



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1802462 B

(45) 授权公告日 2012.03.21

(21) 申请号 200480005917.5

(22) 申请日 2004.01.21

(30) 优先权数据

10/354,278 2003.01.30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.09.05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/001497 2004.01.21

(87) PCT申请的公布数据

W02004/069748 EN 2004.08.19

(73) 专利权人 奥托里夫 ASP 股份有限公司

地址 美国犹他州

(72) 发明人 B·K·汉米尔顿

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 顾敏

(51) Int. Cl.

D03D 23/00 (2006.01)

C06B 31/28 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1132501 A, 1996.10.02, 全文.

US 5292387 A, 1994.03.08, 全文.

CN 1277597 A, 2000.12.20, 说明书第3页第29行至第5页第18行.

CN 1250429 A, 2000.04.12, 权利要求1-7, 说明书第4页第4-25行.

CN 1220650 A, 1999.06.23, 全文.

CN 1236767 A, 1999.12.01, 权利要求1-4, 说明书第3页15-23行, 第4页第6-13行, 第5页第15-26行、表2.

赵孝彬. 硝酸铵的改性研究. 飞航导弹 3. 1999, (3), 38-40.

鲁国林. 硝酸铵型燃气发生剂研究现状. 含能材料 9 2. 2001, 9(2), 81-83.

审查员 乔鹏娟

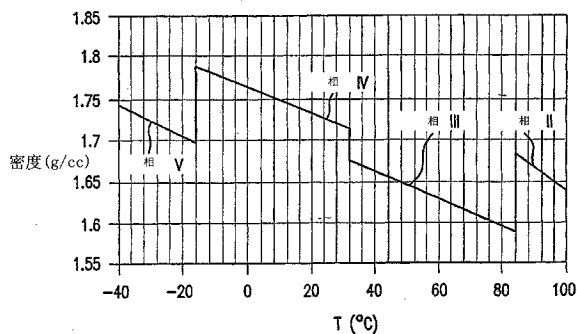
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

相稳定的硝酸铵组合物和气体发生组合物以及使硝酸铵相稳定化的方法

(57) 摘要

用至少包含氧化铜和硝酸钾的协同相稳定添加剂组合使硝酸铵相稳定化。具体地说,相稳定的硝酸铵中含有约94.0到96.0重量%硝酸铵,以及约4到6重量%的至少包含氧化铜和硝酸钾的协同相稳定添加剂组合,其中氧化铜的含量不超过约2.0重量%。在某些情况下,使用含量不超过约1.5重量%的氧化锌能进一步产生相稳定性。



1. 一种相稳定的硝酸铵组合物,它包含 94 到 96 重量%硝酸铵和 4 到 6 重量%至少由 CuO 和 KNO_3 组成的协同相稳定添加剂组合,其中, CuO 的相对量不超过 2.0 重量%,以硝酸铵和协同相稳定添加剂组合的总量为 100 重量%计算所述重量百分数,所述协同相稳定添加剂组合中还包含 ZnO, ZnO 在组合物中的相对量不超过 1.5 重量%。

2. 一种气体发生组合物,它包含燃料和权利要求 1 所述的相稳定硝酸铵组合物。

3. 如权利要求 1 所述的相稳定硝酸铵组合物,其特征在于,所述组合物中 ZnO 的相对量在 0.75 和 1.2 重量%之间。

4. 一种气体发生组合物,它包含燃料和权利要求 3 所述的相稳定硝酸铵组合物。

5. 一种使硝酸铵相稳定化的方法,所述方法包括向硝酸铵中添加至少由 CuO 和 KNO_3 组成的相稳定添加剂组合,形成相稳定的硝酸铵组合物,该组合物含有 94 到 96 重量%硝酸铵和 4 到 6 重量%相稳定添加剂组合,其中, CuO 的相对量不超过 2.0 重量%,以硝酸铵和相稳定添加剂组合的总量为 100 重量%计算所述重量百分数,所述相稳定添加剂组合还包含 ZnO, ZnO 在组合物中的相对量不超过 1.5 重量%。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于, ZnO 在组合物中的相对量在 0.75 和 1.2 重量%之间。

相稳定的硝酸铵组合物和气体发生组合物以及使硝酸铵相稳定化的方法

[0001] 发明背景

[0002] 本发明一般涉及硝酸铵,具体地说,涉及硝酸铵的相稳定化,便于在气体发生材料中加入和使用这种相稳定的硝酸铵,例如用于汽车安全气囊和类似物的充气膨胀。

[0003] 气体发生材料可用于各种不同领域中。这些组合物的一个重要用途是汽车乘客安全气囊。例如,“安全气囊”在保护乘客方面的作用是众所周知的,当车辆突然减速,例如遭遇碰撞时,气囊会被用气体充气而发生膨胀。在这些系统中,平时气囊处于不充气 and 折叠状态,尽可能减小占用空间。这些系统通常还包括一个或多个位于车框或车体上检测车辆突然减速并且电子触发激活系统的碰撞感应器。系统启动时,气囊在不超过几毫秒的时间内被通常称为“充气器”的部件所产生或提供的气体膨胀。实际上,这种气囊通常位于车内乘客和某些车内部件,例如车门,方向盘,仪表盘或类似物之间,防止或避免乘客猛烈撞击这些车内部件。

[0004] 使汽车安全气囊膨胀的常用气体发生组合物主要是或者基于叠氮化钠。这种叠氮化钠基组合物在被触发时,通常会形成氮气。虽然使用叠氮化钠和某些其他叠氮化物基的气体发生材料通常符合目前的工业规范,准则和标准,但是使用这些材料会产生涉及安全和有效运送,供应以及最后弃置这些气体发生材料的潜在问题。

[0005] 有鉴于此,已经就这些问题进行了深入的研究,试图尽可能降低或避免在汽车安全气囊充气器中使用叠氮化钠或其他叠氮化物基气体发生组分或材料。通过这些努力,已经为气体发生组合物开发了各种非叠氮化物燃料和氧化剂的组合。这些非叠氮化物燃料在制造和使用时的毒性比叠氮化钠低,因此弃置时更方便,至少部分地更容易为公众所接受。而且,由碳,氢,氮和氧原子组成的非叠氮化物燃料通常在燃烧后产生全部是气体的产物。本领域技术人员可知,具有高含量氮和氢以及低含量碳的燃料对于安全气囊应用而言通常是更具吸引力的,因为由其生成的气体产量比较高(以每 100 克气体发生材料所产生的气体摩尔数计)。

[0006] 以前曾经提出使用硝酸铵(AN)作为推进剂和气体发生组合物中的氧化剂,例如产生大量气体使安全气囊膨胀的气体发生组合物。具体地说,硝酸铵能产生比较多的气体,适用于气体发生组合物中,例如每 100 克组合物能产生多达 4 摩尔的充气气体。另外,硝酸铵在这些组合物的应用温度下通常具有高度的化学稳定性,应用温度包括汽车在太阳下曝晒时车内升高的温度条件。

[0007] 不幸的是,在烟火类气体发生组合物中加入和使用硝酸铵也会出现某些麻烦或局限性。例如,含有硝酸铵的烟火类气体发生组合物通常具有以下缺点:燃烧速率低,燃烧速率对压力的高敏感性,以及晶体结构中的相变化或其他变化,例如与在大约 -40 到 110°C 的储存条件下经受温度周期时会发生的体积膨胀相关的变化。能够预料,这些形式或结构上的变化会导致这些气体发生组合物在成形或被制成片剂或其他剂型时发生物理性质劣化。具体地说,已知硝酸铵会经过 5 个温度依赖的相变化过程,即从相 I 到相 V,在相 IV 到相 III 可逆变化中,硝酸铵体积变化明显。而且,即使这些变化发生的非常细微,也能强烈影响

相应气体发生材料的物理性质,从而强烈影响气体发生材料的燃烧速率。除非抑制这种变化的出现,否则硝酸铵结构中的这些变化可能导致掺有硝酸铵的气体发生材料性能发生变化,导致这些气体发生材料不适用于典型的安全气囊应用。

[0008] 已经发现非常低的湿度,即环境中的水蒸气含量低于 0.05 重量%,能减轻含有硝酸铵的造粒组合物由于相变化而引起的劣化。但是保持如此低的湿度对于大多数制造环境而言是不切合实际的;因此需要提出一种气体发生组合物,其中的硝酸铵在更现实或实际的湿度条件下是相稳定的。

[0009] 因为硝酸铵容易发生这种不利的相变化,所以应当稳定硝酸铵,生成相稳定的硝酸铵 (PSAN)。具体地说,通常与少量其他试剂混合的混合物和 / 或与少量其他化学试剂发生反应使硝酸铵相稳定化。例如,美国专利 5071630 提出用氧化锌 (ZnO) 稳定,美国专利 5641938 提出用硝酸钾 (KNO_3) 稳定,美国专利 5063036 提出用氧化铜 (CuO) 稳定。

[0010] 不幸的是,含有这些稳定剂的组合物很容易导致某些不利后果。具体如下文详述,申请人对各种组合物针对其用途指出了其缺点。例如,使用氧化锌作为稳定剂能对硝酸铵产生要求的相稳定效果,但是只能保持很短的时间。使用硝酸钾作为稳定剂受到要求稳定剂含量高(例如占组合物的 9 重量%)才能提供要求的相稳定效果的限制。不幸的是,发现这种含量高的硝酸钾会导致不利的过量烟化现象,即产生颗粒物质,使这种应用不符合要求。发现使用氧化铜作为稳定剂通常是比较有效的,例如含量仅为大约 5 重量%就能提供足够的稳定性。不幸的是,发现这种含量的氧化铜会使生成的组合物的燃烧速率对压力产生高的依赖性,而这是不利的。本领域技术人员能够理解,燃烧速率对压力的依赖性越强,就越难设计出具有稳定和可预计内部冲击作用的装置。

[0011] 考虑到以上因素,需要提出这样一种相稳定的硝酸铵,能满足气体发生剂温度周期的要求,同时尽可能减轻或防止出现由于普通硝酸铵相稳定添加剂而产生的不利性质。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明的一般目的是提供使用硝酸铵作为氧化剂的改进型气体发生组合物。

[0014] 本发明更具体的目的是提供使用硝酸铵作为氧化剂的改进型气体发生剂,其中硝酸铵是相稳定的,能生成最少量的颗粒,对性能的不利影响最小。

[0015] 本发明的一般目的至少是通过将硝酸钾与氧化铜混合作为硝酸铵的相稳定剂而部分实现的。硝酸钾和氧化铜混合在使硝酸铵稳定方面具有协同作用,当混合用量不到每种稳定剂达到要求稳定效果所需要的单独用量的一半时,也能产生相同的稳定效果。该组合物还能大大减轻每种稳定剂单独使用时可能产生的不利影响。

[0016] 而且在本发明中,虽然 ZnO 本身不对硝酸铵产生充分的相稳定作用,但是 ZnO 和 CuO 与 KNO_3 作为硝酸铵共稳定剂时,在某些情况下能提供更好的相稳定硝酸铵。

[0017] 具体在本发明的一个优选实施方式中,相稳定的硝酸铵组合物中包含约 94.0 到 96.0 重量%的硝酸铵,约 4 到 6 重量%的至少由 CuO 和 KNO_3 组成的协同相稳定添加剂组合,其中 CuO 的含量不超过约 2.0 重量%,计算该重量百分数时,以硝酸铵和协同相稳定添加剂组合的总量为 100 重量%。在某些组合物中,协同相稳定添加剂组合中还包含 ZnO,其在组合物中的含量不超过约 1.5 重量%。

[0018] 本发明进一步涉及使用硝酸铵的气体发生组合物,其中使用协同作用量的硝酸钾和氧化铜对硝酸铵进行相稳定化。

[0019] 本发明进一步涉及使用硝酸铵的气体发生组合物,其中使用协同作用量的硝酸钾,氧化铜和氧化锌对硝酸铵进行相稳定化。

[0020] 在这里所述的特定组合物中,被称为“燃料”的组分或物质应当被理解为缺少足量氧无法完全燃烧成 CO_2 , H_2O 和 N_2 的化学试剂。

[0021] 因此,在这里所述的特定组合物中,被称为“氧化剂”的组分或物质应当被理解为其所含的氧比完全燃烧成 CO_2 , H_2O 和 N_2 所需多的化学试剂。

[0022] 通过以下具体说明以及权利要求和图,其他目的和优点对本领域技术人员而言将是显而易见的。

[0023] 附图简要说明

[0024] 图 1 是硝酸铵密度(克/立方厘米)随温度($^{\circ}\text{C}$)变化的关系图。

[0025] 图 2 是申请人用来测试硝酸铵组合物相稳定性的温度/时间周期图。

[0026] 发明详述

[0027] 本发明提供了改进型的相稳定硝酸铵以及含有这种相稳定硝酸铵的气体发生组合物。

[0028] 这里所述的硝酸铵会发生与温度相关的相变化,以及随之发生的体积变化。图 1 所示为 -40 到 100°C 温度范围内,硝酸铵密度与温度(开)的关系,表示出相关或伴随的硝酸铵相变化。最明显的密度(因而体积)变化发生在 -16 到 84°C 的范围内,其中硝酸铵通过相 IV 和相 III。温度升高,则相 IV 和相 III 状态中的密度降低(因而体积增加)通常是线性的,在约 34°C 时从相 IV 到相 III 变化时密度发生急剧降低。能够理解,当温度从高值降低时发生相反的情况。将硝酸铵单独或者在推进剂中或者在气体发生组合物中压成丸片等选定的形式或结构时,这些明显的体积变化通常会导致物理的不稳定性,最终导致压制结构破裂。

[0029] 过去通常使用 3 小时长的温度周期规程来测试用于气囊充气器中的组合物。但是发现如图 2 中所示的 24 小时温度周期规程能有效区别各种不同的含硝酸铵的组合物。具体地说,图 2 中所示 24 小时规程包括在 9 小时内将环境温度从 -40°C 升高到 93°C ,保持该环境温度 2 小时,在 9 小时内降温回到 -40°C ,然后保持该温度 4 小时。然后每天都重复这个周期,确定这些组合物的物理稳定性。

[0030] 如上所述,本发明涉及含有相稳定添加剂的硝酸铵组合物,添加剂能尽可能减少温度相关的相变化。本发明中所用相稳定物质都是上述已知的硝酸铵相稳定剂。但是,以前发现这里所用的相稳定剂效率较差和/或可能通过某些方式削弱含硝酸铵组合物的性能,本发明就是尽可能减少达到预期用途要求的相稳定性所需要的相稳定材料用量(这些预期用途例如是推进剂或气体发生剂),同时避免或尽可能减少这些稳定材料给组合物带来的各种不利性质。本发明通过对硝酸铵使用新颖的稳定材料混合物而达到这些目的,这些混合物在共同使用能产生协同作用或者形成相稳定的硝酸铵(PSAN)组合物。

[0031] 这里在描述 PSAN 组合物时,除非另有指明,否则所有百分数都是重量的,以硝酸铵和稳定材料的总重量为 100 重量%。不论 PSAN 组合物是与推进剂或气体发生组合物中的其他组分配制成以后的混合物,还是用于推进剂或其他气体发生组合物中,都是如此。因此,在包含硝酸铵, CuO , KNO_3 , 或者还包含 ZnO 的组合物中,计算这些组分的重量百分数时,以其总重量为 100%。

[0032] 本发明的主要发现是,氧化铜 (CuO) 和硝酸钾 (KNO₃) 的组合在使硝酸铵相稳定方面具有协同作用。如下所述,本发明的相稳定硝酸铵组合物中最好包括约 94 到 96 重量%的硝酸铵,约 4 到 6 重量%的至少由 CuO 和 KNO₃ 组成的协同相稳定添加剂组合,其中 CuO 的含量不超过约 2.0 重量%,计算重量百分数时以硝酸铵和协同相稳定添加剂组合的总量为 100 重量%,由此获得或提供理想或要求的相稳定作用。更具体地说,这种协同相稳定添加剂组合中 CuO 和 KNO₃ 的含量不到每种组分单独使用发挥相稳定作用含量的一半。例如,要获得理想的硝酸铵相稳定效果,需要 5% 的 CuO 或 9% 的 KNO₃, 申请人发现,要达到相同的稳定效果,可以仅使用 2 重量% CuO 和 4 重量% KNO₃ 的混合物 (例如含有 94 重量%硝酸铵, 2 重量% CuO, 和 4 重量% KNO₃ 的组合物), 就是说低于每种组分单独使用量的一半。虽然这种减少占总组合物的百分数并不大,但是从每种组分的百分数考虑这种减少是不小的; 即 2 重量%的 CuO 比 2.5 重量%低 20%; 4 重量%的 KNO₃ 比 4.5 重量%低 11%。本领域技术人员了解本发明之后,能够理解,降低 CuO 的含量能降低燃烧速率对制得组合物的压力依赖性 (例如,降低燃烧速率等式中的压力指数)。而且,降低组合物中 KNO₃ 的含量能降低组合物反应时的发烟量或程度,即反应时产生更少的颗粒物。但是应当理解,本发明并不限于各种组分含量少于单独使用时含量一半的组合物,因为性质的平衡,例如燃烧速率压力依赖性和颗粒物产生量,是取决于各个具体配方的,本发明涉及任何 CuO 和 KNO₃ 含量能产生协同相稳定效果的组合物。类似的,虽然申请人以前为了特定目的单独使用 5 重量% CuO, 和单独使用 9 重量% KNO₃ 对硝酸铵进行了充分的相稳定,但是其他应用目的可能需要对硝酸铵进行更高层次的相稳定化; 因此,即使将这两种组分混合成硝酸铵相稳定剂, 5 重量%的 CuO 和 9 重量%的 KNO₃ 也并不表示上限。

[0033] 在与实际制造条件一致的湿度条件下制造组合物时,能表现出本发明组合物实现的相稳定效果。虽然在低湿度条件下制造气体发生组合物是有利的,但是本发明的组合物并不要求极端低湿度条件以便实现相稳定。

[0034] 同样对 ZnO 稳定硝酸铵的效果进行了试验。虽然 ZnO 单独使用能产生一定程度的相稳定效果,但是其效果远低于可比重量百分数的 KNO₃ 或 CuO。但是申请人发现, ZnO 与 KNO₃/CuO 稳定剂组合共同使用时,会在许多 PSAN 组合物中产生优势,这已经通过包含 KNO₃, CuO 和 ZnO 的含硝酸铵丸片在重复温度周期之后尺寸增大的趋势变小而表现出来。而且,使用 ZnO 能减轻发烟现象,即减少所形成的颗粒,这对许多组合物都是有利的。因此,在本发明的某些优选实施方式中, PSAN 组合物中除了 KNO₃ 和 CuO 之外,还含有不超过约 1.5 重量%, 优选约 0.75 重量%到 1.2 重量%的 ZnO。

[0035] 本领域技术人员了解本发明内容之后能够理解,本发明的 PSAN 可以单独使用,或者与本领域已知的推进剂或气体发生剂的燃料和其他组分共同使用。而且,需要时推进剂或其他气体发生剂中除了本发明的 PSAN 之外,还可以包含氧化剂。

[0036] 以下通过描述或模拟本发明实施过程中各个方面的实施例进一步具体说明本发明。应当理解,属于本发明原理范围内的所有变化都受到保护,因此本发明并不受限于这些实施例。

[0037] 实施例

[0038] 实施例 1

[0039] 制备含有 3.2 重量%硝酸钾, 0.800 重量% CuO 和 96 重量%硝酸铵的组合物。在

一坩埚中研磨各组分并熔凝成 5.7 毫米直径,5 毫米高度的 5 克圆柱形坯料。参考图 2 对料坯持续进行 365 个(1 年)24 小时的温度周期,该周期中在 93℃保持 2 小时,在 -40℃保持 4 小时。料坯没有发生可见的变化。因此,氧化铜和硝酸钾是有效的硝酸铵协同相稳定剂。

[0040] 实施例 2

[0041] 熔凝制备含有不同重量百分数 CuO, ZnO 和 KNO₃ 的硝酸铵相稳定添加剂的样本。在每种情况下,对 150 毫克的样品进行了压制成为料坯和干燥。以 0.5±0.25 重量%的含湿率对每个样品稳定化,以此模拟未受控制的储存条件。然后对每个样品进行相稳定性测试,具体是测定每个料坯在经过 69 个上述图 2 的 24 小时温度周期之后的体积增加。

[0042] 这些料坯的体积增加各不相同,取决于它们的添加剂组成。最好的(以体积增加最小衡量)组合物是含有 1.33 重量% CuO, 1.15 重量% ZnO 和 2.40 重量% KNO₃ 的组合物。这个样品最初具有 0.63%的含湿率,表现出仅为 0.56%的一维尺寸增大,在料坯形状方面没有缺陷(例如裂纹)。

[0043] 结果讨论

[0044] 由上述实施例的结果可知,用含有约 94 到 96 重量%的硝酸铵,以及约 4 到 6 重量%的至少包含 CuO 和 KNO₃ 的协同相稳定添加剂组合的组合物能实现本发明的相稳定作用,其中 CuO 的含量不超过 2.0 重量%,计算重量百分数时以硝酸铵和协同相稳定添加剂组合的总量为 100 重量%。

[0045] 能够理解,这种相稳定作用是通过相稳定添加剂的协同作用获得的,这些添加剂的协同作用明显大于单独使用相应量添加剂所获得的相稳定作用。

[0046] 不使用这里没有具体公开的要素,部分,步骤,组分或配料,也能实现所公开的本发明。

[0047] 虽然已经就某些优选实施例对本发明进行了具体说明,而且为了进行说明列举了许多细节,但是对本领域技术人员显而易见的是,本发明还可以有其他实施方式,可以在不超出本发明基本原理的条件下对这里所述的某些细节进行改变。

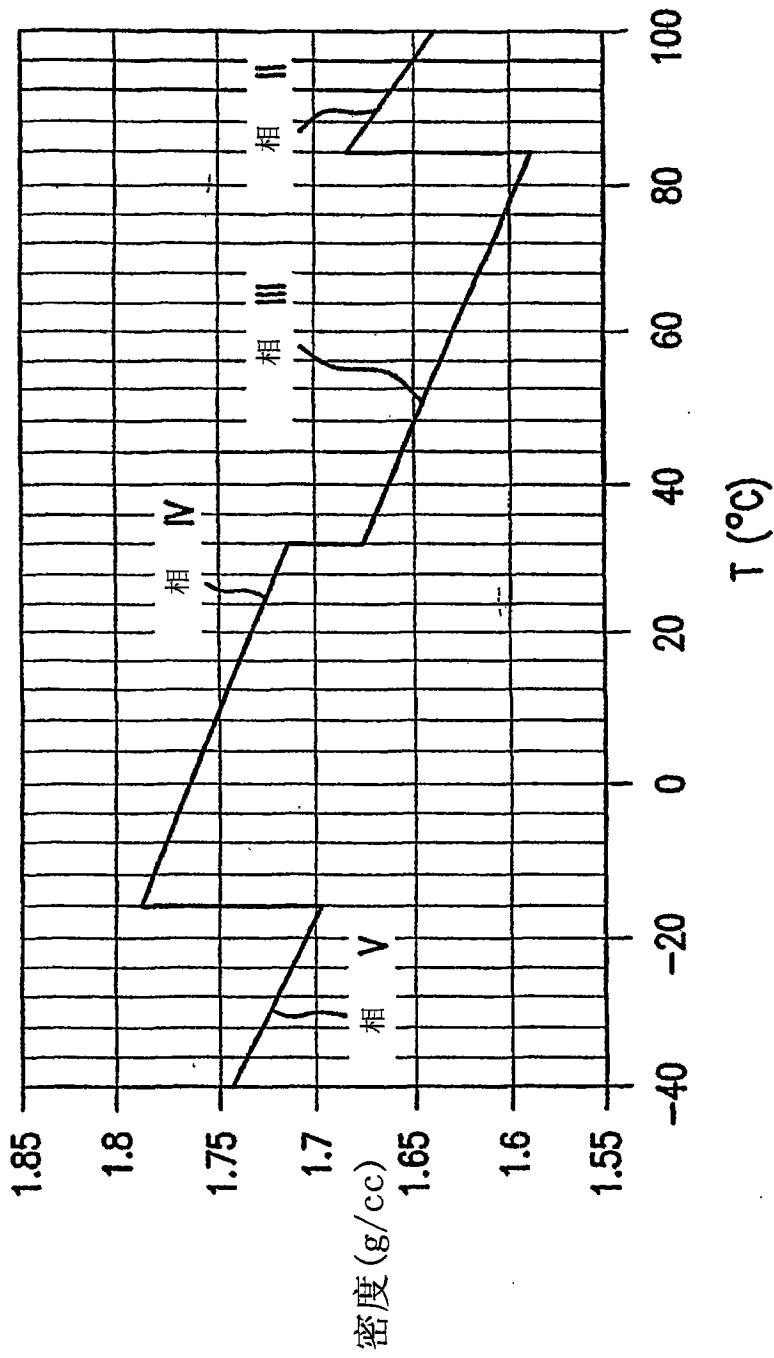


图 1

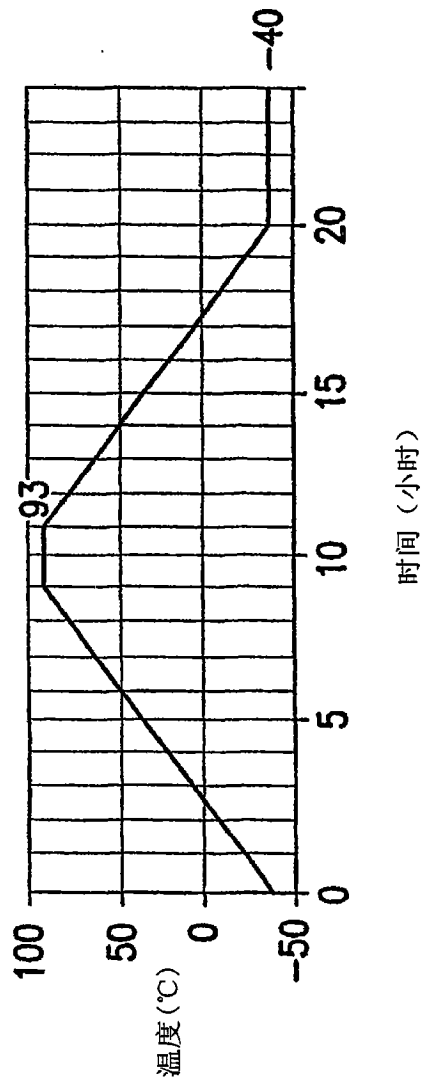


图 2