

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 536 525 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92114600.7**

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

(22) Anmeldetag: **27.08.92**

(30) Priorität: **11.10.91 DE 4133655**
05.06.92 DE 4218531

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.04.93 Patentblatt 93/15

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **BAYERN-CHEMIE AIRBAG GmbH**
Wernher-von-Braun-Strasse 1
W-8261 Aschau/Inn(DE)

(72) Erfinder: **Zeuner, Siegfried, Dr.**
Sachsenkamstrasse 33
W-8000 München 70(DE)
Erfinder: **Sans, Joachim, Dr.**
Zugspritzstrasse 36
W-8011 Putzbrunn(DE)
Erfinder: **Dölling, Uwe**
Haidstrasse 1c
W-8150 Holzkirchen(DE)
Erfinder: **Rödig, Karl-Heinz**
Daimlerstrasse 12
W-8261 Aschau/Inn(DE)

(54) **Gaserzeugendes Gemisch.**

(57) Ein gaserzeugendes Gemisch für einen Airbag, das eine Abbrandgeschwindigkeit von mehr als 40 mm/s und eine gute Anzündwilligkeit besitzt, jedoch zu einer relativ niedrigen Verbrennungstemperatur führt, besteht aus einem Alkali- oder Erdalkaliazid als Hauptkomponente, einem Metalloxid als Oxidator und Schlackenbildner und 5 bis 23 Gew.-% eines Beschleunigers aus einem Metallnitrat und Siliciumdioxid, wobei das Verhältnis des Metallnitrats zu dem Siliciumdioxid 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt und der Siliciumdioxid-Gehalt mindestens 3 Gew.-% des Gemischs ausmacht.

EP 0 536 525 A1

Die Erfindung bezieht sich auf ein gaserzeugendes Gemisch, insbesondere zum Aufblasen von Luftsäcken (Airbag) für Insassenschutzvorrichtungen in Kraftfahrzeugen auf dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Aus der DE-PS 22 36 175 ist ein gaserzeugendes Gemisch für Airbags aus Natriumazid als gasliefernde Hauptkomponente, Kaliumnitrat als Oxidator und Siliciumdioxid bekannt. Das Siliciumdioxid hat dabei die Aufgabe, bei der Reaktion des Azids mit dem Nitrat gebildetes Natrium und Kalium als Schlacke zu binden, also zu verhindern, daß diese Metalle oder deren Oxide als Feinststaubpartikel in das Treibgas gelangen. Mit dem bekannten Gemisch ist zwar eine Abbrandgeschwindigkeit von mehr als 40 mm/s erreichbar, so daß ein Airbag innerhalb weniger 100/s aufgeblasen wird. Auch weist es eine zufriedenstellende Anzündwilligkeit auf. Jedoch tritt bei dem bekannten Gemisch eine sehr hohe Verbrennungstemperatur auf, wodurch der Gasgenerator thermisch stark belastet wird. Darüberhinaus wird die Schlacke sehr dünnflüssig, so daß sie nur schwer durch ein Filter zurückgehalten werden kann. Zudem werden noch zuviel Feinststaubpartikel freigesetzt. Ferner sind gaserzeugende Massen bekannt, die aus einem Alkalimetallazid und einem Metalloxid, meist Eisenoxid, bestehen (vgl. US-PS 3,895,098). Das Metalloxid dient dabei sowohl als Oxidator wie als Schlackenbildner. Mit diesen bekannten Massen kann zwar die Verbrennungstemperatur gesenkt werden, jedoch weisen sie eine geringe Abbrandgeschwindigkeit und schlechte Anzündwilligkeit auf.

Nach der US-PS 4,376,002 wird deshalb vorgeschlagen, das Eisenoxid zusammen mit Siliciumoxid als Schlackenbildner einzusetzen. Auch damit kann jedoch nur eine Abbrandgeschwindigkeit von max. 33 mm/s erreicht werden. Zudem ist die Anzündwilligkeit schlecht.

Um die Abbrandgeschwindigkeit zu erhöhen, wird nach der US-PS 4,931,111 eine gaserzeugende Masse aus Natriumazid, Eisenoxid und Graphit vorgeschlagen, die als Beschleuniger ein Gemisch aus Kaliumnitrat und Ton (Bentonit) enthält. Damit ist jedoch nur eine Abbrandgeschwindigkeit von max. ca. 30 mm/s erreichbar. Wie das nachstehende Vergleichsbeispiel im Zusammenhang mit Fig. 2 zeigt, ist ferner die Anzündwilligkeit des Gemischs nach der US-PS 4,931,111 ausgesprochen miserabel.

Nach dem Beispiel 5 der US-PS 4,931,111 führt ein Gemisch aus 62,0% Natriumazid, 0,5% Graphit, 4,36% Kaliumnitrat, 13,14% Eisenoxid und 20% Bentonit zu einer Abbrandgeschwindigkeit von 29 mm/s. Wenn nach dem Beispiel 9 der US-PS 4,931,111 bei dieser Masse der Bentonit durch Siliciumdioxid ersetzt wird, nimmt die Abbrandgeschwindigkeit drastisch auf 8,1 mm/s ab.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein gaserzeugendes Gemisch bereitzustellen, das bei relativ niedriger Verbrennungstemperatur, zu einem minimalen Ausstoß an Feinststaubpartikeln führt und eine ausreichende Abbrandgeschwindigkeit sowie eine gute Anzündwilligkeit besitzt.

Dies wird erfindungsgemäß mit dem im Anspruch 1 gekennzeichneten gaserzeugenden Gemisch erreicht.

Überraschenderweise hat sich nämlich herausgestellt, daß im völligen Gegensatz zu dem Beispiel 9 nach der US-PS 4,931,111 die Abbrandgeschwindigkeit mehr als 40 mm/s beträgt und eine einwandfreie Anzündwilligkeit erhalten wird, wenn kein Graphit zugegeben wird und der Anteil des Siliciumdioxids des Gemischs höchstens 18 Gew.-% beträgt, d. h. der Anteil des Beschleunigers aus Metallnitrat und Siliciumdioxid höchstens 23 Gew.-% des Gemischs beträgt, wobei das Siliciumdioxid höchstens das Vierfache des Metallnitrats beträgt. D. h., der Anteil des Siliciumdioxids in dem erfindungsgemäßen Gemisch ist insgesamt deutlich geringer als nach dem Beispiel 9 der US-PS 4,931,111. Damit eine hinreichende Abbrandgeschwindigkeit und Anzündwilligkeit vorliegt, muß der Siliciumdioxid-Anteil des Gemischs aber mindestens 3 Gew.-% betragen. Bevorzugt werden mehr als 4 Gew.-% verwendet.

Die mit dem erfindungsgemäßen Gemisch erzielbare Abbrandgeschwindigkeit von mehr als 40 mm/s liegt damit um 25% über der nach der US-PS 4,931,111 bei Verwendung von Bentonit max. erreichbaren Abbrandgeschwindigkeit und sogar um das nahezu Fünffache über der Abbrandgeschwindigkeit des Gemischs nach dem Beispiel 9 der US-PS 4,931,111, das 20% Siliciumdioxid, 4,36% Kaliumnitrat und 0,50% Graphit enthält.

Vor allem aber weist, wie das nachstehende Beispiel im Zusammenhang mit dem Diagramm der Fig. 1 verdeutlicht, das erfindungsgemäße Gemisch eine ausgezeichnete Anzündwilligkeit auf.

Das erfindungsgemäße Gemisch enthält ferner vorzugsweise eine oder mehrere Substanzen zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und/oder der chemischen Stabilität. Dabei kann es sich um eine Substanz handeln, die sowohl die Verarbeitbarkeit wie die chemische Stabilität verbessert, es können jedoch auch zwei oder mehrere Substanzen zusammen eingesetzt werden, wobei die eine Substanz z. B. die Verarbeitbarkeit verbessert, während die andere oder die anderen Substanzen die chemische Stabilität verbessern. Der Gehalt aller dieser Substanzen zusammen beträgt vorzugsweise jedoch höchstens 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%.

Zu diesen Substanzen zählen Riesel- und Preßhilfsmittel, welche neutrale bis basische Eigen-

schaften und/oder hydrophobe Eigenschaften besitzen, da hierdurch die chemische Stabilität der erzeugten Preßkörper gegenüber den üblichen Luftbestandteilen (CO_2 , H_2O) erhöht wird. Insbesondere gehören zu diesen Substanzen: Graphit, Tricalciumphosphat, Alkylennaphthalinsulfonsäuresalze, Talkum, Metallstearate, Silikate, Metallseifen, Wachse und Silikone. Viele dieser Substanzen wirken gleichzeitig als Antistatika und reduzieren dadurch die Gefahr einer elektrostatisch bedingten Selbstentzündung des Gemischs.

Der Gehalt des Alkali- und/oder Erdalkaliazids des erfindungsgemäßen Gemischs beträgt vorzugsweise 58 bis 65 Gew.-%. Als Alkali-azid wird vorzugsweise Natriumazid verwendet.

Der Gehalt des Metalloxids des erfindungsgemäßen Gemischs beträgt 15 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%. Durch das Metalloxid als Oxidator und Schlackebildner führt das erfindungsgemäße Gemisch zu einer relativ niedrigen Verbrennungstemperatur. Zugleich ist der Schmutzausstoß minimal. Dabei ist nicht nur der Anteil der Schlacketeilchen im Treibgas gering, also der Anteil relativ grober Teilchen, die durch Verdüsung geschmolzener Anteile entstehen, sondern vor allem auch der Anteil der Feinststaubpartikel aus Alkali- bzw. Erdalkalimetallen- und -oxiden, die besonders schädlich sind, weil sie zu einer Ätzung der Schleimhäute und der Atemwege führen.

Der Anteil des Beschleunigers an dem Gemisch beträgt vorzugsweise 5 bis 19 Gew.-%, und wenn das Gemisch wenigstens eine Substanz zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und/oder der chemischen Stabilität enthält, beträgt der Anteil des Beschleunigers vorzugsweise 8 bis 12 Gew.-%.

Das Verhältnis des Metallnitrats zu dem Siliciumdioxid des erfindungsgemäßen Gemischs beträgt vorzugsweise 1:1 bis 1:3, und, wenn wenigstens eine Substanz zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und/oder der chemischen Stabilität vorliegt, 1:1 bis 1:2.

Das erfindungsgemäße Gemisch wird durch Mischen der pulverförmigen Komponenten, also des Alkali- bzw. Erdalkaliazids, Metalloxids, Metallnitrats und Siliciumdioxids gebildet. Die Teilchengröße der Teilchen des Gesamtgemischs wird dabei vorzugsweise so eingestellt, daß 50 Gew.-% der Teilchen des Gesamtgemischs eine Größe von weniger als $10\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen. Falls der Anteil der Teilchen mit einer Teilchengröße von $10\text{ }\mu\text{m}$ oder weniger 50 Gew.-% nicht erreicht, wird das Gemisch gemahlen, bis dieser Wert eingestellt ist. Anschließend wird das Gemisch verpreßt, beispielsweise zu Tabletten.

Als Siliciumdioxid wird vorzugsweise pyrogene Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von

mindestens $50\text{ m}^2/\text{g}$ (nach BET), vorzugsweise mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als $200\text{ m}^2/\text{g}$, verwendet. Das Siliciumdioxid dient zugleich als Riesel- und Preßhilfe bei der Herstellung der Tabletten.

Als Metalloxide werden vorzugsweise Oxide der Metalle der vierten Periode der Übergangselemente, d. h. mit den Ordnungszahlen 21 (Scandium) bis 30 (Zink) verwendet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Eisenoxid (Fe_2O_3). Das Eisenoxid wird bevorzugt mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als $3\text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt, insbesondere weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$. Das Eisenoxid weist eine spezifische Oberfläche (nach BET) von mehr als $5\text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt von mehr als $8\text{ m}^2/\text{g}$ auf. Das Metallnitrat kann ein Alkali- und/oder Erdalkalinitrat, beispielsweise Strontium- oder Bariumnitrat.

Die nachstehenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Es werden folgende pulverförmige Stoffe miteinander vermischt:

60,3 Gew.-% (14 Mol) NaN_3

11,9 Gew.-% (3 Mol) SiO_2

21,1 Gew.-% (2 Mol) Fe_2O_3

6,7 Gew.-% (1 Mol) KNO_3

Als SiO_2 wird pyrogene Kieselsäure (Aerosil 380 von Degussa) mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von ca. $380\text{ m}^2/\text{g}$ verwendet. Das Fe_2O_3 weist eine mittlere Teilchengröße von ca. $0,4\text{ }\mu\text{m}$ und eine spezifische Oberfläche von $10,4\text{ m}^2/\text{g}$ auf und ist im Handel unter der Bezeichnung "Mapico Red 297" erhältlich.

Das Gemisch wird gemahlen bis 50 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße von weniger als $7\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen. Anschließend wird ein Teil des Gemischs zu Tabletten verpreßt.

Die Tabletten weisen die gleiche gute Anzündwilligkeit wie Tabletten nach der DE-PS 22 36 175 auf. Die Abbrandgeschwindigkeit beträgt 44 mm/s .

Die Anzündwilligkeit der Tabletten wird ferner durch den Brennkammerdruckverlauf (bei 20°C) dokumentiert, der in dem Diagramm der Fig. 1 dargestellt ist. Aus diesem Diagramm ist ersichtlich, daß das Gemisch nach der Anzündung sofort in einen stabilen Abbrand übergeht.

Beispiel 2

Es werden folgende pulverförmige Stoffe miteinander vermischt:

62,0 Gew.-% NaN_3

27,5 Gew.-% Fe_2O_3

4,0 Gew.-% KNO_3

6,0 Gew.-% SiO_2

0,5 Gew.-% Graphit

Es wurde das gleiche SiO_2 und das gleiche Fe_2O_3 verwendet wie im Beispiel 1. Entsprechend dem Beispiel 1 wurde das Gemisch gemahlen, bis 50 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße von weniger als $7\text{ }\mu\text{m}$ aufwiesen. Das Gemisch wurde dann zu Tabletten verpreßt. Die so hergestellten Tabletten weisen die gleiche gute Anzündwilligkeit auf wie die Tabletten nach dem Beispiel 1. Die Abbrandgeschwindigkeit ist ausreichend hoch.

Vergleichsversuch

Es werden Tabletten mit folgender Zusammensetzung entsprechend der US-PS 4,931,111 getestet:

62,0 Gew.-% NaN_3

27,2 Gew.-% Fe_2O_3

2,0 Gew.-% KNO_3

8,0 Gew.-% Bentonit

0,5 Gew.-% Graphit

Die Anzündwilligkeit dieser Tabletten erwies sich als außerordentlich schlecht. Es traten sogar mehrere Zündversager auf.

Die schlechte Anzündwilligkeit der nach diesem Vergleichsbeispiel hergestellten Tabletten wird ferner durch den Brennkammerdruckverlauf (bei 20°C) dokumentiert, der in dem Diagramm der Fig. 2 dargestellt ist. Wie aus diesem Diagramm ersichtlich, bricht nach der Anzündung der Abbrand fast auf 0 zusammen, d. h. es kommt fast zu einem Zündversager, und im weiteren Verlauf ist nur ein sehr langsamer Druckanstieg zu verzeichnen.

Patentansprüche

1. Gaserzeugendes Gemisch, insbesondere zum Aufblasen von Luftsäcken für Insassenschutzvorrichtungen in Kraftfahrzeugen, bestehend aus 55 bis 70 Gew.-% eines Alkali- oder Erdalkaliazids, 10 bis 35 Gew.-% eines Metalloxids und einem Beschleuniger zur Erhöhung der Abbrandgeschwindigkeit aus einem Metallnitrat und Siliciumdioxid, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Beschleunigers an dem Gemisch 5 bis 23 Gew.-%, das Verhältnis des Metallnitrats zu dem Siliciumdioxid 4 : 1 bis 1 : 4 und der Siliciumdioxid-Gehalt des Gemischs mindestens 3 Gew.-% beträgt.
2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Substanzen zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und/oder der chemischen Stabilität enthält, wobei der Anteil dieser Substanz bzw. Substanzen höchstens 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch, beträgt.

3. Gemisch nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz bzw. Substanzen zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und/oder chemischen Stabilität ausgewählt wird bzw. werden aus der Gruppe: Graphit, Tricalciumphosphat, Alkylennaphthalinsulfonsäuresalze, Talkum, Metallseifen, Silikate, Wachse und Silikone.
4. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 50 Gew.-% der Teilchen des Gemischs eine Größe von weniger als $10\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen.
5. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid Eisenoxid ist.
6. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisenoxid eine spezifische Oberfläche von mehr als $5\text{ m}^2/\text{g}$ besitzt.
7. Gemisch nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß Eisenoxid eine Teilchengröße von weniger als $3\text{ }\mu\text{m}$ besitzt.
8. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliciumdioxid eine pyrogene Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens $50\text{ m}^2/\text{g}$ ist.
9. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallnitrat Kaliumnitrat oder Natriumnitrat ist.

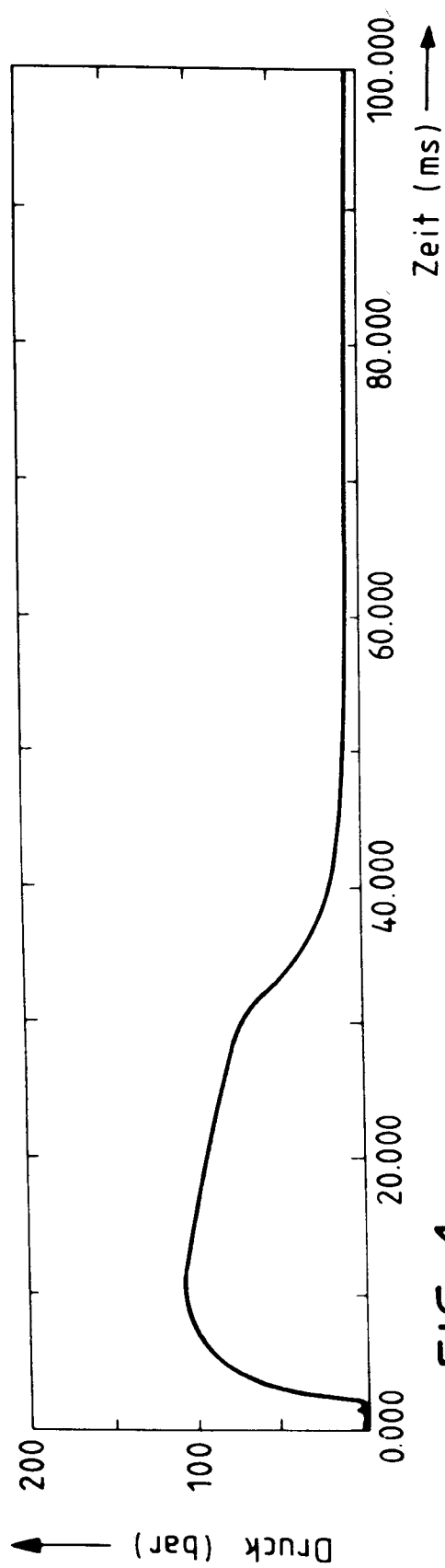
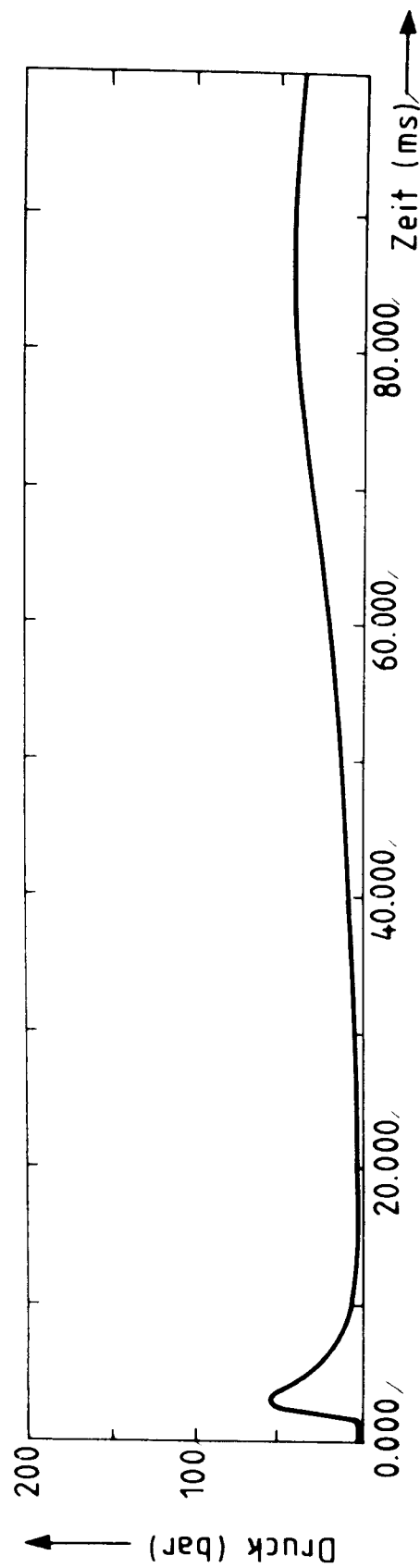


FIG. 2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 4600

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 329 293 (MORTON THIOKOL, INC.) * Ansprüche * ---	1,4-9 -	C06D5/06 C06B35/00
Y	US-A-4 243 443 (L.A.M. UTRACKI) * Spalte 7, Zeile 15 - Zeile 19; Ansprüche; Beispiele 27-33; Tabelle 1 * ---	1,4-9	
Y	US-A-4 547 235 (F.E. SCHNEITER ET AL.) * Spalte 3, Zeile 8 - Zeile 22 * * Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 20 * ---	1,4-9	
A	US-A-4 604 151 (G.D. KNOWLTON ET AL.) * Ansprüche * ---	1	
D,A	US-A-4 931 111 (D.R. POOLE ET AL.) * Ansprüche * ---	1	
A	FR-A-2 193 800 (BAYERN-CHEMIE GESELLSCHAFT FÜR FLÜGCHEMISCHE ANTRIEBE M.B.H.) * Seite 2, Zeile 39 - Seite 3, Zeile 27; Ansprüche * D & DE-A-2 236 175 -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C06D C06B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30 DEZEMBER 1992	Prüfer SCHUT R.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			