

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 915 746**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **07 54809**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 06 D 5/06** (2006.01), C 06 B 29/00, 45/10 // B 60 R
21/26

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 02.05.07.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 07.11.08 Bulletin 08/45.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : **SNPE MATERIAUX ENERGETI-
QUES Société anonyme** — FR.

⑦2 Inventeur(s) : **MARLIN FREDERIC et THIBIEROZ
BERNARD.**

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : **CABINET BEAU DE LOMENIE.**

⑤4 **COMPOSE PYROTECHNIQUE GENERATEUR DE GAZ; PROCEDE D'OBTENTION.**

⑤7 La présente invention a pour objet des composés pyrotechniques générateurs de gaz ainsi qu'un procédé pour leur obtention. Lesdits composés présentent une composition qui renferme:

- une charge oxydante qui comprend au moins un perchlorate organique et qui ne comprend pas de capteur de chlore; et

- un liant hydrocarboné oxygéné réticulé, obtenu par réticulation d'un élastomère en présence d'au moins un agent réticulant et d'au moins un plastifiant oxygéné dudit élastomère; ledit élastomère ayant une masse moléculaire supérieure à 200 000 et étant préférentiellement choisi parmi les polyesters et les polyacrylates; ledit au moins un plastifiant oxygéné consistant en un plastifiant dont la masse moléculaire est supérieure à 350 g/mol et la balance en oxygène égale ou supérieure à -230 %, en un mélange de tels plastifiants entre eux ou en un mélange d'au moins un tel plastifiant avec au moins un autre plastifiant oxygéné.

Lesdits composés peuvent être obtenus en continu par extrusion.

FR 2 915 746 - A1



La présente invention a pour objet des composés pyrotechniques générateurs de gaz ainsi qu'un procédé pour leur obtention. Lesdits composés pyrotechniques présentent :

- 5 - un fort pouvoir gonflant (le pouvoir intrinsèque de gonflage d'une formulation est donné par le produit du rendement molaire de ladite formulation (en mole/kg) par la température T (en K). Ce produit est équivalent au produit de la pression fois le volume et traduit donc la capacité d'une formulation à générer une quantité de gaz) ; et
- 10 - 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 densité du matériau (en g/cm³), n le rendement molaire gazeux de la combustion (en mole/g), T la température de combustion (en K) et Vc la vitesse de combustion en cm/s. Ainsi, le paramètre de débit surfacique de gonflage est-il exprimé en mol.K/cm².s.

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

La présente invention se situe dans le domaine technique de la génération pyrotechnique de gaz. Elle trouve plus particulièrement 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.

20 • Le domaine technique des airbags gonflés par des générateurs de gaz incluant des composés pyrotechniques à base de compositions 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 combustion est généralement comprise entre 1800 et 2200 K.

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

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

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

- 5 - le rendement gazeux est généralement faible. La masse de produit nécessaire est donc importante;
 - 5 - la température étant relativement basse et le rendement gazeux faible, le pouvoir gonflant est limité;
 - 10 - la combustion émettant des résidus solides, des filtres sont nécessaires pour réduire l'émission de particules. Ces filtres réduisent encore le pouvoir gonflant du fait des pertes thermiques qu'ils induisent. Les filtres induisent en outre une augmentation du volume et du coût du générateur ;
 - 15 - les compositions froides présentent dans la quasi-totalité des cas des vitesses de combustion faibles. Ce point cumulé au faible pouvoir gonflant induit de faibles débits surfaciques de gonflage. Ces faibles 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.
- 20 D'une manière générale, la forte surface initiale de produit "froid" à basse vitesse de combustion induit, en plus des inconvénients précités, les difficultés suivantes :
- 25 - la combustion du produit s'initie lentement et une forte charge d'allumage est nécessaire ;
 - 25 - la fabrication de petites pastilles nécessaires à l'obtention du débit sur la durée de la combustion induit un débit élevé au départ et donc une 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 ;
 - 30 - la combustion de pastilles à évolution de surface décroissante induit une 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.
 - 35

- Le fort pouvoir gonflant d'une composition étant associé au couple rendement molaire gazeux et température, les compositions répondant à ces exigences 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".
- 5
- 10 Pour l'ensemble des raisons précitées, une composition à fort pouvoir gonflant, 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
- 15 d'intégration à l'intérieur des véhicules.
- 20 Des composés obtenus à partir de compositions extrudables sans solvant à fort pouvoir gonflant 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 quatre-vingt-dix 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
- 25 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
- 30 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 résistent pas suffisamment aux vieillissements à haute température requis par les constructeurs automobiles. En plus du
- 35 problème de 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 %.

5 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 30 %), 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.

10
15
20
25

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 et des charges oxydantes. Les charges oxydantes sont le perchlorate d'ammonium et un capteur de chlore qui peut être du nitrate de sodium. Le nitrate de sodium entre à hauteur d'environ 15 à 20 % en poids dans la composition. Son rôle est de capter le chlore du perchlorate d'ammonium pour former du chlorure de

30
35

sodium. Cette composition présente un pouvoir gonflant 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 ce gain, le rendement gazeux, et donc le pouvoir gonflant, est limité par la présence du capteur de chlore qui induit la formation d'un sel de chlore solide. La teneur globale en résidus de combustion solides de ces compositions est d'environ 14 %. Les vitesses de combustion de ces compositions sont d'environ 20 à 40 mm/s à une pression de combustion de 20 MPa.

L'homme du métier est toujours à la recherche de compositions à température de combustion élevée, générant peu de particules et d'effluent toxique (dans le but d'accroître le pouvoir gonflant et le débit surfacique de gonflage, de manière à réduire les volumes, masses et coûts des générateurs de gaz pour système airbag), ces compositions pouvant 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 outre, l'absence de solvant permet d'éviter l'émission de COV (composés organiques volatils).

En partant de l'enseignement de la demande EP 1 216 977, les inventeurs ont souhaité proposer des composés pyrotechniques générateurs de gaz améliorés. Ils se sont plus particulièrement fixés pour objectifs :

- d'accroître le rendement gazeux ;
 - de supprimer les particules (résidus de combustion solides) ;
 - de disposer d'une forte vitesse de combustion permettant d'augmenter l'épaisseur à brûler et donc la compacité du générateur ;
- ce, afin de :
- réduire le volume et la masse de propergol nécessaires, et
 - éliminer les filtres utiles à la filtration desdites particules.

Ainsi le générateur de gaz peut être plus petit, compact et moins coûteux. En outre, malgré une forte température des gaz de combustion, l'absence de particules, la progressivité de la mise en régime du débit de gaz liée au fonctionnement d'un bloc monolithique et la modération de l'énergie libérée du fait de la faible masse de produit pyrotechnique

nécessaire devraient permettre d'employer des sacs d'épaisseur modérée ou faible.

L'objectif de perfectionnement fixé a été atteint. Les inventeurs proposent présentement des composés pyrotechniques performants, en 5 référence au cahier des charges ci-dessus, des composés pyrotechniques plus performants que ceux correspondants aux compositions de la demande EP 1 216 977.

Les composés pyrotechniques de l'invention ont une composition du type de celle des composés selon ladite demande 10 EP 1 216 977 en ce qu'elle renferme :

- une charge oxydante qui comprend au moins un perchlorate organique ; et
- un liant hydrocarboné oxygéné réticulé, obtenu par réticulation d'un élastomère en présence d'au moins un agent réticulant et d'au moins un plastifiant oxygéné dudit 15 élastomère ; ledit élastomère ayant une masse moléculaire supérieure à 200 000 et étant préférentiellement choisi parmi les polyesters et les polyacrylates. Le(s) plastifiant(s) est(sont) évidemment parfaitement miscible(s) dans 20 l'élastomère, de manière à ne pas exsuder en température et à ainsi abaisser la température de transition vitreuse dudit élastomère.

Les composés pyrotechniques générateurs de gaz de l'invention comprennent donc, dans leur composition, une charge 25 oxydante et un liant hydrocarboné oxygéné, des types ci-dessus.

De façon caractéristique, la charge oxydante en cause, qui comprend au moins un perchlorate organique, ne comprend pas de capteur de chlore et ledit au moins un plastifiant oxygéné de l'élastomère consiste en :

- 30 - un plastifiant dont la masse moléculaire est supérieure à 350 g/mol (sa tension de vapeur est ainsi négligeable à 120°C) et la balance en oxygène égale ou supérieure à -230 % (ladite balance en oxygène peut ainsi être équilibrée en combustion avec les charges choisies) ; ou
- 35 - un mélange de tels plastifiants entre eux (d'au moins deux plastifiants de ce type) ; ou

- un mélange d'au moins un tel plastifiant avec au moins un autre plastifiant oxygéné (d'un autre type).

Ledit au moins un plastifiant oxygéné original présente avantageusement en au moins un plastifiant aux propriétés énoncées ci-dessus. Des mélanges de tels plastifiants avec d'autres plastifiants oxygénés (tels le dioctyladipate et/ou le dioctylazélate) peuvent toutefois également être présents.

Les inventeurs ont démontré qu'il était possible de compenser la suppression de la charge oxydante complémentaire constituée par le capteur de chlore (notamment le nitrate de sodium) selon l'enseignement de la demande EP 1 216 977, par la présence d'un nouveau plastifiant oxygéné, qui apporte la quantité d'oxygène nécessaire à la bonne combustion, évitant ainsi la production de CO (dont la concentration doit être limitée selon les normes en vigueur, pour le type d'application visée). Ce résultat n'était nullement acquis par avance.

Les composés de l'invention présentent généralement l'inconvénient d'émettre du chlorure d'hydrogène. 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.

Les composés pyrotechniques générateurs de gaz de l'invention se caractérisent donc en ce que leur composition ne renferme pas de capteur de chlore (oxydant complémentaire) mais au moins un plastifiant oxygéné spécifique (qui compense l'absence dudit oxydant complémentaire).

Ledit au moins un plastifiant oxygéné spécifique est avantageusement choisi dans la famille des diesters oxygénés, plus précisément des diesters à fonctions éthers.

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

- le dibutoxyéthoxyéthyl adipate (DBEEA),
- le dibutoxyéthoxyéthoxyéthyl adipate (DBEEEA),
- le dibutoxyéthoxyéthoxyéthyl glutarate (DBEEEG),
- le dibutoxyéthoxyéthoxyéthyl phtalate,

- le dibutylcellosolve adipate,
 - le dibutylcellosolve phtalate
 - les mélanges desdits diesters, entre eux, et
 - les mélanges d'au moins un desdits diesters avec le
- 5 dioctyladipate (DOA) et/ou le dioctylazélate.

On a ci-dessus précisé la nature originale du second 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

10 limitative, des précisions sur chacun des constituants desdits composés ainsi que sur leur quantité d'intervention respective.

Ladite charge oxydante comprend au moins un perchlorate organique. Elle représente généralement de 64 à 94 % en masse de la masse totale du composé, avantageusement de 72 à 82 % en masse de

15 ladite masse totale. Il s'agit du constituant principal des composés de l'invention.

Ladite charge oxydante comprend avantageusement du perchlorate d'ammonium. Ladite charge oxydante consiste très avantageusement en du perchlorate d'ammonium. Ledit perchlorate

20 d'ammonium intervient avantageusement sous plusieurs granulométries de manière à améliorer l'incorporation et la distribution dans le polymère et à diminuer la toxicité des effluents gazeux lors de la combustion.

Le liant hydrocarboné oxygéné réticulé représente généralement de 6 à 20 % en masse de la masse totale du composé. Il

25 représente avantageusement de 8 à 16 % en masse de la masse totale. Il comprend l'élastomère réticulé et ledit au moins un plastifiant oxygéné original de l'invention. 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

30 avoir des terminaisons réactives de type chlore/carboxyle, chlore, hydroxyle ou 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

35 réactives par au moins un agent réticulant (= agent de réticulation). Un

tel agent réticulant consiste avantageusement en un diisocyanate ou triisocyanate.

De manière générale : ledit au moins un élastomère et ledit au moins un agent réticulant représentent de 3 à 10 % en masse, 5 avantageusement de 4 à 8 % 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, avantageusement de 4 à 8 % en masse, de la masse totale desdits composés.

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

15 - au moins un composé organique nitré (azoté) dont la balance en oxygène est supérieure à -30 %. Un tel au moins un composé est avantageusement choisi parmi les nitrates azotés et les dinitramides. Il consiste très avantageusement en le nitrate de guanidine (NG) ou la guanyle urée dinitramide (GUDN). Généralement, un tel au moins un 20 composé intervient entre 0 et 10 %, avantageusement entre 3 et 8 %, en masse au sein des composés de l'invention ;

- 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 25 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 et l'oxyde de cobalt. Généralement, un tel au moins un catalyseur balistique intervient entre 0 et 2 %, avantageusement entre 1 et 2 %, en masse au sein des 30 composés de l'invention ;

- au moins un agent mouillant choisi parmi les organosiloxanes et les titanates. Un tel au moins un agent mouillant est avantageusement choisi parmi le vinyltris-(2-méthoxyéthoxy)silane, le tris-(3-triméthoxysilylpropyl)isocyanurate, le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane, le 35 diéthoxydiacétoxysilane, le diacétoxydiéthoxysilane et le dibutoxyéthoxyméthylsilane. Un tel au moins un agent mouillant permet

de réduire la viscoélasticité et la porosité 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.

- 5 Au vu des propos ci-dessus, on a compris que la composition massique des composés de l'invention est généralement de :
- 64 à 94 %, avantageusement 72 à 82 %, d'une charge oxydante ;
 - 10 - 6 à 20 %, avantageusement 8 à 16 %, d'au moins un liant hydrocarboné oxygéné réticulé ;
 - 0 à 10 %, avantageusement 3 à 8 %, d'au moins un composé organique nitré dont l'oxygène balance est supérieure à -30 % ;
 - 15 - 0 à 2 %, avantageusement de 1 à 2 %, d'au moins un catalyseur balistique ; et
 - 0 à 4 %, avantageusement 0,2 à 3 %, d'au moins un agent mouillant.

20 Les constituants (charge oxydante + 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 composés, généralement au moins 98 % en masse desdits composés. Le complément, si complément il y a, est généralement constitué d'additifs, tels des auxiliaires (aides) de fabrication.

25 Les composés de l'invention, dont on précise ci-après le procédé d'obtention, peuvent être de différents types. Il s'agit de composés monolithiques qui peuvent être pleins, mono- ou multiperforés. Lesdits composés renferment dans leur composition, de façon caractéristique, un plastifiant oxygéné original tel que décrit ci-dessus.

30 Lesdits composés sont particulièrement performants. Leur composition est à haut rendement gazeux (environ 36 mol/kg) avec des températures de combustion aux alentours de 3000 K (il s'agit bien de compositions dites chaudes). Leur vitesse de combustion est rapide, environ 45 mm/s à une pression de 20 MPa. De par leur composition, ils
35 génèrent très peu de particules solides (< 2 %). Leur composition est par ailleurs susceptible, selon des variantes avantageuses, de présenter une

valeur de balance en oxygène comprise entre -2 % 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 830 mol.K/cm².s.

5 Le procédé d'obtention des composés de l'invention est avantageusement un procédé par analogie, tel que décrit dans la demande EP 1 216 077. Il s'agit très avantageusement d'un procédé mis en œuvre en continu, sans solvant, dans un mélangeur-extrudeur bi-vis.

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

- 15 - mis en œuvre en continu, le mélange sans solvant de la charge oxydante, de l'élastomère, du au moins un agent réticulant et du au moins un plastifiant ainsi qu'éventuellement du au moins un composé organique nitré dont l'oxygène balance est supérieure à -30 % et/ou du au moins un catalyseur balistique et/ou du au moins un agent mouillant et l'extrusion de la pâte résultant dudit mélange ;
- 20 - le traitement thermique de ladite pâte extrudée pour assurer la réticulation dudit élastomère.

De façon caractéristique, ledit au moins un plastifiant consiste en ou comprend un plastifiant original de l'invention.

Comme indiqué ci-dessus, lesdits mélange et extrusion sont avantageusement mis en œuvre dans un mélangeur-extrudeur bi-vis.

25 Par ailleurs, ledit procédé comprend avantageusement 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.

30 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
35 ouverture d'alimentation des liquides, puis transportés et malaxés, puis 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.

5 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
10 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.

15 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 et composés correspondants (respectivement pastilles et chargements
20 extrudés) ou à des compositions et composés de l'invention (compositions 1 et 2 ci-après et composés correspondants = chargements extrudés).

Composition A, dite froide, de l'art antérieur

25 Cette composition, sans liant, renferme :

- 49 % en masse de nitrate de guanidine,
- 48 % en masse de nitrate basique de cuivre, et
- 3 % en masse d'auxiliaire(s) de fabrication.

30 Elle est du type des compositions selon les brevets US 6 143 102 et 5 608 183.

A partir de ladite composition, on a préparé des pastilles.

Composition B de l'art antérieur

35 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.

5 Cette composition est une composition selon la demande de brevet EP 1 216 077. Elle est extrudée et réticulée pour générer des composés.

Composition 1 d'un composé de l'invention

Elle renferme :

- 10 - 79,9 % en masse de perchlorate d'ammonium,
- 6,2 % en masse d'élastomère acrylique + agent de réticulation,
- 6,4 % en masse de DBEEEG (plastifiant),
- 1 % en masse de vinyltris-(2-méthoxyéthoxy)silane,
- 15 - 5,5 % en masse de nitrate de guanidine, et
- 1 % en masse d'oxyde ferrique.

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

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

Le taux de particules est inférieur à 2 %.

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 ci-après).

25

Composition 2 d'un composé de l'invention

Elle renferme :

- 30 - 79,9 % en masse de perchlorate d'ammonium,
- 6 % en masse d'élastomère acrylique + agent de réticulation,
- 6 % en masse de DBEEA (plastifiant),
- 1,6 % en masse de vinyltris-(2-méthoxyéthoxy)silane,
- 5,5 % en masse de nitrate de guanidine, et
- 1 % en masse d'oxyde ferrique.

35 La balance en oxygène de cette composition est de -2,4 %. Sa densité théorique est de 1,72 g/cm³.

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

Le taux de particules est inférieur à 2 %.

5 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 ci-après).

Les performances des compositions A, B, 1 et 2 et celles des composés correspondants sont données dans le tableau 1 ci-après.

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

Tableau 1

Compositions	Art antérieur		Invention
	A (sans liant, pastillée)	B (extrudée, selon EP 1 216 077)	
Température de combustion à 20 MPa (K)	1870	2800	$2900 < T < 3100$
Rendement gazeux à 1000 K et 20 MPa (mole/kg)	29,6	31,5 (à 0,1 MPa)	$34 < R < 37$
Taux de résidus solides à 1000 K et 1 bar (%)	26,7	16	< 2
Vitesse de combustion à 20 MPa (mm/s)	22	38	$40 < V_c < 50$
Densité (g/cm ³)	1,98	1,7	$1,68 < \rho < 1,75$
Porosité %	3	/	$< 0,2$
Pouvoir gonflant volumique (mol.K/cm ³)	106,3	151	~ 185
Débit surfacique de gonflage (mol.K/cm ² .s)	233,9	575	$830 < D < 840$

Les résultats du tableau 1 ci-dessus indiquent que le pouvoir de gonflage volumique des compositions des composés de l'invention est environ 45 % à 75 % supérieur à celui des compositions de référence de l'art antérieur. Compte tenu des densités respectives des divers composés, la masse peut être quasiment divisée par deux pour remplir la même fonction de gonflage.

En outre, la vitesse de combustion nettement plus forte des composés de l'invention engendre un débit surfacique de gonflage supérieur à celui des composés de référence. Par rapport aux pastilles 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.

De plus, en l'absence de particules émises par la combustion, 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. La géométrie monolithique du chargement autorise aussi la conception de formes permettant de délivrer un débit progressif ou constant, ce qui n'est pas possible avec des chargements pastillés usuellement utilisés dans le cas de compositions type A.

Les composés de l'invention présentent généralement l'inconvénient d'émettre du chlorure d'hydrogène. 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 de 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. De plus, compte tenu de la nature de la composition des gaz qui contiennent 50 % de condensable (H_2O) quand la température diminue, les événements peuvent être réduits 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.

5 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 :

- 5
- une charge oxydante qui comprend du perchlorate d'ammonium ; et
 - un liant hydrocarboné oxygéné réticulé, obtenu par réticulation d'un élastomère en présence d'au moins un agent réticulant et d'au moins un plastifiant oxygéné dudit élastomère ; ledit élastomère ayant une masse moléculaire supérieure à 200 000 et étant préférentiellement choisi parmi les polyesters et les polyacrylates ;
- 10

caractérisé en ce que :

- 15
- ladite charge oxydante ne comprend pas de capteur de chlore ; et
 - ledit au moins un plastifiant oxygéné consiste en un plastifiant dont la masse moléculaire est supérieure à 350 g/mol et la balance en oxygène égale ou supérieure à -230 %, en un mélange de tels plastifiants entre eux ou en un mélange d'au moins un tel plastifiant avec au moins un autre plastifiant oxygéné.
- 20

2. Composé pyrotechnique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le(s)dit(s) plastifiant(s), dont la masse moléculaire est supérieure à 350 g/mol et la balance en oxygène égale ou supérieure à -230 %, est(sont) choisi(s) parmi les diesters à fonctions éthers.

25

3. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit au moins un plastifiant oxygéné est choisi parmi :

- le dibutoxyéthoxyéthyl adipate,
- le dibutoxyéthoxyéthoxyéthyl adipate,
- 30 - le dibutoxyéthoxyéthoxyéthyl glutarate,
- le dibutoxyéthoxyéthoxyéthyl phtalate,
- le bis(éthylène glycol monobutyl éther) adipate,
- le bis(éthylène glycol monobutyl éther) phtalate
- les mélanges desdits diesters, entre eux, et
- 35 - les mélanges d'au moins un desdits diesters avec le dioctyladipate et/ou le dioctylazélate.

4. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite charge oxydante représente 64 à 94 % en masse, avantageusement 72 à 82 % en masse, de la masse totale dudit composé.
- 5 5. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite charge oxydante consiste en du perchlorate d'ammonium.
6. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit liant hydrocarboné oxygéné réticulé représente
10 6 à 20 % en masse, avantageusement 8 à 16 % en masse, de la masse totale dudit composé.
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 % en masse, avantageusement
15 de 4 à 8 % en masse, de la masse totale dudit composé ; et/ou, avantageusement, et, ledit au moins un plastifiant représente de 3 à 10 % en masse, avantageusement de 4 à 8 % en masse, de la masse totale dudit composé.
- 20 8. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que sa composition renferme en outre au moins un composé organique nitré dont la balance en oxygène est supérieure à -30 % ; en ce que sa composition renferme avantageusement en outre au moins un composé organique nitré choisi parmi les nitrates azotés et les
25 dinitramides.
9. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que sa composition renferme en outre au moins un catalyseur balistique, avantageusement choisi parmi l'oxyde de cuivre, l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse et l'oxyde de cobalt.
- 30 10. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, 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 tris-(3-triméthoxysilylpropyl)isocyanurate, le γ -glycidoxypropyltriméthoxy-
35 silane, le diéthoxydiacétoxysilane, le diacétoxydiéthoxysilane et le dibutoxyéthoxyméthylsilane.

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

- 5
- 64 à 94 %, avantageusement 72 à 82 %, d'une charge oxydante ;
 - 6 à 20 %, avantageusement 8 à 16 %, d'au moins un liant hydrocarboné oxygéné réticulé ;
 - 0 à 10 %, avantageusement 3 à 8 %, d'au moins un composé organique nitré dont l'oxygène balance est supérieure à -30 % ;
 - 0 à 2 %, avantageusement de 1 à 2 %, d'au moins un catalyseur balistique ; et
 - 0 à 4 %, avantageusement 0,2 à 3 %, d'au moins un agent mouillant.
- 10

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

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

- 20
- mis en œuvre en continu, le mélange sans solvant de ladite charge oxydante, dudit élastomère, dudit au moins un agent réticulant et dudit au moins un plastifiant ainsi qu'éventuellement dudit au moins un composé organique nitré dont l'oxygène balance est supérieure à -30 % et/ou dudit au moins un catalyseur balistique et/ou dudit 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.
- 25

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

15. Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce qu'il comprend la découpe de la pâte extrudée en chargements et le traitement thermique desdits chargements.

35



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 693417
FR 0754809

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,Y	EP 1 216 977 A (POUDRES & EXPLOSIFS STE NALE [FR] SNPE MATERIAUX ENERGETIQUES [FR]) 26 juin 2002 (2002-06-26) * colonne 2, ligne 48 - colonne 4, ligne 7; revendications *	1,4-15	C06D5/06 C06B29/00 C06B45/10 B60R21/26
Y	----- US 4 099 376 A (JAPS ARCHIE B) 11 juillet 1978 (1978-07-11) * revendications *	1,4-15	
Y	----- US 3 214 304 A (VRIESEN CALVIN W) 26 octobre 1965 (1965-10-26) * colonne 5, ligne 36 - colonne 6, ligne 38 * * colonne 7, ligne 21 - ligne 35; revendications *	1,4-15	
A	----- GB 2 294 039 A (THIOLKOL CORP [US]) 17 avril 1996 (1996-04-17) * revendications *	1-15	
A	----- US 5 112 895 A (CHEN CHUAN J [US] ET AL) 12 mai 1992 (1992-05-12) * revendications *	2,3	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C06B C06D
A	----- US 3 024 213 A (LUDLOW THOMAS B) 6 mars 1962 (1962-03-06) * colonne 4, ligne 35 - ligne 40 *	2,3	
A	----- US 2 310 889 A (LEONARD BECKER) 9 février 1943 (1943-02-09) * colonne 2, ligne 2; revendications *	2,3	
A	----- EP 0 439 443 A (MONSANTO CO [US] BAYER ANTWERPEN NV [BE]) 31 juillet 1991 (1991-07-31) * revendications *	2,3	
	----- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 avril 2008		Schut, Robert	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

3
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 693417
FR 0754809

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	JP 2000 281857 A (ASAHI DENKA KOGYO KK) 10 octobre 2000 (2000-10-10) * abrégé *	2,3	
A	----- EP 1 152 029 A (NIPPON ZEON CO [JP]) 7 novembre 2001 (2001-11-07) * page 3, ligne 39 - page 4, ligne 29; revendications * -----	2,3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		15 avril 2008	Schut, Robert
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

3
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0754809 FA 693417**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 15-04-2008

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1216977	A	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
US 4099376	A	11-07-1978	AUCUN	
US 3214304	A	26-10-1965	GB 1014048 A	22-12-1965
GB 2294039	A	17-04-1996	CA 2093559 A1	15-06-1996
			DE 4315707 A1	24-10-1996
			FR 2724925 A1	29-03-1996
			IT 1268207 B1	21-02-1997
			US 5540794 A	30-07-1996
US 5112895	A	12-05-1992	AUCUN	
US 3024213	A	06-03-1962	AUCUN	
US 2310889	A	09-02-1943	AUCUN	
EP 0439443	A	31-07-1991	AT 149544 T	15-03-1997
			CA 2034732 A1	24-07-1991
			DE 69124812 D1	10-04-1997
			DE 69124812 T2	12-06-1997
			ES 2026838 T1	16-05-1992
			JP 3045549 B2	29-05-2000
			JP 5170999 A	09-07-1993
			MX 173789 B	25-03-1994
JP 2000281857	A	10-10-2000	AUCUN	
EP 1152029	A	07-11-2001	WO 0026292 A1	11-05-2000