(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 679 150 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.08.1997 Patentblatt 1997/33

(21) Anmeldenummer: **94930913.2**

(22) Anmeldetag: **19.10.1994**

(51) Int Cl.[6]: **C06D 3/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE94/01237

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 95/11871 (04.05.1995 Gazette 1995/19)

(54) **PYROTECHNISCHER NEBELSATZ FÜR TARNZWECKE UND DESSEN VERWENDUNG IN EINEM NEBELKÖRPER**

PYROTECHNIC SMOKE-GENERATING COMPOSITION FOR CAMOUFLAGE PURPOSES AND ITS USE IN A SMOKE-GENERATING BODY

COMPOSITION PYROTECHNIQUE FUMIGENE A DES FINS DE CAMOUFLAGE ET SON UTILISATION DANS UN CORPS FUMIGENE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **29.10.1993 DE 4337071**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.1995 Patentblatt 1995/44

(73) Patentinhaber: **NICO-PYROTECHNIK Hanns-Jürgen Diederichs GmbH & Co. KG**
D-22946 Trittau (DE)

(72) Erfinder:
- **KRONE, Uwe**
  D-22929 Hamfelde (DE)
- **MÖLLER, Klaus**
  D-23858 Reinfeld (DE)
- **SCHULZ, Ernest**
  D-22455 Hamburg (DE)

(74) Vertreter:
Haft, von Puttkamer, Berngruber, Czybulka
Patentanwälte
Franziskanerstrasse 38
81669 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 108 939
DE-A- 2 608 866
US-A- 4 604 276
US-A- 4 756 778

- **CARBON, Bd.22, Nr.3, 1984, GB Seiten 253 - 263 S.H. ANDERSON ET AL. 'Exfoliation of intercalated graphite' in der Anmeldung erwähnt**

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).

EP 0 679 150 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen pyrotechnischen Nebelsatz für Tarnzwecke sowie dessen Verwendung in einem Nebelkörper.

Gegen Aufklärung, Zielerkennung und Zielverfolgung oder zur Verschleierung taktischer Operationen auf dem Gefechtsfeld sowie zur Behinderung oder Vereinzelung militärischer Ziele wird bekanntermaßen künstlich erzeugter Nebel eingesetzt. Dieser wird, wenn er mittels eines pyrotechnischen Nebelsatzes erzeugt wird, z.B. in Form von Nebelwurfkörpern oder als Ladung in Artilleriemunition oder Raketengefechtsköpfen verwendet. Klassische Tarnnebel verwenden als Basis hoch hygroskopische Salze oder Säuren, die mit der Feuchtigkeit der Luft Wassertröpfchennebel bilden. Bekannt sind u.a. Nebel auf der Basis von Hexachlorethan und Zink, Phosphorsäurenebel, die auf der Verbrennung von weißem Phosphor beruhen oder pyrotechnische Nebelsätze auf der Basis von rotem Phosphor bzw. von diesen abgeleitete oder auf dem gleichen Prinzip beruhende Tarnnebel.

Fand die Aufklarung in der Vergangenheit zumeist mit optischen Hilfsmitteln im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums bei Wellenlängen zwischen 0,4 und 0,7 Mikrometern statt, so hat sie sich heute weitere, längerwellige Spektralbereiche erschlossen. Nächstes, nahes und fernes Infrarot mit Wellenlängen zwischen 0,9 und 14 Mikrometern wird ebenso genutzt wie der Bereich des Millimeterwellenradars mit Wellenlängen zwischen 1 und 30 Millimetern (entsprechend ca. 300 - 10 GHz).

Zur Verhinderung der Aufklärung in den letztgenannten Spektralbereichen sind die oben erwähnten klassischen Tarnnebel wirkungslos.

Es ist bekannt, daß man gegen eine Aufklärung im Infrarotbereich leitfähige Partikelaerosole, wie Metallstäube und Graphitpulver, mit guter Tarnwirkung verwendet. Diese Staubwolken werden zumeist explosiv aus vorher kompaktiertem Material erzeugt. Sie decken auch den optischen Bereich mit ab. Kohlenstoff in Form von feinst verteiltem Ruß aus pyrochemischen Zersetzungsreaktionen hochkondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe oder perhalogenierter Kohlenwasserstoffe oder deren Polymeren ist bei Ausbringung in genügender Masse als IR-Nebel bekannt. Derartige Nebel decken in der Regel ebenfalls den optischen Bereich mit ab. Im Millimeterwellenbereich sind jedoch auch derartige IR-Nebel wirkungslos.

Für den Millimeterwellenbereich ist es bekannt, mit entsprechend dimensionierten Dipolen aus metallisierten Glasfasern oder Kohlenstoffasern wirkungsvolle Scheinziele zu erzeugen. Das Fasermaterial wird z.B. durch Geschosse oder Raketen oder aus Containern an Flugzeugen in das Einsatzgebiet und dort durch Ausstoß oder explosive Verteilung zur Wirkung gebracht. Die Rückstrahlung und Streuung von Millimeterwellen an Wolken dieser Fasermaterialien tauscht auch dem Radarempfanger Zielobjekte vor oder überdeckt großflächig ein zu tarnendes Ziel, z.B. ein Schiff, ein Flugzeug oder eine militärische Anlage. Diese Partikelaerosolwolken sind jedoch gut zu orten und mit einigem elektronischen Aufwand mit den Millimeterwellensensoren von Raketensuchköpfen auszuschalten. Sie sind im optischen und IR-Bereich wegen zu geringer Masse nicht wirksam. Hinzu kommt ein weiterer schwerwiegender Nachteil aller Partikelaerosole, die auf der Dispersion von Feststoffen durch Ausstoß aus Behältern oder explosiver Zerlegung von Submunition mit zuvor kompaktiertem Material beruhen: Ihre Verweildauer am Ort der Tarnaufgabe ist extrem windabhängig, eine länger andauernde Wirkung ist nur durch weitere Ausbringung bzw. Nachschießen mit entsprechender, zusätzlicher Munition moglich. Dies ist sehr kostenintensiv und daher für die Tarnung größerer Flächen über längere Zeiträume uneffektiv.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen pyrotechnischen Nebelsatz dahingehend zu modifizieren, daß der beim Abbrand entstehende Nebel elektromagnetische Strahlung in einem breiten Wellenlängenspektrum absorbiert, reflektiert oder streut.

Diese Aufgabe ist gemäß der Erfindung durch die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 1 angegebenen Merkmale gelöst.

Demgemäß besteht der wesentliche Gedanke der Erfindung darin, in den pyrotechnischen Nebelsatz zur Expansion in der c-Achse befähigte Zwischengitter- bzw. Interkalationsverbindungen von Graphit einzulagern, die beim Abbrand des pyrotechnischen Satzes in dessen Reaktionszone expandieren und mit den Reaktionsprodukten des abbrennenden pyrotechnischen Nebelsatzes freigesetzt werden. In der Reaktionszone des pyrotechnischen Nebelsatzes expandieren die Graphitverbindungen thermisch und werden als leitfähige, asymmetrische, unregelmäßig lange und verdrillte Teilchen mit dem Abgasstrom des abbrennenden pyrotechnischen Satzes freigegeben. Ist der pyrotechnische Nebelsatz z.B. in einem Nebelwurfkörper angeordnet, so strömen die Graphitteilchen und die Abgase durch die Ausströmöffnungen des Nebelwurfkörpers und reichern die Tarnwolke der Abbrandprodukte des pyrotechnischen Satzes mit expandierten Graphitteilchen an, welche durch die thermische Expansion Dimensionen von ca. 0,001 bis 10,0 Millimeter Länge oder mehr und eine ihrer ursprünglichen Korngröße entsprechende Breite aufweisen. Diese Graphitpartikel sind breitbandig in Streuung, Reflexion und Absorption sowohl im sichtbaren Bereich sowie im Infrarot- als auch im Millimeterwellenbereich wirksam. Aufgrund ihrer geringen Größe und Dichte ist ihre Ausrieselrate aus der erzeugten Wolke nur gering: Sie werden ohne sichtbare Trennung von der Nebelwolke der Abbrandprodukte des pyrotechnischen Satzes mit dieser Wolke vom Wind weitergetragen.

Mit einem pyrotechnischen Nebelsatz gemäß der Erfindung kann die Tarnwirkung durch Absorption, Reflexion und Streuung über alle drei oben genannten

Spektralbereiche ermöglicht werden. Der Nebel kann auch über einen längeren Zeitraum, bei einem herkömmlichen Nebelkörper z.B. über einen Zeitraum von einer Minute und mehr erzeugt werden. Damit vereinigt er die Vorteile der klassischen, im sichtbaren Bereich des Spektrums wirkenden pyrotechnischen Nebel, insbesondere deren längere Brenndauer und damit das "Nachfüttern" der einmal aufgebauten Nebelwand, mit denen der für die Tarnung im Infrarot- und Millimeterwellenbereich wirksamen Partikelnebel.

Die Eigenschaft von Graphitverbindungen, bei höherer Temperatur unter Zersetzung in der c-Achse zu expandieren, ist an sich bekannt; vgl. Römpps Chemie-Lexikon, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1990, S. 1643 und 1644.0

In der US-PS 3 404 061 werden aus einem derartigen Material lange Streifen oder Blätter hergestellt, die anisotropische oder auch streng ausgerichtete Eigenschaften aufweisen. Die Dichte dieses Materials kann durch entsprechende Interkalationsstoffe und die Temperatur in weiten Grenzen beeinflußt werden.

Aus der GB-PS 1 588 876 ist es bekannt, Metallbrande dadurch zu löschen, daß das Feuer mit Graphitverbindungen abgedeckt wird, die an der Oberfläche des brennenden Metalls expandieren und die Oberfläche dadurch gegenüber der Umgebung isolieren, so daß das Feuer erstickt wird.

Über weitere Anwendungen expandierter Graphite siehe auch S.H. Anderson et al. "Exfoliation of Intercalated Graphite", Carbon, Band 22, Nr. 3, Seiten 253 bis 263, 1984.

Die pyrotechnischen Nebelsätze weisen z.B. Kaliumperchlorat und Magnesium sowie einen Abbrandmoderator und gegebenenfalls ein Bindemittel auf. Durch den Abbrand bilden sich Kaliumchlorid und Magnesiumoxid, die sich nach dem Freisetzen aus dem Nebelsatz an der Luft mit Wasserdampf beladen und einen optisch wirksamen Tarnnebel bilden. Die expandierten Graphitpartikel stellen eine starke, aufgrund ihrer unterschiedlichen Größe und Form sehr breitbandige Absorption und Streuung im Infrarot- und Millimeterwellenbereich sicher. Zur Erhöhung der Tarnwirkung im Infrarotbereich kann dem pyrotechnischen Nebelsatz noch ein Metallstaub oder Graphitpulver beigesetzt werden. Der Anteil der expandierenden Stoffe in dem pyrotechnischen Nebelsatz liegt im Bereich zwischen 40 und 65 %, um die für eine Tarnwirkung erforderliche Partikeldichte in der Nebelwolke zu erzielen. Der Anteil des gegebenenfalls zugesetzten Metallstaubes bzw. eines Graphitpulvers zur Verbesserung der Infrarot-Tarnwirkung liegt zwischen 3 und etwa 15 %, vorzugsweise bei etwa 5 %.

Als Abbrandmoderator werden bei dem pyrotechnischen Nebelsatz z.B. Schwarzpulver oder Azodicarbonamid in einem Anteil zwischen 1 bis 10 % verwendet.

Falls ein Bindemittel eingesetzt wird, werden z.B. Nitrozellulose oder Novolake in einem Anteil zwischen 1 bis 5% verwendet.

Die Verteilung der Partikelgröße der expandierenden Graphitverbindungen kann im wesentlichen über die Korngröße der Ausgangsstoffe bestimmt werden. Da der pyrotechnische Nebelsatz in der Regel in einem Nebelkörper angeordnet ist und beim Abbrand des pyrotechnischen Nebelsatzes aus Ausströmöffnungen abgeblasen wird, ist es jedoch auch möglich, die Verteilung der Partikelgrößen des expandierten Graphits über die Strömungsquerschnitte an den Ausströmöffnungen des Nebelkörpers zu steuern. Die Partikelgröße des expandierten Graphits liegt, wie bereits oben angegeben, bei Dimensionen zwischen 0,001 und 10 Millimeter, vorzugsweise 1 Mikrometer und 5 Millimeter. Als Zwischengitter- bzw. Interkalationsverbindungen für Graphit sind Halogene, Metallhalogenide, Metalloxide, Mineralsäuren aber auch organische Verbindungen zu verwenden. Bewährt hat sich z.B. Graphithydrogensulfat. Mit dieser Graphitverbindung kann ein Nebelsatz mit z.B. folgender Zusammensetzung präpariert werden: 48 % Graphithydrogensulfat, 23 % Kaliumperchlorat, 16 % Magnesium, 6 % Graphitpulver, 4 % Abbrandmoderator und 3 % Bindemittel. Sämtliche Prozentzahlen sind hierbei Gewichtsprozente.

Patentansprüche

1. Pyrotechnischer Nebelsatz fur Tarnzwecke, dadurch gekennzeichnet, daß in einem kontinuierlich abbrennenden pyrotechnischen Nebelsatz zur thermischen Expansion fähige Zwischengitter- bzw. Interkalationsverbindungen von Graphit eingebracht sind, die in der Reaktionszone des pyrotechnischen Satzes freigegeben werden und dort expandieren, wobei die Expansion der Verbindungen des Graphits in Richtung der zur Gitterebene senkrechten c-Achse erfolgt.

2. Nebelsatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der kontinuierlich abbrennende pyrotechnische Satz Reaktionsprodukte erzeugt, welche im sichtbaren Bereich des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung einen tarnfähigen Nebel bilden.

3. Nebelsatz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen von Graphit in einem Anteil zwischen 40 und 65 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 50 Gewichtsprozent, im pyrotechnischen Nebelsatz vorliegen.

4. Nebelsatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Reaktionszone des pyrotechnischen Satzes expandierten Teilchen im wesentlichen strangförmig sind und Dimensionen zwischen 0,001 und 10 Millimeter, vorzugsweise zwischen 0,001 und 5 Millimetern aufweisen.

5. Nebelsatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem pyrotechnischen Nebelsatz zusätzlich Graphitpulver beigemischt ist.

6. Nebelsatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die expandierende Graphitverbindung Graphithydrogensulfat ist.

7. Verwendung des Nebelsatzes nach einem der vorhergehenden Ansprüche in einem Nebelkörper, der Ausströmöffnungen aufweist, über die die Reaktionsprodukte des pyrotechnischen Satzes und die expandierten Graphitpartikel freigesetzt werden.

Claims

1. Pyrotechnic smoke composition for camouflage purposes, characterised in that there are incorporated, in a continuously deflagrating pyrotechnic smoke composition, interstitial or intercalary compounds of graphite which are capable of thermal expansion and are released in the reaction zone of the pyrotechnic composition and expand therein, the expansion of the graphite compounds taking place in the direction of the c-axis perpendicular to the lattice plane.

2. Smoke composition according to claim 1, characterised in that the continuously deflagrating pyrotechnic composition produces reaction products which form, in the visible range of the spectrum of electromagnetic radiation, a smoke capable of providing camouflage.

3. Smoke composition according to claim 1 or 2, characterised in that the graphite compounds are present in the pyrotechnic smoke composition in a proportion of between 40 and 65 percent by weight, and preferably of around 50 percent by weight.

4. Smoke composition according to one of the preceding claims, characterised in that the particles expanded in the reaction zone of the pyrotechnic composition are essentially strand-shaped and have dimensions of between 0.001 and 10 millimetres, and preferably of between 0.001 and 5 millimetres.

5. Smoke composition according to one of the preceding claims, characterised in that graphite powder is additionally admixed to the pyrotechnic smoke composition.

6. Smoke composition according to one of the preceding claims, characterised in that the expanding graphite compound is graphite hydrogen sulphate.

7. Use of the smoke composition according to one of the preceding claims in a smoke body which has outlet apertures via which the reaction products of the pyrotechnic composition and the expanded graphite particles are released.

Revendications

1. Composition pyrotechnique fumigène à des fins de camouflage, caractérisée en ce que, dans une composition fumigène pyrotechnique en combustion continue, on apporte une grille intermédiaire, c'est-à-dire des liaisons intermédiaires en graphite susceptibles d'expansion thermique, qui sont libérées dans la zone de réaction de la composition pyrotechnique où elles subissent une expansion, l'expansion des liaisons de graphite se réalisant dans la direction de l'axe c perpendiculaire au plan de la grille.

2. Composition fumigène selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition pyrotechnique en combustion continue fournit des produits de réaction qui, dans le domaine visible du spectre de rayonnement électromagnétique, constituent un brouillard camouflant.

3. Composition fumigène selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les liaisons de graphite sont présentes dans la composition fumigène pyrotechnique selon une proportion entre 40 et 65 % de poids, de préférence environ 50 %.

4. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules qui subissent l'expansion dans la zone de réaction de la composition pyrotechnique sont essentiellement sous la forme de cordons et présentent des dimensions entre 0,001 et 10 mm, de préférence entre 0,001 et 5 mm.

5. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que de la poudre de graphite est en outre mélangée à la composition fumigène pyrotechnique.

6. Composition fumigène selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la liaison de graphite à expansion est constituée de sulfate d'hydrogènegraphite.

7. Utilisation de la composition fumigène selon l'une quelconque des revendications précédentes dans un corps fumigène présentant des ouvertures de sortie par lesquelles sont libérés les produits de réaction de la composition pyrotechnique et les particules de graphite expansées.