

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 964**

51 Int. Cl.:

C06D 3/00 (2006.01)

C09K 5/16 (2006.01)

F24J 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2013 PCT/US2013/039994**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2013 WO13169813**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2013 E 13788459 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2847145**

54 Título: **Humo de baja llama**

30 Prioridad:

07.05.2012 US 201261643565 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.12.2017

73 Titular/es:

**POLARIS SENSOR TECHNOLOGIES, INC.
(100.0%)
200 West Side Square, Suite 320
Huntsville, AL 35801, US**

72 Inventor/es:

**ERBACH, PETER S. y
BANISH, MICHAEL R.**

74 Agente/Representante:

ILLESCAS TABOADA, Manuel

ES 2 647 964 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

Humo de baja llama

Antecedentes

5 Los dispositivos de generación de humo han generado humo en aplicaciones militares para señalar, para indicar zonas objetivo o de aterrizaje y para ocultar movimientos. Los dispositivos para producir humo oscurecedor para el campo de batalla están típicamente cargados explosivamente, lo que significa que los dispositivos usan una carga explosiva para dispersar partículas finas, o bien son químicamente reactivos, lo que significa que una reacción química genera humo. Algunos dispositivos de generación de humo químicamente reactivos utilizan materiales inorgánicos que se activan en una reacción química automantenida para producir humo como un subproducto de la generación de calor. Los ejemplos de estos dispositivos de generación de humo son las granadas de termita y las granadas de humo de HC (hexacloroetano), TA (ácido tereftálico) y WP (fósforo blanco o fósforo rojo) en el inventario militar actual. Las reacciones en estos dispositivos tienen grandes energías libres de reacción y son necesariamente exotérmicas. Como tales, las reacciones producen considerable calor y compuestos tóxicos o peligrosos. Las reacciones productoras de humo típicas producen mucho más calor de lo necesario para mantener la reacción. Las temperaturas adiabáticas de llama de estos materiales exceden en gran medida los 1000 °C, que es uno de los factores que da lugar a sus características incendiarias.

20 Viner *et al.*, 2010, divulgan que la producción de humo y emanaciones es un obstáculo importante al uso práctico de la polimerización frontal térmica. La temperatura del frente y la cantidad de humo se pueden reducir añadiendo cargas inertes, tales como arcilla y sílice, a la mezcla reactiva. Se ha investigado la posibilidad de incorporar materiales inertes que se fundan (los denominados materiales de cambio de fase) con la mezcla. Se ha demostrado que, además de los parámetros estándar de polimerización frontal, la velocidad y temperatura del frente dependen del punto de fusión y del calor de fusión del material de cambio de fase. Se demuestra que el comportamiento del frente está determinado por la diferencia entre la temperatura de reacción y la temperatura de fusión, siendo el frente más lento y más frío si la fusión se produce más adelante del frente de reacción.

25 La generación de calor es un problema, bien con los dispositivos de generación de humo cargados explosivamente, o bien, químicamente reactivos. Los dispositivos de generación de humo tradicionales son incendiarios y pueden hacer que ardan telas, combustibles, munición y otros combustibles, y provocar quemaduras graves o la muerte. Lo que se desea es una mezcla productora de humo, que pueda producir humo a la par que minimice los peligros incendiarios y químicos de los dispositivos actuales.

30 Sumario

Un dispositivo y procedimiento productores de humo de la presente divulgación producen una reacción productora de humo basada en la polimerización orgánica, no incendiaria. En un modo de realización, el procedimiento de generación de humo comprende iniciar una reacción de polimerización frontal calentando una composición que comprende un compuesto monomérico que es triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y que se polimeriza exotérmicamente tras la iniciación con un compuesto iniciador, y un compuesto iniciador que es peroxibenzoato de t-butilo y que inicia la polimerización del compuesto monomérico presente a una concentración en masa que es al menos un cinco por ciento (5 %) de la concentración en masa del compuesto monomérico. En este modo de realización, el humo producido comprende principalmente productos de descomposición térmica del compuesto iniciador. El iniciador se descompone exotérmicamente. El subproducto que resulta de la generación de humo en este modo de realización es un material sólido que se degrada lentamente con el tiempo si se expone a condiciones externas.

En una reacción polimérica típica, la concentración de iniciador controla la longitud de la cadena del polímero producido. Además, en una reacción polimérica típica, el iniciador se consume, unido químicamente a las moléculas poliméricas. En este tipo de reacción productora de humo, el objetivo, como mínimo, es descomponer y volatilizar el iniciador, así como los aditivos y/o porciones del propio monómero.

45 La polimerización frontal (PF) es un procedimiento en el que la reacción se propaga direccionalmente a través del recipiente de reacción debido al acoplamiento del transporte térmico y la dependencia de Arrhenius de la cinética de una reacción exotérmica. La polimerización frontal es muy parecida a una llama, pero se propaga a través de materiales condensados en lugar de un gas. En las reacciones de polimerización frontal, los componentes se premezclan, pero son estables hasta que se inician por una fuente externa. Por ejemplo, considérese un epoxi de 2 partes: tan pronto como se mezclan los dos componentes, se inicia una reacción exotérmica. Como otro ejemplo, los polímeros de tipo RTV se autoinician una vez que se exponen al oxígeno. Las reacciones desarrolladas aquí funcionan de manera diferente a cualquiera de estos tipos de ejemplos, o similares.

La polimerización frontal es una forma de síntesis autopropagada a alta temperatura (SPHTS). Aquí, el término "a alta temperatura" se usa para indicar más alta que la temperatura ambiente, pero absolutamente más baja en temperatura que los encendedores pirotécnicos usados en las granadas de humo actuales. En la PF, como en el caso de la SPHTS, el sistema no comienza a reaccionar hasta que se aplique suficiente energía al material para que un frente de reacción se propague a través del sistema. Esta onda autopropagada se desplaza rápidamente a través del sistema siempre que se genere suficiente calor en el frente de propagación. De esta manera, estos sistemas son inherentemente

estables hasta que se añade una cantidad de energía suficiente para comenzar la reacción. Los materiales con alta capacidad térmica se pueden incorporar a la mezcla. De esta manera, el sistema se puede girar de tal manera que el calor liberado no dé lugar a un calentamiento excesivo del entorno circundante, reduciendo así los peligros incendiarios. En otras palabras, la adición de materiales de carga tiene el efecto de reducir la temperatura del frente y reducir así el peligro incendiario, puesto que el calor generado "en exceso" se puede "absorber" en el propio material y no transmitirse al entorno.

Los reactivos usados en los compuestos productores de humo divulgados en el presente documento tienen temperaturas de reacción en el intervalo de 300-400 °C. (Sin embargo, como se indicó anteriormente, la temperatura de reacción se puede fijar por encima del ambiente a 400 °C). De esta manera, incluso con materiales combustibles de baja capacidad térmica, es difícil que un dispositivo que usa estos materiales, particularmente el material exterior expuesto, supere las temperaturas necesarias para provocar que los materiales estructurales, tales como madera, se quemen. También es poco probable que, si hubiera una activación accidental de un dispositivo durante el almacenamiento, se encendieran otros dispositivos en el mismo recipiente o se quebraran otros recipientes de almacenamiento. Además, la fabricación de dispositivos con materiales energéticos más bajos también es mucho menos peligrosa que los dispositivos basados en pirotecnia actuales.

En un compuesto de polimerización típico para preparar un polímero, las concentraciones de iniciador son del orden de un 1 % o menos en masa. Esta concentración se expresa en la bibliografía de polímeros como 1 pph (partes por cien del monómero). Como ejemplo, una muestra de 10 gramos con 20 pph de iniciador y 10 pph de sílice pirógena contiene 10 gramos de monómero, 2,0 gramos de iniciador y 1,0 gramos de sílice pirógena. En pruebas experimentales del compuesto productor de humo de la presente divulgación, se descubrió que el incremento de la cantidad de iniciador en el compuesto incrementaba la cantidad de humo producido.

La producción de humo está provocada por una descomposición del par monómero-iniciador en el compuesto de generación de humo. El hecho de que la producción de humo provenga de los pares monómero-iniciador tiene ventajas. En primer lugar, se pueden usar temperaturas de reacción más bajas porque no se requieren temperaturas más altas para volatilizar un tercer componente en la mezcla. Puesto que el iniciador es la fuente del humo en este modo de realización, solo es necesario tener una temperatura de reacción suficiente para mantener la reacción de descomposición del iniciador. Además, se puede lograr una eficacia más alta en la producción de humo. Puesto que el humo se debe al iniciador y ya no a un tercer componente, la masa "extra" ya no era necesaria. El propio monómero se puede descomponer, dando lugar a la producción de humo adicional.

30 Breve descripción de los dibujos:

La divulgación se puede comprender mejor con referencia a los siguientes dibujos. Los elementos de los dibujos no están necesariamente a escala, haciéndose hincapié en su lugar en ilustrar claramente los principios de la divulgación. Además, los números de referencia similares designan partes correspondientes a lo largo de las diversas vistas.

La fig. 1 es un esquema funcional de un ejemplo de prueba, realizada para medir las características de una muestra productora de humo.

Las figs. 2a-2f muestran una serie de mediciones fotográficas que muestran el incremento de la densidad del humo a medida que se activan cantidades crecientes de la muestra de material productor de humo.

La fig. 3 es un gráfico de la densidad óptica frente al tiempo para una diversidad de composiciones productoras de humo sometidas a prueba.

La fig. 4a es un esquema de un mecanismo hipotético de la ruta de descomposición de Luperox® 231.

La fig. 4b es un esquema de un mecanismo hipotético de la ruta de descomposición de las impurezas monoméricas mono y difuncionales en el TMPTA de calidad comercial.

La fig. 5 ilustra los resultados de una serie adicional de pruebas realizadas con concentraciones que se aproximan a 50 pph.

Las figs. 6a-6c ilustran las pruebas realizadas para analizar la iniciación de una reacción productora de humo para medir la cantidad de humo producido cuando la reacción se inició desde el frente de una muestra productora de humo contenida en un frasco de vidrio.

Las figs. 7a-7c ilustran las pruebas realizadas para analizar la iniciación de una reacción productora de humo.

La fig. 8 ilustra una pluralidad de formas cilíndricas sometidas a prueba en una serie de estelas de la composición productora de humo.

La fig. 9 es una fotografía de una configuración de prueba a partir de una serie de pruebas de la composición productora de humo espaciada en una sección de madera.

La fig. 10 ilustra el espectro de absorción en el visible del humo producido a partir de la reacción con TMPTA-Luperox

231 desde el comienzo de la reacción hasta aproximadamente 20 minutos después de que se muestra.

La fig. 11 ilustra el espectro de absorción en el infrarrojo del humo producido a partir de la reacción con TMPTA-Luperox 231 desde el comienzo de la reacción hasta aproximadamente 9 minutos después de la reacción.

La fig. 12 representa un modo de realización de discos apilados de un dispositivo que genera humo.

5 La fig. 13 representa un modo de realización de un dispositivo productor de humo que comprende un sustrato formado a partir de una única lámina de material, enrollada en forma de espiral.

La fig. 14 representa una disposición de "espirales apiladas" en la que una pluralidad de sustratos en espiral se apila uno sobre otro.

10 Las figs. 15a, 15b y 15c representan un modo de realización de un dispositivo productor de humo en el que una pluralidad de pétalos cilíndricos está dispuesto "concéntricamente" dentro de un recipiente cilíndrico que está articulado en un lado.

Descripción detallada

15 La divulgación proporciona composiciones para producir humo. Diversos modos de realización de las composiciones divulgadas en el presente documento tienen ventajas sobre las composiciones productoras de humo conocidas previamente; por ejemplo: bajo o ningún frente de llama (seguro para su uso en interiores, exteriores y en entornos de entrenamiento con peligro de incendio); baja toxicidad del humo y cualquier residuo que no sea humo; respetuosas con el medio ambiente (de pocos a ningún residuo o subproducto peligroso); alta densidad de empaquetamiento; alto rendimiento de humo/baja aglomeración de partículas de humo; fácilmente pulverizable; rápida generación de humo (constante de tiempo corta), ; buenas propiedades de oscurecimiento en la porción visible del espectro electromagnético; larga duración del humo con flotabilidad apropiada; y una buena vida útil (es decir, después de 20 mezclar los componentes, la mezcla no autoinicia la polimerización).

25 En general, se requieren un mínimo de dos componentes, un monómero y un iniciador, para lograr la polimerización. En el presente modo de realización, el monómero proporciona los compuestos de carbono que forman las cadenas poliméricas y el iniciador proporciona un mecanismo para unir los compuestos de carbono entre sí. El monómero de referencia usado en la composición de la presente invención es TMPTA (triacrilato de trimetilopropano).

30 Es posible combinar otros materiales con el monómero para obtener diversos efectos. Por ejemplo, combinando TMPTA con ftalato de dibutilo se puede generar una gran cantidad de humo, pero el humo no es tan flotante como con solo TMPTA. Puede ser posible desarrollar un humo con flotabilidad adaptable, que sea útil si se desea reducir la duración del humo. Actualmente, en un entorno cerrado, el compuesto productor de humo de la presente divulgación puede dar como resultado una duración del humo en exceso de 20 min. Adviértase que el monómero también puede ser un material con una cadena principal distinta de carbono; por ejemplo, la cadena principal de silicio en la masilla de silicona o el sellador RTV. Además, la producción de un polímero no es una necesidad. El papel primordial del monómero es que proporciona la fuente de calor de modo que la reacción se desarrolle de manera oportuna. En la polimerización frontal, a diferencia de otros mecanismos de polimerización, el monómero mixto y el iniciador son 35 estables hasta que se añade una fuente de excitación externa.

40 Por ejemplo, al combinar TMPTA con benzoato de metilo, benzoato de bencilo y acetato de pentilo, se producen cantidades considerables de humo, pero tienen una flotabilidad ligeramente menor que solo TMPTA. Esto puede dar como resultado la capacidad para adaptar la flotabilidad. Estos materiales son ésteres usados como aditivos alimentarios/agentes aromáticos. Un motivo adicional para emplear el monómero de TMPTA en la mezcla de humo es que es un monómero bueno, de alta calidad (pureza) y económico.

45 El iniciador de referencia para el compuesto productor de humo de la presente divulgación es Luperox®-231 (1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano). Son posibles otros iniciadores, pero pueden tener, o han demostrado tener, efectos indeseables. Por ejemplo, se puede usar peroxibenzoato de t-butilo con buenos resultados de generación de humo. Sin embargo, los subproductos del ácido benzoico son considerablemente más peligrosos que los trimetilciclohexanos (TMCH) generados con el iniciador de referencia. El producto o subproducto del humo de trimetilciclohexano no es un ácido o material que forma ácido. De acuerdo con el análisis de toxicidad, los umbrales de inhalación y DL50 del TMCH son mucho más altos que para los materiales usados actualmente (HC y RP).

50 Un modo de realización del compuesto productor de humo de la presente divulgación requiere otros dos componentes: un mecanismo de encendido y una carga. El mecanismo de encendido (o iniciación) usado en las pruebas divulgadas en el presente documento era una fuente de calor. La fuente de calor no tiene que ser pirógena, pero puede serlo. Hasta la fecha, los encendedores de modelismo espacial de Estes, simples bucles de cable de nicromo conectados a fuentes de voltaje, aire caliente de una pistola de calor, puntas de hierro de soldadura, luz intensa enfocada de llama abierta, se han usado en su totalidad para iniciar la reacción de PF. Esta lista de mecanismos de encendido no es exhaustiva. Otros mecanismos de encendido considerados son: dispositivos piezoeléctricos que se pueden usar para 55 encender algo más pirógeno, tal como espoletas de cañón, fuentes de voltaje alimentadas por baterías para cables de nicromo, etc. Una mezcla que incluye monómero e iniciador no se autoinicia sin una fuente de encendido, esto

contribuye a la larga vida útil y a la inertidad del material.

Se han llevado a cabo pruebas de encendido con un circuito de conducción de 1" de cable de níquel-cromo (NiCr o nicromo) de calibre 30 con una resistencia/unidad de longitud de aproximadamente 0,5 ohmio/pulgada. El cable se enterró ligeramente por debajo de la superficie de la composición productora de humo (que está típicamente en forma de gel) y una llamada de corriente de aproximadamente 1 A fue suficiente para iniciar la reacción de PF. Usando la potencia, $P = I^2R$, en la que I es la corriente en amperios y R es la resistencia en ohmios, esto produce una potencia de entrada de $P = (1 \text{ A})^2(0,5 \text{ ohmio}) = 0,5 \text{ W}$.

En el modo de realización actual (para una aplicación tal como el uso de granadas de humo), la carga proporciona un mecanismo, o una matriz, para que la mezcla de humo tenga una forma distinta a la proporcionada por su recipiente (por ejemplo, un líquido o gas adopta la forma de su recipiente, pero un sólido o un gel puede que no). La sílice pirógena, el polvo de caolín (arcilla) y el azúcar en polvo se han usado en su totalidad como cargas. La sílice pirógena ha proporcionado el mejor rendimiento, la masa requerida es baja, tiene un alta proporción área-masa que proporciona un espesamiento significativo con una baja masa térmica. Esto evita que despoje a la reacción del calor requerido para que la reacción se propague. El incremento de las cantidades de polvo de caolín y azúcar en polvo han demostrado que despojan a la reacción de su calor necesario y reducen la cantidad de humo.

Existen otras aplicaciones previstas en las que la mezcla de humo se deja en como un líquido, de modo que el agente de carga/espesamiento podría no requerirse necesario o podría ser perjudicial para la aplicación. Un ejemplo de una situación en la que no se requiere el agente de espesamiento: Una mezcla de humo líquida se porta en un robot militar. Si una persona se aproximara demasiado cerca al robot, el líquido se pulverizaría sobre una superficie caliente (es decir, un cable o placa caliente) localizada en algún lugar del robot. Esto generaría un humo de señalización/disuasión. Además, esto puede no requerir grandes temperaturas para iniciar la reacción de modo que el mecanismo de generación de humo no sea un peligro incendiario para el robot o el entorno local.

Los componentes de mezcla primordiales de la composición productora de humo también tienen suficiente conductividad térmica en tanto que, si se aplica una fuente de encendido puntual, los reactivos de mezcla en masa pueden propagar por convección rápidamente la energía de reacción requerida lejos del sitio de reacción y provocar que la reacción se extinga por sí misma. La muy baja conductividad térmica de la sílice pirógena "aisla" la región de reacción, previniendo que el calor de reacción o de iniciación propague por convección lejos demasiado rápido. Cuando no está presente ninguna carga, se puede requerir una fuente de calor de gran área, tal como una pistola de calor, para inyectar calor significativo a la mezcla para vencer las pérdidas de calor convectivas. La experimentación actual ha mostrado casos en los que, manteniendo constantes todos los demás componentes de mezcla, los incrementos en la carga (sílice pirógena) han dado como resultado un humo de absorción más alta. La carga puede proporcionar más sitios de nucleación para que se inicie la polimerización.

En un modo de realización del compuesto productor de humo, si se usan X g de monómero de TMPTA, entonces se han de usar más de 0,1 X g de iniciador Luperox® 231 y más de o igual a 0,1 X g de carga de sílice pirógena. Esta mezcla se considera una mezcla "de más de 10 pph" (más de 10 partes de iniciador por 100 partes de monómero). Adviértase que se puede permitir que la concentración de iniciador se acerque a infinito (es decir, ningún monómero) y todavía generar humo. El iniciador también se puede descomponer exotérmicamente. En comparación, las proporciones para las reacciones estándar en las que se desea el producto de polimerización, no el producto de humo, se caracterizan por concentraciones de iniciador que utilizan mucho menos de 10 pph, típicamente 0,01 pph-0,1 pph, pero menos de 1 pph.

El TMPTA (triacrilato de trimetilpropano) es un monómero trifuncional. Esto significa que hay tres extremos de carbono de doble enlace asociados con cada molécula monomérica. El sistema monómero-polímero típico incluye compuestos que tienen un único doble enlace de carbono a lo largo de la cadena monomérica; etileno, estireno, cloruro de vinilo. Una única molécula de iniciador provoca la ruptura del doble enlace y que se forme un radical libre de monómero. Entonces, este radical libre de monómero reacciona con otros monómeros y empieza a crecer una molécula polimérica. La terminación del procedimiento se produce cuando dos radicales libres se combinan; un segundo radical libre de polímero o bien la otra mitad de la molécula de iniciador. Se producen comúnmente moléculas poliméricas de 1000 a 100.000 monómeros. Uno de los parámetros de control de la longitud de la cadena final es el número de moléculas de iniciador añadidas. De esta manera, las concentraciones de iniciador típicas son de algunas centésimas a millonésimas en porcentaje; las altas concentraciones de iniciador producen moléculas poliméricas de bajo peso molecular. El calor generado a partir del procedimiento de polimerización se debe a la ruptura del doble enlace de carbono y a la formación de un enlace simple de carbono. Este procedimiento libera 60 kJ de energía por mol de dobles enlaces. La temperatura de procedimiento de la reacción depende de la capacidad térmica de las moléculas monoméricas. Las moléculas tales como polietileno C₂H₄ tienen una capacidad térmica mucho más baja que moléculas tales como estireno C₈H₁₀ y tienen una temperatura de reacción mucho más alta, puesto que ambas tienen un único carbono de doble enlace que participa en la reacción.

Pruebas experimentales

La adición de iniciador "en exceso", en este caso Luperox® 231 (1,1-di-(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano)), a un monómero trifuncional está en contra de toda práctica de polimerización porque incrementa la cantidad de humo y

disminuye la calidad del polímero resultante. De hecho, cuanto más iniciador se añada, más pobre será la resistencia del polímero resultante, porque hay más huecos, más fracturas, etc. Durante el transcurso de este trabajo no estaba claro, hasta que se realizaron pruebas experimentales, que la reacción de polimerización ocurriría incluso a medida que se añadía una cantidad creciente de iniciador al monómero. Incrementar la cantidad de iniciador más allá del mínimo necesario para mantener la reacción de polimerización, probablemente provoque que se produzca simultáneamente un número excesivo de reacciones de polimerización en un espacio confinado. Los distintos polímeros formados mediante estas reacciones de polimerización múltiple no se unen necesariamente con otros polímeros para formar polímeros más largos. El resultado es que se forman cadenas poliméricas más cortas que las normalmente deseadas, dando como resultado un producto polimérico bastante más débil. A medida que se incrementa excesivamente la concentración de iniciador, el producto polimérico tiene cadenas mucho más cortas y es bastante más débil.

Se llevaron a cabo una serie de experimentos preliminares con concentraciones de iniciador desde 1 a 15 pph (partes por cien de monómero). Estas pruebas preliminares indicaron cualitativamente que las concentraciones de iniciador más altas daban como resultado rendimientos crecientes de humo. Lo que es más importante, estas pruebas indicaron que las altas concentraciones de iniciador no afectaban adversamente a la tasa del procedimiento de polimerización y que se generaba suficiente calor para que el iniciador se descompusiera en un humo visible.

La fig. 1 es un esquema funcional de una prueba ejemplar realizada para medir las características de una muestra productora de humo 101 en una cámara 100. La cámara 100 tenía sustancialmente un (1) pie cúbico de volumen ($11'' \times 12'' \text{ por } 10'' = 11 \text{ pulgadas} \times 12 \text{ pulgadas por } 10 \text{ pulgadas}$, en la que $1 \text{ pulgada} = 2,54 \text{ cm}$, un pie = $0,3048 \text{ m}$ y un pie³ = $0,0283 \text{ m}^3$). Específicamente, se usó un deshumidificador Fisher Scientific® como cámara hermética al aire 100 en esta prueba. Una reacción de PF de la muestra 101 se inició de manera remota por medio de un cable 108 que se extendía a través de la pared de la cámara y hacia una fuente de alimentación (no mostrada). Un ventilador 106 dentro de la cámara 100 hizo circular el humo (no mostrado) producido por la reacción. Se tomaron mediciones de espectros visibles con un espectrómetro Ocean Optics HR2000 UV-Vis 102. La cubeta óptica (no mostrada) era una cubeta Sarna 34-SOG-100 de 10 cm. Los espectros infrarrojos se determinaron con un Nexus470 FTIR 103 usando una cubeta con una longitud de paso de 4" (no mostrada) con ventanas de KBr (no mostradas).

La cámara 101 comprendía una ventana transparente 107 para permitir el acceso visual a la muestra sometida a prueba para ver el humo y medir los parámetros del humo. Una campana de ventilación 104 recogía las emanaciones de la prueba y una ventilación 105 ventilaba las emanaciones hacia afuera del edificio.

En una prueba similar de la muestra productora de humo, se construyó una cámara envuelta en plástico y PVC (no mostrada) de 50 pie³ ($1,4158 \text{ m}^3$). Dos ventanas de plástico claras 204 (fig. 2a) en la cámara 200 (fig. 2a) proporcionaban mediciones ópticas y la visualización de la producción de humo.

Se completaron una serie de experimentos en las cámaras de 1 pie³ y 50 pies³ para someter a prueba los límites de la producción de humo con concentraciones crecientes de iniciador. Las mediciones de la producción de humo frente a la concentración de iniciador desde 5 a 50 pph se han realizado en la cámara de 1 pie³ y desde 5 a 25 pph en la cámara de 50 pies³. Para las pruebas en ambas cámaras de 1 pie³ y 50 pies³, las mediciones de transmisión óptica (I/I_0) se realizaron frente al tiempo usando un láser de 633 nm y un medidor de la potencia láser Newport. A partir de estas pruebas, se determinó que el incremento la concentración de iniciador hasta al menos 25-30 pph daba una buena reacción de producción de humo y que el incremento hasta 50 pph continuaba produciendo más humo. Se realizaron pruebas para cuantificar la cantidad de material necesario para producir un humo lo suficientemente denso para el oscurecimiento. Se realizaron una serie de pruebas usando diferentes pesos de muestra con 25 pph de material de partida frente a la densidad óptica en la cámara de 50 pies³. La cantidad de material se incrementó desde 5 a 25 gramos de monómero (todos con 25 pph de iniciador); esto corresponde a de 0,1 a 0,5 gramos de monómero por pie³ de volumen de cámara.

Las figs. 2a-2f muestran una serie de mediciones fotográficas que muestran el incremento de la densidad del humo a medida que se activan cantidades crecientes de muestra de material productor de humo. Un medidor de la potencia láser 201 midió la transmisión óptica del humo en la cámara 200. La cinta 203 definía una ventana transparente rectangular 204. Dos tiras de cinta 202 se montaron horizontalmente en la pared lateral interior opuesta de la cámara. Como puede observar en la fig. 2a, que ilustra la cámara 200 antes de que se inicie una reacción productora de humo, las tiras de cinta 202 son claramente visibles a través de la ventana 204. Sin embargo, a medida que incrementa la concentración de humo, como se muestra en la fig. 2b, en la que la densidad del humo es de 0,10 gramos de monómero por pie cúbico, las tiras de cinta 202 se vuelven menos visibles. El haz 207 desde el medidor de la potencia láser 201 es claramente visible en la fig. 2b.

En la fig. 2c, que ilustra una densidad del humo de 0,15 gramos de monómero por pie cúbico ($1 \text{ pie cúbico} = 1 \text{ pie}^3 = 0,0238 \text{ m}^3$), las tiras de cinta 202 son invisibles. En la fig. 2d, la densidad del humo es de 0,20 gramos de monómero por pie cúbico. En la fig. 2e, la densidad del humo es de 0,25 gramos de monómero por pie cúbico. En la fig. 2f, la densidad del humo es de 0,30 gramos de monómero por pie cúbico.

Es notable que las pruebas ilustradas en las figs. 2a-2f se realizara en interiores en cámaras de contención de plástico. Esto acentúa la característica no incendiaria de la reacción. El humo tiene un olor, de modo que la cámara se necesita

ventilar hacia afuera. Sin embargo, un olor desagradable podría ser ventajoso en algunas situaciones en las que se puede desear una "bomba fétida".

La fig. 3 es un gráfico de la densidad óptica frente al tiempo para la misma masa de materiales de las pruebas realizadas en una cámara de 50 pies³. Esta figura muestra que después de aproximadamente 0,15 gramos de monómero de partida por pie cúbico (g/pie³), la densidad óptica descende por debajo de 0,1. Al comparar los resultados de las figs. 2c con la fig. 3 a 0,15 g/pie³, la densidad del humo es prácticamente suficiente para oscurecer totalmente las cintas de referencia 202 (fig. 2c) en la pared opuesta. A medida que la masa de muestra se incrementa hasta 0,3 gcf, la densidad del humo y su capacidad oscurecedora se incrementan claramente.

La serie fotográfica de las figs. 2a-2f ilustra una peculiaridad de la visibilidad del haz de rayos láser: incrementando la densidad del humo el haz de rayos láser 207 en realidad parece más luminoso y más visible. Este resultado también se muestra en los datos de la fig. 3. La densidad óptica medida para la masa de muestra de partida de más de 0,15 gcf, en realidad, es más que para la propia de 0,15 gcf, mientras que queda claro a partir de las fotografías en las fig. 2c-2f que el humo es más denso. Esta densidad óptica medida más alta probablemente se debe a un fenómeno de dispersión múltiple que compite con la dispersión/absorción del haz inicial. También adviértase en la fig. 3 que la duración del humo (al menos en este entorno controlado, es decir, en ausencia de vientos fuertes) es considerable.

Productos de descomposición

El monómero e iniciador de partida en las pruebas ejemplares fue TMPTA y Luperox® 231. Los productos de descomposición esperados se han analizado tanto a través de una revisión de la literatura como por medio de un análisis con cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas (CG-EM) de los productos de humo. La revisión de la literatura enumera como productos de descomposición:

- a. 3,3,5-trimetilciclohexano,
- b. 2,4,4-trimetilciclohexano,
- c. trimetilciclopentano
- d. alcohol t-butílico,
- e. acetona,
- f. metano y
- g. dióxido de carbono.

El análisis con CG-EM experimental confirmó esencialmente los resultados de la literatura, pero mostró solo tres componentes en el humo:

- a. 3,3,5-trimetilciclohexano,
- b. 2,4,4-trimetilciclohexano y
- c. alcohol t-butílico.

No se detectaron ni acetona ni trimetilciclopentano. Los pesos moleculares y los puntos de fusión y ebullición de algunos de los componentes de descomposición se enumeran en la **tabla 1** a continuación. La acetona y el alcohol terc-butílico son gases a temperatura ambiente y el trimetilciclohexano es líquido en gotículas a temperatura ambiente.

Tabla 1. Pesos moleculares y puntos de fusión y ebullición de los productos de descomposición de Luperox® 231

Especie de vapor del producto de descomposición	Peso molecular [g/mol]	Punto de fusión [°C]	Punto de ebullición [°C]
1,3,5-trimetilciclohexano	126,24	-49,7	138,5
Acetona	58,08	-95	56,2
Alcohol terc-butílico	74,12	25,2	82,2

La fig. 4a es un esquema de la ruta de descomposición de Luperox® 231 y la fig. 4b es un esquema de la ruta de descomposición de las impurezas monoméricas mono y difuncionales en el TMPTA de calidad comercial. En este esquema, las líneas discontinuas son escisiones.

A partir del análisis con CG-EM del humo producido, los productos de reacción son trimetilciclohexano y alcohol t-butílico. Los productos de reacción de la descomposición monomérica no se observan en el humo, pero pueden afectar a sus propiedades de absorción en el infrarrojo.

Pérdida de masa de muestra total durante la producción de humo

Se realizaron una serie de pruebas para medir la pérdida de masa del compuesto de generación de humo de muestra frente a la cantidad de iniciador usado en el compuesto. Estas pruebas se realizaron para confirmar que la mayor parte del iniciador se descomponía y se confirmó esta expectativa. Para las concentraciones de iniciador más altas y para

un espesor de muestra fino ($< 1/8''$), hubo más pérdida de masa que tan solo el propio iniciador. La importancia del espesor de muestra se analiza adicionalmente a continuación.

5 También se realizaron una serie de pruebas para determinar la pérdida de masa en un intervalo de concentración de iniciador más amplio, y la concentración de iniciador se varió desde 1 pph a 30 pph. El contenido de sílice pirógena (agente de espesamiento) se mantuvo constante a 10 pph. El monómero de TMPTA de partida fue de 2 gramos y la masa del iniciador se varió desde 0,02 a 0,60 gramos. Se realizaron dos o tres muestras para cada composición de mezcla. Los resultados de estas pruebas se presentan en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2. Pérdida de masa en porcentaje de mezclas de monómero-iniciador-carga frente a la concentración de iniciador inicial.

	Concentración de iniciador [partes por cien]				
	1	5	10	20	30
Pérdida de masa en porcentaje (número de muestras)	0,5-1 (2)	4,0-5,2 (3)	9,8-13,4 (3)	22-32 (3)	33-49 (2)

10 Como puede se puede observar a partir de la tabla 2, desde aproximadamente 1 a 5 pph de iniciador, la pérdida de masa fue aproximadamente proporcional a la cantidad de iniciador añadido. A concentraciones de iniciador más altas (más de 10 pph), la pérdida de masa total fue más que la masa de iniciador. Se considera que la pérdida de masa adicional, que da como resultado más humo, se debe a la descomposición de las "impurezas" monofuncionales y difuncionales que están presentes en el TMPTA de calidad comercial. La pérdida de masa adicional se pudo deber a una descomposición del propio TMPTA trifuncional, pero esto se considera poco probable.

15 La fig. 5 ilustra los resultados de una serie adicional de pruebas realizadas con concentraciones que se aproximan a 50 pph. Adviértase que no está claro si la tasa de pérdida de masa disminuye en el punto de 50 pph (50 %). Esto indica que es deseable realizar pruebas adicionales con concentraciones de iniciador de más de 50 pph.

20 Se midió la temperatura interna de muestras de 5 gramos del compuesto mixto a fin de comprender mejor las características no incendiarias y de seguridad de la reacción de polimerización frontal. En concentraciones de iniciador de menos de 5 pph, la temperatura interna de la muestra fue de 100-200 °C. A concentraciones de iniciador desde aproximadamente 15 a 30 pph, la temperatura interna se incrementó a 300-350 °C. Esta temperatura es probablemente suficiente para dar lugar a cierta descomposición del propio monómero, lo que puede estar asistido por el exceso apreciable de iniciador.

Efecto del espesor y la geometría de la capa de muestra sobre la producción de humo

30 Se realizaron una serie de pruebas para determinar el efecto de la proporción entre dimensiones (anchura frente a longitud a alturas fijadas) de la muestra frente a la cantidad de humo producido. Estas pruebas se realizaron en tres escenarios de pruebas/funcionamiento, 1) iniciación frontal y posterior de la reacción, 2) muestras cilíndricas de proporciones entre dimensiones variables, iniciadas desde la superficie "libre" superior, y 3) muestras rectangulares de proporciones entre dimensiones variables. Las geometrías de prueba 1) y 2) se realizaron en la cámara de prueba de un pie³ y la tercera serie de pruebas se realizó en la cámara de 50 pies³. El compuesto que producía humo de muestra fue Luperox® 231 de 10 pph y carga de sílice pirógena de 10 pph.

Pruebas de reacción frontal frente a posterior

35 Las figs. 6a-6c ilustran las pruebas realizadas para analizar la iniciación de una reacción productora de humo para medir la cantidad de humo producido cuando la reacción se inició desde la porción de expansión frontal de una muestra contenida en un frasco de vidrio. En la fig. 6a, la muestra 600 está dispuesta próxima a un extremo frontal abierto 601 de un frasco de vidrio 602. En la fig. 6b, la muestra 600 se acaba de encender. La fig. 6c es una vista más amplia de la muestra 600 después de que el humo se haya expandido. El humo estaba cerca de flotar neutralmente y llenó la cámara de prueba en una cantidad esperada, dado el tamaño de la muestra.

45 Las figs. 7a-6c ilustran las pruebas realizadas para analizar la iniciación de una reacción productora de humo para medir la cantidad de humo producido cuando la reacción se inicia desde una muestra dispuesta en la porción constreñida posterior de un frasco de vidrio. En la fig. 7a, las muestras 700 se disponen próximas al extremo posterior 701 de un frasco de vidrio 702. En esta serie de pruebas, como se muestra en las figs. 7b y 7c, cualquier vapor de humo caliente tiene que viajar a través de la porción sin reaccionar de la muestra antes de alcanzar el extremo abierto 703 del frasco 702. El humo resultante fue más denso que el aire circundante y tendía a descender a la parte inferior de la cámara de prueba. En ambas pruebas ilustradas en las figs. 6 y 7, la reacción de polimerización frontal se desarrolló hasta su complejación.

Pruebas de muestras cilíndricas de proporciones entre dimensiones variables

La segunda serie de ensayos sometió a prueba un volumen constante de material en tres formas cilíndricas con orificios de diferentes proporciones entre dimensiones, 2:1, 1:1, 1:3 y 1:5, como se ilustra en la fig. 8. Los orificios de los cilindros se generaron taladrando orificios en un disco de Delrin. Se usó una jeringa para colocar las muestras en los orificios. Estas pruebas mostraron que la muestra de proporción entre dimensiones 2:1 tenía la mayor producción de humo; las pruebas de proporciones entre dimensiones 1:3 y 1:5 produjeron una cantidad de humo menor. La prueba de proporción entre dimensiones 2:1 produjo una cantidad de humo típica. Los resultados de la prueba se notifican en la tabla 3 a continuación. En cada una de estas pruebas, la reacción se inició en la parte superior de la muestra con la parte inferior y los lados cerrados. La conclusión de estas pruebas es que es deseable una baja proporción entre dimensiones de altura con respecto a diámetro.

Tabla 3. Transmitancia óptica del humo producido para diversas muestras cilíndricas de proporciones entre dimensiones

Proporción entre dimensiones de muestra [diámetro con respecto a altura]	Diámetro de muestra [pulgadas]	Transmitancia óptica [1/I ₀]
2:1	1	0.20
1:1	5/8	0,8
1:3	1/2	0,97
1:5	1/4	1,0-ninguna pérdida de señal

Pruebas de muestras rectangulares de proporciones entre dimensiones variables

La fig. 9 es una fotografía de una configuración de prueba de la serie final de pruebas que se realizaron con muestras de 10 gramos (20 pph de iniciador, 10 pph de sílice) espaciada en una sección de madera 900. Los carriles guía de madera de espesor seleccionado 901 se espaciaron entre sí aproximadamente en una pulgada, los carriles guía se variaron desde 3/16 pulgadas de altura, de ¼" de altura hasta ½" de altura, y la muestra 902 (mostrada después de la reacción) se espació más o menos de 1,5 a 4 pulgadas de largo entre los carriles guía. Adviértase que, en la fig. 9, la madera no muestra signos de combustión y a pesar del hecho de que se ha usado para varias docenas de pruebas. Los valores de la densidad óptica medida se dan en la tabla 4 a continuación. Estos resultados confirman que el espesor de la capa desempeña un papel crítico en la eficacia del humo producido.

Tabla 4. Mediciones de transmitancia óptica frente a la proporción entre dimensiones y el espesor de muestra para muestras de masa fijada.

Proporción entre dimensiones de muestra [altura con respecto a longitud]	Espesor de muestra [pulgadas]	Longitud de muestra [pulgadas]	Transmitancia óptica [I/I ₀]
1:20	3/16	~ 4	0,10
1:12	1/4	~ 3	0,25
1:3	1/2	~ 1,5	0,98-ninguna pérdida de señal

Prueba con monómeros e iniciadores distintos de TMPTA y Luperox® 231

Se realizaron una serie de pruebas con TMPTA e iniciadores distintos de Luperox® 231 y pruebas de monómeros distintos de TMPTA para confirmar que la producción de humo se debió a la descomposición de Luperox® 231 y para confirmar la eficacia del TMPTA como monómero. Estas pruebas solo se realizaron para obtener la evaluación de la producción de humo cualitativa, en lugar de cuantitativa. La composición de mezcla era de 10 pph de iniciador y 10 pph de sílice pirógena. La tabla 5 muestra los resultados de estas pruebas.

Tabla 5. Combinaciones de monómero-iniciador sometidas a prueba frente a su capacidad cualitativa de producción de humo.

Monómeros	Iniciadores	
	Luperox® 231	peroxibenzoato de t-butilo
TMPTA (triacrilato de trimetilolpropano)	Buen humo-muestra de control	Similar al control
TMPTA + ftalato de dibutilo	Buen o mejor humo-el humo desciende	Ninguna prueba
PETA (triacrilato de pentaeritritol)	Humo pobre	Humo pobre
DTMPTA (triacrilato de di(trimetilolpropano))	Humo pobre o ninguno	Ningún humo

- 5 Los resultados en esta tabla acentúan el hecho de que la combinación de iniciador/monómero Luperox® 231/TMPTA es bastante única en su capacidad para producir grandes volúmenes de humo. El iniciador de peroxibenzoato de t-butilo sí produjo una buena calidad de humo. Sin embargo, uno de sus productos de reacción es ácido benzoico. De esta manera, un humo a partir de este iniciador tiene una toxicidad mucho más alta que los metilciclohexanos de Luperox® 231. La mezcla de TMPTA + ftalato de dibutilo produjo una buena calidad de humo, aunque desciende.

Firmas ópticas visibles

- 10 La fig. 10 ilustra el espectro de absorción en el visible del humo producido a partir de la reacción con TMPTA-Luperox 231 desde el comienzo de la reacción hasta aproximadamente 20 minutos después de que se muestra. Los datos se tomaron usando la cámara de un pie³ que se conectó al espectrómetro Ocean Optics a través de puertos de flujo instalados en la parte trasera de la cámara. Esta figura muestra que el humo producido tiene una absorción uniforme a lo largo del espectro visible (completo) desde 300-1000 nm. De esta manera, dispersa uniformemente todas las longitudes de onda en el visible. También se puede observar en la figura que el humo tiene una persistencia de al menos 5 minutos. A partir de estos datos y a partir de otras pruebas, esto indica que los tamaños de partícula están en un intervalo en el que no hay una sedimentación rápida de las partículas o gotículas.

Firmas ópticas infrarrojas

- 20 La fig. 11 ilustra el espectro de absorción en el infrarrojo del humo producido a partir de la reacción con TMPTA-Luperox 231 desde el comienzo de la reacción hasta aproximadamente 9 minutos después de la reacción. Los datos se tomaron usando la cámara de 1 pie³ que se conectó al sistema Nexus 470 FTIR a través de puertos de flujo instalados en la parte trasera de la cámara. La cubeta de infrarrojo tiene ventanas de KBr. El espectro infrarrojo tiene picos únicos asociados con el trimetilciclohexano, el alcohol t-butílico y la acetona producidos en la reacción. El pico en el infrarrojo a partir de un cuerpo humano se centra en alrededor de 10 µm; lo que indica que la versión actual de este humo no es un oscurecedor en el rango infrarrojo para los seres humanos. Los picos de absorción a aproximadamente 6, 7 y 8 µm indican que el humo tiene propiedades oscurecedoras para los cuerpos a 225, 150 y 100 °C. No se hicieron esfuerzos durante la investigación de fase I para modificar los productos de reacción y hacer que el humo oculte a seres humanos.

Toxicidad de los productos de descomposición

- 30 La toxicidad de los productos de descomposición se ha analizado a partir de los datos de la FDSM que están disponibles para los productos de descomposición del iniciador: trimetilciclohexano, alcohol terc-butílico y acetona. Los valores para los productos de descomposición conocidos de nuestra formulación y las granadas de inventario actuales se dan en la tabla 6 a continuación. Aunque se debe evitar una exposición excesiva a acetona y alcohol terc-butílico, estos compuestos son el componente primordial de muchos productos domésticos, como quitaesmaltes para uñas. La tabla 6 a continuación muestra que los productos de descomposición de la formulación productora de humo divulgada en el presente documento son sustancialmente menos tóxicos o reactivos que los compuestos usados actualmente. (El hexacloroetano y el ácido fosfórico se incluyen como materiales de referencia).

Tabla 6. Datos de toxicidad y exposición en el lugar de trabajo para productos de descomposición de Luperox® 231.

	DL50 [mg/kg]	Límite de exposición [(mg/kg)/tiempo-horas]	notas
trimetilciclohexanos	Ningún dato	Ningún dato TWA 2000 mg/m ³	Efecto crónico en seres humanos: tóxico en los pulmones
metilciclohexano	2.250-oral	7613 vapor-4 horas	Efecto crónico en seres humanos: tóxico en los pulmones
alcohol terc-butílico	2.743-oral	10.000 vapor-4 horas	puede provocar daños en el aparato reproductor
acetona	3000-oral	44.000 vapor-4 horas	puede provocar daños en el SNC
hexacloroetano (M8 HC)	4.900-oral	Ningún dato, pero irritante de las vías respiratorias conocido TWA-10 mg/m ³	Carcinógeno en animales confirmado, muy tóxico para la vida acuática, de larga duración
Ácido tereftálico (M83 TA)	3200	TWA-10 mg/m ³	Toxicidad crónica para sistemas multiorgánicos
ácido fosfórico	1550-oral	850 vapor-1 hora	TLV-1 mg/m ³
DL50 = Mediana de dosis letal TWA = Promedio ponderado en el tiempo TLV = Valor límite umbral			

5 Se han planteado preguntas sobre si añadir oxidantes a la mezcla aceleraría la reacción y haría el humo más rápido. La composición no es incendiaria y la adición de oxidantes (inorgánicos) a la mezcla puede provocar el comienzo de un incendio, lo que sería indeseable. Por lo tanto, la composición evita los oxidantes inorgánicos. El humo en la composición se produce a partir de la descomposición del iniciador en la composición, que se puede considerar como un/el oxidante. La composición difiere de las formulaciones actualmente conocidas en que es este "oxidante" el que genera el humo. La adición de un oxidante inorgánico probablemente provocaría que la producción de humo disminuyera.

10 La producción de humo deseada requiere aproximadamente 0,020 gramos de material por pie cúbico de volumen oscurecido cuando se ve a través de una pantalla de humo de 10 m de espesor. Para una pantalla de humo de 5 m de espesor, se requieren 0,04 gramos/pie cúbico de material. El factor oscurecedor es constante a lo largo del espectro visible y tiene absorción en el infrarrojo en intervalos de longitudes de onda específicos. Suponiendo una eficacia de reacción ideal y completa, para un volumen oscurecido de 300 m³ (3 m × 10 m × 10 m o 10.600 pie³), se planea que se requieren aproximadamente 200 cm³ de material, lo que representa un dispositivo de aproximadamente 4 pulgadas de altura y 2 pulgadas de diámetro; sin revestimiento, espoleta o fuente de encendido. El análisis del mecanismo de producción de humo indica un fuerte potencial de que se pueda producir un humo con 0,010-0,015 gramos de material por pie cúbico de cobertura requerida. Los requisitos de revestimiento y espoleta dan como resultado un tamaño de dispositivo final de generalmente 5 pulgadas de alto y aproximadamente 3 pulgadas de diámetro; que representa los dispositivos actualmente en el inventario.

Es poco probable que la concentración de oxígeno local tenga algún efecto sobre la cantidad de humo producido. Basándose en el mecanismo de descomposición de Luperox® 231, no se requiere oxígeno. Actualmente no se sabe si la pérdida de masa extra de los monómeros mono o difuncionales requiere oxígeno o no.

25 La fig. 12 representa un modo de realización de un dispositivo que genera humo 1100 que usa el compuesto divulgado en el presente documento. En esta "disposición de discos apilados", el compuesto que genera humo (no mostrado) se aplica a los discos 1101, 1102, 1103, 1104 y 1105 apilados uno sobre otro. Aunque se muestran cinco (5) discos 1101-1105 en la fig. 11, este número de discos se ilustra con propósitos explicativos; un dispositivo que genera humo 1100 puede comprender de 10-30 discos apilados, o más o menos, según se desee.

30 En este modo de realización, cada disco 1101-1105 está formado de fibra no tejida, tal como una fibra de plástico similar a los estropajos Scotch Brite® o un estropajo Brillo® de plástico o fibra de vidrio. Los discos 1101-1105 también pueden estar formados de otros materiales con una alta área superficial para maximizar la exposición de la composición al oxígeno durante la reacción productora de humo.

35 Un cable de encendido 1106 se extiende a través de las aberturas 1107 en los discos 1101-1105 para iniciar la reacción. En otros modos de realización, el cable de encendido 1106 puede estar "tejido" en la fibra que comprende el disco.

Los cables 1108, 1109, 1110 y 1111 se extienden entre discos adyacentes. A este respecto, el cable 1108 se extiende entre el disco 1101 y el disco 1102; el cable 1109 se extiende entre el disco 1102 y el disco 1103; el cable 1110 se extiende entre el disco 1103 y el disco 1104; el cable 1111 se extiende entre el disco 1104 y el disco 1105.

5 En algunos modos de realización, los aislantes (no mostrados) se disponen entre discos adyacentes para aislar cada disco de los restantes discos, para prevenir que los discos se adhieran entre sí.

La fig. 13 representa un modo de realización de un dispositivo productor de humo que comprende un sustrato 1300 formado a partir de una única lámina de material, enrollada en forma de espiral, como se muestra. El sustrato 1300 puede estar formado de los materiales analizados anteriormente con respecto a la fig. 12. Una línea de encendido 1301 se extiende a través del sustrato 1300.

10 La fig. 14 representa una disposición de "espirales apiladas" en la que una pluralidad de sustratos en espiral 1400 como los analizados anteriormente con respecto a la fig. 13 se apilan uno sobre otro. Cada sustrato comprende una línea de encendido 1401.

15 Las figs. 15a, 15b y 15c representan un modo de realización de un dispositivo productor de humo en el que una pluralidad de pétalos cilíndricos 150, 151 y 152 encajados dentro de un recipiente cilíndrico 153 que está articulado en un lado por medio de una articulación 154. Las figs. 15a y 15b representan el recipiente 153 antes de que se inicie el encendido productor de humo y la fig. 15c representa el recipiente 153 después de que ha empezado el encendido. Aunque se representan tres pétalos 150, 151 y 152 en el modo de realización ilustrado, se emplean más o menos pétalos en otros modos de realización.

20 La secuencia de encendido provoca que el recipiente 153 se divida de modo que se abra a lo largo de una línea de articulación 155 del recipiente 153. Los pétalos dispuestos concéntricamente 150, 151 y 152 se encienden y dividen a lo largo de un lado, de modo que se "abren" como una flor durante su florecimiento. Cada uno de los pétalos 150, 151 y 152 puede estar formado de los materiales analizados con respecto a la fig. 12 anterior.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un procedimiento de generación de humo a baja temperatura adecuado para su uso como oscurecedor en el rango visible, comprendiendo el procedimiento iniciar una reacción de polimerización frontal calentando una composición que comprende un compuesto monomérico que es triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y que se polimeriza exotérmicamente tras la iniciación con un compuesto iniciador y un compuesto iniciador que inicia la polimerización del compuesto monomérico presente a una concentración en masa que es un 5 % o más de la concentración en masa del compuesto monomérico, en el que la polimerización del compuesto monomérico es exotérmica, en el que la concentración del compuesto iniciador es un 5 % o más de la concentración del compuesto monomérico, y en el que el humo comprende principalmente productos de descomposición térmica del compuesto iniciador; en el que el compuesto iniciador es peroxibenzoato de t-butilo.
- 10 **2.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la combinación de monómero-iniciador no se autoinicia ni autopolimeriza.
- 3.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la reacción es automantenida una vez que se ha iniciado la reacción.
- 15 **4.** El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende calentar la composición haciendo pasar una corriente eléctrica a través de un cable conductor en contacto con la composición.
- 5.** El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende calentar la composición haciendo pasar una corriente eléctrica a través de un cable de níquel-cromo en contacto con la composición.
- 20 **6.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la proporción masa/masa del compuesto iniciador con respecto al compuesto monomérico es aproximadamente 1:1-20:1.
- 7.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición comprende un agente de carga.
- 8.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición comprende un agente opaco al infrarrojo.
- 25 **9.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición está en una forma no fluida que tiene una primera dimensión y una segunda dimensión, y la proporción de la primera dimensión con respecto a la segunda dimensión es menos de 1.
- 10.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición no contiene una cantidad significativa de un oxidante inorgánico.
- 11.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición comprende adicionalmente ftalato de dibutilo.
- 12.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición comprende adicionalmente sílice pirógena.
- 30 **13.** Una composición para la generación a baja temperatura de humo adecuado para su uso como oscurecedor en el rango visible, comprendiendo la composición;
- (a) un compuesto monomérico que es triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y que se polimeriza exotérmicamente tras la iniciación con un compuesto iniciador; y
- 35 (b) un compuesto iniciador que inicia la polimerización del compuesto monomérico presente a una concentración en masa que es al menos un cinco por ciento (5 %) de la concentración en masa del compuesto monomérico; en el que se genera humo a partir de productos de descomposición del compuesto iniciador; en el que el compuesto iniciador es peroxibenzoato de terc-butilo.
- 14.** Un generador de humo a baja temperatura que comprende:
- 40 (a) un miembro de soporte que tiene una longitud y una anchura;
- (b) la composición de generación de humo de la reivindicación 13 soportada por el miembro de soporte;
- (c) un cable de encendido en contacto con la composición; y
- (d) una fuente de corriente eléctrica conectada al cable de encendido.
- 45 **15.** Un procedimiento de generación de humo a baja temperatura adecuado para su uso como oscurecedor en el rango visible, comprendiendo el procedimiento iniciar una reacción de polimerización frontal calentando una composición que comprende un compuesto monomérico que es triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) que se polimeriza exotérmicamente tras la iniciación con un compuesto iniciador y un compuesto iniciador que inicia la polimerización del compuesto monomérico presente a una concentración en masa que es un 5 % o más de la concentración en masa del compuesto monomérico, en el que la polimerización del compuesto monomérico es exotérmica, en el que la concentración del compuesto iniciador es un 5 % o más de la concentración del compuesto monomérico, y en el que el humo comprende principalmente productos de descomposición térmica del compuesto iniciador; en el que el compuesto iniciador es 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (Luperox 231).
- 50

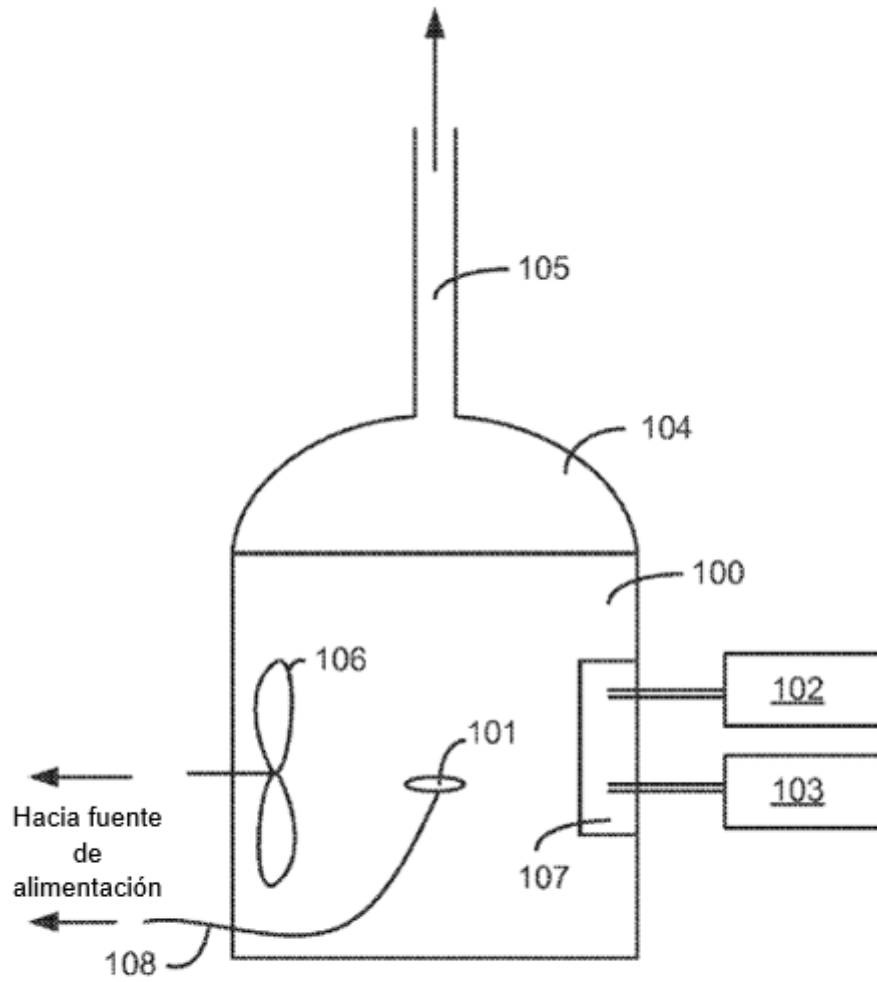


Fig. 1

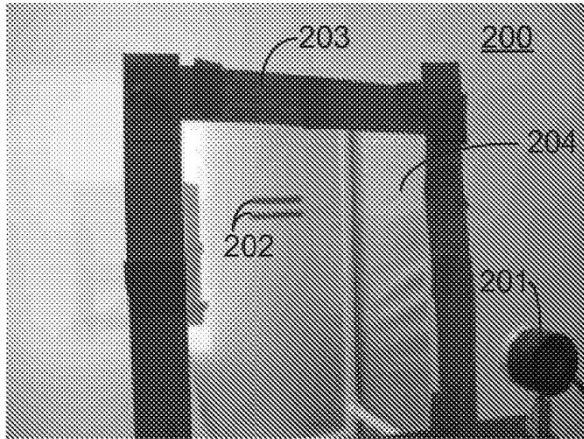


Fig. 2a

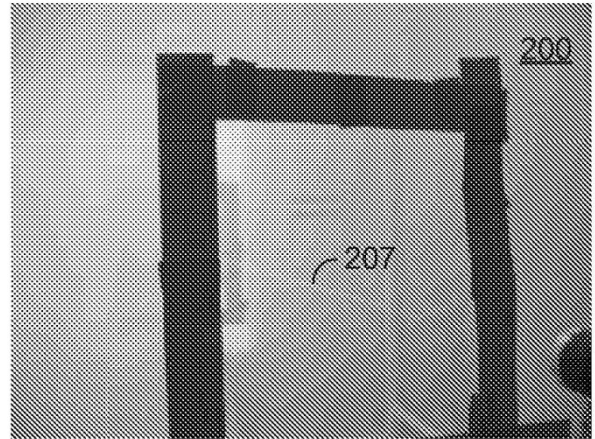


Fig. 2b

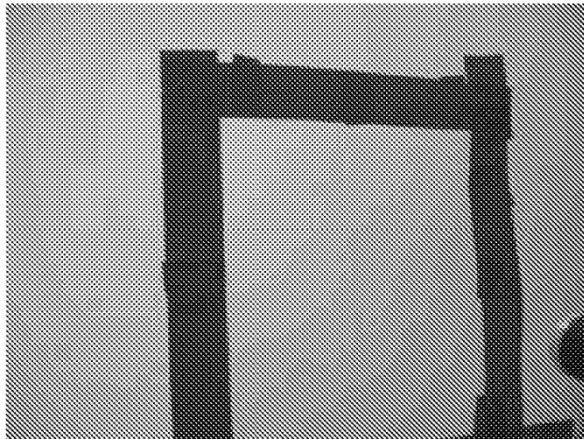


Fig. 2c

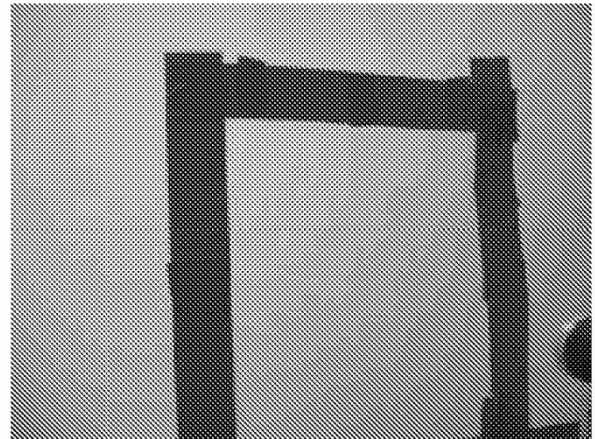


Fig. 2d

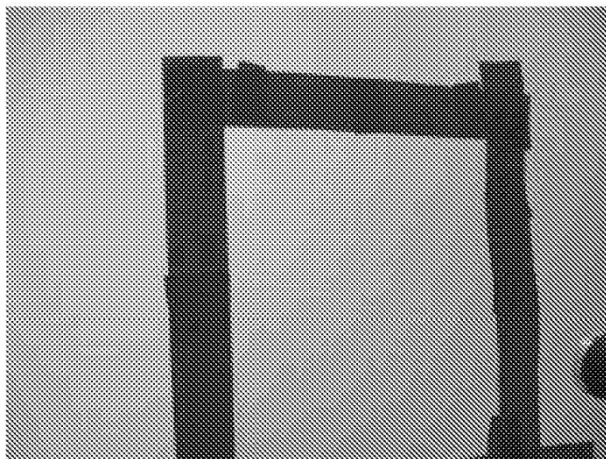


Fig. 2e

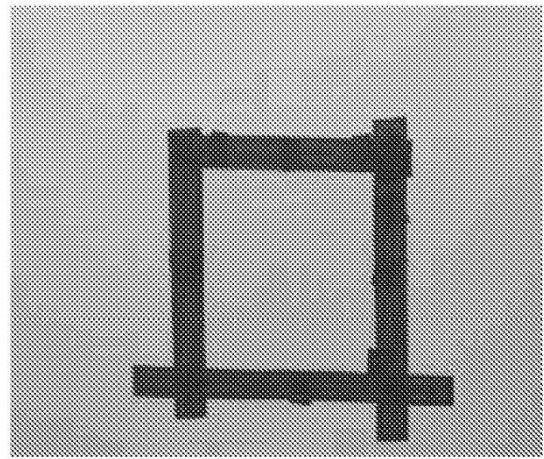


Fig. 2f

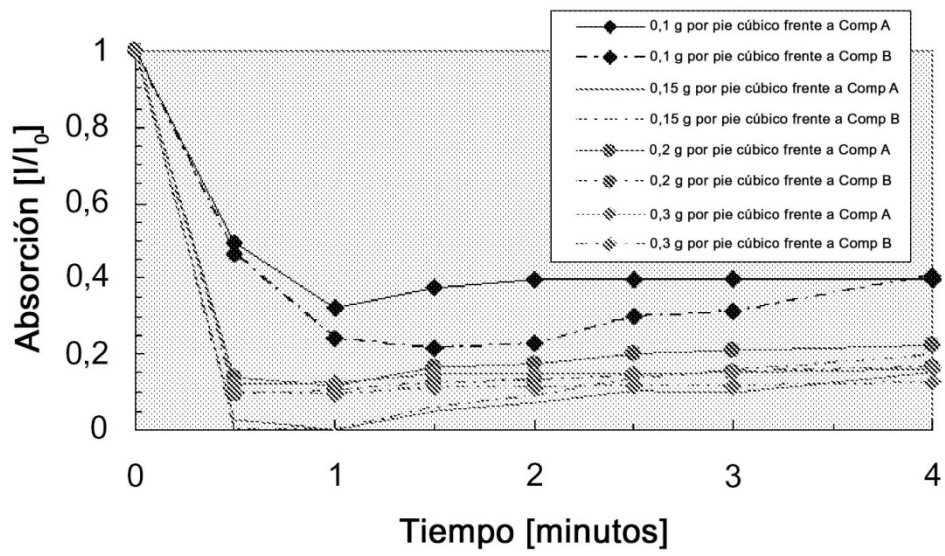


Fig. 3

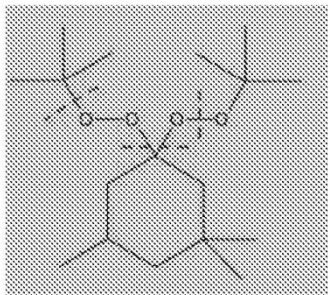


Fig. 4a

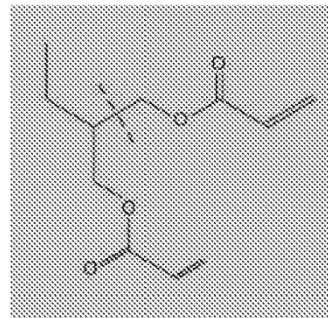


Fig. 4b

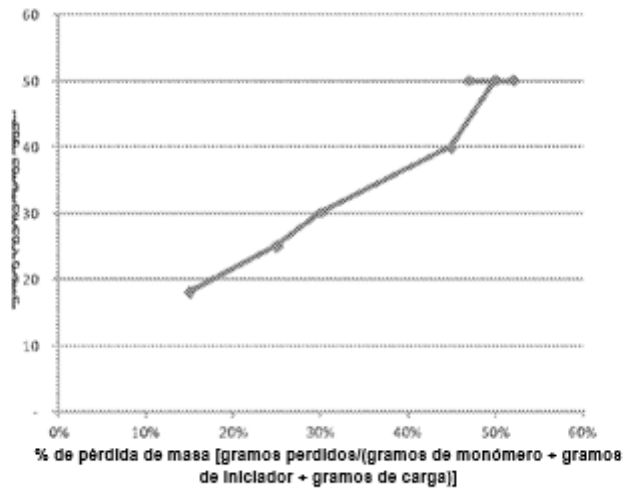


Fig. 5

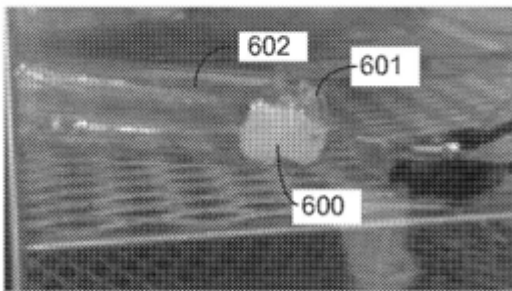


Fig. 6a

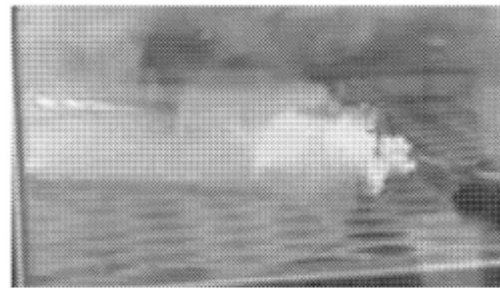


Fig. 6b

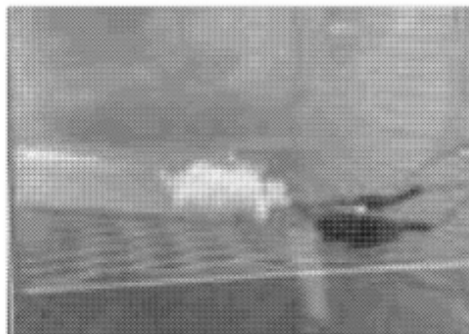


Fig. 6c

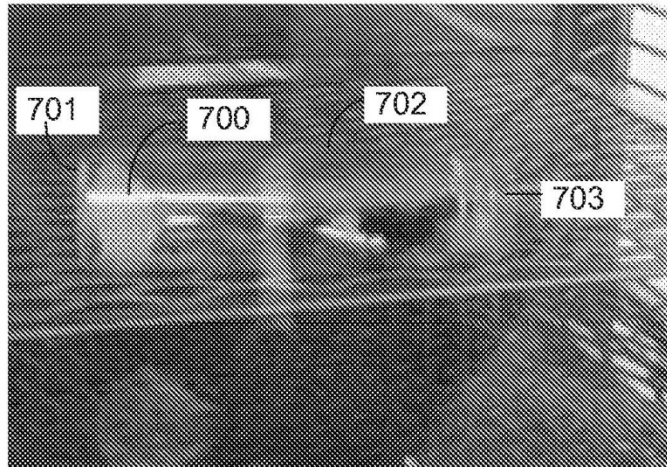


Fig. 7a

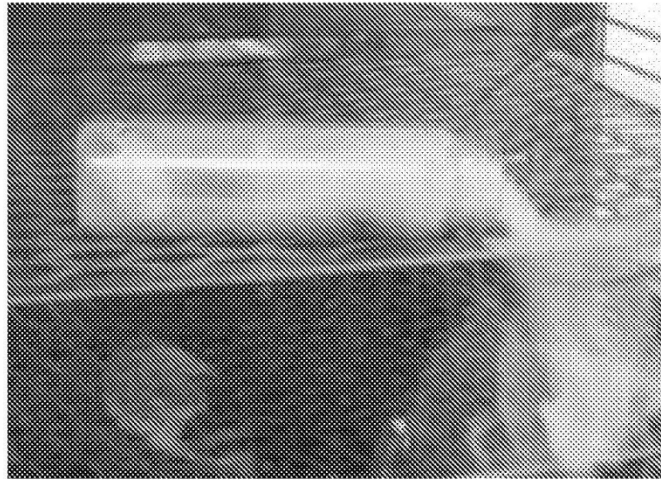


Fig. 7b

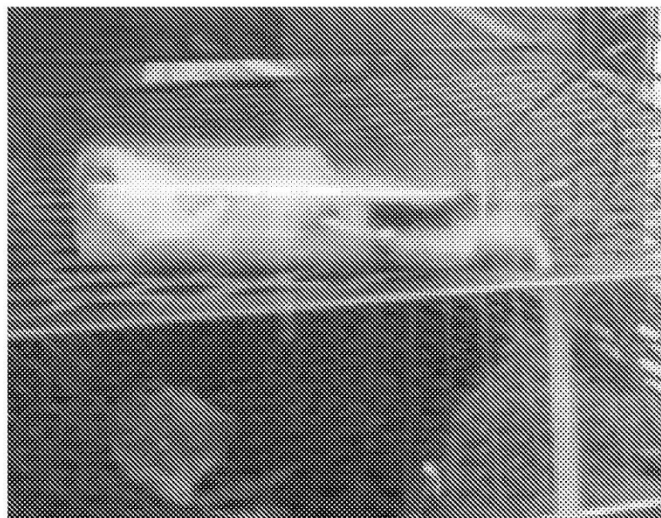


Fig. 7c

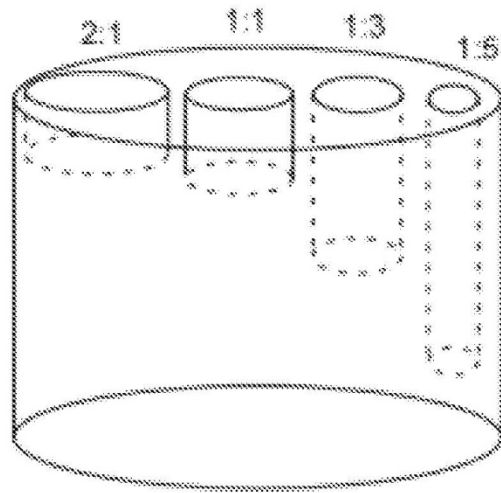


Fig. 8

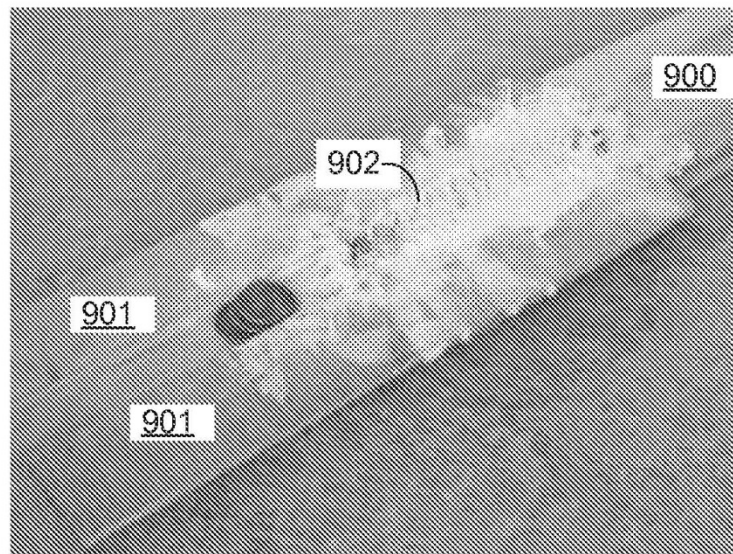


Fig. 9

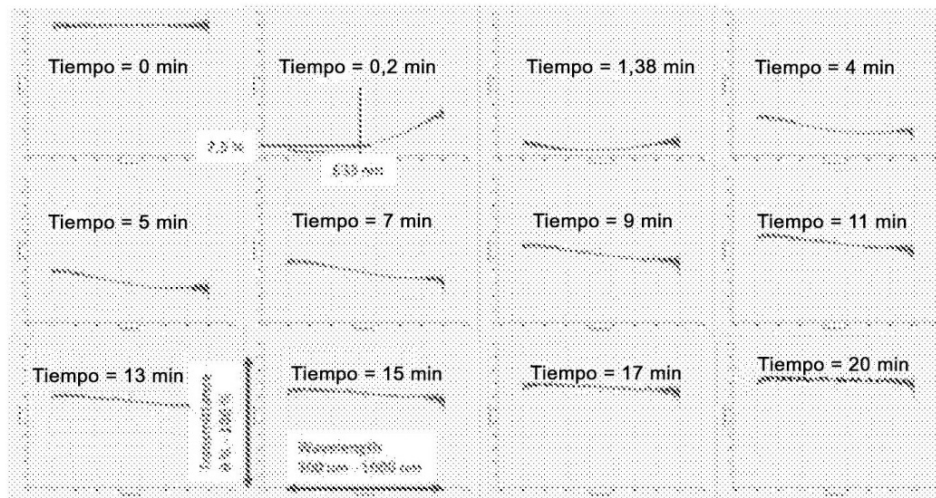


Fig. 10

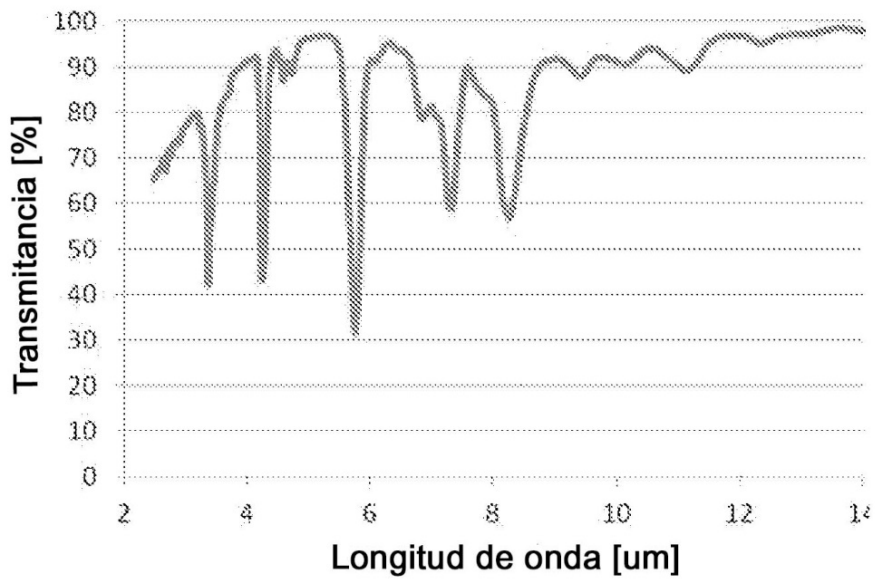


Fig. 11

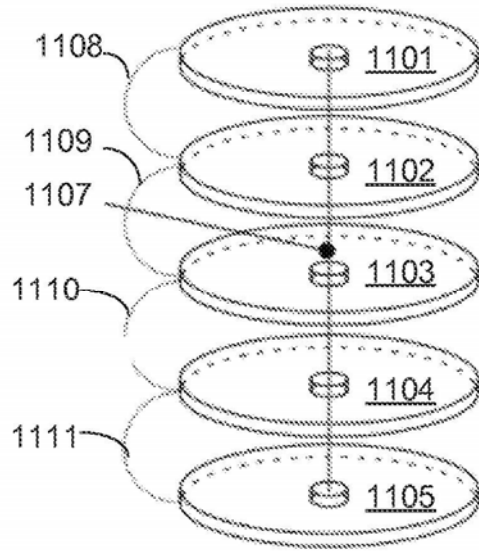


Fig. 12

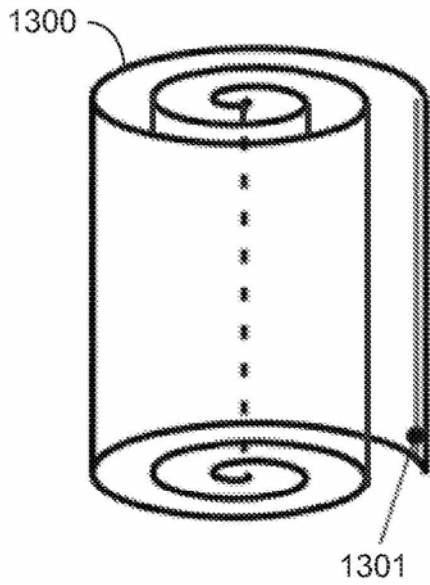


Fig. 13

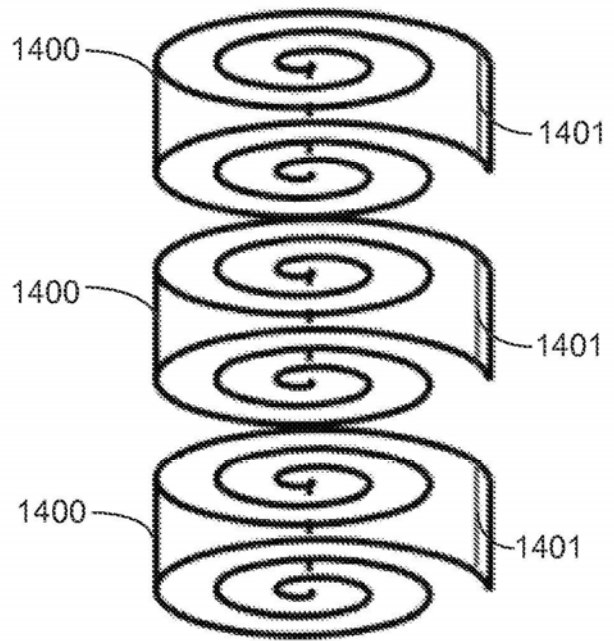


Fig. 14

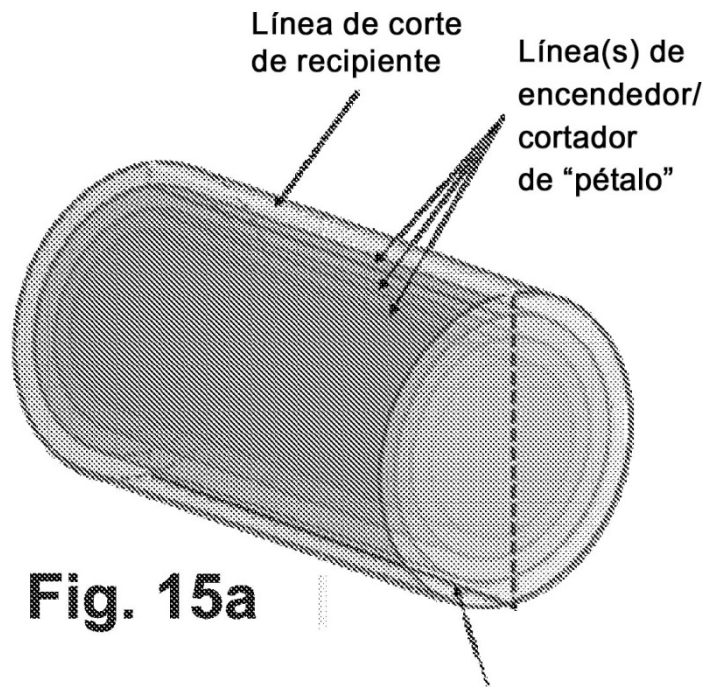


Fig. 15a

Línea de articulación de recipiente

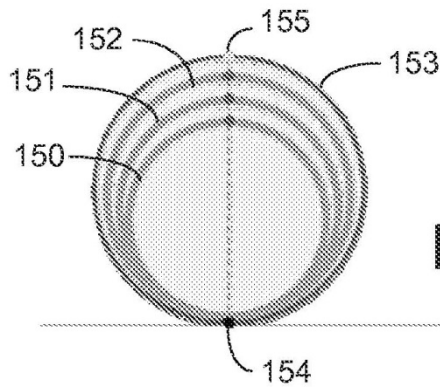


Fig. 15b

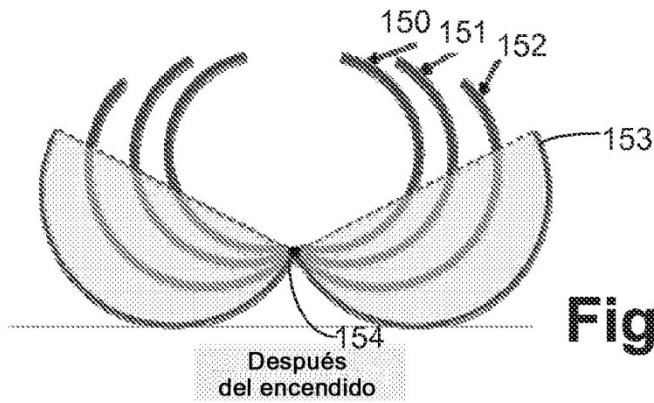


Fig. 15c