



(11)

EP 3 656 753 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
27.05.2020 Bulletin 2020/22

(51) Int Cl.:
C06B 45/10 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **19211106.0**

(22) Date de dépôt: **25.11.2019**

(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**
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(30) Priorité: **26.11.2018 FR 1871772**

(71) Demandeur: **ArianeGroup SAS**
75015 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **LAFARGE, Jérôme**
91260 JUVISY-SUR-ORGE (FR)
• **DESGARDIN, Nancy**
91850 BOURAY SUR JUINE (FR)

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

(54) **PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE PRODUITS PYROTECHNIQUES COMPOSITES**

(57) La présente invention s'inscrit dans le domaine de la propulsion solide. Elle a plus précisément pour objet un procédé de préparation de produits pyrotechniques composites (propergols solides composites) comprenant l'utilisation d'un système de réticulation spécifique consistant en des polyisocyanates aliphatiques:
- existant, pour plus de 99,6% en masse, sous la forme d'oligomères et, pour moins de 0,4% en masse, sous la forme d'au moins un monomère,
- présentant une fonctionnalité globale de 2,1 à 3,0, et

- utilisés en une quantité qui assure un rapport de pontage Rp(NCO/OH) de 0,9 à 1,5.

La présente invention se rapport également à des produits pyrotechniques composites (propergols solides composites) susceptibles d'être obtenus par le procédé de l'invention. Lesdits produits pyrotechniques composites (propergols solides composites) conviennent tout particulièrement pour les chargements propulsifs de missiles stratégiques ou tactiques.

EP 3 656 753 A1

Description

[0001] La présente invention s'inscrit dans le domaine de la propulsion solide. Elle a plus précisément pour objet un procédé de préparation de produits pyrotechniques composites (propergols solides composites) et les produits pyrotechniques composites (propergols solides composites) susceptibles d'être obtenus par ledit procédé. Lesdits produits pyrotechniques composites (propergols solides composites) conviennent tout particulièrement pour les chargements propulsifs de missiles stratégiques ou tactiques.

[0002] Les produits pyrotechniques composites en cause renferment un fort taux de charges énergétiques (de type nitramine) dans un liant énergétique (comprenant un polymère énergétique (du type polyazoture de glycidyle (PAG)) réticulé et plastifié avec au moins un plastifiant énergétique.

[0003] Le procédé en cause est un procédé par analogie, les produits en cause sont de type connu. Lesdits produits gardent toutefois la signature de leur procédé de préparation qui fait intervenir un système de réticulation original. Ils présentent, malgré la substitution de ce système de réticulation original au système de réticulation de l'art antérieur, des propriétés mécaniques intéressantes et les assemblages protection thermique (PT)/lieur/produit présentent également des propriétés de pelage intéressantes (ils sont suffisamment robustes pour répondre aux sollicitations de tir).

[0004] L'homme du métier connaît les procédés de préparation de produits pyrotechniques renfermant des charges énergétiques (type RDX, HMX, CL-20, ADN) dans un polymère énergétique réticulé (plastifié par au moins un plastifiant énergétique), de type polyazoture de glycidyle (PAG) réticulé via ses fonctions hydroxyle téléchéliques avec au moins un agent de réticulation de type polyisocyanate. A ce sujet, on peut notamment se référer à l'enseignement de la demande de brevet FR 3 027 598.

[0005] A ce jour, pour l'obtention de produits présentant des propriétés mécaniques intéressantes et d'assemblages protection thermique (PT)/lieur/produit présentant des propriétés de pelage intéressantes (voir ci-dessus), on a coutume d'utiliser, en mélange, des agents de réticulation de deux types :

- un « diisocyanate » aromatique : le 4,4'-diisocyanate de diphenylméthane (MDI), renfermant un fort pourcentage de monomère (MDI) libre, notamment celui commercialisé par la société Dow Chemical sous la dénomination Isonate® M143 (renfermant 70% en masse de monomère libre, présentant une fonctionnalité moyenne de 2,17 et une viscosité (selon la norme MDI-01-02) à 25°C de 39 MPa.s), et
- un « triisocyanate » aliphatique : le trimère du 1,6-diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), renfermant une large proportion d'homopolymères dudit 1,6-diisocyanate d'hexaméthylène (HDI) et une faible proportion de monomère (HDI) libre, notamment celui commercialisé par la société Covestro sous la dénomination Desmodur® N3300 (renfermant moins de 0,15% en masse de monomère libre), présentant une fonctionnalité moyenne de 3,5 et une viscosité (selon la norme DIN EN ISO 3219 à 23°C de 3000 mPa.s).

[0006] Le procédé de préparation de produits pyrotechniques en question, avec utilisation de ces deux types d'agent de réticulation, est illustré dans les exemples ci-après. Les performances obtenues (en termes de propriétés mécaniques et de propriétés de pelage) sont chiffrées.

[0007] Dans la mesure où le « diisocyanate » aromatique ci-dessus est désormais classé substance CMR (Cancérogène, Mutagène (ou génotoxique) et toxique pour la Reproduction (ou reprotoxique)), les inventeurs ont souhaité lui trouver un substitut ; ils ont plus précisément souhaité identifier un système de réticulation performant (conduisant à un propergol composite aux propriétés adéquates, avec les mêmes ingrédients constitutifs, hormis donc le système de réticulation, et ceci dans les mêmes conditions de préparation), exempt de substance CMR.

[0008] Dans un tel contexte, ils proposent donc un procédé de préparation de produits pyrotechniques composites, procédé par analogie mais utilisant un système de réticulation original, exempt de substance CMR. Ledit procédé de préparation constitue le premier objet de la présente invention. Il comprend :

a) la mise à disposition des ingrédients constitutifs dudit produit pyrotechnique composite, lesdits ingrédients constitutifs comprenant (a priori essentiellement, voire exclusivement) :

- au moins un polyazoture de glycidyle à fonctions terminales hydroxyle, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 700 et 3000 g/mol,
- au moins un plastifiant énergétique,
- au moins un stabilisant dudit au moins un plastifiant énergétique,
- des charges énergétiques organiques de type nitramine,

- des agents de réticulation de type polyisocyanate,
- éventuellement des charges additionnelles choisies parmi des charges oxydantes et des mélanges de charges oxydantes et de charges réductrices,
- éventuellement au moins un additif, dont au moins un catalyseur de réticulation ;

b) la constitution d'une pâte homogène, renfermant tous les ingrédients constitutifs du produit pyrotechnique recherché (l'homme du métier n'ignore pas qu'en référence au problème de la vie de pot de ladite pâte homogène, lesdits agents de réticulation de type polyisocyanate sont ajoutés le plus tard possible (avant la coulée)) ;

c) la coulée de ladite pâte homogène obtenue dans au moins une structure ; et

d) le traitement thermique de ladite pâte homogène coulée dans ladite au moins une structure.

[0009] De façon caractéristique, ledit procédé est mis en œuvre avec des agents de réticulation qui consistent en des polyisocyanates aliphatiques :

- existant, pour plus de 99,6% en masse, avantageusement plus de 99,7% en masse, sous la forme d'oligomères et, pour moins de 0,4% en masse, avantageusement moins de 0,3% en masse, sous la forme d'au moins un monomère libre,
- présentant une fonctionnalité globale de 2,1 à 3,0, et utilisés en une quantité qui assure un rapport de pontage $R_p(\text{NCO}/\text{OH})$ compris entre 0,9 et 1,5.

[0010] Au sens de l'invention, la fonctionnalité globale correspond à la fonctionnalité du système de réticulation constitué d'un mélange de polyisocyanates aliphatiques. En particulier, la fonctionnalité globale du système de réticulation est égale à : $[(\text{fonctionnalité moyenne}(\text{di-NCO}) * \text{nombre de mol}(\text{di-NCO})) / (\text{nombre mol}(\text{di-NCO}) + \text{nombre mol}(\text{tri-NCO}))] + [(\text{fonctionnalité moyenne}(\text{tri-NCO}) * \text{nombre mol}(\text{tri-NCO})) / (\text{nombre mol}(\text{di-NCO}) + \text{nombre mol}(\text{tri-NCO}))]$.

[0011] Comme indiqué ci-dessus, le procédé en cause est un procédé par analogie qui est mis en œuvre, de façon conventionnelle (voir les étapes ci-dessus) avec la majorité des ingrédients constitutifs conventionnels d'un produit pyrotechnique composite du type recherché (voir ci-dessus), hormis donc le système de réticulation. L'homme du métier conçoit que cette différence n'est en rien anodine au regard des propriétés recherchées pour le produit final et de collage dudit produit final. En effet, en sélectionnant des « diisocyanates », non CMR, faiblement plus visqueux (450 mPa.s), contenant donc un taux d'oligomères fonctionnels plus important, il est apparu possible de compenser la baisse de réactivité par une diffusion fortement limitée de ces agents de réticulation du propergol vers le lieur (explication a posteriori), ce qui est a priori favorable à une meilleure tenue mécanique de l'assemblage PT/lieur/propergol.

[0012] Les oligomères des agents de réticulation de type polyisocyanate aliphatique de l'invention sont avantageusement des homopolymères et/ou des produits d'oligomérisation de type uréthdione et/ou allophanate.

[0013] Selon une variante avantageuse de l'invention, les agents de réticulation consistent en un mélange de polyisocyanates aliphatiques, à base d'une part de polyisocyanates sans ou avec unités de structure uréthdione ou allophanate présentant une fonctionnalité moyenne supérieure à 2,1 et inférieure à 3,0, et à base, d'autre part, de polyisocyanates présentant une fonctionnalité moyenne supérieure à 3,0, et de préférence supérieure à 3,0 et inférieure à 4,0.

[0014] Les polyisocyanates aliphatiques de l'invention présentent avantageusement le même motif isocyanate. Selon un mode de réalisation préféré, ledit même motif isocyanate est le 1,6-diisocyanate d'hexaméthylène (HMDI ou HDI) ou l'isophoronediiisocyanate (IPDI), et plus préférentiellement le 1,6-diisocyanate d'hexaméthylène (HMDI ou HDI).

[0015] Ainsi, selon une variante encore plus avantageuse de l'invention, lesdits agents de réticulation consistent en un mélange de polyisocyanates aliphatiques, à base d'une part de polyisocyanates avec unités de structure uréthdione ou allophanate présentant une fonctionnalité d'environ 2,5 et à base, d'autre part, de polyisocyanates d'homopolymères du 1,6-diisocyanate d'hexaméthylène (HMDI ou HDI) présentant une fonctionnalité d'environ 3,5.

[0016] Le rapport de pontage $R_p(\text{NCO}/\text{OH})$ desdits agents de réticulation correspond au rapport en nombre des fonctions isocyanate (NCO) et des fonctions hydroxy (OH) provenant du PAG. Ce rapport de pontage $R_p(\text{NCO}/\text{OH})$ varie de préférence de 1,0 à 1,4, plus préférentiellement de 1,1 à 1,3, et encore plus préférentiellement est égal à 1,2.

[0017] La fonctionnalité globale dudit système de réticulation (i.e. de l'ensemble desdits agents de réticulation) varie de préférence de 2,5 à 3,0, et encore plus préférentiellement de 2,6 à 3,0.

[0018] En référence aux ingrédients constitutifs (autres que lesdits agents de réticulation) du produit pyrotechnique composite préparé selon le procédé de l'invention, on peut, de façon nullement limitative, préciser ce qui suit.

[0019] Le polymère énergétique sélectionné comme précurseur du liant des produits de l'invention est donc un poly-

azoture, un polyazoture de glycidyle (PAG) qui présente des fonctions terminales hydroxyle (un PAG hydroxytéléchélique) ; d'où 1) ses propriétés énergétiques et 2) sa capacité à être réticulé avec des agents de réticulation de type polyisocyanate. Ledit polymère a une masse moléculaire adéquate (notamment, en référence à sa consistance (liquide) et à la consistance de son mélange avec essentiellement les charges et en référence à la teneur relative du liant réticulé en agents de réticulation, masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 700 et 3000 g/mol, avantageusement entre 1700 et 2300 g/mol. Notons incidemment ici que le « un » polyazoture de glycidyle (= polymère précurseur du liant) doit se lire « au moins un » polyazoture de glycidyle dans tout le présent texte. En effet, il est nullement exclu du cadre de l'invention qu'un mélange d'au moins deux polyazotures de glycidyle (présentant des masses moléculaires (entre 700 et 3000 g/mol) et/ou des taux de ramification différents) soit utilisé comme polymère précurseur du liant des produits de l'invention.

[0020] Les charges énergétiques organiques sont de type nitramine. Elles sont avantageusement choisies parmi des charges d'hexogène (RDX), d'octogène (HMX), d'hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL 20), et leurs mélanges. Très avantageusement elles consistent en des charges d'hexogène (RDX).

[0021] Le au moins un plastifiant énergétique est généralement de type nitrate et/ou nitramine. Il est avantageusement choisi parmi :

- les esters nitriques, tels que le dinitrate de diéthylène glycol (DEGDN), le dinitrate de triéthylène glycol (TEGDN), le trinitrate de butanetriol (BTTN), le trinitrate de triméthyloléthane (TMETN), la nitroglycérine et leurs mélanges ;
- les nitramines, telles qu'un mélange de 2,4-dinitro-2,4-diazapentane, de 2,4-dinitro-2,4-diazaheptane et de 3,5-dinitro-3,5-diazaheptane, les nitrate éthyl nitramines, notamment la méthyl-2-nitratoéthyl nitramine (méthylNENA) et l'éthyl-2-nitratoéthyl nitramine (éthylNENA), et leurs mélanges ; et
- les mélanges desdits esters nitriques et nitramines.

[0022] Le au moins un plastifiant énergétique consiste très avantageusement en un mélange de trinitrate de butanetriol (BTTN) et de trinitrate de triméthyloléthane (TMETN).

[0023] Ledit au moins un stabilisant dudit au moins un plastifiant énergétique est généralement choisi parmi les amines aromatiques, les esters d'acide gras époxydés et leurs mélanges. Il est avantageusement choisi parmi la 2-nitrodiphénylamine (2-NDPA), la N-méthylparanitroaniline (MNA) et leurs mélanges.

[0024] Outre les charges énergétiques organiques de type nitramine, des charges additionnelles choisies parmi des charges oxydantes et des mélanges de charges oxydantes et de charges réductrices peuvent être présentes. Les charges oxydantes peuvent notamment consister en des charges de perchlorate de potassium. De telles charges peuvent être présentes, en l'absence de charges réductrices, à une faible teneur. Plus généralement, elles sont présentes avec des charges réductrices, telles des charges d'aluminium.

[0025] En sus des ingrédients constitutifs identifiés ci-dessus (et des agents de réticulation, éléments clés originaux de la présente invention, discutés plus avant), on peut utiliser d'autres ingrédients constitutifs et notamment au moins un additif. Un tel au moins un autre additif peut notamment être choisi parmi les catalyseurs de réticulation, les catalyseurs balistiques, les auxiliaires de fabrication, les anti-lueurs et les agents de liaison liant/charges. De tels additifs entrent conventionnellement dans la composition des propergols.

[0026] Selon un mode de mise en œuvre préféré, l'étape b) du procédé de l'invention (étape de constitution de la pâte homogène à couler), comprend, avec les ingrédients constitutifs du produit pyrotechnique recherché mis à disposition :

b1) la constitution, à une température comprise entre 35 et 55°C, sous agitation, d'un mélange (prémix) comprenant ledit au moins un polyazoture de glycidyle à fonctions terminales hydroxy (PAG-diol), dont la masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 700 et 3000 g/mol, ledit au moins un plastifiant énergétique et ledit au moins un stabilisant dudit au moins un plastifiant énergétique ;

b2) la constitution d'une pâte homogène, renfermant tous les ingrédients constitutifs du produit pyrotechnique composite recherché, par :

b21) incorporation, dans ledit mélange, maintenu sous agitation, à une température comprise entre 35 et 55°C, des charges énergétiques organiques de type nitramine (si seul type de charges énergétiques présentes : «Azalane®») et des autres ingrédients constitutifs dudit produit pyrotechnique composite, non introduits à l'étape b), qui comprennent éventuellement lesdites charges oxydantes et charges réductrices, et au moins un additif, à l'exception d'un quelconque agent de réticulation ;

b22) agitation de la pâte résultante, sous vide partiel, à une température comprise entre 35 et 55°C ;

b23) incorporation dans ladite pâte, maintenue, sous vide partiel et sous agitation, à une température comprise entre 35 et 55°C, desdits agents de réticulation de type polyisocyanate ;
le au moins un catalyseur de réticulation étant éventuellement ajouté à l'étape b21) et/ou à l'étape b23) ci-dessus ; et

b24) nouvelle agitation sous vide partiel pour l'obtention de ladite pâte homogène, renfermant tous les ingrédients constitutifs du produit pyrotechnique recherché.

[0027] Un deuxième objet de l'invention concerne un produit pyrotechnique composite renfermant des charges énergétiques organiques de type nitramine dans un liant plastifié, ledit liant plastifié comprenant au moins un polyazoture de glycidyle à fonctions terminales hydroxyle, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 700 et 3000 g/mol, réticulé via ses fonctions hydroxyle par des polyisocyanates aliphatiques, au moins un plastifiant énergétique et au moins un stabilisant dudit au moins un plastifiant énergétique, susceptible d'être obtenu par le procédé de préparation de l'invention.

[0028] Selon un mode de réalisation préféré, ledit au moins un polyazoture de glycidyle à fonctions terminales hydroxyle réticulé du produit pyrotechnique composite de l'invention est un réseau tridimensionnel essentiellement formé d'unités structurelles :

- de type A : dont le précurseur consiste en ledit au moins polyazoture de glycidyle à fonctions terminales hydroxyle, et
- de type B : dont les précurseurs consistent en lesdits oligomères du polyisocyanate(s) aliphatique(s).

[0029] La composition du produit pyrotechnique composite de l'invention (propergol solide composite), exprimée en pourcentages massiques, renferme généralement :

- de 50 à 70%, avantageusement de 55 à 65%, desdites charges énergétiques organiques de type nitramine,
- de 9 à 14% dudit polymère énergétique réticulé (via le système de réticulation original),
- de 10 à 30%, avantageusement de 15 à 25%, dudit au moins un plastifiant énergétique, et
- de 0 à 10%, avantageusement de 0,1 à 10%, d'au moins un additif.

[0030] On se propose ci-après d'illustrer l'art antérieur de l'invention, les démarches des inventeurs et l'invention présentement en cause.

EXEMPLES:

Protocole de préparation des propergols :

[0031] Dans un réacteur double enveloppe chauffé à 40°C, on a introduit le polymère précurseur du liant (PAG, 7,5% de Mn égale à 1685 g/mol, commercialisé par la société Eurenco), puis les plastifiants (BTTN/TMETN dans un ratio 30/70 = 16,54%) et les agents de stabilisation (MNA/2NDPA : 0,55%) desdits plastifiants. Après introduction de tous les composants, le mélange a été agité durant 8 h par un bullage d'azote pour l'homogénéiser et le sécher à une température de 40°C.

[0032] On a ensuite introduit ce mélange dans un malaxeur et coulé sur celui-ci la poudre d'aluminium (Al : 17,5%) et les catalyseurs de réticulation (triphenyl bismuth (50 ppm) et DBTL (5 ppm)). Le mélange a été agité durant 15 minutes à 40°C. Une première partie des charges énergétiques organiques (HMX) a ensuite été introduite dans ledit mélange, puis le perchlorate d'ammonium (PA : 8%) par portion, ainsi que le reste des charges énergétiques (total de HMX : 47,5%). Après chaque portion introduite, le milieu a été agité pendant 15 minutes à 40°C L'agitation a ensuite été poursuivie pendant 2h30, toujours à la température de 40°C et sous un vide de 10 mm de Hg (qui permet le dégazage du milieu), pour l'obtention d'une pâte homogène.

[0033] Le système de réticulation du liant (« diisocyanate » + « triisocyanate ») (voir les systèmes de réticulation testés décrits ci-après) a alors été ajouté à ladite pâte homogène selon le protocole décrit ci-après. Le « diisocyanate » a été introduit en premier, puis laissé sous agitation pendant 10 minutes à 40°C, puis le « triisocyanate » a ensuite été ajouté, en agitant le milieu pendant 20 minutes.

[0034] On a ainsi préparé des lots de 800 g de pâte de propergol.

[0035] On a prélevé un échantillon de chacune des pâtes de propergol ainsi préparées pour la détermination de la

EP 3 656 753 A1

vie de pot. La vie de pot d'une pâte de propergol est évaluée par la mesure de l'évolution de la viscosité de ladite pâte au cours du temps. Elle est exprimée comme le temps (en heure) pour atteindre une viscosité de 1,5 kPa.s. Elle est plus ou moins critique selon les quantités de pâte préparée.

[0036] Le reste de chacune des pâtes de propergol préparées a alors été coulé dans une structure adaptée puis soumis au traitement thermique ci-après : cuisson pendant 21 jours à une température de 40°C. A l'issue du traitement thermique, on a obtenu des propergols réticulés.

[0037] Les objectifs étaient d'appréhender les propriétés mécaniques et les propriétés de collage des propergols ainsi préparés.

Propriétés mécaniques :

[0038] Les propriétés mécaniques desdits propergols ont été déterminées en soumettant une série de cinq éprouvettes (une éprouvette CRB longue (de type « JANAF », présentant les mensurations ci-après : épaisseur utile 6,9 mm, longueur totale 91,3 mm, longueur de la partie rétrécie 83 mm, épaisseur de ladite partie rétrécie 9,1 mm)) desdits propergols à des essais de traction simple et en enregistrant les courbes de traction correspondantes.

[0039] Les essais ont été réalisés à + 20°C sous une traction de 50 mm/min.

[0040] Les paramètres déterminés à partir de telles courbes de traction, ont été :

- E = le module d'Young (MPa),
- Sm = la contrainte maximale avant rupture (MPa), et
- em = l'allongement avant rupture (= la déformation maximale liée à la contrainte maximale avant rupture) (%), et
- le pelage = la tenue mécanique sur assemblage PT/lieur/propergol (daN/cm) (norme AFNOR T70-367).

[0041] Le test de pelage, mis en œuvre à température ambiante avec des bandes adhésives, permet de quantifier la force d'arrachement qu'il est nécessaire d'exercer pour séparer le lieur du propergol (une amorce de pelage est réalisée manuellement et la partie décollée est mise en traction à 90° à une vitesse de 50 mm/min ; le critère qualité impose d'avoir une valeur minimale de 1,3, plutôt de 1,5 daN/cm) et de qualifier le type de rupture. Plusieurs types de rupture sont possibles :

- Type 0 : rupture pure à l'interface (lieur /propergol). Ce type de rupture traduit un manque d'adhésion ;
- Type 1 : rupture pure à l'interface (lieur /propergol) avec traces de propergol sur le lieur. Ce type de rupture n'est pas satisfaisant dans la mesure où il traduit un manque de cohésion du propergol au voisinage de l'interface ;
- Type 2 : rupture avec arrachement (« en continu », sur une faible profondeur) de propergol au voisinage de l'interface. Ce type de rupture traduit un affaiblissement du propergol au voisinage de l'interface ;
- Type 3 : rupture cohésive dans le propergol. C'est ce type de rupture qui est recherché.

EXEMPLE DE L'ART ANTERIEUR :

[0042] La pâte précurseur du propergol Azalane® de l'art antérieur a été obtenue selon le protocole ci-dessus en utilisant le système de réticulation ci-après.

Système de réticulation :

[0043] Isonate® M143 (Dow Chemical) : isocyanate aromatique (CMR), commercialisé par la société Covestro, renfermant un pourcentage élevé de 4,4'-diisocyanate de diphenylméthane (MDI) (monomère (libre) (70% MDI libre), présentant une fonctionnalité moyenne de 2,17 et une faible viscosité de 39 mPa.s à 25°C selon la norme MDI-01-02),

+

Desmodur® N3300 (Covestro) : isocyanate aliphatique, commercialisé par la société COVESTRO, renfermant des homopolymères du 1,6-diisocyanate d'hexaméthylène (HMDI ou HDI), contenant une quantité de HMDI libre inférieure à 0,15% en masse, présentant une fonctionnalité moyenne de 3,5, et une viscosité de 3000 mPa.s à 23°C selon la norme DIN EN ISO 3219.

[0044] Les quantités d'Isonate® M143 et de Desmodur® N3300 sont déterminées grâce au rapport de pontage Rp =

EP 3 656 753 A1

nombre de fonctions NCO/nombre de fonctions OH, en respectant le réglage suivant :

- Rp « di-NCO » + Rp « tri-NCO » = 1,2, et

- Rp « di-NCO » / Rp « tri-NCO » = 1.

[0045] Les propriétés mécaniques des éprouvettes obtenues sont présentées dans le Tableau 1 ci-après.

[Table.1]

	Propriétés mécaniques sur éprouvettes CRB longues (de type « 3ANAF ») et pelage sur assemblage PT/lieur/propergol après 21 jours de cuisson à 40°C			
	E (MPa)	Sm (MPa)	em (%)	Pelage (daN/cm)
Référence Azalane®	4,1 ± 0,5	0,68 ± 0,03	32 ± 4	1,0 ± 0,1

EXEMPLES COMPARATIFS :

[0046] Des essais de substitution de l'Isonate® M143 par des « monomères » diisocyanates non CMR (toujours en combinaison avec le Desmodur® N3300) ont été réalisés. Le but de ces exemples comparatifs était d'observer la réactivité de ces « monomères » diisocyanates en fonction de leur structure, et les propriétés mécaniques qui en découlaient.

[0047] Les « monomères » diisocyanates non CMR testés sont des monomères purs de fonctionnalité 2, vendus par la société Aldrich, et qui ne sont pas CMR. Ces « monomères » sont les suivants :

- l'isophorone diisocyanate (IPDI),
- le 4,4'-diisocyclohexylméthane diisocyanate (MDCI),
- l' α , α , α' , α' -tétraméthyl-1,3-xylylène diisocyanate (TMXDI),
- le 1,8-octaméthylène diisocyanate,
- le 1,4-cyclohexylène diisocyanate (1,4-CHDI),
- le 1,4-phénylène diisocyanate, et
- le 1,6-diisocyanate d'hexaméthylène (HMDI ou HDI).

[0048] Pour ces essais, les propergols ont été préparés selon le protocole exposé ci-dessus, en respectant le réglage suivant :

- Rp « di-NCO » + Rp « tri-NCO » = 1,2, et
- Rp « di-NCO » / Rp « tri-NCO » = 1,

le but étant de s'approcher « au plus près » des propergols de la référence Azalane® constitué d'Isonate® M143 et de Desmodur® N3300.

[0049] Les résultats sont présentés dans le Tableau 2 ci-après.

[Table.2]

	Propriétés mécaniques sur éprouvettes CRB longues (de type « JANAF ») et pelage sur assemblage PT/lieur/ propergol après 21 jours de cuisson à 40°C				
	ΔE (%)	ΔS_m (%)	Δe_m (%)	Pelage* (daN/cm)	
Référence Azalane®	-	-	-	1,0 $\pm$ 0,1 (2)	Propriétés mécaniques non stabilisées après 21 jours de cuisson Dégradation des propriétés mécaniques et du pelage
IPDI	-36	-27	Dans la dispersion	0,7 (2)	
MDCI	-45	-32	Dans la dispersion	0,5(1)	
TMXDI	-64	-49	24	0,4(2)	Propriétés mécaniques stabilisées après 21 jours de cuisson Propriétés mécaniques un peu plus faibles que la référence Dégradation au pelage
1,8- octaméthylène diisocyanate	-12	-10	Dans la dispersion	0,4 (2)	
1,4-CHDI	-14	-16	Dans la dispersion	0,4 (2)	
1,4-phénylène diisocyanate	-10	-14	Dans la dispersion	0,3 (1)	
HMDI ou HDI	-10	Dans la dispersion	Dans la dispersion	0,5 (1)	
* Les valeurs entre parenthèses indiquent le type de rupture lors du test de pelage.					

[0050] Les résultats présentés au Tableau 2 sont des résultats comparatifs par rapport à la référence Azalane®. Tous ces résultats sont inférieurs à la référence Azalane® constitué du mélange Isonate® M143 et Desmodur® N3300. Les % négatifs pour les tests d'élongations et pour les tests de contraintes correspondent au pourcentage de pertes de niveaux par rapport à la référence Azalane®, ces dégradations sont faibles lorsqu'il est indiqué « dans la dispersion », ce qui signifie qu'ils ne diffèrent pas des résultats obtenus pour la référence Azalane® (à l'incertitude près).

[0051] Ces résultats montrent une variation des propriétés mécaniques en fonction de la structure du diisocyanate, et que l'HMDI reste le meilleur remplaçant à l'Isonate® M143, malgré un impact négatif sur le pelage. Notamment, certains desdits « monomères » diisocyanates (IPDI, MDCI et TMXDI) ont induit une baisse notable des propriétés mécaniques du propergol, se caractérisant notamment par une diminution de la contrainte S_m . Même avec 10 jours de cuisson supplémentaires, les propriétés mécaniques ainsi que le pelage n'étaient pas satisfaisants.

[0052] Les propriétés mécaniques des propergols obtenus avec les autres diisocyanates (1,4-phénylène diisocyanate, 1,8-octaméthylène diisocyanate, 1,4-CHDI et HMDI ou HDI), bien que plus basses que la référence, restaient dans la dispersion des mesures obtenues pour la référence Azalane®. Cependant, une dégradation notable du pelage a été observée avec chacun de ces « monomères ».

[0053] Ces travaux ont mis en évidence la difficulté à trouver un grade non CMR aussi performant que l'Isonate® M143.

EXEMPLES DE L'INVENTION :

[0054] Pour les essais illustrant l'invention, les propergols ont été préparés selon le protocole exposé ci-dessus en utilisant dans le système de réticulation, en lieu et place de l'Isonate® M143 :

- soit le Desmodur® N3400 (Covestro) : mélange de produits d'oligomérisation avec unités de structure uréthdione du HMDI, ayant un taux de HMDI (monomère libre) très faible (moins de 0,3% en masse), présentant une fonctionnalité moyenne de 2,5, une viscosité de 150 mPa.s à 23°C (méthode M014 - ISO - 3219/A.3), et un taux de NCO de 21,8%,
- soit le Desmodur® XP2860 « à base de HMDI » (Covestro) : mélange de produits d'oligomérisation type allophanate

EP 3 656 753 A1

du HMDI ayant un taux de HMDI (monomère libre) très faible (moins de 0,16% en masse), présentant une fonctionnalité moyenne de 2,5, une viscosité de 484 mPa.s élevée à 23°C (méthode M014 - ISO -3219/A.3), et un taux de NCO de 20%.

[0055] On résume dans le Tableau 3 ci-après les informations des systèmes de réticulation utilisés dans les exemples de l'invention.

[Table.3]

Nom commercial	Fournisseur	% monomère	Fonctionnalité moyenne	Viscosité à 25°C (mPas.s)
Référence : Isonate® M143	Dow Chemical	70% MDI	2,17	39*
HMDI	Aldrich	100% HMDI	2	3
Desmodur® N3400	Covestro	0,23% HMDI	2,5	152**
Desmodur® XP2860	Covestro	0,08% HMDI	2,5	484**
* Norme de viscosité : MDI-01-02				
** Norme de viscosité : DIN EN ISO 3219/A.3				

[0056] Les taux d'introduction des « diisocyanates » et « triisocyanates » ont été réglés pour atteindre des niveaux d'allongement et de contrainte similaires à ceux de la référence Azalane®, en ajustant :

- le rapport de pontage pour avoir :
Rp « di-NCO » + Rp « tri-NCO » = 1,2, et
- la fonctionnalité globale pour atteindre celle de la référence Azalane® : 2,69.

[0057] La vie de pot des pâtes de propergol de l'invention avec Desmodur® N3400 et Desmodur® XP2860 est supérieure à 24 heures.

[0058] Les propriétés mécaniques et les niveaux de pelage sont présentés dans le Tableau 4 ci-après.

[Table.4]

	Propriétés mécaniques sur éprouvettes CRB longues (de type « JANAF ») et pelage sur assemblage PT/lieur/propergol après 21 jours de cuisson à 40°C			
	E (MPa)	Sm (MPa)	em (%)	Pelage* (daN/cm)
Référence Azalane®	4,6	0,69	27	1,0 ± 0,1 (2)
Comparatif avec HMDI**	-10%	Dans la dispersion	Dans la dispersion	0,5 (1)
Invention avec Desmodur® N3400	4,6	0,64	26	1,0 (2)
Invention avec Desmodur® XP2860	4,7	0,68	32	1,1 (2)
* Les valeurs entre parenthèses indiquent le type de rupture lors du test de pelage				
** Voir les résultats présentés au Tableau 2				

[0059] On observe une augmentation notable du pelage caractérisant la bonne tenue mécanique de l'assemblage PT/lieur/propergol comparativement au résultat obtenu avec le monomère HMDI.

[0060] Le système de réticulation de l'invention présente les avantages suivants :

- une alternative non CMR qui permet de remplacer l'Isonate® M143 (CMR),
- des propriétés mécaniques et une tenue mécanique de l'assemblage PT/lieur/propergol préservées,

- l'absence d'impact défavorable sur la faisabilité et la performance énergétique, et
- une facilité de mise en œuvre à l'échelle industrielle.

5

Revendications

1. Procédé de préparation d'un produit pyrotechnique composite comprenant :

10 a) la mise à disposition des ingrédients constitutifs dudit produit pyrotechnique composite, lesdits ingrédients constitutifs comprenant :

- au moins un polyazoture de glycidyle à fonctions terminales hydroxyle, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 700 et 3000 g/mol,
- 15 - au moins un plastifiant énergétique,
- au moins un stabilisant dudit au moins un plastifiant énergétique,
- des charges énergétiques organiques de type nitramine,
- des agents de réticulation de type polyisocyanate,
- éventuellement des charges additionnelles choisies parmi des charges oxydantes et des mélanges de
- 20 charges oxydantes et de charges réductrices,
- éventuellement au moins un additif, dont au moins un catalyseur de réticulation ;

b) la constitution d'une pâte homogène, renfermant tous les ingrédients constitutifs du produit pyrotechnique recherché ;

25 c) la coulée de ladite pâte homogène obtenue dans au moins une structure ; et

d) le traitement thermique de ladite pâte homogène coulée dans ladite au moins une structure ;

caractérisé en ce que lesdits agents de réticulation consistent en des polyisocyanates aliphatiques :

- 30 - existant, pour plus de 99,6% en masse, avantageusement plus de 99,7% en masse, sous la forme d'oligomères et, pour moins de 0,4% en masse, avantageusement moins de 0,3% en masse, sous la forme d'au moins un monomère,
- présentant une fonctionnalité globale de 2,1 à 3,0, et
- utilisés en une quantité qui assure un rapport de pontage $R_p(NCO/OH)$ de 0,9 à 1,5.

35

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** lesdits oligomères sont des homopolymères et/ou des produits d'oligomérisation de type uréthane et/ou allophanate.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** lesdits agents de réticulation consistent en un mélange de polyisocyanates aliphatiques, à base d'une part de polyisocyanates sans ou avec unités de structure uréthane et/ou allophanate présentant une fonctionnalité moyenne supérieure à 2,1 et inférieure à 3,0, et à base, d'autre part, de polyisocyanates présentant une fonctionnalité moyenne supérieure à 3,0, et de préférence supérieure à 3,0 et inférieure à 4,0.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** lesdits polyisocyanates aliphatiques présentent le même motif isocyanate.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** ledit même motif isocyanate est le 1,6-diisocyanate d'hexaméthylène (HMDI ou HDI) ou l'isophoronediiisocyanate (IPDI), et de préférence le 1,6-diisocyanate d'hexaméthylène (HMDI ou HDI).

50

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé en ce que** lesdits agents de réticulation consistent en un mélange de polyisocyanates aliphatiques, à base d'une part de polyisocyanates avec unités de structure uréthane et/ou allophanate présentant une fonctionnalité moyenne d'environ 2,5 et à base, d'autre part, de polyisocyanates d'homopolymères du 1,6-diisocyanate d'hexaméthylène (HMDI ou HDI) présentant une fonctionnalité moyenne d'environ 3,5.

55

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le rapport de pontage $R_p(NCO/OH)$ desdits

agents de réticulation est de 1,0 à 1,4, de préférence de 1,1 à 1,3, et plus préférentiellement est égal à 1,2.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la fonctionnalité globale desdits agents de réticulation est de 2,5 à 3,0, et de préférence de 2,6 à 3,0.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) du polyazoture de glycidyle à fonctions terminales hydroxyle est comprise entre 1700 et 2300 g/mol.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** lesdites charges énergétiques organiques sont choisies parmi des charges d'hexogène (RDX), d'octogène (HMX), d'hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL 20), et leurs mélanges, et **en ce qu'**avantageusement elles consistent en des charges d'hexogène (RDX).

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** ledit au moins un plastifiant énergétique est de type nitrate et/ou nitramine ;

en ce que ledit au moins un plastifiant énergétique est avantageusement choisi parmi :

- les esters nitriques, tels que le dinitrate de diéthylène glycol (DEGDN), le dinitrate de triéthylène glycol (TEGDN), le trinitrate de butanetriol (BTTN), le trinitrate de triméthyloléthane (TMETN), la nitroglycérine et leurs mélanges ;
- les nitramines, telles qu'un mélange de 2,4-dinitro-2,4-diazapentane, de 2,4-dinitro-2,4-diaza-hexane et de 3,5-dinitro-3,5-diazaheptane, les nitrato éthyl nitramines, notamment la méthyl-2-nitratoéthyl nitramine (méthyl-NENA) et l'éthyl-2-nitratoéthyl nitramine (éthylNENA), et leurs mélanges ; et
- les mélanges desdits esters nitriques et nitramines ;

en ce que ledit au moins un plastifiant énergétique consiste très avantageusement en un mélange de trinitrate de butanetriol (BTTN) et de trinitrate de triméthyloléthane (TMETN).

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** ledit au moins un stabilisant dudit au moins un plastifiant énergétique est choisi parmi les amines aromatiques, les esters d'acide gras époxydés et leurs mélanges, et **en ce que** ledit au moins un stabilisant dudit au moins un plastifiant énergétique est avantageusement choisi parmi la 2-nitrodiphénylamine (2-NDPA), la N-méthylparanitroaniline (MNA) et leurs mélanges.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** lesdits ingrédients constitutifs comprennent des charges oxydantes, avantageusement des charges de perchlorate d'ammonium, et des charges réductrices, avantageusement des charges d'aluminium.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** lesdits ingrédients constitutifs comprennent au moins un additif, notamment choisi parmi les catalyseurs de réticulation, les catalyseurs balistiques, les auxiliaires de fabrication, les anti-lueurs et les agents de liaison liant/charges.

15. Produit pyrotechnique composite renfermant des charges énergétiques organiques de type nitramine dans un liant plastifié, ledit liant plastifié comprenant au moins un polyazoture de glycidyle à fonctions terminales hydroxyle, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 700 et 3000 g/mol, réticulé via ses fonctions hydroxyle par des polyisocyanates aliphatiques, au moins un plastifiant énergétique et au moins un stabilisant dudit au moins un plastifiant énergétique, susceptible d'être obtenu par le procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes.

16. Produit pyrotechnique composite selon la revendication 15, dont ledit au moins un polyazoture de glycidyle à fonctions terminales hydroxyle réticulé est un réseau tridimensionnel essentiellement formé d'unités structurales :

- de type A : dont le précurseur consiste en ledit au moins polyazoture de glycidyle à fonctions terminales hydroxyle, et
- de type B : dont les précurseurs consistent en lesdits oligomères du polyisocyanate(s) aliphatique(s).



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 19 21 1106

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	EP 0 576 326 A1 (LIVBAG SNC [FR]) 29 décembre 1993 (1993-12-29) * page 4, lignes 16-19 et 25-49; page 5, lignes 13-16 et 27-33; revendications 1, 5 *	1-16	INV. C06B45/10
A,D	FR 3 027 598 A1 (HERAKLES [FR]) 29 avril 2016 (2016-04-29) * revendications 1, 7; tableau 1 *	1-16	
A	FR 3 059 725 A1 (AIRBUS SAFRAN LAUNCHERS SAS [FR]) 8 juin 2018 (2018-06-08) * page 15, ligne 29 - ligne 36 *	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C06B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		31 mars 2020	Kappen, Sascha
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 19 21 1106

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.
31-03-2020

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0576326 A1	29-12-1993	DE 69305793 D1	12-12-1996
		DE 69305793 T2	28-05-1997
		EP 0576326 A1	29-12-1993
		FR 2692257 A1	17-12-1993
		JP H0669916 B2	07-09-1994
		JP H0692770 A	05-04-1994
FR 3027598 A1	29-04-2016	EP 3212593 A1	06-09-2017
		FR 3027598 A1	29-04-2016
		JP 6510641 B2	08-05-2019
		JP 2018500260 A	11-01-2018
		KR 20170101898 A	06-09-2017
		PL 3212593 T3	30-11-2018
		US 2017320787 A1	09-11-2017
		WO 2016066946 A1	06-05-2016
FR 3059725 A1	08-06-2018	AUCUN	

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

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

- FR 3027598 [0004]