

419629

15 OCT



MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.

Int. Cl. C08D // B60B

DURACION: VEINTE AÑOS

OBJETO: " PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCION DE COM-
POSICIONES PIROTECNICAS DE BAJA TOXICIDAD ".

— PRIORIDAD : País de origen : Francia.

Fecha depósito : 17 Octubre 1972.

Número : 72.36738.

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS, S.A.

Residencia: 12, quai Henri IV - 75181 PARIS CEDEX 04 - (Francia).

Nacionalidad: francesa.

419629

150



La presente invención se refiere a ciertos perfeccionamientos introducidos en la obtención de una composición pirotécnica. Particularmente una composición nitrogenada, suboxigenada, que permite obtener por combustión unos gases prácticamente no tóxicos, utilizables especialmente para el inflado de órganos de seguridad inflables de los dispositivos de protección de los pasajeros y conductores de vehículos automóviles y otros vehículos rápidos.

Las composiciones de propergol que utilizan como aditivo en pequeños porcentajes unos azoturos como el azoturo de sodio o derivados del tetrazol, como el aminotetrazol, son conocidas, pero, estando concebidas para la propulsión de artefactos, producen por combustión una proporción muy importante de gases tóxicos.

Las composiciones de propergol a base de una mezcla de azoturo como el azoturo de sodio y un oxidante mineral como el perclorato de potasio, y que contienen eventualmente un pequeño porcentaje de un óxido como catalizador de la combustión, como la sílice, son también conocidas. Sin embargo, estas composiciones tienen un rendimiento gaseoso limitado que impone realizar una mezcla según proporciones que permitan un sensible equilibrado en oxígeno, lo que implica la producción de óxidos de nitrógeno muy tóxicos, en tanto, que cuando dichas composiciones son utilizadas para la propulsión de artefactos, dicha producción de óxidos de nitrógeno no presenta inconvenientes.

También se han propuesto composiciones generadoras de gases que permiten obtener un gran volumen de gases no tóxicos en un plazo muy corto, pero las composiciones propuestas son del tipo de liga plástica y de oxidante mineral y suministran gases que contienen un porcentaje relativamente elevado de oxí-

419629



geno, lo cual puede constituir un inconveniente cuando dichos gases son empleados para el inflado de órganos de seguridad inflables en caso de accidente, teniendo en cuenta los riesgos de incendio.

35 La nueva composición pirotécnica generadora de gases según la invención presenta un elevado rendimiento de gases y permite obtener por combustión un gran volumen de gases prácticamente no tóxicos, de temperatura limitada, en un plazo muy corto, no teniendo dichos gases sino un contenido reducido de
40 oxígeno y no conteniendo sino gases inertes. Además, los residuos sólidos de la combustión no presentan ningún inconveniente fisiológico.

Según la presente invención, la composición pirotécnica generadora de gases contiene:

- 45 a) un carburante constituido por un azoturo alcalino o alcalinotérreo, con preferencia azoturo de sodio;
- b) un oxidante mineral alcalino particular elegido en el grupo que comprende los percloratos alcalinos y los bicromatos alcalinos, con preferencia el perclorato de po-
50 tasio;
- c) cuando menos un compuesto nitrogenado particular susceptible de proporcionar un importante desprendimiento de nitrógeno, elegido en el grupo que comprende: el aminotetrazol, el aminotetrazol hidratado, la azodicarbona-
55 mida y el azotetrazol, con preferencia el aminotetrazol hidratado;
- d) eventualmente, un aditivo que permita reaccionar con los residuos sólidos de la combustión, constituido por sílice.

Más particularmente, la composición presenta una relación en peso: azoturo alcalino o alcalinotérreo sobre oxidante
60

419629

15



mineral alcalino particular que es superior a 1 y una relación en peso: compuesto nitrogenado particular sobre azoturo alcalino o alcalinotérreo que es inferior al 48%.

65 Con preferencia, la composición generadora de gases contiene según la invención:

- de 50 a 80 partes en peso de azoturo de sodio;
- de 50 a 20 partes de perclorato de potasio para un total de 100 partes de azoturo y de perclorato;
- hasta el 48% (con respecto al azoturo) de aminotetrazol o de aminotetrazol hidratado;
- 70 - y cuando menos un 6% (con respecto al azoturo) de sílice.

Los residuos sólidos de la reacción del azoturo alcalino o alcalinotérreo y del oxidante mineral comprenden óxidos alcalinos o alcalinotérreos cuya mayoría tiene una acción fisiológica irritante y que pueden provocar quemaduras, especialmente cuando los constituyentes esenciales son el azoturo de sodio y el perclorato de potasio.

La incorporación de la sílice en la composición pirotécnica permite suprimir estos óxidos transformándolos en silicatos que no ejercen acción alguna sobre el organismo. Por ejemplo, la supresión total del óxido de sodio en los residuos de la combustión se consigue utilizando un 9,3% de sílice con respecto a la cantidad de azoturo de sodio, aunque, en la práctica, una proporción de sílice superior al 6% permite obtener una supresión parcial pero satisfactoria del óxido de sodio.

Según la invención, se ha descubierto que la introducción en la composición pirotécnica de cuando menos un compuesto nitrogenado particular susceptible de proporcionar un importante desprendimiento de nitrógeno elegido en el grupo definido permite:

- 85 - realizar unas composiciones que presentan un plazo de en-

417629 150



cendido muy reducido, del orden de algunos milisegundos, a pesar de mantener una temperatura de autoignición que permite un empleo con toda seguridad;

95

- aumentar de manera muy importante el rendimiento gaseoso de la composición (expresado en litros por gramo);
- reducir el potencial (expresado en cal/g), estando relacionado dicho potencial con la temperatura de combustión;

100

habiéndose descubierto más particularmente que si el empleo del compuesto nitrogenado particular provocaba la producción de óxido de carbono, provocaba por otra parte también una importante disminución de la proporción de los óxidos de nitrógeno tóxicos y que existía un gran campo de porcentajes que permiten reducir la producción de óxidos de nitrógeno a pesar de obtenerse una proporción de óxido de carbono que no alcanza un valor crítico.

105

Los gases producidos por la composición pirotécnica son utilizados especialmente para el inflado de órganos de seguridad inflables que no admiten sino gases de temperatura limitada, por lo cual es particularmente interesante obtener:

110

- una temperatura de combustión que sea la más baja posible, ya que los gases de combustión tienen que ser enfriados antes de su introducción en las almohadas inflables;
- un rendimiento gaseoso máximo y un plazo de encendido muy corto, ya que el tiempo de inflamamiento es corrientemente del orden de 20 milisegundos;

115

- una toxicidad mínima que debe ser debida a la reducción de la proporción de óxidos de nitrógeno, que es mucho más peligrosa que la producción de óxido de carbono.

120

Por otra parte, la proporción máxima del compuesto, susceptible de proporcionar un importante desprendimiento de nitrógeno, introducida en la composición pirotécnica es determinada



por el grado de toxicidad en óxido de carbono de los gases que se puede tolerar y depende esencialmente de los porcentajes de azoturo y de oxidante mineral.

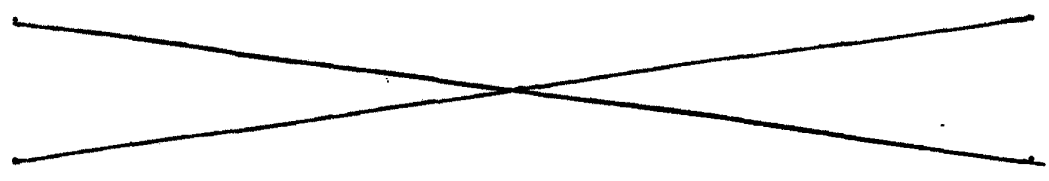
125 Más particularmente, utilizando por una parte el azoturo de sodio y el perclorato de potasio y, por otra parte, el aminotetrazol hidratado que tiene un potencial del orden de -200 cal/g y que permite obtener 0,5 litros de nitrógeno por gramo, así como vapor de agua y una pequeña cantidad de hidrógeno, si se quieren obtener indicios de óxido de carbono que no excedan
 130 un valor de 100 partes por millón aproximadamente en los gases de combustión, la proporción máxima de aminotetrazol para utilizar es definida por las condiciones siguientes, expresadas con relación al peso de los distintos componentes:

135 para $\frac{\text{NaN}_3}{\text{KClO}_4} = \frac{70}{30}$, la relación $\frac{\text{aminotetrazol}}{\text{NaN}_3}$ tiene que ser inferior a $\frac{6}{70}$
 es decir, inferior a 8,5%,

140 para $\frac{\text{NaN}_3}{\text{KClO}_4} = \frac{60}{40}$, la relación $\frac{\text{aminotetrazol}}{\text{NaN}_3}$ tiene que ser inferior a $\frac{16}{60}$

para $\frac{\text{NaN}_3}{\text{KClO}_4} = \frac{50}{50}$, la relación $\frac{\text{aminotetrazol}}{\text{NaN}_3}$ tiene que ser inferior a $\frac{24}{50}$
 es decir, inferior a 48%.

145 Construyendo un diagrama en el cual se pone en ordenada la relación de los pesos $\frac{\text{NaN}_3}{\text{aminotetrazol}}$ y en abscisa la relación de los pesos $\frac{\text{KClO}_4}{\text{aminotetrazol}}$, la curva que pasa por los tres puntos
 150 definidos como sigue:



419629

15



	<u>Punto</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
	NaN_3	70	60	50
ordenadas	KClO_4	30	40	50
155 abscisas	$\frac{\text{aminotetrazol}}{\text{NaN}_3}$	8,5 %	27 %	48 %

160 delimita un campo situado debajo de dicha curva, en el cual la proporción de óxido de carbono en los gases de combustión no supera 100 ppm aproximadamente.

165 Además, como se encuentran dificultades de encendido cuando la relación $\frac{\text{NaN}_3}{\text{KClO}_4}$ es inferior a 1, se prefiere limitar este campo entre la curva definida por los 3 puntos a, b, c, el eje de las ordenadas y la recta paralela al eje de las abscisas de ordenada = 1 corresponde a proporciones iguales de perclorato de potasio y de azoturo de sodio.

170 En los Ejemplos siguientes, se describen a título de referencia tres composiciones pirotécnicas generadoras de gases a base de azoturo de sodio, de perclorato de potasio y de sílice para las cuales los valores indicados están expresados en parte en peso.

	<u>Composición</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
175	NaN_3	50	60	70
	KClO_4	50	40	30
	SiO_2	4,6	5,6	6,5

(granulometría media 30 μ)

180 Los pontenciales obtenidos experimentalmente con estas composiciones disminuyen cuando la proporción de perclorato disminuye y son iguales a: 1330 cal/g, 1270 cal/g y 1220 cal/g para las composiciones A, B y respectivamente C.

La temperatura de autoignición es de 425° C. para estas tres composiciones.

419629

15

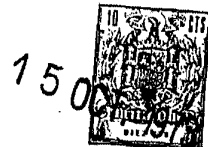


185 El rendimiento gaseoso está comprendido entre 0,248 l/g
 y 0,356 l/g (devolviéndose los gases a sus condiciones normales de
 presión y de temperatura) y la composición de los gases producidos
 por la combustión revela una proporción de nitrógeno comprendida
 entre el 96% y el 99,5% con respecto a la masa de los gases de
 190 combustión.

La eliminación de los óxidos de sodio en los residuos sólidos de combustión es satisfactoria gracias a la incorporación de la sílice en polvo en las cantidades indicadas.

El empleo de otros azoturos alcalinos o alcalinotérreos
 195 y de otros percloratos alcalinos o de bicromatos alcalinos conduce a la obtención de valores distintos, pero comparables, y las observaciones que pueden hacerse son parecidas. Estos distintos ejemplos A, B y C muestran el interés que presenta el empleo de elevadas proporciones de azoturo, ya que por una parte la temperatura de combustión, ligada al potencial de la composición, disminuye y, por otra, aumenta el rendimiento en gases, aumentando también la formación de los óxidos de nitrógeno y, por ejemplo en el
 200 intervalo de proporciones comprendidas entre $\frac{70}{30} < \frac{\text{NaN}_3}{\text{KClO}_4} < \frac{80}{20}$ las
 205 composiciones del tipo descrito en este Ejemplo presentan una toxicidad más elevada, debida a la excesiva formación de óxidos de nitrógeno. Puede remediarse este inconveniente mediante el empleo de un compuesto nitrogenado particular susceptible de proporcionar un importante desprendimiento de nitrógeno.
 210

Se ilustra la presente invención con Ejemplos no limitativos que vienen a continuación y en los cuales distintas composiciones pirotécnicas realizadas están indicadas con sus principales características. Dichos Ejemplos ilustran el empleo de un compuesto susceptible de proporcionar un importante desprendimiento de nitrógeno, en este caso aminotetrazol, en 4 composiciones pi-
 215



419629

rotécnicas generadoras de gases según la invención, cuyos valores indicados están expresados en parte en peso.

220	<u>Composición (en forma de pastillas)</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>
	NaN ₃	60	60	50	50
	KClO ₄	40	40	50	50
	Aminotetrazol	16	18	24	28

Características

225 Toxicidad de los gases de combustión expresada en partes por millón:

Oxido de carbono	50	1100	90	2100
Oxido de nitrógeno	80	30	110	45

230 Los potenciales y las velocidades de combustión obtenidos con las composiciones de este Ejemplo son inferiores a los obtenidos con las composiciones que no contienen aminotetrazol y que presentan una relación $\frac{NaN_3}{KClO_4}$ idéntica. Los potenciales obtenidos son del orden de 1000 cal/g y los rendimientos en gases son del orden de 0,45 l/g (devolviéndose los gases a sus condiciones normales de presión y de temperatura).

235

El empleo de los otros compuestos nitrogenados particulares constituidos por el aminotetrazol hidratado, la azodicarbonamida y el azotetrazol, conduce a la obtención de valores distintos pero comparables, siendo parecidos los efectos comprobados.

240

A título de comparación, se indican a continuación las características de combustión de dos composiciones que no comprenden sino el azoturo de sodio y el perclorato de potasio.

245

<u>Composición H</u> :	NaN ₃	50 partes
	KClO ₄	50 partes
	Estearato de aluminio	3 partes (necesario para la confección de las pastillas).

41962950



Características :

250 Rendimiento en gases . . . 0,288 l/g
 Velocidad de combustión .80 mm/s a 34 barías.

Composición I : NaN₃ 70 partes
 KClO₄ 30 partes
 Estearato de aluminio . 3 partes

255 Características : Rendimiento en gases . 0,356 l/g
 Gases producidos . . . O₂ 0,8%
 N₂ 99,2%
 Velocidad de combustión 350 mm/s a 80 barías.

El Ejemplo siguiente ilustra el empleo del aminotetra-
 260 zol y de la sílice en las composiciones pirotécnicas generadoras
 de gases según la invención.

Composición K (en forma de pastillas)

NaN₃ 70 partes
 KClO₄ 30 partes
 265 Aminotetrazol 6,5 partes
 SiO₂ (granulometría me-
 dia 30 μ) 6,5 partes

Las características de combustión obtenidas con una tal
 composición están indicadas a continuación:

270 Rendimiento gases . . . 0,45 l/g
 Gases producidos N₂ = 83%
 H₂ = 16%
 Gases varios no tóxicos: 1%

Residuos sólidos KCl
 Na₂O₂
 Na₂SiO₃
 SiO₂

275

419629

150



Temperatura de los gases en distensión leída por termopar : 500° C.

280

Potencial del orden de 1000 cal/g

Velocidad de combustión: 280 mm/s a 40 barías.

285

En los Ejemplos anteriores, la preparación de las composiciones pirotécnicas según la invención se efectúa de manera clásica por malaxado de los componentes y la conformación de las cargas puede efectuarse incorporando una conveniente liga y sometiendo la composición a una operación de pastillaje o a una operación, bien conocida, de extrusión. Pueden obtenerse distintas formas según las características requeridas y, por ejemplo, la incorporación a la composición de 1 - 2 partes en peso de estearato metálico permite obtener pastillas de un diámetro de 9,5 mm y de un espesor de 3 mm.

290

De manera general, el azoturo de sodio, el perclorato de potasio, el aminotetrazol y eventualmente la sílice, son introducidos simultáneamente en una mezcladora en forma de V (tipo MORITZ) y mezclados durante 1 hora.

295

Los componentes, previamente, han sido tratados físicamente para elegir una fracción granulométrica o para eliminar la humedad y, por ejemplo, el perclorato de potasio ha sido tratado a 80° C. durante 12 horas en estufa y el azoturo de sodio ha sido aplastado mediante un rodillo y pasado por un tamiz de 295 μ .

300

La mezcla obtenida tiene forma de polvo y es aparentemente homogénea. Se introduce esta mezcla en una máquina de hacer pastillas (tipo Stokes) en las condiciones siguientes de trabajo:

305

- Presión de pastillaje : de 2 a 10 toneladas/cm²
- Grado de humedad : de 30% a 40%
- Temperatura : de 21° a 29° C.
- Ligas : estearato de aluminio, Teflón o KBr.

419629
419629 15



310 Todo aquello que sea accesorio en la realización del
procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las
cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la
ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secunda-
rio, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto
no alteren fundamentalmente las particularidades característi-
cas.

315 La solicitante se reserva el derecho de obtención de
los oportunos Certificados de Adición complementarios por las
mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconse-
jar la práctica.

320

N O T A :

Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la
invención y la manera como la misma puede ser llevada a la prác-
tica, se reivindican a título privativo las siguientes particu-
laridades sobre las cuales ha de recaer la concesión del privi-
legio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

325

1).- Procedimiento perfeccionado para la obtención de
composiciones pirotécnicas de baja toxicidad, especialmente de
composiciones pirotécnicas nitrogenadas con bajo contenido de
oxígeno susceptibles de proporcionar por combustión grandes
volúmenes de gas en un periodo prácticamente instantáneo y más
especialmente las composiciones destinadas al acondicionamiento
de los dispositivos inflables de seguridad de vehículos de alta
velocidad de circulación para la protección de conductor y ocu-
pantes, c a r a c t e r i z a d o por el hecho de incorporarse
a un carburante sólido principal, un agente oxidante a fin de
favorecer la combustión rápida, al menos un compuesto nitro-
genado susceptible de producir un considerable desprendimiento
de gas y, por lo menos, un aditivo capaz de reaccionar con los

330

335

ME



residuos sólidos de la combustión.

340

2).- Procedimiento perfeccionado para la obtención de composiciones pirotécnicas de baja toxicidad, según la reivindicación 1), caracterizado porque el carburante principal se constituye preferentemente por un azoturo alcalino o alcalino térreo y más especialmente por un azoturo de sodio.

345

3).- Procedimiento perfeccionado para la obtención de composiciones pirotécnicas de baja toxicidad, según la reivindicación 1), caracterizado porque el oxidante adicionado se constituye por un mineral alcalino del grupo que comprende los perboratos alcalinos y los bicromatos alcalinos.

350

4).- Procedimiento perfeccionado para la obtención de composiciones pirotécnicas de baja toxicidad, según la reivindicación 1), caracterizado porque el compuesto promotor del desprendimiento de gas se constituye por un compuesto de nitrógeno elegido en el grupo que comprende el aminotetrazol, el aminote trazol hidratado, la azodicarbonamida y el azotetrazol.

355

5).- Procedimiento perfeccionado para la obtención de composiciones pirotécnicas de baja toxicidad, según la reivindicación 1), caracterizado porque el cuerpo que motiva la reacción con los productos sólidos de la combustión se constituye por sílice.

360

6).- Procedimiento perfeccionado para la obtención de composiciones pirotécnicas de baja toxicidad, según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por el hecho de que el carburante principal formado por un azoturo alcalino o alcalino térreo se reduce a polvo y se selecciona por tamizado hasta fracciones granulométricas inferiores a 400 micras con aprovechamiento exclusivo de fracciones granulométricas inferiores a 295 micras del combustible sólido.

365

McE



370 7).- Procedimiento perfeccionado para la obtención de composiciones pirotécnicas de baja toxicidad, según las reivindicaciones 1) y 3), caracterizado por el hecho de que el oxidante mineral adicionado es sometido a desecación durante un periodo no inferior a 10 horas y en una temperatura ambiente del orden de los 60°C. como mínimo.

375 8).- Procedimiento perfeccionado para la obtención de composiciones pirotécnicas de baja toxicidad, según las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado porque los productos integradores antedichos, son molidos en seco conjuntamente durante un periodo de tiempo superior a 40 minutos y en condiciones tales
380 que la proporción de los compuestos de alcalino o alcalinotérreos nitrogenados con respecto al oxidante alcalino es siempre superior a 1 y la relación de pesos respecto a los nitrogenados específicos sobre los alcalino o alcalinotérreos queda establecida en una proporción inferior al 48%.

385 9).- Procedimiento perfeccionado para la obtención de composiciones pirotécnicas de baja toxicidad, según la reivindicación 8), caracterizado por el hecho de introducirse los compuestos indicados en un mezclador, adicionándose una proporción de 1% a 4% de una substancia aglutinante, tal que estearato de
390 aluminio, bromuro de potasio o teflón con la finalidad de conseguir una composición pulverulenta.

395 10).- Procedimiento perfeccionado para la obtención de composiciones pirotécnicas de baja toxicidad, según reivindicaciones 1) a 9), caracterizado porque el compuesto pulverulento obtenido es sometido finalmente a una operación de pastillaje a una temperatura ambiente entre 21°C. a 29°C. con un grado de humedad ambiental comprendido entre 30% a 40%, realizándose dicha operación de pastillaje con altas presiones del orden de

ME

419629



2 a 10 toneladas por centímetro cuadrado.

11).- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES PIROTECNICAS DE BAJA TOXICIDAD".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria que consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 15 de Octubre de 1973.

P. A.

Modesto Pita
R. P.

A large, stylized handwritten signature in black ink, which appears to be 'Modesto Pita'. The signature is written over a large 'X' that is drawn across the entire page.

ME