

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 069 096 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**17.01.2001 Patentblatt 2001/03**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C06D 5/06**, C06B 23/02

(21) Anmeldenummer: **00113004.6**

(22) Anmeldetag: **20.06.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **12.07.1999 DE 19932466**

(71) Anmelder:  
**TRW Airbag Systems GmbH & Co. KG  
84544 Aschau am Inn (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Zeuner, Siegfried  
81369 München (DE)**

• **Hofmann, Achim  
84570 Polling (DE)**  
• **Schropp, Roland  
93105 Tegernheim (DE)**  
• **Rödig, Karl-Heinz  
84559 Kraiburg (DE)**

(74) Vertreter:  
**Sulzbach, Werner, Dipl.-Chem. Dr.  
Prinz & Partner GbR  
Manzingerweg 7  
81241 München (DE)**

(54) **Azidfreie gaserzeugende Zusammensetzung**

(57) Die Erfindung betrifft eine azidfreie gaserzeugende Zusammensetzung zur Verwendung in Gasgeneratoren für Fahrzeuginsassen-Rückhaltesysteme, im wesentlichen bestehend aus wenigstens einem organischen Brennstoff, wenigstens einem anorganischen Oxidator und Eisenoxid ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Maghämit).

**EP 1 069 096 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine azidfreie gaserzeugende Zusammensetzung, die im wesentlichen aus wenigstens einem organischen Brennstoff, wenigstens einem anorganischen Oxidator und Eisenoxid besteht. Die Zusammensetzung eignet sich insbesondere zur Verwendung in Gasgeneratoren für Fahrzeuginsassen-Rückhaltesysteme.

**[0002]** Gaserzeugende Zusammensetzungen dieser Art sind beispielsweise aus der DE-C2-44 11 654 bekannt. Das darin beschriebene gaserzeugende Gemisch besteht aus 20 bis 50 Gew.-% einer stickstoffreichen organischen Verbindung mit einem Stickstoffgehalt von mindestens 40 Gew.-%, 20 bis 70 Gew.-% eines anorganischen Oxidators, 0 bis 40 Gew.-% eines Übergangsmetalloxids sowie 0,1 bis 20 Gew.-% Zeolith. Als Übergangsmetalloxid ist insbesondere Eisenoxid mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 1 µm und einer spezifischen Oberfläche von mehr als 8 m<sup>2</sup>/g nach BET genannt. Der Zeolithzusatz soll eine Reduktion des Kohlenmonoxid- und Stickoxidanteils in dem durch den Abbrand der gaserzeugenden Zusammensetzung entstehenden Gasgemisch bewirken.

**[0003]** Das gleiche Ziel wird in der US-PS 5,139,588 verfolgt, die eine gaserzeugende Zusammensetzung auf der Grundlage von Azolverbindungen, wie zum Beispiel Triazol, Aminotetrazol, Tetrazol, Bitetrazol und Metallsalzen dieser Verbindungen beschreibt. Zur Verminderung des Schadgasanteils wird hier der Zusatz eines Alkalimetallsalzes einer anorganischen oder organischen Säure vorgeschlagen, welches aus der aus den Carbonaten, Triazolen, Tetrazolen sowie Salzen von 5 Aminotetrazol, Bitetrazol und 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

**[0004]** In der WO-A-97/29927 wird im Zusammenhang mit der Verringerung des Anteils von Schadgasen allgemein eine Verwendung von Katalysatoren vorgeschlagen, die eine Umwandlung von Kohlenmonoxid und Stickoxiden in Kohlendioxid und Stickstoff begünstigen. Als bevorzugte Katalysatoren werden Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze und Übergangsmetallsalze von Tetrazolen, Bistetrazolen und Triazolen genannt. Ebenso wird die Verwendung von Übergangsmetalloxiden in einem Anteil von 0,1 bis 10 Gew.-% empfohlen.

**[0005]** Aufgrund des Einsatzzwecks der gaserzeugenden Zusammensetzungen in Gasgeneratoren für Fahrzeuginsassen-Rückhaltesysteme ist eine Verringerung des Anteils toxischer Gase in dem durch den Abbrand der gaserzeugenden Zusammensetzungen entstehenden Gasgemisch erforderlich, um eine Gefährdung der Fahrzeuginsassen zu vermeiden. Die im Stand der Technik in diesem Zusammenhang vorgeschlagenen Maßnahmen erfordern aber meist den Zusatz weiterer Komponenten und führen somit zu einem Anstieg der Herstellungskosten. Ferner können diese weiteren Komponenten auch das Abbrandverhalten des gaser-

zeugenden Gemisches in unerwünschter Weise beeinflussen.

**[0006]** Es besteht daher weiterhin Bedarf an günstig herzustellenden gaserzeugenden Gemischen, die in Gasgeneratoren für Fahrzeuginsassen-Rückhaltesysteme verwendet werden können, und die einen niedrigen Anteil von toxischen Gasen im aus den Zusammensetzungen freigesetzten Gasgemisch aufweisen.

**[0007]** Gemäß der vorliegenden Erfindung wird hierzu ein azidfreies gaserzeugendes Gemisch zur Verwendung in Gasgeneratoren für Fahrzeuginsassen-Rückhaltesysteme bereitgestellt, welches im wesentlichen aus wenigstens einem organischen Brennstoff, wenigstens einem anorganischen Oxidator und Eisenoxid besteht, und welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Eisenoxid braunes, ferromagnetisches  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist.

**[0008]** Eisenoxid existiert in den verschiedensten Modifikationen; man unterscheidet beispielsweise zwischen rotem  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hämatit), braunem  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Maghämilit), schwarzem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetit), gelbem  $\alpha$ -FeOOH (Goethit) und gelbem  $\gamma$ -FeOOH (Lepidokrokit), die sowohl natürlich vorkommen als auch synthetisch hergestellt werden können. Das erfindungsgemäß bevorzugte Eisenoxid ist synthetisch hergestelltes, braunes, ferromagnetisches Eisenoxid ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Maghämilit). Besonders bevorzugt weist das Eisenoxid eine mittlere Teilchengröße von  $\leq 1$  µm und eine spezifische Oberfläche von  $\geq 10$  m<sup>2</sup>/g auf.

**[0009]** Der Kerngedanke der Erfindung ist die Verwendung von braunem  $\gamma$ -Eisenoxid anstelle des üblicherweise verwendeten roten Eisenoxids ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hämatit) oder sonstiger Eisenoxide. Schon aufgrund der Auswahl von  $\gamma$ -Eisenoxid als einer speziellen Modifikation der zur Verfügung stehenden Eisenoxide kann eine erhebliche Reduzierung des Schadgasanteils, insbesondere des Anteils an Stickoxiden, erreicht werden. Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Prinzip des Austausches von rotem Eisenoxid gegen braunes  $\gamma$ -Eisenoxid ist insbesondere für Zusammensetzungen verwendbar, die ohnehin Eisenoxid als wirksamen Bestandteil enthalten. Die Erfindung ist jedoch nicht auf derartige gaserzeugende Zusammensetzungen beschränkt, sondern sinngemäß auf alle azidfreien gaserzeugenden Gemische anwendbar.

**[0010]** Eine theoretische Erklärung für die höhere Reaktivität des  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Vergleich zu dem üblicherweise verwendeten  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> könnte in der spinellartigen Kristallstruktur von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegenüber der Korundstruktur von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der damit verbundenen, um 5,7 kJ/mol geringeren Bildungswärme von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu sehen sein. Reaktionen mit  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind daher um den genannten Betrag energetisch günstiger. Die geringere Härte von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> begünstigt zudem dessen Verarbeitung.

**[0011]** Eine Verwendung von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ist wegen seiner geringeren Oxidationsäquivalenz nachteilhaft, da

zur Oxidation gleicher Mengen an Brennstoff größere Mengen Eisenoxid benötigt werden. Dies ist wegen der damit verbundenen Verschlechterung der Gasausbeute nicht erwünscht. Der Einsatz von FeOOH ist wegen des hohen Anteils an gebundenem Wasser nicht bevorzugt, da dieses Wasser beim Abbrand des gaserzeugenden Gemisches verdampft und die Abbrandgeschwindigkeit hierdurch zu stark herabgesetzt wird. Versuche haben zudem ergeben, daß bei Verwendung von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oder FeOOH die Verringerung des Stickoxidanteils im Gasgemisch nicht in gleichem Maße auftritt wie bei der Verwendung von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**[0012]** Der Anteil des  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der erfindungsgemäßen gaserzeugenden Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 10 bis 40 Gew.-%.

**[0013]** Als organischer Brennstoff werden vorzugsweise stickstoffreiche Tetrazol-, Triazol- oder Guanidin-Verbindungen sowie deren Mischungen eingesetzt. Beispiele für diese Verbindungen sind 5-Aminotetrazol, 1H-Tetrazol, Bistetrazol, Azotetrazol, Triazol, Nitrotriazolon, Guanidincarbonat, Guanidinnitrat, Guanidinperchlorat, Aminoguanidinnitrat, Guanidinperchlorat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Nitroguanidin sowie deren Salze, Derivate oder deren Mischungen.

**[0014]** Der organische Brennstoff kann ferner aus der aus stickstoffhaltigen heterocyclischen organischen Säuren sowie deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt sein. Beispiele für diese stickstoffhaltigen heterocyclischen organischen Säuren sind Cyanursäure, Isocyanursäure, Cyamelid, Urazol, Uracil, Uramin, Urazin, Alloxan, Alloxansäure, Alloxantin, Xanthin, Allantoin, Barbitursäure, Orotsäure, Dilitursäure, Triazol, Violursäure, Succinimid, Dialursäure, Isodialursäure, Hydantoin, Pseudohydantoin, Imidazol, Pyrazolon, Parabansäure, Furazan, Ammelin, Kreatinin, Maleinsäurehydrazid, Harnsäure, Pseudoharnsäure, Guanazin, Guanazol, Melamin, deren Salze, Derivate oder deren Mischungen.

**[0015]** Ferner kann als organischer Brennstoff eine stickstofffreie organische Säure verwendet werden. Bevorzugt sind in diesem Zusammenhang Fumarsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Weinsäure, Tartronsäure, Citronensäure, Ascorbinsäure, deren Salze oder Derivate, oder Mischungen der stickstofffreien organischen Säuren.

**[0016]** Schließlich kann als organischer Brennstoff eine Polymerverbindung verwendet werden, die beispielsweise aus der aus den Polyalkylverbindungen, Polyalkylenverbindungen, Polyamiden, Polyestern, Polyethern, Polyacetaten, Polyacrylverbindungen und Polyglykolen sowie deren -OH, -CN, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -ONO<sub>2</sub> oder -NO<sub>2</sub>-Gruppen enthaltenden Derivaten und Copolymerisaten bestehenden Gruppe ausgewählt sein kann.

**[0017]** Der in der gaserzeugenden Zusammensetzung enthaltene anorganische Oxidator ist vorzugs-

weise aus der aus den Alkali- und/oder Erdalkalimetallnitraten, -chloraten, -perchloraten und -peroxiden, sowie Ammoniumnitrat oder -perchlorat, Kupferoxid oder basischem Kupfernitrat bestehenden Gruppe ausgewählt. Es können auch Mischungen der vorgenannten Oxidatoren eingesetzt werden.

**[0018]** Schließlich kann die gaserzeugende Zusammensetzung noch die üblicherweise verwendeten Verarbeitungshilfen, wie zum Beispiel Rieselhilfen, Preßhilfen und/oder Gleitmittel, enthalten. Die Verarbeitungshilfen werden bevorzugt in einem Anteil von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eingesetzt.

**[0019]** Eine erfindungsgemäß besonders bevorzugte gaserzeugende Zusammensetzung besteht im wesentlichen aus 15 bis 55 Gew.-% 5-Aminotetrazol, 25 bis 65 Gew.-% Kaliumnitrat und 20 bis 60 Gew.-%  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Anstelle von Kaliumnitrat als anorganischem Oxidator kann auch Natriumnitrat verwendet werden.

**[0020]** Eine weitere bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung besteht im wesentlichen aus 30 bis 50 Gew.-% Guanidinnitrat, 15 bis 35 Gew.-% basischem Kupfernitrat, 10 bis 25 Gew.-% Kupferoxid, 1 bis 10 Gew.-% Ammoniumperchlorat, 1 bis 10 Gew.-% Natriumnitrat und 2 bis 20 Gew.-%  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**[0021]** Weitere Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung einiger Ausführungsbeispiele, die jedoch nicht in einem einschränkenden Sinne zu verstehen sind.

#### Beispiel 1

**[0022]** 280 g 5-Aminotetrazol, 392 g Kaliumnitrat, 328 g braunes  $\gamma$ -Eisenoxid (Hersteller: Bayer AG, Deutschland) und 5 g pyrogene Kieselsäure wurden in einer Kugelmühle insgesamt 2,5 Stunden gemischt, miteinander vermahlen und anschließend direkt auf einer Rundläuferpresse zu Tabletten mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 1,8 mm verpreßt. 58 g der so hergestellten Tabletten wurden in einem serienmäßigen Gasgenerator zur Zündung gebracht und die Zusammensetzung des entstandenen Gasgemisches in einer 2,5 m<sup>3</sup>-Kammer gemessen.

#### Vergleichsbeispiel 1

**[0023]** 280 g 5-Aminotetrazol, 392 g Kaliumnitrat, 328 g rotes  $\alpha$ -Eisenoxid (Hersteller: Firma Harcross, USA) und 5 g pyrogene Kieselsäure wurden in einer Kugelmühle insgesamt 2,5 Stunden gemischt, miteinander vermahlen und anschließend direkt auf einer Rundläuferpresse zu Tabletten mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 1,8 mm verpreßt. 58 g der so hergestellten Tabletten wurden in einem serienmäßigen Gasgenerator zur Zündung gebracht und die Zusammensetzung des entstandenen Gasgemisches in einer 2,5 m<sup>3</sup>-Kammer gemessen.

### Beispiel 2

**[0024]** 1171,8 g gemahlenes Guanidinnitrat, 325,3 g feinteiliges Kupferoxid, 629,5 g basisches Kupfernitrat, 64,5 g Ammoniumperchlorat, 47,3 g Natriumnitrat, 12,5 g Calciumstearat und 249,3 g  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden zusammen in eine Kugelmühle eingewogen, 2 Stunden gemischt und miteinander vermahlen. Das resultierende feine Pulver wurde anschließend auf einer Rundläuferpresse zu Tabletten mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 1,3 mm verpreßt. 58 g der so hergestellten Tabletten wurden in einem serienmäßigen Gasgenerator zur Zündung gebracht und die Zusammensetzung des entstandenen Gasgemisches in einer 2,5 m<sup>3</sup>-Kammer gemessen.

### Vergleichsbeispiel 2

**[0025]** 1232,5 g gemahlenes Guanidinnitrat, 577,5 g feinteiliges Kupferoxid, 577,5 g basisches Kupfernitrat, 65 g Ammoniumperchlorat, 47,5 g Natriumnitrat und 12,5 g Calciumstearat wurden zusammen in eine Kugelmühle eingewogen, 2 Stunden gemischt und miteinander vermahlen. Das resultierende feine Pulver wurde anschließend auf einer Rundläuferpresse zu Tabletten mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 1,3 mm verpreßt und wie in Beispiel 2 getestet.

**[0026]** Die aus den obigen Versuchen erhaltenen Schadgaskonzentrationen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Treibstoff	CO [ppm]	NO [ppm]
Beispiel 1	221	33
Vergleichsbeispiel 1	221	75
Beispiel 2	194	10
Vergleichsbeispiel 2	186	44

**[0027]** Die Versuchsergebnisse zeigen, daß allein der Ersatz des roten  $\alpha$ -Eisenoxid durch braunes  $\gamma$ -Eisenoxid eine Reduzierung des Stickoxidanteils im freigesetzten Gasgemisch bewirkt. Der Kohlenmonoxidanteil bleibt nahezu unbeeinflusst. Eine vergleichbare Wirkung tritt ein, wenn einer üblichen gaserzeugenden Zusammensetzung braunes  $\gamma$ -Eisenoxid beigemischt wird.

### Patentansprüche

1. Azidfreie gaserzeugende Zusammensetzung zur Verwendung in Gasgeneratoren für Fahrzeuginsassen-Rückhaltesysteme, im wesentlichen bestehend aus wenigstens einem organischen Brennstoff,

wenigstens einem anorganischen Oxidator und Eisenoxid, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisenoxid braunes, ferromagnetisches  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine mittlere Teilchengröße von  $\leq 1\mu\text{m}$  und eine spezifische Oberfläche von  $\geq 10\text{m}^2/\text{g}$  aufweist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Brennstoff aus der aus den stickstoffreichen Tetrazol-, Triazol- und Guanidinverbindungen sowie deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Brennstoff aus der aus den stickstoffhaltigen heterocyclischen organischen Säuren sowie deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Brennstoff aus der aus den stickstofffreien organischen Säuren sowie deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Brennstoff aus der Gruppe der Polymerverbindungen ausgewählt ist.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Oxidator aus der aus den Alkali- und/oder Erdalkali- nitraten, -chloraten, -perchloraten und -peroxiden, Ammoniumnitrat oder -perchlorat sowie Kupferoxid oder basischem Kupfernitrat und deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Tetrazol-, Triazol- und Guanidinverbindungen aus der aus 5-Aminotetrazol, 1H-Tetrazol, Bistetrazol, Azotetrazol, Triazolol, Nitrotriazolon, Guanidincarbonat, Guanidinnitrat, Guanidinperchlorat, Aminoguanidinnitrat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Nitroguanidin, deren Salzen oder Derivaten, sowie deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt sind.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltigen heterocyclischen organischen Säure aus der aus Cyanursäure, Isocyanursäure, Cyamelid, Urazol, Uracil, Uramin, Urazin, Alloxan, Alloxansäure, Alloxantin, Xanthin, Allantoin, Barbitursäure, Orotsäure, Dili-

tursäure, Triazon, Violursäure, Succinimid, Dialursäure, Isodialursäure, Hydantoin, Pseudohydantoin, Imidazon, Pyrazolon, Parabansäure, Furazan, Ammelin, Kreatinin, Maleinsäurehydrazid, Harnsäure, Pseudoharnsäure, Guanazin, Guanazol, Melamin, deren Salzen oder Derivaten, sowie deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt sind. 5

10. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstofffreien organischen Säuren aus der aus Fumarsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Weinsäure, Tartronsäure, Citronensäure, Ascorbinsäure, deren Salzen oder Derivaten, sowie deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt sind. 10 15
11. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerverbindungen aus der aus den Polyalkylverbindungen, Polyalkylenverbindungen, Polyamiden, Polyestern, Polyethern, Polyacetaten, Polyacrylverbindungen, Polyglykolen sowie deren -OH, -CN, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -ONO<sub>2</sub> oder -NO<sub>2</sub>-Gruppen enthaltenden Derivaten und Copolymerisaten bestehenden Gruppe ausgewählt sind. 20 25
12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch zusätzlich bis zu 5 Gew.-% Verarbeitungshilfen enthält. 30
13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, im wesentlichen bestehend aus 15 bis 55 Gew.-% 5-Aminotrazol, 25 bis 65 Gew.-% Kaliumnitrat und 20 bis 60 Gew.-%  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 35
14. Zusammensetzung nach Anspruch 1, im wesentlichen bestehend aus 15 bis 55 Gew.-% 5-Aminotrazol, 25 bis 65 Gew.-% Natriumnitrat und 20 bis 60 Gew.-%  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 40
15. Zusammensetzung nach Anspruch 1, im wesentlichen bestehend aus 30 bis 50 Gew.-% Guanidinnitrat, 15 bis 35 Gew.-% basischem Kupfernitrat, 10 bis 25 Gew.-% Kupferoxid, 1 bis 10 Gew.-% Ammoniumperchlorat, 1 bis 10 Gew.-% Natriumnitrat und 2 bis 20 Gew.-%  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 45
16. Verwendung von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Herstellung einer azidfreien gaserzeugenden Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 15. 50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 11 3004

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 619 284 A (TRW INC.) 12. Oktober 1994 (1994-10-12) * Seite 4, Zeile 17 - Zeile 34; Ansprüche *	1,16	C06D5/06 C06B23/02
A	DE 196 46 931 A (TRW INC.) 15. Mai 1997 (1997-05-15) * Ansprüche *	1,16	
A	DE 94 16 112 U (CONTEC - CHEMIEANLAGEN GMBH) 15. Dezember 1994 (1994-12-15) * Ansprüche; Tabellen 1,3 *	1,16	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197709 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1977-15356Y XP002147192 & JP 52 006388 A (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD), 18. Januar 1977 (1977-01-18) * Zusammenfassung *	1,16	
A	US 4 214 438 A (B.K. HAMILTON ET AL.) 29. Juli 1980 (1980-07-29) * Spalte 4, Zeile 21 - Zeile 31; Ansprüche *	1,16	C06D C06B
A	EP 0 543 026 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 26. Mai 1993 (1993-05-26) * Seite 4, Zeile 4 - Zeile 12; Ansprüche; Beispiel 4 *	1,16	
A	EP 0 861 817 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 2. September 1998 (1998-09-02) * Seite 3, Zeile 5 - Zeile 21; Ansprüche *	1,16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>12. September 2000</b>	Prüfer <b>Schut, R</b>
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 3004

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-09-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 619284 A	12-10-1994	US 5382050 A	17-01-1995
		DE 69401231 D	06-02-1997
		DE 69401231 T	17-07-1997
		JP 2514782 B	10-07-1996
		JP 7117617 A	09-05-1995
		KR 137726 B	15-05-1998
DE 19646931 A	15-05-1997	US 5817972 A	06-10-1998
		JP 2901928 B	07-06-1999
		JP 9165287 A	24-06-1997
DE 9416112 U	15-12-1994	AT 178304 T	15-04-1999
		AU 687895 B	05-03-1998
		AU 7806694 A	01-05-1995
		BR 9407761 A	04-03-1997
		CA 2172822 A	13-04-1995
		CN 1132501 A	02-10-1996
		CZ 9600887 A	14-08-1996
		DE 4435790 A	13-04-1995
		WO 9509825 A	13-04-1995
		DE 59408048 D	06-05-1999
		EP 0722429 A	24-07-1996
		ES 2130448 T	01-07-1999
		HU 76867 A	29-12-1997
		JP 9503195 T	31-03-1997
		PL 313943 A	05-08-1996
		RU 2117649 C	20-08-1998
		SK 45596 A	08-01-1997
JP 52006388 A	18-01-1977	JP 1068379 C	23-10-1981
		JP 56010091 B	05-03-1981
US 4214438 A	29-07-1980	KEINE	
EP 543026 A	26-05-1993	WO 9221636 A	10-12-1992
		JP 5170587 A	09-07-1993
EP 861817 A	02-09-1998	JP 9142981 A	03-06-1997
		CN 1201445 A	09-12-1998
		WO 9718178 A	22-05-1997

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82