



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 275 629 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
15.01.2003 Patentblatt 2003/03

(51) Int Cl.7: **C06D 5/06, C06B 23/00**

(21) Anmeldenummer: **02014052.1**

(22) Anmeldetag: **28.06.2002**

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

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

(30) Priorität: **10.07.2001 DE 20111410 U**

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

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

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

(54) **Nitrozellulosefreie gaserzeugende Zusammensetzung**

(57) Eine nitrozellulosefreie, gaserzeugende Zusammensetzung zur Verwendung in Fahrzeuginsassenrückhaltesystemen, insbesondere einem Gurtstraffer-Gasgenerator, besteht im wesentlichen aus wenigstens einem stickstoffhaltigen organischen Brennstoff in einem Anteil von 55 bis 70 Gew.-%, einem anorganischen Oxidator in einem Anteil von 30 bis 45 Gew.-%, einem oder mehreren Abbrandmoderatoren in einem

Anteil von bis zu 10 Gew.-% und bis zu 5 Gew.-% üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Die Zusammensetzung hat einen Druckexponenten von kleiner als 0,35 und eine Abbrandgeschwindigkeit bei 200 bar von mindestens 40 mm/s.

EP 1 275 629 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine nitrozellulosefreie gaserzeugende Zusammensetzung zur Verwendung in Fahrzeuginsassenrückhaltesystemen, die im wesentlichen aus einem stickstoffhaltigen organischen Brennstoff in einem Anteil von 55 bis 70 Gew.-%, einem anorganischen Oxidator in einem Anteil von 30 bis 45 Gew.-% sowie, gegebenenfalls, bis zu 10 Gew.-% eines Abbrandmoderators und bis zu 5 Gew.-% üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen besteht.

[0002] Treibstoffe auf der Grundlage von Nitrozellulose zeigen eine hohe Abbrandgeschwindigkeit. Aus diesem Grund werden diese Treibstoffe überwiegend in Gasgeneratoren für Gurtstraffer verwendet. Nachteilig an Nitrozellulose-Treibstoffen ist jedoch deren schlechte Alterungsbeständigkeit. Außerdem setzen diese Treibstoffe aufgrund ihrer extrem negativen Sauerstoffbilanz beim Abbrand große Mengen an unvollständig oxidierten Reaktionsprodukten, insbesondere Kohlenmonoxid, frei.

[0003] Die US-5,538,567 A offenbart eine gaserzeugende Zusammensetzung aus etwa 55 bis 75 Gew.-% Guanidinnitrat, etwa 25 bis 45 Gew.-% eines Oxidators, insbesondere Kaliumperchlorat, etwa 0,5 bis 5 Gew.-% eines Fließverbesserers wie Graphit oder Ruß und bis zu 5 Gew.-% eines Binders wie Calciumresinat. Die mittlere Teilchengröße des Guanidinnitrats beträgt zwischen etwa 75 und 350 µm, und die mittlere Teilchengröße des Oxidators liegt zwischen etwa 50 und 200 µm.

[0004] Die US-A-5 854 442 beschreibt eine gaserzeugende Zusammensetzung aus etwa 30 bis 45 Gew.-% Kaliumperchlorat, zwischen etwa 55 und 70 Gew.-% Guanidinnitrat sowie 1 bis 3 Gew.-% Celluloseacetatbutyrat als Binder. Die Teilchengröße des Oxidators soll zwischen 15 und 20 µm liegen.

[0005] Die oben beschriebenen Zusammensetzungen eignen sich aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften nur zur Verwendung in Fahreroder Beifahrergasgeneratoren. Die Erfindung schafft dem gegenüber eine nitrozellulosefreie gaserzeugende Zusammensetzung mit höherer Abbrandgeschwindigkeit und verbesserter Anzündwilligkeit, die somit auch in einem Gurtstraffer-Gasgenerator eingesetzt werden kann, der gegenüber den Fahrer- und Beifahrergasgeneratoren kürzere Reaktions- und Funktionszeiten erfordert.

[0006] Hierzu wird eine nitrozellulosefreie gaserzeugende Zusammensetzung bereitgestellt, die im wesentlichen aus einem stickstoffhaltigen organischen Brennstoff in einem Anteil von 55 bis 70 Gew.-%, einem anorganischen Oxidator in einem Anteil von 30 bis 45 Gew.-%, bis zu 10 Gew.-% eines oder mehrerer Abbrandmoderatoren und bis zu 5 Gew.-% an üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen besteht, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, wobei der Druckexponent der Zusammensetzung kleiner als 0,35 ist und die Abbrandgeschwindigkeit bei 200 bar mindestens 40 Millimeter pro Sekunde (mm/s) beträgt.

[0007] Eine derartige Zusammensetzung ist insbesondere zur Verwendung in einem Gurtstraffer-Gasgenerator geeignet.

[0008] Die Sauerstoffbilanz der Zusammensetzung beträgt vorzugsweise zwischen -5 und +5 %. Unter der Sauerstoffbilanz ist dabei diejenige Sauerstoffmenge in Gewichtsprozent zu verstehen, die bei vollständiger Umsetzung einer Verbindung oder eines Gemischs zu CO₂, H₂O, Al₂O₃, B₂O₃, etc. frei wird (Sauerstoffüberbilanzierung). Reicht der vorhandene Sauerstoff hierzu nicht aus, so wird die zum vollständigen Umsatz notwendige Fehlmenge mit negativem Vorzeichen angegeben (Sauerstoffunterbilanzierung). Aufgrund der vorteilhaften Sauerstoffbilanz der erfindungsgemäßen gaserzeugenden Zusammensetzung ist die beim Abbrand entstehende Schadgasmenge, insbesondere der Kohlenmonoxidanteil, gering.

[0009] Der organische Brennstoff ist vorzugsweise eine Guanidinverbindung, besonders bevorzugt Guanidinnitrat, im Gemisch mit mindestens einer weiteren stickstoffhaltigen Verbindung aus der aus Nitroguanidin, Nitrotriazolon (NTO), Hexogen (RDX), Octogen (HMX), Ethylendiamdinitrat (EDDN), Triaminoguanidinnitrat (TAGN), Azobisformamidindinitrat und Dinitroammelmin bestehenden Gruppe. Bevorzugt ist der Brennstoff aus 75 bis 90 Gew.-% Guanidinnitrat und 10 bis 25 Gew.-% der weiteren Verbindung, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Brennstoffs, zusammengesetzt. Besonders bevorzugt ist die weitere Verbindung Nitroguanidin. Die weitere stickstoffhaltige Verbindung erhöht die Abbrandgeschwindigkeit im gesamten Druckbereich. Ein Zusatz von mehr als 25 % der weiteren Verbindung bewirkt allerdings eine zu starke Erhöhung der Abbrandtemperatur, so daß eine Beschädigung des Gasgenerators zu befürchten ist. Auch aus Kostengründen sollte der Anteil der weiteren Verbindung so gering wie möglich gehalten werden.

[0010] Der anorganische Oxidator ist bevorzugt ein Perchlorat, insbesondere ein Alkalimetallperchlorat und/oder Ammoniumperchlorat, und besonders bevorzugt Kaliumperchlorat. Als Abbrandmoderatoren können insbesondere sauerstoffhaltige Verbindungen von Übergangsmetallen, bevorzugt von Eisen, Kupfer, Mangan, Titan, Vanadium, Molybdän und Chrom, einschließlich Kombinationen davon, eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Abbrandmoderator aus der aus CuO, Cu₂O, CuCr₂O₄, Fe₂O₃, 3Cu(OH)₂ x Cu(NO₃)₂ und deren Gemischen bestehenden Gruppe ausgewählt. Ganz besonders bevorzugt ist der Abbrandmoderator CuO.

[0011] Eine Verwendung der vorbeschriebenen Abbrandmoderatoren in einem Anteil von zwischen 2 und 5 Gew.-% hat sich als vorteilhaft herausgestellt. Höhere Anteile senken die Gasausbeute des Treibstoffs, was nicht in allen Fällen wünschenswert ist.

[0012] Die mittlere Teilchengröße des Abbrandmoderators ist vorzugsweise kleiner als 5 µm und besonders bevorzugt kleiner als 1 µm, bei einer bevorzugten spezifischen Oberfläche von mindestens 2 m²/g, besonders bevorzugt mindestens 5 m²/g. Der Zusatz von derartigen feinkörnigen Abbrandmoderatoren verbessert die Anzündwilligkeit der erfindungsgemäßen gaserzeugenden Zusammensetzungen, so daß Anzündverzögerungen von höchstens 6 Millisekunden (ms) und besonders bevorzugt höchstens 5 ms erreicht werden können.

[0013] Die mittlere Teilchengröße des Brennstoffs und des Oxidators ist vorzugsweise kleiner als 15 µm und besonders bevorzugt kleiner als 10 µm. Dies trägt dazu bei, daß die erfindungsgemäße gaserzeugende Zusammensetzung eine ausreichend hohe Abbrandgeschwindigkeit zur Verwendung in Gurtstraffer-Gasgeneratoren aufweist.

[0014] Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können Abbrandgeschwindigkeiten von mindestens 40 mm/s unter Betriebsbedingungen, das heißt üblicherweise einem Druck von 200 bar, erreicht werden. Besonders bevorzugt beträgt die Abbrandgeschwindigkeit bei 200 bar mindestens 45 mm/s.

[0015] Die Abbrandgeschwindigkeit ist druckabhängig und läßt sich gemäß der folgenden Gleichung berechnen:

$$r = a \cdot p^n$$

[0016] Darin bedeutet r die Abbrandgeschwindigkeit, a eine treibstoffspezifische Konstante, p den Druck und n den Druckexponenten. Sind r und n bei einem bestimmten Druck p bekannt, läßt sich die Konstante a ermitteln.

[0017] Der Druckexponent der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist kleiner als 0,35 und vorzugsweise kleiner oder gleich 0,3. Höhere Druckexponenten bewirken bei niedrigen Drücken auch eine schlechtere Anzündwilligkeit.

[0018] Die Einstellung der Abbrandgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt vorzugsweise durch Auswahl der geeigneten Brennstoffzusammensetzung, insbesondere der Art und des Anteils der weiteren stickstoffhaltigen Verbindung, der Art und des Anteils des jeweiligen Abbrandmoderators sowie der mittleren Teilchengröße des Brennstoffs, des Oxidators und, gegebenenfalls, des Abbrandmoderators. Durch eine geeignete Kombination dieser Parameter kann die Zusammensetzung optimal an die Verwendung in Gurtstraffer-Gasgeneratoren angepaßt werden.

[0019] Die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe umfassen Verarbeitungshilfen, wie Gleitmittel, Preß- und Rieselhilfen. Als Beispiele für diese Verbindungen können insbesondere Calciumstearat, Siliciumdioxid, Graphit oder Ruß genannt werden. Die Verarbeitungshilfen werden vorzugsweise in einem Anteil von bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eingesetzt.

[0020] Eine besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung besteht aus 48 bis 52 Gewichtsteilen Guanidinnitrat, 13 bis 17 Gewichtsteilen Nitroguanidin, 33 bis 37 Gewichtsteilen Kaliumperchlorat, 2,0 bis 5,0 Gewichtsteilen Kupferoxid (CuO) und jeweils bis zu 1 Gew.-% Calciumstearat und Graphit.

[0021] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von besonders bevorzugten Ausführungsbeispielen, die jedoch nicht einschränkend zu verstehen sind.

Beispiele 1 bis 5

[0022] Guanidinnitrat mit einer mittleren Teilchengröße von 5 µm, Nitroguanidin mit einer mittleren Teilchengröße von 11 µm, Kaliumperchlorat mit einer mittleren Teilchengröße von 7 µm, Kupferoxid (CuO) mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 µm und einer spezifischen Oberfläche von 8 m²/g sowie Calciumstearat und Graphit wurden in den in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Gewichtsteilen gemischt, zusammen in einer Kugelmühle aufgemahlen und zu Tabletten von 6 x 2,5 mm verpreßt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	1 (Vergleichsbeispiel)	2 (Vergleichsbeispiel)	3 (Vergleichsbeispiel)	4	5
Guanidinnitrat	65	57,5	50,0	50,0	50,0
Nitroguanidin	0	7,5	15,0	15,0	15,0
KClO ₄	35	35,0	35,0	35,0	35,0
CuO	0	0	0	2,5	5,0
Calciumstearat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Graphit	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
O ₂ -Bilanz	-3,3 %	-3,6 %	-4,0 %	-3,5 %	-3,0 %

[0023] Die Abbrandgeschwindigkeit der Zusammensetzungen gemäß den Beispielen 1 bis 5 wurde durch Beschuß von je 10 Gramm Treibstoff in einer geschlossenen 100 cm³ Bombe bestimmt. Die Versuchsergebnisse sowie weitere Eigenschaften der Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Abbrandgeschwindigkeit r bei 200 bar [mm/s]	theoretische Abbrandtemperatur [K]	Gasausbeute (%)	Druckexponent n
1	30,8	2377	81,31	0,374
2	32,5	2419	81,32	0,387
3	34,7	2462	81,32	0,380
4	42,9	2441	79,84	0,289
5	46,2	2438	78,44	0,242

[0024] Für das Beispiel Nr. 3 wurde eine Anzündverzögerung von 11 ms ermittelt; die Beispiele Nr. 4 und 5 zeigten eine Anzündverzögerung von 6 bzw. 5 ms.

[0025] Die Zusammensetzung gemäß Beispiel 5 wurde außerdem einem Alterungstest über 400 Stunden bei 107 °C unterzogen. Nach diesem Test wurde ein Gewichtsverlust von 0,07 % festgestellt, das heißt die Zusammensetzung zeigte eine den Anforderungen an Fahrzeuginsassenrückhaltesysteme genügende Alterungsbeständigkeit. Ein Vergleichsversuch mit einem üblichen Treibstoff auf der Grundlage von Nitrozellulose unter den gleichen Bedingungen ergab einen Gewichtsverlust von 14 %. Dies deutet auf eine vollständige Zersetzung und damit einen vollständigen Funktionsausfall des Treibstoffs hin.

[0026] Die oben dargestellten Abbrandversuche zeigen die Eignung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Verwendung in Gurtstraffer-Gasgeneratoren. Die für die Abbrandgeschwindigkeit und auch die Anzündverzögerung erzielten Werte entsprechen bei Einsatz gleicher Treibstoffmengen denen von herkömmlichen Nitrozellulose-Treibstoffen.

Patentansprüche

1. Nitrozellulosefreie, gaserzeugende Zusammensetzung zur Verwendung in Fahrzeuginsassenrückhaltesystemen, insbesondere einem Gurtstraffer-Gasgenerator, im wesentlichen bestehend aus
 wenigstens einem stickstoffhaltigen organischen Brennstoff in einem Anteil von 55 bis 70 Gew.-%,
 einem anorganischen Oxidator in einem Anteil von 30 bis 45 Gew.-%,
 einem oder mehreren Abbrandmoderatoren in einem Anteil von bis zu 10 Gew.-% und
 bis zu 5 Gew.-% üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung,
 wobei die Zusammensetzung einen Druckexponenten von kleiner als 0,35 und eine Abbrandgeschwindigkeit bei 200 bar von mindestens 40 mm/s aufweist.
2. Gaserzeugende Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Sauerstoffbilanz der Zusammensetzung zwischen -5 und + 5 % liegt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der stickstoffhaltige organische Brennstoff Guanidinnitrat im Gemisch mit wenigstens einer weiteren aus der aus Nitroguanidin, Nitrotriazolon, Hexogen, Octogen, Ethylendiamindinitrat, Triaminoguanidinnitrat, Azobisformamidindinitrat und Dinitroammelin bestehenden Gruppe ausgewählten Verbindung ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Brennstoff aus 75 bis 90 Gew.-% Guanidinnitrat und 10 bis 25 Gew.-% Nitroguanidin, jeweils bezogen auf das Brennstoffgewicht, besteht.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Oxidator ein Perchlorat ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Oxidator Kaliumperchlorat ist.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Abbrandmoderator

eine sauerstoffhaltige Verbindung von Fe, Cu, Mn, Ti, V, Mo, Cr oder Kombinationen davon ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Abbrandmoderator aus der aus CuO, Cu₂O, CuCr₂O₄, Fe₂O₃, und 3Cu(OH)₂ x Cu(NO₃)₂ bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Abbrandmoderator CuO ist.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Abbrandmoderator in einem Anteil von zwischen 2 und 5 Gew.- % enthalten ist.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mittlere Teilchengröße des Brennstoffs und des Oxidators kleiner als 15 µm ist.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mittlere Teilchengröße des Brennstoffs und des Oxidators kleiner als 10 µm ist.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mittlere Teilchengröße des Abbrandmoderators kleiner als 5 µm ist.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mittlere Teilchengröße des Abbrandmoderators kleiner als 1 µm ist.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die spezifische Oberfläche des Abbrandmoderators mindestens 2 m²/g beträgt.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** die spezifische Oberfläche mindestens 5 m²/g beträgt.

17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Abbrandgeschwindigkeit der Zusammensetzung mindestens 45 mm/s beträgt.

18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Druckexponent kleiner oder gleich 0,3 ist.

19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zusammensetzung eine Anzündverzögerung von höchstens 6 ms aufweist.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Anzündverzögerung höchstens 5 ms beträgt.

21. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe in einem Anteil von bis zu 2 Gew.- % enthalten sind.

22. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, **dadurch gekennzeichnet, daß** die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe aus der aus Calciumstearat, Siliciumdioxid, Graphit und Ruß bestehenden Gruppe ausgewählt sind.

23. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bestehend aus 48 bis 52 Gewichtsteilen Guanidinnitrat, 13 bis 17 Gewichtsteilen Nitroguanidin, 33 bis 37 Gewichtsteilen Kaliumperchlorat, 2,0 bis 5,0 Gewichtsteilen CuO und bis zu zwei Gewichtsteilen wenigstens einer der Verbindungen Calciumstearat, Siliciumdioxid, Graphit und Ruß.

24. Gurtstraffer mit einem Gasgenerator und einem Gurtstrafferantrieb, wobei der Gasgenerator eine bei Verbrennung ein Gas oder Gasgemisch erzeugende Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 enthält und der Gurtstrafferantrieb durch das Gas oder Gasgemisch betätigbar ist.

25. Verwendung einer gaserzeugenden Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 in einem Gurtstraffer eines Fahrzeuginsassen-Rückhaltesystems.