

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 332 986 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **25.08.93**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C06B 33/12, C06C 5/00**

(21) Anmeldenummer: **89103961.2**

(22) Anmeldetag: **07.03.89**

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

(54) **Verzögerungssätze mit langen Verzögerungszeiten.**

(30) Priorität: **12.03.88 DE 3808366**

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

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**25.08.93 Patentblatt 93/34**

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

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-C- 661 797                      DE-U- 8 227 583**  
**FR-A- 1 128 524                      US-A- 3 701 697**  
**US-A- 3 701 697                      US-A- 4 239 004**

(73) Patentinhaber: **Dynamit Nobel Aktiengesellschaft**

**D-53839 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)**

**EP 0 332 986 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

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 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 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 Umweltbedingungen 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 gefunden, die durch einen zusätzlichen Gehalt an (a) Bariumhexafluorosilikat ( $\text{BaSiF}_6$ ) oder (b) Calciumfluorid zusammen mit fein dispersem  $\text{SiO}_2$  mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , 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 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.

Aus dem US-Patent 3 701 697 ist zwar schon ein Verzögerungssatz bekannt, der auf der Basis von pulverförmigem metallischem Wolfram, Bariumchromat und Kaliumperchlorat zusätzlich Calciumfluorid und fein disperse Diatomeenerde enthält, doch wird die Wirkung erfindungsgemäß verbessert, wenn dem Verzögerungssatz statt Diatomeenerde fein disperstes  $\text{SiO}_2$  mit spezifischen Oberflächen von 100 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise von 200 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.

Auch beim Einsatz von Bariumhexafluorosilikat wird die Wirkung weiter verbessert, wenn dem Verzögerungssatz fein disperstes  $\text{SiO}_2$  mit spezifischen Oberflächen von 100 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt von 200 bis 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , insbesondere in Form von pyrogener Kieselsäure hinzugefügt wird. Es genügt auch hierbei 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 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 Carbonsäuren (z. B. der Butter- oder Propionsäure), letztere gegebenenfalls im Gemisch mit Acetylcellulose. Ihr Anstieg 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 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.

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.

Beispiel

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

|                  |                                               |
|------------------|-----------------------------------------------|
| 24 Gewichtsteile | Wolframpulver (Korngröße < 20 $\mu\text{m}$ ) |
| 64 "             | Bariumchromat                                 |
| 12 "             | Kaliumperchlorat                              |
| 4 "              | Bariumhexafluorosilikat                       |
| 2 "              | pyrogene Kieselsäure (Aerosil <sup>R</sup> ). |

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.

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:

| 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                        |

## Patentansprüche

- Verzögerungssatz mit Verzögerungszeiten im Sekundenbereich auf der Basis von pulverförmigem metallischem Wolfram, Bariumchromat und Kaliumperchlorat, **gekennzeichnet durch** einen zusätzlichen Gehalt von entweder
  - Bariumhexafluorosilikat **oder**
  - Calciumfluorid zusammen mit fein dispersem  $\text{SiO}_2$  mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- Verzögerungssatz gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beim Einsatz von Bariumhexafluorosilikat weiterhin fein disperstes  $\text{SiO}_2$  mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$  in dem Satz enthalten ist.
- Verzögerungssatz gemäß Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1 bis 10 Gew.-% Bariumhexafluorosilikat.
- Verzögerungssatz gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1 bis 10 Gew.-% Calciumfluorid.

5. Verzögerungssatz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das fein disperse SiO<sub>2</sub> in Mengen zwischen 0,1 und 5,0 Gew.-% enthalten ist.
6. Verzögerungssatz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße des Wolframs unter 20 µm liegt und daß 20 bis 60 Gew.-% des Wolframs eine Korngröße unter 10 µm besitzen.

#### Claims

1. Delay charge with delay times in the range of seconds which is based on powdered metal tungsten, barium chromate and potassium perchlorate, characterised by an additional content of either
  - a) barium hexafluorosilicate or
  - b) calcium fluoride together with finely dispersed SiO<sub>2</sub> with specific surface of 100 to 500 m<sup>2</sup>/g.
2. Delay charge according to Claim 1, characterised in that, when employing barium hexafluorosilicate, finely dispersed SiO<sub>2</sub> with a specific surface of 100 to 500 m<sup>2</sup>/g, is, furthermore, contained in the charge.
3. Delay charge according to Claim 1 or 2, characterised by a content of 1 to 10 % by weight of barium hexafluorosilicate.
4. Delay charge according to Claim 1, characterised by a content of 1 to 10 % by weight of calcium fluoride.
5. Delay charge according to one of Claims 1 to 4, characterised in that finely dispersed SiO<sub>2</sub> is contained in amounts between 0.1 and 5.0 % by weight.
6. Delay charge according to one of Claims 1 to 5, characterised in that the particle size of the tungsten is below 20 µm and in that 20 to 60 % by weight of the tungsten possesses a particle size below 10 µm.

#### Revendications

1. Composition retardatrice à temps de retard de l'ordre de la seconde, à base de poudre de tungstène métallique, de chromate de baryum et de perchlorate de potassium, caractérisée en ce qu'elle contient en outre
  - a) soit de l'hexafluorosilicate de baryum,
  - b) soit du fluorure de calcium, conjointement avec de la silice finement dispersée présentant une aire spécifique de 100 à 500 m<sup>2</sup>/g.
2. Composition retardatrice conforme à la revendication 1, caractérisée, dans le cas où elle contient de l'hexafluorosilicate de baryum, en ce qu'elle contient en outre de la silice finement dispersée présentant une aire spécifique de 100 à 500 m<sup>2</sup>/g.
3. Composition retardatrice conforme à la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient de 1 à 10 % en poids d'hexafluorosilicate de baryum.
4. Composition retardatrice conforme à la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient de 1 à 10 % en poids de fluorure de calcium.
5. Composition retardatrice conforme à l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle contient de la silice finement dispersée en une proportion située entre 0,1 et 5,0 % en poids.
6. Composition retardatrice conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les particules de tungstène ont une taille inférieure à 20 µm et en ce que 20 à 60 % des particules de tungstène ont une taille inférieure à 10 µm.