(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 790 626 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
30.05.2007 Bulletin 2007/22

(51) Int Cl.:
C06B 21/00 *(2006.01)*

(21) Numéro de dépôt: **06124572.6**

(22) Date de dépôt: **22.11.2006**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL BA HR MK YU

(30) Priorité: **24.11.2005 FR 0511892**

(71) Demandeur: **Eurenco France**
75004 Paris (FR)

(72) Inventeur: **Mahe, Bernard**
84250 LE THOR (FR)

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

(54) Procédé bicomposant semi-continu perfectionné d'obtention d'un chargement explosif composite à matrice polyuréthanne

(57) La présente invention a pour objet un procédé semi-continu d'obtention d'un chargement explosif composite constitué d'une matrice solide polyuréthanne chargée dont la charge est pulvérulente et comprend au moins un explosif nitré organique. Ledit procédé comprend les étapes successives ci-après :
- l'obtention d'une composition explosive pâteuse constituée essentiellement des ingrédients ci-après :
· un prépolymère polyol,
· un monomère polyisocyanate,
· un plastifiant, et
· une charge solide pulvérulente comprenant au moins un explosif
nitré organique,

par mélange en continu d'un composant A' pâteux et d'un composant B' liquide, préparés, de façon discontinue, à partir desdits ingrédients constitutifs ;
- l'introduction dans un moule de ladite composition explosive pâteuse ; et
- la réticulation thermique de ladite composition dans ledit moule ; et se caractérise

en ce que :
- ledit composant B' liquide comprend 90 à 99 % en poids dudit monomère polyisocyanate ;
- ledit composant A' pâteux comprend la totalité du prépolymère polyol, la totalité de la charge solide pulvérulente et les 1 à 10 % en poids restants du monomère polyisocyanate ;

le plastifiant étant indifféremment réparti entre lesdits composants A' et B' ; et
en ce que le mélange en continu desdits composants A' et B' est mis en oeuvre de sorte que le rapport massique composant A'/composant B' soit constant, compris entre 95,05/4,95 et 99,55/0,45.
Ledit procédé constitue un perfectionnement particulièrement intéressant au procédé selon EP-A-1 133 015.

EP 1 790 626 A1

Description

[0001] La présente invention se situe dans le domaine militaire, plus particulièrement dans celui des munitions explosives, telles que les bombes et les obus.

[0002] Elle a plus précisément pour objet un nouveau procédé d'obtention de chargements explosifs composites à matrice solide polyuréthanne.

[0003] On entend, de façon classique, par explosif composite, une composition pyrotechnique fonctionnellement détonable, constituée d'une matrice polymérique solide, en général polyuréthanne, chargée, ladite charge étant pulvérulente et contenant une charge explosive nitrée organique, par exemple de l'hexogène, de l'octogène, de l'ONTA (oxynitrotriazole), ou un mélange d'au moins deux de ces composés.

[0004] Les chargements explosifs composites et la façon de les obtenir sont par exemple décrits par J. QUINCHON, "Poudres, Propergols et Explosifs, tome 1, Les explosifs, Technique et Documentation, 1982, pages 190-192". La charge pulvérulente est mélangée dans un malaxeur à une résine polymérisable liquide, par exemple un prépolymère à terminaisons hydroxyle. On obtient une pâte que l'on peut couler dans un moule puis faire polymériser par cuisson. Par le choix et le réglage des agents de réticulation de la résine, des catalyseurs et d'autres additifs, on peut obtenir des pièces moulées de caractéristiques variées.

[0005] Ce procédé classique de malaxage de tous les constituants qui sont introduits et mélangés dans un malaxeur selon une séquence définie présente des inconvénients et limitations.

[0006] Lorsque le mélange est achevé, la pâte doit être utilisée dans un laps de temps assez bref (vie de pot). L'allongement de la vie de pot par une réduction du taux de catalyseur de réticulation a comme contrepartie une durée de polymérisation augmentée, la température étant limitée, entre autres, par la nature pyrotechnique de certains constituants.

[0007] Cette façon d'opérer nécessite donc un compromis technique entre la vie de pot et la durée de cuisson ainsi qu'un enchaînement obligatoire des séquences de malaxage et de coulée de la pâte.

[0008] Elle nécessite également un compromis économique entre la taille du malaxeur et la taille de l'objet moulé.

[0009] En effet, si ce procédé "batch" s'avère assez bien adapté pour fabriquer des gros objets tels que des mines sous-marines, des torpilles et des bombes, il s'avère par contre très pénalisant et coûteux pour fabriquer une grande quantité de petits objets moulés à forte cadence, par exemple pour fabriquer plusieurs centaines d'obus de diamètre de l'ordre de 50 à 100 mm contenant chacun quelques centaines de grammes à quelques kilos d'explosif composite à partir d'une malaxée de 1 à 3 t de pâte.

[0010] Il est nécessaire, dans cette situation, d'avoir une vie de pot élevée pour pouvoir charger de nombreuses munitions avec la même malaxée, ce qui a comme contrepartie une durée de réticulation de la pâte particulièrement longue et un coût très élevé du cycle de fabrication à cause de la durée d'immobilisation du matériel et des personnes.

[0011] Si on réduit la taille du malaxeur, on réduit le nombre de munitions à remplir par malaxée, ce qui est économiquement pénalisant.

[0012] L'homme du métier a cherché à sortir de ce carcan vie de pot/durée de cuisson et de cet enchaînement obligatoire et précis des opérations de malaxée et coulée

[0013] J.M. TAUZIA, lors d'une communication intitulée "Some comments on Processing Energetic Materials" au symposium "Compatibility and Processing" organisé par l'American Defense Prepardness Association (ADPA), les 23-25 octobre 1989 à Virginia Beach (Etats-Unis), a suggéré, pour résoudre ce problème, un procédé bicomposant dans lequel deux composants polymériques chimiquement stables et présentant approximativement le même taux de charge et la même viscosité sont tout d'abord réalisés à partir des constituants, de façon discontinue dans des malaxeurs.

[0014] Ces deux composants pâteux sont ensuite mélangés de façon continue avec un rapport massique proche de 1.

[0015] Ce procédé bicomposant, s'il permet bien de s'affranchir du compromis vie de pot/durée de cuisson et rend possible le stockage des deux composants pendant plusieurs semaines, présente plusieurs inconvénients.

[0016] Un premier inconvénient est qu'il s'avère très délicat de mélanger de façon continue les deux composants pâteux pour obtenir un produit homogène.

[0017] Un second inconvénient est que les deux composants sont pyrotechniquement actifs (présence de charges explosives) et qu'ils doivent donc tous les deux être réalisés puis stockés dans des installations sécurisées.

[0018] Un troisième inconvénient est que la matrice polymérique solide de l'explosif composite finalement obtenu est différente de celle que l'on obtient, avec les mêmes constituants dans les mêmes proportions, selon le procédé "batch" classique. En effet, selon J.M. TAUZIA, le composant isocyanate est polymérique. Le fait de préparer, de façon intermédiaire, un prépolymère isocyanate à partir du monomère isocyanate de départ a pour conséquence l'obtention d'une matrice polyuréthanne solide différente de celle obtenue selon le procédé "batch" en mélangeant directement tout le monomère isocyanate et tout le prépolymère hydroxyle.

[0019] Cette différence de structure de la matrice solide polyuréthanne entraîne des différences indésirables de propriétés mécaniques et/ou détoniques, d'où nécessité d'une requalification très coûteuse et pénalisante du produit final.

[0020] Le procédé bicomposant décrit par J.M. TAUZIA n'est donc pas totalement satisfaisant.

[0021] On connaît par ailleurs des procédés de fabrication de propergols (et non de chargements explosifs) basés sur l'extrusion. Le procédé selon la demande FR 2 746 389 comprend une polymérisation en deux étapes:

- une première étape qui fait intervenir une première quantité de l'agent de réticulation (environ 70 % en poids) pour l'obtention d'un produit viscoélastique,
- une seconde étape qui fait intervenir la quantité complémentaire de l'agent de réticulation (environ 30 % en poids) pour l'obtention d'un produit caoutchouteux.

[0022] Dans un tel contexte, différent de celui de l'invention (l'homme du métier conçoit que le malaxeur décrit ne conviendrait pas pour le traitement de molécules explosives), l'agent de réticulation intervient en deux fois, pour la mise en oeuvre de la polymérisation en deux étapes. Il intervient en quantité significative pour la mise en oeuvre de la première desdites deux étapes ; il intervient en plus grande quantité pour la mise en oeuvre de ladite première desdites deux étapes que pour la mise en oeuvre de la seconde desdites deux étapes.

[0023] Dans un tel contexte, la Demanderesse a déjà proposé un perfectionnement au procédé bicomposant ci-dessus. Elle a proposé un procédé semi-continu bicomposant d'obtention d'un chargement explosif composite à matrice polyuréthanne, ne présentant ni les inconvénients du procédé "batch" classique, ni les inconvénients précités du procédé semi-continu bicomposant décrit par J.M. TAUZIA. Ledit procédé a notamment été décrit dans la demande de brevet EP-A-1 333 015. Il présente, en combinaison, deux caractéristiques techniques originales, l'une relative à la répartition des constituants dans les deux composants, l'autre relative au rapport massique de mélange desdits deux composants.

[0024] Ledit procédé est un procédé semi-continu d'obtention d'un chargement explosif composite constitué d'une matrice solide polyuréthanne chargée dont la charge est solide, pulvérulente et comprend au moins un explosif nitré organique, par introduction dans un moule d'une composition explosive pâteuse puis réticulation thermique de cette composition, ladite composition étant obtenue par mélange de constituants comprenant essentiellement un prépolymère polyol, un monomère polyisocyanate, un plastifiant et une charge solide pulvérulente comprenant au moins un explosif nitré organique. Il est caractérisé en ce que, pour obtenir la composition explosive pâteuse :

- on réalise tout d'abord, de façon discontinue, à partir de l'ensemble des constituants, par simple mélange homogène, deux composants :

  - un composant A pâteux comprenant la totalité du prépolymère polyol et la totalité de la charge solide pulvérulente,
  - un composant B liquide comprenant la totalité du monomère polyisocyanate,

  le plastifiant étant indifféremment réparti entre les deux composants A et B,
- on mélange ensuite, de façon te composant A et le composant B de telle que le rapport massique composant A/composant B soit constant et compris entre 95/5 et 99,5/0,5.

[0025] Il convient de bien noter les deux caractéristiques techniques de ce procédé :

- le fait que les composants A et B n'ont pas la même viscosité, que l'un est pâteux et comprend la totalité de la charge et du prépolymère polyol, et que l'autre est liquide et comprend la totalité du monomère polyisocyanate, tel que, sans modification chimique, notamment sans prépolymérisation à l'aide d'un polyol ; et
- le rapport massique comprenant A/composant B bien particulier.

[0026] Cette combinaison de caractéristiques techniques distinctives, comparativement au procédé semi-continu bi-composant selon J.M. TAUZIA, a pour effet technique de supprimer tous les inconvénients précités, et de rendre le procédé particulièrement simple et peu coûteux.

[0027] Seul le composant A est pyrotechniquement actif, ce qui limite considérablement les contraintes de sécurité, et le mélange des composants A et B s'homogénéise facilement.

[0028] Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques, mécaniques, détoniques et de vulnérabilité du produit final sont identiques à celles du produit obtenu selon le procédé "batch" classique à partir des mêmes constituants dans les mêmes proportions, ce qui évite une requalification pénalisante du produit.

[0029] Les opérations de préparation des composants A et B sont totalement indépendantes des opérations de mélange des composants A et B et de coulée et peuvent être réalisées durant des temps masqués. Ces composants A et B peuvent être stockés si besoin est durant plusieurs semaines avant d'être mélangés.

[0030] Le procédé selon EP-A-1 333 015 est de plus totalement indépendant de la vie de pot du fait que l'on mélange rapidement et de façon continue de petites quantités des composants A et B, ce qui permet d'augmenter le pourcentage de catalyseur de réticulation et de diminuer en conséquence la durée de réticulation de la composition explosive pâteuse dans le moule et/ou de réaliser cette réticulation à une température inférieure.

[0031] Une réticulation à la température ambiante (20°C) est même possible, ce qui peut être particulièrement avantageux.

[0032] Pour en oeuvre ledit procédé selon EP-A-1 333 015, on se heurte à une réelle au niveau de l'alimentation du mélangeur (composant A/composant B, agencé en amont du moule) en le composant A. Ce composant est en effet introduit dans ledit mélangeur, généralement statique, sous la poussée d'un piston et le niveau de pression nécessaire pour mettre en mouvement ledit piston est évidemment proportionnel à la perte de charge, elle-même d'autant plus importante que la viscosité dudit composant A est élevée. Or ledit composant A présente, dans certains cas, une viscosité élevée, du fait qu'il renferme peu de liquide.

[0033] En référence à cette difficulté technique, la Demanderesse propose présentement un perfectionnement audit procédé selon EP-A-1 333 015. Elle propose, en fait, d'incorporer une faible quantité de monomère polyisocyanate (composant B) dans le composant A.

[0034] La Demanderesse a, de façon surprenante, montré qu'une telle incorporation - d'une faible quantité de monomère polyisocyanate (qualifié souvent d'agent de réticulation) dans le composant A - permet d'abaisser, de façon extrêmement significative, de façon spectaculaire, la viscosité dudit composant A.

[0035] La faible quantité en cause n'amorce pas la réticulation, est donc sans effet sur la durée de conservation du composant A, mais exerce, de façon tout à fait inattendue, un effet, d'une intensité remarquable, sur la viscosité dudit composant A. Cet effet est beaucoup plus qu'un simple effet de dilution (d'une pâte par un liquide) car il est d'une intensité beaucoup plus forte que celui (peu significatif) résultant de l'ajout d'une quantité équivalente d'un autre liquide tel le prépolymère polyol ou le plastifiant ou que celui résultant, avant tout début de la réticulation, de l'ajout de la totalité du polymère polyisocyanate liquide. Il semblerait qu'au sein du composant A, le monomère polyisocyanate ajouté agisse comme un agent tensioactif, qu'il modifie, de façon spectaculaire, les liaisons entre le liant (la matrice) et la charge...

[0036] On se propose maintenant de décrire le procédé de l'invention, qui constitue donc un perfectionnement au procédé selon EP-A-1 333 015, et pour éviter toute confusion, dans la description qui va suivre, on parle de composant A' (pâteux) et B' (liquide).

[0037] La présente invention concerne donc un procédé semi-continu d'obtention d'un chargement explosif composite constitué d'une matrice solide polyuréthanne chargée dont la charge est pulvérulente et comprend au moins un explosif nitré organique ; ledit procédé comprenant les étapes successives ci-après :

- l'obtention d'une composition explosive pâteuse constituée essentiellement des ingrédients ci-après :
    - · un prépolymère polyol,
    - · un monomère polyisocyanate,
    - · un plastifiant, et
    - · une charge solide pulvérulente comprenant au moins un explosif nitré organique,

  par mélange en continu d'un composant A' pâteux et d'un composant B' liquide, préparés, de façon discontinue, à partir desdits ingrédients constitutifs ;
- l'introduction dans un moule de ladite composition explosive pâteuse ; et
- la réticulation thermique de ladite composition dans ledit moule.

En cela, ledit procédé de l'invention est un procédé selon EP-A-1 333 015.

[0038] Dans un tel cadre, de façon caractéristique :

- ledit composant B' liquide comprend 90 à 99 % en poids dudit monomère polyisocyanate ;
- ledit composant A' pâteux comprend la totalité du prépolymère polyol, la totalité de la charge solide pulvérulente et les 1 à 10 % en poids restants du monomère polyisocyanate ;
  le plastifiant étant indifféremment réparti entre lesdits composants A' et B' ; et
  le mélange en continu desdits composants A' et B' est mis en oeuvre de sorte que le rapport massique composant A'/composant B' soit constant (aux sensibilités industrielles près), compris entre 95,05/4,95 et 99,55/0,45.

[0039] Selon l'invention, de façon caractéristique, le composant pâteux renferme de 1 à 10 % en poids, avantageusement de 3 à 7 % en poids, de la quantité totale d'intervention du monomère polyisocyanate (agent de réticulation). S'il renferme moins de 1 % en poids, l'effet sur la viscosité n'est guère sensible, s'il renferme plus de 10 % en poids, la réticulation est susceptible de s'amorcer en son sein.

[0040] Comme explicité ci-dessus, le procédé de l'invention reproduit les caractéristiques du procédé selon EP-A-1 333 015 avec "transfert" d'une faible quantité du monomère polyisocyanate du composant B (devenu B') vers le composant A (devenu A'). L'impact de ce "transfert" sur la viscosité dudit composant A' résultant est énorme (voir les exemples ci-après). En terme de procédé, cela se traduit par un avantage considérable. Cela permet d'accéder à des

débits de coulée largement augmentés pour un même niveau de pression dans l'installation. L'homme du métier conçoit de manière évidente l'intérêt du perfectionnement selon l'invention.

[0041] On se propose maintenant de préciser quelque peu, de façon nullement limitative, le cadre de la présente invention (cadre, qui, on l'a compris, correspond à celui de l'invention selon EP-A-1 333 015).

[0042] Lors de la mise en oeuvre du procédé de l'invention, la composition explosive pâteuse est obtenue à partir des constituants ou ingrédients usuels utilisés selon les procédés antérieurs et qui sont bien connus de l'homme du métier.

[0043] Ces constituants comprennent essentiellement un prépolymère polyol, un monomère polyisocyanate, un plastifiant et une charge pulvérulente comprenant au moins un explosif nitré organique.

[0044] Par "essentiellement", il faut comprendre que les constituants ou ingrédients précités sont toujours présents et représentent globalement plus de 90 % en poids par rapport au poids total de la composition explosive pâteuse.

[0045] De façon préférée, la somme des teneurs pondérales en prépolymère polyol, monomère polyisocyanate, plastifiant et charge solide pulvérulente représente entre 98 % et 100 % de l'ensemble des constituants.

[0046] De façon générale, les états physiques, solide, liquide, pâteux, des constituants et des compositions doivent être compris, dans la présente description, comme étant les états physiques à la température ambiante (environ 20°C) et à la pression atmosphérique (environ 0,1 MPa).

[0047] On entend, de façon classique, par "explosif nitré organique", un explosif choisi dans le groupe constitué par les explosifs nitrés aromatiques (comportant au moins un groupement C-NO_2, l'atome de carbone faisant partie d'un cycle aromatique), les explosifs esters nitriques (comportant au moins un groupement C-O-NO_2) et les explosifs nitramines (comportant au moins un groupement C-N-NO_2).

[0048] De façon préférée, l'explosif nitré organique est choisi dans le groupe constitué par l'hexogène, l'octogène, la pentrite, l'oxynitrotriazole (ONTA), le triaminotrinitrobenzène, la nitroguanidine et leurs mélanges, c'est-à-dire tous les mélanges d'au moins deux des composés précités. De façon particulièrement préférée, l'explosif nitré organique est choisi dans le groupe constitué par l'hexogène, l'octogène, l'ONTA et leurs mélanges.

[0049] Selon une variante préférée, la teneur en explosif nitré organique est comprise entre 15 % et 90 % en poids par rapport à l'explosif composite et la teneur en charge solide pulvérulente est comprise entre 75 % et 90 % en poids par rapport à l'explosif composite.

[0050] Selon une variante, la charge solide pulvérulente n'est constituée que d'au moins un explosif nitré organique.

[0051] Selon une autre variante, la charge solide pulvérulente comprend également au moins un autre composé que le au moins un explosif nitré organique.

[0052] Elle peut par exemple comprendre un métal réducteur, de préférence choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, de zirconium, le magnésium, le tungstène, le bore et leurs mélanges. De façon particulièrement préférée, le métal réducteur présent est l'aluminium. La teneur en métal réducteur peut par exemple être comprise entre 2 % et 35 % en poids par rapport à l'explosif composite.

[0053] La charge pulvérulente peut également comprendre, en association ou non avec un métal réducteur, un oxydant minéral, de préférence choisi dans le groupe constitué par le perchlorate d'ammonium, qui est particulièrement préféré, le perchlorate de potassium, le nitrate d'ammonium, le nitrate de sodium et leurs mélanges. La teneur en oxydant minéral peut par exemple être comprise entre 10 % et 45 % en poids par rapport à l'explosif composite.

[0054] Lorsque la charge solide pulvérulente comprend au moins un autre composé que l'explosif nitré organique, cet autre composé est de préférence choisi dans le groupe constitué par le perchlorate d'ammonium, l'aluminium et leurs mélanges.

[0055] Le prépolymère polyol est un liquide plus ou moins visqueux. Sa masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) est de préférence comprise entre 500 et 10 000 et il est de préférence choisi dans le groupe constitué par les polyisobutylènes polyols, les polybutadiènes polyols, les polyéthers polyols, les polyesters polyols et les polysiloxanes polyols. On utilise de façon particulièrement préférée un polybutadiène à terminaisons hydroxyle.

[0056] Le monomère polyisocyanate est classiquement un liquide, de préférence choisi dans le groupe constitué par le toluène diisocyanate (TDI), l'isophorone diisocyanate (IPDI), le dicyclohexylméthylène diisocyanate (MDCI), l'hexaméthylène diisocyanate (HMDI), le biuret trihexane isocyanate (BTHI), le 3,5,5-triméthyl-1,6-hexaméthyléne diisocyanate et leurs mélanges. De façon particulièrement préférée, on utilise l'IPDI ou le MDCI.

[0057] Le plastifiant est également un liquide, de préférence un monoester tel que le pélargonate d'isodécyle (IDP) ou un polyester choisi dans le groupe constitué par les phtalates, les adipates, les azélates et les acétates. Parmi les polyesters, la triacétine, les phtalates d'alkyle tels que le phtalate de dioctyle (DOP), les azélates d'alkyle tels que l'azélate de dioctyle (DOZ) et les adipates d'alkyle tels que l'adipate de dioctyle (DOA) sont particulièrement préférés.

[0058] Outre les constituants essentiels précités, l'ensemble des constituants peut également comprendre au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les catalyseurs de réticulation (catalyseurs de la réaction NCO/OH), les agents mouillants, les agents antioxydants, les agents d'adhésion liant-charge et les composés extenseurs de chaîne.

[0059] Comme catalyseur de réticulation, on utilise de préférence le dibutyldilaurate d'étain (DBTL), mais on peut aussi utiliser tout autre catalyseur bien connu de l'homme du métier, notamment d'autres composés organiques de l'étain tels qu'un sel stanneux d'un acide carboxylique, un oxyde de trialkylétain, un dihalogénure de dialkylétain ou un

oxyde de dialkylétain. On peut citer par exemple le diacétate de dibutylétain, le diacétate de diéthylétain, le dioxyde de dioctylétain et l'octoate stanneux. On peut aussi utiliser comme catalyseur une amine tertiaire, notamment une trialkylamine, ou bien encore un composé organique du bismuth, tel que le triphénylbismuth.

[0060] Comme agent mouillant, on utilise de préférence une lécithine telle que la lécithine de soja, ou un siloxane.

[0061] Comme agent antioxydant, on utilise de préférence le ditertiobutylparacrésol (DBPC) ou le 2,2'-méthylènebis-4-méthyl-6-tertiobutylphénol (AO2246).

[0062] Comme agent d'adhésion liant-charge, on utilise de préférence le triéthylène pentamine acrylonitrile (TEPAN), ou certains composés dérivés de silanols comme l'anhydride triéthoxysityt-3-propytsuccinique ($C_{13}H_{24}O_6Si$).

[0063] Ledit au moins un additif choisi parmi les catalyseurs de réticulation, les agents mouillants, les agents antioxydants et les agents d'adhésion liant-charge peut être indifféremment réparti entre les deux composants A' et B'. De préférence, il est intégralement compris dans le composant A'.

[0064] Comme composé extenseur de chaîne (présentement chaîne polymérique polyuréthanne), que l'on qualifie également d'agent pontant, on utilise en général un monomère polyol de faible masse, inférieure à 300 environ, de préférence un triol tel que le triméthylolpropane (TMP) ou un diol tel que le dipropylèneglycol. Ledit composé est impérativement en totalité compris dans le composant A'.

[0065] Selon une variante avantageuse, outre les ingrédients principaux (le prépolymère polyol, le monomère polyisocyanate, le plastifiant et la charge solide pulvérulente), la composition explosive pâteuse ne renferme qu'au moins un ingrédient constitutif additionnel choisi parmi les additifs listés ci-dessus.

[0066] Dans le cadre de variantes de réalisation préférées :

- le composant A' comprend la totalité du plastifiant ; et/ou
- le composant B' est uniquement constitué des 90 à 99 % en poids de monomère polyisocyanate intervenant.

[0067] Les composants A' et B' sont indépendamment réalisés, de façon discontinue, par simple mélange homogène, par exemple dans un malaxeur, et sont chimiquement stables, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune réaction chimique entre les constituants mélangés de chaque composant, et que tous les constituants conservent leur identité structurelle, aussi bien lors du mélange que lors du stockage ultérieur et indépendamment des composants A' et B'.

[0068] Selon la présente invention, pour une composition explosive on mélange ensuite, de façon continue, le composant A' et le composant B' de telle sorte que le rapport massique composant A'/composant B' soit constant (aux sensibilités industrielles près) et compris entre 95,05/4,95 et 99,55/0,45, de préférence compris entre 97/3 et 99/1, par exemple égal à ou voisin de 98/2. On vise ainsi à optimiser la constitution de la matrice polyuréthanne.

[0069] Ce mélange continu entre le composant A' et le composant B' est par exemple et de préférence réalisé dans un mélangeur statique, mélangeur bien connu de l'homme du métier, en forme de conduite contenant des croisillons obligeant le produit qui y passe à se séparer puis à se remélanger.

[0070] A la sortie du mélangeur, mélangeur statique ou autre mélangeur à faible sollicitation mécanique, générant en particulier un faible taux de cisaillement, on obtient généralement la composition explosive pâteuse avec un débit volumique compris entre 0,1 l/min et 5 l/min, mieux encore compris entre 0,3 l/min et 1 l/min, par exemple voisin de ou égal à 0,5 l/min.

[0071] En référence au dispositif, avantageusement utilisé pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on peut préciser, de façon nullement limitative, ce qui suit.

[0072] Selon une variante préférée, les composants A' et B' sont chacun contenus dans un pot équipé d'un piston dont la mise en mouvement, à l'aide d'un moteur, permet l'alimentation en composants A' et B' d'un convergent situé en amont d'un mélangeur statique, de sorte que le contenu du convergent se déverse dans ledit mélangeur statique.

[0073] La pression sur le mélange des composants A' et B' dans le convergent est de préférence comprise entre 1 MPa et 10 MPa. Les deux pistons sont de préférence mus par le même moteur.

[0074] Compte tenu du rapport massique composant A'/composé B' élevé, il est intéressant de souligner qu'un tel équipement offre la possibilité d'enchaîner plusieurs pots du composant A' pour le même pot de composant B', sans rupture du procédé continu.

[0075] Le mélangeur statique est de préférence de plusieurs éléments montés en série, en forme de conduite, ayant un diamètre de préférence compris entre 15 mm et 60 mm. On utilise par exemple entre 6 et 15 éléments de mélange, tels que ceux vendus dans le commerce et bien connus de l'homme du métier.

[0076] La variante préférée précitée selon laquelle les composants A' et B' sont chacun contenus dans un pot équipé d'un piston permet des dosages très précis et une alimentation très régulière, mais on peut aussi, par exemple, alimenter le mélangeur statique à l'aide de pompes doseuses reliées aux bacs de stockage des composants A' et B'.

[0077] Le mélangeur statique est en général muni d'une double enveloppe afin de permettre un ajustement de la température.

[0078] Les pots ou les bacs contenant les composants A' et B' peuvent également être munis d'un système de chauffage.

[0079] Selon une variante préférée, le composant A' et le composant B' sont mélangés à une température comprise entre 40°C et 80°C.

[0080] La composition explosive pâteuse obtenue après mélange des composants A' et B' est introduite dans un moule dans lequel elle subit ensuite une réticulation thermique, dans un four par exemple.

[0081] Cette réticulation résulte de la formation de ponts uréthanne du fait de la réaction des fonctions hydroxyle du prépolymère polyol et éventuellement du composé extenseur de chaîne avec les fonctions isocyanate du monomère polyisocyanate. La vitesse de réticulation augmente avec la température et la teneur en catalyseur.

[0082] Selon une variante préférée, le moule est constitué par l'enveloppe, en général métallique, d'une munition, par exemple d'un obus.

[0083] De façon préférée, et notamment lorsqu'on utilise un mélangeur statique pour mélanger de façon continue les composants A' et B', la composition explosive pâteuse issue du mélangeur est introduite de façon automatisée dans une grande série de moules, par exemple plusieurs centaines d'enveloppes d'obus.

[0084] Selon une variante préférée de l'invention, la température de réticulation de la composition explosive pâteuse introduite dans les moules est comprise entre 15°C et 80°C.

[0085] On peut notamment opérer à la température ambiante (environ 20°C), ce qui peut être particulièrement avantageux.

[0086] Selon une variante préférée, la température de réticulation est identique ou voisine de celle à laquelle le composant A' et le composant B' sont mélangés.

[0087] On se propose maintenant d'illustrer l'invention et de démontrer son grand intérêt,

[0088] On se situe dans le contexte de la fabrication d'un explosif composite, présentant la composition pondérale ci-aprés :

6,4538 %	de prépolymère polyol (PBHT : polybutadiène hydroxy téléchélique)
0,7988 %	de monomère polyisocyanate, réticulant (IPDI : isophorone diisocyanate)
4,3901 %	de plastifiant (DOA : adipate de dioctyle)
0,0645 %	d'agent pontant (TMP : triméthylolpropane)
0,1171 %	d'agent antioxydant (AO2246 : 2,2'-méthylénebis-4-méthyl-6-tertio-butylphénol)
0,1171 %	d'agent mouillant (lécithine de soja)
0,0585 %	d'agent d'adhésion liant-charge ou AALC (TEPAN : tri-éthylène pentamine acrylonitrile)
0,0001 %	de catalyseur (DBTL : dibutyldilaurate d'étain)
88 %	de charge pulvérulente (HX : hexogène).

[0089] On opère successivement selon la technique bicomposante de EP-A-1 333 015 et celle de l'invention avec des rapports massiques (A/B, A'/B') de 98/2.

[0090] L'installation de la Demanderesse en service à Sorgues comporte deux pots d'alimentation (respectivement en A ou A' et B ou B') équipés chacun d'un piston, alimentant (respectivement en A ou A' et B ou B') un convergent débouchant dans un mélangeur statique. A la sortie dudit mélangeur statique, la composition pâteuse (A+B ou A'+B') est déversée dans un moule (qui peut être constitué directement de l'objet à charger).

[0091] · Selon la technique de EP-A-1 333 015, les deux composants, A et B, présentent les compositions respectives ci-après :

COMPOSANT A			COMPOSANT B		
Prépolymère	PBHT	6,4538 %			
Pontant	TMP	0,0645 %			
			Réticulant	**IPDI**	**0,7988 %**
Plastifiant	DOA	3,9372 %	Plastifiant	DOA	0,4529 %
Antioxydant	AO2246	0,1171 %			
Mouillant	Lécithine	0,1171 %			
AALC	TEPAN	0,0585 %			
Catalyseur	DBTL	0,0001 %			
Charge	Hexogène	88,0000 %			

[0092] Le composant A présente alors une viscosité entre 2 et 2,5 x 10^3 Pa.s (entre 20 000 et 25 000 poises).

[0093] Dans l'installation, il faut monter entre 2 et 3 x 10^6 Pa (entre 20 et 30 bar) de pression sur les pistons pour atteindre des débits de l'ordre de 21 x 10^{-3} m^3/s (350 cm^3/min).

[0094] · Selon la technique de l'invention, les deux composants, A' et B', présentent les compositions massiques respectives ci-après :

	COMPOSANT A'			COMPOSANT B'		
Prépolymère	PBHT	6,4538 %			
Pontant	TMP	0,0645 %			
Réticulant	**IPDI**	**0,0400 %**	**Réticulant**	**IPDI**	**0,7588 %**
Plastifiant	DOA	3,9372 %	Plastifiant	DOA	0,4529 %
Antioxydant	A02246	0,1171 %			
Mouillant	Lécithine	0,1171 %			
AALC	TEPAN	0,0585 %			
Catalyseur	DBTL	0,0001 %			
Charge	Hexogène	88,0000 %			

[0095] Le composant A' renferme 5 % de la quantité totale de monomère polyisocyanate. La viscosité dudit composant A' est alors comprise entre 250 et 300 Pa.s (entre 2 500 et 3 000 poises).

[0096] Dans l'installation, il suffit alors d'environ 8×10^5 Pa (8 bar) de pression sur les pistons pour atteindre des débits de l'ordre de 2×10^{-2} m^3/s (350 cm^3/min). Des débits d'environ 5×10^{-2} m^3/s (850 cm^3/min) sont accessibles avec une pression de seulement 2×10^4 Pa (20 bar).

[0097] A la considération de ces chiffres, on saisit tout l'intérêt de la présente invention.

Revendications

1. Procédé semi-continu d'obtention d'un chargement explosif composite constitué d'une matrice solide polyuréthanne chargée dont la charge est pulvérulente et comprend au moins un explosif nitré organique ; ledit procédé comprenant les étapes successives ci-après :

- l'obtention d'une composition explosive pâteuse constituée essentiellement des ingrédients ci-après :

  · un prépolymère polyol,
  · un monomère polyisocyanate,
  · un plastifiant, et
  · une charge solide pulvérulente comprenant au moins un explosif nitré organique,

  par mélange en continu d'un composant A' pâteux et d'un composant B' liquide, préparés, de façon discontinue, à partir desdits ingrédients constitutifs ;
- l'introduction dans un moule de ladite composition explosive pâteuse ; et
- la réticulation thermique de ladite composition dans ledit moule ; et

étant **caractérisé en ce que** :

- ledit composant B' liquide comprend 90 à 99 % en poids dudit monomère polyisocyanate ;
- ledit composant A' pâteux comprend la totalité du prépolymère polyol, la totalité de la charge solide pulvérulente et les 1 à 10 % en poids restants du monomère polyisocyanate ;

le plastifiant étant indifféremment réparti entre lesdits composants A' et B' ; et
en ce que le mélange en continu desdits composants A' et B' est mis en oeuvre de sorte que le rapport massique composant A'/composant B' soit constant, compris entre 95,05/4,95 et 99,55,/0,45.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la somme des teneurs pondérales en prépolymère polyol, monomère polyisocyanate, plastifiant et charge solide pulvérulente représente entre 98 % et 100 % de l'ensemble des ingrédients.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le prépolymère polyol a une masse moléculaire en nombre (Mn) comprise entre 500 et 10 000 et est choisi dans le groupe constitué par les polyisobutylènes polyols, les polybutadiènes polyols, les polyéthers polyols, les polyesters polyols et les polysiloxanes polyols.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le monomère polyisocyanate est choisi dans le groupe constitué par le toluène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le dicyclohexylméthylène diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate, le biuret trihexane isocyanate, le 3,5,5-triméthyl-1,6-hexaméthylène diisocyanate et leurs mélanges.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** ladite composition explosive pâteuse comprend également au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les catalyseurs de réticulation, les agents mouillants, les agents antioxydants, les agents d'adhésion liant-charge et les composés extenseurs de chaîne ; ledit au moins un composé extenseur de chaîne présent étant en totalité compris dans le composant A' et ledit au moins un additif présent autre qu'un composé extenseur de chaîne étant indifféremment réparti entre les deux composants A' et B'.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** ledit au moins un additif est en totalité compris dans le composant A'.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le composant B' est uniquement constitué du monomère polyisocyanate.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le mélange entre le composant A' et le composant B' est réalisé dans un mélangeur statique.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la température de réticulation de la composition explosive pâteuse est comprise entre 15°C et 80°C.

10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la température de de la composition explosive pâteuse est la température ambiante.

11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, en ce que la température de réticulation de la composition explosive pâteuse est identique ou voisine de celle à laquelle le composant A' et le composant B' sont mélangés.

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 06 12 4572

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
D,Y	EP 1 333 015 A (EURENCO FRANCE) 6 août 2003 (2003-08-06) * revendications *	1-11	INV. C06B21/00
Y	US 6 036 894 A (BROWN ET AL) 14 mars 2000 (2000-03-14) * revendications *	1-11	
A	EP 0 194 180 A (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) 10 septembre 1986 (1986-09-10) * revendications *	1-11	
A	DE 41 15 201 A1 (REINHARDT-TECHNIK GMBH & CO, 5883 KIERSPE, DE) 9 janvier 1992 (1992-01-09) * revendications *	1-11	
A	WO 03/078356 A (BAE SYSTEMS PLC; PRESSLEY, MALCOLM; BASTOW, COLIN, HENRY; HICKS, GRAHA) 25 septembre 2003 (2003-09-25) * revendications *	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C06B
A	WO 92/22377 A (VERFAHRENSTECHNIK HUEBERS GMBH) 23 décembre 1992 (1992-12-23) * revendications *	1-11	
A	US 4 191 480 A (HIORTH, HANS) 4 mars 1980 (1980-03-04) * revendications *	1-11	

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
La Haye	29 mars 2007	Schut, Robert

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO. EP 06 12 4572

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits members sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

29-03-2007

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1333015 A	06-08-2003	AU 2003200305 A1	21-08-2003
		BR 0300166 A	09-09-2003
		CA 2418319 A1	01-08-2003
		FR 2835519 A1	08-08-2003
		IL 153983 A	25-09-2005
		JP 3740128 B2	01-02-2006
		JP 2004035390 A	05-02-2004
		NO 20030488 A	04-08-2003
		SG 105568 A1	27-08-2004
		TW 593213 B	21-06-2004
		US 2005115652 A1	02-06-2005
		ZA 200300557 A	22-08-2003
US 6036894 A	14-03-2000	DE 3319541 C1	16-10-1997
		FR 2746389 A1	26-09-1997
		GB 2305170 A	02-04-1997
		NO 113619 C	19-11-1991
		SE 470595 B	16-03-1998
		SE 8303000 A	12-12-1997
EP 0194180 A	10-09-1986	AU 577250 B2	15-09-1988
		AU 5414886 A	04-09-1986
		CA 1256702 A1	04-07-1989
		DE 3663134 D1	08-06-1989
		FR 2577919 A1	29-08-1986
		JP 1747437 C	25-03-1993
		JP 4032038 B	28-05-1992
		JP 61201687 A	06-09-1986
		US 4657607 A	14-04-1987
DE 4115201 A1	09-01-1992	AUCUN	
WO 03078356 A	25-09-2003	AU 2003214385 A1	29-09-2003
		CA 2478800 A1	25-09-2003
		EP 1483223 A1	08-12-2004
		JP 2005520117 T	07-07-2005
		US 2005188824 A1	01-09-2005
		ZA 200407183 A	22-02-2006
WO 9222377 A	23-12-1992	AT 131413 T	15-12-1995
		DE 4119415 A1	17-12-1992
		EP 0590099 A1	06-04-1994
		US 5529212 A	25-06-1996
US 4191480 A	04-03-1980	CA 1092599 A1	30-12-1980
		DE 2813865 A1	19-10-1978

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO. EP 06 12 4572

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits members sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

29-03-2007

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4191480 A		ES 468489 A1	01-01-1979
		GB 1598107 A	16-09-1981
		JP 1139875 C	24-03-1983
		JP 54000264 A	05-01-1979
		JP 57031444 B	05-07-1982
		NO 771200 A	05-10-1978
		SE 426388 B	17-01-1983
		SE 7803236 A	05-10-1978
		ZA 7801650 A	28-03-1979

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- FR 2746389 **[0021]**
- EP 1333015 A **[0023] [0030] [0032] [0033] [0036] [0037] [0040] [0041] [0089] [0091]**

Littérature non-brevet citée dans la description

- **J. QUINCHON.** Poudres, Propergols et Explosifs. *Les explosifs, Technique et Documentation,* 1982, 190-192 **[0004]**
- **J.M. TAUZIA.** Some comments on Processing Energetic Materials. *Compatibility and Processing'' organisé par l'American Defense Prepardness Association,* 23 Octobre 1989 **[0013]**