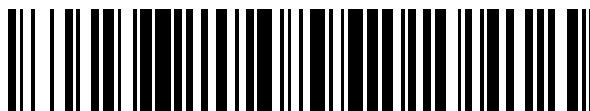


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 849**

51 Int. Cl.:

C06D 3/00 (2006.01)

C06B 29/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2013** **PCT/EP2013/076270**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014** **WO14095532**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2013** **E 13817671 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018** **EP 2935160**

54 Título: **Mezcla pirotécnica para la generación de un aerosol**

30 Prioridad:

19.12.2012 DE 102012024809

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

29.10.2018

73 Titular/es:

**RHEINMETALL WAFFE MUNITION GMBH
(100.0%)
Heinrich-Ehrhardt-Strasse 2
29345 Unterlüss, DE**

72 Inventor/es:

**SCHULZ, ERNEST y
CEGIEL, DIRK**

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 687 849 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

Mezcla pirotécnica para la generación de un aerosol

- 5 La invención se refiere a una mezcla pirotécnica para la generación de un aerosol, que contiene al menos un agente de oxidación, al menos un agente de reducción así como una mezcla de sustancias que puede evaporarse, que forma niebla. El aerosol puede usarse por ejemplo para la señalización durante el día, como medio de acción no letal en escenarios de uso policiales y militares y también como niebla de camuflaje.
- 10 Una mezcla pirotécnica de este tipo (composición pirotécnica) se conoce por ejemplo por el documento EP 0 329 718 B1. A este respecto se usan como sustancias que pueden evaporarse, que forman niebla, las sales inorgánicas cloruro de potasio y cloruro de sodio.
- 15 Sin embargo es desventajoso en caso de esta mezcla pirotécnica conocida que para la evaporación del cloruro de sodio sean necesarias altas temperaturas ($>1450\text{ }^{\circ}\text{C}$). Como agente de reducción se usa por tanto polvo de magnesio, de modo que resultan en la unión con nitrato de potasio y perclorato de potasio como agente de oxidación temperaturas de reacción de $> 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Debido a estas altas temperaturas deben presentar los recipientes metálicos que contienen la mezcla pirotécnica (recipientes de niebla) por regla general un aislamiento térmico correspondientemente costoso.
- 20 Por el documento US 4.032.374 se conoce una mezcla pirotécnica, en la que como sustancia que forma niebla se usa un compuesto orgánico (ácido cinámico), para su evaporación es necesaria una temperatura relativamente baja en el orden de magnitud de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es desventajoso en caso de esta mezcla sin embargo que en la niebla que se forma se producen compuestos de hidrocarburos cíclicos, perjudiciales para la salud, tal como estireno.
- 25 Por el documento US 5.154.782 se conoce una mezcla pirotécnica, en la que como sustancia que forma niebla se usa un ácido dicarboxílico alifático.
- 30 La invención se basa en el objetivo de indicar una mezcla pirotécnica para la generación de un aerosol, que pueda prepararse de manera sencilla y económica y a ser posible sea inocua desde el punto de vista toxicológico humano y ecotoxicológico.
- 35 Este objetivo se soluciona de acuerdo con la invención mediante las características de la reivindicación 1. Otras configuraciones especialmente ventajosas de la invención las divulgan las reivindicaciones dependientes.
- 40 La invención se basa en la exigencia de generar un aerosol a ser posible inocuo desde el punto de vista toxicológico humano y ecotoxicológico, que presente una buena actividad óptica (extinción grande, transmisión baja). La temperatura necesaria para la evaporación de la mezcla de sustancias que forma niebla debía ser a este respecto lo más baja posible. Esto conlleva la ventaja de que ya no es necesario un aislamiento especial del recipiente de niebla. Además debía ser la formación de llama lo más baja posible, de modo que en combinación con la baja temperatura de combustión sea baja la carga calorífica en el entorno.
- 45 Esta exigencia se realiza esencialmente por que como mezcla que forma niebla se usa de acuerdo con la invención una mezcla de al menos un ácido monocarboxílico alifático, saturado (ácido graso) con una longitud de cadena de carbono C14 a C24 y un emulsionante del grupo de los ésteres de ácido mono- o mono-di-glicérido-graso o ésteres de ácido mono- o mono-di-glicérido-graso esterificados con ácido de frutas (=monoglicéridos y diglicéridos así como mezcla de monoglicéridos y diglicéridos).
- 50 Preferentemente se usa la composición pirotécnica entonces en contenedores, recipientes, etc. cerrados, que están constituidos por ejemplo por metal o cartón y presentan al menos un orificio. Para la generación del aerosol se inflama la composición pirotécnica por medio de una correspondiente composición de ignición. La energía térmica liberada se aprovecha para evaporar el ácido monocarboxílico alifático y el emulsionante. La composición de niebla arde con temperatura relativamente baja y llama baja. El propio recipiente de niebla no debe estar aislado especialmente; la carga calorífica en el entorno es relativamente baja.
- 55 Para el control de la combustión puede añadirse a la mezcla pirotécnica una carga térmicamente estable, que se comporta de manera químicamente inerte frente a las demás partes constituyentes de la composición y porosa. A este respecto puede tratarse por ejemplo de ácido silícico amorfo, natural (tierra de diatomea) o arcillas naturales, tal como por ejemplo caolines.
- 60 Durante la evaporación del ácido carboxílico y del emulsionante fluyen éstos fuera del orificio del contenedor y forman partículas mixtas microscópicamente pequeñas, que forman una fase grasa. Las fases grasas de ácido graso y emulsionante se conocen y representan la base para emulsiones de aceite en grasa o de grasa en aceite, que se usan por ejemplo en la industria de alimentos o cosmética. De acuerdo con la determinación deben estas fases grasas acumular o bien almacenar agua, es decir éstas deben unir físicamente agua, de modo que se produzca una emulsión.
- 65

Dependiendo de la humedad del aire, se comportan las partículas evaporadas durante la combustión de la mezcla pirotécnica en el aire como gérmenes de condensación, es decir éstas pueden acumular o bien almacenar físicamente agua del aire y pueden formar un aerosol de partículas sólidas y líquidas, que dispersa y absorbe la luz visible como una niebla natural.

La mezcla pirotécnica de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que el aerosol formado por los sólidos que pueden evaporarse, en particular los ácidos monocarboxílicos, dispersan la luz ya muy bien, que se proporciona una buena actividad óptica también con baja humedad del aire. Esta propiedad destacada de los componentes de sustancia activa, confiere a la mezcla pirotécnica cierto ambiente de propiedades independientes. Esta propiedad se refuerza aún debido a que la mezcla pirotécnica de acuerdo con la invención genera durante la combustión, es decir durante la reacción de oxidación con el agente de reducción, una cantidad significativa de vapor de agua, que permite una formación de la niebla (densa) "insitiva". – Las composiciones de humo de señalización pirotécnicas clásicas, es decir composiciones pirotécnicas que generan aerosoles sólidos a partir de colorantes orgánicos en el aire y cuyas partículas son hidrófobas, no presentan estas propiedades. La transmisión mediante estos aerosoles es mayor, por lo tanto estos pueden usarse no para fines de camuflaje o medios de acción no letales sino de acuerdo con la determinación sólo para fines de señalización.

Los componentes de sustancia activa, indicados en la mezcla pirotécnica de acuerdo con la invención, ácidos monocarboxílicos y emulsionantes se conocen como tales y pueden encontrarse en la industria de alimentos ajenos al sector. En particular los ácidos carboxílicos y emulsionantes están autorizados habitualmente para su uso en alimentos o bien partes constituyentes de alimentos naturales. Debido a ello estos componentes pueden obtenerse fácilmente. Los componentes de sustancia activa no contienen por su parte ningún hidrocarburo cíclico. – Los componentes activos en el aerosol, ácidos carboxílicos y emulsionantes, son inocuos de por sí desde el punto de vista toxicológico humano y ecotoxicológico.

Ha resultado ventajoso cuando como ácido mono-carboxílico se usa ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico) y / o ácido behénico (ácido docosanoico). Como es sabido, la cuantía del punto de fusión de los ácidos mono-carboxílicos depende de la longitud de cadena de carbono. Además deben soportar las mezclas pirotécnicas, especialmente para aplicaciones militares, temperaturas superiores a 64 °C también durante un espacio de tiempo más largo, y no perder su seguridad y función. La estabilidad química de los ácidos monocarboxílicos de bajo punto de fusión si bien se proporciona en la mezcla pirotécnica propuesta, sin embargo presentan éstos el inconveniente de que comienzan a fundir ya por debajo de 60 °C en la mezcla. Mediante esto se modifica la estructura sólida de la mezcla pirotécnica – por regla general de manera desventajosa.

El punto de fusión de ceras de bajo punto de fusión puede elevarse mediante adición de un polímero de alto punto de fusión, por ejemplo con polietilenglicol. – En ensayos se encontró que también polietileno, con un punto de fusión de aprox. 110 °C, eleva el punto de fusión de por ejemplo ácido esteárico de 58 °C a 88 °C, cuando ambas sustancias se encuentran mezcladas en una relación de mezcla de 50:50. En caso de relaciones de mezcla del polietileno con ácido esteárico de 5:95 a 10:90, resulta por el contrario una reducción del punto de fusión en aprox. 4 °C, es decir estas mezclas funden por debajo de los puntos de fusión de los componentes individuales. En caso de mezclas por encima del 10 % de polietileno aumenta el punto de fusión por encima del punto de fusión del ácido esteárico de bajo punto de fusión. En caso del 15 % de polietileno asciende el punto de fusión de la mezcla a aprox. 78 °C.

Para compensar el inconveniente mencionado de ácidos mono-carboxílicos de bajo punto de fusión en la mezcla inventiva está previsto añadir a los ácidos mono-carboxílicos de bajo punto de fusión una sustancia de punto de fusión más alto, preferentemente polietilenglicol o polietileno en proporciones del 10 % - 20 %.

Como agente de oxidación pueden usarse cloratos del grupo de los metales alcalinos. En particular clorato de potasio ha resultado ventajoso como agente de oxidación.

En el caso del agente de reducción puede tratarse de un hidrato de carbono o de una mezcla de distintos hidratos de carbono de los grupos de los mono- o di-sacáridos.

Preferentemente puede tratarse en el caso del agente de reducción de glucosa, sacarosa y lactosa.

La mezcla pirotécnica puede contener adicionalmente una carga. Para la composición de acuerdo con la invención han resultado especialmente ventajosos silicatos de aluminio hidratados, en particular caolines naturales tales como Bolus alba.

Las partes constituyentes de la mezcla pirotécnica pueden mezclarse y procesarse de forma pulverizada. La mezcla puede granularse también con agua sin adición de un aglutinante. La mezcla de polvo o el granulado pueden introducirse a continuación directamente en un correspondiente contenedor etc.. Habitualmente se prensa la mezcla junto con la composición de ignición en el contenedor / los contenedores etc.. Debido a ello puede prepararse la composición de niebla o bien el cuerpo de niebla de manera sencilla y económica.

La velocidad de combustión depende entre otros del tamaño de la superficie (tamaño de grano, geometría) del granulado. Para aplicaciones especiales, por ejemplo cuando la mezcla pirotécnica debe quemarse muy rápidamente (niebla espontánea), puede usarse este granulado introducido en un contenedor. Adicionalmente puede estar envuelto el granulado aún con una mezcla de ignición pirotécnica para mejorar la combustión inicial del granulado. Para elevar la resistencia mecánica del granulado, puede añadirse a la mezcla pirotécnica sin embargo también un aglutinante, que procede preferentemente del grupo de los ésteres de celulosa, dextrinas o similares.

Para elevar la estabilidad química de la mezcla pirotécnica, que de por sí no contiene partes constituyentes ácidas y muestra con la adición de agua una reacción casi neutra, pueden añadirse a la mezcla por precaución sales que actúan de manera neutralizante para impedir la formación de ácido clórico autoinflamable. En el caso de los agentes de neutralización se trata preferentemente de carbonatos o hidroxidocarbonatos del grupo alcalino térreo, tal como por ejemplo carbonato de calcio y hidroxidocarbonato de magnesio, o hidróxido de aluminio. Habitualmente es suficiente una adición de estos agentes de neutralización del 2 % a la mezcla pirotécnica. Dependiendo de la cantidad añadida del agente de neutralización, pueden regular éstos, igual que silicato de aluminio, la combustión de la mezcla pirotécnica y sustituir una parte del silicato de aluminio.

Para la reducción de la sensibilidad al rozamiento y al impacto de la mezcla pirotécnica pueden añadirse a ésta grafito o nitrato de boro.

El uso de la mezcla pirotécnica en contenedores, recipientes etc. puede ser múltiple. Por ejemplo, en el caso del contenedor puede tratarse también de un cuerpo de lanzamiento, una granada o una granada que lleva el contenedor, que está constituido por una pluralidad de distintos materiales. Sin embargo debía prestarse atención a que, dado que determinados materiales, tal como por ejemplo plásticos especiales sin embargo también residuos inorgánicos de tratamientos de superficie de piezas de construcción metálicas, a temperaturas superiores a 64 °C y / o presencia de humedad residual mediante formación del temido ácido clórico a partir del clorato alcalino pueden conducir a la autoinflamación de la mezcla pirotécnica, no se usen éstos.

A continuación se explican en más detalle ejemplos de realización especialmente preferentes de las mezclas pirotécnicas de acuerdo con la invención:

a) Mezclas a modo de ejemplo para composiciones de niebla de combustión rápida (% en peso):

	I	II	III
clorato de potasio	40	32	28
sacarosa	40	-	28
glucosa	-	32	-
ácido behénico	15	21	19
emulsionante	5	5	5
silicato de aluminio	-	10	20
carbonato de calcio	+2	+2	--
hidróxido de aluminio	--	--	+2
grafito	+3	--	--
nitrato de boro	--	+3	--

b) Mezclas a modo de ejemplo para composiciones de niebla de combustión lenta (% en peso)

	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Clorato de potasio	26	28	28	28	28	35
sacarosa	26	28	--	28	28	25
lactosa	--	--	30	--	--	--
ácido behénico	--	34	30	--	24	25
ácido palmítico	--	--	--	26	--	--
ácido esteárico	26	--	--	--	--	--
polietileno	4	--	--	4	--	--
emulsionante	10	5	5	5	5	5
silicato de aluminio	8	5	9	9	15	10
carbonato de calcio	--	+2	+4	--	+2	--
MgCO ₃ Mg(OH) ₂ 5H ₂ O	--	--	--	+2	--	+2
nitrato de boro	--	+3	--	--	--	+3

Para la preparación de granulados resistentes a la abrasión pueden añadirse a las mezclas preferentemente éster de celulosa en proporciones del 1 – 5 % y puede granularse a continuación la mezcla humedecida con agua.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezcla pirotécnica para la generación de una niebla de camuflaje, que contiene al menos un agente de oxidación, al menos un agente de reducción así como al menos una mezcla de sustancias que puede evaporarse, que forma niebla, **caracterizada por que** en el caso de la mezcla de sustancias que forma niebla se trata de una mezcla de al menos un ácido monocarboxílico alifático de cadena larga, saturado y al menos un emulsionante.
- 10 2. Mezcla pirotécnica según la reivindicación 1, **caracterizada por que** en el caso del ácido monocarboxílico alifático se trata de ácidos monocarboxílicos con una longitud de cadena de carbono C14 a C24 y en el caso del al menos un emulsionante se trata de un emulsionante del grupo de los ésteres de ácido mono- o di-glicérido-graso o mezclas de los mismos o ésteres de ácido mono- o di-glicérido-graso esterificados con ácido de frutas o mezclas de los mismos.
- 15 3. Mezcla pirotécnica según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** en el caso del ácido mono-carboxílico se trata de ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico o mezclas de éstos, en la que la proporción de los ácidos mono-carboxílicos en la mezcla pirotécnica asciende preferentemente a del 10 – 40 %.
- 20 4. Mezcla pirotécnica según la reivindicación 1 a 3, **caracterizada por que** la mezcla pirotécnica contiene una sustancia que eleva el punto de fusión en comparación con el ácido mono-carboxílico, en la que la proporción de la sustancia que eleva el punto de fusión en comparación con el ácido carboxílico asciende preferentemente a del 10 – 40 %.
- 25 5. Mezcla pirotécnica según la reivindicación 4, **caracterizada por que** en el caso de la sustancia que eleva el punto de fusión se trata de polietilenglicol o polietileno o mezclas de éstos.
- 30 6. Mezcla pirotécnica según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** en el caso del agente de oxidación se trata de cloratos del grupo de los metales alcalinos, en la que la proporción del agente de oxidación asciende preferentemente a del 20 – 45 %.
- 35 7. Mezcla pirotécnica según la reivindicación 6, **caracterizada por que** en el caso del agente de oxidación se trata de clorato de potasio.
8. Mezcla pirotécnica según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** en el caso del agente de reducción se trata de un hidrato de carbono o de una mezcla de distintos hidratos de carbono de los grupos de los mono- o di-sacáridos, en la que la proporción del agente de reducción asciende preferentemente a del 20 – 45 %.
- 40 9. Mezcla pirotécnica según la reivindicación 8, **caracterizada por que** en el caso del agente de reducción se trata de glucosa, sacarosa, lactosa o mezclas de éstos.
10. Mezcla pirotécnica según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada por que** la mezcla pirotécnica contiene una carga, preferentemente silicato de aluminio hidratado, natural, en la que la proporción asciende preferentemente a del 0 – 20 %.
- 45 11. Mezcla pirotécnica según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada por que** se añaden grafito o nitruro de boro.
12. Mezcla pirotécnica según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada por que** la mezcla es un granulado, que está envuelto preferentemente con una mezcla de ignición pirotécnica.
- 50 13. Uso de la mezcla pirotécnica según una de las reivindicaciones 1 a 12 en contenedores, recipientes etc., tal como por ejemplo en un cuerpo de lanzamiento, una granada o una granada que lleva el contenedor.