

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-97262  
(P2005-97262A)

(43) 公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
C07D 487/22

F I  
C O 7 D 487/22 C S P

テーマコード (参考)  
4 C O 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 22 O L 外国語出願 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-231295 (P2004-231295)                  (22) 出願日 平成16年8月6日(2004.8.6)                  (31) 優先権主張番号 10/636373                  (32) 優先日 平成15年8月6日(2003.8.6)                  (33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(71) 出願人 598174370                  アライアント・テクシステムズ・インコーポレーテッド                  Alliant Techsystems Inc.                  アメリカ合衆国ミネソタ州55436, エディナ, リンカーン・ドライブ 5050</p> <p>(74) 代理人 100089705                  弁理士 社本 一夫</p> <p>(74) 代理人 100076691                  弁理士 増井 忠式</p> <p>(74) 代理人 100075270                  弁理士 小林 泰</p> <p>(74) 代理人 100080137                  弁理士 千葉 昭男</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサニトロ-2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサアザテトラシクロ [5.5.0.05, 903, 11] -ドデカンの高温結晶化

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発射薬、爆薬等として有用な 2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサニトロ-2, 4, 6, 8, 10, 12-ヘキサアザテトラシクロ [5.5.0.0<sup>5,9</sup>0<sup>3,11</sup>] -ドデカン (CL-20) の -多形相を結晶化する方法を提供する。

【解決手段】 CL-20、少なくとも1種の有機溶媒および少なくとも1種の非溶媒を組み合わせて結晶化溶液を形成し、これを飽和させ、そして約60より高い温度まで加熱し、次いでその有機溶媒を結晶化溶液から真空の適用または乾燥ガスの吹付けにより蒸発、除去し、そのとき同時に十分な量の上記非溶媒を保持してCL-20を -多形相として結晶化させ、最後にその非溶媒スラリーから結晶を濾過、洗浄する工程を含む。この方法によって結晶欠陥がない、高粒子密度の -多形相CL-20結晶が高収率で得られる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

2, 4, 6, 8, 10, 12 - ヘキサニトロ - 2, 4, 6, 8, 10, 12 - ヘキサアザテトラシクロ [5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>] - ドデカン (CL - 20) のイプシロン - 多形相を結晶化する方法であって:

CL - 20、少なくとも 1 種の有機溶媒および少なくとも 1 種の非溶媒を組み合わせる結晶化溶液を形成し;

上記結晶化溶液を飽和させ;

上記溶液を約 60 より高い温度まで加熱し;

上記の少なくとも 1 種の有機溶媒を上記結晶化溶液から除去し、同時に十分な量の上記の少なくとも 1 種の非溶媒を保持して上記 CL - 20 をイプシロン - 多形相として結晶化させ、;そして

上記の少なくとも 1 種の非溶媒を CL - 20 のイプシロン - 多形相から分離する工程を含む上記の方法。

## 【請求項 2】

CL - 20、少なくとも 1 種の有機溶媒および少なくとも 1 種の非溶媒を組み合わせる結晶化溶液を形成する工程が、互いに混和性である少なくとも 1 種の有機溶媒および少なくとも 1 種の非溶媒を組み合わせることを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

CL - 20、少なくとも 1 種の有機溶媒および少なくとも 1 種の非溶媒を組み合わせる結晶化溶液を形成する工程が、CL - 20 を、その CL - 20 を溶解するのに有効な量の少なくとも 1 種の有機溶媒と組み合わせることを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

CL - 20、少なくとも 1 種の有機溶媒および少なくとも 1 種の非溶媒を組み合わせる結晶化溶液を形成する工程が、CL - 20、少なくとも 1 種の有機溶媒、およびその少なくとも 1 種の有機溶媒の沸点よりも少なくとも 10 高い沸点を有する少なくとも 1 種の非溶媒を組み合わせることを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

CL - 20、少なくとも 1 種の有機溶媒および少なくとも 1 種の非溶媒を組み合わせる結晶化溶液を形成する工程が、CL - 20、少なくとも 1 種の有機溶媒、およびその少なくとも 1 種の有機溶媒の沸点よりも少なくとも 15 高い沸点を有する少なくとも 1 種の非溶媒を組み合わせることを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

CL - 20、少なくとも 1 種の有機溶媒および少なくとも 1 種の非溶媒を組み合わせる結晶化溶液を形成する工程が、CL - 20、少なくとも 1 種の有機溶媒、およびその少なくとも 1 種の有機溶媒の沸点よりも少なくとも 20 高い沸点を有する少なくとも 1 種の非溶媒を組み合わせることを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

CL - 20、少なくとも 1 種の有機溶媒および少なくとも 1 種の非溶媒を組み合わせる結晶化溶液を形成する工程が、CL - 20、エチルアセテート、およびホルメートまたはアセテートを組み合わせることを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

CL - 20、少なくとも 1 種の有機溶媒および少なくとも 1 種の非溶媒を組み合わせる結晶化溶液を形成する工程が、CL - 20、エチルアセテートおよびベンジルホルメートを組み合わせることを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

CL - 20、少なくとも 1 種の有機溶媒および少なくとも 1 種の非溶媒を組み合わせる結晶化溶液を形成する工程が、CL - 20、エチルアセテートおよびベンジルアセテートを組み合わせることを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

CL - 20、少なくとも1種の有機溶媒および少なくとも1種の非溶媒を組み合わせる結晶化溶液を形成する工程が、CL - 20、少なくとも1種の有機溶媒、並びにアリアルホルメートおよびアリアルアセテートより成る群から選ばれる少なくとも1種のエステルを含む少なくとも1種の非溶媒を組み合わせることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

結晶化溶液を飽和させる工程が、少なくとも1種の有機溶媒を飽和または過飽和結晶化溶液が形成されるまで蒸発させることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項12】

結晶化溶液を飽和させる工程が、結晶化溶液に追加のCL - 20を飽和または過飽和結晶化溶液が形成されるまで加えることを含む、請求項1に記載の方法。

10

【請求項13】

結晶化溶液を約60より高い温度まで加熱する工程が、結晶化溶液を約60超から約130までの温度まで加熱することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項14】

結晶化溶液を約60より高い温度まで加熱する工程が、結晶化溶液を約71～約94の温度まで加熱することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項15】

少なくとも1種の有機溶媒を結晶化溶液から除去する工程が、少なくとも1種の有機溶媒を蒸発させることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項16】

結晶化溶液に補助非溶媒を加えることをさらに含む、請求項1に記載の方法。

20

【請求項17】

結晶化溶液に補助非溶媒を加える工程が、ナフテン系油またはパラフィン系油を結晶化溶液に加えることを含む、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

結晶化溶液に補助非溶媒を加える工程が、補助非溶媒を結晶化溶液に約20:80～約60:40の、少なくとも1種の非溶媒に対する補助非溶媒の重量比で加えることを含む、請求項16に記載の方法。

【請求項19】

イプシロン - 多形相CL - 20のシード結晶を飽和結晶化溶液に加えることをさらに含む、請求項1に記載の方法。

30

【請求項20】

CL - 20のイプシロン - 多形相を飽和結晶化溶液からイプシロン - 多形相CL - 20シード結晶上に成長させることをさらに含む、請求項19に記載の方法。

【請求項21】

およそ2.035 g/mLの粒子密度を有する2, 4, 6, 8, 10, 12 - ヘキサニトロ - 2, 4, 6, 8, 10, 12 - ヘキサアザテトラシクロ[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]<sup>1</sup> - ドデカン (CL - 20) のイプシロン - 多形相を含む、CL - 20の組成物。

【請求項22】

およそ2.034 g/mLからおよそ2.036 g/mLの範囲の平均粒子密度を有する2, 4, 6, 8, 10, 12 - ヘキサニトロ - 2, 4, 6, 8, 10, 12 - ヘキサアザテトラシクロ[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]<sup>1</sup> - ドデカン (CL - 20) のイプシロン - 多形相、並びにバインダー、可塑剤、燃料、無機酸化剤、硬化剤およびそれらの組み合わせより成る群から選ばれる成分を含む爆発性組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

優先権の請求

この出願は、2000年10月6日に提出された米国特許仮特許出願第60/238, 008号の優先権出願日の利益を請求している、2001年10月5日に提出された、出

50

願中の米国特許出願第09/972,360号の一部継続出願に対して優先権を主張するものである。

【0002】

政府のライセンス権

米国政府はこの発明に一括払いライセンスを、そして、限られた状況において、特許権者に、Naval Surface Warfare CenterのIndian Head Divisionにより認められた契約N00174-99-C-0030の合意事項によって与えられる妥当な期間で他者にライセンスするよう求める権利を有する。

【0003】

技術分野

本発明は、以後CL-20と称される2,4,6,8,10,12-ヘキサニトロ-2,4,6,8,10,12-ヘキサアザテトラシクロ[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]-ドデカンを経結晶化する改善された方法に関する。さらに詳しくは、本発明はCL-20のイプシロン-多形相を経結晶化する高温法に関する。

【背景技術】

【0004】

背景

現存する多くの発射薬系および武器系にとって、推進および爆発性能に関して決定的成分は、CL-20のような酸化剤またはエネルギー性充填剤である。性能出力に実質的な増加があるCL-20は、発射薬および爆薬のエネルギー容量に関して重要な機会を与える有機酸化剤/充填剤である。例えば、武器系におけるエネルギー性充填剤または発射薬成分としてCL-20を用いると、増加した抗装甲貫通力(anti-armor penetration)、向上したミサイルペイロード速度および射程、増加した魚雷有効距離および致死性、並びに改善された火砲発射薬起動力を与えることができる。

【0005】

発射薬系および武器系におけるCL-20の性能は、CL-20の結晶多形相に著しく依存している。CL-20は、アルファ-多形相(“ $\alpha$ -多形相”)、ベータ-多形相、イプシロン-多形相(“ $\epsilon$ -多形相”)およびガンマ-多形相を含めて幾つかの異なる結晶多形相を有する。 $\epsilon$ -多形相はこの技術分野で公知であって、それは他の多形相に比較して高エネルギー性能、高密度および低感受性を有し、このことが $\epsilon$ -多形相を経発射薬系および武器系における使用に対して一層望ましいものにしてしている。しかし、多くの従来のCL-20合成技術は、 $\epsilon$ -多形相よりもはるかに低い密度を有する $\alpha$ -多形相を主要な結晶多形相として生成させる。従って、多くの従来技術によって合成されたCL-20は、これを溶解および再結晶化して $\epsilon$ -多形相の割合を増加させなければならない。

【0006】

CL-20は、従来は、CL-20をエチルアセテートから沈殿させるためにクロロホルム非溶媒を用いて結晶化された。クロロホルムはCL-20の望ましい $\epsilon$ -多形相を常にかつ再現可能に生成させることが見いだされたのである。しかし、クロロホルムを非溶媒として使用することの1つの不利な点は、 $\epsilon$ -多形相CL-20の結晶構造中にポイドおよび多重結晶形(multiple crystalline shapes)(凝集体)のような欠陥がしばしば見いだされることである。この従来技術の別の不利な点は、クロロホルムおよびエチルアセテートは蒸留で効果的かつ効率的に分離できず、このことがそれらの再使用を面倒なものにするということである。クロロホルムは容易には再使用できないので、連続排出物の塩素化廃棄物の流れは環境上許容できるやり方で廃棄されなければならない。塩素化化合物は潜在的にオゾン消耗の一因となるので、クロロホルムおよび他の塩素化物の廃棄物廃棄は面倒なものである。それ故、塩素化またはハロゲン化廃棄物の排出物を生成させずに結晶化プロセス内に再循環させることができる溶媒および非溶媒を用いてCL-20を $\epsilon$ -多形相に結晶化させることが有利である。

【0007】

クロロホルムおよび他の塩素化溶媒および非溶媒の使用を避けるCL-20の結晶化技

10

20

30

40

50

術は、エチルアセテートのようなCL-20用溶媒を含む溶液にCL-20を溶解することを述べる、Johnston等に付与された米国特許第5,874,574号明細書に開示されている。次に、CL-20の $\beta$ -多形相を結晶化させるために、乾燥CL-20用溶媒相に低密度のCL-20用非溶媒が加えられる。非溶媒に、ベンゼンおよびトルエン等のような芳香族化合物、および炭素数が比較的少ない炭化水素がある。この方法の1つの欠点は、しかし、CL-20結晶の多重相が形成されることである。結晶形に均一性を欠くことはCL-20がブレンドされる組成物の粘度を上昇させるが、これは高固体配合量を達成する能力に悪影響を及ぼす。また、CL-20の別々の製造ロット間で均一性を欠くことは、CL-20を含有する爆薬および発射薬の予測可能性を低下させる。

#### 【0008】

10

もう1つのCL-20結晶化技術はBescond等に付与された米国特許第5,973,149号明細書に開示されているもので、この発明では $\beta$ -多形相CL-20は有機溶媒および非溶媒の飽和溶液から結晶化せしめられる。有機溶媒はエステル、ニトリット、エーテルまたはケトン(アセトンを除く)である。非溶媒は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素またはそれらの混合物である。飽和溶液は $\beta$ -多形相CL-20の結晶で播種され、次いで蒸発により濃縮されて10~100ミクロン範囲内の粒度部分を有するCL-20粒子を生成させる。これら結晶の小さい粒度は、比較的遅い燃焼速度が望まれるか、または要求通りの加工性および/または弾道性を得るために双峰か三峰のいずれかの配合物が必要とされる場合には不利である可能性がある。

#### 【0009】

20

これらの問題を克服するためには、再現性のある結晶形および卓越した品質を有するCL-20の $\beta$ -多形相を高収率で生成させる方法を提供することが望ましいだろう。この方法は、環境に優しく、また既知の方法よりも経済的に効率的であるべきである。

#### 【発明の開示】

#### 【0010】

本発明はCL-20の $\beta$ -多形相を結晶化する方法に関する。この方法は、CL-20、少なくとも1種の有機溶媒および少なくとも1種の非溶媒を組み合わせて結晶化溶液を形成する工程を含む。有機溶媒はエチルアセテートであることができ、また非溶媒はベンジルアセテートまたはベンジルホルメートのようなホルメートまたはアセテートであることができる。補助非溶媒が結晶化溶液中で随意に使用できる。補助非溶媒はナフテン系油および/またはパラフィン系油であることができる。結晶化溶液は飽和され、そして約71~約94 $^{\circ}$ Cのような約60 $^{\circ}$ Cより高い温度まで加熱される。その飽和結晶化溶液には、随意に $\beta$ -多形相CL-20のシード結晶を加えることができる。その有機溶媒が結晶化溶液から、CL-20を $\beta$ -多形相として結晶化させるのに十分な量の上記の少なくとも1種の非溶媒を保持しながら除去される。その有機溶媒は結晶化溶液から真空下で、または結晶化溶液一面に乾燥ガスを吹き付けることによって蒸発させて、CL-20の $\beta$ -多形相の非溶媒中スラリーをあとに残すことができる。

30

#### 【0011】

本発明は、また、およそ2.034g/mLからおよそ2.036g/mLまでの範囲の平均粒子密度を有するCL-20の $\beta$ -多形相を含むCL-20の組成物に関する。CL-20の $\beta$ -多形相は、バインダー、可塑剤、燃料、無機酸化剤、硬化剤またはそれらの組み合わせのような追加成分を含む爆発性組成物中で使用することができる。

40

#### 【0012】

発明を実施するための最良の形態

CL-20の $\beta$ -多形相は、CL-20の結晶を、少なくとも1種の有機溶媒および少なくとも1種の非溶媒を含んでいる溶液から結晶化させることによって製造される。このCL-20の $\beta$ -多形相は、上記の有機溶媒、非溶媒およびCL-20を含んでいる結晶化溶液から60 $^{\circ}$ Cより高い温度において結晶化させることができる。結晶化溶液中で使用されるCL-20は、 $\beta$ -多形相、ベータ-多形相、 $\gamma$ -多形相および/またはガンマ-多形相の混合物のようなCL-20多形相の混合物を含んでいることができる。

50

## 【0013】

本発明の結晶化方法は、常用の合成ルートで合成されたCL-20を結晶化させるために用いることができる。CL-20を色々な前駆体から合成する種々の方法がこの技術分野で知られている。そういうことで、CL-20の合成はそれ自体としては本明細書において詳細には説明されない。本発明の方法は、2,6,8,12-テトラアセチル-2,4,6,8,10,12-ヘキサアザテトラシクロ-[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]-ドデカン(“TADH”または“TADA”)をニトロ化することによって合成されたCL-20を結晶化するのに特に有用であるだろう。EP0753519号明細書に記載されるようなTADHのニトロ化はこの技術分野で公知である。このニトロ化は、硝酸(“HNO<sub>3</sub>”)および強酸、例えば硫酸(“H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”)を含む混酸中で実施することができる。硫酸が硝酸との組み合わせで使用できるけれども、硝酸を単独で使用することも企図される。TADHをニトロ化する方法の1例によれば、そのニトロ化は、約6:4~約8:2の範囲内の、例えば約7:3の硝酸対硫酸(HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)の重量比を用いて85において行うことができる。混酸(ミリリットル)対TADH(グラム)の比は、約4:1~約8:1のような、または約6:1のような約3:1~約30:1の範囲内であることができる。この酸混合物は約8重量%までの水を含むことができる。しかし、酸混合物は水を実質的に含まないことも企図される。例えば、酸混合物は水を約2.5重量%未満、例えば水を1重量%未満有することができる。CL-20供給材料は、結晶化に先立って、硝酸および硫酸のような全ての残留酸を中和するために予備処理することができる。例えば、CL-20供給材料は重炭酸ナトリウムのような中和剤で処理することができる。

10

20

## 【0014】

TADHは日本、大阪のAsahi社から入手することができる。TADH、また、前駆体としてのヘキサベンジルヘキサアザイソウルチタン(hexabenzylhexaazaisowurtzitane): (“HBIW”)から製造することもできる。TADHのHBIWからの製造は、例えばEP0753519号明細書に記載されている。HBIWは、Nielsen等によって“Polyazapolycyclics by Condensation of Aldehydes with Amines. 2. Formation of 2,4,6,8,10,12-Hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetra-cyclo[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]-dodecanes from Glyoxal and Benzylamines”、Journal of Organic Chemistry、第55巻、第1459-66頁(1990年)および米国特許第5,723,604号明細書において説明されている手順に従って合成することができる。

30

## 【0015】

CL-20を合成する1つの方法を上記で説明したが、本発明の結晶化方法はTADF(「テトラアセチルジホルミルヘキサアザイソウルチタン」)のような他の前駆体から製造されたCL-20についても行えることが理解される。

## 【0016】

結晶化溶液中で使用される前記の少なくとも1種の有機溶媒と少なくとも1種の非溶媒とは互いに混和性であることができる。有機溶媒と非溶媒とは混和性であることが望ましいが、有機溶媒と非溶媒とは部分的に混和性または互いに不混和性であることができることも企図される。本明細書で使用される用語「有機溶媒」は、少なくとも10%重量/重量(g/g)のCL-20が溶ける有機溶媒を意味する。有機溶媒に少なくとも20%重量/重量(g/g)のCL-20が溶けることが望ましい。言い換えると、有機溶媒は比較的高いCL-20溶解度を有する。より低いCL-20溶解度を有する有機溶媒を使用することも企図される；しかし、これはより高いCL-20溶解度を有する有機溶媒を使用するよりも経済的実施性が低いだろう。有機溶媒は、また、上記非溶媒の沸点に比較して相対的に低い沸点を有することができる。この有機溶媒の低沸点は、CL-20結晶を集めるのに十分な非溶媒を結晶化溶液中に残しつつその有機溶媒を蒸発させることができる。有機溶媒は非ハロゲン化溶媒であることができ、そして、その溶媒として、限定されるものではないが、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテートおよびイソプロピルアセテートのような低級アルキルアセテート；アセトンおよびメチルエチルケトンのようなケトン；テトラヒドロフランのような環状エーテル；ニトロメタン；およ

40

50

びアセトニトリルを挙げることができる。1つの態様では、エチルアセテートが、塩素化溶媒に比較してのその低沸点および環境許容性の故に上記有機溶媒として用いられる。有機溶媒は、また、ハロゲン化アセテートまたはハロゲン化ケトンのようなハロゲン化溶媒であることができる。結晶化溶液中では、結晶化の開始に先だってCL-20を完全に溶解させるのに有効な量の有機溶媒が用い得る。

#### 【0017】

CL-20結晶を受容するための十分な量の非溶媒を保持しつつ、有機溶媒をCL-20から蒸発等によって分離するのを可能にするために、結晶化溶液中で使用される非溶媒は低揮発性、および有機溶媒の沸点よりも少なくとも約10 高い沸点を有することができる。例えば、非溶媒の沸点は有機溶媒(1種または複数種)の沸点よりも少なくとも15 高い、または少なくとも20 高いことができる。結晶化溶液中で使用される非溶媒として、有機エステルのような、有機溶媒の蒸気圧に比較して周囲圧力において相対的に低い蒸気圧を有する少なくとも1種のホルメートまたは少なくとも1種のアセテートを挙げることができる。非溶媒はアリアルホルメートまたはアリアルアセテートであることができる。アリアルホルメートの例に、限定されるものではないが、フェニルホルメート；ベンジルホルメートおよびフェネチルホルメートのようなフェニルアルキルホルメート、並びに1-メチルプロピルベンゾイルホルメートのようなベンゾイルホルメートがある。アリアルホルメートは、また、4-メトキシベンジルホルメートの場合におけるような置換基、多重ホルメート部分(multiple formate moieties)および/またはヘテロ原子を含んでいてもよい。アルキルホルメート(例えば、ヘプチルホルメート)、エチレングリコールジホルメート、トリエチレングリコールジホルメートおよびジエチレングリコールジホルメートのような非芳香族ホルメートも、結晶化溶液中で使用される有機溶媒が十分に低い沸点を有する限り非溶媒として使用することができる。アリアルアセテートの例には、限定されるものではないが、フェニルアセテート；ベンジルアセテートおよびフェネチルアセテートのようなフェニルアセテート；並びに1-メチルプロピルベンゾイルアセテートのようなベンゾイルアセテートがある。アリアルアセテートも、4-メトキシベンジルアセテートの場合におけるような置換基、多重アセテート部分および/またはヘテロ原子を含んでいてもよい。アルキルアセテート(例えば、ヘプチルアセテート)、エチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジアセテートおよびジエチレングリコールジアセテートのような非芳香族アセテートも、有機溶媒が十分に低い沸点を有する限り非溶媒として使用することができる。1つの態様において、非溶媒はベンジルアセテートおよびベンジルホルメートである。

#### 【0018】

これらの基準を満たす有機溶媒および非溶媒を選ぶことによって、その非溶媒は有機溶媒が真空下で、または窒素のような乾燥ガスの助けを借りて蒸発されるときでも、その有機溶媒の蒸発中に保持され得る。

#### 【0019】

非溶媒は結晶化溶液中に約2:1以上の非溶媒対CL-20の重量比で存在することができる。例えば、非溶媒は約5:1~約8:1の範囲内で存在することができる。約3:1未満の非溶媒対CL-20の存在は、結晶化中にCL-20の中に欠陥を形成させることがある。他方、約8:1超の重量比で運転することは、これらの高い比を使用することはより長い加工処理時間、より多くの人力およびより大きな運転装置を必要とすることであるので、経済的に非効率である。また、CL-20をその溶液を飽和させ、そして結晶化を開始する前に有機溶媒および非溶媒に完全に溶解させることが望ましい。過剰の非溶媒はCL-20を全部その溶液に溶解させる能力を妨害する可能性がある。

#### 【0020】

ホルメート類およびアセテート類のような非溶媒は、単独で、或いは互いに組み合わせて使用してもよいし、また随意に補助非溶媒と組み合わせて使用してもよい。例えば、非溶媒は、補助非溶媒としてナフテン系および/またはパラフィン系油のような炭化水素混合物と組み合わせて使用することができる。補助非溶媒の例として、限定されるものでは

ないが、精製されたナフテン系またはパラフィン系油であるSTANPLAS(登録商標)100、STANPLAS(登録商標)300、STANPLAS(登録商標)500、STANPLAS(登録商標)1200、SUNPAR(登録商標)120およびSUNPAR(登録商標)150を挙げることができる。STANPLAS(登録商標)油はHarwick Standard Distribution Corp.(OH州、アクロン)を通じて配布されている。SUNPAR(登録商標)油はSun Oil Company N.V.(ベルギー)から入手できる。別の有用な補助非溶媒はポリ(プロピレングリコール)("PPG")である。補助非溶媒は、また、ヘキサン、ヘプタン、オクタンおよびそれらより長い鎖長のもののような炭化水素、並びに分枝、環状、芳香族およびハロゲン化炭化水素であることができる。さらに、許容できる沸点を有するエーテルも補助非溶媒として用いることができる。補助非溶媒は結晶化したCL-20の結晶化溶液中における溶解度を、有機溶媒が蒸発するにつれて低下させることができ、このことが回収CL-20結晶の収率を増加させる。結晶化溶液中で使用される補助非溶媒の量は、最高の収率をもたらし、同時に許容できる単結晶の幾何学的形状をなおも維持する濃度によって決めることができる。補助非溶媒は約90:10以下の補助非溶媒対非溶媒の重量比で存在することができる。例えば、補助非溶媒は約20:80~約60:40、例えば約50:50の範囲内で存在することができる。以下の実施例はSTANPLAS(登録商標)100を補助非溶媒として用いることを記載するが、本発明では他の補助非溶媒も使用できることが理解される。さらに、補助非溶媒は結晶化溶液中で随意に使用されるが、その使用は - 多形相を結晶化するよりコスト効果のある方法をもたらし得ることが理解される。

10

20

30

40

50

#### 【0021】

結晶化溶液を形成するためにCL-20、有機溶媒および非溶媒を組み合わせる順序は、本発明の実施可能性に決定的に重要であるという訳ではない。それ故、多くの順序がこれらの成分を組み合わせて結晶化溶液を形成するために企図される。例えば、CL-20を有機溶媒に溶解し、この混合物を非溶媒に加えることができる。別法として、CL-20、有機溶媒および非溶媒を組み合わせることもできる。結晶化溶液がいったん調製されたら、その結晶化溶液は色々な技術で飽和または過飽和させることができる。本明細書で使用される飽和溶液はそれらの飽和点にある、またはそれらの飽和点を越えている(即ち、過飽和の)溶液を包含する。例えば、十分な容量の非溶媒を、飽和点に到達させ、または飽和点を越えさせるように結晶化溶液に加えることができる。別法として、結晶化溶液は、その結晶化溶液に追加のCL-20を導入し、その結晶化溶液から有機溶媒の一部を蒸発させ、またはそれらの組み合わせを実施することによって飽和させることができる。その有機溶媒は、これを、真空下で、または窒素のような吹込み用乾燥ガス等の存在下で結晶化溶液から蒸発または除去することができる。

#### 【0022】

CL-20の - 多形相は、その - 多形相のシード結晶を結晶化溶液に加え、そしてその有機溶媒を蒸発させることによって飽和または過飽和溶液から結晶化させることができる。 - 多形相シード結晶はおよそ30 $\mu$ mからおよそ200 $\mu$ mの範囲の直径を有することができる。しかし、それより小さいまたは大きい直径を有する - 多形相シード結晶を使用してもよい。この範囲の - 多形相シード結晶を得るために、 - 多形相CL-20結晶は、流体エネルギーミルまたはボールミルによるような、この技術分野で公知の技術で粉碎または微粉碎することができる。例えば100 $\mu$ m超から約200 $\mu$ mまでの直径を有する - 多形相CL-20結晶は、約30 $\mu$ m以下の直径まで粉碎することができる。飽和溶液に加えられるCL-20シード結晶の量は、成長されるべき結晶の所望結晶サイズに依存するだろう。CL-20シード結晶は、飽和溶液に、およそ0.001g/溶解CL-20 $\cdot$ 100gからおよそ10g/溶解CL-20 $\cdot$ 100gまでの範囲の量で加えることができる。例えば、CL-20シード結晶は、およそ0.005g/溶解CL-20 $\cdot$ 100gからおよそ1.5g/溶解CL-20 $\cdot$ 100gまでの範囲の量で加えることができる。

#### 【0023】

以下の実施例はシード結晶を用いることを記載するが、CL-20の - 多形相は、ま



た、シード結晶を使用しないで結晶化溶液から結晶化させることもできることが理解される。例えば、有機溶媒は、本明細書で詳細に説明されるように、結晶化溶液を約60 超から約130 までのような温度で加熱することによって結晶化溶液から除去または蒸発させることができる。

【0024】

有機溶媒は、結晶化溶液中に存在するいかなる水も同時に除去するために、結晶化溶液から共沸蒸発させることができる。有機溶媒の共沸蒸発は結晶化溶液中へのCL-20シード結晶の導入に続いて行うことができる。或いはまた、有機溶媒の共沸蒸発はシード結晶の導入と一部または完全に重なり合ってもよい。例えば、CL-20シード結晶は、大量の有機溶媒をCL-20の結晶化溶液からの同時結晶化なしで蒸発させることによって引き起こされ得る過度の過飽和の発生前に、結晶化溶液に加えることができる。

10

【0025】

高結晶化速度は許容できる結晶化温度を選ぶことによって避けることができる。2001年10月5日に出願された米国特許出願第09/972,360号明細書に記載されるように、以前は、最適結晶化温度は約25~約60 の範囲であると考えられていた。この範囲内の結晶化温度では、有機溶媒の蒸発または除去におよそ16時間掛かり、その結果過剰の製品消耗および要員の労働賃金をもたらされた。また、過剰の有機溶媒が結晶化溶液中に残存し、その結果としてLC-20の - 多形相の収率が約60%となることも観察された。さらに、60 よりも高い温度で運転することは所望とされる - 多形相以外の多形相の形成をもたらすと考えられた。

20

【0026】

最近、 - 多形相を得るのに60 よりも高い結晶化温度を用いてもよいことが確認された。例えば、 - 多形相は約60 超から約130 までの範囲のある結晶化温度において得ることができる；但し、この範囲は有機溶媒および非溶媒の沸点に依存して僅かに変わ得る。例えば、結晶化は約71~約94 の温度において遂行することができる。結晶化温度を上げることによって、結晶化溶液からの有機溶媒の除去速度を増大させることができ、それが有機溶媒を除去するのに要する時間を減少させる。特定の理論に結びつけられるものではないが、この温度範囲での非溶媒および随意的補助非溶媒の存在が、1つの多形相から別の多形相への転化（または形態変異：morphing）を減少させる助けとなると考えられる。これに対して、ニートCL-20結晶（有機溶媒、非溶媒および/または補助非溶媒なしのCL-20結晶）を60 超で加熱することはガンマー多形相を生成させる。

30

【0027】

60 よりも高い温度は、また、結晶化溶液から有機溶媒を完全に除去することができ、その結果として60 よりも低い温度で得られる収率に比較して - 多形相の増加した収率をもたらされる。例えば、およそ60%より高い収率、例えばおよそ75%からおよそ85%までの範囲の収率が達成され得る。CL-20の結晶化中に有機溶媒の実質的部分（例えば、有機溶媒の約90重量%）を除去しないことは、低回収率、および回収中に起こるCL-20の結晶性における欠陥に至る可能性がある。

【0028】

本発明による - 多形相を商業的な量で製造するために、CL-20を結晶化するのに適切な常用反応器が用い得る。例えば、Tycon Reactor社（イタリア、ヴェニス）から入手できるモデルNo. QA1500 GUSのような500ポンド反応器が使用できる。反応器は、結晶化溶液の成分を混合するように形作られた、攪拌シャフトのような混合装置を含んでいることができる。反応器は、また、結晶化溶液の上に真空を適用するか、または乾燥ガスを向けるように形作られた出入口を含んでいることができる。さらに、反応器は可変温度設定ができるように形作られている温度装置を含んでいることができる。例えば、この温度装置として水ジャケットを挙げることができ、この場合その水ジャケット中の水に適用された熱が反応器に伝達される。

40

【0029】

50

有機溶媒を除去し、そしてCL-20の - 多形相を非溶媒中で結晶化させた後、その結晶CL-20は固-液分離技術によって非溶媒から分離することができる。固-液分離技術はこの技術分野で公知であり、従ってそれ自体としては本明細書で詳しくは議論されない。例えば、 - 多形相CL-20結晶は、これを非溶媒から濾過し、次いで有機液体で洗浄することができる。粘稠な非溶媒が用いられるならば、その非溶媒の粘度を、低粘度を有する回収用非溶媒で結晶化溶液を希釈することによって下げることが必要であるか、または望ましいだろう。 - 多形相CL-20結晶を洗浄し、そして適切な場合は非溶媒の粘度を低下させるための有機液体の例として、限定されるものではないが、イソプロパノール、エタノール、およびジアルキルエーテルのようなエーテルを挙げることができる。例えば、ジエチルエーテルが用い得る。塩化メチレンのような塩素化溶媒も使用することができる。しかし、塩素化溶媒はそれらの使用が環境問題を起こすので望ましさが低い。

10

#### 【0030】

本発明の結晶化法は、結晶欠陥がほとんどない高品質の - 多形相CL-20結晶を生成させることができる。この - 多形相CL-20結晶はおよそ1 $\mu$ mからおよそ1mmまでの範囲の直径を有することができる。 - 多形相CL-20結晶はおよそ30 $\mu$ mからおよそ300 $\mu$ mまでの直径を有することが望ましい。 - 多形相CL-20結晶は、また、従来技術によって結晶化された - 多形相CL-20結晶よりも高い粒子密度を有することができる。言い換えると、本発明の - 多形相CL-20結晶のより大きな割合が、従来技術によって結晶化された - 多形相CL-20結晶よりも高い粒子密度を有することができる。例えば、本発明の方法によって結晶化された - 多形相CL-20結晶は、およそ2.018g/mLからおよそ2.044g/mLまでの範囲の粒子密度分布を有することができる。本発明の方法によって結晶化された - 多形相CL-20結晶の平均粒度密度は、およそ2.034g/mLからおよそ2.036g/mLまでの範囲であることができる。本発明の - 多形相CL-20結晶は、また、既知の技術によって結晶化されたCL-20と比較して向上した再現性とより低い衝撃感受性も示す。さらに、CL-20が溶解され、そして最後に結晶化される溶液は、それが塩素化合物、およびClean Air Actの下で有害空気汚染物質(Hazardous Air Pollutants: "HAP類")と規定されている他の化合物を含まない故に、環境上許容できる。溶媒および非溶媒の両溶媒はさらなる処理または精製なしでさらに加工するために再循環することができる。

20

30

#### 【0031】

本発明の - 多形相CL-20結晶は、発射薬、爆薬または花火調合物を製造するために、適切な量のバインダー、可塑剤、燃料、無機酸化物、硬化剤および/またはこの技術分野で公知の他の成分と組み合わせることができる。発射薬、爆薬および花火の製造は、適切な成分および加工処理工程の選択を含めてこの技術分野で知られており、従って、それ自体については、本明細書で詳しくは説明されない。これらの - 多形相CL-20結晶は、初期または従来技術によって結晶化された - 多形相CL-20結晶よりも容易に発射薬、爆薬または花火調合物に加工することができる。

#### 【0032】

次の実施例は本発明の態様をさらに詳細に説明するのに役立つ。これらの実施例はこの発明の範囲に関して網羅または限定するものと解されるべきではない。

40

#### 【実施例】

#### 【0033】

##### 実施例1

CL-20の - 多形相の94 における2.0グラム結晶化

2.0グラムのCL-20、6.0グラムのエチルアセテート、6.0グラムのベンジルホルメートおよび4.0グラムのSTANPLAS(登録商標)100を1つ口、250mLの丸底フラスコに加えて結晶化溶液を形成した。CL-20がいったん溶解されたら、その結晶化溶液を回転蒸発器の上に置き、そしてその結晶化溶液に渦巻き運動を与えながら94 の水温まで加熱した。結晶化溶液の成分が溶解し、そして結晶化溶液が均質になった

50

とき、そのエチルアセテートの約半分が除去されるまで結晶化溶液の上に真空をおよそ5分間適用した。この結晶化溶液にCL-20の $\beta$ -多形相のシード結晶を加えながら、その真空を開放した。上記真空を再確立し、そしてその水浴の温度をエチルアセテートが完全に除去されるまで94℃に保持した。エチルアセテートが除去されるにつれて結晶が成長した。これらの結晶はベンジルホルメートとSTANPLAS(登録商標)100とのスラリー中に残った。このスラリーを冷却し、そしてその結晶を濾過し、洗浄した。1.5グラムの結晶が得られたが、これはおよそ85%の収率となる。この結晶のフーリエ変換赤外(“FTIR”)分析は、 $\beta$ -多形相が得られたことを示した。

【0034】

#### 実施例2

10

CL-20の $\beta$ -多形相の71℃における200グラム結晶化

400グラムのSTANPLAS(登録商標)100および600グラムのベンジルホルメートを2リットルのCL-20反応器に秤量した。その水ジャケットの温度を71℃に保持した。その液体のレベルにマークを付けた。200グラムのCL-20を600グラムのエチルアセテートに溶解し、そして上記CL-20反応器に加えた。この結晶化溶液の上に10.5cmHgの真空を適用した。真空を適用しておよそ27分後、エチルアセテートのおよそ40%が除去されたときに、 $\beta$ -多形相のシード結晶を加えた。上記真空を再適用し、そして結晶化溶液の温度を73~74℃に保持してエチルアセテートの残りを除去した。真空を初めに適用しておよそ4時間後に結晶を濾過し、そして2-プロパノールで洗浄した。結晶が85%の収率で得られた。この結晶のFTIR分析は、 $\beta$ -多形相が得られたことを示した。

20

【0035】

本発明は色々な修正および代替形を受けることができるが、特定の態様を図面に例として示し、かつ本明細書の中で詳細に説明した。しかし、本発明を開示された特定の形に限定しようとするものではないことを理解すべきである。それどころか、本発明は添付特許請求の範囲によって定義される本発明の精神と範囲内に入る全ての修正点、均等物および代替物をカバーするものである。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100104374

弁理士 野矢 宏彰

(72)発明者 アール・スコット・ハミルトン

アメリカ合衆国ユタ州 8 4 3 0 1 , ベアー・リバー・シティ , ウェスト 4 6 0 0 ノース 6 0  
9 5

(72)発明者 ヴィンセント・マンシニ

アメリカ合衆国ユタ州 8 4 4 1 4 , オグデン , ノース 3 2 0 0 イースト 1 2 3 5

(72)発明者 クライント・ネルソン

アメリカ合衆国ユタ州 8 4 3 0 2 , ペリー , ウェスト 9 0 0 サウス 2 5 6 0

(72)発明者 シャロン・イエウン・ドレッセン

アメリカ合衆国ユタ州 8 4 4 0 4 - 3 3 2 8 , オグデン , ノース 1 2 0 0 イースト 1 0 6 5

Fターム(参考) 4C050 PA20

【外国語明細書】

2005097262000001.pdf