



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

0 210 082
B1

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet:
10.08.88

⑤① Int. Cl.4: **C 06 D 3/00, C 06 B 27/00**

②① Numéro de dépôt: **86401123.4**

②② Date de dépôt: **27.05.86**

⑤④ **Compositions fumigènes coulables efficaces dans l'infra-rouge.**

③⑩ Priorité: **07.06.85 FR 8508603**

④③ Date de publication de la demande:
28.01.87 Bulletin 87/5

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
10.08.88 Bulletin 88/32

④④ Etats contractants désignés:
BE DE GB IT NL SE

⑤⑥ Documents cités:
DE-A-2 054 210
DE-A-2 451 701
DE-A-2 556 256
DE-A-3 147 850
US-A-3 983 816

⑦③ Titulaire: **ETAT- FRANCAIS représenté par le DELEGUE GENERAL POUR L'ARMEMENT (DPAG), Bureau des Brevets et Inventions de la Délégation Générale pour l'Armement 26, Boulevard Victor, F-75996 Paris Armées (FR)**

⑦② Inventeur: **Vega, Jean- François, 28, rue Henri de Toulouse Lautrec, F-18000 Bourges (FR)**
Inventeur: **Morand, Philippe, 9, rue des Petites bûches- Allouis, F-18500 Mehun/Yevre (FR)**

EP 0 210 082 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

Le secteur technique de la présente invention est celui des compositions pyrotechniques fumigènes fusibles permettant de camoufler une cible quelconque en empêchant la transmission du rayonnement infrarouge émis par celle-ci.

Il existe actuellement peu de publications relatives à la production d'un écran de fumée obscurcissant, à large spectre, c'est-à-dire efficace dans tout le domaine du visible et jusqu'à l'infrarouge lointain de 0,4 à 14 μm .

Les compositions pyrotechniques fumigènes à base d'hexachloréthane (oxydant) et d'oxyde de zinc (réducteur) sont bien connues de l'homme de l'art et on pourra à titre d'illustration se référer au brevet US-A-2 939 779. Ce genre de composition produit un écran blanc inefficace vis-à-vis des capteurs infrarouges travaillant dans les fenêtres de transparence de l'atmosphère qui sont 3 - 5 μm et 7 - 14 μm .

L'utilisation d'un aérosol composé de fines gouttelettes ou de particules solides a déjà été proposé pour arrêter le rayonnement infrarouge ; toutefois, les écrans formés sont très sensibles aux conditions atmosphériques (vent et humidité relative dans le cas des chlorures métalliques) et l'efficacité est peu durable. A titre indicatif, on pourra se reporter aux brevets FR-A-2 299 617 et 2 309 828.

On connaît également le brevet FR-A-2 560 186 qui propose une composition pyrotechnique destinée à la production d'une fumée opaque aux rayonnements infrarouges d'une cible vers un capteur thermique, caractérisée en ce qu'elle comprend un composé générateur, par décomposition thermique, de particules de carbone dont la dimension est comprise entre 1 et 14 μm , un système oxydo-réducteur réagissant à une température supérieure à 1000°C et un liant.

Ce type de compositions peut comprendre le système ternaire suivant:

- 15 à 25 parties en poids de poudre métallique, par exemple le magnésium,
- 50 à 85 parties en poids d'hexachlorobenzène ou d'hexachloréthane (oxydant),
- 0 à 30 parties de naphthalène (générateur de carbone).

Si l'on excepte le phosphore qui est coulé au moment de sa mise en oeuvre, mais est inefficace dans l'infrarouge, les compositions fumigènes sont la plupart du temps des mélanges pulvérulents mis en oeuvre par compression. Ces matériaux ne présentent pas toujours des propriétés mécaniques optimales, sont difficilement usinables pour de faibles taux de compression et sont fabriqués unitairement. La fabrication exige des moyens lourds tels que malaxeurs, mélangeurs, séchoirs, presses qui interdisent la fabrication de produits de grandes dimensions. Le synoptique de fabrication est complexe et le prix unitaire élevé.

De plus, les compositions pyrotechniques fumigènes destinées à la production d'un écran de fumée interdisant la transmission du rayonnement infrarouge comportent les composants suivants :

- un réducteur (poudre de magnésium le plus généralement)
- un oxydant (hexachloroéthane ou hexachlorobenzène)
- un liant générateur de carbone (naphthalène, anthracène)
- un liant fluoré (polyfluorure de vinylidène).

Ces compositions présentent deux inconvénients :

- l'hexachlorobenzène n'est plus, pour des raisons de toxicité, commercialement disponible sur les marchés européens,
- outre les problèmes de mise en oeuvre industrielle mentionnés ci-avant, elles nécessitent le mélange d'au moins quatre composants.

Le but de la présente invention est de fournir une composition pyrotechnique produisant un écran constitué de particules de carbone pour rendre indétectable une cible par un récepteur ou un capteur de missile, mais qui peut être réalisée par simple coulée.

L'invention a donc pour objet une composition pyrotechnique coulable destinée à la production de fumée opaque pour interdire la transmission du rayonnement infrarouge d'une cible vers un capteur, du type comportant un composé générateur de particules de carbone dont les dimensions sont comprises entre 1 et 14 μm , caractérisée en ce qu'elle comprend un composé aromatique halogéné à noyaux soudés fusible entre 75 et 120°C dont le taux d'halogénéation est supérieur à 3, un composé carboné chloré et une poudre métallique, réagissant ensemble à une température de l'ordre de 1500°C.

Avantageusement, le composé carboné peut être représenté par le naphthalène chloré, le composé fluoré par le polyfluorure de vinylidène et la poudre métallique par le magnésium.

La composition peut renfermer 50 à 90 parties en poids de composé carboné, 8 à 10 parties en poids de polyfluorure de vinylidène et 15 à 25 parties en poids de poudre métallique.

La composition pyrotechnique selon l'invention répond aux trois critères suivants :

- un régime de combustion élevé,
- un milieu de combustion sous-oxygéné,
- la présence dans la composition d'un composé à noyaux condensés.

Les noyaux soudés peuvent être, avantageusement, porteurs d'atomes d'halogènes (fluor, chlore) et/ou présenter un rapport nombre d'atomes de carbone/nombre d'atomes d'hydrogène le plus grand possible. On profite alors de la présence de ces noyaux condensés, associée aux deux premiers critères, pour générer du carbone formant un écran de particules à large spectre. En effet, la présence d'oxygène ainsi qu'un rapport C/H défavorable provoqueraient la formation de molécules gazeuses (CO_2 et H_2O) transparentes dans le visible et l'infrarouge.

Dans la composition pyrotechnique, l'oxydant est alors le chlore ou le fluor, porté par une autre molécule, générateur d'acide qui, en se condensant sur la vapeur d'eau atmosphérique, forme un aérosol de particules solides, efficace dans le spectre visible contre les capteurs.

5 Le composé oxydant générateur de particules de carbone peut être un naphtalène chloré industriel appelé clonacire dont le taux de substitution en chlore varie entre 3,4 et 3,6. Deux clonacires sont commercialisées : la clonacire 90 et la clonacire 115 dont les points de fusion sont respectivement 90 et 115°C. La dimension des particules de carbone est comprise entre 1 et 14 µm.

10 Un avantage de la composition pyrotechnique et de la munition fumigène selon l'invention réside dans le fait que le nuage de fumée opaque à l'infrarouge est constitué de fines particules de carbone générées par voie chimique de façon homogène avec un débit suffisant.

Un autre avantage réside dans le fait qu'il est possible de maîtriser les facteurs essentiels :

- la vitesse de combustion de la composition, ce qui permet d'obtenir un débit massique suffisant,
- la température de combustion qui doit être élevée et qui conditionne la bonne répartition granulométrique des particules de carbone;

15 Un autre avantage réside dans le fait que ces compositions sont coulables ou extrudables. En effet, en proposant une famille de compositions fusibles entre 75 et 120°C, on atteint un double objectif : économique par l'amélioration des coûts de revient, et technologique par le remplissage de formes géométriques compliquées. Ces compositions se prêtent mieux à une industrialisation moderne et leurs intérêts sont évidents:

20 - suppression de la compression comme moyen de mise en oeuvre (ces compositions peuvent toutefois être mises en oeuvre par compression),

- la possibilité de couler des pains de grand diamètre pour alimenter des générateurs destinés à la défense de zone, ce qui est impossible avec des compositions comprimées,

- densité optimale,

25 - bonne usinabilité,

- bonne tenue au choc.

Le comportement mécanique de ces compositions est particulièrement intéressant; on constate un fluage sous presse qui empêche une décohérence de la matière. Ceci est dû à la présence des clonacires, produits cireux qui confèrent à ces compositions un comportement visco-élastique que l'on ne retrouve pas dans les compositions décrites dans le brevet FR-A-2 560 186.

30 Un autre avantage est que l'on peut y incorporer des fibres d'origine chimique à squelette carboné dont la pyrolyse à haute température générera des particules de carbone opacifiantes.

Ces fibres peuvent être choisies parmi les polyamides, le nylon ou le carbone.

Enfin, la composition globale peut être obtenue par le mélange de seulement 3 composants :

35 réducteur - naphtalène chloré - polyfluorure de vinylidène.

Pour préparer les compositions pyrotechniques selon l'invention on s'y prend de la manière suivante :

La poudre métallique est d'abord soumise à un étuvage à 50°C environ pendant 24 heures.

40 On introduit alors dans le réacteur le composé aromatique fusible et on chauffe en agitant jusqu'à une température supérieure de 15°C au palier de fusion. On ajoute alors successivement le polyfluorure de vinylidène et le réducteur et on maintient à la température de fusion pendant une dizaine de minutes en agitant pour bien homogénéiser le mélange. La coulée peut ensuite s'effectuer. Les pains obtenus sont ensuite repris par usinage afin d'éliminer la retassure. Un canal central ayant été ménagé au moment de la coulée, ils sont alors chargeables en artifices.

45 Pour chacune des compositions indiquées ci-après, on a mesuré la vitesse de combustion, la tenue mécanique, le pouvoir d'occultation et le coefficient d'absorption.

La vitesse de combustion est mesurée sur une éprouvette cylindrique de 3 cm de long et de 3 cm de diamètre réalisée par compression de 6.10^7 Pa.

50 Le pouvoir d'occultation est mesuré à l'aide de deux caméras thermiques travaillant dans les bandes 3 - 5 et 8 - 12 µm disposées à 4,5 m d'un émetteur constitué par une source étendue de 20 cm de côté portée à 200°C dans un tunnel. Le pouvoir d'occultation de la fumée peut être défini comme le temps pendant lequel l'image de la source étendue est partiellement ou totalement effacée par le passage de cette fumée entre la caméra et la source étendue.

Le coefficient d'absorption $A_{\Delta\lambda}$ (m^{-1}) est mesuré sur deux bandes de longueur d'onde de 7,65 à 13,2 µm et de 3,3 à 4,2 µm par application de la loi de Beer.

55 Dans le tableau 1, on a rassemblé les résultats des mesures de vitesse de combustion et de tenue mécanique définies ci-après :

- combustion : on mesure la vitesse de combustion à l'air libre V (1 atm) et la vitesse de combustion sous la pression régnant à l'intérieur d'une munition fumigène V (P) prête à l'emploi, c'est-à-dire constituée d'un pot fumigène de 36 cm de long et de 8 cm de diamètre,

60 - tenue mécanique : on mesure l'effort maximum à la compression S_{mc} (en Pa), l'écrasement emc à cet effort, et le module de young (E_c),

- coefficients de sensibilité à la friction (C_sF) et à l'impact (C_{si}) selon les modes opératoires connus utilisés dans ce domaine technique.

65 On réalise à titre d'exemples les diverses compositions suivantes sous forme de pains selon les indications précédentes que l'on teste comme précisa ci-dessus, en même temps qu'une composition de référence décrite

selon l'exemple I du brevet FR-A-2 560 186.

5 **COMPOSITION 1 :**

- 25 parties de magnésium,
- 70 parties de clonacire 90,
- 15 parties de polyfluorure de vinylidène.

10

COMPOSITION 2 :

- 15
- 25 parties de magnésium,
 - 70 parties de clonacire 115,
 - 15 parties de polyfluorure de vinylidène.

20

COMPOSITION 3 :

- 25
- 25 parties de magnésium,
 - 70 parties de clonacire 115,
 - 15 parties de polyfluorure de vinylidène,
 - 2 parties de fibres de carbone.

30 **COMPOSITION 4 :**

- 17 parties de magnésium,
- 70 parties de clonacire 115,
- 13 parties de polyfluorure de vinylidène.

35

TABLEAU 1
Critères

40

V (1 atm) (mm/s)	0,6
V(P) (mm/s)	1
CsF (%) sous 353 N	0
Csl (%) sous 100 J	0

TABLEAU 2

45

Compositions	Smc(10 ⁵ Pa)	emc (%)	Ec (10 ⁵ Pa)
1	24,5	1,22	2 020
2	42,5	1,29	3 360
50 Référence	178	0,87	3 000

On observe un fluage sans contrainte qui montre que les compositions 1 et 2 ne sont pas sensibles à la fissuration. On obtient des résultats analogues avec les compositions 3 et 4.

55 Les résultats donnés ci-après dans les tableaux 3 et 4 sont obtenus dans les mêmes conditions expérimentales, dans un tunnel figurant un écoulement laminaire des fumées générées.

- masse de composition fumigène 1,5 à 1,7 Kg
- diamètre de l'artifice 80 mm
- vent 1,20 m/s
- 60 - fumée générée à 21 cm de l'axe de mesure
- section de la veine de fumée 1 m²
- trajet optique d = 1m

65 Le pouvoir d'occultation résulte du traitement couleur d'une image thermique et est exprimée en secondes. C'est le temps pendant lequel l'atténuation du signal est supérieure à un pourcentage dans la bande

considérée.

Le coefficient d'absorption $A_{\Delta\lambda}$ obtenu grace au spectroradiomètre, traduit la capacité d'une fumée à occulter pendant un temps très court mais n'est pas représentatif du pouvoir anti-infrarouge dans le temps.

5 TABLEAU 3 (7,65 - 13,2 μm)

Composition	$A_{>\lambda}$ (m^{-1})	POUVOIR D'OCCULTATION (s)				
		> 28,6%	> 42,8%	> 57,1%	71,4%	85,7%
1 coulée	0,53	70	28	-	-	-
10 2 "	0,475	69	17	-	-	-
3 "	0,54	34	7	-	-	-
4 "	0,83	63	28	5	-	-
Réf.	0,62	69	34	8	-	-

15 TABLEAU 4 (3,3 - 4,2 μm)

Composition	$A_{\Delta\lambda}$ (m^{-1})	POUVOIR D'OCCULTATION (s)				
		> 28,6%	> 42,8%	> 57,1%	> 71,4%	> 85,7%
1 coulée	1,21	97	71	51	-	-
20 2 "	1,03	102	70	38	-	-
3 "	1,08	78	38	17	-	-
4 "	1,57	110	74	51	19	4
Réf.	1,67	105	71	48	19	4

25 On voit que la composition 4 a d'excellentes capacités anti-infrarouge. Sa densité optimale et sa faible vitesse de combustion la rendent apte à la réalisation de fumigène de gros calibre supérieur à 120 mm.

30 Revendications

1. Composition pyrotechnique coulable destinée à la production de fumée opaque pour interdire la transmission du rayonnement infrarouge d'une cible vers un capteur, du type comportant un composé générateur de particules de carbone dont les dimensions sont comprises entre 1 et 14 μm , caractérisée en ce qu'elle comprend un composé aromatique halogéné à noyaux soudés fusible entre 75 et 120°C dont le taux d'halogénéation est supérieur à 3, un composé carboné fluoré, et une poudre métallique, réagissant ensemble à une température de l'ordre de 1500°C.

2. Composition pyrotechnique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé carboné est représenté par le naphthalène chloré, le composé fluoré par le polyfluorure de vinylidène et la poudre métallique par le magnésium.

3. Composition pyrotechnique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle renferme 50 à 90 parties en poids de composé carboné, 8 à 20 parties de polyfluorure de vinylidène et 15 à 25 parties en poids de poudre métallique.

4. Composition pyrotechnique selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 45 - 25 parties en poids de magnésium,
- 70 parties en poids de naphthalène chloré,
- 15 parties en poids de polyfluorure de vinylidène.

5. Composition pyrotechnique selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 50 - 17 parties en poids de magnésium,
- 70 parties en poids de naphthalène chloré,
- 13 parties en poids de polyfluorure de vinylidène.

6. Composition pyrotechnique selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus des fibres à squelette carboné.

7. Composition pyrotechnique selon la revendication 6, caractérisée en ce que les fibres sont choisies parmi les polyamides, le nylon ou le carbone.

8. Composition pyrotechnique selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 60 - 25 parties en poids de magnésium,
- 70 parties en poids de naphthalène chloré,
- 15 parties en poids de polyfluorure de vinylidène,
- 2 parties en poids de fibres de carbone.

Patentansprüche

1. Gißbare pyrotechnische Zusammensetzung für die Erzeugung eines undurchsichtigen Qualms zur Unterdrückung des Durchlasses einer Infrarot-Strahlung zu einem Sensor, bestehend aus einer Zusammensetzung zur Freisetzung von Kohlenstoffpartikeln mit einer Abmessung zwischen 1 und 14 µm, dadurch gekennzeichnet, daß diese Zusammensetzung aus einer aromatischen, halogenhaltigen Verbindung mit zusammengeschweißten Kernen, die zwischen 75 und 120° C schmelzt und deren Halogengehalt größer als 3 ist, aus einer Kohlenstoff- und fluorhaltigen Verbindung sowie aus einem metallischen Pulver besteht, die zusammen bei einer Temperatur von ca. 1500° C reagieren.
2. Pyrotechnische Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kohlenstoffhaltigen Verbindung aus Chlornaphtalen, die fluorhaltige Verbindung aus Polyvinylidenfluorid und das metallische Pulver aus Magnesium besteht.
3. Pyrotechnische Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 50 bis 90 Gewichtsanteile an kohlenstoffhaltiger Verbindung, 8 bis 20 Gewichtsanteile an Polyvinylidenfluorid und 15 bis 25 Gewichtsanteile an metallischem Pulver enthält.
4. Pyrotechnische Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie :
- 25 Gewichtsanteile an Magnesium,
 - 70 Gewichtsanteile an Chlornaphtalen,
 - 15 Gewichtsanteile an Polyvinylidenfluorid enthält.
5. Pyrotechnische Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie :
- 17 Gewichtsanteile an Magnesium,
 - 70 Gewichtsanteile an Chlornaphtalen,
 - 13 Gewichtsanteile an Polyvinylidenfluorid enthält.
6. Pyrotechnische Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Fasern mit Kohlenstoffgerüst enthält.
7. Pyrotechnische Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern aus Polyamiden, Nylon oder Kohlenstoff bestehen.
8. Pyrotechnische Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie :
- 25 Gewichtsanteile an Magnesium,
 - 70 Gewichtsanteile an Chlornaphtalen,
 - 15 Gewichtsanteile an Polyvinylidenfluorid,
 - 2 Gewichtsanteile an Kohlenstofffasern enthält.

35

Claims

1. Castable pyrotechnic composition for producing opaque smoke to impede the transmission of infrared radiation from a target to a sensor, of the type including a compound generating carbon particles having dimensions between 1 and 14 µm, characterized by the fact that the composition includes a halogenated aromatic compound with welded nucleus having a melting point between 75° C and 120° C and a halogenation ratio greater than 3, a fluorinated carbon compound, and a metal powder, reacting together at a temperature of the order of 1500° C.
2. Pyrotechnic composition as claimed in claim 1, wherein the aromatic compound is represented by chloronaphtalene, the fluoro compound by vinylidene polyfluoride and the metal powder by magnesium.
3. Pyrotechnic composition as claimed in claim 1, wherein it contains 50 to 90 parts by weight of carbon compound, 8 to 20 parts of vinylidene polyfluoride and 15 to 25 parts by weight of metal powder.
4. Pyrotechnic composition claimed in claim 3, wherein it includes - 25 parts by weight of magnesium,
- 70 parts by weight of chloronaphtalene,
 - 15 parts by weight of vinylidene polyfluoride.
5. Pyrotechnic composition claimed in claim 3, wherein it includes:
- 17 parts by weight of magnesium,
 - 70 parts by weight of chloronaphtalene,
 - 13 parts by weight of vinylidene polyfluoride.
6. Pyrotechnic composition as claimed in claim 3, wherein it also includes fibers of carbon structure.
7. Pyrotechnic composition claimed in claim 6, wherein the fibers are chosen among the polyamids, nylon or carbon.
8. Pyrotechnic composition claimed in claim 7, wherein it includes:
- 25 parts by weight of magnesium,
 - 70 parts by weight of chloronaphtalene,
 - 15 parts by weight of vinylidene polyfluoride,
 - 2 parts by weight of carbon fibers.

65