

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2008-655

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C06B 25/26 (2006.01)

C08L 1/18 (2006.01)

D21H 13/06 (2006.01)

C08B 5/02 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **23.10.2008**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **05.05.2010**
(Věstník č. 18/2010)

(71) Přihlašovatel:

Explosia a.s., Pardubice, CZ
Univerzita Pardubice, Pardubice - Polabiny, CZ

(72) Původce:

Držka Vratislav Ing., Pardubice, CZ
Milichovský Miloslav Prof. Ing. DrSc., Pardubice-
Polabiny, CZ
Lehký Ladislav Doc. Ing. CSc., Pardubice, CZ
Češek Břetislav Ing. CSc., Krmov, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář, Ing.
Dobroslav Musil, Cejl 38, Brno, 60200

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Spalitelná masa v listové či tvarované podobě
na bázi nitrocelulózy a buničiny a způsob její
výroby**

(57) Anotace:

Řešení se týká spalitelné masy v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny obsahující 0,001 až 3 % hmotn. papírenského klíždla. Řešení se také týká způsobu výroby spalitelné masy v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny ze suspenze obsahující buničinu, nitrocelulózu, plniva, pojiva a další pomocné látky, při které se do 0,1 až 10 %-ní suspenze obsahující buničinu, nitrocelulózu, plniva, pojiva a další pomocné látky při pH 4-9 vnese 0,001 až 3 % hmotn. papírenského klíždla a případně i fixativum, načež se z této suspenze zhotoví tvarovaná spalitelná masa, která se odvodní a usuší.

Spalitelná masa v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny a způsob její výroby

Oblast techniky

- 5 Vynález se týká spalitelné masy v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny.

Vynález se také týká způsobu výroby spalitelné masy v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny ze suspenze obsahující buničinu, nitrocelulózu, plniva, pojiva a další pomocné látky.

10

Dosavadní stav techniky

Spalitelné masy v listové či tvarované podobě jsou vysoce energetické hnací produkty s řízeným hořením, které však k hoření nepotřebují kyslík ani vzduch. Hlavní složkou zajišťující toto bezkyslíkové hoření je obvykle nitrocelulóza.

- 15 Kromě toho však též obsahují buničinu jako vláknitou složku na bázi celulózy dodávající spalitelné masě potřebné mechanické a pevnostní vlastnosti, dále plniva a další pomocné látky jako pojiva apod. Smyslem spalitelných mas zejména tvarovaných je funkce obalová, spočívající v izolaci a ochraně dalších komponent. Spalitelné hmoty na vláknité celulózové bázi jsou tvořeny mikropórovitými stěnami
- 20 umožňujícími permeaci okolních plynů včetně vodních par, tj. „dýchání“ substancí, které obalují a chrání. Je přitom žádoucí, aby tyto páry pokud možno v tomto mikropórovitém prostředí spalitelných mas nekondenzovaly a tím neměnily jejich vlastnosti.

- Jak nitrocelulóza, tak i buničina jsou složky hydrofilní povahy. Hydrofilie je
- 25 jedním z hlavních nedostatků stávajících spalitelných mas a projevuje se zvýšenou citlivostí na působení vody v kapalně i parní podobě. Vláknité složky spalitelné masy jsou jak hygroscopické, tak i hygroskopické. Spalitelné masy tak snadno přijímají vodu, která se do jejich nitra dostává penetrací v kapalně podobě či

kondenzací vniklých vodných par. Vniklá voda pak způsobuje narušení vazebného systému spalitelných mas, který se projeví ve změně jejich tvaru, kroucení apod., ale hlavně ve zhoršení jejich užitných vlastností včetně poklesu vlastností mechanických. Navlhání je navíc citlivé na změny teploty zejména při přechodu
5 z teplého do studeného prostředí. O tomto chování pak rozhoduje jak struktura mikropórovité hmoty spalitelné masy, tak i molekulárně-povrchové chování jejich pórů. Souhrnně označujeme tyto vlastnosti jako hypermolekulární.

Mechanické a další užité vlastnosti tvarovaných spalitelných mas určují hypermolekulární a mechanické vlastnosti jejich stěn. Samozřejmě mechanické
10 vlastnosti celkových výrobků jsou určeny též jejich konstrukcí, zejména užitím takových opatření jako je zesílení nejvíce namáhaných stěn, změna úhlu stěny ve směru působící síly apod.

Na mechanické a hypermolekulární vlastnosti stěn tvarovaných spalitelných mas má vliv složení a vlastnosti papíroviny, vlastnosti použitých vláknitých a
15 nevláknitých surovin. Největší vliv na mechanické vlastnosti má však vlhkost. Mechanické vlastnosti stěn jsou určeny jejich vratným chováním při namáhání – ta je určena tuhostí, křivostí (převrácená hodnota poloměru křivosti v oblasti vratných deformací), křivostí její hraniční vratné deformace oblastí nevratných plastických deformací, ale zejména mezním stavem, kdy dojde ke zborcení stěny (drobivost
20 stěny). Vlhkost pak všechny tyto stavy (elastický, přechodný tj. plastický a mezní) významně snižuje.

Obsah vlhkosti ve spalitelné mase má také značný vliv na její pyrostatické a vnitrobalistické vlastnosti. Z důvodů přítomnosti vody ve spalitelné mase dochází ke zhoršení těchto vlastností, včetně zhoršení reprodukovatelnosti hoření
25 v nábojové komoře. Negativní vliv na finální vlastnosti spalitelných mas má rovněž opakované navlhání a sušení. Cyklus uvedených dějů charakterizuje sorpční izoterma ve tvaru hysterezní smyčky. Důsledkem je změna molekulárního systému, který má negativní vliv na hoření spalitelných mas.

Z výše uvedeného vyplývá, že hlavním nedostatkem dosavadního stavu

techniky jsou nekontrolovatelné navlhání a citlivost spalitelných mas na vodu spojené se změnami vlastností spalitelných mas.

Cílem vynálezu je odstranit nebo alespoň minimalizovat nevýhody dosavadního stavu techniky.

5

Podstata vynálezu

Cíle vynálezu je dosaženo spalitelnou masou v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje 0,001 až 3 % hmot. papírenského klíždla.

- 10 Podstata způsobu výroby spalitelné masy v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny spočívá v tom, že do 0,1 – 10%-ní suspenze obsahující buničinu, nitrocelulózu, plniva, pojiva a další pomocné látky se při pH 4-9 vnese 0,001 až 3 % hmot. papírenského klíždla a případně i fixativum, načež se z této suspenze zhotoví tvarovaná spalitelná masa, která se odvodní a usuší.
- 15 Spalitelná masa podle vynálezu se vyznačuje zlepšenou odolností vůči působení vody v podobě vodní páry i kapaliny, což má pozitivní vliv zejména na časovou stálost pyrostatických a vnitrobalistických vlastností spalitelné masy.

Příklady provedení vynálezu

- 20 Vynález bude popsán na několika příkladech přípravy spalitelné masy v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny. Podstatou vynálezu, a to jak spalitelných mas, tak způsobu jejich přípravy, je dosažení řízené odolnosti vůči působení vody v parní i kapalně podobě, a to částečnou či úplnou hydrofobizací vláknitých povrchů buničiny a nitrocelulózy. Této řízené odolnosti se
- 25 podle vynálezu dosahuje přidavkem povrchově aktivních látek do hmoty vláknité suspenze, případně i přidání fixativa, načež proběhne odvodnění, odlisování a usušení hmoty vláknité suspenze.

Jako povrchově aktivní látky je možno použít látky na bázi pryskyřičných

kyselin typu kyseliny abietové apod., zejména pak jejich zesílené podoby či AKD (alkyl keten dimer) a ASA (alkenyl sukcin anhydrid). Tyto povrchově aktivní látky jsou také známé jako tzv. papírenská klíždla.

- Případně přidané fixativum zajišťuje pevné zafixování povrchově aktivních
- 5 látek na povrchu vláken buničiny a nitrocelulózy spojené s vhodnou orientací hydrofobních terpenických či alkylových skupin do volného prostoru či nano-prostoru kolem těchto vláken. Fixativum může být na bázi sloučenin hliníku a škrobů, a je dávkováno do suspenze spalitelné hmoty po nebo před nebo
- 10 současně s přidáním/vnesením papírenského klíždla. Fixativum může být také tvořeno kombinací dávky fixativa na bázi sloučenin hliníku a/nebo kombinací se škroby, zejména s kationaktivními škroby.

Jako povrchově aktivní látky, resp. papírenská klíždla, je možno použít:

- pryskyřičná klíždla ve formě 30 – 50%-ní disperze na bázi terpenických kyselin typu kyseliny abietové, získávaná frakcionací surového tálového oleje

15 odpadajícího při výrobě sulfátových buničin z jehličnanů nebo zmýdelněním přírodní nejčastěji borovicové kalafuny, a která jsou dále obvykle zesilována inkorporováním dalších karboxylových skupin do jejich molekul Diels-Alderovou adicí

- AKD (C14 – C18 alkyl keten dimer), tj. klíždla ve formě 14 – 15%-ní vodné

20 disperze aktivní složky společně s fixativem (kationaktivní škrob) a dalšími pomocnými látkami (retenční prostředek na bázi PAAE, tj. poly-amid-amin-epichlorhydrinové pryskyřice)

- ASA (C15 – C21 alkenyl sukcin anhydrid), tj. klíždla, která se z důvodu nízké stability ASA připravují přímo u uživatele ve formě 0,5 – 1,0%-ní disperze

25 dispergace ASA obvykle v 0,5%-ním kationaktivním škrobu případně v přítomnosti dalších pomocných látek (např. PAAE).

Dávkování povrchově aktivních látek, resp. papírenských klíždil, se většinou pohybuje podle požadovaného tzv. stupně zaklížení, tj. odolnosti vůči vnikání vody, spalitelné masy v rozmezí 0,1 – 2,0% aktivní složky v případě

pryskyřičných klíždí a 0,1 – 0,5% aktivní složky v případě syntetických klíždí typu AKD nebo ASA.

Způsob přípravy spalitelné masy v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny spočívá v tom, že se při výrobě aplikuje do 0,1 – 10%-ní suspenze obsahující rozvlákněnou případně umletou buničinu, nitrocelulózu, 5 plniva, pojiva a další pomocné látky při pH 4-9 aplikuje papírenské klíždlo v množství 0,001 - 3% hmot. celkové spalitelné hmoty a takto upravená vláknitá fáze se odvodní nasáváním pomocí vhodně tvarované sítové jednotky, odlisuje a usuší. V případě potřeby se při výrobě po přidání klíždla přidá ještě fixativum, 10 přičemž velikost dávky fixativa i způsob jeho dávkování jsou stejné jako při klížení papíru.

V následujícím textu budou uvedeny konkrétní příklady provedení vynálezu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1, ze které je také patrný významný vliv vynálezu, tj. aplikace papírenských klíždí na nasákavost vody a navlhavost 15 spalitelných mas. Při aplikaci klíždla se s jeho rostoucí dávkou snižuje nasákavost vody spalitelnou masou, zpomaluje rychlost navlhání spalitelné masy, snižuje rovnovážná vlhkost spalitelné hmoty za srovnatelných podmínek. Uvedená skutečnost je způsobena zhoršující se adhezí stěn mikropórů spalitelné hmoty vůči vodě v závislosti na aplikaci klíždla a velikosti jeho dávky.

20

Příklad provedení č. 1 (porovnávací provedení bez aplikace vynálezu, tj. bez aplikace papírenských klíždí)

1%-ní vláknitá suspenze obsahující 62 % hmot. nitrocelulózy, 26% hmot. nebělené pouze rozvlákněné sulfátové buničiny, 12 % hmot. pojiva a stabilizátor 25 hoření se intenzivně promíchá a pomocí nasávací tvarované sítové jednotky se zhotoví tvarovaná spalitelná hmota při pH = 7,2. Takto předtvarovaná hmota se za zvýšeného tlaku odvodní a následně se přenesse do speciálně zabezpečené sušárny, kde se usuší na výslednou sušinu 97,5 – 98,4%. Z takto připravené spalitelné masy byla vyrobena tělíska o rozměrech cca 3 x 3 cm, u kterých byla

sledována nasákavost a navlhavost. Nasákavost byla stanovena tak, že byla připravena nádoba s vodou teploty cca 20 °C. Zvážená tělíska byla ponořena do hloubky 20 cm a ponechána za těchto podmínek ve vodě po dobu 10 minut. Po uplynutí určené doby byla tělíska vyjmuta z vody, otřena do sucha a opět zvážena.

- 5 Z přírůstku hmotnosti byla vypočtena nasákavost podle vzorce:

$$N_s = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \cdot 100$$

kde: Ns nasákavost [%]

M₁ hmotnost po expozici [g]

10 M₂ hmotnost sušiny [g].

Navlhavost byla sledována tak, že v atmosféře o relativní vlhkosti 90,4% a teplotě 22±1 °C byl sledován relativní přírůstek hmoty spalitelné masy. Kinetika navlhání byla vyhodnocena a získány tyto parametry:

- 15 - počáteční rychlost navlhání v_{ho} (den⁻¹)
 - rovnovážný přírůstek vlhkosti spalitelné masy y_r (%)
 - adhezni napětí stěn mikropórů spalitelné masy vzhledem k vodě σ_T (mN/m), přičemž platí, že čím vyšší hodnota adhezniho napětí tím snadněji voda smáčí stěny mikropórů a naopak.

- 20 Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Příklad provedení č. 2

- Do 1%-ní vláknité suspenze obsahující 62 % hmot. nitrocelulózy, 26% hmot. nebělené pouze rozvlákněné sulfátové buničiny, 12 % hmot. pojiva a stabilizátoru
 25 hoření se za intenzivního míchání a při pH=7,2 vnese 0,4 % hmot. aktivní složky

pryskyřičného klíždla s fixativem obchodní značky Sacocel KN-12 (fy Krems Chemie). Z této suspenze se pomocí nasávací tvarované síťové jednotky zhotoví tvarovaná spalitelná hmota při $\text{pH} = 6,9$. Takto předtvarovaná hmota se za zvýšeného tlaku odvodní a následně se přenese do speciálně zabezpečené sušárny, kde se usuší na výslednou sušinu 97,5 – 98,4%. Z takto připravené spalitelné masy pak byla vyrobena tělíska o rozměrech cca 3 x 3 cm, u kterých byla sledována nasákavost a navlhavost.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

10 Příklad provedení č. 3

Do 1%-ní vláknité suspenze obsahující 62% hmot. nitrocelulózy, 26% hmot. nebělené pouze rozvlákněné sulfátové buničiny, 12 % hmot. pojiva a stabilizátoru hoření se za intenzivního míchání a při $\text{pH}=7,2$ vnese 1,2 % hmot. aktivní složky pryskyřičného klíždla s fixativem obchodní značky Sacocel KN-12. Z této suspenze se pomocí nasávací tvarované síťové jednotky zhotoví tvarovaná spalitelná hmota při $\text{pH} = 6,9$. Takto předtvarovaná hmota se za zvýšeného tlaku odvodní a následně se přenese do speciálně zabezpečené sušárny, kde se usuší na výslednou sušinu 97,5 – 98,4%. Z takto vyrobené spalitelné masy byla připravena tělíska o rozměrech cca 3 x 3 cm, u kterých byla sledována nasákavost a navlhavost.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad provedení č. 4

Do 1%-ní vláknité suspenze obsahující 62 % hmot. nitrocelulózy, 26% hmot. nebělené pouze rozvlákněné sulfátové buničiny, 12 % hmot. pojiva a stabilizátoru hoření se za intenzivního míchání a při $\text{pH}=7,2$ vnese 0,1 % hmot. aktivní složky syntetického klíždla AKD se škrobovým fixativem obchodní značky Aquapel 210 D (fy Hercules). Z této suspenze se pomocí nasávací tvarované síťové jednotky

- zhotoví tvarovaná spalitelná hmota při $\text{pH} = 7,2$. Takto předtvarovaná hmota se za zvýšeného tlaku odvodní a následně se přenese do speciálně zabezpečené sušárny, kde se usuší na výslednou sušinu 97,5 – 98,4%. Z takto vyrobené spalitelné masy pak byla zhotovena tělíska o rozměrech cca 3 x 3 cm, u kterých
- 5 byla sledována nasákavost a navlhavost.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad provedení č. 5

- Do 1%-ní vláknité suspenze skládající se ze 62 % hmot. nitrocelulózy, 26% hmot. nebělené pouze rozvlákněné sulfátové buničiny, 12 % hmot. pojiva a
- 10 stabilizátoru hoření se za intenzivního míchání a při $\text{pH}=7,2$ vnese 0,1 % hmot. aktivní složky syntetického klíždla ASA se škrobovým fixativem. Toto klíždlo bylo připraveno dispergací 0,5% ASA (olefinová frakce C15 – C20) olejovité konzistence v 1,0%-ním roztoku kationaktivního škrobu. Z této suspenze, jejíž pH
- 15 bylo následně upraveno přidavkem 0,5% síranu hlinitého (počítáno na a.s. vláknité hmoty) se potom pomocí nasávací tvarované síťové jednotky zhotoví tvarovaná spalitelná hmota při $\text{pH} = 6,5$. Takto předtvarovaná hmota se za zvýšeného tlaku odvodní a následně se přenese do speciálně zabezpečené sušárny, kde se usuší na výslednou sušinu 97,5 – 98,4%. Z takto vyrobené spalitelné masy byla
- 20 zhotovena tělíska o rozměrech cca 3 x 3 cm, u kterých byla sledována nasákavost a navlhavost.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Vlastnosti spalitelné masy

Vzorek dle příkladu	Dávka křižidla [%]	Nasákavost [%]	Rychlost navlhání v_{ho} (den ⁻¹)	Rovnovážná vlhkost, přírůstek y_r (%)	Adhezni napětí σ_T (mN/m)
1	0	19,88	3,51	5,38	2,02
2	1	6,12	3,49	5,23	1,35
3	3	1,92	3,49	5,19	1,01
4	0,1	2,0	3,48	5,21	1,02
5	0,1	1,91	3,47	5,17	1,00

Patentové nároky

1. Spalitelná masa v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny, **vyznačující se tím, že** obsahuje 0,001 až 3 % hmot. papírenského
5 klíždla.

2. Spalitelná masa podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** dále obsahuje fixativum.

3. Spalitelná masa podle kteréhokoli z nároků 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** papírenským klíždlem je 30 – 50%-ní disperze na bázi terpenických kyselin
10 typu kyseliny abietové, získávaná frakcionací surového tálového oleje odpadajícího při výrobě sulfátových buničin z jehličnanů nebo zmydlením přírodní nejčastěji borovicové kalafuny, případně je klíždlo zesílené inkorporováním dalších karboxylových skupin do jejich molekul Diels-Alderovou adicí.

4. Spalitelná masa podle kteréhokoli z nároků 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** papírenským klíždlem je AKD (C14 – C18 alkyl keten dimer) ve formě 14 –
15 15%-ní vodné disperze aktivní složky společně s fixativem a pomocnými látkami.

5. Spalitelná masa podle kteréhokoli z nároků 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** papírenským klíždlem je ASA (C15 – C21 alkenyl sukcin anhydrid) ve formě 0,5 –
– 1,0%-ní disperze dispergace ASA v 0,5%-ním kationaktivním škrobu a případně
20 v přítomnosti pomocných látek.

6. Spalitelná masa podle nároku 2, **vyznačující se tím, že** fixativem je látka na bázi sloučenin hliníku a škrobů.

7. Spalitelná masa podle nároku 6, **vyznačující se tím, že** fixativem je kationaktivní škrob.

8. Způsob výroby spalitelné masy v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny ze suspenze obsahující buničinu, nitrocelulózu, plniva, pojiva a další pomocné látky, **vyznačující se tím**, že do 0,1 – 10%-ní suspenze obsahující buničinu, nitrocelulózu, plniva, pojiva a další pomocné látky se při pH 4-
5 9 vnese 0,001 až 3 % hmot. papírenského klíždla, načež se z této suspenze zhotoví tvarovaná spalitelná masa, která se odvodní a usuší.

9. Způsob podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že papírenským klíždlem je pryskyřičné klíždlo případně zesílené v rozpustné, dispersní či pastovité podobě.

10 10. Způsob podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že papírenským klíždlem je syntetické papírenské klíždlo na bázi AKD (alkyl keten dimerů).

11. Způsob podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že papírenským klíždlem je syntetické papírenské klíždlo na bázi ASA (alkenyl sukcinanhydridu).

12. Způsob podle kteréhokoli z nároků 8 až 11, **vyznačující se tím**, že do suspenze se vnese fixativum na bázi sloučenin hliníku a škrobů, přičemž velikost
15 dávky fixativa i způsob jeho dávkování jsou stejné jako při klížení papíru.

13. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že fixativum se do suspenze vnese současně s papírenským klíždlem.

14. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že fixativum se do suspenze vnese po vnesení papírenského klíždla.