

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 090 895 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.04.2001 Patentblatt 2001/15

(51) Int. Cl.⁷: **C06C 15/00, C06B 27/00**

(21) Anmeldenummer: **00121713.2**

(22) Anmeldetag: **05.10.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **09.10.1999 DE 19964172**

(71) Anmelder:
**COMET GmbH
Pyrotechnik-Apparatebau
D-27574 Bremerhaven (DE)**

(72) Erfinder:
**Koch, Ernst-Christian, Dr.
67659 Kaiserslautern (DE)**

(74) Vertreter:
**Hofmann, Gerhard, Dipl.-Ing.
Patentassessor et al
Stephanstrasse 49
90478 Nürnberg (DE)**

(54) **Pyrotechnischer Satz zur Erzeugung von IR-Strahlung**

(57) Es wird eine pyrotechnische Wirkmasse zur Erzeugung von IR-Strahlung vorgestellt. Eine erfindungsgemäße Wirkmasse enthält einen Brennstoff (vorzugsweise Magnesium) welcher sich mit Fluor in stark exergonischer Reaktion verbindet (z.B. Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, B, Al sowie deren Legierungen) und Poly(kohlenstoffmonofluorid) $((-\text{CF}_x-)_n)$ ($x = 0,6 - 1,2$) als Oxidationsmittel. Weiterhin enthalten erfindungsgemäße Sätze Viton als polymeren Binder und Graphit zur Reduktion der elektrostatischen Empfindlichkeit. Es wird ein Verfahren zur Herstellung dieser Sätze vorgestellt.

EP 1 090 895 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen pyrotechnischen Satz zur Erzeugung von Infrarot-Strahlung.

[0002] Heiße Körper, wie z.B. pyrotechnische Flammen, strahlen bevorzugt sichtbares Licht sowie Infrarotstrahlung aus. Die Strahlungsemission von Körpern, also auch von pyrotechnischen Abbrandprodukten wird durch das Planck'sche Strahlungsgesetz (Gl.1) beschrieben. Demnach ist die gesamte pro Flächeneinheit von einem Körper abgestrahlte Energie proportional zur absoluten Temperatur des Körpers. Weiterhin ist auch das Emissionsmaximum eine Funktion der Temperatur. Die funktionale Beziehung wird durch das Wien'sche Verschiebungsgesetz (Gl.2) beschrieben wird.

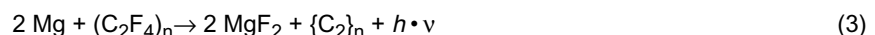
$$E(\nu) = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{h \cdot \nu}{e^{\frac{h \cdot \nu}{\lambda k T}} - 1} \quad (1)$$

$$\lambda_{\max} T = 0,289779 \text{ cm} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2)$$

[0003] Im militärischen Bereich werden zur Bekämpfung von Luftzielen, wie beispielsweise Strahlflugzeuge, Hubschrauber und Transportmaschinen, Flugkörper eingesetzt, welche die vom Triebwerk des Ziels ausgehende IR-Strahlung, vornehmlich im Bereich zwischen 0,8 und 5 μm , mit Hilfe eines auf Infrarotstrahlung empfindlichen Suchkopfes anpeilen und verfolgen.

[0004] Zur Abwehr dieser Flugkörper werden daher Täuschkörper, dies sind pyrotechnische IR-Strahler, eingesetzt, welche die IR-Signatur des Ziels imitieren.

[0005] Um nun Strahlung in diesem Wellenlängenbereich zu erzeugen, bedarf es einer Flamme von mindestens > 1700 K damit eine ausreichende IR-Strahldichte erzeugt werden kann ($I_{0,8-5 \mu\text{m}} > 0,2 \text{ kW} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$). Allerdings liefern pyrotechnische Flammen dieser Temperatur im Regelfall nur sehr wenig IR-Strahlung. Diese Abweichung vom Planck'schen Gesetz ist auf die Emissivität ϵ der Abbrandprodukte zurückzuführen. Die Emissivität ist ein Faktor, welcher die Abweichung realer Strahler vom Ideal des Planck'schen bzw. schwarzen Strahlers beschreibt. Per Definition beträgt für einen schwarzen Strahler $\epsilon = 1$. Alle realen Strahler besitzen stets Werte < 1 und in vielen Fällen $< 0,5$. Mit Ausnahme heißer verdichteter Gase welche ϵ -Werte $> 0,9$ besitzen haben typische Reaktionsprodukte pyrotechnischer Reaktionen (MgO, KCl, Al_2O_3 , usw.) ϵ -Werte zwischen 0,05 - 0,2. Aus diesem Grund hat man bei der Entwicklung von IR-Wirkmassen bereits sehr früh darauf geachtet, möglichst Produkte entstehen zu lassen, welche eine hohe Emissivität aufweisen. Zu diesen Stoffen mit einem hohen ϵ -Wert gehört beispielsweise Ruß ($\epsilon = 0,85$). So bestehen herkömmliche Wirkmassen zur Erzeugung von Schwarzkörperstrahlung im IR-Bereich aus Magnesium-Teflon/Viton-Mischungen (MTV). Diese Sätze liefern beim Abbrand gemäß Gleichung 3 überwiegend Magnesiumfluorid und Ruß.



[0006] Die Wirksamkeit der MTV enthaltenden Täuschkörper (Flares) gegen IR-Suchköpfe beruht zum einen auf der hohen Bildungswärme des Magnesiumfluorids sowie auf der hohen Emissivität des erzeugten Ruß ($\epsilon \approx 0,85$), welcher durch die thermische Anregung eine fast Schwarzkörper-ähnliche Abstrahlung aufweist.

[0007] Verschiedentlich wurde versucht, die Strahldichte solcher MTV-Flares zu steigern. Zu diesem Zweck werden klassische MTV-Sätze mit den Massendurchsatz steigernden Zusätzen wie Titan, Zirkonium und/oder Bor versehen [1,2]. Durch die Steigerung des Massendurchsatzes, m_i , kann die Strahldichte I_λ (siehe Gleichung 4) erhöht werden.

$$I_\lambda = E_\lambda \cdot m_i \quad (4)$$

E_λ = Spezifische Intensität [$\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$]

m_i = Massendurchsatz [$\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]

I_λ = Strahldichte [$\text{kW} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]

[0008] Allerdings schwächen diese Stoffe die spektrale Intensitätsverteilung zu Ungunsten des Schwarzkörperniveaus indem selektiv emittierende Oxidationsprodukte gebildet werden.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es, einen pyrotechnischen Satz vorzuschlagen der unter Beibehaltung der bekannten spektralen Charakteristik von MTV-Scheinzielen eine wesentlich höhere spezifische Leistung aufweist.

[0010] Die Erfindung löst diese Aufgabe entsprechend den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1. Vorteilhaftige Weiterbildungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

[0011] Die erfindungsgemäße Leistungssteigerung dient der Fertigungsvereinfachung der Munition. Nun kann mit geringeren Mengen an Pyrotechnik die gleiche Leistung erzielt werden wodurch sich die Brand- und Explosionsgefahr bei der Fertigung reduziert. Trotz einer Verkleinerung der Mischansätze um ca. 50% kann weiterhin die gleiche Menge an Scheinzielen gleicher Leistung gefertigt werden.

[0012] Außerdem wird die Munition aufgrund der Verringerung der Masse der pyrotechnischen Wirkladung leichter, wodurch sich auch logistische Vorteile ergeben.

[0013] Durch die Erfindung wird weiterhin die Bildung der aus Umwelt- und Humantoxikologischer Sicht bedenklichen Polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), wie diese beim Abbrand von MTV-Flares entstehen, verhindert.

[0014] Die Erfindung basiert auf der Überlegung, beim Abbrand gezielt Graphit, den Stoff mit der höchsten Emissivität ($\epsilon_{\lambda < 5 \mu m} = 0,95$), entstehen zu lassen, welches durch die Wärme der pyrotechnischen Reaktion zur thermischen Strahlung angeregt werden kann. Weiterhin sollte erfindungsgemäß die Reaktionswärme gegenüber den etablierten Systemen deutlich gesteigert werden. Dies kann durch den Einsatz von Stoffen mit im Vergleich zu Teflon niedriger molarer Bildungsenthalpie erfolgen.

[0015] Verschiedene Ansätze zur pyrotechnischen Erzeugung von Graphit nutzen entweder den unvollständigen Abbrand von aromatischen Verbindungen (Anthracen, Naphthalen oder deren Derivate bzw. Homologe) bzw. die thermische Zersetzung von Intercalationsverbindungen des Graphits (dies sind Einlagerungsverbindungen bei welchen die Räume zwischen den einzelnen Graphitgittern von Fremdatomen bzw. Molekülen z.B. Anionen oder Kationen besetzt sein können). Die unvollständige Verbrennung aromatischer Kohlenwasserstoffe hat bereits Eingang in die Herstellung von pyrotechnischen Schwarzkörperstrahlern gefunden [3]. Allerdings werden im Falle der USP 5834680 nur graphitartige Pyrolyseprodukte gebildet, welche oberflächlich durch niedermolekulare PAKs verunreinigt sind, weshalb deren Emissivität deutlich unter der von Graphit liegt; auch stellen die PAK-Anhaftungen ein nicht zu unterschätzendes toxiologisches Potential dar. Die thermische Zersetzung von Intercalationsverbindungen des Graphits [4] ist bislang nur zur Erzeugung von elektromagnetische Strahlung dämpfenden Dipolaerosolen vorgeschlagen worden.

[0016] In beiden beschriebenen Schutzrechten trägt der Graphit-Vorläufer, also der Aromat (Anthracen bzw. Decacyclen) bzw. die Intercalationsverbindung des Graphits nicht zur Reaktionswärme bei, sondern wirkt vielmehr als endergonischer Zusatz, welcher die Flammentemperatur senkt (siehe USP 5834680 Spalte 3 Zeilen 23-25, Spalte 5, Zeilen 18-21).

[0017] Es wurde nun gefunden, daß Graphit durch Reduktion von Poly(kohlenstoffmonofluorid) (PMF) mittels hochenergetischer halophiler Brennstoffe (z.B. Beryllium, Magnesium, Calcium) erzeugt werden kann. PMF ist ein tertiäres polycyclisches Alkylfluorid und besitzt bereits eine quasi-unendliche zweidimensionale Schichtstruktur. Im Unterschied zu den in der DE 43379071 C1 beschriebenen und beanspruchten Intercalationsverbindungen des Graphits liegen bei PMF echte kovalente Bindungen zwischen dem Kohlenstoff und den Fluoratomen vor. Daher ist die Bildung von Graphit durch reduktive Eliminierung der Fluoratome gegenüber der Bildung aus kondensierten Aromaten schon allein in bezug auf die Entropie begünstigt. Weiterhin sollte die Umwandlung eines vormals gesättigten Systems in ein aromatisches System („Graphen“) einen thermodynamischen Vorteil darstellen.

[0018] Erfindungsgemäß werden Sätze aus Poly-(kohlenstoffmonofluorid) $((-\text{CF}_x-)_n$ mit einem Massenanteil von 10 — 85 % halophilen energetischen Brennstoffen (Beryllium, Magnesium, Calcium, Titan, Zirkonium, Zirkonium/Nickel-Legierung, Zirkonium/Eisen-Legierung, Hafnium, Aluminium, Bor, Magnesium/Aluminium-Legierung) mit einem Massenanteil von 15 — 90 % mit einem vorzugsweise fluorhaltigen Binder wie beispielsweise Fluorel FC 2175™ mit einem Massenanteil von 2,5 — 7,5 %, und Graphit mit einem Massenanteil von 0,1 — 5 % hergestellt.

[0019] Der bevorzugte Brennstoff ist Magnesium, da dieses sehr günstigste thermochemische Eigenschaften aufweist (niedrige Schmelz- und Verdampfungsenthalpie, hoher Schmelzpunkt des entsprechenden Fluorids), leicht anzündbar, billig, sowie nicht toxisch ist (vergleiche Beryllium). Erfindungsgemäße Sätze enthalten Magnesium in Massenanteilen zwischen 30 und 70 %, vorzugsweise zwischen 40 und 70 %.

[0020] Erfindungsgemäß wird Poly-(kohlenstoffmonofluorid) $(-\text{CF}_x-)_n$ mit einem molaren Fluoranteil $x \approx 1,0$ mit Partikelgrößen $< 50 \mu m$, in Massenanteilen zwischen 90 und 15% vorzugsweise aber in Massenanteilen zwischen 70 und 30 % eingesetzt.

[0021] Als Bindemittel werden erfindungsgemäß die Verbrennung unterstützende fluorhaltige Elastomere auf Basis Hexafluorpropylen-Vinylidendifluorid-Copolymer beispielsweise Fluorel FC 2175™ in Massenanteilen zwischen 2,5 und 7,5 % verwendet.

[0022] Zur Reduzierung der elektrostatischen Empfindlichkeit der Sätze wird erfindungsgemäß Graphitpulver mit einem spezifischen Widerstand $< 7 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m^{-1}$ in Massenanteilen von 0,5 bis 5 % eingesetzt.

[0023] Die Vorteile des Systems Magnesium/PMF/Viton (MPV) werden beim Vergleich mit dem System Magnesium/Polytetrafluorethylen/Viton (MTV) offenbar:

[0024] Bei der Reaktion von PMF mit Magnesium bilden sich gemäß Gleichung 3 Magnesiumfluorid und Graphit.



[0025] Aufgrund des im Vergleich zu PTFE geringeren Fluor-Gehalts von PMF liegt die ideale Stöchiometrie (siehe Gleichung 3) bei einem Magnesiumanteil ξ (Mg) von 0,29, im Vergleich zu Teflon, bei welchem die ideale Stöchiometrie (siehe Gleichung 1) bei einem Anteil ξ (Mg) von 0,32 erreicht wird. Da die Bildungswärme des PMF ($-175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) knapp ein Fünftel so groß ist wie die des Teflons ($-854 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ist folglich auch die Reaktionswärme der Umsetzung von Magnesium mit PMF erheblich höher als die Reaktionswärme für das System Magnesium/Teflon.

[0026] Entsprechend hoch ist die spezifische Leistung ($E_{2-3 \mu\text{m}}$ und $E_{3-5 \mu\text{m}}$) der Mg/PMF/Viton-Sätze. Zwar nähert sich die spezifische Leistung im Bereich von ξ (Mg) > 45 den Werten für Mg/PTFE/Viton, allerdings weist Mg/PMF/Viton drastisch höhere Werte für den Massendurchsatz verglichen mit Mg/PTFE/Viton-Sätzen auf. Die Strahldichte I_λ ist daher bei Mg/PMF/Viton-Sätzen stets um den Faktor 10 höher als bei vergleichbar zusammengesetzten Mg/PTFE/Viton-Sätzen.

[0027] Erfindungsgemäß hergestellte Sätze liefern daher bezogen auf den Magnesiumanteil eine um den Faktor 10 höhere Strahldichte als die bislang bekannten Mg/PTFE/Viton-Sätze.

[0028] Das nachfolgende Beispiel soll die Erfindung veranschaulichen ohne sie einzuschränken.

Beispiel 1

[0029] In eine Suspension bestehend aus 40 g Magnesium, 5 g Viton und 1 g Graphitpulver und 200 ml Aceton werden 55 g PMF eingerührt. Die Suspension wird im Luftstrom gerührt, bis eine krümelige Masse erreicht ist. Das löse-mittelfeuchte Granulat wird durch ein Sieb (2,5 mm Maschenweite) passiert und bei 40°C im Luftstrom für 5 h getrocknet. Das Granulat wird bei 6 s Haltezeit mit 12 Tonnen Presdruck zu zylindrischen Presslingen der Masse 40 g im Kaliber 25 mm verarbeitet.

[0030] Die Ergebnisse der radiometrischen Vermessung sind in Tabelle 1 mit den Meßwerten für das analog zusammengesetzte System Mg/PTFE/Viton angegeben:

Tabelle 1

	1	2	Quotient 1/2
Magnesium	40 %	40 %	
Poly-(kohlenstoffmonofluorid)	55 %	--	
Polytetrafluorethylen	--	55 %	
Viton	05 %	05 %	
Brennzeit [s]	2,66	11,5	0,2
$E_{2-3 \mu\text{m}}$ [$\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$]	0,170	0,100	1,7
$E_{3-5 \mu\text{m}}$ [$\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$]	0,157	0,080	2,0
Massendurchsatz [$\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]	3,003	0,700	4,3
$I_{2-3 \mu\text{m}}$ [$\text{kW} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]	0,511	0,070	7,3
$I_{3-5 \mu\text{m}}$ [$\text{kW} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$]	0,472	0,056	8,4

Stand der Technik

[0031]

[1] T. Kuwahara, T. Ochiai, Burning Rate of Mg&TF Pyrolants, 18th International Pyrotechnics Seminar, **1992**, 539.

[2] T. Kuwahara, S. Matsuo, N. Shinozaki, Combustion and Sensitivity Characteristics of Mg/TF Pyrolants, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 22 (1997), 198-202.

[3] USP. 5834680, D.B. Nielson, D. M. Lester; Blackbody Decoy Flare for thrust applications and methods of use, 1998.

[4] DE 43379071 C1, U. Krone, E. Schulz, K. Möller, Pyrotechnischer Nebelsatz für Tarnzwecke und dessen Verwendung in einem Nebelkörper, 1995.

Patentansprüche

1. Pyrotechnischer Satz zur Erzeugung von IR-Strahlung dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel zwischen 10 - 85 % Poly-(kohlenstoffmonofluorid), als Brennstoff zwischen 15 - 90 % eines halophilen metallischen Brennstoffs aus der Gruppe der Metalle Magnesium, Aluminium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Calcium, Beryllium, Bor oder Mischungen bzw. Legierungen dieser Metalle, ein organischer fluorhaltiger Binder mit Massenanteilen zwischen 2,5 und 7,5 %, sowie Graphit mit einem Massenanteil von 0,1- 5 % enthalten sind.
2. Satz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der metallische Brennstoff Magnesium ist und in Massenanteilen zwischen 40 - 70 % enthalten ist.
3. Satz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß PMF mit einem molaren Fluoranteil von 1,0 in Massenanteilen zwischen 80 und 20% eingesetzt wird.
4. Satz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel fluorhaltige Elastomere auf Basis Hexafluorpropylen-Vinylidendifluorid-Copolymer in Massenanteilen zwischen 2,5 und 7,55 Enthalten sind.
5. Satz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Graphitpulver mit einem spezifischen Widerstand $< 7 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ in Massenanteilen von 0,5 bis 5 % eingesetzt ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 1713

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	WO 98 23585 A (THIOKOL CORPORATION) 4. Juni 1998 (1998-06-04) * Ansprüche *	1	C06C15/00 C06B27/00
A	US 4 094 711 A (JAWAHARIAL RAMNARACE) 13. Juni 1978 (1978-06-13) * Ansprüche *	1	
A	US 4 855 121 A (J. METZGER) 8. August 1989 (1989-08-08) * Ansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C06C C06D C06B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 1. Februar 2001	Prüfer Schut, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 1713

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01-02-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9823585 A	04-06-1998	AU 5243598 A EP 0948735 A	22-06-1998 13-10-1999
US 4094711 A	13-06-1978	KEINE	
US 4855121 A	08-08-1989	FR 2609286 A DE 3744477 A GB 2200102 A,B IT 1211607 B JP 1970232 C JP 6099126 B JP 63185806 A US 5023057 A	08-07-1988 14-07-1988 27-07-1988 03-11-1989 18-09-1995 07-12-1994 01-08-1988 11-06-1991

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82