

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 458 523

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 79 14539

⑤④ Nouveau procédé de fabrication de poudres propulsives à base de nitrocellulose sans déshydratation préalable.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). C 06 B 21/00, 25/18.

②② Date de dépôt..... 7 juin 1979, à 14 h 2 mn.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 1 du 2-1-1981.

⑦① Déposant : SOCIÉTÉ NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, société anonyme, résidant en France.

⑦② Invention de : Louis Leneveu, Jean-Louis Rolland et Didier Treneules.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire :

La présente invention concerne la fabrication des poudres
5 propulsives en grains à base de nitrocellulose.

Les poudres propulsives en grains à base de nitrocellulose
sont obtenues d'une manière générale par gélatinisation de la
nitrocellulose fibreuse et découpage en grain de la nitrocellulose
ainsi gélatinisée. La gélatinisation de la nitrocellulose s'effec-
10 tue par malaxage des fibres de nitrocellulose en présence de
solvants appropriés et par extrusion de la pâte ainsi formée. La
pâte extrudée est découpée en grains et les solvants sont élimi-
nés, souvent par trempage à l'eau et séchage à l'air des grains
de poudre qui subissent pour finir différents traitements de
15 surface destinés à fixer sur la surface du grain de poudre des
agents modérateurs de combustion (opération dite de "lissage") ou
du graphite dans le but d'empêcher l'accumulation d'électricité
statique sur le grain de poudre (opération dite de "graphitage").
Le procédé de fabrication des poudres propulsives à base de
20 nitrocellulose, encore appelé "procédé avec solvant", est très
bien décrit dans l'ouvrage "Les Poudres et Explosifs" de Messieurs
VENNIN, BURLOT et LECORCHE, paru à la Librairie Polytechnique
Ch. BERANGER en 1932, pages 578 et suivantes.

La nitrocellulose fibreuse étant un corps très sensible et
25 donc dangereux, ce produit est conservé mouillé à l'eau de manière
à éviter tout risque de prise en feu pendant sa conservation ou
son transport. Il convient donc avant de l'utiliser en vue de la
fabrication d'une poudre propulsive de la déshydrater. La déshy-
dratation de la nitrocellulose s'effectue en général en remplaçant
30 l'eau par de l'alcool au moyen d'une presse à déshydrater.

Le procédé de fabrication des poudres propulsives dit "avec
solvant" est très performant mais présente un inconvénient majeur :
il est d'une mise en oeuvre complexe et par là-même est relative-
ment coûteux, ce qui limite son intérêt notamment dans le cas de
35 la fabrication de poudres fines de consommation courante, comme
les poudres de chasse. On a déjà cherché à simplifier les procédés
de fabrication des poudres propulsives à base de nitrocellulose,
notamment en travaillant sur des collodions de nitrocellulose comme
décrit par exemple dans le brevet français 1 145 114, mais même

dans ce type de procédés, on est obligé de passer par une étape de déshydratation préalable de la nitrocellulose.

En pratique on ne savait pas, jusqu'à présent, gélatiniser correctement une nitrocellulose qui n'avait pas été au préalable déshydratée au moins partiellement. Le but de la présente invention est de proposer un procédé simple et peu onéreux de fabrication de poudres propulsives fines à base de nitrocellulose non déshydratée.

Le procédé selon l'invention se caractérise en ce que :

- 1) - on mélange dans un malaxeur la nitrocellulose aqueuse en présence éventuellement d'un stabilisant avec un solvant choisi dans le groupe constitué par la méthyl éthyl cétone, l'acétate d'éthyle ou les mélanges méthyl éthyl cétone et acétate d'éthyle, la teneur pondérale en solvant étant comprise entre 50 et 100 % par rapport au poids de nitrocellulose sèche,
- 2) - on calandre à froid la pâte ainsi obtenue,
- 3) - on découpe en grains après essorage la bande ainsi obtenue.

Grâce à un choix particulier de solvants, on dispose d'une technique qui permet en une seule opération de calandrage à la fois d'éliminer l'eau contenue dans la nitrocellulose et d'assurer la gélatinisation de cette dernière. Le procédé selon l'invention permet ainsi la fabrication simple et peu coûteuse de poudres propulsives fines à partir de nitrocellulose non déshydratée.

On donne ci-après le mode de réalisation détaillée de l'invention.

Comme il a été dit plus haut, on part de nitrocellulose aqueuse que l'on mélange dans un malaxeur avec un solvant. Le choix du solvant est essentiel pour la réalisation et seuls les solvants choisis dans le groupe constitué par la méthyl éthyl cétone, l'acétate d'éthyle ou leurs mélanges en toutes proportions permettent d'atteindre le résultat visé par l'invention : à savoir grâce à une opération de calandrage une élimination parfaite de l'eau contenue dans la nitrocellulose ainsi qu'une bonne gélatinisation de cette dernière. La demanderesse a ainsi observé que des solvants habituellement utilisés dans la fabrication des poudres tels que l'acétone, la méthyl isobutyl cétone, l'alcool éthylique ou l'éther éthylique ne permettent pas d'atteindre le résultat visé par l'invention.

La demanderesse a au contraire constaté avec surprise que seuls la méthyl éthyl cétone, l'acétate d'éthyle ou leurs mélanges permettent de façon reproductible et quelle que soit la nitrocellulose de départ, d'atteindre le résultat visé par l'invention.

5 La teneur des solvants utilisés est en général comprise entre 50 % et 100 % en poids par rapport au poids de nitrocellulose sèche et selon une réalisation préférée de l'invention entre 60 % et 80 %.

10 Au cours du malaxage, on ajoute de préférence un stabilisant tel que, par exemple, la diphénylamine ou la nitro-2 diphénylamine et éventuellement un plastifiant comme, par exemple, le dinitro toluène ou la centralite.

La durée du malaxage est en général voisine de deux heures et demie. La pâte ainsi obtenue est alors passée dans une calandreuse à froid. Au cours du calandrage l'eau contenue dans la
15 pâte est expulsée et assure par là-même occasion un refroidissement des rouleaux de la calandreuse ; simultanément, le passage entre les rouleaux de la calandreuse provoque la gélatinisation de la nitrocellulose.

20 La bande sortant de la calandreuse est alors essorée à l'air à température ambiante et découpée en paillettes à l'aide d'une découpeuse classique pour poudres en bandes.

Les grains de poudre ainsi obtenus sont trempés à l'eau chaude pour éliminer les solvants et séchés. Ils sont ensuite
25 éventuellement lissés de manière à incorporer à leur surface un modérateur de combustion tel que le camphre par exemple et enfin ils sont graphités.

On obtient ainsi des grains de poudre propulsive qui conviennent bien pour toutes les applications des poudres fines et
30 notamment pour les armes de petit calibre ou les armes de chasse.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples de mise en oeuvre donnés ci-après à titre non limitatif.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la fabrication de grains de poudre
35 propulsive à partir de nitrocellulose humide et d'acétate d'éthyle comme solvant.

On introduit dans un malaxeur 128 kg de nitrocellulose ayant un taux d'azote de 13,20 % et mouillée à l'eau à 28 % (28 kg d'eau pour 100 kg de nitrocellulose sèche), 65 kg d'acétate d'éthyle

et 2 kg de nitro-2 diphénylamine. On laisse tourner le malaxeur pendant deux heures et demie. Après malaxage la pâte est passée dans une calandreuse dont les rouleaux sont écartés de 0,15mm. La bande sortant de la calandreuse est découpée en paillettes de 1 mm de côtés après une demie heure d'essorage à température ambiante. Les grains de poudre ainsi obtenus sont trempés dans de l'eau chaude à 80° C pendant 8 heures puis séchés à l'air. Enfin les grains sont graphités dans un drageoir en utilisant 2 % en poids de graphite par rapport au poids de la poudre.

10 On obtient ainsi une poudre propulsive ayant un potentiel de 964 cal/g, une masse volumique apparente de 480 g/dm³, une teneur pondérale en solvant résiduel de 0,5 % et une résiduelle de 1,20 % en poids. Par ailleurs, on compte pour cette poudre 5 000 grains au gramme.

15 Cette poudre a été tirée dans un fusil de chasse de calibre 12,65. Les cartouches contenaient 32 g de plombs n° 6 et une bourre en feutre. Les résultats de tir ont été les suivants :

- | | | |
|----|--|-----------|
| | 1) poids de poudre dans la cartouche = | 1,80 g |
| | vitesse des plombs à 2,5 m du canon = | 360 m/s |
| 20 | pression maximale dans l'arme = | 500 bars |
| | 2) poids de poudre dans la cartouche = | 2,00 g |
| | vitesse des plombs à 2,5 m du canon = | 385 m/s |
| | pression maximale dans l'arme = | 550 bars |
| | 3) poids de poudre dans la cartouche = | 2,20 g |
| 25 | vitesse des plombs à 2,5 m du canon = | 410 m/s |
| | pression maximale dans l'arme = | 600 bars. |

On constate que la poudre selon l'invention donne des performances balistiques tout à fait satisfaisantes. Par ailleurs, la demanderesse a observé que cette poudre s'allume très bien, cela se comprend en égard au nombre élevé de grains par gramme de poudre.

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la fabrication de grains de poudre propulsive à partir de nitrocellulose humide et d'acétate d'éthyle comme solvant.

On introduit dans un malaxeur 127 kg de nitrocellulose ayant un taux d'azote de 13,20 % et mouillée à l'eau à 27 % (27 kg d'eau pour 100 kg de nitrocellulose sèche), 80 kg d'acétate d'éthyle et 1,4 kg de nitro-2 diphénylamine. On laisse tourner le malaxeur pendant deux heures. Après malaxage la pâte est passée

dans une calandreuse dont les rouleaux sont écartés de 0,10 mm. La bande sortant de la calandreuse est découpée en paillettes de 1 mm de côtés après deux heures d'essorage à température ambiante. Les grains de poudre ainsi obtenus sont trempés dans de l'eau
5 chaude à 60°C pendant 48 heures puis séchés à l'air. Enfin, les grains sont graphités dans un drageoir en utilisant 2 % en poids de graphite par rapport au poids de la poudre.

On obtient ainsi une poudre propulsive ayant un potentiel de 972 cal/g, une masse volumique apparente de 524 g/dm³, une
10 teneur pondérale en solvant résiduel de 1,0 % et une humidité résiduelle de 1,28 % en poids.

Cette poudre a été tirée dans un fusil de chasse de calibre 12,65. Les cartouches contenaient 32 g de plombs n° 6 et une bourre en feutre. Les résultats de tir ont été les suivants :

- 15 1) poids de poudre dans la cartouche = 2,50 g
 vitesse des plombs à 2,5 m du canon = 386 m/s
 pression maximale dans l'arme = 510 bars
 2) poids de poudre dans la cartouche = 2,20 g
 vitesse des plombs à 2,5 m du canon = 405 m/s
20 pression maximale dans l'arme = 600 bars.

EXEMPLE 3

Cet exemple concerne la fabrication de grains de poudre propulsive à partir de nitrocellulose humide et d'un mélange acétate d'éthyle, méthyl éthyl cétone comme solvant.

- 25 On procède comme décrit dans l'exemple 2, en introduisant dans le malaxeur :
127 kg de nitrocellulose humide (analogue à celle de l'exemple 2),
40 kg d'acétate d'éthyle,
30 kg de méthyl éthyl cétone,
30 1,4 kg de nitro-2 diphénylamine.

On obtient une poudre propulsive ayant un potentiel de 967 cal/g, une masse volumique apparente de 500 g/dm³, une teneur pondérale en solvant résiduel de 0,60 % et une humidité résiduelle de 1,32 % en poids.

- 35 Cette poudre a été tirée dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 2. Les résultats de tir ont été les suivants :

- 1) poids de poudre dans la cartouche = 2,00 g
 vitesse des plombs à 2,5 m du canon = 390 m/s
 pression maximale dans l'arme = 660 bars
40 2) poids de poudre dans la cartouche = 2,20 g

vitesse des plombs à 2,5 m du canon = 426 m/s
pression maximale dans l'arme = 750 bars.

EXEMPLE 4

Cet exemple concerne la fabrication de grains de poudre
5 propulsive à partir de nitrocellulose humide et d'un mélange acétate
d'éthyle, méthyl éthyl cétone comme solvant.

On procède comme décrit dans l'exemple 1 en introduisant dans
le malaxeur :

128 kg de nitrocellulose humide (analogue à celle de l'exemple 1),
10 26 kg d'acétate d'éthyle,
24 kg de méthyl éthyl cétone
2 kg de nitro-2 diphényl amine.

La durée du malaxage est de 2 heures. Après malaxage, la pâte
est passée dans une calandreuse dont les rouleaux sont écartés
15 de 0,08 mm. La bande sortant de la calandreuse est découpée en
paillettes de 1 mm de côtés après une demie heure d'essorage. Les
grains de poudre sont ensuite trempés, séchés et graphités comme
décrit dans l'exemple 1.

On obtient ainsi une poudre dont le potentiel est de 965 cal/g.

20 EXEMPLE 5

Cet exemple concerne la fabrication de grains de poudre
propulsive à partir de nitrocellulose humide et de méthyl éthyl
cétone comme solvant.

On procède comme décrit dans l'exemple 1, en introduisant
25 dans le malaxeur :

128 kg de nitrocellulose humide (analogue à celle de l'exemple 1),
65 kg de méthyl éthyl cétone,
2 kg de nitro-2 diphényl amine.

La durée du malaxage est de deux heures. Après malaxage,
30 la pâte est passée dans une calandreuse dont les rouleaux sont
écartés de 0,08 mm. La bande sortant de la calandreuse est décou-
pée en paillettes de 1 mm de côtés après une demie heure d'esso-
rage à température ambiante. Les grains de poudre sont ensuite
trempés, séchés et graphités comme décrit dans l'exemple 1.

35 On obtient ainsi une poudre dont le potentiel est de
988 cal/g.

EXEMPLES 6 A 8

Ces exemples sont destinés à montrer l'importance dans le
procédé selon l'invention de la nature du solvant. On a cherché
40 à fabriquer par calandrage une poudre propulsive en grains à

partir de nitrocellulose humide en employant des solvants classiques de la nitrocellulose.

EXEMPLE 6

5 On a cherché à utiliser comme solvants des mélanges éther éthylique - alcool éthylique à 54 et à 56 ° Beaumé. Le calandrage s'est avéré impossible pour des teneurs pondérales en solvants comprises entre 50 et 140 % par rapport au poids de nitrocellulose sèche.

EXEMPLE 7

10 On a cherché à utiliser comme solvant un mélange acétone - alcool éthylique (40 : 30). Le calandrage s'est avéré impossible pour des teneurs pondérales en solvant comprises entre 50 et 100 % par rapport au poids de nitrocellulose sèche.

EXEMPLE 8

15 On a cherché à utiliser comme solvant la méthyl, isobutyl cétone. Pour une teneur pondérale en solvant de 65 %, par rapport au poids de nitrocellulose sèche, le calandrage s'est avéré très difficile et il a été impossible d'assurer une élimination correcte du solvant sans dégradation chimique de la poudre.

20

25

30

35

40

REVENDICATIONS

- 1) Procédé de fabrication de poudres propulsives en grain à partir de nitrocellulose non déshydratée caractérisé en ce que :

a) on mélange dans un malaxeur la nitrocellulose aqueuse, en présence éventuellement d'un stabilisant, avec un solvant choisi dans le groupe constitué par la méthyl éthyl cétone, l'acétate d'éthyle, ou les mélanges méthyl éthyl cétone/ acétate d'éthyle, la teneur pondérale en solvant étant comprise entre 50 et 100 % par rapport au poids de nitrocellulose sèche,

b) on calandre à froid la pâte ainsi obtenue,

c) on découpe en grains après essorage la pâte ainsi obtenue.

- 2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la teneur pondérale en solvant au malaxage est comprise entre 60 % et 80 %.