

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 404 651
A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **90401697.9**

(51) Int. Cl.⁵: **C06D 5/06, C06B 35/00**

(22) Date de dépôt: **18.06.90**

(30) Priorité: **21.06.89 FR 8908224**

(43) Date de publication de la demande:
27.12.90 Bulletin 90/52

(84) Etats contractants désignés:
DE

(71) Demandeur: **S.N.C. LIVBAG**
Centre de Recherches du Bouchet, B.P. 22
F-91710 Vert Le Petit(FR)

(72) Inventeur: **Perotto, Christian**
15 rue du Hameau
F-91610 Ballancourt(FR)

(74) Mandataire: **Pech, Bernard et al**
SNPE - Service Propriété Industrielle 12,
Quai Henri IV
F-75181 Paris Cédex 04(FR)

(54) **Composition solide génératrice de gaz et son utilisation dans les générateurs de gaz pour coussins gonflables destinés à protéger les passagers d'un véhicule automobile.**

(57) La présente invention concerne de nouvelles compositions pyrotechniques génératrices de gaz froids non toxiques.

Les compositions selon l'invention contiennent entre 55% et 71% en poids d'azoture alcalin ou alcalino-terreux, entre 25% et 40% en poids de sulfure de molybdène et entre 3% et 6% en poids d'un liant constitué par le produit de réaction d'un polyazoture de glycidyle à terminaisons hydroxyles avec au moins un polyisocyanate. Une composition préférée comprend 35% en poids de sulfure de molybdène, 60% en poids d'azoture de sodium et 5% en poids d'un liant obtenu par réaction d'un polyazoture de glycidyle à terminaisons hydroxyles OH de masse 2 000 sur le biruet trimère de l'hexaméthylène diisocyanate.

Les compositions selon l'invention sont beaucoup moins sensibles aux agressions extérieures, et notamment à l'humidité, que les compositions traditionnelles à base d'azoture et de sulfure de molybdène. Elles conviennent particulièrement bien aux générateurs de gaz froids non toxiques destinés à gonfler les coussins de sécurité des véhicules automobiles.

EP 0 404 651 A1

Composition solide génératrice de gaz et son utilisation dans les générateurs de gaz pour coussins gonflables destinés à protéger les passagers d'un véhicule automobile

La présente invention se rapporte au domaine de la protection en cas de choc des passagers d'un véhicule automobile par un coussin gonflable au moyen d'un générateur pyrotechnique de gaz froids non toxiques. Plus précisément l'invention concerne une nouvelle composition solide génératrice de gaz à base de sulfure de molybdène et d'azoture alcalin ou alcalino-terreux et son utilisation dans un tel générateur de gaz.

Il est connu d'assurer la protection contre les chocs des passagers d'un véhicule automobile grâce à des coussins qui se gonflent au moment du choc sous l'effet de gaz provenant d'un générateur pyrotechnique de gaz initié par un détecteur de choc. La génération des gaz se fait par combustion dans le dit générateur d'une composition solide génératrice de gaz qui sont refroidis et filtrés avant de pénétrer dans le dit coussin.

Pour assurer un fonctionnement satisfaisant du générateur de gaz, la composition solide qui se présente en général sous forme de pastilles ou de petits blocs, doit satisfaire à plusieurs impératifs :

- a) elle doit avoir une vitesse de combustion très élevée de manière à assurer le gonflement du coussin dans des durées de quelques dizaines de millisecondes, sans pour cela être explosive,
- b) elle doit générer des gaz dits "froids" de manière à ce que, après passage rapide dans le dispositif de refroidissement du générateur, ces gaz refroidis entrent dans le coussin à une température supportable par l'organisme du passager. On admet en général que ces gaz "froids" doivent avoir une température de combustion qui ne doit pas être supérieure à 500° C-600° C,
- c) elle doit générer des gaz non toxiques pour les passagers.
- d) enfin pour éviter tout risque inutile d'incendie, elle doit générer des gaz inertes.

Pour ces deux dernières raisons les compositions génératrices d'azote sont particulièrement recherchées. Parmi les compositions génératrices d'azote, les compositions solides à base d'azoture alcalin ou alcalino-terreux et de sulfure de molybdène, éventuellement en présence de soufre, se sont avérées satisfaire particulièrement bien aux deux premières exigences à savoir la vitesse de combustion élevée et une température de combustion modérée. De telles compositions sont par exemple décrites dans les brevets US 3 741 585, 4 203 787 et 4 547 235. Ces compositions donnent parfaitement satisfaction au niveau de la génération de gaz froids non toxiques pour la sécurité automobile mais présentent certains inconvénients de mise en oeuvre et de stockage liés à la présence d'azotures métalliques qui sont des corps explosifs et sensibles à l'humidité, dont les produits d'hydrolyse sont eux-mêmes des explosifs dangereux.

Ces inconvénients de mise en oeuvre qui sont exposés par exemple dans le brevet US 4 370 181, ont incité l'homme de métier à rechercher des compositions à base de sulfure de molybdène mais sans azoture. Le brevet US 4 370 181 sus-mentionné propose ainsi des compositions génératrices de gaz froids non toxiques à base de sulfure de molybdène et d'un composé non hydrogéné du tétrazole. De telles compositions présentent cependant l'inconvénient de faire appel à un produit peu disponible sur le marché, les composés non hydrogénés du tétrazole comme le bitétrazole ne sont en effet pas des produits de grande diffusion industrielle, et par ailleurs ces compositions ne sont pas faciles à pastiller.

Il est connu par ailleurs que le groupe fonctionnel azoture peut être introduit dans une composition par certains polymères porteurs de ce groupe comme par exemple le polyazoture de glycidyle.

Le brevet US 4 601 344 décrit par exemple des compositions génératrices de gaz pour extincteurs qui sont constituées d'une part par des composés du tétrazole et d'autre part par un liant à base de polyazoture de glycidyle. De telles compositions présentent cependant l'inconvénient de générer des gaz toxiques à des teneurs incompatibles avec les exigences de la sécurité automobile.

Dans le domaine de la protection des passagers d'un véhicule automobile par coussin gonflable, l'homme de métier est donc toujours à la recherche d'une composition génératrice de gaz qui présente tous les avantages des compositions à base de sulfure de molybdène et d'azotures alcalins ou alcalino-terreux sans présenter leurs inconvénients de mise en oeuvre et de stockage.

Le but de la présente invention est précisément de proposer une telle composition. L'objet de l'invention concerne une composition solide génératrice de gaz froids non toxiques comprenant du sulfure de molybdène, un azoture alcalin ou alcalino-terreux, caractérisée en ce qu'elle contient entre 3% et 6% en poids par rapport au poids total de la dite composition d'un liant constitué par le produit de réaction d'un polyazoture de glycidyle à terminaisons hydroxyles avec au moins un polyisocyanate choisi dans le groupe constitué par les diisocyanates et les triisocyanates.

Selon une première réalisation préférée de l'invention le dit azoture est l'azoture de sodium.

Selon une seconde réalisation préférée de l'invention une partie du sulfure de molybdène est remplacée par du soufre.

L'invention concerne également l'utilisation d'une telle composition dans un générateur de gaz pour coussin gonflable de sécurité destiné aux véhicules automobiles.

Il a été en effet constaté, de manière surprenante, par la demande resse que lorsque l'on remplace dans une composition traditionnelle à base de sulfure de molybdène et d'azoture alcalin ou alcalino-terreux, une faible proportion -entre 3% et 6% en poids par rapport au poids total de la composition- des azotures métalliques par un liant polyuréthane à base de polyazoture de glycidyle, on obtient une composition génératrice de gaz froids, non toxiques, à grande vitesse de combustion qui ne présente plus les inconvénients de mise en oeuvre et de stockage des dites compositions traditionnelles.

Les compositions selon l'invention conviennent ainsi particulièrement bien pour les générateurs pyrotechniques de gaz destinés à gonfler les coussins de sécurité des véhicules automobiles.

On donne ci-après une description détaillée de l'invention.

L'invention concerne des compositions à base de sulfure de molybdène et d'azoture alcalin ou alcalino-terreux comme par exemple l'azoture de sodium, l'azoture de lithium, l'azoture de strontium, l'azoture de calcium.

Selon une première réalisation préférée de l'invention on utilisera de l'azoture de sodium.

De manière caractéristique les compositions selon l'invention contiennent entre 3% et 6% en poids par rapport au poids total de la dite composition d'un liant constitué par le produit de réaction d'un polyazoture de glycidyle à terminaisons hydroxyles OH avec au moins un polyisocyanate choisi dans le groupe constitué par les diisocyanates et les triisocyanates.

Les polyazotures de glycidyle à terminaisons hydroxyles OH utilisables dans le cadre de la présente invention sont des polyéthers de formule générale:

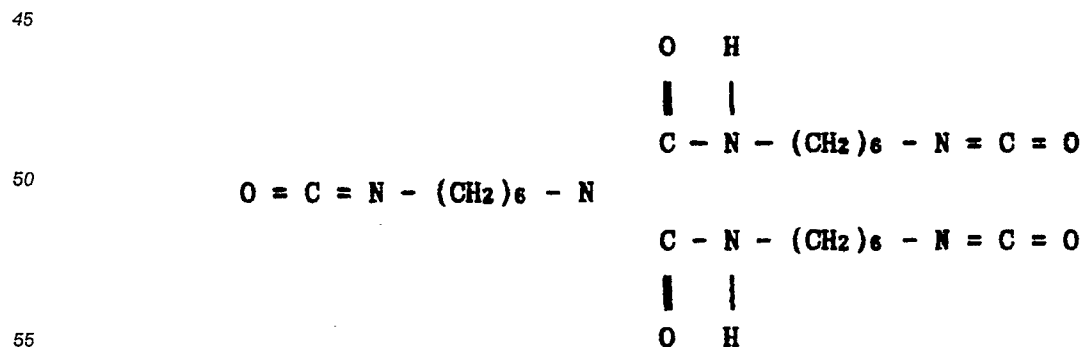


dans laquelle C, H, O, N représentent respectivement le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote et où n représente un nombre entier compris entre 5 et 100.

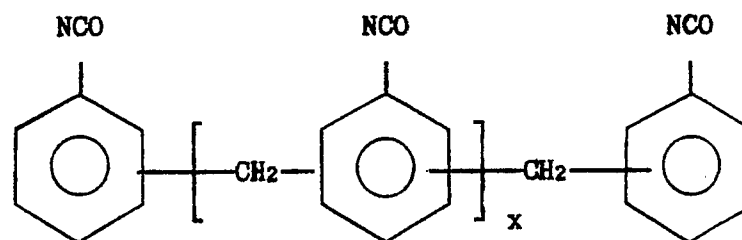
Ces polymères sont en général obtenus par réaction de l'azoture de sodium sur une polyépichlorhydrine comme décrit par exemple dans les brevets US 4 268 460, 4 379 894 ou 4 486 351. On utilisera en général des polyazotures de glycidyle dont la masse moléculaire est comprise entre 600 et 7000 et on préférera ceux dont la masse moléculaire est comprise entre 1500 et 2500.

Comme polyisocyanate on peut utiliser les diisocyanates et triisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques usuels comme par exemple le méthyl-1 cyclohexane-2,4 diisocyanate, le méthyl-1 cyclohexane-2,6 diisocyanate, le dicyclohexylméthane-4,4' diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le méthylène diisocyanate, l'hexane-1,6 diisocyanate, le triméthyl-2,2,4 hexane-1,6 diisocyanate, le toluène diisocyanate, le biuret trimère de l'hexaméthylène diisocyanate, le polyméthylène polyphényl isocyanate.

Cependant on préférera comme polyisocyanate le biuret trimère de l'hexaméthylène diisocyanate de formule :



et les polyméthylène polyphénylisocyanates de formule :



10 dans laquelle x représente un nombre entier ou nul et qui ont une fonctionnalité moyenne en groupe NCO de 2,7.

Dans la formulation du liant selon l'invention le rapport NCO : OH est voisin de 1 : 1.

15 Comme il a été dit plus haut, une caractéristique de l'invention réside dans le fait que la teneur pondérale de la composition en liant se situe dans une fourchette très précise, comprise entre 3% et 6% par rapport au poids total de la composition, de manière à ce que la composition conserve les avantages des compositions traditionnelles à base de sulfure de molybdène et d'azoture de sodium au plan de la non toxicité des gaz tout en étant d'une mise en oeuvre et d'un stockage plus aisés grâce au fait que les grains d'azoture sont, au moins partiellement, enrobés par un liant. Selon une réalisation préférée de l'invention la teneur pondérale de la composition en liant est comprise entre 4% et 5% par rapport au poids total de la composition.

Dans ces conditions la teneur pondérale de la composition en azoture est avantageusement comprise entre 55% et 71% par rapport au poids total de la composition et la teneur pondérale en sulfure de molybdène est avantageusement comprise entre 25% et 40% par rapport au poids total de la composition.

25 Selon une dernière variante préférée de l'invention une partie du sulfure de molybdène peut être remplacée par du soufre. Dans ce cas la teneur pondérale de la composition en soufre doit être inférieure à 8% par rapport au poids total de la composition, la teneur globale de la composition en soufre et en sulfure de molybdène étant comprise entre 25% et 40% par rapport au poids total de la composition.

La formulation des compositions selon l'invention est avantageusement effectuée de la manière suivante.

30 Dans un mélangeur à poudres on mélange les constituants solides, à savoir l'azoture, le sulfure de molybdène et éventuellement le soufre. Dans un mélangeur à liquide on prépare une solution de polyazoture de glycidyle et d'isocyanate dans un solvant anhydre volatil non réactif comme par exemple le chlorure de méthylène. Avantageusement on réalise une solution 50:50 en volumes entre le solvant d'une part et les constituants du liant d'autre part. On introduit alors dans un malaxeur le mélange des 35 constituants solides et la dite solution, on rajoute éventuellement des catalyseurs destinés à favoriser la réaction de l'isocyanate sur le polyazoture de glycidyle comme le dilaurate de dibutyl étain ou l'acétyl acétonate de fer et on malaxe sous vide pour chasser le solvant. On obtient alors une poudre qui peut être mise en forme par pastillage ou compression. Les pastilles ou blocs ainsi obtenus sont alors mis en cuisson dans une étuve chauffée à une température comprise entre 60 °C et 100 °C pour achever la réticulation du 40 liant.

Les pastilles ou blocs ainsi obtenus brûlent à une température modérée avec de grandes vitesses de combustion en dégageant un important volume de gaz non toxiques au sens des normes imposées par les constructeurs de véhicules automobiles, ces gaz étant essentiellement constitués par de l'azote. Par ailleurs 45 il a été constaté que les pastilles ou blocs de compositions selon l'invention sont beaucoup moins sensibles aux agressions extérieures, notamment à l'humidité, que les pastilles ou blocs de compositions traditionnelles à base d'azoture alcalin ou alcalino-terreux et de sulfure de molybdène.

Les compositions selon l'invention peuvent ainsi avantageusement être utilisées pour constituer le chargement pyrotechnique des générateurs de gaz froids non toxiques destinés à gonfler les coussins de 50 sécurité des véhicules automobiles.

Exemple

On a fabriqué des pastilles répondant à la composition suivante :

- 55 . sulfure de molybdène : 36 % en poids
- . azoture de sodium : 60 % en poids
- . liant : 5 % en poids

Le liant a été obtenu par réaction d'un polyazoture de glycidyle à terminaisons hydroxyles OH de

masse molaire moyenne 2000 sur le biuret trimère de l'hexaméthylène diisocyanate. On a utilisé du dilaurate de dibutyl étain comme catalyseur.

Les pastilles obtenues brûlent avec une vitesse de 7 mm/s sous 7 MPa en bombe manométrique. La température de combustion est de 867° K soit 594° C.

- 5 L'analyse des gaz de combustion non filtrés donne un pourcentage d'azote supérieur à 99%, un taux de monoxyde de carbone CO inférieur à 120 ppm et un taux d'oxydes d'azote (NO + NO₂) inférieur à 0,5 ppm.

10 Revendications

1. Composition solide génératrice de gaz non toxiques comprenant du sulfure de molybdène, un azoture alcalin ou alcalino-terreux, caractérisée en ce qu'elle contient entre 3% et 6% en poids par rapport au poids total de la dite composition d'un liant constitué par le produit de réaction d'un polyazoture de glycidyle à terminaisons hydroxyles avec un moins un polyisocyanate choisi dans le groupe constitué par les diisocyanates et les triisocyanates.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le dit azoture est choisi dans le groupe constitué par l'azoture de sodium, l'azoture de lithium, l'azoture de strontium, l'azoture de calcium.

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que le dit azoture est l'azoture de sodium.

- 20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que la teneur pondérale en azoture est comprise entre 55% et 71% par rapport au poids total de la dite composition.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que le dit polyazoture de glycidyle à terminaisons hydroxyles a une masse moléculaire moyenne comprise entre 1000 et 7000.

- 25 6. Composition selon la revendication 6 caractérisée en ce que le dit polyazoture de glycidyle à terminaisons hydroxyles a une masse moléculaire moyenne comprise entre 1500 et 2500.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que le dit polyisocyanate est choisi dans le groupe constitué par le biuret trimère de l'hexaméthylène diisocyanate et le polyméthylène polyphényl isocyanate.

- 30 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que la teneur pondérale en liant est comprise entre 4% et 5% par rapport au poids total de la dite composition.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que la teneur pondérale en sulfure de molybdène est comprise entre 25% et 40% par rapport au poids total de la dite composition.

- 35 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisée en ce qu'une partie du sulfure de molybdène est remplacée par du soufre.

11. Composition selon la revendication 10 caractérisée en ce que la teneur pondérale en soufre est inférieure à 8% par rapport au poids total de la dite composition.

- 40 12. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans un générateur de gaz pour coussin gonflable de sécurité destiné aux véhicules automobiles.

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 40 1697

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	US-A-3779823 (R.M. PRICE ET.AL.) * revendications *	1-12	C06D5/06 C06B35/00
D,A	US-A-4601344 (R. REED, JR. ET.AL.) * colonne 2, lignes 1 - 10; revendications *	1, 5-8, 12	
D,A	US-A-4268450 (M.B. FRANKEL ET.AL.) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C06B C06D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 03 OCTOBRE 1990	Examineur SCHUT R.J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			