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

(11) **EP 2 516 356 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
11.03.2020 Bulletin 2020/11

(21) Numéro de dépôt: **10810850.7**

(22) Date de dépôt: **20.12.2010**

(51) Int Cl.:
C06B 45/00 *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2010/052827

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2011/083249 (14.07.2011 Gazette 2011/28)

(54) **EXPLOSIF SOLIDE MALLEABLE ET SON OBTENTION**

VERFORMBARER EXPLOSIVER FESTSTOFF UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

MALLEABLE SOLID EXPLOSIVE AND METHOD FOR OBTAINING IT

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorité: **21.12.2009 FR 0959290**

(43) Date de publication de la demande:
31.10.2012 Bulletin 2012/44

(73) Titulaire: **Eurenco**
91300 Massy (FR)

(72) Inventeur: **MAHE, Bernard**
F-84250 Le Thor (FR)

(74) Mandataire: **Cabinet Beau de Loménie**
158, rue de l'Université
75340 Paris Cedex 07 (FR)

(56) Documents cités:
EP-A1- 2 077 258
WO-A2-2006/054291
DE-A1- 2 027 709
DE-A1- 3 046 562
DE-C1- 19 821 150
GB-A- 2 326 408
US-A- 2 999 744
US-A- 3 113 894
US-A- 4 047 990
US-A- 4 293 351

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 2 516 356 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] La présente invention a pour objet un nouvel explosif solide malléable, qui constitue une alternative, voire un perfectionnement, aux explosifs plastiques connus à ce jour (voir ci-après). Elle concerne également un procédé d'obtention dudit nouvel explosif solide malléable.

[0002] Le domaine technique de l'invention est celui des (blocs d') explosifs solides malléables (pâteux), communément appelés explosifs plastiques, amorcés par un détonateur, à usage militaire et civil. Ils sont généralement utilisés sous la forme de pains de quelques centaines de grammes. La malléabilité de ces pains d'explosifs permet d'adapter parfaitement leurs formes aux contours des objets ou structures à détruire.

[0003] Le premier explosif plastique connu, sous le nom de "gelignite", a été inventé par Alfred Nobel en 1875. Il consistait en de la nitrocellulose dissoute dans de la nitroglycérine et mélangée avec de la pâte de bois et du salpêtre.

[0004] Il a aussi été décrit par le passé des explosifs plastiques composés d'une charge explosive et d'un liant de type cire ou huile minérale, ayant l'inconvénient de présenter des propriétés de malléabilité dégradées à froid. La demande de brevet DE 20 27 209 a décrit, en 1971, un explosif malléable contenant, en vue d'améliorer sa plasticité à froid, de 8 à 15 % en masse d'huile de silicone à titre de liant (ledit explosif contient aussi avantageusement de l'oxystéarate de zinc comme additif). Cependant, les qualités rhéologiques de ces explosifs restant insuffisantes, il est apparu indispensable de conditionner lesdits explosifs, notamment lorsqu'ils sont mis en œuvre ou stockés en éléments de plusieurs centaines de grammes, dans des emballages, afin d'éviter leur déformation par gravité. Ainsi, la demande de brevet DE 30 46 562 propose ce type d'explosifs incorporés dans des feuilles métalliques ou plastiques. Le brevet US 3 113 894 décrit une composition de propergol hétérogène comprenant des particules d'oxydant inorganique dispersées dans une matrice de combustible liquide constituée essentiellement d'un polymère organique synthétique liquide. Le brevet DE 198 21 150 décrit une charge explosive malléable contenant de 70 à 95% en masse d'une charge explosive solide et éventuellement un plastifiant choisi de préférence parmi un silicone non-réticulée, un polyéthylène glycol, un polyisobutylène, un polyol ou une cire.

[0005] Aujourd'hui, les explosifs plastiques les plus communs contiennent une charge explosive (hexogène (RDX) et/ou pentrite, par exemple), un liant polymérique caoutchouc (le plus souvent de synthèse tel qu'une gomme de butadiène-styrène ou un polyisobutylène), un plastifiant (tel que le bis (2-éthylhexyl) adipate ou sébacate, le di-n-octyl phtalate, le tri-n-butyl citrate), et des additifs (tels que des colorants, anti-oxydants et marqueurs de détection). Le plastifiant (généralement présent à des taux massiques de 2 à 5 %) a pour rôle de conférer aux explosifs plastiques leur malléabilité et une meilleure tenue mécanique ne nécessitant pas leur conditionnement dans une structure (voir l'enseignement de l'art antérieur rappelé ci-dessus, relatif à des explosifs malléables sans plastifiant). Les explosifs plastiques les plus connus présentant ce type de formulation sont le plastique C-4 et le Semtex®, familiers à l'homme du métier. Ces explosifs plastiques renferment donc, dans leur composition, en référence à leur caractère plastique, un liant polymérique caoutchouc (solide) associé à un plastifiant. Ces deux composants, inertes, ne participent pas à l'effet explosif recherché. Par ailleurs, le dosage maîtrisé du liant (polymère) et du plastifiant, généralement introduits à faible taux (quelques pourcents) au sein de la charge énergétique de l'explosif plastique, complexifie le procédé de fabrication de l'explosif plastique.

[0006] Dans un tel contexte, l'inventeur a cherché un nouveau type d'explosif "plastique", plus précisément un nouvel explosif solide malléable, plus intéressant en termes de composition (sans plastifiant), de performance (avec charge énergétique "moins diluée") et de procédé de fabrication (plus simple).

[0007] Sans aucun lien avec le problème technique identifié ci-dessus, on a décrit, plus particulièrement dans la demande de brevet

[0008] EP-A-1 333 015, la fabrication d'explosifs solides composites. La fabrication de ces explosifs (non malléables) comprend la coulée d'une composition explosive pâteuse dans des moules puis la réticulation de ladite composition pâteuse dans lesdits moules. Ladite composition pâteuse est obtenue par mélange de deux composants, préconstitués :

- un composant A pâteux, comprenant la charge explosive (et éventuellement d'autres ingrédients pulvérulents tels que de l'aluminium) et un polymère liquide réticulable, tel qu'un polybutadiène hydroxytéléchélique ; et
- un composant B liquide, comprenant le réticulant dudit polymère liquide réticulable,

(un plastifiant étant indifféremment réparti entre les composants A et B). Ledit composant A pâteux (obtenu par simple mélange de ses constituants dans un malaxeur) n'existe pas sous la forme de blocs, n'est jamais moulé. Il n'est formulé qu'en vue de son mélange avec le réticulant et de sa réticulation ultérieure, conduisant à l'explosif solide composite.

[0009] Selon son premier objet, la présente invention concerne donc un explosif solide malléable original, qui constitue une alternative, voire un perfectionnement, aux explosifs plastiques connus à ce jour (voir ci-dessus). Ledit explosif est solide en ce qu'il ne coule pas par gravité (à la température ambiante et au-delà : en fait, jusqu'à la température où la charge explosive qu'il contient n'est plus stable). Ledit explosif est malléable en ce qu'il peut être modelé à la main (manuellement) à des températures de -40°C à +70°C. Ces "définitions" ne surprendront pas l'homme du métier ; ledit

explosif solide malléable de l'invention présente des propriétés du type de celles des explosifs plastiques de l'art antérieur (mais sans plastifiant dans sa composition, voir ci-après).

[0010] L'explosif solide malléable de l'invention est caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un bloc (solide) constitué, pour au moins 98 % de sa masse, d'une charge explosive pulvérulente consistant en de l'octogène (HMX), de l'hexogène (RDX), du tétranitrate de pentaérythrite (pentrite ou PETN), de l'hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL20), du triaminotrinitrobenzène (TATB), de la 5-nitro-2,2,4-triazole-3-one (ONTA), de l'hexanitrostilbène (HNS), du 1,1-diamino-2,2-dinitroéthène (DADNE ou Fox-7) ou en un de leurs mélanges et d'un liquide choisi parmi les polymères polyols du groupe des polyisobutylènes polyols, polybutadiènes polyols, polyéthers polyols, polyesters polyols et polysiloxanes polyols, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 500 et 10 000 et leurs mélanges. Ledit explosif solide malléable de l'invention combine, de façon originale, des caractéristiques de présentation (d'état) physique et de composition.

[0011] L'explosif solide malléable de l'invention se présente donc sous la forme d'un bloc, i.e. sous la forme d'une masse compacte. Il s'agit en fait d'un bloc, obtenu par moulage ou par découpage d'une pâte (voir son procédé d'obtention décrit ci-après). L'explosif solide malléable de l'invention peut ainsi être obtenu par moulage d'un composant A pâteux selon la demande de brevet EP-A-1 333 015. L'invention présentement revendiquée offre un débouché original à ce composant A, propose une utilisation tout-à-fait originale à celui-ci (dans le cadre de l'invention, ledit composant n'est pas réticulé mais utilisé "en l'état", après une simple mise en forme). Notons toutefois que le champ de l'invention n'est aucunement limité auxdits composants A selon la demande de brevet EP-A-1 333 015.

[0012] On se propose maintenant de développer les caractéristiques de composition de l'explosif solide malléable de l'invention.

[0013] La charge explosive pulvérulente (dont la(les) granulométrie(s), non originale(s) *per se,* est(sont), de façon classique, généralement comprise(s) entre 2 et 500 μm) du bloc renferme un ou plusieurs explosifs (en mélange). Le(s)dit(s) explosif(s) présent(s) l'est (le sont) avantageusement à différentes granulométries (coupes granulométriques). Il est ainsi possible d'avoir des taux de charge élevés. Avantageusement, la charge explosive pulvérulente du bloc représente au moins 85 % en masse de la masse totale du bloc.

[0014] Le liquide présent consiste également en un liquide (choisi parmi les polymères polyols précisés ci-dessus) ou un mélange de liquides (choisis parmi les polymères polyols précisés ci-dessus). Il peut être ou non un solvant de la charge explosive pulvérulente. Dans l'hypothèse où ledit liquide est un solvant de ladite charge, on comprend que ladite charge est présente à des concentrations au-delà de la concentration de saturation, dans la mesure où un bloc solide est en cause.

[0015] Le bloc d'explosif solide malléable est essentiellement (pour au moins 98 % de sa masse) constitué de ladite charge et dudit liquide. En sus de ladite charge et dudit liquide, il n'est susceptible de renfermer que des additifs (voir ci-après). Il peut tout-à-fait être uniquement (à 100 %) constitué de ladite charge et dudit liquide. Aucun plastifiant n'est présent dans sa composition.

[0016] L'homme du métier a d'ores et déjà saisi le nouveau type d'explosif solide malléable proposé par l'invention, à base d'un liquide et d'un solide (charge explosive) pulvérulent. Il conçoit que les liquide(s) et solide(s) associés le sont opportunément pour l'obtention du but recherché : un bloc solide malléable (voir les "définitions" données ci-dessus aux deux qualificatifs : "solide" et "malléable"). Il conçoit que les principaux paramètres en cause, pour l'obtention d'un bloc présentant des propriétés rhéologiques adéquates (une consistance adéquate), sont :

- la granulométrie de la charge solide ; on a vu ci-dessus qu'il est opportun d'utiliser en mélange plusieurs coupes granulométriques ;
- la viscosité du liquide ou mélange de liquides ;
- le rapport massique solide(s)/liquide(s) (S/L).

[0017] Notons par ailleurs que des interactions chimiques sont tout-à-fait susceptibles de se développer entre lesdits solide(s) et liquide(s) (voir ci-après), qu'en tout état de cause le(s)dit(s) liquide(s) assure(nt) la fonction de liant de la charge pulvérulente.

[0018] En référence aux trois paramètres ci-dessus, on peut, de façon nullement limitative, préciser ce qui suit. En vue de l'obtention d'un solide, le rapport massique (S/L) est *a priori* élevé. On a vu ci-dessus que la charge explosive pulvérulente du bloc représente avantageusement au moins 85 % en masse de la masse totale du bloc. Par ailleurs, on associe avantageusement un liquide de viscosité dynamique comprise entre 0,1 et 1 Pa.s dans la gamme de température : - 40°C et + 70°C et une charge explosive de granulométrie comprise entre 1 et 150 μm. Très avantageusement, on choisit une charge explosive solide présentant plusieurs coupes granulométriques entre 1 et 150 μm.

[0019] En tout état de cause, dans d'autres domaines techniques (agroalimentaire et pharmaceutique, notamment), on maîtrise parfaitement l'association d'une charge pulvérulente et d'un liquide pour obtenir un solide malléable. L'enseignement dans ces domaines, relatif aux paramètres ci-dessus et au procédé décrit ci-après, est tout-à-fait transposable au domaine de l'invention.

[0020] La charge explosive des blocs explosifs solides de l'invention n'est pas *per se* originale. Elle consiste, comme indiqué ci-dessus, en de l'octogène (HMX), de l'hexogène (RDX), du tétranitrate de pentaérythrite (pentrite ou PETN), de l'hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL20), du triaminotrinitrobenzène (TATB), de la 5-nitro-2,2,4-triazole-3-one (ONTA), de l'hexanitrostilbène (HNS), du 1,1-diamino-2,2-dinitroéthène (DADNE ou Fox-7) ou en un de leurs mélanges. Elle est avantageusement choisie parmi l'octogène, l'hexogène, la penthrite et le CL20. L'hexogène est la charge explosive (énergétique) préférée des blocs de l'invention.

[0021] Le liquide est donc choisi parmi les polymères polyols ci-après : polyisobutylènes polyols, polybutadiènes polyols, polyéthers polyols, polyesters polyols et polysiloxanes polyols, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 500 et 10 000, et leurs mélanges. Ledit liquide est avantageusement choisi parmi lesdits polybutadiènes polyols et leurs mélanges. Ledit liquide consiste très avantageusement en un polybutadiène hydroxytéléchélique de ce type. En fait, conviennent parfaitement, à titre de liquide pour les explosifs solides malléables de l'invention, les polybutadiènes hydroxytéléchéliques habituellement utilisés à l'état réticulé comme liant des propergols solides pour l'auto-propulsion. L'homme du métier connaît ce type de polymère (voir notamment l'enseignement de la demande EP-A-1 333 015).

[0022] On a vu ci-dessus que ladite charge et ledit liquide constituent de 98 % à 100 % (en masse) de l'explosif solide malléable de l'invention, des blocs d'explosif solide malléable de l'invention. Lesdits blocs d'explosif sont en fait susceptibles de renfermer des additifs, notamment des agents anti-oxydants, des agents anti-durcissement au vieillissement, des marqueurs chimiques de détection, pour au plus 2% de leur masse totale.

[0023] Des additifs, susceptibles d'être renfermés dans lesdits blocs d'explosif sont notamment :

- au moins un agent anti-oxydant (du liquide type polymère polyol), tels que, par exemple, le di-tertiobutyl paracrésol méthane, le 2,2-méthylène bis (4-méthyl-6-tertio butyl) phénol et leurs mélanges ;
- au moins un agent anti-durcissement en vieillissement, notamment à chaud, tels que, par exemple, une huile de silicone, le tétraéthylènepentamineacrylonitrile (TEPAN), la lécithine de soja et leurs mélanges ;
- au moins un marqueur chimique de détection tels que, par exemple, le EGDN (DiNitrate d'EthylèneGlycol), le DMDNB (2,3-DiMéthyl-2,3-DiNitroButane), le p-MNT (para-MonoNitroToluène) ou o-MNT (ortho-MonoNitroToluène). La présence d'un marqueur chimique est en fait obligatoire pour être en conformité avec la convention de Montréal du 1er mars 1991 portant sur le "marquage des explosifs plastiques et en feuilles aux fins de leur détection".

[0024] Selon une variante avantageuse, le bloc d'explosif solide malléable de l'invention renferme, en pourcentages en masse :

- de 0 % à 2 % d'au moins un additif, et
- pour au moins 98 % (de sa masse) :

  + de 85 % à 95 %, très avantageusement de 87 % à 90 %, d'une charge explosive pulvérulente (une unique charge ou un mélange de charges de nature ou(et) de granulométrie différente(s)), et
  - de 3 % à 13 %, très avantageusement de 8 à 12 %, d'un liquide polymère polyol du type précisé ci-dessus (un unique liquide ou un mélange d'au moins deux liquides).

[0025] Les blocs de l'invention ont généralement une masse comprise entre 100 g et 5 kg. On peut considérer lesdits blocs d'explosif solide malléable comme des pains (au sens des pains d'explosifs plastiques de l'art antérieur).

[0026] Les blocs de l'invention présentent des qualités rhéologiques et des performances supérieures à celles des blocs d'explosifs malléables incorporant un plastifiant. Ils peuvent être stockés et mis en œuvre en pains de forte masse (par exemple de plusieurs kilogrammes) sans précaution aucune en référence à leur tenue mécanique, contrairement aux explosifs malléables de l'art antérieur sans plastifiant.

[0027] Sans être lié par une quelconque théorie, on peut penser que la charge explosive et le liquide polymère polyol formant l'explosif malléable de l'invention interagissent pour conférer audit explosif des propriétés rhéologiques particulièrement intéressantes. La présence de fonctions hydroxy (OH) dans la formule chimique des polymères polyols (fonctions hydroxy non présentes dans les formules chimiques des liants polymériques de l'art antérieur) est très certainement à l'origine de cette interaction particulière.

[0028] Selon son deuxième objet, la présente invention concerne un procédé d'obtention d'un explosif solide malléable tel que décrit ci-dessus (premier objet de ladite invention). Ledit procédé comprend :

- l'obtention d'une pâte par malaxage d'un mélange constitué, pour au moins 98% de sa masse, d'une charge explosive pulvérulente (telle que précisée ci-dessus) et d'un liquide (tel que précisé ci-dessus),
- le moulage de ladite pâte dans un(des) moule(s) et le démoulage de ladite pâte moulée pour l'obtention d'un(de) bloc(s) dudit explosif solide malléable ou le découpage de ladite pâte extrudée pour obtenir des blocs dudit explosif

solide malléable.

[0029] On comprend qu'il s'agit d'un procédé par analogie préconisé pour la première fois dans un contexte de mélanges : charge explosive pulvérulente + liquide polymère polyol tel que précisé ci-dessus.

[0030] Le malaxage charge explosive pulvérulente + liquide polymère polyol, pour l'obtention de la pâte, peut être mise en œuvre à température ambiante ou à chaud. La température de malaxage est évidemment compatible avec les normes de sécurité, au vu de la nature exacte de la charge explosive. Dans cet esprit, elle est généralement inférieure à 80°C.

[0031] Le procédé d'obtention de l'explosif original de l'invention peut être mis en œuvre en continu ou en discontinu.

[0032] On précise ci-après, à titre purement illustratif, trois variantes de mise en œuvre dudit procédé. Selon une première variante : on mélange à chaud (typiquement 60°C) les constituants des blocs de l'invention dans un malaxeur ; le mélange obtenu (dont la masse peut par exemple varier de 100 kg à 5 tonnes) est ensuite déchargé du malaxeur pour être introduit dans un entonnoir terminé par une vis sans fin ; ledit mélange est entrainé par la vis sans fin pour être disposé dans des moules (dont le volume peut être variable, typiquement compris entre 100 et 700 cm^3 selon les applications visées, généralement de 350 cm^3); ledit mélange contenu dans chaque moule est ensuite démoulé pour l'obtention d'un bloc d'explosif malléable. Selon une seconde variante, le mélange est obtenu par malaxage en continu à chaud puis directement extrudé dans des moules (dont le volume peut être variable, typiquement compris entre 100 et 700 cm^3 selon les applications visées, généralement de 350 cm^3). Selon une troisième variante, le mélange est obtenu par malaxage en continu à chaud puis directement extrudé, le jonc extrudé étant haché de façon à obtenir directement des blocs de masse déterminée.

[0033] La masse volumique du bloc d'explosif obtenu peut varier en fonction de la quantité d'air piégée dans la charge explosive pendant le procédé d'obtention. Ladite masse volumique est avantageusement comprise entre 1300 et 1700 kg/m^3.

[0034] L'invention, sous ses aspects de produit et de procédé, est maintenant illustrée, de façon nullement limitative, par l'exemple ci-après de réalisation d'un explosif solide malléable selon l'invention (à partir de ses ingrédients constitutifs).

[0035] Le tableau 1 ci-après présente la composition dudit explosif solide malléable selon l'invention.

[0036] Le liquide est un polybutadiène hydroxytéléchélique (PBHT). Il s'agit du PBHT R45HTLO commercialisé par la société Sartomer ($Mn \approx 3000$). Il intervient à environ 10 % en masse.

[0037] La charge explosive pulvérulente (qui intervient à 88 % en masse) est constituée de RDX. Elle est plus précisément constituée de deux charges de RDX de granulométrie différente, référencées charge 1 et charge 2 dans le tableau 1. La granulométrie de ces deux charges 1 et 2 est donnée par trois valeurs relevées sur la courbe de cumul des pourcentages volumiques de particules en fonction du diamètre (sphérique équivalent) des particules, cumul selon les diamètres croissants :

D_{10} : diamètre pour lequel le pourcentage volumique cumulé est égale à 10% ;
D_{50} : diamètre pour lequel le pourcentage volumique cumulé est égale à 50% ;
D_{90} : diamètre pour lequel le pourcentage volumique cumulé est égale à 90 %.

[0038] La composition massique du bloc d'explosif solide malléable contient, par ailleurs, des additifs (un agent anti-oxydant, un agent anti-durcissement au vieillissement et un marqueur chimique), pour moins de 2 pourcents de sa masse totale.

Tableau 1

Composition du bloc d'explosif solide malléable			
Constituants		pourcentage massique (%)	Granulométrie
Liquide	Polybutadiène hydroxytéléchélique	10,4	/
Charge explosive	Charge 1 : RDX	67	d_{10}=40 μm, d_{50}=100 μm, d_{90}=220 μm.
	Charge 2 : RDX	21	d_{10}=1 μm, d_{50}=4 μm, d_{90}=10 μm.

(suite)

Composition du bloc d'explosif solide malléable			
Constituants		pourcentage massique (%)	Granulométrie
Agent anti-oxydant	2,2-méthylène bis (4-méthyl-6-tertio butyl) phénol	0,4 %	/
Marqueur chimique	2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane	1	/
Agent anti-durcissement au vieillissement	lécithine de soja	0,2	/

[0039] Les constituants du bloc d'explosif solide malléable de l'invention sont malaxés à chaud (60°C +/-10°C), chaque opération de malaxage met en œuvre environ 200 kg de matière. La pâte obtenue est ensuite déchargée et introduite dans un entonnoir muni d'une vis sans fin pour le remplissage de moules. Le volume des moules est d'environ 50 cm^3. Le bloc solide d'explosif malléable généré dans chaque moule est ensuite démoulé pour l'obtention d'un pain d'explosif malléable d'environ 0,5 kg.

[0040] La masse volumique des pains d'explosif obtenus par ce procédé peut varier en fonction de la quantité d'air piégée dans la pâte pendant le procédé. Ladite masse volumique est comprise entre 1480 et 1520 kg/m^3.

Revendications

1. Explosif solide malléable **caractérisé en ce qu'**il se présente sous la forme d'un bloc constitué, pour au moins 98 % de sa masse :

   d'une charge explosive pulvérulente consistant en de l'octogène (HMX), de l'hexogène (RDX), du tétranitrate de pentaérythrite (pentrite ou PETN), de l'hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL20), du triaminotrinitrobenzène (TATB), de la 5-nitro-2,2,4-triazole-3-one (ONTA), de l'hexanitrostilbène (HNS), du 1,1-diamino-2,2-dinitroéthène (DADNE ou Fox-7) ou en un de leurs mélanges ; et
   d'un liquide choisi parmi les polymères polyols du groupe des polyisobutylènes polyols, polybutadiènes polyols, polyéthers polyols, polyesters polyols et polysiloxanes polyols, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 500 et 10 000 et leurs mélanges.

2. Explosif solide malléable selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ladite charge explosive pulvérulente représente au moins 85 % en masse de la masse totale dudit bloc.

3. Explosif solide malléable selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ladite charge explosive est choisie parmi l'octogène (HMX), l'hexogène (RDX), le tétranitrate de pentaérythrite (pentrite ou PETN) et l'hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL20).

4. Explosif solide malléable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ledit liquide est choisi parmi lesdits polybutadiènes polyols et leurs mélanges.

5. Explosif solide malléable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ledit liquide consiste en un polybutadiène hydroxytéléchélique.

6. Explosif solide malléable selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** ledit bloc renferme jusqu'à 2 % en masse d'au moins un additif.

7. Explosif solide malléable selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** ledit au moins un additif est choisi parmi : les agents anti-oxydants, les agents anti-durcissement au vieillissement, les marqueurs chimiques de détection.

8. Explosif solide malléable selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** ledit bloc renferme :

   - de 0 à 2 % en masse d'au moins un additif, et
   - pour au moins 98 % de sa masse :

+ de 85 à 95 %, avantageusement de 87 à 90 %, en masse de ladite charge explosive,
+ de 3 à 13 %, avantageusement de 8 à 12 %, en masse dudit liquide.

9. Explosif solide malléable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** ledit bloc ou pain a une masse comprise entre 100 g et 5 kg.

10. Procédé d'obtention d'un explosif solide malléable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'**il comprend :

- l'obtention d'une pâte par malaxage d'un mélange constitué, pour au moins 98% de sa masse, d'une charge explosive pulvérulente consistant en de l'octogène (HMX), de l'hexogène (RDX), du tétranitrate de pentaérythrite (pentrite ou PETN), de l'hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL20), du triaminotrinitrobenzène (TATB), de la 5-nitro-2,2,4-triazole-3-one (ONTA), de l'hexanitrostilbène (HNS), du 1,1-diamino-2,2-dinitroéthène (DADNE ou Fox-7) ou en un de leurs mélanges et d'un liquide choisi parmi les polymères polyols du groupe des polyisobutylènes polyols, polybutadiènes polyols, polyéthers polyols, polyesters polyols et polysiloxanes polyols, dont la masse moléculaire en nombre est comprise entre 500 et 10 000 et leurs mélanges,
- le moulage de ladite pâte dans un(des) moule(s) et le démoulage de ladite pâte moulée pour l'obtention d'un(de) bloc(s) dudit explosif solide malléable ou le découpage de ladite pâte extrudée pour l'obtention de blocs dudit explosif solide malléable.

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** ledit malaxage est mis en oeuvre à la température ambiante ou à chaud, à une température inférieure ou égale à 80°C.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, **caractérisé en ce qu'**il est mis en œuvre en continu ou en discontinu.

Patentansprüche

1. Formbarer, fester Sprengstoff, **dadurch gekennzeichnet, dass** er in der Form eines Blocks vorliegt, der zu zumindest 98 % seiner Masse aus:

einer pulverförmigen Sprengladung, bestehend aus Oktogen (HMX), Hexogen (RDX), Pentaerythrityltetranitrat (Pentrit oder PEFN), Hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL20), Triaminotrinitrobenzol (TATB), 5-Nitro-2,2,4-triazol-3-on (ONTA), Hexanitrostilben (HNS), 1,1-Diamino-2,2-dinitroethen (DADNE oder Fox-7) oder aus einer der Mischungen davon, und
einer Flüssigkeit gebildet wird, die aus den Polyol-Polymeren der Gruppe der Polyisobutylenpolyole, Polybutadienpolyole, Polyetherpolyole, Polyesterpolyole und Polysiloxanpolyole, deren zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 500 und 10.000 liegt, und Mischungen davon ausgewählt ist.

2. Formbarer, fester Sprengstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die pulverförmige Sprengladung zumindest 85 Massen-% der Gesamtmasse des Blocks ausmacht.

3. Formbarer, fester Sprengstoff nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sprengladung aus Oktogen (HMX), Hexogen (RDX), Pentaerythrityltetranitrat (Pentrit oder PEFN) und Hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL20) ausgewählt ist.

4. Formbarer, fester Sprengstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flüssigkeit aus den Polybutadienpolyolen und Mischungen davon ausgewählt ist.

5. Formbarer, fester Sprengstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flüssigkeit aus einem hydroxyl-terminierten Polybutadien besteht.

6. Formbarer, fester Sprengstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Block bis zu 2 Massen-% zumindest eines Additivs umfasst.

7. Formbarer, fester Sprengstoff nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zumindest eine Additiv ausgewählt ist aus: Antioxidantien, Mitteln, welche die alterungsbedingte Härtung verhindern, chemischen Nachweismarkern.

8. Formbarer, fester Sprengstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Block umfasst:

- 0 bis 2 Massen-% zumindest eines Additivs, und
- für zumindest 98 % seiner Masse:

+ 85 bis 95 Massen-%, vorzugsweise 87 bis 90 Massen-%, der Sprengladung,
+ 3 bis 13 Massen-%, vorzugsweise 8 bis 12 Massen-%, der Flüssigkeit.

9. Formbarer, fester Sprengstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Block oder Kuchen eine Masse zwischen 100 g und 5 kg aufweist.

10. Verfahren zum Erhalt eines formbaren, festen Sprengstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es umfasst:

- Erhalten einer Paste durch Kneten einer Mischung, die zu zumindest 98 % ihrer Masse aus einer pulverförmigen Sprengladung, bestehend aus Oktogen (HMX), Hexogen (RDX), Pentaerythrityltetranitrat (Pentrit oder PEFN), Hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL20), Triaminotrinitrobenzol (TATB), 5-Nitro-2,2,4-triazol-3-on (ONTA), Hexanitrostilben (HNS), 1,1-Diamino-2,2-dinitroethen (DADNE oder Fox-7) oder einer der Mischungen davon, und einer Flüssigkeit gebildet wird, die aus den Polyol-Polymeren der Gruppe der Polyisobutylenpolyole, Polybutadienpolyole, Polyetherpolyole, Polyesterpolyole und Polysiloxanpolyole, deren zahlen Molekulargewicht zwischen 500 und 10.000 liegt, und Mischungen davon ausgewählt ist,
- Formen der Paste in einer oder mehreren Formen und Entformen der geformten Paste, um einen oder mehrere Blöcke des formbaren, festen Sprengstoffs zu erhalten, oder Schneiden der extrudierten Paste, um Blöcke des formbaren, festen Sprengstoffs zu erhalten.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kneten bei Umgebungstemperatur oder warm, bei einer Temperatur kleiner oder gleich 80 °C, erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es kontinuierlich oder in Chargen erfolgt.

Claims

1. A malleable solid explosive, wherein it is in the form of a block consisting, for at least 98% of its weight:

of a powdery explosive charge consisting of octogen (HMX), hexogen (RDX), pentaerythrite nitrate (pentrite or PETN), hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL20), triaminotrinitrobenzene (TATB), 5-nitro-2,2,4-triazole-3-one (ONTA), hexanitrostilbene (HNS), 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (DADNE or Fox-7) or a mixture thereof; and of a liquid chosen from polyol polymers of the group of polyisobutylene polyols, polybutadiene polyols, polyether polyols, polyester polyols and polysiloxane polyols, the number-average molecular weight of which is between 500 and 10 000, and mixtures thereof.

2. The malleable solid explosive of claim 1, wherein said powdery explosive charge represents at least 85% by weight relative to the total weight of said block.

3. The malleable solid explosive of claim 1 or claim 2, wherein said explosive charge is chosen from octogen (HMX), hexogen (RDX), pentaerythrite nitrate (pentrite or PETN), and hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL20).

4. The malleable solid explosive of any one of claims 1 to 3, wherein said liquid is chosen from said polybutadiene polyols and mixtures thereof.

5. The malleable solid explosive of any one of claims 1 to 3, wherein said liquid consists of a hydroxytelechelic polybutadiene.

6. The malleable solid explosive of any one of claims 1 to 5, wherein said block contains up to 2% by weight of at least one additive.

7. The malleable solid explosive of claim 6, wherein said at least one additive is chosen from: antioxidants, anti-age-

curing agents and chemical detection markers.

8. The malleable solid explosive of any one of claims 1 to 7, wherein said block contains:

- from 0 to 2% by weight of at least one additive, and
- for at least 98% of its weight:

  + from 85% to 95% and advantageously from 87% to 90% by weight of said explosive charge,
  + from 3% to 13% and advantageously from 8% to 12% by weight of said liquid.

9. The malleable solid explosive of any one of claims 1 to 8, wherein said block or cake has a weight of between 100 g and 5 kg.

10. A process for obtaining a malleable solid explosive of any one of claims 1 to 8, which comprises:

- obtaining a paste by blending a mixture consisting, for at least 98% of its weight, of a powdery explosive charge consisting of octogen (HMX), hexogen (RDX), pentaerythrite nitrate (pentrite or PETN), hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL20), triaminotrinitrobenzene (TATB), 5-nitro-2,2,4-triazole-3-one (ONTA), hexanitrostilbene (HNS), 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (DADNE or Fox-7) or a mixture thereof, and of a liquid chosen from polyol polymers of the group of polyisobutylene polyols, polybutadiene polyols, polyether polyols, polyester polyols and polysiloxane polyols, the number molecular weight of which is between 500 and 10 000, and mixtures thereof,
- molding said paste in one (or more) molds and the removal of said molded paste from the mold(s) to obtain one (or more) blocks of said malleable solid explosive, or cutting said extruded paste to obtain blocks of said malleable solid explosive.

11. The process of claim 10, wherein said blending is performed at room temperature or at elevated temperature, at a temperature of less than or equal to 80°C.

12. The process of claim 10 or claim 11, which is performed in continuous or batch mode.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- DE 2027209 **[0004]**
- DE 3046562 **[0004]**
- US 3113894 A **[0004]**
- DE 19821150 **[0004]**
- EP 1333015 A **[0008] [0011] [0021]**