

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 169**

51 Int. Cl.:

**C07D 257/06** (2006.01)

**C06C 7/00** (2006.01)

**C06B 41/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2010 PCT/US2010/021695**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.07.2010 WO10085583**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2010 E 10701427 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2389367**

54 Título: **Preparación de un explosivo primario exento de plomo**

30 Prioridad:

**23.01.2009 US 146700 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**01.10.2018**

73 Titular/es:

**PACIFIC SCIENTIFIC ENERGETIC MATERIALS  
COMPANY (100.0%)  
7073 West Willis Road  
Chandler, AZ 85226, US**

72 Inventor/es:

**FRONABARGER, JOHN, W. y  
WILLIAMS, MICHAEL, D.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques  
o Bemerkungen) en el folleto original publicado  
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 684 169 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Preparación de un explosivo primario exento de plomo

**Campo de la invención**

5 Esta invención se refiere a explosivos, y en particular a la preparación de un explosivo primario que está exento de plomo

**Antecedentes de la invención**

10 Los materiales explosivos tienen una amplia variedad de aplicaciones. Los explosivos primarios son materiales explosivos sensibles que se utilizan, en cantidades relativamente pequeñas, para iniciar una carga explosiva secundaria o principal. Los explosivos primarios deben ser lo suficientemente sensibles como para ser detonados de manera fiable pero no tan sensibles como para ser extremadamente peligrosos de manejar. Por otra parte, los explosivos primarios deben tener suficiente estabilidad térmica para no descomponerse en un almacenamiento prolongado o ante una fluctuación de temperatura. Muchos explosivos primarios de uso actual contienen plomo, y el ejemplo más conocido es la azida de plomo. Estos explosivos que contienen plomo no son deseables desde el punto de vista medioambiental, ya que su uso y fabricación pueden contribuir a la o causar contaminación por plomo.

15 Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de materiales explosivos exentos de plomo y, en particular, de explosivos primarios exentos de plomo. Se han propuesto ciertos explosivos primarios exentos de plomo. Por ejemplo, se han propuesto explosivos primarios basados en nitrotetrazol en las patentes de EE.UU. Nos. 4.093.623 y 4.094.879, así como en la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. No. 2006/0030715. Por una variedad de razones, algunos de estos compuestos propuestos han fallado a la hora de servir como sustitutos comercialmente viables de explosivos primarios que contienen plomo, mientras que otros exhiben características que los hacen indeseables para al menos algunas aplicaciones comerciales. Por ejemplo, la Publicación de la Solicitud de Patente de EE. UU. N° 2006/0030715 describe ciertos complejos de nitrotetrazol (que incluyen complejos de cobre (II)) que forman una estructura cristalina con la que es difícil trabajar desde el punto de vista de la manipulación y las cargas de artillería.

25 También la solicitud de patente internacional publicada WO 2008/048351 A2 describe un compuesto y material que puede usarse como explosivo primario exento de plomo, así como un método para preparar explosivos primarios exentos de plomo.

**Sumario de la invención**

30 Las realizaciones de la invención se refieren a un compuesto y material que se puede usar como un explosivo primario exento de plomo, y a métodos para preparar dicho compuesto y material.

En una realización, se prepara un compuesto mediante la reacción de cloruro cúprico, 5-nitrotetrazolato de sodio, ascorbato de sodio y agua.

35 En otra realización, un método para preparar previamente un compuesto adecuado como explosivo primario comprende las etapas de: proporcionar una sal cúprica; proporcionar un disolvente; proporcionar una sal de 5-nitrotetrazolato; combinar la sal cúprica, el disolvente y la sal de 5-nitrotetrazolato para formar una mezcla; calentar la mezcla; añadir un agente reductor; y calentar la combinación.

40 En algunas realizaciones, se prepara un compuesto proporcionando cloruro cúprico; proporcionando agua; proporcionando 5-nitrotetrazolato de sodio; combinando el cloruro de cobre, el agua y el 5-nitrotetrazolato de sodio para formar una mezcla; calentando la mezcla; agregando una disolución de ascorbato de sodio; y calentando la combinación.

**Breve descripción de varias vistas de los dibujos**

La FIG. 1 muestra los resultados de un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de un material preparado según las presentes técnicas.

45 La FIG. 2 muestra los resultados de un análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) de un material preparado según las presentes técnicas.

**Descripción detallada de la invención**

Un aspecto de la presente materia objeto es la preparación del compuesto nitrotetrazolato de cobre (I). También se contempla cualquier mezcla que contenga nitrotetrazolato de cobre (I) en una cantidad significativa (por ej., mayor que aproximadamente 1 por ciento en peso, o alternativamente, mayor que aproximadamente 5 por ciento en peso).

50 En la presente solicitud se contemplan métodos para preparar nitrotetrazolato de cobre (I). El nitrotetrazolato de cobre (I) se puede preparar haciendo reaccionar una sal de cobre (II) (por ejemplo, cloruro cúprico), una sal de 5-

nitrotetrazolato (por ejemplo, 5-nitrotetrazolato de sodio) y un agente reductor (por ejemplo, ascorbato de sodio) en una disolvente (por ejemplo, agua). Se puede emplear cualquier sal de cobre (II) adecuada o una combinación de sales de cobre (II). Las sales de cobre (II) adecuadas incluyen, pero no se limitan a, cloruro cúprico y bromuro cúprico. Asimismo, se puede emplear cualquier sal de 5-nitrotetrazolato adecuada o una combinación de sales de 5-nitrotetrazolato. Las sales 5-nitrotetrazolato adecuadas incluyen, pero no se limitan a, 5-nitrotetrazolato de sodio y 5-nitrotetrazolato de potasio. Asimismo, se puede emplear cualquier agente reductor adecuado, o combinación adecuada de agentes reductores. Los agentes reductores adecuados incluyen, pero no se limitan a, ascorbato de sodio y ácido ascórbico. Asimismo, se puede emplear cualquier disolvente adecuado, o combinación adecuada de disolventes. Los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, agua, dimetilsulfóxido (DMSO), así como otros disolventes orgánicos polares.

Se entenderá que las versiones iónicas de las sales mencionadas anteriormente pueden emplearse en la preparación de nitrotetrazolato de cobre (I). En otras palabras, el nitrotetrazolato de cobre (I) puede prepararse mediante una reacción en la que los iones cobre (I) y los iones 5-nitrotetrazolato se combinan para formar nitrotetrazolato de cobre (I).

Los componentes pueden hacerse reaccionar en condiciones adecuadas para sintetizar nitrotetrazolato de cobre (I). Alternativamente, los componentes pueden hacerse reaccionar mezclándolos entre sí y luego calentando la mezcla. La mezcla puede calentarse en el intervalo de temperatura de 70°C a 150°C, alternativamente en el intervalo de temperatura de 80°C a 130°C, alternativamente a 100°C. Como otra alternativa más, se puede emplear un condensador de reflujo, y la mezcla puede calentarse hasta el punto de reflujo. La duración de la etapa de calentamiento o reflujo puede ser una duración que es mayor que aproximadamente 1 minuto, alternativamente mayor que aproximadamente 35 minutos, alternativamente de aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 2 horas, alternativamente de aproximadamente 35 minutos a aproximadamente 1 hora, alternativamente aproximadamente 50 minutos.

Con respecto a las cantidades de los componentes empleados, se puede suministrar 5-nitrotetrazolato en una relación molar de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 2 moles de 5-nitrotetrazolato por mol de cobre (II). Alternativamente, se puede suministrar 5-nitrotetrazolato o en una relación molar de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 1,5 moles de 5-nitrotetrazolato por mol de cobre (II). Alternativamente, se puede suministrar 5-nitrotetrazolato en una relación molar de aproximadamente 1 mol a aproximadamente 1,2 moles de 5-nitrotetrazolato por mol de cobre (II). Por ejemplo, se puede suministrar 5-nitrotetrazolato de sodio (NaNT) en una relación molar de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 4 moles de NaNT por mol de cloruro cúprico, alternativamente de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 1,5 moles de NaNT por mol de cloruro cúprico, alternativamente aproximadamente 1 mol a aproximadamente 1,2 moles de NaNT por mol de cloruro cúprico. Similarmente, el agente reductor puede suministrarse en una relación molar de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 2 moles por mol de cobre (II). Alternativamente, el agente reductor se puede suministrar en una relación molar de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente. Alternativamente, el producto se puede lavar en múltiples etapas y en cualquier orden tanto con agua como con un alcohol. Por ejemplo, el producto puede lavarse secuencialmente con agua y luego con isopropanol. El producto puede luego secarse. Por ejemplo, el producto puede secarse al aire, alternativamente el producto puede secarse en un horno entre 65 y 80°C.

La presente solicitud también contempla productos fabricados mediante los métodos descritos anteriormente. En otras palabras, la presente solicitud contempla productos hechos haciendo reaccionar una sal cúprica (por ejemplo, cloruro cúprico), una sal de 5-nitrotetrazolato (por ejemplo, 5-nitrotetrazolato de sodio) y un agente reductor (por ejemplo, ascorbato de sodio) en agua, en las condiciones y cantidades de componentes descritas anteriormente.

Los productos contemplados y fabricados por los métodos de la presente solicitud (en al menos algunos aspectos de la presente materia objeto, nitrotetrazolato de cobre (I)) están exentos de plomo y se han encontrado adecuados para su uso como explosivos y, en particular, como explosivos primarios. Por lo tanto, la presente solicitud también contempla métodos para preparar compuestos adecuados para su uso como explosivos primarios, y dispositivos explosivos que emplean tales compuestos. Los beneficios incluyen bajo costo, facilidad de preparación y corrientes de residuos de baja toxicidad y beneficios para la salud asociados con materiales con bajo contenido en plomo tanto en aplicaciones militares como comerciales.

Los productos contemplados y fabricados por los métodos de la presente solicitud (que incluyen nitrotetrazolato de cobre (I)) exhiben una estructura cristalina que es adecuada para la carga y manipulación.

Lo anterior se proporciona con el propósito de ilustrar, explicar y describir realizaciones de la presente invención. Modificaciones y adaptaciones adicionales a estas realizaciones serán evidentes para los expertos en la técnica y pueden realizarse sin apartarse del alcance o el espíritu de la invención.

## 55 Ejemplos

Los siguientes ejemplos demuestran la preparación y caracterización de un material como se enseña en este documento.

**Ejemplo 1**

El nitrotetrazolato de cobre (I) se preparó como sigue. A 100 mL de una disolución acuosa agitada caliente (95-100°C) de cloruro de cobre (II) (0,79 g, 0,008 mol) y 5-nitrotetrazolato de sodio dihidrato (1,70 g, 0,0096 mol) en un vaso de precipitados de 250 mL se añadieron 8 mL de una disolución acuosa 0,5 molar de ascorbato sódico a un caudal de 1 mL/minuto usando una bomba de jeringa.

Después de la adición de ocho minutos, la mezcla de reacción se hirvió durante dos 1,5 moles adicionales por mol de cobre (II). Alternativamente, el agente reductor se puede suministrar en una relación molar de aproximadamente 1 mol a aproximadamente 1,2 moles por mol de cobre (II). Por ejemplo, el ascorbato de sodio se puede suministrar en una relación molar de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 4 moles por mol de cloruro cúprico, alternativamente de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 1,5 moles por mol de cloruro cúprico, alternativamente de aproximadamente 1 mol a aproximadamente 1,2 moles por mol de cloruro cúprico.

Se puede suministrar un disolvente en una cantidad que sea adecuada para efectuar la reacción entre el 5-nitrotetrazolato y el cobre (I) formado. Por ejemplo, se puede suministrar agua (u otro disolvente) en una cantidad que sea adecuada para efectuar la reacción entre una sal de 5-nitrotetrazolato y una sal de cobre (I). Como un ejemplo más específico, se puede suministrar agua (u otro disolvente) en una cantidad que sea adecuada para efectuar la reacción entre el NaNT y el cloruro cuproso formado.

Los componentes de la reacción se pueden combinar en cualquier orden o secuencia adecuada para efectuar la reacción. A modo de ejemplo no limitante, la reacción de la sal de 5-nitrotetrazolato y la sal de cobre (I) formada se puede llevar a cabo añadiendo una disolución acuosa de la sal de 5-nitrotetrazolato a una suspensión acuosa de sal de cobre (II) y añadiendo un agente reductor, o viceversa.

El nitrotetrazolato de cobre (I) formado por la reacción de una sal cúprica (por ejemplo, cloruro cúprico), un agente reductor (por ejemplo, ascorbato de sodio), agua y una sal de 5-nitrotetrazolato (por ejemplo, 5-nitrotetrazolato de sodio) puede ser un precipitado. El precipitado se puede separar mediante un método adecuado conocido por los expertos en la técnica. Alternativamente, el precipitado puede separarse por filtración. Como otra alternativa más, el precipitado se puede separar usando una técnica de flotación. Puede ser deseable separar partículas de precipitado más finas o más ligeras de partículas de precipitado más gruesas o más pesadas (por ejemplo, las partículas más gruesas o más pesadas pueden ser deseables desde el punto de vista de la fácil manipulación y carga). Se puede emplear una técnica de flotación para lograr tal separación, como pueden emplearse otras técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Alternativamente, las partículas finas pueden recuperarse mediante una cuidadosa decantación. Alternativamente, el precipitado (que puede ser, por ejemplo, un precipitado marrón oscuro) se recoge sobre papel de filtro.

El precipitado formado por la reacción de una sal cúprica (por ejemplo, cloruro cúprico), un agente reductor (por ejemplo, ascorbato de sodio), agua y una sal de 5-nitrotetrazolato (por ejemplo, 5-nitrotetrazolato de sodio) puede lavarse. Por ejemplo, el producto puede lavarse una sola vez o varias veces con agua. Alternativamente, el producto puede lavarse una sola vez o múltiples veces con un alcohol, por ejemplo, isopropanol. El precipitado que se formó se recogió en papel de filtro Whatman N° 1, se lavó tres veces con agua, dos veces con isopropanol, y luego se secó en un horno de convección a 70°C. El rendimiento de cristales pequeños de óxido rojo fue 1,218 g (85,7%).

Los resultados de un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) del sólido se muestran en la FIG. 1. Los resultados de un análisis de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) del sólido se muestran en la FIG. 2.

**Ejemplo 2**

El nitrotetrazolato de cobre (I) se preparó como sigue. A 100 mL de una disolución acuosa agitada caliente (95-100°C) de cloruro de cobre (II) (0,79 g) y 5-nitrotetrazolato de sodio dihidrato (1,70 g) en un vaso de precipitados de 250 mL se añadieron 8 mL de una disolución acuosa 0,5 molar de ácido ascórbico a un caudal de 1 mL/minuto usando una bomba de jeringa. Después de la adición de ocho minutos, la mezcla de reacción se hirvió durante dos minutos adicionales. El precipitado que se formó se recogió en papel de filtro Whatman N° 1, se lavó dos veces con agua, dos veces con isopropanol, y luego se secó en un horno de convección a 70°C.

Aunque la presente materia objeto se ha descrito e ilustrado por referencia a realizaciones particulares, los expertos en la técnica apreciarán que el contenido se presta a muchas variaciones diferentes que no se ilustran en la presente memoria. Por estas razones, entonces, se debe hacer referencia únicamente a las reivindicaciones adjuntas a los efectos de determinar el verdadero alcance de la presente invención.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un compuesto adecuado para uso como un explosivo primario, que comprende las etapas de:
  - (a) proporcionar una sal cúprica;
  - 5 (b) proporcionar un disolvente;
  - (c) proporcionar una sal de 5-nitrotetrazolato;
  - (d) combinar la sal cúprica, el disolvente y la sal de 5-nitrotetrazolato para formar una mezcla;
  - (e) calentar la mezcla a una temperatura de 80-130°C;
  - (f) proporcionar un agente reductor para formar una combinación que contenga una sal cuprosa; y
  - 10 (g) calentar la combinación.
2. El método según la reivindicación 1, donde la sal cúprica se selecciona del grupo que consiste en cloruro cúprico y bromuro cúprico.
3. El método según la reivindicación 1, donde el disolvente es un disolvente orgánico polar.
4. El método según la reivindicación 1, donde el disolvente se selecciona del grupo que consiste en agua y dimetilsulfóxido.
- 15 5. El método según la reivindicación 1, donde la sal de 5-nitrotetrazolato se selecciona del grupo que consiste en 5-nitrotetrazolato de sodio y 5-nitrotetrazolato de potasio.
6. El método según la reivindicación 1, donde el agente reductor se selecciona del grupo que consiste en ascorbato de sodio y ácido ascórbico.
- 20 7. El método según la reivindicación 1, donde la sal de 5-nitrotetrazolato se proporciona en una cantidad de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 5 moles por mol de sal cúprica.
8. El método según la reivindicación 1, donde el agente reductor se proporciona en una cantidad de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 4 moles por mol de sal cúprica.
9. El método según la reivindicación 1, donde la sal de 5-nitrotetrazolato se proporciona en una relación molar de aproximadamente 1 mol por mol de sal cúprica.
- 25 10. El método según la reivindicación 1, donde la mezcla se calienta a 100°C.
11. Un producto preparado por un procedimiento, que comprende las etapas de:
  - (a) proporcionar cloruro cúprico;
  - (b) proporcionar agua;
  - 30 (c) proporcionar 5-nitrotetrazolato de sodio;
  - (d) combinar el cloruro cúprico, el agua y el 5-nitrotetrazolato de sodio para formar una mezcla;
  - (e) calentar la mezcla;
  - (f) añadir una disolución de ascorbato de sodio; y
  - (g) calentar la combinación.
- 35 12. El producto según la reivindicación 11, caracterizado por una curva de Calorimetría Diferencial de Barrido con un pico distintivo a aproximadamente 335°C.
13. El producto según la reivindicación 11, caracterizado por una curva de Calorimetría Diferencial de Barrido sustancialmente como se muestra en la Fig. 1.
14. El producto según la reivindicación 11, caracterizado por un espectro de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier con picos a aproximadamente 1560, 1487, 1456, 1423 y 1327.
- 40 15. El producto según la reivindicación 11, caracterizado por un espectro de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier que se muestra en la Fig. 2.

16. Un producto de reacción de:

- (a) cloruro cúprico;
- (b) 5-nitrotetrazolato de sodio;
- (c) ascorbato de sodio; y
- (d) agua.

5

DSC

Sample: EL3S036A  
Size: 0.0760 mg  
Method: Ramp20C/min to 400C  
Comment: Ar@50mL/min; T0AI

File: C:\TA\Data\DSC\JWF\DBX-  
-1\EL3S036A.00  
Operator: Williams  
Run Date: 20-Jan-2009 14:44  
Instrument: DSC Q2000 V24.2 Build 107

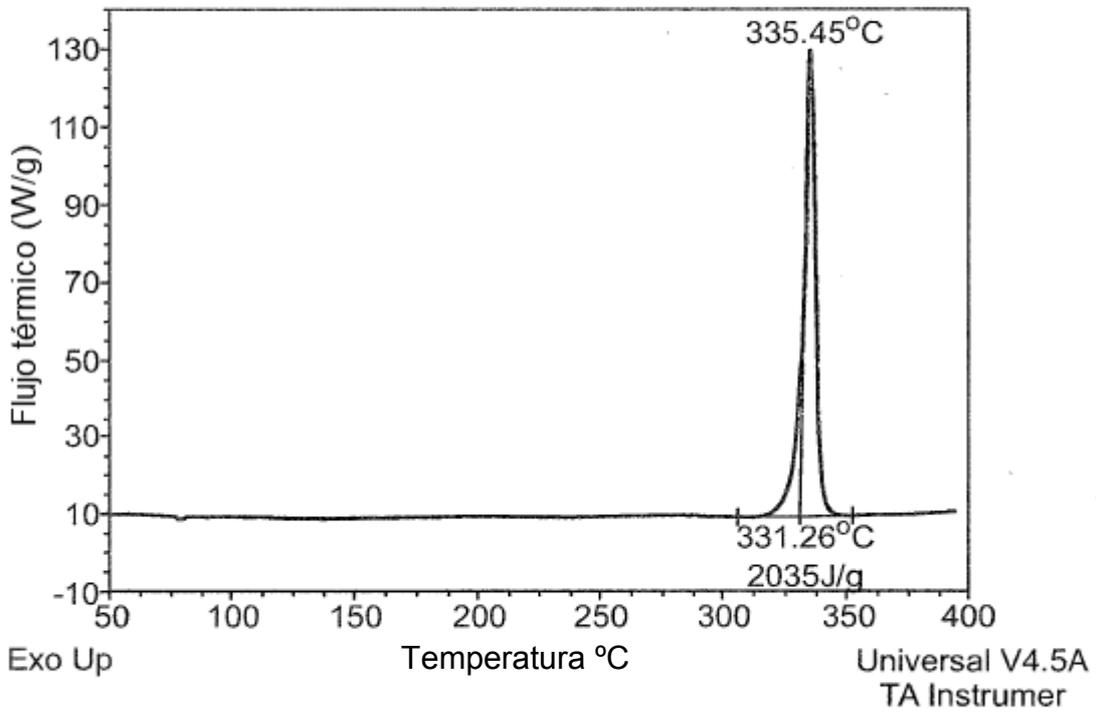
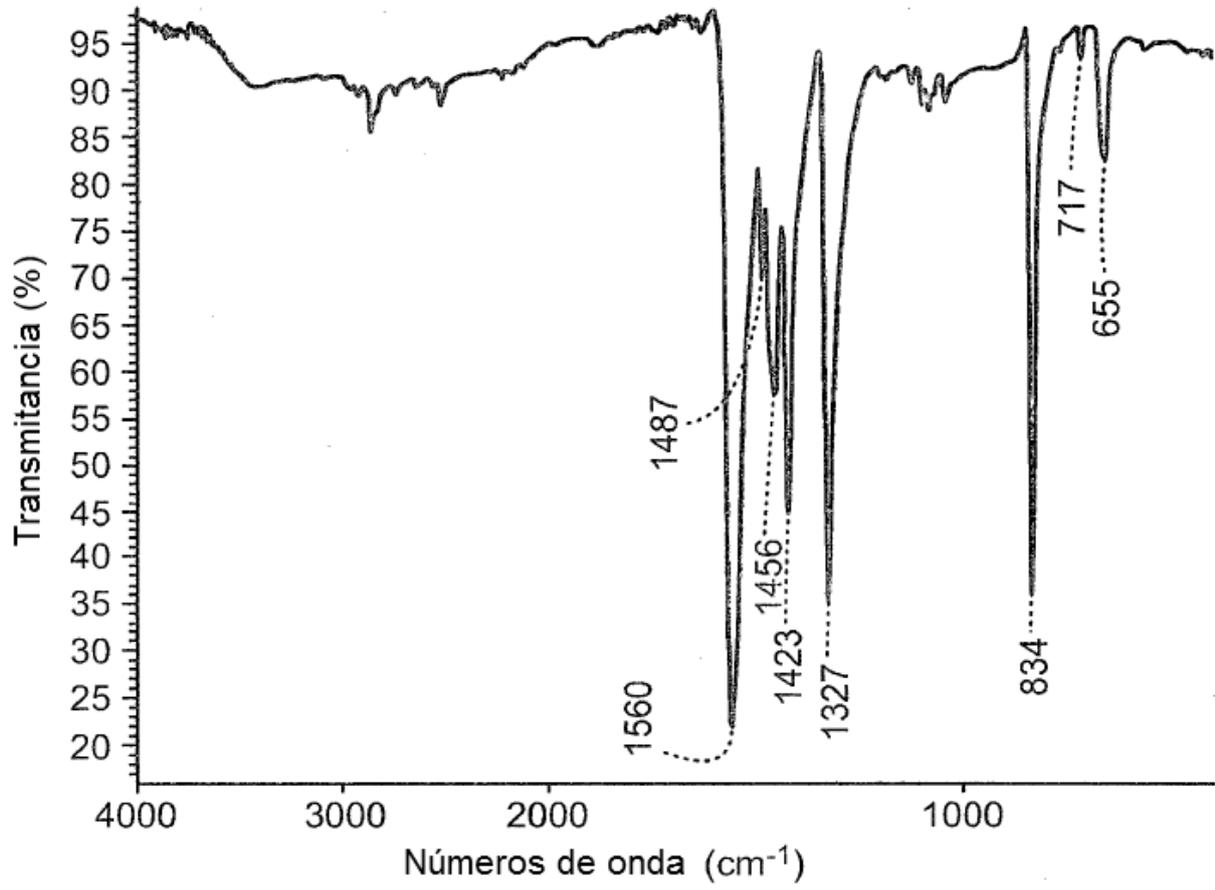


Figura 1



**Figura 2**