



(12) EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

**(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
08.01.92 Patentblatt 92/02**

**(51) Int. Cl.⁵ : C06D 3/00, C06B 33/14,
C06B 33/04**

(21) Anmeldenummer : 88904505.0

(22) Anmeldetag : 05.05.88

**(86) Internationale Anmeldenummer :
PCT/EP88/00378**

**(87) Internationale Veröffentlichungsnummer :
WO 89/01926 09.03.89 Gazette 89/06**

(54) PYROTECHNISCHE MISCHUNG ZUR ERZEUGUNG EINES TARNNEBELS.

(30) Priorität : 26.08.87 DE 3728380

**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
30.08.89 Patentblatt 89/35**

**(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
08.01.92 Patentblatt 92/02**

**(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

**(56) Entgegenhaltungen :
DE-C- 803 645
DE-C- 918 196
GB-A- 2 032 588**

**(56) Entgegenhaltungen :
US-A- 4 438 700
T.L. Davis: "The Chemistry of Powder and
Explosives", Band 1, 1943, John Wiley & Sons,
Inc., (New York,US), siehe Seite 325**

**(73) Patentinhaber : NICO-PYROTECHNIK
Hanns-Jürgen Diederichs GmbH & Co. KG
Bei der Feuerwerkerei 4
W-2077 Trittau Bez. Hamburg (DE)**

**(72) Erfinder : KRONE, Uwe
Schulstr. 27
W-2071 Hamfelde (DE)**

**(74) Vertreter : Podszus, Burghart, Dipl.-Phys.
Rheinmetall GmbH Ulmenstrasse 125
Postfach 6609
W-4000 Düsseldorf (DE)**

EP 0 329 718 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine pyrotechnische Mischung zur Erzeugung eines Tarnnebels.

Derartige Mischungen sind an sich bekannt. Dabei werden hygroskopische Verbindungen, wie Metallchloride (ZnCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SiCl_4) oder Phosphoroxide (P_2O_3 , P_2O_5) erzeugt und verdampft, die dann mit der Luft hydrolysieren und zum Tarnen geeignete Nebelwolken bilden. Über den Mechanismus dieser Nebelbildung siehe: H. Ellem, Military and Civilian Pyrotechnics, Chem. Publ. Comp. Inc. N.Y. 1968, S. 147-151, John A. Conkling, Chemistry of Pyrotechnics, Marcel Dekker Inc., N.Y. 1985, S. 174, 175.

Der gebildete Nebel, besonders aus hexachlorethanhaltigen, sogenannten HC-Nebelsätzen, aber auch aus Phosphornebelsätzen ist aufgrund der Hydrolyse an feuchter Luft stark sauer, da vor allem Salzsäure (HG-Nebel) und Phosphorsäuren gebildet werden, und deswegen toxisch und pflanzenunverträglich.

Darüber hinaus wird bei der am häufigsten verwendeten Nebelmischung auf der Basis von Hexachlorethan (HC) und Zink oder Zinkoxid das Schwermetall Zink in die Umwelt eingetragen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Nachteile zu beseitigen. So sind die pyrotechnischen Nebelsätze der Patentschriften DE-PS 2743363 und DE-AS 2819850 so aufgebaut, daß die Säurewirkung der erzeugten Nebel durch entsprechende chemische Komplexbildung oder Neutralisierung des gebildeten ZnCl_2 oder der Phosphorsäuren teilweise oder ganz aufgehoben wird. Es blieb jedoch weiterhin bei der Erzeugung toxischer, umweltunverträglicher Stoffe.

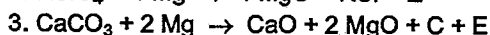
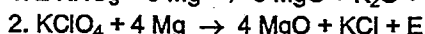
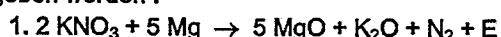
Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen besonders für Übungszwecke geeigneten Tarnnebel herzustellen, der aus einem ungiftigen Aerosol besteht, das also weder toxische Wirkung auf Menschen und Tiere ausüben kann, und andererseits umweltverträglich ist. Bei Nichtverwenden des wahlweise genannten NaCl besteht der Nebel hauptsächlich aus für Pflanzen geeigneten Makronährstoffen.

Die zur Lösung der gestellten Aufgabe notwendigen wesentlichen Merkmale der Erfindung sind im Patentanspruch 1 genannt. Die Unteransprüche nennen Ausführungsarten der Erfindung.

Durch die Erfindung wird ein ungiftiger Nebel ausreichender optischer Dichte gebildet.

Die Nebelbildung erfolgt auf folgende Weise: Die Komponenten Magnesiumpulver, Kaliumnitrat und Kaliumperchlorat ergeben bei einer Umsetzung im Bereich von 2500° bereits nebelartige Wolken. Die Nebeldichte wird besonders durch den Anteil von Kaliumchlorid und/oder Natriumchlorid, deren Sublimationspunkt bei 1500 bzw. Kochpunkt bei 1450°C weit unterhalb der Reaktionstemperatur der Umsetzung von Magnesium und Kaliumnitrat liegen, verbessert. Die Reaktionsprodukte der chemischen Umsetzung aus Magnesium mit Kaliumnitrat, Kaliumperchlorat, Calciumcarbonat etc. bilden dadurch mit dem sublimierenden Kaliumchlorid oder dem verdampfenden Natriumchlorid einen brauchbaren Übungsnebel ohne toxische oder umweltunverträgliche Inhaltsstoffe.

Die chemischen Reaktionen im Nebelsatz können vereinfacht in nachstehenden drei Gleichungen wiedergegeben werden:



Die bei den drei genannten Grundumsetzungen freiwerdende Energie (E) dient zur Sublimation/Verdampfung von Kaliumchlorid und Natriumchlorid.

Zur Verbesserung der Abbrandsteuerung werden der Mischung insbesondere Stickstoff abspaltende Substanzen, wie Azodicarbonamid, Oxamid oder Dicyandiamid beigemischt. Dadurch wird ein kontinuierlicher Gasstrom zum besseren Transport der Aerosolpartikel und eine höhere Aerosolausbeute erzielt, da die permanent gebildeten Gase ein Zusammenfließen der Schlacke verhindern und durch Oberflächenvergrößerung die Sublimation und Verdampfung fördern.

Beim Abbrand der Mischung entsteht ein rein weißes Aerosol, welches hauptsächlich aus den Komponenten Kaliumchlorid, Magnesiumoxyd, Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, Natriumchlorid und Kaliumcarbonat besteht. Diese Komponenten sind umweltverträglich und ungiftig und bis auf NaCl Makronährstoffe für Pflanzen.

Der pH-Wert des erzeugten Nebels ist an der Entstehungsstelle am höchsten (9). Durch chemische Umsetzungen der primär erzeugten Oxide K_2O und CaO (Gleichungen 1, 3) mit Bestandteilen der Luft, vor allem H_2O und CO_2 unter Bildung von KHCO_3 , K_2CO_3 , Ca(OH)_2 und CaCO_3 und durch Verdünnung, nimmt er schnell ab und erreicht im Abstand von 5-10 m von der Nebelquelle den pH-Wert der Umgebungsluft (≈ 6).

Als Anzündmischung kann ein pyrotechnischer Satz mit den gleichen Komponenten wie die Mischung zur Erzeugung des Tarnnebels verwendet werden, bei dem jedoch der Gehalt an Magnesium und an Oxydationsmittel zur Steigerung der Anzündempfindlichkeit und Übertragungssicherheit erhöht ist. Der Anzündsatz kann z.B. aus folgenden Anteilen bestehen: 25% Mg, 35% KNO_3 , 10% KClO_4 , 20% CaCO_3 , 10% KCl.

Nebelsatz und Anzündsatz werden in an sich bekannter Weise in Hüllen gepreßt und mit herkömmlichen

Anzündmitteln zur Reaktion gebracht.

Die Zeichnung zeigt eine Ausführungsform eines Nebelkörpers mit der neuen Mischung. In einer Hülse 1 mit Boden 3 befindet sich die verdichtete Mischung 4, welche als Abschluß die mit aufgepreßte Anzündmischung 5 trägt. Das Ausführungsbeispiel der Zeichnung besitzt eine Ausnehmung 6 zum Einsatz eines an sich bekannten Anzündmittels.

Bevorzugte Ausführungsformen der Mischung sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben :

a) Mg	15 %	b) Mg	12 %	c) Mg	20 %
KNO ₃	30 %	KNO ₃	25 %	KNO ₃	20 %
KClO ₄	- %	KClO ₄	5 %	KClO ₄	8 %
CaCO ₃	15 %	CaCO ₃	18 %	CaCO ₃	- %
KHCO ₃	- %	KHCO ₃	2 %	KHCO ₃	12 %
KCl	32 %	KCl	30 %	KCl	15 %
NaCl	- %	NaCl	- %	NaCl	15 %
Azodicarbonamid	8 %	Oxamid	8 %	Dicyandiamid	10 %

Patentansprüche

1. Pyrotechnische Mischung (bzw. pyrotechnischer Satz) zur Erzeugung eines Tarnnebels, bestehend aus Metallpulver als Reduktionsmittel, mindestens einem Oxidationsmittel, mindestens einem Abbrandmoderator und mindestens einem Nebelbildner, **gekennzeichnet durch** ein Leichtmetallpulver als metallisches Reduktionsmittel, Kaliumnitrat (KNO₃) oder eine Mischung aus Kaliumnitrat (KNO₃) und Kaliumperchlorat (KClO₄) als Hauptoxidationsmittel, mindestens ein Carbonat, z.B. Calciumcarbonat (CaCO₃), Kaliumhydrogencarbonat (KHCO₃), Natriumhydrogencarbonat (NaHCO₃), Kaliumcarbonat (K₂CO₃), Natriumcarbonat (Na₂CO₃) und Stickstoff abspaltende Substanzen als Abbrandmoderatoren sowie Kaliumchlorid (KCl) als sublimierfähigen und/oder Kochsalz (NaCl) als verdampfbaren, ungiftigen nebelbildenden Stoff.

2. Mischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Leichtmetallpulver Magnesiumpulver (Mg) verwendet wird.

3. Mischung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** Azodicarbonamid (NH₂-CO-N=N-CO-NH₂), Oxamid (CONH₂)₂ oder Dicyandiamid (NH=C(NH₂)NH-CN) als Stickstoff abspaltende Substanz.

4. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **gekennzeichnet durch** nachstehende Anteile in Gewichtsprozenten :

Mg	10 - 25 %	vorzugsweise	15 %
KNO ₃	20 - 36 %	"	25 %
KClO ₄	0 - 15 %	"	5 %
CaCO ₃	0 - 20 %	"	12 %
KHCO ₃ , NaHCO ₃ , K ₂ CO ₃ oder Na ₂ CO ₃	0 - 10 %	"	3 %
KCl/NaCl	20 - 50 %	"	30 %
Azodicarbonamid, Oxamid oder Dicyandiamid	5 - 20 %	"	10 %

5. Mischung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mischung (4) in eine Hülse (1) gepreßt und an ihrem einen Ende eine Anzündmischung (5) trägt.

6. Anzündmischung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus den gleichen Komponenten

wie der Nebelsatz, jedoch mit geänderter quantitativer Zusammensetzung besteht ; vorzugsweise aus 25% Mg, 35% KNO₃, 10% KClO₄, 20% CaCO₃ und 10% KCl.

5 Claims

1. Pyrotechnic composition for production of a camouflage fog, comprising a metal powder as a reducing agent, at least one oxidizing agent, at least one combustion rate moderator and at least one fog producer, characterised by a light-metal powder as the metallic reducing agent, potassium nitrate (KNO₃) or a mixture of potassium nitrate (KNO₃) and potassium perchlorate (KClO₄) as main oxidizing agent, at least one carbonate, for example calcium carbonate (CaCO₃), potassium hydrogen carbonate (KHCO₃) sodium hydrogen carbonate (NaHCO₃) potassium carbonate (K₂CO₃) sodium carbonate Na₂CO₃) and nitrogen liberating substances as moderators and potassium chloride (KCl) as a sublimable and/or common salt (NaCl) as an evaporable, non toxic fog producing substance.

2. Composition in accordance with Claim 1, characterised by the fact that the light-metal powder comprises magnesium powder (Mg).

3. Composition in accordance with Claim 1, characterised by azodicarbonamide (NH₂-CO-N=N-CO-NH₂), oxamide (CONH₂)₂ or dicyanodiamide (NH=C(NH₂)NH-CN) as nitrogen liberating substance.

4. Composition in accordance with one of Claims 1 to 3, characterised by the following proportions in percentages by weight :

	Mg	10-25%	preferably	15%
25	KNO ₃	20-36%	"	25%
	KClO ₄	0-15%	"	5%
	CaCO ₃	0-20%	"	12%
30	KHCO ₃ , NaHCO ₃ , K ₂ CO ₃ or Na ₂ CO ₃	0-10%	"	3%
	KCl/NaCl	20-50%	"	30%
35	Azodicarbonamide, oxamide or dicyanodiamide	5-20%	"	10%

5. Composition in accordance with Claim 4, characterised by the fact that the mixture (4) is pressed into a casing (1) and is provided at an end with an ignition mixture (5).

6. Ignition mixture in accordance with Claim 4, characterised by the fact that it comprises the same constituents as the fog producing composition but in different quantitative proportions, preferably 25% Mg, 35% KNO₃, 10% KClO₄, 20% CaCO₃ and 10% KCl.

45 Revendications

1. Mélange pyrotechnique (ou charge pyrotechnique) pour produire un brouillard de camouflage, constitué par une poudre métallique en tant qu'agent de réduction, au moins un agent d'oxydation, au moins un modérateur de combustion et au moins un générateur de brouillard, caractérisé par une poudre d'un métal léger en tant qu'agent de réduction métallique, du nitrate de potassium (KNO₃) ou un mélange de nitrate de potassium (KNO₃) et de perchlorate de calcium (KClO₄) en tant qu'agent d'oxydation principal, au moins un carbonate tel que du carbonate de calcium (CaCO₃), de l'hydrogénocarbonate de potassium (KHCO₃), du bicarbonate de sodium (NaHCO₃), du carbonate de potassium (K₂CO₃), du carbonate de sodium (Na₂CO₃) et des substances de séparation de l'azote en tant que modérateurs de combustion, ainsi que du chlorure de potassium (KCl) en tant qu'agent susceptible de sublimation et/ou du sel de cuisine (NaCl) en tant que substance évaporable, génératrice de brouillard et non toxique.

2. Mélange selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que poudre d'un métal léger

de la poudre de magnésium (Mg).

3. Mélange selon la revendication 1, caractérisé par de l'azoformamide ($\text{NH}_2\text{-CO-N=N-CO-NH}_2$), de l'oxamide (CONH_2)₂ ou du dicyanidamide ($\text{NH=C(NH}_2\text{)NH-CN}$) en tant que substance de séparation de l'azote.

5 4. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé par les fractions suivantes en pourcentages en poids :

	Mg	10 - 25%	de préférence 15%
10	KNO_3	20 - 36%	" 25%
	KClO_4	0 - 15%	" 5%
15	CaCO_3	0 - 20%	" 12%
	KHCO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 ou Na_2CO_3	0 - 10%	" 3%
20	KCl/NaCl	20 - 50%	" 30%
	Azodicarbonamide, Oxamide ou dicyandiamide	5 - 20%	" 10%

25 5. Mélange selon la revendication 4, caractérisé en ce que le mélange (4) est comprimé dans une douille (1) et comprend à une extrémité un mélange d'allumage (5).

6. Mélange d'allumage selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il est constitué en les mêmes composants que la charge génératrice de brouillard, mais avec une composition quantitativement modifiée, par exemple de 25% de Mg, 35% de KNO_3 , 10% de KClO_4 , 20% de CaCO_3 , et 10% de KCl.

30

35

40

45

50

55

