

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 173 395 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
11.12.2002 Patentblatt 2002/50

(51) Int Cl.7: **C06D 3/00**, C06C 15/00,
F42B 12/48

(21) Anmeldenummer: **00906220.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP00/00499

(22) Anmeldetag: **24.01.2000**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 00/058238 (05.10.2000 Gazette 2000/40)

(54) **PYROTECHNISCHER NEBELSATZ ZUR ERZEUGUNG EINES IM SICHTBAREN, INFRAROTEN
UND IM MILLIMETERWELLEN-BEREICH UNDURCHDRINGLICHEN AEROSOLS**

PYROTECHNIC SMOKE SCREEN UNITS FOR PRODUCING AN AEROSOL IMPENETRABLE IN
THE VISIBLE, INFRARED AND MILLIMETRIC WAVE RANGE

COMPOSITION NEBULEUSE PYROTECHNIQUE DESTINEE A PRODUIRE UN AEROSOL
IMPENETRABLE DANS LA PLAGE SPECTRALE VISIBLE, DES INFRAROUGES ET DES ONDES
MILLIMETRIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

• **SCHNEIDER, Josef**
D-67281 Kirchheim (DE)

(30) Priorität: **27.03.1999 DE 19914095**

(74) Vertreter: **Grussdorf, Jürgen, Dr. et al**
Patentanwälte Zellentin & Partner
Rubensstrasse 30
67061 Ludwigshafen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.01.2002 Patentblatt 2002/04

(73) Patentinhaber: **Pepete GmbH**
63456 Hanau (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 108 939 WO-A-92/13251
WO-A-96/01912 DE-A- 3 147 850
GB-A- 2 162 621 US-A- 3 725 927
US-A- 5 049 883

(72) Erfinder:
• **KOCH, Ernst-Christian**
D-67659 Kaiserslautern (DE)

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 1 173 395 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen pyrotechnischen Nebelsatz zur Erzeugung eines im sichtbaren, infraroten und Millimeterwellen-Bereich undurchdringlichen Aerosols. Der human- und ökotoxikologisch verträgliche Nebelstoff besteht aus vorkonfektionierten Dipolen für Strahlung im Frequenzbereich von 2 - 300 GHz, welcher sich zur Erzeugung eines im Millimeterwellenbereich undurchdringlichen Aerosols eignet, und geeigneten Nebelstoffen, die im sichtbaren und infraroten Bereich absorbieren.

[0002] Pyrotechnisch erzeugte Aerosole werden heute überwiegend im militärischen Bereich zum Tarnen, Täuschen, Blenden, Simulieren und Markieren eingesetzt.

[0003] Ein Hauptproblem im Einsatz mit Tarnaerosolen besteht bei der Abschirmung von elektromagnetischer Strahlung im Frequenzbereich von 2 - 300 GHz; vorzugsweise in den atmosphärischen Dämpfungsfenstern zwischen 2-18 GHz und insbesondere bei 35, 94, 140 und 220 GHz, da in diesen Frequenzbändern typischerweise Zielerfassungs- und Verfolgungssysteme (Radargeräte) von Boden-Boden-Lenk Waffen arbeiten (z.B. SMARt 155, Longbow Hellfire).

[0004] Als Methoden zur Tarnung in diesem Frequenzbereich kennt man augenblicklich nur zwei Methoden.

- a) Die Explosivdispersion geeigneter Dipole, z.B. aluminisierte Glasfasern und Nickel-gecoatete Nylonfasern, mit im v-Bereich angepasster Dipollänge.
- b) Pyrotechnische Erzeugung von Graphitfasern durch thermisch induzierte Expansion von Graphit-Intercalationsverbindungen.

[0005] Ein Beispiel für die thermische induzierte Expansion von Graphitverbindungen zum Zwecke der Aerosolerzeugung ist in der DE 4337071 C 1 beschrieben.

[0006] Die generellen Nachteile beider Methoden bestehen zunächst in der völligen Transparenz dieses Aerosols für sichtbare Strahlung und das nahe bis mittlere Infrarot. Als weitere Nachteile kommt es bei der Explosivdispersion von vorkonfektionierten Partikeln stets zum sogenannten *Bird-nesting*. Darunter versteht man das durch den Explosionsvorgang der Mitte in der Aerosolwolke hervorgerufene Loch mit sehr niedriger Teilchendichte. An dieser Stelle der Wolke wird die *Line of sight* (LOS) nicht blockiert. Weiterhin sinken die bekannten Dipole aufgrund ihres spezifischen Gewichts sehr schnell zu Boden, so daß nur unbefriedigende Abdeckzeiten erreicht werden.

[0007] Die durch thermisch induzierte Expansion von Graphit-Intercalationsverbindungen erzeugten Strang und Spiral-förmigen Graphitfasern liegen, in Bezug auf ihre Länge, nur statistisch verteilt vor. Es ist also nicht möglich nur Graphitfasern bestimmter Länge (z.B. bei

35 und 94 GHz) zu erzeugen, was zur Folge hat, daß die Wirksamkeit (Dämpfungsleistung) so erzeugter Aerosole in einzelnen Spektralbereichen nur sehr begrenzt ist. Weiterhin werden auch Alveolen-gängige Partikeln erzeugt, was das Risiko von Atemwegserkrankungen evident macht.

[0008] Es stellte sich daher die Aufgabe, neue im sichtbaren, infraroten und im Millimeterwellenbereich undurchdringliche Aerosole zu finden, welche darüber hinaus human- und ökotoxikologisch verträglich sind.

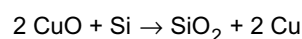
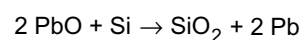
[0009] Es wurde nun gefunden, daß herkömmliche, im visuellen und infraroten Bereich transmissionshindernde, pyrotechnische Nebelsätze durch Zusatz von mit pyrotechnischen Stoffen beschichteten vorkonfektionierten Dipolen die oben beschriebenen Probleme lösen können.

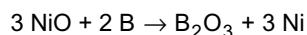
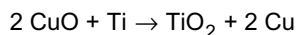
[0010] Dazu enthalten die erfindungsgemäßen Nebelsätze als vorkonfektionierte hitzebeständige Dipole aus Graphit oder einem leitfähig gemachten oder *in-situ* leitfähigen keramischen Material wie beispielsweise Zirconiumoxid oder Aluminiumoxid die mit pyrotechnischen Stoffen beschichtet sind. Diese Dipole werden durch die heißen Gas-Schwaden beim Abbrand des bekannten Nebelsatzes mitgerissen.

[0011] Die Dipole bestehen aus dünnen, leitfähigen Fasern, deren Länge auf die für die typischen Zielerfassungs- und Verfolgungssysteme üblichen Frequenzbänder abgestimmt ist. Für die Frequenzen von 35, 94, 140 u. 220 GHz wird beispielsweise eine Mischung aus Längen von 1 bis 30 mm verwendet. Der Faserdurchmesser liegt bei 0,001 bis 0,1 mm, vorzugsweise 0,005 bis 0,02 mm.

[0012] Die leitfähigen Fasern bestehen entweder aus Metall oder Graphit, der durch Verkohlung von gesponnenen Kunststoff-Fasern hergestellt ist, oder aus Glas-, Keramik- oder Kunststoff-Fasern, die durch einen Metallüberzug leitfähig gemacht sind. Methoden zum Beschichten von Oberflächen mit einem sehr dünnen Metallfilm sind bekannt.

[0013] Beispielsweise lassen sich Metalle aus der Gasphase auf den Fasern abscheiden. Ebenso können aus Übergangsmetallorganen, insbesondere Carbo-nylen, durch Erhitzen bei vermindertem Druck die reinen Metalle auf den Fasern abgeschieden werden. Alternativ ist auch das *in-situ*-leitfähig machen mit Hilfe einer pyrotechnischen Beschichtung denkbar. Diese könnte unter dem Einfluß der Reaktionswärme des Hauptsatzes unter Bildung eines leitfähigen z.B. metallischen Überzugs abreagieren. Als Überzugsmaterialien für die keramischen Fasern kommen daher pyrotechnische *Schalter-Systeme* in Frage. Geeignete Systeme sind in Schema. 1 wiedergegeben.





[0014] Wie in der **Figur 1** dargestellt ist, wird die Dipolfaser 3 erfindungsgemäß zunächst mit einer Phosphor- oder Phosphorsulfidbeschichtung 2 überzogen, welche nach dem Ausbringen und Verteilen der Dipole abbrennt und den Auftrieb derselben erhöht bzw. ihre Sinkrate verlangsamt und zusätzlich eine starke IR-Emission erzeugt. Ferner weisen diese Fasern noch einen Anzünd-Überzug 1 auf, welcher eine bekannte, leicht brennbare pyrotechnische Masse aus einem Brennstoff, beispielsweise roter Phosphor, Hexachlorcyclohexan, Metallpulver etc., ein Oxidationsmittel, beispielsweise Alkalinitrat, Kalilperchlorat etc., und ein Bindemittel aus einem polymeren Kunststoff und gegebenenfalls noch Abbrandmoderatoren enthält.

[0015] Aus Stabilitätsgründen und als Oxidationsschutz kann gegebenenfalls noch eine Deckschicht (in der Figur nicht dargestellt) aus einem Kunststofflack vorgesehen sein. Alle Schichten entsprechen in ihrer Dicke größenordnungsmäßig der Faserdicke selbst, d. h. weisen Dicken von 0,001 bis 0,1 mm, vorzugsweise 0,01 bis 0,02 mm auf und werden üblicherweise durch Eintauchen oder Besprühen der Fasern mit entsprechenden Lösungen oder Suspensionen der Bestandteile und Trocknen der Lösemittel hergestellt.

[0016] Die erfindungsgemäßen Faserdipole werden mit an sich bekannten pyrotechnischen Nebelmassen, die im sichtbaren und infraroten Spektralbereich stark streuende und absorbierende Aerosole erzeugen, gemischt und in für die Ausbringung geeignete Preßkörper oder Granulate geformt. Diese werden in ebenfalls bekannter Weise mit entsprechenden Zündern, Anzündladungen, Treibladungen etc. in Hüllen zu den gewünschten Nebelwurfkörpern, Nebel-Granaten oder Raketen vereinigt. Die entsprechenden Techniken sind mit denen von bekannten Nebelkörpern für IR- und sichtbares Spektrum identisch, so daß auf eine gesonderte Beschreibung verzichtet wird.

[0017] Das folgende Beispiel soll die Erfindung verdeutlichen, ohne sie jedoch zu beschränken:

Beispiel

[0018] 500 g Graphitfasern (50 % 35 GHz, 25 % 94 GHz, 12,5 % 144 GHz und 12,5 % 220 GHz-Faser-Cut) werden 5 min in einer gesättigten Lösung von Phosphoresquisulfid in Schwefelkohlenstoff geschüttelt und im Vakuum bei 40°C und 20 mbar getrocknet.

[0019] Nach dem Trocknen der Fasern werden diese durch Tauchen in einer Suspension aus Rotem Phosphor (50 %), Bis(η⁵-cyclopentadienyl)eisen (25 %), Kaliumnitrat (23 %) und einem Novolak-Binder (2 %) beschichtet.

[0020] Aus 100 g vorbehandelter Fasern und einem herkömmlichen Tarnnebelsatz bspw. gemäß folgender Rezeptur wird eine erfindungsgemäße Wirkmasse hergestellt: 2750 g Rotem Phosphor, 990 g Kaliumnitrat, 220 g Silicium, 220 g Bor, 220 g Zirkonium/Eisen-Legierung und 990 g Macroplast-Binder (30 % Festkörper) wird durch schrittweise Zugabe der Komponenten zum roten Phosphor ein teigiger Satz erzeugt. Die lösemittelfeuchte Masse wird (7 mm Maschenweite) gesiebt und 20 Minuten im Vakuum bei 40°C und 20 mbar getrocknet. Das Granulat wird mit einem Pressdruck von 20 Tonnen zu zylindrischen Presslingen von 7 mm Kantenhöhe und 74 mm Durchmesser verpresst. Eine Tablette besitzt eine Brennzeit von ca 27 Sekunden.

[0021] Der erfindungsgemäß laborierte Nebelstoff dämpft die Strahlung im Infraroten und visuellen sehr gut (> 95 %) darüber hinaus wird im Millimeterwellenbereich in den betreffenden Frequenzbändern (35, 94, 140 und 220 GHz) eine Dämpfung von jeweils etwa 20 dB erreicht.

Patentansprüche

1. Pyrotechnischer Nebelsatz zur Erzeugung eines im sichtbaren, infraroten und im Millimeterwellen-Bereich undurchdringlichen Aerosols für Tarn- und Täuschzwecke, **dadurch gekennzeichnet, daß** faserförmige leitfähige Dipole oder *in-situ* leitfähig werdende Dipol-Vorläufer, die mit pyrotechnischen Stoffen beschichtet sind, mit herkömmlichen pyrotechnischen im visuellen wie infraroten Bereich wirksamen Nebelmassen zu einem gemeinsamen Satz vereinigt sind.
2. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die vorkonfektionierten Dipole der elektromagnetischen Strahlung im Millimeterwellenbereich den für Zielsuchgeräte üblichen Frequenzbändern entsprechen.
3. Pyrotechnischer Satz nach den vorhergehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Satz 5 bis 25 % vorkonfektionierte Dipole oder deren Vorläuferenthält.
4. Pyrotechnischer Satz nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Dipole aus dünnen leitfähigen Fasern aus Metall, Graphit oder aus Glas-, Keramik- oder Kunststofffasern, die mit einem leitfähigen Überzug aus Metall versehen sind, bestehen, eine Länge von 1 bis 30 mm und einen Durchmesser von 0,001 bis 0,1 mm aufweisen, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Fasern mit einer ersten Schicht aus Phosphor oder Phosphorsulfid und einer zweiten Anzündschicht aus einem Brennstoff, einem Oxidationsmittel und einem Bindemittel überzogen sind, wobei diese Schichten Dicken von

0,001 bis 0,1 mm aufweisen.

5. Pyrotechnischer Satz nach den vorhergehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet, daß** Dipole aus Graphitfasern mit Phosphoresquisulfid sowie mit einer Mischung aus 50% rotem Phosphor, 25 % Bis(η^6 -cyclopentadienyl)eisen, 23 % Kaliumnitrat und 2 % Novolak-Binder beschichtet sind.

Claims

1. Pyrotechnic smoke screen unit for the production of an aerosol for camouflage and decoy purposes impenetrable in the visible, infrared and in the millimetric wave region, **characterised in that** fibre-formed conductive dipoles or dipole precursors becoming conductive *in situ*, which are coated with pyrotechnic materials, are combined with conventional pyrotechnic smoke screen masses effective in the visual as well as infrared range to give a joint unit.
2. Pyrotechnic unit according to claim 1, **characterised in that** the pre-produced dipoles correspond to the electromagnetic radiation in the millimetric wave region of the frequency bands usual for the targeting apparatus.
3. Pyrotechnic unit according to the preceding claims, **characterised in that** the batch contains 5 to 25% of pre-prepared dipoles or their precursors.
4. Pyrotechnic unit according to one of the preceding claims, whereby the dipoles consist of thin, conductive fibres of metal, graphite or of glass, ceramic or synthetic material fibres which are provided with a conductive coating of metal, have a length of 1 to 30 mm and a diameter of 0.001 to 0.1 mm, **characterised in that** the fibres are coated with a first layer of phosphorus or phosphorus sulphide and a second ignition layer of a combustible material, an oxidation agent and a binding agent, whereby these layers have thicknesses of 0.001 to 0.1 mm.
5. Pyrotechnic unit according to the preceding claims, **characterised in that** dipoles of graphite fibres are coated with phosphorus sesquisulphide, as well as with a mixture of 50% red phosphorus, 25% bis-(η^5 -cyclopentadienyl)-iron, 23% potassium nitrate and 2% novolac binder.

Revendications

1. Composition nébuleuse pyrotechnique destinée à produire un aérosol impénétrable dans la plage spectrale visible, des infrarouges et des ondes mil-

limétriques dans un but de camouflage et de feinte, **caractérisée en ce que** des dipôles conducteurs en forme de fibre ou des précurseurs de dipôles devenant conducteurs *in situ*, qui sont recouverts de substances pyrotechniques, sont combinés en une composition commune à des masses nébuleuses pyrotechniques conventionnelles, efficaces dans la plage spectrale visuelle comme dans la plage des infrarouges.

2. Composition pyrotechnique selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les dipôles préconfectionnés du rayonnement électromagnétique correspondent, dans la plage des ondes millimétriques, aux bandes de fréquence usuelles aux appareils chercheurs.
3. Composition pyrotechnique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la composition contient de 5 à 25% de dipôles préconfectionnés ou de leurs précurseurs.
4. Composition pyrotechnique selon l'une des revendications précédentes, les dipôles, constitués de minces fibres conductrices en métal, en graphite ou fibres de verre, en fibres céramiques ou en fibres synthétiques munies d'un revêtement conducteur, présentant une longueur de 1 à 30 mm et un diamètre de 0,001 à 0,1 mm, **caractérisée en ce que** les fibres sont recouvertes d'une première couche de phosphore ou de sulfure phosphorique et d'une seconde couche d'allumage constituée d'un combustible, d'un agent oxydant et d'un liant, ces couches présentant des épaisseurs de 0,001 à 0,1 mm.
5. Composition pyrotechnique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** des dipôles en fibres de graphite, sont recouvert de phosphore sesquisulfate ainsi que d'un mélange constitué de 50% de phosphore rouge, de 25% de bis(cyclopentadiényle η^5)fer, de 25% de nitrate de potassium et de 2% de liant novolaque.

Fig. 1

