

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 897**

51 Int. Cl.:

C06B 43/00 (2006.01)

C06C 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2012 E 12005052 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 2548857**

54 Título: **Utilización de una sal de bistetrazolilamina (BTA)**

30 Prioridad:

20.07.2011 DE 102011108146

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

08.04.2014

73 Titular/es:

**DIEHL BGT DEFENCE GMBH & CO. KG (100.0%)
Alte Nussdorfer Strasse 13
88662 Überlingen, DE**

72 Inventor/es:

**HAHMA, ARNO, DR.;
KARVINEN, EERO;
STIERSTORFER, JÖRG, DR. y
KLAPÖTKE, THOMAS, PROF.DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 453 897 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

Utilización de una sal de bistetrazolilamina (BTA)

La invención se refiere a la utilización de una sal de bistetrazolilamina (BTA) o de una mezcla, que contiene tal sal. BTA se designa también como di(1*H*-tetrazol-5-il)amina. Se conoce a partir de Wang, W. y col. Eur. J. Inorg. Chem. 2009, 3475-3480 una sal de plomo de BTA. De acuerdo con esta publicación se predice que las sales de BTA presentan el potencial de ser utilizadas como aditivos en sustancias pirotécnicas y sustancias propulsoras. Además, se indica que el perclorato de amonio es el agente de oxidación habitual en sustancias propulsoras sólidas compuestas y las características de desintegración térmicas del perclorato de amonio influyen directamente en el comportamiento recombustión de sustancias propulsoras sólidas. En la publicación se describe la investigación de la acción de la sal de plomo(II) de BTA sobre la desintegración térmica de perclorato de amonio.

El cometido de la presente invención es indicar una utilización alternativa de una sal de BTA. Además, debe prepararse una espoleta.

El cometido se soluciona por medio de las características de las reivindicaciones 1 y 9, Las configuraciones convenientes se deducen a partir de las características de las reivindicaciones 2 a 8.

De acuerdo con la invención, la utilización de una sal de BTA o de una mezcla, que contiene tal sal, está prevista como sustancia explosiva inicial.

Sorprendentemente se ha mostrado que las sales de BTA se pueden encender a través de la introducción de una pequeña cantidad de energía, por ejemplo a través de radiación con un rayo láser de una potencia inferior a 350, en particular inferior a 300, especialmente inferior a 250 milivatios. Al mismo tiempo, las sales de BTA presentan una estabilidad térmica alta y son tan insensibles frente a carga mecánica que se podrían caracterizar en cuanto a la sensibilidad como sustancia explosiva secundaria. En el caso de encendido con un rayo láser, no es necesario un enfoque del rayo láser.

Al mismo tiempo, las sales son muy ricas en energía y, por lo tanto, están en condiciones de posibilitar una formación de una fase de una espoleta y/o una miniaturización de una espoleta. La energía de una sustancia explosiva inicial convencional no siempre es suficiente para encender directamente una sustancia explosiva secundaria. En una espoleta convencional, por lo tanto, se enciende en primer lugar una sustancia explosiva inicial, que enciende a continuación una sustancia explosiva secundaria, que está comprimida en contacto directo con la sustancia explosiva inicial en la misma espoleta. Con frecuencia se selecciona también una estructura de tres o cuatro fases, especialmente cuando se trata de una espoleta con dimensiones pequeñas. En una espoleta de este tipo, por ejemplo, la sustancia explosiva inicial enciende en primer lugar una mezcla de la sustancia explosiva inicial y la sustancia explosiva secundaria y esta mezcla enciende entonces la otra sustancia explosiva secundaria en la espoleta. La densidad de energía de la sustancia explosiva secundaria es suficiente entonces para encender la sustancia explosiva secundaria en el cuerpo explosivo. Tales espoletas son costosas de fabricar y con respecto a su composición son relativamente sensibles frente a desviaciones reducidas con relación a los componentes de la composición. La seguridad del mantenimiento exacto de la composición deseada condiciona un gasto adicional durante la fabricación de una espoleta de este tipo.

A través de la posibilidad de construir una espoleta de una fase, por medio de la utilización de acuerdo con la invención de sal de BTA como sustancia explosiva inicial se puede fabricar una espoleta de una manera esencialmente más favorable que con una sustancia explosiva inicial, que requiere una estructura de dos o más fases. En el caso de la utilización de acuerdo con la invención se puede suprimir una estructura de varias fases, porque las sales de BTA presentan una densidad de energía suficiente para encender directamente una sustancia explosiva secundaria.

Las sustancias de encendido por láser convencionales contienen sales complejas con perclorato, para preparar la sensibilidad necesaria para un encendido a través de un rayo láser. Sin embargo, el perclorato no es compatible de forma duradera con los otros ingredientes habituales de sustancias explosivas iniciales. La estabilidad de almacenamiento de tales sustancias de encendido por láser es, por lo tanto, reducida. Además, el perclorato puede provocar una corrosión fuerte en metales no nobles, que entran en contacto con la sustancia explosiva o después de una detonación con los vapores que resultan de ello. No obstante, la sal de BTA utilizada de acuerdo con la invención se puede encender tan fácilmente que se puede preparar incluso una espoleta que se puede encender con un rayo láser de potencia más reducida, que no contiene perclorato. De esta manera, se pueden evitar los inconvenientes implicados con perclorato. De la misma manera se puede evitar el empleo de la azida de plomo y/o trizinato de plomo empleados normalmente para la elevación de la potencia de encendido. Una adición de dichas sales a una sustancia explosiva inicial las vuelve, por una parte, inestables térmicamente y, por otra parte, contienen plomo. La utilización de acuerdo con la invención posibilita, en cambio, la preparación de una sustancia explosiva inicial libre de plomo, estable térmicamente. La utilización de sales de plomo debería evitarse, en general, por razones de protección del medio ambiente y debido al peligro para la salud de los trabajadores durante la

producción.

El encendido de una sal de BTA se puede realizar también eléctricamente. Debido a la potencia de encendido reducida, que es necesaria para el encendido, se puede utilizar a tal fin un alambre de encendido muy fino. Tanto a través de un rayo láser como también a través de un alambre de encendido fino de este tipo se puede realizar un encendido con una exactitud de milisegundos a microsegundos. Al mismo tiempo, a través de la alta estabilidad térmica y la insensibilidad frente a influencias mecánicas en comparación con las sustancias explosivas iniciales convencionales que deben encenderse con rayos láser, se garantiza una alta seguridad frente a un encendido imprevisto. Cuanto más alta es la estabilidad térmica de una sustancia explosiva inicial, tanto mayor es su estabilidad de almacenamiento. En combinación con la prevención de perclorato corrosivo, con la sal de BTA se pueden preparar con sal de BTA como sustancia explosiva inicial espoletas muy resistentes al almacenamiento.

Además, a través de la prevención de componentes corrosivos en la utilización de sal de BTA como sustancia explosiva inicial existe más libertad con respecto a la selección de la sustancia explosiva secundaria y en la selección de materiales que contactan directamente con la sustancia explosiva inicial, como casquillos o mecanismos de encendido.

Las sustancias explosivas iniciales conocidas que se pueden encender con radiación láser necesitan una potencia del láser en el intervalo de al menos varios cientos de milivatios. Con frecuencia, el encendido de una sustancia explosiva inicial de este tipo, por ejemplo tetraminbis(5-nitro-2H-tetrazolato-N₂)cobalto(III)perclorato, provoca una deflagración y ninguna detonación favorable para el encendido de una sustancia explosiva secundaria.

En la configuración de la invención, en la sal se trata de una sal metálica. Las sales metálicas de BTA absorben radiación solar especialmente bien, de manera que para su encendido es suficiente un rayo láser de potencia relativamente reducida.

En la sal se puede tratar de una sal de plata, cobalto, cromo, hierro o níquel o CuBTA, en particular Ag₂BTA, CoBTA, Cr₂BTA₃, FeBTA, Fe₂BTA₃ o NiBTA. Estas sales metálicas se pueden fabricar de una manera relativamente sencilla y presentan una alta sensibilidad frente a radiación láser.

Con preferencia, la sustancia explosiva inicial en la utilización de acuerdo con la invención no comprende iones de plomo u otro elemento tóxico. En particular, la sal no es una sal de plomo o de otro elemento tóxico. La sustancia explosiva inicial no comprende con preferencia nitrato, ni halogenato, en particular ni clorato, y/o ni perclorato. Las sustancias explosivas iniciales que contienen nitrato, halogenato o perclorato son con frecuencia inestables térmicamente y reaccionan con el tiempo con otras sustancias explosivas. De esta manera no son estables en el almacenamiento y provocan fuerte corrosión en metales. Con la utilización de acuerdo con la invención se pueden evitar estos inconvenientes.

En una configuración preferida, la mezcla comprende al menos dos sales diferentes de las sales especificadas anteriormente. A través de la relación de cantidades de las diferentes sales se puede ajustar la sensibilidad de la sustancia explosiva inicial. La sustancia explosiva inicial puede comprender exclusivamente la mezcla mencionada de diferentes sales. Una mezcla, que está constituida esencialmente por las sales mencionadas, presenta la gran ventaja de que en la mezcla solamente pueden tener lugar reacciones de intercambio de iones, que no modifican la composición general de la mezcla. Tal mezcla posibilita el ajuste de una sensibilidad deseada a través de la relación de mezcla y en este caso al mismo tiempo es extraordinariamente estable al almacenamiento.

La sustancia explosiva inicial puede comprender adicionalmente un 5,5-azototetrazolato. A través del 5,5-tetrazolato se puede hacer la sustancia explosiva inicial más sensible frente a influencias mecánicas, por ejemplo cuando se desea un encendido a través de impacto o fricción.

En una configuración de la utilización de acuerdo con la invención, la sal se selecciona y la mezcla se compone de tal manera que es estable térmicamente hasta 270°C, en particular 305°C, especialmente 345°C, en particular 355°C, especialmente 360°C.

Cuanto más alta es la estabilidad térmica de la mezcla o de la sal, tanto más estable es al almacenamiento y más segura es de manipular.

El encendido de la sustancia explosiva inicial se puede realizar eléctricamente o por medio de al menos un rayo láser. Debido a su alta densidad de energía, una sal de BTA puede encender directamente una sustancia explosiva secundaria. Por lo tanto, una espoleta que contiene la sustancia explosiva inicial puede estar constituida de una fase. Una espoleta de este tipo es más económica y más fácil de fabricar que una espoleta de varias fases.

Además, de acuerdo con la invención, está prevista una espoleta que contiene una sal o una mezcla especificada anteriormente.

A continuación se explica en detalle la invención con la ayuda de la figura 1 y de ejemplos de realización.

La figura 1 muestra la fórmula de la estructura de bistetrazolilamin (Di(1*H*-tetrazol-5-il)amina), cuya sal se utiliza de acuerdo con la invención como sustancia explosiva inicial.

Las sales de BTA utilizadas de acuerdo con la invención se pueden fabricar, por ejemplo, de la siguiente manera:

5 Se prepara bistetrazolilamina a partir de dicianamida sólida y azida sódica con ácido clorhídrico como catalizador como se describe en Klapötke, T. M. y col., J. Mater. Chem., 2008, 18, 5248-5258. Se disolvieron 15,3 g (0,10 mol) de bistetrazolilamina en 50 ml de agua destilada. A ello se añadieron 8,0 g (0,2 mol) de hidróxido sódico como sustancia sólida. La solución se agito hasta su disolución total. Para asegurar que no estaban presentes iones de hidróxido libres, que se precipitarían con iones metálicos como hidróxidos insolubles, en la solución, se añadieron todavía 100 mg de bistetrazolilamina. A continuación se filtró la solución para eliminar bistetrazolilamina libre. La solución se diluyó a 100 ml de agua destilada, de manera que la concentración de bistetrazolilamina sódica en la solución era de 1 molar. La solución obtenida se designa a continuación como solución básica.

1. Preparación de bistetrazolilamina de plata

15 Se agitó 1 ml de solución básica en un matraz de vidrio de 25 ml sobre una placa calefactora caliente a 75°C de un agitador magnético con un núcleo de agitación de 15 mm a 350 revoluciones por minutos. A esta solución se añadieron gota a gota 2,5 ml de solución de nitrato de plata de 1 molar. El nitrato de plata se emplea en exceso, para precipitar de manera fiable la sal de BTA. El matraz de vidrio se colocó después de un minuto sobre un segundo agitador magnético con una placa calefactora no calentada y se dejó enfriar bajo agitación. En este caso se forma una precipitación blanca, que se filtró y se lavó con 5 ml de agua helada y a continuación con 5 ml de etanol frío. A continuación se secó la precipitación en el armario de secado a 40°C durante la noche.

20 2. Preparación de bistetrazolilamina de cobalto(II)

Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 1, empleando en lugar de 2,5 ml de solución de nitrato de plata de 1 molar, 1,5 ml de solución de cloruro de cobalto(II) de 1 molar. La precipitación rosa formada en este caso se separó como se ha descrito en el ejemplo 1 y se secó.

3. Preparación de bistetrazolilamina de cromo(III)

25 Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 1, empleando en lugar de 2,5 ml de solución de nitrato de plata de 1 molar, 1 ml de solución de cloruro de cromo(III) de 1 molar. La precipitación rosa formada en este caso se separó como se ha descrito en el ejemplo 1 y se secó.

4. Preparación de bistetrazolilamina de cobre(II)

30 Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 1, empleando en lugar de 2,5 ml de solución de nitrato de cobre de 1 molar, 1,5 ml de solución de sulfato de cobre de 1 molar. La precipitación verde oscura formada en este caso se separó como se ha descrito en el ejemplo 1 y se secó.

35 Para la investigación de las propiedades mecánicas de sales de BTA se determinó su temperatura de desintegración por medio de "Calorimetría de Exploración Diferencial" (DSC). En los valores identificados en la Tabla 1 con "*" se realizó la determinación solamente a través de un ensayo de placas calefactoras, es decir, que a una temperatura máxima de 360°C, no se produjo ninguna reacción. Una "-" identifica un valor no medido.

40 La sensibilidad a la fricción se calculó por medio de un aparato de fricción normalizado del Departamento Federal para Ensayo de Materiales (BAM), modelo pequeño. Los valores indican en cada caso una fuerza que ejerce un pasador contenido en el aparato de fricción sobre una superficie de fricción contenida en el aparato de fricción, sobre la que está aplicada una muestra de la sustancia a ensayar. La sensibilidad al impacto se calculó por medio de un martillo de caída normalizado, que cae sobre una muestra de la sustancia a investigar, del Departamento Federal para Ensayo de Materiales, modelo pequeño. En este caso se variaron, respectivamente, la altura de caída y el peso del martillo de caída.

Se calcularon los siguientes valores:

Sustancia	Desintegración/°C (DSC)	Impacto [J]	Fricción [N]
BTA	230	>1	>20
Ag ₂ BTA	360	>1	>20
CoBTA	310	>1	>20

Cr ₂ BTA ₃	>360*	>1	>20
CuBTA	275	>1	>20
Cu ₂ BTA	-	>1	>20
FeBTA	.	>1	>20
NiBTA	-	>1	>20

Tabla 1

Para la investigación de la sensibilidad al láser de dichas sales se irradiaron éstas con un rayo láser que presenta un diámetro de 0,5 mm de la longitud de onda y potencia indicadas en cada caso. En este caso, se calcularon las siguientes reacciones:

5

Sustancia	532 nm, 20 mW	532 nm, 200 mW	630 nm, 200 mW
BTA	Ninguna reacción	Ninguna reacción	Ninguna reacción
Ag ₂ BTA	Ninguna reacción	Detonación	Ninguna reacción
CoBTA	Ninguna reacción	Detonación	Deflagración
Cr ₂ BTA ₃	Ninguna reacción	Ninguna reacción	Deflagración
CuBTA	Ninguna reacción	Ninguna reacción	Deflagración
Cu ₂ BTA	Ninguna reacción	Ninguna reacción	Detonación
FeBTA	Ninguna reacción	Deflagración	Deflagración
Fe ₂ BTA ₃	Ninguna reacción	Deflagración	Deflagración
NiBTA	Ninguna reacción	Ninguna reacción	Deflagración

Tabla 2

Los resultados de ensayo anteriores muestran que las sales de BTA investigadas presentan una temperatura de desintegración alta y son relativamente insensibles frente a impacto y fricción, pero se pueden encender con un rayo láser de potencia reducida.

10

REIVINDICACIONES

- 1.- Utilización de una sal de bistetrazolilamina (BTA) o de una mezcla, que contiene una sal de este tipo, como sustancia explosiva inicial, en la que la sal comprende una sal de cobre, cobalto, cromo, hierro o níquel o CuBTA.
- 5 2.- Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la sal comprende Ag_2BTA , CoBTA , Cr_2BTA_3 , FeBTA , Fe_2BTA_3 o NiBTA .
- 3.- Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la sal no es una sal de plomo o de otro elemento tóxico y/o la sustancia explosiva inicial no es nitrato, ni halogenato, en particular no es clorato y/o peclorato.
- 10 4.- Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la mezcla comprende al menos dos sales diferentes de las sales especificadas de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.
- 5.- Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la sustancia explosiva inicial comprende exclusivamente la mezcla de acuerdo con la reivindicación 4 o adicionalmente un 5,5'-azotetrazolato.
- 15 6.- Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la sal está seleccionada y la mezcla está compuesta de tal forma que es estable térmicamente hasta 270°C , en particular 305°C , especialmente 345°C , en particular 355°C , especialmente 360°C .
- 7.- Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el encendido de la sustancia explosiva inicialmente se realiza eléctricamente o por medio de al menos un rayo láser.
- 8.- Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que una espoleta que contiene la sustancia explosiva inicial está constituida de una fase.
- 20 9.- Espoleta, que contiene una sal o una mezcla especificada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.

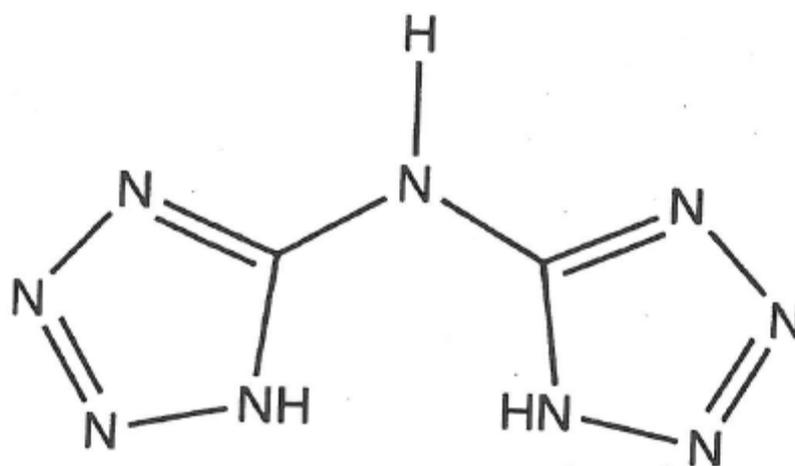


Fig. 1