

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C06B 31/00

C06B 31/28 D03D 23/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99803405.3

[43]公开日 2001年4月18日

[11]公开号 CN 1291966A

[22]申请日 1999.12.24 [21]申请号 99803405.3

[30]优先权

[32]1998.12.28 [33]US [31]09/221,910

[86]国际申请 PCT/US99/30894 1999.12.24

[87]国际公布 WO00/39054 英 2000.7.6

[85]进入国家阶段日期 2000.8.28

[71]申请人 奥托里夫发展股份有限公司

地址 瑞典沃尔高达

[72]发明人 R·D·泰勒 I·V·门登霍尔

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 朱黎明

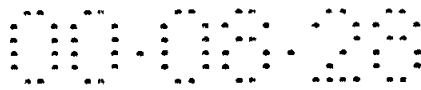
权利要求书2页 说明书8页 附图页数0页

[54]发明名称 高燃烧速度、高气体产率的非氮化物造气剂

[57]摘要

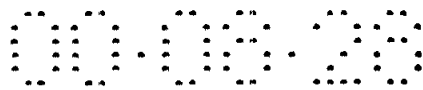
公开一种造气剂组合物及其制造方法,与例如用于汽车乘员缓冲气囊的常规造气制剂相比,该造气剂组合物具有相对高的燃烧速度和低的燃烧速度压力指数,它还能按需地提供高的气体产率。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种造气组合物，它包括：
约 30-60 重量%造气燃料；
5 约 15-55 重量%硝酸氨合金属氧化剂；
约 2-10 重量%金属氧化物加快燃烧速度并形成炉渣的添加剂；和
约 0-35 重量%硝酸铵补充氧化剂。
2. 如权利要求 1 所述的造气组合物，其特征在于所述硝酸氨合金属氧化剂包括二硝酸二氨铜。
- 10 3. 如权利要求 1 所述的造气组合物，其特征在于所述硝酸氨合金属氧化剂包括二硝酸二氨锌。
4. 如权利要求 1 所述的造气组合物，其特征在于所述造气燃料是非氮化物燃料。
5. 如权利要求 4 所述的造气组合物，其特征在于所述非氮化物造气燃料是
15 含氮有机燃料。
6. 如权利要求 5 所述的造气组合物，其特征在于所述含氮有机燃料选自硝酸胍、硝酸氨基胍、硝酸三氨基胍、硝基胍、氰基胍、三氮杂酮、硝基三氮杂酮、四唑及其混合物。
7. 如权利要求 5 所述的造气组合物，其特征在于所述含氮有机燃料包括硝
20 酸胍。
8. 如权利要求 4 所述的造气组合物，其特征在于所述非氮化物造气燃料是至少一种过渡金属的四唑配合物。
9. 如权利要求 4 所述的造气组合物，其特征在于所述造气燃料还包括选自硅、铝、硼、镁、铝-镁合金及其混合物的金属燃料。
- 25 10. 如权利要求 1 所述的造气组合物，其特征在于所述金属氧化物添加剂选自二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化硼及其混合物。
11. 如权利要求 1 所述的造气组合物，其特征在于它在 1000psi 压力下的燃烧速度超过每秒 0.35 英寸。
12. 如权利要求 1 所述的造气组合物，其特征在于它在 1000psi 压力下的燃
30 烧速度超过每秒 0.45 英寸。
13. 如权利要求 1 所述的造气组合物，其特征在于它的燃烧速度压力指数小于 0.7。



14. 如权利要求 13 所述的造气组合物，其特征在于它的燃烧速度压力指数小于约 0.6。

15. 一种造气组合物，它包括：

约 35-50 重量%硝酸胍燃料；

5 约 30-55 重量%二硝酸二氨铜氧化剂；

约 2-10 重量%二氧化硅加快燃烧速度并形成炉渣的添加剂；以及

约 0-25 重量%硝酸铵补充氧化剂。

16. 一种高燃烧速度、高气体产率的非氮化物造气剂的制造方法，所述造气剂包括造气燃料和约 15-55 重量%硝酸氨合金属氧化剂，所述硝酸氨合金属氧化剂中的金属选自铜或锌，所述方法包括以下步骤：

10 将硝酸铵和含硝酸氨合金属中的金属的材料加至第一造气剂前体材料中，形成第二造气剂前体材料；和

加热该第二造气剂前体材料，形成一种造气剂材料，所述造气剂材料约含 15-55 重量%

15 二硝酸二氨铜，此时金属是铜，和

二硝酸二氨锌，此时金属是锌。

17. 如权利要求 16 所述的方法，它还包括在所述加热步骤前喷雾干燥所述第二造气剂前体材料的步骤。

18. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于所述硝酸氨合金属氧化剂是二硝酸二氨铜。

19. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于所述硝酸氨合金属氧化剂是二硝酸二氨锌。

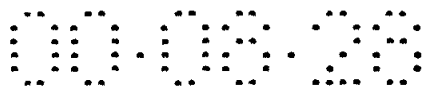
20. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于所述加热步骤包括将所述第二造气剂前体材料加热至至少约 160°C 的温度。

21. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于所述硝酸氨合金属中的金属是铜，与硝酸铵一起加入的材料选自金属铜、 Cu_2O 、 CuO 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于 Cu_2O 是与硝酸铵一起加入的材料。

23. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于所述造气燃料包括硝酸胍。

24. 如权利要求 23 所述的方法，其特征在于所述第一造气剂前体材料包括氰基胍，并且在所述加热步骤形成硝酸胍造气燃料。



说明书

高燃烧速度、高气体产率的非氮化物造气剂

5 本发明总体上涉及造气组合物(如用于膨胀可膨胀的汽车缓冲气囊的造气组合物),更具体地说,本发明涉及高燃烧速度、高气体产率的非氮化物造气组合物。

造气组合物的燃烧速度可用下面等式(1)表示:

$$R_b = Bp^n \quad (1)$$

10 其中,

R_b =燃烧速度(线性)

B =常数

P =压力

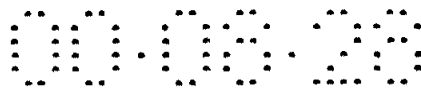
n =压力指数,该压力指数是 x 轴的压力对数与 y 轴的燃烧速度对数图的直
15 线斜率。

目前,通常用于膨胀可膨胀的汽车缓冲气囊的造气组合物常采用叠氮化钠或以叠氮化钠为基础。点火后,这种叠氮化钠基组合物通常产生或形成氮气。尽管使用叠氮化钠和某些其它氮化物基造气材料能满足目前的工业规范、指南和标准,但是这种用途会牵涉或引起潜在的问题,例如牵涉这种造气材料的安全和有效操作、供应和处置。
20

某些经济上和设计上的因素也导致需要改变氮化物基焰火制造术和相应的造气剂。例如,对小型化或至少减少可膨胀的缓冲系统总的空间体积的兴趣,尤其是对所述系统的膨胀组份的这种要求推动了寻找与常规的或常用的叠氮化物基造气剂相比具有更高单位体积气体产量的造气材料。另外,汽车和气囊工业的竞争的结果,要求造气组合物满足一个或多个条件,例如由低成本组分或材料组成或采用这种材料并能常用更有效或低成本造气剂加工技术进行加工。
25

结果开发并使用了其它合适的造气材料。具体地说,这种工作导致开发出
不含氮化物的造气剂用于这种膨胀器件的用途中。如上所述,需要一种不含氮化物的造气材料,它在克服氮化物基造气剂的至少部分潜在的问题或缺陷的同时,(例如如与常用的氮化物基造气剂相比)仍具有相对高的气体产率。具体地说,要求
30 用相对低成本的造气材料解决一个或多个这种问题或限制。

经过这种开发工作,提出了各种燃料和氧化剂的组合作为造气材料。硝酸铵



是一种相对低成本的市售材料，当与合适的燃料组合在一起时，可得到或导致相对高的气体产率。然而，使用硝酸铵作为这种造气剂的单一氧化剂具有某些不利之处即缺点。例如，如此使用会使造气材料具有相对低的燃烧速度、相对高的燃烧速度压力指数(即燃烧速度高度依赖于压力)以及相对高的吸湿性。

5 因此，通过添加一种或多种选用的添加剂(例如选用高能燃料成分或者加入助氧化剂，如高氯酸铵和高氯酸钾)不同程度地提高了含硝酸铵组合物的燃烧速度。尽管加入这种高能燃料成分能提高燃烧速度，但是一般需要进一步提高燃烧速度。另外，这种高能燃料添加剂总体上均不能明显降低如上所述的燃烧速度压力指数。可以理解，一般要求这种组合物具有相对低的燃烧速度压力指数，以便
10 降低相应的气囊膨胀器器件的冲击可变性。在实践中，大多数含硝酸铵的造气组合物其燃烧速度压力指数约为 0.75，相对于通常要求的小于 0.60 的水平是非常高的。

另外，在造气制剂中加入并使用所述助氧化剂(例如用于气囊用途)被视为是令人讨厌的，因为流出气体可能具有毒性(例如形成令人讨厌的 HCl 气体)，并
15 且难以从相应的膨胀器器件的气流中滤去某些不合需求的副产品(如碱金属氯化物)。

此外，在常用的或预期的储存条件(如约-40°C至约 110°C的温度下)下，已知硝酸铵的晶体结构通常会发生各种变化。这种结构变化通常涉及固体材料的膨胀和缩小。即使相对小的这种变化也会对相应的造气材料产生强烈的影响，从而
20 会对造气材料的燃烧速度产生强烈影响。除非抑制硝酸铵结构的这种变化，否则会使含有这种硝酸铵的造气材料发生性能变化，使这种造气材料不适合常规的可膨胀缓冲系统的用途。

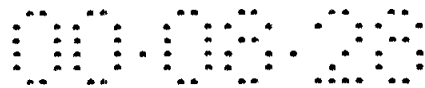
仍需要开发一种不含氯化物的造气材料，它在克服氯化物基造气材料的至少部分潜在的问题或缺陷的同时，例如与常规的氯化物基造气剂相比，仍具有相对
25 高的气体产率，并且它能提供或导致足够的并且是所需的高燃烧速度和低燃烧速度压力指数。

本发明的一个总的目的是提供一种改进的造气组合物和一种高燃烧速度、高气体产率的不含氯化物的造气剂的制造方法。

本发明的一个更具体的目的是克服一个或多个上述问题。

30 通过一种造气组合物能达到或至少部分达到本发明的总目的，所述组合物包括：

约 30-60 重量%造气燃料；



约 15-55 重量%硝酸氨合金属氧化剂;

约 2-10 重量%金属氧化物添加剂, 用于提高燃烧速度并有助于形成炉渣;

和

约 0-35 重量%硝酸铵补充氧化剂。

- 5 现有技术难以提供这样一种造气材料: 与常用的氮化物基造气剂相比它具有更高的单位体积气体产量, 并具有要求的高燃烧速度以及要求的低压力依赖性, 同时采用总体上低成本的组分或材料。另外, 现有的加工技术不能适当地并安全地制得或形成这种造气材料。

本发明还包括一种造气组合物, 它包括:

- 10 约 35-50 重量%硝酸胍燃料;

约 30-55 重量%二硝酸二氨铜氧化剂;

约 2-10 重量份二氧化硅用于增加燃烧速度并形成炉渣的添加剂; 以及

约 0-25 重量%硝酸铵补充氧化剂。

- 15 本发明还包括一种高燃烧速度、高气体产率并且不含氮化物的造气剂的制造方法。所述造气剂包括造气燃料和约 15-55 重量%硝酸氨合金属氧化剂, 所述硝酸氨合金属氧化剂中的金属选自铜或锌。将硝酸铵和含硝酸氨合金属中的金属的化合物或材料加入第一造气剂前体材料中, 形成第二造气剂前体材料。随后加热该第二造气剂前体材料, 形成约含 15-55 重量%下列组分的造气材料:

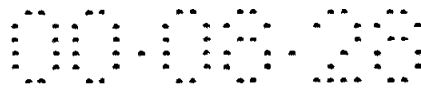
二硝酸二氨铜, 此时金属是铜; 和

- 20 二硝酸二氨锌, 此时金属是锌。

本领域的普通技术人员由下面详细描述结合所附的权利要求书, 可容易地理解本发明的其它目的和优点。

- 25 本发明提供一种造气材料, 用于例如膨胀可膨胀的器件(例如汽车乘员缓冲气囊)。这种造气材料通常包括造气燃料组分、硝酸氨合金属氧化剂组分、金属氧化物提高燃烧速度和形成炉渣的添加剂组分, 以及如有必要的话, 硝酸铵补充氧化剂组分。

- 30 在本发明某些较好的实例中, 这种造气燃料组分占所述造气材料的约 30-60 重量%。如上所述, 用于本发明的较好的燃料不含氮化物。适用于本发明的燃料包括各种含氮有机燃料和至少一种过渡金属的四唑配合物。适用于本发明的含氮有机燃料的具体例子包括硝酸胍、硝酸氨基胍、硝酸三氨基胍、硝基胍、氰基胍、三氮杂酮(triazalone)、硝基三氮杂酮、四唑及其混合物。可使用过渡金属(如铜、钴并可以是锌)的四唑配合物。可以理解, 本发明具体造气组合物的造气燃



料组分可以是单独的这种造气燃料或者是其混合物。

另外，如有必要，所述造气材料的燃料可包括金属燃料。适用于本发明的金属燃料的具体例子包括硅、铝、硼、镁、铝-镁合金及其混合物。

在本发明较好的实例中，所述造气材料的燃料组分包括硝酸胍燃料或硝酸胍与一种或多种硅、铝、硼、铝-镁合金及其混合物组合在一起的金属燃料。可以理解，使用的这种金属燃料可以是粉末状的，以便有助于与其它组分相混合。尽管加入这种金属燃料可出于不同的目的，但是一般可在造气组合物中加入这种金属燃料，以提高形成的组合物的燃烧温度。

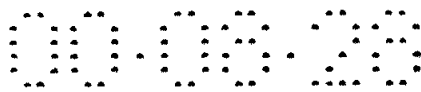
事实上，由于一种或多种因素(包括工业成本相对较低，一般能避免与存在的铜或其它过渡金属发生不合需求的配合，本身具有相对高的氧化度从而能降低或减少燃烧所需的外部氧化剂的用量)，硝酸胍是较好的燃料。当加入时，一般硅、铝、硼、铝-镁合金及其混合物粉末的存在量最多是造气组合物总量的约 5 %。

根据本发明较好的实例，硝酸氨合金属氧化剂占所述造气材料的约 15-55 重量%。用于本发明的较好硝酸氨合金属氧化剂包括二硝酸二氨铜、二硝酸二氨锌及其混合物。

如上所述，如有必要，所述造气材料还可附加地含有高达约 35 重量%的硝酸铵补充氧化剂组分。因此本发明造气剂材料可含有约 0-35 重量%这种硝酸铵补充氧化剂组分。

本发明发现相对于硝酸铵的含量，含有明显大量硝酸氨合金属的造气材料能合乎需要地提供或导致加快的燃烧速率和降低的燃烧速度压力指数。尽管认识到实际上在含硝酸铵的组合物中加入这种硝酸氨合金属配合物能稳定硝酸铵通常发生的相变，但是本发明组合物含有明显高于为了稳定的目的所需量的这种硝酸氨合金属配合物。如下面将详细描述的那样，认为以这种相对量加入这种硝酸氨合金属配合物有助于如需提高燃烧速度并降低燃烧速度压力指数。例如，为了稳定硝酸铵的相变，一般要求硝酸氨合金属的含量不超过约 15 重量%。相反，在本发明组合物中，硝酸氨合金属配合物的用量远远超过为了稳定的目的所需的相对用量，在大多数情况下，硝酸氨合金属配合物的用量可超过组合物中硝酸铵的用量。因此，在本发明描述中，有时将这种硝酸氨合金属配合物称为组合物的主要或基本氧化剂。

本发明造气材料还需要含约 2-10 重量%的金属氧化物加快燃烧速度和形成炉渣的添加剂。适用于本发明的金属氧化物加快燃烧速度和形成炉渣的添加剂的



具体例子包括二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化硼及其混合物。一般来说，二氧化硅、氧化铝及其混合物是较好的适用于本发明的金属氧化物添加剂。使用金属氧化物作为燃烧速度增加剂并用于形成容易从气囊膨胀器的气流中滤去的炉渣。在促进形成相对容易从气囊膨胀器的气流中滤去的炉渣方面，加入并使用这
5 种氧化硅和氧化铝材料特别有效。

在本发明实践中，在造气组合物中组合使用这种金属氧化物组分和相对大量的硝酸氨合金属是造成该组合物具有高的燃烧速度和低的燃烧速度压力指数的原因。

本发明一种较好的造气组合物包括：

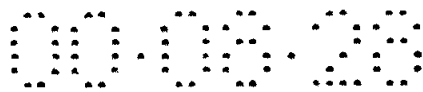
- 10 约 35-50 重量%硝酸胍燃料；
- 约 30-55 重量%二硝酸二氨铜氧化剂；
- 约 2-10 重量%二氧化硅燃烧速度加快和形成炉渣添加剂；和
- 约 0-25 重量%硝酸铵补充氧化剂。

本领域的普通技术人员可理解，可使用各种合适的方法或技术形成或制备本
15 发明造气组合物。在一种较好的制造方法中，使硝酸铵与合适的含铜和/或锌的化合物或材料反应，原位形成用于本发明组合物的具体硝酸氨合金属氧化剂(即二硝酸二氨铜、二硝酸二氨锌或其混合物)。例如，对于二硝酸二氨铜，将含铜材料(如金属铜、 Cu_2O 、 CuO 或 $\text{Cu}(\text{OH})_2$)与硝酸铵混合或用其它方法相互接触，随后加热(例如至少加热至约 160°C)，形成二硝酸二氨铜。同样，在硝酸氨合锌(即
20 二硝酸二氨锌)的情况下，将含锌材料(如金属锌或氧化锌)与硝酸铵混合或用其它方法相互接触，随后适当加热，形成二硝酸二氨锌。

可以理解，二硝酸二氨铜一般是水中不稳定的，在操作和加工上具有许多困难和复杂性。原位形成制造二硝酸二氨铜(例如用如上所述方法)至少能避免或减少某些这种操作和加工困难和复杂性。

25 至少在一些本发明较好的实例中，将硝酸铵和含有硝酸氨合金属中的金属的化合物或材料(如含铜或含锌材料)加至本文称为“第一造气前体材料”中，可如需形成本发明高燃烧速度、高气体产率的不含氮化物的造气剂。可以理解，这种第一前体材料可适当地含有或包括造气组合物的各种或所有余量物质或所述余量物质的前体。例如，这种第一前体可含有或包括造气材料的燃料组分(或者这
30 种燃料的一种或多种合适的前体)、金属氧化物加快燃烧速度和形成炉渣的添加剂(或其前体)或者这些材料的各种混合物。

下面将参照上述较好的造气组合物描述本发明高燃烧速度、高气体产率并不



含氮化物的造气剂的形成方法，上述造气组合物含有硝酸胍燃料、二硝酸二氨铜氧化剂、二氧化硅加快燃烧速度和形成炉渣的添加剂以及如有必要高达约 25 重量%的硝酸铵补充氧化剂。

5 将下列组分混合在一起：硝酸胍、二氧化硅、硝酸铵和含铜材料(如金属铜、 Cu_2O 、 CuO 或 $\text{Cu}(\text{OH})_2$)，随后将该混合物加热至约 160°C 的温度以形成硝酸胍、二氧化硅、二硝酸二氨铜和硝酸铵的最终产物，可如需制得这种组合物。在使用金属铜或 Cu_2O 的情况下，需要在空气中加热使这些材料氧化成 CuO 的形式。

10 令人意想不到地发现，当使用市售 CuO 以外的含铜材料(如 Cu_2O)作为原料时，形成二硝酸二氨铜的反应以明显更快的速度进行。理论上认为使用例如 Cu_2O 这种原料先在原位形成 CuO ，这种原位形成的 CuO 比市售的 CuO 具有明显更高的活性。因此，本发明要求在进行反应时使用含铜材料(如 Cu_2O)原位形成 CuO 。

15 还可以理解在加热循环中在反应混合物中形成组合物的燃料组分(如硝酸胍)。例如，可混合并加热氰基胍和硝酸铵的合适的混合物，原位形成硝酸胍。在这种情况下，开始反应的材料包括氰基胍、二氧化硅、硝酸铵和一种或多种选自 Cu 、 Cu_2O 、 CuO 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的材料，经过加热循环使最终的组合物含硝酸胍、二硝酸二氨铜、二氧化硅和硝酸铵。根据这种方法，硝酸胍是氰基胍和硝酸铵的加成产物。

20 加工用于气囊器件的组合物的方法包括例如将水性糊浆状的反应组分喷雾干燥成固体小球状反应剂物料，随后可将该固体小球加热至所需的温度(如约 160°C 的温度)，从而使反应剂发生反应，形成约含 15-55 重量%二硝酸二氨铜、二硝酸二氨锌或其混合物的所需造气材料。下面将结合实施例进一步说明本发明，这些实施例说明或描述本发明的各个方面。应理解在本发明精神范围内的所有变化均要求进行保护，因此本发明不受这些实施例的限制。

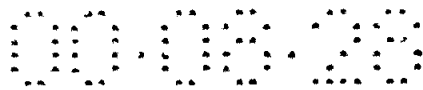
25 实施例

比较例 1-3 和实施例 1-2

下表 1 列出了比较例 1-3 和实施例 1-2 的造气组合物的组份及其相对量(重量%)。

30 更具体地说，比较例 1 的组分尽管包括本发明造气燃料(如硝酸胍)和金属氧化物添加剂(如二氧化硅)，但是仅含 7.17 重量%的硝酸氨合金属氧化剂(例如二硝酸二氨铜)，明显低于本发明造气组合物规定的含量。

同样，尽管比较例 2 的组合物含有本发明造气燃料(如硝酸胍)，但是仅含



7.64 重量%的硝酸氨合金属氧化剂(例如二硝酸二氨铜),明显低于本发明造气组合物规定的含量并且不含金属氧化物加快燃烧速度和形成炉渣的添加剂(即二氧化硅)。

5 另外,尽管比较例 3 的组合物含有本发明造气燃料(如硝酸胍)和硝酸氨合金属氧化剂(如二硝酸二氨铜),但是不含所述金属氧化物添加剂(如二氧化硅)。

相反,实施例 1 和实施例 2 的造气组合物各自含有本发明造气燃料(如硝酸胍)、硝酸氨合金属氧化剂(如二硝酸二氨铜)和金属氧化物添加剂(如二氧化硅),其中实施例 1 的组合物还含有适量(如 9.91 重量%)硝酸铵。

10

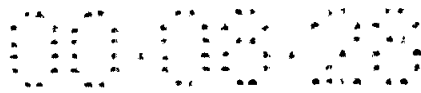
表 1

试验					
组分(重量%)	比较例 1	比较例 2	比较例 3	实施例 1	实施例 2
硝酸胍	46.91	49.66	47.71	47.58	41.38
硝酸铵	40.62	42.71	14.02	9.91	0.00
二硝酸二氨铜	7.17	7.64	38.07	37.41	53.51
二氧化硅	5.00	0.00	0.00	5.10	5.11
结果					
1000psi 下的燃烧速度 (英寸/秒)	0.300	0.295	0.281	0.464	0.521
燃烧速度压力指数	0.75	0.82	0.92	0.55	0.56

上表 1 还列出了各个造气组合物的燃烧速度和燃烧速度压力指数。如表所示,本发明造气组合物(实施例 1 和 2)比不含一种或多种规定量的规定组分的类似组合物具有明显高的燃烧速度。

15 同样,本发明造气组合物(实施例 1 和 2)比不含一种或多种规定量的规定组分的比较例 1、比较例 2 和比较例 3 的类似组合物具有明显低的燃烧速度压力指数。

20 因此可以理解本发明造气组合物具有很高的气体产率(例如每 100g 组合物产生超过约 3 摩尔气体,较好至少产生约 3.3 摩尔气体)、相对高的燃烧速度(例如在 1000psi 的压力下要求每秒超过 0.35 英寸,较好在 1000psi 的压力下每秒超过 0.45 英寸)以及低的燃烧速度压力指数(例如燃烧速度压力指数小于 0.7,较好小于约 0.6)。



可以理解，与常规的含氮化物的造气剂相比，本发明造气组合物具有相对高的单位体积气体产率，因此本发明造气组合物能按需地更快燃烧并具有低的压力依赖性。另外，本发明的制造方法能避免或至少减少某些与造气组合物组分有关的操作和加工复杂性和困难。

5 还应理解理论上的探讨(如理论上描述原位形成 CuO)仅用于帮助理解本发明，并不对本发明的广泛用途构成限制。

可在本文未具体描述的元素、部件、步骤、组分或成分不存在的情况下实施说明性地描述于本文中的本发明。

10 尽管上面结合较好的实例对本发明进行了详细描述，并且出于说明的目的列出了许多细节，但是其它实例对本领域的普通技术人员是显而易见的，并且在不偏离本发明基本原理的前体下可对本文所述的某些细节进行适当的变化。