

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
07.06.89

(51) Int. Cl.⁴ : **C 06 B 41/00, C 06 C 7/00**

(21) Numéro de dépôt : **84402506.4**

(22) Date de dépôt : **06.12.84**

(54) Composition d'initiation sensible à la percussion et procédé de préparation.

(43) Date de publication de la demande :
11.06.86 Bulletin 86/24

(45) Mention de la délivrance du brevet :
07.06.89 Bulletin 89/23

(84) Etats contractants désignés :
DE GB

(56) Documents cités :
FR--A-- 561 612
GB--A-- 346 092
GB--A-- 384 608
GB--A-- 393 449
CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 87, no. 20, 14 novembre
1977, page 124, no. 154288h, Columbus, Ohio, US;
W.H. GILLIGAN et al.: "Synthesis of mercuric 5-
nitrotetrazole"

(73) Titulaire : **ETAT-FRANCAIS** représenté par le **DELE-**
GUE GENERAL POUR L'ARMEMENT (DPAG)
Bureau des Brevets et Inventions de la Délégation
Générale pour l'Armement 26, Boulevard Victor
F-75996 Paris Armées (FR)

(72) Inventeur : **Duguet, Jean**
9, rue Carnot
F-65000 Tarbes (FR)

EP 0 183 884 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

Le secteur technique de la présente invention est celui des compositions d'initiation sensibles à la percussion destinées par exemple à équiper les têtes de fusées percutantes.

Les têtes de fusées percutantes destinées à assurer l'initiation de relais déflagrants ou détonants à retard ou instantanés comportent une composition d'initiation ou amorce, sensible à la pénétration d'une
5 pointe de percuteur à extrémité plus ou moins acérée. Sous l'effet de cette percussion, cette composition se décompose en détonant ou en déflagrant très vivement suivant la nature de l'explosif utilisé.

Les compositions d'initiation existent sous des formes voisines et appartiennent à deux familles distinctes ; une première famille qui ne possède pas de pouvoir d'amorçage et sert donc soit à initier un retard ou une composition à effet spécial, soit à amorcer la détonation à condition d'adjoindre à sa suite
10 un élément d'amorçage constitué généralement d'azoture de plomb ; la seconde famille a un pouvoir d'amorçage suffisant pour amorcer directement la détonation d'un relais sans nécessiter une composition intermédiaire.

A la première famille appartiennent les compositions à base de styphnate de plomb basique dite « NOL 130 » aux USA, de dinitrorésorcinate de plomb dite « L mixture » ou RD 1651 en GRANDE-
15 BRETAGNE ou de thiocyanate de plomb en FRANCE.

A la deuxième famille appartiennent les compositions à base d'explosifs primaires tels l'azoture de plomb avec addition de tétrazène, surtout utilisés en France.

Dans tous les cas ces compositions, par ailleurs très sensibles, présentent l'inconvénient de ne pas supporter le stockage à température moyenne, supérieure à 75 °C, pendant des durées supérieures à
20 quelques jours et de ne pas supporter non plus les pointes de température, de l'ordre de 100 à 120 °C, pendant des durées supérieures à quelques heures, conditions qui se rencontrent fréquemment dans les lieux de stockage ou d'utilisation des munitions équipées de ces amorces.

A titre indicatif, on citera les brevets américains 3 634 155, français 2 386 505 qui décrivent des compositions classiques d'amorçage.

Le brevet français 2 309 493 décrit principalement un procédé d'enrobage des explosifs primaires et évoque de façon générale la possibilité de préparer des amorces à partir du chlorotétrazolate de cuivre, d'oxydants et de réducteurs. Toutefois, il s'agit avant tout de faciliter la manipulation d'explosifs
25 primaires par enrobage de ceux-ci à l'aide d'un liant ; de plus, aucune composition d'amorçage n'est proposée.

Le brevet GB-A-384 608 concerne surtout un procédé de préparation de nitrotétrazole permettant de le rendre utilisable dans des compositions d'amorçage. On donne un tableau de comparaison des charges limites de mise en détonation du tétyl et il est précisé que ces explosifs primaires sont stables dans les conditions usuelles de stockage. On indique également que la charge limite du fulminate de mercure ou du trinitrorésorcinate de plomb est très réduite par addition d'un pourcentage de
35 nitrotétrazole de 10 ou 20 %. On évoque l'utilisation de nitrotétrazole dans des amorces à percussion et on prévoit l'addition de donneurs d'oxygène, de substances combustibles et d'agents de friction pour augmenter l'effet terminal et diminuer l'effet brisant. L'addition de ces substances oxydantes ou autres, aux yeux de l'homme de l'art, n'est faite que dans le but d'éviter l'utilisation d'agents sensibilisateurs à base d'explosif, c'est-à-dire, sans le nommer, le tétrazène dans le cas d'amorçage à percussion par
40 écrasement. Aucune composition d'initiation n'est décrite ; en particulier, il n'est pas prévu de combiner les nitrotétrazoles à une composition oxydo-réductrice.

On caractérise les compositions d'initiation de la détonation par leur sensibilité à la percussion, par leur stabilité à la chaleur et par leur pouvoir d'amorçage d'un explosif secondaire. Les compositions classiques à base de tétrazène ont une bonne sensibilité et un bon pouvoir d'amorçage mais présentent
45 l'inconvénient d'une altération de ces propriétés sous l'action de la température. Les compositions classiques à base de thiocyanate de plomb ont une bonne sensibilité qui n'est pas altérée par la température mais elles ne possèdent pas de pouvoir d'amorçage ; elles nécessitent l'introduction dans la chaîne pyrotechnique d'un élément généralement constitué d'azoture de plomb.

Le but de la présente invention est de fournir une composition d'initiation très sensible à la
50 percussion, au moins aussi sensible que les compositions classiques citées précédemment, mais dont les propriétés sont conservées dans les conditions d'environnement sévères.

L'invention a donc pour objet une composition d'initiation douée d'une stabilité thermique élevée sensible à la percussion et comportant un explosif primaire et un additif de sensibilisation, caractérisée en ce qu'elle comprend 40 à 95 % en masse d'un explosif à cycle tétrazolique, 2,5 à 40 % en masse d'un
55 oxydant et 2,5 à 40 % en masse d'un réducteur.

L'explosif primaire peut être représenté par le 5-nitrotétrazole, le sel de mercure ou d'argent du 5-nitrotétrazole, l'azototétrazole d'argent ou de plomb neutre ou basique, les tétrazoles halogénés et leurs sels, ou un mélange de ceux-ci.

L'oxydant peut être représenté par le chlorate ou le perchlorate de potassium, de strontium ou de
60 baryum, le bioxyde de plomb ou de manganèse, le permanganate de potassium, le bichromate de sodium ou de potassium ou un mélange de ceux-ci, et le réducteur par le sulfure d'antimoine, le thiocyanate de plomb, le titane, le zirconium, le bore ou un mélange de ceux-ci.

- Avantageusement, la composition d'initiation selon l'invention peut comprendre :
- 40 à 80 % en masse de sel de mercure du 5-nitrotétrazole,
 - 10 à 35 % en masse de chlorate de potassium,
 - 5 à 18 % en masse de thiocyanate de plomb,
 - 3 à 12 % en masse de sulfure d'antimoine.
- 5 Un résultat procuré par la composition selon l'invention réside dans le fait que celle-ci présente d'excellentes propriétés de thermostabilité tout en conservant sa sensibilité à l'initiation même après un long séjour dans un environnement sévère.
- Un autre résultat réside dans le fait que l'amorce selon l'invention génère de manière prépondérante
- 10 une onde de choc apte à amorcer la charge d'un projectile, tel un obus explosif muni de sa fusée percutante, un obus à charge creuse, etc.
- La préparation d'une composition d'initiation selon l'invention ne présente pas de difficultés particulières. On utilise les composés tels que disponibles dans le commerce. L'explosif primaire se présente sous forme d'une poudre fine que l'on préfère tamiser à 0,2 mm environ. A titre indicatif on peut
- 15 s'y prendre de la manière suivante :
- on introduit dans un mélangeur rotatif destiné aux compositions pyrotechniques et comportant les dispositifs de sécurité nécessaires, successivement les ingrédients suivants préalablement séchés et tamisés sans que cet ordre soit impératif : explosif primaire puis le réducteur et enfin l'oxydant.
- Après homogénéisation convenable, on introduit par un procédé manuel ou mécanique, unitaire ou
- 20 multiple, une charge déterminée du mélange obtenu dans des alvéoles de détonateurs miniatures en acier inoxydable de diamètre interne de 3,8 mm environ, puis on place un disque d'obturation en papier ou en fibre plastique et on comprime chaque charge avec une force d'environ 300 daN.
- Les détonateurs ainsi confectionnés peuvent être initiés par percussion à travers le disque d'obturation à l'aide d'une pointe en acier d'extrémité tronconique.
- 25 Les exemples suivants permettent d'illustrer la composition selon l'invention.

Exemple 1

- 30 On réalise selon le mode enseigné ci-dessus une première série d'initiateurs conformes à l'invention ayant la composition suivante :
- 75 % en masse de sel de mercure du 5-nitrotétrazole,
 - 14 % en masse de chlorate de potassium,
 - 7 % en masse de thiocyanate de plomb,
 - 35 4 % en masse de sulfure d'antimoine.
- On réalise de la même manière une autre série d'initiateurs classiques renfermant une composition d'initiation à 95 % en masse d'azoture de plomb et 5 % de tétrazène.
- Ces deux séries d'initiateurs sont soumis aux trois épreuves suivantes :
- 1) stockage ordinaire à température ambiante à 20 °C environ pendant 15 jours ;
 - 40 2) stockage isotherme à 75 °C pendant 15 jours ;
 - 3) épreuves de 10 cycles climatiques de 36 heures comportant 12 heures à + 74 °C, montée en 2 heures à + 100 °C et séjour de 4 heures à cette température, descente en 1 heure à — 54 °C et séjour de 14 heures à cette température puis remontée en 3 heures à + 74 °C.
- On teste ensuite les six groupes d'initiateurs au tir sur un mouton de chute avec initiation par un
- 45 percuteur tronconique propulsé par une bille de 3,2 g tombant d'une hauteur variable selon la méthode séquentielle de Bruceton permettant de déterminer la sensibilité à la percussion. De plus, l'appareillage comporte une embase permettant l'estimation du pouvoir d'amorçage par mise en détonation, derrière une barrière variable d'aluminium, d'une charge de 50 mg de pentrite dont le régime est vérifié par le percement ou le non-percement d'une plaque témoin d'acier de 2 mm d'épaisseur.
- 50 Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous en hauteur de chute avec une probabilité d'explosion de 0,5 pour la sensibilité, et en épaisseur limite de barrière d'aluminium pour le pouvoir d'amorçage par rapport à la pentrite.

55 (Voir Tableau p. 4)

60

65

5		Amorce selon l'invention		Amorce classique	
		Sensibilité (hauteur mm)	Pouvoir d'amorçage (épaisseur en mm)	Sensibilité (hauteur mm)	Pouvoir d'amorçage (épaisseur en mm)
10	: Stockage ordinaire	135	1,0	150	0,6
	: Stockage à : 75°C/15 J	146	0,6	600	0,4
15	: 10 cycles clima- : tiques	145	0,8	250	0,5

20

On constate à la lecture de ce tableau que les amorces selon l'invention conservent pratiquement leurs caractéristiques de sensibilité et de puissance après chacune des épreuves, alors que les amorces classiques sont fortement dégradées surtout en sensibilité.

25

Exemple 2

On réalise selon le mode enseigné précédemment une troisième série d'initiateurs conformes à l'invention ayant la composition suivante :

- 30 50 % en masse de sel de mercure de 5-nitrotétrazole,
29 % en masse de chlorate de potassium,
14 % en masse de thiocyanate de plomb,
7 % en masse de sulfure d'antimoine.

On réalise également de la même manière comme référence une quatrième série d'initiateurs classiques de préférence renfermant :

- 35 25 % en masse de thiocyanate de plomb,
13 % en masse de sulfure d'antimoine,
52 % en masse de chlorate de potassium,
10 % en masse de pentrite (PETN).

On soumet ces deux séries d'initiateurs aux trois épreuves décrites dans l'exemple 1 ci-dessus les
40 mesures de sensibilité étant effectuées de la même manière. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant (valeur en mm) :

45	Esais après	amorces invention (série 3)	amorces classiques de référence (série 4)
	Stockage ordinaire	130	150
	Stockage à 75°C/15 j	100	220
50	10 cycles climatiques	105	450

On constate que les initiateurs selon l'invention produisent en un temps très court une déflagration semblable à celles qui sont nécessaires en tête de certaines chaînes pyrotechniques telles que celles à
55 retard court par exemple. Ils possèdent une très bonne sensibilité qui est peu modifiée après chacune des épreuves contrairement aux amorces classiques qui fournissent des résultats très dispersés.

Revendications

60

1. Composition d'initiation d'une stabilité thermique élevée à une température de l'ordre de 100 °C, sensible à la percussion pour générer une onde de choc initiant directement la charge d'un projectile, comportant un explosif primaire et un additif de sensibilisation, caractérisée en ce qu'elle comprend 40 à 95 % en masse d'un explosif à cycle tétrazolique, l'additif étant constitué par 2,5 à 40 % en masse d'un
65 oxydant et 2,5 à 40 % en masse d'un réducteur.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'explosif primaire est représenté par le 5-nitrotétrazole, le sel de mercure ou d'argent du 5-nitrotétrazole, l'azotétrazole d'argent ou de plomb neutre ou basique, les tétrazoles halogénés et leurs sels, ou un mélange de ceux-ci.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'oxydant est représenté par le chlorate ou le perchlorate de potassium ou de sodium, le nitrate de calcium, de strontium ou de baryum, le bioxyde de plomb ou de manganèse, le permanganate de sodium ou de potassium, le bichromate de sodium ou de potassium ou un mélange de ceux-ci, et le réducteur par le sulfure d'antimoine, le thiocyanate de plomb, le titane, le zirconium, le bore ou un mélange de ceux-ci.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comprend :
 40 à 80 % en masse de sel de mercure du 5-nitrotétrazole,
 10 à 35 % en masse de chlorate de potassium,
 5 à 18 % en masse de thiocyanate de plomb,
 3 à 12 % en masse de sulfure d'antimoine.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend :
 75 % en masse de sel de mercure du 5-nitrotétrazole,
 14 % en masse de chlorate de potassium,
 7 % en masse de thiocyanate de plomb,
 4 % en masse de sulfure d'antimoine.

6. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend :
 50 % en masse de sel de mercure du 5-nitrotétrazole,
 29 % en masse de chlorate de potassium,
 14 % en masse de thiocyanate de plomb,
 7 % en masse de sulfure d'antimoine.

25

Claims

1. A priming composition with an elevated thermal stability at a temperature about 100 °C, sensitive to percussion for generate a shock wave likely to prime directly the charge of a projectile, comprising a primary explosive and a sensitivity additive, wherein it comprises 40 to 95 weight percent of an explosive having a tetrazole part, the additive being represented by 2,5 to 40 weight percent of an oxidising agent and 2,5 to 40 weight percent of a reducing agent.

2. Composition of claim 1, wherein the primary explosive is represented by 5-nitrotetrazole, the mercuric or silver salt of 5-nitrotetrazole, neutral or basic silver — or lead-azotetrazole, halogenated tetrazoles and their salts, and a mixture thereof.

3. Composition of claim 1 or 2, wherein the oxidizing agent is selected from the group consisting of potassium or sodium chlorate, potassium or sodium perchlorate, calcium or strontium or barium nitrate, lead or manganese dioxide, sodium or potassium permanganate, sodium or potassium dichromate, or a mixture thereof, and wherein the reducing agent is selected from the group consisting of antimony sulfide, lead thiocyanate, titanium zirconium, boron, and a mixture thereof.

4. The composition of claim 3, comprising :
 40 to 80 weight percent of a mercuric salt of 5-nitrotetrazole,
 10 to 35 weight percent of potassium chlorate,
 5 to 18 weight percent of lead thiocyanate, and
 3 to 12 weight percent of antimony sulfide.

5. The composition of claim 4 comprising :
 75 weight percent of a mercuric salt of 5-nitrotetrazole,
 14 weight percent of potassium chlorate,
 7 weight percent of lead thiocyanate, and
 4 weight percent of antimony sulfide.

6. The composition of claim 4 comprising :
 50 weight percent of a mercuric salt of 5-nitrotetrazole,
 29 weight percent of potassium chlorate,
 14 weight percent of lead thiocyanate, and
 7 weight percent of antimony sulfide.

Patentansprüche

1. Zündsatz hoher thermischer Stabilität bei einer Temperatur von ca. 100 °C, der eine Schlagempfindlichkeit für die Erzeugung einer Stoßwelle zur unmittelbaren Zündung der Ladung eines Geschosses besitzt und aus einem Primär-Sprengstoff und einem sensibilisierenden Zusatz besteht, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Gewichtsanteil von 40 bis 95 % eines Tetrazolring-Sprengstoffes enthält, wobei der Zusatz aus einem Gewichtsanteil zwischen 2,5 und 40 % eines Oxydationsmittels und einem Gewichtsanteil zwischen 2,5 und 40 % eines Reduktionsmittels besteht.

2. Zündsatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Primär-Sprengstoff aus 5-Nitrotetrazol, aus einem Quecksilber- oder Silbersalz des 5-Nitrotetrazoles, aus neutralem oder basischem Blei- oder Silber-Azotetrazol, aus halogenhaltigen Tetrazolen und deren Salzen oder aus einer entsprechenden Mischung dieser Verbindungen besteht.

5 3. Zündsatz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxydationsmittel aus Kalium- oder Natriumchlorat oder -perchlorat, Kalzium-, Strontium- oder Baryumnitrat, Blei- oder Mangandioxid, Natrium- oder Kalium-Permanganat, Natrium- oder Kaliumdichromat oder aus einer Mischung dieser Verbindungen, und daß das Reduktionsmittel aus Antimonsulfid, Bleithiocyanat, Titan, Zirkonium, Bor oder einer entsprechenden Mischung dieser Verbindungen bzw. Körper besteht.

10 4. Zündsatz nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß er aus :
Quecksilbersalz des 5-Nitrotetrazoles in einem Gewichtsanteil von 40 bis 80 %,
Kaliumchlorat in einem Gewichtsanteil von 10 bis 35 %,
Bleithiocyanat in einem Gewichtsanteil von 5 bis 18 %,
Antimonsulfid in einem Gewichtsanteil von 3 bis 12 % besteht.

15 5. Zündsatz nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß er aus :
Quecksilbersalz des 5-Nitrotetrazoles in einem Gewichtsanteil von 75 %,
Kaliumchlorat in einem Gewichtsanteil von 14 %,
Bleithiocyanat in einem Gewichtsanteil von 7 %,
Antimonsulfid in einem Gewichtsanteil von 4 % besteht.

20 6. Zündsatz nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß er aus :
Quecksilbersalz des 5-Nitrotetrazoles in einem Gewichtsanteil von 50 %,
Kaliumchlorat in einem Gewichtsanteil von 29 %,
Bleithiocyanat in einem Gewichtsanteil von 14 %,
Antimonsulfid in einem Gewichtsanteil von 7 % besteht.

25

30

35

40

45

50

55

60

65