

Opublikowano dnia 26 lutego 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46685

78 e, 1/100

Kl. 78 e, 2

Kl. internat. C 06 c

Dynamit Nobel Aktiengesellschaft

Troisdorf k. Köln, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania masy zapłonowej do zapalników uderzeniowych i ciernych dowolnego rodzaju

Patent trwa od dnia 7 maja 1960 r.

Pierwszeństwo 24 lipca 1959 r. (Niemiecka Republika Federalna)

Przy wytwarzaniu mas zapłonowych do zapalników uderzeniowych i ciernych, jako materiał wybuchowy, pobudzający i inicjujący, stosowano początkowo piorunian rtęci, który następnie zastąpiono wygodniejszą w elaboracji solą ołowiową trójnitrorezorcyny, uczuloną za pomocą guanylonitrozoaminoguanilotetrazenu zwanego tetrazenem.

Dodatek tetrazenu do mas zapłonowych zawierających trójnitrorezorcynian ołowiu jest konieczny dlatego, że ten doskonały środek zapłonowy użyty sam do mieszanin zapłonowych nie zapewnia im niezbędnej wrażliwości na uderzenie. Jednak już przy stosunkowo bardzo niewielkich domieszkach tetrazenu zdolność inicjowania masy zapłonowej za pomocą trójnitrorezorcynianu ołowiu można doprowadzić do takiego samego stopnia, jaki osiąga się u mieszaniny zawierającej piorunian rtęci. Ten sposób uczulania mas zapłonowych zawierających

trójnitrorezorcynian ołowiu można przeprowadzić jednak tylko za pomocą tetrazenu, który sam jest zasadniczo niezbyt wrażliwy, nadaje natomiast mieszaninom niejednorodnym składającym się z odpowiednich substancji wysoki stopień wrażliwości. Dotychczas nie udało się zastąpić tetrazenu innym materiałem wybuchowym o takim samym charakterystycznym działaniu.

Przyczyną niewrażliwości trójnitrorezorcynianu ołowiu w masach zapłonowych jest to, że normalnie sól ta zawiera zawsze cząsteczkę wody krystalizacyjnej. Natomiast bezwodny trójnitrorezorcynian ołowiu, uzyskany na przykład za pomocą kilkugodzinnego podgrzewania do około 140°C, soli zawierającej wodę, posiada już znacznie większą wrażliwość na uderzenie i to nie tylko w postaci czystej, lecz także w połączeniu ze zwykle stosowanymi składnikami masy zapłonowej. Stosowanie od-

wodnionego trójnitrerezorcynianu ołowiu nie jest jednak możliwe, ponieważ ta bezwodna sól jest bardzo higroskopijna i po krótkim czasie pobierałaby oddaną cząsteczkę wody krystalizacyjnej. Jak wiadomo, trójnitrerezorcynian ołowiu posiada bardzo istotną wadę, polegającą na tym, że przy jakichkolwiek oddziaływaniach mechanicznych, na przykład wskutek ruchu, występuje w nim silne samowzbudzenie elektryczne. Zostaje on szybko naładowany elektrostatycznie do tak znacznego potencjału, że może osiągnąć wielkość, przy której następują wyładowania iskrowe. Tego rodzaju niezamierzone wyładowania trójnitrerezorcynianu ołowiu były już niejednokrotnie przyczyną poważnych wybuchów.

Również uczulacz — guanylonitrozoaminoguanylotetrazen — posiada istotną wadę: substancja ta łatwo ulega hydrolizie, oraz posiada stosunkowo niską temperaturę pobudzenia, wynoszącą około 140°C, co w niektórych masach zapłonowych okazało się bardzo niekorzystne. Wiadomo również, że sól ołowiana trójnitrófloroglucyny, otrzymana w reakcji roztworu azotanu ołowiu z roztworem łatworozpuszczalnej soli trójnitrófloroglucyny, nie zawiera wody krystalizacyjnej i jest trudno rozpuszczalna. Ten obojętny trójnitrófloroglucynian ołowiu krystalizuje w układzie regularnym w postaci równomiernych kryształków o znacznej gęstości, posiadających właściwość łatwego przechodzenia w stan ciekły, ale właśnie z powodu tej równomierności ziaren nie nadaje się do otrzymania równomiernych mieszanin z innymi składnikami masy zapłonowej. Ze względu na podwyższoną temperaturę spalania, znaczną gęstość wynoszącą 3,8 i na bezwodność, sól ta przewyższa trójnitrerezorcynian ołowiu pod względem zdolności zapłonowej.

Mimo tych korzystnych właściwości i znacznej wrażliwości trójnitrófloroglucynian ołowiu nie jest w stanie pobudzać i inicjować mas zapłonowych lepiej, niż zawierający wodę krystalizacyjną trójnitrerezorcynian ołowiu. Niedogodność ta udaremniała dotychczas wszelkie próby wykorzystania go do produkcji masy zapłonowej (patrz niemiecki opis patentowy nr 377269). Również dokonane później próby uczulenia tej soli za pomocą tetrazenu nie dały na tyle dobrych wyników, które usprawiedliwiłyby zastąpienie nią tańszego trójnitrerezorcynianu ołowiu.

Niespodziewanie stwierdzono, że sposobem według wynalazku można wytwarzać masy za-

płonowe do zapalników uderzeniowych, ciernych i innych cdznaczające się lepszymi właściwościami wybuchowymi oraz większą łatwością i większym bezpieczeństwem produkcji w porównaniu z masami wytwarzanymi dotychczas.

Sposób według wynalazku polega na użyciu jako inicjującego materiału wybuchowego trójnitrófloroglucynianu ołowiu uwodnionego jedną cząsteczką wody, bez dodatku jakichkolwiek substancji uczulających, przy czym podstawowym składnikiem wybuchowym masy zapłonowej jest również sól ołowiana trójnitrófloroglucyny.

Optymalne własności inicjujące masy zapłonowej wytworzonej sposobem według wynalazku uzyskuje się przy zawartościach uwodnionego trójnitrófloroglucynianu ołowiu wynoszących przynajmniej 10% ogólnej masy, zwłaszcza gdy obok innych znanych komponentów w skład masy zapłonowej wchodzi drobno zmielone krzem i bor użyte jako substancje działające cieplnie.

Proces wytwarzania mas zapłonowych sposobem według wynalazku ma przebieg podobny, jak znanych mas zapłonowych z trójnitrerezorcynianem ołowiu, ale ze względu na nieco wyższą wydajność trójnitrófloroglucynianu ołowiu zawartość tej substancji może być nieco zmniejszona, na przykład do około 28—35% całości mieszaniny. Pozostałe składniki masy zapłonowej są praktycznie takie same jak w masach zapłonowych z trójnitrerezorcynianem ołowiu, a mianowicie nośnikiem tlenu jest azotan barowy, dwutlenek ołowiu, minia ołowiana itd., a jako substancje działające cieplnie stosuje się siarczek antymonu, krzemek wapnia, a według najnowszych badań i doświadczeń także drobno zmielony krzem i pierwiastek bor. Oba ostatnie składniki są szczególnie skuteczne ze względu na ich specyficzne powinowactwo do związków ołowiu w masach zapłonowych, zawierających jako materiał wybuchowy związki ołowiu i przyczyniają się do dalszego ich uczulenia.

Trójnitrófloroglucynian ołowiu w postaci uwodnionej wchodziły w skład mas zapłonowych wytwarzanych sposobem według wynalazku nie był dotychczas opisywany w literaturze. Stwierdzono, że można go uzyskać, jeśli strącenia tej soli dokonuje się w temperaturze możliwie niskiej, a roztwór zaszczepli się za pomocą uprzednio przygotowanej substancji.

Ta odmiana, zawierająca jedną cząsteczkę wody krystalizacyjnej, krystalizuje w postaci po-

marzańcowych, małych igiełek — najprawdopodobniej w układzie jednoskośnym — które podobnie jak trójnitrorezorcynian ołowiu oddają wodę krystalizacyjną w wyższych temperaturach.

Mimo, iż wrażliwość na uderzenie soli zawierającej wodę jest nieco mniejsza od wrażliwości bezwodnego trójnitrofloroglu cynianu, to masom zapłonowym wytwarzanym sposobem według wynalazku nadaje ona znacznie wyższą wrażliwość na uderzenie i tarcie niż sól bezwodna. Zjawisko to można zapewne wytłumaczyć w ten sposób, że drobne, iglaste kryształy soli uwodnionej mimo pewnej samoflegmatyzacji wskutek obecności wody krystalizacyjnej działają podobnie jak luźny, iglasty i miękki tetrazen i dzięki temu nadają mieszaninom zapłonowym znacznie większą wrażliwość niż bardzo równomierne, grube, o znacznej gęstości, kryształy soli bezwodnej, które przy tym nie tworzą w takim stopniu jednorodnych mieszanin. Wrażliwość na uderzenie i tarcie mas zapłonowych, wytworzonych sposobem według wynalazku, jest tak znaczna, że przy odpowiednim składzie przewyższa nawet stopień wrażliwości mas zapłonowych sporządzonych z trójnitrorezorcynianu ołowiu i uczulonych tetrazenem.

Jednocześnie samowzbudzenie elektryczne w przypadku obu soli ołowiowych trójnitrofloroglu cyny jest około pięciokrotnie mniejsze w porównaniu z samowzbudzeniem trójnitrorezorcynianu ołowiu, przy czym, mimo nieco większej wrażliwości zapłonowej trójnitrofloroglu cynianu ołowiu, potencjał naładowania w jednakowych warunkach nie osiąga tak niebezpiecznych wartości, jak przy trójnitrorezorcynianie ołowiu.

Przyczyną mniejszego samowzbudzenia elektrycznego trójnitrofloroglu cynianu ołowiu, i to zarówno jego postaci bezwodnej, jak i uwodnionej, jest prawdopodobnie większa zawartość ołowiu, która w soli zawierającej wodę wynosi teoretycznie 52,95%, zaś w bezwodnym trójnitro-

floroglu cynianie ołowiu — 54,63%. W ten sposób obawa zapłonu mas zapłonowych, wytwarzanych sposobem według wynalazku, wskutek naładowania elektrostatycznego jest zmniejszona w takim stopniu, że niezamierzone wybuchy praktycznie nie mogą mieć miejsca, a więc bezpieczeństwo produkcji w zakładach materiałów wybuchowych jest zwiększone w poważnym stopniu.

Jeśli z jakichkolwiek powodów pragnie się otrzymać masy zapłonowe o większej gęstości i wyższych właściwościach kruszących, można część soli zawierającej wodę krystalizacyjną zastąpić bezwodnym trójnitrofloroglu cynianem ołowiu. Zawartość soli zawierającej wodę musi jednak wynosić około 10% całkowitej ilości masy zapłonowej, aby nadać jej niezbędną wrażliwość na uderzenie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania masy zapłonowej do zapalników uderzeniowych i ciernych dowolnego rodzaju na podstawie soli ołowiowej trójnitrofloroglu cyny, znamienny tym, że jako inicjujący materiał wybuchowy stosuje się trójnitrofloroglu cynian ołowiu z jedną cząsteczką wody krystalizacyjnej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu zwiększenia gęstości i właściwości kruszących masy zapłonowej stosuje się taką dodatkową ilość bezwodnego trójnitrofloroglu cynianu ołowiu, aby ilość tej soli zawierającej wodę krystalizacyjną stanowiła przynajmniej 10% ogólnej masy.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako substancje działające cieplnie stosuje się drobno zmielony krzem i bor.

Dynamit Nobel Aktiengesellschaft

Zastępca: inż. Zbigniew Kamiński
rzecznik patentowy