

(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
2023年4月6日(06.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/053716 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 71/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/029688
- (22) 国際出願日: 2022年8月2日(02.08.2022)
- (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 2021-161072 2021年9月30日(30.09.2021) JP
- (71) 出願人: 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: 川島 裕貴 (KAWASHIMA, Yuki); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 河野 和起 (KOUNO, Kazuki); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E Sビル7階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: FOAMABLE RESIN COMPOSITION, FOAM BODY, METHOD FOR PRODUCING FOAM BODY, AND FOAMABLE CURING AGENT

(54) 発明の名称: 発泡性樹脂組成物、発泡体、発泡体の製造方法、及び発泡性硬化剤

(57) Abstract: A foamable resin composition for molding a polyhydroxyurethane resin foam body, the foamable resin composition including a foamable curing agent (A) including a reaction product (a2) of an amine compound (a1) and carbon dioxide and a cyclic carbonate compound (B) having two or more cyclic carbonate groups; a polyhydroxyurethane resin foam body obtained by foam molding the foamable resin composition; a method for producing a polyhydroxyurethane resin foam body that includes a step for foam molding the foamable resin composition; and a foamable curing agent for molding a polyhydroxyurethane resin foam body, the foamable curing agent including a reaction product (a2) of an amine compound (a1) and carbon dioxide.

(57) 要約: ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体を成形するための発泡性樹脂組成物であって、アミン化合物(a1)と二酸化炭素との反応物(a2)を含む発泡性硬化剤(A)と、環状カーボネート基を2つ以上有する環状カーボネート化合物(B)と、を含む発泡性樹脂組成物、該発泡性樹脂組成物を発泡成形してなるポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体、該発泡性樹脂組成物を発泡成形する工程を含むポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体の製造方法、及び、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体を成形するための発泡性硬化剤であって、アミン化合物(a1)と二酸化炭素との反応物(a2)を含む発泡性硬化剤。



WO 2023/053716 A1

明 細 書

発明の名称：

発泡性樹脂組成物、発泡体、発泡体の製造方法、及び発泡性硬化剤

技術分野

[0001] 本発明は、発泡性樹脂組成物、発泡体、発泡体の製造方法、及び発泡性硬化剤に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタン樹脂は、例えば機械強度、柔軟性、耐摩耗性、耐油性等に優れ、塗料や接着剤用の樹脂として広く使用されている。近年、新規なポリウレタン樹脂として、化学構造中にウレタン結合と水酸基を併せ持つポリヒドロキシウレタン樹脂が開発され、その工業的応用が期待されている。ポリヒドロキシウレタン樹脂は既存ポリウレタン樹脂と同様に、機械強度に優れた樹脂であるが、既存ポリウレタン樹脂には無い水酸基に由来した機能性を生かした応用が検討されている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] また、ポリウレタン樹脂系発泡体は、例えば断熱性、機械的強度、耐水性等に優れていることから、各種断熱材、パネル芯材等に使用されている。その発泡剤としては、従来より、クロロフルオロカーボン、又はフルオロカーボン等のフロン系のハロゲン含有炭化水素類が使用されてきたが、その環境負荷の高さから使用が問題視されている（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2021-42267号公報

特許文献2：特開2004-339437号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、環境負荷を低減できる、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体の新規な製造方法、並びに、該製造方法に用いる発泡性樹脂組成物及び発泡

性硬化剤を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、アミン化合物と二酸化炭素との反応物を、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体を成形するための発泡性硬化剤として使用することにより、環境負荷の大きい従来の発泡剤の使用量を減らすことができ、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体の製造時における環境負荷を低減できることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明によれば、以下に示す発泡性樹脂組成物、発泡体、発泡体の製造方法、及び発泡性硬化剤が提供される。

[0008] [1]

ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体を成形するための発泡性樹脂組成物であって、

アミン化合物(a1)と二酸化炭素との反応物(a2)を含む発泡性硬化剤(A)と、環状カーボネート基を2つ以上有する環状カーボネート化合物(B)と、を含む発泡性樹脂組成物。

[2]

前記アミン化合物(a1)を23℃、50%RHの空気環境下、1週間静置したときの、下記式で算出される前記アミン化合物(a1)の質量増加率が10質量%以上50質量%以下である、前記[1]に記載の発泡性樹脂組成物。

アミン化合物(a1)の質量増加率[質量%] = $100 \times \frac{\text{アミン化合物(a1)の質量増加量(g)}}{\text{アミン化合物(a1)の質量(g)} + \text{アミン化合物(a1)の質量増加量(g)}}$

[3]

前記アミン化合物(a1)が環状構造を有する環式アミン化合物(a11)を含む、前記[1]又は[2]に記載の発泡性樹脂組成物。

[4]

前記環式アミン化合物（a 1 1）が第一級炭素原子に結合したアミノ基を有する、前記〔3〕に記載の発泡性樹脂組成物。

〔5〕

前記環式アミン化合物（a 1 1）の環状構造が5員環及び6員環から選択される少なくとも一種を含む、前記〔3〕又は〔4〕に記載の発泡性樹脂組成物。

〔6〕

前記アミン化合物（a 1）のアミノ基の数が2以上6以下である、前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の発泡性樹脂組成物。

〔7〕

前記発泡性樹脂組成物中の前記発泡性硬化剤（A）以外の発泡剤の含有量が5質量%以下である、前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の発泡性樹脂組成物。

〔8〕

前記環状カーボネート化合物（B）における前記環状カーボネート基が5員環環状カーボネート基を含む、前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の発泡性樹脂組成物。

〔9〕

前記アミン化合物（a 1）がo-キシリレンジアミン及びその誘導体、m-キシリレンジアミン及びその誘導体、p-キシリレンジアミン及びその誘導体、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン及びその誘導体、リモネンジアミン及びその誘導体、並びにイソホロンジアミン及びその誘導体からなる群から選択される少なくとも一種を含む、前記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の発泡性樹脂組成物。

〔10〕

前記発泡性樹脂組成物中の前記発泡性硬化剤（A）の含有量が、前記環状カーボネート化合物（B）中の前記環状カーボネート基数に対する前記発泡性硬化剤（A）中のアミノ基数の比（前記アミノ基数／前記環状カーボネー

ト基数) が 0.5 以上 1.5 以下となる量である、前記 [1] ~ [9] のいずれかに記載の発泡性樹脂組成物。

[11]

前記 [1] ~ [10] のいずれかに記載の発泡性樹脂組成物を発泡成形してなるポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体。

[12]

前記 [1] ~ [10] のいずれかに記載の発泡性樹脂組成物を発泡成形する工程を含むポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体の製造方法。

[13]

ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体を成形するための発泡性硬化剤であって、

アミン化合物 (a1) と二酸化炭素との反応物 (a2) を含む発泡性硬化剤。

[14]

前記アミン化合物 (a1) を 23℃、50%RH の空気環境下、1 週間静置したときの、下記式で算出される前記アミン化合物 (a1) の質量増加率が 10 質量%以上 50 質量%以下である、前記 [13] に記載の発泡性硬化剤。

アミン化合物 (a1) の質量増加率 [質量%] = $100 \times \frac{\text{アミン化合物 (a1) の質量増加量 (g)}}{\text{アミン化合物 (a1) の質量 (g) + アミン化合物 (a1) の質量増加量 (g)}}$

[15]

前記アミン化合物 (a1) が環状構造を有する環式アミン化合物 (a11) を含む、前記 [13] 又は [14] に記載の発泡性硬化剤。

[16]

前記環式アミン化合物 (a11) が第一級炭素原子に結合したアミノ基を有する、前記 [15] に記載の発泡性硬化剤。

[17]

前記環式アミン化合物（a 1 1）の環状構造が5員環及び6員環から選択される少なくとも一種を含む、前記〔15〕又は〔16〕に記載の発泡性硬化剤。

〔18〕

前記アミン化合物（a 1）のアミノ基の数が2以上6以下である、前記〔13〕～〔17〕のいずれかに記載の発泡性硬化剤。

〔19〕

前記アミン化合物（a 1）がo-キシリレンジアミン及びその誘導体、m-キシリレンジアミン及びその誘導体、p-キシリレンジアミン及びその誘導体、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン及びその誘導体、リモネンジアミン及びその誘導体、並びにイソホロンジアミン及びその誘導体からなる群から選択される少なくとも一種を含む、前記〔13〕～〔18〕のいずれかに記載の発泡性硬化剤。

発明の効果

〔0009〕 本発明によれば、環境負荷を低減できる、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体の新規な製造方法、並びに、該製造方法に用いる発泡性樹脂組成物及び発泡性硬化剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔0010〕 本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明の内容を限定しない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。本実施形態において、好ましいとされている規定は任意に採用することができ、好ましいもの同士の組み合わせはより好ましいといえる。本実施形態において、「XX～YY」の記載は、「XX以上YY以下」を意味する。

〔0011〕 [発泡性樹脂組成物（C）]

本発明の発泡性樹脂組成物（C）は、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体を成形するための発泡性樹脂組成物であって、アミン化合物（a 1）と二

酸化炭素との反応物（a 2）を含む発泡性硬化剤（A）と、環状カーボネート基を2つ以上有する環状カーボネート化合物（B）と、を含む。

本発明の発泡性樹脂組成物（C）によれば、アミン化合物（a 1）と二酸化炭素との反応物（a 2）を、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体を成形するための発泡性硬化剤（A）として使用することにより、環境負荷の大きい従来の発泡剤の使用量を減らすことができ、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体の製造時における環境負荷を低減することができる。

[0012] 本発明の発泡性樹脂組成物（C）によれば、アミン化合物（a 1）と二酸化炭素との反応物（a 2）を含む発泡性硬化剤（A）を用いることで、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体を製造することができる。その理由は定かではないが、以下のように考えられる。

まず、発泡性樹脂組成物（C）を加熱することにより、反応物（a 2）からアミン化合物（a 1）及び二酸化炭素が生成する。このとき、生成した二酸化炭素により発泡性樹脂組成物（C）が発泡するとともに、生成したアミン化合物（a 1）と環状カーボネート化合物（B）とが重付加反応して発泡性樹脂組成物（C）の硬化が起きることによって、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体（D）が得られると考えられる。

[0013] <発泡性硬化剤（A）>

発泡性硬化剤（A）は、アミン化合物（a 1）と二酸化炭素との反応物（a 2）を含む。

アミン化合物（a 1）は、二酸化炭素との反応性及び発泡性をより向上させる観点から、環状構造を有する環式アミン化合物（a 1 1）を含むことが好ましい。また、環式アミン化合物（a 1 1）は、第一級炭素原子に結合したアミノ基を有することが好ましい。このようなアミノ基は立体障害が小さく、二酸化炭素を吸収しやすいと考えられる。

環式アミン化合物（a 1 1）は、環状構造を有するアミン化合物である。環式アミン化合物（a 1 1）の環状構造としては、例えば、脂環式炭化水素構造、芳香族炭化水素構造、環の中にヘテロ原子を含む複素環式構造等が挙

げられ、二酸化炭素との反応性及び発泡性をより向上させる観点から、脂環式炭化水素構造及び芳香族炭化水素構造から選択される少なくとも一種の構造を含むことが好ましく、脂環式炭化水素構造を含むことがより好ましい。

ここで、本実施形態において、脂環式炭化水素構造とは、芳香族性を有しない飽和又は不飽和の炭素と水素からなる環状構造のことをいい、環の中にヘテロ原子を含む複素環式構造は除かれる。また、複素環構造とは、環の中にヘテロ原子を含む複素環構造のことをいう。

環式アミン化合物（a 1 1）は、シス体及びトランス体のいずれもとり得る構造である場合には、シス体、トランス体、シス体とトランス体との混合物のいずれであってもよい。

[0014] 環式アミン化合物（a 1 1）の環状構造は、二酸化炭素との反応性及び発泡性をより向上させる観点から、5員環及び6員環から選択される少なくとも一種を含むことが好ましく、6員環を含むことがより好ましい。

また、環式アミン化合物（a 1 1）は、二酸化炭素との反応性及び発泡性をより向上させる観点から、環状構造を1つ有することが好ましい。すなわち、環式アミン化合物（a 1 1）は単環式化合物であることが好ましい。

環式アミン化合物（a 1 1）の脂環式炭化水素構造としては、例えばシクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環等が挙げられる。上記の環構造の中でも、シクロペンタン環、シクロヘキサン環が好ましく、シクロヘキサン環がより好ましく、1, 3-置換のシクロヘキサン環が更に好ましい。

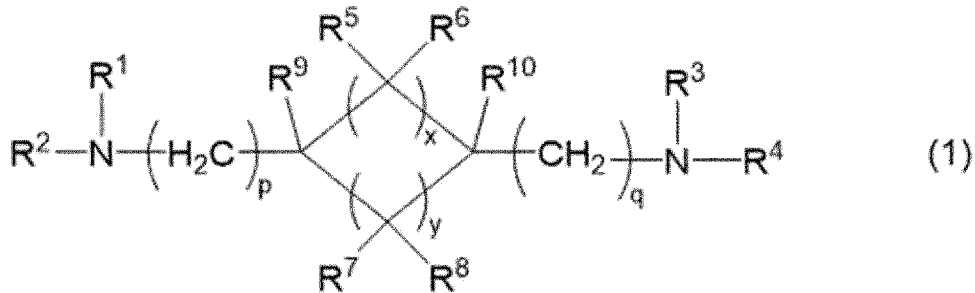
[0015] アミン化合物（a 1）のアミノ基の数は、二酸化炭素との反応性、硬化性及び発泡性をより向上させる観点から、好ましくは2以上6以下、より好ましくは2以上4以下、更に好ましくは2以上3以下、更に好ましくは2である。

また、アミノ基としては、二酸化炭素との反応性、硬化性及び発泡性をより向上させる観点から、窒素-水素結合を有するアミノ基が好ましく、第一級アミノ基及び第二級アミノ基からなる群から選択される少なくとも一種の

アミノ基がより好ましく、第一級アミノ基が更に好ましい。

[0016] アミン化合物 (a 1) は、好ましくは *o*-キシリレンジアミン及びその誘導体、*m*-キシリレンジアミン及びその誘導体、*p*-キシリレンジアミン及びその誘導体、リモネンジアミン及びその誘導体、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン) 及びその誘導体、N-(2-アミノエチル) ピペラジン及びその誘導体、2, 5-ビスアミノメチルフラン及びその誘導体、並びに、2, 5-ビス(アミノメチル) テトラヒドロフラン及びその誘導体、並びに下記式 (1) で示される化合物から選択される少なくとも一種である。

[0017] [化1]



上記式 (1) 中、R¹~R⁴はそれぞれ独立に水素原子、又はアミノ基、シアノ基及びフェニル基から選択される少なくとも一種の置換基を有していてもよい炭素数 1 以上 10 以下の炭化水素基を示し、R⁵~R¹⁰はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基を示し、x 及び y はそれぞれ独立に 0 以上 6 以下の整数を表し、x + y は 1 以上 6 以下であり、p 及び q はそれぞれ独立に 0 以上 4 以下の整数であり、p 及び q の少なくとも一方が 1 以上である。

[0018] R¹~R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、又はアミノ基、シアノ基及びフェニル基から選択される少なくとも一種の置換基を有していてもよい炭素数 1 以上 10 以下の炭化水素基であり、好ましくは水素原子、又はアミノ基、シアノ基及びフェニル基から選択される少なくとも一種の置換基を有していてもよい炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基であり、より好ましくは水素原子、又はアミノ基及びシアノ基から選択される少なくとも一種の置換基を有し

ていてもよい炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基であり、更に好ましくは水素原子、又はアミノ基及びシアノ基から選択される少なくとも一種の置換基を有していてもよい炭素数 2 以上 4 以下のアルキル基であり、更に好ましくは水素原子である。

$R^1 \sim R^4$ の炭化水素基の炭素数は、それぞれ独立に、1 以上、好ましくは 2 以上、そして 10 以下、好ましくは 5 以下、より好ましくは 4 以下、更に好ましくは 3 以下である。

[0019] $R^5 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下の炭化水素基であり、好ましくは水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基であり、より好ましくは水素原子又は炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基であり、更に好ましくは水素原子又はメチル基であり、更に好ましくは水素原子である。

$R^5 \sim R^{10}$ の炭化水素基の炭素数は、それぞれ独立に、1 以上 4 以下、好ましくは 1 又は 2、より好ましくは 1 である。

[0020] p 及び q は、それぞれ独立に、0 以上、好ましくは 1 以上であり、そして 4 以下、好ましくは 2 以下、より好ましくは 1 である。ただし、 p 及び q の少なくとも一方が 1 以上である。

[0021] x 及び y は、それぞれ独立に、0 以上 6 以下の整数を表し、 $x + y$ は 1 以上 6 以下である。二酸化炭素吸収量及び発泡性をより向上させる観点から、 $x + y$ は、好ましくは 2 以上、より好ましくは 3 以上、更に好ましくは 4 以上であり、二酸化炭素吸収量及び発泡性をより向上させる観点から、好ましくは 5 以下、より好ましくは 4 である。すなわち、脂環式炭化水素構造は 5 員環又は 6 員環であることが好ましく、6 員環であることがより好ましい。 $x + y$ が 4 の場合、好ましくは x が 1 であり、 y が 3 である。

[0022] アミン化合物 (a 1) としては、二酸化炭素との反応性、硬化性及び発泡性をより向上させる観点から、 o -キシリレンジアミン及びその誘導体、 m -キシリレンジアミン及びその誘導体、 p -キシリレンジアミン及びその誘導体、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン及びその誘導体、リモネンジア

ミン及びその誘導体、イソホロンジアミン及びその誘導体、4, 4' -メチレンビス (シクロヘキシルアミン) 及びその誘導体、N - (2 -アミノエチル) ピペラジン及びその誘導体、2, 5 -ビスアミノメチルフラン及びその誘導体、並びに、2, 5 -ビス (アミノメチル) テトラヒドロフラン及びその誘導体からなる群から選択される少なくとも一種が好ましく、o -キシリレンジアミン及びその誘導体、m -キシリレンジアミン及びその誘導体、p -キシリレンジアミン及びその誘導体、ビス (アミノメチル) シクロヘキサン及びその誘導体、リモネンジアミン及びその誘導体、並びにイソホロンジアミン及びその誘導体からなる群から選択される少なくとも一種がより好ましく、m -キシリレンジアミン及びその誘導体、ビス (アミノメチル) シクロヘキサン及びその誘導体、リモネンジアミン及びその誘導体、並びに、イソホロンジアミン及びその誘導体からなる群から選択される少なくとも一種が更に好ましく、ビス (アミノメチル) シクロヘキサン及びその誘導体、リモネンジアミン及びその誘導体、並びにイソホロンジアミン及びその誘導体からなる群から選択される少なくとも一種が更に好ましく、ビス (アミノメチル) シクロヘキサン及びその誘導体が更に好ましく、1, 3 -ビス (アミノメチル) シクロヘキサン及びその誘導体が更に好ましく、1, 3 -ビス (アミノメチル) シクロヘキサンが更に好ましい。

ここで、上記各種アミンの誘導体としては、例えば、アミノ基の水素原子のうちの少なくとも1つが、アミノ基、シアノ基及びフェニル基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基を有していてもよい炭素数1以上10以下の炭化水素基、好ましくはアミノ基、シアノ基及びフェニル基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基を有していてもよい炭素数1以上4以下のアルキル基、より好ましくはアミノ基及びシアノ基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基を有していてもよい炭素数1以上4以下のアルキル基、更に好ましくはアミノ基及びシアノ基からなる群から選択される少なくとも一種の置換基を有していてもよい炭素数2以上4以下のアルキル基で置換された化合物が挙げられる。

また、上記各種アミンの誘導体としては、例えば、環状構造の水素原子のうちの少なくとも一部が炭素数1以上4以下の炭化水素基、好ましくは炭素数1以上3以下のアルキル基、より好ましくはメチル基又はエチル基、更に好ましくメチル基で置換された化合物が挙げられる。

[0023] これらのアミン化合物(a1)は、単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

[0024] 反応物(a2)におけるアミン化合物(a1)中の環式アミン化合物(a11)の割合は、発泡性をより向上させる観点から、アミン化合物(a1)の全量を100質量部としたとき、好ましくは50質量部以上、より好ましくは60質量部以上、更に好ましくは70質量部以上、更に好ましくは80質量部以上、更に好ましくは90質量部以上、更に好ましくは95質量部以上であり、そして好ましくは100質量部以下である。

環式アミン化合物(a11)以外のアミン化合物(a1)としては、例えば、モノエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、ジエタノールアミン、2-(メチルアミノ)エタノール、2-(エチルアミノ)エタノール、2-(ジメチルアミノ)エタノール、2-(ジエチルアミノ)エタノール、エチレンジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の非環式脂肪族系アミン化合物が挙げられる。

[0025] 以下の方法で測定される、アミン化合物(a1)の二酸化炭素最大解離温度は、二酸化炭素の解離性を向上させ、発泡性を向上させる観点から、好ましくは200℃以下、より好ましくは180℃以下、更に好ましくは160℃以下、更に好ましくは150℃以下、更に好ましくは140℃以下、更に好ましくは135℃以下、更に好ましくは130℃以下である。上記二酸化炭素最大解離温度の下限值は特に限定されないが、例えば40℃以上である。

(方法)

二酸化炭素を吸収させたアミン化合物(a1)を、昇温速度10℃/分で23℃から250℃まで加熱し、二酸化炭素の脱離に伴う吸熱量が最大にな

る温度を測定し、この温度を二酸化炭素最大解離温度とする。ここで、二酸化炭素を吸収させたアミン化合物 (a 1) は、例えば、アミン化合物 (a 1) 5 mmol を 23°C、50%RH の空气中に 24 時間静置することにより調製することができる。

[0026] アミン化合物 (a 1) の酸解離定数 (pKa) は、二酸化炭素吸収量及び発泡性をより向上させる観点から、好ましくは 8.0 以上、より好ましくは 8.5 以上、更に好ましくは 9.0 以上であり、そして二酸化炭素の解離性を向上させ、発泡性をより向上させる観点から、好ましくは 12.0 以下、より好ましくは 11.5 以下、更に好ましくは 11.0 以下である。

アミン化合物 (a 1) の酸解離定数は、酸塩基適定法に基づく下記測定方法により求められる値である。

(1) アミン化合物 (a 1) 0.2 g を精製水 30 mL に溶解する。

(2) 上記 (1) により得られた溶液を、電位差自動滴定装置 (例えば京都電子工業株式会社製、AT-610) を用いて、0.1 規定過塩素酸-酢酸溶液で滴定することにより酸解離定数 (pKa) を算出する。

なお、測定時の温度は、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ とする。

[0027] アミン化合物 (a 1) の分子量は、二酸化炭素を解離させる際の熱処理時の重量減少を抑制する観点から、好ましくは 110 以上、より好ましくは 120 以上、更に好ましくは 130 以上であり、二酸化炭素吸収量及び発泡性をより向上させる観点から、好ましくは 250 以下、より好ましくは 200 以下、更に好ましくは 180 以下である。

[0028] 以下の方法で測定されるアミン化合物 (a 1) の最大吸熱温度は、二酸化炭素を解離させる際の熱処理時の重量減少を抑制する観点から、好ましくは 130°C 以上、より好ましくは 140°C 以上、更に好ましくは 150°C 以上であり、二酸化炭素吸収量及び発泡性をより向上させる観点から、好ましくは 260°C 以下、より好ましくは 230°C 以下、更に好ましくは 210°C 以下、更に好ましくは 190°C 以下である。

(方法)

アミン化合物 (a 1) を、昇温速度 10°C/分で 23°C から 350°C まで加熱し、アミン化合物 (a 1) の揮発に伴う吸熱量が最大になる温度を測定し、この温度をアミン化合物 (a 1) の最大吸熱温度とする。

[0029] アミン化合物 (a 1) のアミン価は、二酸化炭素吸収量及び発泡性をより向上させる観点から、好ましくは 400 mg KOH/g 以上、より好ましくは 500 mg KOH/g 以上、更に好ましくは 600 mg KOH/g 以上、更に好ましくは 650 mg KOH/g 以上、更に好ましくは 700 mg KOH/g 以上であり、そして好ましくは 1500 mg KOH/g 以下、より好ましくは 1400 mg KOH/g 以下、更に好ましくは 1300 mg KOH/g 以下、更に好ましくは 1100 mg KOH/g 以下、更に好ましくは 1000 mg KOH/g 以下、更に好ましくは 850 mg KOH/g 以下である。アミン価とは、化合物中のアミンの量を示し、化合物 1 g 量を中和するのに要する酸と当量の水酸化カリウム (KOH) の mg 数をいう。

アミン価は JIS K 7237-1995 に準じて、下記方法により測定することができる。

(1) アミン化合物 (a 1) 0.1 g を酢酸 20 mL に溶解する。

(2) 上記 (1) により得られた溶液を、電位差自動滴定装置 (例えば京都電子工業株式会社製、AT-610) を用いて、0.1 規定過塩素酸-酢酸溶液で滴定することによりアミン価を算出する。

[0030] アミン化合物 (a 1) を 23°C、50%RH の空気環境下、1 週間静置したときの、下記式で算出されるアミン化合物 (a 1) の質量増加率は、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体 (D) の発泡性をより向上させる観点から、好ましくは 10 質量%以上、より好ましくは 15 質量%以上、更に好ましくは 18 質量%以上、更に好ましくは 20 質量%以上、更に好ましくは 23 質量%以上であり、そして、好ましくは 50 質量%以下、より好ましくは 45 質量%以下、更に好ましくは 40 質量%以下、更に好ましくは 30 質量%以下、更に好ましくは 28 質量%以下である。

アミン化合物 (a 1) の質量増加率 [質量%] = 100 × アミン化合物 (

a 1) の質量増加量 (g) / (アミン化合物 (a 1) の質量 (g) + アミン化合物 (a 1) の質量増加量 (g))

アミン化合物 (a 1) の質量増加率は、具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

[0031] 発泡性硬化剤 (A) は、例えば、アミン化合物 (a 1) を、二酸化炭素を含む気体に接触させて、アミン化合物 (a 1) と二酸化炭素を反応させることにより得ることができる。

アミン化合物 (a 1) と二酸化炭素との反応物 (a 2) は、例えば、アミン化合物 (a 1) と二酸化炭素との反応物である、カルバミン酸、カルバミン酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩等から選択される少なくとも一種を含む。

[0032] 発泡性硬化剤 (A) は、二酸化炭素と反応していないアミン化合物 (a 1) 等の、反応物 (a 2) 以外の成分を含有してもよい。

ただし、本発明の効果を有効に得る観点から、発泡性硬化剤 (A) 中の、二酸化炭素と反応していないアミン化合物 (a 1) 及び反応物 (a 2) の合計量は、二酸化炭素吸収量及び発泡性をより向上させる観点から、発泡性硬化剤 (A) の全量を 100 質量%としたとき、好ましくは 50 質量%以上、より好ましくは 70 質量%以上、更に好ましくは 80 質量%以上、更に好ましくは 90 質量%以上、更に好ましくは 95 質量%以上、更に好ましくは 98 質量%以上であり、そして好ましくは 100 質量%以下である。

また、発泡性硬化剤 (A) 中の、二酸化炭素と反応していないアミン化合物 (a 1) の含有量は、発泡体の外観及び発泡性をより向上させる観点から、発泡性硬化剤 (A) 中の、二酸化炭素と反応していないアミン化合物 (a 1) 及び反応物 (a 2) の合計量を 100 モル%としたとき、好ましくは 5 モル%以上、より好ましくは 10 モル%以上、更に好ましくは 30 モル%以上、更に好ましくは 50 モル%以上であり、そして好ましくは 95 モル%以下である。

[0033] <環状カーボネート化合物 (B)>

環状カーボネート化合物 (B) は、環状カーボネート基を 2 つ以上有する

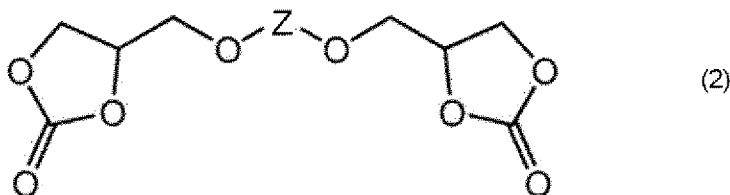
化合物である。環状カーボネート化合物（B）における環状カーボネート基は、アミン化合物（a 1）との反応性を向上させる観点から、5員環環状カーボネート基を含むことが好ましい。

[0034] 環状カーボネート化合物（B）は、1分子中に2つ以上の環状カーボネート基を有するものであれば特に限定されず、例えば、ベンゼン骨格、芳香族多環骨格、縮合多環芳香族骨格等の、芳香族骨格を有する環状カーボネート化合物や、脂肪族系や脂環式系の環状カーボネート化合物等が挙げられる。

環状カーボネート化合物（B）は、アミン化合物（a 1）との反応性を向上させる観点から、5員環環状カーボネート基を2つ以上有する化合物であることが好ましい。

芳香族骨格を有する環状カーボネート化合物としては、例えば、下記式（2）で表される化合物が挙げられる。

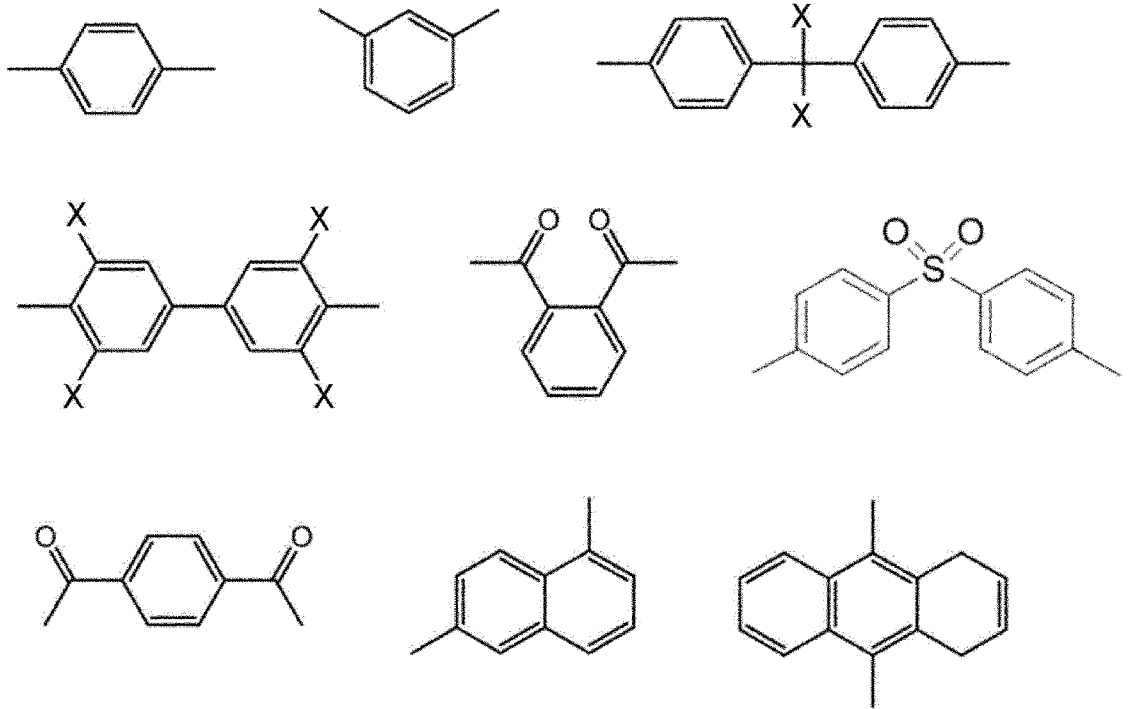
[0035] [化2]



式（2）中のZは、例えば、以下に示す構造のいずれかである。

[0036]

[化3]

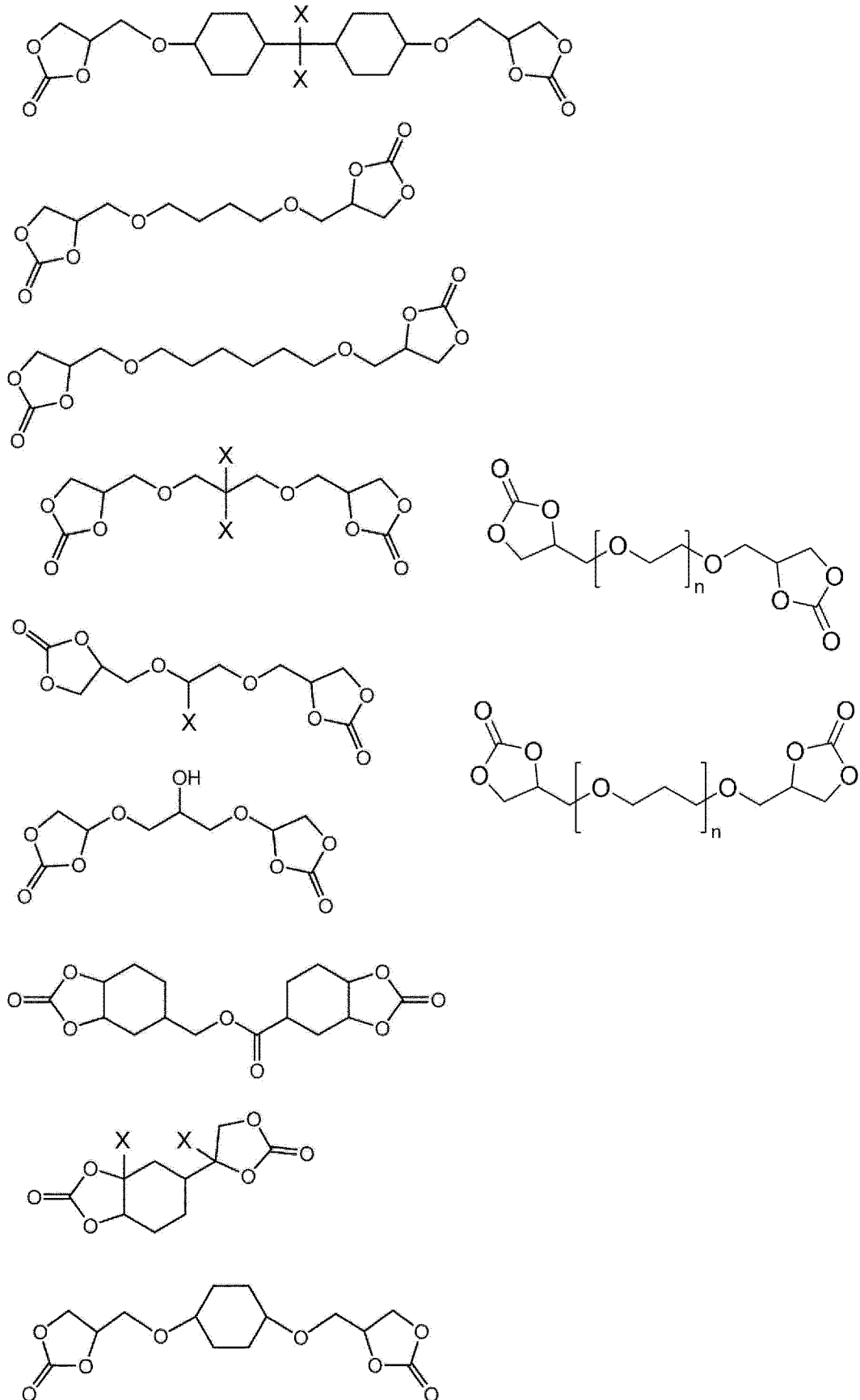


式中のXは、水素原子又はメチル基である。

[0037] 脂肪族系や脂環式系の環状カーボネート化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[0038]

[化4]



式中のXは、水素原子又はメチル基であり、nはアルキレンオキシ基の平均付加モル数であり、2以上20以下の数である。

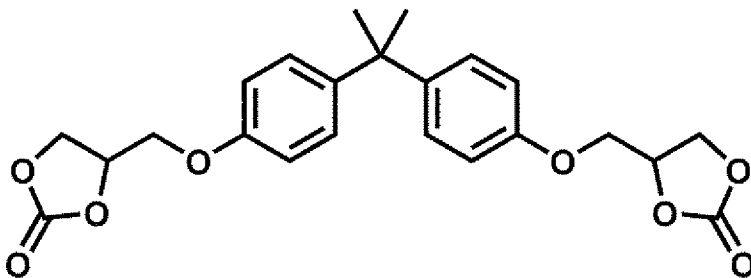
[0039] また、環状カーボネート化合物（B）としては、整泡性を向上させる観点から、環状カーボネート化合物にアミン化合物を付加させて高分子量化させたものを用いることができる。

環状カーボネート化合物に付加できるアミン化合物としては、例えば、前述した環式アミン化合物（a11）；エチレンジアミン、1，3-ジアミノプロパン、1，4-ジアミノブタン、1，5-ジアミノペンタン、1，6-ジアミノヘキサン、1，8-ジアミノオクタン、1，10-ジアミノデカン、1，12-ジアミノドデカン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の非環式脂肪族系アミン化合物等が挙げられる。

環状カーボネート化合物にアミン化合物を付加させる方法としては、例えば、原材料である環状カーボネート化合物を、50℃以上250℃以下の温度にて、10分間以上12時間以下反応させることにより、環状カーボネート化合物にアミン化合物を付加させることができる。

[0040] 上記の中でも、環状カーボネート化合物（B）としては、前記式（2）で表される化合物が好ましく、下記式で表されるbis-A型ジカーボネート化合物がより好ましい。

[化5]



[0041] 環状カーボネート化合物（B）は、例えば、エポキシ化合物と二酸化炭素との反応によって得ることができる。より具体的には、原材料であるエポキシ化合物を、触媒の存在下、0℃以上160℃以下の温度にて、大気圧以上1MPa以下に加圧した二酸化炭素雰囲気下で1時間以上48時間以下反応

させることにより、二酸化炭素をエステル部位に固定化した環状カーボネート化合物を得ることができる。

エポキシ化合物と二酸化炭素との反応に使用される触媒としては、例えば、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム等のハロゲン化塩類；4級アンモニウム塩等が挙げられる。触媒の使用量は、例えば、エポキシ化合物100質量部当たり1質量部以上50質量部以下である。エポキシ化合物と二酸化炭素の反応は、有機溶媒の存在下で行ってもよい。

[0042] 発泡性樹脂組成物（C）中の発泡性硬化剤（A）の含有量は、発泡性を向上させる観点から、環状カーボネート化合物（B）中の環状カーボネート基数に対する発泡性硬化剤（A）中のアミノ基数の比（前記アミノ基数／前記環状カーボネート基数）が、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.6以上、更に好ましくは0.7以上、更に好ましくは0.8以上、更に好ましくは0.9以上であり、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体（D）の耐熱性、耐薬品性、硬化性及び機械強度を向上させる観点から、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.4以下、更に好ましくは1.3以下、更に好ましくは1.2以下、更に好ましくは1.1以下となる量である。

ここで、発泡性硬化剤（A）中のアミノ基数は、反応物（a2）における二酸化炭素と反応する前のアミン化合物（a1）のアミノ基数と、発泡性硬化剤（A）に含まれる、二酸化炭素と未反応のアミン化合物（a1）のアミノ基数との合計数を意味する。

[0043] 発泡性樹脂組成物（C）には、さらに、充填材、可塑剤等の改質成分、揺変剤等の流動調整成分、顔料、レベリング剤、粘着付与剤、エラストマー微粒子、硬化促進剤、整泡剤、化学発泡剤等のその他の成分を用途に応じて含有させてもよい。

ただし、本発明の効果を有効に得る観点から、発泡性樹脂組成物（C）中の発泡性硬化剤（A）及び環状カーボネート化合物（B）の合計量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは8

0質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。また、上限は100質量%である。

[0044] 発泡性樹脂組成物（C）中の発泡性硬化剤（A）以外の発泡剤の含有量は、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体（D）の製造時における環境負荷をより低減する観点から、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以下である。

発泡性硬化剤（A）以外の発泡剤としては、例えば、クロロフルオロカーボン、フルオロカーボン等のフロン系のハロゲン含有炭化水素類；シクロペンタン等の脂環式炭化水素類；ジニトロペンタメチレンテトラミン、アゾジカルボンアミド、p, p' -オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド等の有機系発泡剤；炭酸水素ナトリウム等の無機系発泡剤が挙げられる。

[0045] <発泡性樹脂組成物（C）の調製方法>

発泡性樹脂組成物（C）の調製方法には特に制限はなく、発泡性硬化剤（A）、環状カーボネート化合物（B）、及び必要に応じ他の成分を公知の方法及び装置を用いて混合し、製造することができる。

[0046] [ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体（D）及びその製造方法]

本発明のポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体（D）は、発泡性樹脂組成物（C）を発泡成形してなる発泡体である。すなわち、本発明のポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体（D）の製造方法は、発泡性樹脂組成物（C）を発泡する工程を含む。

[0047] 発泡性樹脂組成物（C）を発泡する工程では、例えば、発泡性樹脂組成物（C）を加熱することにより、反応物（a2）からアミン化合物（a1）及び二酸化炭素を生成させ、二酸化炭素により発泡性樹脂組成物（C）を発泡させるとともに、生成したアミン化合物（a1）と環状カーボネート化合物（B）との反応により発泡性樹脂組成物（C）を硬化させる。これにより、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体（D）が得られる。

発泡性樹脂組成物（C）を発泡する工程における加熱温度及び加熱時間は

適宜選択できるが、反応速度及び生産性、並びに原料の分解等を防止する観点からは、好ましくは50～250℃、より好ましくは100～200℃、更に好ましくは120～180℃である。また反応時間は、好ましくは10分間～12時間、より好ましくは15分間～4時間である。

[0048] 本発明に係るポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体(D)の製造方法では、発泡性樹脂組成物(C)を発泡する工程の前に、アミン化合物(a1)を二酸化炭素濃度が0.01体積%以上10体積%以下の気体に接触させることにより、アミン化合物(a1)と二酸化炭素を反応させて反応物(a2)を得る工程を更に含むことが好ましい。

前記二酸化炭素濃度は、好ましくは0.02体積%以上、より好ましくは0.03体積%以上であり、そして、好ましくは5体積%以下、より好ましくは1体積%以下、更に好ましくは0.5体積%以下、更に好ましくは0.1体積%以下である。また、0.01体積%以上10体積%以下の前記気体は空気であることが更に好ましい。

反応物(a2)は、アミン化合物(a1)と二酸化炭素との反応物であり、例えば、アミン化合物と二酸化炭素との反応物である、カルバミン酸、カルバミン酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩等から選択される少なくとも一種を含む。

[0049] ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体(D)の密度は、機械強度を向上させる観点から、好ましくは0.05g/cm³以上、より好ましくは0.10g/cm³以上、更に好ましくは0.15g/cm³以上、更に好ましくは0.18g/cm³以上であり、断熱性、遮音性、軽量性等の機能をより向上させる観点から、好ましくは1.0g/cm³以下、より好ましくは0.95g/cm³以下、更に好ましくは0.90g/cm³以下、更に好ましくは0.80g/cm³以下、更に好ましくは0.70g/cm³以下、更に好ましくは0.60g/cm³以下、更に好ましくは0.50g/cm³以下、更に好ましくは0.40g/cm³以下、更に好ましくは0.38g/cm³以下である。ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体(D)の密度は、具体的には実

施例に記載の方法により測定できる。

[0050] [発泡性硬化剤]

本発明の発泡性硬化剤は、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体を成形するための発泡性硬化剤であって、アミン化合物（a 1）と二酸化炭素との反応物（a 2）を含む。

本発明に係る発泡性硬化剤によれば、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体の製造時において、環境負荷の大きい従来の発泡剤の使用量を減らすことができるため、環境負荷を低減できる、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体の新規な製造方法を提供することが可能である。

本発明に係る発泡性硬化剤で使用する各成分及びその好適態様は、前述した本発明に係る発泡性樹脂組成物（C）における発泡性硬化剤（A）と同じである。

実施例

[0051] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例の範囲に限定されない。なお本実施例において、各種測定は以下の方法により行った。

[0052] （アミン化合物の二酸化炭素（CO₂）最大解離温度）

開閉可能なデシケータ（内寸：370mm×260mm×272mm）内に二酸化炭素濃度計とシャーレを配置した。その後、アミン化合物（5mmol）をデシケータ内のシャーレに加え、すぐに扉を閉め、デシケータ内にアミン化合物を、23℃、50%RHの空気環境下、24時間静置した。なお、二酸化炭素の初期濃度は、約400ppmに調整した。

次いで、デシケータ内からアミン化合物を取り出し、二酸化炭素を吸収させたアミン化合物を得た。二酸化炭素を吸収させたアミン化合物に対して、次のようにしてDSC測定を行い、アミン化合物の二酸化炭素最大解離温度を測定した。まず、アミン化合物に対し、測定温度範囲23～250℃、昇温速度10℃/分、窒素雰囲気の下で、示差熱重量測定計（製品名：DTG-60、株式会社島津製作所製）を用いて示差走査熱量測定を行った。これにより得られたDSC曲線から、二酸化炭素の脱離に伴う吸熱量が最

大になる温度を算出し、その温度をアミン化合物の二酸化炭素最大解離温度とした。

[0053] (アミン化合物の最大吸熱温度)

アミン化合物に対して、次のようにしてDSC測定を行い、アミン化合物の最大吸熱温度を測定した。まず、アミン化合物に対し、測定温度範囲23～350℃、昇温速度10℃/分、窒素雰囲気の下で、示差熱重量測定計(製品名:DTG-60、株式会社島津製作所製)を用いて示差走査熱量測定を行った。これにより得られたDSC曲線から、アミン化合物の揮発に伴う吸熱量が最大になる温度を算出し、その温度をアミン化合物の最大吸熱温度とした。

[0054] (アミン化合物のアミン価)

アミン価はJIS K7237-1995に準じて、下記測定方法により測定した。

(1) アミン化合物0.1gを酢酸20mLに溶解した。

(2) 上記(1)により得られた溶液を、電位差自動滴定装置(京都電子工業株式会社製、AT-610)を用いて、0.1規定過塩素酸-酢酸溶液で滴定することによりアミン価を算出した。

[0055] (アミン化合物の酸解離定数(pKa))

アミン化合物の酸解離定数は、下記測定方法により求めた。

(1) アミン化合物0.2gを精製水30mLに溶解した。

(2) 上記(1)により得られた溶液を、電位差自動滴定装置(京都電子工業株式会社製、AT-610)を用いて、0.1規定過塩素酸-酢酸溶液で滴定することにより酸解離定数(pKa)を算出した。

なお、測定時の温度は、25±2℃とした。

[0056] 実施例において、アミン化合物及び環状カーボネート化合物としては以下のものを用いた。

[0057] (アミン化合物)

MXDA:メタキシリレンジアミン(三菱瓦斯化学株式会社製)

1, 3-BAC : 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (三菱瓦斯化学株式会社製)

IPDA : イソホロンジアミン (東京化成工業株式会社製)

AEP : N-(2-アミノエチル) ピペラジン (東京化成工業株式会社製)

PACM : 4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルアミン) (東京化成工業株式会社製)

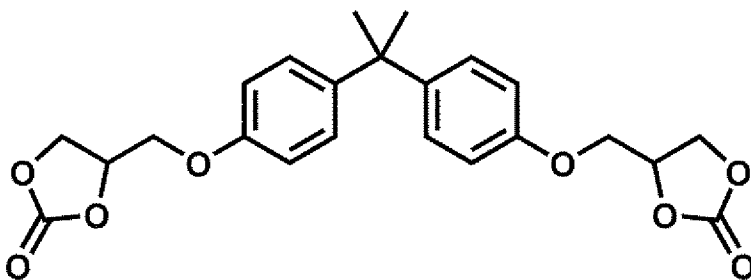
[0058] (環状カーボネート化合物)

bis-A型ジカーボネート化合物 : 以下の合成例1に従って作製した。

[0059] (合成例1 : bis-A型ジカーボネート化合物の製造)

攪拌機及び還流冷却器を備え付けた反応容器に、bis-A型エポキシ樹脂であるDER332 (Olin社製、80.0g) とテトラブチルアンモニウムヨード (21.6g) とジメチルアセトアミド (60g) を加えた。この混合液を攪拌しながら二酸化炭素を20mL/minの流速でバブリングすることで系内を二酸化炭素雰囲気とした。この状態で反応系を80℃に加熱し20時間反応させた。反応終了後、ジメチルアセトアミド (200g) を系内に加えた (系が冷えると固体が析出してしまうため室温冷却せずに加えた)。フラスコに水1.5Lを加え、先ほどの反応溶液を攪拌しながらゆっくりとフラスコ内に加えることで白色固体を得た。この白色固体を吸引ろ過によって濾別し、次いで、メタノールで洗浄することにより下記式で表されるbis-A型ジカーボネート化合物を52g (収率 : 52%) 得た。

[0060] [化6]



[0061] 実施例1

(1) アミン化合物への二酸化炭素の吸収

容器に、アミン化合物であるMXDA (40 mmol) を加え、23℃、50%RHの空気環境下、1週間静置した。これにより、MXDAと空気中の二酸化炭素を反応させて、MXDAの炭酸塩を得た。ここで、反応ムラを抑制するために、適宜、アミン化合物が入っている容器を振り、未反応のMXDAが生じないようにした。

次いで、MXDAの質量増加量を測定し、以下の式からアミン化合物の質量増加率を算出した。

アミン化合物の質量増加率 [質量%] = $100 \times \frac{\text{アミン化合物の質量増加量 (g)}}{\text{初期のアミン化合物の質量 (g)} + \text{アミン化合物の質量増加量 (g)}}$

[0062] (2) 発泡性樹脂組成物の調製

前記(1)における初期のMXDAのアミノ基数を計算し、前記アミノ基数/bis-A型ジカーボネート化合物中の環状カーボネート基数が1.0になるようにbis-A型ジカーボネート化合物を秤量した。

次いで、(1)で得られたMXDAの炭酸塩とbis-A型ジカーボネート化合物を2分間攪拌混合し、発泡性樹脂組成物を得た。

[0063] (3) ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体の製造

(2)で得られた発泡性樹脂組成物を縦×横×高さ=12cm×12cm×1.2cmの型に入れ、熱風乾燥機を用いて、加熱温度150℃、加熱時間45分の条件で加熱し、発泡性樹脂組成物を硬化及び発泡させた。これにより、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体を得た。ここで、型に入れた発泡前の発泡性樹脂組成物の厚みは約3mmであった。また、目視により、得られたポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体に発泡構造が形成されていることを確認した。

得られたポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体について、以下の各評価をおこなった。得られた結果を表1に示す。

[0064] (発泡性の評価)

ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体の膜厚及び密度により、発泡性樹脂組成物の発泡性を評価した。膜厚が大きく、密度が低いほど発泡性に優れていることを意味する。

ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体の密度は、発泡体の質量と体積から算出した。

[0065] (実施例 2 ~ 5)

アミン化合物の種類を表 1 に示す化合物に変更した以外は実施例 1 と同様にしてポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体をそれぞれ得た。

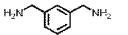
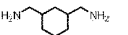


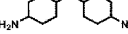
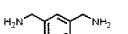
得られたポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体について、上記の各評価をそれぞれおこなった。得られた結果を表 1 に示す。また、目視により、得られたポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体に発泡構造が形成されていることをそれぞれ確認した。

[0066] (実施例 6)

MXDAの炭酸塩を、MXDAの炭酸塩とMXDAとの混合物(MXDAの炭酸塩:MXDA=1:9(モル比))に変更し、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体を製造する際の型を縦×横×高さ=7cm×12cm×0.9cmの型に変更した以外は実施例1と同様にしてポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体を得た。ここで、型に入れた発泡前の発泡性樹脂組成物の厚みは約1.5mmであった。得られたポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体について、上記の各評価をおこなった。得られた結果を表1に示す。

[0067] [表1]

表1

	アミン化合物								環状カーボネート化合物	アミン/基数/環状カーボネート基数 [-]	ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体の評価		
	名称	構造式	分子量 [-]	CO ₂ 最大溶解温度 [°C]	最大吸熱温度 [°C]	アミン価 [mgKOH/g]	pKa	質量増加率 [質量%]			密度 [g/cm ³]	発泡前の膜厚 [mm]	発泡後の膜厚 [mm]
実施例1	MXDA		136.2	135.5	183.5	824	9.5	24.1	bis-A型ジカーボネート化合物	1.0	0.356	3.0	4.56
実施例2	1,3-BAC		142.2	125.7	160.9	789	10.8	25.9	bis-A型ジカーボネート化合物	1.0	0.330	2.5	4.77
実施例3	IPDA		170.3	114.4	168.8	659	10.4	23.5	bis-A型ジカーボネート化合物	1.0	0.406	2.5	3.24
実施例4	AEP		129.2	81.9	140.2	1303	8.9	43.7	bis-A型ジカーボネート化合物	1.0	0.935	1.5	2.68
実施例5	PACM		210.4	53.0	218.5	533	10.3	12.2	bis-A型ジカーボネート化合物	1.0	0.608	2.0	1.91
実施例6	MXDA		136.2	135.5	183.5	824	9.5	24.1	bis-A型ジカーボネート化合物	1.0	0.194	1.5	7.05

[0068] 表1より、実施例の発泡性樹脂組成物によれば、環境負荷の大きい従来の発泡剤を使用しなくても、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体を作製できることが分かる。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明によれば、環境負荷を低減できる、ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体の新規な製造方法、並びに、該製造方法に用いる発泡性樹脂組成物及び発泡性硬化剤を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体を成形するための発泡性樹脂組成物であって、
- アミン化合物（a 1）と二酸化炭素との反応物（a 2）を含む発泡性硬化剤（A）と、環状カーボネート基を2つ以上有する環状カーボネート化合物（B）と、を含む発泡性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記アミン化合物（a 1）を23℃、50%RHの空気環境下、1週間静置したときの、下記式で算出される前記アミン化合物（a 1）の質量増加率が10質量%以上50質量%以下である、請求項1に記載の発泡性樹脂組成物。
- アミン化合物（a 1）の質量増加率[質量%] = $100 \times \frac{\text{アミン化合物（a 1）の質量増加量（g）}}{\text{アミン化合物（a 1）の質量（g）} + \text{アミン化合物（a 1）の質量増加量（g）}}$
- [請求項3] 前記アミン化合物（a 1）が環状構造を有する環式アミン化合物（a 1 1）を含む、請求項1又は2に記載の発泡性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記環式アミン化合物（a 1 1）が第一級炭素原子に結合したアミノ基を有する、請求項3に記載の発泡性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記環式アミン化合物（a 1 1）の環状構造が5員環及び6員環から選択される少なくとも一種を含む、請求項3又は4に記載の発泡性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記アミン化合物（a 1）のアミノ基の数が2以上6以下である、請求項1～5のいずれかに記載の発泡性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記発泡性樹脂組成物中の前記発泡性硬化剤（A）以外の発泡剤の含有量が5質量%以下である、請求項1～6のいずれかに記載の発泡性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記環状カーボネート化合物（B）における前記環状カーボネート基が5員環環状カーボネート基を含む、請求項1～7のいずれかに記載の発泡性樹脂組成物。

- [請求項9] 前記アミン化合物 (a 1) が *o*-キシリレンジアミン及びその誘導体、*m*-キシリレンジアミン及びその誘導体、*p*-キシリレンジアミン及びその誘導体、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン及びその誘導体、リモネンジアミン及びその誘導体、並びにイソホロンジアミン及びその誘導体からなる群から選択される少なくとも一種を含む、請求項1～8のいずれかに記載の発泡性樹脂組成物。
- [請求項10] 前記発泡性樹脂組成物中の前記発泡性硬化剤 (A) の含有量が、前記環状カーボネート化合物 (B) 中の前記環状カーボネート基数に対する前記発泡性硬化剤 (A) 中のアミノ基数の比 (前記アミノ基数 / 前記環状カーボネート基数) が0.5以上1.5以下となる量である、請求項1～9のいずれかに記載の発泡性樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の発泡性樹脂組成物を発泡成形してなるポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体。
- [請求項12] 請求項1～10のいずれかに記載の発泡性樹脂組成物を発泡成形する工程を含むポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体の製造方法。
- [請求項13] ポリヒドロキシウレタン樹脂系発泡体を成形するための発泡性硬化剤であって、
アミン化合物 (a 1) と二酸化炭素との反応物 (a 2) を含む発泡性硬化剤。
- [請求項14] 前記アミン化合物 (a 1) を23℃、50%RHの空気環境下、1週間静置したときの、下記式で算出される前記アミン化合物 (a 1) の質量増加率が10質量%以上50質量%以下である、請求項13に記載の発泡性硬化剤。
$$\text{アミン化合物 (a 1) の質量増加率 [質量\%]} = 100 \times \frac{\text{アミン化合物 (a 1) の質量増加量 (g)}}{\text{アミン化合物 (a 1) の質量 (g)} + \text{アミン化合物 (a 1) の質量増加量 (g)}}$$
- [請求項15] 前記アミン化合物 (a 1) が環状構造を有する環式アミン化合物 (a 1 1) を含む、請求項13又は14に記載の発泡性硬化剤。

- [請求項16] 前記環式アミン化合物 (a 1 1) が第一級炭素原子に結合したアミノ基を有する、請求項 1 5 に記載の発泡性硬化剤。
- [請求項17] 前記環式アミン化合物 (a 1 1) の環状構造が5員環及び6員環から選択される少なくとも一種を含む、請求項 1 5 又は 1 6 に記載の発泡性硬化剤。
- [請求項18] 前記アミン化合物 (a 1) のアミノ基の数が2以上6以下である、請求項 1 3 ~ 1 7 のいずれかに記載の発泡性硬化剤。
- [請求項19] 前記アミン化合物 (a 1) が *o*-キシリレンジアミン及びその誘導体、*m*-キシリレンジアミン及びその誘導体、*p*-キシリレンジアミン及びその誘導体、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン及びその誘導体、リモネンジアミン及びその誘導体、並びにイソホロンジアミン及びその誘導体からなる群から選択される少なくとも一種を含む、請求項 1 3 ~ 1 8 のいずれかに記載の発泡性硬化剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/029688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08G 71/04(2006.01)i FI: C08G71/04		
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) C08G71/04; C08J9/02		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4500656 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 19 February 1985 (1985-02-19)	1-19
A	EP 3760664 A1 (UNIVERSITE DE LIEGE) 06 January 2021 (2021-01-06)	1-19
A	US 2004/0192803 A1 (FIGOVSKY, Oleg et al.) 30 September 2004 (2004-09-30)	1-19
A	JP 2017-14413 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEM. MFG. CO., LTD., UKIMA CHEM. & COLOUR MFG. CO., LTD.) 19 January 2017 (2017-01-19)	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 04 October 2022		Date of mailing of the international search report 18 October 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/029688

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	4500656	A	19 February 1985	EP	121850	A2	
				DE	3312215	A1	
EP	3760664	A1	06 January 2021	WO	2021/004993	A1	
US	2004/0192803	A1	30 September 2004	WO	2003/028644	A2	
				AU	2002337780	A	
JP	2017-14413	A	19 January 2017	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 71/04(2006.01)i FI: C08G71/04		
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）） C08G71/04; C08J9/02 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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）		
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
A	US 4500656 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 19.02.1985 (1985 - 02 - 19)	1-19
A	EP 3760664 A1 (UNIVERSITE DE LIEGE) 06.01.2021 (2021 - 01 - 06)	1-19
A	US 2004/0192803 A1 (FIGOVSKY Oleg et al.) 30.09.2004 (2004 - 09 - 30)	1-19
A	JP 2017-14413 A (大日精化工業株式会社, 浮間合成株式会社) 19.01.2017 (2017 - 01 - 19)	1-19
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	04.10.2022	国際調査報告の発送日 18.10.2022
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） 内田 靖恵 4J 9553 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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/JP2022/029688

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	4500656	A	19.02.1985	EP	121850	A2	
				DE	3312215	A1	
EP	3760664	A1	06.01.2021	WO	2021/004993	A1	
US	2004/0192803	A1	30.09.2004	WO	2003/028644	A2	
				AU	2002337780	A	
JP	2017-14413	A	19.01.2017	(ファミリーなし)			