

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 novembre 2011 (03.11.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/135262 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C06B 23/02 (2006.01) C06D 5/06 (2006.01)
C06B 45/10 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/050964

(22) Date de dépôt international :
28 avril 2011 (28.04.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1053303 29 avril 2010 (29.04.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SME
[FR/FR]; 2 boulevard du Général Martial Valin, F-75015
Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MARLIN,
Frédéric [FR/FR]; 3 rue Newton, F-33160 Saint Medard
En Jalles (FR). BESOMBES, Stéphane [FR/FR]; 1 allée
Margot, F-33320 Eysines (FR).

(74) Mandataires : LE ROUX, Martine et al.; Cabinet
BEAU DE LOMENIE, 158 rue de l'Université, F-75340
Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : GAS-GENERATING PYROTECHNIC COMPOUND AND PRODUCTION PROCESS

(54) Titre : COMPOSE PYROTECHNIQUE GENERATEUR DE GAZ; PROCEDE D'OBTENTION.

(57) Abstract : The present invention relates to gas-generating pyrotechnic compounds and also to a process for obtaining same. Said compounds may be obtained continuously by extrusion and have a composition which contains, in a crosslinked oxygen-containing hydrocarbon binder, an oxidizing charge: - said oxidizing charge comprising a main oxidizing charge constituted of at least one inorganic perchlorate (main oxidizing charge which represents from 64 to 93.5% by weight of the total weight of the composition) and, for at most 10% by weight (of the total weight of the composition), a complementary oxidizing charge constituted of at least one nitrate chosen from alkali and alkaline-earth metal nitrates; - said crosslinked oxygen-containing hydrocarbon binder having been obtained by crosslinking an elastomer in the presence of at least one crosslinking agent and at least one oxygen-containing hydrocarbon plasticizer of said elastomer; said elastomer, preferably chosen from polyesters and polyacrylates, having a molecular weight greater than 200 000 and said at least one oxygen-containing hydrocarbon plasticizer being chosen from plasticizers for which the molecular weight is greater than 350 g/mol and the oxygen balance is greater than or equal to -280% and less than or equal to -235%, and mixtures thereof; and, - said composition does not contain a nitrogen-containing organic compound.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet des composés pyrotechniques générateurs de gaz ainsi qu'un procédé pour leur obtention. Lesdits composés peuvent être obtenus en continu par extrusion et présentent une composition qui renferme, dans un liant hydrocarboné oxygéné réticulé, une charge oxydante : - ladite charge oxydante comprenant une charge oxydante principale constituée d'au moins un perchlorate inorganique (charge oxydante principale qui représente de 64 à 93,5 % en masse de la masse totale de la composition) et, pour au maximum 10 % en masse (de la masse totale de la composition), une charge oxydante complémentaire constituée d'au moins un nitrate choisi parmi les nitrates alcalins et alcalino-terreux; - ledit liant hydrocarboné oxygéné réticulé, ayant été obtenu par réticulation d'un élastomère en présence d'au moins un agent réticulant et d'au moins un plastifiant hydrocarboné oxygéné dudit élastomère; ledit élastomère, préférentiellement choisi parmi les polyesters et les polyacrylates, ayant une masse moléculaire supérieure à 200 000 et ledit au moins un plastifiant hydrocarboné oxygéné étant choisi parmi les plastifiants, dont la masse moléculaire est supérieure à 350 g/mol et la balance en oxygène égale ou supérieure à -280 % et inférieure ou égale à -235 %, et leurs mélanges; et - ladite composition ne renfermant pas de composé organique azoté.

WO 2011/135262 A1

Composé pyrotechnique générateur de gaz ; procédé d'obtention

La présente invention a pour objet des composés pyrotechniques
5 générateurs de gaz ainsi qu'un procédé pour leur obtention. Lesdits
composés pyrotechniques présentent :
- un fort pouvoir de gonflage (le pouvoir intrinsèque de gonflage d'une
formulation est donné par le produit du rendement molaire gazeux de
ladite formulation (en mole/kg) par la température T (en K). Ce produit
10 est équivalent au produit de la pression fois le volume et traduit donc la
capacité d'une formulation à générer une quantité de gaz) ;
- un fort débit surfacique de gonflage (le débit surfacique de gonflage est
estimé par le produit $\rho \times n \times T \times V_c$, où ρ est la masse volumique du
matériau (en g/cm³), n le rendement molaire gazeux de la combustion (en
15 mole/g), T la température de combustion (en K) et V_c la vitesse de
combustion en cm/s. Ainsi, le paramètre de débit surfacique de gonflage
est-il exprimé en mol.K/cm².s) ; et
- une bonne tenue au vieillissement longue durée à haute température. Ils
satisfont aux tests sévères imposés par les constructeurs automobiles
20 (vieillissement de 3000 h à 110°C).

Par ailleurs, la combustion desdits composés pyrotechniques génère
peu de particules condensées.

La présente invention se situe dans le domaine technique de la
génération pyrotechnique de gaz. Elle trouve plus particulièrement
25 application dans les systèmes de protection des occupants de véhicules,
protection au moyen de coussins amortissants (dits "airbags"), qui sont
gonflés par les gaz de combustion de composés pyrotechniques.

- Le domaine technique des airbags gonflés par des générateurs de
gaz incluant des composés pyrotechniques à base de compositions
30 pyrotechniques a connu depuis les vingt dernières années un essor très
important. Ce domaine arrive aujourd'hui à maturité et la majorité des
systèmes produits et vendus s'appuie sur des formulations présentant de
fortes similarités. Les compositions pyrotechniques employées dans ces
systèmes sont des compositions dites "froides" dont la température de
35 combustion est généralement comprise entre 1800 et 2200 K.

L'emploi de ce type de compositions présente les avantages suivants :

- la température basse permet de limiter l'épaisseur du sac ;
 - les effluents gazeux sont généralement de bonne qualité vis-à-vis des
- 5 normes de toxicité admissibles en vigueur dans le domaine (USCAR).

Ces compositions induisent par contre des inconvénients qui peuvent pénaliser certaines applications :

- le rendement gazeux est généralement faible. La masse de produit nécessaire est donc importante ;
- 10 - la température étant relativement basse et le rendement gazeux faible, le pouvoir de gonflage est limité ;
- la combustion émettant des résidus solides, des filtres sont nécessaires pour réduire l'émission de particules. Ces filtres réduisent encore le pouvoir de gonflage du fait des pertes thermiques qu'ils induisent. Les
- 15 filtres induisent en outre une augmentation du volume et du coût du générateur ;
- les compositions "froides" présentent, dans la quasi-totalité des cas, des vitesses de combustion faibles. Ce point cumulé au faible pouvoir de gonflage induit de faibles débits surfaciques de gonflage. Ces faibles
- 20 débits surfaciques de gonflage sont compensés par l'emploi de pastilles fines et de faibles diamètres qui induisent une forte surface initiale de produit pyrotechnique et une faible densité de chargement.

D'une manière générale, la forte surface initiale de produit "froid" à basse vitesse de combustion induit, en plus des inconvénients précités, les

25 difficultés suivantes :

- la combustion du produit s'initie lentement et une forte charge d'allumage est nécessaire ;
- les pastilles de petites dimensions, nécessaires à l'obtention du débit sur la durée de la combustion, induisent un débit élevé au départ et donc une
- 30 forte montée en pression en début de combustion dans le sac. Cela est dommageable pour ledit sac dans les premières millisecondes, quand il est plié et ledit sac subit donc fortement les contraintes de mise en position dans la phase de déploiement ;
- la combustion de pastilles à évolution de surface décroissante induit une
- 35 diminution du débit au fur et à mesure de l'avancement de la combustion

alors que le besoin fonctionnel est au contraire un débit constant voire croissant sur la durée.

- Le pouvoir de gonflage d'une composition étant associé au couple rendement molaire gazeux et température, les compositions ayant un fort pouvoir de gonflage présentent une température de combustion élevée et un faible taux de particules produit lors de la combustion. Le faible taux de particules est rendu nécessaire pour disposer du maximum de gaz émis et de manière à éviter les agressions sur les sacs. Des essais en modules airbags ont en effet mis en évidence que l'endommagement des sacs par les produits de combustion est exacerbé par la présence de particules en cas d'utilisation de compositions "chaudes".

Pour l'ensemble des raisons précitées, une composition à fort pouvoir de gonflage, à fort débit surfacique de gonflage et sans particules présente beaucoup d'avantages vis-à-vis du fonctionnement et de la miniaturisation des générateurs de gaz pour système airbag. Cette miniaturisation est requise pour des raisons de coût, de poids et d'intégration à l'intérieur des véhicules.

Des composés obtenus à partir de compositions, extrudables, sans solvant, à fort pouvoir de gonflage, ont déjà été employés dans les systèmes airbags. De telles compositions, dites double base, contenant de la nitrocellulose et de la nitroglycérine ont été employées dans les années 90 sous forme de blocs monolithiques. On trouve des détails de formulations et de composés de propergol double base dans l'ouvrage de Davenas "Technologie des propergols solides", édition Masson 1989, et on trouve un exemple d'utilisation de ces composés dans la demande de brevet FR 2 853 872. Les formulations présentent un fort rendement gazeux, une température de combustion relativement élevée et un faible taux de particules. Des tests conduits en modules airbags avec ces composés ont montré que le fonctionnement pouvait être bon en sac non enduit de relativement faible épaisseur (~ 470 dtex). L'agression sur le sac est acceptable malgré la température élevée du fait du faible taux de particules produit et du fait du fonctionnement induit par le bloc monolithique qui limite l'agression sur le sac en début de déploiement. Ces composés ne sont toutefois plus employés sur les nouveaux équipements car ils ne présentent pas une tenue (résistance) suffisante au vieillissement à haute température, telle que requise par les constructeurs

automobiles. En plus du problème du vieillissement en température, ces composés présentent une balance en oxygène décalée vers les valeurs négatives (déficit en oxygène) qui induit un taux de monoxyde de carbone nettement supérieur aux normes maximales en vigueur pour l'application considérée. La balance en oxygène est le pourcentage massique d'oxygène libéré (valeur positive) ou absorbée (valeur négative) lors de la réaction de combustion d'un constituant. A titre d'exemple, un groupement CH_2 , élément de base des polymères aliphatiques, présente une balance en oxygène de -343 %. En effet, il faut trois atomes d'oxygène dont la masse molaire est de 48 g pour équilibrer la combustion des 14 g/mole de CH_2 .

Pour pallier ces difficultés, des compositions à base de liant silicone ont ensuite été proposées. Des compositions à base de liant "RTV" ("Room Temperature Vulcanizable") et de perchlorate de potassium ont été décrites dans les demandes de brevet FR 2 190 776 et FR 2 213 254. La demande de brevet FR 2 728 562 décrit une version améliorée de ces produits, fabricables par un procédé de malaxage et d'extrusion en continu. Dans ce dernier document, le liant silicone est associé à un mélange de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium ; ledit nitrate de sodium servant de capteur de chlore. Les compositions suivant ces documents présentent un rendement gazeux acceptable, une température de combustion élevée et une forte vitesse de combustion. Le débit surfacique de gonflage est donc relativement fort. En outre, par rapport aux compositions à base de nitrocellulose et de nitroglycérine, ces compositions présentent l'avantage d'être très stables en température et de pouvoir être réglées en "oxygène balance" (balance en oxygène) de manière à respecter les normes de toxicité des effluents gazeux. Ces compositions présentent par contre l'inconvénient d'émettre un fort taux de particules (environ 37 % en masse de la masse totale émise pendant la combustion), notamment du chlorure de sodium et de la silice, ce qui nécessite l'emploi d'un sac présentant une forte épaisseur et une enduction de protection de la face interne dudit sac.

La demande de brevet EP 1 216 977 décrit, elle, une composition extrudable sans solvant comprenant essentiellement un liant hydrocarboné oxygéné à deux composants (un élastomère (une gomme) et un plastifiant), un composé organique azoté (générateur d'azote) et des

charges oxydantes. Lesdites charges oxydantes consistent en du perchlorate d'ammonium et un capteur de chlore. Ledit capteur de chlore, comme sa dénomination l'indique, est présent pour capter le chlore gazeux émis lors de la combustion du perchlorate d'ammonium. Il intervient, à cette fin, à forte teneur (environ 15 à 20 % en masse dans la composition). Il consiste avantageusement en du nitrate de sodium et il se forme alors du chlorure de sodium (solide). Cette composition présente un pouvoir de gonflage et un débit surfacique du même ordre de grandeur que les bases silicone, en raison d'une vitesse de combustion légèrement plus faible et d'un taux de particules plus faible. Malgré ledit taux faible de particules et la présence du composé organique azoté, le rendement gazeux, et donc le pouvoir de gonflage, reste limité par la présence du capteur de chlore (qui induit donc la formation d'un sel solide). La teneur globale en résidus de combustion solides de ces compositions est d'environ 14 %. Les vitesses de combustion de ces compositions, d'environ 20 à 40 mm/s à une pression de combustion de 20 MPa, restent insuffisantes pour l'application visée. De plus, le fort exposant de pression de ces compositions, d'environ 0,63 sur la plage de pression 15 MPa à 35 MPa, rend difficile le réglage du fonctionnement balistique desdites compositions en générateur de gaz. La combustion de ces compositions à basse pression ($P < 10$ MPa) n'est par ailleurs pas satisfaisante et peut conduire à des extinctions. Enfin, ces compositions ne présentent pas, en référence aux tests sévères évoqués ci-dessus, une tenue au vieillissement longue durée à haute température satisfaisante.

Afin de tenter de pallier les inconvénients des compositions décrites dans la demande EP 1 216 977, la demanderesse a, par le passé, proposé, dans la demande de brevet WO 2008/145935, des compositions renfermant, dans un liant, une charge oxydante qui comprend au moins un perchlorate inorganique et qui ne comprend pas de capteur de chlore. Ces compositions sont susceptibles de renfermer un composé organique azoté, tel le nitrate de guanidine (NG). Ces compositions, exemptes de capteur de chlore, présentent donc l'inconvénient d'émettre du chlorure d'hydrogène (le taux de chlorure d'hydrogène émis est d'environ 0,2 g/g), qui, en fin de combustion, se condense avec l'eau formée au cours de ladite combustion. Ledit chlorure d'hydrogène condensé peut alors être capté par le sac. De manière à limiter la diffusion dudit chlorure

d'hydrogène dans l'habitacle du véhicule, le sac peut opportunément être enduit avec des capteurs de chlore. L'absence de la charge oxydante représentée par le capteur de chlore est, au sein de ces compositions, compensée par la présence, dans la composition du liant, d'un plastifiant hydrocarboné très oxygéné, ayant une balance en oxygène supérieure ou égale à -230%. Ces compositions présentent un fort pouvoir de gonflage, un faible taux de particules, une forte vitesse de combustion, d'environ 40 à 50 mm/s à 20MPa, un faible exposant de pression, environ 0,5 sur la plage de pression 15 à 35 MPa et un bon fonctionnement à basse pression. Ces compositions nécessitent toutefois l'emploi de plastifiants hydrocarbonés très oxygénés, du type diester, plus particulièrement de plastifiants de type diester avec fonctions éthers. Ces plastifiants sont pour la plupart d'entre eux fabriqués par trans-estérification à partir de composés précurseurs, lesquels consistent pour la plupart en un mélange de composés de diverses masses moléculaires, de telle sorte que le plastifiant est lui-même constitué d'un mélange de composés de diverses masses moléculaires au sein duquel sont présents des composés de plus ou moins bas poids moléculaire. L'utilisation de tels plastifiants nécessitent alors, pour les applications considérées, une étape de purification afin d'éliminer ces composés de bas poids moléculaire (préjudiciables à la stabilité thermique du produit final). Dans certains cas, l'ajout d'additifs stabilisants (de type antioxydant) est également requis afin d'inhiber les mécanismes de dégradation auxquels les plastifiants renfermant des fonctions éthers peuvent être sujets. Ces étapes augmentent significativement le coût du plastifiant, ce qui n'est pas souhaitable. Par ailleurs, les compositions selon ladite demande WO 2008/145935 ne présentent pas, non plus, en référence aux tests sévères évoqués ci-dessus, une tenue au vieillissement longue durée à haute température satisfaisante.

Dans un contexte où il est donc désormais admis que les compositions peuvent être exemptes de capteur de chlore, l'homme du métier est donc toujours à la recherche de compositions à température de combustion élevée, générant peu de particules (dans le but d'accroître le pouvoir de gonflage et le débit surfacique de gonflage, de manière à réduire les volumes, masses et coûts des générateurs de gaz pour système airbag) et d'effluents toxiques (de par une valeur de balance en

oxygène proche de 0), présentant une forte vitesse de combustion et une bonne combustion à basse pression, un exposant de pression modéré, une tenue au vieillissement longue durée à haute température satisfaisante, en référence aux tests sévères évoqués ci-dessus, ces compositions pouvant
5 avantageusement être mises en forme par extrusion sans solvant, ce qui permet la réalisation de forme monolithique facilitant le chargement, améliorant la densité de chargement du générateur.

En partant de l'enseignement des demandes EP 1 216 977 et WO 2008/145935, les inventeurs ont souhaité proposer des composés
10 pyrotechniques générateurs de gaz améliorés. Ils se sont plus particulièrement fixé pour objectif :

- de conserver le rendement gazeux et les propriétés de combustion des composés de la demande WO 2008/145935 ;
- de limiter le taux de particules émises (résidus de combustion solides) ;
- 15 - d'améliorer la tenue au vieillissement longue durée à haute température ;

tout en substituant, aux plastifiants hydrocarbonés très oxygénés (de type diester avec fonctions éthers) des composés de la demande de brevet WO 2008/145935, des plastifiants hydrocarbonés moins oxygénés,
20 exempts de fonction éther (voir les valeurs de balance en oxygène indiquées ci-après), tels ceux de la demande EP 1 216 977, plus faciles à mettre en œuvre.

L'objectif de perfectionnement fixé a été atteint. Les inventeurs proposent présentement des composés pyrotechniques performants, en
25 référence au cahier des charges ci-dessus, des composés pyrotechniques plus performants que les composés des demandes EP 1 216 977 et WO 2008/145935 et qu'il est possible d'obtenir plus aisément que les composés de la demande WO 2008/145935.

Les composés pyrotechniques de l'invention (composés solides) ont
30 une composition du type de celle des composés selon la demande EP 1 216 977, en ce qu'elle renferme :

- une charge oxydante comprenant une charge oxydante principale constituée d'au moins un perchlorate inorganique (avantageusement du perchlorate d'ammonium) et une charge oxydante complémentaire
- 35 constituée d'au moins un nitrate choisi parmi les nitrates alcalins et alcalino-terreux (avantageusement du nitrate de sodium et/ou du nitrate

de potassium et/ou du nitrate de strontium, très avantageusement du nitrate de sodium) ;

- dans un liant hydrocarboné oxygéné réticulé, obtenu par réticulation d'un élastomère (du type gomme selon EP 1 216 977) en présence d'au moins un agent réticulant et d'au moins un plastifiant hydrocarboné oxygéné dudit élastomère. Le(s) plastifiant(s) est(sont) évidemment parfaitement miscible(s) dans l'élastomère, de manière à ne pas exsuder en température et à ainsi abaisser la température de transition vitreuse dudit élastomère.

De façon caractéristique, au sein de la composition desdits composés de l'invention :

- ladite charge oxydante principale représente de 64 à 93,5 %, avantageusement de 72 à 82 %, en masse ;
- ladite charge oxydante complémentaire ne représente pas plus de 10 % en masse ;
- on ne trouve pas de composé organique azoté ; et
- ledit élastomère, préférentiellement choisi parmi les polyesters et les polyacrylates, a une masse moléculaire supérieure à 200 000 et ledit au moins un plastifiant hydrogéné oxygéné est choisi parmi les plastifiants, dont la masse moléculaire est supérieure à 350 g/mol (sa tension de vapeur demeure ainsi suffisamment faible à 120°C (pour limiter, voire éviter, tout problème d'évaporation, de migration...)) et la balance en oxygène égale ou supérieure à -280 % et inférieure ou égale à -235 %, et leurs mélanges.

Les composés pyrotechniques de l'invention diffèrent des composés selon la demande EP 1 216 977 en ce que leur composition contient un taux réduit de nitrate alcalin et/ou alcalino-terreux et ne renferme pas de composé organique azoté. Par ailleurs, la nature des plastifiants présents est précisée.

Les composés pyrotechniques de l'invention diffèrent des composés selon la demande WO 2008/145935 en ce que leur composition contient une charge oxydante complémentaire constituée d'au moins un nitrate choisi parmi les nitrates alcalins et alcalino-terreux et ne contient pas de plastifiant très oxygéné.

Les composés pyrotechniques générateurs de gaz de l'invention renferment donc, dans leur composition, de 64 à 93,5 %, de

avantageusement de 72 à 82 %, en masse (% en masse par rapport à la masse totale desdits composés) d'au moins un perchlorate inorganique.

Les composés pyrotechniques générateurs de gaz de l'invention ne renferment donc, dans leur composition, qu'un faible taux d'oxydant(s) complémentaire(s) (pas plus de 10 % en masse), faible taux d'au moins un nitrate choisi parmi les nitrates alcalins et les nitrates alcalino-terreux. La fonction du(des)dit(s) oxydant(s) complémentaire(s) est de permettre l'équilibrage de la balance en oxygène de la composition qui ne renferme pas de plastifiant très oxygéné. Ledit au moins un oxydant complémentaire (nitrate) introduit dans la composition des composés de l'invention joue aussi incidemment le rôle de capteur de chlore et permet de réduire, même présent à faible taux, la quantité de chlore gazeux produite par la combustion.

Le au moins un nitrate choisi parmi les nitrates alcalins et les nitrates alcalino-terreux (avantageusement parmi les nitrates alcalins) est généralement choisi parmi les nitrates de sodium, de potassium, de strontium et leurs mélanges. Il consiste avantageusement en le nitrate de sodium et/ou le nitrate de potassium, très avantageusement en le nitrate de sodium.

La charge oxydante complémentaire (= ledit au moins un nitrate choisi parmi les nitrates alcalins et alcalino-terreux) représente au maximum 10 % en masse de la masse totale du composé. Elle représente avantageusement de 0,5 à 10%, très avantageusement de 3 à 7%, en masse de ladite masse totale du composé.

De manière surprenante, l'objectif de perfectionnement fixé (voir ci-dessus) – proposer des composés avec notamment des propriétés balistiques (voir plus particulièrement leur exposant de pression) et un rendement gazeux intéressants, susceptibles d'être obtenus par une méthode de bonne faisabilité technique – a été atteint en introduisant, à faible taux, la charge oxydante complémentaire précisée ci-dessus dans la composition des composés de l'invention. Dans un contexte où il était désormais admis que la présence d'un capteur de chlore n'est pas requise, la présence à faible taux d'une charge oxydante complémentaire type capteur de chlore et les effets bénéfiques de ladite présence n'étaient en rien évidents.

Les composés pyrotechniques générateurs de gaz de l'invention ne renferment pas, dans leur composition, de composé organique azoté (composé organique azoté présent dans les compositions de la demande EP 1 216 977 et dans celles exemplifiées de la demande WO 2008/145935, tel le nitrate de guanidine). Ceci est particulièrement avantageux en référence à leur stabilité thermique. Lesdits composés de l'invention supportent en effet des vieillissements de 3000 heures à 110 °C. Les inventeurs ont en fait montré l'influence néfaste du nitrate de guanidine sur la stabilité thermique des composés pyrotechniques de l'invention. Cette influence néfaste n'était pas attendue. Ainsi, il est connu que des compositions pastillées à base de nitrate de guanidine (NG) associé à du nitrate basique de cuivre (BCN) ou de manière conjointe à du nitrate basique de cuivre (BCN) et à du perchlorate de potassium présentent un comportement au vieillissement en température tout à fait satisfaisant.

Le liant hydrocarboné oxygéné réticulé des composés de l'invention associe donc à un élastomère particulier au moins un plastifiant spécifique. Il ne s'agit pas d'un plastifiant très oxygéné au sens de la demande WO 2008/145935 (il s'agit d'un plastifiant qui présente une balance en oxygène entre -280 % et -235 % : voir ci-dessus). De manière surprenante, au sein des composés de l'invention, la présence d'un liant très oxygéné ne s'est pas révélée indispensable et son absence s'est par contre révélée positive sur la tenue au vieillissement longue durée à haute température.

Ainsi, de manière surprenante, les composés de l'invention, dont la composition ne renferme pas de composé organique azoté, ne renferme pas de plastifiant très oxygéné ($-280\% \leq O.B. \leq -235\%$) et ne renferme qu'un faible taux d'oxydant(s) complémentaire(s)), se sont révélés très performants.

Ledit au moins un plastifiant hydrocarboné oxygéné, présentant la masse moléculaire et la balance en oxygène requises, est avantageusement choisi dans la famille des diesters aliphatiques (adipates, sébacates, azélates, ...), des diesters aromatiques (phthalates, ...) et des triesters aromatiques (trimellitates, ...), esters ne contenant que des fonctions oxygénées de type ester dans leur formule (esters sans fonction éther).

Ledit au moins un plastifiant oxygéné est très avantageusement choisi parmi :

- l'adipate de dioctyle (DOA) ou l'adipate de di-(2-éthylhexyle) (DEHA) :
masse moléculaire 370 g/mol, OB=-264%,
- 5 - l'adipate de diisononyle (DINA) : masse moléculaire 398 g/mol,
OB=-269%,
- l'adipate de diisodécyle (DIDA) : masse moléculaire 426 g/mol,
OB=-274%,
- le sébacate de dioctyle (DOS) : masse moléculaire 426 g/mol,
10 OB=-274%,
- l'azélate de dioctyle (DOZ) : masse moléculaire 412 g/mol, OB=-272%,
- le phthalate de diisodécyle (DIDP) : masse moléculaire 446 g/mol,
OB=-269%,
- le phthalate de dipropylheptyle (DPHP) : masse moléculaire 446 g/mol,
15 OB=-269%,
- le trimellitate de tri-n-hexyle : masse moléculaire 462 g/mol, OB=-239%,
- le trimellitate de trioctyle (TOTM) : masse moléculaire 546 g/mol,
OB=-255%,
- le trimellitate de tri-(heptyle, nonyle) : masse moléculaire (moyenne)
20 547 g/mol, OB=-255% (valeur moyenne),
- le trimellitate de tri-(octyle, décyle) : masse moléculaire (moyenne)
588 g/mol, OB=-261% (valeur moyenne),
- les mélanges desdits esters, entre eux.

On a ci-dessus tout particulièrement précisé la nature du second
25 principal composant (plastifiant) du liant hydrocarboné oxygéné réticulé
(liant = élastomère réticulé + plastifiant) des composés pyrotechniques de
l'invention. On se propose ci-après de donner, de façon nullement
limitative, des précisions sur chacun des constituants desdits composés
ainsi que sur leur quantité d'intervention respective.

30 La charge oxydante principale est constituée d'au moins un
perchlorate inorganique. Elle représente de 64 à 93,5% en masse de la
masse totale du composé, avantageusement de 72 à 82 % en masse de
ladite masse totale. Il s'agit du constituant principal des composés de
l'invention.

35 Ladite charge oxydante principale comprend avantageusement du
perchlorate d'ammonium. Ladite charge oxydante principale consiste très

avantageusement en du perchlorate d'ammonium. Ledit perchlorate d'ammonium intervient avantageusement sous plusieurs granulométries de manière à améliorer son incorporation et sa distribution dans l'élastomère et à diminuer la toxicité des effluents gazeux lors de la
5 combustion.

La charge oxydante complémentaire a été décrite ci-dessus.

Le liant hydrocarboné oxygéné réticulé représente généralement de 6 à 20 % en masse de la masse totale du composé. Il représente avantageusement de 8 à 16 % en masse de la masse totale. Il comprend
10 l'élastomère réticulé et ledit au moins un plastifiant oxygéné. L'élastomère en cause est un élastomère de haute masse moléculaire : $M_w > 200\,000$ g/mol. Il est préférentiellement choisi dans la famille des polyesters et polyacrylates. Les polyacrylates peuvent avoir des fonctionnalités réactives de type chlore/carboxyle, chlore, hydroxyle ou
15 époxy. Les polyesters peuvent avoir des terminaisons réactives de type hydroxyle. Ils ont avantageusement de telles terminaisons réactives de type hydroxyle. L'élastomère présent dans la composition des composés de l'invention a été réticulé *via* ses fonctions réactives par au moins un agent réticulant (= agent de réticulation). Des agents réticulants adéquats
20 sont connus de l'homme du métier. Ainsi, un tel agent réticulant, pour la réticulation d'un élastomère de type polyester, consiste avantageusement en un diisocyanate ou un triisocyanate.

De manière générale : ledit au moins un élastomère et ledit au moins un agent réticulant représentent de 3 à 10 % en masse, avant-
25 ageusement de 4 à 9 % en masse, de la masse totale des composés de l'invention ; et/ou, avantageusement et,

ledit au moins un plastifiant représente de 3 à 10 % en masse, avant-
30 ageusement de 4 à 8 % en masse, de la masse totale desdits composés.

En plus des deux constituants décrits ci-dessus : la charge oxydante (principale + complémentaire) et le liant hydrocarboné oxygéné réticulé (élastomère + au moins un agent réticulant + au moins un plastifiant oxygéné), les composés de l'invention peuvent comprendre, dans leur composition, les constituants additionnels suivants :

35 - au moins un catalyseur balistique (qui permet entre autres d'améliorer la vitesse de combustion). L'homme du métier sait qu'un tel

catalyseur balistique consiste en un oxyde de métal de transition, à haute surface spécifique (qui accélère la décomposition de la charge oxydante). Un tel au moins un catalyseur balistique est avantageusement choisi parmi l'oxyde de cuivre, l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de zinc et
5 l'oxyde de cobalt. Généralement, un tel au moins un catalyseur balistique intervient entre 0 et 5%, avantageusement entre 2 et 4 %, en masse au sein des composés de l'invention ; et/ou

- au moins un agent mouillant choisi parmi les organosilanes et les titanates. Un tel au moins un agent mouillant est avantageusement choisi
10 parmi le vinyltris-(2-méthoxyéthoxy)silane, le vinyltriéthoxysilane, le tris-(3-triméthoxysilylpropyl)isocyanurate, le γ -méthacryloxy-propyltriéthoxysilane, le diéthoxydiacétoxysilane, le diacétoxydiéthoxysilane et le dibutoxyéthoxyméthylsilane. Un tel au moins un agent mouillant permet de réduire la viscoélasticité et la porosité
15 résiduelle du composé. Généralement, un tel au moins un agent mouillant intervient entre 0 et 4 %, avantageusement entre 0,2 et 3 %, en masse au sein des composés de l'invention.

Au vu des propos ci-dessus, on a compris que la composition massique des composés de l'invention est généralement de :

- 20 - 64 à 93,5 %, avantageusement 72 à 82 %, d'une charge oxydante principale ;
- 0,5 à 10%, avantageusement 3 à 7%, d'au moins un nitrate choisi parmi les nitrates alcalins et alcalino-terreux (charge oxydante complémentaire);
25 - 6 à 20 %, avantageusement 8 à 16 %, d'au moins un liant hydrocarboné oxygéné réticulé ;
- 0 à 5 %, avantageusement 2 à 4 %, d'au moins un catalyseur balistique ; et
- 0 à 4 %, avantageusement 0,2 à 3 %, d'au moins un agent
30 mouillant.

Les constituants (charges oxydantes principale et complémentaire + liant hydrocarboné oxygéné réticulé + éventuels constituants choisis parmi ceux identifiés ci-dessus) de la composition des composés de l'invention, listés ci-dessus, représentent au moins 95 % en masse desdits
35 composés, généralement au moins 98 % (voire 100 %) en masse desdits

composés. Le complément, si complément il y a, est généralement constitué d'additifs, tels des auxiliaires (aides) de fabrication.

Les composés de l'invention, dont on précise ci-après le procédé d'obtention, peuvent être de différents types. Il s'agit généralement de composés monolithiques qui peuvent être pleins, mono- ou multiperforés.

Lesdits composés sont particulièrement performants. Leur composition est à haut rendement gazeux (environ 34 mol/kg) avec des températures de combustion aux alentours de 2950 K (il s'agit bien de compositions dites "chaudes"). Leur vitesse de combustion est rapide, environ 55 mm/s à une pression de 20 MPa. De par leur composition, ils génèrent peu de particules solides (à un taux inférieur ou égal à 6 %). Leur composition est par ailleurs susceptible, selon des variantes avantageuses, de présenter une valeur de balance en oxygène comprise entre -1 % et -3 %, i.e. qu'ils ne génèrent pas de gaz toxique et qu'ils conviennent tout à fait pour une application dans le domaine des airbags. Les débits surfaciques de gonflage des compositions des composés de l'invention sont très intéressants. Ils sont d'environ 975 mol.K/cm².s. Leur tenue au vieillissement à haute température est très satisfaisante.

Les composés de l'invention présentent généralement l'inconvénient d'émettre du chlorure d'hydrogène, le faible taux de capteur de chlore introduit dans le composé ne permettant pas de piéger la totalité du chlore formé par la combustion. En fin de combustion, ledit chlorure d'hydrogène se condense avec l'eau formée par la combustion et peut être capté par le sac. Le taux de chlorure d'hydrogène émis par les composés selon l'invention est d'environ 0,2 g/g. De manière à limiter la diffusion du chlorure d'hydrogène dans l'habitacle du véhicule, le sac peut être enduit avec des capteurs de chlore. En outre, la composition étant chaude, en comparaison à des compositions dites "froides", les événements peuvent être réduits de manière à compenser le dégonflage du sac par refroidissement des gaz, (compte tenu de la nature de la composition des gaz qui contiennent 50 % de condensable (H₂O) quand la température diminue) de manière à accroître le taux de captage par condensation d'eau acidifiée dans le sac. Après le fonctionnement, le sac se dégonfle naturellement sous l'effet de la baisse de température et de la condensation des condensables.

Le procédé d'obtention des composés de l'invention est avantagement un procédé par analogie, tel que décrit dans la demande WO 2008/145935. Il s'agit très avantagement d'un procédé mis en œuvre en continu, sans solvant, dans un mélangeur-extrudeur bi-vis.

On indique, de manière plus générale, que ledit procédé comprend :

- mis en œuvre en continu, le mélange sans solvant des charges oxydantes (principale et complémentaire), de l'élastomère, du au moins un agent réticulant et du au moins un plastifiant, éventuellement aussi du au moins un catalyseur balistique et/ou du au moins un agent mouillant et l'extrusion de la pâte résultant dudit mélange ;
- le traitement thermique de ladite pâte extrudée pour assurer la réticulation dudit élastomère.

Comme indiqué ci-dessus, lesdits mélanges et extrusions sont avantagement mis en œuvre dans un mélangeur-extrudeur bi-vis.

Ledit procédé comprend avantagement la découpe de la pâte extrudée en chargements et le traitement thermique desdits chargements (chargements réticulés = composés de l'invention).

De façon nullement limitative, on peut préciser ci-après une variante de mise en œuvre du procédé de l'invention.

Le mélangeur-extrudeur bi-vis comprend un compartiment de mélange et de malaxage, un compartiment de compression et une tête d'extrusion. Les constituants solides et liquides sont introduits dans le compartiment de mélange et de malaxage par deux ouvertures d'alimentation différentes, une ouverture d'alimentation des solides et une ouverture d'alimentation des liquides, puis transportés et malaxés. La pâte homogène ainsi formée est dégazée dans le compartiment de compression, puis extrudée à l'aide d'une tête d'extrusion sous forme de joncs, et enfin, les joncs ainsi formés sont découpés en chargements à l'aide d'un appareil de découpe, puis ces chargements sont mis à réticuler à une température généralement comprise entre 100°C et 150°C.

Les chargements ainsi formés trouvent leur application préférentielle comme chargement pyrotechnique dans les générateurs de gaz destinés à gonfler un coussin de protection pour occupants d'un véhicule automobile. En effet, la vitesse de combustion de ces

chargements, ainsi que le taux de résidus solides produits et le taux de monoxyde de carbone et d'oxydes d'azote produits conviennent particulièrement (voir ci-dessus).

On se propose maintenant d'illustrer, de façon nullement limitative, l'invention présentement revendiquée.

La figure 1 montre des courbes de pression, au cours du temps, pression relevée lors de la combustion (après conditionnement préalable du générateur à 20°C) d'un échantillon de 14,5 g de composé selon (l'exemple 1 de) l'invention dans un générateur muni d'une tuyère. La dimension de la tuyère

- diamètre de 8 mm pour la courbe I
- diamètre de 9 mm pour la courbe II
- diamètre de 9,5 mm pour la courbe III
- diamètre de 10 mm pour la courbe IV, et
- diamètre de 10,5 mm pour la courbe V

permet de contrôler la pression de combustion de l'échantillon. Ces courbes montrent que la combustion est stable à haute pression comme à basse pression (voir notamment la courbe V pour des pressions entre 2 et 4 MPa).

Les compositions de composés pyrotechniques ont été évaluées au moyen de calculs thermodynamiques et de mesures physiques.

Ces compositions et composés correspondent à des compositions et composés de l'art antérieur (compositions A et B ci-après) ou à une composition et un composé de l'invention.

Composition A (art antérieur) :

Cette composition, avec liant, renferme :

- 59 % en masse de perchlorate d'ammonium,
- 21 % en masse de nitrate de sodium,
- 5 % en masse de nitrate de guanidine, et
- 15 % en masse d'élastomère acrylique, de réticulant et de plastifiant (adipate de dioctyle).

Cette composition est une composition selon la demande de brevet EP 1 216 977. Elle est extrudée et réticulée pour générer des composés (type blocs).

La balance en oxygène de cette composition est de -2 %. Sa masse volumique théorique est de 1,7 g/cm³.

Sa température de combustion est d'environ 2800 K, à 20 MPa et son rendement molaire est de 31,5 mol/kg à 1000 K et 1 bar.

Le taux de particules émises est de 16 %.

Son exposant de pression est de 0,63 entre 15 MPa et 35 MPa.

La vitesse de combustion des composés (extrudés) est de 38 mm/s à 20 MPa (voir le tableau 1 ci-après).

10

Composition B (art antérieur) :

Elle renferme :

- 79,9 % en masse de perchlorate d'ammonium,
- 15 - 6,2 % en masse d'élastomère acrylique + agent de réticulation,
- 6,4 % en masse de DBEEEG (dibutoxyéthoxyéthoxyéthyl glutarate : plastifiant très oxygéné),
- 1 % en masse de vinyltris-(2-méthoxyéthoxy)-silane,
- 5,5 % en masse de nitrate de guanidine, et
- 20 - 1 % en masse d'oxyde ferrique.

Cette composition est une composition selon la demande de brevet WO 2008/145935. Elle est extrudée et réticulée pour générer des composés (type blocs).

25 La balance en oxygène de cette composition est de -2,3 %. Sa masse volumique théorique est de 1,73 g/cm³.

Sa température de combustion est d'environ 3000 K, à 20 MPa et son rendement molaire est de 36,1 mol/kg à 1000 K et 1 bar.

Le taux de particules est inférieur à 2 %.

30 Son exposant de pression est de 0,5 entre 15 MPa et 35 MPa.

Suivant la granulométrie des charges employées, la vitesse de combustion des composés (extrudés) est comprise entre 40 et 50 mm/s à 20 MPa (voir le tableau 1 ci-après).

Composition 1 d'un composé de l'invention :

La composition comprend :

- 79,7% en masse de perchlorate d'ammonium,
 - 5 - 5,2% en masse de nitrate de sodium,
 - 7,6% en masse d'élastomère acrylique + agent de réticulation,
 - 4,8% en masse de plastifiant (adipate de dioctyle)
 - 0,6% en masse de vinyltris-(2-méthoxyéthoxy)silane,
 - 2,1% en masse d'oxyde ferrique.
- 10 Cette composition est extrudée et réticulée pour générer des composés (type blocs).

La balance en oxygène de cette composition est de -1 %. Sa masse volumique théorique est de 1,78 g/cm³.

- 15 Sa température de combustion est d'environ 2960 K, à 20 MPa et son rendement molaire est de 34,3 mol/kg à 1000 K et 1 bar.

Le taux de particules est d'environ 5%.

Son exposant de pression est de 0,5 entre 15 MPa et 35 MPa.

- 20 Suivant la granulométrie des charges employées, la vitesse de combustion des composés (extrudés) est comprise entre 50 et 60 mm/s à 20 MPa (voir le tableau 1 ci-après).

Les performances des compositions A, B et 1 et celles des composés correspondants sont données dans le tableau 1 ci-après.

- 25 La plupart des valeurs indiquées dans ledit tableau 1 sont des valeurs calculées. Les vitesses de combustion, les exposants de pression, et les porosités ont, elles, été mesurées sur les composés obtenus à partir des compositions.

- 30 La tenue au vieillissement à haute température des composés de l'invention (présentant la composition 1) a par ailleurs été testée. Après un vieillissement de 3000 h à 110° C, on a mesuré la perte de masse desdits composés et leurs performances balistiques. Ladite perte de masse reste très limitée (- 0,04 %). Les performances balistiques sont inchangées. A
- 35 l'appui de cette affirmation, les caractérisations en enceinte balistique ont montré que :

- la vitesse de combustion V_c à 20 MPa des composés de l'invention ne varie pas de plus de 2 % après vieillissement, et
 - l'exposant de pression sur la plage de pression entre 15 MPa et 35 MPa desdits composés est d'environ 0,44 après vieillissement pour environ 0,50 avant vieillissement.
- 5

Tableau 1

Composition	Art antérieur		Invention
	A (extrudée, selon EP 1 216 977)	B (extrudée, selon WO 2008/145935)	
Température de combustion (T) à 20 MPa (K)	2800	$2900 < T < 3100$	$2900 < T < 3000$
Rendement gazeux (R) à 1000 K et 20 MPa (mole/kg)	31,5 (à 0,1 MPa)	$34 < R < 37$	$33 < R < 35$
Taux de résidus solides à 1000 K et 1 bar (%)	16	< 2	≤ 6
Vitesse de combustion (Vc) à 20 MPa (mm/s)	38	$40 < Vc < 50$	$50 < Vc < 60$
Exposant de pression entre 15 MPa et 35 MPa	0,63	0,5	$\sim 0,5$
Densité (ρ) (g/cm ³)	1,7	$1,68 < \rho < 1,75$	$1,72 < \rho < 1,80$
Porosité (%)	/	$< 0,2$	$< 0,2$
Pouvoir de gonflage volumique (mol.K/cm ³)	151	~ 185	~ 175
Débit surfacique de gonflage (D) (mol.K/cm ² .s)	575	$830 < D < 840$	$950 < D < 1000$

Les résultats du tableau 1 ci-dessus indiquent que le pouvoir de gonflage volumique de la composition du composé de l'invention est supérieur à celui de la composition selon EP 1 216 977 et voisin de celui de la composition selon WO 2008/145935.

La composition du composé de l'invention présente une balance en oxygène (-1 %) mieux équilibrée que celle des compositions de l'art antérieur, ce qui est propice pour éviter la génération de gaz toxiques, tel que le monoxyde de carbone.

En outre, la plus forte vitesse de combustion des composés de l'invention par rapport à celles des composés de l'art antérieur engendre un débit surfacique de gonflage supérieur. Par rapport aux blocs extrudés de composition A, la dimension caractéristique de l'objet à brûler peut être doublée pour assurer une durée de fonctionnement équivalente. Le bloc extrudé réalisé à partir des compositions de l'invention peut donc être très compact et permettre le développement de générateurs de petite taille contenant une faible masse pyrotechnique.

Les composés de l'invention présente un faible exposant de pression entre 15 MPa et 35 MPa, équivalent à celui de la composition B de l'art antérieur.

Bien que le taux de résidus, obtenu avec la composition de l'invention, soit (logiquement) plus fort que celui obtenu avec la composition B de l'art antérieur (sans capteur de chlore), il reste dans des valeurs acceptables. Ainsi, les générateurs de gaz employant les composés de l'invention peuvent être, dans une certaine mesure, dépourvus de filtres à particules. Ce faisant, les pertes thermiques des gaz sont réduites.

Il convient aussi de noter que la mise en forme de ces compositions sous forme d'un bloc monolithique à très forte vitesse de combustion permet de réaliser un allumage à faible débit, et, ce en raison de la faible surface de combustion initiale du bloc. La géométrie monolithique du chargement autorise aussi la conception de formes permettant de délivrer un débit progressif ou constant.

Un générateur de gaz pour conducteur contenant un composé selon l'invention 14 g émet 2,8 g de chlorure d'hydrogène. En l'absence improbable de captage, le taux de chlorure d'hydrogène est de l'ordre de 700 ppm dans un habitacle de 2,8 m³.

REVENDEICATIONS

1. Composé pyrotechnique générateur de gaz, dont la composition renferme, dans un liant hydrocarboné oxygéné réticulé, une charge oxydante :
- ladite charge oxydante comprenant une charge oxydante principale constituée d'au moins un perchlorate inorganique et une charge oxydante complémentaire constituée d'au moins un nitrate choisi parmi les nitrates alcalins et alcalino-terreux ;
 - ledit liant hydrocarboné oxygéné réticulé, ayant été obtenu par réticulation d'un élastomère en présence d'au moins un agent réticulant et d'au moins un plastifiant hydrocarboné oxygéné dudit élastomère ; caractérisé en ce que :
 - ladite charge oxydante principale représente de 64 à 93,5 %, avantageusement de 72 à 82 %, en masse de ladite composition ;
 - ladite charge oxydante complémentaire ne représente pas plus de 10 % en masse de ladite composition ;
 - ladite composition ne renferme pas de composé organique azoté ; et
 - ledit élastomère, préférentiellement choisi parmi les polyesters et les polyacrylates, a une masse moléculaire supérieure à 200 000 et ledit au moins un plastifiant hydrocarboné oxygéné est choisi parmi les plastifiants, dont la masse moléculaire est supérieure à 350 g/mol et la balance en oxygène égale ou supérieure à -280 % et inférieure ou égale à -235 %, et leurs mélanges.
2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit au moins un plastifiant hydrocarboné oxygéné est choisi parmi les diesters aliphatiques, les diesters aromatiques, les triesters aromatiques et leurs mélanges ; lesdits diesters et triesters ne renfermant dans leur formule que des fonctions oxygénées de type esters.
3. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit au moins un plastifiant oxygéné est choisi parmi :
- l'adipate de dioctyle,
 - l'adipate de di-(2-éthylhexyle)
 - l'adipate de diisononyle,
 - l'adipate de diisodécyle,
 - le sébacate de dioctyle,

- l'azélate de dioctyle,
- le phthalate de diisodécyle,
- le phthalate de dipropylheptyle,
- le trimellitate de tri-n-hexyle,
- 5 - le trimellitate de trioctyle,
- le trimellitate de tri-(heptyle, nonyle),
- le trimellitate de tri-(octyle, décyle), et
- leurs mélanges.

4. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,
10 caractérisé en ce que ladite charge oxydante principale consiste en du perchlorate d'ammonium.

5. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,
caractérisé en ce que ladite charge oxydante complémentaire, qui consiste
avantageusement en du nitrate de sodium, représente 0,5 à 10 %,
15 avantageusement 3 à 7 %, en masse de la masse totale dudit composé.

6. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,
caractérisé en ce que ledit liant hydrocarboné oxygéné réticulé représente
6 à 20 %, avantageusement 8 à 16 %, en masse de la masse totale dudit
composé.

20 7. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,
caractérisé en ce que ledit au moins un élastomère et ledit au moins un
agent réticulant représentent de 3 à 10 %, avantageusement de 4 à 9 %,
en masse de la masse totale dudit composé ; et/ou, avantageusement, et,
ledit au moins un plastifiant représente de 3 à
25 10 %, avantageusement de 4 à 8 %, en masse de la masse totale dudit
composé.

8. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,
caractérisé en ce que sa composition renferme en outre au moins un
catalyseur balistique, avantageusement choisi parmi l'oxyde de cuivre,
30 l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de zinc et l'oxyde de cobalt.

9. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,
caractérisé en ce que sa composition renferme en outre au moins un
agent mouillant choisi parmi les organosilanes et les titanates,
avantageusement choisi parmi le vinyltris-(2-méthoxyéthoxy)silane, le
35 vinyltriéthoxysilane, le tris-(3-triméthoxysilylpropyl)isocyanurate, le

γ -méthacryloxy-propyltriéthoxysilane, le diéthoxydiacétoxysilane, le diacétoxydiéthoxysilane et le dibutoxyéthoxyméthylsilane.

10. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce sa composition comprend, exprimée en pourcentages en
5 masse :

- 64 à 93,5 %, avantageusement 72 à 82 %, d'une charge oxydante principale;
- 0,5 à 10 %, avantageusement 3 à 7 %, d'au moins un nitrate choisi parmi les nitrates alcalins et alcalino-terreux ;
- 10 - 6 à 20 %, avantageusement 8 à 16 %, d'au moins un liant hydrocarboné oxygéné réticulé ;
- 0 à 5 %, avantageusement 2 à 4 %, d'au moins un catalyseur balistique ; et
- 0 à 4 %, avantageusement 0,2 à 3 %, d'au moins un agent
15 mouillant.

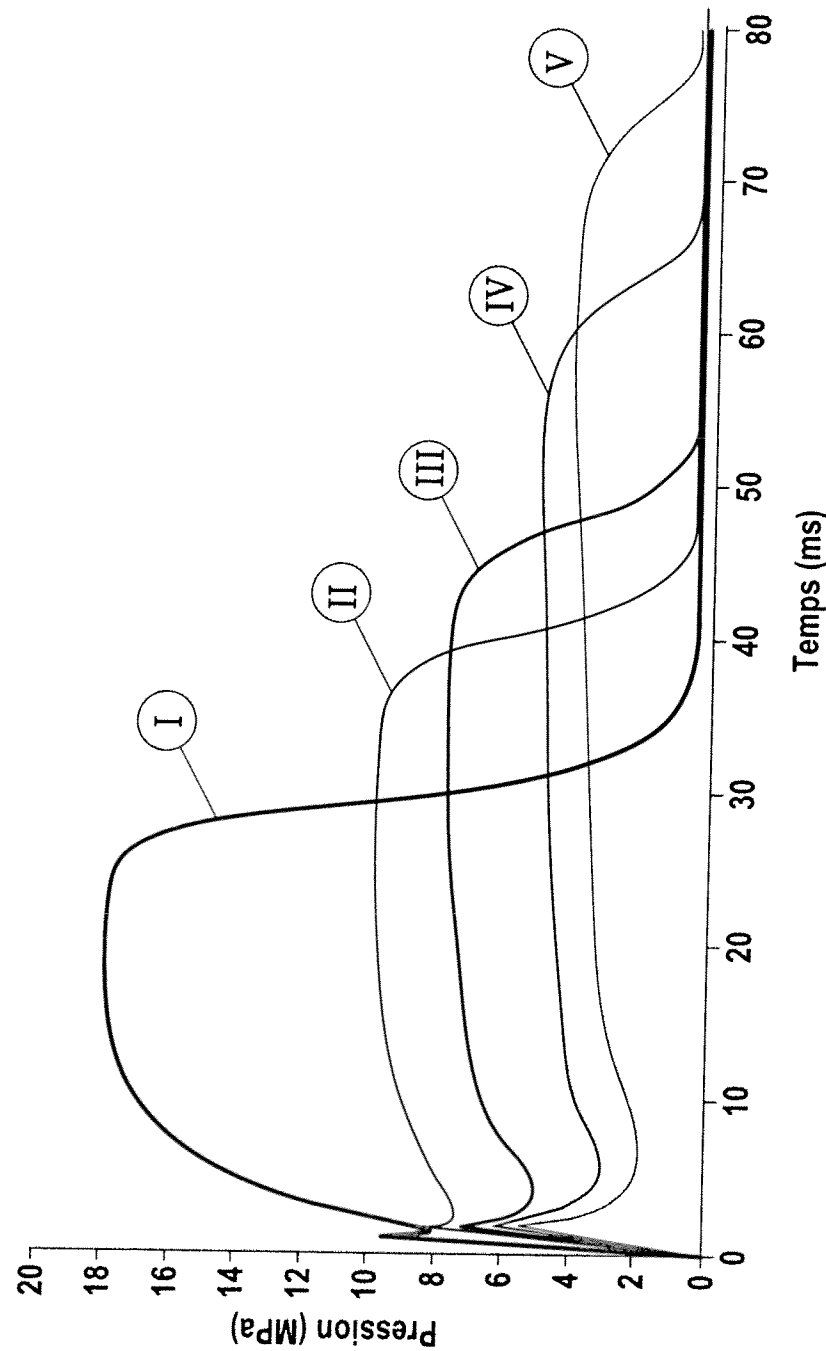
11. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, de type monolithique, plein, mono- ou multi-perforé.

12. Procédé d'obtention d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 20 - mis en œuvre en continu, le mélange sans solvant desdites charges oxydantes principale et complémentaire, dudit élastomère, dudit au moins un agent réticulant et dudit au moins un plastifiant, éventuellement aussi dudit au moins un catalyseur balistique et/ou dudit au moins un agent mouillant et l'extrusion de la pâte résultant dudit
25 mélange ;
- le traitement thermique de ladite pâte extrudée pour assurer la réticulation dudit élastomère.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que lesdits mélange et extrusion sont mis en œuvre dans un mélangeur-extrudeur bi-
30 vis.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce qu'il comprend la découpe de la pâte extrudée en chargements et le traitement thermique desdits chargements.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/050964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C06B23/02 C06B45/10 C06D5/06
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C06B C06D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 216 977 A2 (POUDRES & EXPLOSIFS STE NALE [FR] SNPE MATERIAUX ENERGETIQUES [FR]) 26 June 2002 (2002-06-26) cited in the application claims	1-14
Y	----- WO 2008/145935 A2 (SNPE MATERIAUX ENERGETIQUES [FR]; MARLIN FREDERIC [FR]; THIBIEROZ BERN) 4 December 2008 (2008-12-04) cited in the application claims	1-14
Y	----- WO 00/32541 A1 (TRW AIRBAG SYS GMBH & CO KG [DE]; ZEUNER SIEGFRIED [DE]; HOFMANN ACHIM) 8 June 2000 (2000-06-08) claims	1
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2011

Date of mailing of the international search report

31/08/2011

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schut, Robert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2011/050964

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 553 071 A2 (TRW AIRBAG SYS GMBH [DE]) 13 July 2005 (2005-07-13) claims -----	1-14
Y	EP 1 205 459 A1 (DAICEL CHEM [JP]) 15 May 2002 (2002-05-15) claims -----	1-14
Y	US 4 099 376 A (JAPS ARCHIE B) 11 July 1978 (1978-07-11) claims -----	1-14
Y	WO 98/47836 A2 (ATLANTIC RES CORP [US]) 29 October 1998 (1998-10-29) claims -----	1-14
Y	US 3 214 304 A (VRIESEN CALVIN W) 26 October 1965 (1965-10-26) column 5, line 36 - line 63; claims -----	1-14
Y	EP 0 543 026 A1 (DAICEL CHEM [JP]) 26 May 1993 (1993-05-26) claims -----	1-14
A	US 5 985 060 A (CABRERA RAUL [US] ET AL) 16 November 1999 (1999-11-16) column 5, line 55 - column 5, line 67; claims -----	1-14
Y	EP 0 691 317 A2 (TEMIC BAYERN CHEM AIRBAG GMBH [DE] TRW AIRBAG SYS GMBH & CO KG [DE]) 10 January 1996 (1996-01-10) claims -----	1-14
A	WO 00/64840 A1 (DYNAMIT NOBEL AG [DE]; BLEY ULRICH [DE]; REDECKER KLAUS [DE]; WEUTER W) 2 November 2000 (2000-11-02) claims -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2011/050964

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1216977	A2	26-06-2002	AT 300508 T 15-08-2005
		BR 0106250 A 13-08-2002	
		CA 2364135 A1 22-06-2002	
		DE 60112231 D1 01-09-2005	
		DE 60112231 T2 24-05-2006	
		FR 2818636 A1 28-06-2002	
		JP 3825316 B2 27-09-2006	
		JP 2002255679 A 11-09-2002	
		KR 20020051850 A 29-06-2002	
		MX PA01012981 A 21-10-2002	
		US 2002079031 A1 27-06-2002	
WO 2008145935	A2	04-12-2008	CN 101679139 A 24-03-2010
			EP 2139828 A2 06-01-2010
			FR 2915746 A1 07-11-2008
			JP 2010526010 A 29-07-2010
			US 2011041969 A1 24-02-2011
WO 0032541	A1	08-06-2000	DE 29821544 U1 18-02-1999
			EP 1051373 A1 15-11-2000
EP 1553071	A2	13-07-2005	DE 102004001625 A1 04-08-2005
			US 2005189054 A1 01-09-2005
EP 1205459	A1	15-05-2002	AU 5250300 A 09-01-2001
			CN 1351579 A 29-05-2002
			CZ 20014006 A3 14-08-2002
			WO 0078696 A1 28-12-2000
			JP 2001002488 A 09-01-2001
			TW I235142 B 01-07-2005
			US 6682616 B1 27-01-2004
US 4099376	A	11-07-1978	NONE
WO 9847836	A2	29-10-1998	US 5861571 A 19-01-1999
US 3214304	A	26-10-1965	GB 1014048 A 22-12-1965
EP 0543026	A1	26-05-1993	WO 9221636 A1 10-12-1992
US 5985060	A	16-11-1999	EP 1114010 A1 11-07-2001
			WO 0006523 A1 10-02-2000
EP 0691317	A2	10-01-1996	DE 4423088 A1 04-01-1996
			JP 3693067 B2 07-09-2005
			JP 8040793 A 13-02-1996
EP 0691317	A2		US 5525170 A 11-06-1996
WO 0064840	A1	02-11-2000	AU 4751500 A 10-11-2000
			DE 10020291 A1 02-11-2000
			EP 1189854 A1 27-03-2002
			JP 2002543031 U 17-12-2002
			US 6969433 B1 29-11-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/050964

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C06B23/02 C06B45/10 C06D5/06 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C06B C06D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 1 216 977 A2 (POUDRES & EXPLOSIFS STE NALE [FR] SNPE MATERIAUX ENERGETIQUES [FR]) 26 juin 2002 (2002-06-26) cité dans la demande revendications	1-14
Y	WO 2008/145935 A2 (SNPE MATERIAUX ENERGETIQUES [FR]; MARLIN FREDERIC [FR]; THIBIEROZ BERN) 4 décembre 2008 (2008-12-04) cité dans la demande revendications	1-14
Y	WO 00/32541 A1 (TRW AIRBAG SYS GMBH & CO KG [DE]; ZEUNER SIEGFRIED [DE]; HOFMANN ACHIM) 8 juin 2000 (2000-06-08) revendications	1
	- / - -	
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 23 août 2011		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 31/08/2011
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Schut, Robert

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 1 553 071 A2 (TRW AIRBAG SYS GMBH [DE]) 13 juillet 2005 (2005-07-13) revendications -----	1-14
Y	EP 1 205 459 A1 (DAICEL CHEM [JP]) 15 mai 2002 (2002-05-15) revendications -----	1-14
Y	US 4 099 376 A (JAPS ARCHIE B) 11 juillet 1978 (1978-07-11) revendications -----	1-14
Y	WO 98/47836 A2 (ATLANTIC RES CORP [US]) 29 octobre 1998 (1998-10-29) revendications -----	1-14
Y	US 3 214 304 A (VRIESEN CALVIN W) 26 octobre 1965 (1965-10-26) colonne 5, ligne 36 - ligne 63; revendications -----	1-14
Y	EP 0 543 026 A1 (DAICEL CHEM [JP]) 26 mai 1993 (1993-05-26) revendications -----	1-14
A	US 5 985 060 A (CABRERA RAUL [US] ET AL) 16 novembre 1999 (1999-11-16) colonne 5, ligne 55 - colonne 5, ligne 67; revendications -----	1-14
Y	EP 0 691 317 A2 (TEMIC BAYERN CHEM AIRBAG GMBH [DE] TRW AIRBAG SYS GMBH & CO KG [DE]) 10 janvier 1996 (1996-01-10) revendications -----	1-14
A	WO 00/64840 A1 (DYNAMIT NOBEL AG [DE]; BLEY ULRICH [DE]; REDECKER KLAUS [DE]; WEUTER W) 2 novembre 2000 (2000-11-02) revendications -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/050964

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1216977	A2	26-06-2002	AT 300508 T	15-08-2005
			BR 0106250 A	13-08-2002
			CA 2364135 A1	22-06-2002
			DE 60112231 D1	01-09-2005
			DE 60112231 T2	24-05-2006
			FR 2818636 A1	28-06-2002
			JP 3825316 B2	27-09-2006
			JP 2002255679 A	11-09-2002
			KR 20020051850 A	29-06-2002
			MX PA01012981 A	21-10-2002
			US 2002079031 A1	27-06-2002

WO 2008145935	A2	04-12-2008	CN 101679139 A	24-03-2010
			EP 2139828 A2	06-01-2010
			FR 2915746 A1	07-11-2008
			JP 2010526010 A	29-07-2010
			US 2011041969 A1	24-02-2011

WO 0032541	A1	08-06-2000	DE 29821544 U1	18-02-1999
			EP 1051373 A1	15-11-2000

EP 1553071	A2	13-07-2005	DE 102004001625 A1	04-08-2005
			US 2005189054 A1	01-09-2005

EP 1205459	A1	15-05-2002	AU 5250300 A	09-01-2001
			CN 1351579 A	29-05-2002
			CZ 20014006 A3	14-08-2002
			WO 0078696 A1	28-12-2000
			JP 2001002488 A	09-01-2001
			TW 1235142 B	01-07-2005
			US 6682616 B1	27-01-2004

US 4099376	A	11-07-1978	AUCUN	

WO 9847836	A2	29-10-1998	US 5861571 A	19-01-1999

US 3214304	A	26-10-1965	GB 1014048 A	22-12-1965

EP 0543026	A1	26-05-1993	WO 9221636 A1	10-12-1992

US 5985060	A	16-11-1999	EP 1114010 A1	11-07-2001
			WO 0006523 A1	10-02-2000

EP 0691317	A2	10-01-1996	DE 4423088 A1	04-01-1996
			JP 3693067 B2	07-09-2005
			JP 8040793 A	13-02-1996

EP 0691317	A2		US 5525170 A	11-06-1996

WO 0064840	A1	02-11-2000	AU 4751500 A	10-11-2000
			DE 10020291 A1	02-11-2000
			EP 1189854 A1	27-03-2002
			JP 2002543031 U	17-12-2002
			US 6969433 B1	29-11-2005
