

(51)Int.Cl.

F I

C 0 6 D	5/00	(2006.01)	C 0 6 D	5/00	Z
B 6 0 R	21/26	(2006.01)	B 6 0 R	21/26	
C 0 6 B	31/28	(2006.01)	C 0 6 B	31/28	

請求項の数7 (全11頁)

(21)出願番号 特願平10-523686
 (86)(22)出願日 平成9年11月3日(1997.11.3)
 (65)公表番号 特表2001-504432(P2001-504432A)
 (43)公表日 平成13年4月3日(2001.4.3)
 (86)国際出願番号 PCT/US1997/020219
 (87)国際公開番号 W01998/022208
 (87)国際公開日 平成10年5月28日(1998.5.28)
 審査請求日 平成13年5月17日(2001.5.17)
 (31)優先権主張番号 08/745,949
 (32)優先日 平成8年11月8日(1996.11.8)
 (33)優先権主張国 米国(US)

(73)特許権者 399042247
 オートモーティブ システムズ ラボラトリー
 インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 3 3 1、
 ファーミントン ヒルズ、 スイート B
 - 1 2、ハガーティールード 2 7 2 0
 0
 (74)代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司
 (72)発明者 バーンズ, シーン ピー .
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 3 2 6、
 オーバーン ヒルズ、デビソン アベニュー
 - 2 7 7 9

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非アジドガス発生組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

自動車のエアバッグ受動制止装置システムを膨らませるためのガス発生組成物であって、
 トリアゾールの1 - , 3 - および5 - 置換アミン塩、およびテトラゾールの1 - および5
 - 置換アミン塩からなるクラスから選択される高窒素非アジド燃料；および
 相安定化硝酸アンモニウムからなる酸化剤とを乾燥混合した混合物を含み、前記高窒素非
 アジド燃料に対する相安定化硝酸アンモニウムの比が、酸素バランスを、組成物の酸素 -
 4 . 0 重量% から - 1 . 0 重量% とする比である、前記組成物。

【請求項2】

燃料をガス発生組成物の15重量%から65重量%の濃度で用い、そして酸化剤をガス発生組成物の35重量%から85重量%の濃度で用いる、請求項1に記載のガス発生組成物

10

【請求項3】

不活性な組み合わせスラグ形成剤、結合剤、加工助剤および冷却剤をさらに含み、該スラグ形成剤をガス発生組成物の0.1~10重量%の濃度で用いる、請求項2に記載のガス発生組成物。

【請求項4】

硝酸カリウムを硝酸アンモニウム安定化剤として含み、該安定化剤を全相安定化硝酸アンモニウムの10~15重量%の濃度で用いる、請求項1に記載のガス発生組成物前記組成物。

20

【請求項 5】

自動車のエアバッグ受動制止装置システムを膨らませるためのガス発生組成物であって、トリアゾールの 1 - , 3 - および 5 - 置換アミン塩、およびテトラゾールの 1 - および 5 - 置換アミン塩からなる群から選択される高窒素非アジド燃料、そしてガス発生組成物の 15 重量% から 65 重量% の濃度で用いられる該燃料；および相安定化硝酸アンモニウムからなる酸化剤、そしてガス発生組成物の 35 重量% から 85 重量% の濃度で用いられる該酸化剤との混合物を含み、該燃料が 5 , 5 - ビス - 1 H - テトラゾールのモノグアニジニウム塩、5 , 5 - ビス - 1 H - テトラゾールのジグアニジニウム塩、5 , 5 - ビス - 1 H - テトラゾールのモノアミノグアニジニウム塩、5 , 5 - ビス - 1 H - テトラゾールのジアミノグアニジニウム塩、5 , 5 - ビス - 1 H - テトラゾールのモノヒドラジニウム塩、5 , 5 - ビス - 1 H - テトラゾールのジヒドラジニウム塩、5 , 5 - ビス - 1 H - テトラゾールのモノアンモニウム塩、5 , 5 - ビス - 1 H - テトラゾールのジアンモニウム塩、5 , 5 - ビス - 1 H - テトラゾールのモノ - 3 - アミノ - 1 , 2 , 4 - トリアゾリウム塩、5 , 5 - ビス - 1 H - テトラゾールのジ - 3 - アミノ - 1 , 2 , 4 - トリアゾリウム塩、5 , 5 - アゾビス - 1 H - テトラゾールのジグアニジニウム塩および 5 - ニトラミノ - 1 H - テトラゾールのモノアンモニウム塩からなるグループから選択され、前記高窒素非アジド燃料に対する相安定化硝酸アンモニウムの比が、酸素バランスを、組成物の酸素 - 4 . 0 重量% から - 1 . 0 重量% とする比である、前記組成物。

10

【請求項 6】

エアバッグおよび請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物を含むエアバッグアセンブリー。

20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物を含む、車の乗客制止システム。

【発明の詳細な説明】

[本発明の課題]

本発明は、自動車における乗車人の安全制止装置を膨らませるために有用なガスを燃焼時すばやく発生する無毒性ガス発生組成物に関し、そして具体的には、本発明は、許容できる安全性レベルを有する燃焼物を生成するのみならず、許容できる火炎温度で固体微粒子に対して比較的高いガス容積を示す非アジドガス発生剤に関する。

30

アジドに基づくガス発生剤から非アジドガス発生剤への進化は先行技術においてよく知られている。アジドガス発生剤と比較して非アジドガス発生組成物の有利なことは、例えば米国特許 No . 4 , 3 7 0 , 1 8 1 ; 4 , 9 0 9 , 5 4 9 ; 4 , 9 4 8 , 4 3 9 ; 5 , 0 8 4 , 1 1 8 ; 5 , 1 3 9 , 5 8 8 および 5 , 0 3 5 , 7 5 7 の特許文献に詳しく記載されており、その議論はここに参照して含まれる。

燃焼成分に加えて、火工技術的非アジドガス発生剤は、すばやい燃焼に必要な酸素を供給したり、発生する有毒ガスの量を減少する酸化剤、炭素や窒素の有毒酸化物の無毒ガスへの変換を促進する触媒、そして燃焼中および燃焼直後に形成される固体および液体生成物をクリンカーのような過可能な微粒子に塊状化するスラグ形成成分等の成分を含む。ガス発生剤の点火性および燃焼性をコントロールするために、燃焼速度促進剤、衝撃緩和剤および点火助剤等の他の任意の添加剤を使用する。

40

公知の非アジドガス発生組成物の欠点のひとつは、燃焼中に形成される固体残渣の量および物性である。燃焼の結果として生成される固体をろ過しなければならず、さもなければ自動車の乗車人との接触を避けなければならない。従って、最小の固体微粒子を生成し、なおかつ高速度で安全装置を膨らませるために適切な量の無毒ガスを供給する組成物を開発することが大いに望まれている。

酸化剤として硝酸アンモニウムの使用は、最小の固体を伴うガス発生に役立つことが知られている。しかし、有用であるためには、自動車適用のガス発生物は、107 で 400 時間以上経ったときに熱的に安定でなければならない。組成物はまた、- 40 と 107 の間を循環したとき構造的整合性を維持しなければならない。

50

一般的に、硝酸アンモニウムを使用するガス発生組成物は、可塑剤および結合剤等の共存する添加剤の組成によって許容できない程高いレベルの有毒ガス、例えばCOおよびNO_x等を生成する、熱的に不安定な推進剤である。公知の硝酸アンモニウム組成物はまた、低い点火性、遅い燃焼速度および性能の顕著なバラツキが問題である。硝酸アンモニウムを含むいくつかの先行技術の組成物は、この問題を解決するためBKNO₃等のよく知られている点火助剤を利用している。しかし、BKNO₃等の点火助剤は、それが非常に敏感で且つエネルギーに富む化合物であることから望ましくない。

検討しなくてはならないまた別の問題は、米国運輸局(DOT)規則がガス発生剤に“キャップ試験(cap testing)”を要求することである。硝酸アンモニウムと一緒にしばしば使用される燃料の爆発に対する感度の故に、硝酸アンモニウムを含む多くの推進剤は大きなディスク形状にしないとキャップ試験に通らず、そのためインフレータのデザインの自由を減じている。

従って、硝酸アンモニウムに基づく多くの非アジド推進剤は、自動車用の要件を満たすことができない。2つの注目すべき例外が、相安定化硝酸アンモニウム、硝酸トリアミノグアニジンおよびオキサミドの使用を教示する米国特許No. 5, 531, 941、および相安定化硝酸アンモニウムおよびニトログアニジンの使用を教示する米国特許No. 5, 545, 272に開示されている。自動車用としての有用性にもかかわらず、これらの組成物は、硝酸トリアミノグアニジンおよびニトログアニジンが輸送要件とキャップ試験をパスすることが困難な爆発性燃料であるため、依然として問題である。さらに、低い点火性と比較的低い燃焼速度のため、ニトログアニジン組成物は、感度の高い且つエネルギーに富むBKNO₃等の通常の点火助剤を必要とする。

[先行技術]

Pooleらの米国特許No. 4, 909, 549および4, 948, 439に記載されているガス発生組成物は、テトラゾール化合物またはトリアゾール化合物を金属オキシドおよび酸化剤化合物(アルカリ金属、アルカリ土類金属および純粋なアンモニアの硝酸塩または過塩素酸塩)と組み合わせて使用し、低温で分解する比較的不安定な発生物となる。顕著な毒性発生物と微粒子を燃焼の際生成する。両特許は点火助剤としてBKNO₃の使用を教示している。

Pooleの米国特許No. 5, 035, 757に記載されているガス発生組成物は、もっと容易にろ過できる固体生成物を生じるが、ガス収量が不満足である。

Changらの米国特許No. 3, 954, 528は、硝酸トリアミノグアニジン(“TAGN”)および酸化材料と組み合わせた合成ポリマー結合剤を記載している。相安定化硝酸アンモニウム(“PSAN”)は示唆されていないが、酸化材料は硝酸アンモニウム(“AN”)を含む。この特許は、多量の1酸化炭素および水素が許容でき且つ望ましい、銃または他の装置に使用するための推進剤の製造を教示している。

Grubaugの米国特許No. 3, 044, 123は、主たる成分としてANを含む固体推進剤ペレットを記載している。この方法は、酸化可能な有機結合剤(例えば、酢酸セルロース、PVC、PVA、アクリロニトリルおよびスチレン-アクリロニトリル)の使用を要求し、次いでペレットを製造するために混合物を圧縮成形し、熱してペレットを処理する。市販のANを使用しているため、これらのペレットは確かに温度循環により損傷をうけるであろうし、特許請求されている組成物は多量の1酸化炭素を生成であろう。

Becuweの米国特許No. 5, 034, 072は、推進剤および銃粉末における他の爆発材料(HMX、RDX、TATAB等)の代りとしての5-オキソ-3-ニトロ-1, 2, 4-トリアゾールの使用に基づく。この化合物はまた、3-ニトロ-1, 2, 4-トリアゾール-5-オン(“NTO”)とも呼ばれる。クレームはNTO、ANおよび不活性な結合剤を含む銃粉末組成物をカバーしており、この組成物は硝酸アンモニウムを含む推進剤よりもより吸湿性でない。不活性と呼ばれてはいるが、この結合剤は、燃焼反応に入ると、1酸化炭素を生成し、エアバッグ膨張には不適切である。

Lundらの米国特許No. 5, 197, 758は、アミノテトラゾールの遷移金属コンプレックスである非アジド燃料を含むガス発生組成物を記載しており、特に自動車制御装

10

20

30

40

50

置システムのエアバッグを膨張するために有用であるが、過剰の固体を生成する5 - アミノテトラゾールおよび3 - アミノテトラゾールの銅および亜鉛コンプレックスである。

Wardleらの米国特許No. 4, 931, 112は、本質的にNTO(5 - ニトロ - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - オン) および酸化剤からなる自動車エアバッグガス発生処方物を記載しており、該処方物は無水である。

Ramnaraの米国特許No. 4, 111, 728は、救命いかだおよび類似の装置を膨張するためのガス発生器、または硝酸アンモニウム、ポリエステルタイプ結合剤およびオキサミドおよび硝酸グアニジンから選択される燃料を含むロケット推進剤として有用であるものを記載している。

Boyarの米国特許No. 4, 124, 368は、硝酸カリウムを使用することによって硝酸アンモニウムの爆発を防ぐ方法を記載している。 10

Mishraの米国特許No. 4, 552, 736およびMehrtraらの米国特許No. 5, 098, 683は、遷移相の硝酸アンモニウムの膨張と収縮を除くためのフッ化カリウムの使用を記載している。

Chiの米国特許No. 5, 074, 938は、ホウ素を含み、そしてロケットのモーターに有用な推進剤の酸化剤として相安定化硝酸アンモニウムの使用を記載している。

Canterryらの米国特許No. 4, 925, 503は、高エネルギー材料、例えば硝酸アンモニウムおよびポリウレタンポリアセタールエラストマー結合剤を含む爆発性組成物を記載し、後者の成分が発明の焦点である。

Hasの米国特許No. 3, 071, 617は、酸素バランスと廃棄ガスに関する永く公知の考えを記載している。 20

Stinecipherらの米国特許No. 4, 300, 962は、硝酸アンモニウムおよびニトロアゾールのアンモニウム塩を含む爆薬を記載している。

Priorの米国特許No. 3, 719, 604は、アゾテトラゾールまたはジテトラゾールのアミノグアニジン塩を含むガス発生組成物を記載している。

Pooleの米国特許No. 5, 139, 588は、燃料、酸化剤および添加剤を含む自動車の制止装置に有用な非アジドガス発生剤を記載している。

Changらの米国特許No. 3, 909, 322は、銃推進剤として純粋な硝酸アンモニウムとニトロアミノテトラゾール塩の使用、およびエンジン、電気発生器、モーター、タービン、空気装置およびロケット等のガス圧駆動機械装置の用途のためのガス発生剤を記載している。 30

Buceriusらの米国特許No. 5, 198, 046は、環境に優しい、無毒なガスを発生し、優れた熱安定性をあたえることに使用するための酸化剤としてジグアニジニウム - 5, 5 - アゾテトラゾールの使用を教えている。

Onishiらの米国特許No. 5, 439, 251は、陽イオン性アミンおよび陰イオン性テトラゾール基であって、炭素数1 - 3のアルキル、塩素、ヒドロキシル、カルボキシル、メトキシ、アセト、ニトロまたはテトラゾール環の5位にジアゾまたはトリアゾ基を介して置換された他のテトラゾリル基を有するものを含むエアバッグガス発生剤としてテトラゾールアミン塩の使用を教えている。この発明の焦点は、衝撃と摩擦の感度に関してテトラゾール類の物性を改善することに関するものであり、テトラゾールアミン塩と他の化合物との組み合わせを教えるものではない。 40

Lundらの米国特許No. 5, 501, 823は、エアバッグインフレータの使用のための無水非アジドテトラゾール、その誘導体、塩、コンプレックスおよびそれらの混合物の使用を教えている。

Highsmithらの米国特許No. 5, 516, 377は、5 - ニトラミノテトラゾールの塩、BKNO₃等の通常の点火助剤、および酸化剤としての純粋な硝酸アンモニウムの使用を教えているが、相安定化硝酸アンモニウムの使用を教えていない。

[発明の概要]

前記の問題は、酸化剤として硝酸アンモニウム、および硝酸アンモニウム相安定化剤として硝酸カリウムを用いる車の乗客制止装置システムに対する非アジドガス発生剤を提供す 50

ることによって解決する。相安定化硝酸アンモニウムと組み合わせられた燃料を、陽イオン性アミン成分および陰イオン性成分を有するテトラゾールおよびトリアゾールのアミン塩からなるグループから選択する。陰イオン性成分は、テトラゾール環またはトリアゾール環、およびテトラゾール環の5位に置換したR基、またはトリアゾール環の3位および5位に置換した2つのR基を含む。R基を水素およびアミノ、ニトロ、ニトラミノ、テトラゾリルおよびトリアゾリル基等の窒素含有化合物から選択する。陽イオン性アミン成分を、アンモニア、ヒドラジン、グアニジン、アミノグアニジン、ジアミノグアニジン、トリアミノグアニジン、ジシアンジアミド、ニトログアニジン等のグアニジン化合物、ウレア、カルボヒドラジド、オキサミド、オキサミド酸ヒドラジド、ビス-(カルボナミド)アミン、アゾジカルボナミドおよびヒドラゾジカルボナミド等の窒素置換カルボニル化合物

10

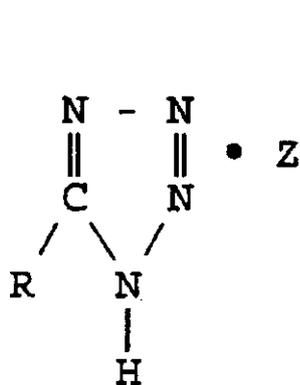
粘土またはシリカ等の任意の不活性添加剤を結合剤、スラグ形成剤、冷却剤または加工助剤として使用してもよい。非アジド推進剤を含む任意の点火助剤も $BKNO_3$ 等の通常の点火助剤の代りに利用してもよい。

[好適態様の詳細な説明]

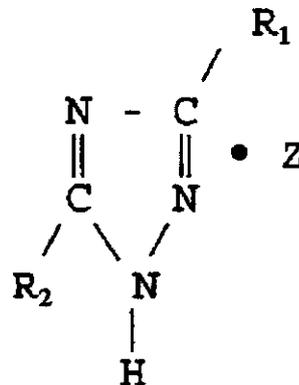
本発明によれば、ガス発生組成物の主燃料として用いられる好ましい高窒素非アジドは、特に5,5-ビス-1H-テトラゾールのモノグアニジニウム塩 ($BHT \cdot 1GAD$)、5,5-ビス-1H-テトラゾールのジグアニジニウム塩 ($BHT \cdot 2GAD$)、5,5-ビス-1H-テトラゾールのモノアミノグアニジニウム塩 ($BHT \cdot 1AGAD$)、5,5-ビス-1H-テトラゾールのジアミノグアニジニウム塩 ($BHT \cdot 2AGAD$)、5,5-ビス-1H-テトラゾールのモノヒドラジニウム塩 ($BHT \cdot 1HH$)、5,5-ビス-1H-テトラゾールのジヒドラジニウム塩 ($BHT \cdot 2HH$)、5,5-ビス-1H-テトラゾールのモノアンモニウム塩 ($BHT \cdot 1NH_3$)、5,5-ビス-1H-テトラゾールのジアンモニウム塩 ($BHT \cdot 2NH_3$)、5,5-ビス-1H-テトラゾールのモノ-3-アミノ-1,2,4-トリアゾリウム塩 ($BHT \cdot 1ATAZ$)、5,5-ビス-1H-テトラゾールのジ-3-アミノ-1,2,4-トリアゾリウム塩 ($BHT \cdot 2ATAZ$)、5,5-アゾビス-1H-テトラゾールのジグアニジニウム塩 ($ABHT \cdot 2GAD$) および5-ニトラミノ-1H-テトラゾールのモノアンモニウム塩 ($NAT \cdot 1NH_3$) 含むグループから選択されるテトラゾールおよびトリアゾールのアミン塩を含む。非アジド燃料は、一般的に全ガス発生組成物の15~65重量%、好ましくは20~55重量%を含む。

20

30



式 I



式 II

40

式 I に示されるテトラゾールの一般的アミン塩は、陽イオン性アミン成分 Z およびテトラゾール環およびテトラゾール環の5位に置換したR基を含む陰イオン性成分を含む。式 I に示されるトリアゾールの一般的アミン塩は、陽イオン性アミン成分 Z およびトリアゾール環を含む陰イオン性成分、およびトリアゾール環の3位および5位に置換した2つの

50

R基を含み、R₁はR₂と構造的に同類であっても、なくてもよい。R成分は、水素、またはアミノ、ニトロ、ニトラミノまたは直接置換またはアミン、ジアゾまたはトリアゾ基を介して置換された式IまたはIIのテトラゾリルおよびトリアゾリル基等の窒素含有化合物を含むグループから選択される。化合物Zは、いずれの式の1位の水素を置換することによって陽イオンを形成するアミンであり、アンモニア、ヒドラジン、グアニジン、アミノグアニジン、ジアミノグアニジン、トリアミノグアニジン、ジシアンジアミドおよびニトログアニジン等のグアニジン化合物、ウレア、カルボヒドラジド、オキサミド、オキサミド酸ヒドラジド、ビス-(カルボナミド)アミン、アゾジカルボナミドおよびヒドラゾジカルボナミド等の窒素置換カルボニル化合物、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-5-ニトロ-1,2,4-トリアゾール、5-アミノテトラゾール、3-ニトラミノ-1,2,4-トリアゾール、5-ニトラミノテトラゾールおよびメラミン等のアミノアゾール類を含むアミングループから選択される。

10

テトラゾールまたはトリアゾールの前記アミン塩を相安定化硝酸アンモニウムと乾燥混合する。酸化剤を、一般的に全ガス発生組成物の約35~85重量%の濃度で用いる。硝酸アンモニウムを、例16に記載されるように、そして“アジド無しのガス発生組成物の製造方法”と題し、1996年7月2日授与され、ここに参照して含める共有米国特許No.5,531,941に教えられるように硝酸カリウムで安定化する。PSANは、AN85~90%およびKN10~15%を含み、ANとKNの共結晶等の適当な手段で形成され、それで-40と107の間で純粋な硝酸アンモニウム(AN)において起る固体-固体相変化を防ぐ。KNを純粋なANを安定化するために好ましく使用したが、当業者は他の安定化剤がANと一緒にして使用できることを容易に理解するであろう。スラグ形成剤、結合剤、製造助剤または冷却剤が所望ならば、粘土、珪藻土、アルミナまたはシリカをガス発生組成物の0.1-10%の濃度に入れて、燃焼の際発生する毒性排出物を最小にする。

20

本発明と組み合わせて使用される任意の点火助剤を、トリアゾール、テトラゾロン、アミノテトラゾール、テトラゾールまたはピテトラゾール、またはここに参照してその教えるものを含めるP o o l eの米国特許No.5,139,588に記載されているような他のものを含むグループから選択される燃料を含む非アジドガス発生組成物から選択する。BKNO₃等の通常の点火助剤は、テトラゾールまたはトリアゾールに基づく燃料が、相安定化硝酸アンモニウムと組み合わせると、有意に推進剤の点火性を改善し、また持続する燃焼速度をあたえるので、もはや必要でない。

30

本発明の燃料組成物の成分を組み合わせそして混合する方法および順序は、均一な混合物が得られる限り重大ではなく、混合を用いられる成分の分解を起さない条件下に行う。例えば、材料を湿めらせて配合しても、乾燥配合してもよく、ボールミルまたはRed Devilタイプのペイント攪拌器でつぶし、次いで圧縮成形してペレット化する。材料を別々または一緒に流体エネルギーミル、スエコ振動エネルギーミルまたはバンタム微粉末機で粉碎し、次いで配合するか、またはさらに圧縮の前にv-ブレンダーで配合してもよい。

[実施例]

本発明を以下の実施例によって説明し、ここでは成分を他に述べなければ全組成物の重量パーセントで定量する。例1~3および16~20の値は実験的に得られた。例18~20は、例1~3で見出されたものと同様な化学パーセントを与え、比較目的および実験室的知見を検討するために含まれる。例4~15の値は示された組成物に基づいて得られる。主たるガス生成物は、N₂、H₂OおよびCO₂であり、固体を形成する成分は、一般的にそれらの最も普通の酸化状態で存在する。酸素バランスは、化学量論的にバランスされた生成物を生成するために必要とされるか、または遊離される組成物中の酸素の重量パーセントである。従って、負の酸素バランスは、酸素不足の組成物を表わし、ところが正の酸素バランスは、酸素に富む組成物を表わす。

40

組成物を処方するとき、燃料に対するPSANの比を、酸素バランスが上記のように組成物の酸素-4.0重量%から+1.0重量%であるように調整する。より好ましくは、燃

50

料に対する P S A N の比を、組成物の酸素バランスが組成物の酸素 - 2 . 0 重量 % から 0 . 0 重量 % であるように調整する。P S A N と燃料の相対的な量は、P S A N をつくるために使用される添加剤並びに選択された燃料の性質によることが理解できる。

下の表 1 と 2 において、P S A N は、星印をつけたもの以外の全ての場合において全酸化剤成分の 1 5 % の K N で相安定化される。その場合においては、P S A N が全酸化剤成分の 1 0 % の K N で相安定化される。

本発明によれば、これらの処方物は、熱的にも容量的にも - 4 0 と 1 0 7 の温度範囲で安定であり、多量の無毒ガスを生成し、最小の固体微粒子を生成し、容易に点火し、そして繰り返しの効く仕方で燃え、有毒な、敏感な、または爆発性の出発材料を含まず、最終のかたちで無毒、敏感でなく、非爆発性であり、1 0 0 0 p s i で 1 秒あたり 0 . 4 0

10

表 1

例	組成物 重量%	ガスモル数/ 発生剤100g	固体グラム数/ 発生剤100g	酸素バランス 重量%	1000psiでの 燃焼速度 (インチ/秒)
1	76.43% PSAN 23.57% BHT●2NH ₃	4.00	5.34	0.0%	0.48
2	75.40% PSAN 24.60% BHT●2NH ₃	4.00	5.27	-1.0%	0.47
3	72.32% PSAN 27.68% BHT●2NH ₃	4.00	5.05	-4.0%	0.54

20

表 2

例	組成物 重量%	ガスモル数/ 発生剤100g	固体グラム数/ 発生剤100g	酸素バランス 重量%
4	73.06% PSAN* 26.94% BHT●2NH ₃	4.10	3.40	-4.0%
5	76.17% PSAN* 23.83% BHT●2NH ₃	4.10	3.55	-1.0%
6	78.25% PSAN* 21.75% BHT●2NH ₃	4.10	3.65	+1.0%
7	73.08% PSAN 26.92% BHT●1GAD	3.95	5.11	-4.0%
8	76.08% PSAN 23.92% BHT●1GAD	3.95	5.32	-1.0%
9	78.08% PSAN 21.92% BHT●1GAD	3.95	5.46	+1.0%
10	73.53% PSAN 26.47% ABHT●2GAD	3.95	5.14	-4.0%
11	76.48% PSAN 23.52% ABHT●2GAD	3.95	5.34	-1.0%
12	78.45% PSAN 21.55% ABHT●2GAD	3.95	5.48	+1.0%
13	46.27% PSAN 53.73% NAT●1NH ₃	3.94	3.23	-4.0%
14	52.26% PSAN 47.74% NAT●1NH ₃	3.94	3.65	-1.0%
15	56.25% PSAN 43.75% NAT●1NH ₃	3.95	3.93	+1.0%

例 16 - 説明例

硝酸アンモニウム (AN) 85 重量% および硝酸カリウム (KN) 15 重量% からなる相安定化硝酸アンモニウム (PSAN) を以下のように製造した。乾燥 AN 2125 g および乾燥 KN 375 g を熱せられたジャケットの 2 重遊星状ミキサーに加えた。蒸留水を、全ての AN と KN が溶け、溶液温度が 66 ~ 70 になるまで混合しながら加えた。混合を、乾燥した白色粉末が生成されるまで大気圧で続けた。この製造物が PSAN であった。PSAN をミキサーから取りだし、薄い層に延ばし、80 で残留水分を除くために乾燥した。

10

20

30

40

50

例 17 - 説明例

例 16 で製造された P S A N を、純粋な A N で普通起る望ましくない相変化が除かれたかどうかを決定するために純粋な A N と比較して試験した。両方を D S C 中 0 から 200

で試験した。純粋な A N は、固体 - 固体相変化に対応して約 57 および約 133 で吸熱、並びに約 170 で融点吸熱を示した。P S A N は、約 118 で固体 - 固体相転移に対応する吸熱および約 160 で P S A N の融点に対応する吸熱を示した。

純粋な A N および例 16 で製造された P S A N は、直径 12 mm、厚さ 12 mm スラグに圧縮され、- 40 から 140 の温度範囲で体膨張計測器で容積膨張を測定された。- 40 から 140 で加熱すると、純粋な A N は、約 - 34 で始まる容積収縮、約 44 で始まる容積膨張、および 90 で始まる容積収縮および約 130 で始まる容積膨張を起こした。P S A N は、- 40 から 107 で加熱したとき、容積変化を起こさなかった。それは約 118 で始まる容積膨張を起こした。

純粋な A N および例 16 で製造された P S A N を、直径 32 mm、厚さ 10 mm スラグに圧縮し、乾燥剤と一緒に湿気を閉じたバッグに置き、温度を - 40 から 107 の間で循環した。1 サイクルは、サンプルを 1 時間 107 に保ち、約 2 時間かけて一定速度で 107 から - 40 へ移行し、1 時間 - 40 に保ち、そして約 1 時間かけて一定速度で - 40 から 107 へ移行することから成り立っている。62 の全サイクル後、サンプルを取り出し、観察した。純粋な A N スラグは実質的に粉末に崩壊したが、P S A N スラグは、亀裂または欠陥がなく完全に元どおりであった。

上記の例は、K N の添加とそれが A N と K N の共沈殿混合物の 15 重量% を含むことが - 40 から 107 の自動車用の範囲で固体 - 固体相転移を取り除いている。

例 18

重量% で以下の組成： P S A N 76.43% および B H T · 2 N H₃ 23.57% を有する P S A N と B H T · 2 N H₃ の混合物を製造した。目方を計ったそして乾燥した成分を配合し、ボールミルジャー中セラミックシリンダーを用い、回転によって細かい粉末へ粉砕した。粉末を粉砕シリンダーから離し、材料の流動性を改善するため顆粒にした。顆粒を、高速回転プレスで圧縮してペレットに成形した。この方法でつくられたペレットは、格別の品質と強度であった。

組成物の燃焼速度は 1000 p s i で 1 秒あたり 0.48 インチであった。燃焼速度を一定圧力で、知られた長さの円柱状ペレットを燃やすため要する時間を測定することによって決定した。ペレットを 10 トン加重して直径 1/2 “ ダイ (d i e) に成形し、次いで側に沿っての燃焼を防ぐエポキシ / チタニウムジオキシド阻害剤で側に被覆した。

回転プレスでつくられたペレットはガス発生器アセンブリーに積まれ、そして容易に点火し、固体、空中微粒子、および生成される毒性ガス最小にしてエアバッグを満足に膨張させることが分かった。ガス発生剤の約 95 重量% がガスへ転換された。使用された点火助剤は、B K N O₃ 等の促進剤を含まず、米国特許 No. 5, 139, 588 に記載されているものような高ガス収率非アジドペレットのみを含有した。

鉋物衝撃装置の標準協会では試験すると、この混合物の衝撃感度は 300 k p · c m よりも大きかった。米国 D . O . T . 手順にしたがって試験すると、直径 0.184 そして厚さ 0.080 のペレットは、No. 8 の爆破キャップ (b l a s t i n g c a p) で開始したとき、爆燃したりまたは爆発しなかった。

例 19

重量% で以下の組成： P S A N 75.40% および B H T · 2 N H₃ 24.60% を有する P S A N と B H T · 2 N H₃ の混合物を製造した。組成物は例 18 のようにして製造され、再び格別の品質と強度のペレットを生成した。組成物の燃焼速度は 1000 p s i で 1 秒あたり 0.47 インチであった。

回転プレスでつくられたペレットはガス発生器アセンブリーに積んだ。ペレットは容易に点火し、固体、空中微粒子、および生成される毒性ガス最小にしてエアバッグを満足に膨張させることが分かった。ガス発生剤の約 95 重量% がガスへ転換された。

鉋物衝撃装置の標準協会では試験すると、この混合物の衝撃感度は 300 k p · c m よりも

10

20

30

40

50

大きかった。米国運輸局の手順にしたがって試験すると、直径0.250そして厚さ0.125のペレットは、No. 8の爆破キャップで開始したとき、爆燃したりまたは爆発しなかった。

例 20

重量%で以下の組成： P S A N 72.32%およびB H T · 2 N H₃ 27.68%を有するP S A NとB H T · 2 N H₃の混合物を製造した。組成物を、粉末に対する粉碎媒体の重量比を3倍にした以外は、例18のようにして製造した。組成物の燃焼速度は1000 p s iで1秒あたり0.54インチであった。鉱物衝撃装置の標準協会では試験すると、この混合物の衝撃感度は300 k p · c mよりも大きかった。この例は、本発明の組成物の燃焼速度をより強烈に粉碎することによって増加できることを示している。米国D . O . T . 手順にしたがって試験すると、直径0.184 “そして厚さ0.090 “のペレットは、No. 8の爆破キャップ (b l a s t i n g c a p)で開始したとき、爆燃したりまたは爆発しなかった。

本発明によれば、硝酸アンモニウムをベースとする推進剤は相安定化されており、大気圧以上で燃焼を維持し、豊富な無毒ガスを与え、一方微粒子形成を最小にする。テトラゾールおよびトリアゾールのアミン塩は、P S A Nと組み合わせさせて容易に点火するので、B K N O₃等の通常の点火助剤を燃焼を開始するために必要としない。

さらに、減少した感度のため、および米国D . O . T . 規制にしたがって、組成物は、エアバッグインフレーター内で使用するため最適にデザインされた推進剤のサイズで容易にカップ試験に通る。このように、本発明の顕著な利点は、無害で且つ非爆発性の出発材料で、これらのすべてを最小の制限でもって輸送できることである。

先行技術の比較データおよび本発明のそれを、P S A Nと一緒にしたテトラゾールおよびトリアゾールのアミン塩を利用することのガス発生の有利さを説明するために表3に示す。

表3 - ガス生成比較

米国特許 No.	ガスモル数/ 推進剤100g	ガスモル数/ ガス発生剤 100 cm ³	ガス発生剤 cm ³ ガスモル数/	同量のガス発生 に対する比較推 進剤容量
4,931,111 アジド	1.46	3.43	29.17	193%
5,139,588 非アジド	2.18	4.96	20.16	133%
5,431,103 非アジド	1.58	5.26	19.03	126%
本発明	4.00	6.60	15.15	100%

表3に示されるように、および本発明にしたがって、P S A Nおよびテトラゾールおよびトリアゾールのアミン塩は、先行技術の組成物に比べてガス発生剤容積の1立方センチメートルあたり有意に多量のガスを生成する。このことは、必要とされるガス発生剤のより少ない量のためより小さいインフレーターの使用を可能にする。より多くのガス生成のため、固体の生成が最小となり、それによってより小さいインフレーターの使用にも役立つ、より小さくて且つより簡単なる過方法を可能にする。

前記例は、好ましい燃料および酸化剤の使用を説明しているが、本発明の実施は説明された具体的な燃料および酸化剤に限定されるものではなく、上述および以下の特許請求項によって定義されるような他の添加剤を除外するものではない。

フロントページの続き

(72)発明者 カンダディア,パレイシュ エス.

アメリカ合衆国 ミシガン州48098、トロイ、レッドフォード サークル 6697

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開平10-72273(JP,A)

特開平10-130086(JP,A)

特開平6-157484(JP,A)

特開平6-166678(JP,A)

国際公開第95/4710(WO,A1)

国際公開第96/26169(WO,A1)

国際公開第96/27574(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C06D

C06B

(51) Int.Cl.

F I

C 0 6 D	5/00	(2006.01)	C 0 6 D	5/00	Z
C 0 6 D	5/06	(2006.01)	C 0 6 D	5/06	
B 6 0 R	21/26	(2006.01)	B 6 0 R	21/26	
C 0 6 B	23/00	(2006.01)	C 0 6 B	23/00	
C 0 6 B	31/02	(2006.01)	C 0 6 B	31/02	

請求項の数6 (全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-535605(P2000-535605)
 (86)(22)出願日 平成11年3月2日(1999.3.2)
 (65)公表番号 特表2002-505998(P2002-505998A)
 (43)公表日 平成14年2月26日(2002.2.26)
 (86)国際出願番号 PCT/US1999/004514
 (87)国際公開番号 W01999/046222
 (87)国際公開日 平成11年9月16日(1999.9.16)
 審査請求日 平成15年9月9日(2003.9.9)
 (31)優先権主張番号 60/077,767
 (32)優先日 平成10年3月12日(1998.3.12)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 09/139,165
 (32)優先日 平成10年8月24日(1998.8.24)
 (33)優先権主張国 米国(US)

(73)特許権者 399042247
 オートモーティブ システムズ ラボラト
 リー インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国 ミシガン州48331、
 ファーミントン ヒルズ、 スイート B
 - 12、ハガーティールード 2720
 0
 (74)代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司
 (72)発明者 カンダディア, パレイシュ エス.
 アメリカ合衆国 ミシガン州48098、
 トロイ、レッドフォード サークル 66
 97

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高ガス収率非アジドガス発生剤

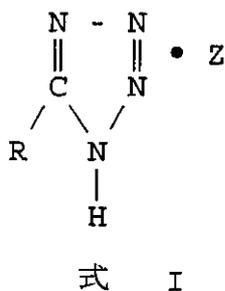
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

自動車のエアバッグ自動安全装置システムを膨張させるためのガス発生組成物であって

、
式 I

【外1】



10

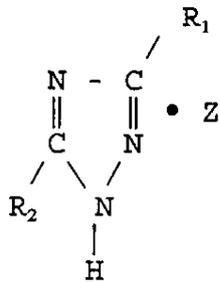
式中、

Rは、水素、アミノ、ニトロ、ニトロアミノ、テトラゾリルおよびトリアゾリル基からなる群から選択され、

20

Zは、アンモニア、ヒドラジン、グアニジン化合物、アミド類、置換アゾール類およびアジン類からなる群から選択される、
 で表されるテトラゾールの非金属塩、および、
 式 I I

【外 2】



10

式 II

式中、

R₁ および R₂ は、それぞれ独立して、水素、アミノ、ニトロ、ニトロアミノ、テトラゾリルおよびトリアゾリル基からなる群から選択され、

Zは、アンモニア、ヒドラジン、グアニジン化合物、アミド類、置換アゾール類およびアジン類からなる群から選択される、

20

で表されるトリアゾールの非金属塩からなる群から選択される高窒素燃料、

相安定化硝酸アンモニウム、

硝酸ストロンチウム、および

粘土

の混合物を含む、前記組成物。

【請求項 2】

燃料をガス発生組成物の 1.3 重量% から 3.8 重量% の濃度で用い、相安定化硝酸アンモニウムをガス発生組成物の 4.6 重量% から 8.7 重量% の濃度で用い、硝酸ストロンチウムをガス発生組成物の 0.1 重量% から 2.5 重量% の濃度で用い、および粘土をガス発生組成物の 0.1 重量% から 8 重量% の濃度で用いる、請求項 1 に記載のガス発生組成物。

30

【請求項 3】

燃料が、5, 5'-ピ-1H-テトラゾールのモノグアニジニウム塩、5, 5'-ピ-1H-テトラゾールのジグアニジニウム塩、5, 5'-ピ-1H-テトラゾールのモノアミノグアニジニウム塩、5, 5'-ピ-1H-テトラゾールのジアミノグアニジニウム塩、5, 5'-ピ-1H-テトラゾールのモノヒドラジニウム塩、5, 5'-ピ-1H-テトラゾールのジヒドラジニウム塩、5, 5'-ピ-1H-テトラゾールのモノアンモニウム塩、5, 5'-ピ-1H-テトラゾールのジアンモニウム塩、5, 5'-ピ-1H-テトラゾールのモノ-3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾリウム塩、5, 5'-ピ-1H-テトラゾールのジ-3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾリウム塩、5, 5'-アゾピス-1H-テトラゾールのジグアニジニウム塩、および 5-ニトロアミノ-1H-テトラゾールのモノアンモニウム塩からなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

40

【請求項 4】

5.6 - 7.7% の相安定化硝酸アンモニウム、2.3 - 2.8% の 5, 5'-ピ-1H-テトラゾールのジアンモニウム塩 (BHT-2NH₃)、0.8 - 1.5% の硝酸ストロンチウム、および 0.1 - 3% の粘土を含み、該% はガス発生組成物の重量に基づく、請求項 3 に記載のガス発生組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のガス発生組成物を備えた車両乗員拘束システム。

50

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のガス発生組成物を備えた膨張器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

本発明は、車両における乗員の安全拘束装置を膨張させるために有用なガスを、燃焼時速やかに発生する無毒性ガス発生組成物に関し、そして具体的には、本発明は、許容できる毒性レベルを有する燃焼物を生成するのみならず、許容できる火炎温度で固体微粒子に対して比較的高いガス容積を示す非アジドガス発生剤に関する。さらに、本発明の組成物は、容易に点火し、従来自動車のエアバッグに適用するには低すぎると考えられていた燃焼速度で燃焼を持続する。

10

【0002】

アジドに基づくガス発生剤から非アジドガス発生剤への進化は先行技術においてよく知られている。アジドガス発生剤と比較して非アジドガス発生組成物の有利なことは、例えば米国特許No.4,370,181; 4,909,549; 4,948,439; 5,084,118; 5,139,588および5,035,757の特許文献に詳しく記載されており、その議論はここに参考文献として含まれている。

【0003】

燃焼成分に加えて、火工技術的非アジドガス発生剤は、すばやい燃焼に必要な酸素を供給したり、発生する有毒ガスの量を減少する酸化剤、炭素や窒素の有毒酸化物の無毒ガスへの変換を促進する触媒、そして燃焼中および燃焼直後に形成される固体および液体生成物をクリンカーのような過可能な微粒子に塊状化するスラグ形成成分等の成分を含む。ガス発生剤の点火性および燃焼性をコントロールするために、燃焼速度促進剤、発射修飾剤および点火助剤等の他の任意の添加剤を使用する。

20

【0004】

公知の非アジドガス発生組成物の欠点のひとつは、燃焼中に形成される固体残渣の量および物性である。燃焼の結果として生成される固体をろ過しなければならず、さもなければ車両の乗員と接触しないようにしておかなければならない。従って、最小の固体微粒子を生成し、なおかつ高速度で安全装置を膨らませるために適切な量の無毒ガスを供給する組成物を開発することが非常に好ましい。

【0005】

酸化剤として硝酸アンモニウムの使用は、最小の固体を伴うガス発生に役立つことが知られている。しかし、有用であるためには、自動車適用のガス発生物は、107で400時間以上経ったときに熱的に安定でなければならない。組成物はまた、-40と107の間を循環したとき構造的整合性を維持しなければならない。

30

【0006】

一般的に、硝酸アンモニウムを使用するガス発生組成物は、可塑剤および結合剤等の共存する添加剤の組成によって、許容できない程高いレベルの、例えばCOおよびNO_xと言った有毒ガスを生成する、熱的に不安定な推進剤である。公知の硝酸アンモニウム組成物はまた、低い点火性、遅い燃焼速度および重篤な性能変動の阻害を受ける。硝酸アンモニウムを含むいくつかの先行技術の組成物は、この問題を解決するためBKN₃等のよく知られている点火助剤を利用する。しかし、BKN₃等の点火助剤は、それが非常に感度の高く、且つエネルギーに富む化合物であるので望ましくない。

40

【0007】

検討しなくてはならないまた別の問題は、米国運輸局(DOT)がガス発生剤に“キャップ試験(capping test)”を要求することである。硝酸アンモニウムと一緒にしばしば使用される燃料の爆発に対する感度の故に、硝酸アンモニウムを含む多くの推進剤は大きなディスクに形づくらないとそのキャップ試験に通らず、そのため膨張器のデザインの柔軟性が乏しくなる。

【0008】

従って、硝酸アンモニウムに基づく多くの非アジド推進剤は、自動車への適用の要求を満

50

たすことができない。2つの注目すべき例外が、硝酸アンモニウム、硝酸トリアミノグアニジンおよびオキサミドの使用を示している米国特許No.5,531,941、および相安定化硝酸アンモニウムおよびニトログアニジンの使用を示している米国特許No.5,545,272に開示されている。自動車への適用にそれらが有用ではあるが、これらの組成物には、硝酸トリアミノグアニジンおよびニトログアニジンが爆発性燃料であるため、運輸面での要求とキャップ試験通過を困難にする依然として問題がある。さらに、乏しい点火性と比較的低い燃焼速度のため、ニトログアニジン組成物は、感度の高い且つエネルギーに富む $BKNO_3$ のような通常の点火助剤を必要とする。

【 0 0 0 9 】

硝酸アンモニウムを含むある種のガス発生組成物は、熱的に安定であるが、ガス膨張器における使用に対して所望より低い燃焼速度をもつ。乗員の安全膨張アプリケーションに有用であるためには、ガス発生組成物は一般的に、1000 psiで少なくとも0.4 ips (インチ / 秒) の燃焼速度を必要とする。一般に、1000 psiで0.4 ipsよりも低い燃焼速度をもつガス発生剤は、安定して点火せず、且つしばしば膨張器中で“不燃”となり、ガス発生剤の一部が燃焼する。たとえ完全燃焼しても、点火性の劣ることは、自動車のエアバッグ適用のためには遅すぎるガス生成速度となる。

10

【 0 0 1 0 】

従来技術の説明

P o o l eらの米国特許No.4,909,549および4,948,439に記載されているガス発生組成物は、テトラゾール化合物またはトリアゾール化合物を金属オキシドおよび酸化剤化合物 (アルカリ金属、アルカリ土類金属および純粋な硝酸アンモニウムまたは過塩素酸アンモニウム) と組み合わせて使用し、低温で分解する比較的不安定な発生剤となる。顕著な毒性発生物と微粒子を燃焼の際生成する。両特許は点火助剤として $BKNO_3$ の使用を示している。

20

【 0 0 1 1 】

P o o l eの米国特許No.5,035,757に記載されているガス発生組成物は、より容易にろ過できる固体生成物を生じるが、ガス収量は不満足できるものではない。

C h a n gらのNo.3,954,528は、硝酸トリアミノグアニジン (“ T A G N ”) および酸化材料と組み合わせた合成ポリマー結合剤を記載している。相安定化硝酸アンモニウム (“ P S A N ”) は示唆されていないが、酸化材料は硝酸アンモニウム (“ A N ”) を含む。この特許は、多量の一酸化炭素および水素が許容でき且つ望ましい銃または他の装置に使用するための推進剤の製造を示している。

30

【 0 0 1 2 】

G r u b a u g hの米国特許No3,044,123は、主たる成分としてANを含む固体推進剤ペレットを記載している。この方法は、酸化可能な有機結合剤 (例えば、酢酸セルロース、PVC、PVA、アクリロニトリルおよびスチレン - アクリロニトリル) の使用を要求し、次いでペレットを製造するために混合物を圧縮成形し、熱してペレットを処理する。市販のANを使用しているため、これらのペレットは確実に温度循環により損傷をうけるであろうし、特許請求されている組成物は多量の一酸化炭素を生成するであろう。

【 0 0 1 3 】

B e c u w eの米国特許No.5,034,072は、推進剤および銃粉末における他の爆発材料 (H M X、R D X、T A T A B等) の代りとしての5 - オキソ - 3 - ニトロ - 1, 2, 4 - トリアゾールの使用に基づく。この化合物はまた、3 - ニトロ - 1, 2, 4 - トリアゾール - 5 - オン (“ N T O ”) とも呼ばれる。この請求項は N T O、A Nおよび不活性な結合剤を含む銃粉末組成物をカバーしており、この組成物は硝酸アンモニウムを含む推進剤よりも吸湿性が低い。不活性と呼ばれてはいるが、この結合剤は、燃焼反応に入ると、一酸化炭素を生成し、エアバッグ膨張には不適切である。

40

【 0 0 1 4 】

L u n dらの米国特許No.5,197,758は、アミノテトラゾールの遷移金属コンプレックスである非アジド燃料を含むガス発生組成物を記載しており、特に自動車の拘束システムの工

50

エアバッグを膨張するために有用であるが、過剰の固体を生成する5 - アミノテトラゾールおよび3 - アミノ - 1 , 2 , 4 - トリアゾールの銅および亜鉛コンプレックスである。

【 0 0 1 5 】

Wardleらの米国特許No.4,931,112は、本質的にNTO(5 - ニトロ - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - オン)および酸化剤からなる自動車エアバッグガス発生処方物を記載しており、該処方物は無水物である。

Ramnaraの米国特許No.4,111,728は、救命いかだおよび類似の装置を膨張するためのガス発生器、または硝酸アンモニウム、ポリエステルタイプ結合剤およびオキサミドおよび硝酸グアニジンから選択される燃料を含むロケット推進剤として有用であることを記載している。

10

【 0 0 1 6 】

Boyersの米国特許No.4,124,368は、硝酸カリウムを使用することによって硝酸アンモニウムの爆発を防ぐ方法を記載している。

Mishraの米国特許No.4,552,736およびMehrotraらの米国特許No.5,098,683は、遷移相の硝酸アンモニウムの膨張と収縮を除くためのフッ化カリウムの使用を記載している。

【 0 0 1 7 】

Chiの米国特許No.5,074,938は、ホウ素を含み、そしてロケットのモーターに有用な推進剤の酸化剤として相安定化硝酸アンモニウムの使用を記載している。

Canterberryらの米国特許No.4,925,503は、高エネルギー材料、例えば硝酸アンモニウムおよびポリウレタンポリアセタールエラストマー結合剤を含む爆発性組成物を記載し、後者の成分が発明の焦点である。

20

【 0 0 1 8 】

Hassの米国特許No.3,071,617は、酸素バランスと排気ガスに関するかなり以前に公知となった考えを記載している。

Stinecipherらの米国特許No.4,300,962は、硝酸アンモニウムおよびニトロゾールのアンモニウム塩を含む爆薬を記載している。

Priorの米国特許No.3,719,604は、アゾテトラゾールまたはジテトラゾールのアミノグアニジン塩を含むガス発生組成物を記載している。

【 0 0 1 9 】

Pooleの米国特許No.5,139,588は、燃料、酸化剤および添加剤を含む自動車の拘束装置に有用な非アジドガス発生剤を記載している。

30

Changらの米国特許No.3,909,322は、銃推進剤として純粋なニトロアミノテトラゾール塩と硝酸アンモニウムの使用、およびエンジン、電気発生器、モーター、タービン、空気装置およびロケット等のガス圧駆動機械装置の用途のためのガス発生剤を記載している。

Buceriúsらの米国特許No.5,198,046は、環境に優しい、無毒なガスを発生し、優れた熱安定性をあたえることに使用するために、酸化剤としての KNO_3 と共にジグアニジウム - 5 , 5 - アゾテトラゾールの使用を示している。

【 0 0 2 0 】

40

Onishiらの米国特許No.5,439,251は、陽イオン性アミンおよび、炭素数1 - 3のアルキル、塩素、ヒドロキシル、カルボキシル、メトキシ、アセト、ニトロを有する陰イオン性テトラゾール基、またはテトラゾール環の5位にジアゾまたはトリアゾ基を介して置換された他のテトラゾリル基を含むエアバッグガス発生剤としてテトラゾールアミン塩の使用を示している。この発明の焦点は、衝撃と摩擦の感度に関してテトラゾール類の物性を改善することに関するものであり、テトラゾールアミン塩と他の化合物との組み合わせを示すものではない。

【 0 0 2 1 】

Lundらの米国特許No.5,501,823は、エアバッグ膨張器の使用のための無水非アジドテトラゾール、その誘導体、塩、コンプレックスおよびそれらの混合物の使用を教えている

50

。 Highsmithらの米国特許No.5,516,377は、5 - ニトラミノテトラゾールの塩、BKNO₃等の通常の点火助剤、および酸化剤としての純粋な硝酸アンモニウムの使用を示しているが、相安定化硝酸アンモニウムの使用を示していない。

【 0 0 2 2 】

従って、本発明の目的は、最少の固体微粒子で大きい容積の非毒性ガスを生成し、- 40 から110 で熱的にも、容積的にも安定であり、爆発性成分を含まない、且つ遅滞なく点火し、再現性ある様式で燃焼を持続するような高収率(ガス/質量 > 90%)ガス発生組成物を提供することを含む。

【 0 0 2 3 】

発明の要約

前記の問題は、酸化剤として硝酸アンモニウム、および硝酸アンモニウム相安定化剤として硝酸カリウムを用いる車両の乗員拘束システムに対する非アジドガス発生剤を提供することによって解決される。相安定化硝酸アンモニウムと組み合わせられた燃料を、窒素含有陽イオン性成分および陰イオン性成分を有するテトラゾールおよびトリアゾールのアミン塩および他の非金属塩からなる群から選択する。陰イオン性成分は、テトラゾール環またはトリアゾール環、およびテトラゾール環の5位に置換したR基、またはトリアゾール環の3位および5位に置換した2つのR基を含む。R基を水素および、アミノ、ニトロ、ニトラミノ、テトラゾリルおよびトリアゾリル基等の窒素含有官能基から選択する。陽イオン性成分は、アンモニア、ヒドラジン；アミノグアニジン、ジアミノグアニジン、トリアミノグアニジンおよびニトログアニジン等のグアニジン化合物；ジシアンジアミド、ウレア、カルボヒドラジド、オキサミド、オキサミン酸ヒドラジド、ビス-(カルボナミド)アミン、アゾジカルボンアミド、およびヒドロゾジカルボンアミドを含むアミド類；および3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、3 - アミノ - 5 - ニトロ - 1, 2, 4 - トリアゾール、5 - アミノテトラゾール、3 - ニトロアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、および5 - ニトロアミノテトラゾールを含む置換アゾール類；メラミン等のアジン類を含む群のものから形成される。

【 0 0 2 4 】

ガス発生剤はさらに、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の硝酸塩および過塩素酸塩から選択される金属性酸化剤を含有する。当業者は、金属酸化物、亜硝酸塩、塩素酸塩、パーオキシド、およびヒドロキシド等の他の酸化剤も使用してもよいことを容易に理解する。金属性酸化剤は、ガス発生組成物の約0.1 - 25重量%、そしてより好ましくは0.8 - 15重量%で存在する。

【 0 0 2 5 】

ガス発生剤はまたさらに、ケイ酸塩、シリコン、珪藻土、およびシリカ、アルミナおよびチタニア等のオキシド類を含む群から選択される不活性鉱物のような不活性成分を含有する。ケイ酸塩は、タルクおよび、粘土や雲母のケイ酸アルミニウム等の層構造を有するケイ酸塩；アルミノシリケート；ボロシリケート；およびケイ酸ナトリウムおよびケイ酸カリウム等の他のケイ酸塩を含むが、限定されるものではない。不活性成分は、ガス発生組成物の約0.1 - 8重量%、そしてより好ましくは0.1 - 3重量%で存在する。

【 0 0 2 6 】

好ましい態様の詳細な説明

本発明によれば、ガス発生組成物の第1燃料として用いられる好ましい高窒素非アジド類は特に、5, 5' - ビ - 1H - テトラゾールのモノグアニジニウム塩(BHT・1GAD)、5, 5' - ビ - 1H - テトラゾールのジグアニジニウム塩(BHT・2GAD)、5, 5' - ビ - 1H - テトラゾールのモノアミノグアニジニウム塩(BHT・1AGAD)、5, 5' - ビ - 1H - テトラゾールのジアミノグアニジニウム塩(BHT・2AGAD)、5, 5' - ビ - 1H - テトラゾールのモノヒドラジニウム塩(BHT・1HH)、5, 5' - ビ - 1H - テトラゾールのジヒドラジニウム塩(BHT・2HH)、5, 5' - ビ - 1H - テトラゾールのモノアンモニウム塩(BHT・1NH₃)、5, 5' - ビ - 1

10

20

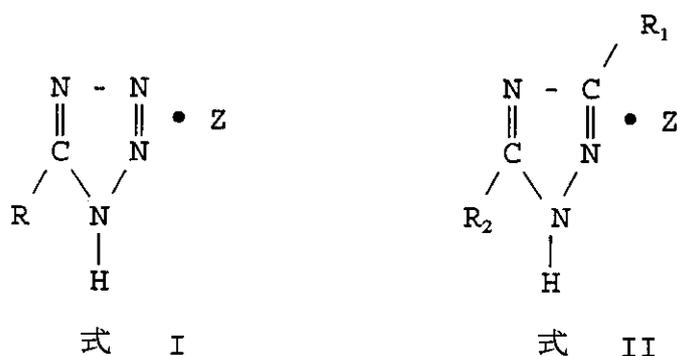
30

40

50

H - テトラゾールのジアンモニウム塩 (B H T · 2 N H ₃)、5, 5' - ビ - 1 H - テトラゾールのモノ - 3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾリウム塩 (B H T · 1 A T A Z)、5, 5' - ビ - 1 H - テトラゾールのジ - 3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾリウム塩 (B H T · 2 A T A Z)、5, 5' - アゾピス - 1 H - テトラゾールのジグアニジニウム塩 (A B H T · 2 G A D) および 5 - ニトラミノ - 1 H - テトラゾールのモノアンモニウム塩 (N A T · 1 N H ₃) 含む群から選択されるテトラゾールおよびトリアゾールのアンモニウム、アミン、アミノ、およびアミドの非金属塩を含む。第 1 の燃料は一般的に、ガス発生組成物の 13 - 38 重量%、より好ましくは 23 - 28 重量% を含む。

【化 1】



10

【0027】

式 I に示されるテトラゾールの一般的非金属塩は、陽イオン性アミン成分 Z、およびテトラゾール環およびテトラゾール環の 5 位に置換した R 基を含む陰イオン性成分を含む。式 II に示されるようなトリアゾールの一般的非金属塩は、陽イオン性成分 Z およびトリアゾール環およびトリアゾール環の 3 位および 5 位に置換した 2 つの R 基を含む陰イオン性成分を含有し、R₁ は R₂ と構造的に同類であっても、なくてもよい。R 成分は、水素、またはアミノ、ニトロ、ニトロアミノ、または直接的、またはアミン、ジアゾまたはトリアゾ基を介して置換された式 I または II のそれぞれテトラゾリルおよびトリアゾリル基等の窒素含有化合物を含む群から選択される。化合物 Z は、いずれの式の 1 位の水素を置換することによって陽イオンを形成し、アンモニア、ヒドラジン、グアニジン、アミノグアニジン、ジアミノグアニジン、トリアミノグアニジン、およびニトログアニジン等のグアニジン化合物；ジシアンジアミド、ウレア、カルボヒドラジド、オキサミド、オキサミン酸ヒドラジド、ビス - (カルボンアミド) アミン、アゾジカルボンアミドおよびヒドラゾジカルボンアミドを含むアミド類；および 3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、3 - アミノ - 5 - ニトロ - 1, 2, 4 - トリアゾール、5 - アミノテトラゾール、3 - ニトロアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、および 5 - ニトロアミノテトラゾールを含む置換アゾール類；メラミン等のアジン類を含むアミン群から選択される。

20

30

【0028】

テトラゾールまたはトリアゾールの前記非金属塩を相安定化硝酸アンモニウム (P S A N) と乾燥混合する。P S A N を一般的に、全ガス発生組成物の約 46 - 87 重量%、そしてより好ましくは 56 - 77 重量% の濃度で用いる。硝酸アンモニウムを、実施例 16 に記載されるように、そして “アジド無しのガス発生組成物の製造方法” と題し、1996 年 7 月 2 日付与され、ここに参照して含める共有米国特許 No. 5,531,941 に教えられるように硝酸カリウムによって安定化する。P S A N は、A N 85 - 90% および K N 10 - 15% を含み、A N と K N の共結晶化等の適当な手段で形成され、それで - 40 と 107 の間で純粋な硝酸アンモニウム (A N) において起る固体 - 固体相変化を防ぐ。K N を純粋な A N を安定化するために好ましく使用するが、当業者は他の安定化剤が A N と一緒にして使用できることを容易に理解するであろう。

40

【0029】

ガス発生剤はさらに、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の硝酸塩および過塩素酸塩が

50

ら選択される金属性酸化剤を含有する。当業者は、金属性酸化物、亜硝酸塩、塩素酸塩、パーオキシド、およびヒドロキシド等の他の酸化剤も使用してもよいことを容易に理解するであろう。金属性酸化剤は、ガス発生組成物の約 0.1 - 25 重量%、そしてより好ましくは 0.8 - 15 重量%で存在する。

【 0 0 3 0 】

ガス発生剤はまたさらに、ケイ酸塩、シリコン、珪藻土、およびシリカ、アルミナおよびチタニア等のオキシド類を含む群から選択される不活性鉱物のような不活性成分を含有する。ケイ酸塩は、タルクおよび、粘土や雲母のケイ酸アルミニウム等の層構造を有するケイ酸塩；アルミノシリケート；ボロシリケート；およびケイ酸ナトリウムおよびケイ酸カリウム等の他のケイ酸塩を含むが、限定されるものではない。不活性成分は、ガス発生組成物の約 0.1 - 8 重量%、そしてより好ましくは 0.1 - 3 重量%で存在する。

10

【 0 0 3 1 】

好ましい態様は、50 - 77%のPSAN、23 - 28%の5,5'-ビ-1H-テトラゾールのジアンモニウム塩(BHT-2NH₃)、0.8 - 15%の硝酸ストロンチウム、および0.1 - 3%の粘土を含有する。

金属性酸化剤と不活性成分との組み合わせは、金属性酸化剤から金属を含有する鉱物の生成となる。例えば、主としてケイ酸アルミニウム(Al₂Si₄O₁₀)および石英(SiO₂)である粘土を硝酸ストロンチウム(Sr(NO₃)₂)の組み合わせは、主としてケイ酸ストロンチウム(SrSiO₄およびSr₃SiO₅)からなる燃焼生成物となる。この方法がガス発生燃焼を全ての圧力で持続させるのを助け、従って膨張器を“不燃”にならないようにするものと思われる。

20

【 0 0 3 2 】

上に定義されたような非金属塩、PSAN、アルカリ土類金属酸化剤、および不活性成分を含有するガス発生剤の燃焼速度は低い(1000 psiで約0.30 ips)のものであり、1000 psiで0.40 ipsの工業基準を下回る。従って、これらの組成物は全く予期されなかったことであるが、点火され、1000 psiで0.40 ipsよりも低い燃焼速度をもつ他のガス発生剤に較べてさらに容易に燃焼を持続し、0.40 ipsより大きい燃焼速度を有するガス発生剤を上回る機能を示す場合もある。

【 0 0 3 3 】

本発明と組み合わせて使用される任意の点火助剤を、トリアゾール、トリアゾロン、アミノテトラゾール、テトラゾールまたはピテトラゾール、またはここに参照して示すものを含めるPooleの米国特許No.5,139,588に記載されているような他のものを含む非アジド燃料から選択する。テトラゾールまたはトリアゾールに基づく燃料、相安定化硝酸アンモニウム、金属性酸化剤、および不活性成分を含有するガス発生剤が推進剤の改善された点火性を示し、且つまた再現性のある燃焼性能をもつ持続した燃焼速度をあたえるので、BKN₃等の通常の点火助剤はもはや必要でない。

30

【 0 0 3 4 】

本発明のガス発生組成物の成分が組み合わせられ、そして混合される方法および順序は、均一な混合物が得られる限り重大ではなく、混合を用いられる成分の分解を起さない条件下に行う。例えば、材料を湿めらせて配合しても、乾燥配合してもよく、ボールミルまたはRed Devilタイプのペイント攪拌器でつぶし、次いで圧縮成形してペレット化する。材料を別々または一緒に流体エネルギーミル、スエコ振動エネルギーミルまたはバンタム微粉末機で粉碎し、次いで配合するか、またはさらに圧縮の前にv-ブレンダーで配合してもよい。

40

【 0 0 3 5 】

本発明を以下の実施例によって説明し、ここでは特に記載がない限り成分を全組成物の重量パーセントで定量する。実施例1 - 3および16 - 20の値は実験的に得られた。実施例18 - 20は、実施例1 - 3で発見されたのと同様な化合物のパーセントを与え、比較する目的および実験室での結果を確認するために含めたものである。実施例4 - 15の値が、示された組成に基づいて得られる。主たるガス生成物は、N₂、H₂OおよびCO₂

50

であり、固体を形成する成分は、一般的にそれらの最も普通の酸化状態で存在する。酸素バランスは、化学量論的にバランスされた生成物を生成するために必要とされるか、または遊離される組成物中の酸素の重量パーセントである。従って、負の酸素バランスは、酸素不足の組成物を表し、一方正の酸素バランスは、酸素に富む組成物を表わす。

【 0 0 3 6 】

組成物を処方するとき、燃料に対する P S A N の比を、酸素バランスが上記のように組成物の酸素 - 4 . 0 重量 % から + 1 . 0 重量 % であるように調整する。より好ましくは、燃料に対する P S A N の比を、組成物の酸素バランスが組成物の酸素 - 2 . 0 重量 % から 0 . 0 重量 % であるように調整する。 P S A N と燃料の相対的な量は、 P S A N を作るために使用される添加剤並びに選択された燃料の性質に依存するであろうことは理解できる

10

【 0 0 3 7 】

下の表 1 と 2 において、 P S A N は星印をつけたもの以外の場合において全酸化剤成分の 1 5 % の K N で相安定化される。その場合においては、 P S A N が全酸化剤成分の 1 0 % の K N で相安定化される。

本発明によれば、これらの処方物は、熱的にも容量的にも - 4 0 と 1 1 0 の温度範囲で安定であり；多量の無毒ガスを生成し；最小の固体微粒子を生成し；容易に点火し、そして繰り返し可能な燃え方をし；有毒な、感光性の、または爆発性の出発材料を含まず；そして最終形状において無毒、非感光性で、非爆発性である。

【表 1】

20

表 1

例	組成物 重量%	ガスマル数/ 発生剤100 g	固体グラム数/ 発生剤100g	酸素バランス 重量%	1000psiでの 燃焼速度 (インチ/秒)
1	76.43% PSAN 23.57% BHT●2NH ₃	4.00	5.34	0.0%	0.48
2	75.40% PSAN 24.60% BHT●2NH ₃	4.00	5.27	-1.0%	0.47
3	72.32% PSAN 27.68% BHT●2NH ₃	4.00	5.05	-4.0%	0.54

30

【表 2】

表 2

例	組成物 重量%	ガスモル数/ 発生剤100g	固体グラム数/ 発生剤100g	酸素バランス 重量%
4	73.05% PSAN* 26.94% BHT●2NH ₃	4.10	3.40	-4.0%
5	76.17% PSAN* 23.83% BHT●2NH ₃	4.10	3.55	-1.0%
6	78.25% PSAN* 21.75% BHT●2NH ₃	4.10	3.65	+1.0%
7	73.08% PSAN 26.92% BHT●1GAD	3.95	5.11	-4.0%
8	76.08% PSAN 23.92% BHT●1GAD	3.95	5.32	-1.0%
9	78.08% PSAN 21.92% BHT●1GAD	3.95	5.46	+1.0%
10	73.53% PSAN 26.47% ABHT●2GAD	3.95	5.14	-4.0%
11	76.48% PSAN 23.52% ABHT●2GAD	3.95	5.34	-1.0%
12	78.45% PSAN 21.55% ABHT●2GAD	3.95	5.48	+1.0%
13	46.27% PSAN 53.73% NAT●1NH ₃	3.94	3.23	-4.0%
14	52.26% PSAN 47.74% NAT●1NH ₃	3.94	3.65	-1.0%
15	56.25% PSAN 43.75% NAT●1NH ₃	3.95	3.93	+1.0%

【 0 0 3 8 】

例 1 6 - 記述のみ

硝酸アンモニウム (AN) 85 重量% および硝酸カリウム (KN) 15 重量% からなる相安定化硝酸アンモニウム (PSAN) を以下のように製造した。乾燥 AN 2125 g および乾燥 KN 375 g を熱せられたジャケットの 2 重遊星状ミキサーに加えた。蒸留水を、全ての AN と KN が溶け、溶液温度が 66 - 70 になるまで混合しながら加えた。混合を、乾燥した白色粉末が生成されるまで大気圧で続けた。この製造物が PSAN であった。PSAN をミキサーから取りだし、薄い層に延ばし、80 で残留水分を除くために乾燥させた。

【 0 0 3 9 】

例 1 7 - 説明例

実施例 1 6 で製造された PSAN を、純粋な AN で普通起る望ましくない相変化が除かれたかどうかを決定するために純粋な AN と比較して試験した。両方を DSC 中 0 から 200 で試験した。純粋な AN は、固体 - 固体相変化に対応して約 57 および約 133 で吸熱

10

20

30

40

50

、並びに約 170 で融点吸熱を示した。PSANは、約 118 で固体 - 固体相転移に対応する吸熱および約 160 でPSANの溶融に対応する吸熱を示した。

純粋なANおよび実施例 16で製造されたPSANを、直径 12mm、厚さ 12mmスラグに圧縮し、-40 から 140 の温度範囲で体膨張計測器で容積膨張を測定した。-40 から 140 で加熱すると、純粋なANは、約 -34 で始まる容積収縮、約 44 で始まる容積膨張、および 90 で始まる容積収縮および約 130 で始まる容積膨張を経過した。PSANは、-40 から 107 で加熱したとき、容積変化を経過しなかった。それは約 118 で始まる容積膨張を経過した。

【0040】

純粋なANおよび実施例 16で製造されたPSANを、直径 32mm、厚さ 10mmスラグに圧縮し、乾燥剤と一緒に湿気を閉じたバッグに置き、温度を -40 から 107 の間で循環した。1サイクルは、サンプルを 1時間 107 に保ち、約 2時間かけて一定速度で 107 から -40 へ移行し、1時間 -40 に保ち、そして約 1時間かけて一定速度で -40 から 107 へ移行することから成り立っている。62の全サイクル後、サンプルを取り出し、観察した。純粋なANスラグは実質的に粉末に崩壊したが、PSANスラグは、亀裂または欠陥がなく完全に原形のままであった。

上記の例は、KNの添加とそれがANとKNの共沈殿混合物の 15重量%を含むことが -40 から 107 の自動車適用範囲でANに存在する固体 - 固体相転移を取り除いていることを示している。

【0041】

例 18

重量%で以下の組成物：PSAN 76.43%およびBHT・2NH₃ 23.57%を有するPSANとBHT・2NH₃の混合物を製造した。目方を計ったそして乾燥した成分を配合し、ボールミルジャー中セラミックシリンドラーを用い、回転によって細かい粉末へ粉碎した。粉末を粉碎シリンドラーから離し、材料の流動性を改善するために顆粒にした。顆粒を、高速回転プレスで圧縮してペレットに成形した。この方法でつくられたペレットは、格別の品質と強度であった。

組成物の燃焼速度は 1000 psi で 1秒あたり 0.48インチであった。燃焼速度を一定圧力で、知られた長さの円柱状ペレットを燃やすために要する時間を測定することによって決定した。ペレットを 10トン加重して直径 1/2 " ダイ (die) に成形し、次いで側に沿っての燃焼を防ぐエポキシノチタニウムジオキシド阻害剤で側に被覆した。

【0042】

回転プレスでつくられたペレットはガス発生器アセンブリーに積まれ、そして容易に点火し、固体、空中微粒子、および生成される毒性ガス最小にしてエアバッグを満足に膨張させることが分かった。ガス発生剤の約 95重量%がガスへ転換された。使用された点火助剤は、BKNO₃等の促進剤を含まず、米国特許No.5,139,588に記載されているものような高ガス収率非アジドペレットのみを含有した。

鉱物衝撃装置の標準協会では試験すると、この混合物の衝撃感度は 300 k p · c m よりも大きかった。米国D.O.T.手順にしたがって試験すると、直径 0.184 そして厚さ 0.080 のペレットは、No.8の工業雷管 (blasting cap) で開始したとき、爆燃も爆発もしなかった。

【0043】

例 19

重量%で以下の組成：PSAN 75.40%およびBHT・2NH₃ 24.60%を有するPSANとBHT・2NH₃の混合物を製造した。組成物は実施例 18のようにして製造され、再び格別の品質と強度のペレットを生成した。組成物の燃焼速度は 1000 psi で 1秒あたり 0.47インチであった。

【0044】

回転プレスでつくられたペレットはガス発生器アセンブリーに積んだ。ペレットは容易に点火し、固体、空中微粒子、および生成される毒性ガス最小にしてエアバッグを満足に膨

10

20

30

40

50

張させことが分かった。ガス発生剤の約 95 重量%がガスへ転換された。
 鉦物衝撃装置の標準協会で試験すると、この混合物の衝撃感度は 300 k p · c m よりも大きかった。米国運輸局の手順にしたがって試験すると、直径 0 . 250 そして厚さ 0 . 125 のペレットは、No. 8の爆破キャップで開始したとき、爆燃も爆発もしなかった。

【 0 0 4 5 】

例 2 0

重量%で以下の組成： PSAN 72 . 32 % および BHT · 2NH₃ 27 . 68 % を有する PSAN と BHT · 2NH₃ の混合物を製造した。組成物を、粉末に対する粉碎媒体の重量比を 3 倍にした以外は、実施例 18 のようにして製造した。組成物の燃焼速度は 1000 p s i で 1 秒あたり 0 . 54 インチであった。鉦物衝撃装置の標準協会で試験すると、この混合物の衝撃感度は 300 k p · c m よりも大きかった。この例は、本発明の組成物の燃焼速度をより強烈に粉碎することによって増加できることを示している。米国 D . O . T . 手順にしたがって試験すると、直径 0.184 そして厚さ 0.090 のペレットは、No. 8の工業雷管で開始したとき、爆燃も爆発もしなかった。

本発明によれば、硝酸アンモニウムをベースとする推進剤は相安定化されており、大気圧以上で燃焼を維持し、豊富な無毒ガスを与え、一方微粒子形成を最小にする。テトラゾールおよびトリアゾールの非金属塩は、PSAN と組み合わせさせて容易に点火するので、BK NO₃ 等の通常の点火助剤を燃焼を開始するために必要としない。

【 0 0 4 6 】

さらに、光感度が低下しているため、および米国 D . O . T . 規制にしたがっているため、組成物は、エアバッグ膨張器内で使用するため最適にデザインされた推進剤のサイズで容易にキャップ試験に通る。このように、本発明の顕著な利点は、無害で且つ非爆発性の出発材料を含有しており、また、これらのすべてがほとんど制限なく輸送できることである。

先行技術の比較データおよび本発明のそれを、PSAN と一緒にしたテトラゾールおよびトリアゾールのアミン塩を利用することのガス発生の有利さを説明するために表 3 に示す。

【表 3】

表 3 - ガス生成比較

米国特許 No.	ガスモル数/推進剤100g	ガスモル数/ガス発生剤 100cm ³	発生剤cm ³ /ガスモル数	同量のガス放出に対する相対的推進剤容量
4,931,111 アジド	1.46	3.43	29.17	193%
5,139,588 非アジド	2.18	4.96	20.16	133%
5,431,103 非アジド	1.58	5.26	19.03	126%
本発明	4.00	6.60	15.15	100%

【 0 0 4 7 】

表 3 に示されるように、そして本発明の通り、PSAN およびテトラゾールおよびトリアゾールのアミン塩は、先行技術の組成物に比べてガス発生剤容積の 1 立方センチメートルあたり有意に多量のガスを生成する。このことは、必要とされるガス発生剤のより少ない量のためより小さい膨張器の使用を可能にする。より多くのガス生成のため、固体の生成が最小となり、それによってより小さい膨張器の使用にも役立つより小さくて且つより簡単な過方法を可能にする。

本発明のまた別の態様において、PSAN および、テトラゾールの非金属塩またはトリアゾー

ルの非金属塩を含有するいくつかのガス発生組成物は、乏しい点火性と不完全燃焼を示し、それによってガス生成の不適當な速度および/または“不燃”となることが見い出されている。表4の例21-27に示されるように、ケイ酸塩が生成され、それによって点火性を改善し、且つ全ての圧力で燃焼を持続する。

【表4】

表 4

例	21	22	23	24	25	26	27
成分							
PSAN (10重量%KN)	75.1	67.2	66.4	73.1	56.3	65.4	74.0
BHT-2NH ₃	24.9	19.8	26.1	24.3	26.6	25.8	25.0
Sr(NO ₃) ₂			7.5		14.5	7.5	0.8
粘土				2.6	2.6	1.3	0.2
ニトログアニジン		13.0					
ガスと固体							
ガス変換 (重量%)	97	97	94	94	88	92	96
60Lタンク 固体 (g)	nd	0.32	0.32	0.24	0.26	0.35	0.35
100ft ³ 微粒子 (mg/m ³)	nd	130	123	110	140	120	174
燃焼							
固体残渣	nd	nd	SrCO ₃	K ₂ CO ₃	Sr ₂ SiO ₄	Sr ₂ SiO ₄	nd
膨張器での発火 なし?	無し	無し	無し	有り	有り	有り	有り
常圧での 燃焼	無し	無し	無し	有り	有り	有り	時々
100psiでの 燃焼	無し	無し	時々	有り	有り	有り	時々
燃焼速度							
1K psi (in/sec)	0.49	0.44	0.47	0.25	0.28	0.28	0.45
3K psi (in/sec)	1.19	0.97	0.84	0.57	0.58	0.66	1.06
5K psi (in/sec)	1.37	0.97	1.05	0.80	0.78	0.90	1.27
低い P n (<2.5K)	0.89	0.93	1.04	0.75	0.68	0.82	1.00
指数中断 (psi)	2500	2000	1000, 3000	無し	無し	無し	2000
高い P n (>2.5K)	0.41	0.16	0.24	0.75	0.68	0.82	0.47
放出物・							
CO%	nd	160	107	98	105	100	92
NH ₃ %	nd	141	81	276	117	100	125
NO%	nd	58	83	265	83	100	119
NO ₂ %	nd	25	50	1075	30	100	80

nd- データが無いことを示す

* 放出物は例26の値のパーセンテージとして記載

【0048】

例 21 - 27

例 21 - 27 において、相安定化硝酸アンモニウム (PSAN) は、KN 10 重量% を含有し、約 80 で飽和水溶液から共結晶化によって製造された。5, 5 - ビ - 1 H - テトラゾ

10

20

30

40

50

ールの二アンモニウム塩 (BHT-2NH₃)、硝酸ストロンチウム、粘土およびニトログアニジン (NQ) を外部の供給者から購入した。

各材料を 105 で別々に乾燥した。乾燥された材料は次いで、一緒に混合され、大きなボールミルジャー中アルミナシリンドーで転摩された。アルミナシリンドーを離した後、最終物は 1500 グラムの均一で且つ粉碎された粉末となった。粉末は、流動性を改善するために顆粒にされ、次いで高速錠剤プレスでペレット (径 0.184、厚さ 0.090) に圧縮成形された。錠剤を膨張器の積み、60 L タンクおよび 100 ft³ タンク内で点火した。60 L タンクは、時間に亘る圧力を決定し、進行中膨張器から排出される固体の量を測定するために使用された。100 ft³ タンクは、いくつかのガスのレベル並びに膨張器によって生成される空中の微粒子の量を決定するために使用された。表 1 は組成物の結果を要約している。

10

【 0049 】

例 21 - 24 は、比較の目的で示されている。例 21 は PSAN および BHT-2NH₃ を含有する。例 22 は PSAN、BHT-2NH₃ および NQ を含有する。例 23 は PSAN、BHT-2NH₃ および硝酸ストロンチウム (金属性酸化剤) を含有する。例 24 は PSAN、BHT-2NH₃ および粘土 (不活性成分) を含有する。例 25 および 26 は、本発明に従い、PSAN、BHT-2NH₃、金属性酸化剤としての硝酸ストロンチウム、および不活性成分としての粘土を含有する。最後に、例 27 は、PSAN、BHT-2NH₃、金属性酸化剤としての硝酸ストロンチウム、および不活性成分としての粘土を含有するが、上記とは異なる量である。本出願人は、例 21 と 22 の組成物 (及び上に示したものと似た組成物) に金属性酸化剤および不活性成分を加えるとは、持続する燃焼と最適な点火性につながることを見出した。しかし、当業者は、例えば、より高い圧力で運転させるように膨張器を再デザインすることが、自動車のエアバッグ適用において、例 21 と 22 の組成物をいっそう有用にするであろうことを容易に理解するであろう。

20

【 0050 】

表 4 に示すように、例 21 - 27 は、最少の固体微粒子をもつ大きい容量のガスを生成する典型的な高収率ガス発生剤である。ガス変換は、燃焼後ガスへ変換される固体ガス発生剤の重量 % である。例 25 および 26 のガス変換は、例 21 - 24 および 27 よりわずかに低いが、60 L タンク中の膨張器によって生成される固体の量には有意な差はない。このことは、例 25 および 26 の組成物が、例 21 - 24 および 27 に較べてガス変換においてわずかに減少しているが、本質的に高収率ガス発生剤であることを示している。表 4 に挙げられたすべての例は、熱的にも容量的にも - 40 から 110 で安定であり、非爆発性成分を含有するものである。

30

いくつかの膨張器デザインにおいて、例 21 - 23 (および上記と似た組成物) の組成物は時々 “ 不燃 ” 状態を経過することが見い出された。これは、特定の速度のガス生成を要求するエアバッグ運転には許容できず、従ってより高い圧力で運転できるより複雑な膨張器が要求される。一方、例 25 - 27 の組成は、しっかり点火されると、遅滞なく完全燃焼となる。

【 0051 】

燃焼速度データを、PSAN、テトラゾールの非金属塩またはトリアゾールの非金属塩、金属性酸化剤、および不活性成分を組み合わせる利点をさらに記載するために挙げる。燃焼速度モデル $R_b = aP^n$ が適用されるとすると、式中 R_b = 燃焼速度、 a = 定数、 P = 圧力、そして n = 圧力指数である。燃焼速度と圧力の関係、従って a および n は圧力の関数として変化できることに注目されたい。これが起れば、圧力に対する燃焼速度カーブにおける “ 中断 ” があり、異なる燃焼メカニズムへの変化を示す。理想的には、ガス発生組成物は、全膨張器運転圧力で単一の燃焼メカニズムをもつべきである。さらに、ガス発生剤は容易に点火し、且つこれらの圧力で燃焼を持続すべきである。図 1 は、ガス発生剤の圧力指数における “ 中断 ” を説明している。図 1 において、例 21 - 23 および 26 の圧力に対する燃焼速度カーブが表わされている。例 26 の組成物は、燃焼時 “ 中断 ” を示すことなく、それによって単一の燃焼メカニズムがすべての膨張器運転圧力で維持され、起っていることを示

40

50

すことに注目されたい。

【 0 0 5 2 】

約 3 0 0 0 p s i を超える圧力では、全ての組成物が容易に点火し、そして燃焼を持続する。圧力が 2 0 0 0 - 3 0 0 0 p s i より減少すると、例 2 1 - 2 3 は圧力指数における有意な上昇を経過する。これは、圧力により大きく依存する燃焼メカニズムへの変化を示す。この点で、圧力の少しの減少が、ガス発生剤の燃焼する速度を劇的に減少し、結局それを消させることになり得る。事実、組成物 2 1 - 2 3 を含むいくつかの膨張器は時々、ガス発生剤の少しの部分しか消費されないので、適切には機能しないことが分かった。この現象はまた、非常に低い圧力で観察された。プロパン炎を用いて常圧で点火すると、組成物 2 1 - 2 3 は燃え出すが、常に消えた。さらに、これらの組成物は燃焼速度装置内で試験すると、1 0 0 p s i で点火せず且つ完全に燃焼しない。

10

【 0 0 5 3 】

対照的に、図 1 に示されるように（組成物 2 6 のカーブに“ 中断 ”の無いことに注目されたい）、組成物 2 6 は点火し、容易に燃焼し、そして 0 - 4 5 0 0 p s i で同じ圧力指数を有する。プロパン炎を用いて常圧で点火すると、組成物 2 6 は容易に点火し、ゆっくりと完全に燃焼した。燃焼速度装置内の 1 0 0 p s i で、組成物 2 6 は点火し、完全に燃焼した。組成物 2 6 を含有する膨張器は、すべての場合に、容易な点火性、そしてガス発生剤の完全且つ安定した消費をもって機能した。膨張器運転特性は、組成物 2 5 が使用されたときと概ね同一であった。低いレベルの金属性酸化剤と不活性成分、そして組成物 2 1 - 2 3 に似た燃焼速度性にもかかわらず、組成物 2 7 は、膨張器レベルでガス発生剤の完全な消費をもって機能していることに注目されたい。

20

【 0 0 5 4 】

組成物 2 4 は、PSAN、第 1 の燃料 (BHT-2NH₃) および不活性成分を含有する。“ 不燃 ” または燃焼の遅れは、膨張器レベルで問題でなかった。しかし、この処方物は高いレベルの望ましくないガスを生成する。例 2 1 - 2 3 および例 2 5 - 2 7 に較べて、組成物 2 4 は、似た CO レベルをもつが、はるかに高いレベルのアンモニア、NO、および NO₂ を有し、この組成物を自動車適用に不適當にする。これは毒性ガスの生成を防ぐことにおける金属性酸化剤の重要性を示している。

【 0 0 5 5 】

X 線回折 (XRD) を組成物 2 3 - 2 6 からの固体残渣について実行した。主たるフェーズを表 4 に表わす。組成物 2 3 における Sr(NO₃)₂ のみの使用は、膨張器レベルで高レベルの毒性放出物の問題とともに主として K₂CO₃ の生成となる。組成物 2 5 および 2 6 における Sr(NO₃)₂ および粘土の使用が、“ 不燃 ” または高い毒性放出物レベルを起すことなく、主としてケイ酸ストロンチウム Sr₂SiO₄ の生成となる。

30

【 0 0 5 6 】

要約すると、例 2 1 - 2 7 は、PSAN および第 1 の燃料に金属性酸化剤と不活性成分の両方の添加が燃焼過程の金属ケイ酸塩を形成するために必要であることを示している。その結果が、容易に点火でき、全運転圧力で完全に燃焼し、しかもできるだけ少ない固体微粒子およびできるだけ少ない毒性ガスを生成する高ガス収率発生剤になる。

前記実施例は、好ましい燃料および酸化剤の使用を説明しているが、本発明の実施は説明された具体的な燃料および酸化剤に限定されるものではなく、且つ同様に上述および以下の特許請求項によって定義されるような、他の添加剤の包含を除外するものではない。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 ガス発生剤の圧力指数における“ 中断 ” を説明している。

【 图 1 】

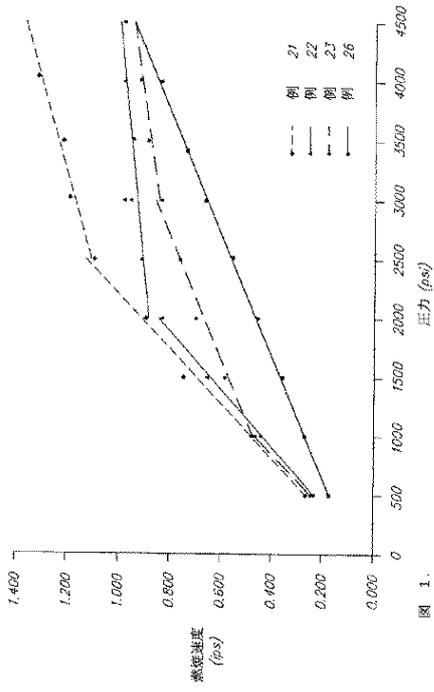


图 1.

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 6 B 31/28 (2006.01) C 0 6 B 31/28
C 0 6 B 43/00 (2006.01) C 0 6 B 43/00

(31) 優先権主張番号 09/159,166

(32) 優先日 平成10年9月23日(1998.9.23)

(33) 優先権主張国 米国(US)

(72) 発明者 バーンズ, シーン ピー.

アメリカ合衆国 ミシガン州48003、アーモント、ベラ ヴィラ ドライブ 5640

(72) 発明者 ウィリアムズ, グレイロン ケー.

アメリカ合衆国 ミシガン州48093、ウォーレン、ルンド コート 30704

審査官 山本 昌広

(56) 参考文献 国際公開第98/04507 (WO, A1)

特開平6-239683 (JP, A)

特開平3-208878 (JP, A)

国際公開第96/26169 (WO, A1)

国際公開第95/18765 (WO, A1)

特開平10-72273 (JP, A)

特表平9-503194 (JP, A)

特表平9-503195 (JP, A)

特表2001-504432 (JP, A)

特表2003-528789 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

C06D 5/00-5/10

C06B 23/00-25/40

C06B 29/00-31/56

C06B 43/00

B60R 21/26-21/30

(51)Int.Cl.

F I

C 0 6 B 25/34 (2006.01)
C 0 6 B 31/32 (2006.01)
C 0 6 B 45/00 (2006.01)
C 0 6 D 5/00 (2006.01)

C 0 6 B 25/34
C 0 6 B 31/32
C 0 6 B 45/00
C 0 6 D 5/00

Z

請求項の数20 (全12頁)

(21)出願番号 特願平8-526877
(86)(22)出願日 平成8年2月20日(1996.2.20)
(65)公表番号 特表平11-502497
(43)公表日 平成11年3月2日(1999.3.2)
(86)国際出願番号 PCT/US1996/002259
(87)国際公開番号 W01996/027574
(87)国際公開日 平成8年9月12日(1996.9.12)
審査請求日 平成15年2月7日(2003.2.7)
(31)優先権主張番号 398,020
(32)優先日 平成7年3月3日(1995.3.3)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 517,564
(32)優先日 平成7年8月21日(1995.8.21)
(33)優先権主張国 米国(US)

(73)特許権者
オートモーティブ システムズ ラボラトリー
インコーポレーテッド
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 3 3 1、
ファーマントン ヒルズ、スイート B
1 2、ハガーティールード 2 7 2 0 0
(74)代理人
弁理士 葛和 清司
(72)発明者
ブール, ドナルド アール.
アメリカ合衆国 9 8 3 8 4 ワシントン
州 サウス コルビー, ピー.オー.ボック
クス 4 2 3 7

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱安定性ガス発生組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

本質的に、
重量で 3.5% ~ 5.5% のニトログアニジン;および
重量で 4.5% ~ 6.5% の相安定化硝酸アンモニウム
からなる、100 を超す融点を有し且つ点火された時に爆燃できるガス発生組成物。

【請求項2】

前記相安定化硝酸アンモニウムが硝酸アンモニウムと安定剤の混合物であり、前記安定剤は純粋硝酸アンモニウムでは 3.2 で観察される相変化に関連する体積及び構造の変化を最小にするのに有効な量で存在する、ことを特徴とする、請求の範囲1のガス発生組成物

10

【請求項3】

前記安定剤が前記相安定化硝酸アンモニウムの 5% ~ 2.5% (重量で)に相当することを特徴とする、請求の範囲2のガス発生組成物。

【請求項4】

前記安定剤が、硝酸カリウム、過塩素酸カリウム、重クロム酸カリウム、シュウ酸カリウムおよびそれらの混合物からなる群から選ばれたカリウム含有塩であることを特徴とする、請求の範囲3のガス発生組成物。

【請求項5】

ニトログアニジン / 相安定化硝酸アンモニウムの比が重量で 1/1 ~ 1/2 であることを

20

特徴とする、請求の範囲 4 のガス発生組成物。

【請求項 6】

本質的に、4 0 % ~ 4 6 % のニトログアニジンと 5 4 % ~ 6 0 % の相安定化硝酸アンモニウムからなる、請求の範囲 4 のガス発生組成物。

【請求項 7】

前記安定剤が過塩素酸カリウムであることを特徴とする、請求の範囲 6 のガス発生組成物。

【請求項 8】

前記安定剤が硝酸カリウムであることを特徴とする、請求の範囲 1 ~ 5 のいずれか一項のガス発生組成物。

10

【請求項 9】

本質的に、

重量で 5 % ~ 4 0 % のニトログアニジン；

組成物の弾性を増加させるのに有効な量から重量で 1 0 % までのエラストマー結合剤；および

重量で 6 0 % ~ 8 5 % の相安定化硝酸アンモニウム

からなる、1 0 0 を超す融点を有し且つ点火された時に爆燃できるガス発生組成物。

【請求項 1 0】

前記相安定化硝酸アンモニウムが硝酸アンモニウムと安定剤の混合物であり、前記安定剤は純粋硝酸アンモニウムでは 3 2 で観察される相変化に関連する体積及び構造の変化を最小にするのに有効な量で存在する、ことを特徴とする、請求の範囲 9 のガス発生組成物。

20

【請求項 1 1】

前記結合剤が、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリスクシネート、熱可塑性ゴムおよびそれらの混合物からなる群から選ばれることを特徴とする、請求の範囲 1 0 のガス発生組成物。

【請求項 1 2】

前記結合剤が 0 . 5 % ~ 6 % の量で存在することを特徴とする、請求の範囲 1 1 のガス発生組成物。

【請求項 1 3】

前記組成物がさらに、重量で 0 . 1 0 % ~ 3 % の可塑剤を含んでいることを特徴とする、請求の範囲 9 ~ 1 2 のいずれか一項のガス発生組成物。

30

【請求項 1 4】

前記可塑剤がジオクチルアジペートおよびヒドロキシ末端ポリブタジエンからなる群から選ばれることを特徴とする、請求の範囲 1 3 のガス発生組成物。

【請求項 1 5】

前記組成物がさらに、重量で 0 . 1 0 % ~ 3 % の表面改質剤を含んでいることを特徴とする、請求の範囲 9 ~ 1 4 のいずれか一項のガス発生組成物。

【請求項 1 6】

前記表面改質剤が、オルガノチタネート、オルガノジルコネートおよびアミノ - シランからなる群から選ばれることを特徴とする、請求の範囲 1 5 のガス発生組成物。

40

【請求項 1 7】

前記ニトログアニジンが重量で 1 0 % ~ 3 0 % の量で存在することを特徴とする、請求の範囲 9 ~ 1 6 のいずれか一項のガス発生組成物。

【請求項 1 8】

前記相安定化硝酸アンモニウムが重量で 7 0 % ~ 8 0 % の量で存在することを特徴とする、請求の範囲 9 ~ 1 7 のいずれか一項のガス発生組成物。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 8 のいずれかに記載のガス発生組成物を備えた自動車制止システム。

【請求項 2 0】

50

エアバッグおよび請求項 1 ~ 18 のいずれかに記載のガス発生組成物を備えたエアバッグシステム。

【発明の詳細な説明】

本発明は大容量のガスを発生させるための化学組成物に関する。より詳しくは、ニトログアニジン、硝酸アンモニウム、硝酸カリウムおよびエラストマー結合剤の混合物が点火され、そしてガス状の燃焼生成物が自動車のエアバッグを膨らませるのに使用される。

エアバッグは、受動的な自動車制止システムの構成部品として、乗用車のかじ取り柱 (steering column) と助手席側ダッシュボードに取り付けられる。エアバッグは衝突で膨張し、そして搭乗者を抑え込むことによって傷害を最小にする。

代表的には、自動車に搭載されたセンサーが衝突を検知し、そして薬品混合物 (chemical mixture) を点火する電気信号を送り、薬品混合物は爆燃 (deflagration) 中に大量のガスを発生する。このガスはエアバッグを展開するのに使用される。 10

プール (Pool) 等への米国特許第 3,797,854 号に開示されているように、一つの普遍的な薬品混合物はアジドたとえばナトリウムアジドと、無機酸化剤たとえば過塩素酸カリウムを含有している。

ナトリウムアジドは安全に取り扱うのが難しく、そして有毒である。エアバッグの組み立てを制御された環境で行わなければならない、そして未展開のエアバッグシリンダーの廃棄が難しい。

エアバッグを膨張させるためにアジド/無機酸化剤の組成物に代わるものに対する探究は、理想的な薬品混合物についての 5 つの目標を同定するに至った。 20

(1) 薬品混合物は一酸化炭素 (CO) や窒素酸化物 (NO_x) のような有害ガスの最小発生をもって大容量の良性ガスを発生させるべきである。アジド系組成物の問題の一つは低いガス排出量、代表的には、混合物 100 g 当たり 1.5 モル未満のガスである。アジド代替物は、代表的には排気物に CO₂ と H₂O を追加することによって、ガス排出量の有意な増加を提供できる。同時に発生する CO 及び NO_x は、推進薬 (propellant) 組成物の適切な選択と適切な燃焼によって制限される。

(2) 薬品混合物は 100 °C を越す温度で熱安定性でなければならない。自動車は多年の間使用される状態にあるうし、そして温度極値にさらされる。ガス発生組成物は約 -40 °C ~ 約 100 °C の範囲の作業温度を有していなければならない。100 °C の温度に熱せられたときも化学配合物は有意な正味重量損失を示すべきでなく且つ何らの物理的変化の兆候を示すべきでない。 30

(3) 固体の生成は有害である。固体はエアバッグの膨張を助けないし、ガス流から濾過されなければならない。

(4) 薬品混合物の火災温度または燃料温度はできるだけ低くあるべきである。より低い温度では、より多くの二酸化炭素の生成により減少したレベルの CO が発生される。より有利な平衡および反応速度の考慮からして、より低いレベルの NO_x が発生される。

(5) 薬品混合物はデトネーティング (detonation) とは反対に爆燃性であるべきである。点火で、混合物は爆発ではなく急速に燃焼するべきである。

アジド/無機酸化剤のガス発生混合物に代わる一代替物は、プールの米国特許第 5,035,757 号に開示されているような 5-アミノテトラゾールと硝酸ストロンチウムおよびその他添加剤との混合物である。これら組成物は代表的には、アジド系のガス発生組成物よりも大きいガス排出量を有し、そして良好な熱安定性を示す。しかしながら、火災温度は 2500 K を越し、結果として過度に高いレベルの CO および NO_x を生じる。さらに、毒性問題はアジド推進薬に比べればかなり減少されているけれども、ガス排出レベルは排気組成物中の高レベルの固体によって制限される。 40

1995年9月28日に刊行された「ガス発生推進薬 (Gas Generating Propellant)」と題する PCT 国際公報 WO 95/25709 に開示されているように、ガス発生配合物の一範疇はグアニジン塩を含有する。本質的に (重量で) 55% ~ 75% の硝酸グアニジン、25% ~ 45% の、過塩素酸カリウムおよび過塩素酸アン 50

モニウムからなる群から選ばれた酸化剤、0.5%～5%のフロー向上剤、および5%までの結合剤からなる混合物を点火することによって、ガスが発生する。

PCT公報WO95/25709に開示されている混合物は増強エアバッグシステムに使用される。増強システムにおいては、推進薬の主な用途はバッグ膨張用主要ガス源である加圧ガスを加熱することである。推進薬によって生成されるガスの量は、エアバッグを膨張させるのに必要なガス全体の中の小さな部分である。

噴出可能な非アジド系推進薬はカートライト(Cartwright)への米国特許第5,125,684号に開示されている。この推進薬は約45～80重量%の酸化剤塩；有効量のセルロース系結合剤；および約10～36重量%の少なくとも1種のエネルギー成分を含有している。

10

ニトロセルロース結合剤は自動車環境で経験する高温においてその化学安定性が劣るので、自動車のエアバッグに応用することを意図した推進薬のためには特に好ましくない。加えて、ニトロセルロースのニトロ基(NO_2^*)は燃焼中に高レベルの NO_x の生成に寄与する。

硝酸アンモニウム(AN)系推進薬はエアバッグ膨張のための目標の多くを満足させる能力を与える。多数のAN系推進薬および爆薬が知られている。

インペリアルケミカルズインダストリーズ社(Imperial Chemicals Industries Limited)により1952年10月に刊行されたドイツ特許第851,919号には、硝酸アンモニウムと硝酸ナトリウムと硝酸グアニジンとニトログアニジンを含有するガス発生配合物が開示されている。

20

ボーレックジュニア(Voreck, Jr.)によって米国特許第4,421,578号には、硝酸アンモニウム、硝酸カリウム、ニトログアニジンおよび二硝酸エチレンジアミンを含有する爆発性混合物が開示されている。この組成物はTNT(2,4,6-トリニトロトルエン)に代わることを意図して爆薬用に開発された。硝酸アンモニウム、二硝酸エチレンジアミンおよび硝酸グアニジンが開示された割合で混合されたときに生成された共融混合物は100未満の融点を有する。かかる低融点の推進薬混合物は、107を越す温度安定性がしばしば要求される自動車のエアバッグ膨張剤のような用途には適しない。

硝酸アンモニウムおよび相安定化硝酸アンモニウム(PSAN)はどちらも、107の温度で長期間熱安定性である。しかしながら、ANおよびPSANはポリマー結合剤から高エネルギー燃料そして共通燃焼速度触媒(common burn rate catalyst)にまで及ぶ広く多様な材料との混合物は、重量損失および/または融解によって測定したとき許容できる熱安定性を示さない。表1はこの現象を説明している。

30

表1

酸化剤	燃 料	添加剤	重量損失*
PSAN	無	無	≤ 0. 1 %
PSAN	ヒドロキシ末端ポリ ブタジエン (HTPB) / IPDI	ミロリブルー、 カーボンブラッ ク	0. 5 %
PSAN	無	ミロリブルー	4 %
PSAN	無	カーボンブラッ ク	3 5 %
PSAN	ヒドロキシ末端ポリ カーボネート IPDI	ミロリブルー	6 %
PSAN	5-アミノテトラゾ ール	無	NH ₃ の損失を もって融解
PSAN	二硝酸エチレンジア ミン、 ニトロゲアニジン	硝酸カリウム	融解 < 1 0 0 °C ★★

表1の注:

* = 1 0 7 °C で 4 0 0 時間 の 熱 老 化 後。

IPDI = イソホロンジイソシアネート

ミロリブルー = 紺青顔料

★★ = 米 国 特 許 第 4 , 4 2 1 , 5 7 8 号 の 組 成 物

純粋硝酸アンモニウムの使用による問題は、この化合物が自動車エアバッグ膨張剤 (i n f l a c t o r) の典型的操作範囲にわたって一連の構造的相変態を受けることである。純粋ANでは、構造的相転移は - 1 8 、 3 2 . 3 、 8 4 . 2 および 1 2 5 . 2 で観察される。3 2 . 3 における相転移は 3 . 7 容量 % のオーダーの大きな体積変化を伴うので温度サイクル中には特に問題となる。一般に、如何なる体積変化も有害であり、体積変化を可能なかぎり制限することが望まれる。

硝酸カリウムや過塩素酸カリウムのようなカリウム塩を含有することによる硝酸アンモニウムの相安定化は知られている。1 5 重量 % の硝酸カリウムを含有するPSANは純粋ANに関連した問題の相変化および体積変化をうまく回避するであろう。

従って、大容量の良性ガスを発生し、1 0 0 を越す温度で熱安定性であり、低容量の固体を生成し、低い火炎温度を有し、かつ爆発性でない、自動車エアバッグを膨張させるのに有効な、無アジドの化学組成物に対する要求は依然として存在する。

従って、本発明の目的は自動車エアバッグを膨張させる容量のガスを発生する薬品混合物を提供することである。本発明の他の目的は、薬品混合物がアジドを含有しないこと、発生されたガスが最小量の固体および有害ガスを有すること、および推進薬が自動車エアバッグに要求される温度範囲を通して物理的かつ化学的に安定であることを包含する。本発明の一つの特有の特徴は、薬品混合物が 1 0 0 を起す温度で熱分解に耐えることである。多くの化合物は硝酸アンモニウムとの混合物が 1 0 0 を起す温度で安定でなく

10

20

30

40

50

、そしてこれら混合物は自動車のエアバッグに使用するには適しない。本発明の別の特徴は、薬品混合物がニトログエニジンと硝酸アンモニウムをCOやNO_xのような有害ガスの発生を最小にする化学量論比で含有することである。本発明のさらに別の特徴は相安定化硝酸アンモニウムとエラストマー結合剤の組合せが組成物の柔軟性を増加して熱サイクル中の推進薬の物理的崩壊を防止することである。圧縮した推進薬の物理的崩壊は容積変化、破断、破断抵抗の低下、燃焼速度の増加およびそれらの組合せによって顕在化する。本発明の特徴はニトログアニジンと硝酸アンモニウムの、発火時にデトネーションではなく爆燃を生じるのに有効な比率での混合物を含有することである。本発明の別の特徴は、相安定化硝酸アンモニウムを使用して熱サイクル時の推進薬の物理的破壊を防止したことである。一態様においては、硝酸カリウムを添加して110 までの熱安定性を付与して

10

いる。さらに、本発明の特徴は火炎温度が2450 K未満であることである。本発明の利点は、ニトログアニジンと硝酸アンモニウムと硝酸カリウムの、特定比率での混合物を使用することによって、非爆発性の薬品混合物が点火で大容量の良性ガスを発生することである。火炎温度は2450 K未満であり、COおよびNO_xのような有害ガスの発生を最小にする。

本発明の一態様によれば、本質的に、重量で約35%～約55%のニトログアニジンと重量で約45%～約65%の相安定化硝酸アンモニウムからなるガス発生組成物が提供される。この組成物は100 を越す融解温度を有し、かつ点火された時に爆燃する。

本発明の別の態様によれば、本質的に、重量で約5%～約40%のニトログアニジンと、組成物の柔軟性を増加させるのに有効な量から重量で約10%までのエラストマー結合剤と、重量で約60%～約85%の相安定化硝酸アンモニウムからなるガス発生組成物が提供される。この組成物は100 を越す融解温度を有し、かつ点火された時に爆燃する。上記目的、特徴および利点は以下の仕様および描写によって更に明らかになるであろう。相安定化硝酸アンモニウムとニトログアニジンの組合せは、点火されたときにCOやNO_xのような有害成分の含量が低いガスを高レベルで発生させる一連の化学組成物を生じる。ガスは低レベルの残留固体と、自動車のエアバッグユニットの膨張剤としての用途に適する弾道学 (ballistics) とを特徴としている。

20

これら化学組成物の予想外の利点は熱安定性である。100 を越す温度で化学組成物を老化しても、有意な重量損失または弾道特性変化を起こさない。硝酸アンモニウム-ニトログアニジンの組合せにおけるこの熱安定性は、高温において硝酸アンモニウムと他の物質との間に観察された典型的に高い反応性からして、予想されてはいなかった。

30

これら組成物のもう一つの予想外の利点は熱サイクル中の向上した安定性である。これら組成物の-30 と+80 の間の熱サイクルは物理的サイズおよび弾道性能に非常に小さな変化しかもたらさない。

硝酸アンモニウム系推進薬はそれらの燃焼から高いガス排出量と低レベルの残留固体が生じるので自動車のエアバッグ膨張剤には特に有効である。相安定化硝酸アンモニウムによって生成される唯一の固体は相安定化を達成するのに使用された添加剤から誘導される。本発明の化学組成物は、ニトログアニジン (C₄H₄N₄O₂)、大きくマイナスの酸素バランス (-30.7%) を有する高エネルギー燃料、を含有している。ニトログアニジンは、衝撃

40

($\geq 180 \text{ kg/cm}$)、

摩擦

($\geq 360 \text{ N}$)

および静電放電

($\geq 3 \text{ J}$)

に対して比較的感受性でない薬品混合物を生成するような化学量論比で相安定化硝酸アンモニウムと組み合わせることができる。

酸化剤対燃料の化学量論比は排出ガス中の遊離水素のレベルを0～約3容量%にするように調節される。より好ましくは、遊離水素のレベルは0～約0.5容量%である。酸化剤対燃料の化学量論比は、排出ガス中の遊離酸素のレベルを0～約4容量%にするようにも

50

調節される。より好ましくは、遊離酸素のレベルは0～約0.5容量%である。

硝酸カリウム、過塩素酸カリウム、重クロム酸カリウム、シュウ酸カリウムおよびそれらの混合物のようなカリウム塩は好ましい相安定剤であり、硝酸カリウムが最も好ましい。硝酸アンモニウムを相安定化するのに有効であるその他の化合物および改質剤も適する。安定剤は、純粋硝酸アンモニウムに固有である相IV 相IIIの構造的相転移に関連した体積的および構造的変化を最小にするのに有効な量で存在している。

好ましい相安定化硝酸アンモニウムは重量で約5%～約25%の硝酸カリウム、より好ましくは、重量で約10%～約15%の硝酸カリウムを含有する。

薬品混合物の必要な化学安定性、流出特徴および弾道性質を維持するためには、ニトログアニジン対PSANの比は、結合剤を実質的に含有しない場合には、約1:1から約1:2まで、より好ましくは、約1:1.1から約1:1.5までである。 10

本発明のガス発生組成物は一般には、本質的に、重量で、約35%～約55%のニトログアニジンと約45%～約65%の相安定化硝酸アンモニウムからなる。フロー向上剤または成形促進剤のような添加剤は、組成物の爆燃特性を落とさない限りにおいて、存在してもよい。

好ましい態様においては、ガス発生組成物は本質的に、重量で、約40%～約46%のニトログアニジンと約54%～約60%の相安定化硝酸アンモニウムからなる。

一つの最も好ましい態様においては、組成物は本質的に、重量で、約43%～約44%のニトログアニジンと約56%～約57%の相安定化硝酸アンモニウムからなる。

第二の最も好ましい態様においては、組成物は本質的に、重量で、約42%～約44%のニトログアニジンと約56%～約58%の相安定化硝酸アンモニウムからなる。 20

-30と80の間におけるような繰り返される熱サイクルは、圧縮した結合剤無し推進薬の物理的崩壊を典型的に引き起こす。この物理的崩壊は不可逆的な容積増加の形をとり、それは推進剤の表面積を増加させ且つピルの機械的強度を減少させ、それらはどちらも弾道性能の変化に寄与する。この物理的崩壊は弾性を増加させる結合剤を含有することによって及び水への暴露を最小にすることによって抑制されるであろう。

結合剤は推進薬組成物の弾性を増加させるのに有効な量から約10重量%までの量で存在する。より好ましくは、推進薬は重量で約0.5%～約6%の結合剤を含有する。より少ない量の結合剤は必要な弾性を付与しない。過剰量の結合剤は燃焼中に発生するCOの量を増加させ、一般には、弾道性能にマイナスの影響を有する。 30

結合剤は一般に、エラストマー結合剤として分類され、そして好ましくは、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリスクシネート、熱可塑性ゴムおよびそれらの混合物からなる群から選ばれる。最も好ましい結合剤はヘキサンジオール/アジペート/IPDIに基づいたポリウレタンである。結合剤を基材とした推進薬の例および関連性質は後で表2に示す。

結合剤が存在する場合には、炭化水素を基本にした結合剤は完全燃焼のために増加した量の酸化剤を必要とするので、硝酸アンモニウム対ニトログアニジンの比が変わる。結合剤が存在する場合、ガス発生組成物は、重量で約5%～約40%のニトログアニジンと、重量で約60%～約85%の相安定化硝酸アンモニウムを含有する。好ましくは、ニトログアニジンは重量で約10%～約30%の量で存在し、そして硝酸アンモニウムは重量で約70%～約80%の量で存在する。 40

ヒドロキシ末端ポリブタジエンまたはジオクチルアジペートのような可塑剤、およびアミン-シラン(すなわち、アルキルアミノシラン)、オルガノチタネートまたはオルガノジルコネートのような表面改質剤は、単独または組合せで、両者とも、重量で約0.1%～約3%の量で、存在してもよい。好ましくは、両者とも、重量で約0.25%～約1.0%の量で存在する。

可塑剤の作用はガラス転移温度の変更を通して結合剤レオロジーを向上させることである。表面改質剤の作用は結合剤と推進薬固体の間の結合を改良することである。

所定の化学組成の相安定化硝酸アンモニウム/ニトログアニジン粉末の混合物は粉碎され、混合され、そして標準圧縮成形技術を使用して圧縮成形されて所定サイズのタブレット 50

にされてもよい。代表的には、燃焼速度の測定に先立って、粉末は直径約 12.7 mm (0.5 インチ)、長さ約 12.7 mm および質量約 3 g を有するペレットにプレスされる。ペレットはペレット側面に沿った燃焼を防止するためエポキシ/二酸化チタン混合物のような火災抑制剤 (flame inhibitor) で被覆される。

本発明の化学組成物の利点は次の実施例から更に明らかになるであろう。

実施例

実施例 1

相安定化硝酸アンモニウム中の 10% 硝酸カリウム (10% KN - PSAN) は、水溶液から硝酸アンモニウムを 10 重量% の硝酸カリウムと共に共沈することによって製造された。乾燥後、固体をボールミルで処理して粒子サイズを低下させて細かい粒状材料を生成した。

16.40 g のニトログアニジンと 23.60 g の 10% KN - PSAN の混合物は粉末をボールミルで処理して混合し粒子サイズを低下させることによって製造された。ペレットは粉末を圧縮成形して約 12.7 mm (0.5 インチ) 直径 x 12.7 mm 長さで質量 3 g の粒子にすることによって形成された。ペレットは約 296 MPa (43,000 psi) で圧縮成形され、それからエチレン/二酸化チタン火災抑制材で被覆された。

混合物の理論的燃焼温度は 2409 である。ペレットの燃焼速度を測定したところ、0.47 の圧力指数 (pressure exponent) をもって 6.9 MPa (1000 psi) で 8.6 mm (0.34 インチ) / 秒であって。燃焼によって生成された主要ガスは容量で 53% の水、37% の窒素、9% の二酸化炭素および 0.3% の酸素であった。燃焼によって生成された主な固体生成物は炭酸カリウムであった。

107 でのペレットのクローズドボンベ老化 (closed bombing) は 400 時間老化後に 0.21 重量% の平均重量損失を生じた。この材料に対する落錘試験 (drop weight test) は、180 kg · cm を越す衝撃感度を示した。

実施例 2

ニトログアニジンと 15% KN - PSAN の混合物を実施例 1 の方法に従って製造し、そしてペレットを圧縮成形によって形成した。この混合物の重量による組成は 42.3% のニトログアニジンと 57.7% の PSAN であった。

この混合物の理論的燃焼温度は 2399 である。燃焼によって生成された主要ガスは容量で 52% の水、33% の窒素、9% の二酸化炭素および 0.2% の酸素であった。燃焼によって生成された主な固体生成物は炭酸カリウムであった。

これらペレットの直線燃焼速度は 6.9 MPa (1000 psi) で測定したところ、8.1 mm (0.32 インチ) / 秒であった。示差走査熱量 (DSC) 測定は 0 ~ 115 の温度範囲にわたって硝酸アンモニウムの相転移の吸熱特性を示さなかった; 硝酸アンモニウム中への硝酸カリウムの導入が PSAN を生成することを確認した。硝酸アンモニウム相 III から II へ、そして相 II から I への構造的相転移に相当にする吸熱はそれぞれ、約 120 および 130 で起こった。AN 融解の開始は約 165 で起こり、そして発熱の開始は約 245 であった。

実施例 3

重量で 13.7% の過塩素酸カリウム (KP) と 86.3% の硝酸アンモニウムからなる PSAN は、水溶液から塩を共沈した後で乾燥することによって製造した。それから、固体をボールミルで処理して粒子サイズを低下させた。

重量で 43.6% のニトログアニジンと 56.4% の KP - PSAN の混合物はボールミルを使用してドライブレンドすることによって製造され、それから圧縮成形によってペレットが形成された。

6.9 MPa (1000 psi) での燃焼速度測定は 8.6 mm (0.34 インチ) / 秒の燃焼速度および 6.9 の圧力指数 0.47 を示した。燃焼温度は理論的に 2571 °K である。燃焼によって生成された主要ガスは (容量で) 52% の水、37% の窒素、11% の二酸化炭素および 0.1% の水素を含有している。燃焼によって生成された固体生成物は塩化カリウムである。100 における推進剤ペレットの重量損失測定は、400 時

10

20

30

40

50

間後に 0 . 1 % の重量損失および 1 0 0 0 時間後に 0 . 2 % の重量損失を示した。

実施例 4

4 1 . 8 % のニトログアニジンと 5 8 . 2 % の 1 0 % K N - P S A N の 1 . 5 k g のバッチは 6 2 7 g のニトログアニジンと 8 7 3 g の 1 0 % K N - P S A N ミックス (実施例 1 に従って製造) をボールミル処理することによって製造された。乾燥後、混合物を粒状化して混合および材料フローを改良した。ペレットは高速タブレット化プレス機で圧縮成形され、そして許容できる品質のペレットを形成していた。

この混合物の理論燃焼温度は 2 4 2 3 である。燃焼によって生成された主要ガスは容量で 5 2 % の水、 3 7 % の窒素、 1 1 % の二酸化炭素および 0 . 1 % の水素であった。燃焼によって生成された主な固体は炭酸カリウムであった。

高速タブレット化プレス機で形成されたペレットはガス発生装置で試験され、そしてエアバッグを満身に膨張させることがわかった。

米国運輸省手続き (United States Department of Transportation procedures) に従って上記ペレット (4 . 7 8 mm 直径、 2 . 0 3 mm 厚さ) に対して行ったキャップ感度試験 (cap sensitivity test) は、 No . 8 工業雷管 (blasting cap) による点火に対して負の感度を示した。

実施例 5

重量 % で表 2 に特定された組成を有する推進薬混合物をペレットにした。ペレット形成プロセスの代表は次の通りである：

A . 2 0 . 0 % のニトログアニジン、 7 5 . 0 % の 1 5 % K N - P S A N および 5 . 0 % のポリカーボネート結合剤の組成を有する推進薬混合物を製造し、そしてプレスしてペレットにするには、次のようにした。

2 0 0 . 0 g のニトログアニジンと 7 5 0 . 0 g の P S A N の混合物をボールミルを使用してドライブレンドすることによって製造した。このドライブレンドに、塩化メチレン中に溶解した 5 0 . 0 g のポリカーボネートを加えた。得られたスラリを 2 5 0 g バッチペーカー-パーキンス パイント ミキサー (Baker-Perkins pint mixer) で混合し、それから減圧下で溶剤を除去した。それから、 4 つの、 2 5 0 g バッチを再び合わせ、そして高速タブレット化プレス機で圧縮成形によってペレットを製造した。

B . 1 0 . 5 % のニトログアニジン、 8 3 . 5 % の 1 5 % K N - P S A N および 4 . 0 % の R 4 5 M - I P D I の組成を有する推進薬混合物は次のように製造した： 5 . 2 5 g のニトログアニジンと 4 1 . 7 5 g の P S A N の混合物をボールミルでドライブレンドすることによって製造し、このドライブレンドに、 5 0 mL の塩化メチレン中の 3 . 7 1 g の R 4 5 M および 0 . 2 9 g の I P D I の溶液を加えた。

得られたスラリを混合し、そして加熱により溶剤を蒸発させた。得られた粉末を 6 0 、 1 2 時間で部分硬化させ、それから 2 6 . 6 9 k N (6 0 0 0 l b - f) でプレスしてピルにした。それから、この部分硬化ピルを 6 0 で 3 時間で完全に硬化させた。

ペレットの密度を測定し、それからペレットを熱循環させた。 - 3 0 と + 8 0 の間を 1 0 0 回循環させた後に、再び、密度を測定した。密度変化 (密度) は表 2 に記録されている。

10

20

30

40

表 2

結合剤	% 結合剤	% P S A N	% 燃料	B.R./ P.E.	Δ密度
無	- 0 -	5 6 . 9	4 3 . 1	0 . 3 6 / 0 . 4 4	- 8 . 0
K r a t o n	1	6 2 . 2	3 6 . 8	0 . 3 6 / 0 . 4 2	- 2 . 5
K r a t o n	3	7 3 . 0	2 4 . 0	0 . 3 0 / 0 . 5 5	- 1 . 9
R 4 5 M - I P D I	4	8 3 . 5	1 0 . 5	0 . 2 1 / 0 . 8 4	- 0 . 4
K M 1 7 3 3 - N 1 0 0	4	6 9 . 6	2 6 . 4	0 . 2 1 / 0 . 8 4	N . D .
ポリカーボネート	5	7 5 . 0	2 0 . 0	0 . 2 2 / 0 . 4 4	- 3 . 7
K r a t o n	6 . 8	9 3 . 2 0	- 0 -	0 . 0 9 / 0 . 9 0	N . D .
H D O - A D / I D P I	7 . 5 0	8 4 . 3 0	8 . 2 0	N . D .	N . D .
R 4 5 M - I P D I	4 . 5	9 1 . 5	2 C B 2 M B	0 . 2 2 / 0 . 6 4	- 0 . 9

表 2 の注:

クラトン (K r a t o n) は、シェル ケミカル社 (S h e l l
C h e m i c a l C o m p a n y) 製のポリエチレン/ブチレン - ポリスチレン
ブロック共重合体である。

R 4 5 M は、アルコ ケミカル社 (A r c o C h e m i c a l
C o m p a n y) 製のヒドロキシ末端ポリブタジエンである。

I P D I は、ヒュルス アメリカ社 (H u l s A m e r i c a , I n c .)
製のイソホロンジイソシアネートである。

K M 1 7 3 3 は、スタール (S t a h l) U S A 製のヒドロキシ末端ポリカー
ボネートである。

N 1 0 0 は、デスマジュール (D e s m o d u r) 製の 1, 6 - ヘキサメチレン
ジイソシアネートを基本にしたビュレットポリマーである。

HDO-ADは、リュウコ ポリマー社 (Ruco Polymer Corp.) 製のヘキサンジオール/アジピン酸のポリエステルジオール付加物である。

CBは、カーボンブラックである。

MBは、ミロリブルーである。

P. E. は、圧力指数である。

B. R. は、6.9MPa (1000psi) で測定した燃焼速度である。

N. D. は、値を測定しなかったことを示す。

10

本発明に従って上記の目的、特徴および利益を完全に満足させるガス発生性薬品混合物が提供されたことは明らかである。本発明はその具体的態様と組み合わせて記述したが、当業者には上記記述に照らして多数の代替、変更および変形が明らかになるであろうことは明白である。従って、かかる代替、変更および変形はいずれも、添付された請求の範囲の思想および広い範囲の中に包含されるものである。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 582,079

(32)優先日 平成8年2月8日(1996.2.8)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 ホーランド, ゲイリー エフ.

アメリカ合衆国 98290 ワシントン州 スノホミッシュ, フィフティナインス アベニュー
エス.イー. 20118

(72)発明者 ウルフ, ニコラス エイ.

アメリカ合衆国 98058 ワシントン州 レントン, エス.イー. レントン-メイプル バレ
イ ロード 17410, ナンバー 77

(72)発明者 ウィルソン, マイケル エイ.

アメリカ合衆国 98012 ワシントン州 ポーセル, トウェンティセブンス ドライブ エ
ス.イー. 19212

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開平10-259085(JP, A)

特表平09-503194(JP, A)

特表平09-503195(JP, A)

米国特許第2904420(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C06B 25/34

C06B 31/32

C06B 45/00

C06D 5/00

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)

JST7580(JDream2)

JSTPlus(JDream2)

Science Direct

(51)Int.Cl.

F I

C 0 6 D	5/00	(2006.01)	C 0 6 D	5/00	Z
C 0 6 B	31/12	(2006.01)	C 0 6 B	31/12	
C 0 6 B	31/32	(2006.01)	C 0 6 B	31/32	

請求項の数14 (全17頁)

(21)出願番号 特願平10-50888
 (86)(22)出願日 平成9年7月10日(1997.7.10)
 (65)公表番号 特表2002-511828(P2002-511828A)
 (43)公表日 平成14年4月16日(2002.4.16)
 (86)国際出願番号 PCT/US1997/012579
 (87)国際公開番号 W01998/004507
 (87)国際公開日 平成10年2月5日(1998.2.5)
 審査請求日 平成16年6月14日(2004.6.14)
 (31)優先権主張番号 08/681,662
 (32)優先日 平成8年7月29日(1996.7.29)
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (31)優先権主張番号 08/851,503
 (32)優先日 平成9年5月5日(1997.5.5)
 (33)優先権主張国 米国(US)

(73)特許権者

オートモーティブ システムズ ラボラトリー
 インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 3 3 1、
 ファーミントン ヒルズ、スイート B
 1 2、ハガーティールード 2 7 2 0 0

(74)代理人

弁理士 葛和 清司

(72)発明者

カンダディア、パレイシュ エス.
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 0 9 8、
 トロイ、レッドフォード サークル 6 6
 9 7

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱安定な非アジド系の、自動車用エアバッグ用の推進剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

車両における乗員拘束システムのためのガス発生器用ガス発生組成物であって、
 ニトログアニジン；

5, 5'-ビス-1H-テトラゾールのジアンモニウム塩、5, 5'-ビス-1H-テトラゾールのジグアニジニウム塩およびジグアニジウム-5, 5'-アゾテトラゾール酸塩
 からなる群から選ばれる1種または2種以上の非アジド高窒素燃料；および
 酸化剤としての相安定した硝酸アンモニウム、
 の水和したかまたは無水の混合物を含む、前記組成物。

【請求項 2】

硝酸トリアミノグアニジン、アルカリ、アルカリ土類金属の硝酸および亜硝酸塩、ジシア
 アンジアミド、ジシアンジアミドのアルカリおよびアルカリ土類金属塩、アルカリおよびア
 ルカリ土類ホウ化水素物、ならびにそれらの混合物からなる群から選ばれる、前記混合物
 の重量の0~10%を含む燃焼速度調整剤、
 をさらに含む、請求の範囲1に記載のガス発生組成物。

【請求項 3】

白土、シリカ、ガラス、アルミナおよびそれらの混合物からなる群から選ばれる組合せス
 ラグ形成剤と冷却材、

をさらに含む、請求の範囲1に記載のガス発生組成物。

【請求項 4】

硝酸トリアミノグアニジン、アルカリおよびアルカリ土類金属の硝酸および亜硝酸塩、ジシアンジアミド、ジシアンジアミドのアルカリおよびアルカリ土類金属塩、アルカリおよびアルカリ土類ホウ化水素物、ならびにそれらの混合物からなる群から選ばれる燃焼速度調整剤を、前記混合物の重量の 0 ~ 10 % ;

ならびに白土、シリカ、ガラス、アルミナおよびそれらの混合物からなる群から選ばれる組合せスラグ形成剤と冷却材、

をさらに含む、請求の範囲 1 に記載のガス発生組成物。

【請求項 5】

非アジド系の高窒素燃料および併用されるニトログアニジンを混合物

の重量の 15 % ~ 60 % 含む、また酸化剤を混合物の重量 40 % ~ 85 % 含む、請求の範囲 1 に記載のガス発生組成物

10

【請求項 6】

ニトログアニジンを混合物の重量の 1 % ~ 30 % 含む、非アジド系を高窒素燃料混合物の重量の 4 % ~ 40 % 含む、また酸化剤を混合物の重量の 40 % ~ 85 % 含む、請求の範囲 1 に記載のガス発生組成物。

【請求項 7】

ガス発生物質が、本質的にニトログアニジン、ジグアニジニウム - 5 , 5 ' - アゾテトラゾール酸塩及び相安定した硝酸アンモニウムからなる、請求の範囲 1 に記載のガス発生組成物。

【請求項 8】

ガス発生物質が、本質的にニトログアニジン、5 , 5 ' - ビス - 1 H - テトラゾールのジアンモニウム塩及び相安定した硝酸アンモニウムからなる、請求の範囲 1 に記載のガス発生組成物。

20

【請求項 9】

ガス発生物質が、本質的にニトログアニジン、5 , 5 ' - ビス - 1 H - テトラゾールのジグアニジニウム塩及び相安定した硝酸アンモニウムからなる、請求の範囲 1 に記載のガス発生組成物。

【請求項 10】

水和したかまたは無水のガス発生成分の混合物から生じる、車両乗員拘束システムのガス発生組成物であって、該ガス発生成分が：

30

ニトログアニジン；

5 , 5 ' - ビス - 1 H - テトラゾールのジアンモニウム塩、5 , 5 ' - ビス - 1 H - テトラゾールのジグアニジニウム塩およびジグアニジニウム - 5 , 5 ' - アゾテトラゾール酸塩

からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の非アジド高窒素燃料；および

酸化剤としての相安定した硝酸アンモニウム、

を含む、前記ガス発生組成物。

【請求項 11】

非アジド高窒素燃料および併用されるニトログアニジンを、混合物の重量の 15 % ~ 60 % 含む；そして

酸化剤を前記混合物の重量の 40 % ~ 85 % 含む、請求の範囲 10 に記載のガス発生組成物。

40

【請求項 12】

ニトログアニジンを混合物の重量の 1 % ~ 30 % 含む；

非アジド高窒素燃料を混合物の重量の 4 % ~ 40 % 含む；そして

酸化剤を混合物の重量の 40 % ~ 85 % を含む、請求の範囲 10 に記載のガス発生組成物。

【請求項 13】

請求の範囲 1 ~ 12 のいずれかに記載のガス発生組成物を含む、乗員の安全拘束具。

【請求項 14】

インフレーターおよび請求の範囲 1 ~ 12 のいずれかに記載のガス発生組成物を含む、車両

50

における乗員拘束システム。

【発明の詳細な説明】

関連出願のクロスリファレンス

本出願は、1996年7月29日に受理された合衆国特許申請番号08/681、662の一部継続出願である。

発明の背景

発明が属する技術分野

本発明は、燃焼したときに無毒なガスを発生し、モーター車両における乗員の安全拘束具を膨張させるためにガスを急速に生成する組成物に関し、特に本発明は、許容できる燃焼速度を有するのみでなく、燃焼する際には許容できる火炎温度で固体粒子比よりもかなり

10

大きいガス容積をもまた示す、熱安定な非アジド系の、ガス発生物質に関する。アジドを基本とするガス発生物質から非アジド系ガス発生物質への進化は、従来の技術で十分に記載されている。アジド系ガス発生物質にくらべた非アジド系ガス生成組成物の利点は、たとえば合衆国特許番号4370181、4909549、49448439、5084118、5139588、および5035757のような特許文献で広範に記載されているので、これらの議論はここで参照により組み込まれる。

ロケット点火用の非アジド系ガス発生物質は、燃料成分のほかに、急速な燃焼のために必要な酸素を供給し、生成する有毒ガスの量を減らすためのたとえば酸化剤と、炭素と窒素との有毒な酸化物を無害なガスへと転化させることを促進するための触媒、ならびにスラグを生成して燃焼直後に濾過できるクリンカ状の粒子状の塊となる固体産物と液体産物と

20

を生成する成分とを添加物として含んでいる。たとえば燃焼速度促進剤とか衝撃性変更剤や発火助剤のような、別の任意の添加物がガス発生物質の発火性と燃焼特性との制御に用いられる。既知の非アジド系ガス生成組成物の欠点の一つは、燃焼で生成する固形物の残さの量と物理的性質である。燃焼の結果として生成した固形物は、濾過する必要があるし、また車両の乗員に接触せぬようにしておかねばならない。それゆえ、最少量の固形粒状物を生成するけれども、高速で安全装置を膨らませるための無毒なガスの適正な量を生成する、組成物を開発することが大いに望まれる

。

無毒なガスを大量に生成し、また燃焼で少量の固形物を生成するので、相を安定させた硝酸アンモニウムを使うことが望ましい。ところが、使い物になるためには、自動車へ応用

30

するためのガス発生物質は、107で400時間以上経過させた際に熱安定である必要がある。この組成物はまた、-40ないし107で循環させたときに構造の完全性を保たねばならない。可塑剤およびバインダのような共存する添加剤の組成によっては、相を安定させたかあるいは純粋の、硝酸アンモニウムを含んだガス生成組成物はしばしば、熱安定性が悪いことを示すし、さらには量が許容できないほどの高い水準にある、たとえば一酸化炭素とNO_xといった毒性ガスを生成する。さらに、硝酸アンモニウムによって発火性が悪くなるし、燃焼速度が低くなるし、さらには性能に差が出る。硝酸アンモニウムを含んだ数種の既知のガス生成組成物には、この問題を解決するためのBKNO₃のよ

40

うなよく知られた発火助剤が使われる。しかしながら、非常に感度が高くて高エネルギー化合物である上に、熱によって不安定になることおよび固形物の生成量が増える点で、BKNO₃のような発火助剤の添加は望ましくない。

硝酸アンモニウムから成る一定のガス生成組成物は、熱安定であるが、しかし、ガス膨張装置での使用のための望ましい速度よりも低い燃焼速度を示す。乗員拘束膨張装置への応用にとって有用となるために、ガス生成組成物にとって、一般的に、1000psiで少なくとも0.4インチ/秒(ip/s)以上の燃焼速度を必要とする。0.4インチ/秒(ip/s)よりも低い燃焼速度を有するガス発生物質は、信頼性ある発火をしないし、膨張装置中でしばしば「無炎」の結果を生じる。

50

指摘するべき残った問題は、合衆国運輸省(DOT)省令が要求している、ガス発生物質用の「キャップテスト」である。しばしば硝酸アンモニウムと併用される燃料の爆燃感度によっては、大型の円盤状に形成したもの以外は、硝酸アンモニウムを含むほとんどの推

進剤がキャップテストに合格しないし、また膨張装置の設計の自由度をも奪う。
したがって、硝酸アンモニウムに基づく多くの非アジド推進剤が自動車への適用基準を満たしてはいない。

関連技術の説明

関連技術の説明を下記に与えるが、その完全な教示は参照によってここに組み込まれる。
P o o l eに対する合衆国特許第5545272によると、35% - 55%の重量パーセントでのニトログアニジン(NQ)、ならびに45% - 65%の重量パーセントでの相を安定させた硝酸アンモニウム(PSAN)からなるガス生成組成物の使用が開示されている。燃料としてのNQは、多量のガスを生成する上に、燃焼ガス中の一酸化炭素とNO_xとを高濃度にする非常に少量の炭素と酸素を含んでいるに過ぎないので好ましい。P o o l eによれば、多数のガス生成組成物は、熱不安定であるので、相を安定させた硝酸アンモニウム(PSAN)または純粋な硝酸アンモニウムを使うことには問題がある。所定のパーセントでのP o o l eはNQとPSANとの併用は熱安定性のガス生成組成物を生じたことを見出した。ところが、P o o l eは、1000psiでの燃焼速度を0.32 - 0.34インチ/秒に過ぎないと報告している。良く知られているように、1000psiで0.4インチ/秒を下回る燃焼速度は、膨張装置中で確信を持って使用するにはあまりにも低すぎる。

P o o l eに対する合衆国特許第5531941によると、PSAN、および特定群の非アジド燃料から選んだ二種以上の燃料を用いたのであることがわかる。P o o l eさらには、酸化剤として硝酸アンモニウム(AN)を用いるガス発生物質の燃焼速度は、1000psiで典型的には0.1インチ/秒を下回るように、一般的には非常に遅い旨指摘している。P o o l eの文献からはさらに、エアバッグへの応用のためには0.4ないし0.5インチ/秒を下回る燃焼速度を用いることは困難であることが分かる。最少量の無毒なガスを伴って、多量のガスと最少量の固形物を生成する性質によって、PSANの使用が望ましいことも分かる。それにもかかわらず、P o o l eは、低燃焼速度の問題を認め、そのゆえに、PSANと大部分がTAGNである燃料成分とを、さらには必要なら1種以上の添加剤を、併用した。TAGNを使うことによって硝酸アンモニウム混合物の燃焼速度が増加する。P o o l eによれば、TAGN/PSAN組成物が0.59 - 0.83インチ/秒の燃焼速度という許容できる燃焼速度を示す。ところがTAGNは、処理と取り扱いに関係する安全問題を生じる、感度が高い爆薬である。加えて、TAGNは運輸省による「禁止」群に属するので、原料基準が複雑となっている。

L u n d等に対する合衆国特許第5500059によると、L u n dは、1000psiで0.5インチ/秒(ip s)以上の、また好ましくは1000psiで約1.0ip sから約1.2ip sの範囲内の燃焼速度が一般的には望ましいと言っている。L u n dは、5-アミノテトラゾール燃料および金属酸化剤成分から成るガス生成組成物を開示している。金属酸化剤の使用によって、ガス発生物質のグラム数あたりの放出ガス量は減少するが、燃焼で生成した固形物の量が増加する。

P o o l e等が合衆国特許番号4909549および49448439で記載したガス生成組成物には金属酸化物と酸化剤配合物質(アルカリ金属、アルカリ土類金属、および純粋な硝酸アンモニウムまたは過塩素酸塩)とともにテトラゾールおよびトリアゾール化合物を用いるので、低温で分解するかなり不安定な生成物質が生じる。燃焼によって、有意な毒性排出物と粒子とが生成する。両特許は、発火助剤としてのBKNO₃の使用を教示している。

P o o l e等が合衆国特許番号5035757で記載したガス生成組成物からはもっと容易に濾過できる固形産物を生じるが、しかし、ガスの生成量は不十分である。

C h a n g等による合衆国特許番号3954528は、酸化材料との併用でのTAGNと合成ポリマーバインダとの使用を記載している。この酸化材料には純粋のANが含まれるけれども、PSANの使用は示されていない。この特許によれば、大量の一酸化炭素、一酸化窒素および水素が許容され、また望ましい、鉄砲、あるいはその他の装置に用いる推進剤の製造を教示している。関係する実用的な応用の故に、熱安定性は重要な因子とは考えられない。

10

20

30

40

50

Grubauchの合衆国特許番号3044123には、主成分としてANを含む固体の推進剤ペレットを製造する方法が記載されている。本方法には酸化できる有機バインダ（たとえば、セルロースアセテート、PVC、PVA、アクリロニトリルおよびスチレンアクリロニトリル）を用いた後で、混合物を圧縮成形してペレットを製造し、加熱によってそのペレットを処理することが必要である。市販の硝酸アンモニウムを用いるので、これらのペレットは温度周期によって一定の損傷を受け、そして請求の範囲である組成物が大量の一酸化炭素を生成する。

Becuweの合衆国特許番号5034072は、推進剤および火薬として他の爆薬原料（HMX、RDX、TAB、その他）の代わりに5-オキソ-3ニトロ-1,2,4-トリアゾールの使用に基づいている。この組成物は、3-ニトロ-1,2,4-トリアゾール5-オン（「NTO」）とも呼ばれる。これの請求の範囲には、NTO、ANおよび不活性バインダを含む火薬の組成物が含まれていると思われる。ただしこの組成物は、硝酸アンモニウムを含む推進剤よりも湿り易くない。不活性と呼ばれるけれども、このバインダは、燃焼反応に入って一酸化炭素を生成すると思われ、エアバッグの膨張にとっては不相当となる。

10

Lund等に対する合衆国特許第5197758によると、アミノアラゾールの遷移金属の複合体であり、とくに自動車用拘束装置内のエアバッグを膨らませるために役に立つ5-アミノテトラゾールおよび3-アミノ1,2,4-トリアゾールの銅および亜鉛複合体である、非アジド系燃料から成るガス生成組成物が記載されているが、しかし、過剰の固形物を生じる。

Wardle等の合衆国特許第4931112には、本質的にNTO（5-ニトロ-1,2,4-テトラゾール-3-オン）と酸化剤から成る自動車用のエアバッグ用のガス発生物質の形成が記載されており、形成は無水的である。

20

Ramnaraceの合衆国特許第4111728には、救命筏および類似装置を膨らませるためのガス発生物質あるいは硝酸アンモニウムとポリエステル系のバインダおよびオキサミドおよびニトログアニジンとから選んだ燃料から成るロケットの推進剤として使われるものが記載されている。Ramnaraceによれば、硝酸アンモニウムによって他の酸化剤よりも燃焼速度が低くなるのが分かるし、またさらに硝酸アンモニウム組成物は湿り易いので、とくに少量の水が吸収される場合には発火しにくいという記載が加わる。

Bucerus等の合衆国特許第5198046では、環境にやさしい、無毒なガスを生成することに用いるために、酸化剤としての硝酸カリウムとジグアニジウム-5,5'-アゾテトラゾール酸塩（GZT）とを併用して使うことを示している。Bucheriusは、化学的に不安定ならびに、または湿り易いどのような酸化剤をもGZTと併用することを避けている。ビス（トリアミノグアニジウム）-5,5'-アゾテトラゾール酸塩（TAGZT）あるいはアミノグアニジウム-5,5'-アゾテトラゾール酸塩のような、テトラゾールのほかのアミン塩を使うことがGZTにくらべて熱安定性が低くなることを示している。

30

Boyarsの合衆国特許第4124368では、硝酸カリウムを使うことによる硝酸アンモニウムの爆燃の防止のための方法が記載されている。

合衆国特許第4552736のMishraおよび合衆国特許第5098683のMehrotra等は、遷移相の硝酸アンモニウムの膨張と収縮とを除去するために弗化カリウムを使うことを記載した。

40

合衆国特許第5074938のChiによれば、ホウ素を含む推進剤中の酸化剤として、またロケットのモーターに使うことができるような、相が確定した硝酸アンモニウムを使うことが記載されている。

Cartwrightに対する合衆国特許第5125684によれば、衝突バッグに使うための噴出可能な推進剤が、酸化剤の塩とセルロースを基礎とするバインダとガス生成組成物とから成るものとして記載されている。Cartwrightによればまた、「ニトログアニジン（NG）、硝酸トリアミノグアニジン、エチレンジニトロアミン、シクロトリメチレントリニトロアミン（RDX）、シクロテトラメチレントetraニトロアミン（HMX）、トリニトロトルエン（TNT）、ならびにペンタエリスリトールテトラニトレート（PETN）、・・・」から選んだ少なくとも一種の高エネルギー成分の使用が示されている。

50

Canterbury等に対する合衆国特許第4925503によれば、爆発性の組成が硝酸アンモニウムおよびポリウレタンポリアセタールによるエラストマーバイнда - 後者の成分は本発明の中心である - のような有力な原料から成るものとして記載されている。Canterburyによればまた、「本発明の役に立つ高エネルギー材料、好ましくは下記の高エネルギー材料、すなわちRDX、NTO、HMX、TAGN、ニトログアニジンまたは硝酸アンモニウム」を使うことが示されている。

合衆国特許第3071617のHassは、酸素平衡と排出ガスについて永らく公知の考えを記載している。

合衆国特許第4300962でStinecipherらは、硝酸アンモニウムおよびニトロアゾールのアンモニウム塩から成る爆薬を記載している。

Priorは合衆国特許第3719604で、アゾテトラゾールまたはジテトラゾールのアミノグアニジン塩から成るガス生成組成物を記載している。

Poolerは合衆国特許第5139588で、燃料と酸化剤と添加剤とから成る自動車用の拘束装置に使うことができる非アジド系ガス生成組成物を記載している。

Hendricksonは合衆国特許第4798637で、ピテトラゾールのジアンモニウム塩のようなピテトラゾール化合物をガス生成組成物の燃焼速度を低くするために使うことを記載している。Hendricksonの記載によれば、ジアンモニウムピテトラゾールを用いる際に0.40 ipsを下回る燃焼速度および燃焼速度の8%減少を記載している。

合衆国特許第3909322でChang等は、純粋な硝酸アンモニウム、HMX、および5-ATNのような酸化剤とともにニトロアミノテトラゾールを用いることを記載している。これらの成分は鉄砲の推進剤ならびにガスの圧力で作動するエンジンや発電機やモーターや、タービンや圧搾空気で作動するツールやロケットのような機械装置に用いるためのガス発生物質として用いられるものである。Hendricksonが開示したアミン塩に比べて、Changは、硝酸5-アミノテトラゾールおよびニトロアミノテトラゾール塩から成るガス発生物質が0.40 ipsを超える燃焼速度を示すことを教示している。他方では、Changは、HMXおよびニトロアミノテトラゾール塩から成るガス発生物質が0.243、ipsから0.360 ipsの燃焼速度を示すことを教示している。純粋のANとニトロアミノテトラゾール塩についての燃焼速度に関するデータは示されていない。

Highsmith等は合衆国特許第5516377で、5-ニトロアミノテトラゾール塩と、NQと、BKNO₃のような従来型の発火助剤と、酸化剤としての純粋な硝酸アンモニウムの使用を教示している。しかし、相を安定させた硝酸アンモニウムの使用については触れられておらず、Highsmith等は、アンモニウムニトロアミノテトラゾールと硝酸ストロンチウムとから成る組成が0.313 ipsの燃焼速度を示すことを陳べた。これは、自動車への応用のためには低い値である。このように、Highsmith等はニトロアミノテトラゾールの金属塩の使用を強調している。Onishi等は合衆国特許第5439251で、カチオンアミンとアニオン性のテトラゾリル基 - 炭素数1 - 3のアルキル基、塩素、水酸基、カルボキシル基、メトキシ基、アセト、ニトロ、あるいはテトラゾール環の5位のジアゾまたはトリアゾ基を経て置換された他のテトラゾリル基の内のいずれかを有する - から成るエアバッグ用のガス生成剤としてテトラゾールアミン塩の使用を教示している。この発明の要点は、衝撃と摩擦に対する感度に関するテトラゾールの物理的性質を改良することであった。しかし、それゆえに、アミンまたは非金属性テトラゾール塩と他の化学物質との併用には教示していない。

Lundらは合衆国特許第5501823で、非アジド系無水テトラゾール、その誘導体、塩、複合体、混合物をエアバッグ膨張装置中で使うことを記載した。ピテトラゾールアミン - ピテトラゾールのアミン塩ではない - の使用にも教示している。

以上に基いて、107 で熱安定性を示し、直ちに遅滞無く発火し、1000 psiでの燃焼速度が0.40 - 0.50よりも高く、感度が高い爆発性化合物を含んでいない、PSANを基本とするガス生成剤についてはまだ需要がある。

発明の概要

前記の問題点は、相を安定させた硝酸アンモニウムとニトログアニジンと1以上の非アジ

10

20

30

40

50

ド系燃料とから成る車両における乗員の拘束機構のための非アジド系の、ガス発生物質によって解決される。非アジド系燃料は、グアニジン類、5、5'-ピテトラゾール、ジアンモニウムピテトラゾール、ジグアニジニウム-5、5'-アゾテトラゾール酸塩(GZT)、ならびに5-ニトロテトラゾールなどのニトロテトラゾール、ニトロアミノトリアゾールなどのトリアゾール類、ニトロトリアゾールおよび1-ニトロ-1、2、4-トリアゾール-5-オン、ならびにテトラゾール類とトリアゾール類との塩からなる群から選ばれる。

好適燃料は、カチオン成分およびテトラゾールおよび/またはトリアゾールのアニオン成分を含み、窒素を有するテトラゾール類およびトリアゾール類の他の非金属塩及びアミンから成る群から選ばれる。アニオン成分は、テトラゾールまたはトリアゾール環、およびテトラゾール環の-位置で置換したR基、あるいはトリアゾール環の3-および5-位置で置換した二個のR基から成る。これらの基は、水素および窒素を含むアミノ、ニトロ、ニトロアミノ、テトラゾリル、ならびにトリアゾリル基のような化合物からなら何でも選ばれる。カチオン成分は、アミン、アミノおよびアンモニアを含めたアミド、ヒドラジン、グアニジン、アミノグアニジン、ジアミノグアニジン、トリアミノグアニジン、ジシアンジアミド、ニトログアニジンなどのグアニジン化合物、尿素、カルボヒドラジド、オキサミド、オキサミド酸ヒドラジド、ビス-(カルボンアミド)アミン、アゾジカルボンアミド、およびヒドラゾジカルボンアミドなどの窒素を置換したカルボニル化合物を含むアミン、アミノ、およびアミドを含む基、および3-アミノ-1、2、4-トリアゾール、3-アミノ-5-ニトロ-1、2、4-トリアゾール、5-アミノテトラゾールおよび5-ニトロアミノテトラゾールのようなアミノアゾール類の一員から形成される。白土かアルミナかシリカのような任意の不活性添加剤をバインダカスラグ形成剤か冷媒か処理助剤として用いても良い。BKNO₃のような従来型の発火助剤に替えて非アジド系の推進剤から成る任意の発火助剤をも用いて良い。

好適な実施例の詳細な説明

非アジド系のガス発生物質は、相を安定させた硝酸アンモニウム(PSAN)とニトログアニジン(NQ)と一種以上の非アジド系の高窒素含有燃料とからなる。一種以上の非アジド系の高窒素含有燃料は、5-ニトロテトラゾールおよび5、5'-ピテトラゾールのようなテトラゾール、ニトロアミノトリアゾールなどのトリアゾール類、ニトロトリアゾール類、ニトロテトラゾール類、テトラゾール類とトリアゾール類との塩ならびに3-ニトロ-1、2、4-トリアゾール-5-オンを含む群から選ばれる。

さらに詳しくは、テトラゾールの塩にはとくに、5、5'-ビス-1H-テトラゾールのモノグアニジニウム塩(BHT・1GAD)、5、5'-ビス-1H-テトラゾールのジグアニジニウム塩(BHT・2GAD)、5、5'-ビス-1H-テトラゾールのモノアミノグアニジニウム塩(BHT・1AGAD)、5、5'-ビス-1H-テトラゾールのジアミノグアニジニウム塩(BHT・1AGAD)、5、5'-ビス-1H-テトラゾールのモノヒドラジニウム塩(BHT・1HH)、5、5'-ビス-1H-テトラゾールのジヒドラジニウム塩(BHT・2HH)、5、5'-ビス-1H-テトラゾールのモノアンモニウム塩(BHT・1NH₃)、5、5'-ビス-1H-テトラゾールのジアンモニウム塩(BHT・2NH₃)、5、5'-ビス-1H-テトラゾールのモノ-3-アミノ-1、2、4-トリアゾリウム塩(BHT・1ATAZ)、5、5'-ビス-1H-テトラゾールのジ-3-アミノ-1、2、4-トリアゾリウム塩(BHT・2ATAZ)、および5、5'-アゾビス-1H-テトラゾールのジグアニジニウム塩(ABHT・2GAD)を含む群から選んだテトラゾール類ならびにトリアゾール類のアミン、アミノ、およびアミド塩が含まれる。

トリアゾール類のアミン塩には3-ニトロ-1、2、4-トリアゾールのモノアンモニウム塩(NTA・1NH₃)、3-ニトロ-1、2、4-トリアゾールのモノグアニジニウム塩(NTA・1GAD)、ジニトロピトリアゾールのジアンモニウム塩(DNBTR・2NH₃)、ジニトロピトリアゾールのジグアニジニウム塩(DNBTR・2GAD)、および3、5-ジニトロ-1、2、4-トリアゾールのモノアンモニウム塩(DNTR・

10

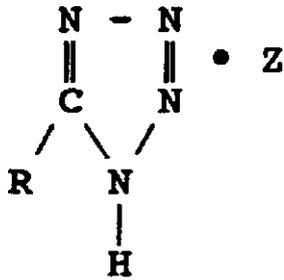
20

30

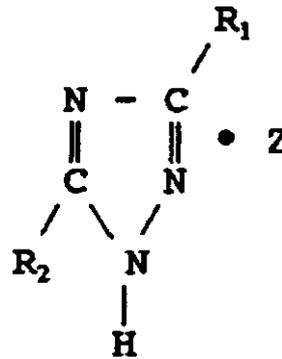
40

50

1 NH₃) が含まれる。



式 I



式 II

式 I に示すような一般的なテトラゾールの非金属塩には Z 成分、すなわち、カチオン性の窒素を含有する成分、およびテトラゾール環とテトラゾール環の 5 位で置換した R 基とからなるアニオン成分がふくまれる。式 II に示すような一般的なトリアゾールの非金属塩には Z 成分を含有するカチオン性の窒素およびトリアゾール環とトリアゾール環の 3 - および 5 - 位で置換した 2 個の R 基とからなるアニオン成分が含まれる。ただし、R₁ は R₂ と構造上同じであっても無くても良い。

R 成分は、水素またはアミノ、ニトロ、ニトロアミノ、あるいは式 I または II にそれぞれ示すような、直接にまたはアミン、ジアゾ、またはトリアゾ基を経て置換されたテトラゾリル、あるいはトリアゾリル基のような、いかなる窒素含有化合物をも含む群から選ばれる。化合物 Z は、どちらかの式の 1 位で置換され、そしてアンモニア、カルボヒドラジド、オキサミド酸ヒドラジド、またはヒドラジン；グアニジン、アミノグアニジン、ジアミノグアニジン、トリアミノグアニジン、ジシアンジアミド、ニトログアニジンなどのグアニジン化合物；尿素、カルボヒドラジド、オキサミド、オキサミド酸ヒドラジド、ビス - (カルボンアミド) アミン、アゾジカルボンアミド、およびヒドラゾジカルボンアミドなどの窒素を置換したカルボニル化合物あるいはアミン；さらには 3 - アミノ - 1、2、4 - トリアゾール、3 - アミノ - 5 - ニトロ - 1、2、4 - トリアゾール、5 - アミノテトラゾール、3 - ニトロアミノ - 1、2、4 - トリアゾール、5 - ニトロアミノテトラゾール、およびメラミンのようなアミノアゾール類を含むアミン類、アミノ類、およびアミド、から成る群の一員から生成する。

本発明によると、好適ガス生成組成物は、ガス生成組成物の重量で 1 % - 30 % から成るニトログアニジンと、ガス生成組成物の重量で 4 % - 40 % から成るテトラゾールおよび/またはトリアゾールの 1 種以上のアミン塩と、さらにはガス生成組成物の重量で 40 % - 85 % から成る PSAN を含むガス発生物質成分の混合物から生じる。所定の百分率では、さらに好ましい実施例でさえもが、不可欠な成分としての NQ、PSAN、および 5、5' - ビス - 1H - テトラゾールのアミン塩から成るガス発生物質成分の混合物から生ずる。所定の百分率では、もっとも好ましい実施例が、不可欠な成分としての NQ、PSAN、および 5、5' - ビス - 1H - テトラゾールのジアンモニウム塩 (BHT · 2NH₃) から成るガス発生物質成分の混合物から生じる。併用する時は、ここに記載した NQ ならびに 1 種以上の高窒素含有燃料から成る燃料成分がガス発生物質組成の 15 % - 60 % から成る。

本技術で公知の過程にしたがって、前述の非アジド燃料および/またはテトラゾールまたはトリアゾールの非金属塩は PSAN および NQ のような酸化剤と混合される。本発明のガス発生物質組成の成分が併用されて配合される方法と順序とは、含有物質の粒径を望ましい混合物が得られることが確実であるように適切に選びさえすれば重大ではない。配合は、当業者によって、有力な原料の製造のための適切で安全な過程の下で、かつ用いた成分の分解過程ではなはだしい災害を生じない条件の下で行なわれる。たとえば、原料は湿式で混合してもよく、あるいは乾式で混合してボールミルあるいはレッドデビル型の塗料

10

20

30

40

50

かき混ぜ機にかけてから圧縮成形によってペレットにしてもよい。原料は、流体エネルギーミルかS W E C OピブロエネルギーミルかB A N T A M微粉碎機中で別々にかまたは一緒に粉碎してから、圧密に先立ってV - プレンダー中で混合あるいはさらに混合しても良い。

摩擦、衝撃、および静電放電に対して感度が高い成分を有する組成は、別々に湿式粉碎してから乾燥する必要がある。生じるおのこの成分の微粉体は、次に、たとえばボールミルジャー中で陶器の円筒を用いて転倒して湿式粉碎し、続いて乾燥しても良い。感度が低い成分については、乾式粉碎し、同時に乾式混合しても良い。

相を安定させた硝酸アンモニウムは、共有している、「アジドを含まないガス生成組成物を製造する方法」という表題の合衆国特許第5531941の開示によって製造される。過塩素酸アンモニウムのような他の非金属性の無機酸化剤、あるいは上に挙げた燃料と併用して燃焼させる場合に生じる固体が少量である酸化剤もまた用いてよい。燃料に対する酸化剤の比率を調整するのが好ましいので、平衡排出ガス中で許される酸素の量は、重量で3%よりも少なく、さらに好ましくは、重量で2%よりも少ないかまたは等しい。酸化剤は、ガス生成組成物の重量の40% - 85%からなる。

本発明のガス生成組成物は、市販品を入手できる。たとえば、テトラゾールのアミン塩は、東京化成工業(株)から購入することができる。ニトログアニジンは、N i g u C h e m i e (株)から購入することができるし、さらにはここに記載したP S A Nを合成するために用いる成分はF i s h e rまたはA l d r i c h (株)から購入することができる。トリアゾールは、L e eらに対する合衆国特許第42360142、Postfach 1260,D-79574 Weil am Rhein在のH.H.Licht,H.Ritter,およびB.Wandersによる「新しい爆薬:ニトロトリアゾール類の合成と爆薬の性質」に、さらにはまたOuYuxiang, ChenBoren, Li Jiarong, Dong Shuan, Li Jianjun,およびJia HuipingがHeterocycles Vol.38, No.7, 1651-1664ページに1994年に発表した「トリアゾール類のニトロ誘導体の合成」などに、記載された技術によって合成しても良い。これらの文献の教示は、ここに参照によって組み込まれている。本発明による他の化合物は、ここに組み込まれた参照に開示された教示から、あるいは当業者に良く知られた他の出典から得られるかもしれない。

任意の燃焼速度変更(ガス生成組成物の重量による0% - 10%からの変更)剤は、テトラゾールまたはトリアゾールのアルカリ金属、アルカリ土類、または遷移金属塩;アルカリ金属またはアルカリ土類金属の硝酸塩または亜硝酸塩;T A G N;ジシアンジシアミド、ならびにジシアンジシアミドのアルカリまたはアルカリ土類金属塩;アルカリまたはアルカリ土類金属のホウ化水素物;あるいはそれらの混合物、からなる群から選ばれる。重量で0 - 10%の範囲での任意の組み合わせのスラグ形成剤および冷却剤は、白土、シリカ、ガラス、アルミナ、またはそれらの混合物からなる群から選ばれる。記載した任意の添加剤、あるいはまた当業者に知られている他のものを共用する場合には、その添加を許容できる熱安定性、燃焼速度、および衝撃性に関して適切にするために注意が必要である。本発明によれば、重力測定方法で決定されるN Q、P S A Nおよび1以上の非アジド高窒素燃料の組み合わせによって、総産物量に等しいかまたは90%を超える多収量で、また固体産物が総産物量に等しいかまたは10%よりも少ない収量で、役に立つ気体産物が得られる。

本発明を実践にあたって適した燃料は、高い燃焼速度と最少の一酸化炭素の生成とを提供することになる窒素含有量が高く、炭素含量が低い。

燃料と組み合わせた場合に少量の固形物を生成する酸化剤との組み合わせにおける高窒素燃料の相互依存的効果は、永らく待ち望まれていた利点を生じる。ガス発生物質の総量あたりのガス生産が増加すると使用する化学的な充填が小さくなる。固体の生産が減少すると濾過の必要性が最小となり、そのゆえに小型のフィルターで済むようになる。それに伴って、少量の充填と小型のフィルターとはそれによってガス膨張装置の小形化を可能にする。さらに、本発明のガス生成組成物は、乗員拘束装置内での使用のための性能基準に合致し、かつそれをしのぐ燃焼速度と発火性とを有し、それによって性能の変動を減少させる。

10

20

30

40

50

実施例 10 に示すように、ニトログアニジンの使用は、通常は純粋な硝酸アンモニウムによって表される容積相の変化を遅らせるように働き、それによって P S A N をさらに安定にすることも見出されている。

本化学的組成物の予期しなかった利点は、熱安定性である。P S A N と併用する場合に、ガス発生物質の熱安定性は、他の燃料およびとくにトリアゾールとテトラゾールの安定性が悪いために期待されない。N Q と P S A N とからなる他の熱安定性組成物に比べて、これらの組成物は、容易にかつ遅滞無く発火し、また 1 0 0 0 p s i で 0 . 4 0 - 0 . 5 0 i p s よりも高い燃焼速度を有する。さらに、トリアゾールとテトラゾールのアミン塩は、爆発性でも引火性でもないので、非危険性化学物質として輸送可能である。

本発明を下記の実施例によって説明する。すべての組成は、重量による百分率で表す。

10

実施例 1 - 比較例

4 5 . 3 5 % の $K N_4 N O_3$ と 8 . 0 % の K N と 4 6 . 6 5 % の G N とを含むように、硝酸アンモニウム (A N) と硝酸カリウム (K N) と硝酸グアニジン (G N) との混合物を調製した。硝酸アンモニウムは K N との共沈によって相安定性とした。

この混合物を乾式で混合してボールミル中で粉碎した。その後で、乾式で混合した混合物を圧縮成形してペレットにした。この組成物の燃焼速度は、一定の圧力の下で既知の長さの円柱状のペレットを燃やすのに必要な時間を測定することによって決定された。1 平方インチあたり 1 0 0 0 ポンド (p s i) での燃焼速度は、0 . 2 5 7 インチ毎秒 (i n / s e c) 、1 5 0 0 p s i での燃焼速度は、0 . 3 4 2 i n / s e c であった。対応する圧力指数は 0 . 7 0 2 であった。

20

実施例 2 - 比較例

4 6 . 1 3 % の $N H_4 N O_3$ と 8 . 1 4 % の K N と 3 5 . 7 3 % の G N と 1 0 . 0 % のニトログアニジン (N Q) との混合物を調製して実施例 1 にしたがって試験した。1 0 0 0 p s i での燃焼速度は 0 . 2 8 2 i n / s e c であり、1 5 0 0 p s i での燃焼速度は 0 . 3 6 8 i n / s e c であった。対応する圧力指数は 0 . 6 5 7 であった。

実施例 3 - 比較例

4 6 . 9 1 % の $N H_4 N O_3$ と 8 . 2 8 % の K N と 2 4 . 8 1 % の G N と 2 0 . 0 % の N Q との混合物を調製して実施例 1 にしたがって試験した。1 0 0 0 p s i での燃焼速度は 0 . 2 8 2 i n / s e c であり、1 5 0 0 p s i での燃焼速度は 0 . 3 7 3 i n / s e c であった。対応する圧力指数は 0 . 6 8 0 であった。

30

実施例 4 - 比較例

5 2 . 2 0 % の $N H_4 N O_3$ と 9 . 2 1 % の K N と 2 8 . 5 9 % の G N と 1 0 . 0 % の 5 - アミノテトラゾールと (5 A T) の混合物を調製して実施例 1 にしたがって試験した。1 0 0 0 p s i での燃焼速度は 0 . 3 9 1 i n / s e c であり、1 5 0 0 p s i での燃焼速度は 0 . 5 1 5 i n / s e c であった。対応する圧力指数は 0 . 6 7 7 であった。

実施例 5 - 比較例

表 1 によって、典型的な非アジド燃料と P S A N とを併用した場合の熱安定性の問題を説明する。

表1 : P S A Nの熱安定性。非アジド燃料混合物。

PSANと併用した非アジド燃料	熱安定性
5-アミノテトラゾール (5AT)	溶解は108℃で始まり、116℃で最大となる。107℃で336時間経過させると分解して6.74%の重量の損失を示した。Poole'272は、107℃でアンモニアの損失を伴う溶解を示した。
二硝酸エチレンジアミン、ニトログアニジン (NQ)	Poole'272は、100℃よりも低い温度での溶解を示した。
5AT、NQ	溶解は103℃で始まり、110℃で最大となる。
5AT、NQ、硝酸グアニジンGN)	溶解は93℃で始まり、99℃で最大となる。
GN、NQ	溶解は100℃で始まり、112℃で最大となる。107℃で336時間経過させると分解して6.49%の重量の損失を生じた。
GN、3-ニトロ-1,2,4-トリアゾール (NTA)	溶解は108℃で始まり、110℃で最大となる。
NQ、NTA	溶解は111℃で始まり、113℃で最大となる。
硝酸アミノグアニジン	溶解は109℃で始まり、110℃で最大となる。
1H-テトラゾール (1HT)	溶解は109℃で始まり、110℃で最大となる。
ジシアンジアミド (DCDA)	溶解は114℃で始まり、114℃で最大となる。
GN、DCDA	溶解は104℃で始まり、105℃で最大となる。
NQ、DCDA	溶解は107℃で始まり、115℃で最大となる。107℃で336時間経過させると分解して5.66%の重量の損失を示した。
5AT、GN	溶解は70℃で始まり、99℃で最大となる。
5ATのマグネシウム塩 (M5AT)	溶解は100℃で始まり、111℃で最大となる。

この実施例での「分解した」は、既定の配合のペレットが脱色し、膨張し、破碎したり / または互いに膠着していた（溶解と表示してある）ことを意味し、またエアバッグ中の使用のためには不安定となっていることである。一般的には、115よりも低い融点を持ついかなるP S A Nと非アジド燃料混合物でも、107で時間経過させると分解する。ここに示したように、良く知られた非アジド燃料とP S A Nから成る数多くの組成物は、熱安定性が低いので、膨張装置内での使用にとっては適していない。

実施例6 - 比較例

56.30%の NH_4NO_3 と9.94%のKNと17.76%のGNと16.0%の5-アミノテトラゾールと(5AT)の混合物を調製して実施例1にしたがって試験した。1000psiでの燃焼速度は0.473 in/secであり、1500psiでの燃焼速度は0.584 in/secであった。対応する圧力指数は0.518であった。この燃焼速度は許容範

囲内である。しかし、表 1 と実施例 5 とで示したように、G N、5 A T、および P S A N を含む組成は、熱安定ではない。

実施例 7

表 2. G Z T、N Q、および P S A N のガス生成特性

PSAN (重量%)	78.22	75.83	73.45	71.06	68.68	66.29
GZT (重量%)	21.78	19.17	16.55	13.94	11.32	8.71
NQ (重量%)	0.00	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00
ガス転化 (重量%)	96.36	96.47	69.58	96.69	96.80	96.91
ガス収量 (mol/100g GG)	4.06	4.05	4.04	4.04	4.03	4.02
気体窒素	37.8	37.7	37.6	37.5	37.5	37.4
二酸化炭素生産量	7.6	7.9	8.1	8.4	8.7	9.0
(体積%) 水	54.7	54.5	54.3	54.0	53.8	53.6
固体の生産量 酸化カリウム (g/ 100g GG)	3.64	3.53	3.42	3.31	3.20	3.09
炎温度 (K)	2254	2275	2296	2317	2337	2358

表 2 に示すように、不可欠成分として G Z T、N Q、および P S A N から成るガス生成組成物が燃焼によって生成する物質のうちの大部分は気体であり、固体は最少量にしか過ぎない。

実施例 8

10

20

30

表3 a. BHT-2NH₃、あるいはGZT、およびPSANから成るガス発生物質。

PSAN 10% KN (重量%)					74.25
PSAN 15% KN (重量%)	76.43	75.40	72.32	75.60	
BHT-2NH ₃ (重量%)	23.57	24.60	27.68		
BHT-2GAD (重量%)				24.40	
GZT (重量%)					25.75
NQ (重量%)					
ガス収量	95	95	95	95	97
融点 (°C)	158	159	159	131	125
107°Cでの経過	無分解	無分解	無分解	無分解	無分解
発火性	優良	優良	優良	優良	優良
衝撃特性の 適用可能性	下限	下限	下限	下限	下限
炎温度	2179	2156	2074	2052	2166
Rb1000 (ips)	0.48	0.47	0.52	0.57	0.51

10

20

30

表3 b. BHT-2NH₃、PSANおよびNQから成るガス発生物質。

PSAN 10% KN (重量%)	64.40	70.28	67.17	65.23	68.08	64.05	71.83
PSAN 15% KN (重量%)							
BHT-2NH₃ (重量%)	9.60	16.72	19.83	19.77	20.92	22.95	23.17
BHT- 2GAD (重量%)							
GZT (重量%)							
NQ (重量%)	26.00	13.00	13.00	15.00	11.00	13.00	5.00
ガス収量 (重量%)	97						
融点 (°C)	131	132	131	131	131	131	131
107°Cでの経過	無分解						
発火性	下限	優良	優良	優良	優良	優良	優良
衝撃特性の 適用可能性	優良						
炎温度 (°C)	2346	2274	2186	2167	2174	2093	2170
Rb1000 (ips)	0.43	0.49	0.52	0.49	0.54	0.52	0.54

出願人は、PSANおよびテトラゾールまたはトリアゾールのアミンあるいはアミド塩から成るガス発生物質を含む膨張装置の衝撃特性を適合させることは難しいということを見出した。出願人はまた、燃焼速度と発火性が優れていることに加えて、ニトログアニジンをこれらの組成に加えることによって衝撃性能の適合を単純にできることを発見した。それによって、膨張装置の設計がさらに簡単になる。表3 aおよび3 bに示すように、PSANおよびテトラゾールのアミンあるいはアミド塩から成る組成物の衝撃性の適合がNQの添加によって実質的に改善される。実施例9によってこの事をさらに詳しく説明する。これらの組成物を配合する際に、ニトログアニジンの添加によって混合物が107において熱に対してなお安定のままであること、また発火性および燃焼速度の減少が基本的に見られないことは意外であった。

実施例9

表4は、NQの百分率を35%未満に、さらに好ましくは26%未満に、維持することの重要性を説明している。5つのカーブによって、NQの百分率を0-26重量パーセントから増加させることの影響が分かる。おのおののカーブに対応するデータを表4に挙げた。ここでNQは、BHT-2NH₃と併用した。これらの組成物は、ペレットとして圧縮成形されたものであって、エアーバック膨張装置内に置かれ、60リットルタンクの中で

燃やされる。下記の試験のおのおので、配合を除いたすべての変数（ペレット寸法、膨張装置の諸設定、その他）を一定に保った。表4は、高いガス収量、低い固体産物量、熱安定性、ならびに燃焼速度のような他のいかなる望ましい性質においても有意な変化が見られなかった試験結果を反映している。

表4. 衝撃適合性。

カーブ番号	NQ (重量%)	BHT-2NH ₃ + PSAN (重量%)	1kPaまでの 時間 (ms)	最大斜度 (kPa/ms)	ピークタンクP (kPa)
1	0	100	5.7	20.2	203.5
2	11	89	3.4	15.5	193.0
3	13	87	5.3	13.0	187.5
4	15	85	4.2	11.3	176.5
5	26	74	12.2	6.9	68.2

1 kPaのタンク圧力に至るまでの時間（工場での第1ガスまでの時間として知られる）、最大斜度、ピークタンク圧力のすべてをエアバッグの衝撃性能の記載に用いた。組成物の減少におけるNQの量として、最大斜度とピークタンク圧力との両方が減少することが分かる。第1ガスまでの時間は、1 - 4のカーブで3msから6msまでの許容できる範囲内にある。カーブ5における第1ガスまでの時間は、望ましくない高い水準にあり、ガス発生物質の発火の遅れを示す。これは、NQの含有率が高いガス生成組成物の発火性が低いことを証明する。カーブ5で見られた発火の遅延は、膨張装置の内部の燃焼圧力を高くして操作することにより修正できる。しかしながら、これによって、膨張装置の構造をもっと頑丈にして、膨張装置の寸法ならびに重量を増やすことが必要となる。

実施例10

他の予期せぬ結果は、熱周期の間の体積の相の変化に対する硝酸アンモニウムの安定化をニトログアニジン類が助長するらしいことである。49%のAN、9%のKN、および43%のNQを含む組成物は、乾燥材料と一緒にして粉碎して混合することによって調製した。この組成物におけるANは、溶液を生成する際にANとKNとを併用しなかったために、安定化されなかった。この組成物について、DSCによって試験して純粋のANと比較した。室温で、ANの第IV相が存在する。加熱すると約55で第IV相が相IIに変化する。これは、純粋のAN用のDSCで明らかに見られる。ANとNQとから成る組成物について、相の変化は除去され、110よりも低い温度では起こらなかった。より少ない量のNQが、ANの相安定化の同じ利点をもたらすと考えられる。

実施例11

70.28%のPSAN、16.72%のBHT-2NH₃、および13.00%のNQから成るガス生成成分の混合物から得られる組成物を調製し、ペレットに成形した。このペレットをヘリウムで清掃した実験装置内の、蓋付きではあるが密封してはいない容器内に置いて、107で経過させた。このやり方のせいで、分解中に生成したすべての揮発性物質の重量の試料中での損失を生じたようである。408時間が経過してから、揮発性物質の重量の損失は、0.30%であった。2257時間が経過してから、揮発性物質の重量の損失は、0.97%であった。時間の経過の後で、ペレットは、分解の物理学的な兆候を示さなかった。加えて、熱分析(DSC)からは、時間経過の前後にペレットには有意差が無いことが分かった。107で2257時間を経過させたペレットを膨張装置内で試験したところ、時間を経過させなかったペレットと比較して、衝撃性能で有意差を示さなかった。

10

20

30

40

50

実施例 1 2

67.17% P S A N と 19.83% B H T - 2 N H₃ と 13.00% N Q とから成るガス発生物質の混合物から生じる組成物を調製し、ペレットに成形した。P S A N は、90%のA N と 10%のK N との共晶混合物であった。このペレットを密封した膨張装置に入れて温度周期を与えた。1周期は、膨張装置を105 に2時間保つことと、2時間のうちに-40 までに冷すことと、2時間保つことと、さらに2時間のうちに105 に熱することから成る。50周期の後でその膨張装置を試験したところ、衝撃性能ではベースラインからの有意差を示さなかった。周期を与えた後でのペレットの物理学的な様子は、変わらなかったし、また、安定化させなかったA N で通常見られるような膨張あるいはひび割れもなかった。

本発明の組成成分は、無水の形で記載されてあるけれども、ここに開示する教示には水和物を同様に含むことが理解されよう。

前述の実施例は本発明の利用について説明し、かつ記載しているが、これらはある好ましい実施例としてここに記載した発明に限定されることを意図するものではない。それゆえ、上記の教示および関連技術の技能および/または知識を伴う同等の変形および変更は、本発明の精神の範囲内にある。

フロントページの続き

(72)発明者 バーンズ, シーン ピー .

アメリカ合衆国 ミシガン州48105、アン アーバー、プリマス ロード 1929

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 国際公開第95/004710(WO, A1)

カナダ国特許出願公開第02172822(CA, A1)

特開平06-166678(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C06D 5/00

C06B 31/12

C06B 31/32