

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 207**

51 Int. Cl.:

**C06B 23/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2014 PCT/EP2014/071041**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2015 WO15049286**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2014 E 14780830 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 3052458**

54 Título: **Composición de propelente a base de nitrocelulosa estabilizada**

30 Prioridad:

**02.10.2013 GB 201317423**

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

**24.05.2018**

73 Titular/es:

**PB CLERMONT SA (100.0%)  
Rue de Clermont, 176  
4480 Engis, BE**

72 Inventor/es:

**DEJEAIFVE, ALAIN;  
BERTON, VINCENT y  
DOBSON, ROWAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 669 207 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

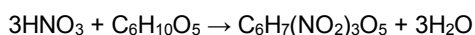
Composición de propelente a base de nitrocelulosa estabilizada

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a composiciones de propelente a base de nitrocelulosa estabilizadas. En particular, se refiere a propelente a base de nitrocelulosa estabilizado con un estabilizante que produce poco o ningún subproducto carcinogénico y mutagénico.

**Antecedentes de la invención**

10 Se ha desarrollado pólvora sin humo desde el siglo XIX para reemplazar a la pólvora tradicional o pólvora negra, que genera cantidades sustanciales de humo cuando se dispara. La pólvora sin humo más extensamente usada es la pólvora a base de nitrocelulosa. La nitrocelulosa se obtiene usando ácido nítrico para convertir la celulosa en nitrato de celulosa y agua según la reacción general:



15 La pólvora sin humo a base de nitrocelulosa se obtiene entonces tratando la nitrocelulosa así obtenida por extrusión o granulación esférica, con o sin disolvente, dos técnicas que son conocidas para los expertos en la materia.

20 Se han desarrollado varias mejoras desde el primer descubrimiento de la nitrocelulosa, por adición de más componentes, tales como nitroglicerina y/o nitroguanidina, que permite un incremento de la velocidad de detonación. Propelente de nitrocelulosa pura se refiere como propelente de única base y propelentes de base doble y triple se refiere a composiciones que comprenden nitrocelulosa y una o dos bases energéticas adicionales, respectivamente, típicamente aceites explosivos, tales como nitroglicerina, nitroguanidina o explosivos secundarios.

25 La nitrocelulosa, como la mayoría de los ésteres de nitrato, es susceptible de autoignición como resultado de degradación térmica debido a la debilidad de su enlace O-N. Cuando se emplea como ingrediente de propelentes u otras composiciones explosivas, la ignición espontánea de la nitrocelulosa ha producido accidentes graves. Es evidentemente vital inhibir o retardar esta degradación por razones de seguridad, pero también es importante mantener las propiedades iniciales de la composición energética. La degradación normalmente conduce a emisiones de gases, generación de calor y reducción de la masa molecular que afecta de manera negativa a la estructura del material y a las propiedades balísticas.

30 La descomposición de la nitrocelulosa normalmente comienza con una escisión del enlace o hidrólisis, generando radicales alcoxi y especies de óxido de nitrógeno (NOx) (cf. figura 1). Los radicales reaccionan además generando más radicales, acelerando el proceso de degradación y por último conducen a escisión de cadena acompañada por generación de calor. Para prolongar la vida útil de los propelentes, se añaden estabilizantes a la mezcla energética para eliminar estas especies radicálicas y retardar el patrón de degradación.

35 Todos los estabilizantes convencionales usados hasta la fecha para propelentes a base de nitrocelulosa pertenecen a (a) aminas aromáticas (por ejemplo, difenilamina, 4-nitro-N-metilamina) o (b) derivados de urea aromáticos (por ejemplo, akardita, centralita) y son, o producen, especies tóxicas y/o potencialmente carcinogénicas en algún momento durante la vida del propelente. Por ejemplo, los estabilizantes más extensamente usados hasta la fecha son difenilamina, akardita y centralita. Estos compuestos, sin embargo, forman derivados carcinogénicos tales como N-nitrosodifenilamina (cf. figura 2(a)) o N-nitrosoetilfenilamina. El posible uso de fenoles como estabilizante para propelentes de doble base ha sido analizado por Wilker, Stephan et al: "Stability analysis of propellants containing new stabilizers - part IV: are phenols a possible alternative to aromatic amines?", Conferencia Internacional Anual de ICT, 37º (MATERIALES ENERGÉTICOS), 84/1 - 84/17 CODEN: IACIEQ; ISSN: 0722-4087, 2006.

45 Las aminas impedidas, tales como la trifenilamina, reducen la formación de grupos N-NO, pero fracasan en estabilizar satisfactoriamente a la nitrocelulosa. Se han analizado fenoles impedidos convencionales usados en la industria de los plásticos y a corto plazo estabilizan a la nitrocelulosa con poca a ninguna formación de N-NO. Los fenoles pueden atrapar los radicales alcoxi generados durante la degradación de la nitrocelulosa y así formar nuevos radicales alcoxi relativamente estables, por deslocalización de un electrón al pie de grupos impedidos ricos en electrones como se ilustra en la figura 2(b). La estabilidad a largo plazo, sin embargo, no está siempre garantizada, probablemente debido al rápido agotamiento de fenol y a la relativa estabilidad de los radicales alcoxi recién formados.

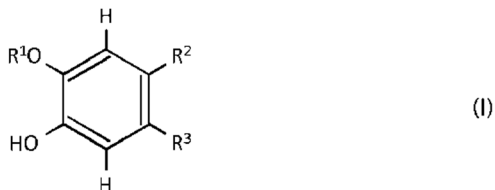
50 Queda así la necesidad en el campo de los propelentes sólidos de estabilizantes que permitan la estabilización a largo plazo de los propelentes a base de nitrocelulosa, que cumplan al menos STANAG 4582 (Ed.1) y que no produzcan subproductos carcinogénicos y/o mutagénicos. La presente invención propone una familia de estabilizantes que satisfacen los dos requerimientos anteriores. A continuación, se presentan estas y otras ventajas de la presente invención.

**Sumario de la invención**

La presente invención se define en las reivindicaciones independientes adjuntas. Las realizaciones preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes. En particular, la presente invención se refiere a una composición de propelente a base de nitrocelulosa que comprende:

5

- (a) un propelente a base de éster de nitrato que comprende nitrocelulosa y
- (b) un estabilizante que consiste en una fórmula (I) general:



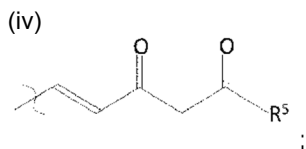
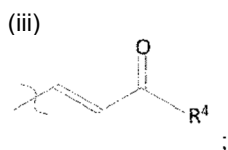
10 en donde:

R<sup>1</sup> representa, alquilo sustituido o no;

R<sup>2</sup> representa:

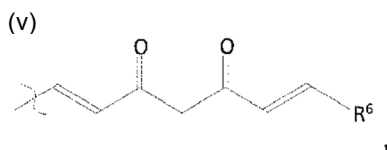
- (i) H;
- (ii) grupo alquilo insaturado;

15



o

20



R<sup>3</sup> representa, H, alquilo sustituido o no, u OR<sup>8</sup>;

R<sup>4</sup> representa, alquilo sustituido o no, anillo aromático sustituido o no u OR<sup>8</sup>;

R<sup>5</sup> representa, alquilo sustituido o no, anillo aromático sustituido o no u OR<sup>9</sup>;

25

R<sup>6</sup> representa, anillo aromático sustituido o no;

R<sup>7</sup> representa alquilo sustituido o no;

R<sup>8</sup> representa alquilo sustituido o no o anillo aromático sustituido;

R<sup>9</sup> representa alquilo sustituido o no o anillo aromático sustituido.

30

A menos que se especifique de otro modo, la expresión "sustituido o no" se debe interpretar como que cualquier -H en una molécula puede ser sustituido por cualquiera de un alquilo, alqueno o un anillo aromático. El alquilo o alqueno es preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>, más preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>. Se considera que una composición de propelente es una "composición de propelente a base de nitrocelulosa" si comprende al menos un 40 % peso de nitrocelulosa, basado en el peso total de la composición.

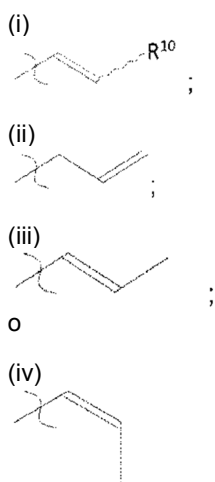
El propelente a base de éster de nitrato puede ser un propelente de única base que consista en nitrocelulosa sola o, alternativamente, puede ser un propelente de base doble o superior que comprenda nitrocelulosa junto con al menos un aceite explosivo y/o al menos un aditivo energético. Como es conocido para un experto en la materia, un aceite explosivo se define en la presente memoria como un compuesto energético obtenido por nitración de un poliol tal como glicerol, glicol, dietilenglicol, trietilenglicol, metriol... El nitrato obtenido es casi siempre pesado, oleoso y presenta propiedades explosivas. La nitroglicerina es probablemente el aceite explosivo más común empleado en la industria. El término "NOx" se usa en la presente memoria en su sentido generalmente reconocido, como un término genérico para óxidos de mononitrógeno NO y NO<sub>2</sub> (óxido nítrico y dióxido de nitrógeno). En una realización preferida, el aceite explosivo comprende al menos un poliol nitrado, dicho poliol nitrado se obtiene por nitración de poliol seleccionado de un grupo que consiste en glicerol, glicol, dietilenglicol, trietilenglicol y metriol, preferiblemente glicerol.

Se usa un aditivo energético según la presente invención, como los aceites explosivos, para potenciar el poder explosivo de la nitrocelulosa. Los aditivos energéticos pueden ser un plastificante energético o un explosivo. Los ejemplos de plastificantes energéticos comprenden nitraminas tales como butil-NENA o dinitrodiazaalcano (DNDA). Ejemplos de explosivos adecuados para uso como aditivos energéticos incluyen RDX, HMX, FOX7, FOX12, CL20.

Los estabilizantes preferidos de la presente invención pueden reaccionar con grupos radicálicos alcoxi formados por degradación del éster de nitrato por sustracción de H para formar un primer subproducto capaz de reaccionar con el NOx formado por degradación del éster de nitrato para formar un segundo subproducto que no comprende grupos NNO. Es incluso más preferido si el propio segundo subproducto puede reaccionar también con grupos radicálicos alcoxi o con el NOx formado por degradación del éster de nitrato formando terceros subproductos. Convenientemente, el tercer subproducto y los posteriores también pueden reaccionar con dichos grupos radicálicos alcoxi o con el NOx, prolongándose así sustancialmente la eficacia del estabilizante.

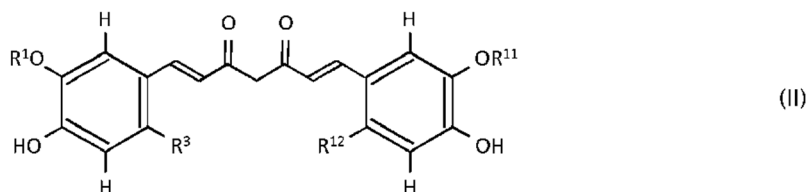
Se prefiere que el aceite explosivo comprenda al menos un poliol nitrado, dicho poliol nitrado se obtiene por nitración de poliol seleccionado de un grupo que consiste en glicerol, glicol, dietilenglicol, trietilenglicol y metriol, preferiblemente glicerol.

En una realización preferida, R<sup>1</sup> en la fórmula (I) representa alquilo C<sub>1-5</sub> sustituido o no, preferiblemente CH<sub>3</sub>. Se prefiere que R<sup>2</sup> represente:



en donde R<sup>10</sup> representa H, alquilo sustituido o no o anillo aromático sustituido o no.

En una realización, el estabilizante es un derivado de curcumina de fórmula (II):



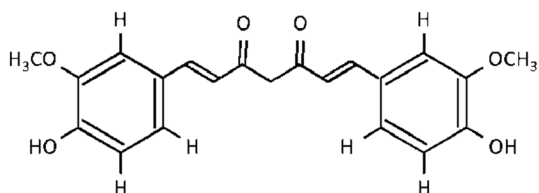
en donde,

R<sup>1</sup> y R<sup>11</sup> son iguales o diferentes y representan alquilo sustituido o no, preferiblemente alquilo C<sub>1-5</sub>, más

preferiblemente  $\text{CH}_3$ ;

$\text{R}^3$  y  $\text{R}^{12}$  son iguales o diferentes y representan H o alquilo sustituido o no, cada uno es preferiblemente H, y en donde cada uno de  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^{11}$  y  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^{12}$ , son más preferiblemente iguales.

5 El estabilizante de fórmula (II) es preferiblemente un derivado de curcumina de fórmula (IIa), en donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^{11}$  son ambos  $\text{CH}_3$ ;  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^{12}$  son ambos OH y  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^{13}$  son ambos H.



(IIa)

10 El estabilizante puede estar presente en la composición en una cantidad comprendida entre un 0,1 % en peso y un 5,0 % en peso, preferiblemente entre un 0,2 % en peso y un 2,0 % en peso, más preferiblemente entre un 0,5 % en peso y un 1,5 % en peso, con respecto al peso total de la composición. El propelente a base de éster de nitrato puede comprender nitrocelulosa sola, definiéndose así un propelente de única base o, alternativamente, puede comprender un aceite explosivo, tal como nitroglicerina, para definir un propelente de base doble. Un propelente de base doble según la presente invención comprende preferiblemente no más de un 60 % en peso de nitroglicerina y preferiblemente comprende entre un 5 % en peso y un 45 % en peso, más preferiblemente un 7 % en peso y un 22 % en peso de nitroglicerina, con respecto al peso total de propelente a base de éster de nitrato.

15 Las composiciones de propelente de la presente invención deberían satisfacer los requerimientos de estabilidad definidos en STANAG 4582 (Ed.1), es decir generar menos de 350  $\mu\text{W}$  / g de flujo de calor durante al menos 3,43 días a una temperatura de 90 °C. Muchas composiciones de propelente de la presente invención pueden conseguir mucho más de esto y pueden permanecer estables durante más de 30 días a 90 °C.

20 Además de un propelente a base de éster de nitrato y un estabilizante, las composiciones de propelente de la presente invención pueden comprender aditivos. En particular, pueden comprender uno o más de los siguientes aditivos:

25 (a) una sal de potasio, tal como nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) o sulfato ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) de potasio, preferiblemente en una cantidad comprendida entre un 0,01 % en peso y un 1,5 % en peso;

(b) moderadores de la combustión tales como ftalatos, Cl y derivados de citrato, preferiblemente en una cantidad comprendida entre un 1,0 % en peso y un 10,0 % en peso;

(c) un agente antiestático tal como grafito, preferiblemente en una cantidad comprendida entre un 0,01 % en peso y un 0,5 % en peso y

30 (d) carbonato de calcio, preferiblemente en una cantidad comprendida entre un 0,01 % en peso y 0,7 % en peso,

en donde el % en peso se expresa en términos del peso total de la composición de propelente.

35 La presente invención también se refiere al uso de un estabilizante de fórmula (I) como se definió anteriormente, para estabilizar una composición de propelente a base de nitrocelulosa. El estabilizante es preferiblemente de una fórmula (II) o (IIa) como se definió supra.

### Breve descripción de las figuras

Para un entendimiento más completo de la naturaleza de la presente invención, se hace referencia a la siguiente descripción detallada tomada junto con los dibujos adjuntos en los que:

40 **Figura 1:** muestra una reacción de descomposición espontánea de nitrocelulosa con formación de radicales libres y  $\text{NO}_x$ .

**Figura 2:** muestra los mecanismos asumidos de estabilización de (a) akardita (AKI) y difenilamina (DPA) (técnica anterior), (b) un trimetoxifenol sustituido (técnica anterior) y (c) y (d) estabilizantes según la presente invención.

45 **Figura 3:** muestra el flujo de calor normalizado expresado en  $\mu\text{W}$  / g generado por composiciones de propelente estabilizadas con varias cantidades de un estabilizante de fórmula (IIa) para (a) propelentes de nitrocelulosa de una sola base y (b) propelentes de base doble de nitrocelulosa / nitroglicerina (90 % en

peso/10 % en peso).

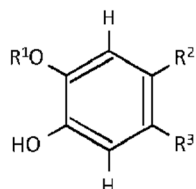
**Figura 4:** muestra el flujo de calor normalizado expresado en  $\mu\text{W} / \text{g}$  generado por un propelente de base doble que comprende un 90 % en peso de nitrocelulosa y un 10 % en peso de nitroglicerina estabilizado con un 0,66 % en peso de un estabilizante de fórmula (IIa) según la presente invención (línea continua) y con un 0,70 % en peso de difenilamina (DPA) de la técnica anterior (línea discontinua).

**Figura 5:** muestra el flujo de calor normalizado expresado en  $\mu\text{W} / \text{g}$  generado por un propelente de base doble que comprende un 80 % en peso de nitrocelulosa y un 20 % en peso de nitroglicerina estabilizado con dos estabilizantes según la presente invención: eugenol (III) e isoeugenol (IV).

### Descripción detallada de la invención

Como se ilustra en la figura 1, la degradación de la nitrocelulosa forma radicales óxido libres ( $\text{R-O}^\cdot$ ) y  $\text{NO}_x$ . Estos productos de degradación pueden reaccionar más con nitrocelulosa, lo que puede conducir rápidamente a una explosión del propelente a base de éster de nitrato debido a la generación de calor en exceso. Los estabilizantes usados más comúnmente son sin duda akardita (AkII) y difenilamina (DPA), como se ilustra en la figura 2(a). Cuando se expone la akardita (AkII) a  $\text{NO}_x$ , se forman compuestos carcinogénicos de N-NO como se ilustra en la reacción (A) de la figura 2(a). De manera simultánea o secuencial, se disocia con la exposición a calor para formar difenilamina (DPA) siguiendo la reacción (B) de la figura 2(a). Si se usa directamente como estabilizante o está presente en la composición siguiendo a la disociación (B) por calor de akardita, la difenilamina (DPA) estabiliza una composición de propelente por el siguiente mecanismo. Un grupo radicalico alcoxi libre generado por el propelente sustrae el hidrógeno del grupo amino de la DPA para formar un compuesto estable (ROH) (cf. la reacción ① de la figura 2(a)). El radical formado en la amina puede reaccionar con un  $\text{NO}_x$  para formar N-nitrosodifenilamina estable (cf. la reacción ② de la figura 2(a)). El grupo NNO de la N-nitrosodifenilamina es, sin embargo, carcinogénico y debería evitarse por razones de seguridad. Se ha analizado en el pasado la trifenilamina para evitar la formación de grupos NNO, pero con poco éxito en las propiedades de estabilización. Los fenoles impedidos como se ilustra en la figura 2(b) reaccionan con eficacia con radicales óxido libres ( $\text{R-O}^\cdot$ ), pero formando componentes estables que es improbable que continúen reaccionando con  $\text{NO}_x$  (cf. la reacción ① de la figura 2(b)). La eficacia de dichos estabilizantes está limitada a cortos periodos de tiempo debido sólo al rápido agotamiento de los fenoles.

Un estabilizante como se usa en la presente invención tiene una fórmula (I) general:



(I)

en donde:

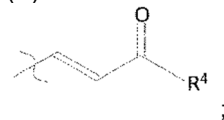
$\text{R}^1$  representa, alquilo sustituido o no;

$\text{R}^2$  representa:

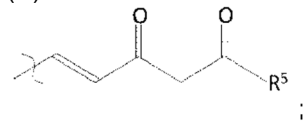
(i) H;

(ii) grupo alquilo insaturado;

(iii)

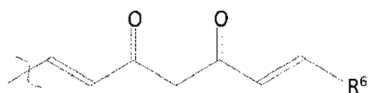


(iv)



o

(v)



R<sup>3</sup> representa H, alquilo sustituido o no u OR<sup>8</sup>;

R<sup>4</sup> representa alquilo sustituido o no, anillo aromático sustituido o no u OR<sup>8</sup>;

R<sup>5</sup> representa alquilo sustituido o no, anillo aromático sustituido o no u OR<sup>9</sup>;

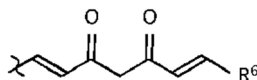
5 R<sup>6</sup> representa anillo aromático sustituido o no;

R<sup>7</sup> representa alquilo sustituido o no;

R<sup>8</sup> representa alquilo sustituido o no o anillo aromático sustituido;

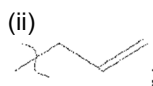
R<sup>9</sup> representa alquilo sustituido o no o anillo aromático sustituido.

10 Sin desear estar limitados por la teoría, se cree que un estabilizante como se define en la presente invención reacciona como se ilustra en la figura 2(c) por neutralización primero de un grupo radicalico alcoxi por sustracción de H para formar un radical capaz de reaccionar con NOx por deslocalización del radical en el anillo arílico (cf. las reacciones ① y ② de la figura 2(c)). En esta fase, la invención ha resuelto ya un primer problema de proporcionar un estabilizante capaz de estabilizar un propelente a base de nitrocelulosa al menos tan eficazmente como la difenilamina, sin generar grupos NNO. Se cree, sin embargo, que los estabilizantes de la presente invención  
15 proporcionan subproductos capaces de seguir reaccionando, después de tautomerización, según un segundo y posiblemente más ciclos con más grupos radicalicos alcoxi y NOx, prolongándose sustancialmente así la acción estabilizadora de los estabilizantes. Por ejemplo, en el caso de que R<sup>2</sup> represente un resto del tipo,

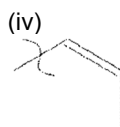


20 la figura 2(d) muestra, después de reacción ②, neutralización de un radical adicional por sustracción de H para formar un radical más (cf. la reacción ③ de la figura 2(d), permitiéndose que siga la reacción con un NOx como se ilustra en la reacción ④ de la figura 2(d)). De manera alternativa o concomitante, la reacción puede transcurrir continuando la reacción con una molécula de NOx. Las numerosas reacciones de neutralización de NOx o radicales  
25 presentes en la composición permiten una reducción sustancial de la reacción exotérmica representada en la figura 1, de manera que la estabilidad de la composición mejora sustancialmente.

En una realización preferida, R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>1-5</sub> sustituido o no, preferiblemente CH<sub>3</sub>; además se prefiere que R<sup>2</sup> represente:



o



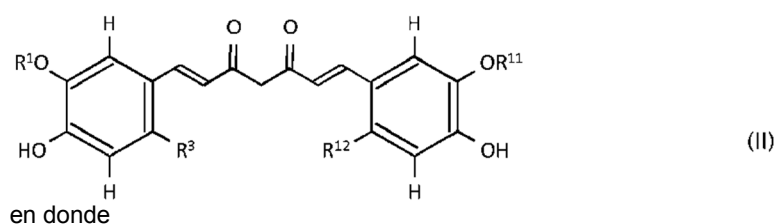
en donde R<sup>10</sup> representa H, alquilo sustituido o no o anillo aromático sustituido o no. Por ejemplo, el eugenol (III) o el isoeugenol (IV) son estabilizantes adecuados según la presente invención como se muestra en la figura 5:

40



Una de las realizaciones más preferidas de composición de acuerdo con la presente invención, comprende un derivado de curcumina de fórmula (II) como estabilizante:

5

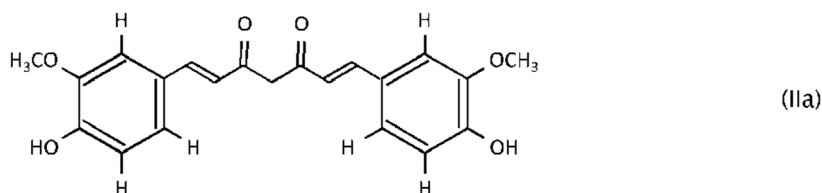


$R^1$  y  $R^{11}$  son iguales o diferentes y representan alquilo sustituido o no, preferiblemente  $C_{1-5}$ , más preferiblemente  $CH_3$ ;

10  $R^3$  y  $R^{12}$  son iguales o diferentes y representan H o alquilo sustituido o no (por ejemplo, alquilo  $C_{1-5}$ ), en donde cada uno de  $R^1$  y  $R^{11}$  y  $R^3$  y  $R^{12}$ , son preferiblemente iguales y lo más preferiblemente ambos son H.

En particular, un estabilizante de fórmula (IIa) proporciona excelentes propiedades de estabilización, como se ilustra en las figuras 3 y 4, que se analizan a continuación.

15



20

25

30

35

La composición de propelente puede ser un propelente de base simple, en donde el propelente de éster de nitrato consiste en nitrocelulosa solamente o un propelente de base doble, en donde la nitrocelulosa se combina con un aceite explosivo y/o al menos un aditivo energético. El aceite explosivo más común es la nitroglicerina. Las figuras 3(a) ilustran la estabilidad de una composición de propelente de base simple estabilizada con varias cantidades de un estabilizante (IIa) según la presente invención. La figura 3(b) ilustra lo mismo para una composición de propelente de base doble en donde el propelente de éster de nitrato comprende un 90 % en peso de nitrocelulosa y un 10 % en peso de nitroglicerina, un aceite explosivo usado comúnmente. Los aditivos energéticos, por otra parte, pueden ser un plastificante energético seleccionado del grupo de las nitraminas tales como butil-NENA, dinitrodiazaalcano (DNDA) o un explosivo tal como RDX, HMX, FOX7, FOX12, CL20. Una composición de propelente de base doble según la presente invención comprende preferiblemente un propelente a base de éster de nitrato que comprende no más de un 60 % en peso de aceite explosivo (tal como nitroglicerina) o aditivo energético con respecto al peso total de propelente a base de éster de nitrato. Más preferiblemente, comprende entre un 5 % en peso y un 45 % en peso, lo más preferiblemente entre un 7 % en peso y un 22 % en peso de aceite explosivo o aditivo energético, con respecto al peso total de propelente a base de éster de nitrato. Uno de los aceites explosivos más preferidos es la nitroglicerina.

Una composición de propelente según la presente invención comprende un estabilizante de fórmula (I), preferiblemente en una cantidad comprendida entre un 0,1 % en peso y un 5,0 % en peso, más preferiblemente entre un 0,2 % en peso y un 2,0 % en peso, más preferiblemente entre un 0,5 % en peso y un 1,5 % en peso, con respecto al peso total de la composición. Las figuras 3(a) y 4(a) ilustran la estabilidad de una composición de propelente de base única y una de base doble, respectivamente, estabilizadas con varias cantidades de un estabilizante según la fórmula (IIa). Aunque se considera en general que una composición de propelente no puede



estabilizarse satisfactoriamente con menos de un 1 % en peso de estabilizante, puede observarse en las figuras 3(a) y 4(a) que los excelentes resultados de estabilidad ya se obtienen con tan poco como un 0,11 % en peso de estabilizante de fórmula (IIa).

5 Además de un propelente a base de éster de nitrato y un estabilizante, una composición de propelente según la presente invención puede comprender aditivos. En particular, puede comprender uno o más de los siguientes aditivos:

(a) una sal de potasio, tal como nitrato de potasio (KNO<sub>3</sub>) o sulfato (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de potasio, preferiblemente en una cantidad comprendida entre un 0,01 % en peso y un 1,5 % en peso;

10 (b) moderadores de la combustión tales como ftalatos, centralita y derivados de citrato, preferiblemente en una cantidad comprendida entre un 1,0 % en peso y un 10,0 % en peso;

(c) un agente antiestático tal como grafito, preferiblemente en una cantidad comprendida entre un 0,01 % en peso y un 0,5 % en peso y

(d) carbonato de calcio, preferiblemente en una cantidad comprendida entre un 0,01 % en peso y un 0,7 % en peso,

15 en donde el % en peso se expresa en términos del peso total de la composición de propelente.

Un ejemplo de composición de propelente según la presente invención se enumera en la tabla 1.

**Tabla 1: composiciones de propelente típicas según la presente invención**

componente	base única % en peso	base doble % en peso
nitrocelulosa	89,0-96,0	82,0-86,0
nitroglicerina	0,0	7,0-11,0
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5-1,0	0,5-1,0
ftalato de dibutilo	3,0-7,0	3,0-7,0
grafito	0,2-0,4	0,2-0,4
carbonato de calcio	<0,7	<0,7
estabilizante de fórmula (I)	0,15-2,0	0,15-2,0

**Ensayos experimentales**

20 STANAG 4582 (Ed. 1) de 9 de marzo de 2007 titulada "*Explosives, nitrocellulose-based propellants, stability test procedure and requirements using heat flow calorimetry*", define un procedimiento de análisis de la estabilidad acelerado para propelentes de base única, doble y triple usando calorimetría de flujo de calor (HFC, por sus siglas en inglés). El análisis se basa en la medición del calor generado por una composición de propelente a una temperatura alta. El cumplimiento del análisis de STANAG 4582 (Ed.1) califica una composición de propelente para una estabilidad de 10 años a 25 °C.

Se encierra una muestra de composición de propelente en un vial herméticamente sellado y colocado en un calorímetro de flujo de calor con un intervalo de medición correspondiente a 10 μW/g a 500 μW/g. La muestra se calienta y se mantiene a una temperatura constante de 90 °C durante la duración total del análisis y se mide y se registra el flujo de calor. Se considera que un flujo de calor que no exceda de 350 μW / g durante un periodo de 3,43 días a 90 °C es equivalente a al menos 10 años de almacenamiento seguro a 25 °C. Las gráficas de las figuras 3 a 5 son representaciones gráficas de dichas mediciones. La escala real de la ordenada (flujo de calor normalizado) corresponde a un valor de 350 μW / g que no tiene que ser excedido según STANAG 4582 (Ed.1) y la línea recta vertical indica 3,43 días. El pico de flujo de calor inicial comprendido en el área sombreada de las gráficas de las figuras 3 a 5 se ignora, ya que no es representativo de ninguna reacción específica o transformación de fases de la composición de propelente, siempre que no exceda de una exoterma de 5 J.

Las figuras 3(a) y (b) muestran los resultados de los análisis de estabilidad llevados a cabo en propelentes a base de

nitrocelulosa de base única y doble, comprendiendo los últimos un 10 % en peso de nitroglicerina para varias cantidades de un estabilizante según la fórmula (IIa) comprendidas entre un 0,10 % en peso y un 1,70 % en peso, con respecto al peso total de la composición de propelente. Puede observarse que incluso con tan poco como un 0,11 % en peso de estabilizante el flujo de calor nunca excede de 100  $\mu\text{W} / \text{g}$  durante 3,43 días, cuando STANAG 4582 (Ed.1) requiere que se mantenga el flujo de calor por debajo de 350  $\mu\text{W} / \text{g}$  (escala real de la ordenada). Los análisis sobre propelentes de base única se llevaron a cabo durante un periodo más largo, demostrando una estabilidad prolongada de las composiciones con un flujo de calor continuamente menor que 150  $\mu\text{W} / \text{g}$  durante más de 20 días.

La figura 4 compara la estabilidad de composiciones de propelente de base doble estabilizadas con, por otra parte, un 0,66 % en peso del estabilizante de fórmula (IIa) según la presente invención (línea continua) y, por otra parte, con difenilamina (DPA) de la técnica anterior (línea discontinua). Puede observarse que los dos estabilizantes (estabilizante (IIa) y DPA) satisfacen los requerimientos de STANAG 4582 (Ed.1). El estabilizante (IIa) según la presente invención es más ventajoso que la DPA porque,

(a) Al contrario que la DPA, los estabilizantes según la presente invención no generan ningún subproducto carcinogénico de N-NO con su actividad de estabilización y

(b) La curva de la DPA (línea discontinua) muestra un pico agudo que se estabiliza en una meseta a valores de flujo de calor mayores, sugiriendo que todo la DPA se gastó después de sólo aproximadamente dos días (cf. reacciones ① y ② en la figura 2(a)) por ello la estabilización probablemente transcurre por reacciones con subproductos. Por el contrario, no puede identificarse ninguna discontinuidad en el flujo de calor con el estabilizante (IIa) durante 3,5 días e incluso durante más de 20 días, como se revela en la figura 3(a) analizada *supra* con respecto a propelentes de nitrocelulosa de única base.

(c) Como se revela en la figura 3(a) analizada *supra* con respecto a propelentes de nitrocelulosa de única base, los estabilizantes de la presente invención permiten el mantenimiento de un flujo de calor sustancialmente menor que 350  $\mu\text{W} / \text{g}$  a una temperatura de 90 °C durante periodos de más de 20 días. Los análisis de términos mayores con DPA, sin embargo, no se realizan fácilmente porque los viales que contienen una composición estabilizada con DPÀ o Akll se vierten antes que los estabilizados según la presente invención. Se asume que la generación de gases por las reacciones con DPA eleva la presión interna de los viales por encima de su límite de resistencia, conduciendo a la abertura por estallido de los viales después de un ensayo de varios días. Las elevaciones de presión no controladas deben evitarse durante el transporte o el almacenamiento de composiciones de propelente por razones obvias.

La figura 5 muestra las curvas de estabilidad de dos realizaciones más de la presente intención, eugenol de fórmula (III) (CAS: 97-53-0) e isoeugenol de fórmula (IV) (CAS: 97-54-1) que, como el derivado de curcumina de fórmula (IIa) estabiliza más allá de 3,43 días una composición de propelente de base doble constituida por un 80 % en peso de nitrocelulosa y un 20 % en peso de nitrocelulosa mantenida a una temperatura de 90 °C, satisfaciendo así STANAG4582 sin generar ningún componente carcinogénico de NNO.

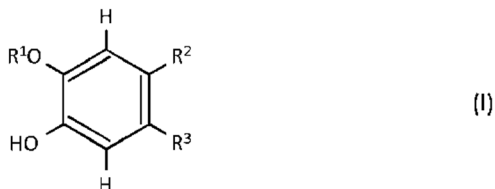
Las composiciones de propelente de la presente invención marcan el comienzo del uso de una nueva generación de estabilizantes que puede referirse como "estabilizantes ecologistas" que combinan una estabilidad eficaz a largo plazo de propelentes a base de nitrocelulosa sin la formación de ninguna cantidad detectable de subproductos carcinogénicos o mutagénicos.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición de propelente a base de nitrocelulosa que comprende:

- (a) un propelente a base de éster de nitrato y
- (b) un estabilizante que consiste en una fórmula (I) general:

5



Dicha composición a base de nitrocelulosa con una estabilidad medida según STANAG 4582 (Ed. 1) a una temperatura de 90 °C sin generación de flujo de calor por encima de 350 μW/g durante al menos 3,43 días y en donde:

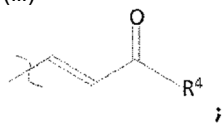
10

R<sup>1</sup> representa alquilo sustituido o no;

R<sup>2</sup> representa:

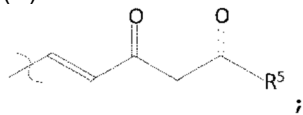
- (i) H;
- (ii) grupo alquilo insaturado;

(iii)



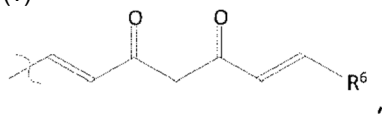
15

(iv)



o

(v)



20

R<sup>3</sup> representa H, alquilo sustituido o no u OR<sup>8</sup>;

R<sup>4</sup> representa alquilo sustituido o no, anillo aromático sustituido o no u OR<sup>8</sup>;

R<sup>5</sup> representa alquilo sustituido o no, anillo aromático sustituido o no u OR<sup>9</sup>;

R<sup>6</sup> representa anillo aromático sustituido o no;

25

R<sup>7</sup> representa alquilo sustituido o no;

R<sup>8</sup> representa alquilo sustituido o no o anillo aromático sustituido;

R<sup>9</sup> representa alquilo sustituido o no o anillo aromático sustituido.

30

2. Composición de propelente según la reivindicación 1, en donde el propelente a base de éster de nitrato es un propelente de base única que consiste en nitrocelulosa sola o es un propelente de base doble o superior que comprende nitrocelulosa junto con al menos un aceite explosivo y/o al menos un aditivo energético.

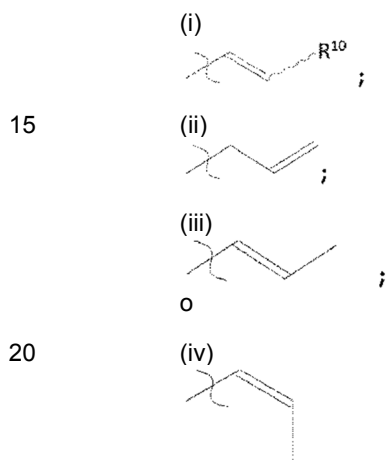
3. Composición de propelente según la reivindicación 1 o 2, en donde el estabilizante es una sustancia capaz de reaccionar por sustracción de H con grupos radicálicos alcoxi formados por degradación del éster de nitrato para formar un primer subproducto capaz de reaccionar con el NO<sub>x</sub> formado por degradación del éster de nitrato para formar un segundo subproducto que no comprende grupos NNO.

4. Composición de propelente según la reivindicación 3, en donde el segundo subproducto es capaz de reaccionar con grupos radicálicos alcoxi o con el NO<sub>x</sub> formado por degradación del éster de nitrato, formando preferiblemente un tercer y subsiguientes subproductos capaces de reaccionar con dichos grupos radicálicos alcoxi o con NO<sub>x</sub>.

5. Composición de propelente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 2 a 4, en donde al menos un aceite explosivo comprende al menos un poliol nitrado, dicho poliol nitrado se obtiene por nitración de poliol seleccionado de un grupo que consiste en glicerol, glicol, dietilenglicol, trietilenglicol y metriol, preferiblemente glicerol, y en donde al menos un aditivo energético es un plastificante energético seleccionado del grupo de nitraminas tales como butil-NENA, dinitrodiazaalcano (DNDA) o es un explosivo tal como RDX, HMX, FOX7, FOX12, CL20.

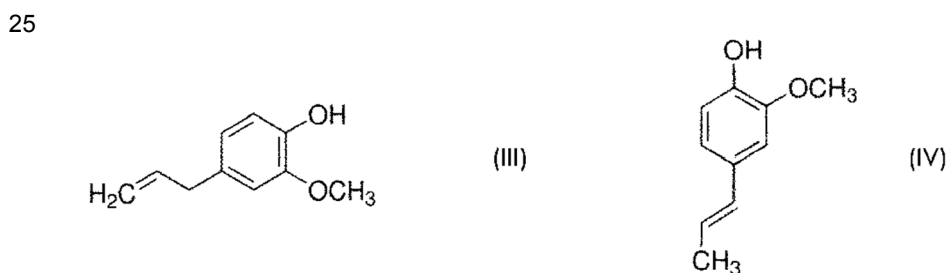
6. Composición de propelente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>1-5</sub> sustituido o no, preferiblemente CH<sub>3</sub>;

7. Composición de propelente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde R<sup>2</sup> representa:

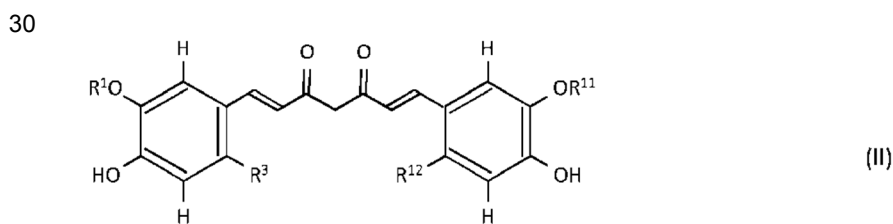


en donde R<sup>10</sup> representa H, alquilo sustituido o no o anillo aromático sustituido o no.

8. Composición de propelente según la reivindicación 7, en donde el estabilizante es eugenol de fórmula (III) o isoeugenol de fórmula (IV):



9. Composición de propelente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el estabilizante es de fórmula (II):



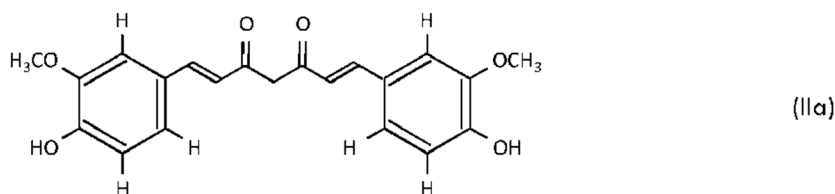
en donde

R<sup>1</sup> y R<sup>11</sup> son iguales o diferentes y representan alquilo sustituido o no, preferiblemente alquilo C<sub>1-5</sub>, más preferiblemente CH<sub>3</sub>;

R<sup>3</sup> y R<sup>12</sup> son iguales o diferentes y representan H o alquilo sustituido o no, preferiblemente H;

en donde cada uno de  $R^1$  y  $R^{11}$  y  $R^3$  y  $R^{12}$ , son más preferiblemente iguales.

10. Composición de propelente según la reivindicación 9, en donde el estabilizante es de fórmula (IIa):



10 11. La composición de propelente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el estabilizante está presente en la composición en una cantidad comprendida entre un 0,1 % en peso y un 5,0 % en peso, preferiblemente entre un 0,2 % en peso y un 2,0 % en peso, más preferiblemente entre un 0,5 % en peso y un 1,0 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

12. La composición de propelente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el propelente a base de éster de nitrato comprende no más que un 60 % en peso de nitroglicerina y preferiblemente comprende entre un 5 % en peso y un 45 % en peso, más preferiblemente entre un 7 % en peso y un 22 % en peso de nitroglicerina, con respecto al peso total de propelente a base de éster de nitrato.

15 13. Composición de propelente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, con una estabilidad medida según STANAG 4582 (Ed. 1) a una temperatura de 90 °C sin generación de flujo de calor por encima de 100  $\mu$ W/g durante al menos 3,43 días.

14. La composición de propelente según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además uno o más de los siguientes aditivos:

20 (a) una sal de potasio, tal como nitrato de potasio ( $KNO_3$ ) o sulfato ( $K_2SO_4$ ) de potasio, preferiblemente en una cantidad comprendida entre un 0,01 % en peso y un 1,5 % en peso;

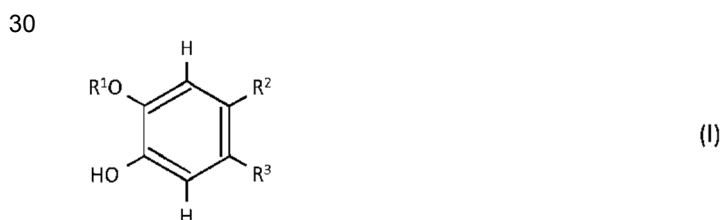
(b) moderadores de la combustión tales como ftalatos, Cl y derivados de citrato, preferiblemente en una cantidad comprendida entre un 1,0 % en peso y un 10,0 % en peso;

25 (c) un agente antiestático tal como grafito, preferiblemente en una cantidad comprendida entre un 0,01 % en peso y un 0,5 % en peso y

(d) carbonato de calcio, preferiblemente en una cantidad comprendida entre un 0,01 % en peso y un 0,7 % en peso,

en donde el % en peso se expresa en términos del peso total de la composición de propelente.

15. Uso de un componente de una fórmula (I) general:



para estabilizar un propelente a base de éster de nitrato que comprende nitrocelulosa para una estabilidad definida por una generación de flujo de calor de a lo sumo 350  $\mu$ W/g durante al menos 3,43 días a una temperatura de 90 °C medido según STANAG 4582 (Ed. 1) y en donde:

35  $R^1$  representa alquilo sustituido o no;

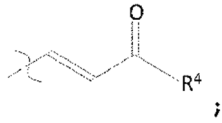
$R^2$  representa:

(i) H;

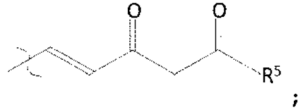
(ii) grupo alquilo insaturado;

40

(iii)



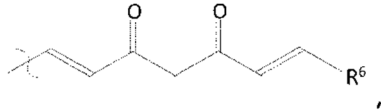
(iv)



5

o

(v)



$R^3$  representa H, alquilo sustituido o no u  $OR^8$ ;

10  $R^4$  representa alquilo sustituido o no, anillo aromático sustituido o no u  $OR^8$ ;

$R^5$  representa alquilo sustituido o no, anillo aromático sustituido o no u  $OR^9$ ;

$R^6$  representa anillo aromático sustituido o no;

$R^7$  representa alquilo sustituido o no;

$R^8$  representa alquilo sustituido o no o anillo aromático sustituido;

15  $R^9$  representa alquilo sustituido o no o anillo aromático sustituido.

16. Uso según la reivindicación 15, en donde el componente es de fórmula (II) o (IIa) como se define en las reivindicaciones 8 o 9.

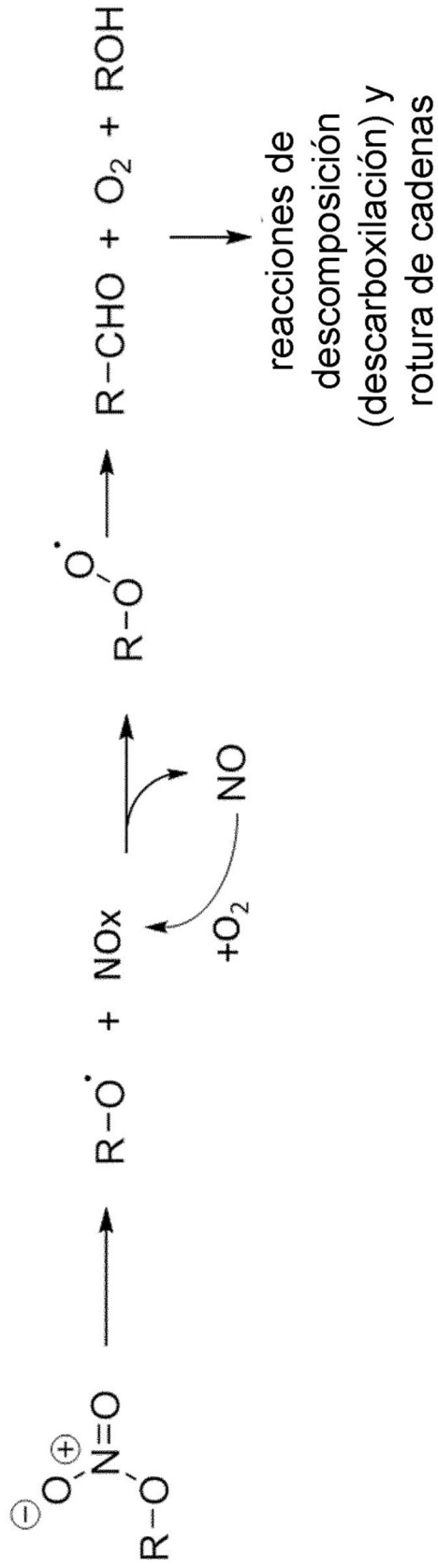


FIGURA 1

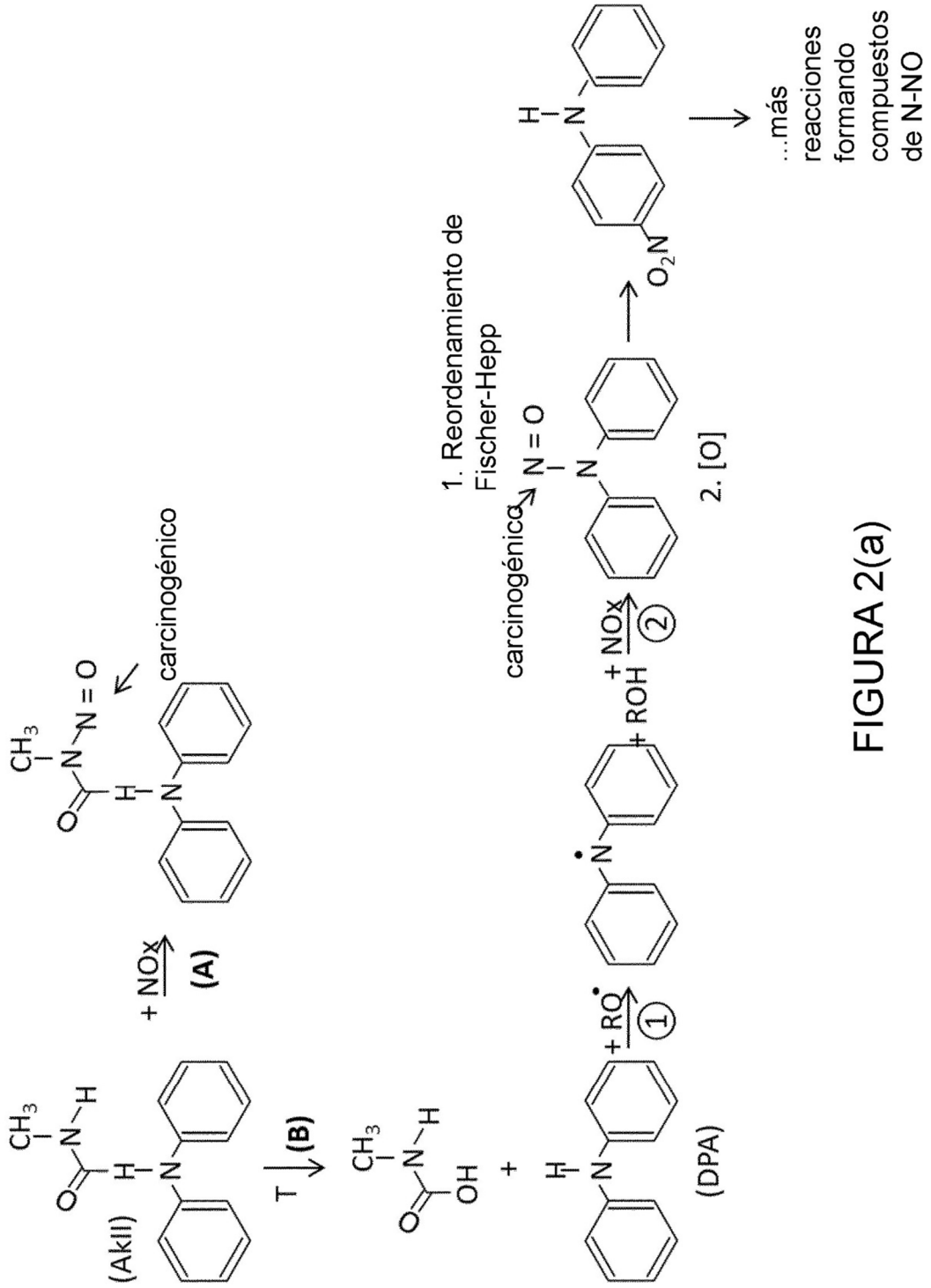


FIGURA 2(a)



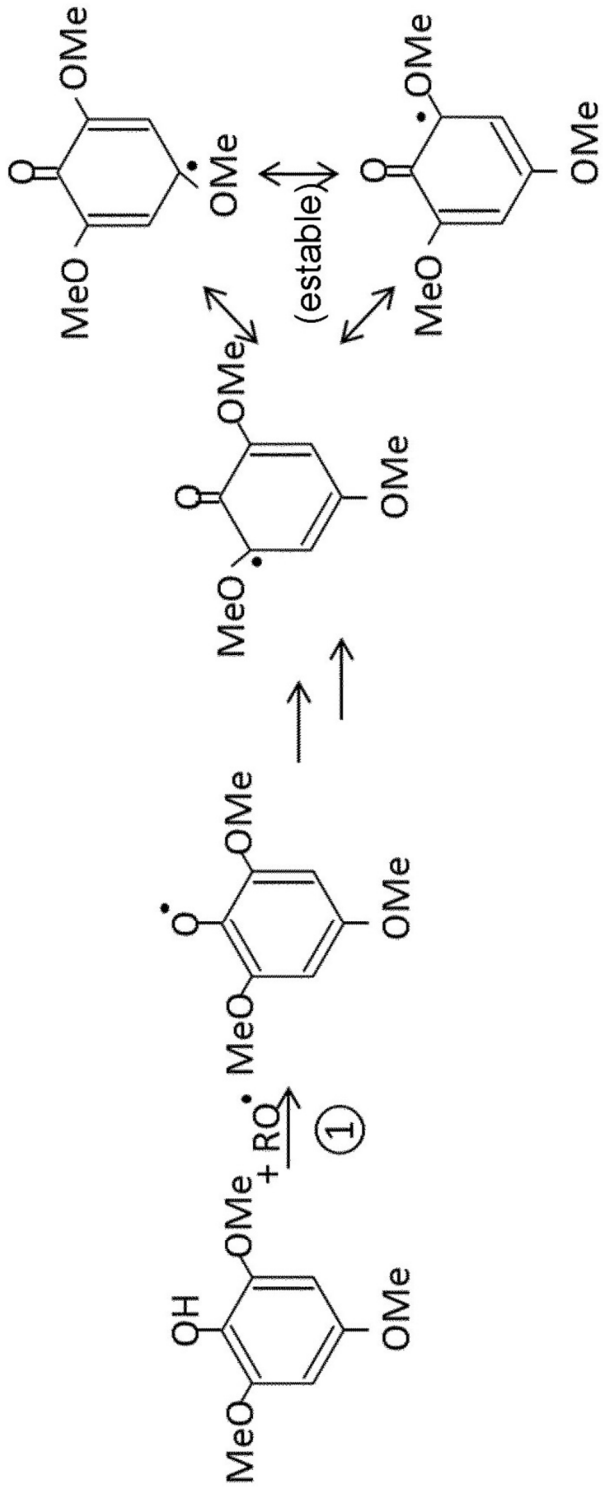


FIGURA 2(b)

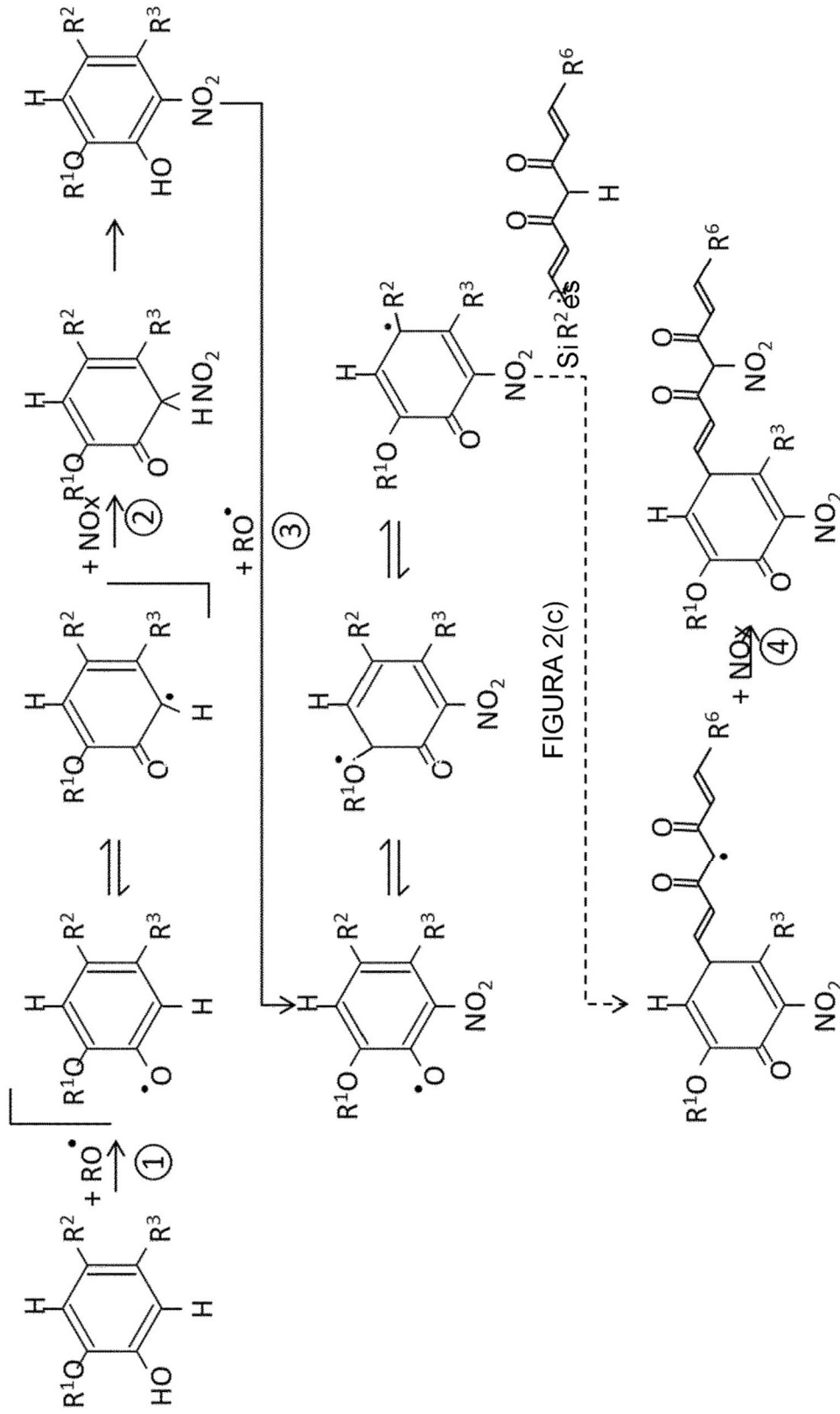


FIGURA 2(d)

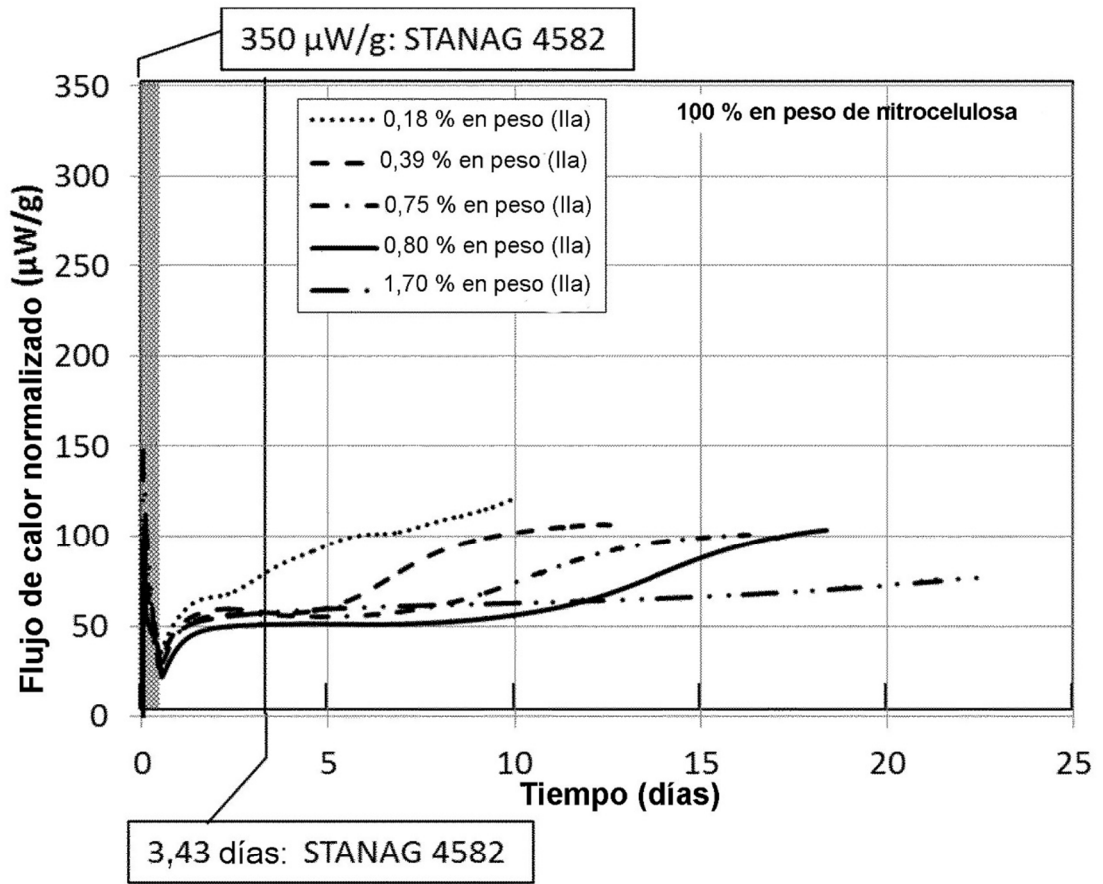


FIGURA 3 (a)

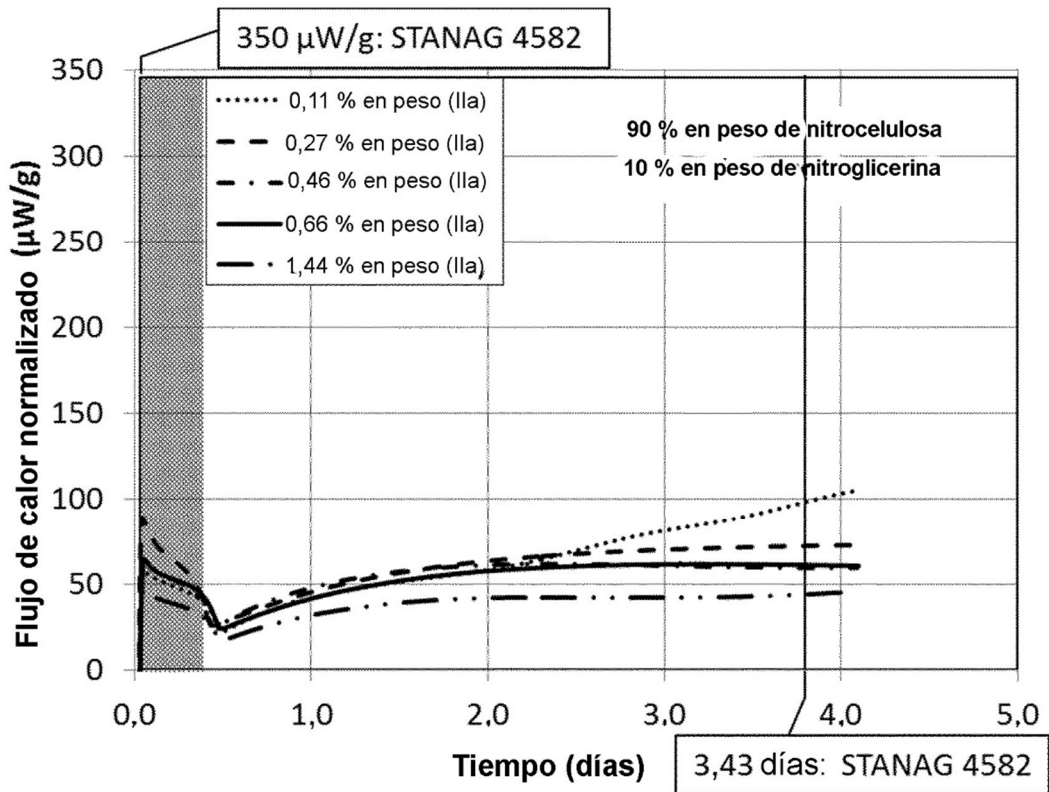


FIGURA 3 (b)

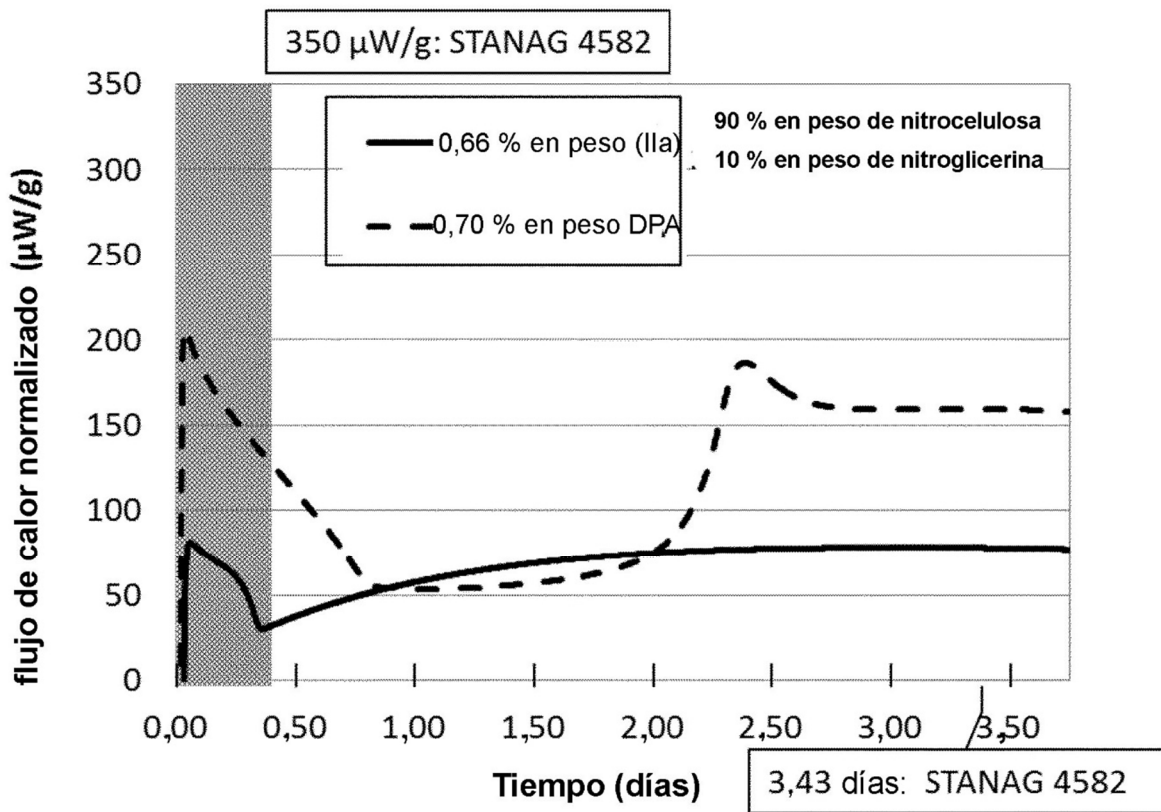


FIGURA 4

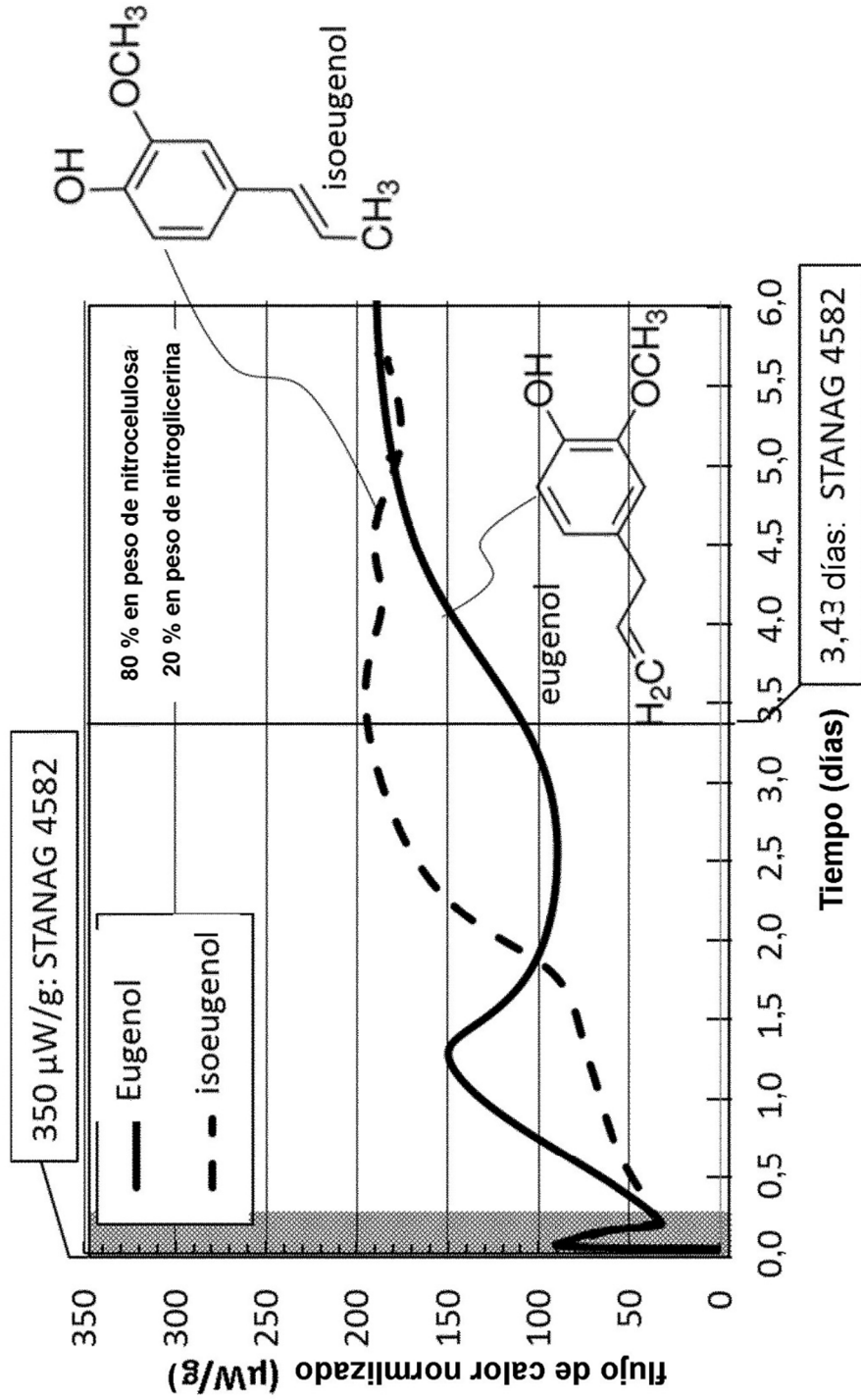


FIGURA 5