



(11)

EP 1 275 629 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
02.05.2012 Patentblatt 2012/18

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

C06B 23/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **02014052.1**

(22) Anmeldetag: **28.06.2002**

(54) Nitrozellulosefreie gaserzeugende Zusammensetzung

Nitrocellulose-free gas-generating composition

Composition génératrice de gaz exempt de nitrocellulose

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

(30) Priorität: **10.07.2001 DE 20111410 U**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.01.2003 Patentblatt 2003/03

(73) Patentinhaber: **TRW Airbag Systems GmbH
84544 Aschau am Inn (DE)**

(72) Erfinder:
• **Zeuner, Siegfried, Dr.**
81369 München (DE)
• **Schropp, Roland, Dr.**
93105 Tegernheim (DE)

• **Hofmann, Achim, Dr.**
84577 Tüßling (DE)
• **Rödig, Karl-Heinz**
84559 Kraiburg (DE)

(74) Vertreter: **Prinz & Partner**
Patentanwälte
Rundfunkplatz 2
80335 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 607 446 EP-A1- 0 763 512
EP-A1- 1 205 457 WO-A1-98/56736
WO-A2-98/47836 US-A- 5 538 567
US-A- 5 756 929 US-A- 5 780 768
US-A- 5 854 442 US-A- 5 985 060
US-B1- 6 302 979 US-B1- 6 779 464

EP 1 275 629 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine nitrozellulosefreie gaserzeugende Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 zur Verwendung in Fahrzeuginsassenrückhaltesystemen, die im wesentlichen aus zwei stickstoffhaltigen organischen Brennstoffen in einem Anteil von 55 bis 70 Gew.-%, einem Perchlorat als anorganischen Oxidator in einem Anteil von 30 bis 45 Gew.-% sowie, gegebenenfalls, zwischen 2 und 5 Gew.-% eines Abbrandmoderators und bis zu 5 Gew.-% üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen besteht.

[0002] Treibstoffe auf der Grundlage von Nitrozellulose zeigen eine hohe Abbrandgeschwindigkeit. Aus diesem Grund werden diese Treibstoffe überwiegend in Gasgeneratoren für Gurtstraffer verwendet. Nachteilig an Nitrozellulose-Treibstoffen ist jedoch deren schlechte Alterungsbeständigkeit. Außerdem setzen diese Treibstoffe aufgrund ihrer extrem negativen Sauerstoffbilanz beim Abbrand große Mengen an unvollständig oxidierten Reaktionsprodukten, insbesondere Kohlenmonoxid, frei.

[0003] Die US-5,538,567 A offenbart eine gaserzeugende Zusammensetzung aus etwa 55 bis 75 Gew.-% Guanidinnitrat, etwa 25 bis 45 Gew.-% eines Oxidators, insbesondere Kaliumperchlorat, etwa 0,5 bis 5 Gew.-% eines Fließverbesserers wie Graphit oder Ruß und bis zu 5 Gew.-% eines Binders wie Calciumresinat. Die mittlere Teilchengröße des Guanidinnitrats beträgt zwischen etwa 75 und 350 μm , und die mittlere Teilchengröße des Oxidators liegt zwischen etwa 50 und 200 μm .

[0004] Die US-A-5 854 442 beschreibt eine gaserzeugende Zusammensetzung aus etwa 30 bis 45 Gew.-% Kaliumperchlorat, zwischen etwa 55 und 70 Gew.-% Guanidinnitrat sowie 1 bis 3 Gew.-% Celluloseacetatbutyrat als Binder. Die Teilchengröße des Oxidators soll zwischen 15 und 20 μm liegen.

[0005] Die oben beschriebenen Zusammensetzungen eignen sich aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften nur zur Verwendung in Fahreroder Beifahrergasgeneratoren. Die Erfindung schafft dem gegenüber eine nitrozellulosefreie gaserzeugende Zusammensetzung mit höherer Abbrandgeschwindigkeit und verbesserter Anzündwilligkeit, die somit auch in einem Gurtstraffer-Gasgenerator eingesetzt werden kann, der gegenüber den Fahrer- und Beifahrergasgeneratoren kürzere Reaktions- und Funktionszeiten erfordert.

[0006] Hierzu wird eine nitrozellulosefreie gaserzeugende Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bereitgestellt, die im wesentlichen aus zwei stickstoffhaltigen organischen Brennstoffen in einem Anteil von 55 bis 70 Gew.-%, einem Perchlorat als anorganischen Oxidator in einem Anteil von 30 bis 45 Gew.-%, zwischen 2 und 5 Gew.-% eines oder mehrerer Abbrandmoderatoren und bis zu 5 Gew.-% an üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen besteht, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, wobei der Druckexponent der Zusammensetzung kleiner als 0,35 ist und die Abbrandgeschwindigkeit bei 200 bar mindestens 40 Millimeter pro Sekunde (mm/s) beträgt.

[0007] Eine derartige Zusammensetzung ist insbesondere zur Verwendung in einem Gurtstraffer-Gasgenerator geeignet.

[0008] Die Sauerstoffbilanz der Zusammensetzung beträgt vorzugsweise zwischen -5 und +5 %. Unter der Sauerstoffbilanz ist dabei diejenige Sauerstoffmenge in Gewichtsprozent zu verstehen, die bei vollständiger Umsetzung einer Verbindung oder eines Gemischs zu CO_2 , H_2O , Al_2O_3 , B_2O_3 , etc. frei wird (Sauerstoffüberbilanzierung). Reicht der vorhandene Sauerstoff hierzu nicht aus, so wird die zum vollständigen Umsatz notwendige Fehlmenge mit negativem Vorzeichen angegeben (Sauerstoffunterbilanzierung). Aufgrund der vorteilhaften Sauerstoffbilanz der erfindungsgemäßen gaserzeugenden Zusammensetzung ist die beim Abbrand entstehende Schadgasmenge, insbesondere der Kohlenmonoxidanteil, gering.

[0009] Der organische Brennstoff ist Guanidinnitrat, im Gemisch mit mindestens einer weiteren stickstoffhaltigen Verbindung aus der aus Nitroguanidin, Nitrotriazolon (NTO), Hexogen (RDX), Octogen (HMX), Ethylendiamdinitrat (EDDN), Triaminoguanidinnitrat (TAGN), Azobisformamidindinitrat und Dinitroammelin bestehenden Gruppe, wobei der Brennstoff aus 75 bis 90 Gew.-% Guanidinnitrat und 10 bis 25 Gew.-% der weiteren Verbindung, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Brennstoffs, zusammengesetzt ist. Besonders bevorzugt ist die weitere Verbindung Nitroguanidin. Die weitere stickstoffhaltige Verbindung erhöht die Abbrandgeschwindigkeit im gesamten Druckbereich. Ein Zusatz von mehr als 25 % der weiteren Verbindung bewirkt allerdings eine zu starke Erhöhung der Abbrandtemperatur, so daß eine Beschädigung des Gasgenerators zu befürchten ist. Auch aus Kostengründen sollte der Anteil der weiteren Verbindung so gering wie möglich gehalten werden.

[0010] Der anorganische Oxidator ist ein Perchlorat, insbesondere ein Alkalimetallperchlorat und/oder Ammoniumperchlorat, und besonders bevorzugt Kaliumperchlorat. Als Abbrandmoderatoren werden sauerstoffhaltige Verbindungen von Eisen, Kupfer, Mangan, Titan, Vanadium, Molybdän und Chrom, einschließlich Kombinationen davon, eingesetzt. Bevorzugt ist der Abbrandmoderator aus der aus CuO , Cu_2O , CuCr_2O_4 , Fe_2O_3 , $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \times \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und deren Gemischen bestehenden Gruppe ausgewählt. Ganz besonders bevorzugt ist der Abbrandmoderator CuO .

[0011] Die vorbeschriebenen Abbrandmoderatoren werden in einem Anteil von zwischen 2 und 5 Gew.-% verwendet. Höhere Anteile senken die Gasausbeute des Treibstoffs, was nicht in allen Fällen wünschenswert ist.

[0012] Die mittlere Teilchengröße des Abbrandmoderators ist vorzugsweise kleiner als 5 μm und besonders bevorzugt kleiner als 1 μm , bei einer bevorzugten spezifischen Oberfläche von mindestens $2 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt mindestens

5 m²/g. Der Zusatz von derartigen feinkörnigen Abbrandmoderatoren verbessert die Anzündwilligkeit der erfindungsgemäßen gaserzeugenden Zusammensetzungen, so daß Anzündverzögerungen von höchstens 6 Millisekunden (ms) und besonders bevorzugt höchstens 5 ms erreicht werden können.

[0013] Die mittlere Teilchengröße des Brennstoffs und des Oxidators ist vorzugsweise kleiner als 15 µm und besonders bevorzugt kleiner als 10 µm. Dies trägt dazu bei, daß die erfindungsgemäße gaserzeugende Zusammensetzung eine ausreichend hohe Abbrandgeschwindigkeit zur Verwendung in Gurtstraffer-Gasgeneratoren aufweist.

[0014] Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können Abbrandgeschwindigkeiten von mindestens 40 mm/s unter Betriebsbedingungen, das heißt üblicherweise einem Druck von 200 bar, erreicht werden. Besonders bevorzugt beträgt die Abbrandgeschwindigkeit bei 200 bar mindestens 45 mm/s.

[0015] Die Abbrandgeschwindigkeit ist druckabhängig und läßt sich gemäß der folgenden Gleichung berechnen:

$$r = a \cdot p^n$$

[0016] Darin bedeutet r die Abbrandgeschwindigkeit, a eine treibstoffspezifische Konstante, p den Druck und n den Druckexponenten. Sind r und n bei einem bestimmten Druck p bekannt, läßt sich die Konstante a ermitteln.

[0017] Der Druckexponent der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist kleiner als 0,35 und vorzugsweise kleiner oder gleich 0,3. Höhere Druckexponenten bewirken bei niedrigen Drücken auch eine schlechtere Anzündwilligkeit.

[0018] Die Einstellung der Abbrandgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt vorzugsweise durch Auswahl der geeigneten Brennstoffzusammensetzung, insbesondere der Art und des Anteils der weiteren stickstoffhaltigen Verbindung, der Art und des Anteils des jeweiligen Abbrandmoderators sowie der mittleren Teilchengröße des Brennstoffs, des Oxidators und, gegebenenfalls, des Abbrandmoderators. Durch eine geeignete Kombination dieser Parameter kann die Zusammensetzung optimal an die Verwendung in Gurtstraffer-Gasgeneratoren angepaßt werden.

[0019] Die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe umfassen Verarbeitungshilfen, wie Gleitmittel, Preß- und Rieselhilfen. Als Beispiele für diese Verbindungen können insbesondere Calciumstearat, Siliciumdioxid, Graphit oder Ruß genannt werden. Die Verarbeitungshilfen werden vorzugsweise in einem Anteil von bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eingesetzt.

[0020] Eine besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzung besteht aus 48 bis 52 Gewichtsteilen Guanidinnitrat, 13 bis 17 Gewichtsteilen Nitroguanidin, 33 bis 37 Gewichtsteilen Kaliumperchlorat, 2,0 bis 5,0 Gewichtsteilen Kupferoxid (CuO) und jeweils bis zu 1 Gew.-% Calciumstearat und Graphit.

[0021] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von besonders bevorzugten Ausführungsbeispielen, die jedoch nicht einschränkend zu verstehen sind.

Beispiele 1 bis 5

[0022] Guanidinnitrat mit einer mittleren Teilchengröße von 5 µm, Nitroguanidin mit einer mittleren Teilchengröße von 11 µm, Kaliumperchlorat mit einer mittleren Teilchengröße von 7 µm, Kupferoxid (CuO) mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 µm und einer spezifischen Oberfläche von 8 m²/g sowie Calciumstearat und Graphit wurden in den in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Gewichtsteilen gemischt, zusammen in einer Kugelmühle aufgemahlen und zu Tabletten von 6 x 2,5 mm verpreßt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	1 (Vergleichsbeispiel)	2 (Vergleichsbeispiel)	3 (Vergleichsbeispiel)	4	5
Guanidinnitrat	65	57,5	50,0	50,0	50,0
Nitroguanidin	0	7,5	15,0	15,0	15,0
KClO ₄	35	35,0	35,0	35,0	35,0
CuO	0	0	0	2,5	5,0
Calciumstearat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Graphit	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
O ₂ -Bilanz	-3,3 %	-3,6 %	-4,0 %	-3,5 %	-3,0 %

[0023] Die Abbrandgeschwindigkeit der Zusammensetzungen gemäß den Beispielen 1 bis 5 wurde durch Beschuß

von je 10 Gramm Treibstoff in einer geschlossenen 100 cm³ Bombe bestimmt. Die Versuchsergebnisse sowie weitere Eigenschaften der Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Abbrandgeschwindigkeit r bei 200 bar [mm/s]	theoretische Abbrandtemperatur [K]	Gasausbeute (%)	Druckexponent n
1	30,8	2377	81,31	0,374
2	32,5	2419	81,32	0,387
3	34,7	2462	81,32	0,380
4	42,9	2441	79,84	0,289
5	46,2	2438	78,44	0,242

[0024] Für das Beispiel Nr. 3 wurde eine Anzündverzögerung von 11 ms ermittelt; die Beispiele Nr. 4 und 5 zeigten eine Anzündverzögerung von 6 bzw. 5 ms.

[0025] Die Zusammensetzung gemäß Beispiel 5 wurde außerdem einem Alterungstest über 400 Stunden bei 107 °C unterzogen. Nach diesem Test wurde ein Gewichtsverlust von 0,07 % festgestellt, das heißt die Zusammensetzung zeigte eine den Anforderungen an Fahrzeuginsassenrückhaltesysteme genügende Alterungsbeständigkeit. Ein Vergleichsversuch mit einem üblichen Treibstoff auf der Grundlage von Nitrozellulose unter den gleichen Bedingungen ergab einen Gewichtsverlust von 14 %. Dies deutet auf eine vollständige Zersetzung und damit einen vollständigen Funktionsausfall des Treibstoffs hin.

[0026] Die oben dargestellten Abbrandversuche zeigen die Eignung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Verwendung in Gurtstraffer-Gasgeneratoren. Die für die Abbrandgeschwindigkeit und auch die Anzündverzögerung erzielten Werte entsprechen bei Einsatz gleicher Treibstoffmengen denen von herkömmlichen Nitrozellulose-Treibstoffen.

Patentansprüche

1. Nitrozellulosefreie, gaserzeugende Zusammensetzung zur Verwendung in Fahrzeuginsassenrückhaltesystemen, insbesondere einem Gurtstraffer-Gasgenerator, im wesentlichen bestehend aus wenigstens einem stickstoffhaltigen organischen Brennstoff in einem Anteil von 55 bis 70 Gew.-%, wobei der stickstoffhaltige organische Brennstoff aus 75 bis 90 Gew.-% Guanidinnitrat im Gemisch mit wenigstens einer weiteren aus der aus Nitroguanidin, Nitrotriazolon, Hexogen, Octogen, Ethylendiamdinitrat, Triaminoguanidinnitrat, Azobisformamidin-dinitrat und Dinitroammelin bestehenden Gruppe ausgewählten Verbindung in einem Anteil von 10 bis 25 Gew.-% besteht, einem Perchlorat als anorganischen Oxidator in einem Anteil von 30 bis 45 Gew.-%, einem oder mehreren Abbrandmoderatoren in einem Anteil von zwischen 2 und 5 Gew.-%, wobei der Abbrandmoderator eine sauerstoffhaltige Verbindung von Fe, Cu, Mn, Ti, V, Mo, Cr oder Kombinationen davon ist, und bis zu 5 Gew.-% üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, wobei die Zusammensetzung einen Druckexponenten von kleiner als 0,35 und eine Abbrandgeschwindigkeit bei 200 bar von mindestens 40 mm/s aufweist.
2. Gaserzeugende Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sauerstoffbilanz der Zusammensetzung zwischen -5 und + 5 % liegt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Brennstoff aus 75 bis 90 Gew.-% Guanidinnitrat und 10 bis 25 Gew.-% Nitroguanidin, jeweils bezogen auf das Brennstoffgewicht, besteht.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Oxidator Kaliumperchlorat ist.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Abbrandmoderator aus der aus CuO, Cu₂O, CuCr₂O₄, Fe₂O₃, und 3Cu(OH)₂ x Cu(NO₃)₂ bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Abbrandmoderator CuO ist.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Teilchengröße

des Brennstoffs und des Oxidators kleiner als 15 μm ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Teilchengröße des Brennstoffs und des Oxidators kleiner als 10 μm ist.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Teilchengröße des Abbrandmoderators kleiner als 5 μm ist.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Teilchengröße des Abbrandmoderators kleiner als 1 μm ist.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die spezifische Oberfläche des Abbrandmoderators mindestens 2 m^2/g beträgt.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die spezifische Oberfläche mindestens 5 m^2/g beträgt.
13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abbrandgeschwindigkeit der Zusammensetzung mindestens 45 mm/s beträgt.
14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druckexponent kleiner oder gleich 0,3 ist.
15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung eine Anzündverzögerung von höchstens 6 ms aufweist.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anzündverzögerung höchstens 5 ms beträgt.
17. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe in einem Anteil von bis zu 2 Gew.-% enthalten sind.
18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe aus der aus Calciumstearat, Siliciumdioxid, Graphit und Ruß bestehenden Gruppe ausgewählt sind.
19. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bestehend aus 48 bis 52 Gewichtsteilen Guanidinnitrat, 13 bis 17 Gewichtsteilen Nitroguanidin, 33 bis 37 Gewichtsteilen Kaliumperchlorat, 2,0 bis 5,0 Gewichtsteilen CuO und bis zu zwei Gewichtsteilen wenigstens einer der Verbindungen Calciumstearat, Siliciumdioxid, Graphit und Ruß.
20. Gurtstraffer mit einem Gasgenerator und einem Gurtstrafferantrieb, wobei der Gasgenerator eine bei Verbrennung ein Gas oder Gasgemisch erzeugende Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 enthält und der Gurtstrafferantrieb durch das Gas oder Gasgemisch betätigbar ist.
21. Verwendung einer gaserzeugenden Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 in einem Gurtstraffer eines Fahrzeuginsassen-Rückhaltesystems.

Claims

1. A nitrocellulose-free, gas generating composition for use in vehicle occupant restraint systems, in particular in a belt tensioner gas generator, consisting essentially of
at least one nitrogenous organic fuel in an amount of from 55 to 70 % by weight, the nitrogenous organic fuel consisting of from 75 to 90 % by weight of guanidine nitrate in a mixture with at least one further compound selected from the group consisting of nitroguanidine, nitrotriazolone, hexogen, octogen, ethylenediamine dinitrate, triaminoguanidine nitrate, azobisformamidine dinitrate and dinitroammeline in an amount of from 10 to 25 % by weight, a perchlorate as an inorganic oxidant in an amount of from 30 to 45 % by weight, one or more combustion moderators in an amount of between 2 and 5 % by weight, the combustion moderator

being an oxygenic compound of Fe, Cu, Mn, Ti, V, Mo, Cr or combinations thereof, and up to 5 % by weight of usual auxiliary agents and additives, each with respect to the total weight of the composition, the composition having a pressure exponent of less than 0.35 and a combustion rate of at least 40 mm/s at 200 bar.

- 5 **2.** The gas generating composition according to claim 1, **characterized in that** the oxygen balance of the composition amounts to between -5 and +5 %.
- 10 **3.** The composition according to claim 1 or 2, **characterized in that** the fuel consists of from 75 to 90 % by weight of guanidine nitrate and of from 10 to 25 % by weight of nitroguanidine, each with respect to the weight of the fuel.
- 15 **4.** The composition according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** the oxidant is potassium perchlorate.
- 5.** The composition according to any of claims 1 to 4, **characterized in that** the combustion moderator is selected from the group consisting of CuO, Cu₂O, CuCr₂O₄, Fe₂O₃ and $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \times \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
- 6.** The composition according to claim 5, **characterized in that** the combustion moderator is CuO.
- 7.** The composition according to any of claims 1 to 6, **characterized in that** the mean particle size of the fuel and of the oxidant is less than 15 µm.
- 20 **8.** The composition according to claim 7, **characterized in that** the mean particle size of the fuel and of the oxidant is less than 10 µm.
- 9.** The composition according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** the mean particle size of the combustion moderator is less than 5 µm.
- 25 **10.** The composition according to claim 9, **characterized in that** the mean particle size of the combustion moderator is less than 1 µm.
- 30 **11.** The composition according to claim 8 or 9, **characterized in that** the specific surface of the combustion moderator amounts to at least 2 m²/g.
- 12.** The composition according to claim 11, **characterized in that** the specific surface amounts to at least 5 m²/g.
- 35 **13.** The composition according to any of claims 1 to 12, **characterized in that** the combustion rate of the composition amounts to at least 45 mm/s.
- 14.** The composition according to any of claims 1 to 13, **characterized in that** the pressure exponent is less than or equal to 0.3.
- 40 **15.** The composition according to any of claims 1 to 14, **characterized in that** the composition has an ignition delay of 6 ms at the most.
- 16.** The composition according to claim 15, **characterized in that** the ignition delay amounts to 5 ms at the most.
- 45 **17.** The composition according to any of the preceding claims, **characterized in that** the usual auxiliary agents and additives are contained in an amount of up to 2 % by weight.
- 50 **18.** The composition according to any of claims 1 to 17, **characterized in that** the usual auxiliary agents and additives are selected from the group consisting of calcium stearate, silicon dioxide, graphite and soot.
- 55 **19.** The composition according to any of the preceding claims, consisting of 48 to 52 parts by weight of guanidine nitrate, 13 to 17 parts by weight of nitroguanidine, 33 to 37 parts by weight of potassium perchlorate, 2.0 to 5.0 parts by weight of CuO and up to two parts by weight of at least one of the compounds calcium stearate, silicon dioxide, graphite and soot.
- 20.** A belt tensioner having a gas generator and a belt tensioner drive, the gas generator containing a composition according to any of claims 1 to 19 generating a gas or a gas mixture upon combustion, and the belt tensioner drive

being adapted to be activated by the gas or the gas mixture.

21. Use of a gas generating composition according to any of claims 1 to 19 in a belt tensioner of a vehicle occupant restraint system.

Revendications

1. Composition exempte de nitrocellulose engendrant du gaz pour l'utilisation dans des systèmes de retenue de passager de véhicule, en particulier dans un générateur de gaz de tendeur de ceinture, sensiblement composée d'au moins un combustible organique azoté dans une proportion de 55 à 70 % en poids, le combustible organique azoté étant composé de 75 à 90 % en poids de nitrate de guanidine dans un mélange avec au moins un autre composé choisi parmi le groupe constitué de nitroguanidine, de nitrotriazolone, d'hexogène, d'octogène, de dinitrate d'éthylènediamine, de nitrate de triaminoguanidine, de dinitrate d'azobis formamidine et de dinitroammeline dans une proportion de 10 à 25 % en poids, d'un perchlorate en tant qu'oxydant anorganique dans une proportion de 30 à 45 % en poids, d'un ou plusieurs modérateurs de brûlage dans une proportion entre 2 et 5 % en poids, le modérateur de brûlage étant un composé oxygéné de Fe, Cu, Mn, Ti, V, Mo, Cr ou des combinaisons de ceux-ci, et de jusqu'à 5 % en poids d'agents auxiliaires ou d'additifs usuels, chacun par rapport au poids total de la composition, la composition présentant un exposant de pression inférieur à 0,35 et une vitesse de brûlage d'au moins 40 mm/s à 200 bar.
2. Composition engendrant du gaz selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le bilan d'oxygène de la composition est de -5 à +5 %.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le combustible est composé de 75 à 90 % en poids de nitrate de guanidine et de 10 à 25 % en poids de nitroguanidine, chacun par rapport au poids du combustible.
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** l'oxydant est du perchlorate de potassium.
5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le modérateur de brûlage est choisi parmi le groupe constitué de CuO, de Cu₂O, de CuCr₂O₄, de Fe₂O₃ et de 3Cu(OH)₂ × Cu(NO₃)₂.
6. Composition selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** le modérateur de brûlage est du CuO.
7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** la taille moyenne des particules du combustible et de l'oxydant est inférieure à 15 µm.
8. Composition selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** la taille moyenne des particules du combustible et de l'oxydant est inférieure à 10 µm.
9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** la taille moyenne des particules du modérateur de brûlage est inférieure à 5 µm.
10. Composition selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** la taille moyenne des particules du modérateur de brûlage est inférieure à 1 µm.
11. Composition selon la revendication 8 ou 9, **caractérisée en ce que** la surface spécifique du modérateur de brûlage s'élève à au moins 2 m²/g.
12. Composition selon la revendication 11, **caractérisée en ce que** la surface spécifique s'élève à au moins 5 m²/g.
13. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisée en ce que** la vitesse du brûlage de la composition s'élève à au moins 45 mm/s.
14. Composition selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisée en ce que** l'exposant de pression est inférieur ou égal à 0,3.

EP 1 275 629 B1

15. Composition selon l'une des revendications 1 à 14, **caractérisée en ce que** la composition présente un retard d'allumage de 6 ms au maximum.
16. Composition selon la revendication 15, **caractérisée en ce que** le retard d'allumage est de 5 ms au maximum.
17. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** les agents auxiliaires et additifs usuels sont contenus dans une proportion allant jusqu'à 2 % en poids.
18. Composition selon l'une des revendications 1 à 17, **caractérisée en ce que** les agents auxiliaires et additifs usuels sont choisis parmi le groupe constitué de calcium de stéarate, de dioxyde de silicium, de graphite et de suie.
19. Composition selon l'une des revendications précédentes, composée de 48 à 52 parties en poids de nitrate de guanidine, de 13 à 17 parties en poids de nitroguanidine, de 33 à 37 parties en poids de perchlorate de potassium, de 2,0 à 5,0 parties en poids de CuO, et de jusqu'à deux parties en poids d'au moins un composé parmi le stéarate de calcium, le dioxyde de silicium, le graphite et la suie.
20. Tendeur de ceinture comportant un générateur de gaz et un entraînement de tendeur de ceinture, le générateur de gaz contenant une composition selon l'une des revendications 1 à 19 engendrant un gaz ou un mélange gazeux lors de la combustion, et en ce que l'entraînement de tendeur de ceinture est apte à être activé au moyen du gaz ou du mélange gazeux.
21. Utilisation d'une composition engendrant du gaz selon l'une des revendications 1 à 19 dans un tendeur de ceinture d'un système de retenue de passager de véhicule.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5538567 A [0003]
- US 5854442 A [0004]