



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 686 110 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
02.08.2006 Patentblatt 2006/31

(51) Int Cl.:
C06B 27/00 (2006.01) **C06B 45/00** (2006.01)
C06B 45/30 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06000345.6**

(22) Anmeldetag: **10.01.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **26.01.2005 DE 102005003579**

(71) Anmelder: **Diehl BGT Defence GmbH & Co.KG
88662 Überlingen (DE)**

(72) Erfinder: **Koch, Ernst-Christian, Dr.
67657 Kaiserslautern (DE)**

(74) Vertreter: **Diehl Patentabteilung
c/o Diehl Stiftung & Co. KG
Stephanstrasse 49
90478 Nürnberg (DE)**

(54) **Pyrotechnischer Satz und Verfahren zu dessen Herstellung**

(57) Es wird ein pyrotechnischer Satz sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung vorgeschlagen, der vorteilhafterweise als Impulselement mit wenig Raumbedarf einsetzbar ist. Der pyrotechnische Satz weist wenigstens einem nanostrukturierten, porösen Brennstoffkörper; ei-

ne Schutzschicht auf der Oberfläche des wenigstens einen Brennstoffkörpers; und ein Fluor abspaltenden Stoff als Oxidationsmittel, das in den Hohlräumen des wenigstens einen Brennstoffkörpers bereitgestellt ist, auf.

EP 1 686 110 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen pyrotechnischen Satz nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zur Herstellung eines pyrotechnischen Satzes nach dem Oberbegriff des Anspruchs 8.

[0002] Ein solcher pyrotechnischer Satz bzw. Reaktivstoff und ein solches Herstellungsverfahren werden zum Beispiel in der DE 102 04 895 A1 beschrieben. Der bekannte Reaktivstoff besteht aus Brennstoffkörpern, in deren Hohlräume im Größenbereich von 1 - 1.000 nm ein Oxidationsmittel eingebracht ist und deren Oberflächen mit einer Schutzschicht versehen sind, welche zur Induzierung der Reaktion zwischen dem Brennstoff und dem Oxidationsmittel aufgebrochen werden kann. Ein Brennstoffkörper gemäß dieser DE 102 04 895 A1 wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als nanostrukturierter, poröser Brennstoffkörper definiert.

[0003] Die hohe Umsetzungsgeschwindigkeit dieses bekannten Reaktivstoffes wird durch die sehr kurzen Abstände bzw. Diffusionswege zwischen dem Oxidationsmittel (Elektronenakzeptor) und dem Brennstoff (Elektronendonator, Reduktionsmittel) bewirkt, welche in der Größenordnung von unter 50 nm liegen. Bei den hier vorhandenen Diffusionskoeffizienten von 10^{-10} - 10^{-14} cm²s⁻¹ bewirkt eine so starke Verkleinerung des Diffusionsweges eine erhebliche Beschleunigung des Diffusionsvorgangs als eine wichtige, die Umsetzungsgeschwindigkeit beeinflussende Größe.

[0004] Im Fall der DE 102 04 895 A1 ist als Brennstoff Silizium, Bor, Aluminium, Titan oder Zirkon gewählt, während Sauerstoff abgebende Oxidationsmittel auf der Basis von Ammonium-, Alkali- und Erdalkali-Nitraten, Perchloraten und Peroxiden eingesetzt werden. Bei der Reaktion zwischen Brennstoff und Oxidationsmittel entstehen so als Reaktionsprodukte zum Beispiel die in der folgenden Tabelle angegebenen hochsiedenden Metalloxide.

Tabelle 1

Brennstoff	Bor	Aluminium	Silizium	Titan	Zirkon
Metalloxid	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
Phase bei RT	fest	fest	fest	fest	fest
Siedepunkt	2.250°C	3.300°C	2.477°C	~ 2.500°C	4.300°C

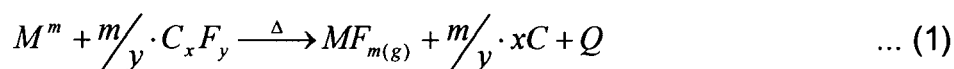
[0005] Aus diesem Grund ist die Druck-Volumenarbeit der Reaktionsprodukte als Grundlage für die Anwendung des Reaktivstoffes zum Beispiel in Aktuatoren sehr stark eingeschränkt. Auch können die oxidischen Abbrandprodukte nicht weiter exotherm abreagieren. So nutzt man zum Beispiel bei sauerstoffunterbilanzierten Sprengstoffen die Nachverbrennung der entstehenden Stoffe C und CO mit dem Luftsauerstoff, um die Schwadenenergie zu erhöhen; dies ist jedoch im Fall der oxid-basierten Abbrandprodukte der hier beschriebenen herkömmlichen Reaktivstoffe nicht möglich.

[0006] Ausgehend von dem vorbeschriebenen Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen pyrotechnischen Satz mit einem nanostrukturierten, porösen Brennstoffkörper so weiter zu entwickeln, dass bei der Reaktion zwischen Brennstoff und Oxidationsmittel gasförmige Reaktionsprodukte entstehen, die selbst Druck-Volumenarbeit leisten.

[0007] Diese Aufgabe wird gelöst durch einen pyrotechnischen Satz mit den Merkmalen des Anspruchs 1 bzw. ein Verfahren zur Herstellung eines pyrotechnischen Satzes mit den Merkmalen des Anspruchs 8. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der jeweiligen Unteransprüche.

[0008] Der pyrotechnische Satz der Erfindung weist wenigstens einen nanostrukturierten, porösen Brennstoffkörper, eine Schutzschicht auf der Oberfläche des wenigstens einen Brennstoffkörpers und ein Oxidationsmittel, das in den Hohlräumen des wenigstens einen Brennstoffkörpers bereitgestellt ist, auf. Als Oxidationsmittel wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Fluor abspaltender Stoff verwendet.

[0009] Der nanostrukturierte, poröse Brennstoffkörper entspricht dem in der DE 102 04 895 A1 definierten Brennstoffkörper. Auf den Offenbarungsgehalt der DE 102 04 895 A1 wird deshalb diesbezüglich vollinhaltlich Bezug genommen. Der Vorteil der Umsetzung des Brennstoffes mit einem Fluor abspaltenden Stoff als Oxidationsmittel liegt in der Bildung flüchtiger Fluide gemäß der Gleichung



mit m = maximale Wertigkeit des Brennstoffs M

welche im Gegensatz zu den oben genannten hochsiedenden Metalloxiden als gasförmige Metalloxe selbst Druck-Volumenarbeit leisten. Die folgende Tabelle 2 zeigt beispielhaft die Siedepunkte einiger Metallfluoride, die als Reakti-

onsprodukte bei dem pyrotechnischen Satz der Erfindung entstehen können.

Tabelle 2

Brennstoff	Bor	Aluminium	Silizium	Titan	Zirkon
Metalloxid	BF ₃	AlF ₃	SiF ₄	TiF ₄	ZrF ₄
Phase bei RT	gasförmig	fest	gasförmig	fest	fest
Siedepunkt	- 99°C	1.272°C	- 90°C	~ 284°C subl.	600°C subl.

[0010] Ein Vergleich der in Tabelle 2 angegebenen Siedepunkte für die als Reaktionsprodukte entstehenden Metallfluoride mit den oben in Tabelle 1 angegebenen Siedepunkten der hochsiedenden Metalloxide als Reaktionsprodukte des herkömmlichen Reaktivstoffes zeigt deutlich den Vorteil der Verwendung eines Fluor abspaltenden Stoffes als Oxidationsmittel des pyrotechnischen Satzes der vorliegenden Erfindung.

[0011] Das Oxidationsmittel ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fluorkohlenstoffen und Fluorstickstoffverbindungen. Im Fall der Fluorkohlenstoffe als Oxidationsmittel wird nanodisperser Kohlenstoff zum Teil in Form von Fullerenen und Nanoröhren freigesetzt; dieser Nonakohlenstoff reagiert bei thermischer Anregung in ausgezeichneter Weise mit dem Luftsauerstoff stark exotherm ab und erhöht damit die Schwadenenergie in vorteilhafter Weise. Im Fall der Fluorstickstoffverbindungen erhöht auch der freigesetzte Stickstoff die Druck-Volumenarbeit der entsprechenden Systeme.

[0012] Zur Verdeutlichung der durch die Reaktionsprodukte des pyrotechnischen Satzes der vorliegenden Erfindung geleisteten Druck-Volumenarbeit sind in der nachfolgenden Tabelle beispielhaft entstehende Gasvolumina V (in ml/mol) bei 298 K für die folgenden verschiedene Brennstoff/Oxidationsmittel-Systeme (2) bis (6) dargestellt.

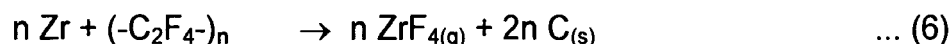
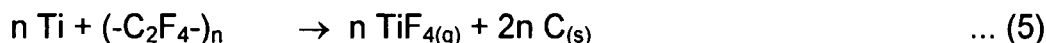
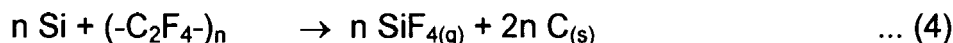
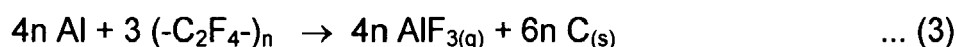
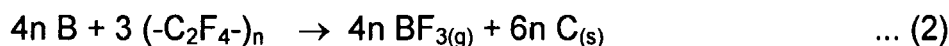


Tabelle 3

System	B / PTFE	Al / PTFE	Si / PTFE	Ti / PTFE	Zr / PTFE
V [ml/mol]	89.655	89.655	22.414	22.414	22.414

[0013] Besonders geeignete Fluor abspaltenden Oxidationsmittel sind solche Stoffe, die mittels eines thermisch induzierten Diffusionsprozesses aufgrund niedriger Schmelz- oder Siedepunkte in die Hohlräume der nanostrukturierten, porösen Brennstoffkörper eingebracht werden können. Ebenso können die Fluor abspaltenden Stoffe in fluiden Medien löslich sein, die in der Lage sind, in die Hohlräume der nanostrukturierten, porösen Brennstoffkörper einzudringen. Insbesondere überkritisches Kohlendioxid CO_{2(scr)} wird daher als bevorzugtes Lösemittel verwendet, da es einerseits rückstandsfrei verdunstet und andererseits die Brand- und Explosionsgefahr beim Herstellungsprozess verringert.

[0014] Geeignete, durch thermisch induzierte Diffusionsprozesse in die Hohlräume der nanostrukturierten, porösen Brennstoffkörper einlagerbare Fluorkohlenstoffe sind zum Beispiel die folgenden Verbindungen, die zum Zwecke der

eindeutigen Identifizierbarkeit mit der vom Chemical Abstracts Service (CAS) zugewiesenen Nummer in eckigen Klammern klassifiziert sind: Octafluornaphthalin (C₁₀F₈) [313-72-4], Decafluorbiphenyl (C₁₂F₁₀) [434-90-2], Octakis(trifluoromethyl)cuban C₈(CF₃)₈ [50782-50-8], Polyfluor[60]fulleren C₆₀F₄₈ [160359-80-8], Perfluortridecan C₁₃F₂₈ [376-03-4], Perfluortetradecan C₁₄F₃₀ [307-62-0], Perfluorpentadecan C₁₅F₃₂ [2264-03-1], Perfluorhexadecan C₁₆F₃₄ [355-49-7], Perfluoreicosan C₂₀F₄₂ [37589-57-4] und Perfluortetracosan C₂₄F₅₀ [1766-41-2]. Insbesondere durch lösemittel-induzierte Diffusion einlagerbare Fluorkohlenstoffe sind Hexafluorpropen-Vinylidenfluorid-copolymer (Viton™) [9011-17-0], Polychlortrifluorethylen [9002-83-9] (Kel-F™-Wachse und Öle) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) [24937-79-9].

[0015] Geeignete Fluorstickstoffverbindungen sind zum Beispiel Poly(bis-difluoraminothylen) (-C₂H₂(NF₂)-)_n oder Komplexverbindungen aus Perfluor-Azonium-Kationen und dessen Homologen sowie Übergangsmetallfluoridat-Anionen wie beispielsweise [NF₄]₂[NiF₆]. Letztere Verbindungen sind bei Raumtemperatur stabil, handhabbar und erlauben sehr hohe Fluor-Speicherdichten.

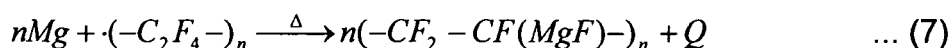
[0016] Der wenigstens eine Brennstoffkörper des pyrotechnischen Satzes der Erfindung ist bevorzugt aus Silizium, Bor, Aluminium, Titan, Zirkon oder einer Mischung davon gebildet.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines pyrotechnischen Satzes umfasst die Schritte des Bereitstellens wenigstens eines nanostrukturierten, porösen Brennstoffkörpers, des Versehens der Oberfläche des wenigstens einen Brennstoffkörpers mit einer Schutzschicht und des Versehens der Hohlräume des wenigstens einen Brennstoffkörpers mit einem Oxidationsmittel. Außerdem ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel ein Fluor abspaltender Stoff ist.

[0018] Die Vorteile der Verwendung eines Fluor abspaltenden Stoffes als Oxidationsmittel für einen nanostrukturierten, porösen Brennstoffkörper und bevorzugte Oxidationsmittel dieser Art wurden oben bereits ausführlich erläutert, weshalb auf eine wiederholte Aufzählung dieser Punkte an dieser Stelle verzichtet werden soll.

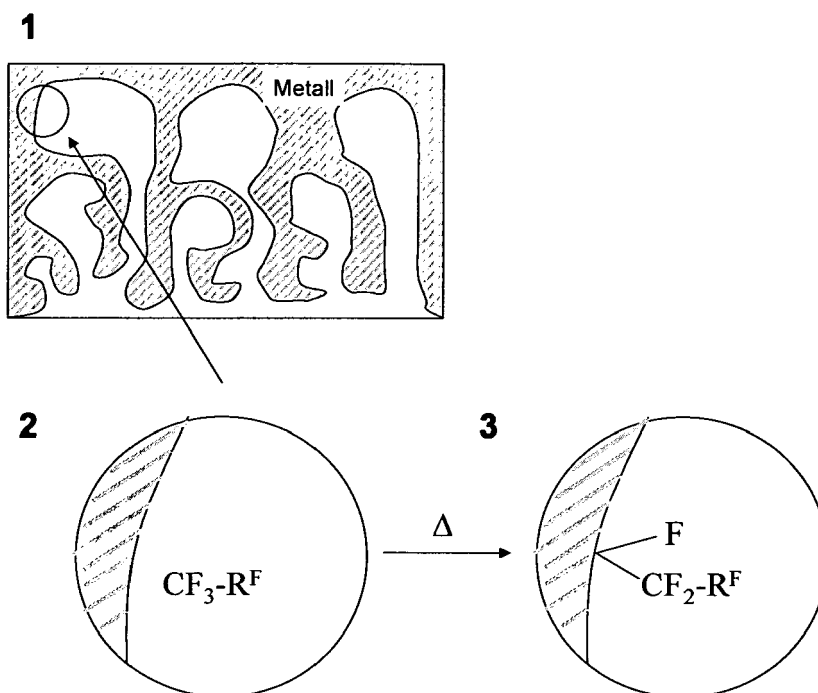
[0019] Wie bereits erwähnt kann das Oxidationsmittel zum Beispiel durch thermisch induzierte Diffusion in die Hohlräume des wenigstens einen Brennstoffkörpers eingebracht werden. Alternativ ist es auch möglich, dass das Oxidationsmittel durch Lösemittel-induzierte Diffusion in die Hohlräume des wenigstens einen Brennstoffkörpers eingebracht wird, wobei als Lösemittel überkritisches Kohlendioxid CO₂ bevorzugt verwendet wird.

[0020] Ein weiteres Merkmal der Erfindung ist die thermische Vorbehandlung der nanostrukturierten, porösen Brennstoffkörper zum Zwecke der Steuerung der Empfindlichkeit und der Umsetzungsgeschwindigkeit. Es ist bekannt, dass Fluorkohlenstoffverbindungen wie Poly(tetrafluorethylen) mit Metallen wie Magnesium in der kondensierten Phase in einer Grignard-ähnlichen Reaktion unter Insertion des Metalls in die C-F-Bindung gemäß der folgenden Gleichung



ablaufen. Es wurde nun gefunden, dass diese Grignard-Reaktion auch beim Einsatz der erfindungsgemäßen Brennstoffe abläuft. Durch die kontrollierte thermische Vorbehandlung wird der Brennstoff (B, Al, Si, Ti, Zr) mit einer Monolage aus perfluorierten Alkyl- bzw. Arylresten und Fluor gemäß dem folgenden Schema funktionalisiert. Auf diese Weise kann je nach Dauer und Temperatur der thermischen Vorbehandlung die thermische Empfindlichkeit der Reaktivstoffe verringert, aber zugleich deren Umsetzungsgeschwindigkeit erhöht werden.

Schema 1



[0021] So wird der Brennstoffkörper aus Aluminium beispielsweise mit Polytetrafluorethylen bis auf maximal 550°C erhitzt, wodurch es zu einer Insertion des Aluminiums in die C-F-Bindung kommt. Der so erzeugte Reaktivstoff kann dann gezielt zum Beispiel durch elektrothermische Einwirkung zur Detonation gebracht werden.

[0022] Der oben beschriebene und in den anhängenden Ansprüchen definierte pyrotechnische Satz gemäß der vorliegenden Erfindung kann besonders vorteilhaft als Impulselement eingesetzt werden, bei welchem wenig Bauraum zur Verfügung steht, wie beispielsweise für Projektile, zur Lageregelung von Satelliten, zur Steuerung von Raketen, Flugkörpern, Projektilen und dergleichen, zur Zündung von Sprengstoffen oder zur Anzündung von Treibladungen, pyrotechnischen Ladungen und dergleichen.

Patentansprüche

1. Pyrotechnischer Satz, mit
wenigstens einem nanostrukturierten, porösen Brennstoffkörper;
einer Schutzschicht auf der Oberfläche des wenigstens einen Brennstoffkörpers; und
einem Oxidationsmittel, das in den Hohlräumen des wenigstens einen Brennstoffkörpers bereitgestellt ist,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Oxidationsmittel ein Fluor absplattender Stoff ist.
2. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Fluorkohlenstoffen und Fluorstickstoffverbindungen.
3. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Octafluornaphthalin (C₁₀F₈), Decafluor-biphenyl (C₁₂F₁₀), Octakis(trifluormethyl)cuban C₈(CF₃)₈, Polyfluor[60]fulleren C₆₀F₄₈, Perfluortridecan C₁₃F₂₈, Perfluortetradecan C₁₄F₃₀, Perfluorpentadecan C₁₅F₃₂, Perfluorhexadecan C₁₆F₃₄, Perfluoreicosan C₂₀F₄₂ und Perfluortetracosan C₂₄F₅₀.

4. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hexafluorpropen-Vinylidenfluorid-copolymer, Polychlortrifluorethylen und Polyvinylidenfluorid.
- 5 5. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Oxidationsmittel Poly(bis-difluoraminothylen) $(-C_2H_2(NF_2)-)_n$ ist.
- 10 6. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe der Komplexverbindungen aus Perfluor-Azonium-Kationen und dessen Homologen sowie Übergangsmetallfluoridat-Anionen.
- 15 7. Pyrotechnischer Satz nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass der wenigstens eine Brennstoffkörper aus Silizium, Bor, Aluminium, Titan, Zirkon oder einer Mischung davon gebildet ist.
- 20 8. Verfahren zur Herstellung eines pyrotechnischen Satzes, mit den Schritten:

Bereitstellen wenigstens eines nanostrukturierten, porösen Brennstoffkörpers;
Versehen der Oberfläche des wenigstens einen Brennstoffkörpers mit einer Schutzschicht; und
Versehen der Hohlräume des wenigstens einen Brennstoffkörpers mit einem Oxidationsmittel,
25 **dadurch gekennzeichnet,**
dass das Oxidationsmittel ein Fluor abspaltender Stoff ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
30 **dass** das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Fluorkohlenstoffen und Fluorstickstoffverbindungen.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
35 **dass** das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Octafluornaphthalin ($C_{10}F_8$), Decafluor-biphenyl ($C_{12}F_{10}$), Octakis(trifluormethyl)cuban $C_8(CF_3)_8$, Polyfluor[60]fulleren $C_{60}F_{48}$, Perfluortridecan $C_{13}F_{28}$, Perfluortetradecan $C_{14}F_{30}$, Perfluorpentadecan $C_{15}F_{32}$, Perfluorhexadecan $C_{16}F_{34}$, Perfluoreicosan $C_{20}F_{42}$ und Perfluortetracosan $C_{24}F_{50}$.
- 40 11. Verfahren nach Anspruch 9
dadurch gekennzeichnet,
dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hexafluorpropen-Vinylidenfluorid-copolymer, Polychlortrifluorethylen und Polyvinylidenfluorid.
- 45 12. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Oxidationsmittel Poly(bis-difluoraminothylen) $(-C_2H_2(NF_2)-)_n$ ist.
- 50 13. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe der Komplexverbindungen aus Perfluor-Azonium-Kationen und dessen Homologen sowie Übergangsmetallfluoridat-Anionen.
- 55 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass der wenigstens eine Brennstoffkörper aus Silizium, Bor, Aluminium, Titan, Zirkon oder einer Mischung davon gebildet ist.

- 5
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Oxidationsmittel durch thermisch induzierte Diffusion in die Hohlräume des wenigstens einen Brennstoffkörpers eingebracht wird.
- 10
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Oxidationsmittel durch Lösemittel-induzierte Diffusion in die Hohlräume des wenigstens einen Brennstoffkörpers eingebracht wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Lösemittel überkritisches Kohlendioxid CO₂ ist.
- 15
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberfläche des wenigstens einen Brennstoffkörpers zum Versehen der Oberfläche mit einer Schutzschicht mit einer Monolage aus perfluorierten Alkyl- bzw. Arylresten und Fluor funktionalisiert wird.
- 20
19. Verfahren nach Anspruch 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberfläche des wenigstens einen Brennstoffkörpers zum Versehen der Oberfläche mit einer Schutzschicht einer thermischen Vorbehandlung unter Inertgas bis zu einer ersten Exotherme des binären Systems unterzogen wird.
- 25
20. Verwendung des pyrotechnischen Satzes nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 19 hergestellten pyrotechnischen Satzes als Impulselement für Projektile, zur Lageregelung von Satelliten, zur Steuerung von Raketen, Flugkörpern, Projektilen und dergleichen, zur Zündung von Sprengstoffen oder zur Anzündung von Treibladungen, pyrotechnischen Ladungen und dergleichen.
- 30