



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	AI
		21	452.714		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
24 FECHA DE PUBLICIDAD	25 CLASIFICACION INTERNACIONAL	26 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO6B	
27 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR COMPOSICIONES EXPLOSIVAS DE HIDROGEL ESTABLE.		
28 SOLICITANTE (ES)		
ATLAS POWDER COMPANY, entidad norteamericana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
3411 Silverside Road, Wilmington, New Castle County, Delaware, EE.UU. de A.		
29 INVENTOR (ES)		
OLDRICH (NMI) MACHACEK		
30 TITULAR (ES)		
31 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

Se describe un método para producir explosivos de hidrogel estabilizando una dispersión de nitroparafina, preferiblemente nitrometano, en una solución salina oxidante acuosa a través de la gelación simultánea in situ de la fase en dispersión de nitrometano y la fase acuosa externa continua, y el producto así obtenido.

Se sabe que las nitroparafinas que tienen de la 3 átomos de carbono y mezclas de las mismas, en particular nitrometano, son sensibilizadores para los explosivos de hidrogel. En la producción de explosivos de hidrogel estables, empleando sensibilizadores de nitroparafinas surgen graves problemas, y los geles sensibilizados conocidos tienen una sensibilidad generalmente baja y se suelen detonar con ayuda de detonadores auxiliares. El nitrometano es soluble en un cierto grado, digamos hasta el 10% en una fase acuosa. Se pueden emplear concentraciones más elevadas de nitrometano de una forma más eficaz para sensibilizar una composición explosiva de hidrogel. Para conseguir concentraciones más elevadas o un estado más sensible, la parte insoluble del nitrometano se debe poner en suspensión o en dispersión mezclandola como gotitas muy finas en una estructura de gel acuoso general de la composición explosiva. Se suele aceptar que cuanto más finas son las gotitas tanto mayor será el factor de sensibilidad. Cuando se trata de geles vertibles y bombeables más fluidos, las gotitas finas del nitrometano tienen tendencia a coalescer en gotas de mayor tamaño y menos eficaces y a emigrar hasta que el nitrometano insoluble se ha separado eficazmente de la estructura de gel acuosa para formar una capa separada. Cuando esto ocurre, la composición general se vuelve menos sensible y en la mayoría de los casos indetonable. Este tipo de producto es en su mayor parte inaceptable, en especial cuando el gel explosivo sensibilizado con nitrometano se vier-

te o se bombea a través de agua que puede hacer que se separe el nitrometano con mayor rapidez de la estructura de gel acuosa. El ataque del agua a la estructura de gel acuosa acelera esta separación. Aun los geles sensibilizados con nitrometano rígidos, que no se pueden verter ni bombear, muestran una tendencia a que el nitrometano se separe durante el almacenamiento. En intentos anteriores para estabilizar el nitrometano de modo que resistiera la coalescencia y separación, se han adoptado diversas formas de enfocar el problema. Por ejemplo, se han utilizado emulsores para estabilizar el nitrometano, pero parece ser que su presencia reduce la resistencia general al agua de dicha composición. En almacenamiento, la duración sin separación de la emulsión-gel está directamente relacionada con la calidad del gel acuoso producido por el agente gelificante, la calidad de la emulsión de nitrometano afectada por la calidad del agente emulsor el tamaño de la dispersión de nitrometano y el procedimiento de mezcla.

Otros han sugerido el empleo de nitrocelulosa como agente gelificante para el nitrometano, pero no han producido composiciones sensibles al detonador o composiciones de sensibilidad superior, lo cual indica que no se habían llegado a considerar concentraciones elevadas de nitrometano ni dispersiones adecuadas. Además, la tecnología enseña un proceso en dos etapas más lento para producir la composición en cuyo proceso se gelifica primero la nitroparafina y después se combina mezclando con una fase oxidante acuosa (Minnick, patente EE.UU. 3.419.444). Esto significa necesariamente que el gel de nitrometano se dispersa en una variedad de tamaños de partículas en toda la fase acuosa en lugar de hacerlo en gotitas de menor tamaño más convenientes.

Otros intentos realizados para inhibir la separación del nitrometano de los geles acuosos comprenden for-

mar un compuesto de nitrometano, por ejemplo tri-(hidrosimetil)-nitrometano que es soluble en la fase acuosa de la composición o añadiendo un alcohol para ayudar a la nitroparafina para que sea más soluble en geles acuosos (Minnick, patente EE.UU. 3.409.485). No obstante, en este caso también se necesitan sistemas de detonadores auxiliares para detonar estas composiciones y no se contemplan concentraciones de nitrometano más elevada.

Teniendo presente que la eficacia y estabilidad de separación de la parte insoluble de la nitroparafina como sensibilizador del explosivo de hidrogel depende de una buena dispersión de las partículas de nitroparafina en toda la fase acuosa de la composición, y que una buena dispersión se consigue solamente empleando partículas pequeñas muy finas, el presente invento está dirigido a conseguir estas finalidades y el producto así obtenido. El invento comprende un nuevo método de estabilizar dispersiones de cantidades pequeñas a mayores de nitroparafina insoluble en sistemas explosivos de hidrogel para producir explosivos de baja y alta sensibilidad. Esto se consigue por la gelación esencialmente simultánea in situ de una fase en dispersión interna de nitroparafina y una fase acuosa externa continua. Esto da por resultado un gel en el cual el tamaño de partícula de la nitroparafina oscila de 0,5 a 500 micrones, siendo la gama preferida de 2 a 200 micrones. Con estas gamas se pueden conseguir productos sensibles a los detonadores y productos con los que no son necesarios los detonadores. Por ejemplo, se puede conseguir sensibilidad a un detonador del número 6 dentro de estas gamas. Como la nitroparafina se dispersa en partículas muy finas en un gel salino oxidante acuoso continuo y cada partícula se hace firme por gelación, la nitroparafina muestra muy poca tendencia a la coalescencia o a emigrar dentro de la estructura de hidrogel.

La formación del doble gel de este invento se consigue, en su sentido más general, mezclando la nitroparafina líquida, preferiblemente nitrometano, en una solución salina oxidante acuosa en presencia de un agente gelificante para la fase acuosa y un agente gelificante para la fase de nitroparafina. Toda la mezcla se combina entonces, por lo que las fases de nitroparafina y salina se gelifican simultáneamente in situ. Una vez que se alcanza la viscosidad predeterminada deseada, se da por terminada la mezcla y se envasa el gel.

Como ejemplos de sales oxidantes inorgánicas que se pueden utilizar con el presente invento se citan: nitratos de amonio, de metal alcalino y de metal alcalinotérreo, percloratos y cloratos. Como ejemplos específicos preferibles de las sales comunmente empleadas se citan: nitrato amónico, perclorato amónico, nitrato sódico, perclorato sódico, nitrato potásico, perclorato potásico, nitrato de magnesio, perclorato de magnesio, nitrato de calcio, otras sales similares y mezclas de las mismas. Los sensibilizadores suplementarios que se pueden emplear también podrían comprender aminonitratos orgánicos por ejemplo nitrato de metilamina, nitrato de etilenniamina y nitrato de hidrazina.

Para ajustar el equilibrio de oxígeno de los geles, se pueden añadir combustibles líquidos o sólidos empleados comunmente en la industria de los explosivos, siendo preferibles los combustibles líquidos hidrosolubles aun cuando dichos combustibles no son necesarios. Se puede añadir como combustible aluminio particulado para una mayor potencia o sensibilidad.

La sensibilidad se mejora ocluyendo cavidades de aire durante la mezcla o añadiendo un agente de des-

5 prendimiento de gas químico o añadiendo burbujas durante la mezcla, por ejemplo, esferas huecas de vidrio o de resina, pasta de madera o perlita. A la mezcla se añade un agente de reticulación para la fase acuosa. Los agentes apropiados son sales metálicas polivalentes que comprenden boratos, cromatos, dicromatos, antimonatos y oxalatos y tartaratos. Son buenos reticuladores el dicromato potásico y "piroantibonato potásico".

10 Uno de los agentes gelificantes empleados es hidrosoluble, pero soluble en nitrometano y capaz de gelificarlo. El otro agente gelificante es hidrosoluble y capaz de gelificar soluciones acuosas. Después que el nitrometano se dispersa como finas gotitas en la solución oxidante, se pueden añadir agentes gelificantes y agentes reticuladores en una operación o por separado. El orden de adición se puede emplear para regular la viscosidad de la mezcla durante el ciclo de elaboración.

20 El agente preferible utilizado para gelificar el nitrometano es un derivado de cianoetiléter de goma de gallactomannan (guar) que se obtiene de General Mills Co, con la marca GEN GEL- 512. También se pueden emplear modificaciones del compuesto del tipo GEN SEL -512 como agente gelificante del nitrometano. Otros agentes gelificantes del nitrometano son el guar nitrado y la nitrocelulosa.

25 Para gelificar la solución salina oxidante, se pueden utilizar satisfactoriamente las gomas hidrosolubles más clásicas y modificadores de gel como el guar y preferiblemente guares modificados químicamente, por ejemplo HP8 que vende Stein Hall Co. Otros ejemplos de agentes gelificantes y modificadores de gel para la fase acuosa son carboximetilcelulosa, metilcelulosa, almidones hidrosolubles, almidón

30

pregelatinizado, harina de cereales, gomas vegetales, karaya, polímeros sintéticos incluyendo poliacrilamidas y alcoholes polivinílicos y similares.

5 Tomando como base el porcentaje en peso, la fase de nitroparafina puede estar comprendida entre 1-50% del peso total de la composición. El agente gelificante para la fase de nitroparafina puede variar entre 0,1-5,0% de la fase de nitroparafina. El agua real presente puede variar entre 5-30% del peso de la composición total, mientras que el agente gelificante para la fase acuosa puede variar entre 1,0-10 15,0% del agua presente. La cantidad de agente de reticulación para la fase acuosa puede variar entre 0,1-12,0% de la goma reticulable presente.

15 Las gasmas preferibles al utilizar el sistema anterior para determinar las cantidades en porcentajes son: 3-30% nitroparafina, 0,2+2,0% agente gelificante de la nitroparafina, 2-10% de agente gelificante de la fase acuosa, 0,5-5,0% agente reticulante del hidrogel y 7-25% agua.

20 Los ejemplos que siguen, en los cuales las concentraciones se expresan en partes en peso basado en el peso de la composición total, sirven para ilustrar el invento.

1. Gel vertible o Bombeable

25 Formula: 55,8 p. nitrato amonico (AN)
22,0 p. agua
0,006 p. piroantimonato potásico (PPA)
0,1 p. GEN GEL - 512
20,0 p. nitrometano (NM)

0,6 p. goma de guar
1,5 p. agente de vidrio para carga.

El agua y el AN se añadieron a la mezcladora y se calentaron a 49°C para obtener una solución transparente. La solución se mezcló y el PPA, GEN GEL-512 y el agente de vidrio para carga se agitaron en la suspensión. Una pequeña parte del NM se utilizó para hacer una pasta con la goma de guar en un recipiente separado. El volumen del NM se añadió a la mezcladora y se batió en una suspensión fina. Entonces se añadieron pasta de guar-NM. Se continuó mezclando hasta conseguir una viscosidad limitada y entonces se envasó el producto. El gel preparado por este método tenía las propiedades siguientes:

Densidad 1,25 g/cc

Vertible y bombeable

Excelente resistencia al agua

Detonable en un diámetro de 50,8 mm con

2g PETN

Insensible a un detonador del número 8 (NCN)

Velocidad 5.337 a 5.642 metros/segundo.

2. Gel firme empaquetable

Fórmula:

20,00	p. escamas de AN
42,00	p. AN molido
12,20	p. agua
18,00	p. NM
2,00	p. agente de vidrio para carga
0,65	p. goma de guar
0,15	p. GEN GEL-512

5,00 p. aluminio grueso

0,016 p. PPA.

5 El agua y las escamas de AN se añadieron a una mezcladora y se calentaron a 60°C para obtener una solución transparente. Entonces se añadieron el NM y el agente de vidrio para la carga y se agitaron en la suspensión. Se utilizó un recipiente separado para preparar una mezcla seca de goma de guar, GEN GEL- 512, y una pequeña parte del AN molido. El volumen del AN molido se añadió a la mezcladora y 10 la mezcla seca se añadió inmediatamente después. La mezcla se agitó hasta alcanzar una viscosidad predeterminada y entonces se añadieron el aluminio y el PPA. Cuando el aluminio se dispersó, se envasó el producto a aproximadamente 26°C. En el 15 envase se produjo una reticulación adicional del gel acuoso para producir un compuesto de masa firme. El gel preparado por este método tenía las propiedades siguientes:

Densidad 1,29 gramos/cc

Consistencia firme

Detonable en 50,8 mm de diámetro con 2g

20 PETN

Velocidad 4.620 metros por segundo

3. Gel sensible a los detonadores

25 Fórmula: 20,0 p. escama de AN
21,6 p. AN molido
16,0 p. perclorato sódico (SP)
13,6 p. agua
20,0 p. NM
3,0 p. agente de vidrio para carga
0,6 p. guar .

0,2 p. GEN GEL-512
 0,02 p. PPA
 5,00 p. aluminio grueso

5 El agua, escama de AN y el SP se añadieron a una mezcladora y se calentaron a 34,8°C. EL NM y el agente de carga se agitaron en suspensión. Se añadió la mayor parte del AN molido. Una pequeña parte del AN se utilizó para preparar una mezcla seca del guar y el GEN GEL-512; al añadir esta mezcla se añadió inmediatamente el aluminio. Al
 10 alcanzar una viscosidad predeterminada se añadió el PPA. El gel se envasó a aproximadamente 26°C. Se produjo reticulación adicional en el envase alcanzandose un gel gomoso firme cuyas propiedades se indican a continuación.

15 Densidad 1,26 g/cc

Detonable en 31,75 mm de diámetro con un detonador del nº 6.

Detonable a -6,6°C con un detonador del nº 6

20 Detonable a -11,1°C con un detonador del nº 8

Detonable bajo una carga estática de 82,35 metros

Velocidad 4.422 metros/segundo.

25 Las ventajas que ofrece el invento son numerosas. Actualmente es posible, donde no lo era con anterioridad a este invento, incorporar grandes cantidades de nitroparafina en estructura de gel oxidante acuoso como una dispersión estable de dos fases. La gelación de la nitroparafina elimina la necesidad de emplear un agente emulsor o un agente solubilizante para evitar la separación del líquido de la nitroparafina. Se pueden emplear mayores cantidades de nitroparafina en
 30

geles acuosos sin necesidad de combustibles adicionales (por ejemplo solubilizantes). Esto da por resultado un mayor control de la sensibilidad y permite la detonación a temperaturas más bajas, en menores diámetros, utilizando detonadores del nº 6 para la iniciación. La sensibilidad se mejora gracias al tamaño de partículas finas de las gotitas de nitroparafinas, en cuyo caso se puede conseguir una mayor área de superficie interfacial de las soluciones de nitroparafina -oxidante (gel). La sensibilidad se puede controlar de modo que se puedan obtener productos con sensibilidad para detonadores y sin detonadores. Como se necesitan combustibles adicionales, se tiene mayor libertad para ajustar el equilibrio de oxígeno de las fórmulas y mayor flexibilidad para diseñar productos para una clase de humo específica. La resistencia al agua de los geles presentes se mejora también puesto que no se necesitan combustibles hidrosolubles y emulsores.

Según resultará evidente a los expertos en la materia, se puede realizar diversas modificaciones a la vista de lo expuesto anteriormente, sin desviarse del espíritu o alcance de las reivindicaciones.

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.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para producir composiciones explosivas de hidrogel estable, caracterizado porque comprende las etapas de: formar una mezcla de nitroparafina líquida que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, una solución salina oxidante acuosa, un agente gelificante para la solución oxidante acuosa, un agente de reticulación para la solución oxidante acuosa, y un agente de gelificación para la nitroparafina líquida; incorporar vacíos en la mezcla; dispersar la
10 nitroparafina en forma de partículas finas dentro de la solución salina oxidante acuosa combinando la mezcla, y gelificar simultáneamente in situ la nitroparafina en dispersión y la solución salina acuosa mediante la operación de continuar la mezcla hasta conseguir una viscosidad predeterminada
15 del gel.

 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la nitroparafina líquida es nitrometano.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente gelificante de la nitroparafina es un elemento elegido del grupo consistente en un derivado de cianoetileter de goma de gallactomannan (guar), un guar nitrado y nitrocelulosa.

25 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la nitroparafina es nitrometano, y el agente gelificante es un derivado de cianoetileter de goma de gallactomannan (guar).

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los vacíos en la mezcla se forman incorporando burbujas de aire en la misma.

5 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los vacíos se añaden incorporando material sensibilizante que ocluye aire en la mezcla.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas de nitroparafina en dispersión alcanzan un tamaño de 0,5 a 500 micrones.

10 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque las partículas de nitroparafina en dispersión alcanzan un tamaño de 2 a 200 micrones.

15 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añaden a la mezcla combustibles adicionales.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se añade aluminio particulado como combustible a la mezcla.

20 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución salina oxidante acuosa consiste en agua y una sal elegida del grupo consistente en nitratos, percloratos y cloratos de amonio, metal alcalino y metal alcalinotérreo.

25 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la solución salina oxidante acuosa consiste en un elemento elegido del grupo consistente en ni-

trato de amonio, perclorato de amonio, nitrato de sodio, perclorato de sodio, nitrato de potasio, perclorato de potasio, nitrato de magnesio, perclorato de magnesio y nitrato de calcio.

5 13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de reticulación es una sal metálica polivalente.

10 14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de reticulación se elige del grupo consistente en sales metálicas de boratos, cromatos, bicromatos, antimonatos, tartaratos y oxalatos.

15 15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de reticulación es un elemento elegido del grupo consistente en cromato de amonio y bicromato de amonio.

20 16. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de gelificación para la solución salina acuosa es un elemento elegido del grupo consistente en carboximetilcelulosa, metilcelulosa, almidones hidrosolubles, almidón gelatinizado, harina de cereales, gomas vegetales, karaya, polímeros sintéticos, poliacrilamidas y alcoholes polivinílicos.

25 17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el agente gelificante es goma de guar.

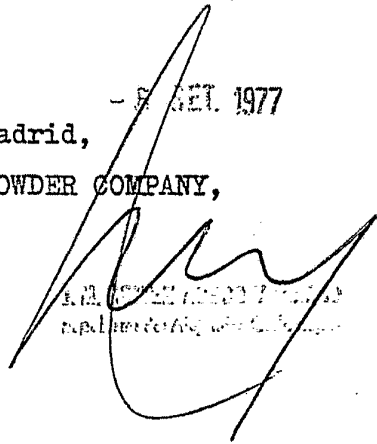
 18. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el agente gelificante es una goma de guar modificada.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

- 5 DEI. 1977

Madrid,

ATLAS POWDER COMPANY,



A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name of the company.

A. A. COMPANY (INCORPORATED)
MADRID, SPAIN