

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/188931 A1

(51) 国際特許分類:

C06D 5/00 (2006.01) C08J 9/06 (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/050076

(22) 国際出願日: 2019年12月20日(20.12.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-048376 2019年3月15日(15.03.2019) JP

(71) 出願人: 永和化成工業株式会社(EIWA CHEMICAL IND. CO., LTD.) [JP/JP];
〒6048161 京都府京都市中京区烏丸通三条下る
饅頭屋町595番地の3 Kyoto (JP). 三菱瓦斯
化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL
COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千
代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中田 和也 (NAKATA, Kazuya);
〒4750033 愛知県半田市日東町1番の8 永和
化成工業株式会社 衣浦工場内 Aichi (JP). 内
山 潤哉 (UCHIYAMA, Junya); 〒4750033 愛知
県半田市日東町1番の8 永和化成工業株式
会社 衣浦工場内 Aichi (JP). 上等 和良 (UERA,
Kazuyoshi); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁
目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内
Tokyo (JP). 影山 拓哉 (KAGEYAMA, Takuya);
〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三
菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.);
〒1066123 東京都港区六本木6-10-

1 六本木ヒルズ森タワー23階 T M I
総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

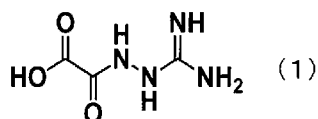
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GAS GENERATING AGENT, FOAMING COMPOSITION, FOAM, AND METHOD FOR PRODUCING FOAM

(54) 発明の名称: ガス発生剤、発泡用組成物、発泡体、及び発泡体の製造方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a gas generating agent that has an appropriate decomposition starting temperature and generates a large amount of gas and only a small amount of ammonia gas. The problem can be solved by a gas generating agent containing a guanidine derivative represented by formula (1).

(57) 要約: 本発明は、適切な分解開始温度を有し、多くのガスを発生させ、かつ、アンモニアガスをわずかにしか発生させない、ガス発生剤を提供することを課題とする。前記課題は、下記式(1)で表されるグアニジン誘導体を含む、ガス発生剤によって解決することができる。



WO 2020/188931 A1

明 細 書

発明の名称：

ガス発生剤、発泡用組成物、発泡体、及び発泡体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガス発生剤、発泡用組成物、発泡体、及び発泡体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 代表的なガス発生剤であるアゾジカルボンアミド（以下「ADCA」とも記す。）は、プラスチック、ゴム全般の化学発泡剤として広範な用途に使用される化合物である。

[0003] ADCAの優れた点としては、他の市販化学発泡剤と比較して発生ガス量が200 mL/g以上と多いこと、分解開始温度が200～210℃と比較的高いものの発泡助剤との併用により分解開始温度を140℃付近まで下げることができ、汎用プラスチック（例えば、熱可塑性樹脂）及びゴムに展開可能であること、発生ガスが窒素を主成分とし、自己消火性のため、取り扱い上安全性が高いこと、等が挙げられる。

[0004] 一方、ADCAは、発泡時に発生ガス中に少量のアンモニアガスが含まれており、このアンモニアガスが腐食性を示すこと、ADCAの分解生成物であるシアン酸は昇華性があり、昇華後に重合して腐食性のシアヌル酸となり、金型汚染の原因になりやすいこと等の課題を有する（例えば、特許文献1及び非特許文献1参照）。

[0005] このようにADCAの欠点であるアンモニアや汚染性を嫌う分野には、発生ガスが窒素及び水だけで分解生成物も非汚染性である4, 4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）（以下「OBSH」とも記す。）がガス発生剤として使用される。OBSHは分解開始温度が約170℃と低く、主にウェザーストリップ用のエチレン-プロピレンジエンゴム（EPDM）やウェットスーツ用のクロロプレンゴム（CR）に用いられている。しかし

ながら、OBSHは発生ガス量が120 mL/gと少なく、所望の発泡倍率を得るには添加量を多くする必要がある、経済面、省資源の観点で課題を抱えている。

- [0006] ADCA、OBSHの他に、グアニジン塩、アミノグアニジン塩、ジアミノグアニジン塩、トリアミノグアニジン塩等のグアニジン誘導体も、ガス発生剤として用いることができる。これらのグアニジン誘導体は、火薬用、医薬用、繊維処理加工用酸化防止剤、石けん樹脂安定剤、その他各種合成原料用にも用いられる（例えば、非特許文献2参照）。具体的には、例えば、エアバックシステム向けに、グアニジン誘導体の炭酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩を含むガス発生剤が開示されている（例えば、特許文献2～4参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平11-21364号公報
特許文献2：国際公開第97/29927号
特許文献3：特開平11-292678号公報
特許文献4：特許第3953187号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：近藤仁、「熱分解型発泡剤とその特徴」、日本ゴム協会誌、一般社団法人 日本ゴム協会、2001年、第74巻、第10号、p. 406-411
非特許文献2：「グアニジン塩」、ファインケミカル、シーエムシー出版、平成20年6月、第37巻、第6号、p. 72-75

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、上記グアニジン誘導体の硝酸塩等は、合成が簡便で汎用的な化合物である一方、単独では発生ガス量が少ない。また、上記グアニジン誘導体の炭酸塩は分解開始温度が低く、汎用プラスチック（例えば、熱可塑

性樹脂）及びゴムの成型温度と大きく異なっている。そのため、上記従来のグアニジン誘導体の硝酸塩や炭酸塩は、ADCAやOBShのように汎用プラスチック（例えば、熱可塑性樹脂）及びゴムの化学発泡剤向けのガス発生剤として用いるのは困難である。

[0010] そのため、本発明は、適切な分解開始温度を有し、多くのガスを発生させ、かつ、アンモニアガスをわずかにしか発生させない、ガス発生剤を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

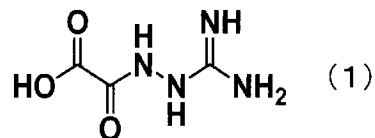
[0011] 本発明者等が鋭意検討した結果、特定の化合物が前記課題を解決できることを見出した。

[0012] 本発明は以下の実施形態を含む。

[1]

下記式（1）で表されるグアニジン誘導体を含む、ガス発生剤。

[化1]



[2]

マイクロカプセル型である、[1]に記載のガス発生剤。

[3]

[1]又は[2]に記載のガス発生剤と被発泡材料とを含む、発泡用組成物。

[4]

前記被発泡材料が、熱可塑性樹脂及び／又はゴムである、[3]に記載の発泡用組成物。

[5]

[3]又は[4]に記載の発泡用組成物を発泡させた発泡体。

[6]

〔３〕又は〔４〕に記載の発泡用組成物を加熱する工程を含む、発泡体の製造方法。

発明の効果

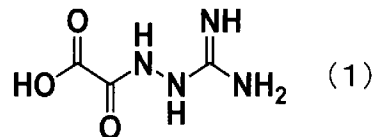
[0013] 本発明によれば、適切な分解開始温度を有し、多くのガスを発生させ、かつ、アンモニアガスをわずかにしか発生させない、ガス発生剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] <ガス発生剤>

本発明の一実施形態は、下記式（１）で表されるグアニジン誘導体（以下「グアニジン誘導体（１）」とも記載する。）を含む、ガス発生剤に関する。

[化2]



[0015] ガス発生剤の分解開始温度は、例えば、汎用プラスチック（例えば、熱可塑性樹脂）及びゴムの化学発泡剤として使用可能な分解開始温度であることが好ましく、具体的には、 $90\sim 380^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $110\sim 250^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。

ガス発生剤の発泡時の発生ガス量は、 120 mL/g 以上であることが好ましく、 140 mL/g 以上であることがより好ましく、 160 mL/g 以上であることがさらに好ましい。

ガス発生剤の発泡時の発生アンモニアガス量は、 10 mg/g 以下であることが好ましく、 5 mg/g 以下であることがより好ましく、 1 mg/g 以下であることがさらに好ましい。

[0016] グアニジン誘導体（１）は、以下の実施例で示すとおり、 225°C の分解開始温度を有し、 192 mL/g のガスを発生させることができるが、アン

モニアガスの発生量は0.12mg/gに過ぎない。そのため、グアニジン誘導体(1)は、汎用プラスチック(例えば、熱可塑性樹脂)及びゴムの化学発泡剤として好適に使用することができる。

[0017] 本実施形態のガス発生剤は、補助剤をさらに含有していてもよい。当該補助剤としては、特に限定されないが、例えば、酸化剤、架橋剤(C1)、亜硝酸塩、ハイドロタルサイト等が挙げられる。本実施形態のガス発生剤は、このような補助剤をさらに含有することにより、アンモニア等の腐食性ガスの発生をより一層抑制することができ、後述する発泡体を製造する際の温度も好適な範囲となる傾向にある。

[0018] 本実施形態のガス発生剤が補助剤を含有する場合、グアニジン誘導体(1)の含有量は、グアニジン誘導体(1)と補助剤との合計質量に対して、0.5~95質量%であることが好ましい。

[0019] 酸化剤としては、特に限定されないが、例えば、過炭酸ナトリウムが挙げられる。酸化剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0020] 酸化剤の含有量は、グアニジン誘導体(1)と補助剤との合計質量に対して、0.5~95質量%であることが好ましく、5~50質量%であることがより好ましい。

[0021] 架橋剤(C1)としては、特に限定されないが、例えば、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス[*t*-ブチルパーオキシ]シクロヘキサン、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ベンゾイルパーオキシド、*p*-クロロベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパ

ーオキシドが挙げられる。架橋剤（C 1）は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

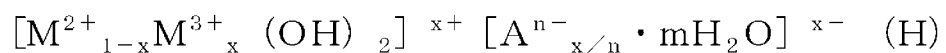
[0022] 架橋剤（C 1）の含有量は、グアニジン誘導体（1）と補助剤との合計質量に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～1.5質量%であることがより好ましい。

[0023] 亜硝酸塩としては、特に限定されないが、例えば、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸カルシウム等が挙げられる。亜硝酸塩は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。亜硝酸塩は粉碎された微粉であることが好ましい。

[0024] 亜硝酸塩の含有量は、グアニジン誘導体（1）と補助剤との合計質量に対して、0.5～60質量%であることが好ましく、15～55質量%であることがより好ましい。

[0025] ハイドロタルサイトは、結晶性複合金属水酸化物であり、下記一般式（H）で表されるハイドロタルサイトが好ましい。

[化3]



[一般式（H）中、

M^{2+} は、Mg、Mn、Fe、及びZnからなる群から選択される金属の2価金属イオンであり、

M^{3+} は、Al、Fe及びCrからなる群から選択される金属の3価金属イオンであり、

A^{n-} は、OH、F、Cl、Br、NO₃、CO₃及びSO₄からなる群から選択される基のn価のアニオンであり、

xは、 $0 < x \leq 0.33$ の範囲であり、

nは、整数であり、

mは、0以上である。]

ここで、mは好ましくは0であるが、ハイドロタルサイトの乾燥状態や保

管状態により変動するものであり、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に m は限定されない。 n はアニオンの価数であり、好ましくは1又は2であり、より好ましくは2である。

[0026] これらの中でも、 M^{2+} が Mg^{2+} であり、 M^{3+} が Al^{3+} であるハイドロタルサイトが好ましく、 $Al : Mg$ のモル比は、入手のし易さから2 : 5 ~ 2 : 10が好ましい。例えば、 $Al : Mg$ のモル比が2 : 5である場合には、 Al のモル分率 x ($x = Al / (Mg + Al)$)は0.29であり、 Al と Mg のモル比が2 : 10の場合には、 Al のモル分率 x は0.17である。

[0027] 前記ハイドロタルサイトは、亜硝酸塩の反応性を向上させる作用を有する。ハイドロタルサイトを配合することにより、ガス発生剤の加熱時に発生し得るアンモニアガスの分解を促進し、亜硝酸塩の反応性を向上させることで亜硝酸ガスの発生を抑制し、窒素ガスの生成を促進しガス発生剤の発泡性を向上することができる。前記ハイドロタルサイトの粒子径は特に限定されるものではないが、グアニジン誘導体(1)と亜硝酸塩との反応に効果的に作用させるために、ガス発生剤中での分散性を高めることが好ましく、最大粒子径が $80\mu m$ 以下の微粉ハイドロタルサイトがより好ましい。

[0028] ハイドロタルサイトの含有量は、グアニジン誘導体(1)と補助剤との合計質量に対して、1 ~ 40質量%であることが好ましく、5 ~ 25質量%であることがより好ましい。

[0029] 本実施形態のガス発生剤には、本発明の効果を損なわない範囲で、各種の安定剤、顔料・充填材、発泡調節剤等をさらに配合してもよい。安定剤としては、特に限定されないが、例えば、三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸塩、ステアリン酸鉛、ステアリン酸亜鉛、炭酸亜鉛、酸化亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ジブチルチンマレート、尿素等が挙げられる。顔料・充填材としては、特に限定されないが、例えば、クロムイエロー、カーボンブラック、二酸化チタン、炭酸カルシウム等が挙げられる。発泡調節剤としては、特に限定されないが、例えば、マレイン酸等が挙げられる。

[0030] 本実施形態のガス発生剤は、マイクロカプセル型のガス発生剤であっても

よい。マイクロカプセル型のガス発生剤は、コアシェル構造を有するガス発生剤であることが好ましい。

[0031] マイクロカプセル型のガス発生剤として、例えば、グアニジン誘導体（１）及び必要に応じて補助剤をコア成分とするマイクロカプセル型のガス発生剤が挙げられる。マイクロカプセル型のガス発生剤のシェルの主成分は、特に限定されないが、例えば、ポリメタクリル酸メチルであり、かつ分散剤として脂肪酸塩又は界面活性剤を含むことが好ましい。このようなマイクロカプセル型のガス発生剤を用いてゴムや熱可塑性樹脂に気泡を導入することで、加硫や架橋を阻害することなく、さらに分解残渣やＶＯＣ成分を発生することなくポリマー中に均一な気泡を導入できるため、架橋密度の低下が抑制され、かつ気泡状態が良好で発泡性に優れた架橋発泡体を得ることができる。

[0032] マイクロカプセルの詳細として、特許第６１１８００２号を参照することができる。

[0033] ＜発泡用組成物＞

本発明の一実施形態は、前記ガス発生剤と被発泡材料とを含む、発泡用組成物に関する。被発泡材料としては、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂及び／又はゴムが挙げられる。被発泡材料は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0034] グアニジン誘導体（１）の含有量は、目的の発泡倍率に応じて適宜選択されるものであるが、例えば、発泡用組成物に対して、１～３０質量％、５～２０質量％等としてもよい。

[0035] 熱可塑性樹脂としては、例えば、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル共重合樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体等のポリオレフィン共重合樹脂、ナイロン等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）等のポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル－ブタジエンスチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）等が挙げられる。

[0036] ゴムとしては、例えば、天然ゴム（ＮＲ）、ポリイソプレンゴム、スチレ

ンブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリルブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、ブタジエンゴム等が挙げられる。

[0037] 本実施形態の発泡用組成物は、被発泡材料として熱可塑性樹脂を含む場合、架橋剤（C2）をさらに含有していてもよい。架橋剤（C2）は、前記ガス発生剤に含有させる架橋剤（C1）と同一であってもよく、異なってもよい。架橋剤（C2）の含有量は、熱可塑性樹脂100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましく、0.5～1.5質量部であることがより好ましい。

[0038] 本実施形態の発泡用組成物は、被発泡材料としてゴムを含む場合、加硫剤、充填剤、加硫促進剤等をさらに含有していてもよい。加硫剤としては、例えば、硫黄が挙げられる。充填剤としては、例えば、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、カーボンブラックが挙げられる。加硫促進剤としては、例えば、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤、ジチオカルバミン酸系加硫促進剤が挙げられ、具体的には、DM（ジベンジルチアゾル・ジスルフィド）、ジメチルジチオカルバミン亜鉛、ジブチルジチオカルバミン亜鉛が挙げられる。

[0039] 100質量部のゴムに対して、加硫剤の含有量は、好ましくは0.1～10質量であり、充填剤の含有量は、好ましくは10～150質量部であり、加硫促進剤の含有量は、好ましくは0.1～20質量部である。

[0040] 本実施形態の発泡用組成物は、その他の添加剤を含んでもよい。その他の添加剤としては、例えば、ダイアナプロセスオイル、酸化亜鉛、ステアリン酸、酸化カルシウム、尿素系助剤、二酸化ケイ素（シリカ）、タルク、酸化マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、水酸化カルシウム、ステアリン酸バリウム、二塩基性亜リン酸鉛、酸化鉛等が挙げられる。

[0041] ＜発泡体及びその製造方法＞

本発明の一実施形態は、前記発泡用組成物を発泡させた発泡体、及びその製造方法に関する。発泡体の製造方法は、発泡用組成物を加熱する工程を含

む方法であれば特に限定されない。例えば、特許第6118002号に記載の方法を挙げることができる。

実施例

[0042] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0043] 以下に示す実施例及び比較例において、特に限定しない限り、ガス発生剤に用いる化合物の構造は、CHN元素分析及び融点により同定した。また、ガス発生剤の分解開始温度、発生ガス量、及びアンモニア発生量の評価は、それぞれ以下の方法で行った。

[0044] <ガス発生剤の分解開始温度の測定>

ガス発生剤の分解開始温度は、示差熱－熱重量同時測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製EXSTAR6000）を用いて、大気下、25℃を開始温度として10℃/minで昇温するという条件で測定した。分解開始温度は、昇温開始時の重量に対して、5%重量減少した温度とした。

[0045] <発生ガス量の測定>

ガス発生剤0.5gを試験管に取り、熱媒体として流動パラフィン10mLを添加した後、試験管とガスビュレットとをゴム管でつなぎ、試験管を60℃のオイルバスに浸した。その後、オイルバスを2℃/minの昇温速度で、240℃まで加熱した。当該加熱中に発生したガスをガスビュレットで全て捕集し、ガス発生剤1gあたりの発生ガス量（mL）を求めた。

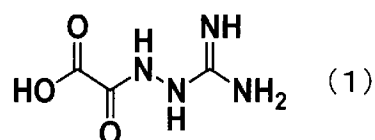
[0046] <アンモニア発生量の測定>

ガス発生剤0.5gを試験管に取り、熱媒体として流動パラフィン10mLを添加した後、この試験管と、ねじ口試験管と、0.5mol/Lホウ酸水溶液を200mL入れたねじ口瓶とを、この順にゴム管でつないだ。ガス発生剤を入れた試験管をブロックヒーターにて、210℃になるまで加熱した。当該加熱中に発生したアンモニアガスを0.5mol/Lホウ酸水溶液に捕集し、ホウ酸中のアンモニウムイオンをイオンクロマトグラフ（東亜デ

イーケーケー（株）製ICA-2000）にて定量して、ガス発生剤1 gあたりで発生したアンモニアガス量（mg）を求めた。

[0047]（合成例1）グアニジン誘導体（1）の合成

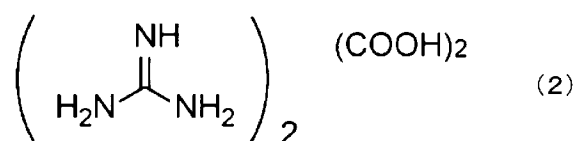
[化4]



500 mLナスフラスコにアミノグアニジン炭酸塩（東京化成工業（株）製）40.83 g（300 mmol）、及び水100 gを加えた後、磁気攪拌子を用いて攪拌した。次いでシュウ酸二水和物（菱江化学（株）製）37.82 g（300 mmol）を少量ずつ加え、発泡が収まるまで攪拌した。その後、スラリーを100℃に加熱し、2時間攪拌を続けた。析出した白色固体を濾取し、蒸留水で洗浄した後、50℃で18時間乾燥させ、白色固体26.81 g（183.63 mmol）を得た。得られた固体を、炭素、水素、窒素同時定量装置CHNコーダーMT-6（ヤナコ分析工業（株））を用いて元素分析を行ったところ、計算値C, 24.66；H, 4.14；N, 38.35に対し、実測値C, 24.39；H, 4.24；N, 38.01であり、式（1）で表される化合物であることを確認した。モル収率は61%であった。また、得られた固体について、融点測定器MPA100（Stanford Research Systems社）を用いて融点を測定したところ、221～223℃であった。

[0048]（比較合成例1）グアニジンシュウ酸塩（2）の合成

[化5]



30 mLナス型フラスコに、グアニジン炭酸塩（東京化成工業（株）製）

1. 80 g (10 mmol)、及び水 2.5 mL を加え、室温で攪拌した後、シュウ酸（和光純薬工業（株）製）を 907 mg (10 mmol) 加えた。シュウ酸を加えると発泡した。さらに、3 時間攪拌した後、反応液をエタノールに滴下し、析出した白色固体を、濾取し、エタノールで洗浄した後、50℃で 17 時間真空乾燥して、白色固体 1.55 g (7.5 mmol) を得た。得られた固体を、炭素、水素、窒素同時定量装置 CHN コーダー MT-6（ヤナコ分析工業（株））を用いて元素分析を行ったところ、計算値 C, 23.08; H, 5.81; N, 40.37 に対し、実測値 C, 23.05; H, 6.22; N, 39.92 であり、グアニジンシュウ酸塩（2）であることを確認した。モル収率は 75% であった。また、得られた固体について、融点測定器 MPA100（Stanford Research Systems 社）を用いて融点を測定したところ、149～150℃であった。

[0049]（実施例 1）

合成例 1 で得られたグアニジン誘導体（1）の分解開始温度及び発生ガスを測定した。結果を表 1 に示す。

[0050]（比較例 1）

比較合成例 1 で得られたグアニジンシュウ酸塩（2）の分解開始温度及び発生ガスを測定した。結果を表 1 に示す。

[0051]（比較例 2）

グアニジン炭酸塩（東京化成工業（株）製）の分解開始温度及び発生ガスを測定した。結果を表 1 に示す。

[0052]（比較例 3）

グアニジン硝酸塩（東京化成工業（株）製）の分解開始温度及び発生ガスを測定した。結果を表 1 に示す。

[0053]（比較例 4）

アミノグアニジン炭酸塩（東京化成工業（株）製）の分解開始温度及び発生ガスを測定した。結果を表 1 に示す。

[0054] (比較例 5)

アミノグアニジン硝酸塩 (SIGMA-ALDRICH 社製) の分解開始温度及び発生ガス量を測定した。結果を表 1 に示す。

[0055] (比較例 6)

4, 4'-オキシビス (ベンゼンスルホニルヒドラジド) (OB SH) (永和化成工業 (株) 製) の分解開始温度及び発生ガス量を測定した。結果を表 1 に示す。

[0056] [表1]

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
分解開始温度(℃)	225	205	186	294	106	258	172
発生ガス量 (mL/g)	192	3	38	2	144	0	120

[0057] 表 1 から、グアニジン誘導体 (1) が、汎用プラスチック (例えば、熱可塑性樹脂) 及びゴムの化学発泡剤として使用可能な分解開始温度を有すること、並びに多くのガスを発生させることが判明した。

[0058] (実施例 2)

合成例 1 で得られたグアニジン誘導体 (1) のアンモニアガス発生量を測定した。結果を表 2 に示す。

[0059] (比較例 7)

比較合成例 1 で得られたグアニジンシュウ酸塩 (2) のアンモニアガス発生量を測定した。なお、比較例 7 の測定は、上記<アンモニア発生量の測定>におけるブロックヒーターによる加熱温度を 228℃に変更して行った。結果を表 2 に示す。

[0060] (比較例 8)

アゾジカルボンアミド (ADCA) (永和化成工業 (株) 製) のアンモニアガス発生量を測定した。結果を表 2 に示す。

[0061] [表2]

	実施例 2	比較例 7	比較例 8
発生アンモニアガス量 (mg/g)	0.12	1.46	11.11

[0062] 表2から、グアニジン誘導体(1)が、アンモニアガスをわずかにしか発生させないことが判明した。

[0063] (実施例3)

110℃に加熱されたオープンロールでポリエチレン(商品名「YF-30」日本ポリエチレン(株)製)100質量部を混練し、次に、分解助剤(商品名「セルペースト101」永和化成工業(株)製)1質量部を添加して混練した。続いて、グアニジン誘導体(1)10質量部を添加して混練し、さらにジクミルパーオキサイド(DCP)(商品名「パークミルD」、日油(株)製)1質量部を添加して混練し、オープンロールから混練物を取り出した。160℃に加熱されたプレス装置の金型(95mm×95mm×10mm)の内容積100%充填となるように混練物を投入し、プレス圧力150kgf/cm²で30分間、加圧した。30分後、圧力を開放し、発泡体を得た。得られた発泡体の評価結果を表3に示す。

[0064] (比較例9)

ガス発生剤をアゾジカルボンアミド(ADCA)(永和化成工業(株)製)5質量部に変え、セルペースト101の添加量を2.5質量部とし、亜鉛華2.5質量部を添加し、圧力150kgf/cm²で加圧する時間を15分間にしたこと以外は実施例3と同様の条件で発泡体を得た。得られた発泡体の評価結果を表3に示す。

[0065] (比較例10)

ガス発生剤を炭酸水素ナトリウム(商品名「セルボンFE-507」、永和化成工業(株)製)に変え、分解助剤を抜いたこと以外は実施例3と同様の条件で発泡体を得た。得られた発泡体の評価結果を表3に示す。

[0066] 発泡体の比重は、電子比重計MD-200Sにより測定した。

発泡倍率は、[ポリエチレンの比重(0.92)]/[発泡体の比重]により算出した。

[0067]

[表3]

		実施例 3	比較例 9	比較例 10
樹脂	YF-30	100 部	100 部	100 部
ガス発生剤	グアニジン誘導体(1)	10 部	—	—
	ADCA	—	5 部	—
	セルボン FE-507	—	—	10 部
分解助剤	セルペースト 101	1 部	2.5 部	—
	亜鉛華	—	2.5 部	—
架橋剤	パークミルド	1 部	1 部	1 部
発泡時間(分)		30	15	30
比重		0.073	0.076	0.166
発泡倍率		12.6	12.1	5.5
発泡体の色		白	薄い黄色	白

[0068] 表 3 より、グアニジン誘導体（１）を用いることで、白色の発泡体が得られることが判明した。

[0069] （実施例 4）

冷却（通水）されたオープンロールで飽和炭化水素ゴム（商品名「E P T 4 0 2 1」三井化学（株）製）100質量部を混練し、続いてカーボンブラック（商品名「旭＃50U」旭カーボン（株）製）50質量部、軽微性炭酸カルシウム（近江化学工業（株）製）40質量部、ダイアナプロセスオイル（商品名「PW-90」出光興産（株）製）50質量部、酸化亜鉛（ZnO（亜鉛華）三井金属鉱業（株）製）5質量部、ステアリン酸（ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 、商品名「つばき」日油（株）製）2質量部、ポリエチレングリコール（PEG＃4000富士フィルム和光純薬（株）製、一級試薬）2質量部、及び酸化カルシウム（商品名「VESTA80」井上石灰工業（株）製）6.25質量部を添加し、混練して混練物 A を得た。当該混練物 A を 1 日以上、常温で保管して熟成させた。

[0070] 冷却（通水）されたロール機で前記熟成させた混練物 A を混練し、続いてスルフェンアミド系加硫促進剤（N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、商品名「ノクセラーMSA-G」大内新興化学工業（株）製）1.5質量部、及びジチオカルバミン酸系加硫促進剤（ジエチルジチオカルバミン酸テルル、商品名「ノクセラーTTTE」大内新興化学工業（株）

）製）0.5質量部を添加して混練し、続いて粉末硫黄（商品名「微粉硫黄S」細井化学工業株式会社製）1.5質量部、グアニジン誘導体（1）5質量部、及び尿素系助剤（商品名「セルペーストK5」永和化成工業（株）製）2.5質量部を添加し、混練してロール機から混練物Bを取り出した。

[0071] 当該混練物Bを押出機に投入し、ダイス温度60℃で押出成形し、シート状の成形体を得た。得られたシート状の成形体を1日常温で熟成（エージング）した後、200℃のオーブンで10分間加熱して発泡体を得た。得られた発泡剤の発泡倍率は2.104であった。

[0072] なお、前記発泡倍率を算出するためのブランクとして、グアニジン誘導体（1）を配合しなかった以外は前記混練物Bの製造方法と同様にして混練物Cを製造し、前記熟成させたシート状の成形体の比重を測定した。前記発泡倍率は、シート状の成形体の比重（1.071）／発泡体の比重（0.509）により算出した。また、比重は、電子比重計MD-200Sにより測定した。

[0073] （実施例5）

低密度ポリエチレン（商品名「NUC-8009」、（株）NUC製）72.7重量%、ダイアナプロセスオイル（商品名「PW-90」、出光興産（株）製）7重量%、帯電防止剤（商品名「リケマールS-100」、理研ビタミン（株）製）0.3重量%、合成例1で得られたグアニジン誘導体（1）20重量%を含むように、各種材料を加圧式ニーダーに投入して混練し、混練物Aを得た。

[0074] 当該混練物Aをフィーダールーダーに投入して押出し、ペレット化してマスターバッチBを得た。

[0075] ナイロン（商品名「GLAMIDE TY-151MCBX-15」、東洋紡（株）製）100質量部、前記マスターバッチB 3重量部を射出成型機（「MD-100X」、（株）ニイガタマシンテクノ製）に投入し、成型温度280℃で、固定側金型40℃、可動側金型50℃に温調した平板用金型に射出速度100mm/秒で射出した。次いでコアバック量1.0mmで金型を開

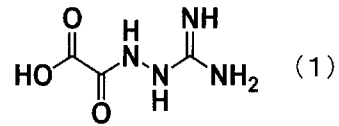
き、キャビティ容積を拡大することで射出発泡成形体を得た。得られた射出発泡成形体の厚みは2.70 mmであり、発泡倍率は1.59倍であった。

[0076] なお、前記発泡倍率を算出するためのブランクとして、前記マスターバッチBを配合せず、金型のコアバックをしなかった以外は同様の方法にして得られた射出成型体を使用し、その厚みを測定した。前記発泡倍率は、発泡成形体の厚み（2.70 mm）／ブランク成形体の厚み（1.70 mm）により算出した。また、厚みはデジタルノギスにより測定した。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるグアニジン誘導体を含む、ガス発生剤。

[化1]



[請求項2] マイクロカプセル型である、請求項１に記載のガス発生剤。

[請求項3] 請求項１又は２に記載のガス発生剤と被発泡材料とを含む、発泡用組成物。

[請求項4] 前記被発泡材料が、熱可塑性樹脂及び／又はゴムである、請求項３に記載の発泡用組成物。

[請求項5] 請求項３又は４に記載の発泡用組成物を発泡させた発泡体。

[請求項6] 請求項３又は４に記載の発泡用組成物を加熱する工程を含む、発泡体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C06D 5/00 (2006.01) i; C09K 3/00 (2006.01) i; C08J 9/06 (2006.01) i
FI: C09K3/00 111B; C06D5/00 Z; C08J9/06 GER

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C06D5/00; C09K3/00; C08J9/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SELVAKUMAR, Rajendran, "The chemistry of aminoguanidine derivatives - preparation, crystal structure, thermal properties, and molecular docking studies of aminoguanidinium salts of several carboxylic acids", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 11 June 2015, no. 86, pp. 49-56, abstract abstract, experimental, scheme 1 abstract, experimental, scheme 1	1
Y	JP 2018-070472 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 10.05.2018 (2018-05-10) claims, examples, paragraph [0061], etc.	2-6
X	claims, examples, paragraph [0061], etc.	1
Y	WO 2016/171036 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 27.10.2016 (2016-10-27) claims, paragraphs [0001], [0013], [0014], examples, etc.	2-6
X	claims, paragraphs [0001], [0013], [0014], examples, etc.	1-6
Y	examples, etc.	2-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 January 2020 (23.01.2020)

Date of mailing of the international search report
25 February 2020 (25.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050076

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/171038 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 27.10.2016 (2016-10-27) claims, etc.	2-6
A	US 2003/0145923 A1 (REDECKER Klaus et al.) 07.08.2003 (2003-08-07) entire text	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/050076

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-070472 A	01 May 2018	(Family: none)	
WO 2016/171036 A1	27 Oct. 2016	US 2018/0155277 A1 claims, paragraphs [0001], [0036], [0037], examples EP 3196270 A1 CN 106661423 A KR 10-2017-0140236 A	
WO 2016/171038 A1	27 Oct. 2016	EP 3196271 A1 claims CN 106661422 A	
US 2003/0145923 A1	07 Aug. 2003	EP 519485 A1 full text DE 4220019 A1 CZ 189792 A3	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C06D 5/00(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; C08J 9/06(2006.01)i FI: C09K3/00 111B; C06D5/00 Z; C08J9/06 CER		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C06D5/00; C09K3/00; C08J9/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	SELVAKUMAR Rajendran, The chemistry of aminoguanidine derivatives - preparation, crystal structure, thermal properties, and molecular docking studies of aminoguanidinium salts of several carboxylic acids, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2015.06.11, No.86, pp.49-56, ABSTRACT	1
Y	ABSTRACT, Experimental, Scheme 1	2-6
X	JP 2018-070472 A (三菱瓦斯化学株式会社) 10.05.2018 (2018 - 05 - 10)	1
Y	特許請求の範囲、実施例、段落0061等	2-6
X	WO 2016/171036 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 27.10.2016 (2016 - 10 - 27)	1-6
Y	特許請求の範囲、段落0001, 0013, 0014、実施例等	2-6
Y	WO 2016/171038 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 27.10.2016 (2016 - 10 - 27)	2-6
A	US 2003/0145923 A1 (REDECKER Klaus et al.) 07.08.2003 (2003 - 08 - 07)	1-6
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 23.01.2020		国際調査報告の発送日 25.02.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 古妻 泰一 4V 3408 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/050076

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-070472	A	10.05.2018	(ファミリーなし)	
WO	2016/171036	A1	27.10.2016	US 2018/0155277 A1	
				Claims, 0001, 0036, 0037,	
				Examples	
				EP 3196270 A1	
				CN 106661423 A	
				KR 10-2017-0140236 A	
WO	2016/171038	A1	27.10.2016	EP 3196271 A1	
				Claims	
				CN 106661422 A	
US	2003/0145923	A1	07.08.2003	EP 519485 A1	
				Full text	
				DE 4220019 A1	
				CZ 189792 A3	