

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 042**

51 Int. Cl.:

C06C 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2008 PCT/NL2008/050215**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2008 WO08127106**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2008 E 08741636 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2155630**

54 Título: **Una composición pirotécnica con baja emisión de humo para la producción de llamas de color**

30 Prioridad:

16.04.2007 EP 07106229

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

15.06.2017

73 Titular/es:

**CLEARSPARK, LLC (100.0%)
1401 FLOWER STREET
GLENDALE, CA 91201, US**

72 Inventor/es:

**WEBB, RUTGER;
ZEBREGS, MARTIJN;
ZEVENBERGEN, JOHN FRANCISCUS y
VAN ROOIJEN, MURK PIETER**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 617 042 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

Una composición pirotécnica con baja emisión de humo para la producción de llamas de color

5 La presente invención se relaciona con una composición pirotécnica que contiene cloro para la producción de llamas de color.

10 Los fuegos artificiales de colores convencionales contienen cantidades significativas de sales metálicas y perclorato para generar el o los colores deseados. Tales fuegos artificiales afectan al medio ambiente ya que un pequeño porcentaje de estrellas o bengalas no quemadas contienen perclorato y eventualmente pueden terminar en el agua potable. Otro problema conocido asociado con los fuegos artificiales es la generación de una gran cantidad de humo, que causa grandes problemas en lugares cerrados como, por ejemplo, estadios deportivos dentro de las ciudades.

15 En las patentes de Estados Unidos núms. 6,214,139 y 5,917,146 se presentan sales metálicas de varios materiales energéticos con alto contenido de nitrógeno y bajo contenido de carbono como ingredientes viables para las composiciones de los fuegos artificiales con baja emisión de humo.

20 La patente JP-S-5 622 698 describe composiciones para fuegos artificiales que consisten de más de 60 % en peso de nitrocelulosa (que contiene de 8 a 13,5 % en peso de N), de 0 a 1 % en peso de agente de color convencional. De 0 a 1 % en peso de agente de generación de chispa convencional y de 0 a 10 % en peso de agente adhesivo.

25 Los materiales energéticos con alto contenido de nitrógeno y bajo contenido de carbono mencionados en estos documentos son, sin embargo, compuestos que no se encuentran fácilmente disponibles. Para preparar estos compuestos se requieren síntesis de múltiples etapas. Además, en algunas de estas síntesis se requieren precursores químicos hostiles, tóxicos o peligrosos para el medioambiente. Estas dos cuestiones se añaden considerablemente al precio de las sales metálicas de alto contenido de nitrógeno y bajo contenido de carbono.

30 El objetivo de la presente invención es reducir el impacto ambiental de los fuegos artificiales proporcionando composiciones pirotécnicas libres de perclorato de baja emisión de humo que pueden usarse en los fuegos artificiales, y composiciones que incluyen materiales que contienen un alto contenido de nitrógeno y bajo contenido de carbono que se encuentre ampliamente disponible en la industria química (un producto llamado a granel).

35 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que este objetivo puede materializarse cuando se hace uso de una composición pirotécnica que contiene cloro que comprende un colorante y una nitrocelulosa particular.

40 En consecuencia, la presente invención se relaciona con una composición pirotécnica que contiene cloro para producir llamas de color que está sustancialmente libre de perclorato cuya composición comprende una nitrocelulosa derivada de un material de partida de nitrocelulosa fibroso que ha sido parcialmente disuelto durante el proceso de preparación de la composición pirotécnica y un colorante, en donde la nitrocelulosa está presente en una cantidad de 85 a 95 % en peso, en base a la composición pirotécnica total y en donde de 3 a 80 % en peso del material de partida de nitrocelulosa fibrosa se ha disuelto durante el proceso de preparación de la composición pirotécnica.

45 Aparte del hecho de que la composición pirotécnica que contiene cloro de acuerdo con la presente invención está sustancialmente libre de perclorato y genera poco humo, tiene las ventajas de que tiene una alta capacidad de extrusión, una velocidad de combustión bien controlada, y genera patrones de color atractivos.

50 Las composiciones pirotécnicas que contienen cloro de acuerdo con la presente invención están sustancialmente libres de perclorato. En el contexto de la presente invención, esto significa que van a contener no más del nivel típico de impurezas (*es decir*, cantidades traza) de perclorato. Por lo tanto, preferentemente, las presentes composiciones pirotécnicas contienen menos de 0,05 % (m/m) (porcentaje en masa), en base a la composición pirotécnica total.

En la composición pirotécnica, de acuerdo con la presente invención, la nitrocelulosa está presente en una cantidad en el intervalo de 85 a 95 % en peso, en base a la composición pirotécnica total.

55 Preferentemente, la nitrocelulosa que se usa de conformidad con la presente invención tiene un contenido de nitrógeno de menos de 14 % en peso. Con mayor preferencia, la nitrocelulosa tiene un contenido de nitrógeno en el intervalo de 12 a 13,5 % en peso.

60 De 3 a 80 % en peso del material de partida de nitrocelulosa fibrosa se disuelve durante el proceso de preparación de la composición pirotécnica.

65 De manera adecuada, el material de partida de nitrocelulosa fibrosa se disuelve al menos en parte mediante el uso de una mezcla de disolventes orgánicos. Los disolventes adecuados incluyen acetona, etanol, acetato de etilo, acetato de butilo, butanol isopropanol, metil etil cetona, y metil isobutil cetona. Los disolventes preferidos incluyen acetona y etanol. Preferentemente, se usa una mezcla de acetona y etanol.

Preferentemente, el colorante está presente en una cantidad en el intervalo de 1 a 10 % en peso, en base a la composición pirotécnica total.

5 Preferentemente, el colorante se selecciona del grupo que consiste en aminotetrazol estroncio, aminotetrazol bario, nitrato de estroncio, nitrato de bario y clorato de bario.

Preferentemente, el colorante comprende aminotetrazol estroncio o aminotetrazol bario.

10 De manera adecuada, adicionalmente la presente composición pirotécnica comprende un agente oxidante en una cantidad en el intervalo de 1 a 80 % en peso, en base a la composición pirotécnica total.

Preferentemente, el agente oxidante se selecciona del grupo que consiste en KClO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, y $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$.

15 Con mayor preferencia, el agente oxidante comprende NH_4NO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

La presente invención se relaciona además con un artículo pirotécnico que comprende la composición pirotécnica de acuerdo con la presente invención.

20 Adicionalmente, la presente invención proporciona también un método para la preparación de la composición pirotécnica de acuerdo con la presente invención, el método comprende mezclar el material de partida de nitrocelulosa, el colorante y el donante de cloro y mezclar la mezcla así obtenida con una mezcla de disolventes orgánicos, extrudir el material así obtenido, y evaporar el disolvente presente en el material extrudido con el fin de obtener un material poroso.

25 La sal metálica puede obtenerse por reacción de un compuesto metálico correspondiente con 5-aminotetrazol. Preferentemente, la sal metálica se obtiene por reacción del hidróxido metálico, sulfato metálico, cloruro metálico o nitrato metálico correspondiente con 5-aminotetrazol. Con mayor preferencia, la sal metálica se obtiene por reacción del hidróxido metálico, sulfato metálico, cloruro metálico o nitrato metálico correspondiente con 5-aminotetrazol. Con la máxima preferencia, la sal metálica se obtiene por la reacción del hidróxido metálico correspondiente con 5-aminotetrazol.

El 5-aminotetrazol puede estar en forma anhidra o conteniendo cristales de agua.

35 De manera adecuada, el metal que se usa en la sal metálica se selecciona del grupo que consiste en calcio, estroncio, bario, cobre, potasio, hierro, magnesio, litio, boro, titanio, antimonio y aluminio.

Preferentemente, el metal es estroncio, bario o cobre.

40 Las mezclas de diversas sales metálicas pueden usarse de manera adecuada para obtener los colores deseados.

De manera adecuada, la sal metálica que se usa puede protonarse por medio de un ácido.

45 De manera adecuada, el ácido se selecciona del grupo que consiste en cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, yoduro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno, ácido nítrico, ácido clórico y ácido perclórico.

Preferentemente, el ácido es cloruro de hidrógeno, ácido clórico o ácido perclórico.

50 De manera adecuada, el agente oxidante se selecciona del grupo que consiste en nitrato de amonio, nitrato de bario, clorato de bario, nitrato de estroncio y nitrato de potasio.

Preferentemente, el agente oxidante comprende nitrato de amonio.

55 El combustible pirotécnico se selecciona del grupo que consiste en nitrocelulosa, celulosa, 5-amino-1H-tetrazol (CH_3N_5), nitrato de guanidina, goma arábiga, goma de color rojo y goma laca.

Preferentemente, el combustible pirotécnico comprende nitrocelulosa o celulosa.

60 El combustible pirotécnico para usar de conformidad con la presente invención puede aplicarse en forma líquida así como en forma de polvo. Aparte de la nitrocelulosa y la celulosa puede usarse además como combustible pirotécnico un compuesto diferente tal como, por ejemplo, 5 amino 1H tetrazol.

65 Las composiciones pirotécnicas de acuerdo con la presente invención contienen cloro. De manera adecuada, la presente composición pirotécnica comprende cloro en una cantidad en el intervalo de 1 a 20 % en peso, preferentemente en el intervalo de 0,2 a 5 % en peso, en base a la composición pirotécnica total. El cloro puede

proporcionarse por el colorante o por un donante de cloro separado. Tal donante de cloro está presente de manera adecuada en una cantidad de 1 a 20 % en peso, en base a la composición pirotécnica total.

El cloro se proporciona preferentemente por cloruro de amonio. Otros donantes de cloro pueden usarse, tales como los que se han descrito en la técnica anterior de la pirotecnia, por ejemplo, cauchos clorado tales como Parlon, Pergut, Alloprene, (nombres comerciales), cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno, hexacloroetano o hexaclorobenceno (C_6Cl_6), o ceras cloradas o parafina cloradas.

Con mayor preferencia, el cloro se proporciona por cloruro de amonio.

La composición pirotécnica para ser usada de conformidad con la presente invención puede incluir otros componentes convencionales (modificador de la velocidad de quemado, estabilizador, aditivos de procesamiento, flegmatizador, *etcétera*) que son comunes para los expertos en la materia. Si están presentes, estos componentes estarán presentes en una cantidad de menos de 10 % en peso, en base a la composición pirotécnica total.

La presente invención se relaciona además con un artículo pirotécnico que comprende la composición pirotécnica de conformidad con la presente invención.

Adicionalmente, la presente invención se relaciona con el uso de una sal metálica de 5-aminotetrazol en un artículo pirotécnico como se describió anteriormente en la presente descripción.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Una composición pirotécnica de conformidad con la presente invención y en forma de estrellas libres de perclorato de ultra baja emisión de humo rojo (nombre en clave MZ5A) se preparó con la siguiente composición: 100 gramos (94,79 % en peso) de fibras de nitrocelulosa (NC), 13,5 % en peso de N de Bergerac; 5,27 gramos (5 % en peso) de aminotetrazol estroncio (Sr-AT) como el sintetizado por los inventores; 0,22 gramos (0,21 % en peso) de NH_4Cl , para análisis, Merck KGaG, número de catálogo 1.01145.1000.

La NC se secó durante dos días a 45 °C en una estufa Heraeus para eliminar toda el agua. Tanto el Sr-AT como los cristales de NH_4Cl se trituraron hasta un polvo fino mediante el uso de un mortero y mano de mortero para asegurar una mezcla íntima. Un matraz Erlenmeyer se llenó con 35,14 g de acetona y 50 g de etanol. Esta mezcla se agitó hasta que se mezcló homogéneamente. Se usó esta mezcla de disolvente para dar una proporción de NC:acetona de 74:26.

Para empezar, se añadió la mitad de la mezcla de disolventes a 50 g de la NC, en un mezclador S-Blader de pequeña escala (mezclador IKA). Después de 10 minutos las paletas de mezclado se rasparon libres de grumos, después de lo cual se reinició el mezclador. Después de 15 minutos se añadieron otros 25 g de NC después de lo cual se reinició el mezclador. Después de 20 minutos el polvo fino NH_4Cl y Sr-AT se añadió al mezclador. Después de 35 minutos se añadieron los remanentes de NC y del disolvente. Después se continuó mezclando hasta 60 minutos, después de comenzar el mezclador se vació. Esta mezcla se introdujo en el Reómetro Capilar de Doble Barril Rosand. Debajo de los barriles de este Reómetro Rosand, se instaló una boquilla de extrusión de 10 mm. Después de llenar, los pistones se bajan a una velocidad de 100 mm/min, mientras que las presiones se mantienen entre 2,5 y 3,2 MPa (de 25 a 32 bar). Por debajo del Reómetro Rosand se recogió el producto extrudido y se cortó de forma manual en cilindros de 1 cm de largo. Estas estrellas cilíndricas se secaron en una estufa Heraeus a 40 °C durante 12 horas, para eliminar todos los disolventes, y luego las estrellas se secaron en una estufa de vacío Gallenkamp a 40 °C durante 5 horas.

Ejemplo 2

Una composición pirotécnica de conformidad con la presente invención y en forma de estrellas libres de perclorato de ultra baja emisión de humo rojo (nombre en clave MZ6) se preparó con la siguiente composición: 100 gramos (93,35 % en peso) de fibras de nitrocelulosa (NC), 13,5 % en peso de N de Bergerac; 5,26 gramos (4,91 % en peso) de aminotetrazol bario, como el sintetizado por los inventores; 1,86 gramos (1,74 % en peso) de NH_4Cl , para análisis, Merck KGaG. Dicha composición se preparó de la misma manera que la mezcla de estrellas libres de perclorato de ultra baja emisión de humo rojo descrita en el Ejemplo 1.

Será evidente para los expertos en la técnica que el reómetro Rosand se usó para producir las estrellas en una escala de laboratorio (*es decir*, típicamente lotes a pequeña escala), mientras que al mismo tiempo permite a los usuarios medir parámetros reométricos importantes que son cruciales para los procesos de extrusión a gran escala. El extrusor de doble husillo Theyson (cogiratorio, auto limpieza, de 45 mm, longitud del tornillo 1305, 29 L/D) es una opción adecuada y atractiva para la producción a gran escala de las estrellas pirotécnicas que se describen en esta descripción.

Reivindicaciones

- 5 1. Una composición pirotécnica que contiene cloro para producir llamas de color que está sustancialmente libre de perclorato cuya composición comprende una nitrocelulosa que se deriva de un material de partida de nitrocelulosa fibroso que ha sido parcialmente disuelto durante el proceso de preparación de la composición pirotécnica, y un colorante, en donde la nitrocelulosa está presente en una cantidad de 85 a 95 % en peso, en base a la composición pirotécnica total, y
10 en donde de 3 a 80 % en peso del material de partida de nitrocelulosa fibrosa se ha disuelto durante el proceso de preparación de la composición pirotécnica.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la nitrocelulosa tiene un contenido de nitrógeno de menos de 14 % en peso.
- 15 3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la nitrocelulosa tiene un contenido de nitrógeno en el intervalo de 12 a 13,5 % en peso.
4. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el colorante está presente en una cantidad en el intervalo de 1 a 10 % en peso, en base a la composición pirotécnica total.
- 20 5. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el colorante se selecciona del grupo que consiste en aminotetrazol estroncio, aminotetrazol bario, nitrato de estroncio, nitrato de bario y clorato de bario.
- 25 6. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el cloro está presente en una cantidad de 1 a 20 % en peso, en base a la composición pirotécnica total.
7. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el cloro se proporciona por cloruro de amonio, cauchos clorados, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, hexacloretano, hexaclorobenceno, ceras cloradas, o parafina clorada.
- 30 8. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que adicionalmente comprende un agente oxidante en una cantidad en el intervalo de 1 a 80 % en peso, en base a la composición pirotécnica total.
- 35 9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el agente oxidante se selecciona del grupo que consiste en KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, y $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
- 40 10. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que adicionalmente comprende una sal metálica de (5-aminotetrazol) en una cantidad en el intervalo de 1 a 10 % en peso, en base a la composición pirotécnica total.
- 45 11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el metal comprende bario, estroncio o cobre.
12. Un método para preparar una composición pirotécnica que contiene cloro para producir llamas de color de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que comprende
 - mezclar el material de partida de nitrocelulosa, el colorante y un donante de cloro,
 - mezclar la mezcla así obtenida con una mezcla de disolventes orgánicos,
 - extrudir el material así obtenido, y
 - evaporar el disolvente presente en el material extruido con el fin de obtener un material poroso.
- 50 13. Un artículo pirotécnico que comprende la composición pirotécnica como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1-11.