

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 808 813 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

26.11.1997 Bulletin 1997/48(51) Int Cl.⁶: **C06B 23/00, C06B 21/00**(21) Numéro de dépôt: **97401051.4**(22) Date de dépôt: **12.05.1997**

(84) Etats contractants désignés:

DE GB IT SE(30) Priorité: **23.05.1996 FR 9606397**(71) Demandeur: **SOCIETE NATIONALE****DES POUDRES ET EXPLOSIFS****F-75181 Paris Cédex 04 (FR)**

(72) Inventeurs:

• **Lefumeux, Alain****91400 Orsay (FR)**• **Wiencek, Dominique****91590 Cerny (FR)**

(54) **Procédé continu de fabrication sans solvant de produits pyrotechniques composites thermodurcissables**

(57) La présente invention se rapporte au domaine de la fabrication en continu de produits pyrotechniques composites.

Dans un mélangeur (1) on mélange un liant liquide (3) thermodurcissable avec une charge épaississante (4) de manière à obtenir un pré-mélange (2) visqueux et non réactif à température ambiante qui peut être ensuite mélangé à des charges oxydantes (17) pour don-

ner, après extrusion et découpage, des produits intermédiaires (24) non encore réticulés mais possédant des cotes géométriques stables. La structure des produits (24) est figée ultérieurement par réticulation du liant dans un four (26).

L'invention permet la fabrication industrielle continue en série de petits chargements pyrotechniques composites réticulés sans contrainte de "vie de pot" puisque le liant est non évolutif à température ambiante.

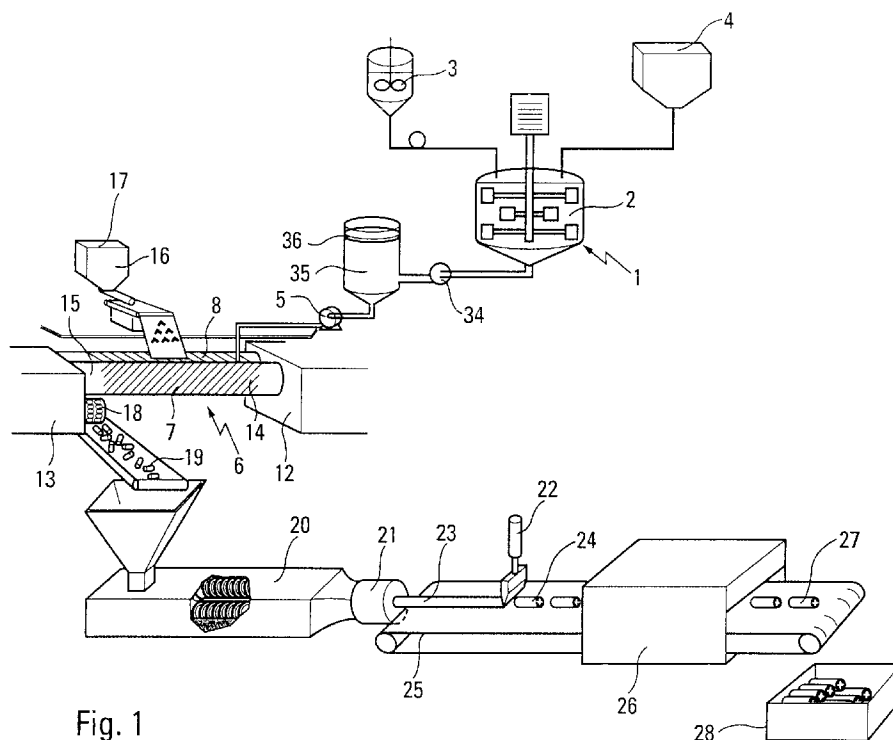


Fig. 1

EP 0 808 813 A1

Description

La présente invention se rapporte au domaine des produits pyrotechniques composites et notamment des poudres composites pour armes à tube, des propergols composites pour moteurs de fusée et des explosifs composites pour

chargements de munitions. Plus précisément l'invention concerne un procédé continu de fabrication sans solvant de tels produits pyrotechniques comportant un liant thermodurcissable.

Les produits pyrotechniques composites constitués par un liant organique et par une charge énergétique pulvé-

rulente qui peut être une charge minérale comme par exemple le nitrate d'ammonium, le perchlorate d'ammonium ou le perchlorate de potassium ou encore une charge organique et notamment une nitramine comme par exemple l'hexo-

gène, l'octogène, la nitroguanidine ou le 2,4,6,8,10,12 hexanitro-2,4,6,8,10,12 hexaazatétracyclo (5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}) dodécane encore appelé hexanitro-hexaaza-isowurtzitane sont très recherchés par l'homme de métier en raison de leur grande stabilité chimique et de leur faible vulnérabilité aux impacts et aux agressions thermiques.

Par ailleurs, pour des raisons de sécurité et de reproductibilité des fabrications, l'homme de métier préfère les procédés continus aux procédés discontinus.

Les liants utilisables pour la fabrication de produits pyrotechniques composites peuvent être des liants thermoplastiques ou des liants thermodurcissables.

Les liants thermoplastiques présentent l'intérêt de se prêter relativement facilement à une mise en oeuvre en continu grâce au fait qu'ils se ramollissent par élévation de la température. Ainsi la demande de brevet français FR-A-2 723 086 décrit un procédé de fabrication en continu et sans solvant de produits pyrotechniques composites à base de liants de type thermoplastique. Néanmoins les liants de type thermoplastique présentent l'inconvénient de conduire à des produits qui ont une mauvaise tenue en température en raison même du ramollissement du liant lorsqu'il y a élévation de la température. Or pour certaines applications, comme par exemple les armes à grande cadence de tir, l'homme de métier a besoin de produits pyrotechniques présentant une bonne tenue en température.

De ce point de vue les produits pyrotechniques à liant thermodurcissable offrent l'avantage de présenter une bonne tenue en température.

Mais, en raison même du fait que leur liant se durcit de manière irréversible à chaud par réticulation, ces produits présentent l'inconvénient de ne pas bien se prêter aux procédés continus.

Ces produits sont donc souvent mis en oeuvre au moyen de procédés discontinus. Ainsi le brevet US-A-4 128 441 décrit un procédé de fabrication discontinue par "coulée" de blocs de propergols. Ce procédé convient bien pour fabriquer des gros chargements pour moteurs de fusée, mais ne convient pas pour fabriquer industriellement en séries de petits objets.

Le brevet US-A- 4,405,534 décrit quant à lui un procédé de fabrication d'explosifs composites par compression à froid de granulés d'explosifs enrobés par un film en polyuréthane rendu plastique grâce à la présence de plastifiants. Ce procédé, hormis le fait qu'il soit discontinu, présente l'inconvénient supplémentaire de nécessiter la présence d'une forte teneur en plastifiant ce qui n'est pas toujours favorable au plan énergétique.

Il a été proposé par la demande WO94/05607 un procédé semi-continu de fabrication avec solvant pour de tels produits, mais la nécessité d'avoir recours à un solvant qu'il faut ensuite éliminer limite l'intérêt de ce procédé.

Lorsque l'homme de métier veut mettre en oeuvre avec des liants thermodurcissables un procédé continu sans solvant il est confronté au problème de la courte "vie de pot" de ces compositions qui fait qu'après mélange des ingrédients de la composition, il ne dispose que de très peu de temps pour effectuer la mise en forme géométrique du produit avant que la réticulation du liant ne rende impossible tout travail mécanique de la pâte contenant les différents ingrédients.

Il a bien été proposé d'allonger la "vie de pot" en retardant la réticulation finale par exemple par addition fractionnée de l'agent réticulant comme décrit dans le brevet US-A-4,657,607 ou encore en utilisant un double système de liants dont un des systèmes n'est réticulable que par un apport énergétique différent de la chaleur comme décrit dans la demande de brevet EP-A-0 367 445.

Néanmoins les possibilités d'application de ces techniques sont limitées et l'homme de métier ne dispose pas d'un procédé général de fabrication en continu et sans solvant de produits pyrotechniques composites à liant thermodurcissable.

L'objet de la présente invention est précisément de proposer un tel procédé ainsi qu'une installation industrielle permettant la mise en oeuvre de ce procédé.

L'invention concerne donc un procédé continu de fabrication sans solvant de produits pyrotechniques composites terminés dont les constituants de départ comprennent notamment un liant liquide qui est réticulable à une température supérieure à 40°C et au moins une charge énergétique oxydante solide, ledit procédé consistant notamment :

i) à mélanger les constituants de départ des dits produits de manière à obtenir une pâte composite homogène de viscosité suffisante pour pouvoir conserver des cotes géométriques stables,

ii) à mettre la pâte ainsi obtenue sous forme de produits intermédiaires ayant les cotes géométriques des produits terminés,

iii) à figer la forme et la composition des produits intermédiaires ainsi obtenus par réticulation du liant,

et étant caractérisé en ce que :

iv) ledit liant liquide de départ est d'abord mélangé à une charge épaississante solide sous forme pulvérulente de manière à obtenir un pré-mélange de consistance grasseuse qui est ensuite mélangé aux dites charges énergétiques,

v) les opérations de mélange et de mise en forme sont conduites à une température inférieure à 40°C.

Par rapport aux procédés connus de l'art antérieur, l'originalité majeure du procédé selon l'invention réside dans le fait qu'à l'exception de la phase finale au cours de laquelle la structure et la composition des produits intermédiaires sont figées par réticulation, les différentes opérations sont conduites à une température à laquelle le liant est, au plan chimique, quasiment non évolutif. Ainsi la formulation de la composition des produits est parfaitement reproductible dans la mesure où elle est intégralement effectuée en début de procédé sans nécessiter aucun ajustement ultérieur. L'homme de métier n'est confronté à aucune condition de "vie de pot" et les produits intermédiaires dont les cotes géométriques seraient imparfaites peuvent être recyclés dans la fabrication.

Il faut enfin observer que grâce à l'emploi de charges épaississantes solides qui donnent au liant liquide non évolutif une tenue mécanique suffisante, aucun plastifiant n'est nécessaire dans le cadre du présent procédé qui permet ainsi d'obtenir des produits pyrotechniques de très hautes performances.

On peut également dire que contrairement aux procédés antérieurs qui utilisent un liant thermodurcissable évolutif en cours de procédé dont on cherche à abaisser la viscosité par l'emploi d'un solvant et/ou d'un plastifiant, le procédé selon l'invention utilise un liant thermodurcissable liquide non évolutif en cours de procédé dont on élève la viscosité apparente par emploi de charges épaississantes.

Selon une première variante préférée de l'invention ladite charge épaississante solide est constituée par un matériau poreux dont la granulométrie est comprise entre 0,1 et 10 µm (microns) et dont la surface spécifique est comprise entre 60 et 500 m²/g.

Avantageusement ce matériau possédera également des propriétés modificatrices de combustion et sera choisi dans le groupe constitué par le noir de carbone, la silice colloïdale, l'alumine, l'oxyde de titane ou le polynorbornène.

Selon cette première variante le rapport pondéral entre ladite charge épaississante et ledit liant réticulable est compris entre 0,05 et 0,25.

Selon une seconde variante préférée de l'invention ladite charge épaississante solide est constituée par un polymère thermoplastique à motifs hydrocarbonés pouvant comporter, en plus des atomes de carbone et d'hydrogène, des atomes d'oxygène et d'azote et dont la masse moléculaire moyenne en poids est comprise entre 3x10⁵ et 3x10⁶.

Un premier groupe de polymères thermoplastiques utilisables comme charge épaississante solide dans le cadre de la présente invention est ainsi constitué par les copolymères styrène/butadiène/styrène, styrène/isoprène/styrène, styrène/éthylène/butylène/styrène et styrène/éthylène/propylène.

Un second groupe de polymères thermoplastiques utilisables comme charges épaississantes solides dans le cadre de la présente invention est constitué par les polyuréthanes à motifs polyéthers et polycarbonates et par les copolymères blocs polyéthers/polyamides.

Selon cette seconde variante le rapport pondéral entre ladite charge épaississante et ledit liant réticulable est compris entre 10:90 et 50:50.

En plus des charges énergétiques oxydantes solides on pourra également incorporer au pré-mélange, constitué par le liant liquide et lesdites charges épaississantes, au moins une charge énergétique réductrice solide comme, par exemple, de l'aluminium ou du bore en poudre.

Ce n'est que lorsque les opérations de mélange et de mise en forme des produits intermédiaires sont terminées et sont jugées satisfaisantes que l'on fait évoluer le liant en provoquant sa réticulation par chauffage à une température supérieure à 40°C de manière à obtenir des produits terminés réticulés.

Le procédé selon l'invention permet ainsi d'obtenir en continu, sans contrainte de temps liée à des questions de "vie de pot" et sans emploi de solvants ou de plastifiants indésirables au plan énergétique, des produits pyrotechniques composites à liant réticulé. Ces produits trouvent leurs applications préférentielles comme poudres propulsives en brins ou en sticks pour les munitions destinées aux armes à tube, comme blocs de propergols pour les moteurs de roquettes et de fusées, comme chargements explosifs pour les munitions explosives ou encore comme chargements pyrotechniques pour les générateurs de gaz destinés aussi bien aux applications militaires qu'aux applications civiles comme la sécurité automobile.

L'invention concerne également une installation convenant particulièrement bien à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Cette installation est caractérisée en ce qu'elle comprend dans le sens de progression de la matière :

i) un laminoir à cisaillement constitué par deux rouleaux cylindriques de longueur identique portant des rainures hélicoïdales et dont les axes sont parallèles et situés dans un même plan horizontal en étant espacés de manière à laisser subsister une fente entre les deux rouleaux qui tournent en sens contraire l'un de l'autre,

ii) une pompe volumétrique qui amène à l'extrémité, d'entrée de matière du laminoir le pré-mélange constitué par le liant liquide et la charge épaississante,

iii) au moins une trémie doseuse déversant, entre l'extrémité d'entrée de matière et l'extrémité de sortie de matière du laminoir, les charges énergétiques solides sur les rouleaux de ce dernier,

iv) un dispositif de granulation de la pâte homogène ainsi constituée qui est situé à l'extrémité de sortie du laminoir,

v) une extrudeuse dans laquelle sont repris les granulés provenant du dispositif de granulation,

vi) un dispositif de découpage en produits intermédiaires des joncs extrudés sortant de l'extrudeuse,

vii) un tapis roulant qui assure le transport et le passage dans un four thermique des produits intermédiaires ainsi découpés.

On donne ci-après une description détaillée de la mise en oeuvre préférée du procédé selon l'invention en se référant à la figure 1 qui représente, de manière schématique, l'installation préférée présentée ci-dessus. La figure 2 représente, pour des raisons de clarté, une vue de dessus simplifiée du laminoir à cisaillement utilisé.

L'invention consiste donc à mélanger, à température ambiante les constituants de départ d'une composition pyrotechnique composite réticulable jusqu'à obtention d'une pâte composite homogène présentant une viscosité suffisante pour pouvoir, toujours à température ambiante, être mise sous forme de produits intermédiaires présentant déjà, de manière stable, la forme et les dimensions finales du produit terminé que l'on veut obtenir. La forme et la composition de ces produits intermédiaires sont alors figés par réticulation à chaud de manière à obtenir les produits terminés voulus.

Pour ce faire on commence, comme représenté à la figure 1 par fabriquer dans un mélangeur à bras multiples 1 un pré-mélange 2 constitué principalement par le liant 3 thermodurcissable à l'état liquide et par des charges solides épaississantes 4.

Il est impératif dans le cadre de la présente invention que le liant thermodurcissable soit liquide à température ambiante et que sa réticulation ne puisse commencer qu'à une température supérieure à 40°C de manière à être certain que, tant que l'on restera à une température ambiante inférieure à 40°C, ce liant demeurera non évolutif au plan chimique.

On entend dans la présente description par "liant liquide" l'ensemble des constituants réactifs liquides qui, après réticulation, donneront le liant réticulé solide.

La réaction de réticulation peut être du type réaction de polycondensation, auquel cas les liants seront notamment du type polyuréthanes, polyesters ou polyamides.

La réaction de réticulation peut être du type réaction de polyaddition avec ouverture d'insaturations éthyléniques, auquel cas les liants seront notamment du type polyalkylènes, polyacrylates ou polyméthacrylates. Dans ce dernier cas la composition devra contenir des catalyseurs de réticulation, comme par exemple des peroxydes.

Comme il a déjà été indiqué plus haut dans la description, lesdites charges épaississantes peuvent être constituées par des matériaux solides poreux de faible granulométrie. Dans ce cas on utilisera avantageusement comme charges épaississantes certains additifs employés habituellement comme modificateurs de combustion comme le noir de carbone ; le procédé selon l'invention offre dans ce cas l'avantage de permettre l'obtention en continu de compositions pyrotechniques déjà connues mais qui n'étaient accessibles que par des procédés discontinus.

Les dites charges épaississantes peuvent également être constituées par des polymères thermoplastiques solides de haute masse moléculaire de manière à obtenir un produit final dont le liant est constitué par un alliage de polymères thermoplastiques et de polymères réticulés. Ce type d'alliages permet l'obtention de produits composites présentant des caractéristiques mécaniques particulièrement élevées.

Le pré-mélange 2 ainsi constitué pourra également contenir d'autres additifs de la composition finale. Il devra avoir la consistance d'une graisse épaisse de manière à pouvoir être transporté en continu au moyen d'une pompe volumétrique tout en adhérant, sans couler, à la surface d'un cylindre tournant avec une vitesse angulaire de quelques

dizaines de tours par minute.

Ce pré-mélange est donc transporté au moyen d'une pompe de circulation 34, par exemple une pompe à engrenage, dans une réserve 35 munie d'un couvercle-piston 36. Le pré-mélange est alors repris par une pompe doseuse 5 à engrenage pour être conduit, dans un appareillage où seront effectuées les opérations de mélange avec les charges énergétiques solides et de mise en forme de la pâte composite ainsi obtenue sous forme de produits intermédiaires possédant déjà les cotes géométriques des produits terminés. Ces deux opérations peuvent être effectuées dans un appareillage unique comme par exemple une extrudeuse bi-vis dont la tête d'extrusion sera associée à un dispositif de découpage. Mais, préférentiellement, ces deux opérations seront effectuées par deux appareillages distincts placés l'un à la suite de l'autre.

Le pré-mélange 2 est transporté par la pompe 5 dans un mélangeur qui peut être un mélangeur traditionnel comme un co-malaxeur "BUSS" mais qui, préférentiellement et comme représenté à la figure 1, est un laminoir à cisaillement 6 constitué par deux rouleaux cylindriques 7 et 8 de longueur identique et portant des rainures hélicoïdales. Les axes 9 et 10 de ces deux cylindres sont parallèles et situés dans un même plan horizontal en étant espacés de manière à laisser une fente 11 entre les deux rouleaux. Les axes 9 et 10 sont supportés par des blocs supports 12 et 13, le bloc 12 étant un bloc moteur entraînant en rotation les deux cylindres 7 et 8 qui tournent en sens contraire l'un de l'autre à des vitesses différentes. Un tel laminoir à cisaillement est connu de l'homme de métier et décrit dans de nombreuses publications, par exemple dans la demande de brevet FR-A-2 723 086 déjà citée.

La pompe 5 amène ainsi le pré-mélange 2 sur le rouleau 7 qui tourne le plus vite, le pré-mélange formant sur ce rouleau une feuille qui enrobe ce dernier. Le pré-mélange est amené à l'extrémité 14 d'entrée de matière du laminoir 6.

Au moins une trémie doseuse 16 déverse, entre l'extrémité d'entrée de matière 14 et l'extrémité de sortie de matière 15 du laminoir 6, les charges énergétiques solides 17 sur la feuille de pré-mélange enrobant le rouleau 7. Ces charges énergétiques solides sont alors intimement mélangées au pré-mélange 2 grâce à l'action de cisaillement du laminoir 6 de manière à former sur le rouleau 7 une feuille de pâte composite homogène qui présente déjà une viscosité suffisante pour pouvoir conserver des cotes géométriques stables.

Les charges énergétiques solides seront principalement constituées par les charges oxydantes de la composition qui peuvent être des charges minérales comme par exemple le perchlorate d'ammonium, le perchlorate de potassium ou le nitrate d'ammonium, ou des charges organiques et notamment des nitramines comme l'hexogène, l'octogène, la nitroguanidine ou l'hexanitro-hexaazaisowurtzitan.

A côté des charges oxydantes solides, il pourra y avoir des charges énergétiques réductrices solides comme l'aluminium ou le bore et même des additifs solides qui n'auraient pas été incorporés au pré-mélange 2.

Dans ce cas les différentes charges pourront être apportées soit en mélange par une trémie unique, soit séparément par une succession de trémies.

La feuille de pâte composite ainsi obtenue est récupérée sous forme de granulés 19 par un dispositif de granulation 18 situé à l'extrémité de sortie 15 du laminoir 6. Préférentiellement comme représenté sur la figure 1, les extrémités de sortie des rouleaux 7 et 8 ne sont pas rainurées mais sont lisses.

Les granulés 19 sont alors repris en continu dans une extrudeuse 20, par exemple une extrudeuse à deux vis, munie d'une tête d'extrusion 21 pour être profilés en joncs 23 entraînés par un tapis roulant 25.

Un dispositif de découpage 22 découpe les joncs profilés 23 sortant de la tête d'extrusion 21 en produits intermédiaires 24 possédant déjà les cotes définitives des produits terminés. Le dispositif de découpage 22 a un déplacement asservi à la vitesse de progression du tapis 25 sur lequel reposent les joncs 23.

Il est à observer que jusqu'à cette opération de découpage, aucun chauffage de la composition pyrotechnique n'a eu lieu, l'extrudeuse 20 pouvant même être refroidie. Le liant de la composition pyrotechnique n'a donc pas évolué et les produits intermédiaires 24 peuvent, s'il sont jugés non satisfaisants, être recyclés dans le circuit de fabrication.

Ces produits intermédiaires 24, lorsqu'ils sont jugés satisfaisants, sont alors repris en continu par le tapis roulant 25 qui assure leur transport et leur passage dans un four thermique 26 où leur forme géométrique et leur composition sont définitivement figées par réticulation de leur liant, à une température supérieure à 40°C. Avec les compositions usuelles connues de l'homme de métier la réticulation sera souvent effectuée à une température voisine de 120°C pendant environ 5 minutes.

Les produits terminés 27 sortant du four 26 peuvent alors être conditionnés dans leur emballage 28.

Le procédé selon l'invention permet ainsi de fabriquer en séries continues des produits pyrotechniques composites à liant réticulé, et notamment des produits de petites dimensions, sans contrainte de "vie de pot", sans solvant et sans plastifiant indésirable.

Les exemples qui suivent illustrent certaines possibilités de mise en oeuvre de l'invention.

Dans ces exemples, on a utilisé les abréviations suivantes :

PBHT = liant à base de polybutadiène à terminaisons hydroxyles réticulé par un polyisocyanate.
 PAG = liant à base de polyazoture de glycidyle à terminaisons hydroxyles réticulé par un polyisocyanate
 S.B.S. = copolymère styrène/butadiène/styrènes

EP 0 808 813 A1

S.I.S. = copolymère styrène/isoprène/styrène
 PE-PA = copolymère bloc polyéther/polyamide 60/40
 RDX = hexogène
 PA = perchlorate d'ammonium

Tous les pourcentages indiqués dans les exemples sont des pourcentages en masse, les pourcentages indiqués pour le liant incluant les additifs éventuels utilisés.

Exemples 1 à 3

On a fabriqué par le procédé continu selon l'invention des brins de poudre cylindriques multiperforés à 7 trous et à 19 trous à partir des trois compositions suivantes :

	Composition 1	Composition 2	Composition 3
liant	PBHT : 9%	PBHT : 10,5%	PAG : 13%
charge épaississante	S.I.S 6%	PE-PA : 4,5%	PE-PA : 7%
charge oxydante	RDX 85%	RDX 85%	RDX 80%
granulométrie de la charge oxydante	100 μ m	150 μ m	80 μ m
charge réductrice	0	0	0

Pour une température de matière de 35°C lors de l'extrusion, les géométries suivantes ont été obtenues :

	7 trous	19 trous
Composition 1 web (mm)	0,34 $\pm$ 0,01	1,48 $\pm$ 0,01
d (mm)	0,29 $\pm$ 0,005	0,40 $\pm$ 0,01
Composition 2 web (mm)	0,35 $\pm$ 0,01	1,51 $\pm$ 0,01
d (mm)	3,30 $\pm$ 0,005	0,40 $\pm$ 0,005
Composition 3 web (mm)	0,34 $\pm$ 0,01	1,49 $\pm$ 0,01
d (mm)	0,31 $\pm$ 0,005	0,39 $\pm$ 0,01
web = épaisseur à brûler d = diamètre des trous		

Exemples 4 à 6

On a fabriqué par le procédé continu selon l'invention des blocs de propergols cylindriques à canal central pour moteurs de petits missiles à partir des trois compositions suivantes :

	Composition 4	Composition 5	Composition 6
liant	PBHT : 10%	PBHT : 12,2%	PBHT : 10,5%
charge épaississante	polynorbornène = 4%	noir de carbone (150m ² /g) : 1,8%	alumine poreuse (80m ² /g:3,5%)
charge oxydante	PA : 85%	PA / 85%	PA : 85%
charge réductrice	Al : 1%	Al : 1%	Al : 1%

La filière était une filière cylindrique de diamètre extérieur 30mm et de diamètre intérieur 14mm.

Sur 10 mètres de propergol extrudé en continu pour chacune des compositions, les variations dimensionnelles obtenues après découpage et réticulation à chaud sont les suivantes :

EP 0 808 813 A1

	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6
diamètre extérieur en mm	30,5 ± 0,002	30,0 ± 0,02	29,9 ± 0,02
diamètre intérieur en mm	13,8 ± 0,003	13,9 ± 0,02	14,05 ± 0,02
longueur en mm	121 ± 0,1	120,5 ± 0,15	120,4 ± 0,1

Exemple 7

On a fabriqué par le procédé continu selon l'invention des bandes d'explosif composite d'épaisseur comprise entre 2 et 5mm à partir de la composition suivante :

- liant PBHT = 11%
- charge épaississante = SIS = 4%
- charge oxydante : RDX (3µm et 90µm) = 85%

On extrudé en continu 10 mètres de bande de largeur 90mm avec des épaisseurs de 2,3 et 5mm. Après réticulation du liant la variation dimensionnelle des bandes était de :

	épaisseur d'extrusion 2 mm	épaisseur d'extrusion 3 mm	épaisseur d'extrusion 5 mm
épaisseur en mm	1,98 ± 0,01	2,95 ± 0,015	4,99 ± 0,02
largeur en mm	89,5 ± 0,05	90,2 ± 0,06	89,8 ± 0,04

Exemple 8

On a fabriqué par le procédé continu selon l'invention des blocs de propergols pour générateur pyrotechnique de gaz à partir de la composition suivante :

- liant PBHT : 15,8%
- charge épaississante = SBS : 9,2%
- charge oxydante : PA (90µm, 15µm, 3µm) : 73%
- charge réductrice : Al = 2%

Les blocs avaient la forme de cylindres pleins de dimensions :

- diamètre : 30mm ± 0,025mm
- longueur : 90mm ± 0,10mm

Ces blocs ont été tirés au banc d'essai et ont donné les résultats suivants :

- vitesse de combustion à 13 MPa = 25,3mm/s
- exposant de pression = 0,35

Revendications

1. Procédé continu de fabrication sans solvant de produits pyrotechniques composites terminés dont les constituants de départ comprennent notamment un liant liquide qui est réticulable à une température supérieure à 40°C et au moins une charge énergétique oxydante solide, le procédé consistant notamment :

i) à mélanger les constituants de départ des dits produits de manière à obtenir une pâte composite homogène

de viscosité suffisante pour pouvoir conserver des cotes géométriques stables,

ii) à mettre la pâte ainsi obtenue sous forme de produits intermédiaires ayant les cotes géométriques des dits produits terminés,

iii) à figer la forme et la composition des produits intermédiaires ainsi obtenus par réticulation du liant ,

caractérisé en ce que :

iv) ledit liant liquide de départ est d'abord mélangé à une charge épaississante solide sous forme pulvérulente de manière à obtenir un pré-mélange de consistance grasseuse qui est ensuite mélangé aux dites charges énergétiques,

v) les opérations de mélange et de mise en forme sont conduites à une température inférieure à 40°C.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ladite charge épaississante solide est constituée par un matériau poreux dont la granulométrie est comprise entre 0,1 et 10µm et dont la surface spécifique est comprise entre 60 et 500m²/g.

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que ledit matériau est choisi dans le groupe constitué par le noir de carbone, la silice colloïdale, l'alumine, l'oxyde de titane, le polynorbornène.

4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ladite charge épaississante solide est constituée par un polymère thermoplastique à motifs hydrocarbonés pouvant comporter des atomes d'oxygène et d'azote dont la masse moléculaire moyenne en poids est comprise entre 3x10⁵ et 3x10⁶

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que ladite charge épaississante est choisie dans le groupe constitué par les copolymères styrène/ butadiène/styrène, styrène/isoprène/styrène, styrène/ éthylène/butylène/ styrène, styrène/éthylène/propylène.

6. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que ladite charge épaississante est choisie dans le groupe constitué par les polyuréthanes à base de polyéthers et de polycarbonates et par les copolymères blocs polyéthers/polyamides.

7. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que le rapport pondéral entre ladite charge épaississante et ledit liant réticulable est compris entre 10:90 et 50:50.

8. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le rapport pondéral entre ladite charge épaississante et ledit liant réticulable est compris entre 0,05 et 0,25.

9. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que, en plus des dites charges énergétiques oxydantes solides, est utilisée au moins une charge énergétique réductrice solide.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que ladite charge énergétique réductrice est constituée par de l'aluminium ou du bore en poudre.

11. Installation pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisée en ce qu'elle comprend dans le sens de progression de la matière :

i) un laminoir (6) à cisaillement constitué par deux rouleaux cylindriques (7,8) rainurés de longueur identique portant des rainures hélicoïdales et dont les axes sont parallèles et situés dans un même plan horizontal en étant espacés de manière à laisser une fente (11) entre les deux rouleaux qui tournent en sens contraire l'un de l'autre,

ii) une pompe volumétrique (5) qui amène à l'extrémité d'entrée de matière (14) du laminoir (6) le pré-mélange (2) constitué par le liant liquide et la charge épaississante,

iii) au moins une trémie doseuse (16) déversant, entre l'extrémité d'entrée de matière (14) et l'extrémité de

EP 0 808 813 A1

sortie de matière du laminoir (6), les charges énergétiques solides (17) sur les rouleaux de ce dernier,

iv) un dispositif de granulation (18) pour la pâte homogène ainsi constituée qui est situé sur l'extrémité de sortie (15) du laminoir,

v) une extrudeuse (20) dans laquelle sont repris les granulés provenant du dispositif de granulation,

vi) un dispositif de découpage (22) en produits intermédiaires (24) des joncs (23) extrudés sortant de l'extrudeuse,

vii) un tapis roulant (25) qui assure le transport et le passage dans un four thermique (26) des produits intermédiaires ainsi découpés.

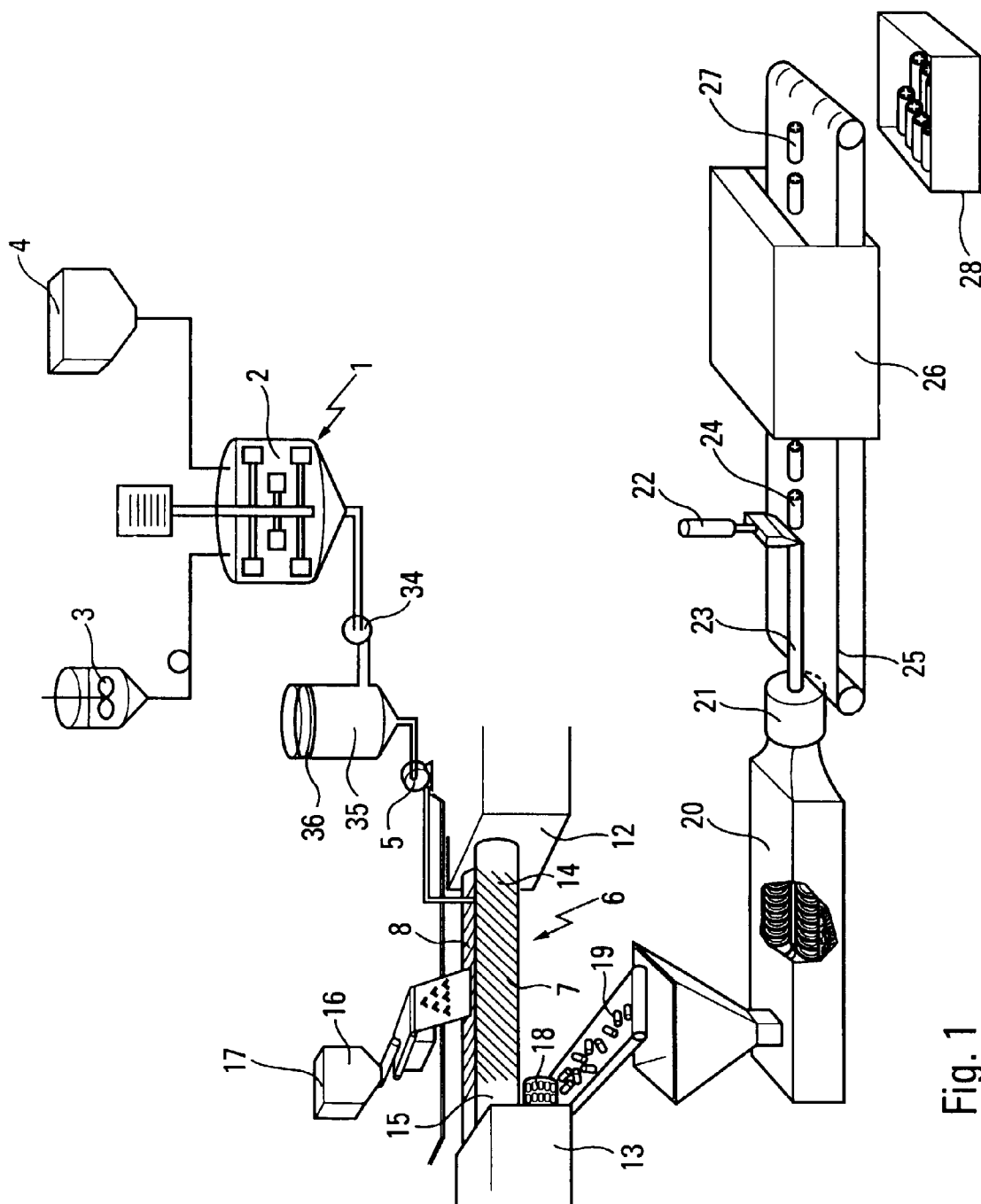


Fig. 1

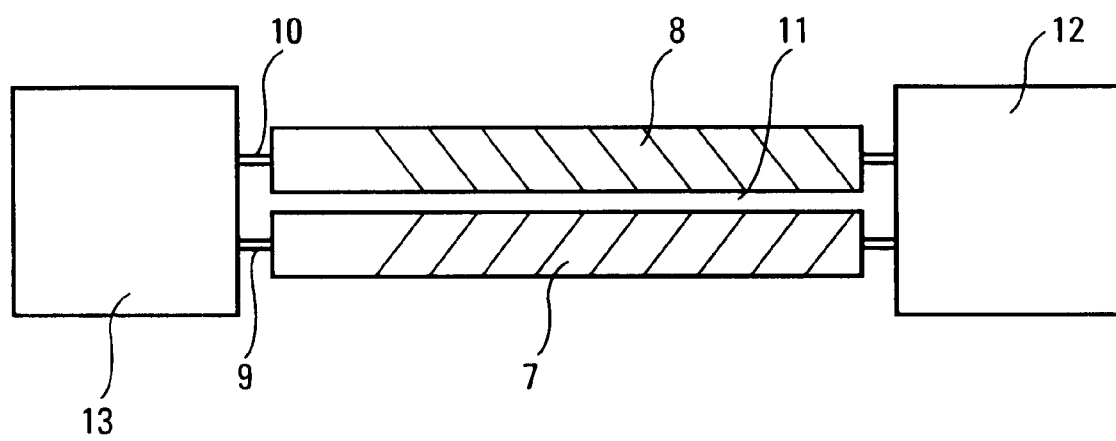


Fig. 2



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 1051

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.6)
A	US 4 726 919 A (C.E. KRISTOFFERSON ET AL.) * colonne 3, ligne 33 - ligne 44; revendications *	1	C06B23/00 C06B21/00
A	US 4 650 617 A (C.E. KRISTOFFERSON ET AL.) * colonne 3, ligne 67 - colonne 4, ligne 8; revendications *	1	
A	US 2 995 432 A (B.M. CORLEY ET AL.) * colonne 1, ligne 52 - colonne 2, ligne 12 * * colonne 7, ligne 37 - colonne 8, ligne 7; revendications *	1	
A	EP 0 417 912 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) * page 2, ligne 1 - ligne 19; revendications 1,7 *	1	
A	WO 89 06258 A (THE UNIVERSITY OF MANCHESTER INSTITUTE OF SCIENCE & TECHNOLOGY, GB) * revendications *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	US 4 375 522 A (J.D. BRAUN) * colonne 1, ligne 46 - ligne 64; revendications *	1	C06B C08J C08K
X	DE 195 28 052 A (SOCIÉTÉ NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) * revendications; figures; exemple 5 *	11	
D	& FR 2 723 086 A		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28 Août 1997	Examineur Schut, R
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			

EPO FORM 1501 03/92 (P04C02)