



321900

P - 31.056

U.S. Serial Nº 177.962

321998

20 ENE 1966

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE β -CICLOTETRAMETILENTETRANITRAMINA"

=====

Este invento se relaciona con la elaboración de HMX crudo. En particular, se relaciona con un procedimiento para convertir HMX crudo a la forma beta-polimórfica.

Wright et al, en la patente norteamericana
5 2.678.927 divulga que HMX, que de otro modo se conoce como una ciclotetrametilentetranitramina u homociclonita, preparado por el procedimiento de Bachmann, el cual abarca la nitrolisis de hexamina con ácido nítrico en un medio de ácido acético, puede estar presente en una de varias formas
10 polimórficas. La misma patente divulga que debido a la



sensibilidad relativamente alta de las modificaciones polimórficas alfa, gamma y delta del HMX, es muy conveniente que el producto final HMX exista en la modificación menos sensitiva o sea la beta-polimórfica. Picard, en la patente norteamericana 2.983.725, divulga que la forma alfa puede ser convertida a la forma beta mediante la cristalización a partir de una solución disolvente caliente como la acetona, acetonitrilo o ciclohexanona. Este método de convertir α -HMX a β -HMX requiere la separación del producto α -HMX de su medio de reacción acuoso (ácido agotado) antes de la conversión a β -HMX. Nuestra experiencia ha sido que el uso de acetona o un disolvente parecido, incluyendo la ciclohexanona en la presencia del ácido agotado puede a veces resultar en la formación de polímeros inconvenientes que pueden impedir la recuperación del β -HMX en forma prácticamente pura y la recuperación del ácido agotado. Por lo tanto, es aparente que un método para convertir α -HMX a β -HMX prácticamente puro sin la formación de subproductos inconvenientes y sin el requisito de un procedimiento largo para aislar α -HMX en forma cristalina, es sumamente conveniente.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proveer un procedimiento para convertir HMX crudo obtenido mediante la nitrolisis de hexamina a la forma beta-polimórfica. Otro objeto es proveer un procedimiento para la cristalización de β -HMX a partir del medio de reacción acuoso existente después de su formación inicial mediante la nitrolisis de hexamina. Otro objeto es proveer un procedimiento para realzar la remoción de ácido agotado y de cualesquiera impurezas asociadas presentes en la produ-

321998 2 D ENL



ción de HMX de hexamina. Aún otro objeto es proveer un procedimiento para aumentar la pureza de HMX producido por la nitrolisis de hexamina con ácido nítrico en un medio de ácido acético. Todavía otro objeto es proveer un procedimiento para aumentar la facilidad de la filtración del HMX resultante de la nitrolisis de hexamina. Otros objetos aparecerán más adelante.

En los aspectos más amplios de nuestra invención, nosotros hemos hallado que el HMX crudo existente predominantemente como el alfa-polimorfo en la forma de agujitas finamente divididas, puede ser convertido a la forma β -HMX más fácilmente filtrable y estable, por ejemplo, disolviendo el HMX crudo en la forma de un ácido/HMX anhidro pastoso, en el ácido agotado residual después de la nitrolisis de hexamina, enfriando la mezcla resultante, añadiendo más substancia pastosa y continuando con un ciclo de calentar y enfriar hasta que prácticamente todo el α -HMX es convertido a la forma predominantemente beta. La mezcla se puede agitar durante el procedimiento. Es posible obtener los mejores resultados disolviendo una parte de ácido/HMX anhidro pastoso equivalente a 0,05 a una parte equivalente a 0,06 de HMX crudo en 5 a 6 partes del ácido agotado. Es importante que el ácido contenga por lo menos 78% ácido, como acético, preferiblemente ácido al 80 a 82 por ciento. La temperatura debe ser alrededor de 100°C. para obtener una solución óptima, a lo cual sigue el enfriamiento de la mezcla a 30-50°C. Nosotros hemos hallado que de 3 a 6 partes de ácido/HMX anhidro en forma pastosa se pueden añadir a 5-6 partes de ácido agotado siempre que el ácido/HMX pastoso sea añadido en cantidades de poco más o menos una parte con



ciclo de calentamiento y enfriamiento después de cada
adición, siendo el calentamiento preferiblemente a unos
100°C. y el enfriamiento de 30 a 50°C. Es posible emplear
períodos de digestión de 15-30 minutos después de cualquie-
5 ra de las adiciones hechas, preferiblemente después de por
lo menos la última adición de HMX/ácido pastoso. Si bien
nosotros no deseamos estar sujetos a ninguna teoría parti-
cular acerca de cómo es que resulta el β -HMX de esta so-
lución particular de ácido/HMX anhidro pastoso en ácido
10 agotado seguido de un ciclo de calentamiento y enfriamiento
después de cada adición de la sustancia pastosa, al pare-
cer esto se debe a la cristalización del β -HMX de la solu-
ción al enfriarse, esto es, al hecho de que gradualmente
más del α -HMX pastoso más disoluble es disuelto en el áci-
15 do agotado en cada ciclo de calentamiento siguiente, dejan-
do así una cantidad de β -HMX como semillas de cristales
en la mezcla. La concentración precisa de ácido de apro-
ximadamente 78 a 82 por ciento puede mantenerse añadiendo
suficiente agua a la mezcla con cada incremento de la subs-
20 tancia pastosa. De acuerdo con nuestro procedimiento, una
parte de HMX crudo es tratada con 28 a 56 partes de ácido
agotado de poco más o menos al 80 por ciento mediante adi-
ciones de HMX crudo. La hidrólisis de cualesquiera com-
puestos lineales de nitramina que estén presente como resul-
25 tado de la nitrolisis de hexamina se puede hacer al final
de cada ciclo de calentamiento o al final del último ciclo
de calentamiento manteniendo la mezcla a unos 98 a 100°C.
durante unos 30 minutos.

La remoción del ácido agotado del ácido/HMX pas-
30 toso es mucho más fácil usando el procedimiento de esta in-

321998

20



vención descrito más arriba, por las siguientes razones.

1.- El tamaño de los cristales de HMX en la escala de 20 a 300 micrones con un diámetro mediano de aproximadamente 150 micrones. Este aumento en el tamaño de los cristales facilita la decantación de una gran cantidad del ácido agotado.

2.- La forma de los cristales de β -HMX es bipyramide. Así, pues, se provee un medio para separación del HMX del ácido agotado usando separadores ciclonaes líquidos. Hasta ahora estos separadores ciclonaes líquidos han tenido un uso limitado debido a la forma de aguja de los cristales de α -HMX.

Mediante el procedimiento de esta invención, la purificación resulta de la remoción de cualquier RDX (conocido también como ciclotrimetilentrinitramina o ciclonita) presente debido a la disolubilidad del subproducto RDX en el ácido agotado. Esta es otra ventaja de nuestro procedimiento para convertir α -HMX a β -HMX.

De acuerdo con nuestro procedimiento la formación de β -HMX mediante el ciclo de calentamiento y enfriamiento se puede recoger por filtración. La filtración puede ir acompañada de la decantación del ácido agotado, parte del cual puede ser decantado durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento descritos más arriba, siempre que se tenga el cuidado de no remover nada del producto cristalino y bipyramidal β -HMX. La filtración también puede ir acompañada de la separación de una cantidad substancial del ácido agotado, usando separadores ciclonaes. Los cristales de β -HMX se pueden lavar con agua antes de secarlos.

Es posible entender mejor nuestra invención consi-



derando los siguientes ejemplos que se ofrecen para ilustrar ciertas formas preferidas.

EJEMPLO 1

5 Echar 500 ml. de ácido agotado (82% ácido, como acético) en un vaso picudo de 1000 ml. u otra vasija de tamaño conveniente. Añadir 100 ml. de ácido/HMX anhidro pastoso. Calentar de 98 a 100°C. Sostener esta temperatura por 5 minutos. Enfriar a 30°C. a razón de 2°C. por minuto aproximadamente. Repetir el ciclo de calentar y
10 enfriar dos veces. Filtrar el producto. Resultados: HMX polimorfo - beta; tamaño de cristales de 40 a 200 micrones.

EJEMPLO 2

15 Añadir 5,5 litros de ácido agotado (80% ácido, como acético) y 235 ml. de agua en una vasija de 10 litros. Añadir 1 litro de ácido/HMX anhidro pastoso. Ajustar la agitación a la velocidad deseada y calentar a 100°C. Enfriar a 50°C. Añadir 1 litro de ácido anhidro pastoso y 235 ml. de agua a la mezcla y calentar a 100°C. Enfriar
20 a 50°C y añadir 1 litro de ácido/HMX anhidro pastoso y 235 ml. de agua a la mezcla. Calentar a 100°C. Digerir por 30 minutos de 98 a 100°C. Enfriar a 50°C. Calentar a 100°C., enfriar a 40°C. Calentar a 80°C. y enfriar a 40°C.

321998

20



Detener el agitador y dejar que el HMX se asiente durante 10 minutos. Decantar aproximadamente 6,5 litros del ácido agotado. Filtrar el ácido/HMX pastoso residual por una porosidad gruesa, de fragmentos de vidrio de crisol.

5 Secar el producto y analizarlo. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Velocidad de filtración (ácido agotado) - 1330 ml. /minuto.

HMX polimorfo - beta

10 Por ciento de acidez del cristal, - 1,09

Sensibilidad al impacto, - 33,4 cm. (Empleando instrumento para impacto tipo 5 con peso de 5 kilogramos del Bureau de Minas)

Por ciento HMX - 98,4

15 Distribución de Tamaño de Partículas

| <u>Micras de abertura en los cedazos</u> | <u>Paso %, por peso</u> |
|--|-----------------------------|
| 297 | 97,7 |
| 149 | 38,7 |
| 74 | 6,3 |
| 20 44 | 2,4 |

321998

20 E



EJEMPLO 3

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 excepto que las adiciones de ácido/HMX anhidro pastoso se hicieron en seis incrementos en vez de tres incrementos.

5

Resultados: Beta HMX de 16 a 180 microns con muy buena filtración.

EJEMPLO 4

En el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, se hizo un período de digestión de 15 minutos después de cada adición de ácido/HMX anhidro pastoso en vez del período de 30 minutos después de la tercera adición. Se obtuvieron los siguientes resultados:

10

Velocidad de filtración (ácido agotado) -
1840 ml./minuto

15

HMX polimorfo - beta
Por ciento de acidez del cristal - 1,44
Sensibilidad de impacto, - 38,7 cm. (Empleando instrumento para impacto tipo 5 con peso de 5 kilogramos del Bureau de Minas)

20

Por ciento HMX - 99,6
Distribución de Tamaño de Partículas

321998

20



| <u>Micras de abertura en los cedazos</u> | <u>Paso %, por peso</u> |
|--|-----------------------------|
| 297 | 94,0 |
| 149 | 33,0 |
| 74 | 9,0 |
| 44 | 3,0 |

5

EJEMPLO 5

En el procedimiento descrito bajo Ejemplo 2, se cambió el período de digestión a 100°C. Después de la primera y segunda adiciones, la mezcla se calentó a 100°C. y se hizo la digestión durante 5 minutos. Después de la tercera adición, la mezcla se mantuvo en 100°C. por 30 minutos. Los ciclos de calentamiento y enfriamiento no se cambiaron.

10

HMX polimorfo - beta

15

Por ciento de acidez del cristal - 0,68

Sensibilidad al impacto - 45,0 cm. (Empleando instrumento para impacto tipo 5 con peso de 5 kilogramos del Bureau de Minas)

20

Por ciento HMX - 99,2

Velocidad de filtración (ácido agotado) - 2667 ml./minuto

Distribución de Tamaño de Partículas



| | <u>Micras de abertura en los cedazos.</u> | <u>Paso %, por peso</u> |
|---|---|-----------------------------|
| | 297 | 91,4 |
| | 149 | 37,9 |
| | 74 | 5,4 |
| 5 | 44 | 2,0 |

En los ejemplos anteriores se determinó la existencia del beta-polimorfo de HMX por medio del análisis microscópico de los cristales.

De los ejemplos anteriores es fácil poder observar que nosotros hemos provisto un método para la conversión de α -HMX a β -HMX en el cual no sólo se ha eliminado la necesidad de aislar los cristales α -HMX antes de la conversión y recuperación de β -HMX, sino que también la calidad filtrable del ácido/HMX anhidro pastoso que resulta de la nitrolisis de hexamina ha sido mejorada y la separación de cualquier subproducto RDX ha sido realizada.

Si bien la invención se ha descrito con lujo de detalles y referencia especial a ciertas formas preferidas de la misma, se hace constar que es posible hacerle variaciones y modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención como se ha descrito más arriba y hasta aquí, y como se define en las reivindicaciones adjuntas.

321998



N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

5

1.- Un procedimiento para la preparación de β -ciclotetrametilentetranitramina que comprende: (1) disolver HMX crudo existente predominantemente como alfa-polimorfo en la forma de agujitas finamente divididas como un ácido/HMX acético anhidro pastoso en el ácido agotado residual después de la nitrolisis de hexamina, (2) enfriar la mezcla resultante y (3) añadir cantidades adicionales de dicha mezcla pastosa durante un ciclo continuado de calentamiento y enfriamiento hasta prácticamente la cristalización de β -HMX bipiramidal cristalino prácticamente puro.

10

15

2.- Un procedimiento para la preparación de HMX comprendiendo la nitrolisis de hexamina con ácido nítrico en un medio de ácido acético y separar HMX de los otros productos de la nitrolisis, caracterizado porque comprende disolver el medio anhidro de reacción existente después de la formación inicial de HMX por nitrolisis de hexamina, medio anhidro de reacción comprendiendo como

20



una parte de ácido/HMX anhidro pastoso conteniendo como 0,05 a 0,06 parte de HMX crudo, en como 5 a 6 partes de 78 a 82 por ciento ácido acético agotado recogido después de dicha nitrolisis, calentar la mezcla resultante a una temperatura de unos 100°C., enfriar la mezcla a unos 30 a 50°C., repetir el calentamiento y enfriamiento a prácticamente estas mismas temperaturas mezclando hasta prácticamente completar la conversión a β -HMX y recoger los cristales bipiramidales de β -HMX resultantes.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 donde una cantidad adicional de ácido/HMX anhidro pastoso es añadida en incrementos durante el enfriamiento a la temperatura más baja de 30 a 50°C. del repetido calentamiento y enfriamiento, siendo la proporción de la cantidad de HMX crudo, incluyendo la presente en el anhidro/HMX pastoso original y en los incrementos, a la cantidad de ácido agotado, una parte de HMX crudo a unas 60 partes de ácido agotado.

4.- Un procedimiento para la conversión polimórfica de α -HMX a β -HMX que comprende en orden consecutivo: (1) añadir como 5 1/2 litros de ácido agotado resultante de la nitrolisis de hexamina en un medio de ácido acético y conteniendo como 80% ácido como acético y como 250 ml. de agua en una vasiija de 10 litros, (2) añadir como 1 litro de ácido/HMX anhidro pastoso resultante de la nitrolisis de hexamina en un medio de ácido acético, (3) calentar la mezcla resultante a unos 100°C., (4) enfriar dicha mezcla a unos 50°C., (5) añadir como 1 litro más de dicho ácido/HMX anhidro pastoso y como 250 ml. más de agua a la mezcla, (6) calentar la mezcla a 100°C. y

321998

20



digerir la misma durante unos 30 minutos a unos 98 a 100
°C., (7) enfriar la mezcla a unos 50°C., (8) calentar
la mezcla a unos 100°C., (9) enfriar la mezcla a unos
40°C., (10) calentar la mezcla a unos 80°C, todos los
5 pasos de calentar y enfriar son acompañados por agita-
ción de la mezcla, (11) asentar el HMX por unos 10 minu-
tos, (12) decantar como 6 1/2 litros del líquido sobre-
nadante. (13) filtrar el ácido/HMX pastoso residual por
una porosidad gruesa de fragmentos de vidrio de crisol,
10 y (14) secar el producto residual de la filtración, pro-
ducto que comprende β -HMX que tiene una acidez del cris-
tal de menos de como 1,1%, una sensibilidad al impacto de
unos 30-40 cm. (en instrumento de impacto tipo 5 usando
peso de 5 kilogramos del Bureau de Minas), una pureza de
15 por lo menos como 98% HMX, y un tamaño de partícula tal
que por lo menos como 90% por peso de las partículas pa-
san por un Cedazo de 297 micras de abertura.

5.- Un procedimiento para la producción de
 β -HMX anhidro pastoso en un medio ácido conteniendo
20 aproximadamente ácido al 80% como acético a unos 100°C.,
enfriar la mezcla resultante a unos 30 a 50°C. con la
adición de más ácido/HMX anhidro pastoso, continuar alter-
nando el calentamiento a 100°C. y enfriamiento a 30-50°C.
con la adición de más ácido anhidro hasta que prácticamen-
25 te todo el HMX existe como cristales bipiramidales beta-
polimórficos, y recoger dichos cristales bipiramidales
Beta-polimórficos, siendo la cantidad total usada de áci-
do/HMX anhidro pastoso de 3 a 6 partes y la cantidad to-
tal del ácido agotado de 5 a 6 partes, adición de más
30 ácido/HMX anhidro pastoso que es hecha en incrementos de



1 parte con un ciclo de calentar y enfriar después de cada adición manteniendo la mezcla a 98-100°C, por unos 30 minutos después de por lo menos un ciclo de calentar y enfriar promoviendo así la hidrólisis de compuestos lineales de nitramina.

5

6.- Un procedimiento para la preparación de β -ciclotetrametilentetranitramina.

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

10

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

Madrid, 24 ENE 1966

P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder