

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 333 015 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

06.08.2003 Bulletin 2003/32

(51) Int Cl.7: **C06B 21/00, C06B 45/10**

(21) Numéro de dépôt: **03290123.3**

(22) Date de dépôt: **17.01.2003**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO

(30) Priorité: **01.02.2002 FR 0201213**

(71) Demandeur: **SNPE**

75004 Paris Cedex 04 (FR)

(72) Inventeurs:

- **Augier, Jean-Paul**
33460 Macau (FR)
- **Mahe, Bernard**
84250 Le Thor (FR)
- **Bonnel, Alain**
84700 Sorgues (FR)

(74) Mandataire: **Waligorski, Carol et al**

SNPE - Service Propriété Industrielle
12, Quai Henri IV
75004 Paris (FR)

(54) **Procédé semi-continu d'obtention d'un chargement explosif composite à matrice polyuréthane, ledit procédé mettant en oeuvre deux composants**

(57) L'invention se situe dans le domaine militaire des munitions explosives. Elle a pour objet un procédé semi-continu d'obtention d'un chargement explosif composite à matrice solide polyuréthane chargée dont la charge est pulvérulente et comprend au moins un explosif nitré organique, par introduction dans un moule d'une composition explosive pâteuse puis réticulation thermique de cette composition.

La composition est obtenue par mélange de constituants comprenant essentiellement un prépolymère polyol, un plastifiant, un monomère polyisocyanate et une charge solide pulvérulente comprenant au moins un explosif nitré organique. Plus précisément, on réalise tout d'abord, à partir de l'ensemble des constituants, 2 composants :

- un composant A pâteux comprenant la totalité du

prépolymère polyol et la totalité de la charge solide pulvérulente,

- un composant B liquide comprenant la totalité du monomère polyisocyanate,

le plastifiant étant indifféremment réparti entre les 2 composants A et B.

On mélange ensuite, de façon continue, le composant A et le composant B de telle sorte que le rapport massique composant A / composant B soit constant et compris entre 95/5 et 99,5/0,5.

Ce procédé simple et économique permet de s'affranchir, sans inconvénient, du compromis vie de pot / durée de cuisson de la composition.

EP 1 333 015 A2

Description

[0001] La présente invention se situe dans le domaine militaire, plus particulièrement dans celui des munitions explosives, telles que les bombes et les obus.

[0002] Elle a plus précisément pour objet un nouveau procédé d'obtention de chargements explosifs composés à matrice solide polyuréthane.

[0003] On entend, de façon classique, par explosif composite, une composition pyrotechnique fonctionnellement détonable, constituée d'une matrice polymérique solide, en général polyuréthane, chargée, ladite charge étant pulvérulente et contenant une charge explosive nitrée organique, par exemple de l'hexogène, de l'octogène, de l'ONTA (oxynitrotriazole), ou un mélange d'au moins deux de ces composés.

[0004] Les chargements explosifs composites et la façon de les obtenir sont par exemple décrits par J. QUINCHON, les poudres, propergols et explosifs, tome 1, les explosifs, Technique et Documentation, 1982, pages 190-192. La charge pulvérulente est mélangée dans un malaxeur à une résine polymérisable liquide, par exemple un prépolymère à terminaisons hydroxyles. On obtient une pâte qu'on peut couler dans un moule puis faire polymériser par cuisson. Par le choix et le réglable des agents de réticulation de la résine, des catalyseurs et d'autres additifs, on peut obtenir des pièces moulées de caractéristiques variées.

[0005] Ce procédé classique de malaxage de tous les constituants qui sont introduits et mélangés dans un malaxeur selon une séquence définie présente des inconvénients et limitations.

[0006] Lorsque le mélange est achevé, la pâte doit être utilisée dans un laps de temps assez bref (vie de pot). L'allongement de la vie de pot par une réduction du taux de catalyseur de réticulation a comme contrepartie une durée de polymérisation augmentée, la température étant limitée, entre autres, par la nature pyrotechnique de certains constituants.

[0007] Cette façon d'opérer nécessite donc un compromis technique entre la vie de pot et la durée de cuisson ainsi qu'un enchaînement obligatoire des séquences de malaxage et de coulée de la pâte.

[0008] Elle nécessite également un compromis économique entre la taille du malaxeur et la taille de l'objet moulé.

[0009] En effet, si ce procédé « batch » s'avère assez bien adapté pour fabriquer des gros objets tels que des mines sous-marines, des torpilles et des bombes, il s'avère par contre très pénalisant et coûteux pour fabriquer une grande quantité de petits objets moulés à forte cadence, par exemple pour fabriquer plusieurs centaines d'obus de diamètre de l'ordre 50 à 100mm contenant chacun quelques centaines de grammes à quelques kilos d'explosif composite à partir d'une malaxée de 1 à 3t de pâte.

[0010] Il est nécessaire, dans cette situation, d'avoir une vie de pot élevée pour pouvoir charger de nombreux

munitions avec la même malaxée, ce qui a comme contrepartie une durée de réticulation de la pâte particulièrement longue et un coût très élevé du cycle de fabrication à cause de la durée d'immobilisation du matériel et des personnes.

[0011] Si on réduit la taille du malaxeur, on réduit le nombre de munitions à remplir par malaxée, ce qui est économiquement pénalisant.

[0012] L'homme du métier a cherché à sortir de ce carcan vie de pot / durée de cuisson et de cet enchaînement obligatoire et précis des opérations de malaxée et coulée.

[0013] J.M. TAUZIA, lors d'une communication intitulée « Some comments on Processing Energetic Materials » au symposium « Compatibility and Processing » organisé par l'American Defense Preparedness Association (ADPA) les 23-25 Octobre 1989 à Virginia Beach (Etats-Unis) suggère, pour résoudre ce problème, un procédé bicomposant dans lequel 2 composants polymériques chimiquement stables et présentant approximativement le même taux de charge et la même viscosité sont tout d'abord réalisés à partir des constituants, de façon discontinue dans des malaxeurs.

[0014] Ces 2 composants pâteux sont ensuite mélangés de façon continue avec un rapport massique proche de 1.

[0015] Ce procédé bicomposant, s'il permet bien de s'affranchir du compromis vie de pot / durée de cuisson et rend possible le stockage des 2 composants pendant plusieurs semaines, présente plusieurs inconvénients.

[0016] Un premier inconvénient est qu'il s'avère très délicat de mélanger de façon continue les 2 composants pâteux pour obtenir un produit homogène.

[0017] Un second inconvénient est que les 2 composants sont pyrotechniquement actifs (présence de charges explosives) et qu'il doivent donc tous les 2 êtres réalisés puis stockés dans des installations sécurisées.

[0018] Un troisième inconvénient est que la matrice polymérique solide de l'explosif composite finalement obtenu est différente de celle que l'on obtient, avec les mêmes constituants dans les mêmes proportions, selon le procédé « batch » classique. En effet, selon TAUZIA, le composant isocyanate est polymérique. Le fait de préparer, de façon intermédiaire, un prépolymère isocyanate à partir du monomère isocyanate de départ a pour conséquence l'obtention d'une matrice polyuréthane solide différente de celle obtenue selon le procédé « batch » en mélangeant directement tout le monomère isocyanate et tout le prépolymère hydroxyle.

[0019] Cette différence de structure de la matrice solide polyuréthane entraîne des différences indésirables de propriétés mécaniques et/ou détoniques, d'où nécessité d'une requalification très coûteuse et pénalisante du produit final.

[0020] Le procédé bicomposant décrit par J.M. TAUZIA n'est donc pas totalement satisfaisant.

[0021] La présente invention a principalement pour objet un perfectionnement de ce procédé bicomposant

et propose un procédé semi-continu bicomposant d'obtention d'un chargement explosif composite à matrice polyuréthane, ne présentant ni les inconvénients du procédé « batch » classique, ni les inconvénients précités du procédé semi-continu bicomposant décrit par J. M. TAUZIA.

[0022] Il a été découvert, de façon inattendue, qu'on pouvait obtenir un chargement explosif composite à matrice polyuréthane selon un procédé semi-continu bicomposant, simple et peu onéreux, ne nécessitant pas de requalification du produit final, grâce à une combinaison bien précise de caractéristiques techniques relatives à la répartition des constituants dans les 2 composants et au rapport massique de mélange des 2 composants.

[0023] Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé semi-continu d'obtention d'un chargement explosif composite constitué d'une matrice solide polyuréthane chargée dont la charge est solide, pulvérulente et comprend au moins un explosif nitré organique, par introduction dans un moule d'une composition explosive pâteuse puis réticulation thermique de cette composition, ladite composition étant obtenue par mélange de constituants comprenant essentiellement un prépolymère polyol, un plastifiant, un monomère polyisocyanate et une charge solide pulvérulente comprenant au moins un explosif nitré organique.

[0024] Ce procédé selon l'invention est caractérisé en ce que, pour obtenir la composition explosive pâteuse :

- on réalise tout d'abord, de façon discontinue, à partir de l'ensemble des constituants, par simple mélange homogène, 2 composants :
 - . un composant A pâteux comprenant la totalité du prépolymère polyol et la totalité de la charge pulvérulente,
 - . un composant B liquide comprenant la totalité du monomère polyisocyanate, le plastifiant étant indifféremment réparti entre les 2 composants A et B,
- on mélange ensuite, de façon continue, le composant A et le composant B de telle sorte que le rapport massique composant A /composant B soit constant et compris entre 95/5 et 99,5/0,5.

[0025] Il faut bien noter, selon l'invention, outre le rapport massique composant A /composant B bien particulier, le fait que les composants A et B n'ont pas la même viscosité, que l'un est pâteux et comprend la totalité de la charge et du prépolymère polyol, et que l'autre est liquide et comprend la totalité du monomère polyisocyanate, tel que, sans modification chimique, notamment sans prépolymérisation à l'aide d'un polyol.

[0026] Cette combinaison de caractéristiques techniques distinctives comparativement au procédé semi-continu bicomposant de l'état de la technique a pour ef-

fet technique de supprimer tous les inconvénients précités, et de rendre le procédé particulièrement simple et peu coûteux.

[0027] Seul le composant A est pyrotechniquement actif, ce qui limite considérablement les contraintes de sécurité, et le mélange des composants A et B s'homogénéise facilement.

[0028] Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques, mécaniques, détoniques et de vulnérabilité du produit final sont identiques à celles du produit obtenu selon le procédé « batch » classique à partir des mêmes constituants dans les mêmes proportions, ce qui évite une requalification pénalisante du produit.

[0029] Les opérations de préparation des composants A et B sont totalement indépendantes des opérations de mélange des composants A et B et de coulée et peuvent être réalisées durant des temps masqués. Ces composants A et B peuvent être stockés si besoin est durant plusieurs semaines avant d'être mélangés.

[0030] Le procédé selon l'invention est de plus totalement indépendant de la vie de pot du fait que l'on mélange rapidement et de façon continue de petites quantités des composants A et B, ce qui permet d'augmenter le pourcentage de catalyseur de réticulation et de diminuer en conséquence la durée de réticulation de la composition explosive pâteuse dans le moule et/ou de réaliser cette réticulation à une température inférieure.

[0031] Une réticulation à la température ambiante (20°C) est même possible, ce qui est particulièrement avantageux.

[0032] Selon la présente invention, la composition explosive pâteuse est obtenue à partir des constituants usuels utilisés selon les procédés antérieurs et qui sont bien connus de l'homme du métier.

[0033] Ces constituants comprennent essentiellement un prépolymère polyol, un plastifiant, un monomère polyisocyanate et une charge pulvérulente comprenant au moins un explosif nitré organique.

[0034] Par « essentiellement », il faut comprendre que les constituant précités sont toujours présents et représentent globalement plus de 90% en poids par rapport au poids total de la composition explosive pâteuse.

[0035] De façon préférée, la somme des teneurs pondérales en prépolymère polyol, plastifiant, monomère polyisocyanate et charge pulvérulente représente entre 98% et 100% de l'ensemble des constituants.

[0036] De façon générale, les états physiques, solide, liquide, pâteux, des constituants et des compositions doivent être compris, dans la présente description, comme étant les états physiques à la température ambiante (environ 20°C) et à la pression atmosphérique (environ 0,1 MPa).

[0037] On entend, de façon classique, par « explosif nitré organique », un explosif choisi dans le groupe constitué par les explosifs nitrés aromatiques (comportant au moins un groupement C-NO₂, l'atome de carbone faisant partie d'un cycle aromatique), les explosifs esters nitriques (comportant au moins un groupement

C-O-NO₂) et les explosifs nitramines (comportant au moins un groupement C-N-NO₂).

[0038] De façon préférée, l'explosif nitré organique est choisi dans le groupe constitué par l'hexogène, l'octogène, la pentrite, le 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole (ONTA), le triaminotrinitrobenzène, la nitroguanidine et leurs mélanges, c'est-à-dire tous les mélanges d'au moins deux des composés précités.

[0039] De façon particulière préférée, l'explosif nitré organique est choisi dans le groupe constitué par l'hexogène, l'octogène, l'ONTA et leurs mélanges.

[0040] Selon une variante préférée, la teneur en explosif nitré organique est comprise entre 15% et 90% en poids par rapport à l'explosif composite et la teneur en charge solide pulvérulente est comprise entre 75% et 90% en poids par rapport à l'explosif composite.

[0041] Selon une variante, la charge solide pulvérulente n'est constituée que d'explosif nitré organique.

[0042] Selon une autre variante, la charge solide pulvérulente comprend également au moins un autre composé que l'explosif nitré organique.

[0043] Elle peut par exemple comprendre un métal réducteur, de préférence choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, le zirconium, le magnésium, le tungstène, le bore et leurs mélanges. De façon particulièrement préférée, le métal réducteur est l'aluminium.

[0044] La teneur en métal réducteur peut par exemple être comprise entre 0% et 35% en poids par rapport à l'explosif composite.

[0045] La charge pulvérulente peut également comprendre, en association ou non avec un métal réducteur, un oxydant minéral, de préférence choisi dans le groupe constitué par le perchlorate d'ammonium, qui est particulièrement préférée, le perchlorate de potassium, le nitrate d'ammonium, le nitrate de sodium et leurs mélanges.

[0046] La teneur en oxydant minéral peut par exemple être comprise entre 0% et 45% en poids rapport à l'explosif composite.

[0047] Lorsque la charge solide pulvérulente comprend au moins un autre composé que l'explosif nitré organique, cet autre composé est de préférence choisi dans le groupe constitué par le perchlorate d'ammonium, l'aluminium et leurs mélanges.

[0048] Selon la présente invention, le prépolymère polyol est un liquide plus ou moins visqueux. Sa masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) est de préférence comprise entre 500 et 10 000 et est de préférence choisi dans le groupe constitué par les polyisobutylènes polyols, les polybutadiènes polyols, les polyéthers polyols, les polyester polyols et les polysiloxanes polyols. On utilise de façon particulièrement préférée un polybutadiène à terminaisons hydroxyles.

[0049] Le monomère polyisocyanate est un liquide de préférence choisi dans le groupe constitué par le toluène diisocyanate (TDI), l'isophorone diisocyanate (IPDI), le dicyclohexylméthylène diisocyanate (MDCI), l'hexaméthylène diisocyanate (HMDI), le biuret trihexane iso-

cyanate (BTHI), le 3,5,5-triméthyl 1,6-hexaméthylène diisocyanate, et leurs mélanges.

[0050] De façon particulièrement préférée, on utilise l'IPDI ou le MDCI.

[0051] Le plastifiant est également un liquide, de préférence un monoester tel que le pélargonate d'isodécyle (IDP) ou un polyester choisi dans le groupe constitué par les phtalates, les adipates, les azelates et les acétates. Parmi les polyesters, la triacétine, les phtalates d'alkyle tel que le phtalate de dioctyle (DOP), les azelates d'alkyle tel que l'azelate de dioctyle (DOZ) et les adipates d'alkyle tel que l'adipate de dioctyle (DOA) sont particulièrement préférés.

[0052] Outre les constituants essentiels précités, l'ensemble des constituants peut également comprendre au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les catalyseurs de réticulation (catalyseurs de la réaction NCO/OH), les agents mouillants, les agents antioxydants et les agents d'adhésion liant-charge.

[0053] Comme catalyseur de réticulation, on utilise de préférence le dibutyl dilaurate d'étain (DBTL), mais on peut aussi utiliser tout autre catalyseur bien connu de l'homme du métier, notamment d'autres composés organiques de l'étain tel qu'un sel stanneux d'un acide carboxylique, un oxyde de trialkylétain, un dihalogénure de dialkylétain ou un oxyde de dialkylétain. On peut citer par exemple le diacétate de dibutylétain, le diacétate de diéthylétain, le dioxyde de dioctylétain et l'octoat stanneux.

[0054] On peut aussi utiliser comme catalyseur une amine tertiaire, notamment une trialkylamine, ou bien encore un composé organique du bismuth, tel que le triphénylbismuth.

[0055] Comme agent mouillant, on utilise de préférence une lécithine telle que la lécithine de soja, ou un siloxane.

[0056] Comme agent antioxydant, on utilise de préférence le ditertiobutylparacrésol (Ionol) ou le 2,2'-méthylène bis 4-méthyl 6-tertiobutylphénol (MBP5).

[0057] Comme agent d'adhésion liant-charge, on utilise de préférence le triéthylène pentamine acrylonitrile (TEPAN), ou certains composés dérivés de silanols comme l'anhydride triéthoxysilyl-3-propyl succinique (C₁₃H₂₄O₆Si).

[0058] Les constituants peuvent également comprendre un composé extenseur de chaîne polymérique polyuréthane.

[0059] Ce composé est en général un monomère polyol de faible masse, inférieure à 300 environ, de préférence un triol tel que le triméthylolpropane (TMP) ou un diol tel que le dipropylèneglycol.

[0060] Selon la présente invention, on réalise tout d'abord, de façon discontinue, à partir de l'ensemble des constituants, par simple mélange homogène, 2 composants :

- un composant A pâteux comprenant la totalité du prépolymère polyol et la totalité de la charge solide

- pulvérulente,
- un composant B liquide comprenant la totalité du monomère polyisocyanate,

le plastifiant étant indifféremment réparti entre les 2 composants A et B.

[0061] De façon préférée, le composant A comprend la totalité du plastifiant.

[0062] De façon particulièrement préférée, le composant B est uniquement constitué du monomère polyisocyanate.

[0063] Lorsque les constituants comprennent un composé extenseur de chaîne, celui-ci est impérativement en totalité compris dans le composant A.

[0064] Lorsque les constituants comprennent au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les catalyseurs de réticulation, les agents mouillants, les agents antioxydants et les agents d'adhésion liant-charge, cet additif peut être indifféremment réparti entre les 2 composants A et B, mais, de préférence, il est en totalité compris dans le composant A.

[0065] Selon une variante préférée, les autres constituants que le prépolymère polyol, le plastifiant, le monomère polyisocyanate et la charge solide pulvérulente sont exclusivement choisis dans le groupe constitué par les composés extenseurs de chaîne, les catalyseurs de réticulation, les agents mouillants, les agents antioxydants et les agents d'adhésion liant-charge, les composés extenseurs de chaîne étant en totalité compris dans le composant A, les catalyseurs de réticulation, les agents mouillants, les agents antioxydants et les agents d'adhésion liant-charge pouvant eux être indifféremment répartis entre les 2 composants A et B. Ils sont toutefois de préférence compris dans le composant A.

[0066] Les composants A et B sont indépendamment réalisés, de façon discontinue, par simple mélange homogène, par exemple dans un malaxeur, et sont chimiquement stables, c'est à dire qu'il n'y a aucune réaction chimique entre les constituants mélangés de chaque composant, et que tous les constituants conservent leur identité structurale, aussi bien lors du mélange que lors du stockage ultérieur et indépendant des composants A et B.

[0067] Selon la présente invention, pour obtenir une composition explosive pâteuse, on mélange ensuite, de façon continue, le composant A et le composant B de telle sorte que le rapport massique composant A / composant B soit constant et compris entre 95/5 et 99,5/0,5, de préférence compris entre 98/2 et 99,2/0,8, par exemple voisin de 99.

[0068] Ce mélange continu entre le composant A et le composant B est par exemple et de préférence réalisé dans un mélangeur statique, mélangeur bien connu de l'homme du métier, en forme de conduite contenant des croisillons obligeant le produit qui y passe à se séparer puis à se remélanger.

[0069] Selon une variante préférée, les composants A et B sont chacun contenus dans un pot équipé d'un

piston dont la mise en mouvement, à l'aide d'un moteur, permet l'alimentation en composants A et B d'un convergent situé en amont du mélangeur statique, de sorte que le contenu du convergent se déverse dans le mélangeur statique.

[0070] La pression sur le mélange des composants A et B dans le convergent est de préférence comprise entre 1MPa et 10MPa et les 2 pistons sont de préférence mûs par le même moteur.

[0071] Compte-tenu du rapport massique composant A / composé B élevé, il est intéressant de souligner qu'un tel équipement offre la possibilité d'enchaîner plusieurs pots du composant A pour le même pot de composant B, sans rupture du procédé continu.

[0072] Le mélangeur statique, selon l'invention, est de préférence constitué de plusieurs éléments montés en série, en forme de conduite, ayant un diamètre de préférence compris entre 15mm et 60mm.

[0073] On utilise par exemple entre 6 et 15 éléments de mélange, tels que ceux vendus dans le commerce et bien connus de l'homme du métier.

[0074] Selon une autre variante préférée, on obtient la composition explosive pâteuse avec un débit volumique compris entre 0,1l/min et 5l/min, mieux encore compris entre 0,3l/min et 1l/min, par exemple voisin de 0,5l/min.

[0075] La variante préférée précitée selon laquelle les composants A et B sont chacun contenus dans un pot équipé d'un piston permet des dosages très précis et une alimentation très régulière, mais on peut aussi, par exemple, alimenter le mélangeur statique à l'aide de pompes doseuses reliées aux bacs de stockage des composants A et B.

[0076] Le mélangeur statique est en général muni d'une double enveloppe afin de permettre un ajustement de la température.

[0077] Chaque élément peut être réglé à une température différente. Le dernier élément peut par exemple être réglé à la température choisie pour la réticulation ultérieure de la pâte explosive dans les moules, les autres éléments situés en amont étant réglés à une température inférieure.

[0078] Les pots ou les bacs contenant les composants A et B peuvent également être munis d'un système de chauffage.

[0079] Selon une variante préférée, le composant A et le composant B sont mélangés à une température comprise entre 40°C et 80°C.

[0080] Selon la présente invention, la composition explosive pâteuse obtenue après mélange des composants A et B est introduite dans un moule dans lequel elle subit ensuite une réticulation thermique, dans un four par exemple.

[0081] Cette réticulation résulte de la formation de ponts uréthannes du fait de la réaction des fonctions hydroxyles du prépolymère polyol et éventuellement du composé extenseur de chaîne avec les fonctions isocyanates du monomère polyisocyanate. La vitesse de

réticulation augmente avec la température et la teneur en catalyseur.

[0082] Selon une variante préférée, le moule est constitué par l'enveloppe, en général métallique, d'une munition, par exemple d'un obus.

[0083] De façon préférée, et notamment lorsqu'on utilise un mélangeur statique pour mélanger de façon continue les composants A et B, la composition explosive pâteuse issue du mélangeur est introduite de façon automatisée dans une grande série de moules, par exemple plusieurs centaines d'enveloppes d'obus.

[0084] Selon une variante préférée de l'invention, la température de réticulation de la composition explosive pâteuse introduite dans les moules est comprise entre 15°C et 80°C.

[0085] On peut notamment opérer à la température ambiante (environ 20°C), ce qui est particulièrement avantageux.

[0086] Selon une autre variante préférée, la température de réticulation est identique ou voisine de celle à laquelle le composant A et le composant B sont mélangés.

[0087] L'exemple non limitatif suivant illustre l'invention.

Exemple 1 : Obtention d'un chargement explosif composite à matrice polyuréthane chargée en hexogène

Composant A pâteux

[0088] Dans un malaxeur vertical en acier inoxydable de capacité 35 litres, on réalise un composant A pâteux, homogène, par mélange, à 60°C durant 4h, des constituants suivants, dans les proportions relatives mentionnées :

- 7,49 parties en poids du polybutadiène à terminaisons hydroxyles de masse moléculaire moyenne en nombre environ 2500 et de fonctionnalité environ 2,2 en fonctions hydroxyles commercialisé par la Société Atochem sous la dénomination R45HT (prépolymère polyol).
- 0,08 partie en poids de triméthylolpropane (composé extenseur de chaîne).
- 3,37 parties en poids d'adipate de dioctyle (plastifiant)
- 0,12 partie en poids de MBP5 (agent antioxydant)
- 0,12 partie en poids de lécithine de soja (agent mouillant)
- 0,06 partie en poids de TEPAN (agent d'adhésion liant-charge)
- 0,0001 partie en poids de dibutyldilaurate d'étain (catalyseur de réticulation)
- 88,76 parties en poids d'hexogène pulvérulent (charge en explosif nitré organique).

Composant B liquide

[0089] Le composant B est uniquement constitué d'isophorone diisocyanate (IPDI), c'est à dire du monomère polyisocyanate.

Obtention d'une composition explosive pâteuse, par mélange, de façon continue, des composants A et B

[0090] Le mélange continu entre le composant A et le composant B est réalisé dans un mélangeur statique constitué de 13 éléments montés en série de longueur 32mm et de diamètre 32mm, après transfert de chacun des composants A et B dans un pot équipé d'un piston. Le pot contenant le composant A a un diamètre de 300mm et une hauteur de 250mm. Le pot contenant le composant B a un diamètre de 40mm et une hauteur de 250mm.

[0091] La mise en mouvement des 2 pistons, à l'aide d'un même moteur, permet l'alimentation en composants A et B d'un convergent situé en amont du mélangeur statique, de sorte que d'une part le rapport massique composant A / composant B soit constant et égal 99,14/0,86, et d'autre part que le contenu du convergent se déverse dans le mélangeur statique.

[0092] La pression sur le mélange des composants A et B dans le convergent est de 2,5 MPa.

[0093] L'ensemble de l'installation, c'est à dire notamment les 2 pots contenant les composants A et B, le convergent et les 13 éléments du mélangeur statique, est thermostaté à 60°C.

[0094] A la sortie du mélangeur statique, on obtient la composition explosive pâteuse avec un débit de 0,351/min.

[0095] Cette composition explosive pâteuse est homogène et a la composition pondérale suivante :

- prépolymère polyol : 7,42%
- extenseur de chaîne : 0,07%
- monomère polyisocyanate : 0,86%
- plastifiant : 3,35%
- agent antioxydant : 0,12%
- agent mouillant : 0,12%
- agent d'adhésion liant-charge : 0,06%
- catalyseur de réticulation : 0,0001%
- hexogène : 88,00%

Obtention du chargement explosif composite par coulée dans un moule puis réticulation de la composition explosive.

[0096] La composition explosive pâteuse sortant du mélangeur statique est coulée, à la température ambiante, 20°C environ, dans des moules métalliques de section carrée 80mm x 80mm et de hauteur 120mm, préalablement disposés dans un caisson de coulée relié à une vanne située à la sortie du mélangeur statique,

l'étanchéité caisson-vanne étant assurée par un caoutchouc.

[0097] La viscosité dynamique de la composition explosive pâteuse à la sortie du mélangeur statique est de 5800 poises.

[0098] Cette opération de chargement des moules est effectuée sous vide partiel de 15mm Hg environ dans le caisson de coulée.

[0099] Après chargement, les moules sont introduits dans un four à 60°C pendant 7 jours, ce qui permet de réticuler le liant de la composition explosive et d'obtenir finalement un chargement en explosif composite constitué de 12% en poids de matrice polyuréthane et de 88% en poids d'hexogène, dont la masse volumique est 1,62g/cm³.

[0100] Lors de la réticulation à 60°C de la composition dans les moules, on a suivi l'évolution en fonction du temps de la viscosité dynamique de cette composition :

Après 2h : 6900 poises

Après 4h : 7900 poises

Après 6h : 9100 poises.

[0101] Les propriétés mécaniques en traction de l'explosif composite obtenu ont été déterminées à l'aide d'une machine de traction classique, à 20°C, avec une vitesse de traction de 50mm/min, à partir d'éprouvettes monodimensionnelles normalisées, selon une méthode bien connue de l'homme du métier (moyenne de 6 mesures) :

Contrainte maximale (Sm) : 0,8 MPa

Module d'élasticité (E) : 15 MPa

Allongement à la contrainte maximale (e_m) : 9%

Contrainte à la rupture (Sr) : 0,8 MPa

Allongement à la rupture (e_r) : 10%

[0102] Ces propriétés mécaniques sont satisfaisantes pour ce type de chargement.

[0103] On a par ailleurs déterminé, selon les méthodes et les appareillages Julius Peters bien connus de l'homme du métier, la sensibilité au frottement et la sensibilité à l'impact de l'explosif composite obtenu.

[0104] La sensibilité à l'impact est de 25 Joules.

[0105] Pour la sensibilité au frottement, on constate 20 essais positifs sur 30 à 353N, limite maximale de l'appareillage.

Exemple comparatif

[0106] Cet exemple comparatif ne fait pas partie de l'invention. Il a été réalisé dans le seul but de montrer que les propriétés physico-chimiques et mécaniques de l'explosif composite obtenu selon le procédé semi-continu bicomposant objet de l'invention sont identiques à celles de l'explosif composite obtenu à partir des mêmes constituants, dans les mêmes proportions, selon le procédé « batch » classique jusqu'alors utilisé par l'homme

du métier.

[0107] Selon cet exemple comparatif, on introduit, dans un malaxeur vertical de 135 litres :

- 5 - 7,42 parties en poids du prépolymère polyol utilisé pour l'exemple 1
- 0,07 partie en poids de triméthylolpropane
- 3,35 parties en poids d'adipate de dioctyle
- 0,12 partie en poids de MBP5
- 10 - 0,12 partie en poids de lécithine de soja
- 0,06 partie en poids de TEPAN
- 0,0001 partie en poids de dibutyldilaurate d'étain
- 88,00 parties en poids d'hexogène pulvérulent.

15 **[0108]** Tous ces constituants sont identiques à ceux utilisés pour l'exemple 1 (même provenance et mêmes caractéristiques).

[0109] Après mélange durant 4h à 60°C, on réalise dans le malaxeur un vide partiel d'environ 15mm Hg, puis on poursuit l'agitation de nouveau durant 4h à 60°C.

[0110] La viscosité dynamique de la pâte est alors de 4800 poises.

[0111] On ajoute alors 0,86 partie en poids d'IPDI (même provenance et mêmes caractéristiques que celui utilisé pour l'exemple 1), puis on agite 30min à 60°C, sous vide partiel de 15mm Hg environ.

[0112] La composition explosive pâteuse obtenue a la même composition pondérale que celle obtenue pour l'exemple 1.

[0113] Cette composition est ensuite coulée dans des moules identiques à ceux utilisés pour l'exemple 1, puis réticulée 7j à 60°C dans un four.

[0114] Lors de la réticulation à 60°C de la composition, on a suivi l'évolution en fonction du temps de la viscosité, le point de départ du temps étant le moment de l'introduction de l'IPDI dans le malaxeur :

Après 2h : 7300 poises

Après 4h : 9900 poises

Après 6h : 12500 poises

[0115] On constate que l'évolution de la viscosité de la composition pâteuse n'est pas significativement différente de celle mesurée pour l'exemple 1.

[0116] L'explosif composite obtenu après réticulation 7j à 60°C a une masse volumique de 1,62 g/cm³, soit la même valeur que celle de l'explosif composite obtenu à l'exemple 1.

50 **[0117]** Les propriétés mécaniques de l'explosif composite obtenu selon cet exemple comparatif ont été déterminées dans les mêmes conditions que celles décrites pour l'exemple 1 :

55 Contrainte maximale (Sm) : 1,0MPa

Module d'élasticité (E) : 18MPa

Allongement à la contrainte maximale (e_m) : 10%

Contrainte à la rupture (Sr) : 1,0MPa

Allongement à la rupture (e_r) : 11%

[0118] Toutes ces valeurs ne sont pas significativement différentes de celles obtenues pour l'explosif composite de l'exemple 1.

[0119] On a également déterminé, selon les mêmes méthodes que celles utilisées pour l'exemple 1, la sensibilité au frottement et la sensibilité à l'impact de l'explosif composite obtenu.

[0120] La sensibilité à l'impact est de 21 Joules.

[0121] Pour la sensibilité au frottement, on constate 16 essais positifs sur 30 à 353N, limite maximale de l'appareillage.

[0122] Ces valeurs ne sont pas significativement différentes de celles obtenues pour l'explosif composite de l'exemple 1.

Revendications

1. Procédé semi-continu d'obtention d'un chargement explosif composite constitué d'une matrice solide polyuréthane chargée dont la charge est pulvérulente et comprend au moins un explosif nitré organique, par introduction dans un moule d'une composition explosive pâteuse puis réticulation thermique de cette composition, ladite composition explosive pâteuse étant obtenue par mélange de constituants comprenant essentiellement un prépolymère polyol, un plastifiant, un monomère polyisocyanate et une charge solide pulvérulente comprenant au moins un explosif nitré organique, **caractérisé en ce que**, pour obtenir la composition explosive pâteuse :
 - on réalise tout d'abord, de façon discontinue, à partir de l'ensemble des constituants, par simple mélange homogène, 2 composants :
 - . un composant A pâteux comprenant la totalité du prépolymère polyol et la totalité de la charge solide pulvérulente,
 - . un composant B liquide comprenant la totalité du monomère polyisocyanate, le plastifiant étant indifféremment réparti entre les 2 composants A et B,
 - on mélange ensuite, de façon continue, le composant A et le composant B de telle sorte que le rapport massique composant A / composant B soit constant et compris entre 95/5 et 99,5/0,5.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la somme des teneurs pondérales en prépolymère polyol, plastifiant, monomère polyisocyanate et charge solide pulvérulente représente entre 98% et 100% de l'ensemble des constituants.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les constituants comprennent également un composé extenseur de chaîne et **en ce que** ce composé est en totalité compris dans le composant A.
4. Procédé de la revendication 1, **caractérisé en ce que** les constituants comprennent également au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les catalyseurs de réticulation, les agents mouillants, les agents antioxydants et les agents d'adhésion liant-charge, cet additif étant indifféremment réparti entre les 2 composants A et B.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** l'additif est en totalité compris dans le composant A.
6. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les autres constituants sont exclusivement choisis dans le groupe constitué par les composés extenseurs de chaîne, les catalyseurs de réticulation, les agents mouillants, les agents antioxydants et les agents d'adhésion liant-charge, les composés extenseurs de chaîne étant en totalité compris dans le composant A, les catalyseurs de réticulation, les agents mouillants, les agents antioxydants et les agents d'adhésion liant-charge étant eux indifféremment répartis entre les 2 composants A et B.
7. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le composant B est uniquement constitué du monomère polyisocyanate.
8. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le rapport massique composant A / composant B est compris entre 98/2 et 99,2/0,8.
9. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on** obtient la composition explosive pâteuse avec un débit volumique compris entre 0,1 et 51/min.
10. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le mélange entre le composant A et le composant B est réalisé dans un mélangeur statique.
11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** les composants A et B sont chacun contenus dans un pot équipé d'un piston dont la mise en mouvement, à l'aide d'un moteur, permet l'alimentation en composants A et B d'un convergent situé en amont du mélangeur statique.
12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** la pression sur le mélange des composants A et B dans le convergent est comprise entre 1MPa et 10MPa.

13. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** les 2 pistons sont mûs par le même moteur.
14. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le mélangeur statique est constitué de plusieurs éléments de mélange montés en série. 5
15. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la température de réticulation de la composition explosive pâteuse est comprise entre 15°C et 80°C. 10
16. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le composant A et le composant B sont mélangés à une température comprise entre 40°C et 80°C. 15
17. Procédé selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** la température de réticulation de la composition explosive pâteuse est identique ou voisine de celle à laquelle le composant A et le composant B sont mélangés. 20
18. Procédé selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** la température de réticulation de la composition explosive pâteuse est la température ambiante. 25
19. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le prépolymère polyol a une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 500 et 10000 et est choisi dans le groupe constitué par les polyisobutylènes polyols, les polybutadiènes polyols, les polyéthers polyols, les polyesters polyols et les polysiloxanes polyols. 30
35
20. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le monomère polyisocyanate est choisi dans le groupe constitué par le toluène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le dicyclohexylméthylène diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate, le biuret trihexane isocyanate, le 3,5,5-triméthyl 1,6-hexaméthylène diisocyanate, et leurs mélanges. 40
45

50

55