

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89103961.2**

51 Int. Cl.4: **C06B 33/12 , C06C 5/00**

22 Anmeldetag: **07.03.89**

30 Priorität: **12.03.88 DE 3808366**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**20.09.89 Patentblatt 89/38**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE**

71 Anmelder: **Dynamit Nobel Aktiengesellschaft**  
**Postfach 12 61**  
**D-5210 Troisdorf(DE)**

72 Erfinder: **Faber, Günther**  
**Im Donnerschlag 32a**  
**D-5200 Siegburg(DE)**  
Erfinder: **Florin, Hans, Dr.**  
**Robert-Koch-Strasse 2**  
**D-5210 Troisdorf(DE)**  
Erfinder: **Grommes, Peter-Josef**  
**Rheindorfer Strasse 26**  
**D-5210 Troisdorf(DE)**  
Erfinder: **Röh, Peter**  
**Augustinusstrasse 2**  
**D-5210 Troisdorf(DE)**

54 **Verzögerungssätze mit langen Verzögerungszeiten.**

57 Vorliegende Erfindung behandelt Verzögerungssätze mit Verzögerungszeiten im Sekundenbereich. Diese Sätze basieren auf einem pyrotechnischen Gemisch aus pulverförmigem metallischem Wolfram, Bariumchromat und Kaliumperchlorat. Erfindungsgemäß sind in dem Gemisch zusätzlich noch enthalten entweder Bariumhexafluorosilikat oder Calciumfluorid. Die Zusätze bewirken, daß diese Sätze auch unter erschwerten Umweltbedingungen, wie z. B. sehr hohe Rotation, Vibration, Stoß, Schock und bei gleichzeitig extrem niedrigen Minustemperaturen einwandfrei durchbrennen. Die Wirkung der genannten Zusätze kann noch verbessert werden, wenn die Verzögerungssätze zusätzlich noch pyrogene Kieselsäure untergemischt enthalten.

**EP 0 332 986 A1**

## Verzögerungssätze mit langen Verzögerungszeiten

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verzögerungssätze mit Verzögerungszeiten, die im Sekundenbereich liegen und die aus einem pyrotechnischen Gemisch aus pulverförmigem metallischem Wolfram, Bariumchromat und Kaliumperchlorat aufgebaut sind.

Es ist bekannt, daß pyrotechnische Gemische aus Wolfram, Bariumchromat und Kaliumperchlorat in 5 Verzögerungssätzen mit langen Verzögerungszeiten eingesetzt werden. Je nach Zusammensetzung und Korngröße des Wolframs können damit Verzögerungszeiten zwischen 0,1 und 2 s/mm Satzhöhe erzielt werden (vgl. Ellern "Military and Civilian Pyrotechnics" 1968, Seiten 201 bis 203).

Solche bekannten Verzögerungssätze erfüllen jedoch schon bei Verzögerungszeiten über 0,8 s/mm Satzhöhe nicht mehr alle Bedingungen, die heute an solche Sätze gestellt werden. Diese Sätze brennen 10 beispielsweise nicht mehr einwandfrei ab, wenn sie Temperaturen von - 50 °C ausgesetzt sind oder wenn sie einer mechanischen Belastung wie Vibration, Stoß, Schock oder Rotation unterworfen werden. Bei diesen Bedingungen erhält man einen hohen Anteil an Zündversagern.

Es bestand deshalb die Aufgabe, die bekannten Verzögerungssätze auf Basis von Wolfram, Bariumchromat und Kaliumperchlorat so zu verbessern, daß sie auch unter extremen mechanischen Umweltbedin- 15 gungen und bei hohen Minustemperaturen noch einwandfrei durchzünden.

Weiterhin bestand die Aufgabe, daß die Verzögerungssätze auch bei einer Temperatur von + 71 °C eine bestimmte Verzögerungszeit von mindestens 1,2 s/mm aufweisen.

In Erfüllung dieser Aufgabe wurden nun Verzögerungssätze im Sekundenbereich auf Basis eines pyrotechnischen Gemischs aus pulverförmigem metallischem Wolfram, Bariumchromat und Kaliumperchlorat 20 gefunden, die durch einen zusätzlichen Gehalt an Bariumhexafluorosilikat ( $\text{BaSiF}_6$ ) oder Calciumfluorid gekennzeichnet sind.

Infolge des Gehalts an einem der erfindungsgemäßen Zusätze brennen die bekannten Verzögerungssätze auf Basis von Wolfram/ $\text{BaCrO}_4$ / $\text{KClO}_4$  auch dann noch einwandfrei ab, wenn sie einer Rotation bis zu 17 000 U/min unterworfen sind. Auch bei einer Rotation von mehr als 17 000 U/min kann noch ein 25 einwandfreies Abbrennen erfolgen. Die genannten Belastungen können auch im Temperaturbereich zwischen - 54 °C und + 71 °C angewendet werden, wobei ein einwandfreies Durchbrennen innerhalb der gewünschten Verzögerungszeit gewährleistet ist.

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Zusätze wird noch verbessert, wenn dem Verzögerungssatz zusätzlich noch fein disperses  $\text{SiO}_2$  mit spezifischen Oberflächen von 100 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt von 200 30 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , insbesondere in Form von pyrogener Kieselsäure hinzugefügt wird. Es genügt dabei ein Zusatz von nur 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Satz, um eine entsprechende Wirkung zu erzielen.

Die Menge des Zusatzes an Bariumhexafluorosilikat ( $\text{BaSiF}_6$ ) oder Calciumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ) kann zwischen 1 und 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Satz, schwanken. Das Bariumhexafluorosilikat wird bevorzugt 35 in Mengen zwischen 2 und 6 Gew.-% eingesetzt, während das Calciumfluorid bevorzugt in Mengen zwischen 1 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten Satz, eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäßen Verzögerungssätze lassen sich sowohl in pulverförmiger Form als auch gebunden einsetzen. Als Bindemittel zur Erhöhung der Rieselfähigkeit der Sätze eignen sich anorganische oder organische Celluloseester wie Nitrocellulose, Acetylcellulose oder Celluloseester höherer aliphatischer 40 Carbonsäuren (z. B. der Butter- oder Propionsäure), letztere gegebenenfalls im Gemisch mit Acetylcellulose. Ihr Anteil in den Verzögerungssätzen liegt im allgemeinen zwischen 0,5 und 3 Gew.-%.

Die Brennzeit der erfindungsgemäßen Verzögerungssätze kann in an sich bekannter Weise durch Variation der Verhältnisse der Komponenten-Anteile auf Werte zwischen 0,1 und 2 s/mm, vorzugsweise auf Werte über 0,8 s/mm Satzhöhe eingestellt werden.

Die Korngröße des eingesetzten Wolframs liegt im allgemeinen unter 20  $\mu\text{m}$ . Durch Änderung der 45 Korngrößen-Verteilungen lassen sich die Brennzeiten innerhalb kleiner Bereiche ebenfalls auf gewünschte Werte einstellen. Dies läßt sich besonders dadurch erreichen, wenn man zwei unterschiedliche Korngrößenbereiche wählt, wobei der Anteil des Korngrößenbereichs  $<10\mu\text{m}$  zwischen 20 und 60 Gew.-% des gesamten Wolframpulvers ausmachen soll; der Rest des Wolframpulvers soll dann eine Korngröße zwischen 10 und 20  $\mu\text{m}$  besitzen. 50

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Sätze erfolgt auf an sich bekannte Weise. Die ungebundenen Sätze lassen sich durch gleichzeitige Vermischung der einzelnen Bestandteile herstellen. Bei Mitverwendung von Bindemitteln werden diese in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Aceton) gelöst oder suspendiert und die übrigen Bestandteile in dieser Lösung oder Suspension dispergiert. Die dann erhaltene Dispersion wird anschließend weitgehend vom Lösungsmittel befreit, so daß man auf an sich bekannte

Weise gut rieselfähige Körner herstellen kann, die dann zu den gewünschten Sätzen verpreßt werden.

Die erfindungsgemäßen Sätze werden u. verwendet für Detonatoren und Anzündmittel mit Verzögerung und für Anzündverzögerer.

5

Beispiel

In eine Lösung von 2 Gewichtsteilen Nitrocellulose in 100 Gewichtsteilen Aceton wurden unter Rühren eingebracht:

10

24	Gewichtsteile	Wolframpulver (Korngröße < 20 µm)
64	"	Bariumchromat
12	"	Kaliumperchlorat
4	"	Bariumhexafluorosilikat
2	"	pyrogene Kieselsäure (Aerosil®).

15

Nach intensivem Durchmischen wurde das Lösungsmittel abgedampft und rieselfähige Körner nach üblichen Verfahren hergestellt. Diese wurden in Ladungen schichtweise nacheinander in einen zylinderförmigen Körper verpreßt, wobei jede Ladung ca. 125 mg Satz enthielt und die gesamte Ladehöhe 10 mm betrug.

20

Die eingepreßten Verzögerungssätze wurden durch einen Anfeuerungssatz zur Zündung gebracht. Die Brennzeiten wurden bei den Temperaturen + 71 °C bzw. 20 °C bzw. - 54 °C mit und ohne Rotation gemessen. Die Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor:

25

Temperatur [ °C ]	Brennzeiten [sec/10 mm Ladesäule]	
	ohne Rotation	bei Rotation (17 000 U/min)
+ 71	12,5	15,5
+ 20	13	16
- 54	15	18,5

30

35

### Ansprüche

40

1. Verzögerungssatz mit Verzögerungszeiten im Sekundenbereich auf der Basis von pulverförmigem metallischem Wolfram, Bariumchromat und Kaliumperchlorat, **gekennzeichnet durch** einen zusätzlichen Gehalt an Bariumhexafluorosilikat oder Calciumfluorid.

45

2. Verzögerungssatz gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1 bis 10 Gew.-% Bariumhexafluorosilikat.

3. Verzögerungssatz gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1 bis 10 Gew.-% Calciumfluorid.

4. Verzögerungssatz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er weiterhin pyrogene Kieselsäure in Mengen zwischen 0,1 und 5,0 Gew.-% enthält.

50

5. Verzögerungssatz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße des Wolframs unter 20 µm liegt und daß 20 bis 60 % des Wolframs eine Korngröße unter 10 µm besitzen.

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-3 701 697 (R. ZIMMER-GALLER et al.) * Ansprüche; Spalte 2, Zeilen 4-17, 43-50; Spalte 3, Zeilen 17-37 *	1, 3	C 06 B 33/12 C 06 C 5/00
Y	----	5	
A	DE-C- 661 797 (GEBRÜDER BOCK, PYROTECHNISCHE FABRIK IN BERLIN-BUCHHOLZ UND AUGUST BRANDT PYROTECHNISCHE VERSUCHANSTALT IN BALLENSTEDT) ----		
A	DE-U-8 227 583 (BAYERN-CHEMIE GESELLSCHAFT FÜR FLUGCHEMISCHE ANTRIEBE mbH) * Ansprüche 1, 5 *	4	
Y	US-A-4 239 004 (E.A. DAY et al.) * Ansprüche 6-8 *	5	
A	FR-A-1 128 524 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD) * Seite 1, rechte Spalte, Zeile 40 - Seite 2, linke Spalte, Zeile 11; Zusammenfassung *	3, 4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)  C 06 B C 06 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30-06-1989	Prüfer SCHUT, R. J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	