

①② **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
18.10.89

⑥① Int. Cl. 4: **C 06 B 25/26, C 06 B 23/00,**
C 06 B 25/18

②① Anmeldenummer: **86111683.8**

②② Anmeldetag: **22.08.86**

⑥④ **Dreibasiges Treibladungspulver und Verfahren zu seiner Herstellung.**

③⑩ Priorität: **12.09.85 DE 3532525**

⑦③ Patentinhaber: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V., Leonrodstrasse 54, D-8000 München 19 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.04.87 Patentblatt 87/16

⑦② Erfinder: **Müller, Dietmar, Dr. Dipl.Chem, Heinrich-Lillienfeinweg 2, D-7500 Karlsruhe 41 (DE)**
Erfinder: **Kremp, Jürgen, Dr. Dipl.Phys., Bergweg 29, D-5414 Vallendar (DE)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
18.10.89 Patentblatt 89/42

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦④ Vertreter: **Dr.-Ing. Hans Lichti Dipl.-Ing. Heiner Lichti Dipl.-Phys. Dr. Jost Lempert, Postfach 41 07 60 Durlacher Strasse 31, D-7500 Karlsruhe 41 (DE)**

⑥⑥ Entgegenhaltungen:
BE-A- 484 613
DE-A- 2 329 558
DE-A- 3 150 290
DE-C- 922 815
GB-A- 1 411 936
US-A- 3 186 882

EP 0 218 067 B1

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

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein dreibasiges Treibladungspulver, bestehend aus Nitrozellulose (NC), Nitroglycerin (NGL) oder einem gleichwirkenden Sprengöl und kristallinem Nitroguanidin (NIGU), die durch Mischen miteinander, Plastifizieren der NC mittels eines Lösungsmittels, z.B. Aceton, sowie durch Kneten der Mischung zu festen Treibladungskörpern verarbeitet werden und ein organisches Titanat oder Zirkonat enthalten.

Dreibasiges Treibladungspulver hat gegenüber ein- und zweibasigen Treibladungspulvern den Vorteil hoher Leistung bei geringer Rohrerrosion, Eigenschaften, die vor allem auf den Gehalt an Nitroguanidin zurückzuführen sind. Dieser kann von 5% bis über 50% erreichen, wobei für den Bereich zwischen 45 und 53% beispielhaft die Typen M30, M31, NQ und MNF genannt seien. Diese Treibladungspulver werden entweder diskontinuierlich in Knetern oder kontinuierlich in Extrudern zu Formkörpern, im letztgenannten Fall zu Treibladungssträngen, verarbeitet, diese dann zu Körpern geschnitten, aus denen dann Treibladungen zusammengestellt werden. Die Plastifizierung und damit die Formbarkeit wird in erster Linie durch den Gehalt an Nitrozellulose bestimmt, die durch das Lösungsmittel, z.B. Aceton, eine Gelstruktur erhält und die anderen Komponenten einbindet.

Die mechanische Festigkeit, insbesondere das Sprödheitsverhalten wird maßgeblich von dem in kristalliner Form eingemischten Nitroguanidin beeinflusst. Dabei hat sich insbesondere bei tiefen Temperaturen eine erhöhte Neigung zur Kaltversprödung gezeigt, und zwar auch bei üblichen Anwendungstemperaturen bis minus 40°C.

Durch die Kaltversprödung ergibt sich beim Beschuß solcher Treibladungspulver, insbesondere solcher mit hohem NIGU-Anteil, eine sehr ungünstige Innenballistik, die bis zur Unbrauchbarkeit des Pulvers reicht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Versprödungsverhalten von dreibasigen Treibladungspulvern zu verbessern, insbesondere die Kaltversprödung zu reduzieren bzw. auszuschließen.

Diese Aufgabe wird bei einem dreibasigen Treibladungspulver des eingangs geschilderten Aufbaus dadurch gelöst, daß die Mischung wenigstens ein organisches Titanat aus der Gruppe der Monoalkoxy-, Chelat-, Quat- (quartäre), Neoalkoxy-, Cycloheteroatom- oder der koordinierten Titanate und/oder wenigstens ein organisches Zirkonat aus der Gruppe der Neoalkoxy-Zirkonate mit einem Anteil $\leq 2\%$ in dispergierter Form enthält.

Praktische Untersuchungen an dreibasigen Treibladungspulvern des vorgenannten Aufbaus haben gezeigt, daß die Kaltversprödung bei Temperaturen bis minus 40°C völlig unterbunden werden kann und insbesondere bessere Eigenschaften erzielt werden, als sie beispielsweise durch Optimierung der Kristallform und Kristallgröße des Nitroguanidins oder auch beispielsweise durch Anlösen der NIGU-Kristalle erreicht werden können. Parallelversuche an Treibladungspulvern, deren Kaltversprödung durch Zugabe von Polymeren zu verbessern versucht wurde, führ-

ten dazu, daß gleiche Ergebnisse in der Kaltversprödung erst dann erreicht werden können, wenn das Polymer mit einem Anteil von ca. 5% zugesetzt wurde. Dabei ergeben sich aber schon bei einem Einsatz an Polymer von mehr als 2% negative Änderungen im Abbrandverhalten, die bei einem Äquivalent in der Kaltversprödung von 5% sogar zur Unbrauchbarkeit solcher polymergebundener, dreibasiger Treibladungspulver führen. Hingegen wird durch den erfindungsgemäßen Zusatz an organischen Titanaten oder Zirkonaten das Abbrandverhalten nicht verschlechtert und die Leistung gegenüber den «reinen» dreibasigen Treibladungspulvern beibehalten. Auch die chemische Stabilität des Treibladungspulvers wird in keiner Weise beeinträchtigt. Außerdem hat sich eine positive Nebenwirkung gezeigt, indem die Erosionswirkung auf die Waffe verringert wird, was auf Titanoxid-Ablagerungen beim Abbrand zurückzuführen ist. Ursache für die Verbesserung der Kaltversprödung dürfte die Tatsache sein, daß die Titanate und Zirkonate für eine bessere Haftung zwischen den plastifizierten Anteilen und den NIGU-Kristallen verantwortlich sind und dadurch die Struktur, gegebenenfalls auch die Haftung zwischen den Kristallen stabiler wird.

Es ist zwar bei ein- und mehrbasigen Treibladungspulvern die Verwendung von Schwermetall-Chelatkomplexen und darunter auch eines Titan-Chelatkomplexes bekannt (DE-A-3 150 290), doch soll hiermit das Schüttverhalten verbessert, insbesondere die Schüttdichte vergrößert werden. Zu diesem Zweck wird das Treibladungspulver mit einer Oberflächenbeschichtung aus dem Schwermetall-Chelatkomplex versehen, die beispielsweise durch Sprühen aufgebracht wird. Durch diese Beschichtung wird die Partikelreibung reduziert und damit das Rieserverhalten verbessert. Hier werden also andere Eigenschaften der Chelatkomplexe durch eine andere Art der Verarbeitung genutzt.

Eine nennenswerte und in den meisten Fällen auch ausreichende Verbesserung der Kaltversprödung ergibt sich aufgrund praktischer Versuche bereits bei einem Anteil an organischem Titanat und/oder organischem Zirkonat von 0,2 bis 1%, vorzugsweise von 0,2 bis 0,5%.

Es ist überraschend, daß mit einem derart geringen Zusatz eine nennenswerte Verbesserung der Kaltversprödung erreicht wird, andererseits wird verständlich, daß durch diese geringe Menge das Abbrandverhalten und die Leistung des Treibladungspulvers praktisch nicht beeinflusst wird.

Wie bereits eingangs angedeutet, werden dreibasige Treibladungspulver im wesentlichen nach zwei Methoden hergestellt. Bei der ersten Methode werden alkoholfuchte NC, phlegmatisierte NGL oder das gleichwirkende Sprengöl, kristallines NIGU und ein Lösungsmittel, z.B. Aceton, auf einen diskontinuierlich arbeitenden Kneten aufgegeben, homogenisiert und plastifiziert, gegebenenfalls die plastifizierte Masse zwischengelagert. Diese Masse wird dann zu Treibladungssträngen geformt und anschließend zu Körpern geschnitten oder granuliert. Erfindungsgemäß wird nun dieses Verfahren dahingehend modifiziert, daß das organische Titanat und/oder Zirkonat unmittelbar oder in Mischung mit dem Lösungs-

mittel dem Knetansatz zugegeben wird. Da es sich bei den organischen Titanaten und Zirkonaten um Flüssigkeiten handelt, lassen sie sich ohne weiteres mit den übrigen Bestandteilen homogen vermischen bzw. in einer Vormischung mit dem Lösungsmittel zugeben.

Bei der zweiten Methode, einem kontinuierlichen Verfahren, werden die vorgenannten Komponenten auf einen Extruder gegeben und kontinuierlich zu Treibladungspulversträngen geformt. Auch mit diesem Verfahren lassen sich erfindungsgemäß aufgebaute Treibladungspulver dadurch herstellen, daß das organische Titanat und/oder Zirkonat unmittelbar oder in Mischung mit dem Lösungsmittel oder in Mischung mit diesem und dem NGL bzw. dem gleichwirkenden Sprengöl auf den Extruder aufgegeben wird.

Die Verbesserung in der Kaltversprödung der erfindungsgemäß zusammengesetzten und hergestellten Treibladungspulver wurde durch Belastung von zylindrischen Probekörpern in Achsrichtung und quer dazu mittels eines definierten Fallgewichtes mit definierter Auftreffgeschwindigkeit ähnlich dem Fallhammer-Test zur Messung des mechanischen Entzündungsverhaltens festgestellt. Die Treibladungskörper wurden bei plus 21°C und minus 40°C mit einem Fallgewicht von 1 kg bei einer Fallhöhe von 0,2 bis 0,5 m belastet. Es wurden Treibladungspulverkörper mit 7-Loch-Geometrie untersucht (Durchmesser der Körper 8,6 mm und Länge 19,8 mm bzw. Durchmesser 8,0 mm und Länge 19,0 mm. Gewicht der Einzelkörper 1,30 g bis 1,45 g). Aus den bei Erreichen der Grenzbelastung entstehenden Bruchstück-

ken kann man auf das Kaltversprödungsverhalten schließen. Dreibasige Treibladungspulver üblichen Aufbaus, auch solche mit optimierter NIGU-Kristallform und -größe und Original-Vergleichspulver zeigen bei Erreichen der Grenzbelastung Bruchstücke unterschiedlicher Größe und Geometrie mit insbesondere großem Feinanteil und dünnwandigen Stegen, während erfindungsgemäß zusammengesetzte Treibladungspulver bei der gleichen Grenzbelastung nicht zu Bruch gingen, ja nicht einmal Rißbildungen zeigten. Zur weiteren Beurteilung dienten auch Untersuchungen in der ballistischen Bombe mit speziellen Einbauten.

Neben der Verbesserung im Kaltversprödungsverhalten konnte durch Lagerungsversuche bei 90°C festgestellt werden, daß auch der Gewichtsverlust, der ein Maß für die chemische Stabilität des Treibladungspulvers ist, sehr gering war. Der Gewichtsverlust bewegte sich bei allen untersuchten Proben mit einem Zusatz zwischen 0,2 bis 0,5% an Titanat in etwa gleichen Grenzen und er war überraschenderweise geringer als beim «reinen» Treibladungspulver, woraus zu schließen ist, daß die Zugabe organischer Titanate bzw. Zirkonate die chemische Stabilität sogar etwas verbessert, wohingegen durch Zusatz von Polymeren bis zu 2% ein nennenswert höherer Gewichtsverlust eintritt.

In den nachfolgenden Tabellen sind einige typische Beispiele für dreibasige Treibladungspulver mit verschiedenen Zusätzen wiedergegeben, bei denen die oben genannten Eigenschaften beobachtet werden konnten.

Formulierung von dreibasigen Treibladungspulvern mit Monoalkoxy Titanaten

Nitrocellulose	Nitroglycerin	Nitroguanidin WT-%	Centralit I	Kryolith	Zusatz Gew.-%
27,1 ± 1	24,1 ± 1	47,1 ± 2	1,3	0,4	0,2% Isopropyltri-(dioctylphosphat) titanat
25 ± 2	20 ± 4	55,0 ± 5	1,3	0,4	
27,1 ± 1	24,1 ± 1	47,1 ± 2	1,3	0,4	0,5% dto.
25 ± 2	20 ± 4	55 ± 5	1,3	0,4	
27,1 ± 1	24,1 ± 1	47,1 ± 2	1,3	0,4	0,2% Isopropyltriisostearoyl-titanat
25 ± 2	20 ± 4	55 ± 5	1,3	0,4	
27,1 ± 1	24,1 ± 1	47,1 ± 2	1,3	0,4	0,5% dto.
25 ± 2	20 ± 4	55 ± 5	1,3	0,4	

Formulierung von dreibasigen Treibladungspulvern mit Zusätzen aus der Gruppe der
 (1) Chelate Titanate, (2) Quat Titanate, (3) Coordinate Titanate,
 (4) Neoalkoxy Titanate, (5) Cycloheteroatom Titanate, (6) Neoalkoxy Zirconate

Nitrocellulose	Nitroglycerin	Nitroguanidin Wt.-%	Centralit I	Kryolith	Zusatz Gew.-%	
27,1 ± 1	24,1 ± 1	47,1 ± 2	1,3	0,4	0,2	Gruppe 1, 2, 3,
27,1 ± 1	24,1 ± 1	47,1 ± 2	1,3	0,4	0,2	4, 5, 6
25 ± 2	20 ± 4	55 ± 5	1,3	0,4	0,2	Gruppe 1, 2, 3,
25 ± 2	20 ± 4	55 ± 5	1,3	0,4	0,5	4, 5, 6

Vertreter der Gruppe 1: Titan-di(cumylphenylat)oxyacetat; Titan-di(dioctylphosphat)oxyacetat;
 Di(dioctylphosphato)ethylenetitanat.

Vertreter der Gruppe 2: Titan-di(cumylphenylat)oxyacetat + 2-Dimethylaminomethylpropanol.

Vertreter der Gruppe 3: Tetraisopropyl-di-(dioctylphosphato)titanat.

Vertreter der Gruppe 4: Neoalkoxy-trineodecanoyl-titanat.

Vertreter der Gruppe 5: Dicyclo(dioctyl)pyrophosphato-dioctyl-titanat.

Vertreter der Gruppe 6: Neoalkoxy-trisneodecanoyl-zirconat;
 Neoalkoxy-tris(dioctyl)phosphato-zirconat;
 Neoalkoxy-tris(m-amino)phenyl-zirconat.

Patentansprüche

1. Dreibasiges Treibladungspulver, bestehend aus Nitrozellulose (NC), Nitroglycerin (NGL) oder einem gleichwirkenden Sprengöl und kristallinem Nitroguanidin (NIGU), die durch Mischen miteinander und plastifizieren der NC mittels eines Lösungsmittels, z.B. Aceton, sowie durch Kneten der Mischung zu festen Treibladungskörpern verarbeitet werden und ein organisches Titanat oder Zirconat enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung wenigstens ein organisches Titanat aus der Gruppe der Monoalkoxy-, Chelat-, Quat- (quartäre), Neoalkoxy-, Cycloheteroatom- oder der koordinierten Titanate und/oder wenigstens ein organisches Zirconat aus der Gruppe der Neoalkoxy-Zirconate mit einem Anteil von ≤ 2% in dispergierter Form enthält.

2. Treibladungspulver nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Anteil an organischem Titanat und/oder organischem Zirconat von 0,2 bis 1,0%, vorzugsweise von 0,2 bis 0,5%.

3. Verfahren zur Herstellung eines dreibasigen Treibladungspulvers nach Anspruch 1 oder 2, wobei alkoholfleuchte NC, phlegmatisiertes NGL oder das gleichwirkende Sprengöl, kristallines NIGU und ein Lösungsmittel, z.B. Aceton, auf einen diskontinuierlich arbeitenden Knetter aufgegeben und homogenisiert werden, die plastifizierte Masse zwischengelagert und danach zu einem Treibladungskörper geformt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Titanat und/oder Zirconat unmittelbar oder in Mischung mit dem Lösungsmittel dem Knetansatz zugegeben wird.

4. Verfahren zur Herstellung eines dreibasigen Treibladungspulvers nach Anspruch 1 oder 2, wobei alkoholfleuchte NC, phlegmatisiertes NGL oder das gleichwirkende Sprengöl, kristallines NIGU und ein

Lösungsmittel, z.B. Aceton, einem Extruder aufgegeben und kontinuierlich zu einem Treibladungstrang geformt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Titanat und/oder Zirconat unmittelbar oder in Mischung mit dem Lösungsmittel oder in Mischung mit diesem und dem NGL bzw. dem gleichwirkenden Sprengöl auf den Extruder aufgegeben wird.

Claims

1. Triple-basic propellant powder comprising nitrocellulose (NC), nitroglycerin (NGL) or a similarly acting explosive oil and crystalline nitroguanidine (NIGU), which are processed to solid propellant bodies by mixing with one another and plasticizing the NC by means of a solvent, e.g. acetone, as well as by kneading the mixture and which contain an organic titanate or zirconate, characterized in that the mixture contains at least one organic titanate from the group of monoalkoxy, chelate, quaternary, neoalkoxy, cycloheteroatom or coordinated titanates and/or at least one organic zirconate from the group of neoalkoxy zirconates with a proportion of ≤ 2% in dispersed form.

2. Propellant powder according to claim 1, characterized by an organic titanate and/or organic zirconate percentage of 0.2 to 1.0%, preferably 0.2 to 0.5%.

3. Process for the production of a triple-basic propellant powder according to claims 1 or 2, in which alcohol-moist NC, desensitized NGL or similarly acting explosive oil, crystalline NIGU and a solvent, e.g. acetone are supplied to a discontinuously operating kneader and homogenized, the plasticized material is intermediately stored and then shaped to

a propellant body, characterized in that the organic titanate and/or zirconate is added to the kneading composition either directly or mixed with the solvent.

4. Process for the production of a triple-basic propellant powder according to claims 1 or 2, in which the alcohol-moist NC, desensitized NGL or the similarly acting explosive oil, crystalline NIGU and a solvent, e.g. acetone, are fed to an extruder and continuously shaped to a propellant strand, characterized in that the organic titanate and/or zirconate is fed to the extruder either directly or mixed with the solvent or mixed with the latter and the NGL or the similarly acting explosive oil.

Revendications

1. Poudre propulsive à triple base, composée de nitrocellulose (NC), de nitroglycérine (NGL), ou d'une huile explosive équivalente, et de nitroguanidine (NIGU) sous forme cristalline, qui sont transformées en corps propulsifs solides par mélangeage, par plastification de la nitrocellulose au moyen d'un solvant, acétone par exemple, et par malaxage du mélange, et qui comportent un titanate ou zirconate organique, caractérisée en ce que le mélange contient, sous forme dispersée, un titanate organique au moins du groupe des monoalkoxy-, chélate-, quat- (quaternaire), néoalkoxy-titanates, ou des titanates cyclo-

hétéroatomiques ou de coordination, et/ou un zirconate organique au moins du groupe des néoalkoxy-zirconates, avec une part $\leq 2\%$.

2. Poudre propulsive suivant la revendication 1, caractérisée par un pourcentage de titanate et/ou zirconate organique de 0,2 à 1,0%, de 0,2 à 0,5% de préférence.

3. Procédé de fabrication d'une poudre propulsive à triple base suivant l'une des revendications 1 et 2, de la nitrocellulose trempée à l'alcool, de la nitroglycérine stabilisée ou l'huile explosive équivalente, de la nitroguanidine sous forme cristalline et un solvant, acétone par exemple, étant chargés et homogénéisés dans un malaxeur discontinu, la masse plastifiée étant entreposée, puis formée en un corps propulsif, caractérisé en ce que le titanate et/ou zirconate organique est ajouté à la charge malaxée, directement ou à l'état de prémélange avec le solvant.

4. Procédé de fabrication d'une poudre propulsive à triple base suivant l'une des revendications 1 et 2, de la nitrocellulose trempée à l'alcool, de la nitroglycérine stabilisée ou l'huile explosive équivalente, de la nitroguanidine sous forme cristalline et un solvant, acétone par exemple, étant chargés dans une extrudeuse et transformés en continu en un jonc, caractérisé en ce que le titanate et/ou zirconate organique est chargé dans l'extrudeuse directement, ou à l'état de prémélange avec le solvant, ou à l'état de prémélange avec ce dernier et avec la nitroglycérine et/ou l'huile explosive équivalente.

35

40

45

50

55

60

65

5