

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4685262号
(P4685262)

(45) 発行日 平成23年5月18日 (2011.5.18)

(24) 登録日 平成23年2月18日 (2011.2.18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 6 D 5/00 (2006.01)
B 6 O R 21/26 (2011.01)
C O 6 B 25/00 (2006.01)
C O 6 B 31/00 (2006.01)

C O 6 D 5/00 Z
 B 6 O R 21/26
 C O 6 B 25/00
 C O 6 B 31/00

請求項の数 35 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-84097 (P2001-84097)
 (22) 出願日 平成13年3月23日 (2001.3.23)
 (65) 公開番号 特開2001-342091 (P2001-342091A)
 (43) 公開日 平成13年12月11日 (2001.12.11)
 審査請求日 平成19年9月26日 (2007.9.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-87839 (P2000-87839)
 (32) 優先日 平成12年3月28日 (2000.3.28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002901
 ダイセル化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号 毎日インテシオ
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100063897
 弁理士 古谷 馨
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100091845
 弁理士 持田 信二
 (74) 代理人 100098408
 弁理士 義経 和昌

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス発生剤の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料及び酸化剤を含む2種以上の原料成分を供給し、水分の存在下で攪拌して混合する第1工程、前記混合物を圧伸成形し、裁断する第2工程及び乾燥する第3工程を含むガス発生剤の製造法であり、

さらに第1工程と第2工程の間に、混合物を30～50 で8時間以上保持する熟成工程を有するガス発生剤の製造法。

【請求項 2】

第1工程において、2種以上の原料成分ごとに水分を供給し、混合する請求項1記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 3】

第1工程において、2種以上の原料成分の供給と水分の供給を同時に行った後、混合する請求項1記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 4】

第1工程において、2種以上の原料成分を混合しながら水分を供給する請求項1記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 5】

第1工程において、2種以上の原料成分を予備混合した後、水分を供給し、更に混合する請求項1記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 6】

水分を噴霧して供給する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 7】

水分が水溶液、水又は水蒸気である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 8】

水分が電気伝導度 $2 \mu S / cm$ 以下のものであり、水溶液、水又は水蒸気の形態で使用する請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 9】

水分がイオン交換水及び / 又は蒸留水である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 記載のガス発生剤の製造法。

10

【請求項 10】

第 1 工程において、原料成分の混合物中の水分量を 5 ~ 60 重量 % に調整する請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 11】

第 1 工程における混合条件が、温度 $20 \sim 100$ で $10 \sim 120$ 分である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 12】

第 1 工程における混合条件が、温度 $20 \sim 100$ で $1 \sim 10$ 分である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 13】

20

第 1 工程において、混合しながら水分の一部を揮発除去する請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 14】

第 1 工程において、混合後に水分の一部を揮発除去する請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 15】

混合時よりも $0 \sim 80$ 温度を高めて水分を揮発除去する請求項 14 記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 16】

第 1 工程において、原料成分の混合物中の水分量が 5 ~ 30 重量 % になるように水分を揮発除去する請求項 13、14 又は 15 記載のガス発生剤の製造法。

30

【請求項 17】

第 1 工程において、混合しながら水分の一部を揮発除去した後、冷却処理する請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 18】

冷却処理後の混合物の温度が $30 \sim 65$ である請求項 17 記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 19】

冷却処理時に攪拌方向を逆転及び / 又は正転させる請求項 17 又は 18 記載のガス発生剤の製造法。

40

【請求項 20】

第 1 工程から第 2 工程に移行するときの原料成分の混合物中の水分量が 5 ~ 30 重量 % である請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 21】

第 2 工程の圧伸成形時における原料成分の混合物中の水分量を 5 ~ 30 重量 % に調整する請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 22】

第 2 工程において、圧伸成形時に成形圧力 $70 MPa$ 以下で予備成形し、更に成形圧力 $70 MPa$ 以下で成形する請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 記載のガス発生剤の製造法。

【請求項 23】

50

第3工程において、ガス発生剤中の水分量が0.7重量%以下になるように乾燥する請求項1～22のいずれか1記載のガス発生剤の製造法。

【請求項24】

第3工程において、20～40 で予備乾燥した後、更に80～120 で乾燥する請求項23記載のガス発生剤の製造法。

【請求項25】

第3工程の後に更に分級処理する工程を有する請求項1～24のいずれか1記載のガス発生剤の製造法。

【請求項26】

燃料が含窒素化合物である請求項1～25のいずれか1記載のガス発生剤の製造法。

10

【請求項27】

含窒素化合物がグアニジン誘導体である請求項26記載のガス発生剤の製造法。

【請求項28】

酸化剤が塩基性金属硝酸塩である請求項1～27のいずれか1記載のガス発生剤の製造法。

【請求項29】

燃料がニトログアニジンで、酸化剤が塩基性硝酸銅である請求項1～28のいずれか1記載のガス発生剤の製造法。

【請求項30】

2種以上の原料成分として、更に添加剤を含有する請求項1～29のいずれか1記載のガス発生剤の製造法。

20

【請求項31】

添加剤がバインダ及び/又はスラグ形成剤である請求項30記載のガス発生剤の製造法。

【請求項32】

バインダの1重量%水溶液の粘度が100～10,000 mPa sである請求項31記載のガス発生剤の製造法。

【請求項33】

添加剤がグアガム又はカルボキシメチルセルロースナトリウム塩である請求項31又は32記載のガス発生剤の製造法。

30

【請求項34】

第1工程において、水分としてバインダ水溶液を供給する請求項1～33のいずれか1記載のガス発生剤の製造法。

【請求項35】

請求項1～34のいずれか1記載のガス発生剤の製造法において、下記の要件(x)、(y)及び(z)から選ばれる1、2又は3つの要件を有する成形体を得るガス発生剤の製造法。

(x) 成形体の形状が単孔円柱状又は多孔円柱状であること。

(y) 110 で400時間保持した場合における成形体の重量減少率が1%以下であること。

40

(z) 成形体の加熱減量が0.7重量%以下であること。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に車両に搭載するエアバッグ用のインフレーターに使用するのに適したガス発生剤の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

自動車の膨張式安全システム(エアバッグシステム)用のインフレーターには、ガス発生剤の燃焼によるガスのみによりエアバッグを膨張させるパイロインフレーター、ガス発生剤

50

の燃焼による熱や圧力により、予め充填された加圧ガスを押し出してエアバッグを膨張させるハイブリッドインフレーター、更には両方を併用した型のインフレーターが知られている。

【 0 0 0 3 】

これらのインフレーターで使用されるガス発生剤には、その原料組成によって左右される性質、例えば、燃焼により発生するガス中の有毒成分ができるだけ少ないこと、経時的な熱安定性がよいこと、ミストの発生量ができるだけ少ないこと等の各種性質を具備していることが求められる。よって、ガス発生剤の製造に際しては、これらの性質を具備した製品を安定して供給できることが重要となり、製造法によっても前記性質の付与に寄与できるのであれば、より望ましいことになる。

10

【 0 0 0 4 】

関連する先行技術として、米国特許 5,487,851、同 5,565,150 が知られているが、これらの特許明細書に記載されている発明は、有機溶媒の使用を必須としており、火災が発生する可能性が排除できず、安全性の点で問題があり、有機溶媒の回収や作業環境の悪化の問題もある。その他、米国特許 5,670,098 号には、ブラックパウダーを製造する方法が開示されている。

【 0 0 0 5 】

本発明は、原料組成により要求されるガス発生剤の性質を確実に安定して発揮させることができるガス発生剤の製造法を提供することを目的とする。

20

【 0 0 0 6 】

また本発明は、特定の製造方法により得られたガス発生剤を提供することを他の目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、燃料及び酸化剤を含む 2 種以上の原料成分を供給し、水分の存在下で攪拌して混合する第 1 工程、前記混合物を圧伸成形し、裁断する第 2 工程及び乾燥する第 3 工程を含むガス発生剤の製造法を提供する。

【 0 0 0 8 】

更に本発明は、燃料及び酸化剤を含む 2 種以上の原料成分からなるガス発生剤の製造法であって、原料成分を水分の存在下で 2 軸押出機で混練する工程を含むガス発生剤の製造法を提供する。

30

【 0 0 0 9 】

本発明の製造法を適用する原料組成は特に限定されるものではないが、特に 2 種以上の原料成分のうち、燃料がグアニジン誘導体で、酸化剤が塩基性金属硝酸塩であり、更に添加剤を含有するものが好ましく、ニトログアニジン、塩基性硝酸銅、グアガムを含有する原料組成に適用することがより好ましい。

【 0 0 1 0 】

本発明の製造法は、複数工程を異なる処理系で行うバッチ式及び原料の混合から成形裁断工程までを 1 つの処理系内で行う連続式のいずれの方式にも適用することができる。

【 0 0 1 1 】

40

更に本発明は、燃料及び酸化剤を含む 2 種以上の原料成分を供給し、溶媒の存在下で混合成形して得られるガス発生剤であり、下記の要件 (x)、(y) 及び (z) から選ばれる 1、2 又は 3 つの要件を有するガス発生剤を提供する。

【 0 0 1 2 】

(x) 成形体の形状が単孔円柱状又は多孔円柱状であること。

【 0 0 1 3 】

(y) 110 で 400 時間保持した場合における成形体の重量減少率が 1 % 以下であること。

【 0 0 1 4 】

(z) 成形体の加熱減量が 0.7 重量 % 以下であること。

50

【 0 0 1 5 】

なお、本発明における「水分」は、２種以上の原料成分中に当初から存在する水分と、原料に対して供給する水分の合計量を意味する。

【 0 0 1 6 】

また「加熱減量」は、溶媒として水分を使用した場合、ガス発生剤の成形体を１２０で１２０分間保持した後の質量減少量であり、この質量減少量は実質的には水分の減少量を意味し、ハロゲン水分計により測定する。溶媒として水分以外の有機溶媒等を使用した場合は、有機溶媒の沸点を考慮すると共に、最終的に得られるガス発生剤が製品として要求される品質を具備できるように、加熱減量を求める温度及び時間を決定する。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

本発明のガス発生剤の製造法は、上記した第１工程、第２工程及び第３工程を具備するものであり、前記各工程の前後において、ガス発生剤製造時に当業者によって通常なされる処理工程を付加することができる。なお、以下の各工程においては、特に断らない限り、バッチ式と連続式の両方に適用できるものである。

【 0 0 1 8 】

第１工程は、燃料及び酸化剤を含む２種以上の原料成分を供給し、水分の存在下で攪拌して混合する工程である。第１工程の処理においては、２種以上の原料成分と水分の供給方法として下記の各方法を適宜選択することができる。

【 0 0 1 9 】

- (i) ２種以上の原料成分ごとに所要量の水分を供給した後、混合する方法。
- (ii) ２種以上の原料成分の供給と所要量の水分の供給を同時に行った後、混合する方法。
- (iii) ２種以上の原料成分を混合しながら、所要量の水分を供給する方法。
- (iv) ２種以上の原料成分を予備混合した後、所要量の水分を供給し、更に混合する方法。
- (v) 上記の(i)～(iv)の方法において、所要量の水分を噴霧して供給する方法。

【 0 0 2 0 】

第１工程においては、供給する水分として、水溶液、水、水蒸気及びこれらの２種又は３種の混合物を使用することができる。ここで水溶液とは、２種以上の原料成分中の可溶成分、例えば水溶性バインダの水溶液である。

【 0 0 2 1 】

これらの水溶液、水、水蒸気は、金属イオン、例えばNa、K、Li等のアルカリ金属のイオン、Mg、Ca等のアルカリ土類金属のイオン、その他の金属イオンの量を低減させた、電気伝導度 $2\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下のものが好ましく、イオン交換水及び／又は蒸留水がより好ましい。このように金属イオンを含まない水等を使用する理由は、例えば、水分が金属イオンとしてNaイオンを含む場合、NaイオンからNaOHが生じ、それがガス発生剤中に残存する場合があります、その場合には加水分解反応によって燃料等の原料成分が分解され、ガス発生剤自体の熱安定性が低下する恐れがあるためである。

【 0 0 2 2 】

第１工程において添加する水分量は、使用する原料成分中に当初から含まれている水分量を考慮して決定されるものであり、混合時における原料成分の混合物中の水分量が５～６０重量％になるように調整することが好ましい。バッチ式を適用するときの水分量は３０～６０重量％が好ましく、３０～４０重量％がより好ましく、連続式を適用するときの水分量は１０～３０重量％が好ましく、１０～２０重量％がより好ましい。

【 0 0 2 3 】

混合時における水分量が上限値以下であると、水分の調整が容易となるほか、生産性も向上される。下限値以上であると、混合作業が円滑になされるほか、好ましいバインダー効果を付与することができるので、成形作業が容易となり、成形体に割れが発生したり、成形体表面が粗く成りすぎることがない。

【 0 0 2 4 】

第１工程における２種以上の原料成分と水分との混合条件は、混合温度が好ましくは２０

10

20

30

40

50

～ 100、より好ましくは40～80で、混合時間は、バッチ式の場合が好ましくは10～120分、より好ましくは30～60分であり、連続式の場合が好ましくは1～10分である。

【0025】

本発明の製造法をバッチ式で行う場合、第1工程においては、更に混合しながら水分の一部を揮発除去させる処理を行うことができ、混合が終了した後に水分の一部を揮発除去することもできる。

【0026】

このような水分の一部を揮発除去させる際には、混合時の温度よりも好ましくは0～80、より好ましくは10～30温度を高めて水分を揮発除去することができる。更に、後工程における処理を円滑に行うため、このように水分の一部を揮発除去させる場合、原料成分の混合物中の水分量が、好ましくは5～30重量%、より好ましくは10～30重量%、更に好ましくは10～20重量%になるように調整する。

【0027】

この水分を一部揮発除去させる方法は、第1工程において2種以上の原料と水分を混合機で行った場合、混合機のベント口から、必要に応じて吸引しながら脱気する方法を適用できる。

【0028】

また本発明の製造法をバッチ式で行う場合、上記したとおり、混合しながら水分の一部を揮発除去した後、後工程（熟成処理）における取り扱いを容易にするため、冷却処理を付加することができる。この冷却処理は、冷却後の混合物の温度が、好ましくは30～65、より好ましくは30～50になるように冷却する。

【0029】

冷却方法は特に限定されないが、第1工程における2種以上の原料と水分との混合を混合機で行った場合、攪拌方向を逆転及び/又は正転させる操作を適宜組み合わせる方法を適用できる。ここで「逆転」又は「正転」とは、攪拌機が一つの場合には攪拌方向（回転方向）を異ならせることを意味するが、攪拌機が2つの場合は、「逆転」とは隣接する2つの攪拌機的一方（左側とする）を時計回りに回転させ、他方（右側とする）を反時計回りに回転させることを意味し、「正転」とは左側の攪拌機を反時計回りに回転させ、右側の攪拌機を時計回りに回転させることを意味する。

【0030】

本発明の製造法をバッチ式で行う場合、第1工程と第2工程の間に、混合物に温度ムラ、水分ムラが生じることを防止し、更に圧伸成形しやすい温度に調温するための混合物の熟成工程を設けることができる。

【0031】

熟成処理は、好ましくは30～50、より好ましくは35～45で、好ましくは8時間以上、より好ましくは16時間以上保持することにより行う。

【0032】

熟成処理は、第1工程で使用した混合機内で行うこともできるし、混合物を所定条件で保持できる別の容器に移し替えて行うこともできる。

【0033】

第2工程は、第1工程で得られた2種以上の原料成分と水分との混合物を圧伸成形し、裁断する工程である。なお、バッチ式を適用した場合、第1工程又はその後の熟成工程を経た混合物を圧伸機により圧伸成形する。

【0034】

圧伸成形は特に限定されず、1段で成形する方法、予備成形を含む2段以上に分けて行う方法を適用できる。1段で行う場合は、成形圧力が好ましくは70MPa以下、より好ましくは60MPa以下であり、2段で行う場合は、成形圧力が好ましくは70MPa以下、より好ましくは60MPa以下で予備成形し、更に成形圧力が好ましくは70MPa以下、より好ましくは60MPa以下で成形する。

【 0 0 3 5 】

圧伸成形前における原料成分の混合物中の水分量は、第 1 工程において、好ましくは 5 ~ 3 0 重量%、より好ましくは 1 0 ~ 3 0 重量%、更に好ましくは 1 0 ~ 2 0 重量%になるように調整されているが、圧伸成形時における原料成分の混合物中の水分量が 5 重量%未満の場合には、新たに水分を添加して前記範囲内に調整することが望ましい。

【 0 0 3 6 】

圧伸成形時における水分量が上限値以下であると、成形作業が容易となり、成形体の変形することなく、水分量が下限値以上であると、好ましいバインダー効果を付与することができるので、成形作業が容易となり、成形体に割れが発生したり、成形体表面が粗く成りすぎることがない。

10

【 0 0 3 7 】

裁断処理では、裁断機又は圧伸機に接続された裁断機により、要求される規格に合致した寸法に裁断する。

【 0 0 3 8 】

第 3 工程は、第 2 工程で圧伸成形し、裁断した成形物を乾燥する。なお、乾燥処理は、バッチ式及び連続式の何れの場合も乾燥機内にて行う。

【 0 0 3 9 】

乾燥処理は、ガス発生剤中の水分量が、好ましくは 0 . 5 重量%以下、より好ましくは 0 . 3 重量%以下になるように行う。

【 0 0 4 0 】

20

乾燥方法は特に限定されず、1 段で乾燥する方法、予備乾燥を含む 2 段以上に分けて行う方法を適用できる。1 段で行う場合は、好ましくは 8 0 ~ 1 2 0 、より好ましくは 9 0 ~ 1 1 0 で行い、2 段で行う場合は、好ましくは 2 0 ~ 4 0 、より好ましくは 2 5 ~ 3 5 で予備乾燥した後、更に好ましくは 8 0 ~ 1 2 0 、より好ましくは 9 0 ~ 1 1 0 で乾燥する。

【 0 0 4 1 】

第 3 工程の後に、更に篩い分けにより、ガス発生剤の大きさを揃える分級処理する工程を付加することができる。

【 0 0 4 2 】

本発明の製造法における上記の各工程の処理は、バッチ式の場合には、例えば、混合機、熟成のための容器、圧伸機、裁断機及び乾燥機の組合せによって行うことができ、連続式の場合には、2 軸混練押出機と裁断機（ペレタイザ）とを備えたものと乾燥機の組合せによって行うことができる。

30

【 0 0 4 3 】

連続式を適用する場合、第 1 工程（混練工程）では、2 軸押出機、具体的には 2 軸スクリュウ押出機を用いることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

混練工程において 2 軸押出機を用いる場合、成形手段として、2 軸押出機の押出口に所望のダイを取り付けることができ、このダイの孔の形状を変化させることによって、ペレット状、単孔円柱状、多孔円柱状等の所望形状の成形体を得ることができる。例えば、単孔円柱状、多孔円柱状の成形体を得るには、ピンとブッシングの組合せからなるダイを用いる。

40

【 0 0 4 5 】

このように混練工程において成形したとき、次の工程では、押出成形と連動して、即ちダイ出口において裁断処理をすることができるほか、一旦複数のストランド状の成形体を得た後、裁断処理をすることもできる。

【 0 0 4 6 】

2 軸押出機を用いた場合の押出機内部における原料成分の混合物中の水分量は、好ましくは 5 ~ 6 0 重量%、より好ましくは 1 0 ~ 3 0 重量%、更に好ましくは 1 0 ~ 2 0 重量%である。また、上記した圧伸成形時における好ましい水分量範囲を設定したことと同様の

50

理由から、押出機に取り付けたダイ部分における水分量が、好ましくは5～30重量%、より好ましくは10～30重量%、更に好ましくは10～20重量%になるように、押出機内部の水分をベント口等から脱気して調整することが望ましい。

【0047】

本発明の製造法においては、2種以上の原料成分として(a)燃料と(b)酸化剤、更に必要に応じて(c)添加剤を使用することができる。なお、以下における原料成分の含有量は、全て乾燥物換算量である。

【0048】

(a)成分の燃料としては、一般にガス発生剤の燃料として用いられている含窒素化合物を用いることができる。含窒素化合物としては、5-アミノテトラゾール等のテトラゾール誘導体、ピテトラゾールジアンモニウム塩等のピテトラゾール誘導体、4-アミノトリアゾール等のトリアゾール誘導体、ジシアンジアミド、ニトログアニジン、硝酸グアニジン等のグアニジン誘導体、トリヒドラジノトリアジン等のトリアジン誘導体、オキサミド、シュウ酸アンモニウム、アゾジカルボンアミド、ヒドラゾジカルボンアミド等から選ばれる1又は2種以上を挙げることができる。

【0049】

グアニジン誘導体は、グアニジン、モノ、ジ又はトリアミノグアニジン硝酸塩、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン(NQ)、ジシアンジアミド(DCDA)及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上が挙げられ、これらの中でもニトログアニジン、ジシアンジアミドが好ましい。

【0050】

(b)成分の酸化剤としては、硝酸塩、例えば塩基性金属硝酸塩、アルカリ金属硝酸塩やアルカリ土類金属硝酸塩、例えば硝酸ストロンチウム、酸素酸塩、金属酸化物、金属複酸化物、金属水酸化物及び金属過酸化物から選ばれる1又は2種以上を挙げることができる。

【0051】

塩基性金属硝酸塩は、一般に次のような式で示される一連の化合物である。また、更に水和水を含む化合物も存在する場合がある。式中、Mは金属を、x'は金属数を、y、y'はNO₃イオン数を、z'はOHイオン数を、nはM(NO₃)_y部分に対するM(OH)_z部分の比を示すものである。

【0052】

$M(NO_3)_y \cdot nM(OH)_z$ 又は $M_{x'} \cdot (NO_3)_y \cdot (OH)_z$

前記式に相当するものの例としては、金属Mとして銅、コバルト、亜鉛、マンガン、鉄、モリブデン、ビスマス、セリウムを含む、塩基性硝酸銅〔(BCN)Cu₂(NO₃)(OH)₃、Cu₃(NO₃)(OH)₅・2H₂O〕、塩基性硝酸コバルト〔Co₂(NO₃)(OH)₃〕、塩基性硝酸亜鉛〔Zn₂(NO₃)(OH)₃〕、塩基性硝酸マンガン〔Mn(NO₃)(OH)₂〕、塩基性硝酸鉄〔Fe₄(NO₃)(OH)₁₁・2H₂O〕、塩基性硝酸モリブデン、塩基性硝酸ビスマス〔Bi(NO₃)(OH)₂〕、塩基性硝酸セリウム〔Ce(NO₃)₃(OH)・3H₂O〕から選ばれる1又は2種以上が挙げられ、これらの中でも塩基性硝酸銅が好ましい。

【0053】

塩基性硝酸銅は、酸化剤としての硝酸アンモニウムに比べると、使用温度範囲において相転移がなく、融点が高いため、熱安定性が優れている。さらに、塩基性硝酸銅は、ガス発生剤の燃焼温度を低くするように作用するので、窒素酸化物の生成量も少なくできる。

【0054】

酸素酸塩としては、アンモニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属錯体、遷移金属及び遷移金属錯体の硝酸塩、亜硝酸塩、塩素酸塩又は過塩素酸塩を挙げることができる。

【0055】

金属酸化物、金属複酸化物及び金属水酸化物としては、銅、コバルト、鉄、マンガン、ニ

10

20

30

40

50

ッケル、亜鉛、モリブデン及びビスマスの酸化物、複酸化物又は水酸化物を挙げることができる。

【0056】

金属過酸化物としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムの過酸化物、例えば、 MgO_2 、 CaO_2 、 SrO_2 等を挙げることができる。

【0057】

ガス発生剤が(a)燃料と(b)酸化剤を含有するものである場合、(a)成分の含有量は5～60重量%が好ましく、15～55重量%がより好ましい。(b)成分の含有量は40～95重量%が好ましく、45～85重量%がより好ましい。

【0058】

(a)及び(b)成分を含有するものである場合の好ましい一実施形態としては、(a)ピテトラゾールジアンモニウム塩及び(b)塩基性硝酸銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は(a)ピテトラゾールジアンモニウム塩5～60重量%、好ましくは15～55重量%、より好ましくは15～45重量%又は15～35重量%及び(b)塩基性硝酸銅40～95重量%、好ましくは45～85重量%、より好ましくは55～85重量%又は65～85重量%である。

【0059】

ガス発生剤が(a)、(b)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ニトログアニジン及び(b)塩基性硝酸銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は(a)ニトログアニジン30～70重量%、好ましくは40～60重量%及び(b)塩基性硝酸銅30～70重量%、好ましくは40～60重量%である。

【0060】

ガス発生剤が(a)、(b)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ジシアンジアミド及び(b)塩基性硝酸銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ジシアンジアミド15～30重量%及び(b)塩基性硝酸銅70～85重量%が好ましい。

【0061】

(c)成分の添加物としては、カルボキシメチルセルロース(CMC)、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩(CMCNa)、カルボキシメチルセルロースカリウム塩、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート(CAB)、メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、エチルヒドロキシエチルセルロース(EHEC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、カルボキシメチルエチルセルロース(CMEC)、微結晶性セルロース、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミドのアミノ化物、ポリアクリルヒドラジド、アクリルアミド・アクリル酸金属塩共重合体、ポリアクリルアミド・ポリアクリル酸エステル化合物の共重合体、ポリビニルアルコール、アクリルゴム、グアガム、デンプン、シリコーン、二硫化モリブデン、酸性白土、タルク、ベントナイト、ケイソウ土、カオリン、ステアリン酸カルシウム、シリカ、アルミナ、ケイ酸ナトリウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ヒドロタルサイト、マイカ、硝酸塩(KNO_3 、 $NaNO_3$ 等)、過塩素酸塩($KClO_4$ 等)、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、塩基性金属炭酸塩及びモリブデン酸塩から選ばれる1種以上が挙げられる。

【0062】

金属酸化物としては、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化ニッケル及び酸化ビスマスから選ばれる1種以上が挙げられ、金属水酸化物としては、水酸化コバルト、水酸化アルミニウムから選ばれる1種以上が挙げられ、金属炭酸塩及び塩基性金属炭酸塩としては、炭酸カルシウム、炭酸コバルト、塩基性炭酸亜鉛、塩基性炭酸銅、塩基性炭酸コバルト、塩基性炭酸鉄、塩基性炭酸ビスマス、塩基性炭酸マグネシウムから選ばれる1種以上が挙げられ、モリブデン酸塩としては、モリブデン酸コバルト及びモリブデン酸アンモニウムから選ばれる1種以上が挙げられる。これらの化合物は、スラグ形成剤及び/又はバインダーとしての働きをすることができる。バイン

10

20

30

40

50

ダーは、1重量%水溶液の粘度が100～10,000mPasであるものが好ましい。

【0063】

ガス発生剤の着火性を高める場合には、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩及びカリウム塩が好ましく、これらの中でもナトリウム塩がより好ましい。

【0064】

ガス発生剤が(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合、(a)成分の含有量は5～60重量%が好ましく、15～55重量%がより好ましい。(b)成分の含有量は40～95重量%が好ましく、45～85重量%がより好ましい。(c)成分の含有量は0.1～25重量%が好ましく、0.1～15重量%がより好ましく、0.1～10重量%がさらに好ましい。

10

【0065】

ガス発生剤が(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ニトログアニジン15～55重量%、(b)塩基性硝酸銅45～70重量%及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～15重量%が好ましい。

【0066】

ガス発生剤が(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c)グアガムを含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ニトログアニジンが好ましくは20～60重量%、より好ましくは30～50重量%、(b)塩基性硝酸銅が好ましくは35～75重量%、より好ましくは40～65重量%及び(c)グアガムが好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは1～8重量%である。

20

【0067】

(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c-1)グアガムと(c-2)前記(c-1)以外の上記の(c)成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ニトログアニジンが好ましくは20～60重量%、より好ましくは30～50重量%、(b)塩基性硝酸銅が好ましくは30～70重量%、より好ましくは40～60重量%、及び(c-1)グアガムが好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは2～8重量%と(c-2)が好ましくは0.1～10、より好ましくは0.3～7重量%である。

30

【0068】

ガス発生剤が(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)塩基性硝酸銅及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2)前記(c-1)以外の上記の(c)成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ニトログアニジン15～50重量%、(b)塩基性硝酸銅30～65重量%及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～15重量%と(c-2)1～40重量%が好ましい。

【0069】

ガス発生剤が(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ジシアンジアミド、(b)塩基性硝酸銅及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ジシアンジアミド15～25重量%、(b)塩基性硝酸銅60～80重量%及び(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～20重量%が好ましい。

40

【0070】

ガス発生剤が(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ジシアンジアミド、(b)塩基性硝酸銅及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩と(c-2)前記(c-1)以外の上記の(c)成分を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)ジシアンジアミド15～25重量

50

%、(b)塩基性硝酸銅55～75重量%及び(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0～10重量%又は0.1～10重量%と(c-2)1～20重量%が好ましい。

【0071】

ガス発生剤が(a)、(b)、(c)成分を含有するものである場合の好ましい他の実施形態としては、(a)ニトログアニジン、(b)硝酸ストロンチウム、(c-1)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩及び(c-2)酸性白土を含有するものが挙げられる。

【0072】

本発明の製造法においては、2種以上の原料成分として、更に燃焼調節剤(燃焼改良剤)を配合することができる。燃焼改良剤は、例えば、ガス発生剤全体としての燃焼速度、燃焼の持続性、着火性等の燃焼性を向上させるように作用する成分である。燃焼改良剤としては、窒化ケイ素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の亜硝酸塩、硝酸塩、塩素酸塩又は過塩素酸塩(KNO_3 、 NaNO_3 、 KClO_4 等)、酸化水酸化鉄(III)[$\text{FeO}(\text{OH})$]、酸化銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルト及び酸化マンガンから選ばれる1種以上が挙げられる。これらの中で酸化水酸化鉄(III)[$\text{FeO}(\text{OH})$]を使用した場合、炭素数が多いバインダを配合したときにバインダの燃焼促進効果が優れており、ガス発生剤全体の燃焼促進に寄与できる。

【0073】

燃焼改良剤の配合量は、(a)及び(b)成分又は(a)、(b)及び(c)成分の合計量100重量部に対して1～10重量部が好ましく、1～5重量部がより好ましい。

【0074】

本発明の製造法において、ガス発生剤は所望の形状に成形することができ、単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成形体にすることができる。

【0075】

本発明の製造法により得られるガス発生剤は、下記の要件(x)、(y)及び(z)から選ばれる1、2又は3つの要件を有しているものが望ましい。

【0076】

(x)成形体の形状が単孔円柱状又は多孔円柱状であること。この要件(x)を満たすことにより、燃焼面積を広くすることができるので、燃焼性能を向上させることができる。

【0077】

(y)110で400時間保持した場合における成形体の重量減少率が1%以下、好ましくは0.6%以下であること。この要件(y)を満たすことにより、耐熱性を高めることができるので、長期間安定した燃焼性能を維持できる。

【0078】

(z)成形体の加熱減量が0.7重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、より好ましくは0.3重量%以下であること。この要件(z)を満たすことにより、成形体の強度等が維持されるので、長期間安定した燃焼性能を維持できる。

【0079】

また、ガス発生剤の製造時に水分に替えて、水分と同量範囲の有機溶媒、例えばイソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類、イソプロピルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類を使用した場合、要件(z)においては、成形体の加熱減量が0.7重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、より好ましくは0.3重量%以下である。

【0080】

本発明の製造法で得られるガス発生剤は、例えば、各種乗り物の運転席のエアバック用インフレーター、助手席のエアバック用インフレーター、サイドエアバック用インフレーター、インフレーターブルカーテン用インフレーター、ニーボルスター用インフレーター、インフレーターブルシートベルト用インフレーター、チューブラーシステム用インフレーター、プリテンショナー用インフレーターに適用できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 1 】

本発明の製造法で得られるガス発生剤は、インフレータ用のガス発生剤として使用することができるほか、雷管やスクイブのエネルギーをガス発生剤に伝えるためのエンハンサ剤（又はブースター）等と呼ばれる着火剤として使用することもできる。

【 0 0 8 2 】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【 0 0 8 3 】

実施例 1（バッチ式）

製造原料は、ニトログアニジン 27.6 重量%、塩基性硝酸銅 33.0 重量%、グアガム 1.9 重量% 及びイオン交換水（電気伝導度 $1 \mu S / cm$ ）37.5 重量% を捏和機に投入後、温度 70 で、30 分間混合した。

【 0 0 8 4 】

混合後、捏和機内の温度を 80 で 8 時間保持し、捏和機のベント口から水蒸気を揮発除去した。このときの混合物中の水分含有量は 15.5 重量% であった。その後、捏和機内で攪拌しながら混合物の温度を 45 まで低下させた。次に、捏和機から混合物を取り出して温度管理ができる熟成器に移し、40 で 8 時間保持して熟成させた。

【 0 0 8 5 】

次に、熟成後の混合物を圧伸機に供給し、成形圧力 63 MPa で成形し、単孔を有するストランドを得た。このストランドを裁断機に供給して裁断し、単孔円柱状のガス発生剤（外径 2.4 mm、内径 0.7 mm、長さ 4.0 mm）を得た。

【 0 0 8 6 】

その後、このガス発生剤を乾燥機内に入れ、30 で保持して予備乾燥し、更に 80 で乾燥して、加熱減量を 0.3 重量% 以下にした後、篩い分して最終製品を得た。

【 0 0 8 7 】

得られたガス発生剤の下記の耐熱性試験により求めた 400 時間経過時点での重量減少率は、0.4 重量% であった。重量減少率が小さいほど熱安定性が高く、長期間（例えば 10 数年）経過する過程でも分解が殆どないことを示している。

（耐熱性試験）

ガス発生剤 40 g をアルミニウム製容器に入れ、総重量を測定し、（総重量 - アルミニウム製容器重量）を試験前のサンプル重量とした。サンプルの入ったアルミニウム製容器を、SUS 製厚肉容器（内容積 118.8 ml）に入れて蓋をした後、110 の恒温槽に入れた。この時、ゴムパッキンとクランプを使用して容器が密閉状態になるようにした。所定時間経過後に SUS 製厚肉容器を恒温槽から取り出し、容器が室温にもどってから蓋を開け、中からアルミニウム製容器を取り出した。アルミニウム製容器ごとの総重量を測定し、（総重量 - アルミニウム製容器重量）を試験後のサンプル重量とした。そして、試験前後の重量変化を比較して重量減少率を求めることにより耐熱性を評価した。重量減少率は、 $\left[\left(\text{試験前のガス発生剤重量} - \text{試験後のガス発生剤重量} \right) / \text{試験前のガス発生剤重量} \right] \times 100$ から求めた。

【 0 0 8 8 】

実施例 2（連続式）

2 軸混練押出機の原料投入口から、ニトログアニジン 36.8 重量%、塩基性硝酸銅 44.0 重量%、グアガム 2.5 重量% 及びイオン交換水（電気伝導度 $1 \mu S / cm$ ）16.7 重量% を投入し、混練した。混練は、温度 80 で、混練時間（滞留時間）2 分間行った。その後、圧伸成形し、裁断して、単孔円柱状のガス発生剤（外径 2.4 mm、内径 0.7 mm、長さ 4.0 mm）を得た。次に、このガス発生剤を乾燥機内に入れ、30 で保持して予備乾燥し、更に 80 で乾燥して、加熱減量を 0.3 重量% 以下にした後、篩い分して最終製品を得た。このガス発生剤の 400 時間経過後の重量減少率は 0.45 重量% であった。

【 0 0 8 9 】**実施例 3（連続式）**

実施例 2 において、押出口に単孔円柱状の成形体を得られるダイを取り付けた 2 軸スクリープ押出機を用い、実施例 2 と同様にして単孔円柱状のガス発生剤（外径 2 . 4 m m、内径 0 . 7 m m、長さ 4 . 0 m m）を製造した。その結果、得られたガス発生剤は、加熱減量 0 . 3 重量 % 以下で、4 0 0 時間経過後の重量減少率は 0 . 4 5 重量 % であった。

【 0 0 9 0 】**【発明の効果】**

本発明の製造法によれば、高品質のガス発生剤を安定して供給することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 山本 彰夫
兵庫県姫路市余部区上余部 5 0 0 - 4 4 5
(72)発明者 高堀 健
兵庫県姫路市余部区上余部 6 1 0 - 1

審査官 安藤 達也

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 0 8 7 3 9 0 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 1 0 5 7 4 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 1 0 4 9 0 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 2 8 4 8 8 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 4 3 1 9 2 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 8 0 9 8 6 (J P , A)
特開平 0 9 - 3 2 8 3 8 9 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 4 0 1 7 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 9 5 5 9 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 0 3 6 9 2 (J P , A)
特表平 0 9 - 5 0 3 1 9 5 (J P , A)
国際公開第 0 0 / 0 4 4 6 9 0 (W O , A 1)
米国特許第 0 4 2 4 3 4 4 3 (U S , A)
米国特許第 0 5 5 0 0 0 5 9 (U S , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C06B21/00-C06B49/00
C06D3/00-C06D7/00,
C06F1/00-C06F5/04
B60R21/00-B60R21/30
B01J7/00 ~ B01J7/02