

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02808377.6

[51] Int. Cl.

*C06B 31/28 (2006.01)*

*C06B 33/04 (2006.01)*

*C06B 43/00 (2006.01)*

*C06D 5/00 (2006.01)*

*B60R 21/26 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2006年7月5日

[11] 授权公告号 CN 1262525C

[22] 申请日 2002.4.18 [21] 申请号 02808377.6

[30] 优先权

[32] 2001.4.20 [33] JP [31] 123086/2001

[32] 2001.9.28 [33] JP [31] 300166/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/003881 2002.4.18

[87] 国际公布 WO2002/085817 日 2002.10.31

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.17

[71] 专利权人 日本化药株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 久保大理 佐藤英史 池田健治郎

审查员 于海江

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

气体发生组合物

[57] 摘要

一种用于气体发生器组合物的经加热处理过的氧化剂及含有该氧化剂的气体发生器组合物，该氧化剂是将硝酸铵与选自铜、铁、镍、锌、钴、锰及钛的一种或多种金属原子作为构成元素的无机化合物混合并经加热处理来制得。含有硝酸铵的此气体发生器组合物可安全地生产，不会发生相变而改变密度，提供了具有充分可燃性的气体发生器组合物。

1. 用于气体发生组合物的经加热处理的氧化剂，该氧化剂是通过将硝酸铵与选自 Cu, Fe, Ni, Zn, Co, Mn 和 Ti 的一种或两种或多种金属原子作为构成元素的无机化合物混合并在 120-160°C 温度加热处理该混合物来获得。
2. 权利要求 1 所述的经加热处理的氧化剂，其特征在于加热处理是在低于硝酸铵熔点的某个温度进行的。
3. 权利要求 1 或 2 所述的经加热处理的氧化剂，其特征在于加热处理进行 5 小时或更长时间。
4. 权利要求 1 所述的经加热处理的氧化剂，其特征在于硝酸铵和无机化合物的中位颗粒直径为 100 $\mu$ m 或更小。
5. 权利要求 4 所述的经加热处理的氧化剂，其中无机化合物至少是选自碳酸盐，硝酸盐，硫酸盐，氢氧化物，氧化物和碱式碳酸盐及碱式硝酸盐的一种。
6. 权利要求 5 所述的经加热处理的氧化剂，其中无机化合物是碱式硝酸铜。
7. 权利要求 1 所述的经加热处理的氧化剂，其中碳酸铵与无机化合物的混合比如下：  
(a) 硝酸铵 30-85 重量%；  
(b) 无机化合物 5-70 重量% 。
8. 权利要求 7 所述的经加热处理的氧化剂，其中的无机化合物是碱式硝酸铜，硝酸铵与碱式硝酸铜的混合比如下：  
(a) 硝酸铵 40-95 重量%；  
(b) 碱式硝酸铜 5-60 重量% 。
9. 权利要求 1 所述的经加热处理的氧化剂，其特征在于使用等于或少于 50%所需化学计算量的无机化合物与硝酸铵来形成络合物。
10. 包括含氮有机化合物燃料和氧化剂的气体发生组合物，其特征在于该氧化剂的部分或全部是权利要求 1 所述的经加热处理的氧化剂。
11. 权利要求 10 所述的气体发生组合物，其特征在于与硝酸铵结合时，该含氮有机化合物燃料在低于硝酸铵的熔点和燃料熔点的温度下熔化。

12. 权利要求 10 或 11 所述的气体发生组合物，其特征在于该含氮有机化合物燃产是一种或两种或多种选自四唑类和胍衍生物的化合物。

13. 权利要求 12 所述的气体发生组合物，其中含氮有机化合物燃料是一种或两种或多种选自 5-氨基四唑，金属氨基四唑，双四唑，金属四氮酸氢盐，  
5 四氮酸氢铵，硝基胍，硝酸胍，三氨基胍和双氰胺的化合物。

14. 权利要求 13 所述的气体发生组合物，其特征在于含氮有机化合物燃料包含 5-氨基四唑。

15. 权利要求 10 所述的气体发生组合物，其特征在于所述含氮有机化合物燃料包含至少如下的组分：

10 (a) 四唑；和

包括至少以下组分的氧化剂：

(b) 硝酸铵；

(c) 碱式硝酸铜，

其中上述的 (b) 和 (c) 在 120-160°C 的温度经加热处理。

15 16. 权利要求 10 所述的气体发生组合物，其特征在于所述含氮有机化合物燃料包含至少如下的组分：

(a) 5-氨基四唑；和

包括至少以下组分的氧化剂：

(b) 硝酸铵；

20 (c) 碱式硝酸铜，其中上述的 (b) 和 (c) 在 120-160°C 的温度经加热处理，并进一步与 (a) 和水一起经第二次加热处理。

17. 权利要求 10 所述的气体发生组合物，其特征在于所述含氮有机化合物燃料包含至少如下的组分，重量百分数为：

(a) 5-氨基四唑 10-40 重量%；和

25 包括至少以下组分的氧化剂：

(b) 硝酸铵 30-70 重量%；

(c) 碱式硝酸铜 5-40 重量%，

其中上述的 (b) 和 (c) 在 120-160°C 的温度经加热处理。

30 18. 权利要求 10 所述的气体发生组合物，其特征在于所述含氮有机化合物燃料包含至少如下的组分，重量百分数为：

(a) 5-氨基四唑 10-40 重量%；和

包括至少以下组分的氧化剂：

(b) 硝酸铵 30-70 重量%；

(c) 碱式硝酸铜 5-40 重量%，

其中上述的(b)和(c)在120-160°C的温度经加热处理，并进一步与占组  
5 分(a)、(b)和(c)总量1-20重%的水经第二次加热处理。

19. 权利要求16或18所述的气体发生组合物，其特征在于第二次加热处  
理是在90-120°C温度进行10小时或更长时间。

20. 权利要求10所述的气体发生组合物，其特征在于它还进一步包含一  
种或两种或多种选自氮化硅，碳化硅，二氧化硅，滑石，粘土，氧化铝，三氧  
10 化钼和合成水滑石的组分。

21. 权利要求20所述的气体发生组合物，其特征在于它还进一步包含一  
种或两种或多种选自硅烷化合物，瓜耳胶，聚乙烯醇，羧甲基纤维素，聚乙烯  
吡咯烷酮，甲基纤维素中的组分。

22. 使用权利要求10所述的气体发生组合物或包含权利要求1或2所述  
15 的经加热处理的氧化剂的气体发生组合物，用于约束车辆乘员装置的气体发生  
器。

## 气体发生组合物

## 5 技术领域

本发明涉及用于气体发生组合物的一种氧化剂以及使用该氧化剂的气体发生组合物，这类气体发生组合物用于约束车辆乘员的装置，如汽车里的安全气囊或预张器。

## 10 背景技术

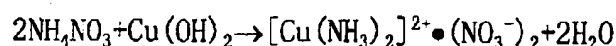
作为用于安全气囊的气体发生组合物，近年来提出用一种非叠氮化物基的气体发生组合物来代替迄今一直使用着的金属叠氮化物化合物，这种非叠氮化物基的气体发生组合物包含一种含氮有机物燃料化合物，作为燃料组分它与一种无机氧化剂结合在一起使用。作为非叠氮化物基的气体发生组合物，要求单位重量的该组合物能产生大量的气体分子，使得气体发生器又小又轻。

气体发生组合物还应该在其生产时是安全的。如果气体发生组合物在生产时着火，就会产生大量高温高压的气体，这样就会造成生命财产的重大损失。因此，生产过程不得有的一步会使气体发生组合物或其原料着火和爆炸。

近年来提出了使用硝酸铵作为氧化剂的一种气体发生组合物。硝酸铵是气体发生组合物的一种理想的原料，因为它会产生大量的气体且价格不贵。但是，硝酸铵并不令人满意，因为在气体发生组合物要求的性能得以保证的温度范围内，随着发生的相变，硝酸铵会带来密度的改变。用硝酸铵作为氧化剂的气体发生组合物还有一个问题，即燃烧速率低于通常对气体发生组合物所要求的。

为解决这些问题，已尝试使用通过将一种钾盐加到硝酸铵中得到相稳定的硝酸铵。例如，可以将硝酸铵和一种钾盐溶解在一水溶液中，然后将其沉淀来得到所要求的硝酸铵。

还有，可以通过抑制硝酸铵的相变来将硝酸铵用于气体发生组合物，WO2000/18704（以及 EP0405272，DE3642850，US5071630）描述了一种具有基本上稳定化的相的硝酸铵，它是通过如下式所示的令硝酸铵与一过渡金属化合物形成一络合物来制备：



但是具有稳定相的硝酸铵未能解决诸如燃烧速率低的问题。通过令相稳定的硝酸铵与一燃料组分生成低共熔物，该低共熔物在低于硝酸铵的熔点和该燃料组分的熔点下熔化（下文称之为低共熔现象）。例如，一种气体发生组合物，它含有用硝酸钾相稳定的硝酸铵以及结合在一起的作为气体发生组合物中燃料组分的性能优异的 5-氨基四唑，在 108°C 熔化，完全不能用于汽车安全气囊的气体发生器。

US6224697, US6143102, US6132538, US6103030, US6039820, US5592812, US5673935 和 US5725699 描述了一种气体发生组合物，它使用一种金属氨络合物，大致相当于上述的通过生成络合物来相稳定的硝酸铵。尤其是 US6103030 描述了一种气体发生组合物，它使用一种过渡金属络合物，如硝酸二氨基铜（II），和一燃料组分，如硝酸铵和硝酸胍。但是，在这些发表的专利中，设想使用了一种燃料，例如与相稳定的硝酸铵照常规方法使用在一起的硝酸胍，或者该燃料组分用作一种助剂，却不能说燃料组分可任意选择来设计最合适的气体发生组合物。

本发明的目的是提供一种用于含硝酸铵的气体发生组合物的氧化剂，可安全地生产，不会发生相变而改变密度，并不限制将含氮有机物作为燃料组分，并且提供使用这种氧化剂的有充分可燃性的气体发生组合物。

本发明人为解决上述问题进行了广泛的研究，结果发现，通过将硝酸铵与选自 Cu, Fe, Ni, Zn, Co, Mn 和 Ti 的至少一种金属原子作为元素的无机化合物混合，并经加热处理制得的一种氧化剂（下文称之为经加热处理的氧化剂）特别适合用作气体发生组合物的氧化剂，完成了本发明。

## 发明综述

### 本发明涉及

(1) 用于气体发生组合物的经加热处理的氧化剂和使用该经加热处理的氧化剂的气体发生组合物，该氧化剂是通过将硝酸铵与选自 Cu, Fe, Ni, Zn, Co, Mn 和 Ti 的至少一种金属原子作构成元素的无机化合物混合，并加热处理该混合物来获得。

(2) 如上述(1)所述的经加热处理的氧化剂，所述加热处理是在不高于硝酸铵的熔点的温度下进行的。

(3) 如上述(1)或(2)所述的经加热处理的氧化剂，所述加热处理是在 120-160°C 温度进行 5 小时或更长时间。

(4) 如上述(1)至(3)任一项所述的经加热处理的氧化剂, 所述硝酸铵和无机化合物的中位颗粒直径为 100 $\mu\text{m}$  或更小。

(5) 如上述(1)至(4)任一项所述的经加热处理的氧化剂, 所述无机化合物至少是一种选自碳酸盐, 硝酸盐, 氢氧化物, 碱式碳酸盐和碱式硝酸盐的化合物。

5 (6) 如上述(1)至(5)任一项所述的经加热处理的氧化剂, 所述无机化合物是碱式硝酸铜。

(7) 如上述(1)至(6)任一项所述的经加热处理的氧化剂, 其中硝酸铵与无机化合物的混合比如下:

(a) 硝酸铵, 30-95 重量%

10 (b) 无机化合物, 5-70 重量%

(8) 如上述(1)至(6)任一项所述的经加热处理的氧化剂, 其中的无机化合物是碱式硝酸铜, 硝酸铵与碱式硝酸铜的混合比如下:

(a) 硝酸铵, 40-95 重量%

(b) 碱式硝酸铜, 6-60 重量%

15 (9) 如上述(1)至(6)任一项所述的经加热处理的氧化剂, 所述使用了等于或少于 50%化学计算量的无机化合物与硝酸铵形成络合物。

(10) 包括含氮有机化合物燃料和氧化剂的气体发生组合物, 所述氧化剂的一部分或全部是如上述(1)至(9)任一项所述的经加热处理的氧化剂。

20 (11) 如上述(10)所述的气体发生组合物, 与硝酸铵结合时, 该含氮有机化合物燃料在低于硝酸铵熔点和燃料熔点的温度熔化。

(12) 如上述(10)或(11)所述的气体发生组合物, 所述含氮有机化合物燃料是一种或两种或多种选自四唑类和胍衍生物的化合物。

25 (13) 如上述(10)或(11)所述的气体发生组合物, 其中含氮有机化合物燃料是一种或两种或多种选自 5-氨基四唑, 金属氨基四唑, 双四唑, 金属四氮酸氢盐, 四氮酸氢铵, 硝基胍, 硝酸胍, 三氨基胍和双氰胺的化合物。

(14) 如上述(10)或(11)所述的气体发生组合物, 所述含氮有机化合物燃料包含 5-氨基四唑。

(15) 气体发生组合物, 其特征在于它包含至少一种如下的组分:

(a) 5-氨基四唑,

30 (b) 硝酸铵,

(c) 碱式硝酸铜,

其中上述的(b)和(c)经过加热处理。

(16) 气体发生组合物，它包括至少一种如下的组分：

(a) 5-氨基四唑，

(b) 硝酸铵，

5 (c) 碱式硝酸铜，

其中上述的(b)和(c)经过加热处理，并再与(a)和水经过加热处理。

(17) 气体发生组合物，它包含以重量百分数计的至少如下的组分：

(a) 5-氨基四唑，10-40 重量%；

(b) 硝酸铵，30-70 重量%；

10 (c) 碱式硝酸铜，5-40 重量%，

其中上述的(b)和(c)经过加热处理。

(18) 气体发生组合物，其特征在于它包含以重量百分数计的至少如下的组分：

(a) 5-氨基四唑，10-40 重量%；

15 (b) 硝酸铵，30-70 重量%；

(c) 碱式硝酸铜，5-40 重量%；

其中上述的(b)和(c)经过加热处理，并进一步与占组分(a)，(b)和(c)总重的1-20 重量%的水经过第二次加热处理。

(19) 如上述(16)或(18)所述的气体发生组合物，第二次加热处理是在 90-  
20 120°C 温度下进行 10 小时或更长时间。

(20) 气体发生组合物，它包含至少如下的组分：

(a) 四唑类；

(b) 硝酸铵；

(c) 以 Cu 作为构成元素的无机化合物，

25 其中将上述(a)、(b)和(c)混合起来，再加水，对混合物加热处理。

(21) 气体发生组合物，它包含至少如下的组分：

(a) 5-氨基四唑，

(b) 硝酸铵，

(c) 碱式硝酸铜，

30 其中将上述(a)、(b)和(c)混合起来，再加水，对混合物加热处理。

(22) 气体发生组合物，它包含以重量百分数计的至少如下的组分：



(a) 5-氨基四唑, 10-40 重量%;

(b) 硝酸铵, 30-70 重量%;

(c) 碱式硝酸铜, 5-40 重量%;

其中将上述(a)、(b)和(c)混合起来, 再加水, 对混合物加热处理。

5 (23) 气体发生组合物, 它包含以重量百分数计的至少如下的组分:

(a) 5-氨基四唑, 10-40 重量%;

(b) 硝酸铵, 30-70 重量%;

(c) 碱式硝酸铜, 5-40 重量%;

10 其中将上述(a)、(b)和(c)混合起来, 加入占组分(a)、(b)和(c)总量 1-20 重量%的水, 对混合物加热处理。

(24) 如上述(20)至(23)任一项所述的气体发生组合物, 加热处理是在 120-160°C 温度进行 5 小时或更长时间。

15 (25) 如上述(10)至(24)任一项所述的气体发生组合物, 它还包含一种或两种或多种选自氮化硅, 碳化硅, 二氧化硅, 滑石, 粘土, 氧化铝, 三氧化钼和合成水滑石的组分。

(26) 如上述(10)至(25)任一项所述的气体发生组合物, 它还包含一种或两种或多种选自硅烷化合物, 瓜耳胶, 聚乙烯醇, 羧甲基纤维素, 聚乙烯吡咯烷酮和甲基纤维素的组分。

20 (27) 使用如上述(10)至(26)所述的气体发生组合物或包含如上述(1)至(9)所述的经加热处理的氧化剂的气体发生组合物, 用于约束车辆乘员的装置的气体发生器。

#### 实施本发明的最佳方式

25 本发明经加热处理的氧化剂是通过将硝酸铵与选自 Cu, Fe, Ni, Zn, Co, Mn 和 Ti 的一种或两种或多种金属原子作为构成元素的无机化合物混合, 再对混合物加热处理来获得的, 本发明的气体发生组合物包含该经加热处理的氧化剂。通过加热处理制得的经加热处理的氧化剂不会引起硝酸铵的相变, 当用于气体发生组合物时能达到比单独使用硝酸铵时更高的可燃性。

30 与硝酸铵结合使用来形成经加热处理的氧化剂的无机化合物没有什么限制, 只要它是一种有选自 Cu, Fe, Ni, Zn, Co, Mn 和 Ti 的一种或两种或多种的金属原子作为构成元素的无机化合物, 所有这些都可以稳定性存在, 该无机化合物可以是一

种含有多种金属原子作为构成元素的无机化合物，这样的无机化合物可以单独使用，也可以两种或多种的作为混合物使用。

具体言之，该无机化合物优选是一个或两个或多个选自 Cu, Fe, Ni, Zn, Co, Mn 和 Ti 的碳酸盐，硝酸盐，硫酸盐，氢氧化物，氧化物和碱式碳酸盐及碱式硝酸盐，  
5 更优选的是一个或两个或多个选自 Cu, Co 或 Fe 的碳酸盐，硝酸盐，硫酸盐，氢氧化物，氧化物和碱式碳酸盐及碱式硝酸盐，尤其优选的是一个或两个或多个选自 Cu 的碳酸盐，硝酸盐，硫酸盐，氢氧化物，氧化物和碱式碳酸盐及碱式硝酸盐。该无机化合物也更可取的是一个或多个选自 Cu, Fe, Ni, Zn, Co, Mn 和 Ti 的硝酸盐，  
10 碱式碳酸盐和碱式硝酸盐，较优选的是一个或两个或多个选自 Cu, Fe, Ni, Zn, Co, Mn 和 Ti 的碱式硝酸盐，特别优选的是一个或多个选自 Cu, Co 和 Fe 的碱式硝酸盐。该无机化合物优选是碱式硝酸铜。通常以 30-95 重量%的硝酸铵和 5-70 重量%的无机化合物的混合比来获得经加热处理的氧化剂。当使用碱式硝酸铜时，优选的混合比为 40-95 重量%的硝酸铵和 5-60 重量%的碱式硝酸铜。

本发明的经加热处理的氧化剂所表现出的氧化能力可归因于包含在其中作为  
15 构成元素的氧原子，它给气体发生组合物燃烧时生成的  $H_2O$  和  $CO_2$  提供了氧，气体发生组合物中的氧化剂最好能产生单位重量更多的氧，以便减少用于燃料组分中的氧化剂量。经加热处理的氧化剂在燃烧时也产生  $N_2$  和  $H_2O$ ，因此对从气体发生组合物产生的总气体量也有所贡献，可以认为对气体发生组合物来说，氧化剂最好以单位重量能产生更多的  $N_2$  和  $H_2O$ 。本发明的经加热处理的氧化剂用了无机  
20 化合物，但组成无机化合物的金属原子对气体的产生量并无贡献，反而产生不需要的渣，因此单位重量的无机化合物所含的金属原子数量以低为好。

根据以上观点，本发明经加热处理的氧化剂中的硝酸铵与无机化合物的混合比最好这样来决定，即无机化合物的量要减少到最低水平。例如，可以根据生成络合物如  $[Cu(NH_3)_2]^{2+}(NO_3^-)_2$  的化学计算量来决定混合比，但是本发明经加热  
25 处理的氧化剂中硝酸铵的相稳定作用并不只是归因于生成络合物，因此，混合比可以不高於化学计算量，无机化合物的用量最好不高於生成络合物的化学计算量的 50 重量%，更优选的是在制备经加热处理的氧化剂时，无机化合物用量不超过生成络合物的化学计算量的 30 重量%。但是，无机化合物量太低时，相稳定作用可能不明显，因此，经加热处理的氧化剂中的无机化合物用量最好不低於 5 重量%。

30 现在详细描述如何对硝酸铵与无机化合物的混合物进行加热处理，将它转化成经加热处理的氧化剂。

加热处理通常在不高于硝酸铵的熔点温度范围内进行。具体言之，加热处理较好在 120-160°C 温度进行。加热处理所需的时间的减少与加热处理的温度成比例，但 120°C 或更低是不可取的，因为要花很长时间来完成加热处理。高于 160°C 的温度也是不可取的，因为硝酸铵要熔化。硝酸铵一熔化，它冷却时就固化成块，造成后续工序例如粉碎困难，就会需要特别的工序来粉碎成粉末状。本发明经加热的氧化剂中，例如硝酸铵与碱式硝酸铜的混合物在约 220°C 时开始放热分解，所以高温下的加热处理会容易地造成着火和迅速分解。在本发明的加热处理温度范围内硝酸铵不熔化，因而经加热的氧化剂不结块，使得后续的粉碎工序容易进行，并能非常安全地进行生产。

10 加热处理可以进行至重量减少 10-30%，并且加热处理开始后重量不再减少为止，加热处理的时间通常为 5-48 小时，取决于加热处理的温度，所用的无机化合物和混合比。

加热处理时，硝酸铵与无机化合物可在 V 形混合机，球磨机等中混合，然后即以混合后的状态在加热炉里进行加热处理，但混合物最好在搅拌条件下加热处理。当使用带搅拌叶板的加热炉时，就可在混合的同时进行加热处理。在搅拌下加热处理，时间可以缩短。

用于加热处理的硝酸铵和无机化合物的中位颗粒直径最好为 200 $\mu\text{m}$  或更小，更优选的是 100 $\mu\text{m}$  或更小。当粒径超过 200 $\mu\text{m}$  时，需要非常长的时间来完成加热处理。

20 在硝酸铵和无机化合物混合和/或加热处理阶段，必要时可加添加剂如水。

经加热的氧化剂可直接与燃料混合形成气体发生组合物，但最好是再进行粉碎，在使用前调整中位颗粒直径。

25 这样获得的经加热的氧化剂，可与含氮有机化合物燃料混合来形成气体发生组合物。这样不仅经加热的氧化剂，而且还可使用允许用于气体发生组合物的其他氧化剂，这样的氧化剂的例子包括金属硝酸盐，如硝酸铯。必要时还可使用各种添加剂。

30 现在描述用于本发明的/含氮有机化合物燃料。本发明中用作燃料组分的含氮有机化合物燃料可以是那些在此领域中广泛使用的化合物，但最好是一种或两种或多种选自胍衍生物，四唑类，双四唑衍生物，三唑衍生物，胍衍生物，三嗪衍生物，偶氮二甲酰胺衍生物，二氰胺衍生物和含氮过渡金属络合物，更优选的是一种或两种或多种选自四唑类和胍衍生物。这些例子包括硝基胍，硝酸胍，5-氮

基四唑，金属氨基四氮酸盐，金属四氮酸氢盐，四氮酸氢一铵，四氮酸氢二铵，5-氧代-1、2、4 三嗪，氰基胍，三氨基胍，硝酸三氨基胍，三胍基三嗪，burette，偶氮二甲酰胺，二脲，碳酰胍，硝酸碳酰胍过渡金属络合物，二酰胍草酸盐，硝酸胍金属络合物，二氰胺钠，三氨基胍，双（二氰胺）铜（I）硝酸盐，5-氨基四唑铜络合物等的化合物。含氮机化合物燃料最好是一种或两种或多种选自 5-氨基四唑，氨基四氮酸金属盐，双四唑，四氮酸氢金属盐，四氮酸氢铵，硝基胍，硝酸胍，三氨基胍和二氰胺的化合物。

尤其在本发明的气体发生组合物中，低共熔现象的产生有赖于上述与硝酸铵的结合，甚至要在低温下熔化的与含氮有机化合物燃料的一种结合（下文称之为低共熔燃料）至少在实用的水平上也并不经历低共熔现象，将低共熔燃料用作为含氮有机化合物燃料，能最大程度地利用本发明经加热处理的氧化剂的效果。

低共熔燃料包含四唑衍生物，虽然低共熔程度是可变的，尤其要提到 5-氨基四唑，因为它通用在气体发生组合物中。

低共熔燃料可只用一种，或者用两种或多种的混合物。而且，在一种实际上并不引起低共熔现象的含氮有机化合物燃料与一种低共熔燃料结合在一起（下文称为非低共熔/低共熔混合燃料）的混合含氮有机化合物燃料中，与硝酸铵引起低共熔现象的组合比，即低共熔燃料在非低共熔/低共熔混合燃料中的重量比一般为 10%或更高，较为一般地为 50%或更高，更好一般地为 75%或更高，这样本发明经加热处理的氧化剂的效果能发挥到最大程度，就象只使用低共熔燃料时所达到的那样。

当本发明使用一种低共熔燃料，尤其是 5-氨基四唑时，它与经加热处理的氧化剂混合，然后加水，造粒，加热处理（此加热处理以下称之为第二次加热处理，以区别于对氧化剂所进行的加热处理），就获得能以更高速率燃烧且耐热性优良的气体发生组合物。第二次加热处理可进行至加入的水重量减少，且粒料的重量再减轻 10-40%并不再减轻为止，加热处理的时间一般为 10-48 小时，取决于加热处理的温度，所用的无机化合物以及组合比例。第二次加热处理时将组合物长时间置于高温下，从安全角度讲是不适合的，因为组合物由爆炸物组成。第二次加热处理是非常安全的，因为它的温度低于生产经加热处理的氧化剂用的加热处理温度。

如上所述，包含 5-氨基四唑和硝酸铵的气体发生组合物通常在 100°C 左右的温度熔化。本发明的气体发生组合物甚至在 120°C 温度也不熔化。这是由于本发

明经加热处理的氧化剂与 5-氨基四唑几乎不产生低共熔现象，而且第二次加热处理被认为能提高耐热性。第二次加热处理的前后，气体发生组合物的颜色从淡兰色变成绿色。若含氮有机化合物的平均颗粒直径太大，结果模压成的气体发生组合物的强度太差，若其粒径太小，则粉碎的成本太高，所以中位颗粒直径以 5-80 $\mu\text{m}$  为宜，更优选是 10-50 $\mu\text{m}$ 。

必要时，本发明的气体发生组合物中可使用各种添加剂，可以是气体发生组合物常用的一些添加剂，比如可举出造渣剂，自燃剂，粘合剂等，这些添加剂可单独使用也可两种或多种混合使用。可能使气体发生组合物中任何组分分解的添加剂不宜加入。

可用于本发明的造渣剂包括如氮化硅，碳化硅，二氧化硅，滑石，粘土，氧化铝，自燃剂包括三氧化钼等。造渣剂的含量和自燃剂的含量各为 0.1-10 重量%，优选是 0.5-5 重量%，若含量低于此，添加剂的效可能无法充分显示出来，而含量太高时，从气体发生组合物中产生的气体会减少。

粘合剂包括例如合成水滑石，瓜耳胶，聚乙烯醇，羧甲基纤维素，聚乙烯吡咯烷酮，甲基纤维素等。粘合剂含量以 0.5-10 重量%为宜，更优选为 1-8 重量%，若含量低于此，粘合剂的作用可能无法充分显示出来，而含量太高时，从气体发生组合物中产生的气体量会减少。还可以提到硅烷化合物也是本发明中可用的添加剂。

本发明气体发生组合物中各组分的组合比最好是化学计算量（氧平衡 0），其中例如含氮有机化合物燃料和经加热处理的氧化剂这两种组分能完全燃烧，但是根据气体发生器的燃烧条件，氧平衡可能会改变。本发明气体发生组合物的形式可以是例如粉末，颗粒，圆片、条，开了单孔的条，开了多孔的条或片，但形状并无特别限制。

现在说明本发明的各种优选的组合。

本发明的气体发生组合物中，最好将碱式硝酸铜作为无机化合物用于经加热处理的氧化剂中，将 5-氨基四唑用作含氮有机化合物燃料。具体地说，将混合硝酸铵与碱式硝酸铜，并对混合物加热处理得到的经加热处理的氧化剂与 5-氨基四唑和其他添加剂（如果需要的话）混合得到气体发生组合物，当经加热处理的氧化剂与 5-氨基四唑和添加剂混合时，最好加水，再进行加热处理（第二次加热处理）。加入的水量为占经加热处理的氧化剂，5-氨基四唑和必要时加入的添加剂的总量的 1-20 重量%为宜。

各组分的用量以 5-氨基四唑 10-40 重量%，硝酸铵 30-70 重量%，碱式碳酸铜 5-40 重量%为宜（以气体发生组合物的重量为基准）。该组合比表明各组分的用量，并不表示最终气体发生组合物中各组分就是此规定的含量。

必要时加入的添加剂量根据所用添加剂的性质来决定，可用量的范围应不损害气体发生组合物的性能。例如将二氧化硅作为添加剂加入时，其在气体发生组合物中的含量最好是 0.5-5 重量%。

现在描述本发明气体发生组合物的另一个实施方式。本发明的气体发生剂也可通过将作为燃料的四唑类，作为氧化剂的硝酸铵和含铜作为构成元素的无机化合物混合起来，向其中加水，然后对混合物进行加热处理。该加热处理可以同时达到加热处理用以形成经加热处理的氧化剂和第二次加热处理的效果，即硝酸铵的相稳定效果和防止低共熔燃料与硝酸铵发生低共熔现象的效果。

特别优选使用 5-氨基四唑作燃料。含铜作为构成元素的无机化合物，有碱式碳酸铜，硝酸铜，硫酸铜，氢氧化铜，氧化铜和碱式硝酸铜，特别优选碱式硝酸铜。

加入的水量没有什么限制，但最好是 1-20 重量%。混合物可制成浆料然后造粒，在此加水量范围内，混合物是湿颗粒的形式，加热处理后容易造粒。

加热处理通常在不高于硝酸铵的熔点温度下进行。具体地说，加热处理最好在 120-160°C 的温度下进行。加热处理所需的时间随着加热处理的温度成比例地减少，120°C 或更低的温度则不好，因为此时需要太长的时间来完成加热处理。高于 160°C 的熔点温度也好，因为硝酸铵会熔化。

现在描述本发明气体发生组合物的生产方法。例如含氧有机化合物和经加热处理的氧化剂这些组分在 V 型混合机或球磨机中混合。混合各组分所得的粉末可直接模压或压片成为模制的气体发生组合物组合物。另一种办法是，将各组分混合，同时喷入适量的水和有机溶剂等得到湿块，然后造粒，加热到 100°C 左右干燥，得到坚固的颗粒。然后，颗粒压片成为模制的气体发生组合物。另一种办法是湿块可用挤压成型机直接挤出并挤后成型。在上述任一情形下，都可通过对气体发生组合物模制然后在加热到约 100°C 干燥，制得坚固的模制气体发生组合物。

在上述的生产方法中，在加热干燥以制备颗粒的过程和/或模制后的加热干燥过程中进行着第二次加热处理。在气体发生组合物的各组分混合的同时进行例如加热干燥这样的加热处理以制取气体发生组合物时，上述的加热干燥也可作为第二次加热处理，但也可进行另外的加热处理作为第二次加热处理。

现在叙述同时加热处理燃料和氧化剂的混合物，以省略加热处理的氧化剂的加热处理过程。在 V 型混合机或球磨机中混合各组分，如四唑类，硝酸铵和含有铜作为构成元素的无机化合物。混合这些组分的同时，喷入适量的水，有机溶剂等得到湿块，然后造粒，加热至约 120-160°C 下干燥，这样可制得坚固的颗粒。

5 另一种办法是用挤压成型机直接对湿块挤压和挤压成型。

约束车辆乘员的装置，例如汽车安全气囊或预张器所用的气体发生器，若采用本发明的气体发生组合物，能显示出更好的气体发生性能。

### 实施例

10 以下，用一些实施例更详细地描述本发明。

#### 实施例 1

55.5 重量%硝酸铵（中位颗粒直径 13 $\mu$ m）和 18.5 重量%作为无机化合物的碱式硝酸铜（中位颗粒直径 5 $\mu$ m）称量，在一 V 型混合机中混合。所得的混合物  
15 在一 150°C 的加热炉中加热处理 24 小时。所得经加热处理的氧化剂在一钉磨粉碎机中粉碎至中位颗粒直径减小到 12 $\mu$ m。将 24.0 重量%作为含氮有机化合物燃料的 5-氨基四唑（中位颗粒直径 15 $\mu$ m）和 2.0 重量%作为造渣剂的二氧化硅（中位颗粒直径，3 $\mu$ m）加到其中，然后在 V 形混合机中混合。然后该混合物用占整个混合物量 8 重量%的水喷入混合，然后在一湿式系统中造粒，形成平均颗粒直径为 1mm  
20 或更小的颗粒。将颗粒料在 105°C 经过加热处理 15 小时（第二次加热处理），用一旋转压片机压制，再在 110°C 加热干燥 15 小时得到本发明的气体发生组合物的圆片，它的直径 5mm，高 1.5mm。

圆片在 120°C 进行 100 小时的耐热试验和 200 次循环（冷却至-40°C，加热到 107°C）的热冲击试验，用一 Monsanto 硬度计测量圆片的硬度。结果如表 1 所示。

25

#### 实施例 2

55.5 重量%硝酸铵（中位颗粒直径 13 $\mu$ m）和 18.5 重量%作为无机化合物的碱式硝酸铜（中位颗粒直径 5 $\mu$ m）称量，在一 V 形混合机中混合。所得混合物在一 150°C 的加热炉中加热处理 24 小时，得到粉末状的经加热处理的氧化剂。该粉末  
30 末用一台 DTA-TG 差热分析仪在高至 500°C 的温度下进行分析。结果如表 2 所示。

### 实施例 3

24.0 重量%作为含氮有机化合物燃料的 5-氨基四唑（中位颗粒直径  $15\mu\text{m}$ ），  
55.5 重量%硝酸铵（中位颗粒直径  $13\mu\text{m}$ ），18.5 重量%碱式硝酸铜（中位颗粒直径  
5 $\mu\text{m}$ ）和 2.0 重量%作为造渣剂的二氧化硅（中位颗粒直径， $3\mu\text{m}$ ）在一 V 形混合  
5 机中混合，然后该混合物用 10 重量%（占全部混合的粉末）的水喷入，再在一湿  
式系统中造粒形成平均颗粒直径为 1mm 或更小的颗粒。该颗粒料在  $150^\circ\text{C}$  下加热  
处理 24 小时，用一旋转压片机压制，然后在  $110^\circ\text{C}$  下加热干燥 15 小时，得到圆  
片形的气体发生组合物，其直径 5mm，高 1.5mm。

圆片在  $120^\circ\text{C}$  下进行 100 小时的耐热试验和 200 次循环（冷却至  $-40^\circ\text{C}$ ，加热  
10 到  $170^\circ\text{C}$ ）的热冲击试验，用一 Monsanto 硬度计测量圆片的硬度。结果如表 1 所  
示。

#### 比较例 1

26.5 重量%作为含氮有机化合物燃料的 5-氨基四唑（中位颗粒直径  $15\mu\text{m}$ ），72.  
15 5 重量%硝酸铵（中位颗粒直径  $13\mu\text{m}$ ，已用硝酸钾进行了相稳定化），以及 2.0 重  
量%作为造渣剂的二氧化硅（中位颗粒直径  $3\mu\text{m}$ ）在一 V 形混合机中混合。然后，  
该混合物用 8 重量%的水（占整个混合的粉末）喷入混合，再在一湿式系统中造粒  
形成平均颗粒直径为 1mm 或更小的颗粒。该颗粒料在  $100^\circ\text{C}$  加热处理 15 小时，用  
一台旋转压片机压制，再在  $100^\circ\text{C}$  下加热干燥 15 小时，得到圆片状的气体发生组  
20 合物，其直径 5mm，高 1.5mm。

圆片在  $120^\circ\text{C}$  下进行 100 小时的耐热试验和 200 次循环（冷却至  $-40^\circ\text{C}$ ，加热  
到  $107^\circ\text{C}$ ）的热冲击试验，用一 Monsanto 硬度计测量圆片的硬度。结果如表 1 所  
示。

#### 比较例 2

55.5 重量%硝酸铵（中位颗粒直径  $13\mu\text{m}$ ）和 18.5 重量%作为无机化合物的  
碱式硝酸铜（中位颗粒直径  $5\mu\text{m}$ ）称量，在一 V 形混合机中混合得到粉末状的未  
经加热处理的氧化剂。该粉末用一台 DTA-TG 差热分析仪在高至  $500^\circ\text{C}$  的温度下进  
行分析。结果如表 2 所示。

30



表 1

		圆片硬度	
		耐热试验结果	热冲击试验结果
实施例 1	试验前	10.5kgf	10.5kgf
	试验后	10.1kgf	9.8kgf
实施例 3	试验前	11.5 kgf	11.5 kgf
	试验后	10.5 kgf	10.6 kgf
比较例 1	试验前	10.3 kgf	10.3 kgf
	试验后	熔化	变成粉末, 部分熔化

从表 1 中数据可见, 实施例 1 中的氧化剂组分经过加热处理, 表中耐热试验和热冲击试验的数据均未见恶化。

- 5 实施例 3 中的燃料组分和氧化剂组分都经过加热处理, 表中耐热试验和热冲击试验的结果均未见恶化。但是比较例 1 中, 用硝酸钾进行相稳定的硝酸铵与 5-氨基四唑结合, 圆片在耐热试验中发生了熔化, 在热冲击试验中变成粉末并部分熔化, 未保持原来的形状, 明显看出对硝酸铵和 5-氨基四唑低共熔现象的影响(靠这种影响观察不到熔化现象)。

10

表 2

DTA-TG 测量结果	
实施例 2	在高至约 220°C 的温度, 未观察到吸热和放热峰, 未见重量改变。
比较例 2	在 60°C 和 130°C 显示吸热峰, 在 100-170°C 温度范围内重量减少约 6%。

- 15 从表 2 数据可见, 比较例 2 中的是未经加热处理的氧化剂作为对照, 估计吸热峰是由于在 60°C 和 130°C 的相变。而且在 100-170°C 的温度范围内重量减少了约 6%, 但在实施例 2 中, 进行了加热处理, 即使是相同的组成, 未观察到因相变造成的吸热峰。由于未观察到重量减轻, 估计耐热性能得到改善, 热冲击下无体积的改变。

### 工业用途

根据本发明，即使用了硝酸铵也能制得一种氧化剂组分，它抑制了相变且与燃料组分如 5-氨基四唑相容，同时也能制得使用该氧化剂的气体发生组合物。又，按照本发明，可以非常安全地生产这种氧化剂和气体发生组合物，而且不会发生、

5 相变而造成体积改变，而这对这里的硝酸铵而言是独特的。