

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 076 830**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **18 00062**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 06 B 33/12** (2018.01), **C 06 C 5/04**

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 **Date de dépôt** : 17.01.18.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 19.07.19 Bulletin 19/29.

⑤6 **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

**Demande(s) d'extension** :

⑦1 **Demandeur(s)** : NEXTER MUNITIONS Société anonyme — FR.

⑦2 **Inventeur(s)** : BIESSE ARTHUR.

⑦3 **Titulaire(s)** : NEXTER MUNITIONS Société anonyme.

⑦4 **Mandataire(s)** : NEXTER SYSTEMS.

⑤4 **COMPOSITION RETARD PYROTECHNIQUE.**

⑤7 L'invention a pour objet une composition retard pyrotechnique comprenant au moins un oxydant et au moins un réducteur. Cette composition est caractérisée en ce qu'elle comporte du tungstène comme premier réducteur, un premier oxydant constitué par le tétraoxyde de trifer et un deuxième oxydant ayant une teneur en oxygène supérieure à celle du premier oxydant.

FR 3 076 830 - A1



Le domaine technique de l'invention est celui des compositions retard pyrotechniques.

De telles compositions sont bien connues. Elles sont mises en œuvre sous forme de colonnes retard rigides ou bien  
5 de cordons souples sous gaine métallique et permettent d'assurer le déclenchement d'un événement pyrotechnique à l'issue d'un intervalle de temps déterminé.

On les utilise par exemple dans le domaine munitionnaire pour provoquer une autodestruction d'une munition qui n'a pas  
10 atteint sa cible. On les utilise également dans le domaine spatial pour réaliser des cordons retard entre différents composants d'un lanceur balistique.

De nombreuses compositions pyrotechniques ont été mises au point par le passé.

15 Parmi les plus classiques on connaît des compositions associant le tungstène, le chromate de baryum et le perchlorate de potassium. On peut aussi incorporer dans ces compositions de la silice ultrafine, tel que décrit par le brevet FR2706449.

20 Ces compositions présentent l'avantage de générer peu de gaz et peuvent être mises sous la forme de cordons de diamètre réduit (diamètre de gaine inférieur à 4 mm), sans risquer l'éclatement du cordon ou l'arrêt de combustion.

Cependant elles mettent en œuvre un composé à base de  
25 chrome (le chromate de Baryum -  $BaCrO_4$ ) pour lequel la toxicité du chrome conduit à son interdiction d'emploi (directives européennes REACH).

Il est donc nécessaire de définir une composition retard moins toxique mais ayant les mêmes propriétés que celles de  
30 la composition connue : vitesse de combustion réduite (inférieure à 4 mm/s sous gaine souple de diamètre faible (inférieur à 3mm), absence de gaz, fiabilité de la combustion pour toute la gamme de température qui est requise pour les applications militaires et spatiales (de  $-40^{\circ}C$  à  $+60^{\circ}C$ ).

Il a été proposé par le brevet WO2017/084916 de remplacer cette composition par une nouvelle composition retard associant un ou plusieurs oxydes de fer avec du zirconium ou de l'hydrure de zirconium. Cependant cette nouvelle  
5 composition est susceptible de générer des points chauds au niveau de la zone de réaction et, selon ce brevet, il est nécessaire de prévoir un ou plusieurs additifs générateurs de scories pour atténuer la réaction.

Il en résulte une composition pyrotechnique complexe,  
10 comportant de nombreux composants dont le dosage s'avère délicat.

C'est le but de l'invention que de proposer une composition pyrotechnique retard dépourvue de composés de  
15 Chrome, donc conforme aux directives REACH, cette composition retard ayant une formulation assurant un fonctionnement fiable sans arrêt de combustion pour des diamètres réduits.

Plus particulièrement cette composition permet de réaliser des cordons retard comportant une gaine à base  
20 d'étain et de Bismuth, cordons dont le diamètre externe de la gaine est compris entre 7,2 mm et 2,6 mm et pouvant, par un choix de formulation adapté, assurer une vitesse de combustion de 2,64 mm/s à 4,0 mm/s.

Ainsi l'invention a pour objet une composition retard  
25 pyrotechnique comprenant au moins un oxydant et au moins un réducteur, composition qui est caractérisée en ce qu'elle comporte du tungstène comme premier réducteur, un premier oxydant constitué par le tétraoxyde de trifer et un deuxième  
30 oxydant ayant une teneur en oxygène supérieure à celle du premier oxydant.

Le tétraoxyde de trifer est un oxyde de fer bien connu qui se trouve à l'état naturel sous la forme du minerai appelé magnétite. C'est un matériau non toxique et peu

coûteux. Il présente l'inconvénient d'être un oxydant relativement faible. En effet la masse d'oxygène qu'il peut libérer par masse de matériau est de l'ordre de 28%.

Le risque avec un tel matériau est donc de voir la  
5 combustion du retard s'interrompre.

A titre comparatif le Chromate de Baryum de la composition retard connue peut libérer 63% de sa masse en oxygène.

10 Le brevet WO2017/084916 pallie cet inconvénient en associant l'oxyde de fer à un réducteur fort tel que le zirconium. Cependant, la réaction conduit alors à la production de métal restant incandescent, le zirconium réagit fortement avec le fer réduit en entraînant une réaction de  
15 type intermétallique. Il devient alors nécessaire d'atténuer la combustion avec des matériaux générateurs de scories.

L'invention propose au contraire de conserver le tungstène comme réducteur. En effet sa capacité de réduction  
20 (3,98 grammes de réducteur pour un gramme d'oxygène) est bonne bien qu'inférieure à celle du Zirconium et il a par ailleurs une forte conductivité thermique ( $174 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) ce qui lui permet de d'évacuer les calories et de diminuer la vitesse de combustion de la composition par drainage de la  
25 chaleur de réaction.

Afin d'éviter un arrêt de la combustion du retard, le tetraoxyde de trifer est associé à un deuxième oxydant qui a une teneur en oxygène supérieure à celle du tetraoxyde de trifer.

30 Ce deuxième oxydant permet de pallier les faiblesses du tetraoxyde de trifer.

On pourra choisir par exemple un des oxydants suivants : Perchlorate de Potassium, Peroxyde de Baryum, Oxyde de Bismuth, Pentoxyde de Diiode...

On choisira de façon préférée le Perchlorate de Potassium comme deuxième oxydant. En effet la teneur en oxygène du Perchlorate de potassium est de 46,2% ce qui est relativement  
5 élevé. Il suffit donc d'une quantité réduite de cet oxydant pour garder un front de combustion uniforme.

Avantageusement la composition selon l'invention pourra comporter un deuxième réducteur constitué par l'aluminium.

10 Cet ajout d'aluminium permet de corriger la vitesse de combustion du retard.

La composition retard comprendra donc: de 20% à 60% en masse de tungstène et de 30% à 70% en masse de tetraoxyde de  
15 trifer.

Plus précisément, la composition retard selon l'invention aura la composition suivante :

20 20% à 60% en masse de tungstène,  
30% à 70% en masse de tetraoxyde de trifer,  
1% à 30% en masse de perchlorate de potassium,  
0% à 10 % en masse d'aluminium.

D'une façon préférée, la composition retard selon l'invention aura la composition suivante :

25 30% à 40% en masse de tungstène,  
45% à 55% en masse de tetraoxyde de trifer,  
5% à 15% en masse de perchlorate de potassium,  
0% à 10% en masse d'aluminium.

30 Les exemples de compositions qui vont être décrits maintenant, de façon non limitative, permettent de mettre en évidence d'autres avantages de la composition selon l'invention.

Dans toutes les compositions réalisées, le tungstène choisi a une granulométrie comprise entre 0,2 mm et 0,315 mm.

La granulométrie du tétraoxyde de trifer est comprise entre 0,2 mm et 0,315 mm.

5 Celle du perchlorate de potassium est entre 0,2 mm et 0,315 mm.

Celle de l'Aluminium est entre 0,2 mm et 0,315 mm.

Une première série d'essais a été réalisée avec des compositions retard sous cordeau étain.

10 Les matériaux sont mélangés à sec et comprimés dans un tube métallique ductile en étain de 17 mm de diamètre extérieur initial puis le tube chargé est progressivement réduit en diamètre par passage au travers de filières pour obtenir un cordeau retard de 3 mm de diamètre extérieur.

15 On place ensuite une composition d'allumage en entrée du tube pouvant amorcer le retard (par exemple une composition classique associant Titane et Carbone).

On réalise ainsi plusieurs tubes ayant une longueur de 300 mm. On mesure ensuite la durée de combustion de chaque  
20 tube chargé de composition retard.

Le tableau ci-dessous liste différentes compositions qui ont été réalisées et dont on a mesuré la vitesse de combustion. Les pourcentages qui sont donnés sont relatifs à  
25 la masse totale de la composition.

	Tungstène W (%)	Aluminium Al (%)	Tetraoxyde de trifer Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%)	Perchlorate de potassium KClO <sub>4</sub> (%)	Vitesse de combustion (mm/s)
Exemple 1	39	/	50	11	4,44
Exemple 2	31	8	50	11	4,35
Exemple 3	25	14	50	11	4,17
Exemple 4	25	8	56	11	3,45

On remarque que l'augmentation relative de la masse de tétraoxyde de trifer permet de réduire la vitesse de combustion (exemple 4).

En confinement sous gaine, l'aluminium diminue la vitesse  
5 de combustion du retard.

D'autres essais ont permis de vérifier que, si le Perchlorate de potassium était omis, l'initiation du retard ne pouvait pas se faire avec la composition d'allumage choisie (Titane / carbone). Mais d'autres compositions  
10 d'allumage pourraient être envisagées.

Une autre série d'essais a été réalisée avec d'autres compositions dans lesquelles on a fait varier le taux d'aluminium.

15 Ces essais ont été réalisés dans une configuration d'allumage de la composition sur une gouttière, donc sans le confinement assuré par un cordeau.

Les résultats sont synthétisés dans le tableau suivant :

	Tungstène W (%)	Aluminium Al (%)	Tetraoxyde de trifer Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%)	Perchlorate de potassium KClO <sub>4</sub> (%)	Vitesse de combustion (mm/s)
Exemple 5	38	1	50	11	0,87
Exemple 6	35	4	50	11	1,01

20

On remarque l'effet accélérateur de la combustion assuré par l'aluminium dans cette configuration de combustion non confinée.

Ces dernières compositions pourraient également être  
25 mises en forme sous gaine d'étain. Les vitesses de combustion seraient alors plus fortes (de l'ordre de 3,5 mm/s à 4,5 mm/s pour une gaine d'étain de diamètre externe 3,1 mm).

## REVENDEICATIONS

1- Composition retard pyrotechnique comprenant au moins un oxydant et au moins un réducteur, composition  
5 **caractérisée en ce qu'**elle comporte du tungstène comme premier réducteur, un premier oxydant constitué par le tetraoxyde de trifer et un deuxième oxydant ayant une teneur en oxygène supérieure à celle du premier oxydant.

2- Composition retard pyrotechnique selon la  
10 revendication 1, caractérisé en ce que le deuxième oxydant est choisi parmi les oxydants suivants : Perchlorate de Potassium, Peroxyde de Baryum, Oxyde de Bismuth, Pentoxyde de Diode .

3- Composition retard pyrotechnique selon une des  
15 revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'elle comporte un deuxième réducteur constitué par l'aluminium.

4- Composition retard pyrotechnique selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'elle comprend : de 20% à 60% en masse de tungstène et de 30% à 70% en masse de  
20 tetraoxyde de trifer.

5- Composition retard pyrotechnique selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'elle comprend :

20% à 60% en masse de tungstène,  
30% à 70% en masse de tetraoxyde de trifer,  
25 1% à 30% en masse de perchlorate de potassium,  
0% à 14% en masse d'aluminium.

6- Composition retard pyrotechnique selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'elle comprend :

30% à 40% en masse de tungstène,  
30 45% à 55% en masse de tetraoxyde de trifer,  
5% à 15% en masse de perchlorate de potassium,  
0% à 14% en masse d'aluminium.

7- Composition retard pyrotechnique selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'elle comprend :

39% en masse de tungstène,  
50% en masse de tetraoxyde de trifer,  
11% en masse de perchlorate de potassium.

8- Composition retard pyrotechnique selon la  
5 revendication 6, caractérisé en ce qu'elle comprend :

31% en masse de tungstène,  
8% en masse d'aluminium,  
50% en masse de tetraoxyde de trifer,  
11% en masse de perchlorate de potassium.

10 9- Composition retard pyrotechnique selon la  
revendication 6, caractérisé en ce qu'elle comprend :

25% en masse de tungstène,  
14% en masse d'aluminium,  
50% en masse de tetraoxyde de trifer,  
15 11% en masse de perchlorate de potassium.

10- Composition retard pyrotechnique selon la  
revendication 6, caractérisé en ce qu'elle comprend :

25% en masse de tungstène,  
8% en masse d'aluminium,  
20 56% en masse de tetraoxyde de trifer,  
11% en masse de perchlorate de potassium.

11- Composition retard pyrotechnique selon la  
revendication 6, caractérisé en ce qu'elle comprend :

38% en masse de tungstène,  
25 1% en masse d'aluminium,  
50% en masse de tetraoxyde de trifer,  
11% en masse de perchlorate de potassium.

12- Composition retard pyrotechnique selon la  
revendication 6, caractérisé en ce qu'elle comprend :

30 35% en masse de tungstène,  
4% en masse d'aluminium,  
50% en masse de tetraoxyde de trifer,  
11% en masse de perchlorate de potassium.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 851658  
FR 1800062

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	WO 2017/084916 A2 (RHEINMETALL WAFFE MUNITION GMBH [DE]) 26 mai 2017 (2017-05-26) * revendications 1, 2; tableau 1 * -----	1-12	C06B33/12 C06C5/04
A,D	FR 2 706 449 A1 (GIAT IND SA [FR]) 23 décembre 1994 (1994-12-23) * revendication 1 * -----	1-12	
A	US 2005/109230 A1 (FALQUETE MARCO A [BR]) 26 mai 2005 (2005-05-26) * alinéa [0002]; tableau 1 * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C06B C06C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 octobre 2018		Kappen, Sascha	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1800062 FA 851658**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **03-10-2018**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2017084916 A2	26-05-2017	AU 2016357941 A1	10-05-2018
		CA 3002893 A1	26-05-2017
		DE 102015014821 A1	18-05-2017
		EP 3377462 A2	26-09-2018
		SG 11201802949U A	28-06-2018
		WO 2017084916 A2	26-05-2017
		-----	
FR 2706449 A1	23-12-1994	AT 148684 T	15-02-1997
		DE 69401683 D1	20-03-1997
		DE 69401683 T2	05-06-1997
		EP 0630876 A1	28-12-1994
		ES 2098878 T3	01-05-1997
		FR 2706449 A1	23-12-1994
-----			
US 2005109230 A1	26-05-2005	AP 1838 A	07-04-2008
		AR 045772 A1	09-11-2005
		AT 407105 T	15-09-2008
		AU 2004274048 A1	31-03-2005
		BR 0303546 A	10-05-2005
		CA 2538734 A1	31-03-2005
		CN 1852875 A	25-10-2006
		CO 5630033 A1	28-04-2006
		EA 200600583 A1	25-08-2006
		EC SP045304 A	26-11-2004
		EP 1663913 A1	07-06-2006
		ES 2313045 T3	01-03-2009
		JP 2007505807 A	15-03-2007
		KR 20060035800 A	26-04-2006
		MX PA06001056 A	17-03-2006
		NZ 580211 A	24-12-2010
		PA 8612701 A1	28-03-2005
		PE 02722005 A1	28-04-2005
		PT 1663913 E	16-12-2008
		RS 20060181 A	31-12-2007
		UA 83253 C2	25-06-2008
		US 2005109230 A1	26-05-2005
		WO 2005028401 A1	31-03-2005
ZA 200601486 B	30-05-2007		
-----			