

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl<sup>7</sup>

C06B 31/00

C06D 5/00 B60R 21/28

## [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96197079.0

[43]公开日 2000年6月7日

[11]公开号 CN 1255910A

[22]申请日 1996.7.23 [21]申请号 96197079.0

[30]优先权

[32]1995.7.26 [33]US [31]08/507,552

[86]国际申请 PCT/US96/12630 1996.7.23

[87]国际公布 WO97/04860 英 1997.2.13

[85]进入国家阶段日期 1998.3.19

[71]申请人 蒂奥库尔公司

地址 美国犹他

[72]发明人 J·C·欣肖 D·W·多尔

R·J·布劳

G·K·伦德

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 7 页 说明书 28 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用作气体发生剂的金属配合物

[57]摘要

提供了气体发生组合物和应用它们的方法。使用金属配合物作为气体发生组合物。这些配合物包括一种金属阳离子模板、一种含氢和氮的中性配体和用于平衡配合物电荷的足够的氧化阴离子。配制配合物，使得在配合物燃烧时，生成氮气和水蒸气。这类配合物的特别的例子包括金属亚硝酸盐氨合物、金属硝酸盐氨合物、金属高氯酸盐氨合物和肼配合物。一种粘合剂和一种共氧化剂可与金属配合物结合，以改进气体发生组合物的抗破碎强度并能够有效地燃烧粘合剂。该气体发生组合物适用于诸如汽车气囊的气体发生装置。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4

# 权利要求书

## 1. 一种气体发生组合物，含有：

一种金属阳离子和一种含氢和氮的中性配体的配合物，使得当配合物燃烧时，生成一种含氮气和水蒸气的气体混合物；和  
用于平衡金属阳离子电荷的足够的氧化阴离子。

2. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中配合物选自金属亚硝酸盐氨合物、金属硝酸盐氨合物、金属高氯酸盐氨合物、金属亚硝酸盐肼、金属硝酸盐肼、金属高氯酸盐肼及其混合物。
3. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中配合物是金属亚硝酸盐氨合物。
4. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中配合物是金属硝酸盐氨合物。
5. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中配合物是金属高氯酸盐氨合物。
6. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中配合物是金属亚硝酸盐肼。
7. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中配合物是金属硝酸盐肼。
8. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中配合物是金属高氯酸盐肼。
9. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中金属阳离子是过渡金属、碱土金属、准金属或镧系金属的金属阳离子。
10. 根据权利要求 9 的一种气体发生组合物，其中金属阳离子选自镁、锰、镍、钛、铜、铬、锌和锡。
11. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中金属阳离子是过渡金属阳离子。
12. 根据权利要求 11 的一种气体发生组合物，其中过渡金属阳离子是钴。
13. 根据权利要求 11 的一种气体发生组合物，其中过渡金属阳离子选自铑、铱、钌、钯和铂。
14. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中氧化阴离子与金属阳离子配位。
15. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中氧化阴离子选自硝酸根、亚

硝酸根、氯酸根、高氯酸根、过氧离子和超氧离子。

16. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中无机氧化阴离子和无机中性配体不含碳。
17. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中配合物除了中性配体外还包括至少一种其它常规配体。
18. 根据权利要求 17 的一种气体发生组合物，其中常规配体选自水 ( H<sub>2</sub>O ) 、羟基 ( OH ) 、过氧化羟基 ( O<sub>2</sub>H ) 、过氧基 ( O<sub>2</sub> ) 、碳酸根 ( CO<sub>3</sub> ) 、羧基 ( CO ) 、草酸根 ( C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ) 、亚硝酰 ( NO ) 、氰基 ( CN ) 、异氰酸根 ( NC ) 、异硫氰酸根 ( NCS ) 、硫氰酸根 ( SCN ) 、氨基 ( NH<sub>2</sub> ) 、亚氨基 ( NH ) 、硫酸根 ( SO<sub>4</sub> ) 、氯 ( Cl ) 、氟 ( F ) 、磷酸根 ( PO<sub>4</sub> ) 、和乙二胺四乙酸 ( EDTA ) 配体。
19. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中配合物除了氧化阴离子外还包括一种常规反离子。
20. 根据权利要求 19 的一种气体发生组合物，其中常规反离子选自氢氧离子 ( OH<sup>-</sup> ) 、氯 ( Cl<sup>-</sup> ) 、氟 ( F<sup>-</sup> ) 、氰离子 ( CN<sup>-</sup> ) 、硫氰根 ( SCN<sup>-</sup> ) 、碳酸根 ( CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> ) 、硫酸根 ( SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ) 、磷酸根 ( PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> ) 、草酸根 ( C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-2</sup> ) 、硼酸根 ( BO<sub>4</sub><sup>-5</sup> ) 、铵离子 ( NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ) 反离子。
21. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中在该气体发生组合物中配合物和结合的氧化阴离子的浓度为 50-80%wt，其中该气体发生组合物进一步含有一种粘合剂和一种共氧化剂，使得在该气体发生组合物中粘合剂的浓度为 0.5-10%wt，在该气体发生组合物中共氧化剂的浓度为 5-50%wt。
22. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，进一步含有一种共氧化剂。
23. 根据权利要求 22 的一种气体发生组合物，其中共氧化剂选自碱金属、碱土金属、镧系金属或铵的高氯酸盐、氯酸盐、过氧化物、亚硝酸盐和硝酸盐。
24. 根据权利要求 22 的一种气体发生组合物，其中共氧化剂选自金属氧化物、金属氢氧化物、金属过氧化物、金属氧化物水合物、金属氧化物氢氧化物、金属水合氧化物、碱式金属碳酸盐、碱式金属硝酸盐及其混合物。
25. 根据权利要求 22 的一种气体发生组合物，其中共氧化剂选自铜、钴、锰、钨、钛、钼和铁的氧化物。
26. 根据权利要求 22 的一种气体发生组合物，其中共氧化剂是选自 CuO 、

- $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的一种金属氧化物。
27. 根据权利要求 22 的一种气体发生组合物，其中共氧化剂是选自  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  和  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  的一种金属氢氧化物。
28. 根据权利要求 22 的一种气体发生组合物，其中共氧化剂是选自  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的一种金属氧化物水合物或金属水合氧化物。
29. 根据权利要求 22 的一种气体发生组合物，其中共氧化剂是选自  $\text{CoO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{FeO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$  和  $\text{MnO}(\text{OH})_3$  的一种金属氧化物氢氧化物。
30. 根据权利要求 22 的一种气体发生组合物，其中共氧化剂是选自  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ （孔雀石）、 $2\text{Co}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_{0.69}\text{Fe}_{0.34}(\text{CO}_3)_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{1.2}(\text{CO}_3)_{1.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CO}_3)_{0.12}(\text{OH})_{2.76}$ 、 $\text{Cu}_{1.54}\text{Zn}_{0.46}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_{0.49}\text{Cu}_{0.51}(\text{CO}_3)_{0.43}(\text{OH})_{1.1}$ 、 $\text{Ti}_{1.3}\text{Bi}_{1.4}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  和  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  的一种碱式金属碳酸盐。
31. 根据权利要求 22 的一种气体发生组合物，其中共氧化剂是选自  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 、 $\text{CuCo}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 、 $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 、 $\text{Fe}_4(\text{OH})_{11}\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_2\text{O}_2$ 、 $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的一种碱式金属硝酸盐。
32. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，进一步含有一种粘合剂。
33. 根据权利要求 32 的一种气体发生组合物，其中粘合剂是水溶性的。
34. 根据权利要求 33 的一种气体发生组合物，其中粘合剂选自天然胶、聚丙烯酸和聚丙烯酰胺。
35. 根据权利要求 32 的一种气体发生组合物，其中粘合剂不是水溶性的。
36. 根据权利要求 35 的一种气体发生组合物，其中粘合剂选自硝化纤维素、VAAR 和尼龙。
37. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，其中配合物是硝酸六氨合钴(III)  $\{[(\text{NH}_3)_6\text{Co}](\text{NO}_3)_3\}$ ，共氧化剂是硝酸三羟基铜(II)  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3]$ 。
38. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，基于气体发生组合物的重量计，进一步含有 0.1-6%wt 的碳粉，其中该组合物与不加碳粉的组合物相比表现出提高的抗破碎强度。
39. 根据权利要求 1 的一种气体发生组合物，基于气体发生组合物的重量计，

进一步含有 0.3-3%wt 的碳粉。

40. 一种气囊充气的方法，包括燃烧一种气体发生组合物，该组合物含有一种过渡金属阳离子或碱土金属阳离子和一种含氢和氮的中性配体的配合物和用于平衡金属阳离子电荷的足够的氧化阴离子，使得气体发生组合物燃烧时，生成一种含氮气和水蒸气的气体混合物。
41. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中加热引发金属配合物的燃烧。
42. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中配合物选自金属亚硝酸盐氨合物、金属硝酸盐氨合物、金属高氯酸盐氨合物、金属亚硝酸盐肼、金属硝酸盐肼、金属高氯酸肼及其混合物。
43. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中配合物是金属亚硝酸盐氨合物。
44. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中配合物是金属硝酸盐氨合物。
45. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中配合物是金属高氯酸盐氨合物。
46. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中配合物是金属亚硝酸盐肼。
47. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中配合物是金属硝酸盐肼。
48. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中配合物是金属高氯酸盐肼。
49. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中过渡金属阳离子是钴。
50. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中过渡金属阳离子或碱土金属阳离子选自镁、锰、镍、钛、铜、铬和锌。
51. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中过渡金属阳离子选自铑、铱、钌、钯和铂。
52. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中氧化阴离子与金属阳离子配位。
53. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中氧化阴离子选自硝酸根、亚硝酸根、氯酸根、高氯酸根、过氧离子和超氧离子。
54. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中无机氧化阴离子和无机中性配体不含碳。

55. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中配合物除了中性配体外还包括至少一种其它常规配体。
56. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中常规配体选自水 ( H<sub>2</sub>O )、羟基 ( OH )、过氧化羟基 ( O<sub>2</sub>H )、过氧基 ( O<sub>2</sub> )、碳酸根 ( CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> )、羧基 ( CO )、草酸根 ( C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-2</sup> )、亚硝酰 ( NO )、氰基 ( CN )、异氰酸根 ( NC )、异硫氰酸根 ( NCS )、硫氰酸根 ( SCN )、氨基 ( NH<sub>2</sub> )、亚氨基 ( NH )、硫酸根 ( SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> )、氯 ( Cl )、氟 ( F )、磷酸根 ( PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> )、和乙二胺四乙酸 ( EDTA ) 配体。
57. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中配合物除了氧化阴离子外还包括一种常规反离子。
58. 根据权利要求 57 的一种气囊充气的方法，其中常规反离子选自氢氧离子 ( OH<sup>-</sup> )、氯 ( Cl<sup>-</sup> )、氟 ( F<sup>-</sup> )、氰离子 ( CN<sup>-</sup> )、硫氰根 ( SCN<sup>-</sup> )、碳酸根 ( CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> )、硫酸根 ( SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> )、磷酸根 ( PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> )、草酸根 ( C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-2</sup> )、硼酸根 ( BO<sub>4</sub><sup>-5</sup> )、铵离子 ( NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ) 反离子。
59. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中在该气体发生组合物中配合物和结合的氧化阴离子的浓度为 50-80%wt，其中该气体发生组合物进一步含有一种粘合剂和一种共氧化剂，使得在该气体发生组合物中粘合剂的浓度为 0.5-10%wt，在该气体发生组合物中共氧化剂的浓度为 5-50%wt。
60. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中燃烧的气体发生组合物进一步含有一种共氧化剂。
61. 根据权利要求 60 的一种气囊充气的方法，其中共氧化剂选自碱金属、碱土金属或铵的高氯酸盐、氯酸盐、过氧化物和硝酸盐。
62. 根据权利要求 60 的一种气囊充气的方法，其中共氧化剂选自金属氧化物、金属氢氧化物、金属过氧化物、金属氧化物水合物、金属氧化物氢氧化物、金属水合氧化物、碱式金属碳酸盐、碱式金属硝酸盐及其混合物。
63. 根据权利要求 60 的一种气囊充气的方法，其中共氧化剂选自铜、钴、锰、钨、铋、钼和铁的氧化物。
64. 根据权利要求 60 的一种气囊充气的方法，其中共氧化剂是选自 CuO 、 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 、 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 、 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 、 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 、 MoO<sub>3</sub> 、 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的一种金属氧化物。
65. 根据权利要求 60 的一种气囊充气的方法，其中共氧化剂是选自 Fe(OH)<sub>3</sub> 、

$\text{Co(OH)}_3$ 、 $\text{Co(OH)}_2$ 、 $\text{Ni(OH)}_2$ 、 $\text{Cu(OH)}_2$ 和 $\text{Zn(OH)}_2$ 的一种金属氢氧化物。

66. 根据权利要求 60 的一种气囊充气的方法，其中共氧化剂是选自  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的一种金属氧化物水合物或金属水合氧化物。

67. 根据权利要求 60 的一种气囊充气的方法，其中共氧化剂是选自  $\text{CoO(OH)}_2$ 、 $\text{FeO(OH)}_2$ 、 $\text{MnO(OH)}_2$  和  $\text{MnO(OH)}_3$  的一种金属氧化物氢氧化物。

68. 根据权利要求 60 的一种气囊充气的方法，其中共氧化剂是选自  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ （孔雀石）、 $2\text{Co(CO}_3\text{)} \cdot 3\text{Co(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_{0.69}\text{Fe}_{0.34}(\text{CO}_3)_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CO}_3)_{0.12}(\text{OH})_{2.76}$ 、 $\text{Cu}_{1.54}\text{Zn}_{0.46}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_{0.49}\text{Cu}_{0.51}(\text{CO}_3)_{0.43}(\text{OH})_{1.1}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Bi}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_2$  和  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  的一种碱式金属碳酸盐。

69. 根据权利要求 60 的一种气囊充气的方法，其中共氧化剂是选自  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 、 $\text{CuCo}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 、 $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 、 $\text{Fe}_4(\text{OH})_{11}\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_2\text{O}_2$ 、 $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的一种碱式金属硝酸盐。

70. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中燃烧的气体发生组合物进一步含有一种粘合剂。

71. 根据权利要求 70 的一种气囊充气的方法，其中粘合剂是水溶性的。

72. 根据权利要求 71 的一种气囊充气的方法，其中粘合剂选自天然胶、聚丙烯酸和聚丙烯酰胺。

73. 根据权利要求 70 的一种气囊充气的方法，其中粘合剂不是水溶性的。

74. 根据权利要求 73 的一种气囊充气的方法，其中粘合剂选自硝化纤维素、VAAR 和尼龙。

75. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，其中配合物是硝酸六氯合钴(III)  $\{[(\text{NH}_3)_6\text{Co}](\text{NO}_3)_3\}$ ，共氧化剂是硝酸三羟基铜(II)  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3]$ 。

76. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，基于气体发生组合物的重量计，进一步含有 0.1–6%wt 的碳粉，其中该组合物与不加碳的组合物相比表现出提高的抗破碎强度。

77. 根据权利要求 40 的一种气囊充气的方法，基于气体发生组合物的重量计，进一步含有 0.3–3%wt 的碳粉。

78. 一种气体发生装置，包括：

一种过渡金属阳离子或碱土金属阳离子和一种含氢和氮的中性配体的配合物，使得当配合物燃烧时，生成一种含氮气和水蒸气的气体混合物；  
用于平衡金属阳离子电荷的足够的氧化阴离子；和  
用于引发组合物燃烧的元件。

79. 根据权利要求 78 的一种气体发生装置，其中用于引发组合物燃烧的元件包括一种含不同的引燃剂组分混合物的引燃剂组合物。

80. 根据权利要求 78 的一种气体发生装置，其中用于引发组合物燃烧的元件包括一种含  $Mg/Sr(NO_3)_2$ /尼龙和  $B/KNO_3$  的混合物的引燃剂组合物。

81. 一种汽车气囊系统，包括：

一个可折叠的、可充气的气囊；  
一个与气囊连接的用于气囊充气的气体发生装置，该气体发生装置有一种气体发生组合物，其含有：  
一种过渡金属阳离子或碱土金属阳离子和一种含氢和氮的中性配体的配合物，使得当配合物燃烧时，生成一种含氮气和水蒸气的气体混合物；  
用于平衡金属阳离子电荷的足够的氧化阴离子；和  
用于引燃气体发生组合物的元件。

82. 一种有带气囊系统的辅助制动系统的交通工具，含有：

一种可折叠的、可充气的气囊；  
一种与气囊连接的用于气囊充气的气体发生装置，该气体发生装置有一种气体发生组合物，含有  
一种过渡金属阳离子或碱土金属阳离子和一种含氢和氮的中性配体的配合物，使得当配合物燃烧时，生成一种含氮气和水蒸气的气体混合物；  
用于平衡金属阳离子电荷的足够的氧化阴离子；和  
用于引燃气体发生组合物燃烧的元件。

## 说 明 书

## 用作气体发生剂的金属配合物

## 发明领域

本发明涉及过渡金属或碱土金属的配合物，其可用于燃烧生成气体。本发明更特别涉及提供这类配合物，其迅速氧化生成大量的气体，特别是水蒸气和氮气。

## 发明背景

气体生成化学组合物在众多不同的范围应用。这类组合物的一个重要的应用是在“气囊”的操作中。气囊正在被接受，如果不是大多数，也有许多新的汽车安装了这类装置。实际上，许多新的汽车安装了多个气囊以保护司机和乘客。

在汽车气囊方面，必须在几分之一秒内生成足量的气体充入该装置。在汽车于一个事故中被冲撞的时间和司机被推向方向盘的时间之间，气囊必须完全充满。因此，需要几乎同时生成气体。

有许多重要的设计标准必须满足。汽车工业和其它行业已先制定了要求的标准，其必须满足详细的规范。满足这些重要的设计标准的气体发生组合物的制备是一个极其困难的任务。这些规范要求气体发生组合物以需要的速率产生气体。规范对有毒或有害气体或固体的生成还有严格的限制。被限制的气体的例子包括一氧化碳、二氧化碳、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>和硫化氢。

生成气体必须足量和有合适的低温，这样汽车中的人才不会由于膨胀的气囊的冲击而烫伤。如果生成的气体特别热，有可能由于刚刚展开的气囊的冲击而烫伤机动车辆的使用者。因此，需要将气体发生和气囊结构结合起来防止余热危及汽车的使用者。所有这些都需要，同时气体发生要保持一个足够的燃烧速度。

另一个相关的并重要的设计标准是，气体发生组合物生成限量的颗粒物质。颗粒物质可干扰辅助制动体系的操作，带来吸入危害，刺激皮肤和眼睛，或构成在安全装置操作后必须处理的易燃固体废物。没有一种可接受的替代物，刺激性颗粒的生成是目前使用的钠叠氮化物材料的不理想但可

容忍的方面之一。

除了生成有限量的如果有的话颗粒，需要至少大部分这些颗粒易于滤除。例如，希望组合物生成可滤除的渣。如果反应产物生成可滤除的物质，可过滤产物并防止其泄漏到周围的环境中。

有机和无机的材料已被建议作为可能的气体发生剂。这类气体发生剂组合物包括氧化剂和燃料，其以足够高的速度反应，在几分之一秒产生大量气体。

现在，钠叠氮化物应用最广并是被普遍接受的气体发生材料。钠叠氮化物名义上符合工业规范和指标。尽管如此，钠叠氮化物还是表现出许多固有的问题。作为起始原料，钠叠氮化物是高毒性的，因为通过大鼠的口服测定的其毒性水平  $LD_{50}$  在  $45\text{mg/kg}$  范围内。经常处理钠叠氮化物的工人已有各种健康问题，诸如严重的头痛、气短、痉挛和其它症状。

除此之外，无论怎样使用辅助氧化剂，由钠叠氮化物气体发生剂产生的燃烧产物包括苛性反应产物，诸如氧化钠或氢氧化钠。二硫化钼或硫已作为氧化剂用于钠叠氮化物。但是，这类氧化剂的使用生成了有毒产物，诸如硫化氢气体，和腐蚀性物质，诸如二氧化硫和硫化钠。救援人员和汽车使用者已经抱怨由于操作钠叠氮化物类气体发生剂产生的硫化氢气体和刺激性粉末。

还预料到关于在拆毁的汽车中未使用的气体膨充辅助制动体系 例如，汽车气囊 - 的处理会出现更多的问题。留在这类辅助制动体系中的钠叠氮化物可从拆毁的汽车中漏出，形成水污染或有毒废物。的确，一些舆论已经表示担心，当与电池中的酸接触处理时，钠叠氮化物会形成易爆的重金属叠氮化物或叠氮酸。

钠叠氮化物类气体发生剂最常用于气囊充气，但由于这类组合物有明显的缺点，已经提出了许多改进的气体发生剂组合物用以代替钠叠氮化物。但是，提出的钠叠氮化物的替代物的大多数不能充分符合所有上述在前设定的标准。

因此，要了解对选择用于汽车辅助制动系统的气体发生组合物有许多重要的标准。例如，选择无毒的起始原料是重要的。同时，燃烧产物必须是无毒或无害的。关于这一点，工业标准限制了可允许的由于操作辅助制动

系统产生的各种气体和颗粒的量。

因此，提供可产生大量气体的组合物，解决现有技术的问题，会成为一个显著的进步。提供一种气体发生组合物，其源于基本无毒的起始原料，生成基本无毒的反应产物，这将会是一个更进一步的进步。在本领域中的另一个进步是提供一种气体发生组合物，其生成非常有限量的毒性或刺激性颗粒碎片和非常有限的不希望的气体产物。提供一种气体发生组合物，其反应后形成一种易于滤除的固体残渣也是一个进步。

这类组合物和其应用方法在此公开并作为权利要求。

### 发明概述

本发明涉及应用过渡金属或碱土金属配合物作为气体发生组合物。这些配合物由金属阳离子和含氢和氮的中性配体组成。提供一种或多种氧化阴离子平衡配合物的电荷。可使用的典型的氧化阴离子的例子包括硝酸根、亚硝酸根、氯酸根、高氯酸根、过氧酸根和超氧酸根。在一些情况下，氧化阴离子是金属阳离子配合物的配位部分。配制配合物，从而，当配合物燃烧时，生成一种含氮气和水蒸气的气体混合物。可提供一种粘合剂来提高气体发生组合物的抗碎强度和其它机械性能。还可提供一种共氧化剂，主要用于使粘合剂有效燃烧。重要的是，基本减少或消除不希望的气体或颗粒的生成。

在此使用的配合物的特别的例子包括金属亚硝酸盐氨合物、金属硝酸盐氨合物、金属高氯酸盐氨合物、金属亚硝酸盐肼、金属硝酸盐肼、金属高氯酸盐肼及其混合物。在本发明范围内的配合物迅速燃烧或分解，生成大量的气体。

掺入配合物中的金属是可形成氨合物或肼配合物的过渡金属、碱土金属、准金属或镧系金属。目前优选的金属是钴。其它金属也可形成具有本发明所希望的性质的配合物的金属包括例如镁、锰、镍、钛、铜、铬、锌和锡。其它可使用的金属的例子包括铑、铱、钌、钯和铂。这些金属不如上述金属那么优选，主要是由于价格因素。

过渡金属阳离子或碱土金属阳离子在配合物配合中心起模板作用。如上所述，配合物包括一种含氢和氮的中性配体。目前优选的中性配体是  $\text{NH}_3$  和  $\text{N}_2\text{H}_4$ 。一种或多种氧化阴离子也可与金属阳离子配合。在本发明范围内的

金属配合物的例子包括  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  (四氨合硝酸铜 (II))、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$  (三硝基三氨合钴 (III))、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_3$  (高氯酸六氨合钴 (III))、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$  (硝酸六氨合钴 (III))、 $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{NO}_3)_2$  (三肼硝酸锌)、 $\text{Mg}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{ClO}_4)_2$  (二肼高氯酸镁) 和  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2-\text{NH}_2)_2$  (二肼亚硝酸铂 (II))。

除了含中性配体的金属配合物，含常规配体的金属配合物也包括在本发明的范围内。一些典型的常规配体包括：水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )、羟基 ( $\text{OH}$ )、碳酸根 ( $\text{CO}_3$ )、草酸根 ( $\text{C}_2\text{O}_4$ )、氰基 ( $\text{CN}$ )、异氰酸根 ( $\text{NC}$ )、氯 ( $\text{Cl}$ )、氟 ( $\text{F}$ ) 和相似的配体。在本发明范围内的金属配合物除了氧化阴离子外，还包括常规反离子，用于平衡配合物的电荷。一些典型的常规反离子包括：氢氧离子 ( $\text{OH}^-$ )、氯 ( $\text{Cl}^-$ )、氟 ( $\text{F}^-$ )、氰离子 ( $\text{CN}^-$ )、碳酸根 ( $\text{CO}_3^{2-}$ )、磷酸根 ( $\text{PO}_4^{3-}$ )、草酸根 ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )、硼酸根 ( $\text{BO}_4^{5-}$ )、铵离子 ( $\text{NH}_4^+$ ) 等。

观察到含所述中性配体和氧化阴离子的金属配合物迅速燃烧，生成大量气体。燃烧可通过加热或用常规的点火装置引发。

#### 本发明的详细说明

如上所述，本发明涉及含过渡金属或碱土金属配合物的气体发生剂组合物。这些配合物含金属阳离子模板和含氢和氮的中性配体。提供一种或多种氧化阴离子平衡配合物的电荷。在一些情况下，氧化阴离子是金属阳离子配合物的配位部分。可使用的典型的氧化阴离子的例子包括硝酸根、亚硝酸根、氯酸根、高氯酸根、过氧根和超氧根。配合物可与粘合剂或粘合剂的混合物结合以提高气体发生剂组合物的抗碎强度和其它机械性能。可提供一种共氧化剂，主要用于使粘合剂有效燃烧。

除了中性配体外还包括至少一种常规配体的金属配合物也包括在本发明的范围内。在此使用的术语“常规配体”包括公知的配体，其按无机化学使用与金属阳离子一起制备成配位配合物。常规配体优选是多原子离子或分子，但一些单原子离子也可使用，诸如卤离子。在本发明的范围内的常规配体的例子包括水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )、羟基 ( $\text{OH}$ )、过氧化羟基 ( $\text{O}_2\text{H}$ )、过氧离子 ( $\text{O}_2$ )、碳酸根 ( $\text{CO}_3$ )、草酸根 ( $\text{C}_2\text{O}_4$ )、羧基 ( $\text{CO}$ )、亚硝酰 ( $\text{NO}$ )、氰基 ( $\text{CN}$ )、异氰酸根 ( $\text{NC}$ )、异硫氰酸根 ( $\text{NCS}$ )、硫氰酸根 ( $\text{SCN}$ )、氯 ( $\text{Cl}$ )、氟 ( $\text{F}$ )、氨基 ( $\text{NH}_2$ )、亚氨基 ( $\text{NH}$ )、硫酸

根 (  $\text{SO}_4^-$  )、磷酸根 (  $\text{PO}_4^{3-}$  )、乙二胺四乙酸 ( EDTA ) 和相似的配体。见 F. Albert Cotton 和 Geoffrey Wilkinson , 现代无机化学 ( Advanced Inorganic Chemistry ), 2nd ed . , John Wiley & Sons, pp. 139-142, 1966 和 James E. Huheey, 无机化学 ( Inorganic Chemistry ), 3rd ed . , Harper & Row , pp. A-97-A-107, 1983 , 在此引用作为参考。本领域的技术人员将知道, 在本发明范围内的适合的金属配合物可制成含一种中性配体和另一种上文未列举的配体。

在一些情况下, 配合物可包括除了氧化阴离子外的常规反离子, 用于平衡配合物的电荷。在此使用的术语“常规反离子”包括公知的在无机化学中作为反离子使用的阴离子和阳离子。在本发明范围内的一些典型的常规反离子包括: 氢氧离子 (  $\text{OH}^-$  )、氯 (  $\text{Cl}^-$  )、氟 (  $\text{F}^-$  )、氰离子 (  $\text{CN}^-$  )、硫氰酸根 (  $\text{SCN}^-$  )、碳酸根 (  $\text{CO}_3^{2-}$  )、硫酸根 (  $\text{SO}_4^{2-}$  )、磷酸根 (  $\text{PO}_4^{3-}$  )、草酸根 (  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  )、硼酸根 (  $\text{BO}_4^{5-}$  )、铵离子 (  $\text{NH}_4^+$  ) 等。见 Whitten, K. W. , 和 Gailey, K. D. , 普通化学 ( General Chemistry ), Saunders College Publishing, p, 167, 1981 和 James E. Huheey, 无机化学 ( Inorganic Chemistry ), 3rd ed . , Harper & Row , pp. A-97-A-103, 1983 , 在此引用作为参考。

配制气体发生剂组合物, 从而, 当组合物燃烧时, 生成氮气和水蒸气。在一些情况下, 如果粘合剂、共氧化剂、常规配体或氧化阴离子含碳, 会生成少量二氧化碳或一氧化碳。小心地控制在气体发生剂组合物中的总碳量, 防止 CO 气体过量生成。气体发生剂燃烧的速度足以使这类材料用作在汽车气囊和其它相似类型的装置中使用的气体发生组合物。重要的是, 基本减少或消除了其它不希望的气体或颗粒的生成。

在本发明范围内的配合物包括金属硝酸盐氨合物、金属亚硝酸盐氨合物、金属高氯酸盐氨合物、金属亚硝酸盐肼、金属硝酸盐肼、金属高氯酸盐肼及其混合物。金属氨合物配合物定义为配位配合物, 包括氨合物定义为配位体。氨合物配合物还可在配合物中有一种或多种氧化阴离子, 诸如亚硝酸根 (  $\text{NO}_2^-$  )、硝酸根 (  $\text{NO}_3^-$  )、氯酸根 (  $\text{ClO}_3^-$  )、高氯酸根 (  $\text{ClO}_4^-$  )、过氧离子 (  $\text{O}_2^{2-}$  ) 和超氧离子 (  $\text{O}_2^-$  ) 或其混合物。本发明还涉及含相关的氧化阴离子的相似的金属肼配合物。

建议在含亚硝酸根和氨基的配合物燃烧期间，亚硝酸根和氨基团进行重氮化反应。这个反应与例如亚硝酸钠和硫酸铵的反应相似，该反应在下面表示为：



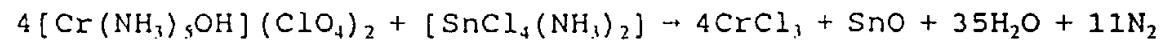
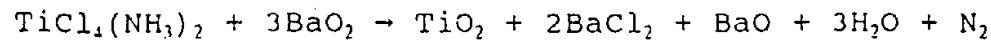
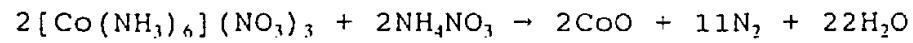
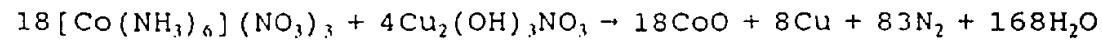
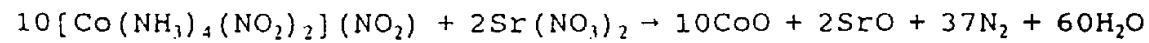
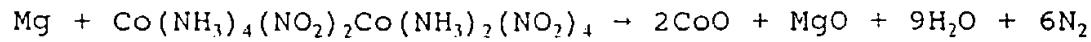
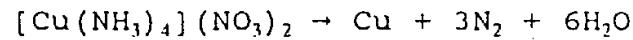
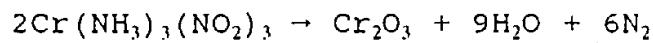
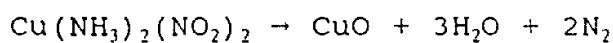
在燃烧中，诸如亚硝酸钠和硫酸铵的成分作为气体发生物质几乎无用。观察到这些材料进行复分解反应，生成不稳定的亚硝酸铵。另外，大多数简单的亚硝酸盐稳定性有限。

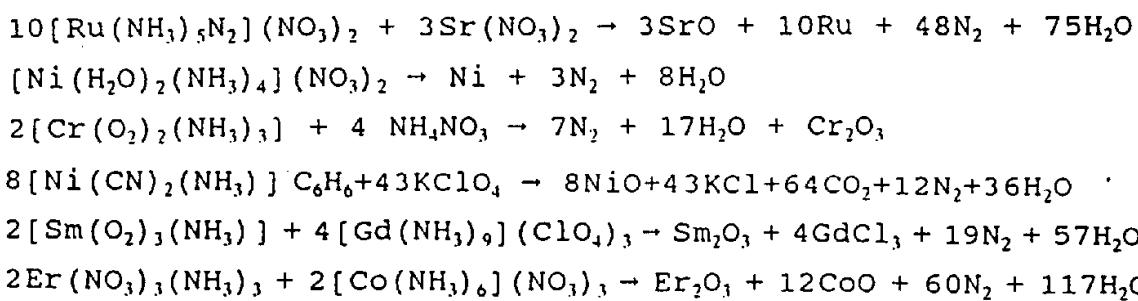
相反，在本发明中使用的金属配合物是稳定的材料，其在某些情况下可进行上述类型的反应。本发明的配合物还生成包括希望的量的无毒气体的反应产物，诸如水蒸气和氮气。另外，形成一种稳定的金属或金属氧化物残渣。因此，本发明的组合物避免了许多存在叠氮化钠气体发生组合物的限制。

任何可形成在此描述的配合物的过渡金属、碱土金属、准金属或镧系金属是用于这些气体发生组合物的一种潜在可选物质。但是，对诸如价格、反应性、热稳定性和毒性的考虑限制了金属的最优先的那些。

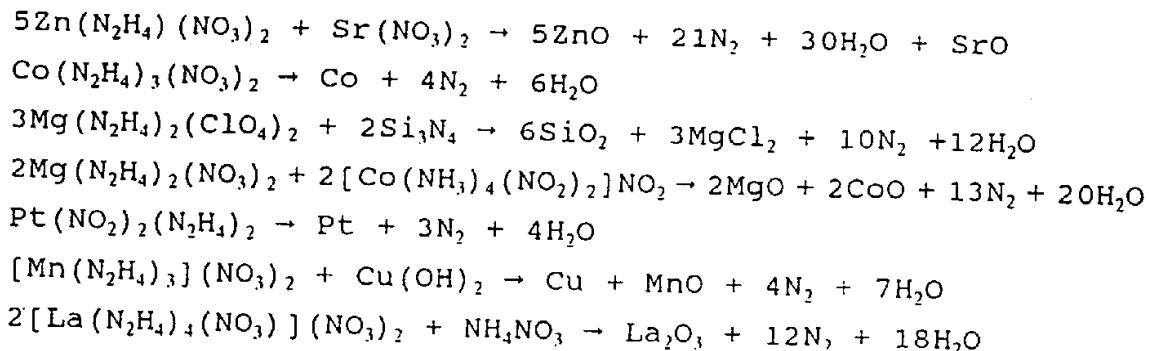
目前优选的金属是钴。钴形成相对廉价的稳定的配合物。另外，钴配合物燃烧的反应产物相对无毒。其它优选的金属包括镁、锰、铜、锌和锡。次优选的但可使用的金属例子包括镍、钛、铬、铑、铱、钌和铂。

一些在本发明范围内的氨合物配合物的代表性例子和相应的气体发生分解反应如下：





一些在本发明范围内的肼配合物的代表性例子和相应的气体发生反应如下：



本发明的配合物是相对稳定的，引发其燃烧反应也很简单。例如，如果配合物与热的金属丝接触，可观察到迅速生成气体的燃烧反应。类似地，可用常规的点火装置引发该反应。一类的点火装置包括一定量的  $\text{B}/\text{KNO}_3$  颗粒或丸粒，先将其引燃，再用来引燃本发明的组合物。另一种点火装置包括一定量的  $\text{Mg}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{尼龙颗粒}$ 。

还应着重注意，许多上述定义的配合物进行“化学计量”分解反应。即，配合物不与任何其它物质反应就分解生成大量的氮气和水以及一种金属或

金属氧化物。但是，对于这类配合物，理想的是在配合物中加入燃料或氧化剂以确保反应完全和有效。这类燃料包括例如硼、镁、铝、硼或铝的氢化物、碳、硅、钛、锆和其它类似的常规燃料，诸如常规有机粘合剂。氧化的部分包括硝酸根、亚硝酸根、氯酸根、高氯酸根、过氧酸根和其它类似的氧化材料。这样，虽然由于易于组成和反应此化学计量分解反应是有吸引力的，同时还能将配合物用于不可能的化学计量分解反应。

如上所述，硝酸盐和高氯酸盐配合物也在本发明的范围内。这类硝酸盐配合物一些代表性例子包括： $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)](\text{NO}_3)_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ 。在本发明范围内的高氯酸盐配合物的代表性例子包括： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{ClO}_4$ 、 $[\text{Mg}(\text{N}_2\text{H}_4)_2](\text{ClO}_4)_2$ 。

在文献中描述了本发明的金属亚硝酸盐或硝酸盐的氨合物配合物的制备。特别参考 Hagel 等人，“钴 (III) 的三胺，I. 三硝基三氨合钴 (III) 的几何异构体 (The Triamines of Cobalt (III). I. Geometrical Isomers of Trinitrotriamminecobalt (III))” 9 无机化学 (Inorganic Chemistry)，1496 (1970 年 6 月)；G. Pass 和 H. Sutcliffe, 实用无机化学 (Practical Inorganic Chemistry)，2nd Ed.，Chapman & Hull, New York, 1974；Shibata 等人，“用三碳酸根合钴酸 (III) 钾起始原料合成硝基氨合钴 (III) 和氰基氨合钴 (III) 配合物的方法 (Synthesis of Nitroammine-and Cyanoamminecobalt (III) Complexes With Potassium Tricarbonatocobaltate (III) as the Starting Material,)” 3 无机化学 (Inorganic Chemistry)，1573 (1964 年 11 月)；Wieghardt 等人，“ $\mu$ -Carboxylatodi- $\mu$ -hydroxo-bis[triamminecobalt (III)] complexes,” 23 无机合成 (Inorganic Synthesis)，23 (1985)；Laing, “*mer*- and *fac*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ : 它们存在吗 (Do They Exist)?” J. Cem Educ.., 707 (1985)；Siebert, “三硝基三氨合钴 (III) 的异构体 (Isomere des Trinitrotriamminkobalt (III))” 442 Z. Anorg. Allg. Chem., 47 (1978)；所有这些在此引用作为参考。用类似的方法合成过渡金属高氯酸盐氨合物配合物。如上所述，本发明的氨合物配合物在制备气体发生组合物中使用一般是稳定和安全的。

在文献中还描述了金属高氯酸盐、硝酸盐和亚硝酸盐的肼配合物的制备。特别参考 Patil 等人，“金属肼硝酸盐、叠氮化物和高氯酸盐配合物的合成及表征（*Synthesis and Characterisation of Metal Hydrazine Nitrate, azide, and Perchlorate Complexes*）” 12 无机化学和金属有机化学中的合成工艺及反应活性（*Synthesis and Reactivity In Inorganic and Metal Organic Chemistry*），383(1982)；Klyichnikov 等人，“一些钯的肼化合物的制备方法（*Preparation of Some Hydrazine Compounds of Palladium*）,” 13 *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 416 (1968)；Klyichnikov 等人，“铂和钯的单核肼配合物转变为双核配合物的方法（*Conversion of Mononuclear Hydrazine Complexes of Paltinum and Palladium Into Binuclear Complexes*）,” 36 *Ukr. Khim. Zh.*, 687 (1970)。

所述的配合物可制成可使用的颗粒或丸粒用于气体发生装置。这类装置包括汽车气囊辅助制动系统。这类气体发生组合物含有一定量的所述的配合物和优选的粘合剂和共氧化剂。该组合物基于分解或燃烧生成一种气体混合物，基本上是氮气和水蒸气。气体发生装置还包括用于引燃该组合物的元件，诸如热金属丝或引燃剂。在汽车气囊系统中，该系统包括上述的组合物；一个折叠的、可充气的气囊；和用于引燃在气囊系统中的所述气体发生组合物的元件。在本领域中汽车气囊系统是公知的。

在本发明的气体发生组合物中使用的典型的粘合剂包括在推进剂、烟火和炸药组合物中常用的粘合剂，非限制性地包括乳糖、硼酸、包括硅酸镁的硅酸盐、聚碳酸丙二醇酯、聚乙二醇、诸如瓜耳胶、阿拉伯胶、改性纤维素和淀粉的天然胶（C. L. Mantell, *The Water-Soluble Gums*），Reinhold Publishing Corp., 1947, 提供了对这类胶的详细描述，其在此引用作为参考）、聚丙烯酸、硝化纤维素、聚丙烯酰胺、包括尼龙的聚酰胺和其它常用的聚合物粘合剂。这类粘合剂改进了机械性能或提高了抗破碎强度。尽管水不混溶性的粘合剂可用于本发明，但通常优选使用水溶性的粘合剂。基于气体发生剂组合物的重量计，粘合剂的浓度优选在 0.5-12%wt 范围内，更优选在 2-8%wt。

发明人已经发现，在气体发生剂组合物中加入碳，诸如碳黑或活性炭，

可能是通过增强粘合剂并从而形成了一种微复合结构显著改进了粘合剂的作用。已经观察到，向在本发明范围内的组合物中加入碳黑，抗破碎强度提高了 50-150%。由于抗破碎强度的增加使冲击重复性提高。基于气体发生剂组合物的重量计，碳的浓度优选在 0.1-6%wt 范围内，更优选在 0.3-3%wt。

共氧化剂可以是一种常规氧化剂诸如碱金属、碱土金属、镧系金属或铵的高氯酸盐、氯酸盐、过氧化物、亚硝酸盐和硝酸盐，包括例如  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 。

共氧化剂还可以是含金属氧化剂，诸如金属氧化物、金属氢氧化物、金属过氧化物、金属氧化物水合物、金属氧化物氢氧化物、金属水合氧化物及其混合物，包括那些 1995 年 8 月 8 日授权的标题为“用作气体发生剂的铝热剂组合物（Thermite Compositions for Use as Gas Generants）”的美国专利 5 439 537 中描述的，该专利在此引用作为参考。金属氧化物的例子还包括铜、钴、锰、钨、钛、钼和铁的氧化物，诸如  $\text{CuO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。金属氢氧化物的例子还包括  $\text{Fe(OH)}_3$ 、 $\text{Co(OH)}_3$ 、 $\text{Co(OH)}_2$ 、 $\text{Ni(OH)}_2$ 、 $\text{Cu(OH)}_2$  和  $\text{Zn(OH)}_2$ 。金属氧化物水合物和金属水合氧化物的例子还包括  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。金属氧化物氢氧化物的例子还包括  $\text{CoO(OH)}_2$ 、 $\text{FeO(OH)}_2$ 、 $\text{MnO(OH)}_2$  和  $\text{MnO(OH)}_3$ 。

共氧化剂还可以是碱性金属碳酸盐，诸如金属碳酸盐氢氧化物、金属碳酸盐氧化物、金属碳酸盐氢氧化物氧化物和水合物及其混合物，还可以是碱性金属硝酸盐，诸如金属氢氧化物硝酸盐、金属硝酸盐氧化物和水合物及其混合物，包括标题为“用作气体发生剂的铝热剂组合物（Thermite Compositions for Use as Gas Generants）”的美国专利 5 429 691 中描述的那些氧化剂，该专利在此引用作为参考。

下文表 1 列出了可在本发明的组合物中作为共氧化剂的典型碱性金属碳酸盐的例子：

表 1

## 碱性金属碳酸盐

$\text{Cu}(\text{CO}_3)_{1-x} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_{2x}$	例如 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (孔雀石)
$\text{Co}(\text{CO}_3)_{1-x} (\text{OH})_{2x}$	例如 $2\text{Co}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{Co}_x\text{Fe}_y(\text{CO}_3)_z(\text{OH})_z$	例如 $\text{Co}_{0.69}\text{Fe}_{0.34}(\text{CO}_3)_{0.2}(\text{OH})_2$
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Zn}(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{OH})_{2x}$	例如 $\text{Zn}_{2-}(\text{CO}_3)_{-}(\text{OH})_2$
$\text{Bi}_x\text{Mg}_y(\text{CO}_3)_z(\text{OH})_z$	例如 $\text{Bi}_{2-} \text{Mg}_{-}(\text{CO}_3)_{-}(\text{OH})_4$
$\text{Fe}(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{OH})_{3x}$	例如 $\text{Fe}(\text{CO}_3)_{0.12}(\text{OH})_{2.76}$
$\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_x(\text{CO}_3)_{1-y}(\text{OH})_{2y}$	例如 $\text{Cu}_{1.54}\text{Zn}_{0.46}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
$\text{Co}_x\text{Cu}_{2-y}(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{OH})_{2x}$	例如 $\text{Co}_{0.49}\text{Cu}_{0.51}(\text{CO}_3)_{0.43}(\text{OH})_{1.1}$
$\text{Ti}_x\text{Bi}_y(\text{CO}_3)_z(\text{OH})_z(\text{O})_z(\text{H}_2\text{O})_z$ $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	例如 $\text{Ti}_{3-} \text{Bi}_{4-}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_2$

下文表 2 列出了可在本发明的组合物中作为共氧化剂的典型碱性金属硝酸盐的例子：

表 2

## 碱性金属硝酸盐

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (铜硝石)	
$\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$	
$\text{Cu}_x\text{Co}_{2-x}(\text{OH})_3\text{NO}_3$	例如 $\text{CuCo}(\text{OH})_3\text{NO}_3$
$\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$	
$\text{Mn}(\text{OH})_2\text{NO}_3$	
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_n(\text{OH})_{3-n}$	例如 $\text{Fe}_4(\text{OH})_{11}\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mo}(\text{NO}_3)_2\text{O}_2$	
$\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
$\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	

在一些例子中还希望使用这类氧化剂的混合物以提高冲击性能或使组合物燃烧生成的残渣的可滤除性最大化。

本组合物还可包括常规用于气体发生组合物、推进剂和炸药的添加剂，诸如燃烧速度改进剂、造渣剂、释放剂和有效除去  $\text{NO}_x$  的添加剂。典型的燃烧速度改进剂包括  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  和石墨碳粉末或纤维。已知许多造渣剂，包括例如粘土、滑石、硅氧化物、碱土金属的氧化物、氢氧化物、草酸盐，其中例如碳酸镁和氢氧化镁。还已知许多用于减少或消除气体发生组合物燃烧产物中的氮氧化物的添加物和/或添加剂，包括碱金属盐和四唑、氨基四唑、三唑和相关的氮杂环的配合物，例如钾氨基四唑、碳酸钠和碳酸钾。组合物还可包括使组合物方便地从模中易于脱出的物质，诸如石墨、硫化钼、硬脂酸钙或亚硝酸硼。

在此可使用的典型的引燃助剂/燃烧速度改进剂包括金属氧化物、硝酸盐和其它化合物，诸如例如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuMoO}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 。冷却剂包括氢氧化镁、草酸铜、硼酸、氢氧化铝和硅钨酸。诸如氢氧化铝和硅钨酸的冷却剂还可起提高成渣的作用。

将看得出，前文所述的添加剂在气体发生组合物中可表现出多种功能，诸如作为共氧化剂或作为燃料，这取决于化合物而定。一些化合物可作为共氧化剂、燃烧速度改进剂、冷却剂和/或造渣剂。

已将在本发明范围内的典型的硝酸六氨合钴（III）气体发生剂组合物的一些重要性质与那些常规的钠叠氮化物气体发生剂组合物做了比较。这些性质详细描述了常规的钠叠氮化物气体发生剂组合物与本发明范围内的气体发生剂组合物之间的显著不同。这些性质总结如下：

性质	典型发明的范围	典型的钠叠氮化物
火焰温度	1850–2050°K	1400–1500°K
发生剂的气体百分数	0.65–0.85	0.4–0.45
发生剂中总碳含量	0–3.5%	痕量
在 1000psi 发生剂的燃烧速度	0.10–0.35 ips	1.1–1.3 ips

发生剂的表面积	2.0-3.5 cm <sup>2</sup> /g	0.8-0.85 cm <sup>2</sup> /g
发生剂的重量	30-45g	75-90g

术语“发生剂的气体百分数”表示每气体发生剂单位重量生成气体的重量百分数。典型的硝酸六氯合钴（III）气体发生剂组合物有更优选的1850-1900°K的火焰温度，0.70-0.75的发生剂的气体百分数，1.5-3.0%的发生剂中总碳含量，0.2-0.35 ips的发生剂的燃烧速度，2.5-3.5 cm<sup>2</sup>/g 的发生剂的表面积。

本发明的气体发生组合物易于被常规的混合气囊充气技术采用。混合充气技术是基于通过燃烧少量推进剂将储存的惰性气体（氩或氮）加热到希望的温度。混合充气不需要与引爆充气一起使用的冷却过滤器冷却燃烧气体，因为混合充气能提供温度较低的气体。可通过调节惰性气体重量与推进剂重量的比例选择性地改变气体的排出温度。气体重量与推进剂重量的比例越高，气体的排出温度越低。

混合气体发生系统包括一个有一可破裂的开口的压力罐、置于该压力罐中的预定量的惰性气体；用于生成热燃烧气体的并有用于破裂可破裂开口的元件的气体发生装置；和用于引燃该气体发生组合物的元件。压力罐有一个可破裂的开口，当引燃气体发生装置时，其可被一个活塞破裂。气体发生装置相应于压力罐设计和定位，从而使热的燃烧气体与惰性气体混合并加热惰性气体。适合的惰性气体还包括氩、氮和其混合物。被混合和加热的气体经过开口排出压力罐中，最终排出混合充气装置，展开一个可充气的袋或气球，诸如一个汽车气囊。

本发明的优选的实施方案产生向较冷的惰性气体传递热量的燃烧产物的温度大于约1800°K，进一步提高了混合气体发生系统的效率。

在 Frantom，混合气囊充气技术（Hybrid Airbag Inflator Technology），Airbag Int'l Symposium on Sophisticated Car Occupant Safety Systems, (Weinbrenner-Saal, Germany, Nov. 2-3, 1992) 中描述了用于辅助安全制动应用的混合气体发生装置。

在下列非限制性的实施例中进一步描述本发明。除非另有说明，均用重量百分数表示组成。

## 实施例 1

根据 Hagel 等人的“钴(III)的三胺, I. 三硝基三氯合钴(III)的几何异构体 (The Triamines of Cobalt (III). I. Geometrical Isomers of Trinitrotriamminecobalt (III))” 9 Inorganic Chemistry, 1496 (1970年6月) 制备的一定量 (132.4g) 的  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$  在 35ml 甲醇中与 7g 38%wt 焰火级的通常称为 VAAR 的乙酸乙烯酯/乙烯醇聚合物树脂在乙酸甲酯中的溶液一起搅拌。部分蒸发溶剂。强制糊状混合物过 20 目筛, 干燥到坚硬的程度, 再次过筛。然后, 在环境温度, 在真空中干燥生成的颗粒 12 小时。压制直径半英寸的干燥材料的丸粒。在 600–3300 psig 范围的一些不同的压力燃烧这些丸粒。发现在 1000psig, 发生剂的燃烧速度是每秒 0.237 英寸, 压力指数高于被测压力范围 0.85。

## 实施例 2

重复实施例 1 的工艺过程, 使用 100g  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$  和 34g 在甲醇中的 12%wt 尼龙溶液。经过 10 目和 16 目的筛完成造粒, 随后用空气干燥。发现在 1000psig, 该组合物的燃烧速度是每秒 0.290 英寸, 压力指数 0.74。

## 实施例 3

用类似于实施例 1 的方法, 将 400g  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$  与 219g 12%wt 硝化纤维素在丙酮中的溶液一起搅拌。硝化纤维素含 12.6% 氮。部分蒸发溶剂。糊状混合物强制过 8 目筛, 随后过 24 目筛。在空气中干燥生成的颗粒过夜, 掺入足量的硬脂酸钙脱模剂, 使其在最终产品中为 0.3%wt。一部分生成的材料被压制成 1/2 英寸直径的丸粒, 发现在 1000psig, 其燃烧速度是每秒 0.275 英寸, 压力指数 0.79。剩余的材料在旋转压片机上被压制成直径 1/8 英寸、0.07 英寸厚的粒。测定该粒的密度为 1.88 g/cc。这种组合物的理论火焰温度为 2358°K, 计算到提供的气体质量分数为 0.72。

## 实施例 4

该实施例公开了用于模拟司机侧气体发生器的可重复使用的不锈钢试验设备的制备。该试验设备, 或模拟器, 包括一个引燃剂燃烧室和一个燃烧室。该引燃剂燃烧室处于中心位置, 有 24 个通入燃烧室的直径 0.10 英寸的孔。该引燃剂燃烧室装有一个引燃剂小型点火器。在 -24/+60 目的引燃剂颗粒加入前, 将 0.001 英寸厚的铝箔衬在引燃剂燃烧室的壁上。在外部

燃烧室的壁上有一个带 9 个排出孔的环。通过改变环来改变孔的直径。从外部燃烧室环的内直径起，给燃烧室安装一个 0.004 英寸的铝填隙片，一圈 30 目不锈钢筛，四圈 14 目不锈钢筛，一个偏转环和气体发生剂。发生剂在用一个 18 目不锈钢筛的“罩(donut)”的燃烧室中保持完整无损。在燃烧室外壁的外直径上环绕另一个偏转环。燃烧室装有一个压力口。模拟器与一个 60 升罐或一个汽车气囊连接。罐上安装了压力计、温度计、进气口和排气口。汽车气囊最大容量为 55 升并有两个直径 1/2 英寸的进气口。进行涉及气囊的模拟器试验，从而测量气囊压力。在充气期间用红外辐射仪、热成像仪和热电偶监测气囊的外表面的表面温度。

#### 实施例 5

37.5g 按实施例 3 所述制备的直径 1/8 英寸的丸粒在一个充气试验装置中燃烧，该装置接入实施例 4 所述的 60L 收集罐并另外包括一个有 2 圈 30 目筛和 2 圈 18 目筛的第二过筛室。燃烧产生燃烧室压力为 2000psia，在 60L 收集罐中的压力为 39psia。在该收集罐中的气体的温度在 20 毫秒达到最大值 670K。对在 60L 罐中收集的气体的分析表明氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 的浓度为 500ppm，一氧化碳的浓度为 1825ppm。用甲醇清洗罐并蒸发清洗剂测定的排出颗粒总量为 1000mg。

#### 实施例 6

重复实施例 4 的试验，除了 60L 罐被一般用于司机侧汽车充气制动装置的 55L 进气的气囊代替。充满气囊后燃烧室压力为 1900psia。引燃后约 60 毫秒观察到 2psig 的气囊内压峰值。观察到气囊表面温度保持低于 83 °C，对于常规叠氮化物基的充气剂，这是一个改进，同时气囊的充气质量与常规系统几乎一样标准。

#### 实施例 7

将 116.3g 硝酸铜 (II) 半五水合物溶于 230ml 浓氢氧化铵和 50ml 水中，制备硝酸铜四氨合物。一度将生成的温热的混合物冷却到 40 °C，边搅拌边加入 1 升乙醇，沉淀四氨合物硝酸盐产物。过滤收集深蓝紫色的固体，用乙醇洗涤，用空气干燥。元素分析确定产物为 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。在 1000psig，测定这种材料压制的直径 1/2 英寸的丸粒的燃烧速度是每秒 0.18 英寸。

### 实施例 8

将实施例 7 制备的硝酸铜四氯合物与各种辅助的氧化剂配料，进行燃烧速度的试验。在所有情况下，用约 10ml 甲醇淤浆化 10g 材料，干燥，压制成为直径 1/2 英寸的丸粒。在 1000psig 测定燃烧速度，结果在下表中表示。

硝酸铜四氯合物	氧化剂	燃烧速度 (ips)
88%	CuO (6%)	0.13
	Sr (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (6%)	
92%	Sr (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (8%)	0.14
90%	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (10%)	0.25
78%	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (22%)	0.10
85%	SrO <sub>2</sub> (15%)	0.18

### 实施例 9

根据 G. Pass and H. Sutcliffe, Practical Inorganic Chemistry, 2nd Ed . , Chapman & Hull, New York , 1974 , 将制备氯化六氯合钴 ( III ) 的方法中的氯化铵用硝酸铵代替，制备一定量的硝酸六氯合钴 ( III )。元素分析确定产物为 [Co(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>。将这种材料的样品压制成直径 1/2 英寸的丸粒，在 2000psig 测定的燃烧速度是每秒 0.26 英寸。

### 实施例 10

将实施例 9 制备的材料用于制备含硝酸六氯合钴 ( III ) 作为燃料和硝酸铈铵作为共氧化剂的三组气体发生剂。各组在工艺方法和有无添加剂方面有所不同。通过直径 1/2 英寸燃烧速度的丸粒确定燃烧速度。结果总结如下：

配方	工艺	燃烧速度 (ips)
12% $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$	干混	0.19 ips 在 1690 psi
88% $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$		
12% $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$	与 35% 甲醇混合	0.20 ips 在 1690 psi
88% $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$		
18% $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$	与 10% 水混合	0.20 ips 在 1690 psi
81% $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$		
1% 碳黑		

### 实施例 11

将实施例 9 制备的材料用于制备几种应用了各种辅助氧化剂的 10g 的混合的发生剂组合物。在所有情况下，适量的硝酸六氨合钴 ( III ) 和共氧化剂掺到约 10ml 甲醇中，干燥，压制成直径 1/2 英寸的丸粒。将丸粒在 1000psig 进行燃烧速度的测定。结果如下表所示。

硝酸六氨合钴 ( III )	共氧化剂	在 1000psig 的燃烧速度
60%	CuO (40%)	0.15
70%	CuO (30%)	0.16
83%	CuO (10%) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (7%)	0.13
88%	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (12%)	0.14
70%	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ (30%)	0.10
83%	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (17%)	0.15

### 实施例 12

硝酸六氨合钴 ( III ) ( HACN ) 和各种辅助氧化剂掺到 20g 的各批料中。组合物在 200°F 干燥 72 小时，压制成直径 1/2 英寸的丸粒。将丸粒在

1000-4000psig 范围的不同的压力进行燃烧，测定燃烧速度。结果如下表所示。

成分重量比	在 X psi 的 $R_b$ (ips)				温度 °K
	1000	2000	3000	4000	
HACN 100/0	0.19	0.28	0.43	0.45	1856
HACN/CuO 90/10	0.26	0.35	0.39	0.44	1861
HACN/Ce (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> 88/12	0.16	0.22	0.30	0.38	-
HACN/Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 90/10	0.10	0.21	0.26	0.34	1743
HACN/Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 90/10	0.13	0.22	0.35	0.41	1865
HACN/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 85/15	0.12	0.16	0.21	0.30	1802
HACN/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 75/25	0.12	0.12	0.17	0.23	1626
HACN/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 81.5/18.5	0.13	0.20	0.25	0.30	1768
HACN/MnO <sub>2</sub> 80/20	0.11	0.17	0.22	0.30	-
HACN/Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 9H <sub>2</sub> O 90/10	0.14	0.22	0.31	0.48	-
HACN/Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 90/10	0.10	0.18	0.26	0.32	1845
HACN/Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O 90/10	0.16	0.24	0.32	0.39	2087

## 实施例 13

设计了一种实验室规模的用于制备小平行六面体( pps )的气体发生剂的工艺方法。用于形成和切割 pps 的设备包括一个切割床、一个辊子和一个切割装置。切割床由一个 9 英寸 × 18 英寸的金属片，沿着刀刃的长度方向引出 0.5 英寸宽的纸垫片。该垫片有 0.043 英寸的渐增的高度。辊子由一个 1 英尺长、直径 2 英寸的特氟隆圆筒组成。切割装置由一个轴、切割刀片和垫片组成。轴是一个 1/4 英寸的销子，上面安装了一系列直径  $17^3/4$  英寸、0.005 英寸厚的不锈钢垫圈作为切割刀片。在每个切割刀片之间，安装直径  $4^2/3$  英寸、0.020 英寸厚的黄铜垫片垫圈，系列垫圈用螺帽固定。在循环切割刀片之间的重复距离是 0.085 英寸。干混含水溶性粘合剂的气体发生剂组合物，然后，在一个 Spex 混合/磨机上 50-70g 各批料与足量的水混合 5 分钟，使混合时材料有生面团样的稠度。

从切割床引出一个 velostat 塑料片，用手将发生剂与水混合成的生面团平铺在塑料上。在发生剂混合物上放一片聚乙烯塑料片。将辊子与切割床上的垫片平行定位，生面团被压平成约 5 英寸宽。然后，把辊子转动 90 度，放在垫片上方，将生面团压平到切割床垫片允许的最大值。小心地将聚乙烯塑料与发生剂剥离，用切割装置从纵向和横向切割生面团。

velostat 塑料片上的发生剂被辊压和切割后，从切割床上解下 velostat 塑料片，并纵向放在 135°F 的对流炉中的直径 4 英寸的圆筒上。约 10 分钟后，从炉中取出塑料片，放在一根直径 1/2 英寸的棒上，使塑料片的两端相对于棒形成锐角。在棒上前后移动塑料片，从而打开两平行六面体( pps. )之间的切割。塑料片横向放在 135°F 的对流炉中的直径 4 英寸的圆筒上再干燥 5 分钟。象前面那样，在直径 1/2 英寸的棒上打开 pps. 之间的切割。此时非常容易从塑料片分离 pps.. 在一品脱杯里或在 12 目筛的丝网上轻轻摩擦可进一步将 pps. 彼此分离。这个方法将 pps. 分成单片，有一些还是双片。用细磨刀片可将双片分成单片。然后，将 pps. 放入 165-225°F 的对流炉中将其完全干燥。这样形成的 pps. 的抗破碎强度(在边缘上)一般与那些在旋转压床上形成的直径 1/8、凸面半径曲率 1/4 英寸、最大高度 0.070 英寸的丸粒同样好，或更好。这是值得注意的，因为后者有前者的三倍大。

## 实施例 14

用硝酸六氨合钴(III)  $[(\text{NH}_3)_6\text{Co}](\text{NO}_3)_3$  粉末 ( 78.07%, 39.04 g )、硝酸铵颗粒 ( 19.93%, 9.96g ) 和研磨的聚丙烯酰胺 MW15000000 ( 2.00%, 1.00g ) 制备一种气体发生组合物。在 Spex 混合/研磨机中将上述组分干混 1 分钟。向混合物中加入去离子水 ( 配方的干重的 12%, 6g ), 混合物再在 Spex 混合/研磨机中混合 5 分钟。这样形成的生面团状稠度的材料象在实施例 13 一样制成平行六面体(pps.)。类似地混合和制备另外三批发生剂。混合四批 pps.. pps. 的尺寸是 0.052 英寸 × 0.072 英寸 × 0.084 英寸。每个尺寸的标准偏差约为 0.010 英寸。pps. 的平均重量为 6.62mg。松密度、通过尺寸测量确定的密度以及通过溶剂排出确定的密度分别为 0.86g/cc、1.28g/cc 和 1.59g/cc。抗破碎强度为 1.7kg ( 在最窄的边缘上 )，标准误差为 0.7kg。一些 pps. 被压缩成称重约 3g 的直径 1/2 英寸的丸粒。在 1000psi，测定这些丸粒的燃烧速度为 0.13ips，压力指数 0.78。

## 实施例 15

根据实施例 4 构成一个模拟器。在引燃剂燃烧室中放入 2g 化学计量混合物  $\text{Mg}/\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ /尼龙引燃剂颗粒。通向外部燃烧室的开口的直径为 3/16 英寸。30g 实施例 14 所述的平行六面体形式的发生剂保存在燃烧室里。模拟器与实施例 4 所述的 60L 罐连接。引燃后，在 17 毫秒燃烧室达到 2300psia 的最大压力，60L 罐达到最大压力 34psia，最高罐温为 640°K。 $\text{NO}_x$ 、CO 和  $\text{NH}_3$  的含量分别为 20ppm、380ppm 和 170ppm，从罐中收集了 1600mg 颗粒。

## 实施例 16

构成一个如实施例 15 的模拟器，引燃剂和发生剂的类型和装药重量完全相同。另外，外部燃烧室出口的直径也相同。模拟器与实施例 4 所述类型的汽车安全气囊连接。引燃后，在 15 毫秒燃烧室达到 2000psia 的最大压力。充气的气囊的最大压力为 0.9 psia。该压力在引燃后 18 毫秒达到。气囊表面温度最高值为 67 °C。

## 实施例 17

用硝酸六氨合钴(III) 粉末 ( 76.29%, 76.29 g )、硝酸铵颗粒 ( 15.71%, 15.71g, Dynamit Nobel, 颗粒尺寸: <350 微米 )、通过热冶

形成的氧化铜粉末 ( 5.00%, 5.00g ) 和瓜耳胶 ( 3.00%, 3.00g ) 制备一种气体发生组合物。在 Spex 混合/研磨机中将引燃剂干混 1 分钟。向 50 克混合物中加入去离子水 ( 配方的干重的 18%, 9g ), 混合物再在 Spex 混合/研磨机中混合 5 分钟。这样形成的生面团状稠度的材料象在实施例 13 一样制成平行六面体(pps.)。重复同样的工艺制备另一批 50g 的干混发生剂, 将两批 pps. 混合在一起。混合的 pps. 的平均尺寸是 0.070 英寸 × 0.081 英寸 × 0.088 英寸。每个尺寸的标准偏差约为 0.010 英寸。pps. 的平均重量为 9.60mg。松密度、通过尺寸测量确定的密度以及通过溶剂排出确定的密度分别为 0.96g/cc、1.17g/cc 和 1.73g/cc。抗破碎强度为 5.0kg ( 在最窄的边缘上 ), 标准误差为 2.5kg。一些 pps. 被压缩成称重约 3g 的直径 1/2 英寸的丸粒。在 1000psi, 测定这些丸粒的燃烧速度为 0.20ips, 压力指数 0.67。

#### 实施例 18

根据实施例 4 构成一个模拟器。将 1g 化学计量混合物 Mg/Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/尼龙和 2g 微微过氧化的 B/KNO<sub>3</sub> 引燃剂颗粒混合并放入引燃剂燃烧室中。通向外部燃烧室的出口的直径为 0.166 英寸。30g 实施例 17 所述的平行六面体形式的发生剂保存在燃烧室里。模拟器与实施例 4 所述的 60L 罐连接。引燃后, 在 8 毫秒内燃烧室达到 2540psia 的最大压力, 60L 罐达到最大压力 36psia, 最高罐温为 600°K。NO<sub>x</sub>、CO 和 NH<sub>3</sub> 的水平分别为 50ppm、480ppm 和 800ppm, 从罐中收集了 240mg 颗粒。

#### 实施例 19

构成一个如实施例 18 的模拟器, 引燃剂和发生剂的类型和装药重量完全相同。另外, 外部燃烧室出口的直径也相同。模拟器与实施例 4 所述类型的汽车安全气囊连接。引燃后, 在 9 毫秒内燃烧室达到 2700psia 的最大压力。充气的气囊的最大压力为 2.3 pisg。该压力在引燃后 30 毫秒达到。气囊表面温度最高值为 73 °C。

#### 实施例 20

用硝酸六氯合钴(III)粉末 ( 69.50%, 347.5 g )、硝酸三羟基铜(II) [Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>] 粉末 ( 21.5%, 107.5g )、10 微米 RDX ( 5.00%, 25g )、26 微米硝酸钾 ( 1.00%, 5g ) 和瓜耳胶 ( 3.00%, 3.00g ) 制备一种气体

发生组合物。借助 60 目筛将上述组分干混。向 65g 混合物中加入去离子水（配方的干重的 23%， 15g），混合物再在 Spex 混合/研磨机中混合 5 分钟。这样形成的生面团状稠度的材料象在实施例 13 一样制成平行六面体(pps.)。重复同样的工艺制备另两批每批 65g 的干混发生剂，将三批 pps. 混合在一起。混合的 pps. 的平均尺寸是 0.057 英寸 × 0.078 英寸 × 0.084 英寸。每个尺寸的标准偏差约为 0.010 英寸。pps. 的平均重量为 7.22mg。松密度、通过尺寸测量确定的密度以及通过溶剂排出确定的密度分别为 0.96g/cc、1.23g/cc 和 1.74g/cc。抗破碎强度为 3.6kg（在最窄的边缘上），标准误差为 0.9kg。一些 pps. 被压缩成称重约 3g 的直径 1/2 英寸的丸粒。在 1000psi，测定这些丸粒的燃烧速度为 0.27ips，压力指数 0.51。

#### 实施例 21

根据实施例 4 构成一个模拟器。将 1.5g 化学计量混合物 Mg/Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/尼龙和 1.5g 微微过氧化的 B/KNO<sub>3</sub> 引燃剂颗粒混合并放入引燃剂燃烧室中。通向外部燃烧室的出口的直径为 0.177 英寸。30g 实施例 20 所述的平行六面体形式的发生剂保存在燃烧室里。模拟器与实施例 4 所述的 60L 罐连接。引燃后，在 14 毫秒内燃烧室达到 3050psia 的最大压力。NO<sub>x</sub>、CO 和 NH<sub>3</sub> 的含量分别为 25ppm、800ppm 和 90ppm，从罐中收集了 890mg 颗粒。

#### 实施例 22

用硝酸六氨合钴(III)粉末（78.00%，457.9g）、硝酸三羟基铜(II)粉末（19.00%，111.5g）和瓜耳胶（3.00%，17.61g）制备一种气体发生组合物。将引燃剂干混。然后在 Baker-Perkins 品脱混合机中与水（配方的干重的 32.5%，191g）混合 30 分钟。在一部分生成的湿饼（220g）中加入 9.2g 另外的硝酸三羟基铜(II)和 0.30g 另外的瓜耳胶以及 0.80g 碳黑（Monarch 1100）。该新配方在 Baker-Perkins 混合机中混合 30 分钟。将湿饼放入一台活塞式挤塑机中，活塞式挤塑机有一个直径 2 英寸的机筒和一个直径 3/32 英寸（0.09038 英寸）的模孔。挤出的材料被切成约 1 英尺的长度，在环境条件下干燥过夜，放入一个盛着水的密闭容器中将其润湿以软化该材料，切成约 0.1 英寸的长度，在 165°F 干燥。形成的挤出的圆柱体的尺寸为平均长度 0.113 英寸，平均直径为 0.091 英寸。松密度、通过尺寸测量确定的密度以及通过溶剂排出确定的密度分别为 0.86g/cc、

1. 30g/cc 和 1.61g/cc。分别在圆周和轴测定的抗破碎强度为 2.1kg 和 4.1kg。一些挤出的圆柱体被压制成称重约 3g 的直径 1/2 英寸的丸粒。在 1000psi，测定这些丸粒的燃烧速度为 0.22ips，压力指数 0.29。

### 实施例 23

根据实施例 4 构成三个模拟器。将 1.5g 化学计量混合物 Mg/Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/尼龙和 1.5g 微微过氧化的 B/KNO<sub>3</sub> 引燃剂颗粒混合并放入引燃剂燃烧室中。通向外部燃烧室壁的出口的直径分别为 0.177 英寸、0.166 英寸和 0.152 英寸。30g 实施例 22 所述的挤出的圆柱体形式的发生剂保存在燃烧室里。模拟器依次与实施例 4 所述的 60L 罐连接。引燃后，燃烧室分别达到 1585psia、1665psia 和 1900psia 的最大压力。最大罐压力分别为 32psia、34psia 和 35psia。NO<sub>x</sub> 含量分别为 85ppm、180ppm 和 185ppm。CO 含量分别为 540ppm、600ppm 和 600ppm，NH<sub>3</sub> 的含量低于 2ppm。颗粒含量分别为 420mg、350mg 和 360mg。

### 实施例 24

已发现在气体发生剂配方中加入少量碳提高了实施例 13 或 22 中形成的平行六面体和挤出的丸粒的抗破碎强度。下表总结了随着本发明范围内的典型气体发生剂组合物中的碳的加入抗破碎强度的提高。所有百分数都是重量百分数。

表 3

#### 随着碳的加入的抗破碎强度的提高

%HACN	%CTN	%Guar	%碳	形式	强度
65.00	30.00	5.00	0.00	EP	2.7 kg
64.75	30.00	4.50	0.75	EP	5.7 kg
78.00	19.00	3.00	0.00	pps.	2.3 kg
72.90	23.50	3.00	0.60	pps.	5.8 kg
78.00	19.00	3.00	0.00	EP	2.3 kg
73.00	23.50	3.00	0.50	EP	4.1 kg

HACN=硝酸六氯合钴(III)，[(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Co](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Thiokol)

CTN=硝酸三羟基铜(II),  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3]$  (Thiokol)

Guar=瓜耳胶(Aldrich)

碳=Monarch 1100 碳黑(Cabot)

EP=挤出的丸粒(见实施例22)

pps.=平行六面体(见实施例13)

强度=kg表示的pps.或挤出的丸粒的抗破碎强度

## 实施例25

硝酸六氯合钴(III)被制成4g的直径1/2英寸的丸粒。一半丸粒称重，放入95℃的炉中700小时。老化后，丸粒再次称重。没有观察到重量的损失。在环境温度的燃烧速度在1000psi为0.16ips，压力指数为0.60。在95℃保持700小时的丸粒的燃烧速度在1000psi为0.15，压力指数为0.68。

## 实施例26

用硝酸六氯合钴(III)粉末(76.00%, 273.6g)、硝酸三羟基铜(II)粉末(16.00%, 57.6g)、26微米硝酸钾(5.00%, 18g)和瓜耳胶(3.00%, 10.8g)制备一种气体发生组合物。向65g混合物中加入去离子水(配方的干重的24.9%, 16.2g)，混合物再在Spex混合/研磨机中混合5分钟。这样形成的生面团状稠度的材料象在实施例13一样制成平行六面体(pps.)。重复同样的工艺制备其它批每批50-65g的干混发生剂，将所有批pps.混合在一起。pps.的平均尺寸是0.065英寸×0.074英寸×0.082英寸。每个尺寸的标准偏差约为0.005英寸。pps.的平均重量为7.42mg。松密度、通过尺寸测量确定的密度以及通过溶剂排出确定的密度分别为0.86g/cc、1.15g/cc和1.68g/cc。抗破碎强度为2.1kg(在最窄的边缘上)，标准误差为0.3kg。一些pps.被压制成称重约3g的直径1/2英寸的10个丸粒。约60g的pps.和五个直径1/2英寸的丸粒放在一个炉中保持在107℃。在此温度450小时后，观察到pps.和丸粒的重量损失分别为0.25%wt和0.41%wt。在环境条件下储存所剩的pps.和丸粒。从两组丸粒获得燃烧速度数值并总结在表4中。

表 4

## 加速老化前后的燃烧速度比较

储存条件	在 1000psi 的燃烧速度	压力指数
在环境中 24-48 小时	0.15 ips	0.72
在 107 °C 450 小时	0.15 ips	0.70

## 实施例 27

根据实施例 4 构成两个模拟器。在每个引燃剂燃烧室中，放入 1.5g 化学计量混合物 Mg/Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/尼龙和 1.5g 微微过氧化的 B/KNO<sub>3</sub> 引燃剂颗粒的混合物。每个模拟器通向外部燃烧室的出口的直径分别为 0.177 英寸。30g 实施例 26 所述的平行六面体形式的环境老化的发生剂保存在一个模拟器的燃烧室里，同时，30g 在 107 °C 老化的发生剂 pps 被放入另一个燃烧室里。模拟器与实施例 4 所述的 60L 罐连接。试验结果总结于下面的表 5。

表 5

## 老化的发生剂的点火试验结果

老化温度	燃烧室压力 (psia)	罐压力 (psia)	罐温度 (°K)	NH <sub>3</sub> 含量 (ppm)	CO 含量 (ppm)	NO <sub>x</sub> 含量 (ppm)	颗粒 含量 (mg)
环境	2171	31.9	628	350	500	80	520
107 °C	2080	31.6	629	160	500	100	480

## 实施例 28

制备 2Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 和 Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> 的混合物，压制成直径约 0.504 英寸的丸粒。制备在上文给出的 Hagel 等人的文章中的建议范围内的配合物。把丸粒放在用氮气加压到 1000psi 的试验弹中。

用热金属丝引燃丸粒，测量和观察到燃烧速度为每秒 0.38 英寸。理论计算表明火焰温度为 1805 °C。从理论计算断定，主要反应产物将是固体 CoO

和气体反应产物。预计主要气体反应产物如下：

<u>产物</u>	<u>体积%</u>
H <sub>2</sub> O	57.9
N <sub>2</sub>	38.6
O <sub>2</sub>	3.1

### 实施例 29

根据实施例 1 的技术制备一定量的 Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>，并用不同的扫描量热计试验。观察到在 200 °C 配合物产生强烈的放热。

### 实施例 30

对 Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 进行理论计算。那些计算表明火焰温度约为 2000°K，基于等体积的发生组合物计，其气体产量是常规的钠叠氮化物气体发生组合物的约 1.75 倍（“功能比”）。还对一系列气体发生组合物进行了理论计算。在下文表 6 中表示了组合物和理论功能。

表 6

气体发生剂	比例	温度 ( °C )	功能比
Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-	1805	1.74
NH <sub>4</sub> [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]	-	1381	1.81
NH <sub>4</sub> [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] / B	99/1	1634	1.72
Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	1585	2.19
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	1637	2.00
[Fe(N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	87/13	2345	1.69
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /CaH <sub>2</sub>	86/14	2577	1.29
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> )](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	1659	2.06

功能比是相对一单位体积叠氮化物基气体发生剂的归一化的关系。一般的钠叠氮化物基气体发生剂 (68%wt NaN<sub>3</sub>; 30%wt MoS<sub>2</sub>; 2%wt S) 的理论气体产量约 0.85g 气体/cc NaN<sub>3</sub> 发生剂。

### 实施例 31

对列于表 6 中的 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和 CaH<sub>2</sub> 的反应进行理论计算以评价其在杂化气体发生剂中的应用。如果这个配方能在其重量的 6.80 倍的氩气存在下进行燃烧, 假定 100% 传热效率, 火焰温度从 2577 °C 降到 1085 °C。排出的气体由 86.8% 体积氩、1600 体积 ppm 氯化氢、10.2% 体积水和 2.9% 体积氮气组成。总渣重量为 6.1% 质量。

### 实施例 32

合成硝酸五氨合钴 (III) 配合物, 其除了 NH<sub>3</sub> 还含有常规配体。根据无机合成工艺 (Inorg. Syn.), Vol. 4, p. 171 (1973) 合成硝酸水合五氨合钴 (III) 和硝酸五氨合碳酸钴 (III)。根据 H. J. S. King, 化学会志 (J. Chem. Soc.), p. 2105 (1925) 和 O. Schmitz 等人 Zeit. Anorg. Chem., vol. 300, p. 186 (1959) 制备硝酸五氨合羟基钴 (III)。用上述硝酸五氨合钴 (III) 配合物制备三种气体发生剂。在所有的情况都加入瓜耳胶作为粘合剂。在需要共氧化剂时加入硝酸三羟基铜 (II)

[Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>]。从直径 1/2 英寸的燃烧速度丸粒测定燃烧速度。在下文表 7 中总结了结果。

表 7

含 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>X](NO<sub>3</sub>)<sub>y</sub> 的配方

配方	加入的 H <sub>2</sub> O%	燃烧速度
97.0% [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 3% 瓜耳胶	27%	0.16 ips 在 1000psi
68.8% [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (OH)](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 28.2% [Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> ] 3.0% 瓜耳胶	55%	0.14 ips 在 1000psi
48.5% [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 48.5% [Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> ] 3% 瓜耳胶	24%	0.06 ips 在 4150psi

总结本发明，提供了克服常规叠氮化物基气体发生组合物的一些局限性的气体发生材料。本发明的配合物生成无毒气体产物，包括水蒸气、氧气和氮气。这类配合物还可有效地分解成金属或金属氧化物和氮气及水蒸气。最后，反应温度和燃烧速度在可接受的范围内。