



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

197272

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 05 B 23/00

(22) Přihlášeno 24 06 76

(21) (PV 4176-76)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 06 75
(P 25 29 039.5)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 15 02 83

(72)

Autor vynálezu

LINGENS PAUL dr., ODENTHAL-GLÖBUSCH (NSR)

(73)

Majitel patentu

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT, TROISDORF (NSR)

(54) Práškovité bezpečnostní trhaviny a způsob jejich výroby

1

Předmětem vynálezu jsou práškovité bezpečnostní trhaviny na bázi sensibilizačních složek a konvertujících dvojic solí, dále také popřípadě hořlavých organických substancí a uhličitánů kovů, které mají oproti známým bezpečnostním trhavinám se stejným podílem sensibilizačních složek vyšší energii a větší bezpečnost vůči třaskavým plynům.

Vynález se dále týká způsobu výroby těchto bezpečnostních trhavin.

Známé práškovité bezpečnostní trhaviny na bázi sensibilizačních složek, konvertujících dvojic solí, uhličitánů kovů a hořlavých substancí uvolňují po detonaci pouze omezené množství energie. Zvýšení energie zvýšením podílu sensibilizačních složek nebo podílu hořlavých substancí s vysoce negativní kyslíkovou bilancí však často ztroskotává, neboť je spojeno se snížením bezpečnosti trhavinové směsi vůči třaskavým plynům.

Nyní byly nalezeny práškovité bezpečnostní trhaviny, které se vyznačují tím, že obsahují sloučeniny, zamezující vznícení, sestávající z fosforečnanů alkalických kovů nebo fosforečnanu amonného, diolenu nebo polyglykolenu, například škrobu, pentaerythritu nebo předkondenzátů aminoplastů, obsahujících hydroxylové skupiny, a nadou-

2

vadel pro lehčení aminoplastů, např. dikyan-d'amidu. Tím bezpečnostní trhaviny získávají vyšší bezpečnost vůči třaskavým plynům než srovnatelné bezpečnostní trhaviny. Tím je umožněno zvyšovat v trhavinové směsi podíl substancí poskytujících energii v daném rozmezí, aniž by se snížila bezpečnost vůči třaskavým plynům.

Zvýšení energie při zachování bezpečnosti vůči třaskavým plynům je nutno chápat jako zvlášť překvapivé, poněvadž jmenované sloučeniny, zamezující vznícení obsahují substance, jako např. syntetické pryskyřice, které mají kyslíkovou bilanci menší než -150 nebo až 200 %. Také deflagrační bezpečnost práškovitých bezpečnostních trhavin se přítomností sloučenin, zamezujících vznícení tvořících tlumivou vrstvu zvýší, ačkoli na základě vysoce negativní kyslíkové bilance organických substancí, obsažených v těchto sloučeninách, bylo možno očekávat snížení deflagrační bezpečnosti.

Přídavek jmenovaných ochranných sloučenin, zamezujících vznícení tedy poskytuje bezpečnostní trhaviny s relativně vysokou energií, které mimoto mají příznivé trhavé a bezpečnostní vlastnosti.

Sloučeniny, zamezující vznícení, tvořící tlumivou vrstvu, obsahují substance, které (podobně jako tak zvané Pharaohy) při

zahřátí vytvoří pěnu, od 200 až 300 °C, zuhelňují a při tom se zpevňují a tvoří jemně pórovitý, dobře izolující polštář. Tento polštář tvoří vrstvu na povrchu hořlavých látek, nacházejících se v bezpečnostních trhavinách.

Použitelné sloučeniny, zamezující vznícení, tvořící tlumivou vrstvu, sestávají ze směsi zdroje kyseliny fosforečné (jako je například aminiumpolyfosfát, diamoniumhydrogenfosfát), složky bohaté na hydroxylové skupiny a nadouvadla. Jako složky bohaté na hydroxylové skupiny se používají dioly nebo polyglykoly jako škroby nebo pentaerythrit. Mohou se však používat i nízkomolekulární, ještě nevytvrzené kondenzační produkty formaldehydu (nebo substancí, poskytujících formaldehyd), močoviny a/nebo melaminu a/nebo popřípadě fenolu, označované jako aminoplasty. Tyto předkondenzáty rovněž ještě obsahují hodně hydroxylových skupin, které při působení tepla, reagují se vznikající kyselinou fosforečnou ze zdroje kyseliny fosforečné na uhlík, vodu, kysličník uhličitý a jiné nehořlavé plyny, jakož i popřípadě vytvrzené pěny aminoplastů.

Nadouvadlo, například dikyandiamid, zajišťuje vznik pěny rozkladných produktů bohatých na uhlík.

Za vynikající účinek vděčí proto sloučeniny, zamezující vznícení, tvořící tlumivou vrstvu schopnosti syntetické pryskyřice tvořit při působení tepla silně napěněné, teplo špatně vodící pěnové hmoty a tím, aniž by sama shořela, tvořit poměrně dlouho trvající izolaci proti dalšímu teplu a propálení.

Sloučeniny, zamezující vznícení, tvořící tlumivou vrstvu, jsou přítomné, podle použitých součástí ve formě prášku nebo jako kapaliny. Mohou se také používat rozpuštěné v rozpouštědlech, obvyklých u ochranných prostředků proti vznícení. V důsledku toho je možné přidávat je k bezpečnostním trhavinám jak v kapalném, tak také v práškovitém stavu.

Výhodný způsob spočívá v tom, že se na povrchové plochy hořlavých organických substancí, jakož i případně i uhličitánů kovů, nejprve nanáší sloučeniny, zamezující vznícení, které vytvoří tlumivou vrstvu, a následně se tyto složky směšují se zbývajícími práškovitými složkami trhaviny. S ohledem na výrobu homogenní směsi se tento postup může s dobrým výsledkem provádět v tak zvaném fluidním mísiči.

Zvláště výhodně se tento způsob může provádět tak, že se substance s negativní kyslíkovou bilancí obklopí sloučeninou, zamezující vznícení, tvořící tlumivou vrstvu. Obsahuje-li bezpečnostní trhavina například dřevěnou moučku, může se tato snadno a rychle ve fluidním mísiči promístit s kapalnou sloučeninou, zamezující vznícení. Po usušení, popřípadě vytvrzení pojidla z plastické hmoty se pak dřevěná

moučka přidá k bezpečnostní trhavině. Tímto způsobem se mohou k vysoce bezpečným bezpečnostním trhavinám přidávat větší množství hořlavých substancí, to je přebytek kyslíku konvertující dvojice solí v bezpečnostní trhavině se může silněji odštěpit než bez opatření podle vynálezu.

Tento způsob umožňuje již zmíněné zvýšení energie a zlepšení nebo přinejmenším zachování vysoké bezpečnosti vůči třaskavým plynům a bezpečnosti deflagrační.

Množství přidávané sloučeniny, zamezující vznícení, činí 0,1 až 5 hmot. %, výhodně 0,5 až 2,0 hmot. %, vztaheno na celkovou trhavinu. Toto množství je počítáno jako suchá substance, přesné množství se řídí podle kyslíkové bilance ostatních součástí trhaviny. Konvertující dvojice solí, obsažené v bezpečnostních trhavinách, sestávají z dusičnanů draslíku nebo sodíku nebo směsi obou a z chloridu amonného. Chlorid amonný nemusí být k dusičnanům v ekvimolárním poměru. Molární poměr chloridu amonného k dusičnanům alkalických kovů může být 0,6 až 1,6, výhodně 0,9 až 1,3. Podíl konvertující dvojice solí v celkové trhavině leží mezi 60 a 90 hmot. %, výhodně mezi 75 a 85 hmot. %.

Vedle dusičnanů alkalických kovů se mohou známým způsobem přidávat ještě jiné soli, předávající kyslík, jako dusičnan amonný. Dusičnan amonný je při tom výhodně přítomen ve formě granulátů nebo prill (sférická tělíska se zaobleným povrchem). Jeho obsah v trhavině může být až 40 hmot. procent, výhodně 4 až 20 hmot. %.

Jako hořlavé substance mohou bezpečnostní trhaviny podle vynálezu obsahovat rostliné moučky jako škroby nebo guarovou moučku, jakož i dřevěnou moučku, cukr a látky stejné kyslíkové bilance. Jako hořlavé látky přicházejí však v úvahu i solitvorné sloučeniny, jako soli amoniové, soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin organických kyselin, jako například šfaveľan amonný, kyselý vinan draselný nebo mravenčan vápenatý.

Hořlavé substance mohou být v bezpečnostních trhavinách obsaženy v množství mezi 0,5 a 8 hmot. %, výhodně mezi 3,0 a 5,0 hmot. %, vztaheno na trhavinovou směs.

Jako uhličitany kovů se mohou například používat uhličitany alkalických kovů alkalických zemin, jako kyselý uhličitán sodný, uhličitán hořečnatý, uhličitán vápenatý, doložit, uhličitán barnatý, jakož i uhličitany těžkých kovů, jako uhličitán zinečnatý nebo železnatý.

Uhličitany kovů jsou v bezpečnostních trhavinách v množství mezi 3,0 a 10,0 hmot. procent, výhodně mezi 4,0 a 8,0 hmot. %.

Sensibilizačními složkami ve smyslu vynálezu jsou estery kyseliny dusičné a glycerinu, glykolu a pentaerythritu nebo jejich směsí. V kapalném stavu se mohou estery kyseliny dusičné známým způsobem zahušťovat. Množství sensibilizačních složek je

mezi 6,5 a 15 hmot. %, výhodně mezi 8 a 12 hmot. %.

Bezpečnostní trhavyiny mohou obsahovat prostředky odpuzující vodu, jako kovová mýdla, například stearát vápenatý. Dále se k nim mohou vedle uhličitánů kovů přidávat anorganické substance jako kysličník hliní, kyselina křemičitá nebo kysličník hořečnatý.

Bezpečnostní trhavyiny podle vynálezu se vyrábějí známým způsobem. Anorganické součásti, s výjimkou zrn dusičnanu amonného, se jemně zrní protlačováním 30 až 100 % sítem o velikosti ok 0,1 mm. Sloučenina, zamezující vznícení se přidává buď v zrnité formě, nebo se dříve popsaným způsobem nanese na povrch ostatních substancí a přidá se po usušení směsi. Jako zvlášť účinné se ukazuje, když se nanese na povrch hořlavých substancí. Potom se pevné součásti smísí s kapalnými sensibilizačními složkami.

Výhoda bezpečnostních trhavin podle vynálezu spočívá v tom, že přídavek popsaných sloučenin, zamezujících vznícení, působí značné zvýšení energie při zachování bezpečnosti vůči třaskavým plynům a bezpečnosti deflagrační. Když se sloučeninami, zamezujícími vznícení, opatří hořlavé organické substance, které nakypřují práškovitou trhavinu a/nebo v trhavině váží vodu, například dřevěná moučka nebo guarová moučka, tak se ještě dosáhne zlepšení stálosti skladování.

K vysvětlení vynálezu jsou uvedeny dále příklady. Myšlenka vynálezu však nemá být těmito příklady omezena.

Příklad 1

1,47 viskózní sloučeniny, zamezující vznícení, se v rychloběžném mísiči promísí se 2 díly dřevěné moučky. Uvedená sloučenina, zamezující vznícení, obsahuje asi 32 % vody, asi 17 % ve vodě nerozpustných aminoplastů, asi 12 % diamoniumhydrogenfosfátu a asi 40 % ve vodě rozpustných pryskyřic a pěnidel. Po promísení se dřevěná moučka, pokrytá sloučeninou, zamezující vznícení, usuší. Suchý povrch 2 dílů dřevěné moučky je pak pokryt jedním dílem suché sloučeniny, zamezující vznícení. Tento produkt se pak předmísí s pevnými součástmi trhavinové směsi 1 (tabulka 1) ve Werner-Pfleiderově stroji. Pak se 20 minut přimíchávají kapalně sensibilizační prostředky.

Ke srovnání je v tabulce 1 uvedena známá bezpečnostní trhavina (směs 2). Místo směsi dřevěné moučky a sloučeniny, zamezující vznícení, obsahuje tolik dřevěné moučky, aby obě trhavyiny směsi měly stejnou kyslíkovou bilanci. Bezpečnost vůči třaskavým plynům, uvedená v tabulce 1, byla měřena podle německých zkušebních podmínek pro bezpečnostní trhavyiny II. třídy (srovn. H. Ahrens, Nobel Heft, květen 1959). Čím větší je počet náloží, které přímo trhavinovou směs nezažehují, o to bezpečnější je trhavina. K měření energie byly odstřeleny 3 nálože (100 g, 30 mm průměr) bez ucpávky v kyvadlovém moždíři. (K provedení zkoušky a vypočtení energie srovn. P. Lingens, W. Christmann a H. Radzewitz, Nobel Heft, duben - červen 1974).

Tabulka I

Složení	Trhavina č.	
	1 %	2 %
Glycerintrinitrát	6,60	6,60
glykoldinitrát	4,40	4,40
dusičnan sodný	45,63	45,50
chlorid amonný	34,07	37,00
jemná kyselina křemičitá	0,15	0,15
stearát vápenatý	0,05	0,05
grafit	0,10	0,10
uhličitán vápenatý	5,00	5,00
guarová moučka	1,00	1,00
dřevěná moučka	2,00	3,20
suchá sloučenina, zamezující vznícení	1,00	—
kyslíková bilance %	+ 0,40	+ 0,40
energie měřená v kyvadlovém moždíři kJ/kg	1130	1140
bezpečnost vůči třaskavým plynům	12 náloží zážeh 11 náloží žádný zážeh	7 náloží zážeh 6 náloží žádný zážeh

Z výsledků pokusů stanovení bezpečnosti vůči třaskavým plynům a energie vyplývá, že se dvě velmi podobné trhaviny se stejnou kyslíkovou bilancí a prakticky stejnou energií mohou značně lišit v bezpečnosti vůči třaskavým plynům. Trhavinová směs č. 1 podle vynálezu přidáním sloučeniny, zamezující vznícení, tvořící tlumivou vrstvu je značně bezpečnější proti nebezpečí zážehu třaskavých plynů než známá trhavinová směs č. 2.

Příklad 2

1,18 dílu sloučeniny, zamezující vznícení, uvedené v příkladu 1, se v rychloběžném

mísíci promísí se 4,2 díly guarové moučky. Po usušení vzniká produkt ze 4,2 dílů guarové moučky a 0,8 dílu suché a vytvrzené sloučeniny, zamezující vznícení. Jinak se výroba trhaviny provádí způsobem, popsaným v příkladu 1.

Pro srovnání s trhavinovou směsí č. 3 podle vynálezu jsou v tabulce 2 uvedeny ještě dvě známé trhaviny bez sloučeniny, zamezující vznícení. Bezpečnost vůči třaskavým plynům byla provedena podle německých zkušebních podmínek pro bezpečnostní trhaviny III. třídy (srovn. H. Ahrens, Nobel Heft, květen 1959).

Tabulka II

Složení	Trhavina č.		
	3 %	4 %	5 %
glycerintrinitrát	5,4	5,4	5,4
glykoldinitrát	3,6	3,6	3,6
dušičnan sodný	46,3	47,2	47,1
chlorid amonný	34,4	35	34,9
kysličník hlinitý	0,3	0,3	0,3
uhličitan vápenatý	5,0	5,0	5,0
guarová moučka	4,2	3,5	3,7
suchá sloučenina, zamezující vznícení	0,8	—	—
kyslíková bilance %	+ 0,3	+ 2,7	+ 2,5
energie měřená v kyvadlovém moždíři kJ/kg	1065	960	970
bezpečnost vůči třaskavým plynům	žádný zážeh	žádný zážeh	zážeh

Srovnání složení a výsledků zkoušek trhavinových směsí č. 3 a 4 udává, že se směsí č. 3 podle vynálezu dosahuje značně větší energie než se známou směsí č. 4. Obě směsi jsou podle německých zkušebních podmínek pro bezpečnostní trhaviny III. třídy bezpečné vůči zážehu třaskavých

plynů. Pokus zvýšit energii známé směsi č. 4 přidáním dalšího hořlavého materiálu nebyl úspěšný. Tak zažehla směs č. 5, jejíž obsah guarové moučky byl nepatrně zvýšen oproti směsi č. 4, směs třaskavých plynů v pokusné chodbě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Práškovité bezpečnostní trhaviny na bázi sensibilizačních složek, konvertujících dvojic solí, jakož i popřípadě hořlavých organických substancí a uhličitanů kovů, vyznačené tím, že obsahují sloučeniny, zamezující vznícení, sestávající z fosforečnanů alkalických kovů nebo fosforečnanu amonného, diolenu nebo polyglykolenu, např. škrobu, pentaerythritu nebo předkondenzátů aminoplastů, obsahujících hydroxylové skupiny, a nadouvadel pro lehčení aminoplastů, např. dikyandiamidu.

2. Způsob výroby práškových bezpečnostních trhavin směřováním sensibilizačních složek s konvertujícími dvojicemi solí, hořlavými organickými substancemi a případně uhličitanů kovů vyznačený tím, že se na povrchové plochy hořlavých organických substancí, jakož i případně i uhličitanů kovů, nejprve nanáší sloučeniny zamezující vznícení, které vytvoří tlumivou vrstvu, a následně se tyto složky směřují se zbývajícími práškovitými složkami trhaviny.