



416380

# MEMORIA DESCRIPTIVA

416380

— PATENTE DE INVENCION.

DURACION: VEINTE AÑOS

OBJETO: " PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA POLVORA COMPUESTA DE ELEVADO CONTENIDO DE OXIDANTE Y DE PEQUEÑO CONTENIDO DE AGLUTINANTE OXIGENADO, NO AZOADO".

Fe. 19-6-75

Int. Cl. <sup>2</sup> : <u>C 06 B</u>

— PRIORIDAD : País de origen : Francia.

Fecha depósito : 5 de Julio de 1972.

Número : 72.24226.

---

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, S.A.

Residencia: 12, Quai Henri IV - 75181 - PARIS CEDEX 04 (Francia).

Nacionalidad: francesa.

416380

28

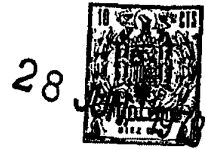


La presente invención tiene por objeto un procedimiento para obtener una nueva pólvora compuesta de elevado contenido de oxidante y de pequeño contenido de aglutinante oxigenado, no azoado, provista de buenas propiedades mecánicas, que permite realizar cargas pirotécnicas que desarrollan un gran volumen de gas en un tiempo muy corto y que son estables geométrica y químicamente a las elevadas temperaturas, y especialmente realizar cargas para generadores de gases no tóxicos.

Las pólvoras compuestas clásicas comprenden habitualmente un aglutinante polímero en una proporción próxima al 25% y la conformación de las cargas se efectúa únicamente mediante colada en moldes. Sin embargo, cuando se reducen en importantes proporciones los porcentajes de aglutinante, la viscosidad de la mezcla obtenida durante el amasado de los distintos componentes de la pólvora compuesta aumenta y las características mecánicas de las cargas obtenidas resultan debilitadas y muchas cargas presentan defectos de cohesión.

Además, el empleo de dichas pólvoras compuestas clásicas en los generadores de gas de los dispositivos de protección de cojines inflables utilizados en los vehículos rápidos, como por ejemplo los vehículos automóviles, no puede ser considerado por el hecho de que estas pólvoras no responden a las condiciones de ausencia de toxicidad de los gases que pueden emitir y presentan características mecánicas malas que no permiten realizar cargas de pequeño espesor. Este es especialmente el caso de las pólvoras compuestas que, como principales componentes, tienen un oxidante del tipo perclorato o clorato metálico, un aglutinante oxigenado no azoado y un regulador inerte de combustión, poco eficaz.

416380



Por otra parte, para ilustrar el estado de la técnica, se indica a continuación la composición de los gases de combustión de una pólvora sin disolvente empleada generalmente en los generadores de gas anteriores a la presente invención.

35

Composición de los gases de combustión

Componentes principales:

	CO <sub>2</sub>	10,8 moles/kg
	N <sub>2</sub>	4,84 moles/kg
	H <sub>2</sub> O	4,11 moles/kg
40	H <sub>2</sub>	7,78 moles/kg
	CO	8,75 moles/kg, es decir 24,5% en peso.

Los productos de combustión contienen también otros gases en pequeña proporción y residuos sólidos. Estos productos son obtenidos por la combustión de una composición de pólvora sin disolvente que comprende:

45

Nitrocelulosa (proporción de nitrógeno 11,7%)	55,8 partes en peso
Nitroglicerina	37,2 partes
Aditivos balísticos varios	7,5 partes

La reacción se efectúa bajo 200 barías a una temperatura próxima a 2 640° K. La adición de aditivos como el óxido de cobre, el bicromato de potasio, el bióxido de manganeso en las composiciones de pólvora sin disolvente no permite reducir la proporción de óxido de carbono a menos del 8% en peso y, fisiológicamente, una proporción de óxido de carbono superior a 0,05% puede presentar riesgos. La limitación de la proporción de los óxidos de nitrógeno es todavía más imperativa y el conjunto de dichos óxidos no tiene que superar algunas partes por millón (ppm).

55

La pólvora compuesta según el procedimiento de la invención permite remediar todos los inconvenientes anteriormente

60

416380

28



mencionados y la presente invención se refiere al descubrimien-  
to de la posibilidad de realizar pólvoras compuestas que pre-  
sented un buen comportamiento mecánico y que no produzca ga-  
ses tóxicos, siendo inferior a 17,2% en peso la proporción de  
65 aglutinante oxigenado no azoado y pudiendo utilizarse los regu-  
ladores carbonados de combustión, como el grafito o el negro de  
acetileno, en una proporción no superior a 0,8% en peso y un  
acelerador metálico de combustión en cantidad inferior o igual  
a 5% en peso con respecto al peso total de la composición. Di-  
70 cha pólvora compuesta está definida por los componentes siguien-  
tes:

- 75 a) 78% - 92% en peso de un oxidante elegido en el grupo  
constituído por los percloratos alcalinos y alcalinotérreos,  
el perclorato de amonio, los cloratos alcalinos y alcalinoté-  
rreos y el clorato de amonio;
- b) 7,9% - 17,2% en peso de un aglutinante oxigenado no  
azoado;
- c) 0,1% - 0,8% en peso de un regulador carbonado de combus-  
tión y eventualmente de un segundo regulador de combustión;
- 80 d) eventualmente, un acelerador metálico de combustión en  
cantidad inferior o igual a 5% en peso;
- e) eventualmente, un plastificante en cantidad inferior  
o igual a 4% en peso.

85 El oxidante empleado con preferencia es el perclorato  
de potasio, utilizado solo o en combinación con un pequeño por-  
centaje de perclorato de amonio que no supera el 6% en peso,  
aunque también puede emplearse perclorato sódico y los clora-  
tos potásicos y/o sódicos solos o en mezcla.

90 Los aglutinantes utilizados con preferencia compren-  
den los acetatos de celulosa, más particularmente el triacetato

416380

28



de celulosa y los cauchos siliconas, y más particularmente los cauchos siliconas con una proporción de carbono inferior al 33%.

95 La proporción preferida de triacetato de celulosa es del 8 al 17,2% en peso, y la del caucho silicona es del 8 al 14,6% en peso. Por debajo del 8% en peso, el aglutinante no envuelve perfectamente los granos de oxidante. El límite superior de la proporción de aglutinante ha sido fijada para obtener en la combustión una proporción de óxido de carbono de  
100 aproximadamente 500 ppm.

Como agentes reguladores o aceleradores de combustión, puede emplearse negro de acetileno o grafito en una proporción de 0,15 a 0,5% en peso, eventualmente asociado al bicromito de cobre en una proporción del 0,5 al 5% en peso, y  
105 aluminio en polvo en una proporción inferior o igual al 5% en peso.

Con preferencia, el aluminio presenta una superficie específica de 3 400 a 3 800 cm<sup>2</sup> por cm<sup>3</sup>.

110 Como plastificante, se emplean los productos normalmente indicados con este nombre, pudiéndose mencionar especialmente el fosfato de tricresilo, el ftalato de dietilo, la triacetina, en una proporción no superior a 4% en peso. Los mejores resultados de comportamiento mecánico y de toxicidad de los gases se obtienen con la triacetina que, en igualdad de  
115 peso, introduce menos carbono en la composición. El papel del plastificante es el de asegurar una buena homogeneización durante el amasado de la pólvora compuesta, de mejorar su fabricación y, en igualdad de proporción de aglutinante, de mejorar las propiedades mecánicas de las cargas obtenidas.

120 Las composiciones preferidas de la pólvora compues-

416380



ta según el procedimiento de la invención son las siguientes:

Composición A

	Triacetato de celulosa	8,5 a 17 partes en peso
	Perclorato potásico	80 a 92 partes
125	Plastificante	1 a 3 partes
	Negro de acetileno (regulador de combustión)	0,15 a 0,5 partes
	Aluminio	0,5 a 2 partes

Composición B

130	Resina silicona con una proporción de carbono inferior a 33%	8,5 a 14 partes en peso
	Catalizador de la resina	0,8 a 1,5 partes
	Perclorato potásico	80 a 92 partes
	Negro de acetileno	0,15 a 0,5 partes
135	Aluminio	0,5 a 2,5 partes

Se describe la invención en los Ejemplos no limitativos siguientes:

EJEMPLO 1

Composición de la pólvora compuesta

140	Triacetato de celulosa (con una proporción de acetilo de 65%)	10 partes en peso
	Perclorato potásico (granulometría de 16 $\mu$ )	88 partes
	Triacetina (plastificante)	3 partes
145	Negro de acetileno (regulador de combustión)	0,2 partes
	Aluminio	1 parte

PROCEDIMIENTO

Se hacen pasar los gránulos de triacetato por un quebrantador y luego se introducen en un amasador con 3 partes de plastificante y 50 partes de disolvente ciclohexanona.

Separadamente, se ha homogeneizado la mezcla de perclorato potásico, de negro de acetileno y de aluminio en un

416380

23



155 mezclador cuyo contenido se introduce en el amasador en tres veces. La duración del amasado es de 2 h. 1/2 y cuando se abre el amasador, se cuela inmediatamente la pasta, que seca bastante rápidamente, y se comprime en los moldes de las dimensiones de carga que se quieren obtener.

160 Se obtienen unas propiedades mecánicas satisfactorias (ensayos de resistencia a los choques y a las vibraciones) con las granulometrías siguientes: 16  $\mu$  para KClO<sub>4</sub> (en granulometría única) o 20  $\mu$  y 8  $\mu$  (en granulometría bimodal) para KClO<sub>4</sub>; 3  $\mu$  para el negro de acetileno; el aluminio tiene una superficie específica comprendida entre 3 400 y 3 800 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>.

165 EJEMPLO 2

Composición de la pólvora compuesta

	Resina silicona RTV 121 (o RTV 502 o RTV 141)	13 partes en peso
	Catalizador de la resina	1,3 partes
170	Perclorato potásico (en bigramulometría de 20 $\mu$ y 8 $\mu$ )	87 partes (75 partes de 20 $\mu$ y 12 partes de 8 $\mu$ )
	Negro de acetileno	0,3 partes
	Aluminio	2 partes

175 Las resinas siliconas RTV 121, RTV 502 y RTV 141 de la Firma RHÔNE POULENC son cauchos siliconas de una proporción de carbono inferior a 33% en peso.

Por ejemplo, la composición en % en peso de la resina RTV 141 es la siguiente: C: 29,6 ; H : 8 ; O : 22,6 ; Si : 39,8.

180 PROCEDIMIENTO

El oxidante y los aditivos son introducidos en un mezclador, y después de dos horas de homogeneización, son trasladados a un amasador en el cual la resina silicona ha sido puesta en solución en 50 partes de tricloroetileno. Después de dos horas de amasado, se introduce el catalizador y, aumen-

185



tando muy rápidamente la viscosidad, las operaciones de conformación tienen que desarrollarse en los 15 minutos siguientes, con preferencia por colada. La evaporación de la totalidad del disolvente se efectúa en 24 horas a 20° C.

190 Para obtener una proporción máxima de óxido de carbono próxima al 0,05% en los gases de combustión (en condiciones normales de presión y de temperatura), se ha limitado en las composiciones la cantidad de aglutinante a:

17% para el triacetato de celulosa,  
195 14% para las resinas siliconas.

Las propiedades mecánicas aumentan con el porcentaje de aglutinante empleado, porcentaje que en ningún caso puede ser inferior a 8%, por lo cual es interesante emplear una proporción de aglutinante inferior a las proporciones-límites de 17% y de 14% y aditivos que mejoren las propiedades mecánicas de la carga pirotécnica. El aluminio incorporado en los ejemplos de composición indicados anteriormente permite obtener una mejor resistencia mecánica, especialmente a los choques y a las vibraciones; su influencia sobre la velocidad de combustión es también interesante en el caso de aplicación a los generadores de gas. La composición descrita en el Ejemplo 1 arde bajo 70 barías a 26 mm/s en ausencia de aluminio y la velocidad de combustión alcanza 44 mm/s con un porcentaje máximo de Al del 5%. Este máximo es determinado por la elevación de la temperatura de reacción, debida a las propiedades exotérmicas del aluminio y que se traduce en un aumento de la proporción de óxido de carbono en los gases de combustión, como muestra la Tabla siguiente:

200  
205  
210



416380

28 JUN 1955

	Proporción de triacetato	CO en el cuello de la tobera (ppm)			
		0% Al	2% Al	3% Al	4% Al
215	8		9	32,2	80
	10		42	103	261
	12	17	126	288	514
	14	75	317	600	1020
220	16	210	690	1360	3450
	18	700	1635		

Los generadores empleados en los dispositivos de protección de los vehículos rápidos tienen que liberar la totalidad de los productos de combustión en plazos generalmente inferiores a 20 ms, lo cual hace que las velocidades de combustión alcanzadas obliguen a emplear cargas pirotécnicas de pequeño espesor. Se ha comprobado que la velocidad de combustión varía de manera importante en función del espesor de la pared de la carga. Para una composición a base de resina silicona (Ejemplo 2), la velocidad de combustión de 36 mm/s, observable en un bloque de gran espesor, puede ser elevada a 50 mm/s e incluso más allá con pequeños espesores. Este aumento de velocidad es debido especialmente a los intercambios térmicos por irradiación entre las dos paredes enfrentadas, pero, en el caso de pólvora translúcida, este fenómeno va acompañado de variaciones locales de velocidad de combustión, que se traducen en una irregularidad de combustión que perturba las características del generador de gas, apareciendo en la superficie de combustión unas burbujas y cráteres. Los reguladores de combustión carbonados, y especialmente el negro de acetileno, permiten remediar estos inconvenien-



416380

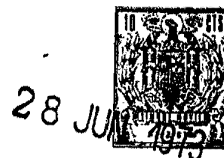
28 JUN 1973

tes. Un porcentaje como los indicados en los Ejemplos conduce a mantener una velocidad de combustión más elevada para las cargas de pequeño espesor, aun reduciendo las irregularidades de combustión y no aumentando prácticamente la producción de 245 óxido de carbono. En efecto, se ha descubierto que los reguladores de combustión no carbonados, como el talco o la greda, no surtían efecto para las cargas de pequeño espesor y que los reguladores de combustión del tipo de las sales metálicas, como el bicromato de cobre, tenían que ser utilizados en proporciones 250 importantes, que podían llegar hasta el 9%, y que una tal proporción era perjudicial para las características mecánicas debido a la necesidad de emplear una proporción reducida de aglutinante para no aumentar la producción de óxido de carbono. Además, se ha comprobado que, limitando la temperatura de combustión con 255 una adición de aluminio inferior a 5%, es posible emplear reguladores carbonados de combustión y mantener al propio tiempo una proporción de óxido de carbono inferior a 500 ppm.

Es de notar que las composiciones con pequeña proporción de aglutinante, susceptibles de empleo en los generadores 260 de gas, presentan unas características de velocidad de combustión en función de la presión que son apreciablemente lineales y paralelas para temperaturas de 60<sup>o</sup>, + 20<sup>o</sup> y - 30<sup>o</sup> C.

En la aplicación como generador de gas, la composición del Ejemplo 2 presenta un potencial de 1 468 cal/g y arde 265 a una temperatura de 2 184<sup>o</sup> C. a una presión de 70 barías. Los residuos sólidos corresponden al 43% de la masa inicial y, en las condiciones normales de temperatura y de presión, se obtienen 0,307 litros de gas por gramo de pólvora, es decir 13,7 moles/kg. Estos gases tienen la composición siguiente en las condiciones de empleo en los cojines inflables (1 baria 100<sup>o</sup> C.): 270

416380



H <sub>2</sub> O	=	44 %
CO <sub>2</sub>	=	28 %
O <sub>2</sub>	=	28 %
CO	≈	0,05 %

275 En la aplicación como generador de gas, la composición del Ejemplo 1 presenta un potencial de aproximadamente 1 400 cal/g y arde a una temperatura de 1 730<sup>o</sup> C. a una presión de 70 barías. Los residuos sólidos corresponden a 6,75 % de la masa inicial y, en las condiciones normales de temperatura y

280 de presión, se obtienen 0,357 litros de gas por gramo de pólvora, es decir 16 moles/kg. Dichos gases, en las condiciones de empleo en los cojines inflables, tienen la composición siguiente:

H <sub>2</sub> O	=	20,6 %
CO <sub>2</sub>	=	31,2 %
O <sub>2</sub>	=	48,2 %
CO	≤	0,05 %

285 En resumen la invención hace referencia, según la descripción que antecede a un procedimiento para la obtención de una pólvora compuesta de elevado contenido de oxidante y de pequeño contenido de aglutinante oxigenado, no azoado.

290

Según dicho procedimiento la pólvora obtenida según la invención, contiene esencialmente: a) una elevada proporción de oxidante del tipo perclorato o clorato metálico, comprendida entre 78 y 92% en peso; b) una reducida proporción de aglutinante oxigenado no azoado, comprendida entre 7,9 y 17,2%; c) 0,1 a 0,8% en peso de un regulador carbonado de combustión; d) eventualmente, un acelerador metálico de combustión en cantidad inferior o igual a 5% en peso, y e) eventualmente un plastificante en cantidad inferior o igual a 4% en peso.

295

300 Aplicación como carga generadora de gases no tóxicos.

416380



305 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

310 La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

315 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la invención y la manera como la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

320 1).- Procedimiento de obtención de una pólvora compuesta de elevado contenido de oxidante y de pequeño contenido de aglutinante oxigenado, no azoado, cuya pólvora tiene como principales componentes un oxidante del tipo perclorato o clorato metálico, un aglutinante oxigenado no azoado y un regulador de combustión, c a r a c t e r i z a d o por el hecho de que dicha composición es amalgamada con una proporción de aglutinante oxigenado no azoado inferior a 17,2% en peso con respecto al peso total de la composición, y de que el regulador de combustión empleado es carbonado y no excede el 0,8% en peso con respecto al peso total de la composición, permitiendo dicha composición la obtención de gases no tóxicos y estando definida por los componentes y proporciones siguientes:

330 a) 78% a 92% en peso de un oxidante elegido en el grupo cons

*Rey*

416380



tituido por los percloratos alcalinos y alcalinotérreos, el perclorato de amonio, los cloratos alcalinos y alcalinotérreos y el clorato de amonio;

335 b) 7,9% a 17,2% en peso de un aglutinante oxigenado no azoado;

c) 0,1% a 0,8% en peso de un regulador de combustión carbonado y eventualmente de un segundo regulador de combustión;

d) eventualmente, un acelerador de combustión metálico en cantidad inferior o igual a 5% en peso;

340 e) eventualmente, un plastificante en cantidad inferior o igual a 4% en peso.

345 2).- Procedimiento de obtención de una pólvora compuesta de elevado contenido de oxidante y de pequeño contenido de aglutinante oxigenado, no azoado, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que el oxidante empleado es perclorato de potasio solo o combinado con una pequeña cantidad de perclorato de amonio no superior al 6% en peso.

350 3).- Procedimiento de obtención de una pólvora compuesta de elevado contenido de oxidante y de pequeño contenido de aglutinante oxigenado, no azoado, según la reivindicación 1) o 2), caracterizado por el hecho de utilizarse como aglutinante un acetato de celulosa empleado en una proporción de 8 a 17,2% en peso, con preferencia triacetato de celulosa, no excediendo del 4% en peso la proporción del plastificante.

355 4).- Procedimiento de obtención de una pólvora compuesta de elevado contenido de oxidante y de pequeño contenido de aglutinante oxigenado, no azoado, según la reivindicación 1) o 2), caracterizado por el hecho de que el aglutinante está constituido por un caucho silicona empleado en una proporción del 8 al 14,6% en peso, y con preferencia un caucho silicona con

360.  
129

416380



una proporción de carbono inferior al 33%.

365 5).- Procedimiento de obtención de una pólvora compues-  
ta de elevado contenido de oxidante y de pequeño contenido de  
aglutinante oxigenado, no azoado, según la reivindicación 1),  
caracterizado por el hecho de emplearse como agente regulador  
de combustión un negro de acetileno o grafito, empleados en una  
proporción de 0,15 a 0,5% en peso.

370 6).- Procedimiento de obtención de una pólvora compues-  
ta de elevado contenido de oxidante y de pequeño contenido de  
aglutinante oxigenado, no azoado, según la reivindicación 1),  
caracterizado por el hecho de que es utilizado como agente re-  
gulador de combustión un negro de acetileno empleado en una pro-  
porción del 0,15% al 0,5% en peso, combinado con bicromito de  
cobre empleado en una proporción del 0,5 al 5% en peso.

375 7).- Procedimiento de obtención de una pólvora compues-  
ta de elevado contenido de oxidante y de pequeño contenido de  
aglutinante oxigenado, no azoado, según la reivindicación 1),  
caracterizado por el hecho de utilizarse como agente acelerador  
de combustión un aluminio en polvo empleado en una proporción  
380 inferior o igual al 5% en peso, y con preferencia de una super-  
ficie específica de 3 400 a 3 800 cm<sup>2</sup> por cm<sup>3</sup>.

385 8).- Procedimiento de obtención de una pólvora compues-  
ta de elevado contenido de oxidante y de pequeño contenido de  
aglutinante oxigenado, no azoado, según la reivindicación 3),  
caracterizado por el hecho de utilizarse como plastificante un  
fosfato de tricresilo, ftalato de dietilo o triacetina.

390 9).- Procedimiento de obtención de una pólvora compues-  
ta de elevado contenido de oxidante y de pequeño contenido de  
aglutinante oxigenado, no azoado, según la reivindicación 3),  
caracterizado por el hecho de establecerse un compuesto, como

Rey



416380

sigue: Triacetato de celulosa 8,5 a 17 partes en peso; Perclorato de potasio 80 a 92 partes; Plastificante 1 a 3 partes; Negro de acetileno (regulador de combustión) 0,15 a 0,5 partes; Aluminio 0,5 a 2 partes.

395 10).- Procedimiento de obtención de una pólvora compuesta de elevado contenido de oxidante y de pequeño contenido de aglutinante oxigenado, no azoado, según la reivindicación 9), caracterizado por comprender la composición siguiente: Triacetato de celulosa 10 partes en peso; Perclorato de potasio (granulometría 16  $\mu$ ) 88 partes; Triacetina 2,5 partes; Negro de acetileno (regulador de combustión) 0,2 partes; Aluminio 1 parte.

405 11).- Procedimiento de obtención de una pólvora compuesta de elevado contenido de oxidante y de pequeño contenido de aglutinante oxigenado, no azoado, según la reivindicación 4), caracterizado por establecerse según la composición siguiente: Resina silicona con una proporción de carbono inferior al 33% 8,5 a 14 partes en peso; Catalizador de la resina 0,8 a 1,5 partes; Perclorato de potasio 80 a 92 partes; Negro de acetileno 0,15 a 0,5 partes; Aluminio 0,5 a 2,5 partes.

415 12).- Procedimiento de obtención de una pólvora compuesta de elevado contenido de oxidante y de pequeño contenido de aglutinante oxigenado, no azoado, según la reivindicación 11), caracterizado por una composición formada por: Resina silicona RTV 121 13 partes en peso; Catalizador de la resina 1,3 partes; Perclorato de potasio (en bigranulometría de 20  $\mu$  y 8  $\mu$ ) 87 partes; Negro de acetileno 0,3 partes; Aluminio 2 partes.

420 13).- "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA POLVORA COMPUESTA DE ELEVADO CONTENIDO DE OXIDANTE Y DE PEQUEÑO CONTENIDO DE AGLUTINANTE OXIGENADO, NO AZOADO".

ke

416380

28 JUN



Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria que consta de dieciseis hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 28 JUN. 1973

P. A.

*Modesto Polo*  
P. A.

*Pe*