



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 604 963 A2**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
14.12.2005 Bulletin 2005/50

(51) Int Cl.7: **C06D 5/06, C06B 23/00**

(21) Numéro de dépôt: **05291154.2**

(22) Date de dépôt: **30.05.2005**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL BA HR LV MK YU

- **Decoudard, Philippe**
18390 Saint Michel de Volangis (FR)
- **Lamy, Peggy**
18000 Bourges (FR)
- **Vaullerin, Maryse**
18390 Savigny en Septaine (FR)

(30) Priorité: **10.06.2004 FR 0406390**

(71) Demandeur: **GIAT Industries**
78000 Versailles (FR)

(74) Mandataire: **Célanie, Christian**
Cabinet Célanie
5, avenue de Saint Cloud
BP 214
78002 Versailles Cedex (FR)

(72) Inventeurs:
• **Brunet, Luc**
18000 Bourges (FR)

(54) **Composition pyrotechnique ayant une tenue mécanique améliorée**

(57) L'invention a pour objet une composition pyrotechnique comprenant au moins un matériau oxydant et au moins un matériau réducteur, cette composition est caractérisée en ce qu'elle incorpore de l'acide myristique.

EP 1 604 963 A2

Description

[0001] Le domaine technique de l'invention est celui des compositions pyrotechniques et notamment celui des compositions pyrotechniques génératrices de gaz.

[0002] Les compositions pyrotechniques sont bien connues de l'Homme du Métier. Elles associent généralement un ou plusieurs oxydants avec un ou plusieurs réducteurs. Elles incorporent parfois des additifs tels que des catalyseurs de réaction ou des liants. Les compositions pyrotechniques sont des compositions dont le régime de décomposition ou de combustion produit un ou plusieurs effets spécifiques : flamme, lumière, fumée, bruit, gaz... Parmi les compositions connues on peut citer celles utilisées dans les inflammateurs pyrotechniques, dans les générateurs fumigènes et dans les générateurs de gaz.

[0003] Le brevet EP787702 décrit ainsi une composition génératrice de gaz qui associe un réducteur (l'acide tartrique) avec un oxydant (le perchlorate de potassium). Cette composition est mise en oeuvre par mélange en phase aqueuse puis séchage. D'autres compositions connues sont mises en oeuvre par compression.

[0004] Un des problèmes rencontrés avec les compositions connues est la tenue mécanique des blocs ou comprimés qui sont réalisés.

[0005] Les compositions pyrotechniques doivent pouvoir être conservées pendant des années avant d'être appelées à fonctionner. Elles doivent conserver leurs caractéristiques nominales (température de flamme, volume et débit de gaz ou fumée engendrés) afin que leur fonction soit assurée.

[0006] Pendant ces années de stockage les compositions sont soumises à des contraintes thermiques (échauffement) et à des contraintes mécaniques (vibrations).

[0007] Une fragmentation de la composition conduit à une modification du régime de combustion ce qui entraîne une modification des caractéristiques de fonctionnement de la composition.

[0008] Il est connu d'utiliser un liant pour améliorer la tenue mécanique d'une composition pyrotechnique. Le brevet W09818661 décrit par exemple une composition associant chlorate de potassium (KClO_3) et lactose enrobés avec un liant tel un polycarbonate aliphatique. Le brevet US6117255 décrit une composition associant nitrate ou perchlorate d'ammonium avec de la guanylurée dinitramide le tout étant enrobé d'un liant caoutchouc, polyuréthane ou polyéthylène.

[0009] L'inconvénient des liants connus est qu'ils participent peu à la réaction engendrée. C'est le but de l'invention que de proposer une composition pyrotechnique ne présentant pas de tels inconvénients.

[0010] Ainsi l'invention permet de réaliser des comprimés à tenue mécanique améliorée tout en permettant de réduire la quantité de liant nécessaire.

[0011] Ainsi l'invention a pour objet une composition pyrotechnique comprenant au moins un matériau oxydant et au moins un matériau réducteur, composition qui est caractérisée en ce qu'elle incorpore de l'acide myristique.

[0012] L'acide myristique ou acide tétradécanoïque a pour formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CO}_2\text{H}$. C'est un composé organique naturellement présent dans les graisses animales et végétales (graisses de coprah et de palmiste). Ce composé est principalement utilisé comme additif dans l'industrie agroalimentaire. Son coût est donc très réduit et il n'est pas toxique.

[0013] Lorsqu'il est associé à une composition oxydo réductrice dans les proportions de 1% à 10% en masse, il présente comme avantage d'assurer un enrobage efficace de la composition permettant d'éliminer les poussières. Par ailleurs il joue partiellement le rôle de liant et assure après compression un accroissement de la résistance mécanique du comprimé réalisé.

[0014] A caractéristiques mécaniques constantes il est alors possible de réduire la proportion d'un autre liant éventuellement nécessaire pour réaliser les comprimés.

[0015] Un autre avantage de ce composant est qu'il comporte un radical acide lui permettant de participer à la réaction pyrotechnique au même titre que le réducteur principal utilisé.

[0016] On peut alors utiliser l'acide Myristique dans des proportions allant jusqu'à 40% en masse de la composition.

[0017] Notamment, dans une application à une composition pyrotechnique génératrice de gaz, on pourra utiliser de 1% à 40% d'acide myristique, ce dernier permettant d'accroître la résistance mécanique de la composition sans réduire le volume de gaz engendrés. L'acide Myristique pourra ainsi être utilisé en substitution d'une partie du réducteur principal.

[0018] Selon un mode de réalisation de l'invention on réalisera une composition pyrotechnique génératrice de gaz incorporant un réducteur comprenant au moins un acide organique, c'est à dire un acide comprenant des atomes de carbone, par exemple l'acide glutamique, l'acide fumarique, l'acide ascorbique, l'acide stéarique ou l'acide acétylsalicylique ou encore un mélange de ces acides.

[0019] Par ailleurs on associera ce réducteur avec un matériau oxydant choisi parmi les matériaux suivants : perchlorate de potassium, perchlorate d'ammonium, nitrate de potassium, nitrate d'ammonium et leurs mélanges.

[0020] Un tel choix d'oxydant et de réducteur permet de concilier les exigences de coût réduit avec celles de compatibilité chimique entre les composants tout en assurant un volume et un débit de gaz important (de l'ordre de 60 litres engendrés en 80 millisecondes).

EP 1 604 963 A2

[0021] Il est possible de réaliser des comprimés d'une composition selon l'invention associant uniquement oxydant, réducteur et acide myristique (sans liant).

[0022] Il sera dans certains cas avantageux de prévoir un liant (par exemple pour améliorer les caractéristiques d'écoulement des composants ou pour augmenter encore la cohésion). On choisira de préférence un liant parmi les composés suivants : cire poly éthylénique (micronisée ou non), acétate de polyvinyle (PVA), Chlorure de polyvinyle (PVC), Nitrure de vinyle, copolymère de chlorofluoro-éthylène (connu sous la marque Viton).

[0023] Il sera enfin parfois avantageux d'incorporer à la composition certains additifs : par exemple des additifs de mise en oeuvre permettant de faciliter le mélange et l'enrobage des différents constituants. On pourra par exemple utiliser du graphite de granulométrie 20 nanomètres et/ou de la silice nanométrique (granulométrie inférieure à 50 nanomètres).

[0024] D'une façon classique de tels additifs sont ajoutés au mélange des composés oxydant et réducteurs avant enrobage par la cire. Les proportions de tels additifs seront calculées par rapport à la masse totale du mélange oxydant et réducteur. On pourra ainsi prévoir de 0 à 10 % en masse d'additif.

[0025] On pourra enfin incorporer à la composition un additif jouant le rôle de catalyseur, par exemple 0 à 10 % en masse d'oxyde ferrique (Fe_2O_3) de granulométrie 1 à 20 micromètres.

[0026] Cet additif sera incorporé au mélange oxydo réducteur avant enrobage par la cire.

[0027] On pourra ainsi réaliser une composition pyrotechnique génératrice de gaz ayant la composition massique suivante :

30 à 70% d'un oxydant (tel le perchlorate de potassium ou d'ammonium),
20 à 40% d'un mélange réducteur associant l'acide myristique avec au moins un acide organique (tel l'acide glutamique, l'acide acétylsalicylique, l'acide ascorbique, l'acide stéarique ou l'acide fumarique),
0 à 10% de liant,
0 à 10% d'un catalyseur (tel l'oxyde ferrique Fe_2O_3),
l'acide myristique constituant 10% à 100% du mélange réducteur.

[0028] En particulier on pourra réaliser une composition associant (proportions en masse) :

57% de perchlorate de potassium,
13% à 33% d'acide fumarique,
5% à 20% d'acide myristique, 0 à 10% d'un catalyseur (tel l'oxyde ferrique Fe_2O_3).

[0029] On a ainsi réalisé les compositions suivantes :

EXEMPLE 1

[0030] On prépare une composition associant : 60% en masse de perchlorate de potassium (oxydant), 20% en masse d'acide glutamique, 10% d'acide myristique, 5% d'oxyde ferrique Fe_2O_3 , 5% de liant (cire de polyéthylène sous forme de granulés).

[0031] On réalise cette composition de la façon suivante :

[0032] On verse tout d'abord dans un mélangeur la quantité souhaitée d'acide glutamique et myristique, on mélange, on ajoute le perchlorate de potassium, le liant (cire), l'oxyde de fer et la silice nanométrique (0,2% de la masse totale perchlorate + acides + oxyde de fer). On mélange pendant 10 à 20 minutes.

EXEMPLE 2

[0033] On réalise suivant le même procédé une composition comprenant : 50% en masse de perchlorate de potassium (oxydant), 40% en masse d'acide ascorbique, 10% d'acide myristique.

[0034] On a par ailleurs réalisé un certain nombre de compositions témoins :

EXEMPLE 3

[0035] 60% en masse de perchlorate de potassium et 40% en masse d'acide glutamique.

EXEMPLE 4

[0036] 70% en masse de perchlorate de potassium et 30% en masse d'acide ascorbique.

[0037] On introduit ensuite les différentes compositions ainsi réalisées dans un outillage de pastillage de type connu.

EP 1 604 963 A2

[0038] Cet outillage permet de réaliser par compression des pastilles de 8 mm de diamètre et ayant une masse de l'ordre de 300 milligrammes.

[0039] On a par ailleurs calculé le nombre de moles de gaz engendrées.

[0040] Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

5

N° Exemple	Tenue mécanique	Nombre de moles de gaz engendrées par kg
Exemple 1	Se pastille Résistance de 3 à 6 daN	35
Exemple 2	Se pastille Résistance de 3 à 6 daN	35
Exemple 3	Ne se pastille pas	31
Exemple 4	Ne se pastille pas	24

10

[0041] On voit que l'acide myristique a permis de pastiller des compositions qui ne se pastillaient pas. Par ailleurs les performances du point de vue de la génération de gaz ont été augmentées.

15

[0042] Pour étudier plus précisément l'influence de l'acide Myristique sur le comportement mécanique d'une composition pyrotechnique on a réalisé les compositions suivantes :

EXEMPLE 5 (composition génératrice de gaz connue)

20

[0043] 57% en masse de perchlorate de potassium, 33% en masse d'acide fumarique, 10% en masse de Fe₂O₃.

EXEMPLE 6

25

[0044] 57% en masse de perchlorate de potassium, 33% en masse d'acide fumarique, 5% en masse d'acide Myristique, 5% en masse de Fe₂O₃.

EXEMPLE 7

30

[0045] 57% en masse de perchlorate de potassium, 33% en masse d'acide fumarique, 10% en masse d'acide Myristique.

EXEMPLE 8

35

[0046] 57% en masse de perchlorate de potassium, 28% en masse d'acide fumarique, 5% en masse d'acide Myristique, 10% en masse de Fe₂O₃.

EXEMPLE 9

40

[0047] 57% en masse de perchlorate de potassium, 23% en masse d'acide fumarique, 10% en masse d'acide Myristique, 10% en masse de Fe₂O₃.

EXEMPLE 10

45

[0048] 57% en masse de perchlorate de potassium, 18% en masse d'acide fumarique, 15% en masse d'acide Myristique, 10% en masse de Fe₂O₃.

EXEMPLE 11

50

[0049] 57% en masse de perchlorate de potassium, 13% en masse d'acide fumarique, 20% en masse d'acide Myristique, 10% en masse de Fe₂O₃.

[0050] On a donc comparé une composition connue (EXEMPLE 5) avec:

55

D'une part deux autres compositions (EXEMPLES 6 et 7) dans les quelles on a substitué à l'oxyde ferrique de l'acide myristique,

D'autre part à quatre autres compositions dans lesquelles on a conservé le taux d'oxyde ferrique mais on a substitué de l'acide Myristique à une partie du réducteur connu (acide fumarique).

EP 1 604 963 A2

[0051] On a fabriqué des comprimés de chacune de ces compositions en mettant en oeuvre le procédé de compression décrit précédemment. Puis on a mesuré la résistance mécanique à la rupture en compression des comprimés réalisés (Rr en Méga Pascals) ainsi que l'indice de cohésion IC (défini comme le rapport de la force nécessaire pour rompre le comprimé sur la force de compression permettant d'obtenir le comprimé (multiplié par 10⁵). Plus l'indice de

[0052] Les résultats sont consignés dans le tableau suivant:

N° Exemple	IC	Rr (MPa)
Exemple 5	499	0,37
Exemple 6	565	0,41
Exemple 7	631	0,46
Exemple 8	530	0,39
Exemple 9	561	0,40
Exemple 10	592	0,42
Exemple 11	623	0,44

[0053] On constate que l'introduction d'acide Myristique dans une composition pyrotechnique avec des proportions variant entre 5% en masse et 20% en masse a une influence très sensible sur la tenue mécanique de la composition.

[0054] La même observation peut être faite aussi bien lorsque l'acide Myristique se substitue à une partie du réducteur utilisé que lorsqu'il est substitué à une partie de l'additif catalyseur.

[0055] A titre d'exemple on pourra également réaliser les composition suivantes :

EXEMPLE 12

[0056]

50% de perchlorate de potassium,
30% d'acide glutamique,
10% d'acide myristique,
10% d'un catalyseur (tel l'oxyde ferrique Fe₂O₃).

EXEMPLE 13

[0057]

60% de perchlorate d'ammonium,
20% d'acide glutamique,
10% d'acide myristique,
5% de liant,
5% d'un catalyseur (tel l'oxyde ferrique Fe₂O₃).

EXEMPLE 14

[0058]

50% de perchlorate d'ammonium,
30% d'acide glutamique,
10% d'acide myristique,
10% d'un catalyseur (tel l'oxyde ferrique Fe₂O₃).

EXEMPLE 15

[0059]

- 5 60% de perchlorate de potassium,
 30% d'acide acétylsalicylique,
 5% d'acide myristique,
 5% d'un catalyseur (tel l'oxyde ferrique Fe₂O₃).

10 **EXEMPLE 16**

[0060]

- 15 60% de perchlorate de potassium,
 30% d'acide acétylsalicylique,
 10% d'acide myristique.

[0061] Il est bien entendu possible de mettre en oeuvre l'invention dans tout autre type de composition pyrotechnique. Par exemple une composition inflammatrice Aluminium / Oxyde de cuivre.

20

Revendications

- 25 1. Composition pyrotechnique comprenant au moins un matériau oxydant et au moins un matériau réducteur, composition **caractérisée en ce qu'elle** incorpore de l'acide Myristique.
- 30 2. Composition pyrotechnique selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** incorpore de 1% à 40% en masse d'acide Myristique.
- 35 3. Composition pyrotechnique selon la revendication 2, **caractérisée en ce qu'elle** incorpore de 1% à 10% en masse d'acide Myristique.
- 40 4. Composition pyrotechnique selon une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le réducteur comprend au moins un acide organique.
- 45 5. Composition pyrotechnique selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** l'acide organique est choisi parmi les matériaux suivants : acide glutamique, acide acétylsalicylique, acide fumarique, acide stéarique, acide ascorbique et leurs mélanges.
- 50 6. Composition pyrotechnique selon une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** le matériau oxydant est choisi parmi les matériaux suivants : perchlorate de potassium, perchlorate d'ammonium, nitrate de potassium, nitrate d'ammonium et leurs mélanges.
- 55 7. Composition pyrotechnique selon une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'elle** a la composition massique suivante :
- 30 à 70% d'oxydant,
 20 à 40% d'un mélange réducteur associant l'acide myristique et au moins un acide organique,
 0 à 10% de liant,
 0 à 10% d'un catalyseur (tel l'oxyde ferrique Fe₂O₃),
- l'acide myristique constituant 10% à 100% du mélange réducteur.
8. Composition pyrotechnique selon la revendication 7, **caractérisée en ce qu'elle** a la composition massique suivante:
- 60% de perchlorate de potassium,
 20% d'acide glutamique,

EP 1 604 963 A2

10% d'acide myristique,
5% de liant,
5% d'un catalyseur (tel l'oxyde ferrique Fe₂O₃).

5 **9.** Composition pyrotechnique selon la revendication 7, **caractérisée en ce qu'elle** a la composition massique suivante:

10 50% de perchlorate de potassium,
30% d'acide glutamique,
10% d'acide myristique,
10% d'un catalyseur (tel l'oxyde ferrique Fe₂O₃).

15 **10.** Composition pyrotechnique selon la revendication 7, **caractérisée en ce qu'elle** a la composition massique suivante:

20 60% de perchlorate d'ammonium,
20% d'acide glutamique,
10% d'acide myristique,
5% de liant,
5% d'un catalyseur (tel l'oxyde ferrique Fe₂O₃).

11. Composition pyrotechnique selon la revendication 7, **caractérisée en ce qu'elle** a la composition massique suivante:

25 50% de perchlorate d'ammonium,
30% d'acide glutamique,
10% d'acide myristique,
10% d'un catalyseur (tel l'oxyde ferrique Fe₂O₃).

30 **12.** Composition pyrotechnique selon la revendication 7, **caractérisée en ce qu'elle** a la composition massique suivante:

35 50% de perchlorate d'ammonium,
40% d'acide ascorbique,
10% d'acide myristique.

13. Composition pyrotechnique selon la revendication 7, **caractérisée en ce qu'elle** a la composition massique suivante:

40 60% de perchlorate de potassium,
30% d'acide acétylsalicylique,
5% d'acide myristique,
5% d'un catalyseur (tel l'oxyde ferrique Fe₂O₃).

45 **14.** Composition pyrotechnique selon la revendication 7, **caractérisée en ce qu'elle** a la composition massique suivante:

50 60% de perchlorate de potassium,
30% d'acide acétylsalicylique,
10% d'acide myristique.

15. Composition pyrotechnique selon la revendication 7, **caractérisée en ce qu'elle** a la composition massique suivante:

55 57% de perchlorate de potassium,
13% à 33% d'acide fumarique,
5% à 20% d'acide myristique, 0 à 10% d'un catalyseur (tel l'oxyde ferrique Fe₂O₃).

EP 1 604 963 A2

16. Composition pyrotechnique selon la revendication 15, **caractérisée en ce qu'elle** a la composition massique suivante:

5 57% de perchlorate de potassium,
 33% d'acide fumarique,
 10% d'acide myristique.

17. Composition pyrotechnique selon la revendication 15, **caractérisée en ce qu'elle** a la composition massique suivante:

10 57% de perchlorate de potassium,
 13% d'acide fumarique,
 20% d'acide myristique.
15 10% d'oxyde ferrique Fe₂O₃.

20

25

30

35

40

45

50

55