

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 241 152 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

18.09.2002 Patentblatt 2002/38

(51) Int Cl.7: **C06B 21/00**, F42B 5/16,
C06B 45/22

(21) Anmeldenummer: **02405191.4**

(22) Anmeldetag: **12.03.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **13.03.2001 EP 01810255**

(71) Anmelder: **Nitrochemie Wimmis AG
3752 Wimmis (CH)**

(72) Erfinder:

- **Fahrni, Markus
3636 Längenbühl (CH)**
- **Vogelsanger, Beat Dr.
3604 Thun (CH)**

- **Steinmann, Alfred Dr.
1724 Praroman (CH)**

- **Ossola, Bruno
3705 Faulensee (CH)**

- **Ryf, Kurt
3752 Wimmis (CH)**

- **Jeck-Prosch, Ulrike
84453 Mühldorf (DE)**

- **Huber, Alexander Dr.
83052 Bruckmühl (DE)**

(74) Vertreter: **Roshardt, Werner Alfred, Dipl.-Phys.**

**Keller & Partner
Patentanwälte AG
Schmiedenplatz 5
Postfach
3000 Bern 7 (CH)**

(54) **Temperaturunabhängiges Treibladungspulver**

(57) Das vorgeschlagene TLP hat ein temperaturunabhängiges Abbrandverhalten und eine hohe ballistische Stabilität. Der Herstellungsprozess geht von einem perforierten Schüttpulverkorn aus, welches in einer Mischvorrichtung mit einem Feststoff, einem zapfenstabilisierenden Moderator bzw. Phlegmatisator (und gegebenenfalls mit einem Radikalbildner) und einer niederviskosen Flüssigkeit behandelt wird. Dabei werden mit einer minimalen Menge an Feststoff, Moderator bzw. Phlegmatisator und Flüssigkeit durch kontinuierliches Mischen die Formfunktion dermassen beeinflusst, dass die Gasbildungsrate praktisch unabhängig von der Pulvertemperatur ist. Dadurch kann die Mündungsenergie bei Normaltemperatur und vor allem bei tiefer Einsatz-

temperatur im Vergleich zu gewöhnlichem TLP markant gesteigert werden.

Beim erfindungsgemässen Treibladungspulver, dessen Korn mindestens einen mit einer Öffnung zu einer Aussenoberfläche des Kornes mündenden Hohlraum hat, wobei die Öffnung mit einem Zapfen verschlossen ist, hat der Zapfen eine temperaturabhängige Mobilität. Die Mobilität ist derart, dass bei niedrigerer Anwendungstemperatur eine höhere Mobilität gegeben ist, als bei höherer Anwendungstemperatur, so dass der Zapfen bei niedrigerer Anwendungstemperatur einen schnelleren Lochabbrand zulässt als bei höherer Anwendungstemperatur.

EP 1 241 152 A1

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft ein Treibladungspulver, dessen Korn mindestens einen mit einer Öffnung zu einer Aussenoberfläche des Kornes mündenden Hohlraum hat, wobei die Öffnung mit einem Zapfen verschlossen ist. Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Pulvers.

Stand der Technik

[0002] Treibladungspulver (TLP) für konventionelle Rohrwarensysteme müssen dermassen beschaffen sein, dass sie unter verschiedenen Umgebungsbedingungen (systemspezifische Faktoren) einwandfrei und sicher funktionieren. Grosse Temperaturunterschiede beim Waffeneinsatz sind eine der wichtigsten Einflüsse, die ein Treibladungshersteller bzw. ein Munitionshersteller in Betracht zu ziehen hat. So kann es ohne weiteres vorkommen, dass lokale und/oder globale Klimabedingungen sichere Antriebslösungen in einem Temperaturbereich von - 54°C bis +63°C/+71°C (und im Flugzeugeinsatz gar bis +100°C) erfordern.

[0003] Da TLP naturgemäss (physikalische Gesetzmässigkeiten) temperaturabhängig abbrennen, kommt es beim Waffenbeschuss im genannten Temperaturbereich normalerweise zu erheblichen Druckunterschieden.

[0004] Wie bei allen Waffensystemen besteht auch bei den Rohrwarensystemen eine ständige Nachfrage nach Leistungssteigerung (z.B. höhere kinetische Energie des Geschosses beim Panzer, grössere Reichweiten für Artilleriegranaten, kürzere Flugzeiten bei Flugabwehrgeschossen [Maschinenkanone], höhere Erstschusstrefferwahrscheinlichkeit etc.).

[0005] Hierbei sind Leistungssteigerungen, welche mittels waffenseitigen Neuentwicklungen realisiert werden müssen, sehr kostenintensiv.

[0006] Aus Kostengründen besteht daher in der Wehrtechnik ein grosses Interesse, die gewünschten Leistungssteigerungen in bereits eingeführten, bestehenden Waffenplattformen zu bewerkstelligen (Kampfwertsteigerung).

[0007] Die gewünschten Leistungsverbesserungen können nur durch Ausschöpfung aller Reserven und durch eine Kombination geeigneter Massnahmen (Optimierung von innenballistischen Vorgängen) erzielt werden, wobei die waffentechnischen Rahmenbedingungen unverändert bleiben.

[0008] Solche Massnahmen sind:

- Bessere Leistungsfähigkeit der Grundrezeptur des Treibladungspulvers durch die Verwendung von Rezepturen mit hoher Force (spezifische Energie bzw. Pulverkraft).

- Erreichen maximaler Schüttdichten (durch hohe Dichten bzw. optimale Oberflächeneigenschaften des TLP) in den gegebenen Hülsenvolumen.

- 5 - Erhöhung der Progressivität beim TLP-Abbrand.

- Minimierung bzw. Eliminierung der Temperaturabhängigkeit des TLP-Abbrands

10 **[0009]** Das Problem bei der Bereitstellung dieser geforderten neuen Hochleistungs-TLP besteht nun darin, unerwünschte Nebeneffekte zu vermeiden, d.h. auf dem geforderten erhöhten Leistungsniveau trotzdem die volle erweiterte Systemverträglichkeit bezüglich Rohr (Erosion, Korrosion), Waffe (Spitzengasdruck) und Umwelt (Vermeidung umweltproblematischer Rezepturkomponenten) zu gewährleisten.

15 **[0010]** Schliesslich ist es wünschenswert, dass die geforderten Hochleistungs-TLP kostengünstig herstellbar sind, d.h. mit leicht zugänglichen, kostengünstigen Startmaterialien und mit einfachen Prozessen gefertigt werden können.

20 **[0011]** Gemäss den physikalischen Gesetzmässigkeiten hängt die Brenngeschwindigkeit von der Selbstentzündungstemperatur und der Anfangstemperatur des Treibladungskörpers ab. Dieses Verhalten führt zu der bestens bekannten Eigenschaft solcher klassischen Treibmittel, dass deren lineare Brenngeschwindigkeit mehr oder weniger von der Anfangstemperatur abhängt. Daraus ergibt sich zwangsläufig auch, dass Spitzengasdruck und Mündungsgeschwindigkeit einen mehr oder weniger steilen Temperatur-Gradienten aufweisen. Diese temperaturabhängige Leistung solcher Treibmittel hat erhebliche Nachteile, z.B. kleine Erstschusstrefferwahrscheinlichkeit und wesentlich tiefere Geschossenergie bei Normal- und vor allem bei tiefen Einsatztemperaturen. Der begrenzende Faktor ist immer der bei hohen Temperaturen auftretende maximale Spitzengasdruck.

30 **[0012]** In der Literatur finden sich nur wenige Arbeiten, die sich mit Waffensystemmodifikationen oder mit Treibladungspulvern befassen, die gleichbleibende, temperaturunabhängige Leistungen erbringen.

35 **[0013]** So wird im US Patent 4,106,960 eine Oberflächenbeschichtung erwähnt, bei welcher ein dreibasiges 19 - Loch Treibladungspulver mit 18% Polymethylmethacrylat (Mol.Gewicht > 100'000), 3.4% Titanoxid, 1.9% Diphenylcresylphosphat und 100% Toluol (alle Prozentangaben bezogen auf das TLP) in 20 Auftrags- und Trocknungszyklen beschichtet wird. Bevorzugt werden dabei etwa 10 bis 20 Gewichtsanteile (bezogen auf die Menge TLP) an inertem Material auf das TLP aufgezogen. Das entspricht einer inertten Umhüllungsschicht von 100 bis 200 Mikron. Damit wird die Anzündung des TLP stark verzögert. Mischt man dieses stark behandelte TLP mit unbehandeltem TLP, das eine unverzögerte Anzündung aufweist, gelingt es, die Temperaturabhängigkeit des Treibladungspulvers zu inver-

tieren. Eine Mischung aus behandeltem Korn und unbehandeltem Korn zeigte in der Druckbombe (wo alles Material abbrennt) ein temperaturunabhängiges Verhalten, wobei die Brenndauer nicht angegeben wurde. Das temperaturunabhängige Verhalten wurde im Waffenbeschuss nicht geprüft.

[0014] In einem Übersichtsartikel von D. L. Kruczynski, J. R. Hewitt, Technical Report BRL-TR-3283 (1991) werden Temperaturkompensationstechniken und Technologien erwähnt, bei welchen Phlegmatisatoren einen gewissen Einfluss auf die Reduktion des Temperaturkoeffizienten haben sollen. Der Mechanismus scheint aber noch unklar zu sein. Weiter wird die Herstellung von TLP vorgeschlagen, welches Sprödbbruch (Oberflächenvergrößerung) bei tiefen Beschußtemperaturen für eine Lebhaftigkeitssteigerung und das Zusammendrücken des weichen Kornes und somit der Löcher (Oberflächenverkleinerung) bei hohen Beschußtemperaturen für eine Reduktion der Lebhaftigkeit ausnutzt. Solche Prozesse sind aber nur schwer zu kontrollieren und beinhalten ein immenses Sicherheitsrisiko.

[0015] Ein weiterer Vorschlag zur Reduktion der Temperaturabhängigkeit betrifft das Anpassen des Patronenlagervolumens in Abhängigkeit der Pulvertemperatur.

[0016] Eine weitere Publikation, die sich ebenfalls mit der Reduktion der Temperatursensitivität von Treibladungspulvern, insbesondere für den Artillerieeinsatz, befasst und ähnliche Argumente verwendet, stammt von T. T. Nguyen, R. J. Spear, Department of Defense, Australia, DSTO-TR-0102 (1994). Es wird dort vermerkt, dass kein Zusatz gefunden werden konnte, um die Temperaturabhängigkeit des Pulverabbrandes zu reduzieren.

Darstellung der Erfindung

[0017] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Treibladungspulver der eingangs genannten Art anzugeben, das ein weitgehend temperaturunabhängiges Abbrandverhalten zeigt, ohne dass wesentliche Einbussen bei anderen Eigenschaften hingenommen werden müssen. Insbesondere sollen weder das Anzündverhalten noch die chemische und ballistische Stabilität des Treibladungspulvers verschlechtert werden.

[0018] Die Lösung dieser Aufgabe ist durch die Merkmale des Anspruchs 1 definiert. Gemäss der Erfindung zeichnet sich ein Treibladungspulver der eingangs genannten Art dadurch aus, dass der Zapfen eine temperaturabhängige Mobilität besitzt, die derart ist, dass bei niedrigerer Anwendungstemperatur eine höhere Mobilität gegeben ist, als bei höherer Anwendungstemperatur, so dass der Zapfen bei niedrigerer Anwendungstemperatur einen stärkeren Lochabbrand zulässt als bei höherer Anwendungstemperatur.

[0019] Durch eine geeignete Oberflächenbehandlung an perforierten Treibladungskörnern werden Zapfen in den Lochkanälen ausgebildet. In der Folge brennen die

so behandelten Pulverkörner praktisch unabhängig von der Pulvertemperatur ab. Ein solches Verhalten wird als SCDB®-Effekt bezeichnet.

[0020] Der genannte Effekt beruht auf der temperaturabhängigen Zapfenmobilität beim Anzündvorgang des TLP. Dabei verbleiben die Zapfen bei hoher Pulvertemperatur (und somit bei schneller Abbrandgeschwindigkeit) in den Lochkanälen. Es steht somit eine minimale Oberfläche für den Abbrand zur Verfügung. Bei tiefer Temperatur (mit langsamer Abbrandgeschwindigkeit) werden die Zapfen allesamt durch die Anzündschockwelle entfernt und es steht eine maximale Oberfläche für den Abbrand zur Verfügung. Idealerweise ist das Produkt aus Abbrandgeschwindigkeit mal Oberfläche bei allen Beschußtemperaturen konstant, was einem temperaturunabhängigen Abbrandverhalten gleichkommt.

[0021] Die temperaturabhängige Zapfenmobilität wird durch das Abstimmen der relevanten Parameter bei der Oberflächenbehandlung und durch die temperaturabhängige Ausdehnung der Treibladungskorn-Matrix bzw. der Zapfen gesteuert. Zwei wichtige Parameter sind in diesem Zusammenhang die verwendete Graphitmenge und die Behandlungszeit. Je länger behandelt wird, desto stärker werden die Zapfen. Dabei ist zu beachten, dass der erfindungsgemässe Effekt nicht allein durch das Einbringen von Graphit erzeugt werden kann. Der Graphit muss auch zu einer Art Festkörper verdichtet bzw. verklebt sein. Dazu trägt z.B. die Verwendung von Lösungsmitteln oder von Phlegmatisatoren bei. (Ist das Korn weich, kann z.B. auf Phlegmatisatoren auch verzichtet werden.)

[0022] Allgemein gilt, dass Elastomere, wie z.B. die zwei- oder mehrbasige Nitrocellulose, sich oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur ($> -40^{\circ}\text{C}$) mehr oder weniger proportional mit steigender Temperatur ausdehnen.

[0023] Die Oberflächenbehandlung zur Erzielung eines SCDB®-Effektes wird normalerweise bei 30°C durchgeführt. Das bedeutet, dass die Lochdurchmesser solcher Treibladungskörner bei 63°C wegen der Materialausdehnung kleiner sind als bei 30°C . Da auch das Zapfenmaterial, das in den Lochkanälen sitzt, sich mit steigender Temperatur ausdehnt, haben diese bei 63°C einen grösseren Durchmesser. Somit sitzen die Zapfen bei 63°C stark fest. Dazu kommt, dass Treibladungskörner und auch die Zapfen (bei denen der Feststoff durch geringe Mengen an Sprengöl und Nitrocellulose verklebt wird) bei hohen Temperaturen ein verstärktes Klebeverhalten aufweisen. Die Zapfen lassen sich somit beim Anzündvorgang durch die Schockwelle kaum verschieben.

[0024] Erst mit fortschreitendem Abbrand (um die Zapfen herum) werden die Zapfen allmählich durch den enormen Gasdruck langsam ins Lochinnere geschoben.

[0025] Bei einer Temperatur von -40°C sind die Lochdurchmesser durch das Zusammenziehen des Kornma-

terials grösser als bei 30 °C. Der Zapfendurchmesser nimmt bei dieser Temperatur wegen der Materialkontraktion ab. Die Zapfen sitzen also recht locker in den Lochkanälen. Die Klebewirkung des kalten Kornmaterials ist ebenfalls herabgesetzt. Der Anzündschock treibt die Zapfen daher sofort ins Lochinnere bzw. pulverisiert diese, da die Sprödigkeit der mehrheitlich aus Feststoff zusammengesetzten Zapfen bei tiefen Temperaturen doch deutlich zunimmt.

[0026] Bei der erfindungsgemässen Oberflächenbehandlung gibt es diverse Parameter (TLP-Zusammensetzung und -menge, Menge und Korngrösse des Feststoffs, Polarität und Menge des Lösungsmittels, Menge und Polarität des Phlegmatisators bzw. Moderators, Behandlungsdauer und -temperatur) die variiert werden können, um die Zapfenmobilität anzupassen, so dass sie tatsächlich von der tiefsten zur höchsten Beschusstemperatur stetig abnimmt.

[0027] Es ist zu beachten, dass die oben beschriebene Zapfenstabilität in den Lochkanälen eine statistische Grösse darstellt. Nicht jeder Zapfen zeigt das gleiche Verhalten auf die Anzünddruckwelle.

[0028] Die physikalischen Bedingungen, die bei einer niedrigen Anwendungstemperatur gegeben sind, sorgen dafür, dass die Zapfen schon bei der ersten Druckwelle aus ihrer Position gerissen werden und die Löcher freigeben. Die Kontaktstelle, die zwischen Zapfen und Lochwand gegeben ist, ist also bei niedriger Temperatur quasi brüchig. Bei höherer Temperatur dagegen ist sie quasi zäh und hält der Anzünddruckwelle besser Stand. Dabei ist zu beachten, dass die "Brüchigkeit" bzw. "Zähigkeit" der Verankerung statistische Parameter sind. Es geht nicht darum, dass jeder Zapfen genau das gleiche Verhalten auf die Druckwelle zeigt. Vielmehr reicht es aus, wenn die Gesamtheit der Zapfen aller Pulverkörner in der Munition statistisch gesehen dieses charakteristische Verhalten zeigen. Selbstverständlich ist es erforderlich, in einem gewissen Umfang Versuche zu machen, um für eine bestimmte Munition die gewünschte Temperaturunabhängigkeit zu erreichen. Aufgrund der erfindungsgemässen Aussage, in welcher Weise die Mobilität der Zapfen zu wählen ist, kann der Fachmann jedoch erkennen, welche Optimierung er im Einzelfall vornehmen muss.

[0029] Mit dem Lochabbrand wird charakterisiert, in welchem Mass die in den Löchern ablaufenden Verbrennungsprozesse zur Gasbildungsrate beitragen. Je mehr Löcher freigegeben werden, desto mehr Oberfläche steht für den Abbrand zur Verfügung. Entsprechend wird vom Korn pro Zeiteinheit mehr Gas produziert.

[0030] Es ist zu erwähnen, dass im Rahmen der vorliegenden Erfindung nur der verdichtete und verankerte Teil des im Loch befindlichen Materials als Zapfen verstanden wird. Das relativ lockere Material, das sich unter dem verdichteten Teil der Füllung befindet, wirkt nicht als Zapfen im Sinne der Erfindung und wird folglich auch nicht als solchen benannt. Es versteht sich, dass es in der Praxis nicht unbedingt eine klare Grenze gibt, die

den Zapfen abgrenzt. Der Zapfen kann auch "fliessend" in den übrigen Teil der Lochfüllung übergehen. Soweit die Erfindung betroffen ist, wird es aber in jedem Fall einen Abschnitt ausreichend hoher Dichtigkeit geben, welcher einer Anzünddruckwelle in kontrollierter Weise standhalten kann.

[0031] Die Erfindung hat gegenüber den im Stand der Technik vorgeschlagenen Ansätzen diverse Vorteile. Zunächst ist festzuhalten, dass sie sich grundsätzlich für zwei- und mehrbasige, perforierte Treibladungspulver (TLP) für Rohrmaschinenanwendungen eignet. Es lassen sich Treibladungspulver herstellen, welche ein temperaturunabhängiges Abbrandverhalten aufweisen, sich durch herkömmliche Anzündmittel gut initiieren lassen und zudem über eine hohe ballistische Stabilität (Einsatzlebensdauer) verfügen. Durch die Temperaturunabhängigkeit (mehr oder weniger gleichbleibende Gasbildungsrate) lässt sich die Pulverenergie über den ganzen Temperaturbereich optimal ausnutzen.

[0032] Versuche haben gezeigt, dass es durch die Kombination der nachfolgend beschriebenen innenballistischen Optimierungs- und Verbesserungsmaßnahmen möglich ist, bei eingeführten Waffensystemen eine Leistungssteigerung (Mündungsenergie) von 10% und mehr zu erzielen.

[0033] Der Zapfen soll möglichst aus einer Substanz bestehen, die im Grünkorn (d.h. dem unbehandelten perforierten TLP), nicht löslich ist. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass sich die Verankerung des Zapfens in der Öffnung und damit die Mobilität des Zapfens nicht durch Diffusionsprozesse verändern kann. Die Verankerung wird also im Wesentlichen durch Oberflächenparameter auf der Ebene der Korn- bzw. Zapfenstruktur bestimmt.

[0034] Vorzugsweise besteht der Zapfen im Wesentlichen aus einem inerten Feststoff. Je nach Pulvertemperatur wird er durch die Druckwelle der Zündung mehr oder weniger stark in den Hohlraum hinein gedrückt. Durch die Verschiebung des Zapfens wird die aktive Oberfläche vergrössert und infolgedessen die Gasentwicklung pro Zeiteinheit. Bei relativ tiefer Anfangstemperatur löst sich der Zapfen sehr schnell aus seiner Verankerung. Dadurch wird quasi schlagartig die brennbare TLP-Oberfläche vergrössert. Bei relativ hoher Pulvertemperatur ist die Verankerung des Zapfens dagegen ziemlich widerstandsfähig und die brennbare TLP-Oberfläche wird auf ein Minimum reduziert.

[0035] Es kann ein Feststoff mit einer Korngrösse im Bereich von 0,01 bis 100 Mikrometer verwendet werden. Dabei wird die Korngrösse auf die Grösse der Öffnung abzustimmen sein. Sind nämlich die Körner des Feststoffes relativ gross, können Sie nur erschwert in die Öffnung eingebracht werden. Typischerweise wird die Korngrösse im Bereich von 0,1 bis 50 Mikrometer liegen.

[0036] Es ist jedoch nicht zwingend, dass der Feststoff inert ist. Er kann auch energiehaltig sein. Allerdings muss er weniger schnell an- und abbrennen als das

Grünkorn.

[0037] Als inerte Feststoffe eignen sich z.B. Graphit, Talk, Titanoxid, Russ, Kaliumsulfat, Kaliumkryolith und/oder Calciumcarbonat. Es sind auch andere Substanzen verwendbar, die keine Reaktion mit dem Grünkorn eingehen. Die genannten Substanzen können sowohl einzeln als auch in Verbindung mit einander eingesetzt werden.

[0038] Die Erfindung ist nicht darauf beschränkt, dass der Zapfen ausschliesslich aus inerten Substanzen besteht. Es ist durchaus möglich, geringe Anteile eines energetischen Feststoffs beizufügen insbesondere Nitrocellulose Hexogen Octogen Nitroguanidin Nitrotriazol Ethylendinitramin, Ethyltetra, Ammoniumperchlorat, Kaliumperchlorat etc., es dürfen auch starke Oxydationsmittel dazu gerechnet werden, wie Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat, Ammoniumperchlorat, Kaliumperchlorat etc., sofern diese mit der gewählten Rezeptur keine Unverträglichkeiten aufweisen. Dabei soll darauf geachtet werden, dass die Stabilität bzw. die Resistenz der gebildeten Zapfen in den Öffnungen (Perforationen) gegenüber der Anzündstossquelle bei höheren Pulvertemperaturen nicht verloren geht.

[0039] Als zumischbare energetische Feststoffe eignen sich Verbindungen mit einem Schmelzpunkt oberhalb etwa 80°C. Diese Feststoffe dürfen keine hohen Schlag- bzw. Reibempfindlichkeiten aufweisen. Eine Auswahl stark explosionsgefährlicher und somit nur sehr beschränkt geeigneter Stoffe sind in R. Meyer, Explosivstoffe, Verlag Chemie 1979, Seite 121 ff. aufgelistet.

[0040] Vorzugsweise hat der Zapfen eine Schmelztemperatur, die oberhalb einer Herstellungs-, Lagerungs- und/oder Anwendungstemperatur, insbesondere oberhalb 90 °C liegt.

[0041] Das Treibladungspulver ist typischerweise ein zwei- oder mehrbasiges Ein- oder Mehrlochpulver. D. h., das Korn ist zylindrisch (mit einem Aussendurchmesser von z. B. 1 mm bis 20 mm bzw. bevorzugt 3 mm bis 15 mm) und hat vorzugsweise 7 bis 19 axial durchgehende Löcher. Das Verhältnis Korndurchmesser zu Kornlänge liegt üblicherweise im Bereich zwischen 0.3-2.0, bevorzugt 0.8-1.2. Andere Pulvergeometrien, wie z.B. Rosettenform, Hexagonform sind ebenfalls möglich.

[0042] Der Durchmesser der Löcher liegt z. B. in einem Bereich von 0,03 bis 0,5 mm insbesondere 0,1 bis 0,3 mm. Feinere Löcher sind im Rahmen der Erfindung von Vorteil. Es kann dann mit geringeren Mengen an inertem Material gearbeitet werden. Zudem lässt sich die Qualität der Verankerung der Zapfen besser steuern. Typischerweise haben die kompakten (verdichteten) Zapfen ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser im Bereich von 5 bis 60.

[0043] Das Grünkorn kann auf bekannte Weise durch Verpressung eines lösungsmittelhaltigen oder lösungsmittelfreien Pulverteils oder Wickels mit oder ohne Sprengölzusätzen in einer Strangenpresse oder mittels

Extrusion erhalten werden.

[0044] Die durch die Zapfen abgeschlossenen Hohlräume sind axial durchgehende Kanäle mit einem Hohlraumvolumen, das ein Mehrfaches eines Volumens eines kompakten Zapfens ist.

[0045] Zur Herstellung des temperaturunabhängig abbrennenden Treibladungspulvers wird in die Öffnung ein Feststoff eingebracht und in Form eines Zapfens derart verfestigt und fixiert, dass der Zapfen eine temperaturabhängige Mobilität besitzt, die derart ist, dass bei niedrigerer Anwendungstemperatur eine höhere Mobilität (Verschiebbarkeit im Loch) gegeben ist, als bei höherer Anwendungstemperatur, so dass der Zapfen bei niedrigerer Anwendungstemperatur einen schnelleren Lochabbrand zulässt als bei höherer Temperatur.

[0046] Der Feststoff wird vorzugsweise mit Hilfe eines Moderators, insbesondere eines im Korn unlöslichen Moderators, und einer leichtflüchtigen Flüssigkeit in die Öffnung eingebracht. Das Ganze findet in einer Mischapparatur, z. B. einer Trommel statt. Bei der Rotation wird das Gemisch aus Moderator, Flüssigkeit und Feststoff durch den Pulvermassedruck sukzessive in die Löcher des Kornes gestopft bzw. die feuchte Mischung arbeitet sich unter Einwirkung des Pulvermassedrucks in die Löcher hinein. Es lässt sich feststellen, dass sich die Löcher des TLP relativ schnell mit dem trockenen Feststoff locker füllen. Für den erfindungsgemässen Effekt ist es dagegen wichtig, dass am Eingang des Loches ein verdichteter Abschnitt aus Feststoff gebildet wird, welcher der Anzünddruckwelle unter den spezifisch gewünschten Bedingungen auch standhalten kann. Es hat sich gezeigt, dass beim fertig behandelten Korn die Dichte des Feststoffs in den Löchern von aussen gegen innen abnimmt, wobei die unter dem verdichteten Zapfen befindliche, relativ lockere Masse, für die Steuerung des Lochabbrandes keine wesentliche Bedeutung hat.

[0047] Das Grünkorn, der Feststoff und der Moderator werden zusammen mit einer Flüssigkeit in einer Mischapparatur bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 90°C während einer Behandlungsdauer zwischen 10 Minuten und 3 Stunden und mit einer Rotationsgeschwindigkeit der Mischapparatur zwischen 2 und 30 Umdrehungen pro Minute verarbeitet.

[0048] Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Moderator verwendet, der radikalisch vernetzbar ist. Um den Feststoff zu vernetzen wird zusätzlich ein Radikalbildner eingesetzt.

[0049] Der Feststoff und der Moderator werden in der Mischapparatur in einer möglichst kleinen Menge von z. B. 0.001 Gew.% bis 4 Gew.% bezogen auf das Gewicht des unbehandelten Grünkorns eingesetzt. Typischerweise wird der Feststoff und der Moderator in einer Menge von deutlich weniger als 1 Gew.% in die Trommel der Mischapparatur gegeben.

[0050] In einer ähnlichen Menge wird in der Mischapparatur auch die niederviskose Flüssigkeit zugegeben: 0.1 Gew.% bis 5 Gew.% bezogen auf das Gewicht des unbehandelten Kornes. Niederviskos ist eine Flüssigkeit

im vorliegenden Zusammenhang dann, wenn sie mit dem gelösten Moderator bei Raumtemperatur gut beförderbar ist. Es können niedermolekulare gängige Lösungsmittel wie Wasser, Alkohol, Toluol, Cyclohexan etc. verwendet werden.

[0051] Ein Radikalbildner kann z. B. in einer Menge von 0.1 Mol% bis 5 Mol% bezogen auf die Mol-Menge des vernetzbaren Moderators eingesetzt werden, wobei der Radikalbildner bei der Oberflächenbehandlungstemperatur in der Mischapparatur eine hohe Zerfallsstabilität aufweist. Die Zerfallszeit während der Oberflächenbehandlung ist für die Hälfte des Radikalbildners beispielsweise grösser als 10 Stunden. Bei der Polymerisationstemperatur dagegen soll der Radikalbildner schnell in Radikale zerfallen. Hier kann die Zerfallszeit für die Hälfte des Radikalbildners kleiner als 1 Stunde sein.

[0052] Das Treibladungspulver muss mittels Spülung mit Inertgas oder mittels Vakuum/Spülung mit Inertgas bei Raumtemperatur von Luftsauerstoff befreit werden, nachdem es mit dem vernetzbaren Moderator und mit einem Initiator behandelt worden ist.

[0053] Die Vernetzung des Moderators wird typischerweise unter Inertgas bei Normaldruck, bei einer Temperatur von weniger als 90°C und während einer Dauer von weniger als der sechsfachen Zerfallhalbwertszeit des Radikalbildners bei dieser Temperatur durchgeführt.

[0054] Als unvernetzte Moderatoren eignen sich insbesondere, Polyvinylalkohol, Poly(α -methylstyrol) Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat), Poly(vinylalkohol-co-ethylen), Polybutadiendioldimethacrylat Polybutadiendioldiacrylat oder längerkettige Kohlenwasserstoffe wie Wachse. Weil diese Moderatoren in der TLP-Matrix nicht löslich sind, bleiben sie im Zapfen und an der TLP-Oberfläche. Eine Diffusion ins TLP-Korn oder von der TLP-Oberfläche weg findet nicht statt.

[0055] Als Flüssigkeit ist Wasser, Hexan, Cyclohexan, Toluol oder ein Gemisch aus Wasser/Ethanol, Wasser/Methanol, Wasser/Aceton, Ethanol/Cyclohexan oder Toluol/Hexan einsetzbar.

[0056] Als vernetzbare Moderatoren sind z. B. folgende Stoffe anwendbar: Hexandioldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Triethylenglykoldiacrylat, propoxyliertes Glycerintriacyrat, Pentaerythritoltetraacyrat, ethoxyliertes Bisphenol A-diacrylat, propoxyliertes Neopentylglykol-diacrylat, ethoxyliertes Neopentylglykol-diacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Polybutadiendioldiacrylat, Polybutadiendioldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat, Polypropylenoxiddiacrylat.

[0057] Die Flüssigkeit kann durch Abdampfen unter Rotation aus der geöffneten Mischapparatur entfernt werden. Das fertig behandelte Treibladungspulver wird anschliessend während mehreren Tage bei erhöhter Temperatur (z.B. 3 Tage bei 60°C) gelagert, um restli-

ches Lösungsmittel und andere flüchtige Anteile zu entfernen.

[0058] Die perforierten TLP können von beliebiger Rezeptur und Dimension sein. So können sie beispielsweise aus den folgenden Energieträgern hergestellt sein :

[0059] Nitrocellulose mit unterschiedlichen Nitrierungsgraden, Polyglycidlnitrat, Polyglycidylazid, Polynimmo, Polyammo, Polybamo, Ethylenglykoldinitrat, Diethylenglykoldinitrat, Nitroglycerin, Butantrioltrinitrat, Metrioltrinitrat, Nitroguanidin, Hexogen, Octogen, Alkyl-NENA, CL-20, DNDA57, NTO, PETN, etc.

[0060] Das perforierte TLP kann gegebenenfalls in der Pulverherstellung bekannte Zusätze zur Stabilisierung, Rohrschonung, Weichmachung und Feuerscheindämpfung enthalten. Bekannte Zusätze zur Stabilitäts-erhöhung, welche geeigneterweise eingesetzt werden, sind etwa Akardit II (CAS-Nr. 724-18-5), Centralit I (CAS-Nr. 90-93-7), Centralit II (CAS-Nr. 611-92-7), 2-Nitrodiphenylamin (CAS-Nr. 836-30-6) und Diphenylamin (CAS-Nr. 122-39-4), zur Rohrschonung etwa Talk (CAS-Nr. 14807-96-6), Titandioxid (CAS-Nr. 13463-67-7), Calciumcarbonat (CAS-Nr. 1317-65-3) oder Magnesiumsilikat (CAS-Nr. 14807-96-6), zur Weichmachung etwa Campher (CAS-Nr. 76-22-2) oder Dibutylphthalat (CAS-Nr. 84-74-2), und zur Feuerscheindämpfung etwa Kaliumsulfat (CAS-Nr. 7778-80-5) oder Kaliumkryolith. Ferner kann das Grünkorn noch weitere bekannte Zusätze zur Verbesserung des Anzündverhaltens und zur Modulierung des Abbrandverhaltens enthalten. Alle erwähnten Zusätze können schon während der Grünkornherstellung dem Pulverteig zugegeben werden, d.h. sie sind somit gleichmässig in der Kornmatrix verteilt. Die Gesamtmenge dieser Zusätze im Grünkorn liegt zwischen 0-20 Gew.%, bezogen auf den Gehalt an Nitrocellulose, bevorzugt zwischen 0.1-5 Gew.%. Es ist aber auch möglich, diese Zusätze durch die erfindungsgemässe Oberflächenbehandlung einzubringen.

[0061] Aus der nachfolgenden Detailbeschreibung und der Gesamtheit der Patentansprüche ergeben sich weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Merkmalskombinationen der Erfindung.

45 Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0062] Die zur Erläuterung des Ausführungsbeispiels verwendeten Zeichnungen zeigen:

- | | | |
|----|-----------|--|
| 50 | Fig. 1a-c | Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse zu FM 2032n/9; |
| | Fig. 2a-c | Darstellung der angebrannten TLP-Körner; |
| 55 | Fig. 3a-c | Druckbombenversuche mit unbehandeltem Grünkorn FM2708n und mit Muster FM 2712n und FM 2758n; |

- Fig. 4a-b Darstellung des Druckverlaufs und des Spitzengasdrucks in Abhängigkeit von der Temperatur bei Waffenbeschuss;
- Fig. 5a-c Darstellung der dynamischen Lebhaftigkeiten des unbehandelten, des behandelten und des gealterten TLP in der Druckbombe;
- Fig. 6 Konzentrationsprofile des vernetzten Moderators (propoxyliertes Glycerintriacrylat) vor und nach der beschleunigten Alterung (4 Wochen, 71°C);
- Fig. 7 Konzentrationsprofile des vernetzten Moderators Ethylendiglycoldimethacrylat vor und nach der beschleunigten Alterung (4 Wochen, 71°C);
- Fig. 8a-c Reduktion der Temperaturabhängigkeit des Abbrands und ballistische Stabilität für unbehandeltes TLP, für behandeltes TLP nach 4 Wochen bei 21°C und für behandeltes TLP nach 4 Wochen bei 63°C;
- Fig. 9a-d Druckbombenbeschüsse bei verschiedenen Pulvertemperaturen des Grünkorns (Fig. 9a), des behandelten Pulvers (Fig. 9b), des beschleunigt gealterten, behandelten Pulvers (Fig. 9c) und einer Mischung aus 70 Gew.% Grünkorn und 30 Gew.% behandeltem Korn (Fig. 9d);
- Fig. 10a-b Druckbombenbeschüsse bei einerseits gasdicht gelagertem und andererseits künstlich gealtertem TLP;
- Fig. 11a-b Dynamische Lebhaftigkeiten des Grünkorns und des behandelten Kornes ohne Phlegmatisatorzusatz bei verschiedenen Temperaturen in der Druckbombe

Wege zur Ausführung der Erfindung

[0063] Um die erfindungsgemässen temperaturunabhängigen TLP zu erhalten, wird eine spezielle Oberflächenbehandlung durchgeführt:

[0064] Dazu werden die perforierten Grünkörner in einer Poliertrommel mit einem Feststoff, einem zapfenstabilisierenden Moderator und einer niederviskosen Flüssigkeit versetzt und bei einer bestimmten Temperatur während einer bestimmten Zeit bei einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit gemischt. Die einzelnen Oberflächenbehandlungsmaterialien müssen dabei mit dem TLP-Grünkorn verträglich sein.

[0065] Die Verträglichkeit muss von Fall zu Fall mit geeigneten Messmethoden festgestellt werden. So werden z. B. intensive Mischungen von Grünkorn und von

Oberflächenbehandlungsmaterialien bei 80°C im Wärmeflusskalorimeter (WFK) auf extensive Wärmeentwicklung hin untersucht oder das Oberflächenbehandlungsmaterial wird in überschüssigen Mengen auf das Grünkorn aufgetragen oder ins Grünkorn eindiffundiert. Diese Proben werden dem 90°C Gewichtsverlusttest unterzogen oder im WFK untersucht. Ein weiterer Test zur Bestimmung der Verträglichkeit ist die Bestimmung der Verpuffungstemperatur solcher Oberflächenbehandlungsmaterialien/ Grünkornmischungen.

Zum Feststoff:

[0066] Beim eingesetzten Feststoff kann es sich um einen reinen Stoff oder eine Stoffmischung aus verschiedenen Feststoffen handeln. Wichtig ist dabei, dass die mittlere Korngrösse des Feststoffs oder der Feststoffmischung in einem günstigen Bereich liegt, falls der Feststoff oder die Feststoffmischung in der niederviskosen Flüssigkeit nicht löslich sind. Der Feststoff bzw. die Feststoffmischung soll mit Hilfe der Mischapparatur problemlos in das Loch einführbar sein. Ferner soll er sich gut verdichten, damit der Zapfen eine ausreichende Festigkeit hat. Die Korngrösse des Feststoffes soll zum Beispiel nicht grösser als 1/10 des Lochdurchmessers sein.

[0067] Diese Korngrössen liegen im Bereich zwischen 0.01 Mikron und 200 Mikron, bevorzugt im Bereich 0.1 bis 50 Mikron. (In den weiter unten beschriebenen Versuchsbeispielen lag die Korngrösse im Bereich von 0,5 bis 45 Mikrometer.) Die Flüssigkeit und der Feststoff sowie das Verhältnis Feststoff/Flüssigkeit sind dabei so zu wählen, dass die Feststoffkörner nicht agglomerieren, sondern ihre volle Beweglichkeit behalten. Dies ist wichtig für eine effiziente Abschliessung der Perforationen an ihren äusseren Enden.

[0068] Falls der Feststoff oder die Feststoffmischung in der niederviskosen Flüssigkeit löslich sind, spielt die mittlere Korngrösse logischerweise keine Rolle.

[0069] Bevorzugt werden Feststoffe oder Feststoffmischungen, die in der verwendeten Flüssigkeit nicht löslich sind.

[0070] Grundsätzlich kann jeder Feststoff oder jede Feststoffmischung verwendet werden, die innerhalb des Anwendungstemperaturbereichs des TLP chemisch stabil und mit der TLP-Rezeptur verträglich ist und somit die chemische Lebensdauer nicht negativ beeinflusst. Zudem darf der Feststoff im gesamten Herstellungs-, Beschuss- und Lagerungstemperaturbereich nicht schmelzen und während der gesamten Lebensdauer nicht zu wesentlichen Anteilen vom TLP-Korn wegsublimieren und/oder hineindiffundieren. Bevorzugt werden Substanzen gewählt, deren Schmelzpunkt mindestens 10°C - 20°C oberhalb der maximalen Einsatztemperatur liegen. Bevorzugt sind Substanzen, die einen Schmelzpunkt oberhalb von 90°C besitzen und in der TLP-Rezeptur unlöslich sind oder allenfalls eine nur sehr geringe Löslichkeit darin

aufweisen.

[0071] Bevorzugt werden zudem Feststoffe oder Feststoffmischungen, welche einen positiven Einfluss auf das TLP ausüben (LOVA-Eigenschaften = Low Vulnerability Ammunition, hohe Schüttdichte, gute Rieselfähigkeit, erosionsmindernd, feuerscheindämpfend, hoher Energieinhalt, elektrische Leitfähigkeit und gute Anzündbarkeit).

[0072] Bei den Feststoffen oder deren Mischungen handelt es sich vor allem um inerte Stoffe.

[0073] Aus Gründen der Anzündbarkeit des TLP müssen von inerten Feststoffen oder deren Mischungen möglichst geringe Mengen verwendet werden. Bezogen auf das Grünkorn werden zwischen 0.001 und 4 Prozent inerte Feststoffe oder Feststoffmischungen eingesetzt, bevorzugt zwischen 0.01 und 2 Prozent.

[0074] Beispiele für inerte Feststoffe, die rein oder als Mischungen eingesetzt werden können, sind Graphit, Talk, Titanoxid, Kaliumkryolith, Wolframtrioxid, Molybdäntrioxid, Magnesiumoxid, Bornitrid, Kaliumsulfat, Akardit, Centralit, Calciumcarbonat, Oxalamid, Ammoniumcarbamat, Ammoniumoxalat, etc. In Frage kommen auch Polymere und Copolymere mit oder ohne funktionelle Gruppen, linear, verzweigt oder vernetzt.

Zum zapfenstabilisierenden Moderator:

[0075] Als Moderatoren werden feste oder flüssige Stoffe eingesetzt. Dabei müssen sich die festen Moderatoren in der niederviskosen Flüssigkeit, die als dritte Komponente eingesetzt wird, lösen. Flüssige Moderatoren oder Moderatorlösungen können in der niederviskosen Flüssigkeit auch als Emulgat vorliegen.

[0076] Als Moderatoren eignen sich im Prinzip alle festen und flüssigen Substanzen, die eine gute chemische Verträglichkeit mit der Grundrezeptur des Grünkorns und eine geringe Flüchtigkeit aufweisen (z.B. Dampfdruck bei 21°C von $< 10^{-2}$ bar). Dabei kann der Moderator als Reinsubstanz oder als Substanzmischung eingesetzt werden.

[0077] Die eingesetzten Moderatoren sind im Allgemeinen inerte Stoffe. Es ist aber durchaus möglich, dass energetische "Moderatoren" eingesetzt werden können: Diese müssen allerdings unempfindlich sein gegenüber der mechanischen Belastung während des Oberflächenbehandlungsprozesses, bei der späteren Munitionslaborierung bzw. beim Munitionstransport und dessen Einsatz.

[0078] Die eingesetzten Mengen an Moderatoren oder Moderatorengemischen liegen zwischen 0.001 und 4%, bevorzugt zwischen 0.01 und 2%.

[0079] Der Moderator kann in der TLP-Matrix entweder löslich oder unlöslich sein. Ist der Moderator löslich, so wird er auch als Phlegmatisator bezeichnet und kann auch entsprechend dieser an sich bekannten Funktion eingesetzt werden.

[0080] Beim Einsatz eines, in der TLP-Matrix löslichen Moderators bildet sich bei der Oberflächenbe-

handlung in der äussersten TLP-Schicht ein Konzentrationsgradient aus. Dieser Konzentrationsgradient kann sich während der TLP-Lebensdauer durch Diffusion abbauen, was zwangsläufig die Abbrandeigenschaften des TLP ändert. Dies äussert sich meistens in höheren Lebhaftigkeiten und Spitzengasdrücken, was die ballistischen Eigenschaften ungünstig beeinflusst und im Extremfall die Waffe zerstören kann.

[0081] Diese (durch Diffusionsprozesse verursachte) ballistische Instabilität des TLP darf nicht auftreten. Daher hat das Problem der Moderatordiffusion eine zentrale Bedeutung in der Oberflächenbehandlung von TLP. Die Diffusionsphänomene sind von der Zusammensetzung des TLP, von der Art des eingesetzten Moderators und von der Temperatur abhängig.

[0082] Werden zwei- oder mehrbasige TLP mit hohen Sprengölkonzentrationen verwendet, so ist die Diffusion von Moderatoren relativ stark begünstigt. Deshalb muss die erfindungsgemässe Oberflächenbehandlung so ausgelegt werden, dass während der TLP-Lagerung keine oder nur eine geringe diffusionsbedingte Veränderung der innenballistischen Eigenschaften auftreten. Werden leicht diffundierende Moderatoren eingesetzt, so müssen entweder genügend kleine Mengen verwendet werden, oder es muss sichergestellt sein, dass der Diffusionsprozess vor der Laborierung in die Munition praktisch abgeschlossen ist.

[0083] Alternativ dazu können für die erfindungsgemässe Oberflächenbehandlung Moderatoren verwendet werden, welche in der TLP-Matrix nicht merklich diffundieren können. Dies kann auf zwei Arten erreicht werden :

1.) Man verwendet Moderatoren, die in der Grünkornmatrix gut löslich sind und die zwei oder mehr radikalisch polymerisierbare Gruppen tragen. Nach der Eindiffusion der Moderatoren werden diese polymerisiert. Das entstehende Netzwerk ist hochmolekular, unlöslich und mit der Pulvermatrix verhakt und somit diffusionsstabil.

2.) Man verwendet einen in der Grünkornmatrix unlöslichen Moderator, der zudem einen sehr geringen Dampfdruck bei Raumtemperatur aufweist. Dieser sitzt dann nach der Oberflächenbehandlung nur auf der Grünkornoberfläche und kann aus Affinitätsgründen praktisch nicht ins TLP-Korn eindiffundieren. Ein Moderatorverlust an der TLP-Oberfläche durch Verdampfen/Sublimation ist bei genügend hohem Molekulargewicht vernachlässigbar.

[0084] Niedermolekulare, lösliche Moderatoren, die sich für die erfindungsmässigen Oberflächenbehandlungen von zwei- und mehrbasigen TLP eignen, weisen einen möglichst geringen Dampfdruck bei 21°C auf und sind entweder flüssig oder, wenn sie in der niederviskosen Flüssigkeit löslich sind, Feststoffe. Geeignete Stoffklassen umfassen Ether, Ester, Urethane, Harnstoffe

und Ketone. Beispiele sind Campher, Dibutylphthalat, Diamylphthalat, Centralit, Dipropyladipat, Di(2-Ethylhexyl)adipat, Diphenylurethan, Methylphenylurethan, Hexandiol-diacrylat, Ethylenglykol-dimethacrylat, etc.

[0085] Ebenfalls geeignet sind oligomere, lösliche Moderatoren wie Polyether und Polyester mit Molekulargewichten von 500 bis 3000 Dalton. Beispiele sind Poly(tetrahydrofuran), Polymethylvinylether, Poly(oxethylen), Polyethylenglykol, Poly(butandiol)divinylether, Polyester wie SANCIZER 431, PARAPLEX G-54, oder Poly[di(ethylenglykol)adipat, Polyethylenglykol, Polyethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethylether, Poly(propylenglykol), Poly(propylenglykol)acrylat, Poly(propylenglykol)diacrylat, Poly(propylenglykol)-Ether, Polycaprolactondiol, Polycaprolactontriol und die davon abgeleiteten Co-Oligomeren. Dabei werden bei den Acrylaten/Methacrylaten keine Polymerisationsreaktionen durchgeführt.

[0086] Die radikalisch vernetzbaren Moderatoren umfassen niedermolekulare Verbindungen bzw. Oligomere oder Polymere, welche pro Molekül mindestens zwei radikalisch polymerisierbare Gruppen tragen. Die radikalisch vernetzbaren Moderatoren umfassen auch Mischungen aus

- niedermolekularen Verbindungen bzw. Oligomeren oder Polymeren, welche pro Molekül mindestens eine polymerisierbare Gruppe besitzen und
- Verbindungen, die mindestens zwei polymerisierbare Gruppen tragen.

[0087] Diese Verbindungen sind in der TLP-Matrix entweder unlöslich und bleiben somit an der TLP-Oberfläche oder sie sind löslich und diffundieren daher im Laufe der erfindungsgemässen Oberflächenbehandlung in die oberste Schicht des TLP. Ein geeigneter thermisch aktivierbarer Radikalstarter (Initiator) muss dabei dem vernetzbaren Moderator beigegeben werden. Dabei soll der Initiator dermassen gut im Moderator löslich sein, dass dieser im Moderator homogen verteilt vorliegt. Die Behandlungsbedingungen und der Initiator müssen so gewählt werden, dass der Initiator während des Oberflächenbehandlungsprozesses in der Poliertrommel möglichst nicht in Radikale zerfallen kann. Sind Initiator und polymerisierbarer Moderator entweder als Schicht auf der TLP-Oberfläche vorhanden oder in die äusserste TLP-Schicht eindiffundiert, so wird der Luft-sauerstoff und z.T. der in der äussersten TLP-Schicht vorhandene Sauerstoff durch Vakuum bei Raumtemperatur entfernt und durch Inertgas ersetzt. Dies ist notwendig, damit die Radikalreaktionen (Polymerisation, Vernetzung) ohne störende Nebenreaktionen und mit hoher Ausbeute ablaufen. Unter Inertgas erhöht man die Temperatur des TLP dermassen, dass der Initiator möglichst schnell und vollständig in Radikale zerfällt.

Diese Radikale starten dann die Polymerisation bzw. die Vernetzung der Moderatoren.

[0088] Als Radikalstarter werden bevorzugt Initiatoren eingesetzt, die bei Raumtemperatur praktisch nicht, bei Temperaturen um 60°C bis 90°C jedoch sehr schnell in die entsprechenden Radikale zerfallen. Dies garantiert eine schnelle, schonende und vollständige Umsetzung der polymerisierbaren Moderatoren. Beispiele für geeignete Radikalstarter sind tert. Butylperoxyneodecanoat, Di(4-tert.butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, tert. Butyl peroxyvalat, Dilauroylperoxid, Bis(aza-isobutyronitril) etc.

[0089] Die Menge des eingesetzten Polymerisationsinitiators richtet sich nach der Menge des eingesetzten, vernetzbaren Moderators. So werden zwischen 0.1 und 5 Mol% Initiator, bezogen auf 1 Mol Moderator verwendet. Bevorzugt werden Initiatormengen zwischen 1 und 4 Mol%.

[0090] Als vernetzbare, im TLP lösliche Moderatoren sind Derivate von Diacrylaten, Triacrylaten, Tetraacrylaten, Dimethacrylaten, Trimethacrylaten, Tetramethacrylaten, Diacrylamiden, Triacrylamiden, Dimethacrylamiden, Trimethacrylamiden, Divinylestern, Trivinylestern, Divinylethern, Trivinylethern, Divinylaromaten, Trivinylaromaten etc. geeignet.

[0091] Beispiele für niedermolekulare, radikalisch vernetzbare Moderatoren sind Hexandiol-diacrylat, Hexandiol-dimethacrylat, Ethylenglykol-dimethacrylat, Tetraethylenglykol-diacrylat, Triethylenglykol-diacrylat, Dipropylenglykol-diacrylat, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat etc.

[0092] Beispiele für oligomere, radikalisch vernetzbare Moderatoren sind niedermolekulares Polyethylenglykoldiacrylat, niedermolekulares Polyethylenglykoldimethacrylat, ethoxyliertes Bisphenol A-diacrylat, propoxyliertes Neopentylglykol-diacrylat, ethoxyliertes Neopentylglykol-diacrylat, propoxyliertes Glycerin-triacrylat, ethoxyliertes Pentaerythritoltetraacrylat etc.

[0093] Beispiele für polymere, radikalisch vernetzbare Moderatoren sind Polybutadiendiol-diacrylat, hochmolekulares Polyethylenglykoldiacrylat, hochmolekulares Polyethylenglykoldimethacrylat, hochmolekulares Polypropylenoxiddiacrylat etc.

[0094] Bei den, im TLP wenig löslichen oder ganz unlöslichen Moderatoren handelt es sich um feste oder flüssige Verbindungen, die in der niederviskosen Flüssigkeit löslich oder zumindest fein emulgierbar sind. Bei den in Frage kommenden Verbindungen kann es sich um inerte oder energetische Substanzen handeln. Vorausgesetzt werden muss, dass sich die Moderatorkonzentration auf der TLP-Oberfläche nicht durch Sublimation oder Diffusion verändern kann. Dies kann durch Verwendung entweder von hochschmelzenden, niederkann die Flüchtigkeit bei unlöslichen Verbindungen, die polymerisierbare Gruppen aufweisen, nach dem Aufbringen auf das TLP-Korn zusätzlich durch eine Polymerisationsreaktion (wie sie oben beschrieben wird) herabgesetzt werden.

[0095] Als unlösliche Moderatoren eignen sich apolare Polymere und Oligomere oder stark polare Polymere und Oligomere mit oder ohne polymerisierbare Gruppen.

[0096] Beispiele dazu sind total oder teilweise hydrolysiertes Polyvinylacetat, Poly(vinylalkohol-co-ethylen), Polybutadien, Polybutadiendiol, Polybutadiendioldiacrylat, Polystyrol, Polyvinylpyrrolidon, Poly(acrylonitril-co-butadien), Poly(α -Methylstyrol), Poly(vinyltoluol-co- α -Methylstyrol), etc.

Zur niederviskosen Flüssigkeit:

[0097] Bei der niederviskosen Flüssigkeit, die gebraucht wird, um die erfindungsgemässen Oberflächenbehandlungen durchzuführen, handelt es sich um ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, das den festen oder flüssigen zapfenstabilisierenden Moderator sehr gut lösen oder fein emulgiert werden kann, das jedoch das TLP-Korn nicht oder nur sehr wenig zu quellen vermag. Gut geeignet sind Flüssigkeiten mit hoher oder mit geringer Polarität. Der Siedepunkt der Flüssigkeit muss höher liegen als die Oberflächenbehandlungstemperatur. Trotzdem soll die niederviskose Flüssigkeit eine genügend hohe Flüchtigkeit aufweisen, dass ein Verdunsten bei der Behandlungstemperatur in kurzer Zeit stattfinden kann (zwischen 5 und 60 Minuten). Gegebenenfalls kann die Flüssigkeit auch mit Hilfe von Druckreduktion oder mittels warmem Gasstrom entfernt werden. Als Flüssigkeit kann reines Lösungsmittel oder ein Lösungsmittelgemisch verwendet werden. Für die Oberflächenbehandlung werden Mengen von 0.1% bis 5% Flüssigkeit (bezogen auf die Menge TLP) verwendet. Bevorzugt wird zwischen 0.5% und 2% Flüssigkeit eingesetzt.

[0098] Beispiele für besonders gut geeignete niederviskose Flüssigkeiten sind Wasser, Gemische aus Wasser und Methanol, Gemische aus Wasser und Ethanol, Gemische aus Wasser und Propanol, Gemische aus Wasser und Aceton, Gemische aus Wasser und Tetrahydrofuran, sowie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Toluol, Methylenchlorid und deren Mischungen.

[0099] Mit den oben erwähnten Substanzen werden perforierte TLP in einer Poliertrommel behandelt. Das Volumen einer beliebig grossen Poliertrommel aus Stahl oder Kupfer, wobei das Minimalvolumen auf etwa 10 Liter beschränkt ist, wird dazu teilweise mit einem perforierten TLP gefüllt. Der angestrebte Füllgrad liegt dabei zwischen 5 und 50%, bevorzugt zwischen 10 und 40%. Das TLP kann ungraphitiert oder graphitiert sein. Dazu wird unter Drehen zuerst der Feststoff oder die Feststoffmischung aufgetragen und homogen auf die gesamte TLP-Oberfläche verteilt. Ist das eingesetzte TLP schon genügend graphitiert, so kann gegebenenfalls auf ein weiteres Einbringen von Feststoff verzichtet werden oder es kann zusätzlich ein anderer Feststoff dazu gegeben werden. Dann wird eine Lösung aus der niederviskosen Flüssigkeit und dem Moderator oder der

Moderatormischung zugegeben. Im Falle einer gewünschten Vernetzung von polymerisierbaren Moderatoren enthält diese Lösung zusätzlich noch den Polymerisationsinitiator.

[0100] Da aus sicherheitstechnischen Überlegungen (elektrostatische Aufladungen beim Transport von TLP) das Pulver immer mit einem elektrisch leitenden Material überdeckt sein muss, sollte mindestens eine der Feststoffkomponenten entweder Graphitstaub oder Acetylenruss sein.

[0101] Falls der Feststoff aus inertem (nicht energetischem) Material besteht, wird dieser nur in kleinen Mengen (bezogen auf das TLP) eingesetzt. So werden in der Poliertrommel zwischen 0.01% und 2% Feststoff homogen auf das TLP verteilt. Im Falle einer Zumischung von energetischem Material kann wegen der besseren Anzündbarkeit dieser Mischung eine Konzentration von mehr als 2% eingesetzt werden.

[0102] Unter optimalen Fließbewegungen der TLP-Körner und bei Temperaturen zwischen 0°C und 90°C, bevorzugt zwischen 20°C und 70°C lässt man während einer bestimmten Zeit die zugefügten Substanzen auf die TLP-Oberfläche einwirken. Dabei dauert der Einwirkprozess zwischen 5 Minuten und 4 Stunden, bevorzugt zwischen 15 Minuten und 120 Minuten. Die Poliertrommel muss während der Einwirkzeit (je nach Dampfdruck der verwendeten Flüssigkeit) gasdicht geschlossen sein.

[0103] Nach der Einwirkzeit wird bei gasdichter Behandlungseinrichtung normalerweise der Deckel des Einfülllochs entfernt, so dass sich die niederviskose Flüssigkeit grösstenteils verflüchtigen kann. Auch dieser Abdampfprozess muss zeitlich genau kontrolliert werden. Dabei kann die Zeitspanne zwischen 5 Minuten und 4 Stunden liegen, bevorzugt wird zwischen 10 Minuten und 120 Minuten abgedampft. Das Abdampfen kann durch weitere Massnahmen noch zusätzlich unterstützt bzw. gefördert werden. So kann z.B. ein Luft- oder Inertgasstrom über das feuchte TLP geleitet werden.

[0104] Im Falle von nichtpolymerisierenden Moderatoren wird das behandelte TLP anschliessend einem scharfen Trocknungsprozess unterzogen. Dabei werden letzte Spuren von Lösungsmitteln entfernt und die Behandlungsschicht stabilisiert. So wird das TLP typischerweise bei 60°C während ca. 3 Tagen im Umluftofen belassen. Damit lässt sich z.B. Ethanol komplett (< 0.01%) entfernen.

[0105] Wenn ein radikalisch polymerisierbarer Moderator eingesetzt wird und eine Polymerisationsreaktion durchgeführt werden soll, wird zusätzlich ein entsprechender Polymerisationsinitiator zugegeben. Die Oberflächenbehandlung des TLP wird bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt und die niederviskose Flüssigkeit bei derselben Temperatur entfernt. Bevorzugt wird die Oberflächenbehandlung bei Raumtemperatur durchgeführt. Anschliessend wird das TLP im Vakuum von Lösungsmittelresten und vom Luftsauerstoff befreit und unter Inertgas gesetzt. Alternativ kann das TLP

auch nur mit dem Inertgas gespült werden, um den Luft-sauerstoff zu verdrängen. Als Inertgas kann z.B. Argon oder Stickstoff verwendet werden. Erst dann wird die TLP-Masse unter Inertgas auf die erforderliche Polymerisationstemperatur erwärmt, welche normalerweise um 30°C bis 60°C oberhalb der Behandlungstemperatur liegt.

[0106] Wird z.B. bei Raumtemperatur behandelt, so wird ein Polymerisationsinitiator eingesetzt, der bei der Raumtemperatur thermisch stabil ist, jedoch bei 50°C bis 80°C sehr schnell in die entsprechenden Radikale zerfällt.

[0107] Die Zerfallshalbwertszeit eines Polymerisationsinitiators ist die Zeit, in der die Hälfte des Initiators bei einer bestimmten Temperatur in Radikale zerfallen ist. Diese Zerfallshalbwertszeit ist, wegen ihrer zentralen Bedeutung, bei allen kommerziell erhältlichen thermischen Initiatoren bekannt. Damit nun die Polymerisationsreaktionen möglichst vollständig ablaufen, wird zur Sicherheit die Polymerisationsdauer bei einer bestimmten Temperatur auf das vier- bis sechsfache der Zerfallshalbwertszeit des eingesetzten Initiators bei dieser Temperatur angesetzt. Dann wird das TLP direkt an der Luft oder unter dem Inertgas auf Raumtemperatur abgekühlt. Da für das Auftragen des polymerisierbaren Moderators bevorzugt niedersiedende, apolare Lösungsmittel verwendet werden, ist das TLP nach der Evakuierung und Polymerisation praktisch lösungsmittelfrei.

[0108] Die oben dargestellten Oberflächenbehandlungsprozesse bewirken, dass die Lochkanäle im Eingangsbereich mit kompakten, verdichteten Zapfen, bestehend hauptsächlich aus den verwendeten Feststoffen oder Feststoffgemischen und aus Moderator, verschlossen werden.

[0109] Dabei bewirkt die niederviskose Flüssigkeit und/oder der im TLP lösliche Moderator (Phlegmatisator), dass der Zapfen zusätzlich verfestigt und im Lochkanal verankert wird.

[0110] Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei der richtigen Wahl der Behandlungsparameter alle oberflächenbehandelten, perforierten TLP eine stark reduzierte Temperaturabhängigkeit oder gar eine weitgehend temperaturunabhängige Charakteristik beim Abbrand aufweisen. Es wurde beobachtet, dass bei der Anfeuerung bei hohen Pulvertemperaturen die Zapfen in den Lochkanälen praktisch stabil verankert sind und an Ort bleiben. Dadurch ist in der ersten Abbrandphase der Anbrennvorgang des TLP durch die veränderte Formfunktion anders als beim klassischen Verhalten und der inhärent schnelle Pulverabbrand bei hohen Temperaturen wird daher stark kompensiert. Wird dasselbe TLP bei Raumtemperatur angefeuert, so verändert sich die Formfunktion in dem Sinne, dass eine schnellere Oberflächenvergrößerung stattfindet und damit die Gasbildungsrate an diejenige bei hohen Einsatztemperaturen angeglichen werden kann. Schließlich beobachtete man bei sehr tiefen TLP-Temperaturen,

dass die Gasbildungsrate auf Grund des Erreichens eines klassischen Verhaltens bezüglich Formfunktion bei perforierten TLP sich derjenigen eines Grünkorns angleicht.

[0111] Der Abbrand in den Perforationen des TLP wird also durch den behandlungsbedingten Einfluss auf die Formfunktion bei steigenden Pulvertemperaturen verlangsamt. Dies wirkt der, mit steigender Temperatur schneller werdenden Brenngeschwindigkeit des TLP entgegen. Im Idealfall kompensieren sich die beiden Effekte, so dass das oberflächenbehandelte TLP ein temperaturunabhängiges Abbrandverhalten aufweist.

[0112] Dieser erfindungsgemäße Wirkmechanismus unterscheidet sich damit vollständig von den anderen, in der Literatur beschriebenen Mechanismen zur Erzielung einer reduzierten Temperaturabhängigkeit. Insbesondere basiert dieser Mechanismus nicht auf der (gefährlichen) Versprödung des TLP bei tiefen Temperaturen.

[0113] Bei der richtigen Wahl der Oberflächenbehandlungskomponenten bleibt dieser Effekt auch erhalten, wenn das behandelte TLP einer beschleunigten Alterung (z.B. 4 Wochen Lagerung bei 63°C) unterzogen wird bzw. sehr lange bei Raumtemperatur gelagert wird. Somit weist das oberflächenbehandelte TLP eine gute ballistische Stabilität auf, d.h. die mit diesem Treibladungspulver gefüllte Munition kann sicher und mit gleichbleibender Leistung verschossen werden.

[0114] Es wurde zudem festgestellt, dass die erfindungsgemäße Oberflächenbehandlung sich auch günstig auf die Rieselfähigkeit und die Schüttdichte des TLP auswirkt. So liegen die Schüttdichten der behandelten TLP bis zu 10% höher als die Schüttdichten der unbehandelten TLP.

[0115] Da das Hülsenvolumen einer gegebenen Munitionskomponente vorgegeben ist, lässt sich bei erhöhter Schüttdichte mehr Pulver in diesem vorgegebenen Hülsenvolumen unterbringen.

[0116] TU-Verhalten (temperaturunabhängige Abbrandcharakteristik) und hohe Schüttdichte tragen nun dazu bei, dass bestehende Hülsen mit mehr TLP gefüllt werden können und somit die kinetische Energie des Geschosses angehoben werden kann, ohne dass dabei im gesamten Temperatureinsatzbereich der gegebene Maximaldruck in der Waffe überschritten wird.

[0117] Damit eignet sich ein TLP, das einer erfindungsgemässen Oberflächenbehandlung unterzogen wurde, deutliche und kostengünstige Kampfwertsteigerungen in bestehenden Waffensystemen zu realisieren, ohne die volle Systemverträglichkeit zu beeinträchtigen. Im Weiteren kann dieses behandelte TLP auch in neuentwickelten Waffensystemen eingesetzt werden. Dabei kann durch geschickte Wahl der Feststoffe z. B. die Anzündung verbessert und/oder die Rohrerrosion reduziert werden.

[0118] Der Kern der Erfindung lässt sich wie Folgt zusammenfassen:

1.) Einarbeitung eines nichtflüchtigen Feststoffs in die Perforationen eines zwei- oder mehrbasigen Treibladungskorns in geeigneten Behandlungsvorrichtungen. Verwendet werden dazu Feststoffe mit einer mittleren Korngrösse, die deutlich kleiner ist als der Perforationsdurchmesser, geeignete Moderatoren zur Zapfenstabilisation und eine adäquate Menge einer leicht zu entfernenden, niederviskosen Flüssigkeit.

2.) Die gebildeten Behandlungsschichten aus Feststoff werden in den Perforationen mit Hilfe des Moderators und der niederviskosen Flüssigkeit dermassen verdichtet bzw. verankert, dass mit steigender Einsatztemperatur die Verschliessung resistenter wird gegen den Anzündschock und damit die Formfunktion entsprechend beeinflusst wird. Diese Eigenschaft der Zapfen bleibt unverändert über die ganze Produktlebensdauer des Treibladungspulvers (ballistische Stabilität).

3.) Art und Konzentration des Feststoffs, des Moderators und der niederviskosen Flüssigkeit werden zusammen mit den Oberflächenbehandlungsparametern (Masse, Temperatur, Drehzahl, Behandlungsdauer, etc.) auf jedes Pulverkorn und die entsprechende Anzündung angepasst, um das optimale Ergebnis zu erhalten.

4.) Durch stärkere Oberflächenbehandlung (Erhöhung der Konzentration des Feststoffs und/oder des Moderators und/oder der Behandlungsdauer) kann die normale Temperaturabhängigkeit des TLP-Abbrands sogar invertiert werden: Dermassen stark behandelte TLP brennen bei tiefen Temperaturen schneller ab als bei hohen Temperaturen ("negativer Temperaturkoeffizient").

5.) Durch Abmischen von stark behandeltem TLP (mit invertiertem Abbrandverhalten) mit unbehandeltem TLP lassen sich ebenfalls TLP herstellen, deren Abbrand unabhängig von der Temperatur ist. Generell kann durch Abmischen von behandeltem mit unbehandeltem TLP die Brisanz in einem weiten Bereich variiert werden.

[0119] Durch die Kontrolle der unter den Punkten 1) bis 3) beschriebenen Parametern gelingt es, neuartige Treibladungsschüttpulver mit stark reduzierter bis neutraler Temperaturempfindlichkeit herzustellen (artrein behandelte TLP).

[0120] Zu den nachfolgend beschriebenen Beispielen ist Folgendes zu sagen:

■ Die Treibladungspulver-Rohmasse wurde aus 58 % Nitrocellulose, 26 % Nitroglycerin und 16 % Diethylen glycoldinitrat gefertigt. Als Stabilisator wurde Akardit II verwendet.

■ Das perforierte Grünkorn wurde in einer Strangenpresse mit einer 19-Loch Matrize hergestellt. Die Matrizendimension ist bei den Beispielen jeweils angegeben.

■ Das oberflächenbehandelte Grünkorn mit einem praktisch temperaturunabhängigen Abbrandverhalten wird auch als **SCDB (Surface Coated Double Base)** Treibladungskorn bezeichnet.

Beispiel 1 (FM 2032n/9)

[0121] In einer Behandlungseinrichtung (Behandlungstrommel) werden 90 Kilogramm Grünkorn, hergestellt mit einer 10.5x(19x0.2)mm Matrize, bei 16°C vorgelegt. Dazu gibt man 180 Gramm Graphit (0.2 Gew.% bezogen auf das TLP) und eine Lösung aus 1440 Millilitern 80%-Vol Ethanol (16 ml pro Kilogramm TLP) und 225 Gramm Polytetrahydrofuran 650 (0.25 Gew.% bezogen auf das TLP).

[0122] Bei gasdicht geschlossener Trommel wird die Mischung bei 16°C und 14 U/Min. 30 Minuten lang gerührt. Dann wird der Deckel der Poliertrommel entfernt und das Lösungsmittel während 105 Minuten abgedampft.

[0123] Das behandelte TLP wird bei 60°C während 3 Tagen getrocknet.

[0124] Fig. 1a-c zeigt eine Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse des Abbrandverhaltens eines Treibladungspulvers in der ballistischen Bombe. Auf der Abszisse ist das Verhältnis des momentanen Drucks P zu maximalem Druck P_{max} und auf der Ordinate ist die dynamische Lebhaftigkeit (1/bar sec)x100 aufgetragen. In Fig. 1a ist das Verhalten des unbehandelten Grünkorns bei den Anwendungstemperaturen -40°C, +21°C und +50°C ersichtlich. In Fig. 1b sind die Druckbombenversuche unmittelbar nach der Pulverfertigung und in Fig. 1c nach einer 5-jährigen Lagerung bei 21°C aufgezeichnet.

[0125] Im Vergleich mit dem Grünkorn zeigt das oberflächenbehandelte (SCDB) TLP FM 2032n/9 in der 150 ml Druckbombe (Ladedichte 0.2, Beschuss bei -40°C, +21°C und +50°C) bei den drei Pulvertemperaturen sehr kleine Lebhaftigkeitsunterschiede. Das heisst, dass der Abbrand praktisch temperaturunabhängig verläuft.

[0126] Ein Teil des behandelten TLP wird in einem abgeschlossenen Gefäss bei Raumtemperatur 5 Jahre lang gelagert. Von diesem gelagerten TLP wird erneut eine Druckbombe geschossen (Fig. 1c). Das TLP zeigt praktisch die gleichen dynamischen Lebhaftigkeiten wie 5 Jahre zuvor, d.h. der Abbrand ist nach wie vor temperaturunabhängig.

Beispiel 2 (FM 2712n)

[0127] In einer grossen Behandlungseinrichtung werden 220 Kilogramm Grünkorn, hergestellt mit einer

12.0x(19x0.20)mm Matrize und auf 30°C aufgewärmt, vorgelegt. Dazu gibt man 187 Gramm (0.085 Gew.% bezogen auf das TLP) Graphit und anschliessend eine Lösung aus 264 Gramm Polytetrahydrofuran 650 (0.12 Gew.% bez. TLP) und 2040 Gramm 75%-Vol Ethanol (10.6 Milliliter pro Kilogramm TLP). Bei 30°C lässt man bei geschlossener Trommel während 60 Minuten mit einer Umdrehgeschwindigkeit von 8.25 U/Min. rühren. Danach wird der Deckel der Poliertrommel entfernt, erneut 187 Gramm (0.085 Gew.%) Graphit zugegeben und das Lösungsmittel unter Drehen während 30 Minuten abgedampft.

[0128] Das so behandelte TLP wird bei 60°C während 3 Tagen getrocknet.

Beispiel 3 (FM 2758n)

[0129] Diese Behandlung wird exakt gleich durchgeführt wie in Beispiel 2.

[0130] Um den Mechanismus des temperaturunabhängigen Abbrands des TLP zu bestätigen, wurden Pulverkörner in einer Löschbombe bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht: Eine Berstscheibe öffnete dabei die Bombe bei ca. 700 bar und die angebrannten TLP-Körner wurden in ein Wasserbad geschleudert und gelöscht. Die rekurperierten, teilverbrannten TLP wurden fotografiert.

[0131] In Fig. 2a-c sind die angebrannten TLP-Körner abgebildet, die bei -40°C, +21°C und +50°C geschossen wurden. Es ist klar zu erkennen, dass bei tiefen Temperaturen andere Formfunktionseigenschaften zum Abbrandmechanismus beitragen als bei hohen Temperaturen.

[0132] Fig. 3a zeigt wiederum die Druckbombenresultate des unbehandelten Grünkorns FM2708n. Fig. 3b und 3c zeigen die Versuchsergebnisse der beiden Muster FM 2712n und FM 2758n. Es ist klar ersichtlich, dass die Temperaturabhängigkeit des TLP-Abbrands stark reduziert werden konnte.

[0133] Mit diesen Mustern ist auch ein Waffenbeschuss durchgeführt worden. Wie aus Fig. 4b (Spitzengasdruck in Abhängigkeit von der Temperatur) ersichtlich ist, können über den ganzen Temperaturbereich von -40°C bis +63°C keine grossen Variationen im Druckverlauf festgestellt werden. Auch die gemessenen Mündungsgeschwindigkeiten variieren nur sehr leicht (Fig. 4a: Mündungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur). Im Gegensatz dazu schießt das unbehandelte TLP LKE II sehr temperaturabhängig.

Beispiel 4 (CM 0310n/112)

[0134] In einer Behandlungseinrichtung werden bei Raumtemperatur 8 Kilogramm Grünkorn, hergestellt mit der Matrize 12.0x(19x0.20)mm, vorgelegt. Dazu gibt man 32 Gramm (0.40 Gew.% bezogen auf das TLP) Graphit (Korngrösse 45 Mikron) und verteilt dieses homogen auf die gesamte Schüttpulveroberfläche durch

Drehen mit 24 U/Min. während 5 Minuten in der geschlossenen Trommel.

[0135] Danach sprüht man unter Drehen der Pulvermasse eine Lösung, bestehend aus 100 Gramm Cyclohexan (1.25 Gew.% bezogen auf das TLP), 40 Gramm propoxyliertes Glycerintriacrylat (0.5 Gew.% bezogen auf das TLP) und 2 Gramm Di(4-tert.butylcyclohexyl) peroxydicarbonat (5 Gew.% bezogen auf das Triacrylat).

[0136] Bei gasdicht geschlossener Trommel wird die Masse bei Raumtemperatur 60 Minuten lang gerührt. Dann wird der Deckel der Behandlungseinrichtung entfernt und das Lösungsmittel während 30 Minuten unter Drehen abgedampft.

[0137] Das behandelte TLP wird in einen Vakuumschrank transferiert und dort bei Raumtemperatur evakuiert, bis ein Enddruck von etwa 1 mbar erreicht ist. Dann wird der Vakuumschrank mit Stickstoff gefüllt und die Heizung eingeschaltet. Sobald das TLP eine Temperatur von 70°C erreicht hat, lässt man noch etwa zwei Stunden lang diese Temperatur einwirken. Danach lässt man das TLP auf Raumtemperatur abkühlen.

[0138] HPLC-Untersuchungen des behandelten TLP zeigten, dass im TLP kein freies Triacrylat mehr vorhanden war.

[0139] 1 Kilogramm des behandelten TLP wird in einem gasdichten Beutel eingeschweisst und bei 71°C während 4 Wochen gelagert. Dies entspricht einer Lagerung bei Raumtemperatur von mehreren Jahrzehnten (50 bis 100 Jahre). Der Rest des TLP wird bei Raumtemperatur gelagert.

[0140] Von der künstlich gealterten Probe, von der normal gelagerten Probe und von unbehandeltem TLP wird je eine 150 ml Druckbombe (Ladedichte 0.2) geschossen bei -40°C, +21°C und +50°C.

[0141] Die Resultate sind in Fig. 5a-c dargestellt. Die dynamischen Lebhaftigkeiten des behandelten TLP (Fig. 5b) bei den verschiedenen Beschusstemperaturen unterscheiden sich nicht mehr so stark wie diejenigen des Grünkorns (Fig. 5a). Das behandelte TLP ist weniger temperaturempfindlich geworden. Die dynamischen Lebhaftigkeiten haben sich durch die künstliche Alterung nicht verändert (Fig. 5c), weil eine Diffusion des polymerisierten Moderators nicht mehr möglich ist. Dies ist zum einen durch das stark angestiegene Molekulargewicht des Moderators durch die Vernetzung und zusätzlich durch die Verhakungen der polymeren Moderatorketten mit den Nitrocelluloseketten. Das heisst, das behandelte TLP ist ballistisch stabil.

[0142] Untersuchungen des Konzentrationsprofils mittels FTIR bestätigen, dass der vernetzte Moderator nicht mehr diffundieren kann. Dies ist in Fig. 6 (relative Konzentration in Funktion der Eindringtiefe) gezeigt. Dort sind die Konzentrationsgradienten des Moderators an der Oberfläche der TLP-Körner vor und nach der künstlichen Alterung unverändert.

Beispiel 5 (FM 2706n/F)

[0143] Analog zum Beispiel 4 wurde ein Grünkorn, gefertigt mit der Matrice 11.0x(19x0.20)mm, mit einem vernetzbaren Moderator behandelt.

[0144] Verwendet wurde Ethylenglycoldimethacrylat (1.3 Gew.% bez. TLP).

[0145] Nach der Vernetzung des Moderators wurde der Restgehalt an Ethylenglykoldi-methacrylat mittels GC/MS bestimmt. Es zeigte sich, dass >95% des Dimethacrylats umgesetzt wurde. Das TLP wurde bei 71°C während 4 Wochen gelagert und anschliessend mit FTIR-Mikrospektroskopie dessen Konzentrationsprofil mit normal gelagertem TLP verglichen. Die in Fig. 7 gezeigten Konzentrationsprofile des vernetzten Moderators belegen, dass auch unter drastischen Lagerbedingungen keine Diffusion festgestellt werden kann. Das bedeutet wiederum, dass dieses TLP ballistisch stabil ist.

Beispiel 6 (AM 0116n/202)

[0146] In einer kleinen Rotationstrommel werden 8 Kilogramm Grünkorn, das mit einer 12x(19x0.20)mm Matrice hergestellt wurde, vorgelegt. Das Grünkorn wurde vorgängig auf 60°C erwärmt.

[0147] Zum warmen Grünkorn gibt man unter Drehen mit 26 U/Min. 12 Gramm Graphit (0.12 Gew.% bezogen auf das TLP). Sobald der Graphit homogen auf dem TLP verteilt ist, wird eine Lösung aus 90 Gramm Wasser (1.1 Gew.% bezogen auf das TLP) und 5.6 Gramm Polyvinylalkohol (0.07 Gew.% bezogen auf das TLP) dazu gegeben und bei geschlossener Trommel bei 60°C während 70 Minuten gemischt.

[0148] Danach wird der Verschlussdeckel entfernt und das Wasser unter Drehen während 20 Minuten abgedampft.

[0149] Das behandelte TLP wird bei 60°C während drei Tagen getrocknet.

[0150] In Fig. 8a-c sind die Druckbombenbeschüsse bei verschiedenen Pulvertemperaturen des Grünkorns (Fig. 8a: unbehandelt), des behandelten Pulvers (Fig. 8b: nach einer Lagerung bei 21°C während 4 Wochen) und des beschleunigt gealterten, behandelten Pulvers (Fig. 8c: 4 Wochen bei 63°C) zu sehen. Die Druckbombe zeigt klar die Reduktion der Temperaturabhängigkeit des Pulverabbrands nach der erfindungsgemässen Oberflächenbehandlung. Diese Reduktion bleibt unverändert, wenn das behandelte TLP einer künstlichen Alterung unterzogen wird. Wegen seiner Unlöslichkeit kann Polyvinylalkohol nicht in die TLP-Matrix eindiffundieren. Somit ist auch dieses behandelte TLP ballistisch stabil.

Beispiel 7 (AM 0106n/1)

[0151] In einer mittleren, auf 30°C thermostatisierten Oberflächenbehandlungsvorrichtung werden 55 Kilogramm Grünkorn, das mit einer 13.7x(19x0.26)mm Ro-

settenmatrice hergestellt wurde, vorgelegt. Das Grünkorn wurde vorgängig auf 30°C erwärmt.

[0152] Zum warmen Grünkorn gibt man unter Drehen bei 13.6 U/Min. 55 Gramm Graphit (0.10Gew.% bezogen auf das TLP). Sobald der Graphit homogen auf dem TLP verteilt ist, wird eine Lösung aus 512 Gramm Ethanol (75 %-Vol Ethanol, 25 %-Vol Wasser) und 27.5 Gramm Polytetrahydrofuran 650 (0.05Gew.% bezogen auf das TLP) dazugegeben und bei geschlossener Trommel bei 30°C während 60 Minuten gemischt.

[0153] Danach wird der Verschlussdeckel entfernt und der wässrige Ethanol unter Drehen während 15 Minuten abgedampft.

[0154] Das behandelte TLP wird bei 60°C während drei Tagen getrocknet.

[0155] In Fig. 9a-d sind die Druckbombenbeschüsse bei verschiedenen Pulvertemperaturen des Grünkorns (Fig. 9a: unbehandelt), des behandelten Pulvers (Fig. 9b: nach einer Lagerung bei 21°C während 4 Wochen) und des beschleunigt gealterten, behandelten Pulvers (Fig. 9c: 4 Wochen bei 63°C) zu sehen. Die Druckbombe zeigt klar die Reduktion der Temperaturabhängigkeit des Pulverabbrands nach der erfindungsgemässen Oberflächenbehandlung. Diese Reduktion bleibt unverändert, wenn das behandelte TLP einer künstlichen Alterung unterzogen wird. Somit ist auch dieses behandelte TLP ballistisch stabil.

[0156] Im Weiteren ist in Fig. 9d eine Mischung aus 70 Gew.% Grünkorn und 30 Gew.% behandeltem Korn gezeigt. Mit solchen Mischungen kann die Lebhaftigkeit des TLP-Abbrands noch zusätzlich gesteuert werden.

Beispiel 8 (AM 0116n/308)

[0157] In einer Behandlungseinrichtung werden bei Raumtemperatur 8 Kilogramm Grünkorn, hergestellt mit der Matrice 12.0x(19x0.20)mm, vorgelegt. Dazu gibt man 16 Gramm (0.20Gew.% bezogen auf das TLP) Graphit (Korngrösse 45 Mikron) und verteilt dieses homogen auf die gesamte Schüttpulveroberfläche durch Drehen mit 24 U/Min. während 5 Minuten in der geschlossenen Trommel.

[0158] Danach sprüht man unter Drehen der Pulvermasse eine Lösung, bestehend aus 60 Gramm Cyclohexan (0.75 Gew.% bezogen auf das TLP) und 12 Gramm Polybutadiendioldimethacrylat (0.15 Gew.% bezogen auf das TLP) auf das graphitierte TLP.

[0159] Bei gasdicht geschlossener Trommel wird die Masse bei Raumtemperatur 100 Minuten lang gerührt. Dann wird der Deckel der Behandlungseinrichtung entfernt und das Lösungsmittel während 20 Minuten unter Drehen abgedampft.

[0160] Das behandelte TLP wird anschliessend bei 60°C während 3 Tagen getrocknet.

[0161] Ein Teil dieses oberflächenbehandelten TLP wird bei 71°C während 4 Wochen in einem gasdichten Beutel künstlich gealtert (Fig. 10b), während dem der andere Teil des TLP gasdicht bei Raumtemperatur ge-

lagert wird (Fig. 10a).

[0162] Beide TLP werden in der 150 cm³ Druckbombe bei - 40°C, +21°C und +63°C beschossen. Die Resultate sind in Fig. 10 ersichtlich. Obwohl der Moderator nicht vernetzt auf dem TLP vorliegt, ist keine Lebhaftigkeitsänderung in der Druckbombe vor (Fig. 10a) und nach (Fig. 10b) der Alterung feststellbar. Das bedeutet, dass der Moderator weder weg- noch ins TLP hineindiffundiert ist.

[0163] Die Untersuchung der Konzentrationsprofile mittels FTIR-Mikrospektroskopie vor und nach der Alterung des TLP zeigt ebenfalls keine Änderungen.

Beispiel 9 (L17MM2007/TV50)

[0164] Bei diesem Beispiel wird der erfindungsgemässe Effekt ohne Phlegmatisator erreicht.

[0165] In einer mittleren Rotationstrommel werden 55 Kilogramm Grünkorn, das mit einer 12.0x(19x0.20) mm Matrize hergestellt wurde, vorgelegt. Das Grünkorn wurde vorgängig auf 30°C erwärmt.

[0166] Zum warmen Grünkorn gibt man unter Drehen mit 13.5 U/Min. 42 g Graphit (0.075% bezogen auf das TLP) und 55 g Talk (0.10%). Sobald der Graphit und der Talk homogen auf dem TLP verteilt sind, werden 695 g Lösungsmittel (Ethanol:Wasser, 3:1; 15 ml pro kg Grünkorn) dazugegeben und bei geschlossener Trommel bei 30 °C während 60 Minuten gemischt.

[0167] Danach wird der Verschlussdeckel entfernt und das Lösungsmittel unter Drehen während 30 Minuten abgedampft.

[0168] Das behandelte TLP wird bei 60°C während drei Tagen getrocknet.

[0169] In Fig. 11a (Grünkorn) und Fig. 11b (nach der erfindungsgemässen Behandlung) sind die Druckbombenbeschüsse bei verschiedenen Pulvertemperaturen des Grünkorns (unbehandelt) und des behandelten Pulvers (nach einer Lagerung bei 21 °C während 4 Wochen) dargestellt. Die Druckbombe zeigt klar die Reduktion der Temperaturabhängigkeit des Pulverabbrands nach der erfindungsgemässen Oberflächenbehandlung.

[0170] Zusammenfassend ist Folgendes festzuhalten:

- Die vorliegende Erfindung erbrachte die neue Erkenntnis, dass die Senkung des Temperaturkoeffizienten von perforierten, zwei- bis mehrbasigen TLP durch gezielte Versiegelung der Perforationen mit Zapfen erreicht wird, welche eine temperaturabhängige Mobilität haben. Durch geeignete Oberflächenbehandlungsprozesse können die Löcher des TLP dermassen verschlossen werden, dass der Lochbrand bei hohen TLP-Temperaturen verzögert, bei tiefen Temperaturen sofort abläuft (Einfluss auf die Formfunktion). Dies führt zu einem Abbrandverhalten des oberflächenbeschichteten zweibasigen TLP, welches weitgehend unabhängig

von der Temperatur des TLP ist.

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei einer optimalen Wahl der Behandlungs-Komponenten und -Parameter mit Kleinstmengen an Behandlungsmitteln ein temperaturunabhängiger Abbrand des artreinen, behandelten TLP erzielt werden kann. Das hat den grossen Vorteil, dass sich das behandelte Treibladungskorn sehr leicht durch die Initialzündung anzünden lässt. Zudem lässt sich die erfindungsgemässe Oberflächenbehandlung dermassen reproduzieren, dass das behandelte TLP artrein (und nicht unbedingt als Gemisch) eingesetzt werden kann. Somit ist ein homogener Abbrand erreichbar.
- Überraschenderweise wurde zudem gefunden, dass die erfindungsgemässe Oberflächenbehandlung die Herstellung ballistisch stabiler TLP erlaubt. Somit ist über die gesamte Einsatzdauer des Munitionssystems ein gleichbleibendes Abbrandverhalten gewährleistet.
- Diese neuartigen Oberflächenbehandlungen können im Prinzip auf jedes perforierte Grünkorn angewendet werden, sind aber der jeweiligen Rezeptur und Matrix des TLP als auch dem Anzündsystem anzupassen, um die Temperaturabhängigkeit des TLP-Abbrands möglichst optimal einstellen zu können.
- Die gefundene Oberflächenbehandlungstechnik erlaubt es, TLP herzustellen, die innerhalb eines breiten Temperaturintervalls ähnlich grosse Gasbildungsrate und somit ähnliche Mündungsgeschwindigkeiten und Spitzengasdrücke aufweisen. Dies hat zur Folge, dass unabhängig von der Umgebungstemperatur, bei welcher die Munition verschossen wird, ein konstant hohes Energieniveau zur Verfügung steht und somit die endballistische Leistung konstant und hoch gehalten werden kann.
- Mit der erfindungsgemässen Oberflächenbehandlung kann das Temperaturverhalten des TLP in weiten Bereichen variiert oder ein gewünschtes Verhalten gezielt eingestellt werden. Wird die Oberflächenbehandlung in abgeschwächter Form durchgeführt (kleinere Mengen an Feststoff und/oder Moderator (Phlegmatisator) und/oder kürzere Behandlungszeiten als bei der optimalen Behandlung), so wird eine reduzierte Temperaturunabhängigkeit des TLP-Abbrandes erzielt. Bei einer optimalen Behandlung ist der TLP-Abbrand jedoch annähernd temperaturunabhängig. Wird eine starke Oberflächenbehandlung durchgeführt (grössere Mengen an Feststoff und/oder Moderator (Phlegmatisator) und/oder längere Behandlungszeiten als bei der optimalen Behandlung), so kann das Temperatur-

verhalten des TLP invertiert werden: Bei hohen Temperaturen ist in diesem Fall die Gasbildungsrate des behandelten TLP geringer als bei tiefen Temperaturen.

- Somit kann durch das Abmischen von stark behandeltem und nicht behandeltem TLP im richtigen Verhältnis ebenfalls ein TLP mit temperaturunabhängigem Abbrandverhalten hergestellt werden.

- Das behandelte Schüttpulver weist eine verbesserte Rieselfähigkeit und eine erhöhte Schüttdichte auf. Die Schüttdichte ist ein Mass dafür, welches Gewicht an Treibladungspulver in einer Volumeneinheit untergebracht werden kann und wird typischerweise in der Einheit Gramm pro Liter (g/l) angegeben. Diese erhöhte Schüttdichte ist von grosser Bedeutung, da das Hülsenvolumen einer gegebenen Munitionskomponente vorgegeben ist. Je mehr Pulvermenge sich in diesem vorgegebenen Hülsenvolumen unterbringen lässt, desto mehr chemische Energie steht schliesslich für die ballistische Anwendung zur Verfügung.

- Da für die neuartige Oberflächenbehandlung nur sehr kleine Mengen an energetisch inertem Material eingesetzt werden, fällt der Leistungsabfall des behandelten TLP kaum ins Gewicht (gemäss Verbrennungskalorimetrie besitzt das behandelte TLP im Vergleich zum Grünkorn lediglich eine um ca. 2% geringere Explosionswärme).

[0171] Besonders hervorzuheben ist die gute Einsatzlebensdauer. Eine Lagerung über lange Zeiträume oder bei hohen Temperaturen ist möglich, ohne die Abbrandcharakteristik wesentlich zu beeinflussen.

[0172] Im Unterschied zum Stand der Technik wird mit dem erfindungsgemässen Oberflächenbehandlungsprozess eine Spröbruchneigung oder die Entstehung von Querbrennern bei tiefen Temperaturen nicht begünstigt.

[0173] Durch den Einsatz von minimalsten Mengen an Behandlungsmittel kann erreicht werden, dass der Abbrand in der Druckbombe bzw. in der Waffe temperaturunabhängig gemacht werden kann, ohne dass das Anzündverhalten verschlechtert wird.

[0174] Der Behandlungsprozess ist einfach, reproduzierbar und relativ kostengünstig.

Patentansprüche

1. Treibladungspulver, dessen Korn mindestens einen mit einer Öffnung zu einer Aussenoberfläche des Kornes mündenden Hohlraum hat, wobei die Öffnung mit einem Zapfen verschlossen ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zapfen eine temperaturabhängige Mobilität besitzt, die derart ist, dass

bei niedrigerer Anwendungstemperatur eine höhere Mobilität gegeben ist, als bei höherer Anwendungstemperatur, so dass der Zapfen bei niedrigerer Anwendungstemperatur einen stärkeren Lochabbrand zulässt als bei höherer Anwendungstemperatur.

2. Treibladungspulver nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zapfen aus einer Substanz besteht, die in einem dem behandelten Korn zugrunde liegenden Grünkorn nicht löslich ist.

3. Treibladungspulver nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zapfen im Wesentlichen aus einem inerten Feststoff besteht, insbesondere mit einer Korngrösse im Bereich von 0,01 bis 100 Mikrometer, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 50 Mikrometer.

4. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der inerte Feststoff im Wesentlichen aus Graphit, Talk, Titanoxid, Russ, Kaliumsulfat, Kaliumkryolith, Wolframtrioxid und/oder Calciumcarbonat besteht.

5. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zapfen einen geringen Anteil an energetischem Feststoff, insbesondere Nitrocellulose, Hexogen etc. hat.

6. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zapfen eine Schmelztemperatur hat, die oberhalb einer Herstellungs-, Lagerungs- und/oder Anwendungstemperatur, insbesondere oberhalb 90 °C liegt.

7. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Korn mehrere, insbesondere 7 bis 19, axial durchgehende Löcher hat und dass der durch die Zapfen abgeschlossene Hohlraum eines Loches ein Hohlraumvolumen hat, das ein Mehrfaches eines Volumens eines Zapfens ist.

8. Treibladungspulver nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Korn zylindrisch ist und einen Durchmesser von insbesondere 1 bis 20 mm, besonders bevorzugt von 3 bis 15 mm hat und dass die Löcher einen Durchmesser von 0,03 bis 0,5 mm, insbesondere 0,1 bis 0,3 mm haben.

9. Treibladungspulver nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Korn zwei- oder mehrbasig ist.

10. Verfahren zur Herstellung eines Treibladungspulvers, wobei ein Korn mit mindestens einem mit einer Öffnung zu einer Aussenoberfläche des Kornes

mündenden Hohlraum hergestellt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** in die Öffnung ein Feststoff in Form eines Zapfens derart eingebracht wird, dass der Zapfen eine temperaturabhängige Mobilität besitzt, die derart ist, dass bei niedrigerer Anwendungstemperatur eine höhere Mobilität gegeben ist, als bei höherer Anwendungstemperatur, so dass der Zapfen bei niedrigerer Anwendungstemperatur einen schnelleren Lochabbrand zulässt als bei höherer Anwendungstemperatur.

11. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Feststoff mit Hilfe eines Moderators, oder eines im Korn unlöslichen Moderators, und einer leichtflüchtigen Flüssigkeit in die Öffnung eingebracht, verdichtet und verankert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zapfen durch Verarbeiten des Feststoffs, des Moderators und der Flüssigkeit in einer Mischapparatur bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 90°C während einer Behandlungsdauer zwischen 10 Minuten und 3 Stunden und mit einer Rotationsgeschwindigkeit der Mischapparatur zwischen 2 und 30 Umdrehungen pro Minute erstellt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Moderator mit Hilfe eines Radikalbildners radikalisch vernetzbar ist und dass der Feststoff dadurch verdichtet und verankert wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Mischapparatur der Feststoff und/oder der Moderator in einer Menge von 0.001 Gew.% bis 4 Gew.% bezogen auf das Gewicht des unbehandelten Grünkorns eingesetzt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Mischapparatur die niederviskose Flüssigkeit in einer Menge von 0.1 Gew.% bis 5 Gew.% bezogen auf das Gewicht des unbehandelten Korns eingesetzt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Radikalbildner in einer Menge von 0.1 Mol% bis 5 Mol% bezogen auf die Mol-Menge des vernetzbaren Moderators, eingesetzt wird, wobei der Radikalbildner bei einer Oberflächenbehandlungstemperatur eine hohe Zerfallsstabilität aufweist, insbesondere eine Zerfallszeit für die Hälfte des Radikalbildners von größer als 10 Stunden, bei der Polymerisationstemperatur dagegen schnell in Radikale zerfällt, insbesondere eine Zerfallszeit für die Hälfte des Radikalbildners von kleiner als 1 Stunde.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Treibladungspulver mittels Spülung mit Inertgas oder mittels Vakuum/Spülung mit Inertgas bei Raumtemperatur von Luftsauerstoff befreit wird, nachdem es mit dem vernetzbaren Moderator und mit einem Initiator behandelt worden ist.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vernetzung des Moderators unter Inertgas bei Normaldruck, bei einer Temperatur von weniger als 90°C und während einer Dauer von weniger als der sechsfachen Zerfallhalbwertszeit des Radikalbildners bei dieser Temperatur durchgeführt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Feststoff Graphit, Talk, Titanoxid, Russ, Kaliumsulfat, Kaliumkryolith, Calciumcarbonat, Wolframtrioxid, als Moderator insbesondere Polytetrahydrofuran, Polyvinylalkohol, Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat), Poly(vinylalkohol-co-ethylen), Polybutadiendioldimethacrylat, Poly(α -Methylstyrol), Polybutadien oder Polybutadiendioldiacrylat verwendet wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Flüssigkeit Wasser, Ethanol, Hexan, Cyclohexan oder ein Gemisch aus Wasser/Ethanol, Wasser/Methanol oder Wasser/Aceton verwendet wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** als vernetzbare Moderatoren Hexandioldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Triethylenglykoldiacrylat, propoxyliertes Glycerintriacylat, Pentaerythritoltetraacylat, ethoxyliertes Bisphenol A-diacrylat, propoxyliertes Neopentylglykol-diacrylat, ethoxyliertes Neopentylglykol-diacrylat, Polyethylenglykoldiacrylat, Polybutadiendioldiacrylat, Polybutadiendioldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat, Polypropylenoxid-diacrylat verwendet werden.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flüssigkeit durch Abdampfen unter Rotation aus der geöffneten Mischapparatur entfernt wird und dass das Treibladungspulver danach während 3 Tagen bei 60°C gelagert wird.

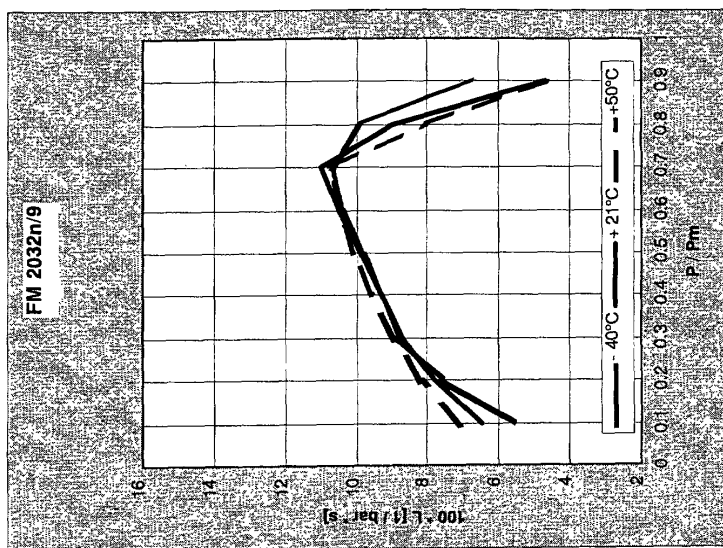


Fig. 1c

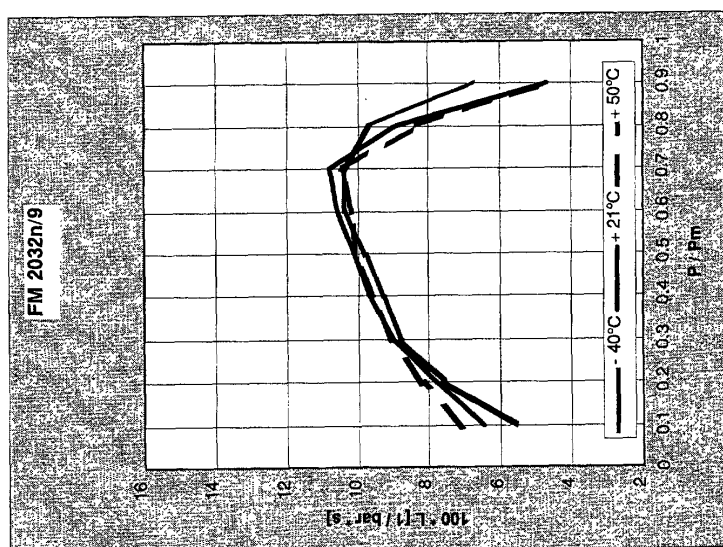


Fig. 1b

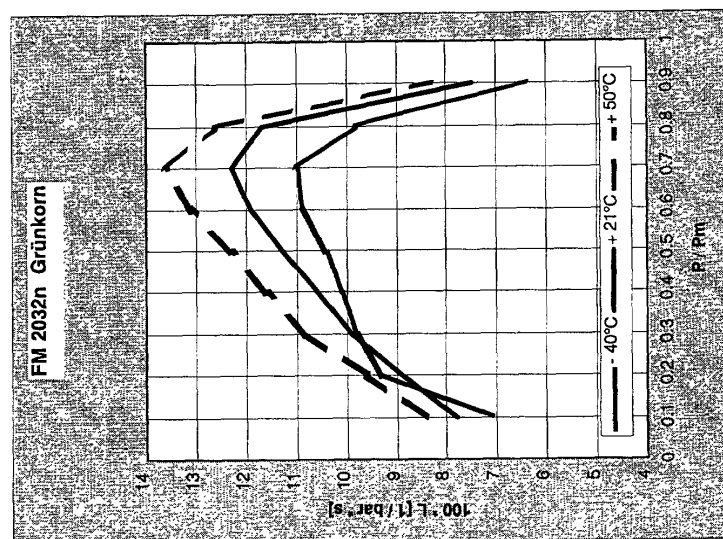


Fig. 1a

- 40°C

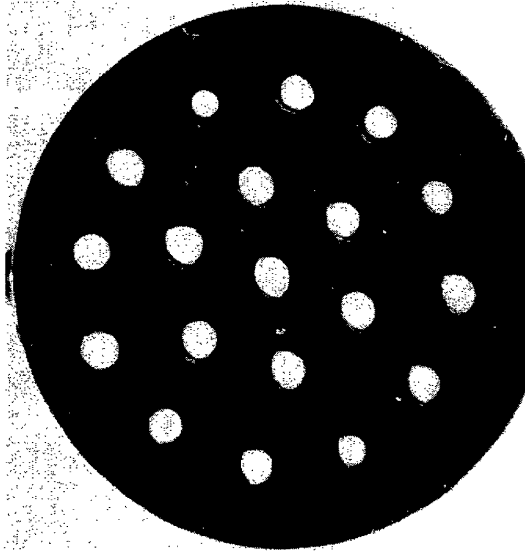


Fig. 2a

+ 21°C

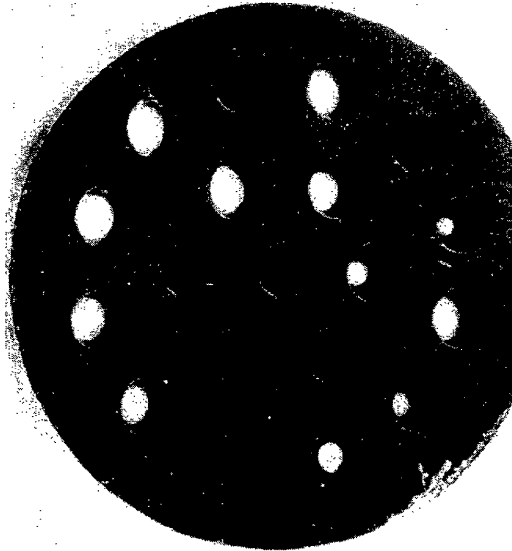


Fig. 2b

+ 50°C

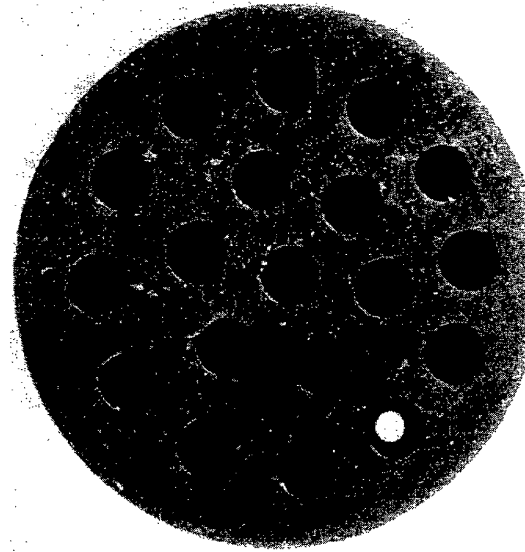


Fig. 2c

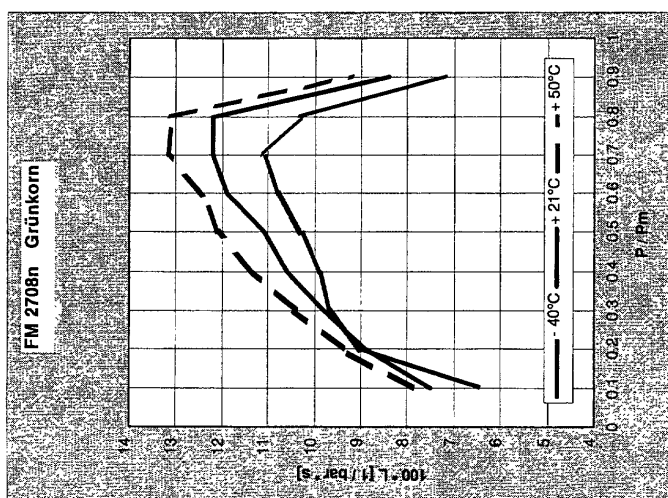


Fig. 3a

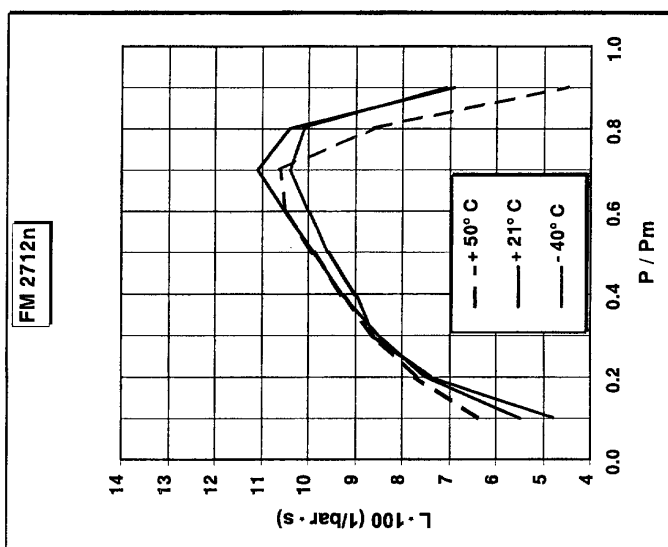


Fig. 3b

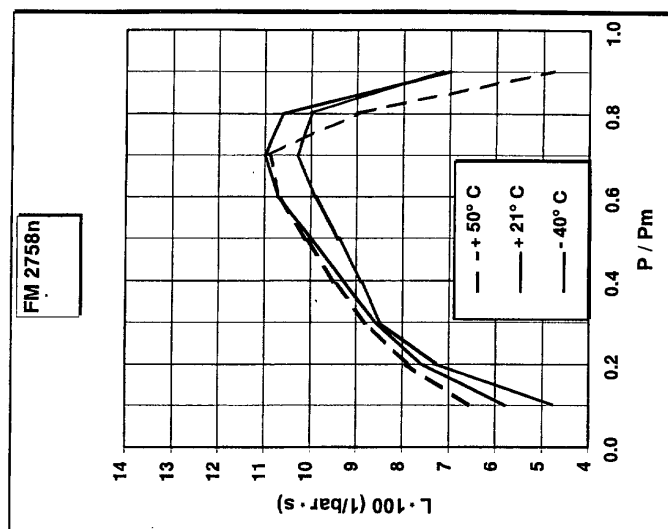


Fig. 3c

Fig. 4a

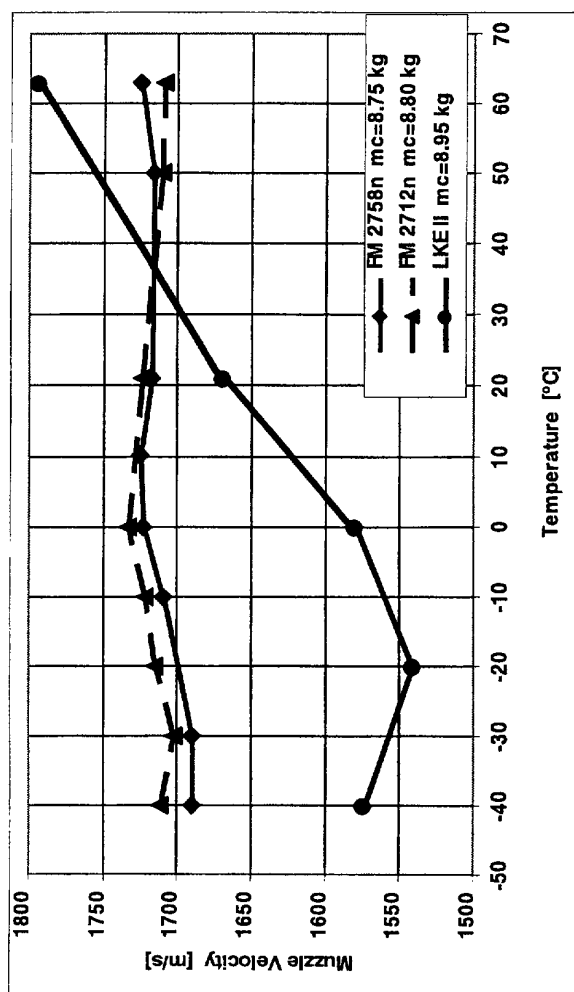
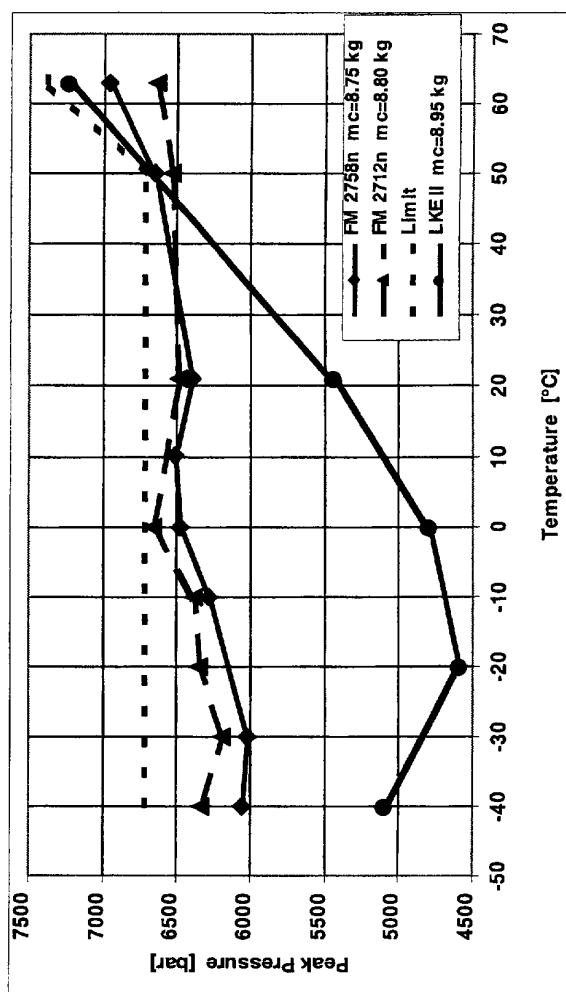


Fig. 4b



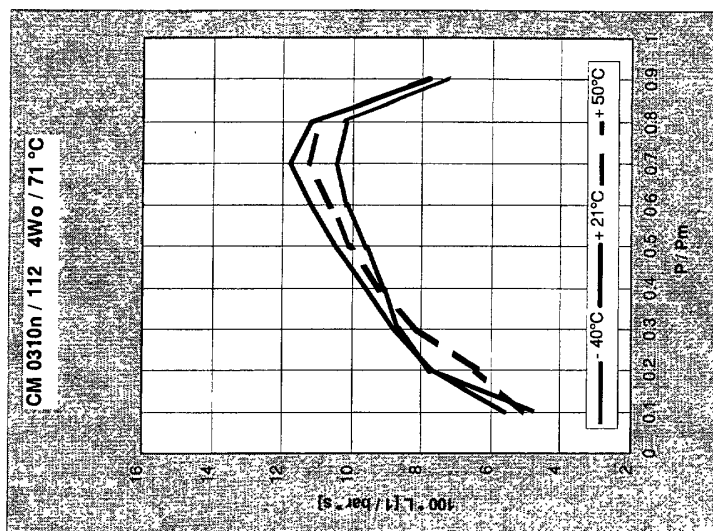


Fig. 5c

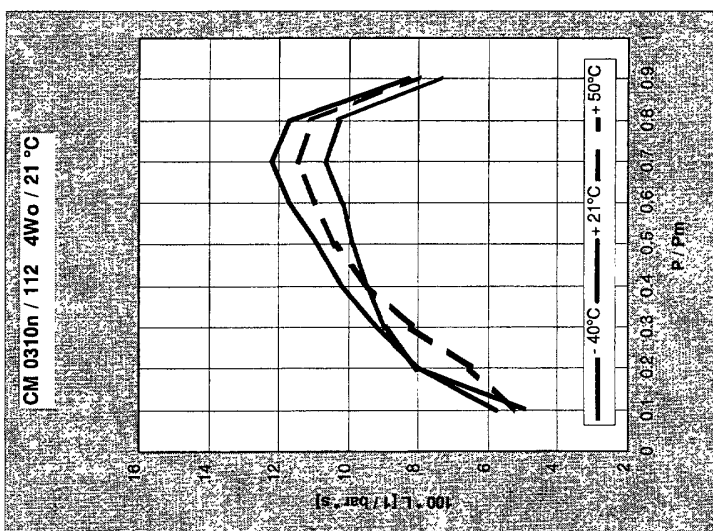


Fig. 5b

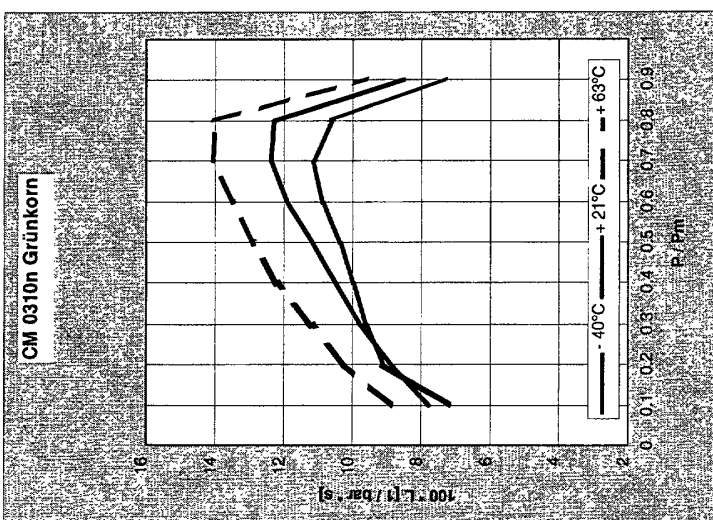


Fig. 5a

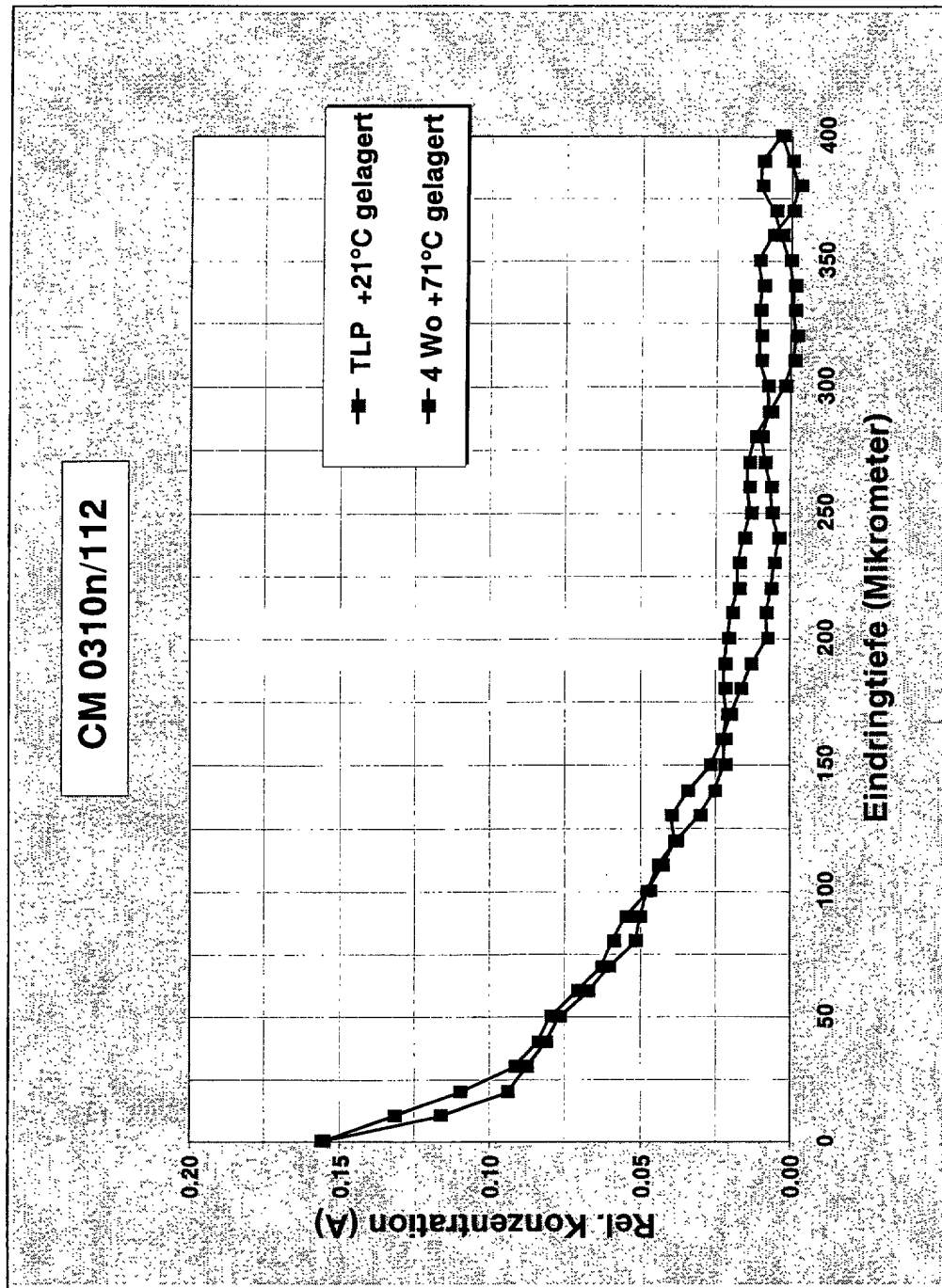


Fig. 6

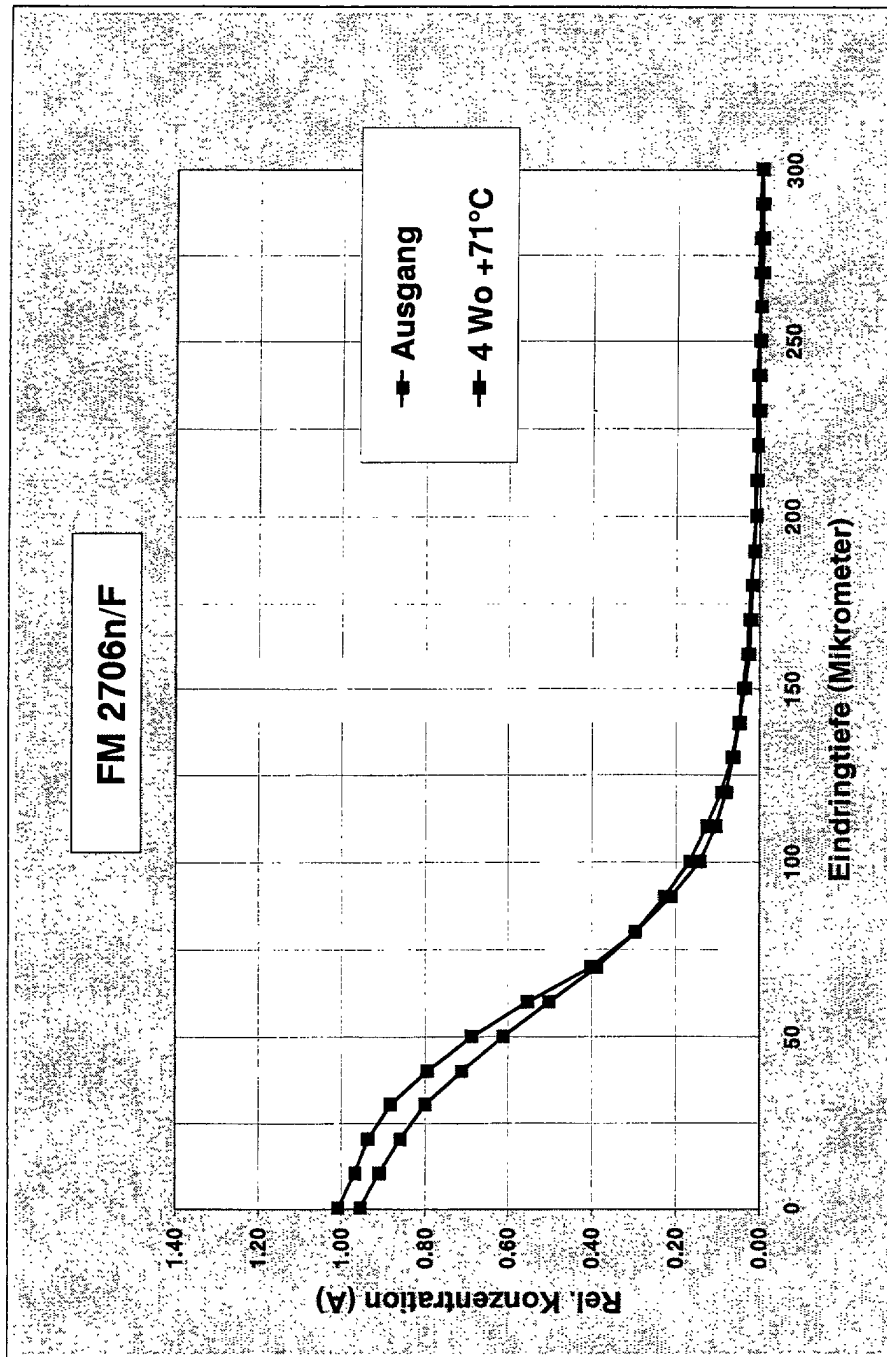


Fig. 7

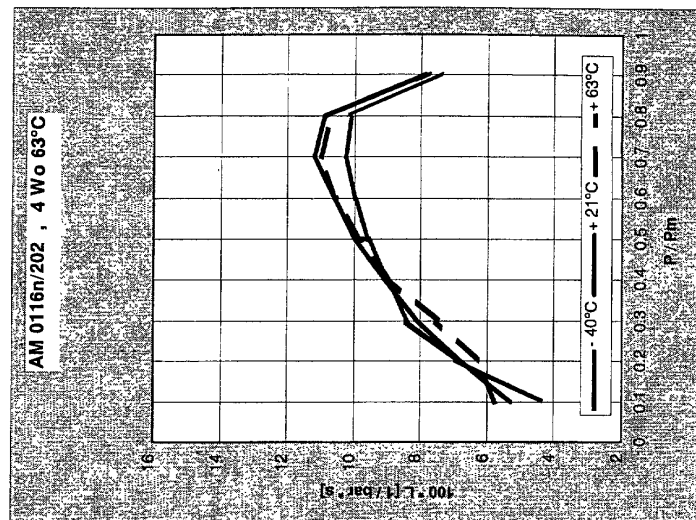


Fig. 8c

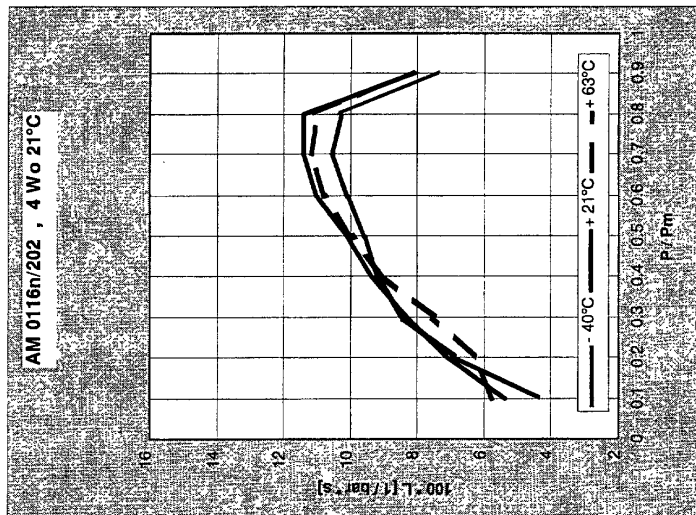


Fig. 8b

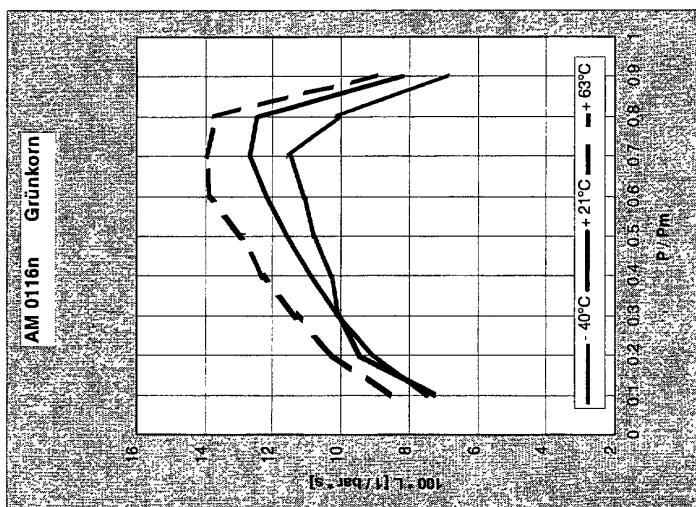
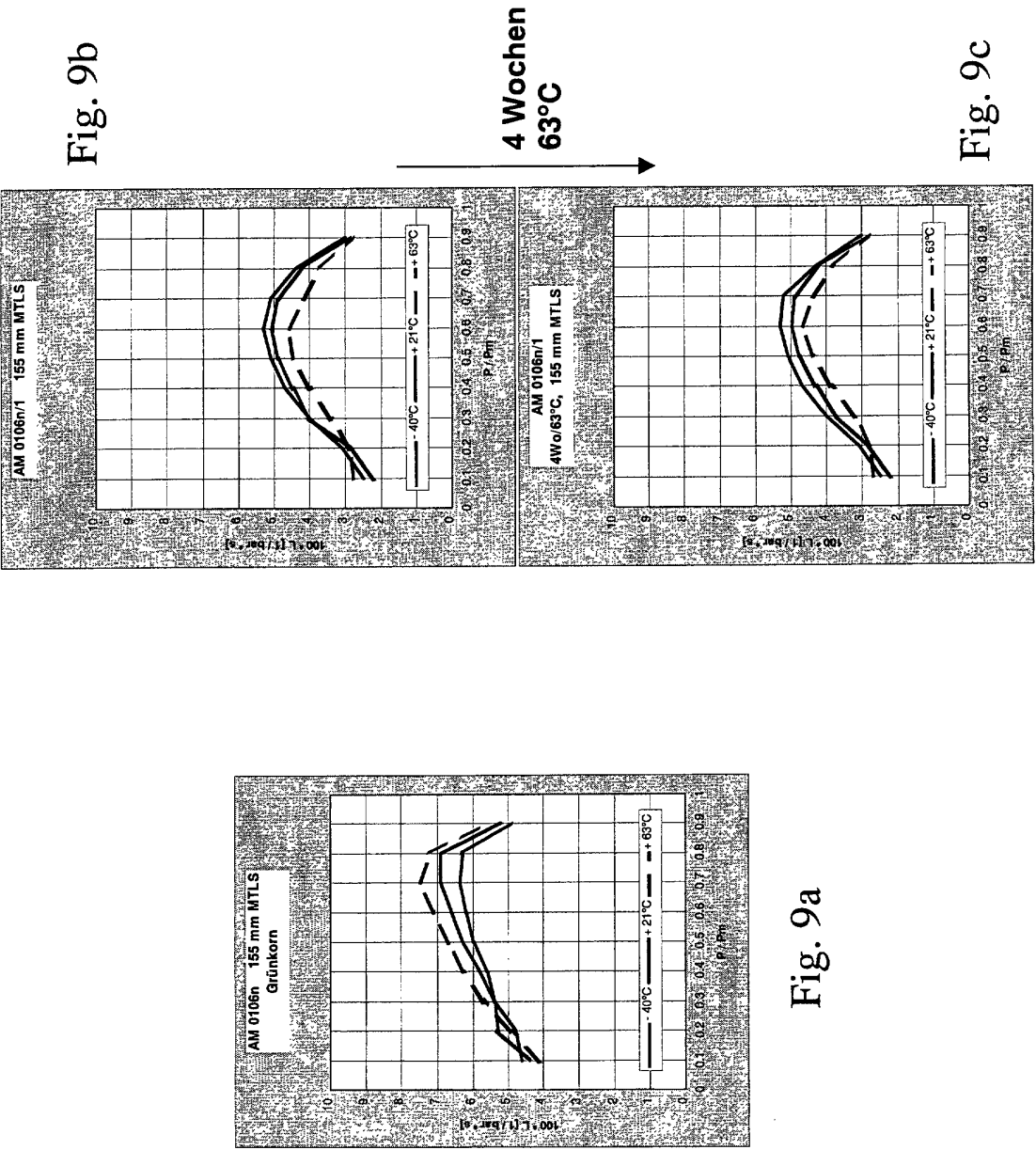


Fig. 8a



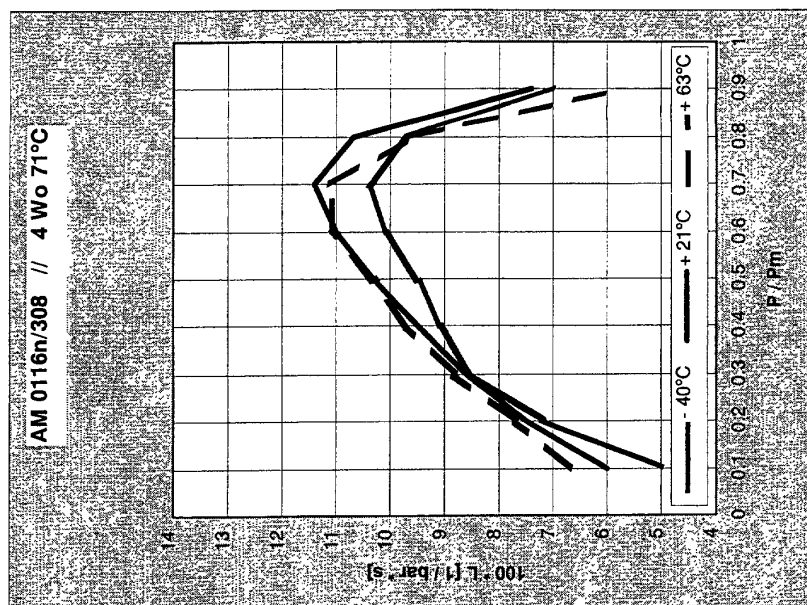


Fig. 10b

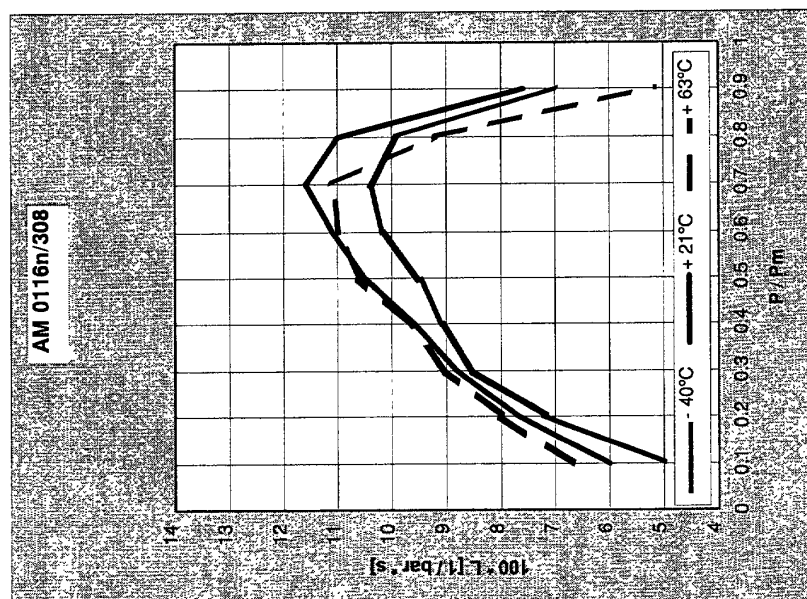


Fig. 10a

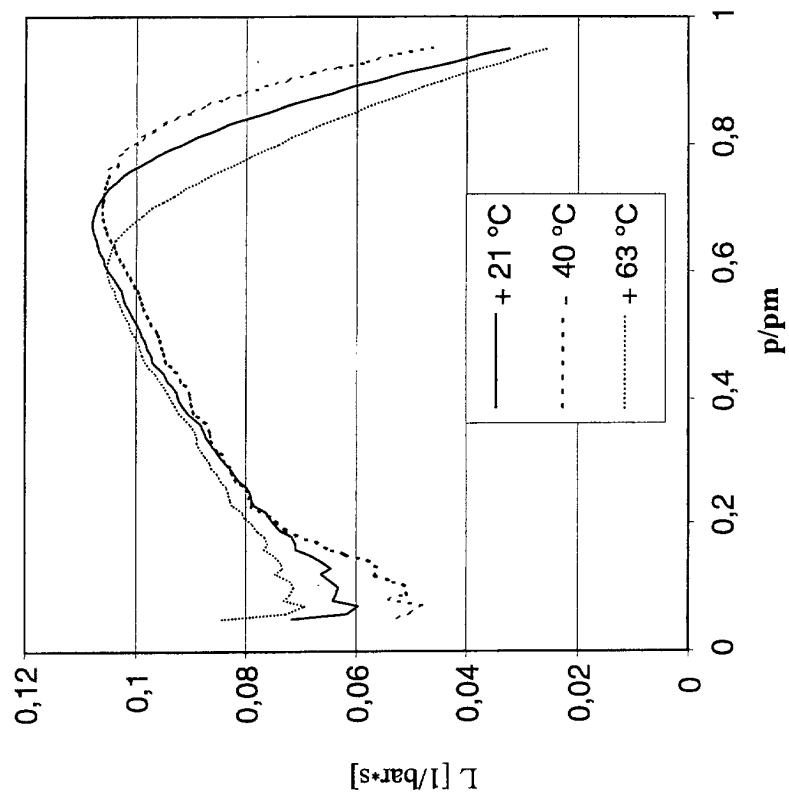


Fig 11b

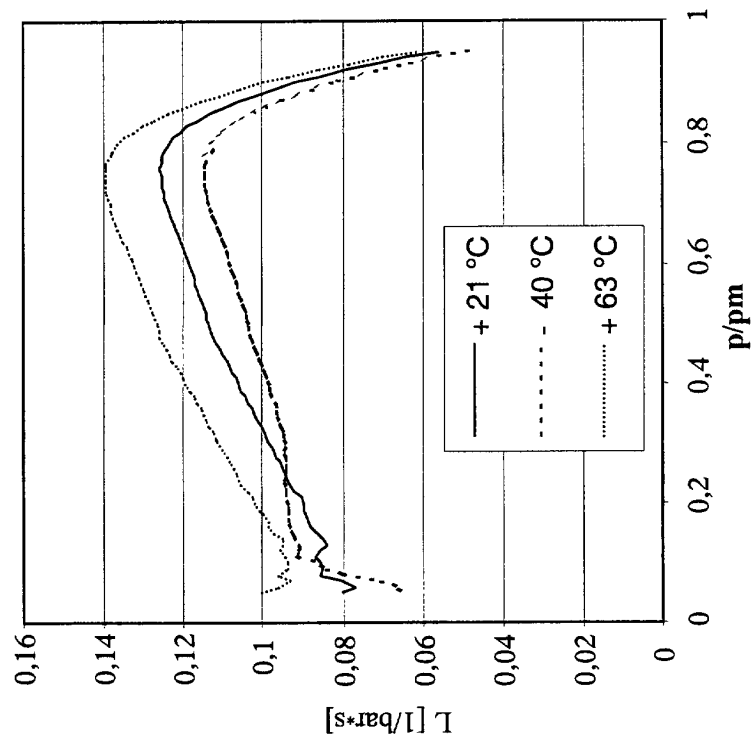


Fig 11a



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 40 5191

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 290 718 A (RHEINMETALL GMBH) 17. November 1988 (1988-11-17) * Spalte 1, Zeile 4 - Zeile 33; Abbildung 1 *	1-4,6-10	C06B21/00 F42B5/16 C06B45/22
X	EP 1 031 548 A (NITROCHEMIE ASCHAU GMBH) 30. August 2000 (2000-08-30) * Spalte 2, Zeile 18 - Spalte 3, Zeile 13; Ansprüche; Beispiel 3 * * Spalte 4, Zeile 39 - Zeile 40 *	1-12,14,15,19,20,22	
X	FR 1 205 433 A (RECHERCHES CHIMIQUES S.A.) 2. Februar 1960 (1960-02-02) * Seite 2, linke Spalte, Zeile 36 - rechte Spalte, Zeile 45; Beispiel 1 *	1,10	
Y	US 4 597 994 A (B. BOLINDER ET AL.) 1. Juli 1986 (1986-07-01) * Ansprüche *	4,19	
A		13,16-18,21	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Y	US 3 506 505 A (H. HERZOG ET AL.) 14. April 1970 (1970-04-14) * Ansprüche *	4,19	C06B F42B
Y	GB 508 914 A (HERCULES POWDER COMPANY) 7. Juli 1939 (1939-07-07) * Ansprüche *	4,19	
Y	DE 30 08 196 A (W. OVERSOHL) 17. September 1981 (1981-09-17) * Seite 2, Zeile 22 - Zeile 25; Ansprüche *	4,19	
		-/--	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. Juli 2002	Prüfer Schut, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 40 5191

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
A	DE 25 20 882 C (DYNAMIT NOBEL AG) 17. Juli 1986 (1986-07-17) * Spalte 2, Zeile 36 - Spalte 3, Zeile 22 * * Spalte 3, Zeile 55 - Zeile 68; Ansprüche * -----	1,10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. Juli 2002	Prüfer Schut, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 40 5191

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-07-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 290718	A	17-11-1988	DE 3715585 A1	24-11-1988
			AT 50051 T	15-02-1990
			DE 3860033 D1	08-03-1990
			EP 0290718 A1	17-11-1988
EP 1031548	A	30-08-2000	DE 19907809 A1	31-08-2000
			EP 1031548 A1	30-08-2000
			JP 2000247771 A	12-09-2000
			NO 20000386 A	25-08-2000
			TR 200000491 A2	21-09-2000
FR 1205433	A	02-02-1960	KEINE	
US 4597994	A	01-07-1986	SE 451716 B	26-10-1987
			BE 901475 A1	02-05-1985
			CA 1227933 A1	13-10-1987
			CH 669786 A5	14-04-1989
			DE 3500784 A1	17-07-1986
			FR 2576014 A1	18-07-1986
			GB 2169277 A ,B	09-07-1986
			SE 8303955 A	14-01-1985
			US 4654093 A	31-03-1987
US 3506505	A	14-04-1970	KEINE	
GB 508914	A	07-07-1939	KEINE	
DE 3008196	A	17-09-1981	DE 3008196 A1	17-09-1981
DE 2520882	C	17-07-1986	DE 2520882 C1	17-07-1986
			BE 854069 A1	18-11-1985
			FR 2571718 A1	18-04-1986
			GB 1605251 A	23-04-1986
			IT 1121699 B	10-04-1986
			NL 179001 B	16-01-1986
			NO 113574 C	14-08-1985
			US 4627352 A	09-12-1986

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82