



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: 2 365 419

(51) Int. Cl.:

C06C 7/00 (2006.01) **C06B 45/30** (2006.01) **C06B 39/06** (2006.01)

11	21
11	4)
`	_

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: 07004155 .3
- 96 Fecha de presentación : 28.02.2007
- Número de publicación de la solicitud: 1829849 97 Fecha de publicación de la solicitud: 05.09.2007
- 🗿 Título: Composición de carga iniciadora no tóxica, no corrosiva basada en fósforo, una carga iniciadora para fundas de percusión que la comprenden y munición que la incluye.
- (30) Prioridad: **02.03.2006 US 367000**
- (73) Titular/es: ALLIANT TECHSYSTEMS Inc. 5050 Lincoln Drive Edina, Minnesota 55436-1097, US
- (45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 04.10.2011
- (12) Inventor/es: Busky, Randall T.; Botcher, Tod R.; Sandstrom, Joel y Erickson, Jack
- 45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 04.10.2011
- (74) Agente: Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 365 419 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

Composición de carga iniciadora no tóxica, no corrosiva basada en fósforo, una carga iniciadora para fundas de percusión que la comprenden y munición que la incluye.

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de carga iniciadora no tóxica y no corrosiva. De manera más específica, la presente invención se refiere a una composición de carga iniciadora que incluye fósforo rojo estabilizado y encapsulado, un oxidante, una composición de explosivo secundario, un metal ligero, un aglutinante resistente a ácidos, cargas iniciadoras para fundas de percusión que incorporan la composición de carga iniciadora y a munición que incluye la composición de carga iniciadora.

10 Campo de la invención

15

20

25

30

35

40

50

55

La composición de carga iniciadora es una composición principal de explosivo que se usa para iniciar o provocar la ignición de otra composición de explosivo, propelente o carga. Esta otra composición de explosivo, propelente, o carga es denominada en la presente memoria como composición de explosivo terciario. La composición de carga iniciadora es más sensible al impacto y a la fricción que la composición de explosivo terciario. La composición de explosivo terciario es relativamente estable y no experimenta ignición hasta que se produce la iniciación por parte de la composición de carga iniciadora.

Muchos componentes de las composiciones de carga iniciadora convencionales son tóxicos crónicos y su uso se encuentra regulado por la Environmental Protection Agency. Estos componentes incluyen sales de estifnato y de picrato, compuestos de metales pesados o diazodinitrofenol ("DDNP" ó dinol). Los compuestos de metal regulados incluyen compuestos de mercurio, plomo, bario, antimonio, berilio, cesio, cadmio, arsénico, cromo, selenio, estroncio o talio. Cuando experimenta combustión, la composición de carga iniciadora que incluye uno de estos componentes emite óxidos de plomo tóxicos o compuestos tóxicos de otros metales pesados, tales como óxidos de cesio, bario, antimonio o estroncio. DDNP también resulta peligroso ya que se sabe que provoca reacciones alérgicas y posiblemente sea cancerígeno, como queda identificado por parte de The Centers for Disease Control and Prevention/Agency for Toxic Substances and Disease Registry ("CDC"). Algunos productos de combustión son gaseosos y pueden ser inhalados por el usuario de la munición cuando se usa en aplicaciones tales como munición de pequeño calibre que incluya la composición de carga iniciadora. Típicamente, otros productos de combustión gaseosos se encuentran en forma de polvo o de los óxidos de compuestos tóxicos mencionados anteriormente. Debido a que la munición de pequeño calibre es disparada en grandes cantidades en espacios interiores y exteriores por motivos de entrenamiento o práctica, así como para caza, eventos deportivos (disparo trampa, biatlon, etc) y ejercicios militares, el usuario de la munición de pequeño calibre se encuentra potencialmente expuesto a grandes cantidades de estos productos tóxicos de combustión.

Para reducir los riesgos para la salud y el medio ambiente, se han desarrollado composiciones de carga iniciadora que no contienen plomo. La patente de EE.UU. Nº. 4.522.665 de Yates, Jr y col., describe una carga iniciadora de percusión que incluye titanio y perclorato de potasio. La patente de EE.UU. Nº. 5.417.160, de Mei y col., describe una carga iniciadora de percusión que contiene siliciuro de calcio, DDNP y un nitrato alcalino o alcalino-térreo. La patente de EE.UU. Nº. 5.167.736, de Mei y col., describe una carga iniciadora de percusión que incluye DDNP y boro y la patente de EE.UU. Nº. 5.567.252, de Mei y col., describe una carga iniciadora de percusión que incluye DDNP, boro y óxido de hierro. Las patentes de EE.UU. Nos. 4.963.210 y 5.216.199, de Bjerke y col., describen una carga iniciadora de percusión que incluye DDNP, nitrato de estroncio, tetraceno y combustible de éster de nitrato. La patente de EE.UU. Nº. 6.478.903 de John, Jr. y col., describe una carga iniciadora de percusión que incluye sulfuro de bismuto y nitrato de potasio o sulfuro de cinc y nitrato de aluminio. La patente de EE.UU. Nº. 4.581.082 de Hagel y col., describe una primera carga que incluye peróxido de cinc, DDNP y/o una sal de estroncio de mono- y/o dinitrodihidroxidiazobenceno.

La patente de EE.UU. N°. 5.831.208 de Erickson describe una carga iniciadora de percusión central que no contiene plomo, que incluye nitrato de bario, un explosivo principal, un sensibilizador, un éster nitrado, un sensibilizador abrasivo, un combustible y un aglutinante.

El fósforo rojo se ha empleado en composiciones de carga iniciadora. El fósforo rojo es un alótropo de fósforo que presenta una red de grupos dispuestos de forma tetraédrica de cuatro átomos de fósforo unidos a cadenas. El fósforo blanco es otro alótropo que es mucho más reactivo y tóxico que el fósforo rojo. Los dos alótropos tienen dichas características físicas únicas que presentan números CAS distintos, según queda registrado por el Chemical Abstract Service ("CAS"). La patente de EE.UU. Nº. 2.970.000 de Woodriing y col., describe una composición de carga iniciadora no corrosiva que incluye fósforo rojo, un segundo explosivo y un agente oxidante. El fósforo rojo se estabiliza por medio de tratamiento con ácidos, levigación y revestimiento con hidróxido de aluminio. El explosivo secundario es tetranitrato de pentaeritritol ("PETN"), trimetilentrinitramina, trinitrotolueno ("TNT") o sus mezclas. El agente oxidante es nitrato de bario, nitrato de potasio, nitrato de plomo, dióxido de plomo, nitrato de plomo básico o una sal doble de nitrato de bario-nitrato de potasio. La patente de EE.UU. Nº. 2.194.480 de Pritham y col., describe una composición de carga iniciadora no corrosiva que incluye fósforo rojo, un combustible y un oxidante, tal como

fósforo rojo, circonio, nitrato de bario, nitrato de estroncio, nitrato de plomo básico, peróxido de plomo o sulfuro de antimonio. La patente de EE.UU. Nº. 2.649.047 de Silverstein describe una carga iniciadora que incluye una composición de carga iniciadora y una copa de metal. La composición de carga iniciadora incluye fósforo rojo y nitrato de bario. La copa de metal ésta formada de un metal o revestida con un metal que es catalíticamente menos activo que níquel, tal como aluminio, aleaciones de aluminio, cinc, cromo, cadmio, plomo, estaño, aleaciones de plomo/estaño o Duralumin. La patente de EE.UU. Nº. 2.231.946 de Rechel y col., describe un polvo propelente que incluye una pequeña cantidad de fósforo rojo, que inhibe la erosión del tubo del cañón.

El fósforo rojo es relativamente estable al aire y de manejo más sencillo que otros alótropos de fósforo. No obstante, si se expone el fósforo rojo al oxígeno ("O₂"), agua ("H₂O") o sus mezclas y a temperatura elevada, tal como durante el almacenamiento, se produce la reacción entre el fósforo rojo y el O₂ y H₂O, liberando gas de fosfina ("PH₃") y ácidos fosfóricos (H₃PO₂, H₃PO₃ ó H₃PO₄). Como es bien sabido, PH₃ es tóxico los ácidos fosfóricos son corrosivos. Con el fin de mejorar la estabilidad del fósforo rojo en entornos ricos en O₂ ó H₂O, se han empleado agentes de supresión de polvo, estabilizadores o resinas micro-encapsulantes. Los agentes de supresión de polvo son compuestos líquidos orgánicos. Típicamente, los estabilizadores son sales inorgánicas, tales como óxidos de metal. Las resinas micro-encapsulantes son resinas termoestables, tales como resinas epóxido o resinas fenólicas. Actualmente, las resinas micro-encapsulantes no se usan en aplicaciones de fósforo militares. La especificación militar del fósforo ha sido deshabilitada y no se espera una actualización que incluya el encapsulado.

10

15

20

30

35

40

45

50

El fósforo rojo también ha sido usado como retardador de llama en composiciones poliméricas, como se describe en la patente de EE.UU. Nº. 4.698.215 de Albanesi y col. El fósforo rojo se estabiliza revistiendo las partículas de fósforo rojo con una primera capa de hidróxido de aluminio y una segunda capa de resina de urea-melamina-fenol-formaldehído. También se ha usado el fósforo rojo en una composición pirotécnica para bloquear la radiación infraroja y la luz visible, como se describe en la patente de EE.UU. Nº. 4.728.375 de Simpson. El fósforo rojo se estabiliza mediante dispersión del fósforo rojo en un caucho.

La patente de EE.UU. 3.904.451 de Rainone describe cargas iniciadoras para lámparas instantáneas susceptibles de ignición por percusión. Se aborda el problema de encontrar una composición de carga iniciadora apropiada para revestimiento de etapa única, que muestre ignición homogénea y mejore la transmisión de luz. Las composiciones de carga iniciadora comprenden fósforo rojo, un oxidante, un segundo explosivo, un combustible metálico y un aglutinante. Combustibles metálicos descritos son polvo de titanio y polvo de circonio.

La patente de EE.UU. 3.488.711 de Dany y col. sugiere el uso de partículas revestidas con parafina, cera o un compuesto de organo-silicio en composiciones de carga iniciadora y describe métodos para su fabricación.

Los problemas del estado del arte se solucionan gracias a una composición de carga iniciadora de acuerdo con la reivindicación 1 independiente. Realizaciones ventajosas de la presente invención se reivindican en las reivindicaciones dependientes.

La presente invención se refiere a una composición de carga iniciadora que incluye fósforo rojo estabilizado y encapsulado, al menos un oxidante, al menos una segunda composición de explosivo, al menos un metal ligero y al menos un aglutinante resistente a ácidos. El fósforo rojo estabilizado y encapsulado puede incluir partículas de fósforo rojo, revestimiento de óxido de metal y una capa de polímero. El revestimiento de óxido de metal puede ser un revestimiento de un óxido de metal que se escoge entre el grupo formado por hidróxido de aluminio, hidróxido de bismuto, hidróxido de cadmio, hidróxido de cerio, hidróxido de cromo, hidróxido de germanio, hidróxido de magnesio, hidróxido de manganeso, hidróxido de niobio, hidróxido de silicio, hidróxido de estaño, hidróxido de titanio, hidróxido de cinc, hidróxido de circonio y sus mezclas. La capa de polímero puede ser una capa de resina de epóxido, resina de melamina, resina de fenol y formaldehído, resina de poliuretano o sus mezclas.

El oxidante puede ser un nitrato de metal ligero que se escoge en el grupo formado por nitrato de litio, nitrato de berilio, nitrato de sodio, nitrato de magnesio, nitrato de potasio, nitrato de calcio, nitrato de rubidio, nitrato de estroncio, nitrato de cesio y sus mezclas. La composición de explosivo secundario puede ser PETN, ciclotrimetilenitramina ("RDX"), ciclotetrametilen tetranitramina ("HMX"), TNT, hexanitrohexaazaisowuzitano ("CL-20") o sus mezclas. El metal ligero puede incluir, pero no se encuentra limitado a, magnesio, aluminio o sus mezclas. El aglutinante resistente a ácidos puede ser goma arábiga, goma de tragacanto, estireno-butadieno, resina de epóxido, caucho de isobutileno, goma xantán, goma de turpentina, poliéster, poliuretano, poliestireno y sus mezclas. En una realización, la composición de carga iniciadora puede incluir fósforo rojo estabilizado y encapsulado, PETN, nitrato de potasio, aluminio y goma de tragacanto.

La presente invención también se refiere a una carga iniciadora de percusión que incluye una composición de carga iniciadora y una composición de explosivo terciario contenido en una copa. La composición de carga iniciadora incluye fósforo rojo estabilizado y encapsulado, al menos un oxidante, al menos una composición de explosivo secundario, al menos un metal ligero, al menos un aglutinante resistente a ácidos. El fósforo rojo estabilizado y encapsulado comprende partículas de fósforo rojo, un revestimiento de hidróxido de metal y una capa de polímero. Los componentes de la composición de carga iniciadora son como se ha descrito anteriormente. La carga iniciadora de percusión se puede usar en un cartucho para munición de armas pequeñas, una granada, un proyectil de mortero, un iniciador de mecha detonadora, propulsor de cohetes, llama de iluminación, llama de señalización o en

el asiento eyectable de una aeronave.

La presente invención también engloba munición que incluye la composición de carga iniciadora de la presente invención, incluyendo, sin limitación, cartuchos de munición de armas pequeñas (por ejemplo, cartuchos con reborde, cartuchos de percusión central, casquillos de bala, proyectiles para arma rayada, etc.), granadas, minas, proyectiles de mortero, iniciadores de mecha detonadora, propulsores de cohete, llama de iluminación y llama de señalización. La presente invención también incluye otros explosivos y dispositivos basados en propelentes, tales como asientos eyectables para aeronaves, dispositivos de corte para objetos tubulares y proyectiles explosivos.

Breve descripción de los dibujos

5

15

20

25

30

35

40

45

50

Mientras que la memoria descriptiva concluye con las reivindicaciones que se refieren de forma particular y que reivindican claramente los contenidos a los que hace referencia la presente invención, es posible adivinar las ventajas de la presente invención de manera más sencilla a partir de la siguiente descripción de la misma, cuando se lee junto con los dibujos adjuntos en los que:

- La FIG. 1 es una vista de un corte transversal de un cartucho para arma de fuego con reborde;
- La FIG. 2 es una vista de un corte transversal de un cartucho para arma de fuego de percusión central;
- La FIG. 3 es una vista de un corte transversal de una carga iniciadora de tipo Boxer;
 - La FIG. 4 es una vista de un corte transversal de una carga iniciadora de tipo Berdan;
 - La FIG. 5 es una vista de un corte transversal de una carga iniciadora de un casquillo de bala (de tipo Milbank);
 - La FIG. 6 es una ilustración esquemática de un dispositivo de munición ejemplar en el que se usa la composición de carga iniciadora de la presente invención;
 - La FIG. 7 es un cromatograma de gases iónicos escogido en un ensayo de bomba cerrada que usa la composición de carga iniciadora de la presente invención;
 - La FIG. 8 muestra la temperatura de ignición del cartucho frente a la presión de la cámara del arma de fuego de la composición de carga iniciadora de la presente invención, en comparación con la de la composición de carga iniciadora basada en estifnato de plomo con una carga de propelente convencional; y
 - La FIG. 9 muestra la temperatura de ignición del cartucho frente a la velocidad en la boca del cañón de la composición de carga iniciadora de la presente invención, en comparación con la de la composición de carga iniciadora basada en estifnato de plomo con una carga de propelente convencional.

Modo(s) de llevar a cabo la invención

- Se describe una composición para su uso como composición de carga iniciadora. La composición de carga iniciadora puede iniciar o detonar tras impacto, calor (chispa o llama), fricción, percusión ligera, tal como ondas de choque o sus combinaciones. Tras la iniciación, la composición de carga iniciadora genera calor, gases y partículas de calor de condensación que tienen la energía suficiente para provocar la ignición de una composición de explosivo terciario de un dispositivo de munición, incluyendo dicho término cualquier dispositivo que incluye al menos uno de un explosivo o propelente, incluyendo estructuras configuradas con cabezas de combate u otros proyectiles. Como tal, la composición de carga iniciadora es la primera composición de carga iniciadora que experimenta ignición en la cadena de ignición del dispositivo de munición. La composición de carga iniciadora puede incluir componentes que presentan baja toxicidad, libres de metales pesados, estables frente al envejecimiento y no corrosivos. Estos componentes pueden incluir elementos que se encuentran disponibles desde el punto de vista biológico, que presentan una elevada tolerancia a la concentración y que son activos en los ciclos conocidos en el medio ambiente o en la biosfera. Únicamente a modo de ejemplo, estos elementos pueden incluir, pero no se limitan a, carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, potasio, sodio, calcio, fósforo, magnesio, aluminio y estaño. Cuando se somete a combustión, la composición de carga iniciadora puede generar productos y sub-productos de combustión no tóxicos y no corrosivos. La composición de carga iniciadora también puede resultar altamente fiable a la hora de provocar la ignición de la composición de explosivo secundario.
 - La composición de carga iniciadora incluye una forma estabilizada y encapsulada de fósforo rojo, un oxidante, una composición de explosivo secundario, un metal ligero y un aglutinante. Se pueden ajustar cantidades relativas de estos componentes para conseguir las propiedades deseadas de la composición de carga iniciadora tras la combustión. Según se emplea en el presente documento, el término "estabilizado, encapsulado" se refiere a fósforo rojo que tiene estabilidad mejorada frente a la oxidación. Por ejemplo, cuando el fósforo rojo estabilizado y encapsulado se expone a un entorno que incluye O₂, H₂O o sus mezclas, el fósforo rojo estabilizado y encapsulado no reacciona fácilmente con O₂ ó H₂O, al contrario que el fósforo rojo que pierde estabilización. El fósforo rojo estabilización de carga iniciadora en comparación con el fósforo rojo que pierde estabilización. El fósforo rojo estabilizado y encapsulado está presente

en un intervalo de aproximadamente 10 % en peso ("% en peso") del peso total de la composición de carga iniciadora hasta aproximadamente 30 % en peso del peso total de la composición de carga iniciadora.

El fósforo rojo se estabiliza mediante partículas de revestimiento de fósforo rojo con un óxido de metal, tal como un hidróxido. El óxido de metal puede precipitarse sobre la superficie de partícula de fósforo rojo. El revestimiento de óxido de metal funciona como estabilizador para tamponar las trazas de ácidos que se forman tras la oxidación del fósforo rojo. El óxido de metal puede ser hidróxido de aluminio, hidróxido de bismuto, hidróxido de cadmio, hidróxido de cerio, hidróxido de cromo, hidróxido de germanio, hidróxido de magnesio, hidróxido de manganeso, hidróxido de niobio, hidróxido de silicio, hidróxido de estaño, hidróxido de titanio, hidróxido de cinc, hidróxido de circonio o sus mezclas. El óxido de metal puede estar presente en el fósforo rojo estabilizado y encapsulado en una cantidad total que varía de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2 % en peso, basado en la cantidad de fósforo rojo.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Una vez estabilizadas, las partículas de fósforo rojo se encapsulan mediante revestimientos de las mismas con un polímero, tal como una resina termoestable. El encapsulado de las partículas de fósforo rojo estabilizado reduce su superficie activa y proporciona a éstas repelencia y resistencia frente a ácidos. Ejemplos de polímeros que se pueden usar para encapsular las partículas de fósforo rojo estabilizado incluyen, pero no se limitan a, una resina de epóxido, resina de melamina, resina de fenol y formaldehído, resina de poliuretano o sus mezclas. El polímero puede estar presente en el fósforo rojo estabilizado y encapsulado en una cantidad total que varía de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, basado en la cantidad total de fósforo rojo. El óxido de metal y el polímero pueden estar presentes en una cantidad total de aproximadamente 1,1 % a aproximadamente 8 % en peso, basado en la cantidad total de fósforo rojo.

Las partículas de fósforo rojo se pueden revestir con el óxido de metal mediante mezcla de una suspensión acuosa de partículas de fósforo rojo con una sal de metal soluble en agua. El pH de la suspensión acuosa se puede ajustar, precipitando el óxido de metal sobre las partículas de fósforo rojo. Se puede preparar una disolución acuosa de un producto de condensación preliminar del polímero y añadirla, con mezcla, a las partículas de fósforo rojo revestidas. La disolución y las partículas de fósforo rojo se pueden hacer reaccionar durante un período de tiempo que varía de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 3 horas a una temperatura que varía de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 100 °C, permitiendo la polimerización del producto de condensación preliminar y el endurecimiento alrededor de las partículas de fósforo rojo revestidas. Las partículas de fósforo rojo estabilizado y encapsulado pueden posteriormente filtrarse y secarse a temperatura elevada, tal como una temperatura que varía de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 120 °C, en corriente de nitrógeno. El fósforo rojo estabilizado y encapsulado se encuentra disponible comercialmente, tal como en Clariant GmbH (Frankfurt, Alemania). En una realización, el fósforo rojo estabilizado y encapsulado es Fósforo Rojo HB 801 (TP), que se encuentra disponible en Clariant GmbH. El oxidante usado en la composición de carga iniciadora puede ser un nitrato de metal ligero. Según se usa en el presente documento, la expresión "nitrato de metal ligero" se refiere a un compuesto de nitrato de un metal alcalino o alcalino térreo (del Grupo I o del Grupo II del Sistema Periódico de los Elementos) que tiene una masa atómica menor o igual que aproximadamente 133. El oxidante puede incluir, pero no se encuentra limitado a, nitrato de litio, nitrato de berilio, nitrato de sodio, nitrato de magnesio, nitrato de potasio, nitrato de calcio, nitrato de rubidio, nitrato de estroncio, nitrato de cesio o sus mezclas. Si se usa nitrato de potasio como oxidante, el nitrato de potasio puede estar estabilizado, por ejemplo mediante encapsulado del mismo. En una realización, el oxidante es nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de calcio o sus mezclas. El oxidante está presente en la composición de carga iniciadora en un intervalo de aproximadamente 30 % en peso del peso total de la composición de carga iniciadora a aproximadamente 80 % en peso del peso total de la composición de carga iniciadora.

La composición de carga iniciadora incluye una composición de explosivo secundario, que proporciona propiedades físicas insensibles de ignición a la composición de carga iniciadora. La composición de carga iniciadora secundaria puede ser un compuesto o mezcla de compuestos que incluya carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. Ejemplos de composiciones de explosivo secundario que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, PETN, RDX, HMX, TNT o sus mezclas. Además, se pueden usar compuestos nitroaromáticos o de nitramina insensibles, tal como CL-20, compuestos con propiedades similares a los de CL-20, o sus mezclas. La composición de explosivo secundario está presente en la composición de carga iniciadora en un intervalo de aproximadamente 1 % en peso del peso total de la composición de carga iniciadora hasta aproximadamente 10 % en peso del peso total de la composición de carga iniciadora.

El metal ligero usado en la composición de carga iniciadora es un metal que tiene una masa atómica menor o igual que aproximadamente 27, tal como magnesio, aluminio o sus mezclas. El metal ligero está presente en la composición de carga iniciadora en un intervalo de aproximadamente 0 % en peso del peso total de la composición de carga iniciadora a aproximadamente 10 % en peso del peso total de la composición de carga iniciadora.

El aglutinante usado en la composición de carga iniciadora es resistente. Por ejemplo, el aglutinante es resistente a ácidos fosfóricos, que se pueden generar como óxidos fosforosos. El aglutinante puede ser un compuesto o mezcla de compuestos que incluya carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. Únicamente a modo de ejemplo, el aglutinante puede ser un polímero o compuesto de caucho que sea resistente a los ácidos fosfóricos, tal como goma arábiga, goma de tragacanto, estireno-butadieno, resina de epóxido, caucho de isobutileno, goma xantán, goma de turpentina, poliéster, poliuretano, poliestireno o sus mezclas. El aglutinante está presente en un intervalo de

aproximadamente 0 % en peso del peso total de la composición de carga iniciadora a aproximadamente 20 % en peso del peso total de la composición de carga iniciadora.

Únicamente a modo de ejemplo, la composición de carga iniciadora incluye de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 30 % en peso de Fósforo Rojo HB 801 (TP), de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 10 % en peso de PETN, de aproximadamente 40 % en peso a aproximadamente 70 % en peso de nitrato de potasio, de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 10 % en peso de aluminio y de aproximadamente 0,2 % en peso a aproximadamente 1 % en peso de goma de tragacanto.

5

10

20

25

40

45

50

55

60

En una realización, la composición de carga iniciadora, cuando se encuentra seca, incluye aproximadamente 25 % en peso de Fósforo Rojo HB 801 (TP), 5 % en peso de PETN, 64,8 % en peso de nitrato de potasio, 5 % en peso de aluminio y 0,2 % en peso de goma de tragacanto.

La composición de carga iniciadora se puede producir mezclando el fósforo rojo estabilizado y encapsulado, el oxidante, la composición de explosivo secundario, el metal ligero y el aglutinante con aproximadamente 15 % de agua (en peso total) para formar una mezcla homogénea.

La adición de agua puede des-sensibilizar la mezcla frente a la ignición por electricidad estática, impacto o fricción.

Estos componentes se pueden mezclar por medio de técnicas convencionales, tales como las empleadas para producir composiciones de carga iniciadora de estifnato de plomo, que no se describen con detalle en el presente documento.

Una vez producida, la composición de carga iniciadora se puede introducir en una carga iniciadora de cubierta de percusión, que posteriormente se usa en varios tipos de munición, tal como cartuchos para munición de armas de pequeño tamaño, granadas, proyectiles de mortero o iniciadores de mecha detonadora. La cubierta de percusión incluye la composición de carga iniciadora y la composición terciaria, que se encuentran contenidas en una copa. La composición de carga iniciadora se puede usar para iniciar un proyectil circular de mortero, propulsor de cohete, llama de iluminación, llama de señalización o asiento eyectable. Únicamente a modo de ejemplo, la composición de carga iniciadora se puede usar en cartuchos para armas de pequeño tamaño, tales como cartuchos para armas de percusión central o cartuchos para armas con reborde. El cartucho para arma de percusión central puede ser una carga iniciadora de Boxer, carga iniciadora de Berdan o una carga iniciadora de casquillo de proyectil (de tipo Milbank). Se puede cargar la cubierta de percusión con la composición de carga iniciadora usando técnicas convencionales, tales como las usadas con las composiciones de estifnato de plomo, que no se describen con detalle en el presente documento.

La composición de explosivo terciario usada en el dispositivo de munición puede ser escogida por parte del experto en la técnica y, por tanto, no se discute con detalle en el presente documento. La composición de explosivo terciario puede ser una composición de explosivo que sea menos sensible al impacto que la composición de carga iniciadora, tal como un propelente u otra carga. Por ejemplo, si el dispositivo de munición es un cartucho para arma de fuego, la composición de explosivo terciario puede ser polvo para armas de fuego. En las granadas, la composición de carga iniciadora se puede usar para provocar la ignición de la carga de retardo. En muchos casos, tal como cartuchos para proyectiles circulares de mortero o para artillería de medio tamaño, la composición de carga iniciadora se puede usar para provocar la ignición de una carga iniciadora que incluye polvo negro o nitrato de potasio/boro con un aglutinante orgánico.

En una realización, la composición de carga iniciadora se usa en un cartucho para arma de fuego de percusión central, un cartucho para arma de fuego con reborde o en un casquillo de proyectil. La ignición de reborde y la ignición de percusión central se diferencian de forma considerable una con respecto a la otra, por tanto, la composición de carga iniciadora que resulta apropiada para su uso en cartuchos para arma de fuego de percusión central puede que no proporcione un rendimiento óptimo en cartuchos para armas de fuego con reborde. La ignición de percusión central y el casquillo de proyectil difieren ligeramente una de otra, ya que la configuración de casquillo de proyectil presenta un yunque con forma de barra y una copa de batería. En las armas de pequeño tamaño que usan cartuchos para arma de fuego de percusión central, una punta detonante percute el reborde de la cubierta del cartucho para arma de fuego. Por el contrario, la punta detonante de las armas de pequeño tamaño que usan cartuchos para arma de fuego de percusión central percute una copa de metal que se encuentra en el centro de la cubierta del cartucho y que contiene la composición de carga iniciadora. Los cartuchos para armas de fuego y las cubiertas para cartucho son conocidas en la técnica y, por tanto, no se discuten con detalle en el presente documento. La fuerza o el impacto de la punta detonante puede producir un evento de impacto o un evento de percusión que es suficiente para provocar la ignición de la composición de carga iniciadora del cartucho para arma de fuego de reborde o del cartucho para arma de fuego de percusión central, provocando la ignición o la detonación de la composición de explosivo terciario. Por ejemplo, el impacto de la punta detonante puede generar calor, llama y partículas calientes, que provocan la ignición de la composición de explosivo terciario, causando la detonación. Como se muestra en la FIG.1, la composición de carga iniciadora 2 puede encontrarse distribuida de manera considerablemente uniforme alrededor del volumen interior definido por la parte de reborde 3 de la vaina 4 del cartucho 6 para arma de fuego con reborde. La composición de carga iniciadora 2 puede estar ubicada en una abertura 10 de la vaina 4, como se muestra en la FIG. 2, que es un cartucho 8 para arma de fuego de percusión central. La composición 12 de explosivo terciario puede estar ubicada en posición considerablemente adyacente a la composición de carga iniciadora 2 en el cartucho 6 de arma de fuego con reborde o en el cartucho 8 para arma de fuego de percusión central. Cuando se somete a ignición o a combustión, la composición de carga iniciadora 2 puede producir suficiente calor y condensar partículas calientes para provocar la ignición de la composición 12 de explosivo terciario, con el fin de impulsar el proyectil 16 desde el cañón del arma de fuego o de la munición de calibre mayor (tal como, sin limitación, revólver, rifle, rifle automático, ametralladora, cañón automático, etc.) en la que se coloca el cartucho 6 u 8.

En otra realización, la composición de carga iniciadora 2 se puede usar en una carga iniciadora Boxer 18, como se muestra en la FIG. 3. La carga iniciadora Boxer 18 puede incluir la composición de carga iniciadora 12 depositada en una copa de carga iniciadora o cubierta de percusión 26. La carga iniciadora Boxer 18 también incluye una hoja 20 fina de carga iniciadora que se encuentra comunicada con la composición de carga iniciadora 2 y el yunque 22 ejerce presión sobre la cubierta de percusión 26. La cubierta de percusión 26 puede estar colocada con una vaina 4 de manera que al menos una parte de la cubierta de percusión 26 y de su contenido pueda colocarse sobre un orificio con rebaba 24 que se encuentra en el centro de la vaina 4. En otra realización, la composición de carga iniciadora se puede usar en una carga iniciadora Berdan 28, como se muestra en la FIG. 4. La carga iniciadora Berdan 28 puede incluir la composición de carga iniciadora 2 depositada en la copa de carga iniciadora o en la cubierta de percusión 26. Se puede colocar una hoja 20 fina de carga iniciadora entre la composición de carga iniciadora 2 y el yunque 22 integrada con la vaina 4. La cubierta de percusión 26, con la composición de carga iniciadora 2 y la hoja 20 fina de carga iniciadora, se puede colocar sobre el yunque 22 en la vaina 4 y sobre los orificios con rebaba 24 en la vaina 4. En otra realización, la composición de carga iniciadora 2 se puede usar en una carga iniciadora 38 para casquillo de proyectil, como se muestra en la FIG. 5. La carga iniciadora 38 para casquillo de proyectil puede incluir la composición de carga iniciadora 2 y el yunque 22 colocado en la copa de batería 31 con la cubierta de percusión 26 ubicada sobre la composición de carga iniciadora 2 en la copa de batería 31. La hoja 20 fina de carga iniciadora puede estar colocada entre la copa de batería 31 y la vaina 4.

Como se ha mencionado anteriormente, la carga iniciadora de percusión que tiene la composición de carga iniciadora 2 se puede usar en munición de mayor calibre, tal como (sin limitación) granadas, proyectiles circulares de mortero, minas e iniciadores de mecha detonadora, o para iniciar, propulsores de cohete, llamas de iluminación o señalización, así como también asientos eyectables, dispositivos de corte para objetos tubulares, proyectiles explosivos y otos sistemas que incluyen otra composición de explosivo o carga, sola o en combinación con un propelente. En el dispositivo de munición 14, la composición de carga iniciadora 2 puede estar ubicada en posición considerablemente adyacente a la composición 12 de explosivo terciario en una cavidad 16, como se muestra en la FIG. 16. En el ejemplo del dispositivo de munición 14 que incluye propelente (no mostrado), la composición 12 de explosivo terciario típicamente se puede usar para iniciar el propelente.

Tras la combustión, la composición de carga iniciadora puede generar productos y sub-productos de combustión respetuosos con el medio ambiente o reciclables, que son absorbidos o se dispersan en la biosfera o en el medio ambiente. De manera alternativa, los productos y sub-productos de combustión pueden ser tolerados por la biosfera a elevadas concentraciones o se pueden dispersar rápidamente a lo largo de la cadena alimentaria. Los productos y sub-productos de combustión incluyen, pero no se limitan a, óxidos de fósforo (tales como PO, PO₂, P₂O₃, P₂O₄ ó P₂O₅), fosfato de metal, dióxido de carbono, pequeñas cantidades de ácidos fosfóricos (tales como H₃PO₂, H₃PO₃ ó H₃PO₄), pequeñas cantidades de PH₃ o sus mezclas. Se usó NASA Lewis Chemical Thermodynamic Code para modelizar o predecir los productos de combustión, que son los que se muestran en la Tabla 1, a 6,3 MPa (1000 psi), 63 MPa (10.000 psi) y 345 MPa (50.000 psi).

Tabla 1: Predicción de Especies Químicas Producidas tras la Combustión

5

10

15

20

25

30

35

40

Especies Químicas	(1.000 psi)	(10.000 psi)	(50.000 psi)
	6,3 MPa	63 MPa	345 MPa
	(%)	(%)	(%)
Р	0	0,001	0,001
PH	0	0	0
PH ₃	0	0	0
PN	0,009	0,167	0,268
PO	0,532	1,730	1,593
PO ₂	23,958	17,556	13,414

P ₂	0	0,001	0,004
P ₄ O ₆	36,256	37,856	41,060
P ₄ O ₁₀	0	0	0
K	17,657	9,361	5,702
KCN	0	0	0
KH	0,004	0,029	0,012
КО	2,018	1,350	1,649
КОН	13,576	12,767	3,483
K ₂	0,723	1,814	3,525
KOH (L)	0	0	9,544
K ₂ CO ₃ (L)	5,267	17,368	19,745

Se usó análisis de cromatografía de gases con bomba cerrada para confirmar la presencia de la mayoría de las especies químicas objeto de predicción como productos de combustión, como se muestra en la FIG. 7.

Los productos y sub-productos de combustión de fósforo pueden reaccionar con O₂, H₂O o sus mezclas en la biosfera para formar fosfatos, que son biodegradables. Los fosfatos están presentes en abono, suelo, rocas, fertilizantes, detergentes, agua y plantas y resultan más respetuosos con el medio ambiente que los productos de combustión de las composiciones de carga iniciadora convencionales, tales como las composiciones de carga iniciadora de plomo. Además, dado que el fósforo es un mineral esencial y se usa en el ciclo de Krebs para convertir piruvato en dióxido de carbono, los productos y sub-productos de combustión de fósforo generados a partir de la composición de carga iniciadora son regulados por los mecanismos de bio-síntesis corporales. Por el contrario, generalmente los sub-productos de combustión de las composiciones de carga iniciadora de plomo se acumulan en los órganos corporales.

Mediante la estabilización y el encapsulado del fósforo rojo y mediante la incorporación de un aglutinante a la composición de carga iniciadora, la composición de carga iniciadora puede generar pequeñas cantidades de PH_3 y de ácidos fosfóricos durante el almacenaje. Esta disminución de los sub-productos corrosivos permite que la composición de carga iniciadora pueda ser usada en copas convencionales de percusión de latón. Además, la composición de carga iniciadora puede resultar más estable que las composiciones convencionales de plomo o libres de plomo cuando se expone a O_2 ó H_2O o sus mezclas a temperaturas elevadas.

No obstante, cuando se somete a combustión, la composición de carga iniciadora puede lograr características y propiedades similares de rendimiento que la composición de carga iniciadora convencional de plomo, composición de carga iniciadora convencional que no contiene plomo o composición de carga iniciadora convencional de fósforo.

El fósforo rojo estabilizado y encapsulado de la composición de carga iniciadora puede también evitar la corrosión y el desgaste del cañón del arma de fuego en el que se produce la iniciación de la composición de carga iniciadora. La pequeña cantidad de ácidos fosfóricos que se produce tras la combustión del fósforo rojo estabilizado y encapsulado puede producir compuestos resistentes al desgate y resistentes a la corrosión que se depositan sobre la superficie del cañón. Estos compuestos pueden proporcionar una capa protectora de auto-abastecimiento sobre el cañón, mejorando la vida del cañón.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar las realizaciones de la composición de carga iniciadora con más detalle. No se pretende que estos ejemplos sean exhaustivos o exclusivos del alcance de la presente invención.

EJEMPLOS

30 Ejemplo 1

5

10

15

20

25

35

Composición de carga iniciadora que incluye fósforo rojo estabilizado y encapsulado

Se formuló una composición de carga iniciadora que tenía aproximadamente 25 % en peso de Fósforo Rojo HB 801 (TP), 5 % en peso de PETN, 64,8 % en peso de nitrato de potasio, 5 % en peso de aluminio y 0,2 % en peso de goma de tragacanto, mezclando los componentes con 15 % de agua. Se mezcló la composición de carga iniciadora mediante técnicas convencionales. La composición de carga iniciadora es denominada como "carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado" y viene indicada en las figuras como "Carga iniciadora P4" o "RP".

Ejemplo 2

Estabilidad de la carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado

Se sometió a ensayo la estabilidad de la composición de carga iniciadora descrita en el Ejemplo 1 exponiendo la carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado a temperatura elevada constante (aproximadamente 50°C) sin regulación de humedad. Se sometió a ensayo de impacto la carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado de acuerdo con la especificación militar Mil P 44610 a todas las alturas de fuego. Se comprobó que la carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado presentaba 0 % de fallo de detonación tras aproximadamente 180 días a temperatura elevada. Por el contrario, la carga iniciadora de estifnato de plomo conocida como Federal K75 presentó un 99% de fallo de detonación aproximadamente 55 días a la misma temperatura elevada.

Ejemplo 3

10

15

20

25

30

35

40

45

Sensibilidad al impacto de la carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado

Se determinó la sensibilidad al impacto de la composición de carga iniciadora descrita en el Ejemplo 1 y de la carga iniciadora de estifnato de plomo descrita en el Ejemplo 2 de acuerdo con la especificación militar Mil P 44610.

La carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado presentó una altura media de caída de 6,7 pulgadas (desviación estándar de 1,2) y la carga iniciadora de estifnato de plomo presentó una altura media de caída de 7,4 pulgadas (desviación estándar de 1,1). Dado que la carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado y la carga iniciadora de estifnato de plomo presentaron sensibilidades al impacto estadísticamente similares, no fue necesario ningún cambio en la configuración de la cubierta de percusión de la carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado.

Ejemplo 4

Rendimiento de la carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado

Se introdujeron la carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado y la carga iniciadora de estifnato de plomo en el interior de cartuchos convencionales. Se determinó la temperatura de ignición del cartucho frente a la presión en la cámara de la carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado y la carga iniciadora de estifnato de plomo, para un peso de carga de grano 27 aproximadamente de acuerdo con la Especificación del Gobierno para Procedimiento de Ensayo de Munición de Calibre Pequeño ("SCAT-P") 5,56 mm, Sección 18. La carga iniciadora de estifnato de plomo viene indicada como "LP" en las Figs. 8 y 9. Como se muestra en la FIG. 8, temperatura de ignición frente a presión en la cámara de propelente de los cartuchos incluyendo la carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado, se demostró que se proporciona igual o menor presión a todos los valores de temperatura de ignición, especialmente a valores de temperatura fría. Por el contrario, se ha comprobado que las presiones de ignición a temperatura fría usando otras composiciones no tóxicas de carga iniciadora presentan, de forma no deseada, presiones de cámara elevadas.

Se determinó la temperatura de ignición del cartucho frente a la velocidad en la boca del cañón de la carga iniciadora de fósforo estabilizado y encapsulado y de la carga iniciadora de estifnato de plomo del cartucho convencional de acuerdo con SCAT-P, Sección 20. Como se muestra en la FIG. 9, temperatura de ignición frente a velocidad en la boca del cañón de los cartuchos con carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado fue aproximadamente igual a la de los cartuchos con carga iniciadora de estifnato de plomo. Como se muestra en las FIGs. 7-9 y en la Tabla 2, los cartuchos con carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado y los cartuchos con carga iniciadora de estifnato de plomo presentaron sensibilidades al impacto, velocidades y presiones similares. Se pueden determinar los límites aceptables de sensibilidad al impacto midiendo las lecturas de altura y voltaje del fallo de detonación de la carga iniciadora y a continuación comparando los valores de H/V ± 3S, en los que H es la medición de altura, V es la medición de voltaje y S es la desviación estándar de los resultados del ensayo multiplicada por el intervalo de los ensayos. Sensibilidades al impacto apropiadas vienen indicadas por valores de H/V + 3S menores que 12,0 y valores de H/V - 3S mayores que 3,0. Los datos de la Tabla 2 indican que se obtuvieron sensibilidades al impacto aceptables para las realizaciones de la invención.

Tabla 2

Pi * m (m es el intervalo del ensayo)	2,20
H/V + (m / 2)	4,50
ΗóV	6,70
H/V + (3) S	10,3000
H/V – (3) S	3,1000

ES 2 365 419 T3

No obstante, la carga iniciadora de fósforo rojo estabilizado y encapsulado presentó una mayor estabilidad térmica a largo plazo que la carga iniciadora de estifnato de plomo.

REIVINDICACIONES

1.- Una composición de carga iniciadora que comprende:

fósforo rojo estabilizado y encapsulado que comprende partículas de fósforo rojo, un revestimiento de óxido de metal y una capa de polímero;

5 al menos un oxidante;

20

35

50

- al menos una composición de explosivo secundario;
- al menos un metal que tiene una masa atómica menor o igual que aproximadamente 27; y
- al menos un aglutinante resistente a ácidos;
- y en la que el fósforo rojo estabilizado y encapsulado comprende de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 30 % en peso del peso total de la composición de carga iniciadora, comprendiendo el oxidante de aproximadamente 30 % en peso a aproximadamente 80 % en peso del peso total de la composición de carga iniciadora, comprendiendo la composición de explosivo secundario de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 10 % del peso total de la composición de carga iniciadora, comprendiendo el metal ligero de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 10 % en peso del peso total de la composición de carga iniciadora y comprendiendo el aglutinante resistente a ácidos de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 20 % en peso del peso total de la composición de carga iniciadora.
 - 2.- La composición de carga iniciadora de la reivindicación 1, que consiste esencialmente en fósforo rojo estabilizado y encapsulado, al menos un oxidante, al menos una composición de explosivo secundario, al menos un metal ligero y al menos un aglutinante resistente a ácidos, en la que el fósforo rojo estabilizado y encapsulado comprende partículas de fósforo rojo, un revestimiento de óxido de metal y una capa de polímero.
 - 3.- La composición de carga iniciadora de la reivindicación 2, en la que la composición de carga iniciadora consiste esencialmente en fósforo rojo estabilizado y encapsulado, nitrato de potasio, tetranitrato de pentaeritritol, aluminio y goma de tragacanto.
- 4.- La composición de carga iniciadora de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el revestimiento de óxido de metal comprende un óxido de metal que se escoge entre el grupo formado por hidróxido de aluminio, hidróxido de bismuto, hidróxido de cadmio, hidróxido de cerio, hidróxido de cromo, hidróxido de germanio, hidróxido de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de circonio y sus mezclas.
- 5.- La composición de carga iniciadora de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que la capa de polímero comprende una capa de resina epóxido, resina de melamina, resina de formaldehído y fenol, resina de poliuretano o sus mezclas.
 - 6.- La composición de carga iniciadora de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el oxidante comprende un nitrato de metal ligero que se escoge entre el grupo formado por nitrato de litio, nitrato de berilio, nitrato de sodio, nitrato de magnesio, nitrato de potasio, nitrato de calcio, nitrato de rubidio, nitrato de estroncio, nitrato de cesio y sus mezclas.
 - 7.- La composición de carga iniciadora de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que la composición de explosivo secundario comprende tetranitrato de pentaeritritol, ciclotrimetilennitramina, ciclotetrametilen tetranitramina, trinitrotolueno, hexanitrohexaazaisowurzitano o sus mezclas.
- 40 8.- La composición de carga iniciadora de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que al menos un metal ligero comprende magnesio, aluminio o sus mezclas.
 - 9.- La composición de carga iniciadora de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que el aglutinante resistente a ácidos comprende goma arábiga, goma de tragacanto, goma xantán, goma de turpentina, poliéster, poliuretano, poliestireno, estireno-butadieno, resina epóxido, caucho de isobutileno o sus mezclas.
- 45 10.- La composición de carga iniciadora de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 4-9, en la que la composición de carga iniciadora comprende fósforo rojo estabilizado y encapsulado, tetranitrato de pentaeritritol, nitrato de potasio, aluminio y goma de tragacanto.
 - 11.- Una carga iniciadora de percusión que comprende la composición de carga iniciadora de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, una composición de explosivo terciario y una copa que contiene la composición de carga iniciadora y la composición de explosivo terciario.
 - 12.- Un dispositivo de munición que comprende:

ES 2 365 419 T3

la composición de carga iniciadora de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 y al menos otro de explosivo y propelente.

13.- Un dispositivo de munición que comprende:

la carga iniciadora de percusión de la reivindicación 12 y al menos otro de explosivo y propelente.

14.- El dispositivo de munición de la reivindicación 12 ó 13, en la que el dispositivo de munición es configurado como un cartucho con reborde, cartucho de percusión central, casquillo de proyectil, casquillo de proyectiles rayados, granada, proyectiles circulares de mortero, dispositivo que incluye un iniciador de mecha de detonación, propulsor de cohete, llama de iluminación, llama de señalización, asiento eyectable de aeronave, dispositivo de corte de objetos tubulares y explosivo.

10

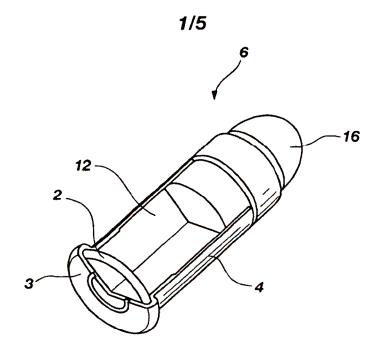


FIG. 1

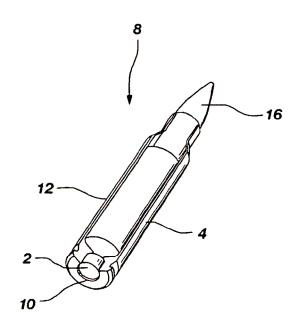


FIG. 2

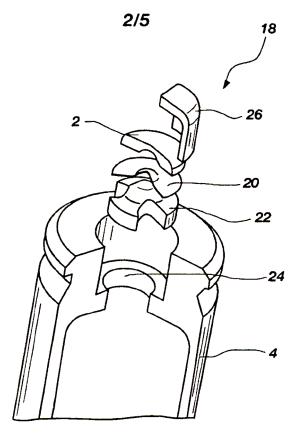


FIG. 3

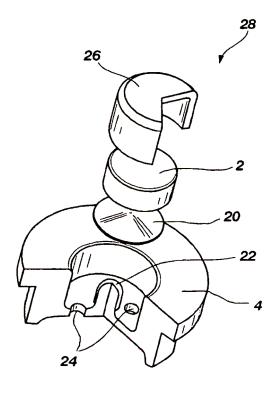
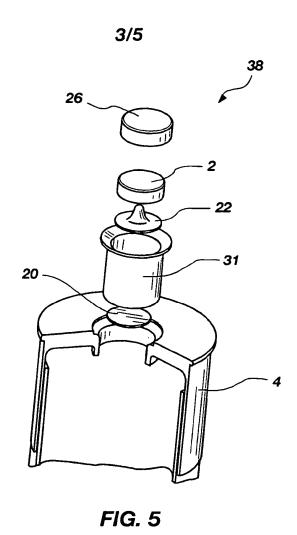
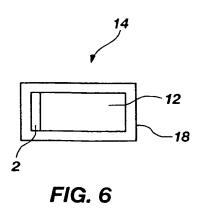
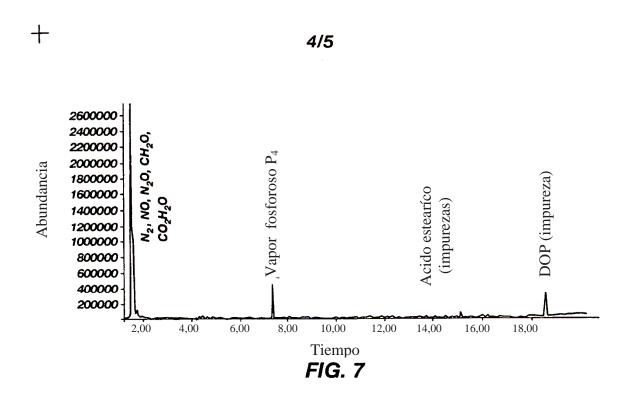
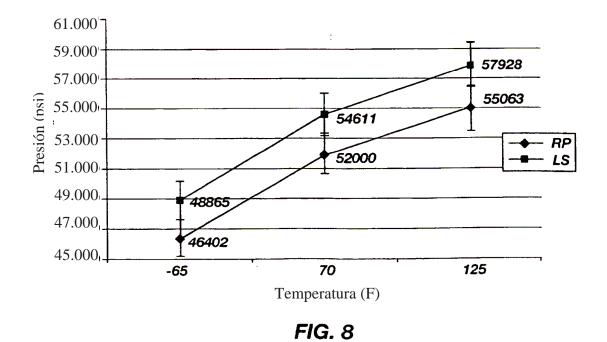


FIG. 4









+ 5/5

