

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4021476号
(P4021476)

(45) 発行日 平成19年12月12日(2007.12.12)

(24) 登録日 平成19年10月5日(2007.10.5)

(51) Int. Cl.

F I

C O 6 B 25/34 (2006.01)

C O 6 B 25/34

C O 6 B 31/32 (2006.01)

C O 6 B 31/32

C O 6 B 45/00 (2006.01)

C O 6 B 45/00

C O 6 D 5/00 (2006.01)

C O 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 27200

(74) 代理人

弁理士 葛和 清司

(72) 発明者

プール, ドナルド アール.
 アメリカ合衆国 98384 ワシントン
 州 サウス コルビー, ビー. オー. ボッ
 クス 4237

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35%～55%のニトログアニジン;および

重量で45%～65%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32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%～25%(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。

【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。

【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。

【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。

【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】

10

20

30

40

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 CO_2 と H_2O 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り、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 (detonating) 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*
P S A N	無	無	≤ 0 . 1 %
P S A N	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 %
P S A N	無	ミロリブルー	4 %
P S A N	無	カーボンブラッ ク	3 5 %
P S A N	ヒドロキシ末端ポリ カーボネート- IPDI	ミロリブルー	6 %
P S A N	5-アミノテトラゾ ール	無	NH ₃ の損失を もって融解
P S A N	二硝酸エチレンジア ミン、 ニトログアニジン	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。

I P D I = 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 A N 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 P S A N は純粋 A N 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、低い火災温度を有し、かつ爆発性でない、自動車の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の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の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 を起こ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($\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2$)、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取り、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炎抑制剤 (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。

10

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 × 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/二酸化チタン火炎抑制材で被覆された。

混合物の理論的燃焼温度は 2409 °C 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。

20

107 °C 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 °C 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。

30

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 °C 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 °C および 130 °C で起こった。AN 融解の開始は約 165 °C で起こり、そして発熱の開始は約 245 °C 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。

40

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 °C における推進剤ペレットの重量損失測定は、400 時

50

間後に 0.1% の重量損失および 1000 時間後に 0.2% の重量損失を示した。

実施例 4

41.8% のニトログアニジンと 58.2% の 10% KN - PSAN の 1.5 kg のバッチは 627 g のニトログアニジンと 873 g の 10% KN - PSAN 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 2423 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（4.78 mm 直径、2.03 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. 20.0% のニトログアニジン、75.0% の 15% KN - PSAN 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。

200.0 g のニトログアニジンと 750.0 g の PSAN 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 50.0 g のポリカーボネートを加えた。得られたスラリを 250 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、250 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. 10.5% のニトログアニジン、83.5% の 15% KN - PSAN および 4.0% の R45M - IPDI の組成を有する推進薬混合物は次のように製造した：5.25 g のニトログアニジンと 41.75 g の PSAN 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、50 mL の塩化メチレン中の 3.71 g の R45M および 0.29 g の IPDI 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 60、12 時間で部分硬化させ、それから 26.69 kN（6000 lb - 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 60 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。-30 と +80 の間を 100 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、デスモデュール (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 (R u c o P o l y m e r C o r p.) 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. 9 M P a (1 0 0 0 p s i) で測定した燃焼速度である。

10

N. D. は、値を測定しなかったことを示す。

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 ボーセル, トウェンティーセブンス 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