

Warszawa, 25 stycznia 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Instytutu Patentowego

C 06 B 19/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

78 c 19/06

Nr 25740.

Kl. ~~78 c, 14.~~

„Nitrokémia” Ipartelepék Részvénytársaság
(Budapeszt, Węgry).

Sposób stabilizowania skrobi nitrowanej.

Zgłoszono 10 czerwca 1936 r.

Udzielono 9 listopada 1937 r.

Pierwszeństwo: 22 maja 1936 r. (Węgry).

Skrobia nitrowana wytworzona przez nitrowanie skrobi wymaga stabilizowania. Znane są sposoby stabilizowania skrobi nitrowanej polegające na tym, iż skrobię nitrowaną po oddzieleniu od niej kwasu nitrującego przemywa się wodą zimną lub ciepłą. Proponowano również gotować skrobię nitrowaną w wodzie. Przy obróbce skrobi nitrowanej wodą dodaje się do wody środków słabo alkalicznych. Znany jest również sposób stabilizowania skrobi nitrowanej przez gotowania jej w alkoholu.

Stabilizowanie nitroskrobi polega na usuwaniu z niej łatwo rozkładających się związków np. estru kwasu siarkowego. Znane są również sposoby, według których dodaje się do stabilizowanej skrobi nitro-

wanej tak zwanych stabilizatorów. Jako stabilizatory stosuje się np. nieznaczne ilości (1 — 2%) dwufenyloaminy, pirydyny lub pochodnych karbamidu, np. symetrycznego dwufenylometrylokarbamidu.

Pod pojęciem stabilizatorów rozumie się związki wiążące kwaśne produkty rozkładu skrobi nitrowanej, jak również związki, które usuwają działanie katalizatorów wspomagających rozkład. Stabilizatory muszą pozostać w produkcie ostatecznym, aby mogły wywierać swe działanie. Stabilizatory te jednak stabilizują skrobię nitrowaną nie całkowicie, gdyż opóźniają one tylko tworzenie się związków szkodliwych wskutek rozkładu, nie usuwając przyczyny rozkładu.

Sposób według wynalazku ma na celu uwolnienie możliwie jak najdokładniej skrobi nitrowanej od związków nietrwałych (niestałych), łatwo rozkładających się, i w ten sposób umożliwić wytwarzanie skrobi nitrowanej bardzo dobrze stabilizowanej.

Według wynalazku niniejszego cel ten osiąga się w ten sposób, że uwolnioną od kwasu nitrującego skrobię nitrowaną obrabia się wodą najlepiej ciepłą, zawierającą nierozpuszczalne lub tylko w nieznacznym stopniu rozpuszczalne w wodzie środki żelatynujące. Środki te w dalszym ciągu opisu są nazywane środkami stabilizującymi. Przez stosowanie tych środków stabilizujących można znacznie skrócić zabieg stabilizacji i otrzymać bardzo dobrą stabilizowaną skrobię nitrowaną.

Jako środki stabilizujące można stosować dwufenyloaminę, pochodne karbamidowe, np. asymetryczne dwufenylokarbamiidy, symetryczne dwumetylofenylokarbamiidy, nitroglicerynę, nitroglikol, aromatyczne materiały wybuchowe, np. nitrobenzen, dwunitrobenzen, estry i t. d. Między środkami stabilizującymi znajdują się również takie, które jednocześnie stanowią stabilizatory. Tego rodzaju ciałami są np. dwufenyloamina i wspomniane pochodne karbamidu. Przeciwnie, estry organiczne kwasu azotowego lub nitrozwiązki, np. nitrogliceryna, nitroglikol, aromatyczne materiały wybuchowe, które same przez się nie są stabilizatorami, można stosować z dobrym skutkiem według wynalazku, jako środki stabilizujące.

Podobnie jak nitrocelulozy również i skrobi nitrowanej, jako prochu strzelniczego lub materiału wybuchowego, nie stosuje się w stanie czystym, lecz dodaje się do niej rozmaitych innych ciał dobieranych zależnie od celu, do jakiego stosuje się nitroskrobię. Podobnie jak w nitrocelulozie również i nitrowanej skrobi, bez względu na zawartość w niej azotu, reguluje się w

niej za pomocą tych dodatków rozmaite właściwości, jak np. wrażliwość na uderzenie, energię prochu strzelniczego, właściwości balistyczne, zdolność jej prasowania i t. d. Tego rodzaju dodatki np. w prochach strzelniczych, wytwarzanych bez użycia rozpuszczalników, stanowią nitrogliceryna, nitroglikol, aromatyczne nitrozwiązki, np. dwunitrotoluen, rozmaite estry, np. ester etylowy kwasu ftalowego, oleje mineralne, parafina lub stearyna, poza tym stabilizatory i t. d. Związki te podczas przeróbki skrobi nitrowanej stosuje się również przy wykonywaniu sposobu według wynalazku niniejszego, przy czym środki stabilizujące dobiera się tak, aby w miarę możliwości pozostawały one w produkcie gotowym.

W razie stosowania środków stabilizujących mogących pozostawać w skrobi nitrowanej dodaje się do wody dość znaczne ilości tych środków w stosunku do skrobi nitrowanej, np. 10 — 30%, a zwykle dodaje się nieznaczące ilości np. 1 — 10% tych środków.

Przykład. Skrobię nitrowaną uwalnia się od kwasu nitrującego i miesza z wodą, po czym do zawiesiny wodnej wprowadza się energicznie mieszając 15% (w stosunku do skrobi nitrowanej) dokładnie rozdzielonej nitrogliceryny, najlepiej w postaci wodnej emulsji. Wodę podgrzewa się i temperaturę jej utrzymuje się na poziomie mniej więcej 60°C, przy czym masę miesza się stale. Dokładnie rozdzielony środek żelatynujący jest pochłaniany przez skrobię nitrowaną równomiernie. Rozpoczyna się przy tym proces stabilizacji, co można rozpoznać po tym, że środek dodawany z początku obojętny staje się kwaśny. Obróbkę nitroskrobi ciepłą wodą przeprowadza się, póki w masie znajdują się wolne kwasy. Skoro przestaną się odszczepiać związki o odczynie kwaśnym, wówczas skrobię nitrowaną nasyconą środkiem żelatynującym przemycza się wodą do odczynu obojętne-

go, po czym przemytą skrobię nitrowaną miesza się ponownie z ciepłą wodą i traktuje nią w temperaturze np. 80°C dopóty, aż pobrana próbka wykaże pożądaną stabilizację. Przy tym drugim traktowaniu wodą można stosować również środki słaboalkaliczne.

Pod koniec mieszania z wodą dodaje się niezbędnych dodatków, używanych przy wytwarzaniu prochu strzelniczego lub materiału wybuchowego, np. środków flegmatyzujących i stabilizatorów, i przerobioną w ten sposób skrobię nitrowaną przemywa się czystą wodą, którą usuwa się np. przez odsączanie.

Przy próbie produktu ostatecznego, dokonanej sposobem Bergmann-Junk-Mayrhofer'a, wykryto, że skrobia nitrowana o zawartości 12,5 — 13,2% azotu, odpowiadająca materiałom wybuchowym, zawierającym nitroglicerynę, w temperaturze 130°C w ciągu dwóch godzin zużywa 0,3 — 0,7 cm³ n/10 roztworu tiosiarczanu na 1 gram produktu gotowego, która to wartość stabilizacyjna odpowiada zawierającym nitroglicerynę produktom nitrocelulozowym o podobnej zawartości azotu.

Stabilizację za pomocą środków żelatynujących można łączyć ze stabilizacją alkoholową. W tym przypadku dobrze jest stosować mniej środka stabilizującego (żelatynującego).

Sposób ten można z korzyścią stosować wówczas, gdy pożądané jest wytworzenie produktu, pozbawionego nitrogliceryny i podobnych estrów kwasu azotowego, względnie nitrozwiązków, i gdy jest pożądané, aby użyte w dużych ilościach, nie współdziałające przy wybuchu środki stabilizujące, nie obniżały energii materiału wybuchowego lub prochu strzelniczego.

Stabilizację nitroskrobi można przeprowadzać również dodając do ciepłej wody np. 1 — 2% dwufenyloaminy. Najpierw nitroskrobię obrabia się wodą, najlepiej w środowisku kwaśnym, po czym po przemy-

ciu wodą, w celu dalszej stabilizacji, obrobioną wstępnie skrobię nitrowaną obrabia się alkoholem; obróbkę tę przeprowadza się na gorąco, np. w temperaturze 80°C stosując najlepiej alkohol etylowy o stężeniu 50 — 90%. Przy stabilizacji nitroskrobi o nieznacznej zawartości azotu stosuje się z korzyścią alkohol o mniejszym stężeniu, przy stabilizacji zaś nitroskrobi o wyższej zawartości azotu — alkohol o większym stężeniu. Przy traktowaniu alkoholem roztwór winien zachowywać odczyn obojętny lub słabo kwaśny. Do zobojętniania stosuje się najlepiej węglan sodowy lub amonowy.

Skoro skrobia nitrowana osiągnie żądany stopień stabilizacji, wówczas alkohol oddestylowuje się i po przemyciu wodą skrobię nitrowaną uwalnia się od wody.

Obrobiona w ten sposób i flegmatyzowana w sposób znany skrobia nitrowana może znaleźć zastosowanie jako materiał wybuchowy do ładowania pocisków.

Materiał wybuchowy, wytworzony ze skrobi nitrowanej sposobem wyżej opisanym, przy próbie Bergmann-Junk-Mayrhofer'owskiej, która jest opisana w „Zeitschrift für gesammte Schiess- und Sprengstoffwesen“ 1934, zeszyt lipcowy przez J. V. Meerscheidt-Hüllesen'a, wykazał zużycie w ciągu 5 godzin w temperaturze 130° na 1 gram około 0,5 cm³ n/10 roztworu tiosiarczanu, co odpowiada dobrej stabilizacji prochu strzelniczego z nitrocelulozy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób stabilizowania skrobi nitrowanej, po oddzieleniu z niej kwasu nitrującego przez obróbkę wodną, znamieny tym, że do wody obrabiającej dodaje się środka żelatynującego, nie rozpuszczalnego albo rozpuszczalnego bardzo słabo w wodzie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tym, że jako środek stabilizujący sto-
suje się aromatyczny nitrozwiązek.

3. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tym, że jako środek stabilizujący stosu-
je się estrę kwasu azotowego.

4. Sposób według zastrz. 3, znamien-
ny tym, że jako środek stabilizujący sto-
suje się nitroglicerynę.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, zna-
mienny tym, że do wody zawierającej skro-
bię nitrowaną dodaje się środka żelatynu-
jącego miało rozdzielonego najlepiej w
postaci wodnej emulsji.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, przy

stabilizowaniu skrobi nitrowanej początko-
wo wodą, a następnie alkoholem, znamien-
nym tym, że do obróbki stosuje się 50 —
90%-owy alkohol etylowy.

7. Sposób według zastrz. 1, znamien-
ny tym, że po obróbce skrobi nitrowanej
środkiem żelatynującym przemywa się ją
ponownie wodą.

„Nitrokémia”

Ipartelepek

Részvénytársaság.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.