

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 716 059 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
21.01.1998 Patentblatt 1998/04

(51) Int. Cl.⁶: **C06D 5/06**, C06B 23/00

(21) Anmeldenummer: **95116146.2**

(22) Anmeldetag: **13.10.1995**

(54) **Gaserzeugende Mischung**

Gas generating mixture

Mélange générateur de gaz

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

(30) Priorität: **26.11.1994 DE 4442170**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.06.1996 Patentblatt 1996/24

(73) Patentinhaber:
**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.
80636 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **Bucerius, Klaus Martin, Dr.**
D-76229 Karlsruhe (DE)
• **Eisenreich, Norbert, Dr.**
D-76327 Pfinztal (DE)
• **Schmid, Helmut**
D-76131 Karlsruhe (DE)
• **Engel, Walter, Dr.**
D-76327 Wöschbach (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-95/19944 **DE-C- 4 401 214**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 716 059 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine gaserzeugende Mischung aus einem stickstoffreichen und kohlenstoffarmen Brennstoff aus der Gruppe Nitroguanidin (NIGU), Triaminoguanidinnitrat (TAGN), Diguandinium-5,5'-azotetrazolat (GZT) und 3-Nitro-1,2,3-triazol-5-on (NTO), Katalysatoren, Oxidatoren und gegebenenfalls Kühlmitteln.

Gaserzeugende Mischungen der vorgenannten Art - auch Gasgeneratorsätze genannt - zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei Verbrennung eine hohe Gasausbeute (>14 mol/kg) ermöglichen. Sie werden für aufblasbare Rückhalte- (Airbag) und Rettungssysteme, Feuerlöscheinrichtungen sowie für unempfindliche Festtreibstoffe für Raketen- und Rohrwarantriebe eingesetzt. Besonders im zivilen Bereich werden thermisch-mechanische Unempfindlichkeit und Ungiftigkeit der Ausgangsmischungen, aber auch fehlende Toxizität bei den entstehenden Gasen gefordert. Viele im Einsatz befindliche Systeme erfüllen diese Forderungen nicht oder nur sehr unzulänglich.

Bei Airbag-Systemen wurden zunächst gaserzeugende Mischungen auf der Basis von Natriumazid eingesetzt und erprobt, das jedoch wegen seiner Toxizität und der entstehenden Feststoffpartikel problematisch ist. Ähnliche Probleme ergeben sich auch bei den sogenannten Hybrid-Gasgeneratoren, bei denen Nitramine oder Perchlorate eingesetzt werden.

Es hat deshalb nicht an Anstrengungen gefehlt, insbesondere ungiftige Ausgangsverbindungen bereitzustellen. Hierzu zählen vor allem stickstoffreiche und kohlenstoffarme Brennstoffe, wie TAGN, NIGU und NTO. Besonders gute Ergebnisse konnten mit Diguandinium 5,5'-azotetrazolat (GZT) erzielt werden (DE 41 08 225). Sowohl die Ausgangsmischung, als auch die entstehenden Gase sind weitgehend ungiftig und bestehen zum überwiegenden Teil aus Stickstoff. Nachteilig ist allerdings auch hierbei die nicht vermeidbare Entstehung von NO_x und ein nicht immer befriedigendes Abbrandverhalten. Viele Reaktionsmischungen besitzen eine so hohe Verbrennungstemperatur, daß bei Verwendung in Airbag-Systemen die thermisch empfindlichen Sackmaterialien geschädigt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine gaserzeugende Mischung vorzuschlagen, die selbst und deren Verbrennungsprodukte ungiftig sind, insbesondere einen geringen CO - und NO_x -Schadgasgehalt besitzen und die bei niedriger Verbrennungstemperatur eine gleichwohl hohe Abbrandgeschwindigkeit aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Oxidator Kupferdiammindinitrat $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ ist und der Katalysator aus einem pyrophoren Metall oder einer solchen Metallegierung auf einem Träger besteht.

Durch die Verwendung von Kupferdiammindinitrat als Oxidator läßt sich das Abbrandverhalten der Reak-

onsmischung in weiten Bereichen einstellen. Es wird eine hohe Abbrandgeschwindigkeit erreicht, so daß sich der Maximaldruck innerhalb weniger Millisekunden aufbaut, gleichwohl ist die Verbrennungstemperatur relativ niedrig, so daß insbesondere bei Airbag-Systemen auch thermisch empfindliche Sackmaterialien nicht gefährdet werden.

Das Katalysator-System besteht aus der wirksamen Hauptkomponente, für die ein pyrophores Metall oder eine Legierung verwendet wird, und einem geeigneten Träger, der noch weitere Eigenschaften in sich vereinigt. Die komplexe Wirkungsbeziehung dieses Systems macht es erforderlich, die Begriffe "Katalysator" und "Träger" genauer zu beschreiben. Beide Begriffe werden in einem erweiterten Sinn gebraucht. Als "Katalysator" wird in diesem Zusammenhang ein aktiver Reaktionsbestandteil bezeichnet, der selbst umgesetzt werden kann und reaktionslenkend und/oder reaktionsbeschleunigend wirkt. Die wirksame Hauptkomponente des Katalysators ist das pyrophore Metall bzw. die eingesetzte Legierung. Der Träger dient dazu, die Hauptkomponente mit einer großen spezifischen Oberfläche und einer definierten Korngrößenverteilung bereitzustellen. Eine weitere Eigenschaft des Trägers besteht darin, durch physikalische und/oder chemische Prozesse - in einer speziellen Phase der Reaktion - eine Kühlwirkung zu entfalten, die über eine rein kapazitive Kühlwirkung hinausgeht. Der Träger kann ferner als Promotor der Hauptkomponente wirken.

Das Katalysator-System und der Oxidator erfüllen die thermo-mechanischen Stabilitätsanforderungen und sind insbesondere auch nicht hygroskopisch, was eine dauerhafte Funktionstüchtigkeit und hohe Lebensdauer garantiert.

Eine bevorzugte Mischung besteht aus dem Brennstoff GZT und dem Oxidator $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ mit ausgeglichener Sauerstoffbilanz im Masse-Verhältnis 21,6 : 78,4. In diesem System werden - je nach Anforderungsprofil hinsichtlich Abbrand und Gasreinheit - bis zu 30 Mass.-% des Katalysators homogen eingearbeitet. Als Hauptkomponente des Katalysators wird vorzugsweise pyrophores Ag mit einer mittleren Korngröße $< 25 \mu\text{m}$ verwendet. Als Trägermaterial wird ein Schichtsilikat bevorzugt. Schließlich kann noch ein Kühlmittel, vorzugsweise Fe_2O_3 zugegeben werden.

Beispiel:

Es wird eine Mischung bestehend aus GZT und dem Oxidator $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ im Masse-Verhältnis 21,6 : 78,4 hergestellt und bis zu 30 Mass.-% des Ag-Katalysators auf einem Schichtsilikat-Träger homogen eingearbeitet.

Formulierungen dieser Art werden bezüglich ihres Anzünd- und Verbrennungsverhaltens mit Hilfe von Experimenten in der ballistischen Bombe charakterisiert. Dazu wird ein Druck/Zeit-Diagramm ermittelt. Aus dem beigefügten Diagramm geht hervor, daß die Reak-

tionsmischungen gute Anzünd- und Verbrennungseigenschaften besitzen. Bei einer Ladedichte von 0,1 g/cm³ ergibt sich ein Maximaldruck von 74,9 [MPa], der nach ca. 13 [ms] erreicht wird ($t(p_{max}) = 13$ [ms]). Die Druckanstiegszeit zwischen 30 bis 80 % des Maximaldrucks beträgt 0,96 [ms] ($t_{30-80} = 0,96$ [ms]).

Patentansprüche

1. Gaserzeugende Mischung, bestehend aus einem stickstoffreichen und kohlenstoffarmen Brennstoff aus der Gruppe Nitroguanidin (NIGU), Triamino-guanidinnitrat (TAGN), Diguandinium-5,5'-azotetrazolat (GZT) und 3-Nitro-1,2,3-triazol-5-on (NTO), Katalysatoren, Oxidatoren und gegebenenfalls Kühlmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidator Kupferdiammindinitrat $Cu(NH_3)_2(NO_3)_2$ ist und der Katalysator aus einem pyrophoren Metall oder einer solchen Metallegierung auf einem Träger besteht. 10
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger für den Katalysator ein Silikat, insbesondere ein Schicht- oder Gerüstsilikat dient. 15
3. Mischung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator pyrophores Ag auf einem Schicht- oder Gerüstsilikatträger dient. 20
4. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine mittlere Korngröße $< 25 \mu m$ aufweist. 25
5. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bestehend aus GZT und $Cu(NH_3)_2(NO_3)_2$ mit ausgeglichener Sauerstoffbilanz und bis zu 30 Mass.-% des Katalysators. 30
6. Mischung nach Anspruch 5 mit GZT und $Cu(NH_3)_2(NO_3)_2$ in einem Verhältnis von 21,6 : 78,4 Mass.-%. 35
7. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel ganz oder teilweise aus $Fe_2 O_3$ besteht. 40

Claims

1. Mixture for generating gas, comprising a highly nitrogenous and low carbon fuel from the group nitroguanidine (NIGU), triamine guanidine nitrate (TAGN), diguanidinium-5,5' azotetrazolate (GZT) and 3-nitro-1,2,3-triazole-5-on (NTO), catalysts, oxidants and if necessary coolants, **characterised in that** the oxidant is copper diammine dinitrate $Cu(NH_3)_2(NO_3)_2$ and the catalyst consists of a pyrophorous metall or a metal alloy of this kind on a carrier. 50

2. Mixture according to claim 1, **characterised in that** a silicate serves for the catalyst, especially a sheet silicate or tectosilicate.
3. Mixture according to claim 2, **characterised in that** pyrophorous silver on a sheet or framework silicate carrier serves as catalyst. 5
4. Mixture according to one of claims 1 to 3, **characterised in that** the catalyst has an average particle size of $< 25 \mu m$. 10
5. Mixture according to one of claims 1 to 4, comprising GZT and $Cu(NH_3)_2(NO_3)_2$ with equilibrated oxygen balance and up to 30 Mass.-% of the catalyst. 15
6. Mixture according to claim 5 with GZT and $Cu(NH_3)_2(NO_3)_2$ in a proportion of 21.6 : 78.4 Mass.-%. 20
7. Mixture according to one of claims 1 to 6, **characterised in that** the coolant consists totally or partially of $Fe_2 O_3$. 25

Revendications

1. Mélange générateur de gaz composé d'un combustible riche en azote et pauvre en carbone du groupe composé de nitroguanidine (NIGU), de nitrate de triaminoguanidine (TAGN), de diguanidinium-5,5'-azotétrazolate (GZT) et de 2-nitro-1,2,3-triazol-5-one (NTO), de catalyseurs, d'oxydants et le cas échéant, d'agents de refroidissement, caractérisé en ce que l'oxydant est le diamminedinitrate de cuivre ($Cu(NH_3)_2(NO_3)_2$) et que le catalyseur consiste d'un métal pyrogène ou d'un tels alliage métallique sur un support. 30
2. Mélange selon la revendication 1, caractérisé en ce que un silicate, en particulier un phyllosilicate ou un tectosilicate sert de support pour le catalyseur. 35
3. Mélange selon la revendication 2, caractérisé en ce que de l'Ag pyrophore sur un support de phyllosilicate ou de tectosilicate sert de catalyseur. 40
4. Mélange selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le catalyseur présente un taille granulométrique moyenne inférieure à $25 \mu m$. 45
5. Mélange selon une des revendications 1 à 4, consistant d'un mélange de GZT, de $Cu(NH_3)_2(NO_3)_2$ à bilan d'oxygène équilibré et de jusqu'à 30 % massiques du catalyseur. 50

6. Mélange selon la revendication 5 avec du GZT et du $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ en un rapport de 21,6 : 78,4 % massiques.

7. Mélange selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le réfrigérant consiste entièrement ou partiellement de Fe_2O_3 .

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

