

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Z/N.24518-SPAIN.



409 155

Int. Cl.²: C 06 B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES EXPLOSIVAS

Solicitante: CANADIAN INDUSTRIES LIMITED, entidad canadiense, residente en P.O. Box 10, Montreal 101, Province of Quebec, Canadá.

Esta invención se relaciona con la producción de un nuevo tipo de composiciones explosivas a base de un nuevo agente sensibilizante.

En la industria de los explosivos se ha deseado
5. enormemente la producción de un sustituto seguro, económico



- y práctico para la nitroglicerina y dinitrato de etilenglicol, denominados generalmente NG y EGD, respectivamente. Puesto que NG y/o EGD son peligrosos de fabricar y formular en mezclas explosivas utilizables y puesto que los vapores de NG y/o EGD producen con frecuencia efectos fisiológicos indeseables sobre las personas expuestas a los mismos, su empleo constituye un problema continuo en la industria de los explosivos. Constituyó un hecho inesperado el que los explosivos en lechada acuosa, no tóxicos, consistentes en mezclas de sal oxidante/combustible, en una matriz acuosa, reemplazara a la mayor parte de los explosivos basados en NG/EGD. A pesar del grado sustancial en el cual se han producido estos explosivos, no ha sido posible fabricar económicamente explosivos en lechada que sean adecuadamente sensibles y potentes en diámetros pequeños sin que se aumente a la producción de los mismos el costo de los materiales sensibilizantes. Una desventaja particular consiste en que los sensibilizadores en lechada, útiles, conocidos, tales como explosivos orgánicos particulados, similares a TNT o metales energéticos particulados, no son solubles en la matriz acuosa o no son completamente compatibles con la misma y, por lo tanto, no funcionan al óptimo durante el proceso de detonación.
- Idealmente, un sensibilizador explosivo, especialmente un sensibilizador para mezclas explosivas en lechada, acuosas, de sal oxidante, deberá poseer la economía y fortaleza de las mezclas convencionales de nitroglicerina/dinitrato de etilenglicol sin los peligros y toxicidad asociados con las mismas y al mismo tiempo deberán ser totalmente compatibles con la matriz agua/sal de la lechada con el fin de alcanzar el óptimo en lo que se refiere a comportamiento de voladu
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

409155

- 3 -



ra.

5. Se ha encontrado ahora que los nitratos de hidroxialquilo, ejemplificados particularmente por el mononitrato de etilenglicol (EGMN), y el mononitrato de propilenglicol (PGMN) y nitrato de hidroxicloropropilo (HCPN), pueden utilizarse con éxito como constituyentes sensibilizadores para explosivos y tienen una utilidad particular como constituyentes sensibilizadores en explosivos en lechada acuosa, debido a su disolución en los mismos.
10. Por consiguiente, la invención proporciona nuevas composiciones explosivas que contienen, como constituyentes sensibilizadores de las mismas, nitratos de hidroxialquilo. Entre estas composiciones, son particularmente útiles aquellas del tipo lechada que contienen mezclas de sal oxidante/combustible en una matriz acuosa.
15. Un método inicial práctico para la preparación de nitrato de hidroxialquilo (HAN) consiste en hacer reaccionar un compuesto de anillo oxirano con una solución acuosa de nitrato amónico y ácido nítrico. Por ejemplo, el óxido de etileno reacciona para formar etilenglicol y EGMN en una solución diluida de ácido nítrico y nitrato amónico. Otras sales de nitratos, tales como nitrato sódico y nitrato cálcico, pueden incluirse en la mezcla reactiva. El producto de reacción final que contiene EGMN puede someterse a un tratamiento de extracción para recuperar EGMN prácticamente puro. Alternativamente, el producto final puede utilizarse como tal como una porción de una mezcla de explosivos en lechada de una sensibilidad realizada.
- 20.
- 25.
30. La invención se ilustra por los siguientes ejemplos, los cuales no intentan limitar el alcance de la misma. Los



porcentajes indicados en los ejemplos se expresan en peso.

EJEMPLO 1

Preparación de mononitrato de etilenglicol (EGMN)

5. Se burbujea 1 mol (44 g) de óxido de etileno en una solución que contiene 220 g de nitrato amónico, 40 g de nitrato sódico, 80 g de ácido nítrico al 98 % y 140 g de agua, y la mezcla se enfría en un baño de hielo. La reacción es exotérmica y la temperatura se eleva desde 8 a 20°C durante la adición del óxido. Una vez cesada la adición de óxido, la
10. temperatura cae rápidamente y no se desprende ningún óxido de etileno del recipiente de reacción. Esto es indicativo de una reacción muy rápida. El EGMN formado no se separa de la solución acuosa, incluso cuando se neutraliza y satura con nitrato amónico/nitrato sódico. La solución acuosa se extracta con
15. cloruro de metileno, obteniéndose un rendimiento en EGMN de 30-35 %. Este rendimiento es muy bajo y no es representativo del rendimiento real de la reacción, pero consiste en el resultado de la división simple del producto entre dos fases en las cuales es completamente miscible.

20. El EGMN aislado consistía, según la cromatografía de capa delgada y la cromatografía gas-líquido, principalmente, en EGMN con pequeñas cantidades de etilenglicol, dinitrato de etilenglicol y mononitrato de dietilenglicol.

EJEMPLO 2

25. Otra preparación de mononitrato de etilenglicol (EGMN)

30. Se burbujea óxido de etileno en una solución que contiene 500 g de nitrato amónico, 80 g de nitrato sódico, 160 g de ácido nítrico al 98 % y 280 g de agua. La temperatura de reacción se mantiene por debajo de 35°C mediante enfriamiento externo. El óxido se dosifica en la solución en una pro



5. porción de 1,2 litros/minuto, mientras se añaden, gota a gota, durante un periodo de 57 minutos, 160 g de ácido nítrico al 98 %, siendo dicho tiempo el requerido para la adición de 3 moles de óxido. De forma similar, se añaden 6 moles más de óxido de etileno y 320 g de ácido nítrico al 98 %, después de lo cual se introducen en el sistema 4 moles más de óxido, al objeto de neutralizar el ácido nítrico en exceso. En un caso típico, después de haberse absorbido un total de 13 moles de óxido, fueron necesarios 2 ml de solución de hidróxido amónico

10. al 28 % (= 0,90) para llevar el pH de la solución final a 7,0. Un cálculo del balance de materiales en los productos de reacción, estableció aproximadamente la siguiente composición:

15.	Nitrato amónico	24,1 %
	Nitrato sódico	3,9 %
	Agua	11,5 %
	Mononitrato de etilenglicol	51,4 %
	Etilenglicol	9,1 %

EJEMPLOS 4 - 8

Preparación de EGMN

20. En un proceso de reacción, discontinuo, en planta piloto, como el descrito en el ejemplo 2, se produjeron los siguientes licores de EGMN. Las cantidades mostradas se expresan en porcentaje en peso.

	<u>Ejemplo</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
25.	Nitrato amónico	23,4	22,0	24,7	23,9	22,8
	Nitrato sódico	4,2	4,2	3,8	3,8	4,0
	Agua	12,8	15,7	11,9	11,5	15,3
	EGMN *	54,2	51,3	54,7	55,8	52,4
	Etilenglicol	5,4	6,8	4,8	5,0	5,5

409 155



* Pueden realizarse otras adiciones de óxido de etileno y ácido nítrico fuerte para proporcionar incluso concentraciones superiores (por ejemplo, 70 %) de EGMN.

EJEMPLOS 9 - 11

5. Preparación continua de EGMN

- Se emplea un proceso continuo para producir licores de EGMN. Se conectan tres recipientes en serie, que comprenden un tanque de mezclado, un nitrador y un neutralizador. Los recipientes están equipados con dispositivos de mezclado, dispositivos de refrigeración y orificios de entrada y salida. En el tanque de mezclado, se prepara una solución acuosa ácida que comprende de 26 a 33 partes en peso de nitrato amónico, de 46 a 52 partes en peso de ácido nítrico fuerte al 98 % y de 15 a 25 partes en peso de agua. Esta solución se alimenta mediante una bomba al nitrador, en donde se pone en contacto con el vapor de óxido de etileno. Las velocidades de alimentación de la solución y del vapor, fueron controladas al objeto de mantener una temperatura de reacción entre 30 y 60°C aproximadamente, cuya gama reduce la producción de productos secundarios, tales como etilenglicol o dinitrato de etilenglicol. El producto de nitración deseado, consiste, en una base de porcentaje en peso, en 1 - 12 % de ácido nítrico, 18 - 25 % de nitrato amónico, 10 - 15 % de agua, 2 - 8 % de etilenglicol y 30 - 60 % de EGMN. El producto bruto del nitrador, reflúa continuamente al interior del neutralizador en donde un rociador gaseoso dispersaba gas amoníaco uniformemente sobre la mezcla de reacción agitada. El pH se controlaba en la gama de 6,2 a 6,5. En esta etapa, se produjo un 2 - 15 % en peso más de nitrato amónico a partir de la reacción de gas amoníaco con el ácido nítrico residual presente. El efluente de la salida del neutralizador consistía en
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



el producto final deseado el cual contenía normalmente de 40 a 60 % en peso de EGMN, de 2 a 8 % en peso de etilenglicol, de 25 a 35 % en peso de nitrato amónico y de 10 a 25 % en peso de agua. Mediante el procedimiento continuo, se produjeron los siguientes licores de EGMN.

5.

<u>Ejemplo</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
Nitrato amónico	27,5	29,2	25,9
Agua	15,0	16,1	22,4
EGMN	53,6	49,4	46,8
Etilenglicol	3,8	5,3	4,9

10.

EJEMPLO 12

Sensibilidad del mononitrato de etilenglicol (EGMN)

La sensibilidad al impacto de nitroglicerina (NG) y EGMN, se compararon en un ensayo de impacto por peso descendente, mediante absorción de ambas sustancias en una mezcla de licores consistentes en 25 % de pulpa de madera, 25 % de nitrato sódico y 50 % de nitrato amónico. Una mezcla de 60 % de NG/40 % de licor detonó cuando se hizo descender 58,4 cm un peso de 5 kg. Sin embargo, una mezcla de 70 % de EGMN y 30 % de licor, no detonó cuando se hizo descender un peso de 5 kg desde 137,7 cm.

15.

20.

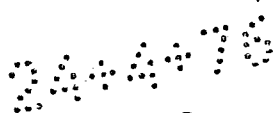
EJEMPLOS 13 - 21

Preparación de PGMN y HCPN

Se preparan lotes de mononitrato de propilenglicol y nitrato de hidroxipropilo mediante un método similar al del ejemplo 2. Sin embargo, se encontró que las elevadas concentraciones iniciales de nitrato amónico conducían a su cristalización a medida que avanzaba la reacción y que la presencia de nitrato sódico provocó, durante la reacción, una separación de fases líquida-líquida. Normalmente, se utilizaron como mez-

25.

30.



409155

5. cla de partida 50 g de nitrato amónico y 63 mm de ácido nítrico al 70 %. Se añadieron óxido de propileno o epíclorhidrina y ácido nítrico al 70 %, a través de entradas separadas, en la misma relación molar, hasta que se habían añadido 16 - 30 moles de ácido seguido por un exceso de 5 - 17 % de óxido de propileno o epíclorhidrina. Puede añadirse más nitrato amónico disuelto en el ácido nítrico, para mantener una elevada concentración de nitrato. En la solución permanecían hasta 470 g de nitrato amónico. La neutralización del ácido en exceso con amoniaco líquido, condujo, en el caso de la síntesis de mononitrato de propilenglicol, a una separación de fases líquida-líquida con una solución más concentrada del producto deseado, PGMN, en la capa superior. Se encontró que en ambas síntesis la saturación del sistema con nitrato sódico o nitrato cálcico, conducía a una separación más eficaz, en la cual la capa que tenía la mayor porción de éster mononitrato contenía una cantidad de agua comparativamente pequeña. Las composiciones preferidas de las alimentaciones al reactor son compatibles con la operación del proceso continuo de los ejemplos 9 - 11.

10.

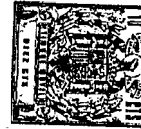
15.

20. A continuación se resumen los análisis de productos de reacción discontinuos representativos:

<u>Ejemplo</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>
Análisis:									
H ₂ O	14,1	12,7	12,6	8,8	14,5	5,7	11,3	11,6	5,8
Nitrato amónico	12,9	12,4	13,5	7,7	14,3	4,1	9,5	8,3	5,5
Nitrato sódico	-	-	-	1,7	-	0,33	-	-	0,74
Propilen glicol	7,3	7,2	7,7	7,4	7,8	-	-	-	-

25.

30.



<u>Ejemplo</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>
Análisis:									
Mononitro to de pro pilengli- col	65,7	67,7	66,2	74,5	63,4	-	-	-	-
5. Clorhidri na	-	-	-	-	-	9,2	8,6	9,3	9,1
Nitrato de hidro xicloro- propilo	-	-	-	-	-	80,7	70,6	70,8	78,9

10. Notas: Los ejemplos 13, 14 y 15 se obtuvieron por separación de la capa de licor principal después de la neutralización con amoniaco.

El ejemplo 16 se obtuvo del ejemplo 15 mediante saturación del sistema con nitrato sódico y retención de la capa rica en sensibilizador.

15. Los ejemplos 19 y 20 se obtuvieron como el producto de una fase de la reacción después de neutralización con amoniaco.

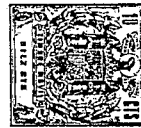
20. El ejemplo 21 se obtuvo del ejemplo 20 por saturación del sistema con nitrato sódico y retención de la capa rica en sensibilizador.

EJEMPLO 22

Formulación de explosivos en lechada

25. El EGMN preparado en el ejemplo 1, se utiliza en la formulación de la siguiente composición explosiva en lechada preparada en un aparato a escala de laboratorio.

Nitrato amónico	45,2 %
Nitrato sódico	10,0 %
Nitrato de zinc	0,17 %
Agua	12,0 %
30. EGMN	30,0 %



5.	Gilsonita	1,0 %
	Espesante (goma de guar)	0,6 %
	Etilenglicol	1,0 %
	Reticulante	0,03 %
	Densidad	1,44 g/cc.

La formulación anterior detonó en un cartucho de 50,8 mm de diámetro cuando se inicio con 20 g de pentolita.

EJEMPLO 23

Formulación de explosivos en lechada

10. Se prepara en el laboratorio una lechada que tiene la siguiente composición, empleando el producto de reacción del ejemplo 2.

15.	EGMN	30,0 %
	Etilenglicol	5,3 %
	Nitrato amónico	34,0 %
	Nitrato sódico	10,1 %
	Agua	12,0 %
	Aluminio	5,0 %
	Espesante (goma de guar)	2,6 %
20.	Surfactante	1,0 %
	Densidad	1,10 g/cc.

La formulación anterior detonó en un cartucho de 38,10 mm de diámetro cuando se inició mediante un fulminante de elevada potencia.

25. EJEMPLO 24

Formulación de explosivos en lechada

Se prepara en el laboratorio la siguiente lechada, empleando el producto de reacción del ejemplo 2.

30.	EGMN	12,0 %
	Etilenglicol	4,2 %



	Nitrato amónico	51,68 %
	Nitrato sódico	12,4 %
	Agua	14,6 %
	Lignosulfonato sódico	3,0 %
5.	Acido fumárico	0,02 %
	Nitrato de zinc	0,2 %
	Espesante (goma de guar)	1,2 %
	Reticulante	0,7 %
	Densidad	1,3 g/cc.

10. La formulación anterior se detonó en un cartucho de 101,6 mm de diámetro cuando se inició mediante un primer de pentolita fundida de 110 g.

EJEMPLO 25

Formulación de explosivos en lechada

15. El EGMN, preparado por extracción con cloruro de metileno, se utiliza para preparar, en el laboratorio, la siguiente lechada:

	Nitrato amónico	39,5 %
	Nitrato sódico	10,0 %
20.	Agua	12,0 %
	Aluminio	5,0 %
	EGMN	30,0 %
	Espesante (goma de guar)	1,5 %
	Etilenglicol	1,0 %
25.	Surfactante	1,0 %
	Densidad	1,12 g/cc.

La formulación anterior detonó en un cartucho de 38,10 mm de diámetro cuando fué iniciada mediante un fulminante de elevada potencia.

EJEMPLOS 26 - 29Formulación de explosivos en lechada

5. Se preparó una serie de composiciones en lechada acuosa de un tipo adecuado para explosivos de baja densidad y gran diámetro, en cantidades de 45 kg, en un mezclador de cinta. Los procedimientos de mezclado empleados fueron elegidos para simular la operación típica de un mezclador en masa móvil montado en una carretilla, para que los productos fueran adecuados para utilizarse de este modo. Por lo tanto, la mayor parte de los ingredientes secos se mezclaron en el mezclador antes de la adición de agua; se añadió un espesador de guar como una dispersión en glicol y la temperatura se ajustó a 18 - 24°C; el licor de EGMIN se añadió después de haberse mezclado, durante 5 minutos, el guar; después de 5 minutos más de mezclado, se añadió aproximadamente la mitad del nitrato amónico (25,0 % de la formulación total) como perlas porosas, para facilitar la aireación de la lechada; por último, se añadió una solución reticulante solamente después de que había reposado, durante 1 día, la lechada.
- 10.
- 15.
20. La solución reticulante se preparó a partir de cantidades iguales, en peso, de dicromato sódico, nitrato férrico y agua.
25. A continuación, se resumen los resultados para las lechadas que muestran la sensibilidad incrementada conferida mediante el aumento de la proporción de mononitrato de etilenglicol. Igualmente, se demuestra el efecto sensibilizador auxiliar del aluminio en presencia de este sensibilizador de EGMIN. Las proporciones mostradas se indican en porcentaje en peso.

409 155

- 13 -



<u>EJEMPLO</u>		<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>
<u>Ingredientes añadidos</u>					
	Nitrato amónico (perlas)	45,88	50,48	52,18	43,7
	Nitrato sódico	11,50	11,80	11,90	11,9
	Lignosulfonato sódico	3,00	3,00	3,00	3,0
5.	Nitrato de zinc	0,20	0,20	0,20	0,2
	Acido fumárico	0,02	0,02	0,02	-
	Gilsonita	0,90	1,60	2,60	-
	Agua	11,80	13,10	13,40	13,7
	Espesante de guar	1,00	1,00	1,00	1,0
10.	Glicol	3,00	3,40	3,40	4,2
	Licor de EGMN	22,10 ¹	14,80 ¹	11,70 ²	11,7 ²
	Polvo de aluminio	-	-	-	10,0
	Solución reticulante	<u>0,60</u>	<u>0,60</u>	<u>0,60</u>	<u>0,6</u>
		100,00	100,00	100,00	100,00
15.	<u>Cantidades totalizadas de ingredientes principales</u>				
	Nitrato amónico	50,1	54,0	46,3	46,4
	Nitrato sódico	12,4	12,4	12,4	12,4
	Etilenglicol	4,2	4,2	4,2	5,0
20.	EGMN	12,0	8,0	6,0	6,0
	Agua	14,8	15,2	15,4	15,7
	Polvo de aluminio	-	-	-	10,0
	Otros	6,5	6,2	15,7	4,5
	Densidad después de la reticulación	1,25	1,25	1,17	1,25
25.	<u>Resultados de detonación</u>				
	Diámetro del cartucho plástico (mm)	152,40	101,60	152,40	88,90
	Primer empleado (pentolita)	80 g	0,45 kg	0,45 kg	0,45 kg
	Temperatura de la lechada a detonación	4,4°C	4,4°C	5,6°C	4,4°C
30.	¹ 54,2% EGMN Ejemplo 4		² 51,3% EGMN Ejemplo 8		



EJEMPLOS 30 - 32

Formulación de explosivos en lechada

5. Se prepararon composiciones de un tipo adecuado para explosivos de alta densidad y gran diámetro. Las sales secas se mezclaron primeramente y se añadió y mezcló el licor de EGMN, con un ajuste de temperatura a 18 - 24°C y un pH de 4,0 - 5,0. En la formulación que contenía metal finamente dividido, se añadió en este momento el polvo de aluminio, seguido por la goma de guar modificada y reticulante dispersado en glicol.
10. Después de un tiempo de espesado de 2 - 4 minutos, las mezclas eran no segregantes y se envasaron en cilindros de cartón revestidos con polietileno. El ensayo de detonación se llevó a cabo sobre las composiciones utilizando 320 g de primers de pentolita fundida, indicándose a continuación los resultados, siendo expresadas las proporciones en porcentaje en peso.
- 15.

	<u>EJEMPLO</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	<u>32</u>
	<u>Ingredientes añadidos:</u>			
	Nitrato amónico (perlas)	43,8	41,8	34,8
	Nitrato sódico	10,0	10,0	10,0
20.	Nitrato de zinc	0,2	0,2	0,2
	Licor de EGMN (Ejemplo 11)	42,0	42,0	42,0
	Polvo de aluminio	-	-	10,0
	Azufre	-	3,0	-
	Gilsonita	1,0	-	-
25.	Etilenglicol	1,93	1,93	1,93
	Espesante de guar	1,00	1,00	1,00
	Reticulante de piroantimonato potásico	0,07	0,07	0,07
		<hr/>	<hr/>	<hr/>
		100,00	100,00	100,00
30.	Densidad	1,43	1,42	1,57



Cantidades totalizadas de constituyentes principales

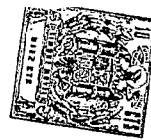
5.	Nitrato amónico	54,7	52,7	45,7
	Nitrato sódico	10,0	10,0	10,0
	Etilenglicol	4,0	4,0	4,0
	EGMN	19,7	19,7	19,7
	Agua	9,4	9,4	9,4
	Aluminio	-	-	10,0
	Tamaño de la carga	15,24 cm x 58,42 cm	15,24 cm x 58,42 cm	15,24 cm x 58,42 cm
	Temperatura de la lechada	1,7°C	6,1°C	23,9°C
10.	Resultado	Detonación	Detonación	Detonación

EJEMPLOS 33 - 35

Formulaciones explosivas en lechada

15. Se preparó una serie de composiciones en lechada acuosa de un tipo adecuado para explosivos de pequeño diámetro, es decir, cargas detonables en un diámetro de 50,8 mm o menos. Se muestran formulaciones sensibles a los fulminantes, en las cuales la sensibilización auxiliar fue conferida por la incorporación de burbujas de aire estabilizadas en la lechada espesada mediante surfactantes. En estos sistemas, los ingredientes secos se mezclaron conjuntamente y a continuación se añadieron y espesaron los líquidos. Las proporciones mostradas se expresan en porcentaje en peso.

<u>EJEMPLO</u>	<u>33</u>	<u>34</u>	<u>35</u>	
<u>Ingredientes añadidos</u>				
25.	Nitrato amónico (perlas)	32,025	25,925	23,625
	Nitrato sódico (sintético)	10,2	15,0	12,9
	Nitrato de zinc	0,2	-	0,2
	Nitroalgodón (grado dinamita)	0,5	-	-



	Espesasante (guar modificado)	1,5	1,5	1,5
	Solucion reticulante	0,075	0,075	0,075
	Cromato de zinc	0,5	0,5	-
	Solucion de dicromato sódico al 50 %	-	-	0,5
5.	Surfactante	1,0 ¹	1,0 ²	1,0 ¹
	Agua	6,5	6,6	5,5
	Licor de EGMN	47,5 ³	49,4 ⁴	54,7 ⁵
		100,00	100,00	100,00
	Densidad	1,18	1,05	1,17
10.	<u>Cantidades totalizadas de constituyentes principales</u>			
	Nitrato amónico	43,3	39,5	40,1
	Nitrato sódico	12,0	15,0	15,25
	Etilenglicol	2,4	1,9	2,6
15.	EGMN	26,5	26,5	30,0
	Agua	12,0	14,0	12,0
	<u>Detonaciones con éxito</u>			
	Iniciador	Fulminante F/C No. 8	Fulminante F/C No. 6	Fulminante F/C No. 5
	Temperatura	4,4°C	4,4°C	22,2°C
20.	Diametro del cartucho envuelto con polietileno	25,4 mm	25,4 mm	25,4 mm
	Velocidad de detonación medida (km/seg.)	2,8	3,2	3,0
	1 GAF "Cedepol" SA-406	(Marca Registrada)		
	2 GAF "Cedepon" LT-40	"	"	
	3 Ejemplo 7			
25.	4 Ejemplo 9			
	5 Ejemplo 8			



EJEMPLOS 36 - 37

Formulaciones explosivas en lechada

Se prepararon también lechadas de alta densidad, en cantidades más pequeñas, a partir de cantidades a escala de laboratorio de mononitrato de propilenglicol y nitrato de hidroxicloropropilo. Estas lechadas fueron ensayadas con respecto a la detonabilidad mediante el método "tritador de plomo" descrito más adelante en los ejemplos 57 - 64. A continuación, se resumen las composiciones y resultados, mostrándose las proporciones en porcentaje en peso.

	<u>Ejemplo</u>	<u>36¹</u>	<u>37²</u>
	<u>Cantidades totalizadas de constituyentes</u>		
	Nitrato amónico	42,3	35,5
	Nitrato sódico	18,7	15,0
15.	Agua	15,1	5,7
	Mononitrato de propilenglicol	16,3	-
	Propilenglicol	3,4	-
	Nitrato de hidroxicloropropilo	-	35,3
20.	Clorhidrina	-	4,3
	Espesante de guar	1,9	1,9
	Espesante de hidroxietilcelulosa	1,9	1,9
	Reticulante de piroantimonato potásico	0,1	0,1
25.	Cromato de zinc	0,1	0,1
	Acido fumárico	0,2	0,2
	Densidad	1,41	1,54
	Carga ensayada	10,16 cm de diam. x 1 kg	10,16 cm de diam. x 1 kg
30.	Iniciador para la detonación	20 g pentolita	60 g pentolita



5. ¹ Hecho a partir de ambas capas de un producto de reacción, tal como se describe en la preparación de los ejemplos 13 - 21.
- ² Licor de HCPN concentrado del ejemplo 20 por saturación con nitrato sódico.

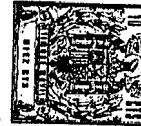
EJEMPLOS 38-40

Formulaciones explosivas en lechada

10. Se preparó una serie de composiciones en lechada acuosa, en las cuales la sensibilización auxiliar fué conferida por la incorporación de microburbujas de cristal conteniendo aire. En estos sistemas, los líquidos, con una porción de nitrato amónico añadido, se pre-espesaron antes de añadir los restantes ingredientes secos y el reticulante. Las proporciones mostradas se indican en porcentaje en peso.

15.

<u>EJEMPLO</u>	<u>38</u>	<u>39</u>	<u>40</u>
<u>Ingredientes añadidos</u>			
Licor de EGMN	57,3 ¹	57,3 ¹	34,4 ²
Nitrato amónico (perlas)	8,0	8,0	15,0
Agua	1,2	1,2	5,4
20. Etilenglicol	-	-	0,7
Espesante (guar modificado)	1,0	1,0	0,4
micro-burbujas de cristal	1,0	2,0	2,0
Nitrato amónico (finos)	-	-	14,08
" " (perlas porosas)	18,65	17,65	13,0
25. Nitrato sódico (sintético)	12,7	12,7	13,0
Gilsonita	-	-	2,0
Solución reticulante	0,05	0,05	0,02
Cromato de zinc	0,1	0,1	-
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>



	Densidad	1,19	1,12	1,18
	<u>Cantidades totalizadas de constituyentes principales</u>			
	Nitrato amónico	39,8	38,8	52,1
	Nitrato sódico	15,0	15,0	13,0
5.	Etilenglicol	3,2	3,2	2,5
	EGMN	30,0	30,0	17,0
	Agua	10,0	10,0	11,0
	micro-burbujas de cristal	1,0	2,0	2,0
	<u>Detonaciones con éxito</u>			
10.	Diametro del cartucho envuelto con polietileno	31,75 mm	25,4 mm	25,4 mm
	Iniciador	Fulminante EB No. 8	Fulminante EB No. 6	Alta potencia *Fulminante "Anodet"
	Temperatura	4,4°C	5,6°C	4,4°C
	Velocidad de detonación (km/seg.)	3,0	3,6	3,2
	1 Ejemplo 8			
15.	2 Ejemplo 9			
	* Marca registrada			
	Las formulaciones explosivas en lechada, similares a las descritas en los ejemplos 22 a 40, pueden contener también ventajosamente sensibilizadores auxiliares, tales como,			
20.	por ejemplo, metal particulado, nitrato de etanolamina, dinitrato de etilenglicol, nitroglicerina, tetranitrato de pentaeritritol, dinitrotolueno, trinitrotolueno, nitrato de alquillamina y perclorato de amonio. La adición de tales sensibilizadores explosivos conocidos proporciona composiciones de			
25.	sensibilidad desusual, en especial para utilizarse en formulaciones de pequeño diámetro. Por ejemplo, una lechada de densidad 1,15 g/cm ³ conteniendo solamente 12,5 % de EGMN, 10 %			



de nitrato de etanolamina, 12,2 % de agua y 0,8 % del surfac-
tante preferido (véase, ejemplo 33) detonó a 2,6 km/seg. en un
cartucho de polietileno de 25,4 mm de diámetro, cuando se ini-
ció con un fulminante F/C del No. 8 a una temperatura de 6,6°C.

5.

La preparación de composiciones de nitrato de hidro-
xialquilo (HAN) que son análogas a los altos explosivos con-
vencionales basados en nitroglicerina, dinitrato de etilen-
glicol o mezclas de éstos, implica el aislamiento de HAN sus-
tancialmente anhidro de los licores acuosos del mismo. Con fi-
nes ilustrativos, esto puede realizarse por extracción de EGMN
del licor del reactor, con cloruro de metileno, el cual se se-
para entonces en una unidad evaporadora.

10.

EJEMPLO 41

Composición explosiva gelatinizada

15.

Se prepara un explosivo gelatinizado con una fase
líquida consistente en mononitrato de etilenglicol que conte-
nia aproximadamente 3 % de etilenglicol. Esta mezcla gelificó
de forma rápida y eficaz al nitroalgodón de grado dinamita y
el gel resultante era resistente a la deterioración cuando se
sumergía en agua. Se preparó la siguiente composición, a es-
cala de laboratorio, mediante procedimientos de mezclado bien
conocidos en la técnica, indicándose las proporciones en por-
centaje en peso.

20.

25.

EGMN/EG	26,0
Nitrocelulosa (grado dinamita)	0,7
Nitrato amónico (finos mezclados)	55,5
Nitrato sódico (Chile)	16,0
Harina vegetal	0,5
Pulpa de madera	0,5
Azufre	0,4
Carbonato cálcico (creta)	0,4
	<hr/>
	100,0

30.

409 155

- 21 -



5.

Se obtuvo una composición explosiva de cuerpo compacto, muy extruible, que detonó (cartucho de 3,17 a 20,32 cm) cuando se inició bien con un primer de dinamita de 50 % de concentración o bien con un fulminante eléctrico de alta concentración, a una velocidad de 2,57 km/seg. El cartucho no fué iniciado con un fulminante eléctrico de No. 6. Esto representa un explosivo con una reducción controlada en sensibilidad, en comparación con una gelatina de nitroglicerina de concentración equivalente.

10.

A pesar de que las propiedades toxicológicas del mononitrato de etilenglicol no son del todo conocidas, se sabe que es mucho menos tóxico que la nitroglicerina. Este compuesto de mononitrato de etilenglicol tiene una presión de vapor muy similar a la del dinitrato de etilenglicol el cual es el constituyente volátil y predominante de todas las nitroglicerinas del comercio moderno. Sin embargo, tanto en las exposiciones controladas como en los periodos de trabajo extensivos con EGMN, no se experimentó ninguno de los "dolores de cabeza NG" característicos causados por los vapores de dinitrato. De este modo, otra propiedad de los explosivos fabricados con EGMN consiste en la eliminación de las características productoras de dolores de cabeza de los explosivos NG.

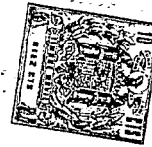
15.

20.

25.

30.

Se encontró que la nitroglicerina tenía unas características de solubilidad notables e inesperadas con respecto a los licores de EGMN. Cuando una nitroglicerina que había sido producida a partir de una alimentación conteniendo 15 % de glicerina y 85 % de etilenglicol, se mezcló con el licor de EGMN del ejemplo 3, no se presentó ninguna separación de fases hasta un 12 % de NG, a pesar del hecho de que el sistema contenía aproximadamente 14 % de agua y 24 % de sales di-

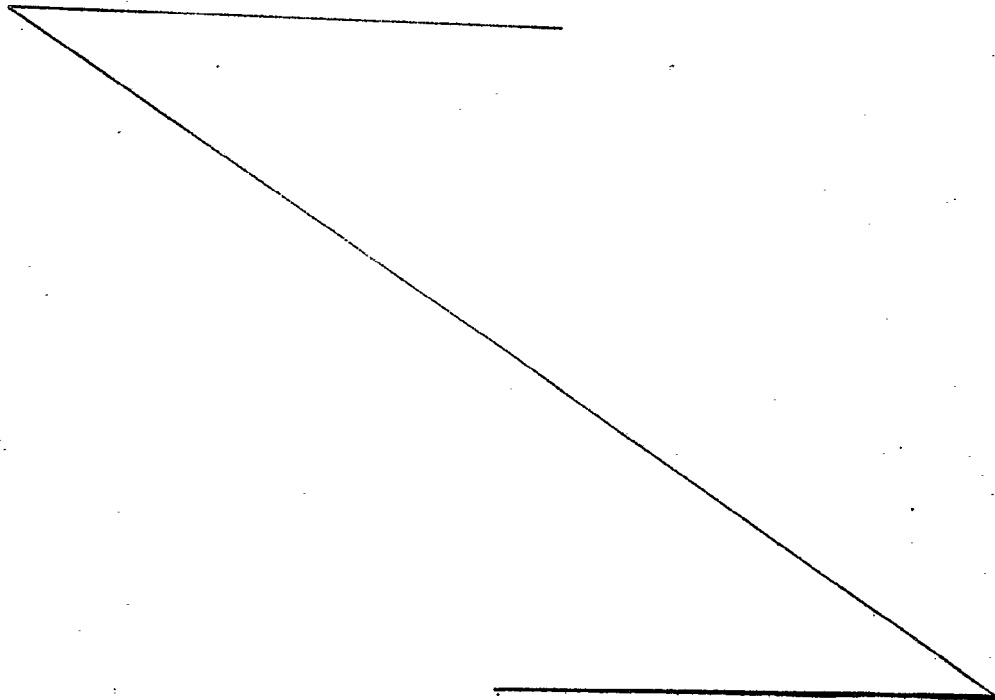


- sueltas. Para niveles superiores de nitroglicerina, se obtuvo una clara y eficaz separación en capas; con una buena extracción de EGMN en la capa predominantemente orgánica. Podría realizarse otra deshidratación de esta capa mediante la adición de compuestos inmiscibles con agua. Se ha encontrado que el dinitrotolueno o trinitrotolueno fundido constituyen unos extractantes eficaces para los constituyentes de nitrato de hidroxialquilo de los licores del reactor.
- 5.

EJEMPLOS 42 - 46

10. Composiciones explosivas gelatinizadas

- Se prepararon soluciones concentradas de EGMN mezclando conjuntamente licores del reactor con ingredientes explosivos que promueven la separación de fases, como se ha descrito anteriormente. Se prepararon composiciones de tipo gelatina a partir de estas soluciones, mediante técnicas bien conocidas en el arte, indicándose más abajo los resultados obtenidos, e indicándose las proporciones en porcentaje en peso.
- 15.



409155

- 23 -



-23- 134

409155



<u>Ejemplo</u>	42	43	44	45	46
% en peso de licor de EGMN	48 (Ej. 5)	77 (Ej. 6)	77 (Ej. 6)	71 (Ej. 6)	68 (Ej. 6)
% en peso de promotor de separación de explosivo	52 (85 G-NG) 1	23 (85 G-NG)	23 (85 G-NG)	23 (85 G-NG) (6% DNT)	18,5 (85 G-NG) (13,5 % DNT)
% en peso de fase orgánica aislada	75	59,5	59,5	60,5	60,7
<u>Composiciones explosivas</u>					
Fase orgánica	31,00	30,0	25,0	30,0	25,0
Nitroalgodón de grado dinamita	0,95	0,5	0,4	0,5	0,5
Nitrato amónico (finos)	51,50	55,8	46,9	52,0	52,0
Nitrato sódico	10,00	11,0	20,0	15,0	19,7
Harina de trigo	2,65	-	-	-	-
Harina vegetal	1,50	1,0	1,0	1,0	1,0
Pulpa de madera	1,00	0,7	0,7	0,7	0,7
Azufre	0,90	0,5	0,5	0,4	0,7
Carbonato cálcico	0,50	0,5	0,5	0,4	0,4
TNT (escamas)	-	-	5,0	-	-
<u>Detonaciones</u>					
Cartucho de papel	31,75mm x 203,20 mm	31,75 mm x 203,20 mm	31,75 mm x 203,20 mm	31,75 mm x 203,20 mm	31,75 mm x 203,20 mm
Primer	Fulminante No. 6 EB	Fulminante No. 6 EB	Fulminante No. 6 EB	Fulminante No. 6 EB	Fulminante de alta potencia
Temperature	4,4°C	4,4°C	4,4°C	4,4°C	4,4°C
Vel. de det. (km/seg.)	3,18	2,26	2,37	2,63	2,21

1 Mezcla de éster nítrico de 85 % de etilenglicol y 15 % de glicerina.



5.

El ejemplo 42 tenía una densidad mezclada de 1,47 g/cm³ y tenía una consistencia blanda, que se extruía fácil y limpiamente para la fabricación de cartuchos. La composición era todavía blanda después de 23 días de almacenamiento en un ambiente que oscilaba diariamente entre 35,5°C y -17,7°C.

10.

Estos ejemplos ilustren adicionalmente explosivos con una gama graduada de sensibilidades. El contenido en nitroglicerina estimado varía del 15 al 7 %. En adición, y puesto que el mononitrato de etilenglicol constituye un aditivo anticongelante eficaz para el trinitrato de glicerilo, este último puede utilizarse exclusivamente en las formulaciones para una eficacia algo superior de separación y para la eliminación total de los vapores productores de dolores de cabeza de dinitrato de etilenglicol.

15.

EJEMPLOS 47 - 48

Composiciones explosivas del tipo gelatina

20.

Se prepararon explosivos de tipo gelatina, de una sensibilidad algo inferior, a partir de licores de mononitrato de propilenglicol y nitrato de hidroxicloloropilo. Los licores concentrados, de bajo contenido en agua, hincharon a la nitrocelulosa, pero se encontró que trabajaban de una forma más eficaz si se añadía e hinchaba primeramente una pequeña cantidad de hidroxietilcelulosa de alto peso molecular.

25.

	<u>EJEMPLO</u>	
	<u>47</u>	<u>48</u>
Licor	33,0 ¹	33,0 ²
Hidroxietilcelulosa	0,3	0,3
Nitroalgodón	1,3	1,3
Nitrato sódico	35,0	35,0
Nitrato amónico	28,5	28,5
30. Pulpa de madera	0,8	0,8



Harina de trigo	0,7	0,7
Creta	0,4	0,4
	(Contiene aproxima- damente 25% de mo- nonitrato de propi- lenglicol y aproxi- madamente 2,9% de agua)	(Contiene aproxima- damente 26% de ni- trato de hidroxí- cloropropilo y apro- ximadamente 1,9% de agua)

5.

Ensayos de detonación sin confinar

Diametro del cartucho de polietileno	101,60 mm	101,60 mm
Primer (pentolita)	60 g	60 g

10.

<u>Resultados</u>	Detonación	Detonación
-------------------	------------	------------

1 Licor concentrado del ejemplo 17 por saturación con nitrato sódico.

2 Ejemplo 21

EJEMPLOS 49 - 52

15.

Composiciones explosivas gelatinizadas

Se prepararon licores sensibilizadores mediante mezcla de los licores de bajo contenido en agua de los ejemplos 16 y 21, con licores de EGMN standard de los ejemplos 9 - 11 y cantidades saturantes de sal. Por ejemplo, se mezclan 100 partes de licor de PGMN y 200 partes de licor de EGMN con nitrato sódico; se separan 209 partes de capa rica en sensibilizante que contenía solamente 11 % de agua y 15 % de nitrato amónico.

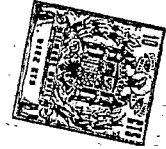
20.

Los niveles de bajo contenido en agua obtenidos en los concentrados de licor, constituyeron una ventaja de la preparación de las composiciones gelatinizadas que contenían nitroglicerina, sin que fuera necesario realizar operaciones adicionales de separación de fases líquidas del tipo descrito en los ejemplos 42-46. Estas se ilustran en los ejemplos 49 - 51 con las composiciones indicadas en porcentaje en peso.

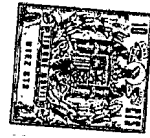
25.

30.

409155



	<u>Tipos de semi-gelatina</u>		<u>Tipos de gelatina</u>		
	<u>Ej. 49</u>	<u>Ej. 50</u>	<u>Ej. 51</u>	<u>Ej. 52</u>	
	Licor	10 ¹	10 ²	15 ³	15 ⁴
5.	Nitroglicerina	10	10	15	15
	Nitroalgodón	0,5	0,5	0,8	0,8
	Nitrato amónico (finos mezclados)	75,9	75,9	53,9	65,0
	Nitrato sódico	-	-	12,0	-
	Pulpas vegetales	2,5	2,5	2,5	2,0
10.	Azufre	0,3	0,3	0,3	0,3
	Acido esteárico	0,5	0,5	-	-
	Creta	0,3	0,3	0,5	0,5
	<u>Ensayos de detonación</u>				
	(sin confinar, en cartuchos de polietileno de 31,75 mm)				
15.	Fulminante iniciador	F/C No. 2	F/C No. 4	EB No. 6	F/C No. 4
	Velocidad de detonación (km/seg.)	2,9	2,9	2,2	2,3
20.	¹ Licor de EGMN/PGMN concentrado, descrito anteriormente. ² Licor de PGMN, ejemplo 16. ³ Licor de PGMN concentrado del ejemplo 17 por saturación con nitrato sódico. ⁴ Licor de HCPN, ejemplo 21				
	<u>EJEMPLO 53</u>				
25.	<u>Composición explosiva del tipo dinamita, sustancialmente seca</u>				
	<p>Las composiciones que contienen un bajo contenido en nitroglicerina utilizan normalmente un 9 % de nitroglicerina aproximadamente. Un licor típico de EGMN utilizado a un nivel aproximado del 15-20 % en lugar de nitroglicerina y en</p>				



combinación con sales suministradoras de oxígeno y licores formulados en dinamita, debería introducir 2-3 % de agua y 8-11 % de mononitrato de etilenglicol en la formulación. Estos niveles de agua se consideraron aceptables y no fué necesario ninguna etapa de secado del licor EGMN antes de su empleo en dicha composición. Se preparó una composición con la siguiente fórmula:

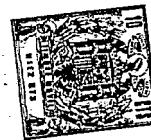
5.	Licor EGMN (ejemplo 9)	18,0 %
	Nitrato amónico (finos)	63,3
10.	Nitrato sódico (Chile)	10,0
	Harina vegetal	2,0
	Pulpa de madera	2,0
	Harina de trigo	1,5
	Harina de tamarindo	3,0
15.	Carbonato cálcico	0,2
		100,0 %

La composición era de una consistencia cohesiva y húmeda, típica de la dinamita convencional, y en un cartucho sin confinar, de papel, de 10,16 cm de diámetro, esta formulación proporcionó una fuerte detonación a 21°C, cuando se inició con un fulminante de alta potencia.

EJEMPLOS 54-56

Composiciones explosivas del tipo dinamita, sustancialmente secas

25. En la siguiente tabla, se ejemplifican composiciones explosivas que contienen proporciones relativamente grandes de sensibilizador líquido de nitrato de hidroxialquilo, espesado con nitrocelulosa, y de una consistencia bastante seca proporcionada mediante la mezcla con pulpa celulósica. Se
30. mezclan y saturan con nitrato sódico, 100 partes de licor de



5. HCPN (conteniendo, mediante análisis, 5,7 % de agua, 4,1 % de nitrato amónico, 0,33 % de nitrato sódico, 9,2 % de clorhidrina) y 200 partes de licor EGMN (14,5 % de agua, 14,3 % de nitrato amónico, 63,4 % de mononitrato de etilenglicol); se separó una fase rica en compuestos orgánicos, que contenía 11,2 % de agua, 12,6 % de nitrato amónico y una mezcla de los dos glicoles y de los dos nitratos de hidroxialquilo. Este licor se utilizó para preparar el ejemplo 56.

	<u>EJEMPLO</u>	<u>54</u>	<u>55</u>	<u>56</u>
10.	Licor de nitrato de hidroxialquilo	45,0 ¹	45,0 ²	50,0 ³
	Hidroxiethylcelulosa	0,2	0,2	0,2
	Nitroalgodón	1,2	1,2	1,5
	Nitrato sódico	46,2	46,2	40,9
	Pulpas celulósicas	7,0	7,0	7,0
15.	Creta	0,4	0,4	0,4
	<u>Ensayos de detonación</u>			
	(sin confinar)			
	Diámetro del cartucho de polietileno	76,20mm	76,20mm	50,80mm
	Primer (pentolita)	60 g	60 g	60 g
20.	Velocidad de detonación (km/seg.)	2,4	2,4	2,6

¹ Licor concentrado del ejemplo 17 por saturación con nitrato sódico.

² Ejemplo 21

³ Licor EGMN-HCPN mezclado

25.

EJEMPLOS 57 - 64

Composiciones de agente de voladura seco

Los agentes de voladura secos, normalmente utilizados en taladros secos, especialmente en operaciones de mi-



- nería de pozo abierto, están ejemplificados mediante las composiciones de nitrato amónico-aceite combustible (ANFO). Las composiciones de ANFO han demostrado ser económicas y seguras pero sufren en cierto grado de una insensibilidad intrínseca que requiere el imprimado sustancial de una carga para la iniciación y propagación. Se ha encontrado ahora que la adición de licor de nitrato de hidroxialquilo (HAN) a las composiciones típicas de ANFO, realza su sensibilidad. Puede sacarse provecho también de la solubilidad de la nitroglicerina en un licor de HAN para introducir pequeñas proporciones de NG en los agentes de voladura secos, para la fabricación de composiciones de una sensibilidad excepcional. A causa de que la NG es soluble y se disuelve, puede distribuirse uniformemente por toda la composición seca en una forma altamente diluida.
5. Los ensayos de detonación sobre las formulaciones de agentes de voladuras secos, mostrados más abajo, se realizaron colocando el explosivo en una bolsa de polietileno de 10,16 cm de diámetro sobre una placa de acero soportada en una barra de plomo de 3,49 x 0,635 cm de sección transversal doblada en forma de un círculo. Una fuerte detonación aplanó severamente esta barra de plomo.
10. Todos los ejemplos son demostrativamente más sensibles que el explosivo de control, standard, de nitrato amónico/aceite combustible preparado con las perlas porosas. La composición de ANFO standard requiere un fulminante EB del No. 6 más cinco fulminantes de explosión del No. 8, para lograr una fuerte detonación. Las proporciones mostradas son el porcentaje en peso.
- 15.
- 20.
- 25.



409155

NOTA

=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en

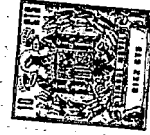
5. Inglaterra con el nº 55495/71 de 30 de noviembre de 1971, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES EXPLOSIVAS; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para preparar composiciones explosivas, más particularmente del tipo de lechada acuosa bombeable, caracterizado porque comprende mezclar esencialmente de 3 a 25 % en peso de agua, de 20 a 75 % en peso de una sal inorgánica suministradora de oxígeno, de 0,1 a 5 % en peso de un espesante, y como mínimo 5 % en peso de un sensibilizador líquido de nitrato de hidroxialquilo.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para preparar una composición explosiva gelatinizada extruible, se mezcla esencialmente de 40 a 80 % en peso de sal suministradora de oxígeno, de 1 a 15 % en peso de material carbonáceo, como mínimo 5 % en peso de un sensibilizador líquido de nitrato de hidroxialquilo, y se ajusta a una consistencia gelatinosa mediante la ulterior incorporación de una combinación de líquido/espesante productora de geles.

25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

30.



5. terizado porque para preparar una composición explosiva, cohesiva y apisonable, se mezcla esencialmente de 5 a 40 % en peso de sensibilizador líquido de nitrato de hidroxialquilo, de 40 a 90 % en peso de sal suministradora de oxígeno, de 1 a 5 % en peso de material carbonáceo, hasta 10 % en peso de un líquido extendedor de geles y un aditivo espesante.
10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para preparar una composición explosiva, para voladuras, de libre fluencia, se mezcla esencialmente de 65 a 95 % en peso de nitrato amónico particulado, de 0,5 a 15 % en peso de material carbonáceo y de 2 a 20 % en peso de sensibilizador líquido de nitrato de hidroxialquilo.
15. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mezcla también como mínimo un material sensibilizador suplementario.
20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque como material sensibilizador suplementario, se mezcla uno del grupo consistente en metal particulado, dinitrato de etilenglicol, nitroglicerina, tetranitrato de pentaeritritol, dinitrotolueno, nitrato de alquilamina, nitrato de alcanolamina, perclorato amónico y mezclas de los mismos.
25. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como nitrato de hidroxialquilo líquido, utilizado como sensibilizador, se mezcla uno elegido del grupo consistente en mononitrato de etilenglicol, mononitrato de propilenglicol, nitrato de hidroxicloropropilo y mezclas de los mismos.
30. 8.- Procedimiento para preparar composiciones explosivas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- AA*

409 155



Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 5 ENE. 1973

CANADIAN INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MOLES
ca. Remedios L. Costa Fernández