

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 913 650**

51 Int. Cl.:

C06B 21/00 (2006.01)

C06B 45/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2016 PCT/GB2016/052028**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2017 WO17006109**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2016 E 16741108 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2022 EP 3319928**

54 Título: **Composición de PBX**

30 Prioridad:

07.07.2015 GB 201511869

07.07.2015 EP 15275169

26.01.2016 GB 201601433

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2022

73 Titular/es:

BAE SYSTEMS PLC (100.0%)

6 Carlton Gardens

London SW1Y 5AD, GB

72 Inventor/es:

STEVENS, REBECCA, ELIZABETH;

ARTHUR, RICHARD,STEPHEN;

HAYES, WAYNE, CORD y

BUDD, MICHAEL,EDWARD

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 913 650 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de PBX

5 Esta invención se refiere a composiciones explosivas unidas con polímero, su preparación y uso. En particular, la invención se refiere a composiciones explosivas unidas con polímero para municiones.

10 Las composiciones explosivas generalmente tienen forma, la forma requerida depende del propósito pretendido. La conformación puede ser por fundición, prensado, extrusión o moldeado; la fundición y el prensado son las técnicas de conformación más comunes. Sin embargo, generalmente es conveniente fundir composiciones explosivas ya que la fundición ofrece una mayor flexibilidad de diseño que el prensado.

15 Los explosivos unidos con polímero (también conocidos como explosivos unidos con plástico y PBX) suelen ser polvos explosivos unidos en una matriz polimérica. La presencia de la matriz modifica las propiedades físicas y químicas del explosivo y, a menudo, facilita la fundición y el curado de explosivos de alto punto de fusión. De lo contrario, tales explosivos solo podrían fundirse mediante el uso de técnicas de fundición por fusión. Las técnicas de fundición por fusión pueden requerir altas temperaturas de procesamiento, ya que generalmente incluyen un aglutinante fundible. Cuanto mayor sea el punto de fusión de este aglutinante, mayor será el peligro potencial. Además, la matriz puede usarse para preparar explosivos unidos con polímero que son menos sensibles a la fricción, el impacto y el calor; por ejemplo, una matriz elastomérica podría proporcionar estas propiedades.

25 La matriz también facilita la fabricación de cargas explosivas que son menos vulnerables en términos de su respuesta al impacto, choque, térmico y otros estímulos peligrosos. Alternativamente, una matriz polimérica rígida podría permitir que el explosivo unido con polímero resultante se moldee mediante mecanizado, por ejemplo, mediante el uso de un torno, lo que permite la producción de materiales explosivos con configuraciones complejas cuando sea necesario.

30 El documento núm. US4263,444 está dirigido al uso de diisocianatos bloqueados con salicilato para granos propulsores unidos con poliuretano.

El documento núm. US3798090 está dirigido al uso de fenoles sustituidos negativamente para una composición unida con nitrocelulosa.

35 Las técnicas de fundición convencionales requieren que la etapa de polimerización haya comenzado durante la etapa de llenado, lo que a menudo da como resultado una composición solidificada que retiene las burbujas de aire introducidas durante la mezcla del material, una reticulación no homogénea y, en determinados casos, la solidificación del "recipiente" de explosivo antes que se hayan llenado todas las municiones o los moldes. La reticulación no homogénea puede reducir el rendimiento de la composición ya que hay menos explosivo presente por unidad de volumen. Además, estos defectos pueden afectar a la sensibilidad al choque de la composición, al hacer que la composición sea menos estable al impacto o a la iniciación de una onda de choque.

45 La invención busca proporcionar una composición explosiva fundida en la que se mejore la estabilidad de la composición. Tal composición no solo ofrecería una estabilidad mejorada, sino también una menor sensibilidad a factores tales como la fricción, el impacto y el calor. Por lo tanto, se disminuye el riesgo de iniciación inadvertida del explosivo.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición explosiva fundible de precurado que comprende un material explosivo,

50 que se selecciona de RDX (ciclo-1,2,3-trimetilen-2,4,6-trinitramina), HMX (ciclo-1,3,5,7-tetrametilen-2,4,6,8-tetranitramina), FOX-7 (1,1-diamino-2, 2-dinitroetano), TATND (tetranitro-tetraminodecalina), HNS (hexanitroestilbeno), TATB (triaminotrinobenceno), NTO (3-nitro-1,2,4-triazol-5-ona), HNIW (2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitano), GUDN (dinitruro de guanildilurea), picrita, nitraminas aromáticas tales como tetrito, etilendinitramina, nitroglicerina, trinitrato de butanotriol, tetranitrato de pentaeritritol, DNAN (dinitroanisol) o trinitrotolueno,

60 un aglutinante polimerizable, dicho aglutinante se selecciona de poliuretanos, poliésteres, polibutadienos, polietilenos, polisobutilenos, PVA (acetato de polivinilo), caucho clorado, resinas epoxi, sistemas de poliuretano de dos componentes, alquídico/melanina, resinas vinílicas, alquídicos, copolímeros de bloque de butadieno-estireno, poliNIMMO (poli(3-nitratometil-3-metiloxetano), poliGLYN (nitrato de poliglicidilo), GAP (polímero de glicidilazida) y mezclas, copolímeros y/o combinaciones de estos, y un reactivo de reticulación que comprende al menos dos grupos reactivos cada uno de los cuales está protegido por un grupo de bloqueo lábil,

65 en donde el reactivo de reticulación comprende un diisocianato, el diisocianato comprende dos grupos de bloqueo B, uno en cada grupo reactivo isocianato, el grupo de bloqueo B que se selecciona de B es

I. NHR^2R^3 , en donde R^2 y R^3 son alquilo, alqueno, alquilo de cadena ramificada, $\text{C}(\text{O})\text{R}^{12}$, arilo, fenilo o juntos forman un heterociclo.

R^{12} es alquilo, alqueno, alquilo de cadena ramificada, arilo, fenilo, o R^2 y R^3 juntos forman una lactama.

II. $\text{O-N}=\text{CR}^9\text{R}^{10}$

en donde R^9 y R^{10} se seleccionan independientemente de alquilo, alqueno, alquilo de cadena ramificada, arilo, fenilo, siempre que al menos uno de R^9 o R^{10} sea un alquilo de cadena ramificada o arilo, o fenilo.

Los procesos actuales usados en la producción de materiales compuestos de caucho implican mezclar un polímero alifático terminado en hidroxilo con un reactivo de reticulación. Tras la adición, se produce una reacción de polimerización inmediata que da lugar a la formación de una matriz de caucho reticulada no homogénea. La formación de una matriz no homogénea conduce al rechazo del material o a la polimerización total de la mezcla antes de que se hayan llenado todas las municiones o moldes. Esto lleva a que el material rechazado requiera eliminación, un proceso que tiene tanto costos como riesgos asociados.

El uso de un grupo de bloqueo lábil para proteger los grupos reactivos del reactivo de reticulación permite una distribución uniforme del reactivo de reticulación dentro de la composición de precurado, lo que permite controlar cuándo puede iniciarse la reacción de curado. Tras la aplicación de un estímulo externo, el grupo de bloqueo puede eliminarse de modo que los grupos reactivos puedan estar libres, para permitir que la reacción de reticulación comience con el aglutinante polimerizable y permita la formación de una matriz polimérica PBX uniforme, cuando se desee.

El grupo de bloqueo lábil puede estar en cada uno de al menos dos grupos reactivos en el reactivo de reticulación, puede ser el mismo grupo o puede seleccionarse independientemente. Los grupos de bloqueo lábiles pueden seleccionarse independientemente para eliminarse a diferentes temperaturas de desbloqueo o en respuesta a diferentes estímulos externos.

El control mejorado del inicio de las reacciones de reticulación permite la recuperación de la composición de precurado en caso de falla del equipo de proceso. En un proceso de curado convencional, muchas toneladas de material terminarían solidificándose/curando en el recipiente de reacción, ya que una vez que la reacción ha comenzado, no se puede detener fácilmente. Además, el retraso de la reacción de curado permite confirmar la calidad del producto, antes de permitir que comience la reacción, por lo que puede evitarse que una composición de mala calidad se llene en moldes o municiones. El uso de grupos de bloqueo lábiles en los grupos reactivos del reactivo de reticulación puede reducir la exposición de los operadores a reactivos de reticulación peligrosos.

En otra disposición, el aglutinante polimerizable puede polimerizarse parcialmente con el reactivo de reticulación, de modo que al menos uno de al menos dos grupos reactivos del reactivo de reticulación haya formado un enlace con el aglutinante polimerizable, y al menos uno de al menos dos grupos reactivos pueden estar protegidos por un grupo de bloqueo lábil, de modo que al eliminar el(los) grupo(s) de bloqueo lábil(es) restante(s), puede ocurrir una polimerización sustancialmente completa con el aglutinante polimerizable.

En una disposición preferida, el aglutinante polimerizable y el reactivo de reticulación se hacen reaccionar parcialmente juntos para proporcionar un reactivo de reticulación y aglutinante parcialmente polimerizado, en donde al menos uno de al menos dos grupos reactivos del reactivo de reticulación está protegido por un grupo de bloqueo lábil.

Cuando el reactivo de reticulación tiene una solubilidad baja o pobre en el aglutinante polimerizable o el material explosivo, la formación de un aglutinante polimerizable/reactivo de reticulación parcialmente polimerizado puede proporcionar un medio para aumentar la homogeneidad del aglutinante en la composición explosiva.

El aglutinante polimerizable/reactivo de reticulación parcialmente polimerizado puede extraerse y purificarse para proporcionar una masa reducida de grupo protector lábil eliminado en el PBX curado final.

El componente explosivo del explosivo unido con polímero puede, en determinadas modalidades, comprender uno o más compuestos de nitramina heterocíclicos. Las nitraminas heterocíclicas son RDX (ciclo-1,2,3-trimetileno-2,4,6-trinitramina, hexógeno), HMX (ciclo-1,3,5,7-tetrametileno-2,4,6,8-tetranitramina, octógeno), y mezclas de estos. El componente explosivo puede adicional o alternativamente seleccionarse de TATND (tetranitro-tetraminodocalina), HNS (hexanitroestilbeno), TATB (triaminotrinitrobenceno), NTO (3-nitro-1,2,4-triazol-5-ona), HNIW (2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitano), GUDN (dinitruro de guanildilurea), FOX-7 (1,1-diamino-2, 2-dinitroeteno) y combinaciones de estos.

Pueden usarse otros materiales altamente energéticos en lugar de o además de los compuestos especificados anteriormente. Los ejemplos de otros materiales altamente energéticos conocidos adecuados incluyen picrita (nitroguanidina), nitraminas aromáticas tales como tetrilo, etilendinitramina y ésteres de nitrato tales como

nitroglicerina (trinitrato de glicerol), trinitrato de butanotriol o tetranitrato de pentaeritritol, DNAN (dinitroanisol), trinitrotolueno (TNT),

5 Los explosivos unidos con polímero incluyen un aglutinante polimérico que forma una matriz que une las partículas explosivas en su interior. El aglutinante polimerizable, por lo tanto, puede seleccionarse de, en general, al menos una parte del aglutinante polimerizable se seleccionará cuando se reticule para formar poliuretanos, materiales celulósicos tales como acetato de celulosa, poliésteres, polibutadienos, polietilenos, poliisobutilenos, PVA, caucho clorado, resinas epoxi, sistemas de poliuretano de dos componentes, alquídico/melanina, resinas vinílicas, alquídicos, elastómeros termoplásticos tales como copolímeros de bloque de butadieno-estireno y mezclas, copolímeros y/o combinaciones de estos.

15 Los polímeros energéticos también pueden usarse solos o en combinación, estos incluyen poliNIMMO (poli(3-nitratometil-3-metiloxetano), poliGLYN (nitrato de poliglicidilo) y GAP (polímero de glicidilazida). Se prefiere que el componente aglutinante polimerizable se seleccione completamente de la lista de aglutinantes polimerizables y/o aglutinantes energéticos anteriores solos o en combinación.

20 Los poliuretanos son aglutinantes polimerizables altamente preferidos para la formación de PBX. En algunas modalidades, el aglutinante polimerizable comprenderá al menos parcialmente poliuretano, a menudo el aglutinante comprenderá del 50 al 100 % en peso de poliuretano, en algunos casos, del 80 al 100 % en peso.

Los reactivos de reticulación pueden seleccionarse de una variedad de reactivos de reticulación comúnmente conocidos, cuya selección depende de la funcionalidad de los aglutinantes polimerizables.

25 Los poliuretanos altamente preferidos pueden prepararse típicamente al hacer reaccionar monómeros o polímeros terminados en polioli con diisocianatos. En una disposición preferida, un monómero o polímero diol puede estar reticulado con un reactivo de reticulación tal como un diisocianato.

30 El diisocianato puede ser, por ejemplo, MDI (metilendifenildiisocianato) y TDI (toluenodiisocianato) e IPDI (isoforonadiisocianato). En general, se prefiere IPDI ya que es un líquido y, por lo tanto, es fácil de dispensar; reacciona con relativa lentitud, lo que proporciona una vida útil prolongada y cambios de temperatura más lentos durante la reacción; y tiene una toxicidad relativamente baja en comparación con la mayoría de los otros isocianatos. También se prefiere que, cuando el aglutinante polimerizable comprenda poliuretano, el aglutinante polimerizable de poliuretano incluya un polibutadieno terminado en hidroxilo.

35 El grupo de bloqueo lábil puede ser cualquier grupo de bloqueo reversible que pueda proporcionarse en al menos dos grupos reactivos en el reactivo de reticulación, pero que pueda eliminarse en un momento seleccionado mediante un estímulo, preferentemente un estímulo externo.

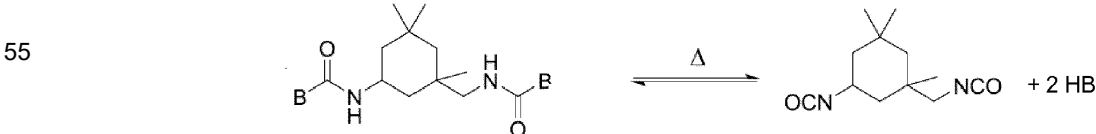
40 El grupo de bloqueo lábil puede eliminarse mediante un estímulo, tales como, por ejemplo, uno o más de calor, presión, ultrasonido, radiación EM, catalizador o fuerza de corte.

En una disposición preferida, el grupo de bloqueo lábil es un grupo de bloqueo térmicamente lábil, que se rompe cuando se somete a temperaturas elevadas.

45 El grupo de bloqueo puede comprender al menos un grupo nitro, preferentemente al menos dos grupos nitro o al menos un grupo hidrocarbilo de cadena ramificada con impedimento estérico.

50 El uso de grupos nitro, dinitro o trinitro en los anillos de arilo proporciona una mayor energía exotérmica del grupo de bloqueo y, por lo tanto, una mayor energía a la composición explosiva.

En una disposición altamente preferida, el reactivo de reticulación es un grupo diisocianato, con dos grupos de bloqueo B, uno en cada grupo reactivo isocianato.

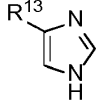

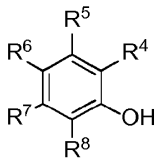
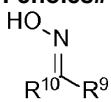
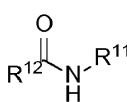


60 El grupo de bloqueo lábil B puede comprender al menos un grupo nitro, preferentemente al menos dos grupos nitro o al menos un grupo hidrocarbilo de cadena ramificada con impedimento estérico.

65 El uso de grupos nitro, dinitro o trinitro, tales como por ejemplo en un anillo aromático, tales como por ejemplo un anillo arilo, fenilo o fenólico, proporciona una mayor energía exotérmica del grupo de bloqueo B y, por lo tanto, una mayor energía a la composición explosiva.

Se ha encontrado que para el grupo de bloqueo lábil B, un aumento en el impedimento estérico del grupo de bloqueo lábil B reduce la temperatura de desbloqueo, es decir, la reacción inversa al isocianato libre.

5 Para las formulaciones de PBX se ha encontrado que los diisocianatos bloqueados pueden seleccionarse para proporcionar temperaturas de desbloqueo en un intervalo que ocurre por debajo de la temperatura de iniciación de materiales altamente explosivos y por encima de las temperaturas que se generan durante la mezcla de los reactivos de precurado. Por lo tanto, existe un estímulo específico de calor que puede aplicarse al precurado para provocar la ruptura de las paredes de la microcápsula.

Grupo de bloqueo	Intervalo de temperatura de desbloqueo (°C)
 <p>Heterociclos aromáticos</p>	110-160
 <p>Aminas</p>	40 - 130
 <p>Fenoles#</p>	75 - 180
 <p>Oximas</p>	100 - 140
 <p>Amidas</p>	100 - 157
# ya no forman parte de la invención	

En una disposición preferida:

40 R⁴ - R⁸ puede seleccionarse de halo, nitro, alquilo C₁₋₆ de cadena inferior. En una disposición preferida, el fenol sustituido comprende al menos dos grupos nitro.
R², R³, R⁹ y R¹⁰ pueden seleccionarse de nitro, arilo, fenilo, alquilo C₁₋₆ de cadena inferior, alquilo C₁₋₈ de cadena ramificada, preferentemente isopropilo o terc-butilo.

45 Se ha encontrado que para los grupos de bloqueo B, un aumento en el impedimento estérico de R², R³, R⁹ y R¹⁰ reduce la temperatura de desbloqueo, es decir, la reacción inversa al isocianato libre.

50 En una disposición altamente preferida, la liberación térmica del grupo de bloqueo puede estar en el intervalo de 50 °C a 150 °C, con mayor preferencia en el intervalo de 80 °C a 120 °C, de modo que el desbloqueo se produce por encima de temperaturas de procesamiento actuales y muy por debajo de la temperatura de ignición del explosivo.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un proceso por lotes para llenar una munición con una composición explosiva unida con polímero reticulado que comprende las etapas de:

- 55 i) formar una mezcla de composición explosiva fundible de precurado, que comprende un material explosivo como se define anteriormente, un aglutinante polimerizable como se define anteriormente, y un reactivo de reticulación que comprende al menos dos grupos reactivos, cada uno de los cuales está protegido por un grupo de bloqueo lábil,
- 60 ii) llenar la munición,
- iii) provocar la eliminación del grupo de bloqueo para proporcionar dicho reactivo de reticulación; opcionalmente
- 65 iv) que comprende la etapa de hacer que el curado de dicho aglutinante polimerizable forme una composición explosiva fundida unida con polímero.

ES 2 913 650 T3

En una disposición altamente preferida para el método, el reactivo de reticulación comprende un diisocianato, el diisocianato comprende dos grupos de bloqueo B, uno en cada grupo reactivo isocianato, el grupo de bloqueo B que se selecciona de B es

5 I. NHR^2R^3 , en donde R^2 y R^3 son alquilo, alqueno, alquilo de cadena ramificada, $C(O)R^{12}$, arilo, fenilo o juntos forman un heterociclo.
 R^{12} es alquilo, alqueno, alquilo de cadena ramificada, arilo, fenilo, o R^2 y R^3 juntos forman una lactama.

10 II. OR^{15} , $O-N=CR^9R^{10}$

en donde R^{15} es arilo, fenilo, bencilo, siempre que haya al menos dos grupos nitro en el anillo;

15 en donde R^9 y R^{10} se seleccionan independientemente de alquilo, alqueno, alquilo de cadena ramificada, arilo, fenilo, siempre que al menos uno de R^9 o R^{10} sea un alquilo de cadena ramificada o arilo, o fenilo.

Pueden añadirse más reactivos o más estímulos a la composición para hacer que comience la reacción de curado, después de que se haya desbloqueado el reactivo de reticulación. En una disposición altamente preferida, la reacción de curado comenzará directamente como resultado de provocar la eliminación del grupo de bloqueo para proporcionar dicho grupo reactivo en el reactivo de reticulación.

20 La etapa de provocar la eliminación del grupo de bloqueo para proporcionar el reactivo de reticulación puede proporcionarse al aplicar al menos un estímulo químico y/o un estímulo físico. El estímulo puede ser uno o más de calor, presión, ultrasonido, radiación EM (e-haz, UV, IR), catalizador, fuerza de corte, preferentemente calor.

25 De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un producto explosivo curado que comprende una composición explosiva unida con polímero y un grupo de bloqueo protonado; preferentemente, el grupo de bloqueo protonado comprende al menos 1 grupo nitro, con mayor preferencia al menos 2 grupos nitro.

30 El componente explosivo del explosivo unido con polímero puede estar mezclado con un polvo metálico que puede funcionar como combustible o que puede incluirse para lograr un efecto terminal específico. El polvo metálico puede seleccionarse de una amplia gama de metales que incluyen aluminio, magnesio, tungsteno, aleaciones de estos metales y combinaciones de estos. A menudo, el combustible será aluminio o una aleación de este; a menudo el combustible será polvo de aluminio.

35 En algunas modalidades, el explosivo unido con polímero comprende RDX. El explosivo unido con polímero puede comprender RDX como único componente explosivo, o en combinación con un componente explosivo secundario, tal como HMX. Preferentemente, RDX comprende 50 - 100 % en peso del componente explosivo.

40 En muchos casos, el aglutinante polimerizable estará presente en el intervalo de aproximadamente 5 - 20 % en peso del explosivo unido con polímero, a menudo de aproximadamente 5 - 15 % en peso o de aproximadamente 8 - 12 % en peso. El explosivo unido con polímero puede comprender aproximadamente un 88 % en peso de RDX y aproximadamente un 12 % en peso de aglutinante de poliuretano. Sin embargo, los niveles relativos de RDX al aglutinante de poliuretano pueden estar en el intervalo de aproximadamente 75 - 95 % en peso de RDX y 5 - 25 % en peso de aglutinante de poliuretano. Los explosivos unidos con polímero de esta composición están disponibles comercialmente, por ejemplo, Rowanex 1100™.

45 Se conocen muchos agentes antiespumantes y, en general, puede usarse cualquier agente antiespumante o combinación de estos que no reaccione químicamente con el explosivo. Sin embargo, a menudo el agente antiespumante será un polisiloxano. En muchas modalidades, el polisiloxano se selecciona de polialquilsiloxanos, polialquilarilsiloxanos, copolímeros de poliéter siloxano y combinaciones de estos. A menudo se prefiere que el polisiloxano sea un polialquilsiloxano; típicamente puede usarse polidimetilsiloxano. Alternativamente, el agente antiespumante puede ser una combinación de polímeros tensioactivos libres de silicona, o una combinación de estos con un polisiloxano. Dichos polímeros sin silicona incluyen alcoholes alcoxilados, fosfato de triisobutilo y sílice pirógena. Los productos comercialmente disponibles que pueden usarse incluyen, BYK 088, BYK A500, BYK 066N y BYK A535, cada uno disponible de BYK Additives and Instruments, una subdivisión de Altana; TEGO MR2132 disponible de Evonik; y BASF SD23 y SD40, ambos disponibles de BASF. De estos, BYK A535 y TEGO MR2132 se usan con frecuencia ya que son productos sin disolventes con buenas propiedades de reducción de espacios.

50 A menudo, el agente antiespumante está presente en el intervalo de 0,01 - 2 % en peso, en algunos casos de 0,03 - 1,5 % en peso, a menudo aproximadamente 0,05 - 1 % en peso, en muchos casos aproximadamente 0,25 o 0,5 - 1 % en peso. A niveles por debajo de este (es decir, por debajo del 0,01 % en peso), a menudo no hay suficiente agente antiespumante en la composición para alterar significativamente las propiedades del explosivo unido con polímero, mientras que por encima de este nivel (es decir, por encima del 2 % en peso), la viscosidad de la solución

fundida puede ser tan baja que la composición se vuelve no homogénea como resultado de los procesos de sedimentación y segregación que ocurren dentro de la mezcla.

5 La composición explosiva puede incluir un disolvente, puede usarse cualquier disolvente en el que al menos uno de los componentes sea soluble y que no afecte negativamente a la seguridad del producto final, como entenderá el experto en la técnica. Sin embargo, se prefiere, por las razones descritas anteriormente, que en algunas modalidades ese disolvente esté ausente.

10 Cuando esté presente, el disolvente puede añadirse como un portador para los componentes de la composición. Normalmente, el disolvente se eliminará de la composición explosiva durante el proceso de fundición; sin embargo, puede quedar algún residuo de disolvente debido a imperfecciones en las técnicas de procesamiento o cuando resulte antieconómico eliminar el disolvente restante de la composición. A menudo, el disolvente se seleccionará entre diisobutilcetona, polipropilenglicol, isoparafinas, propilenglicol, ciclohexanona, butilglicol, etilhexanol, aguarrás, isoparafinas, xileno, acetato de metoxipropilo, acetato de butilo, naftenos, éster butílico del ácido glicólico, alquilbencenos y combinaciones de estos. En algunos casos, el disolvente se selecciona de diisobutilcetona, polipropilenglicol, isoparafinas, propilenglicol, isoparafinas y combinaciones de estos.

15 La composición también puede contener cantidades menores de otros aditivos comúnmente usados en composiciones explosivas. Los ejemplos de estos incluyen cera microcristalina, plastificantes energéticos, plastificantes no energéticos, antioxidantes, catalizadores, agentes de curado, combustibles metálicos, agentes de acoplamiento, tensioactivos, tintes y combinaciones de estos. Los plastificantes energéticos pueden seleccionarse de mezclas eutécticas de alquilnitrobenzenos (tales como dinitro- y trinitro-etilbenceno), derivados alquílicos de nitraminas lineales (tales como una N-alquilnitratoetilnitramina, por ejemplo, butil-NENA), y polímeros de glicidilazida.

20 La fundición de la composición explosiva ofrece una mayor flexibilidad de diseño del proceso que la que puede obtenerse con las técnicas de prensado. Esto se debe a que la fundición de diferentes formas puede facilitarse mediante la simple sustitución de un molde de fundición por otro. En otras palabras, el proceso de fundición es retrocompatible con los aparatos de procesamiento anteriores. Por el contrario, cuando se requiere un cambio de forma del producto mediante el uso de técnicas de prensado, normalmente es necesario rediseñar una parte sustancial del aparato de producción para que sea compatible con el molde o la munición que se va a llenar, lo que conlleva penalizaciones de tiempo y costes. Además, las técnicas de fundición están menos limitadas por el tamaño que las técnicas de prensado que dependen de la transmisión de presión a través del polvo de moldeo para provocar la compactación. Esta presión cae rápidamente con la distancia, lo que dificulta la fabricación de cargas homogéneas con una gran relación longitud/diámetro (tales como muchos rellenos de proyectil).

25 Además, el proceso de fundición de la invención ofrece un producto moldeado (las composiciones explosivas fundidas descritas) con un relleno fiablemente uniforme independientemente de la forma requerida por la fundición. Esto puede atribuirse en parte al uso de una técnica de curado retardado. La fundición puede ocurrir in situ con la carcasa (tal como una munición) que se va a llenar al actuar como molde; o la composición puede moldearse y transferirse a una carcasa en la munición en una etapa separada. A menudo, la fundición se realizará in situ.

30 Además, las composiciones que incluyen explosivos unidos con polímero y aglutinantes de polibutadieno terminados en hidroxilo en particular, son más elastoméricas cuando se funden que cuando se prensan. Esto los hace menos propensos a sufrir una transición de deflagración a detonación cuando se exponen a estímulos accidentales. En cambio, estos sistemas se queman sin detonar, lo que los hace más seguros de usar que los sistemas comprimidos.

35 Además, las formas a las que pueden aplicarse de forma fiable los procesos de prensado son más limitadas. Por ejemplo, a menudo es un problema lograr un llenado completo de una forma cónica mediante el uso de técnicas de prensado, ya que el aire suele quedar atrapado en la punta del cono o hacia la misma. Los procesos de fundición, al ser procesos intrínsecamente "fluidos", no están limitados de esta manera.

40 En algunos casos, el componente explosivo se desensibiliza con agua antes de la formación de la premezcla, un proceso conocido como humectación o flegmatización. Sin embargo, dado que la retención de agua dentro del precurado generalmente no es conveniente, típicamente se eliminará de la premezcla antes del procesamiento adicional, por ejemplo, mediante calentamiento durante la mezcla del componente explosivo y el plastificante.

45 En algunos casos, el plastificante estará ausente; sin embargo, el plastificante típicamente estará presente en el intervalo de 0 - 10 % en peso de la premezcla de plastificante y explosivo, a menudo en el intervalo de 0,01 - 8 % en peso, en ocasiones de 0,5 - 7 % en peso o de 4 - 6 % en peso. El plastificante será a menudo un plastificante no energético, muchos se conocen en la técnica; sin embargo, también pueden usarse plastificantes energéticos en algunos casos. La composición explosiva fundida de la invención tiene utilidad tanto como carga principal como carga de refuerzo en un producto explosivo. A menudo, la composición será la carga principal. La composición de la invención puede usarse en cualquier aplicación "energética" tal como, por ejemplo, los usos incluyen bombas de mortero y proyectiles de artillería como se discutió anteriormente. Además, la composición de la invención puede usarse para preparar explosivos para aplicaciones de lanzamiento de armas, limaduras explosivas para bombas y

ojivas, propulsores, que incluyen propulsores compuestos, composiciones de purga de base, propulsores de armas y generadores de gas.

5 Excepto en los ejemplos, o donde se indique explícitamente de cualquier otra manera, todos los números en esta descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción, propiedades físicas de los materiales y/o uso deben entenderse modificados por la palabra "aproximadamente". Todas las cantidades son en peso de la composición final, a menos que se especifique de cualquier otra manera. Además, la composición explosiva fundida puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en cualquiera de las posibles combinaciones de componentes descritas anteriormente y en las reivindicaciones, excepto cuando se indique específicamente de cualquier otra manera.

10 Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran la invención.

15 **Ejemplos**

Síntesis general de IPDI bloqueado

20 El grupo de bloqueo B y el diisocianato de isoforona se disolvieron en THF o CHCl_3 y se sometieron a reflujo hasta que se completó la reacción. El disolvente se eliminó al vacío para dejar el IPDI bloqueado como un sólido blanco. Los rendimientos se proporcionan en la Tabla 1 a continuación.

25

30

35

40

45

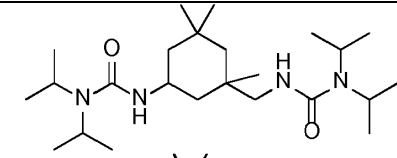
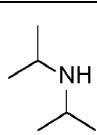
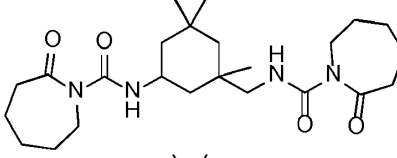
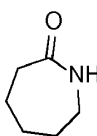
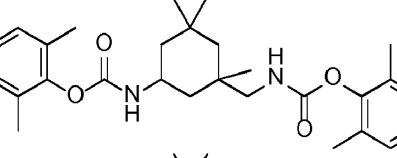
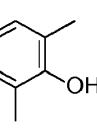
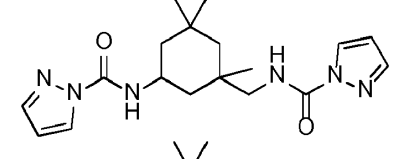
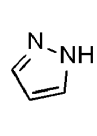
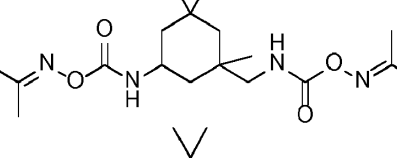
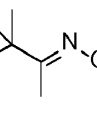
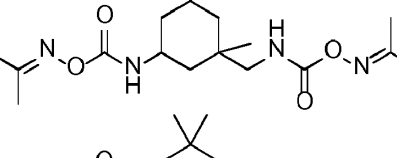
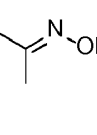
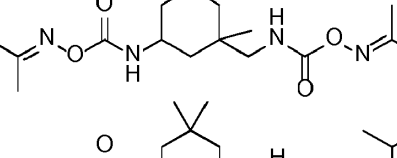
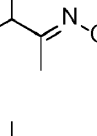
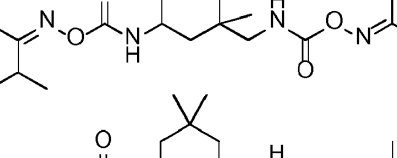
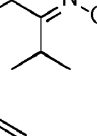
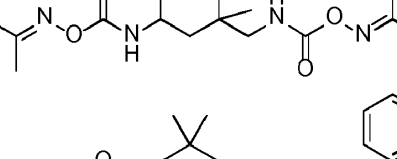
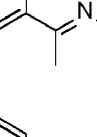
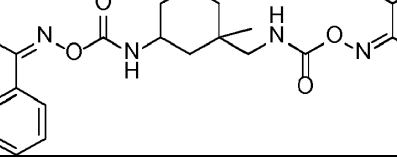
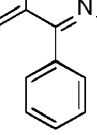
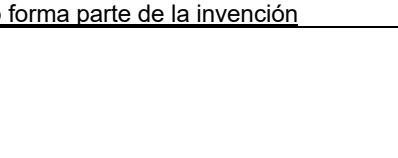

50

55

60

65

Tabla 1. Diisocyanatos bloqueados

5	Compuesto	Grupo de bloqueo B	Relación entre grupo de bloqueo y IPDI	Rendimiento (%)
10			2,1 : 1	93
15			2,1 : 1	62
20			2 : 1	54
25			2 : 1	99
30			2 : 1	99
35			2 : 1	98
40			2 : 1	96
45			2 : 1	98
50			2 : 1	100
55			2 : 1	97
60			2 : 1	97

ya no forma parte de la invención

Método general de desbloqueo para los compuestos de la Tabla 1.

El IPDI bloqueado (8,68 % en peso) se dispersó uniformemente en una composición de polibutadieno terminado en hidroxilo (91,1 % en peso) y dilaurato de dibutilestano (0,22 % en peso) a 60 °C durante un período de 2 horas. La mezcla se vertió en un molde y se curó entre 90 y 120 °C durante un período de varios días para lograr un caucho reticulado. Se encontró que para todos los ejemplos no hubo reacción entre el isocianato bloqueado y HTPB en presencia del catalizador, a 55 °C, incluso cuando se dejó durante la noche.

Esto indica que el grupo de bloqueo no se eliminó hasta que se emplearon temperaturas superiores a 90 °C. Por lo tanto, el procesamiento general de la composición explosiva fundible de precurado puede proceder a ser mezclado, incluso con un ligero calentamiento para ayudar al mezclado, y el desbloqueo solo ocurre cuando se emplea calor significativo para activar y desbloquear específicamente el diisocianato, de modo que la reacción de reticulación solo puede proceder una vez elevada la temperatura, a la temperatura de desbloqueo.

Disociación de IPDI bloqueado

La temperatura de disociación de los isocianatos bloqueados generados se realizó para determinar las condiciones requeridas para lograr el curado del polímero tal como, por ejemplo, HTPB. Pueden emplearse técnicas como la espectroscopia infrarroja de temperatura variable (VTIR) para observar la disociación de oxima-uretanos térmicamente lábiles.

Los isocianatos bloqueados 5.1 a 5.6 se disolvieron en éter dimetílico de tetraetilenglicol seco en una relación de 1:0,25 % en peso. Esta solución se inyectó en una celda de temperatura variable y se registró un espectro IR en incrementos de 10 °C. La temperatura de disociación se registró como el inicio en el que se observó una característica de absorción de la vibración de estiramiento del isocianato ~ 2250 cm⁻¹ Tabla 2.

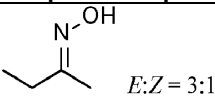
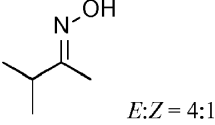
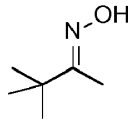
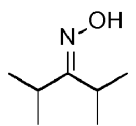
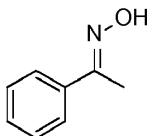
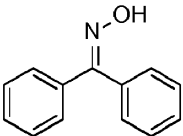
Tabla 2 Temperaturas de disociación de isocianatos bloqueados 5.1 a 5.6 medidas mediante el uso de espectroscopía VTIR

	Grupo de bloqueo	Temperatura de disociación (°C)
5.1	diisopropilamina	100
5.2	ε-caprolactama	130
5.4	oxima de 3,3-dimetil-2-butanona	120
5.5	imidazol	70
5.6	2,6-dimetilfenol#	150
#ya no forma parte de la invención.		

Una temperatura de disociación preferida puede estar en el intervalo de 70 a 100 °C. El IPDI 5.5 bloqueado con imidazol comenzó a disociarse a 70 °C, dentro del intervalo de temperatura deseado. El IPDI 5.1 bloqueado con diisopropilamina exhibió disociación a 100 °C y se espera que el aumento del impedimento estérico alrededor del enlace conduzca a una reducción en la temperatura de disociación y puede lograrse fácilmente al bloquear con más aminas con impedimento estérico. El IPDI 5.4 bloqueado con oxima de 3,3-dimetil-2-butanona comenzó a disociarse a 120 °C, aunque está por encima de la temperatura deseada.

La temperatura de disociación de oxima-uretanos también puede reducirse al aumentar el impedimento estérico alrededor de la oxima.

Tabla 3 Temperaturas de disociación de IPDI bloqueado con una gama de oximas que poseen diversos grados de impedimento estérico.

		Grupo de bloqueo	Temperatura de disociación (°C)
5	5.12	 <i>E:Z = 3:1</i>	135
10	5.13	 <i>E:Z = 4:1</i>	100
15	5.4		120
20	5.14		100
25	5.15		120
30	5.16		95
35			

La temperatura de disociación de los oxima-uretanos 5.12 a 5.16 se midió mediante el uso de espectroscopía VTIR y los resultados se enumeran en la Tabla 3 anterior.

El oxima-uretano 5.12 menos afectado estéricamente se disoció a 135 °C. Se esperaba que la disociación de 5.13 se produjera a la siguiente temperatura más alta, seguida de 5.4. Sin embargo, la disociación de 5.13 se observó 20 °C por debajo de la de 5.4. Este resultado sugiere que las Z-oximas afectadas estéricamente tienen un mayor efecto sobre la temperatura de disociación que el correspondiente E-isómero. Además, se observó la disociación de 5.14 a la misma temperatura que 5.13. Este efecto estérico también se observó en oximas aromáticas, al disociar oxima-uretano 5.16 a base de benzofenona a una temperatura más baja que el análogo de acetofenona 5.15.

Curado de HTPB mediante el uso de IPDI bloqueado

Se investigó el potencial de estos isocianatos bloqueados para el curado de polímeros hidroxifuncionalizados a temperaturas elevadas. Los isocianatos bloqueados 5.1-6 (8,01 mmol) se dispersaron en una mezcla de HTPB (18,22 g) y DBTDL (0,044 g) mediante el uso de un agitador de cabeza a 70 °C. Para lograr un curado uniforme de HTPB, se deseaba la dispersión completa de los isocianatos bloqueados dentro de HTPB y, de hecho, 5.1, 5.2 y 5.4 presentaban una solubilidad excelente a 70 °C. Por el contrario, el IPDI 5.5 bloqueado con imidazol y el IPDI 5.6 bloqueado con 2,6-dimetilfenol mostraron poca solubilidad en HTPB y, por lo tanto, no se logró una dispersión eficiente.

Las mezclas se calentaron durante un período de 72 horas a 120 °C en una atmósfera al vacío. El curado de HTPB se logró mediante el uso de IPDI 5.1 bloqueado con diisopropilamina; sin embargo, como resultado de la evolución de diisopropilamina volátil, se formaron burbujas dentro del caucho de poliuretano. La alta temperatura de disociación del IPDI 5.2 bloqueado con caprolactama (130 °C) el curado de HTPB. El curado de HTPB se logró con éxito mediante el uso de oxima-uretano 5.4. La escasa solubilidad de 5.5 en HTPB impidió la formación de un poliuretano reticulado homogéneamente, por lo que no se logró la formación de una matriz reticulada uniformemente. Las altas temperaturas requeridas para la disociación del IPDI 5.6 bloqueado con 2,6-dimetilfenol y su escasa solubilidad en HTPB impidieron la formación de una matriz de poliuretano (Tabla 4).

65

Tabla 4. Solubilidad y capacidad de curado de isocianatos 5.1-6 bloqueados en HTPB

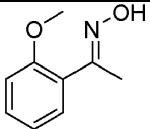
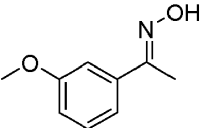
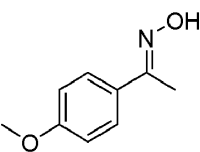
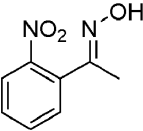
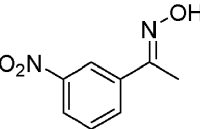
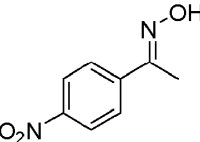
	Grupo de bloqueo	Soluble en HTPB (70 °C)	Curado de HTPB (120 °C)
5	5.1	diisopropilamina	sí
	5.2	caprolactama	no
	5.4	oxima de 3,3-dimetil-2-butanona	sí
	5.5	imidazol	no
10	5.6	2,6-dimetilfenol#	no
	#ya no forma parte de la invención.		

Estos resultados identifican que los oxima-uretanos poseen las propiedades ideales requeridas para su empleo potencial en formulaciones explosivas: solubles en HTPB, baja volatilidad de la oxima liberada y temperatura de disociación relativamente baja que podría disminuir mediante la modificación de las propiedades estéricas y electrónicas de la oxima.

Efectos de electrones en la disociación de oxima-uretanos

Se generó una gama de oxima-uretanos mediante el uso de análogos de oxima de acetofenona que contienen fracciones que atraen electrones y donan electrones en las posiciones orto, meta y para. Las temperaturas de disociación de los oxima-uretanos generados se midieron mediante el uso de espectroscopia VTIR (Tabla 5).

Tabla 5. Temperaturas de disociación de IPDI bloqueados con una gama de análogos de oxima de acetofenona que poseen grupos que atraen electrones o donan electrones en las posiciones orto, meta o para.

	Grupo de bloqueo	Temperatura de disociación (°C)
30	5.23 	90
35	5.24 	100
40	5.25 	120
45	5.26  <i>E:Z = 1:2</i>	120
55	5.27 	130
60	5.28 	120

65

La temperatura de disociación parecía estar significativamente reducida por la presencia de un grupo que atrae electrones en la posición para 5.23. La presencia de un sustituyente nitro en orto no redujo la temperatura de disociación.

5 Estudios de curado de HTPB mediante el uso de oxima-uretanos

Se investigó el potencial de los oxima-uretanos 5.12 a 5.28 generados para el curado de HTPB. Cada oxima-uretano (8,01 mmol) se mezcló con HTPB (18,22 g) y DBTDL (0,044 g) en relaciones de acuerdo con la formulación Rowanex 1100 mediante el uso de un agitador de cabeza a 70 °C. Todos los oxima-uretanos alifáticos exhibieron una excelente solubilidad en HTPB a 70 °C, por lo que se logró una dispersión completa. Por el contrario, todos los oxima-uretanos aromáticos exhibieron poca solubilidad a 70 °C y la dispersión uniforme de 5.15, 5.16 y 5.23 solo pudo lograrse a altas temperaturas (> 100 °C) con una mezcla vigorosa. No se logró una dispersión uniforme de todos los demás oxima-uretanos aromáticos.

Las mezclas se calentaron hasta 120 °C durante un período de 72 horas en una atmósfera al vacío. El HTPB curado se logró con éxito mediante el uso de oxima-uretanos alifáticos afectados estéricamente 5.13 y 5.14. La generación de una matriz de poliuretano se logró mediante el uso de 5.15, 5.16 y 5.23, sin embargo, la poca solubilidad de estos oxima-uretanos llevó a la separación del polímero y se observó la formación de regiones cristalizadas. La escasa solubilidad de las oximas aromáticas 5.24 a 5.28 impidió la formación de una matriz de poliuretano y solo curó pequeñas regiones de HTPB.

Tabla 5.6. Solubilidad y capacidad de curado de oxima-uretanos 5.12-28 en HTPB.

	Grupo de bloqueo	Soluble en HTPB (70 °C)	Curado de HTPB (120 °C)
25	5.12 oxima de 2-butanona	sí	no
	5.13 oxima de 3-metil-2-butanona	sí	sí
	5.4 oxima de 3,3-dimetil-2-butanona	sí	sí
	5.14 oxima de 2,4-dimetil-3-pentanona	sí	sí
30	5.15 oxima de acetofenona	no	sí
	5.16 oxima de benzofenona	no	sí
	5.23 oxima de o-metoxiacetofenona	no	sí
	5.24 oxima de m-metoxiacetofenona	no	no
	5.25 oxima de p-metoxiacetofenona	no	no
35	5.26 oxima de o-nitroacetofenona	no	no
	5.27 oxima de m-nitroacetofenona	no	no
	5.28 oxima de p-nitroacetofenona	no	no

Monitoreo del curado de HTPB

40 Puede emplearse una variedad de técnicas para monitorear la reacción de los poliuretanos de curado. Estos incluyen espectroscopia 1H RMN, espectroscopia IR, análisis de barrido diferencial (DSC), comportamiento de hinchamiento y pruebas de tracción.

45 Como resultado del alto peso molecular y la movilidad restringida de las cadenas poliméricas en el curado de HTPB, los métodos tradicionales para observar la reacción química mediante el uso de espectroscopía 1H RMN están restringidos. Además, la naturaleza elastomérica del material curado impidió la preparación de un polvo fino requerido para las técnicas de RMN de estado sólido.

50 En un espectro IR, los isocianatos exhiben una vibración de estiramiento que aparece como una absorción a 2250 cm⁻¹, por lo que observar la aparición de esta absorción característica tras la disociación del isocianato bloqueado seguida de su desaparición a medida que la reacción de reticulación llega a su fin podría ser un método eficaz para monitorear la reacción de curado. Sin embargo, no se observó absorción correspondiente al isocianato durante el curado, lo que sugiere que la reacción ocurrió inmediatamente después de la disociación de los isocianatos bloqueados.

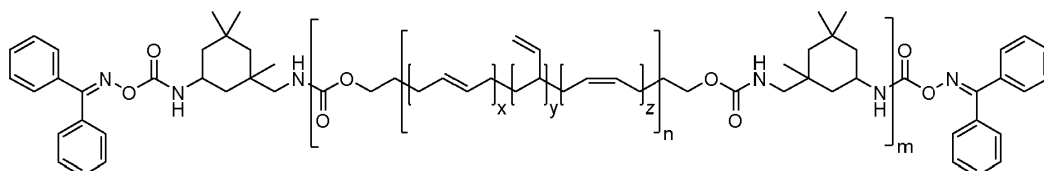
55 A medida que se produce la reacción de curado, la densidad de reticulación a su vez también aumenta, esto puede observarse mediante un aumento en la temperatura de transición vítrea Tg a medida que disminuye la movilidad de las cadenas poliméricas. Sin embargo, la transición vítrea del poliuretano completamente curado estuvo por debajo de los límites detectables de DSC o, de hecho, la alta densidad de reticulación impidió la observación de una transición definida.

60 La prueba de tracción ofrece una ruta para monitorear la reacción de curado, a medida que se produce la reacción de curado y aumenta la densidad de reticulación, se espera que aumente el módulo elástico (=esfuerzo/ deformación). El ensayo de tracción de la mezcla de curado de HTPB y 5.4 se midió a las 24, 48 y 72 horas a 120 °C. Además, se realizaron pruebas de tracción en un poliuretano de control generado a partir de IPDI, HTPB y DBTDL curado durante 72 horas a 60 °C. Se observó un aumento en el módulo elástico después de 48

horas y un pequeño aumento después de 72 horas, lo que sugiere que la mayor parte del curado se produjo dentro de las 48 horas a 120 °C. El módulo elástico del poliuretano de control curado fue significativamente mayor que el de la mezcla 5.4. Un efecto plastificante de la oxima liberada puede explicar este cambio en el módulo elástico.

5 Prepolímero a base de HTPB bloqueado con oxima de benzofenona

La oxima de benzofenona y el IPDI se hicieron reaccionar en una relación de 1:2, lo que aseguró que se generara una mezcla de IPDI, IPDI monobloqueado e IPDI dibloqueado. A esta mezcla, se le añadieron HTPB y DBTDL para obtener una mezcla oligomérica que contiene un prepolímero basado en HTPB bloqueado con oxima de benzofenona.

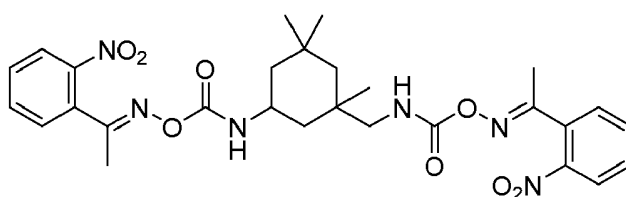


5.29

Estructura del prepolímero basado en HTPB bloqueado con oxima de benzofenona 5.29.

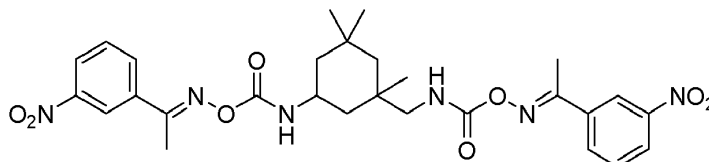
La mezcla oligomérica 5.29 se curó a 120 °C durante un período de 72 horas y se generó con éxito un poliuretano uniformemente reticulado. Las pruebas de hinchamiento revelaron que la reticulación completa se logró después de 72 horas.

Síntesis de IPDI 5.26 bloqueado con oxima de o-nitroacetofenona



Se disolvieron diisocianato de isofoforona (7,13 g, 32,1 mmol) y oxima de o-nitroacetofenona 5.20 (11,55 g, 64,1 mmol) en THF (100 ml) y se mantuvieron a reflujo durante 18 horas en una atmósfera de argón. Se eliminó el disolvente para dejar un sólido de color amarillo pálido 5.26 (18,65 g, 100 %) (p.f. 78-80 °C). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δH (ppm): 0,94 (3H, s, CH₃), 1,00 (1H, m, CH₂), 1,00 (1H, m, CH₂), 1,06 (1H, m, CH₂), 1,08 (3H, s, CH₃), 1,09 (3H, s, CH₃), 1,22 (1H, m, CH₂), 1,75 (1H, m, CH₂), 1,79 (1H, m, CH₂), 2,38 (3H, s, CH₃), 3,03 (2H, m, CH₂), 3,92 (1H, m, CH), 5,95 (1H, m, NH), 6,20 (1H, m, NH), 7,47-7,74 (6H, m, 6 x CH), 8,01-8,22 (2H, m, 2 x CH); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δC (ppm): 17,4, 21,6, 23,1, 27,4, 31,9, 34,8, 36,5, 41,3, 45,0, 46,2, 46,9, 54,8, 124,7, 128,1, 130,1, 130,6, 131,3, 131,7, 133,6, 133,7, 134,4, 145,6, 147,7, 154,0, 155,3, 160,0; FTIR (ATR) δ (cm⁻¹): 3411 (N-H), 2954 (C-H), 1731 (C=O), 1612 (C=N), 1525 (N-O), 1499 (C-N), 1028 (C-O), 993 (C-O), 913 (N-O); Masa calculada por ESIMS (C₂₈H₃₄O₈N₆Na)⁺ 605,2330 encontrada 605,2328.

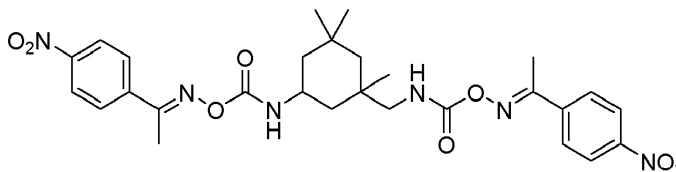
Síntesis de IPDI 5.27 bloqueado con oxima de m-nitroacetofenona



Se disolvieron diisocianato de isofoforona (7,05 g, 31,7 mmol) y oxima de m-nitroacetofenona 5.21 (11,43 g, 63,4 mmol) en THF (100 ml) y se mantuvieron a reflujo durante 18 horas en una atmósfera de argón. Se eliminó el disolvente para dejar un sólido de color amarillo pálido 5.27 (18,65 g, 100 %) (p.f. 78-80 °C). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δH (ppm): 1,00 (3H, s, CH₃), 1,10 (1H, m, CH₂), 1,10 (1H, m, CH₂), 1,13 (3H, s, CH₃), 1,15 (1H, m, CH₂), 1,17 (3H, s, CH₃), 1,30 (1H, m, CH₂), 1,85 (1H, m, CH₂), 1,89 (1H, m, CH₂), 2,50 (3H, s, CH₃), 3,14 (2H, m, CH₂), 4,03 (1H, m, CH), 6,07 (1H, m, NH), 6,45 (1H, m, NH), 7,65 (1H, m, CH), 8,03 (1H, m, CH), 8,32 (1H, m, CH), 8,54 (1H, m, CH); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δC (ppm): 14,5, 23,11, 27,7, 32,0, 34,7, 36,8, 41,5, 45,1, 46,0, 47,2, 54,8, 121,7, 124,9, 129,9, 132,5, 136,6, 148,4, 154,0, 155,3, 158,2; FTIR (ATR) δ (cm⁻¹): 3408 (N-H), 2953 (C-H), 1727

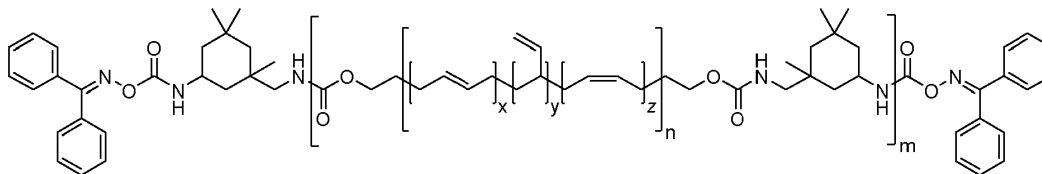
(C=O), 1623 (C=N), 1528 (N-O), 1498 (C-N), 994 (C-O), 929 (N-O); Masa calculada por ESIMS (C₂₈H₃₄O₈N₆Na)⁺ 605,2330 encontrada 605,2329.

Síntesis de IPDI 5.28 bloqueada con oxima de p-nitroacetofenona



Se disolvieron diisocianato de isofozona (7,33 g, 32,0 mmol) y oxima de p-nitroacetofenona 5.22 (11,88 g, 65,9 mmol) en THF (100 ml) y se mantuvieron a reflujo durante 18 horas en una atmósfera de argón. Se eliminó el disolvente para dejar un sólido de color amarillo pálido 5.28 (19,21 g, 99 %) (p.f. 81-85 °C). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δH (ppm): 0,99 (3H, s, CH₃), 1,08 (1H, m, CH₂), 1,09 (1H, m, CH₂), 1,12 (3H, s, CH₃), 1,14 (1H, m, CH₂), 1,15 (3H, s, CH₃), 1,29 (1H, m, CH₂), 1,83 (1H, m, CH₂), 1,90 (1H, m, CH₂), 2,49 (3H, s, CH₃), 3,13 (2H, m, CH₂), 4,01 (1H, m, CH), 6,04 (1H, m, NH), 6,40 (1H, m, NH), 7,86 (2H, sistema AA'XX', 2 x CH), 8,29 (2H, sistema AA'XX', 2 x CH); ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δC (ppm): 14,4, 22,8, 27,6, 32,0, 35,0, 36,7, 41,6, 45,1, 45,8, 47,3, 54,8, 123,9, 127,8, 140,8, 148,9, 153,9, 155,3, 158,7; FTIR (ATR) δ (cm⁻¹): 3405 (N-H), 2953 (C-H), 1727 (C=O), 1594 (C=N), 1516 (N-O), 1497 (C-N), 993 (C-O), 921 (N-O); Masa calculada por ESIMS (C₂₈H₃₄O₈N₆Na)⁺ 605,2330 encontrada 605,2329.

Síntesis de prepolímero 5.29 de HTPB bloqueado con benzofenona



Se disolvieron IPDI (17,8 g, 8,0 mmol) y oxima de benzofenona (0,808 g, 4,1 mmol) en THF (100 ml) y se mantuvieron a reflujo durante un período de 18 horas en una atmósfera de argón. La solución se añadió a una mezcla de polibutadieno terminado en hidroxilo (HTPB) (18,22 g) y DBTDL (0,044 g, 0,07 mmol) y se mantuvo a reflujo durante un período adicional de 18 horas. El disolvente se eliminó al vacío para dar un aceite viscoso de color amarillo pálido 5.29 (21,03 g, 100 %). FTIR (ATR) δ (cm⁻¹): 3007 (C-H), 2915 (C H), 2844 (C-H), 1714 (C=O), 1639 (C=N), 1511 (C-N), 1216 (C-N), 965 (C-O) 911 (N-O), 754 (C=C); GPC (THF, BHT 250 ppm): Mn = 12 718 Da, Mw = 76 566 Da, Đ = 6,02.

Ahora se describirá una modalidad de la invención a modo de ejemplo únicamente y con referencia a los dibujos adjuntos, de los cuales: La Figura 1 muestra un esquema del proceso de llenado.

Volviendo a la Figura 1, hay un esquema general 1 para llenar una munición 6. La formulación de premezcla 2 es una mezcla del explosivo, aglutinante polimerizable HTPB y otros auxiliares de procesamiento, y opcionalmente un catalizador. La formulación de premezcla 2 se agita con un agitador 3. Un reactivo de reticulación bloqueado 4 (ya sea como un sólido o disuelto en una alícuota mínima de disolvente) se añade a la premezcla para formar la formulación de precurado 5. El reactivo de reticulación bloqueado 4 puede ser un diisocianato tal como IPDI. La mezcla de precurado resultante 5 se mezcla completamente y se transfiere a una munición 6 o molde (no mostrado) para su posterior inserción en una munición. La munición 6, cuando se llena con el precurado 5, puede exponerse a un estímulo externo, tal como el calor, que elimina el grupo de bloqueo térmicamente lábil en el reactivo de reticulación bloqueado 4, lo que proporciona el reactivo de reticulación. El reactivo de reticulación y el aglutinante polimerizable HTPB pueden entonces polimerizarse y formar un explosivo unido con polímero 7.

Debe apreciarse que las composiciones de la invención pueden incorporarse en forma de una variedad de modalidades, de las cuales solo algunas se han ilustrado y descrito anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición explosiva fundible de precurado que comprende un material explosivo, que se selecciona de RDX (ciclo-1,2,3-trimetilen-2,4,6-trinitramina), HMX (ciclo-1,3,5,7-tetrametilen-2,4,6,8-tetranitramina), FOX-7 (1,1-diamino-2, 2-dinitroeteno), TATND (tetranitro-tetraminodocalina), HNS (hexanitroestilbeno), TATB (triaminotrinitrobenceno), NTO (3-nitro-1,2,4-triazol-5-ona), HNIW (2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitano), GUDN (dinitruro de guanildilurea), picrita, nitraminas aromáticas tales como tetrito, etilendinitramina, nitroglicerina, trinitrato de butanotriol, tetranitrato de pentaeritritol, DNAN (dinitroanisol) o trinitrotolueno,
- un aglutinante polimerizable, dicho aglutinante se selecciona de poliuretanos, poliésteres, polibutadienos, polietilenos, poliisobutilenos, PVA (acetato de polivinilo), caucho clorado, resinas epoxi, sistemas de poliuretano de dos componentes, alquídico/melanina, resinas vinílicas, alquídicos, copolímeros de bloque de butadieno-estireno, poliNIMMO (poli(3-nitratometil-3-metiloxetano), poliGLYN (nitrato de poliglicidilo), GAP (polímero de glicidilazida) y mezclas, copolímeros y/o combinaciones de estos, y un reactivo de reticulación que comprende al menos dos grupos reactivos cada uno de los cuales está protegido por un grupo de bloqueo lábil, en donde el reactivo de reticulación comprende un diisocianato, el diisocianato comprende dos grupos de bloqueo B, uno en cada grupo reactivo isocianato, el grupo de bloqueo B que se selecciona de B es
- I. NHR^2R^3 , en donde R^2 y R^3 son alquilo, alquenilo, alquilo de cadena ramificada, $\text{C}(\text{O})\text{R}^{12}$, arilo, fenilo o juntos forman un heterociclo.
 R^{12} es alquilo, alquenilo, alquilo de cadena ramificada, arilo, fenilo, o R^2 y R^3 juntos forman una lactama.
 - II. $\text{O-N}=\text{CR}^9\text{R}^{10}$
en donde R^9 y R^{10} se seleccionan independientemente de alquilo, alquenilo, alquilo de cadena ramificada, arilo, fenilo, siempre que al menos uno de R^9 o R^{10} sea un alquilo de cadena ramificada o arilo, o fenilo.
2. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el grupo de bloqueo lábil comprende al menos dos grupos nitro o al menos un grupo hidrocarbilo de cadena ramificada con impedimento estérico.
3. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el aglutinante polimerizable y el reactivo de reticulación se hacen reaccionar parcialmente juntos para proporcionar un reactivo de reticulación y aglutinante parcialmente polimerizado, en donde al menos uno de los al menos dos grupos reactivos del reactivo de reticulación está protegido por un grupo de bloqueo lábil.
4. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el aglutinante polimerizable se selecciona de modo que sea de poliuretano.
5. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde un reactivo antiespumante está presente en el intervalo de 0,01 - 2 % en peso.
6. Un proceso por lotes para llenar una munición con una composición explosiva unida con polímero reticulado que comprende las etapas de:
- i) formar una mezcla de composición explosiva fundible de precurado, que comprende un material explosivo, un aglutinante polimerizable y un reactivo de reticulación que comprende al menos dos grupos reactivos, cada uno de los cuales está protegido por un grupo de bloqueo lábil, en donde el reactivo de reticulación comprende un diisocianato, en donde el diisocianato comprende dos grupos de bloqueo B, uno en cada grupo reactivo isocianato, el grupo de bloqueo B se selecciona de
 - I. NHR^2R^3 , en donde R^2 y R^3 son alquilo, alquenilo, alquilo de cadena ramificada, $\text{C}(\text{O})\text{R}^{12}$, arilo, fenilo o juntos forman un heterociclo.
 R^{12} es alquilo, alquenilo, alquilo de cadena ramificada, arilo, fenilo, o R^2 y R^3 juntos forman una lactama.
 - II. OR^{15} , $\text{O-N}=\text{CR}^9\text{R}^{10}$
en donde R^{15} es arilo, fenilo, bencilo, siempre que haya al menos dos grupos nitro en el anillo;
en donde R^9 y R^{10} se seleccionan independientemente de alquilo, alquenilo, alquilo de cadena ramificada, arilo, fenilo, siempre que al menos uno de R^9 o R^{10} sea un alquilo de cadena ramificada o arilo, o fenilo

ES 2 913 650 T3

- ii) llenar la munición
 - iii) provocar la eliminación del grupo de bloqueo para proporcionar dicho reactivo de reticulación.
- 5 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 que comprende la etapa adicional iv) de hacer que el curado de dicho aglutinante polimerizable forme una composición explosiva fundible unida con polímero.
8. Un producto explosivo curado que comprende una composición explosiva unida con polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, y un grupo de bloqueo protonado.
- 10 9. Una munición que comprende un producto explosivo curado de acuerdo con la reivindicación 8.

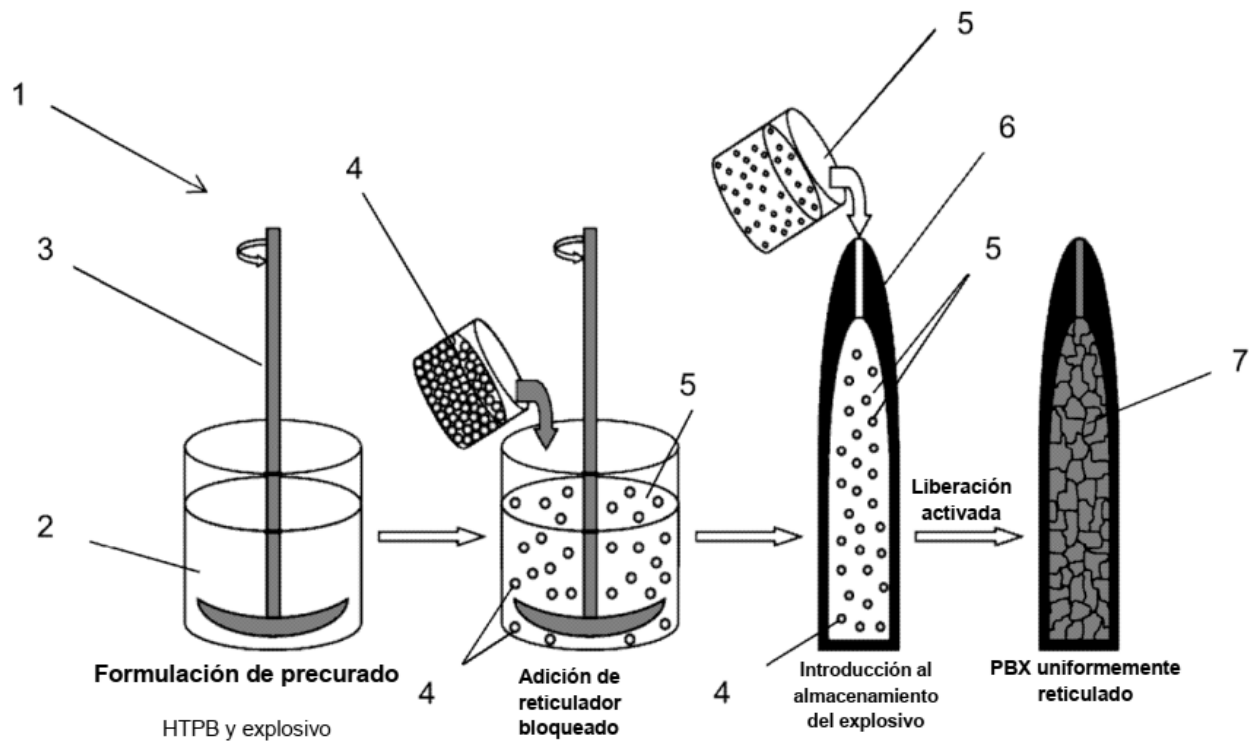


Figura 1