

①②

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

②① Numéro de dépôt: 83402373.1

⑤① Int. Cl.³: **F 02 K 9/34**
C 06 B 45/12

②② Date de dépôt: 08.12.83

③① Priorité: 28.12.82 FR 8221880

④③ Date de publication de la demande:
29.08.84 Bulletin 84/35

⑧④ Etats contractants désignés:
DE GB IT

⑦① Demandeur: **SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET
EXPLOSIFS**
12, quai Henri IV
F-75181 Paris Cedex 04(FR)

⑦② Inventeur: **Lelu, André**
Rue Copernic
F-33160 Saint-Medard en Jalles(FR)

⑦② Inventeur: **Gonthier, Bruno**
11 rue du Dr. Roomfort
F-33160 Saint-Medard en Jalles(FR)

⑦② Inventeur: **Grignon, Jean**
17 avenue Raymond-Boivin
F-33600 Pessac(FR)

⑦② Inventeur: **Tauzia, Jean-Michel**
26 rue du Queyron Caychac
F-33290 Blanquefort(FR)

⑤④ Nouveaux inhibiteurs de combustion à base d'élastomère polyuréthane oxygéné comportant des fibres pour propergols double base.

⑤⑦ Inhibiteur de combustion destiné à recouvrir partiellement la surface de blocs de propergol double base, tels que ceux utilisés dans les propulseurs des missiles tactiques.

L'élastomère polyuréthane comporte sous forme combinée chimiquement un constituant aliphatique polyesterpolyol et/ou polyétherpolyol contenant 2 à 6 groupements hydroxyles par molécule, et un polyisocyanate aliphatique. Afin de ne pas dégager de gaz de combustion qui obscurciraient la zone arrière du missile et empêcheraient son repérage et son guidage par le poste de tir, l'inhibiteur comprend de 0,1 à 10 parties en poids de fibres minérales ou organiques thermostables de longueur comprise entre 0,1 mm et 15 mm pour 100 parties d'inhibiteur.

.1.

Nouveaux inhibiteurs de combustion à base d'élastomère polyuréthane oxygéné comportant des fibres pour propergols double base

La présente invention a pour objet de nouveaux inhibiteurs de
5 combustion pour propergol à double base comprenant un élastomère
polyuréthane comportant sous forme combinée chimiquement un consti-
tuant aliphatique, polyesterpolyol ou polyétherpolyol ou un mélange
des deux contenant 2 à 6 groupements hydroxyles par molécule, un
constituant polyisocyanate aliphatique, éventuellement un polyol de
10 bas poids moléculaire en tant qu'extenseur de chaînes l'inhibiteur
comprenant éventuellement une charge organique gazéifiable et/ou un
plastifiant aliphatique.

Les inhibiteurs de combustion sont des matériaux qui recouvrent la
15 surface d'un bloc de propergol, mise à part la surface de la zone de
combustion, et qui protège celle-ci de toute mise à feu involontaire
qui pourrait se produire par exemple sous l'action des gaz chauds
provenant de la combustion.

20 Une des principales fonctions des inhibiteurs de combustion est donc
de réguler la combustion d'un bloc de propergol en permettant de
conserver une zone de combustion régulière pendant la durée de celle-
ci.

25 Pour les missiles dits "tactiques" actuels et des générations à
venir, une des exigences essentielles réside dans leur capacité à
être guidés du poste de tir quel qu'il soit. Ceci implique que la
combustion du bloc propulsif permettant le déplacement de l'engin ne

.2.

dégage pas de gaz qui obscurciraient la zone arrière de l'engin et empêcheraient son repérage et son guidage par le poste de tir. Ceci nous amène à la notion de "discretion" comprise dans le sens de transparence vis a vis des ondes de guidage (infrarouge, visible).

5

Les propergols à double base sont par nature "discrets" c'est à dire que leur gaz de combustion ne gênent pas le guidage de l'engin.

Les inhibiteurs, par contre, sont la principale cause des phénomènes d'opacité qui se produisent lors de la combustion étant donné que les couches superficielles au contact du bloc de propergol émettent des fumées qui gênent le guidage.

Ce phénomène est encore accentué par le fait que la nitroglycérine, présente dans le propergol à double base, a tendance à migrer dans l'inhibiteur, quand celui-ci présente certaines affinités avec elle, ce qui augmente encore la combustion de celui-ci et donc l'émission de fumée. La migration de la nitroglycérine présente en outre l'inconvénient de décoller l'inhibiteur du bloc de propergol ce qui provoque lors du tir des irrégularités de combustion préjudiciables.

Un inhibiteur de combustion doit donc satisfaire notamment les exigences suivantes :

- résistance à la migration de la nitroglycérine
- 25 - non émission de fumées obscurcissantes lors de la combustion
- bon collage sur le bloc de propergol

Une première solution consiste à utiliser un matériau qui s'ablate lors de la combustion en dégageant des gaz transparents. Cette solution fait donc appel à des matériaux "gazéifiables" sous l'effet des gaz chauds. L'invention se rapporte à ce type de matériaux et cela lui permet de se différencier de l'autre solution également proposée et qui consiste à utiliser des matériaux ayant une excellente tenue thermique comme les silicones ou les polymères aromatiques et qui à l'inverse des précédents ne s'ablatent pas et ne dégagent donc pas de gaz obscurcissants.

.3.

Pour réaliser les inhibiteurs selon la première solution, il est déjà connu que les polymères constituant le matériau ne doivent pratiquement pas contenir de groupements aromatiques.

5 Le brevet français n° 2 275 425 illustre une réalisation dans laquelle le matériau inhibiteur est constitué d'un polyuréthane aliphatique à base d'un polyol et d'un polyisocyanate aliphatique et d'une charge refroidissante.

10 Toutefois, il est nécessaire, compte-tenu de l'affinité du polyuréthane aliphatique pour la nitroglycérine d'interposer entre le matériau inhibiteur et le bloc de propergol une couche barrière à base de triisocyanate. Du fait de la réticulation à l'humidité, celle-ci forme une couche ayant un réseau de mailles extrêmement
15 serré ce qui empêche les molécules de nitroglycérine de passer au travers.

Afin de remédier à cet inconvénient, il a été proposé dans la demande du brevet n° 2 444 689 d'augmenter le degré de réticulation du maté-
20 riau polyuréthane en utilisant des polyols de bas poids moléculaire.

La présente invention a pour objet d'apporter une amélioration sensible par rapport aux précédents matériaux inhibiteurs dont il vient d'être discuté en ce qui concerne la migration de plastifiant (notam-
25 ment nitroglycérine), la discrétion.

L'invention est caractérisée en ce que l'inhibiteur de combustion comporte également 0,1 à 10 parties (en poids) de fibres minérales ou organiques thermostables de longueur comprise entre 0,1 mm et 15 mm
30 pour 100 parties d'inhibiteur.

La présence de fibres réfractaires est nouvelle en ce qui concerne ce type d'inhibiteur pour propergol à double base et elle est de plus non évidente.

35

En effet, le brevet français 2 275 425 déjà cité mentionne l'utilisation, pour améliorer la tenue thermique, des charges minérales

.4.

(amiante, mica, quartz) sous forme de poudre.

Le brevet français 2 290 825 cite une composition d'inhibiteur pour propergol à double base constituée d'un élastomère et d'une matière
5 de charge pulvérulente constituant au moins 50 % de la composition totale. Il est également indiqué que, de préférence, les particules de la matière présente dans le matériau inhibant la combustion ont moins d'un micron. On voit bien que ce document loin de proposer l'incorporation de fibres à l'homme de métier l'en dissuaderait
10 plutôt.

Il faut enfin noter le brevet français n° 2 150 552 qui décrit une composition à base d'élastomère polyuréthane aromatique et de 5 à 65% de matière fibreuse fonctionne selon le concept du matériau non
15 ablatable (voir la deuxième solution décrite plus haut).

Il y a une grande différence entre les deux familles d'inhibiteurs. Celle décrite dans le brevet français n° 2 150 552 émet une très forte quantité de fumée lors de la combustion. L'addition d'une
20 quantité importante de fibres est nécessitée par le fait que la totalité de l'inhibiteur doit être conservée tout le long de la combustion car autrement la matière ablatée sous l'effet des gaz chauds produirait de la fumée. Ceci est confirmé par le dernier paragraphe du brevet français 2 150 552.

25 Par contre, dans le cas des inhibiteurs selon l'invention, les fibres n'ont pas pour fonction d'empêcher l'ablation de l'inhibiteur mais au contraire de permettre à la matière de se gazeifier sur place en assurant une meilleure tenue mécanique à la matière superficielle en
30 train de se gazéifier.

Par polyuréthannes aliphatiques on entend des polyuréthannes qui ne contiennent sensiblement pas de motifs aromatiques. Cela n'exclut évidemment pas qu'une petite proportion des motifs soit aromatique,
35 mais cette proportion ne doit pas dépasser 10%.

.5.

Ces polyuréthannes doivent être oxygénés et sont constitués de préférence par la réaction d'addition entre des polyisocyanates aliphatiques et des polyesters polyol ou polyéthers polyol comportant 2 à 6 groupements hydroxyles par molécule ou un mélange de ces polyesters ou polyéthers polyol. De préférence dans ces polyols le rapport entre le nombre de carbone et le nombre d'oxygène est inférieur à 5.

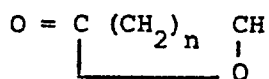
Les compositions polyuréthannes conduisant à l'élastomère polyuréthane doivent être coulables de préférence bien qu'une mise en forme selon les méthodes des caoutchoutiers ne soit pas exclue pour les compositions qui le nécessitent.

Les polyols ont de préférence un poids moléculaire compris entre 400 et 5 000 et avantageusement compris entre 500 et 3 000.

Les polyesters qui conviennent comprennent ceux dérivés d'acides dicarboxyliques comme les acides adipique, succinique ou sébacique et de glycols à bas poids moléculaire comme l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le 1,4 butanediol et le 1,6 hexanediol.

Ils comprennent également les polymères de lactone. Ce sont des polymères formés à partir d'initiateurs polyfonctionnels par décyclisation successive de monomères de lactone.

De façon générale les lactones convenant pour l'invention répondent à la formule :



n étant inférieur ou égal à 4.

Parmi les polyesters de ce type on peut citer la poly- ϵ -caprolactone ou la poly- γ -butyrolactone.

.6.

On peut également utiliser les adducts de ces polyesters sur des polyols à bas poids moléculaire.

Les polyéthers qui conviennent sont notamment le polyéthylène glycol,
 5 le polypropylène glycol, le polypropylène éthylène glycol, le polypropylène glycol, le polytétraméthylène glycol et les adducts de ces polyesters sur des polyols à bas poids moléculaire comme le triméthylolpropane, le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol.

10 Il est également possible d'ajouter à ces compositions des extenseurs de chaîne bien connus comme les glycols de bas poids moléculaire (butanediol-1,4 par exemple) ou des diamines.

Le rapport NCO : OH est de préférence égal à 1 ou voisin de 1.

15

La réticulation s'effectue en présence de catalyseurs bien connus comme par exemple ceux à base d'étain tel que le diacétate de dibutyl étain.

20 Pour des raisons de propriétés mécaniques on préférera utiliser des polyéthers polyol. Mais il est également très avantageux d'utiliser ces polyéthers polyol en mélange avec une polylactone notamment l'ε-polycaprolactone.

25 Il est, en outre, avantageux de manière connue d'ajouter un plastifiant aliphatique à la composition polyuréthane comme par exemple le triacétate de glycérol ou le citrate d'acétyltri-n-butyle.

On peut ajouter jusqu'à 40 parties de plastifiant pour 100 parties de
 30 polyuréthane.

Certaines charges organiques gazéifiables ayant une température de fusion égale ou supérieure à celle du polyuréthane peuvent être avantageusement ajoutées.

35

Il sera possible d'ajouter jusqu'à 300 parties de ces charges, pour

.7.

100 parties de polyuréthannes, la seule limite résidant dans la "coulabilité" de la composition et dans les propriétés mécaniques minimales que doit présenter un inhibiteur de combustion.

- 5 On peut citer à titre indicatif les charges suivantes : l'oxamide, l'oxalate d'ammonium, le carbonate d'ammonium, le polyoxyéthylène, le polyoxypropylène, le polyoxyméthylène.

- Ces charges doivent être de préférence non hygroscopiques parce que
10 la présence d'eau gêne la réticulation.

- On préférera utiliser des charges organiques oxygénées présentant un rapport nombre d'atomes de carbone : nombre d'atomes d'oxygène voisin de 1, de manière à favoriser les réactions d'oxydations par rapport
15 aux réactions de polymérisation et de préférence en granulométrie fine.

- La présence d'oxygène a, en effet, une influence positive au niveau de l'absence de formation de scories.
20

On utilisera avantageusement l'oxamide à cause de son point de fusion très élevé (environ 400°C).

- Le constituant polyisocyanate aliphatique est constitué de préférence
25 de diisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique.

- En ce qui concerne les fibres objet de l'invention, on peut citer parmi celles qui conviennent les fibres de verre, de carbone, de carbure de silicium, d'amiante et les fibres de polyphénylène téré-
30 phtalamide commercialisées par la société Dupont de Nemours sous la marque "Kevlar".

- L'inhibiteur de combustion comprendra avantageusement 0,3 à 8 parties (en poids) de fibres de longueur comprise entre 0,1 et 6 mm et de
35 préférence 0,5 à 4 parties en poids pour 100 parties d'inhibiteur.

.8.

La mise en oeuvre de l'invention peut s'effectuer de la manière suivante :

On dispose concentriquement un bloc de propergol à double base dans
5 un moule cylindrique de manière à ce qu'il y ait un interstice régulier entre la surface du bloc et la paroi interne du moule.

Dans un pot approprié on mélange au moyen d'un malaxeur les constituants du polyuréthane, éventuellement la charge refroidissante, le
10 plastifiant, et les fibres.

Une fois que le mélange est homogène on procède à l'inhibage proprement dit, le plus souvent par un procédé d'injection.

15 Les exemples ci-dessous illustrent l'invention.

Les essais sont effectués avec la composition de propergol suivante, exprimée en pourcentage en poids :

20	Nitrocellulose	40,2 %
	Nitroglycérine	36,5 %
	Triacétine	8,2 %
	Hexogène	9,1 %
	Catalyseurs de combustion,	6 %
25	Balistique, de polymérisation	

I - Mesure de la migration de la nitroglycérine

30 On mesure l'augmentation de poids de l'inhibiteur à intervalle régulier par immersion d'un échantillon dudit inhibiteur dans la nitroglycérine et on suit l'augmentation de poids.

Les compositions d'inhibiteur suivantes, exprimées en parties en
35 poids, ont été testées.

.9.

Composition 1

	- Polyéthertriol de P.M 430, GP 430 (R), (commercialisé par Pechiney Ugine Kuhlman)	18,8
5	- Triacétine	9,3
	- Oxamide	52,4
	- 4,4 diisocyanate dicyclohexylméthane	19,5
	- Catalyseur (sel d'étain)	0,1
	- Fibres de carbone de 1 mm de long	2,0

10

Le taux d'absorption est de :

	- 1 % après 24 h
	- 2,2 % après 1 semaine
15	- 5 % après 6 semaines

Composition 2

Même composition que 1 mis a part que l'on remplace les fibres de carbone par des fibres de Kevlar (R) de 0,5 mm de long commercialisées par Dupont de Nemours.

20

Le taux d'absorption est de :

	- 1,1 % après 24 h
25	- 2,5 % après 1 semaine
	- 5,2 % après 6 semaines

Composition 3

30 Même composition que 1 mis a part qu'on utilise comme diisocyanate le 1,6 diisocyanate-2,2',3-triméthyl hexane.

Le taux d'absorption est de :

35	- 1 % après 24 h
	- 2,8 % après 1 semaine
	- 7,1 % après 1 mois

.10.

Composition 4

	- Polyéthertriol de P.M 430, GP 430 (R), (commercialisé par Pechiney Ugine Kuhlman)	13,9
5	- Triméthylolpropane	0,7
	- Polycaprolactone (commercialisé par la firme Hooker, PM = 1500)	11,8
	- Triacétine	4,8
	- Oxamide	50
10	- 4,4 Diisocyanate de dicyclohexylméthane	18,8
	- Catalyseur (sel d'étain)	0,1
	- Fibres Kevlar	0,8

Le taux d'absorption est de :

- 15
- 1,4 % après 24 h
 - 3 % après 1 semaine
 - 8 % après 6 semaines

20 Composition 5 - Essai comparatif

La composition 1 a été testée sans fibres :

- 25
- 1,8 % après 24 h
 - 3,2 % après 1 semaine
 - 9 % après 1 mois
 - 14 % après 6 semaines

II - Mesure de tir

30 Des blocs cylindriques (h = 200 mm, Ø 90 mm) de propergols à double base revêtus d'un inhibiteur d'épaisseur 5 mm, obtenus comme décrit précédemment, sont mis à feu.

35 Deux séries de mesures sont effectuées.

.11.

1) par un dispositif expérimental qui permet d'évaluer la transparence transversale et longitudinale ; on obtient ainsi une appréciation chiffrée de la discrétion,

5 2) par vérification de l'état de la poche après le tir ; son poids avant et après le tir permet de connaître le taux d'ablation (pourcentage pondéral de matière éjectée sous forme gazeuse au cours du tir).

10	Taux d'ablation		Transmission	
			transversale	longitudinale
	composition 1	7 %	≥ 90 %	50 % au minimum
	" 2	9 %	≥ 90 %	55 % "
	" 3	6,6 %	≥ 90 %	60 % "
	" 4	11 %	≥ 90 %	50 % "
	" 5	20 %	≥ 90 %	40 % "

15

20

25

30

35

.12.

Revendications

1. Inhibiteur de combustion pour propergol à double base comprenant un élastomère polyuréthane comportant sous forme combinée chimique-
5 ment un constituant aliphatique polyesterpolyol ou polyétherpolyol ou un mélange des deux, contenant 2 à 6 groupements hydroxyles par molécule, un constituant polyisocyanate aliphatique, éventuellement un polyol de bas poids moléculaire en tant qu'extenseur de chaînes, l'inhibiteur comprenant éventuellement une charge organique gazei-
10 fiable et/ou un plastifiant aliphatique, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, 0,1 à 10 parties (en poids) de fibres minérales ou organiques thermostables de longueur comprise entre 0,1 mm et 15 mm pour 100 parties d'inhibiteur.
- 15 2. Inhibiteur de combustion pour propergol a double base selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend 0,5 à 4 parties (en poids) de fibres pour 100 parties d'inhibiteur.
- 20 3. Inhibiteur de combustion pour propergol à double base selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que les fibres ont une longueur comprise entre 0,5 et 6 mm.

25

30

35



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ³)
A, D	FR-A-2 444 689 (UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND)		F 02 K 9/34 C 06 B 45/12
A	US-A-4 072 546 (WINER)		
A	US-A-4 328 281 (J.M. WRIGHTSON)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)
			F 02 K C 06 B
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27-04-1984	Examineur VAN LEEUWEN R.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	