

100294

Verfahren zur Herstellung raucherzeugender Massen

Gemische aus Aluminium oder anderen Metallen mit den Chlorierungsprodukten niedrig siedender aliphatischer Kohlenwasserstoffe, wie z.B. mit Tetrachlormethan oder Hexachloräthan, haben bereits als raucherzeugende Massen Anwendung gefunden. Derartige Mischungen besitzen jedoch grosse Nachteile. Das Gemisch von Aluminium und Tetrachlorkohlenstoff ist flüssig und schlecht zu handhaben. In Mischung mit Hexachloräthan ergibt Aluminium zwar ein festes Pulver; wegen der leichten Flüchtigkeit des Hexachloräthans lässt sich diese Mischung jedoch nur durch Pressen in bestimmte Formen bringen. Da die Formgebung für raucherzeugende Massen von entscheidender Bedeutung ist, bleibt die Anwendung von Hexachloräthan begrenzt durch die engen Möglichkeiten der Herstellung geeigneter Presskörper.

Es wurde gefunden, dass anstelle von Chlorkohlenwasserstoffen niedriger Molekülgrösse, wie sie bisher ausschliesslich Anwendung fanden, überraschenderweise auch Chlorierungsprodukte höher- und höchstmolekularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe zur Herstellung raucherzeugender Massen brauchbar sind. Als besonders geeignet haben sich die höher molekularen Kohlenwasserstoffe erwiesen, welche bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung entstehen.

Die Gemische aus höher molekularen Chlorkohlenwasserstoffen mit Metall oder Metalloxyden sind bei ausreichend erhöhter Temperatur leicht schmelzbar. Sie lassen sich in diesem Zustande in beliebige Formen vergiessen, worin sie beim Abkühlen zu harten Massen erstarran. Erwärmt man die Massen bis annähernd zum Schmelzpunkt, so werden sie knetbar und können dann ohne Giessform in jede gewünschte Gestalt gebracht werden. Für die Handhabung raucherzeugender Massen ist die leichte Schmelz-, Giess- und Knetbarkeit der neuen Mischungen von erheblicher tech-

nischer Bedeutung.

Als metallischer Mischbestandteil können Metalle der verschiedensten Art Verwendung finden, wie z.B. Aluminium, Zink, Magnesium ^{Ki 442} oder Erdalkalimetalle. Diese Metalle werden in fein gepulverter, staubförmiger oder griessförmiger Zerteilung zur Anwendung gebracht. Die mit Magnesium aufgebaute Mischungen reagieren heftiger als solche, welche Aluminium oder Zink enthalten. Bei entsprechendem Mischungsverhältnis erhält man mit Magnesium sogar einen pyrotechnisch heissen Zündsatz.

Die infrage kommenden Mischungen können auch mit verschiedenen Metallen gleichseitig aufgebaut werden. Man kann als metallische Komponente z.B. Mischungen oder gepulverte Legierungen aus Aluminium, Zink und Magnesium verwenden. Es können auch die Oxyde der Erdalkalimetalle zugesetzt werden.

Neben dem Chlorkohlenwasserstoff und der Metallkomponente kann auch noch ein Zusatz von rauchverstärkenden Mitteln in Form von Ammoniumsalsen, Anthracen und dergleichen stattfinden. Die Erzeugung von gefärbtem Rauch kann durch Zusatz der hierfür gebräuchlichen Barium- oder Strontiumsalsen bzw. sonstiger farbgebender Komponenten erfolgen.

Als Chlorkohlenwasserstoffanteil finden Verbindungen Verwendung, die mindestens 30% Chlor enthalten, damit eine ausreichende Rauchentwicklung sichergestellt ist. Zweckmässig verwendet man unvollständig chlorierte Produkte aus bei 80-100° C schmelzenden Paraffinen mit einem Gehalt von 50-70% Chlor, während die maximal erreichbare Chlorsättigung bei etwa 85% Chlor liegen würde.

Man kann aber auch die zur Anwendung kommenden höheren Kohlenwasserstoffe erschöpfend und bis zur vollständigen Sättigung chlorieren. Die Ausgangsstoffe zerfallen hierbei in einfachere Perchlorkohlenwasserstoffe, welche mit Metallen gemischt her-vorragenderweise zur Rauch- und Nebelerzeugung geeignet sind.

Verwendet man als Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial die Produkte der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, so hat man

einerseits alle Molekülgrößen vom niedrig siedenden Bensen bis zum höchst siedenden Paraffin und andererseits alle Chlorierungsstufen bis zur vollständigen Chlorsättigung zur Verfügung. Mit diesen Ausgangsstoffen kann man raucherzeugende Gemische jeden Plastizitätsgrades, jeder Härte und jeder Erweichungstemperatur erzeugen und damit alle praktisch infrage kommenden Bedürfnisse erfüllen. Die leichte Formbarkeit ermöglicht es ferner, mit den zusetzten Metallen beliebige Mengenverhältnisse zu verwirklichen, sodass man die Brenndauer in erheblich leichter Weise als bisher einregeln kann.

Ein besonderer Vorteil der neuen Rauchsätze besteht darin, dass sie in völlig wasserabweisender und wasserundurchlässiger Form hergestellt werden können. Die erhaltenen Massen sind vollständig feuchtigkeitsunempfindlich und beliebig lange lagerfähig. Der bei ihrer Verwendung entstehende Rauch ist weitgehend phosgenfrei, wodurch die praktische Anwendung erleichtert wird, da Vergiftungserscheinungen nicht zu befürchten sind.

Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele möge die Herstellung der neuen raucherzeugenden Massen noch näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1:

Synthetisches Hartparaffin, dessen Schmelzpunkt zwischen $90-100^{\circ}\text{C}$ lag, wurde bei $100-150^{\circ}\text{C}$ durch Einleitung von Chlorgas in ein Chlorierungsprodukt mit einem Gehalt von 50-70% Chlor umgewandelt. Der erhaltene Chlorkohlenwasserstoff wurde nach dem Erkalten mit 20-30 Gew.-% Aluminiumpulver oder Aluminiumgriss oder von beliebiger Korngröße gemischt. Das erhaltene Pulver wurde mit einer heissen Flamme entzündet, worauf es sich unter Entwicklung eines starken weissen Rauches von selbst zersetzte. In gleicher Weise könnten auch Formkörper zur Entzündung gebraucht werden, die aus dem pulvrigen Gemisch durch Pressung erzeugt waren.

Ausführungsbeispiel 2:

Chloriertes, synthetisches Hartparaffin mit etwa 65% Chlor wurde fein gepulvert und innig mit 60 Gew.-% Aluminiumpulver vermischt. Die Mischung wurde durch Erwärmung bei etwa 60-80°C zum Erweichen gebracht und bei dieser Temperatur durch Knetung, Auswalsung, Pressung oder andere mechanische Behandlung ausgeformt.

Ausführungsbeispiel 3:

Die gemäß Ausführungsbeispiel 2 hergestellte Mischung wurde durch Erwärmen auf etwa 150-200°C geschmolzen. Von der geschmolzenen Masse wurden 150 g in einen Eisenblechzylinder von 60 mm Durchmesser gegossen. Sie bildeten nach dem Erkalten einen Block von 20 mm Höhe. Wurde dieser Rauchsatz mit einer kleinen Menge Thermit gezündet, so brannte die Masse 24 Minuten lang unter Entwicklung eines kräftigen weissen Rauchs. Der zurückbleibende Koks war vollständig porös, sodass der entstehende Rauch leicht entweichen konnte.

Ausführungsbeispiel 4:

Synthetischer Paraffin-Gatsch mit einem Siedebereich von etwa 320-460°C wurde durch Einleitung von Chlor bei 100°C bis zu etwa 70% chloriert. In die etwa 150°C heisse Schmelze des Chlorierungsproduktes wurde eine gleiche Menge von fein gepulverten, frisch gebranntem Calciumoxyd eingetragen und gut verrührt. Die Schmelze wurde in Formen vergossen und erstarrte beim Erkalten zu einer harten Masse. Nach der Zündung mit Thermit oder ähnlichen Mitteln entwickelte sich in heftiger Reaktion ein kräftiger Rauch.

Ausführungsbeispiel 5:

Nachdem die gemäß Ausführungsbeispiel 4 erzeugte Masse in Formen vergossen war, wurde auf die Formkörper ein angewärmtes Gemisch von gleichen Teilen Magnesiumpulver und Chlorparaffin aufgebracht, das 60-70% Chlor enthielt. Nach dem Erkalten konnte

diese Nebelmischung bereits durch ein Streichholz gezündet werden. Die aufgebrauchte Magnesium enthaltende Rauchmischung diente in diesem Fall als Zündsatz.

Ausführungsbeispiel 6:

Man vermischte 110 g gechlortes Dieselöl, das bei 100° mit Chlor behandelt worden war und 65% Chlor aufgenommen hatte, in der Wärme innig mit 25 g griessförmigen und 25 g feinstgepulverten Aluminium. Nach dem Erkalten stellte das Gemisch bei Zimmertemperatur eine plastische graue Masse dar. Die Masse wurde in einen Porzellantiegel von 60 mm Durchmesser und 60 mm Höhe eingefüllt. Bei der Zündung mit Thermit entwickelte die Mischung etwa 12 Minuten lang einen kräftigen weissen, nicht unangenehm riechenden Rauch.

Ausführungsbeispiel 7:

Man erwärmte 75 g gechlortes Dieselöl, das einen Chlorgehalt von 65% aufwies, und führte in die Schmelze 15 g griessförmiges, 20 g fein gepulvertes Aluminium und 20 g Ammoniumchlorid ein. Die erhaltene Mischung liess man in einem Tiegel von 60 mm Durchmesser erkalten. Nach dem Erstarrten bildete sich ein Block von etwa 40 mm Höhe. Zündete man diesen Rauchsatz mit Thermit, so entwickelte derselbe 25 Minuten lang einen dicken weissen Rauch.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung raucherzeugender Massen, dadurch gekennzeichnet, dass ganz oder teilweise chlorierte Kohlenwasserstoffe, welche mehr als 2 Kohlenstoffatome enthalten, insbesondere Chlorierungsprodukte von Kohlenwasserstoffen, die oberhalb von 40° sieden, mit einem oder mehreren fein verteilten Metallen und/oder Metalloxyden vermischt werden.

2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Kohlenwasserstoff-Chlorierungsprodukte verwendet werden, welche mindestens 30% Chlor enthalten.

3.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, da durch gekennzeichnet, dass chlorierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden, die 50-90% der höchstmöglichen Chlormenge enthalten.

4.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1-3, da durch gekennzeichnet, dass die Mischung durch Eintragen der metallischen Zusätze in die geschmolzenen Chlorkohlenwasserstoffe oder durch Zusammenschmelzen eines mechanischen Gemisches der pulverförmigen Einzelbestandteile hergestellt wird, worauf die endgültige Formgebung durch Giessen oder Kneten herbeigeführt wird.

5.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1-4, da durch gekennzeichnet, dass man der Mischung aus Chlorkohlenwasserstoffen und Metallpulvern rauchverstärkende Mittel, wie z.B. Ammoniumsalze, Antracen und dergleichen zugesetzt.

6.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1-5, da durch gekennzeichnet, dass man der Mischung aus Chlorkohlenwasserstoffen und Metallen Farbstoffe, wie z.B. Barium- oder Strontiumsalze zugesetzt.

7.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1-6, da durch gekennzeichnet, dass die metallische Komponente aus einer Mischung von Magnesium, Aluminium und Eisen besteht.

8.) Verfahren nach Anspruch 1-7, da durch gekennzeichnet, dass als Ausgangsmaterial für die Chlorkohlenwasserstoffkomponente Produkte der Kohlenoxydhydrierung verwendet werden, insbesondere höher siedende synthetische Paraffine.