

419628

15



MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.

DURACION: VEINTE AÑOS

419628

OBJETO: " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION RAPIDA DE GRANDES VOLUMENES DE GASES NO TOXICOS DE TEMPERATURAS REDUCIDAS POR COMBUSTION DE UN BLOQUE DE PROPERGOL".

F.E. 26-6-75

Int. Cl.: C06D

— PRIORIDAD : País de origen : Francia.

Fecha depósito : 17 de Octubre de 1972.

Número : 72.36739.

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

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

Nacionalidad: francesa.



419628

La presente invención se refiere a un procedimiento que permite obtener rápidamente un gran volumen de gas de baja temperatura que solamente contiene indicios de gases tóxicos, siendo utilizables dichos gases especialmente para inflar recintos flexibles y para inflar órganos de seguridad inflables de los dispositivos de protección de vehículos rápidos.

Los procedimientos de enfriamiento empleados en distintos tipos de generadores pirotécnicos actualmente conocidos emplean unos refrigerantes líquidos o refrigerantes sólidos que cambian de estado físico, que se descomponen químicamente o que sufren una transformación físico-química resultante de estos dos efectos. Algunos de estos procedimientos de enfriamiento consisten en producir un gran volumen de gases para conseguir una reducción de temperatura de los gases de combustión de propergol por dilución y contribuir a mejorar de manera considerable el rendimiento global en gases del generador pirotécnico. Sin embargo, tales procedimientos de enfriamiento no son utilizables cuando los gases obtenidos no tienen que contener gases tóxicos, porque los refrigerantes habituales desarrollan gases tóxicos o gases que reaccionan con los gases de combustión de propergol de elevada temperatura formando especies tóxicas de gases.

El procedimiento según la invención permite, por una parte, obtener rápidamente un gran volumen de gas de temperatura moderada utilizando parcialmente los dispositivos de enfriamiento conocidos actualmente, y, por otra parte, mantener una proporción de toxicidad muy reducida utilizando un propergol particular y un refrigerante intermedio que no crea ninguna especie tóxica de gas a la temperatura de los gases de combustión, y permite un enfriamiento preliminar de dichos gases antes que éstos sean recibidos por los dispositivos de enfriamiento conocidos.

419628

150



El procedimiento según la invención comprende las distintas fases siguientes:

- 35 a) producción rápida de un gran volumen de gas de temperatura elevada por combustión de una carga pirotécnica constituida por un propérgol compuesto carbonado, no nitrogenado y sobreoxigenado de un contenido de oxidante mineral superior al 80% y de pequeño contenido, que no excede del 17%, de liga carbonada y no nitrogenada.
- 40 b) primera fase de enfriamiento realizada por descomposición térmica de un compuesto mineral oxigenado térmicamente poco estable, que libera en forma gaseosa solamente oxígeno que se mezcla con los gases de combustión para realizar un enfriamiento por dilución, permitiendo así obtener una mezcla gaseosa de una temperatura intermedia
45 comprendida entre 225° y 700° C.
- 50 c) segunda fase de enfriamiento realizada mediante la puesta en contacto de la mezcla gaseosa salida de la primera fase de enfriamiento con un elemento que absorbe la energía calorífica clásica para bajar la temperatura de dicha mezcla a la temperatura de empleo. Esta segunda fase de enfriamiento puede efectuarse, por ejemplo, por un refrigerante sólido constituido por un compuesto químico térmicamente poco estable cuya descomposición proporciona gases y se desarrolla, por ejemplo, a una temperatura inferior a 200° C. Entre los refrigerantes sólidos utilizables, se han obtenido resultados satisfactorios con pastillas de oxalato o de carbonato o bicarbonato alcalino
55 o alcalinotérreo. Los refrigerantes líquidos pueden también utilizarse con este fin. Lo mismo ocurre con los
60 elementos absorbentes que realizan una transmisión de

419628



65 calorías entre la mezcla de gases y elementos mecánicos que constituyen un intercambiador térmico, como por ejemplo un serpentín o un pozo de calor constituido por gránulos de silicato de aluminio. El elemento absorbente puede también estar constituido por un gas, y especialmente por aire, tomado por una tromba cuyos gases motores proceden de la segunda fase de enfriamiento, o por el dispositivo de empleo de los gases dispuesto a la salida del generador.

70 Más particularmente, la invención comprende las fases siguientes:

- 75 a) la combustión de una carga pirotécnica constituida por un propergol compuesto de un contenido de perclorato alcalino o alcalinotérreo superior al 80% y de un pequeño contenido de liga carbonada y no nitrogenada elegida en el grupo que comprende el triacetato de celulosa y las resinas siliconas.
- 80 b) el enfriamiento preliminar de los gases de combustión de la carga pirotécnica por descomposición térmica de un perclorato alcalino o alcalinotérreo en forma de gránulos o de pastillas que contienen un catalizador de descomposición de dicho perclorato, elegido con preferencia en el grupo que comprende el óxido de hierro Fe_2O_3 , el óxido de cobre CuO , el cromito de cobre y el bióxido de
- 85 manganeso MnO_2 .
- c) el enfriamiento final de los gases de combustión enfriados preliminarmente por descomposición térmica de un oxalato o de un carbonato o bicarbonato alcalino o alcalinotérreo.

90 Según un modo preferido de aplicación de la invención,

419628



el propergol compuesto contiene:

- cuando menos un 80% en peso de perclorato de potasio,
- a lo sumo un 17% en peso de liga triacetato de celulosa o de resina silicona,
- 95 - eventualmente un plastificante elegido en el grupo que comprende la triacetina y el fosfato de tricresilo,
- eventualmente, como agente modificante, hasta un 0,5% de negro de carbono, y hasta un 5% de aluminio en polvo.

100 Con preferencia, la relación liga:perclorato es calculada para obtener una proporción de CO inferior a 500 ppm en los gases de combustión.

Los gases procedentes de la combustión del polvo compuesto a base de perclorato, definido anteriormente, son dirigidos durante la primera fase de enfriamiento hacia un recinto que contiene un refrigerante a base de perclorato alcalino o alcalinotérreo que se descompone bajo la acción de la temperatura de los gases de combustión y produce oxígeno que asegura por dilución el enfriamiento de los gases de combustión. Este refrigerante es utilizado ventajosamente en forma de granos o de pastillas realizados por ejemplo por aglomeración de un polvo de perclorato con un 1 a 7% de una liga preferiblemente no oxidable, de modo que no crea desprendimiento de calor. Se han efectuado ensayos con los percloratos alcalinos y alcalinotérreos que presentan una temperatura de descomposición comprendida entre 225° y 700°, y especialmente con $MgClO_4$, $LiClO_4$ y $BaClO_4$, que tienen respectivamente un rendimiento en gases de 0,45 l/g, 0,42 l/g y 0,20 l/g, siendo determinada la granulometría de las pastillas por la velocidad de descomposición de dichos percloratos. La liga puede ser orgánica, habiéndose realizado ensayos satisfactorios empleando, por ejemplo, 1% de estearato de alu-

105

110

115

120

419628

150



minio y 99% de perclorato de potasio de una granulometría de 188 μ o 5% de estearato de aluminio y 95% de perclorato de potasio de 16 μ . Esta liga puede también ser mineral y se han obtenido resultados satisfactorios utilizando un 2% de bromuro de potasio. El yeso y el cemento pueden eventualmente ser utilizados dentro de los límites de un 2 - 7%. El pastillaje de dichas composiciones refrigerantes se efectúa bajo presión y la obtención de particulares características mecánicas se efectúa eligiendo la naturaleza y el porcentaje de la liga, así como la granulometría del perclorato. El empleo de una bigranulometría, como 8,4 μ (12 partes) y 20 μ (70 partes) o de 2 fracciones granulométricas, variando la más grande en el campo de 60-90 μ (70 partes) y la más fina en el campo de 10 - 15 μ (12 partes), proporcionan resultados satisfactorios. Las dimensiones de los granulos o de las pastillas son determinadas según las pérdidas de cargas permitidas y el tiempo de paso de los gases de combustión en contacto con el refrigerante, dado que, cuando más pequeños serán los elementos del refrigerante, más importantes serán las pérdidas de carga, pero más rápida será la descomposición por aumentar la superficie de intercambio. Para facilitar la descomposición del perclorato de potasio, se reduce su temperatura de descomposición asociándole, según la invención, uno o varios catalizadores de descomposición. El perclorato de potasio solo tiene una descomposición ligeramente exotérmica de 3,6 cal/g, que se produce aproximadamente a 600° C. y que proporciona 0,348 l de oxígeno por gramo. Esta temperatura es inferior al intervalo de temperatura correspondiente al equilibrio $\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2$ y ninguna producción de óxido de carbono es posible por reacción del oxígeno producido sobre los compuestos carbonados contenidos en los gases de combustión. El enfriamiento de estos gases se efectúa

419628

150



155 únicamente por dilución, siendo por tanto ventajoso obtener oxígeno liberado por el perclorato de potasio de una temperatura lo más baja posible. La introducción en el refrigerante de un 2 - 8% de catalizadores de descomposición tales como el óxido de hierro Fe_2O_3 , el óxido de cobre CuO o el bióxido de manganeso MnO_2 , permite reducir la temperatura de descomposición en un centenar de grados centígrados y la introducción de cromito de cobre permite realizar la descomposición del perclorato de potasio alrededor de $425^{\circ} C$.

160 A la salida del recinto en el cual se efectúa la primera fase de enfriamiento, la mezcla gaseosa preliminarmente enfriada, constituida por los gases de combustión y el oxígeno liberado por el refrigerante, es dirigida a un dispositivo de enfriamiento conocido en sí mismo. La elección de este dispositivo es determinada por las condiciones de empleo de los gases y especialmente por la temperatura de empleo, el caudal de los gases y su volumen total.

165

Se ilustra la invención con los Ejemplos no limitativos siguientes:

170

EJEMPLO 1

a) Fase de producción de los gases

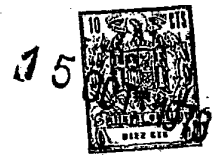
El propergol utilizado es un polvo compuesto de elevado contenido de oxidante mineral y de pequeño contenido de liga carbonada y no nitrogenada, de la composición siguiente:

175

Partes en peso

<u>Composición del propergol</u>	<u>Intervalo general</u>	<u>Composición preferida</u>
Liga: triacetato de celulosa	8,5 - 17	10
Oxidante: perclorato de potasio (granulometría media 16 μ)	80 - 92 y más	88
180 Plastificante: triacetina o fosfato de tricresilo	1 - 3	2,5
Cargas: negro de acetileno	0,15 - 0,5	0,2
aluminio en polvo	0,5 - 2	1

419628



185 La carga pirotécnica de propergol está constituida por:

un haz de briznas de longitud	30 mm.
de un diámetro de	4,3 mm.
en número de	50 briznas
de una masa aproximada de	36-37 g.

190 Se dispone esta carga en un generador pirotécnico, dentro de una cámara de combustión de un diámetro de 38 mm, provista en un extremo de un sistema de encendido (un inflamador y polvo de encendido).

Las características de combustión de esta carga pirotécnica (composición preferida) son las siguientes:

195	Plazo de ignición	de 3 a 6 ms.
	Duración de la combustión (medida a 1/2 de la presión máxima)	de 0,15 a 20 ms.
200	Volumen de gas desprendido por el propergol	9 litros aproximadamente
	Rendimiento	0,25 l/g (20° C.; 1 baria)
	Temperatura de los gases de combustión	1150° C.
	Composición de los gases de combustión	16% de oxígeno 84% de CO ₂ y < 0,04% de CO
205		

b) Primera fase de enfriamiento

El refrigerante utilizado en la primera fase de enfriamiento de los gases de combustión de la carga pirotécnica está constituido por pastillas a base de perclorato de potasio de un diámetro de 9,5 mm. y de un espesor de 3 mm., que presentan la composición siguiente:

	<u>Composición del primer refrigerante</u>	<u>Partes en peso</u>
210	Refrigerante: perclorato de potasio (granulometría media 188 μ)	93
215	Catalizador: cromito de cobre	5
	Liga : KBr	2

419628



Se apilan 72 g. de pastillas en la primera cámara de enfriamiento de una sección de 14 cm² del generador pirotécnico que viene después de la cámara de combustión.

220 La mezcla gaseosa salida de la primera fase de enfriamiento es de una temperatura de 425° C. aproximadamente y contiene una proporción de óxido de carbono inferior a 0,04%, una proporción de oxígeno del 75,7% y una proporción de CO₂ del 24,3%. El rendimiento en oxígeno del primer refrigerante es superior a 0,15 l/g (20° C., 1 baria), contra un rendimiento teórico de 0,348 l/g (20° C., 1 baria).

c) Segunda fase de enfriamiento

230 El refrigerante utilizado en la segunda fase de enfriamiento está constituido por pastillas de bicarbonato de sodio de un diámetro de 9,5 mm. y de un espesor de 3 mm.

Se apilan 60 g. de dichas pastillas en la segunda cámara de enfriamiento (de una sección de 14 cm²) que viene después de la primera cámara de enfriamiento.

235 La mezcla gaseosa que sale de esta segunda cámara tiene una temperatura de 170° C. aproximadamente.

El rendimiento en CO₂ es de 0,143 l/g (a 20° C., 1 baria).

Por fin, se obtiene a la salida del generador pirotécnico 45 l de gas a 150° C. bajo 1 baria, de la composición siguiente:

240	CO	< 400 ppm
	CO ₂	34,4 %
	O ₂	44,2 %
	H ₂ O	18,4 %

245 Los residuos sólidos forman unos depósitos de un peso de 110 g., que contienen:

419628



- 42% de $KClO_4$
- 15% de KCl
- 21% de Na_2CO_3
- 22% de $NaHCO_3$ e
- 250 indicios de K_2O (0,01 %).

E J E M P L O 2

a) Fase de producción de los gases

El propergol utilizado es un polvo compuesto de la composición siguiente:

		<u>Partes en peso</u>	
		<u>Intervalo general</u>	<u>Composición preferida</u>
255	Liga: resina silicona (con una proporción de carbono inferior a 33%)	8,5 - 14	13
260	catalizador de la resina	0,8 - 1,5	1,3
	Oxidante: perclorato de potasio (bigranulometría de 8 /u y 20 /u)	80 - 92	87
265	Cargas: negro de acetileno	0,15 - 0,5	0,3
	aluminio en polvo	0,5 - 2,5	2

La carga pirotécnica de propergol tiene una masa aproximada de 36 g.

b) Primera fase de enfriamiento

270 El refrigerante utilizado está constituido por 50 g. de pastillas de la composición siguiente:

		<u>Partes en peso</u>	
	Refrigerante: perclorato de potasio (granulometría media 188 /u)		92
275	Catalizador: Fe_2O_3		7
	Liga: estearato de aluminio		3

c) Segunda fase de enfriamiento

El refrigerante utilizado está constituido por 70 g.

419628



de pastillas de bicarbonato de sodio.

280 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 se-
cundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan, en
285 tanto no alteren fundamentalmente las particularidades carac-
terísticas.

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 aconse-
290 jar la práctica.

N O T A :
=====

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 par-
295 ticularidades sobre las cuales ha de recaer la concesión del
privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

1).- Procedimiento para la obtención rápida de grandes
volumenes de gases no tóxicos de temperaturas reducidas por com-
bustión de un bloque de propergol, cuyos gases de combustión,
300 producidos a elevada temperatura en una cámara de combustión,
son enfriados después de su expulsión de dicha cámara, c a r a c
t e r i z a d o por el hecho de comprender las fases sucesivas
siguientes:

a) producción rápida de un gran volumen de gas de elevada
305 temperatura por combustión de una carga pirotécnica constituida
por un propergol compuesto, carbonado, no nitrogenado y sobreoxi-
genado, de un contenido de oxidante mineral superior al 80% y

419628



de un pequeño contenido de liga carbonada y no nitrogenada no superior a 17%;

310 b) primera fase de enfriamiento realizada por descomposición
térmica de un compuesto mineral oxigenado, térmicamente poco es-
table, que libera en forma gaseosa solo oxígeno que se mezcla
con los gases de combustión para realizar un enfriamiento por
diluación, permitiendo así obtener una mezcla gaseosa de una tem-
315 peratura intermedia comprendida entre 225° C. y 700° C.

c) segunda fase de enfriamiento por la puesta en contacto
de la mezcla gaseosa salida de la primera fase de enfriamiento
con un elemento que absorbe la energía calorífica clásica bajando
la temperatura de dicha mezcla hasta la temperatura de empleo.

320 2).- Procedimiento para la obtención rápida de grandes
volúmenes de gases no tóxicos de temperaturas reducidas por com-
bustión de un bloque de propergol, según la reivindicación 1),
caracterizado por el hecho de que el propergol compuesto carbo-
nado, no nitrogenado y sobreoxigenado es un propergol compuesto
325 de un contenido de perclorato alcalino o alcalinotérreo superior
al 80% y con un pequeño contenido de liga carbonada, no nitroge-
nada, no superior al 17%.

330 3).- Procedimiento para la obtención rápida de grandes
volúmenes de gases no tóxicos de temperaturas reducidas por com-
bustión de un bloque de propergol, según la reivindicación 1) ó
2), caracterizado por el hecho de que la liga carbonada no nitro-
genada es triacetato de celulosa o una resina silicona.

335 4).- Procedimiento para la obtención rápida de grandes
volúmenes de gases no tóxicos de temperaturas reducidas por com-
bustión de un bloque de propergol, según la reivindicación 2) ó 3),
caracterizado por contener el propergol compuesto: cuando menos
un 80% en peso de perclorato potásico; a lo sumo 17% en peso de

1500



419628

340 triacetato de celulosa o de resina silicona; eventualmente un
 plastificante elegido en el grupo que comprende la triacetina y
 el fosfato de tricresilo; eventualmente, como agente modificante,
 hasta un 0,5% de negro de carbono y/o hasta un 5% de aluminio
 en polvo.

345 5).- Procedimiento para la obtención rápida de grandes
 volúmenes de gases no tóxicos de temperaturas reducidas por com-
 bustión de un bloque de propergol, según la reivindicación 4),
 caracterizado por el hecho de que el propergol compuesto res-
 ponde a la composición siguiente:

		<u>Partes en peso</u>	
		<u>Intervalo general</u>	<u>Composición preferida</u>
350	Perclorato de potasio	80 - 92	88
	Triacetato de celulosa	8,5 - 17	10
	Plastificante	1 - 3	2,5
	Negro de acetileno	0,15 - 0,5	0,2
355	Aluminio	0,5 - 2	1

360 6).- Procedimiento para la obtención rápida de grandes
 volúmenes de gases no tóxicos de temperaturas reducidas por com-
 bustión de un bloque de propergol, según la reivindicación 4),
 caracterizado por el hecho de que el propergol compuesto respon-
 de a la composición siguiente:

		<u>Partes en peso</u>
	Perclorato de potasio	80 - 92
	Resina de silicona con una proporción de carbono < 33%	8,5 - 14
365	Catalizador de dicha resina	0,8 - 1,5
	Negro de acetileno	0,15 - 0,5
	Aluminio	0,5 - 2

7).- Procedimiento para la obtención rápida de grandes

419628



370 volúmenes de gases no tóxicos de temperaturas reducidas por com-
bustión de un bloque de propergol, según la reivindicación 1),
caracterizado por el hecho de que el compuesto mineral oxigenado
es un perclorato alcalino o alcalinotérreo cuya temperatura de
descomposición está comprendida entre 225° y 700° C., y especial-
mente perclorato de potasio, de magnesio, de litio o de bario,
375 siendo aglomerado dicho perclorato en granos o pastillas por una
liga no oxidable.

8).- Procedimiento para la obtención rápida de grandes
volúmenes de gases no tóxicos de temperaturas reducidas por com-
bustión de un bloque de propergol, según la reivindicación 7),
380 caracterizado por el hecho de que las pastillas de perclorato al-
calino o alcalinotérreo comprenden un 1 - 7% en peso de liga no
oxidable, perteneciente con preferencia al grupo constituido por
el estearato de aluminio, el bromuro de potasio, el yeso o el
cemento.

385 9).- Procedimiento para la obtención rápida de grandes
volúmenes de gases no tóxicos de temperaturas reducidas por com-
bustión de un bloque de propergol, según la reivindicación 1),
caracterizado por el hecho de que el compuesto mineral oxigenado
es perclorato de potasio al cual se asocia un 2 - 8% en peso
390 de un catalizador de descomposición, elegido con preferencia en
el grupo que comprende el óxido de hierro Fe_2O_3 , el óxido de co-
bre CuO , el cromito de cobre y el bióxido de manganeso MnO_2 .

10).- Procedimiento para la obtención rápida de grandes
volúmenes de gases no tóxicos de temperaturas reducidas por com-
bustión de un bloque de propergol, según la reivindicación 1),
395 caracterizado por el hecho de que el elemento absorbente de la
segunda fase de enfriamiento está constituido por un compuesto
térmicamente poco estable, cuya descomposición proporciona gases

419628

1500



y se efectúa a una temperatura inferior a 200° C.

400

11).- Procedimiento para la obtención rápida de grandes volúmenes de gases no tóxicos de temperaturas reducidas por combustión de un bloque de propergol, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que el elemento absorbente de la segunda fase de enfriamiento realiza una transmisión de calorías que se efectúa entre la mezcla gaseosa salida de la primera fase de enfriamiento y elementos mecánicos que constituyen un intercambiador térmico.

405

12).- Procedimiento para la obtención rápida de grandes volúmenes de gases no tóxicos de temperaturas reducidas por combustión de un bloque de propergol, según la reivindicación 9), caracterizado por el hecho de que el compuesto térmicamente poco estable es un oxalato, o un carbonato o bicarbonato alcalino o alcalinotérreo, con preferencia bicarbonato de sodio, en forma de pastillas.

410

415

13).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION RAPIDA DE GRANDES VOLUMENES DE GASES NO TOXICOS DE TEMPERATURAS REDUCIDAS POR COMBUSTION DE UN BLOQUE DE PROPERGOL".

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

MADRID,

15 OCT. 1973

P. A.

Modesto Polo
P. A.

