(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 031 548 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.03.2004 Patentblatt 2004/11

(51) Int Cl.[7]: **C06B 21/00**, C06B 45/18

(21) Anmeldenummer: **99125608.2**

(22) Anmeldetag: **22.12.1999**

(54) **Verfahren zur Herstellung von ein-, zwei- oder dreibasigen Treibladungspulvern für Rohrwaffenmunition**

Process for producing single, double or triple base propellant powders for ammunition for barrelled weapons

Procédé de production de poudres à simple, double ou triple base pour munition pour armes à canon

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(30) Priorität: **24.02.1999 DE 19907809**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.08.2000 Patentblatt 2000/35

(73) Patentinhaber: **Nitrochemie Aschau GmbH**
84544 Aschau a.Inn (DE)

(72) Erfinder:
- **Jeck-Prosch, Ulrike**
  85716 Unterschleissheim (DE)
- **Seffner-Lehner, Ursula**
  84478 Waldkraiburg (DE)
- **Lange, Peter, Dr.**
  84478 Waldkraiburg (DE)

(74) Vertreter: **Dietrich, Barbara**
Rheinmetall Allee 1
40476 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 446 085
GB-A- 832 137
US-A- 1 955 927
US-A- 3 798 085
US-A- 4 597 994
US-A- 5 510 062
US-A- 5 520 757

- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 9, 31. August 1998 (1998-08-31) Columbus, Ohio, US; abstract no. 110942y, B. VOGELSANGER ET AL.: "El-technology. The key for high-performance propulsion design." Seite 811; XP000789695 & Int. Annu. Conf. ICT 1998, 29th(Energetic Materials), 38.1-38.14, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie**
- **CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 7, 17. Februar 1997 (1997-02-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 91561t, Q. WANG ET AL.: "A new type of polymer deterrent-coated gun propellant." Seite 811; XP000664653 & Theory Pract. Energ. Mater., (Proc. Int. Autumn Semin. Propellants, Explos. Pyrotech.) 1996, 223-228**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 031 548 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ein-, zwei- oder dreibasigen Treibladungspulvern für Rohrwaffenmunition nach den Merkmalen des Oberbegriffs des Patentanspruchs 1.

[0002] Bei üblichen ein-, zwei- oder dreibasigen Treibladungspulvern für Rohrwaffenmunition, wie Pulvern aus Nitrocellulose, Salpetersäureester (z.B. Nitroglycerin, Diethylenglykoldinitrat, Butantrioltrinitrat, Metrioltrinitrat, Triethylenglykoldinitrat), Alkylnitratoethylnitramine, Nitroguanidin, Hexogen, Oktogen 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-on (NTO), Hexanitrohexaazaiso-wurtzitan (CL20) oder Mischungen derartiger Pulver bzw. mit Zusätzen (z.B. Stabilisatoren) versehenen derartigen Pulvern, hängt der beim Schuß auftretende Maximaldruck der Abbrandkurve sowie die Mündungsgeschwindigkeit des entsprechenden Geschosses wesentlich von der Umgebungstemperatur der entsprechenden Waffe ab. Da sich die Auslegung der jeweiligen Waffe nach dem größten Maximaldruck richtet, der innerhalb des Temperaturbereiches, für welchen die Waffe bestimmt ist, (z.B. -40°C bis 60°C) vorkommt, und dieser Druck in der Regel nicht im Bereich der Hauptgebrauchstemperatur (21°C) liegt, wird die theoretisch mögliche Leistung der jeweiligen Waffe in der Regel (d.h. beim Schießen bei der Hauptgebrauchstemperatur) nicht ausgeschöpft.

[0003] Es hat in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, Treibladungspulver zu entwickeln, bei denen der Temperaturverlauf des Maximaldruckes einen relativ flachen Verlauf aufweist, so daß die Waffe sich in einem möglichst großen Temperaturbereich ihrer theoretischen Leistung annähert.

[0004] So ist beispielsweise aus der DE 33 46 287 A1 eine Treibladung bekannt, bei der durch Mischung von homogenen mit inhomogenen Pulveranteilen ein in etwa konstantes Abbrennverhalten im Bereich um die Hauptgebrauchstemperatur herum erzielt wird. Nachteilig ist bei diesem bekannten Treibladungspulver allerdings unter anderem, daß die homogenen und inhomogenen Pulveranteile sehr genau aufeinander abgestimmt sein müssen. Anderenfalls erhält man Treibladungspulver, welche von Los zu Los ein unterschiedliches Schußverhalten aufweisen.

[0005] Aus der DE 25 20 882 C1 ist es bekannt, den bei herkömmlichen Treibladungspulvern in der Regel positiven Temperaturgradienten (d.h. Zunahme des Maximaldruckes mit zunehmender Umgebungstemperatur) im Bereich der Hauptgebrauchstemperatur dadurch abzuflachen, daß die Pulverkörner des Treibladungspulvers Innenkanäle mit unterschiedlichen Querschnitten aufweisen. Auch dieses Treibladungspulver weist den Nachteil auf, daß es relativ aufwendig herstellbar ist.

[0006] Aus dem Buch: J. Köhler, R. Meyer "Explosivstoffe", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 7. überarbeitete und erweiterte Auflage, S. 233 f, ist femer bekannt, zur Abflachung des Maximaldruckes der Abbrandkurve herkömmlicher Treibladungspulver diese Pulver zusätzlich einer Oberflächenbehandlung mittels den Abbrand verlangsamender (phlegmatisierender) Stoffe zu unterziehen. Als phlegmatisierende Stoffe werden dabei nicht energetische monomolekulare Substanzen wie Phthalate (Dibutylphthalat), Harnstoffe (Centralit) oder Kampfer verwendet.

[0007] Als nachteilig hat sich erwiesen, daß die vorstehend erwähnten phlegmatisierenden Stoffe den Energieinhalt des Treibladungspulvers absenken und eine deutliche Reduzierung der Leistung gegenüber den Werten des jeweils unbehandelten Pulvers bewirken. Außerdem neigen diese Substanzen teilweise (insbesondere z.B. Phthalate) zur Migration in das Treibladungspulver und beeinträchtigen deren ballistische Wirkungen in unerwünschter Weise.

[0008] Aus der Druckschrift "CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 126, no. 7, 17. Februar 1997 (1997-02-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 91561t, Q. WANG ET AL.: ‚A new type of polymer deterrent-coated gun propellant. Seite 811; SP000664653 & Theory Pract. Energ. Mater., (Proc. Int. Autumn Semin. Propellants, Explos. Pyrotech.) 1996, 223-228" ist es bekannt, daß polymere Substanzen wesentlich langsamer in Teibladungspulver migrieren als die üblicherweise verwendeten monomeren Phlegmatisatoren und daß die Migrationsneigung mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Aus dieser Druckschrift wird jedoch kein Einfluß der Oberflächenbehandlung auf die Abbrandraten des Treibladungspulvers bei unterschiedlichen Ausgangstemperaturen des Treibladungspulvers offenbart, insbesondere wird nicht offenbart, wie die Oberflächenbehandlung den Temperaturgradienten des Treibladungspulvers beim Beschuß beeinflußt.

[0009] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Treibladungspulver anzugeben, bei dem auf einfache Weise eine Abflachung der Maximaldruckkurve in dem Temperaturbereich, für welchen die Waffe bestimmt ist, erreicht wird. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

[0010] Der Erfindung liegt im wesentlichen der Gedanke zugrunde, übliche ein-, zwei- oder dreibasige Pulver mit speziellen Phlegmatisatoren oberflächenzubehandeln, wobei nur Phlegmatisatoren zum Einsatz kommen, die keine oder allenfalls nur eine geringe Neigung zur Migration aufweisen.

[0011] Bei den erfindungsgemäßen Phlegmatisatoren handelt es sich um spezielle Materialien, die praktisch nicht migrieren und um den Energieverlust lediglich auf ein geringes Maß reduzieren, das beim Waffenbeschuß keine nennenswerten Leistungseinbußen bewirkt.

[0012] Die Oberflächenbehandlung der Treibladungspulver kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wobei die Phlegmatisatoren in einer Behandlungstrommel als Lösung oder als Emulsion aufgesprüht bzw. mit Hilfe eines Imprägnierverfahrens, bei dem das Treibladungspulver über einen bestimmten Zeitraum in der Behandlungslösung inkubiert

wird, aufgebracht werden.

[0013] Folgende Substanzen haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die einzeln oder als Mischungen zur Anwendung kommen:

[0014] Polyether, Polybutadiene, Polyamide, energetische Materialien (z.B. Poly-Nimmo, Polyglyzidylazid), Alkylnitratoethylnitramine (z.B. Methyl-NENA, Ethyl-NENA, Butyl-NENA), Dinitrodiazaalkane, Salpetersäureester (z.B. Diethylenglykoldinitrat), Butantrioltrinitrat, Triethylenglykoldinitrat, Metrioltrinitrat), Bis (2.2-Dinitropropyl) Acetal/Formal (BDNPA/F).

[0015] Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den folgenden anhand von Figuren erläuterten Ausführungsbeispielen. Es zeigen:

Fig.1 und 2 die Abhängigkeit des Maximaldruckes sowie der Mündungsgeschwindigkeit von der Umgebungstemperatur eines ersten Treibladungspulvers mit und ohne erfindungsgemäße Oberflächenbehandlung;

Fig.3 und 4 die in Fig.1 dargestellten Temperaturabhängigkeiten von Maximaldruck und Mündungsgeschwindigkeit für ein zweites Treibladungspulver;

Fig.5 und 6 die in Fig.1 dargestellten Temperaturabhängigkeiten von Maximaldruck und Mündungsgeschwindigkeit für ein drittes Treibladungspulver;

Fig.7 die Draufsicht auf ein oberflächenbehandeltes Pulverkorn;

Fig.8 einen Längsschnitt durch das in Fig.7 dargestellte Pulverkorn entlang der dort mit VIII-VIII bezeichneten Schnittlinie und

Fig.9 einen Fig.8 entsprechenden Längsschnitt für ein weiteres Ausführungsbeispiel.

Beispiel 1:

[0016] Bei dem Treibladungspulver (TLP), bei dem die erfindungsgemäße Oberflächenbehandlung durchgeführt werden soll, handelt es sich um das für 120 mm KE-Munition eingeführte zweibasige TLP L 5460, das folgende Zusammensetzung aufweist:

Nitrocellulose	59.5 %
Nitroglycerin	14.9 %
Diethylenglykoldinitrat	24.8 %
Akardit II	0.7 %
Sonstiges	0.1 %

[0017] Eine 4 %ige ethanolische Lösung von Ethyl-NENA wird in vier Raten in einer konventionellen Behandlungstrommel auf das TLP L 5460 aufgesprüht. Das oberflächenbehandelte Pulver wird getrocknet und im Anschluß verschiedenen Beschußuntersuchungen unterzogen.

[0018] Die Fig.1 und 2 zeigen das Ergebnis des Temperaturbeschusses in einem 40 mm Simulator (Kurve a)) im Vergleich zu einem unbehandelten L 5460 (Kurve b)). Dabei sind jeweils der Maximaldruck (P_{max}) der Abbrandkurve und die Mündungsgeschwindigkeit (v_o) als Funktion der Temperatur aufgetragen.

[0019] Die Ergebnisse zeigen in dem Temperaturbereich zwischen 21°C und 63°C einen deutlich abgeflachten Temperaturverlauf des Maximaldruckes und der Mündungsgeschwindigkeit des oberflächenbehandelten L 5460 gegenüber dem unbehandelten Pulver.

Beispiel 2:

[0020] Als Treibladungspulver (TLP), bei dem die erfindungsgemäße Oberflächenbehandlung durchgeführt werden soll, wird wiederum von dem vorstehend beschriebenen zweibasigen TLP L 5460 ausgegangen.

[0021] Anschließend wird Palamoll 632, ein Polyester aus Adipinsäure und 1,2-Propandiol, in ethanolischer Emulsion (Palamoll: EtOH = 1 : 3) auf die Oberfläche von L 5460-TLP aufgebracht. Die Behandlung mit 1,5 % des Polymeren erfolgt in einer rotierenden Behandlungstrommel bei 45°C. Verteilt auf vier Portionen wird die Emulsion über einen Zeitraum von fünf Stunden sukzessive zugegeben, während gleichzeitig das Solvens verdampft.

[0022] Parallel wird mehrfach Graphit zugeschlagen, um ein Verkleben der Körner zu verhindern.

[0023] In den Fig.3 und 4 sind die Beschußergebnisse dieses Pulvers in einem 40 mm Simulator von -40 bis +63°C gegenüber einem unbehandelten L 5460 dargestellt. Dabei sind wiederum der Maximaldruck und die Mündungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

[0024] Auch in diesem Fall läßt sich gegenüber dem unbehandelten TLP (Kurve b)) gleicher Zusammensetzung und Abmessungen eine deutliche Abflachung der Druck- und Geschwindigkeitskurven zwischen 21°C und +63°C feststellen (Kurve a)).

[0025] In der folgenden Tabelle 1 ist die spezifische Energie für die in den vorstehend erwähnten beiden Ausführungsbeispielen beschriebenen Pulver wiedergegeben.

Tabelle 1

	Behandlung	Spez.Energie [J/g]
L 5460		1165
Beispiel	4 % Ethyl-NENA	1165
Beispiel	1.5 % Polyester aus Adipinsäure und 1,2-Propandiol	1145

[0026] Die Werte für die spezifische Energie zeigen, daß die erfindungsgemäßen Verfahren zu keiner bzw. keiner wesentlichen Leistungseinbuße der Treibladungspulver führen. Beim Einsatz von Polyester wird jedoch die spezifische Energie gesenkt, so dass als Folge Leistungseinbußen beim Beschuss in der Waffe auftreten.

[0027] Während das konventionelle einbasige Treibladungspulver B 6320 zwischen 21°C und 70°C einen hohen Druck- und Geschwindigkeitsanstieg zeigt, deutet sich bei dem behandelten C/M 0800 im Bereich zwischen 21°C und 52°C eine Reduzierung des Temperaturgradienten an, so daß man mit derart behandelten Pulver voraussichtlich auch im Mittelkaliberbereich eine deutliche Leistungssteigerung gegenüber dem konventionellen TLP erzielen kann.

[0028] Wie mikroskopische Untersuchungen und Überprüfungen in einer ballistischen Bombe mittels Abbrandunterbrechung gezeigt haben, lagert sich der Phlegmatisator 1 an der Oberfläche 2 des jeweiligen in den Fig.7-9 mit 3 bezeichneten Pulverkorns ab. Außerdem werden auch die Innenlöcher 4 des TLPs teilweise (Fig.8) oder vollständig (Fig.9) von dem Phlegmatisator 1 bedeckt bzw. können durch den Phlegmatisator sogar ganz verschlossen werden. Durch diese Beschichtung der Treibladungskörner 1 kommt es vermutlich zu der gewünschten Änderung des Abbrandverhaltens des Treibladungspulvers und somit zu der beobachteten Reduktion des Temperaturgradienten.

[0029] Das Verfahren kann für bekannte 1-, 7- und 19-Loch-TLP sowohl mit zylindrischer als auch mit hexagonaler oder rosettenförmiger Außengeometrie angewendet werden.

[0030] Außerdem weist das erfindungsgemäß oberflächenbehandelte Pulver im Vergleich zum unbehandelten Treibladungspulver gleicher Zusammensetzung eine reduzierte Empfindlichkeit gegenüber speziellen Belastungen auf, wie sie beispielsweise bei einem feindlichen Beschuß auftreten können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ein-, zwei- oder dreibasigen Treibladungspulvern für Rohrwaffenmunition, wobei an sich bekannte ein-, zwei- oder dreibasige Treibladungspulver, die folgende Bestandteile als Energieträger enthalten: Nitrocellulose, Salpetersäureester, Alkylnitratoethylnitramine, Nitroguanidin, Hexogen, Oktogen 3-Nitro-1,2,4-Triazo-5-on (NTO), Hexanitrohexaazaisowurtzltan (CL20) oder Mischungen derartiger Pulver, mit Hilfe phlegmatisierender Stoffe oberflächenbehandelt werden,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß die Oberflächenbehandlung des jeweiligen Treibladungspulvers mit Hilfe einer aus einem oder mehrerer der Stoffe Polyether, Polyharnstoffe, Polybutadiene, Polyamide, Poly-3-nitratomethyl-3-methyloxetan (PolyNIMMO) oder Polyglyzidylazid (GAP), Alkylnitratoethylnitramine (Methyl-NENA, Ethyl-NENA, Butyl-NENA), Bis (2.2-Dinitropropyl), Acetal-Formal (BDNPA-F), Dinitrodiazaalkane bestehenden Lösung vorgenommen wird.

Claims

1. Process for the production of one-base, two-base or three-base propellant powders for weapons munitions, in which one-base, two-base or three-base propellant powders known per se and containing the following constituents as energy carriers: nitrocellulose, nitric acid esters, alkylnitratoethylnitramines, nitroguanidine, Hexogen, Oktogen, 3-nitro-1,2,4-triazo-5-one (NTO), hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL20) or mixtures of such powders are surface

treated with the aid of desensitising substances,
characterised in that the surface treatment of the respective propellant powder is carried out with the aid of a solution consisting of one or more of the substances polyethers, polyureas, polybutadienes, polyamides, poly-3-nitratomethyl-3-methoxyoxetane (PolyNIMMO) or polyglycidyl azide (GAP), alkylnitratoethylnitramines (methyl-NENA, ethyl-NENA, butyl-NENA), bis(2,2-dinitropropyl), acetal/formal (BDNPA-F), and dinitrodiazaalkanes.

Revendications

1. Procédé de fabrication de poudres propulsive à simple, double ou triple base pour munition d'arme à tube, les poudres à simple, double ou triple base connues en soi, qui contiennent les composants suivants comme porteurs d'énergie : nitrocellulose, esters d'acide nitrique, alkylnitratoethylnitramine, nitroguanidine, Hexogène, Octogène, 3-nitro-1,2,4-triaso-5-one (NTO), hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL20) ou des mélanges de telles poudres, sont traitées en surface à l'aide de matières ralantissant la combustion,
caractérisé en ce que
le traitement de surface de chaque poudre propulsive est effectué à l'aide d'une solution constituée par l'une ou plusieurs des matières Polyéther, polyurées, polybutadiène, polyamide, poly-3-nitratométhyl-3-méthyloxétane (polyNIMMO) ou polyglycidylazide (GAP), alkylnitratoéthylnitramine (méthyl-NENA, Ethyl-NENA, butyl-NENA), bis (2,2-dinitropropyl), acétal-formal (BDNPA-F), dinitrodiazaalcane.

FIG.1

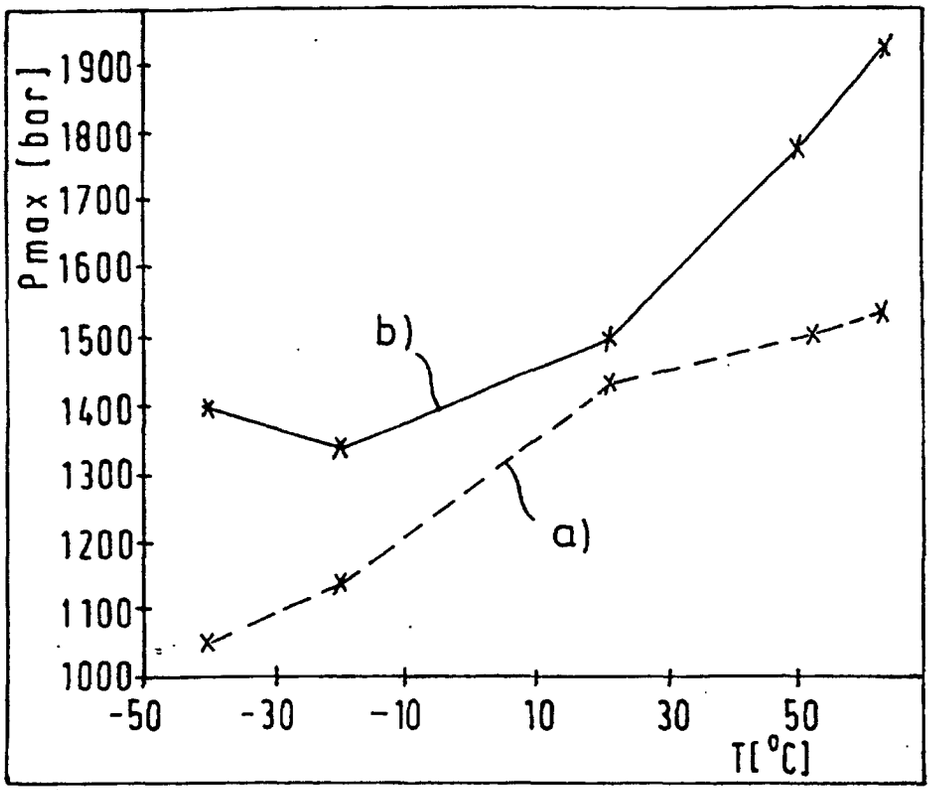

Pmax [bar]
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
-50
-30
-10
10
30
50
T[°C]
b)
a)

FIG.2

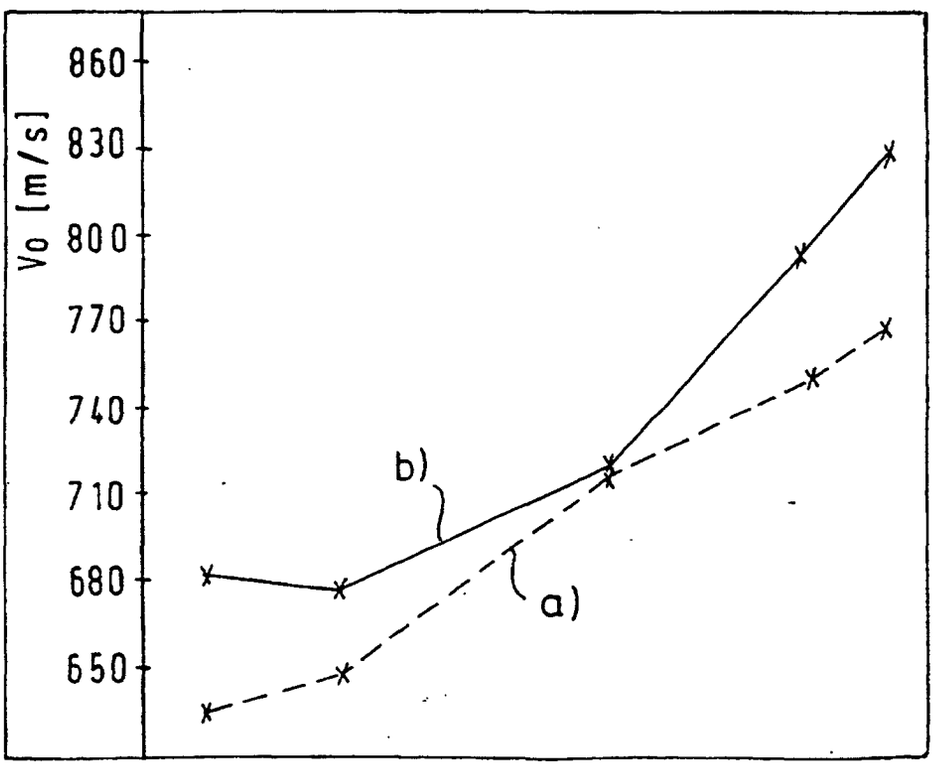

Vo [m/s]
860
830
800
770
740
710
680
650
b)
a)

FIG.3

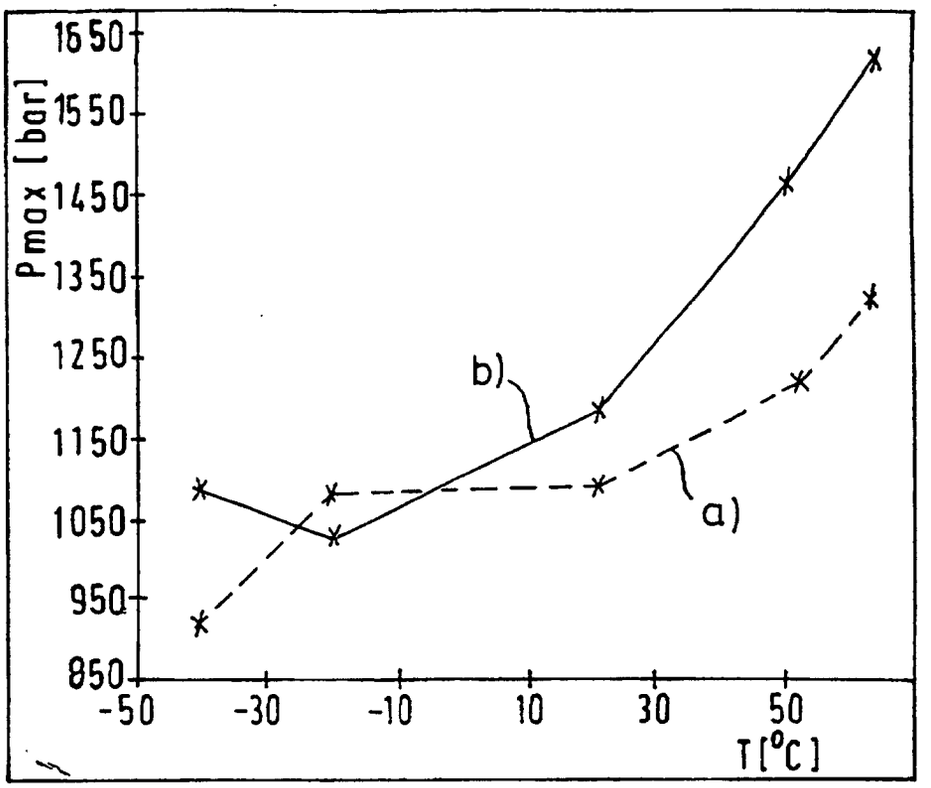

Pmax [bar]
1650
1550
1450
1350
1250
1150
1050
950
850
-50
-30
-10
10
30
50
T[°C]
b)
a)

FIG.4

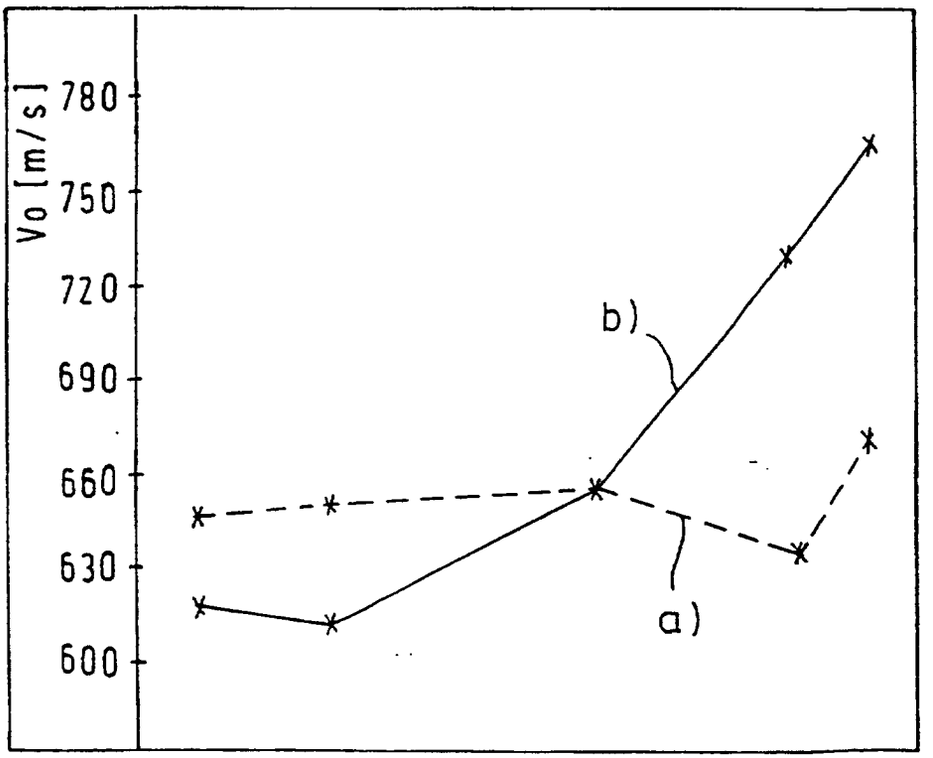

Vo [m/s]
780
750
720
690
660
630
600
b)
a)

FIG.5

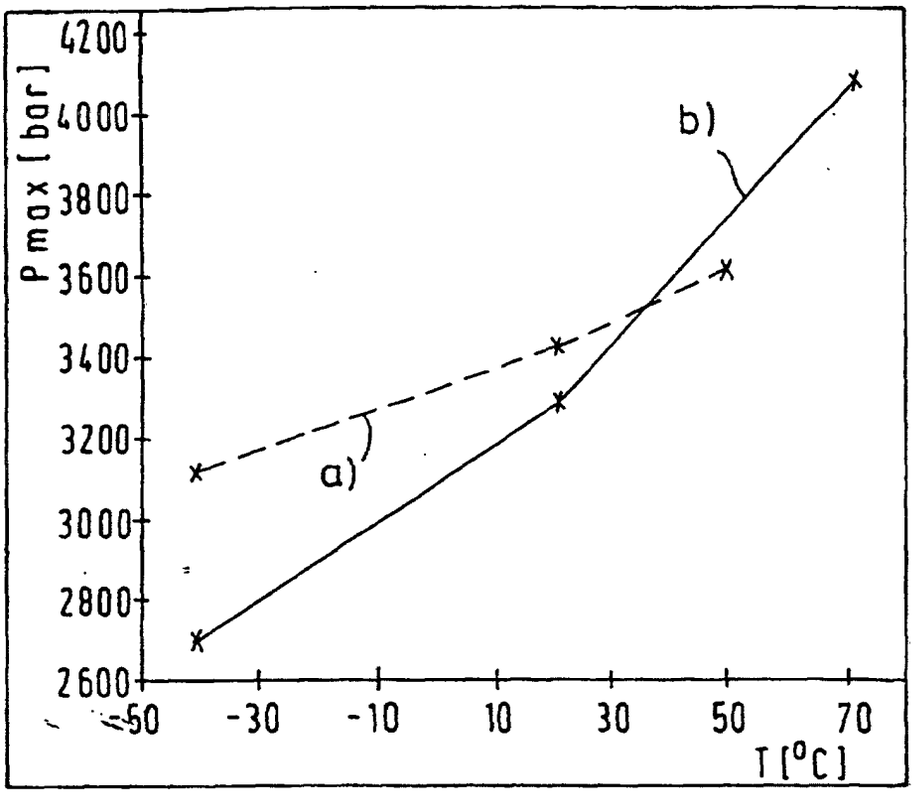

P max [bar]
4200
4000
3800
3600
3400
3200
3000
2800
2600
-50
-30
-10
10
30
50
70
T [°C]
a)
b)

FIG.6

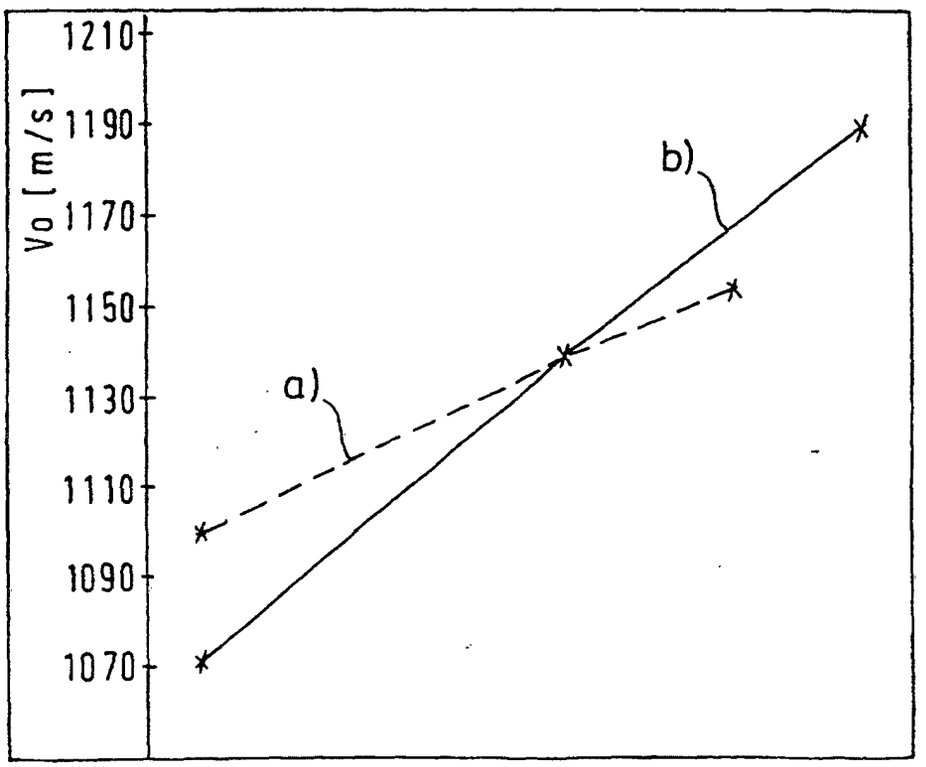
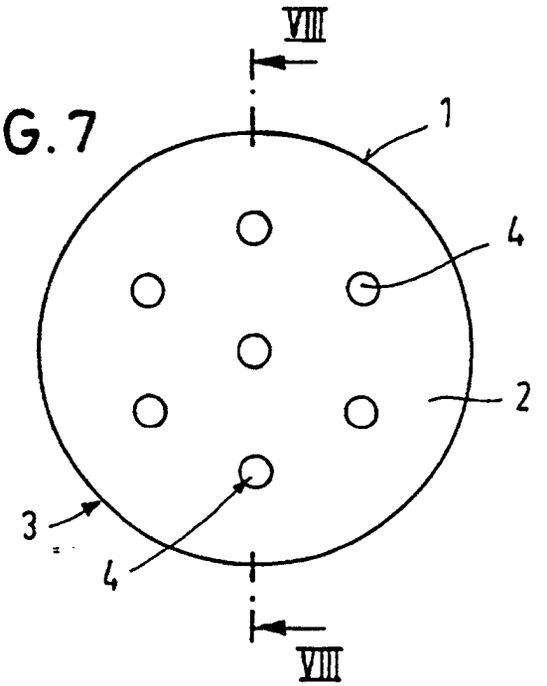

Vo [m/s]
1210
1190
1170
1150
1130
1110
1090
1070
a)
b)

FIG.7



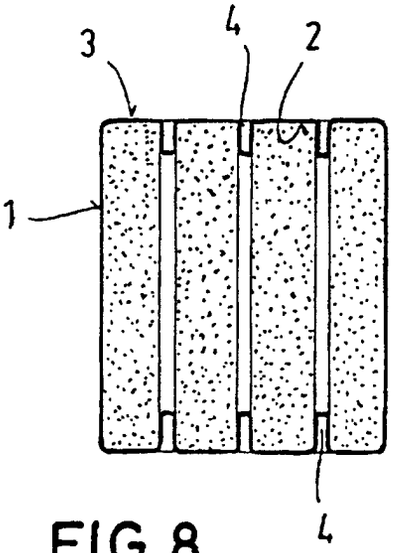


FIG.8

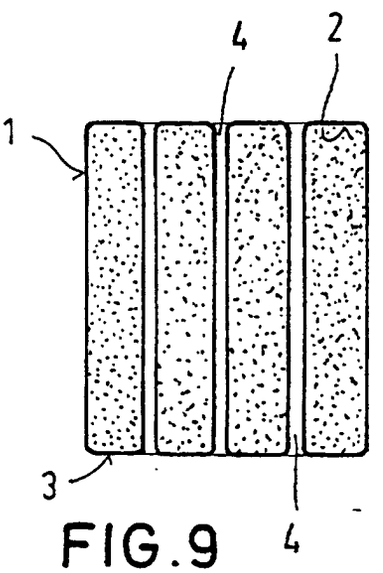


FIG.9