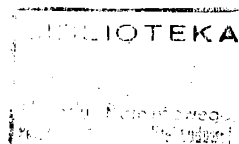


Warszawa, 27 maja 1938 r. 2

URZĄD PATENTOWY



F42b 3/04



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

78e, 21

Nr 26354.

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Kl. 78 e, 5.

78e, 21

Nabój rozsadzający.

Patent dodatkowy do patentu Nr 22771.

Zgłoszono 20 sierpnia 1936 r.

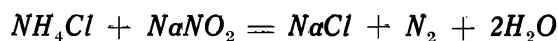
Udzielono 24 marca 1938 r.

Najdłuższy czas trwania patentu do 3 lutego 1951 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy nabojów o ładunkach rozkładających się z wydzielaniem gazów, które to naboje są używane w zamkniętych naczyniach wytrzymujących pewne z góry określone znaczne ciśnienie; naboje według wynalazku zawierają mieszaniny azotynu potasowca i soli amonowej, które ulegają podtrzymującemu się samorzutnie rozkładowi z wydzielaniem gazu, nawet jeżeli proces ten został zapoczątkowany w pewnym miejscu pod zwykłym ciśnieniem, i które wywierają działanie wydmuchujące względnie rozdmuchujące, jeżeli zostały zapalone w omówionym wyżej naczyniu. Urządzenia wydmuchujące, w których mieszaniny takie znajdują zastosowanie,

są opisane w patentach polskich nr 22 771 i 23 801; według ostatnio wymienionego patentu masy takie można stosować łącznie z innymi ciałami, mogącymi przy ogrzewaniu rozkładać się egzotermicznie z wydzielaniem gazów:

Wspomniane mieszaniny azotynu potasowca i soli amonowej rozkładają się, po zapoczątkowaniu procesu, z wydzielaniem azotu i pary wodnej według równania następującego:



Mieszaniny azotynu potasowca i soli amonowych same przez się nie są trwałe; z bie-

giem czasu zachodzi w nich powolna reakcja z wydzielaniem azotu nawet w zwykłych temperaturach, tak iż ilość gazu, którą można otrzymać z pewnej określonej ilości mieszaniny, stopniowo się zmniejsza. Podczas rozkładu wydziela się woda; jeżeli przy tym zbierze się dostateczna ilość wody, to mieszanina staje się nieczułą w stosunku do zwykłych środków, stosowanych do wzbudzania jej, t. j. zapoczątkowywania procesu rozkładu. Temperatura, w której mieszaninę się przechowuje, może jednak wpłynąć w znacznym stopniu na rzeczywisty przebieg zmian, które zachodzą podczas przechowywania.

Według patentu nr 22 771 zaleca się dodawanie substancji alkalicznych, np. węglanu sodu lub węglanu amonu, jako stabilizatorów lub utrwalczy mieszaniny azotynu potasowca z solą amonu. Węglan sodu, aczkolwiek jest nielotny i skłonny tworzyć w stanie bezwodnym trwałe wodorotlenek, zabezpiecza mieszaninę przed rozkładem jedynie w ograniczonym stopniu; jeżeli go się przy tym wprowadzi do mieszaniny, to wydziela się para o zapachu amoniaku. Wywiązywanie się tej pary można przypisać podwójnej wymianie pomiędzy chlorem amonu a węglanem sodu. Podczas tej podwójnej wymiany wszystka woda, związana poprzednio w bezwodnym węglanie amonu jako woda krystalizacyjna, zostaje uwolniona. Węglan amonu utrwala mieszaninę zadowalająco, póki jest w niej obecny, posiada on jednak skłonność do znikania przez wyparowywanie i dyfuzję. We wspomnianym wyżej patencie nr 22 771 proponuje się też, aby oprócz wprowadzania do mieszaniny węglanu sodu lub węglanu amonu wprowadzać dodatkowo pewną ilość węglanu amonu, mającą za zadanie zapobieganie stratom przez ulatnianie się.

Według wynalazku niniejszego urządzenie do wydmuchiwania zawierające ładunek azotynu potasowca oraz soli amonowej, jak to opisano w patencie nr 22 771, zawie-

ra jako stabilizator powyższego ładunku pewną ilość trudno rozpuszczalnego związku nieorganicznego, reagującego z solą amonu jedynie bardzo powoli. Związek ten może mieć charakter zasadowy; może nim być np. tlenek wapniowca lub innego metalu grupy drugiej, np. magnezu lub cynku, lub też może to być sól jednego z takich metali ze słabym kwasem, np. z kwasem węglowym; może on też być związkiem jednego z takich metali, wchodzącym w reakcję z parą wodną, np. węglikiem metalu. Na ogół korzystniej jest stosować substancje, zawierające związki odwadniające, np. tlenek wapnia lub węglík wapnia.

Wodorotlenek wapnia reaguje stosunkowo szybko z solami amonowymi w obecności wilgoci i nie nadaje się przeto do celów wynalazku; jednakże przy zastosowaniu wapna niegaszonego lub węglika wapnia nie jest rzeczą konieczną, aby cały materiał był zupełnie wolny od wodorotlenku wapnia, aczkolwiek poprawa trwałości zależy jednak głównie od obecności tlenku lub węglika wapnia. Na ogół biorąc do celów wynalazku nadają się tlenki, węglany lub węgliki wapniowców lub tlenki, wodorotlenki, węglany i zasadowe węglany magnezu i cynku. Przy przechowywaniu w zwykłych temperaturach lepiej jest stosować tlenek magnezu; przy przechowywaniu w wyższych temperaturach korzystniej jest jednak stosować utrwalczy (stabilizator), posiadający wyraźne działanie odwadniające w danej temperaturze, np. węglík wapnia. Należy pamiętać o tym, że stabilizatory (utrwalcze) według wynalazku niniejszego nie przeszkadzają rozkładowi mieszanin w temperaturach wyższych, w których mają one właśnie ulegać temu rozkładowi, jakkolwiek mogą wywierać pewien wpływ na wysokość temperatury, w której rozkład ten jest możliwy.

Przy zastosowaniu wynalazku w praktyce wielkość dodatku utrwalczącego może być bardzo mała; na ogół nigdy nie zacho-

dzi potrzeba przekraczania 5%, obliczonych w odniesieniu do wagi mieszaniny azotynu potasowca i soli amonowej; przeważnie jednak pożądane jest stosować utrwalacz w ilości większej, niż 0,5%. Najwygodniej jest zmieszać utrwalacz najpierw z azotynem potasowca w postaci proszku, zanim wprowadzi się sól amonową; można go też jednak dodawać podczas mieszania tych dwóch ciał lub po ich zmieszaniu. W razie potrzeby można zastosować inny stabilizator. Niektóre stabilizatory, zwłaszcza zaś te, które mają konsystencję lekkich proszków, jak np. tlenek magnezu i węglan wapnia, wywierają po zmieszaniu ich z mieszaniną zasadniczą również ten korzystny wpływ, iż materiał nabiera skłonności do przybierania postaci ziarnistej, co ułatwia ładowanie go. Przy zastosowaniu takich materiałów nie należy przeto poddawać mieszaniny silnym działaniom mechanicznym, jak np. mieleniu, gdyż mogłoby to zburzyć ich ziarnistą budowę.

Zdolność działania stabilizującego może być określana kilkoma sposobami. Tak np.

można mierzyć stratę na wadze, doznawaną przez badane próbki po przechowywaniu ich w różnych temperaturach. Można też poddawać niewielkie ilości mieszaniny działaniu temperatur wyższych, niż temperatura przechowywania, ale niższych, niż temperatura, w której zaczyna się natychmiastowy rozkład substancji, przy czym obserwuje się czas, po którego upływie mieszanina zaczyna wydzielać gazy. Liczby otrzymywane podczas sprawdzania przechowywalności mogą jednak zależeć w dość znacznym stopniu od takich czynników, jak wilgotność względna powietrza, rodzaj naczynia oraz sposób wystawiania ładunku na działanie powietrza.

Liczby, podane w następujących poniżej tabelach i przedstawiające skuteczność działania poszczególnych utrwalaczy (stabilizatorów), otrzymane zostały przy zachowaniu warunków analogicznych, o ile chodzi o liczby, zawarte w tej samej tabeli; w odniesieniu zaś do danych, zawartych w tabelach różnych, warunki te były jednak nie koniecznie podobne.

T A B E L A 1.

Stabilizator (Utrwalacz)	Strata wagi po przechowywaniu	
	w temperaturze zwykłej	w temperaturze 35°C
1% tlenku magnezu	żadna po 289 dniach	1,7% po 84 dniach 5% " 135 "
1,5% " "	" " 197 "	—
2% " "	" " 289 "	2% " 130 " 5,3% " 200 "
2% zasadowego węglanu magnezu	0,1% po 270 dniach	5,6% " 36 "
1% tlenku magnezu	żadna po 270 "	1,2% " 64 "
1% zasadowego węglanu magnezu		7,0% " 155 "
2% węglanu baru	0,1% po 333 "	5,6% po 70 "
1% zasadowego węglanu magnezu		
2% węglanu wapnia	0,14% po 336 "	—

W próbkach, o których jest mowa w tej tabeli, azotyn sodu i chlorek amonu były najpierw osobno suszone w temperaturze

60 — 70°C, po czym zostały zmieszane ze sobą w temperaturze pokojowej w stosunku stechiometrycznym, przy czym azotyn sodu

był uprzednio mieszany w ciągu krótkiego czasu z utrwalaczem, po czym dodano chlorku amonu i dokładnie przemieszano. Gotową mieszaninę umieszczono w nabo-
jach po 200 gramów, naboje zaś zanurzano w wosku. Nawoskowane naboje przechowywano w temperaturze zwykłej oraz w

temperaturze wyższej, wynoszącej 35°C. Wyraz „żadna” w tabeli oznacza, że strata wagi była mniejsza niż błąd doświadczalny. Liczba odpowiadająca 2%-owemu dodatkowi węglanu sodu i temperaturze zwykłej oznacza, że strata wynosiła 2,1% w ciągu 224 dni.

T A B E L A 2.

Stabilizator (Utrwalacz)	Strata wagi po przechowywaniu	
	w temperaturze 40°C	w temperaturze 48°C
Zasadowy węglan magnezu	16% po 25 dniach	18% po 8 dniach
Węglan wapnia	15% „ 20 „	18% „ 8 „
Węglik wapnia	—	żadna po 33 dniach
Tlenek magnezu	14% „ 44 „	13% „ 12 „

Podczas badań, o których jest mowa w tej tabeli, niewielkie próbki chlorku amonu i azotynu sodu, zmieszanych ze sobą w stosunku równoważników cząsteczkowych,

przechowywane były w nie zapieczętowanych butelkach w temperaturze 40°C i 48°C, przy czym ilość stabilizatora wynosiła 2%.

T A B E L A 3.

Czas, po którym obserwowano
szybkie wydzielanie gazu
w temperaturze 100°C

Mieszanina nieutralona	3 minuty
2% wodorotlenku sodowego	10 minut
2% węgliku wapnia	120 „
1% „ „	30 „
2% tlenku magnezu	10 „
2% „ wapnia	11 „

W tych badaniach próbki po 20 gramów mieszaniny chlorku amonu i azotynu sodu, wziętych w ilościach równoważnikowych, umieszczano w temperaturze pokojowej w szklanych probówkach, które następnie zanurzano do wrzącej wody. Podane w tabeli czasy oznaczają czasy, które upłynęły po-

między chwilą zanurzenia próbki z każdą daną próbką do wrzącej wody, a chwilą, w której rozpoczynał się szybki rozkład.

W celu lepszego objaśnienia istoty wynalazku poniżej podaje się kilka przykładów składu utrwalonych (stabilizowanych)

ładunków, umieszczanych w naczyniach wytrzymałych na ciśnienie i opisanych w patencie nr 22 771. Naczynia napełnione opisanymi w tych przykładach mieszaninami są bezpieczne w użyciu, jeżeli stosuje się je w mieszaninie powietrza z metanem w sposób podany we wspomnianym patencie.

Przykład I. Do sproszkowanej stechiometrycznej mieszaniny azotynu sodowego i chlorku amonu dodano 2% tlenku magnezu. Dodawanie tlenku magnezu odbywało się przy delikatnym mieszaniu całości, w wyniku czego mieszanina ostateczna przybrała postać drobnych ziarenek, ułatwiając ładowanie jej. Po przechowywaniu w ciągu 9 tygodni w temperaturze 15 — 20°C jeden z nabołów mieszaniny stracił zaledwie 0,1% swej wagi. Przy przechowywaniu w temperaturze 35°C strata na wadze po 5 tygodniach wynosiła około 0,25%, po 10 tygodniach zaś — 0,4%. Mieszanina nadawała się jeszcze nadal do przewidzianego dla niej użytku.

Przykład II. Do stechiometrycznej mieszaniny azotynu sodu i chlorku amonu dodano 2% sproszkowanego węglanu wapnia. Mieszanina nadawała się jeszcze do wzbudzania procesu rozkładu po przechowywaniu w ciągu 4 tygodni w temperaturze 15 — 20°C, przy czym strata wagi wynosiła około 0,12%. Po 5 tygodniach przechowywania w temperaturze 35°C strata na wadze wynosiła około 4%.

Przykład III. Do sproszkowanej stechiometrycznej mieszaniny azotynu sodu i chlorku amonu dodano mieszaninę 2% sproszkowanego węglanu baru w postaci, w jakiej występuje on w naturze, i 1% zasadowego węglanu magnezu. Całość mieszaniny była wrażliwa na zapoczątkowanie procesu rozkładu po przechowywaniu w ciągu 4 tygodni w temperaturze 15 — 20°C, przy czym strata na wadze wynosiła około 0,1%. Po przechowywaniu sześć-tygodniowym w temperaturze 35°C strata wagi wynosiła

około 1,7% i mieszanina ulegała jeszcze wzbudzeniu.

Przykład IV. Zamiast samego tlenku magnezu zastosowano w sposób podobny jak w przykładzie I mieszaninę tlenku magnezu (w ilości 2%) i węglanu wapnia (w ilości 1%). Strata na wadze wynosiła po 4 tygodniach przechowywania w temperaturze 15 — 20°C mniej niż 0,15%.

Przykład V. Składniki i ich stosunki były takie same, jak w przykładzie I, lecz tlenek magnezu zmieszano najpierw ostrożnie ze sproszkowanym azotynem sodu, po czym wprowadzono sproszkowany chlorek amonu, wciąż lekko mieszając. Otrzymana w ten sposób substancja posiadała strukturę drobnoziarnistą pozwalającą na łatwe przesypywanie jej i ułatwiającą ładowanie jej do nabołów.

Przykład VI. Do mieszaniny równoważnikowych ilości azotynu sodu i chlorku amonu dodano 2% węgliku wapnia, przy czym najpierw zmielono węglik wapnia z azotynem sodu, po czym po dobrym zmieszaniu tych dwóch związków dodano chlorku amonu i mielono następnie razem w przeciągu pewnego czasu. Następnie otrzymanemu materiałowi nadano postać kulek w celu łatwiejszego ładowania go.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Nabój rozsadzający według patentu nr 22 771, znamienny tym, że jego ładunek zawiera dodatek niewielkiej ilości stałego związku nieorganicznego, słabo rozpuszczalnego w wodzie i wchodzącego jedynie w powolną reakcję z solą amonową ładunku, przy czym związek ten, dodany do zasadniczej mieszaniny azotynu sodu i soli amonowej ładunku, działa na tę mieszaninę jako utrwalczy.

2. Nabój według zastrz. 1, znamienny tym, że nieorganiczny związek utrwalczy jest środkiem odwadniającym.

3. Nabój według zastrz. 1, znamienny

tym, że nieorganiczny środek utrwalający stanowi tlenek, węglan lub węglík wapniowca lub też tlenek, wodorotlenek, węglan lub zasadowy węglan magnezu lub cynku.

4. Nabój według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że ilość związku utrwalającego wynosi 0,5 — 5% wagi całego ładunku.

5. Nabój według zastrz. 1 — 4, zna-

mienny tym, że jego ładunek posiada budowę drobnoziarnistą.

Imperial Chemical
Industries Limited.

Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.