



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.02.2014 Patentblatt 2014/08

(51) Int Cl.:
C06B 29/22 (2006.01) **C06B 45/10** (2006.01)
C06C 15/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13004006.6**

(22) Anmeldetag: **12.08.2013**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

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

(72) Erfinder: **Hahma, Arno**
91239 Henfenfeld (DE)

(30) Priorität: **17.08.2012 DE 102012016454**

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

(54) **Wirkmasse für ein beim Abbrand der Wirkmasse spektral strahlendes Scheinziel**

(57) Die Erfindung betrifft eine Wirkmasse für ein beim Abbrand der Wirkmasse spektral strahlendes Scheinziel mit einer beim Abbrand der Wirkmasse emittierten Strahlung im Wellenlängenbereich von 3,7 bis 5,1 μm , die mindestens um einen Faktor 15 stärker ist als eine beim Abbrand der Wirkmasse emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich von 1,9 bis 2,3 μm , wobei die Wirkmasse als Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome enthaltenden Brennstoff mindestens einen Nitrater und/oder ein Nitrosamin und als Oxidationsmittel Ammoniumperchlorat umfasst, wobei die Menge des Ammoniumperchlorats so bemessen ist, dass sie nicht für eine vollständige Oxidation des Brennstoffs ausreicht, wobei die Wirkmasse entweder den Nitrater in Form eines polymeren Feststoffs oder ein Bindemittel umfasst, wobei in dem Brennstoff maximal 5 Kohlenstoffatome durch direkte Bindung miteinander verbunden sind, wobei im Wesentlichen keine elementaren Kohlenstoff enthaltende Kohlenstoffquelle in der Wirkmasse enthalten ist.

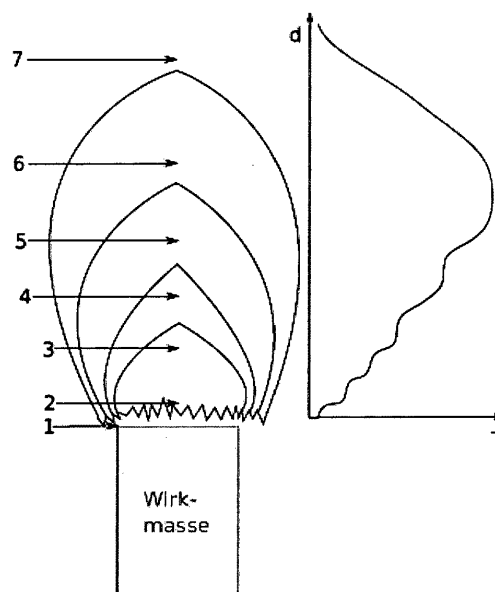


Fig. 2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Wirkmasse für ein beim Abbrand der Wirkmasse spektral strahlendes Scheinziel mit einer beim Abbrand emittierten Strahlung im Wellenlängenbereich von 3,7 bis 5,1 μm (B-Band), die mindestens um einen Faktor 15 stärker ist als eine beim Abbrand emittierten Strahlung im Wellenlängenbereich von 1,9 bis 2,3 μm (A-Band). Unter Stärke der Strahlung wird deren Intensität, d. h. deren Leistung pro Raumwinkelelement, gemessen in J/sr, verstanden.

[0002] Aus Koch, E. C., Propellants Explos. Pyrotech. 2009, 34, Seiten 6 bis 12, ist eine Scheinzielwirkmasse mit Nitrocellulose und Kaliumperchlorat bekannt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die beim Abbrand dieser Wirkmasse emittierte Strahlung im B-Band nur etwa um den Faktor 5 stärker ist als die beim Abbrand emittierte Strahlung im A-Band.

[0003] Aus der WO 2007/004871 ist eine pyrotechnische Zusammensetzung für ein Infrarotscheinziel bekannt, welches einen extrudierbaren und energetischen Nitrocellulose enthaltenden Binder, ein Oxidationsmittel, einen pyrotechnischen Brennstoff und eine Kohlenstoffquelle enthält. Bei dem Oxidationsmittel kann es sich um KClO_4 , KClO_3 oder NH_4ClO_4 und bei der Kohlenstoffquelle um Lampenruß, Ruß, Grafit, Holzkohle, Kohle oder ein funktionell gleiches Material handeln. Mit der Wirkmasse ist beim Abbrand keine beim Abbrand emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich von 3,7 bis 5,1 μm zu erreichen, die mindestens um den Faktor 15 stärker ist als eine beim Abbrand emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich von 1,9 bis 2,3 μm . Um einem Zweifarbensuchkopf mit einem pyrotechnischen Scheinziel effektiv ein Flugzeug von vorderen Sichtwinkeln vortäuschen zu können, ist aber beim Abbrand der Scheinzielwirkmasse ein möglichst hohes Spektralverhältnis, d. h. das Verhältnis der Strahlungsstärke im B-Band zum Verhältnis der Strahlungsstärke im A-Band, günstig. Um gebräuchliche Scheinzielkaliber zum Vortäuschen großer Flugzeuge verwenden zu können, muss die Wirkmasse beim Abbrand, insbesondere bei hoher Luftgeschwindigkeit, darüber hinaus sehr leistungsfähig sein.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Scheinzielwirkmasse bereitzustellen, welche beim Abbrand eine Strahlung im Wellenlängenbereich von 3,7 bis 5,1 μm emittiert, die mindestens um einen Faktor 15 stärker ist als eine beim Abbrand emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich von 1,9 bis 2,3 μm und die gleichzeitig sehr leistungsfähig ist. Die Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Zweckmäßige Ausgestaltungen ergeben sich aus den Merkmalen der Ansprüche 2 bis 11.

[0005] Erfindungsgemäß ist eine Wirkmasse für ein beim Abbrand der Wirkmasse spektral strahlendes Scheinziel mit einer beim Abbrand der Wirkmasse emittierten Strahlung im Wellenlängenbereich von 3,7 bis 5,1 μm , die mindestens um einen Faktor 15 stärker ist als eine beim Abbrand der Wirkmasse emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich von 1,9 bis 2,3 μm vorgesehen. Die Wirkmasse umfasst als Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome enthaltenden Brennstoff mindestens einen Nitrater und/oder ein Nitrosamin und als Oxidationsmittel Ammoniumperchlorat, wobei die Menge des Ammoniumperchlorats so bemessen ist, dass sie nicht für eine vollständige Oxidation des Brennstoffs ausreicht, wobei die Wirkmasse entweder den Nitrater in Form eines polymeren Feststoffs oder ein Bindemittel umfasst. In dem Brennstoff sind maximal 5 Kohlenstoffatome durch direkte Bindung miteinander verbunden. Mindestens jedes sechste Atom ist also ein Heteroatom, wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Dadurch wird das Entstehen von Ruß, der beim Glühen ein sehr effizienter Schwarzkörperstrahler ist, zumindest weitgehend verhindert. Sobald 6 Kohlenstoffatome durch direkte Bindung miteinander verbunden sind, kann es bei einer Pyrolyse zu einem Ringschluss und damit zur Bildung einer aromatischen Struktur kommen. Dies führt dann zur Bildung von Ruß als polyaromatischem Stoff, der das Spektrum der emittierten Strahlung in Richtung des A-Bandes verschiebt. Bei höchstens 5 durch direkte Bindung miteinander verbundenen C-Atomen ist die Entstehung aromatischer Strukturen sehr unwahrscheinlich und die Rußbildung stark unterdrückt.

[0006] Weiterhin enthält die Wirkmasse im Wesentlichen keine elementaren Kohlenstoff enthaltende Kohlenstoffquelle. Bei einer Ausgestaltung enthält die Wirkmasse zumindest im Wesentlichen auch keinen beim Abbrand elementaren Kohlenstoff, beispielsweise in Form von Ruß, erzeugende Substanz. "Im Wesentlichen" bedeutet dabei, dass keine der gewählten Bestandteile der erfindungsgemäßen Wirkmasse eine solche Kohlenstoffquelle oder Substanz enthält oder die Wirkmasse zumindest nicht mehr als 0,2 Gew.-% einer solchen Kohlenstoffquelle oder Substanz enthält. Ein unbeabsichtigtes Vorhandensein von Spuren einer solchen Kohlenstoffquelle oder Substanz kann naturgemäß nicht ganz ausgeschlossen werden. Die erfindungsgemäße Wirkmasse sollte beim Abbrand nicht mehr als 1 Gew.-% der Wirkmasse an festen Partikeln in der Flamme erzeugen. Solche Partikel und elementarer Kohlenstoff bzw. Ruß erzeugen beim Glühen in der Flamme Schwarzkörperstrahlung und erzeugen dadurch Strahlung im A-Band. Auch das in der Wirkmasse als Oxidationsmittel enthaltene Ammoniumperchlorat hinterlässt beim Abbrand ausschließlich gasförmige Rückstände und trägt somit nicht zur Entstehung von Schwarzkörperstrahlung bei.

[0007] Der polymere Feststoff übernimmt in der Wirkmasse auch die Funktion eines Bindemittels. Es ist daher kein weiteres Bindemittel erforderlich. Der Feststoff kann dabei auch ein viskoelastisches Material sein. Die Viskoelastizität kann durch weitere Komponenten der Wirkmasse, wie z. B. eine ionische Flüssigkeit, bewirkt oder moduliert werden.

[0008] Die Besonderheit der Erfindung besteht darin, dass der Nitrater und/oder das Nitrosamin nicht nur als Brennstoff und im Falle des Nitraters gegebenenfalls als Bindemittel dienen, sondern auch dazu, die beim Abbrand

entstehende Primärflamme zu verbreitern. Unter einer Primärflamme wird eine Flamme verstanden, die durch Reaktion von aus dem Brennstoff entstandenem Gas mit aus dem Oxidationsmittel entstandenem Gas entsteht. Die Verbreiterung der Primärflamme erfolgt dadurch, dass der Nitraterster und das Nitrosamin bei der Verbrennung bereits bei einer Temperatur zwischen 150°C und 250°C exotherm zerfallen und dabei brennbare Gase erzeugen. Die Temperatur der Primärflamme ist dadurch verhältnismäßig gering. Da die Menge des Oxidationsmittels in der Wirkmasse für eine vollständige Oxidation nicht ausreichend ist, verbleiben brennbare Gase, die mit Luftsauerstoff reagieren können. Da jedoch die Primärflamme eine verhältnismäßig niedrige Temperatur aufweist, beginnt die Umsetzung mit dem Luftsauerstoff verhältnismäßig langsam, so dass die Flamme dadurch eine größere Fläche einnimmt. Die entstandenen Gase verbrennen am äußeren Flammenrand mit dem dort zur Verfügung stehenden Luftsauerstoff. Dadurch wird ein Großteil der Strahlung emittiert und nicht in der Flamme absorbiert. Die heißeste Fläche der Flamme wird dabei im Bereich der Verbrennung mit dem Luftsauerstoff erzeugt. Dadurch bleiben Wasser und gegebenenfalls enthaltene feste Teilchen bis zu dieser Zone verhältnismäßig kalt, wobei nur geringfügige Strahlung im A-Band entsteht. Entstehendes oder entstandenes Kohlendioxid wird dagegen in der äußersten Zone der Flamme sehr heiß und emittiert viel Strahlung im B-Band. Gegebenenfalls entstandene Rußpartikel brennen an der Luft schnell ab oder kühlen rasch ab, so dass sie kaum Strahlung im A-Band emittieren. Durch die Unterstützung der Verbrennung durch Luft bleibt die Temperatur in der Flamme relativ lange erhalten und die für die Emission der Strahlung wesentliche Oberfläche der Flamme wird verhältnismäßig groß. Gleichzeitig wird die Feststoffreaktion an der brennenden Oberfläche durch die Flamme bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in Gang gehalten. Es entsteht insgesamt eine Flamme mit verhältnismäßig niedriger Temperatur, hoher Leistung und zum B-Band hin verschobenem Strahlungsspektrum.

[0009] Die Wirkmasse ist durch den Mangel an Oxidationsmittel sauerstoffunterbilanziert. Beim Abbrand dient daher der Luftsauerstoff als weiteres Oxidationsmittel. Im Vergleich zu einer Wirkmasse mit ausgeglichener Sauerstoffbilanz kann mehr Brennstoff im Verhältnis zum Oxidationsmittel in einer vorgegebenen Menge der Wirkmasse enthalten sein.

[0010] Ein weiterer wichtiger Aspekt des hier verwendeten Oxidationsmittels Ammoniumperchlorat besteht darin, dass Ammoniumperchlorat beim Abbrand eine heterogene Flammenstruktur erzeugt und dadurch gewährleistet, dass die Flamme auch bei hoher Windgeschwindigkeit, wie sie bei einem fliegenden Scheinziel im Einsatz vorliegt, nicht erlischt.

[0011] Weiterhin erfolgt der Abbrand der Wirkmasse durch die durch die Ammoniumperchlorat erzeugte heterogene Flammenstruktur auch bei niedrigem Luftdruck, wie er bei einem in großer Höhe fliegenden Scheinziel herrscht. Weder bei reduziertem Druck noch bei starkem Wind sind zur Verhinderung eines Erlöschens der Flamme weitere Maßnahmen erforderlich, wie dies teilweise bei bekannten Nitrocellulose enthaltenden Scheinzielwirkmassen der Fall ist.

[0012] Ein weiterer wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Wirkmasse besteht darin, dass diese sehr kostengünstig hergestellt werden kann. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass das Volumen der Wirkmasse beim Erhitzen derselben abnimmt. Dadurch erhöht sich die Sicherheit der Wirkmasse im Falle eines Brandes und einer damit einhergehenden schnellen starken Erwärmung oder beim langsamen Erhitzen, beispielsweise bei einer Lagerung in der Sonne. In dem Scheinziel entsteht durch die Volumenabnahme der Wirkmasse ein Leerraum und falls es zu einer unbeabsichtigten Anzündung kommen sollte steigt der Druck in dem Scheinziel nicht so schlagartig an wie bei Wirkmassen, bei denen mit einer Erwärmung keine Volumenabnahme erfolgt. Die Reaktion bei diesen Situationen ist daher weniger heftig als bei bekannten Wirkmassen. Weiterhin hat es sich gezeigt, dass sich die erfindungsgemäße Wirkmasse nach einem Pressen im Gegensatz zu bekannten Scheinzielwirkmassen nicht um 0,2 bis 2% ausdehnt. Ein Presswerkzeug kann daher so hergestellt werden, dass es genau das gewünschte Nennmaß vorgibt. Die Herstellung einer Wirkmasse mit einem gewünschten Nennmaß wird dadurch wesentlich vereinfacht.

[0013] Bei einer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Wirkmasse umfasst das Bindemittel Stärke, ein Polybutadien, ein beim Abbrand der Wirkmasse nur gasförmige Zerfallsprodukte erzeugendes Polymer, wie beispielsweise Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylbutyral, Polyvinylalkohol oder Polyvinylacetat, oder ein Polymer mit Nitraterstergruppen, insbesondere Nitrocellulose, Polyvinylnitrat, Polyglycidynitrat oder GAP (Glycidylazidpolymer).

[0014] Der Nitraterster kann flüssig sein. Er kann Glyceryltrinitrat, Ethylenglykoldinitrat, Diethylenglykoldinitrat, Triethylenglykoldinitrat oder Methyloitrinitrat umfassen. In diesem Fall kann der flüssige Nitraterster auch als Weichmacher für das Bindemittel dienen und die Wirkmasse dadurch phlegmatisieren und somit schlag- und reibunempfindlicher machen. Weiterhin wird die Wirkmasse dadurch selbstschmierend, so dass die Reibung reduziert, ein Pressen der Wirkmasse erleichtert und die Empfindlichkeit der Wirkmasse reduziert wird. Der Nitraterster kann auch als polymerer Feststoff Nitrocellulose, Polyvinylnitrat oder Polyglycidynitrat umfassen. Das Nitrosamin kann 1,3,5-trinitroso-1,3,5-hexahydrotriazin umfassen. Alle genannten Nitraterster und das genannte Nitrosamin haben sich als sehr effiziente Primärflammenverbreiterungsmittel erwiesen. Die erfindungsgemäße Wirkmasse ist wesentlich einfacher zu mischen und zu bearbeiten als härtende Harze oder härtende Polymere enthaltende Wirkmassen. Sie können einfach gemischt und direkt danach gepresst werden. Ein Lösemittel ist nicht erforderlich. Dennoch haben sich die Wirkmassen als mechanisch stabiler als herkömmliche Spektralwirkmassen erwiesen. Gesteigert werden kann eine mechanische Beständigkeit noch durch ein nachträgliches sintern der erfindungsgemäßen Wirkmasse.

[0015] Die flüssigen Nitraterster können für Nitrocellulose besonders gut als Weichmacher fungieren. Sie quellen die Nitrocellulose und wandeln sie zu einem Elastomer um. Die Wirkmasse kann dadurch ohne weiteres Lösungsmittel

gemischt und gepresst werden.

[0016] Auch die Bindemittel können beim Abbrand zunächst endotherm unter Entstehung ausschließlich gasförmiger Zerfallsprodukte vergast werden. Die Zerfallsprodukte können dann eine außerhalb der verbreiterten Primärflamme mit dem Luftsauerstoff brennende Sekundärflamme erzeugen und dadurch die Flamme weiter verbreitern.

[0017] Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Wirkmasse mindestens einen bei einer höheren Temperatur als einer Zerfallstemperatur des Nitrates und/oder des Nitrosamins unter Entstehung mindestens eines brennbaren Gases endotherm zerfallenden weiteren Brennstoff umfassen. "Endotherm Zerfallen" bedeutet, dass es bei zunehmender Temperatur zumindest anfänglich einen Temperaturbereich gibt, in welchem der Zerfall endotherm erfolgt. Die Temperatur der Flamme wird dadurch im Bereich des endothermen Zerfalls effektiv begrenzt. Unter "Zerfallen" wird hier auch ein Sieden bzw. Vergasen verstanden. Die Oberfläche der abbrennenden Wirkmasse sollte durch den weiteren Brennstoff jedoch möglichst wenig oder gar nicht abgekühlt werden. Der Siedepunkt oder die Zerfallstemperatur des weiteren Brennstoffs sollte daher möglichst hoch sein. Weiterhin sollte der weitere Brennstoff nach Möglichkeit eine negative Sauerstoffbilanz aufweisen, beim Abbrand aber dennoch keinen Ruß bilden. Beim Verbrennen sollte der weitere Brennstoff dagegen eine möglichst hohe Verbrennungswärme erzeugen, d. h. der weitere Brennstoff sollte möglichst energiereich sein.

[0018] Der weitere Brennstoff sollte nicht mit dem Nitrates und/oder dem Nitrosamin reagieren können. Durch die damit einhergehende Verträglichkeit wird eine lange Lagerfähigkeit erreicht. Der weitere Brennstoff dient als Flammenverbreitungsmittel, indem durch die höhere Zerfallstemperatur erreicht wird, dass eine weitere Flammenzone beim Abbrand gebildet wird, weil innerhalb der Primärflamme keine Anzündung des vergasten weiteren Brennstoffs erfolgt.

[0019] Der weitere Brennstoff kann ein Amin, Amid, Nitril, Cyanat, Isocyanat, Urethan, Imin, Ketimin, Imid, Azid, Nitramin, Nitrosamin, Hydroxylamin, Hydrazin, Hydrazon, Oxim, Furoxan, Furazan, tertiäres Ammoniumsalz, Harnstoff, Methylharnstoff, Dimethylharnstoff, Trimethylharnstoff, Tetramethylharnstoff, Guanidinsalz, Monoaminoguanidinsalz, Diaminoguanidinsalz, Triaminoguanidinsalz oder

[0020] Azoverbindung, einen Nitrates, Nitrites oder Stickstoffheterocyclus, eine Nitroverbindung, Nitrosoverbindung oder quartäre Ammoniumverbindung umfassen. Dabei umfasst jede der vorgenannten Verbindungen mindestens ein C-N-, eine C-N-O- oder eine C-O-N-Gruppe und optional eine C-O-Gruppe. Die genannten Gruppen können dabei in geraden oder ringförmigen Ketten und mit Einzel-, Doppel- oder Dreifachbindungen vorliegen. Durch diese Strukturmerkmale kann in der Flamme angeregter Stickstoff seine Energie mit hoher Ausbeute an Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenstoffdioxid übermitteln und dieses dadurch anregen. Das Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid gibt die dadurch aufgenommene Energie dann als Infrarotstrahlung im B-Band ab. Durch eine Bindung von Stickstoff an Kohlenstoff ist die Energieübertragung besonders effektiv und die Strahlungsausbeute erhöht. Eine Sauerstoffbrücke zwischen Stickstoff- und Kohlenstoffatomen steht dem nicht entgegen, weil die Energie auch über das Sauerstoffatom an das Kohlenstoffatom übertragen werden kann.

[0021] Bei einer Ausgestaltung umfasst die Wirkmasse Dicyandiamid, Azodicarbonamid, Dinitrosopentamethylentramin (DNPT), Glyoxim, Oxamid, Acetamid, Carbazid, Semicarbazid, Diethylenglykoldinitrat, Triethylenglykoldinitrat oder Methylnitrat als weiteren Brennstoff.

[0022] Bei einer weiteren Ausgestaltung umfasst die Wirkmasse eine Mehrzahl an weiteren Brennstoffen mit unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen. Dadurch kann eine Mehrzahl an Temperaturzonen in der Flamme erzeugt und dadurch eine sehr hohe Strahlungsleistung realisiert werden. Für eine Erzeugung einer äußeren Flammenzone kann der weitere Brennstoff oder die Mehrzahl an weiteren Brennstoffen einen staubförmigen weiteren Brennstoff, insbesondere eine Cyanverbindung, insbesondere Paracyan, oder einen bei einem Abbrand der Wirkmasse durch Zerstäuben einen Nebel bildenden weiteren Brennstoff, insbesondere eine ionische Flüssigkeit, insbesondere eine Imidazol-, Pyridin-, Diazin- oder sonstige Heterocyclusstruktur umfassende ionische Flüssigkeit, insbesondere 1-Butyl-3-methylimidazoliumperchlorat (BMIM-ClO₄), umfassen. Ein mit der ionischen Flüssigkeit einhergehender Vorteil besteht darin, dass die Wirkmasse dadurch elektrisch leitfähig und dadurch unempfindlich gegenüber einer elektrostatischen Entladung wird. Weiterhin weisen ionische Flüssigkeiten eine phlegmatisierende Wirkung in der Wirkmasse auf, so dass sich die Empfindlichkeit der Wirkmasse gegen Reibung, Schlag und Stoß verringert.

[0023] Weiterhin kann die erfindungsgemäße Wirkmasse einen Stabilisator aus der Gruppe der Akardite oder Centralite, insbesondere N,N-Diphenylharnstoff (Arkadit I), N-Methyl-N,N-diphenylharnstoff (Akardit II), 1,3-Diethyl-1',3'-Diphenylharnstoff (Centralit I), 1,3-Dimethyl-1',3'-Diphenylharnstoff (Centralit II) oder N-Methyl-N'-ethyl-N,N'-diphenylharnstoff (Centralit III), umfassen.

[0024] In der Wirkmasse kann ein Kupfer- oder Eisenoxyd enthaltender Katalysator, insbesondere Eisenoxid, Ferrocen, Eisenacetylacetonat oder Kupferphthalocyanin, enthalten sein. Der Katalysator erleichtert die Umsetzung von Ammoniumperchlorat bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und stabilisiert dadurch den Abbrand.

[0025] Bei einer Ausgestaltung sind in der Wirkmasse im Wesentlichen (außer den Katalysatoren) keine Stoffe enthalten, die andere Atome als Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Chlor und Brom enthalten. Dadurch wird die Entstehung von Abbrandprodukten, die das Spektrum in Richtung des A-Bandes verschieben, vermieden. "Im Wesentlichen" bedeutet dabei, dass keine der gewählten Bestandteile der erfindungsgemäßen Wirkmasse

diese Stoffe enthält. Ein Vorhandensein von Spuren von Stoffen, die solche Atome enthalten, kann jedoch naturgemäß nicht ganz ausgeschlossen werden.

[0026] Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und der Figuren näher erläutert. Es zeigen

5 Fig. 1 eine schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer herkömmlichen Wirkmasse und

Fig. 2 eine schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer erfindungsgemäßen Wirkmasse.

[0027] Fig. 1 zeigt links eine schematische Darstellung des Abbrands einer herkömmlichen Wirkmasse und rechts davon ein Profil der Temperatur T der bei deren Abbrand entstehenden Flamme in Abhängigkeit vom Abstand d von der brennenden Oberfläche 1 der Wirkmasse. Die Temperatur der brennenden Oberfläche 1 der Wirkmasse liegt bei der Zersetzungstemperatur derjenigen Komponente der Wirkmasse, die sich bei der niedrigsten Temperatur zersetzt. Dabei treten heiße Gase aus der Oberfläche aus und bilden eine Diffusionszone 2. In der Diffusionszone mischen sich oxidierende Gase aus einem in der Wirkmasse enthaltenem Oxidationsmittel und brennbare Gase aus einem in der Wirkmasse enthaltenen Brennstoff und beginnen miteinander in einer Flamme zu reagieren. Die Temperatur steigt dabei rasch bis zu einem Maximalwert in der Reaktionszone 3. Die Gase reagieren schnell bei hoher Temperatur, die in einem Bereich 4 außerhalb der Flamme rasch wieder auf Umgebungstemperatur abkühlt. Die Flamme ist innen sehr heiß, kühlt aber an den Rändern rasch ab. Die Strahlungsausbeute ist gering und alle festen Teilchen sowie Wasserdampf strahlen in der sehr heißen Flamme im A-Band. Das Spektralverhältnis, d. h. das Verhältnis der Intensität der Strahlung im B-Band zum Verhältnis der Strahlung im A-Band, beträgt dadurch im Allgemeinen maximal 10.

[0028] Fig. 2 zeigt links eine schematische Darstellung des heterogenen Abbrands einer erfindungsgemäßen Wirkmasse mit einer Mehrzahl von weiteren Brennstoffen zur Flammenverbreiterung und rechts daneben ein Profil der Temperatur T der bei deren Abbrand entstehenden Flamme in Abhängigkeit vom Abstand d von der brennenden Oberfläche 1 der Wirkmasse. Im Gegensatz zu dem Abbrand der in Fig. 1 dargestellten Wirkmasse ist die Diffusionszone hier durch Ammoniumperchlorat als Oxidationsmittel heterogen, außerdem stark sauerstoffunterbilanziert und kalt. Der gleichzeitig als Flammenverbreiterungsmittel für die Primärflamme wirkende Brennstoff wird bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zersetzt, wodurch die Temperatur an der Oberfläche der Wirkmasse auf diese Zersetzungstemperatur begrenzt wird. In der Flamme 3 reagieren die sich in der Diffusionszone 2 gemischten Gase aus dem Oxidationsmittel und dem Brennstoff. In der Zone 3 können weitere Brennstoffe aus der Wirkmasse noch nicht reagieren, weil die Temperatur in der Primärflamme 3 dafür noch zu niedrig ist. Die Temperatur der Zone 4 wird begrenzt durch die Zersetzungstemperatur eines der weiteren Brennstoffe. In der Zone 5 kommt es zur Bildung einer Sekundärflamme durch Abbrand des in der Zone 4 zersetzten weiteren Brennstoffs und zur Zersetzung eines weiteren der weiteren Brennstoffe, vorzugsweise zu einem Nebel. Dabei kommt es zu einem weiteren Temperaturanstieg, der jedoch nicht ausreicht, den weiteren der weiteren Brennstoffe zur Reaktion zu bringen. Die Temperatur in der Zone 5 wird durch die Zersetzungstemperatur des weiteren der weiteren Brennstoffe begrenzt. Dieser weitere Brennstoff beginnt erst bei der Temperatur in der Zone 5 die thermische Energie effizient zu absorbieren. In der Zone 6 reagiert der zersetzte weitere Brennstoff mit dem Luftsauerstoff. Die Temperatur kann dabei bis zum adiabatischen Maximum steigen. Durch die Unterstützung der Verbrennung durch Luft fällt die Temperatur oberhalb der Flamme in dem aeroben Bereich 7 nicht so rasch ab wie bei der Wirkmasse gemäß Fig. 1. Die Flamme wird sehr groß und ist nur auf der äußeren Fläche der Zone 6 sehr heiß, wobei ein Großteil der Strahlung nach außen fließen kann, ohne in der Flamme absorbiert zu werden. Wasser und feste Teilchen bleiben bis zum aeroben Bereich 7 verhältnismäßig kalt, so dass nur geringe Mengen an Strahlung im A-Band entstehen, während Kohlendioxid im äußeren Bereich der Zone 6 stark im B-Band strahlt. In der aeroben Zone 7 an der Luft abbrennende Partikel sind im heißen und damit strahlenden Zustand sehr kurzlebig und verschieben dadurch das Spektrum der emittierten Strahlung nur unwesentlich in Richtung des A-Bandes.

[0029] Von jeder der nachfolgenden Wirkmassen wurden jeweils 5 Tabletten à 10 g Wirkmasse gepresst. Die Tabletten wurden abgebrannt und deren Strahlungsleistung mit einem Zweikanalradiometer bestimmt. Die als Beispiel 1 aufgeführte Wirkmasse MTV diente dabei als Standard. Die Strahlungsleistung beim Abbrand der Tabletten wird als Prozentsatz der Strahlungsleistung von MTV angegeben.

[0030] 200 g der in einigen der nachfolgend angegebenen Wirkmassen verwendeten ionischen Flüssigkeit BMIM-ClO₄ wurden wie folgt synthetisiert:

[0031] 150 g BMIM-Cl wurden in ca. 600 ml trockenem Methanol bei 25°C in einem 2 Liter Einhalskolben aufgelöst. Eine stöchiometrische Menge trockenes Natriumperchlorat wurde ebenfalls in 600 ml trockenem Methanol in einem 2 Liter Einhalskolben getrennt aufgelöst. Dann wurde die gesamte Perchloratlösung auf einmal in die BMIM-Chloridlösung gegeben. Die Flasche, in der die Perchloratlösung war, wurde noch 3 x mit 50 ml trockenem Methanol gewaschen und das Methanol auch noch zu der BMIM-Chloridlösung gegeben. Die resultierende Lösung wurde nach einigen Minuten trüb und gelb, als das entstandene Natriumchlorid begann auszufallen.

[0032] Die gesamte Lösung wurde anschließend eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Die heiße Lösung wurde danach mittels einer Fritte in einen 2 Liter Einhalskolben filtriert und der Niederschlag noch 3 x mit 50 ml trockenem

EP 2 698 362 A2

Methanol gewaschen. Der praktisch ausschließlich aus Kochsalz bestehende Filterkuchen wurde entsorgt.

[0033] Der Einhalskolben wurde anschließend an einen Rotationsverdampfer angeschlossen und das Methanol unter ca. 500 mbar Druck abdestilliert, wobei das Wasserbad im Verdampfer auf 90°C erhitzt wurde. Als das Methanol abdestilliert war, wurde das warme rohe BMIM-ClO₄ aus dem Kolben nochmals durch die Fritte in einen 250 ml Scheidetrichter filtriert, weil beim Verdampfen des Methanols noch weiteres Kochsalz ausgefallen ist.

[0034] Das fertige BMIM-ClO₄ (ein gelbliches, zähflüssiges Öl) wurde aus dem Scheidetrichter in eine Laborflasche gefüllt und gewogen. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Beispiel 1:

[0035] Standard-MTV (Magnesium-Teflon-Viton).

Stoff	Typ	Gew.-%	Sonstiges
Magnesiumpulver	Ecka LNR 61	60,0	TMD = 1893 Gleitmittel
Teflonpulver	Hoechst TF 9202	25,0	
Viton	3M Fluorel FC-2175	10,0	
Grafit	Merck	5,0	
TMD = Theoretische maximale Dichte (in kg/m³)			

Beispiel 2:

[0036] Bekannte spektral angepasste Wirkmasse auf Basis von Ammoniumperchlorat. Diese Wirkmasse weist ein relativ hohes Spektralverhältnis aber verhältnismäßig wenig Energie auf. Unter dem Spektralverhältnis wird das Verhältnis der Strahlungsleistung im B-Band zur Strahlungsleistung im A-Band verstanden.

Stoff	Typ	Gew.-%	Sonstiges
Ammoniumperchlorat	R45HT-M M = 2800	85,50	TMD = 1678
HTPB		13,47	
IPDI		1,01	
Eisenacetylacetat		0,02	
HTPB = Hydroxyl-terminiertes Polybutadien IPDI = Isophorondiisocyanat			

Beispiel 3:

[0037] Spektral angepasste Wirkmasse auf Basis von Ammoniumperchlorat. Diese Wirkmasse weist ein relativ hohes Spektralverhältnis aber verhältnismäßig wenig Energie auf. Diese Wirkmasse zeigt die Wirkung des weiteren Brennstoffs Hexamethylentetramin: Bei gleicher Sauerstoffbilanz wie die Wirkmasse gemäß Beispiel 2 wird eine höhere Strahlungsenergie erreicht, jedoch bleibt das Spektralverhältnis unverändert.

Stoff	Typ	Gew.-%	Sonstiges
Ammoniumperchlorat	D ₅ O = 25 µm	77,8	TMD = 1678
HTPB	R45HT-M M = 2800	10,32	
IPDI	kristallin	0,78	
Hexamethylentetramin		11,0	
Eisenacetonylacetat		0,10	

Beispiel 4:

[0038] Bekanntes Treibladungspulver mit höherer Energie und höherem Spektralverhältnis als die Wirkmasse gemäß der Beispiele 2 und 3. Die Wirkmasse brennt ohne aufwändige Vorrichtungen nicht bei hoher Windgeschwindigkeit, da die Flamme homogen ist.

EP 2 698 362 A2

Stoff	Typ	Gew.-%	Sonstiges
Nitrocellulose	13,0 % N	100, 0	

Beispiel 5:

[0039] Erfindungsgemäße Wirkmasse mit Nitrocellulose als Bindemittel und Flammenverbreitungsmittel und Dioctyladipat als Weichmacher. Diese Wirkmasse hat dieselbe Sauerstoffbilanz wie die Wirkmasse gemäß der Beispiele 2 und 3, aber etwa die doppelte Energie und das doppelte Spektralverhältnis und zeigt dadurch die Wirkung des Nitrates Nitrocellulose als Flammenverbreitungsmittel.

Stoff	Typ	Gew.-%	Sonstiges
Ammoniumperchlorat	gemahlen $d_{50} = 25 \mu\text{m}$	41,00	T = 2130 K TMD = 1575
Nitrocellulose	Hagedorn H24	50,25	
Dioctyladipat	BASF	8,85	

Beispiel 6:

[0040] Erfindungsgemäße Wirkmasse mit Nitrocellulose als Bindemittel und Brennstoff, Diethylenglykoldinitrat (DEGDN) als Brennstoff und Weichmacher und Oxamid als weiterem Brennstoff und Flammenverbreitungsmittel sowie Akardit II als Stabilisator und Flammenverbreitungsmittel. Die Wirkmasse ist wesentlich leistungsfähiger als die Wirkmasse gemäß Beispiel 4. Diese Wirkmasse zeigt die Gesamtwirkung des Nitrates Nitrocellulose, des weiteren Brennstoffs und der negativeren Sauerstoffbilanz ohne Rußbildung. Auch das Spektralverhältnis ist verbessert, da dieser Satz ca. 700 K kälter abbrennt als die Wirkmasse gemäß Beispiel 4.

Stoff	Typ	Gew.-%	Sonstiges
Ammoniumperchlorat	gemahlen $d_{50} = 25 \mu\text{m}$	18,10	T = 1430 K TMD = 1641
Nitrocellulose	Hagedorn H24	31,70	
DEGDN	selbst synthetisiert	21,10	
Oxamid	Pulver	28,90	
Akardit II		0,10	

Beispiel 7:

[0041] Erfindungsgemäße Wirkmasse mit Flüssigsalz (ionischer Flüssigkeit) als zusätzlichem weiteren Brennstoff, Flammenverbreitungsmittel und Weichmacher, wobei eine zusätzliche Flammenzone entsteht und die Flamme noch größer wird. Dieses ist durch die spezifische Leistung und das Spektralverhältnis zu erkennen. Beide sind höher als mit der Wirkmasse gemäß Beispiel 5, obwohl der Satz etwas heißer brennt.

Stoff	Typ	Gew.-%	Sonstiges
Ammoniumperchlorat	gemahlen $d_{50} = 25 \mu\text{m}$	19, 90	T = 1500 K TMD = 1645
Nitrocellulose	Hagedorn H24	41,50	
DEGDN	selbst synthetisiert	11,80	
BMIM-ClO ₄	selbst synthetisiert	5,90	
Oxamid	Pulver	20,80	
Akardit II		0,10	
BMIM-ClO ₄ = 1-Butyl-3-methylimidazoliumperchlorat, ein Flüssigsalz.			

Beispiel 8:

[0042] Erfindungsgemäße Wirkmasse mit Nitrocellulose als Brennstoff, Diethylenglykoldinitrat als Brennstoff und

EP 2 698 362 A2

Weichmacher, BMIM-ClO₄ als weiterem Brennstoff und Flammenverbreitungsmittel und zusätzlichem Weichmacher sowie Paracyan als weiterem weiteren Brennstoff und Flammenverbreitungsmittel in Staubform. Diese Wirkmasse weist eine extrem hohe spezifische Energie sowie ein extrem hohes Spektralverhältnis auf.

Stoff	Typ	Gew.-%	Sonstiges
Ammoniumperchlorat	gemahlen d ₅₀ = 25 µm	20,30	T = 1830 K TMD = 1702
Nitrocellulose	Hagedorn H24	41,70	
DEGDN	selbst synthetisiert	11,80	
BMIM-ClO ₄	selbst synthetisiert	5,9	
Paracyan	Pulver	20,20	
Akardit II		0,10	

Beispiel 9:

[0043] Erfindungsgemäße Wirkmasse mit Nitrocellulose als Brennstoff, Diethylenglykoldinitrat als Brennstoff und Weichmacher, Dicyandiamid als weiterem Brennstoff und Flammenverbreitungsmittel und BMIM-ClO₄ als weiterem weiteren Brennstoff, Flammenverbreitungsmittel in Nebelform und zusätzlichem Weichmacher. Diese Wirkmasse weist ebenfalls eine extrem hohe spezifische Energie sowie ein extrem hohes Spektralverhältnis auf.

Stoff	Typ	Gew.-%	Sonstiges
Ammoniumperchlorat	gemahlen d ₅₀ = 25 µm	21,90	T = 1470 K TMD = 1583
Nitrocellulose	Hagedorn H24	37,90	
DEGDN	selbst synthetisiert	10,80	
BMIM-ClO ₄	selbst synthetisiert	5,40	
Dicyandiamid	kristallin	24,00	
Akardit II		0,10	

Beispiel 10:

[0044] Erfindungsgemäße Wirkmasse mit Nitrocellulose als Brennstoff, Diethylenglykoldinitrat als Brennstoff und Weichmacher, Azodicarbonamid als weiterem Brennstoff und Flammenverbreitungsmittel und BMIM-ClO₄ als weiterem weiteren Brennstoff, Flammenverbreitungsmittel in Nebelform und zusätzlichem Weichmacher. Diese Wirkmasse weist eine sehr hohe spezifische Energie sowie ein extrem hohes Spektralverhältnis auf.

Stoff	Typ	Gew.-%	Sonstiges
Ammoniumperchlorat	gemahlen d ₅₀ = 25 µm	19,90	T = 1790 K TMD = 1645
Nitrocellulose	Hagedorn H24	39,40	
DEGDN	selbst synthetisiert	11,00	
BMIM-ClO ₄	selbst synthetisiert	5,60	
Azodicarbonamid	kristallin	24,00	
Akardit II		0,10	

Tabelle 1: Messergebnisse von Strahlungsmessungen im Labor ohne Wind. Alle Ergebnisse sind Durchschnittswerte von 5 Parallelversuchen. Der Pressdruck bei allen Sätzen betrug 1000 bar, 17 mm Werkzeugdurchmesser, Ansatz 10,0 g.

Satz	E _a [J/ (g sr)]	E _b [J/ (g sr)]	(E _a + E _b) [J/(g sr)]	E _b /E _a	% MTV (MW-Kanal)
Beispiel 1	152	84	236	0,553	100
Beispiel 2	2,7	19,8	22,5	8,7	24

(fortgesetzt)

Satz	E_a [J/ (g sr)]	E_b [J/ (g sr)]	$(E_a + E_b)$ [J/(g sr)]	E_b/E_a	% MTV (MW-Kanal)
Beispiel 3	3,7	31,3	35,0	8,7	37,2
Beispiel 4	4,1	78,8	82,9	19,2	94
Beispiel 5	3,4	76,5	80,0	22,2	91
Beispiel 6	3,7	90,9	94,6	24,6	108
Beispiel 7	3,7	100,9	104,6	27,3	120
Beispiel 8	5,1	148,8	153,9	29,2	177
Beispiel 9	7,1	124,0	131,2	17,3	148
Beispiel 10	3,5	100,4	103,9	28,7	120
E_a = spezifische Leistung im KW-Kanal (ca. 1,9 bis 2,3 μm) in J/(g sr); E_b = spezifische Leistung im MW-Kanal (ca. 3,7 bis 5,1 μm) in J/(g sr); $(E_a + E_b)$ in J/(g sr) = die Summe von KW- und MW-Kanälen; E_b/E_a = das Verhältnis von MW zu KW-Kanal; % MTV = Leistung als Prozent der Leistung von Standard-MTV; KW = Kurzwellig; MW = Mittelwellig.					

Patentansprüche

- Wirkmasse für ein beim Abbrand der Wirkmasse spektral strahlendes Scheinziel mit einer beim Abbrand der Wirkmasse emittierten Strahlung im Wellenlängenbereich von 3,7 bis 5,1 μm , die mindestens um einen Faktor 15 stärker ist als eine beim Abbrand der Wirkmasse emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich von 1,9 bis 2,3 μm , wobei die Wirkmasse als Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome enthaltenden Brennstoff mindestens einen Nitraterster und/oder ein Nitrosamin und als Oxidationsmittel Ammoniumperchlorat umfasst, wobei die Menge des Ammoniumperchlorats so bemessen ist, dass sie nicht für eine vollständige Oxidation des Brennstoffs ausreicht, wobei die Wirkmasse entweder den Nitraterster in Form eines polymeren Feststoffs oder ein Bindemittel umfasst, wobei in dem Brennstoff maximal 5 Kohlenstoffatome durch direkte Bindung miteinander verbunden sind, wobei im Wesentlichen keine elementaren Kohlenstoff enthaltende Kohlenstoffquelle in der Wirkmasse enthalten ist.
- Wirkmasse nach Anspruch 1, wobei das Bindemittel Stärke, ein Polybutadien, ein beim Abbrand der Wirkmasse nur gasförmige Zerfallsprodukte erzeugendes Polymer, insbesondere Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylbutyral, Polyvinylalkohol oder Polyvinylacetat, oder ein Polymer mit Nitraterstergruppen, insbesondere Nitrocellulose, Polyvinylnitrat oder Polyglycidlnitrat, umfasst.
- Wirkmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Nitraterster flüssig ist und Glycerylnitrat, Ethylenglykoldinitrat, Diethylenglykoldinitrat, Triethylenglykoldinitrat oder Methylnitrat oder als polymeren Feststoff Nitrocellulose, Methylnitraminocellulose, Polyvinylnitrat oder Polyglycidlnitrat umfasst und wobei das Nitrosamin 1,3,5-trinitroso-1,3,5-hexahydrotriazin oder Dinitrosopentamethylentetramin umfasst.
- Wirkmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Wirkmasse mindestens einen bei einer höheren Temperatur als einer Zerfallstemperatur des Nitratersters und/oder des Nitrosamins unter Entstehung mindestens eines brennbaren Gases endotherm zerfallenden weiteren Brennstoff umfasst.
- Wirkmasse nach Anspruch 4, wobei der weitere Brennstoff ein Amin, Amid, Nitril, Cyanat, Isocyanat, Urethan, Imin, Ketimin, Imid, Azid, Nitramin, Nitrosamin, Hydroxylamin, Hydrazin, Hydrazon, Oxim, Furoxan, Furazan, tertiäres Ammoniumsalz, Harnstoff, Methylharnstoff, Dimethylharnstoff, Trimethylharnstoff, Tetramethylharnstoff, Guanidinsalz, Monoaminoguanidinsalz, Diaminoguanidinsalz, Triaminoguanidinsalz oder Azoverbindung, einen Nitraterster, Nitritester oder Stickstoffheterocyclus, eine Nitroverbindung, Nitrosoverbindung oder quartäre Ammoniumverbindung umfasst, wobei jede der vorgenannten Verbindungen mindestens eine C-N-, eine C-N-O- oder eine C-O-N-Gruppe und optional mindestens eine C-O-Gruppe umfasst.

6. Wirkmasse nach Anspruch 5,
wobei die Wirkmasse Dicyandiamid, Azodicarbonamid, Dinitrosopentamethylen-tetramin (DNPT), Glyoxim, Oxamid, Acetamid, Carbazid, Semicarbazid, Diethylenglykoldinitrat, Triethylenglykoldinitrat oder Methioltrinitrat als weiteren Brennstoff umfasst.
7. Wirkmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 6,
wobei die Wirkmasse eine Mehrzahl an weiteren Brennstoffen mit unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen umfasst.
8. Wirkmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 7,
wobei der weitere Brennstoff oder die Mehrzahl an weiteren Brennstoffen einen staubförmigen weiteren Brennstoff, insbesondere eine Cyanverbindung, insbesondere Paracyan, oder einen bei einem Abbrand der Wirkmasse durch Zerstäuben einen Nebel bildenden weiteren Brennstoff, insbesondere eine ionische Flüssigkeit, insbesondere eine Imidazol-, Pyridin-, Diazin- oder sonstige Heterocyclusstruktur umfassende ionische Flüssigkeit, insbesondere 1-Butyl-3-methylimidazoliumperchlorat (BMIM-ClO₄), umfasst.
9. Wirkmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die Wirkmasse einen Stabilisator aus der Gruppe der Akardite oder Centralite, insbesondere N,N-Diphenylharnstoff (Arkadit I), N-Methyl-N,N-diphenylharnstoff (Arkadit II), 1,3-Diethyl,1',3'-Diphenylharnstoff (Centralit I), 1,3-Dimethyl-1'3'-Diphenylharnstoff (Centralit II) oder N-Methyl-N'-ethyl-N,N'-diphenylharnstoff (Centralit III), umfasst.
10. Wirkmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei darin ein Kupfer- oder Eisenatome enthaltender Katalysator, insbesondere Eisenoxid, Ferrocen, Eisenacetylacetonat oder Kupferphthalocyanin, enthalten ist.
11. Wirkmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei darin im Wesentlichen keine Stoffe enthalten sind, die andere Atome als Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Chlor und Brom enthalten.

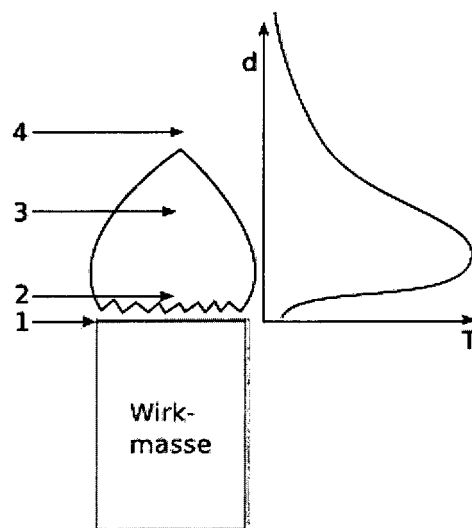


Fig. 1

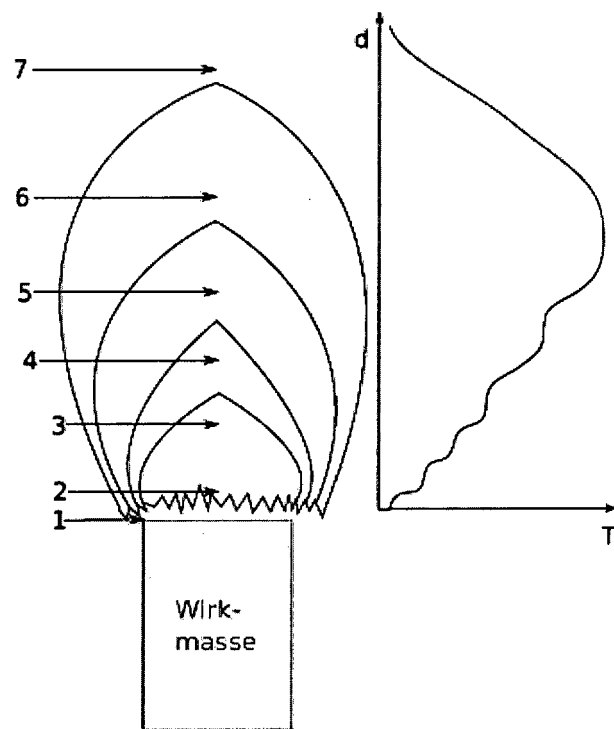


Fig. 2

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2007004871 A [0003]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **KOCH, E. C.** *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2009, vol. 34, 6-12 [0002]