



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 346 970 A2**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
24.09.2003 Bulletin 2003/39

(51) Int Cl.7: **C06B 23/00, C06B 45/10**

(21) Numéro de dépôt: **03290665.3**

(22) Date de dépôt: **17.03.2003**

(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 RO SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK

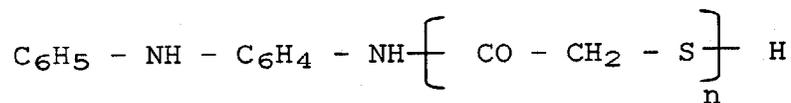
(71) Demandeur: **SNPE**
75004 Paris Cedex 04 (FR)

(72) Inventeurs:
• **Chevalier, Sammy**
75015 Paris (FR)
• **Perut, Christian**
77310 Saint Fargeau Ponthierry (FR)

(30) Priorité: **18.03.2002 FR 0203320**

(54) **Matériaux énergétiques comportant un agent antioxydant**

(57) La présente invention est dans le domaine des matériaux énergétiques composites, plus particulièrement des matériaux énergétiques dont la matrice polymérique solide comporte des insaturations sensibles à l'oxygène et qui se dégrade au cours du vieillissement. Le problème est de proposer un agent antioxydant plus performant que ceux déjà utilisés et qui peut éventuellement se greffer à la chaîne de la matrice polymérique. Ces problèmes sont résolus par l'utilisation d'au moins un agent antioxydant de formule



formule dans laquelle n est un nombre entier tel que $1 \leq n \leq 6$

EP 1 346 970 A2

Description

[0001] La présente invention est dans le domaine des matériaux énergétiques composites. Ces matériaux sont constitués par une matrice polymérique solide enrobant au moins une charge solide pulvérulente et comportant divers additifs. Plus précisément, les matériaux énergétiques composites concernés sont ceux fabriqués à partir d'un prépolymère liquide réticulable ; les différents ingrédients : charges solides pulvérulentes et additifs sont mélangés avec le prépolymère liquide pour former une pâte à laquelle on ajoute un réticulant ; ladite pâte coulée dans un moule est ensuite durcie par une cuisson à une température compatible avec la présence de matière pyrotechnique.

[0002] Les matériaux énergétiques concernés sont des explosifs composites, des propergols composites ou des compositions génératrices de gaz.

Par explosif composite on entend de façon classique une composition pyrotechnique détonable constituée d'une matrice polymérique solide, comprenant au moins une charge explosive nitrée organique par exemple de l'hexogène (RDX), de l'octogène (HMX) ou de l'oxynitrotriazole (ONTA) sous forme pulvérulente. Les dits explosifs composites et la façon de les obtenir sont décrits par J. QUINCHON "les poudres, propergols et explosifs", tome 1, pages 190-192, Ed. Technique et Documentation Lavoisier (1982).

Par propergol composite on entend, de même, une composition pyrotechnique dont la combustion produit des gaz qui, accélérés à travers au moins une tuyère, vont fournir un effet propulsif. Un propergol composite comprend une matrice polymérique solide souvent réductrice, au moins une charge oxydante pulvérulente, éventuellement une charge réductrice pulvérulente et divers additifs. Par exemple les charges oxydantes sont le perchlorate d'ammonium, le perchlorate de potassium, le perchlorate de sodium, le nitrate d'ammonium, de même les charges réductrices sont, par exemple, l'aluminium, le zirconium. Ces propergols composites sont décrits par J. QUINCHON "les poudres, propergols et explosifs", tome 4, pages 113-121, Ed. Technique et Documentation Lavoisier (1991).

Les compositions génératrices de gaz sont des compositions pyrotechniques particulières, mais du type propergol, qui par un choix particulier des ingrédients produisent des gaz plus ou moins réducteurs et plus ou moins chauds pour différentes utilisations. Vis-à-vis des problèmes évoqués par la suite ils relèvent de la même approche.

[0003] La matrice polymérique est réalisée à partir d'un prépolymère liquide, ledit prépolymère permet un taux de charges solides pulvérulentes important, par mélange soigné on obtient une bonne répartition des divers ingrédients. Différents prépolymères liquides sont utilisés, mais ceux concernés par la présente invention sont ceux du type polydiène qui comportent des doubles liaisons carbone-carbone susceptibles, par des réactions en chaîne de type radicalaire, de conduire à la dégradation de la matrice polymérique au cours de son vieillissement. Ce phénomène est accéléré par la présence d'oxygène libre ou occlus dans la matrice et par la présence d'ions métalliques ; il conduit à un durcissement par réticulation de la matrice polymérique qui peut être important. Il s'en suit une diminution des propriétés et performances du matériau, voire des défaillances lors de l'utilisation dudit matériau énergétique.

[0004] Les polydiènes concernés sont par exemple des polyisoprènes, des éthylènes - propylènes - diènes - monomères (EPDM) diènes ou des polybutadiènes. Ces derniers sont souvent utilisés pour la fabrication de matériaux énergétiques. Dans le passé on a utilisé des polybutadiènes à terminaisons fonctionnelles carboxyliques réticulés par des époxydes. Ils sont, depuis plusieurs années supplantés par des polybutadiènes hydroxytélchéliques, réticulés par des isocyanates multifonctionnels. La matrice solide obtenue par réticulation est de type polyuréthane.

Pour pallier au problème de la dégradation des propriétés mécaniques du matériau énergétique composite due à la réticulation oxydante de la matrice polymérique il est connu d'ajouter, lors de la fabrication du matériau, parmi les différents additifs, au moins un additif ou agent antioxydant. L'agent antioxydant est sélectionné parmi les agents antioxydants utilisés pour améliorer le comportement au vieillissement des polymères. Les agents connus agissant soit en interrompant les réactions radicalaires soit en inhibant l'action des ions métalliques. Mais dans le cas des matériaux énergétiques cette sélection doit tenir compte du fait qu'il ne s'agit plus d'un polymère seul mais d'un matériau avec de nombreux additifs et comportant une part très importante de charges pulvérulentes dispersées dans la matrice polymérique.

L'agent antioxydant doit se mélanger intimement avec tous les constituants du matériau énergétique : il est souhaitable qu'il soit soluble dans le prépolymère liquide de départ. L'agent antioxydant ne doit pas dégrader le comportement rhéologique de la pâte qui termine la phase préliminaire de fabrication du matériau énergétique. L'agent antioxydant doit être compatible avec les constituants du matériau énergétique et enfin il ne doit modifier les performances du produit fini.

[0005] Toutes ces conditions rendent la sélection de l'agent antioxydant très délicate.

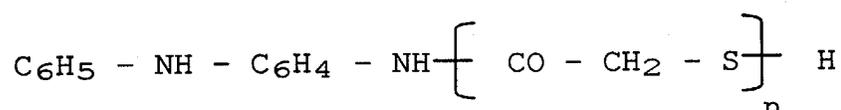
[0006] L'homme de métier est toujours à la recherche d'agent antioxydant plus performant, notamment lorsqu'il est confronté aux problèmes que posent certains additifs, utiles pour d'autres fonctions, mais qui dégradent considérablement l'aptitude au bon vieillissement du propergol : un antioxydant efficace doit être recherché pour limiter le taux d'antioxydant introduit dans le matériau énergétique.

Par exemple dans le domaine des propergols composites, l'ajout de certains additifs pour augmenter la vitesse de combustion dudit propergol dégrade l'aptitude au bon vieillissement du propergol : ces additifs, dits accélérateurs de

combustion, sont ceux à base de certains ions métalliques : par exemple le chromite de cuivre, les ferrocènes
C'est là un premier problème que vise à résoudre la présente invention.

[0007] Par ailleurs le matériau énergétique composite peut être stocké sous vide avant son utilisation. Le vide a pour inconvénient d'extraire toutes les espèces mobiles notamment l'additif ou l'agent antioxydant qui n'est pas lié aux autres ingrédients du matériau énergétique composite. La migration vers la surface libre de l'agent antioxydant va laisser au coeur du matériau des zones plus sensibles au vieillissement et dont la dégradation peut donner lieu à des disfonctionnements. Cette situation se rencontre dans des utilisations en altitude : compositions génératrices de gaz ou propergol pour correction d'attitude ou de trajectoire des satellites.

[0008] La présente invention concerne donc un matériau énergétique composite comprenant une matrice polymérique solide réalisée à partir d'un prépolymère de type polydiène, comportant des insaturations, au moins une charge solide pulvérulente et des additifs dont au moins un agent antioxydant tel que ledit agent antioxydant est un composé de formule générale



formule dans laquelle n est un nombre entier tel que $1 \leq n \leq 6$.

[0009] Préférentiellement ledit agent antioxydant sera celui pour lequel $n = 1$: c'est un 4 - mercato - acétamido - diphenylamine, connu sous le sigle MADA.

[0010] Avantageusement ledit agent antioxydant, MADA ou ses homologues de rang supérieur, sont associés à un autre agent antioxydant. Préférentiellement l'autre agent antioxydant est celui utilisé pour protéger de l'oxydation le prépolymère liquide de type polydiène.

[0011] Préférentiellement encore le taux total d'agents antioxydant représente, en masse, de environ 0,2% à environ 2% de la matrice polymérique et préférentiellement de environ 0,5 % à environ 1,5 %.

[0012] Avantageusement la quantité totale d'agents antioxydants dans la matrice polymérique solide est environ le double de la quantité d'agent antioxydant ajoutée au prépolymère liquide.

[0013] Avantageusement l'agent antioxydant MADA, et/ou ses homologues supérieurs, est greffé sur la chaîne polymérique de la matrice du matériau énergétique.

[0014] Le matériau énergétique composite est un propergol dont la matrice polymérique est à base d'un polybutadiène hydroxytéléchélique réticulé par un isocyanate multifonctionnel, préférentiellement un diisocyanate.

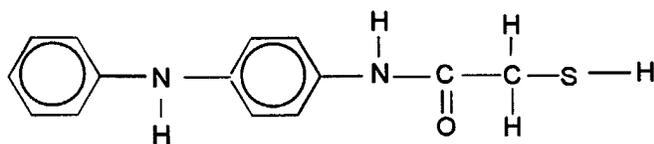
[0015] Avantageusement ledit propergol composite comporte parmi ses additifs un accélérateur de combustion à base de composé métallique ; cet accélérateur de combustion est choisi dans le groupe formé par le chromite de cuivre et les ferrocènes.

[0016] Le matériau énergétique composite est un explosif composite.

[0017] Le matériau énergétique composite est une composition génératrice de gaz.

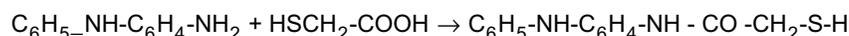
[0018] Le 4-mercato-acétamido diphenylamine et ses homologues supérieurs sont connus par ailleurs.

[0019] La formule développée du MADA est



[0020] Le MADA à l'état purifié, par recristallisation dans le toluène méthanol, se présente sous forme de cristaux blancs dont le point de fusion est compris entre 132°C et 124°C.

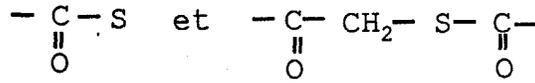
[0021] La synthèse du 4 - mercato-acétamido-diphenylamine - (MADA) est décrite par WEINSTE - Rubber Chemical Technology 50,641 (1977) : c'est une réaction de condensation de la 4-amino-diphenylamine avec l'acide thioglycolique :



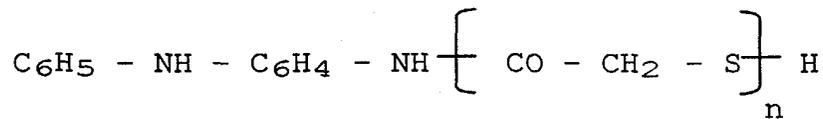
[0022] Divers lots de produits préparés selon la réaction précédemment décrite ont été analysés par RMN, IR et par

ATD (analyse thermique différentielle) pour mesurer la température de fusion : le pic de fusion de ces produits est étalé : leur pureté est de l'ordre de 85% à 90%.

[0023] Les analyses RMN montrent un spectre conforme à la formule chimique précédemment donnée avec des impuretés de structure voisine. Il apparaît en plus des pics caractéristiques du MADA, des pics C=O et CH₂ attribués à des groupements



[0024] Les carbones quaternaires et les CH du cycle ne sont pas dédoublés ce qui signifie que les produits secondaires ne sont pas dus à l'addition de l'acide thioglycolique sur le NH entre les deux cycles phénols, mais plutôt sur le groupement SH. Ceci est confirmé par identification en spectrométrie de masse d'homologues supérieurs de structures suivantes:

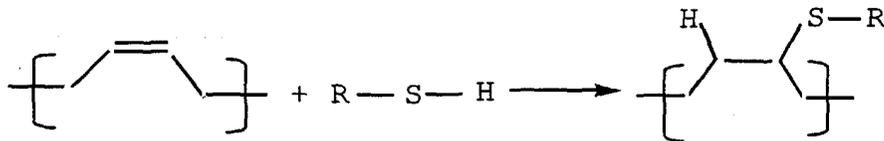


n = 1	M = 258
n = 2	M = 332
n = 3	M = 406
n = 4	M = 480

[0025] Les homologues supérieurs ont le même comportement antioxydant que le MADA.

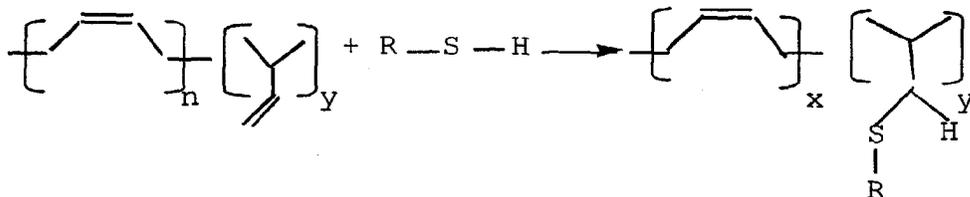
[0026] Le MADA est greffé sur la matrice polymérique du matériau énergétique composite.

[0027] Par exemple pour des prépolymères de type polybutadiène à terminaisons fonctionnelles, le greffage se fait par ouverture des doubles liaisons cis ou trans de la chaîne polymérique selon la réaction :



dans laquelle R - S - H représente le MADA.

[0028] Le greffage peut aussi se faire sur les doubles liaisons vinyliques pendantes du polymère de la matrice selon la réaction :



[0029] Le greffage sur le prépolymère résout le problème de la migration de l'agent antioxydant qui ainsi lié sur polymère ne peut s'en détacher quand le matériau énergétique composite est conservé sous vide.

De plus le greffage présente l'avantage d'une parfaite dispersion de l'agent antioxydant au sein de la matrice, au voisinage immédiat des liaisons chimiques qui sont à protéger de l'oxydation.

[0030] En prenant comme exemple un propergol composite on va illustrer l'efficacité de l'antioxydant selon l'invention.

[0031] On compare les comportements de deux propergols, le premier dit de référence dont l'agent antioxydant est du 2,2' méthylène bis 4 méthyl 6 tertiobutylphénol (MBP.5) ; l'autre, dit selon l'invention, dont l'agent antioxydant est

EP 1 346 970 A2

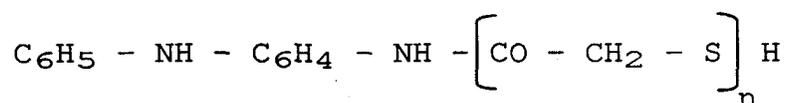
Tableau n° 1 (suite)

	ANTIOXYDANT	E12 E0	$\frac{Sm12}{Sm0}$	$\frac{\epsilon m12}{\epsilon mo}$
5	IONOL MADA	1,83	1,13	0,64

[0039] Sur des échantillons prélevés à coeur, donc moins sévèrement exposés à l'oxydation, les évolutions des propriétés mécaniques sont plus limitées que celles présentées précédemment mais elles montrent l'avantage apporté par l'antioxydant utilisé dans la présente invention.

Revendications

1. Matériau énergétique composite comprenant une matrice polymérique solide comportant des insaturations, des charges solides pulvérulentes et des additifs dont au moins un agent antioxydant **caractérisé en ce que** ledit agent antioxydant est un composé de formule générale :



formule dans laquelle n est un nombre entier tel que $1 \leq n \leq 6$.

2. Matériau énergétique selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** ledit agent antioxydant est celui pour lequel $n = 1$: c'est le 4-mercato-acetamido diphenylamine (MADA).
3. Matériau énergétique selon la revendication 1 ou 2 **caractérisé en ce que** ledit agent antioxydant est associé à l'agent antioxydant du prépolymère liquide.
4. Matériau énergétique selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** le taux total des agents antioxydant représente, en masse, environ 0,2 à 2 % de la matrice polymérique solide.
5. Matériau énergétique selon l'une des revendications 1 ou 2 **caractérisé en ce que** le MADA est greffé sur la chaîne polymérique de la matrice.
6. Matériau énergétique selon l'une des revendications 1 à 5 **caractérisé en ce que** ledit matériau est un propergol dont la matrice polymérique est à base d'un polybutadiène hydroxytélchélique réticulé par un diisocyanate.
7. Propergol selon la revendication 6 **caractérisé en ce qu'**il comporte un accélérateur de combustion choisi dans le groupe formé par le chromite cuivre et le ferrocène
8. Matériau énergétique selon l'une des revendications 1 à 5 **caractérisé en ce que** ledit matériau est un explosif composite.
9. Matériau énergétique selon l'une des revendications 1 à 5 **caractérisé en ce que** ledit matériau est une composition génératrice de gaz.