

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 106 334
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 83110260.3

51

Int. Cl.³: **C 06 D 3/00**

22

Anmeldetag: 14.10.83

30

Priorität: 16.10.82 DE 3238444

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.04.84 Patentblatt 84/17

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71

Anmelder: **Pyrotechnische Fabrik F. Feistel GmbH + Co
KG**
Ruhweg 21 Postfach
D-6719 Gölheim(DE)

72

Erfinder: **Weber, Manfred**
Röntgenstrasse 9
D-6719 Eisenberg/Pfalz(DE)

74

Vertreter: **Patentanwälte Zellentin**
Zweibrückenstrasse 15
D-8000 München 2(DE)

54

Pyrotechnische Nebelsätze.

57

Pyrotechnische Nebelsätze, die im sichtbaren und infraroten Bereich undurchdringliche Nebel erzeugen, wobei den Nebelsätzen zusätzlich Cäsium- Verbindungen beigemischt sind, die beim Abbrand dispergiert werden und Strahlungen im Infrarotbereich absorbieren.

EP 0 106 334 A2

1

PATENTANWÄLTE
Z E L L E N T I N
ZWEIBRÜCKENSTR. 15
8000 MÜNCHEN 2

5

10

Pyrotechnische Fabrik
F. Feistel GmbH + Co. KG
6719 Göllheim

15

Pyrotechnische Nebelsätze

20

Die vorliegende Erfindung betrifft pyrotechnische Nebelsätze, die im sichtbaren und infraroten Bereich undurchdringliche Nebel erzeugen, wie sie durch die Ansprüche gekennzeichnet sind.

25

30

35

Künstliche Nebel werden in der Technik einmal angewandt, um Frost aus Pflanzungen fernzuhalten (insbesondere Obst- oder Weinbau). Dabei wird üblicherweise entweder Rauch- oder Ölnebel erzeugt oder ein feiner Wassernebel versprüht, der zusätzlich durch Glycerin, Fettalkohole oder ähnliches stabilisiert sein kann und über die zu schützende Kultur in einer mehr oder weniger dicken Schicht ausgebreitet ist, um die vom Boden abgestrahlte Wärme zu reflektieren und damit ein Auskühlen zu verhindern. Dem Zweck entsprechend müssen diese Nebel bzw. Wolken über längere Zeiten aufrechterhalten werden, d.h. der durch Auskondensieren und Windbewegung entstehende Verlust muß durch laufende Neuerzeugung

1

5 nachgeliefert werden. Zu diesem Zweck werden deshalb meist
kontinuierlich arbeitende Anlagen verwendet.

10 Eine weitere Anwendung finden künstliche Nebel vor allem
im militärischen Sektor zur Tarnung von militärischen An-
lagen, Truppenteilen und Fahrzeugen. Insbesondere beim
Schutz von Truppenteilen und Fahrzeugen kommt es dabei
darauf an, diese für kurze Zeit einer direkten Beobachtung
durch den Gegner zu entziehen, wozu üblicherweise eine
pyrotechnische Ladung in Richtung des Gegners verschossen
15 wird, die sich schrotschußartig aufteilt und eine Vielzahl
von Nebel-erzeugenden Partikeln bildet, die für eine sehr
rasche und gleichmäßige Vernebelung größerer Flächen sorgen
(vgl. DE-AS 30 31 369 und die dort zitierte Literatur).

20

Für diesen Zweck sind eine große Anzahl von verschiedenen
Rauch- und Nebelmischungen bekannt geworden. Beispielsweise
sei Titan-tetrachlorid, Silicium-tetrachlorid, Chlorsulfon-
säure bzw. ihre Kombinationen mit Ammoniak oder Schwefel-
25 trioxid als flüssige Nebelbildner oder roter Phosphor,
HC-Mischungen (Hexachloräthan/Zink/Zinkoxid) und Ammonium-
perchlorat/Zinkoxid als feste Nebelbildner genannt. Im
Einsatzfall werden diese Stoffe entweder durch eine sekundäre
Verbrennungsreaktion oder durch die bei ihrer Umsetzung mit-
30 einander freiwerdend geeigneten Produkte in Nebel umgewandelt. Für
die Qualität der Nebelbildung entscheidend ist die Geschwindig-
keit der Bildung, die Konzentration und Art seiner Ausbreitung
sowie die Dauer der Vernebelung. Für all diese Zwecke ge-
eignete Nebelmischungen sind bereits bekannt (vgl. DE-AS
35 30 31 369).

1

Siehe z.B. DE-OS 25 56 256 DE-OS 25 09 539 DE-OS 18 12 027
5 DE-AS 12 46 488 DE-OS 30 12 405 DE-OS 27 29 055
DE-OS 27 43 363 DE-OS 19 13 790.

Für eine breite Anwendung in der modernen Wehrtechnik haben
10 diese Mischungen jedoch einen ganz wesentlichen Nachteil.
Während es früher insbesondere darauf ankam, einen im sicht-
baren Licht möglichst dichten Nebel zu erzeugen, verfügen
heutige militärische Beobachter zusätzlich über Infrarotpeil-
und Wärmebildgeräte, die die Tatsache ausnutzen, daß mili-
15 tärliche Ziele aufgrund ihres Energieumsatzes sehr intensive
Wärmestrahlung aussenden, die auf große Entfernungen detektier-
bar ist. Da durch atmosphärische Bestandteile wie CO_2 und
Wasserdampf die Infrarotstrahlung bestimmter Wellenlängen
selektiv absorbiert wird, arbeiten diese Geräte vorzugsweise
20 in den sog. "Fenstern" der Atmosphäre, die bei $0,7 - 1,5 \mu\text{m}$,
 $2-2,5 \mu\text{m}$, $3-5 \mu\text{m}$ und $8-12 \mu\text{m}$ liegen. Insbesondere ist man be-
strebt, im $8-12 \mu\text{m}$ -Bereich zu arbeiten, da in diesem diese
Störungen durch Rauch, Dunst und normalen Nebel ein
Miniumum einnehmen. Aufgabe pyrotechnischer Nebelsätze ist
25 es deshalb, umgekehrt in diesen Bereich eine möglichst hohe
Absorption oder Reflektion der IR-Strahlung zu gewährleisten.

Darüber hinaus enthalten die meisten pyrotechnischen Nebel-
30 sätze ätzende, giftige oder stark saure Komponenten, wie
Phosphorpentoxid, Salzsäure, Schwefelsäure, Titan- oder
Zinksalze, die in der im Nebel vorkommenden Konzentration
für Menschen und Pflanzen außerordentlich schädlich sind.
Durch Zusatz von Metalloxiden, Puffersubstanzen und Ammonium-
35 verbindungen hat man deshalb in den meisten heutigen Nebel-
sätzen dafür gesorgt, daß der erzeugte Nebel nur noch

1

möglichst schwach sauer oder neutral ist. Eine Aufgabe der
5 Erfindung liegt deshalb auch darin, die bekannten Nebel-
sätze so zu modifizieren, daß diese möglichst nicht sauer
reagieren.

10 Diese Aufgaben werden überraschenderweise durch die in den
Ansprüchen gekennzeichneten Maßnahmen gelöst, d.h. dadurch,
daß man den an sich bekannten Nebelsätzen eine ausreichende
Cäsium-Verbindungen zusetzt.

15

Durch diesen Zusatz an Cäsium-Verbindungen
wird überraschenderweise die Durchsichtigkeit der Nebel
mit IR-Licht, insbesondere von Infrarotlicht mit Wellen-
längen von 3-5 bzw. 8-12 μm ganz entscheidend herabgesetzt,
20 wobei bisher nicht festgestellt werden konnte, worauf dieses
beruht.

Da bekanntlich Cäsium- Salze im nahen Infrarot-
Bereich bis 12 μm keine Absorptionen aufweisen, die auf
25 Schwingung zurückzuführen sind, an denen die Cäsium-
Ionen beteiligt sind (Cäsium-Halogenide
weisen keine, Cäsiumnitrat lediglich die Schwingung der
Nitratgruppe bei 7,2 μm auf), kann eine direkte Absorption
des IR-Lichts nicht für den Effekt infrage kommen. Da die
30 verwendeten Mengen bezogen auf die Menge des gesamten Nebelsatzes
relativ klein sind, nur durchschnittlich 25 % entsprechen, und entsprechend
die übrigen nebelbildenden Komponenten in geringerer Menge vorhanden
sind, kann auch die Erhöhung der Teilchenzahl des disper-
gierten Systems nicht für den Effekt verantwortlich gemacht

35

1

werden. Da nach den bisherigen Beobachtungen auch die Sink-
5 geschwindigkeit und Kondensierbarkeit der gebildeten Nebel-
wolken sich nicht von denen der entsprechenden Nebelsätze
ohne Zusatz von Cäsiumsalze unterscheidet,
scheint auch eine Verbesserung der Streuwirkung der erzeugten
Partikel nicht für den Effekt verantwortlich zu sein. Unter
10 der Annahme nämlich, daß für diese Partikel in erster Näherung
das Stokessche Gesetz gilt, d.h. die Sinkgeschwindigkeit dem
Quadrat des Partikeldurchmessers proportional ist, würde eine
Vergrößerung des Partikeldurchmessers von $1\text{ }\mu\text{m}$ in üblichen
Nebelsätzen auf $10\text{ }\mu\text{m}$, die für eine wirksame Streuung im IR-
15 Bereich von $8\text{--}12\text{ }\mu\text{m}$ notwendig wären, eine Erhöhung der Sink-
geschwindigkeit um einen Faktor 100 bedeuten. Es bleibt
deshalb weiteren Untersuchungen vorbehalten, eine befriedigende
Theorie zu finden, warum die erfindungsgemäßen pyrotechnischen
Nebelsätze sowohl im sichtbaren als auch im Infrarot eine
20 befriedigende Dichte aufweisen.

25

Die vorliegende Erfindung hat sich weiterhin die Aufgabe ge-
stellt, die Nebelausbeute von phosphorhaltigen Nebelsätzen
30 zu erhöhen.

Die üblicherweise verwendeten Metalle Magnesium und Titan
führen zu einem Aschegehalt nach dem Abbrand der Nebelsätze
von 60 - 70 %

35

1

5

Überraschenderweise gelingt es, die Effektivität derartiger Nebelsätze zu steigern, indem man anstelle von Magnesium und Titan eine Zirkonium/Nickellegierung vorzugsweise mit 70 % Zirkon und 30 % Nickel einsetzt. Der Aschegehalt derartiger Sätze kann dadurch bis auf 5 % gesenkt werden.

10

Zusätze an Bor wirken in gleicher Richtung und verbessern zusätzlich die IR-Absorption.

Durch Zusätze an Ammoniumchlorid kann die Wirksamkeit zusätzlich gesteigert werden.

15

Der große Vorteil der vorbeschriebenen Nebelsätze besteht darin, daß sie passiv wirksam sind. Das bedeutet, daß sie keine eigene Wärmetönung aufweisen und somit das Umgebungsbild in Infrarotsichtgeräten nicht verändern.

20

In den folgenden Beispielen sind eine Reihe von erfindungsgemäßen Nebelsätzen mit entsprechenden Nebelsätzen ohne den erfindungsgemäßen Zusatz verglichen.

25

30

35

1

Beispiel 1

Ammoniumperchloratnebel

1,7 kg Ammoniumperchlorat, 1,5 kg Zinkoxid, 0,8 kg Poly-
5 chlorisopren und 0,5 kg Ammoniumchlorid werden mit einer
Lösung aus 0,5 kg Dioctylphthalat in 1 Liter Methanol
angeteigt. Die Mischung wird durch ein Sieb mit einer Maschen-
weite von 0,3-0,5 mm gedrückt und auf Horden getrocknet.
Das getrocknete Granulat wird dann gemäß DE-AS 30 31 369
10 zu Preßkörpern von ca. 50 g verpreßt. Jeweils 20 Preß-
körper werden mit einem Anzündsatz gemäß Beispiel 2 der
DE-AS 30 31 369 in einer Kunststoff- oder Metallhülle zu
einer Ladung vereinigt.

15 Der Anzündsatz hat folgende Bestandteile: Magnesiumpulver
(1,2 kg) Eisenblau (0,9 kg), Bor amorph (2,39 kg), pulver-
förmiges Chlorparaffin (0,8 kg) und Schwarzpulvermehl (4,71 kg).
Das Magnesiumpulver und das Eisenblau wurden vorgemischt;
das Chlrrparaffin, gelöst in 2 Litern Perchloräthylen, wurde
20 hinzugegeben und vermengt. Das Bor amorph wurde hinzugegeben
und der Mischvorgang 5 Minuten wiederholt. Als letzter Be-
standteil wurde das Schwarzpulver hinzugegeben, mit den an-
deren Bestandteilen 10 Minuten gemischt, getrocknet und mit
1500 bar gepreßt.

25

Die gleiche Mischung, wie vorstehend, wird zusätzlich mit
0,4 kg Cäsiumnitrat vermischt und in gleicher
Weise zu Preßkörpern mit einem Gewicht von ca. 50 g verarbeitet.
Wie vorstehend, werden jeweils 20 Preßkörper mit einem Zünd-
30 satz in einer Hülle zu einer Ladung zusammengefügt.

Zur Beurteilung der Nebelwirkung werden nebeneinander 3 weiße
auf ca. 40 °C aufgeheizte Platten im Gelände im Abstand von
10 m aufgestellt und aus einer Entfernung von 100 m mit
35 Infrarot und optischen Sichtgeräten bei Wellenlängen von 10 µm,
3,5 µm und 0,6 µm beobachtet. Nebelladungen der obigen Zusammen-
setzung werden mit einer Treibladung ca. 40-50 m vor das Ziel

1 geschossen, wo sich innerhalb von Sekunden eine 3-15 m hohe
und 25-40 m breite und tiefe Nebelwand ausbildet. Bei Tempe-
raturen von 22°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 48 %
werden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Abdeckungs-
5 verhältnisse ermittelt.

Unter sehr gut wird eine Abdeckung von 95-100 % verstanden,
d.h. das Ziel ist nicht mehr vom Hintergrund zu unterscheiden.
10 Unter gut wird eine Abdeckung von 80-95 % verstanden, d.h.
das Ziel ist fast nicht auszumachen. Unter mäßig ist eine
Abdeckung von 50-80 % zu verstehen. Unter schlecht ist eine
Abdeckung von unter 50 % zu verstehen, bei der das Ziel noch
deutlich auszumachen ist.

15

T a b e l l e 1

	Abdeckungsverhältnisse bei Beobachtungswellenlänge		
	0,6 µm	3,5 µm	10 µm
20 Perchlorat	gut	schlecht	schlecht
Perchlorat/CsNO ₃	sehr gut	gut	gut

25

B e i s p i e l 2

Hexachlorethannebel

2,5 kg Hexachlorethan, 0,8 kg Zinkoxid, 0,4 kg Siliciumpulver,
30 0,3 kg Aluminiumpulver und 0,3 kg amorphes Bor werden intensiv
gemischt und in einem Knetter mit 2 kg einer 10 %igen Elastomer-
binderlösung in Aceton angeteigt. Die Mischung wird dem
gleichen Verfahren wie im Beispiel 1 zu Preßkörpern verarbeitet
die durch einen zusätzlichen Überzug aus Methacrylharz isoliert
35 und gemäß Beispiel 1 zu Nebelladungen vereinigt werden.

1

Die gleiche Mischung wie oben, jedoch unter Zusatz von 1 kg
Cäsiumnitrat wird in entsprechender Weise zu
5 Nebelladungen verarbeitet.

Die Nebelwirkung wird gemäß Beispiel 1 bestimmt, wobei die
Resultate der folgenden Tabelle 2 erhalten werden. Die ge-
beildeten Nebel haben einen pH-Wert von ca. 5-7.
10 Das Elastomer bestand aus Butadien. Polybutadien ist ebenfalls
verwendbar.

T a b e l l e 2

15

	Abdeckungsverhältnisse bei Beobachtungswellenlänge		
	0,6 μm	3,5 μm	10 μm
HC-Mischung	sehr gut	mäßig	mäßig
20 HC / CsCl	sehr gut	sehr gut	sehr gut

25

B e i s p i e l 3

30

Roter Phosphornebel

0,65 kg roter Phosphor, 0,15 kg Eisen (III) oxid, 0,15 kg
Aluminiumpulver und 0,15 kg Magnesiumpulver werden mit 0,2 kg
10 %-igem Elastomerbinder verknetet und gemäß Beispiel 1 zu
Preßkörpern verarbeitet.

35

In gleicher Weise werden Mischungen, die zusätzlich 0,40 kg
Cäsiumnitrat enthalten, zu Preßkörpern verarbeitet.

- 1 Die Nebelwirkung wird gemäß Beispiel 1 bestimmt, wobei die Resultate der folgenden Tabelle 3 erhalten werden.

5

T a b e l l e 3

	Abdeckungsverhältnisse bei Beobachtungswellenlänge		
	0,6 μm	3,5 μm	10 μm
10 Phosphor	sehr gut	schlecht	schlecht
Phosphor/ CsNO_3	sehr gut	sehr gut	sehr gut

15

B e i s p i e l 4

- 20 0,65 kg Hexachlorethan, 0,2 kg Siliziumpulver und 0,15 kg Aluminiumpulver werden vermischt, und unter schwachem Druck in eine Hülle gepreßt, die mit einem Treib- und Anzündsatz verbunden ist.

- In gleicher Weise werden Mischungen verarbeitet, die zusätzl
25 0,01-0,10 kg Cäsiumchlorid enthalten.

Die folgenden Nebelwirkungen werden erhalten:

T a b e l l e 4

	Abdeckungsverhältnisse bei Beobachtungswellenlänge		
	0,6 μm	3,5 μm	10 μm
30 HC-Nebel	gut	mäßig	mäßig
HC- CsCl	sehr gut	sehr gut	sehr gut

35

1

5 In den nachstehenden Beispielen werden bewährte Rezepturen angegeben.

Als Binder wird Butadien (Polybutadien) eingesetzt.

10

Beispiel 5

	55 %	Roter Phosphor
15	23 %	Cäsiumnitrat
	12 %	Zirkonium/Nickel-Legierung 70 : 30
	10 %	Butadien

20

Beispiel 6

	55 %	Roter Phosphor
	20 %	Cäsiumnitrat
25	4 %	Mangan-Pulver
	6 %	Zirkonium/Nickel-Legierung 70 : 30
	5 %	feines Aluminiumpulver
	10 %	Butadien

30

Beispiel 7

35	27 %	$\text{NH}_4\text{Cl O}_4$
	8 %	Zr/Ni 70 : 30
	5 %	feines Aluminium-Pulver
	25 %	Cs NO_3

1

5 25 % NH_4Cl
 10 % Butadien

Beispiel 8

10

 43,75 % roter Phosphor
 33,00 % Cs NO_3
15 6,00 % Bor amorph
 4,75 % Titanpulver kleiner 100 m
 12,50 % Polybutadien

20

Beispiel 9

 43,75 % roter Phosphor
25 33,00 % Cs NO_3
 6,00 % Bor amorph
 4,75 % Zirkonium/Nickel-Legierung 70 : 30
 12,50 % Macroplast B 202 (Butadien im Lösungsmittel
30 hergestellt von Fa. Henkel,
 Düsseldorf, BRD)

35

1
PATENTANWÄLTE
Z E L L E N T I N
ZWEIBRÜCKENSTR. 15
8000 MÜNCHEN 2

14. Oktober 1983

Eu 83 254

5
Pyrotechnische Fabrik
F. Feistel GmbH + Co. KG
10 6719 Göllheim

15
P a t e n t a n s p r ü c h e

- 20
1.) Pyrotechnische Nebelsätze, die im sichtbaren und infra-
roten Bereich undurchdringliche Nebel erzeugen, dadurch
gekennzeichnet, daß den Nebelsätzen zusätzlich Cäsium-
Verbindungen beigemischt sind, die beim
25 Abbrand dispergiert werden und Strahlungen im Infrarot-
bereich absorbieren.
- 30
2.) Pyrotechnische Nebelsätze nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Gehalt an Cäsium-Verbindungen 0,5 -
50 % beträgt.
- 35
3.) Pyrotechnische Nebelsätze nach Anspruch 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß der Gehalt an Cäsium-Verbindungen
5 - 25 % beträgt.

1

4.) Pyrotechnische Nebelsätze nach einem der Ansprüche 1 - 3,
5 dadurch gekennzeichnet, daß eine Cäsium-Verbindung enthalten ist.

5.) Pyrotechnische Nebelsätze nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Cäsium-Verbindung Cäsiumchlorid,
10 Cäsiumbromid, Cäsiumnitrat, Cäsiumoxid enthalten ist.

6.) Pyrotechnische Nebelsätze nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Cäsium-Verbindung
15 einem Hexachlorethansatz mit Silicium und Aluminium als Metallpulver beigemischt ist.

7.) Pyrotechnische Nebelsätze nach Anspruch 6, enthaltend
20 50 - 70 Gew % Hexachlorethan
20 - 40 Gew % Silicium und/oder Aluminiumpulver sowie
1 - 20 Gew % Cäsium-Verbindung.

25

8.) Pyrotechnische Nebelsätze mit Phosphorgehalten von etwa
über 50 Gew %, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Zirkonium/Nickellegierung, vorzugsweise im Legierungsverhältnis 70/30.
30

9.) Pyrotechnische Nebelsätze nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an amorphem Bor.
35

1

5 10.) Pyrotechnische Nebelsätze nach Anspruch 8 und 9,
gekennzeichnet durch nachstehendes Mischungsver-
hältnis

	roter Phosphor	30 - 50 %
	Zirkonium/Nickel	3 - 15 %
10	Bor	5 - 20 %
	Cäsiumverbindung	5 - 25 %

und gegebenenfalls Aluminiumpulver in Mengen von 3 %
bis 20 % .

15

11.) Pyrotechnische Nebelsätze nach Anspruch 8 bis 10,
gekennzeichnet durch Zusätze an Ammoniumchlorid in Mengen
von 5 % bis 25 % .

20

25

30

35