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

(11) EP 0 816 307 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
07.01.1998 Bulletin 1998/02

(51) Int Cl.[6]: **C06D 5/06**, C06B 33/04

(21) Numéro de dépôt: **97401483.9**

(22) Date de dépôt: **26.06.1997**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(30) Priorité: **28.06.1996 FR 9608050**

(71) Demandeur: **SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS**
F-75181 Paris Cédex 04 (FR)

(72) Inventeurs:
- **Lefumeux, Alain**
  91400 Orsay (FR)
- **Finck, Bernard**
  91100 Corbeil (FR)

(54) Compositions pyrotechniques génératrices de gaz propres et application à un générateur de gaz pour la sécurité automobile

(57) La présente invention se rapporte au domaine des compositions pyrotechniques destinées à la sécurité automobile.

Les compositions selon l'invention contiennent :

- entre 1 et 6% en poids de liant oxygéné,
- entre 50 et 95% en poids de nitrate d'ammonium,
- entre 0 et 30% en poids de perchlorate de potassium,
- entre 0 et 15% en poids d'un composé azoté comme le perchlorate d'ammonium, l'hexogène ou l'octogène,
- entre 0,5 et 5% en poids de bore ou d'aluminium.

Préférentiellement le nitrate d'ammonium est un nitrate d'ammonium stabilisé et le liant est un liant souple choisi parmi les liants polyépoxy et polyacryliques.

Les compositions selon l'invention conviennent bien pour les générateurs pyrotechniques de gaz propres et non toxiques destinés à gonfler des coussins de protection pour occupants d'un véhicule automobile.

EP 0 816 307 A1

Description

La présente invention se rapporte au domaine de la sécurité automobile. Plus précisément l'invention concerne de nouvelles compositions pyrotechniques génératrices de gaz propres et non toxiques, essentiellement constituées par de l'azote et de l'eau, et destinées à gonfler des coussins de protection pour les occupants d'un véhicule automobile.

Pour produire par voie pyrotechnique des gaz riches en azote on s'intéresse depuis longtemps aux compositions pyrotechniques à base d'azoture de sodium, comme, par exemple, celles décrite dans le brevet US-A-4,929,290. Toutefois les compositions à base d'azoture de sodium présentent de nombreux inconvénients. Tout d'abord, par combustion, ces compositions génèrent de nombreuses poussières solides qui constituent dans les gaz de combustion des points chauds et qui ne doivent donc pas pénétrer dans le coussin gonflable. Il est donc nécessaire, lorsque l'on utilise ce type de compositions, d'équiper le générateur de gaz d'un dispositif sophistiqué de filtration ce qui augmente le poids et le coût du générateur. Par ailleurs les compositions à base d'azoture sont très sensibles à l'humidité et se conservent mal dans le temps. Enfin, l'azoture de sodium pouvant conduire à des explosifs primaires, par combinaison avec des métaux pour former par exemple de l'azoture de plomb, ces compositions doivent faire l'objet de précautions lors de leur fabrication et lors de l'élimination des déchets.

Pour toutes ces raisons l'homme de métier a cherché à s'affranchir de l'azoture de sodium et s'est orienté vers des compositions solides générant de l'azote et constituées par un liant et une charge oxydante, compositions qui sont très stables dans le temps.

L'emploi de ce type de compositions comme propergol pour moteurs de fusées et de missiles est connu et décrit dans de nombreux brevets comme, par exemple, le brevet US-A-3,725,516 qui décrit des propergols pour moteurs de fusée constitués par un liant fluoré, un sel oxydant comme le nitrate d'ammonium ou le perchlorate de potassium et un métal sous forme pulvérulente.

De tels propergols ne sont cependant pas utilisables dans des générateurs de gaz destinés à la sécurité automobile pour au moins deux raisons. D'une part ils contiennent un taux de liant très élevé, souvent compris entre 10 et 35%, et de ce fait produisent par combustion de grandes quantités de gaz très toxiques comme le monoxyde de carbone, et d'autre part ils font appel à des composés métalliques qui génèrent de grandes quantités de résidus solides.

Pour tenter de remédier à ces difficultés, l'homme de métier a alors proposé des compositions à base de nitrate d'ammonium et/ou de perchlorate de potassium en association avec des dérivés du tétrazole et de composés métalliques comme l'oxyde de bore, l'oxyde de vanadium ou des silicates. De telles compositions qui sont, par exemple, décrites dans le brevet US-A-5,035,757 donnent bien des gaz non toxiques riches en azote mais produisent toujours de nombreux résidus solides qui rendent nécessaire la présence d'un système de filtration important.

Il a également été proposé, par exemple par le brevet US-A-5,482,579, des compositions à base d'acétate de cellulose, de nitrate d'ammonium et de perchlorate de potassium. De telles compositions conduisent bien à des gaz riches en azote mais, compte-tenu de leur teneur en liant, ces gaz sont souvent toxiques car trop riches en monoxyde de carbone. Par ailleurs pour atteindre les vitesses de combustion requises par les exigences de la sécurité automobile, l'homme de métier est, dans la pratique, obligé de rajouter des oxydes métalliques ou des poudres métalliques, comme indiqué dans ce brevet, et de ce fait se trouve de nouveau confronté à la nécessité de filtrer les gaz de combustion.

Il a alors été proposé par la demande de brevet FR-A-2 713 632 des compositions excluant expressément la présence de composés métalliques et comprenant essentiellement un liant thermoplastique oxygéné, un plastifiant énergétique comme le polyazoture de glycidyle et une charge oxydante composée pour au moins 85% de son poids par du nitrate d'ammonium.

Pour que les chargements ainsi constitués présentent une tenue mécanique satisfaisante, aussi bien immédiatement après la fabrication qu'après un long vieillissement, il est cependant nécessaire, en pratique, que la composition contienne au moins 8% en poids de liant sans parler du plastifiant énergétique et l'homme de métier se trouve, au moins pour certaines applications, à nouveau confronté au problème de la toxicité des gaz.

L'homme de métier est donc toujours à la recherche, à l'heure actuelle, d'une composition pyrotechnique solide sans azoture, possédant une grande vitesse de combustion pour être compatible avec les temps de combustion très courts requis pour le gonflage d'un sac et fournissant des gaz riches en azote, non toxiques, c'est-à-dire très pauvres en monoxyde de carbone, et propres, c'est-à-dire sans ou en tout cas avec seulement très peu de résidus solides de manière à ne pas avoir besoin d'un important système de filtration.

L'objet de la présente invention est précisément de proposer une famille de compositions qui réponde à ce besoin.

L'invention concerne donc une composition pyrotechnique génératrice de gaz propres comprenant un liant organique oxygéné et une charge oxydante contenant au moins du nitrate d'ammonium, caractérisée en ce que :

i) le poids du dit liant représente de 1 à 6% du poids total de la composition,

ii) le poids du nitrate d'ammonium représente de 50 à 95% du poids total de la composition,

iii) la composition contient également un métal léger, choisi dans le groupe constitué par le bore et l'aluminium, présent à raison de 0,5 à 5% du poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention se présentent donc comme des compositions suroxygénées contenant très peu de liant. Dans ces conditions ces compositions peuvent admettre de faibles quantités de bore ou d'aluminium qui leur confèrent la vitesse de combustion requise par la sécurité automobile sans production excessive de monoxyde de carbone. Un autre avantage de l'invention réside dans le fait que la sélection des deux métaux particuliers, le bore et l'aluminium, évite la formation de particules lourdes susceptibles de constituer des points chauds dans le coussin gonflable. En effet, dans les conditions de combustion de la sécurité automobile, il a été constaté que ces deux métaux forment des résidus à l'état de particules solides extrêmement fines et non toxiques qui ne nécessitent pas la présence d'un système de filtration sophistiqué dans le générateur, contrairement aux métaux comme le magnésium, le béryllium ou le zirconium qui sont couramment utilisés en autopropulsion mais qui ne conviennent absolument pas dans le cadre de la présente invention. L'emploi du bore comme métal est préféré dans le cadre de l'invention.

Le taux de liant sera avantageusement compris entre 3 et 6% du poids total de la composition. Le liant sera utilisé sans plastifiant énergétique et sera préférentiellement choisi dans le groupe constitué par les polymères et copolymères à motifs époxy, à motifs éther, à motifs ester, à motifs amide ou encore par les polyacrylates. Les liants polyépoxy conviennent particulièrement bien à la mise en oeuvre de l'invention.

Selon une première variante de l'invention, la charge oxydante comprend également du perchlorate de potassium dont la teneur est au plus égale à 30% du poids total de la composition. Cette teneur sera souvent comprise entre 20% et 30% du poids total de la composition.

Selon une seconde variante de l'invention, la charge oxydante comprend également un composé azoté choisi dans le groupe constitué par le perchlorate d'ammonium, le nitrate de triaminoguanidine, l'hexogène, l'octogène ou l'hexanitrohexaazaisowurtzitane encore connu sous le sigle "HNIW". La teneur de la composition en un tel composé azoté est au plus égale à 15% de son poids total.

Les compositions préférées selon la présente invention contiennent donc :

- entre 3 et 6% en poids de liant polyépoxy,
- entre 50 et 95% en poids de nitrate d'ammonium,
- entre 0 et 30% en poids de perchlorate de potassium,
- entre 0 et 15% en poids de perchlorate d'ammonium,
- entre 2 et 3% de bore.

Avantageusement encore le nitrate d'ammonium sera un nitrate d'ammonium stabilisé par du nitrate de potassium en présence d'un colorant organique comportant un groupement arylsulfonate comme décrit par exemple dans la demande de brevet français 96.00778 ou dans la demande de brevet européen 97 400 149.7. L'emploi de ce type de nitrate d'ammonium permet une meilleure stabilité des propriétés mécaniques et pyrotechniques du matériau lors des cycles thermiques. On utilisera avantageusement un nitrate d'ammonium stabilisé contenant 96,5% en poids de nitrate d'ammonium, 3% de nitrate de potassium et 0,5% d'amarante.

Selon une dernière variante préférée de l'invention le dit liant est un liant souple qui présente un allongement en traction à 20°C égal ou supérieur à 15% et un coefficient de dilatation au moins égal à $2x10^{-5}$% par degré Celsius dans la plage de température comprise entre -40°C et +110°C. Dans ce cas le liant sera avantageusement choisi dans le groupe constitué par les liants polyépoxy et les liants polyacryliques.

Les compositions selon l'invention trouvent leur utilisation préférée comme chargements pour les générateurs pyrotechniques de gaz destinés à la sécurité automobile, notamment les générateurs de gaz destinés à gonfler des coussins de protection pour occupants d'un véhicule automobile.

On décrit ci-après une réalisation préférée de l'invention.

Dans un malaxeur ouvert on introduit les charges solides pulvérulentes constituées par le nitrate d'ammonium, le bore ou l'aluminium et éventuellement par le perchlorate de potassium et les composés azotés cités plus haut.

On ajoute ensuite le liant oxygéné à l'état liquide, non complètement polymérisé. Dans le cas d'un liant thermodurcissable il s'agira de la résine liquide mélangée à son durcisseur. Lorsque la résine employée est une résine polyépoxy, le durcisseur sera avantageusement une polyamine peu réactive de manière à disposer d'une "vie de pot" pour le liant d'environ 24 heures.

Une des caractéristiques fondamentales des compositions selon l'invention étant de ne contenir que très peu de liant par rapport aux compositions usuelles destinées aux propergols ou aux poudres à faible vulnérabilité du type "LOVA", une difficulté non négligeable de formulation des compositions selon l'invention consiste à réussir à imprégner l'ensemble des constituants solides, et notamment le nitrate d'ammonium, avec cette faible quantité de liant liquide.

A cette fin le liant liquide sera avantageusement introduit dans le malaxeur sous forme diluée dans un solvant très volatil et inerte vis à vis des constituants de la composition. Par exemple avec un liant polyépoxy on utilisera avanta-

geusement du trichloréthane comme diluant.

Le malaxeur est alors mis en route et on le laisse tourner, cuve ouverte, pendant environ une heure. Dans ces conditions on peut imprégner l'ensemble des constituants solides par le liant et la totalité du diluant a été éliminée par évaporation au cours de l'opération de malaxage.

La composition qui se présente à ce stade sous l'aspect d'une poudre légèrement humide, est mise à la forme voulue par compression. En général elle est mise sous forme de pastilles.

La polymérisation du liant se fait à température ambiante et au bout de 24 heures, dans le cas d'un liant polyépoxy, les chargements pyrotechniques ainsi obtenus présentent une bonne tenue mécanique permettant leur emploi dans les générateurs de gaz destinés à la sécurité automobile.

Les compositions selon l'invention contiennent un faible taux de liant qui n'est pas suffisant pour combler tous les interstices entre les grains de nitrate d'ammonium. De ce fait la mise sous forme de pastilles par compression conduit à des objets présentant une porosité naturelle correspondant à un accroissement de la surface offerte à la combustion, ce qui est très favorable au niveau de la vitesse de combustion de la composition.

Mais le matériau générateur de gaz doit conserver l'intégralité de ses propriétés dans le temps, notamment après une succession de cycles thermiques. Pour cela il est préconisé d'utiliser des liants oxygénés dits "souples" présentant un allongement en traction à 20°C égal ou supérieur à 15% et un coefficient de dilatation, dans la plage de température comprise entre -40°C et +110°c, au moins égal à $2x10^{-5}$ % par °C.

Comme liant époxy souple correspondant à la définition qui vient d'être donnée on citera les liants époxy à base de bisphénol "A" ou "F" contenant un diluant réactif difonctionnel à longue chaîne et une amine aliphatique ou cycloaliphatique.

Comme liant acrylique souple correspondant à la même définition on citera les liants acryliques à base d'acrylate ou de méthacrylate de méthyle contenant un diluant réactif difonctionnel à longue chaîne (de C_8 et C_{15}) ainsi qu'un sel organique métallique comme catalyseur.

Cette dernière famille de liants est particulièrement intéressante en raison de ses caractérisques anaérobies qui lui permettent de polymériser à 20°C en l'absence d'oxygène.

L'utilisation d'un nitrate d'ammonium stabilisé tel que décrit plus haut favorise également la conservation dans le temps des propriétés du matériau générateur de gaz.

Les exemples qui suivent illustrent certaines possibilités de mise en oeuvre de l'invention.

Exemples 1 à 10

Dans les exemples qui suivent les abréviations suivantes signifient :

AN = nitrate d'ammonium,
AP = perchlorate de potassium,
RDX = hexogène,
HNIW = hexanitrohexaazaisowurtzitane.

On a fabriqué dix compositions selon l'invention qui ont été testées en fonctionnement pyrotechnique.

Les pourcentages sont exprimés en poids et les teneurs gazeuses en parties par million après dilution d'un sac de 60 litres gonflé par les gaz de combustion dans un volume d'air de 2,7 m^3.

TABLEAU 1

	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6
Liant époxy	2%	4%	6%	4%	6%	4%
AN	69,42%	68%	66,58%	58%	58%	58%
bore	3,06 %	3%	2,94%	3%	3%	3%
$KClO_4$	25,52%	25%	24,48%	25%	25%	25%
RDX	-	-	-	10%	-	-
HNIW	-	-	-	-	10%	-
AP	-	-	-	-	-	10%
rendement gazeux (l/g)	5,31	5,73	6,22	6,62	6,48	5,69
température de combustion	1942 K	2083 K	2260 K	2473 K	2444 K	2115 K
teneur CO	-	0,2	1,1	4,5	3,7	0,2
teneur NO	21,5	25,7	30,2	41,1	42,4	28
teneur NO_2	0,4	0,35	0,3	0,28	0,3	0,4

TABLEAU 2

	EX 7	Ex 8	Ex 9	Ex 10
Liant époxy	-	-	6%	6%
Liant éxpoxy souple	6%	-	-	-
Liant acrylique souple	-	6%	-	-
AN	66%	66%	-	-
AN stabilisé	-	-	66%	66%
Al	3%	3%	3%	-
Bore	-	-	-	3%
$KClO_4$	25%	25%	25%	25%
rendement gazeux (l/g)	6,12	6,14	6,35	6,22
température de combustion	2115 K	2085 K	2188 K	2253 K
teneur CO	1,1	1,0	2,1	0,2
teneur NO	26,1	25,2	31,2	26,0
teneur NO_2	0,3	0,3	0,29	-

Les compositions correspondant aux exemples 9 et 10 concernent l'emploi de nitrate d'ammonium stabilisé par 3% en poids de nitrate de potassium et 0,5% en poids d'amarante comme décrit plus haut. Ces compositions ont été mises sous forme de pastilles et on été soumises à un cycle standard de vieillissement entre -35°C et + 105°C. Après ce cycle, les pastilles ont conservé toutes leurs propriétés mécaniques et pyrotechniques de fonctionnement dans un générateur de gaz.

Revendications

1. Composition pyrotechnique génératrice de gaz propres comprenant un liant organique oxygéné et une charge oxydante contenant au moins du nitrate d'ammonium caractérisée en ce que :

   i) le poids du dit liant représente de 1 à 6% du poids total de la composition,

   ii) le poids du nitrate d'ammonium représente de 50 à 95% du poids total de la composition,

   iii) la composition contient également un métal léger, choisi dans le groupe constitué par le bore et l'aluminium, présent à raison de 0,5 à 5% du poids total de la composition.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le liant est choisi dans le groupe constitué par les polymères et copolymères à motifs époxy, éther, ester, amide et par les polyacrylates.

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que la dite charge oxydante comprend également du perchlorate de potassium dont la teneur est au plus égale à 30% du poids total de la composition.

4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que la teneur en perchlorate de potassium est comprise entre 20% et 30% du poids total de la composition.

5. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que la dite charge oxydante comprend également un composé azoté qui est choisi dans le groupe constitué par le perchlorate d'ammonium, le nitrate de triaminoguanidine, l'hexogène, l'octogène et l'hexanitrohexaazaisowurtzitane et dont la teneur est au plus égale à 15% du poids total de la composition.

6. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle contient :

   - entre 3 et 6% en poids de liant polyépoxy,
   - entre 50 et 95% en poids de nitrate d'ammonium,
   - entre 0 et 30% en poids de perchlorate de potassium,

- entre 0 et 15% en poids de perchlorate d'ammonium,
- entre 2 et 3% en poids de bore.

7. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le nitrate d'ammonium est un nitrate d'ammonium stabilisé par du nitrate de potassium en présence d'un colorant organique comportant un groupement arylsulfonate.

8. Composition selon la revendication 7 caractérisée en ce que le nitrate d'ammonium stabilisé contient 96,5% en poids de nitrate d'ammonium, 3% en poids de nitrate de potassium et 0,5% en poids d'amarante.

9. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le dit liant présente un allongement en traction à 20°C égal ou supérieur à 15% et un coefficient de dilatation au moins égal à $2x10^{-5}$ % par degré Celsius dans la plage de température comprise entre -40°C et +110°C.

10. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce que le liant est choisi dans le groupe des liants polyépoxy et des liants polyacryliques.

11. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans un générateur pyrotechnique de gaz destiné à la sécurité automobile.

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 1483

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.6)
X	US 5 074 938 A (MINN-SHONG CHI) * colonne 4, ligne 64 - colonne 5, ligne 19; revendications * ---	1,2,7	C06D5/06 C06B33/04
Y D	EP 0 659 712 A (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) * page 4, ligne 16 - ligne 40; revendications * & FR 2 713 632 A ---	1,2,5,7, 11	
Y	DE 195 16 818 A (NOF CORP. ET AL.) * page 5, ligne 55 - page 6, ligne 5; revendications * ---	1,2,5,7, 11	
A	US 4 111 728 A (JAWAHARIAL RAMNARACE) * revendications * ---	1,11	
A	DE 23 51 379 A (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) * revendications 4-6 * ---	1,11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	US 5 125 684 A (R.V. CARTWRIGHT) * revendications * ---	1,11	C06D C06B
A	DE 94 16 112 U (CONTEC - CHEMIEANLAGEN GMBH) * revendications 9,10 * -----	1,11	

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	6 octobre 1997	Schut, R

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

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)