

(19)



(11)

EP 1 932 817 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.06.2008 Patentblatt 2008/25

(51) Int Cl.:
C06D 5/06 (2006.01) C06B 45/10 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06405515.5**

(22) Anmeldetag: **12.12.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

• **Rebetez, Jacques**
6300 Zug (CH)

(74) Vertreter: **Roshardt, Werner Alfred et al**
Keller & Partner
Patentanwälte AG
Schmiedenplatz 5
Postfach
3000 Bern 7 (CH)

(71) Anmelder: **Nitrochemie Wimmis AG**
3752 Wimmis (CH)

(72) Erfinder:
• **Andres, Hanspeter**
3006 Bern (CH)

(54) **Nitratoethylnitroamin Treibmittel für Automobilsicherheitssysteme**

(57) Ein extrudiertes Treibmittel für Automobilsicherheitssysteme beinhaltet einen Binder, einen Weichmacher aus der Klasse der Nitratoethylnitroamine und einen

Oxidator, welcher frei von Schwermetallen ist. Besonders bevorzugt ist Butyl-Nitratoethylnitroamin als Weichmacher. Vorzugsweise liegen im Treibmittel energetische Cellulosederivate als Binderkomponenten vor.

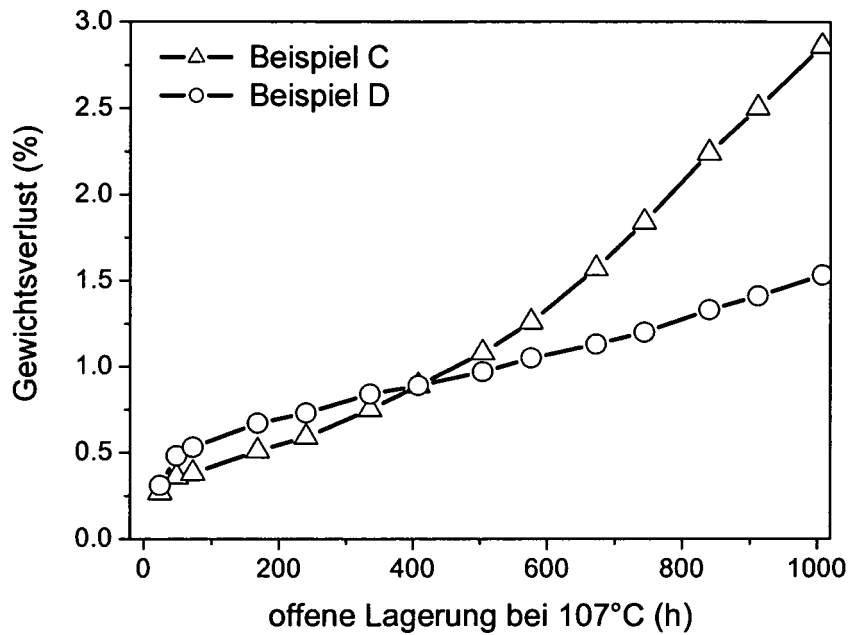


Fig. 2

EP 1 932 817 A1

Beschreibung**Technisches Gebiet**

5 **[0001]** Extrudiertes Treibmittel für den Einsatz in Sicherheitssystemen in Kraftfahrzeugen, enthaltend einen Binder, einen Weichmacher der chemischen Gruppe der Nitrateoethylnitroamine sowie einen Oxidator.

Stand der Technik

10 **[0002]** Gasgeneratoren werden heute in grosser Menge unter anderem für Sicherheitseinrichtungen für Fahrzeuge verwendet (Airbag, Gurtstraffer, Aktivatoren etc.). Dabei befindet sich in einer Verkapselung ein energetisches Treibmittel (auch als Treibstoff oder Treibsatz bezeichnet), welches im Notfall durch einen Zünder gezündet wird und welches die nötige Gasmenge erzeugt, um zum Beispiel den Airbag aufzublasen oder die Mechanik eines Gurtstraffers auszulösen. Der Zünder wird durch einen externen Beschleunigungssensor initiiert. Solche Gasgeneratoren gibt es in unterschiedlichen Ausführungsformen. Als Beispiel sei auf die Gasgeneratorvorrichtung gemäss US 5,062,365 verwiesen.

15 **[0003]** Von modernen Treibmitteln für Sicherheitseinrichtungen in Fahrzeugen wird gefordert, dass sie keine toxischen Komponenten enthalten bzw. dass während deren Verbrennung keine umweltbelastenden Stoffe entstehen. Letztere Bedingung erfordert ein sorgfältiges Ausbalancieren der Sauerstoffbilanz des Treibmittels. Unter Sauerstoffbilanz ist diejenige Sauerstoffmenge in Gew.-% zu verstehen, die bei/zu einer vollständigen Umsetzung einer Verbindung oder Zusammensetzung zu CO₂, H₂O, Al₂O₃ etc. frei bzw. benötigt wird. Nur bei ausgeglichener bzw. leicht unterbilanzierter Sauerstoffbilanz liegen beispielsweise die Anteile an toxischen Stickoxiden (NO_x) und Kohlenmonoxid (CO) unter den festgelegten Grenzwerten von 80 und 461 ppm im Fahrzeugaum.

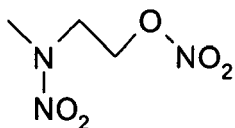
20 **[0004]** Während des gesamten Lebenszyklus eines Kraftfahrzeuges muss ein Treibmittel voll funktionsfähig bleiben. Insbesondere bei neuen Fussgängerschutzanwendungen im heissen Motorraum ist eine sehr hohe thermische Stabilität gefordert. Die geforderten Temperaturlagerungen von bis zu 1000 h bei 90 und 107 °C sind nur durch konsequente Elimination von thermisch labilen Verbindungen und Unverträglichkeiten einer Zusammensetzung zu erfüllen.

25 **[0005]** In der Kraftfahrzeugindustrie wird heute eine vermehrte Miniaturisierung aller Systeme einschliesslich der Sicherheitseinrichtungen gefordert. Daher ist eine nahezu partikelfreie und gasreiche Verbrennung der Treibmittel wünschenswert, welche den Verzicht auf Filtervorrichtungen im Gasgenerator und eine Reduktion der Gasgeneratormenge ermöglichen, damit die Baugrösse und das Gewicht der Gasgeneratoren weiter reduziert werden kann. Eine ähnliche Reduktion kann durch die Vereinfachung der Anzündkette bei anzündwilligeren Treibmitteln erreicht werden.

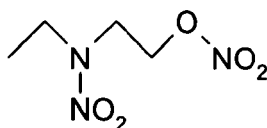
30 **[0006]** Die Treibstoffe für Airbags bestehen grösstenteils aus schüttbaren sauerstoffbilanzierten pyrotechnischen Mischungen, welche gemahlen, miteinander vermischt und zu Pillen verpresst werden. Aufgrund der limitierten Variabilität der Lebhaftigkeit und geringen Gasausbeuten haben sich pyrotechnische Treibmittel bei raschen Umsetzungen wie in Gurtstraffern bis heute jedoch nicht durchgesetzt. In diesen Anwendungen mit deutlich geringeren Gasmengen verwendet man noch heute grösstenteils schüttbare nicht-sauerstoffbilanzierte Treibmittel auf der Basis von Nitrocellulose. (H. Andres, J. Rebetez, A. Skriver, B. Stucki, C. Wagner, Nitrochemie's New Generation of Nitrocellulose-based and Polymer-bounded Propellants, Proceedings of the 7th International Symposium and Exhibition of Sophisticated Car Occupant Safety Systems, 2004). Die Sauerstoff-Unterbilanzierung muss durch einen hohen Anteil an Oxidationsmitteln kompensiert werden. In der EP 1 205 459 A1 wird beispielsweise eine gaserzeugende Mischung für Gurtstraffersysteme auf der Basis eines thermisch stabilisierten Bindemittels, einem Oxidationsmittel und gegebenenfalls einem chlorneutralisierenden Zusatz als Hauptbestandteile beschrieben. Als thermisch stabilisierte Binder sind unter anderen auch Cellulosederivate mit gängigen inerten und energetischen Weichmachern bekannt. Der Anteil des Bindemittels liegt bei 7-30 Gew. %, derjenige des Oxidationsmittels im Bereich 70 - 93 Gew. %. Zur Stabilisierung des Binders werden Derivate des Diphenylamin, aromatische Harnstoffverbindungen, Resorcinol und deren Mischungen anteilmässig bis 1.2 Gew. % zugegeben. Als Weichmacher kommen vorwiegend inerte Phthalate, Citrate, Adipate und Glycolate bis 5 % Gew. % zur Anwendung. Der einzige bekannte energetische Weichmacher ist Diethylenglykoldinitrat, eine reine Nitratesterverbindung mit mässigen Stabilitätseigenschaften.

35 **[0007]** Für wehrtechnische Treibladungspulver und Explosivstoffe haben sich energetische Weichmacher aus der Klasse der Nitrateoethylnitroamine als vorteilhaft erwiesen (US 6,997,996 und US 5,507,893). Verglichen mit herkömmlichen energetischen Weichmachern sind diese sicherer in der Handhabung, weisen aber gleichzeitig sehr gute weichmachende Eigenschaften und einen hohen Energiegehalt auf.

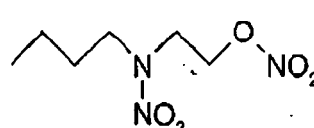
40 **[0008]** Nitrateoethylnitroamine besitzen eine Nitramin- und eine Nitratesterfunktionalität, wie auch einen Alkylrest, welcher zur Optimierung der Weichmachereigenschaften an die Polarität des Polymers angepasst werden kann. Die drei wichtigsten Vertreter sind Methyl-Nitrateoethylnitroamine (1), Ethyl-Nitrateoethylnitroamine (2) und Butyl-Nitrateoethylnitroamine (3).



1



2



3

5
10 In der US 6,875,295 werden extrudierte schüttbare Treibmittel für Airbags auf der Basis von Celluloseacetatbutyrat mit Butyl-Nitratoethylnitroamin mit einem Gehalt von mindestens 50 Gew. % an basischem Kupfernitrat beschrieben. Im Weiteren enthält das Treibmittel Guanidinnitrat und/oder Cobalt(II)-Hexaminnitrat. Der Anteil des Binders beträgt zwischen 5 und 20 Gew. %. Bei der Verbrennung von basischem Kupfernitrat entsteht vorerst flüssiges Kupfer, und nach Abkühlung unter 1000 °C festes Kupferoxid. Mit einem Massenanteil des Kupfers von bis zu 25 Gew. % reduziert sich aber die Gasausbeute beträchtlich. Dergleichen gilt für den Einsatz von Cobalt(II)-Hexaminnitrat, welches zudem noch toxische Feststoffe nach der Verbrennung bilden kann. Über die thermische Stabilität der Stoffzusammensetzungen in Bezug auf die Anforderungen für Sicherheitssysteme in Kraftfahrzeugen wird nichts berichtet. Es ist jedoch bekannt, dass Schwermetalle wie Kupfer nur beschränkte Verträglichkeit mit Nitratern wie Butyl-Nitratoethylnitroamine aufweisen (Beat Vogelsanger, Chemical Stability, Compatibility and Shelf Life of Explosives, Chimia 2004, 58 (6), 401-408).
15
20 Es ist daher davon auszugehen, dass die verlangte thermische Stabilitätsanforderung mit der beschriebenen Zusammensetzung nicht erfüllt werden kann.

[0009] Es besteht daher nach wie vor Bedarf an einem schüttbaren Treibmittel, welches die zuvor erwähnten negativen Eigenschaften bezüglich Toxizität, Stabilität und/oder Gasausbeute nicht aufweist und sich zudem kosteneffizienter herstellen lässt.

25 Darstellung der Erfindung

[0010] Aufgabe der Erfindung ist es, ein dem eingangs genannten technischen Gebiet zugehörendes Treibmittel zu schaffen, welches bei hoher Gasausbeute partikelfrei und umwelttoxikologisch unbedenklich abbrennbar ist und zudem eine hohe thermische Langzeitstabilität bei erhöhten Temperaturen aufweist.

[0011] Die Lösung der Aufgabe ist durch die Merkmale des Anspruchs 1 definiert. Gemäss der Erfindung enthält das Treibmittel einen Binder, einen Weichmacher der chemischen Gruppe der Nitratoethylnitroamine sowie einen Oxidator, der frei von Schwermetallen ist.

[0012] Unter schwermetallfrei wird in der vorliegenden Erfindung verstanden, dass das Treibmittel weniger als 100 ppm ("parts per million") Schwermetalle enthält.

[0013] Gegenüber dem Stand der Technik bietet die vorliegende Erfindung unter anderem folgende Vorteile:

• Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich durch den Einsatz von energetischen Nitratoethylnitroaminen als Weichmacher in Kombination mit nichtschwermetallhaltigen Oxidatoren in Treibmitteln sehr gute Werte bezüglich Langzeitstabilität bei hohen Temperaturen darstellen lassen; teilweise deutlich höher als bei der Verwendung von herkömmlichen inerten Weichmachern. Trotz der vorhandenen Nitratergruppe erfüllen die gefertigten Treibmittel die Langzeitlagerung bis zu 1000 h bei 90 und 107 °C. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit mit den Nitratern der Nitrocellulose erwartete man eine autokatalytische Zersetzung nach 250 h bei 107 °C.

• Durch die Zusammensetzung der erfindungsgemässen Treibmittel wird eine bestmögliche umwelttoxikologische Entlastung erreicht, da sämtliche Verbrennungsprozesse nur schwach negative Sauerstoffbilanzen aufweisen und vollständig auf schwermetallhaltige Komponenten im Treibmittel verzichtet wird.

• Die partikelfreie Verbrennung der erfindungsgemässen Treibmittel ermöglicht den Verzicht auf Filtervorrichtungen in Automobilsicherheitssystemen, wodurch das Gewicht und die Baugrösse des Gasgenerators reduziert werden kann.

• Durch die Extrudierbarkeit während des Herstellungsprozesses wird eine kostengünstige Produktion möglich, da die erfindungsgemässen Treibmittel auf bestehenden Produktionsanlagen verarbeitet werden können.

[0014] Als Binder eignen sich eine Vielzahl von polymeren Stoffen, inerte Varianten wie sie in der Kunststoff-Industrie eingesetzt werden bzw. energetische Varianten wie sie aus der Wehrtechnik bekannt sind. Beispiele für inerte Binder sind Cellulose Acetat (CA, CAS-#: 9004-35-7), Cellulose Acetat Butyrate (CAB, CAS-#: 9004-36-8), Natrium-Carboxy-

methylcellulose (Na-CMC, CAS-#: 9004-32-4), Hydroxyethylcellulose (HEC, CAS-#: 9004-62-0), Hydroxypropylcellulose (HPC, CAS-#: 9004-64-2), Methylcellulose (MC, CAS-#: 9004-67-5), Ethylcellulose (EC, CAS-#: 9004-57-3), Ethyl-2-hydroxyethylcellulose (EHC, CAS-#: 9004-58-4), Carboxymethylethylcellulose (CMEC, CAS-#: 37205-99-5), Stärke (CAS-#: 9005-25-8), Guargummi (CAS-#: 9000-30-0), Polyvinylalkohol (PVA, CAS-#: 9002-89-5), Polyacrylamid (CAS-#: 9003-05-8), Silikon (CAS-#: 7440-21-3), Acrylgummi (CAS-#: 9006-04-6), Polystyrene (PS, CAS-#: 9003-53-6), Polybutadien (PB, CAS-#: 9003-17-2), Polyethylenglycol (PEG; CAS-#: 25322-68-3), Polyisobutylen (PIB, CAS-#: 9003-27-4), Polyvinylchlorid (PVC; CAS-#: 9002-86-2), Polyurethan (PU, CAS-#: 9009-54-5), hydroxyterminiertes Polybutadien (HTPB) und carboxyl-terminiertes Polybutadien (CTPB). Bei den energetischen Bindern seien beispielhaft Nitrocellulose (NC; CAS-#: 9004-70-0); Glycidylazidpolymer (GAP, CAS-#: 143178-24-9), Polyvinylnitrat (PVN), 3-nitratomethyl-3-methyl-oxetan (Poly-NIMMO; CAS-#: 84051-81-0), bis-nitrato-methyl-Oxetan (Poly-BNMO), Poly-3-azidomethyl-3-methyl-oxetan (Poly-AMMO; CAS-#: 90683-29-7), Poly(3,3-bis-ethoxymethyl-oxetan (Poly-BEMO), Poly-3,3-bis-azidomethyl-oxetan (Poly-BAMO; CAS-#: 17607-20-4), Poly-2,2-Bisazidomethyl-1,3-Propandiolglutarat (PAP-G), Dinitropropanediol-polyadipat (PAD), Polyacrylnitril (PAC, CAS-#: 25014-41-9), Polynitrophenylen (PNP), Petrinacrylat und Polyformal (CAS-#: 9002-81-7) erwähnt.

[0015] Bevorzugt werden Bindermaterialien, welche sich in einen Lösemittelprozess oder durch Aufheizen mit Zugabe von Weichmacher plastisch verformen lassen.

[0016] Als geeignet herausgestellt haben sich inerte und energetische Cellulosederivate; besonders geeignet sind Cellulose Acetat, Cellulose Acetat Butyrat, Hydroxypropylcellulose und Nitrocellulose. Alle diese Bindermaterialien sind in fein gemahlener Form erhältlich und lassen sich mit Hilfe nicht-wässriger Lösemittel verarbeiten; was sich insbesondere bei der Verarbeitung von wasserempfindlichen Oxidatoren eignet.

[0017] Vorteilhaft hat sich ein Gemisch von inerten und energetischen Cellulosederivaten herausgestellt, hierdurch ergibt sich eine bessere Sauerstoffbilanz, höhere Gasausbeute und gute Anzündeeigenschaften.

[0018] Besonders vorteilhaft ist eine Mischung aus Cellulose Acetat Butyrat und Nitrocellulose, welche sich bezüglich der mechanischen Eigenschaften vorzüglich ergänzen.

[0019] Der Anteil des Binders wird aufgrund seiner negativen Sauerstoffbilanz so gering als möglich gewählt. Um jedoch hohe Feststoffanteile binden zu können, hat sich ein Binderanteil von 5 bis 30 % als geeignet erwiesen. Als besonders geeignet hat sich ein Anteil zwischen 10 und 25 Gew. % herausgestellt.

[0020] Der Anteil des energetischen Binders liegt bevorzugt zwischen 1 und 15 Gew. %, besonders bevorzugt werden Anteile zwischen 2 und 10 Gew. %.

[0021] Abhängig von der Art des eingesetzten Binders müssen stabilisierende und weichmachende Zusatzstoffe zugesetzt werden. Erstere um bei energetischen Cellulosederivaten und energetischen Weichmachern eine genügende Langzeitstabilität bei hohen Temperaturen zu gewährleisten und letztere um die Verarbeitbarkeit zu erleichtern.

[0022] Als Stabilisatoren für Nitratester eignen sich insbesondere Derivate des Diphenylharnstoffes und Diphenylamins. Typische gebräuchliche Stabilisatoren für energetische Cellulosederivate sind beispielsweise Akardit-I (CAS-#: 605-54-3), Akardit-II (CAS-#: 13114-72-2), Akardit-III (CAS-#: 18168-01-9), Diphenylamin (CAS-#: 122-39-4), 2-Nitrodiphenylamin (CAS-#: 119-75-5), Triphenylamin (CAS-#: 603-34-9), Resorcin (CAS-#: 108-46-3), Centralit-I (CAS-#: 85-98-3) und Centralit-II (CAS-#: 611-92-7). Als vorteilhaft hat sich der Einsatz von Akardit-II als Stabilisator von Nitrocellulose herausgestellt, da Akardit-II im Gegensatz zu Diphenylamin praktisch keine karzinogenen N-Nitrosamine während der Alterung bildet und generell eine höhere stabilisierende Wirkung zeigt.

[0023] Typischerweise wird ein Stabilisatoranteil von 0.5 bis 5 Gew. % bezogen auf die eingesetzten energetischen Komponenten eingesetzt. Im vorliegenden Falle hat sich ein höherer Gehalt bis 20 Gew. % als geeignet erwiesen. Optimal ist ein Anteil von 3 bis 15 Gew. % bezogen auf die eingesetzten Nitratesterverbindungen.

[0024] Als inerte Weichmacher eignen sich typischerweise Polyoxoverbindungen, wie sie aus der Kunststoff-Industrie bekannt sind und grosstechnisch zur Weichmachung von Massenkunststoffen eingesetzt werden. Beispiele hierzu sind z.B. eine Polyester- oder eine Polyether-Verbindung mit einem mittleren Molekulargewicht von 100 - 10000 g/mol. Bevorzugt sind Citratester, Adipinsäureester, Sebacinsäureester und Phtalsäureester (resp. hydrierte Cyclohexylderivate hiervon) oder Kombinationen hiervon. Beispiele hierfür sind Acetyltriethylcitrat (CAS-#: 77-89-4), Triethylcitrat (CAS-#: 77-93-0), Tri-n-butylcitrat (CAS-#: 77-94-1), Tributyl-acetylcitrat (77-90-7), Acetyltri-n-butylcitrat (CAS-#: 77-90-7), Acetyltri-n-hexylcitrat (CAS-#: 24817-92-3), n-Butyryltri-n-hexylcitrat (CAS-#: 82469-79-2), Di-n-butyl-adipat, Diisopropyl-adipat (CAS-#: 6938-94-9), Diisobutyl-adipat (CAS-#: 141-04-8), Di-ethylhexyl-adipat (CAS-#: 103-23-1), Nonyl-undecyl-adipat, n-Decyl-n-octyl-adipat (CAS-#: 110-29-2), Dibutoxy-ethoxy-ethyl-adipat, Dimethyl-adipat (CAS-#: 627-93-0), Hexyl-octyl-decyl-adipat, Diisononyl-adipat (CAS-#: 33703-08-1), di-n-Butyl-sebacat (CAS-#: 109-43-3), Dioctyl-sebacat (CAS-#: 122-62-3), Dimethyl-sebacat (CAS-#: 106-79-6), Di-n-butyl-phthalat (CAS-#: 84-74-2), Di-n-hexyl-phthalate (CAS-#: 84-75-3), Di-nonyl-undecyl-phthalat (CAS-Nr. 111381-91-0), Nonyl-undecyl-phthalat (685-15-43-5), Gemische weitgehend linearer C4-C11-alkyl-phthalate (CAS-#: 85507-79-5, 111381-91-0, 68515-45-7, 68515-44-6, 68515-43-5, 111381-89-6, 111381-90-9, 28553-12-0), Dioctylterephthalat (CAS-#: 6422-86-2), Dioctyl-isophthalate (CAS-#: 137-89-3), 1,2-Cyclohexandicarbonsäurediisononylester (CAS-#: 166412-78-8), Dibutyl-maleat (CAS-#: 105-76-0), Dinonyl-maleat (CAS-#: 2787-64-6), Diisooctyl-maleat (CAS-#: 1330-76-3), Dibutyl-fumarat (CAS-#: 105-75-9), Dinonyl-

fumarat (CAS-#: 2787-63-5), Dimethyl-sebacat (CAS-#: 106-79-6), Dibutyl-sebacat (CAS-#: 109-43-3), Diisooctyl-sebacat (CAS-#: 27214-90-0), Dibutyl-azelat (CAS-#: 2917-73-9), Diethyleneglycol-dibenzoat (CAS-#: 120-55-8), Trioctyl-trimelliat (CAS-#: 89-04-3), Trioctylphosphat (CAS-#: 78-42-2), Butylstearat (CAS-#: 123-95-5), Glycerol-triacetat (CAS-#: 102-76-1), epoxidiertes Sojabohnenoel (CAS-#: 8013-07-8), epoxidiertes Leinsamenoel (CAS-#: 8016-11-3). Die

inerten plastifizierenden Zusatzstoffe werden zum Teil auch unter folgenden Handelsnamen angeboten: Hexamoll Dinch der Firma BASF, Citroflex Typen der Firma Reilly-Morflex Inc., Greensboro, North Carolina USA, u.a. A-2, A-4, A-6, C-2, C-4, C6, B-6, Paraplex Typen der Firma C. P. Hall Co. Chicago, Illinois USA, u.a. G25, G30, G51, G54, G57, G59, Santicizer Typen der Firma Ferro Corporation, Cleveland, Ohio USA, 261, 278, Palatinol-Typen der Firma BASF, Deutschland.

[0025] Energetische Weichmacher werden typischerweise in Treibladungspulvern zur Beschleunigung von Projektilen verwendet; einerseits können diese wie bei zwei- und mehrbasigen Treibladungspulvern homogen über die Kornmatrix verteilt sein oder andererseits nach einer Oberflächenbehandlung in den oberflächennahen Schichten konzentriert sein. Beispiele hierzu sind z.B. aliphatische Nitrateester, Nitroverbindungen, Nitramine und Azide oder Kombinationen hiervon mit einem mittleren Molekulargewicht von 100 - 1000 g/mol. Beispiele hierfür sind Nitroglycerin (NGL, CAS-#: 55-63-0), Diethylenglykoldinitrat (DEGN, CAS-#: 693-21-0), Triethylenglykoldinitrat (TEGN, CAS-#: 111-22-8), Ethylenglykoldinitrat (EGDN, CAS-#: 628-96-6), 1,2,4-Butantrioletrinitrat (BTTN, CAS-#: 6659-60-5), Nitropentaglycerin (MTN; CAS-#: 3032-55-1), Propandioltrinitrat (NIBTN, CAS-#: 20820-44-4), Bis(2,2-dinitropropyl)acetal (BDNPA, CAS-#: 5108-69-0), Bis(2,2-dinitropropyl)formal (BDNPF, CAS-#: 5917-61-3), 2,4-Dintro-2,4-diazapentan (DNDA 5, CAS-#: 13232-00-3), 2,4-Dintro-2,4-diazaheptan (DNDA 6), 3,5-Dinitro-3,5-diazapentan (DNDA 7), 1,5-diazido-3-nitroazapentan (DANPE, CAS-# 89130-65-4), Azido-polyglycinazid (GAPA), Methyl-Nitratäthylnitroamine (Methyl-NENA, CAS # 17096-47-8), Ethyl-Nitratäthylnitroamine (Ethyl-NENA, CAS # 85068-73-1), Propyl-Nitratäthylnitroamine (Propyl-NENA, CAS # 82486-83-7), Butyl-Nitratäthylnitroamine (Butyl-NENA, CAS # 8246-82-6), Pentyl-Nitratäthylnitroamine (Pentyl-NENA, CAS-# 85954-06-9) und 1-Azido-3-Nitrazapentan (ETAENA).

[0026] Insbesondere geeignet für die Anwendung mit Cellulosederivaten sind aufgrund ihrer schwach negativen Sauerstoffbilanz die energetischen Weichmacher. Als bevorzugt geeignet haben sich die Nitratäthylnitroamine herausgestellt, da diese neben den weichmachenden Eigenschaften, der vollständigen Verbrennbarkeit und der hohen Gasausbeute eine zusätzliche stabilisierende Wirkung gezeigt haben. Besonders geeignet ist Butyl-Nitratäthylnitroamin aufgrund der stärksten plastifizierenden Wirkung und der tiefen Flammtemperatur.

[0027] Typischerweise liegt der Anteil des Weichmachers zwischen 1 und 10 Gew. %, insbesondere Anteile von 2 bis 5 Gew. % erweisen sich als optimal.

[0028] Bevorzugt verwendbare Oxidationsmittel sind Ammonium-, Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze der Salzsäure, Perchlorsäure, Chromsäure, Salpetersäure und salpetriger Säure. Beispiele hierzu sind Bariumchlorat (CAS-#: 13477-00-4), Ammoniumperchlorat (CAS-#: 7790-98-9), Kaliumperchlorat (CAS-#: 7778-74-7), Natriumperchlorat (CAS-#: 7601-89-0), Bariumchlorat (CAS-#: 10294-40-3), Ammoniumnitrat (CAS-#: 6484-52-2), Bariumnitrat (CAS-#: 10022-31-8), Kaliumnitrat (CAS-#: 7757-79-1), Kupferniträt (CAS-#: 3251-23-8); Natriumniträt (CAS-#: 7361-99-4), Strontiumnitrat (CAS-#: 10042-76-9), Eisenoxid (CAS-#: 1309-37-1 bzw. 1317-61-9). Grundsätzlich kann jede Substanz mit einer positiven Sauerstoffbilanz den nötigen Sauerstoff für eine ausgeglichene Bilanz im Treibmittel liefern. In der Regel sind die Oxidationsmittel fest; eine Verarbeitung von flüssigen Oxidationsmitteln ist jedoch auch möglich.

[0029] Insbesondere geeignet sind diejenigen Oxidationsmittel, welche vollkommen rückstandsfrei verbrennen und eine gute Verträglichkeit mit dem Bindermaterial aufweisen. Als besonders geeignet erweisen sich Ammoniumperchlorat und/oder Ammoniumnitrat. Zur Phasenstabilisierung von Ammoniumnitrat kann es nötig sein, weitere Oxidationsmittel zuzugeben. Insbesondere geeignet sind Mischungen des Ammoniumnitrats mit Kaliumnitrat, welches durch die verwendete Verarbeitungsmethode nachweislich die kritische Phasenumwandlung des Ammoniumnitrates unterdrückt.

[0030] Der mittlere Korndurchmesser des Oxidationsmittels ist bevorzugt kleiner 100 µm, besonders bevorzugt sind mittlere Korngrößen unter 50 µm. Dies erleichtert die Einarbeitung in das Bindermaterial und die anschliessende Extrusion, im Weiteren erhöht es die Abbrandgeschwindigkeit des Treibmittels.

[0031] Der Anteil des Oxidationsmittels liegt bevorzugt zwischen 70 und 95 Gew. %. Besonders bevorzugt werden Anteile zwischen 75 und 85 % eingesetzt. Durch diesen hohen Anteil an Oxidator ist es möglich, die negative Sauerstoffbilanz der restlichen Treibmittelkomponenten auszugleichen.

[0032] Das Treibmittel kann zusätzlich noch stickstoffreiche Verbindungen zur Erhöhung der Gasausbeute enthalten. Geeignete Verbindungen sind Guanidin-, Tetrazol-, Bitetrazol-, Tritetrazol-, Hydrazine-, Triazine-, Azodicarbonamid-, Hydrazodicarbonamide, Dicyanamide oder Nitraminverbindungen sowie Kombinationen hieraus. Beispiele hierzu sind Guanidinnitrat (CAS-#: 506-93-4), Nitroguanidin (CAS-#: 556-88-7), 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylen (FOX-7), N-Guanylharnstoffdinitramid (FOX-12), 5-Aminotetrazol (CAS-#: 5378-49-4), Hexogen (RDX, CAS-# 121-82-4), Octogen (HMX, CAS-# 2691-41-0) und Ethylendinitramin (EDNA, CAS-#: 505-71-5). Aufgrund der Verfügbarkeit und des Preises eignen sich insbesondere die Nitraminverbindungen, welche in grossen Mengen für Explosivstoffe hergestellt werden. Als besonders geeignet erweist sich Hexogen. Neben einer hohen Gasausbeute kann die Abbrandgeschwindigkeit durch die Einarbeitung deutlich erhöht werden. Durch die Beschränkung der Sauerstoffbilanz liegt der geeignete Einsatzbereich

zwischen 1 und 30 Gew. %; bevorzugt geeignet ist der Bereich von 5 bis 20 Gew. %.

[0033] Im Weiteren kann das Treibmittel chlorneutralisierende Zusätze enthalten. Chlorneutralisierende Zusätze werden insbesondere Chlorat- und Perchlorat-haltigen Sätzen zur Neutralisierung der Salzsäure in den Verbrennungsschwaden beigelegt. Geeignete chlorneutralisierende Zusätze finden sich unter den Alkali- und Erdalkalisalzen. Diese können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Beispiele hierzu sind Natriumcarbonat (CAS-#: 5968-11-6), Natriumnitrat (CAS-#: 7631-99-4), Natriumoxid (CAS-#: 1313-59-3), Natriumoxalat (CAS-#: 62-76-0), Strontiumcarbonat (CAS-#: 1633-05-2), Strontiumsilikat (CAS-#: 13451-00-8), Strontiumoxid (CAS-#: 1314-11-0), Strontiumoxalat (CAS-#: 814-95-9), Strontiumperoxid (CAS-#: 1314-18-7), Calciumsilikat (CAS-#: 1344-95-2), Calciumnitrat (CAS-#: 10124-37-5), Calciumoxalat (CAS-#: 563-72-4), Calciumperoxid (CAS-#: 1305-79-9), Magnesiumoxid (CAS-#: 1309-48-4), Magnesiumperoxid (CAS-#: 1335-26-8). Insbesondere Oxalatverbindungen eignen sich aufgrund ihrer vollständigen Verbrennbarkeit und tiefen Flammtemperatur als chlorneutralisierende Zusätze. Besonders geeignet ist Natriumoxalat auf Grund der geringen Molmasse des Kations. Der Einsatzbereich hängt vom prozentualen Anteil der Chlorat- und/oder Perchloratsalze ab. Geeignet ist ein Anteil zwischen 5 und 50 Gew. %. Besonders geeignet sind Anteile zwischen 5 und 20 Gew. %.

[0034] Weiter kann ein Treibmittel Zusätze zur Reduktion der Verbrennungsflamme enthalten. Solche Zusätze stammen vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfate, Nitrate und/oder Cryolite. Beispiele sind Natriumsulfat (CAS-#: 7757-82-6), Kaliumsulfat (CAS-#: 7778-80-5), Bariumnitrat (CAS-#: 10022-31-8) und Natriumaluminiumfluorid (CAS-#: 15096-52-3). Der Anteil liegt bevorzugt im Bereich von 0.1 - 5 Gew. %, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 2 Gew. %.

[0035] Weiter kann dem Treibmittel zwecks Verbesserung der Rieselfähigkeit Graphit (CAS-#: 7782-42-5) aufpoliert werden. Dieses Verfahren ist für Nitrocellulose-basierte Treibmittel üblich; hierdurch wird das Schüttgut elektrisch leitend und die Gefahr einer elektrostatischen Entzündung minimiert. Typisch wird ein Graphitanteil zwischen 0.01 bis 1 Gew. % aufpoliert; optimal liegt der Anteil zwischen 0.02 bis 0.5 Gew. %. Neben Graphit können dem Treibmittel weitere Zusatzstoffe wie beispielsweise Anzündhilfen aufpoliert werden.

[0036] Die Treibmittel der vorliegenden Erfindung können ohne Einschränkung nach konventionellen Methoden hergestellt werden. Beispielsweise können alle Komponenten Binder, Stabilisatoren, Weichmacher, Oxidationsmittel und weitere Zusatzstoffe mit geeigneten Lösungsmitteln zu einem homogenen Teig vermischt werden. Bei der Verwendung von wasserempfindlichen Oxidationsmitteln wie Ammoniumnitrat und/oder -perchlorat empfiehlt sich die Verwendung eines nicht-wässrigen Lösungsmittels. Nach genügender Gelierung kann der Teig vorzugsweise durch eine vorgegebene Matrize extrudiert und auf Länge geschnitten werden. Die endgültige Form stellt sich nach dem Entfernen der Lösungsmittel und einer allfälligen Nachpolymerisation ein. Extrudierte Formen können einerseits Körner oder perforierte Körner sein. Bei perforierten Körnern ist sowohl 1, 7 oder 19 Loch üblich. Massgebend für den Abbrand ist jeweils die Wandstärke, definiert als die kürzeste Abbrandstrecke (z.B. zwischen Loch und Aussenwand usw.). Eine andere Verarbeitungsart mittels Aufschmelzen des Binders, Einarbeitung der Feststoffe und anschliessende kontinuierliche Extrusion ist explizit nicht ausgeschlossen.

[0037] Die Grösse der Körner richtet sich nach der Anwendung. Bei Treibmitteln für schnelle Applikationen wie im Gurtstrafferbereich liegt die Wandstärke in der Regel zwischen 0.2 bis 3 mm, bevorzugt sind Wandstärken im Bereich 0.5 bis 2 mm. Für langsamere Anwendungen wie Airbags liegt die Wandstärke in der Regel zwischen 0.5 und 5 mm, bevorzugt sind Wandstärken im Bereich 1 bis 3 mm. Der äussere Durchmesser der perforierten Körner liegt in einer bevorzugten Variante in der Grössenordnung der Länge der Körner. Besonders bevorzugt entspricht die Länge ungefähr 1.1-mal dem äusseren Durchmesser des Korns.

[0038] Das gefertigte Treibmittel kann nunmehr in einen Gasgenerator eingekapselt werden und liefert bei Initiierung die nötige Gasmenge, um zum Beispiel den Airbag aufzublasen oder die Mechanik des Gurtstraffers auszulösen.

[0039] Aus der nachfolgenden Detailbeschreibung und der Gesamtheit der Patentansprüche ergeben sich weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Merkmalskombinationen der Erfindung.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0040] Die zur Erläuterung des Ausführungsbeispiels verwendeten Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 Tabelle beinhaltend die Sauerstoffbilanz, die Flammtemperatur und die Gasausbeute ausgewählter Weichmacher.

Fig. 2 Zeitlicher Verlauf der Gewichtsverluste herkömmlicher (Beispiel C) und erfindungsgemässer (Beispiel D) Treibmittel bei offener Lagerung und einer Temperatur von 107°C.

Wege zur Ausführung der Erfindung

[0041] In Fig. 1 sind zur Veranschaulichung die Sauerstoffbilanz, die Flammtemperatur und die Gasausbeute von

EP 1 932 817 A1

jeweils sechs inerten und energetischen Weichmachern tabellarisch aufgelistet. Die Flammtemperatur und Gasausbeute wurden mittels thermodynamischen Berechnungen bestimmt. Die inerten Weichmacher mit Sauerstoffbilanzen von -300 bis -150 % weisen Gasausbeuten von maximal 750 ml/g auf. Bei den energetischen Weichmachern mit Sauerstoffbilanzen grösser -100 % liegen die Gasausbeuten im Bereich 800 - 1000 ml/g. Butyl-NENA zeigt die höchste Gasausbeute bei einer akzeptablen Sauerstoffbilanz und für energetische Weichmacher tiefen Flammtemperatur.

[0042] Im Folgenden werden mehrere Ausführungsbeispiele gegeben.

Herstellungsbeispiel A: (Einbasiges Gurtstrafferpulver ohne Weichmacher und ohne Oxidator)

[0043] Ein konventionelles einbasiges Treibmittel für Gurtstrafferanwendungen wird wie folgt hergestellt: 97 Gew. % alkoholfleuchte Nitrocellulose, 2 Gew. % Akardit-II und 1 Gew. % Natriumoxalat werden lösemittelfeucht in einen Knetter vorgegeben. Die Masse wird in etwa 2 Stunden geknetet bis ein konsistenter Teig entsteht. Anschliessend wird der Teig durch Matrizen extrudiert und auf Länge geschnitten. Nach der vollständigen Lösemittelentfernung wird das Schüttgut graphitiert und gesiebt. Die fertigen 1-Loch-Pulverkörner weisen einen Aussendurchmesser von 1.4 mm, einen Lochdurchmesser von 0.2 mm, eine Länge von 2.2 mm, einen Gravimeter von 981 g/l und eine Explosionswärme von 3911 J/g auf. Die mittlere Lebhaftigkeit des Treibmittels zwischen 30 - 80 % des Maximaldruckes beträgt $31 \cdot 10^{-2}$ /bar-s.

Herstellungsbeispiel B: (Kunststoffgebundenes Gurtstrafferpulver mit Weichmacher und Oxidator)

[0044] Ein kunststoffgebundenes Treibmittel für Gurtstrafferanwendungen wird wie folgt gefertigt: 14 Gew. % Celluloseacetatbutyrat, 4 Gew. % alkoholfleuchte Nitrocellulose, 5 Gew. % Natriumoxalat, 3 Gew. % Butyl-NENA und 1 Gew. % Akardit-II werden in einem Knetter vorgegeben und 5 Minuten vermischt. Anschliessend werden 56 Gew.% Ammoniumperchlorat und 6 Gew. % Hexogen lösemittelfeucht zugegeben. Die Masse wird in etwa 2 Stunden geknetet bis ein konsistenter Teig entsteht. Anschliessend wird der Teig extrudiert und auf eine Länge geschnitten. Nach der vollständigen Lösemittelentfernung wird das Schüttgut graphitiert und gesiebt. Die fertigen Pulverkörner weisen einen Aussendurchmesser von 1.1 mm, eine Länge von 1.3 mm, einen Gravimeter von 946 g/l und eine Explosionswärme von 5177 J/g auf. Die mittlere Lebhaftigkeit des Treibmittels zwischen 30 - 80 % des Maximaldruckes beträgt $40 \cdot 10^{-2}$ /bar-s.

[0045] Gaserzeugung / Anzündbarkeit: Jeweils 1000 mg der Treibmittel aus Beispiel A und B wurden in einen Mikrogasgenerator mit Squib-Anzündung laboriert und in einer 10 ml Druckbombe zur Entzündung gebracht. Bei beiden Treibmitteln stellt sich das Druckmaximum nach 8 ms ein. Bei gleicher Lademenge wird mit dem einbasigen Treibmittel (Beispiel A) ein Maximaldruck von 800 bar, beim kunststoffgebundenen Treibmittel (Beispiel B) ein Maximaldruck von 725 bar erreicht. Gegenüber einbasigen Treibmitteln weisen die erfindungsgemässen Treibmittel somit nur ein um 10 % niedriges Druckniveau auf. Messungen bei -40, +21 und +85 °C zeigen für beide Treibmittel vergleichbar kleine Streuungen des Maximaldruckes; diese liegen zwischen 1.8 und 1.9 %.

[0046] CO Messung: Jeweils 1000 mg der Treibmittel aus Beispiel A und B wurden in einen Mikrogasgenerator mit Squib-Anzündung und in einer 10 ml Druckbombe gezündet. Die entstehenden Schadgase wurden innerhalb einer 60 l Kanne aufgefangen und mittels Infrarot und/oder Dräger-Röhrchen quantitativ bestimmt. Das einbasige Treibmittel (Beispiel A) weist einen Kohlenmonoxidgehalt von 7362 ppm auf; das kunststoffgebundene Treibmittel (Beispiel B) liegt bei 1628 ppm.

[0047] Alterung: Jeweils 1000 mg der Treibmittel aus Beispiel A und B wurden in einen Mikrogasgenerator mit Squib-Anzündung laboriert. Nach thermischer Alterung reduziert sich das Gewicht des einbasigen Treibmittels (Beispiel A) infolge der autokatalytischen Zersetzung nach 408 h bei 107 °C um 17 %; beim kunststoffgebundenen Treibmittel (Beispiel B) nach 408 h bei 107 °C um 2 %. Infolge der Alterung reduziert sich der Maximaldruck um 30 % (Treibmittel aus Beispiel A) und 7 % (Treibmittel aus Beispiel B).

Herstellungsbeispiel C: (Airbag Muster mit inertem Weichmacher und Oxidator)

[0048] Ein kunststoffgebundenes Treibmittel für Airbaganwendungen wird wie folgt gefertigt: 13 Gew. % Celluloseacetatbutyrat, 2 Gew. % Tributylcitrat und 0.3 Gew. % Akardit-II werden in einem Knetter vorgegeben und 5 Minuten vermischt. Anschliessend werden 76 Gew. % Ammoniumnitrat und 9 Gew. % Kaliumnitrat lösemittelfeucht zugegeben. Die Masse wird etwa 2 Stunden geknetet, bis ein konsistenter Teig entsteht. Anschliessend wird der Teig extrudiert und auf eine Länge geschnitten. Nach der vollständigen Lösemittelentfernung wird das Schüttgut graphitiert und gesiebt. Die fertigen 1-Loch-Pulverkörner weisen einen Aussendurchmesser von 2.2 mm, einen Lochdurchmesser von 0.7 mm, eine Länge von 3.0 mm, einen Gravimeter von 777 g/l und eine Explosionswärme von 3982 J/g auf. Die mittlere Lebhaftigkeit des Treibmittels zwischen 30 - 80 % des Maximaldruckes beträgt $9.1 \cdot 10^{-2}$ /bar-s.

Herstellungsbeispiel D: (Airbag Muster mit energetischem Nitrateethylnitramin-Weichmacher und Oxidator)

[0049] Analog dem Beispiel C wurde ein kunststoffgebundenes Treibmittel für Airbaganwendungen gefertigt. Anstelle des inerten Weichmachers Tributylcitrat wurde Butyl-NENA eingesetzt. Die fertigen 1-Loch-Pulverkörner weisen einen Aussendurchmesser von 2.1 mm, einen Lochdurchmesser von 0.8 mm, eine Länge von 3.0 mm, einen Gravimeter von 749 g/l und eine Explosionswärme von 4054 J/g auf. Die mittlere Lebhaftigkeit des Treibmittels zwischen 30 - 80 % des Maximaldruckes beträgt $9.6 \cdot 10^{-2}$ /bar-s.

[0050] Gaserzeugung / Anzündbarkeit: Jeweils 1000 mg der Treibmittel aus Beispiel C und D wurden in einen Mikrogasgenerator mit Squib-Anzündung laboriert und in einer 10 ml Druckbombe zur Entzündung gebracht. Das Treibmittel mit dem inerten Weichmacher (Beispiel C) erreicht ein Druckmaximum von 440 bar nach 59 ms. Durch den Einsatz von Butyl-NENA (Beispiel D) wird ein um 7 % höheres Druckmaximum von 472 bar bereits nach 35 ms erreicht.

[0051] CO Messung: Jeweils 1000 mg der Treibmittel aus Beispiel C und D wurden in einen Mikrogasgenerator laboriert und in einer 10 ml Druckbombe gezündet. Die entstehenden Schadgase wurden innerhalb einer 60 l Kanne aufgefangen und mittels Infrarot und/oder Dräger-Röhrchen quantitativ bestimmt. Das Treibmittel mit inerten Weichmacher (Beispiel C) weist einen Kohlenmonoxidgehalt von 872 ppm auf; das Treibmittel mit Butyl-NENA (Beispiels D) liegt bei 566 ppm.

[0052] Alterung: Jeweils 1000 mg der Treibmittel aus Beispiel C und D wurden in einer Gasampoule bei 107 °C gelagert. Der gemessene Gewichtsverlust als eine Funktion der Lagerzeit ist in Fig. 2 für die Treibmittel aus den Beispielen C und D gezeigt. Durch den Einsatz des energetischen Weichmachers Butyl-NENA wird eine deutliche Verbesserung der Stabilität erzielt.

[0053] Zusammenfassend ist festzustellen, dass ein neues Treibmittel für Automobilsicherheitssysteme gefunden wurde, der sich speziell durch eine minimierte umwelttoxische Belastung beim Abbrand und eine verbesserte Langzeitstabilität auszeichnet. Das Treibmittel basiert auf der neuartigen Kombination eines Weichmachers aus der Familie der Nitrateethylnitroamine und eines schwermetallfreien Oxidators. Durch die während der Herstellung gegebene Extrudierbarkeit lassen sich mit dem Treibmittel Körner mit und ohne Perforation mit jeder gewünschten Dimension formen. Dies erlaubt den Einsatz in Anwendungen mit verschiedensten Anforderungen an das Abbrandverhalten.

Patentansprüche

1. Treibmittel für den Einsatz als Gasgenerator in Sicherheitssystemen in Kraftfahrzeugen, enthaltend einen Binder, einen Weichmacher der chemischen Gruppe der Nitrateethylnitroamine sowie einen Oxidator, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Oxidator frei von Schwermetallen ist.
2. Treibmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Weichmacher Butyl-Nitrateethylnitroamin ist.
3. Treibmittel nach einem der Ansprüche 1 - 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Binder Cellulosederivate enthalten sind.
4. Treibmittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Binder eine Mischung aus inerten und energetischen Cellulosederivaten ist.
5. Treibmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als inertes Cellulosederivat Cellulose Acetat Butyrat und das energetische Cellulosederivat Nitrocellulose ist.
6. Treibmittel nach einem der Ansprüche 3 - 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Binder in einer Menge von 5 - 30 Gew. %, insbesondere 10-25 Gew. % vorliegt.
7. Treibmittel nach einem der Ansprüche 4 - 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an energetischem Cellulosederivat 1 - 15 Gew. %, insbesondere 2-10 Gew. % beträgt.
8. Treibmittel nach einem der Ansprüche 1 - 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Weichmacher 1 - 10 Gew. %, insbesondere 2 - 5 Gew. % beträgt.
9. Treibmittel nach einen der Ansprüche 1 - 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Oxidator Kaliumperchlorat, Ammoniumperchlorat, Ammoniumnitrat, phasenstabilisiertes Ammoniumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumnitrat oder eine Mischung derselben ist.

EP 1 932 817 A1

10. Treibmittel nach einen der Ansprüche 1 - 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Oxidator eine mittlere Korngrösse von nicht mehr als 100 μm aufweist, insbesondere von nicht mehr als 50 μm aufweist.
- 5 11. Treibmittel nach einen der Ansprüche 1 - 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Oxidator in einer Menge von 70 - 95 Gew. %, insbesondere 75 - 85 Gew. % vorliegt.
12. Treibmittel nach einem der Ansprüche 1 - 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** Nitraminverbindungen in einer Menge von 1 - 30 Gew. %, insbesondere 5 - 20 Gew. % vorliegen.
- 10 13. Treibmittel nach einem der Ansprüche 1 - 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** chloneutralisierende Verbindungen in einer Menge von 5 - 50 Gew. %, insbesondere 5 - 20 Gew. % vorliegen.
14. Treibmittel nach einem der Ansprüche 1 - 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** Verbindungen zur Reduktion der Verbrennungsflamme in einer Menge von 0.1 - 5 Gew. %, insbesondere 1 - 2 Gew. % vorliegen.
- 15 15. Treibmittel nach einem der Ansprüche 1 - 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** Graphit in einer Menge zwischen 0.01 und 1 Gew. %, insbesondere 0.02 - 0.5 Gew. % vorliegt.
- 20 16. Treibmittel nach einem der Ansprüche 1-15, **dadurch gekennzeichnet, dass** es in Form perforierter Körner mit einer Wandstärke zwischen 0.2 - 3 mm, insbesondere 0.5 - 2 mm vorliegt und dass die perforierten Körner insbesondere einen äusseren Durchmesser haben, der in der Grössenordnung einer Länge der perforierten Körner liegt.
- 25 17. Treibmittel nach einem der Ansprüche 1 - 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** es in Form perforierter Körnern mit einer Wandstärke zwischen 0.5 - 5 mm, insbesondere 1 - 3 mm vorliegt und dass die perforierten Körner insbesondere einen äusseren Durchmesser haben, der in der Grössenordnung der Länge der perforierten Körner liegt.

30

35

40

45

50

55

Weichmacher	Sauerstoffbilanz	Flammtemperatur [K]	Gasausbeute		
	[%]		[mol/kg]	[ml/g]	[%]
Dibutylphthalate	-224.2	1004	19.5	478	50
Acetyltributylcitrat	-194.8	911	20.0	489	61
Diamylphthalate	-235.0	943	20.4	499	51
Dibutylsebacat	-249.3	836	24.3	595	58
Dibutyladipat	-229.1	1151	28.1	690	59
Butylstearat	-300.7	776	30.5	748	57
Diethylenglykoldinitrat	-41.0	3083	33.9	831	100
Methyl-NENA	-43.6	3110	36.8	900	100
BDNPA	-51.3	2597	37.7	923	100
BDNPF	-63.8	2119	40.3	987	100
Ethyl-NENA	-67.0	2381	41.9	1026	100
Butyl-NENA	-104.3	1885	42.7	1045	92

Fig. 1

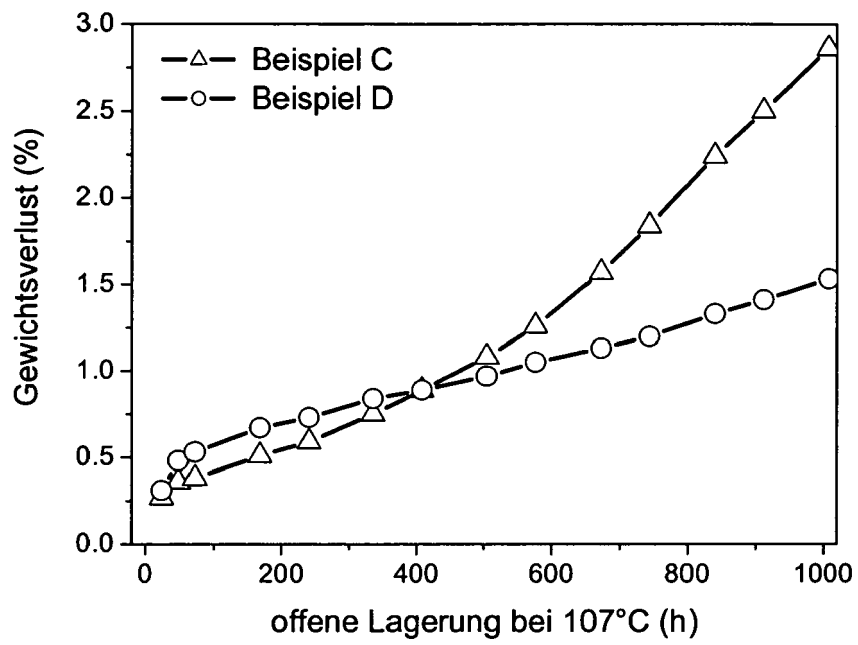


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 40 5515

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 0 825 074 A2 (TRW INC [US]) 25. Februar 1998 (1998-02-25)	1	INV. C06D5/06
Y	* Seite 5, Zeile 11 - Seite 6, Zeile 33; Ansprüche *	1-17	C06B45/10

X	US 6 468 370 B1 (BLOMQUIST HAROLD R [US]) 22. Oktober 2002 (2002-10-22)	1,2,8-11	
	* Ansprüche *		

D,Y	EP 1 205 459 A (DAICEL CHEM [JP]) 15. Mai 2002 (2002-05-15)	1-17	
	* Ansprüche *		

Y	US 2001/017175 A1 (MANGUM MICHAEL G [US] ET AL) 30. August 2001 (2001-08-30)	1-17	
	* Absatz [0051] - Absatz [0068] *		
	* Absatz [0081] - Absatz [0089] *		

D,Y	US 6 875 295 B2 (BLOMQUIST HAROLD R [US] ET AL) 5. April 2005 (2005-04-05)	1	
	* Spalte 9, Zeile 65 - Spalte 10, Zeile 12; Ansprüche *		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)

Y	WO 97/07080 A (ALLIANT TECHSYSTEMS INC [US]) 27. Februar 1997 (1997-02-27)	1-17	C06B C06D
	* Ansprüche *		

A	WO 01/10677 A (ATLANTIC RES CORP [US]) 15. Februar 2001 (2001-02-15)	1-17	
	* Seite 10, Zeile 1 - Zeile 33; Ansprüche *		

		-/--	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
2	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 12. September 2007	Prüfer Schut, Robert
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	RAO KALA P C ET AL: "Studies on n-Butyl nitroxyethylnitramine (n-BuNENA): Synthesis, characterization and propellant evaluations" PROPELLANTS EXPLOS PYROTECH; PROPELLANTS, EXPLOSIVES, PYROTECHNICS APRIL 2004, Bd. 29, Nr. 2, April 2004 (2004-04), Seiten 93-98, XP002449901 * Seite 98 * -----	1	
A	EP 0 553 476 A1 (HERCULES INC [US]) 4. August 1993 (1993-08-04) * Ansprüche * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 12. September 2007	Prüfer Schut, Robert
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P04/C03) 2

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 06 40 5515

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-09-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0825074	A2	25-02-1998	DE 69713967 D1	22-08-2002
			DE 69713967 T2	03-04-2003
			US 6120058 A	19-09-2000

US 6468370	B1	22-10-2002	KEINE	

EP 1205459	A	15-05-2002	AU 5250300 A	09-01-2001
			CN 1351579 A	29-05-2002
			CZ 20014006 A3	14-08-2002
			WO 0078696 A1	28-12-2000
			JP 2001002488 A	09-01-2001
			TW 235142 B	01-07-2005
			US 6682616 B1	27-01-2004

US 2001017175	A1	30-08-2001	KEINE	

US 6875295	B2	05-04-2005	EP 1323696 A2	02-07-2003
			US 2003145921 A1	07-08-2003

WO 9707080	A	27-02-1997	AU 6595296 A	12-03-1997
			US 5507891 A	16-04-1996

WO 0110677	A	15-02-2001	US 2002007886 A1	24-01-2002

EP 0553476	A1	04-08-1993	DE 69220200 D1	10-07-1997
			DE 69220200 T2	18-09-1997
			JP 3370118 B2	27-01-2003
			JP 5270963 A	19-10-1993
			US 5271778 A	21-12-1993

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5062365 A [0002]
- EP 1205459 A1 [0006]
- US 6997996 B [0007]
- US 5507893 A [0007]
- US 6875295 B [0008]
- US 261 A [0024]
- US 278 A [0024]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **BEAT VOGELSANGER.** Chemical Stability, Compatibility and Shelf Life of Explosives. *Chimia*, 2004, vol. 58 (6), 401-408 [0008]