

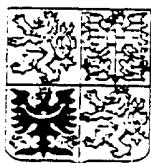
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

280 028

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2927-93**

(22) Přihlášeno: 31. 12. 93

(40) Zveřejněno: 12. 07. 95

(47) Uděleno: 24. 07. 95

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13. 09. 95

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

F 42 B 12/80

(73) Majitel patentu:

PREMA PRAHA, spol. s r.o., Praha, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Janáč Ivan ing., Praha, CZ;

Peterka Milan ing. CSc., Praha, CZ;

Braunstein Bohumil RNDr., Praha, CZ;

(54) Název vynálezu:

**Ochranný povlak výrobků z olova a jeho
nízkotavitelných slitin**

(57) Anotace:

Plastový kompozitní povlak s výraznými kluznými účinky, určený zejména pro sportovní nebo lovecké střelivo a rybářské potřeby, je zhotoven z korozi vzdorné polymerní kompozice sestávající ze směsi filmotvorného povlakového plastu v množství od 70,0 do 94,7 % hmot., aktivního plniva v množství od 5,0 do 29,0 % hmot. a korozního inhibitoru v množství od 0,3 do 3,0 % hmot., popřípadě pigmentu v množství od 1,0 do 3,0 % hmot. Filmotvorným povlakovým plastem je polyimid, polyamid-imid, fenoplast, polyakrylát nebo polyester. Jako aktivní plnivo je použit polytetrafluorethylen, grafit nebo sírník molybdeničitý. Tloušťka kompozitního povlaku je od 0,003 do 0,03 mm.

Ochranný povlak výrobků z olova a jeho nízkotavitelných slitin

Oblast techniky

Vynález se týká ochranného povlaku výrobků z olova a jeho nízkotavitelných slitin s výraznými kluznými vlastnostmi, určeného zejména pro sportovní a/nebo lovecké střelivo nebo rybářské potřeby.

Dosavadní stav techniky

Olovo a jeho slitiny se běžně užívají na výrobky, které se při použití dostávají do volné přírody. Jedná se zejména o například sportovní a lovecké střelivo, olověné broky, diabolky a střely různých ráží, popřípadě rybářské potřeby. Použití olova u těchto výrobků podmiňuje jeho snadná tvarovatelnost a vysoká měrná hmotnost, umožňující požadovanou setrvačnost a přesnost střel anebo výrobu různých pomůcek, například závaží. Nepříznivé ekologické účinky stávajících výrobků z olova se projevují při rozptýlení jedovatého kovu v přírodních podmínkách. Při střelbě nebo rybolovu se tak dostávají do krajiny nebo přímo do vody postupně stovky tun olova, které účinkem prostředí podléhají řadě chemických reakcí a přecházejí na rozpustnější sloučeniny. Vzhledem k vysoké toxicitě olova i jeho sloučenin dochází takto ke zhoršování životního prostředí, vedoucímu až k otravám živých organismů, ve kterých má olovo kumulativní účinek. Negativní vliv olova a jeho nízkotavitelných slitin na organismy se projevuje i při jeho zpracování. Protože je olovo velmi měkký materiál, dochází při manipulaci s ním k otěru na ruce anebo předměty, na nichž vytváří toxický nános, který může být příčinou zdravotních potíží.

Pro výrobu střeliva se v současné době používá olovo o čistotě cca 99,5 %, zbytek je síra, antimon, popřípadě jiné stopové prvky. Teplota tání olova je 320 °C, a i za studena je olovo snadno tvarovatelné. Při zpracování se z olova vylisují nejprve polotovary střel, v jejichž zadní části se pomocí kotoučů vytvářejí drážky. Potom se střely míchají v bubnu půl hodiny s jemným grafitem, potom se vkládají do otvorů nábojnic, kde se mechanicky zaškrtí. Následuje impregnace střel ve směsi medicínské vazelíny, včelího vosku a popřípadě ricinového oleje při teplotě ± 4 °C, přebytek nánosu se odkápně, náboje se zchladí a zabalí do kartonových obalů.

Impregnace střel se provádí ke zlepšení jejich kluzných vlastností, zásoba vazelíny zůstává v drážkách střely. Nános zabraňuje v zaškrtnuté spáře také eventuálnímu vlhnutí prachu. Střely mají zaručenou průměrovou toleranci $\pm 0,05$ mm, přičemž v praxi se běžně dosahuje tolerance $\pm 0,03$ mm.

Výroba je ze značné části zmechanizovaná, přesto zde jsou operace, při kterých musí obsluha brát střely do rukou, a tím může dojít k intoxikaci. Zahřívání střeliva na teplotu téměř 100 °C při nanášení vazelíny může také ovlivnit vlastnosti obsaženého střelného prachu. Při manipulaci se střelivem dochází ke znečištění rukou nebo oděvu mastnotou nanesenou na střelu.

Pro rybářské účely se olovo zpracovává lisováním nebo odléváním, některé díly se mechanicky doobrábějí.

Podstata vynálezu

Uvedené nedostatky odstraňuje ochranný povlak výrobků z olova a jeho nízkotavitelných slitin, zejména sportovního nebo loveckého střeliva a rybářských potřeb, proti otěru a korozi podle předmětného vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že kluzný ochranný povlak je zhotoven z kluzné a korozivzdorné polymerní kompozice, nanesené v homogenní vrstvě o tloušťce od 0,003 do 0,03 mm na kovové jádro výrobku. Korozivzdorná polymerní kompozice sestává ze směsi filmotvorného povlakového plastu v množství od 70,0 do 94,7 % hmot., aktivního plniva v množství od 5,0 do 29 % hmot. a korozního inhibitoru v množství od 0,3 do 3,0 % hmot. Korozivzdorná polymerní kompozice podle dalšího nároku může obsahovat také pigment v množství od 1,0 do 3,0 % hmot. Aktivním plnivem je podle dalších význaků s výhodou polytetrafluoretylen, grafit nebo sirník molybdeničitý. Filmotvorným povlakovým plastem je polyimid, polyamid-imid, fenoplast, polyakrylát nebo polyester.

Ochranný povlak podle vynálezu podstatně snižuje nepříznivý ekologický účinek jedovatého olova při jeho rozptýlení v přírodních podmínkách, odstraňuje otěr při manipulaci s olověnými výrobky a současně zlepšuje jejich funkční vlastnosti. Kompozitní povlak vytváří houževnatou, nerozpustnou a v přírodních podmínkách korozi odolávající povrchovou úpravu výrobků z olova a jeho nízkotavitelných slitin. Jeho složení na bázi vhodných tvrditelných plastů a jejich směsí s plnivem, stabilizátory a pigmenty umožňuje produktivně vytvářet na rozměrově malých a tvarově složitých olověných součástech definované homogenní povlaky o tloušťkách od 0,003 do 0,015 mm, dlouhodobě působící jako bariéra proti korozi a rozpouštění olova, zabráňující jeho otírání při manipulaci a zlepšující současně při praktickém využití i některé jeho nepříznivé vlastnosti, jako je například malá kluznost anebo zanášení hlavní zbraní.

Plastový povlak se na povrch olova nanáší nejlépe z vodního nebo rozpouštědlového roztoku filmotvorného plastu, ve kterém jsou suspendována plnidla, pigmenty a stabilizátory. Teoreticky by bylo možné k tomuto účelu použít různé typy plastů. Jejich výběr je však omezen vlastnostmi olověného podkladu, požadavkem produktivní technologie velkosériového nanášení homogenních povlaků na malé součásti v přesně definovaných tloušťkových rozměrech a také požadavkem dobré přilnavosti a houževnatosti povlaku.

Z uvedených důvodů není ekonomické nanášení těchto povlaků nástřikem, z tolerančních důvodů a požadavku na homogenitu povlaku a stejnoměrné tloušťky nevyhovuje ani samotná technologie máčení. Jedině možným postupem se ukázala technologie kombinovaná s odstředováním přebytku roztoku z povrchu součástí, sušení a vytvrzování nanesené polymerní kompozice. Pro impregnaci je nutná přesně nastavená viskozita roztoku a vhodná charakteristika její závislosti na rychlosti odstředování a zastavení rotace. Protože impregnace, sušení a spékání se provádí v nádobách najednou u velkého počtu součástí, je vhodné nanášecí a sušicí postup

opakovat, aby se změnila a překryla styčná místa navzájem a místa součástí dotýkající se stěn nádoby.

Složení lázně a technologické podmínky povlakování lze upravit tak, aby se při jednom postupu na součásti nanaslo například 3 nebo 6 mikrometrů tloušťky vysušeného kompozitu. Praktické zkoušky ukázaly, že pro dostatečnou ochranu stačí povlak o celkové tloušťce 10 až 12 mikrometrů, což vyhovuje i požadovanému tolerančnímu rozmezí průměru střel.

Z hlediska technologie jsou pro povlakování, například střel, použitelné roztoky plastů typu polyimidů, polyamid-imidů, fenoplastů, polyakrylátů nebo polyesterů. Jinak vhodný polyfenylensulfid má pro olovo příliš vysokou teplotu vytvrzování.

Protože u střel dochází po výstřelu při nárazu k deformacím, musí mít kompozitní povlak co nejvyšší tažnost, houževnatost a přilnavost k podkladu, aby se zachovala jeho bariérová schopnost a mohl dlouhodobě chránit jádro proti agresivnímu působení prostředí. Této podmínce vyhovují nejlépe kompozity z polyamid-imidů.

Polymer ve směsi s vhodnými plnidly je při nanášení rozpuštěn ve vodě, rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel. Kapalná fáze se po nanášení odstraňuje odpařením. Částečného vytvrzení vznikajícího povlaku, potřebného pro nanášení další vrstvy, dosáhneme zahřátím na 150 °C, vytvrzení se provádí při teplotě 200 až 250 °C, podle použitého polymeru a systému jeho vytvrzování.

Vlastnosti povlaku lze modifikovat použitím plnidel. Dobré kluzné vlastnosti získáme přidávkou velmi jemného polytetrafluoretylenu, grafitu nebo sirníku molybdeničitého do impregnační lázně. Přidávkou pigmentů lze získat různé zbarvené povlaky.

Pro povlakování miniaturních a malých olověných součástí podle vynálezu lze s výhodou použít kompozitní materiály na bázi tepelně stálých plastů typu polyamid-imid nebo polyfenylensulfid v kombinaci s polytetrafluorethylenem nebo fenolické pryskyřice, popřípadě sirník molybdeničitý. K úpravě 100 až 150 kg olověných střel postačí 1 kg polymeru.

Při úpravě podle vynálezu je možné při výrobě střeliva vypustit operaci drážkování a impregnace střel v grafitu, vazelíně a vosku, protože kompozitní povlak dodává výrobku dostatečné kluzné vlastnosti. Povlak na střele se tepelně vytvrzuje mimo nábojnici. Tím odpadá i zahřívání nábojnic a střelného prachu. Pružnost povlaku zajišťuje také vodotěsnost mezi střelou a nábojnici.

Ochranným povlakem podle vynálezu lze chránit jak olověné střely, tak i střely s mosazným nebo tombakovým pláštěm.

Kromě výrazně zjednodušené technologie přináší kompozitní ochranný povlak výhody zejména v tom, že bariérovým účinkem chrání kovové jádro střel proti účinku vody a přírodním podmínkám. Tím se podstatně snižuje u střelbou rozptýleného olova vznik ve vodě rozpustných toxických sloučenin, které by zamořovaly okolí a postupně škodily živým organismům. Totéž platí u rybářských

zátěží, kde často při lovu dochází k jejich ztrátám, a tím k zamořování zejména stojaté vody.

Kompozitní plastový povlak odolává kyselinám, alkáliím, rozpouštědlům, povětrnosti, slunečnímu záření a teplotám v rozmezí od -50 do +180 °C. Má dobrou přilnavost k čistému povrchu olova, mědi, měděným slitinám, oceli nebo nerez. Polyamid-imidové povlaky mají tažnost až 50 %, takže snášejí deformace, vznikající při nárazu střel.

Bariérové vlastnosti povlaku při ochraně olova jsou srovnatelné s hodnotami stanovenými u ocele, kde zpomalují korozi například při zkoušce v solné mlze vůči nechráněnému povrchu cca 10x. Při normalizované zkoušce odolnosti vůči korozi v prostředí o různé relativní vlhkosti a teplotě v prostředí vzduchu s obsahem kyslíčnicku siřičitého potom 20 až 30x.

Povlak podle vynálezu vykazuje větší tvrdost než je tvrdost olova, což zabraňuje znečišťování například rukou při manipulaci se střelivem. Kompozitní plastový povlak má ve srovnání s olovem podstatně nižší součinitel tření vůči ocelovým povrchům a mnohonásobně větší odolnost vůči opotřebení. Tyto vlastnosti se příznivě projevují při praktické střelbě s plastem upraveným střelivem zejména na zvýšené přesnosti střelby, která se například na vzdálenost 50 m zvětšuje o 5 až 10 %. Třecí odpory v hlavní jsou nižší a stejnoměrné, střela se v drážkách hlavně pravidelně roztocí a nechytá stranové úchytky. Zvyšuje se rychlost střely, a tím i její dostřel a průraznost, při které se opět uplatňuje lepší kluznost povrchu střely. Drážky hlavně se nezanášejí olovem, není nutné ji tak často čistit. Hlaveň se nižším třením méně zahřívá, a tím se i méně deformuje, životnost hlavně se tak zvyšuje. Vzniká možnost zmenšení prachové nálože v nábojnici. Nízká hodnota tření a zejména její stálost jsou lepší než mazání vazelinou a voskem, u kterých tření značně závisí na teplotě. Při nízkých teplotách vazelína tuhne a mazání nevyhovuje. Výhody plastové úpravy se projevují zejména při závodní a/nebo sportovní střelbě. Podobné vlastnosti jako u kulek se projevují i při střelbě upravenými diabolkami nebo broky.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Ochranný povlak střel do malorážky typ 22 byl zhotoven z korozi-vzdorné polymerní kompozice, sestávající ze směsi o složení 72,0 % hmot. polyamid-imidu, 23,0 % hmot. polytetrafluor-etylen, 2,0 % hmot. pigmentu, v daném případě kyslíčnicku železa, a 3,0 % hmot. korozního inhibitoru, v daném případě polyfenylen-sulfidu. Tloušťka vrstvy homogenního povlaku na střele byla 0,012 mm.

Ochranný povlak byl vytvořen tak, že olověné střely byly po vylišování odmaštěny v parách benzínu a po vysušení a ochlazení na pokojovou teplotu uloženy v cca 10 cm vysoké vrstvě do děravého koše nanášecího zařízení, pod kterým se nacházela nádoba naplněná do poloviny výšky roztokem 44 hmot. dílů polymerní kompozice v 16 hmot. dílech N-metylpyrolidonu a 40 hmot. dílech dimetyl-

formamidu. Viskozita roztoku byla 35 až 40 s podle výsledků normalizované zkoušky s použitím normované trysky č. 2 při výtokové rychlosti kompozice ze zkušebního pohárku normovanou tryskou. Koš byl spuštěn do nádoby, čímž došlo k ponoření střel do roztoku. Po 20 sekundách byl koš vysunut z roztoku a roztočen na dalších 20 sekund rychlostí $8,33 \text{ s}^{-1}$, přičemž vyvinutá odstředivá síla odstranila přebytek kapaliny z povrchu střel, na kterém ulpěla pouze tenká stejnoměrná vrstvička roztoku. Potom byly mokré střely přesypány na sušicí plechy a umístěny do komorové pece, kde došlo při 150°C za stálého odsávání vznikajících par k odpařování v nánosů obsažených rozpouštědel, vysušení polymerního nánosů a jeho částečnému vytvrzení, po kterém získal dostatečnou přilnavost k podkladu a soudržnost. Ochlazené střely byly přesypány znovu do děrovaného koše a postup impregnace a sušení nánosů byl zopakován. Následovalo konečné tepelné vytvrzení nánosů na povlak 30-ti minutovou expozicí na teplotu 230°C a ochlazení střel na pokojovou teplotu.

Postupem byl vytvořen na celém povrchu střel souvislý, tuhý a homogenní povlak ze slitiny polymer-polytetrafluoretylen-pigment-korozní inhibitor o tloušťce 0,012 mm a střely byly připraveny k montáži do nábojnic.

Příklad 2

Ochranný povlak olověných broků o $\phi 4,5 \text{ mm}$ byl zhotoven z roztoku korozivzdorné polymerní kompozice, sestávající ze směsi o složení 80,0 % hmot. fenoplastu, 17,0 % hmot. sirníku molybdeničitého a 3,0 % hmot. korozního inhibitoru, v daném případě polyamid-imidu, ve směsi 30 hmot. dílů propylenglykolmetyleteracetátu, 14 hmot. dílů aromatických uhlovodíků a 12 hmot. dílů vyšších alkoholů. Tloušťka bariérové vrstvy povlaku z polymerní slitiny byla na povrchu broků cca 0,01 mm.

Homogenní plastový povlak byl vytvořen způsobem podle příkladu 1 s tím, že jeho vytvrzování probíhalo po dobu 10 minut při teplotě 260°C .

Příklad 3

Ochranný povlak olůvek pro rybářské návnady byl zhotoven z korozivzdorné polymerní kompozice o složení 93,0 % hmot. polyesteru, 5,0 % hmot. grafitu a 2,0 % hmot. korozního inhibitoru, v tomto případě plastu typu polyamid-imid. Povlak byl nanášen na rybářské návnady stříkací pistolí z 25% styrenového roztoku, vysušen a vytvrzován v komorové peci při teplotě 250°C po dobu 20 minut. Průměrná tloušťka hotového povlaku na návnadách byla 0,015 mm.

Povlak vytvořený na olůvkách má proti předcházejícím příkladům zvýšenou bariérovou účinnost vůči působení koroze, ale i vyšší součinitel tření. Kluznost není u výrobku požadována, proto povlak neobsahuje polytetrafluoretylen, a i procentní obsah grafitu v kompozici je nízký.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Ochranný povlak výrobků z olova a jeho nízkotavitelných slitin, zejména sportovního nebo loveckého střeliva a rybářských potřeb, proti otěru a korozi, v y z n a č u j í c í s e t í m, že je zhotoven z kluzné a korozivzdorné polymerní kompozice, sestávající ze směsi filmotvorného povlakového plastu v množství od 70,0 do 94,7 % hmot. aktivního plniva v množství od 5,0 do 29,0 % hmot. a korozního inhibitoru v množství od 0,3 do 3,0 % hmot., nanesené v homogenní vrstvě o tloušťce od 0,003 do 0,03 mm na kovovém jádru výrobků.
2. Ochranný povlak podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že korozivzdorná polymerní kompozice dále obsahuje pigment v množství od 1,0 do 3,0 % hmot.
3. Ochranný povlak podle nároků 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že aktivním plnivem je polytetrafluoretylen.
4. Ochranný povlak podle nároků 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že aktivním plnivem je grafit.
5. Ochranný povlak podle nároků 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že aktivním plnivem je sirník molybdeničitý.
6. Ochranný povlak podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že filmotvorný povlakový plast je polyimid.
7. Ochranný povlak podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že filmotvorný povlakový plast je polyamid-imid.
8. Ochranný povlak podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že filmotvorný povlakový plast je fenoplast.
9. Ochranný povlak podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že filmotvorný povlakový plast je polyakryl.
10. Ochranný povlak podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že filmotvorný povlakový plast je polyester.

Konec dokumentu
