

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale

WO 2018/178584 A1

(43) Date de la publication internationale
04 octobre 2018 (04.10.2018)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 1/28 (2006.01) C08K 5/21 (2006.01)
C06B 21/00 (2006.01)

ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/050783

(22) Date de dépôt international :
29 mars 2018 (29.03.2018)

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
17 00346 30 mars 2017 (30.03.2017) FR

(71) Déposant : EURENCO [FR/FR] ; 30 avenue Carnot,
91300 MASSY (FR).

(72) Inventeurs : CUVELIER, Sébastien ; 273 rue des Vignes,
24520 COURS DE PILE (FR). BOUTIER, Pascal ; 9 allée
des grands ducs, 24100 BERGERAC (FR). BRU, Eric ; Les
tuilières, 24520 SAINT-NEXANS (FR).

(74) Mandataire : LE ROUX, Martine et al. ; CABINET
BEAU DE LOMENIE, 158 Rue de l'Université, 75340
PARIS CEDEX 07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

(54) Title: ETHYL CELLULOSE FILMS, PREPARATION OF SAME AND DOUBLE-BASE PROPELLANT BLOCKS COMBUSTION-INHIBITED WITH SUCH FILMS

(54) Titre : FILMS D'ETHYLCELLULOSE, LEUR PRÉPARATION ET BLOCS DE PROPERGOL DOUBLE-BASE INHIBES EN COMBUSTION AVEC DE TELS FILMS

(57) Abstract: The present invention mainly concerns: ethyl cellulose films, the composition of which, expressed as percentages by weight, contains: - 75% to 95% ethyl cellulose, - 4% to 20% of at least one plasticiser, - 0.5% to 5% of at least one compound chosen from: + 2-nitrodiphenylamine, + 1,3-diethyl-1,3-diphenyl urea, + 1,3-dimethyl-1,3-diphenyl urea, and + 1-methyl-3-ethyl-1,3-diphenyl urea, and - optionally, up to 5% of at least one additive; a method for preparing such films; and double-base propellant blocks, part of the surface of which is combustion-inhibited by such films.

(57) Abrégé : La présente invention a pour principaux objets : des films d'éthylcellulose dont la composition, exprimée en pourcentages massiques, renferme : - de 75 % à 95 % d'éthylcellulose, - de 4 % à 20 % d'au moins un plastifiant, - de 0,5 % à 5 % d'au moins un composé choisi parmi : + la 2-nitrodiphénylamine, + la 1,3-diéthyl-1,3-diphényl urée, + la 1,3-diméthyl-1,3-diphényl urée, et + la 1-méthyl-3-éthyl-1,3-diphényl urée, et - éventuellement, jusqu'à 5 % d'au moins un additif; un procédé de préparation de tels films; et les blocs de propergol double-base dont une partie de la surface est inhibée en combustion par de tels films.



WO 2018/178584 A1

**FILMS D'ETHYLCELLULOSE, LEUR PREPARATION ET BLOCS
DE PROPERGOL DOUBLE-BASE INHIBES EN COMBUSTION AVEC
DE TELS FILMS**

5 L'invention a pour objet des films d'éthylcellulose convenant parfaitement comme films inhibiteurs de combustion de blocs de propergol double-base. Elle a également pour objet un procédé de préparation de tels films et les blocs de propergol double-base dont une partie de la surface est inhibée en combustion par de tels films.

10

Les propergols solides double-base ou propergols homogènes (les éléments oxydants et réducteurs étant intimement mélangés dans leur composition exempte de liant) sont connus de l'homme du métier. Ils sont composés pour l'essentiel de deux bases énergétiques, la nitrocellulose et
15 la nitroglycérine. Leur composition renferme conventionnellement, outre lesdites deux bases énergétiques, des additifs, notamment au moins un additif de faisabilité et au moins un additif de stabilité ou stabilisant. Un tel au moins un stabilisant est présent afin de minimiser la décomposition (autocatalytique) des esters nitriques (nitroglycérine et nitrocellulose ;
20 lesdites nitroglycérine et nitrocellulose renfermant en fait dans leur formule plusieurs fonctions esters nitriques (-RONO₂)). Il a pour fonction de capter les oxydes d'azote autocatalysants produits lors de ladite décomposition, notamment NO₂ et NO. Cette décomposition est exothermique et génère un risque d'inflammation des propergols ; elle est
25 aussi responsable de la dégradation des propriétés mécaniques des propergols (apparition de fissurations) et de la dégradation des propriétés balistiques desdits propergols (vitesse de combustion des propergols affectée). Les stabilisants, conventionnellement présents dans la composition des propergols double-base, comportent, dans leur formule

chimique, des noyaux aromatiques. Des stabilisants utilisés à ce jour sont :

- la 2-nitrodiphénylamine (2NDPA),
- la centralite I (éthyle centralite ou diéthylidiphénylurée ou
5 1,3-diéthyl-1,3-diphényl urée, CAS 85-98-3),
- la centralite II (méthyle centralite ou diméthylidiphényl urée
ou 1,3-diméthyl-1,3-diphényl urée, CAS 611-92-7), et
- la centralite III (méthyléthylidiphénylurée, 1-méthyl-3-éthyl-
1,3-diphényl urée).

10 De tels stabilisants sont présents, dans la composition du propergol, généralement à un taux massique de 1 à 9 %, plus généralement à un taux massique de 1 à 3 %.

La demande de brevet FR 2 494 263 (publiée en 1982) décrit des poudres propulsives double base renfermant de la centralite (centralite I)
15 (comme stabilisant). La demande de brevet EP 0 219 431 (publiée en 1986) décrit des propergols double-base renfermant de la centralite (centralite I) ou de la 2-nitrodiphénylamine (2NDPA) (comme stabilisant).

La centralite I est le stabilisant le plus utilisé dans les propergols double-base.

20 Pour une parfaite maîtrise de la combustion des blocs de propergol (des surfaces à brûler desdits blocs de propergol), et notamment des blocs de propergol double-base, l'homme du métier connaît l'usage qu'il est conventionnellement fait de films inhibiteurs de combustion (lesdits films inhibiteurs de combustion ne devant pas se dégrader dans le temps,
25 par exemple se détacher de la surface des blocs de propergol (laissant alors ladite surface libre de s'enflammer) ou présenter des fissures (dans lesquelles la flamme de combustion sera susceptible de se propager)). Ont notamment été proposés à cette fin, pour des blocs de propergol double-base, des films d'éthylcellulose. On peut à ce propos se référer à

l'enseignement du brevet US 2 643 611 (déposé en 1945 et publié en 1953) ; on peut tout particulièrement considérer les exemples 1 à 6 de ce document.

L'éthylcellulose est un dérivé de la cellulose (fabriqué à partir de
5 cellulose végétale mise en milieu alcalin, l'alcali-cellulose résultante étant
partiellement éthérifiée par réaction avec du chloroéthane) dans lequel
certains des groupes hydroxy (-OH) des unités glucosiques ont été
convertis en groupes éthoxy (-OC₂H₅). L'éthylcellulose existe ainsi selon
différents types (voir lesdits différents types d'éthylcellulose précisés dans
10 le brevet US 6 592 901), au vu du degré de substitution des groupes
éthoxy (-OC₂H₅) aux groupes hydroxy (-OH) ou du taux massique de
groupes éthoxy (-OC₂H₅) sur la base de la matière sèche.

Chacun des types d'éthylcellulose est par ailleurs susceptible
d'exister à différentes viscosités (voir ci-après).

15 L'éthylcellulose est, depuis longtemps, largement utilisée dans le
civil, notamment dans l'industrie alimentaire (elle est connue comme
additif alimentaire sous la dénomination E462), les industries
pharmaceutiques, des peintures, des colles ou encore des cosmétiques
(comme agent d'encapsulation, agent d'enrobage, émulsifiant ou
20 épaississant...).

Ladite éthylcellulose peut notamment être utilisée sous la forme de
films (de tels films ont généralement une épaisseur de 0,1 mm à 0,3 mm).

Les films sont obtenus, de manière conventionnelle, à partir
d'éthylcellulose dissoute dans un solvant (la documentation technique (on
25 peut notamment se référer à la fiche technique des éthylcelluloses
AQUALON[®] commercialisées par la société Hercules Inc. (plus précisément
à son tableau VII) renseigne sur la solubilité plus ou moins grande des
différents types d'éthylcellulose dans les solvants), après évaporation dudit

solvant. Le solvant en cause peut tout à fait consister en un mélange d'au moins deux solvants.

En référence à l'obtention et aux propriétés mécaniques desdits films, la composition de ceux-ci renferme au moins un plastifiant (le brevet
5 US 2 322 013 (publié en 1943) décrit l'utilisation, à cette fin, du 2-acétyl citrate de triéthyle (CAS 77-89-4 ; ATEC) ; la documentation technique mentionne de nombreux plastifiants convenables (on peut notamment se
10 référer ici aussi à la fiche technique des éthylcelluloses AQUALON[®] commercialisées par la société Hercules Inc. Dans le tableau XIV de ce document, on trouve listés des plastifiants de différents types : esters de
phosphate, esters de phtalate, autres esters, amides, huiles minérales, acides gras, alcools gras, huiles végétales et autres. On peut également se
référer à l'ouvrage « Handbook of plasticizers », George Wypych Editor,
Toronto - New York 2004, page 437, paragraphe 13.21.1).

15 En référence à la dégradation desdits films (leur aspect évoluant (opacification et coloration) et leurs propriétés mécaniques s'altérant) par exposition à la lumière et/ou à des températures proches de leur point de ramollissement (dégradation essentiellement par oxydation), la composition de ceux-ci renferme usuellement au moins un stabilisant,
20 stabilisant de type additif absorbant les ultraviolets (par exemple la 2,4-dihydroxybenzophénone) et/ou de type agent antioxydant (résines époxy, diamyl phénol, diphényl phosphate, 2,2'-méthylènebis-(4-méthyl-6-*tert*-butylphénol). Le brevet US 2 914 416 (publié en 1959) décrit de l'éthylcellulose stabilisée par un cocktail de trois types d'ingrédient
25 (antioxydant spécifique + composé époxy spécifique + composé organique phosphite spécifique). Les films d'éthylcellulose décrits dans le brevet US 3 415 963 renferment conjointement dans leur composition du disulfure de molybdène (MoS₂) (leur conférant des propriétés d'extinction d'arcs électriques, mais diminuant leur résistance à la dégradation) et un

antioxydant de type amine (palliant opportunément à cette diminution de leur résistance à la dégradation). Ils sont préconisés comme revêtement interne (« liner ») de tubes renfermant un fusible à haut ampérage. Dans ce contexte spécifique, une synergie d'action dudit disulfure de molybdène et des antioxydants de type amine est montrée.

Le savoir-faire du domaine civil a été transposé au domaine militaire et des films d'éthylcellulose analogues, renfermant les mêmes types de plastifiant et de stabilisant, ont été utilisés comme films inhibiteurs de combustion de blocs de propergol double-base. A ce propos, pour ce qui concerne plus particulièrement les stabilisants, on peut se reporter :

- à la spécification militaire (pour produits fabriqués en série) MIL-T-18833 (Nord) (du 30 juin 1955) qui mentionne expressément l'utilisation, à titre de stabilisant, du diamyl phénol 110 (fabriqué par la société Sharples Chemical) et du A-5 (résine époxy) (fabriqué par la société Carbide and Carbon) ;

- à la spécification militaire (pour produits fabriqués en série) MIL-P-63462 (AR) (du 10 septembre 1979) qui mentionne expressément l'utilisation, à titre de stabilisant d'un film d'éthylcellulose de type K70, de la résine époxy ERL-2774 (fabriquée par la société Union Carbide) ; ledit film pouvant contenir jusqu'à 2,2 parties en poids de ladite résine pour 100 parties en poids d'éthylcellulose.

Les stabilisants, présents dans les films d'éthylcellulose utilisés comme films inhibiteurs de combustion de propergols double-base, ceux identifiés ci-dessus et plus généralement ceux utilisés jusqu'à ce jour en référence aux stipulations militaires, ont donc été calqués et sont à ce jour toujours calqués (à la connaissance des inventeurs) sur ceux utilisés dans le civil, notamment au sein des films d'éthylcellulose utilisés dans les

domaines pharmaceutique et alimentaire. Ces stabilisants ne sont donc en rien spécifiques à leur contexte spécifique d'utilisation.

Dans ce contexte spécifique d'utilisation, il a toutefois été décrit 1) que la solubilité des films d'éthylcellulose dans la nitroglycérine assurait
5 une bonne liaison chimique entre ces films et le propergol mais 2) qu'il en résultait une migration inéluctable de la nitroglycérine du propergol dans le film, cette migration rendant, au fur et à mesure du vieillissement du propergol, le film combustible (sur une épaisseur de plus en plus importante) et diminuant donc ses performances d'inhibiteur de
10 combustion (« The interactions of cellulose acetate and ethyl cellulose inhibitors with double-base propellant » par R. Stenson, dans NTIS, AD-752 371, Technical Note N° 48, November 1971 (Annual meeting of the Institut für Chemie der Treib- und Explosivstoffe, Karlsruhe, September 1971) ; et « Nitroglycerine Migration in Ethylcellulose », par
15 M. H. Kaufman, dans J. Chem. Eng. Data, 1962, 7 (3), pp 426-428). En référence à ce problème technique identifié depuis de nombreuses années - celui donc de la migration de la nitroglycérine du propergol vers les films inhibiteurs de combustion, tenu pour seul responsable de la diminution, avec le temps, de l'efficacité desdits films - il n'a jamais été proposé de
20 solution pragmatique à l'échelle industrielle.

Plus récemment, on a identifié de réels problèmes de fonctionnement de munitions ayant été stockées un certain temps (vieilles) dans des conditions de température non contrôlées.

Certes, préalablement aux deux spécifications militaires MIL
25 rappelées ci-dessus, l'art antérieur avait déjà décrit l'incorporation, dans des films d'éthylcellulose, de stabilisants, conventionnellement présents dans la composition des propergols double-base. Ainsi le brevet GB 632,733 (publié en 1949) décrit un procédé pour revêtir des blocs de propergol double-base avec des films inhibiteurs. Il illustre, en son

exemple 3, des compositions de films d'éthylcellulose contenant, respectivement, exprimées en parties en poids :

- 65 parties d'éthylcellulose, 33 parties de phtalate de diéthyle (plastifiant) et 2 parties de centralite I (stabilisant), et
- 5 - 60 parties d'éthylcellulose, 38 parties de plastifiant (phtalate de diéthyle) et 2 parties de centralite I (stabilisant).

De telles compositions contiennent un fort taux de plastifiant et, de façon corollaire, un moindre taux d'éthylcellulose. Elles servent de compositions tests pour évaluer des techniques d'enrubannage. Elles ne
10 conviennent pas, de façon opérationnelle, comme films inhibiteurs. En effet, un taux de plastifiant aussi élevé implique une dégradation progressive dans le temps des propriétés de combustion du film et de la tenue en vieillissement dudit film au contact du bloc de propergol double base.

15 Le brevet RU 2 465 257 (publié en octobre 2012) décrit par ailleurs des compositions, contenant de l'éthylcellulose (en lieu et place d'acétylcellulose), un plastifiant (phtalate de dibutyle) et un mélange synergétique de trois stabilisants (N-méthyl-p-nitroaniline + diphénylamine + 2-nitrophénylamine), pour l'obtention d'objets, tels des étuis de
20 chargement pyrotechnique, par des procédés de plasturgie (moulage-extrusion). Lesdits objets sont obtenus par mélange, en voie sèche, des ingrédients constitutifs desdites compositions.

 Selon son premier objet, la présente invention concerne donc un film d'éthylcellulose convenant parfaitement comme film inhibiteur de
25 combustion de blocs de propergol double-base. Ledit film est un film d'éthylcellulose (des informations non limitatives sont à ce propos fournies ci-après), dont la composition renferme, outre de l'éthylcellulose, au moins un plastifiant (des informations non limitatives sont à ce propos fournies

ci-après) et au moins un stabilisant. En cela, ledit film pourrait être assimilé à un film de ce type connu de l'art antérieur (voir ci-dessus).

Dans la composition du film de l'invention – composition originale (renfermant au moins 75 % en masse d'éthylcellulose et au maximum 20 % en masse de plastifiant(s)), telle que précisée ci-après -, le au moins un stabilisant comprend, de façon caractéristique, au moins un composé spécifique (dont la nature exacte est précisée ci-après), dont la formule chimique comporte des noyaux aromatiques (deux), apte à fixer (chimiquement) les oxydes d'azote de décomposition d'esters nitriques. De par la présence de ce composé spécifique (apte à stabiliser les propergols double-base *per se*), la dégradation du film mis au contact d'un propergol double-base s'est révélée limitée.

Ledit au moins un composé est présent à raison de 0,5 à 5 % en masse de la masse du film (sec). Il est avantageusement présent à raison de 1 à 3 % en masse de la masse du film sec, il est très avantageusement présent à raison de 1,5 à 2,5 % en masse de la masse du film sec.

La présence d'un tel au moins un composé - stabilisant du type précisé ci-dessus - ne saurait exclure la possible coprésence d'un stabilisant d'un autre type, par exemple de type antioxydant.

On note incidemment qu'un unique tel composé est généralement présent mais que la présence conjointe d'au moins deux tels composés fait partie intégrante de la présente invention.

A toutes fins utiles, on peut d'ores et déjà indiquer ici que la composition massique des films (secs) de l'invention renferme généralement, pour au moins 95 %, l'éthylcellulose, le au moins au plastifiant et le au moins un composé. Ladite composition est susceptible de renfermer, en sus, jusqu'à 5 % en masse d'au moins un additif. Lorsqu'il est présent, ledit au moins un additif l'est généralement (en référence à son efficacité) à raison d'au moins 0,1 % en masse. On

comprend bien évidemment que, dans le contexte de l'invention, un tel au moins un additif ne saurait comprendre, ou consister en, du disulfure de molybdène. Un tel au moins un additif peut notamment être choisi parmi les agents antiadhésifs (dont la présence est opportune pour faciliter le
5 décolllement du film après évaporation du solvant, agent antiadhésif de type silicone, par exemple), les anti-lueurs, les antioxydants (stabilisants « conventionnels »), les colorants, les tensio-actifs, les agents anti-agglomération, les agents hydrophobes,... La composition des films de l'invention renferme avantageusement au moins un tel agent antiadhésif.
10 Ledit au moins un agent antiadhésif est généralement présent à raison de 0,1 à 0,5 % en masse (dans la composition dudit film).

Pour ce qui concerne le au moins un composé, dont la formule chimique comporte des(deux) noyaux aromatiques, apte à fixer les oxydes d'azote de décomposition d'esters nitriques, il consiste donc
15 avantageusement en au moins un tel composé utilisé, selon l'art antérieur, pour la stabilisation des propergols double-base *per se*. Sa formule chimique comporte deux noyaux aromatiques. Il consiste en :

- la 2-nitrodiphénylamine (2NDPA),
- la 1,3-diéthyl-1,3-diphényl urée (centralite I),
- 20 - la 1,3-diméthyl-1,3-diphényl urée (centralite II),
- la 1-méthyl-3-éthyl-1,3-diphényl urée (centralite III), ou
- en un mélange d'au moins deux desdits composés.

Les films d'éthylcellulose de l'invention renferment très
avantageusement, en référence à leur utilisation comme films inhibiteurs
25 de combustion de blocs de propergol double-base, de la 1,3-diéthyl-1,3-diphényl urée (centralite I), à titre de stabilisant.

En référence au substrat de base des films de l'invention, à savoir l'éthylcellulose, on peut ajouter ce qui suit. Conformément à l'enseignement de l'art antérieur, en référence à sa viscosité (à sa

« processabilité » donc, pour la préparation de films), l'éthylcellulose en cause est généralement de type K. Plus précisément (en référence à sa viscosité « normalisée » (exprimée en centipoises), à 25°C, en solution pour 5 % en masse dans un solvant contenant 60 % de toluène et 40 % d'éthanol (% en volume)), elle est avantageusement de type K70. La spécification militaire MIL-P-63462 (AR) du 10 septembre 1979 mentionne expressément l'utilisation d'un film d'éthylcellulose de type K70 (voir ci-dessus). Selon une autre variante avantageuse, tout à fait originale, l'éthylcellulose en cause consiste en un mélange constitué de 40 à 60 % en masse d'éthylcellulose de type K50 et de 60 à 40 % en masse d'éthylcellulose de type K100 (K50 (40-60 %) / K100 (60-40 %) (% en masse)). Elle consiste opportunément en un tel mélange, constitué de 50 % en masse d'éthylcellulose de type K50 et de 50 % en masse d'éthylcellulose de type K100 (K50 (50%) / K100 (50 %) (% en masse)). On peut abusivement qualifier l'éthylcellulose correspondante d'éthylcellulose de type dit « K75 ». Il est en fait du mérite des inventeurs d'avoir cherché une alternative performante à l'éthylcellulose de type K70. Il est de leur mérite de proposer un nouveau type d'éthylcellulose, mélange d'éthylcellulose de type K50 (présentant une meilleure solubilité dans les solvants que l'éthylcellulose de type K70) et d'éthylcellulose de type K100 (qui procure de meilleures propriétés mécaniques au film sec que l'éthylcellulose de type K70), et d'avoir mis en évidence l'intérêt à l'utiliser comme matière première, tout particulièrement en référence aux propriétés mécaniques des films préparés. L'éthylcellulose de type « K75 » (K50 (50 %) / K100 (50 %) (% en masse)) constitue une alternative avantageuse à l'éthylcellulose de type K70. Plus généralement, ladite éthylcellulose et ses homologues (K50 (40-60 %) / K100 (60-40 %) (% en masse)) constituent une alternative avantageuse à l'éthylcellulose de type K70. Elles sont quasi équivalentes en terme de

« processabilité » (à teneur massique identique dans le solvant double du type éther diéthylique (ou éther éthylique) / éthanol (2/3 / 1/3 (en rapport massique)), un mélange après malaxage contenant de l'éthylcellulose de type dit « K75 » (destiné à être coulé) a une viscosité proche d'un
5 mélange contenant de l'éthylcellulose de type K70) et plus intéressantes en référence aux propriétés mécaniques (tout particulièrement) des films préparés. De préférence, l'éthylcellulose en cause est donc de type dit « K75 ».

Ladite éthylcellulose peut également être de type N, notamment de
10 type N100.

Des éthylcelluloses des types K50, K70, K100 sont commercialement disponibles (voir la documentation technique DOW (Dow Cellulosics), « ETHOCEL, Ethylcellulose polymers, Technical Handbook ») sous la nomenclature Ethocel Med. 50, 70, 100. Des
15 éthylcelluloses de type N100 et K100 sont aussi commercialisées sous la marque Aqualon® par la société Hercules Inc..

Le pourcentage (en masse) d'éthylcellulose dans le film (sec) est avantageusement compris entre 75 % et 95 %, avantageusement entre 80 % et 90 %.

20 Le au moins un plastifiant présent (un ou au moins deux) dans la composition des films d'éthylcellulose de l'invention peut notamment être choisi parmi les plastifiants conventionnellement utilisés dans la composition des films d'éthylcellulose de l'art antérieur (voir ci-dessus).
Avantageusement, il est choisi parmi ceux identifiés ci-après : le
25 2-acétyl citrate de triéthyle (CAS 77-89-4 ; ATEC), l'adipate de dioctyle (CAS 123-79-5 ; DOA), le sébacate de dibutyle (CAS 109-43-3 ; DBS), le sébacate d'isopropyle (CAS 749-02-3 ; DIS), le ricinoléate de n-butyle (CAS 151-13-3 ; notamment commercialisé par la société Vertellus LLC sous la dénomination Floralyn® P3), le rosinate de méthyle hydrogéné ou

ester méthylique de colophane hydrogénée (CAS 8050-15-5 ; notamment commercialisée par la société Eastman Chemical sous la dénomination Floralyn® 5020 F), le dicaprylate/dicaprate de triéthylèneglycol (CAS 68583-52-8 ; notamment commercialisé par la société Stearinerie Dubois sous la dénomination DUB 810 TEG), l'huile de castor oxydée (CAS 68187-84-8 ; notamment commercialisée par la société Vertellus LLC sous la dénomination Pale n°16). Très avantageusement, il est choisi parmi le 2-acétyl citrate de triéthyle (ATEC), le sébacate de dibutyle (DBS) et ledit dicaprylate/dicaprate de triéthylèneglycol. De préférence, le plastifiant présent est le 2-acétyl citrate de triéthyle (ATEC).

Le au moins un plastifiant entre dans la composition (massique) du film (sec) à hauteur de 4 % à 20 %, avantageusement de 8 % à 15 %.

On note aussi incidemment qu'un unique plastifiant est généralement présent mais que la présence conjointe d'au moins deux tels plastifiants fait partie intégrante de la présente invention.

Au vu des propos ci-dessus, on a compris que la composition des films d'éthylcellulose selon l'invention, exprimée en pourcentages massiques, renferme :

- de 75 % à 95 % (avantageusement de 80 % à 90 %) d'éthylcellulose,
- de 4 % à 20 % (avantageusement de 8 % à 15 %) d'au moins un plastifiant,
- de 0,5 % à 5 % (avantageusement de 1 % à 3 %, très avantageusement de 1,5% à 2,5 %) d'au moins un composé, dont la formule chimique comporte des noyaux aromatiques, apte à fixer les oxydes d'azote de décomposition d'esters nitriques (d'au moins un composé spécifique tel qu'identifié ci-dessus : la 2-nitrodiphénylamine (2NDPA), la 1,3-diéthyl-1,3-diphényl urée (centralite I), la 1,3-diméthyl-

1,3-diphényl urée (centralite II), la 1-méthyl-3-éthyl-1,3-diphényl urée (centralite III), ou un mélange d'au moins deux desdits composés), et

- éventuellement, jusqu'à 5 % d'au moins un additif.

Les gammes avantageuses (et très avantageuses) indiquées
5 ci-dessus s'entendent indépendamment l'une de l'autre et, de façon préférée, en combinaison les unes avec les autres. Ainsi, la composition des films d'éthylcellulose selon l'invention, exprimée en pourcentages massiques, renferme avantageusement :

- de 80 % à 90 % d'éthylcellulose,

10 - de 8 % à 15 %, d'au moins un plastifiant,

- de 1 % à 3 %, très avantageusement de 1,5% à 2,5 %, d'au moins un composé choisi parmi la 2-nitrodiphénylamine (2NDPA), la 1,3-diéthyl-1,3-diphényl urée (centralite I), la 1,3-diméthyl-1,3-diphényl urée (centralite II), la 1-méthyl-3-éthyl-1,3-diphényl urée (centralite III),
15 ou un mélange d'au moins deux desdits composés, et

- éventuellement, jusqu'à 5 % d'au moins un additif.

On rappelle, à toutes fins utiles, que la composition massique des films (secs) de l'invention renferme généralement, pour au moins 95 %, l'éthylcellulose, le au moins au plastifiant et le au moins un composé. Elle
20 peut tout à fait renfermer l'éthylcellulose, le au moins au plastifiant et le au moins un composé pour au moins 98 % en masse, pour au moins 99 % en masse, voire pour au moins 99,5 % en masse, voire même pour 99,9 % en masse. On a vu ci-dessus que ladite composition est susceptible de renfermer au moins un additif, qu'elle renferme
25 avantageusement (au titre d'au moins un tel additif) au moins un agent antiadhésif, ledit au moins un agent antiadhésif étant généralement présent à raison de 0,1 à 0,5 % en masse.

Pour ce qui concerne chacun des constituants (éthylcellulose, (au moins un) plastifiant, (au moins un) composé (stabilisant), et

éventuellement (au moins un) additif), on renvoie à ce qui a été précisé, de façon nullement limitative, ci-dessus.

De façon nullement limitative, on peut indiquer ici que les films d'éthylcellulose selon l'invention présentent généralement une épaisseur
5 de 0,1 à 0,3 mm. En cela, ils constituent des films d'éthylcellulose du type de ceux de l'art antérieur.

Les films d'éthylcellulose selon l'invention peuvent par ailleurs être obtenus de façon conventionnelle (voir ci-dessus).

On préconise, avantageusement, pour leur préparation, un procédé
10 qui comprend :

- la préparation d'un mélange renfermant les ingrédients constitutifs dudit film, en des proportions adéquates (au vu de la composition visée pour ledit film), dans un solvant,

- la mise en forme dudit mélange, suivie de
15 - l'évaporation dudit solvant ;

ledit solvant étant un solvant double du type acétone / éthanol ou du type éther diéthylique / éthanol, préférentiellement du type éther diéthylique / éthanol, les deux composants dudit solvant double étant présents en les rapports massiques ci-après : 55-70 % / 45-30 %.

20 Ledit solvant double est, de façon particulièrement préférée, du type éther diéthylique (pour 2/3 (~ 66 %) en masse) / éthanol (pour 1/3 (~ 33 %) en masse))

Le mélange est obtenu par malaxage. Sa teneur en matières sèches (extrait sec) est opportunément de 15 à 25 % en masse. Elle est
25 généralement de 18 à 20 % en masse.

La mise en forme comprend généralement la coulée, au travers d'une filière plate, sur un ruban en métal (cuivre, par exemple) mis en translation (généralement mis en déroulement en boucle fermée). Il n'est pas exclu de translater la filière pour un dépôt sur un ruban immobile.

Les films déposés sont ensuite séchés, par exemple à température ambiante, pour élimination du solvant double (plus généralement du solvant).

On comprend que la viscosité du mélange est opportunément ajustée pour assurer la coulabilité dudit mélange, et que le taux de solvant est toutefois opportunément minimisé afin de limiter la durée de séchage (d'évaporation dudit solvant).

Pour la préparation du mélange : ingrédients constitutifs du film / solvant (= solvant double du type préféré : éther diéthylique / éthanol en le ratio massique indiqué (55-70 % / 30-45 %), on préconise vivement de procéder en trois étapes :

- une première étape de dissolution, avec malaxage, des ingrédients constitutifs du film, à l'exception du au moins un plastifiant, dans une partie de l'éther diéthylique, qui correspond avantageusement à la moitié de la quantité totale dudit éther diéthylique,
- l'addition, avec malaxage, au mélange constitué d'une partie de l'éthanol, qui correspond avantageusement à la moitié de la quantité totale dudit éthanol,
- l'addition, avec malaxage, au mélange obtenu du plastifiant et des parties complémentaires desdits éther diéthylique et éthanol ; avantageusement, après l'addition du plastifiant, l'addition de la partie complémentaire de l'éthanol entre l'addition de deux quantités d'éther diéthylique, dont la somme constitue la partie complémentaire dudit éther diéthylique (très avantageusement de la moitié complémentaire de l'éthanol entre deux quarts de la moitié complémentaire de l'éther diéthylique).

Cette façon de procéder est particulièrement avantageuse au regard de la durée nécessaire à l'obtention d'un mélange homogène avec une viscosité adaptée.

Selon son dernier objet, la présente invention concerne des blocs de propergol double-base (NC/NG) dont une partie de la surface est recouverte d'un film inhibiteur de combustion. De façon conventionnelle, cette partie de la surface recouverte dudit film est ainsi préservée de la combustion, lors de la combustion des blocs de propergol. De façon caractéristique, ledit film inhibiteur de combustion est un film d'éthylcellulose tel que décrit ci-dessus (film d'éthylcellulose qui constitue le premier objet de la présente invention) et/ou tel que préparé par le procédé décrit ci-dessus (procédé qui constitue le deuxième objet de la présente invention).

Lesdits blocs de propergol sont obtenus de façon conventionnelle à partir de blocs de propergol double base, d'une part et de films selon l'invention, d'autre part. Le recouvrement par un tel film de la partie de la surface d'un tel bloc à inhiber en combustion peut ainsi être mis en œuvre par enrubannage ou par spiralage, en présence d'un solvant double de collage du type lactate d'éthyle/acétate de butyle, par exemple selon la spécification militaire MIL-P-18811B (du 19 octobre 1990).

De façon avantageuse, les compositions du propergol double-base constitutif du bloc et du film inhibiteur de combustion (recouvrant une partie de la surface dudit bloc) renferment un(des (= au moins deux)) composé(s) identique(s) choisi(s) parmi la 2-nitrodiphénylamine (2NDPA), la 1,3-diéthyl-1,3-diphényl urée (centralite I), la 1,3-diméthyl-1,3-diphényl urée (centralite II) et la 1-méthyl-3-éthyl-1,3-diphényl urée (centralite III) (= le même composé ou les mêmes composés (de la liste indiquée)). Ainsi, on trouve avantageusement, dans les compositions du propergol double-base constitutif du bloc et du film inhibiteur de combustion, de la centralite I.

On se propose maintenant d'illustrer l'invention.

. Les exemples 1 à 5 ci-après illustrent, de façon nullement limitative, des compositions (exprimées en pourcentages (%) massiques) de films d'éthylcellulose selon l'invention, lesdits films convenant parfaitement comme films inhibiteurs de combustion de blocs de propergol double-base. Lesdites compositions renferment, en sus de l'éthylcellulose (dont le type est précisé), un plastifiant conventionnel (ATEC, dicaprylate/dicaprate de triéthylèneglycol (CAS 68583-52-8) ou DBS), un stabilisant (au sens de l'invention : centralite I) et un additif conventionnel (de la silicone, à titre d'agent antiadhésif).

Exemple 1 :

15

Composant		% massique
Ethylcellulose	type N100 ⁽¹⁾	84
Plastifiant	ATEC ⁽²⁾	14
Stabilisant	centralite I ⁽³⁾	1,8
Antiadhésif	silicone ⁽⁴⁾	0,2

Exemple 2 :

Composant		% massique
Ethylcellulose	type N100 ⁽¹⁾	88
Plastifiant	ATEC ⁽²⁾	10
Stabilisant	centralite I ⁽³⁾	1,8
Antiadhésif	silicone ⁽⁴⁾	0,2

Exemple 3 :

Composant		% massique
Ethylcellulose	type N100 ⁽¹⁾	88
Plastifiant	dicaprylate/dicaprate de triéthylèneglycol ⁽²⁾	10
Stabilisant	centralite I ⁽³⁾	1,8
Antiadhésif	silicone ⁽⁴⁾	0,2

5

Exemple 4 :

Composant		% massique
Ethylcellulose	type « K75 » ⁽¹⁾	84
Plastifiant	ATEC ⁽²⁾	14
Stabilisant	centralite I ⁽³⁾	1,8
Antiadhésif	silicone ⁽⁴⁾	0,2

10

Exemple 5 :

Composant		% massique
Ethylcellulose	type « K75 » ⁽¹⁾	88
Plastifiant	DBS ^(2'')	10
Stabilisant	centralite I ⁽³⁾	1,8
Antiadhésif	silicone ⁽⁴⁾	0,2

(¹) du type éthylcellulose AQUALON[®] commercialisée par la société Hercules Inc.

5 (¹) mélange (50/50 (en masse) (50 % / 50 % (% en masse)) de polymères du type ETHOCEL[®] de-type K50 et de type K100 commercialisés par la société Dow Chemical

(²) commercialisé sous la dénomination Citroflex[®] A-2 par la société Vertellus LLC

10 (²) commercialisé sous la dénomination DUB 810 TEG par la société Stearinerie-Dubois Fils

(²) commercialisé sous la dénomination DUB Green DBS par la société Stearinerie-Dubois Fils

(³) fourni par la société SNPE

15 (⁴) PDMS (polydiméthylsiloxane) fourni par la société SNPE.

. A partir de leurs ingrédients constitutifs, identifiés ci-dessus, utilisés dans les proportions identifiées ci-dessus, des films ont été préparés de façon conventionnelle. Après malaxage desdits ingrédients
20 constitutifs dans un solvant double du type éther diéthylique / éthanol (pour une série d'essais dans le rapport massique 3/5 (60 %) / 2/5 (40 %) et pour une autre série d'essais dans le rapport massique 2/3 (~ 66 %) / 1/3 (~ 33 %)), les mélanges obtenus ont été coulés, au travers d'une filière plate, sur un ruban en cuivre de 27 m (mis en
25 déroulement en boucle fermée). Les films ainsi déposés ont ensuite été séchés à température ambiante. A l'issue du séchage, ils présentaient une épaisseur moyenne d'une valeur comprise entre 0,16 et 0,19 mm.

. D'autres films ont été préparés à partir de leurs ingrédients constitutifs, identifiés ci-dessus, utilisés dans les proportions indiquées ci-dessus.

Le mélange desdits ingrédients et du solvant double du type éther diéthylique / éthanol (2/3 (~ 66 %) / 1/3 (~ 33 %) (% en masse)) a été mis en œuvre selon la méthode avantageuse préconisée. Plus précisément, les trois étapes successives ci-après ont été mises en œuvre :

- une première étape de malaxage pour l'obtention d'un mélange 1 comprenant les ingrédients constitutifs du film excepté le plastifiant, avec la moitié de la quantité totale d'éther diéthylique,

- une deuxième étape de malaxage pour l'obtention d'un mélange 1', après introduction complémentaire, dans le mélange 1, de la moitié de la quantité totale d'éthanol, et

- une troisième étape de malaxage pour l'obtention d'un mélange 1'', après introduction du plastifiant et de la quantité complémentaire pour obtenir la quantité totale des deux solvants. Cette quantité complémentaire de solvant double a été apportée (conformément à la variante préférée) dans l'ordre suivant : pour moitié d'éther diéthylique à ajouter, puis la totalité de l'éthanol à ajouter, puis la moitié d'éther diéthylique à ajouter.

Le tableau 1 ci-après illustre la préparation du mélange (renfermant 18 % en masse de matières sèches), par malaxage, pour la composition de l'exemple 4 ci-dessus.

Tableau 1

	Ingrédients	
	nature	% massique
Mélange 1	Ethylcellulose	15,05
	Stabilisant	0,33
	Antiadhésif	0,05
	Ether	27,32
Mélanger		
Mélange 1'	Ethanol	13,67
Mélanger		
Mélange 1''	Plastifiant	2,57
	Ether	13,67
	Ethanol	13,67
	Ether	13,67
Total		100,00

En opérant ainsi, l'obtention des mélanges finaux (1'') a été plus
5 rapide.

Après malaxage desdits ingrédients constitutifs dans le
solvant double, les mélanges obtenus ont été coulés, au travers d'une
filière plate, sur un ruban en cuivre de 27 m (mis en déroulement en
boucle fermée). Les films ainsi déposés ont ensuite été séchés à
10 température ambiante. A l'issue du séchage, ils présentaient une
épaisseur moyenne d'une valeur comprise entre 0,16 et 0,19 mm.

. A propos de l'exemple 4 (faisant usage d'éthylcellulose de type dit «K75»), on peut préciser ce qui suit.

La viscosité Brookfield (selon la norme NF EN ISO 2555) du
5 mélange, obtenu après malaxage de la composition (dudit l'exemple 4),
présentant 18 % en masse d'extrait sec, dans le solvant double éther
diéthylique / éthanol (2/3 (~ 66 %) / 1/3 (~ 33 %) (% en masse)) est
d'environ 8200 cP (8,2 Pa.s).

10 L'élongation à la contrainte de rupture du film sec obtenu est
d'environ 36 % pour une contrainte de rupture d'environ 24 MPa,
parfaitement adaptée aux contraintes engendrées par les procédés
(enrubannage, spiralage) de mise en place du film sur un bloc de
propergol. En comparaison, l'élongation à la contrainte de rupture
15 mesurée sur un film comparable à base d'éthylcellulose de type K70 selon
la spécification MIL-P-63462 est d'environ 26 % pour une contrainte de
rupture d'environ 20 MPa.

. La compatibilité chimique entre les matériaux constitutifs des films
20 selon l'invention et ceux d'un propergol double-base (« French solventless
propellant (S. D. propellants) ») a été appréciée en mettant en œuvre
l'épreuve sous vide GEMO CMP-200-00. La composition, (exprimée en
pourcentages (%)) massiques), dudit propergol double-base était la
suivante : nitrocellulose 66 %, nitroglycérine 25 %, centralite I 8 % et
25 divers 1 %.

Les inventeurs ont en fait évalué la stabilité chimique d'une quantité
définie de matière contenant un mélange 50 / 50 (% massique) des deux
matériaux (celui constitutif du film / celui constitutif du propergol) à l'état
de poudres, par calcul du volume de gaz libéré, lors d'un chauffage sous

vide, à température donnée (80°C) pendant une durée donnée (200 heures). Ledit volume de gaz a été calculé à partir de la valeur de la pression mesurée par un capteur.

Les résultats de ces mesures de stabilité (chimique) de mélanges 50 / 50 (% massique) du matériau constitutif des films selon l'invention 5 présentant la composition des exemples 1 à 5 ci-dessus et du matériau constitutif du propergol double base présentant la composition indiquée ci-dessus sont donnés dans le tableau 2 ci-après.

On indique ici, à toutes fins utiles, que, conventionnellement, il est 10 exigé des quantités de gaz dégagées par gramme de mélange inférieures à 100 cm³ / 100 g, pour des mélanges (matériaux constitutifs du film/matériaux constitutifs du propergol) 10 / 90 (% massiques).

Tableau 2

15 (compatibilité chimique entre le propergol double base et des films de l'invention)

Film	Résultat du test d'épreuve sous vide (50 / 50) (cm ³ / 100 g)
Exemple 4	0
Exemple 5	0
Exemple 1	80 à 90
Exemple 2	70 à 90
Exemple 3	70 à 80

Les films présentant la composition des exemples 4 et 5 selon 20 l'invention, à base de d'éthylcellulose de type « K75 », sont ceux donnant

les résultats de stabilité (de compatibilité) les plus favorables (en effet, il n'y a aucune production de gaz).

Les films présentant la composition des exemples 1 à 3 selon l'invention, à base de d'éthylcellulose de type N100, donnent des résultats
5 moins satisfaisants mais tout à fait acceptables.

Les résultats obtenus à l'épreuve sous vide (quantités de gaz dégagées $< 100 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ (voir le tableau 1 ci-dessus)) avec le matériau constitutif des films selon l'invention, dans une condition de mélange (50 / 50) plus défavorable que celle (10 / 50 : voir ci-dessus) retenue
10 conventionnellement, montrent donc le grand intérêt des films de l'invention, en termes de compatibilité avec un propergol double-base.

REVENDEICATIONS

1. Film d'éthylcellulose, dont la composition, exprimée en pourcentages massiques, renferme :

- 5 - de 75 % à 95 % d'éthylcellulose ;
 - de 4 % à 20 % d'au moins un plastifiant ;
 - de 0,5 % à 5 % d'au moins un composé choisi parmi :
 + la 2-nitrodiphénylamine,
 + la 1,3-diéthyl-1,3-diphényl urée,
10 + la 1,3-diméthyl-1,3-diphényl urée, et
 + la 1-méthyl-3-éthyl-1,3-diphényl urée ; et
 - éventuellement, jusqu'à 5 % d'au moins un additif.

2. Film d'éthylcellulose selon la revendication 1, caractérisé en ce
15 que l'éthylcellulose est de type K ou de type N.

3. Film d'éthylcellulose selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'éthylcellulose est de type K70 ou consiste en un mélange constitué de 40 à 60 % en masse d'éthylcellulose de type K50 et de 60 à
20 40 % en masse d'éthylcellulose de type K100.

4. Film d'éthylcellulose selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit au moins un plastifiant est choisi parmi :

- 25 - le 2-acétyl citrate de triéthyle,
 - l'adipate de dioctyle,
 - le sébacate de dibutyle,
 - le sébaçate d'isopropyle,
 - le ricinoléate de n-butyle,
 - le rosinatate de méthyle hydrogéné : CAS 8050-15-5

- le dicaprylate/dicaprate de triéthylèneglycol : CAS 68583-52-8,
- l'huile de castor oxydée : CAS 68187-84-8 ;

en ce que ledit au moins un plastifiant est avantageusement choisi parmi le 2-acétyl citrate de triéthyle, le sébacate de dibutyle et
5 ledit dicaprylate/dicaprate de triéthylèneglycol (CAS 68583-52-8) ;

en ce que ledit au moins un plastifiant consiste très avantageusement en le 2-acétyl citrate de triéthyle.

5. Film d'éthylcellulose selon l'une quelconque des revendications 1
10 à 4, caractérisé en ce que l'éthylcellulose, ledit au moins un plastifiant et ledit au moins un composé représente au moins 95 % en masse de ladite composition ; l'éventuel complément à 100 % consistant en au moins un additif.

15 6. Film d'éthylcellulose selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que sa composition, exprimée en pourcentages massiques, renferme :

- de 80 % à 90 % d'éthylcellulose,
- de 8 % à 15 % dudit au moins un plastifiant,
- 20 - de 1 % à 3 %, très avantageusement de 1,5 % à 2,5 %, dudit au moins un composé, et
- éventuellement, jusqu'à 5 % d'au moins un additif.

25 7. Film d'éthylcellulose selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que sa composition renferme au moins un agent antiadhésif ; ledit au moins un agent antiadhésif étant généralement présent à un taux massique de 0,1 à 0,5 %.

8. Procédé de préparation d'un film d'éthylcellulose selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend :

- la préparation d'un mélange renfermant les ingrédients constitutifs dudit film, en des proportions adéquates, dans un solvant,

5 - la mise en forme dudit mélange, suivie de

- l'évaporation dudit solvant,

caractérisé en ce que ledit solvant est un solvant double du type acétone / éthanol ou du type éther diéthylique / éthanol, préférentiellement du type éther diéthylique / éthanol, les deux

10 composants dudit solvant double étant présents en les rapports massiques ci-après : 55-70 % / 45-30 %.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit solvant double est du type éther diéthylique/éthanol et en ce que ledit

15 mélange est préparé en trois étapes successives :

- une première étape de dissolution, avec malaxage, des ingrédients constitutifs du film, à l'exception du au moins un plastifiant, dans une partie de l'éther diéthylique, qui correspond avantageusement à la moitié de la quantité totale dudit éther diéthylique,

20 - l'addition, avec malaxage, au mélange constitué d'une partie de l'éthanol, qui correspond avantageusement à la moitié de la quantité totale dudit éthanol,

- l'addition, avec malaxage, au mélange obtenu du plastifiant et des parties complémentaires desdits éther diéthylique et éthanol ;

25 avantageusement, après l'addition du plastifiant, l'addition de la partie complémentaire de l'éthanol, entre l'addition de deux quantités d'éther diéthylique, dont la somme constitue la partie complémentaire dudit éther diéthylique.

10. Bloc de propergol double-base, dont une partie de la surface est recouverte d'un film inhibiteur de combustion, caractérisé en que ledit film inhibiteur de combustion est un film d'éthylcellulose selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et/ou un film d'éthylcellulose préparé
5 selon la revendication 8 ou 9.

11. Bloc de propergol double-base selon la revendication 10, caractérisé en ce que les compositions du propergol double-base constitutif dudit bloc et dudit film inhibiteur de combustion renferment
10 un(au moins deux) composé(s) identique(s) choisi(s) parmi la 2-nitrodiphénylamine, la 1,3-diéthyl-1,3-diphényl urée, la 1,3-diméthyl-1,3-diphényl urée, la 1-méthyl-3-éthyl-1,3-diphényl urée.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/050783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L1/28 C06B21/00 C08K5/21
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08L C06B C08K
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, COMPENDEX

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 632 733 A (ARTHUR AMBROSE ATKINS; ERNEST PHILIP CLEMMOW; HENRY ROE; STANLEY DOUGL) 5 December 1949 (1949-12-05)	1,5-7, 10,11
Y	column 2, line 5 - line 16; examples	2-4
A		8,9
X	----- RU 2 465 257 C1 (NII POLIMERNYKH MATERIALOV AOOT [RU]) 27 October 2012 (2012-10-27)	1,5-7, 10,11
Y	paragraph [0005] - paragraphs [0008], [0017]	2-4
X	----- US 3 415 963 A (STACY JR CHARLES L ET AL) 10 December 1968 (1968-12-10)	1,5
Y	claims; examples 1,2	
Y	----- US 2 643 611 A (BALL ALPHEUS M) 30 June 1953 (1953-06-30)	2-4
A	column 3, line 65 - line 74	1,5-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 25 May 2018	Date of mailing of the international search report 04/06/2018
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Vaccaro, Eleonora
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/050783

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 632733	A	05-12-1949	NONE

RU 2465257	C1	27-10-2012	
US 3415963	A	10-12-1968	
		DE 1222563 B	11-08-1966
		GB 1086883 A	11-10-1967
		NL 6506176 A	16-11-1965
		US 3415963 A	10-12-1968

US 2643611	A	30-06-1953	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050783

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L1/28 C06B21/00 C08K5/21 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08L C06B C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 632 733 A (ARTHUR AMBROSE ATKINS; ERNEST PHILIP CLEMMOW; HENRY ROE; STANLEY DOUGL) 5 décembre 1949 (1949-12-05)	1,5-7, 10,11
Y	colonne 2, ligne 5 - ligne 16; exemples	2-4
A	-----	8,9
X	RU 2 465 257 C1 (NII POLIMERNYKH MATERIALOV AOOT [RU]) 27 octobre 2012 (2012-10-27)	1,5-7, 10,11
Y	alinéa [0005] - alinéas [0008], [0017]	2-4
X	US 3 415 963 A (STACY JR CHARLES L ET AL) 10 décembre 1968 (1968-12-10)	1,5
Y	revendications; exemples 1,2	
Y	US 2 643 611 A (BALL ALPHEUS M) 30 juin 1953 (1953-06-30)	2-4
A	colonne 3, ligne 65 - ligne 74	1,5-11

<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 25 mai 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04/06/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Vaccaro, Eleonora

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/050783

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 632733	A	05-12-1949	AUCUN

RU 2465257	C1	27-10-2012	
US 3415963	A	10-12-1968	
		DE 1222563 B	11-08-1966
		GB 1086883 A	11-10-1967
		NL 6506176 A	16-11-1965
		US 3415963 A	10-12-1968

US 2643611	A	30-06-1953	AUCUN
