

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-216322

(P2016-216322A)

(43) 公開日 平成28年12月22日(2016.12.22)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)		
<b>C06D</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C06D 5/00	Z	3D054	
<b>C06B</b>	<b>31/28</b>	<b>(2006.01)</b>	C06B 31/28			
<b>C06B</b>	<b>23/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C06B 23/00			
<b>C06B</b>	<b>43/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C06B 43/00			
<b>B60R</b>	<b>21/264</b>	<b>(2006.01)</b>	B60R 21/264			

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2015-105832 (P2015-105832)  
 (22) 出願日 平成27年5月25日 (2015.5.25)

(71) 出願人 598015084  
 学校法人福岡大学  
 福岡県福岡市城南区七隈8丁目19番1号  
 (71) 出願人 000004086  
 日本化薬株式会社  
 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号  
 (74) 代理人 100099508  
 弁理士 加藤 久  
 (74) 代理人 100182567  
 弁理士 遠坂 啓太  
 (74) 代理人 100195327  
 弁理士 森 博  
 (74) 代理人 100197642  
 弁理士 南瀬 透

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス発生剤組成物及びそれを用いたガス発生器

(57) 【要約】

【課題】酸化剤として硝酸アンモニウムを用いたガス発生剤において、燃焼速度及び燃焼性を改善したガス発生剤組成物を提供する。

【解決手段】グアニジン化合物(A)と、硝酸アンモニウム(B1)及び水分散性ポリマー(B2)を含有する硝酸アンモニウム粒状物(B)と、を含有するガス発生剤組成物であって、硝酸アンモニウム粒状物(B)が、硝酸アンモニウム(B1)、水分散性ポリマー(B2)を含むラテックス及び水を主成分とする溶媒を混合して調整した硝酸アンモニウム組成物液を噴霧乾燥することで得られる硝酸アンモニウム粒状物である、ガス発生剤組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

グアニジン化合物 (A) と、硝酸アンモニウム (B1) 及び水分散性ポリマー (B2) を含有する硝酸アンモニウム粒状物 (B) と、を含有するガス発生剤組成物であって、

硝酸アンモニウム粒状物 (B) が、硝酸アンモニウム (B1)、水分散性ポリマー (B2) を含むラテックス及び水を主成分とする溶媒を混合して調整した硝酸アンモニウム組成物液を噴霧乾燥することで得られる硝酸アンモニウム粒状物である、ガス発生剤組成物。

## 【請求項 2】

グアニジン化合物 (A) が、硝酸グアニジンである請求項 1 に記載のガス発生剤組成物

10

## 【請求項 3】

水分散性ポリマー (B2) が、ポリ (スチレン - ブタジエン) 微粒子及び / 又はポリ (アクリロニトリル - ブタジエン) 微粒子からなる水分散性ポリマーである請求項 1 又は 2 に記載のガス発生剤組成物。

## 【請求項 4】

硝酸アンモニウム粒状物 (B) が、硝酸アンモニウム (B1) と水分散性ポリマー (B2) の合計 100 質量% に対し、水分散性ポリマー (B2) を 0.1 質量% 以上で 30 質量% 以下の割合で含有する請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のガス発生剤組成物。

## 【請求項 5】

硝酸アンモニウム粒状物 (B) が、更に硝酸アンモニウムの相安定化剤 (B3) を含み、硝酸アンモニウム (B1)、水分散性ポリマー (B2) を含むラテックス、相安定化剤 (B3) 及び水を主成分とする溶媒を混合して調整した硝酸アンモニウム組成物液を噴霧乾燥することで得られる硝酸アンモニウム粒状物である請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載のガス発生剤組成物。

20

## 【請求項 6】

更に共酸化剤 (C) を含有する請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のガス発生剤組成物。

## 【請求項 7】

グアニジン化合物 (A) を 15 ~ 50 質量%、硝酸アンモニウム粒状物 (B) を 30 ~ 75 質量%、共酸化剤 (C) を 5 ~ 40 質量% の割合で含有する請求項 6 に記載のガス発生剤組成物。

30

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載のガス発生剤組成物を成形してなる成形体。

## 【請求項 9】

ガス発生剤を装填したガス発生器において、前記ガス発生剤として請求項 8 に記載の成形体を用いてなるガス発生器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エアバッグ装置等の車両安全装置用ガス発生器に使用されるガス発生剤組成物に関する。詳しくは、硝酸アンモニウムを主成分とする酸化剤を用いたガス発生剤組成物に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

自動車に代表される車両の衝突事故に対する搭乗員保護のための安全装置として、エアバッグ装置やシートベルトプリテンショナー装置が採用されている。エアバッグ装置は、車両が衝突事故を起こした場合、衝突検知センサーから電気信号がエアバッグ展開用ガス発生器に送られ、該ガス発生器内に装填されているガス発生剤を燃焼させてガスを生成させ、そのガス圧力によりエアバッグを展開させるものである。一方、シートベルトプリテンショナー装置は、車両の衝突をセンサーが検知すると、電気信号によりシートベルトプ

50

リテンショナー用ガス発生器に装填したガス発生剤を燃焼させてガスを生成させ、そのガス圧力によりシートベルト巻取り機構を作動させるものである。

エアバッグ装置やシートベルトプリテンショナー装置に用いられるガス発生器は、内容積を有する外殻シェルの内部に点火装置及び必要に応じてフィルター材を装備し、併せてガス発生剤を充填して構成している。ガス発生器の構成部材の中で、ガス発生剤がその内容積の大部分を占有する。そこでガス発生器の小型化のためには、ガス発生剤の充填量当たりの発生ガスモル数が高い、いわゆるガス化率が高いガス発生剤を用いる方法が考えられる。そこで、ガス発生器に装填されるガス発生剤の要求性能の1つとして、高ガス化率であることが求められている。

#### 【0003】

ガス発生剤の酸化剤成分として、硝酸アンモニウムが挙げられる。硝酸アンモニウムは高ガス化率であり燃焼残渣が発生しない物性であり、ガス発生剤の酸化剤成分として好ましい物性を有する。しかしながら、硝酸アンモニウムは吸湿性が高く、火工品原料として使用する場合に物性上の問題がある。すなわち、硝酸アンモニウムの高い吸湿性は、ガス発生剤を製造する過程において、吸湿による成型体形状変化を引き起こし、燃焼特性の変化をもたらす。また、得られるガス発生剤が吸湿し、これに起因する着火不良や燃焼不良をもたらす可能性がある。

#### 【0004】

また、硝酸アンモニウムを用いたガス発生剤は燃焼性が低く、燃焼速度が遅い傾向にある。エアバッグ等の自動車安全装置は、衝突事故の際に衝突感知センサーから送られる電気的な信号によりガス発生剤を燃焼させてガス生成させる場合、その生成ガスの最大圧力到達までの時間が数十ミリ秒で達成される迅速性が要求される。したがって、硝酸アンモニウムをガス発生剤成分として用いる場合は、燃焼速度を向上させる必要がある。

#### 【0005】

更に、硝酸アンモニウムは、温度依存的に固相間相転移を生じる物性を有する。ここで、硝酸アンモニウムの固相間相転移について詳述する。硝酸アンモニウムは、 $-20$  から  $200$  の温度範囲に5つの相転移点（約  $-18$  、約  $32$  、約  $85$  、約  $125$  、約  $169$  （融点））を持つことが知られている。このため、硝酸アンモニウムは、転移点をまたぐ温度領域に達すると、固相状態変化により体積変化が生じる。自動車は、夏期においては、昼間の車内温度は優に  $50$  を超えることがあり、昼夜の温度変化がこの硝酸アンモニウムの相転移点（約  $32$  、場合によっては約  $85$  及び約  $125$  ）をまたぐことになる。したがって、自動車用装置のガス発生剤として温度依存性相転移性の硝酸アンモニウムを用いると、温度変化に伴い相転移が生じて体積が増減し、ガス発生剤成形体の形状変化が起こり、ひび割れや粉砕化が起こり得る。このひび割れや粉砕化によって、ガス発生剤成形体形状が維持されなくなると、ガス発生剤の燃焼性が変化し、想定外のガス発生挙動が引き起こされ、エアバッグ等の安全装置の適正な作動に支障をきたす可能性がある。

#### 【0006】

硝酸アンモニウムの温度依存的固相間相転移を抑制するため、硝酸アンモニウムに相安定化剤を添加して、相安定化硝酸アンモニウム（PSAN）を調製することが知られている。例えば、硝酸アンモニウムは、少量のカリウム塩や酸化銅等の金属種の添加により、固相間相転移が抑制されることが知られている。例えば、特許文献1には硝酸カリウムの添加による相安定化が記載され、また、特許文献2には酸化第二銅（ $\text{CuO}$ ）による安定化が開示されている。また、特許文献3には、硝酸アンモニウム相安定化剤とガス発生剤組成物のバインダー剤の機能を兼ねた水溶性ポリマーのカリウム塩を用いるガス発生剤組成物が記載されている。しかしながら、従来の相安定化硝酸アンモニウムにおいても、 $-40$  ~  $150$  の相安定化は十分ではない。また、これらの相安定化硝酸アンモニウムを用いたガス発生剤において、吸湿性や燃焼性の改善の課題は依然解消されていない。

特許文献4には、硝酸アンモニウムと水溶性ポリマー及び/または水分散性ポリマーを含むラテックスを、水を主成分とする溶媒を用いて硝酸アンモニウム含有液を調製し、こ

10

20

30

40

50

れを噴霧乾燥することで得られる硝酸アンモニウム粒状物が硝酸アンモニウムの吸湿性及び100以下の固相間相転移を抑制できることを開示している。

【0007】

硝酸アンモニウムと含窒素化合物を用いたガス発生剤において、更なる添加剤を用いることでガス発生剤の燃焼速度が向上できることが知られている。特許文献5には、硝酸アンモニウム及びテトラゾール類又はグアニジン類に酸化銅等を添加したガス発生剤を記載している。また、特許文献6には、相安定化硝酸アンモニウム及びニトログアニジンに、硝酸カリウムや過塩素酸カリウム等の含カリウム酸化剤を共存させたガス発生剤を記載している。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0008】

- 【特許文献1】米国特許第5,641,938号
- 【特許文献2】米国特許第5,063,036号
- 【特許文献3】特開2009-137819号公報
- 【特許文献4】特開2014-1128号公報
- 【特許文献5】特開平10-72273号公報
- 【特許文献6】特開2000-169276号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0009】

硝酸アンモニウムは、ガス化率が高くガス発生剤の成分への適用が期待されるものの、吸湿性が高く、また、温度依存的な固相間転移現象の課題があり、自動車安全性装置に用いるガス発生器用ガス発生剤に用いることは困難であった。また、硝酸アンモニウムは、硝酸グアニジン等のガス発生剤の燃料成分と併せてガス発生剤を作製しても、燃焼速度が遅く、ガス発生器用のガス発生剤として燃焼性能が劣る課題があった。

このような状況下、本発明の目的は、酸化剤成分として硝酸アンモニウムを使用したガス発生剤における課題である燃焼速度、吸湿性、固相間相転移抑制を改善したガス発生剤組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

30

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、硝酸アンモニウムと水分散性ポリマーを含むラテックスを、水を主成分とする溶媒に混合して硝酸アンモニウム含有液を作製し、当該硝酸アンモニウム含有液を噴霧乾燥して得られる硝酸アンモニウム粒状物が、ガス発生剤の酸化剤成分として有用であり、当該硝酸アンモニウム粒状物を用い、グアニジン化合物を燃料成分として用いたガス発生剤組成物が、燃焼速度が高くガス発生剤として優れた特性を示すことを見出し、本発明に至った。

【0011】

すなわち本発明は、以下の発明に係るものである。

[1] グアニジン化合物(A)と、硝酸アンモニウム(B1)及び水分散性ポリマー(B2)を含有する硝酸アンモニウム粒状物(B)と、を含有するガス発生剤組成物であって、硝酸アンモニウム粒状物(B)が、硝酸アンモニウム(B1)、水分散性ポリマー(B2)を含むラテックス及び水を主成分とする溶媒を混合して調整した硝酸アンモニウム組成物液を噴霧乾燥することで得られる硝酸アンモニウム粒状物である、ガス発生剤組成物。

40

[2] グアニジン化合物(A)が、硝酸グアニジンである前記[1]に記載のガス発生剤組成物。

[3] 水分散性ポリマー(B2)が、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)微粒子及び/又はポリ(スチレン-ブタジエン)微粒子からなる水分散性ポリマーである前記[1]又は[2]に記載のガス発生剤組成物。

50

[ 4 ] 硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) が、硝酸アンモニウム ( B 1 ) と水分散性ポリマー ( B 2 ) の合計 1 0 0 質量 % に対し、水分散性ポリマー ( B 2 ) を 0 . 1 質量 % 以上で 3 0 質量 % 以下の割合で含有する前記 [ 1 ] ~ [ 3 ] の何れかに記載のガス発生剤組成物。

[ 5 ] 硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) が、更に硝酸アンモニウムの相安定化剤 ( B 3 ) を含み、硝酸アンモニウム ( B 1 ) 、水分散性ポリマー ( B 2 ) を含むラテックス、相安定化剤 ( B 3 ) 及び水を主成分とする溶媒を混合して調整した硝酸アンモニウム組成物液を噴霧乾燥することで得られる硝酸アンモニウム粒状物である前記 [ 1 ] ~ [ 4 ] の何れかに記載のガス発生剤組成物。

[ 6 ] 更に共酸化剤 ( C ) を含有する前記 [ 1 ] ~ [ 5 ] の何れかに記載のガス発生剤組成物。

[ 7 ] グアニジン化合物 ( A ) を 1 5 ~ 5 0 質量 % 、硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) を 3 0 ~ 7 5 質量 % 、共酸化剤 ( C ) を 5 ~ 4 0 質量 % の割合で含有する前記 [ 6 ] に記載のガス発生剤組成物。

[ 8 ] 前記 [ 1 ] ~ [ 7 ] の何れかに記載のガス発生剤組成物を成形してなるガス発生剤。

[ 9 ] ガス発生剤を装填したガス発生器において、前記ガス発生剤として前記 [ 8 ] に記載の成形体を用いてなるガス発生器。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、酸化剤として硝酸アンモニウムを用いたガス発生剤組成物において、硝酸アンモニウムの課題である燃焼速度、吸湿性、固相間相転移抑制が改善されたガス発生剤組成物が提供される。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

以下、本発明について例示物等を示して詳細に説明するが、本発明は以下の例示物等に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施できる。なお、本明細書において、「 ~ 」とはその前後の数値又は物理量を含む表現として用いるものとする。

【 0 0 1 4 】

本発明は、グアニジン化合物 ( A ) と、硝酸アンモニウム ( B 1 ) 及び水分散性ポリマー ( B 2 ) を含有する硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) と、を含有するガス発生剤組成物であって、硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) が、硝酸アンモニウム ( B 1 ) 、水分散性ポリマー ( B 2 ) を含むラテックス及び水を主成分とする溶媒を混合して調整した硝酸アンモニウム組成物液を噴霧乾燥することで得られる硝酸アンモニウム粒状物であるガス発生剤組成物に関する。

【 0 0 1 5 】

本発明のガス発生剤組成物の主要な特徴は、噴霧乾燥により形成した硝酸アンモニウム ( B 1 ) と水分散性ポリマー ( B 2 ) を含有する硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) を酸化剤組成物として使用することにある。噴霧乾燥 ( スプレードライ ) とは、乾燥対象となる溶液または分散液を気体中に噴霧して急速に乾燥させ、乾燥粉体を製造する手法であり、硝酸アンモニウム ( B 1 ) が水分散性ポリマー ( B 2 ) に対して分子レベルで会合した粒状物が得られる。したがって、混合機を用いた機械的混合方法と比較して、硝酸アンモニウム ( B 1 ) と水分散性ポリマー ( B 2 ) がより一体化した硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) を得ることができる。当該硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) を酸化剤組成物として、燃料成分としてグアニジン化合物 ( A ) を使用することによって、燃焼速度が改善されたガス発生剤組成物が提供される。

【 0 0 1 6 】

酸化剤組成物である硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) として、噴霧乾燥により形成した硝酸アンモニウム ( B 1 ) と水分散性ポリマー ( B 2 ) を含有する硝酸アンモニウム粒状物を使用することにより、ガス発生剤の燃焼速度が向上する理由については現段階ではその詳細は完全に明らかではないが、後述する実施例で説明するように、完全に吸湿性が抑制

10

20

30

40

50

されていない場合においても、燃焼速度の向上が認められることを考慮すると、単にガス発生剤の吸湿性の抑制だけでなく、硝酸アンモニウム粒状物（B）に含まれる硝酸アンモニウム（B1）と水分散性ポリマー（B2）、更には Guanidine 化合物（A）やその他のガス発生剤組成物に含有される成分の相乗作用が生じ、燃焼性が向上しているものと推測される。

【0017】

以下、本発明のガス発生剤組成物における原料や製造方法についてより詳細に説明する。また、以下において、Guanidine 化合物（A）等を「成分（A）」等と略記する場合がある。

【0018】

[成分（A）：Guanidine 化合物]

Guanidine 化合物（A）は、Guanidine 誘導体及び Guanidine 塩の両方を含む概念であり、ガス発生剤組成物の燃料成分である。成分（A）として、具体的には、Guanidine、アミノ Guanidine、ジアミノ Guanidine、トリアミノ Guanidine、ニトロ Guanidine、アミノニトロ Guanidine 及びこれら塩（硝酸塩、炭酸塩、過塩素酸塩等）が挙げられ、1種又は2種以上を混合して使用することができる。

この中でも、硝酸 Guanidine、硝酸アミノ Guanidine、硝酸ジアミノ Guanidine、硝酸トリアミノ Guanidine、ニトロ Guanidine、アミノニトロ Guanidine から選択される1種以上が好適であり、特に硝酸 Guanidine が好適である。

【0019】

成分（A）の含有量は、Guanidine 化合物の種類などによって適宜設定できるが、成分（A）及び成分（B）の合計を100質量%に対して、通常、5～60質量%であり、好適には15～50質量%である。成分（A）の配合量が5質量%未満の場合、ガス発生量が不十分となるおそれがあり、60質量%を超える場合、ガス発生量は向上するが、十分な燃焼速度が得られないおそれがある。

【0020】

[成分（B）：硝酸アンモニウム粒状物]

硝酸アンモニウム粒状物（B）は、ガス発生剤組成物における酸化剤組成物であり、硝酸アンモニウム組成物液を噴霧乾燥することで得られる硝酸アンモニウム（B1）及び水分散性ポリマー（B2）を必須成分として含有する。なお、硝酸アンモニウム組成物液の調整方法、噴霧乾燥については硝酸アンモニウム粒状物（B）の製造方法として後述する。

【0021】

硝酸アンモニウム粒状物（B）の好適形状は略球状粒子である。略球状粒子となる製造を行うことで、硝酸アンモニウム（B1）及び水分散性ポリマー（B2）（並びに適宜添加した相安定化剤等の成分）とが十分に混和した状態で粒状物として成形されている。なお、硝酸アンモニウム粒状物（B）の粒子径は、光学顕微鏡や電子顕微鏡で観察したときに、そのモード粒子径が1～200 μm、好ましくは5～100 μmである。モード粒子径は、観察像の硝酸アンモニウム粒状物（B）を画像解析することにより測定する。

【0022】

[成分（B1）：硝酸アンモニウム]

硝酸アンモニウム（B1）は、ガス発生剤組成物における酸化剤成分である。硝酸アンモニウムはガス化率が高く、燃焼残渣が発生しない酸化剤成分である。硝酸アンモニウム（B1）は吸湿性が高く、相変化が生じる酸化剤成分であるが、水分散性ポリマー（B2）と複合化することで吸湿性、相変化が抑制される。後述する噴霧乾燥される硝酸アンモニウム組成物液の原料としての硝酸アンモニウムは、できる限り高純度のものを用いた方が好ましい。

【0023】

[成分（B2）：水分散性ポリマー]

水分散性ポリマー（B2）は、水に微粒子として散在する性質を有する粒子状高分子体

10

20

30

40

50

であり、水に溶解する水溶性ポリマーとは異なる物質である。

【0024】

水分散性ポリマー(B2)の粒子径は、後述するラテックスとして水への分散できる粒径であればよいが、硝酸アンモニウム(B1)への混合性の観点から、 $0.01\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ が好適であり、より好適には $0.01\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ である。

【0025】

水分散性ポリマー(B2)は、具体的には、微粒子状のポリスチレン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)等を使用することができる。この中でも、ポリ(スチレン-ブタジエン)やポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)は、ガス発生剤組成物の燃焼速度の改善作用に優れるため好適である。また、高いゴム弾性と接着強度を有するエマルジョン系ゴム質接着剤の物性を有するため、硝酸アンモニウム粒状物(B)の製造に際し、必ずしもバインダー成分を必要としない。

10

【0026】

また、ガス発生剤組成物の燃焼速度及び防湿性がバランス良く改善される点で、ガラス転移温度(Tg)が20以上(特には35以上)のポリ(スチレン-ブタジエン)が好適である。

【0027】

後述する噴霧乾燥される硝酸アンモニウム組成物液の原料としては、水分散性ポリマー(B2)を、水を含む溶媒に分散させたラテックスの形態で用いられる。水分散性ポリマー(B2)を水を含む溶媒に分散させる際には、必要に応じ適当な乳化剤を用いてもよい。水分散性ポリマー(B2)を含むラテックスを用いて硝酸アンモニウム含有液を作製すると、硝酸アンモニウム含有液とする工程の混合性が良好となり、得られるガス発生剤用硝酸アンモニウムの吸湿性、相安定性も安定した良好なものとしやすい。

20

【0028】

水分散性ポリマー(B2)を含むラテックスとして、水分散性ポリマー(B2)を20~80質量%の含量で、水系媒体に分散させたものを用いる。水分散性ポリマーは、水系媒体に分散させた分散液の粘度により物性規定されることが一般的であり、水分散性ポリマー(B2)を含むラテックスとしては、他の成分と混合し硝酸アンモニウム粒状物を製造するときの製造効率等の観点から、粘度 $10 \sim 50, 000\text{mPa}\cdot\text{s}$ となるように調整したものが好ましい。

30

【0029】

ラテックスは、市販品を使用することもできる。ラテックスの好適な市販品として、スチレン-ブタジエン系ラテックスとして、旭化成ケミカルズ(株)製「ラテックス-SBシリーズ」、日本ゼオン(株)製「SBLATEXシリーズ」、JSR(株)製「SB(スチレン-ブタジエン)ラテックスシリーズ」等が挙げられ、アクリロニトリル-ブタジエン系ラテックスとして、日本ゼオン(株)「NBR LATEXシリーズ」等が挙げられる。

【0030】

硝酸アンモニウム粒状物(B)における硝酸アンモニウム(B1)と水分散性ポリマー(B2)の割合は、水分散性ポリマー(B2)の種類に応じて、本発明の目的(ガス発生剤の燃焼速度向上)を達成できる範囲で適宜決定される。好適には、硝酸アンモニウム(B1)と水分散性ポリマー(B2)の合計を100質量%としたときに、水分散性ポリマー(B2)が0.1~30質量%であり、より好適には0.5~15質量%である。

40

水分散性ポリマー(B2)が、0.1質量%よりも少ない場合、ガス発生剤の燃焼速度の向上に寄与しないことがあり、30質量%を超える場合、硝酸アンモニウムの量が少なくなるため、ガス発生剤用酸化剤としての反応性が低下するおそれがある。

【0031】

また、硝酸アンモニウム粒状物(B)は、硝酸アンモニウム(B1)及び水分散性ポリマー(B2)だけでなく、更に相安定化剤(B3)を含有することが好ましい。相安定化剤(B3)が含有することにより、酸化剤に硝酸アンモニウムを使用した場合の課題のひ

50

とつである硝酸アンモニウムの相転移がより抑制されるため、硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) の体積変化が改善される。

【 0 0 3 2 】

相安定化剤 ( B 3 ) を含有する硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) は、硝酸アンモニウム ( B 1 ) 及び水分散性ポリマー ( B 2 ) を含むラテックスと共に水を主成分とする溶媒に混合して調整した硝酸アンモニウム組成物液を噴霧乾燥することで得られる硝酸アンモニウム粒状物であることが好ましい。硝酸アンモニウム ( B 1 ) 、水分散性ポリマー ( B 2 ) を含むラテックス及び相安定化剤 ( B 3 ) を混合調整した硝酸アンモニウム組成物液を噴霧乾燥することにより、硝酸アンモニウム ( B 1 ) 、水分散性ポリマー ( B 2 ) 及び相安定化剤 ( B 3 ) が均一性よく混合され、硝酸アンモニウム ( B 1 ) 由来の相転移抑制がより改善される。

10

【 0 0 3 3 】

相安定化剤 ( B 3 ) としては、例えば硝酸カリウム、過塩素酸カリウム、塩素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、クロム酸カリウム、ニクロム酸カリウム、塩化カリウム、硫酸カリウム、シュウ酸カリウム、硝酸ナトリウム、塩化アンモニウム、硝酸銅、硝酸セシウム、塩化セシウム等が挙げられ、これらは 1 種又は 2 種以上で含有される。

この中でも、特に硝酸カリウムや過塩素酸カリウム等のカリウム塩が好ましく、中でも硝酸カリウムは、少量でも相安定化効果が大きいいため、好ましく用いられる。

【 0 0 3 4 】

硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) における相安定化剤 ( B 3 ) の割合は、硝酸アンモニウム ( B 1 ) と相安定化剤 ( B 3 ) の合計を 1 0 0 質量 % としたときに、通常、 1 ~ 2 0 質量 % であり、好適には 5 ~ 2 0 質量 % である。

20

【 0 0 3 5 】

以下、硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) の製造における硝酸アンモニウム含有液、噴霧乾燥について説明する。

【 0 0 3 6 】

硝酸アンモニウム含有液は、硝酸アンモニウム ( B 1 ) 、水分散性ポリマー ( B 2 ) を含むラテックス、および必要に応じて添加される相安定化剤 ( B 3 ) 、その他の添加剤といった固形物と、水を主成分とする溶媒から構成される。ここで、「水を主成分とする」とは、溶媒全量に対し、水の割合が 5 0 質量 % 以上、好ましくは、 8 0 質量 % 以上 ( 1 0 0 質量 % 含む ) であることをいう。なお、ガス発生剤組成物の主原料である硝酸アンモニウムの反応性が高いこと、また噴霧乾燥により当該溶媒を乾燥する処理を行うことから、反応性の高い溶媒を使用すると安全面で問題が生じる場合がある。特に可燃性の有機溶媒を主成分とするとき問題となりやすい。これに対し、水を主成分とするため、このような問題が生じないという利点がある。

30

【 0 0 3 7 】

溶媒には、安全性に配慮したうえで、アルコール等の他の溶媒を加え、固形分の溶解性や分散性を調整することもできる。たとえば、アルコールとしては、メチルアルコールや、エチルアルコール、ブチルアルコール等、及びこれらの混合物を用いることができる。

【 0 0 3 8 】

硝酸アンモニウム含有液の作製方法は、特に限定されず、その構成成分を、水を主成分とする溶媒に溶解または分散させればよい。混合方法としては、例えば、攪拌機で攪拌する方法や超音波振動を加えて攪拌する方法等がある。

40

混合順序も反応や沈殿物が発生するなど特段の問題がない限り任意であり、硝酸アンモニウム含有液の構成成分のうち、何れか 2 成分又は 3 成分以上を予め配合し、その後に残りの成分を混合してもよいし、一度に全部を混合してもよい。

【 0 0 3 9 】

硝酸アンモニウム含有液中の全固形物濃度は、 5 質量 % 以上 6 5 質量 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 1 0 質量 % 以上 3 0 質量 % 以下である。

硝酸アンモニウム含有液中の全固形物濃度が低すぎる場合、噴霧乾燥を行ったときに乾

50

燥が不十分になり、得られる硝酸アンモニウム粒状物の残存水分量により、目的とするガス発生剤の燃焼速度の向上効果が不十分になることがある。全固形物濃度が高すぎる場合、噴霧乾燥を行うのに適さないような溶液粘度となり、得られる硝酸アンモニウム粒状物(B)の特性が十分なものとならないことがある。

【0040】

また、前記硝酸アンモニウム含有液に相安定化剤(B3)を添加する場合には、あらかじめ、相安定化剤と硝酸アンモニウムとを混和させた相安定化硝酸アンモニウムを、本発明の硝酸アンモニウム(B1)および相安定化剤(B3)として使用することもできる。

【0041】

硝酸アンモニウム粒状物(B)は、前記硝酸アンモニウム含有液を噴霧乾燥することにより得られる。噴霧乾燥は、工業的には、例えば、溶液(本発明においては硝酸アンモニウム含有液)をノズル(ノズル噴霧方式)または遠心噴霧方式(ロータリーアトマイザー方式)で微粒化し熱風と接触させ、瞬間的に乾燥を行い、粒子を製造する。ノズル噴霧方式で行う場合、ノズルはどのようなものでもよいが、一般のものとして、回転円盤ノズルと単流体圧力渦ノズル(single-fluid pressure swirl nozzle)などがある。あるいは、二流体ノズルまたは超音波ノズルを用いてもよい。遠心噴霧方式で行う場合、ディスクの形状や回転数を調整することで、粒子径を調整することができる。

10

【0042】

噴霧乾燥に用いる気体は、空気、または窒素等の噴霧乾燥を行う際に選択される一般的なものでよい。安全のために窒素のような不活性気体を選択することもできる。

20

【0043】

噴霧乾燥における乾燥温度は、主たる溶媒である水を乾燥することができればよいが、その他にも使用する噴霧乾燥機の大きさ、硝酸アンモニウム含有液に含まれる固形物成分、水以外の溶媒の種類や割合等を考慮して適宜設定される。

また、製造される硝酸アンモニウム粒状物(B)の形状や粒径は、主に噴霧乾燥の条件でコントロールすることができる。硝酸アンモニウム粒状物(B)は、好適な形状である略球状粒子や、好適な粒径範囲になるように、噴霧液滴サイズや乾燥条件の調整を行うことが好ましい。

【0044】

30

なお、乾燥温度は、噴霧乾燥機における、熱風温度と、チャンバー温度のいずれか、または両方を調節する等の方法で管理することができるが、これらのそれぞれの温度には差が生じることがあり、通常チャンバー温度の方が低く、熱風温度や風量を調整することで全体の温度をコントロールする。具体的には、通常、熱風温度を80 ~ 200 の範囲程度、チャンバー内温度が、50 ~ 150 程度である。

【0045】

本発明のガス発生剤組成物は、グアニジン化合物(A)、硝酸アンモニウム粒状物(B)、及び必要に応じて添加される任意成分を混合することで製造することができる。

混合方法は、従来公知の混合方法で行うことができ、混合順序も任意であり、ガス発生剤組成物の構成成分のうち、何れか2成分又は3成分以上を予め配合し、その後に残りの成分を混合してもよいし、一度に全部を混合してもよい。

40

【0046】

[成分(C): 共酸化剤]

本発明のガス発生剤組成物は、着火性や燃料持続性を向上させるために、更に共酸化剤(C)を含有していてもよい。共酸化剤(C)は、上記硝酸アンモニウム粒状物(B)以外に酸化剤として機能する成分であり、この種の分野で通常使用されている酸化剤をいずれも使用することができる。

具体的に例示すると、塩基性硝酸銅、硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸バリウム、硝酸ストロンチウム等の硝酸塩; オキソハロゲン酸塩として、過ハロゲン酸塩、ハロゲン酸塩等; 過塩素酸リチウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸ナトリウム、過

50

臭素酸リチウム、過臭素酸カリウム、過臭素酸ナトリウム、過塩素酸バリウム、過塩素酸カルシウム、過塩素酸アンモニウム等の過ハロゲン酸塩；等が挙げられ、これらは1種又は2種以上で含有される。

好ましい共酸化剤(C)としては、塩基性硝酸銅、硝酸マグネシウム、硝酸ストロンチウム等の硝酸塩や、過塩素酸カリウム、過塩素酸アンモニウム等の過塩素酸が挙げられる。

#### 【0047】

本発明のガス発生剤組成物における共酸化剤(C)の割合は、成分(A)~(C)の合計を100質量%として、グアニジン化合物(A)が15~50質量%(好適には、15~40質量%)、硝酸アンモニウム粒状物(B)が30~75質量%(好適には、40~70質量%)、共酸化剤(C)が5~40質量%(好適には、5~30質量%)である。

10

#### 【0048】

本発明のガス発生剤組成物は、更に任意の添加剤を含有していてもよい。このような添加剤としては、一般的に車両搭乗者安全装置用ガス発生器用のガス発生剤組成物に使用可能な添加剤を用いることができる。例えば、好適な燃焼特性を維持するために成形性や形状保持性を付与するためのバインダー剤、燃焼残渣を容易にろ過することを可能にするためのスラグ形成剤、その他、滑剤、燃焼調整剤等の添加剤を用いることができる。

これら添加剤を用いる場合、その含有量はその用途により異なるが、いずれの用途においても、添加剤の含有量が多くなり過ぎると、燃焼性等の性能が低下するため、ガス発生剤組成物中に占める添加剤の含有量は、0.1~15質量%が好ましく、0.1~10質量%が更に好ましい。

20

#### 【0049】

上記バインダー剤は、好適な燃焼特性を維持させるために成形性、形状保持性を付与する添加剤であり、インフレータが使用される過酷な環境下であってもガス発生剤の成形体形状が保たれることにより燃焼性能を保持することができる。該バインダー剤としては、ガス発生剤組成物の燃焼挙動に大幅な悪影響を与えなければ特に制限なく使用でき、例えば、カルボキシメチルセルロースの金属塩、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ニトロセルロース、微結晶性セルロース、グアガム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、デンプン等の多糖誘導体、ステアリン酸塩等の有機バインダー、二硫化モリブデン、合成ヒドロタルサイト、酸性白土、タルク、ベントナイト、ケイソウ土、カオリン、シリカ、アルミナ等の無機バインダーが好適に挙げられる。これらの中でも、セルロース系バインダー、酸性白土が特に好ましい。

30

本発明のガス発生剤組成物におけるバインダー剤の含有量は、1~10質量%が好ましく、1~5質量%が更に好ましい。バインダー剤の含有量が高いと、成形体の破壊強度を高めることができるが、組成物中の炭素元素及び水素元素の数が増大し、炭素元素の不完全燃焼生成物である一酸化炭素ガスの濃度が増大し、発生ガスの品質を低下させ、また燃焼を阻害してしまうおそれもあることから、ガス発生剤組成物の形状を維持できる最低量での使用が好ましい。特に、バインダー剤の含有量が10質量%を超えると、酸化剤成分の相対的存在割合の増大が必要となり、ガス発生剤組成物における燃料成分の相対的存在割合が低下し、ガス発生器の実用化が困難になるおそれがある。

40

#### 【0050】

上記スラグ形成剤は、ガス発生剤組成物の燃焼後に生成する燃焼残渣を容易にろ過することを可能にする添加剤であり、インフレータの外に放出することを防ぐことを目的に添加される。該スラグ形成剤の具体例としては、例えば、窒化珪素、炭化珪素、二酸化珪素、珪酸塩、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸性白土、クレー等の天然鉱物等が挙げられる。

本発明においてスラグ形成剤を用いる場合、ガス発生剤組成物における含有量は、0.5~10質量%が好ましく、1~5質量%が更に好ましい。スラグ形成剤の含有量が高いと、燃焼性を低下させ、更には発生ガスのモル数を低下させることから、乗員保護性能

50

が十分に発揮されないおそれがある。

【0051】

上記滑剤は、ガス発生剤組成物の調製時において原料成分の混合性向上、流動性改善を目的として添加される。該滑剤の具体例としては、例えば、グラファイト、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、窒化ホウ素、高分散シリカ（二酸化珪素）、タルク等が挙げられる。これらの中でも、高分散シリカ（二酸化珪素）は、原料混合時の固着や凝集を抑制して均一に分散混合する機能を有しており、各成分の粒度特性・作用を維持する効果があり、特に有用である。

本発明において滑剤を用いる場合、ガス発生剤組成物中における滑剤の含有量は、0.1～5質量%が好ましく、0.1～2質量%が更に好ましい。滑剤の含有量が高いと、燃焼性の低下、発生ガスのモル数の低下、更には発生ガス中の一酸化炭素の濃度の増大等が起きるおそれがある。

10

【0052】

上記燃焼調整剤は、ガス発生剤組成物の燃焼を調整するための添加剤であり、具体例としては、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化銅、酸化亜鉛、酸化マンガン、酸化クロム、酸化コバルト、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化タンゲステン等の金属酸化物、水酸化銅、水酸化コバルト、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、活性炭粉末、グラファイト、カーボンブラック等の炭素類等が挙げられる。

本発明において燃焼調整剤を用いる場合、ガス発生剤組成物中における燃焼調整剤の含有量は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下が更に好ましい。

20

【0053】

本発明のガス発生剤組成物は、所望の形状に成形して成形体とし、ガス発生器に組み込むガス発生剤として使用される。以下、ガス発生剤組成物の成形体を「ガス発生剤」と称する場合がある。

本発明のガス発生剤において、酸化剤組成物である硝酸アンモニウム粒状物（B）が、ガス化率に優れる硝酸アンモニウムベースであるため、ガス発生器に組み込むガス発生剤の小型化、ひいてはガス発生器の小型化を達成できる。また、ガス発生剤組成物を成形体としたとき、その成形体は強度が高く、また体積変化も少ないものとなる。

【0054】

本発明のガス発生剤は、燃焼性能、ガス発生器の燃焼特性に合わせて様々な形状に成形することができる。本発明のガス発生剤の形状は、特に限定されず、ペレット状、ディスク状、球状、棒状、円柱状、円筒状、金平糖状、テトラポット状等が挙げられる。また、該成形体は、無孔のものでもよいし、単孔又は多孔といった有孔のもの（例えば、単孔円筒状又は多孔円筒状）でもよい。更に、ペレット状、ディスク状の成形体は、片面又は両面に1個乃至複数個程度の突起を設けてもよい。突起の形状は特に制限されず、例えば、円柱状、円筒状、円錐状、多角錘状等が挙げられる。

30

【0055】

本発明のガス発生剤の成形方法は、従来公知の方法で行えばよく、例えば、本発明のガス発生剤組成物に溶媒を加えて混合し、押出成型する方法や、打錠機等を用いて圧縮成型する方法が挙げられる。

40

【0056】

本発明のガス発生器は、ガス発生剤を装填したガス発生器において、前記ガス発生剤として上述したガス発生剤組成物からなる成形体（ガス発生剤）を用いたものである。

本発明のガス発生器は、自動車をはじめとする各種車両用のガス発生器として好適である。車両用のガス発生器としては、エアバック用ガス発生器、プリテンショナー用ガス発生器等が挙げられるに適用できる。

【0057】

本発明のガス発生器において、本発明のガス発生剤組成物から得られる成形体以外は、従来公知のガス発生器と同様の構成とすることができ、特に特定の構成に制限されず、通常、車両に搭載される構造のインフレーターであれば特に限定されるものではなく採用す

50

ることができる。代表的なガス発生器は、内容積を有する外殻シェルの内部に点火装置及び必要に応じてフィルター材を装備し、併せてガス発生剤（ガス発生剤組成物から得られる成形体）を充填して構成されている。

【0058】

なお、本発明のガス発生器は、ガスの供給がガス発生剤のみであるパイロタイプと、アルゴン等の圧縮ガスとガス発生剤の両方であるハイブリッドタイプのいずれでもよい。

【実施例】

【0059】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の説明において、噴霧乾燥をスプレードライと表記する。また、各化合物、ポリマー成分、ラテックスの名称に括弧書きで略称を記載し、当該以下の説明において使用する場合がある。

【0060】

1 原料試料

実施例及び比較例のガス発生剤組成物の製造に使用した原料は以下の通りである。

1 - 1 . 成分 ( A ) : グアニジン化合物 ( A )

硝酸グアニジン ( G N 、 和光純薬 ( 株 ) 製 )

1 - 2 . 成分 ( B ) : 硝酸アンモニウム粒状物 ( B )

成分 ( B 1 ) : 硝酸アンモニウム ( A N 、 和光純薬 ( 株 ) 製 )

成分 ( B 2 ) : 水分散性ポリマー ( ラテックス )

[ スチレン - ブタジエン ( S B ) 系ラテックス ]

ラテックス 1 旭化成ケミカルズ ( 株 ) 製 L - 1 6 3 8

平均粒子径 : 2 0 0 n m

ガラス転移点 : 4 1 . 5

ラテックス 2 J S R ( 株 ) 製 J S R 0 5 7 3

平均粒子径 : 2 2 5 n m

ガラス転移点 : - 9 . 0

ラテックス 3 日本ゼオン ( 株 ) 製 N i p o l L X 4 1 6

平均粒子径 : 1 1 0 n m

ガラス転移点 : 5 0

[ アクリロニトリル - ブタジエン ( N B ) 系ラテックス ]

ラテックス 4 イーテック ( 株 ) 製 A E 3 3 7

平均粒子径 : 2 5 0 n m

ガラス転移点 : - 3 0

ラテックス 5 日本ゼオン ( 株 ) 製 N i p o l L X 5 5 0 L

平均粒子径 : 1 1 0 n m

ガラス転移点 : - 2 7

成分 ( B 2 ' ) : 水溶性ポリマー ( 比較用 )

水溶性ポリマー 1 : カルボキシメチルセルロースアンモニウム ( C M C A 、  
和光純薬 ( 株 ) 製 )

水溶性ポリマー 2 : カルボキシメチルセルロースナトリウム ( C M C N a 、  
和光純薬 ( 株 ) 製 )

水溶性ポリマー 3 : ポリビニルアルコール ( P V A 、 和光純薬 ( 株 ) 製 )

成分 ( B 3 ) : 相安定化剤

硝酸カリウム : ( P N 、 和光純薬 ( 株 ) 製 )

10

20

30

40

50

成分 ( C ) : 共酸化剤

共酸化剤 1 : 塩基性硝酸銅 ( B C N、日本化学産業 ( 株 ) 製 )

共酸化剤 2 : 過塩素酸カリウム ( P P、和光純薬 ( 株 ) 製 )

【 0 0 6 1 】

2 . ガス発生剤組成物の製造

( 1 ) 硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) の製造

成分 ( B 1 ) として硝酸アンモニウム ( A N )、成分 ( B 2 ) としてラテックス 1 ~ 5、又は成分 ( B 2 ' ) として水溶性ポリマー 1 ~ 3、及び成分 ( B 3 ) として硝酸カリウム ( P N ) を使用し、これらを溶媒と混合した後、スプレードライ処理し、硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) を製造した。以下、硝酸アンモニウム粒状物 ( B ) をスプレードライ粒子 ( S P ) と記載する。

10

【 0 0 6 2 】

スプレードライ粒子 1 ( S P 1 ) の製造

原料として、硝酸アンモニウム ( A N )、硝酸カリウム ( P N ) 及びラテックス 1 の固形分 ( 水分散性ポリマー ) が、それぞれ 9 : 1 : 0 . 3 ( 質量比 ) の割合となるように混合した後、得られた混合物を 4 倍量の蒸留水に添加して、均一になるまで攪拌混合して硝酸アンモニウム組成物液 ( 以下、A N 組成物液を調製した。得られた A N 組成物液を、中部熱工業 ( 株 ) 社製スプレードライヤーを用いてスプレードライ処理し、スプレードライ粒子 1 ( S P 1 ) を得た。スプレードライヤーの熱風温度は 1 7 0、装置内部温度は 9 0 一定とし、ディスク回転数は 1 8 0 0 0 r p m とした。

20

【 0 0 6 3 】

スプレードライ粒子 2 ~ 5 ( S P 2 ~ 5 ) の製造

原料として、ラテックス 1 に代えて、ラテックス 2 ~ 5 を使用した以外は、スプレードライ粒子 1 の製造方法と同様にして、スプレードライ粒子 2 ~ 5 ( S P 2 ~ 5 ) を得た。

【 0 0 6 4 】

スプレードライ粒子 6 ( S P 6、比較例 ) の製造

原料として、ラテックス 1 を添加せず、硝酸アンモニウム ( A N ) 及び硝酸カリウム ( P N ) を 9 : 1 ( 質量比 ) の割合で使用した以外は、スプレードライ粒子 1 の製造方法と同様にして、スプレードライ粒子 6 ( S P 6 ) を得た。

30

【 0 0 6 5 】

スプレードライ粒子 7 ~ 9 ( S P 7 ~ 9、比較例 ) の製造

原料として、ラテックス 1 に代えて、水溶性ポリマー 1 ~ 3 を使用した以外は、スプレードライ粒子 1 の製造方法と同様にして、スプレードライ粒子 7 ~ 9 ( S P 7 ~ 9 ) を得た。

【 0 0 6 6 】

表 1 に調製したスプレードライ粒子 S P 1 ~ 9 の組成をまとめて示す。なお、表 1 において、成分 ( B 2 ) の質量比は、固形分 ( 水分散性ポリマー ) の質量比を意味する。

【 0 0 6 7 】

【表 1】

スプレードライ粒子	成分(B1)		成分(B2)		成分(B3)	
	化合物	質量比	水分散性ラテックス/ 水溶性ポリマー	質量比	化合物	質量比
SP1	AN	9	ラテックス1(SB系)	0.3	PN	1
SP2	AN	9	ラテックス2(SB系)	0.3	PN	1
SP3	AN	9	ラテックス3(SB系)	0.3	PN	1
SP4	AN	9	ラテックス4(NB系)	0.3	PN	1
SP5	AN	9	ラテックス5(NB系)	0.3	PN	1
SP6	AN	9	-	0	PN	1
SP7	AN	9	水溶性ポリマー1 (CMNcA)	0.3	PN	1
SP8	AN	9	水溶性ポリマー2 (CMCA)	0.3	PN	1
SP9	AN	9	水溶性ポリマー3 (PVA)	0.3	PN	1

10

## 【0068】

## (2) ガス発生剤組成物試料の製造

成分(A)として硝酸グアニジン(GN)、成分(B)として硝酸アンモニウム粒状物(B)(スプレードライ粒子)及び共酸化剤(C)として塩基性硝酸銅(BCN)又は過塩素酸カリウム(PP)を使用して、実施例及び比較例のガス発生剤組成物を調製した。

20

## 【0069】

## 実施例 1

原料として、硝酸グアニジン(GN)、硝酸アンモニウム粒状物としてスプレードライ粒子1(SP1)及び塩基性硝酸銅(BCN)を、それぞれ3:7:2(質量比)の割合で均一になるまで混合することによって、実施例1のガス発生剤組成物を得た。

## 【0070】

## 実施例 2 ~ 5

硝酸アンモニウム粒状物としてスプレードライ粒子1(SP1)に代えて、スプレードライ粒子2~5(SP2~5)を使用した以外は、実施例1のガス発生剤組成物の製造方法と同様にして、実施例2~5のガス発生剤組成物を得た。

30

## 【0071】

## 実施例 6

共酸化剤(C)として塩基性硝酸銅(BCN)に代えて、過塩素酸カリウム(PP)を使用した以外は、実施例1のガス発生剤組成物の製造方法と同様にして、実施例6のガス発生剤組成物を得た。

## 【0072】

## 実施例 7

共酸化剤(C)を添加せず、硝酸グアニジン(GN)及びスプレードライ粒子1(SP1)を3:7(質量比)の割合で均一になるまで混合することによって、実施例7のガス発生剤組成物を得た。

40

## 【0073】

## 比較例 1 ~ 4

硝酸アンモニウム粒状物としてスプレードライ粒子1(SP1)に代えて、スプレードライ粒子6~9(SP6~9)を使用した以外は、実施例1のガス発生剤組成物の製造方法と同様にして、比較例1~9のガス発生剤組成物を得た。なお、SP6は水分散性ポリマー(ラテックス)を含まない硝酸アンモニウム粒状物、SP7~9は水溶性ポリマーを含む硝酸アンモニウム粒状物である。

50

## 【 0 0 7 4 】

表 2 に調製した実施例及び比較例のガス発生剤組成物の組成をまとめて示す。

## 【 0 0 7 5 】

## 【表 2】

ガス発生 化剤組成 物	成分(A)		成分(B)		成分(C)	
	グアニジン 化合物	質量部	硝酸アンモニウ ム粒状物	質量部	共酸化剤	質量部
実施例1	GN	3	SP1	7	BCN	2
実施例2	GN	3	SP2	7	BCN	2
実施例3	GN	3	SP3	7	BCN	2
実施例4	GN	3	SP4	7	BCN	2
実施例5	GN	3	SP5	7	BCN	2
実施例6	GN	3	SP1	7	PP	2
実施例7	GN	3	SP1	7	-	0
比較例1	GN	3	SP6	7	BCN	2
比較例2	GN	3	SP7	7	BCN	2
比較例3	GN	3	SP8	7	BCN	2
比較例4	GN	3	SP9	7	BCN	2

10

20

## 【 0 0 7 6 】

## 2 . 評価

## 2 - 1 . 燃焼試験

燃焼試験用のペレットは以下の方法で作製した。

まず、調製した粉末状のガス発生剤組成物 ( 3 g ) を、 1 5 M P a で圧縮した後、反対から 3 0 M P a で再度圧縮することにより、圧縮成型されたペレットを得た。得られたペレットの高さは 3 0 m m 、直径は、 1 0 m m であった。

次いで、燃焼試験の際にペレット側面からの燃焼を防ぐため、調製したペレットに市販の接着剤(ニチバン(株)製)を塗布し、 6 0 の恒温槽で一昼夜硬化させた。

次いで、ドリル( 0 . 8 m m )を用いて、接着剤が硬化したペレットの側面に 1 0 m m 間隔で穴を開け、はんだ線を通した。また、ペレットの上部に着火用のニクロム線を設置した。はんだ線及びニクロム線を配線したペレットをチムニ型燃焼試験装置にセットした後、窒素ガスにより内部を 1 ~ 1 . 2 M P a 程度に加圧した。加圧後、ニクロム線に 2 4 V の電圧をかけて赤熱させ、ペレットに着火した。試料(ペレット)が燃焼し、はんだ線が切断される時間を測定し、以下の式から燃焼速度を算出した。

$$\text{燃焼速度}[\text{mm}/\text{s}] = \frac{\text{はんだ線の1段目と2段目の間の長さ}[\text{mm}]}{\text{はんだ線の2段目が切断された時間} - \text{はんだ線の1段目が切断された時間}}[\text{s}]$$

30

40

## 【 0 0 7 7 】

## 2 - 2 . 耐湿性試験

ガス発生剤組成物の耐湿性試験は以下の方法で行った。

( 外観評価 )

7 5 ~ 8 0 % r h に湿度調整を行ったデシケーターに、粉末状のガス発生剤組成物 ( 約 5 0 m g ) をシャーレの上に並べ、デシケーター内部に設置して蓋をした。 2 0 h 後に試料を取り出し、貯蔵前からの外観の変化を目視観察で評価した。評価基準は以下の通りである。

A : 貯蔵前から変化がほぼない。

B : 貯蔵前と比較して表面が湿っている。

50

C：明確に周囲が潮解している。

【0078】

(重量変化評価)

粉末状のガス発生剤組成物をプラスチック製容器に200mg量り取り、塩化ナトリウム飽和水溶液をデシケーター底部に充填し、75～80%rhに調製したデシケーター内に設置して蓋をした。20h後にデシケーターから試料を取り出し、貯蔵前後の重量変化から吸湿量を算出した。なお、試料重量は、電子天秤(株式会社エー・アンド・デイ製、HR-202i)を使用して測定した。

吸湿量 [wt%] = 100 × (貯蔵後重量 - 貯蔵前重量) [mg] / 貯蔵前重量 [mg]

【0079】

表3に、実施例1～7、及び比較例1～4のガス発生剤組成物を圧縮成型したペレットの燃焼試験及び耐湿性試験の結果を示す。

【0080】

【表3】

ガス発生剤組成物	成分(B)		燃焼速度 [mm/s]	吸湿試験	
	ラテックス/ 水溶性ポリマー	ガラス転移点 [°C]		吸湿後の外観	吸湿量 [wt%]
実施例1	ラテックス1(SB系)	41.5	0.8	A	2.91
実施例2	ラテックス2(SB系)	-9.0	0.99	B	3.24
実施例3	ラテックス3(SB系)	50	0.75	A	3.75
実施例4	ラテックス4(NB系)	-30	1.18	B	3.37
実施例5	ラテックス5(NB系)	-27	0.95	B	3.52
実施例6	ラテックス1(SB系) (PP使用)	41.5	1.06	C	3.38
実施例7	ラテックス1(SB系) (共酸化剤なし)	41.5	0.83	B	3.78
比較例1	-	-	0.57	C	4.03
比較例2	水溶性ポリマー1 (CMNCA)	-	中断燃焼	B	5.52
比較例3	水溶性ポリマー2 (CMCA)	-	0.71	B	3.22
比較例4	水溶性ポリマー3 (PVA)	-	0.67	B	3.02

【0081】

表3より、基準となる水分散性ポリマー(ラテックス)及び水溶性ポリマーを含まない比較例1のガス発生剤組成物と比較して、水分散性ポリマー(ラテックス)を含む実施例1～7のガス発生剤組成物は燃焼速度が向上していることが分かる。特に実施例2, 4, 5のガス発生剤組成物では、燃焼速度が大きく向上していることが分かる。また、共酸化剤(C)として過塩素酸カリウム(PP)を使用した場合、燃焼速度が大きく向上していることが分かる。

一方、水溶性ポリマーを含む比較例2～4のガス発生剤組成物についても基準となる比較例1のガス発生剤組成物より燃焼速度が向上したが、水分散性ポリマー(ラテックス)を含む実施例1～7のガス発生剤組成物には及ばなかった。

【0082】

また、吸湿後の外観は、基準となる水分散性ポリマー(ラテックス)及び水溶性ポリマーを含まない比較例1のガス発生剤組成物では表面が湿り、試料の一部が潮解した。スチレン-ブタジエン系の水分散性ポリマー(ラテックス)を含む実施例1～3及び実施例7は、どの試料も粉状であった。一方、アクリロニトリル-ブタジエン系の水分散性ポリマー(ラテックス)を含む実施例4, 5及び水溶性ポリマーを含む比較例2～4は試料の種類によらず表面が湿っている様子が観察された。

10

20

30

40

50

一方、吸湿量は、試料によらず近い値を示しており、比較例 2 を除き、基準となる比較例 1 より低い値を示した。

【 0 0 8 3 】

以上の結果から、ガス発生組成物の燃焼速度は、水分散性ポリマー（ラテックス）を使用した方が、水溶性ポリマーを使用するより、燃焼速度が大きい傾向にあることが確認された。また、SB系ラテックスを使用した場合には、燃焼速度と防湿性がバランスよく改善され、特に実施例 1、3 のようにガラス転移点（ $T_g$ ）20 以上のSB系ラテックスを使用した場合には、十分な燃焼速度を有すると共に、特に防湿性にも優れることから、ガス発生剤組成物として総合的に優れているといえる。

【 0 0 8 4 】

2 - 3 . 耐熱性試験

スチレン - ブタジエン系ラテックスを使用した実施例 1 , 2 のガス発生剤組成物、アクリロニトリル - ブタジエン系ラテックスを使用した実施例 4 , 5 のガス発生剤組成物について、高温での耐熱性試験を行った。

まず、実施例 1 , 2 , 4 , 5 のガス発生剤組成物をそれぞれガラス製容器に 200 mg 量り取りデシケーター内に設置した。デシケーターを 107 に保持した精密恒温槽に設置し 1200 h 貯蔵した。貯蔵前後の重量変化を観察した。表 4 に結果を示す。

【 0 0 8 5 】

【表 4】

ガス発生剤組成物	ラテックス/ 水溶性ポリマー	重量減少率 (wt%)
実施例1	ラテックス1(SB系)	0.65
実施例2	ラテックス2(SB系)	0.6
実施例4	ラテックス4(NB系)	0.75
実施例5	ラテックス5(NB系)	1.3

【 0 0 8 6 】

ガス発生剤ではより重量減少率が少なく、どの試料も 2 % 未満であり、100 以上の高温においても安定であることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 7 】

本発明によれば、燃焼速度が向上したガス発生剤を提供できる。当該ガス発生剤は硝酸アンモニウムを主成分とすることから、ガス化率が高くガス発生器の小型化を達成できる。これを用いたガス発生剤を成形体としたとき、その成形体は強度が高く、また体積変化も少ないものとなる。本発明のガス発生剤組成物は、特に自動車用エアバッグ等のガス発生器に好適に使用することができる。

10

20

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 加藤 勝美  
福岡県福岡市城南区七隈八丁目 1 9 番 1 号 学校法人福岡大学内
- (72)発明者 東 英子  
福岡県福岡市城南区七隈八丁目 1 9 番 1 号 学校法人福岡大学内
- (72)発明者 永山 清一郎  
福岡県福岡市城南区七隈八丁目 1 9 番 1 号 学校法人福岡大学内
- Fターム(参考) 3D054 DD21 FF16 FF18 FF20