

UŽITNÝ VZOR

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2011 - 24565**
(22) Přihlášeno: **04.07.2011**
(47) Zapsáno: **22.08.2011**

(11) Číslo dokumentu:

22614

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:
C06B 41/00 (2006.01)
C06B 43/00 (2006.01)
C06D 5/06 (2006.01)

(73) Majitel:

Univerzita Pardubice, Pardubice, CZ
Explosia a.s., Pardubice, CZ
Indet Safety Systems a.s., Vsetín, CZ

(72) Původce:

Jalový Zdeněk Ing. Ph.D., Pardubice, CZ
Matyáš Robert Ing. Ph.D., Živanice, CZ
Zigmund Jan Ing. Dr., Pardubice, CZ
Lorenc Slávek, Karviná - Ráj, CZ

(74) Zástupce:

RNDr. Kateřina Hartvichová, Na Bělidle 3, Praha 5, 15000

(54) Název užitého vzoru:

Palivo do pyrotechnické složky a pyrotechnická slož pro bezpečnostní systémy pasivní ochrany

CZ 22614 U1

Palivo do pyrotechnické složky a pyrotechnická složka pro bezpečnostní systémy pasivní ochrany

Oblast techniky

Technické řešení se týká použití komplexních sloučenin jako paliva do pyrotechnické složky a pyrotechnické složky pro bezpečnostní systémy pasivní ochrany, zejména pro použití v airbagu či předpínači bezpečnostních pásů, která obsahuje palivo, okysličovadlo, pojivo a případně i technologické přísady.

Dosavadní stav techniky

Pro zmírnění následků havárií a nehod se zejména v automobilovém průmyslu používají bezpečnostní systémy pasivní ochrany, jako jsou airbagy, předpínače bezpečnostních pásů, iniciátory ochranného pohybu dílů karoserie (např. aktivní kapota) a další. Tyto bezpečnostní systémy pasivní ochrany jsou zpravidla založeny na rychlé a předem definované reakci ochranných prvků na detekované nebezpečí. Rychlost reakce bezpečnostních systémů pasivní ochrany je zpravidla dosahována stlačeným plynem z tlakové nádoby nebo hořením pyrotechnické složky. Tím se dosáhne rychlé a včasné reakce bezpečnostních systémů pasivní ochrany, např. naplnění airbagu, pohybu předpínačů bezpečnostních pásů, pohybu aktivní kapoty apod., což ve svém důsledku vede ke zmírnění následků nehod a havárií.

Nevýhodou použití stlačeného plynu z tlakové nádoby je relativně vysoká hmotnost zařízení a potřebný velký objem tlakové nádoby, což nepříznivě ovlivňuje nárůst hmotnosti celého zařízení, tj. i vozidla. Další nevýhodou je obtížná a nebezpečná manipulace s tlakovou nádobou s plynem pod vysokým tlakem. Je zřejmé, že zde existuje také nemalé riziko exploze samotné tlakové nádoby při nehodě či havárii, což je dalším výrazným nedostatkem tohoto řešení.

Další možností, jak naplnit záchranný systém plynem (v případě airbagu) nebo aktivovat předpínač pásu, je použití pyrotechnických složek. Používány jsou zejména systémy na bázi nitrocelulózy nebo azidu sodného. Systémy na bázi nitrocelulózy obsahují nitrocelulózu jako hlavní složku náplně, dále jsou tvořeny modifikátory hoření, stabilizátory a technologickými přísadami (Gottwald, W.: CA 2652645, 2009. Blomquist, H.: US 2002084010, 2002. Meistrock, W. a Weichard, M.: DE 4234276, 1993. Granier, G. a kol.: FR 2569686, 1986).

Nevýhodou stávajících nitrocelulóзовých pyrotechnických složek je vznik toxických zplodin při jejich hoření. Tyto zplodiny obsahují především oxidy dusíku a oxid uhelnatý, které jsou při aktivaci bezpečnostního systému uvnitř kabiny vozu nebezpečné pro zdraví posádky i okolí. Další nevýhodou je relativně nízká termická stabilita používaných nitrocelulóзовých pyrotechnických složek.

Pyrosložka na bázi azidu sodného (NaN_3) obsahuje jako hlavní složku azid sodný, který se při aktivaci záchranného systému rozloží na plynný dusík. Dalšími komponentami jsou látky ze skupiny oxid železitý, oxid měďnatý, oxid křemičitý nebo dusičnany alkalických kovů, které reagují s primárně vzniklým sodíkem za vzniku relativně neškodných pevných látek jako železo, měď, alkalicko-silikátová skla. (Volk, F.: *Symp. Chem. Probl. Connected Stabil. Explos.* 9, Sem. Proc. 1993, pp. 1 až 11, Margretetorp, 1992. Madlung, A.: *J. Chem. Educ.* 73, 347 až 348, 1996). U pyrotechnických složek obsahujících azid sodný je nevýhodná značná toxicita azidu sodného, který je klasifikován jako látka vysoce toxická (T+), což přináší potíže při následné recyklaci opotřebovaného automobilu a existuje také riziko vážné otravy při neodborné manipulaci s relativně dostupnou náplní pyropatrony airbagu.

V literatuře se také uvádí použití organických dusíkatých látek ve směsi s oxidovadly. Často obsahují tyto organické látky rovněž energetickou skupinu, typicky nitroskupinu nebo jsou ve formě soli kyseliny dusičné - nitrátu. Přehled mnoha z nich je uveden v patentu US 6210505 (2001). Konkrétně lze ze značného množství v literatuře uváděných sloučenin jmenovat nejčastěji používané, a to deriváty guanidinu (Schmid, H.; Eisenreich N.: *Propellants, Explos., Pyr.* 25,

230 až 235, 2000. Zeuner, S. ; Schropp, R.; Roedig, K.-H.; Reimann, U.: DE 10230402, 2004. Hosey, E.O.: US 2009/0020197, 2009) a 5-aminotetrazolu (Wood, J.C.; Wood, E.H. US 6 328 830, 2001).

Dalším řešením pyrotechnických složí je použití komplexních sloučenin s ligandem obsahujícím dusík. V jedné molekule je obsažena jak složka palivová (ligand), tak oxidující, kterou je dusičnan, chloristan nebo chlореčnan. Nejčastěji jde o komplexní sloučeniny mědi, ligandem je dusíkatá sloučenina, například deriváty imidazolu (Mendenhall, I.V.; Taylor, R.D.: US 2007/0240797, 2007), 5-aminotetrazolu (Taylor, R.D.; Mendenhall, I.V.: WO 2006/047085, 2006) nebo dikyandiamidu (Butt, R.J.; Renz, R.R., Jr.: US 5 659 150, 1997).

Takto byly použity rovněž dusičnany bis(1-amidino-*O*-alkylisomočovina)měďnaté ve směsi s oxidovadly (chloristan draselný a amonný, dusičnan strontnatý nebo draselný), pojivky a technologickými přísadami (Zigmund. J.; Matyáš, R.; Jalový, Z.; Šelešovský J.: CZ 19514 U1, 2009). Určitou nevýhodou pyrotechnických složí v uvedeném užitém vzoru 19514 je poměrně nízké slučovací teplo dusičnanů bis(1-amidino-*O*-alkylisomočovina)měďnatých. Vyšší slučovací teplo složek pyrosloží je výhodnější, protože se tak zvyšuje celkové množství energie potřebné k požadované funkci bezpečnostního systému.

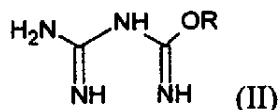
Cílem předkládaného technického řešení je odstranit nebo alespoň minimalizovat nedostatky dosavadního stavu techniky.

Podstata technického řešení

Předmětem technického řešení je palivo do pyrotechnické slože pro bezpečnostní systémy pasivní ochrany, zejména pro použití v airbagu či předpínači bezpečnostních pásů, jímž je komplexní sloučenina obecného vzorce I,



kde ligand L je derivát 1-amidinoisomočoviny obecného vzorce II,



v němž

R je vybrán ze skupiny zahrnující C₄ až C₈ cykloalkyl, C₂ až C₆ alkenyl, C₂ až C₆ alkynyl, C₆ až C₁₀ aryl, (C₁ až C₄)alkyl(C₆ až C₁₀)aryl

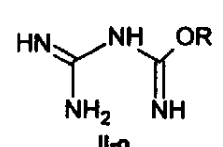
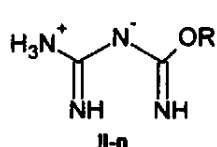
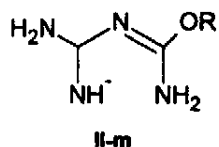
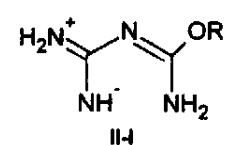
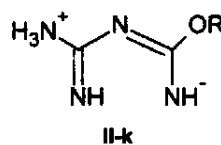
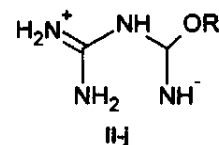
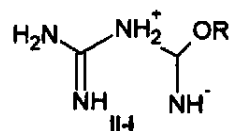
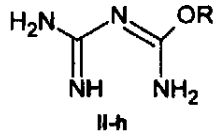
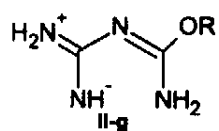
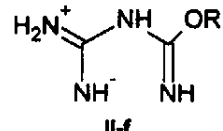
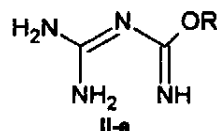
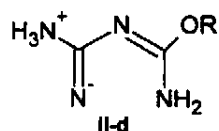
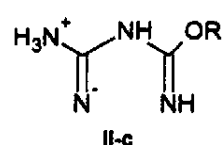
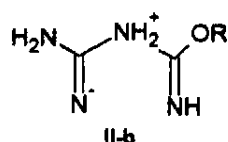
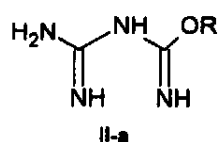
přičemž $m = 1$ až 2 ,

A⁻ jsou vybrány ze skupiny zahrnující NO₃⁻ a ClO₄⁻, tyto skupiny A⁻ mohou být jednak vázány kovalentní nebo koordinačně kovalentní vazbou k centrálnímu atomu kovu, nebo mohou být ve formě aniontu separovaného z primární koordinační sféry centrálního atomu, popřípadě mohou být spojeny s ostatními ligandy nebo rozpouštědly pomocí vodíkových vazeb,

a sloučeniny se mohou vyskytovat rovněž ve formě jejich hydrátů.

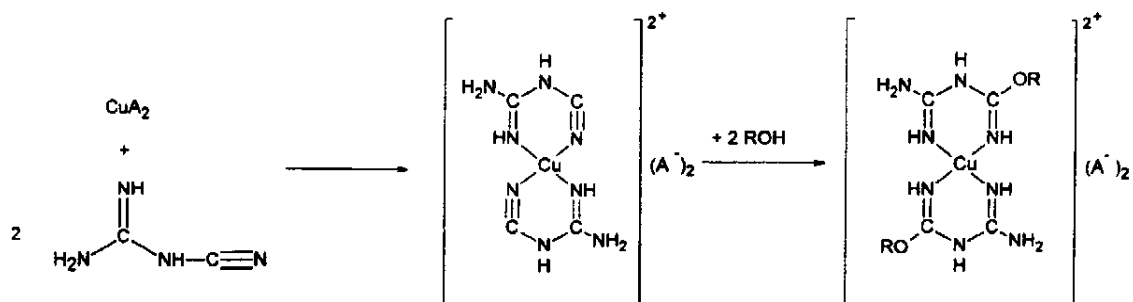
Ve výhodném provedení je R vybrán ze skupiny zahrnující allyl, cyklopentyl, benzyl.

Ligandy L obecného vzorce II jeví v uvedených komplexních sloučeninách cis-trans a amino-imino isomerii, takže se mohou vyskytovat v různých isomerních formách, například IIa - IIo, které mají vždy stejný souhrnný vzorec. Ligandem L se v tomto textu míní jakýkoliv izomer.



5 Sloučeniny obecného vzorce I lze připravit reakcí měďnaté soli CuA_2 , dikyandiamidu a příslušného alkoholu ROH, která je v literatuře popsána pro analogické sloučeniny k I, kde R = alkyl (Kawano, K.; Odo, K.: *Yuki Gosei Kagaku Kyokashi* 20, 568 až 573 1962. Dutta R.L., Rây P.: *J. Indian Chem. Soc.* 36, 567 až 575 1959. Ray R.K.; Bandyopadhyay M.K.; Kauffman, G.B.: *Polyhedron* 8, 757 až 762, 1989).

Přípravu lze shrnout následující rovnicí:



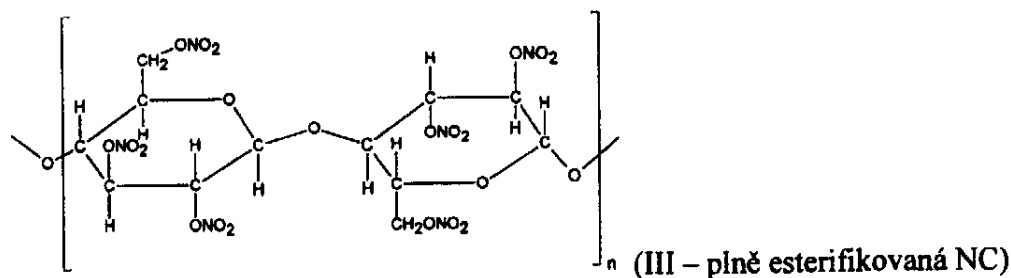
Výhodou sloučenin obecného vzorce I oproti dusičnanům bis(1-amidino-*O*-alkylisomočovina)měďnatým (UV 19514) je vyšší slučovací teplo, sloučeniny obecného vzorce I mají rovněž dobrou termickou stabilitu a vyšší obsah dusíku než používaná nitrocelulóza. Vyšší slučovací teplo složek pyrosloží je výhodnější, protože se tak zvyšuje celkové množství energie potřebné k požadované funkci bezpečnostního systému.

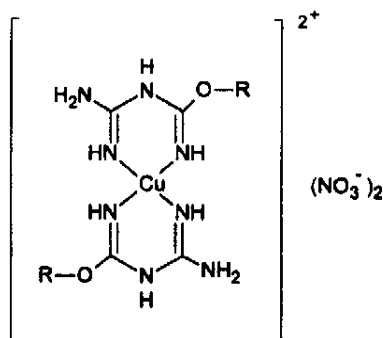
Výše uvedené je dokladováno v tabulce 1, kde jsou porovnány vlastnosti nitrocelulózy s obsahem dusíku 12,5 %, dusičnanu bis(1-amidino-*O*-isopropylisomočovina)měďnatého (UV 19514), dusičnanu bis(1-amidino-*O*-allylisomočovina)měďnatého a dusičnanu bis(1-amidino-*O*-benzylisomočovina)měďnatého. Slučovací tepla byla vypočtena na základě změřeného spalného tepla automatickým spalným kalorimetrem LGT MS 10 A. Termická stabilita byla měřena pomocí diferenční termické stability (DTA), navážka byla 50 mg vzorku, lineární rychlost zahřívání 5 °C.min⁻¹.

Vyššího slučovacího tepla je dosaženo volbou substituentů R v ligandech L obecného vzorce II. Tyto substituenty obsahují cykly, násobné vazby nebo jsou aromatické. Tyto skupiny přispívají k celkově vyššímu slučovacímu teplu celé sloučeniny oproti substituentům, kde R jsou alkyly (Joback, K.G.; Reid, R.C.: *Chem. Eng. Comm.* 57, 233 až 243, 1987). Příprava látek je stejná jako syntéza látek, kde R jsou alkyly (Kawano, K.; Odo, K.: *Yuki Gosei Kagaku Kyokashi* 20, 568-573 1962. Dutta R.L., Rây P.: *J. Indian Chem. Soc.* 36, 567 až 575 1959. Ray R.K.; Bandyopadhyay M.K.; Kauffman, G.B.: *Polyhedron* 8, 757-762, 1989).

Tabulka 1: Porovnání vlastností nitrocelulózy III, dusičnanu bis(1-amidino-*O*-isopropylisomočovina)měďnatého IV (UV 19514), dusičnanu bis(1-amidino-*O*-allylisomočovina)měďnatého V a dusičnanu bis(1-amidino-*O*-benzylisomočovina)měďnatého VI

Látka	III	IV (UV 19514)	V (tento dokument)	VI (tento dokument)
Molekulový vzorec	C ₁₂ H ₁₄ N ₆ O ₂₂ (monomer)	C ₁₀ H ₂₄ CuN ₁₀ O ₈	C ₁₀ H ₂₀ CuN ₁₀ O ₈	C ₁₈ H ₂₄ CuN ₁₀ O ₈
Molekulová hmotnost (g.mol ⁻¹)	562,9	475,9	471,9	572,0
Obsah dusíku (hmotnostní %)	12,5	29,4	29,7	22,4
Počátek rozkladu DTA (°C)	170	225	220	170
Slučovací teplo (kJ.kg ⁻¹)	-2534	-2795	-1967	-1980



IV R = CH(CH₃)₂ (isopropyl)V R = CH₂-CH=CH₂ (allyl)VI R = CH₂-C₆H₅ (benzyl)

Předmětem vynálezu je dále pyrotechnická slož pro bezpečnostní systémy pasivní ochrany, zejména pro použití v airbagu či předpínači bezpečnostních pásů, obsahující palivo, okysličovadlo a pojivo, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje jako palivo sloučeninu obecného vzorce I nebo směs sloučenin obecného vzorce I, s výhodou v množství 5 až 45 % hmotn.

Ve výhodném provedení vynálezu je okysličovadlo vybráno ze skupiny zahrnující chloristan draselný, chloristan amonný, chloristan sodný, dusičnan draselný, dusičnan strontnatý, dusičnan sodný, peroxid zinečnatý a jejich směsi.

Ve výhodném provedení vynálezu je pojivo vybráno ze skupiny zahrnující karboxymethylcelulózu, hydroxypropylmethylcelulózu, nitrocelulózu, étery celulózy, polyvinylizobutyleter, fluoroelastomer, dextrin, guarovou gumu, kopolymer polyvinylizobutyleter-polyvinylchlorid a jejich směsi.

Pyrotechnická slož podle předkládaného technického řešení může případně dále obsahovat technologické přísady, které jsou odborníkovi v oboru dobře známé. Vhodnými technologickými přísadami jsou například modifikátory fyzikálních vlastností, jako je kopolymer vinylacetát-ethylen. Dále je možno použít jako technologickou přísadu například grafit pro snížení elektrostatického náboje pyroslože a usnadnění dávkování, oxid železitý jako katalyzátor hoření, dibutylftalát pro snížení křehkosti pyroslože.

Ve výhodném provedení technického řešení obsahuje pyrotechnická slož 5 až 45 % hmotn. paliva, 40 až 90 % hmotn. okysličovadla, 4 až 20 % hmotn. pojiva a do 5 % hmotn. technologických přísad.

Pyrotechnická slož podle předloženého technického řešení se připravuje smísením okysličovadla s palivem nebo směsí paliv, poté se přidá pojivo ve formě vodného roztoku a případně technologické přísady. Vzniklá směs se následně prohněte, lisuje a řeže.

Výhodou pyrotechnické složky podle tohoto technického řešení je nízký obsah toxických zplodin v plynných zplodinách hoření, který se dosáhne bilancováním pyroslože na nulovou kyslíkovou bilanci. Výhodou je také nízká cena výchozích surovin a jejich snadná dostupnost.

Příklady provedení technického řešení

Příklad 1

Příprava dusičnanu bis(1-amidino-*O*-allylisomočovina)měďnatý

Do roztoku dikyandiamidu (17,5 g, 0,2 mol) v 900 ml allylaminu se postupně během jedné hodiny za laboratorní teploty přidává roztok trihydrátu dusičnanu měďnatého (25,0 g, 0,1 mol) ve 150 ml allylalkoholu. Vzniklá směs se zahřívá za varu po dobu dvou hodin. Po ochlazení na laboratorní teplotu se zfiltruje vzniklá pevná látka a promyje se ethanolem. Získá se 35,5 g (73 %) dusičnanu bis(1-amidino-*O*-allylisomočovina)měďnatého.

Elementární analýza C₁₀H₂₀CuN₁₀O₈: Vypočteno C 25,24; H 4,27; Cu 13,47; N 29,68.
Nalezeno C 25,40; H 4,65; Cu 13,52; N 28,89.

Počátek rozkladu 220 °C (DTA, 50 mg vzorku, rychlost zahřívání 5 °C.min⁻¹).

Příklad 2

Příprava dusičnanu bis(1-amidino-*O*-benzylisomočovina)měďnatý

- 5 Do roztoku dikyandianmidu (25,2 g, 0,3 mol) v 900 ml benzylalkoholu se postupně během jedné hodiny za laboratorní teploty přidává roztok trihydrátu dusičnanu měďnatého při 100 °C po dobu 5 hodin. Po ochlazení na laboratorní teplotu se zfiltruje vzniklá pevná látka a promyje se ethanolem. Získá se 70 g (82 %) dusičnanu bis(1-amidino-*O*-benzylisomočovina)měďnatého.

Elementární analýza C₁₈H₂₄CuN₁₀O₈: Vypočteno C 37,80; H 4,23; Cu 11,11; N 22,38.
Nalezeno C 38,22; H 4,20; Cu 11,11; N 23,70.

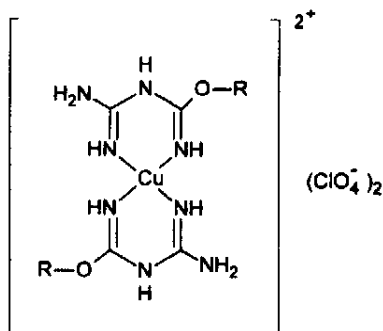
- 10 Počátek rozkladu 170 °C (DTA, 50 mg vzorku, rychlost zahřívání 5 °C.min⁻¹).

Příklad 3

- 15 Pyrotechnické složky byly připraveny smícháním oksylichovadla (popř. směsi oksylichovadel) s palivem tvořeným sloučeninami obecného vzorce I. Pojivo bylo přidáno ve formě vodného roztoku. Do směsi může být na závěr zpracován modifikátor fyzikálních vlastností, a to kopolymer vinylacetát-ethylen. Po homogenizaci prohnětením, lisování a řezání byla získána konečná pyrotechnická slož, z níž po iniciaci a shoření vznikají plynné zplodiny s nízkou toxicitou. Složení konkrétních pyrotechnických slož je uvedeno v následující tabulce č. 2.

Tabulka 2

Složky	Obsah v % hmot.				
	slož č.1	slož č.2	slož č.3	slož č.4	slož č.5
KClO ₄			21,3	30	20
NH ₄ ClO ₄	40	40		30	20,3
Sr(NO ₃) ₂	32,3	41,3	40	10,3	30
KNO ₃			20		
dusičnan bis(1-amidino- <i>O</i> -allylisomočovina)měďnatý (V)	15			12	12
dusičnan bis(1-amidino- <i>O</i> -benzylisomočovina)měďnatý (VI)		6		5	
Chloristan bis(1-amidino- <i>O</i> -benzylisomočovina)měďnatý (VII)			6		5
Pojivo	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
Dibutylftalát	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Fe ₂ O ₃	1	1	1	1	1
Grafit	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Vinylacetát-ethylen	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

VII R = CH₂-C₆H₅ (benzyl)

Složení uvedených pyrotechnických složí je blízko vyrovnané kyslíkové bilanci, což zabezpečuje minimální objem toxických plynů ve zplodinách hoření.

Výhodou pyrotechnické slože podle tohoto technického řešení je nízký obsah toxických zplodin v plynných produktech hoření uvedené slože, který je u nejvíce sledovaných plynů jako oxid uhelnatý a oxidy dusíku významně nižší než u současně používaných pyrotechnických složí na bázi nitrocelulózy.

Vzhledem k vyššímu slučovacímu teplu sloučenin obecného vzorce I, které jsou ekonomicky nejdražší položkou pyrotechnické slože, může být jejich množství sníženo, přičemž se i tak získá dostatečné množství energie ke správné funkci záchranného systému.

Průmyslová využitelnost

Pyrotechnická slož podle tohoto technického řešení je využitelná jako aktivní část vyvíječů plynů v bezpečnostních systémech pasivní ochrany v automobilech a dalších dopravních prostředcích, zejména pro předpínače bezpečnostních pásů, airbagy apod.

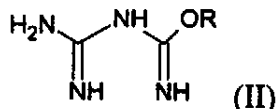
15

N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Palivo do pyrotechnické slože pro bezpečnostní systémy pasivní ochrany, jímž je komplexní sloučenina obecného vzorce I,



kde ligand L je derivát 1-amidinoisomočoviny obecného vzorce II,



20

v němž

R je vybrán ze skupiny zahrnující C₄ až C₈ cykloalkyl, C₂ až C₆ alkenyl, C₂ až C₆ alkynyl, C₆ až C₁₀ aryl, (C₁ až C₄)alkyl(C₆ až C₁₀)aryl,

přičemž m = 1 až 2,

25

A⁻ jsou vybrány ze skupiny zahrnující NO₃⁻ a ClO₄⁻,
a sloučenina může být rovněž ve formě svých hydrátů.

2. Pyrotechnická slož pro bezpečnostní systémy pasivní ochrany, zejména pro použití v airbagu či předpínači bezpečnostních pásů, obsahující palivo, okysličovadlo, pojivo a případně tech-

nologické přísady, **v y z n a ě n á t í m**, že obsahuje jako palivo sloučeninu obecného vzorce I nebo směs sloučenin obecného vzorce I podle nároku 1.

5 3. Pyrotechnická slož podle nároku 2, **v y z n a ě n á t í m**, že okysličovadlo je vybráno ze skupiny zahrnující chloristan draselný, chloristan amonný, chloristan sodný, dusičnan draselný, dusičnan strontnatý, dusičnan sodný, peroxid zinečnatý a jejich směsi.

4. Pyrotechnická slož podle nároku 2, **v y z n a ě n á t í m**, že pojivo je vybráno ze skupiny zahrnující nitrocelulózu, karboxymethylcelulózu, hydroxypropylmethylcelulózu, étery celulózy, polyvinylizobutyleter, fluoroelastomer, dextrin, guarovou gumu, kopolymer polyvinylizobutyleter-polyvinylchlorid a jejich směsi.

10 5. Pyrotechnická slož podle nároku 2, **v y z n a ě n á t í m**, že obsahuje technologické přísady, s výhodou vybrané ze skupiny zahrnující kopolymer vinylacetát-ethylen, grafit, oxid železitý a dibutylftalát.

15 6. Pyrotechnická slož podle nároku 2, **v y z n a ě n á t í m**, že obsahuje 5 až 45 % hmotn. paliva, 40 až 90 % hmotn. okysličovadla, 4 až 20 % hmotn. pojiva a do 5 % hmotn. technologických přísad.

Konec dokumentu
