

226492



226492

MEMORIA DESCRIPTIVA

CORRESPONDIENTE A UNA PATENTE DE INVENCION, QUE SE SOLICITA PARA TODO EL TERRITORIO NACIONAL, SUS COLONIAS Y PROTECTORADO, POR: PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MASAS DE FUSION PARA LA PRODUCCION DE EXPLOSIVOS, A FAVOR DE CASA WOLFF & CO. KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, RESIDENTE EN ALEMANIA OCCIDENTAL, WALSRODE, DISTRITO DE HANNOVER, DE NACIONALIDAD ALEMANA, SIENDO INVENTOR DR. FRANZ ACHILLES. - CON PRIORIDAD DE LA PATENTE ALEMANAS OCCIDENTALES W. 15927 IVb/78c DE 5 FEBRERO 1.955.

- - - -

Hasta aquí, para la obtención de explosivos como pólvora de piezas de artillería y de armas de fuego, así como de cargas de proyección para cohetes, se procedía deshidratando sobre cilindros calentados una mezcla de

5. nitrocelulosa, nitroglicerina o uno o varios alcoholes



226492

similares nitrogenados polivalentes y agua, provocando con los alcoholes plurivalentes nitrogenados una gelatinización de la nitrocelulosa. Las mezclas gelatinizadas, laminadas en delgadas películas eran reducidas, mediante un dispositivo de corte, a tiras o pequeñas hojas, mientras que para la obtención de pólvora se le daba a la masa gelatinizada la forma deseada mediante una prensa provista de una tobera de forma correspondiente.

Este procedimiento para la producción de explosivos tiene el inconveniente de que el tratamiento para la deshidratación de las mezclas de pólvora sobre los rodillos requiere mucho tiempo y energía, implicando además un momento de gran peligro porque las masas son sensibles al roce a elevada temperatura y, por lo tanto, se inflaman fácilmente. Además, los vapores producidos durante el laminado por los alcoholes nitrogenados representan una molestia muy grande para las personas que sirven el laminador.

En el campo de la producción de explosivos, es decir de mezclas explosivas de reacción rápida de compuestos químicos con desarrollo de gases de efectos demolidores y rampedores, se ha conseguido ya evitar de manera sencilla los inconvenientes mencionados, ligados a la deshidratación mediante cilindros de la mezcla para elaborar, mezclando los elementos del explosivo en estado de fusión y colando luego esta masa de fusión en los moldes, por ejemplo para las granadas o las bombas. La transmisión de este principio de trabajo a la producción de explosivos de propulsión, es decir de mezclas explosivas de reacción lenta de compuestos químicos, con desarrollo de gases que impelen el proyectil fuera del cañón del arma de fuego, de la pieza de artillería o de



22642

los tubos de cohetes, tropieza con dificultades, especialmente en el caso de cargas de propulsión constituidas por nitrocelulosa y alcoholes nitrogenados plurivalentes porque, al añadirse la mezcla que contiene agua preparada de manera corriente, por ejemplo con nitrocelulosa y dinitrato de diglicol, a trinitotoluol fundido u otro nitrocompuesto fundido, no se gelatiniza sino una parte de la nitrocelulosa, sin que se produzca la solución homogénea deseada.

- Ahora bien, detallados ensayos han demostrado que, al producir mezclas de pólvora fundidas que contienen alcoholes nitrogenados plurivalentes así como nitrocompuestos para la obtención de explosivos, la obtención de soluciones homogéneas requiere que la nitrocelulosa enriquecida con los alcoholes nitrogenados plurivalentes contenga una proporción de agua bien determinada, que tiene que ser por lo menos del 18% y es preferiblemente del 20 - 23%. Con un contenido de agua inferior de la mezcla, quedan en la operación de solución grumitos sin disolver que repercuten muy desfavorablemente sobre la balística de la pólvora, y por otra parte la solución, con un contenido de agua demasiado elevado, dura demasiado, lo que es desfavorable para la estabilidad del producto final.

- Además, los ensayos han demostrado que la temperatura que hay que mantener al mezclar la nitrocelulosa con el alcohol nitrogenado plurivalente tiene que ser baja, no pudiéndose superar una temperatura de 18° C. para impedir un comienzo de gelatinización antes de la adición de la nitrocelulosa a la masa de fusión y para evitar la formación indeseada de grumitos, que se forman a una temperatura demasiado elevada.

- A base de estas comprobaciones, para la obtención de masas de fusión destinadas a la producción de explosivos se

226492³ -



procede, según la invención, añadiéndole a un nitrocompuesto fundido una mezcla -que contiene por lo menos un 18% de agua y preparada a una temperatura de menos de 18° C.- de nitrocelulosa y de un polialcohol nitrogenado. De este modo, no sólo

5. se evita el trabajo de laminado corriente en la fabricación de explosivos para la deshidratación de las mezclas de pólvora, sino que también se obtiene sin formación de grumos una solución perfectamente uniforme y fácil de moldear por colada.

Es ventajoso emplear para la mezcla de pólvora una nitrocelulosa cuyo contenido de nitrógeno sea inferior al 12,4%, porque una nitrocelulosa de un contenido de nitrógeno superior al 12,4% produce masas de fusión que, incluso con una viscosidad mínima de la nitrocelulosa, son muy densas y por lo tanto no pueden (o sólo pueden con dificultad) recibir la forma deseada y ser depuradas de aire. Además, es favorable realizar la evaporación del agua durante la solución manteniendo una velocidad tal que se verifique en la masa de fusión una solución completa de la nitrocelulosa.

10.

15.

Ha resultado además conveniente emplear una nitrocelulosa que haya experimentado una reducción de la viscosidad mediante cocción a presión en autoclave. La cocción a presión se realiza en condiciones tales que la viscosidad sea 15 a 25 segundos. La viscosidad es determinada midiendo a 18° C., en un viscosímetro de Cochius (7 mm.), una solución al 10% de la nitrocelulosa en una mezcla de butanol, acetato de butilo y toluol en la proporción de 3 : 4 : 5.

20.

25.

Para el nitrocompuesto que en estado de fusión sirve para la disolución de la nitrocelulosa mezclada con un polialcohol nitrogenado y cuyo punto de fusión, por consiguiente, tiene que ser inferior a la temperatura de descomposición de

30.



226492

- la nitrocelulosa (y por tanto inferior a 130° C.), son especialmente adecuados los nitrocompuestos aromáticos. Como nitrocompuestos aromáticos se emplean por ejemplo di- o trinitrotoluol, di- o trinitrobenzol, di- o trinitrofenol, nitrato de
5. eter, di- o trinitrofenilglicólico, tetranitrometilánilina, monitronaftalina, trinitronaftalina, dinitrooxitoluol, pentanitrodifenilamina, trinitrofenilglicina, trinitrofeniletanolamina y, como nitrocompuestos alifáticos, dinitrodietanilnitrato-ramida, tetranitropentaeritrita, dioxietilsulfodinitrato.
10. También pueden emplearse según la invención, para la gelatinización de la nitrocelulosa, mezclas de estos nitrocompuestos alifáticos y aromáticos y de estos nitratos. Como alcoholes nitrogenados plurivalentes son de considerar, por ejemplo, la nitroglicerina, el dinitrato diglicólico y nitratos alcohólicos similares.
15. Una parte de los alcoholes nitrogenados plurivalentes puede también ser sustituida por un plastificante, por ejemplo dibutilftalato o un uretano.

Ejemplo I:

- Se funden en una caldera provista de una camisa de calentamiento 53 Kg. de trinitrotoluol. Luego se mezclan íntima
20. mente a 14° C., con 18 Kg. de dinitrato diglicólico en emulsión acuosa, 28 Kg. de nitrocelulosa de un contenido de nitrógeno de 12,1% y de una viscosidad de 20 segundos, medida en solución acetónica al 3% de Cochius. Esta mezcla es liberada
25. en una centrifugadora del exceso de agua hasta que tiene aún una humedad del 22%. La nitrocelulosa así enriquecida con alcohol nitrogenado plurivalente es sometida ahora de manera corriente a fraccionamiento preliminar y mezclada luego lentamente con vigorosa remoción con el trinitrotoluol fundido. A
30. continuación, se cierra la caldera de fusión y se crea el va-

226492 - FEB.



cío, de modo que el agua evapora lentamente. La deshidratación tiene que ser llevada de forma que la gelatinización se desarrolle paralelamente a la evaporación del agua, ya que una evaporación demasiado rápida del agua es perjudicial para la gelatinización. La masa de fusión homogénea y fácil de moldear por colada obtenida recibe ahora, de manera corriente, la forma deseada.

El procedimiento según la invención -especialmente cuando se trata de cuerpos de pólvora de grandes dimensiones, como por ejemplo es el caso de los juegos de propulsión de cohetes, en los cuales hay que evitar absolutamente la formación de huecos que conducen a detonaciones durante la combustión, y en los que además el tiempo de solidificación de las masas de fusión no tiene que durar demasiado, a pesar de las grandes dimensiones- puede ser perfeccionado respetando en la mezcla fundida, entre el nitrocompuesto aromático por una parte y los restantes elementos de mezcla, la nitrocelulosa y los alcoholes nitrogenados plurivalentes, por otra, una relación de mezcla muy determinada que oscila dentro de límites bastante estrechos y se encuentran entre 1:1 y 3:2.

En efecto, como lo ha demostrado la práctica, con un contenido demasiado pequeño de la mezcla de nitrocompuesto aromático, como por ejemplo trinitrotoluenol, la obtención de una solución completa de la nitrocelulosa y por tanto también de un explosivo perfectamente homogéneo y fácil de colar resulta muy difícil y la masa de fusión, con un contenido de la mezcla de más del 60% de nitrocompuesto, revela al enfriarse después del moldeo, especialmente en el caso de cuerpos de mayores dimensiones, una gran tendencia a la formación de huecos o grietas, poniéndose además con facilidad demasiado fría

226492³ - F



ble la masa solidificada, por lo que por esta misma razón resulta prácticamente inutilizable. Estos fenómenos se manifiestan no sólo con el trinitrotoluoil, sino también con otros nitrocompuestos aromáticos, como por ejemplo el éter trinitroglícolico o la trinitrometilaniлина.

Ejemplo II:

En una caldera de fusión, provista de camisa de calentamiento a 80° C., se funden 530 kg. de trinitrotoluoil y se mezclan íntimamente 260 kg. de nitrocelulosa de un contenido de nitrógeno del 12,1% con 180 kg. de dinitrato diglicólico en emulsión acuosa. La nitrocelulosa enriquecida con dinitrato diglicólico es liberada en una centrifugadora del exceso de agua hasta que aún tiene una humedad del 22%. La nitrocelulosa húmeda de agua y enriquecida con dinitrato diglicólico es sometida luego, de manera corriente a fraccionamiento preliminar y añadida después lentamente al trinitrotoluoil fundido con vigorosa remoción. Por fin, se cierra la caldera de fusión y se crea el vacío, de forma que el agua se evapora de la nitrocelulosa y que ésta se disuelve.

Según la invención, se ha comprobado además que es ventajoso realizar el enfriamiento del explosivo obtenido aprovechando la solubilidad de la nitrocelulosa en nitrocompuestos fundidos respetando una conveniente temperatura, de forma que se produzca una nitrocelulosa gelatinizada que contenga en finísima distribución el nitrocompuesto alifático o aromático fundido y que los cuerpos obtenidos de la masa de fusión solidificada se solidifiquen en el tiempo más corto y absolutamente sin formación de huecos.

Por otra parte, para la producción de la masa de fusión es recomendable realizar la solución de la celulosa en el va-



226492

5. cío con remoción, para facilitar la salida de las burbujas de aire de la solución. Además, para la obtención de la solución más homogénea y fluida posible, puede aumentarse convenientemente, por corto tiempo, la temperatura de la masa de fusión previa eliminación del agua. Para la solución de la nitrocelulosa en el nitrocompuesto fundido, es conveniente mantener una temperatura superior en unos 10^o - 20^o C. al punto de fusión de dicho nitrocompuesto.

Ejemplo III:

10. En una caldera de capacidad de 300 litros, provista de un mecanismo agitador y rodeada de una camisa de calentamiento alimentada con agua caliente, se funden 100 kg. de trinitrotolnol, que tiene un punto de fusión de aproximadamente 80^o C.- A la masa de fusión se le añade, en cantidades parciales sucesivas medidas, 70 kg. de una nitrocelulosa enriquecida con dinitrodiglicol en proporción de 3:2 y que contiene en mezcla con éste un 50% de agua, siendo el contenido de nitrógeno de la nitrocelulosa del 12%. Manteniendo una temperatura de 100^o, se hace evaporar el agua y a medida que el agua se evapora, la
15. nitrocelulosa se disuelve, de forma que una vez completamente
20. evaporada el agua se obtiene una masa de fusión homogénea.

25. Para eliminar las burbujas de aire, la caldera de fusión, después de la introducción de la nitrocelulosa húmeda del agua y enriquecida con dinitrodiglicol, es provista de una tapa hermética y conectada con una tubería de vacío. Para conseguir una completa eliminación de las burbujas de aire de la mezcla, hacia el final de la solución se eleva la temperatura de unos 10^o, lo que provoca simultáneamente una reducción de la viscosidad de la masa de fusión obtenida y facilita darle a ésta la forma deseada. Para el moldeo, se vierte la masa
- 30.

226492



fundida en un molde calentado, por ejemplo, a una temperatura de 25° y se mantiene esta temperatura durante la solidificación y también durante el enfriamiento de la masa. En el caso de cuerpos de pólvora de grandes dimensiones, por ejemplo de juegos de cohetes cilíndricos de gran diámetro y de considerable longitud, es además conveniente, para evitar la formación de cavidades en el cuerpo, realizar su enfriamiento de abajo a arriba y de fuera a dentro.

Para reducir notablemente la solidificación, que en estas mezclas fundidas de pólvora, y ante todo en el caso de la producción de cuerpos de grandes dimensiones o de grandes espesores de pared, dura muchísimo, (por ejemplo a veces de 20 a 30 horas), y a pesar de ello evitar con seguridad el peligro, que existe con un enfriamiento demasiado rápido, de la formación de cavidades y de irregularidades de cristalización que repercutan desfavorablemente en la balística de la pólvora, se puede según la invención perfeccionar ulteriormente el procedimiento, basado en la adición de nitrocelulosa y de poli-alcohol a un nitrocompuesto fundido, enfriando la masa de fusión a una temperatura inferior a la de solidificación y dándole la forma deseada en este estado de sobreenfriamiento. De este modo, el tiempo de solidificación es reducido a una fracción del tiempo de otro modo necesario, por ejemplo de algunos minutos solamente, sin que se manifiesten en el explosivo cavidades ni tensiones internas.

Este sobreenfriamiento se basa en la comprobación, hecha con detallados ensayos, de que las mezclas de pólvoras fundidas tienen la propiedad, al ser enfriadas transitoriamente a menos del punto de solidificación, de adoptar un estado de inestabilidad en el cual poseen una estructura espectral, por

226432³



lo que son aún fácilmente moldeables. El moldeo de la masa de fusión en estado semiplástico puede realizarse de manera corriente mediante prensa de barras, prensas de tornillo y dispositivos similares. La mezcla de pólvora fundida es llevada preferiblemente a su forma antes de su solidificación, de modo que el cuerpo moldeado puede solidificarse a temperatura ambiente sin otra variación de forma. Las piezas moldeadas obtenidas son dejadas convenientemente a sí mismas a temperatura ambiente durante un corto tiempo.

10. Ejemplo IV:

Una mezcla de 53 partes de trinitrotoluoil, 28 partes de nitrocelulosa de un contenido de nitrógeno del 12%, 18 partes de diglicol y 1% de estabilizador es transformada a una temperatura de 80° C. en una masa de fusión homogénea. Esta masa de fusión, que posee un punto de fusión de aproximadamente 60° C., es enfriada a 30° C., lo que puede hacerse, por ejemplo, en una tubería enfriada derivada del recipiente de fusión, en un plazo de unos 10 minutos. Después de este enfriamiento, la mezcla muestra aún propiedades plásticas y constituye por lo tanto físicamente un líquido al que puede darse una forma cualquiera. Por ejemplo, mediante una prensa de barras, puede recibir forma de tubo, lo que puede verificarse en una operación continua.

Los tubos de pólvora así obtenidos son divididos en trozos de la longitud deseada y dejados aún por corto tiempo, por ejemplo algunos (5) minutos, a sí mismos a la temperatura ambiente de 20° C. El estado inestable de la masa de la pared de los tubos pasa entonces al estado estable. Es recomendable mantener lo más corto posible este tiempo de transición, para evitar una deformación en los cuerpos moldeados debida a plasticidad residual.



2264023-FF

NOTA

Por último, se declaran de novedad y utilidad, las siguientes:

REIVINDICACIONES

5. 1ª.- Procedimiento de obtención de masas de fusión para la producción de explosivos, caracterizado por añadirse a un nitrocompuesto fundido una mezcla, que contiene por lo menos un 18% de agua y preparada a una temperatura de menos de 18° C., de nitrocelulosa y de un polialcohol nitrogenado.
10. 2ª.- Procedimiento de obtención de masas de fusión para la producción de explosivos, según la anterior reivindicación, caracterizado por emplearse una nitrocelulosa de un contenido de nitrógeno de menos del 12,4%.
15. 3ª.- Procedimiento de obtención de masas de fusión para la producción de explosivos, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por emplearse una nitrocelulosa que, por tratamiento en autoclave, ha experimentado una reducción de la viscosidad.
20. 4ª.- Procedimiento de obtención de masas de fusión para la producción de explosivos, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por realizarse la evaporación del agua durante la operación de solución manteniendo una velocidad tal que se produce una solución completa de la nitrocelulosa en la masa de fusión.
25. 5ª.- Procedimiento de obtención de masas de fusión para la producción de explosivos, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque una parte del alcohol nitrogenado polivalente para mezclar con la nitrocelulosa está sustituida por plastificante.
30. 6ª.- Procedimiento de obtención de masas de fusión pa-

226492



ra la producción de explosivos, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la relación cuantitativa del nitrocompuesto aromático con la mezcla de nitrocelulosa y alcohol nitrogenado polivalente es elegida entre

5. 1:1 y 3:2.

7^a.- Procedimiento de obtención de masas de fusión para la producción de explosivos, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el explosivo procedente de la fusión completa es enfriado de modo que se obtiene una nitrocelulosa gelatinizada que contiene en finísima distribución el nitrocompuesto fundido y los cuerpos de pólvora formados con la masa de fusión que se solidifican en tiempo muy corto y absolutamente sin huecos.

10.

8^a.- Procedimiento de obtención de masas de fusión para la producción de explosivos, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la producción de la masa de fusión es realizada en el vacío.

15.

9^a.- Procedimiento de obtención de masas de fusión para la producción de explosivos, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la nitrocelulosa enriquecida con un alcohol polivalente nitrogenado es añadida en estado húmedo de agua al nitrocompuesto fundido, manteniéndose una temperatura superior a unos 10^o - 20^o C. el punto de fusión de dicho nitrocompuesto.

20.

10^a.- Procedimiento de obtención de masas de fusión para la producción de explosivos, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la temperatura de la masa de fusión es aumentada por corto tiempo previa eliminación del agua.

25.

30.

11^a.- Procedimiento de obtención de masas de fusión pa



220492

ra la producción de explosivos, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por someterse a sobreenfriamiento la masa de fusión y dársele en este estado la forma deseada.

- 12^a.- Procedimiento de obtención de masas de fusión para la producción de explosivos, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por efectuarse el moldeo poco antes de la solidificación.
- 5.

- 13^a.- Procedimiento de obtención de masas de fusión para la producción de explosivos, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque los cuerpos moldeados son dejados a sí mismos, durante cierto tiempo, a temperatura ambiente.
- 10.

14^a.- «PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MASAS DE FUSION PARA LA PRODUCCION DE EXPLOSIVOS».

15. Todo ello tal y como se describe en el cuerpo de esta memoria y se reivindica en su nota a los fines que se citan.

Esta memoria descriptiva consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, 3 - FEB 1936

M. Schick