

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 689 499

②1 N° d'enregistrement national :

77 37964

⑤1 Int Cl⁵ : C 06 B 21/00, F 42 B 5/188

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 16.12.77.

③0 Priorité : 30.12.76 DE 2659539.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 08.10.93 Bulletin 93/40.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite: DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT — DE.*

⑦2 Inventeur(s) : *Marondel Günther, Siegelin Werner, Spranger Wolfgang et Redecker Klaus.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : *Casalonga Alain.*

⑤4 Procédé pour la fabrication de blocs de charges propulsives pour munitions sans douille, avec une porosité déterminée.

⑤7 Dans ce procédé on ajoute aux charges propulsives à base d'explosifs secondaires et de liant, des sels de métaux alcalins ou alcalino terreux, qui sont extraits par dissolution après la mise en forme du mélange.

Utilisation de ce procédé pour fabriquer des blocs de charges propulsives de porosité définie, pour munitions sans douille.

FR 2 689 499 - A1



La présente invention concerne un procédé pour la formation de porosité dans un bloc de charge propulsive pour munitions sans douille à base de combustible stable à haute température.

5 D'après la demande de brevet allemand déposée et acceptée n° 75 822, il est connu de rendre poreuse la poudre de nitrocellulose en vue d'augmenter la vitesse de combustion en ajoutant des matières de charges éliminables, par exemple des nitrates métalliques solubles dans l'eau. Le degré de porosité est dans ce
10 cas directement proportionnel à la quantité de matière ajoutée puis éliminée. Mais l'extraction des matières de charges n'a lieu que pendant le moment où la nitrocellulose se trouve à l'état gonflé humidifiée par le solvant.

Les charges propulsives sans douille sont connues en
15 soi; elles présentent l'avantage d'être légères et pour leur fabrication, à cause de la suppression de l'enveloppe métallique de la cartouche d'exiger moins de travail que les munitions classiques à cartouches. Toutefois la manipulation des charges propulsives sans douille présente des difficultés dans la mesure où le bloc
20 de charge propulsive se brise facilement et s'émiette. De plus, elles possèdent une résistance à l'humidité insuffisante.

Pour pallier ces inconvénients la demande de brevet allemande déposée et acceptée n° 17 96 283 décrit un procédé qui
25 augmente la résistance nécessaire du bloc de charge propulsive par le fait qu'on enduit avec un liant cellulosique une charge propulsive à base de nitrocellulose coulée humide et pâteuse puis qu'on fait durcir. Ainsi par évaporation de l'eau et/ou du solvant ajouté, on obtient la porosité du bloc de charge propulsive. Mais ce procédé, présente l'inconvénient que, par lui-même, par évapora-
30 de l'eau et/ou du solvant et malgré des matières de charges éventuellement ajoutées pouvant être dissoutes par les solvants présents simultanément, le réglage d'une porosité déterminée n'est pas possible, par exemple par un processus de lavage ultérieur.

Il a également déjà été proposé, d'incorporer des
35 explosifs secondaires, finement broyés, ayant une température d'auto-inflammation élevée (supérieure à 200°C) en même temps que des liants à action flegmatisante comme poudre de charge propulsive pour munition sans douille. Mais ces mélanges explosifs-liants ne peuvent pas remplacer les mélanges nitrocellulose-charge
40 propulsive comme poudre de charge propulsive, car ils n'attei-

gnent même qu'approximativement en aucune façon les propriétés ballistiques internes de combustion favorables des mélanges nitro-cellulose-charge propulsive.

5 Ces mélanges explosifs-liants présentent pour une quantité trop grande de liant, l'inconvénient de provoquer presque l'arrêt de la combustion par suite de l'action flegmatisante du liant, de sorte qu'il ne se produit aucun développement judicieux de pression dans le support de la cartouche. En outre, ce fait présente également l'inconvénient que dans le support de la cartouche et aussi
10 dans le tube du canon de l'arme, des quantités inadmissibles de produits de la réaction imbrûlés (par exemple du noir) restent, car la quantité de chaleur et l'indice d'oxygène du combustible sont très fortement diminuées par de grande quantités de liant.

Il se pose alors le problème de communiquer une porosité
15 élevée aux charges propulsives pour munition sans douille à base d'explosifs secondaires et de liants, de pouvoir former cette porosité envisagée et d'améliorer simultanément les résultats ballistiques de cet agent propulsif.

Pour résoudre ce problème, la demanderesse a maintenant
20 découvert un procédé pour augmenter la porosité d'agents propulsifs pour munition sans douille, à base d'explosifs secondaires et de liants, qui est caractérisé par le fait qu'on incorpore au mélange de charges propulsives encore des matières de charges qui sont extraites par dissolution après la mise en forme.

25 Ces blocs de charges propulsives préparés selon la présente invention possèdent d'une manière surprenante une résistance suffisante pour munition sans douille et des propriétés ballistiques qui sont supérieures à celles des blocs de charges propulsives non poreux.

30 Contrairement aux blocs de charges propulsives denitrocellulose mentionnés dans la demande de brevet allemande déposée et acceptée n°17 96 283, les blocs de charges propulsives de la présente invention n'existent pas dans un état gonflé, qui contient encore du solvant, mais contiennent un mélange intime sans solvant de com-
35 bustibles solides, de matières de charges et de liants, le liant collant entre elles toutes les particules solides. Par conséquent, on ne pouvait pas s'attendre à ce que, de ce mélange intime, seules les matières de charges seraient extraites par dissolution, tandis que le combustible ainsi que le liant resteraient fixés ensemble.

40 Aux explosifs utilisables selon la présente invention comme

agents propulsifs appartiennent par exemple les composés organiques nitrés qui dérivent des produits aromatiques monocycliques, ou bien les nitramines. Comme produits aromatiques nitrés monocycliques on peut citer par exemple les dérivés di- et triaminés du trinitroben-
5 zène symétrique, ainsi que leurs produits d'acylation, par exemple le 2,2', 4,4', 6,6'-hexanitro-oxanilide ou la 2,2', 4,4', 6,6'-hexanitro-N,N'-diphénylurée. Egalement les produits aromatiques nitrés qui sont liés entre eux par l'intermédiaire d'un ou plusieurs
10 d'oxygène ou d'azote, doivent être compris parmi les dérivés nitrés de produits aromatiques monocycliques. Comme dérivés de ce genre on peut citer les produits de nitration du diphenyle, du stilbène, du diphenyloxyde, du diphenylsulfure, de la diphenylsulfone et de la diphenylamine. Egalement, à cela appartiennent des hétérocycles
15 substitués par des restes picryle comme le thiophène, la triazine, ou la pyrimidine, des hétérocycles nitrés comme le 1,3,6,8-tétranitrocarbazole, la tétranitroacridone, ainsi que des composés comme le 3,3'-azo-bis-(2,2', 4,4', 6,6'-hexanitrodiphenyle), le 3,3'-diamino-2,2'-, 4,4', 6,6'-hexanitrodiphenyle et le 1,3-bis-(2,4,6-trinitro-
20 phénylamino)-2,4,6-trinitrobenzène ou le tétranitrodibenzo-1,3a, 4,6a-tétra-azapentalène.

Aux nitramines mentionnées comme le deuxième groupe d'agents propulsifs utilisables dans le sens de la présente invention, appartiennent en particulier le 3,3'-bis-(méthylnitramino)-2,2', 4,4',
25 6,6'-hexanitrodiphenyle, la trinitro-2,4,6-phénylméthylnitramine (tétryle) et l'octogène. On préfère utiliser l'octogène.

Comme liants sont les polymères de préférence thermoplastiques, finement répartis dans l'agent propulsif, comme par exemple des polymères à base de polyvinylacétal, les aldéhydes aliphatiques
30 inférieurs comportant 1 à 6 atomes de carbone, en particulier les butyraldéhydes, étant utilisés comme aldéhydes selon la présente invention. Mais sont également appropriés les polyuréthanes, les polyesters, les alcools polyvinyliques ou les polyacrylates et les polyméthacrylates. Le rapport de l'agent propulsif aux liants est
35 compris en général entre 98:2 et 60:40, de préférence entre 86:14 et 78:22.

La répartition des thermoplastes comme liants dans la poudre de charges propulsives peut être effectuée mécaniquement ou de préférence au moyen d'un solvant; dans ce dernier cas, un enro-
40 bage uniforme des grains de l'agent propulsif est assuré par le

liant. Après le processus de mélange, on transforme le tout en blocs de charges propulsives solides, par une mise en forme et/ou par compactage.

Mais on peut aussi utiliser des monomères bifonctionnels
5 comme liants. Avec ces liants, une réticulation déclenché par des radicaux ou bien une condensation avec la poudre de charge propulsive, se produit pendant le mélange avec cette dernière, ce qui conduit à une structure solide du bloc de charge propulsive.

Comme matières de charge, on peut utiliser de quelconques
10 additifs, dans la mesure où ils possèdent une stabilité mécanique suffisante, sont thermiquement stables et sont solubles dans un solvant, et ne réagissent pas particulièrement ni avec l'agent propulsif, ni avec le liant. La stabilité thermique est nécessaire pour la raison qu'en utilisant des thermoplastiques comme liants,
15 le travail de l'agent propulsif s'effectue à température élevée.

Les matières de charges qui remplissent ces conditions sont par exemple des composés minéraux, en particulier des sels, par exemple des halogénures, des nitrates ou des acétates de métaux
20 alcalins, de métaux alcalino-terreux et d'ammonium, des sulfates de métaux alcalins et d'ammonium, ainsi que des carbonates de métaux alcalins. En outre, on peut utiliser comme composés organiques, par exemple des sels de dérivés d'ammonium quaternaire, qui correspondent à la formule générale $(R^1, R^2, R^3, R^4) NX$, où R^1, R^2, R^3, R^4
25 sont de l'hydrogène, des groupes alkyle ou aryle; X est de l'halogène, NO_3^1 , SO_4^1 , ou bien $R^1=R^2=R^3=R^4=H$ d'un reste d'acide carboxylique organique, comme par exemple d'acétate ou de benzoate.

Comme matière de charge préférée on peut citer le KNO_3 .

Les matières de charges mentionnées se distinguent par leur
30 solubilité dans l'eau, qui est ainsi également l'éluant préféré et généralement utilisé. Mais le procédé de la présente invention est encore utilisable pour des additifs insolubles dans l'eau, mais à condition que l'agent propulsif et le liant soient insolubles dans l'éluant utilisé.

35 La fabrication de blocs de charges propulsives selon la présente invention, s'effectue en général de façon à ce que l'agent propulsif, le liant et les matières de charges soient mélangés en fines dispersion dans un solvant inerte par exemple dans l'essence. Ensuite, le mélange est séché, éventuellement après une filtration
40 préalable, et là dessus transformé en blocs de charges propulsives.

La transformation en blocs moulés souhaités s'effectue en général à la presse, la pression selon le liant utilisé devant s'élever entre 400 et 4000 daN/cm². L'utilisation d'une pression trop basse conduit éventuellement à des difficultés de mise en oeuvre, tandis qu'une pression élevée entraîne une structure solide et un résultat ballistique optimal après élimination par dissolution de la matière de charge.

Contrairement aux combustibles à base de nitrocellulose la température de la presse peut monter jusqu'à 150°C; cette température dépendant également du liant utilisé; il est aussi possible de mouler sous presse à la température ordinaire.

La mise en forme en dehors du pressage peut être effectuée encore par exemple par extrusion.

La granulométrie et la quantité des matières de charges peut varier dans de larges limites. Plus cette quantité est grande, plus grande est la porosité. De plus, la grosseur des pores peut être influencée par la granulométrie des matières de charges utilisées : plus le grain de la charge est gros, plus gros sont les pores.

La comparaison avec des charges propulsives non poreuses montre qu'après ce traitement, la combustion incomplète de l'agent propulsif, qui conduirait à des résidus dans le support de cartouche, est évitée.

La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

EXEMPLES 1 à 5

Un combustible, un liant et des matières de charges sont après un broyage éventuellement nécessaire mélangés intimement mécaniquement, ou bien à l'aide d'un solvant inerte, comme par exemple un hydrocarbure aliphatique; ensuite, le mélange dans le cas où on a utilisé un solvant est débarrassé de celui-ci par filtration ou évaporation puis après séchage est comprimé à température élevée. Si le mélange est effectué sans utiliser de solvant, le pressage peut être effectué directement après le mélangeage. Le pressage s'effectue dans une presse chauffée à 100°C. Le mélange combustible-liant-matière de charge est soumis pendant 10 à 30 secondes à une pression de 1200 à 1800 daN/cm².

Ensuite on extrait la matière de charge du bloc de charge propulsive par dissolution, en traitant celui-ci pendant 48 heures avec de l'eau courante à 35°C. Les résultats ballistiques d'une munition sans douille qui contient une charge propulsive préparée

de cette façon, sont rassemblés dans le tableau 1. L' α -octogène mentionnée dans ce tableau a une taille moyenne des grains de 15 microns.

Exemple n° :	1	2	3	4	5
5 Composition					
α -octogène (% en poids)	83	83	83	83	83
10 Polyvinylbutyral (contenant 2% de dicyclohexylphthalate comme plastifiant)	17	17	17	17	17
15 Charge : KNO_3 Quantité ajoutée pour 100 parties en poids du mélange agent propulsif-liant (parties en poids)	4	4	4	6	-
20 Taille des grains de μ KNO_3	< 45	> 45	> 100	> 10	-
		< 63	< 200	< 200	-
20 Température de la presse ($^{\circ}\text{C}$)	100	100	100	100	100
25 Pression de moulage (daN/cm^2)	1.800	1.800	1.800	1.800	1.800
25 Résultats du coup (arme légère de calibre 4,7 mm)					
Pression maximum (bars)	4026	4160	3995	3934	3538
30 Durée du coup (millisecondes)	2,04	2,33	2,04	1,71	2,18
Vitesse de la balle au bout de 5 mètres (m/sec.)	920	930	928	961	910

L'exemple 5 est un essai comparatif, tandis que les autres
 35 exemples sont des essais conformes à la présente invention. Les résultats ballistiques montrent que la fabrication selon la présente invention donne des résultats toujours supérieurs à ceux de l'exemple comparatif, même quand la taille des grains de la matière de charge (exemples 1 à 3) ou la quantité de celle-ci (exemple 4)
 40 varie. Dans tous les exemples, les blocs de charges propulsives rendus poreux brûlent proprement tandis que dans l'exemple 5 les

restes de combustible non brûlés encrassent le support de cartouche.

Quand on utilise d'autres explosifs mentionnés ci-dessus à la place de l' α -octogène on obtient des résultats analogues.

5

EXEMPLE 6

87 parties en poids de dipicrylsulfone sont mélangées avec 13 parties en poids de polyvinylbutyral (plastifié) et 4 parties en poids de KNO_3 ayant une taille de grains supérieure à 10 microns et inférieure à 200 microns, et sont comprimées sous une pression de 10 1.800 daN/cm² à une température de 100°C pendant 30 secondes. Le produit moulé est ensuite débarrassé du nitrate de potassium en le laissant 48 heures dans l'eau courante à une température de 35°C. Les résultats du coup montrent une pression maximale de 4115 bars, une durée du coup de 2,00 millisecondes et une vitesse de la balle 15 après 5 m de 805 ms⁻¹ (mètres/secondes).

EXEMPLE 7

De la même façon que dans l'exemple 5, 87 parties en poids de 2,4,6,2',4',6'-hexanitrodiphényléther sont mélangées avec 13 parties en poids de polyvinylbutyral (plastifié) et 4 parties en 20 poids de KNO_3 , puis moulé sous presse sous une pression de 1.800 daN/cm² et à la température de 100°C pour avoir des blocs de charges propulsives. Après le moulage on extrait le nitrate de potassium par dissolution dans l'eau chaude. Une munition sans douille chargée avec un bloc de charges propulsive, préparée de cette 25 façon montre dans le coup une pression maximum de 1878 bars et une vitesse de la balle de 409 ms⁻¹.

Dans un but de comparaison pour les exemples 6 et 7, on prépare d'une façon absolument identique des blocs de charges propulsives sans ajouter de nitrate de potassium. Bien entendu, après 30 la mise en forme le traitement habituel par l'eau n'est pas effectué. La munition sans douille préparée avec ces blocs de charges propulsives montrent une vitesse de la balle absolument insuffisante, qui dans beaucoup de cas, n'accélère pas encore complètement la balle une fois celle-ci sortie du canon de l'arme. La pression 35 maximale dans les deux cas est d'environ 400 bars.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour augmenter la porosité de charges propulsi-
ves pour munition sans douille à base d'explosifs secondaires
et de liants, caractérisé par le fait qu'on incorpore en plus au
5 mélange de charges propulsives encore des matières de charges qui
sont extraites par dissolution après la mise en forme.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le
fait qu'on utilise comme matières de charges des sels minéraux.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caracté-
10 risé par le fait qu'on utilise comme sels minéraux, des nitrates
de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,
caractérisé par le fait qu'on utilise les matières de charges en
une quantité allant de 1 à 20% en poids par rapport au mélange
15 total de charge propulsive.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,
caractérisé par le fait que l'extraction par dissolution se fait
avec un solvant dans lequel la charge propulsive et le liant sont
insolubles.

20 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,
caractérisé par le fait qu'on utilise l'eau comme solvant.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,
caractérisé par le fait que le bloc de charge propulsive contient
comme explosif secondaire, des composés nitrés organiques ou des
25 dérivés nitraminés ayant un point de décomposition supérieur à
200°C.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A D	US-A-3 854 400 (J.E. VAN LANGENHOVEN) * revendications * & DE-A-1 796 283 ---	1
A	US-A-3 954 062 (J. LITTLEJOHN DUNLOP ET AL.) * revendications * ---	1
A	GB-A-1 177 858 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) * page 2, ligne 12 - ligne 16; revendications * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
		C06B
Date d'achèvement de la recherche 16 AVRIL 1993		Examineur SCHUT R.J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant