



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94193677.5

[51]Int.Cl⁶

C06D 5/06

[43]公开日 1996 年 10 月 2 日

[22]申请日 94.10.6

[30]优先权

[32]93.10.6 [33]DE[31]P4334099.7

[86]国际申请 PCT/DE94/01184 94.10.6

[87]国际公布 WO95/09825 德 95.4.13

[85]进入国家阶段日期 96.4.5

[71]申请人 尼古化学股份公司

地址 联邦德国沃尔科拉堡

[72]发明人 E·加斯特 P·塞姆勒

B·施密德

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 黄泽雄

C06B 23/04 C06B 25/34

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 气体发生器的推进剂

[57]摘要

本发明提供一种气体发生器推进剂，特别是用于空气囊的气体发生器推进剂，其中包括（A）至少一种胍、氨基胍、二氨基胍或三氨基胍的碳酸盐、碳酸氢盐或硝酸盐，（B）至少一种碱金属或碱土金属的硝酸盐或硝酸胺作为氧化剂，以及（c）至少一种载体物质和/或至少一种供氧载体物质来调节燃耗和改善渣的形成，载体物质选自二氧化硅、碱金属硅酸盐、碱土金属硅酸盐或铝硅酸盐，供氧载体物质选自三氧化二铁、氧化钴、二氧化锰和氧化铜（II）。这种气体发生器推进剂已提高了燃耗过程和渣的形成。

权 利 要 求 书

1. 一种气体发生器的推进剂，它包括：

(A)至少一种胍、氨基胍、二氨基胍或者三氨基胍的碳酸盐、碳酸氢盐或硝酸盐，

(B)至少一种碱金属或碱土金属的硝酸盐或硝酸铵作为氧化剂，以及

(C)至少一种用于调节燃耗过程和改善成渣的载体物质和/或至少一种供氧载体物质，可选择的载体物质是二氧化硅、碱金属硅酸盐、碱土金属硅酸盐或铝硅酸盐，可选择的供氧载体物质是三氧化二铁、氧化钴、二氧化锰和氧化铜(Ⅱ)。

2. 根据权利要求1的气体发生器的推进剂，其特征是组份(A)的加入量大约是20~55%(重量)，优选地大约是50~55%(重量)，组份(B)的加入量大约是80~45%(重量)，优选地大约是50~45%(重量)，组份(C)的加入量大约是组份(A)和组份(B)总量的5~45%(重量)，优选地大约是8~20%(重量)。

3. 根据权利要求1或2的气体发生器的推进剂，其特征是组份(A)是硝酸三氨基胍。

4. 根据权利要求1~3之一的气体发生器推进剂，其特征是组份(B)是硝酸钾。

5. 根据权利要求1~4之一的气体发生器推进剂，其特征是组份(C)是PH值大约为7的硅酸。

6. 根据权利要求 1~5 之一的气体发生器推进剂,其特征是组份(A)是由占组份(A)重量的 99~50%(重量)的硝酸三氨基胍和 1~50%(重量)的硝基胍组成的。

7. 根据权利要求 1~6 之一的气体发生器推进剂,其特征是组份(C)是三氧化二铁。

8. 根据权利要求 7 的气体发生器推进剂,其特征是三氧化二铁的加入量大约是组份(A)和(B)总量的 20~40%(重量),优选地大约是 25~35%(重量)。

9. 根据权利要求 1~8 之一的气体发生器推进剂,其特征是另外还包括一种能在室温下溶解于水的粘合剂(D)。

10. 根据权利要求 9 的气体发生器推进剂,其特征是粘合剂是一种纤维素化合物,或者是一种或多种可聚合烯烃的不饱和单体的聚合物。

11. 根据权利要求 9 或 10 的气体发生器推进剂,其特征是粘合剂的加入量大约是组份(A)和(B)总量的 0.1~5%(重量),优选地大约是 1.5~2.5%(重量)。

12. 根据权利要求 1~11 之一的气体发生器推进剂的用途,其特征是它可用作空气囊中的气体发生剂,用作灭火剂或推进剂。

说明书

气体发生器的推进剂

本发明涉及一种以适当载体上的胍类化合物为基础的气体发生器的固体推进剂。

JP H5-254977 公开了一种以硝酸三氨基胍(TAGN)为基础的、用于空气囊的气体发生器的推进剂,另外,它还可以含有氧化剂例如碱金属和碱土金属的硝酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐或高氯酸盐。硫化钼可以作为另一组份。使用 TAGN 代替已知的叠氮化钠的优点是 TAGN 具有无毒的特性,并且稳定性好,加之,它不形成任何对与重金属相接触时产生的摩擦和碰撞敏感的盐。在把组份混合物制成丸状或片状的过程中,通过改变压力能使气体发生器的推进剂的燃耗率达到可以接受的程度。

这种气体发生器推进剂的缺点是燃耗率的可操纵性仍然不足,产生例如 CO 的有毒气体以及在燃耗期间的不完全成渣,不完全成渣将导致生成的灰尘量增大,其中有一些可以进入肺。

与 JP H5-254977 相比较,本发明的目的在于提供一种改进的气体发生器推进剂,能够系统地调节燃耗过程,并且燃耗过程中易于形成可保留的渣,还可以将有毒气体的产生减至最低值。这种气体发生器推进剂遇热稳定、易点燃、燃烧快,甚至在低温下也能快速

燃烧，耐贮藏性令人满意，并能保证产生高的气体量。另外，与已知的使用叠氮化钠的发生器相比，所说的气体发生器推进剂可以使发生器外壳的尺寸减小，同时也降低了它的重量。

根据本发明，通过使用含有以下组分的气体发生器的推进剂，这些目的得以实现：

(A)至少一种胍、氨基胍、二氨基胍或三氨基胍的碳酸盐、碳酸氢盐或硝酸盐；

(B)至少一种碱金属或碱土金属的硝酸盐或硝酸铵作为氧化剂，以及

(C)至少一种载体物质和/或至少一种供氧载体物质来调节燃烧过程和改进渣的形成，其中，载体物质选自二氧化硅、碱金属硅酸盐、碱土金属硅酸盐或铝硅酸盐，供氧载体物质选自三氧化二铁、氧化钴、二氧化锰和氧化铜(II)。

胍、氨基胍、二氨基胍或三氨基胍(TAGA)的碳酸盐、碳酸氢盐或硝酸盐，或者它们的混合物作为组份(A)。优选使用 TAGN。TAGN 的优点是无毒($LD_{50} > 3500\text{mg/kg}$ 鼠)，不吸潮，在水中的溶解量少，热稳定，在低温下能燃烧，并且对碰撞和摩擦的敏感性低。在 TAGN 燃烧时，气体产生量非常高，在这个过程中产生大量的氮气。另外，还可选择用 1~50%(重量)的硝基胍代替 TAGN。这样可以降低组份(A)的费用，并且，由于硝基胍的燃烧率比 TAGN 的低，所以还可以得到有利的燃烧过程。

碱金属或碱土金属的硝酸盐、硝酸铵和它们的混合物用作氧化剂，为组份(B)。优选使用硝酸钾。硝酸钾不吸潮，无毒，在燃烧期间产生的气体量高，并且，燃烧温度低。

在(A)和(B)的混合物中,组份(A)的量大约为20~55%(重量),优选大约是50~55%(重量),组份(B)的量大约是80~45%(重量),优选大约是50~45%(重量)。优选地,组份(A)的量大约是50~55%(重量),组份(B)大约是50~45%(重量)。

二氧化硅、碱金属硅酸盐、碱土金属硅酸盐或铝硅酸盐或者它们的混合物作为载体物质,是组份(C)。例如,他们是Aerosil 200和Aerosil300,高分散的硅酸和硅藻土(含硅藻的土)。优选的载体物质是PH大约为7的硅酸。

三氧化二铁、氧化钴、二氧化锰和氧化铜(II)或它们的混合物也可以用作组份(C)。优选的供氧载体物质是三氧化二铁。

组份(C)的量大约是组份(A)和(B)总量的5~45%,优选大约是8~20%(重量)。如果选用三氧化二铁作为供氧载体物质(C),那么它的量大约是组份(A)和(B)总量的20~40%,优选大约是25~35%(重量)。

组份(C)的作用是调节燃烧,例如调整燃耗率。同时,改进渣或溶融物的形成。例如,对于空气囊来说,绝对需要渣的形成。

一个空气囊基本上包括一个填满通常为片状的气体发生器推进剂的气体发生器外壳,和一个用于引燃气体发生器推进剂的起燃机(小型点火器),以及一个气囊。例如,合适的引燃机在US-PS 49 31 111中已有公开。在起燃之后,最初被叠成小包的气囊被气体发生器推进剂在燃耗时所产生的气体充满,并且大约用10~50ms就能充满所有的体积。必须尽最大可能阻止热的火星、熔融料或固体物从气体发生器进入气囊中,因为它可能导致气囊的损坏或对车中的人造成伤害。这可以通过成渣解决。

同时，渣的形成能降低进入肺部和从空气囊的气体发生器中逸出的灰尘类组份的产生。进入肺部的灰尘类颗粒的直径大约是 $6\mu\text{m}$ 或更小。另外，在燃耗期间，供氧载体可以抑制有毒气体，例如一氧化碳的形成。

气体发生器推进剂还可进一步选择包括一种在室温下溶于水的粘合剂作为组份(D)。优选的粘合剂是纤维素化合物，或者是一种或多种可聚合烯烃的不饱和单体的聚合物。纤维素化合物可以是纤维素醚，例如羧甲基纤维素，甲基纤维素醚，优选地是甲基羟乙基纤维素。在使用上令人满意的一种甲基羟乙基纤维素是由 Aqualon 公司提供的 CULMINAL^(R)MHEC 30000PR。适合的具有粘合功能的聚合物是聚乙烯吡咯烷酮、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇以及聚碳酸酯。

组份(D)的加入量大约是组份(A)和(B)加入总量的 0.1~5% (重量)，优选大约是 1.5~2.5% (重量)。

粘结剂(D)在气体发生器推进剂的制粒或制片过程中作为减感剂和加工助剂。另外，它还可以用来降低气体发生器推进剂的亲水特性，并且使它更稳定。

用在气体发生器中的气体发生器推进剂可用已知的方法制成片状或丸状，例如，可以用热压法、挤压法、使用旋转压制机或压片机。丸或片的尺寸大小取决于在特殊使用情况下所希望燃烧的时间。

实施例：

在 90°C 下，将硝酸三氨基胍，当然也可选择硝基胍，并且也可选硝酸钾，还可选纤维素醚，按照计算的量溶于尽可能少的水中，将颗粒尺寸平均为 $1\mu\text{m}$ 的氧化铁和/或二氧化硅搅拌入溶液。在 60°C 和 16hPa 下预干燥并进行机械搅拌之后，在一直保持潮湿的状

态下将混合物弄成粉末，并在 60℃ 下干燥，然后，用压片机将它压成直径为 6mm、高为 2mm 的片状。

将要试验的混合物列于表 1 中。混合物 1 不含二氧化硅，混合物 5 不含三氧化二铁。混合物 6 既不含二氧化硅也不含三氧化二铁，它作为对比混合物

表 I：混合物的组成(重量%)

	1	2	3	4	5	6
TAGN	39.1	39.1	39.1	29.1	47.3	53.0
硝基胍	-	-	-	10.0	-	-
KNO ₃	30.9	30.9	30.9	30.9	40.7	47.0
Fe ₂ O ₃	30.0	20.0	14.0	14.0	-	-
SiO ₂	-	10.0	14.0	14.0	12.0	-
纤维素醚	-	-	2.0	2.0	-	-

表 II 给出了通过计算得到的所有反应参数。在混合物 5，特别是在混合物 6 中反应温度高。

表 II：计算值

O ₂ 偏差	%	+2.13	+1.13	-1.84	-1.57	+0.25	+0.84
体积	ccm	1000	1000	1000	1000	1000	1000
装载密度	(g/ccm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
压力	bar	427	444	470	457	654	810
温度	K	1973	2116	2116	2116	2468	2666
所用气体的 m o l 数	mol/kg	21.1	22.6	23.9	23.4	27.5	28.8
爆炸热	J/g	3369	3092	2998	2913	3852	4566

表 III 是在燃耗期间生成的反应产物和它们生成量的综述。

表Ⅲ：在 298K、凝固温度 1,500K 下的反应产物

化合物 (重量%)	1	2	3	4	5	6
CO ₂	3.604	10.086	11.538	13.228	12.408	3.768
H ₂ O	18.952	18.817	18.828	17.711	22.935	26.692
N ₂	27.219	27.219	27.217	26.735	33.383	37.596
CO	0.000	0.134	1.283	1.223	0.000	0.000
H ₂	0.000	0.017	0.139	0.109	0.000	0.000
NO	0.001	0.000	0.000	0.000	0.009	0.018
O ₂	0.001	0.000	0.000	0.000	0.248	0.826
HCN	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NH ₃	0.000	0.000	0.003	0.002	0.000	0.000
KOH	0.086	0.000	0.003	0.003	0.053	0.101
K ₂ CO ₃	21.014	0.000	0.000	0.000	0.150	31.997
FeO	-	-	12.597	12.597	-	-
Fe ₂ O ₃	3.726	0.000	0.000	0.000	-	0.000
Fe ₃ O ₄	25.396	19.331	0.000	0.000	-	0.000
K ₂ SiO ₃	-	23.572	23.572	23.572	30.813	-
SiO ₂	-	0.820	4.820	4.820	-	-

表Ⅳ给出了各种混合物的分解敏感度、稳定性、成渣和燃耗过程的实验结果。从混合物 1 到混合物 5 表现出好到非常好的燃耗过程，特别对于恒定的、高的燃烧速度。仅仅只有既不含二氧化硅也不含三氧化二铁作为组份(C)的对比混合物 6 的成渣和燃耗过程不足。

表Ⅳ：试验结果

混合物	1	2	3	4	5	6
分解温度℃	*)	—	207	178	203	—

测量条件：

加热速率 2℃/min

(从低于分解温度 15℃开始)

稳定性: Holland 试验

试样重量: 2.5g

试验温度: 105℃

试验时间: 72h

重量损失(重量%)	—	—	0.28	0.40	0.13	—
成渣	++	++	++	++	++	—
燃耗过程	+	++	++	++	+	—

注) ++表示非常好; +表示好; —表示不足

*) 对于混合物 1, 还进行了其它的稳定性试验:

混合物 1 的稳定性试验

1. 差热分析:

设备: HERAEUS—FUS—O—MAT

加热速率: 10℃/min

试样初始重量: 10mg

结果: KNO_3 转化温度: 129/130℃

放热反应开始温度: 168℃

2. 微分热重分析

设备: LINSEIS—Simultan DTA/TG

加热速率: 5℃/min

试样初始重量: 20mg

结果: KNO_3 转化温度: 127℃

放热反应开始温度: 135℃

暴燃: 158℃

混合物 1 的燃耗试验:

混合物 1 的燃耗试验在一个普通的用于 60l 空气囊的铝质气体发生器中进行，其上有一个测压孔，并放入一个 60l 的盒子中。试验 1 的试验温度是 -35°C ，推进剂的装载量为 51.0g。加入的推进剂是直径为 6mm、高 2mm 的片状。

图 1 给出试验 1 在点燃之后燃耗室中的压力随时间的变化情况，压力的单位为 10^5Pa ，时间的单位是 ms。

大约在 1.5ms 内压力增大，大约在 27ms 之后压力下降到最大值的一半，最大压力是 $1.88 \times 10^7\text{Pa}$ ，并且是在 12.3ms 之后达到的。

所形成的有毒气体成份的分析(ppm)

CO 300

$\text{NH}_3 > 70$

NO_x 60

混合物 2 的燃耗试验

混合物 2 的燃耗试验是在一个铝质的用于 35l 空气囊的 Euro 气体发生器中进行的，其上有一个测压孔，并放入一个 60l 的盒子中。试验 2 的试验温度是 -35°C ，试验 3 的试验温度是 $+20^{\circ}\text{C}$ 。推进剂的装载量在试验 2 中是 41.0g，试验 3 中为 30.0g。装载的推进剂是直径为 6mm，高 2mm 的片状物。

图 2 给出试验 2 中燃耗室的压力在点燃后随时间的变化情况，压力以 10^5Pa 为单位，时间以 ms 为单位。

大约在 1.5ms 内压力增大，大约在 27ms 之后压力降到最大值的一半。最大压力是 $1.45 \times 10^7\text{Pa}$ ，并且是在 15.7ms 之后达到的。

图 3 给出在试验 3 中燃耗室的压力在点燃后随时间的变化情况，压力以 10^5Pa 为单位，时间以 ms 为单位。

大约在 1.5ms 之内，压力增大，但在大约 27ms 之后压力降到

最大值的一半。最大压力是 $1.33 \times 10^7 \text{Pa}$ ，并且是在 7.5ms 之后达到的。

本发明的气体发生器推进剂是由无毒、易生产并且价格便宜的组份组成的，而且这些组份的制造不存在问题。他们的热稳定性导致其具有好的贮存性能。虽然混合物的燃耗温度低，但其可燃性好的。他们燃烧迅速，并能产生高的气体量，并且气体中的 CO 和 NO 成份很低。因此，本发明的混合物特别适合用作各种空气囊体系中的气体发生剂，用作灭火剂或推进剂。此外，这种气体发生器推进剂还易于重复使用。

说明书附图

图 1

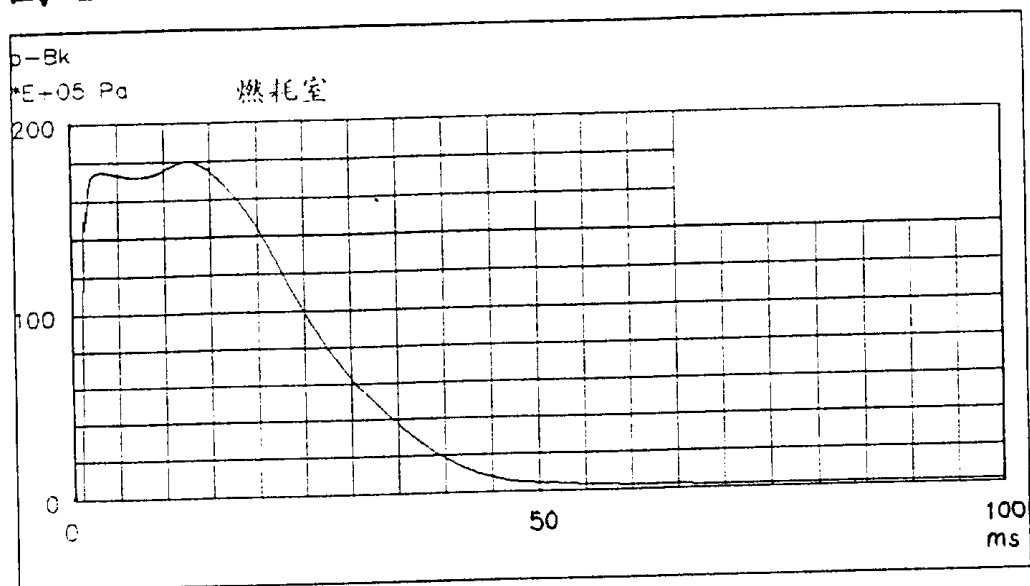


图 2

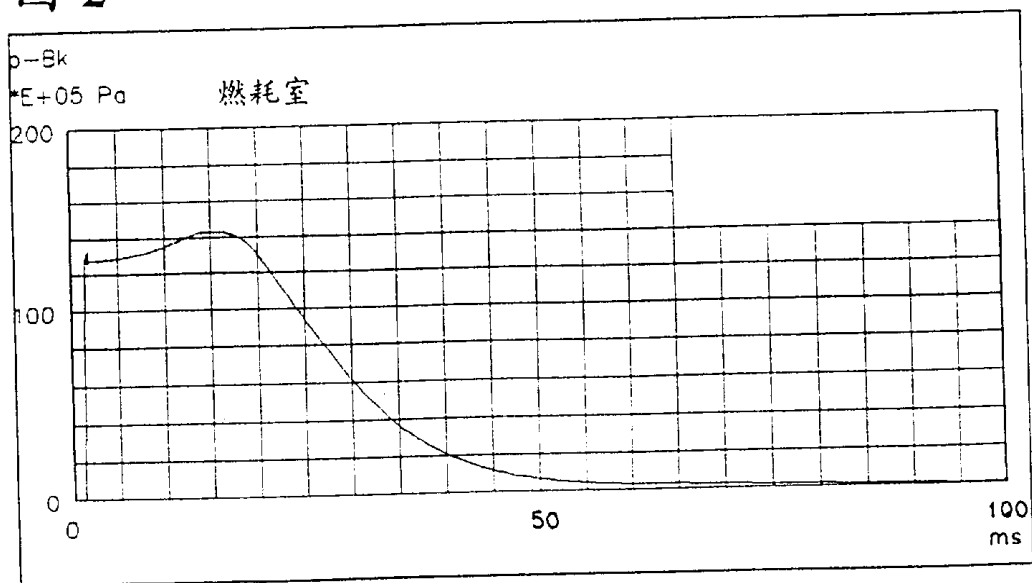


图 3

