

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 630 876 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
05.02.1997 Bulletin 1997/06

(51) Int. Cl.⁶: **C06C 5/06**, C06B 23/00,
C06B 45/30

(21) Numéro de dépôt: **94401341.6**

(22) Date de dépôt: **16.06.1994**

(54) Composition pyrotechnique pour cordons retards

Pyrotechnische Zusammensetzung für Verzögerungsschnüre

Pyrotechnic composition for delay fuses

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

(30) Priorité: **18.06.1993 FR 9307411**

(43) Date de publication de la demande:
28.12.1994 Bulletin 1994/52

(73) Titulaire: **GIAT Industries**
F-78034 Versailles Cédex (FR)

(72) Inventeurs:
• **Espagnacq, André**
F-18000 Bourges (FR)

• **Morand, Philippe**
F-18500 Allouis (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 025 732 EP-A- 0 332 986
EP-A- 0 468 838 DE-A- 3 507 399
DE-C- 4 126 016 FR-A- 617 285
FR-A- 735 745 US-A- 3 028 229
US-A- 3 701 697

• **B. ELVERS ET AL. 'Ullmann's Encyclopedia of
Industrial Chemistry, Tome A23, Seite 636 - 641'
1993 , VCH , WEINHEIM, DE * page 636 ** page
641 ***

EP 0 630 876 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 une composition pyrotechnique destinée à la fabrication de retards pyrotechniques et, plus particulièrement, de cordeaux retards.

5 Les retards pyrotechniques sont bien connus de l'Homme de l'Art et on a déjà proposé des retards comprenant de la poudre de tungstène, du chromate de baryum, du perchlorate de potassium et de la silice (terre diatomée). Le rôle de cette dernière est de ralentir la combustion, en captant les calories, et de favoriser l'enrobage des différents grains. Ainsi, le Brevet US-A-4,144,814 décrit une composition de ce type utilisable sous forme de pastille comprimée renfermant 5 % en masse de silice. Cette composition peut être intéressante à utiliser lorsqu'il s'agit d'un détonateur dans
10 lequel on veut introduire un certain retard en interposant une pastille comprimée comme c'est le cas du Brevet précité, mais ne convient pas lorsqu'il s'agit d'un cordeau retard. En effet, un cordeau retard est constitué d'une gaine de faible diamètre (inférieure à 4 mm) à l'intérieur de laquelle est placée la composition pyrotechnique présentant un ou plusieurs coudes. Les compositions décrites précédemment, bien que dénommées compositions sans génération de gaz, produisent tout de même un léger dégagement lors de la combustion qui, en raison du faible diamètre du cordeau, ne peut
15 se dissiper que vers l'extérieur de la gaine après éclatement de cette dernière. Le risque d'éclatement est encore accentué dans les zones de moindre résistance de la gaine telles que les courbures et entraîne généralement l'arrêt de la combustion. Cette composition ne convient également pas lorsqu'on recherche une vitesse de combustion très faible (inférieure à 2,5 mm/s), surtout lors de l'utilisation à des températures très basses (- 50 °C). On a également proposé d'ajouter à ces compositions pyrotechniques un liant pour remplacer la silice, du type composé organique tel les maté-
20 riaux macromoléculaires comme la nitrocellulose. On modifie par cette addition essentiellement l'aspect granulométrique pour faciliter les manipulations et améliorer en particulier la fluidité de la poudre obtenue. Mais, cet apport de liant produit inévitablement un effet secondaire sur le phénomène réactionnel, car le mode de combustion est perturbé. De plus, en participant au phénomène pyrotechnique, ce liant constitue une source de produits gazeux (H₂O, CO₂...) qui s'ajoute au dégagement déjà existant. Les risques d'éclatement de la gaine du cordeau sont donc augmentés et par
25 suite les arrêts de combustion. Le risque d'accélération de la combustion existe également, les gaz chauds se propageant entre des fissures : le retard n'est alors plus fiable.

Le brevet EP332986 décrit une composition associant tungstène, chromate de baryum, perchlorate de potassium et hexafluorosilicate de Baryum ou fluorure de calcium et éventuellement de la silice.

30 Le brevet EP25732 décrit un cordeau retard à faible diamètre contenant une composition associant tungstène, chromate de baryum et perchlorate de potassium. La gaine d'un tel cordeau risque d'éclater suite au dégagement de gaz lors de sa combustion.

Le but de la présente invention est de fournir une composition pyrotechnique utilisable dans les cordeaux retards de faible diamètre et procurant une faible vitesse de combustion, éliminant tout risque d'éclatement de la gaine et d'arrêt de la combustion.

35 L'invention a pour objet l'application d'une composition pyrotechnique constituée d'un mélange de poudre de tungstène, de chromate de baryum et de perchlorate de potassium à la réalisation d'un cordeau retard d'un diamètre externe faible, notamment inférieur à 4mm, cordeau comprenant une gaine contenant la composition pyrotechnique, application caractérisée en ce que la composition pyrotechnique comprend également une poudre de silice ultrafine dont les particules présentent un diamètre moyen compris entre 7 et 40 nm, suivant un pourcentage en masse de
40 l'ordre de 0,5 à 1,5%, pour réaliser un enrobage des particules des poudres, de façon à éliminer tout risque d'éclatement de la gaine et d'arrêt de la combustion.

Les particules de silice présentent un diamètre moyen de 16 nm.

La composition peut comprendre une partie en masse de silice à un mélange renfermant en masse 33% de Tungstène, 60% de Chromate de Baryum et 7% de perchlorate de potassium.

45 La composition peut comprendre une partie en masse de silice à un mélange renfermant en masse 32% de tungstène, 58% de Chromate de Baryum et 10% de perchlorate de potassium.

La composition selon l'invention permet la réalisation de cordeaux retards de 3,1 mm de diamètre externe environ, présentant au moins un coude à 90°.

50 Un avantage de la présente invention réside dans l'absence de rupture de la gaine du cordeau, quelles que soient les conditions d'utilisation.

Un autre avantage réside dans la conservation des propriétés retards dans un domaine de températures allant de - 50°C à + 60°C, et pour des vitesses de combustion extrêmement faibles de l'ordre de 2 à 2,5 mm/s.

D'autres avantages apparaîtront à la lecture de complément de description donné à titre d'exemple.

55 La composition selon l'invention comporte les mêmes constituants que la composition retard décrite dans le brevet précédemment cité. Il s'agit de la poudre de tungstène, du perchlorate de potassium, du chromate de baryum et de la silice. Toutefois pour obtenir les résultats de l'invention, on doit utiliser une silice ultrafine dont les particules présentent une taille moyenne de 7 à 40 nm et selon un pourcentage en masse allant de 0,5 à 1,5% de la composition totale. La silice ainsi utilisée joue le rôle d'une matière d'enrobage des autres composants, ce qui conduit à une diminution de confinement interne de la composition par une réduction de sa densité. C'est dans ces conditions que les résultats par-

ticulièrement surprenants sont atteints.

L'utilisation de 1% en masse de silice constituée de particules de taille moyenne de 16 nm donne entière satisfaction. Grâce à cette extrême finesse, on réalise un parfait enrobage du mélange des substances pyrotechniques initiales.

5 La technique d'enrobage est connue en elle même et est conduite de manière classique. Elle s'effectue par voie sèche par exemple dans un malaxeur vendu sous la désignation commerciale "TURBULA".

10 L'application du mélange obtenu en cordeaux retards destinés à de longues temporisations permet d'effectuer des chargements moins confinés. Le dégazage au cours de la combustion est facilité, ce qui améliore la fiabilité de combustion même à basse température. En effet, les effets pyrotechniques principaux (vitesse de combustion et énergie de réaction) ne sont modifiés que de façon insignifiante, car la matière d'enrobage qui est un constituant minéral inerte et stable, est introduite dans la composition en très faible quantité. Il ne participe pas à la réaction de combustion et son faible taux d'emploi ne modifie pratiquement pas le potentiel énergétique de la composition.

15 Sur le plan de la mise en oeuvre, on obtient un produit final particulièrement performant. En effet, les silices ultrafines sont principalement utilisées comme agents antimottants et leurs propriétés sont remarquables pour améliorer la fluidité des produits pulvérulents. Introduites sous forme de matière d'enrobage dans les compositions pyrotechniques, elles permettent d'effectuer des chargements en trémies automatiques sur des installations relativement simples. Les cadences industrielles de production deviennent alors très importantes.

20 Le tableau I, donné ci-après, montre pour deux compositions connues et deux compositions selon l'invention, les énergies de réaction et les vitesses de combustion. Les pourcentages indiqués sont des pourcentages en masse. La silice utilisée est vendue dans le commerce sous la désignation "AEROSIL".

COMPOSITION A :33 % de poudre de tungstène,

60 % de chromate de baryum,

7 % de perchlorate de potassium.

25 COMPOSITION B :Composition A + 1 partie de silice dont les particules ont une taille moyenne de 16 nm.

COMPOSITION C :32 % de poudre de tungstène

58 % de chromate de baryum,

10 % de perchlorate de potassium.

COMPOSITION D :Composition C + 1 partie de silice dont les particules ont une taille moyenne de 16 nm.

30

TABLEAU I

35

COMPOSITIONS	ENERGIE DE REACTION J/g (cal/g)	VITESSE DE COMBUSTION (mm/s)	
		-50°C	+60°C
A	1081 (258)	2,23	2,22
B	1039 248	2,25	2,22
C	1236 295	2,19	2,24
D	1219 291	2,20	2,23

40

45

Ce tableau montre l'influence négligeable de la silice ultrafine sur les performances pyrotechniques des compositions pyrotechniques B et D selon l'invention.

50 Le tableau II, donné ci-après, montre pour des compositions connues et des compositions selon l'invention les effets sur la fiabilité en déterminant les éclatements et les arrêts de combustion.

COMPOSITION E :Composition de base 33 % de poudre de tungstène,

62 % de chromate de baryum,

55 5 % de perchlorate de potassium avec addition de 3 parties de nitrocellulose.

COMPOSITION F :Composition de base 33,5 % de poudre de tungstène,

61,5 % de chromate de baryum,

5 % de perchlorate de potassium avec addition de 3 parties de copolymère fluoré de désignation commerciale VITON A.

EP 0 630 876 B1

Les essais sont réalisés à - 50° C, en cordons de 3,1 mm avec 2 coudes à 90° :

TABLEAU II

COMPOSITIONS	% D'ECLATEMENT	% ARRÊT DE COMBUSTION	VITESSE DE COMBUSTION (mm/s)
A	10	0	2,23
B	0	0	2,25
C	10	0	2,19
D	0	0	2,20
E	100	100	-
F	40	10	3,09

On voit que les pourcentages d'éclatement atteignent 10 % pour les compositions A et C connues alors qu'ils sont inexistantes pour les compositions B et D selon l'invention, bien qu'il n'y ait pas d'arrêt de combustion pour des vitesses de combustion voisines.

Les résultats de la composition E, qui présente un liant classiquement utilisé, sont très mauvais. Tous les cordons éclatent avec arrêt de la combustion.

Les résultats de la composition F qui présente un liant classique montrent un pourcentage élevé d'éclatements, des arrêts de la combustion, et une vitesse de combustion relativement élevée.

Revendications

1. Application d'une composition pyrotechnique constituée d'un mélange de poudre de tungstène, de chromate de baryum et de perchlorate de potassium à la réalisation d'un cordon retard d'un diamètre externe faible, notamment inférieur à 4mm, cordon comprenant une gaine contenant la composition pyrotechnique, application **caractérisée en ce que** la composition pyrotechnique comprend également une poudre de silice ultrafine dont les particules présentent un diamètre moyen compris entre 7 et 40 nm, suivant un pourcentage en masse de l'ordre de 0,5 à 1,5%, pour réaliser un enrobage des particules des poudres, de façon à éliminer tout risque d'éclatement de la gaine et d'arrêt de la combustion.
2. Application selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules de silice présentent un diamètre moyen de 16 nm.
3. Application selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la composition pyrotechnique comprend une partie en masse de silice à un mélange renfermant en masse 33% de Tungstène, 60% de Chromate de Baryum et 7% de perchlorate de potassium.
4. Application selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la composition pyrotechnique comprend une partie en masse de silice à un mélange renfermant en masse 32% de tungstène, 58% de Chromate de Baryum et 10% de perchlorate de potassium.

Claims

1. An application of a pyrotechnic composition formed of a mixture of tungsten powder, barium chromate and potassium chlorate in the manufacture of a delay cord of small outer diameter, notably less than 4 mm, a cord which comprises a sheath containing the pyrotechnic composition, an application **characterised in that** the pyrotechnic composition also comprises an ultrafine silica powder whose particles have an average diameter of between 7 and 40 nm, according to a percentage in the aggregate of around 0.5 to 1.5%, to form a coating for the powder particles, so as to avoid any risk of the sheath bursting and the interruption of combustion.

2. An application according to Claim 1, characterised in that the silica particles have an average diameter of 16 nm.
3. An application according to one of Claims 1 or 2, characterised in that the pyrotechnic composition comprises a part of silica in the aggregate in a mixture enclosing in the aggregate 33% tungsten, 60% barium chromate and 7% potassium perchlorate.
4. An application according to one of Claims 1 and 2, characterised in that the pyrotechnic composition comprises a part of silica in the aggregate in a mixture enclosing in the aggregate 32% tungsten, 58% barium chromate and 10% potassium perchlorate.

Patentansprüche

1. Anwendung einer pyrotechnischen Zusammensetzung bestehend aus einem Gemisch aus Wolframpulver, Bariumchromat und Kaliumperchlorat zur Herstellung einer Verzögerungsschnur mit geringem Außendurchmesser, vor allem kleiner als 4 mm, wobei die Schnur einen Mantel mit der pyrotechnischen Zusammensetzung aufweist und sich die Anwendung **dadurch gekennzeichnet**, daß die pyrotechnische Zusammensetzung auch ein superfeines Kieselerdepulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser zwischen 7 und 40 nm gemäß einem Masseprozentatz in der Größenordnung von 0,5 bis 1,5 % enthält, um eine Beschichtung der Pulverpartikel durchzuführen, so daß jedes Risiko des Berstens des Mantels und des Stoppens der Verbrennung eliminiert wird.
2. Anwendung gemäß dem Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Kieselerdepartikel einen mittleren Durchmesser von 16 nm aufweisen.
3. Anwendung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß die pyrotechnische Zusammensetzung einen Masseanteil Kieselerde in einem Gemisch mit 33 % Masseanteil Wolfram, 60 % Masseanteil Bariumchromat und 7 % Masseanteil Kaliumperchlorat enthält.
4. Anwendung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß die pyrotechnische Zusammensetzung einen Masseanteil Kieselerde in einem Gemisch mit einem Masseanteil von 32 % Wolfram, 58 % Bariumchromat und 10 % Kaliumperchlorat enthält.