

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 930 284 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**16.04.2003 Bulletin 2003/16**

(51) Int Cl.7: **C06D 5/00**, C06B 45/10

(21) Numéro de dépôt: **99400090.9**

(22) Date de dépôt: **15.01.1999**

(54) **Matériau solide ablatable pour générateur de gaz hybride**

Ablativer Feststoff für Hybrid-Gasgenerator

Ablative solid material for hybrid gas generator

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

(30) Priorité: **19.01.1998 FR 9800495**

(43) Date de publication de la demande:  
**21.07.1999 Bulletin 1999/29**

(73) Titulaire: **SNPE**  
**75181 Paris Cedex 04 (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Perut, Christian**  
**77310 Saint-Fargeau (FR)**  
• **Christofoli, Bruno**  
**91710 Vert-le-Petit (FR)**  
• **Billou, Eric**  
**33360 Camblanes (FR)**

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 520 104 EP-A- 0 779 260**  
**DE-A- 19 623 112 DE-C- 977 699**  
**US-A- 3 664 131 US-A- 3 725 152**  
**US-A- 5 507 891**

**EP 0 930 284 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

**[0001]** La présente invention se rapporte au domaine des compositions pouvant constituer des chargements pour les propulseurs modulables et pour les générateurs pyrotechniques de gaz destinés à gonfler des coussins de protection, notamment ceux pour les occupants d'un véhicule automobile. Plus précisément l'invention concerne des matériaux solides pouvant constituer des chargements ablatables dans des générateurs hybrides à chargement solide. On dit d'un chargement qu'il est ablatable quand il ne peut brûler et générer par combustion des molécules gazeuses qu'avec un apport extérieur d'oxydant.

**[0002]** Pour gonfler des coussins de protection des occupants d'un véhicule automobile il a été largement proposé d'utiliser des générateurs pyrotechniques de gaz pour lesquels la totalité des gaz servant à gonfler le coussin de protection provient de la combustion d'un chargement pyrotechnique. Deux grandes familles de compositions pyrotechniques sont généralement utilisées pour constituer ces chargements. Une première famille concerne les compositions à base d'azotures minéraux et notamment d'azoture de sodium. Ces compositions présentent l'inconvénient de fournir, par combustion, des grandes quantités de résidus solides chauds qui doivent être filtrés pour éviter qu'ils n'entrent dans le coussin gonfable. Une seconde famille concerne les poudres propulsives qui peuvent être à base de nitrocellulose et de nitroglycérine ou à base d'un composé oxydant enrobé par un liant organique réducteur. Ces poudres propulsives fournissent peu, voire même pas du tout, de résidus solides mais présentent l'inconvénient majeur d'avoir en général des températures de combustion très élevées.

**[0003]** Afin d'apporter des solutions aux problèmes des résidus solides et de la température des gaz de combustion, il a également été proposé des générateurs de gaz dits "hybrides" contenant à la fois un chargement pyrotechnique solide et une réserve de gaz sous pression dans laquelle les gaz provenant de la combustion du chargement solide se diluent lorsque les gaz contenus dans cette réserve sont inertes, ou même finissent de brûler lorsque les gaz contenus dans cette réserve sont oxydants. Dans ce dernier cas on utilise avantageusement des chargements combustibles solides sous oxygénés comme décrit par exemple dans les demandes de brevet européen EP-A-0 768 218 ou EP-A-0 779 260. Ces générateurs hybrides permettent déjà de réduire de manière très significative la teneur des gaz générés en résidus solides et permettent également d'abaisser légèrement leur température.

**[0004]** Afin d'abaisser encore la température des gaz sortant des générateurs hybrides on a alors proposé des générateurs hybrides contenant comme composant pyrotechnique un simple initiateur pyrotechnique, et contenant par ailleurs une réserve de gaz oxydant sous pression qui est en général de l'oxygène et un chargement solide constitué non pas par un matériau combustible sous oxygéné mais par un matériau ablatable. De tels générateurs hybrides à chargement solide ablatable et non pas combustible sont par exemple décrits dans la demande de brevet PCT/FR 97/01260 ou encore dans les brevets américains US-A-5,509,981 et US-A-5,619,011. Les constituants des matériaux ablatables qui sont décrits dans ces brevets et qui sont à base de composés fortement azotés et de polymères organiques, permettent bien d'obtenir des matériaux ablatables fournissant à une température modérée des gaz exempts de résidus solide, mais ces gaz contiennent parfois des teneurs trop élevées en oxydes d'azote et en monoxyde de carbone qui sont des gaz toxiques et par ailleurs la vitesse d'ablation des matériaux ainsi obtenus n'est pas toujours suffisante vis à vis des exigences des constructeurs de véhicules automobiles.

**[0005]** L'homme de métier a donc encore besoin de pouvoir disposer de matériaux solides facilement ablatables et utilisables dans des générateurs de gaz destinés à gonfler des coussins de protection pour les occupants d'un véhicule automobile, c'est-à-dire de matériaux solides qui présentent une vitesse et une température d'ablation satisfaisant aux normes des constructeurs de véhicules automobiles et qui fournissent ainsi des gaz essentiellement constitués par de l'azote et par du dioxyde de carbone et quasiment exempts de résidus solides, d'oxydes d'azote et de monoxyde de carbone. De tels matériaux facilement ablatables peuvent également être utilisés pour constituer des chargements de propulseurs modulables et notamment le chargement aval des propulseurs "bichambre" dont la chambre amont comporte un chargement autocombustible générant un gaz oxydant, la variation de la pression de combustion dans cette chambre amont permettant de moduler la poussée de ces propulseurs.

**[0006]** L'objet de la présente invention est précisément de proposer des matériaux qui répondent sur tous les points à ces besoins.

**[0007]** L'invention concerne donc un matériau solide ablatable composite destiné à réagir avec un gaz oxydant, ledit matériau étant constitué principalement par un liant organique, par au moins une charge réductrice organique et éventuellement par des additifs, caractérisé en ce que :

i) les charges réductrices organiques sont choisies dans le groupe constitué par le diamino-3,5 triazole, le diméthyl bitétrazole, la tétraformaltrisazine, la mélamine et le 5-amino tétrazole,

ii) la teneur pondérale du liant par rapport au poids total du matériau est comprise entre 4% et 80%,

iii) l'enthalpie de formation  $\Delta H_f$  du dit matériau est au moins égale à 1250 kJ/kg,

iv) les additifs ne comportent pas de groupe oxydant.

**[0008]** Il a ainsi été découvert que pour répondre aux critères énoncés ci-dessus, le matériau solide ablatable doit être essentiellement réducteur et doit présenter impérativement une enthalpie de formation  $\Delta H_f$  nettement positive, au moins égale à 1250kJ/kg.

**[0009]** Pour ce faire les charges utilisables sont des charges organiques réductrices azotées présentant une enthalpie de formation positive.

**[0010]** Lorsque le liant organique utilisé est un liant possédant une enthalpie de formation négative ou faiblement positive, comme cela est notamment le cas pour les polymères thermoplastiques hydrocarbonés et pour les polymères à base d'une résine époxy réticulée par une polyamine, la teneur pondérale en liant par rapport au poids total du matériau sera avantageusement comprise entre 4% et 10%, préférentiellement entre 6% et 8%. Dans ce cas le matériau sera mis sous forme de blocs extrudés en utilisant un solvant pour la phase d'extrusion, soit sous forme de pastilles par granulation et compression sans solvant.

**[0011]** Lorsque le liant organique utilisé est un liant possédant une enthalpie de formation fortement positive comme c'est par exemple le cas pour les polyazotures à fonctionnalité alcool réticulés par un polyisocyanate, on pourra utiliser ce liant à une teneur pondérale comprise entre 4% et 80% du poids total du matériau et préférentiellement comprise entre 20% et 60%. La charge réductrice organique sera alors préférentiellement choisie dans le groupe constitué par le diméthyl bitétrazole et par la tétraformaltrisazine qui ne réagissent pas ou très peu avec les groupes isocyanates. Avec ce deuxième groupe de liants le matériau sera en général mis sous forme de blocs extrudés, l'extrusion se faisant dans solvant avant achèvement de la réticulation. Les autres techniques de mise en forme demeurent cependant possibles et notamment la granulation suivie par une compression lorsque le taux de liant est relativement faible.

**[0012]** Initiés par un initiateur pyrotechnique en présence d'un gaz oxydant comme l'air ou l'oxygène, les matériaux selon l'invention s'ablatent rapidement à des températures souvent inférieures à 1600°K. Les gaz ainsi produits sont essentiellement constitués par de l'azote et par du dioxyde de carbone, ils sont exempts de résidus solides et ne contiennent que des traces d'oxydes d'azote et de monoxyde de carbone.

**[0013]** Les matériaux selon l'invention trouvent leur application préférée dans les générateurs de gaz hybrides à chargement solide ablatable destinés à gonfler des coussins de protections pour occupants d'un véhicule automobile.

**[0014]** on donne ci-après une description détaillée d'un mode préféré de réalisation de l'invention.

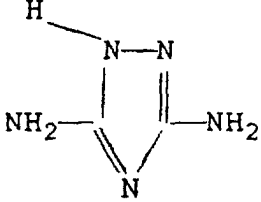
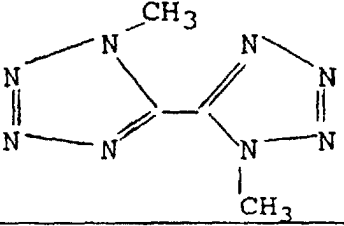
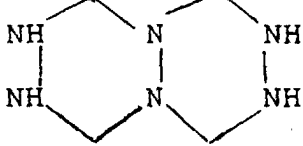
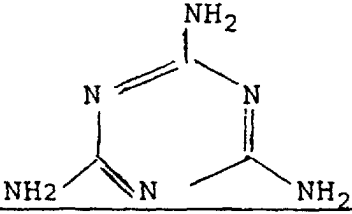
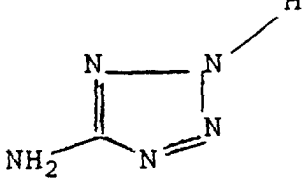
**[0015]** Les matériaux ablatables selon l'invention sont donc des matériaux solides composites qui contiennent fondamentalement un liant organique et une charge organique de manière à ne pas produire par ablation de résidus solides. Ils peuvent éventuellement contenir en faibles quantités des additifs, ces additifs ne comportant pas de groupes oxydants afin que le matériau demeure totalement ablatable et ne devienne pas en partie combustible.

**[0016]** Pour que ce matériau présente une vitesse d'ablation compatible avec les exigences de la sécurité automobile, il a été découvert qu'il doit présenter une enthalpie de formation  $\Delta H_f$  très positive, au moins égale à 1250kJ/kg.

**[0017]** A cette fin la charge organique est une charge organique réductrice azotée à enthalpie de formation positive.

**[0018]** Le tableau n° 1 ci-dessous donne les noms, formules, structures et enthalpies de formation  $\Delta H_f$  des différentes charges utilisables dans le cadre de l'invention.

Tableau n°1

Nom	Formule	Structure	$\Delta H_f$
Diamino-3,5 tétrazole	$C_2H_5N_5$		550kJ/kg
Diméthyl bitrétrazole	$C_4H_6N_8$		3140kJ/kg
Tétraformal- trisazine	$C_4H_{12}N_6$		1750kJ/Kg
Mélamine	$C_3H_6N_6$		410kJ/kg
5-aminotétra- zole	$CH_3N_5$		2440kJ/kg

[0019] Compte-tenu des enthalpies de formation, il est à observer que si le diméthyl bitétrazole, la tétraformaltrisazine et le 5-aminotétrazole peuvent être utilisés comme charges uniques, par contre le diamino-3,5 tétrazole et la mélamine ne peuvent être utilisés que comme charges d'appoint en mélange avec au moins l'une des trois charges précédentes.

[0020] Ces charges sont tenues par un liant organique dont la teneur pondérale est comprise entre 4% et 80% du poids total de la composition. Il est à observer que, dans le cadre de la présente invention, les polymères fortement oxygénés comme les polyesters et les polycarbonates ne sont pas utilisables comme liants et que, d'autre part, un polymère ne peut, à lui seul, constituer un matériau ablatable, mais doit contenir une ou plusieurs des charges organiques réductrices susmentionnées à raison d'au moins 25% environ de son propre poids.

[0021] Dans la pratique on distinguera deux grandes familles de liants utilisables dans le cadre de l'invention.

[0022] La première famille comprend les liants à enthalpie de formation négative ou très faiblement positive, dans la pratique inférieure à 200 kJ/kg. Cette famille comprend notamment les polymères à base de résine époxy réticulée par une polyamine et les polymères hydrocarbonés thermoplastiques.

[0023] Lorsqu'un matériau ablatable selon l'invention est constitué à partir d'un liant appartenant à cette première famille, c'est uniquement ou essentiellement la charge organique réductrice qui apporte l'enthalpie de formation positive du matériau. Ce dernier contiendra donc peu de liant, en pratique de 4 à 10% en poids, préférentiellement de 6 à 8%

en poids par rapport au poids total du matériau.

**[0024]** La seconde famille comprend les liants à enthalpie de formation fortement positive, dans la pratique au moins voisine de 800kJ/kg. Cette famille comprend notamment les polyazotures à fonctionnalité alcool réticulés par un polyisocyanate.

**[0025]** Lorsqu'un matériau ablatable selon l'invention est constitué à partir d'un liant appartenant à cette seconde famille, ce sont à la fois le liant et la charge organique réductrice qui apportent l'enthalpie de formation positive du matériau. Ce dernier peut donc contenir beaucoup de liant, en pratique de 4 à 80% en poids, préférentiellement entre 20 et 60%, par rapport au poids total du dit matériau. Mais il est encore une fois souligné que, même dans ce cas, le liant ne peut, à lui tout seul, constituer l'intégralité du matériau ablatable, notamment pour des questions de vitesse d'ablation. Avec ce type de liant on préférera les charges organiques réductrices ne contenant pas de groupe amino-NH<sub>2</sub> réactif vis à vis des groupes isocyanate -NCO, c'est-à-dire le diméthyl bitétrazole et la tétraformaltrisazine. Les exemples qui suivent illustrent, à titre non limitatif, certaines possibilités de mise en oeuvre de l'invention.

### **Exemple 1 à 3**

**[0026]** on a fabriqué des blocs cylindriques creux extrudés à partir des trois compositions suivantes :

#### **Exemple 1 :**

**[0027]**

- liant : époxyde réticulé par une polyamine : 6% en poids
- charge : 5-aminotétrazole : 94% en poids.

#### **Exemple 2**

**[0028]**

- liant : polyazoture de glycidyle à fonctions OH réticulées par un polyisocyanate : 55% en poids.
- charge : diméthyl bitétrazole : 45% en poids.

#### **Exemple 3**

**[0029]**

- liant : polyazoture de glycidyle à fonctions OH réticulées par un polyisocyanate : 55% en poids.
- charge : 5-amino tétrazole : 45% en poids.

**[0030]** Pour des raisons de simplicité des essais à réaliser les blocs ainsi obtenus ont servi à constituer le chargement ablatable de générateurs hybrides dont le gaz oxydant était de l'air et destinés à gonfler des coussins de 60 litres. Les tableaux 2 à 4 qui suivent résument les conditions de chargement des générateurs et les résultats de tir. Dans ces tableaux les abréviations suivantes ont été utilisées :

$\omega$  = rapport pondéral air/solide ablatable.

Ta = température d'ablation en °C.

Rdt global = rendement gazeux en litres/gramme du chargement global du générateur hybride (air et solide ablatable).

Rdt abl. = rendement gazeux en litres par gramme du seul chargement solide ablatable du générateur hybride.

% rés. = pourcentage pondéral de résidus solides dans les gaz.

COppm = teneur gazeuse en monoxyde de carbone exprimée en ppm dans un volume de 2,5m<sup>3</sup>, à partir d'un coussin de 60 litres gonflé par les gaz provenant du générateur.

NOxppm = teneur gazeuse en oxydes d'azote exprimée en ppm dans un volume de 2,5m<sup>3</sup> à partir d'un coussin de 60 litres gonflé par les gaz provenant du générateur.

Tableau n°2-

Exemple 1				
$\omega$	12,35	7,14	5,38	4,29
Ta	830	1260	1549	1803
Rdt global	3,16	4,42	5,26	6,01
Rdt abl.	42	35,4	33,5	31,7
% rés.	0	0	0	0
COppm	0	0	0	0
NOxppm	1	9	18	25

Tableau n°3 -

Exemple 2				
$\omega$	12,35	7,14	5,38	4,29
Ta	1267	1900	2276	2214
Rdt global	4,37	6,16	7,25	7,30
Rdt abl.	58	50,5	46,2	38,6
% rés.	0	0	0	0
COppm	0	0	83	376
NOxppm	10	32	13	0

Tableau n°4 -

Exemple 3				
$\omega$	12,37	7,16	5,37	4,296
Ta	1074	1620	1981	2258
Rdt global	3,83	5,33	6,42	7,25
Rdt abl.	28,8	65,3	40,9	38,4
% rés.	0	0	0	0
COppm	0	0	3	45
NOxppm	6,7	34	47	50

**[0031]** Ces exemples montrent que les matériaux ablatables selon l'invention permettent bien lorsqu'ils sont utilisés dans des générateurs hybrides contenant des gaz oxydants, de fournir à des températures modérées des gaz propres, exempts de résidus solides, et non toxiques, notamment lorsque le rapport pondéral gaz oxydant/solide ablatable est suffisamment élevé.

## Revendications

- Matériau solide ablatable composite pour les générateurs pyrotechniques de gaz destinés à gonfler des coussins de protection pour les occupants d'un véhicule automobile, constitué principalement par un liant organique, par au moins une charge réductrice organique et par des additifs, **caractérisé en ce que** :

i) les charges réductrices organiques sont choisies dans le groupe constitué par le diamino-3,5 triazole, le diméthyl bitétrazole, la tétraformaltrisazine, la mélamine et le 5-aminotétrazole,

ii) la teneur pondérale du liant par rapport au poids total du matériau est comprise entre 4% et 80%,

iii) l'enthalpie de formation  $\Delta H_f$  du dit matériau est au moins égale à 1250 kJ/kg,

iv) les dits additifs ne comportent pas de groupes oxydants.

2. Matériau selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le liant est choisi dans le groupe constitué par les polymères hydrocarbonés thermoplastiques et par les polymères à base de résine époxy réticulée par une polyamine et **en ce que** la teneur pondérale du liant par rapport au poids total du matériau est comprise entre 4 et 10 %.

3. Matériau selon la revendication 2 **caractérisé en ce que** la teneur pondérale du liant par rapport au poids total du matériau est comprise entre 6% et 8%.

4. Matériau selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le liant est choisi dans le groupe constitué par les polyazotures à fonctionnalité alcool réticulés par un polyisocyanate.

5. Matériau selon la revendication 4 **caractérisé en ce que** la teneur pondérale du liant par rapport au poids total du matériau est comprise entre 20% et 60%.

6. Matériau selon la revendication 5 **caractérisé en ce que** la dite charge réductrice organique est choisie dans le groupe constitué par le diméthyl bitétrazole et la tétraformaltrisazine.

7. Utilisation d'un matériau solide ablatable composite, selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour la réalisation d'un chargement solide ablatable pour un générateur de gaz hybride contenant un gaz oxydant, destiné à gonfler des coussins de protection pour les occupants d'un véhicule automobile.

#### Patentansprüche

1. Abbrennbares, festes Verbundmaterial für pyrotechnische Gasgeneratoren, die dazu vorgesehen sind, Airbags zum Schutz der Insassen eines Kraftfahrzeugs aufzublasen, das hauptsächlich aus einem organischen Binder, mindestens einer reduzierenden organischen Ladung und Zusatzstoffen besteht, **dadurch gekennzeichnet, daß**

(i) die reduzierenden organischen Ladungen unter 3,5-Diaminotriazol, Dimethylbitetrazol, Tetraformaltrisazin, Melamin und 5-Aminotetrazol ausgewählt sind,

(ii) der Gewichtsanteil des Binders, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials, im Bereich von 4 bis 80 % liegt,

(iii) die Bildungsenthalpie  $\Delta H_f$  des Materials mindestens 1250 kJ/kg beträgt, und

(iv) die Zusatzstoffe keine oxidierenden Gruppen aufweisen.

2. Material nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Binder unter den thermoplastischen, kohlenwasserstoffhaltigen Polymeren und den Polymeren auf der Basis eines mit einem Polyamin vernetzten Epoxidharzes ausgewählt ist, und dadurch, daß der Gewichtsanteil des Binders, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials, im Bereich von 4 bis 10 % liegt.

3. Material nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gewichtsanteil des Binders, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials, im Bereich von 6 bis 8 % liegt.

4. Material nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Binder unter den Polyaziden mit Alkohol-Funktionalität ausgewählt ist, die mit einem Polyisocyanat vernetzt sind.

5. Material nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Gewichtsanteil des Binders, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials, im Bereich von 20 bis 60 % liegt.

6. Material nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die reduzierende organische Ladung unter Dimethylbitetrazol und Tetraformaltrisazin ausgewählt ist.

7. Verwendung eines abbrennbaren, festen Verbundmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung

einer abbrennbaren, festen Ladung für einen Hybrid-Gasgenerator, der ein oxidierendes Gas enthält und der dazu vorgesehen ist, Airbags zum Schutz der Insassen eines Kraftfahrzeugs aufzublasen.

## Claims

1. Composite ablatable solid material for pyrotechnic gas generators for inflating airbags for protecting the occupants of a motor vehicle, consisting mainly of an organic binder, at least one organic reductive filler, and additives, **characterized in that:**

- i) the organic reductive fillers are chosen from the group consisting of 3,5-diaminotriazole, dimethylbitetrazole, tetraformaltrisazine, melamine and 5-aminotetrazole,
- ii) the weight content of the binder relative to the total weight of the material is between 4% and 80%,
- iii) the enthalpy of formation  $\Delta H_f$  of the said material is at least equal to 1250 kJ/kg,
- iv) the said additives do not comprise oxidizing groups.

2. Material according to Claim 1, **characterized in that** the binder is chosen from the group consisting of thermoplastic hydrocarbon-based polymers and polymers based on epoxy resin crosslinked with a polyamine, and **in that** the weight content of the binder relative to the total weight of the material is between 4% and 10%.

3. Material according to Claim 2, **characterized in that** the weight content of the binder relative to the total weight of the material is between 6% and 8%.

4. Material according to Claim 1, **characterized in that** the binder is chosen from the group consisting of polyazides containing alcohol functionality, crosslinked with a polyisocyanate.

5. Material according to Claim 4, **characterized in that** the weight content of the binder relative to the total weight of the material is between 20% and 60%.

6. Material according to Claim 5, **characterized in that** the said organic reductive filler is chosen from the group consisting of dimethylbitetrazole and tetraformaltrisazine.

7. Use of a composite ablatable solid material according to any one of Claims 1 to 6, for the preparation of an ablatable solid charge for a hybrid gas generator containing an oxidizing gas, for inflating airbags for protecting the occupants of a motor vehicle.