

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 323**

51 Int. Cl.:

C06B 23/04 (2006.01)

C06B 25/10 (2006.01)

C07C 69/78 (2006.01)

C06B 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2014 PCT/AU2014/000933**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15042640**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2014 E 14847128 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3049376**

54 Título: **Modificador de velocidad de combustión**

30 Prioridad:

24.09.2013 AU 2013903680

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

10.07.2020

73 Titular/es:

**THALES AUSTRALIA LIMITED (100.0%)
3-7 Murray Rose Avenue
Sydney Olympic Park, NSW 2127, AU**

72 Inventor/es:

**WARRENDER, GARRY y
JONES, ASHLEY**

74 Agente/Representante:

GARCÍA GONZÁLEZ, Sergio

ES 2 773 323 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

Modificador de velocidad de combustión

5 Campo

La invención se refiere, en general, a modificadores de velocidad de combustión, plastificantes y propelentes que comprenden un modificador de velocidad de combustión y/o un plastificante. La invención también se refiere a procedimientos para producir un propelente que comprende un modificador de velocidad de combustión y/o un plastificante, así como un cartucho de municiones que comprende el propelente.

Antecedentes

El rendimiento del propelente se determina a partir de su capacidad para convertir la energía química en energía mecánica a través de la evolución del calor y los gases que aplican presión a la base de un proyectil que lo mueve por el calibre de un cañón. Muchos factores influyen en este procedimiento. La composición química es una característica importante y otra es la morfología del grano (forma y tamaño) que tiene un profundo efecto en la velocidad de combustión. Para llegar a un diseño de propelente optimizado, debe entenderse que los materiales, las condiciones de procesamiento, las propiedades físicas y las propiedades químicas están interconectados para determinar el rendimiento del propelente. El objetivo es lograr una combustión eficiente con capacidad de carga optimizada para suministrar un rendimiento balístico mejorado. Además, también son importantes otros aspectos, tales como mejorar la vida útil del propelente o asegurar la consistencia balística sobre temperaturas extremas. También se reconoce que se requieren nuevas formulaciones de propelentes y procedimientos de producción para mejorar la eficiencia y cumplir con los requisitos más estrictos de seguridad, toxicidad e impacto ambiental.

El documento de patente WO 2008/127769 divulga municiones que contienen un sistema de iluminación química quimioluminiscente.

Para mejorar el rendimiento del propelente y evitar la acumulación de presión peligrosamente alta, se puede agregar un medio retardador de combustión (o modificador de velocidad de combustión) al propelente para regular la velocidad de combustión en la parte inicial del procedimiento balístico. Esto se logra usualmente revistiendo un producto químico sobre un grano propelente. El producto químico puede penetrar hasta cierto punto en la matriz de grano y actúa para retrasar la reacción de combustión (al interrumpir la reacción en cadena de la combustión) o el producto químico es un enfriador de la llama de la explosión. Los medios retardadores de combustión que operan al interrumpir la reacción en cadena de la combustión lo hacen al estabilizar los radicales libres. Esta estabilización extiende la vida útil de los radicales, disminuye la tasa de los procesos de radicales y, posteriormente, hay una combustión menor o más lenta.

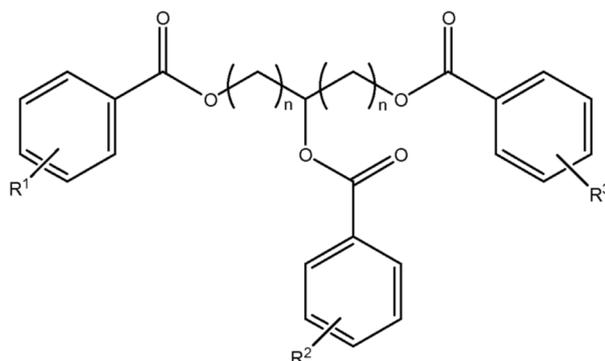
Un ejemplo de medio retardador de velocidad de combustión es el dinitrotolueno (DNT). El DNT es un medio retardador de combustión eficaz porque es relativamente fácil de aplicar, estable durante largos períodos y es químicamente compatible con propelentes como la nitrocelulosa, que es el principal componente energético de la mayoría de los propelentes de armas pequeñas. Sin embargo, es altamente tóxico y se sospecha que es carcinógeno, lo que lo convierte en un producto químico preocupante. La legislación reciente (como el Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Productos Químicos (REACH) en la Unión Europea) ha dado como resultado que el uso de DNT esté altamente regulado con el potencial de que el DNT sea eventualmente prohibido en Europa. Debido a sus características, DNT presenta problemas ambientales asociados, ya que se acumula dentro y alrededor de los edificios de las fábricas, migra muy lentamente al suelo y se descompone lentamente.

Otros modificadores de velocidad de combustión disponibles actualmente, como el dibutilftalato (DBP), también están en la lista de sustancias preocupantes y es probable que estén prohibidos. Se anticipa que los materiales como DNT y DBP también tendrán una restricción más estricta a medida que otros países adopten regulaciones más estrictas de seguridad y medio ambiente.

Por lo tanto, existe la necesidad de un modificador de velocidad de combustión alternativo al DNT y otros modificadores de velocidad de combustión actualmente en uso.

Sumario

Por consiguiente, en un primer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un compuesto de fórmula 1



en la que

R¹ se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;

R² se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;

R³ se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN; y

n es un número entero de 1 a 4;

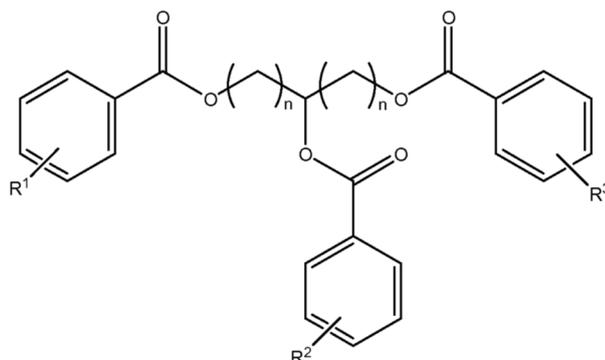
como un modificador de combustión.

El presente solicitante ha llevado a cabo una considerable investigación y desarrollo durante un período extenso de tiempo para desarrollar un nuevo modificador de velocidad de combustión que tenga propiedades de modificación de la velocidad de combustión, lo que lo convierte en un sustituto adecuado de modificadores de velocidad de combustión tóxica como el DNT en propelentes para municiones.

El solicitante ha desarrollado este nuevo modificador de velocidad de combustión basado en tribenzoato de glicerol y sus derivados en la fórmula 1. El solicitante ha descubierto que este nuevo modificador de velocidad de combustión tiene propiedades de modificación de la velocidad de combustión tan buenas como el DNT, pero sin los inconvenientes de toxicidad y carcinogenicidad. De hecho, el nuevo modificador de velocidad de combustión tiene propiedades de modificación de la velocidad de combustión sorprendentemente mejores que incluso el DNT preferido de la industria, lo que lo hace adecuado para su uso en propelentes y cartuchos de municiones. El modificador de velocidad de combustión también tiene propiedades de plastificación que permiten su uso además de plastificantes tóxicos como dibutilftalato (DBP) en los propelentes para municiones.

En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula 1 es tribenzoato de glicerol. Aunque se prefiere este compuesto, se aprecia que los compuestos relacionados estructuralmente y con las propiedades físicas también pueden proporcionar modificadores de velocidad de combustión alternativos adicionales al DNT o pueden proporcionar plastificantes alternativos adicionales al DBP.

De acuerdo con un segundo aspecto, se proporciona un propelente que comprende un material energético; y un compuesto de fórmula 1



en la que

R¹ se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;

R² se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo

$C_{1-4})_2$, $-NO_2$, $-NHNH_2$, $-N(\text{alquilo } C_{1-4})NH_2$ y $-CN$;
 R^3 se selecciona del grupo que consiste en $-H$, $-OH$, $-O(\text{alquilo } C_{1-4})$, $-\text{alquilo } C_{1-4}$, $-\text{NHalquilo } C_{1-4}$, $-N(\text{alquilo } C_{1-4})_2$, $-NO_2$, $-NHNH_2$, $-N(\text{alquilo } C_{1-4})NH_2$ y $-CN$; y
 n es un número entero de 1 a 4.

5

El compuesto de fórmula 1 se dispersa a través de gránulos del material energético, el compuesto de fórmula 1 está en forma de un revestimiento sobre gránulos del material energético, o el compuesto de fórmula 1 se dispersa a través de gránulos del material energético y tiene la forma de un revestimiento en los gránulos.

10

En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula 1 es un modificador de velocidad de combustión y el propelente comprende uno o más modificadores de velocidad de combustión adicionales. El(los) modificador(es) adicional(es) de velocidad de combustión es generalmente de una identidad química diferente al primer modificador de velocidad de combustión.

15

El trabajo de prueba realizado por el presente solicitante muestra que el propelente es químicamente estable.

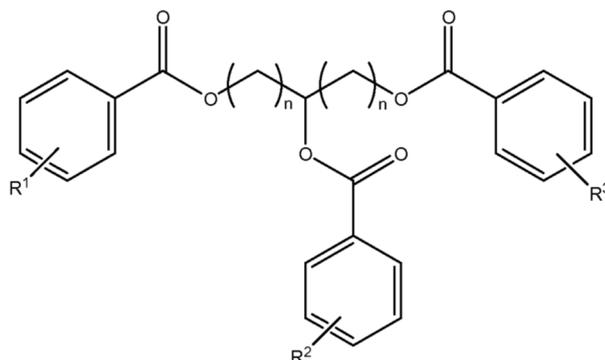
En un tercer aspecto, se proporciona un cartucho de munición que comprende el propelente de acuerdo con el segundo aspecto.

20

El cartucho de munición usualmente comprende una vaina, el propelente descrito anteriormente, un fulminante y un proyectil.

De acuerdo con un cuarto aspecto, se proporciona un procedimiento para preparar un propelente, que comprende revestir gránulos de un material energético con un compuesto de fórmula 1

25



30

35

en la que

40

R^1 se selecciona del grupo que consiste en $-H$, $-OH$, $-O(\text{alquilo } C_{1-4})$, $-\text{alquilo } C_{1-4}$, $-\text{NHalquilo } C_{1-4}$, $-N(\text{alquilo } C_{1-4})_2$, $-NO_2$, $-NHNH_2$, $-N(\text{alquilo } C_{1-4})NH_2$ y $-CN$;

R^2 se selecciona del grupo que consiste en $-H$, $-OH$, $-O(\text{alquilo } C_{1-4})$, $-\text{alquilo } C_{1-4}$, $-\text{NHalquilo } C_{1-4}$, $-N(\text{alquilo } C_{1-4})_2$, $-NO_2$, $-NHNH_2$, $-N(\text{alquilo } C_{1-4})NH_2$ y $-CN$;

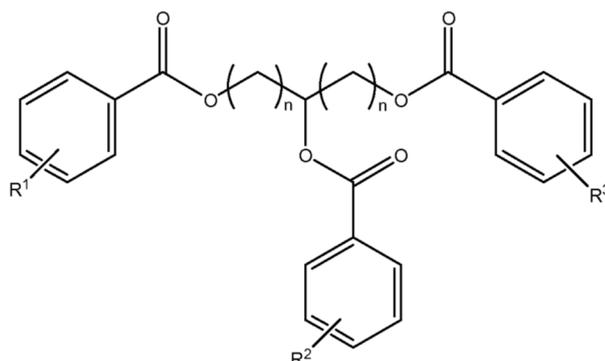
45

R^3 se selecciona del grupo que consiste en $-H$, $-OH$, $-O(\text{alquilo } C_{1-4})$, $-\text{alquilo } C_{1-4}$, $-\text{NHalquilo } C_{1-4}$, $-N(\text{alquilo } C_{1-4})_2$, $-NO_2$, $-NHNH_2$, $-N(\text{alquilo } C_{1-4})NH_2$ y $-CN$; y
 n es un número entero de 1 a 4.

50

De acuerdo con un quinto aspecto, se proporciona un procedimiento para preparar un propelente, que comprende dispersar un compuesto de fórmula 1

55



60

65

en la que

R¹ se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;
 R² se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;
 R³ se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN; y
 n es un número entero de 1 a 4,

a través de un material energético y granular el material energético.

Estos aspectos se describen con mayor detalle en la descripción detallada dada a continuación.

Breve descripción de los dibujos

La invención se describirá con mayor detalle, únicamente a modo de ejemplo, con referencia a las siguientes Figuras:

La Figura 1 es una ilustración esquemática que muestra la composición de un propelente de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 2 es un gráfico que muestra la velocidad vs. la presión para un cartucho que comprende un material energético revestido con tribenzoato de glicerol representado junto con un material energético comparable revestido con DNT, cuando se dispara desde un cañón de prueba.

La Figura 3 es un gráfico que muestra la velocidad vs. la presión para un cartucho que comprende un material energético revestido con DNT o una composición doblemente retardada que incorpora 4-(4-hidroxifenil)butan-2-ona y tribenzoato de glicerol, cuando se dispara desde un cañón de prueba.

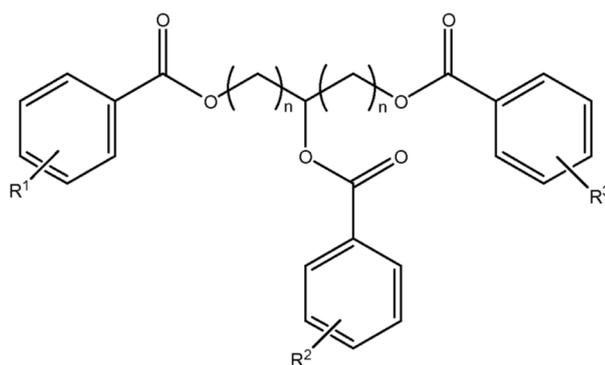
Descripción detallada

La invención se refiere en general a modificadores de velocidad de combustión, plastificantes y propelentes que comprenden un modificador de velocidad de combustión y/o un plastificante. La invención también se refiere a procedimientos para producir un propelente que comprende un modificador de velocidad de combustión y/o un plastificante, así como un cartucho de municiones que comprende el propelente.

A continuación, los inventores han descrito las características del procedimiento y el modificador de velocidad de combustión, plastificante y propelente. Todas las características descritas a continuación se aplican independientemente a los procedimientos y los productos de la invención.

Compuestos

La presente invención implica el uso de un compuesto de fórmula 1



en la que

R¹ se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;
 R² se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;
 R³ se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN; y
 n es un número entero de 1 a 4.

En algunas realizaciones, R¹ se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O-(alquilo C₁₋₄) y alquilo C₁₋₄. En otras realizaciones, R¹ se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH y -O-(alquilo C₁₋₄). En algunas realizaciones preferentes, R¹ se selecciona del grupo que consiste en -H y -OH. En una realización particularmente preferente, R¹ es -H.

5

R¹ puede estar en cualquier posición alrededor del anillo aromático. Por ejemplo, R¹ puede estar en la posición orto, meta o para. En algunas realizaciones, R¹ está en la posición para.

10

En algunas realizaciones, R² se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O-(alquilo C₁₋₄) y alquilo C₁₋₄. En otras realizaciones, R² se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH y -O-(alquilo C₁₋₄). En algunas realizaciones preferentes, R² se selecciona del grupo que consiste en -H y -OH. En una realización particularmente preferente, R² es -H.

15

R² puede estar en cualquier posición alrededor del anillo aromático. Por ejemplo, R² puede estar en la posición orto, meta o para. En algunas realizaciones, R² está en la posición para.

20

En algunas realizaciones, R³ se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O-(alquilo C₁₋₄) y alquilo C₁₋₄. En otras realizaciones, R³ se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH y -O-(alquilo C₁₋₄). En algunas realizaciones preferentes, R³ se selecciona del grupo que consiste en -H y -OH. En una realización particularmente preferente, R³ es -H.

R³ puede estar en cualquier posición alrededor del anillo aromático. Por ejemplo, R³ puede estar en la posición orto, meta o para. En algunas realizaciones, R³ está en la posición para.

25

En algunas realizaciones, n es un número entero de 1 a 3. En otra realización, n es 1 o 2. En realizaciones particularmente preferentes, n es 1.

En una realización, R¹, R² y R³ son -H y n es 1.

30

El compuesto de fórmula 1 puede funcionar como un modificador de velocidad de combustión. El modificador de velocidad de combustión puede ser específicamente un medio retardador de velocidad de combustión. El modificador de velocidad de combustión o el medio retardador de velocidad de combustión pueden denominarse alternativamente como un medio retardador de combustión.

35

El compuesto de fórmula 1 puede funcionar como plastificante. El término "plastificante" se refiere a un compuesto que imparte homogeneidad y plasticidad al material energético.

40

El compuesto de fórmula 1 puede funcionar como un modificador de velocidad de combustión y un plastificante. A este respecto, el compuesto de fórmula 1 puede denominarse modificador de velocidad de combustión plastificante. Se puede hacer referencia al compuesto de fórmula 1 en el contexto de una función, pero se debe interpretar que opera como un modificador de velocidad de combustión o como un plastificante o como un modificador de velocidad de combustión plastificante.

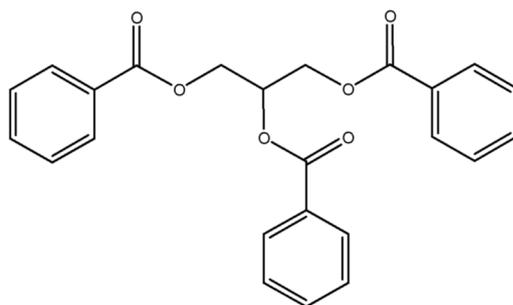
45

El compuesto de fórmula 1 tiene preferentemente un punto de fusión de aproximadamente 50 a aproximadamente 90 °C. Por ejemplo, el punto de fusión puede ser de aproximadamente 55 a aproximadamente 85 °C, tal como de aproximadamente 60 a aproximadamente 80 °C, o de aproximadamente 65 a aproximadamente 75 °C. En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula 1 tiene un punto de fusión de al menos aproximadamente 50 °C. Por ejemplo, el punto de fusión puede ser al menos aproximadamente 60 °C, tal como al menos aproximadamente 65 °C, o al menos aproximadamente 70 °C.

50

En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula 1 es tribenzoato de glicerol.

55



60

65

Aunque se prefiere este compuesto, se aprecia que los compuestos relacionados estructuralmente y con las propiedades físicas también pueden funcionar de acuerdo con el tribenzoato de glicerol.

5 El solicitante realizó pruebas que demuestran la eficacia del tribenzoato de glicerol como modificador y/o plastificante de la velocidad de combustión. Las pruebas mostraron que el tribenzoato de glicerol tiene propiedades de modificación de la velocidad de combustión sorprendentemente mejores que incluso el DNT preferido por la industria, pero sin los inconvenientes de toxicidad y carcinogenicidad. En particular, el tribenzoato de glicerol mejora el rendimiento del propelente de grano pequeño hasta el punto en que el rendimiento balístico del grano pequeño es similar a un gránulo significativamente más grande que está revestido con DNT. Esto
10 permite cargar más propelente en una caja de cartuchos, lo que resulta en un rendimiento mejorado. La aplicación de granos más pequeños para cargas más grandes mejora la eficiencia de la combustión de la carga total, lo que significa menos desperdicio de propelente, menos fogonazos de la boca y cargas de propelente de combustión más limpias, un resultado deseable para municiones militares. Las formulaciones de granos anteriores dependían del DNT como modificador de velocidad de combustión o del DBP ya que el plastificante no
15 podía suministrar estos resultados en la misma medida.

Material energético

20 El propelente de la presente invención comprende un material energético. El término material energético incluye cualquier material que pueda quemarse para generar un gas propelente para propulsar un proyectil.

En algunas realizaciones, el material energético se selecciona del grupo que consiste en polvo de negro de carbón, perclorato de amonio, hexógeno, butanotrioltrinitrato, dinitrato de etilenglicol, dinitrato de dietilenglicol, tetranitrato de eritritol, octógeno, hexanitroisowurtzitan, trinitrato de metriol, N-metilnitramina, tetranitrato de pentaeritritol, tetranitrobenzolamina, trinitrotolueno, nitroglicerina, nitrocelulosa, hexanitratato de manitol, dinitrato de trietilenglicol, guanidina, nitroguanidina, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-ona, nitrato de amonio, dinitrato de propanodiol, hexamina, 5-aminotetrazol, metiltetrazol, feniltetrazol, poliglicidilnitrato, poliglicidilazida, poli [3-nitratometil-3-metiloxitano], poli[3-nitratometil-3-metiloxitano], poli[3-azidometil-3-metiloxitano], poli[3,3-bis(azidometil)oxitano], polímeros de ciclodextrina nitrada, nitrato de poliglicidilo y combinaciones de los mismos.
25
30

En algunas realizaciones específicas, el material energético se selecciona del grupo que consiste en nitroglicerina, nitrocelulosa y combinaciones de los mismos.

35 En algunas realizaciones, el propelente comprende un único material energético. Por ejemplo, el propelente solo puede comprender nitrocelulosa. En tales circunstancias, el material energético puede denominarse "base única" y el propelente puede denominarse "propelente de base única". En otras realizaciones, el propelente puede comprender dos materiales energéticos. Por ejemplo, el propelente puede comprender nitrocelulosa y nitroglicerina. En tales casos, el material energético puede denominarse "base doble" y el propelente puede denominarse "propelente de base doble". En otras realizaciones adicionales, el propelente puede comprender
40 más de dos materiales energéticos. Por ejemplo, el propelente puede comprender nitrocelulosa, nitroguanidina y nitroglicerina. En tales circunstancias, el material energético puede denominarse "base múltiple" y el propelente puede denominarse "propelente de base múltiple".

45 En una realización, el material energético es nitrocelulosa.

El material energético puede estar en cualquier forma que sea adecuada para su incorporación en un cartucho de municiones para un arma de fuego o pistola.

50 En algunas realizaciones, el material energético está en forma de gránulos. El término "gránulo" también puede denominarse "grano" o "sedimento".

55 El material energético de los gránulos se puede preparar por cualquier procedimiento conocido en la técnica. Por ejemplo, se puede extrudir una suspensión o masa de material energético, o el material energético en forma de partículas se puede comprimir en un gránulo de material energético. En otra realización, las partículas de material energético pueden fusionarse y conformarse en aglomerados bombeando una suspensión a través de tubos de conformación. En algunas realizaciones, los aglomerados pueden tener una forma sustancialmente esférica. Los aglomerados pueden denominarse partículas.

60 En una realización, el material energético se prepara extruyendo una suspensión o masa de material energético para formar un extrusado y granulando el extrusado. El término "granulación" se refiere al procedimiento de dividir o cortar un extrusado en gránulos. En algunas realizaciones, la suspensión o la masa de material energético se extrude para formar un cordón extruido y el cordón extruido se corta a la longitud deseada para formar gránulos. Los gránulos pueden ser de cualquier tamaño adecuado para su uso en municiones.

65

Como consecuencia de las etapas de procesamiento descritas anteriormente, los gránulos también pueden denominarse aglomerados, granos o partículas.

5 Los gránulos pueden tener cualquier forma. En algunas realizaciones, los gránulos tienen una dimensión axial con una sección transversal consistente. Por ejemplo, el gránulo puede tener una sección transversal sustancialmente circular o la sección transversal puede ser elíptica o cualquier otra forma similar. En algunas realizaciones, los gránulos tienen forma cilíndrica.

10 Los gránulos pueden tener cualquier tamaño adecuado para su uso en municiones. En algunas realizaciones, los gránulos tienen una longitud de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 mm. Por ejemplo, los gránulos pueden tener aproximadamente 0,3 a aproximadamente 20 mm de longitud, tal como aproximadamente 0,5 a aproximadamente 12 mm de longitud, o aproximadamente 0,7 a aproximadamente 5 mm de longitud, o aproximadamente 1 a aproximadamente 2 mm de longitud.

15 En algunas realizaciones, los gránulos tienen un diámetro de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 mm. Por ejemplo, los gránulos pueden tener un diámetro de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 15 mm, tal como aproximadamente 0,4 a aproximadamente 12 mm, o aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 mm, o aproximadamente 0,6 a aproximadamente 5 mm, o aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1 mm.

20 Los gránulos pueden tener una longitud mayor que el diámetro. En estas realizaciones, los gránulos pueden denominarse barras. En algunas realizaciones, la longitud de las barras puede ser de aproximadamente 6 a aproximadamente 14 mm, tal como de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 mm. En algunas realizaciones, el diámetro de las barras puede ser de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,2 mm, tal como de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1 mm.

25 Los gránulos se secan después de la granulación, durante lo cual se pueden contraer ligeramente. Esta contracción puede tenerse en cuenta al granular los gránulos o al comprimir las partículas de material energético. Los gránulos contraídos pueden tener cualquier tamaño adecuado para ser usado en municiones. En algunas realizaciones, los gránulos tienen una longitud de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 mm. Por ejemplo, los gránulos pueden tener aproximadamente 0,3 a aproximadamente 20 mm de longitud, tal como aproximadamente 0,5 a aproximadamente 12 mm de longitud, o aproximadamente 0,7 a aproximadamente 5 mm de longitud, o aproximadamente 1 a aproximadamente 2 mm de longitud.

30 En algunas realizaciones, los gránulos tienen un diámetro de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 mm. Por ejemplo, los gránulos pueden tener un diámetro de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 15 mm, tal como aproximadamente 0,4 a aproximadamente 12 mm, o aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 mm, o aproximadamente 0,6 a aproximadamente 5 mm, o aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1 mm.

35 Cuando los gránulos contraídos son barras, la longitud de las barras puede ser de aproximadamente 6 a aproximadamente 14 mm, tal como de aproximadamente 8 a aproximadamente 12 mm. En algunas realizaciones, el diámetro de las barras puede ser de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,2 mm, tal como de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1 mm.

40 En algunas realizaciones, los gránulos comprenden una perforación para mejorar las tasas de combustión más adelante en el ciclo de combustión y hacer que los gránulos sean más progresivos durante la combustión. Expresado de otra manera, en algunas realizaciones, los gránulos comprenden una o más perforaciones. Las perforaciones aumentan el área superficial del gránulo y pueden dar como resultado una velocidad de combustión moderada adicional tras la aplicación del compuesto de fórmula 1. En algunas realizaciones, las perforaciones dan como resultado una velocidad de combustión moderada adicional en las primeras etapas del ciclo balístico.

45 El término "perforación" se refiere a una abertura en el gránulo. Los términos alternativos para "perforación" son canal, calibre y cavidad. La perforación puede extenderse a través del gránulo. En algunas realizaciones, la perforación se extiende axialmente a través del gránulo.

50 La perforación puede tener cualquier diámetro adecuado para el tamaño del gránulo. En algunas realizaciones, la perforación tiene un diámetro de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000 μm . Por ejemplo, la perforación puede tener un diámetro de aproximadamente 50 a aproximadamente 700 μm , tal como aproximadamente 50 a aproximadamente 500 μm , o aproximadamente 100 a aproximadamente 300 μm .

55 Puede haber más de una perforación en cada gránulo. En algunas realizaciones, existe una perforación única. En otras realizaciones, existen múltiples perforaciones. En una realización particular, existe una única perforación central. En otras realizaciones, existen al menos 2 perforaciones, por ejemplo, al menos 3 perforaciones, o al menos 4 perforaciones.

60

65

Cuando el material energético se fabrica por extrusión, el extrusado puede extrudirse con una o más perforaciones.

El propelente

5 El propelente comprende un material energético y un compuesto de fórmula 1. El material energético y el compuesto de fórmula 1 pueden combinarse de cualquier manera. En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula 1 está en forma de un revestimiento sobre gránulos del material energético. Por lo tanto, en una
10 realización, se proporciona un procedimiento para preparar un propelente que comprende gránulos de revestimiento de un material energético con un compuesto de fórmula 1. En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula 1 se dispersa a través de gránulos del material energético. Por lo tanto, en una realización, se proporciona un procedimiento para preparar un propelente que comprende dispersar un compuesto de fórmula 1 a través de un material energético y granular el material energético.

15 En realizaciones en las que el compuesto de fórmula 1 se dispersa a través de gránulos de material energético, el compuesto de fórmula 1 puede funcionar como un plastificante. En esta circunstancia, el compuesto de fórmula 1 puede funcionar adicionalmente como un modificador de velocidad de combustión. En cualquier caso, un material de revestimiento modificador de velocidad de combustión puede revestirse en los gránulos de material energético. El material de revestimiento modificador de velocidad de combustión puede ser un
20 compuesto de fórmula 1 que sea igual o diferente del compuesto de fórmula 1 disperso en los gránulos. Alternativamente, el material de revestimiento del modificador de velocidad de combustión puede ser cualquier modificador de velocidad de combustión conocido en la técnica. Ejemplos de modificadores adecuados de la velocidad de combustión incluyen, pero no se limitan a, dinitrotolueno, acetil trietil citrato, trietil citrato, tri-n-butil citrato, tributil acetil citrato, acetil tri-n-butil citrato, acetil tri-n-hexil citrato, n-butil tri-n-hexilcitrato, adipato de di-n-butilo, adipato de diisopropilo, adipato de diisobutilo, adipato de dietilhexilo, adipato de nonil undecilo, adipato de n-decil-n-octilo, adipato de dibutoxi etoxi etilo, adipato de dimetilo, adipato de hexil octil decilo, adipato de diisononilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dietilo, ftalato de diamilo, ftalato de nonilundecilo, ftalato de bis(3,5,5-trimetilhexilo), di-n-propiladipato, sebacato de di-n-butilo, sebacato de dioctilo, sebacato de dimetilo, dietil difenilurea, dimetil difenil urea, di-n-butil ftalato, di-n-hexil ftalato, dinonil undecil ftalato, nonil undecil ftalato, dioctil tereftalato, dioctil isoftalato, diisononiléster de ácido 1,2-ciclohexano dicarbónico, dibutil maleato, dinonil maleato, diisooctil maleato, dibutil fumarato, dinonil fumarato, dimetil sebacato, dibutil sebacato, diisooctil sebacato, azelato de dibutilo, dibenzoato de dietilenglicol, trimelato de trioctilo, fosfato de trioctilo, estearato de butilo, metilfeniluretano, N-metil-N-feniluretano, etil difenil carbamato, alcanfor, goma arábica, gelatina, colofonia, ésteres de colofonia modificada, resinas de ácidos dibásicos y alcoholes grasos alquílicos, poliésteres de peso
35 molecular 1500 - 30,000 a base de alcoholes dihidroxilados y ácidos dibásicos, 4-(4-hidroxifenil)butan-2-ona, 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído y combinaciones de los mismos.

El propelente puede comprender capas adicionales. Las capas adecuadas incluyen una capa de un segundo modificador de velocidad de combustión, una capa de acabado, una capa de ignición y/o una capa de un
40 segundo material energético.

Para ayudar a una descripción adicional, en realizaciones en las que hay una capa de un segundo modificador de velocidad de combustión, la capa original del modificador de velocidad de combustión se denominará el "primer modificador de velocidad de combustión". El segundo modificador de velocidad de combustión es
45 generalmente diferente al primer modificador de velocidad de combustión. En algunas realizaciones, el segundo modificador de velocidad de combustión puede ser un compuesto de fórmula 1 que es diferente al compuesto de fórmula 1 que es el primer modificador de velocidad de combustión. En otras realizaciones, el segundo modificador de velocidad de combustión se puede seleccionar del intervalo de modificadores de velocidad de combustión descritos anteriormente. Cuando el propelente comprende una segunda capa de un modificador de
50 velocidad de combustión diferente, las capas de modificadores de velocidad de combustión pueden estar en cualquier orden. Por ejemplo, el propelente puede comprender material energético, una primera capa de un modificador de velocidad de combustión que se puede seleccionar del intervalo de modificadores de velocidad de combustión descritos anteriormente y una segunda capa de un compuesto de fórmula 1. Alternativamente, el propelente puede comprender material energético, una primera capa de un compuesto de fórmula 1 y una
55 segunda capa de un modificador de velocidad de combustión que se puede seleccionar del intervalo de modificadores de velocidad de combustión descritos anteriormente. Alternativamente, el primer y segundo modificadores de velocidad de combustión pueden aplicarse juntos de modo que haya una sola capa que comprenda el primer y segundo modificadores de velocidad de combustión.

60 En una realización particularmente preferente, el propelente comprende material energético, una primera capa de 4-(4-hidroxifenil)butan-2-ona y una segunda capa de un compuesto de fórmula 1. En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula 1 es tribenzoato de glicerol.

La dispersión de un compuesto de fórmula 1 a través de un gránulo como plastificante no elimina la capacidad
65 del compuesto para funcionar como un modificador de velocidad de combustión.

Como se explicó anteriormente, el propelente puede comprender un compuesto de fórmula 1 en forma de un revestimiento sobre gránulos de un material energético con una capa de un modificador adicional de la velocidad de combustión. En una disposición comparativa, el propelente puede comprender un compuesto de fórmula 1 disperso (como plastificante) a través de gránulos de un material energético (en lugar de como revestimiento) con una capa de un modificador adicional de la velocidad de combustión.

En realizaciones en las que hay una capa de segundo material energético, el material energético que forma el núcleo del propelente se denominará un primer material energético. La capa del segundo material energético se puede seleccionar de la gama de materiales energéticos descritos anteriormente. La capa del segundo material energético suele ser diferente del primer material energético. En una realización preferente, el primer material energético es nitrocelulosa y la capa del segundo material energético es nitroglicerina. La capa del segundo material energético está generalmente en contacto con el primer material energético.

En algunas realizaciones, el propelente comprende un núcleo de nitrocelulosa, una capa de nitroglicerina en contacto con la nitrocelulosa y una capa de un compuesto de fórmula 1 en contacto con la capa de nitroglicerina. En realizaciones preferentes, el compuesto de fórmula 1 es tribenzoato de glicerol.

En realizaciones en las que el propelente comprende una capa de ignición, la capa de ignición comprende un componente de ignición. El componente de ignición puede comprender una sal metálica de nitrato del grupo I.

En realizaciones en las que el propelente comprende una capa de acabado, la capa de acabado puede estar en forma de una capa de grafito. El grafito en la superficie es usualmente la etapa final de acabado, pero el grafito se puede completar antes o después del secado del propelente. En algunas realizaciones, la capa de acabado de grafito puede comprender un componente de ignición. Los ejemplos de componentes de ignición adecuados incluyen una o más sales metálicas de nitrato del grupo I. La capa de acabado es generalmente la capa más externa del propelente. Las capas adicionales pueden ser capas completas alrededor del propelente o pueden ser capas parciales.

Revestimiento

El revestimiento del material energético puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. Por ejemplo, los gránulos de material energético pueden sumergirse en el compuesto de fórmula 1, o el compuesto de fórmula 1 puede revestirse por volteo o pulverizarse en los gránulos de material energético. El compuesto de fórmula 1 se puede aplicar como un líquido puro, polvo, emulsión o como una solución.

En algunas realizaciones, el material energético está revestido con el compuesto de fórmula 1 en un recipiente. Los recipientes adecuados incluyen, pero no se limitan a, un revestidor volteador, granuladores, tubos de conformación, sinfines y mezcladores de cinta basados en la forma de medio tubo con cuchillas de mezcla helicoidal o sigmoidal.

En algunas realizaciones, el revestimiento se aplica a los gránulos de material energético en un recipiente conocido en la técnica como un "tambores de revestimiento" o "volteador". Este recipiente también puede ser conocido como un revestidor rotativo o un revestidor volteador. Dicho recipiente se denominará en la presente memoria descriptiva como "revestidor volteador". En estas realizaciones, los gránulos de material energético se añaden al revestidor volteador, el tambor del revestidor volteador se gira para provocar el volteo de los gránulos, y luego se agrega el compuesto de fórmula 1 para revestir los gránulos a medida que se voltean. En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula 1 se agrega en una porción. En otras realizaciones, el compuesto de fórmula 1 se agrega en porciones para que los gránulos se revistan gradualmente. Se puede aplicar calor según se requiera para calentar los ingredientes en el revestidor volteador y fundir el compuesto de fórmula 1. El calor se puede aplicar mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. En algunas realizaciones, se usa calentamiento por vapor. En otras realizaciones, el calentamiento se efectúa mediante el revestimiento térmico del recipiente. La aplicación de calor permite que el compuesto de fórmula 1 cubra los gránulos, y puede mejorar la difusión del compuesto de fórmula 1 en las superficies de los gránulos de propelente.

En algunas realizaciones, los gránulos de material energético y el compuesto de fórmula 1 se mezclan en un recipiente bajo condiciones ambientales. Preferentemente, el recipiente es un revestidor volteador o una mezcladora de cinta. El recipiente puede tener cualquier tamaño adecuado para revestir una cantidad deseada de gránulos. Por ejemplo, el recipiente puede tener un tamaño adecuado para revestir varios cientos de kilogramos de gránulos por lote, o hasta una o más toneladas de gránulos por lote. El recipiente se cierra y se calienta, por ejemplo, agregando vapor, o mediante el uso de un recipiente revestido por calor. El calor (vapor) suaviza y funde el compuesto de fórmula 1 para permitirle formar un revestimiento sobre gránulos de material energético. Cualquier agrupación que se forme se rompe *in situ* a través del procedimiento de volteo y la presencia de humedad. Este procedimiento continúa hasta que se produce el producto revestido. La humedad o el solvente pueden estar presentes en cantidad suficiente para reducir la pegajosidad de los granos entre sí mientras se derrite el compuesto de fórmula 1 sobre los granos. En algunas realizaciones, el procedimiento

continúa durante aproximadamente 150 minutos ("tiempo de ejecución"). Por ejemplo, el procedimiento puede continuar hasta aproximadamente 120 minutos, como hasta aproximadamente 90 minutos, o hasta aproximadamente 60 minutos, o hasta aproximadamente 30 minutos.

5 La temperatura a la que es necesario calentar el recipiente (y, por lo tanto, la cantidad de vapor que se debe agregar) depende de la temperatura requerida para ablandar y fundir el compuesto de fórmula 1. En algunas realizaciones, el recipiente se calienta a una temperatura de al menos aproximadamente 50 °C. Por ejemplo, la temperatura puede ser al menos aproximadamente 60 °C, tal como al menos aproximadamente 65 °C, o al menos aproximadamente 70 °C, o al menos aproximadamente 80 °C. En algunas realizaciones, la temperatura es al menos aproximadamente 85 °C, por ejemplo, al menos aproximadamente 90 °C, o al menos aproximadamente 95 °C.

15 El revestimiento del compuesto de fórmula 1 no necesita permanecer como una capa externa separada en la superficie del gránulo de material energético. El compuesto de fórmula 1 puede difundirse o penetrar, parcial o totalmente, en una capa superficial o sub-superficial del material energético. En tales casos, el compuesto de fórmula 1 se extiende desde el interior del grano hasta la capa superficial. El compuesto de fórmula 1 puede distribuirse uniformemente desde la superficie o puede distribuirse de manera irregular dentro de los gránulos. El compuesto de fórmula 1 puede estar en una banda o región del gránulo que es en gran medida de tamaño uniforme por gránulo.

20 Si el compuesto de fórmula 1 se aplica de manera tal que se difunda en el material energético, el compuesto de fórmula 1 puede entrar en contacto con varios componentes propelentes.

25 Se entenderá que el término revestimiento se refiere a todas esas formas de revestimiento, incluido el revestimiento que permanece en la superficie del gránulo y el revestimiento que se ha difundido en la superficie. En particular, la expresión "revestimiento en la superficie de los gránulos" incluye el revestimiento que permanece en la superficie del gránulo y el revestimiento que se ha difundido en el gránulo.

30 Cuando se produce la difusión del compuesto de fórmula 1 en el gránulo de material energético, la capa de compuesto difuso de fórmula 1 puede denominarse banda retardada o región retardada. A continuación, cuando nos referimos al espesor de un revestimiento, este es el equivalente al espesor de la banda retardada para las realizaciones en las que el revestimiento se ha difundido a la superficie del gránulo.

35 El espesor del revestimiento (es decir, el espesor de la banda retardada) puede tener cualquier espesor que permita que el compuesto de fórmula 1 disminuya la velocidad de combustión del material energético de manera apropiada. En algunas realizaciones, el espesor del revestimiento es de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 µm. Por ejemplo, el espesor puede ser de aproximadamente 15 a aproximadamente 500 µm, tal como aproximadamente de 20 a 400 µm, o de aproximadamente 50 a 300 µm.

40 La profundidad a la que el compuesto de fórmula 1 se difunde en el gránulo de material energético puede depender de cuánto tiempo el gránulo está en contacto con el compuesto, la concentración del compuesto que se aplica, la temperatura a la que se realiza el revestimiento y/o la interacción química entre la matriz de propelente y el compuesto. Por ejemplo, para obtener una banda retardada más delgada, se puede usar una rampa de temperatura inicial rápida y/o se puede usar un tiempo de ejecución más corto. Para obtener una banda retardada más gruesa, se puede usar una rampa de temperatura inicial más lenta y/o un tiempo de ejecución más largo. Además, cambiar la composición de la matriz de propelente puede cambiar la profundidad de penetración y, por lo tanto, el espesor de la banda retardada, en condiciones operativas predeterminadas.

50 Están disponibles medios adicionales para gestionar la difusión del compuesto en el gránulo, incluida la técnica no limitante de solvatación. Durante la solvatación, los compuestos de fórmula 1 pueden disolverse en varios solventes orgánicos y aplicarse a los gránulos como una solución que se difunde en los gránulos, llevando consigo el compuesto de fórmula 1 que se deposita dentro de los gránulos a una profundidad relacionada con la temperatura, solubilidad y concentración de la solución. Las técnicas de solvatación incluyen la aplicación a gránulos de propelente de soluciones de compuestos de fórmula 1, solventes para gestionar el transporte de compuestos de fórmula a las emulsiones de compuestos de fórmula 1.

60 Preferentemente, el compuesto de fórmula 1 se difunde en los gránulos de material energético con un perfil de concentración exponencial de tal manera que la curva de disminución exponencial se aproxima al perfil de concentración. En otras palabras, la concentración del modificador de velocidad de combustión está en un punto máximo por debajo de la superficie granular, y la concentración disminuye aproximadamente exponencialmente medida a medida que aumenta la profundidad de penetración en la región retardada y hacia afuera de la región retardada.

65 El compuesto de fórmula 1 es un triéster. Dichos triésteres contienen comúnmente una pequeña cantidad del correspondiente éster y monoéster. Los triésteres de fórmula 1 disponibles comercialmente pueden contener

hasta 10% en peso de impurezas en total. Las impurezas pueden incluir el diéster y el monoéster, generalmente con el diéster presente en una cantidad mayor que el monoéster. Alternativamente, las impurezas pueden incluir el diéster o el monoéster. El agua (humedad) puede ser una impureza adicional. La cantidad de impurezas incluidas en el compuesto de triéster de fórmula 1 es preferentemente no más de aproximadamente 10% en peso de la fuente de triéster total, más preferentemente no más de aproximadamente 8% en peso.

La presencia de impurezas puede cambiar el punto de fusión del modificador de velocidad de combustión y/o plastificante. Cantidades crecientes de componentes monoéster y diéster aumentan el grado de variación del punto de fusión. No es deseable que un modificador de velocidad de combustión tenga un punto de fusión por debajo de aproximadamente 50 °C ya que la migración medio retardadora aumenta con un punto de fusión reducido. La inclusión de tales impurezas en una cantidad total de hasta aproximadamente el 10% en peso puede adaptarse en modificadores de velocidad de combustión de la presente solicitud. Dado que el punto de fusión no es un factor significativo en el uso del triéster como plastificante, se apreciará que los plastificantes de la presente solicitud pueden contener más del 10% de componentes distintos del triéster y, por ejemplo, pueden contener más del 10% de cada uno de los di- y monoésteres.

Cuando el compuesto de fórmula 1 está presente como un modificador de velocidad de combustión, o un modificador de velocidad de combustión plastificante, el compuesto de fórmula 1 está presente en el propelente en una cantidad que es suficiente para retardar la velocidad de combustión de la superficie exterior del gránulo de energía. material en comparación con la velocidad de combustión sin la presencia del compuesto. En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula 1 está presente en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso del propelente. Por ejemplo, el compuesto de fórmula 1 puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 8%, tal como aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6,5%, o aproximadamente 0,7 a aproximadamente 6%. Lo más preferentemente, el compuesto de fórmula 1 está presente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 5% en peso del propelente.

Expresado de otra manera, la relación de compuesto de fórmula 1 a propelente puede ser de aproximadamente 1:1000 a aproximadamente 1:10 en peso, o aproximadamente 1:500 a aproximadamente 1:12,5 en peso, o aproximadamente 1:200 a aproximadamente 1:15,5 en peso, o aproximadamente 1:140 a aproximadamente 1:16,5 en peso, o aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:20 en peso.

Cuando el compuesto de fórmula 1 está presente como plastificante, el compuesto de fórmula 1 está presente en el propelente en una cantidad que es suficiente para impartir homogeneidad y plasticidad al material energético. En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula 1 está presente como un plastificante en una cantidad de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 8% en peso del propelente, tal como aproximadamente 0,02% a aproximadamente 7%, o aproximadamente 0,3% a aproximadamente 6%. Lo más preferentemente, el compuesto de fórmula 1 está presente como un plastificante en una cantidad de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 5% en peso del propelente.

El compuesto de fórmula 1 puede revestir toda la superficie del gránulo. Alternativamente, el compuesto de fórmula 1 puede revestir parte de la superficie del gránulo. Por ejemplo, el compuesto de fórmula 1 puede revestir la superficie exterior del gránulo, o el compuesto de fórmula 1 puede revestir la superficie del gránulo dentro de la región perforada, o el compuesto de fórmula 1 puede revestir las superficies externa e interna del gránulo.

Cuando el compuesto de fórmula 1 está presente como plastificante, el compuesto de fórmula 1 se dispersa por todo el gránulo de material energético. El compuesto de fórmula 1 puede dispersarse a través de gránulos de material energético mediante cualquier técnica conocida. Por ejemplo, el compuesto de fórmula 1 puede dispersarse a través de gránulos de material energético mezclando el material energético y el compuesto de fórmula 1 en un mezclador y extrudiendo la mezcla resultante.

En algunas realizaciones, el propelente puede comprender una segunda capa de un modificador de velocidad de combustión diferente. En algunas realizaciones, la segunda capa puede comprender un compuesto de fórmula 1 que es diferente al compuesto de fórmula 1 en la primera capa. En otras realizaciones, la segunda capa puede comprender cualquier modificador de velocidad de combustión conocido en la técnica. Los ejemplos de modificadores de velocidad de combustión adecuados incluyen, pero no se limitan a, dinitrotolueno, acetil trietil citrato, trietil citrato, tri-n-butil citrato, tributil acetil citrato, acetil tri-n-butil citrato, acetil tri-n-hexil citrato, n-butiril tri-n-hexilcitrato, adipato de di-n-butilo, adipato de diisopropilo, adipato de diisobutilo, adipato de dietilhexilo, adipato de nonil undecilo, adipato de n-decil-n-octilo, adipato de dibutoxi etoxi etilo, adipato de dimetilo, adipato de hexil octil decilo, adipato de diisononilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dietilo, ftalato de diamilo, ftalato de nonilundecilo, ftalato de bis(3,5,5-trimetilhexilo), di-n-propiladipato, sebacato de di-n-butilo, sebacato de dioctilo, sebacato de dimetilo, dietil difenilurea, dimetil difenil urea, di-n-butil ftalato, di-n-hexil ftalato, dinonil undecil ftalato, nonil undecil ftalato, dioctil tereftalato, dioctil isoftalato, diisononiléster de ácido 1,2-ciclohexano dicarbónico, dibutil maleato, dinonil maleato, diisooctil maleato, dibutil fumarato, dinonil fumarato, dimetil sebacato, dibutil sebacato,

diisooctil sebacato, azelato de dibutilo, dibenzoato de dietilenglicol, trimelato de trioctilo, fosfato de trioctilo, estearato de butilo, metilfeniluretano, N-metil-N-feniluretano, etil difenil carbamato, alcanfor, goma arábica, gelatina, colofonia, ésteres de colofonia modificada, resinas de ácidos dibásicos y alcoholes grasos alquílicos, poliésteres de peso molecular 1500 - 30,000 a base de alcoholes dihidroxilados y ácidos dibásicos, 4-(4-hidroxifenil)butan-2-ona, 3-etoxi-4-hidroxibenzaldehído y combinaciones de los mismos.

Aditivos

En algunas realizaciones, el propelente además comprende un aditivo seleccionado del grupo que consiste en estabilizadores, supresores de fogonazo, mejoradores de desgaste del cañón y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el aditivo se incorpora dentro de los gránulos de material energético. En otras realizaciones, el aditivo se incorpora con el compuesto de fórmula 1. En otras realizaciones adicionales, el aditivo se puede incorporar dentro de los gránulos de material energético y con el compuesto de fórmula 1. Se puede lograr la incorporación del aditivo dentro de los gránulos de material energético agregando el aditivo a la suspensión o masa de material energético, que luego se forma en gránulos.

El término "estabilizador" se refiere a cualquier compuesto que pueda usarse para estabilizar el material energético. En algunas realizaciones, el estabilizador se puede seleccionar del grupo que consiste en hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de calcio, óxido de magnesio, akarditas, centralitas, 2-nitrosodifenilamina, difenilamina, N-metil-p-nitroanilina y combinaciones de los mismos.

El término "supresor de fogonazo" se refiere a cualquier compuesto que pueda usarse para suprimir el fogonazo de la boca de un arma de fuego. En algunas realizaciones, el supresor de fogonazo se puede seleccionar del grupo que consiste en sales de potasio de ácidos orgánicos, sulfato de potasio, carbonato de potasio, bicarbonato de potasio y combinaciones de los mismos.

El término "mejoradores de desgaste del cañón" se refiere a cualquier compuesto que pueda usarse para reducir el desgaste del cañón. En algunas realizaciones, el mejorador de desgaste del cañón se puede seleccionar del grupo que consiste en bismuto, óxido de bismuto, citrato de bismuto, subcarbonato de bismuto, plomo, carbonato de plomo, otras sales de plomo y bismuto y combinaciones de los mismos.

El propelente también puede comprender un plastificante además o en lugar del compuesto de fórmula 1. En algunas realizaciones, el plastificante se puede seleccionar del grupo que consiste en dietilftalato, alcanfor, dibutilftalato, adipato de di-n-propilo, metilfenil uretano, calcio estearato, estearato de butilo, nitroglicerina y combinaciones de los mismos.

Munición

En una realización, se proporciona un cartucho de municiones que comprende el propelente. El cartucho de munición usualmente comprende una vaina, el propelente descrito anteriormente, un fulminante y un proyectil.

El propelente de la presente invención es adecuado para su uso en una amplia gama de armas de fuego. Es particularmente adecuado para su uso en armas de fuego de calibre,22 - ,224, armas de fuego de calibre ,243, armas de fuego de calibre,27, armas de fuego de calibre 6 mm, armas de fuego de calibre 7 mm, armas de fuego de calibre ,30, armas de fuego de calibre 8 mm, armas de fuego de calibre ,338 hasta armas de fuego de calibre,50 e incluso es adecuado para armas de fuego de calibre mediano a grande.

La vaina puede estar fabricada de cualquier material que sea lo suficientemente resistente y grueso como para no romperse durante la combustión del propelente. La vaina puede tener cualquier tamaño y el tamaño dependerá del arma de fuego en la que se vaya a utilizar el cartucho. Los materiales y la construcción de la vaina convencional son bien conocidos en la técnica y se aplican a la presente solicitud.

El fulminante, o compuesto de cebado, puede estar compuesto de cualquier sustancia que sea capaz de producir calor para inflamar el propelente. Los ejemplos de compuestos de cebado incluyen, pero no se limitan a, azida de plomo (dextrinada), estireno de plomo, fulminato de mercurio y sus combinaciones. En algunas realizaciones, el compuesto de cebado es ASA (aluminio, estifnato de plomo, azida de plomo).

El proyectil puede ser cualquier objeto que se pueda ser proyectado desde la boca de un sistema de arma de fuego al quemar el propelente. Los ejemplos de proyectiles incluyen, entre otros, balas, monopostas, postas, perdigones, balines, bolas, tacos, cohetes y balas de cañón. En algunas realizaciones, el proyectil se selecciona del grupo que consiste en una bala, una monoposta y una bola.

Ventajas

Los compuestos de fórmula 1 contienen solo carbono, hidrógeno, oxígeno y, en algunos casos, moléculas de nitrógeno y no contienen elementos potencialmente tóxicos o peligrosos como los halógenos. Los compuestos son menos tóxicos que el DNT, son compatibles con materiales energéticos como la nitrocelulosa y son estables en el tiempo (tanto química como balísticamente). Los compuestos de fórmula 1 tienen propiedades de modificación de la velocidad de combustión tan buenas como el DNT, pero sin los inconvenientes de toxicidad y carcinogenicidad. De hecho, los compuestos de fórmula 1 tienen propiedades de modificación de la velocidad de combustión sorprendentemente mejores que incluso el DNT preferido por la industria, lo que los hace adecuados para su uso en propelentes y cartuchos de municiones.

Ejemplos

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Tabla 1

Modificador de velocidad de combustión	% p/p	Balace de propelente y oxígeno %	Gas @ STP (l/g)	Gas @ 2950K (l/g)
DNT	6,5	-34,0	0,96	9,47
Tribenzoato de 4-(4-hidroxifenil)butan-2-ona/glicerol	2,0	-32,2	0,95	9,37
Tribenzoato de nitroglicerina/glicerol	13/3,5	-30,5	0,94	9,29
Tribenzoato de nitroglicerina/glicerol	16/3,5	-29,5	0,94	9,24

El modificador de velocidad de combustión del tribenzoato de glicerol, individualmente o en combinación con nitroglicerina, se sometió a pruebas comparativas contra DNT. Los resultados de algunas pruebas se exponen en la Tabla 1 anterior. El trabajo de prueba comparativo implicó la preparación de gránulos de material energético de nitrocelulosa que tienen una longitud promedio de aproximadamente 1,4 mm y un diámetro promedio de aproximadamente 0,7 mm. Los gránulos tenían una perforación central única de aproximadamente 50 µm de diámetro. Los gránulos se revistieron con DNT o tribenzoato de glicerol o tribenzoato de glicerol y nitroglicerina en las cantidades indicadas en la Tabla para formar propelente. Los datos mostraron que el balance de propelente y oxígeno para el propelente doblemente retardado con tribenzoato de glicerol y 4-(4-hidroxifenil)butan-2-ona fue de -32,2% en comparación con -34,0% para el propelente de DNT y que el balance de propelente y oxígeno para la combinación de nitroglicerina/tribenzoato de glicerol fue de -30,5% y -29,5% para 13% en peso de nitroglicerina y 16% en peso de nitroglicerina, respectivamente.

Los datos también mostraron que el gas a temperatura y presión estándar para el propelente doblemente retardado de tribenzoato de glicerol fue de 0,95 l/g en comparación con 0,96 l/g para el propelente de DNT y el gas a 2950K para el propelente doblemente retardado de tribenzoato de glicerol fue 9,37 l/g en comparación con 9,47 l/g para el propelente de DNT. Los datos también muestran que el gas a temperatura y presión estándar para el propelente de tribenzoato de nitroglicerina/glicerol al 13% en peso y el propelente de tribenzoato de nitroglicerina/glicerol al 16% en peso fue de 0,94 l/g y el gas a 2950 K para el propelente de tribenzoato de nitroglicerina/glicerol al 13% en peso fue de 9,29 l/g y para el 16% en peso de propelente de tribenzoato de nitroglicerina/glicerol fue de 9,24 l/g.

Estos datos demuestran que el tribenzoato de glicerol o el tribenzoato de nitroglicerina/glicerol es un buen sustituto del DNT. De hecho, el tribenzoato de glicerol o los sistemas doblemente retardada se pueden usar en cantidades más bajas que DNT y lograr un resultado similar.

Los propelentes se cargaron posteriormente en cartuchos y se dispararon bajo condiciones de prueba en un intervalo interior que mide la presión de la cámara conforme a la caja con piezómetros electrónicos y la velocidad del proyectil con pantallas electrónicas de detección de recorrido de disparo conectadas a un aparato analítico que procesa los datos brutos del sensor para cada disparo. Las comparaciones balísticas se pueden apreciar en las Figuras 2 y 3.

La Figura 1 es una ilustración esquemática que muestra la composición de un propelente de acuerdo con una realización de la invención. El propelente que se muestra en la Figura 1 tiene la forma de un gránulo que tiene una perforación central única. El material energético (1) se ha revestido en una capa del modificador de velocidad de combustión de la invención (3). El propelente puede comprender una segunda capa de un modificador de velocidad de combustión diferente (2) o esta región puede representar más material energético. En esta realización, el modificador de velocidad de combustión está revestido en la superficie exterior del gránulo y la superficie del gránulo dentro de la región perforada. El propelente además comprende una capa de ignición

(4), que está opcionalmente cubierta con un esmalte superficial de grafito, pero puede contener otros materiales conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, sales metálicas de nitrato.

5 El gránulo propelente de la Figura 1 puede prepararse extrudiendo una masa o suspensión de material energético con una única perforación central para formar un cordón extruido, y luego cortando el cordón extruido a la longitud requerida. El gránulo puede secarse, durante lo cual puede contraerse ligeramente. El gránulo puede revestirse luego en una primera capa de modificador de velocidad de combustión (y opcionalmente una segunda capa de un modificador de velocidad de combustión diferente) y finalmente revestirse con la capa de ignición.

10 La Figura 2 muestra un gráfico de comparación de rendimiento para presión y velocidad para propelente de nitrocelulosa revestida con DNT (aproximadamente 1,4 mm de largo, 0,7 mm de diámetro y perforación de 50 μm) contra nitroglicerina (NG) experimental al 16% y propelente de nitrocelulosa revestida con tribenzoato de glicerol (GTB) al 3,5% (aproximadamente 1,4 mm de largo, 0,7 mm de diámetro y perforación de 50 μm) y 13% de nitroglicerina experimental y 3,5% de propelente revestido con tribenzoato de glicerol (aproximadamente 1,4 mm de largo, 0,7 mm de diámetro y perforación de 50 μm) (material energético revestido a 75 °C) La construcción de municiones fue consistente con la construcción SS109 de 5,56 mm reconocida internacionalmente, denominada 5,56 mm Ball F1 en Australia. La Figura 2 demuestra que el propelente de DNT es inferior a las variantes de propelente de nitroglicerina/tribenzoato de glicerol con respecto al logro del rendimiento objetivo.

20 La Figura 3 muestra el gráfico de comparación de rendimiento para la presión y la velocidad de un propelente revestido con DNT (aproximadamente 1,4 mm de largo, 0,7 mm de diámetro y perforación de 50 μm) contra un propelente experimental con una doble capa de elementos retardadores que incluye 1% de 4-(4-hidroxifenil)butan-2-ona (cetona) y tribenzoato de glicerol (GTB) al 1%. La construcción de municiones fue la 5,56 mm Ball F1. La Figura 3 demuestra que el propelente de DNT es inferior al propelente doblemente retardado con respecto al logro del rendimiento objetivo.

25 Las Figuras 2 y 3 demuestran que el material energético que comprende un compuesto de fórmula 1 se puede usar junto con otro material energético o modificador de velocidad de combustión para producir un propelente.

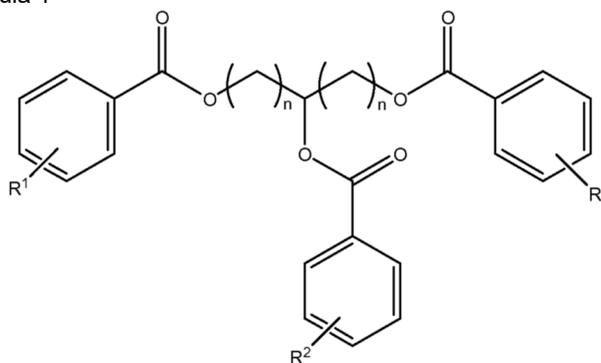
30 La dispersión de un compuesto de fórmula 1 a través de un gránulo como plastificante no elimina la capacidad del compuesto para funcionar como un modificador de velocidad de combustión. Por consiguiente, el revestimiento de 4-(4-hidroxifenil)butan-2-ona sobre un gránulo que comprende tribenzoato de glicerol disperso proporcionaría un propelente que tiene un efecto similar al ejemplificado en la Figura 3, en el que el gránulo comprende una doble capa de modificadores de velocidad de combustión que incluye 4-(4-hidroxifenil)butan-2-ona y tribenzoato de glicerol (GTB).

35 En las reivindicaciones siguientes y en la descripción anterior de la invención, excepto cuando el contexto requiera lo contrario debido a un lenguaje expreso o una implicación necesaria, la palabra "comprende" o variaciones tales como "comprende" o "que comprende" se usa en un sentido inclusivo, es decir, para especificar la presencia de las características indicadas, pero no para impedir la presencia o adición de características adicionales en diversas realizaciones de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un propelente que comprende:

5 un material energético en forma de gránulos; y
un compuesto de fórmula 1



20 en la que

R^1 se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;
 R^2 se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;
 R^3 se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;
 y n es un número entero de 1 a 4,

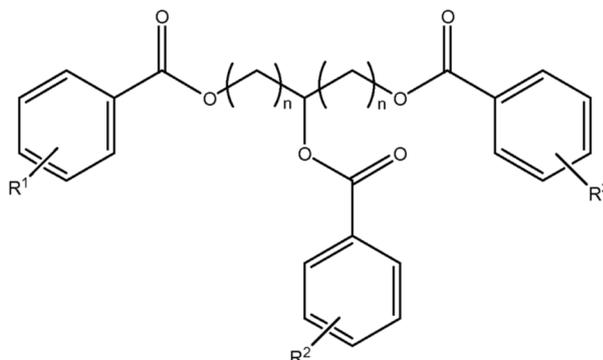
30 y en la que

el compuesto de fórmula 1 se dispersa a través de los gránulos, o
 el compuesto de fórmula 1 tiene la forma de un revestimiento en los gránulos, o
 el compuesto de fórmula 1 se dispersa a través de los gránulos y tiene la forma de un revestimiento en los gránulos.

- 35 2. El propelente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los gránulos comprenden una perforación.
- 40 3. El propelente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el material energético se selecciona del grupo que consiste en polvo de negro de carbón, perclorato de amonio, hexógeno, butanotrioltrinitrato, dinitrato de etilenglicol, dinitrato de dietilenglicol, tetranitrato de eritritol, octógeno, hexanitroisowurtzitane, trinitrato de metriol, N-metilnitramina, tetranitrato de pentaeritritol, tetranitrobenzalamina, trinitrotolueno, nitroglicerina, nitrocelulosa, hexanitrate de manitol, dinitrato de trietilenglicol, guanidina, nitroguanidina, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-ona, nitrato de amonio, dinitrato de propanodiol, hexamina, 5-aminotetrazol, metiltetrazol, feniltetrazol, poliglicidilnitrato, poliglicidilazida, poli[3-nitratometil-3-metiloxitano], poli[3-nitratometil-3-metiloxitano], poli[3-azidometil-3-metiloxitano], poli[3,3-bis(azidometil)oxitano], polímeros de ciclodextrina nitrada, nitrato de poliglicidilo y combinaciones de los mismos.
- 50 4. El propelente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el material energético es nitrocelulosa.
- 55 5. El propelente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el compuesto de fórmula 1 está en forma de un revestimiento sobre la superficie de los gránulos.
- 60 6. El propelente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el compuesto de fórmula 1 se dispersa a través de los gránulos.
7. El propelente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el compuesto de fórmula 1 se dispersa a través de los gránulos y está en forma de un revestimiento en la superficie de los gránulos.
- 65 8. El propelente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que además comprende una capa de grafito.

9. El propelente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el compuesto de fórmula 1 es tribenzoato de glicerol.

10. Uso de un compuesto de fórmula 1

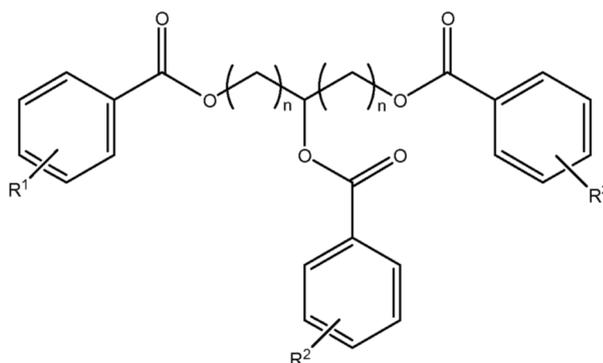


en la que

R¹ se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;
 R² se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;
 R³ se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;
 y n es un número entero de 1 a 4;

como un modificador de velocidad de combustión.

11. Un procedimiento de preparación de un propelente, que comprende revestir gránulos de un material energético con un compuesto de fórmula 1 o dispersar un compuesto de fórmula 1 a través de un material energético y granular el material energético, en el que el compuesto de fórmula 1 es:



en la que

R¹ se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;
 R² se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;
 R³ se selecciona del grupo que consiste en -H, -OH, -O(alquilo C₁₋₄), -alquilo C₁₋₄, -NHalquilo C₁₋₄, -N(alquilo C₁₋₄)₂, -NO₂, -NHNH₂, -N(alquilo C₁₋₄)NH₂ y -CN;
 y n es un número entero de 1 a 4.

12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que los gránulos de material energético se forman extruyendo una suspensión del material energético para formar un cordón extruido y cortar el cordón extruido.

13. Un cartucho de municiones que comprende un propelente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

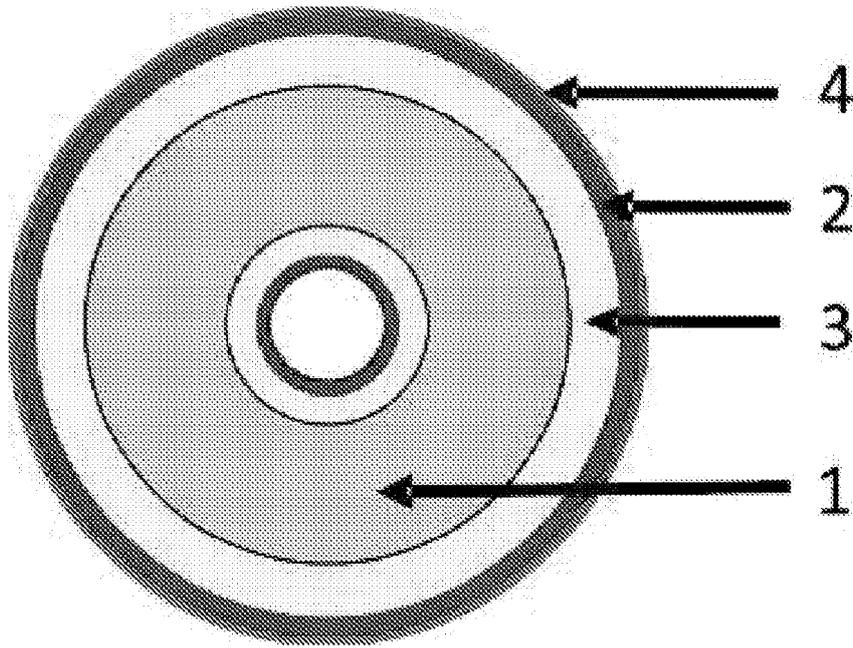


FIGURA 1

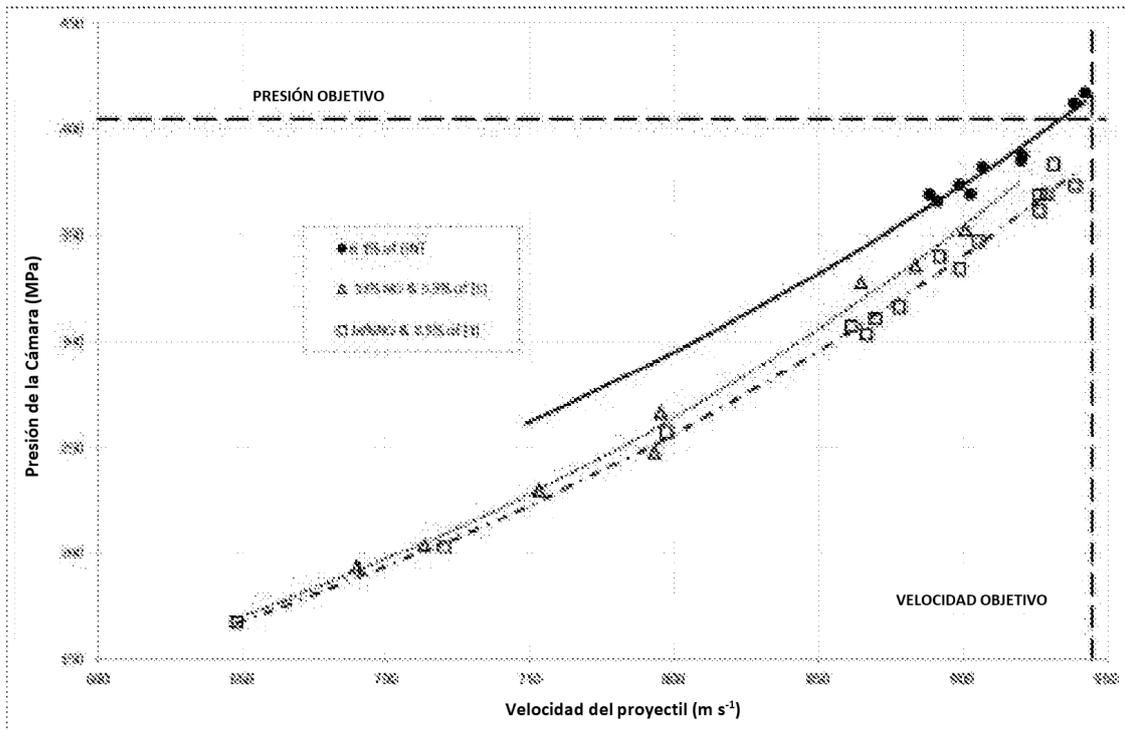


FIGURA 2

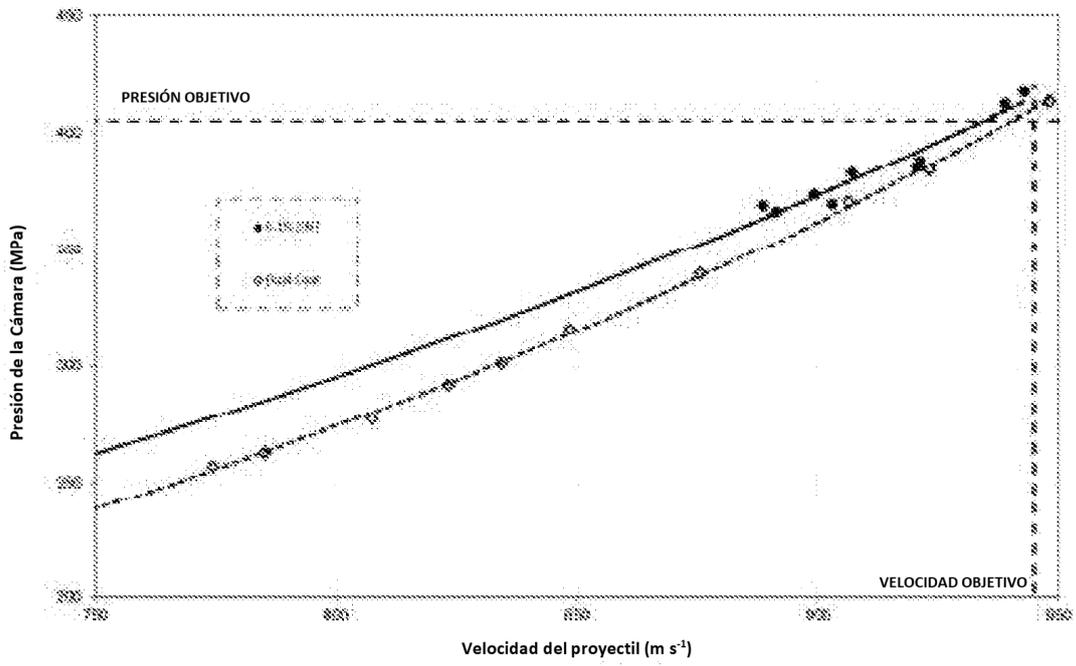


FIGURA 3