

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 236**

21 Número de solicitud: 201630061

51 Int. Cl.:

**F42B 12/72**

(2006.01)

12

## PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**19.01.2016**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**04.10.2016**

Fecha de concesión:

**04.10.2017**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**11.10.2017**

73 Titular/es:

**RAMOS SAZ, Fernando Víctor (50.0%)  
Balears 35-12  
46023 Valencia (Valencia) ES y  
VALLBONA CARDO, Luis (50.0%)**

72 Inventor/es:

**RAMOS SAZ, Fernando Víctor**

54 Título: **Composites no tóxicos de alta densidad para caza, tiro, pesca y otros usos deportivos compuestos por matriz biodegradable o reciclada y carga cerámica**

57 Resumen:

La presente invención titulada "Composites no tóxicos de alta densidad para caza, tiro, pesca y otros usos deportivos compuestos por matriz biodegradable o reciclada y carga cerámica" dispone una serie de materiales compuestos de alta densidad diseñados para la sustitución del plomo en la caza, el tiro, la pesca y otros usos deportivos. Estos materiales están compuestos por matriz polimérica, preferiblemente biodegradable o reciclada y carga cerámica, concretamente partículas de carburo de wolframio. La matriz polimérica puede estar constituida a partir de cualquier polímero ecológico conocido o incluso mezclas entre varios de ellos. A diferencia del plomo, estos compuestos son completamente respetuosos con el medio ambiente, carecen de toxicidad y sus propiedades mecánicas son variables dependiendo del polímero empleado como matriz, el porcentaje de carga y el tamaño de las partículas de esta. Por lo tanto las propiedades del material podrán ajustarse fácilmente en función del uso que vaya a desempeñar.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 585 236 B1

**DESCRIPCIÓN**

5 **COMPOSITES NO TÓXICOS DE ALTA DENSIDAD PARA CAZA, TIRO, PESCA Y OTROS USOS DEPORTIVOS COMPUESTOS POR MATRIZ BIODEGRADABLE O RECICLADA Y CARGA CERÁMICA**

**SECTOR DE LA TÉCNICA**

10 La presente invención se encasilla entre el sector de la industria metal-cerámica y la de procesos de transformación de compuestos plásticos y pertenece al campo de aquellos materiales de alta densidad empleados en el mundo cinegético y del deporte, en especial aquellos materiales que experimentan durante su vida útil un vertido o exposición prolongada al medio ambiente inherente a la naturaleza de utilización,  
15 concretamente materiales empleados en la fabricación de munición ecológica para actividades como la caza o tiro y en la fabricación de pesos ecológicos para la pesca entre otros usos deportivos.

20 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Actualmente el plomo es el material mayormente empleado en la fabricación de munición de caza o tiro, al igual que en la de pesos para la pesca. Su alta densidad y ductilidad hacen que haya sido el material idóneo para este fin. Sin embargo, presenta  
25 una alta toxicidad que implica cierta contaminación del medio ambiente y la muerte de multitud de especies, principalmente aves.

Algunas patentes han apostado por la sustitución del plomo realizando compuestos mediante mezclas de diferentes metales y aleaciones de alta densidad como es el  
30 caso de la patente ES2223305A1.

Otras, como la patente US006101949A incorporan polvos de metales y aleaciones de metales no tóxicos como son el wolframio y el ferrowolframio en matrices poliméricas con carácter biodegradable. De esta forma los inventores consiguen una munición que  
35 se desintegrará por completo tras permanecer expuesta al medio durante un tiempo determinado y sin contaminarlo, aunque su fabricación suponga la incorporación de

dicho metal virgen o aleación metálica fabricada exclusivamente con este fin.

La recientemente solicitada patente ES2540789A1 describe la fabricación de munición de caza en su totalidad, tanto la vaina o carcasa como los proyectiles a partir de  
5 polímeros biodegradables como la policaprolactona y cargas minerales inertes y no tóxicas del grupo de los carbonatos y sales minerales, tales como el carbonato cálcico, bicarbonato sódico o sulfato de bario. Dada la baja densidad de los materiales utilizados como carga, el rango de densidades que esta patente propone para sus proyectiles no excede de  $6 \text{ g/cm}^3$ , densidad inferior a la del acero y por tanto altamente  
10 ineficaz en términos de balística.

La US5859090A es la principal patente en conflicto con la anterior ES2540789A1. Esta describe únicamente la fabricación de la vaina o carcasa de proyectiles para caza a partir de polímeros biodegradables como la policaprolactona, por lo que no tiene  
15 mayor relevancia ante la presente invención.

## **EXPLICACIÓN DE LA INVENCION**

20 La presente invención tiene como objeto el desarrollo y la fabricación de materiales compuestos ecológicos alternativos al plomo principalmente para munición de caza o tiro y para pesos de pesca, empleando materiales poliméricos y cerámicos no tóxicos, reciclados o biodegradables, totalmente respetuosos con el medio ambiente. También el diseño y fabricación de dicha munición o pesos a partir del nuevo material  
25 compuesto desarrollado.

La presente invención dispone materiales compuestos ecológicos que comprenden una matriz polimérica biodegradable o reciclada y partículas cerámicas incorporadas en su seno como refuerzo o carga. El principal uso de la invención es la sustitución del  
30 plomo y/o otros materiales de alta densidad en la fabricación de los proyectiles contenidos en la munición de caza o tiro, ya sean balas, postas, perdigones, etc. También en la fabricación de todo tipo de pesos empleados en la pesca.

La composición de estos materiales compuestos varía en función de las propiedades  
35 finales deseadas.

En su fabricación particular se emplean como matriz polímeros reciclados (poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, etc.) y/o biodegradables (derivados de los poliésteres alifáticos, almidones, etc.), no obstante cualquier polímero termoplástico comercial o mezclas de varios pueden ser empleadas, siempre que no experimenten toxicidad o problemas ambientales derivados de su vertido al medio. También es posible la adición de plastificantes, lubricantes, antioxidantes y cualquier otro aditivo en la matriz polimérica, siempre y cuando estos no supongan un riesgo medioambiental.

En su fabricación particular se emplea como carga o refuerzo polvo de carburo de wolframio reciclado de la industria metal-cerámica, este puede contener pequeños porcentajes de cobalto con poca influencia sobre el resultado final. También puede emplearse polvo de carburo de tungsteno virgen, aunque de esta forma el producto final pierde parte de su carácter sostenible. La granulometría del polvo de carburo de tungsteno a emplear es variable entre 0,1-500  $\mu\text{m}$ , incluso se pueden combinar diferentes tamaños de polvo. La incorporación de estas partículas cerámicas de alta densidad (en torno a 14,5  $\text{g/cm}^3$ ) en el seno de la matriz polimérica, permite la obtención de un material compuesto con una densidad y propiedades aptas para su uso como munición o peso en aplicaciones cinegéticas y deportivas.

En la fabricación particular del material compuesto de la invención, las fracciones volumétricas de polvo de carburo de wolframio empleado como carga o refuerzo oscilan entre 0,10 y 0,70. Las fracciones máscas de polvo de carburo de wolframio empleado como carga o refuerzo oscilan entre 0,60 y 0,98. La densidad final del material compuesto puede oscilar entre 2 y 11  $\text{g/cm}^3$ , en función de la proporción de material cerámico de refuerzo y de la densidad del polímero empleado como matriz.

## REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

30

EJEMPLO 1. (Datos exactos, fabricación de referencia)

Se ha fabricado grana del material de la invención empleando matriz biodegradable, concretamente PLA Ingeo® 3260HP con densidad 1,24  $\text{g/cm}^3$ . Como carga se ha empleado carburo de wolframio en polvo (diámetro aprox. 17-23  $\mu\text{m}$ ), grado

WCCT1850 suministrado por la empresa Ceratizit S.A. Su densidad real es de 14,5 g/cm<sup>3</sup>.

5 Los compuestos han sido procesados a aproximadamente 200 °C mediante una extrusora de doble husillo corrotativa de laboratorio Prism Eurolab 16 con relación L/D 25:1. Dosificando los componentes a las proporciones deseadas se han obtenido los compuestos preferidos de la Tabla 1.

Tabla 1: Compuestos preferidos obtenidos.

| Muestra  | Polímero Matriz | Fracción másica refuerzo WC | Fracción volumétrica refuerzo WC | Densidad real (g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------|-----------------|-----------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| PLA+70WC | PLA             | 70                          | 17                               | 3,35                               |
| PLA+80WC | PLA             | 80                          | 25                               | 4,62                               |
| PLA+90WC | PLA             | 90                          | 43                               | 6,98                               |
| PLA+95WC | PLA             | 95                          | 62                               | 8,83                               |

10 La granza del material compuesto obtenido con las diferentes proporciones de refuerzo fue obtenida cortando el hilo de compuesto a la salida de la extrusora mediante una pelletizadora. Esta granza fue empleada en la fabricación de probetas para caracterizar el material mediante diferentes tipos de ensayos: densidad, resistencia a impacto y tracción, bio-desintegración, SEM, etc.

15 Ensayos de desintegración llevados a cabo según normativa europea (UNE-EN ISO 20200:2006) han determinado que existe una considerable pérdida de masa a lo largo del tiempo lo cual indica que existe una tendencia a la desintegración total de las muestras si son expuestas durante periodos de tiempo más largos. El polvo de carburo de wolframio permanecerá en el medio como único residuo sin presentar ningún riesgo para la flora ni la fauna ya que carece de toxicidad y posee una alta estabilidad  
20 química.

#### EJEMPLO 2. (Datos exactos, fabricación de referencia)

25 Se ha fabricado granza del material de la invención empleando matriz reciclada, concretamente polietileno de alta densidad (HDPE) reciclado grado de inyección con densidad de 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Como carga se ha empleado carburo de wolframio en polvo

(diámetro aprox. 17-23  $\mu\text{m}$ ), grado WCCT1850 suministrado por la empresa Ceratizit S.A. Su densidad real es de 14,5  $\text{g/cm}^3$ .

- 5 Los compuestos han sido procesados a aproximadamente 200 °C mediante una extrusora de doble husillo corrotativa de laboratorio Prism Eurolab 16 con relación L/D 25:1. Dosificando los componentes a las proporciones deseadas se han obtenido los compuestos preferidos de la Tabla 2.

Tabla 2: Compuestos preferidos obtenidos.

| Muestra   | Polímero Matriz | Fracción másica refuerzo WC | Fracción volumétrica refuerzo WC | Densidad real ( $\text{g/cm}^3$ ) |
|-----------|-----------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| HDPE+70WC | HDPE            | 70                          | 14                               | 2,68                              |
| HDPE+80WC | HDPE            | 80                          | 21                               | 3,77                              |
| HDPE+90WC | HDPE            | 90                          | 38                               | 5,86                              |
| HDPE+95WC | HDPE            | 95                          | 56                               | 8,04                              |

- 10 La granza del material compuesto obtenido con las diferentes proporciones de refuerzo fue obtenida cortando el hilo de compuesto a la salida de la extrusora mediante una pelletizadora. Esta granza fue empleada en la fabricación de probetas para caracterizar el material mediante diferentes tipos de ensayos: densidad, resistencia a impacto y tracción, bio-desintegración, SEM, etc.
- 15 Además se conformó granza parcialmente esférica del compuesto de mayor densidad (HDPE+95WC con 8,04  $\text{g/cm}^3$ ) con la cual se rellenaron algunos cartuchos de caza con exactamente 32 g y fueron disparados a modo de prueba para confirmar que la maleabilidad e integridad del material era similar a la de los proyectiles de plomo.
- 20 En una fabricación preferida en la que se desea obtener granza esférica para emplearla directamente como perdigones o postas para la caza/tiro, o pesos para la pesca, se incluirá tras el proceso de extrusión un sistema periférico de corte en cabeza (Underwater Pelletizing System) que permite el corte del material compuesto bajo un flujo constante de agua. Mediante una serie de ajustes, este proceso de corte permite
- 25 obtener granza prácticamente esférica de diámetro variable según el tamaño de los orificios de extrusión.

**REIVINDICACIONES**

1. Material compuesto de alta densidad no tóxico diseñado para la fabricación de munición y pesos para caza/tiro y pesca ecológicos, caracterizado por disponer de una matriz polimérica y partículas cerámicas distribuidas en su seno actuando como carga o refuerzo.
2. Material compuesto caracterizado según reivindicación 1, caracterizado porque la matriz polimérica está constituida por cualquier tipo de polímero o mezcla siempre que no experimenten toxicidad o problemas ambientales derivados de su vertido al medio, siendo preferible la utilización de polímeros biodegradables o reciclados.
3. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las partículas cerámicas de carga o refuerzo que lo constituyen son de carburo de wolframio.
4. Material compuesto caracterizado según reivindicación 3, caracterizado porque las partículas de carburo de wolframio empleadas como carga o refuerzo han sido obtenidas a partir de material reciclado de la industria metal-cerámica conteniendo por tanto cantidades de cobalto comprendidas entre 1-15%. También cabe la posibilidad de emplear partículas de carburo de wolframio virgen, es decir fabricado expresamente con este fin, lo cual reducirá parcialmente la sostenibilidad del material obtenido en este caso.
5. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las partículas cerámicas de carga o refuerzo tiene un diámetro medio de 0,1-500  $\mu\text{m}$ .
6. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fracción volumétrica de polvo de carburo de wolframio empleado como carga o refuerzo oscila entre 0,10-0,70, y la fracción másica de polvo de carburo de wolframio empleado como carga o refuerzo oscila entre 0,60- 0,98.
7. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque su densidad oscila entre 2-11  $\text{g/cm}^3$ .

- 5
8. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por ser fabricado mediante la técnica de compounding, empleando procesos de extrusión de plástico.
- 10
9. Munición de tiro/caza y pesos de pesca ecológicos fabricados a partir del material compuesto de las reivindicaciones anteriores.
- 10
10. Munición de tiro/caza y pesos de pesca ecológicos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque podrá ser fabricada mediante técnicas de corte en cabeza en el mismo momento de su extrusión. También mediante otras técnicas de postprocesado del plástico como inyección o compresión.

15



- ②① N.º solicitud: 201630061  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 19.01.2016  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **F42B12/72** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados                                                                                                                                                             | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| X         | Base de datos WPI, semana 200305, Thomson Scientific, Londres, GB; [Recuperado el 06.05.2016] Recuperado de EPOQUE; N° de acceso: 2003-050489 & JP 2002277198 A (ASAH) 25.09.2002 | 1-10                       |
| X         | ES 2165133 T3 (POUDRES & EXPLOSIFS STE NALE) 01.03.2002, columna 2, líneas 28-52; columna 4, línea 48 – columna 5, línea 2.                                                       | 1-10                       |
| X         | CA 2337469 A1 (BAYER AG) 27.01.2000, resumen; página 11, líneas 24-29; ejemplo 1.                                                                                                 | 1-10                       |
| X         | US 6517774 B1 (BRAY ALAN V et al.) 11.02.2003, resumen; descripción.                                                                                                              | 1,2,5,9,10                 |
| X         | US 2008000379 A1 (HANSEN RICHARD D) 03.01.2008, resumen; párrafos 13,14; ejemplo 1.                                                                                               | 1,2,8,9,10                 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia  
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría  
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita  
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud  
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
11.05.2016

Examinador  
M. Ojanguren Fernández

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

F42B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 11.05.2016

**Declaración**

|                                                 |                       |           |
|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------|
| <b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>            | Reivindicaciones      | <b>SI</b> |
|                                                 | Reivindicaciones 1-10 | <b>NO</b> |
| <b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b> | Reivindicaciones      | <b>SI</b> |
|                                                 | Reivindicaciones 1-10 | <b>NO</b> |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación                                                                                                                                                    | Fecha Publicación |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| D01       | Base de datos WPI, semana 200305, Thomson Scientific, Londres, GB;<br>[Recuperado el 06.05.2016] Recuperado de EPOQUE; Nº de acceso:<br>2003-050489 & JP2002277198 A (ASAH) 25.09.2002 |                   |
| D02       | ES 2165133 T3 (POUDRES & EXPLOSIFS STE NALE)                                                                                                                                           | 01.03.2002        |
| D03       | CA 2337469 A1 (BAYER AG)                                                                                                                                                               | 27.01.2000        |
| D04       | US 6517774 B1 (BRAY ALAN V et al.)                                                                                                                                                     | 11.02.2003        |
| D05       | US 2008000379 A1 (HANSEN RICHARD D)                                                                                                                                                    | 03.01.2008        |

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un material compuesto por una matriz polimérica y partículas cerámicas distribuidas en su seno.

El documento D1 divulga un proyectil para caza compuesto por una mezcla de una resina biodegradable junto con partículas de carburo de tungsteno sólo o en aleación con cobalto. Dicho proyectil contribuye a la preservación del medio ambiente al no contener plomo y ser biodegradable.

El documento D2 divulga un proyectil no tóxico compuesto por una matriz polimérica biodegradable y partículas de polvo de tungsteno de entre 10 y 300 micrometros y una densidad de entre 7,5 y 10,5 gramos por centímetro cúbico.

El documento D3 divulga también un material moldeable biodegradable compuesto por un polímero biodegradable y un material de carga metálico que puede ser entre otros carburo de tungsteno. Dicho material puede procesarse por técnicas convencionales de moldeo como inyección o extrusión para obtener artículos moldeados como por ejemplo componentes de proyectiles.

El documento D4 divulga un material compuesto de alta densidad formado por partículas de polvo de tungsteno y un ligante polimérico que puede ser entre otros un derivado celulósico biodegradable. Dicho material se puede fabricar por procesos de compounding (ver ejemplo 5) y se utiliza entre otras aplicaciones para la fabricación de proyectiles.

Por último, el documento D5 divulga un material para munición libre de plomo constituido por tungsteno y una resina de hidroxipropilcelulosa.

Por lo tanto, a la vista de estos documentos, las reivindicaciones 1 a 10 de la presente solicitud carecen de novedad y de actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP).