



(11) **EP 3 737 657 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

07.02.2024 Bulletin 2024/06

(21) Numéro de dépôt: **18833334.8**

(22) Date de dépôt: **21.12.2018**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C06D 3/00 (2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
C06D 3/00

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/IB2018/060502

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2019/135144 (11.07.2019 Gazette 2019/28)

(54) **UTILISATION D'UN SEL HALOGÉNÉ DE TETRAPHENYL PHOSPHONIUM COMME AGENT FUMIGÈNE ET COMPOSITION PYROTECHNIQUE FUMIGÈNE INCORPORANT UN TEL MATÉRIAU**

VERWENDUNG EINES HALOGENIERTEN SALZES VON TETRAPHENYLPHOSPHONIUM ALS EIN RAUCHERZEUGENDES MITTEL UND RAUCHERZEUGENDE PYROTECHNISCHE ZUSAMMENSETZUNG MIT SOLCH EINEM MATERIAL

USE OF A HALOGENATED SALT OF TETRAPHENYLPHOSPHONIUM AS A SMOKE-PRODUCING AGENT AND SMOKE-PRODUCING PYROTECHNIC COMPOSITION INCORPORATING SUCH MATERIAL

(84) Etats contractants désignés:
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

(30) Priorité: **08.01.2018 BE 201805007**

(43) Date de publication de la demande:
18.11.2020 Bulletin 2020/47

(73) Titulaire: **Mecar, Société Anonyme**
7181 Seneffe (Petit-Roeulx-les-Nivelles) (BE)

(72) Inventeur: **PERROT, Nicolas**
7191 Ecaussinnes (BE)

(74) Mandataire: **Donné, Eddy et al**
Bureau M.F.J. Bockstael nv.
Arenbergstraat 13
2000 Antwerpen (BE)

(56) Documents cités:
WO-A1-2015/132266 FR-A1- 2 560 186
JP-A- H08 217 587

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] Le domaine technique de l'invention est celui des compositions pyrotechniques fumigènes et plus particulièrement des compositions fumigènes pouvant assurer un masquage d'un objectif vis à vis des rayonnements électromagnétiques dans une gamme de longueurs d'ondes donnée.

[0002] On recherche aujourd'hui, des fumigènes pouvant couvrir un large spectre de longueur d'ondes, allant du visible jusqu'à l'infrarouge lointain, soit des longueurs d'onde de 0,7 micromètres à 14 micromètres.

[0003] On connaît par les brevets FR2583037 et FR2560186 des compositions associant un oxydant, un réducteur et un matériau pouvant engendrer des particules de masquage qui est constitué par un composé aromatique chloré. Les particules de masquage engendrées sont pour l'essentiel des particules de carbone dont la granulométrie moyenne est voisine des longueurs d'onde des rayonnements à occulter.

[0004] Ces compositions sont très efficaces du point de vue du masquage, tant pour le spectre visible que pour les domaines infrarouges : gamme de 3 à 5 micromètres et gamme de 8 à 12 micromètres. Elles présentent cependant l'inconvénient de mettre en oeuvre une substance, le naphthalène chloré, qui est aujourd'hui interdite de fabrication et d'emploi par l'Union Européenne.

[0005] Il existe ainsi un besoin de définir, pour la protection des forces terrestres et navales, de nouvelles compositions pyrotechniques de masquage pouvant assurer un masquage dans un domaine spectral large tout en mettant en œuvre des composants peu toxiques.

[0006] On connaît également par le brevet WO2015/132266 une composition fumigène dans laquelle le matériau engendrant des particules de masquage est constitué par un composé polyaromatique substitué par 1 à 3 atomes de brome, tel qu'un dibromonaphtalène ou une dibromoquinoline, et plus particulièrement le 1,4-dibromonaphtalène, la 1,8-dibromoquinoline ou la 4,7- dibromoquinoline.

[0007] Cette composition permet ainsi, en remplaçant le chlore par le brome, de réaliser une composition fumigène ayant sensiblement les performances de celle connue à base de naphthalène chloré tout en ayant une toxicité moindre que cette dernière.

[0008] C'est le but de l'invention que de proposer une nouvelle composition pyrotechnique qui présente une toxicité réduite mais qui a une certaine efficacité de masquage, tant dans le domaine visible qu'infrarouge.

[0009] Ainsi l'invention a pour objet l'utilisation d'au moins un sel halogéné de tetraphenyl phosphonium comme agent fumigène dans une composition pyrotechnique destinée à assurer le masquage d'un objectif vis à vis des rayonnements électromagnétiques dans une gamme de longueurs d'ondes donnée.

[0010] Ces sels halogénés sont disponibles dans le commerce et répertoriés sous les numéros internationaux CAS :

2751 90 8 pour le bromure de tetraphenyl phosphonium ;

2001 45 8 pour le chlorure de tetraphenyl phosphonium ;

2065 67 0 pour le iodure de tetraphenyl phosphonium ;

3587 05 1 pour le fluorure de tetraphenyl phosphonium.

[0011] Ils n'ont à ce jour jamais été utilisés dans des compositions pyrotechniques, qu'elles soient fumigènes ou non.

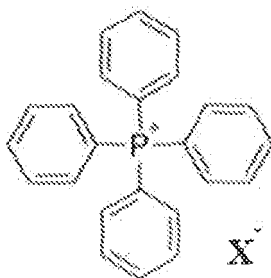
[0012] Ils sont le plus souvent mis en œuvre comme produits précurseurs ou intermédiaires dans la synthèse d'autres composés, en particulier dans le domaine pharmaceutique. Leur structure facilite en effet la précipitation de molécules organiques.

[0013] La demanderesse a découvert que la combustion de ces sels conduisait à la formation principalement d'acide phosphonique et non d'acide phosphorique comme pour la plupart des organophosphorés connus.

[0014] Cet acide phosphonique est bien moins toxique que l'acide phosphorique et il conduit à la réalisation de nuages de masquage à toxicité réduite.

[0015] Par ailleurs cette combustion d'organophosphorés conduit à la réalisation de nuages de masquage ayant une efficacité importante vis-à-vis des rayonnements infrarouges.

[0016] Un sel halogéné de tétraphényl phosphonium a la formule développée suivante dans laquelle X⁻ désigne l'ion halogène (Chlore, Brome, Iode ou fluor).



[0017] Cette molécule comporte quatre cycles aromatiques qui assurent lors de la combustion la production des particules de carbone souhaitées pour le masquage.

[0018] La combustion conduira à la recombinaison des atomes d'halogène avec les autres espèces : carbone ou hydrogène, donnant des halogénures d'hydrogène ou des dérivés carbonés halogénés.

[0019] Le phosphore se recombine sous la forme d'acide phosphonique.

[0020] D'une façon préférée, le sel de tetraphenyl phosphonium mis en oeuvre est le bromure de tetraphenyl phosphonium.

[0021] Ce sel est de coût réduit et, comme le décrit le brevet WO2015/132266, l'utilisation du brome permet d'éviter la formation de chlorure d'hydrogène lors de la combustion, ce qui réduit, la toxicité des fumées.

[0022] Il serait aussi possible de mettre en oeuvre les autres sels halogénés qui assureront des performances de masquage comparables. On préférera cependant le bromure de tetraphenyl phosphonium ou le iodure de tetraphenyl phosphonium pour réduire la toxicité du nuage engendré.

[0023] L'invention a également pour objet une composition pyrotechnique fumigène destinée à assurer le masquage d'un objectif vis à vis des rayonnements électromagnétiques dans une gamme de longueurs d'ondes donnée et comprenant au moins un matériau énergétique, tel qu'un couple oxydo-réducteur, ainsi qu'au moins un agent fumigène générateur de particules de masquage, composition caractérisée en ce qu'elle comprend comme agent fumigène au moins un sel halogéné de tetraphenyl phosphonium.

[0024] Un matériau énergétique est un matériau ou une composition qui peut être initiée et qui fournit une énergie suffisante pour brûler l'agent fumigène et provoquer ainsi l'émission des particules de masquage, essentiellement des particules de carbone. La combustion sera conduite avec un régime suffisant pour éviter l'extinction de la masse fumigène.

[0025] Comme matériau énergétique on pourra mettre en oeuvre un couple oxydo réducteur, par exemple un couple associant, comme réducteur une poudre métallique, et comme oxydant un polymère fluoré possédant dans sa structure moléculaire un pourcentage en fluor supérieur à 60%.

[0026] Le réducteur pourra être choisi parmi les corps suivants : aluminium, zirconium, magnésium, titane, siliciure de calcium, bore.

[0027] L'oxydant pourra être choisi parmi les corps suivants : di-polymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène (par exemple le produit commercialisé par la société 3M sous la marque Dyneon FC2230), polytetra-fluoroéthylène, tétrafluoroéthylène ou leur mélange.

[0028] Selon un mode particulier de réalisation, la composition pourra comprendre : au moins un composé organo chloré dans une proportion inférieure à 10% en masse. Ce composé chloré permet de plaquer davantage la fumée engendrée au sol.

[0029] En effet, le chlore va se combiner lors de la combustion aux espèces carbonées du nuage, formant des molécules de masse molaire relativement importante, cette recombinaison aura un effet mécanique d'alourdissement du nuage.

[0030] Il a pour avantage d'augmenter la durée du masquage en extérieur pour une masse de composition donnée en évitant une dispersion trop rapide de la fumée.

[0031] Ce composé chloré sera ajouté en faible proportion pour que la toxicité du nuage ne soit pas augmentée de façon excessive. On choisira un corps incorporant un grand nombre d'atomes de chlore (taux de chloration supérieur à 60%) pour que, malgré la masse réduite, la recombinaison du chlore ait un effet notable.

[0032] On pourra par exemple mettre en oeuvre le composé commercialisé sous la marque Dechlorane plus par la société américaine Oxychem. Ce composé est un polyhétéroaromatique utilisé comme retardateur de flamme bien connu et il est répertorié sous le numéro CAS 13560-89-9. Il comporte dans sa structure moléculaire 12 atomes de chlore.

[0033] Plus précisément, la composition de masquage selon l'invention pourra associer :

- de 10 à 40% en masse de matériau énergétique et de préférence 20% à 30%,
- de 90% à 60% en masse d'agent fumigène et de préférence 60% à 70%,
- de 0% à 10% en masse d'agent chloré et de préférence 0 à 7%,
- de 0% à 8% en masse de liant et de préférence 0 à 5%.

[0034] Le liant permet d'améliorer la tenue mécanique du bloc de composition qui sera par exemple mis en oeuvre par compression.

[0035] Le liant pourra être constitué par au moins une résine de type époxy ajoutée dans une proportion d'environ 5% de la masse globale du bloc (pour un bloc de 100 grammes, 5 grammes de liant sont ajoutés).

5 **[0036]** Dans tous les cas la mise en oeuvre par compression se fera avec un taux de compression relativement important (17 Méga Pascals pour un diamètre de 125 mm par exemple).

[0037] Pour plus de clarté, quelques exemples de compositions selon l'invention et de leurs utilisation sont décrits ci-après à titre illustratif et non restrictif, référence étant faite aux dessins annexés dans lesquels :

- 10 - La figure 1 est une courbe montrant l'évolution au cours du temps du coefficient de camouflage Cm pour une composition selon l'exemple 2 donné ci-après;
 - La figure 2 montre l'évolution au cours du temps du coefficient de camouflage Cm pour une composition selon l'exemple 3 donné ci-après;
 - La figure 3 montre l'évolution au cours du temps du coefficient de camouflage Cm pour une composition selon
 15 l'exemple 4 donné ci-après.

[0038] La demanderesse a réalisé un certain nombre de compositions conformes à l'invention (proportions des constituants données par rapport à la masse totale de la composition) et a procédé à l'évaluation de leurs performances de masquage.

20

Exemple 1

[0039]

- 25 12% en masse de poudre de magnésium,
 18% en masse de di-polymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène,
 63% en masse de sel de tetraphenyl phosphonium,
 7% en masse d'agent chloré.

30 **[0040]** Cette composition est mise sous la forme d'un bloc sans liant. Le bloc est réalisé par compression avec le taux de compression précisé précédemment (17 Méga Pascals pour un diamètre de 125 mm). Un tel taux de compression suffit à assurer la cohésion du bloc.

Exemple 2

35

[0041]

- 12% en masse de poudre de magnésium,
 12% en masse de di-polymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène,
 40 69% en masse de sel de tetraphenyl phosphonium,
 7% en masse d'agent chloré,
 5% en masse de résine époxy.

Exemple 3

45

[0042]

- 15% en masse de poudre de magnésium,
 15% en masse de di-polymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène,
 50 69% en masse de sel de tetraphenyl phosphonium,
 5% en masse de résine époxy.

Exemple 4

55

[0043]

- 15% en masse de poudre de magnésium,
 15% en masse de di-polymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène,

62% en masse de sel de tetraphenyl phosphonium,
7% en masse d'agent chloré,
5% en masse de résine époxy.

- 5 **[0044]** Pour chaque composition on a réalisé un bloc fumigène d'environ 800 grammes.
[0045] Ce bloc a été positionné dans un tunnel optronique à une distance de 6 mètres de la ligne de mesure optique.
[0046] La combustion du bloc se fait à la façon d'une « cigarette ». C'est-à-dire que l'initiation est réalisée au niveau de la surface supérieure libre du bloc qui se consume progressivement de sa surface supérieure à sa surface inférieure (surface d'appui).
- 10 **[0047]** On a déplacé le nuage de fumée engendré à l'aide d'un ventilateur à une vitesse contrôlée de 3m/s de façon à le faire passer devant les moyens de mesures.
[0048] Les moyens de mesure comprennent :
- une source chaude qui présente une température régulée autour de 160°C ;
- 15 - une source froide (constituée par la paroi en acier du tunnel optronique) ;
- une caméra thermique observant en bande 3 (fenêtre spectrale de 8 à 12um).

[0049] Le masquage est évalué en comparant l'effet du passage de la fumée devant les sources thermiques (froide et chaude) sur la température vue par la caméra thermique.

20 **[0050]** Pour chaque pot testé, les coefficients de camouflage C_m (en pourcentage) sont calculés en appliquant la formule suivante :

$$C_m(t) = 100 \times \left(1 - \frac{(Nb(t) - Nn(t))}{(Nb' - Nn')} \right)$$

- 25 **[0051]** Formule dans laquelle :
- 30 - $Nb(t)$ et Nb' sont les niveaux numériques mesurés par la caméra au niveau de la source chaude, en présence de la fumée ($Nb(t)$) et en l'absence de fumée (Nb') ;
- $Nn(t)$ et Nn' sont les niveaux numériques mesurés par la caméra au niveau de la source froide, en présence de la fumée ($Nn(t)$) et en l'absence de fumée (Nn').

35 **[0052]** Comme précisé précédemment, les figures annexées montrent l'évolution au cours du temps en abscisse du coefficient de camouflage C_m en ordonnée pour différents exemples de composition.

[0053] La figure 1 correspond à la composition selon l'exemple 2, la figure 2 correspond à la composition selon l'exemple 3 et la figure 3 correspond à la composition selon l'exemple 4.

40 **[0054]** On remarque en considérant toutes les figures que les compositions de masquage selon l'invention permettent d'obtenir un coefficient de camouflage supérieur à 45% pendant une durée d'au moins 90 secondes ce qui est particulièrement avantageux.

[0055] Par ailleurs, les performances de masquage sont très similaires pour les différentes compositions, ce qui dénote une certaine stabilité du fonctionnement même avec quelques % d'écarts de formulation.

45 **[0056]** On remarque également que la mise en place du rideau de fumée est rapide. Elle est comprise entre 3 secondes et 10 secondes.

[0057] On a pu remarquer par ailleurs, dans le cadre d'autres essais, que la vitesse de combustion est fonction du taux de magnésium. Ainsi, la vitesse de combustion augmente lorsque le taux de magnésium augmente. Par exemple, un taux de magnésium de 15% procurera une durée de combustion du bloc de près de 52 secondes tandis qu'un taux de magnésium de 12% procurera un temps de combustion de 88 secondes.

50 **[0058]** Ceci n'est pas particulièrement visible sur les figures qui montrent les résultats d'essais en tunnel de tir.

[0059] On a pu observer par ailleurs que l'ajout de Dechlorane permettait d'augmenter la durée du masquage lors d'une combustion en extérieur.

[0060] Il est évident que l'invention n'est nullement limitée aux exemples décrits ci-avant mais que de nombreuses modifications peuvent être apportées à la composition pyrotechnique fumigène et son utilisation décrites ci-avant sans sortir du cadre de l'invention telle que définie dans les revendications suivantes.

55

Revendications

- 5 1. - Utilisation d'au moins un sel halogéné de tetraphenyl phosphonium comme agent fumigène dans une composition pyrotechnique destinée à assurer le masquage d'un objectif vis à vis des rayonnements électromagnétiques dans une gamme de longueurs d'ondes donnée.
2. - Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le sel halogéné de tetraphenyl phosphonium mis en œuvre est le bromure de tetraphenyl phosphonium.
- 10 3. - Composition pyrotechnique fumigène destinée à assurer le masquage d'un objectif vis à vis des rayonnements électromagnétiques dans une gamme de longueurs d'ondes donnée et comprenant au moins un matériau énergétique, tel qu'un couple oxydo-réducteur, ainsi qu'au moins un agent fumigène générateur de particules de masquage, composition **caractérisée en ce qu'elle** comprend comme agent fumigène au moins un sel halogéné de tetraphenyl phosphonium.
- 15 4. - Composition selon la revendication 3, **caractérisée en ce qu'elle** comprend comme agent fumigène du bromure ou du iodure de tetraphenyl phosphonium.
- 20 5. - Composition selon la revendication 4, **caractérisée en ce qu'elle** comprend comme matériau énergétique un couple oxydo réducteur associant, comme réducteur une poudre métallique, et comme oxydant un polymère fluoré.
- 25 6. - Composition selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** le polymère fluoré est un polymère fluoré possédant dans sa structure moléculaire un pourcentage en fluor supérieur à 60%.
- 30 7. - Composition selon la revendication 5 ou 6, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins un réducteur choisi parmi les corps suivants : magnésium, aluminium, zirconium, titane, siliciure de calcium, bore.
8. - Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins un oxydant choisi parmi les corps suivants : di-polymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoro-propylène, poly-tetra-fluoroéthylène, tétrafluoro-éthylène ou leurs mélanges.
- 35 9. - Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins un composé chloré dans une proportion inférieure à 10% en masse.
10. - Composition selon la revendication 9, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins un composé organo chloré avec un taux de chloration supérieur à 60%.
- 40 11. - Composition selon une des revendications 3 à 10, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :
 - 10% à 40% en masse de matériau énergétique et de préférence 20% à 30%,
 - 90% à 60% en masse d'agent fumigène et de préférence 60% à 70%,
 - 0% à 10% en masse d'agent chloré et de préférence 0 à 7%,
 - 0% à 8% en masse de liant et de préférence 0 à 5%.
- 45 12. - Composition selon la revendication 11, **caractérisée en ce que** le liant est constitué par au moins une résine de type époxy ajoutée dans une proportion d'environ 5% de la masse globale du bloc.
13. - Composition selon la revendication 11, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :
 - 50 - 12% en masse de poudre de magnésium,
 - 18% en masse de di-polymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène,
 - 63% en masse de sel de tetraphenyl phosphonium,
 - 7% en masse d'agent chloré.
- 55 14. - Composition selon la revendication 11, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :
 - 12% en masse de poudre de magnésium,
 - 12% en masse de di-polymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène,

- 69% en masse de sel de tetraphenyl phosphonium,
- 7% en masse d'agent chloré,
- 5% en masse de résine époxy.

15. - Composition selon la revendication 11, **caractérisée en ce qu'elle comprend** :

- 15% en masse de poudre de magnésium,
- 15% en masse de di-polymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène,
- 69% en masse de sel de tetraphenyl phosphonium,
- 5% en masse de résine époxy.

16. - Composition selon la revendication 11, **caractérisée en ce qu'elle comprend** :

- 15% en masse de poudre de magnésium,
- 15% en masse de di-polymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène,
- 62% en masse de sel de tetraphenyl phosphonium,
- 7% en masse d'agent chloré,
- 5% en masse de résine époxy.

Patentansprüche

1. Verwendung von mindestens einem halogenierten Tetraphenylphosphoniumsalz in einer pyrotechnischen Zusammensetzung als Nebelmittel zur Tarnung eines Ziels gegen elektromagnetische Strahlung in einem bestimmten Wellenlängenbereich.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das eingesetzte halogenierte Tetraphenylphosphoniumsalz tetraphenylphosphoniumbromid ist.
3. Raucherzeugende pyrotechnische Zusammensetzung, die dazu bestimmt ist, die Tarnung eines Ziels gegen elektromagnetische Strahlungen in einem bestimmten Wellenlängenbereich zu gewährleisten, und die aus mindestens einem energetischen Material, wie einem Redox-Paar, sowie mindestens einem Nebelmittel, das Tarnpartikel erzeugt, besteht, wobei die Zusammensetzung **dadurch gekennzeichnet ist, dass** sie als Nebelmittel mindestens ein halogeniertes Tetraphenylphosphoniumsalz enthält.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Nebelmittel Tetraphenylphosphoniumbromid oder -jodid enthält.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als energetisches Material ein Redox-Paar umfasst, das als Reduktionsmittel ein Metallpulver und als Oxidationsmittel ein Fluorpolymer verbindet.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fluorpolymer ein Fluorpolymer ist, das in seiner Molekularstruktur einen Fluoranteil von mehr als 60 % aufweist.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mindestens ein Reduktionsmittel enthält, das aus den folgenden Stoffen gewählt wurde: Magnesium, Aluminium, Zirkonium, Titan, Kalziumsilizid, Bor.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mindestens ein Oxidationsmittel enthält, das aus den folgenden Stoffen gewählt wurde: Dipolymer von Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen, Polytetrafluorethylen, Tetrafluorethylen oder deren Mischungen.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mindestens eine Chlorverbindung mit einem Massenanteil von weniger als 10 % enthält.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie mindestens eine chlororganische Verbindung mit einem Chlorierungsgrad von über 60 % enthält.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie

EP 3 737 657 B1

- einen Massenanteil von 10 bis 40 %, und vorzugsweise von 20 bis 30 %, energetischem Material,
- einen Massenanteil von 90 bis 60 %, und vorzugsweise 60 bis 70 %, Nebelmittel,
- einen Massenanteil von 0 bis 10 %, und vorzugsweise 0 bis 7 % eines chlorhaltigen Stoffs,
- einen Massenanteil von 0 bis 8 %, und vorzugsweise 0 bis 5 %, Bindemittel enthält.

5 12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindemittel aus mindestens einem Harz vom Typ Epoxid besteht, das in einem Anteil von etwa 5 % der Gesamtmasse des Blocks zugegeben wird.

10 13. - Zusammensetzung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie

- einen Massenanteil von 12 % Magnesiumpulver,
- einen Massenanteil von 18 % Dipolymer von Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen,
- einen Massenanteil von 63 % Tetraphenylphosphoniumsalz,
- einen Massenanteil von 7 % eines chlorhaltigen Stoffs enthält.

15 14. Zusammensetzung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie

- einen Massenanteil von 12 % Magnesiumpulver,
- einen Massenanteil von 12 % Dipolymer von Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen,
- einen Massenanteil von 69 % Tetraphenylphosphoniumsalz,
- einen Massenanteil von 7 % eines chlorhaltigen Stoffs,
- einen Massenanteil von 5 % Epoxidharz enthält.

20 25 15. Zusammensetzung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie

- einen Massenanteil von 15 % Magnesiumpulver,
- einen Massenanteil von 15 % Dipolymer von Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen,
- einen Massenanteil von 69 % Tetraphenylphosphoniumsalz,
- einen Massenanteil von 5 % Epoxidharz enthält.

30 16. Zusammensetzung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie

- einen Massenanteil von 15 % Magnesiumpulver,
- einen Massenanteil von 15 % Dipolymer von Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen,
- einen Massenanteil von 62 % Tetraphenylphosphoniumsalz,
- einen Massenanteil von 7 % eines chlorhaltigen Stoffs,
- einen Massenanteil von 5 % Epoxidharz enthält.

40 Claims

1. Use of at least one tetraphenylphosphonium halogenated salt as smoke-producing agent in a pyrotechnic composition for masking a target relating to electromagnetic radiation in a given wavelengths range.

45 2. Use according to claim 1, **characterised in that** the tetraphenylphosphonium halogenated salt used is tetraphenylphosphonium bromide.

3. Smoke-producing pyrotechnic composition for masking a target relating to electromagnetic radiation in a given wavelengths range and comprising at least one energetic material, such as a redox couple, and also at least one smoke-producing generating masking particle agent, said composition being **characterised in that** it comprises at least one tetraphenylphosphonium halogenated salt as smoke-producing agent.

4. Composition according to claim 3, **characterised in that** it comprises bromide or iodide tetraphenylphosphonium as smoke-producing agent.

5. Composition according to claim 4, **characterised in that** it comprises a redox couple which combines, by way of reducing agent, a metal powder, and by way of oxidant, a fluorinated polymer as energetic material.

6. Composition according to claim 5, **characterised in that** the fluorinated polymer is a fluorinated polymer having a fluorine percentage greater than 60% in its molecular structure.
- 5 7. Composition according to claim 5 or 6, **characterised in that** it comprises at least one reducing agent chosen from the following substances or compounds: magnesium, aluminium, zirconium, titanium, calcium silicide, boron.
8. Composition according to any one of the claims 5 to 7, **characterised in that** it comprises at least one oxidant chosen from the following substances or compounds: di-polymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene, polytetrafluoroethylene, tetrafluoroethylene or mixtures thereof.
10
9. Composition according to any one of the claims 5 to 8, **characterised in that** it comprises at least one chlorine compound in a proportion of less than 10% by weight.
- 15 10. Composition according to claim 9, **characterised in that** it comprises at least one organochlorine compound with a chlorine level greater than 60%.
11. Composition according to one of the claims 3 to 10, **characterised in that** it comprises:
20
 - 10% to 40% by weight of energetic material and preferably 20% to 30%,
 - 90% to 60% by weight of smoke-producing agent and preferably 60% to 70%,
 - 0% to 10% by weight of chlorine agent and preferably 0 to 7%,
 - 0% to 8% by weight of binding agent and preferably 0 to 5%.
- 25 12. Composition according to claim 11, **characterised in that** said binding agent consists of at least an epoxy resin added in a proportion of about 5% of the overall mass of the block.
13. Composition according to claim 11, **characterised in that** it comprises:
30
 - 12% by weight of magnesium powder,
 - 18% by weight of di-polymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene,
 - 63% by weight of tetraphenylphosphonium salt,
 - 7% by weight of chlorine agent.
- 35 14. Composition according to claim 11, **characterised in that** it comprises:
40
 - 12% by weight of magnesium powder,
 - 12% by weight of di-polymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene,
 - 69% by weight of tetraphenylphosphonium salt,
 - 7% by weight of chlorine agent,
 - 5% by weight of epoxy resin.
- 45 15. Composition according to claim 11, **characterised in that** it comprises:
50
 - 15% by weight of magnesium powder,
 - 15% by weight of di-polymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene,
 - 69% by weight of tetraphenylphosphonium salt,
 - 5% by weight of epoxy resin.
- 55 16. Composition according to claim 11, **characterised in that** it comprises:
50
 - 15% by weight of magnesium powder,
 - 15% by weight of di-polymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene,
 - 62% by weight of tetraphenylphosphonium salt,
 - 7% by weight of chlorine agent,
 - 5% by weight of epoxy resin.

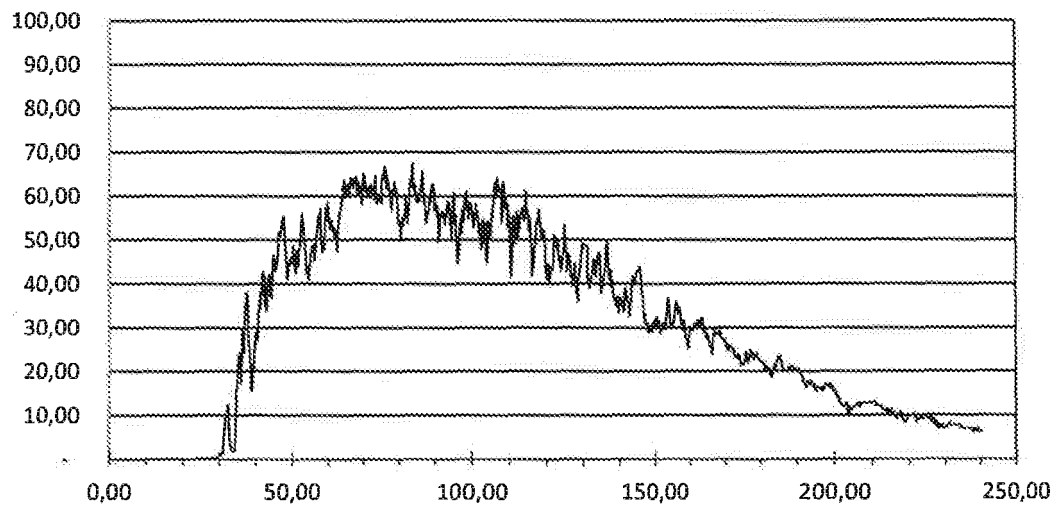


Figure 1

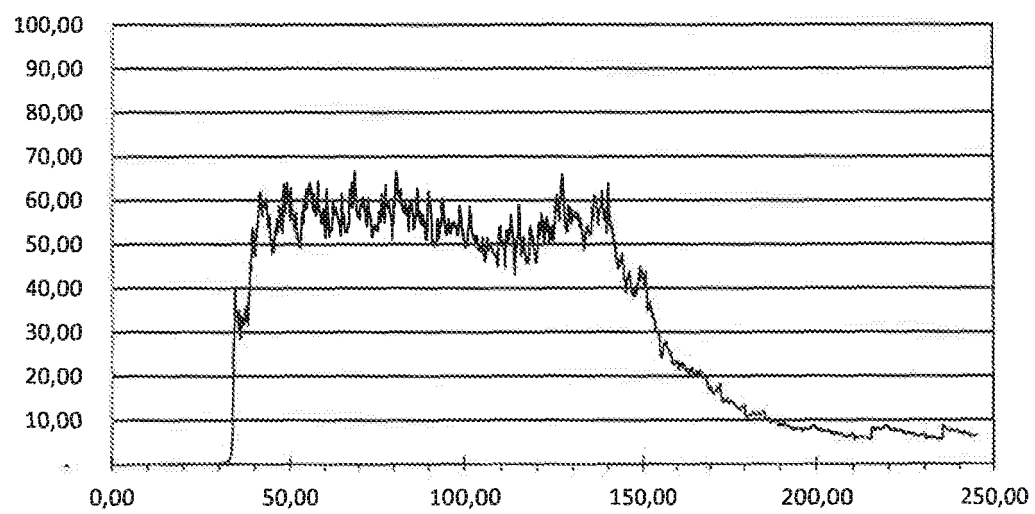


Figure 2

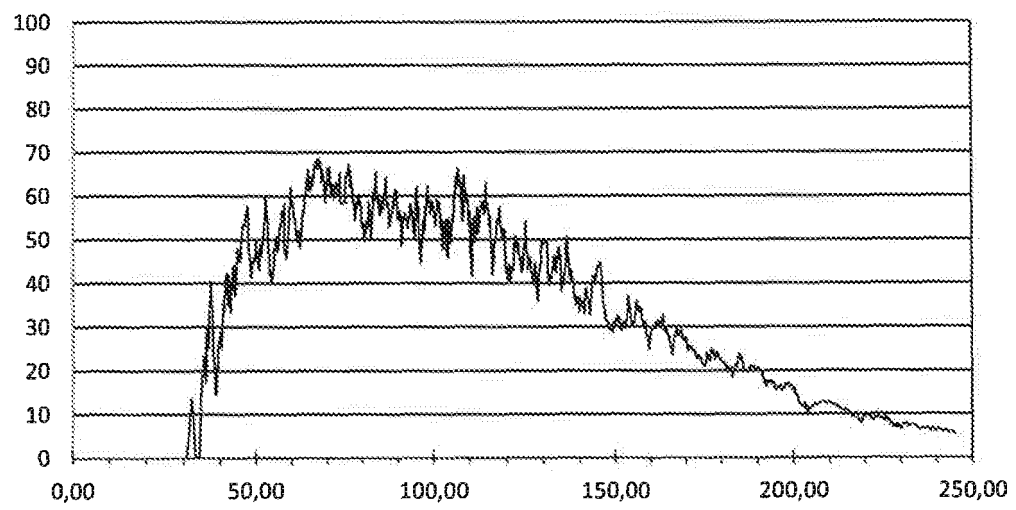


Figure 3

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2583037 [0003]
- FR 2560186 [0003]
- WO 2015132266 A [0006] [0021]

Littérature non-brevet citée dans la description

- CHEMICAL ABSTRACTS, 13560-89-9 [0032]