

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 716 060 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

12.06.1996 Patentblatt 1996/24

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

(21) Anmeldenummer: **95116147.0**

(22) Anmeldetag: **13.10.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL
PT SE**

(30) Priorität: **25.11.1994 DE 4442037**

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

(72) Erfinder:

- **Bucerius, Klaus Martin, Dr.
D-76229 Karlsruhe (DE)**

- **Engel, Walter, Dr.
D-76327 Wöschbach (DE)**
- **Schmid, Helmut
D-76131 Karlsruhe (DE)**
- **Eisenreich, Norbert, Dr.
D-76327 Pfinztal (DE)**

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

(54) **Gaserzeugende Mischung**

(57) Bei einer gaserzeugenden Mischung aus einem Brennstoff, einem Oxidator und gegebenenfalls einem Kühlmittel besteht der Brennstoff aus einer Mischung aus Kupfertetrammindinitrat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ und einem eine große Sauerstoff-Reaktionsfähigkeit aufweisenden, pulverförmigen Metall oder Halbmetall bzw. Legierungen derselben.

EP 0 716 060 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine gaserzeugende Mischung aus einem Brennstoff, einem Oxidator und gegebenenfalls 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 aufblasbare Rückhalte- (Airbag) und Rettungssysteme, Feuerlöscheinrichtungen sowie für unempfindliche Festtreibstoffe für Raketen- und Rohrwarantriebe eingesetzt. Besonders im zivilen Bereich werden thermisch-mechanische Unempfindlichkeit und Ungiftigkeit der Ausgangsmischungen, aber auch fehlende Toxizität bei den entstehenden Gasen gefordert. Viele im Einsatz befindliche Systeme erfüllen diese Forderungen nicht oder nur sehr unzulänglich.

Bei Airbag-Systemen wurden zunächst gaserzeugende Mischungen auf der Basis von Natriumazid eingesetzt und erprobt, das jedoch wegen seiner Toxizität und der entstehenden Feststoffpartikel problematisch ist. Ähnliche Probleme ergeben sich auch bei den sogenannten Hybrid-Gasgeneratoren, bei denen Nitramine oder Perchlorate eingesetzt werden.

Es hat deshalb nicht an Anstrengungen gefehlt, insbesondere ungiftige Ausgangsverbindungen bereitzustellen. Hierzu zählen vor allem stickstoffreiche und kohlenstoffarme Brennstoffe, wie TAGN, NIGU und NTO. Besonders gute Ergebnisse konnten mit Diguanidinium 5,5'-azotetrazolat (GZT) erzielt werden (DE 41 08 225). Sowohl die Ausgangsmischung, als auch die entstehenden Gase sind weitgehend ungiftig und bestehen zum überwiegenden Teil aus Stickstoff. Auch zeigt diese Substanz ein gutes Abbrandverhalten. Nachteilig ist allerdings auch hierbei die Tatsache, daß die CO- und NO_x-Problematik simultan gelöst werden muß.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine gaserzeugende Mischung vorzuschlagen, die selbst und deren Verbrennungsprodukte ungiftig sind und die bei hoher Abbrandgeschwindigkeit eine lange Lebensdauer und Funktionstüchtigkeit auch unter extremen Einsatzbedingungen aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Brennstoff aus einer Mischung aus Kupfertetrammindinitrat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ und einem eine große Sauerstoff-Reaktionsfähigkeit aufweisenden, pulverförmigen Metall oder Halbmetall bzw. Legierung derselben besteht.

Die erfindungsgemäß vorgeschlagene anorganische Brennstoff-Mischung bietet den Vorteil, daß bei der Verbrennung keine CO₂- bzw. CO-Schadgase entstehen. Durch die Verwendung des Metallpulvers läßt sich das Abbrandverhalten der Reaktionsmischung in weiten Bereichen einstellen. Bei der Verbrennung baut sich der Maximaldruck innerhalb weniger Millisekunden auf, wobei ferner die Verbrennungstemperatur relativ niedrig liegt, so daß insbesondere bei Airbag-Systemen auch

thermisch empfindliche Sackmaterialien nicht gefährdet werden.

Das Metallpulver ist vorzugsweise amorphes Bor in einer Korngröße $< 20 \mu\text{m}$.

In weiterhin bevorzugter Ausführung ist vorgesehen, daß der Oxidator ein basisches Kupfernitrat, nämlich $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ist.

Der vorgeschlagene Oxidator zeichnet sich dadurch aus, daß er nicht hygroskopisch ist und damit die Mischung auch unter feuchten Umgebungsbedingungen lange funktionstüchtig bleibt. Ferner trägt dieser Oxidator zu einer relativ niedrigen Verbrennungstemperatur bei. Dabei können gegebenenfalls zusätzlich noch Kühlmittel, wie Fe₂O₃-Pulver, zugesetzt werden, wobei zusätzlich dessen oxidative Eigenschaften in der Reaktionsmischung genutzt werden können (EP 0 536 525).

Eine in der Praxis bewährte Mischung zeichnet sich dadurch aus, daß sie aus Bor, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit ausgeglichener Sauerstoffbilanz und der Zusammensetzung 3,65/69,33/27,02 Mass-% besteht.

Beispiel:

Es wird eine Mischung bestehend aus amorphem Bor, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ im Verhältnis 3,65 : 69,33 : 27,02 Mass-% hergestellt. Diese Formulierung wird bezüglich ihres Anzünd- und Verbrenungsverhaltens experimentell in der ballistischen Bombe untersucht. Dabei wird das beigefügte Druckverlaufsdiagramm erhalten. Das Diagramm zeigt, daß die Mischung gute Anzünd- und Verbrennungseigenschaften besitzt. Bei einer Ladedichte von $0,1 \text{ g/cm}^3$ liegt der maximale Druck im Bereich von 55,2 MPa, der nach etwa 23,8 ms erreicht wird ($t_{(\text{pmax})} = 23,8 \text{ ms}$). Die Druckanstiegszeit zwischen 30 bis 80 % des Maximaldrucks t_{30-80} beträgt 1,76 ms. Durch Strahlungsmessungen wurde eine Verbrennungstemperatur von 2000 K ermittelt. Die in einer kalorimetrischen Bombe entwickelten Gase bestanden zu 99,05 Vol.-% aus N₂ und wiesen nur 10 ppm NH₃ auf.

Patentansprüche

1. Gaserzeugende Mischung aus einem Brennstoff, einem Oxidator und gegebenenfalls einem Kühlmittel, dadurch gekennzeichnet, daß der Brennstoff aus einer Mischung aus Kupfertetrammindinitrat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ und einem eine große Sauerstoff-Reaktionsfähigkeit aufweisende, pulverförmige Metall oder Halbmetall bzw. Legierungen derselben besteht.
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Halbmetallpulver amorphes Bor ist.
3. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallpulver Mg oder Al ist.

4. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallpulver eine Korngröße kleiner 20 μm aufweist.
5. Mischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidator $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ist. 5
6. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Bor, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit 10 ausgeglichener Sauerstoffbilanz und der Zusammensetzung 3,65/69,33/27,02 Mass-% besteht.
7. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel ganz 15 oder teilweise aus Fe_2O_3 besteht.

20

25

30

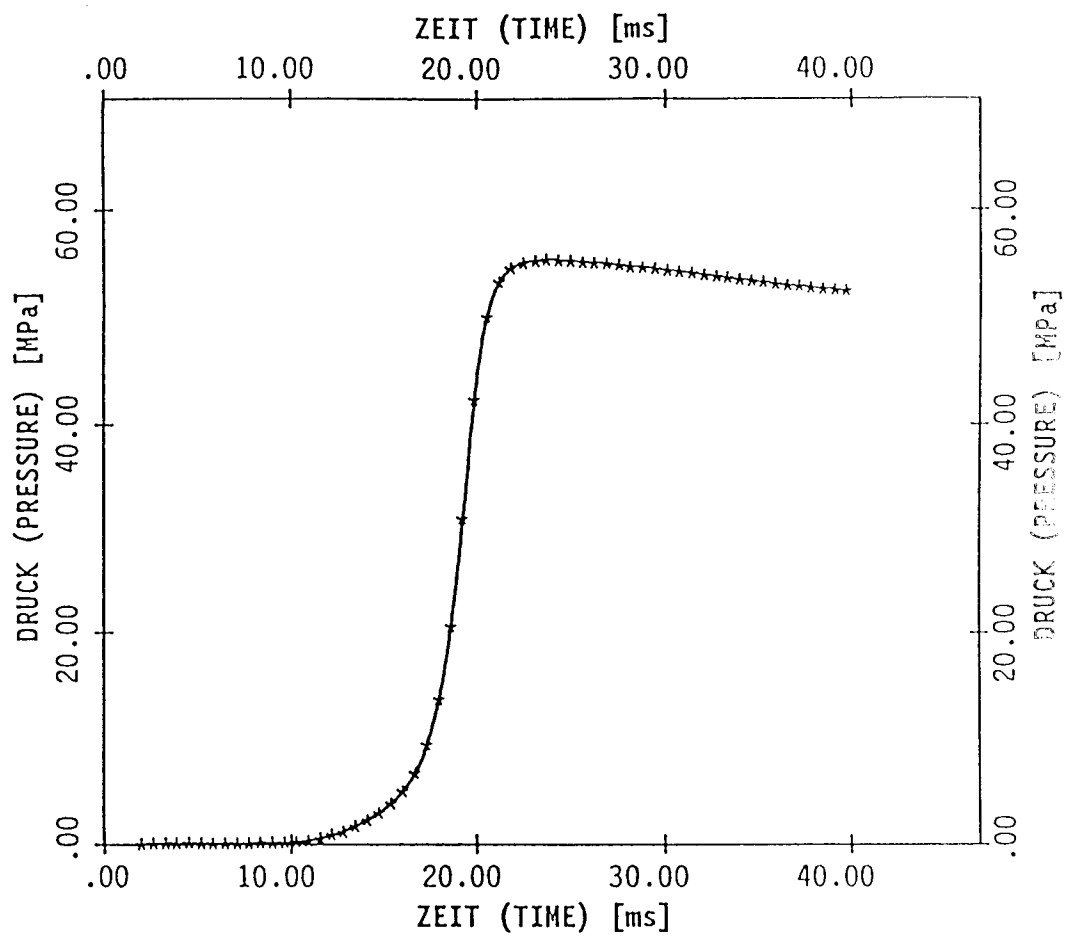
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 6147

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P,A	WO-A-95 19944 (THIOKOL CORPORATION) * Seite 8, Zeile 16 - Seite 9, Zeile 10 * * Seite 4, Zeile 33 - Seite 5, Zeile 31 * ---	1-7	C06D5/06 C06B31/00
P,A	WO-A-95 04672 (THIOKOL CORPORATION) * Seite 10, Zeile 1 - Zeile 4 * * Seite 10, Zeile 32 - Seite 11, Zeile 15; Ansprüche 1,6-12,15,16; Tabelle 3 * -----	1-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C06D C06B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4.März 1996	
		Prüfer 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 : 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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)