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

(11) EP 0 816 306 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
07.01.1998 Bulletin 1998/02

(51) Int Cl.[6]: **C06B 25/34**

(21) Numéro de dépôt: **97401484.7**

(22) Date de dépôt: **26.06.1997**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(30) Priorité: **28.06.1996 FR 9608051**

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

(72) Inventeurs:
- **Chassaing, Alain**
  91710 Vert Le Petit (FR)
- **Finck, Bernard**
  91100 Corbeil (FR)

(54) Propergols à forte impulsion spécifique comportant des dérivés du furazane

(57) La présente invention concerne des propergols solides à forte impulsion spécifique et/ou forte impulsion volumique, plus particulièrement des propergols dits "propres", c'est-à-dire ne contenant pas de constituants dont la combustion donne des produits halogénés ou des produits liquides ou solides. Les propergols solides selon l'invention comportent notamment un liant, au moins une charge énergétique et divers additifs, la charge énergétique est essentiellement choisie dans le groupe des bifurazanes dinitrés constitué par le 3,3'-axoxy bis [4 nitofurazane] le 3,3'-azobis [4 nitrofurazane] et le 3,3'bis [4 nitrofurazane].

EP 0 816 306 A1

Description

La présente invention concerne le domaine des propergols solides à forte impulsion spécifique et/ou forte impulsion volumique. L'impulsion spécifique est la poussée développée par unité de débit-poids des produits de combustion. L'impulsion volumique est le produit de l'impulsion spécifique par la masse volumique du propergol solide.

Les propergols solides concernés appartiennent aux familles des propergols composites ou des propergols double base modifiés, ils comportent notamment un liant inerte ou énergétique, au moins une charge énergétique et éventuellement des additifs conventionnels.

La présente invention concerne plus particulièrement de tels propergols solides très discrets dits "propres", c'est à dire, ceux ne contenant pas de constituants dont la combustion donne des produits halogénés ou des produits liquides ou solides donnant une "signature" visible ou infrarouge importante. Le perchlorate d'ammonium dont la combustion produit notamment du gaz chlorhydrique et l'aluminium dont la combustion produit de l'alumine sont des exemples de tels constituants.

Toutefois des propergols contenant de tels constituants qui vont donc dégrader légèrement la discrétion du propergol, font aussi partie de l'invention.

Actuellement les propergols dits "propres" ont pour charge oxydante ou énergétique essentiellement du nitrate d'ammonium, mais l'impulsion spécifique reste faible, de plus d'autres problèmes sont liés à l'utilisation du nitrate d'ammonium. Un autre type de charge énergétique, des nitramines telles que l'octogène (HMX) ou l'hexogène (RDX) donnent une impulsion spécifique plus élevée mais il faut tout de même ajouter de l'aluminium pour arriver à des impulsions importantes.

Le but de la présente invention est de proposer des propergols solides, essentiellement "propres", et de fortes impulsions spécifiques et/ou volumiques.

La présente invention concerne des propergols solides, à forte impulsion spécifique et/ou volumique, comportant notamment un liant, au moins une charge énergétique et divers additifs, caractérisés en ce que la charge énergétique est essentiellement choisie dans le groupe des bifurazanes dinitrés constitué par le 3,3'-azoxybis [4 nitrofurazane] ($C_4N_8O_7$), le 3,3'-azobis [4 nitrofurazane] ($C_4N_8O_6$), le 3,3'-bis [4 nitrofurazane] ($C_4N_6O_6$).

Le liant du propergol solide est du type liant inerte ou liant énergétique. La charge essentielle est choisie dans le groupe précité. Elle peut comporter aussi, pour diverses raisons, d'autres charges utilisées par ailleurs, telles des nitramines par exemple. Les divers additifs ici évoqués sont ceux conventionnellement utilisés par l'homme de métier pour améliorer par exemple la stabilité chimique, la cinétique de combustion, les propriétés mécaniques, etc... Ces additifs ne représentent que quelques pour cent, en poids, du propergol.

Avantageusement pour les propergols solides dont le liant est du type énergétique, la charge énergétique en bifurazane dinitré représente au moins 55% en poids du propergol.

Les liants énergétiques de la présente invention sont obtenus avec des polymères d'oxétanes ou d'oxiranes substitués, des polymères nitraminés ou nitratés, des polyéthers, des polyesters. Ces polymères étant éventuellement plastifiés par des plastifiants inertes ou eux-mêmes énergétiques tels que notamment des huiles nitrées.

Avantageusement encore pour des propergols solides dont le liant est du type énergétique, la charge énergétique en bifurazane dinitré représente au moins 75% en poids du propergol.

Dans une réalisation particulière de l'invention, le liant de type énergétique est à base de polymère avec des chaînes pendantes à terminaisons azotures tel que par exemple un polyazoture de glycidyle (PAG), un polybisazidométhyl oxétane (BAMO), le polyazoture de glycidyle étant le polymère préféré.

Avantageusement pour les propergols solides dont le liant est de type inerte la charge énergétique en bifurazane dinitré représente au moins 70% en poids du propergol.

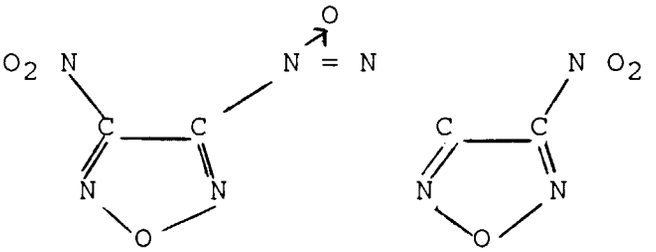
Les liants inertes de la présente invention sont notamment ceux obtenus à partir de polybutadienne carboxytéléchélique ou hydroxytéléchélique, éventuellement greffés.

Avantageusement pour les propergols solides selon l'invention lorsque le liant est de type inerte la charge énergétique en bifurazane dinitré représente au moins 80% en poids du propergol.

Eventuellement les propergols solides selon l'invention comportent aussi jusqu'à 10% en poids d'une charge métallique pulvérulente, telle que l'aluminium, pour accroître encore son impulsion spécifique et par ailleurs supprimer d'éventuelles instabilités de combustion. Toutefois, une charge métallique introduite dans une telle proportion dégrade la discrètion du propergol.

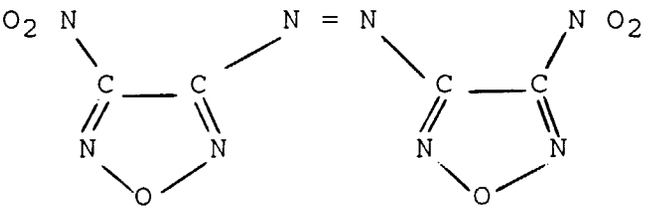
La synthèse des bifurazanes dinitrés utilisés dans la présente invention est décrite dans la littérature :

- pour le 3,3'-azoxybis [4 nitrofurazane] ($C_4N_8O_7$), dans Heteroatom Chemistry - Vol.5 No.5/6 - page 444 (1994),
  La formule développée de ce composé est :



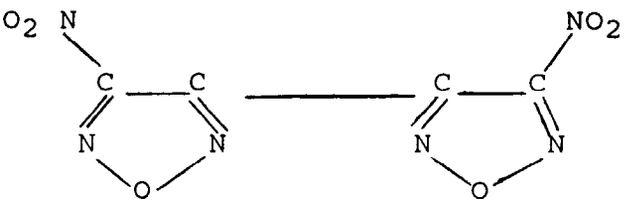
- pour le 3,3'-azobis [4 nitrofurazane] ($C_4N_8O_6$), dans Journal of Organic Chemistry Vol. 61 pages 1510 à 1511 (1996),

  La formule développée de ce composé est :



- pour le 3,3'bis [4 nitrofurazane] ($C_4N_6O_6$) dans J. of Heterocyclic Chemistry - Vol.5 - page 83 - (1968),

  La formule développé de ce composé est :



Les propergols sont réalisés suivant les techniques habituelles à leur famille d'appartenance ; essentiellement des techniques de malaxage-coulée ou de malaxage extrusion.

Pour divers propergols selon l'invention, les exemples suivants donnent les performances : impulsion spécifique et impulsion volumique. L'impulsion spécifique est déterminée dans des conditions standards : détente en équilibre et rapport de détente 70/1. L'impulsion spécifique est désignée par Is, elle est exprimée en secondes. L'impulsion volumique est le produit de l'impulsion spécifique par la masse volumique propergol : elle est désignée par p.Is et elle est exprimée en $s.g.cm^{-3}$.

Exemple 1

Cet exemple concerne des propergols dont le liant, de type énergétique, est à base de polyazoture de glycidyle (PAG) 24% en poids, réticulé par 6% de trimère d'hexaméthylène diisocyanate, le liant est fortement plastifié, 66%, par un mélange de triméthylol éthane trinitrate et de butanetriol trinitrate dans les proportions 70/30, le complément comportant divers additifs (antioxydants,...). La charge énergétique est du 3,3'-azoxybis [4 nitrofurazane] ; pour le propergol de référence la charge énergétique est de l'octogène (HMX). Le tableau 1 donne les résultats.

Tableau 1

Liant	Charge énergétique	Is (s)	ρ Is s.g. cm^{-3}
15% PAG	85% HMX	261	475
45% PAG	55% 3,3'-azoxybis [4 nitrofurazane]	265	440
30% PAG	70% 3,3'-azoxybis [4 nitrofurazane]	275	475
15% PAG	85% 3,3'-azoxybis [4 nitrofurazane]	280	510
10% PAG	90% 3,3'-azoxybis [4 nitrofurazane]	280	515

A taux de charge égal ou supérieur à celui du propergol de référence, le propergol selon l'invention a une impulsion spécifique et une impulsion volumique supérieure. Le taux de charge énergétique peut être diminué jusqu'à environ 55% en conservant toujours une impulsion spécifique supérieure, par contre l'impulsion volumique tend à diminuer. Le taux de charge énergétique peut être inférieur de 15% de celui du propergol de référence tout en ayant une impulsion spécifique et une impulsion volumique au moins égale.

Exemple 2

Cet exemple concerne toujours des propergols à liant de type énergétique ; le liant, appelé G, est élaboré à partir d'un polyester : 20% en poids de polyadipate de diéthylène glycol réticulé par 4% de trimère d'hexaméthylène diisocyante, plastifié par 71% d'un mélange de nitroglycérine et de butanetriol trinitrate dans les proportions 80/20, le complément comprenant divers additifs de faisabilité et de stabilité. Ces propergols, sauf un, comportent de plus divers additifs en faible quantité. Le propergol de référence est chargé en octogène et additifs. Le tableau 2 donne les résultats, [A] correspondant à la désignation [4 nitrofurazane].

Tableau 2

Liant	Charge énergétique	additifs (1)	Is (s)	ρIs s.g.cm^{-3}
30% G	65% HMX	5%	249	441
30% G	70% 3,3'-azoxy bis [A]	0%	275	475
	65% 3,3'-azoxy bis [A]	5%	268	476
	65% 3,3'-azobis [A]	5%	264	441
	65% 3,3' bis [A]	5%	268	476

(1) les 5% d'additifs comprennent : 1% d'aluminium (anti-instabilité), 3% de citrate de plomb, 1% de noir d'actétylène (modificateurs de combustion).

Les impulsions spécifiques et les impulsions volumiques des propergols selon l'invention sont nettement supérieures à celles du propergol de référence.

Exemple 3

Cet exemple concerne des propergols composites à liant inerte ; il s'agit d'un liant à base de 70% en poids de polybutadiène hydroxytéléchélique (PBHT, type R45M) réticulé par 6,5% de méthylène cyclohexyl diisocyanate le tout plastifié par 23% de dioctyl azèlate. Le propergol de référence a une charge de 85% d'octogène. Le tableau 3 donne les résultats obtenus.

Tableau 3

Liant	Charge énergétique	Is (s)	ρ Is s.g. cm^{-3}
15% PBHT	85% HMX	130	380
30% PBHT	70% 3,3'-azoxybis [4 nitrofurazane]	234	340
20% PBHT	80% 3,3'-azoxybis [4 nitrofurazane]	250	390
15% PBHT	85% 3,3'-axozybis [4 nitrofurazane]	260	430
15% PBHT	85% 3,3'-azobis [4 nitrofurazane]	254	387
15% PBHT	85 % 3,3' bis [4 nitrofurazane]	259	426
10% PBHT	90% 3,3'-azoxybis [4 nitrofurazane]	274	470

Pour un même taux de charge les différents bifurazanes dinitrés donnent des propergols dont l'impulsion spécifique est considérablement supérieure, de 20 à 30s, à celle du propergol de référence. Il en est de même pour l'impulsion volumique. Le taux de charge énergétique peut être réduit jusqu'à environ 75% en conservant des impulsions spécifiques élevées et des impulsions volumiques comparables.

Exemple 4

Les exemples ci-dessous concernent des propergols aluminisés dont le liant est de type énergétique à base d'un

polyazoture de glycidyle (PAG), identique à celui de l'exemple 1 ; la charge énergétique du propergol de référence est de l'octogène (HMX). Le tableau 4 donne les résultats obtenus, [A] correspondant à la désignation [4 nitrofurazafne].

Tableau 4

Liant PAG %	Charge énergétique	aluminium (%)	Is (s)	ρIs s.g. cm^{-3}
25% PAG	65% HMX	10%	270	485
25% PAG	65% 3,3'-azoxybis [A]	10%	281	505
25% PAG	70% 3,3'-azoxybis [A]	5%	280	500
15% PAG	80% 3,3'-azoxybis [A]	5%	282	515
20% PAG	70% 3,3'-azoxybis [A]	10%	282	512
15% PAG	75% 3,3'-azoxybis [A]	10%	282	525

L'ajout d'aluminium, aux propergols selon l'invention (voir aussi le tableau 1), au détriment de la charge énergétique améliore ou du moins maintient les performances en particulier l'impulsion volumique.Ces performances sont nettement supérieures à celles de propergol de même taux de charge d'aluminium mais dont la charge énergétique est de l'octogène. L'ajout d'aluminium, s'il dégrade la discrétion du propergol peut être nécessaire pour supprimer d'éventuelles instabilités de combustion par exemple.

Revendications

1. Propergol solide à forte impulsion spécifique comportant notamment un liant, au moins une charge énergétique et divers additifs, caractérisé en ce que la charge énergétique est essentiellement choisie dans le groupe des bifurazanes dinitrés constitué par le 3,3'-azoxybis [4 nitrofurazane] ($C_4N_8O_7$), le 3,3'-azobis [4 nitrofurazane] ($C_4N_8O_6$), le 3,3' bis [4 nitrofurazane] ($C_4N_6O_6$).

2. Propergol solide selon la revendication 1 caractérisé en ce que le liant est un liant énergétique et que la charge énergétique en bifurazane dinitré représente au moins 55% en poids du propergol.

3. Propergol solide selon la revendication 2 caractérisé en ce que la charge énergétique en bifurazane dinitré représente au moins 75% en poids du propergol.

4. Propergol solide selon la revendication 2 ou 3 caractérisé en ce que le liant énergétique est à base d'un polyéther ou d'un polyester plastifié par au moins une huile nitrée.

5. Propergol solide selon la revendication 2 ou 3 caractérisé en ce que le liant énergétique est à base d'un polymère avec des chaines pendantes à terminaisons azotures.

6. Propergol solide selon la revendication 2 ou 3 caractérisé en ce qu'il comporte aussi jusqu'à 10% en poids d'une charge métallique pulvérulente.

7. Propergol solide selon la revendication 1 caractérisé en ce que, le liant est un liant inerte, et que la charge énergétique en bifurazane dinitré représente au moins 70% en poids du propergol.

8. Propergol solide selon la revendication 7 caractérisé en ce que la charge énergétique en bifurazane dinitré représente au moins 80% en poids du propergol.

9. Propergol solide selon la revendication 7 ou 8 caractérisé en ce qu'il comporte aussi jusqu'à 10% en poids d'une charge métallique pulvérulente.

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 1484

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 5 460 669 A (R.L. WILLER ET AL.)		C06B25/34

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)

C06B

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	3 octobre 1997	Schut, R

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 : cite pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)