

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 924 177 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

23.06.1999 Bulletin 1999/25

(51) Int Cl.⁶: **C06D 5/06**

(21) Numéro de dépôt: **98403120.3**

(22) Date de dépôt: **10.12.1998**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **22.12.1997 FR 9716216**

(71) Demandeur: **SOCIETE NATIONALE**

DES POUDRES ET EXPLOSIFS

F-75181 Paris Cédex 04 (FR)

(72) Inventeurs:

- **Finck, Bernard**
91100 Corbeil (FR)
- **Reynaud, Jean-Paul**
91540 Mennecy (FR)

(54) **Composition pyrotechnique génératrice de gaz propres à faible teneur en oxydes d'azote, et pastilles d'une telle composition**

(57) La présente invention concerne les compositions pyrotechniques génératrices de gaz.

Les compositions selon l'invention contiennent une faible quantité de liant époxy, du nitrate d'ammonium stabilisé, éventuellement du perchlorate de potassium ou un oxydant organique azoté et, de manière caractéristique, un composé organique azoté réactif choisi parmi la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium et l'oxamide. Ce composé azoté réactif peut avantageusement

être associé à l'oxyde cuivrique.

Les compositions selon l'invention produisent des gaz riches en azote et très pauvres en oxydes d'azote, elles trouvent leur application préférée sous forme de pastilles comme chargements pyrotechniques des générateurs de gaz pour les extincteurs pyrotechniques, pour les dispositifs de gonflage des structures externes ou pour les dispositifs de protection des occupants d'un véhicule automobile.

EP 0 924 177 A1

Description

[0001] La présente invention se rapporte au domaine de la production par voie pyrotechnique de gaz destinés à des systèmes ouverts. Plus précisément l'invention concerne de nouvelles compositions pyrotechniques génératrices de gaz propres, riches en azote mais à faible teneur en oxydes d'azote et destinés à faire fonctionner des extincteurs pour incendie, à gonfler des structures externes de protection ou des coussins de protection pour occupants d'un véhicule automobile.

[0002] Pour produire par voie pyrotechnique des gaz riches en azote on s'intéresse depuis longtemps aux compositions pyrotechniques à base d'azoture de sodium, comme, par exemple, celles décrite dans le brevet US-A-4,929,290. Toutefois les compositions à base d'azoture de sodium présentent de nombreux inconvénients. Tout d'abord, par combustion, ces compositions génèrent de nombreuses poussières solides. Il est donc nécessaire, lorsque l'on utilise ce type de compositions, d'équiper le générateur de gaz d'un dispositif sophistiqué de filtration ce qui augmente le poids et le coût du générateur. Par ailleurs les compositions à base d'azoture sont très sensibles à l'humidité et se conservent mal dans le temps. Enfin, l'azoture de sodium pouvant conduire à des explosifs primaires, par combinaison avec des métaux pour former par exemple de l'azoture de plomb, ces compositions doivent faire l'objet de précautions lors de leur fabrication et lors de l'élimination des déchets.

[0003] Pour toutes ces raisons l'homme de métier a cherché à s'affranchir de l'azoture de sodium et s'est orienté vers des compositions solides générant de l'azote et constituées par un liant et une charge oxydante, compositions qui sont très stables dans le temps.

[0004] L'emploi de ce type de compositions comme propergol pour moteurs de fusées et de missiles est connu et décrit dans de nombreux brevets comme, par exemple, le brevet US-A-3,725,516 qui décrit des propergols pour moteurs de fusée constitués par un liant fluoré, un sel oxydant comme le nitrate d'ammonium ou le perchlorate de potassium et un métal sous forme pulvérulente.

[0005] De tels propergols ne sont cependant pas utilisables dans les applications visées par la présente invention pour au moins deux raisons. D'une part ils contiennent un taux de liant très élevé, souvent compris entre 10 et 35%, et de ce fait produisent par combustion de grandes quantités de gaz très toxiques et d'autre part il font appel à des composés métalliques qui génèrent de grandes quantités de résidus solides.

[0006] Pour tenter de remédier à ces difficultés, l'homme de métier a alors proposé des compositions à base de nitrate d'ammonium et/ou de perchlorate de potassium en association avec des dérivés du tétrazole et de composés métalliques comme l'oxyde de bore, l'oxyde de vanadium ou des silicates. De telles compositions qui sont, par exemple, décrites dans le brevet US-A-5,035,757 donnent bien des gaz non toxiques riches en azote mais produisent toujours de nombreux résidus solides qui rendent nécessaire la présence d'un système de filtration important.

[0007] Il a également été proposé, par exemple par le brevet US-A-5,462,579, des compositions à base d'acétate de cellulose, de nitrate d'ammonium et de perchlorate de potassium. De telles compositions conduisent bien à des gaz riches en azote mais, compte-tenu de leur teneur en liant, ces gaz sont souvent toxiques car trop riches en monoxyde de carbone. Par ailleurs pour atteindre des vitesses de combustion satisfaisantes, l'homme de métier est, dans la pratique, obligé de rajouter des oxydes métalliques ou des poudres métalliques, comme indiqué dans ce brevet, et de ce fait se trouve de nouveau confronté à la nécessité de filtrer les gaz de combustion.

[0008] Il a été proposé par la demande de brevet FR-A-2 713 632 des compositions excluant expressément la présence de composés métalliques et comprenant essentiellement un liant thermoplastique oxygéné, un plastifiant énergétique comme le polyazoture de glycidyle et une charge oxydante composée pour au moins 85% de son poids par du nitrate d'ammonium.

[0009] Pour que les chargements ainsi constitués présentent une tenue mécanique satisfaisante, aussi bien immédiatement après la fabrication qu'après un long vieillissement, il est cependant nécessaire, en pratique, que la composition contienne au moins 8% en poids de liant sans parler du plastifiant énergétique et l'homme de métier se trouve, au moins pour certaines applications, à nouveau confronté au problème de la toxicité des gaz.

[0010] Il a alors été proposé par la demande de brevet FR 96.08050 des compositions dont la charge oxydante est à base de nitrate d'ammonium et qui contiennent moins de 6% en poids d'un liant organique oxygéné et entre 0,5% et 5% en poids d'un métal léger choisi dans le groupe constitué par le bore et l'aluminium. Ces compositions qui sont avantageusement mises sous forme de pastilles par compression, présentent une vitesse de combustion satisfaisante, elles ne produisent pas par combustion de résidus solides lourds et les gaz générés ont une teneur en monoxyde de carbone extrêmement faible. Néanmoins, les gaz générés par ces compositions ont une teneur en oxydes d'azote encore un peu trop élevée lorsqu'ils sont destinés à fonctionner dans des systèmes ouverts sur l'extérieur.

[0011] Le but de la présente invention est précisément de réaliser des compositions du type de celles décrites dans la demande FR 96.08050 de manière à ce qu'elles satisfassent simultanément aux trois critères suivants nécessaires à leur utilisation en direction de systèmes ouverts :

- bonne vitesse de combustion,

- absence de résidus solides lourds,
- gaz présentant une très faible teneur en oxydes d'azote.

[0012] L'invention concerne donc une composition pyrotechnique génératrice de gaz propres comprenant un liant organique réticulable oxygéné, un métal léger choisi dans le groupe constitué par le bore et l'aluminium, du perchlorate de potassium, un composant azoté oxydant choisi dans le groupe constitué par le perchlorate d'ammonium, le nitrate de triaminoguanidine, l'hexogène, l'octogène et l'hexanitrohexaazaisowurtzitane, du nitrate d'ammonium en phase stabilisée, caractérisée en ce que,

i) la teneur pondérale x du composé azoté oxydant par rapport au poids total de la composition satisfait à la relation : $0\% \leq x \leq 15\%$,

ii) la teneur pondérale du nitrate d'ammonium est comprise entre 29% et 93,5% du poids total de la composition,

iii) ladite composition comprend également un composé azoté organique réactif choisi dans le groupe constitué par la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium et l'oxamide, la teneur pondérale y de ce composé azoté organique réactif par rapport au poids total de la composition satisfaisant à la double relation :

$$y \geq 5\%,$$

$$5\% \leq x + y \leq 30\%.$$

[0013] Dans la présente description le symbole $\leq$ signifie "inférieur ou égal à" et le symbole $\geq$ signifie "supérieur ou égale à".

[0014] Plus particulièrement, les teneurs pondérales des principaux constituants par rapport au poids total de la composition sont les suivantes :

- de 1 à 9% pour le liant organique réticulable oxygéné,
- de 0,5 à 5% pour le métal léger,
- de 0 à 30% pour le perchlorate de potassium.

[0015] Lorsque la composition contient comme composé azoté oxydant du perchlorate d'ammonium ce dernier sera avantageusement associé à du nitrate de sodium qui fonctionnera, en cours de combustion, comme un capteur de chlore. Dans ce cas le rapport pondéral nitrate de sodium/perchlorate d'ammonium sera avantageusement voisin de 0,95.

[0016] Afin d'améliorer leur vitesse de combustion les compositions selon l'invention contiendront avantageusement de l'oxyde cuivrique CuO dont la teneur pondérale par rapport au poids total de la composition pourra s'élever jusqu'à 10%.

[0017] Les compositions selon l'invention pourront également avantageusement contenir jusqu'à 5% en poids de carbonate de lithium et jusqu'à 1% en poids de silice SiO₂. Si l'on veut des compositions présentant une bonne vitesse de combustion et produisant des gaz très pauvres en oxydes d'azote, on veillera à ce que ces compositions contiennent de l'oxyde cuivrique comme indiqué plus haut et à ce que le dit composé azoté réactif soit de la nitroguanidine et/ou du nitrate de guanidinium à l'exclusion de l'oxamide. De telles compositions conviennent bien pour constituer des chargements pyrotechniques destinés à gonfler des coussins de protection pour occupants de véhicule automobile. Dans ce cas la teneur pondérale y du dit composé azoté réactif sera préférentiellement comprise entre 5% et 10% du poids total de la composition et plus préférentiellement voisine de 6%.

[0018] Les compositions seront mises sous forme de comprimés ou de dragées par pastillage, le liant oxygéné réticulable étant préférentiellement choisi parmi les polymères ou les copolymères à motifs époxy ou à motifs silicone. Après pastillage les pastilles obtenues sont cuites pendant quelques heures à une température voisine de 100°C pour provoquer la réticulation du liant.

[0019] Les pastilles de compositions réticulées sont alors destinées à constituer des chargements en vrac de générateurs pyrotechniques de gaz pour des systèmes ouverts sur l'extérieur comme des extincteurs pyrotechniques, des dispositifs de gonflage de structures externes ou des coussins de protection pour occupants d'un véhicule automobile.

[0020] On donne ci-après une description détaillée d'un mode préféré de réalisation de l'invention. Les compositions selon l'invention sont donc fondamentalement des compositions pyrotechniques composites à base de nitrate d'ammonium et contenant un liant et un métal léger du type de celles décrites dans la demande de brevet français 96.08050.

[0021] Le liant est un liant oxygéné réticulable préférentiellement choisi parmi les liants à base de résine époxy ou à base de résine silicone. La teneur pondérale du dit liant par rapport au poids total de la composition sera comprise entre 1% et 6%.

[0022] L'oxydant principal des compositions selon l'invention est du nitrate d'ammonium dont la teneur pondérale par rapport au poids total de la composition peut être comprise selon une première caractéristique de l'invention entre 29% et 93,5%, mais sera préférentiellement comprise entre 60% et 75%. Avantageusement le nitrate d'ammonium sera du nitrate d'ammonium stabilisé, par exemple par du nitrate de potassium et de l'amarante comme décrit dans la demande de brevet français 2 743 797. On utilisera dans ce cas avantageusement un mélange stabilisé contenant 96,5% en poids de nitrate d'ammonium, 3% en poids de nitrate de potassium et 0,5% en poids d'amarante.

[0023] Le métal léger est choisi exclusivement parmi le bore et l'aluminium et sa teneur pondérale par rapport au poids total de la composition est comprise entre 0,5% et 5%.

[0024] A côté du nitrate d'ammonium les compositions selon l'invention peuvent également contenir d'autres oxydants. Elles peuvent ainsi contenir du perchlorate de potassium, la teneur pondérale de ce dernier par rapport au poids total de la composition pouvant être comprise entre 0% et 30%. Cette teneur pondérale sera souvent comprise entre 10% et 20%. Elles peuvent également contenir un composé azoté oxydant choisi dans le groupe constitué par le perchlorate d'ammonium, le nitrate de triaminoguanidine, l'hexogène, l'octogène et l'hexanitrohexaazaisowurtzitane. La teneur pondérale x de ce composé azoté oxydant par rapport au poids total de la composition satisfait à la relation $0\% \leq x \leq 15\%$. Lorsque du perchlorate d'ammonium sera utilisé comme composé azoté oxydant, il le sera avantageusement en association avec du nitrate de sodium de manière à éviter la formation d'acide chlorhydrique dans les gaz de combustion. Dans ce cas le rapport pondéral nitrate de sodium/perchlorate d'ammonium sera avantageusement voisin de 0,95.

[0025] Selon une seconde caractéristique essentielle de l'invention, les compositions pyrotechniques contiennent impérativement un composé azoté organique réactif choisi dans le groupe constitué par la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium et l'oxamide. La teneur pondérale y de ce composé azoté réactif exprimée par rapport au poids total de la composition satisfait à la double relation :

$$y \geq 5\% \text{ et } 5\% \leq x + y \leq 30\%.$$

[0026] Ces composés azotés réactifs contribuent tous à augmenter la teneur des gaz produits en azote et à abaisser la teneur de ces gaz en oxydes d'azote.

[0027] Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des additifs divers comme par exemple de l'oxyde cuivrique CuO , du carbonate de lithium Li_2CO_3 ou de la silice SiO_2 . Ces additifs ont des fonctions diverses, la silice qui sera en général utilisée à des teneurs inférieures ou égales à 1% en poids a un effet anti-mottant sur le nitrate d'ammonium en cours de formulation et de mise en forme de la composition avant réticulation du liant. Le carbonate de lithium qui sera en général utilisé à des teneurs inférieures ou égales à 5% en poids permet d'abaisser la température de combustion des compositions selon l'invention tandis que l'oxyde cuivrique qui sera en général utilisé à des teneurs pondérales inférieures ou égales à 10%, le plus souvent voisines de 6%, permet d'améliorer l'allumage des compositions selon l'invention et d'en augmenter les vitesses de combustion.

[0028] Les compositions destinées à la sécurité automobile contiendront donc de préférence de l'oxyde cuivrique. Les gaz destinés à gonfler des coussins de protection pour occupants d'un véhicule automobile doivent non seulement être très pauvres en oxydes d'azote mais doivent également être très pauvres en monoxyde de carbone CO . Pour satisfaire à cette dernière exigence on évitera l'emploi de l'oxamide comme composant azoté réactif dans les compositions destinées à la sécurité automobile et on se limitera, pour ces compositions, à l'emploi de nitroguanidine ou de nitrate de guanidinium comme composé azoté réactif. De manière préférée la teneur pondérale en composé azoté réactif sera, pour ces compositions, comprise entre 5% et 10% par rapport au poids total de la composition, et plus particulièrement voisine de 6%.

[0029] Les compositions selon l'invention sont mises en forme par pastillage après une phase de mélange effectuée dans un malaxeur.

[0030] Dans un malaxeur ouvert on introduit les charges solides pulvérulentes constituées par le nitrate d'ammonium, le bore ou l'aluminium, les composés azotés cités plus haut ainsi que, le cas échéant, le perchlorate de potassium et les additifs solides éventuels.

[0031] On ajoute ensuite le liant oxygéné à l'état liquide, non complètement polymérisé. Dans le cas d'un liant thermodurcissable il s'agira de la résine liquide mélangée à son durcisseur. Lorsque la résine employée est une résine polyépoxy, le durcisseur sera avantageusement une polyamine peu réactive de manière à disposer d'une "vie de pot" pour le liant d'environ 24 heures.

[0032] Une des caractéristiques fondamentales des compositions selon l'invention étant de ne contenir que très peu de liant par rapport aux compositions usuelles destinées aux propergols ou aux poudres à faible vulnérabilité du type

"LOVA", une difficulté non négligeable de formulation des compositions selon l'invention consiste à réussir à imprégner l'ensemble des constituants solides, et notamment le nitrate d'ammonium, avec cette faible quantité de liant liquide.

[0033] A cette fin le liant liquide sera avantageusement introduit dans le malaxeur sous forme diluée dans un solvant très volatil et inerte vis à vis des constituants de la composition. Par exemple avec un liant polyépoxy on utilisera avantageusement du trichloréthane comme diluant.

[0034] Le malaxeur est alors mis en route et on le laisse tourner, cuve couverte, pendant environ une heure. Dans ces conditions on peut imprégner l'ensemble des constituants solides par le liant et la totalité du diluant a été éliminée par évaporation au cours de l'opération de malaxage.

[0035] La composition qui se présente à ce stade sous l'aspect d'une poudre légèrement humide, est mise à la forme voulue par compression. En général elle est mise sous forme de pastilles.

[0036] La polymérisation du liant se fait à une température voisine de 100°C et au bout de 7 heures, dans le cas d'un liant polyépoxy, les chargements pyrotechniques obtenus présentent une bonne tenue mécanique permettant leur emploi dans un générateur pyrotechnique de gaz.

[0037] Les compositions selon l'invention contiennent un faible taux de liant qui n'est pas suffisant pour combler tous les interstices entre les grains de nitrate d'ammonium. De ce fait la mise sous forme de pastilles par compression conduit à des objets présentant une porosité naturelle correspondant à un accroissement de la surface offerte à la combustion, ce qui est très favorable au niveau de la vitesse de combustion de la composition.

[0038] Par ailleurs l'utilisation d'un nitrate d'ammonium stabilisé tel que décrit plus haut favorise la conservation dans le temps des propriétés du matériau générateur de gaz.

[0039] Les exemples qui suivent illustrent, à titre non limitatif, certaines possibilités de mise en oeuvre de l'invention.

Exemple 1 à 6

[0040] On a fabriqué des pastilles ayant les compositions suivantes figurant au tableau 1.

Tableau 1

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6
liant époxy	6	6	6	6	6	6
NH ₄ NO ₃ stabilisé	71	62	71	71	62	62
bore	3	1	1	1	1	1
KClO ₄	20	10	10	-	10	12
NH ₄ ClO ₄ + NaNO ₃	-	-	-	10	-	-
CuO	-	6	6	6	6	6
Nitroguanidine	-	15	6	6	-	-
Oxamide	-	-	-	-	15	13

[0041] Dans ce tableau les parties sont indiquées en poids.

[0042] L'exemple 1 concerne une composition telle que décrite dans la demande de brevet français 96.08050 et est donné à titre de comparaison.

[0043] Les pastilles ainsi obtenues ont servi à constituer les chargements pyrotechniques de générateurs de gaz destinés à gonfler des coussins de 60 litres. Les résultats de tir figurent dans le tableau n°2 dans lequel les abréviations suivantes ont été utilisées :

Tc = température de combustion en K.

Rdt/Tc = rendement gazeux (en litres/g) à la température de combustion.

COppm = teneur des gaz en monoxyde de carbone à la sortie du générateur exprimé en ppm.

NOxppm = teneur des gaz en oxydes d'azote à la sortie du générateur exprimée en ppm.

Tableau 2

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6
Tc	2186	2311	2007	2010	2219	2289
Rdt/Tc	5,61	6,32	5,53	5,71	6,12	6,10

Tableau 2 (suite)

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6
COppm	85	513	29	30	19710	3056
NOxppm	4389	3791	2736	2649	56	703

[0044] De l'examen des tableaux 1 et 2 il ressort que toutes les compositions selon l'invention (exemple 2 à 6) permettent d'abaisser la teneur des gaz en oxydes d'azote par rapport à la référence (exemple 1), les résultats les plus spectaculaires étant obtenus avec l'oxamide (exemple 5 et 6). Néanmoins les compositions avec l'oxamide fournissent des gaz trop riches en monoxyde de carbone pour la sécurité automobile. Ce sont les compositions riches en nitrate d'ammonium et utilisant de la nitroguanidine (exemples 3 et 4) qui fournissent les gaz les plus intéressants pour la sécurité automobile.

Revendications

1. Composition pyrotechnique génératrice de gaz propres comprenant un liant organique réticulable oxygéné, un métal léger choisi dans le groupe constitué par le bore et l'aluminium, du perchlorate de potassium, un composant azoté oxydant choisi dans le groupe constitué par le perchlorate d'ammonium, le nitrate de triaminoguanidine, l'hexogène, l'octogène et l'hexanitrohexaazaisowurtzitane, du nitrate d'ammonium en phase stabilisée, caractérisée en ce que,

i) la teneur pondérale x du composé azoté oxydant par rapport au poids total de la composition satisfait à la relation : $0\% \leq x \leq 15\%$,

ii) la teneur pondérale du nitrate d'ammonium est comprise entre 29% et 93,5% du poids total de la composition,

iii) ladite composition comprend également un composé azoté organique réactif choisi dans le groupe constitué par la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium et l'oxamide, la teneur pondérale y de ce composé azoté organique réactif par rapport au poids total de la composition satisfaisant à la double relation :

$$y \geq 5\%,$$

$$5\% \leq x + y \leq 30\%.$$

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le perchlorate d'ammonium est associé à du nitrate de sodium.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle contient jusqu'à 10% en poids d'oxyde cuivrique CuO.
4. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle contient jusqu'à 5% en poids de carbonate de lithium Li_2CO_3 .
5. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle contient jusqu'à 1% en poids de silice SiO_2 .
6. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le dit composé azoté organique réactif est choisi dans le groupe constitué par la nitroguanidine et le nitrate de guanidinium.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la teneur pondérale y du dit composé azoté organique réactif est comprise entre 5% et 10% du poids total de la composition.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que la teneur pondérale y du dit composé azoté organique réactif est voisine de 6%.

9. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le liant organique réticulable oxygéné est un polymère ou un copolymère à motif époxy.
10. Pastilles pyrotechniques génératrices de gaz propres, caractérisées en ce qu'elles sont constituées par une composition pyrotechnique réticulée conforme à l'une des revendications 1 à 9.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 3120

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.6)
T	EP 0 816 307 A (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) 7 janvier 1998 * revendications *	1,10	C06D5/06
D,T	& FR 2 750 422 A (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) ---		
Y	WO 95 04710 A (AUTOMOTIVE SYSTEMS LABORATORY, INC.) 16 février 1995 * page 9, ligne 27 - page 10, ligne 6; revendications *	1,10	
Y	DE 195 16 818 A (NOF CORP. ET AL.) 16 novembre 1995 * page 5, ligne 55 - page 6, ligne 5; revendications *	1,10	
Y	US 5 536 339 A (V.R. PAI VERNEKER) 16 juillet 1996 * colonne 3, ligne 35 - ligne 43 *	1,10	
A	EP 0 659 712 A (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) 28 juin 1995 * page 4, ligne 19 - ligne 21; revendications *	1,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
D	& FR 2 713 632 A (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) ---		C06D
A	US 5 545 272 A (D.R. POOLE ET AL.) 13 août 1996 * revendications *	1,10	
A	EP 0 619 284 A (TRW INC.) 12 octobre 1994 * page 5, ligne 2 - ligne 6 *	1,10	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29 mars 1999	Examineur Schut, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 40 3120

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

29-03-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 816307 A	07-01-1998	FR 2750422 A	02-01-1998
		JP 10059792 A	03-03-1998
WO 9504710 A	16-02-1995	CA 2168033 A	16-02-1995
		EP 0712385 A	22-05-1996
		JP 9503194 T	31-03-1997
		US 5531941 A	02-07-1996
		US 5783773 A	21-07-1998
DE 19516818 A	16-11-1995	JP 8143388 A	04-06-1996
		FR 2719578 A	10-11-1995
		US 5656793 A	12-08-1997
US 5536339 A	16-07-1996	AUCUN	
EP 659712 A	28-06-1995	FR 2713632 A	16-06-1995
		DE 69411691 D	20-08-1998
		DE 69411691 T	24-12-1998
		JP 2793514 B	03-09-1998
		JP 7215790 A	15-08-1995
		US 5525171 A	11-06-1996
US 5545272 A	13-08-1996	AU 4989196 A	23-09-1996
		EP 0813512 A	29-12-1997
		JP 11502497 T	02-03-1999
		WO 9627574 A	12-09-1996
		US 5641938 A	24-06-1997
EP 619284 A	12-10-1994	US 5382050 A	17-01-1995
		DE 69401231 D	06-02-1997
		DE 69401231 T	17-07-1997
		JP 2514782 B	10-07-1996
		JP 7117617 A	09-05-1995
		KR 137726 B	15-05-1998

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82