RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 490 628**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) N° **80 20651**

(54) **Propergols sans fumée réticulés.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **C 06 B 23/24, 21/00, 25/34 // C 06 D 5/06.**

(22) Date de dépôt ..... 23 septembre 1980.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 26-3-1982.

(71) Déposant : SOCIETE DE DROIT AMERICAIN DITE : HERCULES INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de : James Howard Godsey.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Germain et Maureau, Le Britannia, tour C,
20, bd E-Déruelle, 69003 Lyon.

La présente invention concerne une nouvelle catégorie de propergols qui présentent la double particularité d'être sans fumée et de posséder de bonnes propriétés mécaniques dans les limites d'une plage étendue de température, ce qui les rend particulièrement aptes à être utilisés dans les missiles tactiques. Elle concerne plus particulièrement un propergol coulé à double base, dans lequel la nitrocellulose est réticulée avec un prépolymère préparé par réaction d'un polyester à terminaison hydroxyle et d'un di-isocyanate, cette réticulation étant catalysée avec des sels de plomb. Sous un autre aspect encore, l'invention concerne un procédé de fabrication de propergols sans fumée, coulés, à double base, destinés à être utilisés dans des systèmes de missiles tactiques.

Ces systèmes nécessitent des propergols qui fonctionnent efficacement dans les limites d'une plage de température étendue. Outre qu'ils doivent posséder de bonnes propriétés mécaniques, ces propergols doivent souvent être sans fumée. Les propergols sans fumée ne dégagent pratiquement aucun produit d'échappement qui puisse être observé visuellement pendant leur combustion.

Les propergols de type composite contiennent généralement du perchlorate d'ammonium comme comburant et de l'aluminium comme combustible et ils ne conviennent pas aux armes balistiques qui nécessitent des propergols sans fumée car de grandes quantités de matière particulaire sous forme d'oxydes et de chlorures d'aluminium se trouvent dans les produits d'échappement des fusées et apparaissent à l'observateur sous l'aspect de fumées. Bien que des propergols à double base aient été utilisés dans certains missiles tactiques et remplissent les conditions requises en ce qui concerne l'absence de dégagement de fumée, ces propergols ont des propriétés mécaniques qui sont souvent à la limite du tolérable aux basses températures de fonctionnement et ils sont généralement impropres pour cette raison. Les propergols composites à double base modifiés contiennent normalement de l'alumi-

nium et fréquemment un sel oxydant comme le perchlorate d'ammonium. Dans ces compositions, l'aluminium est responsable de la production de fumées à cause de la formation de divers oxydes d'aluminium et de chlorures d'aluminium lorsqu'on utilise du perchlorate d'ammonium dans le propergol.

L'invention a donc pour objet de fournir des compositions de propergols qui ont la particularité unique de ne pas dégager de fumée et de posséder en même temps de bonnes propriétés mécaniques dans les limites d'une plage de température étendue.

Elle a aussi pour objet de fournir un procédé de fabrication de propergols réticulés à double base, sans fumée, présentant de bonnes propriétés mécaniques à l'intérieur d'une large gamme de température.

D'autres objets de l'invention seront, pour une part, évidents et, pour une autre part, apparaîtront dans la suite du présent mémoire. Pour une compréhension totale de la nature et des objets de l'invention, on se réfèrera à la description détaillée ci-après.

La composition de propergol sans fumée, réticulé, à double base, selon l'invention comprend de 7% environ à 17,0% environ de nitrocellulose, de 27% environ à 63% environ de plastifiant énergétique, de 4% environ à 12% environ d'un prépolymère d'un polyester à terminaison hydroxyle et d'un di-isocyanate, de 0% environ à 8% environ d'un plastifiant non énergétique, de 0,5% environ à 6% environ d'un sel de plomb, de 0,1% environ à 0,9% environ de carbon black et de 0% à 60% environ d'un oxydant choisi dans le groupe constitué par la cyclotétraméthylène tétranitramine (HMX), la cyclotriméthylène trinitramine (RDX) et des mélanges de celles-ci.

Les compositions propulsives selon l'invention ne dégagent pas de fumée, ont un indice de pression qui ne dépasse pas 0,6, une capacité de déformation (limite d'allongement) d'au moins 7% à 53,9°C et une résistance à la traction d'au moins 3,515 kg/cm2 à 60 C.

Les exemples ci-après illustrent les propriétés mécaniques et balistiques des propergols selon l'invention et le procédé de leur préparation. Les parties et pourcentages sont indiqués en poids, sauf indications contraires.

Exemple 1

On fait sécher simultanément pendant 16 heures à 110°C les composants d'un mélange comprenant deux parties de béta-résorcylate de plomb, deux parties de salicylate de plomb et 0,2 partie de carbon black. On place le mélange sec de sels de plomb et de carbon black qui en résulte dans un mélangeur Waring avec 4,7 parties de di-n-propyladipate et l'on malaxe pendant 15 minutes, jusqu'à ce qu'une pâte épaisse se soit formée. On place cette pâte et 33,3 parties d'un mélange solvant de coulée liquide comprenant 14,5% du prépolymère d'adipate de polyglycol et de 2,4-di-isocyanate de tolylène, 84% de nitroglycérine et 2,5% de 2-nitrodiphénylamine dans un malaxeur vertical Hobart et l'on agite pendant à peu près dix minutes à une température d'environ 49°C, jusqu'à ce que le mélange devienne homogène. On ajoute de nouveau 33,3 parties du mélange solvant de coulée avec la même composition et 10 parties de cyclotétraméthylène tétranitramine (HMX) dans la malaxeur Hobart et l'on continue d'agiter pendant 15 minutes encore. On ajoute au mélange ainsi obtenu 14,5 parties de nitrocellulose de type plastisol sec. On continue à mélanger pendant 25 minutes environ. On soumet alors la bouillie de propergol qui en résulte à un vide de 50mm de mercure ou moins, puis on continue d'agiter pendant 60 minutes encore. On coule la bouillie dans un moule approprié et on laisse durcir le propergol pendant au moins sept jours, de préférence à une température de 60°C environ. La composition propulsive qui en résulte et ses propriétés figurent au Tableau I ci-après. D'autres propergols préparés en procédant comme à l'Exemple 1 et leurs compositions et propriétés figurent aussi comme exemples 2, 3 et 4 au Tableau I.

Tableau I

Compositions propulsives et leurs propriétés

Exemple N°	1	2	3	4
Ingrédients* (%)				
NC	14.5	11.1	7.4	7.4
PGA-TDI	9.7	7.4	9.1	9.1
NG	55.9	42.0	43.4	48.5
DnPA	4.7	4.0	5.1	-
HMX(B)	10.0	29.0	29.9	-
RDX(E)	-	-	-	29.9
NDPA	1.0	0.4	1.0	1.0
MNA	-	2.0	-	-
PbSal	2.0	2.0	2.0	2.0
LBR	2.0	2.0	2.0	2.0
CB	0.2	0.1	0.1	0.1
Propriétés théoriques				
Chaleur d'explosion (cal/g)	999	1007	975	1186
Densité (g/cm3)	0.097	0.101	0,091	0,102
Impulsion spécifique (lbf-sec/lbm)	231.8	234.7	232.2	246.0
Propriétés balistiques				
Vitesse de combustion à 70,3 kg/cm2 (cm/sec)	1,245	0,914	0,940	0,838
Indice de pression	0,39	0,35	0,32	0,42

*Définitions des ingrédients

NC	Nitrocellulose ("Plastisol Nitrocellulose"12,6%N)
PGA-TDI	Prépolymère d'adipate de polyglycol et de 2,4-di-isocyanate de tolylène ("Rucoflex Polyester,F-101)
NG	Nitroglycérine
Dn-PA	di-n-propyladipate
HMX(B)	cyclitétraméthylène tétranitramine (classe B)
RDX(E)	cyclotriméthylène trinitramine (classe E)
NHPA	2-nitrodiphénylamine
MNA	N-méthyl-p-nitroaniline
PbSal	salicylate de plomb
LBR	béta-résorcylate de plomb
CB	carbon black ("Carbolac 1")

Le Tableau II ci-dessous contient les résultats d'essais de propriétés mécaniques effectués sur les propergols des Exemples 1, 2, 3 et 4.

Tableau II

Propriétés mécaniques *

Ex. N°		Température (°C) -56.7	-53.9	-40	0	25	60	71.1
1	Allongement %	-	42	99	130	76	56	52
	Résistance à la traction kg/cm2	-	116,6	59	25,4	6,5	4,22	4,08
	Module kg/cm2	-	804,7	91,1	12,9	7,8	8.99	8,99
2	Allongement %	-	14	52	103	93	78	50
	Résistance à la traction kg/cm2		122,7	53,2	26,2	9,6	7	6,4
	Module kg/cm2		1862	340	31,4	14,4	14	19,1
3	Allongement %	41	50	74	93	86	68	67
	Résistance à la traction kg/cm2	41,8	34,7	26,7	16,9	7,9	5,9	5,83
	Module	573	298	98,6	34,4	16,2	16,3	16,2
4	Allongement %	-	12	96	110	94	79	81
	Résistance à la traction kg/cm2	-	43,6	19,6	11,6	4,7	3,66	3,58
	Module kg/cm2	-	995	129	35,1	12,2	10,8	10,5

* Toutes ces déterminations ont eu lieu à une vitesse d'allongement de 0,74 cm/min/cm.

Aucune des compositions propulsives des exemples 1, 2, 3 et 4 ne dégage de produits d'échappement qui soient visuellement observables. Chacune d'elles a un indice de pression qui ne dépasse pas 0,6 (Tableau I). Les propriétés mécaniques de ces propergols, qui figurent au Tableau II , montrent qu'à -54°C environ, tous ces propergols ont un allongement supérieur à 7%, qu'à -40°C, cet allongement est supérieur à 50% et qu'à 60°C, ils ont tous une résistance à la traction supérieure à 3,515 kg/cm2.

Les exemples suivants illustrent combien peut varier largement la proportion d'oxydant qui peut être utilisée dans les compositions propulsives selon l'invention tout en maintenant les qualités désirables que sont l'absence de dégagement de fumée et des propriétés mécaniques excellentes. Ces compositions propulsives sont énumérées dans le Tableau III ci-après.

Tableau III

Compositions propulsives sans fumée ayant des pourcentages d'oxydant variables

Exemples	5	6	7	8	9
Ingrédients * (%)					
NC	16,3	14,4	12,8	11,1	9,4
PGA-TDI	10,8	9,7	8,5	7,4	6,2
NG	63,1	55,9	48,7	41,4	34,3
DnPA	4,6	4,7	4,8	4,9	4,9
RDX(E)	-	10,0	20,0	30,0	40,0
NDPA	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
PbSal	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
LBR	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
CB	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

* Pour les définitions, voir Tableau I.

Toutes les compositions propulsives des Exemples 5 à 9 sont sans fumée, ont à -54°C un allongement au moins égal à 7% et un indice de pression qui ne dépasse pas 0,6.

Exemple 10

On prépare, en procédant comme à l'Exemple 1, une composition de propergol selon l'invention, contenant 40% en poids de cyclotriméthylène trinitramine (RDX) comme oxydant, et l'on évalue ses propriétés mécaniques. La composition de ce propergol et ses propriétés mécaniques figurent au Tableau IV ci-dessous. L'allongement à basse température (-54°C) est de 7%. La chaleur dégagée à la température d'explosion a été mesurée; elle est égale à 1036 calories/gramme.

Tableau IV

Composition*(%)	NC	PGA/TDI	NG	RDX**	DnPA	NDPA	PbSal	LBR
	9,4	6,2	34,3	40,0	5,1	1,0	2,0	2,0

Propriétés mécaniques

Température °C	Résistance à la traction kg/cm2	allongement (%)	module kg/cm2
- 54	152,41	7	4079,01
- 43	52,30	56	718,67
+ 25	9,91	173	14,55
+ 73,9	5,55	132	10,62

* Pour les définitions, voir Tableau I

** Grandeur nominale des particules: 10 microns

Pour préparer les propergols sans fumée réticulés à double base selon l'invention, il est nécessaire que tous les ingrédients soient parfaitement séchés. La quantité totale de l'eau contenue dans l'ensemble des ingrédients ne doit pas dépasser 0,05% du poids total de ceux-ci.

Les ingrédients solides, qui comprennent la nitrocellulose et des oxydants, tels que la cyclotétraméthylène tétranitramine (HMX) et la cyclotriméthylène trinitramine (RDX) sont de préférence séchés sous une pression réduite d'environ 50mm de mercure, à une température de 60°C, pendant une durée de 16 à 24 heures. Ces conditions de séchage varient en fonction des proportions des ingrédients et du type de four de séchage utilisé.

Les sels de plomb qui sont utilisés dans les propergols sans fumée selon l'invention sont de préférence séchés pendant 16 à 24 heures, à une température de 110°C environ, à la pression atmosphérique ou sous une pression légèrement réduite. Le carbon black employé dans la formulation du propergol peut aussi être séché dans les mêmes conditions que les sels de plomb et il est préférable qu'il soit séché avec eux. Dans la préparation des propergols sans fumée, réticulés, à double base, selon l'invention, on effectue un prémélange des sels de plomb et du carbon black dans un liquide inerte, lequel est de

préférence un plastifiant non énergétique pour la cellulose, comme le di-n-propyladipate, ou un liquide comme l'heptane, qui peut être facilement séparé du propergol pendant le malaxage sous vide. Le mélange ainsi obtenu est une dispersion. A la dispersion de sels de plomb, on ajoute un mélange d'oxydant solide, de solvant de coulée et d'agent réticulant. On ajoute la nitrocellulose au mélange ainsi obtenu et l'on malaxe sous vide dans un mélangeur de type vertical jusqu'à ce qu'on obtiennt une matrice uniforme pour le propergol. On coule ensuite cette bouillie puis on la laisse "prendre" pendant au moins 10 jours, à une température égale ou supérieure à 51,7°C.

Dans la préparation des compositions propulsives selon l'invention de la manière qui vient d'être décrite, il est capital que les sels de plomb soient pré-mélangés avant d'être mélangés aux autres ingrédients. Si l'on omet de pré-mélanger les sels de plomb dans un liquide inerte, ces sels s'agglomèrent et perdent leur efficacité ballistique dans le propergol. Pour obtenir un prémélange satisfaisant des sels de plomb, le rapport en poids entre le liquide inerte et ces sels doit être au moins égal à environ 1,20/1,00. Si le rapport en poids entre le plastifiant non énergétique de la composition et les sels de plomb est inférieur à 1,2/1,0 environ, on mélange alors un liquide inerte tel que l'heptane, le benzène ou l'acétate d'éthyle aux sels de plomb pour maintenir le rapport en poids nécessaire pour préparer une dispersion convenable. Lorsqu'on n'utilise pas de plastifiant non énergétique, on prépare la dispersion entièrement avec le liquide inerte, qui est ensuite séparé de la matrice du propergol pendant le malaxage sous vide.

Le rôle des sels de plomb, qui constituent une partie capitale de la composition propulsive sans fumée selon l'invention, est de réduire l'indice de pression du propergol et d'agir comme un catalyseur dans la réticulation du liant de la nitrocellulose avec le prépolymère d'un polyester à terminaison hydroxyle et d'un di-iso-

cyanate. L'effet de catalyseur des sels de plomb sur la réticulation est illustré dans l'exemple ci-dessous.

Exemple 11

On prépare un échantillon de propergol ayant la même composition que celui de l'Exemple 1, en procédant de la même manière que dans cet exemple. On prépare un second échantillon de propergol en utilisant la même procédure, mais en omettant l'addition des sels de plomb. La composition de ce second propergol est essentiellement la même que celle du premier, à l'exception des sels de plomb, qui sont évidemment absents. On laisse durcir les échantillons pendant un jour à une température de 60°C. Puis on les immerge dans de l'acétone pour déterminer leur solubilité dans celle-ci, solubilité qui est une mesure de la réticulation. Le propergol préparé avec les sels de plomb conserve sa forme et subit un léger gonflement, qui indique que la réticulation a eu lieu. Le second échantillon de propergol, qui ne contient pas de sels de plomb, se désintègre complètement, ce qui indique l'absence de toute réticulation. L'effet catalytique des sels de plomb sur la réticulation du liant est donc clairement démontré.

Parmi les sels de plomb qui peuvent être utilisés dans les compositions propulsives selon l'invention, on peut citer comme exemples le salicylate de plomb, le béta-résorcylate de plomb, le monoxyde de plomb, le stéarate de plomb, le bioxyde de plomb, le tétroxyde de plomb, le phtalate de plomb, le benzoate de plomb, le 2-éthylhexonate de plomb, l'acétylsalicylate de plomb et des mélanges de ces sels.

D'autres sels de plomb convenables qui peuvent être utilisés sont décrits dans le brevet U.S. N° 2 033 718 au nom de Ralph F. Preckel. La proportion des sels de plomb utilisés dans la composition propulsive selon l'invention peut varier entre environ 0,5% et environ 6% en poids, pourcentages basés sur le poids total de la composition. Si cette proportion est supérieure à 6% en poids,

il en résulte un dégagement de fumée et une diminution de l'énergie propulsive. Si elle est inférieure à 0,5%, les propriétés balistiques du propergol sont médiocres. Les sels de plomb préférés sont le salicylate de plomb, le béta-résorcylate de plomb et des mélanges de ces deux sels, qui sont de préférence utilisés dans une proportion comprise entre 2% et 4% du poids du propergol.

Après avoir obtenue par malaxage la bouillie de propergol de la manière décrite ci-dessus, on la coule dans un moule ou un récipient approprié. On laisse ensuite durcir le propergol pendant au moins dix jours à une température de 51,7°C. Lorsqu'on utilise des températures plus élevées, le temps de durcissement peut être plus court sans cesser d'être satisfaisant. Par exemple, on obtient des résultats valables avec un temps de durcissement d'environ 7 jours à une température de 60°C. Un temps de durcissement inférieur à dix jours à une température de 51,7°C n'est pas satisfaisant car il ne permet pas d'obtenir des valeurs de propriétés mécaniques constantes.

On peut agir sur les propriétés mécaniques des propergols sans fumée selon l'invention en modifiant les proportions relatives de la nitrocellulose, de l'agent réticulant, du plastifiant (qu'il soit énergétique ou non) et de l'oxydant. Pour maintenir une valeur d'allongement à rupture élevée aux basses températures de fonctionnement, par exemple - 54°C, nécessaire dans les missiles tactiques, le rapport plastifiant/nitrocellulose doit être aussi élevé que cela est compatible avec les fortes résistances à la traction exigées à ces températures. Lors de la préparation du propergol sans fumée selon l'invention, il est donc préférable de maintenir la rapport entre le poids total de plastifiant et celui de la nitrocellulose entre environ 4,2/1 et 6,6/1.

La question de savoir s'il est désirable d'utiliser un plastifiant non énergique dans la composition du propergol sans fumée réticulé selon l'invention dépend de l'usage spécifique auquel le propergol est destiné. Les

Exemples 3 et 4 montrent que la présence du di-n-propyladipate à l'Exemple 3 donne aux basses températures une valeur d'allongement à rupture considérablement supérieure à celle du propergol de l'Exemple 4, pour la préparation duquel on n'a pas employé de plastifiant inerte. On notera, par contre, que le propergol sans fumée de l'Exemple 4 a une impulsion spécifique plus élevée (cf. Tableau I) que celle de la composition de l'Exemple 3.

Les propriétés mécaniques des propergols sont influencées par le rapport en poids entre la nitrocellulose et l'agent réticulant utilisé. Les rapports en poids préférés sont compris entre 1,8/1 environ et 0,7/1 environ. Il tombe sous le sens qu'à l'intérieur des valeurs limites de composition prévues par l'invention, on peut faire varier les propriétés mécaniques et balistiques du propergol pour une application particulière, tout en conservant l'absence de dégagement de fumée, des indices de pression inférieurs à 0,6 et des allongements à rupture au moins égaux à 7% à - 54°C.

Parmi les plastifiants inertes ou non énergétiques qui peuvent être utilisés, on peut citer comme exemples tous les plastifiants non énergétiques bien connus pour la cellulose, comme le di-n-propyladipate, la triacétine, le tri-n-butylphosphate, le phtalate de diméthyle, des mélanges de ces plastifiants et d'autres similaires. Le di-n-propyladipate est le plastifiant énergétique préféré. La proportion de plastifiant non énergétique utilisé est comprise entre 0% et environ 8% du poids du propergol. Si la teneur de plastifiant non énergétique dépasse environ 8% du poids du propergol, celui-ci tend à dégager de la fumée en brûlant et la chaleur dégagée à la température d'explosion est diminuée. Il est généralement préférable d'utiliser de 0% à 5% environ en poids de plastifiant non énergétique dans ces propergols.

La nitrocellulose qui est utilisée dans la composition propulsive selon l'invention est fabriquée par densification de nitrocellulose fibreuse en faisant agir

un ou plusieurs solvants de la nitrocellulose qui gélatinisent celle-ci sans la dissoudre. La nitrocellulose est utilisée sous la forme de particules minuscules ayant un diamètre de 3 microns environ à 30 microns environ et un diamètre nominal moyen approximatif de 10 microns. Une carapace lisse, dure et dense de nitrocellulose colloïdale contient la surface de chacune de ces particules. Ce type de nitrocellulose résiste à une absorption rapide des liquides de coulée typiques utilisés dans la fabrication des propergols à double base par coulée de la composition sous forme de bouillie. La proportion de nitrocellulose employée dans la composition propulsive peut varier entre environ 7% et environ 17% du poids du propergol. Elle est de préférence comprise entre 7% et 15% environ.

Les agents réticulants qui peuvent être utilisés dans les compositions selon l'invention sont des prépolymères de polyesters à terminaison hydroxyle et de di-isocyanates. L'agent réticulant préféré est le prépolymère d'adipate de polyglycol et de 2,4-di-isocyanate de tolylène ayant un poids moléculaire compris entre environ 1000 et 2200 et une teneur moyenne en NCO comprise entre environ 3% et environ 7% du poids de prépolymère. L'agent réticulant est de préférence mélangé au plastifiant énergétique avant d'être placé dans le mélangeur. Parmi les autres agents réticulants qui peuvent être utilisés on peut citer les prépolymères préparés par réaction de polyesters à terminaison hydroxyle, comme ceux obtenus par réaction de polyéthylène glycol, de polydiéthylène glycol, de polypropylène glycol, de polybutylène glycol, de polyhexaméthylène glycol et des mélanges de ceux-ci, ainsi que d'autres similaires, avec des acides dibasiques, comme l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide oxabutyrique, des mélanges de ces acides et d'autres acides similaires. Parmi les di-isocyanates qui peuvent être utilisés pour réagir avec les polyesters à terminaison hydroxyle pour préparer

des agents réticulants prépolymères convenables, on peut citer comme exemples des di-isocyanates d'alcanes, comme le di-isocyanate d'éthylène, le di-isocyanate de triméthylène, le di-isocyanate d'hexaméthylène et le di-isocyanate de décaméthylène, des di-isocyanates d'alcènes, comme le di-isocyanate-1,2 de propylène-1 et le di-isocyanate-1,3 de butylène-1, des di-isocyanates d'alkylidènes, comme le di-isocyanate d'éthylidène et le di-isocyanate-1,1 de propylidène, des di-isocyanates aromatiques, comme le di-isocyanate de m-phénylène, le di-isocyanate de p-phénylène, le di-isocyanate-2,4 de tolylène, le di-isocyanate-2,6 de tolylène, le di-isocyanate-4,4' de diphénylméthane, le di-isocyanate-1,5 de naphtalène, le di-isocyanate de m-xylylène, le 3,3-dimathoxy-4,4'-biphénylène di-isocyanate, des mélanges de ces di-isocyanates et des di-isocyanates similaires.

Les oxydants organiques utilisés dans la préparation des propergols sans fumée, réticulés, à double base, selon l'invention, sont des substances solides et comprennent la cyclotétraméthylène tétranitramine (HMX), la cyclotriméthylène trinitramine (RDX), des mélanges de ces substances et des substances similaires. Les oxydants solides peuvent être utilisés dans une proportion comprise entre 0% et 60% environ du poids du propergol. La grandeur des particules d'oxydant est importante, spécialement lorsqu'on emploie des charges d'oxydant supérieures à 40% en poids. Dans les compositions selon l'invention on utilise de préférence de 10% environ à 40% environ d'oxydant organique (en poids).

La nitroglycérine est le plastifiant énergétique de la nitrocellulose qui est utilisé de préférence dans la préparation des propergols réticulés à double base selon l'invention. Parmi les autres plastifiants énergétiques qui peuvent être utilisés on peut citer le dinitrate de diéthylène glycol, le dinitrate de triéthylène glycol, le trinitrate de butanetriol, le bis(dinitropropyl)acétal, le bis(dinitropropyl)formal et autres similaires. Ces

plastifiants énergétiques sont employés dans une proportion comprise entre environ 27% et environ 63% du poids du propergol. La proportion préférée de nitroglycérine dans les compositions propulsives selon l'invention est comprise entre environ 34% et 56%. Les plastifiants énergétiques sont stabilisés principalement avec la 2-nitrodiphénylamine, la N-méthyl p-nitroaniline, ou des mélanges de celles-ci. La proportion de stabilisant utilisée est comprise entre environ 0,5% et environ 6% du poids du plastifiant énergétique.

Le carbon black est incorporé à la composition propulsive sans fumée selon l'invention dans une proportion comprise entre environ 0,1% et 0,9% du poids de la composition. Il est utilisé sous la forme de particules finement divisées ayant une grandeur moyenne inférieure à environ 1 micron et de préférence égale à 0,01 micron environ. Dans les propergols sans fumée selon l'invention, le carbon black augmente les vitesses de combustion et améliore (diminue) l'indice de pression. Lorsque la proportion de carbon black dépasse 9%, la viscosité du propergol devient élevée, ce qui le rend difficile à travailler, et il se produit une tendance au dégagement de fumée due à une altération de l'équilibre en oxygène du système. Si la proportion de carbon black utilisée est inférieure à 0,1%, on n'obtient pratiquement aucun effet sur la vitesse de combustion et sur l'indice de pression. D'une manière générale, il est préférable d'utiliser dans les compositions propulsives selon l'invention une proportion en poids de carbon black comprise entre environ 0,2% et environ 0,5%.

- REVENDICATIONS -

1.- Propergol à double base, sans fumée et réticulé, caractérisé en ce qu'il comporte, en poids,

a) de 7% environ à 17,0% environ de nitrocellulose,

b) de 27% environ à 63% environ de plastifiant énergétique,

c) de 4% environ à 12% environ d'un agent réticulant qui est un prépolymère préparé par réaction d'un polyester à terminaison hydroxyle et d'un di-isocyanate,

d) de 0% à 8% environ d'un plastifiant non énergétique,

e) de 0,5% environ à 6% environ de sel de plomb,

f) de 0,1% environ à 0,9% environ de carbon black, et

g) de 0% à 60% environ d'un oxydant comprenant la cyclotriméthylène trinitramine, la cyclotétraméthylène tétranitramine et des mélanges de celles-ci.

2.- Propergol selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent réticulant est un prépolymère de l'adipate d'un polyglycol et du 2,4-di-isocyanate de tolylène.

3.- Propergol selon la revendication 2, caractérisé en ce que le plastifiant énergétique est la nitroglycérine.

4.- Propergol selon la revendication 3, caractérisé en ce que le plastifiant non énergétique est le di-n-propyladipate.

5.- Propergol selon la revendication 4, caractérisé en ce que le rapport en poids entre la nitrocellulose et le prépolymère d'adipate de polyglycol et de 2,4-di-isocyanate de tolylène est compris entre environ 1,8/1 et environ 0,7/1.

6.- Propergol selon la revendication 5, caractérisé en ce que le rapport en poids entre la totalité du plastifiant et la nitrocellulose est compris entre environ 4,2/1 et environ 6,6/1.

7.- Propergol selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comporte, en poids:

a) de 7% environ à 15% environ de nitrocellulose,

b) de 34% environ à 56% environ de nitroglycérine,

c) de 4% environ à 10% environ d'un prépolymère constitué essentiellement par le produit de la réaction d'un adipate de polyglycol et du 2,4-di-isocyanate de tolylène, ce prépolymère ayant une plage de poids moléculaires comprise entre environ 1000 et environ 2000 et une teneur moyenne de NCO comprise entre environ 3% et environ 7% du poids du prépolymère,

d) de 0% à 5% environ de di-n-propyladipate,

e) de 2% environ à 4% environ de sels de plomb choisis dans le groupe composé du salicylate de plomb, du béta-résorcylate de plomb et de mélanges de ceux-ci,

f) de 0,2% environ à 0,5% environ de carbon black, et

g) de 10% environ à 40% environ d'un oxydant organique choisi dans le groupe composé de la cyclotriméthylène trinitramine, de la cyclotétraméthylène tétranitramine et de mélanges de celles-ci.

8.- Procédé de fabrication du propergol selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à:

a) former une dispersion de sel(s) de plomb dans un liquide inerte,

b) mélanger cette dispersion à de la nitroglycérine, l'oxydant organique et l'agent réticulant pour former une bouillie,

c) mélanger la nitrocellulose à la bouillie et soumettre le résultat de ce mélange à une pression réduite tout en maintenant l'agitation, puis poursuivre l'agitation jusqu'à ce qu'on obtienne une bouillie lise qui s'écoule librement,

d) à couler cette bouillie dans un moule, et

e) la laisser "prendre" dans le moule.

9.- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le rapport en poids entre le liquide inerte et le sel de plomb est au moins égal à 1,2/1.

10.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on laisse prendre la bouillie de propergol pendant au moins 10 jours à une température égale ou supé-

rieure à 51,7°C.

11.- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le liquide inerte est un plastifiant non énergétique pour la nitrocellulose.

12.- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le liquide inerte est choisi dans le groupe composé du di-n-propyladipate, de la triacétine, du tri-n-butylphosphate, du dimathylphtalate et de mélanges de ceux-ci.

13.- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le liquide inerte est un liquide choisi dans le groupe composé de l'heptane, du benzène et de l'acétate d'éthyle.