

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 288 505 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:

17.06.1998 Patentblatt 1998/25

(51) Int Cl.⁶: **C06B 21/00**, B29B 7/56

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP87/00585

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
11.03.1992 Patentblatt 1992/11

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 88/02743 (21.04.1988 Gazette 1988/09)

(21) Anmeldenummer: **87906819.5**

(22) Anmeldetag: **08.10.1987**

(54) VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON TREIBLADUNGSPULVER

PROCESS FOR MANUFACTURING POWDER FOR PROPULSIVE CHARGES

PROCEDE POUR FABRIQUER DE LA POUDRE DE CHARGE PROPULSIVE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(30) Priorität: **16.10.1986 DE 3635296**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.1988 Patentblatt 1988/44

(73) Patentinhaber: **WNC-NITROCHEMIE GMBH**
D-84544 Aschau (DE)

(72) Erfinder:

- **NIEDERMEIER, Günther**
D-8261 Ampfing (DE)
- **PAUSCH, Helmut**
D-8264 Waldkraiburg (DE)
- **MIEHLING, Wolfgang**
D-8260 Mühldorf am Inn (DE)
- **KNOBLOCH, Jürgen**
D-8264 Waldkraiburg (DE)

- **HELMICH, Wolfgang**
D-8264 Waldkraiburg (DE)

(74) Vertreter: **Lieck, Hans-Peter, Dipl.-Ing.**
Lieck & Partner
Widenmayerstrasse 36
80538 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 148 966	CH-A- 317 908
CH-A- 391 281	FR-A- 1 596 363
FR-A- 2 295 932	GB-A- 838 865
GB-A- 2 047 674	US-A- 2 384 521
US-A- 3 548 742	

- **Chemie und Technologie der Explosivstoffe, Dr. Tadeusz Urbanski, Band III, Leipzig 1964, S. 481-482 und 493-494**

EP 0 288 505 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Treibladungspulver, insbesondere von zweibasiertem POL-Pulver, bei welchem feuchte, insbesondere wasserfeuchte Pulverrohmasse durch Kneten bei erhöhter Temperatur homogenisiert und gelatinisiert wird, anschließend die gelatinisierte Masse granuliert und dann das Granulat durch Pressen in Pulverstränge überführt wird, die durch Schneiden und ggf. eine Endbehandlung zum fertigen Pulver verarbeitet werden.

Es ist üblich, die Pulverrohmasse zum Homogenisieren und Gelatinisieren bzw. Plastifizieren mittels Kalandrierwalzen zu kneten. Dies ist jedoch nicht kontinuierlich, sondern nur chargenweise möglich. Auf einer der beiden Walzen des Kalenders entsteht ein Fell, das erst zu Ende geknetet und dann vollständig abgenommen werden muß, bevor neue Pulverrohmasse zugeführt werden kann.

Es ist auch bekannt, den Knetvorgang kontinuierlich zu führen, und zwar mittels eines Extruders, der Knetelemente enthält. Hierbei kann sich ggf. sogar innerhalb des gleichen Extruders der Preßvorgang nahtlos anschließen. Die Pulverrohmasse wird also in einem Zuge in Pulverstränge überführt. Es ist jedoch schwierig, den Extruder mit insbesondere wasserfeuchter Rohmasse in der richtigen Dosierung zu beschicken. Besonders kritisch ist es jedoch, daß die Pulvermasse beim Kneten im Extruder in einem geschlossenen Raum hohen thermischen und mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt wird. Dies bedeutet ein erhebliches Sicherheitsrisiko. Bei einer Selbstentzündung kommt es zwangsläufig zur Explosion.

Schließlich ist der Vorschlag bekanntgeworden (FR-A-1596363), wasserfeuchte Pulverrohmasse in einer sog. Verdampferschnecke zu homogenisieren und gelatinisieren. Hierbei handelt es sich um eine an sich in der Kautschuk- und Kunststoffindustrie für Verdampfungsaufgaben eingesetzte Maschine, welche in einem nach oben zumindest teilweise offenen Trog mindestens eine, in der Regel jedoch mehrere und dann miteinander kämmende, drehbare Schnecken aufweist. In dieser Maschine wird die Pulverrohmasse in den Spalten zwischen den Schneckengängen sowie zwischen den Schnecken und der Gehäuseinnenwand kontinuierlich geknetet und weiter gefördert. Nahezu ebenso wie in einem geschlossenen Extruder besteht jedoch eine erhebliche Explosionsgefahr, weil auch bei dieser Maschine jedenfalls im Betrieb geschlossene Räume vorhanden sind, nämlich die Räume zwischen der oder den Schnecken und der Gehäuseinnenwand, die nach Außen durch die verarbeitete Masse selbst abgeschlossen sind. Außerdem ist das kontinuierliche Abführen des fertigen Pulvers sehr kompliziert, weil sich in der Verdampferschnecke, anders als bei einem Walzwerk, kein Fell ausbildet, das von einer Walze oder an einer Stelle abgenommen werden könnte. In der FR-A-1596363 ist über das Abführen nichts gesagt, außer daß man die

Verdampferschnecke in einem Endabschnitt wie einen geschlossenen Extruder ausbilden könne, was dann aber die Explosionsgefährdung noch erhöhen würde.

Dementsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, welches sich einerseits kontinuierlich, andererseits aber in sehr betriebssicherer Weise durchführen läßt.

Ausgehend von dem eingangs genannten Verfahren ist diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zum Kneten eine offene, mit Friktion betreibbare Scherwalze verwendet wird, wobei im Bereich des einen Stirnendes der Scherwalze die Pulverrohmasse kontinuierlich zugegeben und am anderen Stirnende von der einen der beiden Walzen der Scherwalze ein Fell der gelatinisierten Masse kontinuierlich abgenommen wird; vorteilhafte Ausgestaltungen dieses Verfahrens gehen aus den Unteransprüchen hervor.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird zum Kneten eine offene, als solche an sich bekannte Scherwalze verwendet. Auf dieser läuft der Knetvorgang kontinuierlich ab. Die Pulverrohmasse wird im Bereich des einen Stirnendes der Scherwalze kontinuierlich zugegeben und dann im Zuge der Knetung allmählich zum anderen Stirnende der Scherwalze transportiert. Hierbei entsteht auf der einen der beiden Walzen der Scherwalze ein Fell, das am anderen Stirnende z.B. durch fortlaufendes Abschneiden eines Streifens kontinuierlich abgenommen werden kann. Da die Scherwalze offen ist, kann es im Falle einer Selbstentzündung der Pulvermasse höchstens zum Abbrennen des Fells, nicht jedoch zur Explosion kommen. Dosierungsschwierigkeiten beim Beschicken der Scherwalze insbesondere mit wasserfeuchter Pulverrohmasse gibt es ebenfalls nicht. Der Knetvorgang läuft trotzdem kontinuierlich ab. Dies ermöglicht eine Fernbedienung und -beobachtung, was ebenfalls die Sicherheit der Verarbeitung bedeutend erhöht. Schließlich bereitet das Abführen des Wassers aus der in der Scherwalze gekneteten Rohmasse, im Gegensatz zu einer Knetung im geschlossenen Extruder, keinerlei Schwierigkeiten.

Vorzugsweise wird man gemäß Anspruch 2 den Granuliertvorgang unmittelbar an den Knetvorgang anschließen. Dies kann z.B. in der Weise geschehen, daß mittels eines Granulierkopfes am Abnahmeende der Scherwalze unmittelbar aus dem dort ankommenden Fell Granulat herausgestanzt und abtransportiert wird.

Zum Pressen des Granulats verwendet man in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise einen Extruder. In diesem kann das entstehende Granulat fortlaufend eingegeben werden. Dann hat man eine Fertigung, die von der Zugabe der Pulverrohmasse bis zum Entstehen der Pulverstränge gänzlich kontinuierlich abläuft. Da in dem für die Pressung verwendeten Extruder keine Knetung mit ihrer hohen thermischen und mechanischen Belastung der Pulvermasse stattzufinden braucht oder auch nicht stattfinden sollte, gibt es auch hier keine ungewöhnlichen Sicher-

heitsprobleme. Besonders günstig ist es hierbei, daß das entstehende Granulat dem Extruder direkt von der Scherwalze in noch warmen Zustand zugeführt werden kann. Da dann keine langen Aufwärmzonen im Extruder notwendig sind, kann diese sehr kurz sein. Entsprechend klein ist die Menge des jeweils im Extruder eingeschlossenen Treibladungspulvers, was für die Sicherheit günstig ist. Außerdem sinken die für die Aufheizung des Extruders notwendigen Energiekosten. Schließlich ist warmes Pulver plastischer und verformt sich bei mechanischer Belastung leichter. Deshalb ist mit dem warmen Pulver die Deflagrationsgefahr bei der mechanischen Belastung im Extruder geringer.

Stellt man das Pulver im sog. Semi-Solvent-Prozeß her, wird man bei Anwendung der Erfindung dem warmen Granulat von der Scherwalze im Extruder Lösungsmittel hinzudosieren. Bei der Herstellung von dreibasigem Pulver wird man an dieser Stelle auch das Nitroguanidin hinzugeben. Das Granulat wird durch das Lösungsmittel angeteigt und Nitroguanidin in diesen Teig eingearbeitet.

Es empfiehlt sich, insbesondere bei Verwendung eines Extruders zum Pressen, das Verfahren an der Scherwalze gemäß Anspruch 5 so zu führen, daß das gelatierte Fell beim Abnehmen von der Scherwalze praktisch trocken ist. Dann ist nicht nur das Granulieren besonders einfach, sondern es gibt auch keine Probleme beim Beschikken des Extruders und mit dem Abführen von Wasser aus dem Extruder.

Je weiter die Gelatinierung der Pulverrohmasse auf der Scherwalze fortgeschritten ist, um so besser haftet das Fell auf der einen Walze und um so schlechter ist der Weitertransport. Durch die Weiterbildung des Verfahrens nach Anspruch 6 wird dieser Effekt kompensiert. Durch die Temperaturniedrigung wird die Haftung des Fells an der Walze verringert und somit die Transportgeschwindigkeit gesteigert. Das Temperaturgefälle kann bis zu 40 °C betragen.

Insgesamt läßt sich nach den Lehren der Erfindung, Treibladungspulver in praktisch idealer Weise herstellen. Das Verfahren kann vollständig kontinuierlich ablaufen, läßt sich in der Durchführung fernsteuern und beobachten, ist weit überdurchschnittlich sicher, auch weil sich auf der Scherwalze jeweils immer nur eine relativ kleine Produktmenge befindet, und führt schließlich noch zu einer besonders hohen Pulverqualität, insbesondere hinsichtlich der Stabilität.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren mit weiteren vorteilhaften Einzelheiten anhand einer Zeichnung noch näher erläutert. Die einzige Figur der Zeichnung zeigt schematisch eine Scherwalze bzw. ein Scherwalzen-Werk und einen nachgeschalteten Extruder zum Herstellen von zweibasigem POL-Pulver, d.h. Pulver, das im lösemittelreien Prozess hergestellt wird.

Die an sich bekannte Scherwalze bzw. das Scherwalzenwerk 1 umfaßt zwei horizontal nebeneinander angeordnete Walzen 2 und 3, die gegenläufig in Richtung der Pfeile 4 angetrieben werden. Jede Walze 2 und

3 hat ihren eigenen Antrieb, der eine stufenlose Drehzahlregelung erlaubt, so daß das Arbeiten mit Friktion über den gesamten Drehzahlbereich möglich ist. Es kommen hydrostatische Antriebe für den explosionsgefährdeten Bereich zum Einsatz.

Die in der Figur hintere Walze 2 wird hydraulisch gegen die vordere Walze 3 angestellt. Der Walzenspalt ist über die vordere Walze 3 auf eine Weite zwischen 0,5 und 5 mm einstellbar. Beide Walzen 2 und 3 können mittels eines Wärmeträgers von innen auf eine Temperatur zwischen 20 und 120 °C temperiert werden.

Die Walzen 2 und 3 sind beide jeweils mit spiralförmig verlaufenden Schernuten 5 versehen, die eine produktspezifische Geometrie haben, die in Nutbreite, Nuttiefe, Steigungswinkel und Anzahl der Schernuten zum Ausdruck kommt. Die Schernuten 5 sind so angelegt, daß das bearbeitete Produkt kontinuierlich von dem in der Figur vorderen Stirnende, dem Abgabeende 6, zum hinteren Abgabeende 7 transportiert wird.

Über dem Abgabeende 6 ist ein Dosierwerk 9 angeordnet, aus welchem wasserfeuchte Pulverrohmasse zur Herstellung von zweibasigem POL-Pulver, die eine Feuchte von ca. 30 % hat, auf die Scherwalze gegeben wird. Dort wird die Pulverrohmasse im Walzenspalt geknetet. Es bildet sich auf der vorderen Walze 3 ein Fell aus Pulverrohmasse über die gesamte Walzenlänge. Mittels des Wärmeträgers werden die beiden Walzen auf einer erhöhten Temperatur gehalten. Über dem Walzenspalt sammelt sich ein gekneteter Produktvorrat an, aus dem das Wasser herausgepreßt wird. Aufgrund der intensiven Knet- und Transport-Wirkung der Scherwalze 2, 3 zeigt sich schon nach dem Durchwandern von etwa einem Drittel der Walzenlänge der Beginn der Gelatinierung mit einer Grau-Weißfärbung der Pulvermasse an. Nach zwei Dritteln der Walzenlänge hat sich das Massefell bereits in einen dunklen Grauton verfärbt. Am Abgabeende 7 schließlich ist das Massefell durchgelatinisiert und erscheint transparent schwarz. Die Temperatur, die Spaltweite des Walzenspaltes und damit auch der Spaltdruck und die Drehzahlen der beiden Walzen 2 und 3 sind so gewählt, daß das gelatierte Pulverfell am Abgabeende noch eine Restfeuchte von ca. 1 % hat.

Typischerweise liegt die Temperatur der beiden Walzen zwischen 70 und 110 °C. Die Temperatur der hinteren Walze wird um einige Grade niedriger als die der vorderen gehalten. Dadurch haftet das Fell an der vorderen Walze. Vorteilhaft ist die Beheizung der beiden Walzen derart, daß sich in axialer Richtung ein Temperaturgefälle mit Abfall der Temperatur zum Abgabeende 7 hin ergibt. Der Temperaturunterschied zwischen Abgabeende 6 und Abgabeende 7 wird dabei so gewählt, daß das Fell überall in etwa mit gleicher Geschwindigkeit weitertransportiert wird. Ein typischer Wert für die Temperaturdifferenz ist 30 °C. Die Drehzahl der Walzen sollten zwischen 30 und 70 Upm betragen, wobei die vordere Walze, auf der sich das Fell befindet, die höhere Drehzahl hat. Eine geeignete Steilheit der Schernuten 5 beträgt zwischen 30 bis 60 ° gegen die Walzenachse.

Es ist nicht notwendig, daß die Schernuten über die gesamte Länge der Scherwalze die gleiche Steilheit haben. So kann es vorteilhaft sein, die Steilheit der Schernuten in der Nähe des Abgabeendes 6 kleiner als in der Nähe des Abgabeendes 7 zu machen, um damit hinter dem Abgabeende zunächst eine relativ größere Verweilzeit des Felles zu erzielen, die ein gutes Abquetschen des Wassers ermöglicht. Die Tiefe der Schernuten beträgt zweckmäßigerweise zwischen 0,4 und 2,5 mm. Insgesamt sollte die Verweilzeit der Pulverrohmasse auf der Scherwalze zwischen 3 und 8 Minuten betragen.

Um die Haftung des Felles an der vorderen Walze zu unterstützen, sollte diese eine bestimmte Oberflächenrauigkeit haben. Dies kann durch Beschichten der Walzenoberfläche oder durch Schärfen erreicht werden. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, die vordere Walze der Scherwalze stärker zu schärfen, als es bei den sonst in der Pulverfertigung verwendeten Kalandrier-Walzen üblich ist. Das Schärfen geschieht beispielsweise in der Weise, daß ein- bis dreinormale Salzsäure auf die Walzenoberfläche bei 50 bis 100 °C aufgetragen wird. Hierbei läuft die Walze mit langsamer Umdrehungszahl. Wenn die Salzsäure verdampft ist, wird die Walzenoberfläche mit Wasser abgewaschen. Bei dieser Behandlung ist die geeignete Oberflächenrauigkeit erreicht.

In der Figur nicht erkennbar befindet sich unterhalb der beiden Walzen 2 und 3 am Abgabeende 7 ein Granulieraggregat, mittels welchem die am Abgabeende 7 kontinuierlich nachkommende, gelatinisierte Pulvermasse in einem Arbeitsgang kontinuierlich von der Walze 3 abgenommen und im gleichen Arbeitsgang granuliert wird.

Das noch warme Granulat 8 fällt in den Aufnahmetrichter 11 eines Extruders 10, in welchem das Granulat durch eine Matrize 12 zu Pulversträngen verpreßt wird. Der Extruder 10 hat im inneren nur eine Förderschnecke 13 und keine Knetelemente. Der Extruder ist nur schematisch gezeigt; in der Praxis kann es sich durchaus um einen Zweiwellenextruder handeln. Die aus der Matrize bzw. Formgebungsdüse 12 kontinuierlich austretenden Pulverstränge werden in nicht weitergezeigter Weise per Laufband in einen Schneidraum transportiert und dort kontinuierlich zum eigentlichen Pulver geschnitten, das dann ggf. noch einer Nachbehandlung unterzogen wird. Der Extruder sollte eine Länge von mindestens 20 cm haben und heiz- sowie kühlbar sein.

Auf der Scherwalze 1 befinden sich immer nur 2-3 Kg Pulvermasse. Dies ist sehr günstig für die Sicherheit. Außerdem sind die beiden Walzen 2 und 3 selbstreinigend, so daß ein rascher Produktwechsel möglich ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Treibladungspulver, insbesondere von zweibasigem POL-Pulver, bei

welchem feuchte, insbesondere wasserfeuchte Pulverrohmasse durch Kneten bei erhöhter Temperatur homogenisiert und gelatinisiert wird, anschließend die gelatinisierte Masse granuliert und dann das Granulat durch Pressen in Pulverstränge überführt wird, die durch Schneiden und ggf. eine Endbehandlung zum fertigen Pulver verarbeitet werden,

dadurch gekennzeichnet,

daß zum Kneten eine offene, mit Friktion betreibbare Scherwalze verwendet wird, wobei im Bereich des einen Stirnendes der Scherwalze die Pulverrohmasse kontinuierlich zugegeben und am anderen Stirnende von der einen der beiden Walzen der Scherwalze ein Fell der gelatinisierten Masse kontinuierlich abgenommen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die gelatinisierte Masse beim Abnehmen kontinuierlich granuliert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Pressen des Granulats einen ohne Knetwirkung arbeitenden Extruder verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das entstehende Granulat im noch warmen Zustand unmittelbar dem Extruder zuführt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur, die Spaltweite und/oder die Drehzahlen der Scherwalze so einstellt, daß die gelatinisierte Masse beim Abnehmen einen Restwassergehalt von weniger als 3 %, vorzugsweise von ca. 1 % hat.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Scherwalze so erwärmt, daß sich in axialer Richtung ein Temperaturgefälle ergibt, wobei die Temperatur zum Abnahme-Stirnende der Scherwalze hin abfällt.

Claims

1. Process for the preparation of propellant charge powder, in particular dibasic powder prepared without solvents, in which raw powder mixture which is moist, in particular moist with water, is homogenised and gelatinised by kneading at an elevated temperature and the gelatinised mass is then granulated and the granulate is moulded into powder strands which are worked up into the powder proper

- by cutting and optionally an end treatment, characterised in that kneading is carried out by means of an open set of shearing rollers operable with friction, near the one end of which the raw powder mixture is continuously supplied and at the other end of which a sheet of gelatinised mass is continuously removed from one of the shearing rollers.
2. Process according to Claim 1, characterised in that the gelatinised mass is continuously granulated as it is removed.
 3. Process according to Claim 1 or 2, characterised in that an extruder operating without a kneading action is used for moulding the granulate.
 4. Process according to Claim 3, characterised in that the granulate in process of formation is directly transferred to the extruder while still hot.
 5. Process according to one of the Claims 1 to 4, characterised in that the temperature, in width of the nip and/or the speed of rotation of the shearing rollers are so adjusted that the gelatinised mass has a residual water content of less than 3%, preferably about 1%, when the product is removed.
 6. Process according to one of the Claims 1 to 5, characterised in that the shearing rollers are heated in such a manner that a temperature gradient is obtained in the axial direction, the temperature gradient decreasing towards the discharge end of the shearing rollers.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on granule la masse gélatinifiée de façon continue lors de son enlèvement.
 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise une extrudeuse fonctionnant sans action de pétrissage, pour la compression du granulat.
 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on amène directement à l'extrudeuse le granulat produit, encore à l'état chaud.
 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on règle la température, la largeur d'écartement et/ou le nombre de tours du cylindre de cisaillement de telle sorte que la masse gélatinifiée possède, lors de son enlèvement, une teneur en eau résiduelle de moins de 3%, de préférence d'environ 1%.
 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on chauffe le cylindre de cisaillement de telle sorte qu'il en résulte une chute de la température dans le sens axial, celle-ci baissant en direction de l'extrémité frontale d'évacuation du cylindre de cisaillement.

Revendications

1. Procédé pour fabriquer de la poudre de charge propulsive, en particulier de la poudre POL bibasique, dans lequel une masse brute de poudre, humide et en particulier imprégnée d'eau, est homogénéisée et gélatinifiée par pétrissage à une température plus élevée, puis la masse gélatinifiée est granulée et le granulé est réduit par compression en cordons de poudre qui sont transformée en poudre finie par découpage et, le cas échéant, par un traitement final, caractérisé en ce qu'un cylindre de cisaillement ouvert et actionnable avec friction est utilisé pour le pétrissage, la masse brute de poudre étant ajoutée de façon continue dans la zone de l'une des extrémités frontales du cylindre de cisaillement et une peau de la masse gélatinifiée étant enlevée de façon continue, à l'autre extrémité frontale de l'un des deux cylindres du cylindre de cisaillement.

