

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 446 085 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

- 49 Date de publication de fascicule du brevet: **12.07.95** 51 Int. Cl.⁸: **C06B 21/00**, C06B 45/24,
C06B 45/02
- 21 Numéro de dépôt: **91400319.9**
- 22 Date de dépôt: **11.02.91**

- 54 **Procédé de fabrication de chargements propulsifs fragmentables résistant à la température, poudres constitutives et chargements ainsi obtenus.**

30 Priorité: **21.02.90 FR 9002092**

43 Date de publication de la demande:
11.09.91 Bulletin 91/37

45 Mention de la délivrance du brevet:
12.07.95 Bulletin 95/28

84 Etats contractants désignés:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

56 Documents cités:

EP-A- 0 010 009	FR-A- 2 166 614
FR-A- 2 587 328	GB-A- 616 453
GB-A- 2 128 177	US-A- 3 154 448
US-A- 3 655 836	

73 Titulaire: **SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS**
12, quai Henri IV
F-75181 Paris Cédex 04 (FR)

72 Inventeur: **Boileau, Jacques**
15, rue des Lions-Saint-Paul
F-75004 Paris (FR)
Inventeur: **Leneveu, Louis**
31, rue Charles Legoffic
F-29150 Chateaulin (FR)

74 Mandataire: **Pech, Bernard et al**
SNPE - Service Propriété Industrielle
12, Ouai Henri IV
F-75181 Paris Cédex 04 (FR)

EP 0 446 085 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention se rapporte au domaine des chargements propulsifs pour armes à tube de petit et moyen calibre. Plus précisément l'invention concerne un procédé de fabrication de chargements propulsifs fragmentables résistant à la température ainsi que les poudres et chargements obtenus par ce procédé.

Dans le but de disposer du maximum d'énergie propulsive dans les munitions pour armes à tube de petit et moyen calibre, on cherche à augmenter la densité du chargement en l'agglomérant. Au moment de la combustion un tel chargement aggloméré doit, sous l'effet de la montée en pression, se fragmenter pour redonner les grains constitutifs de la poudre de départ et brûler comme un chargement en vrac. Les chargements agglomérés se révèlent particulièrement intéressants dans le cas où, toujours pour disposer du maximum d'énergie, on cherche en plus à s'affranchir de la douille pour obtenir des munitions dites "télescopées" comme décrites par exemple dans le brevet français 2 357 854.

Fondamentalement un chargement fragmentable est obtenu par compression de grains de poudre propulsive.

Cette compression est en général effectuée sur des grains de poudre imprégnés par un plastifiant de la nitrocellulose ou par un liant réticulable comme décrit par exemple dans les brevets US 3 655 836 ou FR 2 374 278.

Néanmoins pour des questions de faisabilité industrielle on préfère éviter les plastifiants ou les liants liquides et par ailleurs, dans le but d'accroître l'énergie du chargement, on cherche à utiliser des liants énergétiques. Ce double impératif a conduit l'homme de métier à s'orienter vers une compression à chaud des grains de poudre en présence d'un liant thermoplastique énergétique. Un liant thermoplastique énergétique particulièrement intéressant se trouve être le nitrate de polyvinyle. Il existe deux possibilités d'utilisation de ce liant en vue de la fabrication de chargements propulsifs agglomérés fragmentables. Une première possibilité, décrite par exemple dans le brevet français 2 411 817, consiste à effectuer à chaud la compression d'un mélange de grains de poudre et de grains de composition liante à base de nitrate de polyvinyle. Une seconde possibilité, décrite par exemple dans le brevet français 2 436 766, consiste à effectuer à chaud la compression de grains de poudre enrobés par une pellicule à base de nitrate de polyvinyle.

L'enrobage des grains de poudre se fait par une opération d'enrobage au cours de laquelle on pulvérise sur les grains de poudre une solution de nitrate de polyvinyle dans un solvant volatil.

Les chargements fragmentables obtenus à partir de poudre propulsive comprimée en présence de nitrate de polyvinyle sont effectivement énergétiques et se fragmentent très bien au moment du tir mais ils présentent une limite d'utilisation liée à la mauvaise tenue en température du nitrate de polyvinyle qui se ramollit à partir de 70 °C. Or de nombreuses munitions actuelles ont des spécifications d'utilisation qui exigent une bonne tenue mécanique au moins jusqu'à 100 °C.

Il existe donc à l'heure actuelle un réel besoin en chargements propulsifs fragmentables qui présentent les mêmes propriétés balistiques que les chargements connus obtenus à partir de poudre propulsive en grains et de nitrate de polyvinyle mais qui soient plus résistants en température.

Le but de l'invention est précisément de proposer de tels chargements propulsifs fragmentables ainsi qu'un procédé de fabrication de ces chargements.

L'invention concerne donc un procédé de fabrication de chargements propulsifs fragmentables pour munitions sans douille à partir de poudre propulsive en grains, caractérisé en ce que dans une première étape lesdits grains de poudre subissent d'abord une opération d'enrobage au cours de laquelle on pulvérise sur les grains de poudre un mélange contenant au moins un dinitropolystyrène, un stabilisant et un dérivé de l'alcool polyvinylique choisi dans le groupe constitué par le nitrate de polyvinyle et l'acétate de polyvinyle, ledit mélange étant en solution dans un milieu solvant, et en ce que, après évaporation dudit milieu solvant, dans une seconde étape on comprime les grains de poudre ainsi obtenus à une température comprise entre 100 °C et 140 °C.

Selon une réalisation préférée de l'invention le rapport pondéral entre le dinitropolystyrène et l'ensemble dinitropolystyrène-dérivé de l'alcool polyvinylique est compris entre 25 % et 75 %.

Selon une première variante, une partie du dérivé de l'alcool polyvinylique est remplacée par de l'acétate de cellulose.

Selon une seconde variante, ledit milieu solvant comprend au moins un solvant du dinitropolystyrène choisi dans le groupe constitué par la cyclohexanone, les tétraalkylurées comme la tétraméthylurée, le nitrobenzène, la butyrolactone et la tétraméthylène sulfone.

L'invention concerne également les chargements propulsifs fragmentables pour munitions sans douille obtenus par le procédé selon l'invention.

L'invention concerne en particulier les chargements dans lesquels la poudre propulsive en grains est une poudre à simple base à la nitrocellulose.

Enfin l'invention concerne également les grains de poudre propulsive obtenus à l'issue de la première étape du procédé selon l'invention qui sont caractérisés en ce que lesdits grains sont enrobés par une pellicule d'un mélange contenant au moins un dinitropolystyrène, un stabilisant et un dérivé de l'alcool polyvinylique choisi dans le groupe constitué par le nitrate de polyvinyle et l'acétate de polyvinyle.

On donne ci-après une description détaillée de l'invention.

Le procédé selon l'invention consiste donc dans une première étape à enrober des grains de poudre propulsive par une pellicule d'un matériau thermoplastique énergétique et dans une seconde étape à comprimer à chaud les grains de poudre ainsi enrobés.

Comme poudre propulsive on peut utiliser dans le cadre de la présente invention la plupart des poudres propulsives connues de l'homme de métier. On peut ainsi en particulier utiliser les poudres à simple base à la nitrocellulose ou les poudres dites "composites" constituées principalement par une nitramine comme l'hexogène ou l'octogène et par un liant organique tel qu'un polyuréthane, un polyester, un acétobutyrate de cellulose seul ou en mélange avec de la nitrocellulose et de l'acétate de triéthylcitrate.

On peut également dans le cadre de la présente invention utiliser des poudres contenant de la nitroglycérine ou plus généralement une huile nitrée comme les poudres dites à "double base" constituées par un mélange de nitrocellulose et de nitroglycérine ou les poudres dites "multibases" constituées par de la nitrocellulose, de la nitroglycérine et par un ou plusieurs composés énergétiques nitrés comme la nitroguanidine, l'hexogène, l'octogène, la pentrite, le dinitroglycolurile, etc...

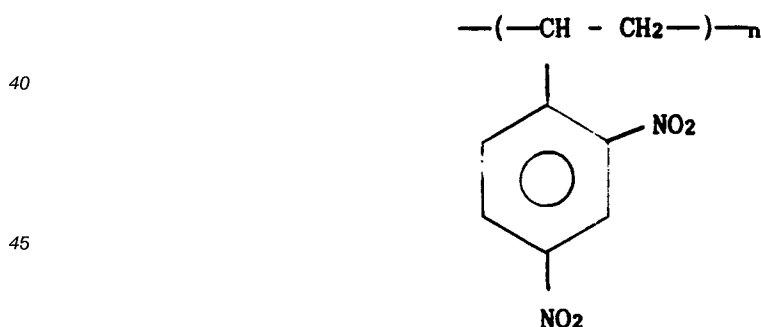
Toutefois, pour ces poudres la demanderesse déconseille l'utilisation de poudres à fort taux de nitroglycérine pour éviter les risques de migration dans le temps de la nitroglycérine dans la pellicule d'enrobage des grains de poudre, phénomène qui risque de perturber la fragmentation du chargement au moment du tir. Dans la pratique la demanderesse recommande de ne pas utiliser de poudres dont la teneur en nitroglycérine ou en huile nitrée est supérieure à 25 % en poids.

Pour la plupart des chargements destinés aux armes de petit et moyen calibre on utilisera habituellement les poudres à simple base à la nitrocellulose.

La géométrie du grain de poudre dépendra des dimensions et des propriétés voulues pour le chargement fragmentable.

Les grains de poudre, lissés ou non lissés, sont donc enrobés par une pellicule d'un matériau thermoplastique énergétique. Selon l'invention ce matériau est, de manière caractéristique, constitué par le mélange d'au moins un dinitropolystyrène, d'un stabilisant, et d'un dérivé de l'alcool polyvinylique choisi dans le groupe constitué par le nitrate de polyvinyle et l'acétate de polyvinyle. Selon l'invention le rapport pondéral entre le dinitropolystyrène et l'ensemble constitué par le dinitropolystyrène et le ou les dérivés de l'alcool polyvinylique doit être compris entre 25 % et 75 %.

Le dinitropolystyrène est un polymère organique de formule



dans laquelle les symboles C, H, O, N représentent respectivement le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote et n représente un nombre entier.

Dans le cadre de la présente invention on peut utiliser des dinitropolystyrènes de différentes masses moléculaires mais on préférera ceux dont la température de ramollissement est supérieure à 260 °C.

Cette condition est réalisée avec les dinitropolystyrènes dont la masse moléculaire est voisine de 500 000, ce qui correspond à un indice de polymérisation n voisin de 2 000.

Le dinitropolystyrène est avantageusement obtenu par nitration du polystyrène selon les techniques décrites, par exemple, dans les ouvrages suivants : Mémorial des Poudres, volume 35, 1953, pages 41 à 50 (Boileau, Pujo, Lang), Encyclopedia of Explosives and Relative Items, volume 8, 1978, pages 143-144, ou

encore dans le brevet US 3 715 323.

Comme stabilisant du mélange on peut utiliser les stabilisants traditionnels des composés nitrés comme la diphénylamine ou la nitro-2 diphénylamine, néanmoins le stabilisant préféré est la nitro-2 diphénylamine. Ce stabilisant sera présent dans le mélange à raison d'environ 2 % en poids du poids total de l'ensemble dinitropolystyrène et dérivés de l'alcool polyvinylique.

Le mélange enrobant les grains de poudre contient donc au moins un dérivé de l'alcool polyvinylique choisi dans le groupe constitué par le nitrate de polyvinyle et l'acétate de polyvinyle. Il peut contenir simultanément ces deux dérivés. Selon une variante de réalisation de l'invention une partie des dérivés de l'alcool polyvinylique peut être remplacée par de l'acétate de cellulose mais, et il s'agit là d'une condition importante de mise en oeuvre de l'invention, l'acétate de cellulose ne peut pas remplacer en totalité les dérivés de l'alcool polyvinylique. Les dérivés de l'alcool polyvinylique, nitrate de polyvinyle et/ou acétate de polyvinyle, doivent représenter au moins un tiers en poids du poids total de l'ensemble acétate de cellulose + dérivés de l'alcool polyvinylique.

En cas de remplacement partiel des dérivés de l'alcool polyvinylique par de l'acétate de cellulose, la condition générale relative à la composition pondérale du mélange d'enrobage demeure en se généralisant de la manière suivante :

$$25 \% \leq \frac{[\text{DNPS}]}{[\text{DNPS}] + [\text{NPV}] + [\text{AcPV}] + [\text{AcCELL}]} \leq 75 \%$$

[DNPS] = poids de dinitropolystyrène
 [NPV] = poids de nitrate de polyvinyle
 [AcPV] = poids d'acétate de polyvinyle
 [AcCELL] = poids d'acétate de cellulose,
 avec pour mémoire :

$$\frac{[\text{NPV}] + [\text{AcPV}]}{[\text{NPV}] + [\text{AcPV}] + [\text{AcCELL}]} \geq 1/3$$

L'enrobage proprement dit des grains de poudre se fait au cours d'une opération d'enrobage durant laquelle on pulvérise sur les grains de poudre le mélange d'enrobage mis en solution dans un milieu solvant.

Le milieu solvant comprend au moins un solvant du dinitropolystyrène choisi dans le groupe constitué par la cyclohexanone, la tétraméthylurée, le nitrobenzène, la butyrolactone et la tétraméthylène sulfone encore connue sous la marque de commerce SULFOLANE® , de manière à assurer une bonne dissolution du dinitropolystyrène. Les solvants préférés du dinitropolystyrène dans le cadre de l'invention sont la cyclohexanone, la tétraméthylurée et la tétraméthylène sulfone.

Selon une variante de réalisation de l'invention, ledit solvant est utilisé en mélange avec un solvant auxiliaire qui est un bon solvant des dérivés de l'alcool polyvinylique et de l'acétate de cellulose. L'acétone est un solvant auxiliaire préféré dans le cadre de la présente invention. Cette solution offre en outre l'avantage de ne pas trop abaisser le potentiel de la poudre par l'opération d'enrobage.

La quantité de matériau d'enrobage déposé sur les grains de poudre doit représenter environ deux pour cents du poids de la poudre. Ce dépôt est effectué par pulvérisation de la solution de matériau d'enrobage sur les grains de poudre, par exemple dans un drageoir tournant comme pour une opération classique de lissage. Après pulvérisation de la solution, on assure l'élimination du milieu solvant par essorage à l'air éventuellement complété par un séchage en étuve, à pression atmosphérique ou sous vide.

Les grains de poudre ainsi enrobés sont alors comprimés à la forme et aux dimensions du chargement fragmentable désiré. Cette compression est avantageusement effectuée à une température comprise entre 100 °C et 140 °C. Une pression voisine de 100 bars, soit 10⁷ Pa, est en général suffisante pour les chargements usuels destinés aux armes de petit et moyen calibre.

Cette deuxième étape du procédé peut intervenir soit immédiatement après la première étape soit ultérieurement dans le temps comme il est expliqué plus loin dans la description.

L'invention concerne également les chargements propulsifs fragmentables ainsi obtenus.

Par "chargement" on entend au sens de la présente demande soit le chargement propulsif dans sa totalité s'il est constitué d'un seul élément, soit un élément constitutif du chargement si ce dernier est constitué par une pluralité d'éléments.

Ces chargements obtenus par agglomération de grains de poudre enrobés selon l'invention présentent une bonne tenue mécanique à froid et conservent encore une certaine tenue mécanique à 100 °C, contrairement aux chargements obtenus par agglomération de grains de poudre enrobés seulement par du nitrate de polyvinyle. Par ailleurs les chargements selon l'invention présentent des propriétés balistiques comparables à celles des chargements traditionnels et notamment présentent, en combustion, une fragmentation tout à fait correcte.

Ils trouvent une application intéressante dans les munitions sans douille, notamment pour armes à grande cadence de tir.

Pour les armes à grande cadence de tir et à petit ou moyen calibre, on utilisera avantageusement les chargements propulsifs selon l'invention obtenus à partir de poudre propulsive à simple base à la nitrocellulose, cette poudre étant aujourd'hui la plus courante et la plus économique.

Enfin l'invention concerne aussi les poudres constitutives des chargements selon l'invention. Plus précisément l'invention concerne les grains de poudre propulsive obtenus à l'issue de la première étape du procédé selon l'invention après évaporation du milieu solvant. Ces grains de poudre sont enrobés par une pellicule d'un mélange contenant au moins un dinitropolystyrène, un stabilisant et un dérivé de l'alcool polyvinylique choisi dans le groupe constitué par le nitrate de polyvinyle et l'acétate de polyvinyle. L'invention concerne particulièrement les grains enrobés obtenus à partir d'une poudre à simple base à la nitrocellulose.

De tels grains de poudre se conservent bien dans le temps et peuvent être facilement transportés. Ils permettent ainsi de dissocier, dans le temps et même dans l'espace, les deux étapes du procédé selon l'invention, en fonction des besoins.

Les exemples qui suivent illustrent certaines possibilités de mise en oeuvre de l'invention sans en limiter la portée.

30

Exemple 1 - Exemple de référence

Pour cet exemple de référence on a fabriqué un chargement fragmentable à partir de poudre propulsive en grains enrobée par du seul nitrate de polyvinyle selon la technique décrite dans le brevet français 2 436 766.

La poudre utilisée est une poudre classique à simple base à la nitrocellulose en grains cylindriques comportant un trou central, de web (épaisseur à brûler) 0,25 mm. Au départ la poudre est non lissée et non graphitée et son potentiel est de 4 034 joules/g soit 965 cal/g.

L'enrobage de la poudre se fait de la manière suivante : dans un drageoir chauffé à 25 °C on introduit 5 kg de poudre, 2,5 g de graphite et on pulvérise en trois fois une solution d'enrobage dont la composition globale est la suivante :

45

- nitrate de polyvinyle	2 % du poids de la poudre
- acétone	20 % du poids de la poudre
- éthanol	4 % du poids de la poudre
- nitro-2 diphénylamine	0,04 % du poids de la poudre

La température de la solution d'enrobage est de 60 °C, la température du drageoir étant de 25 °C.

Après pulvérisation on laisse tourner le drageoir pendant 5 minutes portes ouvertes. La poudre enrobée est alors introduite dans un moule chauffé à 110 °C, on laisse la poudre dans le moule pendant 5 minutes et on comprime pendant 1 minute sous 10⁷ Pa soit 100 bars. On obtient ainsi des blocs fragmentables cylindriques pleins de hauteur 22 mm et de diamètre 12,6 mm présentant les caractéristiques suivantes :

55

EP 0 446 085 B1

potentiel aspect résistance à l'écrasement	3 840 joules/g soit 918 cal/g correct + 21 ° C : 0,60kN/cm ² + 100 ° C : tenue mécanique trop faible pour pouvoir être mesurée.
--	---

5

Exemples 2 à 6

10 On a fabriqué des chargements fragmentables selon l'invention à partir de poudre propulsive en grains enrobée par un mélange de nitrate de polyvinyle (NPV) et de dinitropolystyrène (DNPS) en présence de nitro-2 diphénylamine (2-NDPA) comme stabilisant. La poudre utilisée était la même que celle de l'exemple 1 et on a procédé pour l'enrobage comme décrit dans l'exemple 1 avec des solutions d'enrobage dont les compositions globales étaient les suivantes :

15

	EX 2	EX 3	EX 4	EX 5	EX 6
NPV	1 %	0,5 %	1 %	1,2 %	1,5 %
DNPS	1 %	1,5 %	1 %	0,8 %	0,5 %
cyclohexanone	18 %	18 %	7 %	5,6 %	4 %
acétone	0 %	0 %	15 %	18 %	18 %
2-NDPA	0,04 %	0,04 %	0,04 %	0,04 %	0,04 %

20

25

Les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au poids total de la poudre.

Le dinitropolystyrène utilisé avait un taux d'azote de 14,81 %, une masse moléculaire moyenne de 500 000 et un point de ramollissement supérieur à 260 ° C. C'est ce dinitropolystyrène qui a été utilisé dans tous les exemples.

30

La compression des grains enrobés a été faite de manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1, la température de compression étant de 130 ° C.

On a obtenu des blocs analogues à ceux de l'exemple 1 et présentant les caractéristiques suivantes :

35

	EX 2	EX 3	EX 4	EX 5	EX 6
Potentiel (joules/g)	3 400	3 436	3 920	3 915	3 929
Potentiel (cal/g)	815	822	938	937	940
cyclohexanone	4 %	3,7 %	0,9 %	0,5 %	0,35 %
aspect du bloc	correct	correct	correct	correct	correct
résistance à l'écrasement à 21 ° C en kN/cm ²	0,50	0,55	0,90	0,56	0,60
résistance à l'écrasement à 100 ° C en kN/cm ²	0,40	0,55	0,70	0,53	0,20

40

45

Le pourcentage résiduel de cyclohexanone est exprimé en poids par rapport au poids total du chargement.

On constate que tous les chargements selon l'invention ont encore une certaine résistance à l'écrasement à + 100 ° C alors que le chargement de référence (exemple 1) n'a plus aucune résistance mécanique à cette température.

50

Par ailleurs, en vue de conserver des potentiels élevés on a intérêt à utiliser la cyclohexanone en mélange avec l'acétone (exemples 4, 5 et 6) plutôt que seule (exemples 2 et 3).

Enfin tous les tirs en bombe manométrique au moment de la détermination des potentiels, ont montré une très bonne fragmentation des chargements selon l'invention.

Exemple 7

55

On a fabriqué un chargement fragmentable selon l'invention à partir de poudre propulsive en grains enrobée par un mélange d'acétate de polyvinyle (AcPV) et de dinitropolystyrène (DNPS) en présence de nitro-2 diphénylamine (2-NDPA) comme stabilisant.

EP 0 446 085 B1

La poudre utilisée est la même que celle de l'exemple 1. L'enrobage se fait de la manière suivante : dans un drageoir chauffé à 25 °C on introduit 5 kg de poudre, 2,5 g de graphite et on pulvérise en quatre fois une solution d'enrobage dont la composition globale est la suivante :

5

- AcPV	1 % du poids de la poudre
- DNPS	1 % du poids de la poudre
- cyclohexanone	10 % du poids de la poudre
- acétone	10 % du poids de la poudre
- 2-NDPA	0,04 % du poids de la poudre

10

La température de la solution d'enrobage était de 60 °C. Après pulvérisation on a laissé tourner le drageoir pendant 5 minutes portes ouvertes puis on a mis la poudre à sécher en étuve pendant 16 heures à 60 °C. La poudre enrobée a alors été introduite dans un moule chauffé à 130 °C, on a laissé la poudre dans le moule pendant 5 minutes et on a comprimé pendant 1 minute sous 10^7 Pa soit 100 bars. On a ainsi obtenu des blocs fragmentables cylindriques pleins de hauteur 22 mm et de diamètre 12,6 mm présentant les caractéristiques suivantes :

15

20

aspect	correct
potentiel	3 770 joules/g soit 902 cal/g
résistance à l'écrasement	+ 21 °C : 1,01 kN/cm ²
	+ 100 °C : 0,86 kN/cm ²

25

Exemple 8

On a fabriqué un chargement fragmentable selon l'invention à partir de poudre propulsive en grains enrobée par un mélange de dinitropolystyrène (DNPS), de nitrate de polyvinyle (NPV) et d'acétate de polyvinyle (AcPV) en présence de nitro-2 diphénylamine (2-NDPA) comme stabilisant.

30

On a procédé comme décrit dans l'exemple 7 avec une solution d'enrobage dont la composition globale était la suivante :

35

- DNPS	0,67 % du poids de la poudre
- NPV	0,67 % du poids de la poudre
- AcPV	0,67 % du poids de la poudre
- 2-NDPA	0,04 % du poids de la poudre
- cyclohexanone	10 % du poids de la poudre
- acétone	10 % du poids de la poudre

40

On a ainsi obtenu des blocs fragmentables présentant les caractéristiques suivantes :

45

aspect	correct
potentiel	3 860 joules/g soit 924 cal/g
résistance à l'écrasement	+ 21 °C : 0,66 kN/cm ²
	+ 100 °C : 0,44 kN/cm ²

50

Les exemples 7 et 8 démontrent que l'acétate de polyvinyle peut remplacer, en toutes proportions, le nitrate de polyvinyle dans le cadre de la présente invention.

Exemple 9

55

On a fabriqué un chargement fragmentable selon l'invention à partir de poudre propulsive en grains enrobée par un mélange de dinitropolystyrène (DNPS), de nitrate de polyvinyle (NPV) et d'acétate de cellulose (AcCell) en présence de nitro-2 diphénylamine (2-NDPA) comme stabilisant.

EP 0 446 085 B1

On a procédé comme décrit dans l'exemple 7 avec une solution d'enrobage dont la composition globale était la suivante :

5

- DNPS	0,67 % du poids de la poudre
- NPV	0,67 % du poids de la poudre
- AcCell	0,67 % du poids de la poudre
- cyclohexanone	10 % du poids de la poudre
- acétone	10 % du poids de la poudre
- 2-NDPA	0,04 % du poids de la poudre

10

On a ainsi obtenu des blocs fragmentables présentant les caractéristiques suivantes :

15

aspect potentiel	correct 3 854 joules/g soit 922 cal/g
résistance à l'écrasement	+ 21 ° C : 0,24 kN/cm ² + 100 ° C : 0,23 kN/cm ²

20

Exemple 10

25

On a essayé de fabriquer un chargement fragmentable à partir de poudre propulsive en grains enrobée par un mélange de dinitropolystyrène (DNPS) et d'acétate de cellulose (AcCell) en présence de nitro-2 diphénylamine (2-NDPA) comme stabilisant.

On a procédé comme décrit dans l'exemple 7 avec une solution d'enrobage dont la composition globale était la suivante :

30

- DNPS	1 % du poids de la poudre
- AcCell	1 % du poids de la poudre
- 2-NDPA	0,04 % du poids de la poudre
- cyclohexanone	10 % du poids de la poudre
- acétone	10 % du poids de la poudre

35

Si l'enrobage des grains de poudre ne pose aucun problème, il s'avère par contre impossible d'obtenir par compression un bloc qui se tienne à partir des grains de poudre ainsi enrobés.

40

La comparaison des exemples 9 et 10 montre que si l'acétate de cellulose peut remplacer en partie les dérivés de l'alcool polyvinylique, il ne peut pas les remplacer en totalité dans le cadre de la présente invention.

Exemple 11

45

On a fabriqué un chargement fragmentable selon l'invention à partir de poudre propulsive en grains enrobée par un mélange de dinitropolystyrène (DNPS) et de nitrate de polyvinyle (NPV) en présence de nitro-2 diphénylamine (2-NDPA) comme stabilisant et en utilisant le nitrobenzène comme solvant.

On a procédé comme décrit dans l'exemple 7 avec une solution d'enrobage dont la composition globale était la suivante :

50

- DNPS	1 % du poids de la poudre
- NPV	1 % du poids de la poudre
- 2-NDPA	0,04 % du poids de la poudre
- nitrobenzène	15 % du poids de la poudre

55

On a ainsi obtenu des blocs fragmentables présentant les caractéristiques suivantes :

EP 0 446 085 B1

5

aspect potentiel	correct 3 460 joules/g soit 828 cal/g
résistance à l'écrasement	+ 21 ° C : 0,49 kN/cm ² + 100 ° C : 0,23 kN/cm ²

Exemple 12

10

On a fabriqué un chargement fragmentable selon l'invention à partir de poudre propulsive en grains enrobée par un mélange de dinitropolystyrène (DNPS) et de nitrate de polyvinyle (NPV) en présence de nitro-2 diphénylamine (2-NDPA) comme stabilisant et en utilisant la tétraméthylurée comme solvant.

15

On a procédé comme décrit dans l'exemple 7 avec une solution d'enrobage dont la composition globale était la suivante :

20

- DNPS	1 % du poids de la poudre
- NPV	1 % du poids de la poudre
- 2-NDPA	0,04 % du poids de la poudre
- tétraméthylurée	15 % du poids de la poudre

On a ainsi obtenu des blocs fragmentables présentant les caractéristiques suivantes :

25

aspect potentiel	correct 3 680 joules/g soit 880 cal/g
résistance à l'écrasement	+ 21 ° C : 1,89 kN/cm ² + 100 ° C : 1,04 kN/cm ²

30

Exemple 13

35

On a fabriqué un chargement fragmentable selon l'invention à partir de poudre propulsive en grains enrobée par un mélange de dinitropolystyrène (DNPS) et de nitrate de polyvinyle (NPV) en présence de nitro-2 diphénylamine (2-NDPA) comme stabilisant et en utilisant la butyrolactone comme solvant.

40

On a procédé comme décrit dans l'exemple 7 avec une solution d'enrobage dont la composition globale était la suivante :

45

- DNPS	1 % du poids de la poudre
- NPV	1 % du poids de la poudre
- 2-NDPA	0,04 % du poids de la poudre
- butyrolactone	15 % du poids de la poudre

On a ainsi obtenu des blocs fragmentables présentant les caractéristiques suivantes :

50

aspect potentiel	correct 3 106 joules/g soit 743 cal/g
résistance à l'écrasement	+ 21 ° C : 0,85 kN/cm ² + 100 ° C : 0,29 kN/cm ²

55

Exemple 14

On a fabriqué un chargement fragmentable selon l'invention à partir de poudre propulsive en grains enrobée par un mélange de dinitropolystyrène (DNPS) et de nitrate de polyvinyle (NPV) en présence de

EP 0 446 085 B1

nitro-2 diphénylamine (2-NDPA) comme stabilisant et en utilisant la tétraméthylène sulfone comme solvant.

On a procédé comme décrit dans l'exemple 7 avec une solution d'enrobage dont la composition globale était la suivante :

5	- DNPS	1 % du poids de la poudre
	- NPV	1 % du poids de la poudre
	- acétone	12 % du poids de la poudre
	- tétraméthylène sulfone	6 % du poids de la poudre
10	- 2-NDPA	0,04 % du poids de la poudre

On a ainsi obtenu des blocs fragmentables présentant les caractéristiques suivantes :

15	aspect potentiel	correct 3 712 joules/g soit 886 cal/g
	résistance à l'écrasement	+ 21 ° C : 1,1 kN/cm ² + 100 ° C : 0,6 kN/cm ²

20

Exemple 15

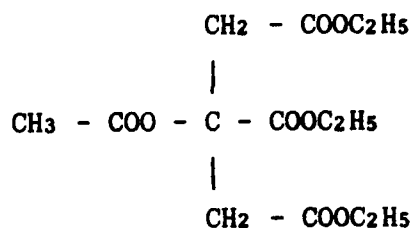
On a fabriqué un chargement fragmentable selon l'invention en utilisant comme poudre propulsive une poudre composite dont la composition était la suivante :

25

30	- hexogène (enrobé avec 2 % en poids de phtalate de dioctyle)	80 parties en poids
	- centralite	0,4 parties en poids
	- nitrocellulose (taux d'azote 11,8 %)	4 parties en poids
	- acétobutyrate de cellulose	9,6 parties en poids
	- ATEC	6 parties en poids

L'abréviation ATEC désigne l'acétate de triéthylcitrate de formule :

35



40

45 Le potentiel de cette poudre était de 3 595 joules/g soit 860 cal/g. Avec cette poudre on a procédé comme décrit dans l'exemple 7 avec une solution d'enrobage dont la composition globale était la suivante :

50	- nitrate de polyvinyle	0,67 % du poids de la poudre
	- acétate de polyvinyle	0,67 % du poids de la poudre
	- dinitropolystyrène	0,67 % du poids de la poudre
	- cyclohexanone	10 % du poids de la poudre
	- acétone	10 % du poids de la poudre

55

On a ainsi obtenu des blocs fragmentables présentant les caractéristiques suivantes :

aspect potentiel	correct 3 574 joules/g soit 855 cal/g
résistance à l'écrasement	+ 21 ° C : 0,89 kN/cm ² + 100 ° C : 0,59 kN/cm ²

5

Revendications

10

1. Procédé de fabrication de chargements propulsifs fragmentables pour munitions sans douille à partir de poudre propulsive en grains, caractérisé en ce que dans une première étape lesdits grains de poudre subissent d'abord une opération d'enrobage au cours de laquelle on pulvérise sur les grains de poudre un mélange contenant au moins un dinitropolystyrène, un stabilisant et un dérivé de l'alcool polyvinylique choisi dans le groupe constitué par le nitrate de polyvinyle et l'acétate de polyvinyle, ledit mélange étant en solution dans un milieu solvant, et en ce que, après évaporation dudit milieu solvant, dans une seconde étape on comprime entre environ 100 ° C et 140 ° C les grains de poudre ainsi obtenus .

15

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le rapport pondéral entre le dinitropolystyrène et l'ensemble dinitropolystyrène et dérivé de l'alcool polyvinylique est compris entre 25 % et 75 %.

20

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que ledit dinitropolystyrène a un point de ramollissement supérieur à 260 ° C.

25

4. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que ledit stabilisant est la nitro-2 diphénylamine.

5. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce qu'une partie des dérivés de l'alcool polyvinylique est remplacée par de l'acétate de cellulose.

30

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que ledit milieu solvant comprend au moins un solvant du dinitropolystyrène choisi dans le groupe constitué par la cyclohexanone, la tétraméthylurée, le nitrobenzène, la butyrolactone et la tétraméthylène sulfone.

35

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que ledit solvant du dinitropolystyrène est mélangé à au moins un solvant auxiliaire qui est un solvant des dérivés de l'alcool polyvinylique et de l'acétate de cellulose.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que ledit solvant auxiliaire est l'acétone.

40

9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que ledit solvant du dinitropolystyrène est la cyclohexanone.

10. Chargements fragmentables de poudre propulsive en grains caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

45

11. Chargements selon la revendication 10 caractérisés en ce que ladite poudre propulsive en grains est une poudre à simple base à la nitrocellulose.

50

12. Poudre propulsive en grains caractérisée en ce que lesdits grains sont enrobés par une pellicule d'un mélange contenant au moins un dinitropolystyrène, un stabilisant et un dérivé de l'alcool polyvinylique choisi dans le groupe constitué par le nitrate de polyvinyle et l'acétate de polyvinyle.

13. Poudre selon la revendication 12 caractérisée en ce que ladite poudre propulsive en grains est une poudre à simple base à la nitrocellulose.

55

Claims

1. Process for the manufacture of fragmentable propellant charges for cartridge-less ammunition from propellant powder in grain form, characterized in that in a first stage the said grains of powder are first

of all subjected to a coating operation during which the grains of powder are sprayed with a mixture containing at least one dinitrophenylstyrene, a stabilizer and a polyvinyl alcohol derivative chosen from the group consisting of polyvinyl nitrate and polyvinyl acetate, the said mixture being in solution in a solvent medium and in that, after evaporation of the said solvent medium, in a second stage the powder grains thus obtained are compressed between approximately 100 ° C and 140 ° C.

5

2. Process according to Claim 1, characterized in that the weight ratio of the dinitrophenylstyrene to the combination of dinitrophenylstyrene and the polyvinyl alcohol derivative is between 25 % and 75 %.

10

3. Process according to Claim 2, characterized in that the said dinitrophenylstyrene has a softening point higher than 260 ° C.

4. Process according to Claim 2, characterized in that the said stabilizer is 2-nitrodiphenylamine.

15

5. Process according to Claim 2, characterized in that a proportion of the polyvinyl alcohol derivatives is replaced with cellulose acetate.

20

6. Process according to any one of Claims 1 to 5, characterized in that the said solvent medium includes at least one solvent for dinitrophenylstyrene, chosen from the group consisting of cyclohexanone, tetramethylurea, nitrobenzene, butyrolactone and tetramethylene sulphone.

25

7. Process according to Claim 6, characterized in that the said solvent for dinitrophenylstyrene is mixed with at least one auxiliary solvent which is a solvent for polyvinyl alcohol derivatives and for cellulose acetate.

25

8. Process according to Claim 7, characterized in that the said auxiliary solvent is acetone.

30

9. Process according to Claim 8, characterized in that the said solvent for dinitrophenylstyrene is cyclohexanone.

30

10. Fragmentable charges of propellant powder in grain form, characterized in that they are obtained by the process according to any one of Claims 1 to 9.

35

11. Charges according to Claim 10, characterized in that the said propellant powder in grain form is a single-base powder containing nitrocellulose.

40

12. Propellant powder in grain form characterized in that the said grains are coated with a film of a mixture containing at least one dinitrophenylstyrene, a stabilizer and a polyvinyl alcohol derivative chosen from the group consisting of polyvinyl nitrate and polyvinyl acetate.

40

13. Powder according to Claim 12, characterized in that the said propellant powder in grain form is a single-base powder containing nitrocellulose.

Patentansprüche

45

1. Verfahren zur Herstellung von zerfallsfähigen Treibladungen für hüllenlose Munition aus körnigem Treibladungspulver, dadurch gekennzeichnet, daß

50

in einer ersten Stufe die Pulverkörner zunächst einer Ummantelung unterzogen werden, bei der ein Gemisch, das mindestens ein Poly(dinitrostyrol), ein Stabilisierungsmittel und ein unter Polyvinylnitrat und Polyvinylacetat ausgewähltes polyvinylalkoholderivat enthält und in Lösung in einem Lösungsmittelmilieu vorliegt, durch Zerstäuben auf die Pulverkörner aufgebracht wird, und, nach Abdampfen des Lösungsmittelmilieus, in einer zweiten Stufe die so erhaltenen Pulverkörner bei einer Temperatur von etwa 100 bis 140 ° C verpreßt werden.

55

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil des Poly(dinitrostyrols), bezogen auf das Gesamtgewicht aus Poly(dinitrostyrol) und

dem Polyvinylalkoholderivat, 25 bis 75 % beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, daß
5 das Poly(dinitrostyrol) einen Erweichungspunkt von über 260 °C aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, daß
10 das Stabilisierungsmittel 2-Nitrodiphenylamin ist.
5. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, daß
ein Teil der Polyvinylalkoholderivate durch Celluloseacetat ersetzt wird.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Lösungsmittelmilieu mindestens ein Lösungsmittel für Poly(dinitrostyrol) enthält, das unter Cyclohexanon, Tetramethylharnstoff, Nitrobenzol, Butyrolacton und Tetramethylsulfon ausgewählt ist.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Lösungsmittel für Poly(dinitrostyrol) mit mindestens einem Hilfslösungsmittel gemischt wird, das ein Lösungsmittel für die Polyvinylalkoholderivate und Celluloseacetat darstellt.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Hilfslösungsmittel Aceton ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, daß
30 das Lösungsmittel für Poly(dinitrostyrol) Cyclohexanon ist.
10. Zerfallsfähige Treibladungen aus körnigem Treibladungspulver,
dadurch gekennzeichnet, daß
35 sie nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 erhalten sind.
11. Treibladungen nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, daß
das körnige Treibladungspulver ein einbasiges Nitrocellulosepulver ist.
40
12. Körniges Treibladungspulver,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Pulverkörner mit einer Ummantelung aus einem Gemisch überzogen sind, das mindestens ein
Poly(dinitrostyrol), ein Stabilisierungsmittel und ein unter Polyvinylnitrat und Polyvinylacetat ausgewähl-
45 tes Polyvinylalkoholderivat enthält.
13. Treibladungspulver nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet, daß
das körnige Treibladungspulver ein einbasiges Nitrocellulosepulver ist.
50

55