

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 908**

51 Int. Cl.:

C06B 21/00 (2006.01)

C06B 45/10 (2006.01)

B01J 13/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2016 PCT/GB2016/052029**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2017 WO17006110**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2016 E 16741109 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 3319929**

54 Título: **Composición explosiva fundida**

30 Prioridad:

07.07.2015 GB 201511867
07.07.2015 EP 15275168
26.01.2016 GB 201601434

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.05.2020

73 Titular/es:

BAE SYSTEMS PLC (100.0%)
6 Carlton Gardens
London SW1Y 5AD, GB

72 Inventor/es:

STEVENS, REBECCA, ELIZABETH;
ARTHUR, RICHARD;
HAYES, WAYNE, CORD y
BUDD, MICHAEL

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 760 908 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 explosiva fundida

5 Esta invención se relaciona con composiciones explosivas fundidas, su preparación y uso. En particular, la invención se relaciona con composiciones explosivas unidas con polímeros.

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

15 Los explosivos unidos con polímeros (también conocidos como explosivos unidos con plástico y PBX) son típicamente polvos explosivos unidos a una matriz polimérica. La presencia de la matriz modifica las propiedades físicas y químicas del explosivo y a menudo facilita el fundido y el curado de explosivos de alto punto de fusión. Tales explosivos de otra manera solo podrían fundirse usando técnicas de fusión-fundido. Las técnicas de fusión y fundido 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 se puede usar para preparar explosivos unidos con polímeros que son menos sensibles a la fricción, el impacto y el calor; por ejemplo, una matriz elastomérica podría proporcionar estas propiedades.

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

25 Las técnicas de fundido convencionales requieren que el paso de polimerización haya comenzado durante el paso de llenado, que a menudo da como resultado una composición solidificada que retiene las burbujas de aire introducidas durante la mezcla del material, el entrecruzamiento no homogéneo y, en ciertos casos, la solidificación de la "olla" de explosivos antes de que se hayan llenado todas las municiones o moldes ... Estos vacíos, el entrecruzamiento no homogéneo, pueden reducir el rendimiento de la composición ya que hay menos explosivos por unidad de volumen. Además, estos defectos pueden afectar la sensibilidad al choque de la composición, haciendo que la composición sea menos estable al impacto o ignición de una onda de choque.

30 El documento FR2231637 divulga composiciones explosivas que comprenden microcápsulas.

35 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 sensibilidad reducida a factores tales como la fricción, el impacto y el calor. Por lo tanto, el riesgo de iniciación inadvertida del explosivo disminuye.

40 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición explosiva maleable de curado previo que comprende un material explosivo, un aglutinante polimerizable, un reactivo de entrecruzamiento microencapsulado, que comprende un reactivo de entrecruzamiento encapsulado en una microcápsula, en el que la microcápsula, comprende un polímero de la pared de la cubierta, seleccionado de poliuretano, materiales celulósicos tales como acetato de celulosa, poliésteres, polibutadienos, polietilenos, poliisobutilenos, PVA, caucho clorado, resinas epoxi, sistemas de poliuretano de dos paquetes, alquido/melanina, resinas de vinilo, alquidos, copolímeros de bloque de butadieno-estireno, poliNIMMO, poliGLYN, GAP y mezclas, copolímeros y/o combinaciones de los mismos, en la que el polímero de la pared de la cubierta de la microcápsula comprende al menos un enlace lábil.

45 Los procesos actuales usados en la producción de materiales compuestos de caucho implican mezclar un polímero alifático terminado en hidroxilo con un reactivo de entrecruzamiento. Tras la adición, se produce una reacción de polimerización inmediata, que conduce a la formación de una matriz de caucho entrecruzada no homogénea. La formación de una matriz no homogénea hace que el material sea rechazado o que la mezcla se polimerice completamente antes de que se hayan llenado todas las municiones o moldes. Esto lleva a que el material rechazado requiera su eliminación, un proceso que tiene costes y riesgos asociados.

50 El confinamiento del reactivo de entrecruzamiento dentro de las microcápsulas permite una distribución uniforme del reactivo de entrecruzamiento encapsulado en la microcápsula dentro de la composición de curado previo, permitiendo así el control de cuándo puede iniciarse la reacción de curado. Tras la aplicación de un estímulo, los contenidos de la microcápsula pueden liberarse permitiendo la formación de una matriz polimérica uniforme, cuando se desee.

55 El control mejorado de las reacciones de entrecruzamiento permite la recuperación de la composición de curado previo en caso de falla del equipo de proceso, lo que en una técnica de curado convencional daría como resultado que muchas toneladas de material se solidifiquen en el recipiente de reacción. Adicionalmente el retraso de la reacción de

curado permite confirmar la calidad del producto, antes de que comience la reacción, por lo que una composición de baja calidad no se llena en moldes o municiones. El confinamiento del reactivo de entrecruzamiento dentro de una microcápsula puede reducir la exposición a los operadores de reactivos de entrecruzamiento peligrosos.

5 Los explosivos unidos por polímeros incluyen un aglutinante polimerizable polimérico que forma una matriz que une partículas explosivas adentro. De este modo, el aglutinante polimerizable puede seleccionarse de una amplia gama de polímeros, dependiendo de la aplicación en la que se utilizará el explosivo. Sin embargo, en general, al menos una porción del aglutinante polimerizable se seleccionará de modo que cuando se entrecruce, con un reactivo de entrecruzamiento, para formar poliuretanos, materiales celulósicos tales como acetato de celulosa, poliésteres, polibutadienos, polietilenos, poliisobutilenos, PVA, caucho clorado, resinas epoxi, sistemas de poliuretano de dos paquetes, alquido/melanina, resinas de vinilo, alquidos, elastómeros termoplásticos tales como copolímeros de bloque de butadieno-estireno y mezclas, copolímeros y/o combinaciones de los mismos.

15 Los polímeros energéticos también se pueden usar solos o en combinación, estos incluyen poliNIMMO (poli(3-nitratometil-3-metiloxetano), poliGLYN (poli-glicidil nitrato) y GAP (polímero de glicidil azida). Se prefiere que el componente de aglutinante debe seleccionarse por completo de la lista de aglutinantes anteriores, ya sea solo o en combinación.

20 En algunas realizaciones, el aglutinante polimerizable comprenderá al menos parcialmente poliuretano, a menudo el aglutinante polimerizable comprenderá 50-100% en peso de poliuretano, en algunos casos, 80-100% en peso. En algunas realizaciones, el aglutinante polimerizable consistirá en poliuretano.

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

25 Los poliuretanos son un aglutinante polimerizable altamente preferido para la formación de PBX. Los poliuretanos pueden prepararse típicamente haciendo reaccionar polioles y poliisocianatos. En una disposición preferida, un monómero o polímero diol puede entrecruzarse con un reactivo de entrecruzamiento tal como diisocianato. El diisocianato puede ser, por ejemplo, MDI (metilen difenil diisocianato) y TDI (diisocianato de tolueno) e IPDI (diisocianato de isoforona). Generalmente se prefiere IPDI ya que es un líquido y, por lo tanto, fácil de dispensar; es relativamente lento para reaccionar, proporcionando una larga vida útil 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, donde el aglutinante polimerizable comprende poliuretano, el aglutinante polimerizable de poliuretano incluye un polibutadieno hidroxterminado. El poliisocianato se puede disolver en una alcuota mínima de solvente.

35 El reactivo de entrecruzamiento puede protegerse con un grupo protector funcional, de modo que durante la encapsulación el reactivo de entrecruzamiento no reacciona ni se degrada. El reactivo de entrecruzamiento bloqueado puede ser el definido en la solicitud presentada conjuntamente GB1511869.8 del solicitante.

40 El componente explosivo del explosivo unido a polímero puede, en ciertas realizaciones, comprender uno o más compuestos heterocíclicos de nitramina. Los compuestos de nitramina son aquellos que contienen al menos un grupo N-NO₂. Las nitraminas heterocíclicas llevan un anillo que contiene grupos N-NO₂. Tal anillo o anillos pueden contener, por ejemplo, de dos a diez átomos de carbono y de dos a diez átomos de nitrógeno en el anillo. Ejemplos de nitraminas heterocíclicas preferidas son RDX (ciclo-1,2,3-trimetilen-2,4,6-trinitramina, Hexogeno), HMX (ciclo-1,3,5,7-tetrametilen-2,4,6,8-tetranitramina, octógeno) y mezclas de los mismos. El componente explosivo puede seleccionarse adicionalmente o alternativamente de TATND (tetranitro-tetraminodecalin), HNS (hexanitrostilbeno), TATB (triaminotrinobenceno), 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 los mismos.

50 Se pueden usar otros materiales altamente energéticos en lugar de o además de los compuestos especificados anteriormente. Ejemplos de otros materiales altamente energéticos conocidos adecuados incluyen picrita (nitroguanidina), nitraminas aromáticas tales como tetril, etilen dinitramina y ésteres de nitrato tal como nitroglicerina (trinitrato de glicerol), trinitrato de butano triol o tetranitrato de pentaeritrol, DNAN (dinitroanisol), trinitolueno (TNT), oxidantes inorgánicos tales como sales de amonio, por ejemplo, nitrato de amonio, dinitramida de amonio (ADN) o perclorato de amonio, y sales energéticas de metales alcalinos y alcalinotérreos.

60 La microcápsula puede comprender al menos un reactivo de entrecruzamiento o al menos dos reactivos de entrecruzamiento seleccionados independientemente. La microcápsula puede comprender un solvente u otras ayudas de procesamiento. En una disposición preferida, la microcápsula contiene solo un reactivo de entrecruzamiento y una ausencia sustancial de solvente.

La microcápsula puede tener un espesor de pared en el intervalo de 0.5 micrones a 5 micrones, más preferiblemente de 0.9 micrones a 4.5 micrones, preferiblemente en el intervalo de 2 micrones a 4 micrones.

65

La microcápsula puede tener un diámetro en el intervalo de 1 micrón a 1000 micrones, preferiblemente en el intervalo de 20 a 500 micrones.

5 La microcápsula comprende al menos un polímero de la pared de la cubierta, seleccionado de poliuretano, materiales celulósicos tales como acetato de celulosa, poliésteres, polibutadienos, polietilenos, poliisobutilenos, PVA, caucho clorado, resinas epoxi, sistemas de poliuretano de dos paquetes, alquido/melanina, resinas de vinilo, alquidos, copolímeros de bloques de butadieno-estireno, poliNIMMO, poliGLYN, GAP y mezclas, copolímeros y/o combinaciones de los mismos.

10 El polímero de pared de microcápsula puede comprender preferiblemente grupos nitro, para proporcionar energía exotérmica aumentada a la composición explosiva.

15 En una disposición preferida, el polímero de pared de microcápsula y el aglutinante polimerizable (que se usa del explosivo unido a polímero) pueden seleccionarse de sustancialmente la misma clase de polímero, de modo que ambos pueden ser un poliuretano o un poliéster, etc. Esto reduce La probabilidad de incompatibilidad con el material explosivo.

20 El esqueleto de polímero (unidad de repetición) para el aglutinante polimerizable y el polímero de pared de la microcápsula se puede seleccionar independientemente.

25 El polímero de la pared de la cubierta de microcápsula que forma la microcápsula puede comprender al menos un enlace lábil. El enlace lábil puede permitir una ruptura más fácil de la microcápsula, cuando se aplica al menos un estímulo químico y/o estímulo físico. La microcápsula rota permitirá que se libere el contenido encapsulado cuando se exponga a un estímulo específico.

El estímulo puede ser uno o más de, tales como, por ejemplo, presión, calor, ultrasonido, radiación UV, catalizador o una fuerza de cizallamiento.

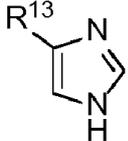
30 En una disposición preferida, el enlace lábil es un enlace térmicamente lábil, que se rompe cuando se somete a temperaturas elevadas. El enlace se puede seleccionar entre acetales, isocianatos bloqueados, enlaces Diels Alder.

35 Para las formulaciones de PBX se ha encontrado que la selección de isocianatos bloqueados como el grupo de enlace lábil en el polímero de la pared de la cubierta de la microcápsula, proporciona microcápsulas robustas, que pueden soportar la mezcla, el procesamiento y la manipulación durante la producción de una composición explosiva. Además, los isocianatos bloqueados pueden seleccionarse para proporcionar temperaturas de desbloqueo y, por lo tanto, de ruptura en un intervalo que se produce por debajo de la temperatura de iniciación de materiales altamente explosivos y una temperatura de desbloqueo que está por encima de las temperaturas que se generan durante la mezcla de los reactivos de curado previo.

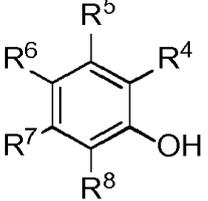
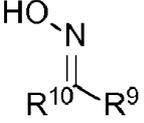
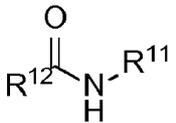
40 Por lo tanto, existe un estímulo específico de calor que debe aplicarse al curado previo para causar la ruptura de las paredes de la microcápsula, y de ese modo permitir la liberación del reactivo de entrecruzamiento encapsulado, de modo que se pueda realizar la formación de la PBX.

45 Los enlaces lábiles de isocianato bloqueados pueden seleccionarse de heterociclos aromáticos, aminas secundarias, fenoles sustituidos, oximas y amidas.



Grupo Bloqueados	Intervalo de Temperatura Desbloqueada (°C)
 <p>i) Heterociclos aromático</p>	110 - 160
	40 - 130

(continuación)

Grupo Bloqueados	Intervalo de Temperatura Desbloqueada (°C)
ii) Aminas 	75 - 180
iii) Fenoles 	100 - 140
iv) Oximas 	100 - 157
v) Amidas	

5 B es un grupo de bloqueo, preferiblemente seleccionado de heterociclos aromáticos, aminas secundarias impedidas estéricamente, fenoles sustituidos, oximas y amidas. Preferiblemente, el grupo de bloqueo B comprende al menos un grupo nitro, más preferiblemente al menos dos grupos nitro, para proporcionar una energía exotérmica aumentada a la composición explosiva.

10 En una disposición preferida, R y R¹ son grupos de extremos terminales de un precursor de la pared de la cubierta (monómero o polímero) que forma el esqueleto, es decir, el polímero de la pared de la cubierta de la pared de la microcápsula.

R²-R⁶ se puede seleccionar de halo, nitro, alquilo C₁₋₆ de cadena inferior y arilo. En una disposición preferida, el fenol sustituido comprende al menos dos grupos nitro.

15 R², R³ y R⁹ a R¹³ pueden seleccionarse de, nitro, alquilo C₁₋₆ de cadena inferior, alqueno C₁₋₆, alquilo C₁₋₈ de cadena ramificada, alqueno, preferiblemente isopropilo o tert-butilo.

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

B puede ser

25 I. NHR²R³, en la que R² y R³ son alquilo, alqueno, alquilo de cadena ramificada; arilo, fenilo o juntos forman un heterociclo

II. R¹¹NC(O)R¹², en la que R¹¹ y R¹² son alquilo, alqueno, alquilo de cadena ramificada; arilo, fenilo o juntos forman una lactama.

30 III. OR¹⁵, O-N = CR⁹R¹⁰

en la que R¹⁵ es arilo, fenilo, bencilo, preferiblemente, al menos dos grupos nitro en el anillo;

35 en la que R⁹ y R¹⁰ se seleccionan independientemente de alquilo, alqueno, alquilo de cadena ramificada, arilo, fenilo, siempre que al menos uno de R⁹ o R¹⁰ sea un alquilo o arilo de cadena ramificada, o fenilo.

40 Durante la formación del polímero de pared de la microcápsula, el R¹-BH y el R-NCO pueden reaccionar para formar un grupo isocianato bloqueado, de modo que la reacción forma un enlace térmicamente lábil y, por lo tanto, forma parte del polímero de pared de la microcápsula. Con lo cual, la formación completa de una pared de microcápsula, puede ser capaz de encapsular un reactivo de entrecruzamiento.

En una disposición altamente preferida, la liberación térmica de microcápsulas puede estar en el intervalo de 50°C a 150 °C, más preferiblemente en el intervalo de 80 °C a 120 °C, de modo que la liberación se produce por encima de las temperaturas de procesamiento actuales y muy por debajo de la temperatura de ignición del explosivo.

5 La microcápsula puede comprender polímeros de pared que sustancialmente no tienen enlaces lábiles y polímeros de pared que tienen al menos un enlace lábil.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un proceso para llenar una munición con una composición explosiva unida por polímeros entrecruzados homogénea como se define aquí anteriormente que comprende los pasos de:

10 i) formar un aditivo de composición explosiva maleable de curado previo, donde dicha composición comprende un material explosivo, un aglutinante polimerizable, un reactivo de entrecruzamiento microencapsulado, que comprende un reactivo de entrecruzamiento encapsulado en una microcápsula;

15 ii) llenar la munición

iii) hacer que la microcápsula libere dicho reactivo de entrecruzamiento, opcionalmente

20 iv) hacer que el curado de dicho aglutinante polimerizable forme una composición explosiva fundida unida con polímero.

En una disposición alternativa, el paso de

25 iii) hacer que la microcápsula libere dicho reactivo de entrecruzamiento puede ser causado inmediatamente antes de llenar la cubierta.

El retraso en el inicio del entrecruzamiento del aglutinante polimerizable asegura que se logre una mezcla extensa antes de la reacción de entrecruzamiento, que es necesaria para garantizar una mezcla homogénea. En los métodos convencionales, el reactivo de entrecruzamiento es libre y, por lo tanto, en el punto de mezcla, la reacción de entrecruzamiento con el polímero ya está en progreso. En el proceso definido aquí, la mezcla extensa puede realizarse antes de que la microcápsula se rompa y se produzca la reacción concomitante del reactivo de entrecruzamiento y el aglutinante polimerizable.

35 Se pueden añadir reactivos adicionales o estímulos adicionales a la composición para provocar que comience la reacción de curado, después de que el reactivo de entrecruzamiento se haya liberado de la microcápsula. En una disposición altamente preferida, la reacción de curado comenzará directamente como resultado de hacer que la microcápsula libere dicho reactivo de entrecruzamiento.

40 El paso de hacer que la microcápsula libere dicho reactivo de entrecruzamiento, puede proporcionarse aplicando al menos un estímulo químico y/o estímulo físico, para provocar la ruptura de la pared de la microcápsula. El estímulo puede ser uno o más de calor, ultrasonido, radiación UV, catalizador y fuerza de cizallamiento.

45 De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un producto explosivo curado que comprende una composición explosiva unida a polímero como se define aquí anteriormente y microcápsulas rotas, preferiblemente se proporciona una munición que comprende una composición explosiva unida a polímero curado y microcápsulas rotas.

50 El componente explosivo del explosivo unido al polímero puede ser un aditivo 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 los mismos. A menudo, el combustible será aluminio o una aleación del mismo; a menudo el combustible será polvo de aluminio.

55 En algunas realizaciones, el explosivo unido a polímero comprende RDX. El explosivo unido al polímero puede comprender RDX como el único componente explosivo, o en combinación con un componente explosivo secundario, como HMX. Preferiblemente, RDX comprende 50-100% en peso del componente explosivo.

60 En muchos casos, el aglutinante polimerizable estará presente en el intervalo de aproximadamente 5-20% en peso del explosivo unido a polímero, a menudo aproximadamente 5-15% en peso, o aproximadamente 8-12% en peso. El explosivo unido a polímero puede comprender aproximadamente 88% en peso de RDX y aproximadamente 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 a polímeros de esta composición están disponibles comercialmente, por ejemplo, Rowanex 1100™.

65

Se conocen muchos agentes antiespumantes y, en general, se puede usar cualquier agente antiespumante o combinación de los mismos que no reaccione químicamente con el explosivo. Sin embargo, a menudo el agente antiespumante será un polisiloxano. En muchas realizaciones, el polisiloxano se selecciona de polialquil siloxanos, polialquilalil siloxanos, copolímeros de poliéter siloxano y combinaciones de los mismos. A menudo se prefiere que el polisiloxano sea un polialquilsiloxano; típicamente se puede usar 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 libres de silicona incluyen alcoholes alcoxilados, fosfato de triisobutilo y sílice pirógena. Los productos disponibles comercialmente 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 a menudo ya que son productos sin solventes con buenas propiedades de reducción de vacíos.

A menudo, el agente antiespumante está presente en el intervalo de aproximadamente 0.01-2% en peso, en algunos casos aproximadamente de 0.03 a 1.5% en peso, a menudo de aproximadamente 0.05 a 1% en peso, en muchos casos de aproximadamente 0.25 o 0.5 a 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 al 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 vuelva no homogénea como resultado de los procesos de sedimentación y segregación que ocurren dentro de la mezcla.

La composición explosiva puede incluir un solvente, puede usarse cualquier solvente 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 realizaciones este solvente esté ausente.

En caso de estar presente, el solvente puede añadirse como un vehículo para los componentes de la composición. El solvente se eliminará típicamente de la composición explosiva durante el proceso de fundido, sin embargo, puede quedar algo de residuo de solvente debido a imperfecciones en las técnicas de procesamiento o cuando no sea rentable eliminar el solvente restante de la composición. A menudo, el solvente se seleccionará entre diisobutilcetona, polipropilenglicol, isoparafinas, propilenglicol, ciclohexanona, butilglicol, etilhexanol, alcohol blanco, isoparafinas, xileno, metoxipropilacetato, butilacetato, naftenos, éster butílico de ácido glicólico, alquilbencenos y combinaciones de los mismos. En algunos casos, el solvente se selecciona de diisobutilcetona, polipropilenglicol, isoparafinas, propilenglicol, isoparafinas y combinaciones de los mismos.

La composición también puede contener cantidades menores de otros aditivos comúnmente usados en composiciones explosivas. Ejemplos de estos incluyen cera microcristalina, plastificantes energéticos, plastificantes no energéticos, antioxidantes, catalizadores, agentes de curado, combustibles metálicos, agentes de acoplamiento, tensioactivos, colorantes y combinaciones de los mismos. Los plastificantes energéticos pueden seleccionarse de mezclas eutécticas de alquilnitrobencenos (tales como dinitro- y trinitro-etilbenceno), derivados de alquilo de nitraminas lineales (tales como una N-alkil nitratoetil-nitramina, por ejemplo butil-NENA) y oligómeros de glicidil azida.

El fundido de la composición explosiva ofrece una mayor flexibilidad de diseño del proceso que la que se puede obtener con las técnicas de prensado. Esto se debe a que el fundido de diferentes formas se puede facilitar mediante la simple sustitución de un molde de fundido por otro. En otras palabras, el proceso de fundido es retrocompatible con el aparato de procesamiento anterior. Por el contrario, cuando se requiere un cambio de forma del producto utilizando técnicas de prensado, típicamente es necesario rediseñar una porción 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 fundido 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 causar la compactación. Esta presión disminuye rápidamente con la distancia, lo que hace que las cargas homogéneas con grandes proporciones de longitud a diámetro (como muchos rellenos de cubierta) sean más difíciles de fabricar.

Además, el proceso de fundido de la invención ofrece un producto moldeado (se describen las composiciones explosivas de fundido) con un relleno uniforme y fiable independientemente de la forma requerida por el fundido. Esto puede atribuirse en parte al uso de una técnica de curado tardío. El fundido puede ocurrir in situ con la carcasa (como una munición) que se llenará actuando como molde; o la composición puede moldearse y transferirse a una carcasa en una etapa separada. A menudo, el fundido ocurrirá in situ.

Además, las composiciones que incluyen explosivos unidos a polímeros y aglutinantes de polibutadieno hidroxterminados en particular, son más elastoméricas cuando se cuejan que cuando se presionan. Esto las hace menos propensas a sufrir una transición de deflagración a detonación cuando se exponen a estímulos accidentales. En cambio, tales sistemas se queman sin detonar, haciéndolos más seguros de usar que los sistemas prensados.

Además, las formas a las que los procesos de prensado se pueden aplicar de forma fiable son más limitadas. Por ejemplo, a menudo es un problema lograr un relleno completo de una forma cónica utilizando técnicas de prensado,

ya que el aire a menudo queda atrapado en la punta del cono o hacia ella. Los procesos de fundido, que son procesos intrínsecamente "fluidos", no están limitados de esta manera.

5 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, como la retención de agua dentro del curado previo es generalmente indeseable, típicamente se retirará de la premezcla antes de un procesamiento adicional, por ejemplo calentando durante la mezcla del componente explosivo y el plastificante.

10 En algunos casos, el plastificante estará ausente; sin embargo, el plastificante típicamente estará presente en el intervalo 0-10% en peso de la premezcla plastificante y explosiva, a menudo en el intervalo 0.01-8% en peso, en ocasiones 0.5-7% en peso o 4-6% en peso. El plastificante a menudo será un plastificante no energético, muchos son conocidos en la técnica; sin embargo, los plastificantes energéticos también pueden usarse en algunos casos. La composición explosiva fundida de la invención tiene utilidad tanto como carga principal como carga detonadora 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, cargas explosivas para bombas y ojivas, propulsores, incluyendo propulsores de material compuestos, composiciones de purga de bases, propulsores de pistolas y generadores de gas.

20 Excepto en los ejemplos, o cuando se indique explícitamente lo contrario, 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 como modificados por la palabra "aproximadamente". Todas las cantidades son en peso de la composición final, a menos que se especifique lo contrario. Además, la composición explosiva fundida puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en cualquiera de las combinaciones posibles de componentes descritos anteriormente y en las reivindicaciones, excepto donde se indique específicamente lo contrario.

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la invención.

30 Ejemplos

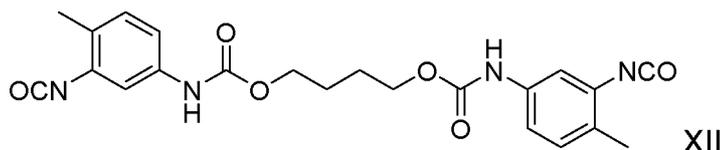
El polímero de la pared de la cubierta de una microcápsula se forma típicamente por la reacción entre un precursor de la pared de la cubierta y un extensor de cadena. Las dos unidades forman el polímero de la pared de la cubierta y se seleccionan de manera que formen una microcápsula completa, que es capaz de encapsular reactivos adicionales.

35 Procedimiento general para la síntesis de microcápsulas con IPDI encapsulado

La goma arábica (tensioactivo para estabilizar las gotas de aceite para ayudar a la formación de la emulsión) se disolvió en H₂O desionizada (60 mL) y se agitó con agitación mecánica. El precursor de la pared de la cubierta se disolvió en 1,2-diclorobenceno y diisocianato de isoforona (el reactivo de entrecruzamiento encapsulado que se va a encapsular). Luego, esta solución se agregó en una forma de gota a gota a la solución acuosa y la mezcla se calentó a una temperatura de 50 °C mientras se agitaba a una rata de 1000 rpm, luego se agregó un extensor de cadena (como 1,4-butanodiol) y la mezcla se calentó a una temperatura de 70 °C y se agitó a 150 rpm durante 2 horas y 45 minutos. Las microcápsulas se producen por la reacción del precursor de la pared de la cubierta y el extensor de la cadena, que se filtraron y se lavaron con agua y se dejaron secar al aire.

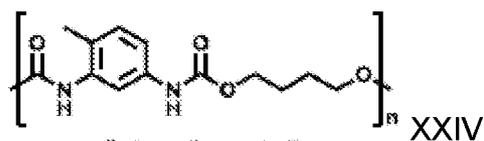
Para proporcionar una microcápsula robusta, puede ser preferible proporcionar una pared de microcápsula con al menos un polímero de la pared de la cubierta no lábil y al menos un polímero de la pared de la cubierta lábil.

50 Síntesis de precursor de la pared de la cubierta no lábil



55 Se disolvió tolueno-2,4-diisocianato (6,07 g, 35 mmol) en ciclohexanona (19 mL). Se añadió 1,4-butanodiol (9,15 g, 10 mmol) y la solución se agitó durante 18 horas a 80 °C bajo argón, para formar el precursor XII de la pared de la cubierta. La ciclohexanona y el exceso de tolueno-2,4-diisocianato se eliminaron luego por destilación al vacío (100 °C, 1 mmHg) durante un período de 4 horas para dejar un aceite amarillo viscoso (7) (4,24 g, 97%).

60 Síntesis de microcápsulas no lábiles que contienen IPDI

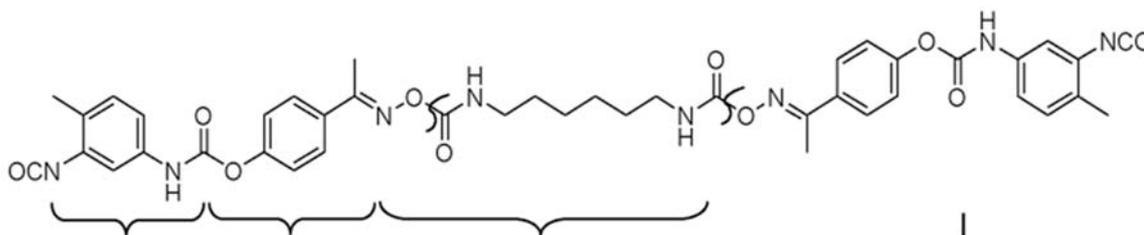


5 La goma arábica (9 g) se disolvió en H₂O desionizada (60 mL) y se agitó a una rata de 1000 rpm. El precursor XII de la pared de la cubierta (0.350 g, 0.8 mmol) se disolvió en clorobenceno (0.9 mL) y diisocianato de isoforona (1.0 g, 4.5 mmol) (reactivo de entrecruzamiento). Esta solución se añadió luego en una forma de gota a gota a la solución acuosa y la mezcla se calentó a una temperatura de 50°C mientras se agitaba a una rata de 1000 rpm, luego se añadió 1,4-Butanodiol (5.2 g, 57.8 mmol) y la mezcla se calentó a una temperatura de 70°C y se agitó a 150 rpm durante 2 horas y 45 minutos. Las microcápsulas XXIV así producidas se filtraron y se lavaron con agua y se dejaron secar al aire.

10 La composición encapsulada fue 48% en peso de IPDI, 24% en peso según lo confirmado por espectroscopia de 1H RMN y análisis termogravimétrico.

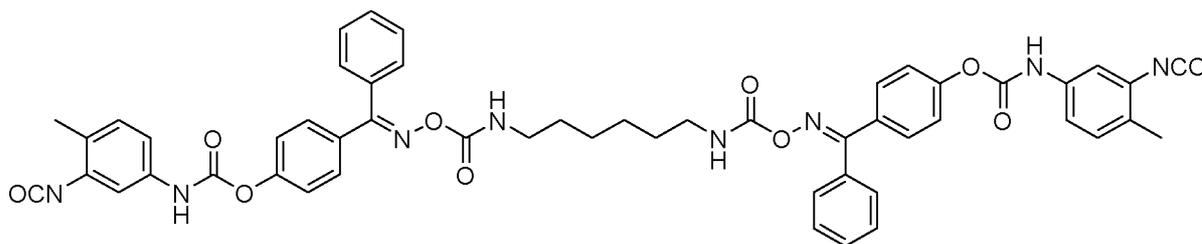
Ejemplos de enlaces térmicamente lábiles para precursores de cubierta de polímero

15 Los siguientes ejemplos son enlaces de ejemplo que se han sintetizado para permitir el estudio de los enlaces térmicamente lábiles, que cuando se incorporan a una microcápsula proporcionan un enlace térmicamente lábil. Los isocianatos terminales pueden hacerse reaccionar para formar precursores de la pared de la cubierta de la microcápsula de poliuretano, y pueden transformarse en microcápsulas, como se describe anteriormente.

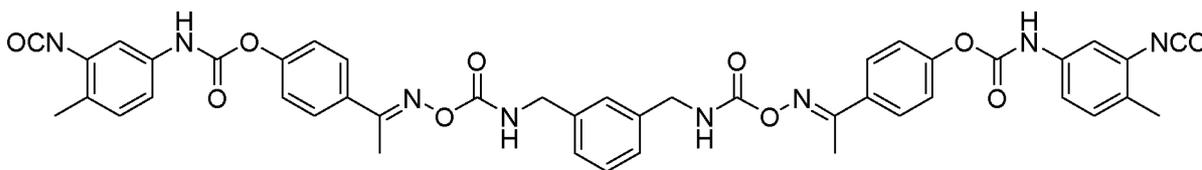


Conexión a precursor de la pared de la cubierta de microcápsulo grupo de enlace lábil Extensor de cadena

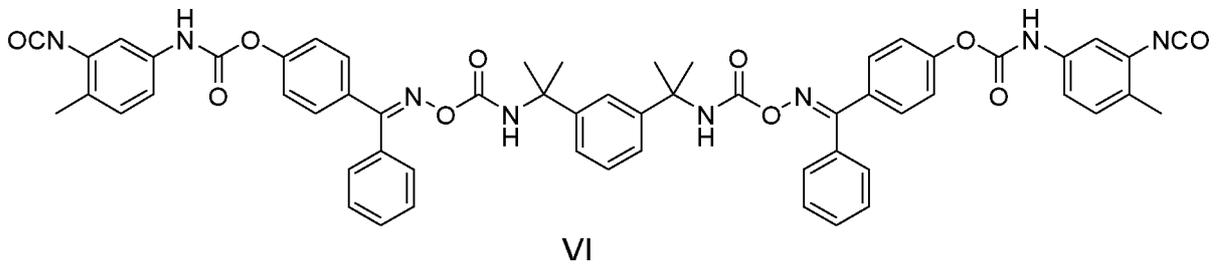
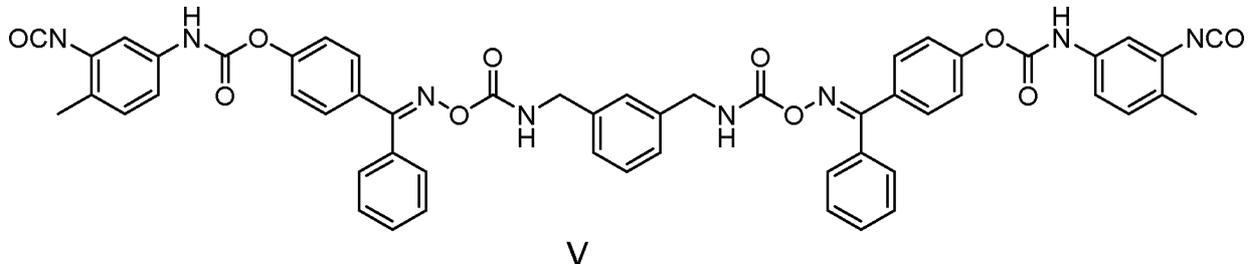
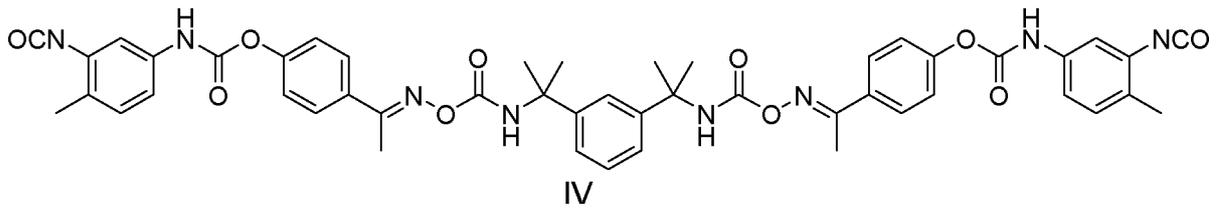
20



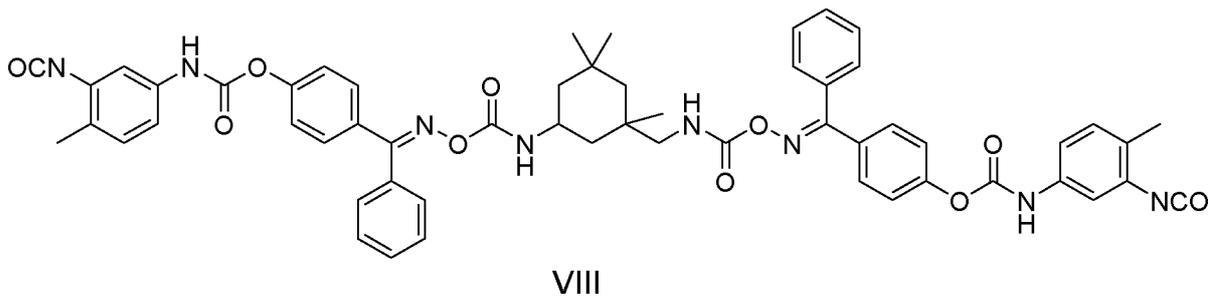
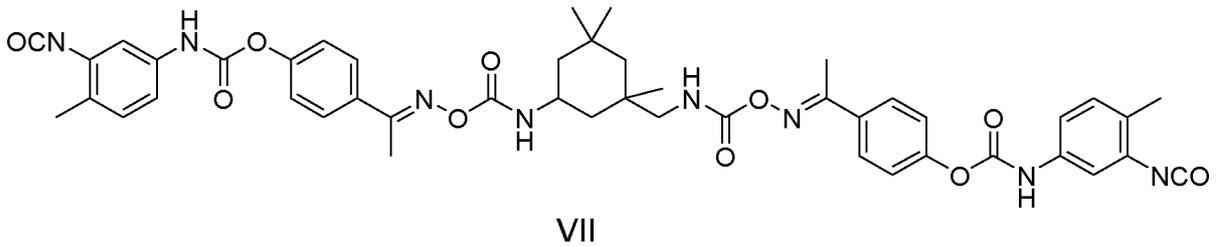
II



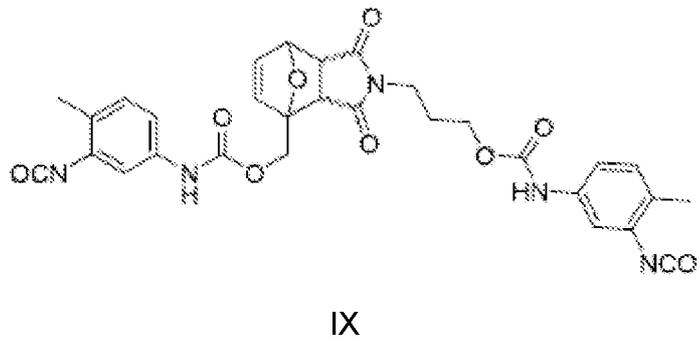
III



5



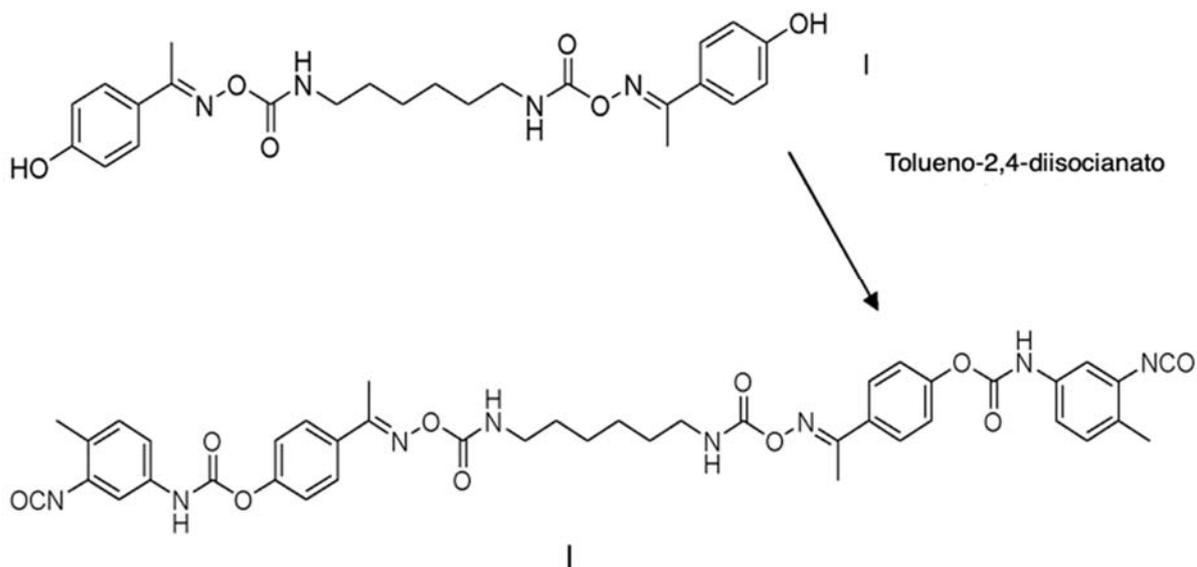
10



15

En una disposición particularmente preferida, el extensor de cadena puede seleccionarse como un fragmento de IPDI bloqueado (tal como, por ejemplo, como se muestra en el compuesto VIII) de modo que cuando se libera el enlace térmicamente lábil, se puede liberar IPDI como un producto de la descomposición del polímero.

Síntesis de microcápsulas con enlace lábil



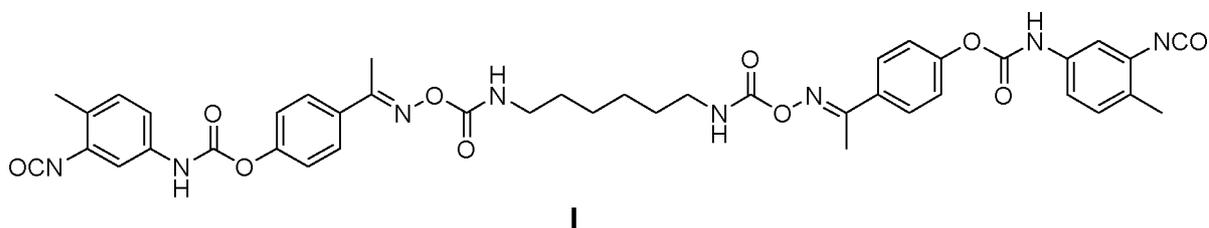
- 5 El precursor I de la pared de la cubierta de enlace lábil se preparó bajo las mismas condiciones que el precursor no lábil mediante la reacción del diol con tolueno-2,4-diisocianato.

10 La goma arábica (9 g) se disolvió en H₂O desionizada (60 mL) y se agitó a una velocidad de 1000 rpm. El precursor I de la pared de la cubierta (que contiene el enlace lábil) (0.900 g, 1.1 mmol) se disolvió en 1,2-diclorobenceno (0.8 mL) e IPDI (0.800 g, 3.6 mmol). Luego, esta solución se añadió de una forma de gota a gota a la solución acuosa y la mezcla se calentó a una temperatura de 50 °C mientras se agitaba a una rata de 1000 rpm, se añadió luego 1,4-butanodiol como extensor de cadena (5,2 g, 57.8 mmol) y la mezcla se calentó a una temperatura de 70°C y se agitó a 150 rpm durante 2 horas y 45 minutos. Las microcápsulas así producidas se filtraron y se lavaron con agua y se dejaron secar al aire.

15 En las microcápsulas de enlace lábil, los precursores de la pared de la cubierta, tal como por ejemplo I-VIII, se preparan y aíslan preferiblemente antes de añadir el extensor de cadena para proporcionar el producto de microcápsulas polimerizadas.

- 20 Tabla de formación de condiciones de microcápsulas.

Precursor de la pared de la cubierta



- 25 Extensor de cadena 1,4-butanodiol

Encapsulante-IPDI

Tabla 1

Número de Experimento	Rata de agitación	Conc. de precursor de pared de cubierta (% en peso)	Conc. de extensor de cadena (% en peso)	Solvente	Concentración de encapsulante (% en peso)	Conc. de tensioactivo (% en peso)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (minutos)
1	500	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
2	750	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
3	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
4	1250	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
5	1500	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
6	1750	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
7	2000	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
8	1000	13.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
9	1000	23.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
10	1000	35.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
11	1000	52.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
12	1000	68.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
13	1000	18.0	0.6	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
14	1000	18.0	2.5	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
15	1000	18.0	5.8	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
16	1000	18.0	10.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	165
17	1000	18.0	8.3	Diclorobenceno	82.0	15.0	70	165
18	1000	18.0	8.3	Triclorobenceno	82.0	15.0	70	165
19	1000	18.0	8.3	Fenil acetato	82.0	15.0	70	165
20	1000	18.0	8.3	Etil fenilacetato	82.0	15.0	70	165
21	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	0.0	15.0	70	165
22	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	11.0	15.0	70	165

(continuación)

Número de Experimento	Raia de agitación	Conc. de precursor de pared de cubierta (% en peso)	Conc. de extensor de cadena (% en peso)	Solvente	Concentración de encapsulante (% en peso)	Conc. de tensioactivo (% en peso)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (minutos)
23	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	26.0	15.0	70	165
24	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	42.0	15.0	70	165
25	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	53.0	15.0	70	165
26	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	63.0	15.0	70	165
27	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	79.0	15.0	70	165
28	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	89.0	15.0	70	165
29	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	100.0	15.0	70	165
30	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	5.0	70	165
31	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	10.0	70	165
32	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	20.0	70	165
33	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	25.0	70	165
34	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	40	165
35	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	50	165
36	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	60	165
37	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	80	165
38	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	45
39	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	75
40	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	105
41	1000	18.0	8.3	Clorobenceno	82.0	15.0	70	135

El solicitante ha demostrado, en la Tabla 1 anterior, que una concentración de % en vl preferida del reactivo de entrecruzamiento en la microcápsula está en el intervalo de 5% a 80%, más preferiblemente de 40% a 65%. Se ha demostrado, Figura 4, que concentraciones superiores al 80% en vl son débiles y es probable que se rompan prematuramente. Claramente, aunque las concentraciones por debajo del 10% en vl son robustas, su uso requeriría grandes volúmenes de microcápsulas para administrar un volumen fijo de reactivo de entrecruzamiento.

Concentración de tensioactivo

Se descubrió además que el aumento de la rata de agitación y la concentración de tensioactivo daban microcápsulas más pequeñas de tamaño más uniforme. El aumento de la concentración del precursor de la pared de la cubierta y el extensor de la cadena condujo a microcápsulas más fuertes. Además, un aumento en el tiempo de reacción y la temperatura aumentó el espesor del polímero de la pared de la cubierta de la microcápsula, dando así microcápsulas más fuertes.

El papel del tensioactivo en la síntesis de microcápsulas es ayudar a la formación de una emulsión estable, que trabaja reduciendo la tensión superficial en la interfaz aceite-agua.

Se sintetizaron microcápsulas usando un intervalo de diferentes concentraciones de goma arábiga - 5, 10, 15, 20 y 25% en peso en H₂O mientras se mantiene una rata de agitación constante de 1000 rpm. Las microcápsulas generadas se midieron usando microscopía óptica que revela, como se esperaba, que el aumento de la concentración de tensioactivo generó microcápsulas más pequeñas y uniformes (Figura 3.14). Aunque solo se requiere una pequeña cantidad de concentración de tensioactivo para formar una emulsión estable <1 % en peso, la reducción de la concentración de tensioactivo por debajo de 5% en peso no condujo a la formación de microcápsulas.

Concentración de precursores de la pared de la cubierta

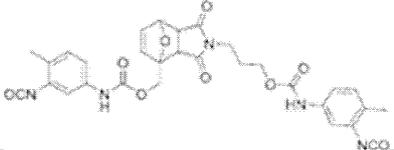
Se sintetizaron microcápsulas usando varias concentraciones de precursor de la pared de la cubierta -13, 23, 35, 52 y 68% en peso. El espesor de la pared de la cubierta de las microcápsulas producidas se midió usando SEM después de la preparación de secciones transversales usando un microtomo. A medida que aumentaba la concentración del precursor de la pared de la cubierta, se observó un aumento en el espesor promedio de la pared de la cubierta. Aunque solo se observó un pequeño aumento en el espesor de la pared de la cubierta, esto condujo a un aumento significativo en la resistencia mecánica de las microcápsulas, que proporciona microcápsulas mecánicamente robustas, que pueden mitigar la ruptura durante la mezcla mecánica con los reactivos aglutinantes y de relleno, especialmente los materiales energéticos.

Se descubrió que el aumento de la concentración de encapsulante conduce a un aumento en la composición del encapsulante en el núcleo de la microcápsula.

Concentración de extensor de cadena

Es deseable una larga vida útil de almacenamiento de microcápsulas que contienen IPDI, por lo que se investigó la longevidad de las microcápsulas midiendo la composición del núcleo después de 4 semanas y observando la lixiviación del IPDI desde el núcleo. Se encontró que una pérdida de 14 % en peso de IPDI se observó dentro de este período de tiempo. Las microcápsulas se sintetizaron usando un intervalo de concentraciones de 1,4-butanodiol - 0.06, 0.28, 0.65, 0.94 y 1.14 mol dm⁻³. La morfología de la superficie de todas las microcápsulas obtenidas se analizó usando SEM que revela la formación de microcápsulas que poseían cubiertas exteriores lisas no porosas. Se investigó la lixiviación de IPDI de estas microcápsulas después de un período de 4 semanas a una temperatura de 20°C midiendo la composición del núcleo después de este período de tiempo usando espectroscopía de ¹H RMN pérdida de IPDI de las microcápsulas se redujo significativamente al aumentar la concentración de 1,4 butanodiol, esto puede atribuirse a la formación de una pared de cubierta de poliuretano más densa.

Microcápsulas que comprenden enlace lábil y precursores de la pared de la cubierta de enlace no lábil.

Enlace IX lábil	Enlace XII no lábil	Resistencia
		
100%	0%	Débil
50%	50%	Débil

(continuación)

Enlace IX lábil	Enlace XII no lábil	
20%	80%	Fuerte

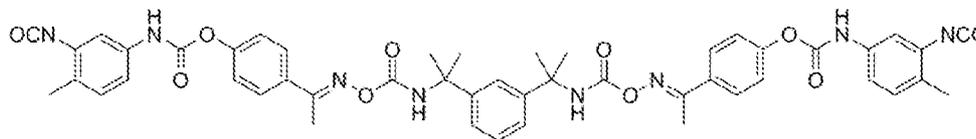
Se descubrió que el uso de una mezcla de precursores de la pared de la cubierta mejoraba la resistencia de la pared de la microcápsula. En el intervalo de 5 a 50% del material térmicamente lábil para la pared de la microcápsula puede conducir a un enlace lábil adecuado

El enlace lábil anterior se rompe a través de una reacción inversa de Diels Alder.

Ruptura de microcápsulas

Las microcápsulas se mezclaron con polibutadieno terminado con hidroxilo y se aplicaron sobre un portaobjetos de microscopio. El portaobjetos del microscopio se montó sobre una etapa caliente y se calentó a 140 °C a una tasa de 5 °C por minuto. La liberación del núcleo de la microcápsula se observó con microscopía óptica. La carga útil de las microcápsulas fue de 0.44 g (44% en peso) de IPDI y 0.21 g (21% en peso) de clorobenceno por 1 g de microcápsulas. La ruptura de la microcápsula puede verse claramente en la figura 3.

Retraso en la curación de HTPB utilizando agentes de entrecruzamiento microencapsulados



IV

El espesor promedio de la pared de la cubierta de la microcápsula sintetizada como se detalla anteriormente, usando el precursor IV, fue de 2.45 micrones, con un diámetro promedio de 68 micrones con un intervalo de diámetro de distribución de tamaño de 22-117 micrones.

Se investigaron las microcápsulas generadas usando IV para el suministro controlado de IPDI en HTPB usando un estímulo externo de calor. Las microcápsulas que comprenden IV se seleccionaron para esta investigación debido a su alta resistencia mecánica y, por lo tanto, pueden resistir las fuerzas de corte cuando se mezclan con HTPB.

Una formulación de HTPB (100 mg), DBTDL (0.24 mg) y microcápsulas que comprenden IV (23 mg) se mezclaron en una composición. Como experimento de control, se generó una segunda formulación compuesta de HTPB (100 mg), DBTDL (0.24 mg) y microcápsulas (18 mg) que no poseen enlaces térmicamente lábiles en la pared de la cubierta de la microcápsula -designada aquí como 'microcápsulas de control'. Ambas mezclas se colocaron entre dos películas de acetato de celulosa y se calentaron a 150°C durante un período de 30 minutos seguido de otras 24 horas a 60 °C. Las pruebas de tracción se realizaron antes y después del calentamiento y revelaron que, tras la exposición al calor, se observó un aumento en la resistencia a la tracción de ambas mezclas, lo que sugiere que se había liberado IPDI de ambas microcápsulas que comprenden IV y microcápsulas de control que conducen a la cura de HTPB. Esta característica podría explotarse como un método de suministro del núcleo de la microcápsula.

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

Una realización de la invención se describirá ahora solo a modo de ejemplo y con referencia a los dibujos adjuntos, de los cuales:-

La Figura 1 muestra un esquema del llenado de un proceso de munición HE

La Figura 2 muestra una microcápsula ópticamente ampliada.

La Figura 3 muestra la progresión de la ruptura térmica de una microcápsula de enlace lábil

La Figura 4 muestra un gráfico de concentración y masa de IPDI en una microcápsula

Volviendo a la figura 1, hay un esquema 1 general, para llenar una munición 6. La formulación 2 de premezcla, es una mezcla del explosivo, aglutinante polimerizable HTBP y otras ayudas de procesamiento, y opcionalmente un catalizador. La formulación 2 de premezcla se agita tal como por un agitador 3. Se añaden microcápsulas que comprenden un reactivo 4 de entrecruzamiento a la premezcla para formar la formulación de curado previo. El reactivo

de entrecruzamiento (no mostrado) puede ser un diisocianato tal como IPDI. El aditivo 5 de curado previo resultante se mezcla a fondo y se transfiere a una munición 6 o molde para su posterior inserción en una munición (no mostrada). La munición 6 cuando se llena con la precura 5 puede exponerse a estímulos externos, tal como el calor, que rompe las microcápsulas 4, provocando la liberación del reactivo de entrecruzamiento. El reactivo de entrecruzamiento y el aglutinante polimerizable HTPB pueden polimerizarse y formar un explosivo 7 unido a polímero.

Volviendo a la figura 2, se proporciona una microcápsula 15 que comprende reactivo de entrecruzamiento. El tamaño de las microcápsulas puede controlarse fácilmente mediante la selección de los medios de agitación. La rata de agitación puede controlar el tamaño del diámetro.

Pasando a la figura 3, se proporcionan fotografías a cuatro temperaturas. Las microcápsulas comprendían el precursor I de la pared de la cubierta. Las microcápsulas se colocaron luego en una platina de microscopio calentada y se observaron a medida que aumentaba la temperatura. Está claro que de 25 °C a 100 °C las microcápsulas 25 están sustancialmente intactas. La estabilidad a estas temperaturas es muy deseable ya que significa, durante el mezclado de la precura, como se destacó anteriormente, que la precura puede calentarse o, si experimenta calentamiento durante la mezcla de la precura (explosivo, HTPB y microcápsulas), que las microcápsulas permanecerán intactas, y no habrá sustancialmente ruptura o liberación del reactivo de entrecruzamiento. A medida que la temperatura aumenta de 130 °C a 160 °C, se pueden observar las microcápsulas 26 rotas, lo que permite la liberación de la carga útil del reactivo de entrecruzamiento. La ruptura en o alrededor de 160 °C, está significativamente por debajo de los +200 °C de la temperatura que puede producir la detonación para la mayoría de los materiales explosivos.

Volviendo a la figura 4, hay un gráfico que muestra el concentrado de IPDI en % en vl frente al % en peso, que muestra que hay un % en peso máximo alcanzable de 60% en peso. Se evaluó la resistencia relativa de las microcápsulas, y se encontró que la inclusión del % en vl preferido era inferior al 80 % en vl, más preferiblemente entre 40 % en vl y 65%, ya que en cantidades muy altas de % en vl el polímero de la pared de la cubierta era demasiado débil. .

REIVINDICACIONES

1. Una composición explosiva maleable de curado previo que comprende un material explosivo, un aglutinante polimerizable y un reactivo de entrecruzamiento microencapsulado, donde dicho reactivo de entrecruzamiento microencapsulado, comprende un reactivo de entrecruzamiento encapsulado en una microcápsula, en la que la microcápsula, comprende un polímero de la pared de la cubierta, seleccionados de poliuretano, materiales celulósicos tal como acetato de celulosa, poliésteres, polibutadienos, polietilenos, poliisobutilenos, PVA, caucho clorado, resinas epoxi, sistemas de poliuretano de dos paquetes, alquido/melanina, resinas de vinilo, alquidos, copolímeros de bloques de butadieno-estireno, poliNIMMO, poliGLYN, GAP y mezclas, copolímeros y/o combinaciones de los mismos, en la que el polímero de la pared de la cubierta de la microcápsula comprende al menos un enlace lábil.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que se selecciona el aglutinante polimerizable, de tal modo que saldrá del reactivo de entrecruzamiento; poliuretanos, materiales celulósicos tal como acetato de celulosa, poliésteres, polibutadienos, polietilenos, poliisobutilenos, PVA, caucho clorado, resinas epoxi, sistemas de poliuretano de dos paquetes, alquidos/melanina, resinas de vinilo, alquidos, copolímeros de bloques de butadieno-estireno, poliNIMMO, poliGLYN, GAP, y mezclas, copolímeros y/o combinaciones de los mismos.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el material explosivo se selecciona de RDX, HMX, FOX-7, TATND, HNS, TATB, NTO, HNIW, GUDN, picrita, nitraminas aromáticas tales como tetrilo, etileno dinitramina, nitroglicerina, trinitrato de butano triol, tetranitrato de pentaeritrol, trinitrotolueno DNAN, oxidantes inorgánicos tales como nitrato de amonio, ADN, perclorato de amonio, sales energéticas de metales alcalinos, sales energéticas de metales alcalinos-térreos y combinaciones de los mismos.
4. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de la pared de la cubierta de la microcápsula y el aglutinante polimerizable se seleccionan sustancialmente del mismo polímero.
5. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un enlace lábil es un enlace térmicamente lábil
6. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el enlace lábil se selecciona de, acetales, isocianatos bloqueados, enlaces de Diels Alder.
7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que los isocianatos bloqueados se seleccionan de heterociclos aromáticos, aminas secundarias, fenoles sustituidos, oximas y amidas.
8. Un proceso para llenar una munición con una composición explosiva homogénea unida a polímero entrecruzada obtenida curando una composición explosiva maleable de curado previo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el método comprende los pasos de:
- i) formar un aditivo de composición explosiva maleable de curado previo, donde dicha composición comprende un material explosivo, un aglutinante polimerizable, un reactivo de entrecruzamiento microencapsulado, que comprende un reactivo de entrecruzamiento encapsulado en una microcápsula;
 - ii) llenar la munición
 - iii) hacer que la microcápsula libere dicho reactivo de entrecruzamiento;
 - iv) hacer que el curado de dicho aglutinante polimerizable forme una composición explosiva fundida unida a polímero.
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el paso de hacer que la microcápsula libere dicho reactivo de entrecruzamiento, se proporciona aplicando al menos un estímulo químico y/o estímulo físico.
10. Una munición que comprende una composición explosiva unida a polímero curado obtenida curando una composición explosiva maleable de curado previo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y microcápsulas rotas.

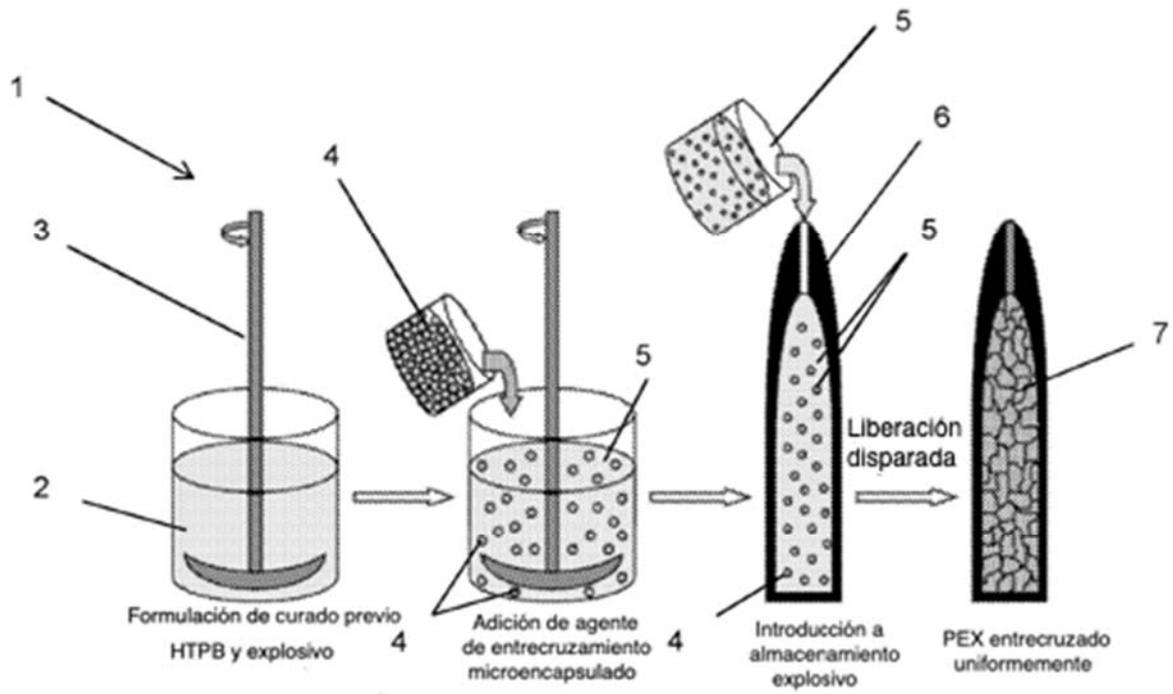


Fig 1

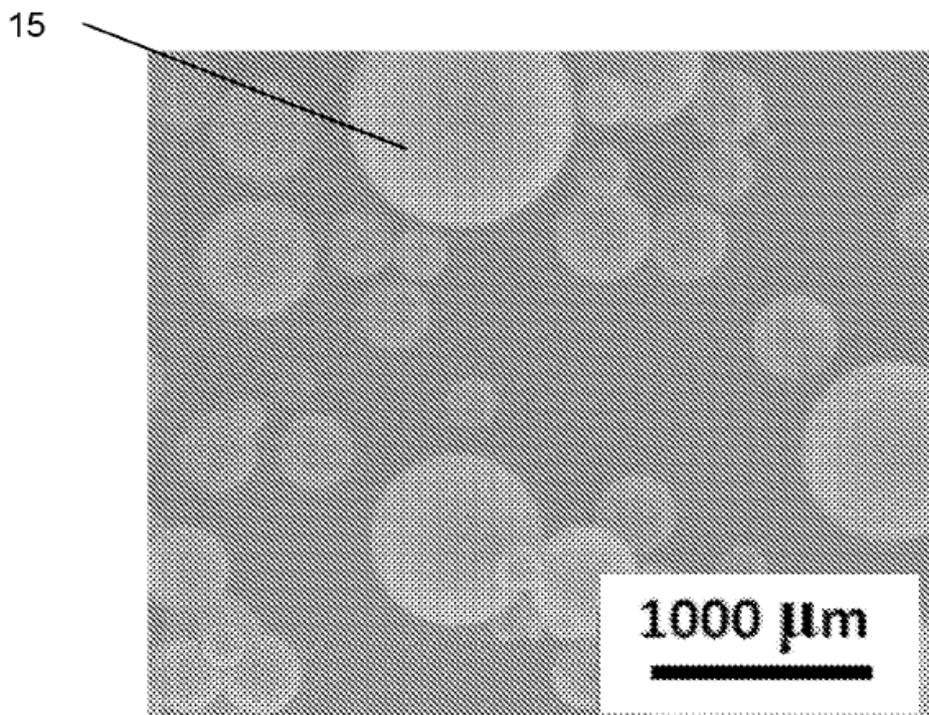


Fig 2

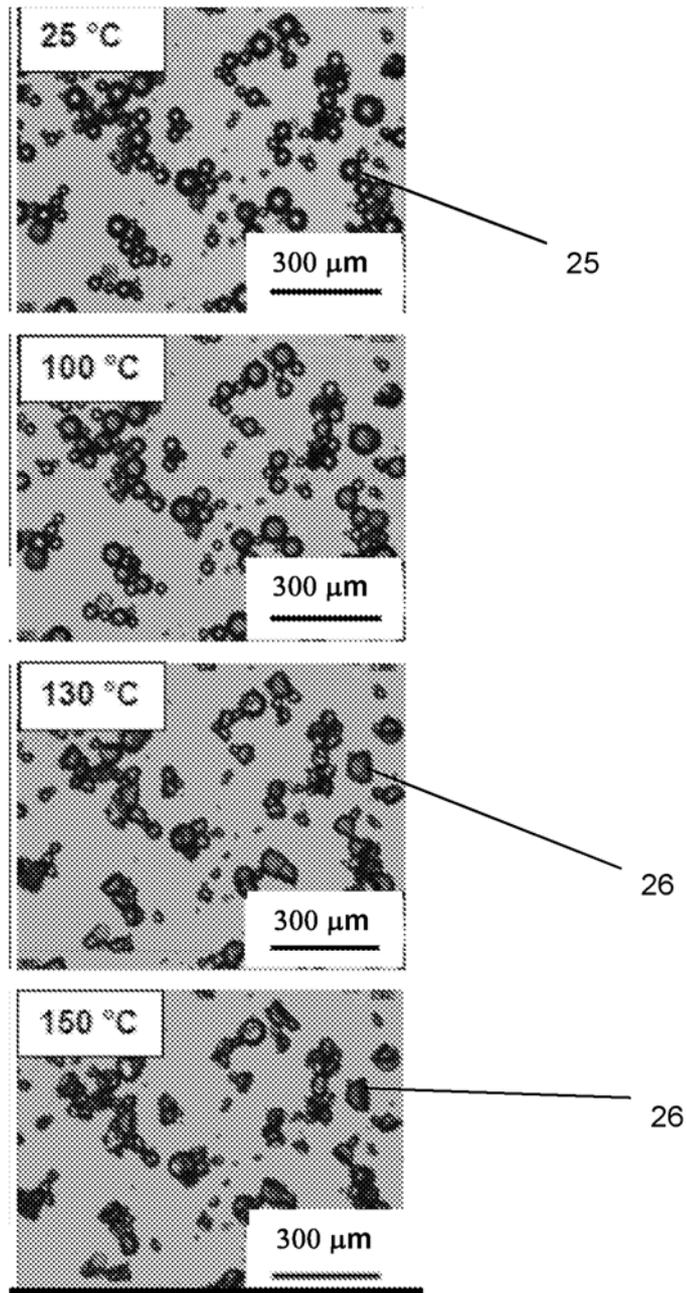


Fig 3

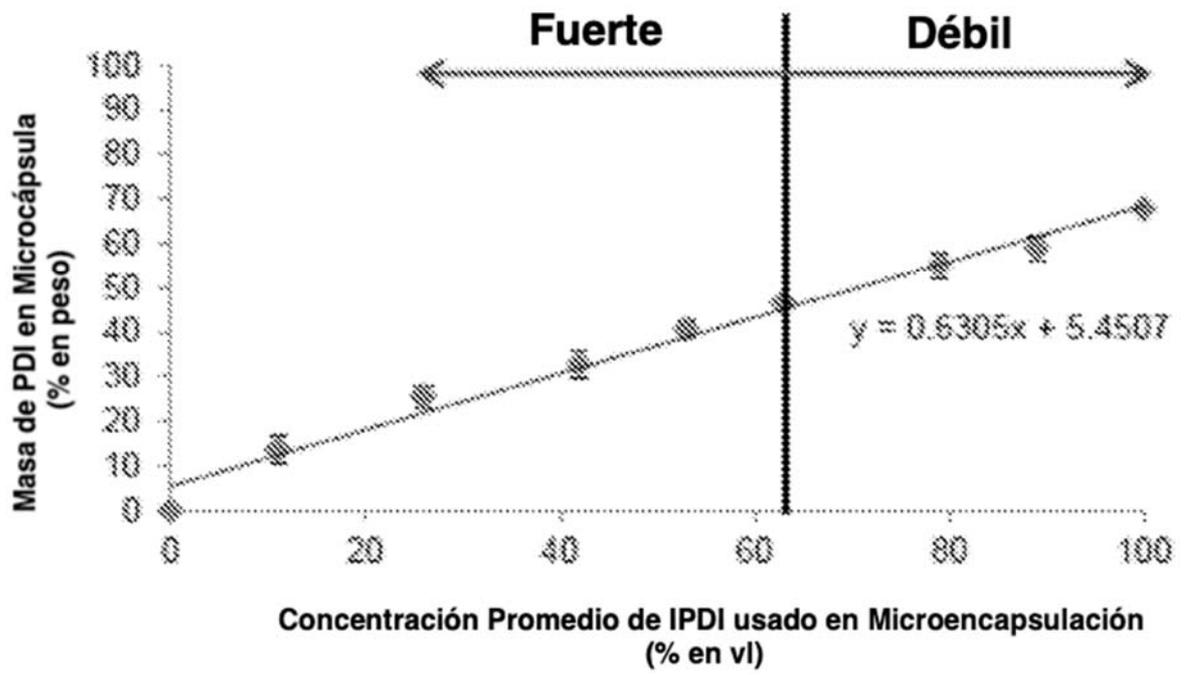


Fig 4