



(11) **EP 3 164 375 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.08.2019 Patentblatt 2019/34

(51) Int Cl.:
C06B 43/00 (2006.01) C06C 7/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15734332.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2015/064729

(22) Anmeldetag: **29.06.2015**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2016/001161 (07.01.2016 Gazette 2016/01)

(54) **PYROTECHNISCHES ANZÜNDMITTEL**
PYROTECHNIC IGNITING AGENT
MOYEN D'ALLUMAGE PYROTECHNIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **03.07.2014 DE 102014009807**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.05.2017 Patentblatt 2017/19

(73) Patentinhaber: **RUAG Ammotec GmbH**
90765 Fürth (DE)

(72) Erfinder:
• **BLEY, Ulrich**
90766 Fürth (DE)
• **HOSCHENKO, Aleksej**
90765 Fürth (DE)
• **LAWRENTZ, Ulf**
90765 Fürth (DE)
• **LECHNER, Peter, Simon**
90522 Oberasbach (DE)

(74) Vertreter: **Schmid, Nils T.F. et al**
Boehmert & Boehmert
Anwaltspartnerschaft mbB
Pettenkoferstrasse 22
80336 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 2 377 840 WO-A1-2015/067228
DE-A1-102010 036 950 GB-A- 195 344
US-A- 4 566 921

- **DATABASECA[Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 30. Januar 2014 (2014-01-30), ZHU, SHUNGUAN ET AL: "A new green primary explosive: zinc 5,5'-azotetrazole", XP002745802, gefunden im STN Database accession no. 160:169727 & ZHU, SHUNGUAN ET AL: "A new green primary explosive: zinc 5,5'-azotetrazole", PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL PYROTECHNICS SEMINAR , 38TH, 696-704 CODEN: PPYSD7; ISSN: 0270-1898, 2012,**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 3 164 375 B1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein pyrotechnisches Anzündmittel.

[0002] Pyrotechnische Anzündmittel im Sinne der Erfindung sind Stoffe oder Stoffgemische, die eine pyrotechnische Wirkung entfalten können.

[0003] Insbesondere Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein pyrotechnisches Anzündmittel, das in mechanischen, elektrischen oder opto-elektrischen Anzündsystemen eingesetzt werden kann.

[0004] Aus dem Dokument DE 102010025104 A1 ist ein 5,5'-Azotetrazolat-Sprengstoff bekannt, der ein Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Cadmium- oder Guanylharnstoffsalz eines 5,5'-Azotetrazols oder ein Gemisch aus mindestens einem 5,5'-Azotetrazolat und mindestens einem Bistetrazolyltriazonat oder mindestens einem weiteren Metallsalz oder Guanylharnstoffsalz eines 5,5'-Azotetrazols umfasst. Die dort beschriebenen Salze sind neutral, d.h. weder sauer noch basisch. Zink- und Chromsalze des 5,5'-Azotetrazols sind gemäß dem Dokument DE 102010025104 A1 nicht lagerbeständig. Weiterhin besteht das Problem, dass Tetrazen enthaltende pyrotechnische Gemische thermisch nicht hinreichend stabil sind, da sich Tetrazen bereits bei 120 °C zersetzt.

[0005] DE 10 2010 036 950 A1 offenbart die Verwendung von basischen 5,5'-Azotetrazolatsalzen mit allgemeiner Summenformel $([ML_mX_n]^{p+})_q(C_1N_4R_1^-)_r$, wobei M ein Element der dritten-zwölften Gruppe des Periodensystems mit einer Ordnungszahl im Bereich von 21-80 ist, als Initialsprengstoff.

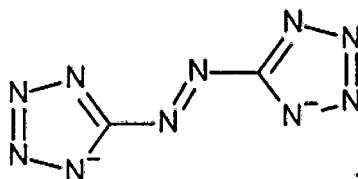
[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines weiteren pyrotechnischen Anzündmittels. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines pyrotechnischen Anzündmittels, das in mechanischen, elektrischen oder opto-elektrischen Anzündsystemen eingesetzt werden kann.

[0007] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe überraschenderweise durch die Merkmale des Hauptanspruchs gelöst.

[0008] Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen dargelegt.

[0009] Überraschenderweise wurde ein pyrotechnisches Anzündmittel gefunden, wobei es $Zn^{2+}_2(C_2N_{10}^{2-})(CO_3^{2-})$, $Zn^{2+}_3(C_2N_{10}^{2-})_2(CO_3^{2-})$, $Zn^{2+}_4(C_2N_{10}^{2-})_2(CO_3^{2-})(OH^-)_2$, $Zn^{2+}_2(C_2N_{10}^{2-})(OH^-)_2$ oder $Zn^{2+}_3(C_2N_{10}^{2-})_2(OH^-)_2$ enthält, wobei gilt:

$(C_2N_{10}^{2-})$ Azotetrazolatdianion mit der Struktur



wobei der Anteil der basischen Azotetrazolatkomponente 30 bis 100 Gew.-% beträgt und 0 bis 70 Gew.-% eines Zusatzstoffes oder Mischungen mehrerer Zusatzstoffe enthalten sind. Die erfindungsgemäßen neuen basischen Azotetrazolatverbindungen besitzen Verpuffungstemperaturen im Bereich von 180 °C bis 240 °C, Reibempfindlichkeiten von 0,1 N bis 1,0 N und Schlagempfindlichkeit von 0,1 J bis 0,5 J. Die thermische Stabilität der erfindungsgemäßen basischen Azotetrazolatverbindungen ist gegeben. Lagerungen bei 71 °C zeigen nach 28 Tagen keine Zersetzung der erfindungsgemäßen basischen Azotetrazolatverbindung.

Vorzugsweise ist das pyrotechnische Anzündmittel eines, welches als Zusatzstoff 10 bis 60 Gew.-% eines Oxidationsmittels enthält, ausgewählt aus einem oder mehreren der Nitrate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Ammoniums, der Perchlorate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Ammoniums, der Peroxide der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Zinks.

[0010] Besonders bevorzugt enthält das pyrotechnische Anzündmittel als Zusatzstoff 0 bis 10 Gew.-% eines Sensibilisators, vorzugsweise Tetrazen.

[0011] Das erfindungsgemäße pyrotechnische Anzündmittel enthält vorzugsweise als Zusatzstoff 0 bis 20 Gew.-% eines Reduktionsmittels, ausgewählt aus einem oder mehreren von Aluminium, Antimonsulfid, Calciumsilicid, Titan, Titanhydrid, Bor, Borhydrid, Zirkon, Zirkonhydrid, Silicium, Graphit, Aktivkohle, Ruß oder Friktionsmittel vorzugsweise Glasbruch.

[0012] Besonders bevorzugt enthält das pyrotechnische Anzündmittel als Zusatzstoff 0,1 bis 5 Gew.-% eines Bindemittels, ausgewählt aus einem oder mehreren von Cellulose und deren Derivaten, Polyvinylbutyrale, Polynitropolyphenylen, Polynitrophenylether, Plexigum, Polyvinylacetat und Copolymeren.

[0013] Die erfindungsgemäßen pyrotechnischen Anzündmittel finden Verwendung in mechanischen, elektrischen oder opto-elektrischen Anzündsystemen.

[0014] Als Zusatzstoffe können verwendet werden:

EP 3 164 375 B1

1. Oxidationsmittel (einzeln oder in Mischungen) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:
Nitrate der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Ammoniums wie Natrium-, Kalium- oder Ammoniumnitrat, Perchlorate der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Ammoniums, Peroxide der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Zinks.

2. Energiereiche Zuschläge (einzeln oder in Mischungen) von Hexogen, Oktogen, Nitrocellulose.

3. Reduktionsmittel (einzeln oder in Mischungen) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:
Aluminium, Titan, Titanhydrid, Bor, Borhydrid, Zirkon, Zirkonhydrid, Silicium, Graphit, Aktivkohle, Ruß.

4. Bindemittel (einzeln oder in Mischungen) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:
Cellulose sowie deren Derivate, Polyvinylbutyrale, Polynitropolyphenylen, Polynitrophenylether, Plexigum, Polyvinylacetat, Copolymere.

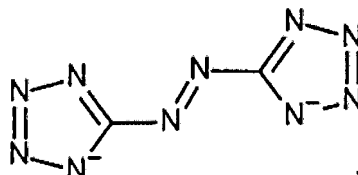
5. Abbrandmoderatoren, Stabilisatoren und Verarbeitungshilfen (einzeln oder in Mischungen) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:
Zinkoxid, Zinkcarbonat, Silikate, Kieselgele, Kieselsäuren, beispielsweise Aerosil (Fa. Degussa), Bornitrid.

[0015] Die Substanzen zeichnen sich durch Blei- und Bariumfreiheit aus, einer hohen Anzündleistung, kurzen Reaktionszeiten und entsprechenden Empfindlichkeiten. Diese Eigenschaften ermöglichen eine Reduzierung der zur sicheren Anzündung benötigten Masse an Explosivstoffen.

[0016] In Tabelle 1 sind Zersetzungstemperaturen, Reib- und Schlagempfindlichkeiten ausgewählter Beispiele dargestellt. Die Messung der Reib- und Schlagempfindlichkeiten erfolgte nach Methoden der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) angegeben im BAM-Bericht 142 (1987), während die Messung der Zersetzungstemperaturen mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) (Fa. Mettler) bei einer Aufheizrate von 10 K pro Minute erfolgte.

[0017] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist im Einzelnen:

- ein pyrotechnisches Anzündmittel, wobei es $\text{Zn}^{2+}_2(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})(\text{CO}_3^{2-})$, $\text{Zn}^{2+}_3(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})_2(\text{CO}_3^{2-})$, $\text{Zn}^{2+}_4(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})_2(\text{CO}_3^{2-})(\text{OH}^-)_2$, $\text{Zn}^{2+}_2(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})(\text{OH}^-)_2$ oder $\text{Zn}^{2+}_3(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})_2(\text{OH}^-)_2$ enthält, wobei gilt:
($\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-}$) Azotetrazolatdianion mit der Struktur



wobei der Anteil der basischen Azotetrazolatkomponente 30 bis 100 Gew.-% beträgt und 0 bis 70 Gew.-% eines Zusatzstoffes oder Mischungen mehrerer Zusatzstoffe enthalten sind.

- ein pyrotechnisches Anzündmittel, welches als Zusatzstoff 10 bis 60 Gew.-% eines Oxidationsmittels enthält, ausgewählt aus einem oder mehreren der Nitrate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Ammoniums, der Perchlorate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Ammoniums, der Peroxide der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Zinks;
- ein pyrotechnisches Anzündmittel, welches als Zusatzstoff 0 bis 10 Gew.-% eines Sensibilisators, vorzugsweise Tetrazen enthält;
- ein pyrotechnisches Anzündmittel, welches als Zusatzstoff 0 bis 20 Gew.-% eines Reduktionsmittels enthält, ausgewählt aus einem oder mehreren von Aluminium, Antimonsulfid, Calciumsilicid, Titan, Titanhydrid, Bor, Borhydrid, Zirkon, Zirkonhydrid, Silicium, Graphit, Aktivkohle, Ruß oder Friktionsmittel vorzugsweise Glasbruch;
- ein pyrotechnisches Anzündmittel, welches als Zusatzstoff 0,1 bis 5 Gew.-% eines Bindemittels enthält, ausgewählt aus einem oder mehreren von Cellulose und deren Derivaten, Polyvinylbutyrale, Polynitropolyphenylen, Polynitro-

phenylether, Plexigum, Polyvinylacetat und Copolymeren;

- die Verwendung eines pyrotechnischen Anzündmittels in mechanischen, elektrischen oder opto-elektrischen Anzündsystemen.

[0018] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf einzuschränken:

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen von 5 verschiedenen basischen Salze des 5,5'-Azotetrazols aufgeführt.

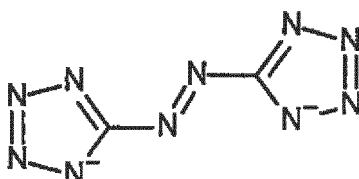
Tabelle 1 Zusammensetzungen, Verpuffungstemperaturen und Reib- und Schlagempfindlichkeiten ausgewählter basischer Salze des 5,5'-Azotetrazols.

Nr.	Summenformel	$T_{\text{Verp}}^{[a]}$ in °C	$F_{\text{Reib}}^{[b]}$ in N	$E_{\text{Schlag}}^{[c]}$ in J
1	$\text{Zn}^{2+}_2(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})(\text{CO}_3^{2-})$	227	0,7	0,3
2	$\text{Zn}^{2+}_3(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})_2(\text{CO}_3^{2-})$	223	0,5	0,1
3	$\text{Zn}^{2+}_4(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})_2(\text{CO}_3^{2-})$	215	0,7	0,3
4	$\text{Zn}^{2+}_2(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})(\text{OH}^-)_2$	210	0,5	0,2
5	$\text{Zn}^{2+}_3(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})_2(\text{OH}^-)_2$	207	0,3	0,1

[a]: Verpuffungstemperatur; [b]: Reibempfindlichkeit; [c]: Schlagempfindlichkeit.

Patentansprüche

1. Pyrotechnisches Anzündmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass es** $\text{Zn}^{2+}_2(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})(\text{CO}_3^{2-})$, $\text{Zn}^{2+}_3(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})_2(\text{CO}_3^{2-})$, $\text{Zn}^{2+}_4(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})_2(\text{CO}_3^{2-})(\text{OH}^-)_2$, $\text{Zn}^{2+}_2(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})(\text{OH}^-)_2$ oder $\text{Zn}^{2+}_3(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})_2(\text{OH}^-)_2$ enthält, wobei gilt:
($\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-}$) Azotetrazolatdianion mit der Struktur



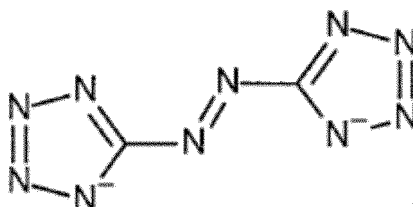
wobei der Anteil der basischen Azotetrazolatkomponente 30 bis 100 Gew.-% beträgt und o bis 70 Gew.-% eines Zusatzstoffes oder Mischungen mehrerer Zusatzstoffe enthalten sind.

2. Pyrotechnisches Anzündmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Zusatzstoff 10 bis 60 Gew.-% eines Oxidationsmittels enthält, ausgewählt aus einem oder mehreren der Nitrates der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Ammoniums, der Perchlorate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Ammoniums, der Peroxide der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle und/oder des Zinks.
3. Pyrotechnisches Anzündmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Zusatzstoff o bis 10 Gew.-% eines Sensibilisators, vorzugsweise Tetrazen enthält.
4. Pyrotechnisches Anzündmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Zusatzstoff o bis 20 Gew.-% eines Reduktionsmittels enthält, ausgewählt aus einem oder mehreren von Aluminium, Antimonsulfid, Calciumsilicid, Titan, Titanhydrid, Bor, Borhydrid, Zirkon, Zirkonhydrid, Silicium, Graphit, Aktivkohle, Ruß oder Friktionsmittel vorzugsweise Glasbruch.
5. Pyrotechnisches Anzündmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Zusatzstoff 0,1 bis 5 Gew.-% eines Bindemittels enthält, ausgewählt aus einem oder mehreren von Cellulose und der Derivaten, Polyvinylbutyrale, Polynitropolyphenylen, Polynitrophenylether, Plexigum, Polyvinylacetat und Copolymeren.
6. Verwendung eines pyrotechnischen Anzündmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in mechani-

schen, elektrischen oder opto-elektrischen Anzündsystemen.

Claims

1. A pyrotechnic igniting agent, **characterized in that** it contains $\text{Zn}^{2+}_2(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})(\text{CO}_3^{2-})$, $\text{Zn}^{2+}_3(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})_2(\text{CO}_3^{2-})$, $\text{Zn}^{2+}_4(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})_2(\text{CO}_3^{2-})(\text{OH}^-)_2$, $\text{Zn}^{2+}_2(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})(\text{OH}^-)_2$ or $\text{Zn}^{2+}_3(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})_2(\text{OH}^-)_2$,
wherein:
($\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-}$) is azotetrazolate dianion having the structure

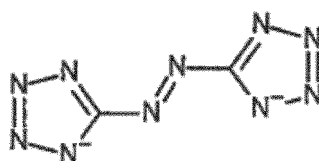


wherein the proportion of the basic azotetrazolate component is 30 to 100 wt%, and 0 to 70 wt% of an additive or mixtures of a plurality of additives is contained.

2. A pyrotechnic igniting agent according to claim 1, **characterized in that** it contains, as additive, 10 to 60 wt% of an oxidizing agent selected from one or more of the nitrates of the alkali and/or alkaline earth metals and/or of ammonium, the perchlorates of the alkali and/or alkaline earth metals and/or of ammonium, the peroxides of the alkali and/or alkaline earth metals and/or of zinc.
3. A pyrotechnic igniting agent according to claim 1, **characterized in that** it contains, as additive, 0 to 10 wt% of a sensitizer, preferably tetrazene.
4. A pyrotechnic igniting agent according to claim 1, **characterized in that** it contains, as additive, 0 to 20 wt% of a reducing agent selected from one or more of aluminum, antimony sulfide, calcium silicide, titanium, titanium hydride, boron, boron hydride, zirconium, zirconium hydride, silicon, graphite, activated carbon, carbon black or friction modifiers, preferably cullet.
5. A pyrotechnic igniting agent according to claim 1, **characterized in that** it contains, as additive, 0.1 to 5 wt% of a binder selected from one or more of cellulose and derivatives thereof, polyvinyl butyrals, polynitropolyphenylene, polynitrophenyl ether, plexigum, polyvinyl acetate and copolymers.
6. The use of a pyrotechnic igniting agent according to one or more of claims 1 to 5 in mechanical, electrical or optoelectrical ignition systems.

Revendications

1. Moyen d'allumage pyrotechnique, **caractérisé en ce qu'il contient** $\text{Zn}^{2+}_a(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})(\text{CO}_3^{2-})$, $\text{Zn}^{2+}_3(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})_2(\text{CO}_3^{2-})$, $\text{Zn}^{2+}_4(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})_2(\text{CO}_3^{2-})(\text{OH}^-)_2$, $\text{Zn}^{2+}_2(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})(\text{OH}^-)_2$ oder $\text{Zn}^{2+}_3(\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-})_2(\text{OH}^-)_2$.
sachant qu'on applique :
($\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-}$) azotétrazolate dianion, de structure



EP 3 164 375 B1

la part du composant basique d'azotétrazolate étant de 30 à 100 % en poids et de 0 à 70 % en poids d'un additif ou des mélanges de plusieurs additifs étant contenus.

2. Moyen d'allumage pyrotechnique selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient en tant qu'additif de 10 à 60 % en poids d'un agent oxydant, sélectionné parmi un ou plusieurs des nitrates des métaux alcalins et/ou des métaux alcalino-terreux et/ou de l'ammonium, des perchlorates des métaux alcalins et/ou des métaux alcalino-terreux et/ou de l'ammonium, des peroxydes des métaux alcalins et/ou des métaux alcalino-terreux et/ou du zinc.
3. Moyen d'allumage pyrotechnique selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient en tant qu'additif de 0 à 10 % en poids d'un sensibilisateur, de préférence de tétrazène.
4. Moyen d'allumage pyrotechnique selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient en tant qu'additif de 0 à 20 % en poids d'un agent réducteur, sélectionné parmi un ou plusieurs des suivants : l'aluminium, le sulfure d'antimoine, le siliciure de calcium, le titane, l'hydruure de titane, le bore, l'hydruure de bore, le zircon, l'hydruure de zircon, le silicium, le graphite, le charbon actif, le noir de carbone ou des agents de friction, de préférence du bris de verre.
5. Moyen d'allumage pyrotechnique selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient en tant qu'additif de 0,1 à 5 % en poids d'un agent liant, sélectionné parmi un ou plusieurs des suivants : la cellulose et ses dérivés, le poly(butyrat de vinyle), les polynitro-polyphénylènes, les polynitro-phényl-éthers, les plexigums, le poly(acétate de vinyle), et les copolymères.
6. Utilisation d'un moyen d'allumage pyrotechnique selon l'une quelconque ou plusieurs des revendications 1 à 5 dans des moyens d'allumage mécaniques, électriques ou opto-électriques.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102010025104 A1 [0004]
- DE 102010036950 A1 [0005]