

(19)



(11)

EP 0 914 305 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
04.04.2007 Patentblatt 2007/14

(51) Int Cl.:
C06C 9/00 (2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
30.06.2004 Patentblatt 2004/27

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP1997/003836

(21) Anmeldenummer: **97937498.0**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 1998/003448 (29.01.1998 Gazette 1998/04)

(22) Anmeldetag: **17.07.1997**

(54) **THERMISCHE SICHERUNG**

TEMPERATURE FUSE

FUSIBLE THERMIQUE

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

• **SCHMITTNER, Dagmar**
D-91058 Erlangen (DE)

(30) Priorität: **20.07.1996 DE 19629227**
26.11.1996 DE 19648809

(74) Vertreter: **Manitz, Finsterwald & Partner GbR**
Postfach 31 02 20
80102 München (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.05.1999 Patentblatt 1999/19

(56) Entgegenhaltungen:

(73) Patentinhaber: **Dynamit Nobel GmbH**
Explosivstoff- und
Systemtechnik
53840 Troisdorf (DE)

EP-A- 0 589 042	EP-A- 0 595 668
EP-A- 0 659 715	EP-A- 0 665 138
EP-A- 0 864 553	EP-A2- 0 902 773
WO-A-94/14637	WO-A-95/26945
DE-A- 4 231 377	DE-A- 19 548 544
DE-A1- 4 412 871	DE-C- 4 301 794
DE-C1- 4 401 214	DE-U1- 9 416 112
GB-A- 801 015	US-A- 4 931 112
US-A- 5 034 072	US-A- 5 084 118
US-A- 5 139 588	US-A- 5 380 380
US-A- 5 431 103	US-A- 5 536 339

(72) Erfinder:
 • **REDECKER, Klaus**
D-90431 Nürnberg (DE)
 • **WEUTER, Waldemar**
D-90765 Fürth (DE)
 • **BLEY, Ulrich**
90408 Nürnberg (DE)

• **Explosiv-Stoffe J. Köhler, R. Meyer VCH, 1991**
VCH, Seiten 68-71

EP 0 914 305 B2

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind thermische Sicherungen, die beispielsweise in Gasgeneratoren für Kraftfahrzeugsicherheitssysteme eingesetzt werden können.

[0002] In Gasgeneratoren für Kraftfahrzeugsicherheitssysteme eingesetzte gaserzeugende Mischungen sind in der Regel thermisch sehr stabil. Um die gaserzeugende Mischung bei hoher Umgebungstemperatur, z. B. im Falle eines Fahrzeugbrandes, kontrolliert anzuzünden, werden sogenannte thermische Sicherungen eingesetzt. Eine solche Sicherung ist notwendig, um zu vermeiden, daß sich die gaserzeugende Mischung bei außergewöhnlich hohen Temperaturen unkontrolliert selbst entzündet. Bei hohen Temperaturen würde die gaserzeugende Mischung nämlich nicht normal abbrennen, sondern aufgrund der erhöhten Temperatur entsprechend beschleunigt und heftig, in ungünstigen Fällen explosionsartig reagieren. Das Generatorgehäuse ist für diese beschleunigte, heftig verlaufende Reaktion nicht ausgelegt und würde dabei zerstört werden. Eine erhebliche Gefährdung der Kfz-Insassen wäre die Folge. Die thermische Sicherung sorgt dafür, daß die Umsetzung der gaserzeugenden Mischung weit unterhalb dieser kritischen Temperatur thermisch ausgelöst wird. Sie verhindert in einem solchen Fall durch ihre frühzeitige Umsetzung und kontrollierte Anzündung der gaserzeugenden Mischung die Zerstörung des Generatorgehäuses und die damit verbundenen Gefahren.

[0003] Im Stand der Technik wird üblicherweise Nitrocellulose oder daraus abgeleitetes Treibladungspulver als thermische Sicherung eingesetzt. Entscheidender Nachteil der Nitrocellulose ist jedoch, daß sie sich bei Temperaturen, die noch nicht zur Anzündung ausreichen, bereits langsam zu zersetzen beginnt. Im Extremfall zersetzt sich die Nitrocellulose vollständig. Ihre Aufgabe als thermische Sicherung kann sie dann nicht mehr erfüllen. Es wurde zwar versucht, die thermische Stabilität der Nitrocellulose zu verbessern. Diesen Bemühungen sind jedoch enge Grenzen gesetzt.

[0004] Aus der EP 0659715 A2 ist eine gaserzeugende Mischung enthaltend Guanidinnitrat, Kupferoxid, 5-Amino tetrazol, Natriumnitrat und Molybdandisulfid bekannt.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung einer thermischen Sicherung, die die Nachteile der auf Nitrocellulose basierenden thermischen Sicherung nicht aufweist sowie eine hohe Formulierungsfreiheit aufweist.

[0006] Gelöst wurde die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe durch eine thermische Sicherung mit den Kennzeichen des Anspruchs 1. Vorzugsweise Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen charakterisiert.

[0007] Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen in der Lage sind, die üblicherweise in Gasgeneratoren eingesetzten gaserzeugenden Mischungen weit unterhalb der kritischen Temperatur thermisch kontrolliert anzuzünden.

[0008] Als erfindungsgemäße thermische Sicherungen können Stoffe oder Stoffgemische eingesetzt werden, die niedrigere Verpuffungspunkte oder Zersetzungspunkte als die eigentliche gaserzeugende Mischung aufweisen. Die absolute Höhe der Verpuffungspunkte oder Zersetzungspunkte der erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen hängt dabei von der jeweiligen Konstruktion und Gehäusestabilität des verwendeten Gasgenerators ab. Je stabiler beispielsweise das Generatorgehäuse ist, desto höher können im allgemeinen diese Werte für die erfindungsgemäßen thermischen Sicherung liegen.

[0009] Für die erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen können Stoffe oder Stoffgemische eingesetzt werden, deren exotherme thermische Zersetzung in einem eng begrenzten Temperaturbereich abläuft. Die entstehende Wärmetönung muß dabei ausreichen, Energieverluste in der gaserzeugenden Mischung zu kompensieren, um mindestens die zur Anzündung der gaserzeugenden Mischung notwendige Aktivierungsenergie zu erreichen bzw. zu überschreiten.

[0010] Als Stoffe oder als Stoffgemische für die erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen können Verbindungen eingesetzt werden, die ausgewählt sind aus den in Anspruch 1 genannten Verbindungen.

[0011] Von diesen Stoffen können die, die einen niedrigeren Verpuffungspunkt oder Zersetzungspunkt als die verwendete gaserzeugende Mischung aufweisen und sich dabei exotherm zersetzen, allein, ohne Zusatz beispielsweise eines Brennstoffes als erfindungsgemäße thermische Sicherung eingesetzt werden. Die Stoffe, die zwar einen niedrigeren Verpuffungspunkt oder Zersetzungspunkt als die verwendete gaserzeugende Mischung aufweisen, sich dabei aber endotherm zersetzen, benötigen mindestens einen Brennstoff und gegebenenfalls ein Reduktionsmittel, um erfindungsgemäß als thermische Sicherung eingesetzt werden zu können. Als Brennstoffe können beispielsweise die bekannten Explosivstoffe, vorzugsweise Calcium-bistetrazol-amin, 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO), 5-Aminotetrazolnitrat, Nitroguanidin (N1GU), Guanidinnitrat und Bistetrazolamin, als Reduktionsmittel beispielsweise Metallpulver, vorzugsweise Titanpulver eingesetzt werden.

[0012] Bei Verwendung der Explosivstoffe als erfindungsgemäße thermische Sicherung mit niedrigeren Verpuffungs- oder Zersetzungspunkten als die verwendete gaserzeugende Mischung können neben den bereits weiter oben genannten Stoffen Guanidinnitrat oder auch Oxidationsmittel wie Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Strontiumnitrat, Kaliumperchlorat oder Mischungen dieser Oxidationsmittel zugegeben, werden, um die Verpuffungspunkte und damit den Wirkungsbereich der erfindungsgemäßen thermischen Sicherung zu beeinflussen.

[0013] Die erfindungsgemäß eingesetzten thermischen Sicherungen können auf verschiedene Weise eingesetzt werden. Eine Anwendung sieht vor, sie homogen in die gaserzeugende Mischung einzubringen. Hierfür eignen sich insbesondere die erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen, die die eigentliche Charakteristik der gaserzeugenden Mi-

schung nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigen. Die homogene Verteilung kann nach an sich bekannten Mischverfahren erfolgen, beispielsweise durch Sieben, Trommeln oder Taumeln der trockenen Mischung oder durch Kneten, Extrudieren oder Strangpressen einer angefeuchteten oder lösemittelhaltigen Mischung. Die Zugabe eines Bindemittels ist ebenfalls möglich. Die erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen können bei dieser Anwendung 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% der gaserzeugenden Mischung ausmachen.

[0014] Eine weitere Anwendung sieht vor, die erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen im Generatorgehäuse von der eigentlichen gaserzeugenden Mischung zu trennen. Diese Anwendung ist immer dann empfehlenswert, wenn die verwendeten erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen die eigentliche Charakteristik der gaserzeugenden Mischung beeinträchtigen. Vorzugsweise werden diese erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen bei dieser Anwendung an thermisch exponierten Stellen des Generatorgehäuses vorgesehen. Auf diese Weise ist eine sichere Auslösung der thermischen Sicherung bei von außen wirkender Erhitzung gewährleistet, wodurch die kontrollierte Anzündung der gaserzeugenden Mischung sichergestellt ist. Bei dieser Anwendung können die erfindungsgemäßen Zuschläge beispielsweise in Form von Tabletten eingesetzt werden. Die Herstellung solcher Tabletten erfolgt nach an sich bekannten Verfahren.

[0015] Eine weitere Anwendung sieht vor, die erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen in die normale Anzündeinrichtung der gaserzeugenden Mischung einzubeziehen. Zwei Varianten können dabei zur Anwendung kommen: die erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen werden in der Anzündmischung homogen verteilt oder werden davon getrennt, beispielsweise in Form einer Tablette.

[0016] Bei allen Anwendungen bestimmt die Reinheit der eingesetzten Stoffe den Zeitpunkt der thermischen Auslösung, die Korngröße die lokal freigesetzte Energie. Zur besseren Verarbeitung der erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen können an sich bekannte Verarbeitungshilfsmittel, beispielsweise Talkum, Graphit oder Bornitrid eingesetzt werden.

[0017] Neben ihrem Einsatz in Sicherheitssystemen können die erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen auch beispielsweise in Druck- oder Sicherheitselementen zur Auslösung von Bewegungen mechanischer Elemente verwendet werden.

[0018] Die thermischen Sicherungen sind mit der gaserzeugenden Mischung und ihren Komponenten verträglich und zeigen bestimmungsgemäß eine für den Anwendungsfall ausreichende, gegenüber Nitrocellulose erheblich verbesserte Temperatur- und Lagerstabilität. Das Problem der langsamen Zersetzung bei höheren Lagertemperaturen, das bei der Nitrocellulose zu beobachten ist, zeigen erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen nicht. Eine thermische Veränderung bei den geforderten Lager- und Funktionstemperaturen konnte nicht festgestellt werden.

[0019] Die Forderung nach toxikologischer Unbedenklichkeit der eingesetzten Stoffe ist ebenso erfüllt wie auch die nach der toxikologischen Unbedenklichkeit der Gase und der Reaktionsprodukte der gaserzeugenden Mischung, die beispielsweise beim Aufblasen eines Airbags verwendet werden können; eine Gefährdung oder Schädigung der Kfz-Insassen ist nicht zu befürchten.

[0020] Auch die Entsorgung der gaserzeugenden Mischung mit den erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen ist unbedenklich; sie ist ohne aufwendige Anlagen mit einfachen Mitteln gewährleistet.

[0021] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken:

[0022] Die spezifizierten Mischungskomponenten wurden in den angegebenen Gewichtsverhältnissen in verschraubbaren Kunststoffbehältern im Taumelmischer 30 Minuten lang homogenisiert. Die Charakterisierung der thermisch initiierbaren Eigenschaften erfolgte durch Ermittlung des Verpuffungspunktes. Die Bestimmung des Verpuffungspunktes erfolgte, indem 100 bzw. 300 mg einer Substanz (je nach Heftigkeit der Umsetzung) bis auf maximal 400°C mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute erwärmt wurde. Als Verpuffungspunkt ist die Temperatur angegeben, bei der eine deutliche Reaktion unter Gasentwicklung bzw. Flammenbildung oder sogar Deflagration stattfindet.

Beispiel 1 und 2 sowie Vergleichsbeispiele 1 und 2

[0023] Beispiel der thermischen Initiierbarkeit einer pyrotechnischen Mischung aus 5-Aminotetrazol, Guanidinnitrat, Natriumnitrat, Graphit und eines Additivs im Massenverhältnis 19,8: 28,5: 49,2 : 0,5: 2 in Abhängigkeit von der Art des Additivs:

	Pyrotechnische Mischung	Zuschlag	Verpuffungspunkt
Bsp. 1	"	Titan	>400°C
Bsp. 2	"	Bor	>400°C
Bsp. 1	"	Ferrocen	273°C

(fortgesetzt)

	Pyrotechnische Mischung	Zuschlag	Verpuffungspunkt
Bsp. 2	"	Eisen(II)oxalat Dihydrat	245°C
Bsp. - Vergleichsbeispiel			

Patentansprüche

1. System zur Erzeugung von Gas in einem Gasgenerator, bestehend aus
 - a) einer an sich bekannten gaserzeugenden Mischung und
 - b) Stoffen oder Stoffgemischen, die niedrigere Verpuffungspunkte oder Zersetzungspunkte als die gaserzeugende Mischung aufweisen und sich in einem eng begrenzten Temperaturbereich exotherm thermisch zersetzen, wobei die dabei entstehende Wärmetönung die gaserzeugende Mischung anzündet (nachfolgend "thermische Sicherung" genannt),

dadurch gekennzeichnet, dass
die thermische Sicherung mindestens eine Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus Eisen(II)oxalat Dihydrat mit scharfem Zersetzungspunkt ab 190°C und Ferrocen.
2. System gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermische Sicherung zusätzlich mindestens einen Brennstoff und gegebenenfalls mindestens ein Reduktionsmittel enthält.
3. System gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Reduktionsmittel mindestens ein Metallpulver, vorzugsweise Titanpulver ausgewählt ist.
4. System gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermische Sicherung mindestens einen Explosivstoff, vorzugsweise ausgewählt aus Calcium-bistetrazolamin, 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO), 5-Aminotetrazolnitrat, Nitroguanidin (NIGU), Guanidinnitrat oder Bistetrazolamin und mindestens ein Oxidationsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus Zinkperoxid, Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Strontiumnitrat, Kaliumperchlorat oder Mischungen dieser Oxidationsmittel, und gegebenenfalls als Reduktionsmittel mindestens ein Metallpulver, vorzugsweise Titanpulver enthält.
5. System gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermische Sicherung 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% der gaserzeugenden Mischung ausmacht.
6. System gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermische Sicherung in homogener Mischung mit der gaserzeugenden Mischung vorliegt.
7. System gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermische Sicherung getrennt von der gaserzeugenden Mischung vorliegt.
8. System gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermische Sicherung in der Anzündeinrichtung für die gaserzeugende Mischung integriert ist.
9. Verwendung des Systems gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in Gasgeneratoren für Kraftfahrzeugsicherheitssysteme.
10. Verwendung des Systems gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in Druck- oder Sicherheitselementen.

Claims

1. System for generating gas in a gas generator, consisting of
 - a) a gas generating mixture which is known per se, and

b) substances or mixtures of substances which have lower detonation points or decomposition points than the gas-generating mixture and thermally decompose exothermically in a narrowly restricted temperature range, with the evolution of heat which results in this connection igniting the gas-generating mixture (called "temperature fuse" in the following),

- 5
- characterized in that** the temperature fuse contains at least one compound which is selected from iron(II) oxalate dihydrate with a distinct decomposition point from 190°C and ferrocene.
- 10
2. System according to claim 1, **characterized in that** the temperature fuse additionally contains at least one fuel and possibly at least one reducing agent.
3. System according to claim 2, **characterized in that** at least one metal powder, preferably titanium powder, is selected as the reducing agent.
- 15
4. System according to one or more of claims 1 to 3, **characterized in that** the temperature fuse contains at least one explosive, preferably selected from calcium bistetrazolamine, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), 5-aminotetrazole nitrate, nitroguanidine (NIGU), guanidine nitrate or bistetrazolamine, and at least one oxidizing agent, preferably selected from zinc peroxide, ammonium nitrate, potassium nitrate, sodium nitrate, strontium nitrate, potassium perchlorate or mixtures of these oxidizing agents, and possibly contains at least one metal powder, preferably titanium powder, as the reducing agent.
- 20
5. System according to one or more of claims 1 to 4, **characterized in that** the temperature fuse constitutes 0.1 to 20 % by weight, preferably 0.1 to 5 % by weight, of the gas-generating mixture.
- 25
6. System according to one or more of claims 1 to 5, **characterized in that** the temperature fuse is present in a homogeneous mixture with the gas-generating mixture.
7. System according to one or more of claims 1 to 5, **characterized in that** the temperature fuse is present separately from the gas-generating mixture.
- 30
8. System according to one or more of claims 1 to 5, **characterized in that** the temperature fuse is integrated in the ignition device for the gas-generating mixture.
9. Use of the system according to one or more of claims 1 to 8 in gas generators for motor-vehicle safety systems.
- 35
10. Use of the system according to one or more of claims 1 to 8 in pressure or safety elements.

Revendications

- 40
1. Système de production de gaz dans un générateur de gaz, comprenant :
- a) un mélange formateur de gaz, connu,
- b) et des matières ou des mélanges de matières dont les points de détonation ou de décomposition sont plus bas que ceux du mélange formateur de gaz et qui se décomposent de manière exothermique sous l'effet de la chaleur, dans une étroite gamme de températures, la quantité de chaleur alors dégagée enflammant le mélange formateur de gaz (ce que l'on appelle "fusible thermique" dans ce qui suit),
- 45
- caractérisé en ce que** le fusible thermique contient au moins un composé choisi parmi de l'oxalate de fer-(II) dihydraté qui se décompose brusquement à partir de 190 °C, et du ferrocène.
- 50
2. Système conforme à la revendication 1, **caractérisé en ce que** le fusible thermique contient en outre au moins un combustible, et le cas échéant, au moins un agent réducteur.
- 55
3. Système conforme à la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'on choisit, en tant qu'agent réducteur, au moins une poudre métallique, de préférence une poudre de titane.
4. Système conforme à l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le fusible thermique contient

EP 0 914 305 B2

au moins une matière explosive, de préférence choisie parmi du sel de calcium et de bistétrazole-amine, de la 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), du nitrate de 5-amino-tétrazole, de la nitroguanidine (NIGU), du nitrate de guanidine et de la bistétrazole-amine, et au moins un agent oxydant, de préférence choisi parmi du peroxyde de zinc, du nitrate d'ammonium, du nitrate de potassium, du nitrate de sodium, du nitrate de strontium, du perchlorate de potassium et les mélanges de ces agents oxydants, ainsi que le cas échéant, en tant qu'agent réducteur, au moins une poudre métallique, de préférence une poudre de titane

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
5. Système conforme à l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le fusible thermique représente de 0,1 à 20 % et de préférence de 0,1 à 5 % du poids du mélange formateur de gaz.
 6. Système conforme à l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le fusible thermique forme un mélange homogène avec le mélange formateur de gaz.
 7. Système conforme à l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le fusible thermique se trouve séparé du mélange formateur de gaz.
 8. Système conforme à l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le fusible thermique se trouve incorporé dans un dispositif servant à enflammer le mélange formateur de gaz.
 9. Emploi d'un système conforme à l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8 dans un générateur de gaz pour système de sécurité de véhicule automobile.
 10. Emploi d'un système conforme à l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8 dans des éléments de pression ou de sécurité.