



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 234 138  
A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 86402381.7

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: F42B 5/18

(22) Date de dépôt: 24.10.86

(30) Priorité: 12.11.85 FR 8516640

(43) Date de publication de la demande:  
02.09.87 Bulletin 87/36

(84) Etats contractants désignés:  
BE CH DE GB IT LI NL SE

(71) Demandeur: ETAT-FRANCAIS représenté par  
le DELEGUE GENERAL POUR L'ARMEMENT  
Bureau des Brevets et Inventions de la  
Délégation Générale pour l'Armement 26,  
Boulevard Victor  
F-75996 Paris Armées(FR)

(72) Inventeur: Sauvestre, Gérard  
39, rue du 1er régiment d'artillerie  
F-18000 Bourges(FR)

(54) Vernis protecteur contre la thermoinitiation d'une munition sans douille ou à douille combustible.

(55) L'invention concerne un vernis protecteur appliqué sur une munition sans douille ou à douille combustible contre la thermoinitiation.

Il comprend au moins une couche réactive appliquée sur la munition comprenant une résine synthétique et un oxydant dont la température de décomposition est supérieure à 350 °C, et au moins une couche isolante appliquée sur la couche réactive comprenant une résine synthétique et un composé isolant thermique.

Les résines sont du type polyuréthanes, alkydes ou oléophénoliques et l'oxydant est choisi dans le groupe constitué par le perchlorate de potassium, le chromate de plomb ou de baryum selon un pourcentage en masse compris entre 1 et 20%. Le composé isolant est représenté par des microballons organiques ou minéraux.

Le vernis peut comprendre une couche interne de résine interposée entre la munition et la couche réactive et une couche externe de résine appliquée sur la couche isolante.

Application aux munitions de calibre quelconque.

EP 0 234 138 A1

**VERNIS PROTECTEUR CONTRE LA THERMOINITIATION D'UNE MUNITION SANS DOUILLE OU A DOUILLE COMBUSTIBLE**

Le secteur technique de la présente invention est celui des vernis protecteurs contre la thermoinitiation ou toute autre agression thermique.

Les munitions sans douille ou à douille combustible doivent être protégées contre la thermoinitiation consécutive aux températures élevées atteintes dans l'arme. Sans protection, et pour des températures relativement basses de 350 à 400°C, les blocs propulsifs des munitions risquent ainsi de s'enflammer spontanément dès leur introduction dans l'arme, ce qui peut provoquer des accidents très graves.

Les deux grands principes utilisés en matière de protection thermique visent:

-soit à créer un bouclier isolant grâce à l'introduction de matières expansées (microballons, microsphères de verre).

10 -soit à créer un bouclier thermoconducteur sous l'effet de poudres métalliques (cuivre, aluminium)

Ainsi, le brevet FR-A-2 294 421 décrit la réalisation d'un étui combustible en mousse de polyuréthane, chargé d'explosif ou d'agents minéraux oxydants. Le procédé de mise en oeuvre est onéreux en raison de sa technologie compliquée. En outre, il conduit le plus souvent à des imbrûlés en raison notamment de l'épaisseur minimale (de 1 à 2 mm) compatible avec le procédé de fabrication. Il s'agit en effet d'une enveloppe et non d'un vernis.

Le brevet FR-A-2 444 251 fait état d'un vernis protecteur constitué d'une résine chargée de microbilles phénoliques ayant quelques dixièmes de mm d'épaisseur. Dans ce cas, il s'agit d'un vernis non combustible produisant inévitablement des imbrûlés de combustion dès qu'il s'avère nécessaire d'accroître l'épaisseur de la couche comme c'est le cas pour la protection aux températures élevées supérieures à 20 500°C atteintes dans les armes de moyens et petits calibres.

On connaît également un matériau alvéolaire aggloméré selon le brevet FR-A-2 508 896 qui est constitué d'un oxydant minéral, d'un explosif, de microballons phénoliques et d'un liant durcissable. Ce produit de par sa conception est mis en oeuvre par moulage ou extrusion. Il en résulte que son application principale concerne la réalisation d'objets combustibles tels que des étuis et conteneurs rigides.

25 L'enduction en une ou plusieurs couches minces homogènes de ce matériau n'est pas envisageable en raison du faible taux de liant indiqué (inférieur à 40%). En outre, la présence nécessaire d'explosifs présente les deux inconvénients suivants: une augmentation de la sensibilité et une faible température de décomposition. Ce matériau ne peut donc pas être appliqué sur des munitions comme vernis protecteur.

Le but de l'invention est de proposer un nouveau vernis protecteur assurant une protection thermique jusqu'à une température de 750°C tout en étant entièrement combustible.

L'invention a donc pour objet un vernis protecteur contre la thermoinitiation d'une munition sans douille ou à douille combustible, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche réactive appliquée sur la munition comprenant une résine synthétique et un oxydant dont la température de décomposition est supérieure à 350°C et au moins une couche isolante appliquée sur la couche réactive comprenant une résine synthétique et un composé isolant thermique.

Les résines peuvent être du type polyuréthanes, alkydes ou oléophénoliques.

L'oxydant peut être choisi dans le groupe constitué par le perchlorate de potassium, le chromate de plomb ou de baryum à raison de 1 à 20% en masse de la composition totale de la couche.

Le composé isolant peut être représenté par des microballons organiques ou minéraux.

40 Le vernis peut comprendre une couche interne de résine interposée entre la munition et la couche réactive et une couche externe de résine appliquée sur la couche isolante.

La couche interne de résine peut être du type oléophénolique, la couche réactive une résine polyuréthane chargée à 10% en masse de perchlorate de potassium, la couche isolante une résine polyuréthane chargée en microballons phénoliques, et la couche externe une résine polyuréthane.

45 Le vernis peut comprendre deux couches isolantes.

L'épaisseur totale du revêtement peut être comprise entre 0,15 et 0,25 mm.

Un résultat de la présente invention réside dans le fait que le vernis assure la protection thermique du chargement propulsif sur lequel il est appliqué tout en ne laissant aucun résidu solide de combustion dans l'arme.

50 Un autre résultat réside dans le fait que ce vernis est appliqué sur la munition en couche mince, ce qui a peu d'influence sur la balistique intérieure du bloc par rapport à un bloc nu.

Chaque couche, appliquée sur le chargement propulsif, a un rôle bien particulier et l'ordre d'application doit être respecté. On peut utiliser au minimum deux couches. L'ordre dans lequel ces couches doivent être appliquées, doit être scrupuleusement respecté. En se plaçant au plus près de la source de chaleur, par exemple dans la chambre de l'arme, on trouve la couche isolante agissant comme écran thermique principal. Elle est constituée d'une résine thermostable, chargée d'un matériau isolant tel que des microballons phénoliques.

La couche réactive intérieure a pour rôle d'éliminer les résidus éventuellement générés par la couche isolante et est appliquée sur le chargement. Aussi, la résine est-elle chargée de produits oxydants qui contribuent à améliorer la combustibilité du vernis. Ces matériaux doivent posséder des températures de décomposition élevées afin de ne pas dégrader la tenue thermique de l'ensemble.

Des produits comme le perchlorate de potassium ( $T_D = 630^\circ\text{C}$ ) et le chromate de plomb ( $T_D = 1200^\circ\text{C}$ ) répondent parfaitement à cet objectif.

Bien entendu, ces deux couches peuvent être utilisées en combinaison avec des couches de résine seule. Ainsi, on peut appliquer sur le chargement une première couche de résine ou couche interne et/ou une couche externe sur la couche isolante.

Cette première couche est une couche d'apprêt et a pour fonction d'éliminer les irrégularités de surface et d'améliorer l'adhérence de la couche réactive. Bien entendu, il est essentiel de s'assurer que la nature chimique de la résine utilisée est compatible avec celle du chargement propulsif de la munition. En particulier, on doit éviter la présence de réactions chimiques qui, certes améliorent l'adhérence de la couche, mais conduisent le plus souvent à une augmentation du taux de résidus ou d'imbrûlés. On a constaté qu'une résine oléophénolique répondait parfaitement à ces impératifs lorsqu'on utilise un chargement à base de nitrocellulose.

La couche externe est une couche de finition appliquée sur la couche isolante qui élimine également toute irrégularité génératrice de points chauds. Une résine polyuréthane convient parfaitement à cet impératif.

Les résines utilisées dans les couches isolantes et réactives et la couche externe sont de préférence celles ayant une bonne stabilité thermique. Elles devront également posséder une faible viscosité compatible avec les taux de charge utilisés, généralement de 1 à 20% en masse, de façon à obtenir des couches homogènes de faible épaisseur, car le taux de résidus augmente d'une manière générale avec l'épaisseur du vernis. Une épaisseur totale de 0,2 mm donne de bons résultats, chaque couche ayant alors un épaisseur comprise entre 0,02 et 0,08 mm.

Bien entendu, les résines utilisées pour les différentes couches peuvent être identiques ou différentes et chaque couche peut être réalisée en plusieurs sous-couches.

Les composés utilisés dans l'invention sont ceux du commerce mais il est préférable que leur pureté soit la meilleure possible. La granulométrie moyenne de l'oxydant et du composé isolant thermique peut avantageusement être de l'ordre de 50 à 80  $\mu\text{m}$ .

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Pour chacune des compositions testées, on a évalué la stabilité thermique sur plaque chaude. L'essai consiste à déterminer le temps de réaction nécessaire à l'apparition d'un événement pyrotechnique (fumée, flammes,...) lorsqu'une éprouvette en matériau propulsif combustible enduite de vernis est mise au contact d'une plaque chaude portée à une température déterminée.

Des essais de compatibilité et de sensibilité à la friction ont également été effectués. Pour étudier la compatibilité, on a déterminé la stabilité thermique des vernis par les techniques suivantes:

- l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique,
- la stabilité sous vide ( $100^\circ\text{C}$  pendant 200h).

On ne note aucune incompatibilité chimique.

Quant à la sensibilité à la friction, aucune différence n'a été décelée entre un bloc nu et un bloc traité par le vernis selon l'invention.

50

#### EXAMPLE 1

couche 1 Résine oléophénolique

couche 2 Résine polyuréthane chargée à 10% en masse de perchlorate de potassium.

55

couche 3 Résine polyuréthane chargée à 10% en masse de microballons phénoliques

couche 4 Résine polyuréthane.

## EXEMPLE 2

- couche 1 Résine oléophénolique  
 couche 2 Résine polyuréthane chargée à 10% en masse de KClO<sub>4</sub>  
 5 couche 3 Résine polyuréthane chargée à 5% en masse de microballons phénoliques  
 couche 4 Résine polyuréthane chargée à 5% en masse de microballons phénoliques  
 couche 5 Résine polyuréthane.

## 10 EXEMPLE 3

- couche 1 Résine oléophénolique  
 couche 2 Résine polyuréthane chargée à 10% de chromate de plomb  
 couche 3 Résine polyuréthane chargée à 5% de microballons phénoliques  
 15 couche 4 Résine polyuréthane chargée à 5% de microballons phénoliques  
 couche 5 Résine polyuréthane.

On a rassemblé dans le tableau suivant les principales caractéristiques de ces vernis protecteurs. Dans le cas présent, l'éprouvette de produit combustible de dimensions suivantes: hauteur 15 mm, diamètre 42 mm, est constituée de poudres simple base tubulaires connues agglomérées au moyen d'un liant sous 20 faible pression.

Les résultats obtenus sont équivalents en remplaçant la résine polyuréthane par une résine alkyde ou oléophénolique.

L'augmentation de masse d'un bloc propulsif traité est de l'ordre de 3,5 à 4,5g.

25

30	VERNIS	EPAISSEUR (mm)	TENUE A LA PLAQUE CHAUE		TAUX D'IMBRULES (%)
			TEMPERATURE (°C)	TEMPS DE REACTION (s)	
35	Poudre seule		300	1,00	7
			450	0,30	
			600	0,22	
			750	0,14	
40	EX. 1	0,15-0,20	450	3,90	7
			600	1,50	
45	EX. 2	0,17-0,22	600	2,10	7
			750	1,20	
50	EX. 3	0,16-0,21	600	2,00	7
			750	1,30	

Les vernis multicouches selon l'invention offrent donc d'excellents résultats sur les plans de la tenue à la température et du taux de résidus. Les temps de thermoinitiation obtenus, de l'ordre de 2s à 600°C et 1,2 s à 750°C, montrent une bonne efficacité contre l'effet thermique à court terme (temps entre la mise à poste de la munition dans la chambre de l'arme et la fermeture de la culasse) principalement dans le cas des armes automatiques.

On ne note pas grâce à l'action conjuguée des agents oxydants et de la faible épaisseur de vernis, la présence d'imbrûlés ni au cours des essais laboratoires d'inflammation sur plaque chaude, ni au tir canon. En effet, les taux d'impurités de 7% sont équivalents à ceux obtenus avec des échantillons non traités.

10

## Revendications

1 -Vernis protecteur contre la thermoinitiation d'une munition sans douille ou à douille combustible, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche réactive appliquée sur la munition comprenant une résine synthétique et un oxydant dont la température de décomposition est supérieure à 350 °C, et au moins une couche isolante appliquée sur la couche réactive comprenant une résine synthétique et un composé isolant thermique.

2 -Vernis selon la revendication 1, caractérisé en ce que les résines sont du type polyuréthanes, alkydes ou oléophénoliques.

20 3 -Vernis selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'oxydant est choisi dans le groupe constitué par le perchlorate de potassium, le chromate de plomb ou de baryum selon un pourcentage en masse compris entre 1 et 20%

4 -Vernis selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé isolant est représenté par des microballons organiques ou minéraux.

25 5 -Vernis selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend une couche interne de résine interposée entre la munition et la couche réactive et une couche externe de résine appliquée sur la couche isolante.

6 -Vernis selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche interne de résine est du type oléophénolique, la couche réactive est une résine polyuréthane chargée à 10% en masse de perchlorate de potassium, la couche isolante est une résine polyuréthane chargée en microballons phénoliques, et la couche externe est une résine polyuréthane.

7 - Vernis selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il comprend deux couches isolantes.

8 -Vernis selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'épaisseur totale du revêtement est comprise entre 0,10 à 0,25 mm.

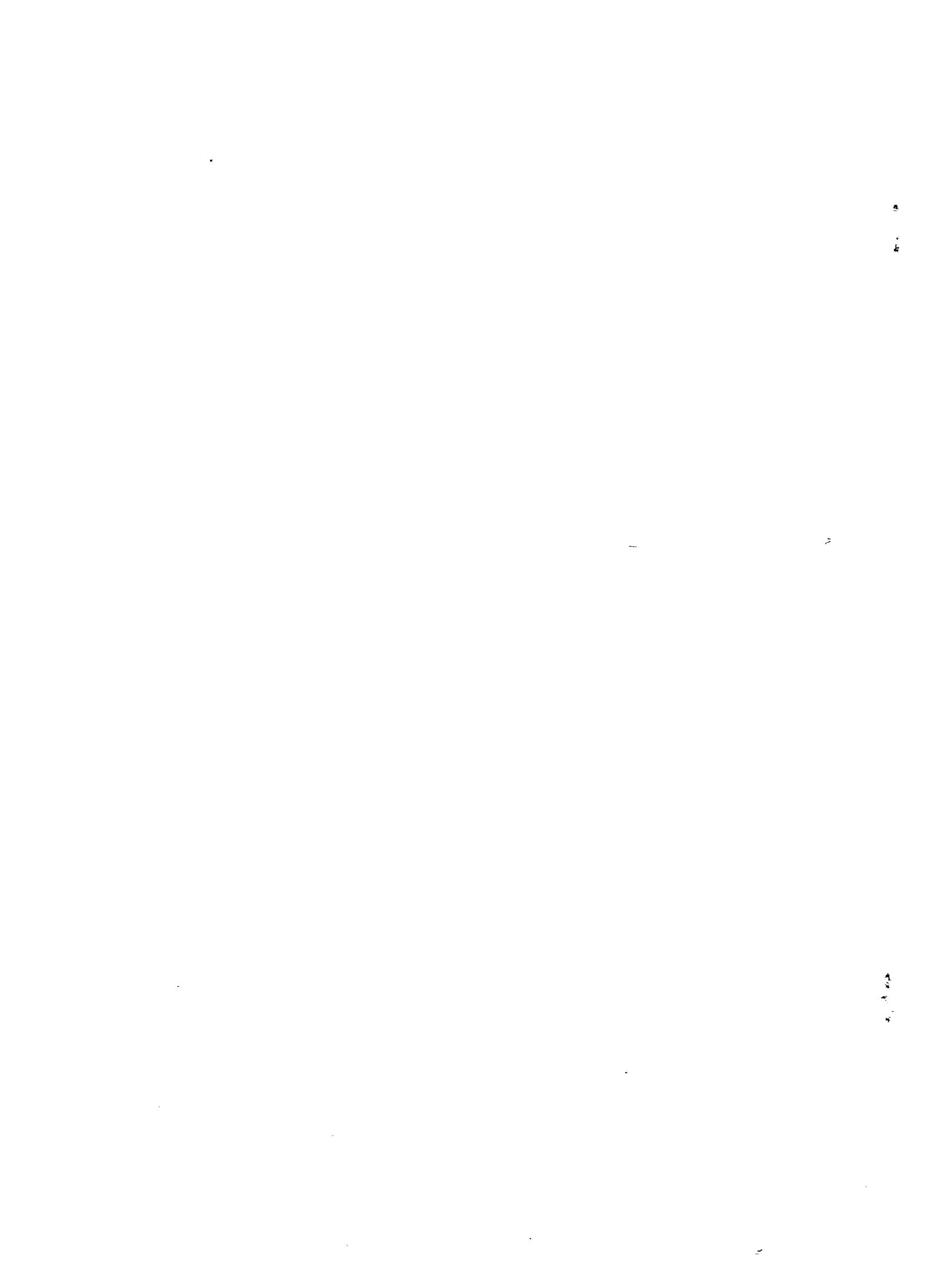
35

40

45

50

55





EP 86 40 2381

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concerne	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
Y,D	FR-A-2 294 421 (KLEGER)  * Revendications 1,2,5 *  ---	1,2,4-6	F 42 B 5/18
Y,D	EP-A-0 012 690 (LIPPLER)  * Résumé; revendications 1-3,5 *  ---	1,2,4-6	
A,D	FR-A-2 508 896 (ESPAGNACQ) * Revendications *  -----	1-3	
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)			
F 42 B C 06 B			
<p>Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 20-01-1987	Examinateur RODOLAUSSE P.E.C.C.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			