



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 210 881
A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 86401282.8

(51) Int. Cl.⁴: **C 06 B 25/34**
C 06 B 43/00

(22) Date de dépôt: 13.06.86

(30) Priorité: 28.06.85 FR 8509885

(43) Date de publication de la demande:
04.02.87 Bulletin 87/6

(84) Etats contractants désignés:
DE FR GB

(71) Demandeur: SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET
EXPLOSIFS
12, quai Henri IV
F-75181 Paris Cedex 04(FR)

(72) Inventeur: Becuwe, Alain
9 rue de la Fenaison
F-91540 Mennecy(FR)

(74) Mandataire: Pech, Bernard et al,
Sté nationale des poudres et explosifs 12, quai Henri IV
F-75181 Paris Cédex 04(FR)

(54) Utilisation du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole comme explosif secondaire et compositions pyrotechniques contenant du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole.

(57) L'invention concerne l'utilisation du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole (oxynitrotriazole) comme explosif secondaire.

Elle concerne également de nouvelles compositions pyrotechniques contenant du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole et notamment de nouvelles compositions explosives comme par exemple des explosifs comprimés ou des explosifs composites, de nouvelles poudres pour armes comme par exemple des poudres triple base ou des poudres composites à liant inerte, et de nouveaux propergols composites.

EP 0 210 881 A1

Utilisation du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole comme explosif
secondaire et compositions pyrotechniques contenant du 5-oxo 3-nitro
1,2,4-triazole

- 5 La présente invention est relative à un nouvel explosif secondaire et à de nouvelles compositions pyrotechniques, notamment de nouvelles compositions explosives.

Les explosifs secondaires et les compositions pyrotechniques telles
10 que les compositions explosives, les poudres pour armes, les propergols sont très couramment utilisées aussi bien dans les industries d'armement que dans le domaine civil : technique spatiale, exploitation des mines et des carrières, travaux publics, etc.

- 15 De très nombreux explosifs secondaires et compositions explosives sont connues. D'après J. QUINCHON, les poudres, propergols et explosifs, tome 1 : les explosifs, Technique et Documentation, 1982, on peut par exemple citer :

- comme explosifs secondaires le trinitrotoluène (tolite ou TNT), le
20 trinitrophénol, le trinitrotriaminobenzène (TATB), l'hexanitrostilbène (HNS), la pentrite, la nitroglycérine, l'hexogène (RDX), l'octogène (HMX), le tétryl, la nitroguanidine (NGu), le dinitroglycolurile, le tétranitroglycolurile,

- comme compositions explosives :

- 25 * les explosifs industriels comme notamment les dynamites et les explosifs nitratés,
* les compositions explosives militaires comme notamment les mélanges explosifs-cires (hexocires, octocires, etc), les

mélanges à base de tolite (hexolites, pentolites, etc) et les mélanges à liant plastique parmi lesquels on peut distinguer ceux mis en oeuvre par compression (explosifs comprimés) et ceux mis en oeuvre par coulée (explosifs composites).

Il est également connu d'utiliser les explosifs secondaires, par exemple HMX, RDX, NGu, comme charge oxydante dans les poudres pour armes ou dans les propergols.

On peut citer notamment, de façon non limitative :

- les poudres triple base pour armes nitrocellulose-nitroglycérine, nitroguanidine ou hexogène,

- les poudres composites à liant inerte pour armes qui comprennent essentiellement un liant organique (polyuréthane par exemple) et un explosif secondaire jouant le rôle de charge oxydante (hexogène par exemple),

- les propergols composites chargés par exemple à l'octogène ou au nitrate d'ammonium (cas des propergols générateurs de gaz).

Il est bien connu dans la technologie des explosifs que, pour certaines applications, il est nécessaire d'utiliser des explosifs secondaires ayant à la fois une masse volumique et une vitesse de détonation élevées.

Les explosifs secondaires satisfaisant à ces deux conditions utilisés à ce jour sont principalement la cyclotétraméthylène tétranitramine, aussi appelée octogène ou HMX, la cyclotriméthylène trinitramine, aussi appelée hexogène ou RDX.

Les caractéristiques explosives de ces produits sont connues ; les principales sont regroupées dans le tableau 1, comparativement à celles de la tolite.

TABLEAU 1

	:	:	:	:	
	:	:OCTOGENE	:HEXOGENE	: TOLITE	
	:	:	:	:	
	:	:	:	:	
5	:	Masse volumique ρ	1,91	1,82	1,65
	:	(g/cm ³)	:	:	:
	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:
	:	Vitesse de	9 100 à	8 850 à	6 960 à
	:	détonation (m/s)	$\rho = 1,91$	$\rho = 1,82$	$\rho = 1,65$
	:	:	:	8 520 à	:
	:	:	:	$\rho = 1,71$:
	:	:	:	:	:
10	:	:	:	:	:
	:	Sensibilité à	5,2	4,5 (CH)	48 % à
	:	l'impact (J)	:	5,5 (B)	50 J
	:	:	:	:	:
	:	:	:	:	:
	:	Sensibilité à la	100	113(CH)	290
	:	friction (N)	:	174 (B)	:
	:	:	:	:	:
15	:	:	:	:	:

La vitesse de détonation variant avec la masse volumique, les résultats sont accompagnés de la masse volumique correspondante.

20

La sensibilité des explosifs dépend entre autres de la variété commerciale. En ce qui concerne l'hexogène, les résultats sont donnés pour deux d'entre elles (B et CH).

25 La sensibilité à l'impact et la sensibilité à la friction sont déterminées à l'aide de l'appareillage Julius Peters, selon la méthode décrite par H.D.MALLORY (The development of impact sensitivity tests at the Explosive Research Laboratory, Bruceton, PENNSYLVANIA during the years 1941-1945 US Naval Ordnance Lab. ; White Oak, MARYLAND, 30 1956, report 4236).

Lorsque l'énergie maximale de l'appareil d'essai est atteinte, on indique le pourcentage de détonations des essais à cette énergie.

35 Comparativement à la tolite, l'octogène et l'hexogène ont l'intérêt

majeur de posséder une masse volumique et une vitesse de détonation nettement supérieures. Ces composés présentent toutefois l'inconvénient d'être très nettement plus sensibles à l'impact et à la friction que la tolite, d'où certaines difficultés ou contraintes d'utilisation.

La mise en oeuvre des explosifs secondaires dans les chargements de munitions nécessite de les présenter sous forme de compositions appropriées : il est de plus en plus rare d'utiliser directement l'explosif secondaire de base ; on le formule dans des compositions explosives variées mieux appropriées aux contraintes de l'emploi et à ses exigences opérationnelles.

Compte-tenu de la sensibilité de certaines compositions, il a fallu mettre au point des compositions explosives désensibilisées, afin de faciliter le chargement et la manutention de ces compositions.

Dans ce but on a par exemple incorporé dans les compositions un liant soit plastique et inerte, soit actif comme la tolite fondue. Toutefois, vis-à-vis de certaines agressions comme par exemple l'impact de balles, ces compositions sont encore trop vulnérables ce qui a conduit à rechercher des solutions au niveau de l'explosif secondaire lui-même en plus de l'enrobage par un liant moins sensible.

Dans ce but il est par exemple connu de substituer une partie de HMX ou RDX par le TATB dans les compositions explosives.

Le TATB et la tolite ont une faible sensibilité aux agressions extérieures (choc, frottement, élévation de température) ce qui permet de diminuer la vulnérabilité des compositions au prix cependant d'une baisse des performances.

La Demanderesse a maintenant découvert que, de façon inattendue, le 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole (couramment appelé oxynitrotriazole) présente des propriétés intéressantes qui permettent de l'utiliser

comme explosif secondaire en lieu et place de l'octogène ou de l'hexogène, tout en ayant une sensibilité aussi faible que celle de la tolite.

5 Ces propriétés intéressantes sont les suivantes :

masse volumique (ρ) : $1,91 \text{ g/cm}^3$

vitesse de détonation : 7770 m/s à $\rho = 1,71 \text{ g/cm}^3$

sensibilité à l'impact : 22 J

sensibilité à la friction : 7% à 353 N .

10

La vitesse de détonation calculée à $\rho = 1,91 \text{ g/cm}^3$ est de $8\,590 \text{ m/s}$.

Les méthodes utilisées sont les mêmes que celles utilisées pour obtenir les résultats présentés au tableau 1.

15

L'oxynitrotriazole présente l'énorme avantage de posséder des performances explosives voisines de celles de l'hexogène compte tenu de sa masse volumique élevée sans avoir la sensibilité de l'hexogène ou de l'octogène (se reporter au tableau 1).

20

La substitution de tout ou partie de l'hexogène par l'oxynitrotriazole permet de diminuer la vulnérabilité des compositions explosives tout en conservant pratiquement le même niveau de performances. La substitution d'une partie de l'octogène par l'oxynitrotriazole per-

25

met, tout en conservant un niveau satisfaisant de performances, de diminuer la vulnérabilité des compositions explosives pour répondre à un besoin des utilisateurs, besoin auquel le chargement avec l'octogène seul ne permettait pas de répondre.

30

Ces résultats inattendus procurent un progrès technique considérable dans le domaine des compositions explosives.

35

Il a également été découvert que l'oxynitrotriazole pouvait être utilisé comme charge oxydante en lieu et place des substances explosives habituellement utilisées dans les poudres pour armes comme par exemple les poudres triple base et les poudres composites ainsi que

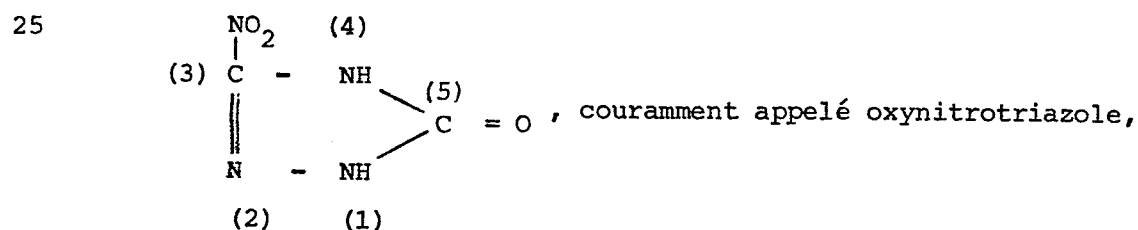
dans les propergols composites.

De façon inattendue, l'utilisation de l'oxynitrotriazole dans les poudres pour armes entraîne, comparativement à l'utilisation des poudres actuellement connues, une baisse de la température de flamme, donc une baisse de l'érosion du canon de l'arme, ce qui est très important en pratique.

Par ailleurs, l'utilisation de l'oxynitrotriazole en remplacement du nitrate d'ammonium dans les propergols composites générateurs de gaz présente plusieurs avantages dont le plus important est le fait que l'oxynitrotriazole est nettement moins hygroscopique que le nitrate d'ammonium.

La présente invention a donc pour objet l'utilisation du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole comme explosif secondaire. Elle a également pour objet de fournir de nouvelles compositions pyrotechniques, et notamment de nouvelles compositions explosives, caractérisées en ce qu'elles contiennent du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole. Parmi ces nouvelles compositions pyrotechniques on peut également mentionner de nouvelles poudres pour armes et de nouveaux propergols.

Le 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole, composé de formule



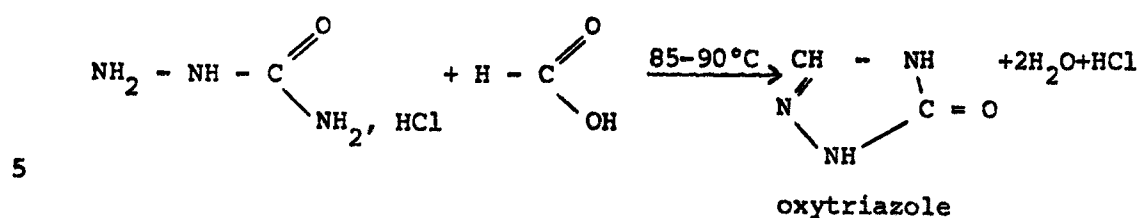
est également parfois appelé oxonitrotriazole ou nitrotriazolone.

L'oxynitrotriazole est par exemple obtenu en 2 étapes à partir de deux matières premières courantes : le chlorhydrate de semicarbazide et l'acide formique.

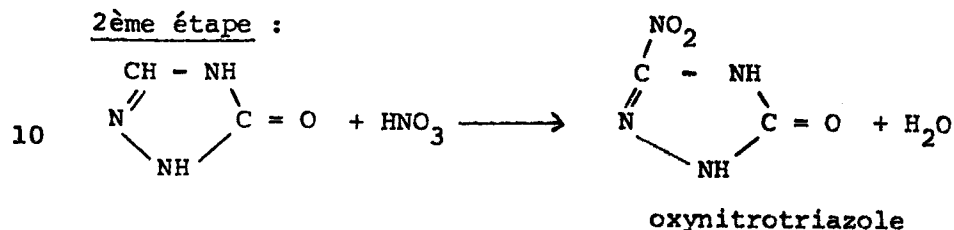
35

Le schéma réactionnel de ce procédé est le suivant :

1ère étape :



2ème étape :



15 Lors de la 1ère étape, la réaction du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acide formique en milieu aqueux pendant quelques heures à 85-90°C permet de former, puis d'isoler avec un rendement de l'ordre de 80 %, le 5-oxo 1,2,4-triazole (couramment appelé oxytriazole).

20 La 2ème étape consiste à nitrer l'oxytriazole ainsi obtenu, par exemple par l'acide nitrique à 98 %, à la température ambiante, pendant quelques heures. L'oxynitrotriazole est isolé du milieu selon une technique classique bien connue de l'homme de métier, avec un rendement global, pour l'ensemble des 2 étapes, voisin de 65%.

25 L'oxynitrotriazole possède une vitesse de détonation proche de celle de l'hexogène et les sensibilités à l'impact et à la friction sont très nettement inférieures à celles de l'octogène et de l'hexogène, les sensibilités obtenues pour l'oxynitrotriazole étant voisines de celles obtenues pour la tolite.

30 L'oxynitrotriazole possède également d'autres caractéristiques intéressantes rendant intéressant et particulièrement avantageux son emploi comme explosif secondaire :

35 - Il se décompose sans fondre vers 270°C (par analyse thermique

différentielle on constate une décomposition de 268 à 286°C avec un maximum à 279°C). Cette température est relativement élevée (l'hexogène par exemple se décompose entre 160 et 200°C).

5

- Il a une masse volumique élevée : $\rho = 1,91 \text{ g/cm}^3$

- Il possède une stabilité sous vide intéressante ; l'épreuve consistant à chauffer le produit sous vide à température donnée et à mesurer le volume de gaz émis en fonction du temps donne le résultat suivant :

100°C : 1,4 cm³/g en 193 H
130°C : 1,5 cm³/g en 193 H
15 150°C : 1,7 cm³/g en 193 H

- La chaleur de formation H_f est de - 828 J/g soit - 107,7 kJ/mol.

- Il est notamment compatible avec l'octogène et les liants habituels des explosifs à liant plastique, des poudres et propergols composites.

Des essais de cristallisation, notamment dans l'eau sous agitation lente (cristaux réguliers, presque sphériques de diamètre moyen de l'ordre de 100 à 150 μm) et dans l'eau sous agitation mais avec refroidissement programmé jusqu'à 0°C, ont montré la possibilité d'obtenir des cristaux suffisamment gros pour être utilisés facilement dans les formulations.

En plus de son utilisation comme explosif secondaire à l'état de produit pur, l'oxynitrotriazole peut être utilisé dans les compositions pyrotechniques et notamment les compositions explosives.

Il peut également être utilisé comme explosif secondaire en mélange avec un composé dans lequel il est pratiquement insoluble et permettant le chargement à l'état fondu (utilisation avec de la tolite fondue par exemple).

On peut également utiliser l'oxynitrotriazole comme explosif secondaire en mélange avec des cires ou plus généralement avec des matières plastiques permettant le chargement par compression.

- 5 On peut aussi utiliser l'oxynitrotriazole comme charge oxydante dans les poudres pour armes, notamment les poudres triple base et les poudres composites ainsi que dans les propergols composites.

10 Les nouvelles compositions explosives selon l'invention sont caractérisées en ce qu'elles contiennent du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole. Elles sont obtenues selon les procédés classiques et bien connus de l'homme de métier en substituant tout ou partie des explosifs secondaires habituellement utilisés par l'oxynitrotriazole.

- 15 Selon une première variante préférée, les compositions explosives sont des compositions explosives à liant plastique mises en oeuvre par compression. De telles compositions sont réalisées selon les procédés classiques et bien connus de l'homme de métier d'obtention des compositions explosives à liant plastique mises en oeuvre par
20 compression. On peut par exemple citer ceux décrits dans les brevets français 1 602 614 et 1 469 198. La matière de base est constituée par des granulés dans lesquels les cristaux d'explosifs sont enrobés d'une matière plastique. Ces granulés sont le plus souvent obtenus selon un procédé d'enrobage à sec, l'oxynitrotriazole étant soluble
25 dans l'eau. Ils sont ensuite comprimés sous pression élevée (de l'ordre de 10^8 Pa), après réchauffement de la poudre à mouler dans le cas des liants thermoplastiques, à la température ambiante dans le cas de liants thermodurcissables (par exemple les liants polyesters).

- 30 Parmi les compositions explosives selon cette première variante préférée de l'invention on peut distinguer celles ne contenant pas d'autre explosif secondaire que le 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole et celles qui, au contraire, contiennent au moins un autre explosif secondaire que le 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole comme par exemple HMX,
35 RDX, TATB, HNS ou PETN. Parmi ces dernières compositions explosives,

on préfère celles contenant au moins un explosif secondaire choisi dans le groupe formé par l'octogène et l'hexogène.

5 Parmi les compositions explosives à liant plastique mises en oeuvre par compression selon l'invention, on préfère celles dont le liant plastique est choisi dans le groupe constitué par les liants fluorés, les liants polyuréthannes et les liants polyesters. Bien entendu les autres liants habituellement utilisés dans les compositions explosives à liant plastique mises en oeuvre par compression conviennent
10 également. On peut par exemple citer les liants à base de copolymères butadiène-styrène.

Selon une deuxième variante préférée, les compositions explosives sont des compositions explosives à liant plastique mises en oeuvre
15 par coulée. De telles compositions sont réalisées selon les procédés classiques et bien connus de l'homme de métier d'obtention de compositions explosives mises en oeuvre par coulée. On peut citer par exemple ceux décrits dans les brevets français 2 124 038, 2 225 979 et 2 086 881.

20 De façon générale, pour préparer ces compositions explosives à liant plastique mises en oeuvre par coulée, on mélange tout d'abord, l' (ou les) explosif secondaire et une résine polymérisable liquide puis on coule la pâte obtenue dans un moule. On fait ensuite polymériser la
25 pâte. Selon le choix et le réglage des agents de réticulation, des catalyseurs, des mouillants, on obtient des compositions explosives moulées de caractéristiques variées.

Parmi les compositions explosives selon cette deuxième variante
30 préférée, on peut distinguer celles ne contenant pas d'autre explosif secondaire que le 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole et celles qui, au contraire, contiennent au moins un autre explosif secondaire que le 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole, de préférence choisie dans le groupe formé par l'octogène et l'hexogène.

Parmi les compositions explosives à liant plastique mises en oeuvre par coulée selon l'invention, on préfère celles dont le liant plastique est un liant polyuréthane, la teneur pondérale du liant dans la composition explosive étant comprise entre 12 et 20 %. Bien entendu, 5 les autres liants habituellement utilisés dans les compositions explosives à liant plastique mises en oeuvre par coulée conviennent également. On peut par exemple citer les liants silicones et les liants polyesters, notamment ceux obtenus par réaction d'un époxyde avec un polybutadiène carboxytéléchélique (PBCT).

10 Selon une troisième variante préférée de l'invention, les compositions explosives sont des mélanges à base de tolite. Ces mélanges, mis en oeuvre par coulée, sont réalisés selon les procédés classiques d'obtention des mélanges à base de tolite actuellement connus comme 15 les hexolites, pentolites ou octolites en remplaçant tout ou partie de l'explosif secondaire habituellement associé à la tolite (à savoir l'hexogène, la pentrite ou l'octogène) par l'oxynitrotriazole.

Ces mélanges, au dessus de 80°C, sont constitués par des suspensions 20 de grains d'oxynitrotriazole dans la tolite fondue. On peut par exemple les obtenir par mélange direct de l'oxynitrotriazole dans de la tolite fondue.

De façon préférée, la teneur pondérale de l'oxynitrotriazole dans ces 25 mélanges est comprise entre 50 et 90%.

Les nouvelles poudres pour armes selon l'invention sont caractérisées en ce qu'elles contiennent du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole. Elles sont obtenues selon les procédés classiques et bien connus de l'homme de 30 métier en substituant tout ou partie des explosifs secondaires habituellement utilisés comme charge oxydante dans les poudres par du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole.

Selon une première variante préférée, les poudres pour armes sont des 35 poudres triple base dont les 3 bases sont la nitrocellulose, la

nitroglycérine et l'oxynitrotriazole. Les teneurs en nitrocellulose et nitroglycérine sont celles habituellement présentes dans les poudres triple base les contenant, comme par exemple dans les poudres triple base nitrocellulose-nitroglycérine-nitroguanidine, les teneurs en oxynitrotriazole étant voisines de celles habituellement présentes en nitroguanidine.

A titre d'exemple on peut citer les poudres triple base suivantes :

- nitrocellulose (20%) nitroglycérine (20%) oxynitrotriazole (60%)
- 10 - nitrocellulose (22%) nitroglycérine (28%) oxynitrotriazole (50%)
- nitrocellulose (30 %) nitroglycérine (30 %) oxynitrotriazole (40 %)

Ces poudres triple base peuvent contenir les additifs classiquement utilisés à savoir notamment des stabilisants (2-nitrodiphénylamine par exemple), des plastifiants, et des antilueurs.

Elles sont obtenues par exemple, selon un procédé à solvants, classique pour les formulations de poudre triple base.

20 Selon une deuxième variante préférée, les poudres pour armes sont des poudres composites à liant inerte. Elles sont principalement constituées par une résine synthétique et par une ou plusieurs substances explosives jouant le rôle de charge oxydante.

25 Parmi les poudres pour armes selon cette deuxième variante préférée on peut distinguer celles ne contenant pas d'autre explosif secondaire que le 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole et celles qui, au contraire, contiennent au moins un autre explosif secondaire que le 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole, de préférence choisi dans le groupe constitué par l'hexogène, l'octogène et la pentrite.

A titre d'exemples d'autres charges oxydantes pouvant être associées à l'oxynitrotriazole dans les poudres pour armes selon cette deuxième variante préférée, on peut citer de façon non limitative le nitrate de triaminoguanidine, le nitrate d'ammonium, les nitrates alcalins ou alcalino-terreux.

Le liant inerte est de façon préférée un liant polyuréthane mais il peut aussi par exemple et de façon non limitative être un liant polyester. Parmi les liants polyuréthanes on préfère ceux obtenus par réaction d'un polybutadiène hydroxylé avec un diisocyanate.

5

De façon préférée le taux de liant est de l'ordre de 20% en poids. Les poudres composites selon l'invention contiennent également en général les additifs usuels connus de l'homme de métier tels que notamment des plastifiants, des agents anti-oxydant, anti-lueur,

10 anti-érosif.

Les poudres à liant inerte pour armes selon l'invention peuvent être obtenues selon les procédés classiques d'obtention de ce type de poudre, et notamment par la technique "globale" qui est très lar-
15 gement utilisée et qui a déjà été précédemment décrite pour la réalisation des compositions explosives à liant plastique mises en oeuvre par coulée.

Les nouveaux propergols composites selon l'invention sont caracté-
20 risés en ce qu'ils contiennent du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole. Ils sont obtenus selon les procédés classiques et bien connus de l'homme de métier en substituant tout ou partie des substances explosives habituellement utilisées comme charge oxydante dans les propergols par du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole. On peut les obtenir selon les
25 procédés classiques d'obtention des propergols composites et notamment par la technique "globale" dite "de coulée" qui est très largement utilisée et qui a déjà été précédemment décrite.

Ils peuvent contenir les additifs usuels connus de l'homme de métier,
30 tels que notamment des agents d'adhésion liant-charge, des anti-oxydants, des catalyseurs.

Selon une première variante préférée, les propergols composites selon l'invention sont des propergols générateurs de gaz dans lesquels
35 l'oxynitrotriazole substitue tout ou partie du nitrate d'ammonium habituellement utilisé dans ces compositions.

A titre d'exemple de tels propergols composites générateurs de gaz selon l'invention, on peut citer ceux constitués d'un liant polyuréthane chargé en oxynitrotriazole. Par exemple la teneur pondérale en liant est de l'ordre de 20 % et celle en oxynitrotriazole de l'ordre de 80 %.

Selon une deuxième variante préférée, les propergols composites selon l'invention contiennent au moins un autre explosif secondaire que l'oxynitrotriazole choisi dans le groupe constitué par l'hexogène et l'octogène, le liant étant de préférence un liant polyuréthane.

La teneur pondérale en liant est par exemple de l'ordre de 20 % et celle du total des charges de 80 % environ.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention et mettent en évidence les nombreux avantages qu'elle procure.

Exemple 1 - Synthèse de l'oxynitrotriazole

* Synthèse de l'oxytriazole (5-oxo 1,2,4-triazole)

Dans un réacteur de 500 ml équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un système de chauffage, on place 115 ml d'acide formique à 85%. On agite et on porte à 70-75°C. On introduit par portions 111,5 g de chlorhydrate de semicarbazide. On observe un dégagement d'HCl. L'introduction terminée, on chauffe le milieu réactionnel à 85-90°C pendant 6 à 8 heures. Après refroidissement, on évapore à sec. Le produit est repris par 200 ml d'eau puis à nouveau évaporé à sec ; on répète une fois cette opération puis le produit est repris par 140 ml d'eau à 90°C. Après refroidissement à 10°C le produit est filtré et lavé à l'aide d'eau glacée. Le rendement en oxytriazole est de 80%. L'oxytriazole obtenu a été identifié par IR et RMN du carbone 13. Son point de fusion est de 234°C et son analyse élémentaire donne le résultat suivant :

	:	:	:	:
	:	Théorie	:	Valeurs expérimentales
	:	:	:	:
	:	:	:	:
	:	C	:	28,24 %
	:	:	:	27,96 - 27,76 %
	:	:	:	:
5	:	H	:	3,55 %
	:	:	:	3,33 - 3,18 %
	:	:	:	:
	:	N	:	49,4 %
	:	:	:	48,67 - 49,11 %
	:	:	:	:

10 * Synthèse de l'oxynitrotriazole (5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole)

On introduit 170 g d'oxytriazole dans 750 ml d'acide nitrique à 98% en maintenant la température à 5-10°C. L'addition dure 2 heures. On agite ensuite 3 heures à température ambiante. On verse alors lentement ce bain nitrique dans 600 ml d'eau glacée et on laisse reposer une douzaine d'heures. Après filtration, essorage et séchage, on obtient 208 g d'oxynitrotriazole qui se présente sous la forme d'un solide blanc identifié par ses spectres IR, RMN et de masse. Le rendement global de l'ensemble des 2 étapes est de 64%.

20 Exemple 2 - Préparation d'un cordeau détonant à l'oxynitrotriazole

On prépare, selon la technique classique de la fabrication des cordons détonants par étirage, un cordeau détonant sous gaine de cuivre chargé en oxynitrotriazole. Après étirage ses caractéristiques sont les suivantes :

- 25 - diamètre extérieur : 4 mm,
 - densité de chargement : 1,69

La vitesse de détonation d'un tel cordeau à l'oxynitrotriazole est de 7 400 m/s.

30

Exemple 3 - Préparation d'un deuxième cordeau détonant à l'oxynitrotriazole

La même technique que celle décrite pour l'exemple 2 est utilisée ; ses caractéristiques sont les suivantes :

- 35 - diamètre extérieur : 4 mm,
 - densité de chargement : 1,71.

La vitesse de détonation de ce cordeau est de 7 770 m/s.

Exemple 4 - Composition explosive à liant plastique mise en oeuvre
par compression

- 5 Cette composition est constituée de 7% en poids du liant fluoré vendu sous le nom commercial "Kel F 800" par la Société 3M et de 93% en poids de charges. Les charges sont l'oxynitrotriazole et l'octogène dans les proportions relatives en poids 50/50. Pour réaliser cette composition on introduit le liant en solution dans l'acétate d'éthyle
- 10 dans un malaxeur avec les charges solides. Après malaxage sous pression réduite, ce qui permet d'éliminer le solvant, les granulés ainsi obtenus sont séchés sous vide puis comprimés à 110° C sous une pression de $1,5 \cdot 10^8$ Pa.
- 15 Les caractéristiques explosives de cette composition sont regroupées dans le tableau 2, comparativement à celles de 2 compositions connues contenant 7% en poids du même liant Kelf 800 et 93% en poids de charges ; pour l'une d'elles ces charges sont le TATB et l'octogène dans les proportions relatives en poids 60/40 respectivement et pour
- 20 l'autre l'octogène uniquement. On constate que la composition à l'oxynitrotriazole est moins sensible au choc et à la friction que celle au TATB alors que la vitesse de détonation est supérieure et que l'amorçabilité par onde de détonation demeure tout à fait satisfaisante.
- 25 Comparativement à la composition uniquement chargée à l'octogène, celle contenant l'oxynitrotriazole est très nettement moins sensible au choc et à la friction alors que la vitesse de détonation n'est que peu abaissée.
- 30 La sensibilité à l'impact et la sensibilité à la friction sont déterminées selon les méthodes précitées. L'amorçabilité par onde de détonation est déterminée à l'aide d'un dispositif constitué par :
- 35 1 initiateur : brin de 50 mm de cordeau à l'hexogène sous plomb de \varnothing 5 mm, charge normale. Ce cordeau est amorcé coaxialement par un détonateur n° 8 du commerce.

- 1 barrière : constituée d'un empilement de disques d'acétate de cellulose de 0,19 mm d'épaisseur
- 1 éprouvette : cylindre \varnothing 5 mm, h = 15 mm, obtenu par compression de la composition à tester.
- 5 1 cible : constituée par l'aluminium AU4G de 3 mm d'épaisseur.

Tous les éléments sont montés à l'intérieur d'un tube plastique de 5 mm de diamètre intérieur.

10

On détermine alors par la méthode connue de Bruceton l'épaisseur de barrière qui permet 50% d'amorçages positifs sur 30 essais.

15

20

25

30

35

TABLEAU 2

		7 % liant Kelf	
5	Proportions relatives des charges	50/50 oxynitrotriazole : 60/40 TATB/HMX /HMX	100% HMX
10	Sensibilité à l'impact (J)	8 % à 50 J	26,5 J
			3,6 J
	Sensibilité à la friction (N)	0 % à 353 N	13 % à 353 N
			210 N
15	Vitesse de détonation (m/s)	8 385	8 040
			8 695
20	Masse volumique (g/cm ³)	1,89	1,90
			1,89
25	Résistance mécanique à l'écrasement à 20° C (en 10 ⁵ Pa)	575	225
			/
30	Amorçabilité par onde de détonation (mm)	0,67	1,26
			1,27

Exemples 5 à 11 - Autres compositions explosives à liant plastique
mises en oeuvre par compression

Dans l'exemple 5, on réalise la même composition qu'à l'exemple 4, mais la charge est uniquement constituée d'oxynitrotriazole.

5

Dans les exemples 6 et 7 le liant est un liant polyuréthane, vendu sous le nom commercial ESTANE par la Société GOODRICH.

10 Dans les exemples 8 et 9 le liant est un liant polyamide (nylon).

Dans les exemples 10 et 11 le liant est un liant polyacétate de vinyle, vendu sous le nom commercial RHODO HV2 par la Société RHÔNE-POULENC.

15

Les compositions des exemples 5 à 11 contiennent comme charges un mélange d'octogène et d'oxynitrotriazole ; elles ont été réalisées selon le même procédé que celui de l'exemple 4.

20

Les caractéristiques explosives de la composition de l'exemple 5 sont regroupées dans le tableau 3 comparativement à celles de 2 compositions connues, l'une chargée à l'octogène, l'autre au TATB.

25

On constate que les compositions à l'oxynitrotriazole d'une part et au TATB d'autre part sont très peu sensibles au choc, à la friction et à l'onde de choc comparativement à celle de l'octogène.

30

35

TABLEAU 3

		7 % liant Kelf 800			
5	Proportions relatives des charges	100% oxynitrotriazole	100% HMX	100% TATB	
10	Sensibilité à l'impact (J)	15	3,6	0% à 100 J	
	Sensibilité à la friction (N)	0 % à 353 N	210 N	0% à 353 N	
15	Masse volumique (g/cm ³)	1,90	1,89	1,87	
20	Amorçabilité (mm)	0	1,27	0	

Le pourcentage pondéral en liant, les proportions relatives pondérales des charges et les caractéristiques explosives des compositions des exemples 6 à 11 sont regroupées dans le tableau 4.

- 5 On constate que toutes ces compositions ont une vitesse de détonation supérieure à 8 000 m/s alors que leur sensibilité est relativement faible.

10

15

20

25

30

35

TABLEAU 4

5	Liant : nature	Polyuréthane	POLYAMIDE	POLYACETATE DE VINYLE
	pourcentage	4	7	4
10				
	Proportions relatives Oxynitrotriazole/HMX	50/50	60/40	40/60
15				
	Sensibilité à l'impact (J)	13,6	21,6	8,5
20				
	Sensibilité à la friction (N)	43 % à 353 N	16 % à 353 N	296 à 353 N
25				
	Vitesse de détonation (m/s)	8 311	8 111	8 483
	Masse volumique (g/cm ³)	1,821	1,796	1,828
30				
	Résistance mécanique à l'écrasement à 20°C (en 10 ³ Pa)	134	105	674

Exemples 12 et 13 - Compositions explosives à liant plastique mises en
oeuvre par coulée

5 Ces compositions sont constituées de 19,4 % en poids d'un liant poly-
uréthane obtenu par réaction du polyester hydroxylé vendu sous le nom
commercial T1271 par la Société ISEL avec l'isophorone diisocyanate
(IPDI) et de 80,6 % en poids de charges. Les charges sont l'oxyni-
trotriazole et l'octogène dans les proportions relatives en poids
44/56 respectivement pour l'exemple 12 et 58/42 respectivement pour
10 l'exemple 13. Pour réaliser ces compositions, on introduit successive-
ment, avec malaxage intermédiaire sous pression réduite, le polyester
hydroxylé, les charges et l'isocyanate. La pâte obtenue est coulée
dans des moules puis ensuite polymérisée par cuisson à 40° C pendant 8
jours.

15 Les caractéristiques explosives de ces compositions sont regroupées
dans le tableau 5, comparativement à celles de 2 compositions connues
contenant 19,4 % en poids du même liant et 80,6 % en poids de charges.
Pour l'une d'elles les charges sont le TATB et l'octogène dans les
20 proportions relatives en poids 44/56 respectivement et pour l'autre
l'octogène uniquement.

Les propriétés mécaniques des compositions sont voisines. La vitesse
de détonation des compositions contenant d'une part le TATB et d'autre
25 part l'oxynitrotriazole soit voisines et légèrement inférieures à
celle de la composition uniquement chargée en octogène.

La sensibilité à l'onde de choc (IAD) est abaissée par la substitution
d'une partie de l'octogène par le TATB ou par l'oxynitrotriazole. De
30 façon inattendue la baisse est toutefois nettement plus importante
avec l'oxynitrotriazole qu'avec le TATB.

De même, l'amorçabilité (sensibilité au détonateur BRISKA, éventuel-
lement avec relais plastic) est abaissée par la substitution d'une
35 partie de l'octogène par le TATB ou par l'oxynitrotriazole.

Ces résultats montrent que l'oxynitrotriazole peut se substituer au
TATB dans toutes ses applications comme explosif secondaire.

TABLEAU 5

Liant : nature et pourcentage	P.U. (T1271 + IPDI) (19,4 %)				
	oxynitrotriazole/ HMX 44/56	oxynitrotriazole/ HMX 58/42	oxynitrotriazole/ HMX 73/27	HMX 100 %	TATB/HMX 44/56
Charges (nature et proportions relatives)					
Masse volumique (g/cm3)	1,623	1,624	1,623	1,625	1,622
Vitesse de détonation Ø 50mm (en m/s)	7 725	7600	Arrêt de détonation	8 045	7 750
IAD (Card Gap Test)	130 < IAD < 140	120 < IAD < 130	100 < IAD < 120	160	150
S _M (en MPa) en compression	4,5	3,4	2,9	3,1	2,7
e _m (en %) en compression	18,2	18,5	19	14,1	15,1
E (en Mpa) en compression	46	37	39	37,6	37,9
Amorçabilité "BRISKA"	-	-	-	+	-
- Briska + 2g plastic	-	-	-	+	-
- Briska + 5g plastic	+	-	-	+	+
- Briska +10g plastic	+	+	-	+	+
- Briska +20g plastic	+	+	+	+	+

Exemple 14 - Poudre triple base

On a réalisé, selon un procédé à solvants, la poudre triple base de composition suivante :

- 5 nitrocellulose : 28 %
 nitroglycérine : 30 %
 oxynitrotriazole : 40 %
 2-nitrodiphénylamine (stabilisant) : 2 %
- 10 Le couple de solvant utilisé est l'acétone-éthanol dans le rapport massique 50/50 et le taux d'arrosage est de 70 % par rapport à la nitrocellulose sèche.
- Après malaxage 2h à 20° C la pâte est extrudée à travers une filière tubulaire (Diamètre extérieur $D = 3$ mm et diamètre de la broche
- 15 $d = 0,6$ mm) puis la poudre est essorée 24h à la température ambiante puis séchée 24h à 50° C.

- La poudre triple base monotubulaire obtenue ne montre pas de sensibilité particulière. Elle présente une sensibilité à la friction de
- 20 309 N, un amorçage par une étincelle électrique supérieure à 726 mJ et un amorçage aux décharges capacitatives en milieu confiné supérieur à 15,6 J.

Ses caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes :

- 25 eau : 0,047 %
 éthanol : < 0,05 %
 acétone : < 0,05 %
 masse volumique réelle (pycnomètre à gaz) : $1,640 \text{ g/cm}^3$
 (valeur théorique $1,718 \text{ g/cm}^3$)
- 30 Les dimensions de la poudre après finition sont les suivantes :
 longueur (L) : 3,87 mm ; Diamètre externe (D) : 3,31 mm ; Diamètre du trou (d) : 0,56 mm ; Epaisseur de poudre (Web) : 1,38 mm.
- Des tirs en bombe manométrique de 200 cm^3 à plusieurs densités de chargement (0,12 ; 0,15 ; 0,18 ; 0,20 et $0,23 \text{ g/cm}^3$) ont permis de
- 35 déterminer la courbe de vitesse de combustion. Celle-ci est bien régulière. On relève une vitesse de 110 mm/s à 100 MPa.

La température de flamme est faible (3600 K) comparativement à celle d'une poudre double base nitrocellulose nitroglycérine 60/40 (3900 K environ) alors que la force volumique est voisine. Elle est toutefois supérieure à celle d'une poudre triple base à la nitroguanidine (3000 K environ). La force théorique (1,15 MJ/kg) est par contre supérieure à celle d'une poudre triple base à la nitroguanidine (1,08 MJ/kg) mais légèrement inférieure à celle d'une double base (1,19 MJ/kg).

10 Exemple 15 - Poudre à liant inerte pour armes

La poudre réalisée se présente sous forme de grains cylindriques comportant 7 canaux parallèles à l'axe des grains. Elle est utilisée pour les munitions de gros calibres.

15

Sa composition centésimale en poids est la suivante :

20	liant 20 %	{	- polybutadiène hydroxylé R45M	11,31 %
			- polyéther	0,34 %
			- toluène diisocyanate	0,94 %
			- azélate de dioctyle	7,10 %
			- méthylène di (orthotertiobutyl- paraméthyl phénol)	0,12 %
			- lécithine	0,19 %
25	charges 80 %	{	- hexogène	60 %
			- oxynitrotriazole	20 %

Pour la réaliser, on homogénéise tout d'abord dans un malaxeur, à 60° C sous pression réduite, le mélange des divers ingrédients de la composition, à l'exception de l'isocyanate. On ajoute alors une partie de l'isocyanate de façon à ce que le rapport NCO/OH soit de 0,72. Après homogénéisation, on préréticule la pâte à 60° C pendant 5 jours, puis on l'introduit dans un malaxeur extrudeur. On ajoute alors le reste de l'isocyanate puis on extrude la pâte au travers d'une filière présentant la géométrie finale recherchée de la poudre.

Les brins obtenus sont ensuite chauffés à 60° C pendant 2 jours, puis découpés en grains.

Les dimensions des grains obtenus sont les suivantes :

L : 8,1 mm D : 5,4 mm d : 0,6 mm Web : 0,9 mm

5 Sa masse volumique mesurée est de 1,52 g/cm³.

Des tirs en bombe manométrique ont permis de mesurer une vitesse de combustion de 40 mm/s à 100 MPa et une force de 0,97 MJ/kg.

La température de flamme est de 2211 K.

Comparativement à la même poudre constituée du même liant, à la même teneur, mais chargée uniquement à l'hexogène (au lieu d'un mélange hexogène-oxynitrotriazole) la poudre contenant l'oxynitrotriazole selon l'invention possède une température de flamme plus faible (2211 K au lieu de 2430 K) et une concentration de gaz réducteurs tels que H₂ et CO plus faible.

15

Exemple 16 - Propergol composite

On a réalisé un propergol composite générateur de gaz constitué de 81 % en poids d'oxynitrotriazole et de 19 % en poids d'un liant polyuréthane. Les constituants de base de ce liant sont le polybutadiène hydroxylé R45M et le méthylènedicyclohexyldiisocyanate. Ce liant contient également un plastifiant (azélate de dioctyle), un antioxydant (ionol) et de la lécithine. Ce propergol composite a été réalisé selon la méthode classique dite "globale" ou de "coulée" en utilisant un rapport NCO/OH de 1.

Sa masse volumique mesurée est de 1,59 g/cm³ et ses propriétés mécaniques sont satisfaisantes. La température de flamme est 1365 K. On a réalisé la combustion au Strand-Burner de ce propergol. La vitesse de combustion (Vc) est de 1,9 mm/s à 7 MPa et les coefficients a et n de la loi Vc : aPⁿ sont a = 0,67 et n = 0,53.

30

35

Revendications

1. Utilisation du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole comme explosif secondaire.
- 5 2. Composition pyrotechnique caractérisée en ce qu'elle contient du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole.
3. Composition pyrotechnique selon la revendication 2 caractérisée en
10 ce qu'il s'agit d'une composition explosive.
4. Composition pyrotechnique selon la revendication 3 caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition explosive à liant plastique mise en oeuvre par compression.
- 15 5. Composition pyrotechnique selon la revendication 3 caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition explosive composite à liant plastique mise en oeuvre par coulée.
- 20 6. Composition pyrotechnique selon l'une quelconque des revendications 3 à 5 caractérisée en ce qu'elle ne contient pas d'autre explosif secondaire que le 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole.
7. Composition pyrotechnique selon l'une quelconque des revendications 3
25 à 5 caractérisée en ce qu'elle contient au moins un autre explosif secondaire que le 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole.
8. Composition pyrotechnique selon l'une quelconque des revendications 4 et 5 caractérisée en ce qu'elle contient au moins un explosif secondaire
30 choisi dans le groupe formé par l'octogène et l'hexogène.
9. Composition pyrotechnique selon la revendication 4 caractérisée en ce que le liant plastique est choisi dans le groupe constitué par les liants fluorés, les liants polyuréthannes et les liants polyesters.

10. Composition pyrotechnique selon la revendication 5 caractérisée en ce que le liant est un liant polyuréthane et en ce que la teneur pondérale du liant dans la composition explosive est comprise entre 12 et 20 %.

5

11. Composition pyrotechnique selon la revendication 3 caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition à base de tolite mise en oeuvre à partir de tolite fondue.

10 12. Composition pyrotechnique selon la revendication 11 caractérisée en ce que la teneur pondérale en 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole dans la composition est comprise entre 50 et 90 %.

13. Composition pyrotechnique selon la revendication 2 caractérisée
15 en ce qu'il s'agit d'une poudre pour armes.

14. Composition pyrotechnique selon la revendication 13 caractérisée en ce qu'il s'agit d'une poudre triple base dont les 3 bases sont la nitrocellulose, la nitroglycérine et le 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole.
20

15. Composition pyrotechnique selon la revendication 13 caractérisée en ce qu'il s'agit d'une poudre composite à liant inerte.

16. Composition pyrotechnique selon la revendication 15 caractérisée
25 en ce qu'elle contient au moins un explosif secondaire choisi dans le groupe constitué par l'hexogène, l'octogène et la pentrite.

17. Composition pyrotechnique selon l'une quelconque des revendications 15 et 16 caractérisée en ce que le liant inerte est un liant polyuréthane.
30

18. Composition pyrotechnique selon l'une quelconque des revendications 15 à 17 caractérisée en ce que le taux de liant est de l'ordre de 20 %.

35

19. Composition pyrotechnique selon la revendication 2 caractérisée en ce qu'il s'agit d'un propergol composite.

20. Composition pyrotechnique selon la revendication 19 caractérisée en ce qu'elle contient environ 20 % en poids d'un liant polyuréthane et environ 80 % en poids de 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole.

- 5 21. Composition pyrotechnique selon la revendication 19 caractérisée en ce qu'elle contient un liant polyuréthane et au moins un autre explosif secondaire que le 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole choisi dans le groupe formé par l'hexogène et l'octogène.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0210881

Numero de la demande

EP 86 40 1282

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	US-A-3 707 411 (GAWLICK)		C 06 B 25/34 C 06 B 43/00
A	GB-A- 185 555 (RATHSBURG)		
A	US-A-4 236 014 (LEE)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			C 06 B 43/00 C 06 B 25/34
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 25-08-1986	Examineur VAN LEEUWEN R.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & membre de la même famille, document correspondant	