



(11) **EP 2 448 885 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:  
**28.11.2018 Bulletin 2018/48**

(51) Int Cl.:  
**C06B 33/06 (2006.01) C06B 45/02 (2006.01)**  
**C06B 45/10 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **10745374.8**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/FR2010/051364**

(22) Date de dépôt: **29.06.2010**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 2011/001107 (06.01.2011 Gazette 2011/01)**

(54) **PROCEDE D'OBTENTION DE PROPERGOLS SOLIDES COMPOSITES ALUMINISES;  
PROPERGOLS SOLIDES COMPOSITES ALUMINISES**

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FESTEN ZUSAMMENGESetzten ALUMINISIERTEN TREIBSTOFFEN UND FESTE ZUSAMMENGESetzte ALUMINISIERTE TREIBSTOFFE

METHOD FOR PRODUCING SOLID COMPOSITE ALUMINIZED PROPELLANTS, AND SOLID COMPOSITE ALUMINIZED PROPELLANTS

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

**US-B2- 6 679 959**

(30) Priorité: **01.07.2009 FR 0954501**

(43) Date de publication de la demande:  
**09.05.2012 Bulletin 2012/19**

(73) Titulaire: **ArianeGroup SAS**  
**75015 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **BLANCHARD, Hélène**  
F-92340 Bourg La Reine (FR)  
• **GAUDRE, Marie**  
F-33185 Le Haillan (FR)  
• **GUERY, Jean François**  
F-77300 Fontainebleau (FR)  
• **FOUIN, Guillaume**  
F-92120 Montrouge (FR)  
• **GALLIER, Stany**  
F-45480 Erceville (FR)

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

(56) Documents cités:  
**WO-A2-99/18051 US-A1- 2004 200 553**

- **MASSA L ET AL: "Multidimensional numerical simulation of ammonium-perchlorate-based propellant combustion with fine/ultrafine aluminum", JOURNAL OF PROPULSION AND POWER MARCH/APRIL 2008 AMERICAN INSTITUTE OF AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS INC. US LNKD-DOI:10.2514/1.26728, vol. 24, no. 2, mars 2008 (2008-03), pages 161-174, XP002584745, cité dans la demande**
- **IQBAL M M ET AL: "Burning-rate calculations of wide-distribution ammonium perchlorate composite propellants", JOURNAL OF PROPULSION AND POWER SEPTEMBER/OCTOBER 2007 AMERICAN INSTITUTE OF AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS INC. US LNKD-DOI:10.2514/1.23748, vol. 23, no. 5, septembre 2007 (2007-09), pages 1136-1140, XP002584743, cité dans la demande**
- **HWANG K-Y ET AL: "Effects of propellant gases on thermal response of solid rocket nozzle liners", JOURNAL OF PROPULSION AND POWER JULY/AUGUST 2008 AMERICAN INSTITUTE OF AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS INC. US LNKD-DOI:10.2514/1.34368, vol. 24, no. 4, juillet 2008 (2008-07), pages 814-821, XP002584739,**

**EP 2 448 885 B1**

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

- JAYARAMAN K ET AL: "Production, characterization, and combustion of nanoaluminum in composite solid propellants", JOURNAL OF PROPULSION AND POWER MARCH-APRIL 2009 AMERICAN INSTITUTE OF AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS INC. USA, vol. 25, no. 2, mars 2009 (2009-03), pages 471-481, XP002586727, DOI: DOI:10.2514/1.36490
- JACKSON T L ET AL: "New aluminum agglomeration models and their use in solid-propellant-rocket simulations", JOURNAL OF PROPULSION AND POWER SEPTEMBER/OCTOBER 2005 AMERICAN INST. AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS INC. US, vol. 21, no. 5, septembre 2005 (2005-09), pages 925-936, XP008122673,
- SRINIVAS V ET AL: "Computer model of aluminum agglomeration on burning surface of composite solid propellant", JOURNAL OF PROPULSION AND POWER JULY/AUGUST 2007 AMERICAN INSTITUTE OF AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS INC. US LNKD-DOI:10.2514/1.24797, vol. 23, no. 4, juillet 2007 (2007-07), pages 728-736, XP002584742,

**Description**

**[0001]** La présente invention a pour principaux objets :

- 5 - un procédé d'obtention d'un propergol solide composite (à liant polyuréthane chargé en perchlorate d'ammonium et en aluminium),  
 - un tel propergol solide composite, les chargements de propergol solide et les moteurs de fusée associés.

**[0002]** L'invention se situe dans le domaine de la propulsion à propergol solide et concerne, plus particulièrement, des propergols solides composites aluminisés.

**[0003]** Les applications envisagées concernent essentiellement les moteurs à propergol solide pour lanceurs spatiaux (accélérateurs ou étages de lanceurs).

**[0004]** Le but de l'invention est de réduire les dépôts d'alumine en fond arrière des moteurs avec tuyère intégrée et de tendre à la réduction des oscillations de poussée d'origine aérodynamique tout en conservant les propriétés balistiques, notamment les vitesses de combustion, du propergol proches de celles des propergols industriels pour application spatiale connus à ce jour.

**[0005]** Les moteurs à propergol solide pour lanceurs spatiaux sont du type de ceux de la fusée Ariane 5 ou de la navette spatiale américaine, de grandes dimensions (h ~ 20 m, D ~ 5 m), à tuyère intégrée. Les chargements de propergol solide contenus dans ce type de moteurs ont une masse allant de quelques centaines de kilogrammes à plusieurs centaines de tonnes. Leur durée de fonctionnement est de l'ordre de quelques dizaines de secondes à quelques minutes. La présente invention se situe dans ce contexte des moteurs à propergol solide de grandes dimensions.

**[0006]** Les propergols solides, pour ces applications, sont des propergols composites à liant inerte du type polyuréthane. Ils contiennent une charge de perchlorate d'ammonium (charge oxydante) et une charge d'aluminium (charge réductrice). La charge oxydante de perchlorate d'ammonium contenue dans lesdits propergols est généralement constituée des plusieurs charges de perchlorate d'ammonium de distributions granulométriques monomodales différentes qui ont été ajoutées lors de la préparation desdits propergols. Il peut en être de même pour la charge réductrice d'aluminium. Cette famille de propergols est celle concernée par la présente invention. Les ratios en masse de ces ingrédients sont généralement d'environ 68 % pour le perchlorate d'ammonium, 20% pour l'aluminium et 12 % pour le liant.

**[0007]** La vitesse de combustion du propergol solide dépend de la pression P régnant dans la chambre de combustion et suit classiquement une loi (dite loi de Vieille) exprimée sous la forme :

$$V_c = aP^n.$$

35 Ladite vitesse de combustion  $V_c$  et l'exposant de pression  $n$  du propergol sont des paramètres fondamentaux pour le réglage balistique d'un moteur à propergol solide (durée de combustion, poussée, stabilité de combustion...).

**[0008]** Les valeurs standard des paramètres balistiques pour les applications propulsives concernées par la présente invention, utilisant des propergols composites aluminisés à liant polyuréthane, sont une vitesse de combustion  $V_c$  de quelques mm/s à 10 mm/s et un exposant de pression  $n = 0,2$  à  $0,4$ , dans une plage de pression de fonctionnement de 3 à 10 MPa.

**[0009]** L'homme du métier sait choisir les granulométries des matières premières constitutives du propergol solide pour contrôler les niveaux de vitesse de combustion dudit propergol solide.

**[0010]** M. M. Iqbal et W. Liang se sont intéressés, dans le Journal of Propulsion and Power, vol. 23, N°5, September 2007, à l'effet de la granulométrie du perchlorate d'ammonium sur la vitesse de combustion de propergols solides. Leur objectif a été de valider un modèle mathématique de combustion en surface, permettant de prédire les vitesses de combustion de ce type de propergol.

**[0011]** L. Massa et T.L. Jackson se sont intéressés, dans le Journal of Propulsion and Power, vol. 24, N°2, March-April 2008, à l'effet de la granulométrie de l'aluminium sur la vitesse de combustion de propergols solides. Leur objectif a aussi été de valider un modèle mathématique de combustion en surface permettant de prédire les vitesses de combustion de ce type de propergol.

**[0012]** Ces deux publications ne donnent aucune information sur la granulométrie de l'alumine générée suite à la combustion des propergols et sur les problèmes techniques associés à cette granulométrie (voir plus loin). Par ailleurs, les différentes charges de perchlorate d'ammonium, dont il est question dans lesdites publications, ne sont caractérisées que par un paramètre, à savoir le diamètre des particules au maximum du pic de leur distribution granulométrique.

**[0013]** Les propergols composites aluminisés produisent, lors de leur combustion, des gaz et des particules solides constituées très majoritairement d'alumine (environ 30% de la masse éjectée par le propulseur).

**[0014]** La combustion de l'aluminium en alumine dans les propergols composites a été largement étudiée. Pour autant, l'homme du métier ne sait pas maîtriser la granulométrie de l'alumine produite par ladite combustion du propergol.

**[0015]** L'aluminium introduit dans les propergols solides composites aluminisés se présente sous la forme de grains, plus ou moins sphériques, de diamètre médian généralement compris entre 1 et 50  $\mu\text{m}$ . La combustion d'une goutte d'aluminium, expulsée de la surface en combustion, est schématisée sur la figure 1 annexée. Une flamme entoure la goutte d'aluminium et une calotte d'alumine est formée au bas de la goutte. La combustion génère des fumées d'alumine (gouttes de faible taille, de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ ) et des gouttes d'alumine de plus grande taille provenant de la calotte, ce qui explique les distributions granulométriques bimodales d'alumine finalement produites par les propergols solides. Les études menées sur la combustion de ces propergols aluminisés (la figure 2 explicite, sous forme graphique, les phénomènes mis en jeu) montrent que les particules d'aluminium qui s'échappent de la surface du propergol sont susceptibles de s'agglomérer pour former des gouttes d'une taille bien supérieure à celle de l'aluminium introduit. Le reste quitte la surface sans s'agglomérer. Des observations de laboratoire montrent que la répartition granulométrique des résidus de combustion générés par un propergol composite aluminisé présente généralement deux pics, un principal centré autour d'un diamètre de 60  $\mu\text{m}$  et un second centré autour de 0,5  $\mu\text{m}$  à 3  $\mu\text{m}$ , indépendamment de la granulométrie de l'aluminium introduit. Le pourcentage du volume total représenté par des particules de diamètres supérieurs à 10  $\mu\text{m}$  est typiquement d'environ 30%.

**[0016]** L'alumine générée par la combustion du propergol aluminisé représente, comme indiqué ci-dessus, environ 30 % de la masse éjectée par le propulseur.

**[0017]** Sur un premier plan, la production de particules d'alumine de gros diamètre ( $> 10 \mu\text{m}$ ) conduit, dans les propulseurs spatiaux équipés d'une tuyère intégrée, à une accumulation dans le fond arrière entraînant une réduction de l'impulsion. On estime que plus de 0,5% de la masse du propergol se retrouve ainsi sous la forme d'alumine piégée dans le fond arrière, et donc non éjectée du moteur. En effet, les plus grosses particules ont une traînée aérodynamique élevée, ne suivent pas les lignes d'écoulement et sont piégées dans le fond arrière du moteur (en forme de bol formé par la structure intégrée de la tuyère). Cette masse non expulsée pénalise, d'une part, les performances du moteur et peut, d'autre part, générer, après l'extinction du moteur et par un phénomène de vidange dans le vide, des débris orbitaux d'alumine de dimensions non négligeables (i.e.  $>$  à quelques millimètres).

**[0018]** L'homme du métier souhaite donc disposer d'un propergol solide générant de l'alumine de fines granulométries, puisque de plus petites particules vont mieux suivre les lignes de courant pour être éjectées par la tuyère, évitant ainsi leur accumulation dans le fond arrière du moteur.

**[0019]** Sur un deuxième plan, des problèmes d'instabilité aérodynamique inhérents à la géométrie interne des moteurs à propergol solide de grandes dimensions peuvent apparaître (injection latérale des produits de combustion, confluence de jets, accidents géométriques ou battements d'éléments dépassant...). Ces instabilités aérodynamiques peuvent interagir avec la combustion du propergol et/ou l'acoustique de la chambre de combustion et induire des phénomènes de résonance. De tels phénomènes entraînent des vibrations mécaniques sur la charge utile du lanceur. On cherche donc toujours à réduire ces phénomènes afin de préserver la charge utile.

**[0020]** L'homme de l'art a cherché par divers moyens, tous pénalisants, à réduire ces instabilités aérodynamiques. Une méthode consiste à introduire dans l'écoulement des obstacles tels que des chicanes, inserts ou des tiges de résonances, des cavités (on peut voir à ce propos les enseignements des documents FR 2,844,557, US 3,795,106 et FR 2,764,645). La mise en oeuvre de ces méthodes nécessite des essais de mise au point et se fait toujours au détriment des performances du moteur, en raison d'une augmentation de la masse inerte embarquée.

**[0021]** Plus récemment, selon des considérations théoriques complexes, il a été démontré que, dans le cas des moteurs de grandes dimensions, il faut privilégier la production d'alumine de faible granulométrie (diamètre  $\sim 1 \mu\text{m}$ ), pour réduire ces instabilités aérodynamiques.

**[0022]** L'homme du métier souhaite donc disposer de propergols solides aluminisés qui produisent, par combustion, de l'alumine de faible diamètre (favorisant ainsi la réduction des oscillations de poussée dans les propulseurs à propergol solide et ayant l'effet positif combiné de réduire le dépôt dans le fond arrière de la tuyère) tout en conservant des propriétés balistiques, notamment des vitesses de combustion, proches de celles des propergols industriels pour application spatiale connus à ce jour.

**[0023]** Dans la suite du document, l'ensemble des données granulométriques est issu de mesures réalisées au moyen d'un granulomètre optique à corrélation de photons (PCS-DLS : Photons Correlation Spectroscopy-Diffusion Light Scattering), selon un mode opératoire défini par la norme NF 11-666.

**[0024]** Les résultats des mesures granulométriques d'une classe granulométrique sont exprimés sous la forme de courbes, donnant : d'une part, l'histogramme des pourcentages volumiques de particules (appelé aussi pourcentages de volume passant) en fonction du diamètre (sphérique équivalent) des particules et, d'autre part, le cumul des pourcentages volumiques de particules en fonction du diamètre (sphérique équivalent) des particules, cumul effectué selon les diamètres croissants.

**[0025]** Trois valeurs caractéristiques de l'échantillon analysé sont relevées sur la courbe cumulée des pourcentages volumiques :

$D_{10}$  : diamètre pour lequel le pourcentage volumique cumulé est égal à 10 % ;

## EP 2 448 885 B1

$D_{50}$  : diamètre pour lequel le pourcentage volumique cumulé est égal à 50 % ;

$D_{90}$  : diamètre pour lequel le pourcentage volumique cumulé est égal à 90 %.

**[0026]** On définit ainsi une classe granulométrique d'une matière particulaire par son enveloppe granulométrique définie par des valeurs minimum et maximum de  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$ .

**[0027]** La présente invention concerne des propergols solides :

- à liant polyuréthane renfermant une charge de perchlorate d'ammonium et une charge d'aluminium,
- présentant des propriétés balistiques ( $V_c$ ,  $n$ ) adéquates pour des applications de propulsion, et
- générant, lors de leur combustion, des particules d'alumine de faible granulométrie.

**[0028]** La demanderesse a su sélectionner et associer différentes granulométries (monomodales) de perchlorate d'ammonium, de sorte que, lors de la combustion du propergol, l'agglomération de l'aluminium en combustion soit limitée, ce, en vue de réduire, voire quasi supprimer, la production de particules de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$ , tout en conservant les valeurs standards des paramètres balistiques pour une application propulsive spatiale.

**[0029]** Grâce à la fine granulométrie d'alumine produite par les propergols solides (en combustion) de la présente invention, les dépôts dans les fonds arrière de moteurs sont réduits et les oscillations de pression sont atténuées.

**[0030]** La présente invention a pour premier objet un procédé d'obtention d'un propergol solide composite, ledit procédé comprenant :

- l'obtention d'une pâte par malaxage, dans un mélangeur, d'un mélange renfermant un polymère polyol (polybutadiène hydroxytélechélique) liquide (présent, dans le mélange, à raison de 5 à 15 % en masse, plus généralement à raison de 7 à 14 % en masse), une charge oxydante de perchlorate d'ammonium (présente, dans le mélange, à raison de 60 à 75 % en masse), une charge réductrice d'aluminium (présente, dans le mélange, à raison de 15 à 20 % en masse, plus généralement à raison de 16 à 19 % en masse), au moins un agent de réticulation dudit polymère polyol liquide en une quantité telle que le rapport de pontage NCO/OH soit compris entre 0,8 et 1,1, soit avantageusement de 1, au moins un plastifiant et au moins un additif (lesdits agent(s) de réticulation, plastifiant(s) et additif(s) étant présents, dans le mélange, à raison de moins de 5 % en masse, plus généralement à raison de 1 à 3 % en masse) ;
- la coulée de la pâte obtenue dans un moule ;
- la réticulation thermique de ladite pâte dans ledit moule.

**[0031]** Ladite charge oxydante de perchlorate d'ammonium dans ladite pâte résulte de l'introduction, dans ledit mélangeur, séparément ou en mélange, d'au moins :

+ une première charge dont la distribution granulométrique monomodale (dite de classe A) présente une valeur de  $D_{10}$  comprise entre 100  $\mu\text{m}$  et 110  $\mu\text{m}$ , une valeur de  $D_{50}$  comprise entre 170  $\mu\text{m}$  et 220  $\mu\text{m}$  et une valeur de  $D_{90}$  comprise entre 315  $\mu\text{m}$  et 340  $\mu\text{m}$ , et

+ une seconde charge dont la distribution granulométrique monomodale (dite de classe B) présente une valeur de  $D_{10}$  comprise entre 15  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ , une valeur de  $D_{50}$  comprise entre 60  $\mu\text{m}$  et 120  $\mu\text{m}$  et une valeur de  $D_{90}$  comprise entre 185  $\mu\text{m}$  et 220  $\mu\text{m}$  ; et, éventuellement,

+ une troisième charge dont la distribution granulométrique monomodale (dite de classe C) présente une valeur de  $D_{10}$  comprise entre 1,7  $\mu\text{m}$  et 3,6  $\mu\text{m}$ , une valeur de  $D_{50}$  comprise entre 6  $\mu\text{m}$  et 12  $\mu\text{m}$  et une valeur de  $D_{90}$  comprise entre 20  $\mu\text{m}$  et 32  $\mu\text{m}$ .

**[0032]** Le procédé de l'invention est un procédé par analogie qui comprend, de façon classique, l'obtention d'une pâte à partir des ingrédients constitutifs du propergol visé, la coulée de ladite pâte dans un moule et sa réticulation par traitement thermique (cuisson). Les ingrédients en cause sont les ingrédients classiques pour ce type de propergol. Ils comprennent :

- un polymère polyol liquide : ledit polymère polyol est un polybutadiène hydroxytélechélique ;
- une charge oxydante de perchlorate d'ammonium (PA) ;
- une charge réductrice d'aluminium (Al). Les particules d'aluminium ont un diamètre médian inférieur ou égal à 40  $\mu\text{m}$  ;
- au moins un agent de réticulation (généralement liquide) dudit polymère polyol : ledit au moins un agent de réticulation (au moins bifonctionnel) est généralement choisi parmi les polyisocyanates, il consiste de préférence en un polyisocyanate alicyclique. Il consiste avantageusement en le dicyclohexylméthylène diisocyanate (MCDI) ;
- au moins un plastifiant : ledit au moins un plastifiant est choisi préférentiellement parmi l'azélate de dioctyle (DOZ), le sébaçate de diisooctyle, le pélargonate d'isodécyle, le polyisobutylène, le phtalate de dioctyle (DOP) ;

- au moins un additif : ledit au moins un additif peut notamment consister en un ou plusieurs agents d'adhésion entre le liant et la charge oxydante, comme par exemple l'oxyde de bis(2-méthylaziridinyl)-méthylaminophosphine (méthyl BAPO) ou le triéthylène pentamine acrylonitrile (TEPAN), en un ou plusieurs agents antioxydants issus de ceux de l'industrie du caoutchouc, comme par exemple le ditertiobutylparacrésol (DBC) ou le 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-tertio-butylphénol) (MBP5), en un ou plusieurs catalyseurs de réticulation, comme par exemple l'acétylacétone de fer ou de cuivre, le dibutyl dilaurate d'étain (DBTL), en un ou plusieurs catalyseurs de combustion, comme l'oxyde de fer, ...

**[0033]** Lesdits ingrédients interviennent en les quantités (pourcentages massiques) classiques indiquées ci-dessus.

**[0034]** On note incidemment ici que la liste des ingrédients donnée ci-dessus n'est pas exhaustive. Ainsi, il n'est pas exclu qu'une autre charge énergétique soit introduite dans le mélangeur.

**[0035]** Le propergol solide composite, obtenu selon le procédé de l'invention, présente, sur une plage de pression de fonctionnement de 3 à 10 MPa, une vitesse de combustion comprise entre 6 et 12 mm/s et un exposant de pression compris entre 0,15 et 0,4, avantageusement entre 0,2 et 0,4. La combustion dudit propergol solide obtenu génère moins de 15 %, généralement entre 2 et 10 %, en volume de particules d'alumine dont le diamètre est supérieur à 10 µm.

**[0036]** En référence aux problèmes techniques invoqués ci-dessus, la charge de perchlorate d'ammonium est, dans le cadre du procédé de l'invention, optimisée : elle est obtenue à partir d'au moins une première et seconde (voire troisième) charges présentant, chacune, une distribution granulométrie monomodale telle que précisée ci-dessus. Elle résulte, de façon caractéristique, de l'introduction, dans le mélangeur, séparément ou en mélange, d'au moins deux charges de granulométrie monomodale différente : la première de classe A (voir ci-dessus) et la seconde de classe B (voir ci-dessus). L'introduction d'une troisième charge de classe C (voir ci-dessus) est expressément prévue. L'introduction d'au moins une autre charge (en sus de celles de classe A, B et C) n'est pas exclue du cadre de l'invention. Elle n'est *a priori* guère opportune.

**[0037]** De façon caractéristique, la charge de perchlorate d'ammonium du mélange, dans le mélangeur, est, au moins en partie, avantageusement en totalité, constituée à partir d'une première et seconde charges (chacune) de granulométrie monomodale spécifique, voire d'une première, seconde et troisième charges (chacune) de granulométrie monomodale spécifique.

**[0038]** Le mélange (binaire ou ternaire) des première et seconde ou première, seconde et troisième charges oxydantes de granulométrie monomodale spécifique différente peut être réalisé en amont. Selon cette variante, la charge oxydante du propergol est réalisée en amont et est ensuite ajoutée, pré-constituée, dans le mélangeur.

**[0039]** Le mélange (binaire ou ternaire) des première et seconde ou première, seconde et troisième charges oxydantes de granulométrie monomodale spécifique différente peut n'être réalisé que dans le mélangeur au sein de la pâte. Il n'est, selon cette variante, pas pré-constitué. Les première, seconde, voire troisième charges peuvent ainsi être introduites séparément. Dans le cadre de cette variante, lorsque trois types de charges oxydantes sont introduits, on peut toutefois pré-constituer un mélange (binaire), première et seconde, première et troisième, ou seconde et troisième, charges oxydantes de granulométrie monomodale spécifique. On ajoute ensuite, dans le mélangeur, ledit mélange puis, respectivement, la troisième, la seconde, ou la première, charge oxydante (la charge oxydante complémentaire) de sorte que lesdites première, seconde et troisième charges constituent la charge oxydante du propergol.

**[0040]** On comprend que les notions ci-dessus d'introduction séparée ou d'introduction en mélange (mélanges binaires ou ternaires) couvrent toutes ces variantes.

**[0041]** Il est du mérite des inventeurs d'avoir identifié les classes granulométriques monomodales A, B et C de perchlorate d'ammonium et démontré leur intérêt dans la constitution de la charge oxydante d'un propergol solide composite aluminisé.

**[0042]** Selon une variante avantageuse, la charge oxydante de perchlorate d'ammonium dans la pâte ne résulte que de l'introduction dans le mélangeur (séparément ou en mélange) de la première et de la seconde charge dont la granulométrie monomodale a été ci-dessus précisée (au moyen des plages de valeurs de  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$ ).

**[0043]** Pour ce qui concerne les quantités d'intervention respectives desdites première, seconde, voire troisième, charges oxydantes, on peut, de façon nullement limitative, préciser ce qui suit.

**[0044]** La charge oxydante de perchlorate d'ammonium (100 %) dans la pâte résulte, généralement, de l'introduction dans le mélangeur, séparément ou en mélange, de :

- 12 à 70 % en masse de ladite première charge (classe A),
- 10 à 81 % en masse de ladite seconde charge (classe B),
- 0 à 23 % en masse de ladite troisième charge (classe C).

**[0045]** Elle peut notamment résulter de l'introduction dans le mélangeur, séparément ou en mélange, de :

- 20 à 65 % (voire 20 à 60 %) en masse de ladite première charge (classe A),

## EP 2 448 885 B1

- 35 à 80 % (voire, respectivement, 40 à 80 %) en masse de ladite seconde charge (classe B),
- 0 à 22 % en masse de ladite troisième charge (classe C).

**[0046]** La charge oxydante de perchlorate d'ammonium (100%) dans la pâte résulte, très généralement, de l'introduction dans le mélangeur, séparément ou en mélange, de :

- 12 à 61% en masse de ladite première charge (classe A),
- 36 à 81 % en masse de ladite seconde charge (classe B),
- 0 à 23 % en masse de ladite troisième charge (classe C).

**[0047]** Dans le cadre de la variante avantageuse précisée ci-dessus (intervention des première et seconde charges oxydantes uniquement), la charge oxydante de perchlorate d'ammonium (100%) dans la pâte résulte, de façon préférée, de l'introduction dans le mélangeur, séparément ou en mélange, de :

- 20 à 65% en masse de ladite première charge (classe A),
- 35 à 80 % en masse de ladite seconde charge (classe B) ;

de façon encore plus préférée, de :

- 42 à 61 % en masse de ladite première charge (classe A),
- 39 à 58 % en masse de ladite seconde charge (classe B).

**[0048]** La granulométrie de la charge d'aluminium (rappelons ici que des charges d'aluminium de distribution granulométrique monomodale différentes peuvent aussi intervenir (voir les exemples ci-après)) est un paramètre de second ordre, en référence aux problèmes techniques invoqués ci-dessus. Les particules d'aluminium ont donc un diamètre médian inférieur ou égal à 40  $\mu\text{m}$ . Les meilleurs résultats, allant jusqu'à la production d'alumine de granulométrie monomodale centrée vers 1 à 3  $\mu\text{m}$ , sont obtenus avec des particules d'aluminium de diamètre médian compris entre 1 et 10  $\mu\text{m}$  et certaines associations de perchlorate d'ammonium de classe A et B (voir les exemples ci-après) introduites dans le mélangeur pour former la charge de perchlorate d'ammonium.

**[0049]** Ladite charge d'aluminium a donc généralement un diamètre médian ( $D_{50}$ ) inférieur ou égal à 40  $\mu\text{m}$ , avantageusement compris entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ . Les valeurs de  $D_{10}$  et  $D_{90}$  de ladite charge d'aluminium correspondent avantageusement, respectivement, à au moins 1/4 et au plus 4 fois ledit diamètre médian.

**[0050]** Selon son second objet, la présente invention concerne les propergols solides aluminisés susceptibles d'être obtenus par le procédé ci-dessus, procédé qui fait intervenir des charges oxydantes de perchlorate d'ammonium de granulométries monomodales différentes spécifiques.

**[0051]** Le procédé de l'invention, tel que décrit ci-dessus, conduit en effet à des propergols solides composites nouveaux. De tels propergols solides composites - à liant polyuréthane chargé en perchlorate d'ammonium et en aluminium - dont la combustion génère moins de 15 %, généralement entre 2 et 10 %, en volume de particules d'alumine dont le diamètre est supérieur à 10  $\mu\text{m}$ , sont revendiqués *per se*. Leur diamètre (équivalent sphérique) est mesuré au moyen d'un granulomètre optique à corrélation de photons (voir ci-dessus et ci-après).

**[0052]** Les propergols solides de l'invention ont généralement des vitesses de combustion comprises entre 6 et 12 mm/s et des exposants de pression compris entre 0,15 et 0,4, avantageusement entre 0,2 et 0,4, sur une plage de pression de fonctionnement de 3 à 10 MPa, ce qui correspond aux valeurs standard des paramètres balistiques. Le grand intérêt du procédé de l'invention est ainsi de permettre l'obtention de propergols solides qui présentent de telles propriétés balistiques et dont la combustion génère des particules d'alumine de faible granulométrie.

**[0053]** La granulométrie de l'alumine produite par la combustion des propergols de l'invention a été déterminée au moyen d'un équipement de mesure, reconnu par la communauté internationale, nommé "piège rotatif" ou "Quench Particle Combustion Bomb". Il a été développé par la société Morton Thiokol (voir P.C. BRAITHWAITE, W.N. CHRISTENSEN, V. DAUGHERTY (Morton Thiokol), Quench bomb investigation of aluminium oxide formation from solid rocket propellants (part I) : experimental methodology, 25th JANNAF combustion meeting, CPIA Publication 498, vol.1, p. 175, octobre 1988). Le principe consiste à faire brûler un petit échantillon de propergol au bout d'une tige fixe dans une enceinte à température ambiante pressurisée, en général, à l'azote. Un bol contenant de l'alcool tourne autour de l'échantillon. La distance entre l'échantillon et le film d'alcool formé en paroi du bol est réglable. La plupart des gouttes éjectées de la surface en combustion impactent le liquide tournant. Après l'essai, le liquide est récupéré et les particules analysées.

**[0054]** La distribution granulométrique, en volume, des particules récupérées est ensuite mesurée au moyen d'un granulomètre optique à corrélation de photons (PCS-DLS : Photons Correlation Spectroscopy-Diffusion Light Scattering).

**[0055]** Les propergols solides de l'invention produisent, lors de leur combustion, des particules de plus petites dimen-

sions que celles produites par la combustion de propergol de même type de l'art antérieur. Le pourcentage du volume total (passant) correspondant à des particules de diamètre (équivalent sphérique) supérieur à 10  $\mu\text{m}$  est ainsi inférieur à 15 %, généralement compris entre 2% et 10 %, pour les propergols de l'invention, bien inférieur à celui des propergols de référence de l'art antérieur (~ 30 %).

5 **[0056]** Les courbes granulométriques des particules produites par la combustion des propergols de l'invention montrent toujours, comme celles des propergols de l'art antérieur, un pic granulométrique centré sur environ 0,1 à 3  $\mu\text{m}$ . Pour certains propergols de l'invention, on observe aussi, comme pour les propergols de l'art antérieur, un deuxième pic granulométrique correspondant à des particules de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$ . Ce deuxième pic est centré vers 10 à 50  $\mu\text{m}$  pour les propergols de l'invention, valeurs inférieures à celles (60 à 100  $\mu\text{m}$ ) observées pour les propergols de l'art antérieur. Les propergols préférés de l'invention ne présentent pas ledit deuxième pic granulométrique et ne produisent donc qu'un pourcentage résiduel de particules de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$ .

10 **[0057]** Selon un autre de ses objets, l'invention concerne un chargement de propergol solide contenant un propergol solide de l'invention.

15 **[0058]** Selon encore un autre de ses objets, l'invention concerne un moteur de fusée comprenant au moins un chargement contenant un propergol de l'invention.

20 **[0059]** L'invention a enfin pour objet une charge oxydante de perchlorate d'ammonium, notamment utile à la mise en oeuvre du procédé d'obtention d'un propergol solide composite de l'invention tel que décrit ci-dessus, notamment utile à l'obtention d'un propergol solide composite de l'invention tel que décrit ci-dessus. Ladite charge est susceptible d'être obtenue par mélange d'au moins une première charge et d'au moins une seconde charge (mélanges binaires) et éventuellement d'au moins une troisième charge (mélanges ternaires) telles que définies ci-dessus, très avantageusement susceptible d'être obtenue par mélange d'au moins une première charge et d'au moins une seconde charge (mélanges binaires) telles que définies ci-dessus. Elle contient avantageusement lesdites charges en les proportions pondérales précisées ci-dessus.

25 **[0060]** L'invention est maintenant décrite, de façon nullement limitative, en référence aux figures annexées et aux exemples ci-après.

La figure 1 montre un schéma de la combustion d'une goutte d'aluminium.

La figure 2 illustre les phénomènes produisant les différentes granulométries d'alumine générées lors de la combustion d'un propergol solide.

30 La figure 3 présente les courbes granulométriques en volume, mesurées au moyen d'un granulomètre optique à corrélation de photons (PCS-DLS : Photons Correlation Spectroscopy-Diffusion Light Scattering), des particules produites par le propergol préféré selon l'invention (voir l'exemple 9 ci-après) en comparaison à celles produites avec un propergol de référence de l'art antérieur (voir ci-après).

35 **[0061]** Sur la figure 1, on a référencé : en 1, le propergol solide, en 2, la surface de combustion dudit propergol solide, en 3, une goutte d'aluminium en combustion, en 4, la calotte d'alumine au bas de ladite goutte 3, en 5, la flamme et en 6, le panache de fumées.

40 **[0062]** Sur la figure 2, on retrouve en 1 le propergol solide, en 2 sa surface de combustion, en 3 des gouttes d'aluminium, en 4 la calotte d'alumine au bas de gouttes 3 en combustion. Sur ladite figure 2, on a montré en 3' une goutte d'aluminium aggloméré, en 7 des fumées chargées en petites particules (diamètre d'environ 1  $\mu\text{m}$ ) et en 8 et 8' des particules d'oxydes résiduels (diamètre d'environ 0,5 - 4  $\mu\text{m}$  et 40 - 100  $\mu\text{m}$ , respectivement).

**[0063]** On se propose maintenant d'illustrer l'invention par les exemples (exemples de formulation de propergols de l'invention) ci-après.

45 **[0064]** Le tableau 1 ci-après donne les pourcentages massiques des constituants (PA, Al) de propergols solides selon l'invention, les propriétés balistiques desdits propergols ainsi que les granulométries de l'alumine produite lors de la combustion desdits propergols. Ces mêmes données sont indiquées pour trois propergols de référence. Les propergols solides du tableau 1 sont des propergols solides composites à liant polyuréthane et contiennent une charge oxydante de perchlorate d'ammonium et une charge d'aluminium.

50 **[0065]** Les propergols de référence 1 et 2 ont une composition classique. Ils sont du type de ceux utilisés pour les applications spatiales. Le propergol de référence 3 montre l'influence de la forte présence (42 %) de petites particules de perchlorate d'ammonium sur la vitesse de combustion (logiquement on obtient alors de petites particules d'alumine).

**[0066]** Les propergols solides de l'invention selon les exemples 1 à 12 présentent des vitesses de combustion et des exposants de pression mesurés à 5 MPa dans les gammes de vitesse et exposant attendues pour le domaine d'application ciblée, proches de ceux des propergols de référence 1 et 2.

55 **[0067]** La dernière ligne du tableau 1 est relative au propergol M12 du tableau 3 de Massa et al. (Journal of Propulsion and Power, vol. 24, N°2, March-April 2008). Il renferme des particules de perchlorate d'ammonium de 200  $\mu\text{m}$  (26,92 % = 27 %) et de 82,5  $\mu\text{m}$  (40,38 % = 40 %) ainsi que des particules d'aluminium de 3  $\mu\text{m}$  (20 %).

**[0068]** Les enveloppes granulométriques des charges d'aluminium référencés dans le tableau 1 sont indiquées dans

le tableau 2.

**[0069]** Les particules d'alumine produites par les propergols solides du tableau 1 ont été récupérées en utilisant une enceinte pressurisée équipée d'un moyen de piégeage (moyen d'essai "piège rotatif" précédemment décrit). Le mode opératoire de captation des particules est le suivant:

- l'échantillon de propergol testé a la forme d'un cube (d'un centimètre d'arête) sans face inhibée ;
- le porte échantillon sur lequel est collé l'échantillon à tester est placé à l'intérieur du piège rotatif ;
- pendant l'essai, l'alcool contenu dans le piège rotatif se retrouve plaqué, sous la forme d'un film (d'une épaisseur d'environ 2 mm), sur les parois latérales du bol, grâce à la mise en rotation de ce dernier ;
- la pression à l'intérieur de l'enceinte est réglée à 5 MPa relatifs. La pressurisation est effectuée par de l'azote et la distance entre l'échantillon de propergol et le film d'alcool est de 20 mm au départ de la combustion. Les particules émises sont prélevées horizontalement ;
- la face libre du cube de propergol faisant face au film d'alcool est allumée (la durée très brève de la combustion permet de maintenir une surface de combustion quasi-constante).

**[0070]** Le principe de récupération consiste à récupérer dans l'alcool les particules de la phase condensée émises dans les gaz de combustion de l'échantillon de propergol.

**[0071]** La distribution granulométrique, en volume, des particules récupérées est ensuite mesurée au moyen d'un granulomètre optique à corrélation de photons (PCS-DLS : Photons Corrélation Spectroscopy-Diffusion Light Scattering).

**[0072]** Avant d'être introduits dans le granulomètre, les résidus récupérés en suspension dans l'éthanol sont soumis à des ultrasons.

**[0073]** En référence à la figure 3, la distribution ou répartition granulométrique des particules recueillies dans l'éthanol pendant la combustion du propergol est exprimée sous la forme de deux courbes : d'une part, l'histogramme donnant la fraction volumique des particules en fonction de la classe de diamètre sphérique équivalent des particules analysées, et, d'autre part, la courbe donnant la fraction volumique cumulée en fonction de la classe de diamètre sphérique équivalent des particules analysées.

**[0074]** La figure 3 montre les courbes obtenues pour le propergol de référence 1 et celui de l'exemple 9 selon l'invention.

**[0075]** Le tableau 1 présente les valeurs caractéristiques relevées sur les courbes granulométriques des particules récupérées produites par la combustion des propergols solides de référence et des exemples selon l'invention (voir les trois dernières colonnes dudit tableau 1).

**[0076]** Les compositions des propergols solides du tableau 1 sont données par le pourcentage massique de la charge de perchlorate d'ammonium et la constitution de cette charge (classe A/B/C), le pourcentage massique d'aluminium et sa classe granulométrique (précisée dans le tableau 2), le complément à 100% de la masse étant constitué du polymère polyol polybutadiène hydroxytéléchélique PBHT R45HTLO commercialisé par la société Sartomer, du réticulant MDCl, du plastifiant DOZ et d'additifs.

**[0077]** Les histogrammes granulométriques présentent toujours au moins un pic granulométrique pour des diamètres inférieurs à 10  $\mu\text{m}$ . Les valeurs indiquées dans la colonne "Dpic<10  $\mu\text{m}$ " du tableau 1 correspondent à la valeur ou à la plage de valeurs (lorsqu'il y a plusieurs pics, où lorsque qu'une dispersion des valeurs est mesurée sur plusieurs essais) du ou des maximum desdits au moins un pic granulométrique pour des diamètres inférieurs à 10  $\mu\text{m}$  mesurés. Lorsque la courbe granulométrique présente de plus un pic granulométrique pour des particules de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$ , la valeur ou la plage de valeurs relevées (par exemple relevés sur plusieurs essais) du diamètre du maximum dudit pic granulométrique pour des particules de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$  est indiquée dans la colonne "Dpic>10  $\mu\text{m}$ " du tableau 1.

**[0078]** Les valeurs relevées pour "Dpic <10  $\mu\text{m}$ " pour les propergols de l'invention sont proches de celles des références. Par contre, les valeurs de "Dpic>10  $\mu\text{m}$ " pour les propergols de l'invention sont toutes inférieures à celles des références 1 et 2. Pour les exemples 7, 8, 9, 11 et 12 selon l'invention, aucun pic de granulométrie supérieure à 10  $\mu\text{m}$  n'est observé.

**[0079]** Les propergols solides de l'invention produisent une quantité réduite de particules d'alumine de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$ , par rapport aux propergols de référence 1 et 2. Ceci est exprimé, dans le tableau 1, par la valeur du pourcentage de volume (volume passant relevé sur la courbe donnant la fraction volumique cumulée en fonction de la classe de diamètre sphérique équivalent des particules analysées) correspondant aux classes de particules de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$ . Tous les propergols de l'invention conduisent à un pourcentage de volume passant correspondant à des particules de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$  très inférieur à celui du propergol de référence.

**[0080]** Parmi les propergols solides listés dans le tableau 1, on peut noter l'intérêt de ceux des exemples 8 et 9, qui présentent une vitesse de combustion proche de celle des propergols de référence (1 et 2) et produisent un très faible pourcentage de particules de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$ .

**[0081]** Le propergol M12 du tableau 3 de Massa et al. (Journal of Propulsion and Power, vol. 24, N°2, March-April 2008) contient deux charges de perchlorate d'ammonium constituées de perchlorate d'ammonium de distribution gran-

## EP 2 448 885 B1

ulométriques centrées, respectivement, sur 200  $\mu\text{m}$  et 82,5  $\mu\text{m}$  (donc centrées dans la plage des  $D_{50}$  des charges de classe A et B selon l'invention).

**[0082]** Ledit propergol M12 présente une vitesse de combustion de 14 mm/s à 4 MPa (figure 12c). La vitesse de combustion des propergols solides augmentant avec la pression, la vitesse de combustion du propergol M12 à une pression de 5MPa (pression de référence pour les exemples de l'invention) ne peut être que supérieure à cette valeur de 14 mm/s. Elle est donc très supérieure à celles des propergols de référence 1 et 2.

**[0083]** Ceci montre que la sélection de charges de perchlorate d'ammonium sur le seul critère de leur diamètre médian ( $D_{50}$ ) est insuffisante pour assurer à la fois une vitesse de combustion très proche de celles des propergols de référence 1 et 2 et un très faible pourcentage de particules d'alumine produite de diamètre supérieur à 10  $\mu\text{m}$  (on rappelle incidemment ici que Massa et al. ne donne aucune information sur la granulométrie de l'alumine produite). C'est donc en sélectionnant des charges de perchlorate de d'ammonium à spectres  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$  adaptés que la demanderesse a atteint l'objectif recherché.

Tableau 1

	Taux massique de perchlorate d'ammonium et répartition massique des classes granulométriques A/B/C	Taux massique et classe granulométrique d'aluminium	Vc 5 MPa		D pic < 10 $\mu\text{m}$	D pic > 10 $\mu\text{m}$	% volume passant > 10 $\mu\text{m}$
			mm/s	n	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	
Réf. 1	68 % 85/0/15	18 % (D)	7,9	0,35	0,8-1,5	60-80	29
Réf. 2	60 % 85/0/15	18 % (E)	8,3	0,35	0,8-1,5	20-80	22
Réf. 3	69 % 58/0/42	19 % (I)	11,8	0,34	1,68	-	6
Ex.1	68 % 41/37/22	18 % (E)	11,1	0,24	1,2-2,0	20-40	6
Ex.2	68 % 25/60/15	18 % (F)	10,3	0,27	1,5-2,0	10-40	4
Ex.3	68 % 30/50/20	18 % (E)	11	0,28	1,5-2,0	20-40	5
Ex.4	68 % 13/80/7	18 % (F)	10,8	0,26	1,5-2,5	10-40	2
Ex.5	68 % 50/50/0	18 % (F)	7,4	0,16	1,3	45	10
Ex.6	68 % 43/57/0	18 % (F)	7,8	0,22	1,5	35	4
Ex.7	68 % 13/80/7	18 % (E)	10,8	0,29	1,45	-	5
Ex.8	69 % 60/40/0	19 % (F)	8,4	0,25	0,3	-	3
Ex.9	70 % 60/40/0	16 % (F)	7,8	0,26	0,3-2,0	-	3
Ex. 10	68 % 50/50/0	18 % (mélange 50 % F/50 % G)	7,1	0,33	0,4	55	7
Ex. 11	69 % 69,6/11,6/18,8	19 % (mélange 50 % H/50 % I)	9,6	0,3	1,44	-	5,5
Ex. 12	69 % 69,6/11,6/18,8	19 % (mélange 50 % H/50 % J)	9,9	0,27	1,24	-	10,8
M12	67 % 27% 200 $\mu\text{m}$ 40 % 82,5 $\mu\text{m}$ )	20 % 3 $\mu\text{m}$	14 (à 4 MPa)				

Tableau 2

Classes granulométriques des charges d'aluminium utilisées pour la référence et les exemples 1 à 10 du tableau 1			
D	13,9 < $D_{10}$ < 17,7	33,7 < $D_{50}$ < 42,9	72,5 < $D_{90}$ < 86,4
E	2,5 < $D_{10}$ < 3,7	4,5 < $D_{50}$ < 7,3	9,0 < $D_{90}$ < 16,0

(suite)

Classes granulométriques des charges d'aluminium utilisées pour la référence et les exemples 1 à 10 du tableau 1			
F	$3,0 < D_{10} < 4,5$	$7,5 < D_{50} < 10,0$	$11,0 < D_{90} < 19,0$
G	$13,0 < D_{10} < 15,0$	$38 < D_{50} < 50$	$85,0 < D_{90} < 100,0$
H	$0,3 < D_{10} < 0,6$	$3,5 < D_{50} < 7$	$84 < D_{90} < 100$
I	$9 < D_{10} < 11$	$14,5 < D_{50} < 16,5$	$23 < D_{90} < 26$
J	$7,5 < D_{10} < 9$	$30 < D_{50} < 32$	$81 < D_{90} < 85$

## Revendications

### 1. Procédé d'obtention d'un propergol solide composite, comprenant :

- l'obtention d'une pâte par malaxage, dans un mélangeur, d'un mélange renfermant de 5 à 15 % en masse d'un polybutadiène hydroxytéléchélique liquide,

de 60 à 75 % en masse d'une charge oxydante de perchlorate d'ammonium, de 15 à 20 % en masse d'une charge réductrice d'aluminium, et pour moins de 5 % en masse, d'au moins un agent de réticulation dudit polybutadiène hydroxytéléchélique liquide en une quantité telle que le rapport de pontage NCO/OH soit compris entre 0,8 et 1,1, soit avantagement de 1, d'au moins un plastifiant, et d'au moins un additif ;

- la coulée de la pâte obtenue dans un moule ;

- la réticulation thermique de ladite pâte dans ledit moule ;

ladite charge oxydante de perchlorate d'ammonium dans ladite pâte résultant de l'introduction, dans ledit mélangeur, séparément ou en mélange, d'au moins :

+ une première charge dont la distribution granulométrique monomodale présente une valeur de  $D_{10}$  comprise entre 100  $\mu\text{m}$  et 110  $\mu\text{m}$ , une valeur de  $D_{50}$  comprise entre 170  $\mu\text{m}$  et 220  $\mu\text{m}$  et une valeur de  $D_{90}$  comprise entre 315  $\mu\text{m}$  et 340  $\mu\text{m}$ , et

+ une seconde charge dont la distribution granulométrique monomodale présente une valeur de  $D_{10}$  comprise entre 15  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ , une valeur de  $D_{50}$  comprise entre 60  $\mu\text{m}$  et 120  $\mu\text{m}$  et une valeur de  $D_{90}$  comprise entre 185  $\mu\text{m}$  et 220  $\mu\text{m}$  ; et, éventuellement,

+ une troisième charge dont la distribution granulométrique monomodale présente une valeur de  $D_{10}$  comprise entre 1,7  $\mu\text{m}$  et 3,6  $\mu\text{m}$ , une valeur de  $D_{50}$  comprise entre 6  $\mu\text{m}$  et 12  $\mu\text{m}$  et une valeur de  $D_{90}$  comprise entre 20  $\mu\text{m}$  et 32  $\mu\text{m}$  ;

ladite charge réductrice d'aluminium présentant un diamètre médian inférieur ou égal à 40  $\mu\text{m}$  ;

le propergol solide composite obtenu présentant, sur une plage de pression de fonctionnement de 3 à 10 MPa, une vitesse de combustion comprise entre 6 et 12 mm/s et un exposant de pression compris entre 0,15 et 0,4, avantagement entre 0,2 et 0,4 et la combustion dudit propergol solide obtenu générant moins de 15 %, généralement entre 2 et 10 %, en volume de particules d'alumine dont le diamètre est supérieur à 10  $\mu\text{m}$ .

### 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite charge oxydante de perchlorate d'ammonium dans ladite pâte résulte de l'introduction, dans ledit mélangeur, séparément ou en mélange, de ladite première charge et de ladite seconde charge.

### 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite charge oxydante de perchlorate d'ammonium dans ladite pâte résulte de l'introduction, dans ledit mélangeur, séparément ou en mélange, de :

+ 12 à 70 % en masse de ladite première charge,

+ 10 à 81 % en masse de ladite seconde charge,

+ 0 à 23 % en masse de ladite troisième charge.

## EP 2 448 885 B1

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ladite charge oxydante de perchlorate d'ammonium dans ladite pâte résulte de l'introduction, dans ledit mélangeur, séparément ou en mélange, de :
- 5 + 12 à 61 % en masse de ladite première charge,  
+ 36 à 81 % en masse de ladite seconde charge,  
+ 0 à 23 % en masse de ladite troisième charge.
- 10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ladite charge oxydante de perchlorate d'ammonium dans ladite pâte résulte de l'introduction, dans ledit mélangeur, séparément ou en mélange, de :
- + 20 à 65 % en masse de ladite première charge, et  
+ 35 à 80 % en masse de ladite seconde charge.
- 15 6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** ladite charge oxydante de perchlorate d'ammonium dans ladite pâte résulte de l'introduction, dans ledit mélangeur, séparément ou en mélange, de :
- 20 + 42 à 61 % en masse de ladite première charge,  
+ 39 à 58 % en masse de ladite seconde charge.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** ladite charge réductrice d'aluminium présente un diamètre médian compris entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ .
- 25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** les valeurs de  $D_{10}$  et  $D_{90}$  de la distribution granulométrique de ladite charge d'aluminium réductrice correspondent, respectivement, à au moins un quart de la valeur dudit diamètre médian et au plus à 4 fois la valeur dudit diamètre médian.
- 30 9. Propergol solide composite à liant polyuréthane chargé en perchlorate d'ammonium et en aluminium susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ; ledit propergol solide composite présentant, sur une plage de pression de fonctionnement de 3 à 10 MPa, une vitesse de combustion comprise entre 6 et 12 mm/s et un exposant de pression compris entre 0,15 et 0,4 et la combustion dudit propergol générant moins de 15 % en volume de particules d'alumine dont le diamètre est supérieur à 10  $\mu\text{m}$ .
- 35 10. Propergol solide selon la revendication 9, dont la combustion génère entre 2 et 10 % en volume de particules d'alumine dont le diamètre est supérieur à 10  $\mu\text{m}$ .
- 40 11. Propergol solide selon la revendication 9 ou 10, **caractérisé en ce que**, sur une plage de pression de fonctionnement de 3 à 10 MPa, son exposant de pression est compris entre 0,2 et 0,4.
- 45 12. Chargement de propergol solide, **caractérisé en ce qu'il** contient un propergol solide selon l'une quelconque des revendications 9 à 11.
13. Moteur de fusée, **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins un chargement selon la revendication 12.
- 50 14. Charge oxydante de perchlorate d'ammonium, notamment utile à la mise en oeuvre du procédé d'obtention d'un propergol solide composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, susceptible d'être obtenue par mélange d'au moins une première charge et d'au moins une seconde charge et éventuellement d'au moins une troisième charge telles que définies à la revendication 1, très avantageusement susceptible d'être obtenue par mélange d'au moins une première charge et d'au moins une seconde charge telles que définies à la revendication 1.
- 55 15. Charge oxydante selon la revendication 14, renfermant lesdites première, seconde et éventuellement troisième charges en les pourcentages massiques indiqués à l'une quelconque des revendications 3 à 6.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines festen zusammengesetzten Treibstoffs, umfassend:

## EP 2 448 885 B1

- Erhalten einer Paste durch Kneten einer Mischung in einem Mischer, die 5 bis 15 Gew.-% eines flüssigen hydroxytelechelen Polybutadiens, 60 bis 75 Gew.-% eines oxidierenden Füllstoffs aus Ammoniumperchlorat, 15 bis 20 Gew.-% eines reduzierenden Füllstoffs aus Aluminium und für weniger als 5 Gew.-% mindestens ein Vernetzungsmittel des flüssigen hydroxytelechelen Polybutadiens in einer solchen Menge, dass das NCO/OH-Überbrückungsverhältnis zwischen 0,8 und 1,1 liegt, vorzugsweise bei 1, mindestens einen Weichmacher und mindestens einen Zusatz enthält,
- Gießen der erhaltenen Paste in eine Form,
- thermisches Vernetzen der Paste in der Form,

wobei der oxidierende Füllstoff aus Ammoniumperchlorat in der Paste aus der Einleitung von mindestens den folgenden Stoffen in den Mischer, getrennt oder in Mischung, resultiert:

- + einem ersten Füllstoff, dessen monomodale Partikelgrößenverteilung einen  $D_{10}$ -Wert zwischen 100  $\mu\text{m}$  und 110  $\mu\text{m}$ , einen  $D_{50}$ -Wert zwischen 170  $\mu\text{m}$  und 220  $\mu\text{m}$  und einen  $D_{90}$ -Wert zwischen 315  $\mu\text{m}$  und 340  $\mu\text{m}$  aufweist, und
- + einem zweiten Füllstoff, dessen monomodale Partikelgrößenverteilung einen  $D_{10}$ -Wert zwischen 15  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$ , einen  $D_{50}$ -Wert zwischen 60  $\mu\text{m}$  und 120  $\mu\text{m}$  und einen  $D_{90}$ -Wert zwischen 185  $\mu\text{m}$  und 220  $\mu\text{m}$  aufweist, und gegebenenfalls
- + einem dritten Füllstoff, dessen monomodale Partikelgrößenverteilung einen  $D_{10}$ -Wert zwischen 1,7  $\mu\text{m}$  und 3,6  $\mu\text{m}$ , einen  $D_{50}$ -Wert zwischen 6  $\mu\text{m}$  und 12  $\mu\text{m}$  und einen  $D_{90}$ -Wert zwischen 20  $\mu\text{m}$  und 32  $\mu\text{m}$  aufweist,

wobei der reduzierende Füllstoff aus Aluminium einen mittleren Durchmesser von weniger als oder gleich 40  $\mu\text{m}$  aufweist,

wobei der erhaltene feste zusammengesetzte Treibstoff über einen Betriebsdruckbereich von 3 bis 10 MPa eine Brenngeschwindigkeit zwischen 6 und 12 mm/s und einen Druckexponenten zwischen 0,15 und 0,4, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,4, aufweist und die Verbrennung des erhaltenen festen Treibstoffs weniger als 15 Vol.-%, im Allgemeinen zwischen 2 und 10 Vol.-% Aluminiumoxidteilchen mit einem Durchmesser von mehr als 10  $\mu\text{m}$  erzeugt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der oxidierende Füllstoff aus Ammoniumperchlorat in der Paste aus der Einleitung des ersten Füllstoffs und des zweiten Füllstoffs in den Mischer, getrennt oder in Mischung, resultiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der oxidierende Füllstoff aus Ammoniumperchlorat in der Paste aus der Einleitung folgender Stoffe in den Mischer, getrennt oder in Mischung, resultiert:

- + 12 bis 70 Gew.-% des ersten Füllstoffs,
- + 10 bis 81 Gew.-% des zweiten Füllstoffs,
- + 0 bis 23 Gew.-% des dritten Füllstoffs.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der oxidierende Füllstoff aus Ammoniumperchlorat in der Paste aus der Einleitung folgender Stoffe in den Mischer, getrennt oder in Mischung, resultiert:

- + 12 bis 61 Gew.-% des ersten Füllstoffs,
- + 36 bis 81 Gew.-% des zweiten Füllstoffs,
- + 0 bis 23 Gew.-% des dritten Füllstoffs.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der oxidierende Füllstoff aus Ammoniumperchlorat in der Paste aus der Einleitung folgender Stoffe in den Mischer, getrennt oder in Mischung, resultiert:

- + 20 bis 65 Gew.-% des ersten Füllstoffs und
- + 35 bis 80 Gew.-% des zweiten Füllstoffs.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der oxidierende Füllstoff aus Ammoniumperchlorat in der Paste aus der Einleitung folgender Stoffe in den Mischer, getrennt oder in Mischung, resultiert:

- + 42 bis 61 Gew.-% des ersten Füllstoffs,
- + 39 bis 58 Gew.-% des zweiten Füllstoffs.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der reduzierende Füllstoff aus Aluminium einen mittleren Durchmesser zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$  aufweist.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Werte von  $D_{10}$  und  $D_{90}$  der Partikelgrößenverteilung des reduzierenden Füllstoffs aus Aluminium jeweils mindestens einem Viertel des Wertes des mittleren Durchmessers und höchstens dem Vierfachen des Wertes des mittleren Durchmessers entsprechen.
- 15 9. Fester zusammengesetzter Treibstoff mit einem Polyurethanbindemittel, das mit Ammoniumperchlorat und Aluminium gefüllt ist und durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhalten werden kann, wobei der feste zusammengesetzte Treibstoff über einen Betriebsdruckbereich von 3 bis 10 MPa eine Brenngeschwindigkeit zwischen 6 und 12 mm/s und einen Druckexponenten zwischen 0,15 und 0,4 aufweist und die Verbrennung des Treibstoffs weniger als 15 Vol.-% Aluminiumoxidteilchen mit einem Durchmesser von mehr als 10  $\mu\text{m}$  erzeugt.
- 20 10. Fester Treibstoff nach Anspruch 9, dessen Verbrennung zwischen 2 und 10 Vol.-% Aluminiumoxidteilchen mit einem Durchmesser von mehr als 10  $\mu\text{m}$  erzeugt.
- 25 11. Fester Treibstoff nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sein Druckexponent über einen Betriebsdruckbereich von 3 bis 10 MPa zwischen 0,2 und 0,4 liegt.
- 30 12. Ladung von festem Treibstoff, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen festen Treibstoff nach einem der Ansprüche 9 bis 11 umfasst.
- 35 13. Raketenmotor, **dadurch gekennzeichnet, dass** er mindestens eine Ladung nach Anspruch 12 umfasst.
- 40 14. Oxidierender Füllstoff aus Ammoniumperchlorat, insbesondere verwendbar zur Durchführung des Verfahrens zur Herstellung eines festen zusammengesetzten Treibstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 8, erhältlich durch Mischen von mindestens einem ersten Füllstoff und mindestens einem zweiten Füllstoff und gegebenenfalls mindestens einem dritten Füllstoff, wie in Anspruch 1 definiert, sehr vorteilhaft erhältlich durch Mischen von mindestens einem ersten Füllstoff und mindestens einem zweiten Füllstoff, wie in Anspruch 1 definiert.
- 45 15. Oxidierender Füllstoff nach Anspruch 14, der die ersten, zweiten und gegebenenfalls dritten Füllstoffe in den in einem der Ansprüche 3 bis 6 angegebenen Gewichtsprozentanteilen enthält.

## Claims

- 40 1. A process for obtaining a solid composite propellant, comprising:
- the production of a paste by blending, in a mixer, a mixture containing from 5 to 15 wt.% of a liquid hydroxytelechelic polybutadiene,
  - 45 from 60 to 75 wt.% of an oxidizing charge of ammonium perchlorate,
  - from 15 to 20 wt.% of a reducing charge of aluminum, and
  - less than 5 wt.%, of at least one agent for crosslinking said liquid hydroxytelechelic polybutadiene in an amount such that the NCO/OH bridging ratio is between 0.8 and 1.1, is advantageously 1, at least one plasticizer and at least one additive;
  - pouring of the paste obtained into a mold;
  - 50 - thermal crosslinking of said paste in said mold;
- said oxidizing charge of ammonium perchlorate in said paste resulting from the introduction, into said mixer, separately or as a mixture, of at least:
- 55 + a first charge whose monomodal particle size distribution has a  $D_{10}$  value of between 100  $\mu\text{m}$  and 110  $\mu\text{m}$ , a  $D_{50}$  value of between 170  $\mu\text{m}$  and 220  $\mu\text{m}$  and a  $D_{90}$  value of between 315  $\mu\text{m}$  and 340  $\mu\text{m}$ , and
- + a second charge whose monomodal particle size distribution has a  $D_{10}$  value of between 15  $\mu\text{m}$  and 20  $\mu\text{m}$ , a  $D_{50}$  value of between 60  $\mu\text{m}$  and 120  $\mu\text{m}$  and a  $D_{90}$  value of between 185  $\mu\text{m}$  and 220  $\mu\text{m}$ ; and, optionally,

## EP 2 448 885 B1

+ a third charge whose monomodal particle size distribution has a  $D_{10}$  value of between 1.7  $\mu\text{m}$  and 3.6  $\mu\text{m}$ , a  $D_{50}$  value of between 6  $\mu\text{m}$  and 12  $\mu\text{m}$  and a  $D_{90}$  value of between 20  $\mu\text{m}$  and 32  $\mu\text{m}$ ;

said reducing charge of aluminum having a median diameter of less than or equal to 40  $\mu\text{m}$ ;

the solid composite propellant obtained having, over an operating pressure range from 3 to 10 MPa, a rate of combustion between 6 and 12 mm/s and a pressure exponent between 0.15 and 0.4 and advantageously between 0.2 and 0.4 and the combustion of said solid propellant generating less than 15% and generally between 2% and 10% by volume of alumina particles greater than 10  $\mu\text{m}$  in diameter.

2. The process according to claim 1, **characterized in that** said oxidizing charge of ammonium perchlorate in said paste results from the introduction into said mixer, separately or as a mixture, of said first charge and of said second charge.

3. The process according to claim 1 or 2, **characterized in that** said oxidizing charge of ammonium perchlorate in said paste results from the introduction into said mixer, separately or as a mixture, of:

+ 12 to 70 wt.% of said first charge,  
+ 10 to 81 wt.% of said second charge,  
+ 0 to 23 wt.% of said third charge.

4. The process according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** said oxidizing charge of ammonium perchlorate in said paste results from the introduction into said mixer, separately or as a mixture, of:

+ 12 to 61 wt.% of said first charge,  
+ 36% to 81 wt.% of said second charge,  
+ 0 to 23 wt.% of said third charge.

5. The process according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** said oxidizing charge of ammonium perchlorate in said paste results from the introduction into said mixer, separately or as a mixture, of:

+ 20 to 65 wt.% of said first charge, and  
+ 35 to 80 wt.% by weight of said second charge.

6. The process according to claim 5, **characterized in that** said oxidizing charge of ammonium perchlorate in said paste results from the introduction into said mixer, separately or as a mixture, of:

+ 42 to 61 wt.% of said first charge,  
+ 39 to 58 wt.% of said second charge.

7. The process according to any one of claims 1 to 6, **characterized in that** said reducing charge of aluminum has a median diameter between 1 and 10  $\mu\text{m}$ .

8. The process according to any one of claims 1 to 7, **characterized in that** the  $D_{10}$  and  $D_{90}$  values of the particle size distribution of said reducing charge of aluminum correspond, respectively, to at least a quarter of the value of said median diameter and to not more than 4 times the value of said median diameter.

9. A solid composite propellant with a polyurethane binder filled with ammonium perchlorate and aluminum, able to be obtained *via* the process according to any one of claims 1 to 8; said solid composite propellant having, over an operating pressure range from 3 to 10 MPa, a rate of combustion between 6 and 12 mm/s and a pressure exponent between 0.15 and 0.4 and the combustion of said propellant generating less than 15% by volume of alumina particles greater than 10  $\mu\text{m}$  in diameter.

10. The solid propellant according to claim 9, whose combustion generates between 2% and 10% by volume of alumina particles greater than 10  $\mu\text{m}$  in diameter.

11. The solid propellant according to claim 9 or 10, **characterized in that**, over an operating pressure range from 3 to 10 MPa, its rate of combustion is between 0.2 and 0.4.

**EP 2 448 885 B1**

12. A solid propellant charge, **characterized in that** it contains a solid propellant according to any one of claims 9 to 11.

13. A rocket engine, **characterized in that** it comprises at least one charge according to claim 12.

5 14. An oxidizing charge of ammonium perchlorate, which is especially useful in the process for obtaining a solid composite propellant according to any one of claims 1 to 8, able to be obtained by mixing at least a first charge and at least a second and optionally a third charge as defined in claim 1, able to be very advantageously obtained by mixing at least a first charge and at least a second charge as defined in claim 1.

10 15. The oxidizing charge according to claim 14, containing said first, second and optionally third charges in the weight percentages indicated in any one of claims 3 to 6.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

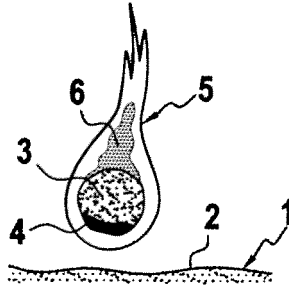


FIG.1

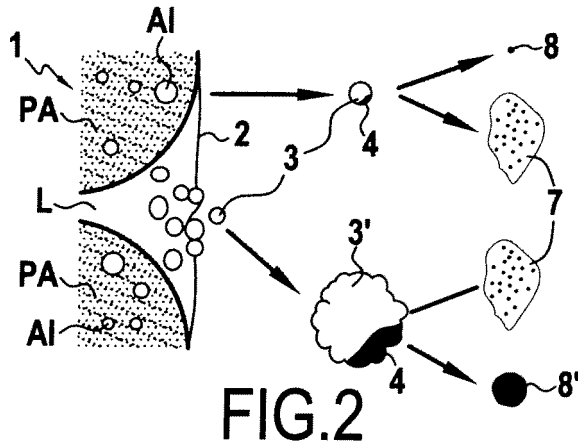


FIG.2

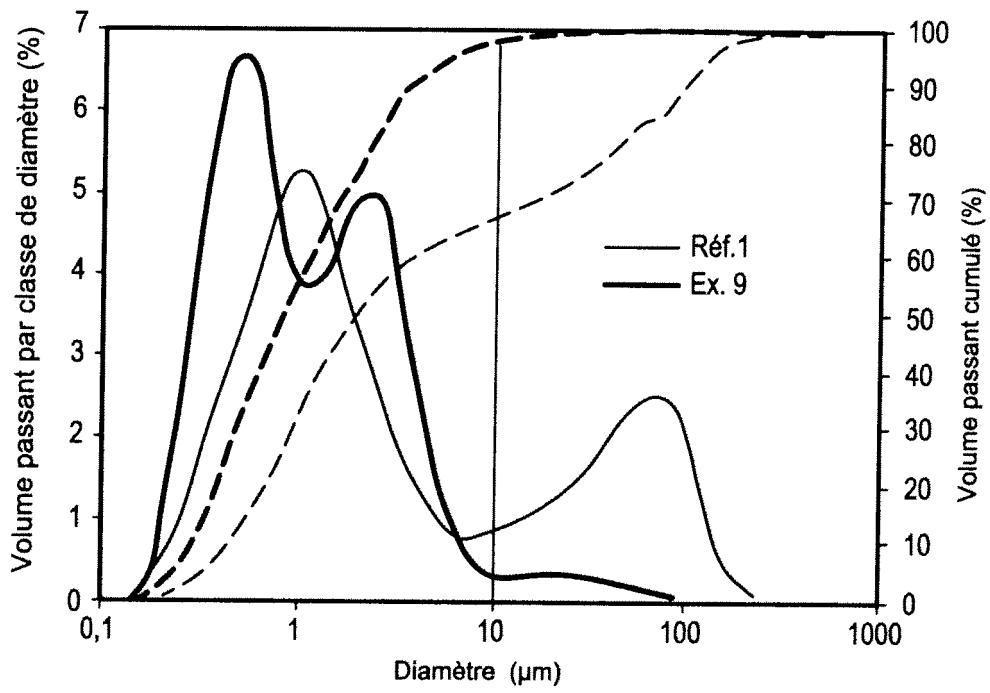


FIG.3

## RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

### Documents brevets cités dans la description

- FR 2844557 [0020]
- US 3795106 A [0020]
- FR 2764645 [0020]

### Littérature non-brevet citée dans la description

- **M. M. IQBAL ; W. LIANG.** *Journal of Propulsion and Power*, Septembre 2007, vol. 23 (5 [0010])
- **L. MASSA ; T.L. JACKSON.** *Journal of Propulsion and Power*, Mars 2008, vol. 24 (2 [0011])
- Quench bomb investigation of aluminium oxide formation from solid rocket propellants. **P.C. BRAITHWAITE ; W.N. CHRISTENSEN ; V. DAUGHERTY.** experimental methodology, 25th JANNAF combustion meeting. CPIA, Octobre 1988, vol. 1, 175 [0053]
- **MASSA et al.** *Journal of Propulsion and Power*, Mars 2008, vol. 24 (2 [0067] [0081])