

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

305 143

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C06B 25/20 (2006.01)
C08L 1/18 (2006.01)
C08B 5/02 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012-811**
(22) Přihlášeno: **21.11.2012**
(40) Zveřejněno: **23.07.2014**
(Věstník č. 30/2014)
(47) Uděleno: **08.04.2015**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **20.05.2015**
(Věstník č. 20/2015)

(56) Relevantní dokumenty:
Cyrill Krauz a kol.: Výroba nitrocelulosity lisované, Technologie výbušnin, Vědecko-technické nakladatelství, Praha 1950, str.339-341.
CZ 2008-655 A3; CZ 1995-2136 A3; CZ 256867 B1; CZ 197737 B1; US 3102064; WO 03/084900 A1.

(73) Majitel patentu:
Explosia a.s., Pardubice, CZ

(72) Původce:
Ing. David Šimák, Pardubice, CZ
Bc. Martin Pešek, Pardubice, CZ
Miroslav Vopička, Pardubice, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Dobroslav Musil, patentová kancelář,
Zábrdovická 11, 615 00 Brno

(54) Název vynálezu:
Spalitelná masa v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny nebo syntetických vláken s přídavkem hydrofobizační přísady a způsob její výroby

(57) Anotace:
Řešení se týká spalitelné masy v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny nebo syntetických vláken s přídavkem hydrofobizační přísady, která je v množství od 0,1 do 10 % hmotn. a je tvořena solí vyšších mastných kyselin ve formě prášku nebo disperze a/nebo silikonem ve formě emulze. Řešení se také týká způsobu výroby spalitelné masy v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny nebo syntetických vláken s přídavkem plniva, pojiva, hydrofobizační přísady a dalších pomocných látek, z nichž se vytvoří suspenze, ze které se následně vytvoří tvarovaná spalitelná masa, která se následně odvodní, vylišuje a usuší. Do spalitelné masy se před jejím tvarováním přidá 0,1 až 10 % hmotn. solí vyšších mastných kyselin ve formě prášku nebo disperze a/nebo silikonu ve formě emulze.

CZ 305143 B6

Spalitelná masa v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny nebo syntetických vláken s přídavkem hydrofobizační přísady a způsob její výroby

5 Oblast techniky

Vynález se týká spalitelné masy v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny nebo syntetických vláken s přídavkem hydrofobizační přísady.

- 10 Vynález se dále týká způsobu výroby spalitelné masy v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny nebo syntetických vláken s přídavkem plniva, pojiva, hydrofobizační přísady a dalších pomocných látek, z nichž se vytvoří suspenze, ze které se následně vytvoří tvarovaná spalitelná masa, která se následně odvodní, vylisuje a usuší.

15

Dosavadní stav techniky

- Spalitelná masa na bázi nitrátu celulózy a celulózy a z ní sušením a lisováním vyráběné spalitelné muniční díly (dále jen „SMD“) lze zahrnout do skupiny hnacích hmot. Jedná se o moderní konstrukční materiál pro výrobu munice s vysokým obsahem energie a s řízenými parametry hoření bez přítomnosti kyslíku. Při aplikaci spalitelných mas ve výrobě munice je nutné zaručit konstantní požadované vlastnosti finálních SMD, a to jak během jejich výroby a následné laborace do munice, tak i během doby, po kterou zůstává munice se SMD ve výzbroji, čili po celou dobu její životnosti.

25

Na SMD jsou tedy obecně kladeny tyto nároky a požadavky:

- splnění vnitrobalistických požadavků a udržení si konstantních balistických vlastností během své životnosti, která je dána dobou záruky, a to při dodržení předepsaných podmínek skladování
- dokonalá spalitelnost
- mechanická odolnost
- stabilita, ať jako individuum, tak i v kombinaci s ostatními komponentami munice
- odolnost vůči tepelným podnětům
- objemová a tvarová stálost
- odolnost vůči povětrnostním vlivům (tento problém je většinou řešen uložením do hermetických obalů)
- chemická stálost.

40

Všechny tyto požadavky mají přímou spojitost s odolností spalitelné masy proti vodě, tedy závisí na její navlhavosti a nasákavosti. Vedle různých druhů pojiv a aditiv jsou dvěma hlavními složkami spalitelných mas nitrát celulózy, tj. nitrocelulóza, a buničina, což jsou látky hydrofilní povahy. Spalitelné masy a muniční díly tak snadno přijímají vodu a díky svému poréznímu charakteru ji též hromadí ve své matici. K pronikání kapalné vody dovnitř spalitelné masy dochází především penetrací nebo kondenzací vodních par v pórech spalitelné masy. Tímto jevem se výrazně zhoršují všechny užité vlastnosti, které jsou definované výše zmíněnými požadavky na SMD.

45

Tento nepříznivý jev je do určité míry omezen řešením podle PV 2008–655, podle kterého jsou do spalitelné masy přidána papírenská klíždla, která snižují citlivost spalitelné masy vůči vodě.

50

Zejména se pak používají pryskyřičná klíždla ve formě 30 až 50% disperze na bázi terpenických kyselin typu kyseliny abietové. Později se ukázalo, že i použití tohoto druhu klíždla má určité nevýhody, mezi které patří:

- nutnost skladovat klíždla v chladicích zařízeních za nízkých teplot, jinak dochází k rozkladu organických složek za tvorby silného zápachu
- 5 – vodné disperze klíždla mají krátkou expirační dobu (cca 6 měsíců) a při jejím překročení dochází k vypadávání pevných částic z disperze, takže je nutná filtrace těchto částic před aplikací klíždla do SMD, protože přítomnost pevných částic klíždla v SMD může způsobovat nestabilitu SMD
- 10 – špatná dostupnost potřebného množství klíždla v ČR, jehož prodejem v přijatelných objemech se v ČR nikdo nezabývá a ze zahraničí je dodáván pouze v cisternách o objemu tisíců litrů, což je nevýhodné vzhledem k omezené době expirace klíždla
- 15 – retence klíždla na vlákno v SMD probíhá pouze v určité oblasti pH, takže je před aplikací klíždla při přípravě suspenze pro výrobu SMD nutno upravit pH této suspenze
- nutná aplikace fixativ, která zajišťují pevné zakotvení částic klíždla na povrchu vláken buničiny a nitrocelulózy, přičemž fixativa mají agresivní charakter a narušují povrch kovových materiálů.
- 20 – doposud nebyl nalezen spolehlivý a jednoduchý postup analytického stanovení podílu klíždla v SMD.
- pryskyřičná klíždla jsou dodávána jako vodné disperze s obsahem sušiny cca 30 %, takže je 25 zbytečně přepravováno a manipulováno 70 % vody.

Všechna tato negativa mají vliv nejen na kvalitu výrobků, ale i na jejich cenu. Podobné nevýhody jako pryskyřičná klíždla mají i tzv. AKD (C14 – C18 alkyl–keten–dimer) klíždla, tj. klíždla ve formě 14 až 15% vodné disperze aktivní složky, které se do spalitelné masy aplikují společně s fixativem (kationaktivní škrob) a dalšími pomocnými látkami (retenční prostředky a jiné). Dalším známým a používaným typem klíždla s obdobnými nedostatky jsou tzv. ASA (C15 – C21 alkenyl–sukcin–anhydrid) klíždla. Tato klíždla se z důvodu nízké stability ASA připravují přímo u uživatele ve formě 0,5 až 1,0% disperze ASA, obvykle dispergací v kationaktivním škrobu v přítomnosti dalších pomocných látek.

Další veličinou, znatelně ovlivňující odolnost SMD proti vodě, je kvalita jejich povrchu. Papírenská klíždla však nijak nezlepšují kvalitu povrchu SMD, spíše naopak, přičemž zejména u SMD s pryskyřičnými klíždly dochází během lisování SMD velmi často k ulpívání spalitelné masy na stěny forem vlivem nevhodné kombinace pojiva a klíždla. Díky nalepování spalitelné masy na stěny forem pak dochází k obnažování a plstnatění vláken na povrchu SMD, což následně usnadňuje pronikání vody do nitra výrobků (SMD). Tento nedostatek se v současné době odstraňuje aplikací povrchové ochrany na stěny vylisovaných SMD.

Velmi podstatnou nevýhodou stávajících spalitelných mas bez papírenských klíždla i s papírenskými klíždly je to, že tyto spalitelné masy není možné využít pro výrobu SMD složitějších tvarů progresivní technologií lisování na celokovových formách. Důvodem je nevhodné chování polotovarů ze spalitelné masy, kdy během lisování dochází k hrnutí a trhání lisovaného materiálu vlivem jeho vysoké adheze k povrchu forem a díky nevýhodným reologickým vlastnostem takovýchto spalitelných mas nedochází k dokonalému kopírování tvaru a povrchu forem. Následkem toho je vznik velkého množství zmetků.

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

Podstata vynálezu

Cílem vynálezu je dosaženo spalitelnou masou, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje hydrofobizační přísadu v množství od 0,1 do 10 % hmotn., tvořenou solí vyšších mastných kyselin ve formě prášku nebo disperze nebo silikonovou emulzí. Podstata způsobu výroby spalitelné masy podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že do spalitelné masy se před jejím tvarováním přidá 0,1 až 10 % hmotn. solí vyšších mastných kyselin ve formě prášku nebo disperze a/nebo silikon ve formě emulze.

Tento vynález spočívá v modifikaci spalitelné masy v průběhu její přípravy před tvarováním do konečné podoby SMD pomocí látek, které mají jednak schopnost hydrofobizovat spalitelnou masu ve své finální podobě a současně snižují frikční odpor a přilnavost (zlepšují kluznost a separační vlastnosti) takto modifikované spalitelné masy na formy používané při tvarování spalitelné masy do podoby konečného tvaru SMD a zároveň během procesu lisování ztekucují spalitelnou masu, která pak dokonale kopíruje tvar lisovací formy. Takto vyrobené SMD mají dokonale přesný a hladký povrch s dobrou mechanickou odolností a proto u nich není potřeba aplikovat povrchovou ochranu. Tyto látky nejenže zvyšují odolnost spalitelné masy vůči vodě v kapalně i parní fázi, ale proti doposud užívaným hydrofobizačním přísadám do SMD mají zároveň řadu dalších výhod. Jsou to běžně dostupné suché práškové materiály nebo disperze či emulze s mnohem delší expirační dobou, které lze skladovat za běžných podmínek, aniž by došlo k jejich znehodnocení. Jejich zapracování do spalitelné masy je efektivnější, bez nutnosti úpravy pH suspenze, lze ho spojit s jinými kroky při přípravě spalitelné masy a není třeba používat fixativa. Analytické stanovení jejich podílu je možné jednoduchými metodami.

Příklady uskutečnění vynálezu

Vynález bude popsán na příkladech provedení několika spalitelných mas různého složení, jejichž společným rysem je použití nitrocelulózy, buničiny nebo syntetických vláken, pojiva, aditiv a hydrofobizačních přísad tvořených solemi vyšších mastných kyselin ve formě prášku nebo disperze a/nebo silikonem ve formě emulze.

Postup přípravy modifikované spalitelné masy v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny nebo syntetických vláken spočívá v tom, že se do suspenze, obsahující buničinu a/nebo syntetická vlákna, nitrocelulózu, plniva, pojiva a případně i další pomocné látky, aplikuje sůl vyšších mastných kyselin nebo silikonový přípravek. Sůl vyšších mastných kyselin nebo silikonový přípravek lze nejprve smíchat s vhodným pojivem a takto upravené pojivo se následně dává od 0,1 až 10% suspenze, obsahující buničinu a/nebo syntetická vlákna, nitrocelulózu, plniva, a případně i další pomocné látky. Přípravky na bázi solí vyšších mastných kyselin a silikonů lze vzájemně kombinovat a do spalitelné masy, resp. pojiva, je lze aplikovat společně, čímž je možné jejich pozitivní vlastnosti ještě dále zesílit. Připravená vláknitá suspenze se pomocí vhodně tvarované, např. síťové, formy odsaje, odvodní a na vytápěných formách se vylisuje a usuší do finálního tvaru.

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 solí vyšších mastných kyselin a silikonových emulzí dle vynálezu na nasákavost a navlhavost spalitelných mas.

Nasákavost byla stanovena tak, že předem zvážena tělíska spalitelné masy o rozměru cca 30 x 100 mm byla ponořena do nádoby s vodou o teplotě 20 ± 1 °C do hloubky 200 mm. Za těchto podmínek byla tělíska ponechána ve vodě po dobu 10 minut. Po uplynutí určené doby byla tělíska vyjmuta z vody, otřena do sucha a opět zvážena. Z přírůstku hmotnosti byla vypočtena nasákavost v procentech podle vzorce:

$$N_{as.} = \frac{m_n - m_s}{m_n} \cdot 100 [\%],$$

kde značí: Nas. nasákavost [%]

5 m_n hmotnost nasáklého tělíska po expozici [g]

m_s hmotnost suchého tělíska před expozicí [g].

Navlhavost byla zjišťována následujícím způsobem. Tělíska ze spalitelné masy o rozměru cca 30 x 100 mm byla nejprve vysušena při teplotě 110 °C po dobu 120 minut a zvážena. Potom byla
10 přesunuta do prostředí s atmosférou o relativní vlhkosti 97 % a teplotě 21 ± 1 °C. U tělísek byl sledován přírůstek hmotnosti spalitelné masy až do rovnovážného stavu, který byl dán konstantní hmotností tělísek. Z přírůstku hmotnosti byla vypočtena navlhavost v procentech podle vzorce:

$$N_{avlh.} = \frac{m_n - m_s}{m_n} \cdot 100 [\%],$$

15

kde značí: Nas. navlhavost [%]

m_n hmotnost navlhého tělíska po expozici [g]

m_s hmotnost suchého tělíska před expozicí [g].

20 Z důvodu dalšího snížení nasákavosti a navlhavosti spalitelné masy dle vynálezu je možné alespoň část buničiny nahradit syntetickými vlákny.

V následující tabulce je pro představu uvedeno běžné procentuální zastoupení jednotlivých složek ve spalitelné masě, přičemž ne každá konkrétní spalitelná masa musí obsahovat všechny uvedené složky. Konkrétní složení konkrétní spalitelné masy je odvislé od požadavků na SMD a tyto
25 požadavky je možné realizovat různým složením spalitelné masy.

složka	%	poznámka
nitrát celulózy	40-80	přítomen vždy
celulóza	0-40	nemusí obsahovat
syntetické vlákno	0-40	nemusí obsahovat
pojivo	5-15	přítomno vždy
stabilizátor	1-3	přítomen vždy
antierozivní přísada	0-15	nemusí obsahovat
hydrofobizující přísada	0-10	nemusí obsahovat

30

Příklad provedení č. 1

Jedná se o srovnávací vzorek bez aplikace vynálezu a papírenských klíždí, kdy se 2% vláknitá suspenze obsahující 62 % hmotn. nitrocelulózy, 26 % hmotn. rozvlákněné buničiny, 12 % hmotn.
35 pojiva a stabilizátor intenzivně promíchala a pomocí nasávací tvarované sítové jednotky se zhotovila předtvarovaná spalitelná masa, která se následně za zvýšeného tlaku částečně odvodnila a poté se vylisovala a vysušila ve vyhřívané formě na výslednou sušinu cca 98 %. Z takto připravené spalitelné masy byla poté vyrobena tělíska o rozměrech cca 30 x 100 mm, u kterých byly stanoveny hodnoty nasákavosti a navlhavosti.

40

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad provedení č. 2

5

Do 2% vláknité suspenze obsahující 52 % hmotn. nitrocelulózy, 26 % hmotn. rozvlákněné buničiny, 10 % hmotn. pojiva, 8 % hmotn. antierozivní přísady a 1 % hmotn. stabilizátoru se za intenzivního míchání přidala disperze stearátu vápenatého (obchodní označení Rhenodiv BO 150) o koncentraci 3 % hmotn. aktivní složky. Vzniklá pulpa se vymíchala pro dokonalou retenci přípravku na vlákno. Z takto vzniklé suspenze se pomocí nasávací tvarované síťové jednotky zhotovila předtvarovaná spalitelná masa, která se za zvýšeného tlaku částečně odvodnila a následně se vylisovala a vysušila ve vyhřívané formě na výslednou sušinu cca 98 %. Z takto připravené spalitelné masy byla vyrobena tělíska o rozměrech cca 30 x 100 mm, u kterých byly stanoveny hodnoty nasákavosti a navlhavosti.

15

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad provedení č. 3

20

Do 2% vláknité suspenze obsahující 62 % hmotn. nitrocelulózy, 26 % hmotn. rozvlákněné buničiny, stabilizátoru a fixativa se za intenzivního míchání přidala směs obsahující 9 % hmotn. pojiva a 3 % hmotn. aktivní složky disperze stearátu hořečnatého pod obchodním označením Rhenodiv D 513 N. Vzniklá pulpa se vymíchala. Z takto vzniklé suspenze se pomocí nasávací tvarované síťové jednotky zhotovila předtvarovaná spalitelná masa, která se za zvýšeného tlaku částečně odvodnila a následně se vylisovala a vysušila ve vyhřívané formě na výslednou sušinu cca 98 %. Z takto připravené spalitelné masy byla vyrobena tělíska o rozměrech cca 30 x 100 mm, u kterých byly stanoveny hodnoty nasákavosti a navlhavosti.

30

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad provedení č. 4

35

Do 2% vláknité suspenze obsahující 68 % hmotn. nitrocelulózy, 20 % hmotn. rozvlákněné buničiny, stabilizátoru a fixativa se za intenzivního míchání přidá směs obsahující 10 % hmotn. pojiva a 2 % hmotn. aktivní složky alkylsulfoxanové emulze pod obchodním označením Lukofob EVO 50. Vzniklá pulpa se vymíchala. Z takto vzniklé suspenze se pomocí nasávací tvarované síťové jednotky zhotovila předtvarovaná spalitelná masa, která se za zvýšeného tlaku částečně odvodnila a následně se vylisovala a vysušila ve vyhřívané formě na výslednou sušinu cca 98 %. Z takto připravené spalitelné masy byla vyrobena tělíska o rozměrech cca 30 x 100 mm, u kterých byly stanoveny hodnoty nasákavosti a navlhavosti.

45

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad provedení č. 5

50

Do 2% vláknité suspenze obsahující 58 % hmotn. nitrocelulózy, 29 % hmotn. rozvlákněné buničiny, 9 % hmotn. pojiva a stabilizátoru se za intenzivního míchání přidala kapalná směs obsahující 3,5 % hmotn. aktivní složky stearátu zinečnatého a 0,5 % hmotn. aktivní složky alkylsiloxanové emulze pod obchodním označením Lukofob EVO 50. Vzniklá pulpa se vymíchala. Z takto vzniklé suspenze se pomocí nasávací tvarované síťové jednotky zhotovila předtvarovaná spalitelná masa, která se za zvýšeného tlaku částečně odvodnila a následně se vylisovala a vysušila ve vyhřívané formě na výslednou sušinu cca 98 %. Z takto připravené spalitelné masy byla vyrobe-

55

na tělíska o rozměrech cca 30 x 100 mm, u kterých byly stanoveny hodnoty nasákavosti a navlhavosti.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

5

Tabulka 1: Vlastnosti spalitelné masy

Vzorek dle příkladu	Množství účinné složky [%]	Nasákavost [%]	Navlhavost Při RV = 97 % [%]
1	0	41,38	8,45
2	3	7,36	7,82
3	3	17,7	8,14
4	2	5,95	7,65
5	4	1,28	6,89

10

Průmyslová využitelnost

Popsaný způsob zlepšení zpracovatelských a užitných vlastností spalitelných mas zapracováním zušlechťujícím přísad je možné použít při výrobě všech druhů polospalitelné a celospalitelné munice. Zvláště výhodný je pro SMD s nároky na vyšší odolnost proti povětrnostním vlivům.

15

20

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spalitelná masa v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny nebo syntetických vláken s přídavkem hydrofobizační přísady, **vyznačující se tím**, že hydrofobizační přísada je v množství od 0,1 do 10 % hmotn. a je tvořena solí vyšších mastných kyselin ve formě prášku nebo disperze a/nebo silikonem ve formě emulze.

25

2. Spalitelná masa podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že solí vyšších mastných kyselin je stearát sodný a/nebo stearát hořečnatý a/nebo stearát vápenatý a/nebo stearát zinečnatý a/nebo stearát hlinitý, vše jako chemicky čisté látky nebo jako technické látky s nižší čistotou a obsahem solí dalších vyšších mastných kyselin.

30

3. Spalitelná masa podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že silikonem ve formě emulze je alkylsiloxan a/nebo lineární či roubovaný polysiloxan.

35

4. Způsob výroby spalitelné masy v listové či tvarované podobě na bázi nitrocelulózy a buničiny nebo syntetických vláken s přídavkem plniva, pojiva, hydrofobizační přísady a dalších pomocných látek, z nichž se vytvoří suspenze, ze které se následně vytvoří tvarovaná spalitelná masa, která se následně odvodní, vylihuje a usuší, **vyznačující se tím**, že do spalitelné masy se před jejím tvarováním přidá 0,1 až 10 % hmotn. solí vyšších mastných kyselin ve formě prášku nebo disperze a/nebo silikon ve formě emulze.

40

5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že sole vyšších mastných kyselin ve formě prášku nebo disperze a/nebo silikon ve formě emulze se před přidáním do suspenze smíchají s pojivem.

45

5 6. Způsob podle kteréhokoli z nároků 4 nebo 5, **vyznačující se tím**, že jako sole vyšších mastných kyselin ve formě prášku nebo disperze se přidávají stearát sodný a/nebo stearát hořečnatý a/nebo stearát vápenatý a/nebo stearát zinečnatý a/nebo stearát hlinitý jako chemicky čisté látky nebo jako technické látky s nižší čistotou a obsahem solí dalších vyšších mastných kyselin.

10 7. Způsob podle kteréhokoli z nároků 4 nebo 5, **vyznačující se tím**, že jako silikon ve formě emulze se přidává alkylsiloxan a/nebo lineární či roubovaný polysiloxan.

15

Konec dokumentu
