

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

②① Numéro de dépôt: **78400114.1**

⑤① Int. Cl.²: **C 06 B 21/00**

②② Date de dépôt: **26.09.78**

③③ Priorité: **03.10.77 FR 7729883**

⑦① Demandeur: **SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, 12, quai Henri IV, F-75181 PARIS CEDEX 04 (FR)**

④③ Date de publication de la demande: **18.04.79**
Bulletin 79/8

⑦② Inventeur: **Leneveu, Louis, 31, rue Charles Le Goffic, F-29150 Chateaulin (FR)**
Inventeur: **Selte, Paul, Pen-ar-Stang, F-29117 Pont De Buis (FR)**

⑧④ Etats contractants désignés: **BE CH DE GB LU NL SE**

⑤④ **Procédé d'élimination en milieu liquide hydroalcoolique des solvants contenus dans les poudres propulsives en grains.**

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé d'élimination des solvants contenus dans les poudres propulsives en grains fabriquées selon le procédé dit «avec solvant», lorsque lesdits solvants sont constitués par un mélange éther-alcool.

Selon l'invention, les grains de poudres sont immergés dans une phase liquide hydroalcoolique dans laquelle circule un gaz, ladite phase hydroalcoolique étant constituée par une dilution aqueuse de l'alcool utilisé comme solvant de ladite poudre dans des proportions telles que ladite phase liquide hydroalcoolique titre entre 20 et 70 degrés Gay-Lussac, la température de ladite phase hydroalcoolique étant comprise entre 10 et 40°C.

Le procédé selon l'invention a pour conséquence directe une réduction de la durée du trempage ultérieur et pour conséquence indirecte un gain de la stabilité chimique du grain de poudre.

EP 0 001 526 A1

- 1 -

Procédé d'élimination en milieu liquide hydroalcoolique des solvants
contenus dans les poudres propulsives en grains

La présente invention concerne un procédé d'élimination des solvants contenus dans les poudres propulsives en grains fabriquées selon le procédé dit "avec solvant", lorsque lesdits solvants sont constitués par un mélange éther-alcool.

5

Dans le présent brevet on entend par poudres en grains aussi bien les poudres se présentant sous forme de grains cylindriques que celles se présentant sous forme de bandes ou de paillettes.

- 10 Les poudres propulsives en grains fabriquées selon le procédé dit "avec solvant" sont en général soit des poudres à simple base à la nitrocellulose, soit des poudres dont au moins une partie de la matière énergétique est constituée par de la nitrocellulose, le restant de la matière énergétique étant constitué par les bases propulsives
- 15 organiques solides bien connues de l'homme de métier, telles que, par exemple, le nitrate de polyvinyle, l'acétate de cellulose, l'acétate de polyvinyle, etc... ou des mélanges de ces corps.

Dans un procédé classique de fabrication de poudre avec solvant, on opère comme suit :

20

- on procède à une déshydratation des bases énergétiques conservées en floches à l'eau au moyen d'un alcanol qui est en général l'alcool éthylique ou l'alcool isopropylique,
 - on ajoute ensuite aux bases énergétiques déshydratées un corps orga-
- 25 nique solvant desdites bases qui est en général un éther d'alkyle

- tel que par exemple l'éther éthylique et on procède au malaxage desdites bases après avoir ajouté les additifs bien connus de l'homme de l'art (notamment un stabilisant chimique de la poudre qui peut être la diphénylamine ou la nitro-2 diphénylamine),
- 5 - la pâte ainsi obtenue est alors passée à la presse à extruder et découpée,
- on procède alors à l'opération dite d'essorage qui consiste à placer les grains de poudre en étuve à une température modérée (entre la température ambiante et 40°C en général) de manière à extraire en
- 10 partie les solvants contenus dans la poudre,
- cette opération est suivie de celle dite du trempage qui consiste à tremper les grains de poudre dans de l'eau chaude de manière à chasser de la poudre les solvants non éliminés à l'essorage et notamment l'alcool,
- 15 - on termine ensuite par un séchage de la poudre en étuve et éventuellement, selon le type de poudre désirée, par des opérations dites de lissage ou de graphitage.

L'opération classique d'essorage à température ambiante ou légèrement supérieure à la température ambiante présente un inconvénient majeur : les pressions partielles de l'éther et de l'alcool étant voisines dans cette gamme de température, les deux solvants s'évaporent en même temps. On sait également que les molécules contenues en surface d'un grain s'évaporent plus facilement que celles contenues au coeur du

20 grain. Par ailleurs, l'évaporation de l'éther peut provoquer une condensation de l'eau en surface du grain, ce qui entraîne une reprecipitation de la nitrocellulose en surface, il se forme donc à la surface du grain de poudre une pellicule qui rend plus difficile la diffusion des solvants contenus au coeur du grain de poudre. C'est ce phénomène

25 qui explique la nécessité de la longue durée de l'opération dite de trempage dont les durées, en eau chaude, sont dans beaucoup de cas voisines de 150 heures.

Pendant le trempage les molécules d'éther s'oxydent et provoquent

35 l'oxydation et la détérioration du stabilisant qui a été ajouté à la poudre. Par ailleurs pendant le trempage la nitrocellulose commence à se dégrader. Ainsi la technique classique d'essorage a pour conséquen-

ce directe une augmentation de la durée de trempage (avec les manipulations supplémentaires que cela implique) et comme conséquence indirecte une diminution de la stabilité chimique de la poudre.

5 On a déjà proposé de réduire les inconvénients liés à l'essorage en remplaçant, au moins partiellement, ce dernier par une élimination en milieu aqueux des solvants contenus dans les grains de poudre. Une telle technique est par exemple décrite dans le brevet français 1 185 754. Néanmoins, cette technique, si elle présente un intérêt certain
10 sur le plan de la sécurité, ne réussit pas à résoudre les difficultés précédemment mentionnées, et les grains de poudre ainsi traités nécessitent un très long trempage en eau chaude, comme on peut le voir à la page 2 dudit brevet français 1 185 754.

15 Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients précités en proposant un nouveau procédé d'élimination des solvants contenus dans les grains de poudres propulsives fabriquées selon un procédé avec solvants dans lequel lesdits solvants sont constitués par le mélange d'un éther et d'un alcool, procédé qui assure une éli-
20 mination de l'éther de manière à éviter toute formation de pellicule en surface des grains de poudre et à permettre une réduction de la durée de trempage et par voie de conséquence une augmentation de la stabilité chimique de la poudre par une moindre dégradation de cette dernière.

25 Selon l'invention on parvient à ce résultat en procédant à une élimination sélective de l'éther contenu dans les grains de poudre par une immersion de ces derniers dans un milieu liquide hydroalcoolique dans lequel on fait barboter un gaz.

30 La demanderesse a observé qu'en procédant de la sorte on parvient à abaisser la teneur en éther dans la poudre jusqu'à la valeur souhaitée tout en conservant à cette dernière une parfaite perméabilité aux solvants. Après élimination de l'éther selon l'invention il ne reste qu'à
35 éliminer du grain de poudre l'alcool en excès, ce qui peut être fait simplement, par exemple par un trempage en eau chaude, de courte durée

par rapport à un trempage classique par lequel on veut éliminer à la fois l'alcool et l'éther résiduels.

5 Le procédé d'élimination des solvants selon l'invention a ainsi pour conséquence directe une réduction de la durée du trempage ultérieur et pour conséquence indirecte un gain de la stabilité chimique du grain de poudre, ainsi qu'une meilleure reproductibilité de la poudre grâce au fait que les conditions d'élimination des solvants peuvent être répétées de façon quasi identiques. Le procédé selon l'invention
10 permet également une réduction des manipulation intermédiaires que nécessitait un trempage classique.

Comme il a été dit plus haut, on procède à l'élimination de l'éther contenu dans les grains de poudres fabriquées selon le procédé dit
15 avec solvant, lesdits solvants étant constitués par le mélange d'un alcanol et d'un éther d'alkyle, par immersion desdits grains de poudres dans une phase liquide hydroalcoolique dans laquelle circule un gaz, ladite phase hydroalcoolique étant constituée par une dilution aqueuse de l'alcanol utilisé comme solvant de ladite poudre, dans des propor-
20 tions telles que ladite phase liquide hydroalcoolique titre entre 20 et 70 degrés Gay-Lussac, la température de ladite phase hydroalcoolique étant comprise entre 10 et 40°C. Ledit gaz peut être tout simplement l'air ou un gaz inerte bon vecteur dudit éther, comme par exemple l'azote. Il peut être avantageux, dans le cas de grosses installations
25 afin d'éliminer tout risque de détonation, de commencer l'élimination de l'éther à l'aide d'un tel gaz inerte et de finir ladite élimination soit avec ledit gaz inerte, soit plus simplement avec de l'air.

Le rapport de la masse de poudre à traiter sur la masse de la phase
30 liquide hydroalcoolique à utiliser doit être inférieur ou égal à l'unité et de préférence voisin de 1/3.

La phase liquide hydroalcoolique doit titrer entre 20 et 70 degrés Gay-Lussac et préférentiellement entre 30 et 50 degrés Gay-Lussac, sa
35 température doit être comprise entre 10 et 40°C et préférentiellement entre 15 et 25°C.

Il est important dans le procédé selon l'invention de respecter les conditions de température. En effet, la demanderesse a observé qu'en dessous de 10°C l'élimination de l'éther se fait avec difficultés et qu'au dessus de 40°C, l'alcool s'éliminant trop vite de la poudre,
5 une partie de l'éther reste bloquée dans le grain de poudre.

Selon une variante préférée de l'invention, afin de favoriser la diffusion de l'éther dans ladite phase gazeuse, on assure, en plus de la circulation dudit gaz, un brassage mécanique énergique des grains
10 de poudre immergés dans ladite phase liquide hydroalcoolique. Dans ces conditions une durée comprise entre 4 et 5 heures est en général suffisante pour atteindre une élimination quasi totale de l'éther dans les poudres de petit et moyen calibre.

15 Pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention on peut utiliser tout appareillage permettant d'assurer la circulation d'un gaz dans une phase liquide tel que par exemple un réacteur muni d'une ou plusieurs arrivées pour le gaz qui doit circuler dans la phase liquide. Selon la variante préférée de l'invention dans laquelle on veut assu-
20 rer un brassage mécanique des grains de poudre, l'appareillage est équipé d'un agitateur tel que par exemple un agitateur à ancre ou à hélice. Selon une autre version préférée de l'invention, il est également recommandé que ledit appareillage soit entouré d'une enceinte thermostatée de manière à être en mesure de bien contrôler la tempéra-
25 ture dans la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Après traitement selon l'invention, les grains de poudres peuvent soit subir un trempage de courte durée et être lissés et/ou graphités selon les techniques classiques ou encore subir un lissage-trempage en milieu
30 liquide aqueux tel que décrit dans la demande de brevet français n° 77.11938 au nom de la demanderesse avec éventuellement un graphitage ultérieur.

L'exemple qui suit, donné à titre non limitatif, illustre une mise en oeuvre particulière du procédé selon l'invention.

35

.../...

EXEMPLE :

On a traité par le procédé selon l'invention une poudre à canon dite poudre B 19 T. Il s'agit d'une poudre à simple base à la nitrocellulose, se présentant sous forme de petits cylindres de 3 mm de diamètre et de 4 mm de long percés axialement de 19 trous. La composition de cette poudre au malaxage est la suivante :

- nitrocellulose (taux d'azote 13,3%) : 100 parties en poids
- diphénylamine : 1,2 parties en poids
- sulfate de potassium : 0,8 partie en poids
- solvants (alcool éthylique et éther éthylique dans un rapport 50/50) : 100 parties en poids.

Après découpage les grains de poudre contiennent encore 21% en poids d'éther éthylique et 15% en poids d'alcool éthylique. On a partagé les grains en deux lots :

- lot A : les grains ont été "essorés" et trempés selon l'invention
- lot B : les grains ont subi un essorage et un trempage classiques.

Lot A :

On a traité 5,6 kg de poudre B 19 T dans l'appareillage représenté à la figure 1.

Cet appareillage se compose d'une enceinte thermostatée 1 constituant de par sa forme un réacteur, ladite enceinte étant alimentée par un fluide régulateur 2.

Ladite enceinte est recouverte par un couvercle 5 relié à un système d'aspiration permettant l'élimination des gaz 6. Une conduite 3 permet l'arrivée du gaz de barbotage 4. Une grille métallique 8, située au dessus du niveau de l'arrivée du gaz de barbotage, dont les trous sont d'un diamètre inférieur à la taille des grains de poudre, permet d'empêcher ces derniers de boucher l'arrivée du gaz de barbotage. La poudre et la phase liquide sont agitées au moyen de l'agitateur 7. Le volume intérieur du réacteur est de 35 litres et son diamètre interne de 30 cm.

.../....

On a opéré dans les conditions suivantes :

- masse de poudre : 5,6 kg
- solution eau/éthanol à 40° GL : 17 litres
- température : 20°C
- 5 - barbotage à l'air : débit : 6 m3/heure
- durée : 4 heures 30 minutes
- agitation : 75 tours/minute.

Après ce traitement les grains de poudre contenaient 10% en poids d'alcool éthylique et 0,10% en poids d'éther éthylique, les pourcentages étant exprimés par rapport au poids total des matières sèches.

10

Lot B

Les grains de poudre du lot B ont été essorés de façon classique à pression normale à raison de 8 heures en casier à température ambiante et de 20 heures en caisson à 30°C avec en plus une heure de refroidissement.

15

Les teneurs en solvant étaient alors les suivantes:

- alcool éthylique : 6% en poids
 - éther éthylique : 0,6% en poids
- 20 Il ressort nettement que, à teneurs d'alcools comparables, le procédé selon l'invention permet une élimination très supérieure à l'éther.

A titre de comparaison supplémentaire, on a trempé de façon classique à l'eau chaude les grains de poudre des lots A et B.

25

Lot A

On a effectué un trempage unique des grains d'une durée de 3 heures à 60°.

Les teneurs finales en solvants des grains étaient les suivantes :

- 30 - éther éthylique : 0,02% en poids
- alcool éthylique : 0,25% en poids.

Lot B

On a effectué le trempage suivant sur les poudres du lot B :

35

.../...

- 5
- | | | |
|--------------------|---|---------------------------|
| - 4 heures à 40°C | } | durée totale : 156 heures |
| - 44 heures à 60°C | | |
| - changement d'eau | | |
| - 48 heures à 60°C | | |
| - changement d'eau | | |
| - 60 heures à 60°C | | |

Les teneurs finales en solvants dans ce cas étaient les suivantes :

- 10
- | | |
|--------------------|-------------------|
| - éther éthylique | : 0,3% en poids |
| - alcool éthylique | : 0,25% en poids. |

Il apparaît que le procédé selon l'invention permet à la fois une meilleure élimination de l'éther et une réduction considérable de la durée du trempage.

- 15 Les poudres des deux lots ont été lissées à la centralite (diéthyl diphényl urée symétrique) et graphitées selon les techniques usuelles connues de l'homme de métier.

Les caractéristiques des poudres des deux lots étaient les suivantes :

- 20
- | | Lot A | Lot B |
|-------------------------------------|-------------|-------------|
| - Epreuve de stabilité à 108,5°C : | > 70 heures | > 70 heures |
| - Chauffage à 50°C pendant 42 jours | | |
| en tube Stanag (perte de diphényl- | | |
| lamine) | : 0,05 % | 0,50 % |

25 Les poudres des deux lots ont été tirées dans un canon de 30 mm, l'obus pesait 235 grammes et la charge de poudre était de 48,2 grammes.

Les résultats de tirs ont été les suivants :

30

	Lot A	Lot B
V ₂₅ (1)	800 m/s	796 m/s
P _{MAX} (2)	2 300 bars	2 300 bars

35

(1) Vitesse de l'obus à 25 mètres de la bouche du canon

(2) Pression maximale dans la culasse.

On observe ainsi qu'une poudre traitée selon l'invention donne des résultats de tir tout à fait comparables à ceux fournis par la même poudre traitée de façon classique mais que la première a une stabilité chimique supérieure à la seconde à basse température, ce qui montre

5 que la nitrocellulose a été moins dégradée dans une poudre traitée selon l'invention que dans une poudre traitée de façon classique.

Revendications de brevet

1. Procédé d'élimination des solvants contenus dans les grains de
poudres fabriquées selon le procédé dit avec solvant, lesdits solvants
5 étant constitués par le mélange d'un alcanol et d'un éther d'alkyle,
caractérisé en ce que les grains de poudre sont immergés dans une pha-
se liquide hydroalcoolique dans laquelle circule un gaz, ladite phase
hydroalcoolique étant constituée par une dilution aqueuse de l'alca-
nol utilisé comme solvant de ladite poudre dans des proportions telles
10 que ladite phase liquide hydroalcoolique titre entre 20 et 70 degrés
Gay Lussac, la température de ladite phase hydroalcoolique étant com-
prise entre 10 et 40°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport
15 de la masse de poudre à traiter sur la masse de la phase liquide hy-
droalcoolique utilisée est inférieur ou égal à l'unité.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport
de la masse de poudre à traiter sur la masse de la phase liquide hy-
20 droalcoolique utilisée est voisin de 1/3.

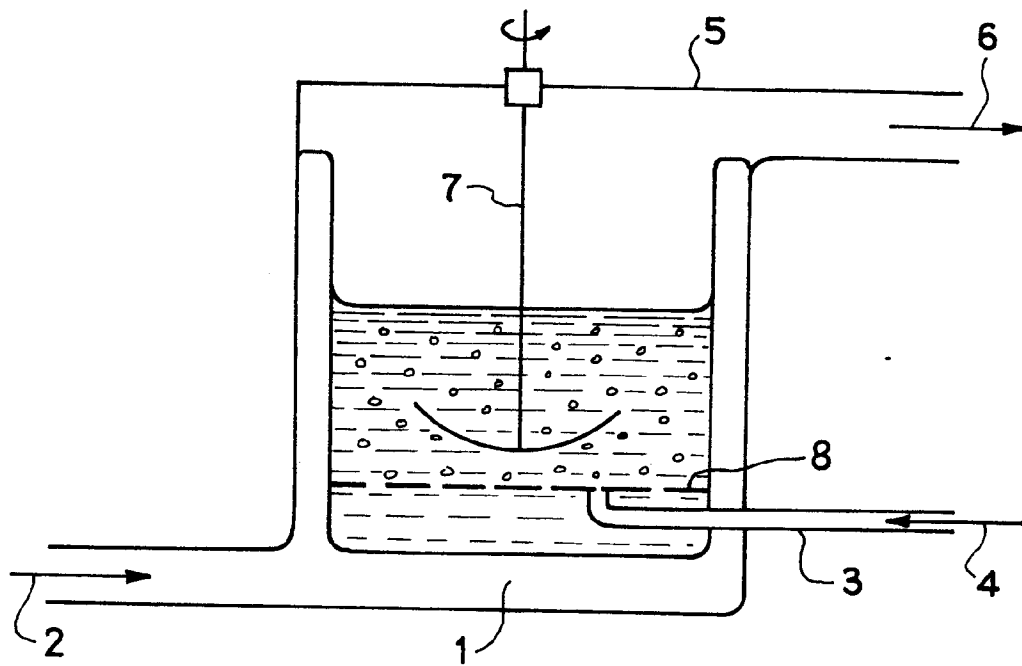
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractéri-
sé en ce que ladite phase liquide hydroalcoolique titre entre 30 et
50 degrés Gay Lussac.

25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractéri-
sé en ce que la température de ladite phase liquide hydroalcoolique est
comprise entre 15 et 25°C.

30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractéri-
sé en ce que ledit gaz est l'air.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractéri-
sé en ce que ledit gaz est un gaz inerte.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on assure un brassage mécanique énergique des grains de poudre immergés dans ladite phase liquide hydroalcoolique.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0001526
Numéro de la demande

EP 78 40 0114

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.2)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	<u>US - A - 3 622 655</u> (J.O. BONYATA et al) * Revendications 1,3,5,6; colonne 3, ligne 73 - colonne 4, ligne 5, colonne 4, lignes 59-64 *	1-3,6-8	C 06 B 21/00
	-- <u>FR - A - 2 244 731</u> (BOFORS) * Revendications 1,3 *	1	
	--		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.2)
A	<u>US - A - 2 691 800</u> (F.R. SEAVEY)		
A	<u>FR - A - 1 185 754</u> (ETAT FRANCAIS) -----		C 06 B 21/00
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
			&: membre de la même famille, document correspondant
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 04-01-1979	Examineur VAN MOER