



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0141456
(43) 공개일자 2021년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/10 (2006.01) C08K 9/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 9/10 (2013.01)
C08K 9/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7025486
(22) 출원일자(국제) 2019년12월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년08월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/050076
(87) 국제공개번호 WO 2020/188931
국제공개일자 2020년09월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-048376 2019년03월15일 일본(JP)

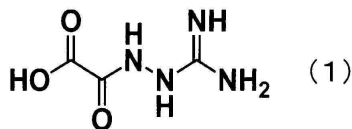
(71) 출원인
에이와 가세이 고교 가부시킴가이샤
일본 교토후 나카교쿠 가라스마도리 산조사가루
만주야초 595-3
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 쥬요다구 마루노우찌 2-쥬메
5-2
(72) 발명자
나카타, 카즈야
일본국, 아이치 4750033, 한다-시, 닛토-초, 1-8,
에이와 가세이 고교 가부시킴가이샤 키누우라공장
내
우치야마, 준야
일본국, 아이치 4750033, 한다-시, 닛토-초, 1-8,
에이와 가세이 고교 가부시킴가이샤 키누우라공장
내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 가스발생제, 발포용 조성물, 발포제, 및 발포제의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 적절한 분해개시온도를 갖고, 많은 가스를 발생시키고, 또한, 암모니아가스를 조금밖에 발생시키지 않는, 가스발생제를 제공하는 것을 과제로 한다. 상기 과제는, 하기 식(1)로 표시되는 구아니딘유도체를 포함하는, 가스발생제에 의해 해결할 수 있다.



(52) CPC특허분류

C08J 2301/00 (2013.01)

C08J 2321/00 (2013.01)

(72) 발명자

우에라, 카즈요시

일본국, 도쿄 1258601, 카츠시카-구, 니이주쿠 6-
쵸메, 1-1, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레
이티드 도쿄연구소내

카게야마, 타쿠야

일본국, 도쿄 1258601, 카츠시카-구, 니이주쿠 6-
쵸메, 1-1, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레
이티드 도쿄연구소내

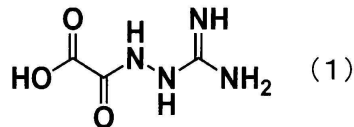
명세서

청구범위

청구항 1

하기 식(1)로 표시되는 구아니딘유도체를 포함하는, 가스발생제.

[화학식 1]



청구항 2

제1항에 있어서,

마이크로캡슐형인, 가스발생제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 기재된 가스발생제와 피발포재료를 포함하는, 발포용 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 피발포재료가, 열가소성 수지 및/또는 고무인, 발포용 조성물.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 기재된 발포용 조성물을 발포시킨 발포체.

청구항 6

제3항 또는 제4항에 기재된 발포용 조성물을 가열하는 공정을 포함하는, 발포체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 가스발생제, 발포용 조성물, 발포체, 및 발포체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 대표적인 가스발생제인 아조디카르본아미드(이하 「ADCA」라고도 기재한다.)는, 플라스틱, 고무 전반의 화학발포제로서 광범한 용도로 사용되는 화합물이다.

[0003] ADCA의 우수한 점으로는, 다른 시판화학발포제와 비교하여 발생가스량이 200mL/g 이상으로 많은 것, 분해개시온도가 200~210℃로 비교적 높지만 발포조제와의 병용으로 인해 분해개시온도를 140℃ 부근까지 낮출 수 있고, 범용 플라스틱(예를 들어, 열가소성 수지) 및 고무에 전개가능한 것, 발생가스가 질소를 주성분으로 하고, 자기소화성으로 인해, 취급상 안전성이 높은 것, 등을 들 수 있다.

[0004] 한편, ADCA는, 발포시에 발생가스 중에 소량의 암모니아가스가 포함되어 있고, 이 암모니아가스가 부식성을 나타내는 것, ADCA의 분해생성물인 시안산은 승화성이 있으며, 승화 후에 중합하여 부식성의 시아놀산이 되고, 금형오염의 원인이 되기 쉬운 것 등의 과제를 갖는다(예를 들어, 특허문헌 1 및 비특허문헌 1 참조).

[0005] 이와 같이 ADCA의 결점인 암모니아나 오염성을 꺼리는 분야에는, 발생가스가 질소 및 물만으로 분해생성물도 비오염성인 4,4'-옥시비스(벤젠설폰닐하이드라지드)(이하 「OBSH」라고도 기재한다.)가 가스발생제로서

사용된다. OBSH는 분해개시온도가 약 170℃로 낮고, 주로 웨더스트립용의 에틸렌-프로필렌-디엔고무(EPDM)나 웨트수트용의 클로로프렌고무(CR)에 이용되고 있다. 그러나, OBSH는 발생가스량이 120mL/g으로 적어, 원하는 발포배율을 얻으려면 첨가량을 늘릴 필요가 있으므로, 경제면, 자원절약의 관점에서 과제를 안고 있다.

[0006] ADCA, OBSH 외에, 구아니딘염, 아미노구아니딘염, 디아미노구아니딘염, 트리아미노구아니딘염 등의 구아니딘유도체도, 가스발생체로서 이용할 수 있다. 이들 구아니딘유도체는, 화약용, 의약용, 섬유처리가공용 산화방지제, 비누수지안정제, 기타 각종 합성원료용으로도 이용된다(예를 들어, 비특허문헌 2 참조). 구체적으로는, 예를 들어, 에어백시스템용으로, 구아니딘유도체의 탄산염, 질산염, 과염소산염을 포함하는 가스발생체가 개시되어 있다(예를 들어, 특허문헌 2~4 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본특허공개 H11-21364호 공보
(특허문헌 0002) 국제공개 제97/29927호
(특허문헌 0003) 일본특허공개 H11-292678호 공보
(특허문헌 0004) 일본특허 제3953187호 공보

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) 콘도 히토시, 「열분해형 발포제와 그 특징」, 일본고무협회지, 일반사단법인 일본고무협회, 2001년, 제74권, 제10호, p.406-411
(비특허문헌 0002) 「구아니딘염」, 파인케미칼, 씨엠씨출판, H20년 6월, 제37권, 제6호, p.72-75

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, 상기 구아니딘유도체의 질산염 등은, 합성이 간편하고 범용적인 화합물인 한편, 단독으로는 발생가스량이 적다. 또한, 상기 구아니딘유도체의 탄산염은 분해개시온도가 낮아, 범용 플라스틱(예를 들어, 열가소성 수지) 및 고무의 성형온도와 크게 상이하다. 그 때문에, 상기 종래의 구아니딘유도체의 질산염이나 탄산염은, ADCA나 OBSH와 같이 범용 플라스틱(예를 들어, 열가소성 수지) 및 고무의 화학발포제용의 가스발생체로서 이용하는 것은 곤란하다.

[0010] 그 때문에, 본 발명은, 적절한 분해개시온도를 갖고, 많은 가스를 발생시키고, 또한, 암모니아가스를 조금밖에 발생시키지 않는, 가스발생체를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

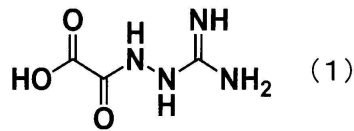
[0011] 본 발명자 등이 예의 검토한 결과, 특징의 화합물이 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하였다.

[0012] 본 발명은 이하의 실시형태를 포함한다.

[0013] [1]

[0014] 하기 식(1)로 표시되는 구아니딘유도체를 포함하는, 가스발생체.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] [2]

[0018] 마이크로캡슐형인, [1]에 기재된 가스발생제.

[0019] [3]

[0020] [1] 또는 [2]에 기재된 가스발생제와 피발포재료를 포함하는, 발포용 조성물.

[0021] [4]

[0022] 상기 피발포재료가, 열가소성 수지 및/또는 고무인, [3]에 기재된 발포용 조성물.

[0023] [5]

[0024] [3] 또는 [4]에 기재된 발포용 조성물을 발포시킨 발포체.

[0025] [6]

[0026] [3] 또는 [4]에 기재된 발포용 조성물을 가열하는 공정을 포함하는, 발포체의 제조방법.

발명의 효과

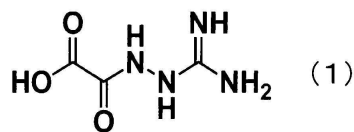
[0027] 본 발명에 따르면, 적절한 분해개시온도를 갖고, 많은 가스를 발생시키고, 또한, 암모니아가스를 조금밖에 발생시키지 않는, 가스발생제를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] <가스발생제>

[0029] 본 발명의 일 실시형태는, 하기 식(1)로 표시되는 구아니딘유도체(이하 「구아니딘유도체(1)라고도 기재한다.」)를 포함하는, 가스발생제에 관한 것이다.

[0030] [화학식 2]



[0031]

[0032] 가스발생제의 분해개시온도는, 예를 들어, 범용 플라스틱(예를 들어, 열가소성 수지) 및 고무의 화학발포제로서 사용가능한 분해개시온도인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 90~380℃인 것이 바람직하고, 110~250℃인 것이 보다 바람직하다.

[0033] 가스발생제의 발포시의 발생가스량은, 120mL/g 이상인 것이 바람직하고, 140mL/g 이상인 것이 보다 바람직하고, 160mL/g 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0034] 가스발생제의 발포시의 발생암모니아가스량은, 10mg/g 이하인 것이 바람직하고, 5mg/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 1mg/g 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0035] 구아니딘유도체(1)는, 이하의 실시예에서 나타난 바와 같이, 225℃의 분해개시온도를 갖고, 192mL/g의 가스를 발생시킬 수 있는데, 암모니아가스의 발생량은 0.12mg/g에 불과하다. 그 때문에, 구아니딘유도체(1)는, 범용 플라스틱(예를 들어, 열가소성 수지) 및 고무의 화학발포제로서 효과적으로 사용할 수 있다.

[0036] 본 실시형태의 가스발생제는, 보조제를 추가로 함유하고 있을 수도 있다. 해당 보조제로는, 특별히 한정되지

않는데, 예를 들어, 산화제, 가교제(C1), 아질산염, 하이드로탈사이트 등을 들 수 있다. 본 실시형태의 가스발생제는, 이러한 보조제를 추가로 함유함으로써, 암모니아 등의 부식성 가스의 발생을 보다 한층 억제할 수 있고, 후술하는 발포체를 제조할 때의 온도도 호적한 범위가 되는 경향이 있다.

[0037] 본 실시형태의 가스발생제가 보조제를 함유하는 경우, 구아니딘유도체(1)의 함유량은, 구아니딘유도체(1)와 보조제의 합계질량에 대하여, 0.5~95질량%인 것이 바람직하다.

[0038] 산화제로는, 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어, 과탄산나트륨을 들 수 있다. 산화제는 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0039] 산화제의 함유량은, 구아니딘유도체(1)와 보조제의 합계질량에 대하여, 0.5~95질량%인 것이 바람직하고, 5~50질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0040] 가교제(C1)로는, 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어, 디쿠밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸퍼옥시)헥신, 1,3-비스(t-부틸퍼옥시)이소프로필벤젠, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스[t-부틸퍼옥시]시클로헥산, n-부틸-4,4-비스(t-부틸퍼옥시)발레레이트, 벤조일퍼옥사이드, p-클로로벤조일퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시벤조에이트, t-부틸퍼벤조에이트, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, 디아세틸퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, t-부틸쿠밀퍼옥사이드를 들 수 있다. 가교제(C1)는 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

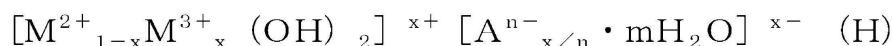
[0041] 가교제(C1)의 함유량은, 구아니딘유도체(1)와 보조제의 합계질량에 대하여, 0.1~10질량%인 것이 바람직하고, 0.5~1.5질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0042] 아질산염으로는, 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어, 아질산나트륨, 아질산칼륨, 아질산칼슘 등을 들 수 있다. 아질산염은 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 아질산염은 분쇄된 미분인 것이 바람직하다.

[0043] 아질산염의 함유량은, 구아니딘유도체(1)와 보조제의 합계질량에 대하여, 0.5~60질량%인 것이 바람직하고, 15~55질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0044] 하이드로탈사이트는, 결정성 복합금속수산화물이며, 하기 일반식(H)로 표시되는 하이드로탈사이트가 바람직하다.

[0045] [화학식 3]



[0046]

[0047] [일반식(H) 중,

[0048] M^{2+} 는, Mg, Mn, Fe, 및 Zn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 2가 금속이온이며,

[0049] M^{3+} 는, Al, Fe 및 Cr로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 3가 금속이온이며,

[0050] A^{n-} 는, OH, F, Cl, Br, NO_3 , CO_3 및 SO_4 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기의 n가의 음이온이며,

[0051] x는, $0 < x \leq 0.33$ 의 범위이며,

[0052] n은, 정수이며,

[0053] m은, 0 이상이다.]

[0054] 여기서, m은 바람직하게는 0인데, 하이드로탈사이트의 건조상태나 보관상태에 따라 변동하는 것이며, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위이면 특별히 m은 한정되지 않는다. n은 음이온의 가수이며, 바람직하게는 1 또는 2이며, 보다 바람직하게는 2이다.

[0055] 이들 중에서도, M^{2+} 가 Mg^{2+} 이며, M^{3+} 가 Al^{3+} 인 하이드로탈사이트가 바람직하고, Al:Mg의 몰비는, 입수의 용이함으로부터 2:5~2:10이 바람직하다. 예를 들어, Al:Mg의 몰비가 2:5인 경우에는, Al의 몰분율($x = Al/(Mg+Al)$)은

0.29이며, Al과 Mg의 몰비가 2:10인 경우에는, Al의 몰분율x는 0.17이다.

- [0056] 상기 하이드로탈사이트는, 아질산염의 반응성을 향상시키는 작용을 갖는다. 하이드로탈사이트를 배합함으로써, 가스발생제의 가열시에 발생할 수 있는 암모니아가스의 분해를 촉진하고, 아질산염의 반응성을 향상시킴으로써 아질산가스의 발생을 억제하고, 질소가스의 생성을 촉진하고 가스발생제의 발포성을 향상할 수 있다. 상기 하이드로탈사이트의 입자경은 특별히 한정되는 것은 아니나, 구아니딘유도체(1)와 아질산염의 반응에 효과적으로 작용시키기 위해, 가스발생제 중에서의 분산성을 높이는 것이 바람직하고, 최대입자경이 80 μ m 이하인 미분하이드로탈사이트가 보다 바람직하다.
- [0057] 하이드로탈사이트의 함유량은, 구아니딘유도체(1)와 보조제의 합계질량에 대하여, 1~40질량%인 것이 바람직하고, 5~25질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0058] 본 실시형태의 가스발생제에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 각종의 안정제, 안료·충전재, 발포조절제 등을 추가로 배합할 수도 있다. 안정제로는, 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어, 삼염기성 황산납, 이염기성 아인산염, 스테아르산납, 스테아르산아연, 탄산아연, 산화아연, 스테아르산알루미늄, 디부틸틴말레이트, 요소 등을 들 수 있다. 안료·충전제로는, 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어, 크롬옐로우, 카본블랙, 이산화티탄, 탄산칼슘 등을 들 수 있다. 발포조절제로는, 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어, 말레산 등을 들 수 있다.
- [0059] 본 실시형태의 가스발생제는, 마이크로캡슐형의 가스발생제일 수도 있다. 마이크로캡슐형의 가스발생제는, 코어셀구조를 갖는 가스발생제인 것이 바람직하다.
- [0060] 마이크로캡슐형의 가스발생제로서, 예를 들어, 구아니딘유도체(1) 및 필요에 따라 보조제를 코어성분으로 하는 마이크로캡슐형의 가스발생제를 들 수 있다. 마이크로캡슐형의 가스발생제의 셀의 주성분은, 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어, 폴리메타크릴산메틸이며, 또한 분산제로서 지방산염 또는 계면활성제를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 마이크로캡슐형의 가스발생제를 이용하여 고무나 열가소성 수지에 기포를 도입함으로써, 가황이나 가교를 저해하는 일 없이, 추가로 분해잔사나 VOC성분을 발생하는 일 없이 폴리머 중에 균일한 기포를 도입할 수 있으므로, 가교밀도의 저하가 억제되고, 또한 기포상태가 양호하고 발포성이 우수한 가교발포체를 얻을 수 있다.
- [0061] 마이크로캡슐의 상제로서, 일본특허 제6118002호를 참조할 수 있다.
- [0062] <발포용 조성물>
- [0063] 본 발명의 일실시형태는, 상기 가스발생제와 피발포재료를 포함하는, 발포용 조성물에 관한 것이다. 피발포재료로는, 특별히 한정되지 않는데, 예를 들어, 열가소성 수지 및/또는 고무를 들 수 있다. 피발포재료는 1종을 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0064] 구아니딘유도체(1)의 함유량은, 목적의 발포배율에 따라 적당히 선택되는 것인데, 예를 들어, 발포용 조성물에 대하여, 1~30질량%, 5~20질량% 등으로 할 수도 있다.
- [0065] 열가소성 수지로는, 예를 들어, 염화비닐 수지, 염화비닐 공중합 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀 공중합 수지, 나일론 등의 폴리아미드 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등의 폴리에스테르 수지, 폴리스티렌 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS 수지) 등을 들 수 있다.
- [0066] 고무로는, 예를 들어, 천연고무(NR), 폴리이소프렌고무, 스티렌-부타디엔고무(SBR), 아크릴로니트릴부타디엔고무, 클로로프렌고무, 에틸렌-프로필렌고무, 에틸렌-프로필렌-디엔고무, 부타디엔고무 등을 들 수 있다.
- [0067] 본 실시형태의 발포용 조성물은, 피발포재료로서 열가소성 수지를 포함하는 경우, 가교제(C2)를 추가로 함유하고 있을 수도 있다. 가교제(C2)는, 상기 가스발생제에 함유시키는 가교제(C1)와 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다. 가교제(C2)의 함유량은, 열가소성 수지 100질량부에 대하여, 0.1~10질량부인 것이 바람직하고, 0.5~1.5질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0068] 본 실시형태의 발포용 조성물은, 피발포재료로서 고무를 포함하는 경우, 가황제, 충전제, 가황촉진제 등을 추가로 함유하고 있을 수도 있다. 가황제로는, 예를 들어, 황을 들 수 있다. 충전제로는, 예를 들어, 중질탄산칼슘, 경질탄산칼슘, 카본블랙을 들 수 있다. 가황촉진제로는, 예를 들어, 디티오키나민계 가황촉진제, 디티오키나민계 가황촉진제를 들 수 있고, 구체적으로는, DM(디벤질티아졸·디설파이드),

디메틸디티오프카르바미드, 디부틸디티오프카르바미드를 들 수 있다.

[0069] 100질량부의 고무에 대하여, 가황제의 함유량은, 바람직하게는 0.1~10질량이며, 충전제의 함유량은, 바람직하게는 10~150질량부이며, 가황촉진제의 함유량은, 바람직하게는 0.1~20질량부이다.

[0070] 본 실시형태의 발포용 조성물은, 기타 첨가제를 포함하고 있을 수도 있다. 기타 첨가제로는, 예를 들어, 다이아나프로세스오일, 산화아연, 스테아르산, 산화칼슘, 요소계 조제, 이산화규소(실리카), 탈크, 산화마그네슘, 스테아르산아연, 수산화칼슘, 스테아르산바륨, 이염기성 아민산염, 산화납 등을 들 수 있다.

[0071] <발포제 및 그의 제조방법>

[0072] 본 발명의 일실시형태는, 상기 발포용 조성물을 발포시킨 발포체, 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 발포체의 제조방법은, 발포용 조성물을 가열하는 공정을 포함하는 방법이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 일본특허 제6118002호에 기재된 방법을 들 수 있다.

[0073] 실시예

[0074] 이하, 실시예 및 비교예를 들어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이 실시예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0075] 이하에 나타내는 실시예 및 비교예에 있어서, 특별히 한정하지 않는 한, 가스발생제에 이용하는 화합물의 구조는, CHN원소분석 및 용점에 따라 동정하였다. 또한, 가스발생제의 분해개시온도, 발생가스량, 및 암모니아발생량의 평가는, 각각 이하의 방법으로 행하였다.

[0076] <가스발생제의 분해개시온도의 측정>

[0077] 가스발생제의 분해개시온도는, 시차열-열중량동시측정장치(에스아이아이·나노테크놀로지(주)제 EXSTAR6000)를 이용하여, 대기하, 25℃를 개시온도로 하여 10℃/min로 승온한다는 조건으로 측정하였다. 분해개시온도는, 승온개시시의 중량에 대하여, 5%중량감소한 온도로 하였다.

[0078] <발생가스량의 측정>

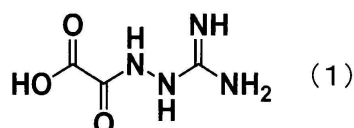
[0079] 가스발생제 0.5g을 시험관에 취하고, 열매체로서 유동파라핀 10mL를 첨가한 후, 시험관과 가스뷰렛을 고무관으로 연결하고, 시험관을 60℃의 오일배스에 침지하였다. 그 후, 오일배스를 2℃/min의 승온속도로, 240℃까지 가열하였다. 해당 가열 중에 발생한 가스를 가스뷰렛으로 전부 포집하고, 가스발생제 1g당 발생가스량(mL)을 구하였다.

[0080] <암모니아발생량의 측정>

[0081] 가스발생제 0.5g을 시험관에 취하고, 열매체로서 유동파라핀 10mL를 첨가한 후, 이 시험관과, 나사구시험관과, 0.5mol/L 붕산수용액을 200mL 넣은 나사구병을, 이 순으로 고무관으로 연결했다. 가스발생제를 넣은 시험관을 블록히터로, 210℃가 될 때까지 가열하였다. 해당 가열 중에 발생한 암모니아가스를 0.5mol/L 붕산수용액에 포집하고, 붕산 중의 암모늄이온을 이온크로마토그래프(토아디케이케이(주)제 ICA-2000)로 정량하여, 가스발생제 1g당 발생한 암모니아가스량(mg)을 구하였다.

[0082] (합성예 1) 구아니딘유도체(1)의 합성

[0083] [화학식 4]



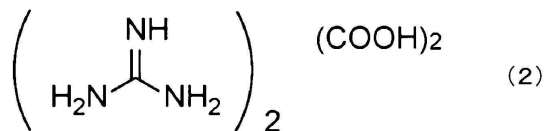
[0084]

[0085] 500mL 가지플라스크에 아미노구아니딘탄산염(도쿄화학공업(주)제) 40.83g(300mmol), 및 물 100g을 첨가한 후, 자기교반자를 이용하여 교반하였다. 다음에 옥살산이수화물(료코화학(주)제) 37.82g(300mmol)을 소량씩 첨가하고, 발포가 잦아들 때까지 교반하였다. 그 후, 슬러리를 100℃로 가열하고, 2시간 교반을 계속하였다. 석출한 백색고체를 여취하고, 증류수로 세정한 후, 50℃에서 18시간 건조시켜, 백색고체 26.81g(183.63mmol)을 얻었다. 얻어진 고체를, 탄소, 수소, 질소동시정량장치 CHN코더 MT-6(야나코분석공업(주))을 이용하여 원소분석을 행한 결과, 계산값 C,24.66; H,4.14; N,38.35에 대하여, 실측값 C,24.39; H,4.24; N,38.01이며, 식(1)로 표시되는

화합물인 것을 확인하였다. 물수율은 61%였다. 또한, 얻어진 고체에 대하여, 융점측정기 MPA100(Stanford Research Systems사)을 이용하여 융점을 측정한 결과, 221~223℃였다.

[0086] (비교합성예 1) 구아니딘옥살산염(2)의 합성

[0087] [화학식 5]



[0088]

[0089] 30mL 가지형 플라스크에, 구아니딘탄산염(도쿄화성공업(주)제) 1.80g(10mmol), 및 물 2.5mL를 첨가하고, 실온에서 교반한 후, 옥살산(와코순약공업(주)제)을 907mg(10mmol) 첨가하였다. 옥살산을 첨가하자 발포하였다. 추가로, 3시간 교반한 후, 반응액을 에탄올에 적하하고, 석출한 백색고체를, 여취하고, 에탄올로 세정한 후, 50℃에서 17시간 진공건조하여, 백색고체 1.55g(7.5mmol)을 얻었다. 얻어진 고체를, 탄소, 수소, 질소동시정량장치 CHN코더 MT-6(야나코분석공업(주))을 이용하여 원소분석을 행한 결과, 계산값 C,23.08; H,5.81; N,40.37에 대하여, 실측값 C,23.05; H,6.22; N,39.92이며, 구아니딘옥살산염(2)인 것을 확인하였다. 물수율은 75%였다. 또한, 얻어진 고체에 대하여, 융점측정기 MPA100(Stanford Research Systems사)을 이용하여 융점을 측정한 결과, 149~150℃였다.

[0090] (실시예 1)

[0091] 합성예 1에서 얻어진 구아니딘유도체(1)의 분해개시온도 및 발생가스량을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0092] (비교예 1)

[0093] 비교합성예 1에서 얻어진 구아니딘옥살산염(2)의 분해개시온도 및 발생가스량을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0094] (비교예 2)

[0095] 구아니딘탄산염(도쿄화성공업(주)제)의 분해개시온도 및 발생가스량을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0096] (비교예 3)

[0097] 구아니딘질산염(도쿄화성공업(주)제)의 분해개시온도 및 발생가스량을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0098] (비교예 4)

[0099] 아미노구아니딘탄산염(도쿄화성공업(주)제)의 분해개시온도 및 발생가스량을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0100] (비교예 5)

[0101] 아미노구아니딘질산염(SIGMA-ALDRICH사제)의 분해개시온도 및 발생가스량을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0102] (비교예 6)

[0103] 4,4'-옥시비스(벤젠설포닐하이드라지드)(OBSH)(에이와화성공업(주)제)의 분해개시온도 및 발생가스량을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0104] [표 1]

	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
분해개시 온도(℃)	225	205	186	294	106	258	172
발생가스량 (mL/g)	192	3	38	2	144	0	120

[0105]

[0106] 표 1로부터, 구아니딘유도체(1)가, 범용 플라스틱(예를 들어, 열가소성 수지) 및 고무의 화학발포제로서 사용가능한 분해개시온도를 갖는 것, 그리고 많은 가스를 발생시키는 것이 판명되었다.

[0107] (실시예 2)

[0108] 합성예 1에서 얻어진 구아니딘유도체(1)의 암모니아가스발생량을 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0109] (비교예 7)

[0110] 비교합성예 1에서 얻어진 구아니딘옥살산염(2)의 암모니아가스발생량을 측정하였다. 한편, 비교예 7의 측정은, 상기 <암모니아발생량의 측정>에 있어서의 블록히터에 의한 가열온도를 228℃로 변경하여 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0111] (비교예 8)

[0112] 아조디카르본아미드(ADCA)(에이와화성공업(주)제)의 암모니아가스발생량을 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0113] [표 2]

	실시예 2	비교예 7	비교예 8
발생암모니아가스량 (mg/g)	0.12	1.46	11.11

[0114]

[0115] 표 2로부터, 구아니딘유도체(1)가, 암모니아가스를 조금밖에 발생시키지 않는 것이 판명되었다.

[0116] (실시예 3)

[0117] 110℃로 가열된 오픈롤로 폴리에틸렌(상품명 「YF-30」 일본폴리에틸렌(주)제) 100질량부를 혼련하고, 다음에, 분해조제(상품명 「셀페이스트 101」 에이와화성공업(주)제) 1질량부를 첨가하여 혼련하였다. 계속해서, 구아니딘유도체(1) 10질량부를 첨가하여 혼련하고, 다시 디쿠밀퍼옥사이드(DCP)(상품명 「퍼쿠밀 D」, 니찌유(주)제) 1질량부를 첨가하여 혼련하고, 오픈롤로부터 혼련물을 취출하였다. 160℃로 가열된 프레스장치 의 금형(95mm×95mm×10mm)의 내용적 100% 충전이 되도록 혼련물을 투입하고, 프레스압력 150kgf/cm²로 30분간, 가압하였다. 30분 후, 압력을 개방하고, 발포체를 얻었다. 얻어진 발포체의 평가결과를 표 3에 나타낸다.

[0118] (비교예 9)

[0119] 가스발생제를 아조디카르본아미드(ADCA)(에이와화성공업(주)제) 5질량부로 바꾸고, 셀페이스트 101의 첨가량을 2.5질량부로 하고, 아연화 2.5질량부를 첨가하고, 압력 150kgf/cm²로 가압하는 시간을 15분간으로 한 것 이외는 실시예 3과 동일한 조건으로 발포체를 얻었다. 얻어진 발포체의 평가결과를 표 3에 나타낸다.

[0120] (비교예 10)

[0121] 가스발생제를 탄산수소나트륨(상품명 「셀본 FE-507」, 에이와화성공업(주)제)으로 바꾸고, 분해조제를 뺀 것 이외는 실시예 3과 동일한 조건으로 발포체를 얻었다. 얻어진 발포체의 평가결과를 표 3에 나타낸다.

[0122] 발포체의 비중은, 전자비중계 MD-200S에 의해 측정하였다.

[0123] 발포배율은, [폴리에틸렌의 비중(0.92)]/[발포체의 비중]에 의해 산출하였다.

[0124] [표 3]

		실시에 3	비교예 9	비교예 10
수지	YF-30	100 부	100 부	100 부
가스발생제	구아니딘유도체(1)	10 부	—	—
	ADCA	—	5 부	—
	셀본 FE-507	—	—	10 부
분해조제	셀페이스트 101	1 부	2.5 부	—
	아연화	—	2.5 부	—
가교제	퍼쿠릴 D	1 부	1 부	1 부
발포시간(분)		30	15	30
비중		0.073	0.076	0.166
발포배율		12.6	12.1	5.5
발포체의 색		백색	엷은 황색	백색

[0125]

[0126] 표 3으로부터, 구아니딘유도체(1)를 이용함으로써, 백색의 발포체가 얻어지는 것이 판명되었다.

[0127] (실시에 4)

[0128] 냉각(통수)된 오픈롤로 포화탄화수소고무(상품명 「EPT4021」 미쓰이화학(주)제) 100질량부를 혼련하고, 계속해서 카본블랙(상품명 「아사히 #50U」 아사히카본(주)제) 50질량부, 경미성 탄산칼슘(오우미화학공업(주)제) 40 질량부, 다이아나프로세스오일(상품명 「PW-90」 이데미즈코산(주)제) 50질량부, 산화아연(ZnO(아연화) 미쓰이 금속광업(주)제) 5질량부, 스테아르산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, 상품명 「츠바키」 니찌유(주)제) 2질량부, 폴리에틸렌글리콜(PEG #4000 후지필름와코순약(주)제, 1급시약) 2질량부, 및 산화칼슘(상품명 「VESTA80」 이노우에석탄공업(주)제) 6.25질량부를 첨가하고, 혼련하여 혼련물A를 얻었다. 해당 혼련물A를 1일 이상, 상온에서 보관하여 숙성시켰다.

[0129] 냉각(통수)된 물기로 상기 숙성시킨 혼련물A를 혼련하고, 계속해서 셀펜아미드계 가황촉진제(N-옥시디에틸렌-2-벤조티아졸릴셀펜아미드, 상품명 「녹셀러 MSA-G」 오우치신코화학공업(주)제) 1.5질량부, 및 디티오키아르바미드계 가황촉진제(디에틸디티오키아르바미드, 상품명 「녹셀러 TTTE」 오우치신코화학공업(주)제) 0.5질량부를 첨가하여 혼련하고, 계속해서 분말황(상품명 「미분황S」 호소이화학공업(주)제) 1.5질량부, 구아니딘유도체(1) 5질량부, 및 요소계 조제(상품명 「셀페이스트 K5」 에이와화학공업(주)제) 2.5질량부를 첨가하고, 혼련하여 물기로부터 혼련물B를 취출하였다.

[0130] 해당 혼련물B를 압출기에 투입하고, 다이소온도 60℃에서 압출성형하여, 시트상의 성형체를 얻었다. 얻어진 시트상의 성형체를 1일 상온에서 숙성(에이징)한 후, 200℃의 오븐에서 10분간 가열하여 발포체를 얻었다. 얻어진 발포체의 발포배율은 2.104였다.

[0131] 한편, 상기 발포배율을 산출하기 위한 블랭크로서, 구아니딘유도체(1)를 배합하지 않은 것 이외는 상기 혼련물B의 제조방법과 동일하게 하여 혼련물C를 제조하고, 상기 숙성시킨 시트상의 성형체의 비중을 측정하였다. 상기 발포배율은, 시트상의 성형체의 비중(1.071)/발포체의 비중(0.509)에 의해 산출하였다. 또한, 비중은, 전자비중계 MD-200S에 의해 측정하였다.

[0132] (실시에 5)

[0133] 저밀도폴리에틸렌(상품명 「NUC-8009」, (주)NUC제) 72.7중량%, 다이아나프로세스오일(상품명 「PW-90」, 이데미즈코산(주)제) 7중량%, 대전방지제(상품명 「리케말 S-100」, 리켄비타민(주)제) 0.3중량%, 합성예 1에서 얻어진 구아니딘유도체(1) 20중량%를 포함하도록, 각종 재료를 가압식 니더에 투입하여 혼련해서, 혼련물A를 얻었다.

[0134] 해당 혼련물A를 피더부터 투입하여 압출하고, 펠렛화하여 마스터배치B를 얻었다.

[0135] 나일론(상품명 「GLAMIDE TY-151MCBX-15」, 토요보(주)제) 100질량부, 상기 마스터배치B 3중량부를 사출성형기(「MD-100X」, (주)니가타머신테크노제)에 투입하고, 성형온도 280℃에서, 고정측 금형 40℃, 가동측 금형 50℃로 온조한 평판용 금형에 사출속도 100mm/초로 사출하였다. 다음에 코어백량 1.0mm로 금형을 열고, 캐비티용적을 확대함으로써 사출발포성형체를 얻었다. 얻어진 사출발포성형체의 두께는 2.70mm이며, 발포배율은 1.59배였다.

- [0136] 한편, 상기 발포배율을 산출하기 위한 블랭크로서, 상기 마스터배치B를 배합하지 않고, 금형의 코어백을 하지 않은 것 이외는 동일한 방법으로 하여 얻어진 사출성형체를 사용하고, 그 두께를 측정하였다. 상기 발포배율은, 발포성형체의 두께(2.70mm)/블랭크성형체의 두께(1.70mm)에 의해 산출하였다. 또한, 두께는 디지털노기스에 의해 측정하였다.