

330078

PATENTE DE INVENCION

ICI. Case Nº 18617.-

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de preparación de composiciones de azidas de plomo".

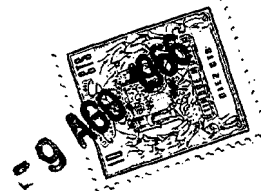
=.=.=.=.=

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica, residente en: Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

=.=.=.=.=

Esta invención se relaciona con composiciones de azidas de plomo adecuadas para su empleo como composiciones explosivas iniciadoras primarias (en adelante denominadas carga primaria) en detonadores, y con procedimientos de preparación de las mismas.

5.



- En la fabricación de detonadores que contienen azida de plomo en la carga primaria, la azida de plomo es prensada, mediante un punzón, a una elevada presión al interior de una envoltura tubular situada encima de una carga básica de explosivo secundario.
5. La azida de plomo usada hasta ahora ha tendido a adherirse a los punzones prensadores, dando lugar a riesgo de explosión accidental al retirarse el punzón, debido a la sensibilidad de la azida de plomo a la fricción. Este riesgo se incrementa si la composición primaria de azida de plomo contiene, como con frecuencia ocurre, estifnato de plomo (trinitroresorcinato de plomo) para incrementar la coherencia y la sensibilidad a la iniciación mediante combustión del fusible de seguridad, puesto que el estifnato de plomo tiene una tendencia mayor aún a adherirse a los punzones prensadores. Hasta ahora, las composiciones de azidas de plomo han contenido ordinariamente una pequeña proporción de aluminio fino para que actúe como lubricante a fin de evitar la adherencia a los punzones, pero el aluminio incrementa la sensibilidad de las composiciones que contiene estifnato de plomo al encendido por descarga electrostática, siendo generalmente inconveniente en la fabricación de detonadores, porque el procedimiento de mezclado en seco mediante el cual se incorpora, conduce a la acumulación de carga electrostática y a la difusión del aluminio seco en forma de polvo arrastrado por el aire.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de azida de plomo libre de



aluminio y dotada de una reducida tendencia a adherirse a los punzones prensadores.

5. Hemos descubierto que el disulfuro de molibdeno es eficaz en el tratamiento de la azida de plomo para reducir su adherencia a los punzones prensadores, y que este tratamiento es también efectivo para las cargas primarias de azida de plomo que contienen estifnato de plomo.

10. Así, de acuerdo con esta invención, una composición de azida de plomo adecuada para su empleo en una composición primaria detonadora comprende azida de plomo y disulfuro de molibdeno. Discrecionalmente, la composición puede comprender también estifnato de plomo.

15. El disulfuro de molibdeno presenta preferiblemente la forma de un polvo fino dotado de un diámetro medio de partícula inferior a 20 micras.

20. Puede conseguirse una marcada reducción en la tendencia de la composición de azida de plomo a adherirse a los punzones prensadores, mediante el uso de pequeñas proporciones de disulfuro de molibdeno. Para fines prácticos, no es ordinariamente necesario usar más del 4% en peso de la composición y puede conseguirse un alto grado de falta de adherencia empleando un 0,1% en peso.

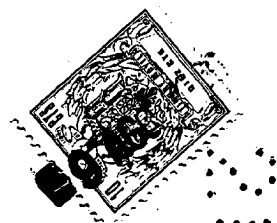
25. La composición de azida de plomo de la invención puede prepararse mezclando el disulfuro de molibdeno con la azida de plomo en estado seco, pero en un método preferido se dispersa en un medio líquido, convenientemente agua, antes de mezclarse con la azida

30.



- de plomo. Como ésta es invariablemente formada median-  
te la constitución de un precipitado sólido en una so-  
lución acuosa de un coloide, tal como, por ejemplo,  
gelatina o dextrina, reaccionando una azida soluble en  
5. agua y una sal de plomo soluble en agua, es ventajoso  
dispersar el disulfuro de molibdeno en dicha solución  
coloide. Esta contiene ordinariamente en solución sosa  
cáustica, sal de Rochelle y un material coloidal tal  
como, por ejemplo, gelatina o dextrina, o una mezcla  
10. de ellas, y puede prepararse fácilmente una dispersión  
de disulfuro de molibdeno en tal solución. Sin embargo,  
es preferible evitar el uso de dextrina como coloide,  
puesto que los cristales de azidas formados en presen-  
cia de la dextrina y el disulfuro de molibdeno son bas-  
15. tante sensibles a la arenisca y a la descarga electro-  
tática. Si se omite la sosa cáustica, se obtiene una  
azida dotada de una coherencia ligeramente superior.  
Un agente humectante disuelto en la solución coloide  
acelera la dispersión del disulfuro de molibdeno. Solo  
20. es necesario usar un ligero exceso de disulfuro de mo-  
libdeno, puesto que casi todo él se mezcla con la azida  
de plomo. En esta forma del procedimiento, se aglutina  
una elevada proporción del disulfuro de molibdeno den-  
tro de la estructura cristalina de la azida de plomo y  
25. una concentración superior de disulfuro de molibdeno  
tiende a dar un producto de reducido tamaño cristalino.

Las composiciones que contienen estifnato de  
plomo pueden prepararse añadiendo el disulfuro de mo-  
libdeno a una mezcla preformada de azida de plomo y  
30. estifnato de plomo, pero es más conveniente tratar la



- azida de plomo separadamente con disulfuro de molibdeno e incorporar seguidamente el estifnato de plomo, que puede tratarse también, si se desea, con disulfuro de molibdeno, antes de su incorporación. El tratamiento puede efectuarse ventajosamente formando un precipitado de estifnato de plomo mediante reacción de una sal de plomo soluble en agua y un estifnato soluble en agua en una solución acuosa de un coloide, en presencia de una dispersión de disulfuro de molibdeno.
- 5.
10. Además de presentar una reducida tendencia a adherirse a los punzones prensadores, las composiciones de azidas de plomo de la invención, incluyendo a las que contienen estifnato de plomo, son satisfactorias en todos los demás aspectos importantes.
15. Por ejemplo, la sensibilidad al encendido por descarga electrostática y por combustión del fusible de seguridad, no es materialmente afectada y su capacidad de iniciación del explosivo secundario es algo acentuada.
20. La invención se ilustra adicionalmente con los siguientes ejemplos, en los que todas las partes y porcentajes son en peso.

EJEMPLOS 1 a 16

- En estos ejemplos, de los que se ofrecen detalles en la tabla 1, se pasaron simultáneamente, a un ritmo uniforme y durante un periodo de 32 minutos, 50 cm<sup>3</sup> de cada una de dos soluciones acuosas, una de ellas conteniendo un 38,3% de nitrato de plomo y conteniendo la otra un 15% de azida de sodio y un 0,057% de sal de Rochelle, en 337 cm<sup>3</sup> de una so-
- 25.
- 30.



- lución básica que contenía un 0,5% de un coloide y dispersa una cantidad de disulfuro de molibdeno, como se indica en la tabla 1. El disulfuro de molibdeno, tenía un tamaño medio de partícula inferior a 20 micras. El resultante precipitado de azida de plomo fue separado, lavado con agua, secado en aire a 50-60°C y ensayado. En los ejemplos 1 a 15 el coloide era gelatina no espumante que contenía un 0,2% de alcohol n-octílico como agente antiespumante, y en el ejemplo 16 era dextrina. En los ejemplos 2 y 4 la solución que contenía la azida sódica contenía también un 0,12% de sosa cáustica. En los ejemplos 6 a 16 inclusive la solución básica contenía una gota de un agente humectante comercialmente obtenible como Lissapol NX (marca comercial registrada) para facilitar la dispersión del disulfuro de molibdeno.

- Se ensayaron muestras del material en cuanto a coherencia, sensibilidad a la arenisca, sensibilidad a la descarga electrostática y densidad volumétrica, como se describe en la memoria de la patente del Reino Unido número 961.787, con la excepción de que en el ensayo de sensibilidad a la descarga electrostática, se usó un material que había sido prensado a 421,8 kg/cm<sup>2</sup> y subsiguientemente dissociado. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 1. Además, se ensayaron las muestras en cuanto a sensibilidad a la fricción y a los impactos, su capacidad de encendido por el fusible de seguridad, su capacidad de iniciación de una carga básica detonante de tetranitrato de pentaeritritol (PETN) y su capacidad de flujo a través de



- un orificio. La azida de los ejemplos 1 a 15 era superior, en todos estos aspectos, a composiciones de azidas de plomo similares que no contenían disulfuro de molibdeno. La azida de plomo del ejemplo 16, en
5. el que se empleó dextrina como coloide, presentaba la forma de cristales irregulares y de puntas afiladas, que tenían una sensibilidad indeseablemente elevada a la arenisca y que eran también bastante sensibles a la descarga electrostática. Se prensaron también
10. muestras mediante punzones en tubos detonadores a  $281,2 \text{ kg/cm}^2$  mediante un punzón normalmente empleado en la fabricación de detonadores, y en ninguno de los casos se adhirió sustancialmente ningún material a los punzones.
15. Los resultados de los ensayos indicaron que la azida de plomo preparada en los ejemplos era adecuada para su empleo como carga primaria en detonadores. Al mezclarse 71 partes de cualquiera de las azidas de plomo de los ejemplos 1 a 15 con 20 partes de
20. estifnato de plomo, la resultante composición iniciadora primaria poseía tan buenas propiedades como la composición comúnmente usada de azida de plomo/estifnato de plomo/aluminio 67/30/3 (ASA) y no exhibió mayor tendencia a adherirse a los punzones prensadores.

TABLE 1

Ejemplo	Disulfuro de molibdeno en la solución básica, %	Contenido en disulfuro de molibdeno del precipitado de azida de plomo, %	Contenido en azida de plomo del precipitado de azida de plomo, %	Densidad volumétrica, g/cm <sup>3</sup>	Cohesión, (minutos)	Sensibilidad a la arena, g. cm.	Sensibilidad a la descarga electrostática (kilovoltios)	Observaciones
1	0.1	2.04	92.5	1.40	> 60	> 50	7-10	NaOH en solución de azida sódica
2 (NaOH presente)	0.1	2.04	91.6	1.40	> 60	> 50	10-15	
3	0.05	1.10	93.7	1.37	> 60	33-42	7-10	NaOH en solución de azida sódica
4 (NaOH presente)	0.05	1.10	92.7	1.37	> 60	33-42	5-7	
5	0.075	1.65	93.4	1.40	> 60	33-42	10-15	
6	0.0045	0.1	94.8	1.51	> 60	42-50	15-18	
7	0.022	0.45	94.5	1.40	> 60	42-50	7-10	
8	0.04	0.92	94.2	1.47	> 60	42-50	10-15	
9	0.066	1.4	93.6	1.47	> 60	> 50	10-15	
10	0.09	1.85	93.5	1.30	> 60	42-50	5-7	
11	0.102	2.4	92.9	1.47	> 60	33-42	5-7	
12	0.132	2.85	92.2	1.47	> 60	42-50	5-7	
13	0.18	3.6	91.5	1.47	> 60	33-42	10-15	
14	0.22	4.5	91.7	1.47	> 60	> 50	15-18	
15	0.27	5.4	91.2	1.47	> 60	33-42	7-10	
16	0.132	2.3	92	1.43	> 60	8-17	3-4	NaOH en solución de azida sódica y destruída en solución básica





EJEMPLOS 17 a 20

- En estos ejemplos, se mezclaron en seco azidas de plomo preparadas como en los ejemplos 1 a 15, pero sin disulfuro de molibdeno en el licor básico, con el mismo grado de disulfuro de molibdeno usado en dichos ejemplos. Los resultados de los ensayos sobre las mezclas se indican en la tabla 2 y a efectos comparativos se incluyen también los resultados de los ensayos relativos a la azida de plomo. Además, las mezclas fueron ensayadas en cuanto a fricción e impactos, en cuanto a su capacidad de flujo a través de un orificio y en cuanto a su tendencia a adherirse a los punzones prensadores. Los resultados muestran que las mezclas eran tan adecuadas para su empleo en las cargas explosivas iniciadoras de los detonadores como la azida de plomo pura, con la excepción de que con las concentraciones superiores en disulfuro de molibdeno la cantidad requerida para iniciar al PETN era superior.
- Al mezclarse 71 partes de las composiciones de estos ejemplos con 29 partes de estifnato de plomo, las mezclas resultantes fueron composiciones explosivas iniciadoras tan buenas como la composición ASA comúnmente usada y no exhibieron mayor tendencia a adherirse a los punzones prensadores.



Ejem- plo	Disulfuro de molib- deno, %	Densidad volumé- trica (g/cm <sup>3</sup> )	Coheren- cia (mi- nutos)	Sensibi- lidad a la are- nisca, g. cm.	Sensibi- lidad a la des- carga electros- tática (kilovol- tios)	Cantidad mínima pa- ra iniciar una carga de PETN, gramos
17	1	1.47	> 60	> 50	15-18	0.02-0.03
18	2	1.47	> 60	> 50	> 18	0.03-0.04
19	3	1.47	> 60	> 50	> 18	0.03-0.04
20	6	1.47	> 60	> 50	> 18	0.04-0.05
-	Ninguno	1.47	> 60	42-50	10-15	0.02-0.03

NOTA

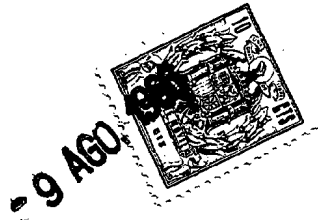
Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones an-

5. anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Inglaterra, con fecha 9 de agosto de 1965, número:
10. 34008/65, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE COMPOSICIONES DE AZIDAS DE PLOMO"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento de preparación de compo-



- siciones de azidas de plomo, caracterizado porque comprende la formación de un precipitado de estifnato de plomo mediante reacción de una sal de plomo soluble en agua y un estifnato soluble en agua en una solución acuosa de un coloide, en presencia de una dispersión de disulfuro de molibdeno.
5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende dispersar en un medio líquido disulfuro de molibdeno y la mezcla de azida de plomo con él.
10. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el medio líquido es un medio acuoso.
15. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el disulfuro de molibdeno se dispersa en una solución coloide y la azida de plomo se forma en dicha solución mediante la reacción de una azida soluble en agua y una sal de plomo soluble en agua.
20. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4ª, caracterizado porque la solución coloide comprende una solución de gelatina.
25. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la gelatina es no espumante.
30. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 6ª, caracterizado porque la solución de gelatina comprende alcohol n-octílico como agente antiespumante.
- 8ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 7ª, caracterizado porque el medio acuoso comprende un agente humectante.



9ª.- "Procedimiento de preparación de composiciones de azidas de plomo"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

5. Esta memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 9 AGO. 1966

IMPERIAL CHEMICAL  
INDUSTRIES LIMITED.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
p.p. Firmado: F. Hernández Ruiz

A large, stylized handwritten signature in black ink is written over the typed text of the company name and the signatory's name. The signature consists of several overlapping loops and a long, sweeping tail.