

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C06B 31/04

C06B 23/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01135351.1

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1179928C

[22] 申请日 2001.9.30 [21] 申请号 01135351.1

[30] 优先权

[32] 2000.10.6 [33] US [31] 09/680803

[71] 专利权人 RA 牌子公司

地址 美国北卡罗来纳州

[72] 发明人 小 H·J·约翰 C·K·耶格

D·皮勒 T·维布

审查员 于海江

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 无毒性的击发药

[57] 摘要

公开了一种无毒击发药, 包括硫化铋和硝酸钾作为底火的烟火部分。在进一步的具体实施方案中, 公开了一种无毒击发药, 包含硫化锌和硝酸铝作为此击发药的烟火部分。硫化铋和硫化锌用作硝酸钾和硝酸铝氧化剂的燃料, 为底火提供点火火焰。此无毒击发药进一步包含一种无铅炸药材料, 此外还可以包括附加燃料、敏化剂、炸药和粘合剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种无毒的击发药, 包含:
 - 2-20%重量的硫化铋;
 - 25-70%重量的硝酸钾; 和
- 5 25-50%重量的无铅炸药材料。
 2. 权利要求1的无毒击发药, 其中该炸药材料选自点火药和次级炸药。
 3. 权利要求1的无毒击发药, 其中该炸药材料包含重氮二硝基苯酚和四氮烯。
- 10 4. 权利要求3的无毒击发药, 其中该炸药材料包含25-33%重量的重氮二硝基苯酚和4-10%重量的四氮烯。
 5. 权利要求1的无毒击发药, 进一步包括2-20%重量的一种燃料。
 6. 权利要求5的无毒击发药, 其中该燃料选自金属和非金属燃料。
 7. 权利要求6的无毒击发药, 其中金属燃料选自主要由铝、锰和
- 15 钛组成的一组。
 8. 权利要求6的无毒击发药, 其中非金属燃料包含硝化纤维素。
 9. 权利要求1的无毒击发药, 进一步包含一种粘合剂。
 10. 权利要求9的无毒击发药, 其中该粘合剂包含一种树脂材料。
 11. 权利要求1的无毒击发药, 进一步包括季戊四醇四硝酸酯。
- 20 12. 一种制备无毒击发药的方法, 包含下列步骤:

通过将水和以干重百分比计的下列物质合并和混合来生成一种含水击发药:

 - 2-20%重量的硫化铋,
 - 25-70%重量的硝酸钾, 和
- 25 25-50%重量的炸药材料。
 13. 权利要求12的制备无毒击发药的方法, 进一步包含将生成的含水击发药造粒以形成底火药粒。
 14. 权利要求13的制备无毒击发药的方法, 进一步包含将此底火药粒装入火帽中以形成装填后的火帽。
- 30 15. 权利要求12的制备无毒击发药的方法, 其中添加的炸药材料包含25-33%重量的重氮二硝基苯酚和4-10%重量的四氮烯。
 16. 权利要求12的制备无毒击发药的方法, 进一步包括添加一种

附加燃料，其量为 2-20%重量。

17. 权利要求 12 的制备无毒击发药的方法，进一步包括添加一种附加燃料，所述燃料选自金属和非金属燃料。

18. 权利要求 17 的制备无毒击发药的方法，其中的金属燃料选自
5 主要由铝、锰和钛组成的一组。

19. 权利要求 12 的制备无毒击发药的方法，进一步包含添加一种粘合剂。

20. 权利要求 12 的制备无毒击发药的方法，进一步包括添加季戊四醇四硝酸酯作为炸药材料。

10

无毒性的击发药

发明领域

5 本发明总的说涉及炸药，更具体地说涉及一种点火药。

发明背景

10 在小型军用弹药中最小的组分，即击发底火，是撞针的撞击和脱离弹壳的弹丸爆炸之间的连系物。击发底火或击发药自从最初的发展以来通常只经历过逐步的变化。一段时间以来，雷汞一直是最常用的击发药。在二十世纪二十年代，发明了其它击发药来代替雷汞，这是因为发现雷汞组合物在热带条件下会快速劣化并且对射击后的射手产生潜在的健康问题或影响如嗜睡和呕吐。然而基于硫氰酸铅/氯酸钾配方的替代混合物很快就被人们认识到对武器的枪管有所损害，因为在燃烧时会形成腐蚀性的水溶性氯酸钾盐。后来的击发药是基于
15 2, 4, 6-三硝基间苯二酚铅的点火药，即一种比雷汞稳定得多的物质，并且目前仍在使用。

除了使用纯的雷汞作为点火药外，最常用的击发药是包含至少一种点火药，一种氧化剂和一种燃料源的化学混合物。2, 4, 6-三硝基间
20 苯二酚铅是最常用的点火药，通常加入作为次级炸药的四氮烯以使2, 4, 6-三硝基间苯二酚铅组合物对击发足够敏感。最常用的氧化剂是硝酸钡，它与一种燃料硫化锑合并。也加入摩擦产生剂和附加燃料。不幸的是，铅、锑和钡都是高毒性的，因此造成了潜在的健康危害，特别是在封闭的射击环境中使用时这些有毒物质会聚集在大气中和
25 地表上。

因此人们努力制造了无毒的底火组合物。“无毒”这个词意思是指基本上由不是有毒的重金属如铅或钡，即已知的致癌物或有毒物，特别是如在一发弹药的点火中的蒸发、燃烧或爆炸过程中产生的有毒材料组成的物质。在无毒击发药的制造中，重氮二硝基苯酚（DDNP）
30 通常是 2, 4, 6-三硝基间苯二酚铅点火药的优选替代品。DDNP 稍不溶于水，并且被水钝化从而使得加工过程更安全。与 2, 4, 6-三硝基间苯二酚铅一样，DDNP 通常伴有作为次级点火药的四氮烯以使此组合

物对撞击足够敏感。

尽管人们的大部分注意力已经集中在从击发药中除去铅的问题上，但仍有小部分注意力集中在从击发药中除去其它残留的有毒组分的问题上。因此，有毒的氧化剂和燃料，如硝酸钡和硫化铋，仍然倍
5 受关注。钡和铋都是高毒性的金属，这种金属包含在击发药中会在点火后产生有毒的残留物。因此对于不含有铅和有毒的氧化剂以及燃料如硝酸钡和硫化铋的无毒性击发药来说存在着需求。

发明概述

10 本发明大体包括一种组合物和制备无毒击发药的一种方法，在一个具体实施方案中，这种击发药包含硫化铋和硝酸钾作为击发药的烟火部分。在进一步的具体实施方案中，包含硫化锌和硝酸铝作为击发药的烟火部分。在点火火焰的产生过程中硫化铋和硫化锌用作硝酸钾和硝酸铝这样的无毒氧化剂的无毒燃料。

15 更详细地说，此无毒击发药含有大约 2-20%（重量）的硫化铋，大约 25-70%（重量）的硝酸钾和大约 25-50%（重量）的无铅炸药材料。此外底火可以包括附加燃料如硝化纤维素、铝、锰和氧化锰。此外，季戊四醇四硝酸酯（PTEN）可以作为点火药包括在内并且用阿拉伯树胶作为粘合剂。

20 出于安全考虑此击发药在生产过程中通常是湿加工，并且包含下列步骤：将水和干重百分比大约 2-20%（重量）的硫化铋、大约 25-70%（重量）的硝酸钾和大约 25-50%（重量）的爆炸材料合并，然后混合。接着可将此湿态加工形成的击发药进行压延并装填到火帽中。

25 在另一个具体实施方案中，此无毒击发药含有大约 2-20%（重量）的硫化锌、大约 25-70%（重量）的硝酸铝和大约 25-50%（重量）的无铅爆炸材料。此外底火可以包括附加燃料如硝化纤维素、铝、锰和铋，此外季戊四醇四硝酸酯（PTEN）可以作为点火药包括在内并且用阿拉伯树胶作为粘合剂。

30 在进一步的具体实施方案中，此无毒击发药是湿加工的，包含下列步骤：将水和干重百分比大约 2-20%（重量）的硫化锌、大约 25-70%（重量）的硝酸铝和大约 25-50%（重量）的爆炸材料合并，然后混合。接着可将此湿态加工形成的击发药进行压延并装填到火帽中。

详细描述

本发明包含一种无毒的击发药，其中包含硫化铋和硝酸钾作为底火烟火部分的至少一个部分。此外本发明包含一种无毒的击发药，其中包含硫化锌和硝酸铝作为底火烟火部分的至少一个部分。硫化铋和硫化锌用作硝酸钾和硝酸铝的燃料以提供点火火焰，而硝酸钾和硝酸铝是作为氧化剂使用的。通常无毒击发药含有大约 2-20% (重量) 的硫化铋或硫化锌、大约 25-70% (重量) 的硝酸钾或硝酸铝、以及大约 25-50% (重量) 的无铅爆炸材料。此外此底火可以包括附加燃料，如硝化纤维素，和一种粘合剂，如阿拉伯树脂。

硫化铋通常用作无毒击发药的烟火体系中的燃料或易燃材料，并且通常以分子式 Bi_2S_3 来表示。硫化铋也称为辉铋矿，是一种铋矿石。正如铋盐在化妆品和药品工业中的各种应用所证实，硫化铋是无毒的而且是不致癌的。例如，铋盐药品由于具有止血和轻微的杀菌性能，因此已被用来治疗胃溃疡和其它肠道疾病，或者外用。

此击发药中的硫化铋组分通常与氧化剂 (硝酸钾) 合并用以产生点火火焰，使发射药燃烧。硫化铋以干重百分比基于击发药重量的约 2-20% 加入。在一个具体的实施方案中，硫化铋的加入量为无毒击发药重量的约 5-15%。在第二个具体实施方案中，硫化铋的加入量为无毒击发药重量的约 11%。各种其它范围或用量的硫化铋可以加入到击发药中，这是本领域技术人员会明白的。

硝酸钾作为一种氧化剂加入到击发药中，并且通常以分子式 KNO_3 表示。硝酸钾也称为快速盐或硝石，是一种很强的氧化剂，它不含有毒的金属离子并且在燃烧时通常不会产生有毒或腐蚀性的副产物。硝酸钾与硫化铋组合，用以产生点火火焰。此外硝酸钾能够以湿态混合物的形式加工。硝酸钾组分通常以干重百分比为基于无毒击发药约 25-70% 的比例加入。在另一个具体实施方案中，硝酸钾的加入量为无毒击发药重量的约 35-55%。在进一步的具体实施方案中，硝酸钾的加入量为击发药重量的约 50%。

在一个替代的具体实施方案中，硫化锌通常用作无毒击发药的烟火体系中的燃料或易燃材料，并且通常以分子式 ZnS 来表示。天然硫化锌是一种灰白色粉末状混合物，一般通过用硫化铵来沉淀锌盐水溶

液制备。硫化锌以干重百分比基于击发药重量的约 2-20%加入。在一个具体实施方案中，硫化锌的加入量为无毒击发药重量的约 5-15%。在第二个具体实施方案中，硫化锌的加入量为击发药重量的约 11%。各种其它范围或用量的硫化锌可以加入到击发药中，这是本领域技术人员会明白的。

5 硝酸铝与硫化锌组合作为一种氧化剂加入到击发药中，并且通常以分子式 $Al(NO_3)_3$ 表示。硝酸铝与硫化锌组合，用以产生点火火焰。此外硝酸铝能够以湿态混合物的形式加工。硝酸铝组分通常以干重百分比基于无毒击发药的约 25-70%的比例加入。在另一个具体实施方案中，硝酸铝的加入量为无毒击发药重量的约 35-55%。在进一步的具体实施方案中，硝酸铝以击发药重量的约 50%的比例加入。

10 此外击发药中还含有一种优选同时起加速剂和敏化剂作用的无铅炸药材料。所选择的炸药材料通常是无毒的并且可以包括点火药和次级炸药。击发药中优选含有约 24-50%（重量）的炸药材料。在一个替代的具体实施方案中，此底火含有约 33-41%（重量）的炸药。

15 在一个具体实施方案中，选用重氮二硝基苯酚（DDNP）作为点火药。DDNP 可以通过三硝基苯酚的部分还原然后进行重氮化来制造，并且稍不溶于水中。DDNP 可以通过将其浸入常温下它不会反应的水中进行钝化。DDNP 对摩擦的感度也低于雷汞，但是与叠氮化铅的感度大体相近。DDNP 并非在此击发药中唯一适用的点火药。例如，其它的点火药可以包括二硝基苯并(furoxane)钾盐（KDNBP）及其衍生物或其混合物。此点火药因其无铅和无毒而被选用。其它的点火药可以单独使用或者与上面所列的那些点火药组合使用，只要所制备底火的弹道性能类似或优于 2,4,6-三硝基间苯二酚铅基底火，就可以用于本发明的击发药。

20 在一个具体实施方案中，该组合物的炸药部分优选含有约 27-35% 的 DDNP 作为点火药。在一个替代的具体实施方案中，包含的 DDNP 约为击发药重量的 28%。通常情况下，当 DDNP 的用量小于击发药重量的约 27%时，冲击传播性下降，而当其大于 35%时，冲击速率可以提高到高于期望的或优选的水平。

30 次级炸药通常是一种敏化剂，它加速烟火体系转化的速度。一系列的敏化剂可以包括在本发明的击发药中。在本发明的情况下，敏

化剂的选择部分地是为了它与所选的点火药之间的相容性。此敏化剂增强了点火药对机械撞击的感度。此外摩擦剂如玻璃，可以用来提高点火药的感度。此外，季戊四醇四硝酸酯（PTEN）可以加入到击发药中以提高火焰温度，有助于引燃推进剂。

- 5 在一个具体实施方案中，四氮烯类作为次级炸药被选择与 DDNP 合并使用。四氮烯类也称为特屈拉辛、四唑基脒基四氮烯水合物或四氮烯-1-carbox 脒-4-(1-H-四唑-5-基)单水合物，通常与 DDNP 组合加入到击发药中以提高点火药的感度。特屈拉辛通常以大约 4-11%（重量）的用量加入到击发药中。例如，在一个具体实施方案中，特屈拉辛的含量可以是击发药重量的约 5%。当特屈拉辛以小于约 4%（重量）
10 的用量加入时，就会变得难以使用普通的加工技术进行可靠的混合，而当其浓度大于约 11%（重量）时，冲击压力会有增长，超出一般可接受的或期望的界限。

- 此击发药可以进一步包括一种附加燃料，其含量为击发药重量的约
15 2-20%。附加燃料可以是金属的、非金属的或其组合。非金属燃料的一个例子包括硝化纤维素，它通常以击发药重量的约 5-15%的用量加入，且更具体地约为 6%（重量）。在另一个具体实施方案中，硝化纤维素的含量为击发药重量的约 5-11%。硝化纤维素可以作为一种双基硝化纤维素加入。金属燃料的例子包括铝、锰和钛或其组合，金属燃料通常
20 以最高为击发药重量约 10%的用量加入。

- 此底火配方中还可以含有一种粘合剂以减少粉尘，其含量通常最高为击发药重量的 2%。一般情况下，击发药重量的约 0.5-1.5%是粘合剂，更具体地说约 0.5%（重量）是粘合剂。通常选择此粘合剂是为了与所制备的炸药配方达到最大的相容性。此粘合剂可以选自一系列树
25 胶材料，如阿拉伯树胶，特别是金合欢阿拉伯树胶，以及带有瓜耳树胶的聚乙烯醇。但是发现阿拉伯树胶特别令人满意。

- 此公开的击发药组分可以合并并且湿混炼，通过使用标准的低剪切混炼机，用传统的技术将炸药共混。出于安全考虑，这些组分通常是湿混炼，因为炸药化合物在与水混合时会被钝化。根据这种技术，一
30 般是炸药组分首先共混，然后加入燃料，最后加入氧化剂组分。

具体说，本发明涉及一种制备无毒击发药的方法，包含下列步骤：
通过将水和以干重百分比计的下列物质合并和混合来生成一种含

水击发药:

2-20%重量的硫化铋,
25-70%重量的硝酸钾, 和
25-50%重量的炸药材料。

- 5 按照上述的制备无毒击发药的方法, 进一步包含将生成的含水击发药造粒以形成底火药粒。

按照上述的制备无毒击发药的方法, 进一步包含将此底火药粒装入火帽中以形成装填后的火帽。

- 10 按照上述的制备无毒击发药的方法, 其中添加的炸药材料包含25-33%重量的重氮二硝基苯酚和4-10%重量的四氮烯。

按照上述的制备无毒击发药的方法, 进一步包括添加一种附加燃料, 其量为2-20%重量。

按照上述的制备无毒击发药的方法, 进一步包括添加一种附加燃料, 所述燃料选自金属和非金属燃料。

- 15 按照上述的制备无毒击发药的方法, 其中的金属燃料选自主要由铝、锰和钛组成的一组。

按照上述的制备无毒击发药的方法, 进一步包含添加一种粘合剂。

- 20 按照上述的制备无毒击发药的方法, 进一步包括添加季戊四醇四硝酸酯作为炸药材料。

通过举例和说明的方式, 而且并非限制, 此击发药的混合和制备用下列步骤说明。其它组分可以加入到上述击发药中, 并且所述的击发药不受任何一种被禁止的方法所限制, 而只受所附的权利要求的限制。

- 25 此击发药可以按照下列步骤制备和应用:

1. 在上述范围内, 点火药和次级炸药和一定量的水一起加入到一个釜式混炼机中, 然后混炼约2分钟。

2. 在上述范围内, 硫化铋和附加燃料加入到湿态炸药混合物中, 然后混炼约2分钟。

- 30 3. 在上述范围内, 硝酸钾加入到炸药和燃料的湿态混合物中, 然后混炼约2分钟, 随后整个混合物混炼约3分钟以形成湿态混合底火。

4. 所得到的湿态击发药在具有小孔或凹陷的板上辊压, 其中湿态

混合物形成药粒，然后穿孔并装填进火帽中，然后将所得到的装填击发药用纸箔覆盖，插入砧铁，装填后的击发药通常需要在约 50℃ 下干燥 5 天。

一般来说本发明的击发药符合目前基于 2, 4, 6-三硝基间苯二酚铅制造配方的动能学，如下列对比例中更详细的说明所示，其中的份数和百分比均为重量。

表 1 列出了本发明击发药的各种组分以及它们基于干重的各重量百分比。粘合剂阿拉伯树脂加入到所有 6 个实施例中，其用量最高为约 0.5%，并且其百分比在表 1 中并未列出，因其在击发药中含量极少。

10

表 1

实施例	1	2	3	4	5	6
硫化铋	11.0%	7.0%	7.0%	7.0%	11.0%	11.0%
硝酸钾	50.0%	37.0%	34.0%	37.0%	45.0%	45.0%
15 重氮二硝基苯酚	28.0%	33.0%	30.0%	30.0%	28.0%	28.0%
特屈拉辛	5.0%	8.0%	8.0%	8.0%	5.0%	5.0%
硝化纤维素	6.0%	15.0%	15.0%	15.0%	6.0%	6.0%
PBTN			3.0%	3.0%		
铝			3.0%			
20 玻璃					5.0%	
锰				3.0%		
氧化锰						5.0%
粘合剂-阿拉伯树脂						

25 表 2 列出了实施例 1-6 本发明的击发药与由 2, 4, 6-三硝基间苯二酚铅形成的击发药相比的感度。此试验是按照 BAM 冲击感度实验程序进行的，该程序是本领域内的技术人员所熟知的一种传统的冲击感度试验。50%点火高度和标准偏差试验结果列于表 2，其中 50%点火高度是指在此高度下 50%的底火着火而另外 50%的底火未能着火。所有高度

30 以英寸为单位。

表 2

弹道冲击		2, 4, 6-三硝基间苯二酚铅基底火					
感度试验	1	2	3	4	5	6	二酚铅基底火
50%点火高度	4.84"	4.12"	5.28"	4.46"	3.9"	4.24"	3.80"
5 标准偏差	0.82	0.77	0.90	1.08	0.98	1.05	0.64

表 3 列出了实施例 1-6 和 2, 4, 6-三硝基间苯二酚铅基底火的所测的弹道性能。此底火置于 9 毫米的 Luger 药筒中测试其弹道性能, 与目前使用的 2, 4, 6-三硝基间苯二酚铅基底火做比较。

10

表 3

		1	2	3	4	5	6	2, 4, 6-三硝基间苯二酚铅基底火
15	平均膛压 (psi)	34300	34000	34800	34100	34000	33300	35000
	平均燃速 (fts)	1195	1220	1225	1215	1215	1217	1220

尽管申请人已经提出了如上所说明和描述的具体实施方案, 但应当理解的是, 对组合物中各种不同成分的相对重量百分比可以作出许多变化。因此尽管本发明只以各种形式公开, 但是对本领域内的技术人员而言, 很明显他们能够作出许多的添加、删减和修改, 而不会背离本发明的精神和范围, 并且不应该强加过分的限制, 但是下列权利要求中提出的限制除外。

20