



ODTAJNIONE POLSKIE WYNAŁAZKI Z TECHNOLOGII STAŁYCH, HETEROGENICZNYCH PALIW RAKIETOWYCH

POLISH DISCLOSED SECRET PATENTS ON TECHNOLOGY OF SOLID, HETEROGENEOUS ROCKET PROPELLANTS

Maciej MISZCZAK, *miszczakm@witu.mil.pl*, ORCID: 0000-0003-2737-1517
Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, ul. Pr. St. Wyszyńskiego 7, 05-220 Zielonka
Military Institute of Armament Technology, 7 Wyszyńskiego St., 05-220 Zielonka, Poland

DOI 10.5604/01.3001.0015.9901

Streszczenie: W artykule przedstawiono rezultaty poszukiwań i analiz odtajnionych opisów patentowych polskich wynalazków z zakresu technologii wytwarzania stałych, heterogenicznych paliw raketowych i ich ładunków. W wyniku poszukiwań w przedmiotowym zakresie znaleziono piętnaście opisów patentowych wynalazków [1-15], z których zdjęto klauzulę tajności i ogłoszono o tym w Wiadomościach Urzędu Patentowego RP w latach 2007-2017. Wynalazki te zostały zgłoszone w latach 1963-1997 do Urzędu Patentowego. Podstawowe obszary tematyczne wynalazków dotyczyły sposobów otrzymywania i kompozycji i ładunków paliw raketowych, inhibitorów (mas ekranujących te ładunki) oraz zastosowania srebrnych drutów i/lub katalizatorów spalania paliw raketowych.

Słowa kluczowe: stałe, heterogeniczne paliwa raketowe, polskie odtajnione patenty

1. Wstęp

Od 2007 roku w Wiadomościach Urzędu Patentowego RP zaczęły ukazywać się ogłoszenia o zdjęciu klauzuli tajności z patentów na wynalazki i praw ochronnych na wzory użytkowe. Każde ogłoszenie zawierało numer tajnego patentu lub prawa ochronnego, symbol Międzynarodowej Klasyfikacji Patentowej, nazwisko (nazwiska), imię (imio-

Abstract: Results of search and analysis of Polish disclosed secret patents on manufacture technology of solid, heterogeneous rocket propellants, were presented. As a result of this search, fifteen patent descriptions of inventions were found. These inventions were applied as secret ones to the Polish Patent Office in years 1963-1997. Information pieces about their disclosure, i.e. about removing secrecy from them, were published in the announcements of the News of the Polish Patent Office issued in years 2007-2017. Main topics of these inventions related to the ways of obtainment of compositions and charges of solid, heterogeneous rocket propellants, their inhibitors (screening compositions) covering propellant charges, and use of silver thin wires and/or catalysts accelerating combustion of such type propellants.

Keywords: solid, heterogeneous rocket propellants, Polish disclosed secret patents

1. Introduction

The News of the Polish Patent Office has published announcements on removing the clause of secrecy from patents and utility models since 2007. Each announcement included the number of a secret patent or utility model, code of International Patent Classification, name (names) of inventor (inventors), and name with surname or name of pa-

na) twórcy (twórców), nazwisko i imię lub nazwę uprawnionego z patentu lub prawa ochronnego oraz jego miejsce zamieszkania lub siedzibę, a także tytuł wynalazku / wzoru użytkowego. Ponadto ogłoszenia te zawierały informację, że odtajnione opisy patentowe (opisy ochronne) są dostępne w Czytelni Urzędu Patentowego RP.

2. Wyniki poszukiwań i analiz patentowych

W wyniku przeglądu Wiadomości Urzędu Patentowego pod kątem ogłoszeń o zdjęciu klauzuli tajności z opisów patentowych oraz analiz ich treści znaleziono 15 opisów patentowych odtajnionych wynalazków dotyczących technologii stałych, heterogenicznych paliw raketowych [1-15], stanowiących istotny obszar zainteresowań Wojskowego Instytutu Technicznego Uzbrojenia. Wytypowane wynalazki, zgłoszone do Urzędu Patentowego w latach 1963-1997, omówiono i przeanalizowano kolejno według wzrastających numerów patentów, tj.: P.096 [1], P.0134 [2], P.0190 [3], P.0191 [4], P.0329[5], P.0333 [6], P.0334 [7], P.0389 [8], P.0390 [9], P.0616 [10], P.0619 [11], P.0634 [12], P.0635 [13], P.0640 [14] i P.0643 [15].

Opis patentowy P.096 [1] dotyczy sposobu wytwarzania elastycznego paliwa raketowego poprzez wymieszanie nieorganicznego, krystalicznego utleniacza z polichlorkiem winylu, plastyfikatorem np. ftalanem dimetylu, trójmaślanem gliceryny, estrami gliceryny i niższych kwasów tłuszczowych, adypinianem dioktylu (ADO), sebacynianami, chlorowanymi parafinami, ftalanem cykloheksylu, kalafonią i opcjonalnie z proszkami metali lekkich, spełniających rolę dodatków energetycznych, takich jak glin, bor, a następnie odlanie tak wytworzonej masy w formie lub silniku raketowym.

Istota sposobu według wynalazku pole-

tent's or protective right's beneficial, and the place of inhabitation or premisses, and the title of the invention/utility model. The announcements above all included the information that the disclosed patent descriptions and/or utility models descriptions are available in the Reading Room of the Polish Patent Office.

2. Results of Patent Search and Studies

As the result of reviewing the News of Patent Office for searching announcements on removing the secrecy bans from patent descriptions there were found 15 patent descriptions of disclosed inventions concerning technology of solid, heterogeneous rocket propellants [1-15] falling into the domain of interest of the Military Institute of Armament Technology. Selected inventions which were filed for protection to the Polish Patent Office within 1963-1997 were described and analysed along with the order of increased numbers of patents, i.e.: P.096 [1], P.0134 [2], P.0190 [3], P.0191 [4], P.0329[5], P.0333 [6], P.0334 [7], P.0389 [8], P.0390 [9], P.0616 [10], P.0619 [11], P.0634 [12], P.0635 [13], P.0640 [14] and P.0643 [15].

Patent description P.096 [1] concerns a method for production of elastic rocket propellant by mixing an inorganic crystal oxidiser with the vinyl polychloride, and plasticiser e.g. dimethyl phthalate, glycerine tributyrate, esters of glycerine and lower fatty acids, and dioctyl adipate (DOA), seba-cates, chlorinated paraffins, cyclohexyl phthalate, rosin, and optionally with powders of light metals such as aluminium or boron used as energetic additives, and finally by casting such obtained paste into a mould or a rocket motor combustion chamber.

gała na rozpuszczeniu w temperaturze 100-170°C, (1-4,5) części wagowych polichloru winylu w (5,5-9) częściach wagowych plastyfikatora, korzystnie ftalanu cykloheksylu, wprowadzeniu do ww. roztworu krystalicznego utleniacza nieorganicznego i opcjonalnie proszku metalu lekkiego, wymieszaniu wszystkich składników, odpowietrzeniu mieszaniny wynikowej i odlaniu jej do formy lub komory spalania silnika raketowego. Po schłodzeniu odlewu do temperatury pokojowej uzyskano elastyczny ładunek paliwa raketowego.

Przedmiotem wynalazku według opisu patentowego P.0134 [2] jest sposób inhibowania (ekranowania) bocznych powierzchni ładunków stałego paliwa raketowego o dużych gabarytach np. o średnicy 125 mm i długości 750 mm.

Sposób według niniejszego wynalazku polega na odlaniu warstwy (koszulki) inhibitora w formie odlewniczej lub komorze spalania silnika raketowego, przy czym formę lub komorę silnika raketowego przed odlaniem inhibitora pokrywa się środkiem oddzielającym, np. parafiną. Do formy lub silnika raketowego wlewa się ciekłą masę ekranującą (inhibitor), po czym formę lub silnik raketowy ustawia poziomo na rolkach i obraca z szybkością np. 300 obrotów na minutę, zapewniającą równomierne rozprowadzenie inhibitora na całej powierzchni bocznej formy lub komory spalania silnika raketowego. Obracanie formy lub silnika trwa do chwili utwardzenia inhibitora, np. 4,5h. W wyniku obracania przez 4,5h formy/ silnika z kompozycją inhibitora o składzie 100 części wagowych żywicy, 65 części wagowych wypełniacza i 7 części utwardzacza otrzymuje się warstwę ekranującą o grubości 1,5 mm. Po utwardzeniu inhibitora, do formy odlewniczej lub komory spalania silnika raketowego wprowadza się lejną masę paliwa rakieto-

The essence of the method according to the invention was based on solving at temperature 100-170°C of (1-4.5) weight portions of vinyl polychloride in (5.5-9) weight portions of a plasticiser, preferably cyclohexyl phthalate, and introduction of a crystal inorganic oxidiser, or optionally a light metal powder, into the above solution, the final mixing of all components, and degassing of the mixture, and casting it into the mould or the combustion chamber of rocket motor. After cooling the cast to the ambient temperature an elastic charge of rocket propellant was received.

The subject of the invention according to patent description P.0134 [2] is a method of inhibiting (screening) the lateral surfaces of solid rocket propellant charges of large sizes e.g. with diameter 125 mm and length 750 mm.

The method, according to the invention, is based on casting a layer (coating) of an inhibitor in the casting mould or rocket motor combustion chamber, whereas the mould or the rocket motor chamber is covered by a separating agent, e.g. paraffin, before inhibitor's casting. The liquid inhibiting stuff is poured into the mould or rocket motor and then the mould or the rocket motor is set horizontally on the rollers to be turned with the rate of e.g. 300 rotations per minute to get an equal spreading of the inhibitor throughout the whole lateral surface of the mould or rocket motor combustion chamber. The mould or motor rotates until the inhibitor is hardened, for instance for 4.5h. In effect of rotation by 4.5h of the mould/motor with inhibitor's composition comprising 100 weight portions of resin, 65 weight portions of filler, and 7 portions of hardener the screening layer with thickness of 1.5 mm is received. After inhibitor's hardening the liquid composition of rocket

wego w celu otrzymania zainhibowanego ładunku. Masa paliwa raketowego, utwardzając się wiąże się z inhibitorem.

Opis patentowy P.0190 [3] dotyczy sposobu otrzymywania wielkogabarytowych ładunków stałych paliw raketowych, np. o średnicy 340 mm i długości 1880 mm, pokrytych na powierzchni bocznej i/lub czołowej warstwą inhibitora o grubości 5 mm. Ładunki charakteryzują się dużą sztywnością i skurczem polimeryzacyjnym, co nie jest możliwe do osiągnięcia za pomocą sposobu według opisu patentowego P.0134 [2]. W przypadku zastosowania sztywnych ładunków i inhibitorów, a zatem - żywicy o dużej sztywności i dużym skurczu polimeryzacyjnym (np. żywicy poliestrowej), stanowiącej podstawowy składnik paliw i inhibitorów, metoda inhibowania według opisu patentowego P.0134 [2] jest nieprzydatna, ponieważ paliwo raketowe po utwardzeniu, wyraźnie zmniejszając wymiary wykazuje silne tendencje odrywania się od inhibitora.

Istota sposobu według wynalazku P.0190 [3] polega na tym, że do odlewania masy paliwa raketowego oraz inhibowania ładunku tego paliwa stosuje się formę odlewniczą o średnicy wewnętrznej równej średnicy zainhibowanego ładunku, przy czym przed odlewaniem masy paliwa pokrywa się formę odlewniczą warstwą środka oddzielającego o tej samej grubości co docelowy inhibitor. Po odlaniu i utwardzeniu paliwa raketowego usuwa się środek oddzielający, zaś w jego miejsce wprowadza się masę ekranującą (inhibitor).

Przykład realizacji sposobu według wynalazku przedstawiono poniżej.

Oczyszczoną i zmontowaną formę odlewniczą ustawia się poziomo na urządzeniu obrotowym, wzdłuż formy przymocowuje się płaszcz wodny ogrzewając ją parą do odpowiedniej temperatury, do formy przez otwór wpustowy w jej pokrywie wlewa się przez le-

propellant is introduced into the casting mould or rocket motor combustion chamber to get the inhibited charge. Material of rocket propellant bonds with the inhibitor at hardening.

Patent description P.0190 [3] presents a method for production of large charges of solid rocket propellants, for instance with diameter of 340 mm and length 1880 mm, covered by 5 mm layer of inhibitor on the lateral and/or frontal surfaces. The charges are characterised by a high rigidity and a polymerisation shrinkage what cannot be achieved by the method presented in patent description P.0134 [2]. In the case of using rigid charges and inhibitors, i.e. the resin with high rigidity and polymerisation shrinkage (e.g. polyester resin) which is the basic components of propellants and inhibitors, the inhibiting method presented in patent description P.0134 [2] is useless as the rocket propellant after hardening distinctly reduces the dimensions and shows strong tendencies for separating from the inhibitor.

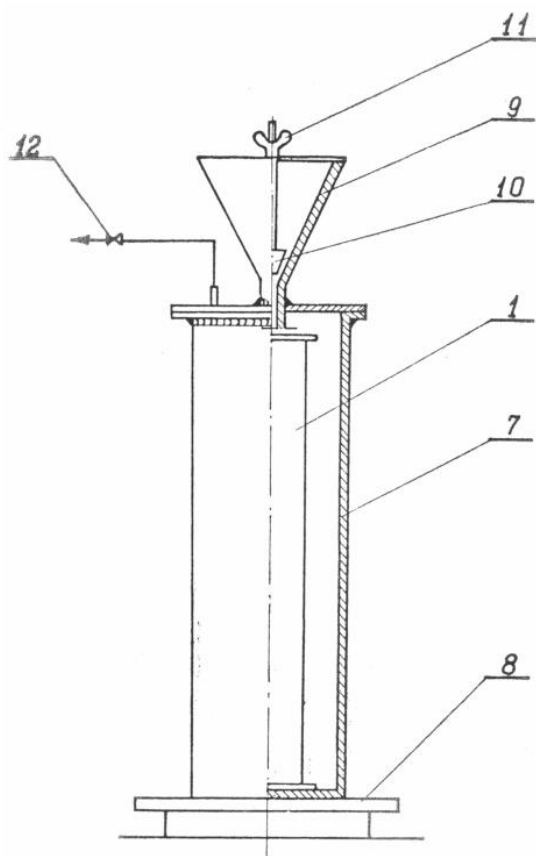
The essence of the method according to invention P.0190 [3] lies in the fact that the casting mould used to cast the rocket propellant and to inhibit the charge of this propellant has the internal diameter equal to the diameter of inhibited charge, and before the composition of propellant is poured into the casting mould it is covered by the layer of a separating agent with the same thickness as the final inhibitor. After the casting and hardening of rocket propellant the separating agent is removed to be replaced by the screening stuff (inhibitor).

An example illustrating the method according to the invention is shown below.

The casting mould is cleaned, assembled and set horizontally into a turning device, and the water coat is fixed along the mould to heat it up to the suitable tempera-

Jeżeli odpowiednią ilość stopionego i ogrzanego do odpowiedniej temperatury środka oddzielającego – parafiny, po czym nadaje się ruch obrotowy formie odbywający się z szybkością obrotową ok. 300 obrotów na minutę, pozostawiając ją w ruchu do ostygnięcia parafiny do temperatury 20°C, co trwa ok. 2h. Podczas ruchu obrotowego formy parafina pod wpływem siły odśrodkowej równomiernie pokrywa wewnętrzną powierzchnię formy. Następnie formę (1) umieszcza się w komorze próżniowej (7) (rys.1) stojącej na stole wibracyjnym (8). W górnej pokrywie komory próżniowej (7) znajduje się dozownik (9) masy paliwa raketowego, wyposażony w grzybek zamykający (10) i nakrętkę motylkową (11) służącą do regulacji przepływu masy paliwa. Do dozownika (9) wlewa się wymieszaną masę paliwa, zaś komorę próżniową (7) podłącza do instalacji próżniowej za pomocą zaworu (12).

ture, and a relevant portion of separating agent (paraffin), melted and heated to a specific temperature, is poured into the mould's opening through a funnel, and finally the mould starts to rotate with the rate of ca. 300 revolutions per minute until paraffin is cooled to 20°C, what takes ca. 2h. The centrifugal force caused by the rotation makes the paraffin cover evenly the inside surface of the mould. Next the mould (1) is placed in a vacuum chamber (7) (Fig.1) standing on a vibrating table (8). In the upper cover of the vacuum chamber (7) there is a funnel (9) for rocket propellant stuff feeding equipped with a closing tap (10) and a wing nut (11) used for controlling the flow of propellant stuff into the mould (1). The mixed propellant stuff is poured into the funnel (9) and the vacuum chamber (7) is connected to the vacuum installation via the valve (12).



Rys. 1. Stanowisko do odlewania próżniowego (pod zmniejszonym ciśnieniem) inhibitowanych ładunków stałych, heterogenicznych paliw raketowych według opisu: 1-forma odlewnicza, 7-komora próżniowa, 8- stół wibracyjny, 9- dozownik (lejek dozujący), 10- grzybek zamykający, 11- nakrętka motylkowa, 12- zawór próżniowy.

Fig. 1. Stand for vacuum casting (under reduced pressure) of inhibited charges of solid, heterogeneous rocket propellants according the description: 1-casting mould, 7-vacuum chamber, 8- vibrating table, 9- dosing funnel, 10- closing tap, 11- wing nut, 12- vacuum valve.

Po uzyskaniu w komorze próżniowej (7) ciśnienia ok. 5 mm słupa rtęci rozpoczyna się dozowanie masy paliwa do formy odlewniczej (1) przez sito ze szczelinami. Do dozownika (9) dolewa się kolejne porcje masy paliwa, przy czym następna porcja jest dozowana, gdy poprzednia porcja znajduje się w dozowniku (9), aby uniknąć rozhermetyzowania układu próżniowego. Szybkość dozowania wynosi ok. 40 kg masy paliwa na 1h. W trakcie dozowania, co 0,5h włączany jest stół wibracyjny(8) na 2-3 minuty, w celu równomiernego rozłożenia masy paliwa w objętości formy (1). Po zakończeniu dozowania, formę (1) z masą paliwa przetrzymuje się w warunkach obniżonego ciśnienia przez ok. 5 minut. Następnie odcina się komorę próżniową (7) od instalacji próżniowej, zatrzymuje pompę próżniową i napowietrza komorę próżniową (7) oraz formę (1), zdejmując dozownik (9), po czym formę (1) z odpowietrzoną masą paliwa pozostawia do jej utwardzenia. Utwardzanie prowadzi się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej. Po utwardzeniu masy paliwa, ogrzewa się i wytapia parafinę, zdejmując cylindryczną część formy (1) z ładunku paliwa raketowego, pozostawiając go w pozycji pionowej. Boczną powierzchnię ładunku oczyszcza się ręcznie usuwając ślady parafiny. Następnie na ładunek nakłada się tę samą formę (1) pokrytą równomiernie cienką warstwą parafiny, powstałą w wyniku odśrodkowego nanoszenia obrotowego, zaś odpowietrzoną masę inhibitora wtłacza się od dołu za pomocą nadciśnienia w przestrzeń między zewnętrzną powierzchnią ładunku a wewnętrzną powierzchnią formy (1). Po utwardzeniu inhibitora ogrzewa się i wytapia parafinę, obluzuje ładunek w formie (1) i zdejmuje ją z ładunku.

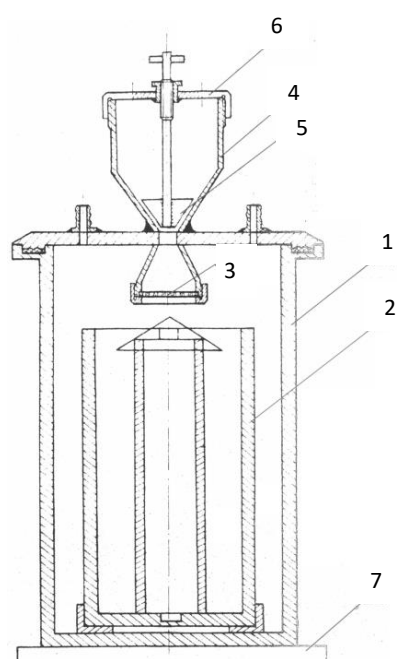
Istota wynalazku P.0191[4] dotyczącego sposobu otrzymywania zwartych, odlewa-

When the pressure in the vacuum chamber (7) falls to ca. 5 mm of mercury column the propellant stuff starts to be dosed into the casting mould (1) through a slit cover plate. Successive portions of propellant stuff are poured into the dosing funnel (9), and the next portion is added when the former portion is in the dosing funnel (9) to prevent the loss of hermitization of the vacuum system. The rate of dosing is ca. 40 kg of propellant stuff by 1h. During the propellant stuff dosing the vibrating table (8) is turned on every 0.5h for 2-3 minutes to get an even distribution of propellant stuff inside the space of the mould (1). After termination of dosing the mould (1) filled with the propellant stuff is kept under a reduced pressure for ca. 5 minutes. Next the vacuum chamber (7) is cut off from the vacuum system, the vacuum pump is stopped, and the vacuum chamber (7) and the mould (1) are aired, and the funnel (9) is removed, and after that the mould (1) with the degassed propellant stuff is left for curing (hardening). The curing takes place at the ambient or increased temperature. When the propellant stuff is hardened it is heated to melt out the paraffin and take out the cylindrical part of the mould (1) from the solid rocket propellant charge which is left in vertical position. Lateral surface of the propellant charge is cleaned manually to remove the rests of paraffin. Next, into the same mould (1) evenly covered by a thin layer of paraffin as a result of its centrifugal rotation degassed inhibitor stuff is pressed from the bottom into the space between the external surface of the charge and internal surface of the mould (1). When the inhibitor was cured the paraffin is heated and melted out, and the screened propellant charge is loosened in the mould (1) which is taken out from the charge.

The essence of invention P.0191[4] con-

nych ładunków stałych, heterogenicznych paliw raketowych o wysokim stopniu wypełnienia krystalicznym utleniaczem polega na sporządzeniu mieszaniny drobnokrystalicznego utleniacza z ewentualnymi dodatkami w ciekłym lepiszczu – żywicy, w mieszalniku, np. ugniatarece Wernera-Pfeiderera pod ciśnieniem atmosferycznym i odpowietrzeniu mieszaniny podczas napełniania formy (rys. 2) lub komory spalania silnika raketowego w warunkach niskiego ciśnienia.

cerning a method for manufacture of solid cast charges of heterogeneous, rocket propellants with the high degree of filling by a crystal oxidiser lies in preparation of a mixture containing fine powdered crystal oxidiser with optional additives in the liquid binder – resin in a mixer, e.g. in the Werner-Pfeiderer extruder under atmospheric pressure and in degasification of the mixture during filling of the mould, or the rocket motor combustion chamber, (Fig. 2) at depressurised conditions.



Rys. 2. Stanowisko do odlewania próżniowego ładunków stałych, heterogenicznych paliw raketowych z centralnym kanałem (zajętym podczas odlewania przez rdzeń technologiczny) według opisu patentowego P.0191 [4]: 1- komora próżniowa, 2 - forma odlewnicza, 3 - sitko, 4 - dozownik (lejek dozujący), 5 - grzybek zamykający, 6 – poprzeczka gwintu, 7 - stół wibracyjny

Fig. 2. Stand for vacuum casting of charges of solid, heterogeneous rocket propellants with a central channel (occupied by a technological core during the casting) according to patent description P.0191 [4]: 1 – vacuum chamber, 2 – casting mould, 3 – slit cover plate, 4 - dosing funnel, 5 – closing tap, 6 – fixing of the thread, 7- vibrating table

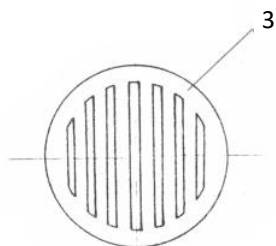
Napełnianie realizowane jest przez wymienne sitko (rys. 3) z podłużnymi, równoległymi szczelinami o jednakowej szerokości (np. 3 mm), oddalonymi od siebie na odległość równą szerokości szczeliny, dzięki czemu płynna masa paliwa raketowego przed wpłynięciem do objętości formy (2), między rdzeniem a jej powierzchnią wewnętrzną rozdziela się na cienkie płyty.

W tym miejscu warto zwrócić uwagę na zastosowanie stożkowego kołpaka usytuowanego bezpośrednio pod sitkiem (3), osłaniającego technologiczny rdzeń (Rys.2), ukierunkowującego płyty masy paliwa wpływa-

The filling is made via a replaceable slit cover plate (Fig. 3) with long parallel slots of the same width (e.g. 3 mm) separated from each other at the distance which equals the width of the slot and due to these slots the liquid propellant stuff separates into thin slices before reaching the volume of the mould (2) between its technological core and internal surface of the mould.

Now, it is worth to note the presence of a conical cap placed directly under the slit cover plate (3) which shields the technological core (Fig.2) and directs and distributes the slices of the propellant stuff pouring in-

jące do formy (2). Zastosowanie sitka (3) i kołpaka, a także stołu wibracyjnego (7) w ramach stanowiska (Rys.2) do próżniowego odlewania ładunków raketowych umożliwia uzyskanie odpowietrzonej masy (ładunku) paliwa raketowego.



Rys. 3. Sitko odlewnicze (3) ze szczelinami wlewowymi, według opisu patentowego P.0191[4]

Fig. 3. Slit cover plate (3) according to patent descriptions P.0191[4]

Opis patentowy P.0329 [5] dotyczy kompozycji stałego, heterogenicznego paliwa raketowego na bazie ciekłego kauczuku butadieno-karboksylo-nitrylowego (BKN)-palnego lepiszcza i nadchloranu amonowego –utleniacza. Ponadto, paliwo to zawiera utwardzacz ciekłego kauczuku BKN–tlenek trisazyrydinylofosfiny (ang. skrót MAPO – tris-[1-(2-methyl)aziridinylo]phosphine oxide), plastyfikator-ADO i katalizatory spalania. Istota paliwa według wynalazku polegała na zastosowaniu w jego składzie jako katalizatorów spalania mieszaniny tlenku metalu np. tlenku żelazowego lub ołowianego, ferrocenu i sadzy w ilości nie przekraczającej 2,5% masy paliwa.

W ramach pięciu przykładów realizacji wynalazku podano składy paliw raketowych oraz ich liniowe szybkości spalania w bombie Crawforda przy ciśnieniu wynoszącym 20, 40 i 60 kG/cm² a także kaloryczność. Dla ww. 5 różnych składów paliw, liniowa szybkość spalania przy ciśnieniu 20 kG/cm² mieściła się w zakresie (9,8-14,6) mm/s, przy ciśnieniu 40 kG/cm² wynosiła (12,7-18,7) mm/s, zaś przy ciśnieniu 60 kG/cm² zawarta była w przedziale (14,5-20,4) mm/s. Kaloryczność paliw mieściła się w zakresie (1465-1572) kcal/kg.

to the mould (2). Application of slit cover plate (3) and conical cap, and the vibrating table (7) in the stand (Fig.2) for degassed casting of rocket charges provides the receiving of degassed stuff (charge) of rocket propellant.

Patent description P.0329 [5] refers to composition of solid heterogeneous rocket propellant on the base of liquid butadiene-carboxyl-nitril (BCN) rubber – binder--fuel and ammonium perchlorate – oxidiser. Moreover, the propellant contains tris-[1-(2-methyl)aziridinyl-phosphine oxide] (MAPO) – the curing agent of liquid BCN rubber, and plasticiser -DOA, and burning catalysts. The essence of the invention lies in application in the propellant composition burning catalysts as a mixture of a metal oxide, e.g. ferric oxide or lead monoxide, and ferrocene and carbon black in total amount not exceeding 2.5% of the propellant mass.

In descriptions of five examples of applications of the invention the compositions of rocket propellants were given with their linear velocities of combustion in the Crawford's bomb at pressures of 20, 40 and 60 kG/cm², and with the calorific value. For the above mentioned 5 different compositions of propellants the linear rate of burning at pressure 20 kG/cm² was in the range (9.8-14.6) mm/s, and at pressure 40 kG/cm² it was (12.7-18.7) mm/s, whereas at pressure 60 kG/cm² it was in the range (14.5-20.4) mm/s. The calorific value of propellants was

Przedmiotem wynalazków P.0333 [6] i P.0334 [7] jest sposób otrzymywania ładunków stałych, heterogenicznych paliw raketowych na bazie ciekłego kauczuku BKN i nadchloranu amonowego, zawierających ponadto utwardzacz MAPO [6] albo 2,4-diizocyjanian tolilenu [7], plastyfikator - ADO [6] albo lecytynę sojową [7], katalizatory spalania - ferrocen, PbO, sadzę [6] albo chromin miedziowy (CuCr_2O_4) i acetyloacetonian żelaza [7]. W ładunkach tych, odlewanych pod zmniejszonym ciśnieniem (5-15 mm Hg), rozmieszczono cienkie druty srebrne rozłokowane poosiowo i obwodowo w równych odstępach od siebie.

Istota sposobu według wynalazku P.0333 [6] polega na tym, że miesza się w młynie kulowym (drewnianymi kulami) bez udziału proszku glinowego, sypkie składniki paliwa, tj. utleniacz (nadchloran amonowy), katalizatory spalania, dodając najdrobniejszą frakcję utleniacza, a następnie mieszaninę tę wprowadza się porcjami do lepiszcza (ciekłego kauczuku BKN) wymieszanego z plastyfikatorem, po czym całość odlewa się pod zmniejszonym ciśnieniem w formie, zawierającej zamontowane w niej naprężone (naciągnięte) srebrne druty o średnicy 0,2 mm. W tym miejscu warto zwrócić uwagę, że podczas odlewania nie stosuje się stołu wibracyjnego, aby nie zerwać drutów i/lub nie oderwać ich od masy paliwowej.

Z przykładów realizacji wynalazku P.0333 [6] wynika, że stałe paliwa raketowe zawierające srebrne druty wykazują (4-6) krotny wzrost szybkości spalania przy ciśnieniu w zakresie (20-60) kG/cm^2 niż paliwa o identycznym składzie bez drutów. Naciąganie (naprężanie) drutów podczas odlewania ładunku paliwa raketowego zapewnia utrzymanie ich równoległości względem osi ładunku.

Istota sposobu według wynalazku P.0334

within (1465-1572) kcal/kg.

The subject of inventions P.0333 [6] and P.0334 [7], is a method of manufacture of solid charges of heterogeneous, rocket propellants on the base of liquid (BCN) rubber and ammonium perchlorate containing also hardener MAPO [6], or tolylene 2,4-diizocyanate [7], and plasticiser - DOA [6] or soya lecithin [7], and burning catalysts – ferrocene, PbO, carbon black [6] or cupric chromine (CuCr_2O_4) and ferric acetylacetonate [7]. The propellant charges are cast at reduced pressure (5-15 mm Hg) and contain thin silver wires which are placed axially at equal perimetric distances.

The essence of the method according to invention P.0333 [6] lies on mixing the loose, dry components of propellant, i.e. the oxidiser (ammonium perchlorate) and catalysts of burning, in a ball mill (wooden balls) without the aluminium powder, and after adding the finest fraction of the oxidiser the mixture is introduced in portions to the bonding-fuel agent (liquid rubber BCN) mixed with the plasticiser, and finally the whole stuff is cast under reduced pressure in the mould containing the tensioned silver wires with diameter of 0.2 mm. Here, it is worth to note that during the casting vibrating table is not used to avoid any breaks of the wires and/or their separation from the propellant stuff.

The examples connected with the invention P.0333 [6] show that the solid rocket propellants with silver wires have (4-6) times greater rates of burning at pressures within (20-60) kG/cm^2 than the propellants with identical composition without the wires. Tensioning of the wires at the casting of rocket propellant charge provides keeping their parallel position in relation to the axis of the charge.

The essence of the method according to

[7] polega na tym, że w formie do odlewania pod zmniejszonym ciśnieniem wprowadza się wytrzymałe druty stalowe o średnicy większej niż 0,2 mm, np. wynoszącej 0,5 mm, napełnia formę odlewniczą masą paliwa raketowego, a następnie przed utwardzeniem masy paliwa wprowadza się do niej cienkie druty srebrne lub miedziane w miejsce stalowych.

Przedmiotem wynalazków P.0389 [8] i P.0390 [9] są dwuzakresowe ładunki startowo-marszowe stałego paliwa raketowego przeciwlotniczego pocisku krótkiego zasięgu STRZAŁA-2M i sposoby ich otrzymywania za pomocą odlewania pod zmniejszonym ciśnieniem [8] albo wytłaczania [9]. Składnikami kompozycji ładunków są: nadchloran amonowy, ciekły kauczuk BKN, proszek glinowy, plastyfikator ADO, utwardzacz np. tani i dostępny Epidian-5 będący ciekłą, niemodyfikowaną, niskocząsteczkową żywicą epoksydową, katalizatory spalania: PbO_2 [8,9], ferrocen [9] oraz sadza [9]. W ładunkach tych, odlewanych pod zmniejszonym ciśnieniem, rozmieszczono 6 cienkich srebrnych drutów rozlokowanych obwodowo w równych odstępach od siebie i poosiowo. Ładunki te nie zawierają utwardzacza MAPO, którego synteza jest kłopotliwa.

Istota wynalazku P.0389 [8] polega na tym, że dwuzakresowy startowo-marszowy ładunek paliwa raketowego, spalający się czołowo, z częściowo zainhibowaną powierzchnią boczną składa się z dwóch mas paliwowych o różnych liniowych szybkościach spalania, przy czym liniowa szybkość spalania masy paliwowej części startowej ładunku jest mniejsza niż liniowa szybkość spalania masy paliwowej części marszowej ładunku.

Istota wynalazku P.0390 [9] polega na tym, że cienkie metalowe druty umieszcza się w formie odlewniczej ładunku w osł-

invention P.0334 [7] lies on the fact that the mould used for casting under reduced pressure accepts strong steel wires with diameter greater than 0.2 mm, e.g. equal to 0.5 mm, and after filling the mould with rocket propellant stuff, but before the propellant is hardened, they are replaced by thin silver or copper wires.

The subject of inventions P.0389 [8] and P.0390 [9] refers to dual-range boosting (starting)-sustaining charges of solid rocket propellant for anti-aircraft short range missile STRZAŁA-2M and the methods of their manufacture by casting under reduced pressure [8] or by extrusion [9]. The charges are composed of ammonium perchlorate, liquid (BCN) rubber, aluminium powder, plasticiser DOA, hardening agent, e.g. cheap and available Epidian-5 which is a liquid, unmodified and low molecular epoxy resin, burning catalysts PbO_2 [8,9], ferrocene [9] and carbon black [9]. The charges are cast under reduced pressure and include 6 thin silver wires placed parallel and peripherally at equal distances in axial direction. The charges do not contain MAPO curing agent due to its troublesome synthesis.

The essence of invention P.0389 [8] lies in the fact that double-range boosting-- sustaining end-burning propellant charge with partially inhibited lateral surface consists of two propellant compositions with different linear rates of burning, whereas the linear burning rate of propellant composition for the boosting part of the charge is lower than the linear burning rate of propellant composition for the sustaining part of the charge.

The essence of invention P.0390 [9] lies in the fact that thin metallic wires are placed in the mould of cast charge into capillaries, and next the mould is filled in with the propellant stuff by extrusion, and the capillaries are removed before hardening of the propel-

nach kapilarnych, napełnia formę masą paliwową przez jej wtłoczenie, a następnie usuwa się kapilary przed utwardzeniem masy paliwowej.

Wynalazek P.0616 [10] dotyczy stałego, heterogenicznego paliwa raketowego formowanego za pomocą odlewania pod niskim ciśnieniem (do 40 mm Hg) zawierającego nadchloran amonowy, ciekły kauczuk BKN utwardzany w podwyższonej temperaturze ((75-80)^oC) żywicą epoksydową np. Epidianem-5, plastyfikator ADO, dodatki energetyczne - sproszkowany glin i heksogen (RDX), a także katalizator szybkości spalania.

Istota kompozycji tego paliwa polega na tym, że zawiera ono nadchloran amonowy w postaci frakcji drobno- i grubokrystalicznej w stosunku wagowym 3/7, stanowiący (53-58)% masy paliwa, grubokrystaliczny RDX stanowiący (15-20)% masy paliwa, do 12% części wagowych sproszkowanego glinu, (9-10)% części wagowych ciekłego kauczuku BKN z żywicą epoksydową, (3-4)% części wagowych ADO z dinitrotoluenem (DNT) i /lub trinitrotoluenem (TNT) oraz (0,5-1)% części wagowych katalizatora i spalania, korzystnie ferrocenu i jego pochodnych. DNT i TNT spełniają tu podwójną rolę – jako dodatek wysokoenergetyczny i plastyfikator.

Wprowadzenie do składu paliwa ferrocenu i jego pochodnych powoduje, że paliwo posiada wysoką liniową szybkość spalania wynoszącą dla ciśnienia, 2 MPa, 4 MPa i 6 MPa odpowiednio 1,7 mm/s, 2 mm/s i 2,35 mm/s. Paliwo raketowe o ww. składzie ma zdolność do detonacji (obecność kruszących materiałów wybuchowych – RDX, TNT, DNT). Dzięki temu możliwe jest przekazanie impulsu detonacyjnego od głowicy bojowej pocisku raketowego do niespalonej części ładunku napędowego (ładunku stałego paliwa raketowego) w przypadku osiągnięcia powietrznego celu na odcinku krótszym niż ak-

lant stuff.

Invention P.0616 [10] concerns solid, heterogeneous rocket propellant formed by casting under low pressure (to 40 mm Hg) and containing ammonium perchlorate, liquid (BCN) rubber hardened (cured) at increased temperature (75-80)^oC by epoxy resin e.g. Epidian-5, plasticiser DOA, energetic additives – powdered aluminium and hexogen (RDX), and also a catalyst of burning rate.

The essence of above propellant's composition is based on the fact that it contains ammonium perchlorate in the form of fine and coarse crystal fractions in weight relation 3/7, constituting (53-58)% of propellant's mass, coarse-grained RDX constituting (15-20)% of propellant's mass, up to 12% weight portion of powdered aluminium, (9-10)% weight portion of liquid (BCN) rubber with epoxy resin, (3-4)% weight portion of DOA with dinitro toluene (DNT) and/or trinitrotoluene (TNT), and (0.5-1)% weight portion of catalyst of burning, preferably ferrocene and its derivatives. DNT and TNT play a double role here as the high energetic additives and plasticisers.

Introduction of ferrocene and its derivatives into the composition of the propellant effects that the propellant shows high linear rate of burning which is respectively equal to 1.7 mm/s, 2.0 mm/s and 2.35 mm/s for pressures 2 MPa, 4 MPa and 6 MPa. Rocket propellant with the above mentioned composition has some capabilities of detonation (presence of high explosive materials– RDX, TNT, DNT). Due to it a transfer of a detonating pulse from missile warhead to the unburned part of the propelling charge (charge of the solid rocket propellant) is possible when the aerial target is reached in a shorter range than the active part of missile's trajectory.

tywna część toru lotu pocisku raketowego.

Przedmiotem opisu patentowego P.0619 [11] jest sposób otrzymywania kompozycji stałego, heterogenicznego paliwa raketowego formowanego metodą odlewania pod zmniejszonym ciśnieniem, o liniowej szybkości spalania mało zależnej od ciśnienia.

Istota (znamienna część zastrzeżenia patentowego) ww. sposobu według wynalazku polega na tym, że drobnokrystaliczny utleniacz – nadchloran amonowy, stanowiący do 30% masy kompozycji, poddaje się wielokrotnemu zwalcowaniu z żywicą epoksydową, stanowiącą do 5% masy kompozycji, plastyfikatorem, zwłaszcza ADO, stanowiącym do 5% masy kompozycji oraz katalizatorem, korzystnie ferrocenem, stanowiącym do 1% masy kompozycji, a następnie tę zwalcowaną część miesza się z lepiszczem (ciekłym kauczukiem BKN), proszkiem glinowym, 2,4-DNT oraz grubokrystaliczną frakcją nadchloranu amonowego.

Wymieszanie drobnoziarnistego nadchloranu amonowego z żywicą epoksydową (np. Epidianem-5, ADO i ferrocenem, a także wielokrotne zwalcowanie niniejszej mieszaniny zapobiega zbrylaniu nadchloranu amonowego w wyniku pochłaniania przez niego wilgoci.

Przedmiotem wynalazku P.0634 [12] jest kompozycja inhibitująca (ekranująca) powierzchnie ładunków stałych, heterogenicznych paliw raketowych, składająca się ze 100 części wagowych stałego kauczuku BKN, od 80 do 85 części wagowych żywicy wysokostyrenowej, od 5 do 10 części wagowych tlenku cynku, do 2 części wagowych stearyny, do 10 części wagowych faktysy brunatnej, od 20 do 50 części wagowych siarczynu baru, od 130 do 140 części wagowych sadzy, do 15 części wagowych plastyfikatora naftowego, do 3 części wagowych siarki, do 3 części wagowych N-cyklo-heksylo-2-

The subject of patent description P.0619 [11] is a method for obtainment a composition of solid heterogeneous rocket propellant formed by casting under reduced pressure with linear rate of burning having low dependence on the pressure.

The essence (distinguish part of the patent claim) of the above method, according to the invention, lies on the fact that the fine-crystalline oxidiser – ammonium perchlorate constituting up to 30% of composition mass is subjected to multiple rolling with the epoxy resin, constituting up to 5% of composition mass, plasticiser, especially DOA constituting up to 5% of composition mass, and the burning catalyst, preferably ferrocene constituting up to do 1% of mass composition, and in the next step the rolled portion is mixed with the liquid binder-fuel (BCN rubber), aluminium powder, 2,4-DNT, and coarse-crystalline fraction of ammonium perchlorate.

Mixing of the fine-crystalline ammonium perchlorate with the epoxy resin (e.g. Epidian-5), DOA and ferrocene, and the multiple rolling prevents the caking of the ammonium perchlorate in effect of moisture absorption by it.

The subject of the invention P.0634 [12] is a composition inhibiting (screening) the surfaces of charges of solid, heterogeneous rocket propellants consisting of 100 weight portions of solid rubber BCN, from 80 to 85 weight portions of high-styrene resin, from 5 to 10 weight portions of zinc oxide, up to 2 weight portions of stearin, to 10 weight portions of brown factice, from 20 to 50 weight portions of barium sulphate, from 130 to 140 weight portions of carbon black, up to 15 weight portions of kerosene plasticiser, up to 3 weight portions of sulphur, up to 3 weight portions of N-cyclohexylo-2-benzotiazyl-sulfenamide, and finally to 1

benzotiazylsulfenamidu, a także do 1 części wagowej difenyloguanidyny.

W ramach przykładów realizacji wynalazku oprócz podania składu kompozycji ekranującej podano sposoby jej kształtowania do postaci płyt i rur.

Opis patentowy P.0635 [13] dotyczy sposobu wytwarzania polialkylferrocenów - katalizatorów spalania stałych, heterogenicznych paliw raketowych. Zaletą polialkylferrocenów o niskiej temperaturze topnienia jest to, że katalizatory te nie sublimują, jak ma to miejsce w przypadku ferrocenów – dosyć powszechnie stosowanych katalizatorów spalania.

Tendencja ferrocenu do sublimacji komplikuje procesy technologiczne wytwarzania stałych, heterogenicznych paliw raketowych z jego udziałem, a także ogranicza jego ilość dodawaną do paliwa. Ponadto, do zalet polialkylferrocenów o niskiej temperaturze topnienia należy zaliczyć zachowanie przez nich postaci płynnej w procesie otrzymywania stałych, heterogenicznych paliw raketowych.

Istota sposobu według wynalazku otrzymywania polialkylferrocenów z ferrocenu i nasyconych węglowodorów, takich jak cykloheksan oraz nasyconych węglowodorów alifatycznych o łańcuchach węglowych składających się od 7 do 12 atomów węgla, polega na tym, że proces otrzymywania prowadzi się w obecności katalizatorów chemicznych, tj. bezwodnego chlorku glinu i chlorku miedzi, w temperaturze (65-120)°C, zaś w celu usunięcia nieprzereagowanego ferrocenu w destylacji z parą wodną, stosuje się chlorowane lub nitrowane węglowodory alifatyczne lub aromatyczne w ilości stanowiącej (0,2 – 30)% masy polialkylferrocenu (mającego konsystencję żywicy).

Opis patentowy P.0640 [14] koresponduje z opisem patentowym P.0635 [13] dotyczącym kompozycji heterogenicznego paliwa

weight portion of diphenyl-guanidine.

Examples of invention application include both the content of screening composition and methods of its shaping in slices and tubes.

Patent description P.0635 [13] concerns a method for production of poly-alkyl-ferrocenes, the burning catalysts for solid, heterogeneous rocket propellants. Advantage of poly-alkali-ferrocene catalysts is a low temperature of melting due to which they do not sublimate as it is the case for ferrocenes which are commonly used as burning catalysts.

Ferrocene's tendency to sublimation complicates its application in technological processes of production of solid, heterogeneous rocket propellants and also limits its portion that can be added to the propellant composition. Moreover, the preservation of liquid state by poly-alkali-ferrocenes with low melting temperature at the process of production of solid heterogeneous rocket propellants can be also deemed as the advantage.

The essence of the method for obtaining of poly-alkyl-ferrocenes from ferrocene and saturated hydrocarbons such as cyclohexane and saturated aliphatic hydrocarbons consisting of 7 to 12 carbon atoms is in the fact that the process of production of poly-alkyl-ferrocenes, is led in the presence of chemical catalysts, i.e. dehydrated aluminium chloride and cupric chloride at temperatures (65-120)°C, and the removal of ferrocene unreacted during distillation with water steam, is made by chlorinated or nitrated aliphatic or aromatic hydrocarbons in amount constituting (0.2 – 30)% of poly-alkyl-ferrocene stuff (with consistence of resin).

Patent description P.0640 [14] corresponds with patent description P.0635 [13]

rakietowego, zawierającej ciekły kauczuk BKN, plastyfikator ADO, nadchloran amonowy, proszek glinowy, RDX, ponieważ przewiduje w niej udział do 10% części wagowych polialkilferrocenu.

Przedmiotem ostatniego, omawianego opisu patentowego P.0643 [15] jest sposób otrzymywania stałego, heterogenicznego paliwa rakietowego z użyciem przedmieszki, polegający na tym, że w pierwszym etapie otrzymuje się wysokowypełnioną przedmieszkę poprzez wymieszanie (15-16)% części wagowych ciekłego kauczuku BKN, (8-9)% części wagowych plastyfikatora, korzystnie ADO oraz (75-77)% części wagowych drobnokrystalicznego nadchloranu amonowego, tj. o rozdrobnieniu poniżej 50 mikrometrów. Do przedmieszki wprowadza się do 11% części wagowych ciekłej żywicy epoksydowej, do 7% części wagowych ciekłego kauczuku BKN, do 3% części wagowych plastyfikatora, korzystnie ADO, do 8% części wagowych żywicy epoksydowej, do 50% części wagowych grubokrystalicznego nadchloranu amonowego, tj. o rozdrobnieniu w zakresie od 50 do 500 mikrometrów, mieszając wynikową kompozycję pod ciśnieniem nie przekraczającym 20 mm słupa Hg, w ustalonej temperaturze z zakresu (70-80)^oC, otrzymując płynną masę, do której opcjonalnie dodaje się proszek glinowy, RDX, modyfikatory spalania, takie jak ferrocen lub jego pochodne, ditlenek ołowiu, sadzę a także DNT.

3. Podsumowanie i wnioski

Z piętnastu omawianych opisów patentowych [1-15] dotyczących stałych, heterogenicznych paliw rakietowych, czternaście [2-15] opracowano w Instytucie Przemysłu Organicznego (z siedzibą w Warszawie) i zgłoszono do Urzędu Patentowego w latach 1968-1997. Jeden opis patentowy [1] został

concerning the composition of heterogeneous rocket propellant containing liquid rubber BCN, plasticiser DOA, ammonium perchlorate, aluminium powder, and RDX, as it forecasts the presence of 10% of weight portion of poly-alkyl-ferrocene.

The subject of the last presented patent description P.0643 [15] is a method for obtaining solid, heterogeneous rocket propellant with the use of a premix and is based on fact that in the first stage the highly filled premix is obtained through mixing (15-16)% weight portions of liquid rubber BCN, (8-9)% weight portions of plasticiser, preferably DOA, and (75-77)% weight portions of fine-crystalline ammonium perchlorate, i.e. with particle size below 50 micrometres. To the premix is added up to 11% weight portions of liquid epoxy resin, to 7% weight portions of liquid rubber BCN, to 3% weight portions of plasticiser, preferably DOA, to 8% weight portions of epoxy resin, to 50% weight portions of coarse-crystalline ammonium perchlorate, i.e. with particle size within 50 to 500 micrometres, to be finally mixed under the pressure not exceed 20 mm of Hg column and at constant temperature from (70-80)^oC range, and produce a liquid composition to which optionally may be added aluminium powder, RDX, and combustion modification agents such as ferrocene or its derivatives, lead dioxide, carbon black, and also DNT.

3. Summary and Conclusions

Amid fifteen presented patent descriptions [1-15] concerning solid, heterogeneous rocket propellants, the fourteen [2-15] were developed in the Institute of Organic Industry (site in Warsaw) and submitted to the Patent Office within 1968-1997. One patent description [1] was submitted to the

zgłoszony do Urzędu Patentowego przez Instytut Tworzyw Sztucznych (z siedzibą w Warszawie) w roku 1963.

Główne dziedziny opisów patentowych (wynalazków) [1-15] dotyczyły bezpośrednio:

- kompozycji stałych, heterogenicznych paliw raketowych (P.096 [1], P.0616 [10], P.0619 [11], P.0640 [14] i P.0643 [15] i sposobów ich wytwarzania metodą odlewania pod niskim ciśnieniem P.0191 [4] oraz wyłaczania P.0390 [9];
- zastosowania w dwuzakresowych silnikach raketowych cienkich drutów srebrnych w częściowo inhibitowanych ładunkach stałych, heterogenicznych paliw raketowych spalających się czołowo, (P.0333 [6], P.0334 [7], P.0389 [8], P.0390 [9]);
- inhibitorów (mas ekranujących) ładunków stałych, heterogenicznych paliw raketowych, w tym kompozycji inhibitorów oraz sposobów ich wytwarzania i nanoszenia na powierzchnie ładunków paliwowych (P.0134 [2], P.0190 [3] i P.0634 [12]);
- katalizatorów spalania, zwłaszcza polialkilferrocenów i ferrocenów, w tym ich zastosowania w kompozycjach stałych heterogenicznych paliw raketowych (P.0329 [5], P.0635 [13] i P.0640 [14]).

Omawiane opisy patentowe [1-15] stanowią cenne, zwłaszcza dla technologów, badaczy i użytkowników stałych, heterogenicznych paliw raketowych, stosunkowo mało znane (nie istniejące w bazach internetowych), a warte poznania, oficjalne źródło polskojęzycznej informacji patentowej, rozszerzające wiedzę (stan techniki) w zakresie technologii tego rodzaju paliw raketowych.

Patent Office by the Institute of Plastics (site in Warsaw) in 1963.

Main domains of patent descriptions (inventions) [1-15] concerned directly:

- composition of solid, heterogeneous rocket propellants (P.096 [1], P.0616 [10], P.0619 [11], P.0640 [14] and P.0643 [15] and the methods of their production by casting under the low pressure P.0191 [4] and extrusion P.0390 [9];
- application of thin silver wires for dual-range rocket motors using partially inhibited, end-burning charges of solid, heterogeneous rocket propellants (P.0333 [6], P.0334 [7], P.0389 [8], P.0390 [9]);
- inhibitors (screening stuffs) for charges of solid, heterogeneous rocket propellants, including compositions of the inhibitors and methods of their production and spreading onto the surfaces of propellant charges (P.0134 [2], P.0190 [3] and P.0634 [12]);
- combustion (burning) catalysts, especially poly-alkyl-ferrocenes and ferrocenes, including their applications in compositions of solid heterogeneous rocket propellants (P.0329 [5], P.0635 [13] and P.0640 [14]).

Presented patent descriptions [1-15] constitute a valuable, official source of patent information in Polish language, which is rather unknown (not existing in internet databases), especially for engineers, manufacturers, researches and users of the solid, heterogeneous rocket propellants, and it can also extend the knowledge (state of art) on technologies of this kind of rocket propellants.

Literatura / Literature

- [1] Roszkowski Z., Woźniak E., *Sposób wytwarzania elastycznego paliwa raketowego*, Opis patentowy P.096 (zgłoszony do UP RP 14.12.1963r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 12/2007, str. 3529
- [2] Salmonowicz K., Parulska M., Kucenty H., *Sposób inhibitowania ładunków stałego paliwa raketowego*, Opis patentowy P.0134 (zgłoszony do UP RP 18.02.1967r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 1/2008, str. 319
- [3] Jankowski A., Kucenty H., Parulska-Szmajda M., Salmonowicz K., *Sposób otrzymywania dużych ładunków raketowych paliw stałych*, Opis patentowy P.0190 0134 (zgłoszony do UP RP 30.03.1971r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 2/2008, str. 630
- [4] Parulska-Szmajda M., Salmonowicz K., Dybek W., Kucenty H., Woźniak E., *Sposób otrzymywania zwartych odlewów o wysokim stopniu wypełnienia*, Opis patentowy P.0191 (zgłoszony do UP RP 3.07.1969r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 2/2008, str. 630
- [5] Parulska-Szmajda M., Kowalczyk-Zdrojek W., Kaczmarek M., *Kompozycja paliwa złożonego*, Opis patentowy P.0329 (zgłoszony do UP RP 23.09.1976r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 5/2008, str. 1421
- [6] Parulska-Szmajda M., Cipper P., Kucenty H., *Sposób otrzymywania ładunków z raketowych paliw złożonych zawierających cienkie druciki metalowe*, Opis patentowy P.0333 (zgłoszony do UP RP 31.03.1974r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 5/2008, str. 1421
- [7] Kucenty H., Kowalczyk W., Sikorska H., *Sposób otrzymywania ładunków stałych paliw raketowych z wysokowypełnionych mas paliwowych, zawierających cienkie druciki metalowe*, Opis patentowy P.0334 (zgłoszony do UP RP 31.03.1976r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 5/2008, str. 1421
- [8] Parulska-Szmajda M., Bończyk J., Kowalczyk W., Kucenty H., Dominko H., Kaczmarek M., *Dwuzakresowy startowo-marszowy ładunek paliwa raketowego*, Opis patentowy P.0389 0334 (zgłoszony do UP RP 1.12.1977r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 6/2008, str. 1859
- [9] Kucenty H., Parulska-Szmajda M., Bończyk J., Głon K., Piorun J., Stojecki L., Szmajda J., Włodarczyk F., *Sposób wytwarzania ładunków z cienkimi metalowymi drucikami*, Opis patentowy P.0390 (zgłoszony do UP RP 15.12.1977r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 6/2008, str. 1859
- [10] Parulska-Szmajda M., Florczak B., Szymczak J., *Złożone paliwo raketowe formowane metodą odlewania*, Opis patentowy P.0616 (zgłoszony do UP RP 30.08.1993r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 10/2013, str. 2747
- [11] Parulska-Szmajda M., Florczak B., Szymczak J., *Sposób otrzymywania kompozycji złożonego paliwa raketowego*, Opis patentowy P.0619 (zgłoszony do UP RP 23.12.1993r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 1/2014, str. 234
- [12] Florczak B., Maciejewski W., Michalak K., Szypulska M., *Inhibitor dla złożonego*

paliwa raketowego, Opis patentowy P.0634 (zgłoszony do UP RP 20.06.1996r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 7/2016, str. 2188

- [13] Wielgat J., Florczak B., Ożóg K., *Sposób wytwarzania alkilferrocenów*, Opis patentowy P.0635 (zgłoszony do UP RP 30.12.1996r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 2/2017, str. 449
- [14] Florczak B., Wielgat J., Ożóg K., Szymczak J., Sałaciński T., *Stale złożone paliwo raketowe*, Opis patentowy P.0640 (zgłoszony do UP RP 23.04.1997r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 6/2017, str. 2056
- [15] Florczak B., Parulska-Szmajda M., Szymczak J., Zygmunt B., *Sposób otrzymywania stałego złożonego paliwa raketowego*, Opis patentowy P.0643 (zgłoszony do UP RP 17.04.1997r.), ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 6/2017, str. 2056

