



(12) PATENT

(19) NO

(11) 337562

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

C06B 25/04 (2006.01)
C06C 9/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20063259	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2004.12.07 PCT/EP2004/13899
(22)	Inng.dag	2006.07.13	(85)	Videreføringsdag	2006.07.13
(24)	Løpedag	2004.12.07	(30)	Prioritet	2003.12.17, DE, 103 59 536 2004.09.22, DE, 10 2004 045 9002
(41)	Alm.tilgj	2006.09.14			
(45)	Meddelt	2016.05.09			
(73)	Innehaver	Ruag Ammotec GmbH, Kronacher Strasse 63, DE-90765 FÜRTH, Tyskland			
(72)	Oppfinner	Rainer Hagel, Schorlachstraase 23, DE-91058 ERLANGEN, Tyskland Ulrich Bley, Büsumerstrasse 8, DE-90766 FÜRTH, Tyskland			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Termisk fortenningsmiddel
(56)	Anførte publikasjoner	EP 0665138 A
(57)	Sammendrag	

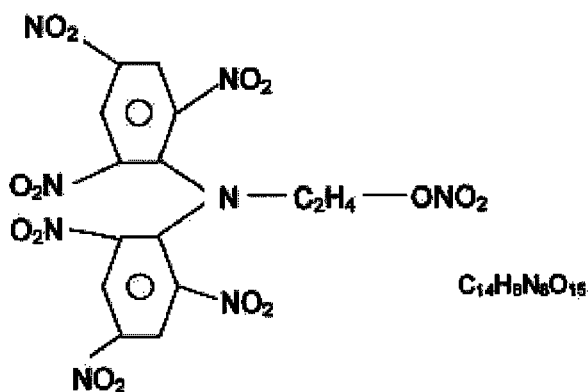
Oppfinnelsen vedrører termiske fortenningsmidler og deres anvendelse som termiske sikringer, spesielt for anvendelse i gassgeneratorer og motorkjøretøysikkerhetssystemer.

1

Den foreliggende oppfinnelsen tilveiebringer fortenningsmidler som kan brukes for eksempel som termiske sikringer i gassgeneratorer for motorkjøretøysikkerhetssystemer.

- 5 Termiske fortenningsmidler er pyrotekniske stoffer eller blandinger. De har blant annet den funksjonen at de antenner den gassproduserende blandingen i gassgeneratoren, som generelt har svært høy termisk stabilitet, på en kontrollert måte i tilfelle av en kjøretøybrann.
- 10 Som termiske fortenningsmidler brukes for eksempel nitrocellulose, drivstoffpulvere fremstilt av dette, eller blandinger basert på nitrotriazolon og granidinnitrat beskrevet i patentsøknad DE 197 30 873 A1. Disse blandingene har antennelsestemperaturer på omtrent 160°C, og når det gjelder nitrocellulose, har de utilstrekkelig langtidsstabilitet.
- 15 I EP 0665138 A beskrives hvordan en termisk fortenningsanordning benyttes som termosikring i gassgeneratorer, inneholdende sukker, et klorat eller perklorat (f.eks. KClO_3 , NaClO_3 eller KClO_4) og en syntetisk harpiks.

Formålet med den foreliggende oppfinnelsen er å tilveiebringe pyrotekniske blandinger som har antennelsestemperaturer på omtrent 200°C og har tilstrekkelig langtidsstabilitet, nevnte blandinger kan anvendes som termiske fortenningsmidler for gassgeneratorer i motorkjøretøysikkerhetssystemer. Formålet som ligger bak oppfinnelsen har blitt oppnådd ved anvendelse av 2-[bis-(2,4,6-trinitrofenyl)]aminoetyl nitrat, forkortet til dipikrylaminoetyl nitrat (DPN). Dette stoffet kan brukes enten alene eller i blandinger med ytterligere komponenter. DPN kan fremstilles fra 2,4-dinitroklorbenzen og etanolamin med påfølgende nitrering (litteratur: R.V. Clark, Ind. Eng. Chem., 25, 1385 (1993)). Den strukturelle formelen er som følger:



Deflagrasjonspunktet/eksplosjonspunktet til ren DPN er omtrent 200°C. Overraskende har det blitt funnet at i blandinger av DPN med utvalgte komponenter som tilsetningsstoffer kan deflagrasjonspunktet kontrolleres i området fra 178°C til 208°C og deflagrasjonstemperaturene til blandingene kan være lavere enn de til de enkelte komponentene. For fortenningsmidler er deflagrasjonstemperaturer under 200°C av spesiell interesse. Blandinger ifølge oppfinnelsen imøtekommer dette kravet mens de har utmerkede langtidsstabiliteter.

Det kan brukes som tilsetningsstoffer:

- 10 **1. Nitrogeninnholdende forbindelser** (alene eller i blandinger)
nitroguanidin, nitroaminoguanidin, notrotriazolon, derivater av tetraazol, slik som 5-aminotetraazol, ditetrazolylamin, ditetrazol og salter derav, nitraminotetrazol og dets salter, slik som ammoniumnitraminotetrazol og aminoguanidinium nitraminotetrazol, aminoguanidinnitrat, diaminoguanidinnitrat, triaminoguanidinnitrat, guanidinnitrat, dicyandiamidinnitrat, diaminoguanidinazotetrazolat.
- 15
- 2. Oksideringsmidler** (alene eller i blandinger)
nitrater av alkali eller jordalkalimetaller eller av ammonium slik som natriumnitrat eller kaliumnitrat, perklorater alkali eller jordalkalimetaller eller av ammonium, peroksider av alkalijordmetaller eller av sink.
- 20
- 3. Reduksjonsmidler** (alene eller i blandinger)
aluminium, titan, titanhydrid, bor, borhydrid, zirkonium, zirkoniumhydrid, silikon, grafitt, aktivert karbon, sot.
- 4. Bindemidler** (alene eller i blandinger)
cellulose og derivater derav, polyvinylputyraler, polynitroprpylphenolen, polynitrofenoleter, plexigum, polyvinylacetat og kopolymerer.
- 25
- 5. Høyenergitilsetningsstoffer** (alene eller i blandinger)
heksogen, oktogen og nitrocellulose.
- 6. Forbrenningsmoderaterer og bearbeidingshjelpemidler** (alene eller i blandinger)
ferrocen og derivater, acetonylacetater, salicylater, silikater, silikageler, bornitrid.
- 30

Produksjon og bearbeiding utføres i samsvar med kjente konvensjonelle prosesser. Disse innbefatter for eksempel knaing, ekstrusjon, ekstrusjonsstøping, pelletering eller granulering.

Eksemplene som følger har til formål å illustrere oppfinnelsen mer detaljert uten å begrense den.

Tabell 1 viser sammensetningene av to forskjellige blandinger. Komponentene ble veid i de angitte vektforhold (mengder er i vekt-%) i plastbegre og homogenisert i 30 minutter i en trommelblander.

Tabell 1: Eksempler

Blanding	DPN i vekt-%	Nitro-1guanidin i 2vekt-%	5-amino-tetrazol i vekt-%	Guanidin-nitrat i vekt-%	Kalium-nitrat i vekt-%	Natrium-nitrat i vekt-%	Kalium-perklorat i vekt-%
1	50				50		
2	50					50	
3	50						50
4	20	30			50		
5	20	30				50	
6	20	30					50
7	20		30		50		
8	20		30			50	
9	20		30				50
10	20			30	50		
11	20			30		50	
12	20			30			50

10

Tabell 2 viser eksplosjonsvarmen av blandningene og deres friksjons- og støtfølsomhet. Friksjons- og støtfølsomheten ble målt i samsvar med metoder ved Bundesanstalt für Materialforschung [Federal Institute of Materials Research] (BAM), mens eksplosjonsvarmen ble målt ved anvendelse av et kalorimeter fra EKA.

15

Tabell 2: Oversikt over eksplosjonsvarmen og friksjons- og støtfølsomhet

Blanding	Eksplosjonsvarme i J/g	Friksjonsfølsomhet i N	Støtfølsomhet i J
1	4859	240	6
2	3280	240	7,5

3	5915	120	5
4	5157	360	7,5
5	3125	120	>30
6	5523	80	10
7	4014	240	6
8	3187	360	15
9	5056	80	6
10	4509	360	7,5
11	3484	360	10
12	5115	160	10

Tabell 3 oppsummerer deflagrasjonspunktene/eksplosjonspunktene før og etter eksponering for varme (400 timer, 110 °C) og vekttapene etter eksponering for varme i 72 timer og 400 timer ved 110 °C. Eksplosjonspunktene ble bestemt ved termogravimetrisk analyse (Mettler) ved en oppvarmingshastighet på 10°C pr minutt. Vekttapet ble målt analogt med Holland-testen.

Etter 400 timer ble det funnet kun små vekttap på fra 0,2 til 0,5 vekt-% og det er ingen betydelig endring i eksplosjonstemperaturen etter varmeeksponering.

10

Tabell 3: Oversikt over vekttap og eksplosjonstemperaturer

Blanding	Vekttap 72 t 110 °C i vekt- %	Vekttap 400 t 110°C i vekt-%	Eksplosjons- temperatur i °C	Eksplosjons- temperatur etter 400 t, 110°C i °C
1	0,11	0,27	203	202
2	0,15	0,35	203	203
3	0,12	0,29	201	201
4	0,11	0,49	207	206
5	0,16	0,53	196	194
6	0,11	0,49	201	202
7	0,10	0,44	196	200
8	0,11	0,42	178	184
9	0,11	0,42	196	198
10	0,09	0,18	205	205
11	0,12	0,26	206	208

12	0,11	0,31	205	205
----	------	------	-----	-----

Eksemplene viser at blandingene definert ifølge oppfinnelsen har eksplosjons-temperaturer i området fra 178 til 208°C og kan betraktes som stabile i samsvar med kravene i kjøretøyindustrien.

5

Den foreliggende oppfinnelsen tilveiebringer spesifikt:

Termiske fortenningsmidler som inneholder som en komponent dipikrylaminoetyl nitrat (DPN) i vektmengder på fra 10 til 100 %.

10

Termiske fortenningsmidler som, i tillegg til DPN, inneholder nitrogeninnholdende forbindelser, alene eller i blandinger, med vektmengder på fra 0 til 90 %, slik som for eksempel nitroguanidin, nitroaminoguanidin, nitrotriazolon, derivater av tetrazol, slik som 5-aminotetrazol, ditetrazolylamin, ditetrazol og salter derav, nitraminotetrazol og dets salter, slik som ammoniumnitraminotetrazol og aminoguanidiniumnitraminotetrazol, aminoguanidinnitrat, diaminoguanidinnitrat, triaminoguanidinnitrat, guanidinnitrat, dicyandiamidinnitrat, diaminoguanidinazotetrazolat.

Termiske fortenningsmidler som, i tillegg til DPN og de ovenfor nevnte nitrogeninnholdende forbindelsene, alene eller i blanding, inneholder oksidasjonsmidler, alene eller i blanding, i vektmengder på fra 10 til 90 % slik som for eksempel nitrater av alkali eller jordalkalimetaller eller av ammonium, slik som natriumnitrat eller kaliumnitrat, perklorater av alkali eller alkalijordmetaller eller av ammonium, peroksider av alkali jordmetaller eller av sink.

25

Termiske fortenningsmidler som, i tillegg til DPN, de ovenfor nevnte nitrogeninnholdende forbindelsene, alene eller i blanding, og/eller de ovenfor nevnte oksidasjonsmidler, alene eller i blanding, inneholder reduksjonsmidler, alene eller i blanding, i vektmengder på fra 1 til 80 %, slik som for eksempel aluminium, titan, titanhydrid, bor, borhydrid, zirkonium, zirkoniumhydrid, silikon, grafitt, aktivert karbon, sot (carbon black).

Termiske fortenningsmidler som i tillegg til DPN, de ovenfor nevnte nitrogeninnholdende forbindelser, alene eller i blanding, de ovenfor nevnte oksidasjonsmidler, alene eller i blanding, og/eller de ovenfor nevnte reduksjonsmidler, alene eller i blanding, inneholder bindemidler, alene eller i blanding, i vektmengder fra

35

6

1 til 80 % slik som for eksempel cellulose og derivater av dette, polyvinylbutyraler, polynitropropylyfenylen, polynitrofenyleter, plexigum, polyvinylacetat og kopolymerer.

Termiske fortenningsmidler som, tillegg til DPN, inneholder de ovenfor nevnte
5 nitrogeninnholdende forbindelser, alene eller i blanding, de ovenfor nevnte
oksidasjonsmidler, alene eller i blanding, de ovenfor nevnte reduksjonsmidler, alene
eller i blanding, og/eller de ovenfor nevnte bindemidler, alene eller i blanding,
inneholder høyenergi tilsetningsstoffer, alene eller i blanding, i vektmengde fra 10 til 80
% slik som for eksempel heksogen, oktogen og nitrocellulose.

10

Termiske fortenningsmidler som i tillegg til DPN, inneholder de ovenfor nevnte
nitrogeninnholdende forbindelser, alene eller i blanding, de ovenfor nevnte
oksidasjonsmidler, alene eller i blanding, de ovenfor nevnte reduksjonsmidler, alene
eller i blanding, de ovenfor nevnte bindemidler, alene eller i blanding, og/eller de
15 ovenfor nevnte høyenergitilsetningsstoffer, alene eller i blanding, inneholder også
forbrenningsmoderatorer og prosesseringshjelpstoffer, alene eller i blanding, i vekt-
mengder på fra 0,1 til 20 %, slik som for eksempel ferrocen og derivater, acetonyl-
acetater, salicylater, silikater, silikageler, bornitrid.

20

P a t e n t k r a v

1.

Termiske fortenningsmidler inneholdende fra 10 til 90 vekt-%, fortrinnsvis fra 25 til 75 vekt-%, spesielt fortrinnsvis fra 40 til 60 vekt-%, dipikrylaminoetylnitrat og fra 10 til 90 vekt-%, fortrinnsvis 25 til 75 vekt-%, spesielt fortrinnsvis fra 40 til 60 vekt-% av et oksidasjonsmiddel.

2.

Termiske fortenningsmidler inneholdende fra 10 til 90 vekt-%, fortrinnsvis fra 10 til 50 vekt-%, spesielt fortrinnsvis fra 10 til 30 vekt-%, dipikrylaminoetylnitrat, fra 10 til 90 vekt-%, fortrinnsvis fra 10 til 60 vekt-%, spesielt fortrinnsvis fra 20 til 40 vekt-%, av en nitrogeninneholdende forbindelse og fra 10 til 90 vekt-%, fortrinnsvis fra 25 til 75 vekt-%, spesielt fortrinnsvis fra 40 til 60 vekt-% av et oksidasjonsmiddel.

15

3.

Termiske fortenningsmidler ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i - s e r t v e d at oksidasjonsmidlene er valgt ut fra en eller flere av nitrater av alkali og/eller jordalkalimetaller og/eller av ammonium, av perklorater av alkali og/eller jordalkalimetaller og/eller av ammonium, av peroksider av alkalijordmetaller og/eller av sink.

20

4.

Termiske fortenningsmidler ifølge krav 2 eller krav 3, k a r a k t e r i - s e r t v e d at den nitrogeninneholdende forbindelsen er valgt ut fra en eller flere av nitroguanidin, nitroaminoguanidin, nitrotriazolon, derivater av tetrazol og/eller salter derav, nitraminotetrazol og/eller dets salter, aminoguanidinnitrat, diaminoguanidinnitrat, triaminoguanidinnitrat, guanidinnitrat, dicyandiamidinnitrat, diaminoguanidinazotetrazolat.

30

5.

Termiske fortenningsmidler ifølge et eller flere av kravene 1 til 4, k a r a k - t e r i s e r t v e d at de inneholder fra 1 til 80 vekt-%, fortrinnsvis fra 1 til 40 vekt-%, spesielt fortrinnsvis fra 1 til 15 vekt-% av et reduksjonsmiddel, fortrinnsvis valgt ut fra en eller flere aluminium, titan, titanhydrid, bor, borhydrid, zirkonium, zirkoniumhydrid, silisium, grafitt, aktivert karbon, sot.

35

8

6.

Termiske fortenningsmidler ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 5, k a r -
a k t e r i s e r t v e d at de inneholder fra 1 til 80 vekt-%, fortrinnsvis
fra 1 til 40 vekt-%, spesielt fortrinnsvis fra 1 til 20 vekt-% av et bindemiddel,
5 fortrinnsvis valgt ut fra en eller flere av cellulose og derivater av dette,
polyvinylbutyraler, polynitropropylfenylen, polynitrofenyleter, pleksigum,
polyvinylacetat og kopolymerer.

7.

10 Termiske fortenningsmidler ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 6, k a r -
a k t e r i s e r t v e d at de inneholder fra 10 til 80 vekt-%,
fortrinnsvis fra 10 til 50 vekt-%, spesielt fortrinnsvis fra 10 til 30 vekt-%, høyenergi
tilsetningsstoffer, fortrinnsvis valgt ut fra en eller flere av heksogen, oktogen og
nitrocellulose.

15

8.

Termiske fortenningsmidler ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 7, k a r -
a k t e r i s e r t v e d at de inneholder fra 0,1 til 20 vekt-%,
fortrinnsvis fra 0,1 til 10 vekt-%, forbrenningsmoderatorer og bearbeidingshjelpstoffer,
20 fortrinnsvis og ut fra en eller flere ferrocen og derivater av dette, acetonylacetater,
salicylater, silikater, silikageler og bornitrid.

9.

Anvendelse av et termisk fortenningsmiddel ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til
25 8 som en termisk sikring i gassgeneratorer for motorkjøretøysikringssystemer.