

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 808 813 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**22.08.2001 Bulletin 2001/34**

(51) Int Cl.7: **C06B 23/00**, C06B 21/00

(21) Numéro de dépôt: **97401051.4**

(22) Date de dépôt: **12.05.1997**

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

Kontinuierliches Verfahren zur lösungsmittelfreien Herstellung von Zusammensetzungen für Pyrotechnische Erzeugnisse mit wärmehärtbarem Bindemittel

Continuous process for the solventless production of pyrotechnical products having a thermosetting binder

(84) Etats contractants désignés:  
**DE GB IT SE**

(30) Priorité: **23.05.1996 FR 9606397**

(43) Date de publication de la demande:  
**26.11.1997 Bulletin 1997/48**

(73) Titulaire: **SOCIETE NATIONALE  
DES POUDRES ET EXPLOSIFS  
F-75181 Paris Cédex 04 (FR)**

(72) Inventeurs:

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

(56) Documents cités:

<b>EP-A- 0 417 912</b>	<b>WO-A-89/06258</b>
<b>DE-A- 19 528 052</b>	<b>US-A- 2 995 432</b>
<b>US-A- 4 375 522</b>	<b>US-A- 4 650 617</b>
<b>US-A- 4 726 919</b>	

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

**EP 0 808 813 B1**

## Description

**[0001]** 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.

**[0002]** Les produits pyrotechniques composites constitués par un liant organique et par une charge énergétique pulvérulente 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'hexogène, l'octogène, la nitroguanidine ou le 2,4,6,8,10,12 hexanitro-2,4,6,8,10,12 hexaazatétracyclo (5.5.O. O<sup>5,9,0</sup> 3,11) dodécane encore appelé hexanitrohexaaza-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.

**[0003]** Par ailleurs, pour des raisons de sécurité et de reproductibilité des fabrications, l'homme de métier préfère les procédés continus aux procédés discontinus.

**[0004]** Les liants utilisables pour la fabrication de produits pyrotechniques composites peuvent être des liants thermoplastiques ou des liants thermodurcissables.

**[0005]** 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.

**[0006]** De ce point de vue les produits pyrotechniques à liant thermodurcissable offrent l'avantage de présenter une bonne tenue en température.

**[0007]** 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.

**[0008]** 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.

**[0009]** 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.

**[0010]** 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.

**[0011]** 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.

**[0012]** 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.

**[0013]** 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.

**[0014]** 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.

**[0015]** 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.

**[0016]** 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.

**[0017]** 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.

**[0018]** 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.

**[0019]** 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 m<sup>2</sup>/g.

**[0020]** Avantagusement 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 polynorborène.

**[0021]** Selon cette première variante le rapport pondéral entre ladite charge épaississante et ledit liant réticulable est compris entre 0,05 et 0,25.

**[0022]** 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 3x10<sup>5</sup> et 3x10<sup>6</sup>.

**[0023]** 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.

**[0024]** 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.

**[0025]** Selon cette seconde variante le rapport pondéral entre ladite charge épaississante et ledit liant réticulable est compris entre 10:90 et 50:50.

**[0026]** 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.

**[0027]** 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.

**[0028]** 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.

**[0029]** L'invention concerne également une installation convenant particulièrement bien à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

**[0030]** 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.

**[0031]** 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.

**[0032]** 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.

**[0033]** 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.

**[0034]** 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.

**[0035]** On entend dans la présente description par "liant liquide" l'ensemble des constituants réactifs liquides qui, après réticulation, donneront le liant réticulé solide.

**[0036]** La réaction de réticulation peut être du type réaction de polycondensation, auquel cas les liants seront notamment du type polyuréthanes, polyesters ou polyamides.

**[0037]** 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.

**[0038]** 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.

**[0039]** 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.

**[0040]** 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 adhérent, sans couler, à la surface d'un cylindre tournant avec une vitesse angulaire de quelques dizaines de tours par minute.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] 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-hexaazaisowurtzitane.

[0046] 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.

[0047] Dans ce cas les différentes charges pourront être apportées soit en mélange par une trémie unique, soit séparément par une succession de trémies.

[0048] 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.

[0049] 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.

[0050] 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.

[0051] 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.

[0052] 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.

[0053] Les produits terminés 27 sortant du four 26 peuvent alors être conditionnés dans leur emballage 28.

[0054] 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.

[0055] Les exemples qui suivent illustrent certaines possibilités de mise en oeuvre de l'invention.

[0056] Dans ces exemples, on a utilisé les abréviations suivantes :

PBHT = liant à base de polybutadiène à terminaisons hydroxyles réticulé par un polyisocyanate.

## EP 0 808 813 B1

PAG = liant à base de polyazoture de glycidyle à terminaisons hydroxyles réticulé par un polyisocyanate  
 S.B.S. = copolymère styrène/butadiène/styrènes  
 S.I.S. = copolymère styrène/isoprène/styrène  
 PE-PA = copolymère bloc polyéther/polyamide 60/40  
 RDX = hexogène  
 PA = perchlorate d'ammonium

**[0057]** 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

**[0058]** 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 $\mu\text{m}$	150 $\mu\text{m}$	80 $\mu\text{m}$
charge réductrice	0	0	0

**[0059]** 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

**[0060]** 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 <sup>2</sup> /g) : 1,8%	alumine poreuse (80m <sup>2</sup> /g:3,5%)
charge oxydante	PA : 85%	PA / 85%	PA : 85%

## EP 0 808 813 B1

(suite)

	Composition 4	Composition 5	Composition 6
charge réductrice	Al : 1%	Al : 1%	Al : 1%

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

**[0061]** 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 :

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

### Exemple 7

**[0062]** 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 (3 $\mu$ m et 90 $\mu$ m) = 85%

**[0063]** On a 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	$1,98 \pm 0,01$	$2,95 \pm 0,015$	$4,99 \pm 0,02$
largeur en mm	$89,5 \pm 0,05$	$90,2 \pm 0,06$	$89,8 \pm 0,04$

### Exemple 8

**[0064]** 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 (90 $\mu$ m, 15 $\mu$ m, 3 $\mu$ m) : 73%
- charge réductrice : Al = 2%

**[0065]** Les blocs avaient la forme de cylindres pleins de dimensions :

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

**[0066]** 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 500m<sup>2</sup>/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 3x10<sup>5</sup> et 3x10<sup>6</sup>

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 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.

## Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur lösemittelfreien Herstellung pyrotechnischer Endprodukte in Form von Verbundmaterialien, deren Ausgangsbestandteile insbesondere ein flüssiges Bindemittel, das bei einer Temperatur oberhalb von 40 °C vernetzbar ist, und mindestens einen festen, energetischen, oxidierenden Füllstoff umfassen, wobei das Verfahren insbesondere darin besteht,

i) die Ausgangsbestandteile dieser Produkte unter Erhalt einer homogenen Masse aus den Bestandteilen des Verbundmaterials mit einer Viskosität, die so groß ist, daß die geometrischen Maße stabil erhalten bleiben können, zu vermischen,

ii) die so erhaltene Masse zu Zwischenprodukten mit den geometrischen Maßen der Endprodukte zu formen,

iii) die Form und die Zusammensetzung der so erhaltenen Zwischenprodukte durch Vernetzung des Bindemittels zu fixieren, dadurch gekennzeichnet, daß

iv) das als Ausgangsbestandteil verwendete flüssige Bindemittel zunächst mit einem festen, pulverförmigen verdickenden Füllstoff vermischt wird, um ein Vorgemisch mit fettartiger Konsistenz zu erhalten, das anschließend mit den energetischen Füllstoffen vermischt wird,

v) das Vermischen der Ausgangsbestandteile und die Verformung der Masse zu den Zwischenprodukten bei einer Temperatur unterhalb von 40 °C durchgeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der feste, verdickende Füllstoff aus einem porigen Material besteht, dessen Korngröße im Bereich von 0,1 bis 10 µm und dessen spezifische Oberfläche im Bereich von 60 bis 500 m<sup>2</sup>/g liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Material unter Ruß, kolloidaler Kieselsäure, Aluminiumoxid, Titandioxid, Polynorbornen ausgewählt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der feste verdickende Füllstoff aus einem thermoplastischen Polymer mit Kohlenwasserstoffeinheiten besteht, das/die Sauerstoff- und Stickstoffatome enthalten kann/können, dessen Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von  $3 \cdot 10^5$  bis  $3 \cdot 10^6$  liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der verdickende Füllstoff unter den Styrol-Butadien-Styrol-Copolymeren, Styrol-Isopren-Styrol-Copolymeren, Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Copolymeren, Styrol-Ethylen-Propylen-Copolymeren ausgewählt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der verdickende Füllstoff unter den Polyurethanen auf der Basis von Polyethern und Polycarbonaten und unter den Polyether/Polyamid-Blockcopolymeren ausgewählt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des verdickenden Füllstoffs zu dem vernetzbaren Bindemittel im Bereich von 10:90 bis 50:50 liegt.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des verdickenden Füllstoffs zu dem vernetzbaren Bindemittel im Bereich von 0,05 bis 0,25 liegt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den festen, oxidierenden energetischen Füllstoffen mindestens ein fester, reduzierender energetischer Füllstoff verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der feste, reduzierende, energetische Füllstoff aus pulverförmigem Aluminium oder Bor besteht.

11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Richtung, in der das Material gefördert wird, umfaßt:

i) ein Walzwerk (6), das aus zwei mit Rillen versehenen zylindrischen Walzen (7, 8) gleicher Länge besteht, die helikal angeordnete Rillen aufweisen und deren Achsen parallel verlaufen und in der gleichen horizontalen Ebene angeordnet sind und dabei solch einen Abstand voneinander aufweisen, daß zwischen den Walzen ein Spalt (11) bleibt, die sich in entgegengesetzter Richtung drehen,

ii) eine Zumeßpumpe (5), die an dem Ende (14) des Walzwerks (6), an dem die Materialzufuhr erfolgt, das Vorgemisch (2) zuführt, das aus dem flüssigen Bindemittel und dem verdickenden Füllstoff besteht,

iii) mindestens einen Dosiertrichter (16), der zwischen dem Ende (14) des Walzwerks (6), an dem die Materialzufuhr erfolgt, und dem Ende, an dem das Material das Walzwerk (6) verläßt, die festen energetischen Füllstoffe (17) auf die Walzen des Walzwerks (6) aufgibt,

iv) eine Vorrichtung (18) zur Granulierung der so hergestellten Masse, die an dem Ende (15) des Walzwerks, an dem das Material das Walzwerk verläßt, angeordnet ist,

v) einen Extruder (20), der das Granulat aufnimmt, das aus der Granuliertvorrichtung stammt,

vi) eine Zerschneidevorrichtung (22), die die aus dem Extruder austretenden extrudierten Stränge (23) in die Zwischenprodukte (24) zerschneidet,

vii) ein Transportband (25), das für den Transport und die Weiterleitung der zerschnittenen Zwischenprodukte in einen Wärmeofen (26) sorgt.

## Claims

1. Continuous process for the solventless manufacture of terminated composite pyrotechnic products of which the starting constituents comprise in particular a liquid binder which can be cross-linked at a temperature above 40°C and at least one solid oxidizing energetic charge, the process consisting in particular of:

(i) mixing the starting constituents of the said products so as to obtain a homogeneous composite paste with sufficient viscosity to be able to preserve stable geometric dimensions,

(ii) putting the paste thus obtained into the form of intermediate products having the geometric dimensions of the said terminated products.

(iii) setting the form and composition of the intermediate products thus obtained by cross-linking the binder, characterized in that :

(iv) the said starting liquid binder is first of all mixed with a solid thickening filler in powdered form so as to obtain a premix with a greasy consistency which is then mixed with the said energetic charges,

(v) the mixing and forming operations are carried out at a temperature below 40°C.

2. Process according to claim 1, characterized in that the said solid thickening filler consists of a porous material of which the particle size lies between 0.1 and 10µm and of which the specific area lies between 60 and 500 m<sup>2</sup>/g.

3. Process according to claim 2 characterized in that the said material is chosen from the group consisting of carbon black, colloidal silica, alumina, titanium oxide and polynorbornene.

4. Process according to claim 1, characterized in that the said solid thickening filler consists of a thermoplastic polymer with hydrocarbon units which can carry oxygen and nitrogen atoms of which the mean molecular mass by weight lies between 3×10<sup>5</sup> and 3×10<sup>6</sup>.

5. Process according to claim 4 characterized in that the said thickening filler is chosen from the group consisting of styrene/butadiene/styrene, styrene/isoprene/styrene, styrene/ethylene/butylene/styrene, styrene/ethylene/propylene copolymers.

6. Process according to claim 4 characterized in that the said thickening filler is chosen from the group consisting of polyurethanes based on polyethers and polycarbonates and of polyether/polyamide block copolymers.

7. Process according to claim 4 characterized in that the weight ratio between the said thickening filler and the said cross-linking binder lies between 10:90 and 50:50.

8. Process according to claim 2 characterized in that the weight ratio between the said thickening filler and the said cross-linking binder lies between 0.05 and 0.25.

9. Process according to claim 1, characterized in that in addition to the said solid oxidizing energetic charges, at least one solid reducing energetic charge is used.

10. Process according to claim 9 characterized in that the said reducing energetic charge consists of powdered aluminium or boron.

11. Installation for implementing the process according to any one of claims 1 to 10, characterized in that it comprises, in the direction of the progression of the material :

(i) a shearing rolling mill (6) consisting of two grooved cylindrical rollers (7,8) with identical length carrying helical grooves and of which the axes are parallel and situated in the same horizontal plane while being spaced so as to leave a slit (11) between the two rollers which rotate in opposite directions to each other,

(ii) a volumetric pump (5) which brings the premix (2) consisting of the liquid binder and the thickening filler to the material inlet end (14) of the rolling mill (6),

(iii) at least one metering hopper (16) discharging, between the material inlet end (14) and the material outlet end of the rolling mill (6), solid energetic charges (17) onto the rollers of the latter,

(iv) a granulating device (18) for the homogeneous paste thus constituted which is situated on the outlet end (15) of the rolling mill,

(v) an extruder (20) in which granules coming from the granulating device are taken up,

(vi) a device (22) for cutting the extruded beads (23) leaving the extruder into intermediate products (24),

(vii) a conveyer belt (25) which ensures the transport and passage of the intermediate products thus cut into

a heating oven (26).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

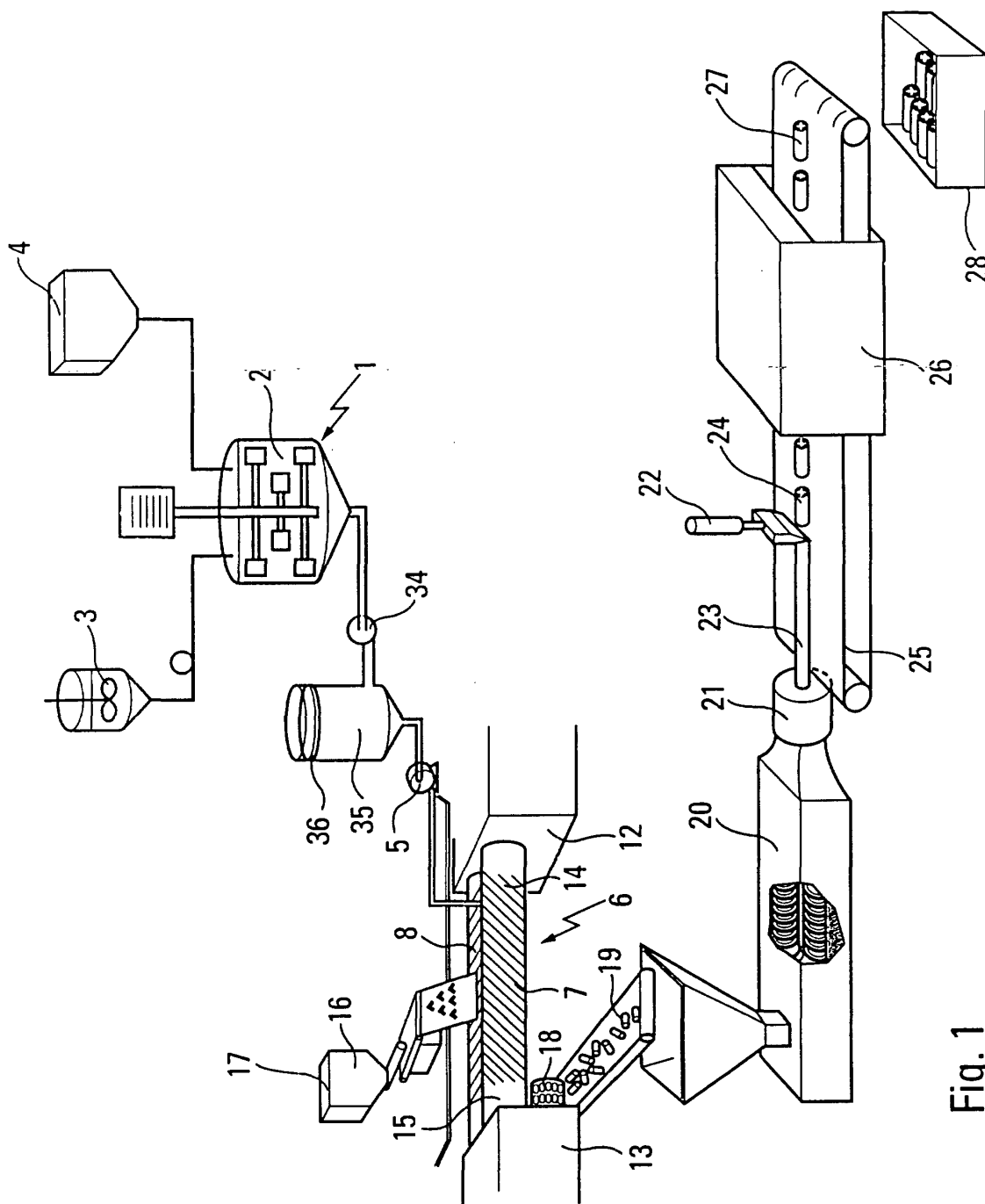


Fig. 1

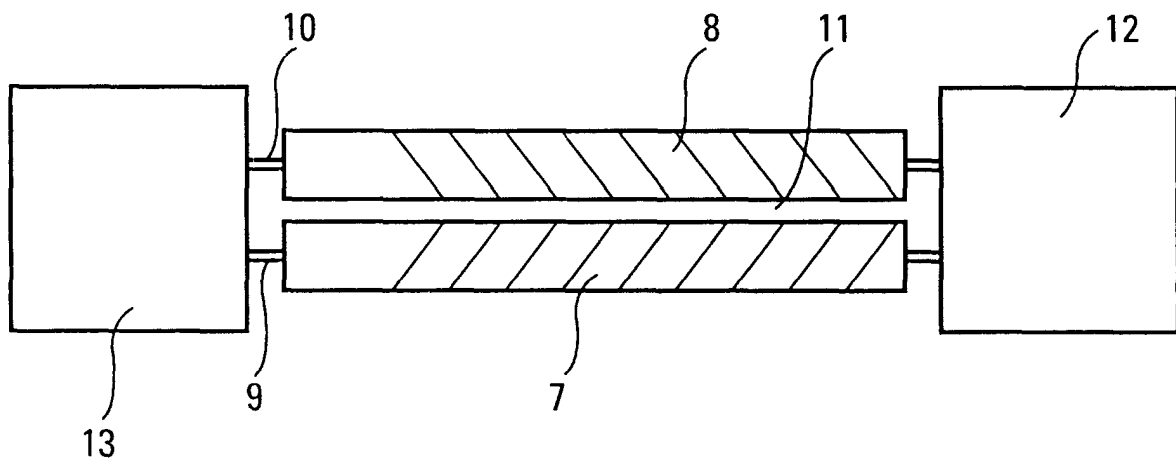


Fig. 2