(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 666 248 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94119383.1**

(51) Int. Cl.[6]: **C06B 31/00**, C06D 5/06

(22) Anmeldetag: **08.12.94**

(30) Priorität: **18.01.94 DE 4401214**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.08.95 Patentblatt 95/32

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.**
Leonrodstrasse 54
D-80636 München (DE)

(72) Erfinder: **Bucerius, Klaus Martin, Dr.**
Am Kegelsgrund 22
D-76229 Karlsruhe (DE)
Erfinder: **Schmid, Helmut**
Hagsfelder Allee 1
D-76131 Karlsruhe (DE)

(74) Vertreter: **Dipl.-Ing. Heiner Lichti, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys. Jost Lempert, Dipl.-Ing. Hartmut Lasch**
Postfach 41 07 60
D-76207 Karlsruhe (DE)

(54) Gaserzeugende Mischung.

(57) Eine gaserzeugende Mischung für Rettungs- und Rückhaltesysteme (Airbag) sowie für Raketen- und Rohrwaffenantriebe, besteht aus den stickstoffreichen und kohlenstoffarmen Brennstoffen GZT, TAGN, NIGU oder NTO, dem kalt- und schnellverbrennenden Oxidator, $Cu(NO_3)_2{}^*3Cu(OH)_2$ und einem Katalysator zur Schadgasreduzierung, Reaktionsbeschleunigung und Kühlung aus einem pyrophoren Metall oder einer solchen Legierung auf einem Träger.

EP 0 666 248 A1

Die Erfindung betrifft eine gaserzeugende Mischung aus einem Brennstoff, einem Oxidator, einem Katalysator und einem Kühlmittel.

Gaserzeugende Mischungen der vorgenannten Art - auch Gasgeneratorsätze genannt - zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei Verbrennung eine hohe Gasausbeute (> 14 mol/kg) ermöglichen. Sie werden für Raketen- und Rohrwaffenantriebe sowie für aufblasbare Rückhalte- (Airbag) und Rettungssysteme verwendet. Besonders im zivilen Bereich werden thermisch-mechanische Unempfindlichkeit und Ungiftigkeit der Ausgangsmischungen, aber auch fehlende Toxizität bei den entstehenden Gasen gefordert. Viele im Einsatz befindlichen Systeme erfüllen diese Forderungen nicht oder nur sehr unzulänglich.

Die Reaktion dieser Brennstoffe mit den bisher eingesetzten Katalysatoren und Oxidatoren zeigen eine unbefriedigende Gaszusammensetzung und/oder ein ungenügendes Abbrandverhalten. Hinzu kommt, daß viele Reaktionsmischungen eine so hohe Verbrennungstemperatur besitzen, daß - bei Airbag-Anwendungen - die thermisch empfindlichen Sackmaterialien geschädigt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einer Mischung des eingangs genannten Aufbaus, die Verbrennungstemperatur abzusenken und die Abbrandgeschwindigkeit zu erhöhen.

Diese an sich konträren Anforderungen werden erfindungsgemäß dadurch erfüllt, daß der Oxidator $Cu(NO_3)_2$*$3Cu(OH)_2$ ist und der Katalysator aus einem Metall oder einer Metallegierung auf einem Träger besteht .

Durch den erfindungsgemäß vorgesehenen Oxidator ergibt sich eine halte und schnelle Verbrennung. Der Maximaldruck wird innerhalb Millisekunden erreicht, wobei die Gastemperatur unterhalb schädlicher Grenzen bleibt. Bisher notwendige Schlackenbildner, die bei bekannten Systemen zur Bindung von Schadstoffen, z.B. Alkalioxiden, benötigt werden, können bei der erfindungsgemäßen Mischung entfallen, so daß eine höhere Gasausbeute erzielbar ist.

Der weiterhin erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator dient vornehmlich der Schadgasreduzierung (CO und NO), wobei hier der Begriff "Katalysator" im erweiterten Sinn einen aktiven Reaktionsbestandteil bezeichnet, der selbst umgesetzt werden kann und reaktionslenkend und/oder reaktionsbeschleunigend wirkt. Der Träger dient dazu, die Hauptkomponente mit einer großen spezifischen Oberfläche und einer definierten Korngrößenverteilung vorzulegen. Eine weitere Eigenschaft des Trägers besteht darin, durch physikalische und/oder chemische Prozesse - in einer speziellen Phase der Reaktion - eine Kühlwirkung zu entfalten, die über eine reine kapazitive Kühlwirkung hinausgeht. Der Träger kann ferner als Promotor der Hauptkomponente wirken. Nicht nur der Metallkatalysator, sondern auch der Oxidator sind thermisch und mechanisch stabil und insbesondere auch nicht hygroskopisch.

Der Katalysator ist vorzugsweise ein pyrophores Metall oder eine solche Metallegierung auf einem Träger, der nach dem Abbrand als Feststoff verbleibt. Es kann sich hierbei um ein Silikat, vorzugsweise ein Schicht- oder Gerüstsilikat, handeln.

Als Metall hat sich insbesondere Ag hervorragend bewährt. Bei insbesondere zivilen Anwendungen werden ungiftige Ausgangsverbindungen und ungiftige Reaktionsprodukte gefordert. Diese Forderungen werden von N-reichen und C-armen Brennstoffen erfüllt. Hierzu zählen die bekannten Brennstoffe TAGN (Triaminoguanidinnitrat), NIGU (Nitroguanidin), NTO (3-Nitro-1,2,3-triazol-5-on) und das sich durch einen besonders hohen Stickstoffgehalt auszeichnende GZT (Diguanidinium-5,5'-azotetrazolat) (DE 4 108 225). Es werden deshalb im Rahmen der erfindungsgemäßen Mischung bei Verwendung für Rettungs- und Rückhaltsysteme vorzugsweise TAGN, NIGU, NTO, insbesondere aber GZT eingesetzt.

Eine bevorzugte Mischung besteht aus GZT und $Cu(NO_3)_2$*$3Cu(OH)_2$ mit ausgeglichener Sauerstoffbilanz und bis zu 30 Mass.-% des Katalysators.

Das Kühlmittel kann ganz oder teilweise aus Fe_2O_3 bestehen, dessen oxidative Eigenschaften in der Reaktionsmischung zusätzlich genutzt werden können (DE 41 33 655, EP 0 536 525).

Beispiel

Es wird eine Mischung bestehend aus GZT, pyrophorem Ag auf einem Schicht- oder Gerüstsilikatträger als Katalysator und $Cu(NO_3)_2$*$3Cu(OH)_2$ als Oxidator im Verhältnis 22,05 : 20,0 : 57,95 Mass.-% hergestellt. Diese Formulierung wird bezüglich ihres Anzünd- und Verbrennungsverhaltens experimentell in der ballistischen Bombe untersucht. Dabei wird ein Druckverlaufsdiagramm gemäß Anlage erhalten. Das Diagramm zeigt, daß die Mischung gute Anzünd- und Verbrennungseigenschaften besitzt. Bei einer Ladedichte von 0,1 g/cm^3 liegt der maximale Druck im Bereich von 250 bar (25MPa), der nach etwa 21 ms erreicht wird (t(pmax) = 21 ms). Die Druckanstiegszeit zwischen 30 bis 80 % des Maximaldrucks beträgt t_{30-80} = 4,35 ms.

Die Verbrennungstemperatur läßt sich sehr exakt durch thermodynamische Berechnung ermitteln. Sie liegt bei 2345 K. Bei gleichem Brennstoff GZT und ausgeglichener Sauerstoffbilanz liefern andere Oxidatoren höhere Verbrennungstemperaturen. Beispielsweise liegen sie bei KNO_3 bei 2501 K, bei $N H_4 NO_3$ bei 2850 K und bei $K Cl O_3$ bei

3248 K.

Patentansprüche

1. Gaserzeugende Mischung aus einem Brennstoff, einem Oxidator, einem Katalysator und einem Kühlmittel, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidator $Cu(NO_3)_2{}^*3Cu(OH)_2$ ist und der Katalysator aus einem Metall oder einer Metallegierung auf einem Träger besteht.

2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein pyrophores Metall oder eine pyrophore Metallegierung auf einem Träger ist.

3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger für den metallischen Katalysator ein Silikat, insbesondere ein Schicht- oder Gerüstsilikat, dient.

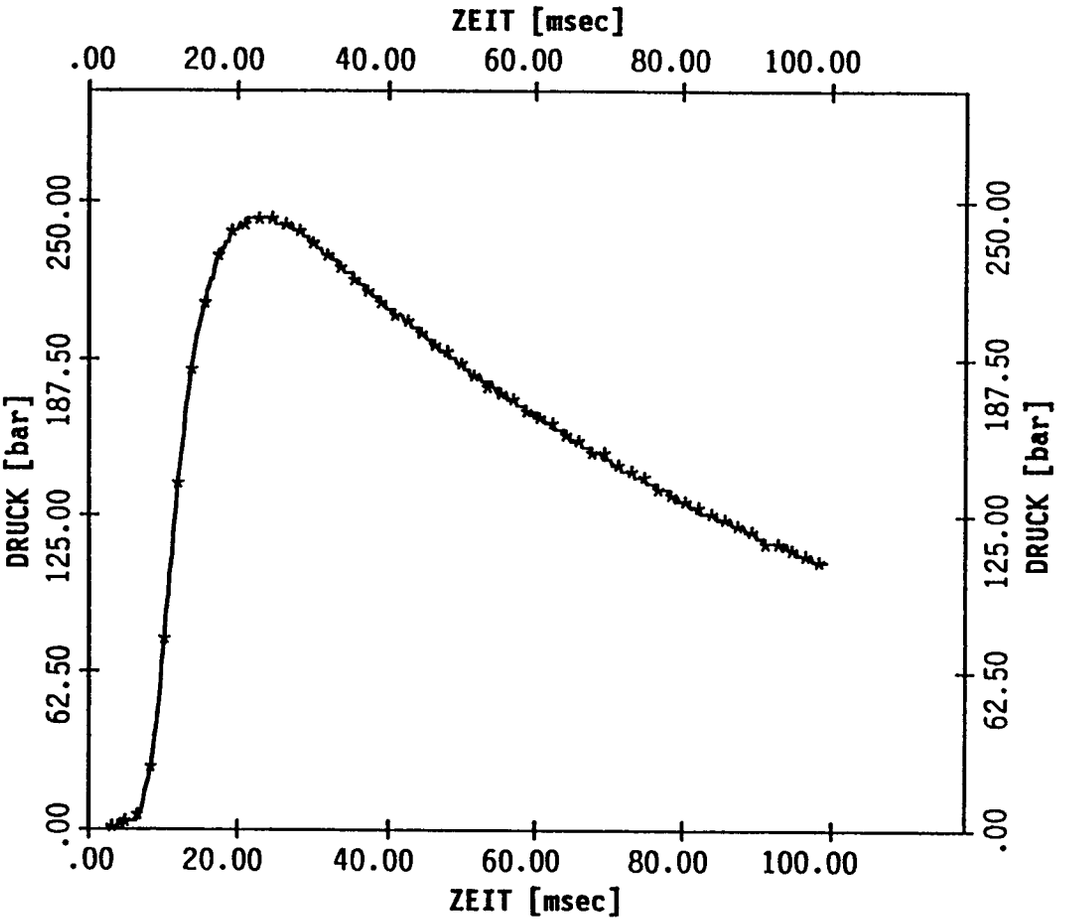
4. Mischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator pyrophores Ag auf einem Schicht- oder Gerüstsilikatträger dient.

5. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Brennstoff TAGN (Triaminoguanidinnitrat), NIGU (Nitroguanidin), NTO (3-Nitro-1,2,3-triazol-5-on) oder GZT (Diguanidinium-5,5'- azotetrazolat) dient.

6. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bestehend aus einem Gemisch von GZT und $Cu(NO_3)_2{}^*3Cu(OH)_2$ mit ausgeglichener Sauerstoffbilanz und bis zu 30 Mass.-% des Katalysators.

7. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine mittlere Korngröße < 10 µm aufweist.

8. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel ganz oder teilweise aus $Fe_2\ O_3$ besteht.


ZEIT [msec]
.00
20.00
40.00
60.00
80.00
100.00
DRUCK [bar]
.00
62.50
125.00
187.50
250.00

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 9383

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	US-A-2 604 391 (J. TAYLOR ET AL.) * Ansprüche * ---	1	C06B31/00 C06D5/06
A D	EP-A-0 503 341 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG EV) * Ansprüche * & DE-C-41 08 225 ---	1,5	
A	EP-A-0 430 463 (MORTON INTERNATIONAL, INC.) * Ansprüche * ---	1,5	
A	GB-A-658 643 (A. CANTLAY HUTCHISON ET AL.) * Seite 5, Zeile 53 - Zeile 109; Ansprüche * ---	1	
A	FR-A-2 240 199 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) * Seite 3, Zeile 12 - Zeile 18; Ansprüche 1,2,4 * -----	1	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
C06B C06D C01G

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	17. Mai 1995	Schut, R

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 : nichtschriftliche 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

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)