

Processo di produzione di propellente composito tramite deposizione e polimerizzazione fotoattivata

*Original*

Processo di produzione di propellente composito tramite deposizione e polimerizzazione fotoattivata per endoreattori a propellente solidi / Pastrone, Dario Giuseppe; Sangermano, Marco; Garino, Simone; Maggi, Filippo. - (2019).

*Availability:*

This version is available at: 11583/2908776 since: 2021-06-22T22:55:14Z

*Publisher:*

*Published*

DOI:

*Terms of use:*

openAccess

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

*Publisher copyright*

(Article begins on next page)

## DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:	<b>PCT/IB2020/052947</b>
International filing date:	<b>27 March 2020 (27.03.2020)</b>
Document type:	<b>Certified copy of priority document</b>
Document details:	Country/Office: <b>IT</b>
	Number: <b>102019000005788</b>
	Filing date: <b>15 April 2019 (15.04.2019)</b>
Date of receipt at the International Bureau:	<b>11 June 2020 (11.06.2020)</b>

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

1320/052947



# Ministero dello Sviluppo Economico

## Direzione Generale Per la tutela della proprietà industriale Ufficio Italiano Brevetti e Marchi - Div. V

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:  
**INVENZIONE INDUSTRIALE N. 102019000005788.**

L'ufficio conferma la data di deposito del 15.04.2019 in quanto il richiedente è esente dal pagamento dei diritti di deposito ( Art. 37 D.M. 33/2010 ).



Copia della documentazione di origine cartacea e/o riproduzione cartacea della documentazione di origine informatica debitamente firmata e depositata presso questo ufficio.

Si compone di pagg... (compreso il frontespizio).

05 GIU 2020  
ROMA li.....

IL FUNZIONARIO  
*Cristina Papadia*  
Dr.ssa Cristina Papadia



*Ministero dello Sviluppo Economico*

---

Ricevuta di presentazione

per

Brevetto per invenzione industriale

---

Domanda numero: 102019000005788

Data di presentazione: 15/04/2019

## DATI IDENTIFICATIVI DEL DEPOSITO

Ruolo	Mandatario
Depositante	elisabetta lisa
Data di compilazione	15/04/2019
Riferimento depositante	P3070IT00
Titolo	Processo di produzione di propellente composito tramite deposizione e polimerizzazione foto-attivata per endoreattori a propellente solidi
Carattere domanda	Ordinaria
Esenzione	NO
Accessibilità al pubblico	NO
Numero rivendicazioni	28
Autorità depositaria	

## PRIVACY

Autorizzo il trattamento dei dati personali, inseriti all'interno del deposito, ai sensi del GDPR (Regolamento UE 2016/679) e del Decreto Legislativo 30 giugno 2003, n. 196 "Codice in materia di protezione dei dati personali"

## RICHIEDENTE/I

Natura giuridica	Persona giuridica
Denominazione	POLITECNICO DI TORINO
Partita IVA	00518460019
Tipo Società	le universita'
Nazione sede legale	Italia
Comune sede legale	Torino (TO)
Indirizzo	Corso Duca degli Abruzzi
Civico	24

CAP	10129
Telefono	
Fax	
Email	
Pec	
Quota percentuale	80.0%
Natura giuridica	Persona giuridica
Denominazione	POLITECNICO DI MILANO
Partita IVA	04376620151
Tipo Società	le universita'
Nazione sede legale	Italia
Comune sede legale	Milano (MI)
Indirizzo	Piazza Leonardo Da Vinci
Civico	32
CAP	20133
Telefono	
Fax	
Email	
Pec	
Quota percentuale	20.0%

## DOMICILIO ELETTIVO

Cognome/R.sociale	Praxi Intellectual Property S.p.A.
Indirizzo	Corso Vittorio Emanuele II, 3
Cap	10125
Nazione	Italia
Comune	Torino (TO)
Telefono	011 - 6696030
Fax	011 - 6502201
Email\PEC	marchiebrevevetti@pec.praxi-ip.com

## MANDATARI/RAPPRESENTANTI

## Cognome

Mola

Lisa

## Nome

Edoardo

Elisabetta

## INVENTORI

## Cognome

PASTRONE

SANGERMANO

GARINO

MAGGI

## Nome

Dario Giuseppe Marcello

Marco

Simone

Filippo

## Nazione residenza

Italia

Italia

Italia

Italia

## CLASSIFICAZIONI

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	B	7	
B	29	C	64	
B	32	B	5	14
B	32	B	5	16
B	32	B	7	02
B	32	B	27	40
B	32	B	27	16
B	32	B	27	18
B	33	Y	70	
C	06	B	21	
C	06	B	29	
C	06	B	33	
C	06	B	45	02
C	06	B	45	04
C	06	D	5	
F	02	K	9	18

## NUMERO DOMANDE COLLEGATE

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

Tipo documento	Riserva	Documento
Riassunto	NO	P3070IT00_Testo - Riassunto.pdf.p7m hash: 3574c78b03e0d252f7d2de0923510c54
Rivendicazioni	NO	P3070IT00_Testo - Rivendicazioni IT.PDF.p7m hash: 022988effe658824eaaafd7898e99939c
Lettera di Incarico	NO	P3070IT00 lettera incarico 1.pdf.p7m hash: 55a1ebaba5f5acf98223135f715df29d
Disegni	NO	P3070IT00_Figure.pdf.p7m hash: 841b4b7c5a0fd8a9eba581973bbfb248
Lettera di Incarico	NO	Lettera incarico_DAER.18.075.A.pdf.p7m hash: 8c3ce0a0cc1aa573d5440152fba2614c
Descrizione in italiano*	NO	P3070IT00_Testo - Descrizione.pdf.p7m hash: 70e13e1937dd5e75f2cbb463ce56789f
Rivendicazioni in inglese	NO	P3070IT00_Testo - Rivendicazioni EN.PDF.p7m hash: 8d1524a7cba8a5f7d50847c7bd076553

## PAGAMENTI

Tipo	Identificativo	Data
Bollo	01180178383274	19/03/2019

## ESENZIONI INDICATE

Esenzione su diritti e tasse	DM 02/04/2007 - art. 2: esonero dal pagamento dei diritti di deposito e di trascrizione relativamente ai brevetti per invenzioni industriali, e modelli di utilita' a vantaggio di: Universita'; Amministrazioni Pubbliche aventi fra i loro scopi istituzionali finalita' di ricerca; Amministrazioni della Difesa; Amministrazioni delle Politiche Agricole, alimentari e forestali.
------------------------------	--



DOVUTO

**Gli importi indicati non tengono conto delle eventuali esenzioni applicabili**

Importo Tasse:

€ 860,00

Importo Imposta Bollo:

€ 40,00

NOTE

**“Processo di produzione di propellente composito tramite deposizione e polimerizzazione foto-attivata per endoreattori a propellente solidi”**

**RIASSUNTO**

L'invenzione riguarda un processo di produzione, ed il relativo impianto produttivo, di propellente solido composito (1) per un endoreattore chimico (50) in cui vengono  
5 impiegati almeno un componente solido ossidante (2), almeno un componente liquido polimerico (3) ed almeno un foto-iniziatore (4), tale foto-iniziatore (4) essendo necessario per la polimerizzazione e la reticolazione locale stratificata del propellente solido composito (1).

L'invenzione riguarda anche il propellente solido composito (1) per un endoreattore  
10 chimico (50), ottenuto mediante il suddetto processo di produzione o prodotto nel suddetto impianto produttivo, avente tossicità ridotta e a minor rischio chimico.

L'invenzione trova applicazioni vantaggiose negli ambiti della propulsione aerospaziale civile e militare, della sicurezza e dei sistemi di generazione di gas per dispositivi di emergenza e non, nonché in ambito esplosivistico civile e militare.

15

FIG. 2

**“Processo di produzione di propellente composito tramite deposizione e polimerizzazione foto-attivata per endoreattori a propellente solidi”**

**DESCRIZIONE**

**CAMPO TECNICO**

La presente invenzione si riferisce a materiali energetici eterogenei e, in particolare a propellenti solidi compositi per endoreattori chimici.

5 Specificamente, la presente invenzione riguarda un processo di produzione, ed il relativo impianto produttivo, di propellenti solidi compositi per endoreattori chimici.

La presente invenzione trova applicazioni vantaggiose negli ambiti della propulsione aerospaziale civile e militare (missili, lanciatori spaziali, cannoni navali), della sicurezza (airbag) e dei sistemi di generazione di potenza di emergenza (gas-generator, sistemi di rigonfiamento, sistemi estinguenti chimici portatili, segnalatori) nonch  in ambito esplosivistico civile e militare.

**STATO DELL'ARTE**

15   noto, dal documento brevettuale CN107283826, un processo di produzione ibrido che coinvolge contemporaneamente metodologie classiche, quali reticolazione mediante cicli termostatici in forni controllati in temperatura ed adozione di foto-iniziatori.

Nello specifico, secondo il suddetto documento e con riferimento alla FIG. 1, ad un polimero (fase 100) si aggiunge un polimero fotosensibile (fase 101), in cui vengono inglobati elementi ossidanti sotto forma di polvere, (fase 102), adeguati agenti reticolanti della famiglia degli isocianati (fase 103) ed un foto-inziatore (fase 104).

20 Si procede poi alla miscelazione (fase 105) di tutti gli ingredienti in preparazione alla fase di formatura (fase 106).

In fase di produzione viene imposta la forma desiderata al propellente grazie ad una parziale reticolazione polimerica a carico della frazione fotosensibile (fase 107), al fine di ottenere una struttura capace di autosostenersi mantenendo la forma.

25 La fase successiva prevede la solidificazione (“curing”) vera e propria (fase 108), eseguita in modo convenzionale, mediante cicli termici in forni adeguati; questa fase risulta necessaria al processo di “curing” definitivo mediante isocianati, consentendo

la reticolazione della componente polimerica restante.

Il processo secondo il documento brevettuale CN107283826, dunque, risulta molto complesso e capace di ridurre solamente i limiti relativi alle geometrie producibili.

5 Inoltre, il processo secondo il suddetto documento presenta un elevato impatto ambientale, un considerevole rischio chimico per gli operatori, alti costi di produzione vista la necessità della fase di "curing" e rilevanti rischi associati alla fase di "curing".

10 Inoltre, il processo secondo il suddetto documento non rende possibile la produzione di grani caratterizzati da disomogeneità chimiche volute, al fine di meglio controllare le prestazioni finali dei grani stessi; infatti, non è possibile variare la composizione della miscela ed ottenere modifiche locali della composizione chimica utilizzata.

15 Un processo di produzione, ed il relativo impianto produttivo, di propellenti solidi composti per endoreattori chimici in grado di realizzare geometrie del grano attualmente precluse con gradienti chimici al suo interno, soddisferebbero le esigenze di numerose applicazioni quali, ad esempio, la propulsione aerospaziale civile e militare, la sicurezza ed i sistemi di generazione di potenza di emergenza.

La presente invenzione, che riguarda un tale processo di produzione ed il relativo impianto produttivo, intende rispondere alle suddette esigenze.

20 In particolare, la presente invenzione intende risolvere il problema tecnico relativo alle geometrie interne del grano, necessarie al corretto controllo e dimensionamento della spinta del gas prodotto, attualmente fortemente limitate dal processo produttivo basato su colata in stampo e formatura mediante mandrino.

25 Inoltre, la presente invenzione intende conseguire il controllo della composizione chimica del grano, consentendo variazioni nella composizione per meglio controllare il profilo prestazionale del prodotto finito; attualmente ciò è stato realizzato solamente con due differenti composizioni a stratificazione semplice (prima parte di grano composizione A e seconda parte di grano composizione B, come da tecnica nota sviluppata per alcune applicazioni militari), senza quindi un controllo locale mirato.

30 Inoltre, la presente invenzione intende diminuire il rischio produttivo associato alla fase di "curing" in forno con cicli di temperatura controllati; l'eliminazione di questa

fase non solo mira alla riduzione dei costi, ma intende anche ridurre i rischi associati al mantenimento in temperatura controllata del grano propellente ormai formato.

Inoltre, la presente invenzione intende ridurre il rischio chimico associato all'utilizzo degli agenti reticolanti normalmente adottati (isocianati), noti cancerogeni; la  
5 sostituzione di questi con adeguati foto-iniziatori dalle caratteristiche di quasi totale atossicità riduce i rischi associati all'esposizione in produzione, così come l'impatto ambientale in utilizzo, nonché il costo di produzione.

Inoltre è nota la pubblicazione scientifica di M.S. McClain, I.E. Gunduz e S.F. Son  
10 intitolata "Additive manufacturing of ammonium perchlorate composite propellant with high solids loadings" e pubblicata da ELSEVIER, in cui vengono presentati i risultati ottenuti in seguito a sperimentazione riguardo alla stampa tridimensionale di propellenti ottenuti dalla miscelazione di HTPB e percolorato d'ammonio in polvere (oltre ad alcuni additivi e agenti reticolanti) per una prima famiglia di  
15 campioni, Illumabond 60-7105 e perclorato d'ammonio in polvere per una seconda famiglia di campioni.

La suddetta pubblicazione riporta come sia possibile stampare provini di piccole dimensioni sfruttando la caratteristica di elevata viscosità del propellente utilizzando l'HTPB come legante e procedendo poi al "curing" in forno, e come sia possibile  
20 ottenere reticolazione con irraggiamento a raggi ultravioletti per 30 minuti mediante l'impiego di Illumabond 60-7105.

In sintesi dunque, fino al momento attuale, a conoscenza degli Inventori, non sono note soluzioni che permettano contemporaneamente di ampliare le geometrie realizzabili in produzione garantendo controllo della composizione chimica locale, semplificando il processo produttivo (con l'intenzione di abbatterne i costi e  
25 diminuirne il rischio associato) così come ridurre il rischio chimico data la sostituzione dell'agente reticolante classicamente impiegato (noto cancerogeno) con adeguato facente funzione, capace di reticolare monomeri comunemente impiegati o facilmente reperibili e a basso costo in pochi istanti raggiungendo immediatamente il risultato finale desiderato.

30 Pertanto il processo di produzione ed il relativo impianto produttivo di propellenti solidi compositi per endoreattori chimici secondo la presente invenzione intendono

porre rimedio a tale mancanza.

### SCOPI E RIASSUNTO DELL'INVENZIONE

È scopo della presente invenzione superare gli inconvenienti dell'arte nota legati alla necessità di utilizzo di processo ibrido, quindi svincolandosi completamente  
5 dall'utilizzo di reticolanti classici (isocianati), così come dalla fase di cicli termici necessari al "curing".

Inoltre, è scopo della presente invenzione superare gli inconvenienti dell'arte nota legati all'utilizzo di isocianati come agenti reticolanti, diminuendo sostanzialmente il rischio chimico in produzione data l'esposizione degli operatori, così come in utilizzo  
10 dati i gas generati.

Tali obiettivi vengono conseguiti con il processo di produzione, ed il relativo impianto produttivo, di propellente solido composito per endoreattori chimici secondo la presente invenzione che, vantaggiosamente e grazie alla presenza di un foto-iniziatore consentono la polimerizzazione e la reticolazione locale stratificata del  
15 propellente solido composito in un'unica fase.

Il processo di produzione, ed il relativo impianto produttivo, di propellente solido composito per endoreattori chimici secondo la presente invenzione per la prima volta, a conoscenza degli Inventori, consente geometrie fino ad ora non realizzabili e controllo locale della composizione chimica, semplificando sostanzialmente il  
20 metodo di produzione associato, così come riducendo i rischi ad esso relativi (sia in termini di sicurezza, così come dal punto di vista dell'esposizione chimica ai reagenti).

Rispetto alle soluzioni esistenti, la presente invenzione possiede, come vantaggi, la semplificazione del processo capace di ridurre rischi produttivi e di esposizione chimica, nonché la totale sostituzione della fase di "curing" con cicli di temperatura, mediante irraggiamento a raggi ultravioletti sufficiente ad ottenere il prodotto finito con esposizione di solamente alcuni secondi; l'utilizzo di polimeri non altamente funzionalizzati inoltre comporta, insieme all'eliminazione degli isocianati e della fase  
25 di "curing" in controllo di temperatura, un abbassamento dei costi di produzione.

30 Specificamente, i suddetti ed altri scopi e vantaggi dell'invenzione, quali risulteranno dal seguito della descrizione, vengono raggiunti con un processo di produzione

secondo la rivendicazione 1.

Forme di realizzazione preferite e varianti del processo di produzione secondo la presente invenzione costituiscono l'oggetto delle rivendicazioni dipendenti da 2 a 13.

5 Un altro aspetto indipendente della presente invenzione riguarda un impianto produttivo e costituisce l'oggetto della rivendicazione 14.

Forme di realizzazione preferite e varianti dell'impianto produttivo secondo la presente invenzione costituiscono l'oggetto delle rivendicazioni dipendenti da 15 a 19.

10 Un altro aspetto indipendente della presente invenzione riguarda un propellente solido composito per un endoreattore chimico e costituisce l'oggetto della rivendicazione 20.

Forme di realizzazione preferite e varianti del propellente solido composito per un endoreattore chimico secondo la presente invenzione costituiscono l'oggetto delle rivendicazioni dipendenti da 21 a 28.

15 Resta inteso che tutte le rivendicazioni allegare formano parte integrante della presente descrizione e che ciascuna delle caratteristiche tecniche in esse rivendicata è eventualmente indipendente ed utilizzabile autonomamente rispetto agli altri aspetti dell'invenzione.

20 Risulterà immediatamente evidente che si potranno apportare a quanto descritto innumerevoli modifiche (per esempio relative a forma, dimensioni, disposizioni e parti con funzionalità equivalenti) senza discostarsi dall'ambito di protezione dell'invenzione come rivendicato nelle rivendicazioni allegare.

Vantaggiosamente, la soluzione tecnica secondo la presente invenzione permette di:

- realizzare geometrie precluse dal metodo classico di "casting";
- 25 - consentire controllo di dettaglio sulla composizione chimica del grano;
- ridurre il rischio di produzione associato alla fase di "curing" in forni con controllo di temperatura;
- ridurre il rischio chimico associato all'utilizzo di isocianati come agenti reticolanti, sia in produzione quanto in utilizzo;
- 30 - ridurre il costo di produzione data la sostituzione della fase di "curing" (con annessa strumentazione necessaria) con una fase di irraggiamento a raggi

ultravioletti; e

- ridurre i costi di produzione data la possibilità di impiego di polimeri non altamente funzionalizzati, quindi di maggior costo.

Ulteriori caratteristiche vantaggiose appariranno maggiormente evidenti dalla  
5 descrizione seguente di preferite ma non esclusive forme di realizzazione, fornite a  
puro titolo esemplificativo e non limitativo.

#### **BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI**

La presente invenzione verrà descritta qui di seguito mediante alcune forme di  
realizzazione preferite, fornite a titolo esemplificativo e non limitativo, con  
10 riferimento ai disegni allegati. Questi disegni illustrano differenti aspetti ed esempi  
della presente invenzione e, dove appropriato, strutture, componenti, materiali e/o  
elementi simili in differenti figure sono indicati da numeri di riferimento simili.

La FIG. 1 è un diagramma di flusso di un processo di produzione secondo la tecnica  
nota;

15 la FIG. 2 è un diagramma di flusso del processo di produzione secondo la presente  
invenzione;

la FIG. 3 è una vista prospettica in spaccato di un endoreattore a propellente solido  
con evidenziate le componenti principali; e

la FIG. 4 è rappresentazione schematica dell'impianto produttivo secondo la presente  
20 invenzione.

#### **DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE**

Mentre l'invenzione è suscettibile di varie modifiche e costruzioni alternative, alcune  
forme di realizzazione preferite sono mostrate nei disegni e saranno descritte qui di  
seguito in dettaglio.

25 Si deve intendere, comunque, che non vi è alcuna intenzione di limitare l'invenzione  
alle specifiche forme di realizzazione illustrate, ma, al contrario, l'invenzione intende  
coprire tutte le modifiche, costruzioni alternative, ed equivalenti che ricadano  
nell'ambito dell'invenzione come definito nelle rivendicazioni.

Nella seguente descrizione, pertanto, l'uso di "ad esempio", "ecc.", "o / oppure"  
30 indica alternative non esclusive senza alcuna limitazione, salvo diversa indicazione;  
l'uso di "anche" significa "tra cui, ma non limitato a" se non diversamente indicato;



l'uso di "include / comprende" significa "include / comprende, ma non limitato a" a meno che non altrimenti indicato.

La presente invenzione si basa sul concetto innovativo di utilizzare la foto-reticolazione di un polimero fotosensibile oppure di una resina resa fotosensibile  
5 dall'aggiunta di un adeguato additivo.

Il polimero principalmente utilizzato nell'ambito propulsivo è polibutadiene a terminazione idrossile (HTPB), che ha una caratteristica catena polimerica contenente dei gruppi ossidrilici alle estremità e una serie di doppi e singoli legami C=C o C-C all'interno della molecola.

10 Una normale reticolazione per poliaddizione richiede l'aggiunta di isocianati (gruppo funzionale NCO) in modo da collegare tra loro le molecole per l'azione intercorsa tra i gruppi funzionali NCO e le terminazioni ossidrilici.

Gli Inventori hanno, invece, scoperto che la foto-reticolazione permette di sfruttare il doppio legame C=C, il quale viene attivato dall'aggiunta di un additivo adeguato che  
15 consente l'apertura del doppio legame, che quindi diventa un radicale, pronto a legarsi ad un altro suo pari sotto l'azione del foto-iniziatore; in questo modo, viene costruita la catena molecolare tridimensionale necessaria al conferimento delle proprietà elastiche, rendendo solido il materiale.

Nella presente descrizione, con il termine "foto-iniziatore" si intende Darocur 1173 o  
20 analogo per funzione e capacità di interagire attivamente con i componenti polimerici scelti.

Nella presente descrizione, con il termine "agente di reticolazione / curing agent" si intende un composto facente parte la famiglia degli isocianati.

Nella presente descrizione, con il termine "additivi" si intendono tutti quei  
25 componenti, solidi o liquidi, aggiunti alla miscela con l'intenzione di modificarne le caratteristiche reologiche in lavorazione, così come le prestazioni meccaniche e/o balistiche del prodotto finito e/o di stabilità e/o di invecchiamento; per considerare il composto un additivo e non un reagente principale la concentrazione si attesta preferibilmente a valori massimi del 5% in peso e certamente non superiori al 10% in  
30 peso.

Con riferimento alla FIG. 1, si osserva che un processo di produzione secondo la tecnica nota comprende le seguenti fasi:

- predisposizione del prepolimero (fase 100),
- predisposizione del polimero fotosensibile (fase 101),
- 5 - predisposizione dell'ossidante (fase 102),
- predisposizione dell'agente di "curing" (fase 103),
- predisposizione dell'agente foto-iniziatore (fase 104),
- miscelazione dei componenti (fase 105),
- deposizione continua del materiale (fase 106),
- 10 - "curing" parziale del prodotto mediante irraggiamento a raggi ultravioletti (fase 107), e
- "curing" del prodotto finito con cicli a temperatura controllata (fase 108).

Con riferimento alla FIG. 2, costituisce un aspetto indipendente ed utilizzabile autonomamente rispetto agli altri aspetti dell'invenzione un processo di produzione di propellente solido composito 1 per un endoreattore chimico 50 comprendente le

15  
20  
25

seguenti fasi:

- predisporre almeno un componente solido ossidante 2 (fase 200);
- predisporre almeno un componente liquido polimerico 3 (fase 201);
- predisporre almeno un foto-iniziatore 4 (fase 202);
- 20 - miscelare l'almeno un componente solido ossidante 2, l'almeno un componente liquido polimerico 3 e l'almeno un foto-iniziatore 4 per ottenere una miscela 5 (fase 203);
- far depositare la miscela 5 tramite un dispositivo di deposizione 17 su un substrato o direttamente nell'endoreattore chimico (50) (fase 204);
- 25 - far solidificare la miscela 5 per polimerizzazione foto-attivata tramite un sistema illuminante 18, così ottenendo, per reticolazione immediata, il propellente solido composito 1 (fase 205).

Facoltativamente il processo di produzione di propellente solido composito 1 per un endoreattore chimico 50 comprende inoltre, tra le fasi 202 e 203 di cui sopra, le

30

seguenti fasi:

- predisporre almeno un combustibile in polvere, preferibilmente polvere di

alluminio, 6; e/o

- predisporre almeno un additivo 7.

Il propellente solido composito 1 secondo la presente invenzione è un grano che, preferibilmente, ha diametro variabile tra 1 cm e 500 cm, preferibilmente tra 10 cm e 5 350 cm, con un rapporto lunghezza/diametro variabile tra 0,1 e 50, preferibilmente tra 1 e 15.

Preferibilmente il componente solido ossidante 2 è scelto tra perclorato d'ammonio, nitrato d'ammonio, ammonio dinitrammide, 1,3,5-Trinitroperidro-1,3,5-triazina, 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane, 2,2-Dinitroetene-1,1-diamina, guanilurea 10 dinitramide, Hexanitrohexaazaisowurtzitano, nitrato di potassio, perclorato di potassio, perclorato di sodio e nitroguanidina, più preferibilmente è un ossidante cristallino.

Preferibilmente il componente liquido polimerico 3 è scelto polibutadiene diacrilato, polibutadinene idrossilico, polibutadiene carbossilico, polipropilene glicole, 15 polietilene glicole, polibutadiene acrilonitrile e simili acrilati, polialchilene ossido, policaprolattone, poliglicole adipato, polimero di azoturo di glicidile, poliglicidil nitrato, biazidometiloxetano in copolimero con altre sostanze polimeriche o monomeriche o con catalizzatori, più preferibilmente è un monomero o un prepolimero.

20 Preferibilmente il foto-iniziatore 4 è scelto tra i composti della famiglia dei chetoni capaci di attivare reazioni di polimerizzazione radicalica e, più preferibilmente, tra i composti capaci di attivare le reazioni di Norrish; ancora più preferibilmente, il foto-iniziatore 4 è Darocure 1173.

Preferibilmente il combustibile in polvere 6, di dimensione micrometrica o 25 nanometrica, è scelto tra polveri metalliche o di leghe metalliche di berillio, alluminio, boro, zirconio o magnesio, anche in miscela tra loro; più preferibilmente è una polvere metallica di alluminio; risulta inoltre possibile l'inserimento di nanomateriali nella miscela con percentuali superiori al 5%.

Il vantaggio specifico conferito dall'aggiunta del combustibile in polvere 6 è da 30 ricercarsi nelle caratteristiche balistiche del propellente, dato l'aumento di densità del propellente e dell'innalzarsi della temperatura di combustione.

P3070IT00

di: Politecnico di Torino - Politecnico di Milano

Preferibilmente l'additivo 7 è scelto tra ossidi di metalli (preferibilmente di ferro, piombo, zirconio, rame, silicio o magnesio), loro combinazioni a livello sia atomico sia in miscela meccanica e fluoruri (preferibilmente di litio).

Il vantaggio specifico conferito dall'aggiunta dell'additivo 7 è la possibilità di esercitare un controllo di dettaglio ("fine tuning") delle prestazioni balistiche del prodotto finito.

Preferibilmente la miscelazione di cui alla fase 203 avviene in condizioni al di sotto della pressione ambiente, preferibilmente tra 300 mbar e 1 bar, per un tempo di miscelazione variabile tra mezz'ora ed un giorno in funzione dei materiali utilizzati e delle quantità impiegate, ad una temperatura variabile tra 35 °C e 100 °C, preferibilmente variabile tra 50 °C e 70 °C.

Preferibilmente la miscela 5 presenta proprietà di viscosità compresa tra 400 Pa.s e 10.000 Pa.s.

Preferibilmente la deposizione di cui alla fase 204 avviene in condizioni di pressione e temperatura ambiente, in atmosfera a composizione controllata o aria standard, con una velocità compresa tra 10 e 500 mm/s in funzione del dispositivo di deposizione 17 adottato, per un tempo variabile tra 1 ora e 5 giorni, in relazione alle dimensioni del ugello estrusore (variabile da 0,5mm a 5 cm di diametro) allo spessore di deposizione, così come al volume da estrarre al fine di realizzare il propellente solido composito 1. A titolo di esempio si consideri un grano cilindrico caratterizzato da un diametro di 50 cm ed un'altezza di 1,5 m con foro centrale di 10 cm di diametro; questo sarà caratterizzato da un volume di circa 28.2743 cm<sup>3</sup>. Estrudendo con ugello di 1cm<sup>2</sup> ad una velocità di 100 mm/s con spessore di 5 mm il processo richiederà un tempo di produzione di circa 16 ore. Mediante sistema di laminazione, depositando il materiale in strati successivi da 1 mm di spessore, sono necessari duecento passaggi concentrici al fine di ottenere l'intero volume desiderato; con una velocità di deposizione di 10 cm/min è necessario un tempo stimato di circa 3 h.

Preferibilmente la solidificazione di cui alla fase 205 avviene contestualmente alla fase di deposizione 204, mediante sistema di irraggiamento a raggi ultravioletti adatto ad ottenere il propellente solido composito 1 ed irraggiando con l'equivalente (in termini di rapporto esposizione/potenza) di 100 mW/cm<sup>2</sup> per 30-60 secondi.

Preferibilmente la polimerizzazione foto-attivata di cui alla fase 205 avviene in condizioni di pressione e temperatura ambiente, in atmosfera a composizione controllata o aria standard, mediante reazione di polimerizzazione/reticolazione foto-attivata di tipo radicalico, in seguito ad irraggiamento con sistema a raggi  
5 ultravioletti adatto ad ottenere il propellente solido composito 1.

Con riferimento alla FIG. 3, si osserva che un endoreattore chimico 50 comprende un involucro 55, sovente rivestito internamente da uno strato isolante 54, il quale isola l'involucro 55 dal grano vero e proprio 1 e dalle alte temperature in esercizio.

Altri elementi fondamentali dell'endoreattore chimico 50 risultano essere il sistema  
10 di innesco 51, la struttura ugello 57 caratterizzato da una geometria di gola 56 ben definita; fondamentale, inoltre, per le caratteristiche prestazionali del motore, risulta essere la geometria 53 interna al grano 1.

Mediante l'attenta definizione in fase progettuale, è possibile controllare le prestazioni finali dell'endoreattore chimico 50.

15 Con riferimento alla FIG. 4, costituisce inoltre un aspetto indipendente ed utilizzabile autonomamente rispetto agli altri aspetti dell'invenzione un impianto produttivo 10 di propellente solido composito 1 per un endoreattore chimico 50 comprendente:

- un primo serbatoio di stoccaggio 11 di almeno un componente solido ossidante 2,
- 20 - un secondo serbatoio di stoccaggio 12 di almeno un componente liquido polimerico 3,
- un terzo serbatoio di stoccaggio 13 di almeno un foto-iniziatore 4,
- un miscelatore 16,
- un dispositivo di deposizione 17, ed
- 25 - un sistema illuminante 18.

Opzionalmente, l'impianto produttivo 10 comprende inoltre:

- un quarto serbatoio di stoccaggio 14 di almeno un combustibile in polvere 6.

Opzionalmente, l'impianto produttivo 10 comprende inoltre:

- un quinto serbatoio di stoccaggio 15 di almeno un additivo 7.

30 Preferibilmente il miscelatore (16) è un sistema dotato di agitatori meccanici capaci di rendere il prodotto omogeneo e di sistemi di tenuta per evitare contaminazione della

miscela, ed è reso disponibile al sistema di deposizione e/o estrusione.

Preferibilmente il dispositivo di deposizione 17 è un sistema dotato di erogatore di forma e dimensioni note con adatto apparato di continuo approvvigionamento di prodotto miscelato, che può avvenire mediante sistema a pistone, vite senza fine o  
5 altro sistema analogo; più preferibilmente è un estrusore o un sistema di laminazione.

Il dispositivo di deposizione 17 è, in generale, un sistema di approvvigionamento della miscela capace poi di estruderla attraverso un'apertura od un ugello di dimensioni note, o mediante laminazione di stati successivi con spessore controllato.

10 Preferibilmente il sistema illuminante 18 è un sistema illuminante a raggi ultravioletti o a radiazione visibile ed è posizionato insieme al dispositivo di deposizione 17 per ottenere l'immediata reticolazione della miscela 5 e, conseguentemente, il propellente solido composito 1.

15 Costituisce, inoltre, un aspetto indipendente ed utilizzabile autonomamente rispetto agli altri aspetti dell'invenzione un propellente solido composito 1 per un endoreattore chimico 50 comprendente:

- almeno un componente solido ossidante 2,
- almeno un componente liquido polimerico 3,
- almeno un foto-iniziatore 4.

20 Preferibilmente, il propellente solido composito 1 viene ottenuto mediante il processo di produzione oppure viene prodotto nell'impianto produttivo come precedentemente descritti.

Preferibilmente il propellente solido composito 1 è un grano avente diametro variabile tra 1 cm e 500 cm, preferibilmente tra 10 cm e 350 cm, con un rapporto  
25 lunghezza/diametro variabile tra 0,1 e 50, preferibilmente tra 1 e 15.

Il propellente solido composito 1 dell'invenzione contiene ossidante tra il 40 e il 95% in peso, preferibilmente tra 60 e 90% in peso, polveri metalliche tra 0 e 30% in peso preferibilmente tra 0 e 22% in peso, polimero o prepolimero tra 5% e 40% in peso preferibilmente tra 10 e 20% in peso ed ha proprietà visive di un solido opaco,  
30 caratterizzato da colorazione bianca se costituito senza l'impiego di polveri metalliche e additivi, grigio chiaro se arricchito di polveri metalliche, con colorazione

differente in base all'eventuale additivo utilizzato ed alla sua colorazione naturale; al tatto risulta un solido compatto ed omogeneo con una consistenza tendente al gommoso; le caratteristiche meccaniche desiderate richiedono una tensione di rottura a trazione compresa tra 0,3 e 0,9 MPa e a compressione compresa tra 7 e 17 MPa.

- 5 Preferibilmente l'almeno un componente solido ossidante 2 è scelto tra perclorato d'ammonio, nitrato d'ammonio, ammonio dinitrammide, 1,3,5-Trinitroperidro-1,3,5-triazina, 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane, 2,2-Dinitroetene-1,1-diamina, guanilurea dinitramide, Hexanitrohexaazaisowurtzitano, nitrato di potassio, perclorato di potassio, perclorato di sodio e nitroguanidina, più preferibilmente è un  
10 ossidante cristallino.

- Preferibilmente l'almeno un componente liquido polimerico 3 è scelto tra polibutadiene diacrilato, polibutadinene idrossilico, polibutadiene carbossilico, polipropilene glicole, polietilene glicole, polibutadiene acrilonitrile e simili acrilati, polialchilene ossido, policaprolattone, poliglicole adipato, polimero di azoturo di  
15 glicidile, poliglicidil nitrato, biazidometiloxetano in copolimero con altre sostanze polimeriche o monomeriche o con catalizzatori, più preferibilmente è un monomero o un prepolimero.

- Preferibilmente l'almeno un foto-iniziatore 4 è scelto tra i composti della famiglia dei chetoni capaci di attivare reazioni di polimerizzazione radicalica e, più  
20 preferibilmente, tra i composti capaci di attivare le reazioni di Norrish; ancora più preferibilmente, l'almeno un foto-iniziatore 4 è Darocure 1173.

Opzionalmente, il propellente solido composito 1 comprende inoltre:

- almeno un combustibile in polvere 6; e/o
- almeno un additivo (7).

- 25 Preferibilmente l'almeno un combustibile in polvere 6, di dimensione micrometrica o nanometrica, è scelto tra polveri metalliche o di leghe metalliche di berillio, alluminio, boro, zirconio o magnesio, anche in miscela tra loro; più preferibilmente è una polvere metallica di alluminio; risulta inoltre possibile l'inserimento di nanomateriali nella miscela con percentuali superiori al 5%.

- 30 Preferibilmente l'additivo 7 è scelto tra ossidi di metalli (preferibilmente di ferro, piombo, zirconio, rame, silicio o magnesio), loro combinazioni a livello sia atomico

sia in miscela meccanica e fluoruri (preferibilmente di litio).

Il processo di produzione, l'impianto produttivo ed il propellente solido composito per endoreattori chimici secondo la presente invenzione vengono di seguito descritti in maggiore dettaglio con riferimento ai seguenti Esempi, che sono stati sviluppati sulla base di dati sperimentali e che sono intendersi come illustrativi ma non limitativi della presente invenzione.

### Esempio 1

Formulazione contenente perclorato d'ammonio monomodale 200  $\mu\text{m}$  come ossidante 2 con percentuale dell'80% in peso, HTPB come prepolimero 3 in percentuali variabili tra 15 e 20% in peso, Darocure 1173 come foto-iniziatore 4 in percentuale del 4% sul quantitativo di prepolimero, polvere di alluminio 30  $\mu\text{m}$  come combustibile solido 6 in percentuale variabile tra 0 e 5%, e Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) come additivo 7 in percentuale del 14% del prepolimero.

Il tutto miscelato e depositato in strati di spessore variabile (testati 0,5 - 0,8 - 1,0 - 1,3 - 1,5 - 1,8 - 2,0 - 2,2 mm) e reticolati sia in ambiente inerte che in atmosfera standard con irraggiamento a raggi ultravioletti (concentrazione di spettro attorno ai 390 nm) con intensità pari a circa 100 mW/cm<sup>2</sup> per 30-60 secondi.

I campioni ottenuti mostrano integrità e compattezza, caratterizzati da colorazione bianca se in assenza di polveri metalliche, argentata in presenza di polveri metalliche; la superficie risulta corrugata e asciutta al tatto.

### Esempio 2

Formulazione contenente perclorato d'ammonio bimodale 200-100  $\mu\text{m}$  come ossidante 2 con percentuale dell'80% in peso, HTPB come prepolimero 3 in percentuali variabili tra 15 e 20% in peso, Darocure 1173 come foto-iniziatore 4 in percentuale del 4% sul quantitativo di prepolimero, polvere di alluminio 70  $\mu\text{m}$  come combustibile solido 6 in percentuale variabile tra 0 e 5%, e Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) come additivo 7 in percentuale del 14% del prepolimero.

Il tutto miscelato e depositato in strati di spessore variabile (testati 0,5 - 0,8 - 1,0 - 1,3 - 1,5 - 1,8 - 2,0 - 2,2 mm) e reticolati sia in ambiente inerte che in atmosfera standard con irraggiamento a raggi ultravioletti (concentrazione di spettro attorno ai 390 nm) con intensità pari a circa 100 mW/cm<sup>2</sup> per 30-60 secondi.



I campioni ottenuti mostrano integrità e compattezza, caratterizzati da colorazione bianca se in assenza di polveri metalliche, grigio chiaro in presenza di polveri metalliche; la superficie risulta corrugata e asciutta al tatto.

### Esempio 3

5 Formulazione contenente perclorato d'ammonio monomodale 200  $\mu\text{m}$  come ossidante 2 con percentuale dell'80% in peso, PBDDA come prepolimero 3 in percentuali variabili tra 15-20% in peso, Darocure 1173 come foto-iniziatore 4 in percentuale del 4% sul quantitativo di prepoolimero, polvere di alluminio 70  $\mu\text{m}$  come combustibile solido 6 in percentuale variabile tra 0 e 5%.

10 Il tutto miscelato e depositato in strati di spessore variabile (testati 0,5 - 0,8 - 1,0 - 1,3 - 1,5 - 1,8 - 2,0 - 2,2 mm) e reticolati sia in ambiente inerte che in atmosfera standard con irraggiamento a raggi ultravioletti (concentrazione di spettro attorno ai 390 nm) con intensità pari a circa 100 mW/cm<sup>2</sup> per 30-60 secondi.

I campioni ottenuti mostrano integrità e compattezza, caratterizzati da colorazione  
15 leggermente ambrata se in assenza di polveri metalliche, grigio chiaro in presenza di polveri metalliche; la superficie risulta corrugata e asciutta al tatto.

### Esempio 4

Formulazione contenente perclorato d'ammonio bimodale 200-100  $\mu\text{m}$  come  
20 ossidante 2 con percentuale dell'80% in peso, PBDDA come prepolimero 3 in percentuali variabili tra 15-20% in peso, Darocure 1173 come foto-iniziatore 4 in percentuale del 4% sul quantitativo di prepoolimero, polvere di alluminio 70  $\mu\text{m}$  come combustibile solido 6 in percentuale variabile tra 0 e 5%.

Il tutto miscelato e depositato in strati di spessore variabile (testati 0,5 - 0,8 - 1,0 - 1,3  
- 1,5 - 1,8 - 2,0 - 2,2 mm) e reticolati sia in ambiente inerte che in atmosfera standard  
25 con irraggiamento a raggi ultravioletti (concentrazione di spettro attorno ai 390 nm) con intensità pari a circa 100 mW/cm<sup>2</sup> per 30-60 secondi.

I campioni ottenuti mostrano integrità e compattezza, caratterizzati da colorazione  
leggermente ambrata se in assenza di polveri metalliche, grigio chiaro in presenza di  
polveri metalliche; la superficie risulta corrugata e asciutta al tatto.

30 Il processo di produzione, l'impianto produttivo ed il propellente solido composito per endoreattori chimici secondo la presente invenzione vengono confrontati con

soluzioni note, come di seguito descritto.

I valori riportati per la tecnica nota sono riferiti a provini caratterizzati da composizioni analoghe a quelle testate in laboratorio; si ricorda come tali valori sono riferiti a propellenti prodotti con metodologia classica, per cui mediante l'impiego di HTPB come elemento polimerico, isocianati come elementi reticolanti e perclorato d'ammonio come ossidante.

Gli intervalli e i valori riportati per i propellenti secondo la tecnica nota risultano indicativi, in quanto vengono influenzati da variazioni in composizione e dalla velocità di applicazione del carico durante il test.

10 Gli intervalli e i valori per i propellenti secondo l'invenzione testati risultano calcolati come il valore massimo e minimo ottenuti dai test eseguiti sulla famiglia di provini realizzati per ogni composizione.

Non viene fatta distinzione tra materiale arricchito da polveri metalliche e materiale privo di polveri metalliche, in quanto la variazione delle grandezze meccaniche non risulta significativa.

I risultati del confronto tra la presente invenzione e le soluzioni note sono sintetizzati nella sottostante Tabella.

TABELLA

	<u>Propellente</u> <u>secondo processo</u> <u>classico</u>	<u>Propellente</u> <u>secondo</u> <u>l'invenzione -</u> <u>HTPB</u>	<u>Propellente</u> <u>secondo</u> <u>l'invenzione -</u> <u>PBDDA</u>
<u>Tensione di</u> <u>rottura a trazione</u> <u>[MPa]</u>	<u>0,30 - 0,90</u>	<u>0,49 - 0,87</u>	<u>0,59 - 1,59</u>
<u>Tensione di</u> <u>rottura a</u> <u>compressione</u> <u>[MPa]</u>	<u>7 - 17</u>	<u>6,10 - 9,15</u>	<u>3,30 - 4,23</u>

20 La suddetta Tabella mostra come i propellenti secondo l'invenzione risultino

confrontabili a quanto comunemente impiegato, rendendoli di fatto un'alternativa percorribile. Questa caratteristica risulta indispensabile al fine di mostrare la possibilità di impiego del propellente proposto nei campi di applicazioni ipotizzati, in quanto deve rispettare definite caratteristiche meccaniche il fine di risultare adeguato all'impiego prescelto.

Si intende sottolineare, comunque, come queste caratteristiche siano determinate da un grado di controllabilità; modificando i rapporti specifici tra i vari elementi costituenti è possibile portare il propellente prodotto verso il valore di tensione di rottura desiderato, muovendosi comunque entro i limiti imposti dai carichi di missione.

Come si deduce da quanto sopra esposto, la soluzione tecnica innovativa qui descritta presenta le seguenti caratteristiche vantaggiose:

- produzione di geometrie prima precluse;
- eliminazione della fase di "curing" in forno termostatico;
- eliminazione di reagenti chimici tossici e noti cancerogeni (isocianati);
- semplificazione del processo produttivo con ottenimento del prodotto finito mediante un unico passaggio produttivo;
- possibilità di "fine tuning" con variazione delle percentuali di reagenti in fase di deposizione, al fine di ottenere un gradiente chimico (quindi di prestazioni) nel grano.

Dalla descrizione qui sopra riportata è evidente, quindi, come il processo di produzione, l'impianto produttivo ed il propellente solido composito per endoreattori chimici secondo la presente invenzione permettano di raggiungere gli scopi proposti.

È altrettanto evidente, ad un tecnico del ramo, che è possibile apportare modifiche e ulteriori varianti alla soluzione descritta con riferimento alle figure allegate, senza per questo fuoriuscire dall'insegnamento della presente invenzione e dall'ambito di protezione come definito dalle rivendicazioni allegate.

**RIVENDICAZIONI**

1. Processo di produzione di propellente solido composito (1) per un endoreattore chimico (50) comprendente le seguenti fasi:
  - predisporre almeno un componente solido ossidante (2) (fase 200);
  - 5 - predisporre almeno un componente liquido polimerico (3) (fase 201);
  - predisporre almeno un foto-iniziatore (4) (fase 202);
  - miscelare detti almeno un componente solido ossidante (2), almeno un componente liquido polimerico (3) ed almeno un foto-iniziatore (4) per ottenere una miscela (5) (fase 203);
  - 10 - far depositare detta miscela (5) tramite un dispositivo di deposizione (17) su un substrato o direttamente nell'endoreattore chimico (50) (fase 204);
  - far solidificare detta miscela (5) per polimerizzazione foto-attivata tramite un sistema illuminante (18), così ottenendo, per reticolazione immediata, il propellente solido composito (1) (fase 205).
- 15 2. Processo di produzione secondo la rivendicazione 1 comprendente inoltre, tra le fasi 202 e 203, le seguenti fasi:
  - predisporre almeno un combustibile in polvere (6); e/o
  - predisporre almeno un additivo (7).
- 20 3. Processo di produzione secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui detto propellente solido composito (1) è un grano, detto grano avente diametro variabile tra 1 cm e 500 cm, preferibilmente tra 10 cm e 350 cm, con un rapporto lunghezza/diametro variabile tra 0,1 e 50, preferibilmente tra 1 e 15.
- 25 4. Processo di produzione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto almeno un componente solido ossidante (2) è scelto tra perclorato d'ammonio, nitrato d'ammonio, ammonio dinitrammide, 1,3,5-Trinitroperidro-1,3,5-triazina, 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane, 2,2-Dinitroetene-1,1-diamina, guanilurea dinitrammide, Hexanitrohexaazaisowurtzitano, nitrato di potassio, perclorato di potassio, perclorato di sodio e nitroguanidina, preferibilmente è un ossidante cristallino.
- 30 5. Processo di produzione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto almeno un componente liquido polimerico (3) è scelto tra polibutadiene

- diacrilato, polibutadiene idrossilico, polibutadiene carbossilico, polipropilene glicole, polietilene glicole, polibutadiene acrilonitrile e simili acrilati, polialchilene ossido, policaprolattone, poliglicole adipato, polimero di azoturo di glicidile, poliglicidil nitrato, biazidometiloxetano in copolimero con altre sostanze polimeriche o monomeriche o con catalizzatori, preferibilmente è un monomero o un prepolimero.
- 5
6. Processo di produzione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto almeno un foto-iniziatore (4) è scelto tra i composti della famiglia dei chetoni capaci di attivare reazioni di polimerizzazione radicalica e, preferibilmente, tra i composti capaci di attivare le reazioni di Norrish.
- 10
7. Processo di produzione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto almeno un combustibile in polvere (6), di dimensione micrometrica o nanometrica, è scelto tra polveri metalliche o di leghe metalliche di berillio, alluminio, boro, zirconio o magnesio, anche in miscela tra loro, preferibilmente è una polvere metallica di alluminio.
- 15
8. Processo di produzione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto almeno un additivo (7) è scelto tra ossidi di metalli (preferibilmente di ferro, piombo, zirconio, rame, silicio o magnesio), loro combinazioni a livello sia atomico sia in miscela meccanica, e fluoruri (preferibilmente di litio).
- 20
9. Processo di produzione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui la miscelazione di cui alla fase 203 avviene in condizioni al di sotto della pressione ambiente, preferibilmente tra 300 mbar e 1 bar, per un tempo di miscelazione variabile tra mezz'ora ed un giorno in funzione dei materiali utilizzati e delle quantità impiegate, ad una temperatura variabile tra 35 °C e 100 °C, preferibilmente variabile tra 50 °C e 70 °C.
- 25
10. Processo di produzione secondo la rivendicazione 9, in cui detta miscela (5) presenta proprietà di viscosità compresa tra 400 Pa.s e 10.000 Pa.s.
- 30
11. Processo di produzione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui la deposizione di cui alla fase 204 avviene in condizioni di pressione e temperatura ambiente, in atmosfera a composizione controllata o aria standard, con una velocità compresa tra 10 e 500 mm/s in funzione del dispositivo di

- deposizione (17) adottato, per un tempo variabile tra 1 ora e 5 giorni, in relazione alle dimensioni del ugello estrusore (variabile da 0,5 mm a 5 cm di diametro) ed allo spessore di deposizione sia nel caso di ugello che di sistema di laminazione, così come al volume da estrarre al fine di realizzare il propellente solido composito (1).
- 5
12. Processo di produzione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui la solidificazione di cui alla fase 205 avviene contestualmente alla fase di deposizione 204, mediante sistema di irraggiamento a raggi ultravioletti adatto ad ottenere il propellente solido composito (1) ed irraggiando con l'equivalente (in
- 10 termini di rapporto esposizione/potenza) di 100 mW/cm<sup>2</sup> per 30-60 secondi.
13. Processo di produzione secondo la rivendicazione 12, in cui la polimerizzazione foto-attivata di cui alla fase 205 avviene in condizioni di pressione e temperatura ambiente, in atmosfera a composizione controllata o aria standard, mediante reazione di polimerizzazione/reticolazione foto-attivata di tipo radicalico, in
- 15 seguito ad irraggiamento con sistema a raggi ultravioletti adatto ad ottenere il propellente solido composito (1).
14. Impianto produttivo (10) di propellente solido composito (1) per un endoreattore chimico (50) comprendente:
- un primo serbatoio di stoccaggio (11) di almeno un componente solido ossidante (2),
  - un secondo serbatoio di stoccaggio (12) di almeno un componente liquido polimerico (3),
  - un terzo serbatoio di stoccaggio (13) di almeno un foto-iniziatore (4),
  - un miscelatore (16),
  - un dispositivo di deposizione (17), ed
  - un sistema illuminante (18).
- 25
15. Impianto produttivo (10) secondo la rivendicazione 14, comprendente inoltre:
- un quarto serbatoio di stoccaggio (14) di almeno un combustibile in polvere (6).
- 30
16. Impianto produttivo (10) secondo la rivendicazione 14 o 15, comprendente inoltre:

- un quinto serbatoio di stoccaggio (15) di almeno un additivo (7).

17. Impianto produttivo (10) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 14 a 16, in cui il miscelatore (16) è un dispositivo dotato di agitatori meccanici capaci di rendere il prodotto omogeneo e di sistemi di tenuta per evitare la contaminazione della miscela (5).

18. Impianto produttivo (10) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 14 a 17, in cui il dispositivo di deposizione (17) è un sistema dotato di erogatore di forma e dimensioni definite con adatto apparato di continuo approvvigionamento di prodotto miscelato, approvvigionamento che può avvenire mediante sistema a pistone, vite senza fine o altro sistema analogo, il dispositivo di deposizione (17) essendo preferibilmente un estrusore o un laminatore.

19. Impianto produttivo (10) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 14 a 18, in cui il sistema illuminante (18) è un sistema illuminante a raggi ultravioletti o a radiazione visibile ed è posizionato insieme al dispositivo di deposizione (17) per ottenere l'immediata reticolazione della miscela (5) e, conseguentemente, il propellente solido composito (1).

20. Propellente solido composito (1) per un endoreattore chimico (50) comprendente:

- almeno un componente solido ossidante (2),
- almeno un componente liquido polimerico (3),
- almeno un foto-iniziatore (4),

ottenuto mediante il processo di produzione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 13 o prodotto nell'impianto produttivo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 14 a 19.

21. Propellente solido composito (1) secondo la rivendicazione 20, in cui detto propellente solido composito (1) è un grano, detto grano avente diametro variabile tra 1 cm e 500 cm, preferibilmente tra 10 cm e 350 cm, con un rapporto lunghezza/diametro variabile tra 0,1 e 50, preferibilmente tra 1 e 15.

22. Propellente solido composito (1) secondo la rivendicazione 20 o 21, avente proprietà visive di un solido opaco, avente colorazione bianca se costituito senza l'impiego di polveri metalliche e additivi, o colorazione grigia chiara se arricchito di polveri metalliche, o colorazione differente in base all'eventuale additivo

utilizzato ed alla sua colorazione naturale; al tatto risulta un solido compatto ed omogeneo con una consistenza tendente al gommoso; le sue caratteristiche meccaniche presentano una tensione di rottura a trazione compresa tra 0,3 e 0,9 MPa ed una tensione di rottura a compressione compresa tra 7 e 17 MPa.

- 5 23. Propellente solido composito (1) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 20 a 22, in cui detto almeno un componente solido ossidante (2) è scelto tra perclorato d'ammonio, nitrato d'ammonio, ammonio dinitrammide, 1,3,5-Trinitroperidro-1,3,5-triazina, 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane, 2,2-Dinitroetene-1,1-diamina, guanilurea dinitrammide,
- 10 Hexanitrohexaazaisowurtzitano, nitrato di potassio, perclorato di potassio, perclorato di sodio e nitroguanidina, preferibilmente è un ossidante cristallino.
24. Propellente solido composito (1) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 20 a 23, in cui detto almeno un componente liquido polimerico (3) è scelto tra polibutadiene diacrilato, polibutadinene idrossilico, polibutadiene carbossilico,
- 15 polipropilene glicole, polietilene glicole, polibutadiene acrilonitrile e simili acrilati, polialchilene ossido, policaprolattone, poliglicole adipato, polimero di azoturo di glicidile, poliglicidil nitrato, biazidometiloxetano in copolimero con altre sostanze polimeriche o monomeriche o con catalizzatori, preferibilmente è un monomero o un prepolimero.
- 20 25. Propellente solido composito (1) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 20 a 24, in cui detto almeno un foto-iniziatore (4) è scelto tra i composti della famiglia dei chetoni capaci di attivare reazioni di polimerizzazione radicalica e, preferibilmente, tra i composti capaci di attivare le reazioni di Norrish.
- 25 26. Propellente solido composito (1) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 20 a 25, comprendente inoltre:
- almeno un combustibile in polvere (6); e/o
  - almeno un additivo (7).
- 30 27. Propellente solido composito (1) secondo la rivendicazione 26, in cui detto almeno un combustibile in polvere (6), di dimensione micrometrica o nanometrica, è scelto tra polveri metalliche o di leghe metalliche di berillio, alluminio, boro, zirconio o magnesio, anche in miscela tra loro, preferibilmente è



P3070IT00

di: Politecnico di Torino - Politecnico di Milano

una polvere metallica di alluminio.

28. Propellente solido composito (1) secondo la rivendicazione 26 o 27, in cui detto almeno un additivo (7) è scelto tra ossidi di metalli (preferibilmente di ferro, piombo, zirconio, rame, silicio o magnesio), loro combinazioni a livello sia

5

atomico sia in miscela meccanica e fluoruri (preferibilmente di litio).

**CLAIMS**

1. A manufacturing process of a composite solid propellant for a Solid-propellant rocket motor (50) comprising the following steps:
- preparing at least one oxidizing solid component (2) (step 200);
  - 5 - preparing at least one polymeric liquid component (3) (step 201);
  - preparing at least one photo-initiator (4) (step 202);
  - mixing said at least one oxidizing solid component (2), at least one polymeric liquid component (3) and at least one photo-initiator (4) to obtain a mixture (5) (step 203);
  - 10 - letting said mixture (5) to deposit through a deposition device (17) on a substrate or directly in the Solid-propellant rocket motor (50) (step 204);
  - letting said mixture (5) to solidify by light-activated polymerization through a lighting system (18), thus obtaining, by immediate curing, the composite solid propellant (1) (step 205).
- 15 2. A manufacturing process according to claim 1 further comprising, between steps 202 and 203, the following steps:
- preparing at least one powdered fuel (6); and/or
  - preparing at least one additive (7).
- 20 3. A manufacturing process according to claim 1 or 2 , wherein said composite solid propellant (1) is a grain, said grain having a diameter ranging between 1 cm and 500 cm, preferably between 10 cm and 350 cm, with a length/diameter ratio ranging between 0,1 and 50, preferably between 1 and 15.
- 25 4. A manufacturing process according to any of the preceding claims, wherein said at least one oxidizing solid component (2) is chosen from ammonium perchlorate, ammonium nitrate, ammonium dinitramide, 1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazin, 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazoctane, 2,2-Dinitroethene-1,1-diammine, guanylurea dinitramide, Hexanitrohexaazaisowurtzitane, potassium nitrate, potassium perchlorate, sodium and nitroguanidine perchlorate, preferably it is a crystalline oxidant.
- 30 5. A manufacturing process according to any of the preceding claims, wherein said at least one polymeric liquid component (3) is chosen from diacrylate

- polybutadiene, hydroxyl terminated polybutadiene, carboxylic terminated polybutadiene, polypropylene glycol, polyethylene glycol, polybutadiene acrylonitrile and similar acrylates, polyalkylene oxide, polycaprolactone, adipate polyglycol, glycidyl azide polymer, polyglycidyl nitrate, biazidomethyl oxetane
- 5 in copolymer with other polymeric or monomeric substances or with catalysts, preferably it is a monomer or a prepolymer.
6. A manufacturing process according to any of the preceding claims, wherein said at least one photo-initiator (4) is chosen from the compounds of the ketone family capable of activating radical polymerization reactions and, preferably, from the
- 10 compounds capable of activating the Norrish reactions.
7. A manufacturing process according to any of the preceding claims, wherein said at least powdered fuel (6), having micrometric or nanometric size, is chosen from metal or metal alloys powders of beryllium, aluminium, boron, zirconium or magnesium, even mixed together, it is preferably an aluminium metal powder.
- 15 8. A manufacturing process according to any of the preceding claims, wherein said at least one additive (7) is chosen from metal oxides (preferably of iron, lead, zirconium, copper, silicon or magnesium), their combinations both at a level both atomic and in mechanical mixture, and fluorides (preferably of lithium).
9. A manufacturing process according to any of the preceding claims, wherein the
- 20 mixing of step 203 takes place under conditions below the ambient pressure, preferably between 300 mbar and 1 bar, for a mixing time ranging between half an hour and one day depending on the materials used and of the quantities employed, and at a temperature ranging between 35 °C and 100 °C, preferably ranging between 50 °C and 70 °C.
- 25 10. A manufacturing process according to claim 9, wherein said mixture (5) has the viscosity property ranging between 400 Pa.s and 10,000 Pa.s.
11. A manufacturing process according to any of the preceding claims, wherein the deposition of step 204 takes place under conditions of ambient pressure and temperature, in a controlled composition atmosphere or standard air, with a
- 30 speed ranging between 10 and 500 mm/s depending on the adopted deposition device (17), for a time ranging between 1 hour and 5 days, in relation to the size of

the extruder nozzle (ranging from 0.5 mm to 5 cm in diameter) and to the deposition thickness both in the case of nozzle and lamination system, as well as to the volume to be extruded in order to make the composite solid propellant (1).

12. A manufacturing process according to any of the preceding claims, wherein the solidification of step 205 takes place simultaneously with the deposition step 204, by means of an ultraviolet irradiation system suitable for obtaining the composite solid propellant (1) and by radiating with the equivalent (in terms of exposure/power ratio) of 100 mW/cm<sup>2</sup> for 30-60 seconds.
13. A manufacturing process according to claim 12, wherein the light-activated polymerization of step 205 takes place under conditions of ambient pressure and temperature, in a controlled composition atmosphere or standard air, by means of light-activated polymerization/curing reaction of radical type, following irradiation with an ultraviolet system suitable for obtaining the composite solid propellant (1).
14. A manufacturing plant (10) of a composite solid propellant (1) for a Solid-propellant rocket motor (50) comprising:
- a first storage tank (11) of at least one oxidizing solid component (2),
  - a second storage tank (12) of at least one polymeric liquid component (3),
  - a third storage tank (13) of at least one photo-initiator (4),
  - a mixer (16),
  - a deposition device (17), and
  - a lighting system (18).
15. A manufacturing plant (10) according to claim 14, further comprising:
- a fourth storage tank (14) of at least one powdered fuel (6).
16. A manufacturing plant (10) according to claim 14 or 15, further comprising:
- a fifth storage tank (15) of at least one additive (7).
17. A manufacturing plant (10) according to any claims 14 to 16, wherein the mixer (16) is a device equipped with mechanical agitators capable of making homogeneous the product and with sealing systems to prevent contamination of the mixture (5).
18. A manufacturing plant (10) according to any claims 14 to 17, wherein the

deposition device (17) is a system equipped with a dispenser having definite shape and dimensions with suitable continuous supply apparatus of the mixed product, which supply may occur by piston system, worm screw or other similar system, the deposition device (17) preferably being an extruder or a laminator.

5 19. A manufacturing plant (10) according to any claims 14 to 18, wherein the lighting system (18) is an ultraviolet or visible radiation lighting system and it is positioned together with the deposition device (17) for obtaining the immediate curing of the mixture (5) and, consequently, the composite solid propellant (1).

20. A composite solid propellant (1) for a chemical rocket motor (50) comprising:

- 10
- at least one oxidizing solid component (2),
  - at least one polymeric liquid component (3),
  - at least one photo-initiator (4),

obtained by the manufacturing process according to any claims 1 to 13 or produced in the manufacturing plant according to any claims 14 to 19.

15 21. A composite solid propellant (1) according to claim 20, wherein said composite solid propellant (1) is a grain, said grain having a diameter ranging between 1 cm and 500 cm, preferably between 10 cm and 350 cm, with a length/diameter ratio ranging between 0.1 and 50, preferably between 1 and 15.

20 22. A composite solid propellant (1) according to claim 20 or 21, having visual properties of an opaque solid, having a white colouring if formed without the use of metal powders and additives, or a light grey colouring if enriched with metal powders, or a different colouring depending on the possible additive used and on its natural colouring; to the touch it is a compact and homogeneous solid with a gummy-tending consistency; its mechanical characteristics has a tensile failure strength ranging between 0.3 and 0.9 MPa and a compression failure strength ranging between 7 and 17 MPa.

25 23. A composite solid propellant (1) according to any claims 20 to 22, wherein said at least one oxidizing solid component (2) is chosen from ammonium perchlorate, ammonium nitrate, ammonium dinitramide, 1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazin,  
30 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraoctane, 2,2-Dinitroethene-1,1-diammine, guanlyurea dinitramide, Hexanitrohexaazaisowurtzitane, potassium nitrate,

potassium perchlorate, sodium and nitroguanidine perchlorate, preferably it is a crystalline oxidant.

24. A composite solid propellant (1) according to any claims 20 to 23, wherein said at least one polymeric liquid component (3) is chosen from diacrylate polybutadiene, hydroxyl terminated polybutadiene, carboxylic terminated polybutadiene, polypropylene glycol, polyethylene glycol, polybutadiene acrylonitrile and similar acrylates, polyalkylene oxide, polycaprolactone, adipate polyglycol, glycidyl azide polymer, polyglycidyl nitrate, biazidomethyl oxetane in copolymer with other polymeric or monomeric substances or with catalysts, preferably it is a monomer or a prepolymer.
25. A composite solid propellant (1) according to any claims 20 to 24, wherein said at least one photo-initiator (4) is chosen from the compounds of the ketone family capable of activating radical polymerization reactions and, preferably, from the compounds capable of activating the Norrish reactions.
26. A composite solid propellant (1) according to any claims 20 to 25, further comprising:
- at least one powdered fuel (6); and/or
  - at least one additive (7).
27. A composite solid propellant (1) according to claim 26, wherein said at least one powdered fuel (6), having micrometric or nanometric size, is chosen from metal or metal alloys powders of beryllium, aluminium, boron, zirconium or magnesium, even mixed together, it is preferably an aluminium metal powder.
28. A composite solid propellant (1) according to claim 26 or 27, wherein said at least one additive (7) is chosen from metal oxides (preferably of iron, lead, zirconium, copper, silicon or magnesium), their combinations both at a level both atomic and in mechanical mixture, and fluorides (preferably of lithium).

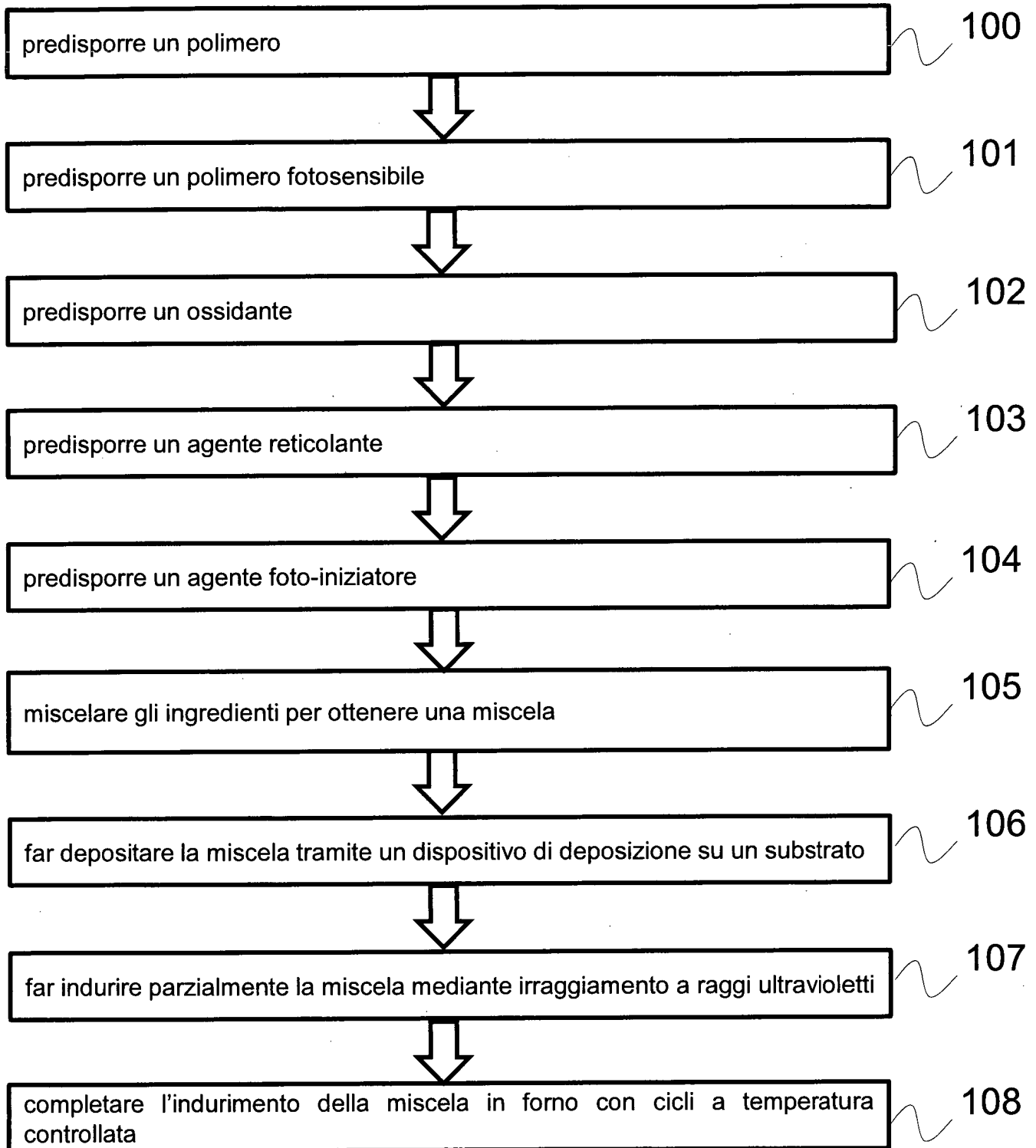


Fig. 1

PRIOR ART

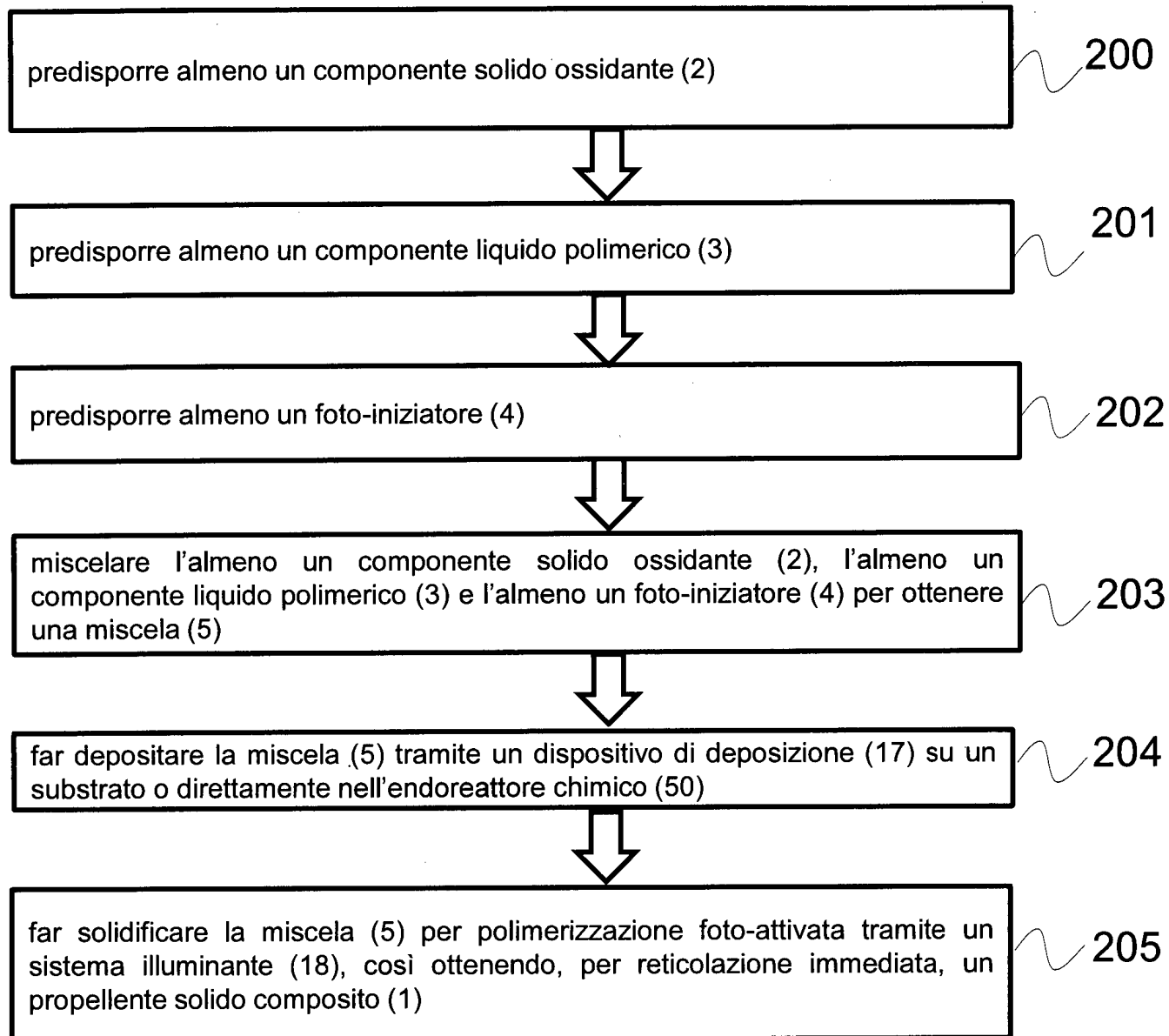


Fig. 2



50

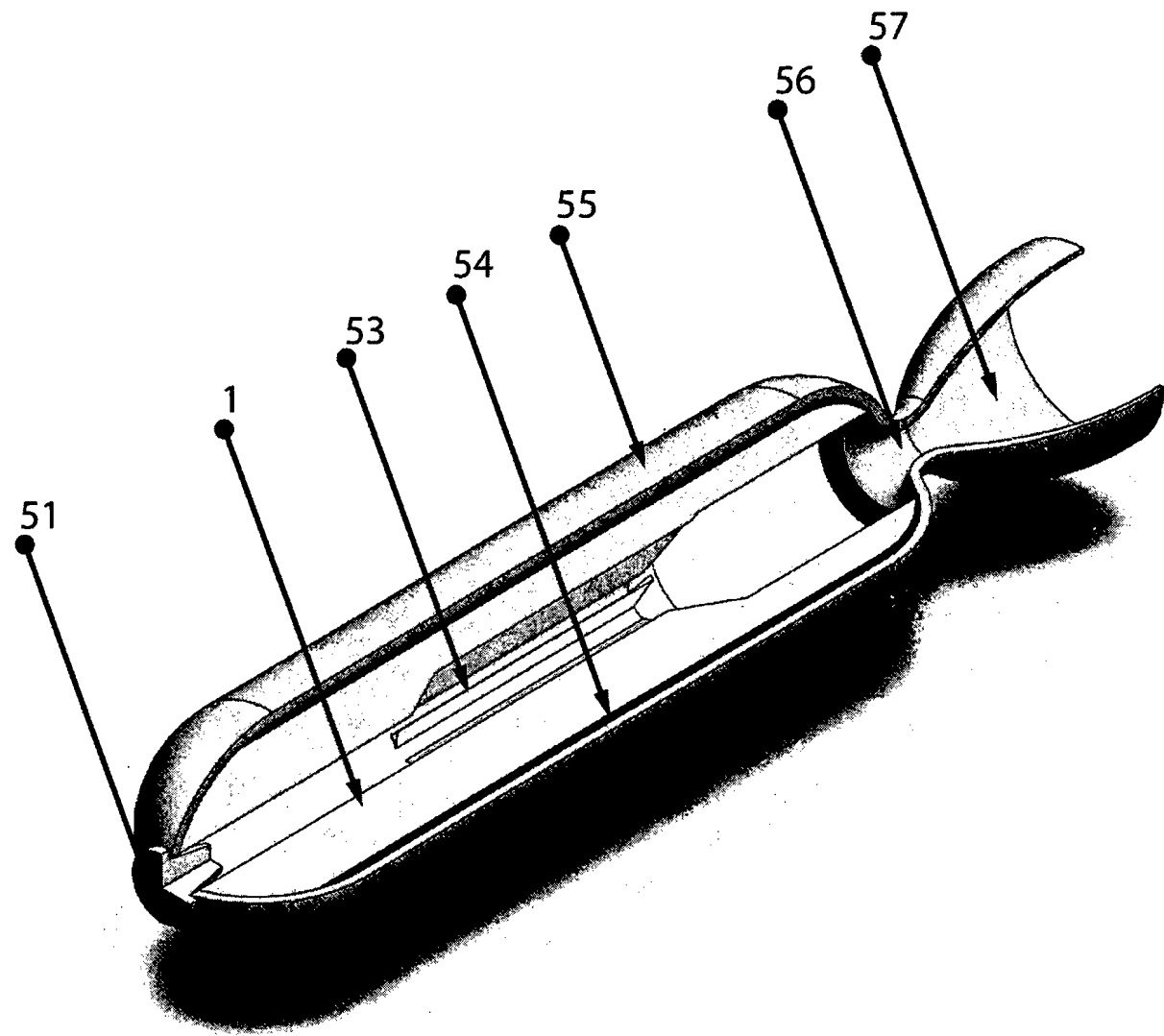


Fig. 3

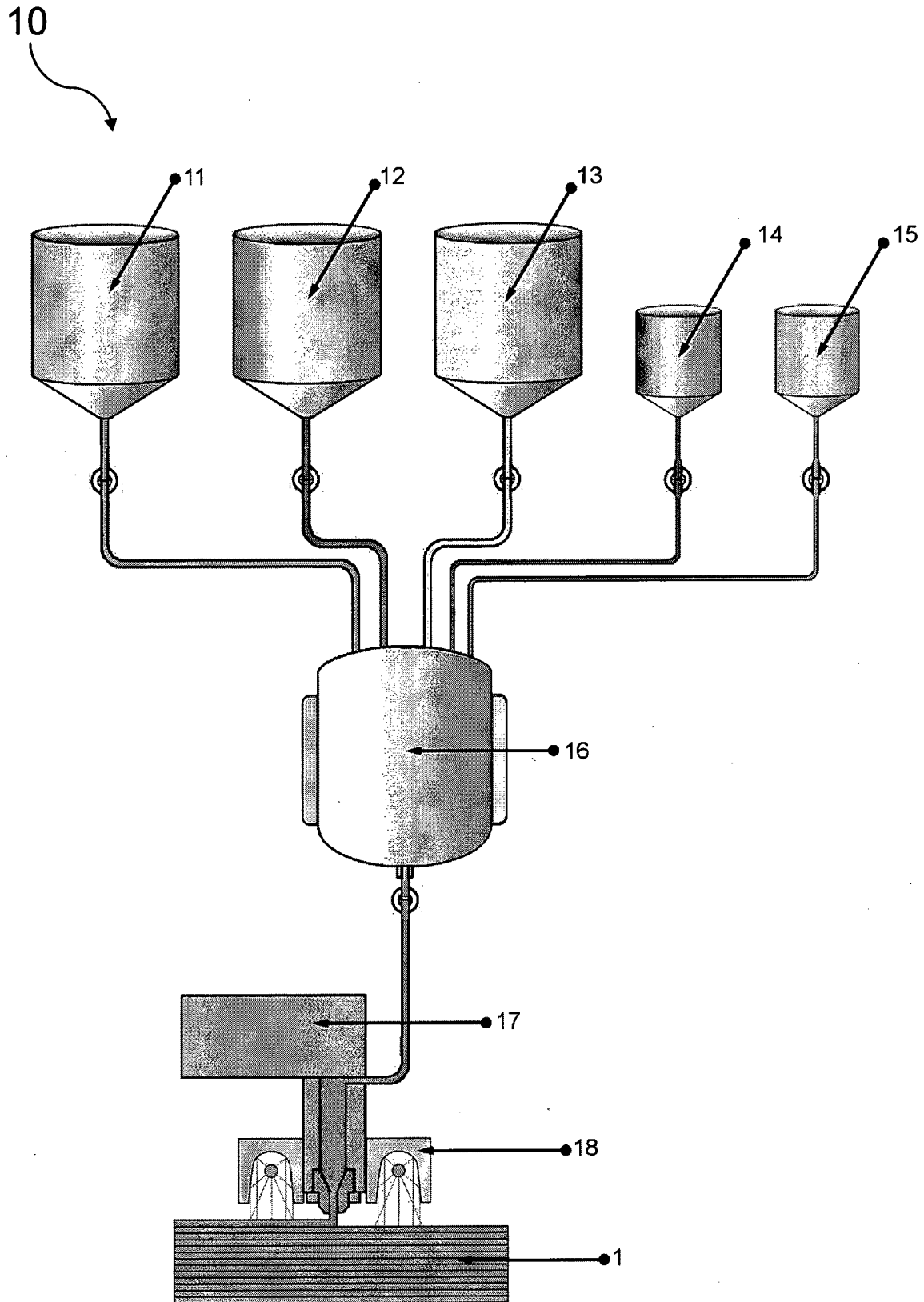


Fig. 4