



(11) **EP 3 753 916 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**23.12.2020 Bulletin 2020/52**

(51) Int Cl.:  
**C06B 23/00 (2006.01) C06B 45/10 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **20177807.3**

(22) Date de dépôt: **02.06.2020**

(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: **03.06.2019 FR 1905834**

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

(72) Inventeurs:  
• **LAFARGE, Jérôme**  
**91260 JUVISY-SUR-ORGE (FR)**  
• **MORIN, Fabienne**  
**91160 SAULX LES CHARTREUX (FR)**

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

(54) **PRODUIT PYROTECHNIQUE COMPOSITE**

(57) L'invention concerne un produit pyrotechnique composite renfermant des charges énergétiques organiques dans un liant plastifié, comprenant un polymère énergétique réticulé et au moins un plastifiant énergétique, ledit polymère énergétique réticulé consistant en un polyazoture de glycidyle (PAG), ayant une masse molé-

culaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 700 et 3000 g/mol, obtenu par réticulation, via ses fonctions terminales hydroxyles, avec au moins un agent de réticulation de type polyisocyanate, en présence de 150 ppm à 500 ppm d'au moins un catalyseur de réticulation.

**EP 3 753 916 A1**

**Description****Domaine de l'invention**

5 **[0001]** La présente invention concerne des produits pyrotechniques composites, convenant notamment comme propergols solides pour chargements propulsifs de missiles tactiques. Ces produits pyrotechniques composites présentent de bonnes propriétés mécaniques à froid et à température ambiante.

**Etat de la technique**

10 **[0002]** Les propergols solides sont utilisés pour la propulsion de fusées ou de missiles. On peut notamment citer à cet égard les propergols double-base et les propergols composites. Un propergol solide de type composite comprend des charges solides pulvérulentes (charges oxydantes, avec, éventuellement en sus, des charges réductrices) ainsi que divers additifs, notamment des additifs de faisabilité et des additifs de performance, dans un liant généralement plastifié (une matrice polymère solide - un polymère réticulé - énergétique ou non, généralement plastifiée). Le liant est typiquement obtenu à partir d'un polymère liquide (« réticulable »), présentant des terminaisons chimiquement réactives, aptes à être réticulées par au moins un agent de réticulation (au moins bi-fonctionnel) lui aussi liquide. On introduit en fait généralement dans un tel polymère liquide, suivant un ordre approprié, au moins un plastifiant et les autres ingrédients du propergol, à l'exception dudit au moins un agent de réticulation (et d'au moins un catalyseur de réticulation, si un tel

20 au moins un catalyseur de réticulation (généralement très sensible à l'humidité) est utilisé, puis finalement ledit au moins un agent de réticulation (et ledit éventuel au moins un catalyseur de réticulation utilisé). Le polymère chargé est alors traité thermiquement (« cuit ») à une température compatible avec les matériaux énergétiques (charges *a minima*) présents. Le polymère réticulé constitue, avec le(s) plastifiant(s) présent(s), le liant plastifié, qui enrobe tous les ingrédients et notamment les charges pulvérulentes, pour former finalement un corps solide. Des propergols solides convenant pour les moteurs de fusées sont décrits dans la demande de brevet WO 2016/066945. Des propergols solides convenant pour les missiles sont décrits dans la demande de brevet WO 2018/055312. D'autres propergols solides sont décrits dans les demandes CN-A-107 721 784, KR-A-2010 0035522 et CN-A-107 879 868; dans les deux premiers documents, les propergols contiennent 500 ppm de catalyseur de réticulation, alors que dans le troisième document les propergols contiennent une faible quantité (10 à 20% en masse) de charges énergétiques.

30 **[0003]** Les objectifs recherchés pour les propergols solides sont généralement les suivants :

- des performances énergétiques élevées sans particule, à fumée réduite, à température de combustion modérée ;
- des propriétés balistiques adaptées à une large gamme d'applications tactiques ;
- des produits de combustion compatibles avec les concepts avancés (vannage) ;
- 35 - un excellent comportement en vieillissement, respectueux de l'environnement, non sensible à l'électricité statique.

**[0004]** La mise au point de nouveaux propergols solides requiert un équilibre subtil afin de ne pas améliorer une propriété donnée au détriment d'une autre propriété. Ainsi baisser le taux de plastifiant du liant peut conduire à une baisse de performance énergétique ; de même le choix de l'agent de réticulation peut avoir un impact sur les propriétés énergétiques.

40 **[0005]** L'objectif de la présente invention est de mettre à disposition des produits pyrotechniques composites qui possèdent de bonnes propriétés mécaniques sur une large gamme de températures, et en particulier à froid et à température ambiante.

**Résumé de l'invention**

**[0006]** Il a été mis en évidence, contre toute attente, qu'il est possible d'obtenir des produits pyrotechniques composites ayant des propriétés mécaniques améliorées, sans impact sur leurs performances énergétiques, en augmentant la quantité de catalyseur de réticulation utilisée.

50 **[0007]** Ainsi selon un aspect, l'invention concerne un produit pyrotechnique composite renfermant des charges énergétiques organiques dans un liant plastifié, comprenant un polymère énergétique réticulé et au moins un plastifiant énergétique, ledit polymère énergétique étant réticulé en présence de 150 à 500 ppm d'au moins un catalyseur de réticulation.

**[0008]** Selon un autre aspect, l'invention concerne un procédé de préparation dudit produit pyrotechnique composite.

55 **[0009]** Selon un autre aspect l'invention concerne l'utilisation dudit produit pyrotechnique composite comme propergol solide d'un chargement propulsif d'un missile, notamment d'un missile tactique.

## Brève description de la figure

**[0010]** La figure 1 représente l'allongement à la rupture et la capacité mécanique d'un produit pyrotechnique composite représentatif de l'invention.

## Description de l'invention

**[0011]** Selon un aspect, la présente invention concerne de nouveaux produits pyrotechniques composites, présentant d'excellentes propriétés mécaniques. Ces produits composites sont du type à liant énergétique réticulé renfermant des charges énergétiques organiques. Plus précisément, les produits composites conformes à l'invention renferment des charges énergétiques organiques dans un liant plastifié, comprenant un polymère énergétique réticulé et au moins un plastifiant énergétique. De façon caractéristique :

- le polymère énergétique réticulé consiste en un polyazoture de glycidyle (PAG), ayant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 700 et 3000 g/mol, obtenu par réticulation, via ses fonctions terminales hydroxyles, à l'aide d'au moins un agent de réticulation de type polyisocyanate, en présence d'environ 150 ppm à environ 500 ppm d'au moins un catalyseur de réticulation.

**[0012]** La nature du liant (celle de son polymère précurseur (énergétique)) constitue l'un des éléments importants de l'invention. La quantité de catalyseur de réticulation utilisée constitue un autre élément important de l'invention.

**[0013]** En référence à la nature du liant (liant énergétique donc), plus particulièrement à celle de son polymère précurseur (polyazoture de glycidyle hydroxytélechélique), on peut ajouter ce qui suit.

**[0014]** 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.

**[0015]** Le polymère énergétique précurseur du liant des produits de l'invention est donc un polyazoture de glycidyle (PAG) qui présente des fonctions terminales hydroxy (un PAG hydroxytélechélique), d'où 1) ses propriétés énergétiques et 2) sa capacité à être réticulé avec les agents de réticulation de type polyisocyanate.

**[0016]** 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 (énergétiques organiques) et en référence à la teneur relative du liant réticulé en agent(s) de réticulation), masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 700 et 3000 g/mol, avantageusement entre 1700 et 2300 g/mol.

**[0017]** Les agents de réticulation, de type polyisocyanate (au moins bifonctionnels), convenant à la réticulation d'un tel polyazoture de glycidyle (PAG) hydroxytélechélique sont connus *per se*. Il peut notamment s'agir de di- ou triisocyanates. Il s'agit avantageusement de polyisocyanates, liquides, choisis parmi le toluène diisocyanate (TDI), l'isophorone diisocyanate (IPDI), le dicyclohexylméthylène diisocyanate (MDCI), l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), le trimère dudit hexaméthylène diisocyanate (notamment commercialisé par la société Bayer sous la dénomination commerciale Desmodur® N 3300), le biuret trihexane isocyanate (BTHI), le 3,5,5-triméthyl-1,6-hexaméthylène diisocyanate et leurs mélanges. De façon particulièrement préférée, on utilise le trimère de l'hexaméthylène diisocyanate.

**[0018]** Lesdits agents de réticulation sont conventionnellement utilisés en quantité nécessaire et suffisante, pour assurer la réticulation du polymère (non excessive pour ne pas polluer le produit réticulé obtenu). Ils sont conventionnellement utilisés en une quantité telle que le rapport de pontage (NCO (de l'agent de réticulation) /OH (du polymère)) soit compris entre environ 0,8 et environ 1,4, avantageusement entre environ 0,8 et environ 1,1.

**[0019]** Le polymère énergétique réticulé représente généralement de 9 à 14 % en masse de la composition totale des produits pyrotechniques composites de l'invention.

**[0020]** On a bien compris que l'intérêt de l'invention repose sur le niveau de réticulation du polymère précurseur de liant, énergétique, ce niveau résultant de la quantité de catalyseur de réticulation utilisée, à savoir environ 150 ppm à environ 500 ppm, avantageusement environ 150 ppm à environ 400 ppm, très avantageusement environ 200 ppm à environ 400 ppm. Il sera noté ici que la quantité de catalyseur de réticulation est exprimée relativement à la masse de produit pyrotechnique composite. Le catalyseur de réticulation est avantageusement choisi parmi le triphénylbismuth ( $\text{Bi}\Phi_3$ ), le dibutyldilaurate d'étain (DBTL), et leurs mélanges. Dans un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur de réticulation est un mélange de triphénylbismuth et de dibutyldilaurate d'étain, avantageusement dans un rapport massique allant de environ 75:25 à environ 95:5, par exemple 75:25, 80:20, 85:15, 90:10 ou 95:5.

**[0021]** De façon conventionnelle, au liant énergétique, est associé au moins un plastifiant énergétique. Le(s) plastifiant(s) énergétique(s) en cause est(sont) avantageusement de type nitrate et/ou nitramine. Le(s) plastifiant(s) énergétique(s) en cause est(sont) très avantageusement choisi(s) parmi le dinitrate de diéthylène glycol (DEGDN) ; le dinitrate de triéthylène glycol (TEGDN) ; le trinitrate de butanetriol (BTTN) ; le trinitrate de triméthyloléthane (TMETN) ; un mélange de 2,4-dinitro-2,4-diaza-pentane, de 2,4-dinitro-2,4-diaza-hexane et de 3,5-dinitro-3,5-diaza-heptane (et tout particuliè-

rement le DNDA 5,7) ; les nitrato éthyl nitramines (notamment le méthyl-2-nitratoéthyl nitramine (méthylNENA) et l'éthyl-2-nitratoéthyl nitramine (éthylNENA)) ; et leurs mélanges.

**[0022]** Le(s) plastifiant(s) des produits pyrotechniques de l'invention représente(nt) généralement de 10 à 30 % en masse, plus généralement de 15 à 25 % en masse, de la composition totale desdits produits.

**[0023]** Les charges énergétiques présentes sont des charges organiques.

**[0024]** Les charges énergétiques organiques en cause ne sont pas *per se* originales. Il s'agit de charges énergétiques organiques connues *per se* et, pour la plupart, déjà conditionnées selon l'art antérieur dans des liants polymériques énergétiques réticulés (notamment de type PAG). Il s'agit avantageusement de charges d'hexogène (RDX), d'octogène (HMX), d'hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL20), de nitroguanidine (NGU), d'éthylène dinitramine (EDNA), de dinitramide de N-guanylurée (FOX 12 (GUDN)), de 1,1-diamino-2,2-dinitro éthylène (FOX 7 (DADE)), de 5,5'-azotétrazolate de bis(triaminoguanidinium) (TAGZT), de 5,5'-azotétrazolate de dihydrazinium (DHDZT), de 5,5'-bis(tétrazoly)hydrazine (HBT), de bis(2,2-dinitropropyl) nitramine (BDNPN), d'un nitropyrazole ou d'un mélange de ces charges (énergétiques organiques).

**[0025]** Au sein des produits pyrotechniques composites de l'invention, on trouve donc un type de charge énergétique, avantageusement choisi parmi la liste ci-dessus, ou un mélange d'au moins deux types de charge énergétique, avantageusement choisis parmi la liste ci-dessus.

**[0026]** De façon préférée, on y trouve des charges énergétiques de RDX et/ou HMX, de façon plus préférée, des charges énergétiques de RDX ou de HMX.

**[0027]** L'utilisation de charges d'hexogène et/ou de charges d'octogène est particulièrement préconisée dans la mesure où ces deux types de charges offrent un très satisfaisant compromis : sécurité/pouvoir énergétique.

**[0028]** Les charges énergétiques organiques se présentent conventionnellement sous la forme de grains solides, répartis de façon homogène au sein du liant réticulé plastifié. Ces grains solides présentent opportunément, de façon connue *per se*, plusieurs distributions granulométriques.

**[0029]** Les charges énergétiques organiques des produits pyrotechniques composites de l'invention représentent généralement de 50 à 70 % en masse, plus généralement de 55 à 65 % en masse, de la composition totale desdits produits. On a compris que lesdits produits sont à fort taux de charge.

**[0030]** Il est à noter que la présence de charges métalliques (d'aluminium, notamment), au sein du liant plastifié des produits pyrotechniques composites de l'invention, est, elle, généralement exclue. De telles charges métalliques sont en effet susceptibles de générer des particules lors de leur combustion, i.e. de générer des fumées primaires. La présence de charges énergétiques inorganiques (de perchlorate d'ammonium, notamment), au sein du liant plastifié des produits pyrotechniques de l'invention, n'est pas souhaitée mais ne saurait être totalement exclue. En tout état de cause, de telles charges énergétiques inorganiques, présentes, le sont obligatoirement en faible quantité (< 4 % en masse). Elles peuvent être considérées comme des additifs balistiques (voir ci-après). Leur présence peut être opportune, en référence aux propriétés balistiques recherchées du produit.

**[0031]** Les produits pyrotechniques composites de l'invention sont par ailleurs susceptibles de renfermer, et renferment généralement, dans leur liant (polymère précurseur réticulé), outre les plastifiant(s) et charges énergétiques organiques, au moins un additif balistique. On peut plus justement parler d'au moins un autre additif balistique, le catalyseur de réticulation pouvant tout à fait s'analyser comme un additif à part entière. Les catalyseurs de réticulation ont été présentement isolés des autres additifs, dans la mesure où ils sont présents en référence au problème technique présentement considéré.

**[0032]** Parmi les additifs balistiques opportunément présents, on privilégie les additifs conventionnels ci-après : les agents de stabilisation du(des) plastifiant(s) énergétique(s) présent(s), les catalyseurs balistiques et les agents anti-lueur. Ainsi, selon une variante avantageuse, les produits pyrotechniques composites de l'invention renferment donc dans leur composition, outre le polymère (PAG) réticulé, les plastifiant(s) et les charges énergétiques organiques, au moins un additif balistique ; ledit au moins un additif balistique comprenant au moins un agent de stabilisation du(des) plastifiant(s) présent(s) et/ou au moins un catalyseur balistique et/ou au moins un agent anti-lueur. A titre d'agent de stabilisation du(des) plastifiant(s) on peut citer les amines aromatiques, telles notamment la 2-nitrodiphénylamine (2-NDPA) et la N-méthylparanitroaniline (MNA). Présent, il l'est généralement à une teneur d'environ 1 % en masse. A titre de catalyseur balistique on peut citer les catalyseurs balistiques conventionnels, tels notamment les sels et oxydes de plomb, et le citrate de bismuth. Ledit citrate de bismuth, en raison notamment de sa moindre toxicité, est préféré. Ledit au moins un catalyseur balistique est généralement présent dans la composition des produits pyrotechniques de l'invention à une teneur d'environ 1% à environ 6 % en masse, très généralement à une teneur d'environ 3% à environ 5% en masse. A titre d'agent anti-lueur, on peut citer des composés à base de métaux alcalins, sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,...) et surtout potassium ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$ , etc.). De manière avantageuse, l'agent anti-lueur est de la cryolite de potassium (= le fluorure de potassium et d'aluminium ;  $(\text{K}_3\text{AlF}_6)$ ), du tartrate de potassium monobasique ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$ ) (ledit tartrate de potassium monobasique pouvant être sous forme d'énantiomère L- ou D- ou sous forme racémique. Ces sels spécifiques de potassium sont disponibles commercialement, à des granulométries conventionnelles (poudres avec des grains présentant généralement un  $d_{50}$  entre 1 et 300  $\mu\text{m}$ ). Présent, l'agent anti-lueur l'est généralement à

une teneur d'environ 1% à environ 5% en masse.

**[0033]** D'autres additifs balistiques susceptibles d'être présents dans la composition des produits pyrotechniques composites de l'invention peuvent notamment consister en des charges énergétiques inorganiques (voir ci-dessus).

**[0034]** Les additifs balistiques éventuellement présents (au vu des propos ci-dessus, on a compris que généralement plusieurs types d'additif sont présents) représentent généralement au maximum environ 10 % en masse de la composition des produits pyrotechniques composites de l'invention. Ils représentent très généralement environ 0,1% à environ 10 % en masse (souvent environ 1,5% à environ 10 % en masse) de la composition desdits produits pyrotechniques composites de l'invention.

**[0035]** Dans un mode de réalisation, la composition des produits pyrotechniques composites de l'invention, exprimée en pourcentages massiques, renferme :

- de environ 50% à environ 70%, avantageusement de environ 55% à environ 65%, de charges énergétiques organiques,
- de environ 9% à environ 4 % de polymère énergétique (de type PAG hydroxytéléchélique) réticulé (*via* ses fonctions terminales hydroxy par au moins un polyisocyanate),
- de environ 10% à environ 30%, avantageusement de environ 15% à environ 25%, d'au moins un plastifiant énergétique,
- de 0 à environ 10%, avantageusement de environ 0,1% à environ 10%, d'au moins un additif balistique.

**[0036]** On comprend que les plages avantageuses indiquées ci-dessus peuvent tout à fait être considérées indépendamment les unes des autres. De préférence, elles le sont en combinaison les unes avec les autres.

**[0037]** Dans le cadre de ce mode de réalisation, ladite composition est généralement exempte de tout autre ingrédient (notamment de toute charge métallique) et consiste donc en les ingrédients listés ci-dessus, présents en les quantités indiquées ci-dessus.

**[0038]** La préparation des produits pyrotechniques composites conformes à l'invention ne pose pas de difficultés particulières. Elle peut notamment être mise en œuvre par le procédé précisé ci-après, qui constitue un autre aspect de l'invention. Il s'agit d'un procédé par analogie, qui, de façon caractéristique, fait intervenir le au moins un catalyseur de réticulation, dans la préparation d'un propergol avec liant de type PAG hydroxytéléchélique réticulé.

**[0039]** La présente invention concerne donc aussi un procédé de préparation d'un produit pyrotechnique composite, tel que décrit ci-dessus. Ce procédé comprend :

- la constitution d'une pâte homogène par

a) incorporation, avec agitation, à une température comprise entre environ 35°C et environ 55°C, dans un polyazoture de glycidyle adéquat (PAG hydroxytéléchélique présentant une masse moléculaire en nombre telle que précisée ci-dessus), d'au moins un plastifiant énergétique, des charges énergétiques organiques et des autres ingrédients constitutifs du produit pyrotechnique composite recherché à l'exception d'un quelconque agent de réticulation et d'un quelconque catalyseur de réticulation, et

b) agitation du mélange résultant, sous vide partiel, à une température comprise entre environ 35°C et environ 55°C ;

- l'incorporation dans ladite pâte homogène constituée, sous vide partiel et à une température comprise entre environ 35°C et environ 55°C, dudit au moins un agent de réticulation et d'environ 150 ppm à environ 500 ppm dudit au moins un catalyseur de réticulation, suivie d'une agitation du mélange constitué ;
- la coulée dudit mélange constitué dans au moins une structure ; et
- le traitement thermique dudit mélange constitué agité coulé dans ladite au moins une structure.

**[0040]** Le vide partiel mentionné est destiné au dégazage du milieu au-dessus duquel il est appliqué. Il est généralement d'environ 10 mm Hg. On note incidemment qu'il n'est pas forcément d'intensité constante.

**[0041]** Le traitement thermique (de réticulation (du PAG hydroxytéléchélique)) est généralement mis en œuvre à une température comprise entre environ 30°C et environ 60°C ( $30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 60^{\circ}\text{C}$ ), pendant plusieurs jours.

**[0042]** Les produits pyrotechniques composites conformes à l'invention conviennent notamment comme propergols solides pour chargements propulsifs de missiles, en particulier de missiles tactiques. Leur utilisation à cette fin est particulièrement préconisée. Elle fait partie intégrante de la présente invention.

**[0043]** Les produits pyrotechniques composites conformes à l'invention présentent notamment les avantages suivants :

- ils possèdent d'excellentes propriétés mécaniques à froid et à température ambiante, sans baisse de performance

énergétique ;

- ils peuvent être fabriqués de manière satisfaisante et compatible avec une montée en maturité à échelle industrielle.

**[0044]** L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples ci-après, donnés à titre purement illustratif.

### Exemple 1

**[0045]** Dans un malaxeur, on a introduit du polyazoture de glycidyl (PAG) hydroxytélchélique (commercialisé par la société EURENCO (Mn = 1900 g/mol) puis des plastifiants (BTTN/TMETN, mélange 30/70 massique), des agents de stabilisation (MNA/2-NDPA, mélange 75/25 massique) desdits plastifiants et des additifs balistiques. Le mélange a été malaxé durant 15 min à une température de 40°C. On a ensuite ajouté audit mélange, sous agitation, les charges énergétiques organiques (mélange en masse de 2/3 RDX 0-100 et de 1/3 RDX M3C) par portion, puis le catalyseur balistique (citrate de bismuth) par portions. L'agitation a alors été poursuivie pendant 2h30, toujours à la température de 40°C et sous un vide de 10 mm de Hg (qui a permis le dégazage du milieu), pour l'obtention d'une pâte homogène. Le catalyseur de réticulation (20 ppm DBTL + 200 ppm Bi $\phi_3$ ) a alors été ajouté à ladite pâte homogène et le milieu a encore été agité 30 min avant l'addition de l'agent de réticulation du liant (trimère de l'hexaméthylène diisocyanate commercialisé par la société Bayer sous la dénomination commerciale Desmodur®N 3300). Le milieu a encore été agité 15 min (toujours à 40°C et sous vide). On a ainsi obtenu 2 kg de pâte de propergol, dont la composition est indiquée dans le tableau 1. On a prélevé un échantillon de chacune des pâtes de propergol ainsi préparées pour la détermination de la vie de pot. Le reste de la pâte de propergol a alors été coulé dans une structure adaptée puis soumis à un traitement thermique (cuisson à une température de 50°C pendant 14 jours).

### Exemple comparatif

**[0046]** On a répété le mode opératoire de l'exemple 1 mais en utilisant comme catalyseur de réticulation un mélange de 5 ppm de DBTL et de 50 ppm de Bi $\phi_3$ . La composition de la pâte de propergol obtenue est indiquée dans le tableau 1.

Tableau 1

| Composé (% masse)    | Ex.1    | Ex. comp |
|----------------------|---------|----------|
| PAG                  | 9,0     | 9,0      |
| BTTN/TMETN           | 20,2    | 20,2     |
| MNA/2-NDPA           | 0,7     | 0,7      |
| RDX                  | 61,5    | 61,5     |
| Citrate de Bi        | 4       | 4        |
| DBTL                 | 20 ppm  | 5 ppm    |
| Bi $\phi_3$          | 200 ppm | 50 ppm   |
| Additifs balistiques | 2,6     | 2,5      |
| Desmodur® N 3300     | 2,0     | 2,1      |

### Exemple 2

**[0047]** La vie de pot (qui permet d'apprécier la faisabilité du procédé d'obtention des propergols) a été déterminée par la mesure de la viscosité de la pâte de propergol en cause (renfermant l'agent de réticulation et le catalyseur de réticulation) au cours du temps, au moyen d'un viscosimètre Brookfield (avec le corps n°3 (mobile C) mis en rotation à 1 tour/min), à une température de 40°C. On a relevé le temps pour lequel la viscosité a atteint 1500 Pa.s, afin de déterminer si le propergol répondait au critère d'industrialisation, c'est-à-dire si ledit temps relevé était supérieur à 10 h. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2

|            | Ex.1  | Ex. comp |
|------------|-------|----------|
| Vie de pot | > 20h | ≈ 70h    |

## Exemple 3

**[0048]** On a évalué les différentes propriétés mécaniques des blocs de propergols obtenus selon les exemples ci-dessus sur une large gamme de température: module d'élasticité (E), contrainte (Sm), allongement à la rupture (em) et capacité mécanique (représentée par le produit Sm\*em) en fonction de  $t/a_T$  (équivalence temps-température). Les mesures ont été effectuées par tractions uniaxiales conformément à la Norme NFT70-315.

**[0049]** Les résultats sont présentés dans le tableau 3 ci-après et sur la figure 1.

Tableau 3

|                         |          | Ex.1 | Ex. comp |
|-------------------------|----------|------|----------|
| <b>+ 20°C 50 mm/min</b> | E (Mpa)  | 8,8  | 4,1      |
|                         | Sm (Mpa) | 0,74 | 0,50     |
|                         | em (%)   | 42   | 40       |
|                         | Sm/E     | 0,08 | 0,12     |
|                         | Sm*em    | 31   | 20       |
| <b>-20°C 50 mm/min</b>  | E (Mpa)  | 13,0 | 7,2      |
|                         | Sm (Mpa) | 0,99 | 0,73     |
|                         | em (%)   | 36   | 33       |
|                         | Sm/E     | 0,08 | 0,12     |
|                         | Sm*em    | 36   | 24       |
| <b>-20°C 500 mm/min</b> | E (Mpa)  | 21,6 | 14,2     |
|                         | Sm (Mpa) | 1,45 | 1,37     |
|                         | em (%)   | 40   | 33       |
|                         | Sm/E     | 0,07 | 0,10     |
|                         | Sm*em    | 58   | 45       |
| <b>-46°C 500 mm/min</b> | E (Mpa)  | 869  | 342      |
|                         | Sm (Mpa) | 11,4 | 11,6     |
|                         | em (%)   | 8    | 6        |
|                         | Sm/E     | 0,01 | 0,03     |
|                         | Sm*em    | 91   | 64       |

**[0050]** On peut constater à la lecture du tableau ci-dessus qu'une augmentation significative de la quantité de catalyseur de réticulation lors de la préparation de la pâte de propergol (x4) se traduit par une hausse notable de la contrainte Sm et du module E à +20°C pour une vitesse de traction de 50 mm/min sans pour autant dégrader l'allongement em. La capacité mécanique est donc nettement améliorée. A froid (-20°C à 5 mm/min et -20°C à 500 mm/min), l'effet constaté est encore plus intéressant : l'augmentation de la contrainte et du module se cumule avec celle de l'allongement. La figure 1 montre l'ordre de grandeur des gains sur l'allongement et la capacité mécanique pour les différentes conditions testées.

## Revendications

- Produit pyrotechnique composite renfermant des charges énergétiques organiques dans un liant plastifié, comprenant un polymère énergétique réticulé et au moins un plastifiant énergétique, ledit polymère énergétique réticulé consistant en un polyazoture de glycidyle (PAG), ayant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 700 et 3000 g/mol, obtenu par réticulation, via ses fonctions terminales hydroxyles, avec au moins un agent de réticulation de type polyisocyanate, en présence de 150 ppm à 400 ppm d'au moins un catalyseur de réticulation, les charges énergétiques organiques représentant de 50 à 70 % en masse de la composition du produit pyrotechnique

composite.

2. Produit pyrotechnique composite selon la revendication 1, dans lequel le polyazoture de glycidyle (PAG) a une masse moléculaire en nombre (Mn) comprise entre 1700 et 2300 g/mol.

3. Produit pyrotechnique composite selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel ledit au moins un plastifiant énergétique est de type nitrate et/ou nitramine.

4. Produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel lesdites charges énergétiques organiques sont choisies parmi les charges d'hexogène, les charges d'octogène, et les mélanges de telles charges.

5. Produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le catalyseur de réticulation est choisi parmi le dibutyldilaurate d'étain, le triphénylbismuth et leurs mélanges.

6. Produit pyrotechnique selon la revendication 5, dans lequel le catalyseur de réticulation est un mélange de triphénylbismuth et de dibutyldilaurate d'étain.

7. Produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la quantité de catalyseur de réticulation est de 200 ppm à 400 ppm.

8. Produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, qui renferme en outre au moins un additif balistique.

9. Produit pyrotechnique composite selon la revendication 8, dans lequel ledit au moins un additif balistique est choisi parmi un agent de stabilisation du ou des plastifiant(s) énergétique(s), un catalyseur balistique et leurs mélanges.

10. Produit pyrotechnique composite selon la revendication 8 ou la revendication 9, qui renferme du citrate de bismuth comme catalyseur balistique.

11. Produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dont la composition, exprimée en pourcentages massiques, renferme :

- de 50 à 70 %, avantageusement de 55 à 65 %, de charges énergétiques organiques,
- de 9 à 14 % de polymère énergétique réticulé,
- de 10 à 30 %, avantageusement de 15 à 25 %, de plastifiant(s) énergétique(s),
- de 0 à 10 %, avantageusement de 0,1 à 10 %, d'au moins un additif balistique.

12. Utilisation du produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comme propergol solide d'un chargement propulsif d'un missile, notamment d'un missile tactique.

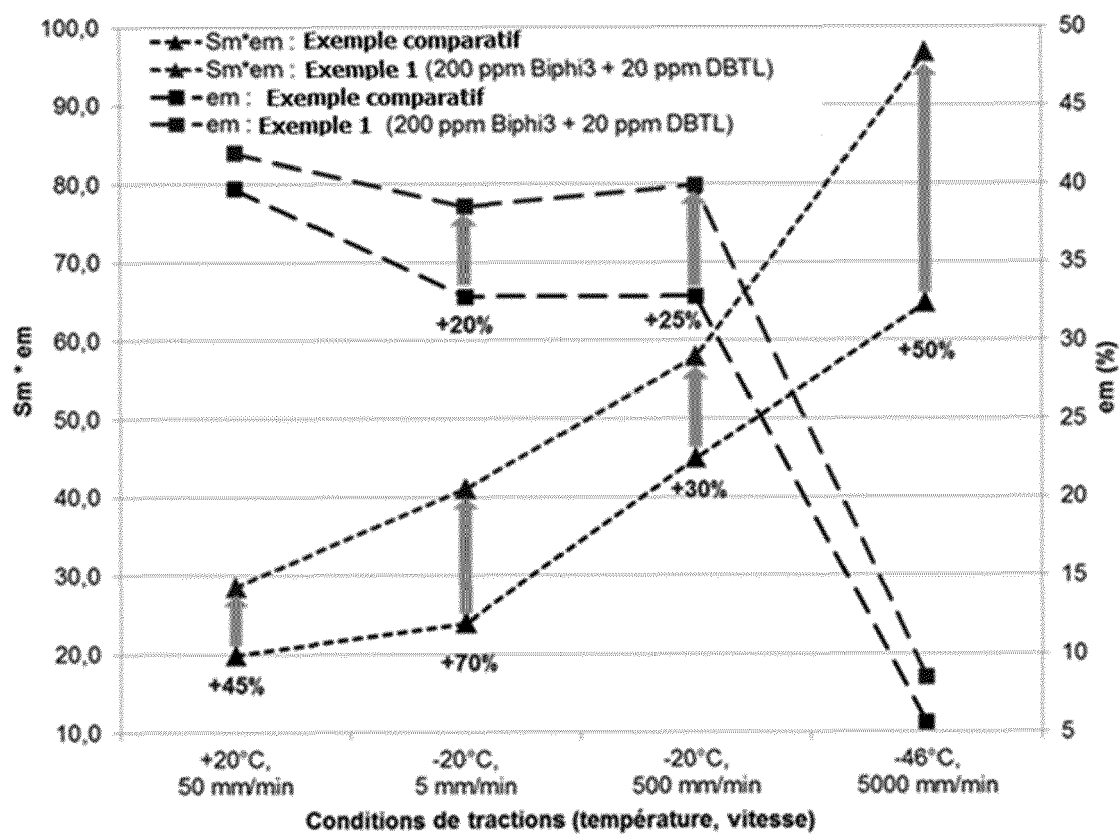
13. Procédé de préparation d'un produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, qui comprend :

- la constitution d'une pâte homogène par

- a) incorporation, à une température comprise entre 35°C et 55°C, dans ledit polyazoture de glycidyle, dudit au moins un plastifiant énergétique, des charges énergétiques organiques et des autres ingrédients constitutifs du produit pyrotechnique composite recherché à l'exception d'un quelconque agent de réticulation et d'un quelconque catalyseur de réticulation, et
- b) agitation du mélange résultant, sous vide partiel, à une température comprise entre 35°C et 55°C ;

- l'incorporation dans ladite pâte homogène constituée, sous vide partiel et à une température comprise entre 35°C et 55°C, dudit au moins un agent de réticulation et d'au moins un catalyseur de réticulation, suivie d'une agitation du mélange constitué ;
- la coulée dudit mélange constitué agité dans au moins une structure ; et
- le traitement thermique dudit mélange constitué agité coulé dans ladite au moins une structure.

[Fig.1]





## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 20 17 7807

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,D                                                                                                                                                                                                                                                                  | CN 107 721 784 A (HUBEI INST AEROSPACE CHEMOTECHNOLOGY)<br>23 février 2018 (2018-02-23)<br>* alinéa [0006]; exemples 1, 4 *        | 1-13                                                                                                                                                                                                                                                            | INV.<br>C06B23/00<br>C06B45/10               |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 2010 0035522 A (AGENCY DEFENSE DEV [KR]) 5 avril 2010 (2010-04-05)<br>* alinéas [0001], [0012]; exemples 1, 2 *                 | 1-13                                                                                                                                                                                                                                                            |                                              |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                                                  | CN 107 879 868 A (HUBEI INST AEROSPACE CHEMOTECHNOLOGY) 6 avril 2018 (2018-04-06)<br>* alinéas [0004], [0041]; exemple 1 *         | 1-13                                                                                                                                                                                                                                                            |                                              |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                                                  | WO 2018/055312 A1 (ARIANEGROUP SAS [FR]) 29 mars 2018 (2018-03-29)<br>* exemples;<br>page 21, ligne 17 - ligne 20; exemples 1, 2 * | 1-13                                                                                                                                                                                                                                                            |                                              |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                                                  | WO 2016/066945 A1 (HERAKLES [FR]) 6 mai 2016 (2016-05-06)<br>* page 18, ligne 28 - ligne 29; exemples 1, 2 *                       | 1-13                                                                                                                                                                                                                                                            | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)<br>C06B |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                    | CN 105 130 720 B (HUBEI INST AEROSPACE CHEMOTECHNOLOGY)<br>14 novembre 2017 (2017-11-14)<br>* embodiments 1-8 *                    | 1-13                                                                                                                                                                                                                                                            |                                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                    | US 5 074 938 A (CHI MINN-SHONG [US]) 24 décembre 1991 (1991-12-24)<br>* exemples *                                                 | 1-13                                                                                                                                                                                                                                                            |                                              |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                              |
| Lieu de la recherche<br><b>La Haye</b>                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                    | Date d'achèvement de la recherche<br><b>12 octobre 2020</b>                                                                                                                                                                                                     | Examineur<br><b>Kappen, Sascha</b>           |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES<br>X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                                                    | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : 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 20 17 7807

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.

12-10-2020

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)                                                                                                                        | Date de<br>publication                                                                                                     |
|-------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CN 107721784 A                                  | 23-02-2018             | AUCUN                                                                                                                                                          |                                                                                                                            |
| KR 20100035522 A                                | 05-04-2010             | AUCUN                                                                                                                                                          |                                                                                                                            |
| CN 107879868 A                                  | 06-04-2018             | AUCUN                                                                                                                                                          |                                                                                                                            |
| WO 2018055312 A1                                | 29-03-2018             | EP 3515881 A1<br>FR 3056583 A1<br>WO 2018055312 A1                                                                                                             | 31-07-2019<br>30-03-2018<br>29-03-2018                                                                                     |
| WO 2016066945 A1                                | 06-05-2016             | EP 3212594 A1<br>FR 3027597 A1<br>IL 251766 A<br>JP 6510640 B2<br>JP 2017538648 A<br>KR 20170101897 A<br>PL 3212594 T3<br>US 2018290945 A1<br>WO 2016066945 A1 | 06-09-2017<br>29-04-2016<br>30-04-2020<br>08-05-2019<br>28-12-2017<br>06-09-2017<br>31-01-2019<br>11-10-2018<br>06-05-2016 |
| CN 105130720 B                                  | 14-11-2017             | AUCUN                                                                                                                                                          |                                                                                                                            |
| US 5074938 A                                    | 24-12-1991             | 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**

- WO 2016066945 A [0002]
- WO 2018055312 A [0002]
- CN 107721784 A [0002]
- KR 20100035522 A [0002]
- CN 107879868 A [0002]