



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 496 036 A2**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**12.01.2005 Bulletin 2005/02**

(51) Int Cl.7: **C06D 5/06**

(21) Numéro de dépôt: **04291733.6**

(22) Date de dépôt: **08.07.2004**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL HR LT LV MK**

(72) Inventeurs:  
• **Chounet, Georges**  
**33110 Le Bouscat (FR)**  
• **Thibieroz, Bernard**  
**33160 St. Medard en Jalles (FR)**

(30) Priorité: **10.07.2003 FR 0308475**

(74) Mandataire: **Le Roux, Martine**  
**Cabinet Beau de Loménie**  
**158, rue de l'Université**  
**75340 Paris Cédex 07 (FR)**

(71) Demandeur: **SNPE Matériaux Energétiques**  
**75004 Paris (FR)**

(54) **Composition pyrotechnique génératrice de gaz destinée à la sécurité automobile et brûlant à des températures de combustion inférieurs à 2200 degrés K**

(57) La présente invention concerne une composition pyrotechnique génératrice de gaz, cette composition étant caractérisée en ce qu'elle comporte une première charge oxydante constituée par du perchlorate d'ammonium et une seconde charge oxydante constituée d'un oxyde métallique choisi dans le groupe constitué par l'oxyde de cuivre, l'oxyde de manganèse et un mélange de ces deux composés, le rapport pondéral

première charge oxydante/seconde charge oxydante étant inférieur à 1, ladite composition comprenant également une charge réductrice sous la forme d'un composé organique azoté choisi dans le groupe constitué par la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium, l'oxamide, le dicyandiamide et les cyanamides métalliques.

**EP 1 496 036 A2**

## Description

**[0001]** La présente invention concerne la génération pyrotechnique de gaz, notamment pour gonfler des coussins de protection utilisés dans les systèmes de protection des occupants d'un véhicule automobile. L'invention concerne plus particulièrement des compositions pyrotechniques générant à des températures acceptables pour la sécurité automobile des gaz propres, dits "froids", riches en azote et non toxiques.

**[0002]** Pour différents besoins pyrotechniques et notamment pour assurer un gonflement correct des coussins de protection, les générateurs pyrotechniques de gaz doivent fournir en des temps extrêmement courts, de l'ordre de trente millisecondes, des gaz propres c'est-à-dire exempts de particules solides susceptibles de constituer des points chauds pouvant endommager la paroi du coussin, et non toxiques c'est-à-dire à faibles teneurs en oxydes d'azote, en oxydes de carbone et en produits chlorés.

**[0003]** Diverses familles de compositions ont été développées dans ce but. L'une de ces familles concerne les compositions "composites" constituées fondamentalement par un liant organique et par une charge oxydante comme notamment le perchlorate d'ammonium. Ces compositions sont très intéressantes car elles présentent une bonne vitesse de combustion et une excellente stabilité au vieillissement.

**[0004]** Il a ainsi été proposé dans le brevet n°FR 2 137 619 ou dans son correspondant n°US 3,723,205 des compositions dont le liant est un chlorure de polyvinyle et dont la charge oxydante est un perchlorate d'ammonium en présence de nitrate de sodium comme capteur interne de chlore. Néanmoins l'emploi d'un liant chloré en présence de charges énergétiques est d'une mise en oeuvre délicate, notamment au plan de la sécurité et de la non toxicité des gaz générés.

**[0005]** Il a également été proposé des compositions à base de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium mélangés à des composés nitrés comme des azotures ou des nitrures métalliques. Des compositions de ce type sont par exemple décrites dans le brevet US 3,814,694. Cependant, du fait de la présence d'azotures les rendant très toxiques en fonctionnement, ces compositions sont peu recommandées.

**[0006]** Le brevet US 4,909,549 décrit des compositions constituées par un mélange de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium associé à un composé azoté du triazole ou du tétrazole. De telles compositions génèrent bien des gaz propres, riches en azote, mais ces gaz sont relativement toxiques et doivent être dilués avec l'air pour pouvoir être utilisés en sécurité automobile.

**[0007]** Il a aussi été proposé des compositions constituées par un liant silicone et par un mélange de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium. De telles compositions décrites par exemple dans le brevet n°FR 2 728 562 ou dans son correspondant américain n°US 5,610,444, génèrent bien des gaz propres, riches en azote et non toxiques mais présentent l'inconvénient de brûler à des températures très élevées.

**[0008]** Il est connu également par la demande de brevet n°US 6,190,474 une composition pyrotechnique génératrice de gaz brûlant à des températures relativement faibles comprises entre 2000 et 2200 K, comportant notamment une charge réductrice constituée par la nitroguanidine et un agent oxydant composé par exemple, d'un nitrate alcalin ou alcalino-terreux ou d'un oxyde métallique ou d'un mélange des deux. Cette composition comporte par exemple de 20 à 80% en masse de nitroguanidine et de 80 à 20% en masse d'agent oxydant. Ce type de composition génère des gaz à des températures inférieures à 2200 K, ce qui constitue un avantage pour une utilisation en sécurité automobile. Toutefois, les vitesses de combustion de ces compositions demeurent trop faibles pour pouvoir être utilisées efficacement dans des générateurs de gaz destinés à la sécurité automobile.

**[0009]** Le brevet n°FR 2 772 370 ou son correspondant américain n°US 6,533,878 décrit une composition générant des gaz propres et non toxiques, à des températures acceptables pour la sécurité automobile, c'est-à-dire inférieures à 2200 K. Cette composition comporte plus particulièrement un liant réducteur réticulé et une charge oxydante principale constituée d'un mélange de perchlorate d'ammonium associé à un capteur de chlore choisi dans le groupe constitué par le nitrate de sodium, le carbonate de potassium et le carbonate de lithium. Cette composition comporte également des additifs contenant au moins un composé du cuivre comme l'oxyde de cuivre et un composé organique azoté comme par exemple la nitroguanidine ou le nitrate de guanidinium. Cette composition brûle à des vitesses de combustion et à des températures tout à fait adaptées à une utilisation en sécurité automobile.

**[0010]** Cette demande de brevet décrit certaines compositions dans lesquelles le perchlorate d'ammonium est largement majoritaire. Or, même s'il est vrai que le perchlorate d'ammonium est très oxydant et présente un très bon rendement gazeux, il accroît la température de combustion de la composition et contribue à augmenter fortement la création de produits à base de chlore comme le chlorure d'hydrogène, ces produits formant des gouttelettes et des particules difficiles à filtrer et sources de fumées abondantes. Or, la formation de fumées est un phénomène qu'il est nécessaire de limiter au maximum.

**[0011]** Il est connu également par la demande de brevet n°DE 298 21 541 (correspondant n°EP 1 006 096) une composition génératrice de gaz comportant 20 à 60% d'un combustible et 40 à 80% d'un mélange oxydant. Le combustible comporte au moins 95% d'un composé organique azoté (nitrate de guanidine), tandis que le mélange oxydant comporte de 20 à 80% d'un oxyde métallique, 0 à 50% de nitrate basique de cuivre, de 1 à 15% d'un chlorate métallique

ou de perchlorate d'ammonium et de 1 à 15% d'un nitrate alcalin ou alcalino-terreux. Cette composition présente un taux de perchlorate d'ammonium faible ce qui permet de limiter la formation de fumées et la production de chlorure d'hydrogène (HCl). Cependant, le perchlorate d'ammonium permet notamment de conférer à la composition un bon rendement gazeux, une vitesse de combustion plutôt élevée et une bonne allumabilité. De plus, en réglant la granulométrie des du perchlorate d'ammonium, il est possible de régler la balistique de la composition. L'utilisation à faible taux du perchlorate d'ammonium dans la composition décrite dans la demande n°DE 298 21 541 ne permet pas de profiter pleinement de ces avantages. Enfin, cette composition qui est basée sur l'emploi majoritaire d'oxydes métalliques ne peut être mise en oeuvre que par pastillage. Le faible taux de perchlorate d'ammonium, qui présente une balance en oxygène élevée, n'autorise pas l'utilisation d'un liant en très grande quantité et donc ne permet pas la mise en oeuvre par extrusion.

**[0012]** Dans la demande n°EP 1 130 008 (correspondant n°US 6,592,778) est décrite une composition génératrice de gaz comportant 45% de nitrate de guanidine, 13% d'oxyde de cuivre, 25% de nitrate basique de cuivre, 4% de perchlorate d'ammonium, 3% de nitrate de sodium, 10% d'oxyde de fer et 24% d'une solution à 2% d'hydroxyéthylcellulose. L'hydroxyéthylcellulose est utilisé comme agent épaississant de la composition. Comme dans la demande n°DE 298 21 541, la composition décrite dans cette demande n°EP 1 130 008 présente un faible taux de perchlorate d'ammonium. Cette composition présente donc les mêmes inconvénients que celle décrite précédemment. Cependant, ce document décrit un procédé permettant une production par extrusion par l'utilisation d'un agent épaississant.

**[0013]** Le but de l'invention est donc de proposer une composition pyrotechnique générant des gaz propres, non toxiques, à des températures faibles inférieures à 2200K, ayant un intérêt balistique, garantissant un bon rendement gazeux et une bonne allumabilité et créant peu de fumées et peu de chlorure d'hydrogène.

**[0014]** Ce but est atteint par une composition pyrotechnique génératrice de gaz, cette composition étant caractérisée en ce qu'elle comporte une première charge oxydante constituée par du perchlorate d'ammonium présent à une teneur pondérale comprise entre 15 et 30% du poids total de la composition, et une seconde charge oxydante constituée d'un oxyde métallique choisi dans le groupe constitué par l'oxyde de cuivre, l'oxyde de manganèse et un mélange de ces deux composés, le rapport pondéral première charge oxydante/seconde charge oxydante étant inférieur à 1, ladite composition comprenant également une charge réductrice sous la forme d'un composé organique azoté choisi dans le groupe constitué par la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium, l'oxamide, le dicyandiamide et les cyanamides métalliques.

**[0015]** Selon l'invention, la teneur pondérale de la première charge oxydante, c'est-à-dire de perchlorate d'ammonium, est comprise entre 15 et 30% du poids total de la composition. Le perchlorate d'ammonium est un oxydant très fort et présente un très bon rendement gazeux. Son caractère fortement oxydant permet notamment d'accroître la proportion de charge réductrice et donc par exemple de nitrate de guanidinium dans la composition, ce dernier ayant lui aussi un très bon rendement gazeux. La présence du perchlorate d'ammonium dans la composition permet d'obtenir une vitesse de combustion de la composition élevée. La vitesse de combustion est réglable par la granulométrie du perchlorate d'ammonium présent dans le composé pyrotechnique à brûler. La vitesse de combustion peut également être réglée par l'emploi de catalyseurs de combustion de la composition. Le fait de disposer d'une composition dont la vitesse de combustion est de par la nature de ses constituants très forte, présente un certain avantage. En effet, en sécurité automobile, la quasi-totalité de la composition pyrotechnique doit avoir brûlé, sous une pression de l'ordre de 200 MPa, en 30 à 40 millisecondes pour une utilisation dans un airbag passager ou conducteur ou en 10 millisecondes pour une utilisation dans un airbag latéral. Ces temps de combustion constituent un impératif à respecter dans une composition destinée à la sécurité automobile. La durée de combustion étant directement le quotient de l'épaisseur à brûler sur la vitesse de combustion, l'on voit tout de suite que si la vitesse de combustion de la composition est importante, il sera possible de réaliser des blocs monolithiques plus épais donc éventuellement extrudables ou des pastilles plus épaisses donc plus simples à fabriquer tout en conservant des durées de combustion faibles. Selon l'invention, l'utilisation du perchlorate d'ammonium, conférant à la composition une vitesse de combustion élevée, permet également de s'affranchir des variations d'épaisseurs pouvant apparaître sur le composé à brûler lors de sa fabrication et donc d'éviter des écarts de fonctionnement liés à ces variations lors de la combustion du composé.

**[0016]** De plus, lorsque le produit pyrotechnique obtenu brûle en couches parallèles, la vitesse de combustion  $V_c$  répond à la loi suivante :  $V_c = a \cdot p^n$  dans laquelle  $a$  est une constante et  $n$  l'exposant de pression. La combustion d'un composé pyrotechnique est avant tout une réaction chimique, elle est donc dépendante de la température. Or, l'utilisation du perchlorate d'ammonium permet de baisser l'exposant de pression, ce qui rend la composition moins dépendante de la pression et donc moins dépendante de la température. Selon l'invention, l'exposant de pression est particulièrement faible, largement inférieur à 0,7, ce qui permet de pouvoir faire fonctionner le composé pyrotechnique à des températures comprises entre -35°C et 85°C. La composition selon l'invention pourra donc être utilisée dans un véhicule automobile.

**[0017]** La composition selon l'invention ne comporte pas forcément de liant. Toutefois, pour conférer une bonne tenue mécanique aux composés pyrotechniques finaux obtenus comme des pastilles, des disques ou des blocs monolithiques, un liant peut être ajouté dans la composition.

**[0018]** Il est connu que dans le domaine de la sécurité automobile, les compositions doivent disposer d'une balance en oxygène (dénommé OB pour "Oxygen Balance") équilibrée. Par définition, une composition est dite équilibrée en oxygène lorsque la composition comporte suffisamment d'oxygène pour qu'après réaction, les divers composés de la composition se retrouvent sous la forme de CO<sub>2</sub>, d'H<sub>2</sub>O et de N<sub>2</sub>. Les balances en oxygène des liants sont en général très faibles et nécessitent souvent d'être compensées. La présence de perchlorate d'ammonium dans une composition permet une telle compensation. Cependant, le perchlorate d'ammonium ne doit pas être à un taux trop élevé dans la composition afin d'éviter les inconvénients liés à son utilisation comme la production de chlorure d'hydrogène ou la création de fumées.

**[0019]** La balance en oxygène du liant doit être la moins faible possible. Un ajustement de la balance en oxygène autour de l'équilibre permet également de limiter la quantité de chlorures formés.

**[0020]** Selon l'invention, la proportion relativement élevée de perchlorate d'ammonium dans la composition selon l'invention permet de pouvoir incorporer un liant à un taux suffisant pour pouvoir mettre en oeuvre la composition par extrusion.

**[0021]** Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition comporte un liant choisi dans le groupe constitué par une méthyl-cellulose et l'alcool polyvinylique. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le liant retenu est la carboxyméthylcellulose de sodium (ci-après CMC-Na). En effet, selon l'invention, ce liant présente notamment une bonne tenue en vieillissement mesurée lors du test de vieillissement effectué pendant 400 heures à 107°C.

**[0022]** Selon l'invention, le liant choisi est la carboxyméthylcellulose de sodium. Ce liant présente une balance en oxygène de -103,5% (degré de substitution de 0,7) ce qui est notamment beaucoup plus élevée que la balance en oxygène de liants de type élastomérique. Le liant carboxyméthylcellulose de sodium se prête également très bien à l'extrusion, à des opérations de granulation et à la compression et sera donc parfaitement adapté pour la mise en oeuvre de la composition sous forme de pastilles, de disques ou de blocs monolithiques.

**[0023]** La composition décrite dans la demande de brevet antérieure n°FR 2 772 370 comporte un liant réducteur réticulé à base de résine silicone ou à base de résine époxy. Le liant est présent dans cette composition à un taux compris entre 6% et 10% du poids total de la composition. Pour pouvoir être obtenue par extrusion avec une extrudeuse bi-vis, une composition doit comporter un taux minimal de liant de l'ordre de 4 ou 5% du poids total de la composition et nécessite l'emploi d'un solvant du liant. Les liants retenus dans cette composition de l'art antérieur imposent l'emploi de solvants organiques ou halogénés. Or l'utilisation de solvants halogénés tels que par exemple le trichloréthylène est réglementée ce qui complique grandement la fabrication d'une telle composition et augmente son coût de fabrication. De même l'emploi de solvants organiques amène à mettre en place des solutions complexes pour maîtriser les émissions de composés organiques volatiles (COV).

**[0024]** Selon l'invention, le liant comme par exemple la carboxyméthylcellulose de sodium est soluble dans l'eau ce qui permet d'éviter d'avoir recours, comme dans l'art antérieur, à des solvants halogénés ou organiques lors des étapes de granulation ou d'extrusion intervenant dans la fabrication des composés pyrotechniques.

**[0025]** Selon une particularité, la teneur pondérale du liant représente au maximum 6% du poids total de la composition. Comme décrit ci-dessus, le liant présente en règle générale une balance en oxygène très faible. Pour ne pas pénaliser trop fortement la balance en oxygène de la composition, la proportion de liant dans la composition doit donc rester très faible.

**[0026]** Selon une autre particularité, la composition comporte des additifs facilitant sa fabrication. Ces additifs sont par exemple le stéarate de calcium et permettent lorsque la composition selon l'invention ne comporte pas de liant de faciliter sa fabrication.

**[0027]** Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé organique azoté, choisi parmi la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium, l'oxamide, le dicyandiamide et les cyanamides métalliques, est à une teneur pondérale comprise entre 30 et 50% du poids total de la composition. Dans la composition, le composé organique azoté est la charge réductrice et est un constituant à part entière de la composition, le liant, lorsqu'il est présent, intervenant alors plutôt comme additif. Préférentiellement, la charge réductrice choisie est le nitrate de guanidinium. En effet le nitrate de guanidinium présente une très bonne tenue en vieillissement mesurée par le test de 400 heures à 107°C. De plus, la présence du nitrate de guanidinium dans la composition améliore le rendement gazeux de la composition. Le nitrate de guanidinium présente une enthalpie de formation négative ayant également pour effet d'abaisser la température de combustion de la composition.

**[0028]** Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur pondérale de la seconde charge oxydante est comprise entre 30 et 45% du poids total de la composition. La présence de cette seconde charge oxydante permet notamment de limiter la quantité de perchlorate d'ammonium dans la composition. Même si, comme décrit ci-dessus, le perchlorate d'ammonium est un oxydant fort et présente des propriétés intéressantes en combustion, son emploi dans une composition conduit en effet à l'obtention de températures de combustion élevées et à la génération de gaz de combustion comportant un taux assez élevé de chlorure d'hydrogène. Cette seconde charge oxydante est un oxyde métallique et préférentiellement l'oxyde de cuivre CuO ou l'oxyde de manganèse MnO<sub>2</sub>. Un mélange de ces deux oxydes peut également être utilisé comme seconde charge oxydante. Cette seconde charge oxydante est présente à

un taux très élevé dans la composition et à un taux supérieur à celui du perchlorate d'ammonium. Elle présente une enthalpie de formation faible de manière à abaisser la température de combustion de la composition. En effet, par exemple, l'enthalpie de formation de l'oxyde de cuivre CuO est de -155 KJ/mol. L'oxyde de cuivre présente également l'avantage d'être un excellent catalyseur de combustion du perchlorate d'ammonium ce qui permet de conférer à la composition une vitesse de combustion élevée la rendant très adaptée pour une utilisation en sécurité automobile.

**[0029]** Selon l'invention, la composition peut également comprendre des agents de piégeage des particules solides émises lors de la combustion de manière à créer des résidus d'une taille suffisamment importante pour pouvoir être filtrées. Des additifs bien connus dans le domaine des compositions pour sécurité automobile comme par exemple l'alumine ou la silice peuvent être ajoutées dans la composition selon l'invention.

**[0030]** Selon une particularité, les cyanamides métalliques éventuellement présentes dans la composition sont constituées par les cyanamides de sodium, de zinc et de cuivre. Préférentiellement la cyanamide métallique choisie est la cyanamide de zinc  $ZnCN_2$ .

**[0031]** Selon l'invention, des composés pyrotechniques ayant une composition telle que décrite ci-dessus peuvent être fabriqués à cadence élevée par compression de disques ou par pastillage. Avant l'opération de pastillage, une étape de préparation de la poudre doit être mise en oeuvre. Cette étape ne se réduit pas à un simple mélange à sec des différents constituants. En effet, pour pouvoir mettre en oeuvre l'opération de pastillage, il est nécessaire d'obtenir une poudre qui s'écoule bien. Cette étape de préparation est une opération de granulation consistant à partir des différentes matières entrant dans la constitution de la composition selon l'invention et présentes sous forme pulvérulente à faire des grains à granulométrie plus élevée de l'ordre de quelques centaines de microns. Une fois cette poudre obtenue, l'opération de pastillage peut être mise en oeuvre.

**[0032]** Selon l'invention, les produits pyrotechniques peuvent également être obtenus par extrusion à l'aide d'une extrudeuse bi-vis. Pour cela, il est nécessaire d'incorporer un liant tel que la carboxyméthylcellulose de sodium dans la composition et d'utiliser un solvant. Comme décrit ci-dessus, contrairement à certains liants et notamment à ceux utilisés dans l'art antérieur, la carboxyméthylcellulose de sodium est soluble dans l'eau. L'utilisation de la carboxyméthylcellulose de sodium n'impose donc pas l'emploi de solvants halogénés ou organiques. Une faible proportion d'eau est incorporée au mélange de manière à éviter la solubilisation du perchlorate d'ammonium. Selon l'invention, le procédé d'obtention de composés pyrotechniques ayant une composition selon l'invention telle que décrite ci-dessus comporte tout d'abord une étape d'alimentation en continu d'un appareil de malaxage et d'extrusion, comme par exemple une extrudeuse bi-vis, d'une part avec les deux charges oxydantes et d'autre part avec le composé organique azoté prémélangé avec le liant, c'est-à-dire avec la carboxyméthylcellulose de sodium. Après malaxage, à l'aide de l'extrudeuse, on extrude un jonc profilé qui est durci en étuve et découpé à la longueur voulue, par exemple pour former des granulats.

**[0033]** Le tableau présenté ci-dessous montre quelques exemples de formulation de la composition selon l'invention et les performances affichées par chacune de ces formulations/

Liant CMC-Na	Glyc.	P.A.	MnO <sub>2</sub>	CuO	Nitrate de G.	Temp (K)	B.O. (%)	Rdt.	Rés.
0		23.8		30	46.2	2230	-1	28.5	12.4
1		25.1		30	43.9	2243	-1	28.2	12.2
1		16.6		40	42.4	2064	-2.5	25.4	24.7
1		20		33	46	2180	-3	28.2	23.1
2		26.4		30	41.6	2257	-1	28	12
2		23.4		35	39.6	2180	-1	26.2	18.2
2		23.1		30	44.9	2230	-3	29	22.3
4		24.3		35	36.7	2200	-2	26.1	17.8
4.5	0.5	25.7		35	34.3	2215	-2	25.8	17.4
1.45	0.15	16.6		40	41.8	2069	-3	25.5	24.4
2		26.4	30		41.6	2062	-1.2	28.3	26.3
2		26.4	15	15	41.6	2190	-1	27.9	13.1
2		26.4	20	10	41.6	2156	-1.1	28.1	17.5

**[0034]** Dans ce tableau, les abréviations suivantes ont été employées :

## EP 1 496 036 A2

CMC-Na = Carboxyméthylcellulose de sodium (quantité exprimée en pourcents)

Glyc. = Glycérine (quantité exprimée en pourcents)

P.A. = Perchlorate d'Ammonium (quantité exprimée en pourcents)

MnO<sub>2</sub> = Dioxyde de manganèse (Quantité exprimée en pourcents)

CuO = Oxyde de Cuivre (quantité exprimée en pourcents)

Nitrate de G. = Nitrate de Guanidinium (quantité exprimée en pourcents)

T = Température (mesurée en K)

B.O. = Balance en Oxygène (indiquée en pourcents)

Rdt. = Rendement gazeux (indiqué en moles par kg de composition brûlée)

Rés. = Teneur global des gaz à 1000 K et 1bar en résidus solides, exprimée en pourcents (%) (la température de 1000 K correspond sensiblement à la température des gaz en sortie d'un générateur de gaz).

**[0035]** Nous remarquons qu'une certaine quantité de glycérine peut être ajoutée à la composition.

**[0036]** Pour un tir dans un tank de 60 litres de 24 grammes d'une composition comprenant 2% de liant CMC-Na, 26,4% de perchlorate d'ammonium, 30% d'oxyde de cuivre et 41,6% de nitrate de guanidinium, pour une masse de composition de 24 grammes, nous obtenons les résultats suivants :

	- 35°C	+20°C	+85°C
<b>P<sub>tank max</sub> (MPa)</b>	0.215	0.228	0.251
<b>CO (ppm)</b>	1850	2040	1960
<b>NOx (ppm)</b>	660	670	740

**[0037]** Le tableau ci-après présente les résultats obtenus pour un tir dans un tank de 60 litres de 18 grammes d'une composition comprenant 2% de liant CMC-Na, 26,4% de perchlorate d'ammonium, 30% d'oxyde de cuivre et 41,6% de nitrate de guanidinium, à t<sub>0</sub>, après un vieillissement de 400 heures à 107 °C, et après un cyclage. Le cyclage consiste à appliquer ici 183 cycles sur la composition définie ci-dessus, un cycle étant composé :

- D'un maintien de la composition pendant 40 minutes à -40°C,
- D'une montée en température en 60 minutes jusqu'à 107°C,
- D'un maintien pendant 40 minutes à cette température de 107°C,
- D'une descente en température en 60 minutes jusqu'à -40°C.

	t <sub>0</sub>	Après 400h à 107°C	Après cyclage
Vc (20 MPa) en mm/s	29,6	31	30
n (15-30 MPa)	0,30	0,42	0,41
Tirs en tank 60 litres (18g de composition) : CO (ppm) NOx (ppm)	2300 520	2320 420	2730 430
P <sub>max tank</sub> (MPa)	0,170	0,183	0,176
n = Exposant de pression			

**[0038]** Après un vieillissement de 400 heures à 107°C, la composition a perdu 0,24% de sa masse globale. Au bout de 200 heures, la composition avait déjà perdu 0,23% de sa masse globale. Après ce vieillissement de 400 heures à 107°C, nous remarquons en outre que la composition présente des performances équivalentes à celles existantes avant vieillissement.

**[0039]** Il doit être évident pour les personnes versées dans l'art que la présente invention permet des modes de réalisation sous de nombreuses autres formes spécifiques sans l'éloigner du domaine d'application de l'invention comme revendiqué. Par conséquent, les présents modes de réalisation doivent être considérés à titre d'illustration, mais peuvent être modifiés dans le domaine défini par la portée des revendications jointes, et l'invention ne doit pas être limitée aux détails donnés ci-dessus.

**Revendications**

- 5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55
1. Composition pyrotechnique génératrice de gaz, **caractérisée en ce qu'elle** comporte une première charge oxydante constituée par du perchlorate d'ammonium présent à une teneur pondérale comprise entre 15 et 30% du poids total de la composition, et une seconde charge oxydante constituée d'un oxyde métallique choisi dans le groupe constitué par l'oxyde de cuivre, l'oxyde de manganèse et un mélange de ces deux composés, le rapport pondéral première charge oxydante/seconde charge oxydante étant inférieur à 1, ladite composition comprenant également une charge réductrice sous la forme d'un composé organique azoté choisi dans le groupe constitué par la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium, l'oxamide, le dicyandiamide et les cyanamides métalliques.
  2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** comporte un liant choisi dans le groupe constitué par une méthyl-cellulose et l'alcool polyvinylique.
  3. Composition selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le liant est la carboxyméthylcellulose de sodium (CMC-Na).
  4. Composition selon la revendication 2 ou 3, **caractérisée en ce que** la teneur pondérale du liant représente au maximum 6% du poids total de la composition.
  5. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la composition comporte des additifs facilitant sa fabrication.
  6. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le composé organique azoté est à une teneur pondérale comprise entre 30 et 50% du poids total de la composition.
  7. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la teneur pondérale de la seconde charge oxydante est comprise entre 30 et 45% du poids total de la composition.
  8. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les cyanamides métalliques sont constituées par les cyanamides de sodium, de zinc et de cuivre.
  9. Composition selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** la cyanamide métallique est la cyanamide de zinc  $ZnCN_2$ .
  10. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** comprend des additifs jouant le rôle de catalyseurs de combustion ou d'agents de piégeage des particules solides émises lors de la combustion.
  11. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** est fabriquée et mise en forme par un procédé de pastillage ou de compression de disques.
  12. Composition selon la revendication 2, **caractérisée en ce qu'elle** est fabriquée et mise en forme par un procédé d'extrusion.