

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3940557号
(P3940557)

(45) 発行日 平成19年7月4日(2007.7.4)

(24) 登録日 平成19年4月6日(2007.4.6)

(51) Int.C1.

F 1

C06D	5/00	(2006.01)	C06D	5/00	Z
C06D	5/06	(2006.01)	C06D	5/06	
B60R	21/26	(2006.01)	B60R	21/26	
C06B	23/00	(2006.01)	C06B	23/00	
C06B	31/02	(2006.01)	C06B	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) 國際出願番号 PCT/US1999/004514
 (87) 國際公開番号 WO1999/046222
 (87) 國際公開日 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 ロード 2720
 O
 (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】

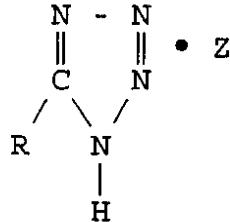
【請求項 1】

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つて

、

式 I

【外 1】



式 I

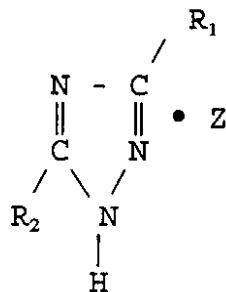
式中、

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、

10

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 II
【外 2】



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、
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 13 重量 % から 38 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 46 重量 % から 87 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 25 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。

【請求項 3】

燃料が、5,5'-ビ-1H-テトラゾールのモノグアニジニウム塩、5,5'-ビ-1H-テトラゾールのジグアニジニウム塩、5,5'-ビ-1H-テトラゾールのモノアミノグアニジニウム塩、5,5'-ビ-1H-テトラゾールのモノヒドラジニウム塩、5,5'-ビ-1H-テトラゾールのジヒドラジニウム塩、5,5'-ビ-1H-テトラゾールのモノアンモニウム塩、5,5'-ビ-1H-テトラゾールのジアンモニウム塩、5,5'-ビ-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'-ビ-1H-テトラゾールのジ-3-アミノ-1,2,4-トリアゾリウム塩、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。

【請求項 4】

56-77 % の相安定化硝酸アンモニウム、23-28 % の 5,5'-ビ-1H-テトラゾールのジアンモニウム塩 (BHT-2NH₃)、0.8-1.5 % 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。

10

20

30

40

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。

【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ら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。

【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。

【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。

【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(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に形づくり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

10

20

30

40

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BKN₃のような通常の点火助剤を必要とする。

【0009】

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。

【0010】

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BKN₃の使用を示している。

【0011】

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。

【0012】

G r u b a u g h の米国特許No.3,044,123は、主たる成分としてA N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、P V C、P V A、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A Nを使用しているので、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。

【0013】

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。

【0014】

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

10

20

30

40

50

アバッジ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。

【0015】

W a r d l e らの米国特許No.4,931,112は、本質的に N T O (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ジ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。

R a m n a r a c e 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。 10

【0016】

B o y a r s 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。

M i s h r a の米国特許No.4,552,736およびM e h r o t r a 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。

【0017】

C h i 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。

C a n t e r b e r r y 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

【0018】

H a s s 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。

S t i n e c i p h e r 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。

P r i o r 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。

【0019】

P o o l e 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。

C h a n g 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。

B u c e r i u s 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 と共にジグアニジニウム - 5 , 5 - アゾテトラゾールの使用を示している。

【0020】

O n i s h i 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ジ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。 40

【0021】

L u n d らの米国特許No.5,501,823は、エアバッジ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

。

H i g h s m i t h 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、BK NO₃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。

【0022】

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。

【0023】

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された燃料を、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、およびヒドラ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。

【0024】

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0.1-2.5重量%、そしてより好ましくは0.8-1.5重量%で存在する。

【0025】

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；アルミノシリカート；ボロシリカート；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。

【0026】

好み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み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

20

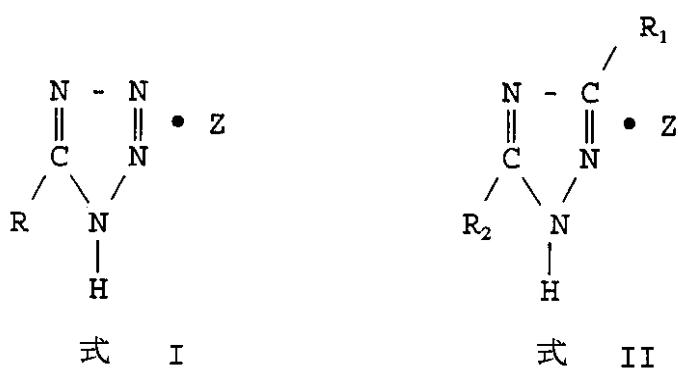
30

40

50

H - テトラゾールのジアンモニウム塩 (BHT・2NH₃)、5,5'-ビ-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-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)、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) 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・1NH₃) 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

20

【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。

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 (PSAN) と乾燥混合する。PSAN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に記載されているように、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。PSANは、AN 85-90%およびKN 10-15%を含み、ANとKN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(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するが、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。

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か

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。

【0030】

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；アルミニノシリカート；ボロシリカート；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

【0031】

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

【0032】

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(1000psiで約0.30ips)ものであり、1000psiで0.40ips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つたことであるが、点火され、1000psiで0.40ips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、0.40ipsよりも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。

【0033】

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ビテトラゾール、またはここに参照して示すものを含めるPooole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

【0034】

本発明のガス発生組成物の成分が組み合わされ、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、材料を湿めさせて配合しても、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

【0035】

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等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。

【0036】

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、燃料に対するPSAN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。PSANと燃料の相対的な量は、PSAN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

【0037】

下の表1と2において、PSAN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15%のKNで相安定化される。その場合においては、PSANが全酸化剤成分の10%のKN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-40と110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】

表 1

20

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

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%

【0038】

例 1 6 - 記述のみ

硝酸アンモニウム (AN) 8.5 重量% および硝酸カリウム (KN) 1.5 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 212.5 g および乾燥KN 37.5 g を熱せられたジャッケットの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。

【0039】

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：PSAN76.43%およびBHT・2NH₃23.57%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ダーを用い、回転によって細かい粉末へ粉碎した。粉末を粉碎シリンダーから離し、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1000psi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/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、BKN₃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試験すると、この混合物の衝撃感度は300kpcm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：PSAN75.40%およびBHT・2NH₃24.60%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1000psi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 9.5 重量 % がガスへ転換された。

鉱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 kp·cm 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。

【0045】

例 20

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 psi 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試験すると、この混合物の衝撃感度は 300 kp·cm 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 と組み合わざっ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。

【0046】

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錠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%

【0047】

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ろ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

10

20

30

40

50

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当な速度および／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-2NH3	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
60 Lタンク 固体 (g)	nd	0.32	0.32	0.24	0.26	0.36	0.35
100 f t 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Pn (<2.5K)	0.89	0.93	1.04	0.75	0.68	0.82	1.00
指標中断 (psi)	2500	2000	1000, 3000	無し	無し	無し	2000
高いPn (>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-1H-テトラゾ

10

20

30

40

50

ールのニアンモニウム塩 (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ダーで転摩された。アルミナシリンダーを離した後、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、60Lタンクおよび 100 ft³タンク内で点火した。60L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。

【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。

【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、60L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。

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、しっかりと点火されると、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維持すべきである。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

10

20

30

40

50

すことに注目されたい。

【0052】

約3000psi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2000-3000psiより減少すると、例21-23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21-23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21-23は燃え出しが、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、100psiで点火せず且つ完全に燃焼しない。

【0053】

対照的に、図1に示されるように（組成物26のカーブに“中断”的無いことに注目されたい）、組成物26は点火し、容易に燃焼し、そして0-4500psi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26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100psiで、組成物26は点火し、完全に燃焼した。組成物26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25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21-23に似た燃焼速度性にもかかわらず、組成物27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。

【0054】

組成物24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21-23および例25-27に較べて、組成物24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当にする。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。

【0055】

X線回折(XRD)を組成物23-26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23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25および26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。

【0056】

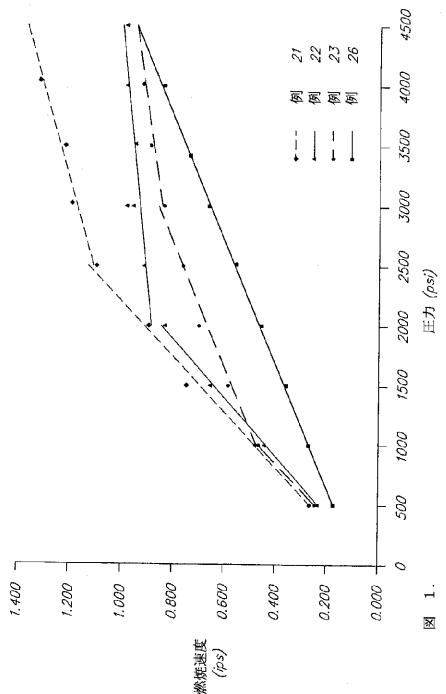
要約すると、例21-27は、PSANおよび第1の燃料に金属性酸化剤と不活性成分の両方の添加が燃焼過程中的金属ケイ酸塩を形成するために必要であることを示している。その結果が、容易に点火でき、全運転圧力で完全に燃焼し、しかもできるだけ少ない固体微粒子およびできるだけ少ない毒性ガスを生成する高ガス収率発生剤になる。

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。

【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。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 06 B 31/28 (2006.01) C 06 B 31/28
C 06 B 43/00 (2006.01) C 06 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 ウイリアムズ, 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