

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①

Veröffentlichungsnummer: **0 208 983**
B1

②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
18.10.89

⑤

Int. Cl.: **C 06 B 21/00, C 06 B 45/10**

⑥

Anmeldenummer: **86108926.6**

⑦

Anmeldetag: **01.07.86**

④

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Festtreibstoffen.

③

Priorität: **04.07.85 DE 3523953**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.01.87 Patentblatt 87/4

⑤

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

⑧

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH FR GB IT LI SE

⑥

Entgegenhaltungen:

DE-A-2 825 349

US-A-2 939 176

US-A-3 269 880

US-A-3 948 698

US-A-4 120 709

US-A-4 156 700

PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 7, Nr. 203
(M-241)[1348], 8. September 1983; & JP-A-58 101 034

⑦

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

⑦

Erfinder: **Klöhn, Wolfgang, Dr., Stufelweg 9, D-7507 Pfinztal 2 (DE)**
Erfinder: **Schubert, Hiltmar, Dr., Dahlienweg 6, D-7519 Walzbachtal (DE)**
Erfinder: **Müller, Dieter, Gehrstrasse 29, D-7505 Ettlingen (DE)**
Erfinder: **Eisele, Siegfried, Im Rodel 12, D-7500 Karlsruhe 41 (DE)**

⑦

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)**

EP 0 208 983 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 Verfahren zur Herstellung von Festtreibstoffen, z.B. Composite-, Staustrahltriebstoffe oder dgl., bestehend aus wenigstens einem pulverförmigen Oxidator, z.B. Ammoniumperchlorat, einem Prepolymer-Binder als Brennstoff, gegebenenfalls weiteren festen Brennstoffen und Additiven, wie Weichmacher, Stabilisatoren, Abbrandmoderatoren etc, indem die vorgenannten Komponenten gemischt und unter Zusatz eines Härters zu Treibsätzen geformt werden. Ferner ist die Erfindung auf eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gerichtet.

Composite-Festtreibstoffe mit Ammoniumperchlorat und Aluminium als Feststoffen sowie flüssigen Prepolymer-Bindern, wie Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen, werden nach dem Mischvorgang bei erhöhten Temperaturen in einem Vakuum-Gießverfahren in Formen oder Brennkammern vergossen. Durch Zugabe von Diisocyanat-Härtern werden die vergossenen Treibstoffmassen zu viskoelastischen Treibsätzen ausgehärtet. Dieses Treibsatz-Herstellungsvorgehen hat sich für viele Standard-Festtreibstoffe ausgezeichnet bewährt.

Als Voraussetzung für das Vakuum-Gießverfahren müssen allerdings Treibstoffmassen mit Viskositäten von ca. 200 bis 1000 Pa.s vorliegen, damit die zu vergießenden Massen aus dem Vorratsbehälter vollständig in die Gießformen oder Brennkammern ausfließen und sich noch einwandfrei verteilen können. Man kann die Verarbeitung von zäh fließenden Treibstoffen auch dadurch erleichtern, daß man mittels eines auf dem Vorratsbehälter aufliegenden Deckels den Treibstoff pneumatisch oder hydraulisch in die Brennkammer hineindrückt und durch Vibration der oft thixotropen Massen eine gleichmäßige Verteilung verursacht.

Diese Arbeitsweise führt in zahlreichen Fällen zu befriedigenden Ergebnissen bei Treibstoffen mit Feststoffanteilen von 80% bis 92%. Die erforderliche Gießfähigkeit kann aber nur dann verwirklicht werden, wenn die Feststoff-Anteile in bestimmten Ausfallkörnungen vorliegen. Von der mittleren Korngröße des Ammoniumperchlorats sind nun aber in hohem Maß die Abbrandgeschwindigkeit und andere ballistische Eigenschaften des Treibstoffs abhängig (US-A-3 954 526).

Wenn z.B. die mittlere Korngröße des Ammoniumperchlorats von 200 µm auf 2 µm reduziert wird, kann die Abbrandgeschwindigkeit auf 8-10fache Werte gesteigert werden. Damit ist aber zugleich ein starker Anstieg der Viskosität der Treibstoffmasse verknüpft, so daß diese sich nicht mehr vergießen läßt.

Eine weitere Voraussetzung für die Erzielung einer guten Gießfähigkeit des fertig gemischten Treibstoffs ist die Auswahl eines Prepolymers mit möglichst niedriger Ausgangsviskosität. Ein Beispiel hierfür kann in dem Produkt «Arco R 45M»^(R) (Erzeugnis der Arco Chemical, New York), einem Polybutadien-Prepolymer mit endständigen Hydroxylgruppen mit einer Viskosität von 0,5 Pa.s bei 30°C gesehen werden. Wegen seiner niedrigen Viskosität hat sich dieses Prepolymer gegenüber vergleichbaren Prepolymeren erfolgreich durchsetzen können.

Andere Bindertypen mit höheren Viskositäten lassen sich mit dem beschriebenen Herstellungsverfahren nicht verarbeiten, obwohl die damit ausgehärteten Treibstoffe interessante mechanische Eigenschaften zeigen würden. Als Beispiel sei auf ein Polybutadien-Acrylnitril-Prepolymer mit endständigen Hydroxylgruppen hingewiesen, das einen Acrylnitrilgehalt von 17% und eine Ausgangsviskosität von 140 Pa.s bei 27°C aufweist. Diese Prepolymere würden sich als Binder für Treibstoffe hervorragend eignen, da über die vorhandenen Nitrilgruppen vorzügliche Hafteigenschaften zwischen dem Polymer-Binder und dem Feststoffkorn vermittelt werden. Für die Verarbeitung nach dem Vakuum-Gießverfahren wären diese Binder aber nicht geeignet. Weitere Beispiele sind die Polybutadien Acrylnitril-Prepolymere mit endständigen Carboxylgruppen und mit Acrylnitrilgehalten zwischen 10% und 26%, deren Viskositäten zwischen 60 und 570 Pa.s variieren.

Als weiteres Beispiel zäher Treibstoffe sei auf die Treibstoffe für Staustrahlantriebe auf Bor-Basis hingewiesen. Das zum Einsatz kommende Bor weist Korngrößen im Bereich $\leq 1 \mu\text{m}$ auf und ist deshalb wegen der Gießfähigkeits-Grenze nur in niedrigen Konzentrationen im Treibstoff zu verarbeiten. Man hat diese Schwierigkeiten durch Einsatz des Bors in granulierter Form umgangen. Bis jetzt konnte diese Lösung aber auch nicht befriedigen. Bei hohen Bor-Anteilen versagt auch dieses Verfahren.

Die aufgeführten Beispiele machen deutlich, daß die Gießfähigkeit von Treibstoffmischungen an bestimmte Eigenschaften der Ausgangskomponenten gebunden ist und damit die Entwicklung von Treibstoffen mit speziellen ballistischen und mechanischen Eigenschaften und einer großen Abbrandgeschwindigkeit an ihrer mangelnden Verarbeitbarkeit scheitert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine zu seiner Durchführung bestimmte Vorrichtung zu schaffen, mit deren Hilfe Treibstoffmischungen zu festen Treibsätzen verarbeitet werden können, bei denen die festen Ausgangskomponenten kleine Korngröße und/oder die Prepolymer-Binder hohe Viskosität aufweisen.

Ausgehend von dem eingangs genannten Verfahren wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zur Verarbeitung von nicht gießfähigen Treibstoffmischungen mit einer Viskosität ≥ 1000 Pa.s die Komponenten in einem Knetter unter Vakuum gemischt, der Härter der Mischung unter weiterem Mischen zugegeben und die fertige Mischung unmittelbar aus dem Knetter in eine Treibstoffform gegen einen Gegendruck extrudiert wird.

Die hohe Viskosität der Treibstoffmischung erlaubt den Einsatz sowohl feiner und feinsten Körnungen der festen Ausgangskomponenten, z.B. der Oxidatoren, wie Ammoniumperchlorat, oder eventueller fester Brennstoffe, wie Aluminium, Bor oder dgl., als auch von hochviskosen Bindertypen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften. Durch das Mischen im Knetter werden die Feststoffe mit den viskosen Prepolymeren intensiv homogenisiert, wobei das Mischen bei erhöhter Temperatur erfolgen kann. Das Mischen unter Vakuum vermindert einerseits das Sicherheitsrisiko, andererseits wird die pastöse bis tei-

gige Masse ständig entlüftet. Die homogenisierte Mischung mit dem Härter wird unmittelbar aus dem Knetter herausgedrückt und satzweise in die Treibstoffform gepreßt, wobei zur Verbesserung der Formfülligkeit und zur Vermeidung von Luft einschlüssen das Auspressen gegen einen geeignet hohen Gegen-
druck erfolgt, der sich unter allmählichem Füllen der Form abbaut. Damit lassen sich Composite-Treibstoffe mit hohem Anteil an ultrafeinem Oxidator, z.B. Ammoniumperchlorat, wie auch Staustrahltrieb-
stoffe mit hohen, feindispersen Borkonzentrationen herstellen.

Weitere Ausführungsbeispiele des erfindungsge-
mäßigen Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 12
gekennzeichnet.

Zur Durchführung des Verfahrens schlägt die Er-
findung eine Vorrichtung vor, die sich auszeichnet
durch einen Horizontalknetter mit einem an Vakuum
anschließbaren Knettrog und horizontal angeordne-
ten, ineinander greifenden Knetschaufeln, eine am
Boden des Knettrogs angeordnete Austrags-
schnecke und eine an deren Ausgang angeschlosse-
ne Treibsatzform, deren Formvolumen in der Aus-
gangslage annähernd null ist und unter Wirkung des
Förderdrucks der Austragsschnecke sowie unter
Aufrechterhaltung eines Gegendrucks bis zum ge-
wünschten Formvolumen vergrößerbar ist.

Die Verarbeitung der Treibstoffkomponenten er-
folgt somit chargenweise in einem geschlossenen
System. Dadurch, daß die Treibsatzform erst beim
Austragen ihr Formvolumen allmählich freigibt, er-
gibt sich ein absolut lunkerfreier Formkörper. Eine
besonders gute Homogenisierung ergibt sich dann,
wenn die Knetschaufeln gegenläufig und mit ver-
schiedener Drehzahl umlaufen.

Gemäß einem bevorzugten Ausführungsbeispiel
ist vorgesehen, daß die Austragsschnecke während
des Befüllens des Knetters und während des Knetvor-
gangs mit der Austragsbewegung entgegengesetz-
tem Drehsinn umläuft. Mit dieser Ausbildung wird
verhindert, daß die Treibstoffkomponenten während
der Herstellung der Mischung in die Austrags-
schnecke gelangen. Zugleich bildet die Austrags-
schnecke den Verschuß des Knettrogs.

Die bei Versuchen verwendete Vorrichtung besaß
einen Knettrog von 7 Litern Nutzinhalt mit zwei hori-
zontal angeordneten Knetschaufeln, die tief ineinan-
der greifen, sich gegenseitig abstreifen und in einem
Drehzahl-Verhältnis von 2:1 umlaufen. Sie bewirken
im Knetgut hohe Friktionen, die eine intensive Homo-
genisierung der Feststoffe mit den flüssigen Prepoly-
meren bewirken. Der Knettrog besitzt einen Doppel-
mantel zur Heizung mit Wasser während des Knet-
prozesses. Der Knetter ist zum betrieb im Vakuum
eingerrichtet, das über Anschlüsse am Trogdeckel
von einer Drehschieberpumpe erzeugt wird. Der An-
trieb der Knetschaufeln erfolgt hydrostatisch mit
einem Radialkolbenmotor mit stufenlos einstellbarer
Drehzahl von 0 bis 40 min⁻¹.

Nach Beendigung des Mischvorgangs gelangt die
zähe Treibstoffpaste in die Austragsschnecke, die
über ein Rohr mit einer als Form dienenden Brenn-
kammer verbunden ist. Die Drehzahl der Austrags-
schnecke mit progressiver Steigung kann ebenfalls
von 0 bis 20 min⁻¹ stufenlos eingestellt werden. Die

Regelpumpen zum Antrieb der Radialkolbenmotore
für Knetschaufeln und Austragsschnecke können in
einem separaten Raum untergebracht werden.

Beispiel 1

In diesem Beispiel ist die Verfahrensweise bei der
Herstellung von Treibstoffen und das Einfüllen in
Brennkammern beschrieben.

Treibstoffzusammensetzung

Ammoniumperchlorat (dm = 7,5 µm)	22,00%
Ammoniumperchlorat (dm = 1,8 µm)	46,00%
Aluminium (metallischer Brennstoff)	20,00%
Polybutadien-Acrylnitril-Prepolymer (HTBN)	6,65%
Hexantriol (Vernetzer)	0,11%
Phenyl-β-Naphthylamin (Stabilisator)	1,00%
Dioctyladipat (Weichmacher)	2,00%
Lecitin (Benetzungsmittel)	0,20%
Tepanol ^(R) (Haftvermittler)	0,30%
Eisenoxid Fe ₂ O ₃ (Abbrandmoderator)	1,00%
Isophorondiisocyanat (Härter)	0,74%
Triphenylwismut (Beschleuniger)	0,005%
	(zusätzlich)

In den Mischer wird bei 50°C eine Vormischung
des Binders mit dem Weichmacher, Stabilisator, Be-
netzungsmittel, Haftvermittler, Abbrandmoderator
und Aluminium eingefüllt und geknetet. Nach Zuga-
be der beiden Ammoniumperchlorat-Sorten in meh-
reren Portionen wird ca. 1 Stunde geknetet, bis die
Feststoffe gleichmäßig mit dem Binder überzogen
und homogenisiert sind. Während dieser Zeit läuft
die Austragsschnecke gegen ihre Förderrichtung
um, damit kein Material in den Schneckenraum ge-
langt. Über einen Regelkreis wird das Vakuum lang-
sam auf ca. 10 mbar gefahren, um die Luft aus dem
Knetgut zu entfernen. Nach Beendigung des Knet-
vorgangs wird das Vakuum aufgehoben und über
einen Vorratsstrichter der Härter in die laufende Ma-
schine zugegeben. Die Einmischung des Härters er-
fordert weitere 20 Minuten, während das Vakuum
wieder auf 10 mbar erhöht wird. Die fertig gemischte
Treibstoffpaste wird nach Umkehr der Drehrichtung
in die Förderschnecke eingeführt.

Am Ausgang der Förderschnecke befindet sich ein
hydraulisch zu betätigendes Ventil und anschließend
eine angeflanschte Brennkammer oder Treibsatz-
form. Wenn das Ventil geöffnet wird, kann die Treib-
stoffmasse in die isolierte Brennkammer gegen einen
Bremszylinder extrudiert werden. Durch den in die
Form geförderten Treibstoff wird der Kolben heraus-
gedrückt und das Kammervolumen aufgefüllt. Die
Treibstoffmasse läßt sich auf diese Weise sehr
gleichmäßig verteilen.

Beispiel 2

In gleicher Weise wurde ein Staustrahl-Treibstoff
der folgenden Zusammensetzung hergestellt und ex-
trudiert:

Bor (amorph; dm = 1 µm)	50,00%
Magnesium (dm = 10 µm)	3,00%
Ammoniumperchlorat (dm = 7,5 µm)	25,00%

Polybutadien-Prepolymer (HTPB)	10,53%
Isodecylpelargonat (Weichmacher)	8,40%
Isophorondiisocyanat (Härter)	0,87%
Phenyl- β -Naphthylamin (Stabilisator)	1,00%
Kupferchromit (Abbrandmoderator)	1,00%
Lecithin (Benetzungsmittel)	0,20%

Nachstehend ist die Erfindung anhand eines in der Zeichnung im Längsschnitt wiedergegebenen Ausführungsbeispiels der Erfindung beschrieben.

Die Vorrichtung weist einen Knetter 1 mit einem Knettrog 2 und einem Deckel 3 auf. Der Knettrog 2 ist über eine Leitung 4 an eine Vakuumpumpe anschließbar und kann über ein Ventil 5 belüftet werden.

In dem Knettrog 2 sind nebeneinander zwei Wellen 6 angeordnet, die mit Knetschaufeln 7 derart ausgestattet sind, daß die Knetschaufeln auf benachbarten Wellen tief ineinander eingreifen. Die Knetterwelle 6 ist bei 8 nach außen geführt und an einen nicht gezeigten Antrieb angekuppelt.

Unmittelbar oberhalb des Bodens des Knettrogs 2 ist eine Austragschnecke 9 angeordnet, die an der einen Seite des Knettrogs herausgeführt und bei 10 an einen nicht gezeigten Antrieb angekuppelt ist. Dieser Antrieb ist reversierbar. An der gegenüberliegenden Seite ist an den Knettrog 2 ein vorzugsweise zylindrisches Gehäuse 11 angeflanscht, in das die Austragschnecke 9 hineinragt. Das Gehäuse 11 weist an seinem Ende einen Formkopf 12 auf.

Auf den Formkopf 12 bzw einen Teil des Schneckengehäuses 11 ist eine Treibsatzform 13 verschiebbar aufgesetzt. Die Treibsatzform 13 ist über eine Kolbenstange 14 an den Kolben 15 eines Pneumatikzylinders 16 angeschlossen, der seinerseits über einen Druckregler 17 mit einer nicht gezeigten Druckluftwelle verbunden ist.

Nach Aufgabe der Komponenten in den Knetter 1 wird die Verbindung zur Vakuumpumpe 4 geöffnet. Die Knetschaufeln 7 auf den paarweise angeordneten Wellen 6 sorgen für eine intensive und knetende Durchmischung der Komponenten. Während dieses Vorgangs läuft die Austragschnecke 9 mit umgekehrten Drehsinn um, so daß die Mischung in den Knetter zurückgedrängt wird. Ist eine ausreichender Homogenisierung des Materials erreicht, so wird bei weiterlaufenden Knetschaufeln 7 der Antrieb bei 10 reversiert, so daß die Austragschnecke 9 in umgekehrter Richtung umläuft und die Mischung in das Gehäuse 11 und durch das Formstück 12 in die Treibsatzform 13 austrägt. Dieses steht unter Wirkung des gegendruckes des Pneumatikzylinders 16 und verschiebt sich auf dem Gehäuse 11 — in der Zeichnung nach links — nur in dem Maße, wie die Treibsatzform gefüllt wird. Nach einem Arbeitszyklus ist die Treibsatzform soweit zurückgedrängt worden, bis die gewünschte Länge des Treibsatzes in der Treibsatzform erreicht ist und die Form abgenommen werden kann.

Beim gezeigten Ausführungsbeispiel ist die Treibsatzform als einseitig geschlossener Zylinder ausgebildet, an dessen Boden 18 die Kolbenstange 14 mit einem Kopf 19 lose angreift. Die Form kann unmittelbar die Isolationshülle eines fertigen Treibsatzes bilden.

Stattdessen kann die Treibsatzform 13 auch als beidseitig offener Zylinder ausgebildet und an ihrem einen Ende durch einen verschiebbaren Boden geschlossen sein, an dem dann die Kolbenstange angreift. Gegebenenfalls kann auch das Druckstück 19 diesen verschiebbaren Boden bilden.

Diese Ausbildung gibt insbesondere die Möglichkeit, den Treibsatz mittels des Bodens wieder aus der Form herauszudrücken oder aber den offenen Zylinder durch einen anderen nachträglich zu verschließen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Festtreibstoffen, z.B. Composite-, Staustrahltriebstoffe, bestehend aus wenigstens einem pulverförmigen Oxidator, z.B. Ammoniumperchlorat, einem Prepolymer-Binder als Brennstoff, gegebenenfalls weiteren festen Brennstoffen und Additiven, wie Weichmacher, Stabilisatoren, Abbrandmoderatoren etc., indem die vorgenannten Komponenten gemischt und unter Zusatz eines Härters zu Treibsätzen geformt werden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verarbeitung von nicht gießfähigen Mischungen mit einer Viskosität ≥ 1000 Pa.s die Komponenten in einem Knetter unter Vakuum gemischt, der Härter der Mischung unter weiterem Mischen zugegeben und die fertige Mischung unmittelbar aus dem Knetter in eine Treibstoffform gegen einen gegendruck extrudiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung eines Composite-Treibstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidatoren Ammoniumperchlorat oder Ammoniumnitrat und als weitere energiereiche Feststoffe Cyclotrimethylentrinitramin (RDX), Cyclotetramethylentetranitramin (HMX), Nitroguanidin (NQ) oder Pentaerythrittetranitrat (PETN) allein oder in Mischung eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als metallische Brennstoffe Aluminium, Magnesium, Bor oder Zirkon allein oder in Mischung verwendet werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Binder hochviskose bis pastenförmige Polybutadien-Prepolymere verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Binder Polybutadien-Prepolymere mit endständigen Hydroxyl-, Carboxyl, Isocyanat-, Amino- oder Vinylgruppen verwendet und durch zwei- und dreiwertige Härtungsmittel oder durch Initiatoren zu visko-elastischen Composite-Treibstoffen ausgehärtet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Binder Polybutadien-Acrylnitril-Prepolymere mit endständigen Carboxyl-, Hydroxyl-, Isocyanat-, Amino- oder Vinyl-Gruppen verwendet und durch zwei- und dreiwertige Härtungsmittel oder durch Initiatoren zu visko-elastischen Composite-Treibstoffen ausgehärtet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Binder Polyester-, Polyether-, Polytetrahydrofuran- oder Polycaprolacton-Prepolymere mit endständigen Hydroxylgruppen verwendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung fester Staustrahltriebstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidator Ammoniumperchlorat und als weiterer energiereicher Feststoff Cyclotrimethylentrinitramin (RDX) oder Cyclotetramethylentetranitramin (HMX) allein oder in Mischung in Anteilen von $\leq 35\%$ verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als metallische Brennstoffe Bor, Aluminium, Magnesium oder Zirkon allein oder in Mischung in Anteilen von 30% bis 70% verwendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Binder hochviskose bis pastenförmige Polybutadien-Prepolymere verwendet werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß Polybutadien-Prepolymere mit endständigen Hydroxyl-, Carboxyl-, Isocyanat-, Amino- oder Vinylgruppen verwendet und durch zwei- und dreiwertige Härtungsmittel oder durch Initiatoren zu visko-elastischen Staustrahltriebstoffen ausgehärtet werden.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß Polybutadien-Acrylnitril-prepolymere mit endständigen Carboxyl-, Hydroxyl-, Isocyanat-, Amino- oder Vinyl-Gruppen verwendet und durch zwei- oder dreiwertige Härtungsmittel oder durch Initiatoren zu visko-elastischen Staustrahltriebstoffen ausgehärtet werden.

13. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 12, gekennzeichnet durch einen Horizontalkneter (1) mit einem an Vakuum anschließbaren Knettrog (2) und horizontal angeordneten, ineinander greifenden Knetschaufeln (7), eine am Boden des Knettrogs angeordnete Austragsschnecke (9) und eine an deren Ausgang angeschlossene Treibsatzform (13), deren Formvolumen in der Ausgangslage annähernd null ist und unter Wirkung des Förderdrucks der Austragsschnecke sowie unter Aufrechterhaltung eines Gegendrucks bis zum gewünschten Formvolumen vergrößerbar ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Knetschaufeln (7) gegenläufig und mit verschiedener Drehzahl angetrieben sind.

15. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Austragsschnecke (9) während des Befüllens des Kneters (1) und während des Knetvorgangs mit der Austragsbewegung entgegengesetztem Drehsinn umläuft.

16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibsatzform (13) als Brennkammer eines Treibsatzes ausgebildet ist.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibsatzform (13) topfförmig ausgebildet ist, das Gehäuse (11) der Austragsschnecke (9) vom Austragsende her überprüft, auf dem Gehäuse geführt und an einen den Gegendruck erzeugenden Druckmittelzylinder (15, 16) abgestützt ist.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13-16, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibsatzform (13) topfförmig mit einem kolbenartig verschiebbaren Boden ausgebildet und mit dem Gehä-

se (11) der Austragschnecke (9) verbunden ist und daß der Boden der Treibsatzform an einen den Gegendruck erzeugenden Druckmittelzylinder angeschlossen ist.

Claims

1. Process for the production of solid propellants, e.g. composite ram jet propellants, comprising at least one pulverulent oxidizer, e.g. ammonium perchlorate, a prepolymer binder as the fuel, optionally further solid fuels and additives, such as plasticizers, stabilizers, burn-off moderators, in which the aforementioned components are mixed and shaped to propelling compositions, accompanied by the addition of a hardener, characterized in that for processing non-pourable mixtures with a viscosity of ≥ 1000 Pa.s, the components are mixed in kneader in vacuo, the hardener is added to the mixture accompanied by further mixing and the finished mixer is extruded directly from the kneader into a propellant form in opposition to a counterpressure.

2. Process according to claim 1, for producing a composite propellant, characterized in that as oxidizers use is made of ammonium perchlorate or ammonium nitrate and as further energy-rich solids cyclotrimethylene trinitramine (RDX), cyclotetramethylene tetranitramine (HMX), nitroguanidine (NQ) or pentaerythritol tetranitrate (PETN) either alone or in mixed form.

3. Process according to claims 1 or 2, characterized in that as metallic fuels use is made of aluminium, magnesium, boron or zirconium either alone or in mixed form.

4. Process according to one of the claims 1 to 3, characterized in that as the binder use is made of high viscosity to pasty polybutadiene prepolymers.

5. Process according to claim 4, characterized in that the binders used are polybutadiene prepolymers with terminal hydroxyl, carboxyl, isocyanate, amino or vinyl groups and are cured by divalent or trivalent hardening agents or initiators to give viscoelastic composite propellants.

6. Process according to claim 4, characterized in that the binders used are polybutadiene-acrylonitrile prepolymers with terminal carboxyl, hydroxyl isocyanate, amino or vinyl groups and are cured by divalent and trivalent hardening agents or by initiators to viscoelastic composite propellants.

7. Process according to claim 4, characterized in that the binders used are polyester, polyether, polytetrahydrofuran or polycaprolactone prepolymers with terminal hydroxyl groups.

8. Process according to claim 1 for producing solid ram jet propellants, characterized in that the oxidizer used is ammonium perchlorate and as a further energy-rich solid cyclotrimethylene trinitramine (RDX) or cyclotetramethylene tetranitramine (HMX) is used either alone or in mixed form in proportions of $\leq 35\%$.

9. Process according to claim 8, characterized in that the metallic fuels used are boron, aluminium, magnesium or zirconium either alone or mixed in proportions of 30 to 70%.

10. Process according to claim 8, characterized in that the binder used is high viscosity to pasty polybutadiene prepolymers.

11. Process according to claim 10, characterized in that polybutadiene prepolymers with terminal hydroxyl, carboxyl, isocyanate, amino or vinyl groups are used and cured by divalent and trivalent hardening agents or by initiators to viscoelastic ram jet propellants.

12. Process according to claim 10, characterized in that polybutadieneacrylonitrile prepolymers with terminal carboxyl, hydroxyl, isocyanate, amino or vinyl groups are used and cured by divalent or trivalent hardening agents, or by initiators to viscoelastic ram jet propellants.

13. Apparatus for performing the process according to one of the claims 1 to 12, characterized by a horizontal kneader (1), which is provided with a kneading chamber (2) connectable to a vacuum and horizontally arranged, intermeshing kneading blades (7), a discharge screw (9) arranged on the bottom of the kneading chamber and a propellant composition form (13) connected to its outlet, whose form volume is approximately zero in the starting position and under the action of the feed pressure of the discharge screw and whilst maintaining a counterpressure can be enlarged to the desired form volume.

14. Apparatus according to claim 13, characterized in that the kneading blades (7) are oppositely directed and are driven at different speeds.

15. Apparatus according to claims 12 or 14, characterized in that during the filling of the kneader (1) and during the kneading process, the discharge screw (9) rotates in the opposite rotation direction to the discharge movement.

16. Apparatus according to one of the claims 13 to 15, characterized in that the propellant composition form (13) is constructed as a propellant composition combustion chamber.

17. Apparatus according to one of the claims 13 to 16, characterized in that the propellant composition form (13) is cup-shaped, the casing (11) of the discharge screw (9) is checked from the discharge end, is guided on the casing and supported on a pressure cylinder (15, 16) producing the counterpressure.

18. Apparatus according to one of the claims 13 to 16, characterized in that the propellant composition form (13) is cup-shaped with a piston-like displaceable base and is connected to the casing (11) of the discharge screw (9) and the base of the propellant composition form is connected to a pressure cylinder producing the counterpressure.

Revendications

1. Procédé de production d'agents de propulsion solides, tels que poudres composites, agents propulsifs pour statoréacteurs, ou autres, composés d'un oxydant pulvérulent au moins, perchlorate d'ammonium par exemple, d'un liant prépolymère comme combustible, d'autres combustibles et additifs solides, éventuellement, tels que plastifiants, stabilisants, modérateurs de combustion etc..., les compo-

sants précités étant mélangés, puis formés en blocs de poudre après addition d'un durcisseur, caractérisé en ce que, pour la transformation de mélanges impossibles à couler, d'une viscosité ≥ 1000 Pa.s, les composants sont mélangés sous vide dans un malaxeur, le durcisseur est ajouté au mélange, avec un mélangeage ultérieur, et le mélange fini est extrudé dans un moule pour agents propulsifs, directement à partir du malaxeur et sous l'effet d'une contre-pression.

2. Procédé de production d'une poudre composite suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les oxydants utilisés sont du perchlorate ou du nitrate d'ammonium, d'autres solides activés, également mis en oeuvre, étant de la cyclotriméthylène-trinitramine (RDX), de la cyclotétraméthylène-tétranitramine (HMX), de la nitroguanidine (NQ) ou du tétranitrate de pentaérythritol (PETN), seuls ou en mélange.

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les combustibles métalliques utilisés sont de l'aluminium, du magnésium, du bore ou du zirconium, seuls ou en mélange.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les liants utilisés sont des prépolymères de polybutadiène, très visqueux à pâteux.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que les liants utilisés sont des prépolymères de polybutadiène avec des groupes hydroxyles, carboxyles, isocyanates, amines ou vinyles en fin de chaîne, ces composants étant solidifiés en poudres composites visco-élastiques par des initiateurs ou par des durcisseurs bi- et trivalents.

6. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que les liants utilisés sont des prépolymères acrylonitrile-polybutadiène avec des groupes carboxyles, hydroxyles, isocyanates, amines ou vinyles en fin de chaîne, ces composants étant solidifiés en poudres composites visco-élastiques par des initiateurs ou par des durcisseurs bi- et trivalents.

7. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que les liants utilisés sont des prépolymères de polyester, polyéther, polytétrahydrofuranne ou polycaprolactone, avec des groupes hydroxyles en fin de chaîne.

8. Procédé de production d'agents propulsifs solides pour statoréacteurs suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxydant utilisé est du perchlorate d'ammonium, d'autres solides activés, également mis en oeuvre, étant la cyclotriméthylène-trinitramine (RDX) ou la cyclotétraméthylène-tétranitramine (HMX), seules en ou mélange, en pourcentages $\leq 35\%$.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que les combustibles métalliques utilisés sont du bore, de l'aluminium, du magnésium ou du zirconium, seuls ou en mélange, en pourcentages de 30 à 70%.

10. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que les liants utilisés sont des prépolymères de polybutadiène, très visqueux à pâteux.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé par l'utilisation de prépolymères de polybutadiène avec des groupes hydroxyles, carboxyles, isocyanates, amines ou vinyles en fin de chaîne, ces

composants étant solidifiés en agents propulsifs visco-élastiques pour statoréacteurs par des initiateurs ou par des durcisseurs bi- et trivalents.

12. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé par l'utilisation de prépolymères acrylonitrile-polybutadiène avec des groupes carboxyles, hydroxyles, isocyanates, amines ou vinyliques en fin de chaîne, ces composants étant solidifiés en agents propulsifs visco-élastiques pour statoréacteurs par des initiateurs ou par des durcisseurs bi- ou trivalents.

13. Appareil pour la réalisation du procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé par un malaxeur horizontal (1), avec un mélangeur (2), présentant une possibilité de raccordement au vide, et des palettes (7) horizontales, interpénétrantes, par une vis de décharge (9) disposée au fond du mélangeur et par un moule pour agents propulsifs (13), raccordé à la sortie de cette dernière, le volume du moule étant pratiquement nul en position initiale et pouvant s'accroître jusqu'au volume souhaité, sous l'effet de la pression de refoulement de la vis de décharge et du maintien d'une contre-pression.

14. Appareil suivant la revendication 13, caracté-

risé en ce que les palettes (7) sont entraînées en sens contraire, à des vitesses de rotation différentes.

15. Appareil suivant l'une des revendications 12 et 14, caractérisé en ce que la vis (9) tourne en sens contraire de son mouvement de décharge, pendant le remplissage du malaxeur (1) et pendant l'opération de malaxage.

16. Appareil suivant l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que le moule pour agents propulsifs (13) est réalisé sous forme de chambre de combustion d'un bloc de poudre.

17. Appareil suivant l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que le moule pour agents propulsifs (13) est réalisé en forme de pot, recouvre le carter (11) de la vis de décharge (9), à partir de l'extrémité de cette dernière, est guidé sur le carter et s'appuie sur un vérin pneumatique (15, 16), qui génère la contre-pression.

18. Appareil suivant l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que le moule pour agents propulsifs (13) est réalisé en forme de pot, avec un fond mobile du type piston, et est relié au carter (11) de la vis de décharge (9), et en ce que le fond du moule est raccordé à un vérin pneumatique, qui génère la contre-pression.

30

35

40

45

50

55

60

65

7

