



(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.06.2005 Patentblatt 2005/24

(51) Int Cl.7: C06C 15/00

(21) Anmeldenummer: 04027941.6

(22) Anmeldetag: 25.11.2004

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

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

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

(30) Priorität: 27.11.2003 DE 10355507

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

(54) Pyrotechnischer Satz zur Erzeugung von IR-Strahlung

(57) Es wird ein pyrotechnischer Satz zur Erzeugung von IR-Strahlung beschrieben, der als hochener-

getischen Brennstoff eine aliphatische, olefinische oder aromatische Cyanverbindung und ein anorganisches Oxidationsmittel enthält.

Brennstoff	Formel	Molmasse	F/O	T _f	C _(gr)	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂	KCl _(g)	kond.	Σ H ₂ + H ₂ O	Σ CO + CO ₂	C/H	Quelle
1	C ₆ H ₂ (CN) ₄	178,15	0,40	2242	0	64,2	0	5,9	0	12	15,20	0	5,9	64,2	10,88	Erfindung
2	C ₆ H ₄ (CN) ₂	128,13	0,50	1937	0	61,5	0	15,1	0	7,7	14,70	0	15,1	61,5	4,07	
3	C ₂ (CN) ₄	128,13	0,67	2907	0	62,1	0	0	0	21	13,80	0	0	62,1	n.a.	
4	(-C(CN)) _n	38,03	2,00	3407	0	62,9	0	0	0	16	10,20	0	0	62,9	n.a.	
5	C ₅ H ₃ N(CN) ₂	129,12	0,57	2014	0	59,4	0	12,4	0	13	14,20	0	12,4	59,43	4,79	
6	C ₄ H ₂ N ₂ (CN) ₂	130,11	1,00	2291	0	49,7	0	11,8	0	25	11,45	0	11,781	49,665	4,22	
7	C ₃ N ₃ (CN) ₃	156,106	0,67	2938	0	56,4	0	0	0	28	12,78	0	0	56,385	n.a.	
8	C ₆ H ₄ (C(CN) ₂) ₂	204,19	0,33	2272	0	62,8	0	9,84	0	10	14,67	0	9,84	62,757	6,38	
9	C ₆ (CN) ₆	228,18	0,33	2575	0	66,3	0	0	0	17	15,98	0	0	66,291	n.a.	
10	C ₆ H ₂ (NO ₂) ₂ (CN) ₂	218,13	1,00	2252	0	66,4	0	7,87	0	17	7,65	0	7,868	66,366	8,43	
11	C ₃ N ₃ (Cl) ₃	184,41	1,33	1448	0	44,6	0	0	0	22	8,20	0	0	44,644	n.a.	Ase
12	C ₆ H ₂ (C ₂ O ₃) ₂		0,40	2691	0	36,9	35	1	5	0	16,18	0	5,963	72,043	12,08	Posson
13	N(CH ₂ CN) ₃	134,142	0,67	1679	0	48,1	0	24	0	16	11,17	0	23,961	48,106	2,01	Posson
14	C ₆ H ₅ CO ₂ K	160,22	0,54	1164	0	48,9	8,5	18,1	3,9	0	0,00	20,2 ⁽¹⁾	22	57,4	2,61	Callaway
15	C ₆ H ₁₂ O ₆	180,16	0,67	1520	0	27,9	17	17	28	0	9,20	0	44,8	44,9	1,00	Callaway
16	C ₁₄ H ₁₀	178,23	0,29	1587	0	62,8	0	22,4	0	0	13,50	0	22,4	62,8	2,80	
17	(CH ₂ O) _n	30,02	6,67	1313	0	35,7	11	29,9	17	0	2,50	3,3 ⁽²⁾	46,8	46,8	1,00	Ase
18	(C ₂ H ₅) ₂ Fe	186	0,40	1521	0	54,7	0	27,3	0	0	10,91	5,479 ⁽³⁾	27,323	54,749	2,00	Vergleich
19	C ₁₈ H ₃₆	450,54	0,22	1402	0	45,1	0	45	0	0	6,71	1,316	44,973	45,096	1,00	Vergleich

(1) 15,9% KCl_(g) & 4,3% K₂CO_{3(g)}
(2) 3,3% KCl_(g)
(3) 5,479 % Fe_(g)

Fig.5

Beschreibung

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

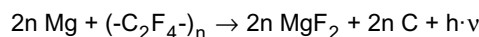
[0002] Im militärischen Bereich werden zur Bekämpfung von Luftzielen, wie beispielsweise Strahlflugzeugen, Hubschraubern und Transportmaschinen, Flugkörper wie Luft-Luft- und Boden-Luft-Lenkflugkörper eingesetzt, welche die vom Triebwerk des Ziels ausgehende Infrarot (IR) - Strahlung, vornehmlich im Bereich zwischen 0,8 und 5 µm, mit Hilfe eines auf IR-Strahlung empfindlichen Suchkopfes anpeilen und verfolgen. Fig. 1 zeigt die typische spektrale Intensitätsverteilung eines Strahlflugzeugs. Zur Abwehr dieser Flugkörper werden daher Täuschkörper (sogenannte Flares) eingesetzt, welche die IR-Signatur des Ziels imitieren, um anfliegende Lenkflugkörper abzulenken. Derartige Täuschkörper können auch präventiv eingesetzt werden, um die Erfassung von Zielen durch die Herabsetzung des Kontrasts der Szene zu erschweren oder sogar zu verhindern.

[0003] Die ersten IR-gesteuerten Lenkflugkörper (LFK) verwendeten Suchköpfe mit Detektoren, wie z.B. PbS, die breitbandig die gesamte Strahlung im Bereich zwischen 0,8 - 2,9 µm erfassen. Aus diesem Grund können derart ausgerüstete Lenkflugkörper ihre Ziele auch nur im sogenannten tail-chase-mode, d.h. von hinten, angreifen, da allein die heißen Strahlrohrbleche des Triebwerks, welche nur von hinten sichtbar sind, wesentliche Strahlungsanteile im Bereich zwischen 0,8 und 2,9 µm liefern.

[0004] Mit der Verbesserung der Detektortechnik, namentlich durch die Einführung von InSb-Detektoren und der In-Situ-Kühlung der Detektoren mit z.B. Argon, konnte zum einen der Spektralbereich der Detektoren in den langwelligen Bereich erweitert und zum anderen auch die Quantenausbeute der Detektoren deutlich gesteigert werden. Mit solchen Detektoren lassen sich nun auch die selektiven Emissionen der heißen Triebwerksabgase CO und CO₂ im Bereich zwischen 3 und 5 µm erfassen.

[0005] Bei Anwendung von Filtern bzw. verschiedenen Detektortypen lassen sich die relativen Strahlungsanteile in verschiedenen Bereichen des Infrarotspektrums ermitteln. Auf diese Weise gelingt eine Diskriminierung von pyrotechnischen Täuschkörpern der ersten Generation, die beim Abbrand lediglich eine von der Temperatur abhängige Kontinuumsstrahlung emittieren, und Triebwerken, die neben einem schwachen Kontinuum eine hochintensive selektive Ausstrahlung im Bereich zwischen 3 - 5 µm aufweisen.

[0006] Ein typisches System zur Emission von Kontinuumsstrahlung bzw. Schwarzkörperstrahlung ist ein pyrotechnischer Satz aus Magnesium, Poly(tetrafluorethylen) (Teflon®) und Vinylidenfluorid-Hexafluorisopren-Copolymer (Viton®), auch MTV genannt. Dieses System reagiert gemäß der folgenden Gleichung:



(h.ν = elektromagnetische Strahlung) (1)

[0007] Aufgrund der hohen negativen Bildungsenthalpie des Magnesiumfluorids wird der freigesetzte Kohlenstoff aufgeheizt und liefert im wesentlichen Kontinuumsstrahlung. Fig. 2 zeigt die typische spektrale Intensitätsverteilung eines derart zusammengesetzten MTV Täuschkörpers.

[0008] Wie oben erläutert, können die MTV-Täuschkörper eine Abwehr von Lenkflugkörpern mit Suchköpfen, welche die relativen Strahlungsanteile in unterschiedlichen Bereichen des Infrarotspektrums bewerten, nicht gewährleisten, da die selektiven Strahlungsanteile beim Abbrand des pyrotechnischen MTV-Satzes intensitätsschwächer sind als bei realen Zielen.

[0009] Aus diesem Grund benötigt man pyrotechnische Täuschkörper, deren spezifische Ausstrahlung R [W.cm⁻²] wesentlich durch selektive Anteile im mittleren Infrarotbereich zwischen 3 - 5 µm bestimmt wird. Entsprechende Täuschkörper bzw. Wirkmassen für solche Täuschkörper wurden bereits vorgeschlagen.

[0010] So wurde kürzlich in dem US-Patent Nr. 5,472,533 eine spektral angepasste Wirkmasse vorgeschlagen, die aus Ammoniumperchlorat, Bor, Magnesium, Aluminium, Hexamethylentetramin, Viton und Kaliumnitrat. zusammengesetzt ist.

[0011] Ferner wird in dem US-Patent Nr. 5,834,680 gelehrt, dass Wirkmassen aus Magnesium, Ammoniumperchlorat und Hydroxyl-terminiertem Polybutadien (HTPB) sehr selektiv Strahlung im mittleren Infrarotbereich emittieren. Fig. 3 zeigt die typische spektrale Intensitätsverteilung dieser Mischungen gemäß diesem US-Patent.

[0012] Schließlich werden in der GB-A-2,354,060 verschiedene pyrotechnische Sätze beschrieben, welche zu einer selektiven Emission im mittleren Infrarotbereich führen sollen. Diese Systeme enthalten Kaliumperchlorat und Kaliumbenzoat bzw. einen anderen organische Brennstoff wie z.B. Lactose, Sucrose, Stärke, sowie ein Bindemittel aus der Gruppe der Stoffe Viton®, Dextrin, Polybutylkautschuk oder auch energetische Binder wie GAP (Glycidyl-Azid-Polymer). Auch werden Binder auf der Basis von Cyclotetramethylentetranitramin (HMX), Cyclotrimethylentrinitramin (RDX) oder Hexanitrostilben (HNS) vorgeschlagen. Fig. 4 zeigt die typische spektrale Intensitätsverteilung eines Satzes auf Grundlage dieser GB-A-2,354,060.

[0013] Des weiteren lehrt die GB-A-2,354,060 den Einsatz von pyrotechnischen Sätzen auf Basis Kaliumnitrat/Bor, Kaliumnitrat/Silicium und Kaliumnitrat/Bor/Silicium mit verschiedenen Bindern. Mit Ausnahme der Systeme Kaliumnitrat/Bor/Silicium beruht die selektive Emission im Infrarotbereich der vorbezeichneten Sätze auf der überwiegenden Bildung von Kohlenmonoxid/Kohlendioxid beim Abbrand der organischen Brennstoffe, welche durch die hohen Reaktionstemperaturen der Systeme zur thermisch induzierten selektiven Emission im mittleren Infrarotbereich angeregt werden. Beim Abbrand der Systeme mit Bor beruht die selektive Emission unter anderem auf der Bildung intermediärer Spezies wie $B_2O_{2(g)}$ ($4,87 \mu m$), $HOBO_{(g)}$ ($4,93 \mu m$), und $KBO_{2(g)}$ ($4,98 \mu m$), die zur Emission im mittleren Infrarotbereich beitragen. Der Einsatz von Silizium bleibt bislang unklar, da seine typischen Verbrennungsprodukte keine selektiven Emissionen im mittleren Infrarot liefern.

[0014] Ein entscheidender Nachteil der bisher beschriebenen Systeme begründet sich in der geringen spezifischen Ausstrahlung der Wirkmassen. Aus diesem Grund enthalten die Systeme zum Teil energetische Binder wie beispielsweise HNS, HMX und RDX, die eine Erhöhung der Abbrandgeschwindigkeit und damit der Leistung der Wirkmassen unterstützen sollen. Diese niedrige spezifische Ausstrahlung R ist wesentlich auf die niedrige Flammentemperatur beim Abbrand dieser Systeme zurückzuführen.

[0015] Die niedrige Flammentemperatur wiederum ist Folge des Einsatzes von Brennstoffen mit stark negativen Bildungsenthalpien infolge partiell oxidierter Kohlenstoffgerüste, also Kohlenstoffgerüsten mit Ether und Carbonylgruppen.

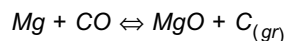
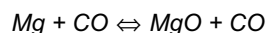
[0016] Zwar hilft die Anwendung von metallischen Brennstoffen wie Magnesium oder Titan die Flammentemperatur zu erhöhen, doch bewirken diese Metalle andere ungewünschte Effekte. So liefert Magnesium beim Abbrand eine sehr selektive UV-Strahlung [2], die von Suchköpfen mittlerweile als Kriterium zur Diskriminierung von Täuschkörpern genutzt wird [3]. Titan liefert zwar auch selektive Strahlungsanteile, allerdings nur im visuellen Bereich, doch ungünstiger ist hier der hohe Anteil von Kontinuumsstrahlung [2] bei Verwendung von Titan, was eine Verschlechterung des spektralen Verhältnisses

$$\theta_{\frac{2-3\mu m}{3-5\mu m}} = \frac{12-3\mu m}{13-5\mu m}$$

zur Folge hat

[0017] Weiterhin führen Metalle in solchen Wirkmassen generell zu hohen Strahlungsanteilen im visuellen Bereich, sodass Wirkmassen auf dieser Basis beim Abbrand durch eine grelle Lichterscheinung gekennzeichnet sind. Dies führt insbesondere bei Dämmerung und Nacht zu einer leichteren Erkennbarkeit eines Luftziels, was aus taktischen Gründen nicht wünschenswert ist.

[0018] Schließlich sind aus Metallen wie z.B. Mg und Kohlenwasserstoffen zusammengesetzte pyrotechnische Systeme den inhärenten Redoxgleichgewichten



[0019] in der Gasphase unterworfen. Wie zu sehen ist führt diese Reaktionskette unweigerlich zur Rußbildung. Aus diesem Grund müssen Metallzusätze in neuen spektral angepassten Wirkmassen unbedingt vermieden werden.

[0020] Die Nachteile bekannter spektral angepasster Wirkmassen sind also eine niedrige spezifische Ausstrahlung im Infrarotbereich, eine selektive Emission im UV im Falle von Magnesium, und eine hohe Lichtstärke im visuellen Bereich bei Verwendung von Metallen als leistungssteigernde Zusätze.

[0021] Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, einen pyrotechnischen Satz mit einer hohen spezifischen Ausstrahlung und kaum Kontinuumsstrahlung vorzusehen.

[0022] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen pyrotechnischen Satz mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Bevorzugte Aus- bzw. Weiterbildungen des erfindungsgemäßen pyrotechnischen Satzes sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0023] Der pyrotechnische Satz zur Erzeugung von IR-Strahlung gemäß der Erfindung enthält als Brennstoff eine aliphatische, olefinische oder aromatische Cyanverbindung der allgemeinen Formel $C_nH_m(CN)_x$. Ein derartiger Brennstoff ist durch ein ganz schwaches Kontinuum gekennzeichnet, seine CO-Emissionsbande ist aber von sehr hoher Intensität.

[0024] Vorzugsweise ist der Brennstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phthalsäuredinitril $C_6H_4(CN)_2$, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-tetranitril $C_6H_2(CN)_4$, Benzol-1,2,3,4,5,6-hexacarbonsäure-hexanitril $C_6(CN)_6$, Tetra-

cianoethylen $(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$, Poly(kohlenstoffcyanid) $(-\text{C}(\text{CN})-)_n$, Pyridin-2,6-dicarbonsäure-dinitril $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CN})_2$, Pyrazin-2,3-dicarbonsäure-dinitril $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{CN})_2$, 2,4,6-Tricyanotriazin $\text{C}_3\text{N}_3(\text{CN})_3$, 7,7,8,8-Tetracyanochino-dimethan $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CN})_2)_2$ und Dinitrobenzo-dicarbonsäure-dinitril $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{CN})_2$.

[0025] In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist in dem pyrotechnischen Satz als Oxidationsmittel ein anorganisches Oxidationsmittel aus der Gruppe der Perchlorate, vorzugsweise Lithiumperchlorat oder Kaliumperchlorat enthalten.

[0026] Die bevorzugte Zusammensetzung des pyrotechnischen Satzes enthält etwa 10-40 Gew.-% Brennstoff, etwa 55-85 Gew.-% Oxidationsmittel und etwa 1,5-5 Gew.-% Binder.

[0027] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist in dem pyrotechnischen Satz ein organischer Binder aus der Gruppe bestehend aus Hexafluorisopren-Vinylidenfluorid-Copolymer und Novolack enthalten.

[0028] Die Erfindung geht von den nachfolgend beschriebenen Überlegungen aus.

[0029] Wie eingangs erläutert, muss eine spektral angepasste Wirkmasse eines pyrotechnischen Satzes, der als Täuschkörper gegen Lenkflugkörper eingesetzt werden kann, beim Abbrand entweder CO/CO_2 oder Stoffe liefern, die mindestens mit dem gleichen Wirkungsgrad wie CO im mittleren Infrarotbereich emittieren.

[0030] Aus diesem Grund hatten Ase & Snelson [1] bereits 1996 vorgeschlagen, Stoffe einzusetzen, die bei der thermischen Zersetzung CO bzw. CO_2 liefern. Inhärenter Nachteil dieser Strategie ist neben der niedrigen Verbrennungswärme bereits oxidierte Kohlenstoffverbindungen die Reduktion der Reaktionsenthalpie dieser Sätze, da die Kohlendioxid- bzw. Kohlenmonoxidquelle nurmehr als endergonischer Zusatz fungiert und die eigentliche Reaktionsenthalpie zur Zersetzung dieser Stoffe aus einem zweiten energetischen System, z.B. $\text{Mg}/\text{NH}_4\text{ClO}_4$, zur Verfügung gestellt werden muss, was keinen Beitrag zur selektiven Emission im mittleren Infrarotbereich liefert. Dies allein führt schon zu einer Reduktion des CO -Anteils und schmälert damit die spezifische Leistung im mittleren Infrarotbereich.

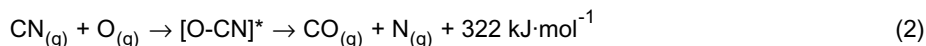
[0031] Eine kohlenstoffreiche aber sauerstofffreie Verbindung, die beim Abbrand in großen Mengen CO bildet, und überraschenderweise nicht zur Rußbildung neigt ist das Dicyan $(\text{CN})_2$ [4] welches im englischen Sprachraum auch als Cyanogen bezeichnet wird. Vorgemischte Dicyan/Sauerstoffgemische liefern in laminaren Flammen Flammentemperaturen bis zu 4.800 K, da die primären Oxidationsprodukte CO und N_2 in diesem Temperaturbereich noch dissoziationsstabil sind.

[0032] Aufgrund der primären Reaktionsprodukte CO und N_2 ist die $(\text{CN})_2/\text{O}_2$ -Flamme nur durch ein ganz schwaches Kontinuum gekennzeichnet. Gleichzeitig aber ist die CO -Emissionsbande von sehr hoher Intensität. Es ist deshalb wünschenswert einen Brennstoff zu besitzen, der ähnliche chemische Eigenschaften wie Dicyan aufweist, aber im typischen Anwendungs- und Lager-Temperaturbereich für Munition (-54°C bis $+70^\circ\text{C}$) stabil ist.

[0033] Solche Stoffe sind gerade die in Anspruch 1 genannten aliphatischen, olefinischen und aromatischen Cyan-derivate der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_m(\text{CN})_x$.

[0034] Typische Vertreter für die einkernigen aromatischen Cyanverbindungen $\text{C}_6\text{H}_{6-z}(\text{CN})_z$ sind z.B. Phthalsäuredinitril $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuretetranitril $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CN})_4$, Benzol-1,2,3,4,5,6-hexacarbonsäurehexanitril $\text{C}_6(\text{CN})_6$, für die olefinischen Cyanverbindungen $\text{C}_x\text{H}_{2x-z}(\text{CN})_z$ Tetracyanoethylen $(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$, und für die aliphatischen Cyanverbindungen $\text{C}_x\text{H}_{2x+2-z}(\text{CN})_z$ das kürzlich vorgeschlagene, bislang hypothetische Poly(kohlenstoffcyanid) $(-\text{C}(\text{CN})-)_n$. Weitere erfindungsgemäße Cyanverbindungen sind Pyridin-2,6-dicarbonsäure-dinitril $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CN})_2$, Pyrazin-2,3-dicarbonsäure-dinitril $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{CN})_2$, 2,4,6-Tricyano-triazin $\text{C}_3\text{N}_3(\text{CN})_3$, 7,7,8,8-Tetracyanochino-dimethan $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CN})_2)_2$ und Dinitro-benzodicarbonsäure-dinitril $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{CN})_2$.

[0035] Diese Stoffe zerfallen bei thermischer Belastung, wie die Massenspektren zeigen, unter sukzessiver Abspaltung der CN -Einheiten [5]. CN wiederum reagiert in der Gasphase mit atomarem Sauerstoff gemäß der Reaktionsgleichung



in stark exothermer Weise zu CO und N [6].

[0036] Es wurde ferner entdeckt, dass an Cyangruppen reiche Verbindungen mit einem molaren Verhältnis $\text{C}/\text{N} > 1,5$ stets rußfrei abbrennen und daher für die Konzipierung von Sauerstoff-defizienten IR-Wirkladungen sehr geeignet sind.

[0037] Gemäß der Erfindung wird deshalb vorgeschlagen, pyrotechnische Sätze auf Basis von organischen Cyanverbindungen herzustellen, die obwohl metallfrei eine hohe spezifische Ausstrahlung aufweisen und kaum Kontinuumsstrahlung emittieren.

[0038] Die in Fig. 5 dargestellte Tabelle zeigt die erreichbaren Flammentemperaturen sowie die prozentualen Anteile der primären Reaktionsprodukte idealer Mischungen von Kaliumperchlorat mit verschiedenen organischen Cyanverbindungen (Nr. 1 - 10). Zum Vergleich sind auch andere organische Verbindungen für den Brennstoff (Nr. 11 - 19) in der Tabelle angegeben, die in herkömmlichen Täuschkörpern zum Einsatz kommen.

[0039] Das molare Brennstoff/Oxidator - Verhältnis F/O ist für alle in der Tabelle von Fig. 5 angegebenen Systeme so eingestellt, dass die maximale CO-Bildung erreicht wird.

[0040] Wie zu sehen ist, liefern die erfindungsgemäßen Cyanverbindungen Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-tetranitril $C_6H_2(CN)_4$ (1), Phthalsäuredinitril $C_6H_4(CN)_2$ (2), Tetracyanoethylen $(CN)_2C=C(CN)_2$ (3), Poly(kohlenstoffcyanid) $(-C(CN)-)_n$ (4), Pyridin-2,6-dicarbonsäure-dinitril $C_5H_3N(CN)_2$ (5), Pyrazin-2,3-dicarbonsäure-dinitril $C_4H_2N_2(CN)_2$ (6), 2,4,6-Tricyanotriazin $C_3N_3(CN)_3$ (7), 7,7,8,8-Tetracyanochino-dimethan $C_6H_4(C(CN)_2)_2$ (8), Benzol-1,2,3,4,5,6-hexacarbonsäure-hexanitril $C_6(CN)_6$ (9) und Dinitrobenzo-dicarbonsäure-dinitril $C_6H_2(NO_2)_2(CN)_2$ (10) allesamt Flammentemperaturen T_f zwischen 1.900 K und 3.400 K.

[0041] Die anderen organischen Brennstoffe 1,3,5-Trichlor-2,4,6-triazin $C_3N_3(Cl)_3$ (11), Tris(acetonitrilamin) $N(CH_2CN)_3$ (13), Kaliumbenzoat $C_6H_5CO_2K$ (14), Dextrose $C_6H_{12}O_6$ (15), Anthracen $C_{14}H_{10}$ (16), Polyoxymethylen $(-CH_2O-)_n$ (17), Bis(cyclopentadienyl)eisen $Fe(C_5H_5)_2$ (18) und Decacyclen $C_{18}H_{36}$ (19) liefern nur Flammentemperaturen von maximal 1.164 K bis 1.689 K. Einzig Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäureanhydrid $C_6H_2(C_2O_3)_2$ (12) liefert eine Flammentemperatur von 2.691 K.

[0042] Mit Ausnahme von Anthracen (16) liefern diese Stoffe auch nur geringe CO-Anteile von 28 - 49%, während der CO-Anteil beim Abbrand der Cyanverbindungen durchweg zwischen 61 und 64% liegt.

[0043] Die hohe Flammentemperatur sowie der hohe CO-Anteil gewährleisten nun eine hohe selektive Emission im Bereich zwischen 3- 5 μm .

[0044] Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Bewertung der spektralen Ausstrahlung ist der Anteil an Wasserstoff und Wasser sowie der Anteil kondensierter Produkte, die zur Kontinuumsstrahlung beitragen. Während der Wasserstoffanteil beim Abbrand der organischen Vergleichsstoffe (11 - 19) zwischen 0 - 47% beträgt, liegt dieser Anteil bei den erfindungsgemäßen Brennstoff-Mischungen (1-10) nur im Bereich von 0 - 15%.

[0045] Weiterhin wirkt der infolge der Cyangruppen-Oxidation gebildete Stickstoff als Flammenexpander, was einer Vergrößerung der strahlende Fläche dient. So beträgt der N_2 -Anteil in den erfindungsgemäßen Brennstoffen zwischen 7 - 28%, während die anderen organische Brennstoffe mit Ausnahme von (11) und (13) überhaupt keinen Stickstoff liefern.

[0046] Schließlich zeichnen sich die erfindungsgemäßen Brennstoffverbindungen auch durch die Abwesenheit primärer kondensierter Reaktionsprodukte aus. So beträgt der Anteil kondensierter Reaktionsprodukte bei den anderen organischen Brennstoffen z.T. bis zu 20%.

[0047] Besonders bevorzugte Ausführungsbeispiele pyrotechnischer Sätze gemäß der vorliegenden Erfindung sind ein Satz aus Tetracyanoethylen und Kaliumperchlorat mit Binder B-14; ein Satz aus Phthalodinitril und Kaliumperchlorat mit Binder B-14; und ein Satz aus Hexacyanobenzol und Kaliumperchlorat mit Binder B-14

Literaturstellen:

[0048]

[1] P. Ase, A. Snelson, "Controlled Infrared Output for IRCM Flares", Proceedings of the 22nd International Pyrotechnics Seminar, Fort Collins, Colorado, 15.-19. Juli 1996, Seiten 711-716.

[2] E. Roth, Y. Plitzko, V. Weiser, W. Eckl, H.. Poth, M. Klemenz, "Emissionsspektren brennender Metalle", Proceedings of the 32nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 3.-6. Juli 2001, Seite 163.

[3] US-Patent Nr. 5,472,533.

[4] A.G. Gaydon, H.G. Wolfhard, "Flames", Chapman and Hall, London, 1979, Seite 197.

[5] <http://webbook.nist.gov/chemistry>.

[6] A.M. Dean, J.W. Bozzelli, "Combustion Chemistry of Nitrogen" in W.C. Gardiner (Ed.) "Gas-Phase Combustion Chemistry", Springer-Verlag, 1999, Seite 266.

Patentansprüche

1. Pyrotechnischer Satz zur Erzeugung von IR-Strahlung,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Brennstoff eine aliphatische, olefinische oder aromatische Cyanverbindung der allgemeinen Formel $C_nH_m(CN)_x$ enthalten ist.

2. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Brennstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phthalsäuredinitril $C_6H_4(CN)_2$, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-tetranitril $C_6H_2(CN)_4$, Benzol-1,2,3,4,5,6-hexacarbonsäure-hexanitril $C_6(CN)_6$, Tetracyanoethylen $(CN)_2C=C(CN)_2$, Poly(kohlenstoffcyanid) $(-C(CN)-)_n$, Pyridin-2,6-dicarbonsäure-dinitril $C_5H_3N(CN)_2$, Pyrazin-2,3-dicarbonsäuredinitril $C_4H_2N_2(CN)_2$, 2,4,6-Tricyanotriazin $C_3N_3(CN)_3$, 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan $C_6H_4(C(CN)_2)_2$ und Dinitrobenzo-dicarbonsäure-dinitril $C_6H_2(NO_2)_2(CN)_2$.
3. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Oxidationsmittel ein anorganisches Oxidationsmittel aus der Gruppe der Perchlorate enthalten ist.
4. Pyrotechnischer Satz nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass das anorganische Oxidationsmittel Lithiumperchlorat oder Kaliumperchlorat ist.
5. Pyrotechnischer Satz nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass 10-40 Gew.-% Brennstoff, 55-85 Gew.-% Oxidationsmittel und 1,5-5 Gew.-% Binder enthalten sind.
6. Pyrotechnischer Satz nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein organischer Binder aus der Gruppe bestehend aus Hexafluorisopren-Vinylidenfluorid-Copolymer und Novolack enthalten ist.

Fig.1

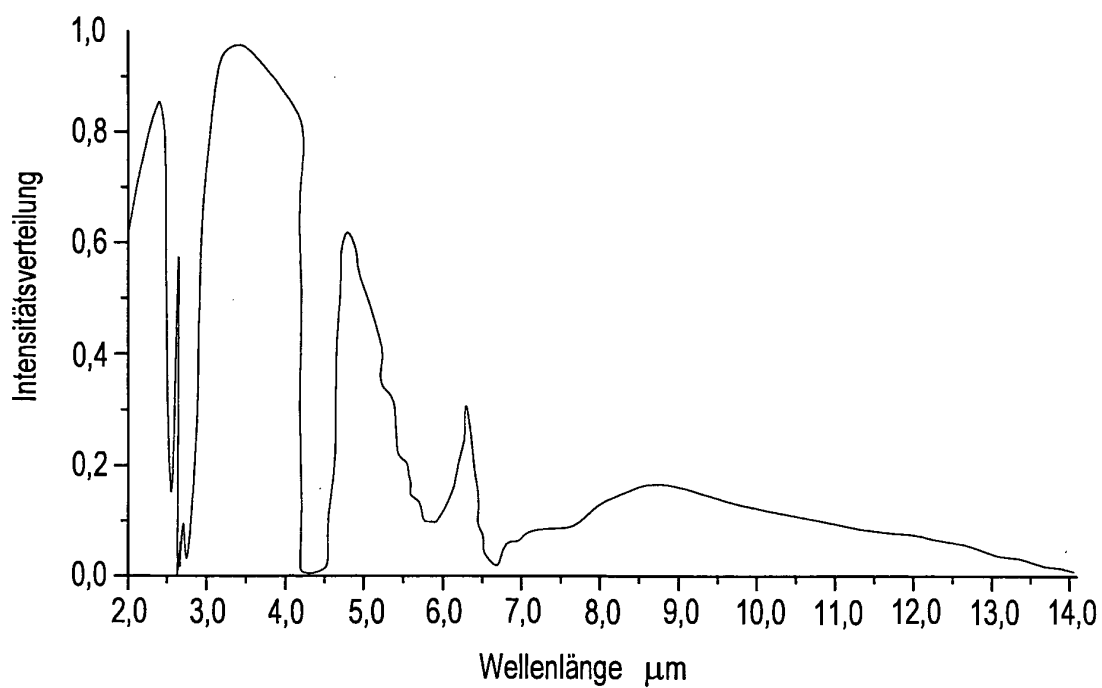


Fig.2

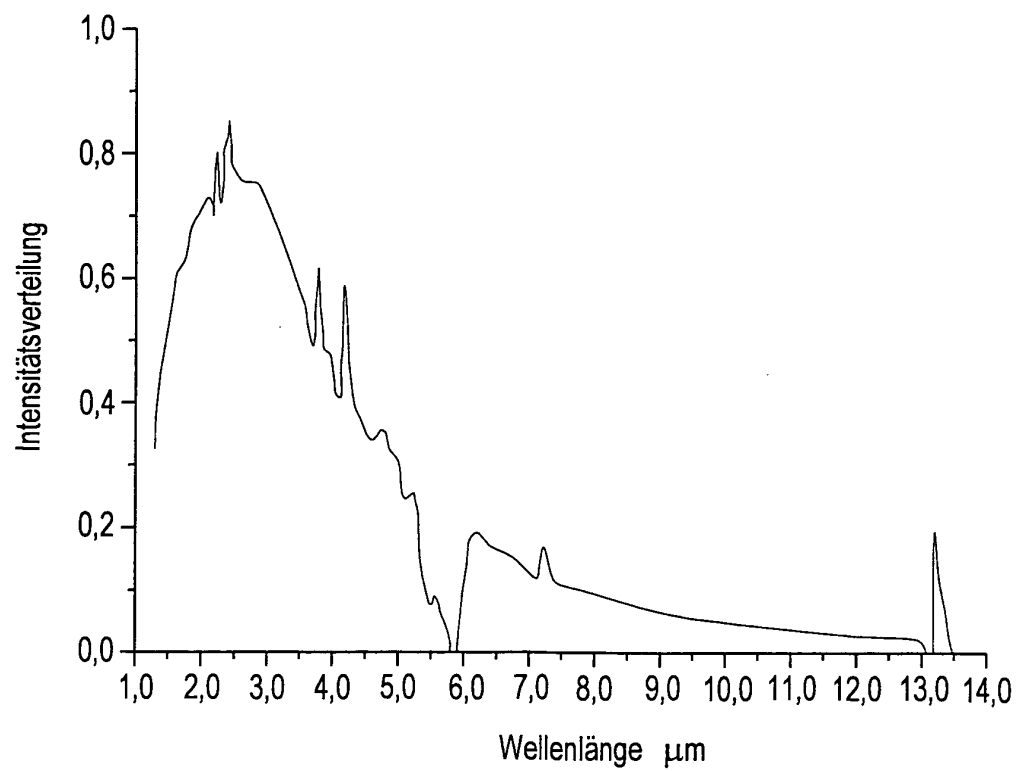


Fig.3

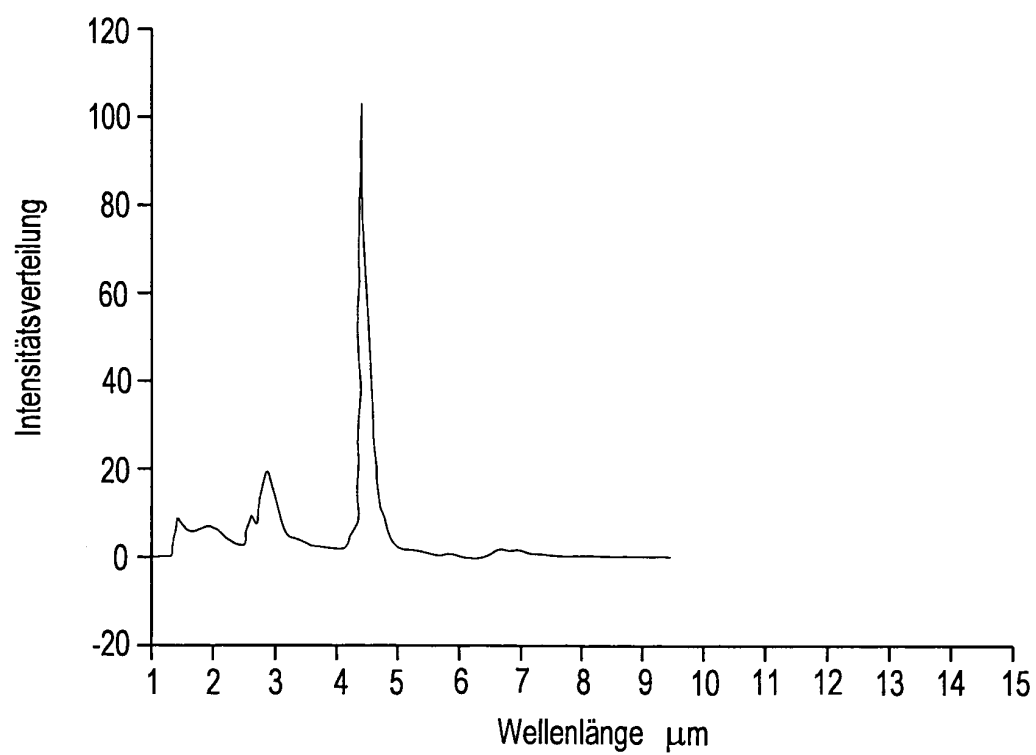
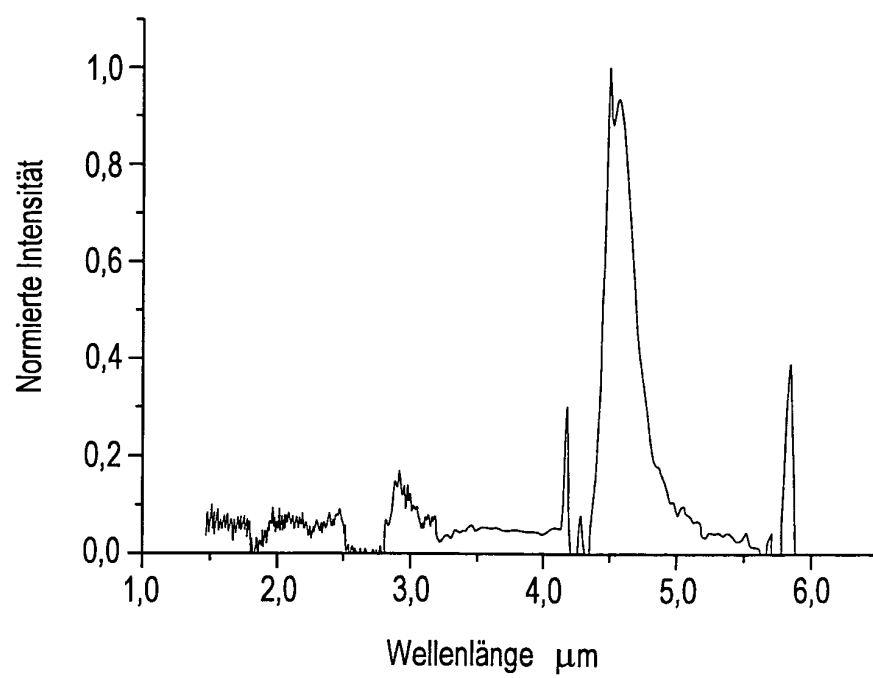


Fig.4



Brennstoff	Formel	Molmasse	F/O	T _r	C _(gr)	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂	KCl(g)	kond.	Σ H ₂ + H ₂ O	Σ CO + CO ₂	C/H	Quelle
1	C ₆ H ₂ (CN) ₄	178,15	0,40	2242	0	64,2	0	5,9	0	12	15,20	0	5,9	64,2	10,88	Erfindung
2	C ₆ H ₄ (CN) ₂	128,13	0,50	1937	0	61,5	0	15,1	0	7,7	14,70	0	15,1	61,5	4,07	
3	C ₂ (CN) ₄	128,13	0,67	2907	0	62,1	0	0	0	21	13,80	0	0	62,1	n.a.	
4	(-C(CN)) _n	38,03	2,00	3407	0	62,9	0	0	0	16	10,20	0	0	62,9	n.a.	
5	C ₃ H ₃ N(CN) ₂	129,12	0,57	2014	0	59,4	0	12,4	0	13	14,20	0	12,4	59,43	4,79	
6	C ₄ H ₂ N ₂ (CN) ₂	130,11	1,00	2291	0	49,7	0	11,8	0	25	11,45	0	11,781	49,665	4,22	
7	C ₃ N ₃ (CN) ₃	156,106	0,67	2938	0	56,4	0	0	0	28	12,78	0	0	56,385	n.a.	
8	C ₆ H ₄ (C(CN) ₂) ₂	204,19	0,33	2272	0	62,8	0	9,84	0	10	14,67	0	9,84	62,757	6,38	
9	C ₆ (CN) ₆	228,18	0,33	2575	0	66,3	0	0	0	17	15,98	0	0	66,291	n.a.	
10	C ₆ H ₂ (NO ₂) ₂ (CN) ₂	218,13	1,00	2252	0	66,4	0	7,87	0	17	7,65	0	7,868	66,366	8,43	
11	C ₃ N ₃ (Cl) ₃	184,41	1,33	1448	0	44,6	0	0	0	22	8,20	0	0	44,644	n.a.	Ase
12	C ₆ H ₂ (C ₂ O ₃) ₂		0,40	2691	0	36,9	35	1	5	0	16,18	0	5,963	72,043	12,08	Posson
13	N(CH ₂ CN) ₃	134,142	0,67	1679	0	48,1	0	24	0	16	11,17	0	23,961	48,106	2,01	Posson
14	C ₆ H ₅ CO ₂ K	160,22	0,54	1164	0	48,9	8,5	18,1	3,9	0	0,00	20,2 ⁽¹⁾	22	57,4	2,61	Callaway
15	C ₆ H ₁₂ O ₆	180,16	0,67	1520	0	27,9	17	17	28	0	9,20	0	44,8	44,9	1,00	Callaway
16	C ₁₄ H ₁₀	178,23	0,29	1587	0	62,8	0	22,4	0	0	13,50	0	22,4	62,8	2,80	Ase
17	(CH ₂ O) _n	30,02	6,67	1313	0	35,7	11	29,9	17	0	2,50	3,3 ⁽²⁾	46,8	46,8	1,00	
18	(C ₃ H ₅) ₂ Fe	186	0,40	1521	0	54,7	0	27,3	0	0	10,91	5,479 ⁽³⁾	27,323	54,749	2,00	Vergleich
19	C ₁₈ H ₃₆	450,54	0,22	1402	0	45,1	0	45	0	0	6,71	1,316	44,973	45,096	1,00	Vergleich
(1) 15,9% KCl _(g) & 4,3% K ₂ CO _{3(g)} (2) 3,3% KCl _(g) (3) 5,479 % Fe _(c)																

Fig.5