

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 056 583**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **16 01396**

⑤① Int Cl⁸ : **C 06 B 23/04** (2017.01), C 06 D 5/00

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ **PRODUIT PYROTECHNIQUE COMPOSITE RENFERMANT UN AGENT ANTI-LUEUR DE TYPE SEL DE POTASSIUM.**

②② **Date de dépôt** : 26.09.16.

③③ **Priorité** :

④③ **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 30.03.18 Bulletin 18/13.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention** : 19.10.18 Bulletin 18/42.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de recherche** :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

○ **Demande(s) d'extension** :

⑦① **Demandeur(s)** : AIRBUS SAFRAN LAUNCHERS SAS Société par actions simplifiée — FR.

⑦② **Inventeur(s)** : LAFARGE JEROME et MORIN FABIENNE.

⑦③ **Titulaire(s)** : AIRBUS SAFRAN LAUNCHERS SAS Société par actions simplifiée.

⑦④ **Mandataire(s)** : CABINET BEAU DE LOMENIE.

FR 3 056 583 - B1



La présente invention concerne des produits pyrotechniques composites, convenant notamment comme propergols solides pour chargements propulsifs de missiles tactiques. Il s'agit plus précisément de produits pyrotechniques composites, renfermant un fort taux de charges énergétiques organiques dans un liant énergétique. La composition desdits produits est optimisée en référence au problème technique de la discrétion desdits produits lors de leur combustion, plus précisément en référence au problème technique de l'obtention d'un compromis intéressant en termes de discrétion et de pouvoir énergétique.

10 Le problème technique de la discrétion (des propergols solides des chargements propulsifs) des missiles est un réel problème technique.

Il est bien connu de l'homme du métier :

- qu'ils existent deux phases de tir, lors du tir d'un missile tactique : une phase dite d'accélération où la pression de fonctionnement est maximale (la valeur de cette pression de fonctionnement maximale étant évidemment liée au pouvoir énergétique du propergol en combustion) et une phase dite de croisière où la pression de fonctionnement est minimale (généralement de l'ordre de 2 à 3 MPa) ;

- que la discrétion d'un missile tactique, i.e. celle de son chargement de propergol s'apprécie à l'aptitude dudit chargement, lors de sa combustion, à émettre des fumées (fumées primaires (résultant de la combustion, dans le jet de gaz produit, des particules solides également produites) et/ou fumées secondaires (si du perchlorate d'ammonium est présent dans la composition du propergol)) et à engendrer des lueurs (dues au phénomène de post combustion, i.e. à la ré-inflammation des gaz de combustion) ; et

- que ladite discrétion est évidemment plus difficile à gérer en phase dite d'accélération.

Dans ce contexte de la combustion des propergols, en référence au problème technique de la discrétion, voire à un problème technique de nature différente, il a été préconisé d'incorporer divers types
5 d'additifs dans la composition de propergols.

Dans un premier temps, pour notamment les missiles tactiques, des propergols double base (nitrocellulose/nitroglycérine) ont été développés. De tels propergols, économiques à produire et très discrets
10 (grâce à la présence, au sein de leur composition, d'additifs (agents anti-lueurs) performants), sont toujours d'actualité.

Dans ce contexte des propergols solides double base, il a notamment été décrit :

- l'utilisation de cryolite (Na_3AlF_6) et de fluorure de potassium et
15 d'aluminium (K_3AlF_6), comme additifs réduisant le flash émis au moment d'un tir d'arme à feu (voir la partie introductive du brevet US 4 078 955). De tels additifs, efficaces, présentent toutefois l'inconvénient (dans ce contexte) de générer, lors de la combustion, de l'alumine et des fluorures, qui provoquent usure et corrosion dans le canon ;

20 - l'utilisation de cryolite de potassium (K_3AlF_6), comme catalyseur de combustion et celle de sels alcalins, tels le sulfate de potassium (K_2SO_4), le nitrate de potassium, le fluorure de potassium et d'aluminium, le tartrate de potassium hydrogéné, comme additifs anti-lueurs (voir l'enseignement du brevet US 4 381 270) ;

25 - l'utilisation de cryolite de potassium (K_3AlF_6), comme co-catalyseur (voir l'enseignement de la demande de brevet GB 2 258 230).

Les propergols solides double base présentent toutefois des performances énergétiques plus modestes que celles des propergols composites développés dans un deuxième temps. Ont tout particulièrement été développés, notamment pour les missiles tactiques, des propergols composites de type Nitramite[®] et Azamite[®].

Les propergols composites de type Nitramite[®] renferment des charges énergétiques (de type RDX ou HMX) dans un liant réticulé (de type polyester, polyéther ou polycaprolactone), plastifié avec de la nitroglycérine. En référence au problème technique de leur discrétion, leur composition a été optimisée en ce qu'elle ne renferme pas de charges métalliques (telles des charges d'aluminium) aptes à générer des fumées primaires, pas ou peu de charges énergétiques inorganiques (telles des charges de perchlorate d'ammonium) aptes à générer des fumées secondaires et en ce qu'elle renferme des agents anti-lueurs efficaces aptes à minimiser, voire supprimer les phénomènes de post combustion (on note incidemment ici que les nature et quantité d'agents anti-lueurs sont à optimiser dans la mesure où lesdits agents anti-lueurs sont susceptibles de générer des fumées primaires et/ou secondaires). A titre d'agents anti-lueurs efficaces, il a été proposé des composés à base de métaux alcalins, sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_4, \dots$) et surtout potassium ($\text{K}_2\text{SO}_4, \text{KNO}_3, \text{K}_3\text{AlF}_6, \dots$). A ce propos, on peut se référer à l'enseignement du livre « Technologie des propergols solides » par Alain DAVENAS (Editeur Masson), 1988, page 549. Des résultats très satisfaisants ont ainsi été obtenus (notamment avec utilisation de K_2SO_4 , comme agent anti-lueur) dans les conditions d'utilisation de ces propergols composites de type Nitramite[®] (pressions de tir jusqu'à 10-12 MPa, en phase dite d'accélération).

Les propergols composites de type Azamite[®] sont des propergols encore plus énergétiques que ceux de type Nitramite[®]. Ils renferment des

charges énergétiques (de type RDX ou HMX) dans un liant énergétique réticulé (de type polyazoture de glycidyle (PAG)), plastifié avec au moins un plastifiant énergétique. Ils sont opportunément utilisés jusqu'à des pressions de tir de l'ordre de 16 MPa, en phase dite d'accélération. Dans 5 de telles conditions, les agents anti-lueurs de l'art antérieur (voir ci-dessus) se sont révélés inefficaces (pour notamment réduire de façon substantielle le phénomène de post combustion ; plus généralement en référence au problème technique de la discrétion). Les inventeurs ont tout particulièrement mis en évidence (au sein donc de propergols de type 10 Azamite[®]) l'inefficacité de K₂SO₄ (d₅₀ = 285 µm) conventionnellement utilisé au sein des propergols de type Nitramite[®]. Ils ont testé (au sein de propergols de type Azamite[®]) ce même agent anti-lueur de l'art antérieur, en l'utilisant à plus faible granulométrie (d₅₀ = 15 µm). Ils ont alors constaté que le phénomène de post combustion demeurait, malgré une 15 amélioration sensible de la transmission dans le visible. Ils ont constaté qu'une flamme de post combustion était toujours présente (voir l'exemple comparatif C2 ci-après ainsi que la figure 1 annexée). L'homme du métier conçoit parfaitement que, dans un tel contexte, d'utilisation d'un propergol plus énergétique (Azamite[®]/Nitramite[®]) avec volonté d'optimiser les 20 performances du moteur (pression en phase d'accélération : jusqu'à 16 MPa/10-12 MPa)), les problèmes de post combustion sont exacerbés. Il conçoit parfaitement que le problème technique de la discrétion est plus difficile à gérer.

Il est du mérite des inventeurs de proposer, dans un contexte 25 particulier (de propergols très énergétiques, destinés à être mis en combustion à haute pression (en phase d'accélération)), des agents anti-lueurs efficaces (lesdits agents anti-lueurs sont présents conventionnellement dans la composition des propergols à l'état de

poudres ; ils sont introduits, conventionnellement, à l'état de poudres, lors de la préparation desdits propergols). Il est du mérite des inventeurs de proposer un nouveau propergol composite à liant énergétique spécifique (liant = un polymère énergétique spécifique (de type polyazoture de glycidyle (PAG) hydroxytéléchélique) réticulé avec au moins un polyisocyanate), renfermant au moins un agent anti-lueur spécifique dans sa composition. Ce nouveau propergol composite est performant sur le plan énergétique (il présente notamment une haute vitesse de combustion) et reste discret (même en phase d'accélération, à des pressions jusqu'à 16 MPa).

Selon son premier objet, la présente invention concerne donc de nouveaux produits pyrotechniques composites, fortement énergétiques. Ils sont du type à liant énergétique réticulé renfermant des charges énergétiques organiques. Ils renferment, plus précisément, dans un liant plastifié, comprenant un polymère énergétique réticulé et au moins un plastifiant énergétique, des charges énergétiques organiques et au moins un agent anti-lueur de type sel de potassium. De façon caractéristique :

- ledit polymère énergétique réticulé consiste en un polyazoture de glycidyle (PAG), ayant une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) comprise entre 700 et 3000 g/mol, réticulé, *via* ses fonctions terminales hydroxyles, avec au moins un agent de réticulation de type polyisocyanate ; et

- ledit au moins un agent anti-lueur de type sel de potassium est choisi parmi la cryolite de potassium (K_3AlF_6), le tartrate de potassium monobasique ($C_4H_5KO_6$) et leurs mélanges.

La structure des produits pyrotechniques composites de l'invention associe donc, de façon caractéristique, un liant spécifique

(énergétique) et au moins un agent anti-lueur (de type sel de potassium) spécifique.

La nature du liant (celle de son polymère précurseur (énergétique)) constitue donc l'un des éléments clés (de la composition) des produits pyrotechniques composites de l'invention. La nature du au moins un agent anti-lueur (de type sel de potassium) présent constitue donc l'autre des éléments clés (de la composition) des produits pyrotechniques composites de l'invention.

Ledit au moins un agent anti-lueur présent dans la composition des produits pyrotechniques composites de l'invention consiste donc en la cryolite de potassium (K_3AlF_6), le tartrate de potassium monobasique ($C_4H_5KO_6$) (ledit tartrate de potassium monobasique consistant lui-même en le L-tartrate de potassium monobasique, le D-tartrate de potassium monobasique ou en un mélange de ces deux formes énantiomères ; il consiste avantagement en le L-tartrate de potassium monobasique (moins onéreux que le D-tartrate de potassium monobasique)) ou un de leurs mélanges. Il consiste avantagement en la cryolite de potassium (K_3AlF_6) ou en le tartrate de potassium monobasique ($C_4H_5KO_6$) (ledit tartrate de potassium monobasique consistant avantagement en le L-tartrate de potassium monobasique (voir ci-dessus)). Il consiste très avantagement en la cryolite de potassium (K_3AlF_6) (la signature en infra-rouge de ladite cryolite de potassium est plus discrète que celle dudit tartrate de potassium monobasique). Ces sels spécifiques de potassium, dont il est proposé, dans le cadre de l'invention, une utilisation originale (comme agents anti-lueurs pour propergols très énergétiques du type précisé (destinés à être mis en combustion à haute pression (en phase d'accélération))), sont des composés connus, disponibles

commerciallement, à des granulométries conventionnelles (poudres avec des grains présentant généralement un d_{50} entre 1 et 300 μm).

Ledit au moins un agent anti-lueur original est évidemment opportunément présent en une quantité efficace mais non excessive (le(s)
5 sel(s) de potassium ajouté(s) convenant pour minimiser le phénomène de post combustion mais étant susceptible(s) de générer des fumées primaires et, en tout état de cause, influant, de façon négative, sur le pouvoir énergétique). Cette quantité efficace et non excessive est généralement telle qu'elle assure dans la composition du produit une
10 teneur en potassium de 0,2 à 5 % en masse. Elle correspond environ à une teneur massique, en l'un et/ou l'autre desdits sels spécifiques, de potassium de 1 à 5 %. On conçoit qu'à teneur équivalente en potassium recherchée, la teneur en $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$ requise est supérieure à celle requise en K_3AlF_6 .

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

Notons tout d'abord que le « un » polyazoture de glycidyle doit se lire « au moins un » polyazoture de glycidyle dans tout le présent
20 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.

25 Le polymère énergétique précurseur du liant des produits de l'invention est donc un polyazoture, un polyazoture de glycidyle (PAG) qui présente des fonctions terminales hydroxy (un PAG hydroxytélchélique) ;

d'où 1) ses propriétés énergétiques et 2) sa capacité à être réticulé avec les 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
5 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.

Les agents de réticulation, de type polyisocyanate (au moins
10 bifonctionnels), convenant à la réticulation d'un tel polyazoture de glycidyle (PAG) hydroxytéléchélique 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
15 (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
20 utilise le trimère de l'hexaméthylène diisocyanate.

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
25 de pontage (NCO (de l'agent de réticulation) /OH (du polymère)) soit compris entre 0,8 et 1,4, soit avantageusement de 1,2.

Le polymère énergétique réticulé représente généralement de 9 à 14 % en masse de la composition totale des produits pyrotechniques

composites de l'invention. Le polymère énergétique *per se* est généralement intervenu pour 7 à 12 % en masse, le au moins un agent de réticulation pour environ 2 % en masse.

On a bien compris que la nature du liant (de son polymère précurseur) n'est pas *per se* originale mais que l'intérêt de l'invention repose sur l'association d'un tel (polymère précurseur de) liant, énergétique, avec au moins un agent anti-lueur (de type sel de potassium) spécifique.

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-diazapentane, de 2,4-dinitro-2,4-diaza-hexane et de 3,5-dinitro-3,5-diazaheptane (et tout particulièrement le DNDA 5,7), les nitrate éthyl nitramines (notamment le méthyl-2-nitratoéthyl nitramine (méthylNENA) et l'éthyl-2-nitratoéthyl nitramine (éthylNENA)) et leurs mélanges.

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.

Les charges énergétiques présentes sont des charges organiques.

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'-
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).

Au sein des produits pyrotechniques composites de l'invention,
10 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.

De façon préférée, on y trouve des charges énergétiques de RDX et/ou HMX, de façon plus préférée, des charges énergétiques de RDX
15 ou de HMX.

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 et où il est aussi possible de mettre à profit, dans le cadre de
20 l'invention, des acquis (résultant de l'utilisation de ces deux types de charges dans l'art antérieur).

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
25 opportunément, de façon connue *per se*, plusieurs distributions granulométriques.

Les charges énergétiques organiques des produits pyrotechniques 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.

En référence à la discrétion recherchée, la présence de charges métalliques (d'aluminium, notamment), au sein du liant plastifié des produits pyrotechniques 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 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 référence à la discrétion recherchée, en faible quantité (< 4 % en masse). Elles peuvent être considérées comme des additifs (voir ci-après). Leur présence peut être opportune, en référence aux propriétés balistiques du produit.

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), charges énergétiques organiques et agent(s) anti-lueur spécifique(s), au moins un additif. On peut plus justement parler d'au moins un autre additif, les agents anti-lueur pouvant tout à fait s'analyser comme des additifs. Les agents anti-lueur ont été présentement isolés des autres additifs, dans la mesure où ils sont présents en référence au problème technique présentement considéré et où ils constituent donc un élément clé des produits de l'invention.

Parmi les additifs opportunément présents, on privilégie les additifs conventionnels ci-après : les catalyseurs de réticulation, les agents de stabilisation du(des) plastifiant(s) énergétique(s) présent(s) et les catalyseurs de combustion. 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), charges énergétiques organiques et le au moins un agent anti-lueur spécifique, au moins un additif ; ledit au moins un additif comprenant au moins un catalyseur de réticulation et/ou au moins un agent de stabilisation du(des) plastifiant(s) présent(s) et/ou au moins un catalyseur de combustion. Ledit au moins un catalyseur de polymérisation peut notamment être choisi parmi le triphénylbismuth et le dibutyldilaurate d'étain (DBTL). Présent, il l'est généralement à une teneur ne dépassant pas 100 ppm. Ledit au moins un agent de stabilisation du(des) plastifiant(s) présent(s) peut notamment consister en au moins une amine aromatique, telle la 2-nitrodiphénylamine (2-NDPA) et la N-méthylparanitroaniline (MNA). Présent, il l'est généralement à une teneur d'environ 1 % en masse. Ledit au moins un catalyseur de combustion peut notamment être choisi parmi les catalyseurs de combustion conventionnels, tels les sels et oxydes de plomb, et le citrate de bismuth. Ledit citrate de bismuth, en raison notamment de sa moindre toxicité, est préféré. La Demanderesse a décrit, dans la demande de brevet WO 2016/066245, l'utilisation avantageuse dudit citrate de bismuth comme catalyseur de combustion. Ledit au moins un catalyseur de combustion est généralement présent dans la composition des produits pyrotechniques de l'invention à un taux massique de 1 à 6 %, très généralement à un taux massique de 3 à 5 %.

D'autres additifs 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) et en un ou plusieurs agents de mise en œuvre (auxiliaire(s) de fabrication). Le(s)dit(s) agent(s) est(sont) généralement présent(s) à une teneur de 1 à 2 % en masse.

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

Au vu des propos ci-dessus, on comprend que les produits pyrotechniques composites de l'invention ne sont pas d'un type nouveau mais qu'ils sont nouveaux de par l'association, dans leur composition, d'un liant spécifique (PAG réticulé par au moins un polyisocyanate) et d'au moins un agent anti-lueur spécifique.

Dans le cadre d'une variante avantageuse, la composition des produits pyrotechniques composites de l'invention, exprimée en pourcentages massiques, renferme donc :

- de 50 à 70 %, avantageusement de 55 à 65 %, de charges énergétiques organiques, et
- de 9 à 14 % du polymère énergétique (de type PAG hydroxytéléchélique) réticulé (*via* ses fonctions terminales hydroxy par au moins un polyisocyanate),
- de 10 à 30 %, avantageusement de 15 à 25 %, d'au moins un plastifiant énergétique,

- de 0 à 10 %, avantageusement de 0,1 à 10 %, d'au moins un additif, et

- ledit au moins un agent anti-lueur de type sel de potassium choisi parmi la cryolite de potassium (K_3AlF_6), le tartrate de potassium monobasique ($C_4H_5KO_6$) et leurs mélanges, en une quantité assurant une teneur en potassium dudit propergol de 0,2 % à 2,5 % en masse.

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.

10 Dans le cadre de cette variante avantageuse, 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.

15 Le grand intérêt des produits de l'invention ressort à l'évidence des propos ci-dessus.

La préparation desdits produits ne pose pas de difficultés particulières. Elle peut notamment être mise en œuvre par le procédé précisé ci-après, qui constitue le second objet de l'invention. Il s'agit d'un procédé par analogie, qui, de façon caractéristique, fait intervenir le au moins un agent anti-lueur spécifique, dans la préparation d'un propergol avec liant de type PAG hydroxytéléchélique réticulé.

Selon son second objet, la présente invention concerne donc un procédé de préparation d'un produit pyrotechnique composite, tel que décrit ci-dessus. Ce procédé comprend :

25 - la constitution d'une pâte homogène par

a) incorporation, avec agitation, à une température comprise entre 35 et 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 (incluant le au moins un agent anti-lueur (de type sel de potassium) spécifique) à l'exception d'un
5 quelconque agent de réticulation et d'un quelconque catalyseur de réticulation, et

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

- sous vide partiel, à une (avantageusement ladite) température
10 comprise entre 35 et 55°C, l'incorporation, dans ladite pâte homogène constituée, d'éventuellement au moins un catalyseur de réticulation et, dudit au moins un agent de réticulation, suivie d'une agitation du mélange constitué ;

- la coulée dudit mélange constitué (ayant été) agité (= du
15 mélange obtenu) dans au moins une structure ; et

- le traitement thermique dudit mélange constitué (ayant été) agité coulé dans ladite au moins une structure.

Le au moins un agent anti-lueur est introduit à l'état pulvérulent.

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

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

On propose maintenant d'illustrer l'invention par les exemples et figures ci-après. On propose plus précisément deux exemples comparatifs (exemple comparatif C1 avec K_2SO_4 de forte granulométrie

($d_{50} = 285 \mu\text{m}$), comme agent anti-lueur et exemple comparatif C2 avec K_2SO_4 de faible granulométrie ($d_{50} = 15 \mu\text{m}$), comme agent anti-lueur) et deux exemples de l'invention (exemple 1 (avec K_3AlF_6 ($d_{50} \approx 30 \mu\text{m}$), comme agent anti-lueur) et exemple 2 (avec $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$ ($d_{50} \approx 50 \mu\text{m}$),
5 comme agent anti-lueur)).

Les composés chimiques K_2SO_4 , K_3AlF_6 et $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$ (L-tartrate de potassium monobasique) ont été obtenus auprès de la société SIGMA-ALDRICH.

Les figures 1, 2 et 3 annexées représentent, pour chacun des
10 propergols testés (respectivement celui de l'exemple comparatif C2 (avec K_2SO_4 ($15 \mu\text{m}$)), celui de l'exemple 1 et celui de l'exemple 2) les variations de la température (température de rayonnement équivalente corps noir ($^\circ\text{C}$)) selon l'axe du jet (de gaz générés) en fonction de la distance (distance mesurée (en m) à partir de la sortie de la tuyère) ; le propergol
15 testé l'étant à une pression de fonctionnement de 16 MPa (voir le point 5 ci-après). Les profils longitudinaux thermiques montrés ont été obtenus à l'aide de caméras IR sur la Bande II. Ces caméras ont permis de dresser un profil thermique bidimensionnel du jet émis par la tuyère.

20 **1. COMPOSITION MASSIQUE**

Les exemples 1 et 2 sont relatifs à des propergols selon l'invention comprenant, dans leur composition :

- des charges d'hexogène (RDX). La charge oxydante
25 d'hexogène est conventionnelle : elle est constituées à 60 % en masse d'un RDX d'une classe granulométrique 0 - 100 μm et à 40 % en masse d'un RDX d'une classe granulométrique 2,5 μm - 5 μm ;

- un liant à base d'un polymère énergétique de type PAG hydroxytéléchélique (commercialisé par la société EURENCO (Mn (masse moléculaire moyenne en nombre) = 1900 g/mol) réticulé (par le trimère de l'hexaméthylène diisocyanate commercialisé par la société Bayer sous
5 la dénomination commerciale Desmodur® N 3300), plastifié par un mélange de deux plastifiants énergétiques (BTTN (trinitrate de butanediol)/TMETN (trinitrate de triméthyloléthane) : 50/50 (% massiques)) ;

- des agents de stabilisation desdits plastifiants (MNA
10 (N-méthylparanitroaniline)/2-NDPA (2-nitrodiphénylamine) ; 68/32 (% massiques)),

- du citrate de bismuth en tant que catalyseur balistique ; et

- un agent anti-lueur (K_2AlF_6 pour l'exemple 1 de l'invention et $C_4H_5KO_6$ pour l'exemple 2 de l'invention).

15 Lesdits propergols des exemples 1 et 2 de l'invention ont donc été comparés à des propergols (de composition similaire) renfermant K_2SO_4 à titre d'agent anti-lueur (les inventeurs ont donc testé l'utilisation, à titre d'agent anti-lueur, de K_2SO_4 dont le diamètre médian était de 285 μm et celle de K_2SO_4 dont le diamètre médian était de 15 μm . Dans
20 les deux cas, ils ont observé une flamme de post combustion. La figure 1 montre les résultats obtenus avec le K_2SO_4 de faible granulométrie ($d_{50} = 15 \mu m$) ; celle obtenue avec le K_2SO_4 de forte granulométrie ($d_{50} = 285 \mu m$) était tout à fait similaire).

Les agents anti-lueurs étaient présents, dans les compositions
25 des propergols (des exemples comparatifs C1 et C2 et des exemples 1 et 2 de l'invention), à quasi iso-teneur (environ 0,9 % en masse) en potassium.

Les compositions massiques de chacun desdits propergols (qui comprennent en outre des auxiliaires de fabrication) sont indiquées dans le Tableau 1 ci-après. On peut plus précisément parler des compositions massiques de la pâte précurseur de chacun desdits propergols (avant
5 réticulation).

TABLEAU 1

		Propergol (% en masse)			
		Ex. C1	Ex. C2	Ex. 1	Ex. 2
Ingrédients (% en masse)					
Liant plastifié	Polymère énergétique		PAG	7,9	7,9
	Agent de réticulation		Desmodur® N 3300	2	2
	Plastifiants		BTTN/TMETN	21,4	21,4
	.Agents de stabilisation du plastifiant (additif)		MNA/2-NDPA	0,7	0,7
Charges	Charges énergétiques organiques		RDX	60	60
« Additif » de combustion	Catalyseur de combustion		Citrate de Bi	4	4
Additif anti lueur			K ₂ SO ₄ (285 µm)	2	
			K ₂ SO ₄ (15 µm)		2
			K ₃ AlF ₆		2
			C ₄ H ₅ KO ₆		4,3
Autre additif	Auxiliaires de fabrication			2	2
					2

2. MODE OPERATOIRE DE PREPARATION DES PATES DE PROPERGOL ET DES PROPERGOLS

5 Dans un malaxeur, on a introduit le (polymère précurseur du liant = le) polyazoture de glycidyl (PAG) puis les plastifiants (BTTN/TMETN) et les agents de stabilisation (MNA/2-NDPA) desdits plastifiants. Le mélange a été malaxé durant 15 min à une température de 50°C.

10 On a ensuite ajouté audit mélange, sous agitation, les charges énergétiques organiques (RDX), par portion, puis le catalyseur de combustion (citrate de bismuth), les additifs (autres que les agent et catalyseur de réticulation) et l'agent anti-lueur. L'agitation a alors été poursuivie pendant 2 h 30, à la température de 50°C et sous un vide de
15 10 mm de Hg (qui a permis le dégazage du milieu), pour l'obtention d'une pâte homogène.

 Le catalyseur de réticulation (DBTL (dibutyldilaurate d'étain) (55 ppm)) 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
20 (Desmodur® N 3300). Ledit agent de réticulation a enfin été ajouté et le milieu a encore été agité 15 min (toujours à 50°C et sous vide).

 On a ainsi préparé des lots de 800 g et des lots de 5 kg de pâte de propergol.

25 Les lots de 800 g de pâte ont été en partie utilisés pour apprécier la faisabilité du procédé d'obtention des propergols (pour mesurer la vie de pot de la pâte) et en partie, après réticulation, pour évaluer le comportement balistique du propergol (pour mesurer la vitesse de combustion de celui-ci).

Les lots de 5 kg, partagés en deux, ont été réticulés. En fait, deux blocs de propergols (pour chacune des compositions) ont été préparés : deux blocs de diamètre 90 mm et de longueur 150 mm. Ils ont été testés (au banc d'essai : voir le point **5** ci-après).

- 5 Quelle que soit la pâte en cause, pour sa réticulation, elle a été coulée dans une structure adaptée puis soumise au traitement thermique ci-après : cuisson pendant 14 jours à une température de 50°C.

3. DETERMINATION DE LA VIE DE POT DES PATES

10

- 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 15 une température de 50°C. On a relevé le temps pour lequel la viscosité a atteint 15 kPo, afin de déterminer si le propergol répondait au critère d'industrialisation, c'est-à-dire si ledit temps relevé était supérieur à 10 h.

20 4. DETERMINATION DE LA VITESSE DE COMBUSTION DES PROPERGOLS

La vitesse de combustion a été mesurée de façon conventionnelle à 20 °C et 10 MPa.

- 25 Les résultats de vie de pot et de vitesse de combustion figurent dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2

Propergol	Agent anti lueur	Vie de pot (50°C)	Vitesse de combustion (10 MPa, 20°C)
Ex. C2	K ₂ SO ₄	13 h	14,1 mm/s
Ex 1	K ₃ AlF ₆	23 h*	13,5 mm/s**
Ex 2	C ₄ H ₅ KO ₆	41 h*	13,3 mm/s**

5 *Au vu des résultats de vie de pot indiqués, on voit que le critère d'industrialisation est largement satisfait.

 **On note que les agents anti-lueurs de l'invention ont tendance à abaisser la vitesse de combustion. Cela dépend bien évidemment, des quantités utilisées. Il est opportun de minimiser ces
10 quantités pour conserver des vitesses de combustion supérieures à 12 mm/s à 10 MPa.

5. TESTS AU BANC D'ESSAI

15 Des blocs obtenus ont été testés au banc d'essai dans des conditions de fonctionnement « sévères » : pression de tir égale à 16 MPa (ce qui correspond à la pression maximale de fonctionnement lors du tir, ce qui correspond à la pression lors de la phase dite d'accélération).

 Pour vérifier la discrétion d'un moteur, on s'est volontairement
20 placé à la pression de fonctionnement la plus élevée soit à, donc, 16 MPa (i.e. dans les conditions où cette discrétion est la plus difficile à gérer).

 Certaines caractéristiques du jet (gaz émis en sortie de tuyère) ont été déterminées par des moyens optroniques, notamment par

observation par caméras IR en Bande II, par transmission/émission dans le visible (à 632 nm), et par transmission/émission dans l'IR entre 2 et 14 μm . Les profils longitudinaux thermiques obtenus par caméra IR (Bande II) permettent de mettre en évidence dans le jet des gradients en température équivalent corps noir. Les niveaux de transmission dans le visible et dans l'IR permettent de mettre en évidence la notion de transparence et donc l'efficacité des agents anti-lueurs testés.

Sur les figures 1, 2 et 3 annexées, on a donc montré les résultats de l'observation par caméra IR (Bande II), i.e. les profils longitudinaux thermiques pour, respectivement, le propergol selon l'exemple comparatif C2 avec K_2SO_4 (15 μm), le propergol selon l'exemple 1 de l'invention et le propergol selon l'exemple 2 de l'invention.

Pour le propergol selon l'exemple comparatif C2, dont la composition contenait du K_2SO_4 (faible granulométrie), une flamme de post combustion était présente. Le niveau de rayonnement était élevé avec une température maximale équivalent corps noir de 1400°C , située à 1,2 m du plan de sortie de tuyère. La flamme de post combustion était parfaitement visible à l'œil nu.

Pour le propergol selon l'exemple 1 de l'invention, dont la composition contenait du K_3AlF_6 , aucune flamme de post combustion n'a été décelée. Le jet a été considéré comme inerte. Le niveau de rayonnement en bande II est resté faible : la température maximale équivalent corps noir était de 600°C en sortie de tuyère (elle n'a pas dépassé cette valeur en s'éloignant du plan de sortie de ladite tuyère).

Pour le propergol selon l'exemple 2 de l'invention, dont la composition contenait du $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$, de la même façon, aucune flamme de post combustion n'a été décelée. Le jet a été considéré comme inerte. Le niveau de rayonnement en bande II est resté faible : la température

maximale équivalent corps noir était de 650°C en sortie de tuyère (elle n'a pas dépassé cette valeur en s'éloignant du plan de sortie de ladite tuyère). Cette température maximale est un peu plus élevée que celle obtenue avec K_3AlF_6 .

- 5 Il n'a pas été observé, en présence de K_3AlF_6 (renfermant pourtant de l'aluminium) ou en présence de $C_4H_5KO_6$, de fumées primaires (la transmission dans le visible à 632 nm était très élevée).

10

15

20

25

30

REVENDICATIONS

1. Produit pyrotechnique composite renfermant, dans un liant
5 plastifié, comprenant un polymère énergétique réticulé et au moins un
plastifiant énergétique, des charges énergétiques organiques et au moins
un agent anti-lueur de type sel de potassium, caractérisé en ce que :
- ledit polymère énergétique réticulé consiste en un polyazoture
de glycidyle (PAG), ayant une masse moléculaire moyenne en nombre
10 (Mn) comprise entre 700 et 3000 g/mol, réticulé, *via* ses fonctions
terminales hydroxyles, avec au moins un agent de réticulation de type
polyisocyanate ; et
 - ledit au moins un agent anti-lueur de type sel de potassium
est choisi parmi la cryolite de potassium (K_3AlF_6), le tartrate de potassium
15 monobasique ($C_4H_5KO_6$) et leurs mélanges.
2. Produit pyrotechnique composite selon la revendication 1,
caractérisé en ce que ledit au moins un agent anti-lueur de type sel de
potassium est présent en une quantité qui assure une teneur en
20 potassium de 0,2 % à 5 % en masse.
3. Produit pyrotechnique composite selon la revendication 1 ou 2,
caractérisé en ce que ledit polyazoture de glycidyle (PAG) a une masse
moléculaire en nombre (Mn) comprise entre 1700 et 2300 g/mol.
25
4. Produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des
revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit au moins un plastifiant
énergétique est de type nitrate et/ou nitramine.

5. Produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que lesdites charges énergétiques organiques sont choisies parmi les charges d'hexogène, les charges d'octogène, et les mélanges de telles charges.

6. Produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il renferme en outre au moins un additif, avantageusement choisi parmi au moins un catalyseur de réticulation, au moins un agent de stabilisation ou au moins un plastifiant énergétique et/ou au moins un catalyseur de combustion.

7. Produit pyrotechnique composite selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il renferme du citrate de bismuth comme catalyseur de combustion.

8. Produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que sa composition, exprimée en pourcentages massiques, renferme :

- de 50 à 70 %, avantageusement de 55 à 65 %, desdites charges énergétiques organiques,
- de 9 à 14 % dudit polymère énergétique réticulé,
- de 10 à 30 %, avantageusement de 15 à 25 %, dudit au moins un plastifiant énergétique,
- de 0 à 10 %, avantageusement de 0,1 à 10 %, d'au moins un additif ; et
- ledit au moins un agent anti-lueur de type sel de potassium choisi parmi la cryolite de potassium (K_3AlF_6), le tartrate de potassium

monobasique ($C_4H_5KO_6$) et leurs mélanges, en une quantité assurant une teneur en potassium dudit propergol de 0,2 % à 2,5 % en masse.

9. Procédé de préparation d'un produit pyrotechnique composite
5 selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend :

- la constitution d'une pâte homogène par

a) incorporation, à une température comprise entre 35 et 55°C,
dans ledit polyazoture de glycidyle, dudit au moins un plastifiant
10 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
15 température comprise entre 35 et 55°C ;

- sous vide partiel, à une température comprise entre 35 et 55°C, l'incorporation, dans ladite pâte homogène constituée, d'éventuellement au moins un catalyseur de réticulation et, dudit au moins un agent de réticulation, suivie d'une agitation du mélange constitué ;

20 - 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.

1/2

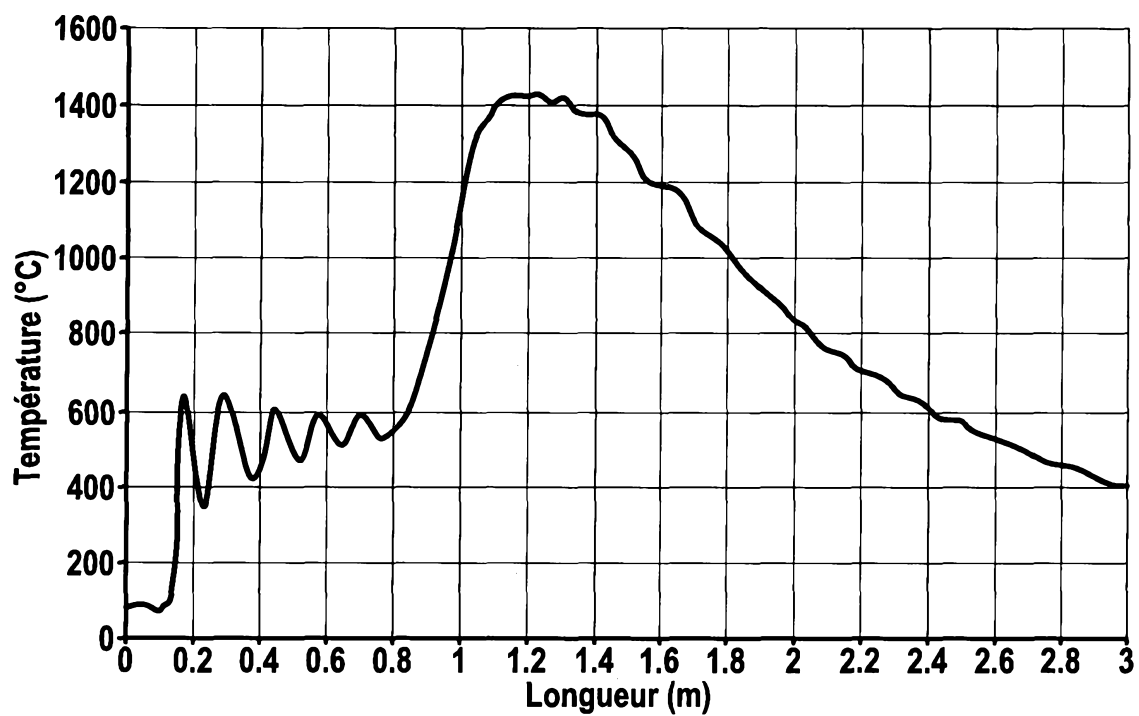


FIG.1

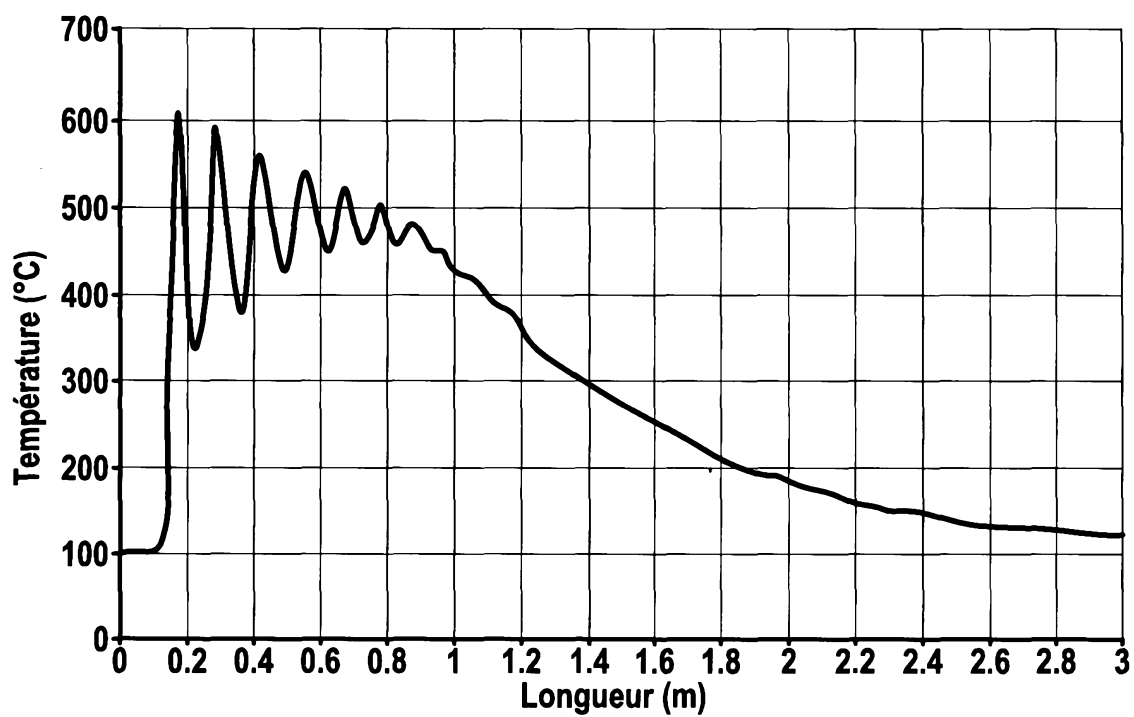


FIG.2

2/2

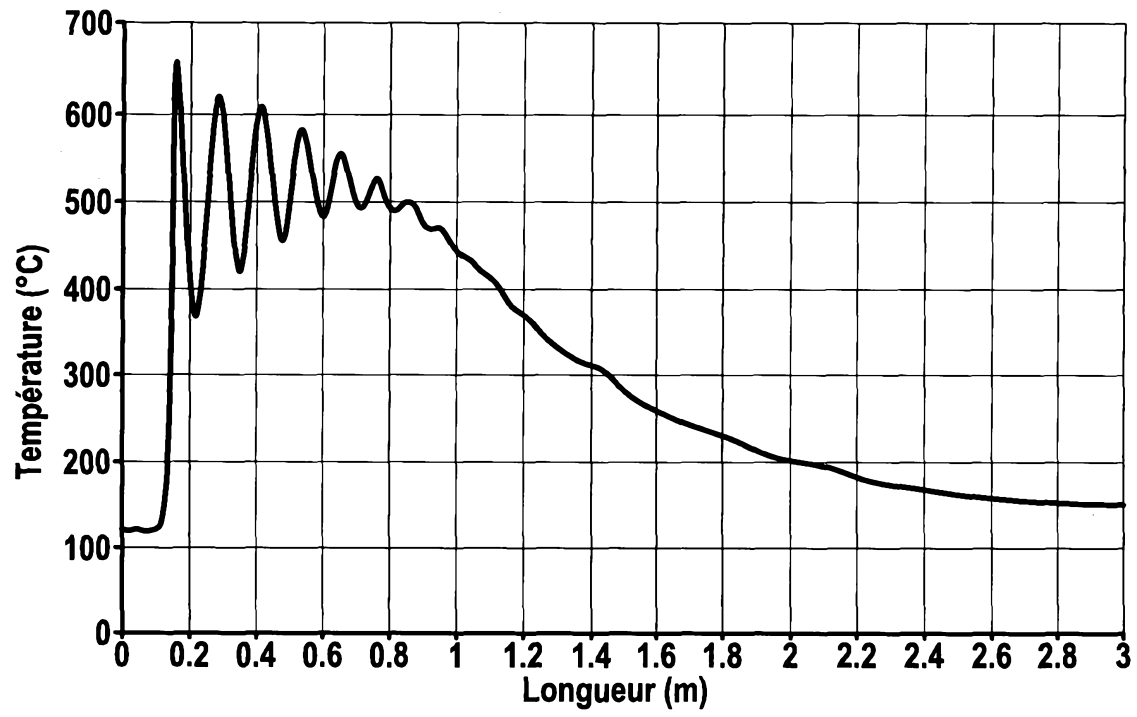


FIG.3

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- Le demandeur a maintenu les revendications.
- Le demandeur a modifié les revendications.
- Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

US 2011/284140 A1 (MUELLER DIETMAR [DE] ET AL)
24 novembre 2011 (2011-11-24)

EP 0 219 431 A1 (POUDRES & EXPLOSIFS STE NALE [FR])
22 avril 1987 (1987-04-22)

US 3 960 621 A (WHITWORTH EDWARD ET AL)
1 juin 1976 (1976-06-01)

US 4 381 270 A (BJOERN LARS-ERIK [SE] ET AL)
26 avril 1983 (1983-04-26)

FR 3 027 597 A1 (HERAKLES [FR])
29 avril 2016 (2016-04-29)

US 4 078 955 A (OLSSON MATS JURGEN MARTIN)
14 mars 1978 (1978-03-14)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT