

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 870 845

②① N° d'enregistrement national : **05 05459**

⑤① Int Cl⁷ : C 06 D 5/06, B 60 R 21/26

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.05.05.

③① Priorité : 31.05.04 JP 2004161334.

⑦① Demandeur(s) : *DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD — JP.*

⑦② Inventeur(s) : TOMIYAMA SHOGO.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 02.12.05 Bulletin 05/48.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ COMPOSITION DE PRODUCTION DE GAZ.

⑤⑦ Cette composition de production de gaz comprend un combustible comprenant au moins un produit choisi parmi le groupe comprenant la glycine et un dérivé de la glycine, et un agent oxydant, l'utilisation d'une combinaison de glycine en tant que combustible et de nitrate de cuivre basique en tant qu'agent oxydant et de carboxyméthylcellulose ou d'un sel de cette dernière en tant que liant étant préférable.

Application notamment aux générateurs de gaz d'air-bag.

FR 2 870 845 - A1



1

La présente invention concerne une composition de production de gaz utilisé dans un générateur de gaz pour un airbag ou coussin gonflable de sécurité.

Les agents de production de gaz utilisé dans des
5 générateur de gaz pour des airbag comprennent en général un combustible, un agent oxydant et un liant et différents additifs; récemment à la place d'agents de production de gaz comportant un composé azide qui produit des gaz nocifs, en tant que combustible, on en est venu à utiliser des
10 agents de production de gaz ayant un composé non azide plus sûr, en tant que combustible.

Pour protéger la sécurité des passagers au moyen du gonflage d'un airbag comme cela est programmé dans le cas d'une collision d'une automobile, en dehors du fait de
15 ne pas produire de gaz nocifs, il est souhaitable qu'un agent de production de gaz utilisé dans un générateur de gaz pour un airbag satisfasse par exemple aux trois exigences requises suivantes.

(a) Une faible température de combustion pour
20 réduire l'endommagement thermique apporté à l'airbag,

(b) Une faible quantité de résidus de combustion pour empêcher que l'airbag soit endommagé sous l'effet de la pénétration du résidu de combustion dans l'airbag,

(c) Une vitesse élevée de combustion de l'agent
25 de production de gaz pour gonfler et développer l'airbag en un intervalle de temps prescrit (en général environ quelques dizaines de millisecondes).

US 2003-094225A1 décrit, en tant que composition de production de gaz générant une faible quantité de
30 résidus, composition comprenant du 5-nitrouracil ou analogue et du nitrate de cuivre basique, et US 2003/145921A1 décrit, en tant que composition de production de gaz ayant une température de combustion de 2100°K ou moins, composition comportant un liant / un combustible /
35 un agent oxydant.

2

Concernant l'exigence (a), dans le cas où la température de combustion est réglée à une valeur élevée de manière à maintenir de façon appropriée la combustibilité de l'agent de production de gaz, qui est un explosif, il
5 fallait placer une grande quantité de réfrigérant dans le générateur de gaz pour supprimer l'endommagement thermique appliqué à l'airbag.

Concernant l'exigence (b), dans le cas où la quantité de résidus de combustion est élevée, pour
10 supprimer l'évacuation du résidu de combustion dans l'airbag, il fallait à nouveau placer une grande quantité d'un réfrigérant dans le générateur de gaz.

Concernant l'exigence (c), dans le cas où la vitesse de combustion est trop faible, il peut ne pas être
15 possible que l'airbag soit gonflé en un intervalle de temps prescrit.

Cependant, si on réduit la température de combustion de l'agent de production de gaz pour satisfaire à l'exigence (a), alors la vitesse de combustion diminue
20 également et par conséquent il n'est plus possible de satisfaire à l'exigence (c). En outre, même si l'exigence (a) est satisfaite, il n'est pas possible de réduire la quantité du réfrigérant sauf si l'exigence (b) est également satisfaite.

Un but de la présente invention est de fournir
25 une composition de production de gaz, avec laquelle la production de gaz nuisibles lors de la combustion peut être supprimée, et en outre toutes les exigences (a) à (c) peuvent être satisfaites.

Comme moyens pour atteindre cet objectif, la
30 présente invention fournit une composition de production de gaz comprenant un combustible et un agent oxydant, et comme cela est nécessaire, un liant et des additifs, la composition de production de gaz comprenant au moins un
35 produit choisi dans le groupe comprenant la glycine et un

3

dérivé de la glycine, en tant que combustible.

Selon une variante, la composition de production de gaz selon l'invention comprend, en outre, un liant est un additif.

5 Avec la composition de production de gaz selon la présente invention, la production de gaz nocifs lors de la combustion peut être supprimée. En outre, la composition de production de gaz selon la présente invention satisfait à toutes les exigences (a) à (c) indiquées précédemment et
10 par conséquent la quantité d'un réfrigérant introduit dans l'agent de production de gaz peut être réduite, et de ce fait le générateur de gaz lui-même peut avoir un poids plus faible et en outre un endommagement produit sur un airbag peut être empêché, et de ce fait la sécurité lors du
15 fonctionnement peut être améliorée.

Le combustible utilisé dans la composition de production de gaz selon la présente invention comprend au moins un combustible choisi dans le groupe comprenant la glycine et un dérivé de la glycine; si cela est nécessaire,
20 on peut utiliser conjointement des constituants combustibles autres que la glycine et un dérivé de cette dernière.

Des exemples du dérivé de la glycine incluent la glycyglycine, la glycine anhydre, l'anhydride de glycine, des sels métalliques de glycine, des sels complexes de coordination glycine-métal, l'alanine, l'acide iminodiacétique, la créatine et la créatinine.

Dans le cas de l'utilisation d'un autre constituant combustible conjointement avec la glycine ou un dérivé de cette dernière en tant que combustible, la teneur
30 de la glycine ou du dérivé de la glycine dans le combustible n'est de préférence pas inférieure à 50 % en masse, de façon plus préférentielle n'est pas inférieure à 70 % en masse, et d'une manière encore plus préférable
35 n'est pas inférieure à 80 % en masse, seule la glycine ou

4

le dérivé de la glycine étant utilisé (on notera cependant que même dans ce cas, il est possible que de petites quantités d'autres constituants combustibles soient contenues en tant qu'impuretés ou à un degré tel que les
5 effets ne sont absolument pas affectés.

Les exemples d'autres constituants combustibles incluent au moins un composé contenant de l'azote, choisi parmi le groupe comprenant des dérivés de tétrazole, comme par exemple le 5-aminotétrazole, des dérivés du
10 bitétrazole tels que du bitétrazole de diammonium, des dérivés de triazole tels que le 4-aminotriazole, des dérivés de la guanidine comme par exemple la dicyandiamide, la nitroguanidine et le nitrate de guanidine, des dérivés de la triazine comme par exemple la trihydrazinotriazine,
15 et de l'oxamide, de l'oxalate d'ammonium, de l'azodicarbonamide et de l'hydrazodicarbonamide.

En tant qu'agent oxydant utilisé dans la composition de production de gaz selon la présente invention, il est préférable d'utiliser un oxyde minéral.
20 Un exemple de tels oxydes minéraux est de façon plus préférentielle au moins un produit choisi dans le groupe comprenant le nitrate de cuivre, le nitrate de sodium, le nitrate de potassium, le nitrate de strontium, le perchlorate de sodium, le perchlorate de potassium et le
25 perchlorate de strontium, basique.

La composition de production de gaz selon la présente invention peut inclure un liant comme cela est nécessaire. Un exemple d'un tel liant est au moins un produit choisi parmi le groupe comprenant la
30 carboxyméthylcellulose (CMC), la carboxyméthylcellulose de sodium (CMCNa), la carboxyméthylcellulose de potassium, la carboxyméthylcellulose d'ammonium, l'acétate de cellulose, l'acétate-butyrate de cellulose (CAB), la méthylcellulose (MC), l'éthylcellulose (EC), l'hydroxyéthylcellulose (HEC),
35 l'éthylhydroxyéthylcellulose (EHEC), l'hydroxypropyl-

5

cellulose (HPC), la carboxyméthyléthylcellulose (CMEC), la cellulose microcristalline, le polyacrylamide, le polyacrylamide aminé, le polyacrylhydrazide, un copolymère acrylamide - acrylate métallique, un copolymère
5 polyacrylamide - ester polyacrylique, l'alcool polyvinylique, le caoutchouc acrylique, la gomme de guar, l'amidon et le silicone.

Parmi ces produits, si l'on considère la performance d'adhérence, le coût, l'inflammabilité, etc. du
10 liant, il est préférable de choisir un composé de cellulose soluble à l'eau, la carboxyméthylcellulose de sodium (CMCNa) étant particulièrement préférable.

Selon une variante préférée, la composition de production de gaz selon l'invention est une composition
15 dans laquelle le combustible est la glycine, l'agent oxydant est le nitrate de cuivre et le liant est le carboxyméthyl-cellulose ou un sel de cette dernière.

La composition de production de gaz selon la présente invention peut inclure, comme cela s'avère
20 nécessaire, n'importe lequel de différents additifs qui sont inclus dans des agents de production de gaz connus publiquement. Comme additifs de ce type, on peut utiliser au moins un produit choisi parmi le groupe comprenant les oxydes métalliques tels que l'oxyde de cuivre, l'oxyde de
25 fer, l'oxyde de zinc, l'oxyde de cobalt, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de molybdène, l'oxyde de nickel, l'oxyde de bismuth, la silice et l'alumine, des carbonates métalliques ou des carbonates métalliques basiques comme par exemple le carbonate de cobalt, le carbonate de
30 calcium, le carbonate de zinc basique et le carbonate de cuivre basique, des composés composites d'un oxyde métallique ou d'un hydroxyde tel que l'argile acide japonaise, le kaolin, le talc, la bentonite, la terre à diatomées et l'hydrotalcite, les sels acides d'un métal tel
35 que le silicate de sodium, le molybdate de mica, le

6

molybdate de cobalt et le molybdate d'ammonium, le disulfure de molybdène, le stéarate de calcium, le nitrure de silicium et le carbure de silicium.

Les teneurs des différents constituants dans la composition de production de gaz selon la présente invention peuvent être choisies dans les gammes suivantes.

Pour le combustible, de préférence 1 à 50 % en masse, de façon plus préférentielle 5 à 40 % en masse, et d'une manière encore plus préférentielle 10 à 30 % en masse de la composition de production de gaz.

Pour l'agent oxydant, de préférence 20 à 99 % en masse, de façon plus préférentielle 40 à 95 % en masse, et d'une manière encore plus préférable 60 à 90 % en masse, de la composition de production de gaz.

Dans le cas où un liant est inclus, de préférence 0,1 à 30 % en masse, de façon plus préférentielle 0,5 à 20 % en masse et d'une manière encore plus préférable 3 à 10 % en masse de la composition de production de gaz.

En outre, dans le cas où l'inclusion d'additifs est nécessaire, on peut inclure 0,01 à 20 parties en masse pour 100 parties en masse du combustible, de l'agent oxydant et du liant au total, bien que ceci varie en fonction du type d'additif.

Pour la composition de production de gaz selon la présente invention, dans le but d'atteindre l'objectif de la présente invention, il est particulièrement préférable d'utiliser une combinaison de glycine en tant que combustible, de nitrate de cuivre basique en tant qu'agent oxydant et de carboxyméthylcellulose ou d'un sel de cette dernière (en particulier CMCNa) en tant que liant.

La composition de production de gaz selon la présente invention peut être réalisée sous la forme d'un article moulé possédant une forme désirée comme par exemple un cylindre à une seule perforation, un cylindre poreux, des pastilles ou analogues. Un tel article moulé peut être

fabriqué en utilisant un procédé, selon lequel on ajoute de l'eau ou un solvant organique à l'agent de production de gaz et on effectue le mélange, puis on réalise un moulage par extrusion (pour un article moulé possédant la forme d'un cylindre à une seule perforation ou d'un cylindre poreux) ou un procédé, selon lequel on exécute un moulage à compression en utilisant un dispositif de fabrication de pastille ou analogue (pour un article moulé possédant la forme de pastille); on peut également utiliser le procédé décrit dans JP-A N° 2001-342 091.

La composition de production de gaz selon la présente invention peut être utilisée par exemple dans n'importe lequel de différents véhicules dans un système de gonflage d'airbag pour le côté conducteur (générateur de gaz), un dispositif de gonflage pour un airbag pour le côté passager avant, un dispositif de gonflage d'airbag latéral, un dispositif de gonflage de rideau, un dispositif de gonflage de système de protection pour les genoux, un dispositif de gonflage de ceinture de sécurité gonflable, un dispositif de gonflage de système tubulaire ou un dispositif de gonflage de dispositif de mise sous tension préalable.

En dehors de son utilisation possible en tant que composition de production de gaz pour un dispositif de gonflage (générateur de gaz), la composition de production de gaz selon la présente invention peut également être utilisée en tant qu'agent d'inflammation désigné comme étant un amplificateur (ou un système d'intensification) pour transférer une énergie depuis un détonateur ou d'une amorce pour une composition de production de gaz.

On va maintenant indiquer des procédés de mesure pour des exemples et des exemples comparatifs. On notera que "parties" dans ce qui suit désigne "parties en masse".

(1) Procédé de préparation d'un cordon cylindrique.

On a introduit une poudre ayant la composition de chaque exemple et de chaque exemple comparatif (une poudre mélangée pour le moulage, comme indiqué dans le tableau 1) dans le côté mortier d'une filière prescrite, maintenir la
5 compression à une pression de 14,7 MPa pendant cinq secondes en utilisant une pompe hydraulique à partir de la face d'extrémité sur le côté broyeur, puis on a retiré l'article moulé, ce qui a permis d'obtenir un moulage sous la forme d'un cordon cylindrique ayant un diamètre
10 extérieur de 9,5 mm et une longueur de 12,70 mm. On a appliqué un adhésif du type à réaction chimique, basé sur une résine époxy ("BONDQUICK 30" fabriquée par Konishi, Co., Ltd) sur la face arrière du cordon cylindrique, puis on a exécuté un thermodurcissage pendant 16 heures à 110°C,
15 ce qui a permis d'obtenir un échantillon, pour lequel l'inflammation ne s'est pas produite à partir de la face latérale, mais au contraire l'inflammation et par conséquent la combustion se sont produites uniquement à partir d'une face d'extrémité (il se produit une combustion
20 se déplaçant sur une seule face).

(2) Procédé de mesure de la vitesse de combustion.

On a installé chaque cordon cylindrique échantillon dans une chambre étanchéifiée SUS d'un volume
25 intérieur de 1 litre et, tout en purgeant complètement l'intérieur de la chambre avec de l'azote, on a exécuté une mise en pression jusqu'à et une stabilisation à 7 MPa. Ensuite, on a fait passer un courant prescrit dans un fil de nichrome en contact avec une face d'extrémité du cordon,
30 en provoquant de ce fait l'allumage et donc la combustion au moyen de l'énergie de fusion du fil de nichrome. Le comportement de la pression dans le temps dans la chambre a été déterminé en utilisant un diagramme d'enregistreur, le temps écoulé depuis le début de la combustion jusqu'au
35 maximum de pression a été déterminé à partir de l'échelle

9

sur le diagramme, et la valeur calculée par division de la longueur du cordon avant la combustion, par le temps écoulé, a été prise en tant que vitesse de combustion.

(3) Procédé de mesure de concentrations de gaz.

5 On a installé chaque cordon cylindrique échantillon (masse 2,00 g) dans une chambre étanchéifiée SUS d'un volume intérieur de 1 litre et, tout en purgeant complètement l'intérieur de la chambre avec de l'azote, on a exécuté une mise en pression jusqu'à et stabilisation à 7
10 MPa. Ensuite, on a fait passer un courant prescrit dans un fil de nichrome en contact avec une face d'extrémité du cordon, en provoquant de ce fait un allumage et donc une combustion au moyen de l'énergie de fusion du fil de nichrome. On a attendu pendant 60 secondes que le gaz situé
15 dans la chambre soit devenu uniforme, puis on a raccordé une partie d'un dispositif de blocage ouvert d'un sac Tedlar comportant un dispositif d'arrêt prescrit, à une partie d'évacuation de gaz de la chambre, on a prélevé un échantillon par transfert du gaz de combustion dans la
20 chambre dans le sac Tedlar, et on a mesuré les teneurs en NOO₂, NO, NH₃ et CO au moyen de tubes de détection de gaz Gastec (N° 10 pour la détection de NO₂ et de NO, N° 3L pour la détection de NH₃ et N° 1N pour la détection de CO) en utilisant un détecteur GV-100S fabriqué par GASTEC CO.

25 (4) Masse de résidus récupérés

Après avoir achevé le test ci-dessous ((3) procédé de mesure de teneurs en gaz), on a observé visuellement l'état à l'intérieur de la chambre et en outre on a récupéré les résidus à l'intérieur de la chambre, et
30 on a mesuré la masse des résidus après un séchage pendant 16 heures à 110°C.

Exemple 1

On a fait passer deux fois 14,8 parties de glycine et 85,2 parties de nitrate de cuivre basique dans
35 une tamis SUS comportant des mailles de mesh 300 µm pour

10

rendre uniformes les grains, et on les a mélangé entre eux pour obtenir une composition selon la présente invention. Les résultats de mesure sont indiqués dans le tableau 1.

Exemple 2

5 On a fait passer deux fois 21,69 parties de glycine et 73,31 parties de nitrate de cuivre basique, et 5 parties de CMCNa dans une tamis SUS ayant des mailles de mesh 300 μm pour rendre les grains uniformes, et on a obtenu ainsi une poudre mixte. On a ajouté 20 parties d'eau
10 d'échange d'ions à 100 parties de cette poudre mixte, et on a effectué un mélange soigneux, puis on a effectué un séchage pendant 1 heure à 100°C, ce qui a permis d'obtenir une composition selon la présente invention. Les résultats de mesure sont indiqués dans le tableau 1.

15 Exemples comparatifs 1 et 2

En utilisant les constituants indiqués dans le tableau 1, on a obtenu des compositions respectivement comme pour les exemples 1 et 2. Les résultats de mesure sont indiqués dans le tableau 1.

20 Exemples 3 à 7

En utilisant les constituants indiqués dans le tableau 1, on a obtenu des compositions de la présente invention comme pour l'exemple 1 dans le cas où on n'utilise pas le CMCNa ou comme pour l'exemple 2 dans le
25 cas de l'utilisation de CMCNa. Les résultats de mesure sont indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1

	Exemple		Exemple comparatif	Exemple						
	1	2		1	2	3	4	5	6	7
Glycine	14,8	21,69								25,06
Glycylglycine						29,77	26,08		26,08	
Glycine anhydride								29,77		
Nitrate de guanidine				53,36	46,21					
Nitrate de cuivre basique	85,2	73,31		46,64	48,79		68,92		68,92	36,66
Perchlorate de potassium						70,23		70,23		33,28
CMCNa		5,00			5,00		5,00		5,00	5,00
Vitesse de combustion (mm/s)	13,12	13,92		9,91	9,64	13,28	13,94	13,28	13,94	23,76
Teneur en gaz (ppm)	0	0		0	0	2,5	0	2,5	0	0
	12	14		42	19	19	24	19	24	2
	0	20		1	29	0	2	0	2	2
	100	270		110	410	100	280	100	280	290
Masse de résidus (g)	0,89	0,79		-	-	-	0,72	-	0,74	0,63

12

Comme indiqué précédemment, pour les compositions des exemples, on a supprimé la quantité de gaz nocifs, la quantité de gaz nocifs générée lors de la combustion était supprimée. En outre, lors de l'observation visuelle de
5 l'état à l'intérieur de la chambre après l'achèvement du test "(3) Procédé de mesure des concentrations de gaz", l'état était tel qu'indiqué ci-après.

Pour l'exemple 1, on a observé uniquement une seule masse de cuivre métallique presque cylindrique, en
10 tant que résidu avec une très bonne formation de scories et pour l'exemple 2, on a observé à nouveau uniquement une seule masse de cuivre métallique presque cylindrique. En outre, pour les exemples 4 et 6, on a observé uniquement une masse de cuivre métallique cylindrique en tant que
15 résidu avec une très bonne formation de scories.

Pour l'exemple comparatif 1, on a observé un résidu dispersé sous la forme d'innombrables fines particules de cuivre métallique. La dispersion sous la forme de telles fines particules de cuivre métallique peut
20 endommager l'airbag lorsque ce dernier se gonfle et se déploie. Pour l'exemple comparatif 2, on a observé un résidu dispersé sous la forme de plusieurs particules de cuivre métallique d'une taille d'environ 1 mm. La dispersion sous la forme de telles particules de cuivre
25 métallique peut endommager un airbag lorsque l'airbag se gonfle et se déploie.

De cette manière, les compositions des exemples présentent une grande sécurité concernant les gaz de combustion, et une bonne capacité de bonnes scories, et
30 également une faible température de combustion et en outre la vitesse de combustion est suffisamment élevée.

REVENDICATIONS

1. Composition de production de gaz, caractérisée en ce qu'elle comprend un combustible et un agent oxydant, le combustible comprenant au moins un produit choisi dans
5 le groupe comprenant la glycine et un dérivé de la glycine.

2. Composition de production de gaz selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dérivé de la glycine est la glycylglycine, de la glycine anhydre, l'anhydride de glycine, des sels métalliques de glycine,
10 des sels complexes de coordination glycine-métal, l'alanine, l'acide iminodiacétique, la créatine ou la créatinine.

3. Composition de production de gaz selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisée en ce
15 que l'agent oxydant est au moins un oxyde minéral choisi dans le groupe comprenant le nitrate de cuivre, le nitrate de sodium, le nitrate de potassium, le nitrate de strontium, le perchlorate de sodium, le perchlorate de potassium et le perchlorate de strontium, basique.

20 4. Composition de production de gaz selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un liant et un additif.

5. Composition de production de gaz selon la revendication 4, caractérisée en ce que le liant est un
25 composé de cellulose soluble à l'eau.

6. Composition de production de gaz selon la revendication 4, caractérisée en ce que le combustible est de la glycine, l'agent oxydant est le nitrate de cuivre basique et que le liant est de la carboxyméthylcellulose ou
30 un sel de cette dernière.