

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 894 235 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.09.2005 Patentblatt 2005/36

(51) Int Cl.7: **F42B 3/113**, C06C 9/00,
C06C 7/00

(21) Anmeldenummer: **97921748.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP1997/002104

(22) Anmeldetag: **24.04.1997**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 1997/041403 (06.11.1997 Gazette 1997/47)

(54) **ANZÜNDMISCHUNGEN**

FIRING MIXTURES

MELANGE INFLAMMATEUR

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FI FR GB IT LI SE

• **SEEBECK, Wolfram**
D-90592 Schwarzenbruck (DE)

(30) Priorität: **26.04.1996 DE 19616627**

(74) Vertreter: **Uppena, Franz**
Dynamit Nobel AG
Patentabteilung,
Postfach 1261
53839 Troisdorf (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.02.1999 Patentblatt 1999/05

(73) Patentinhaber: **Dynamit Nobel GmbH**
Explosivstoff- und Systemtechnik
53839 Troisdorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 365 503 DE-A- 2 543 971
DE-A- 2 752 166 DE-A- 4 302 476
US-A- 3 876 478 US-A- 4 620 046
US-A- 4 861 924 US-A- 4 892 037
US-A- 5 099 761 US-A- 5 179 247

(72) Erfinder:
• **HAGEL, Rainer**
D-91058 Erlangen (DE)
• **HOFMANN, Dieter**
D-90478 Nürnberg (DE)
• **PREIS, Bodo**
D-90427 Nürnberg (DE)
• **REDECKER, Klaus**
D-90431 Nürnberg (DE)

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 894 235 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Anzündmischungen, deren Herstellung sowie deren Verwendung.

[0002] Anzündmischungen oder auch Anzündsätze dienen der Anzündung von pyrotechnischen Gemischen oder Sätzen sowie von Treibladungen. Die pyrotechnischen Gemische oder Sätze können dabei die alleinige Aufladung oder aber eine Verstärkungsladung der Anzündung oder ein gaserzeugender Satz sein. Treibladungen/Gassätze setzen sich in überwiegend gasförmige Bestandteile um, die zur Auslösung schnell ablaufender Vorgänge wie z.B. die Beschleunigung von Geschossen, das Eintreiben von Befestigungsmaterialien, beispielsweise mit Hilfe von Bolzensetzgeräten oder auch das Aufblasen von Gassäcken (Airbags) oder zum Auslösen von Gurtstraffern in der Kraftfahrzeugsicherheit eingesetzt werden können. Eine Variante stellt die Verwendung von Flüssig-Gassätzen anstelle der Feststoff-Gassätze dar. Diese nutzen die Reaktion von flüssigem Brennstoff mit Oxidationsmitteln zur Gaserzeugung aus.

[0003] Anzündmischungen werden in der Regel mechanisch ausgelöst und müssen daher empfindlich gegenüber Reib- und Schlageinwirkung sein. Sie bestehen in der Regel aus Initial- oder Primärexplosivstoffen wie beispielsweise Bleitrinitroresorcinat oder Diazodinitrophenol, Reduktionsmitteln wie Metallpulver sowie Oxidationsmitteln wie Bariumnitrat oder Zinkperoxid. Sensibilisatoren wie Tetrazen oder Friktionsmittel wie Glaspulver, die die Empfindlichkeit der Initialexplosivstoffe erhöhen, werden ebenfalls eingesetzt. Für elektrisch anzündbare Systeme werden in erster Linie die schnell reagierenden Initialexplosivstoffe eingesetzt. Die für die einwandfreie Funktion erforderliche hohe mechanische Empfindlichkeit der Bestandteile ist jedoch bei der Handhabung der Rohstoffe und Gemische nachteilig. Sie erfordert besondere Sicherheitsmaßnahmen. Andere Anzündarten wie das Anzünden durch thermische Einwirkung oder durch Einkopplung hochfrequenter elektromagnetischer Wellen lösen dieses Problem nicht oder sind nur für ganz spezielle, stark eingeschränkte Anwendungen geeignet.

[0004] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, neue Anzündmischungen bereitzustellen.

[0005] In einer ersten Ausführungsform der Erfindung wird die Aufgabe gelöst durch Anzündmischungen, gemäß Anspruch 1 die durch Laserlicht anzündbar sind.

[0006] Neben den Explosivstoffen enthalten die erfindungsgemäßen Anzündmittel noch an sich übliche Oxidations- und Reduktionsmittel. Binder, Verarbeitungs- und/oder Preßhilfsmittel können gegebenenfalls ebenfalls eingesetzt werden.

[0007] Als Oxidationsmittel können die Peroxide der Alkali- und Erdalkalimetalle, Zinkperoxid, sowie die Peroxodisulfate der genannten Elemente und des Ammoniums, Nitrate der Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Strontiumnitrat sowie Ammoniumnitrat, Oxohalogenverbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Ammoniums, besonders bevorzugt Kaliumperchlorat oder Ammoniumperchlorat eingesetzt werden. Ebenfalls als Oxidationsmittel geeignet ist Schwefel. Die genannten Oxidationsmittel können allein oder als Mischung eingesetzt werden.

[0008] Als Reduktionsmittel werden erfindungsgemäß Metalle wie beispielsweise Titan, Zirkon, Aluminium, Magnesium, Cer in feinpulverisierter Form eingesetzt. Auch Legierungen dieser Metalle wie Titan/Aluminium oder Cer/Magnesium können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Weitere Reduktionsmittel sind Kohlenstoff oder Bor. Die genannten Reduktionsmittel können allein oder als Mischung eingesetzt werden.

[0009] Als Binder können Verbindungen aus der Gruppe der Polyester oder der Polyurethane eingesetzt werden. Verbindungen mit bindenden Eigenschaften, die einen Beitrag zur Explosionswärme und/oder zur Sauerstoffbilanz beitragen, beispielsweise Nitrocellulose oder Polynitropolyphenylen, können ebenfalls als Binder eingesetzt werden.

[0010] Verarbeitungs- und Preßhilfen können Stoffe sein, die beispielsweise die Rieselfähigkeit erhöhen, wie Aerosil oder Stoffe, die die Staubbildung verhindern und die Gleit- oder Dosierfähigkeit verbessern, wie Graphit oder Bornitrid.

[0011] Zur besseren Absorption des Laserlichtes können die erfindungsgemäßen Anzündmischungen gegebenenfalls eingefärbt werden oder mit Farbpigmenten versetzt werden. Die thermische Stabilität kann falls erforderlich durch den Zusatz von Stabilisatoren verbessert werden. Als solche kommen beispielsweise Stoffe in Frage, die zur Stabilisierung der Nitrocellulose eingesetzt werden.

[0012] Des weiteren können den erfindungsgemäßen Anzündmischungen zur Beeinflussung der Abbrandgeschwindigkeit Abbrandmoderatoren zugesetzt werden.

[0013] Als Abbrandmoderatoren werden Stoffe oder ihre Gemische eingesetzt, die geeignet sind, durch heterogene oder homogene Katalyse den Abbrand und seine Geschwindigkeit zu beeinflussen. Moderatoren, die in Form einer heterogenen Katalyse in die Umsetzung eingreifen, sind Metalle, Metalloxide und/oder Metallkarbonate und/oder Metallsulfide. Als Metalle können vorzugsweise Bor, Silicium, Kupfer, Eisen, Titan, Zink oder Molybdän eingesetzt werden. Auch Kalziumkarbonat kann eingesetzt werden. Mischungen dieser Moderatoren können ebenfalls verwendet werden.

[0014] Moderatoren, die in Form einer homogenen Katalyse in die Umsetzung eingreifen, sind beispielsweise Schwefel, Kupfer-Resorcyolate oder Ferrocen und seine Derivate. Diese Moderatoren werden durch die bei der Reaktion auftretenden Temperaturen verdampft und können so selbst oder als Folgeprodukte in die Reaktion eingreifen.

[0015] Zum Schutz gegen Umwelteinflüsse können die erfindungsgemäßen Anzündmischungen gegebenenfalls mit schützenden Mitteln behandelt oder beschichtet sein.

[0016] Die erfindungsgemäßen Anzündmischungen können vielfältig eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie verwendet zur Anzündung pyrotechnischer Gemische oder Sätze sowie von Treibladungen, die zur Auslösung schnellablaufender Vorgänge wie beispielsweise die Beschleunigung von Geschossen, das Eintreiben von Befestigungsmaterialien z.B. mit Hilfe von Bolzensetzgeräten oder auch das Aufblasen von Gassäcken (Airbags) oder zum Auslösen von Gurtstraffern in der Kraftfahrzeugsicherheit eingesetzt werden.

[0017] Die sicherheitstechnischen Kenndaten einiger der erfindungsgemäßen Anzündmischungen sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Daten wurden nach den Methoden der Bundesanstalt für Materialprüfung ermittelt. Im Vergleich zum Primärexplosivstoff Bleitrinitroresorcinat werden bei den erfindungsgemäßen Anzündmitteln insbesondere die Reib- und Schlagempfindlichkeit deutlich verbessert.

[0018] Zur Abschätzung wichtiger Kenngrößen der erfindungsgemäßen Anzündmischungen, wie die bei der Reaktion freiwerdende Energie (Explosionswärme), der Druck, die Explosionstemperatur und die bei dieser Temperatur entstandenen Reaktionsprodukte wurde mit Hilfe eines thermodynamischen Rechenprogramms von den erfindungsgemäßen Anzündmischungen bei konstantem Volumen und einer Ladedichte von 0,1 g/cm³ eine adiabatisch ablaufende Reaktion gerechnet. Tabelle 3 zeigt die wichtigsten Daten der thermodynamischen Berechnung. Die für die Auslösung einer Reaktion erforderliche Zündenergie wurde experimentell ermittelt.

[0019] Die nachfolgenden Beispiele bzw. Vergleichsbeispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie einzuschränken.

Beispiele 1 bis 16:

[0020] Hergestellt werden die erfindungsgemäßen Anzündmischungen nach an sich bekannten Verfahren. Die einzelnen Komponenten werden in den in Tabelle 1 angegebenen Mischungsverhältnissen durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,2 mm gesiebt und in einem Taumelmischer 30 Minuten gemischt. Je 200 mg dieser Mischungen werden mit einer Preßkraft von 71 N/mm² zu Tabletten mit einem Durchmesser von 6 mm verpreßt. Die so hergestellten Tabletten werden mit einem Laserstrahl (Wellenlänge 1.060 nm), einer Strahlenenergie von ca. 200 mJ und einer Pulslänge von 2,5 ms angezündet. Das Anzündverhalten ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle I

Komponente	Beispiele															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
KNO ₃	52,5	52,5					33,3	32,3				33,3	40			40
B	18,8	18,8						2,9		2,9			10			10
Binder	3,7	3,7														
NPE	25		45	44,7	44,5	44,1	66,7	64,8	66,7	64,8				25		50
PNP		25									100	66,7	50		25	
ZnO ₂			50	49,8	49,6	49			33,3	32,3						
Ti			5	4,9	4,9	4,9										
Graphit				0,5	1	2										
Schwarzpulver														75	75	
Anzündverhalten	+++	+	+	+	+	+	+	++	+	+	+	+++	+++	+	+	+++

+ = Anzündung

++ = gute Anzündung

+++ = sehr gute Anzündung

eingesetzte Komponenten:

KNO₃ Kaliumnitrat < 200 µm

B Bor amorph

Ti Titanmetallpulver < 40 µm

Binder Polyurethan

NPE

PNP

ZnO₂

Polynitropolyphenylether

Polynitropolyphenylen

Zinkperoxid, mittlere Korngröße 6,5 µm, Sauerstoffgehalt 13,5 %

Tabelle 2

Probe	Druck [atm]	T [K]	ExW. [cal/g]	Kondensatanteil [%/mol]	Zündenergie [mJ]
NPE	1109	2932	686	0	≈ 10
NPE/KNO ₃ 66,7/33,3	907,4	3073,5	672	7,5	160
NPE/ZnO ₂ /Ti 45/50/5	1198	4146	978	14,6	≈ 200
Schwarzpulver/NPE 75/25	430	2290	-179	11,6	≈ 200
AZM O 9531/NPE 75/25	622	3265	615	52	≈ 200
NPE/KNO ₃ /B 50/40/10	843	3374	673	29	≈ 90
NPE/ZnO ₂ 66,7/33,3	1341	4044	1016	7	> 200
NPE/ZnO ₂ /B 64,8/32,3/2,9	1194	3731	991	14	> 200
NPE/KNO ₃ /B 64,8/32,3/2,9	1002	3382	752	2	≈ 100
NC/KNO ₃ 66,7/33,3	872	3282	883	11	keine Anzündung
Bleitrinitroresorcinat	683	3639	550	10	≈ 5

Tabelle 3

Explosivstoff	Reibempfindlichkeit [N]	Schlagempfindlichkeit [J]	Verpuffungspunkt [°C]
Bleitrinitroresorcinat	2	≤ 0,025	280
AZM O 2956	≥ 360	5	> 400
AZM O 9531	≥ 360	4	> 400
Schwarzpulver	≥ 360	5	> 400
HITP (Basis Aminotetrazol)	≥ 360	15 - 50	> 400
NPE	≥ 360	7,5	> 260
NPE/ZnO ₂ /Ti	≥ 360	15	230
NPE/ZnO ₂	240	20	235
NPE/KNO ₃ + 3% B	160	4	Zersetzung ab 230
PNP/KNO ₃	≥ 360	10	293
PNP/KNO ₃ /B	≥ 360	10	293

Patentansprüche

1. Anzündmittel enthaltend an sich übliche Oxidations- und Reduktionsmittel **dadurch gekennzeichnet, dass** es durch Laserlicht anzündbar ist und Polynitropolyphenylether oder Polynitropolyphenylen oder Mischungen dieser Verbindungen enthält.
2. Anzündmittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich übliche Oxidationsmittel, Reduktionsmittel, Binder, Abbrandmoderatoren, Verarbeitungsmittel und/oder Presshilfsmittel enthält.
3. Anzündmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Schwefel, aus den Peroxiden der Alkali- oder Erdalkalimetalle, aus Zinkperoxid, aus den Peroxodisulfaten der

genannten Elemente und des Ammoniums, aus den Nitraten der Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere aus Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Strontiumnitrat sowie Ammoniumnitrat, aus den Oxohalogenverbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Ammoniums, insbesondere aus Kaliumperchlorat oder Ammoniumperchlorat oder aus Mischungen der genannten Substanzen.

4. Anzündmittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reduktionsmittel ein Metall, ausgewählt aus Titan, Zirkon, Aluminium, Magnesium oder Cer, eine Mischung dieser Metalle, eine Legierung dieser Metalle wie Titan/Aluminium oder Cer/Magnesium, dass es Kohlenstoff oder Bor oder dass es eine Mischung der genannten Mittel ist.
5. Anzündmittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eingefärbt oder mit Farbpigmenten versetzt ist.
6. Anzündmittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Abbrandmoderatoren Stoffe oder ihre Gemische eingesetzt werden, die geeignet sind, durch heterogene oder homogene Katalyse den Abbrand und seine Geschwindigkeit zu beeinflussen.
7. Verfahren zur Herstellung des Anzündmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die entsprechenden einzelnen Komponenten gemischt und anschließend verpresst werden.
8. Verwendung des Anzündmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur Anzündung pyrotechnischer Gemische oder Sätze sowie von Treibladungen.

Claims

1. Igniter agent containing conventional oxidising and reducing agents known *per se*, **characterised in that** it can be ignited by laser light and contains polynitropolyphenyl ether or polynitropolyphenylene or mixtures of these compounds.
2. Igniter agent according to claim 1, **characterised in that** it additionally contains conventional oxidising agents, reducing agents, binders, combustion moderators, processing agents and/or compaction aids.
3. Igniter agent according to claim 1 or 2, **characterised in that** the oxidising agent is selected from sulfur, from peroxides of alkali or alkaline earth metals, from zinc peroxide, from peroxodisulfates of the aforementioned elements and of ammonium, from nitrates of alkali and alkaline earth metals, in particular from lithium, sodium, potassium or strontium nitrate as well as ammonium nitrate, from oxohalogen compounds of alkali or alkaline earth metals or ammonium, in particular from potassium perchlorate or ammonium perchlorate or from mixtures of the aforementioned substances.
4. Igniter agent according to one or more of claims 1 to 3, **characterised in that** the reducing agent is a metal selected from titanium, zirconium, aluminium, magnesium or cerium, a mixture of these metals, an alloy of these metals such as titanium/aluminium or cerium/magnesium, that it is carbon or boron, or that it is a mixture of the aforementioned agents.
5. Igniter agent according to one or more of claims 1 to 4, **characterised in that** it is pigmented or colouring pigments are added thereto.
6. Igniter agent according to one or more of claims 1 to 5, **characterised in that** as combustion moderators there are used substances or mixtures thereof that are capable, by heterogeneous or homogeneous catalysis, of influencing the combustion and its rate.
7. Process for the production of the igniter agent according to one or more of claims 1 to 6, **characterised in that** the corresponding individual components are mixed and then compacted.
8. Use of the igniter agent according to one or more of claims 1 to 6 for igniting pyrotechnical mixtures or batches as well as propellant charges.

Revendications

1. Agent d'allumage contenant des agents d'oxydation et de réduction habituels, **caractérisé en ce qu'il** peut être allumé par de la lumière laser et **en ce qu'il** contient du polynitropoly(oxyde de phénylène) ou du polynitropolyphénylène ou un mélange de ces produits.
2. Agent d'allumage selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient en plus des agents d'oxydation, des agents de réduction, des liants, des modérateurs de combustion, des agents de transformation et/ou des agents auxiliaires de compression habituels.
3. Agent d'allumage selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'agent d'oxydation est choisi parmi le soufre, les peroxydes des métaux alcalins ou alcalino-terreux, le peroxyde de zinc, les peroxodisulfates des éléments indiqués et d'ammonium, les nitrates des métaux alcalins ou alcalino-terreux, en particulier le nitrate de lithium, le nitrate de sodium, le nitrate de potassium ou le nitrate de strontium, ainsi que le nitrate d'ammonium, les dérivés halogénés oxygénés des métaux alcalins ou alcalino-terreux ou d'ammonium, en particulier le perchlorate de potassium ou le perchlorate d'ammonium, et les mélanges des produits cités.
4. Agent d'allumage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'agent de réduction est un métal choisi parmi le titane, le zirconium, l'aluminium, le magnésium et le cérium, un mélange de ces métaux, un alliage de ces métaux, comme les alliages titane/aluminium et cérium/magnésium, du carbone ou du bore, ou un mélange des agents cités.
5. Agent d'allumage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** est coloré ou additionné de pigments colorés.
6. Agent d'allumage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'on utilise comme modérateurs de combustion, des produits ou des mélanges de produits qui conviennent pour agir sur la combustion et sa vitesse par catalyse hétérogène ou homogène.
7. Procédé de préparation de l'agent d'allumage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'on mélange les constituants individuels correspondants et les soumet ensuite à une compression.
8. Utilisation de l'agent d'allumage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour l'allumage de mélanges ou compositions pyrotechniques, ainsi que pour l'allumage de charges propulsives.