



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 289 910 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**31.03.2004 Patentblatt 2004/14**

(21) Anmeldenummer: **00945583.3**

(22) Anmeldetag: **26.05.2000**

(51) Int Cl.7: **C06C 9/00**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/DE2000/001744**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2001/090032 (29.11.2001 Gazette 2001/48)**

(54) **FRÜHZÜNDPULVER FÜR THERMISCHE SICHERUNGEN FÜR AIRBAG-GASGENERATOREN**

RAPID IGNITION POWDERS FOR THERMAL TEMPERATURE FUSES USED IN AIRBAG GAS GENERATORS

POUDRES A ALLUMAGE PRECOCE POUR DISPOSITIFS DE SECURITE THERMIQUES DE GENERATEURS DE GAZ D'AIRBAGS

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.03.2003 Patentblatt 2003/11**

(73) Patentinhaber: **Nigu Chemie GmbH  
84469 Waldkraiburg (DE)**

(72) Erfinder:  
• **GAST, Eduard  
D-84559 Kraiburg am Inn (DE)**  
• **SEMMLER, Peter  
D-84544 Aschau a. Inn (DE)**

• **SCHMID, Bernhard  
D-84431 Heldenstein (DE)**  
• **RECKER, Christian  
D-63654 Büdingen (DE)**

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

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-A- 19 840 993                      DE-C- 19 805 976**

**EP 1 289 910 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 vorliegende Erfindung betrifft Frühzündpulver für thermische Sicherungen zur stromlosen Anzündung des Gassatzes eines Airbag-Gasgenerators von Kraftfahrzeugen.

**[0002]** Die in Airbag-Gasgeneratoren von Kraftfahrzeugen verwendeten Gassätze sind in der Regel thermisch sehr stabil. Um den Gassatz bei hoher Umgebungstemperatur, z.B. im Falle eines Fahrzeugbrandes, kontrolliert anzuzünden, werden sogenannte thermische Sicherungen eingesetzt. Durch die thermische Sicherung wird sichergestellt, dass der fertige Gasgenerator vor und nach dem Einbau, z.B. im Kraftfahrzeug, nicht erst bei einer unkontrolliert hohen Temperatur gezündet wird und es dann eventuell zur Undichtigkeit oder gar zum Fragmentieren des Gasgeneratorgehäuses - speziell bei einem Aluminiumgehäuse - kommen kann. Demnach sorgt die thermische Sicherung dafür, dass die Umsetzung der gaserzeugenden Mischung weit unterhalb dieser kritischen Temperatur thermisch ausgelöst wird. Sie verhindert in einem solchen Fall durch ihre frühzeitige Umsetzung und kontrollierte Anzündung des Gassatzes die Zerstörung des Gasgeneratorgehäuses und vermeidet die damit verbundenen Gefahren.

**[0003]** Eine mögliche Ausführungsform für eine thermische Sicherung beinhaltet einen Behälter, der mit einem beispielsweise in Granulatform vorliegenden Frühzündpulver (pyrotechnisches Gemisch) gefüllt ist (0,1 bis 0,5g), das sich zwischen 150°C und 230°C selbst entzündet und soviel Wärmemenge freisetzt, dass die Anzündung des eigentlichen Anzünders und/oder des Gassatzes gewährleistet ist.

**[0004]** Üblicherweise werden pyrotechnische Airbag-Gasgeneratoren im Falle eines Fahrzeugcrash mittels Sensor durch einen Stromimpuls gezündet. Die Anzündung wird mit einer Anzündladung verstärkt, die mit den dabei erzeugten heißen Gas- und Feststoffpartikeln den eigentlichen Gassatz - oft in Tablettenform - nahezu synchron anbrennt. Der abbrennende Gassatz liefert das Füllgas des Schutzkissens. Die Selbstentzündungstemperatur der zur Zeit gebräuchlichen Gassätze liegt bei den azidhaltigen bei etwa 400°C und bei den azidfreien Gassätzen immerhin noch bei etwa 300°C.

**[0005]** Im Stand der Technik wurden bisher stabilisierte Nitrocellulosepulver als Frühzündpulver für thermische Sicherungen eingesetzt. Diese weisen eine Selbstentzündungstemperatur (Zersetzungspunkt) von 150-200°C auf. Die Nitrocellulosepulver genügen aber nicht den Stabilitätsanforderungen, die derzeit von der Automobilindustrie gefordert werden. Danach müssen thermische Sicherungen einer Warmlagerung über 400 Stunden bei 107°C (224°Fahrenheit; US-PS 5,460,671, Spalte 3) mit einem Gewichtsverlust < 3% und unter Erhalt der vollen Funktionsfähigkeit standhalten. Nitrocellulose neigt jedoch dazu, sich schon bei niedrigen Temperaturen langsam zu zersetzen und gewährleistet somit nicht die Funktionsfähigkeit als Frühzündpulver über einen längeren Zeitraum, wie dies bei Kraftfahrzeugen jedoch erforderlich ist.

**[0006]** Aus der DE 197 30 873 sind thermische Sicherungen bekannt, die in der Lage sein sollen, die üblicherweise in Gasgeneratoren eingesetzten gaserzeugenden Mischungen weit unterhalb der kritischen Temperatur thermisch kontrolliert anzuzünden, und die nicht die Nachteile von Nitrocellulose aufweisen. Als Stoffe oder als Stoffgemische für diese thermischen Sicherungen können Verbindungen eingesetzt werden, die ausgewählt sind aus den Verbindungsklassen der Oxalate, Peroxodisulfate (Persulfate), Permanganate, Nitride, Perborate, Bismutate, Formiate, Nitrate, Sulfamate, Bromate oder Peroxide. Außerdem können gemäß der DE 197 30 873 oxidierbare Komponenten, beispielsweise Explosivstoffe mit niedrigen Verpuffungs- oder Zersetzungspunkten, vorzugsweise Calcium-bistetrazol-amin, 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO), 5-Aminotetrazolnitrat, Nitroguanidin (NIGU), Guanidinnitrat oder Bistetrazolamin eingesetzt werden. Die Stoffe, die zwar einen niedrigeren Verpuffungspunkt oder Zersetzungspunkt als die verwendete gaserzeugende Mischung aufweisen, sich dabei aber endotherm zersetzen, benötigen mindestens einen Brennstoff und gegebenenfalls ein Reduktionsmittel, um als thermische Sicherung eingesetzt werden zu können. Als Beispiele für Brennstoffe sind die vorstehend angegebenen oxidierbaren Komponenten genannt. Als Reduktionsmittel kann beispielsweise Metallpulver, vorzugsweise Titanpulver eingesetzt werden. Zur Beeinflussung der Verpuffungspunkte können unter anderem Oxidationsmittel wie Kaliumnitrat oder Kaliumperchlorat oder Mischungen dieser Oxidationsmittel zugegeben werden.

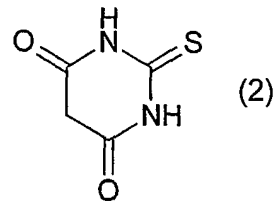
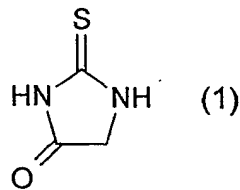
**[0007]** Die US-PS 5,460,671 beschreibt Zündpulver, die aus einem Gemisch eines Brennstoffs und eines Oxidationsmittels bestehen. Die Oxidationsmittel sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetall- oder Erdalkalimetallchloraten oder Gemischen davon, insbesondere Kalium- oder Natriumchlorat. Beispiele für die Brennstoffe sind Kohlenhydrate, wie D-Glucose, D-Galactose, D-Ribose, usw..

**[0008]** Aus der WO 99/41213 ist ein Frühzündpulver bekannt, das ein Gemisch aus mindestens einem Brennstoff, mindestens einem Oxidationsmittel, mindestens einem Stabilisator und gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmitteln, Hilfsbrennstoffen und Füllstoffen umfasst. Der Brennstoff ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Thioharnstoff und seinen Derivaten, wie N,N'-Diphenylthioharnstoff. Als Oxidationsmittel können Chlorate, Perchlorate und Nitrate von Natrium, Kalium und Strontium eingesetzt werden. Beispiele für die Stabilisatoren sind u.a. Cellulosederivate, Polystyrol und Polystyrol-Copolymere, Polyamide, Polyacrylate. Diese Pulver genügen den vorstehend genannten Stabilitätsanforderungen der Automobilindustrie und halten demnach einer Warmlagerung über 400 Stunden bei 107°C mit einem Gewichtsverlust < 3% und unter Erhalt der vollen Funktionsfähigkeit stand.

**[0009]** Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Frühzündpulver bereitzustellen, die eine verbesserte Stabilität aufweisen, die über die vorstehend genannten Stabilitätsanforderungen hinausgeht und den immer strenger werdenden Anforderungen der Automobilindustrie gerecht wird. Insbesondere sollen die Frühzündpulver einer Warmlagerung weit über 400 Stunden bei einer gegenüber vorstehenden Anforderungen höheren Temperatur mit einem Gewichtsverlust weit unterhalb 3% standhalten. Ferner müssen die Pulver bei Überhitzung des Gasgenerators (bei Temperaturen oberhalb 240°C) mit einer geringen Menge (0,1 bis 0,5g) Frühzündpulver (in der Frühzündeinheit) den Gassatz des Airbags anzünden können.

**[0010]** Gelöst wurde diese erfindungsgemäße Aufgabe durch ein Frühzündpulver für eine thermische Sicherung, umfassend:

(A) mindestens einen Brennstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Thiohydantoin (1) und 2-Thiobarbitursäure (2),



(B) mindestens ein Oxidationsmittel ausgewählt aus den Chloraten, Perchloraten und Nitraten von Natrium, Kalium und Strontium, d.h.  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ ,

(C) mindestens einen Stabilisator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cellulosederivaten, wie Celluloseether und Celluloseester, Polystyrol und Polystyrol-Copolymeren, Polyamiden, Polyacrylaten, Polycarbonaten, Polypropylenen, Polybutylenen, Polyoxymethylenen, Polyacetaten und Polyvinyl-Verbindungen, und gegebenenfalls

(D) Verarbeitungshilfsmittel, ausgewählt aus Calcium- und Magnesiumstearaten, Graphit und hochsiedenden Paraffinen (wie Naftolen P603 der Fa. Chemetall) und Citronensäureester und Acylcitronensäureester (wie Triethylcitrat und Acetyltriethylcitrat), und gegebenenfalls

(E) Hilfsbrennstoffe, ausgewählt aus elementarem Aluminium, Zirconium, Titan, Magnesium, Zink und Eisen, und gegebenenfalls

(F) Füllstoffe, ausgewählt aus der Gruppe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und Bomitrid (BN).

**[0011]** Der Brennstoff (A) liegt in den erfindungsgemäßen Frühzündpulvern für thermische Sicherungen in einer Menge von 20 bis 40 Gewichtsteilen, bevorzugt 25-35 Gewichtsteilen und insbesondere 27-32 Gewichtsteilen vor. Die Oxidationsmittel (B), vorzugsweise Kaliumchlorat und Kaliumnitrat, liegen in einer Menge von 40-80 Gewichtsteilen, vorzugsweise 50-75 Gewichtsteilen und insbesondere 60-75 Gewichtsteilen vor. Unter den Stabilisatoren (C) ist Celluloseacetobutyrat besonders bevorzugt. Zu den Polyamiden als Stabilisatoren (C) sind neben herkömmlichen Polyamiden erfindungsgemäß Amidderivate wie Dicyandiamid (Cyanoguanidin) zu zählen. Die Stabilisatoren liegen in einem Anteil von 0,5-20 Gewichtsteilen, bevorzugt 0,5-10 Gewichtsteilen und insbesondere 0,5-5 Gewichtsteilen vor. Verarbeitungshilfsmittel (D) können gegebenenfalls in einer Menge von 0,5-5 Gewichtsteilen, bevorzugt 0,5 bis 3 Gewichtsteilen enthalten sein. Der Stabilisator (C) Celluloseacetobutyrat kann in den erfindungsgemäßen Frühzündpulvern als Verarbeitungshilfsmittel (D) vorzugsweise Citronensäuretriethylester, insbesondere im Verhältnis Celluloseacetobutyrat zu Citronensäuretriethylester von etwa 3:1, enthalten. Ferner können gegebenenfalls Hilfsbrennstoffe (E) in einer Menge von 0,5-20 Gewichtsteilen, bevorzugt 0,5-10 Gewichtsteilen und insbesondere 0,5-5 Gewichtsteilen vorliegen. Des weiteren können gegebenenfalls Füllstoffe (F) in einem Anteil von 0,5-12 Gewichtsteilen, bevorzugt 0,5-10 Gewichtsteilen und insbesondere 0,5-5 Gewichtsteilen vorliegen.

**[0012]** Die erfindungsgemäßen Frühzündpulver für thermische Sicherungen sind nicht nur auf das Airbag-Gebiet beschränkt, sondern können auch zur Auslösung von mechanischen Bewegungen sowie in Druck- und Sicherheitselementen eingesetzt werden.

**[0013]** Die Toxizitäten der für die erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen eingesetzten Rohstoffe entsprechen alle der Schweizer Giftklasse 3, 4 und 5 (Ausnahme: 2-Thiobarbitursäure; keine Klassifizierung bekannt;  $\text{LD}_{50} > 5000$ )

mg/kg Ratte (oral)). Durch die Reaktionsprodukte dieser Mischungen ist durch die vorherige Rohstoffbilanzierung und die geringe Einsatzmenge keine Gefährdung oder Schädigung beim Menschen/Kfz-Insassen zu befürchten. Die nicht benutzten Mischungen sind gut mit herkömmlichen Mitteln zu entsorgen bzw. recyceln. Die erfindungsgemäßen thermischen Sicherungen sind mit anderen gaserzeugenden Mischungen oder pyrotechnischen Sätzen, z.B. Bor/Kaliumnitrat gut verträglich und können als Granulat oder Tabletten zugemischt werden oder im vorzugsweise aus Aluminium (oder Stahl) bestehenden Behältnis untergebracht sein. Die Reinheit und die Korngröße dieser Rohstoffe sowie die verschiedenen eingesetzten Mischungen der Oxidationsmittel und Brennstoffe nehmen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur und -art.

**[0014]** Insbesondere die Art des Stabilisators und dessen Mischungsanteil wirkt sich auf die Langzeitstabilität und Auslösungstemperatur aus.

**[0015]** In pyrotechnischen Mischungen z.B. Thioharnstoff mit Kaliumchlorat zu kombinieren, ist bekannt (DE 195 05 568). Diese Mischungen erfüllen aber nicht die von der Automobilindustrie geforderten Stabilitätskriterien einer Lagerfähigkeit von 400 Stunden bei 107°C (siehe Vergleichsbeispiel 1 in Tabelle I). Erst durch die Einbindung der Reaktionskomponenten in einen temperaturbeständigen Stabilisator kann diese Stabilität erreicht werden, ohne dass die Selbstentzündungstemperatur merklich angehoben wird (WO 99/41213). Es ist demnach bekannt, Thioharnstoff mit Kaliumchlorat als Oxidationsmittel und Dicyandiamid und Celluloseacetobutyrat als Stabilisatoren zu kombinieren. Diese Mischungen erfüllen die derzeit noch von der Automobilindustrie geforderten Stabilitätskriterien einer Lagerfähigkeit von 400 Stunden bei einer Temperatur von 107°C (siehe Vergleichsbeispiele 2, 3, 4 in Tabelle I).

**[0016]** Erst durch die erfindungsgemäße Verwendung spezieller cyclischer Thioharnstoffderivate, die mindestens eine Carbonylgruppe im Ring aufweisen, als Brennstoffe, eingebunden in einen temperaturbeständigen Stabilisator, können jedoch zukünftige erhöhte Stabilitätsanforderungen erfüllt werden.

**[0017]** 2-Thiohydantoin (1) bzw. 2-Thiobarbitursäure (2) in Kombination mit Oxidationsmitteln und geeigneten Stabilisatoren liefert ein System, das sowohl zwischen 150-230°C schlagartig stark exotherm reagiert als auch noch strengere Stabilitätskriterien erfüllt.

**[0018]** Mit der Zugabe der Hilfsbrennstoffe (E), wie Metallpulvern von Aluminium, Zirconium, Titan, Magnesium, Zink, Eisen, usw. kann die Erzeugung von Heißpartikeln positiv beeinflusst werden. Eine andere Möglichkeit, Heißpartikel zu erzeugen - die allerdings zu Lasten der Gesamtenergie der thermischen Sicherungsmischungen geht - erfolgt durch Zumischen von Füllstoffen wie  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ , Bornitrid, usw. Mit dem Einsatz von Verarbeitungshilfsmitteln (D) wie Graphit und Stearaten (insbesondere Calcium- und Magnesiumstearat) oder hochsiedenden Paraffinen steigt die Auslösetemperatur (normalerweise) an.

**[0019]** Die nachstehenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, schränken sie aber nicht auf diese ein.

#### Vergleichsbeispiele 1 bis 4 und Beispiele 5, 6:

**[0020]** Die in Tabelle I aufgeführten gemahlene, festen Mischungskomponenten wurden in den angegebenen Mischverhältnissen in einem Vertikalmischer vorgemischt und mittels Wasser und/oder Lösungsmittel (wie C1-C4-Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, iso-/n-Propanol, n-Butanol sowie Aceton (Vergleichsbeispiel 3)) in einer Menge von 10-20 Gew.-% und ebenfalls zugesetztem Stabilisator innerhalb einer Stunde zu einer heterogenen Mischung verarbeitet. Je nach Art und Menge des Stabilisators können so ein Fertiggranulat oder ein Tablettiergranulat, die lediglich abgeseibt werden müssen, hergestellt werden; es kann aber auch eine hochviskose Mischung eingestellt werden, die sich zur Formgebung durch Strangpressen mit anschließendem Schneiden eignet. Die Herstellung der Mischungen wird durch ein- bis zweistündiges Trocknen bei 90°C abgeschlossen.

**[0021]** Die Bestimmung des Wärmeverhaltens mittels Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC-Methode) der verschiedenen Beispiele erfolgte sowohl vor der Einlagerung wie auch nach 400 Stunden bei 107°C (Vergleichsbeispiele) bzw. nach 400 Stunden bei 110°C (Beispiele).

Tabelle I

Beispiel	1 (Vergleich)	2 (Vergleich)	3 (Vergleich)	4 (Vergleich)	5	6
	Gewichtsteile	Gewichtsteile	Gewichtsteile	Gewichtsteile	Gewichtsteile	Gewichtsteile
KClO <sub>3</sub>	70	44	55	70	42	44
KNO <sub>3</sub>	0	26	15	0	25	26
Thioharnstoff	30	30	28	28	0	0
2-Thiohydantoin	0	0	0	0	27	0
2-Thiobarbitursäure	0	0	0	0	0	28
Dicyandiamid	0	0	2	2	2	2
Hydroxyethyl-cellulose (Natrosol 250 HR der Fa. Aqualon)	0	3	3	0	0	0
Celluloseacetobutyrat *)	0	0	0	1,7	3	3
Gewichtsverlust nach h bei 107°C (bzw. bei 110 °C)	nach 216h > 3 %	nach 400h 1,3 %	nach 400h 1,9 %	nach 400h 2,4 %	nach 400h (110°C) 0,15 %; nach 620h (110°C) 0,24 %	nach 400h (110°C) 0,25 % nach 620h (110°C) 0,30 %
Reaktionspeak bei DSC-Analyse; Aufheizrate 10°C/min	Vor Prüfung 170°C	Vor Prüfung 197°C	Vor Prüfung 172 °C	Vor Prüfung 170 °C	Vor Prüfung 184°C	Vor Prüfung 227 °C
	Nach Prüfung -	Nach Prüfung 190 °C	Nach Prüfung 165 °C	Nach Prüfung 164 °C	Nach Prüfung (400h bei 110°C) 178°C	Nach Prüfung (400h bei 110°C) 225°C

\*) enthält als Verarbeitungshilfsmittel Citronensäuretriethylester (Verhältnis Celluloseacetobutyrat : Citronensäuretriethylester 3:1)

**[0022]** Aus dem Vergleich von Vergleichsbeispiel 1 mit den Vergleichsbeispielen 2 bis 4 und den Beispielen 5 und 6 wird deutlich, dass erst durch Zusatz des Stabilisators die geforderte Stabilität erfüllt wird. Die Zusammensetzung nach Vergleichsbeispiel 1 zeigte bereits nach 216 Stunden einen Gewichtsverlust von >3%. Die Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele 2 bis 4 zeigten nach 400 Stunden bei 107°C einen Gewichtsverlust, der zwischen 1,3 und 2,4% liegt, und erfüllen damit das derzeit geforderte Stabilitätsanforderung. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen der Beispiele 5 und 6 erfüllen darüber hinaus überraschenderweise noch strengere Stabilitätskriterien. Bei einer Warmlagerung bei 110°C, d.h. bei einer gegenüber vorstehenden Anforderungen um 3°C höheren Temperatur, weisen die erfindungsgemäßen Frühzündpulver einen beträchtlich geringeren Gewichtsverlust zwischen 0,15 und 0,30% auf, der sogar nach 620 Stunden noch deutlich unter dem Gewichtsverlust der Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele 2 bis 4 liegt.

**[0023]** Ferner liegen die Zünd- (bzw. Zersetzungs-)Temperaturen der erfindungsgemäßen Frühzündpulver sowohl vor als auch nach der thermischen Belastung in dem geforderten Bereich von 150-230°C. Die erfindungsgemäßen Zündpulver gemäß den Beispielen 5 und 6 zeigten nach 400 Stunden bei 110°C eine Veränderung der Zersetzungstemperatur zwischen 0 und 6°C. Der Zersetzungspunkt wurde mittels Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC-Methode) bestimmt. Die Bandbreite in der Zersetzungstemperaturbestimmung betrug bei der verwendeten Aufheizrate von 10°C/min  $\pm$  5°C.

## Patentansprüche

1. Frühzündpulver für eine thermische Sicherung, umfassend:

(A) mindestens einen Brennstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Thiohydantoin und 2-Thiobarbitursäure in einer Menge von 20-40 Gewichtsteilen,

(B) mindestens ein Oxidationsmittel ausgewählt aus  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  in einer Menge von 40-80 Gewichtsteilen und

(C) mindestens einen Stabilisator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cellulosederivaten, wie Celluloseether und Celluloseester, Polystyrol und Polystyrol-Copolymeren, Polyamiden, Polyacrylaten, Polycarbonaten, Polypropylenen, Polybutylenen, Polyoxymethylenen, Polyacetaten und Polyvinyl-Verbindungen in einer Menge von 0,5-20 Gewichtsteilen.

2. Frühzündpulver nach Anspruch 1, wobei das Oxidationsmittel (B) ausgewählt ist aus  $\text{KClO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  und Gemischen davon.

3. Frühzündpulver nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Stabilisator (C) ausgewählt ist aus Celluloseacetobutyrat und Dicyandiamid und Gemischen davon.

4. Frühzündpulver nach Anspruch 1, wobei der Brennstoff (A) 2-Thiohydantoin ist, das Oxidationsmittel (B)  $\text{KNO}_3$  und/oder  $\text{KClO}_3$  ist, und der Stabilisator (C) Dicyandiamid und/oder Celluloseacetobutyrat ist.

5. Frühzündpulver nach Anspruch 1, wobei der Brennstoff (A) 2-Thiobarbitursäure ist, das Oxidationsmittel (B)  $\text{KNO}_3$  und/oder  $\text{KClO}_3$  ist, und der Stabilisator (C) Dicyandiamid und/oder Celluloseacetobutyrat ist.

6. Frühzündpulver nach einem der Ansprüche 1-5 des weiteren umfassend:

(D) Verarbeitungshilfsmittel ausgewählt aus Calcium- und Magnesiumstearaten, Graphit, hochsiedenden Paraffinen und Citronensäureester und Acylcitronensäureester in einer Menge von 0,5-5 und bevorzugt 0,5-3 Gewichtsteilen.

7. Frühzündpulver nach einem der Ansprüche 1-6 des weiteren umfassend:

(E) Hilfsbrennstoffe, ausgewählt aus elementarem Aluminium, Zirconium, Titan, Magnesium, Zink und Eisen in einer Menge von 0,5-20, bevorzugt 0,5-10 und insbesondere 0,5-5 Gewichtsteilen.

8. Frühzündpulver nach einem der Ansprüche 1-7, des weiteren umfassend:

## EP 1 289 910 B1

(F) Füllstoffe, ausgewählt aus der Gruppe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und Bornitrid in einer Menge von 0,5-12, bevorzugt 0,5-10 und insbesondere 0,5-5 Gewichtsteilen.

- 5 9. Frühzündpulver nach einem der Ansprüche 1-8, wobei der Stabilisator (C) Celluloseacetobutyrat einschließt, wobei Celluloseacetobutyrat als Verarbeitungshilfsmittel (D) Citronensäuretriethylester, insbesondere im Verhältnis Celluloseacetobutyrat zu Citronensäuretriethylester von etwa 3:1, enthält.
- 10 10. Frühzündpulver nach einem der Ansprüche 1-9, wobei der Brennstoff(A) in einer Menge von 25-35 und insbesondere 27-32 Gewichtsteilen vorliegt.
- 15 11. Frühzündpulver nach einem der Ansprüche 1-10, wobei das Oxidationsmittel (B) in einer Menge von 50-75 und insbesondere 60-75 Gewichtsteilen vorliegt.
12. Frühzündpulver nach einem der Ansprüche 1-11, wobei der Stabilisator (C) in einer Menge von 0,5-10 und insbesondere 0,5-5 Gewichtsteilen vorliegt.
- 20 13. Verwendung eines Frühzündpulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 12 für thermische Sicherungen für Airbag-Gasgeneratoren.

### Claims

- 25 1. An autoignition composition for a thermal fuse, comprising:
- (A) at least one fuel selected from the group consisting of 2-thiohydantoin and 2-thiobarbituric acid in an amount of 20 to 40 parts per weight,
- (B) at least one oxidizing agent, selected from  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  in an amount of 40 to 80 parts per weight and
- 30 (C) at least one stabilizer selected from the group consisting of cellulose derivatives, such as cellulose ether and cellulose ester, polystyrene and polystyrene copolymers, polyamides, polyacrylates, polycarbonates, polypropylenes, polybutylenes, polyoxymethylenes, polyacetates, and polyvinyl compounds in an amount of 0.5 to 20 parts per weight.
- 35 2. An autoignition composition according to claim 1, wherein the oxidizing agent (B) is selected from  $\text{KClO}_3$  and  $\text{KNO}_3$  and the mixtures thereof.
- 40 3. An autoignition composition according to claim 1 or 2, wherein the stabilizer (C) is selected from cellulose acetobutyrate and dicyanodiamide and the mixtures thereof.
- 45 4. An autoignition composition according to claim 1, wherein the fuel (A) is 2-thiohydantoin, the oxidizing agent (B) is  $\text{KNO}_3$  and/or  $\text{KClO}_3$  and the stabilizer (C) is dicyanodiamide and/or cellulose acetobutyrate.
5. An autoignition composition according to claim 1, wherein the fuel (A) is 2-thiobarbituric acid, the oxidizing agent (B) is  $\text{KNO}_3$  and/or  $\text{KClO}_3$  and the stabilizer (C) is dicyanodiamide and/or cellulose acetobutyrate.
6. An autoignition composition according to any one of claims 1 to 5, further comprising:
- 50 (D) processing additives selected from calcium and magnesium stearates, graphite, high-boiling paraffins, and citric ester and acyl citric ester in an amount of 0.5 to 5 and preferably 0.5 to 3 parts per weight.
7. An autoignition composition according to any one of claims 1 to 6, further comprising:
- 55 (E) auxiliary fuels selected from elemental aluminum, zirconium, titanium, magnesium, zinc and iron in an amount of 0.5 to 20, preferably 0.5 to 10 and in particular 0.5 to 5 parts per weight.
8. An autoignition composition according to any one of claims 1 to 7, further comprising:

## EP 1 289 910 B1

(F) fillers selected from the group of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and boron nitride in an amount of 0.5 to 12, preferably 0.5 to 10 and in particular 0.5 to 5 parts per weight.

- 5
9. An autoignition composition according to any one of claims 1 to 8, wherein the stabilizer (C) includes cellulose acetobutyrate, wherein cellulose acetobutyrate contains as a processing additive (D) triethyl citrate, in particular in a ratio of cellulose acetobutyrate to triethyl citrate of about 3:1.
- 10
10. An autoignition composition according to any one of claims 1 to 9, wherein the fuel (A) is present in an amount of 25 to 35 and in particular 27 to 32 parts per weight.
11. An autoignition composition according to any one of claims 1 to 10, wherein the oxidizing agent (B) is present in an amount of 50 to 75 and in particular 60 to 75 parts per weight.
- 15
12. An autoignition composition according to any one of claims 1 to 11, wherein the stabilizer (C) is present in an amount of 0.5 to 10 and in particular 0.5 to 5 parts per weight.
13. Use of an autoignition composition according to any one of claims 1 to 12 for thermal fuses for airbag gas generators.

20

### Revendications

1. Poudre à allumage précoce pour un dispositif de sécurité thermique, comprenant :
- 25
- (A) au moins un carburant sélectionné au sein du groupe constitué de 2-thiohydantoïne et d'acide 2-thiobarbiturique, en quantité de 20 à 40 parties pondérales ;
- (B) au moins un agent d'oxydation, sélectionné parmi le  $\text{NaNO}_3$ , le  $\text{KNO}_3$ , le  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , le  $\text{NaClO}_3$ , le  $\text{KClO}_3$ , le  $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$ , le  $\text{NaClO}_4$ , le  $\text{KClO}_4$ , le  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$ , en quantité de 40 à 80 parties pondérales ;
- 30
- (C) au moins un stabilisateur sélectionné au sein du groupe constitué des dérivés de cellulose (notamment éthers de cellulose et esters de cellulose), du polystyrol et des copolymères de polystyrol, des polyamides, des polyacrylates, des polycarbonates, des polypropylènes, des polybutylènes, des polyoxyméthylènes, des polyacétates et des composés de polyvinyle, en quantité de 0,5 à 20 parties pondérales.
- 35
2. Poudre à allumage précoce selon la revendication 1, dans laquelle l'agent d'oxydation (B) est sélectionné parmi le  $\text{KClO}_3$ , le  $\text{KNO}_3$  et leurs mélanges.
- 40
3. Poudre à allumage précoce selon la revendication 1, dans laquelle le stabilisateur (C) est sélectionné parmi l'acétobutyrate de cellulose, le dicyandiamide et leurs mélanges.
- 45
4. Poudre à allumage précoce selon la revendication 1, dans laquelle le carburant (A) est la 2-thiohydantoïne, l'agent d'oxydation (B) est le  $\text{KNO}_3$  et/ou le  $\text{KClO}_3$ , et le stabilisateur (C) est le dicyandiamide et/ou l'acétobutyrate de cellulose.
- 50
5. Poudre à allumage précoce selon la revendication 1, dans laquelle le carburant (A) est l'acide 2-thiobarbiturique, l'agent d'oxydation (B) est le  $\text{KNO}_3$  et/ou le  $\text{KClO}_3$ , et le stabilisateur (C) est le dicyandiamide et/ou l'acétobutyrate de cellulose.
- 55
6. Poudre à allumage précoce selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant en outre :
- (D) des adjuvants de traitement sélectionnés parmi les stéarates de calcium et de magnésium, graphite, les paraffines à point d'ébullition élevé, les esters d'acide citrique et les esters d'acide acylcitrique, en quantité de 0,5 à 5, et de préférence de 0,5 à 3, parties pondérales.
7. Poudre à allumage précoce selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant en outre :
- (E) des carburants auxiliaires sélectionnés parmi l'aluminium, le zirconium, le titane, le magnésium, le zinc et

## EP 1 289 910 B1

le fer, à l'état élémentaire, en quantité de 0,5 à 20, de préférence de 0,5 à 10, et plus particulièrement de 0,5 à 5, parties pondérales.

5 **8.** Poudre à allumage précoce selon l'une des revendications 1 à 7, comprenant en outre :

(F) des matières de remplissage sélectionnées au sein du groupe constitué de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , du  $\text{TiO}_2$ , du  $\text{ZrO}_2$ , du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et du nitrure de bore, en quantité de 0,5 à 12, de préférence de 0,5 à 10, et plus particulièrement de 0,5 à 5, parties pondérales.

10 **9.** Poudre à allumage précoce selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle le stabilisateur (C) comprend l'acétobutyrate de cellulose, lequel contient comme agent de traitement (D) le triéthylester d'acide citrique, en particulier selon un rapport d'environ 3 : 1 entre l'acétobutyrate de cellulose et le triéthylester d'acide citrique.

15 **10.** Poudre à allumage précoce selon l'une des revendications 1 à 9, dans laquelle le carburant (A) est contenu en quantité de 25 à 35, et plus particulièrement de 27 à 32, parties pondérales.

**11.** Poudre à allumage précoce selon l'une des revendications 1 à 10, dans laquelle l'agent d'oxydation (B) est contenu en quantité de 50 à 75, et plus particulièrement de 60 à 75, parties pondérales.

20 **12.** Poudre à allumage précoce selon l'une des revendications 1 à 11, dans laquelle le stabilisateur (C) est contenu en quantité de 0,5 à 10, et plus particulièrement de 0,5 à 5, parties pondérales.

**13.** Poudre à allumage précoce selon l'une des revendications 1 à 12, pour dispositifs de sécurité thermiques pour générateurs de gaz d'airbags.

25

30

35

40

45

50

55