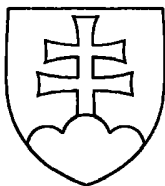


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 06.10.94
(31) Číslo prioritnej prihlášky: P 43 34 099.7
(32) Dátum priority: 06.10.93
(33) Krajina priority: DE
(40) Dátum zverejnenia: 08.01.97
(86) Číslo PCT: PCT/DE94/01184, 06.10.94

(21) Číslo dokumentu:

455-96

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

C 06D 5/06

(71) Prihlasovateľ: NIGU CHEMIE GMBH, Waldkraiburg, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Gast Eduard, Kraiburg am Inn, DE;
Semmler Peter, Aschau am Inn, DE;
Schmid Bernhard, Heldenstein, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Vyvíjač hnacieho plynu**

(57) Anotácia:

Vyvíjač hnacieho plynu, najmä pre vzduchové vankúše, obsahuje najmenej jeden uhličitan, hydrogénuhličitan alebo dusičnan guanidínu, aminoguanidínu, diaminoguanidínu alebo triaminoguanidínu, najmenej jeden dusičnan alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín, alebo dusičnam amónny ako oxidačné činidlo, a najmenej jednu nosnú látku, vybranú z oxidu kremičitého, silikátov alkalických kovov, silikátov alebo aluminosilikátov kovov alkalických zemín a/alebo najmenej jednu nosnú látku dodávajúcu kyslík, vybranú z oxidu železitého, oxidov kobaltu, oxidu manganičitého a oxidu meďnatého, na spomaľovanie spaľovania a zlepšenie tvorby trosky. Tento vyvíjač hnacieho plynu má zlepšené správanie pri spaľovaní a tvorbu trosky.

Vyvíjač hnacieho plynu

Oblasť techniky

Vynález sa týka tuhých vyvíjačov hnacieho plynu na báze zlúčenín guanidínu, na vhodných nosičoch.

Doterajší stav techniky

JP H5-254977 opisuje vyvíjače hnacieho plynu air-bagov (vzduchových vankúšov) na báze dusičnanu triaminoguanidínu (TAGN), ktoré môžu navyiac obsahovať oxidačné činidlá, ako sú dusičnany, dusitany, chlorečnany alebo chloristany alkalických kovov a kovov alkalických zemín. Ako ďalšia zložka môže byť prítomný molybdénsulfid. Výhodou používania TAGN namiesto známych azidov sodíka je netoxická povaha a tiež dobrá stabilita TAGN, ktorý navyiac netvorí žiadne soli, ktoré by boli citlivé na trenie a náraz v kombinácii s ťažkými kovmi. Malo by byť možné regulovať rýchlosť spaľovania vyvíjačov hnacieho plynu zmenou kompresného tlaku počas výroby peliet alebo tabliet zo zmesi zložiek.

Nevýhodou takýchto vyvíjačov hnacieho plynu je stále nedostatočná ovládateľnosť spaľovania, vyvíjanie toxických plynov, ako je CO, a nedokonalá tvorba trosky v priebehu spaľovania, ktorá vedie k zvýšenému vývoju prachov, z ktorých niektoré vnikajú do pľúc.

V porovnaní s JP H5-254977 je cieľom tohto vynálezu poskytnúť zlepšené vyvíjače hnacieho plynu, ktorých správanie pri spaľovaní je možné systematicky nastaviť a ktoré počas spaľovania tvoria ľahko zadržateľné (zachytiteľné) trosky a minimalizujú tvorbu toxických plynov. Vyvíjače hnacieho plynu majú byť tepelne stále, ľahko zapáliteľné, rýchlo horiace, dokonca pri nízkej teplote, a uspokojivo skladovateľné a majú zabezpečovať vysoký výťažok plynu. Navyiac, uvedené vyvíjače hnacieho plynu majú umožniť zmenšiť veľkosť puzdra (obalu) vyvíjača a následne znížiť jeho hmotnosť v porovnaní so známymi vyvíjačmi, pracujúcimi s azidom sodíka.

Podstata vynálezu

Uvedené ciele je možné dosiahnuť vyvíjačom hnacieho plynu podľa predloženého vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje

- (A) najmenej jeden uhličitan, hydrogénuhličitan alebo dusičnan guanidínu, aminoguanidínu, diaminoguanidínu alebo triaminoguanidínu,
- (B) najmenej jeden dusičnan alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín alebo dusičnan amónny ako oxidačné činidlo, a
- (C) najmenej jednu nosnú látku, vybranú z oxidu kremičitého, silikátov alkalických kovov, silikátov alebo aluminosilikátov kovov alkalických zemín a/alebo najmenej jednu kyslík dodávajúcu nosnú látku, vybranú z oxidu železitého, oxidov kobaltu, oxidu manganičitého a oxidu meďnatého, na spomaľovanie spaľovania a zlepšenie tvorby trosky.

Uhličitan, hydrogénuhličitan alebo dusičnan guanidínu, aminoguanidínu, diaminoguanidínu alebo triaminoguanidínu (TAGN) alebo ich zmesi je možné použiť ako zložku (A). S výhodou sa používa TAGN. Ukazuje sa, že TAGN je netoxický, ($LD_{50} > 3500$ mg/kg krysy), nehygrokopický, málo rozpustný vo vode, termicky stály, spáliteľný pri nízkej teplote a má nízku citlivosť na náraz a trenie. Výťažok plynu pri spaľovaní TAGN je veľmi vysoký, pričom sa pri tomto procese vyvíja vysoký podiel dusíkového plynu. Voliteľne je možné TAGN nahradiť 1 až 50 % hmotn. nitroguanidínu. Tým sa dajú znížiť náklady na zložku (A) a dá sa dosiahnuť výhodné spaľovanie, pretože nitroguanidín má nižšiu rýchlosť spaľovania než TAGN.

Dusičnan alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín, dusičnan amónny a ich zmesi je možné použiť ako oxidačné činidlá, zložku (B). S výhodou sa používa dusičnan draselný. Dusičnan draselný je nehygrokopický, netoxický a umožňuje vysoký výťažok plynu počas spaľovania a nízku teplotu spaľovania.

V zmesi (A) a (B) je zložka (A) prítomná v množstve asi 20 až 55, s výhodou asi 50 až 55 % hmotn. a zložka (B) v množstve asi 80 až 45, s výhodou asi 50 až 45 % hmotn.. S výhodou je zložka (A) prítomná v množstve asi 50 až 55 % hmotn., a zložka (B) v množstve asi 50 až 45 % hmotn..

Oxid kremičitý, silikáty alkalických kovov, silikáty alebo aluminosilikáty kovov alkalických zemín alebo ich zmesi sa dajú použiť ako nosná látka, zložka (C). Ich príkladmi sú Aerosil 200 a Aerosil 300, vysokodisperzná kyselina kremičitá a

kremelina (diatomit, rozsievková zemina). Je výhodné, ak nosičom je kyselina kremičitá s pH okolo 7.

Oxid železitý, oxidy kobaltu, oxid manganičitý a oxid meďnatý, alebo ich zmesi, je tiež možné použiť ako zložku (C). Výhodnou kyslík dodávajúcou nosnou látkou je oxid železitý.

Vzhľadom na celkové množstvo zložiek (A) a (B) je zložka (C) prítomná v množstve okolo 5 až 45, s výhodou 8 až 20 % hmotn.. Ak sa ako kyslík dodávajúca nosná látka (C) použije oxid železitý, je prítomný v množstve asi 20 až 40, s výhodou 25 až 35 % hmotn., vzhľadom na celkové množstvo zložiek (A) a (B).

Zložka (C) slúži na spomaľovanie spaľovania, t.zn. na nastavovanie rýchlosti spaľovania. Súčasne sa zlepši tvorba trosky alebo taveniny. Tvorba trosky je absolútne nevyhnutná napríklad v prípade vzduchového vankúša (air-bagu).

Vzduchový vankúš v podstate obsahuje puzdro vyvíjača plynu, vyplnené vyvíjačom hnacieho plynu, vo všeobecnosti vo forme tebliet, a iniciačný detonátor (roznecovač) na detonáciu vyvíjača hnacieho plynu a tiež plynového vankúša. Vhodné detonátory sú opísané napríklad v US-PS 49 31 111. Plynový vankúš, ktorý je pôvodne zbalený do malého balíčka, sa po iniciačnej detonácii naplní plynmi, vytvorenými pri spaľovaní vyvíjača hnacieho plynu a dosiahne svoj plný objem v časovom intervale asi 10 až 50 ms. Úniku horúcich iskier, roztaveného materiálu alebo tuhých látok z vyvíjača plynu do plynového vankúša sa musí v značnej miere zabrániť, pretože jeho výsledkom by mohlo byť zničenie plynového vankúša alebo zranenie cestujúcich vo vozidle. To sa dosiahne tvorbou trosky.

Tvorba trosiek súčasne znižuje tvorbu zložiek typu prachu, ktoré vnikajú do pľúc a ktoré by mohli unikáť z vyvíjača plynu vzduchového vankúša. Prachové častice, ktoré vnikajú do pľúc, majú priemer asi 6 μm alebo menej. Kyslík dodávajúce nosné látky navyše potláčajú tvorbu toxických plynov, ako je oxid uhoľnatý, počas spaľovania.

Voliteľne môže vyvíjač hnacieho plynu ďalej obsahovať ako zložku (D) spojivo, ktoré je rozpustné vo vode pri teplote miestnosti. Výhodnými spojivami sú zlúčeniny celulózy alebo polyméry jedného alebo viacerých polymerizovateľných olefinových nenasýtených monomérov. Príkladmi zlúčenín celulózy sú étery celulózy, ako sú

karboxymetylcelulóza, metylcelulóзовý éter, najmä metylhydroxyetylcelulóza. Metylhydroxyetylcelulózou, ktorú je možné uspokojivo použiť, je CULMINAL® MHEC 30000 PR, dodávaný spoločnosťou Aqualon. Vhodnými polymérmi s väzbovými účinkami sú polyvinylpyrolidón, polyvinylacetát, polyvinylalkohol a polykarbonáty.

Vzhľadom na celkové množstvo zložiek (A) a (B) je zložka (D) prítomná v množstve asi 0,1 až 5, s výhodou 1,5 až 2,5 % hmotn..

Spojivo (D) slúži ako desenzibilizačné činidlo a ako pomocná látka pri výrobe granulovaného materiálu alebo tabliet z vyvíjača hnacieho plynu. Ďalej slúži na zmenšenie hydrofilnej povahy vyvíjača hnacieho plynu a na jeho stabilizáciu.

Tablety alebo pelety vyvíjača hnacieho plynu, použité vo vyvíjači plynu, je možné vyrobiť známymi spôsobmi, napríklad spracovaním lisovaním za tepla, vytlačaním, v rotačných kompresných lisoch alebo v tabletovacích strojoch. Veľkosť peliet alebo tabliet závisí od požadovanej doby spaľovania v príslušnom prípade použitia.

Príklady uskutočnenia

Vypočítané množstvá dusičnanu triaminoguanidínu (TAGN), voliteľne tiež nitroguanidínu, a tiež dusičnanu draselného a voliteľne celulóзовého éteru, sa rozpustia v najmenšom možnom množstve vody pri 90 °C a do roztoku sa vmieša oxid železitý a/alebo oxid kremičitý so strednou veľkosťou častíc približne 1 µm. Po predsušení pri 60 °C a 16 hPa, za mechanického miešania, sa zmes rozotrie, stále ešte vo vlhkom stave, a potom sa po sušení pri 60 °C zlisuje do tabliet s priemerom 6 mm a výškou 2 mm s použitím tabletovacieho stroja.

Testované zmesi sú uvedené v tabuľke I. Zmes 1 neobsahuje žiadny oxid kremičitý a zmes 5 neobsahuje žiadny oxid železitý. Zmes 6, ako porovnávacía zmes, neobsahuje ani oxid kremičitý, ani oxid železitý.

Tabuľka I: Zloženie zmesí v hmotnostných percentách

	1	2	3	4	5	6
TAGN	39,1	39,1	39,1	29,1	47,3	53,0
nitroguanidín	-	-	-	10,0	-	-
KNO ₃	30,9	30,9	30,9	30,9	40,7	47,0
Fe ₂ O ₃	30,0	20,0	14,0	14,0	-	-
SiO ₂	-	10,0	14,0	14,0	12,0	-
celulóзовý éter	-	-	2,0	2,0	-	-

Tabuľka II uvádza prehľad reakčných parametrov, určených výpočtom. Vysoká reakčná teplota sa vyskytuje pri zmesi 5 a najmä pri zmesi 6.

Tabuľka II: Vypočítané hodnoty

bilancia O ₂	[%]	+2,13	+1,13	-1,84	-1,57	+0,25	+0,84
objem	[cm ³]	1000	1000	1000	1000	1000	1000
plniaca hustota	[g/cm ³]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
tlak	[bar]	427	444	470	457	654	810
teplota	[K]	1973	2116	2116	2116	2468	2666
počet mólov použitých plynov	[mol/kg]	21,1	22,6	23,9	23,4	27,5	28,8
výbuchové teplo	[J/kg]	3369	3092	2998	2913	3852	4566

Tabuľka III uvádza prehľad reakčných produktov, vytvorených počas spaľovania a ich množstvá.

Tabuľka III: Reakčné produkty pri 298 K, vymrazovacia teplota 1500 K

Zlúčenina	1	2	3	4	5	6
[hmotn. %]						
CO ₂	3,604	10,086	11,538	13,228	12,408	3,768
H ₂ O	18,952	18,817	18,828	17,711	22,935	26,692
N ₂	27,219	27,219	27,217	26,735	33,383	37,596
CO	0,000	0,134	1,283	1,223	0,000	0,000
H ₂	0,000	0,017	0,139	0,109	0,000	0,000
NO	0,001	0,000	0,000	0,000	0,009	0,018
O ₂	0,001	0,000	0,000	0,000	0,248	0,826
HCN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NH ₃	0,000	0,000	0,003	0,002	0,000	0,000
KOH	0,086	0,000	0,003	0,003	0,053	0,101
K ₂ CO ₃	21,014	0,000	0,000	0,000	0,150	31,997
FeO	-	-	12,597	12,597	-	-
Fe ₂ O ₃	3,726	0,000	0,000	0,000	-	0,000
Fe ₃ O ₄	25,396	19,331	0,000	0,000	-	0,000
K ₂ SiO ₃	-	23,572	23,572	23,572	30,813	-
SiO ₂	-	0,820	4,820	4,820	-	-

Tabuľka IV uvádza výsledky testov náchylnosti na rozklad, stability, tvorby trosky a správania pri spaľovaní rôznych zmesí. Zmesi 1 až 5 mali dobré až veľmi dobré správanie pri spaľovaní, najmä vzhľadom na konštantnú vysokú rýchlosť spaľovania. Nevhodná tvorba trosky a nevhodné správanie pri spaľovaní sa pozorovalo len pri porovnávacej zmesi 6, ktorá neobsahovala ani oxid kremičitý, ani oxid železitý ako zložku (C).

Tabuľka IV: Výsledky testov

Zmes	1	2	3	4	5	6
Teplota rozkladu °C	*)	-	207	178	203	-
Podmienky merania:						
rýchlosť zahrievania 2 °C/min						
od 15 °C pod teplotou rozkladu						
<i>Stabilita :</i>	Hollandov test					
Hmotnosť vzorky :	2,5 g					
Testovacia teplota:	105 °C					
Testovacia doba :	72 h					
Strata hmotnosti [hmotn. %]	-	-	0,28	0,40	0,13	-
Tvorba trosky	++	++	++	++	++	-
Správanie pri spaľovaní	+	++	++	++	+	-

Poznámka: ++ veľmi dobré; + dobré; - nevhodné

*) Pre zmes 1 sa uskutočnili iné testy stability:

Testy stability zmesi 1

1. Diferenciálna termická analýza

Prístroj: HERAEUS - FUS-O-MAT

Rýchlosť zahrievania 10 °C/min, pôvodná hmotnosť vzorky 10 mg

Výsledok: Konverzia KNO₃: 129/130 °C

Začiatok exotermickej reakcie: 168 °C

2. Diferenciálna termogravimetria

Prístroj: LINSEIS - Simultan DTA/TG

Rýchlosť zahrievania 5 °C/min, pôvodná hmotnosť vzorky 20 mg

Výsledok: Konverzia KNO_3 : 127 °C

Začiatok exotermickej reakcie: 135 °C

Deflagrácia: 158 °C

Testovacie spaľovanie zmesi 1

Test spaľovania zmesi 1 sa uskutočnil v normálnom hliníkovom puzdre vyvíjača plynu pre 60-litrový vzduchový vankúš, vybavenom otvorom na meranie tlaku, v 60-litrovej nádobe. Testovacia teplota pre test 1 bola -35 °C a hmotnosť náplne hnacej látky bola 51,0 g. Náplň hnacej látky sa skladala z tabliet s priemerom 6 mm a výškou 2 mm.

Obr.1 znázorňuje tlak v spaľovacej komore v jednotkách 10^5 pascalov ako funkciu doby po výbuchu v milisekundách pre test 1.

Vzrast tlaku sa uskutoční v priebehu asi 1,5 ms a tlak klesne na polovicu maximálneho tlaku po asi 27 ms. Maximálny tlak je $1,88 \cdot 10^7$ Pa a dosiahne sa po 12,3 ms.

Analýza vytvorených toxických zložiek plynu v ppm

CO 300

$\text{NH}_3 > 70$

NO_x 60

Testovacie spaľovanie zmesi 2

Test spaľovania zmesi 2 sa uskutočnil v hliníkovom Euro puzdre vyvíjača plynu pre 35-litrový vzduchový vankúš, vybavenom otvorom na meranie tlaku, v 60-litrovej nádobe. Testovacia teplota bola -35 °C v teste 2 a +20 °C v teste 3. Hmotnosť náplne hnacej látky bola 41,0 g v teste 2 a 30,0 g v teste 3. Náplň hnacej látky sa skladala z tabliet s priemerom 6 mm a výškou 2 mm.

Obr.2 znázorňuje tlak v spaľovacej komore v jednotkách 10^5 pascalov ako funkciu doby po výbuchu v milisekundách pre test 2.

Vzrast tlaku sa uskutoční v priebehu asi 1,5 ms a tlak klesne na polovicu maximálneho tlaku po asi 27 ms. Maximálny tlak bol $1,45 \cdot 10^7$ Pa a dosiahol sa po 15,7 ms.

Obr.3 znázorňuje tlak v spaľovacej komore v jednotkách 10^5 pascalov ako funkciu doby po výbuchu v milisekundách pre test 3.

Vzrast tlaku sa uskutoční v priebehu asi 1,5 ms a tlak klesne na polovicu maximálneho tlaku po asi 27 ms. Maximálny tlak bol $1,33 \cdot 10^7$ Pa a dosiahol sa po 7,5 ms.

Vyvíjač hnacieho plynu podľa tohto vynálezu sa skladá z netoxických, ľahko vyrobiteľných a nie drahých zložiek, ktorých spracovanie nespôsobuje problémy. V dôsledku svojej termickej stálosti sú dobre skladovateľné. Napriek nízkej spaľovacej teplote je zapáliteľnosť zmesí dobrá. Horia rýchlo a poskytujú vysoký výťažok plynu s veľmi malým obsahom zložiek CO a NO. Zmesi podľa tohto vynálezu sú preto zvlášť vhodné na použitie ako plyn vyvíjajúce činidlá v rôznych systémoch vzduchových vankúšov, ako hasiace prostriedky alebo hnacie látky. Navyše sú vyvíjače hnacieho plynu ľahko recyklovateľné.

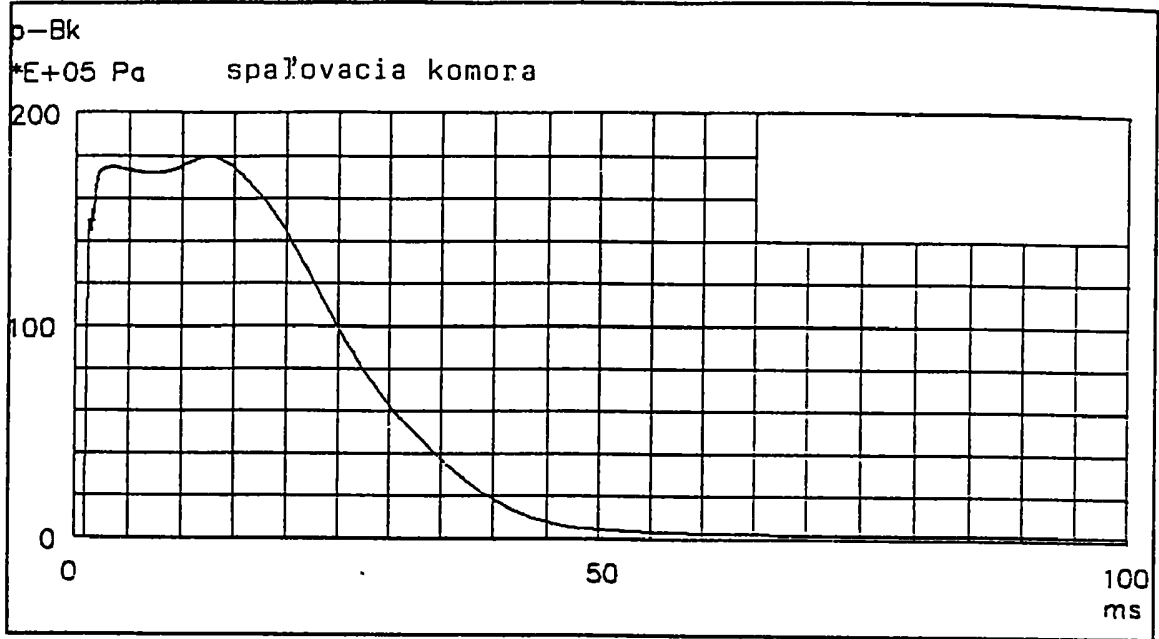
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vyvíjač hnacieho plynu, vyznačujúci sa tým, že obsahuje
 - (A) najmenej jeden uhličitan, hydrogénuhličitan alebo dusičnan guanidínu, aminoguanidínu, diaminoguanidínu alebo triaminoguanidínu v množstve 20 až 55 hmotn. %,
 - (B) najmenej jeden dusičnan alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín alebo dusičnan amónny ako oxidačné činidlo v množstve 80 až 45 hmotn. %, a na spomaľovanie spaľovania a zlepšenie tvorby trosky v množstve 5 až 45 hmotn. %, vzhľadom na celkové množstvo zložiek (A) a (B),
 - (C1) najmenej jednu nosnú látku, vybranú zo skupiny zahrnujúcej oxid kremičitý, silikáty alkalických kovov, silikáty alebo aluminosilikáty kovov alkalických zemín a/alebo
 - (C2) najmenej jednu kyslík dodávajúcu nosnú látku, vybranú zo skupiny zahrnujúcej oxid železitý, oxidy kobaltu, oxid manganičitý a oxid meďnatý.
2. Vyvíjač hnacieho plynu podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že zložka (A) je prítomná v množstve 50 až 55 hmotn. %, zložka (B) v množstve 50 až 45 hmotn. % a zložky (C1) a/alebo (C2), vzhľadom na celkové množstvo zložiek (A) a (B), v množstve 8 až 20 hmotn. %.
3. Vyvíjač hnacieho plynu podľa nároku 1 alebo 2, vyznačujúci sa tým, že zložkou (A) je dusičnan triaminoguanidínu.
4. Vyvíjač hnacieho plynu podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že zložkou (B) je dusičnan draselný.
5. Vyvíjač hnacieho plynu podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, vyznačujúci sa tým, že zložkou (C1) je oxid kremičitý s pH okolo 7.
6. Vyvíjač hnacieho plynu podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5, vyznačujúci sa tým, že zložka (A) sa skladá z 99 až 50 hmotn. % dusičnanu

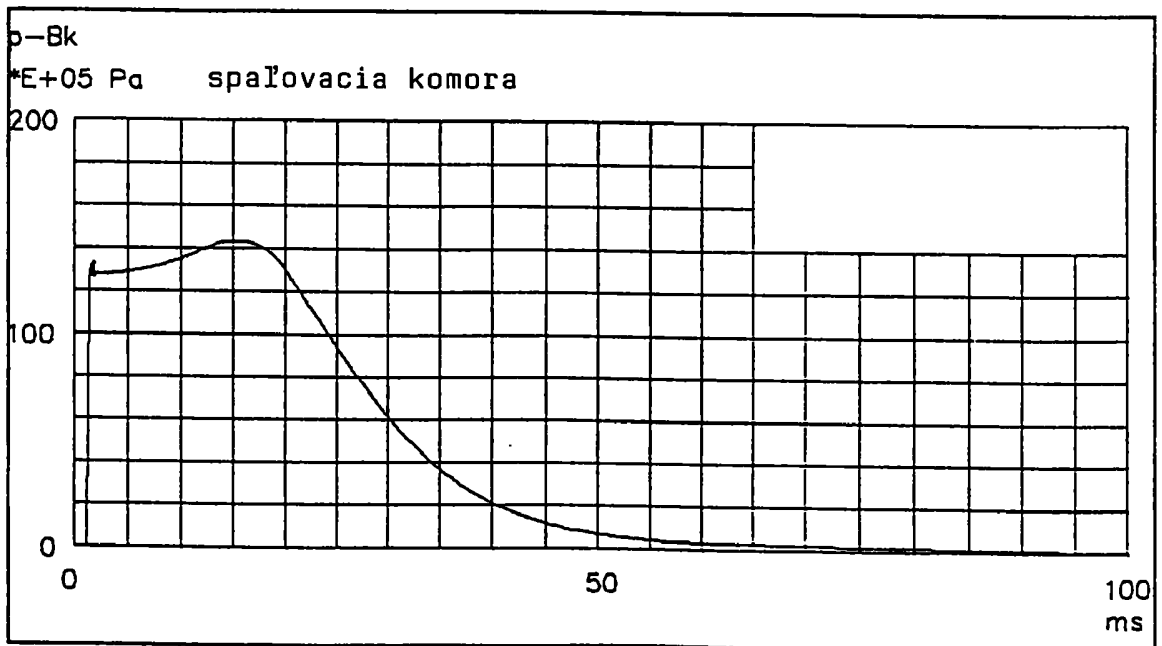
triaminoguanidínu a 1 až 50 hmotn. % nitroguanidínu, vzhľadom na celkové množstvo zložky (A).

7. Vyvíjač hnacieho plynu podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 6, vyznačujúci sa tým, že zložkou (C2) je oxid železitý.
8. Vyvíjač hnacieho plynu podľa nároku 7, vyznačujúci sa tým, že oxid železitý je prítomný v množstve 20 až 40, s výhodou 25 až 35 hmotn. %, vzhľadom na celkové množstvo zložiek (A) a (B).
9. Vyvíjač hnacieho plynu podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 8, vyznačujúci sa tým, že navyše obsahuje zložku (D), spojivo, ktorá je rozpustné vo vode pri teplote miestnosti.
10. Vyvíjač hnacieho plynu podľa nároku 9, vyznačujúci sa tým, že spojivom je celulóзовý éter, ako je karboxymetylcelulóza, metylcelulóзовý éter a najmä metylhydroxyetylcelulóza alebo polymér jedného alebo viacerých polymerizovateľných olefinových nenasýtených monomérov.
11. Vyvíjač hnacieho plynu podľa nároku 9 alebo 10, vyznačujúci sa tým, že spojivo je prítomné v množstve 0,1 až 5, s výhodou 1,5 až 2,5 hmotn. %, vzhľadom na celkové množstvo zložiek (A) a (B).
12. Použitie vyvíjača hnacieho plynu podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 11 ako plyn vyvíjajúceho činidla vo vzduchových vankúšoch, ako hasiaceho prostriedku alebo ako hnacej látky.

Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3

