



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101993900305291
Data Deposito	04/06/1993
Data Pubblicazione	04/12/1994

Priorità	92088 28
Nazione Priorità	FR
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
F	42	B		

Titolo

NUOVI AZIDOALCHILFORMALI, PROCEDIMENTO DI SINTESI, LORO IMPIEGO COME PLASTIFICANTI IN COMPOSIZIONI SOLIDE PIROTECNICHE E COMPOSIZIONI SOLIDE PIROTECNICHE

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:
"Nuovi azidoalchilformali, procedimento di sintesi,
loro impiego come plastificanti in composizioni so-
lide pirotecniche e composizioni solide pirotecni-
che"

Di: SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, na-
zionalità francese, 12 Quai Henry IV, 75181 Paris
Cedex 04 (Francia)

Inventori designati: Agnès CLEMENT, Guy JACOB, Marc
PITEAU

Depositata il: - 4 GIU. 1993

TO 93A000397

* * *

L'invenzione si pone nel campo dei plastifi-
canti energetici per composizioni solide pirotecni-
che, esplosive o propulsive, particolarmente per
propergoli solidi.

Alla tecnico del settore è ben noto l'interes-
se nell'impiego di plastificanti energetici in tali
composizioni rispetto all'impiego di plastificanti
inerti quali la triacetina e lo ftalato di
dibutile. Essi permettono particolarmente di incre-
mentare il loro potenziale energetico, e, nel caso
dei propergoli solidi di accrescere la velocità di
combustione e l'impulso specifico.

Grazie al suo basso costo ed all'energia che

essa apporta, la nitroglicerina è largamente utilizzata come plastificante nei propergoli. Questo composto è tuttavia estremamente pericoloso e delicato da manipolare. Inoltre, non permette di ottenere velocità di combustione elevate. Altri esteri nitrici quali il trinitrato di 1,1,1,-trimetilole-tano (TMETN) o il trinitrato di 1,2,4-triidrossibu-tano (anche denominato butantriolo trinitrato o BTTN), o anche i derivati nitrati quali il bis 2,2-dinitropropilacetal-formale (BDNPAF), meno sensibili della nitroglicerina, sono parimenti utilizzati, ma a scapito delle prestazioni, questi compo-sti essendo meno energetici della nitroglicerina.

Sono noti altri plastificanti energetici, ma essi presentano una struttura chimica relativamente complessa e la loro sintesi, a partire dalle mate-rie prime di base dell'industria chimica, necessita di numerosi stadi ed è estremamente costosa.

US 4 440 687 descrive l'impiego di eteri azido nitroamminici come plastificanti energetici in com-posizioni propulsive solide. Questi plastificanti sono ottenuti per reazione di un azoturo alcalino con nitroammine la cui sintesi, che necessita di-versi stadi, tra cui uno di nitrurazione, è delicata e costosa. Inoltre, gli eteri azido nitroamminici

grezzi ottenuti devono essere purificati mediante cromatografia su gel di silice prima del loro impiego.

US 4 141 910 descrive l'impiego di 1,3-diazido-2-propil fluorodinitroetilformale come plastificante energetico in propergoli solidi. Questo azidoalchilformale è ottenuto per reazione dell'etere clorometilico del fluorodinitroetanololo con il 1,3-diazido-2-propanolo. La sintesi di ciascuno di questi composti a partire dalle materie prima di base dell'industria chimica è lunga e costosa. Inoltre, il prodotto grezzo ottenuto non è sufficientemente puro per essere direttamente utilizzato, per cui si rende necessario uno stadio supplementare di purificazione mediante passaggio su colonna di allumina.

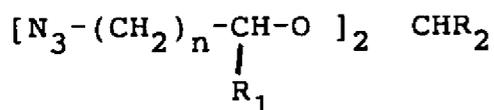
L'interesse a livello di laboratorio, relativo all'impiego di questi plastificanti energetici è fortemente limitato a livello industriale a causa del costo proibitivo e della complessità della loro sintesi.

Il tecnico del settore è dunque alla ricerca di nuovi plastificanti energetici per composizioni solide pirotecniche, aventi proprietà vicine a quelle dei plastificanti energetici fino ad oggi

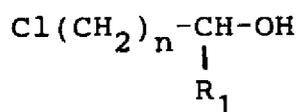
utilizzati, ma la cui sintesi sia semplice e poco costosa a partire da materie di base dell'industria chimica.

La presente invenzione propone una soluzione a tale problema.

E' stato scoperto, in modo inatteso, che nuovi azidoalchilformali rispondenti alla formula generale (I):

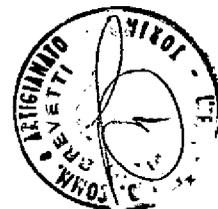


in cui n è un numero intero quale $1 \leq n \leq 3$ e R_1 e R_2 , uguali o differenti, rappresentano H o CH_3 , più particolarmente il di(2-azido-etil) formale per il quale $n = 1$ e R_1 e $R_2 = H$, la cui sintesi è semplice e poco costosa a partire dal formolo o dall'acetaldide



possiedono tutte le proprietà fisiche, chimiche e di detonazione che li rendono atti ad essere utilizzati, senza purificazione preventiva del prodotto grezzo di sintesi ottenuto, come plastificanti energetici in composizioni solide pirotecniche e che permettono ad essi di incrementare, in modo paragonabile ai plastificanti energetici noti, il

ACOBACCI CASETTA & PERANI
S.p.A.



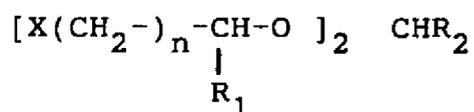
potenziale energetico delle composizioni, e, nel caso di propergoli solidi, la velocità di combustione e l'impulso specifico.

Queste constatazioni sono tanto più sorprendenti per il fatto che gli azidoalchilformali di formula generale (I) non possiedono altri gruppi energetici oltre ai due gruppi azido, contrariamente ai plastificanti azidati noti per composizioni pirotecniche solide che posseggono parimenti altri gruppi energetici quali C-NO₂, N-NO₂ e -CF(NO₂)₂.

Gli azidoalchilformali di formula generale (I) e particolarmente il di(2-azidoetil) formale, sono relativamente stabili e poco sensibili.

Il loro calore di formazione è particolarmente interessante, particolarmente quello di di(2-azidoetil) formale che è di +58 Kcal/mole.

Gli azidoalchilformali di formula generale (I) possono essere ottenuti per reazione di un azoturo metallico, preferibilmente un azoturo alcalino quale l'azoturo di sodio o di potassio con un di(alogenoalchil)formale di formula generale (II)

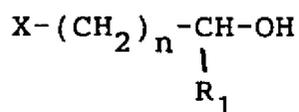


n, R₁ e R₂ avendo il significato sopra citato e X rappresentando un atomo di alogeno, di preferenza

cloro.

Questa reazione di azidazione è semplice e generalmente attuata in mezzo solvente aprotico bipolare, quale il dimetilsolfossido (DMSO) o dimetilformaldeide (DMF). La temperatura di reazione è in generale compresa tra 20° e 100°C, preferibilmente tra 60 e 95°C. Si preferisce pertanto utilizzare un eccesso di azoturo rispetto al di(alogenoalchil)formale di formula generale (II).

I di(alogenoalchil)formali di formula generale (II) sono noti e facilmente ottenuti per reazione, in mezzo acido, del formolo quando R₂ rappresenta idrogeno o dell'acetaldeide quando R₂ rappresenta il radicale metile e con alogenoalcanoli di formula generale (III)



X, n e R₁ avendo il significato sopra citato.

Questa reazione può ad esempio essere condotta nelle condizioni operative descritte da D.M. Vinokurov in Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim-i Khim. Tekhnol. 4, 988-91 (1961), Chemical Abstracts: 57:16378 c.

Il formolo, l'acetaldeide e gli alogenoalcanoli di formula generale (III)

particolarmente il 2-cloroetano, sono prodotti commerciali a buon mercato e facilmente accessibili.

Si ottiene così, in due stadi, secondo un procedimento semplice e poco costoso, senza stadi supplementari di purificazione, a partire da materie prime di base dell'industria chimica a buon mercato e facilmente accessibili quali il formolo ed 2-cloroetano, un prodotto direttamente utilizzabile come plastificante energetico nelle composizioni solide pirotecniche quali gli esplosivi compositi ed i propergoli solidi compositi, a doppia base, o doppia base compositi.

La presente invenzione ha dunque anche per oggetto l'impiego degli azidoformali di formula generale (I), ed in modo particolarmente preferito, di di(2-azidoetil)formale, come plastificante in composizioni solide pirotecniche, ad esempio negli esplosivi compositi e nei propergoli solidi, particolarmente nei propergoli doppia base compositi. Si intende tipicamente per:

- "composizione solida pirotecnica" una composizione suscettibile di bruciare, deflagrare o detonare che si presenta allo stato solido in condizioni normali di temperatura e pressione (20°C e 10^5

Pa);

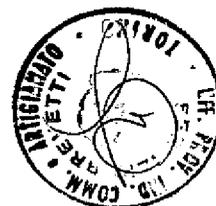
- "esplosivo composito", una composizione pirotecnica solida funzionalmente detonabile, essenzialmente costituita da una materia polimerica caricata ed eventualmente plastificata, la carica essendo pulvurulenta e contenendo un esplosivo nitrato organico;

- "propergolo doppia base composito", una composizione pirotecnica solida funzionalmente combustibile essenzialmente costituita da una matrice polimerica plastificata da un plastificante energetico e caricata di ossidante minerale ed eventualmente parimenti di un esplosivo nitrato organico e/o di metallo riducente, la carica essendo pulvurulenta;

- "esplosivo nitrato organico", un esplosivo scelto nel gruppo costituito dagli esplosivi nitrati aromatici (comprendenti almeno un gruppo $C-NO_2$, l'atomo di carbonio facendo parte di un ciclo aromatico), gli esplosivi esteri nitrici (comprendenti almeno un gruppo $C-O-NO_2$) e gli esplosivi nitroamminici (comprendenti almeno un gruppo $C-N-NO_2$).

La presente invenzione ha parimenti per oggetto nuove composizioni solide pirotecniche

CIOBACCI G. SETTA & PERANI
S.p.A.



essenzialmente costituite da una matrice polimerica plastificata e caricata la cui carica è pulvurulenta e comprende almeno un ossidante minerale od un esplosivo nitrato organico. Esse sono caratterizzate dal fatto che il plastificante comprende un azidoalchilformale di formula generale (I), preferibilmente il di(2-azidoetil)formale.

La matrice polimerica può, ad esempio, essere una nitrocellulosa, un poliestere, un polietere, un poliuretano.

Quando la matrice polimerica è un poliuretano, essa è generalmente ottenuta mediante reazione di un prepolimero a terminazioni idrossiliche con un poli-isocianato.

Come esempi di prepolimeri a terminazioni idrossiliche, si possono citare quelli la cui struttura di base è un poliisobutilene, un polibutadiene, un polietere, un poliestere, un polisilossano, un policaprolattone.

Come esempi di poliisocianati, si possono citare l'isoforone diisocianato (IPDI), il toluene diisocianato (TDI), il dicicloesilmetilenediisocianato (Hylène W), l'esametilenediisocianato (HMDI), il biureto triesano isocianato (BTHI), e le loro miscele.

Quando la matrice polimerica è una matrice poli-
liestere, essa è generalmente ottenuta mediante re-
azione di un prepolimero a terminazioni
carbossiliche, preferibilmente un polibutadiene a
terminazioni carbossiliche (PBCT) o un poli-
estere a terminazioni carbossiliche, con un poliepossido, ad
esempio un condensato di epicloridrina e del
glicerolo, o una poliaziridina, ad esempio, l'ossido
di trimetilaziridinofosfina (MAPO).

La matrice polimerica, in modo generale, può
essere inerte, o attiva, ovvero comprendere gruppi
energetici quali i gruppi azido, nitroammino o
fluorodinitroetile.

Preferibilmente l'ossidante minerale è scelto
dal gruppo costituito dal perclorato d'ammonio,
perclorato di potassio, nitrato d'ammonio, nitrato
di sodio e loro miscele.

Preferibilmente, l'esplosivo nitrato organico
è scelto dal gruppo costituito da esogeno,
octogeno, 5-ossido 3-nitro 1,2,4-triazolo (ONTA),
pentrite, triamminotrinitrobenzene (TATB),
nitroguanidina e loro miscele.

Secondo una variante, la carica comprende un
ossidante minerale ed un esplosivo nitrato organi-
co.

Secondo un'altra variante la carica comprende un metallo riducente, preferibilmente scelto dal gruppo costituito da alluminio, zirconio, magnesio, boro e loro miscele.

In modo particolarmente preferito, l'ossidante minerale è il perclorato d'ammonio, l'esplosivo nitrato organico è esogeno, octogeno, ONTA o una miscela di almeno uno di questi tre esplosivi ed il metallo riducente è l'alluminio.

L'azidoalchilformale di formula generale (I) può essere utilizzato come solo plastificante nelle composizioni. Può essere anche utilizzato in miscela con un plastificante inerte e/o un altro plastificante energetico quali quelli noti nello stato della tecnica.

Oltre ai costituenti essenziali sopra citati, le nuove composizioni solide pirotecniche secondo l'invenzione possono parimenti comprendere uno o più additivi abitualmente utilizzati in questo tipo di composizioni, cioè, in modo non limitativo, stabilizzanti, agenti umettanti, antiossidanti, catalizzatori di reazione tra i costituenti di base della matrice polimerica, modificatori balistici, agenti antivampa.

Le nuove composizioni solide pirotecniche

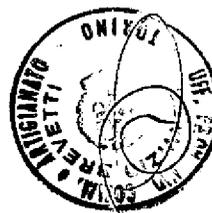
secondo l'invenzione si differenziano essenzialmente dalle composizioni note per la sostituzione di tutta o parte del plastificante energetico con un azidoalchilformale di formula generale (I) e possono essere ottenute secondo un procedimento analogico ai procedimenti noti, sostituendo tutta o una parte del plastificante energetico con azidoalchilformale di formula generale (I).

Quando la matrice polimerica è un poliuretano si può ad esempio dapprima realizzare una premiscela comprendente almeno un poliolo, il plastificante, le cariche e gli eventuali additivi. Il plastificante deve essere miscibile con il poliolo in modo da realizzare una miscela omogenea.

Si aggiunge quindi a questa premiscela almeno un poliisocianato in modo da formare il poliuretano per policondensazione delle funzioni OH del poliolo con le funzioni NCO del poliisocianato.

Si impasta quindi sotto vuoto, preferibilmente a qualche mm di Hg, la miscela pastosa così ottenuta, preferibilmente per circa 0,5 h, tra 30 e 60°C.

Si cola quindi questa miscela in uno stampo dopodiché si polimerizza la pasta per cottura durante parecchi giorni, generalmente 10 a 20 giorni, ad una temperatura in generale compresa tra 10 e



90°C, preferibilmente tra 40 e 70°C.

Gli esempi non limitativi che seguono illustrano l'invenzione ed i vantaggi che ne conseguono.

Esempio 1 Sintesi del di(2-azidoetil)formale

In una reattore di 100 ml munito di un sistema di agitazione si pongono 50 ml di DMSO, 10 g di azoturo di sodio (0,15 moli) e 3,46 g (0,02 moli) del di(2-cloroetile)formale preparato per reazione tra il formolo ed il 2-cloroetano in mezzo di H_2SO_4 secondo il modo operativo sopracitato di VINOKUROV nel Chemical Abstract 57:16378 c utilizzando la variante con etanolo.

Dopo agitazione per 5 h a 90°C, si raffredda la miscela di reazione, si aggiungono 50 ml d'acqua, poi si estrae tre volte con 50 ml di CH_2Cl_2 . Si raccolgono le fasi organiche di estrazione che si lavano due volte con 50 ml di acqua. Dopo essiccazione e concentrazione sotto pressione ridotta, si ottengono 3,2 g del di(2-azidoetil)formale (resa 87%) puro, identificato mediante risonanza magnetica nucleare (RMN) protonica ed infrarossa (IR) e che si presenta sotto forma di un liquido avente una densità di 1,181, un indice di rifrazione n_D di 1,470 ed un punto di fusione compreso tra

-109°C e -112°C. Il suo calore di formazione è più 311cal/g (+50 Kcal/mole).

Esempio 2 Realizzazione di una matrice polimerica solida per propergolo, plastificata con il di(2-azidoetil)formale

Si è preparata, mediante premiscelazione di un poliadipato di dietilenglicole con terminazioni idrossiliche e di di(2-azidoetil)formale, ottenuto secondo l'esempio 1, seguita da addizione di biuretto triesano isocianato (BTHI), poi mescolazione sotto vuoto per qualche ora a 40°C seguita da polimerizzazione per 14 giorni a 60°C, una matrice polimerica solida plastificata, costituita da 70% in peso di di(2-azidoetil)formale e da 30% in peso di polimero ottenuto per reazione del poliolo e del BTHI (rapporto funzionale NCO/OH = 1,20).

La velocità di combustione di questa matrice, determinata con Strand-Burner è di 6,6 mm/s ad una pressione di 7 MPa.

Parallelamente si è effettuata una prova comparativa secondo lo stato della tecnica sostituendo il di(2-azidoetil)formale con nitroglicerina, le altre condizioni essendo per il resto identiche. La velocità di combustione ottenuta è in questo caso di 5,3 mm/s ad una pressione di 7 MPa.

L'impiego del di(2-azidoetil)formale permette dunque di aumentare la velocità di combustione.

Esempio 3 Realizzazione di una matrice polimerica solida per propergolo, plastificata da una miscela di(2-azidoetil)formale e di TMETN.

Si è preparata, in modo identico a quella dell'esempio 2, una matrice polimerica solida, plastificata costituita da:

- 65% in peso di plastificante costituito da una miscela ponderale 70/30 rispettivamente di di(2-azidoetil)formale ottenuto secondo l'esempio 1 e di TMETN;
- 35% in peso di polimero ottenuto per reazione del BTHI con un poliepicloridrina azidata a terminazioni idrossiliche (PAG).

La velocità di combustione di questa matrice è di 12,4 mm/s a 7 MPa.

Si è effettuata parallelamente una prova comparativa secondo lo stato della tecnica, sostituendo il di(2-azidoetil)formale con TMETN, le altre condizioni essendo peraltro identiche. La velocità di combustione ottenuta è in questo caso di 7,5 mm/s a 7 MPa.

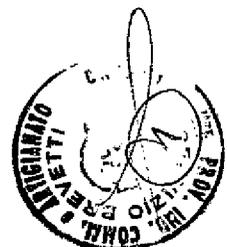
L'impiego del di(2-azidoetil)formale permette

dunque di aumentare la velocità di combustione.

Esempio 4 Preparazione di un propergolo solido doppia base composito.

Si è preparata inizialmente una premiscela costituita da 28% in peso di PAG, 2% in peso di nitrocellulosa e 70% in plastificante costituito da una miscela ponderale 70/30 rispettivamente di di(2-azidoetil)formale ottenuto secondo l'esempio 1 e di TMETN. Si aggiunge quindi nitrato di ammonio pulvurulento come carica, in quantità tale che la carica rappresenta il 65% in peso del propergolo finale, poi si aggiunge BTHI, in quantità tale che il rapporto NCO/OH sia di 1,20. Si mescola quindi sotto vuoto per circa 0,5 h a 40°C, dopodiché si polimerizza per 14 giorni a 60°C.

Si ottiene così una composizione solida pirotecnica che è un propergolo doppia base composito, costituito da una matrice polimerica plastificata e caricata nella quale la carica pulvurulenta, il nitrato di ammonio, rappresenta il 65% in peso e la matrice polimerica plastificata il 35% in peso. Questa matrice polimerica plastificata è essa stessa costituita da 35% in peso di un poliuretano ottenuto per reazione del BTHI con il PAG e la nitrocellulosa e da 65% in peso di plastificante,



che è una miscela ponderale 70/30 rispettivamente di di(2-azidoetil)formale e di TMETN.

La velocità di combustione di questo propergolo, determinata con Strand-Burner è di 33 mm/s a 7 MPa e di 41,6 mm/s a 13 MPa. Il suo diametro critico, determinato con il metodo del cono ben noto al tecnico del settore è di circa 45 mm.

Parallelamente si sono preparati due propergoli comparativi, secondo lo stato della tecnica. Per il primo propergolo comparativo, il plastificante è una miscela ponderale 70/30 rispettivamente di nitroglicerina e di BDNPAF.

Per il secondo propergolo comparativo, il plastificante è una miscela ponderale 50/50 TMETN/BTTN.

Tutte le altre condizioni sono peraltro identiche. Questi due propergoli comparativi, secondo lo stato della tecnica non differiscono dunque dal propergolo secondo l'invenzione dell'esempio, che per la natura del plastificante.

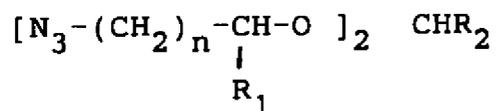
Per il primo propergolo comparativo, la velocità di combustione è di 7,5 mm/s a 7 MPa e di 11,5 mm/s a 13 MPa. Il suo diametro critico, determinato con il metodo del cono, è inferiore a 20 mm.

Per il secondo propergolo comparativo, la velocità di combustione è di 7,6 mm/s a 7 MPa e di 11 mm/s a 13 MPa. Il suo diametro critico, determinato con il metodo dei cilindri, è di 35 mm. Bisogna notare che i valori ottenuti sui cilindri sono in generale superiori a quelli ottenuti sui coni.

Si constata che l'impiego secondo l'invenzione del di(2-azidoetil)formale come plastificante permette da una parte un aumento molto evidente della velocità di combustione del propergolo e d'altra parte di abbassare la sua sensibilità e la sua vulnerabilità.

RIVENDICAZIONI

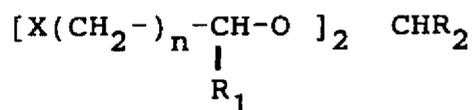
1. Azidoalchilformali di formula generale (I):



in cui n è un numero intero quale $1 \leq n \leq 3$ e R_1 e R_2 , uguali o differenti, rappresentano H o CH_3 .

2. Azidoalchilformale secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che $n = 1$ e R_1 ed R_2 rappresentano idrogeno.

3. Procedimento di sintesi di azidoalchilformali di formula generale (I) secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si fa reagire un azoturo metallico con un di(alogenolachil)formale di formula generale (II)

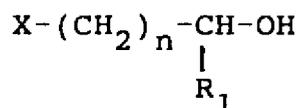


nella quale X rappresenta un atomo di alogeno ed n, R_1 e R_2 hanno il significato sopra citato.

4. Procedimento di sintesi secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che X rappresenta un atomo di cloro e dal fatto che l'azoturo metallico è un azoturo alcalino.

5. Procedimento di sintesi secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il di(alogenolachil)formale di formula generale (II) è

ottenuto per reazione, in mezzo acido, del formolo o di acetaldeide con un alogenoalcanolo di formula generale (III)



nella quale X, n e R₁ hanno il significato sopra citato.

6. Composizioni solide pirotecniche essenzialmente costituite da una matrice polimerica plastificata e caricata la cui carica è pulvurulenza e comprende almeno un ossidante minerale o un esplosivo nitrato organico, caratterizzate dal fatto che il plastificante comprende un azidoalchilformale di formula generale (I) secondo la rivendicazione 1, preferibilmente il di(2-azidoetil)formale.

7. Composizioni solide pirotecniche secondo la rivendicazione 6, caratterizzate dal fatto che la matrice polimerica è una nitrocellulosa, un poliestere, un polietere od un poliuretano e dal fatto che la carica contiene un ossidante minerale, preferibilmente scelto dal gruppo costituito da perclorato d'ammonio, perclorato di potassio, nitrato d'ammonio, nitrato di sodio e loro miscele.

8. Composizioni solide pirotecniche secondo la rivendicazione 7, caratterizzate dal fatto che la



carica contiene altresì un esplosivo nitrato organico.

9. Impiego di azidoalchilformali di formula generale (I) secondo la rivendicazione 1, preferibilmente del di(2-azidoetil)formale come plastificanti in composizioni solide pirotecniche.

PER INCARICO
Ing. Luciano BOSOTTI
N. Licenz. ALBO 260
(in proprio e per gli altri)

GIACOBAGGI CASSETTA & PERADI
S.p.A.

