

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 614 863 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94103430.8**

51 Int. Cl.⁵: **C06B 45/32**, C09C 1/64,
C09C 1/62, C09C 3/10,
C09C 3/04

22 Anmeldetag: **07.03.94**

30 Priorität: **08.03.93 DE 4307237**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.09.94 Patentblatt 94/37

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI NL SE

71 Anmelder: **Buck Werke GmbH & Co**
Geislinger Strasse 21
D-73337 Bad Überkingen (DE)

72 Erfinder: **Hieke, Klaus, Dipl.-Chem. Dr.**
Zähringer Strasse 34
D-79395 Neuenburg (DE)
Erfinder: **Frehn, Angelika, Dipl.-Chem.**
Hinter dem Bären 6
D-79424 Auggen (DE)

74 Vertreter: **Spott, Gottfried, Dr. et al**
Spott Weinmiller & Partner
Sendlinger-Tor-Platz 11
D-80336 München (DE)

54 **Verfahren zur Herstellung von Metallpulver enthaltenden pyrotechnischen Wirkmassen auf wässriger Basis, beschichtete Metallpulver sowie deren Verwendung.**

57 Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Metallpulver enthaltenden pyrotechnischen Wirkmassen auf wässriger Basis, das darin besteht, daß man das Metallpulver mit einem für verdünnte Säuren und Wasser unlöslichen und für Wasser und Sauerstoff im wesentlichen undurchlässigen Kunststoff beschichtet, wobei die Beschichtung in einer Masse von nicht mehr als 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse des Metallpulvers, vorhanden ist, das erhaltene Pulver in Wasser aufschlämmt, mit den anderen Bestandteilen der Wirkmasse vermischt und in die gewünschte Form bringt, wobei die Beschichtung des Metallpulvers vorzugsweise im Wirbelschichtverfahren erfolgt.

EP 0 614 863 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallpulver enthaltenden pyrotechnischen Wirkmassen auf wäßriger Basis, beschichtete Metallpulver sowie deren Verwendung.

Pyrotechnische Wirkmassen enthalten als wirksames Prinzip häufig roten Phosphor in Kombination mit Metallpulver, insbesondere mit Aluminium oder Magnesium. Bisher erfolgte die Herstellung solcher Wirkmassen, indem ein Bindemittel in einem Chlorkohlenwasserstoff gelöst wurde, das Magnesiumpulver oder Aluminiumpulver und der rote Phosphor in dieser Lösung aufgeschlämmt wurde und die Aufschlämmung durch Abdampfen des Lösemittels granuliert wurde. Dieses Granulat konnte dann gut weiterverarbeitet und dosiert werden. Chlorkohlenwasserstoffe werfen jedoch aus Gründen des Umweltschutzes Probleme auf, und ihre Verwendung wird im Laufe der nächsten Jahre eingeschränkt werden, so daß sie durch andere Lösungsmittel ersetzt werden müssen. Vorteilhaft wäre natürlich die Verarbeitung in einem wäßrigen System, das in bezug auf Sicherheit, Emissionsprobleme und Toxizitätsprobleme am einfachsten zu handhaben ist. Metallpulver können jedoch nicht ohne weiteres in Wasser aufgeschlämmt werden, da dies zu einer explosionsartigen Reaktion unter Bildung von Wasserstoff und Hydroxiden führen könnte. Außerdem werden sie durch die Bildung von Hydroxiden teilweise inaktiviert. Das Metallpulver, wie Magnesiumpulver oder Aluminiumpulver, muß daher so vorbehandelt werden, daß es nicht mit Wasser reagieren kann.

Es ist bereits bekannt, Metallpulver durch chemische Oxidation oder physikalische Verfahren so zu verändern, daß bei Kontakt mit Wasser keine schädlichen Reaktionen auftreten. So sind beispielsweise aus AT-B 236 729 und AT-B 240 128 Verfahren zur chemischen Oxidation von Aluminiumpulver und Magnesiumpulver bekannt, bei denen die das Pulver bildenden Körnchen mit einer Oxidhaut überzogen werden, die das Metall schützt. Weiterhin ist es bekannt, Metallpulver mit einem Überzug, beispielsweise aus Stearinsäure, zu versehen. Ein Nachteil dieser Verfahren ist es jedoch, daß entweder kein ausreichender Schutz gegenüber Wasser gewährt oder daß die Reaktionsfähigkeit derart vermindert wird, daß die Metallpulver die gewünschte Reaktion nicht mehr oder nicht mehr genügend eingehen können.

Aus DE-A 36 26 861 war ein Verfahren zur Herstellung von handhabungssicherem Treibladungspulver auf Basis von kristallinen Sprengstoffen bekannt, bei dem die einzelnen Kristalle des Sprengstoffs mit einem Harz in einem Wirbelschichtverfahren umhüllt wurden. Weiterhin ist aus der US-A 3 706 611 ein Verfahren zur Herstellung einer pyrotechnischen Kunststoffzusammensetzung bekannt, die aus einem flüssigen Polysulfidpolymer, einem kautschukbildenden Mittel, einem Metallpulver, einem organischen Oxidationsmittel und Farbstoff besteht, wobei zuerst das Metallpulver und das flüssige Polymer bei sehr niedrigem Druck vermischt werden und dann nach und nach das Oxidationsmittel und die Farbstoffe zugegeben werden.

Aufgabe der Erfindung ist nun die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von pyrotechnischen Wirkmassen, die als wirksames Prinzip zum Beispiel roten Phosphor in Kombination mit Metallpulver neben anderen üblichen Inhaltsstoffen enthalten, bei dem die Wirkmasse in einem wäßrigen System verarbeitet werden kann, ohne daß das einen Teil der Wirkmasse bildende Metallpulver inaktiviert wird oder eine explosionsartige Reaktion auslösen kann.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Metallpulver enthaltenden pyrotechnischen Wirkmassen auf wäßriger Basis, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Metallpulver mit einem für verdünnte Säuren und Wasser unlöslichen und für Wasser und Sauerstoff im wesentlichen undurchlässigen Kunststoff beschichtet wird, wobei die Beschichtung in einer Masse von nicht mehr als 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse des Metallpulvers, vorhanden ist, das erhaltene Pulver in Wasser aufgeschlämmt, mit den anderen Bestandteilen der Wirkmasse vermischt und in die gewünschte Form gebracht wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch Beschichten von Metallpulvern mit einer sehr dünnen Schicht aus einem Kunststoff, der in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich und für Wasser und Sauerstoff im wesentlichen undurchlässig ist, das Metallpulver so weit inaktiviert werden kann, daß es während der Lagerung, der Verarbeitung in wäßriger Aufschlämmung und der Herstellung der pyrotechnischen Wirkmassen keine unerwünschten Reaktionen eingeht, wobei diese Beschichtung jedoch keine nachteilige Wirkung auf die Eigenschaften, insbesondere die Reaktivität, der pyrotechnischen Wirkmasse selbst hat.

Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Behandlung des Metallpulvers. Erfindungsgemäß wird das Metallpulver mit einer Beschichtung aus einem für verdünnte Säuren und Wasser unlöslichen und für Wasser und Sauerstoff im wesentlichen undurchlässigen Kunststoff versehen. Derartige Kunststoffe sind dem Fachmann bekannt, und alle Kunststoffe, die diese Eigenschaften aufweisen und die Wirkmasse nicht nachteilig beeinflussen, sind hier geeignet. Bevorzugt werden für die Kunststoffbeschichtung Polymere oder Copolymere auf Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern verwendet. Diese Polymere oder Copolymere eignen sich zur Bildung sehr dünner Beschichtungen, die trotzdem eine Reaktion des umhüllten Metallkorns mit Wasser oder Säure verhindern. Besonders

bevorzugt wird ein Methacrylsäure-Methylmethacrylat-Copolymer verwendet. Beim Beschichten des Metallpulvers kann es zu einer Agglomerierung der Teilchen kommen, was sich jedoch nicht nachteilig auf die Eigenschaften auswirkt, da die Agglomerate bei der Verarbeitung zu Wirkmassen wieder auseinanderbrechen.

5 Die Beschichtung auf den Metallteilchen muß sehr dünn sein und darf nicht mehr als 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse des Metallpulvers, betragen. Wenn die Beschichtung zu dick wird, wird die Reaktion der Teilchen in der Wirkmasse behindert, was unerwünscht ist. Besonders gute Ergebnisse werden mit Beschichtungen erzielt, die in einer Menge aufgetragen werden, welche 1 bis 4 Gewichtsprozent, insbesondere 2,5 bis 3,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse des Metallpulvers, ent-
10 spricht.

Um derartig dünne Beschichtungen auf das Metallpulver gleichmäßig aufbringen zu können, wird ein Wirbelschichtverfahren, wie es an sich bekannt ist, verwendet. Das Wirbelschichtverfahren muß so durchgeführt werden, daß während der Beschichtung Feuchtigkeit ausgeschlossen ist. Besonders bevorzugt erfolgt die Beschichtung durch ein Vakuumwirbelschichtverfahren in dem Fachmann bekannter Weise. Das
15 verfahren eignet sich für alle Metallpulver, die für pyrotechnische Wirkmassen verwendet werden und in wäßrigen Systemen verarbeitet werden sollen. Bevorzugt wird das Verfahren für Aluminiumpulver und Magnesiumpulver angewendet.

Das mit dem Kunststoff beschichtete Metallpulver kann in dieser Form gelagert werden und wird zur Herstellung der pyrotechnischen Wirkmasse in Wasser aufgeschlämmt, mit den übrigen an sich bekannten
20 Bestandteilen, zum Beispiel rotem Phosphor, vermischt und dann in die gewünschte Form gebracht.

Die Stabilität des beschichteten Metallpulvers während der Lagerung und während der Aufschlämzung in Wasser ist ausgezeichnet, und die Reaktivität der Wirkmasse wird nicht nennenswert beeinträchtigt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Metallpulver mit einer Beschichtung aus einem für verdünnte Säuren und Wasser unlöslichen und für Wasser und Sauerstoff im wesentlichen undurchlässigen
25 Kunststoff, wobei die Beschichtung nicht mehr als 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse des Metallpulvers, ausmacht.

Das erfindungsgemäß beschichtete Metallpulver kann in dieser Form gelagert und transportiert werden. Es ist stabilisiert gegenüber einer Veränderung durch Wasser oder Sauerstoff oder Säure und kann daher vielfältig eingesetzt werden, insbesondere für Verfahren, in denen wäßrige Aufschlämmungen von Metallpul-
30 ver verwendet werden. Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäß beschichtete Metallpulver zur Herstellung von pyrotechnischen Wirkmassen auf wäßriger Basis eingesetzt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

35 Magnesiumpulver wurde mit einer stabilisierenden Beschichtung versehen. Es wurde ein Magnesiumpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 90 bis 140 µm verwendet. 9,0 kg dieses Magnesiumpulvers wurden in einer Vakuumwirbelschicht verwirbelt. Es wurde eine Lösung von 3,5% Methacrylsäure-Methylmethacrylat-1:2-Copolymer in Aceton/Methanol (12%:88%) aufgesprüht. Dabei wurden die folgenden
40 Prozeßbedingungen eingehalten:

Systemdruck:	etwa 250 mbar
Gaseintrittstemperatur:	etwa 90 ° C
Sprühdruck:	etwa 40 bar
Sprührate:	etwa 80 g/min
Temperatur der Sprühlösung:	etwa 60 ° C
Kondensationstemperatur:	etwa -35 ° C

50 Nach Versprühen von 2,57 kg, 5,14 kg und 7,71 kg Lösung wurden ohne Prozeßunterbrechung Proben entnommen. Dies entsprach einem Filmauftrag von 1%, 2% und 3%.

Mit diesen Proben wurden Stabilitätsprüfungen durchgeführt, wobei jeweils 300 mg unbeschichtetes Magnesium und mit 1%, 2% und 3% beschichtetes Magnesium untersucht wurden. Das Probenmaterial wurde dazu in einen 500 ml Zweihalskolben gebracht, der bis zum Schliffansatz in einem auf 25 ° C
55 thermostatisierten Wasserbad stand. Der mit einem 100 ml Tropftrichter versehene Zweihalskolben war über eine Schlauchverbindung mit einer thermostatisierten Bürette verbunden. Diese war wiederum mit einem Druckausgleichsgefäß versehen. Als Sperrflüssigkeit in der Bürette und dem Druckausgleichsgefäß diente Wasser. Vor Beginn der Messung wurde der Bürettenstand nivelliert. Nach Temperaturangleichung

der gesamten Apparatur auf 25 °C wurden 50,0 ml einer 0,1 n Salzsäure aus dem Tropftrichter schnell zur vorgelegten Probe gegeben. Die zeitabhängige Wasserstoffentwicklung wurde dann durch einfaches Able-
sen des in der Bürette verdrängten Wasservolumens ermittelt. Das Ergebnis wird als Quotient m_W/m_E aus
der Wasserstoffentwicklung m_W ($D_{25} = 0,1$ mg/ml) und der Einwaage m_E angegeben.

5 Bei den angegebenen Bedingungen erfolgte eine Agglomeration von Partikeln unter Bildung stabiler
Sekundäragglomerate. Die mittlere Korngröße wurde dadurch von etwa 120 μm auf etwa 310 μm
angehoben. Dadurch wurden die Fließeigenschaften des beschichteten Magnesiumpulvers wesentlich ver-
bessert. Für die Auswertung wurden die Proben nicht gesiebt.

10 Beim nicht beschichteten Magnesiumpulver war die Wasserstoffentwicklung so stark, daß in der ersten
Minute nach Zugabe der 0,1 n Salzsäure die Meßkapazität der Bürette (50 ml) überschritten wurde.

Die Figur 1 zeigt ein Diagramm, in dem die Ergebnisse eingezeichnet sind für die auf die Einwaage
bezogene Wasserstoffentwicklung m_W/m_E für das mit 1%, 2% und 3% beschichtete und für das nicht
beschichtete Magnesiumpulver. Bei 1% und 2% Beschichtungsmenge bestehen nur geringe Unterschiede
in der Wasserstoffentwicklung; es besteht jedoch eine deutliche Verzögerung im Vergleich zur nicht
15 beschichteten Probe. Eine weitere Verbesserung erfolgt bei der mit 3% Beschichtung versehenen Probe.

Patentansprüche

- 20 1. Verfahren zur Herstellung von Metallpulver enthaltenden pyrotechnischen Wirkmassen auf wäßriger
Basis,
dadurch gekennzeichnet, daß das Metallpulver mit einem für verdünnte Säuren und Wasser unlöslichen
und für Wasser und Sauerstoff im wesentlichen undurchlässigen Kunststoff beschichtet wird, wobei die
Beschichtung in einer Masse von nicht mehr als 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse
des Metallpulvers, vorhanden ist, das erhaltene Pulver in Wasser aufgeschlämmt, mit den anderen
25 Bestandteilen der Wirkmasse vermischt und in die gewünschte Form gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß für die Beschichtung des Metallpulvers ein Wirbelschichtverfahren
angewendet wird.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, daß für die Beschichtung des Metallpulvers ein Vakuumwirbelschichtverfahren
angewendet wird.
- 35 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß als Metallpulver Aluminiumpulver oder Magnesiumpulver verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoff Polymere oder Copolymere auf Basis von Acrylsäure,
40 Methacrylsäure, Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß das Metallpulver mit einem Methacrylsäure-Methylmethacrylat-Copoly-
mer, gelöst in einem Lösemittel, beschichtet wird.
- 45 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß das Metallpulver mit dem Kunststoff in solcher Menge beschichtet wird,
daß eine Beschichtung von 1 bis 4 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse des Metallpulvers,
erreicht wird.
- 50 8. Metallpulver mit einer Beschichtung aus einem für verdünnte Säuren und Wasser unlöslichen und für
Wasser und Sauerstoff im wesentlichen undurchlässigen Kunststoff, wobei die Beschichtung nicht mehr
als 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmasse des Metallpulvers, ausmacht.
- 55 9. Metallpulver nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Aluminium oder Magnesium ist.

10. Metallpulver nach Anspruch 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus einem Polymer oder Copolymer auf Basis von
Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern besteht.

5 11. Verwendung eines Metallpulvers nach einem der Ansprüche 8 bis 10 zur Herstellung von Metallpulver
enthaltenden pyrotechnischen Wirkmassen.

10

15

20

25

30

35

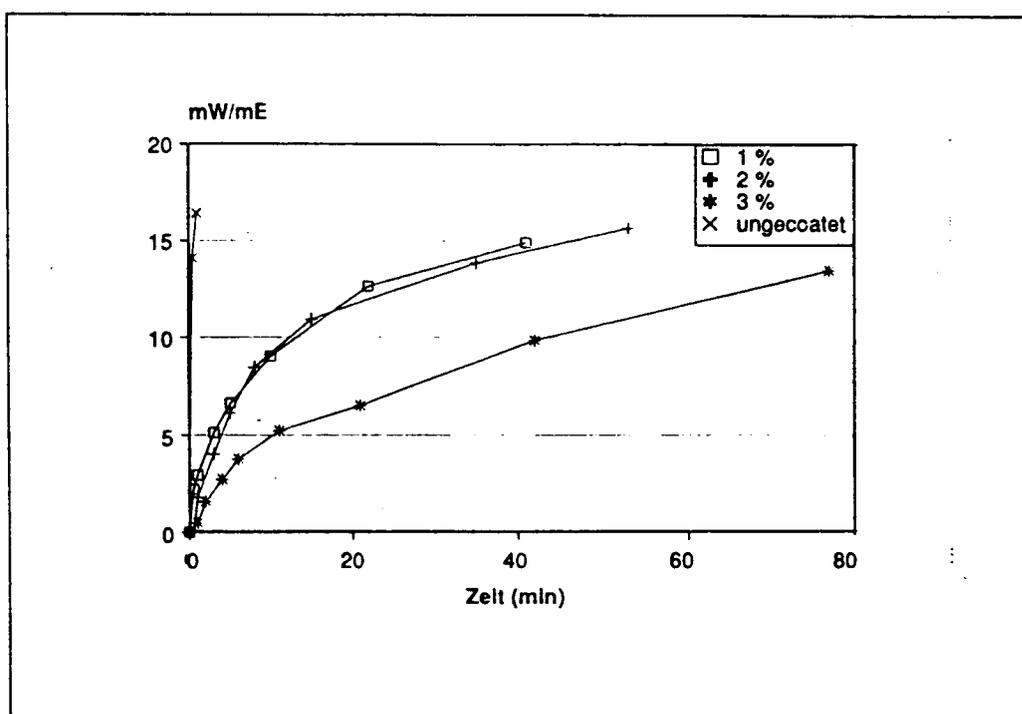
40

45

50

55

FIGUR 1





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
Y	DE-B-12 34 195 (NORTH AMERICAN AVIATION, INC.) * Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 14 * * Spalte 6, Zeile 55 - Zeile 57 * * Spalte 7, Zeile 5 - Zeile 23 * * Spalte 9, Zeile 1 - Zeile 11; Ansprüche * ---	1-11	C06B45/32 C09C1/64 C09C1/62 C09C3/10 C09C3/04
Y	US-A-4 434 009 (T. BANBA ET AL.) * Spalte 3, Zeile 58 - Spalte 4, Zeile 9; Ansprüche * ---	8-10	
Y	FR-A-1 180 530 (ETAT FRANCAIS) * Seite 1 * ---	1,8,11	
Y	FR-A-2 238 692 (DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT) * Seite 2, Zeile 34 - Seite 4, Zeile 8 * ---	1-7,11	
Y	EP-A-0 310 580 (AKTIEBOLAGET BOFORS) * Spalte 1, Zeile 20 - Zeile 60 * ---	1-7,11	
Y	S. PAUL 'Surface Coatings' 1986, JOHN WILEY & SONS, NEW YORK, US * Seite 290 - Seite 297 * ---	1,8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) C06B C09C C05G
Y	DE-A-19 38 933 (SINCAT SOC. INDUSTRIALE CATANESE S.P.A.) * Ansprüche * ---	2,3	
Y	EP-A-0 188 171 (KANTO DENKA KOGYO CO., LTD. ET AL.) * Seite 54, Zeile 4 - Zeile 24 * -----	2,3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchezort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30. Juni 1994	Prüfer Schut, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	