

22 MAR. 1963

P.- 23.999



284632

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E     D E     I N V E N C I O N

formulada el 29 de Enero de 1963, con el Núm. 284.632

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY, entidad norteamericana,  
establecida en 343 State Street, Rochester 4, Nueva York,  
Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CICLOTETRAMETILEN-  
TETRANITRAMINA"

---

Este invento se refiere a la producción de ciclotetrame-  
tilenotetranitramina, que se denominará en adelante HMX.

El invento se refiere especialmente a la producción de  
HMX en forma de cristales o partículas, de las cuales, una  
5 parte por lo menos pasa a través de una abertura de tamiz de  
0,044 mm., y que son de gran pureza.

La HMX es un producto que puede existir en varias formas  
polimórficas, tal como las formas alfa, beta, gamma y delta. La  
forma beta es la preferida a causa de su menor sensibilidad, -  
10 siendo evidente, por dichas características de sensibilidad,



que dicha forma beta es más adecuada para determinadas aplicaciones.

Se ha encontrado ahora que, si se somete una papilla de HMX bruto de tamaño grueso a condiciones de flujo turbulento, se produce HMX de gran pureza, finamente dividido. Apparently, las partículas se escinden gradualmente y se fracturan por impacto y colisión repetidos entre sí. Las partículas finamente divididas que así se forman pueden separarse de las partículas gruesas.

Para poner en práctica el invento, es preferible diluir HMX con un líquido no disolvente apropiado; por ejemplo, agua caliente, metanol, o etanol. La papilla resultante puede hacerse recircular por paso a través de bombas y válvulas reguladoras durante un período suficiente, de manera que se obtengan partículas de tamaño relativamente fino en forma de la modificación polimórfica beta. Los componentes indeseables que pueda haber presentes, por ejemplo ciclotrimetilenotriaminas, pueden eliminarse total o parcialmente por procedimientos adecuados, incluyendo el control de la dilución.

Después de reducir el tamaño de partícula como se ha indicado anteriormente, el líquido que contiene el HMX en el estado de fina división deseado, se diluye nuevamente y se separa, por ejemplo, mediante separación ciclónica. El líquido que contiene el HMX finamente dividido, aislado de este modo en nuestro procedimiento, puede separarse del medio líquido y pasarse a la operación de filtración en vacío o a otras operaciones, para obtener el producto final, que puede empaquetarse o bien tratarse o utilizarse de algún otro modo.

Para mejorar la filtración y la elaboración, puede aña-

**284632**



dirse un agente aglomerante a la papilla acuosa del HMX finamente dividido. Por este procedimiento pueden aglomerarse, en general finos de nitramina cíclica y otros explosivos nitrados cíclicos. Como ejemplos representativos de este grupo, pueden citarse: TNT (trinitrotolueno), Ciclotrimetilenotri-  
5                    tramina (ciclonita o HDX), 2,4,6,-trinitrofenilmetilnitramina (tetrilo), tetranitrato de pentaeritritol (PETN), picrato amónico (explosivo D), 1,2,3,5-tetranitroanilina (TNA), y 1,3-dia-  
10                   mino-2,4,6-trinitrobenceno. Entre los representantes de agentes aglomerantes adecuados están: acetato de butilo normal (se prefiere la calidad técnica de 20-40%), acetato de isobu-  
15                   tilo, ciclohexanona, o uno de los primeros en unión con una cantidad relativamente pequeña de ftalato de dioctilo u otro plastificante adecuado, tal como triacetina y sebacato dioc-  
20                   tílico. El tamaño de partícula y la adhesividad del producto aglomerado pueden controlarse por medio de la cantidad de agente aglomerante añadido y por la duración del período de  
25                   digestión, es decir, el tiempo de agitación se continúa hasta que se ha añadido la totalidad del agente aglomerante sobre la dispersión acuosa. La cantidad óptima de agente aglo-  
30                   merante que ha de añadirse está comprendida entre 1 gramo, aproximadamente, de agente aglomerante por cada 5 gramos de lote de HMX finamente dividido. El tiempo óptimo de retención o digestión varía entre 10 minutos y 1/2 hora. Cuando se usa  
ftalato dioctílico u otro plastificante adecuado en unión con uno de los agentes aglomerantes, que se añaden preferiblemente antes de la aglomeración, se rebaja la sensibilidad al im-  
pacto del producto aglomerado. El tamaño de partícula del producto aglomerado varía desde 150 a 2.400 micrones, siendo el tamaño preferido el comprendido entre 300 y 2.400 micrones o

284632



un promedio de 840 micrones, aproximadamente. Después de se-  
car, el producto es fácilmente friable y puede empaquetarse  
convenientemente por ensacado o bien transportarse a bidones,  
o redispersarse, si se desea. Mediante este procedimiento de  
aglomeración, pueden rebajarse los componentes volátiles con-  
tenidos en el HMX hasta una concentración de 8 a 20% en un  
tiempo mínimo. La sensibilidad al impacto de este producto es  
preferiblemente por lo menos 30 cm. Un producto preferido es  
HMX/3 -polimórfico aglomerado granular, que tiene un tamaño  
de aglomerado entre 300 y 2.400 micrones, sensibilidad al im-  
pacto de 30 cm., por lo menos, y un contenido de volátiles no  
mayor de 20%.

El presente invento se ilustra por los siguientes ejem-  
plos.

Ejemplo 1.

En este ejemplo, el HMX de alimentación tenía una pure-  
za inicial de 95%, aproximadamente.

El HMX bruto (1350 kg.) se cargó en un tanque circulan-  
te y se añadió agua hasta que el agitador giraba libremente.  
Estado en marcha el agitador, se añadió más agua hasta que  
el impulsor y el eje del agitador estaban completamente cubier-  
tos y la circulación era satisfactoria. Luego se hizo circu-  
lar la papilla por medio de una bomba centrífuga y una válvu-  
la de descarga desde el fondo del tanque hasta la parte supe-  
rior del mismo, durante 16 horas. Durante este período, la vál-  
vula de descarga estaba parcialmente cerrada, de manera que  
la papilla que volvía al tanque parecía tener muy poca fuerza  
de atrás.

Mientras la papilla estaba circulando y desmenuzándose,

**284632**



la temperatura de la papilla aumentaba gradualmente a 50-60°C. Se introduce agua fría en el tanque cada 15-20 minutos lavando hacia abajo las paredes del tanque con lo cual se controlaba la temperatura. El tanque se mantuvo cerrado cuando no se añadía agua.

Después de triturar durante 16 horas, se dejó fluir la papilla a un separador de ciclón, donde la papilla de HMX finamente dividido rebosaba desde la parte superior y las porciones gruesas salían por la parte inferior volviendo al tanque de alimentación.

La papilla de HMX finamente dividido se recogió y se dejó sedimentar durante la noche.

El líquido claro se decantó, y el contenido del tanque se agitó durante unos 15 minutos, después de lo cual la papilla se filtró en vacío y se secó.

Los ensayos realizados con el producto obtenido de acuerdo con este ejemplo demostraron que las partículas de HMX eran del tamaño deseado, de menos de 44 micrones, aproximadamente. Controlando el tiempo de recirculación, pueden obtenerse partículas de HMX de cualquier tamaño deseado, comprendido entre 5 y 120 micrones, aunque los mejores resultados se consiguen cuando el tamaño de partícula está comprendido entre 10 y 25 micrones. Igualmente, la pureza pasó de 97% y el producto estaba constituido predominantemente por la modificación  $\beta$ -polimórfica.

Después de la operación de molienda y recirculación, puede hacerse la granulación o aglomeración del HMX finamente dividido, de la manera siguiente: Sobre porciones separadas de una papilla de este producto, se añadieron, respectivamente, acetato de butilo normal, calidad técnica (30%), acetato de isobutilo (30%) y ciclohexanona (60%) mientras las mezclas respectivas se



estaban agitando. Los porcentajes anteriores se refieren a la cantidad del agente aglomerante con relación al peso del HMX suspendido. Este procedimiento se realizó prácticamente a temperaturas ambientes. Se continuó la agitación hasta que se produjo aglomeración visible. Después de 10-15 minutos, el material de cada porción se dejó caer sobre un filtro de vacío, por separado, y el agua se eliminó muy rápidamente. En cada caso, el producto aglomerado retenía su estructura durante el manejo normal. Se secó hasta sequedad prácticamente total y luego se empaquetó, siendo sustancialmente adecuado para redispersar en un disolvente apropiado. El producto procedente del filtro de vacío era de propiedades tales que podía envasarse fácilmente en sacos o transportarse en bidones.

#### Ejemplo II.

Una papilla de 500 gr. de HMX molido, finamente dividido (pureza de 90 a 98%) en 2.000 ml. de agua, preparada lo mismo que se ha indicado en el Ejemplo I (relación 1:4 en peso de HMX:agua) se agitó en una vasija hasta que el HMX estaba bien dispersado. Sobre esta papilla se añadieron lentamente mientras se agitaba, 125 ml. de acetato de butilo normal (calidad técnica). La aglomeración estaba terminada al acabar la adición del acetato de butilo normal. El tamaño promedio del producto aglomerado fue 840 micrones. Para este lote de 500 gr. de HMX de pureza aproximada de 90%, se necesitaron 105 gr. de acetato de butilo normal para conseguir aglomeración óptima. Se aglomeraron lotes separados de HMX, de 93 y 98% de pureza, respectivamente, de una manera análoga, con 105 y 113 gr. de acetato de butilo normal.



### Ejemplo III

En un calderín de destilación de laboratorio, de 10 litros, se añadieron 500 gr. de HMX fino (el 77% pasaba por una abertura de tamiz de 0,044 mm.) sobre 2.000 ml. de agua, agitando enérgicamente, hasta que se había dispersado bien el HMX. Se añadieron 125 ml. de acetato de butilo normal a 42-62 ml./min, y una agitación de 400-500 revoluciones por minuto. La aglomeración se había terminado al final de la adición del acetato de butilo normal. La papilla granulada se sometió a digestión, agitando continuamente durante 10 minutos, seguido de la descarga de la papilla sobre un filtro. El producto recogido del lecho de filtración deuba, al ser analizado, 20% de productos volátiles y tenía un tamaño promedio de aglomerado de 500-1410 micrones. El producto se secó a 110°C en una estufa de vapor. El material retenía una forma granular y permanecía intacto, con una dureza comparable a la de los explosivos aglomerados con plástico.

Se obtuvieron resultados análogos cuando el acetato de butilo normal se reemplazó, separadamente, por acetato de isobutilo y por ciclohexanona.

### Ejemplo IV

Se aglomeraron 500 gr. de HMX fino, según se ha indicado en el Ejemplo III, a excepción de que la papilla aglomerada se puso en digestión durante 30 minutos en vez de 10. Este lote tenía una aglomeración comparable, pero los aglomerados eran ligeramente mayores, dando un promedio de tamaño de unos 1.410 micrones. La papilla se dejó caer sobre un saco filtrante de algodón a través del cual se separaba fácilmente agua, dejando aproximadamente 25-30% de humedad (incluyendo el



disolvente) retenido en forma de píldoras y gránulos.

Ejemplo V.

Se siguió el procedimiento del Ejemplo III con las siguientes variaciones:

Tabla I

	<u>Cantidad añadida de acetato de butilo normal (ml).</u>	<u>Tiempo de digestión</u>	<u>Cantidad de aglomeración</u>
10	75	30 min	Parcial
	85	15 min	Parcial
	100	15 min	Parcial
	115	15 min	Parcial
	125	15 min	Parcial
15	135	2 1/2 horas	Prácticamente completa en la 1ª 1/2 hora.

Ejemplo VI.

Una papilla de 392 gramos de HMX, suspendida en 2000 ml. de agua, que tenía una sensibilidad al impacto medida de 27,0 cm., se trató en tres porciones separadas de la manera siguiente: (La sensibilidad al impacto se midió en centímetros de caída de un peso de 5 kg. para causa detonación de 50% de las muestras de HMX. A cada porción se añadieron 8 gramos de ftalato dioctílico y 108 ml. de acetato de butilo normal).

(a) El ftalato de dioctilo se añadió a la papilla de HMX en agua antes de la adición del acetato de butilo normal. La sensibilidad al impacto fué de 34,0 cm.

(b) El ftalato dioctílico se añadió al acetato de butilo

22 MAR



normal, y luego se añadió la mezcla de acetato de butilo normal y ftalato dioctílico sobre la papilla de HMX/agua. La sensibilidad al impacto del producto granulado fué de 35,5 cm.

(c) El ftalato dioctílico se añadió sobre la papilla de HMX granulado, es decir, el ftalato dioctílico se añadió después de granulación, causada por la adición de acetato de butilo normal sobre la papilla de HMX/agua. El producto tenía una sensibilidad de 27,9 cm.

Por las mediciones de sensibilidad al impacto anteriores, puede verse que la sensibilidad al impacto disminuyó por el procedimiento de granulación en el que se empleó ftalato dioctílico en unión con acetato de butilo normal, produciéndose el decremento mayor en el caso en que el ftalato dioctílico se añadió sobre la papilla de HMX en agua o sobre el acetato de butilo normal antes de la adición del acetato de butilo normal.

Aunque, en el Ejemplo I anterior, los tratamientos de circulación y molienda se realizaron durante unas 16 horas con respecto a la cantidad particular de cristales gruesos cargados en el tanque, dichos tipos de tratamiento pueden variarse hasta cierto punto. Es decir, con cantidades menores, bastarán tiempos de operación más cortos, así como también en el caso en que los cristales del crudo no sean excesivamente grandes. Sin embargo, nosotros preferimos, en general, emplear un tiempo de tratamiento entre 4 y 24 horas. El grado de dilución del HMX cargado puede variar algo. Sin embargo, en general, nosotros preferimos diluir el HMX cargado hasta hacer una papilla que tenga aproximadamente 40-50% de sólidos. Después de la acción de recirculación por bombeo durante varias horas antes de que la papilla que contiene las partículas finas se

284632



conduzca a la separación en ciclón, nosotros preferimos realizar la dilución hasta un grado tal que la papilla tenga aproximadamente 12% o menos de sólidos. Como se ha indicado anteriormente, parte de esta dilución adicional puede verificarse en el tanque para fines de control de temperatura y el resto justamente antes de conducir la papilla hasta el separador de ciclón.

10

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

15

1º.- Un procedimiento para la producción de ciclotetrametilentetranitramina de gran pureza, finamente dividida, caracterizado porque se tritura ciclotetrametilentetranitramina gruesa sometiendo una suspensión de la misma a condiciones de flujo turbulento.

20

2º.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque las partículas finamente divididas son separadas de las partículas gruesas y secadas.

25

3º.- Un procedimiento según el punto 2, caracterizado porque la separación se realiza con un separador ciclónico.

4º.- Un procedimiento según los puntos 1 a 3, caracterizado porque la ciclotetrametilentetranitramina se pone en forma de suspensión en agua tibia.

30

5º.- Un procedimiento según los puntos 1 a 4, caracterizado porque se añade un agente aglomerante a una suspensión

284632

22 MAR



en agua de las partículas finas de ciclotetrametilentanitramina.

6º.- Un procedimiento según el punto 5, caracterizado porque el agente aglomerante es acetato de butilo normal, acetato de isobutilo o ciclohexanona.

7º.- Un procedimiento según los puntos 5 ó 6, caracterizado porque el agente aglomerante contiene un plastificante.

8º.- Un procedimiento para la producción de ciclotetrametilentanitramina.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 MAR. 1963

P.A.

Alberto de Elzabur  
Por Fdo.

284632

AVS.