



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94401341.6**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C06C 5/06**, **C06B 23/00**,
C06B 45/30

㉔ Date de dépôt : **16.06.94**

③① Priorité : **18.06.93 FR 9307411**

④③ Date de publication de la demande :
28.12.94 Bulletin 94/52

⑧④ Etats contractants désignés :
AT CH DE ES FR GB IT LI SE

⑦① Demandeur : **GIAT Industries**
13, route de la Minière
F-78034 Versailles Cédex (FR)

⑦② Inventeur : **Espagnacq, André**
60, avenue du Maréchal Juin
F-18000 Bourges (FR)
Inventeur : **Morand, Philippe**
9, rue des Petites Bûches
F-18500 Allouis (FR)

⑤④ **Composition pyrotechnique pour cordaux retards.**

⑤⑦ La présente invention concerne une composition pyrotechnique destinée à la réalisation de cordaux retards, du type constituée d'un mélange de poudres de tungstène, de chromate de baryum et de perchlorate de potassium, caractérisée en ce qu'elle renferme une poudre de silice ultrafine dont les particules présentent un diamètre moyen compris entre 7 et 40 millimicrons, suivant un pourcentage en masse de l'ordre de 0,5 à 1,5 %, pour réaliser un enrobage des particules des poudres.

La présente invention concerne une composition pyrotechnique destinée à la fabrication de retards pyrotechniques et, plus particulièrement, de cordeaux retards.

Les retards pyrotechniques sont bien connus de l'Homme de l'Art et on a déjà proposé des retards comprenant de la poudre de tungstène, du chromate de baryum, du perchlorate de potassium et de la silice (terre diatomée). Le rôle de cette dernière est de ralentir la combustion, en captant les calories, et de favoriser l'enrobage des différents grains. Ainsi, le Brevet US-A-4,144,814 décrit une composition de ce type utilisable sous forme de pastille comprimée renfermant 5 % en masse de silice. Cette composition peut être intéressante à utiliser lorsqu'il s'agit d'un détonateur dans lequel on veut introduire un certain retard en interposant une pastille comprimée comme c'est le cas du Brevet précité, mais ne convient pas lorsqu'il s'agit d'un cordeau retard.

En effet, un cordeau retard est constitué d'une gaine de faible diamètre (inférieur à 4 mm) à l'intérieur de laquelle est placée la composition pyrotechnique présentant un ou plusieurs coudes. Les compositions décrites précédemment, bien que dénommées compositions sans génération de gaz, produisent tout de même un léger dégagement lors de la combustion qui, en raison du faible diamètre du cordeau, ne peut se dissiper que vers l'extérieur de la gaine après éclatement de cette dernière. Le risque d'éclatement est encore accentué dans les zones de moindre résistance de la gaine telles que les courbures et entraîne généralement l'arrêt de la combustion. Cette composition ne convient également pas lorsqu'on recherche une vitesse de combustion très faible (inférieure à 2,5 mm/s), surtout lors de l'utilisation à des températures très basses (- 50 °C). On a également proposé d'ajouter à ces compositions pyrotechniques un liant pour remplacer la silice, du type composé organique tel les matériaux macromoléculaires comme la nitrocellulose. On modifie par cette addition essentiellement l'aspect granulométrique pour faciliter les manipulations et améliorer en particulier la fluidité de la poudre obtenue. Mais, cet apport de liant produit inévitablement un effet secondaire sur le phénomène réactionnel, car le mode de combustion est perturbé. De plus, en participant au phénomène pyrotechnique, ce liant constitue une source de produits gazeux (H₂O, CO₂...) qui s'ajoute au dégagement déjà existant. Les risques d'éclatement de la gaine du cordeau sont donc augmentés et par suite les arrêts de combustion. Le risque d'accélération de la combustion existe également, les gaz chauds se propageant entre des fissures : le retard n'est alors plus fiable.

Le but de la présente invention est de fournir une composition pyrotechnique utilisable dans les cordeaux retards de faible diamètre et procurant une faible vitesse de combustion, éliminant tout risque d'éclatement de la gaine et d'arrêt de la combustion.

L'invention a pour objet une composition pyrotechnique destinée à la réalisation de cordeaux retards, du type constitué d'un mélange de poudres de tungstène, de chromate de baryum et de perchlorate de potassium, caractérisé en ce qu'elle renferme une poudre de silice ultrafine dont les particules présentent un diamètre moyen compris entre 7 et 40 millimicrons, suivant un pourcentage en masse de l'ordre de 0,5 à 1,5 %, pour réaliser un enrobage des particules des poudres.

Les particules de silice présentent un diamètre moyen de 16 millimicrons.

La composition peut comprendre 1 partie en masse de silice à un mélange renfermant en masse 33 % de tungstène, 60 % de chromate de baryum et 7 % de perchlorate de potassium.

La composition peut comprendre 1 partie en masse de silice à un mélange renfermant en masse 32 % de tungstène, 58 % de chromate de baryum et 10 % de perchlorate de potassium.

La composition selon l'invention peut être appliquée à la réalisation de cordeaux retards de 3,1 mm de diamètre externe environ, présentant au moins un coude à 90°.

Un avantage de la présente invention réside dans l'absence de rupture de la gaine du cordeau, quelles que soient les conditions d'utilisation.

Un autre avantage réside dans la conservation des propriétés retards dans un domaine de températures allant de - 50° C à + 60° C, et pour des vitesses de combustion extrêmement faibles de l'ordre de 2 à 2,5 mm/s.

D'autres avantages apparaîtront à la lecture de complément de description donné à titre d'exemple.

La composition selon l'invention comporte les mêmes constituants que la composition retard décrite dans le Brevet précédemment cité. Il s'agit de la poudre de tungstène, du perchlorate de potassium, du chromate de baryum et de la silice. Toutefois, pour obtenir les résultats de l'invention, on doit utiliser une silice ultrafine dont les particules présentent une taille moyenne de 7 à 40 millimicrons et selon un pourcentage en masse allant de 0,5 à 1,5 % de la composition totale. La silice ainsi utilisée joue le rôle d'une matière d'enrobage des autres composants, ce qui conduit à une diminution de confinement interne de la composition par une réduction de sa densité. C'est dans ces conditions que les résultats particulièrement surprenants sont atteints.

L'utilisation de 1 % en masse de silice constituée de particules de taille moyenne de 16 millimicrons donne entière satisfaction. Grâce à cette extrême finesse, on réalise un parfait enrobage du mélange des substances pyrotechniques initiales.

La technique d'enrobage est connue en elle-même et est conduite de manière classique. Elle s'effectue par voie sèche par exemple dans un malaxeur vendu sous la désignation commerciale "TURBULA".

L'application du mélange obtenu en cordons retards destinés à de longues temporisations permet d'effectuer des chargements moins confinés. Le dégazage au cours de la combustion est facilité, ce qui améliore la fiabilité de combustion même à basse température. En effet, les effets pyrotechniques principaux (vitesse de combustion et énergie de réaction) ne sont modifiés que de façon insignifiante, car la matière d'enrobage qui est un constituant minéral inerte et stable, est introduite dans la composition en très faible quantité. Il ne participe pas à la réaction de combustion et son faible taux d'emploi ne modifie pratiquement pas le potentiel énergétique de la composition.

Sur le plan de la mise en oeuvre, on obtient un produit final particulièrement performant. En effet, les silices ultrafines sont principalement utilisées comme agents antimottants et leurs propriétés sont remarquables pour améliorer la fluidité des produits pulvérulents. Introduites sous forme de matière d'enrobage dans les compositions pyrotechniques, elles permettent d'effectuer des chargements en trémies automatiques sur des installations relativement simples. Les cadences industrielles de production deviennent alors très importantes. Le tableau I, donné ci-après, montre pour deux compositions connues et deux compositions selon l'invention, les énergies de réaction et les vitesses de combustion. Les pourcentages indiqués sont des pourcentages en masse. La silice utilisée est vendue dans le commerce sous la désignation "AEROSIL".

COMPOSITION A : 33 % de poudre de tungstène,
60 % de chromate de baryum,
7 % de perchlorate de potassium.

COMPOSITION B : Composition A + 1 partie de silice dont les particules ont une taille moyenne de 16 microns.

COMPOSITION C : 32 % de poudre de tungstène
58 % de chromate de baryum,
10 % de perchlorate de potassium.

COMPOSITION D : Composition C + 1 partie de silice dont les particules ont une taille moyenne de 16 microns.

TABLEAU I

COMPOSITIONS	ENERGIE DE REACTION (cal/g)	VITESSE DE COMBUSTION (mm/s)	
		-50°C	+ 60°C
A	258	2,23	2,22
B	248	2,25	2,22
C	295	2,19	2,24
D	291	2,20	2,23

Ce tableau montre l'influence négligeable de la silice ultrafine sur les performances pyrotechniques des compositions pyrotechniques B et D selon l'invention.

Le tableau II, donné ci-après, montre pour des compositions connues et des compositions selon l'invention les effets sur la fiabilité en déterminant les éclatements et les arrêts de combustion.

COMPOSITION E : Composition de base 33 % de poudre de tungstène,
62 % de chromate de baryum,
5 % de perchlorate de potassium avec addition de 3 parties de nitrocellulose.

COMPOSITION F : Composition de base 33,5 % de poudre de tungstène,
61,5 % de chromate de baryum,
5 % de perchlorate de potassium avec addition de 3 parties de copolymère fluoré de désignation commerciale VITON A.

Les essais sont réalisés à - 50° C, en cordons de 3,1 mm avec 2 coudes à 90° :

TABLEAU II

COMPOSITIONS	% D'ECLATEMENT	% ARRET DE COMBUSTION	VITESSE DE COMBUSTION (mm/s)
A	10	0	2,23
B	0	0	2,25
C	10	0	2,19
D	0	0	2,20
E	100	100	-
F	40	10	3,09

On voit que les pourcentages d'éclatement atteignent 10 % pour les compositions A et C connues alors qu'ils sont inexistantes pour les compositions B et D selon l'invention, bien qu'il n'y ait pas d'arrêt de combustion pour des vitesses de combustion voisines.

Les résultats de la composition E, qui présente un liant classiquement utilisé, sont très mauvais. Tous les cordons éclatent avec arrêt de la combustion.

Les résultats de la composition F qui présente un liant classique montrent un pourcentage élevé d'éclatements, des arrêts de la combustion, et une vitesse de combustion relativement élevée.

Revendications

1-Composition pyrotechnique destinée à la réalisation de cordons retards, du type constituée d'un mélange de poudres de tungstène, de chromate de baryum et de perchlorate de potassium, caractérisée en ce qu'elle renferme une poudre de silice ultrafine dont les particules présentent un diamètre moyen compris entre 7 et 40 millimicrons, suivant un pourcentage en masse de l'ordre de 0,5 à 1,5%, pour réaliser un enrobage des particules des poudres.

2-Composition pyrotechnique selon la revendication 1, caractérisée en ce que les particules de silice présentent un diamètre moyen de 16 millimicrons.

3-Composition pyrotechnique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend une partie en masse de silice à un mélange renfermant en masse 33% de Tungstène, 60% de Chromate de Baryum et 7% de perchlorate de potassium.

4-Composition pyrotechnique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend une partie en masse de silice à un mélange renfermant en masse 32% de tungstène, 58% de Chromate de Baryum et 10% de perchlorate de potassium.

5-Application d'une composition pyrotechnique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 à la réalisation de cordons retard d'un diamètre externe faible, notamment inférieur à 4mm.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 1341

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.5)
Y	EP-A-0 332 986 (DYNAMIT NOBEL AKTIENGESSELLSCHAFT) * page 2, ligne 27 - ligne 32; revendications *	1-5	C06C5/06 C06B23/00 C06B45/30
Y	--- B. ELVERS ET AL. 'Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Tome A23, Seite 636 - 641' 1993, VCH, WEINHEIM, DE * page 636 * * page 641 *	1	
Y	--- EP-A-0 025 732 (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) * page 5, ligne 22 - ligne 29 * * page 8; revendications *	3,4	
A	--- DE-A-35 07 399 (DIEHL GMBH & CO.) * revendications *	1	
Y	--- US-A-3 701 697 (R. ZIMMER-GALLER ET AL.) * colonne 2, ligne 33 - ligne 49; revendications *	1-5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
Y	--- US-A-3 028 229 (D.E. OLANDER) * colonne 1, ligne 72 - colonne 2, ligne 49; revendications *	1-5	C06C C06B
Y	--- EP-A-0 468 838 (GIAT INDUSTRIES SOCIETE ANONYME) * colonne 6, ligne 3 - ligne 10; figure 1 *	5	
A	--- FR-A-617 285 (E. BESSON) * page 2, ligne 21 - ligne 35 * --- -/-	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11 Octobre 1994	Examinateur Schut, R
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C02)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 1341

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.5)
A	DE-C-41 26 016 (DYNAMIT NOBEL AG) * colonne 1, ligne 59 - colonne 2, ligne 32 *	1	
A	FR-A-735 745 (M. BIAZZI)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11 Octobre 1994	Examineur Schut, R
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			

EPO FORM 1503 03.92 (P04.C02)