



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 334 725 B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet : **17.02.93 Bulletin 93/07**

(51) Int. Cl.⁵ : **C06C 7/00, C06B 33/10**

(21) Numéro de dépôt : **89400720.2**

(22) Date de dépôt : **15.03.89**

(54) Charges d'amorçage à percussion et leur procédé de fabrication.

(30) Priorité : **15.03.88 FR 8803328**

(73) Titulaire : **NCS PYROTECHNIE ET TECHNOLOGIES
Rue de la Cartoucherie B.P. no. 1 Survilliers F-95470 Fosses (FR)**

(43) Date de publication de la demande :
27.09.89 Bulletin 89/39

(72) Inventeur : **Duguet, Jean René
37, Rue de la Chapelle F-60560 Orry-la-Ville (FR)**

(45) Mention de la délivrance du brevet :
17.02.93 Bulletin 93/07

(74) Mandataire : **Ahner, Francis et al
CABINET REGIMBEAU, 26, avenue Kléber F-75116 Paris (FR)**

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(56) Documents cités :
**GB-A- 1 210 604
US-A- 2 009 556
US-A- 2 708 623
US-A- 3 423 259
US-A- 3 611 939
US-A- 4 675 059**

EP 0 334 725 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne de nouvelles charges d'amorçage à percussion centrale ou annulaire, ainsi que leur procédé de fabrication.

5 Les charges d'amorçage destinées à assurer l'allumage des poudres propulsives dans les cartouches de tir et de guerre, à percussion annulaire ou centrale et généralement dans tous les dispositifs produisant une flamme à partir de l'action d'un percuteur, présentent actuellement l'inconvénient de renfermer des composés toxiques.

10 De nos jours, les compositions de charges d'amorçage à base de fulminate de mercure ne sont pratiquement plus utilisées, essentiellement en raison de leur forte toxicité et de leur manque de stabilité thermique. Elles ont tout d'abord été remplacées par des compositions renfermant des composés du plomb, de l'antimoine et du baryum. Ces derniers composés, lors du fonctionnement de l'amorce, donnent lieu à l'émission de résidus contenant ces éléments qui sont libérés dans l'atmosphère. Ils occasionnent ainsi une grave pollution des locaux, stands de tir, souvent confinés dans lesquels les cartouches sont tirées en très grand nombre.

15 Ce problème de toxicité a été soulevé depuis quelques années, et l'on a déjà tenté à plusieurs reprises de le résoudre.

EP-A-0 012 081 décrit par exemple des compositions utilisant le diazodinitrophénol en tant qu'explosif énergétique. Ces compositions présentent cependant l'inconvénient de renfermer en tant qu'agent oxydant du peroxyde de zinc, difficile à obtenir à l'état de pureté suffisant, ainsi que du titane en poudre en tant qu'agent réducteur. Ce dernier présente l'inconvénient d'un prix élevé, et d'une certaine toxicité.

20 Une autre composition a été décrite dans US-A-4 675 059 qui fait également appel au diazodinitrophénol en tant qu'explosif mais qui utilise le bioxyde de manganèse en tant qu'agent oxydant. Ce dernier présente une concentration maximale tolérable dans l'air de 5 mg/m³ et ne peut donc pas être considéré comme un produit non toxique.

25 La présente invention a précisément eu pour but de mettre au point de nouvelles compositions utilisables dans les amorces à percussion centrale ou annulaire, qui ne présentent pas de toxicité.

Les charges d'amorçage à percussion, exempts de métal toxique, conformes à la présente invention sont du type comprenant au moins un explosif primaire, un agent oxydant, un agent réducteur et une poudre abrasive inerte. Elles sont essentiellement caractérisées en ce que ledit agent oxydant contient de l'oxyde de cuivre.

30 Conformément à la présente invention, les charges d'amorçage à percussion répondent avantageusement à la composition pondérale suivante :

- 10 à 40 % de diazodinitrophénol ;
- 10 à 60 % d'un explosif d'appoint sensible au choc ;
- 10 à 40 % d'oxyde cuivrique ;
- 35 5 à 20 % d'un agent réducteur pulvérulent ;
- 5 à 25 % d'une poudre abrasive inerte, et
- 0 à 5 % d'un liant.

Selon une première variante, l'explosif d'appoint sensible au choc peut être constitué par du tétrazène.

Les charges d'amorçage à percussion selon l'invention répondent alors à une composition pondérale du 40 type suivant :

- 20 à 40 % de diazodinitrophénol;
- 10 à 30 % de tétrazène;
- 20 à 40 % d'oxyde cuivrique;
- 5 à 20 % d'aluminium en poudre;
- 45 5 à 20 % de poudre de verre;
- 0 à 5 % de liant.

Selon une seconde variante de l'invention, l'explosif d'appoint sensible au choc est constitué par un sel de dinitrobenzofuroxanne, en particulier le sel de potassium.

Dans pareil cas, les charges d'amorçage à percussion selon l'invention répondent à la composition pondérale suivante :

- 5 à 25 % de diazodinitrophénol;
- 35 à 55 % de dinitrobenzofuroxanne de potassium;
- 10 à 30 % d'oxyde cuivrique;
- 5 à 20 % de fer en poudre;
- 55 5 à 20 % de poudre de verre, et
- 0 à 5 % de liant.

Ce type particulier de charges d'amorçage à percussion reste stable jusqu'à des températures au moins égales à 120°C.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les charges d'amorçage à percussion peuvent en outre contenir un agent oxydant additionnel, choisi parmi l'oxyde ferrique, les salycilates métalliques, l'acide ascorbique, les peroxydes minéraux ou organiques ainsi que les mélanges de ces composés.

5 Selon une autre caractéristique de l'invention, l'agent réducteur pulvérulent sera avantageusement choisi parmi l'aluminium, le fer, le zinc, le magnésium ainsi que les mélanges de ces métaux.

Enfin, selon une autre caractéristique de l'invention, la poudre abrasive inerte est avantageusement constituée par de la poudre de verre.

10 Dans un mode de réalisation particulier des charges d'amorçage à percussion selon l'invention, l'agent réducteur et/ou la poudre abrasive inerte peuvent être à base de siliciure de calcium. Ce dernier composé peut, à lui seul, remplir à la fois les fonctions d'agent réducteur et d'agent abrasif.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication des charges d'amorçage à percussion telles que définies précédemment. Selon l'invention ce procédé est caractérisé en ce que l'on réalise les étapes successives suivantes :

- * on mélange à sec l'oxyde cuivreux, le ou les agent(s) réducteur(s) et la poudre abrasive ;
- 15 * on ajoute à ce mélange inerte le diazodinitrophénol et l'explosif d'appoint, et
- * on homogénéise le mélange ainsi obtenu.

Le cas échéant, en plus des explosifs, on ajoute au mélange inerte une solution de liant, par exemple sous la forme d'une solution aqueuse de gomme arabique.

20 L'objet de la présente invention sera décrit ci-après plus en détail en se référant à deux exemples de réalisation particuliers donnés à simple titre d'illustration.

EXEMPLE 1

On pèse les ingrédients non explosifs : oxyde cuivreux, aluminium et poudre de verre et on les introduit 25 dans un mélangeur rotatif où ils sont brassés jusqu'à homogénéité. On les transvase ensuite dans un malaxeur planétaire pour compositions humides, on ajoute la quantité d'eau nécessaire puis on verse par dessus le diazodinitrophénol et le tétrazène préalablement pesés et enfin une solution aqueuse de gomme arabique jouant le rôle de liant. Les différents constituants pulvérulents sont généralement utilisés avec une granulométrie moyenne inférieure à environ 250 µm. On malaxe pendant le temps nécessaire. La composition est alors prête 30 à l'emploi, elle renferme les pourcentages en poids sec suivants :

| | |
|---------------------|--------|
| Diazodinitrophénol | 29,8 % |
| Tétrazène | 19,8 % |
| Oxyde cuivreux | 29,8 % |
| Aluminium en poudre | 9,8 % |
| 35 Poudre de verre | 9,8 % |
| Gomme arabique | 1,0 % |

Cette composition est ensuite distribuée par tartinage selon la méthode classique dans des alvéoles d'amorce de diamètre 4,45 mm de façon à obtenir des charges de 18 ± 2 mg par amorce. On met en place à l'aide d'un poinçon plat un disque de papier puis on sèche les amorces et on comprime selon la méthode classique avec une force pressante de 150 daN sur chaque amorce. Après vernissage on met en place l'enclumette et on termine le séchage. Ces amorces sont ensuite testées en sensibilité sur un montage de tir pour amores :

- Percuteur à pointe arrondie Ø 2 mm
 - Bille de 55 g
 - Hauteur de chute 220 mm
- 45 Résultat : sur 50 charges d'amorçage testées, toutes fonctionnent

On monte également des amorces sur étuis de calibre .38sp qu'on teste sur un mouton de chute avec la même bille. La hauteur moyenne de fonctionnement H obtenue est de 140 mm, avec un écart-type estimé S de 22 mm, ce qui donne un H+5S de 250 mm et un H-2S de 96 mm.

Des cartouches de .38sp sont confectionnées avec les amorces ci-dessus, 430 mg de poudre BA9 et des balles semi-blindées tronquées. Elles sont ensuite tirées au pistolet Smith et Wesson mle 58G. Elles donnent une vitesse initiale de 300 ± 5 m/s, ce qui est parfaitement correct.

EXEMPLE 2

55 On prépare de la même manière que précédemment une composition selon la seconde variante de l'invention contenant :

| | |
|---------------------------------------|--------|
| Dinitrobenzofuroxanne de potassium | 44,8 % |
|---------------------------------------|--------|

| | |
|--------------------|--------|
| Diazodinitrophénol | 14,8 % |
| Oxyde cuivreux | 19,8 % |
| Fer en poudre | 9,8 % |
| Poudre de verre | 9,8 % |
| Gomme arabique | 1,0 % |

5 Cette composition est distribuée par tartinage dans des étuis pour percussion annulaire de calibre .22 ou 6 mm ou 9 mm ou autre et répartie par compression ou turbinage ou tout autre moyen mécanique, dans le bourrelet de ceux-ci. Ces étuis sont testés pour leur sensibilité à la percussion : la chute d'une bille de 111,7 g sur le percuteur à partir d'une hauteur de 200 mm provoque un fonctionnement certain, ce qui est considéré
10 comme satisfaisant pour ce type de munitions.

Revendications

- 15 1. Charges d'amorçage à percussion centrale ou annulaire, exemptes de métal toxique, du type comprenant au moins un explosif primaire, un agent oxydant, un agent réducteur et une poudre abrasive inerte, caractérisées en ce que ledit agent oxydant contient de l'oxyde cuivreux.
- 20 2. Charges d'amorçage à percussion selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles répondent à la composition pondérale suivante :
- 10 à 40 % de diazodinitrophénol ;
 - 10 à 60 % d'un explosif d'appoint sensible au choc ;
 - 10 à 40 % d'oxyde cuivreux ;
 - 5 à 20 % d'un agent réducteur pulvérulent ;
 - 5 à 25 % d'une poudre abrasive inerte, et
 - 0 à 5 % d'un liant.
- 25 3. Charges d'amorçage selon la revendication 2, caractérisées et ce que l'explosif d'appoint sensible au choc est constitué par du tétrazène.
- 30 4. Charges d'amorçage selon la revendication 2, caractérisées en ce que l'explosif d'appoint sensible au choc est constitué par un sel de dinitrobenzofuroxanne, en particulier le sel de potassium.
- 35 5. Charges d'amorçage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles contiennent un agent oxydant additionnel, choisi parmi l'oxyde ferrique, les salycilates métalliques, l'acide ascorbique, les peroxydes minéraux ou organiques, ainsi que leurs mélanges.
- 40 6. Charges d'amorçage selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que l'agent réducteur pulvérulent est choisi parmi l'aluminium, le fer, le zinc, le magnésium ainsi que leurs mélanges.
- 45 7. Charges d'amorçage selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisées en ce que la poudre abrasive inerte est constituée par de la poudre de verre.
- 50 8. Charges d'amorçage selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que l'agent réducteur et/ou la poudre abrasive inerte est à base de siliciure de calcium.
- 55 9. Charges d'amorçage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles répondent à la composition pondérale suivante :
- 20 à 40 % de diazodinitrophénol;
 - 10 à 30 % de tétrazène;
 - 20 à 40 % d'oxyde cuvreux;
 - 5 à 20 % d'aluminium en poudre;
 - 5 à 20 % de poudre de verre;
 - 0 à 5 % de liant.
- 55 10. Charges d'amorçage selon l'une des revendications 2 et 4, caractérisées en ce qu'elles répondent à la composition pondérale suivante :
- 5 à 25 % de diazodinitrophénol;
 - 35 à 55 % de dinitrobenzofuroxanne de potassium;

10 à 30 % d'oxyde cuivreux;
 5 à 20 % de fer en poudre;
 5 à 20 % de poudre de verre, et
 0 à 5 % de liant.

- 5 11. Procédé de fabrication de charges d'amorçage selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on réalise les étapes successives suivantes :
 * on mélange à sec l'oxyde cuivreux, le ou les agent(s) réducteur(s) et la poudre abrasive ;
 * on ajoute à ce mélange l'explosif primaire, notamment le diazodinitrophénol et éventuellement l'explosif d'appoint, et
 10 * on homogénéise le mélange ainsi obtenu.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'en plus du ou des explosif(s), on ajoute une solution de liant.

15

Claims

1. Central or ring percussion primer charges, free from toxic metals, of the type comprising at least a primary explosive, an oxidising agent, a reducing agent and an inert abrasive powder, characterised in that the said oxidising agent contains cupric oxide.
- 20 2. Percussion primer charges according to claim 1, characterised in that they have the following composition by weight:
 10 to 40% of diazodinitrophenol,
 10 to 60% of an additional impact-sensitive explosive,
 10 to 40% of cupric oxide,
 5 to 20% of a reducing agent in powder form,
 5 to 25% of an inert abrasive powder, and
 0 to 5% of a binder.
- 25 30 3. Primer charges according to claim 2, characterised in that the additional impact-sensitive explosive consists of tetrazene.
- 35 4. Primer charges according to claim 2, characterised in that the additional impact-sensitive explosive consists of a salt of dinitrobenzofuroxan, in particular the potassium salt.
5. Primer charges according to any one of claims 1 to 3, characterised in that they contain an additional oxidising agent selected from ferric oxide, metal salicylates, ascorbic acid, mineral or organic peroxides, and mixtures thereof.
- 40 6. Primer charges according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the reducing agent in powder form is selected from aluminium, iron, zinc, magnesium and mixtures thereof.
7. Primer charges according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the inert abrasive powder consists of powdered glass.
- 45 8. Primer charges according to one of claims 1 to 5, characterised in that the reducing agent and/or the inert abrasive powder is based on calcium silicide.
9. Primer charges according to any one of claims 1 to 3, characterised in that they have the following composition by weight:
 50 20 to 40% of diazodinitrophenol
 10 to 30% of tetrazene
 20 to 40% of cupric oxide
 5 to 20% of powdered aluminium
 55 5 to 20% of powdered glass
 0 to 5% of binder.

10. Primer charges according to either of claims 2 or 4, characterised in that they have the following composition by weight:
- 5 to 25% of diazodinitrophenol
35 to 55% of potassium dinitrobenzofuroxan
5 10 to 30% of cupric oxide
5 to 20% of powdered iron
5 to 20% of powdered glass, and
0 to 5% of binder.
- 10 11. A method for the manufacture of primer charges according to any one of claims 1 to 10, characterised in that the following successive stages are carried out:
- dry mixing of the cupric oxide, the reducing agent or agents and the abrasive powder,
 - addition of the primary explosive, in particular diazodinitrophenol, and if appropriate the additional explosive to this mixture and
 - homogenisation of the mixture so obtained.
- 15 12. A method according to claim 11, characterised in that a solution of binder is added in addition to the explosive or explosives.

20 **Patentansprüche**

1. Zündladungen mit zentralem oder ringförmigem Stoß, die frei von toxischem Metall sind, vom Typ, der mindestens einen Initialsprengstoff, ein Oxidationsmittel, ein Reduktionsmittel und ein inertes Schleifpulver enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel Kupfer (II)-oxid enthält.
2. Stoß-Zündladungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie der folgenden Gewichtszusammensetzung entsprechen:
10 bis 40 % Diazodinitrophenol;
30 10 bis 60 % eines schlagempfindlichen Zusatz-Sprengstoffs;
10 bis 40 % Kupfer (II)-oxid;
5 bis 20 % eines pulverförmigen Reduktionsmittels;
5 bis 25 % eines inerten Schleifpulvers, und
0 bis 5 % eines Bindemittels.
- 35 3. Zündladungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der schlagempfindliche Zusatz-Sprengstoff aus Tetrazen besteht.
4. Zündladungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der schlagempfindliche Zusatz-Sprengstoff aus einem Salz von Dinitrobenzofuroxan, insbesondere dem Kaliumsalz, besteht.
- 40 5. Zündladungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein zusätzliches Oxidationsmittel enthalten, das ausgewählt ist aus Eisen (III)-oxid, den Metallsalicylaten, Ascorbinsäure, den anorganischen oder organischen Peroxiden, sowie ihren Gemischen.
- 45 6. Zündladungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das pulverförmige Reduktionsmittel ausgewählt ist aus Aluminium, Eisen, Zink, Magnesium, sowie deren Gemischen.
7. Zündladungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das neutrale Schleifpulver aus Glaspulver besteht.
- 50 8. Zündladungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel und/oder das neutrale Schleifpulver auf Calciumsilicid basiert.
9. Zündladungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie der folgenden Gewichtszusammensetzung entsprechen:
55 20 bis 40 % Diazodinitrophenol;
10 bis 30 % Tetrazen;
20 bis 40 % Kupfer (II)-oxid;

5 bis 20 % Aluminiumpulver;
5 bis 20 % Glaspulver;
0 bis 5 % Bindemittel.

- 5 10. Zündladungen nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie der folgenden Gewichtszusammensetzung entsprechen:
5 bis 25 % Diazodinitrophenol;
35 bis 55 % Kalium-dinitrobenzofuroxan;
10 10 bis 30 % Kupfer (II)-oxid;
10 10 bis 20 % Eisenpulver;
5 bis 20 % Glaspulver, und
0 bis 5 % Bindemittel.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung von Zündladungen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die im Folgenden aufgeführten aufeinander folgenden Stufen durchführt:
* man vermischt im Trockenen das Kupfer (II)-oxid, das oder die Reduktionsmittel und das Schleifpulver;
* man fügt zu diesem Gemisch den Initialsprengstoff, insbesondere das Diazodinitrophenol und gegebenenfalls den Zusatz-Sprengstoff, und
* man homogenisiert das so erhaltene Gemisch.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich zu dem oder den Sprengstoff(en) eine Bindemittellösung zufügt.

25

30

35

40

45

50

55