

(19)



(11)

EP 3 514 132 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
24.07.2019 Bulletin 2019/30

(51) Int Cl.:
C06B 33/12 (2006.01) C06C 5/06 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **19151002.3**

(22) Date de dépôt: **09.01.2019**

(84) Etats contractants désignés:
**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**
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(71) Demandeur: **Nexter Munitions**
78034 Versailles Cedex (FR)

(72) Inventeur: **BIESSE, Arthur**
18023 BOURGES (FR)

(74) Mandataire: **Cabinet Chaillot**
16/20, avenue de l'Agent Sarre
B.P. 74
92703 Colombes Cedex (FR)

(30) Priorité: **17.01.2018 FR 1800062**

(54) **COMPOSITION RETARD PYROTECHNIQUE**

(57) L'invention a pour objet une composition retard pyrotechnique comprenant au moins un oxydant et au moins un réducteur. Cette composition est caractérisée en ce qu'elle comporte du tungstène comme premier ré-

ducteur, un premier oxydant constitué par le tétraoxyde de trifer et un deuxième oxydant ayant une teneur en oxygène supérieure à celle du premier oxydant.

EP 3 514 132 A1

Description

[0001] Le domaine technique de l'invention est celui des compositions retard pyrotechniques.

[0002] De telles compositions sont bien connues. Elles sont mises en oeuvre sous forme de colonnes retard rigides ou bien de cordeaux souples sous gaine métallique et permettent d'assurer le déclenchement d'un événement pyrotechnique à l'issue d'un intervalle de temps déterminé.

[0003] On les utilise par exemple dans le domaine munitionnaire pour provoquer une autodestruction d'une munition qui n'a pas atteint sa cible. On les utilise également dans le domaine spatial pour réaliser des cordeaux retard entre différents composants d'un lanceur balistique.

[0004] De nombreuses compositions pyrotechniques ont été mises au point par le passé.

[0005] Parmi les plus classiques on connaît des compositions associant le tungstène, le chromate de baryum et le perchlorate de potassium. On peut aussi incorporer dans ces compositions de la silice ultrafine, tel que décrit par le brevet FR2706449.

[0006] Ces compositions présentent l'avantage de générer peu de gaz et peuvent être mises sous la forme de cordeaux de diamètre réduit (diamètre de gaine inférieur à 4 mm), sans risquer l'éclatement du cordeau ou l'arrêt de combustion.

[0007] Cependant elles mettent en oeuvre un composé à base de chrome (le chromate de Baryum - BaCrO₄) pour lequel la toxicité du chrome conduit à son interdiction d'emploi (directives européennes REACH).

[0008] Il est donc nécessaire de définir une composition retard moins toxique mais ayant les mêmes propriétés que celles de la composition connue : vitesse de combustion réduite (inférieure à 4 mm/s sous gaine souple de diamètre faible (inférieure à 3mm), absence de gaz, fiabilité de la combustion pour toute la gamme de température qui est requise pour les applications militaires et spatiales (de -40°C à +60°C).

[0009] Il a été proposé par le brevet WO2017/084916 de remplacer cette composition par une nouvelle composition retard associant un ou plusieurs oxydes de fer avec du zirconium ou de l'hydruure de zirconium. Cependant cette nouvelle composition est susceptible de générer des points chauds au niveau de la zone de réaction et, selon ce brevet, il est nécessaire de prévoir un ou plusieurs additifs générateurs de scories pour atténuer la réaction.

[0010] Il en résulte une composition pyrotechnique complexe, comportant de nombreux composants dont le dosage s'avère délicat.

[0011] C'est le but de l'invention que de proposer une composition pyrotechnique retard dépourvue de composés de Chrome, donc conforme aux directives REACH, cette composition retard ayant une formulation assurant un fonctionnement fiable sans arrêt de combustion pour des diamètres réduits.

[0012] Plus particulièrement cette composition permet de réaliser des cordeaux retard comportant une gaine à base d'étain et de Bismuth, cordeaux dont le diamètre externe de la gaine est compris entre 7,2 mm et 2,6 mm et pouvant, par un choix de formulation adapté, assurer une vitesse de combustion de 2,64 mm/s à 4,0 mm/s.

[0013] Ainsi l'invention a pour objet une composition retard pyrotechnique comprenant au moins un oxydant et au moins un réducteur, composition qui est caractérisée en ce qu'elle comporte du tungstène comme premier réducteur, un premier oxydant constitué par le tétraoxyde de trifer et un deuxième oxydant ayant une teneur en oxygène supérieure à celle du premier oxydant.

[0014] Le tétraoxyde de trifer est un oxyde de fer bien connu qui se trouve à l'état naturel sous la forme du minerai appelé magnétite. C'est un matériau non toxique et peu coûteux. Il présente l'inconvénient d'être un oxydant relativement faible. En effet la masse d'oxygène qu'il peut libérer par masse de matériau est de l'ordre de 28%.

[0015] Le risque avec un tel matériau est donc de voir la combustion du retard s'interrompre.

[0016] A titre comparatif le Chromate de Baryum de la composition retard connue peut libérer 63% de sa masse en oxygène.

[0017] Le brevet WO2017/084916 pallie cet inconvénient en associant l'oxyde de fer à un réducteur fort tel que le zirconium. Cependant, la réaction conduit alors à la production de métal restant incandescent, le zirconium réagit fortement avec le fer réduit en entraînant une réaction de type intermétallique. Il devient alors nécessaire d'atténuer la combustion avec des matériaux générateurs de scories.

[0018] L'invention propose au contraire de conserver le tungstène comme réducteur. En effet sa capacité de réduction (3,98 grammes de réducteur pour un gramme d'oxygène) est bonne bien qu'inférieure à celle du Zirconium et il a par ailleurs une forte conductivité thermique (174 Wm⁻¹K⁻¹) ce qui lui permet de évacuer les calories et de diminuer la vitesse de combustion de la composition par drainage de la chaleur de réaction.

[0019] Afin d'éviter un arrêt de la combustion du retard, le tétraoxyde de trifer est associé à un deuxième oxydant qui a une teneur en oxygène supérieure à celle du tétraoxyde de trifer.

[0020] Ce deuxième oxydant permet de pallier les faiblesses du tétraoxyde de trifer.

[0021] On pourra choisir par exemple un des oxydants suivants : Perchlorate de Potassium, Peroxyde de Baryum, Oxyde de Bismuth, Pentoxyde de Diiodé...

[0022] On choisira de façon préférée le Perchlorate de Potassium comme deuxième oxydant. En effet la teneur en oxygène du Perchlorate de potassium est de 46,2% ce qui est relativement élevé. Il suffit donc d'une quantité réduite

de cet oxydant pour garder un front de combustion uniforme.

[0023] Avantageusement la composition selon l'invention pourra comporter un deuxième réducteur constitué par l'aluminium.

[0024] Cet ajout d'aluminium permet de corriger la vitesse de combustion du retard.

[0025] La composition retard comprendra donc: de 20% à 60% en masse de tungstène et de 30% à 70% en masse de tétraoxyde de trifer.

[0026] Plus précisément, la composition retard selon l'invention aura la composition suivante :

20% à 60% en masse de tungstène,
30% à 70% en masse de tétraoxyde de trifer,
1% à 30% en masse de perchlorate de potassium,
0% à 10 % en masse d'aluminium.

[0027] D'une façon préférée, la composition retard selon l'invention aura la composition suivante :

30% à 40% en masse de tungstène,
45% à 55% en masse de tétraoxyde de trifer,
5% à 15% en masse de perchlorate de potassium,
0% à 10% en masse d'aluminium.

[0028] Les exemples de compositions qui vont être décrits maintenant, de façon non limitative, permettent de mettre en évidence d'autres avantages de la composition selon l'invention.

[0029] Dans toutes les compositions réalisées, le tungstène choisi a une granulométrie comprise entre 0,2 mm et 0,315 mm.

[0030] La granulométrie du tétraoxyde de trifer est comprise entre 0,2 mm et 0,315 mm.

[0031] Celle du perchlorate de potassium est entre 0,2 mm et 0,315 mm.

[0032] Celle de l'Aluminium est entre 0,2 mm et 0,315 mm.

[0033] Une première série d'essais a été réalisée avec des compositions retard sous cordeau étain.

[0034] Les matériaux sont mélangés à sec et comprimés dans un tube métallique ductile en étain de 17 mm de diamètre extérieur initial puis le tube chargé est progressivement réduit en diamètre par passage au travers de filières pour obtenir un cordeau retard de 3 mm de diamètre extérieur.

[0035] On place ensuite une composition d'allumage en entrée du tube pouvant amorcer le retard (par exemple une composition classique associant Titane et Carbone).

[0036] On réalise ainsi plusieurs tubes ayant une longueur de 300 mm. On mesure ensuite la durée de combustion de chaque tube chargé de composition retard.

[0037] Le tableau ci-dessous liste différentes compositions qui ont été réalisées et dont on a mesuré la vitesse de combustion. Les pourcentages qui sont donnés sont relatifs à la masse totale de la composition.

	Tungstène W (%)	Aluminium Al (%)	Tétraoxyde de trifer Fe ₃ O ₄ (%)	Perchlorate de potassium KClO ₄ (%)	Vitesse de combustion (mm/s)
Exemple 1	39	/	50	11	4,44
Exemple 2	31	8	50	11	4,35
Exemple 3	25	14	50	11	4,17
Exemple 4	25	8	56	11	3,45

[0038] On remarque que l'augmentation relative de la masse de tétraoxyde de trifer permet de réduire la vitesse de combustion (exemple 4).

[0039] En confinement sous gaine, l'aluminium diminue la vitesse de combustion du retard.

[0040] D'autres essais ont permis de vérifier que, si le Perchlorate de potassium était omis, l'initiation du retard ne pouvait pas se faire avec la composition d'allumage choisie (Titane / carbone). Mais d'autres compositions d'allumage

EP 3 514 132 A1

pourraient être envisagées.

[0041] Une autre série d'essais a été réalisée avec d'autres compositions dans lesquelles on a fait varier le taux d'aluminium.

[0042] Ces essais ont été réalisés dans une configuration d'allumage de la composition sur une gouttière, donc sans le confinement assuré par un cordeau.

[0043] Les résultats sont synthétisés dans le tableau suivant :

	Tungstène W (%)	Aluminium Al (%)	Tétraoxyde de trifer Fe_3O_4 (%)	Perchlorate de potassium KClO_4 (%)	Vitesse de combustion (mm/s)
Exemple 5	38	1	50	11	0,87
Exemple 6	35	4	50	11	1,01

[0044] On remarque l'effet accélérateur de la combustion assuré par l'aluminium dans cette configuration de combustion non confinée.

[0045] Ces dernières compositions pourraient également être mises en forme sous gaine d'étain. Les vitesses de combustion seraient alors plus fortes (de l'ordre de 3,5 mm/s à 4,5 mm/s pour une gaine d'étain de diamètre externe 3,1 mm).

Revendications

- Composition retard pyrotechnique comprenant au moins un oxydant et au moins un réducteur, composition **caractérisée en ce qu'elle** comporte du tungstène comme premier réducteur, un premier oxydant constitué par le tétraoxyde de trifer et un deuxième oxydant ayant une teneur en oxygène supérieure à celle du premier oxydant.
- Composition retard pyrotechnique selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le deuxième oxydant est choisi parmi les oxydants suivants : Perchlorate de Potassium, Peroxyde de Baryum, Oxyde de Bismuth, Pentoxyde de Diode.
- Composition retard pyrotechnique selon une des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'elle** comporte un deuxième réducteur constitué par l'aluminium.
- Composition retard pyrotechnique selon une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce qu'elle** comprend : de 20% à 60% en masse de tungstène et de 30% à 70% en masse de tétraoxyde de trifer.
- Composition retard pyrotechnique selon la revendication 4, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :
 20% à 60% en masse de tungstène,
 30% à 70% en masse de tétraoxyde de trifer,
 1% à 30% en masse de perchlorate de potassium,
 0% à 14% en masse d'aluminium.
- Composition retard pyrotechnique selon la revendication 5, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :
 30% à 40% en masse de tungstène,
 45% à 55% en masse de tétraoxyde de trifer,
 5% à 15% en masse de perchlorate de potassium,
 0% à 14% en masse d'aluminium.
- Composition retard pyrotechnique selon la revendication 6, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :
 39% en masse de tungstène,
 50% en masse de tétraoxyde de trifer,

11% en masse de perchlorate de potassium.

8. Composition retard pyrotechnique selon la revendication 6, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :

5 31% en masse de tungstène,
 8% en masse d'aluminium,
 50% en masse de tétraoxyde de trifer,
 11% en masse de perchlorate de potassium.

10 9. Composition retard pyrotechnique selon la revendication 5, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :

 25% en masse de tungstène,
 14% en masse d'aluminium,
 50% en masse de tétraoxyde de trifer,
15 11% en masse de perchlorate de potassium.

10. Composition retard pyrotechnique selon la revendication 5, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :

 25% en masse de tungstène,
20 8% en masse d'aluminium,
 56% en masse de tétraoxyde de trifer,
 11% en masse de perchlorate de potassium.

11. Composition retard pyrotechnique selon la revendication 6, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :

25 38% en masse de tungstène,
 1% en masse d'aluminium,
 50% en masse de tétraoxyde de trifer,
 11% en masse de perchlorate de potassium.

30 12. Composition retard pyrotechnique selon la revendication 6, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :

 35% en masse de tungstène,
 4% en masse d'aluminium,
35 50% en masse de tétraoxyde de trifer,
 11% en masse de perchlorate de potassium.

40

45

50

55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 19 15 1002

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X,D	WO 2017/084916 A2 (RHEINMETALL WAFFE MUNITION GMBH [DE]) 26 mai 2017 (2017-05-26)	1,4	INV. C06B33/12 C06C5/06
A	* revendications 1, 2, 9; tableau 1 *	2,3,5-12	
A,D	FR 2 706 449 A1 (GIAT IND SA [FR]) 23 décembre 1994 (1994-12-23)	1-12	
A	US 2005/109230 A1 (FALQUETE MARCO A [BR]) 26 mai 2005 (2005-05-26)	1-12	
A	DE 10 2015 014379 A1 (DYNITEC GMBH [DE]) 11 mai 2017 (2017-05-11)	1-12	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C06B C06C
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		31 mai 2019	Kappen, Sascha
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 03.02 (P04C02)

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

EP 19 15 1002

5 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.

31-05-2019

10

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date de
publication

Membre(s) de la
famille de brevet(s)

Date de
publication

15

WO 2017084916 A2 26-05-2017

AU 2016357941 A1 10-05-2018

CA 3002893 A1 26-05-2017

DE 102015014821 A1 18-05-2017

EP 3377462 A2 26-09-2018

JP 2019503951 A 14-02-2019

SG 11201802949U A 28-06-2018

US 2018334413 A1 22-11-2018

WO 2017084916 A2 26-05-2017

20

FR 2706449 A1 23-12-1994

AT 148684 T 15-02-1997

DE 69401683 D1 20-03-1997

DE 69401683 T2 05-06-1997

EP 0630876 A1 28-12-1994

ES 2098878 T3 01-05-1997

FR 2706449 A1 23-12-1994

25

US 2005109230 A1 26-05-2005

AP 1838 A 07-04-2008

AR 045772 A1 09-11-2005

AT 407105 T 15-09-2008

AU 2004274048 A1 31-03-2005

BR 0303546 A 10-05-2005

CA 2538734 A1 31-03-2005

CN 1852875 A 25-10-2006

CO 5630033 A1 28-04-2006

EA 200600583 A1 25-08-2006

EC SP045304 A 26-11-2004

EP 1663913 A1 07-06-2006

ES 2313045 T3 01-03-2009

JP 2007505807 A 15-03-2007

KR 20060035800 A 26-04-2006

MX PA06001056 A 17-03-2006

NZ 580211 A 24-12-2010

PA 8612701 A1 28-03-2005

PE 02722005 A1 28-04-2005

PT 1663913 E 16-12-2008

RS 20060181 A 31-12-2007

UA 83253 C2 25-06-2008

US 2005109230 A1 26-05-2005

WO 2005028401 A1 31-03-2005

ZA 200601486 B 30-05-2007

30

DE 102015014379 A1 11-05-2017 AUCUN

35

40

45

50

55

EPO FORM P0460

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

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2706449 [0005]
- WO 2017084916 A [0009] [0017]