

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

291 570

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1992 - 1897

(22) Přihlášeno: 19.06.1992

(30) Právo přednosti:
21.06.1991 DE 1991/4120599

(40) Zveřejněno: 13.01.1993

(Věstník č. 1/1993)

(47) Uděleno: 07.02.2003

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16.04.2003
(Věstník č. 4/2003)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 06 D 5/00
C 06 B 43/00
C 06 B 49/00
C 07 D 257/06
B 60 R 21/26

(73) Majitel patentu:

Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf, DE;

(72) Původce vynálezu:

Redecker Klaus dr., Nürnberg, DE;
Weuter Waldemar dr., Nürnberg, DE;

(74) Zástupce:

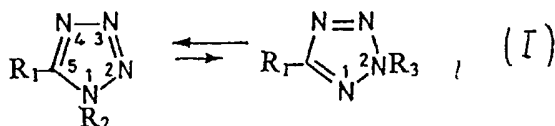
Čermák Karel JUDr. advokát, Národní 32, Praha 1,
11000;

(54) Název vynálezu:

**Hnací prostředek pro plynové generátory a
způsob jeho výroby a jeho použití**

(57) Anotace:

Popisuje se hnací prostředek pro plynové generátory, obsahující jako sloučeninu bohatou na dusík jeden nebo několik derivátů tetrazolu, obecného vzorce I, ve kterém R₁ a R₂ nebo R₃ jsou stejné nebo rozdílné ale je přítomen buď R₂ nebo R₃, a znamenají vodík, hydroxyskupinu, aminoskupinu, C₁ až C₇-alkylovou skupinu, C₂-C₇-alkenylovou skupinu nebo aminoalkylovou skupinu se 2 až 7 atomy uhlíku, karboxylovou skupinu, fenylovou skupinu, aminofenylovou skupinu a nitrofenylovou skupinu, jakož i jejich sodné, draselné a guanidiniové sole, guanidin nebo semikarbazid, jakož i jejich deriváty a oxidační prostředek, vybraný ze skupiny peroxidů zinku, vápníku, stroncia nebo hořčíku. Rovněž se popisuje způsob výroby tohoto prostředku, při kterém se 5-aminotetrazol jemně rozeleme, hrubé části se oddělí sítem, pak se přidá oxidační prostředek a popřípadě další přísady a směs se homogenizuje. Prostředek se používá zejména v systémech sloužících pro záchranu života, například ve vozidlech.



CZ 291570 B6

Hnací prostředek pro plynové generátory a způsob jeho výroby a jeho použití

Oblast techniky

5

Vynález se týká hnacího prostředku pro plynové generátory, způsobu jeho výroby a použití.

Dosavadní stav techniky

10

Neustále roste zájem o plynové generátory pro záchranu života, například ve vozidlech. Prakticky na celém světě obsahuje nejčastěji používaná směs pro výrobu plynu natriumazid. Natriumazid je ale jedovatý, což vyžaduje zvláštní opatření při výrobě suroviny, směsi vsázky plynu, jejím zpracováním, kontrole kvality a likvidaci. To platí zejména pro sešrotování vozidla.

15

Nechyběly pokusy použít namísto natriumazidu jiné látky. Tak DE-A-21 42 578 popisuje stlačený hnací prostředek pro rychlé nafouknutí dutého tělesa, získaný reakcí tetrazyláz s nosiči kyslíku. DE-A-18 06 950 navrhuje hnací prostředek pro výrobu stlačeného plynu, dodávajícího studené plyny, na bázi dusičnanu amonného, aktivního uhlí a jedné endotermicky se rozkládající nebo sublimující sloučeniny. Tento systém dodává ale velký podíl vodní páry, což je nevýhodné, neboť voda vede v důsledku svého kondenzačního tepla k silnému zvýšení teploty.

20

DE-A-12 22 418 popisuje směsi vyvíjející stlačený plyn na bázi anorganických chloristanových okysličovadel, polymerních pojiv paliv a chladiva. Přípravky s vysokými podíly chlorečnanu nebo chloristanu vedou ale k podílům chloru v reakčních plynech. Tak popisuje i EP-A-372 733 neuspokojivou směs, neboť hnací náplň navrhovaného vzduchového vaku obsahuje asi 40 % chloristanu amonného. V literatuře je možné nalézt i nitrocelulózu a nitroglycerinové hmoty. Pro použití v systémech pro záchranu života nejsou takovéto návrhy použitelné. Nitrocelulóza a směsi nitroglycerinu nebo i jiné energetické sloučeniny, bohaté na uhlík, jsou vyloučeny s ohledem na tvorbu monoxidu uhelnatého.

25

Rovněž hnací náplně podle DE-A-1 250 318, které obsahují aminotetrazol, chlorchroman draselný, kalciumrezinát a kovový křemík, nepostačují dnešním požadavkům na bezpečnost. Totéž platí i pro DE-C-2 004 620, jehož nálože vyrábějící stlačený plyn obsahují azotetrazol a/nebo ditetrazol a chlorečnany nebo chloristany. Hnací náplně podle US-A-3 734 789, které obsahují 5-aminotetrazolnitrát a polyisoprenová pojiva bohatého na uhlík vytvářejí monoxid uhelnatý v koncentracích, které ohrožují zdraví.

35

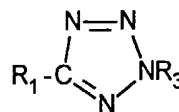
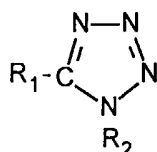
Vynález si proto klade za základní úlohu dát k dispozici plynové náplně, jejichž výroba a zpracování, popřípadě manipulace s nimi jsou nevázané a jejichž reakční produkty nejsou toxické.

40

Podstata vynálezu

45

Tato úloha je vyřešena hnacím prostředkem pro plynové generátory, obsahujícím jako sloučeninu bohatou na dusík jeden nebo několik derivátů tetrazolu obecného vzorce



50

ve kterém R_1 , R_2 nebo R_3 jsou stejné nebo rozdílné, ale je přítomen buď R_2 nebo R_3 , podle toho zda se jedná o tautomerní formu 1H nebo 2H tetrazolu, který zde vystupuje jako derivát, a znamenají vodík, hydroxyskupinu, aminoskupinu C_1 – C_7 -alkylovou skupinu, C_2 – C_7 -alkenylovou skupinu nebo aminoalkylovou skupinu se 2 až 7 atomy uhlíku, karboxylovou skupinu, fenylovou skupinu, aminofenylovou skupinu a nitrofenylovou skupinu, stejně tak jako sodné, draselné a guanidiniové sole, guanidin nebo semikarbazid, jakož i jejich deriváty a oxidační prostředek vybraný ze skupiny peroxidů zinku, vápníku, stroncia nebo hořčíku.

Sloučeniny, používané podle vynálezu a obsahující dusík, jsou ty, které ve směsi s oxidačními činidly tvoří při své termicko/chemické konverzi hlavně dioxid uhličitý, dusík a vodu, ale nevyvíjejí žádné plyny jako je monoxid uhelnatý nebo NO_x v koncentracích poškozujících zdraví. Významné při tom je zejména to, že není bezpodmínečně nutná přísada pojiv.

R_1 znamená s výhodou vodík, aminoskupinu, hydroxylovou skupinu, karboxylovou skupinu, methylový zbytek, ethylový zbytek, propylový zbytek nebo isopropylový zbytek, butylový zbytek, isobutylový zbytek nebo terc.butylový zbytek, n-pentylový zbytek, n-hexylový zbytek nebo n-heptylový zbytek, methylaminozbytek, ethylaminozbytek, dimethylaminozbytek, n-heptylaminozbytek, n-oktylaminozbytek nebo n-decylaminozbytek, fenylaminozbytek, fenylový zbytek nebo aminofenylový zbytek.

R_2 nebo R_3 znamená s výhodou vodík, methylový zbytek, ethylový zbytek, fenylový zbytek nebo aminofenylový zbytek.

Obzvláště výhodné jsou deriváty tetrazolu:

5-aminotetrazol, natrium-5-aminotetrazolát, kalium-5-aminotetrazolát, nebo kalcium-5-aminotetrazolát, 1-/4-aminofenyl/-tetrazol, 1-methyl-5-dimethylaminotetrazol, 1-methyl-5-methylaminotetrazol, 1-methyltetrazol, 1-fenyl-5-aminotetrazol, 1-fenyl-5-hydroxytetrazol, 1-fenyltetrazol, 2-ethyl-5-aminotetrazol, 2-methyl-5-aminotetrazol, 2-methyl-5-karboxytetrazol, 2-methyl-5-methylaminotetrazol, 2-methyltetrazol, 2-fenyltetrazol, 5-/p-tolyl/-tetrazol, 5-di-allylaminotetrazol, 5-dimethylaminotetrazol, 5-ethyl-aminotetrazol, 5-methylaminotetrazol, 5-n-decylaminotetrazol, 5-n-heptylaminotetrazol, 5-n-oktylaminotetrazol, 5-fenyltetrazol, 5-fenylaminotetrazol nebo bis/aminoguanidin/azotetrazol.

Jako deriváty kyseliny kyanové se s výhodou používají kyanát sodný, kyselina kyanurová, 1-kyanguanidin, a/nebo kyanamid dvojsodný, jako trizinové deriváty 1,3-5-triazin, estery kyseliny kyanurové a/nebo azid kyseliny kyanurové /melamin/ a jako deriváty močoviny biuret, guanidin, nitroguanidin, guanidinnitrát, aminoguanidin, aminoguanidinnitrát, triaminoguanidinnitrát, aminoguanidinhydrogenkarbonát, diamid azodikarboxylové kyseliny, dikyandiamidinnitrát, dikyandiamidinsulfát, tetrazol a/nebo semikarbazidnitrát.

Vedle zdravotní nezávadnosti mají směsi podle vynálezu vysokou tepelnou a klimatickou stabilitu, předpoklad pro bezvadný účinek i po dlouhém skladování.

Molární poměr sloučeniny bohaté na dusík k oxidačnímu prostředku je v rozmezí 1:1 až 5,5.

Jako oxidační činidla se mohou používat dusičnany, zejména dusičnan amonný, sodný, draselný, hořečnatý, vápenatý lithný nebo dusičnany železa. Výhodný je zejména dusičnan sodný. Rovněž se mohou používat peroxidy zinku, vápníku, stroncia nebo hořčíku.

Molární poměr sloučeniny bohaté na dusík k peroxidu vápenatému je okolo 1:2 až 5,5.

Peroxidy se při tom používají s hodnotou kyslíku, jako lze získat ze stabilních sloučenin. U peroxidu zinečnatého se tato pohybuje asi okolo 11 až 14 % hmotn.. Peroxid vápenatý může vykazovat aktivní kyslíkovou hodnotu například 18,62 % hmotn. a zrnitost 15,5 μ m a používá se

s výhodou v molárním poměru sloučeniny obsahující dusík/peroxid 1:3. Obecně se výše uvedené peroxidy mohou používat v molárním poměru 1:1 až 20.

5 S výhodou se používá peroxid vápenatý a/nebo peroxid zinečnatý. Rovněž se mohou používat směsi peroxidů nebo směsi peroxidů s jinými oxidačními činidly. Jiná oxidační činidla jsou například výše zmíněné dusičnany amonné, sodné, draselné, hořečnaté, vápenaté nebo dusičnany železa, s výhodou se používá dusičnan sodný.

10 Při použití peroxidu hořečnatého a zejména peroxidu vápenatého nebo strontnatého může v důsledku alkalicky působících produktů hydrolyzy dojít k reakcím s ostatními složkami směsi. Zde je výhodné, když se peroxidy povléknou anorganickými nebo organickými materiály, což se provádí o sobě známými způsoby. Takovéto povlečení poskytuje kromě toho výhodu lepší manipulovatelnosti, neboť takto upravený prostředek už nepráší.

15 Hnací prostředek může obsahovat další zplyňující přísady jako tetrazen, guanidinnitrát, nitroguanidin a semikarbazidnitrát. Tyto urychlující reakční rychlost. Odstupňování s ohledem na rychlost reakce a vyvíjejících se plyných zplodin a plynů je velmi žádoucí, aby bylo možné použít hnací prostředek podle vynálezu co nejružněji. Vždy podle předem stanovené konstrukce skříně generátoru, například air-bagu nebo upínacích pásů, se musí náplně podle vynálezu cíleně
20 směšovat. Pouze tak je možné dosáhnout právě optimální účinek. Stupeň účinnosti náplní hnacích plynů podle vynálezu se totiž neovlivní pouze složením, nýbrž se dále ovlivní i způsobem zapálení a rovněž tlumením podmíněným konstrukcí a chováním vyvíjejících se zplodin a plynů při výstupu. Určení stupně účinnosti se může provádět například zjištěním růstu gradientů tlaku plynu právě použité směsi v předem stanoveném, vnějším okolí, podmíněném konstrukcí
25 a zvoleným druhem zapálení. Vyvíjející se koncentrace plynu, zejména plynů ohrožujících zdraví nesmí překročit určité maximální hodnoty. Tyto hodnoty vyplývají z MAK-hodnot /popřípadě TLV-hodnot v USA/. Z těchto hodnot společně se přípustnými dobami expozice se stanoví technické požadavky, které mají právě použité hnací náplně uvolnit. Při stanovení těchto požadavků se uvažují například i rozdílné kabiny cestujících. Aby se tyto požadavky splnily je
30 nezbytné právě používané hnací náplně cíleně směšovat.

Hodnoty uvedené v tabulkách byly zjištěny tím, že se v kalíšku ve volném násypu 4 g té či oné hnací náplně v tlakové bombě o objemu 25 ml zapálily žhavicím drátem. Po zapálení byla
35 zaznamenána křivka závislosti na tlaku a době.

Získané hodnoty byly vyhodnoceny následovně:

/1/ maximální tlak /Pa/: při stejné navážce lze rozdíly připsat přímo vznikajícímu objemu plynu. Tyto se stanoví pomocí výtěžku a zabarvení tepelné reakce.

40 /2/ Vzrůst tlaku plynu pro oblast 40 až 60 % maximálního tlaku: v této oblasti již není křivka zfalšována hořením popřípadě chováním zplodin výbuchu při ochlazování vnitřním povrchem bomb. Uvedené časy v milisekundách /ms/ reprodukuje vzrůst tlaku a znamenají rozdílné rychlosti reakce. Takovéto hodnoty se získají i v některých případech použití, například v diverzních,
45 konstrukčně změněných skříních plynových generátorů. Dovolují přesné sladění hnacích náplní podle vynálezu s ohledem na požadavky výkonu. Uvedením dob vzrůstu tlaku v oblasti 40 až 60 % maximálního tlaku je dostatečně charakterizována rychlost konverze hnacích náplní podle vynálezu. Doby reakce až do vzniku maximálního tlaku slouží k dodatečným informacím.

50 Udržování nízké teploty plynu lze cíleně dosáhnout přidávkou oxalátu diamonného, diamidu kyseliny oxalové, dikyandiamidu nebo uhličitánů popřípadě hydrogenuhličitánů. Pokud nezáleží na tepelné stálosti a má se při přidávku anorganických uhličitánů nebo hydrogenuhličitánů zabránit tvorbě kouře, může se jako organický hydrogenuhličitan použít aminoguanidinhydrogenuhličitan. Dalšími přísadami může být kyselina oxalová nebo močovina, které se obecně přidávají
55 v množství až 5 % hmotn., vztaženo na směs.

Hnací prostředek může jako další přísady obsahovat chladiva, redukční prostředky a katalyzátory.

- 5 Jako redukční činidla se mohou přidávat práškové kovy jako železo, hořčík, zirkonium nebo titan, které v protikladu k nekovu bóru nemají žádný velký vliv na rychlost hoření, u posledně jmenovaného kovu ovlivňují spíše tepelné zabarvení reakce a produktů reakce. Podíl redukčního činidla může být až 5 % hmotn.
- 10 Jako katalyzátory se pro takto heterogenně sestavenou směs hodí sloučeniny, které ovlivňují rozklad peroxidů, jako například kovy a jejich oxidy, například oxid manganu. Přísady pentoxidu vanadičného nebo karbondioxidu vedou ke zvýšení rychlosti reakce. Při přidavku až 5 % hmotn. hexaoxidu molybdenového se změní jen velmi málo, stejně tak jako v přítomnosti hexahydrátu dusičnanu ceritého. Tyto přísady jsou účinné v množstvích až několika málo % hmotn. Dalšími
- 15 katalyzátory jsou komplexy kovů, ze kterých je možné zde uvést například ferrocen, jehož přidavek až asi 3 % hmotn. zřetelně zvyšuje rychlost reakce.

- 20 Hnací prostředek podle vynálezu se vyrobí tím, že se 5-aminotetrazol nejdříve jemně rozeemele, hrubé části se oddělí sítem, potom se přidá oxidační prostředek a popřípadě další přísady a směs se homogenizuje.

- 25 Při výhodném provedení způsobu podle vynálezu se hnací prostředek slisuje za pomoci lisovacích pomocných látek, jako například grafitu, sírníku molybdenu, teflonu, talku, stearátu zinečnatého nebo nitridu boru. Tyto prostředky působí účinně již v nejmenších množstvích a neovlivňují vlastnosti a chování při hoření nebo ho ovlivňují jen nepatrně.

- 30 Další zpracování výlisků může spočívat v povlékání povrchu výlisku. Při tom se vedle ovlivnění charakteristiky vyhoření dosáhne ochrany vůči vlivům okolí. Takováto opatření se mohou použít i pro zvýšení pevnosti tvarového tělesa. V extrémních případech by zde bylo výhodné dodatečné použití vhodných vláken pro stabilizaci. Vedlejším účinkem je zmenšení otěru při namáhání dílu při přepravě.

- 35 V mnoha případech může být výhodné, když se charakteristika hoření výlisku ovlivní vytvářením pórozity. Takováto metoda spočívá v tom, že se před vlastním tvarováním přidávají ke směsi přísady jako sole, které se po tvarování mohou opět odstraniti extrakcí vodou nebo rozpouštědly. Definovaná pórozita slouží pro řízení rychlosti hoření. Jiná metoda spočívá v přidavku tepelně málo odolných látek, která se při zahřívání výlisku rozkládají. Povrch směsi se může zvětšit také tím, že se ke směsi před slinováním přidávají duté mikrokuličky ze skla nebo plastů. Tímto dosažená specifická hmotnost výlisku se může lišit až o 20 % od neupraveného výlisku, přičemž
- 40 tato hodnota má být jen hrubým ukazatelem a nemá znamenat žádné omezení. Toto zpracování vede k extrémnímu zrychlení vyhoření.

- 45 Povlečené výlisky se mohou vnést jako volný násyp nebo řízeně do vhodné pevné nádrže. Zapálí se obvyklým způsobem pomocí zapalovacích vsázek nebo tepelných nábojů, přičemž vznikající plyny vedou popřípadě po průchodu vhodným filtrem, k naplnění systému pro záchranu života ve zlomcích sekund.

- 50 Hnací prostředky podle vynálezu se hodí především pro tak zvané vzduchové vaky /airvaky/, nárazové pytle, které se používají ve vozidlech nebo v letadlech pro ochranu posádky. Při nárazu vozidla se musí vzduchový vak/airvak/ naplnit během co nejkratší doby množstvím plynu asi 50 až 300 litry, a to vždy podle systému a velikosti vozu. Hnací prostředky podle vynálezu se hodí i pro použití v upínacích pásech.

- 55 Systémy pro záchranu života, které obsahují hnací prostředky podle vynálezu, jsou rovněž předmětem předloženého vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

5

Příklad 1

167 g 5-aminotetrazolu /5-ATZ/ vyrobeného z aminoguanidinsíranu, dusitanu sodného a kyseliny dusičné/ se nechá překrystalovat asi ze 600 ml vody za stálého míchání, po zfiltrování se usuší při 110 °C, rozele a pomocí síta s rozměry ok 250 µm se oddělí od hrubých podílů /5-ATZ specifikace; teplota tání/rozkladu: ≥ 203 °C, průměrná velikost zrn 80 µm a podíl vody < 0,05 %/, ZnO_2 se vyrobí ze $\text{ZnSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ a peroxidu vodíku v amoniakální vodě, promyje se zředěnou kyselinou octovou a vodou a usuší se při 60 °C/ specifikace ZnO_2 : 13,47 % hmotn. akt. kyslíku, průměrná velikost zrn 10,3 µm/.

15

5 ATZ a ZnO_2 jakožto složky netoxických náplní plynu, se navzájem homogenizují v molárním poměru asi 1 : 7, /to odpovídá molárnímu poměru asi 1:5/ v plastových nádržích v kyvadlovém míšiči po dobu 1 až 2 hodin. 3,0 g vzorku se přivede jako sypký materiál ve 25 ml velké tlakové bombě z nerezové oceli pomocí elektricky vyhřívatelného železného drátu do reakce a průběh tlaku v závislosti na času se snímá pomocí piezoelektrického měřicího zařízení. Asi po 30 ms vznikne maximální tlak plynu asi $200 \cdot 10^5$ Pa, který se odvozuje hlavně z tvorby CO_2 , N_2 , O_2 a H_2O . Reakce má silně exotermní charakter asi 1970 J/g. Jako reakční zbytek zbývá oxid zinečnatý. Teplota vznětu se pohybuje okolo 219 °C, citlivost vůči tření $24,47 \cdot 10^{-3}$ Mp, citlivost k nárazu okolo 20 J.

25

Příklady 2 až 24

Použití 5-ATZ a ZnO_2 jako složek v netoxických náplních plynu v souladu s příkladem 1 za použití dalších přísad. Následující příklady 2 až 24 popisují reakci směsi vyrobené o sobě známým způsobem. Výsledky jsou shrnuty v tabulkách 1 až 4.

30

Tabulka 1

35

příklad č.	organické přísady /mol/									reakční rychlost /měřeno jako v příkladu 1
příklad č.	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
5-aminotetrazol	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
peroxid zinečnatý	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
dusičnan amonný	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	nárůst oproti 1
aminoguanidinnitrát		1								nárůst oproti 2
močovina			1							pokles oproti 2
dihydrát kyseliny oxalové				1						pokles oproti 2
diamid kyseliny oxalové					1					pokles oproti 2
diaminouxalát						1				pokles oproti 2
dihydrát							1			
semikarbazidnitrát								1		nárůst oproti 2
aminoguanidinhydro									1	pokles oproti 2
genkarbonát										
ferrocen									1x10 ⁻³	nárůst oproti 2

Tabulka 2

příklad č.	anorganické přísady /mol/					
	11	12	13	14	15	16
5-aminotetrazol-	1	1	1	1	1	1
peroxid zinečnatý	3	3	3	3	3	1,5
dusičnan amonný	1,5	2,5	2,5			2,5
dusičnan železa nonahydrát	1.640 ⁻²					
uhličitan zinečnatý		2x10 ³				
oxid molybdenový			3x10 ³			
dusitan sodný				1		
dusičnan strontnatý					1	
peroxid vápenatý						1,5
						pokles oproti 2
						pokles oproti 2
						je srovnatelný s 2
						pokles oproti 2
						pokles oproti 2
						je srovnatelný s 2

5

Tabulka 3

příklad	katalytické přísady /mol/							
	17	18	19	20	21	22	23	24
5-aminotetrazol	1	1	1	1	1	1	1	1
peroxid zinečnatý	3	3	3	3	3	3	3	3
dusičnan amonný	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
oxid vanadičtý	4x10 ⁻⁵							
dusičnan ceričitý		5x10 ⁻⁵						
dusičnan ceričitý hexahydrát			4x10 ⁻⁵					
oxid manganičtý				9x10 ⁻⁵				
titan					2x10 ⁻³			
železo						1x10 ⁻³		
hořčík							3x10 ⁻³	
bor								7x10 ⁻³
								nárůst oproti 2
								nárůst oproti 2
								je srovnatelný s 2
								je srovnatelný s 2
								je srovnatelný s 2
								je srovnatelný s 2
								nárůst oproti 2

10

Příklad 25

Směsi náplně plynu popsané v příkladu 1 až 24 se mohou používat i ve slisované formě. Směs sestávající z 10 g 5-ATZ /podíl H₂O < 0,1 %, teplota tání/rozklad/ ≥ 203 °C, velikost zrna 200 až 500 μm/, 43,9 g, ZnO₂ /12,85 % hmotn. akt. kyslíku, velikost zrna asi 14 μm/ a 23,5 g NH₄NO₃ /teplota tání 167 až 169 °C, velikost zrna 315 až 250 μm/, molární poměr 1:3:2,5; se smísí jako v příkladu 1 a slisuje na tablety /průměr = 6 mm; výška = 2,77 mm, specifická hmotnost = 2,18 g/cm³, radiální tlaková síla = 15,6. 10⁻³ ± 2,9.10⁻³ Mp/ pomocí lisovacího tlaku 4 g. Chování výlisu při odpálení, zkoušeno jako v příkladu 1, je pomalejší než chování sypkého materiálu a vyžaduje 0,1 g B/KNO₃ nebo Ti/ZnO₂ jako zapalovací směsi. Rychlost reakce se zvyšuje snížením lisovacího tlaku a zmenšuje se s velikostí lisovaného materiálu. Zbytek z reakce zůstává uchován pokud může nejvíce ve formě výlisků.

Příklad 26 až 32

Jak je popsáno v příkladu 1, byly další směsi vyrobeny ze složek vyrábějících plyn a ze složek dodávajících kyslík, jako peroxidu zinečnatého s podílem aktivního kyslíku 13,07 % hmotn. a s průměrnou velikostí zrna 11,8 μm popřípadě v případě dusičnanu sodného s průměrnou velikostí zrna 45 μm.

Následující tabulka 4 obsahuje další údaje týkající se směsí.

Tabulka 4

5

složky	teplota tání /°C/	26	27	28	29	30	31	32
5-aminotetrazol	206–208	1						
5-aminotetrazol draselný	269		1					
bis/aminoguanidin/azotetrazol	224–226			1				
nitroguanidin	252				1			
guadinnitrát	210–214					1		
semikarbazoldinitrát	115–119						1	
1-kyanguanidin	208–210							1
peroxid zinečnatý	200 /rozkl./	2,48	2,48	10,64	1,42	1,42	0,71	4,25
dusičnan sodný–		0,83	0,83	3,55	0,47	0,47	0,24	1,42

Složky byly homogenizovány v nádržích z plastu 1/2 hod. pomocí kyvadlového mísiče, 1/2 hod. pomocí vibrátoru a opět 1/2 hod. v kyvadlovém mísiči.

- 10 4 g takto homogenizované směsi se vnesly, jak je to popsáno v příkladu 1 do tlakové bomby z nerez oceli a po uzavření se přivede do zapálení pomocí žhavicího drátu k reakci. Měřeny byly
- vznikající tlak /v Pa až do maximální hodnoty tlaku/
- 15 – doba /milisekundy/ms/ až do maximální hodnoty tlaku
- gradient vzrůstu tlaku /dp/dt/ dosažený mezi tlakem, který dosáhne 40 až 60 % maximální hodnoty tlaku. Jako míra sloužila doba vzrůstu.
- 20 Následující tabulka 5 ukazuje hodnoty maximálního tlaku /v Pa/ a dobu v ms až do dosažení maximálního tlaku, které se pohybují v rozmezí, které bylo popsáno v příkladu 1 pro plynnou náplň z 5-aminotetrazolu a peroxidu zinečnatého. Dále byl zjišťován ještě čas mezi 40 až 60 % maximálního tlaku.

25

Tabulka 5

příklad č.	maximální tlak /v Pa/	až max. tlak	doba /ms/ až do 40–60 % max. tlaku
26	359.10 ⁵	30.10 ⁵	1,2
27	217.10 ⁵	123.10 ⁵	13,1
28	352.10 ⁵	29.10 ⁵	1,5
29	473.10 ⁵	39.10 ⁵	1,3
30	549.10 ⁵	14.10 ⁵	0,5
31	917.10 ⁵	7.10 ⁵	0,2
32	148.10 ⁵	220.10 ⁵	20,1

- 30 Sladněním parametrů s příměsí dalších složek se dají nastavit pro tu kterou náplň potřebné předběžné údaje.

Další vzorek výše uvedených směsí byl zkoušen co se týká fyzikálních a bezpečnostně technických vlastností. Výsledky jsou obsaženy v tabulce 6.

35

Tabulka 6

příklad	teplota vzplanutí /°C/	citlivost při tření /Mp/	při úderu /J/	výbuchové teplo /J/g/
26	180	$>3,67 \cdot 10^3$	7,5	2451
27	207	$>3,67 \cdot 10^3$	10	2293
28	197	$>3,67 \cdot 10^3$	4	2411
29	215	$>3,67 \cdot 10^3$	20	2964
30	364	$>3,67 \cdot 10^3$	15	2777
31	210	$>3,67 \cdot 10^3$	2	3128
32	194	$>3,67 \cdot 10^3$	30	2101

Stanovení se provádělo metodou Bundesanstalt für Materialprüfung /BAM/ v Berlíně.

Složky jsou na základě jejich mísitelnosti, zpracovatelnosti, lisovatelnosti na daný tvar stejně tak jako vzájemné snášlivosti s dalšími přísadami jakož i s ohledem na jejich bezpečnostně technická charakteristická data vhodné pro výrobu náplní plynů.

Příklady 33 až 44

Jak je popsáno v příkladech 26 až 32, byly směsi příkladů 33 až 44 vyrobeny z peroxidu zinečnatého /aktivní podíl kyslíku 12,8 % hmotn., průměrná velikost zrna 4,8 μm /, aminotetrazolu /průměrná velikost zrna $\leq 125 \mu\text{m}$ /, dusičnanu sodného /velikost zrna $\leq 45 \mu\text{m}$ / a vyrobily se lístkové složky s velikostí zrna $\leq 125 \mu\text{m}$.

Citlivost vůči tření, měřená metodou BAM, byla ve všech případech $3,67 \cdot 10^3 \text{ Mp}$. Dodatečně nalístkované složky jsou popsány v literatuře.

Následující tabulky 7 a 8 obsahují další údaje týkající se směsí.

Tabulka 7

	receptury	% hmotn.	molární podíly
příklad č. 33	5-ATZ	29,8	1,4
	peroxid zinečnatý	23,4	0,75
	dusičnan sodný	46,8	2,2
příklad č. 34	5-ATZ	19,5	1,0
	dikyandiamidinnitrát	15,2	0,4
	peroxid zinečnatý	21,5	0,75
	dusičnan sodný	43,8	2,24
příklad č. 35	5-ATZ	18,1	1,0
	dikyandiamidinsulfát	12,8	0,2
	peroxid zinečnatý	19,8	0,75
	dusičnan sodný	49,3	2,73
příklad č. 36	5-ATZ	19,5	1,0
	1-kyanguanidin	7,7	0,4
	peroxid zinečnatý	21,4	0,75
	dusičnan sodný	51,4	2,64
příklad č. 37	5-ATZ	16,9	1,0
	melamin	10,0	0,4
	peroxid zinečnatý	18,6	0,75
	dusičnan sodný	54,5	3,22

Pokračování tabulky 7

	receptury	% hmotn.	molární podíly
příklad č. 38	5-ATZ	20,2	1,0
	diamin azodikarboxylové kyseliny	11,0	0,4
	peroxid zinečnatý	22,0	0,75
	dusičnan sodný	46,6	2,31
příklad č. 39	5-ATZ	19,5	1,0
	kyselina kyanurová	11,9	0,4
	peroxid zinečnatý	21,4	0,75
	dusičnan sodný	47,1	2,41
příklad č. 40	5-ATZ	22,5	1,0
	močovina	6,4	0,4
	peroxid zinečnatý	24,7	0,75
	dusičnan sodný	46,4	2,06
příklad č. 41	5-ATZ	20,2	1,0
	biuret	9,8	0,4
	peroxid zinečnatý	22,2	0,75
	dusičnan sodný	47,8	2,37
příklad č. 42	5-ATZ	21,0	1,0
	aminoguanidinnitrát	13,5	0,4
	peroxid zinečnatý	23,0	0,75
	dusičnan sodný	42,5	2,03
příklad č. 43	5-ATZ	20,5	1,0
	natriumdikyanamid	8,6	0,4
	peroxid zinečnatý	22,5	0,75
	dusičnan sodný	48,4	2,37
příklad č. 44	5-ATZ	23,5	1,0
	natriumkyanát	7,3	0,4
	peroxid zinečnatý	26,2	0,75
	dusičnan sodný	42,6	1,75

5

Tabulka 8

složky směsi v molárních podílech	peroxid zinečnatý	5-aminotetrazol	dusičnan sodný	vzrůst tlaku plynu pro rozsah 40–60 % p_{max} /ms/
	0,75	1,4	2,2	0,38
dikyandiamindinitrát	0,4 0,75	1,0	2,24	0,40
dikyandiamidinsulfát	0,2 0,75	1,0	2,73	1,04
3-kyanguanidin	0,4 0,75	1,0	2,64	0,36
melamin	0,4 0,75	1,0	3,22	1,16
diamin azodikarboxylové kyseliny	0,4 0,75	1,0	2,31	0,36
kyselina kyanurová	0,4 0,75	1,0	2,41	0,80
močovina	0,4 0,75	1,0	2,06	0,40
biuret	0,4 0,75	1,0	2,37	0,56
aminoguanidinnitrát	0,4 0,75	1,0	2,03	0,30
natriumdikanamid	0,4 0,75	1,0	2,37	0,36
natriumkyanát	0,4 0,75	1,0	1,79	0,34

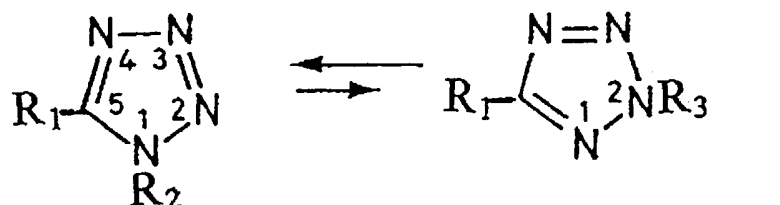
pokračování tabulky 8

složky směsi v molárních podílech	maximální tlak /Pa/	výbuchová teplota /J/g/	citlivost k nárazu /kp.m/	teplota vznětu /°C/	příklad č.
	$683 \cdot 10^{-5}$	3258	0,51	400	33
dikyandiamidinnitrát	$0,4 \cdot 761 \cdot 10^{-5}$	3142	0,61	400	34
dikyandimidinsulfát	$0,2 \cdot 656 \cdot 10^{-5}$	2883	0,76	395	35
l-kyanguanidin	$0,4 \cdot 661 \cdot 10^{-5}$	3083	1,01	387	36
melamin	$0,4 \cdot 652 \cdot 10^{-5}$	3187	1,01	>400	37
diamin azodikarboxylové kyseliny	$0,4 \cdot 706 \cdot 10^{-5}$	3191	0,61	>400	38
kyselina kyanurová	$0,4 \cdot 582 \cdot 10^{-5}$	2732	0,76	>400	39
močovina	$0,4 \cdot 654 \cdot 10^{-5}$	3053	1,01	>400	40
biuret	$0,4 \cdot 663 \cdot 10^{-5}$	2982	0,76	363	41
aminoguanidinnitrát	$0,4 \cdot 693 \cdot 10^{-5}$	3190	0,76	256	42
natriumdikyanamid	$0,4 \cdot 486 \cdot 10^{-5}$	3226	0,76	356	43
natriumkyanát	$0,4 \cdot 458 \cdot 10^{-5}$	3005	1,01	349	44

5

PATENTOVÉ NÁROKY

- 10 1. Hnací prostředek pro plynové generátory, vyznačující se tím, že obsahuje sloučeninu bohatou na dusík, kterou je jeden nebo několik derivátů tetrazolu v jedné z obou tautomerních forem obecného vzorce:



- 15 ve kterém R_1 , R_2 nebo R_3 jsou stejné nebo rozdílné, ale je přítomna vždy jen jedna tautomerní forma buď s R_2 nebo s R_3 , a tyto substituenty znamenají vodík, hydroxyskupinu, C_1 až C_7 -alkylovou skupinu, C_2 až C_7 -alkenylovou skupinu nebo alkylaminovou skupinu se 2 až 7 atomy uhlíku, karboxylovou skupinu, fenylovou skupinu, aminofenylovou skupinu, jakož i její sodné, draselné nebo guanidinové sole jako guanidindinnitrát, nitroguanidin, guanidin nebo semikarbazid, stejně tak jako jeho deriváty jako semikarbaziddinnitrát a oxidační prostředek vybraný ze skupiny
- 20 peroxidy zinku, vápníku, stroncia nebo hořčíku.

2. Hnací prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že deriváty guanidinu jsou nitroguanidin, guanidindinnitrát, aminoguanidin, kyanoguanidin nebo jejich směsi.
- 25 3. Hnací prostředek podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že molární poměr sloučeniny bohaté na dusík k oxidačnímu prostředku je v rozmezí 1,1 až 5,5.
4. Hnací prostředek podle jednoho z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že molární poměr sloučeniny bohaté na dusík k peroxidu vápenatému je v rozmezí 1,1 až 5,5.

30

5. Hnací prostředek podle jednoho z přecházejících nároků, **vyznačující se tím**, že obsahuje další oxidační prostředky jako dusičnan amonný, dusičnan sodný, dusičnan draselný, dusičnan hořečnatý, dusičnan vápenatý, dusičnan lithný a dusičnan železa.
- 5 6. Hnací prostředek podle jednoho z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že obsahuje další zplyňující přísady jako tetrazolylguanyltetrazenhydrát, guanidindinitrát, nitroguanidin a semikarbaziddinitrát.
- 10 7. Hnací prostředek podle jednoho z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že jako další přísady obsahuje chladiwa, redukční prostředky a katalyzátory.
8. Hnací prostředek podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že jako katalyzátor obsahuje ferrocen.
- 15 9. Způsob výroby hnacího prostředku pro plynové generátory podle jednoho z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že se derivát tetrazolu rozemele a sítem s velikostí ok 250 μm se zbaví hrubých částí, potom se přidá oxidační prostředek a popřípadě další přísady a směs se homogenizuje.
- 20 10. Způsob podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že se hnací prostředek v případě potřeby slinuje za pomoci lisovacích pomocných látek jako grafitu, sirníku molybdenu, teflonu, talku, stearátu zinečnatého a nitridu boru.
- 25 11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že výlisky povléknou.
12. Způsob podle nároku 10 nebo 11, **vyznačující se tím**, že se pro řízení rychlosti hoření vytvoří ve výlisku definovaná pórozita.
- 30 13. Použití prostředku podle jednoho z nároků 1 až 8 pro systémy pro záchranu života.