

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 345 872 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
07.06.2006 Patentblatt 2006/23

(21) Anmeldenummer: **01272021.5**

(22) Anmeldetag: **17.12.2001**

(51) Int Cl.:
C06D 5/06 (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2001/014901

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2002/051773 (04.07.2002 Gazette 2002/27)

(54) **GASGENERATORTREIBSTOFF-ZUSAMMENSETZUNG**

GAS GENERATOR FUEL COMPOSITION

COMPOSITION D'AGENTS PROPULSEURS POUR GENERATEURS DE GAZ

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR

(30) Priorität: **22.12.2000 DE 10064285**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.09.2003 Patentblatt 2003/39

(73) Patentinhaber: **NIGU CHEMIE GMBH**
D-84478 Waldkraiburg (DE)

(72) Erfinder:
• **GAST, Eduard**
84559 Kraiburg a. Inn (DE)
• **SCHMID, Bernhard**
84431 Heldenstein (DE)
• **RECKER, Christian**
63654 Büdingen (DE)

• **WALZ, Sigmund**
84478 Waldkraiburg (DE)
• **MAYR, Thomas**
84478 Waldkraiburg (DE)
• **SEMMLER, Peter**
84544 Aschau am Inn (DE)

(74) Vertreter: **Adam, Holger**
Kraus & Weisert,
Patent- und Rechtsanwälte,
Thomas-Wimmer-Ring 15
80539 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 19 840 993 DE-U- 9 416 112
DE-U- 29 806 504 DE-U- 29 821 541
GB-A- 322 427 GB-A- 656 315
US-A- 4 836 255 US-A- 5 780 768

EP 1 345 872 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft feste Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen (gaserzeugende Mischungen), hauptsächlich für Gasgeneratortreibsätze für Airbags und Gurtstraffer, wobei die Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen eine sehr gute thermische Langzeitstabilität aufweisen.

[0002] Ein Airbag besteht im wesentlichen aus einem Gasgeneratorgehäuse, das mit dem Gasgeneratortreibsatz, i.d.R. in Tablettenform, gefüllt ist, und einem Initialzündler (Squib) zur Zündung des Gasgeneratortreibsatzes, sowie einem Gassack. Geeignete Zünder sind beispielsweise in der US-PS-4,931,111 beschrieben. Der zunächst kleingefaltete Gassack wird nach der Initialzündung von den beim Abbrand des Gasgeneratortreibsatzes entstehenden Gasen gefüllt und erreicht in einem Zeitraum von etwa 10-50 ms sein volles Volumen. Der Austritt von heißen Partikeln oder Schmelzen aus dem Gasgenerator in den Gassack muss weitgehend verhindert werden, da er zu einer Beschädigung des Gassacks oder zur Verletzung von Fahrzeuginsassen führen könnte. Dies wird durch Binden und Filtrieren der Schlacke erreicht, die bei der Verbrennung des Gasgeneratortreibsatzes entsteht.

[0003] Herkömmliche Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen für Gasgeneratortreibsätze für die Verwendung in Airbags auf der Basis von Natriumazid sind seit längerem bekannt. Die Verwendung des toxischen Natriumazids erfordert jedoch einen erhöhten Fertigungsaufwand bei den Gasgeneratortreibätzen. Zudem führt die weltweit ständig zunehmende Zahl von nicht abgebrannten Gasgeneratortreibätzen in Altkraftfahrzeugen zu einem Entsorgungs- und Sicherheitsproblem.

[0004] In den vergangenen Jahren wurden daher Anstrengungen unternommen, geeignete Ersatz-Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen zu finden, die kein Natriumazid oder andere toxische Bestandteile enthalten.

[0005] Aus der DE-4435790 A, die auf die Anmelderin zurückgeht, sind Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen auf der Basis von Guanidinverbindungen auf geeigneten Trägern bekannt, die im wesentlichen ein verbessertes Abbrandverhalten und eine verbesserte Schlackenbildung aufweisen. Die in der DE-4435790 A beschriebene Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung umfasst (A) mindestens ein Carbonat, Hydrogencarbonat oder Nitrat von Guanidin, Aminoguanidin, Diaminoguanidin oder Triaminoguanidin in einer Menge von etwa 20-55 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) und (B), (B) mindestens ein Alkali- oder Erdalkalinitrat oder Ammoniumnitrat als Oxidationsmittel in einer Menge von etwa 80-45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) und (B) und zur Moderation des Abbrandes und zur Verbesserung der Schlackenbildung in einer Menge von 5-45 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A) und (B), (C1) mindestens eine Trägersubstanz ausgewählt aus Siliciumdioxid, Alkali-, Erdalkali- oder Alumosilicaten und/oder (C2) mindestens eine Sauerstoff liefernde Trägersubstanz ausgewählt aus Eisen(III)oxid, Kobaltoxiden, Mangandioxid und Kupfer(II)oxid. Diese Druckschrift beschäftigt sich jedoch nicht mit dem Problem der Langzeitstabilität der Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen unter erhöhten Temperaturen. Hinsichtlich der Frage der Stabilität verweist die DE-4435790 A auf den Holland-Test, bei dem die Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung 72 Stunden auf 105°C erhitzt wurde. Beim Holland-Test handelt es sich um eine im Jahre 1927 ausgearbeitete Methode zur Bestimmung der chemischen Beständigkeit von Treibmitteln. Hierbei wird der Gewichtsverlust ermittelt, der nach einer nur 72stündigen Erhitzung bei 105°C (mehrbasige Treibmittel) bzw. 110°C (einbasige Treibmittel) eintritt. Der hierbei eintretende Verlust, abzüglich des in den ersten acht Stunden eingetretenen Gewichtsverlustes, darf maximal 2% betragen (vgl. J. Köhler und R. Meyer, Explosivstoffe, 9. überarbeitete und erweiterte Auflage 1998, Verlag Wiley-VCH, Seite 170).

[0006] Aus der DE 19812372 A1, die ebenfalls auf die Anmelderin zurückgeht, sind Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen bekannt, umfassend

(A) mindestens einen Brennstoff aus der Gruppe, umfassend Guanidiniumnitrat, Dicyanamid, Ammoniumdicyanamid, Natriumdicyanamid, Kupferdicyanamid, Zinnidicyanamid, Calciumdicyanamid, Guanidiniumdicyanamid, Ammoniumguanidiniumbicarbonat, Ammoniumguanidiniumnitrat, Triaminoguanidiniumnitrat, Nitroguanidin, Dicyandiamid, Azodicarbonamid sowie Tetrazol, 5-Aminotetrazol, 5-Nitro-1,2,4-triazol-3-on, deren Salze und deren Gemische,

(B) mindestens ein Alkali- oder Erdalkalinitrat oder Ammoniumnitrat, -chlorat oder -perchlorat,

(C) mindestens einen hochschmelzenden, im wesentlichen chemisch inerten Schlackenfänger, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Al_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 in hochdisperser Form oder Gemische davon, und gegebenenfalls

(D) mindestens einen Schlackenbildner, ausgewählt aus Alkali- und Erdalkalimetallcarbonaten und -oxiden, Silicaten, Aluminaten und Aluminiumsilicaten, Eisen(III)oxid sowie Siliciumnitrid, das beim Abbrand Stickstoff und Siliciumdioxid zur Weiterreaktion liefert und gegebenenfalls

(E) mindestens ein in Wasser bei Raumtemperatur lösliches Bindemittel.

[0007] Der hochschmelzende, im wesentlichen chemisch inerte Schlackenfänger in hochdisperser Form, d.h. durch Flammenhydrolyse hergestellt, dient als internes Filter, wodurch die Entstehung und der Austritt von staubförmigen Teilchen aus dem Gasgeneratorgehäuse weitgehend verhindert wird. Ein Teil des hochdispersen Schlackenfängers

kann als Trägersubstanz für Katalysatormetalle dienen. Diese Druckschrift beschäftigt sich somit nicht mit der Langzeitstabilität der Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen unter Warmlagerung.

[0008] Aufgrund der immer größer werdenden Anzahl von verschiedenen Airbagsystemen in Kraftfahrzeugen, wie Fahrerairbag, Beifahrerairbag, Seitenairbag und Toraxairbag, und aufgrund der durch die technische Entwicklung zunehmenden Lebensdauer von Kraftfahrzeugen werden von der Automobilindustrie seit kurzem in verstärktem Maße die Anforderungen an die Stabilität von Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen verschärft. Hierbei zeigte sich anhand von Untersuchungen durch die Erfinder, dass befriedigende Stabilitätsergebnisse mit herkömmlichen Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen mit Nitroguanidin als Brennstoff nicht erhalten werden.

[0009] Im Stand der Technik wurde soweit ersichtlich das Problem der Langzeitstabilisierung von Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen unter Warmlagerung bisher nicht ausreichend berücksichtigt.

[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen bereitzustellen, die die von der Automobilindustrie zunehmend geforderten strengeren Erfordernisse hinsichtlich der Stabilität bei Warmlagerung über mindestens 400 Stunden bei 110°C unter Erhalt der Funktionsfähigkeit erfüllen.

[0011] Gelöst wird diese erfindungsgemäße Aufgabe gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung durch eine Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung, umfassend:

(A) Nitroguanidin als Brennstoff, stabilisiert mit 0,1 bis 0,5% Nitroguanidiniumhydrogensulfat und Nitroguanidiniumnitrat,

(B) ein Oxidationsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkali- und Erdalkalinitraten, -chloraten und -perchloraten, Ammoniumnitrat und -perchlorat, oxidierend wirkenden Kupferverbindungen und Gemischen davon,

(C) einen Stabilisator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anorganischen und organischen Säuren und Gemischen davon, und gegebenenfalls

(D) einen Abbrandstabilisator bzw. -moderator und Schlackenbildner bzw. -fänger und Gemische davon.

[0012] Gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Gasgenerator-Zusammensetzung

(A) Nitroguanidin als Brennstoff,

(B) ein Oxidationsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkali- und Erdalkalinitraten, -chloraten und -perchloraten, Ammoniumnitrat und -perchlorat, oxidierend wirkenden Kupferverbindungen und Gemischen davon,

(C) Borsäure als Stabilisator und gegebenenfalls

(D) einen Abbrandstabilisator bzw. -moderator und Schlackenbildner bzw. -fangen und Gemische davon.

[0013] Gemäß einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung

(A) Nitroguanidin stabilisiert mit 0,1 bis 0,5% Nitroguanidiniumhydrogensulfat und Nitroguanidiniumnitrat als Brennstoff,

(B) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ oder ein Gemisch aus KNO_3 oder NaNO_3 und NH_4ClO_4 als Oxidationsmittel, und gegebenenfalls

(D) mindestens einen Abbrandstabilisator bzw. moderator und Schlackenbildner bzw. -fänger.

[0014] Die vorliegende Erfindung stellt somit eine Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung bereit, die einer Warmlagerung bei 110°C über mindestens 400 Stunden Stand hält und somit den immer höher werdenden Anforderungen der Automobilindustrie an Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen für Gasgeneratortreibsätze in Airbags erfüllt.

[0015] Aus Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen basierend auf Nitroguanidin als Brennstoff und den angegebenen Oxidationsmitteln bzw. Oxidationsmittelgemischen in Verbindung mit einem oder mehreren Stabilisatoren der genannten Art lassen sich überraschenderweise Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen formulieren, die bei einer Warmlagerung von 110°C über eine Lagerdauer von 400 Stunden, bevorzugt 1000 Stunden und insbesondere 3000 Stunden, einen Gewichtsverlust von weniger als 1%, bevorzugt weniger als 0,5% und insbesondere weniger als 0,2% aufweisen, unter Erhalt der Funktionsfähigkeit der Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen. Die erhaltenen Stabilitätsergebnisse gelten in offenen als auch in den in der Praxis verwendeten geschlossenen Systemen in gleicher Weise.

[0016] Bei dem Brennstoff handelt es sich um Nitroguanidin (NIGU; NQ). Nitroguanidin ist praktisch ungiftig, nicht hygroskopisch, wenig wasserlöslich, thermisch stabil, bei niedriger Temperatur verbrennend und von geringer Schlag- und Reibempfindlichkeit. Die Gasausbeute bei der Verbrennung ist hoch, wobei ein großer Anteil an Stickstoffgas entsteht.

[0017] Ein gemäß der ersten und dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugtes Nitroguanidin ist ein Nitroguanidin, welches 0,1 bis 0,5% Nitroguanidiniumhydrogensulfat und Nitroguanidiniumnitrat enthält. Ein solches säurestabilisiertes Nitroguanidin wird im folgenden als stabilisiertes Nitroguanidin bezeichnet. Der pH-Wert

eines wäßrigen Extraktes (5 g Nitroguanidin pro 200 ml Wasser; 20°C) dieses stabilisierten Nitroguanidins liegt bei 3,5 bis 4,4. Ein so stabilisiertes Nitroguanidin ist z.B. als NIGU LBD SS von der NIGU CHEMIE GmbH, Waldkraiburg, Deutschland erhältlich.

[0018] Herkömmliches NIGU weist einen pH-Wert von 4,5-7,0 auf (5g Nitroguanidin pro 200 ml Wasser; 20°C).

[0019] Als Oxidationsmittel, Komponente (B), können Alkali- und Erdalkalinitrate (wie Lithiumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Magnesiumnitrat, Calciumnitrat, Strontiumnitrat oder Bariumnitrat), Alkali- oder Erdalkalichlorate und -perchlorate (wie Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium- oder Bariumchlorat und Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium- oder Bariumperchlorat), Ammoniumnitrat, Ammoniumperchlorat, oxidierend wirkende Kupferverbindungen (wie $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, CuCO_3 und CuO), und deren Gemische verwendet werden. Bevorzugt sind Kaliumnitrat, Kaliumperchlorat, Strontiumnitrat, Ammoniumnitrat, Ammoniumperchlorat und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Kupfer(II)trihydroxynitrat). Weiterhin bevorzugt sind Gemische aus Alkali- oder Erdalkalinitrat mit Ammoniumperchlorat, insbesondere Gemische aus Kaliumnitrat oder Natriumnitrat mit Ammoniumperchlorat.

[0020] Als Stabilisatoren, Komponente (C), können anorganische und organische Säuren verwendet werden. Eine besonders bevorzugte anorganische Säure ist Borsäure. Besonders bevorzugte organische Säuren sind Citronensäure, Weinsäure, Cyanursäure, Terephthalsäure und Fumarsäure. Ein weiterer geeigneter Stabilisator ist hydrophobes SiO_2 (erhältlich zum Beispiel als Aerosil R812S der Degussa AG, Deutschland; Hydrophobierungsmittel: Hexamethyldisilazan) wenn als Brennstoff stabilisiertes NIGU verwendet wird. Hydrophobes SiO_2 ist ein Material, das nicht von Wasser benetzt wird, d.h. es schwimmt auf der Wasseroberfläche (vgl. infra, Schriftenreihe Pigmente, Nr. 11, Seite 55ff.). Vorzugsweise liegt hydrophobes SiO_2 in Kombination mit einem weiteren Stabilisator vor.

[0021] Die bei der Verbrennung der erfindungsgemäßen Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen entstehenden gasförmigen Produkte bestehen im wesentlichen aus Kohlendioxid, Stickstoff und Wasserdampf. Etwaige toxische gasförmige Abbrandprodukte, wie CO , NO_x und NH_3 , liegen unter den geforderten Grenzwerten.

[0022] Nitroguanidin, Komponente (A), liegt in den erfindungsgemäßen Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen in einer Menge von etwa 33 bis etwa 60 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 40 bis etwa 60 Gew.-% und insbesondere von etwa 45 bis etwa 55 Gew.-% vor, das Oxidationsmittel, Komponente (B), liegt in einer Menge von etwa 35 bis etwa 55 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 38 bis etwa 52 Gew.-% und insbesondere von etwa 40 bis etwa 48 Gew.-% vor und der Stabilisator, Komponente (C), liegt in einer Menge von bis zu etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise von bis zu etwa 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von bis zu etwa 1,6 Gew.-% und insbesondere von etwa 0,5 bis etwa 1,6 Gew.-% vor.

[0023] Zur Einstellung des Abbrandverhaltens und der Gasausbeute sowie zur Verbesserung der Schlackenbildung enthalten die erfindungsgemäßen Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen weitere Komponenten.

[0024] So enthalten die erfindungsgemäßen Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen gegebenenfalls als Komponente (D) mindestens einen Abbrandstabilisator bzw. Abbrandmoderator, der auch als Schlackenbildner bzw. Schlackenfänger wirken kann. Beispiele hierfür sind Al_2O_3 , insbesondere hochdisperses Al_2O_3 mit einer BET-Oberfläche (in Anlehnung an DIN 66131) von $100 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ (z.B. erhältlich als Aluminiumoxid C von der Degussa AG, Deutschland), Fe_2O_3 , SiO_2 , Eisenacetylacetonat, Gemische davon sowie Gemische aus hochdisperssem Al_2O_3 und SiO_2 , zum Beispiel ein Gemisch aus etwa 16% hochdisperssem Al_2O_3 und etwa 84% hochdisperssem SiO_2 (z.B. erhältlich als Aerosil COK 84 von der Degussa AG, Deutschland) (vgl. Schriftenreihe Pigmente, "Grundlagen von Aerosil®", Nr. 11, 5. Auflage 1993, Seite 38, Degussa AG).

[0025] Die vorteilhaften Eigenschaften der Verwendung von hochdisperssem Aluminiumoxid in Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen ist in der DE 19812372 A1 beschrieben, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Hochdisperses Aluminiumoxid mit einer Primärteilchengröße von etwa 13 nm wirkt als Schlackenfänger, d.h. als internes Filter in der Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung selbst. Hergestellt werden diese pyrogenen Oxide durch Hochtemperaturhydrolyse (Flammenhydrolyse) des gasförmigen Metallchlorids (AlCl_3) unter dem Einfluss des bei der Knallgasreaktion entstehenden Wassers und bei der für eine solche Reaktion charakteristischen Temperatur ($4 \text{ AlCl}_3 + 6 \text{ H}_2 + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 12 \text{ HCl}$) (vgl. Schriftenreihe Pigmente, "Hochdisperse Metalloxide nach dem Aerosil®-Verfahren", Nr. 56, 4. Auflage 1989, Degussa AG).

[0026] Die Abbrandstabilisatoren bzw. -moderatoren, Komponente (D), bewirken u.a. einen linearen Abbrand, d.h. ein exponentieller Anstieg von Druck und Temperatur während des Abbrandes wird verhindert. Auch kann zum Beispiel Fe_2O_3 unter bestimmten Abbrandbedingungen als Sauerstofflieferant dienen. Weiterhin können diese Verbindungen auch als Schlackenbildner verwendet werden zur Verhinderung der Entstehung von staubförmigen Abbrandprodukten.

[0027] Komponente (D) liegt in einer Menge von bis zu etwa 7 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von bis zu etwa 5 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von etwa 0,4 bis etwa 5 Gew.-% in der Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung vor.

[0028] Hochdisperses Al_2O_3 liegt in den Gasgeneratortreibstoffen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,5-3 Gew.-% und insbesondere 2-3 Gew.-%, vor. Durch diesen geringen Gehalt an Al_2O_3 wird eine hohe Gasausbeute gewährleistet.

[0029] Des weiteren können die Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung als Kom-

ponente (E) mindestens ein Bindemittel enthalten. Beispiele für geeignete Bindemittel sind Celluloseverbindungen, Polymerisate aus einem oder mehreren polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren, ein in Wasser bei Raumtemperatur unlösliches Metallsalz der Stearinsäure und Graphit. Graphit ist besonders bevorzugt.

[0030] Beispiele für Celluloseverbindungen sind Gelluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcelluloseether, insbesondere Methylhydroxyethylcellulose, eine gut verwendbare Methylhydroxyethylcellulose ist CULMINAL® MHEC 30000 PR der Firma Aqualon, geeignete Polymerisate mit Binderwirkung sind Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Polycarbonate.

[0031] Das Bindemittel (E) dient als Desensibilisierungsmittel und als Verarbeitungshilfe bei der Herstellung von Granulat oder Tabletten aus der Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung. Es dient ferner zur Verminderung der Hydrophilie der Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen.

[0032] Komponente (E) liegt in einer Menge von bis zu etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise von bis zu etwa 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von bis zu 1 Gew.-% und insbesondere von etwa 0,2 bis etwa 0,5 Gew.-% vor.

[0033] Bevorzugte Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen Nitroguanidin, insbesondere erfindungsgemäß stabilisiertes Nitroguanidin als Brennstoff (Komponente (A)), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 oder ein Gemisch aus KNO_3 und NH_4ClO_4 als Oxidationsmittel (Komponente (B)), mindestens einen Stabilisator, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus hydrophobem SiO_2 , und Borsäure, Citronensäure, Weinsäure, Cyanursäure, Terephthalsäure und Fumarsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit hydrophobem SiO_2 (Komponente (C)), hochdisperses Al_2O_3 , gegebenenfalls im Gemisch mit Eisen (III) oxid als Komponente (D) und Graphit als Komponente (E).

[0034] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gelöst durch eine Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung, umfassend:

(A) stabilisiertes Nitroguanidin als Brennstoff,

(B) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ oder ein Gemisch aus KNO_3 oder NaNO_3 und NH_4ClO_4 als Oxidationsmittel, und gegebenenfalls

(D) einen Abbrandstabilisator/-moderator und Schlackenbildner/-fänger der vorstehend beschriebenen Art und Gemische davon, und gegebenenfalls

(E) ein Bindemittel der vorstehend beschriebenen Art.

[0035] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass eine Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung, die stabilisiertes NIGU als Brennstoff und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ bzw. ein Gemisch aus NaNO_3 oder KNO_3 mit NH_4ClO_4 als Oxidationsmittel enthält, selbst in Gegenwart von Abbrandstabilisatoren/-moderatoren und Schlackenbildnern/-fängern eine gute bzw. hervorragende Langzeitstabilität unter Warmlagerung bei 110°C aufweist. Hierbei ist für die Stabilisierung der Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung der Zusatz eines Stabilisators (Komponente (C)) nicht erforderlich.

[0036] Erklären lässt sich diese hervorragende Langzeitstabilität mit dem in den erfindungsgemäßen Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen vorliegenden sauren Milieu.

Ausführungsbeispiele

Herstellungsvorschrift:

[0037] Allgemein erfolgte die Herstellung der Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen und Gasgeneratortreibsätze nach folgendem Vorgehen:

A) Nassverfahren:

[0038] Die Ausgangskomponenten (A), (B), (C), ggf. (D) und gegebenenfalls (E) wurden vermischt und mittels einer Kugelmühle gemahlen bzw. vorverdichtet. Das Granulieren der Gasgeneratortreibstoff-Mischung erfolgte in einem Vertikalmischer durch Zugabe von ca. 20% Wasser beim Rühren und bei einer auf ca. 40°C erhöhten Temperatur. Nach kurzem Ablüften bzw. nach dem Vortrocknen wurde die erhaltene Mischmasse bei Raumtemperatur durch eine Durchreibemaschine mit einem Imm-Sieb gerieben. Das auf diese Weise erhaltene Granulat wurde ca. 2 Stunden in einem Trockenofen bei ca. 80°C getrocknet.

[0039] Das fertige Granulat der Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung (Kornverteilung 0-1 mm) wurde anschließend mit einer Rundläuferpresse zu Tabletten (Pellets) verpresst. Diese Gasgeneratortreibsatzpellets wurden bei 80°C im Trockenofen nachgetrocknet.

B) Trockenverfahren:

[0040] Die Ausgangskomponenten (A), (B), (C), ggf. (D) und ggf. (E) werden trocken gemischt und dann unter Druck

kompaktiert, z.B. mittels eines Zahnradkompaktators. Anschließend wird das Kompaktat zu einem Granulat aufgebrochen und mit einer Rundläuferpresse tablettiert.

[0041] Die in den Gasgeneratoren verwendeten Tabletten oder Pellets aus der Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, etwa durch Extrudieren, in Rundläuferpressen oder Tablettiermaschinen. Die Größe der Pellets oder Tabletten hängt von der gewünschten Brennzeit im jeweiligen Anwendungsfall ab.

[0042] Die erfindungsgemäße Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung besteht aus nicht-toxischen, leicht herstellbaren und kostengünstigen Komponenten, deren Verarbeitung unproblematisch ist. Die Anzündbarkeit der Gemische ist gut. Sie brennen schnell und liefern große Gasausbeuten mit sehr geringen CO-, NO_x- und NH₃-Anteilen, die unterhalb der zulässigen Höchstgrenze liegen. Insbesondere weisen die Gasgeneratortreibstoffe der vorliegenden Erfindung eine sehr gute Stabilität bei einer Warmlagerung von 110°C über mehr als 400 Stunden auf.

[0043] Die erfindungsgemäßen Gemische sind daher zur Verwendung als Gaserzeugungsmittel in den verschiedenen Airbagsystemen, aber auch als Löschmittel oder Treibmittel besonders geeignet.

[0044] Die nachstehenden Beispiele 1 bis 15 (Tabelle II) veranschaulichen die Erfindung, schränken diese jedoch nicht ein.

[0045] In der Tabelle I und Tabelle II sind die Vergleichsbeispiele V1 bis V11 und V12 bis V20 angegeben.

Die in den Tabellen angegebenen Indizes haben folgende Bedeutung:

1	Aluminiumoxid C, Degussa AG
2	Eisen-III-oxid, 99,9%, ALFA Aesar - Johnson Matthey GmbH
3	Aerosil COK 84, Degussa AG
4	Aerosil, R 812 S, Degussa AG

Erläuterung zur Treibstoffkonfiguration

T4x2	Tabletten 4 mm Durchmesser und 2 mm Höhe
T3x1,5	Tabletten 3 mm Durchmesser und 1,5 mm Höhe
T3x0,8	Tabletten 3 mm Durchmesser und 0,8 mm Höhe
T6x2	Tabletten 6 mm Durchmesser und 2 mm Höhe

Granulat (hergestellt nach dem vorstehend angegebenen Naßverfahren)

[0046] Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

[0047] GuNO₃ ist die Abkürzung für Guanidiniumnitrat und dient als energieärmerer Hilfsbrennstoff.

[0048] In den nachfolgenden Beispielen handelt es sich bei NIGU (stabilisiert) um Nitroguanidin, welches mit insgesamt 0,2% Nitroguanidiniumhydrogensulfat und Nitroguanidiniumnitrat stabilisiert ist.

Tabelle I

Vergleichsbeispiel-Nr. (V)			V1	V2	V3	V4		V5	V6	
						a	b		a	b
A = NIGU (herkömmliches)		[%]	53,7	52,7	52,4	53,2		53,5	-	
	NIGU (stabilisiert)	[%]	-	-	-	-		-	53,5	
	GuNO ₃	[%]	-	-	-	-		-	-	
B = KNO ₃		[%]	43,6	42,1	41,9	43,0		43,2	43,2	
Sr(NO ₃) ₂		[%]	-	-	-	-		-	-	
Cu(NO ₃) ₂ *3Cu(OH) ₂		[%]	-	-	-	-		-	-	
CuCO ₃		[%]	-	-	-	-		-	-	
CuO		[%]	-	-	-	-		-	-	
NH ₄ ClO ₄		[%]	-	-	-	-		-	-	
KClO ₄		[%]	-	-	-	-		-	-	
C = Citronensäure		[%]	-	-	-	-		-	-	
Weinsäure		[%]	-	-	-	-		-	-	
SiO ₂ , hydrophob ⁴		[%]	-	-	-	0,5		-	-	
Cyanursäure		[%]	-	-	-	-		-	-	
Fumarsäure		[%]	-	-	-	-		-	-	
Terephthalsäure		[%]	-	-	-	-		-	-	
Borsäure		[%]	-	-	-	-		-	-	
D = Al ₂ O ₃ ¹		[%]	-	2,5	5,0	2,6		2,6	2,6	
Eisen(III)oxid ²		[%]	2,5	2,5	0,5	0,5		0,5	0,5	
Aerosil COK 84 ³		[%]	-	-	-	-		-	-	
Eisen(III)acetylacetonat		[%]	-	-	-	-		-	-	
E = Graphit		[%]	0,2	0,2	0,2	0,2		0,2	0,2	
Theoretische Werte:										
Gasausbeute (V=konstant)	[mol/kg]		26,0	25,5	27,9	25,9		25,9	25,9	
Kohlendioxid CO ₂	[Vol-%]		12,2	12,4	12,3	12,5		12,3	12,3	
Stickstoff N ₂	[Vol-%]		47,9	47,9	47,9	47,8		47,9	47,9	
Wasserdampf H ₂ O	[Vol-%]		39,6	39,7	39,7	39,5		39,7	39,7	
Temperatur (p=135*10 ⁵ Pa)	[K]		2112	2099	2105	2119		2127	2127	
Thermostabilität:										
Treibstoffkonfiguration	[mm]		T4x2	T4x2	T4x2	T3x1,5	T4x2	T4x2	T3x1,5	T4x2
Lagerdauer 400h	[%]		-0,19	-1,47	-3,76	-0,49	-0,62	-1,45	-0,86	-0,84
Lagerdauer 1000h	[%]		-0,36	-	-	-1,53	-	-	-2,74	-2,05
Lagerdauer 1500h	[%]		-	-	-	-	-	-	-	-
Lagerdauer 3000h	[%]		-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle I (Fortsetzung)

Vergleichsbeispiel-Nr. (V)		V 7	V 8	V 9	V 10	V 11
A = NIGU (herkömmliches)	[%]	-	-	-	-	-
NIGU (stabilisiert)	[%]	45,0	50,8	49,8	30,0	40,0
GuNO ₃	[%]	-	-	-	-	-
B = KNO ₃	[%]	-	-	-	-	-
Sr(NO ₃) ₂	[%]	-	24,6	24,1	-	-
Cu(NO ₃) ₂ ·3Cu(OH) ₂	[%]	55,0	24,6	24,1	-	-
CuCO ₃	[%]	-	-	-	70,0	-
CuO	[%]	-	-	-	-	60,0
NH ₄ ClO ₄	[%]	-	-	-	-	-
KClO ₄	[%]	-	-	-	-	-
C = Citronensäure	[%]	-	-	-	-	-
Weinsäure	[%]	-	-	-	-	-
SiO ₂ , hydrophob ⁴	[%]	-	-	-	-	-
Cyanursäure	[%]	-	-	-	-	-
Fumarsäure	[%]	-	-	-	-	-
Terephthalsäure	[%]	-	-	-	-	-
Borsäure	[%]	-	-	-	-	-
D = Al ₂ O ₃ ¹	[%]	-	-	2,0	-	-
Eisen(III)oxid ²	[%]	-	-	-	-	-
Aerosil COK 84 ³	[%]	-	-	-	-	-
Eisen(III)acetylacetonat	[%]	-	-	-	-	-
E = Graphit	[%]	-	-	-	-	-
Theoretische Werte:						
Gasausbeute (V=konstant)	[mol/kg]	26,6	26,6	26,1	20,1	19,2
Kohlendioxid CO ₂	[Vol-%]	16,2	13,8	13,8	42,2	19,6
Stickstoff N ₂	[Vol-%]	35,3	42,3	42,3	28,7	40,0
Wasserdampf H ₂ O	[Vol-%]	48,4	43,6	43,6	28,6	39,7
Temperatur (p=135·10 ⁵ Pa)	[K]	2067	2406	2366	1358	1979
Thermostabilität:						
Treibstoffkonfiguration	[mm]	Granulat	Granulat	Granulat	Granulat	Granulat
Lagerdauer 400h	[%]	-0,43	-0,26	-0,84	-0,26	-0,44
Lagerdauer 1000h	[%]	-3,29	-1,41	-2,52	-0,39	-0,57
Lagerdauer 1500h	[%]	-	-	-	-	-
Lagerdauer 3000h	[%]	-	-	-	-	-

Tabelle II

Beispiel-Nr.		$\sqrt{12}$		1	2
		a	b		
A = NIGU (herkömmliches)	[%]	-	-	-	-
	NIGU (stabilisiert)	[%]	53,2	52,5	53,1
	GuNO_3	[%]	-	-	-
B = KNO_3	[%]	43,0	42,6	43,0	
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	[%]	-	-	-	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	[%]	-	-	-	
CuCO_3	[%]	-	-	-	
CuO	[%]	-	-	-	
NH_4ClO_4	[%]	-	-	-	
KClO_4	[%]	-	-	-	
C = Citronensäure	[%]	-	1,0	-	
Weinsäure	[%]	-	-	-	
SiO_2 , hydrophob ⁴	[%]	0,5	0,6	0,6	
Cyanursäure	[%]	-	-	-	
Fumarsäure	[%]	-	-	-	
Terephthalsäure	[%]	-	-	-	
Borsäure	[%]	-	-	0,49	
D = Al_2O_3 ¹	[%]	2,6	2,6	2,11	
Eisen(III)oxid ²	[%]	0,5	0,5	0,5	
Aerosil COK 84 ³	[%]	-	-	-	
Eisen(III)acetylacetonat	[%]	-	-	-	
E = Graphit	[%]	0,2	0,2	0,2	
Theoretische Werte:					
Gasausbeute (V=konstant)	[mol/kg]	25,9	26,0	26,0	
Kohlendioxid CO_2	[Vol-%]	12,5	12,9	12,6	
Stickstoff N_2	[Vol-%]	47,8	46,9	47,4	
Wasserdampf H_2O	[Vol-%]	39,5	38,9	39,7	
Temperatur ($p=135 \cdot 10^5 \text{Pa}$)	[K]	2119	2116	2116	
Thermostabilität:					
Treibstoffkonfiguration	[mm]	T3x1,5	T4x2	T4x2	T4x2
Lagerdauer 400h	[%]	-0,18	-0,18	-0,06	0,02
Lagerdauer 1000h	[%]	-0,43	-0,47	-0,09	0,00
Lagerdauer 1500h	[%]	-	-	-	-
Lagerdauer 3000h	[%]	-	-	-	-

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel-Nr.		3					513
		a	b	c	d	e	
A =	NIGU (herkömmliches)	[%]	-	-	-	-	52,7
	NIGU (stabilisiert)	[%]	-	53,5	-	-	-
	GuNO ₃	[%]	-	-	-	-	-
B =	KNO ₃	[%]	-	42,2	-	-	42,1
	Sr(NO ₃) ₂	[%]	-	-	-	-	-
	Cu(NO ₃) ₂ ·3Cu(OH) ₂	[%]	-	-	-	-	-
	CuCO ₃	[%]	-	-	-	-	-
	CuO	[%]	-	-	-	-	-
	NH ₄ ClO ₄	[%]	-	-	-	-	-
	KClO ₄	[%]	-	-	-	-	-
C =	Citronensäure	[%]	-	-	-	-	1,0
	Weinsäure	[%]	-	-	-	-	-
	SiO ₂ , hydrophob ⁴	[%]	-	0,6	-	-	-
	Cyanursäure	[%]	-	-	-	-	-
	Fumarsäure	[%]	-	-	-	-	-
	Terephthalsäure	[%]	-	-	-	-	-
	Borsäure	[%]	-	0,6	-	-	-
D =	Al ₂ O ₃ ¹	[%]	-	2,6	-	-	2,5
	Eisen(III)oxid ²	[%]	-	0,5	-	-	1,5
	Aerosil COK 84 ³	[%]	-	-	-	-	-
	Eisen(III)acetylacetonat	[%]	-	-	-	-	-
E =	Graphit	[%]	-	-	-	-	0,2
Theoretische Werte:							
	Gasausbeute (V=konstant)	[mol/kg]	-	26,1	-	-	26,0
	Kohlendioxid CO ₂	[Vol-%]	-	12,3	-	-	12,57
	Stickstoff N ₂	[Vol-%]	-	47,4	-	-	47,0
	Wasserdampf H ₂ O	[Vol-%]	-	40,0	-	-	38,85
	Temperatur (p=135·10 ⁵ Pa)	[K]	-	2116	-	-	2096
Thermostabilität:							
	Treibstoffkonfiguration	[mm]	T4x2	T4x2	T4x2	T4x2	T4x2
	Lagerdauer 400h	[%]	-0,07	-0,03	-0,08	0,00	-0,03
	Lagerdauer 1000h	[%]	-0,03	-0,01	-0,10	-0,02	-0,05
	Lagerdauer 3000h	[%]	-0,08	-0,03	-0,10	-0,02	-0,07
	Lagerdauer 5000h	[%]	-0,09	-0,05	-	-	-

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel-Nr.		V_{i4}	V_{i5}	V_{i6}	V_{i7}	V_{i8}
A = NIGU (herkömmliches)	[%]	52,7	53,4	53,4	53,4	53,4
NIGU (stabilisiert)	[%]	-	-	-	-	-
GuNO_3	[%]	-	-	-	-	-
B = KNO_3	[%]	42,1	42,3	42,3	42,3	43,1
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	[%]	-	-	-	-	-
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	[%]	-	-	-	-	-
CuCO_3	[%]	-	-	-	-	-
CuO	[%]	-	-	-	-	-
NH_4ClO_4	[%]	-	-	-	-	-
KClO_4	[%]	-	-	-	-	-
C = Citronensäure	[%]	-	-	-	-	-
Weinsäure	[%]	1,0	-	-	-	-
SiO_2 , hydrophob ⁴	[%]	-	0,6	0,6	0,6	-
Cyanursäure	[%]	-	0,6	-	-	0,6
Fumarsäure	[%]	-	-	0,6	-	-
Terephthalsäure	[%]	-	-	-	0,6	-
Borsäure	[%]	-	-	-	-	-
D = Al_2O_3 ¹	[%]	2,5	2,6	2,6	2,6	2,6
Eisen(III)oxid ²	[%]	1,5	0,5	0,5	0,5	0,3
Aerosil COK 84 ³	[%]	-	-	-	-	-
Eisen(III)acetylacetonat	[%]	-	-	-	-	-
E = Graphit	[%]	0,2	-	-	-	-
Theoretische Werte:						
Gasausbeute (V=konstant)	[mol/kg]	26,0	26,1	26,1	26,2	26,0
Kohlendioxid CO_2	[Vol-%]	12,6	12,6	12,7	12,5	12,1
Stickstoff N_2	[Vol-%]	47,1	47,7	47,4	47,2	47,9
Wasserdampf H_2O	[Vol-%]	39,0	39,7	39,5	38,9	39,7
Temperatur ($p=135 \cdot 10^5 \text{Pa}$)	[K]	2103	2116	2116	2116	2111
Thermostabilität:						
Treibstoffkonfiguration	[mm]	T4x2	T6x2	T6x2	T6x2	T6x2
Lagerdauer 400h	[%]	-0,08	-0,15	-0,16	-0,10	-0,10
Lagerdauer 1000h	[%]	-0,28	-0,22	-0,13	0,05	-0,17
Lagerdauer 1500h	[%]	-	-	-	-	-
Lagerdauer 3000h	[%]	-	-0,24	-0,18	-0,10	-

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel-Nr.		U_1	U_2	4.	5.	6.
A = NIGU (herkömmliches)						
NIGU (stabilisiert)	[%]	48,5	54,5	53,6	52,0	33,1
GuNO_3	[%]	-	-	-	-	22,0
B = KNO_3						
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	[%]	-	-	-	-	-
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	[%]	-	-	-	-	-
CuCO_3	[%]	-	-	-	-	-
CuO	[%]	-	-	-	-	-
NH_4ClO_4	[%]	-	-	24,9	24,4	24,1
KClO_4	[%]	-	40,0	-	-	-
C = Citronensäure						
Weinsäure	[%]	-	-	-	-	-
SiO_2 , hydrophob ⁴	[%]	-	-	-	-	-
Cyanursäure	[%]	-	-	-	-	-
Fumarsäure	[%]	-	-	-	-	-
Terephthalsäure	[%]	-	-	-	-	-
Borsäure	[%]	-	-	-	-	-
D = Al_2O_3 ¹						
Eisen(III)oxid ²	[%]	-	-	-	2,6	-
Aerosil COK 84 ³	[%]	2,0	5,0	-	-	-
Eisen(III)acetylacetonat	[%]	2,0	-	-	-	-
E = Graphit						
	[%]	-	0,5	-	-	-
Theoretische Werte:						
Gasausbeute (V=konstant)	[mol/kg]	25,2	29,6	34,4	33,5	35,8
Kohlendioxid CO_2	[Vol-%]	13,7	19,1	15,0	14,9	14,2
Stickstoff N_2	[Vol-%]	46,3	35,4	36,1	36,0	34,3
Wasserdampf H_2O	[Vol-%]	39,3	35,4	42,3	42,2	45,2
Temperatur ($p=135 \cdot 10^5 \text{ Pa}$)	[K]	2100	2797	2716	2666	2589
Thermostabilität:						
Treibstoffkonfiguration	[mm]	T3x0,8	Granulat	T4x2	T4x2	T4x2
Lagerdauer 400h	[%]	-0,07	-0,05	0,11	0,00	0,11
Lagerdauer 1000h	[%]	-	-	0,02	-0,19	-0,03
Lagerdauer 1500h	[%]	-	-	-	-	-
Lagerdauer 3000h	[%]	-	-	-	-	-

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel-Nr.		7	8	9	10	11
A = NIGU (herkömmliches)	[%]	-	-	-	-	-
NIGU (stabilisiert)	[%]	44,8	43,8	54,0	54,7	53,6
GuNO ₃	[%]	-	-	-	-	-
B = KNO ₃	[%]	-	-	-	-	-
Sr(NO ₃) ₂	[%]	-	-	44,0	44,7	43,8
Cu(NO ₃) ₂ ·3Cu(OH) ₂	[%]	54,6	53,6	-	-	-
CuCO ₃	[%]	-	-	-	-	-
CuO	[%]	-	-	-	-	-
NH ₄ ClO ₄	[%]	-	-	-	-	-
KClO ₄	[%]	-	-	-	-	-
C = Citronensäure	[%]	-	-	-	-	-
Weinsäure	[%]	-	-	-	-	-
SiO ₂ , hydrophob ⁴	[%]	-	-	-	-	-
Cyanursäure	[%]	-	-	-	-	-
Fumarsäure	[%]	-	-	-	-	-
Terephthalsäure	[%]	-	-	-	-	-
Borsäure	[%]	0,6	0,6	-	0,6	0,6
D = Al ₂ O ₃ ¹	[%]	-	2,0	2,0	-	2,0
Eisen(III)oxid ²	[%]	-	-	-	-	-
Aerosil COK 84 ³	[%]	-	-	-	-	-
Eisen(III)acetylacetonat	[%]	-	-	-	-	-
E = Graphit	[%]	-	-	-	-	-
Theoretische Werte:						
Gasausbeute (V=konstant)	[mol/kg]	26,6	26,0	25,5	26,4	25,9
Kohlendioxid CO ₂	[Vol-%]	16,1	16,2	11,0	11,0	10,9
Stickstoff N ₂	[Vol-%]	35,1	35,1	44,1	44,2	43,9
Wasserdampf H ₂ O	[Vol-%]	48,4	48,5	36,8	37,2	36,9
Temperatur (p=135·10 ⁵ Pa)	[K]	2174	2145	2595	2702	2665
Thermostabilität:						
Treibstoffkonfiguration	[mm]	Granulat	Granulat	Granulat	Granulat	Granulat
Lagerdauer 400h	[%]	-0,04	0,00	-0,05	-0,06	-0,06
Lagerdauer 1000h	[%]	-0,07	-0,09	-0,21	-0,09	-0,10
Lagerdauer 1500h	[%]	-0,09	-0,20	-0,38	-0,09	-0,09
Lagerdauer 3000h	[%]	-0,24	-	-	-	-

Tabelle II (Fortsetzung)

Beispiel-Nr.		12	13	14	15
A = NIGU (herkömmliches)	[%]	-	-	-	-
NIGU (stabilisiert)	[%]	50,2	49,4	29,4	39,4
GuNO ₃	[%]	-	-	-	-
B = KNO ₃	[%]	-	-	-	-
Sr(NO ₃) ₂	[%]	24,6	24,0	-	-
Cu(NO ₃) ₂ *3Cu(OH) ₂	[%]	24,6	24,0	-	-
CuCO ₃	[%]	-	-	70,0	-
CuO	[%]	-	-	-	60,0
NH ₄ ClO ₄	[%]	-	-	-	-
KClO ₄	[%]	-	-	-	-
C = Citronensäure	[%]	-	-	-	-
Weinsäure	[%]	-	-	-	-
SiO ₂ , hydrophob ⁴	[%]	-	-	-	-
Cyanursäure	[%]	-	-	-	-
Fumarsäure	[%]	-	-	-	-
Terephthalsäure	[%]	-	-	-	-
Borsäure	[%]	0,6	0,6	0,6	0,6
D = Al ₂ O ₃ ¹	[%]	-	2,0	-	-
Eisen(III)oxid ²	[%]	-	-	-	-
Aerosil COK 84 ³	[%]	-	-	-	-
Eisen(III)acetylacetonat	[%]	-	-	-	-
E = Graphit	[%]	-	-	-	-
Theoretische Werte:					
Gasausbeute (V=konstant)	[mol/kg]	26,5	26,4	19,9	19,1
Kohlendioxid CO ₂	[Vol-%]	13,8	13,7	42,6	19,8
Stickstoff N ₂	[Vol-%]	42,1	41,4	28,4	39,8
Wasserdampf H ₂ O	[Vol-%]	44,0	43,3	28,8	40,2
Temperatur (p=135*10 ⁵ Pa)	[K]	2482	2449	1484	2116
Thermostabilität:					
Treibstoffkonfiguration	[mm]	Granulat	Granulat	Granulat	Granulat
Lagerdauer 400h	[%]	-0,05	-0,05	-0,12	-0,07
Lagerdauer 1000h	[%]	0,00	-0,07	-0,12	-0,08
Lagerdauer 1500h	[%]	-0,20	-0,17	-	-
Lagerdauer 3000h	[%]	-	-	-	-

[0049] Die Vergleichsbeispiele 1 bis 5 belegen die übliche Stabilität von Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen auf Basis von herkömmlichem Nitroguanidin als Brennstoff.

[0050] Aus den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 ergibt sich die zunehmende Instabilität der Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung bei zunehmenden Gehalt an hochdisperser Al_2O_3 . Gemäß Vergleichsbeispiel 1 enthält die Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung kein Al_2O_3 und weist eine befriedigende Langzeitstabilität bei einer Lagerdauer von 400 Stunden bzw. 1000 Stunden auf. Jedoch ist eine solche Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung für die praktische Anwendung ungeeignet, da das Abbrandverhalten ungenügend ist. Mit zunehmendem Gehalt an Al_2O_3 verbessert sich zwar das Abbrandverhalten, jedoch nimmt die Stabilität der Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung rapide ab. Gemäß Vergleichsbeispiel 2 liegt bereits bei einer Lagerdauer von 400 Stunden eine Gewichtsabnahme von 1,47% vor und bei einem Gehalt von 5,0 Gew.-% Al_2O_3 liegt die Gewichtsabnahme bei einer Lagerdauer von 400 Stunden bei 3,76%. Diese Werte sind für die praktische Anwendung inakzeptabel.

[0051] Bei dem Vergleichsbeispiel 4 zeigt sich durch die Zugabe von hydrophobem SiO_2 eine deutliche Stabilitätszunahme. Im Vergleich zu der Rezeptur gemäß Vergleichsbeispiel 5 liegt für eine Tablette mit 4 mm Durchmesser und 2 mm Höhe lediglich eine Gewichtsabnahme von 0,62% bei einer Lagerdauer von 400 Stunden vor im Vergleich zu 1,45% bei der Rezeptur gemäß Vergleichsbeispiel 5. Beide Rezepturen gemäß Vergleichsbeispiel 4 als auch gemäß Vergleichsbeispiel 5 enthalten eine ausreichende Menge von 2,6 Gew.-% Al_2O_3 . Jedoch reicht diese Stabilitätsverbesserung nicht aus, um den Ansprüchen der Automobilindustrie zu genügen.

[0052] Bei der Rezeptur gemäß Vergleichsbeispiel 6 wurde nunmehr erstmals von der Anmelderin stabilisiertes Nitroguanidin eingesetzt. Auch hier zeigt sich gegenüber den Ergebnissen für die Rezeptur gemäß Vergleichsbeispiel 5 ein deutlicher Anstieg der Stabilität. Jedoch reicht auch diese Stabilitätsverbesserung nicht aus, um zu zufriedenstellenden Stabilitätsergebnissen zu gelangen. Bei der Rezeptur gemäß Vergleichsbeispiel 6 handelt es sich nicht um eine Rezeptur des Standes der Technik. Basierend auf den Ergebnissen gemäß Vergleichsbeispiel 6 wurde von den Erfindern durch weitere Untersuchungen gefunden, dass zur Stabilisierung von Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen auf Basis von Nitroguanidin ein saures Milieu vorliegen muss.

[0053] Aus dem Vergleichsbeispiel 7 ergibt sich die Instabilität einer Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung, die stabilisiertes Nitroguanidin in Gegenwart von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ enthält. In den Vergleichsbeispielen 8 und 9 wurde ein Oxidatorgemisch aus $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ verwendet. Das in der Rezeptur gemäß Vergleichsbeispiel 9 zusätzlich vorhandene Al_2O_3 bewirkt wiederum eine Abnahme der Stabilität. In den Vergleichsbeispielen 10 und 11 schließlich wurde die Stabilität von stabilisiertem Nitroguanidin in Gegenwart von CuCO_3 bzw. CuO untersucht.

[0054] Gemäß Vergleichsbeispiel V12 (Tabelle II) wird in einer Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung, die Al_2O_3 als Komponente (D) enthält, eine sehr gute Stabilisierung erhalten durch die Kombination von stabilisiertem NIGU als Brennstoff und hydrophobem SiO_2 als Stabilisator (vgl. Beispiel 1 mit Vergleichsbeispielen 4 und 6).

[0055] Eine noch deutlichere Stabilitätsverbesserung ergibt sich durch die Anwesenheit eines weiteren Stabilisators ausgewählt aus der Gruppe der anorganischen und organischen Säuren (vgl. hierzu Beispiele 1 bis 3).

[0056] Eine sehr gute Stabilität wird auch in Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen erhalten, die herkömmliches NIGU als Brennstoff neben Al_2O_3 als Komponente (D) enthalten bei der Verwendung von Stabilisatoren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anorganischen und organischen Säuren (vgl. Vergleichsbeispiele V13 bis V18).

[0057] Bei den Beispielen 1 bis 3 und Vergleichsbeispiele V12 bis V18 wurde KNO_3 als Oxidationsmittel (Komponente (B)) in Kombination mit Al_2O_3 in hochdisperser Form und Eisen(III)oxid als Komponente (D) verwendet.

[0058] Gemäß Vergleichsbeispiel V19 wird eine sehr gute Stabilität auch in Kombination mit Aerosil COK 84 und Eisen (III) acetylacetonat als Komponente (D) erreicht.

[0059] Die Rezeptur gemäß Vergleichsbeispiel V20 enthält KClO_4 als Oxidationsmittel (Komponente (B)) und Aerosil COK 84 als Komponente (D). Auch hier wird für das Granulat eine sehr gute Stabilität erhalten.

[0060] Schließlich zeigen die Beispiele 4 bis 6, dass eine stabile Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung selbst in Gegenwart von Al_2O_3 (vgl. Beispiel 14) ohne Zusatz eines Stabilisators erhalten werden kann, wenn als Oxidationsmittel ein Gemisch aus KNO_3 und NH_4ClO_4 in Kombination mit stabilisiertem NIGU als Brennstoff verwendet wird. Ein Vergleich mit Vergleichsbeispiel 5 belegt, dass eine derartig gute Stabilität mit herkömmlichem Nitroguanidin als Brennstoff und KNO_3 als Oxidationsmittel in Gegenwart von Al_2O_3 nicht erhalten werden kann.

[0061] Beispiel 6 schließlich belegt die gute Stabilität von Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzungen, die neben Nitroguanidin als Brennstoff auch Guanidiniumnitrat (GuNO_3) als energieärmeren Hilfsbrennstoff enthalten.

[0062] Gemäß den Beispielen 7 und 8 wird eine sehr gute Stabilität bei der Verwendung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ als Oxidationsmittel unter Verwendung von Borsäure als Stabilisator auch in Gegenwart von Al_2O_3 erreicht.

[0063] Bei den Beispielen 9 bis 11 wurde $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ als Oxidationsmittel verwendet. Hierbei zeigte sich eine ausgezeichnete Stabilität von stabilisiertem Nitroguanidin in Gegenwart von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und Al_2O_3 . Durch die Zugabe von Borsäure als Stabilisator wird diese noch verbessert.

[0064] In den Beispielen 12 und 13 wird der stabilisierende Effekt von Borsäure in Zusammensetzungen, die $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ als Oxidationsmittel enthalten, belegt (vgl. Vergleichsbeispiele 8 und 9).

[0065] In den Beispielen 14 und 15 schließlich wird die stabilisierende Wirkung von Borsäure in Zusammensetzungen die CuCO_3 bzw. CuO als Oxidationsmittel enthalten, gezeigt (vgl. Vergleichsbeispiele 10 und 11).

Patentansprüche

1. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung, umfassend

- 5 (A) Nitroguanidin als Brennstoff, stabilisiert mit 0,1 bis 0,5% Nitroguanidiniumhydrogensulfat und Nitroguanidiniumnitrat
 (B) ein Oxidationsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkali- und Erdalkalinitraten, -chloraten und -perchloraten, Ammoniumnitrat und -perchlorat, oxidierend wirkenden Kupferverbindungen und Gemischen davon,
 10 (C) einen Stabilisator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anorganischen und organischen Säuren und Gemischen davon, und gegebenenfalls
 (D) einen Abbrandstabilisator bzw. -moderator und Schlackenbildner bzw. -fänger und Gemische davon.

2. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung, umfassend

- 15 (A) Nitroguanidin als Brennstoff,
 (B) ein Oxidationsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkali- und Erdalkalinitraten, -chloraten und -perchloraten, Ammoniumnitrat und -perchlorat, oxidierend wirkenden Kupferverbindungen und Gemischen davon,
 20 (C) Borsäure als Stabilisator, und gegebenenfalls
 (D) einen Abbrandstabilisator bzw. -moderator und Schlackenbildner bzw. -fänger und Gemische davon.

3. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei Komponente (A) in einer Menge von etwa 33 bis etwa 60 Gew.%, vorzugsweise von etwa 40 bis etwa 60 Gew.% und insbesondere von etwa 45 bis etwa 55 Gew.%, Komponente (B) in einer Menge von etwa 35 bis etwa 55 Gew.%, vorzugsweise von etwa 38 bis etwa 52 Gew.% und insbesondere von etwa 40 bis etwa 48 Gew.%, Komponente (C) in einer Menge von bis zu etwa 5 Gew.%, vorzugsweise von bis zu etwa 3 Gew.%, besonders bevorzugt von bis zu etwa 1,6 Gew.% und insbesondere von etwa 0,5 bis etwa 1,6 Gew.-% und Komponente (D) in einer Menge von bis zu etwa 7 Gew.-% vorzugsweise von bis zu etwa 5 Gew.-% und insbesondere von etwa 0,4 bis etwa 5 Gew.-% vorliegt.

4. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Komponente (C) zusätzlich hydrophobes SiO₂ als Stabilisator umfaßt.

5. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei Komponente (B) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Strontiumnitrat, Ammoniumperchlorat, Kaliumperchlorat, Kupfer(II)trihydroxynitrat und Gemischen davon.

6. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei Komponente (B) ein Gemisch aus Kaliumnitrat und Ammoniumperchlorat ist.

7. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 6, wobei Komponente (C) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Borsäure, Citronensäure, Weinsäure, Cyanursäure, Terephthalsäure und Fumarsäure:

8. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei als Komponente (C) neben hydrophobem SiO₂ eine anorganische oder organische Säure als Stabilisator vorliegt.

9. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei Komponente (D) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, Eisenacetylacetonat, Gemischen davon und Gemischen aus hochdisperssem Al₂O₃ und hochdisperssem SiO₂.

10. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach Anspruch 9, wobei Al₂O₃ als hochdisperses Al₂O₃ vorliegt.

11. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach Anspruch 9, wobei Komponente (D) ein Gemisch aus etwa 16% hochdisperssem Al₂O₃ und etwa 84% hochdisperssem SiO₂ ist.

12. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, des weiteren umfassend als Komponente (E) mindestens ein Bindemittel.

13. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei Komponente (E) ausgewählt ist aus Celluloseverbindungen, Polymerisaten aus einem oder mehreren polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren, einem in Wasser bei Raumtemperatur unlöslichen Metallsalz der Stearinsäure und Graphit.

14. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach Anspruch 12 oder 13, wobei Komponente (E) in einer Menge von bis zu etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise von bis zu etwa 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von bis zu 1 Gew.-% und insbesondere von etwa 0,2 bis etwa 0,5 Gew.-% vorliegt.

15. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, umfassend

- (A) Nitroguanidin stabilisiert mit 0,1 bis 0,5% Nitroguanidiniumhydrogensulfat und Nitroguanidiniumnitrat als Brennstoff,
- (B) KNO_3 oder ein Gemisch aus KNO_3 und NH_4ClO_4 als Oxidationsmittel,
- (C) einen Stabilisator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus hydrophobem SiO_2 , Borsäure, Citronensäure, Weinsäure, Cyanursäure, Terephthalsäure, Fumarsäure und Gemischen davon,
- (D) hochdisperses Al_2O_3 , gegebenenfalls im Gemisch mit Fe_2O_3 und
- (E) Graphit.

16. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung, umfassend

- (A) Nitroguanidin stabilisiert mit 0,1 bis 0,5% Nitroguanidiniumhydrogensulfat und Nitroguanidiniumnitrat als Brennstoff,
- (B) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ oder ein Gemisch aus KNO_3 oder NaNO_3 und NH_4ClO_4 als einziges Oxidationsmittel, und gegebenenfalls
- (D) mindestens einen Abbrandstabilisator bzw. -moderator und Schlackenbildner bzw. -fänger.

17. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei Komponente (D) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Al_2O_3 , hochdisperses Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Eisenacetylacetonat, Gemischen davon und einem Gemisch aus hochdisperses Al_2O_3 und hochdisperses SiO_2 .

18. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach Anspruch 16 oder 17, wobei Komponente (A) in einer Menge von etwa 33 bis etwa 60 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 40 bis etwa 60 Gew.-% und insbesondere von etwa 45 bis etwa 55 Gew.-%, Komponente (B) in einer Menge von etwa 35 bis etwa 55 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 38 bis etwa 52 Gew.-% und insbesondere von etwa 40 bis etwa 48 Gew.-% und Komponente (D) in einer Menge von bis zu etwa 7. Gew.-%, vorzugsweise von bis zu etwa 5 Gew.-% und insbesondere von etwa 0,4 bis etwa 5 Gew.-% vorliegt.

19. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, des weiteren umfassend als Komponente (E) mindestens ein Bindemittel.

20. Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach Anspruch 19, wobei das Bindemittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Celluloseverbindungen, Polymerisaten aus einem oder mehreren polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren, einem in Wasser bei Raumtemperatur unlöslichen Metallsalz der Stearinsäure und Graphit.

21. Verwendung einer Gasgeneratortreibstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20 als Gaserzeugungsmittel in Airbags, als Löschmittel oder Treibmittel.

Claims

1. Propellant composition for gas generators, comprising

- (A) nitroguanidine as a fuel, stabilized with 0.1 to 0.5 percent nitroguanidinium hydrogen sulfate and nitroguanidinium nitrate,
- (B) an oxidizing agent selected from the group consisting of alkali metal and alkaline earth metal nitrates, chlorates and perchlorates, ammonium nitrate and perchlorate, oxidizing copper compounds and mixtures thereof,
- (C) a stabilizer selected from the group consisting of inorganic and organic acids and mixtures thereof, and

optionally

(D) a combustion stabilizer/combustion moderator and slag former/slag trap and mixtures thereof.

2. Propellant composition for gas generators, comprising

(A) nitroguanidine as a fuel,

(B) an oxidizing agent selected from the group consisting of alkali metal and alkaline earth metal nitrates, chlorates and perchlorates, ammonium nitrate and perchlorate, oxidizing copper compounds and mixtures thereof,

(C) boric acid as a stabilizer, and optionally

(D) a combustion stabilizer/combustion moderator and slag former/slag trap and mixtures thereof.

3. Propellant composition for gas generators according to claim 1 or 2, wherein component (A) is present in an amount of about 33 to about 60 percent by weight, preferably about 40 to about 60 percent by weight and in particular about 45 to about 55 percent by weight, component (B) is present in an amount of about 35 to about 55 percent by weight, preferably about 38 to about 52 percent by weight and in particular about 40 to about 48 percent by weight, component (C) is present in an amount of up to about 5 percent by weight, preferably up to about 3 percent by weight, more preferably up to about 1.6 percent by weight and in particular about 0.5 to 1.6 percent by weight and component (D) is present in an amount of up to about 7 percent by weight, preferably up to about 5 percent by weight and in particular about 0.4 to about 5 percent by weight.

4. Propellant composition for gas generators according to any one of claims 1 to 3, wherein component (C) additionally comprises hydrophobic SiO_2 as a stabilizer.

5. Propellant composition for gas generators according to any one of claims 1 to 4, wherein component (B) is selected from the group consisting of sodium nitrate, potassium nitrate, strontium nitrate, ammonium perchlorate, potassium chlorate, copper (II) trihydroxynitrate and mixtures thereof.

6. Propellant composition for gas generators according to any one of claims 1 to 5, wherein component (B) is a mixture of potassium nitrate and ammonium perchlorate.

7. Propellant composition for gas generators according to any one of claims 1 and 3 to 6, wherein component (C) is selected from the group consisting of boric acid, citric acid, tartaric acid, cyanuric acid, terephthalic acid and fumaric acid.

8. Propellant composition for gas generators according to any one of claims 1 to 7, wherein as component (C) an inorganic or organic acid is present in addition to hydrophobic SiO_2 as stabilizer.

9. Propellant composition for gas generators according to any one of claims 1 to 8, wherein component (D) is selected from the group consisting of Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , iron acetylacetonate, mixtures thereof and mixtures of highly dispersed Al_2O_3 and highly dispersed SiO_2 .

10. Propellant composition for gas generators according to claim 9, wherein Al_2O_3 is highly dispersed Al_2O_3 .

11. Propellant composition for gas generators according to claim 9, wherein component (D) is a mixture of about 16 percent highly dispersed Al_2O_3 and about 84 percent highly dispersed SiO_2 .

12. Propellant composition for gas generators according to any one of claims 1 to 11 further comprising as component (E) at least one binder.

13. Propellant composition for gas generators according to claim 12, wherein component (E) is selected from cellulose compounds, polymerizates of one or more polymerizable olefinically unsaturated monomers, a metal salt of stearic acid being insoluble in water at room temperature and graphite.

14. Propellant composition for gas generators according to claim 12 or 13, wherein component (E) is present in amount of up to about 5 percent by weight, preferably up to about 3 percent by weight, particularly preferred up to about 1 percent by weight and in particular about 0.2 to about 0.5 percent by weight.

15. Propellant composition for gas generators according to any one of claims 1 to 14, comprising

- (A) nitroguanidine stabilized with 0.1 to 0.5 percent nitroguanidinium hydrogen sulfate and nitroguanidinium nitrate as a fuel,
- (B) KNO_3 or a mixture of KNO_3 and NH_4ClO_4 as oxidizing agent,
- (C) a stabilizer selected from the group consisting of hydrophobic SiO_2 , boric acid, citric acid, tartaric acid, cyanuric acid, terephthalic acid, fumaric acid and mixtures thereof,
- (D) highly dispersed Al_2O_3 , optionally as a mixture with Fe_2O_3 and
- (E) graphite.

16. Propellant composition for gas generators comprising

- (A) nitroguanidine stabilized with 0.1 to 0.5% nitroguanidinium hydrogen sulfate and nitroguanidinium nitrate as a fuel,
- (B) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ or a mixture of KNO_3 or NaNO_3 and NH_4ClO_4 as the only oxidizing agent, and optionally
- (D) at least one combustion stabilizer/combustion moderator and slag former/slag trap.

17. Propellant composition for gas generators according to claim 16, wherein component (D) is selected from the group consisting of Al_2O_3 , highly dispersed Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , iron acetylacetonate, mixtures thereof and a mixture of highly dispersed Al_2O_3 and highly dispersed SiO_2 .

18. Propellant composition for gas generators according to claim 16 or 17, wherein component (A) is present in an amount of about 33 to about 60 percent by weight, preferably about 40 to about 60 percent by weight and in particular about 45 to about 55 percent by weight, component (B) is present in an amount of about 35 to about 55 percent by weight, preferably about 38 to about 52 percent by weight and in particular about 40 to about 48 percent by weight and component (D) is present in an amount of up to about 7 percent by weight, preferably about 5 percent by weight and in particular about 0.4 to about 5 percent by weight.

19. Propellant composition for gas generators according to any one of claims 16 to 18, further comprising as component (E) at least one binder.

20. Propellant composition for gas generators according to claim 19, wherein the binder is selected from the group consisting of cellulose compounds, polymerizates of one or more polymerizable olefinically unsaturated monomers, a metal salt of stearic acid being insoluble in water at room temperature and graphite.

21. Use of a propellant composition for gas generators according to any one of claims 1 to 20 as gas generating agent in airbags, as extinguishing agent or propellant.

Revendications

1. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz, comprenant :

- (A) la nitroguanidine comme combustible, stabilisée avec 0,1 à 0,5 % d'hydrogénosulfate de nitroguanidinium et de nitrate de nitroguanidinium ;
- (B) un agent d'oxydation choisi parmi le groupe consistant en des nitrates, chlorates et perchlorates d'alcalin et d'alcalino-terreux, le nitrate et le perchlorate d'ammonium, des composés du cuivre oxydants et leurs mélanges ;
- (C) un stabilisant choisi parmi le groupe consistant en les acides inorganiques et organiques et leurs mélanges, et le cas échéant,
- (D) un stabilisant ou modérateur de combustion et un fondant ou piège de scorification et leurs mélanges.

2. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz, comprenant :

- (A) la nitroguanidine comme combustible ;
- (B) un agent d'oxydation choisi parmi le groupe consistant en des nitrates, chlorates et perchlorates d'alcalin et d'alcalino-terreux, le nitrate et le perchlorate d'ammonium, des composés du cuivre oxydants et leurs mélanges ;

(C) l'acide borique comme stabilisant, et le cas échéant,

(D) un stabilisant ou modérateur de combustion et un fondant ou piège de scorification et leurs mélanges.

- 5 3. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon la revendication 1 ou 2, où les composants (A) sont présents en une quantité allant d'environ 33 à 60 % en poids, de préférence d'environ 40 à 60 % en poids et en particulier, d'environ 45 à environ 55 % en poids, les composants (B) en une quantité allant d'environ 35 à 55 % en poids, de préférence d'environ 38 à 52 % en poids et en particulier, d'environ 40 à environ 48 % en poids, les composants (C) en une quantité de jusqu'à environ 5 % en poids, de préférence de jusqu'à environ 3 % en poids et de manière particulièrement préférée, de jusqu'à environ 1,6 % en poids, et en particulier, d'environ 0,5 à environ 10 1,6 % en poids, et les composants (D) en une quantité de jusqu'à environ 7 % en poids, de préférence de jusqu'à environ 5 % en poids et en particulier, d'environ 0,4 à environ 5 % en poids.
- 15 4. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon l'une des revendications 1 à 3, où le composant (C) comprend en outre, le SiO₂ hydrophobe comme stabilisant.
- 5 5. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon l'une des revendications 1 à 4, où le composant (B) est choisi parmi le groupe consistant en le nitrate de sodium, le nitrate de potassium, le nitrate de strontium, le perchlorate d'ammonium, le perchlorate de potassium, le trihydroxynitrate de cuivre (II) et leurs mélanges.
- 20 6. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon l'une des revendications 1 à 5, où le composant (B) est un mélange de nitrate de potassium et de perchlorate d'ammonium.
- 25 7. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon l'une des revendications 1 et 3 à 6, où le composant (C) est choisi parmi le groupe consistant en l'acide borique, l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide cyanurique, l'acide téréphthalique et l'acide fumarique.
- 30 8. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon l'une des revendications 1 à 7, où comme composant (C), en plus du SiO₂ hydrophobe, est présent un acide inorganique ou organique comme stabilisant.
- 35 9. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon l'une des revendications 1 à 8, où le composant (D) est choisi parmi le groupe consistant en Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, l'acétylacétone de fer, leurs mélanges et les mélanges de Al₂O₃ très dispersé et de SiO₂ très dispersé.
- 40 10. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon la revendication 9, où Al₂O₃ est présent comme Al₂O₃ très dispersé.
- 45 11. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon la revendication 9, où le composant (D) est un mélange d'environ 16 % de Al₂O₃ très dispersé et d'environ 84 % de SiO₂ très dispersé.
- 50 12. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon l'une des revendications 1 à 11, comprenant en outre, comme composant (E), au moins un liant.
- 55 13. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon la revendication 12, où le composant (E) est choisi parmi les composés de la cellulose, les polymères d'un ou de plusieurs monomères oléfiniquement insaturés polymérisables, un sel métallique de l'acide stéarique, insoluble dans l'eau à température ambiante, et le graphite.
14. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon la revendication 12 ou 13, où le composant (E) est présent en une quantité de jusqu'à environ 5 % en poids, de préférence de jusqu'à environ 3 % en poids et de manière particulièrement préférée, de jusqu'à environ 1 % en poids, et en particulier, d'environ 0,2 à environ 0,5 % en poids.
15. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon l'une des revendications 1 à 14, comprenant :
 - (A) la nitroguanidine, stabilisée avec 0,1 à 0,5 % d'hydrogénosulfate de nitroguanidinium et de nitrate de nitroguanidinium, comme combustible ;
 - (B) le KNO₃ ou un mélange de KNO₃ et de NH₄ClO₄ comme agent d'oxydation ;
 - (C) un stabilisant choisi parmi le groupe consistant en le SiO₂ hydrophobe, l'acide borique, l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide cyanurique, l'acide téréphthalique, l'acide fumarique et leurs mélanges,

(D) le Al_2O_3 très dispersé, le cas échéant en mélange avec le Fe_2O_3 , et
(E) le graphite.

16. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz, comprenant :

- (A) la nitroguanidine, stabilisée avec 0,1 à 0,5 % d'hydrogénosulfate de nitroguanidinium et de nitrate de nitroguanidinium, comme combustible ;
- (B) le $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ou un mélange de KNO_3 ou de NaNO_3 et de NH_4ClO_4 comme agent d'oxydation unique, et le cas échéant,
- (D) au moins un stabilisant ou modérateur de combustion et un fondant ou piège de scorification.

17. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon la revendication 16, où le composant (D) est choisi parmi le groupe consistant en Al_2O_3 , Al_2O_3 très dispersé, Fe_2O_3 , SiO_2 , l'acétylacétonate de fer, leurs mélanges et un mélange de Al_2O_3 très dispersé et de SiO_2 très dispersé.

18. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon la revendication 16 ou 17, où les composants (A) sont présents en une quantité allant d'environ 33 à 60 % en poids, de préférence d'environ 40 à 60 % en poids et en particulier, d'environ 45 à environ 55 % en poids, les composants (B) en une quantité allant d'environ 35 à 55 % en poids, de préférence d'environ 38 à 52 % en poids et en particulier, d'environ 40 à environ 48 % en poids, et les composants (D) en une quantité de jusqu'à environ 7 % en poids, de préférence de jusqu'à environ 5 % en poids et en particulier, d'environ 0,4 à environ 5 % en poids.

19. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon l'une des revendications 16 à 18, comprenant en outre, comme composant (E), au moins un liant.

20. Composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon la revendication 19, où le liant est choisi parmi le groupe consistant en les composés de la cellulose, les polymères d'un ou de plusieurs monomères oléfiniquement insaturés polymérisables, un sel métallique de l'acide stéarique, insoluble dans l'eau à température ambiante, et le graphite.

21. Utilisation d'une composition d'agents propulseurs pour générateur de gaz selon l'une des revendications 1 à 20, comme agent produisant un gaz dans les airbags, comme agent d'extinction ou agent propulseur.