



(11) **EP 1 500 639 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:  
**26.03.2014 Bulletin 2014/13**

(51) Int Cl.:  
**C06B 45/20** (2006.01) **C06B 45/30** (2006.01)  
**C06B 21/00** (2006.01) **C06C 7/00** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **04291798.9**

(22) Date de dépôt: **15.07.2004**

(54) **Substance pyrotechnique et procédé de fabrication d'une telle substance**

Pyrotechnisches Material und Verfahren zu deren Herstellung

Pyrotechnic material and method for manufacturing

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorité: **25.07.2003 FR 0309260**

(43) Date de publication de la demande:  
**26.01.2005 Bulletin 2005/04**

(73) Titulaire: **NEXTER Munitions**  
**78000 Versailles (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Brunet, Luc**  
**18000 Bourges (FR)**  
• **Coulouarn, Christophe**  
**65350 Pouyastruc (FR)**

(74) Mandataire: **Célanie, Christian**  
**Cabinet Célanie**  
**5 Avenue de Saint Cloud**  
**B.P. 214**  
**78002 Versailles Cedex (FR)**

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 800 118 EP-A2- 0 220 617**  
**WO-A-00/44689 DE-A1- 10 142 726**  
**DE-B- 1 105 784 DE-C1- 4 117 718**  
**FR-A- 2 031 677 FR-A1- 2 664 160**  
**US-A- 3 652 350 US-A- 3 834 955**  
**US-A- 4 994 125 US-A- 5 750 921**  
**US-A- 5 879 079 US-A1- 2002 053 377**

**EP 1 500 639 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

**[0001]** Le domaine technique de l'invention est celui des substances pulvérulentes et plus particulièrement des substances pyrotechniques incorporant un explosif primaire.

**[0002]** De telles substances pyrotechniques sont couramment mises en oeuvre pour la fabrication d'amorces ou de détonateurs.

**[0003]** Elles comprennent le plus souvent un explosif primaire associé à un liant et à un ou plusieurs additifs.

**[0004]** Le brevet FR2599361 décrit ainsi une substance d'amorçage associant 40 à 70 % en masse de trinitroresorcinate de plomb et 60 à 30% d'aluminium avec moins de 1% d'un liant formé par de la gomme arabique.

**[0005]** L'aluminium a pour fonction dans ce composant de permettre l'évacuation des calories engendrées par l'échauffement du filament de l'amorce sous l'effet des champs électromagnétiques. On évite ainsi un échauffement intempestif pouvant conduire à l'initiation de la composition et on augmente donc la sécurité du composant.

**[0006]** Les poudres d'explosif et d'aluminium sont associées sous la forme d'un mélange homogène maintenu par un liant. Les granulométries de l'explosif primaire et de la poudre d'aluminium sont du même ordre de grandeur et inférieures à 40 micromètres.

**[0007]** Cette substance pyrotechnique présente pour inconvénient de nécessiter une quantité non négligeable d'aluminium pour réduire la susceptibilité du composant aux rayonnements électromagnétiques.

**[0008]** Le pourcentage relatif d'explosif primaire est corrélativement réduit et l'efficacité détonique du composant se trouve donc également réduite, sauf à augmenter la masse d'explosif primaire donc le volume du composant.

**[0009]** Par ailleurs, l'homogénéité du mélange explosif/aluminium est difficile à assurer d'une façon reproductible. Il en résulte des performances variables d'un lot à l'autre du point de vue de la sensibilité aux décharges électrostatiques ou bien à la friction.

**[0010]** L'invention a pour but de proposer une substance pulvérulente ayant des propriétés de mise en oeuvre (notamment de coulabilité améliorée).

**[0011]** L'invention vise plus particulièrement à proposer une substance pyrotechnique qui conserve toute son efficacité tout en présentant une sensibilité réduite, notamment aux décharges électriques et à la friction.

**[0012]** Ainsi l'invention a pour objet une substance pulvérulente et notamment une substance pyrotechnique qui est caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un premier matériau formé de grains enrobés par une couche de liant incorporant des granules d'un second matériau de granulométrie nanométrique.

**[0013]** Le second matériau est constitué par l'aluminium.

**[0014]** Les matériaux nanométriques et notamment l'aluminium sont connus. Il a déjà été proposé de les mettre en oeuvre dans les composants pyrotechniques. Le brevet US5717159 propose ainsi une amorce comprenant 45% en masse d'aluminium nanométrique et 55% en masse de trioxyde de Molybdène nanométrique.

**[0015]** Cependant dans un tel composant tous les matériaux mis en oeuvre sont nanométriques et forment un mélange homogène.

**[0016]** L'invention propose au contraire d'associer un matériau, notamment un matériau pyrotechnique, à granulométrie micrométrique classique (de l'ordre de 100 micromètres) avec un matériau à granulométrie nanométrique (de 0,05 à 0,1 micromètres).

**[0017]** De façon à assurer un mélange intime et homogène de ces matériaux, les granules de matériau nanométrique entourent les grains du matériau micrométrique. Un liant assure la liaison des granules et des grains.

**[0018]** Ainsi chaque grain du matériau micrométrique a sa surface externe pratiquement recouverte (à plus de 90 %) par les granules nanométriques. Il n'y a plus de ségrégation des matériaux malgré leurs granulométries très différentes et le matériau micrométrique se trouve protégé.

**[0019]** Plus particulièrement l'enrobage d'un matériau pyrotechnique par un métal nanométrique, notamment par l'aluminium, rend l'ensemble de la substance pyrotechnique réalisée conductrice, à la fois de la chaleur et de l'électricité, ce qui permet d'évacuer plus facilement les calories et augmente donc la résistance de la substance pyrotechnique à l'auto inflammation.

**[0020]** Cette substance pyrotechnique voit également ses sensibilités aux décharges électrostatiques et à la friction diminuées, ce qui rend la mise en oeuvre industrielle de la substance pyrotechnique plus sûre.

**[0021]** Comme liant on pourra choisir parmi les matériaux suivants : nitrocellulose, polyfluorure de vinylidène (PVDF), copolymère chloroacétate de vinyle (CVA), copolymère de chlorofluoroéthylène, polytétrafluoroéthylène, alcool polyvinylique (plus connu sous la marque déposée "Rhodoviol"). La nitrocellulose présente l'avantage d'être un liant actif qui participera à la réaction pyrotechnique en apportant de l'énergie. Les autres liants cités sont des liants inertes.

**[0022]** La proportion choisie pour le liant sera de préférence inférieure à 3% de la masse globale (celle du matériau enrobé plus celle du matériau nanométrique).

**[0023]** On réalisera ainsi avantageusement une substance pulvérulente pyrotechnique comprenant de 95% à 60% en masse d'un premier matériau pyrotechnique, de 5 à 40 % en masse d'aluminium nanométrique et un liant dans une proportion de 0,5% à 3% de la masse globale du mélange matériau pyrotechnique / aluminium nanométrique.

## EP 1 500 639 B1

**[0024]** Le premier matériau pyrotechnique pourra être un explosif secondaire (tel que l'Octogène, ou l'Hexogène). Un explosif secondaire est un explosif qui nécessite une énergie d'activation importante pour détoner (énergie apportée par exemple par un explosif primaire).

**[0025]** Le premier matériau pyrotechnique pourra également être un explosif primaire détonant ou déflagrant. Un explosif dit primaire est un matériau explosif qui est caractérisé par une grande sensibilité sous l'une au moins des sollicitations suivantes : choc, friction, flamme, étincelle électrique.

**[0026]** Les explosifs primaires détonants ont un régime de décomposition qui passe très rapidement à la détonation même sans confinement. Les explosifs primaires déflagrants ont un régime de décomposition qui ne passe à la détonation que dans certaines conditions de confinement ou d'initiation.

**[0027]** On pourra ainsi choisir le premier matériau pyrotechnique explosif primaire parmi les matériaux suivants : sels de dinitrobenzofuroxane, azoture de plomb, azoture d'argent, diazodinitrophénol (DDNP), styphnate de plomb.

**[0028]** Comme sels de dinitrobenzofuroxane on pourra mettre en oeuvre le sel de potassium (KDNBF) ou bien les sels de Rubidium (RbDNBF), de Sodium (NaDNBF), de Césium (CsDNBF) ou de Baryum (BaDNBF).

**[0029]** La substance pulvérulente selon l'invention pourra ainsi comprendre :

- 60 à 95 % en masse de dinitrobenzofuroxane de potassium (KDNBF),
- 5 à 40% d'aluminium nanométrique,
- un liant dans une proportion de 0,5 à 3% de la masse globale du mélange matériau pyrotechnique/aluminium nanométrique de la composition.

**[0030]** On pourra plus particulièrement réaliser une substance associant : 79 % en masse de dinitrobenzofuroxane de potassium (KDNBF), 18% d'aluminium nanométrique, et 3% en masse de nitrocellulose.

**[0031]** L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une substance pyrotechnique pulvérulente, comportant au moins un premier matériau formé de grains enrobés par une couche de liant incorporant des granules d'un second matériau de granulométrie nanométrique. Le procédé selon l'invention permettant de préparer aisément et en toute sécurité une telle substance.

**[0032]** Ainsi le procédé selon l'invention est caractérisé par la succession des étapes suivantes :

- on prépare une solution du liant dans un premier solvant de ce dernier,
- on prépare par ailleurs un bain de liquide support non miscible avec le premier solvant,
- on introduit dans le bain un premier matériau à enrober tout en agitant pour assurer une répartition homogène des grains de ce matériau dans le bain,
- on introduit un second matériau de granulométrie nanométrique dans le bain tout en maintenant l'agitation,
- on introduit la solution de liant dans le bain,
- on introduit un tensioactif dans le bain,
- après agitation on lave au moins une fois avec un deuxième solvant approprié permettant d'éliminer le premier solvant du liant,
- on essore et/ou sèche la substance pulvérulente obtenue.

**[0033]** Le liquide support pourra être l'huile de silicone, le liant être la nitrocellulose et le premier solvant être le méthyléthylcétone.

**[0034]** Le tensioactif pourra être est un ester de sucre.

**[0035]** Le premier matériau micrométrique pourra alors être un explosif primaire détonant ou déflagrant et le deuxième matériau nanométrique est par de l'aluminium.

**[0036]** L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre de différents modes de réalisation, description faite en référence au dessin annexé qui représente schématiquement, en coupe et fortement grossie, une particule de la substance pulvérulente selon l'invention.

**[0037]** Cette particule 1 est formée par un grain 2 d'un premier matériau qui est enrobé par une couche de liant 3 incorporant des granules 4 d'un second matériau de granulométrie nanométrique.

**[0038]** Les matériaux nanométriques (et notamment l'aluminium) sont faciles à obtenir dans le commerce. Ces matériaux peuvent être par exemple obtenus auprès de la société Technanogy (2146 Michelson Drive Irvine Californie USA).

**[0039]** On choisira un matériau nanométrique ayant une granulométrie comprise entre 50 et 100 nanomètres (soit entre 0,05 micromètres et 0,1 micromètres).

**[0040]** Les granules 4 entourent ainsi pratiquement toute la surface externe des grains 2 du premier matériau. Les différentes particules 1 ainsi constituées et qui forment la substance pulvérulente se trouvent donc toujours en contact mutuel les unes avec les autres par l'intermédiaire des granules 4.

**[0041]** Lorsque les granules sont formées d'un métal, et notamment d'aluminium, le contact entre les granules rend la substance pyrotechnique conductrice.

- [0042] Le premier matériau enrobé d'aluminium pourra être un matériau pyrotechnique tel un explosif primaire. Dans ce cas la substance pulvérulente pyrotechnique d'amorçage obtenue aura un comportement amélioré. Elle sera notamment plus résistante aux décharges électrostatiques, à la friction et à l'échauffement.
- 5 [0043] Le premier matériau pyrotechnique pourra être un explosif secondaire tel que l'hexogène ou l'octogène. Dans ce cas l'enrobage des grains d'explosifs pourra, en plus de la conductivité de la composition, conférer un effet de souffle complémentaire au chargement explosif qui sera réalisé avec une telle substance.
- [0044] D'une façon générale, un enrobage d'un matériau micrométrique avec de la silice nanométrique permettra d'améliorer la coulabilité de la substance pulvérulente.
- 10 [0045] On pourra également pour améliorer la mise en oeuvre d'une composition pyrotechnique oxydoréductrice enrober un réducteur avec de la silice nanométrique et mélanger ce réducteur enrobé avec un oxydant également enrobé de silice.
- [0046] L'enrobage des grains d'un matériau de granulométrie micrométrique avec des granules nanométriques est une opération a priori délicate.
- 15 [0047] Les granules très fines se dispersent en suspension dans l'air lors d'une mise en oeuvre à sec. Elles peuvent aussi se charger en électricité statique et coller aux outillages de chargement.
- [0048] Par ailleurs, la poudre d'aluminium nanométrique réagit fortement en présence d'humidité et se trouve donc dangereuse à manipuler.
- [0049] L'invention a également pour but de proposer un procédé permettant d'assurer d'une façon sûre et reproductible cet enrobage.
- 20 [0050] On réalise ainsi le matériau selon l'invention par un procédé d'enrobage en émulsion.
- [0051] Selon ce procédé on met en suspension le premier matériau micrométrique et le second matériau nanométrique au sein d'un liquide support.
- [0052] Puis, on ajoute dans ce liquide un liant, lui-même dissous dans un premier solvant. Il en résulte une émulsion de gouttelettes de liant/solvant dans le liquide support.
- 25 [0053] Par agitation de l'émulsion on emprisonne au sein de chaque goutte de liant/solvant des grains du mélange en suspension (premier matériau micrométrique et granules nanométriques).
- [0054] Un réglage de la température du liquide support permettra de maîtriser la taille des gouttelettes de l'émulsion. Plus la température sera élevée plus les gouttelettes seront fines.
- 30 [0055] On extrait ensuite le premier solvant en ajoutant à l'émulsion un deuxième solvant. Ce dernier est choisi de telle sorte que le premier solvant ait une affinité plus grande avec lui qu'il n'en a pour le matériau liant.
- [0056] Cette opération a pour effet d'éliminer le solvant du liant, donc de durcir celui ci qui emprisonne les granules nanométriques autour des grains du premier matériau micrométrique.
- [0057] Il suffit ensuite de filtrer et sécher la substance pulvérulente obtenue.
- 35 [0058] Si le premier matériau est un matériau pyrotechnique, la substance obtenue sera mise en oeuvre d'une façon classique dans un composant pyrotechnique, par exemple un composant à fil chaud, à fil explosé ou à percussion ...
- [0059] Si le premier matériau pyrotechnique est un explosif secondaire il sera mis en oeuvre ultérieurement suivant les techniques de chargement classiques (coulée, compression, polymérisation).
- [0060] Selon une caractéristique essentielle de l'invention on ajoute à l'émulsion solvant/liant dans le liquide support un tensioactif permettant de la stabiliser.
- 40 [0061] D'une façon classique les molécules tensioactives permettent de diminuer les tensions de surface entre deux liquides.
- [0062] Dans le procédé selon l'invention le tensioactif aura pour rôle de créer des bulles de liant/solvant de volume équivalent.
- [0063] En effet, lorsque l'on arrête l'agitation d'une émulsion, chaque élément de celle ci a une forte tendance à récupérer son état d'équilibre. Il y a au bout d'un certain temps une séparation des deux phases liquides. Il n'est donc pas possible dans ce cas de contrôler précisément la taille des grains réalisés.
- 45 [0064] Le tensioactif permet de stabiliser cette étape avant le durcissement des grains par l'addition du deuxième solvant.
- [0065] Ces bulles de liant/solvant sont donc stabilisées, le phénomène de floculation sera diminué par les forces de répulsion entre les gouttes de liant/solvant. La stabilisation de la taille des bulles permet de maîtriser et d'homogénéiser la taille finale des grains de la substance pulvérulente.
- 50 [0066] Cette maîtrise permet également de contrôler la quantité de granules de matériau nanométrique présents dans chaque bulle de liant/solvant, donc également de maîtriser l'enrobage des grains du premier matériau avec le matériau nanométrique.
- 55 [0067] Le choix du tensioactif dépendra de la nature des solvants en présence ainsi que de celle du liquide support.
- [0068] On choisira un tensioactif comportant une tête polaire soluble dans le premier solvant et une chaîne carbonée grasse soluble dans le liquide support.
- [0069] L'avantage du procédé selon l'invention est qu'il évite le mélange à sec des poudres. On augmente ainsi la

## EP 1 500 639 B1

sécurité de mise en oeuvre. Si le premier matériau est un explosif primaire, il se trouve flegmatisé par le liquide support. Par ailleurs l'aluminium nanométrique qui est fortement réactif à l'air libre (à cause de l'humidité de l'air) se trouve mélangé sans danger au sein du liquide support (par exemple l'huile de silicone).

**[0070]** On choisira le liant en fonction de la nature du matériau à enrober et de façon à ce qu'il ne soit pas miscible dans le liquide support.

**[0071]** On choisira alors ensuite le premier solvant en fonction de la nature du liant choisi et enfin le deuxième solvant en fonction de la nature du premier solvant.

**[0072]** A titre d'exemple pour un liant tel que la nitrocellulose on utilisera comme premier solvant la méthyléthylcétone et on adoptera l'Heptane comme deuxième solvant permettant de durcir les grains. Le liquide support choisi est l'huile de silicone et le tensioactif approprié est un ester de sucre.

**[0073]** Ce tensioactif aura une formule générale :  $R_1 - COO - R_2$

Avec  $R_1$  : chaîne alcane  $C_nH_{2n+1}$  avec  $n = 4$  à  $12$ .

Avec  $R_2$  : glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) ou saccharose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) ou fructose ( $C_6H_{12}O_6$ ) ou tout autre sucre possédant des groupements OH.

**[0074]** Un tel ester comporte une longue chaîne carbonée qui a plus d'affinité avec l'huile de silicone qu'avec la méthyléthylcétone. Il comporte une tête polaire formée par de nombreux groupements OH qui forment des liaisons hydrogène avec les C-O de la méthyléthylcétone. L'ester de sucre se dispose donc à l'interphase entre le premier solvant et l'huile de silicone, assurant la stabilisation des gouttelettes.

**[0075]** Pour un liant tel que le polyvinyle de formamide (PVDF) ou l'alcool polyvinylique on pourra choisir comme premier solvant l'acétone.

**[0076]** Le procédé selon l'invention peut également être utilisé pour enrober un matériau non pyrotechnique avec des granules nanométriques. L'Homme du Métier choisira aisément les différents solvants en fonction des matériaux mis en oeuvre.

### Exemple 1

**[0077]** A titre d'exemple on a réalisé une substance pyrotechnique pulvérulente associant 78% de dinitrobenzofuroxane de potassium (KDNBF) (granulométrie moyenne 85 micromètres), 19% d'aluminium nanométrique (granulométrie comprise entre 50 nanomètres et 100 nanomètres) et 3% de nitrocellulose.

**[0078]** Pour réaliser l'enrobage souhaité et pour 10 grammes de substance pyrotechnique préparée on a procédé de la façon suivante :

**[0079]** On prépare tout d'abord une solution du liant dans un premier solvant. Pour cela on mélange entre 0,1 g et 0,25 g de nitrocellulose dans 40 à 60 ml de Méthyléthylcétone.

**[0080]** On introduit par ailleurs dans un Becher thermostaté entre 150 et 300 ml d'huile de silicone.

**[0081]** La température du bain d'huile de silicone est maintenue entre 18°C et 30°C. Un agitateur est présent dans le becher.

**[0082]** On introduit entre 6 et 8 g de KDNBF, on laisse la poudre de matériau pyrotechnique se répartir dans le Becher, puis on introduit entre 2 et 4 g d'aluminium nanométrique.

**[0083]** On laisse sous agitation pendant 5 minutes.

**[0084]** On introduit ensuite dans le Becher la solution de liant préalablement préparée, puis on ajoute de 1 à 5 ml d'une solution de tensioactif (ester de sucre).

**[0085]** On agite pendant 5 minutes.

**[0086]** On ajoute enfin de 10 à 60 ml du deuxième solvant (l'heptane), on agite puis on évacue les eaux-mères.

**[0087]** On pourra recommencer le rinçage à l'heptane une ou deux fois puis on récupère la composition sur un buchner. On essore quelques minutes puis on récupère la composition enrobée qui peut être stockée.

**[0088]** On a conduit des essais permettant de comparer la substance pyrotechnique ainsi obtenue avec le KDNBF seul, et avec une composition enrobée et associant le KDNBF avec de l'aluminium micrométrique (granulométrie comprise entre 40 microns et 80 microns).

**[0089]** Cette dernière composition a été préparée en mettant en oeuvre le même procédé que celui décrit ci dessus.

**[0090]** On a ainsi tout d'abord vérifié que le KDNBF enrobé d'aluminium nanométrique était conducteur alors que le KDNBF associé à l'aluminium micrométrique était isolant (tout comme le KDNBF seul).

**[0091]** Cela s'explique par le fait que le KDNBF ne peut pas être enrobé par l'aluminium micrométrique. La composition obtenue est plutôt proche d'un mélange à sec des deux produits dans lequel il n'y a pas de chemins conducteurs au travers des particules d'aluminium.

**[0092]** On a également réalisé des essais de comportement des substances pyrotechniques aux décharges électriques.

## EP 1 500 639 B1

**[0093]** On a pour cela réalisé des décharges capacitatives à l'aide d'un montage associant une capacité et une résistance.

**[0094]** Ce test classique est conduit suivant le mode opératoire suivant : une quantité de substance pyrotechnique d'environ 15 mm<sup>3</sup> est disposée dans un godet conducteur. Une aiguille est disposée au-dessus de la substance (sans contact). On applique entre le godet contenant la substance pyrotechnique et l'aiguille la décharge d'un condensateur d'une capacité de 1000 pF chargé sous 25 kV avec une résistance de 10 kilo Ohms en série.

**[0095]** On a mesuré la tension à laquelle différents échantillons de la substance pyrotechnique se trouvaient initiés. Le tableau ci dessous résume les résultats des essais :

Substance testée	Tension du seuil d'initiation moyen (kilo Volts)
KDNBF seul pulvérulent	2,88 k V
KDNBF (79%) alu nanométrique (18%) liant (3%)	3,41 k V
KDNBF (79%) alu micrométrique (18%) liant (3%)	Les lots ne sont pas homogènes Valeur variable de 2,88 kV à non initiation (on a que de l'aluminium)

**[0096]** On constate que la substance pyrotechnique selon l'invention a un seuil initiation plus élevé. Sa sensibilité aux décharges électriques est donc moindre.

**[0097]** La substance pyrotechnique mettant en oeuvre de l'aluminium micrométrique n'est pas homogène d'un lot à l'autre. Les résultats ne sont pas reproductibles pour une telle substance. Le seuil varie de 2,88 kV (KDNBF seul) à la non-initiation (aluminium seul).

**[0098]** On a également réalisé des essais de comportement des substances pyrotechniques à la friction.

**[0099]** On a pour cela réalisé des essais de friction avec l'appareil Julius Peters (cet essai est décrit dans le mode opératoire GEMO FA-500- A-1).

**[0100]** D'une façon classique, un échantillon de l'ordre de 10 mg de la substance pyrotechnique à tester est déposé sous forme d'un petit tas au milieu d'une plaquette de céramique rugueuse. Cette plaquette est alors fixée sur le chariot mobile de l'appareil qui pourra lui imprimer un mouvement linéaire de vitesse et d'amplitude reproductibles.

**[0101]** Sur la plaquette vient frotter un poinçon cylindrique à extrémité bombée (réalisé dans la même céramique que la plaquette). Ce poinçon reçoit par l'intermédiaire d'un fléau de balance une force verticale connue qui peut prendre un certain nombre de valeurs. C'est l'expression de la force appliquée qui provoque une réaction certaine de l'échantillon qui caractérisera la sensibilité de la substance à la friction linéaire. On a déterminé ainsi l'effort minimal conduisant au non-fonctionnement de dix échantillons.

**[0102]** Le tableau ci dessous résume les résultats des essais :

Substance testée	Sensibilité à la friction
KDNBF seul pulvérulent	10 non-fonctionnements pour un effort de 600 g
KDNBF (79%) alu nanométrique (18%) liant (3%)	10 non-fonctionnements pour un effort de 1,2 kg
KDNBF (79%) alu micrométrique (18%) liant (9%)	Les lots ne sont pas homogènes Résultats non exploitables. Du fonctionnement à 600 g au non-fonctionnement (uniquement de l'aluminium)

**[0103]** On constate que la substance pyrotechnique selon l'invention résiste beaucoup mieux à la friction que le KDNBF seul. En effet il faut un effort supérieur à 1,2 kg pour obtenir l'initiation. Un tel comportement est dû à une amélioration de la surface externe du grain (lissage assuré par le matériau nanométrique).

**[0104]** La substance pyrotechnique mettant en oeuvre de l'aluminium micrométrique n'étant pas homogène d'un lot à l'autre, les résultats des essais de friction sont très variables. Une telle composition n'est pas reproductible.

**[0105]** Par ailleurs on a pu vérifier que les caractéristiques détoniques de la substance pyrotechnique selon l'invention ne sont pas dégradées par l'enrobage avec l'aluminium nanométrique.

**[0106]** On pourra réaliser avec le même procédé des compositions associant :

**Exemple 2**

[0107]

- 5
- 80 % en masse d'azoture d'argent,
  - 20% d'aluminium nanométrique,
  - de la nitrocellulose dans une proportion de 3% de la masse globale du mélange matériau pyrotechnique/aluminium nanométrique.

10 **Exemple 3**

[0108]

- 15
- 70 % en masse de styphnate de plomb,
  - 30% d'aluminium nanométrique,
  - de la nitrocellulose dans une proportion de 3% de la masse globale du mélange matériau pyrotechnique/aluminium nanométrique.

20 **Revendications**

- 25
1. Substance pyrotechnique pulvérulente, **caractérisée en ce qu'elle** comporte au moins 95% à 60% en masse d'un premier matériau pyrotechnique formé de grains (2) enrobés par une couche de liant (3) incorporant des granules (4) d'un second matériau constitué d'aluminium de granulométrie nanométrique comprise entre 50 et 100 nanomètres dans une proportion de 5 à 40% en masse, le liant étant dans une proportion globale de 0,5% à 3% de la masse globale du mélange constitué par les premier et second matériaux.
  - 30 2. Substance pyrotechnique pulvérulente selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le liant est choisi parmi les matériaux suivants : nitrocellulose, polyfluorure de vinylidène (PVDF), alcool polyvinylique, copolymère de chlorofluoroéthylène, polytétrafluoréthylène, copolymère chloroacétate de vinyle (CVA).
  3. Substance pyrotechnique pulvérulente selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce le premier matériau pyrotechnique est un explosif secondaire.
  - 35 4. Substance pyrotechnique pulvérulente selon une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce le premier matériau pyrotechnique est un explosif primaire.
  - 40 5. Substance pyrotechnique pulvérulente selon la revendication 4, caractérisée en ce le premier matériau pyrotechnique est choisi parmi les matériaux suivants : sels de dinitrobenzofuroxane (sels de sodium, de potassium, de Césium, de Baryum ou de Rubidium), azoture de plomb, azoture d'argent, diazodinitrophénol, styphnate de plomb.
  - 45 6. Substance pyrotechnique pulvérulente selon la revendication 5, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :
    - 60 à 95 % en masse de dinitrobenzofuroxane de potassium (KDNBF),
    - 5 à 40% en masse d'aluminium nanométrique,
    - un liant dans une proportion de 0,5 à 3% de la masse globale du mélange matériau pyrotechnique/aluminium nanométrique.
  - 50 7. Substance pyrotechnique pulvérulente selon la revendication 6, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :
    - 79% en masse de dinitrobenzofuroxane de potassium (KDNBF),
    - 18% en masse d'aluminium nanométrique,
    - 3% en masse de nitrocellulose.
  - 55 8. Substance pyrotechnique pulvérulente selon la revendication 5, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :
    - 60 à 95 % en masse d'azoture d'argent,
    - 5 à 40% d'aluminium nanométrique,

## EP 1 500 639 B1

- un liant dans une proportion de 0,5 à 3% de la masse globale du mélange matériau pyrotechnique/aluminium nanométrique.

5 9. Substance pyrotechnique pulvérulente selon la revendication 8, **caractérisée en ce qu'**elle comprend :

- 80 % en masse d'azoture d'argent,
- 20% d'aluminium nanométrique,
- de la nitrocellulose dans une proportion de 3% de la masse globale du mélange matériau pyrotechnique/aluminium nanométrique.

10 10. Substance pyrotechnique pulvérulente selon la revendication 5, **caractérisée en ce qu'**elle comprend :

- 60 à 95 % en masse de styphnate de plomb,
- 5 à 40% d'aluminium nanométrique,
- un liant dans une proportion de 0,5 à 3% de la masse globale du mélange matériau pyrotechnique/aluminium nanométrique.

11. Substance pyrotechnique pulvérulente selon la revendication 10, **caractérisée en ce qu'**elle comprend :

- 70 % en masse de styphnate de plomb,
- 30% d'aluminium nanométrique,
- de la nitrocellulose dans une proportion de 3% de la masse globale du mélange matériau pyrotechnique / aluminium nanométrique.

25 12. Procédé de préparation d'une substance pyrotechnique pulvérulente selon l'une des revendications 1 à 11 comportant au moins un premier matériau formé de grains enrobés par une couche de liant incorporant des granules d'un second matériau de granulométrie nanométrique, procédé **caractérisé par** les étapes suivantes :

- on prépare une solution du liant dans un premier solvant de ce dernier,
- on prépare par ailleurs un bain de liquide support non miscible avec le premier solvant,
- on introduit dans le bain un premier matériau à enrober tout en agitant pour assurer une répartition homogène des grains de ce matériau dans le bain,
- on introduit un second matériau de granulométrie nanométrique dans le bain tout en maintenant l'agitation,
- on introduit la solution de liant dans le bain,
- on introduit un tensioactif dans le bain,
- après agitation on lave au moins une fois avec un deuxième solvant approprié permettant d'éliminer le premier solvant du liant,
- on essore et/ou sèche la substance pulvérulente obtenue.

40 13. Procédé de préparation selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le liquide support est l'huile de silicone, le liant est la nitrocellulose et le premier solvant le méthyléthylcétone.

14. Procédé de préparation selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** le tensioactif est un ester de sucre.

45 15. Procédé de préparation selon une des revendications 12 à 14, **caractérisé en ce que** le premier matériau est un explosif primaire détonant ou déflagrant.

50 16. Procédé de préparation selon une des revendications 12 à 15, **caractérisé en ce que** le deuxième matériau nanométrique est constitué par de l'aluminium.

### Patentansprüche

55 1. Pulverisierte, pyrotechnische Substanz, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie wenigstens 95% bis 60% in Masse eines ersten pyrotechnischen Materials umfasst, welches von Körnern (2) gebildet wird, welche von einer Bindemittelschicht (3) eingehüllt werden, die Körnchen (4) eines zweiten Materials enthält, welches von Aluminium mit Nano-Körngröße gebildet wird, welche zwischen 50 und 100 Nanometer in einem Verhältnis von 5 bis 40% in Masse liegt, wobei das Bindemittel im Gesamtverhältnis von 0,5 bis 3% der Gesamtmasse des Gemenges vorliegt, welches

## EP 1 500 639 B1

vom ersten und zweiten Material gebildet wird.

2. Pulverisierte, pyrotechnische Substanz nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel aus den folgenden Materialien ausgewählt wird: Nitrozellulose, Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyvinylalkohol, Kopolymer von Chlorfluorethylen, Polytetrafluorethylen, Kopolymer von Chlorazetatvinyl (CVA).
3. Pulverisierte, pyrotechnische Substanz nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erste pyrotechnische Material ein Sekundärsprengstoff ist.
4. Pulverisierte, pyrotechnische Substanz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erste pyrotechnische Material ein Primärsprengstoff ist.
5. Pulverisierte, pyrotechnische Substanz nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erste pyrotechnische Material aus den folgenden Materialien ausgewählt wird: Salze von Dinitrobenzofuroxan (Salze von Natrium, von Kalium, von Zäsium, von Barium oder von Rubidium), Bleiazid, Silberazid, Diazodinitrophenol, Bleistypnat.
6. Pulverisierte, pyrotechnische Substanz nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie umfasst:
  - 60 bis 95% in Masse Kalium-Dinitrobenzofuroxan (KDNBF),
  - 5 bis 40% in Masse Nano-Aluminium,
  - ein Bindemittel in einem Verhältnis von 0,5 bis 3% der Gesamtmasse des Gemenges pyrotechnisches Material/Nano-Aluminium.
7. Pulverisierte, pyrotechnische Substanz nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie umfasst:
  - 79% in Masse Kalium-Dinitrobenzofuroxan (KDNBF),
  - 18% in Masse Nano-Aluminium,
  - 3% in Masse Nitrozellulose.
8. Pulverisierte, pyrotechnische Substanz nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie umfasst:
  - 60 bis 95% in Masse Silberazid,
  - 5 bis 40% Nano-Aluminium,
  - ein Bindemittel in einem Verhältnis von 0,5 bis 3% der Gesamtmasse des Gemenges pyrotechnisches Material/Nano-Aluminium.
9. Pulverisierte, pyrotechnische Substanz nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie umfasst:
  - 80% in Masse Silberazid,
  - 20% Nano-Aluminium,
  - Nitrozellulose in einem Verhältnis von 3% der Gesamtmasse des Gemenges pyrotechnisches Material/Nano-Aluminium.
10. Pulverisierte, pyrotechnische Substanz nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie umfasst:
  - 60 bis 95% in Masse Bleistypnat,
  - 5 bis 40% Nano-Aluminium,
  - ein Bindemittel in einem Verhältnis von 0,5 bis 3% der Gesamtmasse des Gemenges pyrotechnisches Material/Nano-Aluminium.
11. Pulverisierte, pyrotechnische Substanz nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie umfasst:
  - 70% in Masse Bleistypnat,
  - 30% Nano-Aluminium,
  - Nitrozellulose in einem Verhältnis von 3% der Gesamtmasse des Gemenges pyrotechnisches Material/Nano-Aluminium.
12. Verfahren zur Bereitung einer pulverisierten, pyrotechnischen Substanz nach einem der Ansprüche 1 bis 11, um-

## EP 1 500 639 B1

fassend wenigstens ein erstes Material, welches von Körnern gebildet wird, welche von einer Bindemittelschicht eingehüllt sind, welche Körnchen eines zweiten Materials von Nano-Korngröße enthält, wobei das Verfahren durch die folgenden Schritte gekennzeichnet ist:

- 5
- es wird eine Lösung des Bindemittels in einem ersten Lösungsmittel dieses Letzteren bereitet,
  - es wird außerdem ein Bad von Trägerflüssigkeit bereitet, die nicht mit dem ersten Lösungsmittel mischbar ist,
  - es wird in das Bad ein erstes einzuhüllendes Material eingebracht, wobei noch alles bewegt wird, um eine
  - 10
  - homogene Verteilung des Körner dieses Materials in dem Bad zu gewährleisten,
  - es wird ein zweites Material mit Nano-Korngröße in das Bad eingebracht, wobei noch die Bewegung beibehalten
  - wird,
  - es wird die Lösung des Bindemittels in das Bad eingebracht,
  - es wird ein Tensid in das Bad eingebracht,
  - nach der Bewegung wird wenigstens ein Mal mit einem zweiten Lösungsmittel gewaschen, welches dafür
  - geeignet ist, um zu ermöglichen, das erste Lösungsmittel des Bindemittels zu eliminieren.
  - 15
  - die erhaltene pulverisierte Substanz wird geschleudert und/oder getrocknet.
13. Verfahren zur Bereitung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Trägerflüssigkeit Silikonöl ist, das Bindemittel Nitrozellulose und das erste Lösungsmittel Butanon ist.
- 20
14. Verfahren zur Bereitung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Tensid ein Zuckerester ist.
15. Verfahren zur Bereitung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das erste Material ein detonierender oder verpuffender Primärsprengstoff ist.
- 25
16. Verfahren zur Bereitung nach einem der Ansprüche 12 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zweite Nano-Material von Aluminium gebildet wird.

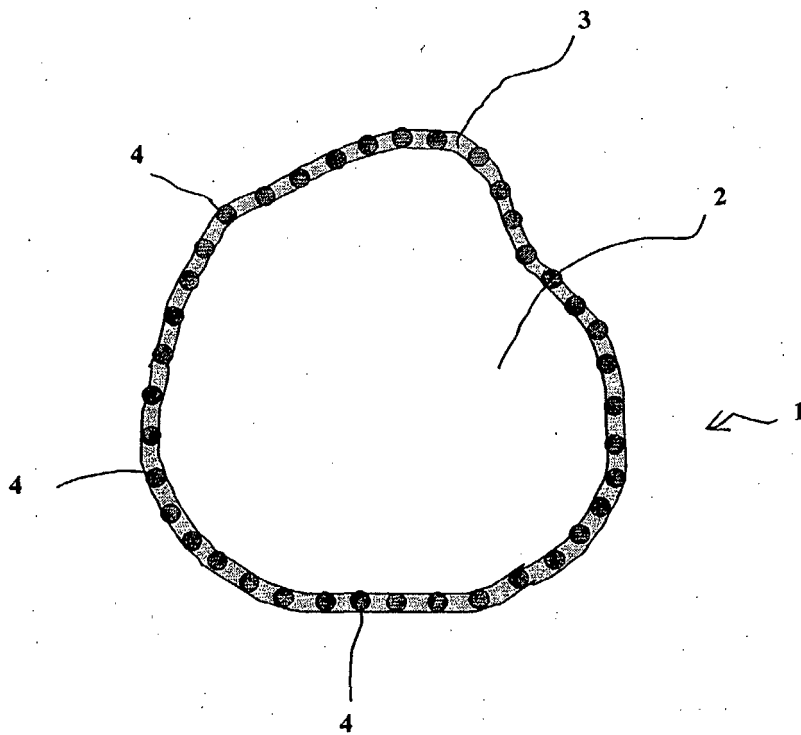
### Claims

- 30
1. A pulverulent pyrotechnic substance, **characterised in that** it incorporates at least 95% to 60% in mass of a first pyrotechnic substance formed of grains (2) coated by a layer of binder (3) incorporating granules (4) of a second material constituted by aluminium of a nanometric particle size of between 50 and 100 nanometers in a proportion of 5 to 40% in mass, the binder being in an overall proportion of 0.5% to 3% of the overall mass of the mixture
- 35
- constituted by the first and second materials.
2. A pulverulent pyrotechnic substance according to Claim 1, **characterised in that** the binder is selected from among the following materials: nitrocellulose, polyvinylidene fluoride (PVDF), polyvinyl alcohol, chlorofluoroethylene copolymer, polytetrafluoroethylene, vinyl chloroacetate copolymer (CVA).
- 40
3. A pulverulent pyrotechnic substance according to Claim 1 or 2, **characterised in that** the first pyrotechnic material is a secondary explosive.
4. A pulverulent pyrotechnic substance according to one of Claims 1 to 3, **characterised in that** the first pyrotechnic
- 45
- material is a primary explosive.
5. A pulverulent pyrotechnic substance according to Claim 4, **characterised in that** the first pyrotechnic material is selected from among the following materials: dinitro-benzofuroxan salts (sodium, potassium, caesium, barium or rubidium salts), lead azide, silver azide, diazodinitrophenol, lead styphnate.
- 50
6. A pulverulent pyrotechnic substance according to Claim 5, **characterised in that** it comprises:
- 60 to 95% in mass of potassium dinitro-benzofuroxan (KDNBF),
  - 5 to 40% in mass of nanometric aluminium,
  - 55
  - binder in a proportion of 0.5 to 3% of the overall mass of the pyrotechnic/nanometric aluminium material mixture.
7. A pulverulent pyrotechnic substance according to Claim 6, **characterised in that** it comprises:

## EP 1 500 639 B1

- 79% in mass of potassium dinitro-benzofuroxan (KDNBF),
- 18% in mass of nanometric aluminium,
- 3% in mass of nitrocellulose.

- 5 8. A pulverulent pyrotechnic substance according to Claim 5, **characterised in that** it comprises:
- 60 to 95% in mass of silver azide,
  - 5 to 40% in mass of nanometric aluminium,
  - binder in a proportion of 0.5 to 3% of the overall mass of the pyrotechnic/nanometric aluminium material mixture.
- 10 9. A pulverulent pyrotechnic substance according to Claim 8, **characterised in that** it comprises:
- 80% in mass of silver azide,
  - 20% in mass of nanometric aluminium,
  - nitrocellulose in a proportion of 3% of the overall mass of the pyrotechnic/nanometric aluminium material mixture.
- 15 10. A pulverulent pyrotechnic substance according to Claim 5, **characterised in that** it comprises:
- 60 to 95% in mass of lead styphnate,
  - 5 to 40% in mass of nanometric aluminium,
  - binder in a proportion of 0.5 to 3% of the overall mass of the pyrotechnic/nanometric aluminium material mixture.
- 20 11. A pulverulent pyrotechnic substance according to Claim 10, **characterised in that** it comprises:
- 70% in mass of lead styphnate,
  - 30% in mass of nanometric aluminium,
  - nitrocellulose in a proportion of 3% of the overall mass of the pyrotechnic/nanometric aluminium material mixture.
- 25 30 12. A process to produce a pulverulent pyrotechnic substance according to one of Claims 1 to 11 incorporating at least a first material formed of grains coated by a second layer of binder incorporating granules of a second material of nanometric particle size, process **characterised in that** there are the following steps:
- a binder solution is prepared in a first solvent of the latter,
  - a bath of non-miscible support liquid is prepared with the first solvent,
  - a first material to be coated is introduced into the bath and constantly stirred to ensure the homogenous distribution of the grains of this material in the bath,
  - a second material of nanometric particle size is introduced in the bath and constantly stirred,
  - the binder solution is introduced into the bath,
  - a surfactant is introduced into the bath,
  - after stirring, a first wash is performed with a second suitable solvent enabling the first solvent of the binder to be eliminated,
  - the pulverulent substance obtained has any excess liquid removed and /or is dried.
- 35 40 45 13. A preparation process according to Claim 12, **characterised in that** the support liquid is silicon oil, the binder is nitrocellulose and the first solvent is methyl ethyl ketone.
- 50 14. A preparation process according to Claim 13, **characterised in that** the surfactant is sugar ester.
- 55 15. A preparation process according to one of Claims 12 to 14, **characterised in that** the first material is a detonating or deflagrating primary explosive.
16. A preparation process according to one of Claims 12 to 15, **characterised in that** the second nanometric material is constituted by aluminium.



**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- FR 2599361 [0004]
- US 5717159 A [0014]