

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 429**

51 Int. Cl.:

C06B 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2006** **E 06124572 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017** **EP 1790626**

54 Título: **Procedimiento bicomponente semicontinuo perfeccionado de obtención de una carga explosiva compuesta con matriz de poliuretano**

30 Prioridad:

24.11.2005 FR 0511892

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

28.06.2017

73 Titular/es:

**EURENCO (100.0%)
12 QUAI HENRI IV
75004 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

MAHE, BERNARD

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 620 429 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

- 5 Procedimiento bicomponente semicontinuo perfeccionado de obtención de una carga explosiva compuesta con matriz de poliuretano.
- 10 La presente invención se sitúa en el campo militar, más particularmente en el de las municiones explosivas, tales como las bombas y los obuses.
- 15 La misma tiene más precisamente por objeto un nuevo procedimiento de obtención de cargas explosivas compuestas con matriz sólida de poliuretano.
- 20 Se entiende, de forma clásica, por explosivo compuesto, una composición pirotécnica funcionalmente detonable, constituida por una matriz polimérica sólida, en general de poliuretano, cargada, siendo dicha carga pulverulenta y conteniendo una carga explosiva nitrada orgánica, por ejemplo hexógeno, octógeno, ONTA (oxinitrotriazol), o una mezcla de por lo menos dos de estos compuestos.
- 25 Las cargas explosivas compuestas y la forma de obtenerlas se describen por ejemplo por J. QUINCHON, "Poudres, Propergols et Explosifs, tomo 1, Les explosifs, Technique et Documentation, 1982, páginas 190-192". La carga pulverulenta se mezcla en un mezclador con una resina polimerizable líquida, por ejemplo un prepolímero con terminaciones hidroxilo. Se obtiene una pasta que se puede colar en un molde y después hacer polimerizar por cocción. Mediante la elección y la regulación de los agentes de reticulación de la resina, de los catalizadores y otros aditivos, se pueden obtener unas piezas moldeadas de características variadas.
- 30 Este procedimiento clásico de mezclado de todos los constituyentes que son introducidos y mezclados en un mezclador según una secuencia definida adolece de ciertos inconvenientes y limitaciones.
- 35 Cuando la mezcla está acabada, la pasta debe ser utilizada en un lapso de tiempo bastante breve (tiempo útil de empleo). El alargamiento del tiempo útil de empleo por una reducción del porcentaje de catalizador de reticulación tiene como contrapartida una duración de polimerización aumentada, estando la temperatura limitada, entre otras, por la naturaleza pirotécnica de algunos constituyentes.
- 40 Esta forma de operar necesita por tanto un compromiso técnico entre el tiempo útil de empleo y la duración de cocción así como un encadenamiento obligatorio de las secuencias de mezclado y de colada de la pasta.
- 45 La misma necesita asimismo un compromiso económico entre el tamaño del mezclador y el tamaño del objeto moldeado.
- 50 En efecto, si bien este procedimiento "batch" resulta bastante bien adaptado para fabricar unos objetos grandes tales como unas minas submarinas, unos torpedos y unas bombas, resulta por el contrario muy penalizante y costoso para fabricar una gran cantidad de pequeños objetos moldeados a gran cadencia, por ejemplo para fabricar varios centenares de obuses de diámetro del orden de 50 a 100 mm que contienen cada uno de algunos centenares de gramos a algunos kilos de explosivo compuesto a partir de una mezcla de 1 a 3 t de pasta.
- 55 Es necesario, en esta situación, tener un tiempo útil de empleo elevado para poder cargar numerosas municiones con la misma mezcla, lo cual tiene como contrapartida una duración de reticulación de la pasta particularmente larga y un coste muy elevado del ciclo de fabricación a causa de la duración de inmovilización del material y de las personas.
- 60 Si se reduce el tamaño del mezclador, se reduce el número de municiones a llenar por mezcla, lo cual es económicamente penalizante.
- El experto en la materia ha buscado salir de esta obligación tiempo útil de empleo/duración de cocción y de este encadenamiento obligatorio y preciso de las operaciones de mezcla y colada.
- 65 J.M. TAUZIA, en una comunicación titulada "Some comments on Processing Energetic Materials" en el simposium "Compatibility and Processing" organizado por la American Defense Preparedness Association (ADPA) los días 23-25 octubre 1989 en Virginia Beach (Estados Unidos) sugirió, para resolver este problema, un procedimiento bicomponente en el cual dos componentes poliméricos químicamente estables y que presentan aproximadamente el mismo porcentaje de carga y la misma viscosidad se realizan en primer lugar a partir de los constituyentes, de forma discontinua en unos mezcladores.
- Estos dos componentes pastosos se mezclan a continuación de forma continua con una relación másica próxima a 1.
- Este procedimiento bicomponente, si bien permite liberarse del compromiso tiempo útil de empleo/duración de cocción y posibilita el almacenado de los dos componentes durante varias semanas, adolece de varios

inconvenientes.

Un primer inconveniente es que resulta muy delicado mezclar de forma continua los dos componentes pastosos para obtener un producto homogéneo.

5 Un segundo inconveniente es que los dos componentes son pirotécnicamente activos (presencia de cargas explosivas) y que ambos deben por tanto ser realizados y después almacenados en unas instalaciones securizadas.

10 Un tercer inconveniente es que la matriz polimérica sólida del explosivo compuesto finalmente obtenido es diferente de la que se obtiene, con los mismos constituyentes en las mismas proporciones, según el procedimiento "batch" clásico. En efecto, según J.M. TAUZIA, el componente isocianato es polimérico. El hecho de preparar, de forma intermedia, un prepolímero isocianato a partir del monómero isocianato de partida tiene como consecuencia la obtención de una matriz de poliuretano sólida diferente de la obtenida según el procedimiento "batch" mezclando directamente todo el monómero isocianato y todo el prepolímero hidroxilo.

15 Esta diferencia de estructura de la matriz sólida poliuretano provoca unas diferencias indeseables de propiedades mecánicas y/o detonantes, de lo que resulta la necesidad de una recalificación muy costosa y penalizante del producto final.

20 El procedimiento bicomponente descrito por J.M. TAUZIA no es por tanto totalmente satisfactorio.

Por otra parte, se conocen unos procedimientos de fabricación de propergoles (y no de cargas explosivas) basados en la extrusión. El procedimiento según la solicitud FR 2 746 389 comprende una polimerización en dos etapas:

- 25
- una primera etapa que hace intervenir una primera cantidad del agente de reticulación (aproximadamente 70% en peso) para obtener un producto viscoelástico,
 - una segunda etapa que hace intervenir la cantidad complementaria del agente de reticulación (aproximadamente 30% en peso) para obtener un producto gomoso.
- 30

En este contexto, diferente del de la invención (el experto en la materia concibe que el mezclador descrito no convendría para el tratamiento de moléculas explosivas), el agente de reticulación interviene en dos veces, para la realización de la polimerización en dos etapas. Interviene en cantidad insignificante para la realización de la primera de dichas dos etapas; interviene en mayor cantidad para la realización de dicha primera de dichas dos etapas que para la realización de la segunda de dichas dos etapas.

35

En este contexto, el solicitante ya ha propuesto un perfeccionamiento al procedimiento bicomponente anterior. Ha propuesto un procedimiento semicontinuo bicomponente de obtención de una carga explosiva compuesta con matriz de poliuretano, que no presenta los inconvenientes del procedimiento "batch" clásico, ni los inconvenientes citados del procedimiento semicontinuo bicomponente descrito por J.M. TAUZIA. Dicho procedimiento ha sido descrito en particular en la solicitud de patente EP-A-1 333 015. Presenta, en combinación, dos características técnicas originales, una relativa a la distribución de los constituyentes en los dos componentes, y la otra relativa a la relación másica de mezcla de dichos dos componentes.

40

45 Dicho procedimiento es un procedimiento semicontinuo de obtención de una carga explosiva compuesta constituida por una matriz sólida de poliuretano cargada cuya carga es sólida, pulverulenta y comprende por lo menos un explosivo nitrado orgánico, mediante la introducción en un molde de una composición explosiva pastosa y después reticulación térmica de esta composición, siendo dicha composición obtenida mediante el mezclado de constituyentes que comprenden esencialmente un prepolímero polioliol, un monómero poliisocianato, un plastificante y una carga sólida pulverulenta que comprende por lo menos un explosivo nitrado orgánico. Se caracteriza por que, para obtener la composición explosiva pastosa:

50

- se realizan en primer lugar, de manera discontinua, a partir del conjunto de los constituyentes, mediante simple mezcla homogénea, dos componentes:

55

- un componente A pastoso que comprende la totalidad del prepolímero polioliol y la totalidad de la carga sólida pulverulenta,
 - un componente B líquido que comprende la totalidad del monómero poliisocianato,
- 60

siendo el plastificante indiferentemente repartido entre los dos componentes A y B,

- se mezclan a continuación, de forma continua, el componente A y el componente B de tal manera que la relación másica componente A/componente B sea constante y esté comprendida entre 95/5 y 99,5/0,5;

65

Es preciso observar las dos características técnicas de este procedimiento:

- el hecho de que los componentes A y B no tienen la misma viscosidad, que uno es pastoso y comprende la totalidad de la carga y del prepolímero polioliol, y que el otro es líquido y comprende la totalidad del monómero poliisocianato, tal cual, sin modificación química, en particular sin prepolimerización, con la ayuda de un polioliol; y
- la relación másica componente A/componente B tan particular.

Esta combinación de características técnicas distintivas, comparativamente con el procedimiento semicontinuo bicomponente según J.M. TAUZIA, tiene por efecto técnico suprimir todos los inconvenientes citados, y hacer el procedimiento particularmente simple y poco costoso.

Solamente el componente A es pirotécnicamente activo, lo cual limita considerablemente las obligaciones de seguridad, y la mezcla de los componentes A y B se homogeneiza fácilmente.

Por otra parte, las propiedades físico químicas, mecánicas, detonantes y de vulnerabilidad del producto final son idénticas a las del producto obtenido según el procedimiento "batch" clásico a partir de los mismos constituyentes en las mismas proporciones, lo cual evita una recalificación penalizante del producto.

Las operaciones de preparación de los componentes A y B son totalmente independientes de las operaciones de mezcla de los componentes A y B y de colada y pueden ser realizadas durante unos tiempos enmascarados. Estos componentes A y B pueden ser almacenados si es necesario durante varias semanas antes de ser mezclados.

El procedimiento según el documento EP-A-1 333 015 es además totalmente independiente del tiempo útil de empleo debido a que se mezclan rápidamente y de forma continua pequeñas cantidades de los componentes A y B, lo cual permite aumentar el porcentaje de catalizador de reticulación y disminuir en consecuencia la duración de reticulación de la composición explosiva pastosa en el molde y/o realizar esta reticulación a una temperatura inferior.

Una reticulación a la temperatura ambiente (20°C) es incluso posible, lo cual puede ser particularmente ventajoso.

Para realizar dicho procedimiento según el documento EP-A-1 333 015, se topa a veces con una verdadera dificultad a nivel de la alimentación del mezclador (componente A/componente B, dispuesto aguas arriba del molde) con el componente A. Este componente se introduce efectivamente en dicho mezclador, generalmente estático, bajo el empuje de un pistón y el nivel de presión necesaria para poner en movimiento dicho pistón es evidentemente proporcional a la pérdida de carga, a su vez más importante cuanto más elevada es la viscosidad del componente A. Ahora bien, dicho componente A presenta, en ciertos casos, una viscosidad elevada, debido a que contiene poco líquido.

Haciendo referencia a esta dificultad técnica, el solicitante propone ahora un perfeccionamiento a dicho procedimiento según el documento EP-A-1 333 015. Propone, de hecho, incorporar una pequeña cantidad de monómero poliisocianato (componente B) en el componente A.

El solicitante ha demostrado, de manera sorprendente, que una incorporación de este tipo -de una pequeña cantidad de monómero poliisocianato (calificado a menudo como agente de reticulación) en el componente A- permite reducir, de forma extremadamente significativa, de manera espectacular, la viscosidad de dicho componente A.

La pequeña cantidad en cuestión no inicia la reticulación, y por lo tanto no tiene ningún efecto en la duración de conservación del componente A, pero ejerce, de manera completamente inesperada, un efecto, de una intensidad notable, en la viscosidad de dicho componente A. Este efecto es mucho más que un simple efecto de disolución (de una pasta por un líquido) ya que es de una intensidad más fuerte que el (poco significativo) que resulta de la adición de una cantidad equivalente de otro líquido tal como el prepolímero polioliol o el plastificante o que el que resulta, antes de cualquier inicio de reticulación, de la adición de la totalidad del polímero poliisocianato líquido. Parecería que en el seno del componente A, el monómero poliisocianato añadido actuase como un agente tensioactivo, que modificara, de manera espectacular, las uniones entre el ligante (la matriz) y la carga.

Se propone ahora describir el procedimiento de la invención, que constituye por lo tanto un perfeccionamiento al procedimiento según el documento EP-A-1 333 015, y para evitar cualquier confusión, en la descripción siguiente, se hablará de componente A' (pastoso) y B' (líquido).

La presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento semicontinuo de obtención de una carga explosiva compuesta constituida por una matriz sólida de poliuretano cargada, cuya carga es pulverulenta y comprende por lo menos un explosivo nitrado orgánico; comprendiendo dicho procedimiento las etapas sucesivas siguientes:

- la obtención de una composición explosiva pastosa constituida esencialmente por los ingredientes siguientes:
 - un prepolímero polioliol,

- un monómero poliisocianato,
- un plastificante, y
- una carga sólida pulverulenta que comprende por lo menos un explosivo nitrado orgánico,

5 mediante la mezcla en continuo de un componente A' pastoso y de un componente B' líquido, preparados, de manera discontinua, a partir de dichos ingredientes constitutivos;

- la introducción en un molde de dicha composición explosiva pastosa; y

10 - la reticulación térmica de dicha composición en dicho molde.

En lo anterior, el procedimiento de la invención es un procedimiento según el documento EP-A-1 333 015.

En este marco, de manera característica:

15 - dicho componente B' líquido comprende de 90 a 99% en peso de dicho monómero poliisocianato;

- dicho componente A' pastoso comprende la totalidad del prepolímero polioliol, la totalidad de la carga sólida pulverulenta y los 1 a 10% en peso restantes del monómero poliisocianato;

20 estando el plastificante distribuido indiferentemente entre dichos componentes A' y B'; y

la mezcla en continuo de dichos componentes A' y B' se realiza de tal manera que la relación másica componente A'/componente B' sea constante (pudiendo diferir en las sensibilidades industriales), comprendida entre 95,05/4,95 y 99,55/0,45.

Según la invención, de manera característica, el componente pastoso contiene de 1 a 10% en peso, ventajosamente de 3 a 7% en peso, de la cantidad total de intervención del monómero poliisocianato (agente de reticulación). Si contiene menos de 1% en peso, el efecto en la viscosidad no es casi perceptible, si contiene más de 10% en peso, la reticulación es susceptible de iniciarse en su interior.

Como se ha explicado anteriormente, el procedimiento de la invención reproduce las características del procedimiento según el documento EP-A-1 333 015 con "transferencia" de una pequeña cantidad del monómero poliisocianato del componente B (convertido en B') hacia el componente A (convertido en A'). El impacto de esta "transferencia" en la viscosidad de dicho componente A' que resulta es enorme (véanse los ejemplos siguientes). En términos de procedimiento, esto se traduce en una ventaja considerable. Esto permite acceder a unos caudales de colada ampliamente aumentados para un mismo nivel de presión en la instalación. El experto en la materia concibe de manera evidente el interés del perfeccionamiento según la invención.

40 Se propone ahora precisar un poco, de manera en modo alguno limitativa, el marco de la presente invención (marco que, como se comprenderá, corresponde al de la invención según el documento EP-A-1 333 015).

45 Cuando tiene lugar la realización del procedimiento de la invención, la composición explosiva pastosa se obtiene a partir de los constituyentes o ingredientes usuales utilizados según los procedimientos anteriores y que son bien conocidos por el experto en la materia.

Estos constituyentes comprenden esencialmente un prepolímero polioliol, un monómero poliisocianato, un plastificante y una carga pulverulenta que comprende por lo menos un explosivo nitrado orgánico.

50 Por "esencialmente", debe entenderse que los constituyentes o ingredientes citados están siempre presentes y representan globalmente más de 90% en peso con respecto al peso total de la composición explosiva pastosa.

De manera preferida, la suma de los contenidos ponderales de prepolímero polioliol, monómero poliisocianato, plastificante y carga pulverulenta representa entre 98% y 100% del conjunto de los constituyentes.

55 De manera general, los estados físicos, sólido, líquido, pastoso, de los constituyentes y de las composiciones deben ser comprendidos, en la presente descripción, como los estados físicos a la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) y a la presión atmosférica (aproximadamente 0,1 MPa).

60 Se entiende, de manera clásica, por "explosivo nitrado orgánico", un explosivo seleccionado de entre el grupo constituido por los explosivos nitrados aromáticos (que comprenden por lo menos un grupo C-NO₂, formando el átomo de carbono parte de un ciclo aromático), los explosivos ésteres nítricos (que comprenden por lo menos un grupo C-O-NO₂) y los explosivos nitraminas (que comprenden por lo menos un grupo C-N-NO₂).

65 De manera preferida, el explosivo nitrado orgánico se selecciona de entre el grupo constituido por el hexógeno, el octógeno, la pentrita, el oxinitrotriazol (ONTA), el triaminotrinitrobenceno, la nitroguanidina y sus mezclas, es decir

todas las mezclas de por lo menos dos de los compuestos citados. De forma particularmente preferida, el explosivo nitrado orgánico se selecciona de entre el grupo constituido por el hexógeno, el octógeno, el ONTA y sus mezclas.

5 Según una variante preferida, el contenido de explosivo nitrado orgánico está comprendido entre 15% y 90% en peso con respecto al explosivo compuesto y el contenido de carga sólida pulverulenta está comprendido entre 75% y 90% en peso con respecto al explosivo compuesto.

10 Según una variante, la carga sólida pulverulenta está constituida únicamente por lo menos por un explosivo nitrado orgánico.

Según otra variante, la carga sólida pulverulenta comprende también por lo menos otro compuesto que el por lo menos un explosivo nitrado orgánico.

15 La misma puede comprender por ejemplo un metal reductor, preferentemente seleccionado de entre el grupo constituido por el aluminio, el circonio, el magnesio, el tungsteno, el boro y sus mezclas. De forma particularmente preferida, el metal reductor es el aluminio. El contenido de metal reductor puede por ejemplo estar comprendido entre 2% y 35% en peso con respecto al explosivo compuesto.

20 La carga pulverulenta puede también comprender, en asociación o no con un metal reductor, un oxidante mineral, seleccionado preferentemente de entre el grupo constituido por el perclorato de amonio, que es particularmente preferido, el perclorato de potasio, el nitrato de amonio, el nitrato de sodio y sus mezclas. El contenido de oxidante mineral puede por ejemplo estar comprendido entre 10% y 45% en peso con respecto al explosivo compuesto.

25 Cuando la carga sólida pulverulenta comprende por lo menos otro compuesto que el explosivo nitrado orgánico, este otro compuesto se selecciona preferentemente de entre el grupo constituido por el perclorato de amonio, el aluminio y sus mezclas.

30 El prepolímero polioli es un líquido más o menos viscoso. Su masa molecular media en número (Mn) está comprendida preferentemente entre 500 y 10000 y se selecciona preferentemente de entre el grupo constituido por los poliisobutilenos polioles, los polibutadienos polioles, los poliéteres polioles, los poliésteres polioles y los polisiloxanos polioles. Se utiliza de forma particularmente preferida un polibutadieno con terminaciones hidroxilo.

35 El monómero poliisocianato es de manera clásica un líquido, seleccionado preferentemente de entre el grupo constituido por el toluendiisocianato (TDI), la isoforona diisocianato (IPDI), el dicitclohexilmetilén diisocianato (MDCI), el hexametilén diisocianato (HMDI), el biurettriexano isocianato (BTHI), el 3,5,5-trimetil 1,6-hexametilén diisocianato, y sus mezclas. De forma particularmente preferida, se utiliza el IPDI o el MDCI.

40 El plastificante es también un líquido, preferentemente un monoéster tal como el pelargonato de isodecilo (IDP) o un poliéster seleccionado de entre el grupo constituido por los ftalatos, los adipatos, los azelatos y los acetatos. Entre los poliésteres, se prefieren particularmente la triacetina, los ftalatos de alquilo tales como el ftalato de dioctilo (DOP), los azelatos de alquilo tales como el azelato de dioctilo (DOZ) y los adipatos de alquilo tales como el adipato de dioctilo (DOA).

45 Además de los constituyentes esenciales citados anteriormente, el conjunto de los constituyentes puede comprender asimismo por lo menos un aditivo seleccionado de entre el grupo constituido por los catalizadores de reticulación (catalizadores de la reacción NCO/OH), los agentes humectantes, los agentes antioxidantes y los agentes de adhesión ligante-carga y los compuestos extensores de cadena.

50 Como catalizador de reticulación, se utiliza preferentemente el dibutildilaurato de estaño (DBTL), pero se puede también utilizar cualquier otro catalizador bien conocido por el experto en la materia, en particular otros compuestos orgánicos del estaño tales como una sal estañosa de un ácido carboxílico, un óxido de trialkilestaño, un dihalogenuro de dialquilestaño o un óxido de dialquilestaño. Se puede citar por ejemplo el diacetato de dibutilestaño, el diacetato de dietilestaño, el dióxido de dioctilestaño y el octoato estañoso. Se puede también utilizar como catalizador una amina terciaria, en particular una trialkilamina, o bien también un compuesto orgánico del bismuto, tal como el trifenilbismuto.

Como agente humectante, se utiliza preferentemente una lecitina tal como la lecitina de soja, o un siloxano.

60 Como agente antioxidante, se utiliza preferentemente el diterciobutilparacresol (DBPC) o el 2,2'-metilénbis 4-metil 6-terciobutilfenol (AO2246).

Como agente de adhesión ligante-carga, se utiliza preferentemente el trietilenpentamina acrilonitrilo (TEPAN), o ciertos compuestos derivados de silanoles como el anhídrido trietoxisilil-3-propilsuccínico (C₁₃H₂₄O₆Si).

65 Dicho por lo menos un aditivo seleccionado de entre los catalizadores de reticulación, los agentes humectantes, los agentes antioxidantes y los agentes de adhesión ligante-carga, puede ser repartido indiferentemente entre los dos

componentes A' y B'. Preferentemente, está comprendido íntegramente en el componente A'.

5 Como componente extensor de cadena (en este caso cadena polimérica de poliuretano), calificado asimismo de agente de puenteo, se utiliza en general un monómero polioliol de poca masa, inferior a 300 aproximadamente, preferentemente un triol tal como el trimetilolpropano (TMP) o un diol tal como el dipropilenglicol. Dicho componente está en su totalidad comprendido imperativamente en el componente A'.

10 Según una variante ventajosa, además de los ingredientes principales (el prepolímero polioliol, el monómero poliisocianato, el plastificante y la carga sólida pulverulenta), la composición explosiva pastosa sólo contiene por lo menos un ingrediente constitutivo adicional seleccionado de entre los aditivos listados anteriormente.

En el marco de variantes de realización preferidas:

- 15
- el componente A' comprende la totalidad del plastificante; y/o
 - el componente B' está constituido únicamente por el 90 a 99% en peso de monómero poliisocianato que interviene.

20 Los componentes A' y B' están realizados, de manera discontinua, independientemente por simple mezcla homogénea, por ejemplo en un mezclador, y son químicamente estables, es decir que no hay ninguna reacción química entre los constituyentes mezclados de cada componente, y que todos los constituyentes conservan su identidad estructural, tanto cuando tiene lugar la mezcla como cuando tiene lugar el almacenado ulterior e independientemente de los componentes A' y B'.

25 Según la presente invención, para obtener una composición explosiva pastosa, se mezclan a continuación, de forma continua, el componente A' y el componente B' de tal manera que la relación másica componente A'/componente B' sea constante (pudiendo diferir en las sensibilidades industriales) y esté comprendida entre 95,05/4,95 y 99,55/0,45, preferentemente comprendida entre 97/3 y 99/1, por ejemplo igual o próxima a 98/2. Se prevé así optimizar la constitución de la matriz de poliuretano.

30 Esta mezcla continua entre el componente A' y el componente B' se realiza por ejemplo y preferentemente en un mezclador estático, mezclador bien conocido por el experto en la materia, en forma de conducto que contiene unas crucetas que obligan al producto que pasa por el mismo a separarse y después a mezclarse de nuevo.

35 A la salida del mezclador, mezclador estático u otro mezclador de baja sollicitación mecánica, que genera en particular una pequeña tasa de cizalladura, se obtiene generalmente la composición explosiva pastosa con un caudal volúmico comprendido entre 0,1 l/min y 1 l/min, mejor entre 0,3 l/min y 1 l/min, por ejemplo próximo o igual a 0,5 l/min.

40 Haciendo referencia al dispositivo, utilizado ventajosamente para la realización del procedimiento de la invención, se puede precisar, de manera en modo alguno limitativa, lo siguiente.

45 Según una variante preferida, los componentes A' y B' están contenidos cada uno en un bote equipado con un pistón cuya puesta en movimiento, con ayuda de un motor, permite la alimentación con componentes A y B de un convergente situado aguas arriba de un mezclador estático, de manera que el contenido del convergente se vierta en dicho mezclador estático.

50 La presión sobre la mezcla de los componentes A' y B' en el convergente está preferentemente comprendida entre 1 MPa y 10 MPa. Los dos pistones son preferentemente movidos por el mismo motor.

Teniendo en cuenta la relación másica componente A'/compuesto B' elevada, es interesante subrayar que un equipo de este tipo ofrece la posibilidad de encadenar varios botes del componente A' para el mismo bote de componente B', sin ruptura del procedimiento continuo.

55 El mezclador estático utilizado está constituido preferentemente por varios elementos montados en serie, en forma de conducto, que tienen un diámetro comprendido preferentemente entre 15 mm y 60 mm. Se utilizan por ejemplo entre 6 y 15 elementos de mezclado, tales como los vendidos en el comercio y bien conocidos por el experto en la materia.

60 La variante preferida citada según la cual los componentes A' y B' están cada uno contenidos en un bote equipado con un pistón permite unas dosificaciones muy precisas y una alimentación muy regular, pero se puede también, por ejemplo, alimentar el mezclador estático con la ayuda de bombas dosificadores conectadas a las cubas de almacenado de los componentes A' y B'.

65 El mezclador estático está provisto en general de una doble envuelta con el fin de permitir un ajuste de la temperatura.

Los botes o las cubas que contienen los componentes A' y B' pueden también estar provistos de un sistema de calentamiento.

5 Según una variante preferida, el componente A' y el componente B' se mezclan a una temperatura comprendida entre 40°C y 80°C.

La composición explosiva pastosa obtenida después de mezclar los componentes A' y B' es introducida en un molde en el cual sufre a continuación una reticulación térmica, en un horno por ejemplo.

10 Esta reticulación resulta de la formación de puentes uretano debido a la reacción de las funciones hidroxilo del prepolímero polioliol y eventualmente del compuesto extensor de cadena con las funciones isocianato del monómero poliisocianato. La velocidad de reticulación aumenta con la temperatura y el contenido de catalizador.

15 Según una variante preferida, el molde está constituido por la envuelta, en general metálica, de una munición, por ejemplo de un obús.

20 De manera preferida, y en particular cuando se utiliza un mezclador estático para mezclar de forma continua los componentes A' y B', la composición explosiva pastosa salida del mezclador es introducida de forma automatizada en una gran serie de moldes, por ejemplo varios centenares de envueltas de obús.

Según una variante preferida de la invención, la temperatura de reticulación de la composición explosiva pastosa introducida en los moldes está comprendida entre 15°C y 80°C.

25 Se puede operar en particular a la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) lo cual puede ser particularmente ventajoso.

Según una variante preferida, la temperatura de reticulación es idéntica o próxima a aquella a la cual se mezclan el componente A' y el componente B'.

30 Se ilustrará ahora la invención y se demostrará su gran interés.

En el contexto de la fabricación de un explosivo compuesto, éste presenta la composición ponderal siguiente:

6,4538	%	de prepolímero polioliol (PBHT: polibutadieno hidroxil telequérico)
0,7988	%	de monómero poliisocianato, reticulante (IPDI: isoforona diisocianato)
4,3901	%	de plastificante (DOA: adipato de dioctilo)
0,0645	%	de agente de puenteo (TMP: trimetilolpropano)
0,1171	%	de agente antioxidante (AO2246: 2,2'-metileno-bis-4-metil-6-tercio-butilfenol)
0,1171	%	de agente humectante (lecitina de soja)
0,0585	%	de agente de adhesión ligante-carga o AALC (TEPAN: tri-etileno pentamina acrilonitrilo)
0,0001	%	de catalizador (DBTL: dibutildilaurato de estaño)
88	%	de carga pulverulenta (HX: hexógeno).

35 Se opera sucesivamente según la técnica bicomponente del documento EP-A-1 333 015 y la de la invención con unas relaciones másicas (A/B, A'/B') de 98/2.

40 La instalación de la solicitante en servicio en Sorgues comprende dos recipientes de alimentación (respectivamente en A o A' y B o B') equipados cada uno con un pistón, que alimentan (respectivamente en A o A' y B o B') un convergente que desemboca en un mezclador estático. A la salida de dicho mezclador estático, la composición pastosa (A+B o A'+B') se vierte en un molde (que puede estar constituido directamente por el objeto a cargar).

45 Según la técnica del documento EP-A-1 333 015, los dos componentes, A y B, presentan unas composiciones respectivas siguientes:

COMPONENTE A			COMPONENTE B		
Prepolímero	PBHT	6,4538%			
Puenteo	TMP	0,0645%			
			Reticulante	IPDI	0,7988%
Plastificante	DOA	3,9372%	Plastificante	DOA	0,4529%
Antioxidante	AO2246	0,1171%			
Humectante	Lecitina	0,1171%			
AALC	TEPAN	0,0585%			
Catalizador	DBTL	0,0001%			
Carga	Hexógeno	88,0000%			

ES 2 620 429 T3

El componente A presenta entonces una viscosidad entre 2 y $2,5 \times 10^3$ Pa·s (entre 20000 y 25000 poises).

En la instalación, es preciso elevar entre 2 y 3×10^6 Pa (entre 20 y 30 bar) de presión sobre los pistones para alcanzar unos caudales del orden de 21×10^{-3} /s ($350 \text{ cm}^3/\text{min}$).

5 Según la técnica de la invención, los dos componentes A' y B', presentan las composiciones másicas respectivas siguientes:

COMPONENTE A'			COMPONENTE B'		
Prepolímero	PBHT	6,4538%			
Puenteo	TMP	0,0645%			
Reticulante	IPDI	0,0400%	Reticulante	IPDI	0,7588%
Plastificante	DOA	3,9372%	Plastificante	DOA	0,4529%
Antioxidante	AO2246	0,1171%			
Humectante	Lecitina	0,1171%			
AALC	TEPAN	0,0585%			
Catalizador	DBTL	0,0001%			
Carga	Hexógeno	88,0000%			

10 El componente A' contiene 5% de la cantidad total de monómero poliisocianato. La viscosidad de dicho componente A' está entonces comprendida entre 250 y 300 Pa·s (entre 2500 y 3000 poises).

15 En la instalación, basta entonces con aproximadamente 8×10^5 Pa (8 bar) de presión sobre los pistones para alcanzar unos caudales del orden de $2 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$ ($350 \text{ cm}^3/\text{min}$). Unos caudales de aproximadamente $5 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$ ($850 \text{ cm}^3/\text{min}$) son accesibles con una presión solo de 2×10^4 Pa (20 bar).

Considerando estas cifras, se comprende todo el interés de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento semicontinuo de obtención de una carga explosiva compuesta constituida por una matriz sólida de poliuretano cargada cuya carga es pulverulenta y comprende por lo menos un explosivo nitrado orgánico; comprendiendo dicho procedimiento las etapas sucesivas siguientes:
- la obtención de una composición explosiva pastosa constituida esencialmente por los ingredientes siguientes:
 - un prepolímero polioliol,
 - un monómero poliisocianato,
 - un plastificante, y
 - una carga sólida pulverulenta que comprende por lo menos un explosivo nitrado orgánico,
 mediante la mezcla en continuo de un componente A' pastoso y de un componente B' líquido, preparados, de manera discontinua, a partir de dichos ingredientes constitutivos;
 - la introducción en un molde de dicha composición explosiva pastosa; y
 - la reticulación térmica de dicha composición en dicho molde; y
- estando caracterizado por que:
- dicho componente B' líquido comprende de 90 a 99% en peso de dicho monómero poliisocianato;
 - dicho componente A' pastoso comprende la totalidad del prepolímero polioliol, la totalidad de la carga sólida pulverulenta y los 1 a 10% en peso restantes del monómero poliisocianato;
- estando el plastificante distribuido indiferentemente entre dichos componentes A' y B'; y
- por que la mezcla en continuo de dichos componentes A' y B' se realiza de tal manera que la relación másica componente A'/componente B' sea constante, comprendida entre 95,05/4,95 y 99,55/0,45.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la suma de los contenidos ponderales de prepolímero polioliol, monómero poliisocianato, plastificante y carga sólida pulverulenta representa entre 98% y 100% del conjunto de los ingredientes.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el prepolímero polioliol tiene una masa molecular media en número (Mn) comprendida entre 500 y 10000 y se selecciona de entre el grupo constituido por los poliisobutilenos polioles, los polibutadienos polioles, los poliéteres polioles, los poliésteres polioles y los polisiloxanos polioles.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el monómero poliisocianato se selecciona de entre el grupo constituido por el toluendiisocianato, la isoforona diisocianato, el dicitclohexilmetileno diisocianato, el hexametileno diisocianato, el biurettrióxano isocianato, el 3,5,5-trimetil-1,6-hexametileno diisocianato y sus mezclas
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dicha composición explosiva pastosa comprende asimismo por lo menos un aditivo seleccionado de entre el grupo constituido por los catalizadores de reticulación, los agentes humectantes, los agentes antioxidantes, los agentes de adhesión ligante-carga y los compuestos extensores de cadena; estando dicho por lo menos un compuesto extensor de cadena presente comprendido en su totalidad en el componente A' y estando dicho por lo menos un aditivo presente diferente de un compuesto extensor de cadena indiferentemente repartido entre los dos componentes A' y B'.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que dicho por lo menos un aditivo está comprendido en su totalidad en el componente A'.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el componente B' está constituido únicamente por el monómero poliisocianato.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la mezcla entre el componente A' y el componente B' se realiza en un mezclador estático.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la temperatura de reticulación de la composición explosiva pastosa está comprendida entre 15°C y 80°C.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que la temperatura de reticulación de la composición

explosiva pastosa es la temperatura ambiente.

- 5 11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, caracterizado por que la temperatura de reticulación de la composición explosiva pastosa es idéntica o próxima a aquella a la que se mezclan el componente A' y el componente B'.