



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2014/11/21
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2015/05/28
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2016/05/12
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2014/000251
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2015/075328
(30) **Priorité/Priority:** 2013/11/22 (FR13/02708)

(51) **Cl.Int./Int.Cl. C06B 21/00** (2006.01),
C06B 45/10 (2006.01)

(71) **Demandeurs/Applicants:**
HERAKLES, FR;
EURENCO, FR

(72) **Inventeurs/Inventors:**
DESGARDIN, NANCY, FR;
WERSCHINE, MATHIEU W., FR;
FRANSON, CLAIRE J., FR;
RAGON, PHILIPPE, FR;
PAULIN, JEAN-LOUIS, FR

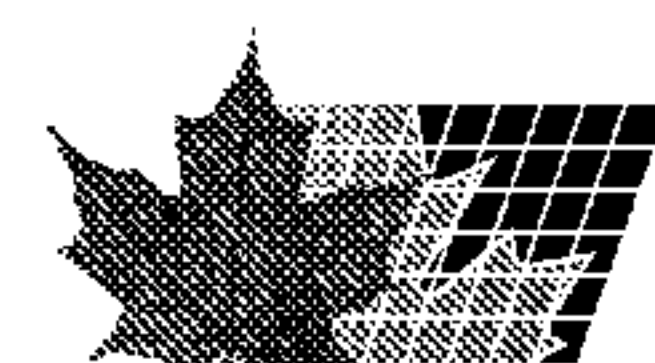
(74) **Agent:** GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) **Titre : PRODUIT PYROTECHNIQUE COMPOSITE A LIANT RETICULE ET SON PROCEDE DE PREPARATION**

(54) **Title: COMPOSITE PYROTECHNICAL PRODUCT WITH CROSSLINKED BINDER AND METHOD FOR PREPARING SAME**

(57) **Abrésumé/Abstract:**

La présente invention a pour objet un produit pyrotechnique composite, notamment une poudre propulsive pour armes à tube, renfermant des charges énergétiques organiques dans un liant réticulé. De façon caractéristique, la composition dudit produit, exprimée en pourcentages massiques, renferme : - de 78 à 90 %, avantageusement de 80 à 86 %, de charges énergétiques organiques, et - de 10 à 22 % d'un liant réticulé énergétique obtenu par réticulation, via seulement 8 à 12 % de ses fonctions azoture, d'un polyazoture de glycidyle ayant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 700 et 3 000 g/mol, avec au moins un agent de réticulation renfermant au moins deux fonctions propargyle dans sa formule chimique, en présence d'une gomme polymérique, choisie parmi les gommes polyuréthane-polyester, les gommes polyuréthane-polyéther et leurs mélanges, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est supérieure à 20 000 g/mol et dont la viscosité Mooney est comprise entre 20 et 70 ML (5 + 4) à 100°C; ladite au moins une gomme polymérique représentant de 1 à 5 % en masse de la composition dudit produit pyrotechnique. Elle concerne également l'obtention desdits produits. Lesdits produits sont particulièrement intéressants de par leur propriétés et la simplicité de leur obtention.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international

WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2015/075328 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C06B 21/00 (2006.01) C06B 45/10 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/000251(22) Date de dépôt international :
21 novembre 2014 (21.11.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
13/02708 22 novembre 2013 (22.11.2013) FR(71) Déposants : HERAKLES [FR/FR]; Rue de Touban, Les
Cinq Chemins, F-33185 Le Haillan (FR). EURENCO
[FR/FR]; 30 avenue Carnot, F-91300 Massy (FR).(72) Inventeurs : DESGARDIN, Nancy; 17, rue des Champs,
F-91850 Bouray sur Juine (FR). WERSCHINE, Mathieu,
W.; 9, Bd de Stalingrad, F-92320 Chatillon (FR). FRAN-
SON, Claire, J.; 60, avenue Paul Doumer, F-91160 Sault
Les Chartreux (FR). RAGON, Philippe; 18, rue des Mar-
cassins, F-91070 Bondoufle (FR). PAULIN, Jean-Louis;
22, rue de Chevannes, F-91610 Ballancourt (FR).(74) Mandataires : LE ROUX, Martine et al.; Cabinet Beau
de Lomenie, 158 Rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex
07 (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : COMPOSITE PYROTECHNICAL PRODUCT WITH CROSSLINKED BINDER AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) Titre : PRODUIT PYROTECHNIQUE COMPOSITE A LIANT RÉTICULE ET SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

(57) Abstract : The present invention relates to a composite pyrotechnical product, in particular a propellant powder for barrelled weapons, containing organic energy loads in a crosslinked binder. The composition of said product, expressed in weight percentages, typically includes: 78 % to 90 %, advantageously 80 % to 86 %, of organic energy loads; and 10 % to 22 % of an energetic crosslinked binder obtained by crosslinking, via only 8 % to 12 % of the azide functions thereof, a glycidyl polyazide having an average molecular weight of 700 to 3,000 g/mol, with at least one crosslinking agent containing at least two propargyl functions in the chemical formula thereof, in the presence of a polymer gum, selected among the polyurethane-polyester gums, the polyurethane-polyether gums and the mixtures thereof, in which the average molecular weight by number is higher than 20,000 g/mol and in which the Mooney viscosity is from 20 to 70 ML (5 + 4) at 100 °C; said at least one polymer gum making up 1 wt % to 5 wt % of the composition of said pyrotechnical product. The invention also relates to the method for obtaining said products. Said products are particularly useful given the properties thereof and how easily they can be obtained.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un produit pyrotechnique composite, notamment une poudre propulsive pour armes à tube, renfermant des charges énergétiques organiques dans un liant réticulé. De façon caractéristique, la composition dudit produit, exprimée en pourcentages massiques, renferme : - de 78 à 90 %, avantageusement de 80 à 86 %, de charges énergétiques organiques, et - de 10 à 22 % d'un liant réticulé énergétique obtenu par réticulation, via seulement 8 à 12 % de ses fonctions azoture, d'un polyazoture de glycidyle ayant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 700 et 3 000 g/mol, avec au moins un agent de réticulation renfermant au moins deux fonctions propargyle dans sa formule chimique, en présence d'une gomme polymérique, choisie parmi les gommes polyuréthane-polyester, les gommes polyuréthane-polyéther et leurs mélanges, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est supérieure à 20 000 g/mol et dont la viscosité Mooney est comprise entre 20 et 70 ML (5 + 4) à 100°C; la dite au moins une gomme polymérique représentant de 1 à 5 % en masse de la composition dudit produit pyrotechnique. Elle concerne également l'obtention desdits produits. Lesdits produits sont particulièrement intéressants de par leur propriétés et la simplicité de leur obtention.



WO 2015/075328 A1

PRODUIT PYROTECHNIQUE COMPOSITE A LIANT RETICULE ET SON PROCEDE DE PREPARATION

La présente invention concerne des produits pyrotechniques
5 composites, convenant notamment comme poudres propulsives pour
armes à tube (plus particulièrement pour l'artillerie de chars). Il s'agit de
produits pyrotechniques composites, renfermant un fort taux de charges
énergétiques dans un liant réticulé énergétique. Lesdits produits sont
particulièrement intéressants, notamment en termes de force (de pouvoir
10 énergétique), de vulnérabilité (voir ci-après un rappel sur cette notion,
familière à l'homme du métier), et de champ d'application quant à la
nature des charges qu'ils peuvent renfermer. Ils peuvent opportunément
être optimisés en terme d'érosivité.

La présente invention a également pour objet un procédé de
15 préparation desdits produits pyrotechniques composites. Ledit procédé est
d'une mise en œuvre particulièrement aisée. Il ne requiert ni solvant, ni
précipitation pour la mise en œuvre d'une mise en forme alors que la
réticulation commence, ni étape de pré-réticulation.

On connaît les poudres propulsives dites « homogènes »
20 constituées par une ou plusieurs bases énergétiques gélatinisées
présentant un aspect homogène (d'où leur nom). Parmi les poudres
propulsives homogènes les plus connues, on peut citer les poudres "sans
fumées" à base de nitrocellulose seule ou à base d'un mélange
nitrocellulose-nitroglycérine. En vue d'améliorer les performances
25 énergétiques de ces poudres « homogènes », on a cherché à y incorporer
des charges énergétiques organiques (pulvérulentes). Ces poudres
chargées ne présentent plus un aspect homogène, mais un aspect
hétérogène dans lequel on distingue d'une part, le liant énergétique et
d'autre part, les charges. De telles poudres chargées sont dites

« composites » ou « hétérogènes ». De telles poudres chargées sont par exemple décrites dans la demande de brevet français FR 2 488 246.

L'emploi du liant énergétique nitrocellulose présente cependant l'inconvénient de rendre ces poudres vulnérables. On entend par
5 vulnérabilité la propriété que présentent des poudres de pouvoir s'allumer et déflagrer sous l'effet d'un phénomène physique, aléatoire, non désiré, comme par exemple l'impact d'un projectile. La vulnérabilité est un défaut majeur pour les poudres destinées à être embarquées à bord des chars de combat. Le développement des engins modernes de combat a donc
10 amené l'homme du métier à rechercher des poudres propulsives peu vulnérables.

Dans cet esprit, il a été proposé des poudres composites à liant inerte (constituées principalement de charges énergétiques organiques dans une résine synthétique). De telles poudres sont nettement moins
15 vulnérables que les poudres homogènes ou composites à liant énergétique (nitrocellulose). Mais, du fait qu'elles contiennent un liant inerte, ces poudres doivent, pour délivrer lors de la mise à feu l'énergie nécessaire, renfermer des taux de charges très élevés, souvent voisins de 80 % de la masse totale de la poudre. Les poudres composites à liant inerte
20 présentent ainsi la caractéristique de contenir très peu de liant par rapport à leur charge pulvérulente. Les mélanges précurseurs de ces poudres doivent toutefois pouvoir être travaillés (notamment pouvoir être calandrés ou filés à travers une filière de diamètre relativement petit, comportant le plus souvent des broches destinées à créer les canaux
25 présents dans le brin de poudre final), et les poudres doivent conserver leur forme géométrique dans le temps. C'est particulièrement en référence à l'obtention de ces poudres propulsives composites à liant inerte pour armes à tube que l'homme de métier a rencontré et rencontre encore de sérieuses difficultés.

Les liants inertes, d'origine synthétique, utilisables dans la préparation des produits pyrotechniques composites et présents dans leur composition, existent en tant que liants thermoplastiques et en tant que liants thermodurcissables (obtenus à partir d'oligomères).

5 C'est tout d'abord vers l'emploi de liants inertes thermoplastiques que s'est orienté l'homme du métier. En effet, de tels liants thermoplastiques permettent, en théorie, en température, un travail mécanique du produit pour lui conférer la géométrie voulue. Il convient toutefois, bien évidemment, que la température de travail (à laquelle le
10 liant est déformable) soit compatible avec la stabilité des charges présentes et, en référence à cette exigence incontournable, il est souvent nécessaire de faire intervenir un solvant. L'intervention d'un tel solvant alourdit la mise en œuvre du procédé. La demande de brevet EP 0 036 481 décrit un procédé de fabrication d'explosifs composites à
15 liant thermoplastique. La demande de brevet IN 498/DEL/2001 décrit un procédé de préparation de propergol renfermant des charges d'hexogène (RDX) dans un liant thermoplastique. Les produits composites à liant thermoplastique ne donnent pas, en général, entière satisfaction, dans la mesure où leurs propriétés mécaniques sont trop sensibles aux variations
20 thermiques.

L'homme du métier s'est alors orienté vers l'emploi de liants inertes thermodurcissables (obtenus à partir d'oligomères), comme les liants polyuréthannes (réticulables), permettant, après réticulation, de constituer un réseau tridimensionnel (dans lequel on trouve enrobées les
25 charges), i.e. de figer définitivement la géométrie du grain de poudre (obtenu finalement). La fabrication à l'échelle industrielle de poudres (produits pyrotechniques composites en général) à liant inerte réticulé (essentiellement constituées donc d'un fort taux de charges dans une quantité minimale de liant) reste très difficile du fait d'une part des tenue

mécanique et cohésion minimales requises du produit avant réticulation (pour sa mise en forme) et d'autre part de la durée de "vie de pot" limitée des résines thermodurcissables (on entend par "vie de pot" la période de démarrage de réticulation de la résine durant laquelle cette dernière peut
5 être travaillée comme une matière plastique). De plus, bien évidemment, la température de réticulation doit être compatible avec la stabilité des charges et l'agent de réticulation utilisé doit lui aussi être compatible avec lesdites charges.

Confronté à ces difficultés, dans le cadre de l'emploi de liants
10 thermodurcissables :

- l'homme du métier a proposé de travailler en présence de solvants. Un procédé avec solvant a notamment été décrit dans la demande de brevet français FR 2 268 770. De tels procédés sont cependant d'une mise en œuvre complexe et coûteuse, qui ne donne pas
15 satisfaction à l'échelle industrielle ;

- pour opérer sans solvant, avec des liants thermodurcissables, ledit homme du métier a eu largement recours à la technique dite "de coulée" ou encore "globale", qui consiste à mélanger simultanément dans un malaxeur les constituants élémentaires liquides de la résine et les
20 charges énergétiques et à couler, avant polymérisation, le mélange ainsi obtenu dans un moule pour y conduire la polymérisation proprement dite. Cette technique qui a été largement décrite, par exemple dans les demandes de brevet français FR 2 109 102, FR 2 196 998, FR 2 478 623 et FR 2 491 455, peut convenir à la fabrication de propergols solides
25 composites pour moteurs de fusées ou de roquettes, ou encore à la fabrication d'explosifs composites pour les têtes d'engins, qui sont le plus souvent utilisés sous forme de produits de gros diamètre, mais se révèle totalement inadaptée à la fabrication industrielle de poudres composites

de gros, moyens et petits calibres et plus généralement à celle de certains produits pyrotechniques composites ;

- pour fabriquer sans solvant des produits pyrotechniques composites à liant inerte thermodurcissable, notamment de petits diamètres, ledit homme du métier ne dispose en fait, à l'heure actuelle, que des deux techniques ci-après :

a) la première qui consiste à mélanger dans un malaxeur les constituants de la résine avec les charges énergétiques, à amorcer la réticulation de la résine et, en cours de réticulation, à effectuer, en un laps de temps très court, la mise en forme du produit, comme décrit par exemple dans les demandes de brevet français FR 1 409 203 et FR 2 159 826. Cette technique nécessite un réglage pointu de la cinétique de réticulation pour permettre de travailler la pâte et de ce fait, elle est difficilement gérable à l'échelle industrielle ;

b) la seconde, beaucoup plus performante, y compris à l'échelle industrielle, décrite dans la demande de brevet EP 0 194 180. Les produits pyrotechniques composites obtenus par cette seconde technique sont constitués principalement, d'une part, par un liant polymère (par exemple polyuréthane) obtenu par réaction d'un prépolymère (polymère) polyhydroxylé (présentant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 2000 et 5000 et une fonctionnalité moyenne en groupes hydroxyles (OH supérieure à 2 et inférieure à 3) (PBHT, polyéther, polyester, par exemple) avec un agent de réticulation (diisocyanate), et d'autre part, par une charge énergétique, préférentiellement d'octogène (HMX) ou d'hexogène (RDX), à un taux d'environ 80 % en masse. Ladite seconde technique consiste :

+ dans une première étape, à mélanger ledit prépolymère polyhydroxylé avec ladite charge énergétique et avec une quantité de diisocyanate comprise entre 50 % et 90 % en masse de la quantité stœchiométrique

nécessaire à la polymérisation (réaction) complète de tous les groupes hydroxyles (OH) dudit prépolymère et à effectuer la réaction de condensation des groupes isocyanates (NCO) sur les groupes hydroxyles (OH) de manière à obtenir une pâte partiellement polymérisée (réticulée) ;

5 + dans une seconde étape, à mélanger à ladite pâte partiellement polymérisée (réticulée) ainsi obtenue le complément de diisocyanate nécessaire pour atteindre ladite quantité stœchiométrique nécessaire à la polymérisation (réticulation) complète et à extruder le mélange pâteux ainsi obtenu ; puis,

10 + dans une troisième étape, à achever par cuisson à chaud la réaction de condensation des groupes isocyanates (NCO) ajoutés au cours de la deuxième étape sur les groupes hydroxyles (OH) encore libres.

La technique en cause comprend donc deux étapes de polymérisation ou réticulation, plus précisément une première étape de pré-réticulation (ou
15 première phase de réticulation) avec une quantité d'isocyanate permettant l'obtention d'une pâte partiellement polymérisée (réticulée), présentant tenue mécanique et cohésion adéquates pour la mise en œuvre de la suite du procédé (notamment de l'extrusion) et une seconde étape de réticulation conduisant au produit final avec liant réticulé souhaité. En
20 cela, ladite technique surmonte les deux types de difficultés énoncées ci-dessus (difficulté due au manque de tenue mécanique et cohésion du produit à extruder et problème de la « vie de pot »).

En référence à cette seconde technique, on doit toutefois noter que les dosages de l'agent de réticulation (diisocyanate) pour la mise en
25 œuvre de la pré-réticulation sont délicats. Ils nécessitent une grande précision. Par ailleurs, le champ d'application de ladite technique est limité, au vu de la nature de l'agent de réticulation intervenant (de type isocyanate, pour réagir avec des fonctions hydroxyles), quant à la nature des charges énergétiques présentes, dans la mesure où certaines charges

énergétiques (possédant une acidité intrinsèque) sont susceptibles de réagir, selon une réaction parasite, avec ledit agent de réticulation (de type isocyanate) présent. La présence de telles charges (EDNA, nitropyrazoles, par exemple) pose donc problème pour gérer les étapes de

5 pré-réticulation et réticulation complémentaire. Or, cette présence est loin d'être anecdotique, dans le cadre de la présente invention, celui des produits pyrotechniques composites, notamment des poudres propulsives pour armes à tube. En effet, dans ce cadre, on vise à utiliser de fort taux de charges énergétiques (voir ci-dessus), notamment de fort taux de

10 charges de type RDX. Or, l'homme du métier connaît l'impact négatif d'un fort taux de telles charges sur l'érosivité de la poudre le contenant. Le remplacement d'au moins une partie du RDX par d'autres charges énergétiques (telles que l'EDNA), moins érosives, est donc souhaitable. Il serait donc vivement opportun de disposer d'un nouveau type de liant

15 réticulable, réticulable avec des agents de réticulation qui ne soient pas des isocyanates.

Dans un tel contexte, les inventeurs proposent de nouveaux produits pyrotechniques composites, convenant notamment comme poudres propulsives pour armes à tube, renfermant un fort taux de

20 charges dans un liant réticulé énergétique. Lesdits nouveaux produits pyrotechniques composites sont optimisés en termes de force (ils renferment un fort taux de charges énergétiques dans un liant énergétique), de vulnérabilité (ils ne renferment pas de nitrocellulose et peuvent avantageusement renfermer des charges énergétiques peu

25 vulnérables), de procédé d'obtention (ledit procédé est aisé à mettre en œuvre : sans solvant, sans précipitation pour la mise en œuvre d'une mise en forme alors que la réticulation commence, sans pré-réticulation) et ils peuvent aussi être optimisés en terme d'érosivité (ils peuvent

avantageusement renfermer des charges d'EDNA en substitution totale ou partielle de charges de RDX).

Selon son premier objet, la présente invention concerne donc de nouveaux produits pyrotechniques composites. Ils sont du type à liant
5 réticulé renfermant des charges énergétiques organiques (voir ci-dessus). De façon caractéristique, leurs compositions, exprimées en pourcentages massiques, renferment :

- de 78 à 90 %, avantageusement de 80 à 86 %, de charges énergétiques organiques, et
- 10 - de 10 à 22 % d'un liant réticulé énergétique obtenu par réticulation, via seulement 8 à 12 % de ses fonctions azoture, d'un polyazoture de glycidyle (PAG) ayant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 700 et 3 000 g/mol, avec au moins un agent de réticulation renfermant au moins deux fonctions propargyle dans sa
15 formule chimique, en présence d'une gomme polymérique, choisie parmi les gommes polyuréthane-polyester, les gommes polyuréthane-polyéther et leurs mélanges, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est supérieure à 20 000 g/mol et dont la viscosité Mooney est comprise entre 20 et 70 ML (5 + 4) à 100°C ; ladite gomme polymérique
20 représentant de 1 à 5 % en masse de la composition dudit produit pyrotechnique.

Les produits pyrotechniques composites de l'invention renferment donc un fort taux de charges énergétiques organiques : de 78 à 90 % en masse, avantageusement de 80 à 86 % en masse.

25 Les charges en cause (charges organiques ; les charges minérales ayant été écartées dans la mesure où elles génèrent des particules solides) 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 un liant polymérique organique

conventionnel (tel le PBHT), notamment réticulé. Il s'agit
avantageusement de charges d'hexogène (RDX), d'octogène (HMX), 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
5 (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.

10 Au sein des produits pyrotechniques composites de l'invention,
on trouve donc un type de charges énergétiques, avantageusement choisi
parmi la liste ci-dessus, ou un mélange d'au moins deux types de charges
énergétiques, avantageusement choisis parmi la liste ci-dessus. De façon
préférée, on y trouve des charges énergétiques organiques d'EDNA. De
15 façon particulièrement préférée, on y trouve un mélange de charges
d'EDNA et de charges de RDX. Il est nullement exclu de ne trouver que
des charges de RDX ou que des charges d'EDNA, mais comme indiqué
ci-dessus, des mélanges de charges d'EDNA et de charges de RDX
permettent d'atteindre un optimum en référence au compromis
20 force/érosivité. On a compris que plus lesdits mélanges renferment de
RDX, plus ils sont énergétiques mais plus ils sont érosifs.

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

On en vient maintenant à l'« élément clé » de la composition
des produits pyrotechniques composites de l'invention : le liant. Celui-ci
est présent à raison de 10 à 22 % en masse ; ces 10 à 22 % en masse
incluant les 1 à 5 % de gomme.

Il s'agit d'un liant thermodurci (réticulé) en présence d'une gomme, obtenu à partir d'un polymère thermodurcissable (réticulable) mis en présence d'une gomme. Il s'agit d'un tel liant, énergétique, obtenu à partir d'un tel polymère, énergétique.

5 Notons incidemment ici que le « un polymère » doit se lire « au moins un polymère » dans tout le présent texte. En effet, il n'est nullement exclu du cadre de l'invention qu'un mélange d'au moins deux polymères (chacun du type indiqué et présentant des masses moléculaires et/ou des taux de ramification différents) soit utilisé.

10 Le polymère énergétique en cause est un polyazoture de glycidyle (PAG).

Il présente une masse moléculaire adéquate, masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 700 et 3 000 g/mol, avantageusement entre 1 700 et 2 300 g/mol, en référence à la
15 consistance de son mélange, avec essentiellement les charges et la gomme (et aux propriétés mécaniques recherchées du produit final, qui doivent être obtenues avec un faible taux de réticulation (voir ci-après)). Il ne doit en effet pas être trop liquide, de sorte qu'une quantité raisonnable de gomme suffit à l'épaississement dudit mélange, qui autorise sa mise en
20 forme (tenue mécanique et cohésion minimales) avant toute réticulation.

Ledit polymère est un polyazoture, d'où 1) ses propriétés énergétiques et 2) sa capacité à être réticulé avec des agents de réticulation autres que les isocyanates.

Sa réticulation ne met en jeu que 8 à 12 % de ses fonctions
25 azoture (un tel faible taux de réticulation, mis en œuvre sur le polymère présentant la masse moléculaire ci-dessus, permet l'obtention du produit final avec des propriétés mécaniques convenables). Ledit polymère réticulé conserve donc ses propriétés énergétiques. Le liant des produits pyrotechniques composites de l'invention est donc, comme indiqué ci-

dessus, un liant énergétique. On comprend mieux la force desdits produits pyrotechniques composites de l'invention (renfermant un fort taux de charges énergétiques dans un liant (réticulé) énergétique).

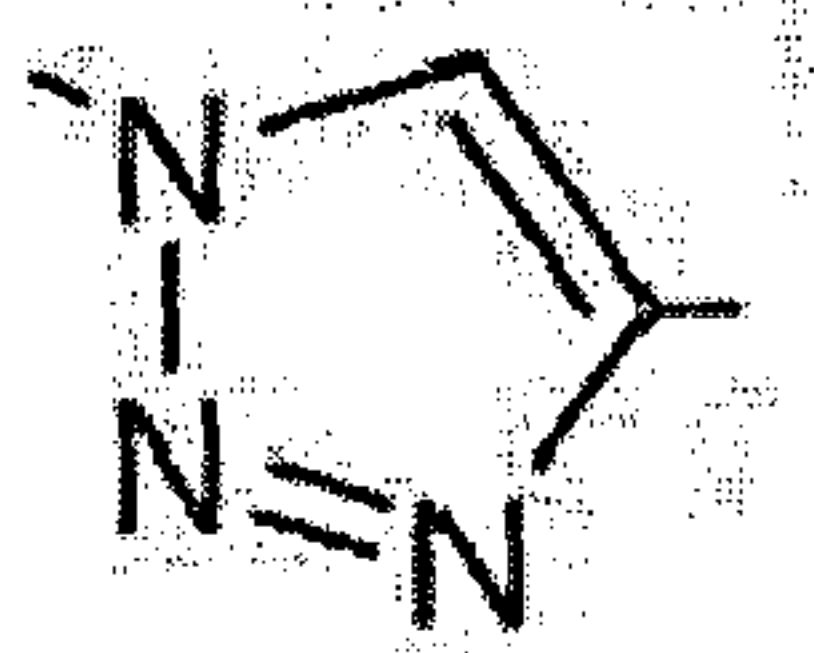
Pour ce qui concerne la nature du polymère énergétique et sa

5 réticulation avec des agents de réticulation, autres que des isocyanates (une telle réticulation avec des isocyanates étant possible via des fonctions hydroxytéléchéliques lorsque ledit polymère (PAG) est hydroxytéléchélique) (voir le problème technique de l'utilisation des charges à acidité intrinsèque développé ci-dessus), il est du mérite des

10 inventeurs d'avoir fait appel au concept de la « Click chemistry », plus précisément à son application dans la réaction de cycloaddition de Huisgen (cycloaddition -1,3 dipolaire) entre un azoture et un alcyne ; ladite réaction donnant un triazole. Ledit concept et son application mentionnée ci-dessus ont été décrits dans de nombreuses publications,

15 notamment par Rostovtsev, Vsevolod V. ; Green, Luke G. ; Fokin Valery V. et Sharpless K. Barry en 2002 dans Angewandte Chemie International Edition 41 (14), pages 2596-2599 (publication intitulée : « A stepwise Huisgen Cycloaddition Process : Copper(I)-Catalyzed Regloselective « Ligation » of Azides and Terminal Alkynes »). Le liant réticulé de

20 l'invention est donc obtenu par réticulation d'un pré-polymère, tel que précisé ci-dessus, avec au moins un agent de réticulation renfermant des fonctions alcynes, i.e. via des rotules triazoles de formule :



Plus précisément, le au moins un agent de réticulation utilisé est un composé renfermant au moins deux fonctions propargyle dans sa formule chimique (« un polypropargyle »), il consiste généralement en un di- et/ou tri-propargyle. Avantageusement, il consiste en le succinate de
5 dipropargyle (DPS), le maléate de dipropargyle (DPM), le tricarballylate de tripropargyle (TCATP), le benzène ester de tripropargyle (BETP), et un poly(éthylène glycol) (PEG) de dipropargyle de masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 200 et 1 500 g/mol. Très avantageusement, il consiste en le succinate de dipropargyle (DPS).

10 Notons ici que la compatibilité des charges énergétiques organiques avec les agents de réticulation du type indiqué a été vérifiée (leur mise en présence, « à haute température » (70°C), n'induit pas de dégagement gazeux significatif).

La composition des produits pyrotechniques composites de
15 l'invention renferme également une gomme polymérique (« caoutchouc cru ») du type précisé. Ladite gomme :

- est choisie parmi les gommes polyuréthane-polyester (i.e. de nature polyuréthane à segments souples de type polyester), les gommes polyuréthane-polyéther (i.e. de nature polyuréthane à segments souples
20 de type polyéther) et leurs mélanges,

- elle présente une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 20 000 g/mol (avantageusement supérieure à 50 000 g/mol, très avantageusement supérieure à 75 000 g/mol), et

- elle présente une viscosité Mooney comprise entre 20 et
25 70 ML (5 + 4) à 100°C. Ce paramètre est très utilisé dans l'industrie du caoutchouc. « x ML (5 + 4) à 100°C » se lit « x M égal à la viscosité en unités (ou points) Mooney ; L ou S (ici L) correspondant à la taille du rotor, 5 indiquant le temps de préchauffage du produit et 4, le temps en minutes après le démarrage du moteur auquel lecture est prise, 100°C

étant la température de la mesure ». La valeur « x » est généralement donnée à « +/- y » ; c'est la valeur « x » qui doit, selon l'invention, être dans la plage 20-70 (valeurs d'extrémités comprises).

Une telle gomme convient parfaitement aux fins de l'invention,
5 dans la mesure où elle permet une mise en forme du mélange à réticuler à une température inférieure à 100°C (tout à fait compatible avec les charges présentes), et ce, sans utilisation de solvant, sans précipitation (pour la mise en œuvre de ladite mise en forme alors que la réticulation commence) et sans une quelconque pré-réticulation. Ladite gomme est
10 miscible avec le polymère (PAG) (le mélange gomme/polymère est « stable », on n'observe pas de phénomène d'exsudation). Elle exerce son action (bénéfique) en étant présente en faible quantité (elle ne représente qu'au maximum 5 % de la masse totale du produit) : sa présence n'est donc pas trop préjudiciable en référence à la force desdits produits.

15 Il est du mérite des inventeurs d'avoir identifié (sélectionné) ce type de gomme, convenant parfaitement aux fins de l'invention.

Ladite gomme consiste généralement en une gomme polyuréthane-polyester ou une polyuréthane-polyéther, mais des mélanges d'au moins deux gommes (au moins deux gommes
20 polyuréthane-polyester, au moins deux gommes polyuréthane-polyéther ou au moins une gomme polyuréthane-polyester et au moins une gomme polyuréthane-polyéther ; de tels mélanges de gommes (gommes au sens de l'invention) constituant une gomme au sens de l'invention) présentant les propriétés requises (rappelées ci-dessus) peuvent être
25 utilisés. Ladite gomme consiste avantageusement en une gomme polyuréthane-polyester.

Cette gomme intervient donc en amont du procédé de réticulation, en amont de l'étape de mise en forme, comme auxiliaire de fabrication. C'est elle qui permet de conférer, sans danger, au polymère

chargé, de par ses propriétés (masse moléculaire suffisante et viscosité adéquate), les tenues mécanique et cohésion requises. C'est elle qui permet la préparation aisée, sans solvant, sans précipitation (pour la mise en œuvre d'une mise en forme alors que la réticulation commence) et
5 sans pré-réticulation, des produits pyrotechniques composites de l'invention. Elle agit, à des températures adéquates (inférieures à 100°C), comme épaississant et agent de cohésion dudit polymère chargé. Ladite gomme, auxiliaire de fabrication, en intervenant en amont de toute réticulation, rend donc possible, aisée, la fabrication des produits
10 pyrotechniques composites de l'invention. Elle se retrouve, au final, enchevêtrée dans le réseau du polymère (PAG) réticulé.

On note, à toutes fins utiles, que le liant réticulé est donc le produit résultant de la réaction, entre le polymère (PAG) et le au moins un agent de réticulation, mise en œuvre en présence de la gomme et qu'il
15 renferme donc, outre ledit polymère réticulé *via* des rotules triazole, ladite gomme.

La composition des produits pyrotechniques composites de l'invention est donc essentiellement constituée des charges énergétiques et du liant réticulé (renfermant ladite gomme). Elle peut être constituée à
20 100 % en masse desdites charges énergétiques et dudit liant réticulé (renfermant ladite gomme). Elle l'est généralement à au moins 95 % en masse, plus généralement à au moins 98 % en masse. Il ne saurait en effet être exclu qu'elle renferme en sus au moins un autre additif ; ladite gomme, présente en faible quantité, pouvant, à juste titre, être considérée
25 comme un additif : il ne s'agit pas d'un constituant essentiel du liant, il s'agit d'un auxiliaire de fabrication dont l'intervention permet une obtention simple du produit recherché (selon le procédé décrit plus avant dans le présent texte). Un tel au moins un autre additif, lorsqu'il est présent, l'est généralement à raison de 0,1 à 5 % en masse, plus

généralement à raison de 0,1 à 2 % en masse. Il peut notamment s'agir d'au moins un autre additif, choisi parmi les agents de mise en œuvre (cire de candellila et/ou paraffine), les plastifiants (énergétiques ou non) et les stabilisants.

5 Les produits pyrotechniques composites de l'invention, tels que décrits ci-dessus, conviennent parfaitement comme poudre propulsive pour armes à tube. Lesdits produits pyrotechniques composites de l'invention consistent donc avantageusement en de telles poudres. Les produits pyrotechniques composites de l'invention, tels que décrits ci-
10 dessus, conviennent également, notamment, comme propergol tactique, composition explosive et générateur de gaz.

Le grand intérêt des produits de l'invention ressort à l'évidence des propos ci-dessus. Les produits sont intéressants *per se* (en termes de force, de vulnérabilité, de large champ d'application en référence à la
15 nature des charges) et dans la mesure où ils peuvent être obtenus par un procédé simple à mettre en œuvre (beaucoup plus simple à mettre en œuvre que les procédés de l'art antérieur).

Ledit procédé constitue le deuxième objet de la présente invention. Il comprend :

- 20 a) la mise à disposition des ingrédients ci-après :
- des charges énergétiques organiques,
 - un polyazoture de glycidyle (PAG) ayant une masse moléculaire en nombre (Mn) comprise entre 700 et 3 000 g/mol,
 - au moins un agent de réticulation dudit polyazoture, renfermant au
25 moins deux fonctions propargyle dans sa formule chimique, et
 - une gomme polymérique, choisie parmi les gommes polyuréthane-polyester, les gommes polyuréthane-polyéther et leurs mélanges, dont la masse moléculaire en nombre est supérieure à 20 000 g/mol et dont la viscosité Mooney est comprise entre 20 et 60 ML (5 + 4) à 100°C ;

b) l'obtention d'un mélange pâteux à partir desdits ingrédients ;
les charges énergétiques organiques, polyazoture de glycidyle, gomme polymérique étant utilisés en des proportions adéquates en référence à la composition souhaitée du produit final, et ledit au moins un agent de
5 réticulation en la quantité nécessaire à la réticulation de 8 à 12 % des fonctions azoture dudit polyazoture de glycidyle ;

c) l'obtention, à partir dudit mélange pâteux, d'au moins un élément à une forme souhaitée ;

d) le traitement thermique dudit au moins un élément pour la
10 réticulation dudit polyazoture de glycidyle.

Ledit procédé comprend donc la mise à disposition des ingrédients constitutifs (essentiels) des produits pyrotechniques composites recherchés : les charges + les éléments à partir desquels le liant réticulé est obtenu, i.e. le polymère, le au moins un agent de
15 réticulation et la gomme. On a indiqué que les charges représentent entre 78 et 90 % de la masse du produit recherché tandis que le liant réticulé représente entre 10 et 22 %, lesdits 10 à 22 % englobant les 1 à 5 % de ladite gomme (le complément desdits 1 à 5 % correspondant au produit de la réaction du polymère et du au moins un agent de réticulation). Ledit
20 au moins un agent de réticulation intervient en la quantité adéquate pour réticuler les 8 à 12 % des fonctions azoture du polymère ; il intervient généralement à moins de 5 % en masse (plus généralement entre 0,5 % et 4 %) du mélange réactionnel. On rappelle incidemment ici que des additifs, autres que ladite gomme, sont susceptibles d'intervenir.

25 En référence à chacun des ingrédients utilisés pour la mise en œuvre du procédé, on peut se référer à la première partie du texte relative au produit.

Dans un premier temps, à partir des ingrédients identifiés ci-dessus, on réalise donc un mélange pâteux, précurseur du produit final

(réticulé) visé. Un tel mélange pâteux est avantageusement réalisé à la bi-vis (par extrusion) ou au bi-cylindre, suivant les quantités à mettre en œuvre. Il est généralement réalisé à une température comprise entre 15°C et 45°C. Il peut donc être réalisé à la température ambiante ou à
5 une température supérieure à la température ambiante. En tout état de cause, l'intervention de la gomme permet l'obtention dudit mélange pâteux, pouvant être manipulé et mis en forme.

A partir dudit mélange pâteux, on prépare, dans la troisième étape du procédé de l'invention, au moins un élément (on prépare ainsi
10 généralement n éléments) à une forme souhaitée (directement celle souhaitée pour le(s) produit(s) final(aux) ou une forme « intermédiaire » à partir de laquelle on obtient, après réticulation (et généralement découpage), le(s)dit(s) produit(s) final(aux) à la forme souhaitée). Ladite troisième étape s'analyse donc comme une étape de
15 mise en forme de la pâte. Cette mise en forme peut notamment comprendre un filage ou un calandrage. A l'issue d'un tel filage (mis en œuvre dans un pot de presse, présentant un orifice de sortie de diamètre plus ou moins conséquent), on obtient un produit filé. Ce produit filé est généralement traité thermiquement pour réticulation puis découpé en
20 brins (à la longueur souhaitée). De tels brins, convenant comme poudres propulsives pour armes à tube, présentent, généralement, une longueur de 2 à 20 mm, pour un diamètre de 1 à 20 mm (plus généralement pour un diamètre de 2 à 15 mm). Il n'est toutefois pas exclu de découper le produit filé (en brins donc non réticulés) puis de réticuler lesdits brins. A
25 l'issue d'un tel calandrage, le produit calandré, sous la forme d'une plaque (une telle plaque présente généralement une épaisseur de 10 à 20 mm), peut être directement découpé en plaquettes ou traité thermiquement pour réticulation puis découpé en plaquettes.

Selon des variantes de mise en œuvre du procédé de l'invention, les étapes b et c dudit procédé peuvent comprendre :

- malaxage à la bi-vis (ou extrusion) et filage,
- malaxage au bi-cylindre et filage, ou
- 5 - malaxage (à la bi-vis ou au bi-cylindre) et calandrage.

Le mélange pâteux, mis en forme à la forme désirée pour le produit final ou à une forme intermédiaire, est alors traité thermiquement. Le traitement thermique doit permettre d'assurer le résultat escompté (la réticulation du polymère) à une température non excessive (compatible
10 avec la présence des charges énergétiques à un taux élevé). Généralement, ladite température est supérieure à 45°C et reste inférieure à 80°C. Avantageusement, la réticulation est mise en œuvre à 55°C (+/- 5°C). Ledit au moins un élément traité thermiquement correspond au au moins un produit de l'invention recherché ou permet l'obtention de
15 celui-ci, généralement par découpage.

On se propose maintenant d'illustrer l'invention, de façon nullement limitative, sous ces aspects de produit et de procédé, par les exemples ci-après.

20 1) Matières premières utilisées

a) Commerciales

. Charges : RDX (0-100 CH ; $D_{50} = 35 \mu\text{m}$ (D_{50} = diamètre pour lequel le
25 pourcentage volumique cumulé est de 50 %)), commercialisées par la société Eurenco.

. Liant : PAG, commercialisé par la société Eurenco (M_n (masse moléculaire moyenne en nombre) : 1900).

. Gomme : UREPAN[®] 643 G, commercialisée par la société RheinChemie, (produit de polyaddition du diphenyl-méthane diisocyanate et d'un polyester). Elle présente les caractéristiques ci-après :

Masse moléculaire moyenne en nombre : 80 000 g/mol

5 Viscosité Mooney : 40 (+/- 10) ML (5 + 4) à 100°C.

. Agent de réticulation : succinate de dipropargyle, commercialisé par la société ARIAC.

10 b) Préparées

. Charges : EDNA

La synthèse de l'éthylène dinitramine (EDNA) a été réalisée en deux temps via l'isolement d'un intermédiaire : la dinitroéthylène urée
15 (DNEU), humide, qui a ensuite été transformée en EDNA.

Dans un réacteur double enveloppe de 50 cm³, on a introduit de l'acide nitrique concentré. Le bain nitrant a ensuite été refroidi à une température réactionnelle de 0°C. Dès que ledit bain a atteint 0°C, on a commencé l'introduction d'imidazolidone. On a introduit lentement ce
20 réactif pour ne pas dépasser 20°C. La DNEU a précipité, dès que sa concentration dans le milieu a été supérieure à 23 % en masse. On a poursuivi l'introduction d'imidazolidone dans le milieu hétérogène (bain nitrant + DNEU solide).

Après la fin de l'introduction de l'imidazolidone, le milieu a été
25 laissé sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante.

En fin de réaction, le mélange a été coulé sur un bain d'eau froide à environ 5°C sous agitation. Le solide a alors été séparé des eaux mères par filtration, et lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à pH neutre puis essoré. Il a ensuite été repris, humide, pour la synthèse de l'EDNA.

L'étape de décarboxylation a été réalisée par addition de la DNEU sur une solution aqueuse tamponnée par de l'acétate de sodium à chaud. Un dégagement gazeux (de CO₂) a été observé, ce qui a nécessité une introduction fractionnée de la poudre.

5 Une fois l'introduction de ladite poudre de DNEU terminée, un palier à 95°C est réalisé pour terminer la formation de l'EDNA.

Le milieu réactionnel a ensuite été refroidi pour que l'EDNA précipite. La suspension a alors été filtrée puis séchée. Un rendement de 85 % a été obtenu.

10 L'obtention d'EDNA a été confirmée par infra-rouge.

IR : 2936 cm⁻¹ CH aliphatique, 1593 cm⁻¹ NO₂, 1448 cm⁻¹ N=N, 1360 cm⁻¹ C-H.

Les cristaux d'EDNA obtenus sont de gros cristaux (ils présentent un D₅₀ supérieur ou égal à 100 µm (D₅₀ = diamètre pour lequel le pourcentage volumique cumulé est de 50 %)). Pour leur utilisation, ils
15 sont broyés dans un broyeur de type SWECO®. A l'issue dudit broyage, ils présente un D₅₀ de 30 µm.

. Agent de réticulation : polyéthylène glycol de propargyle de masse
20 moléculaire en nombre 1 000 g/mol (PEG 1000 de dipropargyle)

La synthèse a été mise en œuvre conformément à l'enseignement de David Fournier, Richard Hoogenbooma et Ulrich S. Schubert dans Chem. Soc. **Rev.**, 2007, **36**, 1369-1380 («A straightforward approach to novel macromolecular architectures»).

25 Dans un tricol de 100 mL, on a tout d'abord introduit du PEG-1000 (50 g) ; celui-ci a alors été chauffé à une température de 45-50°C pour pouvoir être agité. Ensuite de la soude à 40 % en masse (6 g) a été ajoutée puis du bromure de propargyle, en solution à 80 % en masse dans du toluène (13,36 ml, 0,12 mole), sous agitation, au goutte à

goutte. Le milieu a été porté à 65°C sur une période de 36 h. En fin de réaction, sur le milieu, amené à température ambiante, ont été ajoutés 150 ml de dichlorométhane. Le milieu résultant a alors été lavé à l'eau jusqu'à l'obtention d'un pH égal à 7 des eaux de lavage. La solution
5 organique a ensuite été séchée puis le solvant évaporé.

Le produit récupéré (35 g) se présentait sous la forme d'une cire.

Son identité a été confirmée par RMN ^1H .

RMN ^1H : 3,4 ppm (multiplet) C-H propargyl ; 3,45 ppm (singulet) C-H₂
10 PEG ; 4,18 ppm (doublet) C-H₂ propargyl

2) Procédé de préparation de produits pyrotechniques composites de l'invention

15 Des produits pyrotechniques composites de l'invention de deux types (exemple 1 et exemple 2) ont été préparés et testés. Leur composition massique et leur force (mesurées) sont respectivement données dans les tableaux 1 et 2 ci-après. En dessous de chacun desdits tableaux 1 et 2, on a précisé d'autres caractéristiques desdits produits.

20 Ces produits pyrotechniques composites de l'invention ont été obtenus à partir des matières premières identifiées ci-dessus.

Etape b du procédé de l'invention : les mélanges pâteux ont été obtenus au bi-cylindre, de façon connue *per se*. La gomme a tout d'abord été introduite entre les rouleaux du bi-cylindre (laminoir), portés à une
25 température de 38°C. Elle a ainsi été ramollie. Ensuite, un mélange charges + PAG (préalablement réalisé dans un récipient) a été ajouté. Au mélange résultant, on a alors successivement additionné la cire de candelilla (agent de mise en œuvre) puis l'agent de réticulation (en un rapport -C≡CH/-N₃ égal à 10).

Etape c du procédé de l'invention : les mélanges pâteux obtenus ont été introduits dans un pot de presse chauffé à 38°C pour réaliser un filage sous une pression comprise entre 180 et 220 bars.

Etape d du procédé de l'invention : le traitement thermique du produit filé a été mis en œuvre à 50°C pendant 5 jours. Après découpe (du produit filé réticulé), on a obtenu des brins de poudre (diamètre : 10 mm, longueur : 11 mm).

10 Exemple 1

Tableau 1

		% massique	
Liant	UREPAN® 643 G	2,80	15,5
	PAG	8,69	
	PEG 1000 de dipropargyle	3,71	
	Cire de candelilla	0,3	
Charge	RDX (0-100CH)	31,5	84,5
	EDNA	53	
		100	
F mesurée (MJ/kg)		1,2	

15

Des caractéristiques du produit obtenu (après mélange au bi-cylindre, filage et réticulation) sont indiquées ci-après.

Masse volumique : 1,619 g/cm³.

Propriétés mécaniques à 20°C en compression (10 mm/min) :

Sm (contrainte maximum à la rupture) : 1,49 MPa

E (module d'élasticité) : 73,6 MPa

Em (écrasement maximum avant rupture) : 4 %.

5

Exemple 2

Tableau 2

		% massique	
Liant	UREPAN® 643 G	3,43	15,3
	PAG	10,55	
	Succinate de dipropargyle	1,02	
	Cire de candelilla	0,3	
Charge	RDX (0-100CH)	31,2	84,7
	EDNA	53,5	
		100	
F mesurée (MJ/kg)		1,2	

10

Des caractéristiques du produit obtenu (après mélange au bi-cylindre, filage et réticulation) sont indiquées ci-après.

Masse volumique : 1,635 g/cm³.

15 Propriétés mécaniques à 20°C en compression (10 mm/min) :

Sm (contrainte maximum à la rupture) : 11,8 MPa

E (module d'élasticité) : 184 MPa

Em (écrasement maximum avant rupture) : 13,6 %

REVENDICATIONS

1. Produit pyrotechnique composite renfermant des charges énergétiques organiques dans un liant réticulé, caractérisé en ce que sa composition, exprimée en pourcentages massiques, renferme :

- de 78 à 90 %, avantageusement de 80 à 86 %, de charges énergétiques organiques, et

- de 10 à 22 % d'un liant réticulé énergétique obtenu par réticulation, via seulement 8 à 12 % de ses fonctions azoture, d'un polyazoture de glycidyle ayant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 700 et 3 000 g/mol, avec au moins un agent de réticulation renfermant au moins deux fonctions propargyle dans sa formule chimique, en présence d'une gomme polymérique, choisie parmi les gommes polyuréthane-polyester, les gommes polyuréthane-polyéther et leurs mélanges, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est supérieure à 20 000 g/mol et dont la viscosité Mooney est comprise entre 20 et 70 ML (5 + 4) à 100°C ; ladite au moins une gomme polymérique représentant de 1 à 5 % en masse de la composition dudit produit pyrotechnique.

20

2. Produit pyrotechnique composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites charges énergétiques organiques consistent en des charges d'hexogène, d'octogène, de nitroguanidine, d'éthylène dinitramine, de dinitramide de N-guanylurée, de 1,1-diamino-2,2-dinitro éthylène, de 5,5'-azotétrazolate de bis(triaminoguanidinium), de 5,5'-azotétrazolate de dihydrazinium, de 5,5'-bis(tétrazoly)hydrazine, de bis(2,2-dinitropropyl) nitramine, d'un nitropyrazole ou en un mélange de telles charges.

25

3. Produit pyrotechnique composite selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que lesdites charges énergétiques organiques renferment des charges d'éthylène dinitramine, avantageusement des charges d'hexogène et des charges d'éthylène dinitramine.

5

4. Produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit polyazoture de glycidyle a une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 1 700 et 2 300 g/mol.

10

5. Produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit au moins un agent de réticulation est choisi parmi le succinate de dipropargyle, le maléate de dipropargyle, le tricarballylate de tripropargyle, le benzyl ester de tripropargyle et un polyéthylène glycol de dipropargyle de masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 200 et 1 500 g/mol.

15

6. Produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite gomme polymérique présente une masse moléculaire en nombre supérieure à 50 000 g/mol, avantageusement supérieure à 75 000 g/mol.

20

7. Produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite gomme polymérique est une gomme polyuréthane-polyester ou une polyuréthane-polyéther, avantageusement une gomme polyuréthane-polyester.

25

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

outre, de 0,1 à 5 % en masse d'au moins un additif, notamment choisi parmi les agents de mise en œuvre et les plastifiants.

5 9. Produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il consiste en une poudre propulsive pour armes à tube.

10 10. Procédé pour la préparation d'au moins un produit pyrotechnique composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend :

a) la mise à disposition des ingrédients ci-après :

- des charges énergétiques organiques,
- un polyazoture de glycidyle (PAG) ayant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 700 et 3 000 g/mol,
- 15 - au moins un agent de réticulation dudit polyazoture, renfermant au moins deux fonctions propargyle dans sa formule chimique, et
- une gomme polymérique, choisie parmi les gommes polyuréthane-polyester, les gommes polyuréthane-polyéther et leurs mélanges, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est supérieure à 20 000 g/mol et
- 20 dont la viscosité Mooney est comprise entre 20 et 70 ML (5 + 4) à 100°C ;

b) l'obtention d'un mélange pâteux à partir desdits ingrédients ; les charges énergétiques organiques, polyazoture de glycidyle, gomme polymérique étant utilisés en les proportions adéquates en référence à la composition souhaitée du produit final, et ledit au moins un agent de

25 réticulation en la quantité nécessaire à la réticulation de 8 à 12 % des fonctions azoture dudit polyazoture de glycidyle ;

c) l'obtention, à partir dudit mélange pâteux, d'au moins un élément à une forme souhaitée ;

d) le traitement thermique dudit au moins un élément pour la réticulation dudit polyazoture de glycidyle.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que
5 ledit mélange pâteux est réalisé à la bi-vis ou au bi-cylindre.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que ledit mélange pâteux est réalisé à une température comprise entre 15°C et 45°C.

10

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que ledit au moins un élément est obtenu via un filage ou un calandrage.

15

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que ledit traitement thermique est mis en œuvre à une température supérieure à 45°C et inférieure à 80°C.