



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0087641
(43) 공개일자 2024년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 71/04 (2006.01) C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/08 (2006.01) C08K 5/1565 (2006.01)
C08K 5/18 (2006.01) C08G 101/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 71/04 (2013.01)
C08J 9/0023 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7006083
(22) 출원일자(국제) 2022년08월02일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년02월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/029688
(87) 국제공개번호 WO 2023/053716
국제공개일자 2023년04월06일

(30) 우선권주장
JP-P-2021-161072 2021년09월30일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 지요다구 마루노우찌 2-쵸메 5-2

(72) 발명자
카와시마, 유키
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내
코우노, 카즈키
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내

(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **발포성 수지 조성물, 발포체, 발포체의 제조방법, 및 발포성 경화제**

(57) 요약

폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 성형하기 위한 발포성 수지 조성물로서, 아민 화합물(a1)과 이산화탄소의 반응물(a2)을 포함하는 발포성 경화제(A)와, 환상 카보네이트기를 2개 이상 갖는 환상 카보네이트 화합물(B)을 포함하는 발포성 수지 조성물, 이 발포성 수지 조성물을 발포성형하여 이루어지는 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체, 이 발포성 수지 조성물을 발포성형하는 공정을 포함하는 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체의 제조방법, 및, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 성형하기 위한 발포성 경화제로서, 아민 화합물(a1)과 이산화탄소의 반응물(a2)을 포함하는 발포성 경화제이다.

(52) CPC특허분류

C08J 9/0028 (2013.01)

C08J 9/08 (2013.01)

C08K 5/1565 (2013.01)

C08K 5/18 (2013.01)

C08G 2101/00 (2021.01)

C08J 2203/02 (2013.01)

C08J 2375/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 성형하기 위한 발포성 수지 조성물로서,

아민 화합물(a1)과 이산화탄소의 반응물(a2)을 포함하는 발포성 경화제(A)와, 환상 카보네이트기를 2개 이상 갖는 환상 카보네이트 화합물(B)을 포함하는 발포성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아민 화합물(a1)을 23℃, 50%RH의 공기환경하, 1주간 정치했을 때의, 하기 식으로 산출되는 상기 아민 화합물(a1)의 질량증가율이 10질량% 이상 50질량% 이하인, 발포성 수지 조성물.

아민 화합물(a1)의 질량증가율[질량%]=100×아민 화합물(a1)의 질량증가량(g)/(아민 화합물(a1)의 질량(g)+아민 화합물(a1)의 질량증가량(g))

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 아민 화합물(a1)이 환상 구조를 갖는 환식 아민 화합물(a11)을 포함하는, 발포성 수지 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 환식 아민 화합물(a11)이 제1급 탄소원자에 결합한 아미노기를 갖는, 발포성 수지 조성물.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 환식 아민 화합물(a11)의 환상 구조가 5원환 및 6원환으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 발포성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 아민 화합물(a1)의 아미노기의 수가 2 이상 6 이하인, 발포성 수지 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 발포성 수지 조성물 중의 상기 발포성 경화제(A) 이외의 발포제의 함유량이 5질량% 이하인, 발포성 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환상 카보네이트 화합물(B)에 있어서의 상기 환상 카보네이트기가 5원환 환상 카보네이트기를 포함하는, 발포성 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 아민 화합물(a1)이 o-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, m-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, p-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, 비스(아미노메틸)시클로헥산 및 그의 유도체, 리모넨디아민 및 그의 유도체, 그리고 이소포론디아민 및 그의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 발포성 수지 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 발포성 수지 조성물 중의 상기 발포성 경화제(A)의 함유량이, 상기 환상 카보네이트 화합물(B) 중의 상기 환상 카보네이트기수에 대한 상기 발포성 경화제(A) 중의 아미노기수의 비(상기 아미노기수/상기 환상 카보네이트기수)가 0.5 이상 1.5 이하가 되는 양인, 발포성 수지 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 발포성 수지 조성물을 발포성형하여 이루어지는 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 발포성 수지 조성물을 발포성형하는 공정을 포함하는 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체의 제조방법.

청구항 13

폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 성형하기 위한 발포성 경화제로서,

아민 화합물(a1)과 이산화탄소의 반응물(a2)을 포함하는 발포성 경화제.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 아민 화합물(a1)을 23℃, 50%RH의 공기환경하, 1주간 정치했을 때의, 하기 식으로 산출되는 상기 아민 화합물(a1)의 질량증가율이 10질량% 이상 50질량% 이하인, 발포성 경화제.

아민 화합물(a1)의 질량증가율[질량%]=100×아민 화합물(a1)의 질량증가량(g)/(아민 화합물(a1)의 질량(g)+아민 화합물(a1)의 질량증가량(g))

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서,

상기 아민 화합물(a1)이 환상 구조를 갖는 환식 아민 화합물(a11)을 포함하는, 발포성 경화제.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 환식 아민 화합물(a11)이 제1급 탄소원자에 결합한 아미노기를 갖는, 발포성 경화제.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서,

상기 환식 아민 화합물(a11)의 환상 구조가 5원환 및 6원환으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 발포성 경화제.

청구항 18

제13항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 아민 화합물(a1)의 아미노기의 수가 2 이상 6 이하인, 발포성 경화제.

청구항 19

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 아민 화합물(a1)이 o-자일틸렌디아민 및 그의 유도체, m-자일틸렌디아민 및 그의 유도체, p-자일틸렌디아민 및 그의 유도체, 비스(아미노메틸)시클로hexan 및 그의 유도체, 리모넨디아민 및 그의 유도체, 그리고 이소포론디아민 및 그의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 발포성 경화제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 발포성 수지 조성물, 발포체, 발포체의 제조방법, 및 발포성 경화제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리우레탄 수지는, 예를 들어 기계강도, 유연성, 내마모성, 내유성 등이 우수하여, 도료나 접착제용의 수지로서 널리 사용되고 있다. 최근, 신규한 폴리우레탄 수지로서, 화학구조 중에 우레탄결합과 수산기를 겸비하는 폴리하이드록시우레탄 수지가 개발되어, 그의 공업적 응용이 기대되고 있다. 폴리하이드록시우레탄 수지는 기존 폴리우레탄 수지와 마찬가지로, 기계강도가 우수한 수지인데, 기존 폴리우레탄 수지에는 없는 수산기에서 유래한 기능성을 살린 응용이 검토되고 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조).

[0003] 또한, 폴리우레탄 수지계 발포체는, 예를 들어 단열성, 기계적 강도, 내수성 등이 우수한 점에서, 각종 단열재, 패널 심재 등에 사용되고 있다. 그 발포제로는, 종래부터, 클로로플루오로카본, 또는 플루오로카본 등의 프론계의 할로겐함유 탄화수소류가 사용되어 왔는데, 그 환경부하가 높은 점에서 사용이 문제시되고 있다(예를 들어, 특허문헌 2 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2021-42267호 공보
 (특허문헌 0002) 일본특허공개 2004-339437호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은, 환경부하를 저감할 수 있는, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체의 신규한 제조방법, 그리고, 이 제조방법에 이용하는 발포성 수지 조성물 및 발포성 경화제를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의검토를 거듭하였다. 그 결과, 아민 화합물과 이산화탄소의 반응물을, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 성형하기 위한 발포성 경화제로서 사용함으로써, 환경부하가 큰 종래의 발포체의 사용량을 줄일 수 있고, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체의 제조시에 있어서의 환경부하를 저감할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0007] 즉, 본 발명에 따르면, 이하에 나타내는 발포성 수지 조성물, 발포체, 발포체의 제조방법, 및 발포성 경화제가 제공된다.

[0008] [1]

[0009] 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 성형하기 위한 발포성 수지 조성물로서,

[0010] 아민 화합물(a1)과 이산화탄소의 반응물(a2)을 포함하는 발포성 경화제(A)와, 환상 카보네이트기를 2개 이상 갖는 환상 카보네이트 화합물(B)을 포함하는 발포성 수지 조성물.

- [0011] [2]
- [0012] 상기 아민 화합물(a1)을 23℃, 50%RH의 공기환경하, 1주간 정치했을 때의, 하기 식으로 산출되는 상기 아민 화합물(a1)의 질량증가율이 10질량% 이상 50질량% 이하인, 상기 [1]에 기재된 발포성 수지 조성물.
- [0013] 아민 화합물(a1)의 질량증가율[질량%]= $100 \times \text{아민 화합물(a1)의 질량증가량(g)} / (\text{아민 화합물(a1)의 질량(g)} + \text{아민 화합물(a1)의 질량증가량(g)})$
- [0014] [3]
- [0015] 상기 아민 화합물(a1)이 환상 구조를 갖는 환식 아민 화합물(a11)을 포함하는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 발포성 수지 조성물.
- [0016] [4]
- [0017] 상기 환식 아민 화합물(a11)이 제1급 탄소원자에 결합한 아미노기를 갖는, 상기 [3]에 기재된 발포성 수지 조성물.
- [0018] [5]
- [0019] 상기 환식 아민 화합물(a11)의 환상 구조가 5원환 및 6원환으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 [3] 또는 [4]에 기재된 발포성 수지 조성물.
- [0020] [6]
- [0021] 상기 아민 화합물(a1)의 아미노기의 수가 2 이상 6 이하인, 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 발포성 수지 조성물.
- [0022] [7]
- [0023] 상기 발포성 수지 조성물 중의 상기 발포성 경화제(A) 이외의 발포제의 함유량이 5질량% 이하인, 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 발포성 수지 조성물.
- [0024] [8]
- [0025] 상기 환상 카보네이트 화합물(B)에 있어서의 상기 환상 카보네이트기가 5원환 환상 카보네이트기를 포함하는, 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 발포성 수지 조성물.
- [0026] [9]
- [0027] 상기 아민 화합물(a1)이 o-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, m-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, p-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, 비스(아미노메틸)시클로hexan 및 그의 유도체, 리모넨디아민 및 그의 유도체, 그리고 이소포론디아민 및 그의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 발포성 수지 조성물.
- [0028] [10]
- [0029] 상기 발포성 수지 조성물 중의 상기 발포성 경화제(A)의 함유량이, 상기 환상 카보네이트 화합물(B) 중의 상기 환상 카보네이트기수에 대한 상기 발포성 경화제(A) 중의 아미노기수의 비(상기 아미노기수/상기 환상 카보네이트기수)가 0.5 이상 1.5 이하가 되는 양인, 상기 [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 발포성 수지 조성물.
- [0030] [11]
- [0031] 상기 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 발포성 수지 조성물을 발포성형하여 이루어지는 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체.
- [0032] [12]
- [0033] 상기 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 발포성 수지 조성물을 발포성형하는 공정을 포함하는 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체의 제조방법.
- [0034] [13]
- [0035] 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 성형하기 위한 발포성 경화제로서,

- [0036] 아민 화합물(a1)과 이산화탄소의 반응물(a2)을 포함하는 발포성 경화제.
- [0037] [14]
- [0038] 상기 아민 화합물(a1)을 23℃, 50%RH의 공기환경하, 1주간 정치했을 때의, 하기 식으로 산출되는 상기 아민 화합물(a1)의 질량증가율이 10질량% 이상 50질량% 이하인, 상기 [13]에 기재된 발포성 경화제.
- [0039] 아민 화합물(a1)의 질량증가율[질량%]=100×아민 화합물(a1)의 질량증가량(g)/(아민 화합물(a1)의 질량(g)+아민 화합물(a1)의 질량증가량(g))
- [0040] [15]
- [0041] 상기 아민 화합물(a1)이 환상 구조를 갖는 환식 아민 화합물(a11)을 포함하는, 상기 [13] 또는 [14]에 기재된 발포성 경화제.
- [0042] [16]
- [0043] 상기 환식 아민 화합물(a11)이 제1급 탄소원자에 결합한 아미노기를 갖는, 상기 [15]에 기재된 발포성 경화제.
- [0044] [17]
- [0045] 상기 환식 아민 화합물(a11)의 환상 구조가 5원환 및 6원환으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 [15] 또는 [16]에 기재된 발포성 경화제.
- [0046] [18]
- [0047] 상기 아민 화합물(a1)의 아미노기의 수가 2 이상 6 이하인, 상기 [13]~[17] 중 어느 하나에 기재된 발포성 경화제.
- [0048] [19]
- [0049] 상기 아민 화합물(a1)이 o-자일틸렌디아민 및 그의 유도체, m-자일틸렌디아민 및 그의 유도체, p-자일틸렌디아민 및 그의 유도체, 비스(아미노메틸)시클로hex산 및 그의 유도체, 리모넨디아민 및 그의 유도체, 그리고 이소포론디아민 및 그의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 [13]~[18] 중 어느 하나에 기재된 발포성 경화제.

발명의 효과

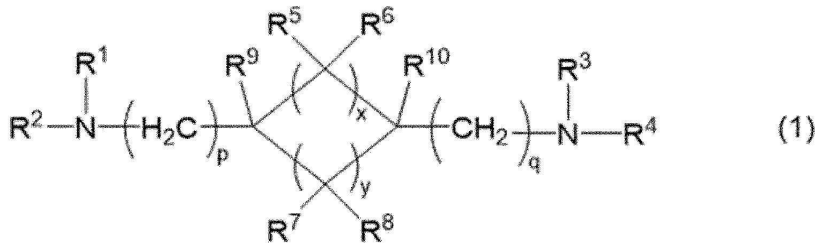
- [0050] 본 발명에 따르면, 환경부하를 저감할 수 있는, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체의 신규한 제조방법, 그리고, 이 제조방법에 이용하는 발포성 수지 조성물 및 발포성 경화제를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0051] 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 간단히 「본 실시형태」라고 한다.)에 대하여 상세히 설명한다. 이하의 본 실시형태는, 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명의 내용을 한정하지 않는다. 본 발명은, 그 요지의 범위 내에서 적당히 변형하여 실시할 수 있다. 본 실시형태에 있어서, 바람직하다고 되어 있는 규정은 임의로 채용할 수 있고, 바람직한 것끼리의 조합은 보다 바람직하다고 할 수 있다. 본 실시형태에 있어서, 「XX~YY」의 기재는, 「XX 이상 YY 이하」를 의미한다.
- [0052] [발포성 수지 조성물(C)]
- [0053] 본 발명의 발포성 수지 조성물(C)은, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 성형하기 위한 발포성 수지 조성물로서, 아민 화합물(a1)과 이산화탄소의 반응물(a2)을 포함하는 발포성 경화제(A)와, 환상 카보네이트기를 2개 이상 갖는 환상 카보네이트 화합물(B)을 포함한다.
- [0054] 본 발명의 발포성 수지 조성물(C)에 따르면, 아민 화합물(a1)과 이산화탄소의 반응물(a2)을, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 성형하기 위한 발포성 경화제(A)로서 사용함으로써, 환경부하가 큰 종래의 발포체의 사용량을 줄일 수 있고, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체의 제조시에 있어서의 환경부하를 저감할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 발포성 수지 조성물(C)에 따르면, 아민 화합물(a1)과 이산화탄소의 반응물(a2)을 포함하는 발포성 경화제(A)를 이용함으로써, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 제조할 수 있다. 그 이유는 정확하지는 않으나, 이하와 같이 생각된다.

- [0056] 우선, 발포성 수지 조성물(C)을 가열함으로써, 반응물(a2)로부터 아민 화합물(a1) 및 이산화탄소가 생성된다. 이때, 생성된 이산화탄소에 의해 발포성 수지 조성물(C)이 발포함과 함께, 생성된 아민 화합물(a1)과 환상 카보네이트 화합물(B)이 중부가반응하여 발포성 수지 조성물(C)의 경화가 일어남으로써, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체(D)가 얻어진다고 생각된다.
- [0057] <발포성 경화제(A)>
- [0058] 발포성 경화제(A)는, 아민 화합물(a1)과 이산화탄소의 반응물(a2)을 포함한다.
- [0059] 아민 화합물(a1)은, 이산화탄소와의 반응성 및 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 환상 구조를 갖는 환식 아민 화합물(a11)을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 환식 아민 화합물(a11)은, 제1급 탄소원자에 결합한 아미노기를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 아미노기는 입체장애가 작아, 이산화탄소를 흡수하기 쉽다고 생각된다.
- [0060] 환식 아민 화합물(a11)은, 환상 구조를 갖는 아민 화합물이다. 환식 아민 화합물(a11)의 환상 구조로는, 예를 들어, 지환식 탄화수소구조, 방향족 탄화수소구조, 환 중에 헤테로원자를 포함하는 복소환식 구조 등을 들 수 있고, 이산화탄소와의 반응성 및 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 지환식 탄화수소구조 및 방향족 탄화수소구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 것이 바람직하고, 지환식 탄화수소구조를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0061] 여기서, 본 실시형태에 있어서, 지환식 탄화수소구조란, 방향족성을 갖지 않는 포화 또는 불포화의 탄소와 수소로 이루어지는 환상 구조를 말하고, 환 중에 헤테로원자를 포함하는 복소환식 구조는 제외된다. 또한, 복소환 구조란, 환 중에 헤테로원자를 포함하는 복소환구조를 말한다.
- [0062] 환식 아민 화합물(a11)은, 시스체 및 트랜스체 모두 취할 수 있는 구조인 경우에는, 시스체, 트랜스체, 시스체와 트랜스체의 혼합물 중 어느 것이어도 된다.
- [0063] 환식 아민 화합물(a11)의 환상 구조는, 이산화탄소와의 반응성 및 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 5원환 및 6원환으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 6원환을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0064] 또한, 환식 아민 화합물(a11)은, 이산화탄소와의 반응성 및 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 환상 구조를 1개 갖는 것이 바람직하다. 즉, 환식 아민 화합물(a11)은 단환식 화합물인 것이 바람직하다.
- [0065] 환식 아민 화합물(a11)의 지환식 탄화수소구조로는, 예를 들어 시클로프로판환, 시클로부탄환, 시클로펜탄환, 시클로헥산환, 시클로헵탄환, 시클로옥탄환 등을 들 수 있다. 상기의 환구조 중에서도, 시클로펜탄환, 시클로헥산환이 바람직하고, 시클로헥산환이 보다 바람직하고, 1,3-치환의 시클로헥산환이 더욱 바람직하다.
- [0066] 아민 화합물(a1)의 아미노기의 수는, 이산화탄소와의 반응성, 경화성 및 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 2 이상 6 이하, 보다 바람직하게는 2 이상 4 이하, 더욱 바람직하게는 2 이상 3 이하, 더욱 바람직하게는 2이다.
- [0067] 또한, 아미노기로는, 이산화탄소와의 반응성, 경화성 및 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 질소-수소결합을 갖는 아미노기가 바람직하고, 제1급 아미노기 및 제2급 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 아미노기가 보다 바람직하고, 제1급 아미노기가 더욱 바람직하다.
- [0068] 아민 화합물(a1)은, 바람직하게는 o-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, m-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, p-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, 리모넨디아민 및 그의 유도체, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민) 및 그의 유도체, N-(2-아미노에틸)피페라진 및 그의 유도체, 2,5-비스(아미노메틸)푸란 및 그의 유도체, 그리고, 2,5-비스(아미노메틸)테트라하이드로푸란 및 그의 유도체, 그리고 하기 식(1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종이다.

[0069] [화학식 1]



[0070]

[0071]

상기 식(1) 중, R¹-R⁴는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 아미노기, 시아노기 및 페닐기로부터 선택되는 적어도 1종의 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소수 1 이상 10 이하의 탄화수소기를 나타내고, R⁵-R¹⁰은 각각 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기를 나타내고, x 및 y는 각각 독립적으로 0 이상 6 이하의 정수를 나타내고, x+y는 1 이상 6 이하이며, p 및 q는 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이며, p 및 q의 적어도 일방이 1 이상이다.

[0072]

R¹-R⁴는, 각각 독립적으로, 수소원자, 또는 아미노기, 시아노기 및 페닐기로부터 선택되는 적어도 1종의 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소수 1 이상 10 이하의 탄화수소기이며, 바람직하게는 수소원자, 또는 아미노기, 시아노기 및 페닐기로부터 선택되는 적어도 1종의 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기이며, 보다 바람직하게는 수소원자, 또는 아미노기 및 시아노기로부터 선택되는 적어도 1종의 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기이며, 더욱 바람직하게는 수소원자, 또는 아미노기 및 시아노기로부터 선택되는 적어도 1종의 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소수 2 이상 4 이하의 알킬기이며, 더욱 바람직하게는 수소원자이다.

[0073]

R¹-R⁴의 탄화수소기의 탄소수는, 각각 독립적으로, 1 이상, 바람직하게는 2 이상, 그리고 10 이하, 바람직하게는 5 이하, 보다 바람직하게는 4 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하이다.

[0074]

R⁵-R¹⁰은, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기이며, 바람직하게는 수소원자 또는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기이며, 보다 바람직하게는 수소원자 또는 탄소수 1 이상 3 이하의 알킬기이며, 더욱 바람직하게는 수소원자 또는 메틸기이며, 더욱 바람직하게는 수소원자이다.

[0075]

R⁵-R¹⁰의 탄화수소기의 탄소수는, 각각 독립적으로, 1 이상 4 이하, 바람직하게는 1 또는 2, 보다 바람직하게는 1이다.

[0076]

p 및 q는, 각각 독립적으로, 0 이상, 바람직하게는 1 이상이며, 그리고 4 이하, 바람직하게는 2 이하, 보다 바람직하게는 1이다. 단, p 및 q의 적어도 일방이 1 이상이다.

[0077]

x 및 y는, 각각 독립적으로, 0 이상 6 이하의 정수를 나타내고, x+y는 1 이상 6 이하이다. 이산화탄소 흡수량 및 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, x+y는, 바람직하게는 2 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 더욱 바람직하게는 4 이상이며, 이산화탄소 흡수량 및 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 5 이하, 보다 바람직하게는 4이다. 즉, 치환식 탄화수소구조는 5원환 또는 6원환인 것이 바람직하고, 6원환인 것이 보다 바람직하다. x+y가 4인 경우, 바람직하게는 x가 1이며, y가 3이다.

[0078]

아민 화합물(a1)로는, 이산화탄소와의 반응성, 경화성 및 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, o-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, m-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, p-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, 비스(아미노메틸)시클로hex산 및 그의 유도체, 리모넨디아민 및 그의 유도체, 이소포론디아민 및 그의 유도체, 4,4'-메틸렌비스(시클로hex일아민) 및 그의 유도체, N-(2-아미노에틸)피페라진 및 그의 유도체, 2,5-비스(아미노메틸)푸란 및 그의 유도체, 그리고, 2,5-비스(아미노메틸)테트라하이드로푸란 및 그의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하고, o-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, m-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, p-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, 비스(아미노메틸)시클로hex산 및 그의 유도체, 리모넨디아민 및 그의 유도체, 그리고 이소포론디아민 및 그의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 보다 바람직하고, m-자일릴렌디아민 및 그의 유도체, 비스(아미노메틸)시클로hex산 및 그의 유도체, 리모넨디아민 및 그의 유도체, 그리고, 이소포론디아민 및 그의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 더욱 바람직하고, 비스(아미노메틸)시

클로헥산 및 그의 유도체, 리모넨디아민 및 그의 유도체, 그리고 이소포론디아민 및 그의 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 더욱 바람직하고, 비스(아미노메틸)시클로헥산 및 그의 유도체가 더욱 바람직하고, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산 및 그의 유도체가 더욱 바람직하고, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산이 더욱 바람직하다.

- [0079] 여기서, 상기 각종 아민의 유도체로는, 예를 들어, 아미노기의 수소원자 중의 적어도 1개가, 아미노기, 시아노기 및 페닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소수 1 이상 10 이하의 탄화수소기, 바람직하게는 아미노기, 시아노기 및 페닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기, 보다 바람직하게는 아미노기 및 시아노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기, 더욱 바람직하게는 아미노기 및 시아노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 치환기를 갖고 있을 수도 있는 탄소수 2 이상 4 이하의 알킬기로 치환된 화합물을 들 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 각종 아민의 유도체로는, 예를 들어, 환상 구조의 수소원자 중의 적어도 일부가 탄소수 1 이상 4 이하의 탄화수소기, 바람직하게는 탄소수 1 이상 3 이하의 알킬기, 보다 바람직하게는 메틸기 또는 에틸기, 더욱 바람직하게 메틸기로 치환된 화합물을 들 수 있다.
- [0081] 이들 아민 화합물(a1)은, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0082] 반응물(a2)에 있어서의 아민 화합물(a1) 중의 환식 아민 화합물(a11)의 비율은, 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 아민 화합물(a1)의 전체량을 100질량부로 했을 때, 바람직하게는 50질량부 이상, 보다 바람직하게는 60질량부 이상, 더욱 바람직하게는 70질량부 이상, 더욱 바람직하게는 80질량부 이상, 더욱 바람직하게는 90질량부 이상, 더욱 바람직하게는 95질량부 이상이며, 그리고 바람직하게는 100질량부 이하이다.
- [0083] 환식 아민 화합물(a11) 이외의 아민 화합물(a1)로는, 예를 들어, 모노에탄올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 디에탄올아민, 2-(메틸아미노)에탄올, 2-(에틸아미노)에탄올, 2-(디메틸아미노)에탄올, 2-(디에틸아미노)에탄올, 에틸렌디아민, N,N'-디메틸에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민 등의 비환식 지방족계 아민 화합물을 들 수 있다.
- [0084] 이하의 방법으로 측정되는, 아민 화합물(a1)의 이산화탄소 최대해리온도는, 이산화탄소의 해리성을 향상시키고, 발포성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 200℃ 이하, 보다 바람직하게는 180℃ 이하, 더욱 바람직하게는 160℃ 이하, 더욱 바람직하게는 150℃ 이하, 더욱 바람직하게는 140℃ 이하, 더욱 바람직하게는 135℃ 이하, 더욱 바람직하게는 130℃ 이하이다. 상기 이산화탄소 최대해리온도의 하한값은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 40℃ 이상이다.
- [0085] (방법)
- [0086] 이산화탄소를 흡수시킨 아민 화합물(a1)을, 승온속도 10℃/분으로 23℃로부터 250℃까지 가열하고, 이산화탄소의 탈리를 수반하는 흡열량이 최대가 되는 온도를 측정하고, 이 온도를 이산화탄소 최대해리온도로 한다. 여기서, 이산화탄소를 흡수시킨 아민 화합물(a1)은, 예를 들어, 아민 화합물(a1) 5mmol을 23℃, 50%RH의 공기 중에 24시간 정치함으로써 조제할 수 있다.
- [0087] 아민 화합물(a1)의 산해리상수(pKa)는, 이산화탄소 흡수량 및 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 8.0 이상, 보다 바람직하게는 8.5 이상, 더욱 바람직하게는 9.0 이상이며, 그리고 이산화탄소의 해리성을 향상시키고, 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 12.0 이하, 보다 바람직하게는 11.5 이하, 더욱 바람직하게는 11.0 이하이다.
- [0088] 아민 화합물(a1)의 산해리상수는, 산염기적정법에 기초한 하기 측정방법에 의해 구해지는 값이다.
- [0089] (1)아민 화합물(a1) 0.2g을 정제수 30mL에 용해한다.
- [0090] (2)상기 (1)에 의해 얻어진 용액을, 전위차 자동적정장치(예를 들어 교토전자공업주식회사제, AT-610)를 이용하여, 0.1규정 과염소산-아세트산용액으로 적정함으로써 산해리상수(pKa)를 산출한다.
- [0091] 한편, 측정시의 온도는, 25±2℃로 한다.
- [0092] 아민 화합물(a1)의 분자량은, 이산화탄소를 해리시킬 때의 열처리시의 중량감소를 억제하는 관점에서, 바람직하게는 110 이상, 보다 바람직하게는 120 이상, 더욱 바람직하게는 130 이상이며, 이산화탄소 흡수량 및 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 250 이하, 보다 바람직하게는 200 이하, 더욱 바람직하게는 180 이하

이다.

- [0093] 이하의 방법으로 측정되는 아민 화합물(a1)의 최대흡열온도는, 이산화탄소를 해리시킬 때의 열처리시의 중량감소를 억제하는 관점에서, 바람직하게는 130℃ 이상, 보다 바람직하게는 140℃ 이상, 더욱 바람직하게는 150℃ 이상이며, 이산화탄소 흡수량 및 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 260℃ 이하, 보다 바람직하게는 230℃ 이하, 더욱 바람직하게는 210℃ 이하, 더욱 바람직하게는 190℃ 이하이다.
- [0094] (방법)
- [0095] 아민 화합물(a1)을, 승온속도 10℃/분으로 23℃에서부터 350℃까지 가열하고, 아민 화합물(a1)의 휘발에 수반하는 흡열량이 최대가 되는 온도를 측정하고, 이 온도를 아민 화합물(a1)의 최대흡열온도로 한다.
- [0096] 아민 화합물(a1)의 아민가는, 이산화탄소 흡수량 및 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 400mgKOH/g 이상, 보다 바람직하게는 500mgKOH/g 이상, 더욱 바람직하게는 600mgKOH/g 이상, 더욱 바람직하게는 650mgKOH/g 이상, 더욱 바람직하게는 700mgKOH/g 이상이며, 그리고 바람직하게는 1500mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 1400mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 1300mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 1100mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 1000mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 850mgKOH/g 이하이다. 아민가란, 화합물 중의 아민의 양을 나타내고, 화합물 1g량을 중화하기에 요하는 산과 당량의 수산화칼륨(KOH)의 mg수를 말한다.
- [0097] 아민가는 JIS K7237-1995에 준하여, 하기 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0098] (1)아민 화합물(a1) 0.1g을 아세트산 20mL에 용해한다.
- [0099] (2)상기 (1)에 의해 얻어진 용액을, 전위차 자동적정장치(예를 들어 교토전자공업주식회사제, AT-610)를 이용하여, 0.1규정 과염소산-아세트산용액으로 적정함으로써 아민가를 산출한다.
- [0100] 아민 화합물(a1)을 23℃, 50%RH의 공기환경하, 1주간 정치했을 때의, 하기 식으로 산출되는 아민 화합물(a1)의 질량증가율은, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체(D)의 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 15질량% 이상, 더욱 바람직하게는 18질량% 이상, 더욱 바람직하게는 20질량% 이상, 더욱 바람직하게는 23질량% 이상이며, 그리고, 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 45질량% 이하, 더욱 바람직하게는 40질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30질량% 이하, 더욱 바람직하게는 28질량% 이하이다.
- [0101] 아민 화합물(a1)의 질량증가율[질량%]=100×아민 화합물(a1)의 질량증가량(g)/(아민 화합물(a1)의 질량(g)+아민 화합물(a1)의 질량증가량(g))
- [0102] 아민 화합물(a1)의 질량증가율은, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0103] 발포성 경화제(A)는, 예를 들어, 아민 화합물(a1)을, 이산화탄소를 포함하는 기체에 접촉시켜, 아민 화합물(a1)과 이산화탄소를 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0104] 아민 화합물(a1)과 이산화탄소의 반응물(a2)은, 예를 들어, 아민 화합물(a1)과 이산화탄소의 반응물인, 카르바산, 카르바산염, 탄산염, 탄산수소염 등으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다.
- [0105] 발포성 경화제(A)는, 이산화탄소와 반응하고 있지 않은 아민 화합물(a1) 등의, 반응물(a2) 이외의 성분을 함유할 수도 있다.
- [0106] 단, 본 발명의 효과를 유효하게 얻는 관점에서, 발포성 경화제(A) 중의, 이산화탄소와 반응하고 있지 않은 아민 화합물(a1) 및 반응물(a2)의 합계량은, 이산화탄소 흡수량 및 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 발포성 경화제(A)의 전체량을 100질량%로 했을 때, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95질량% 이상, 더욱 바람직하게는 98질량% 이상이며, 그리고 바람직하게는 100질량% 이하이다.
- [0107] 또한, 발포성 경화제(A) 중의, 이산화탄소와 반응하고 있지 않은 아민 화합물(a1)의 함유량은, 발포체의 외관 및 발포성을 보다 향상시키는 관점에서, 발포성 경화제(A) 중의, 이산화탄소와 반응하고 있지 않은 아민 화합물(a1) 및 반응물(a2)의 합계량을 100몰%로 했을 때, 바람직하게는 5몰% 이상, 보다 바람직하게는 10몰% 이상, 더욱 바람직하게는 30몰% 이상, 더욱 바람직하게는 50몰% 이상이며, 그리고 바람직하게는 95몰% 이하이다.
- [0108] <환상 카보네이트 화합물(B)>
- [0109] 환상 카보네이트 화합물(B)은, 환상 카보네이트기를 2개 이상 갖는 화합물이다. 환상 카보네이트 화합물(B)에 있어서의 환상 카보네이트기는, 아민 화합물(a1)과의 반응성을 향상시키는 관점에서, 5원환 환상 카보네이트기

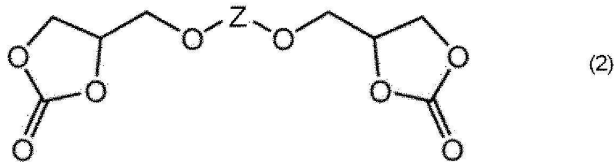
를 포함하는 것이 바람직하다.

[0110] 환상 카보네이트 화합물(B)은, 1분자 중에 2개 이상의 환상 카보네이트기를 갖는 것이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 벤젠골격, 방향족 다환골격, 축합다환 방향족 골격 등의, 방향족 골격을 갖는 환상 카보네이트 화합물이나, 지방족계나 지환식계의 환상 카보네이트 화합물 등을 들 수 있다.

[0111] 환상 카보네이트 화합물(B)은, 아민 화합물(a1)과의 반응성을 향상시키는 관점에서, 5원환 환상 카보네이트기를 2개 이상 갖는 화합물인 것이 바람직하다.

[0112] 방향족 골격을 갖는 환상 카보네이트 화합물로는, 예를 들어, 하기 식(2)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

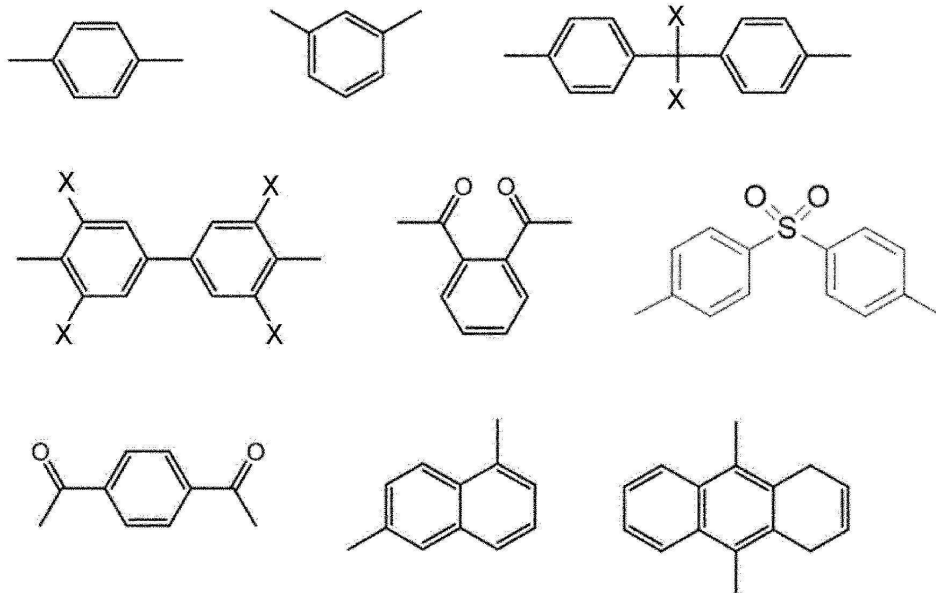
[0113] [화학식 2]



[0114]

[0115] 식(2) 중의 Z는, 예를 들어, 이하에 나타내는 구조 중 어느 하나이다.

[0116] [화학식 3]

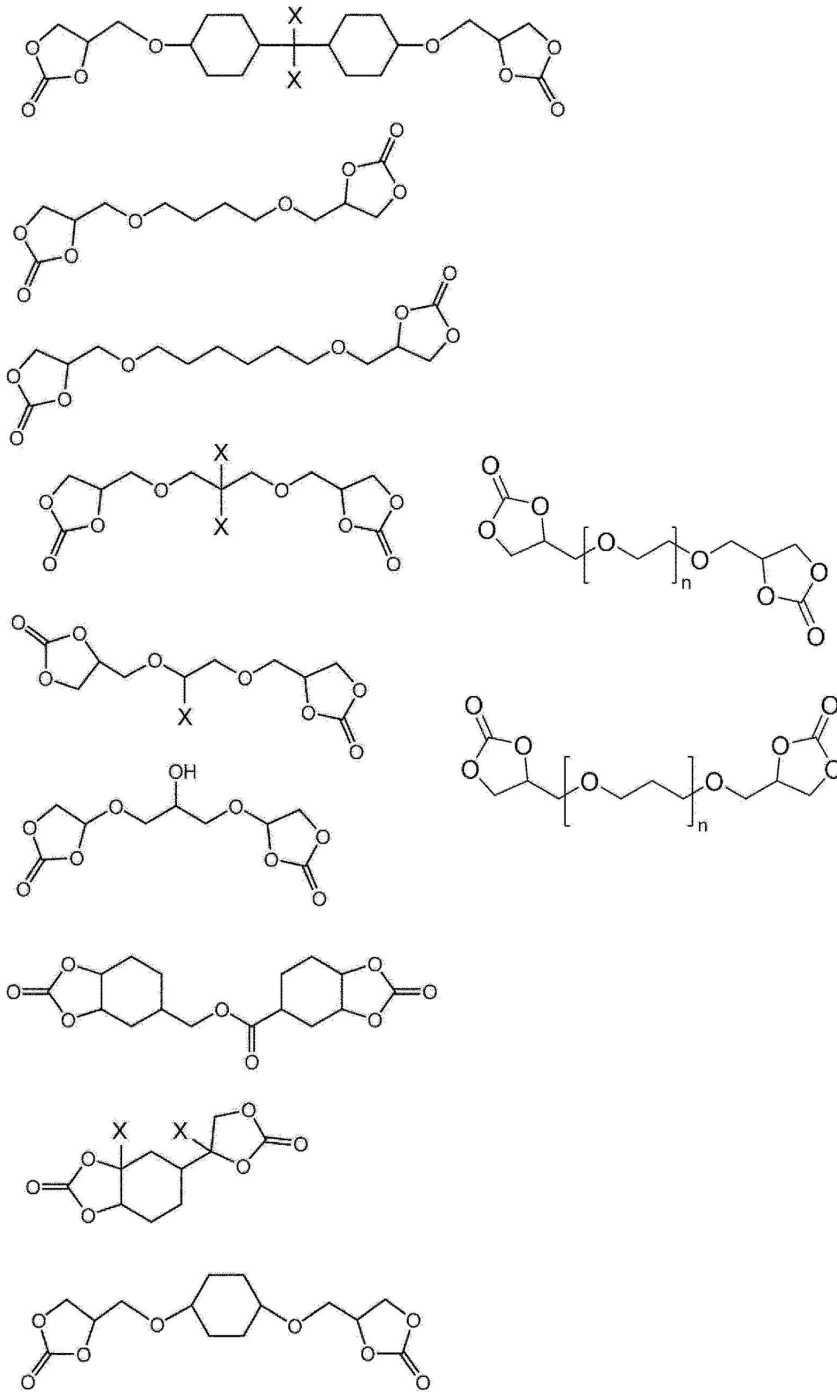


[0117]

[0118] 식 중의 X는, 수소원자 또는 메틸기이다.

[0119] 지방족계나 지환식계의 환상 카보네이트 화합물로는, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0120] [화학식 4]



[0121]

[0122] 식 중의 X는, 수소원자 또는 메틸기이며, n은 알킬렌옥시기의 평균부가물수이며, 2 이상 20 이하의 수이다.

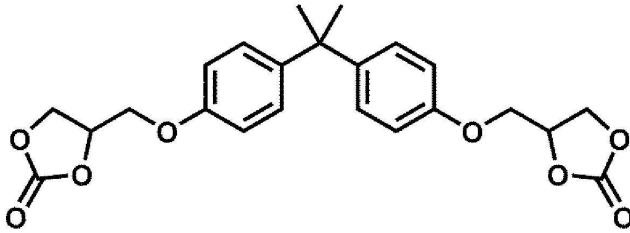
[0123] 또한, 환상 카보네이트 화합물(B)로는, 정포(整泡)성을 향상시키는 관점에서, 환상 카보네이트 화합물에 아민 화합물을 부가시켜 고분자량화시킨 것을 이용할 수 있다.

[0124] 환상 카보네이트 화합물에 부가할 수 있는 아민 화합물로는, 예를 들어, 전술한 환식 아민 화합물(a11); 에틸렌디아민, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,8-디아미노옥탄, 1,10-디아미노데칸, 1,12-디아미노도데칸, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민 등의 비환식 지방족계 아민 화합물 등을 들 수 있다.

[0125] 환상 카보네이트 화합물에 아민 화합물을 부가시키는 방법으로는, 예를 들어, 원재료인 환상 카보네이트 화합물을, 50℃ 이상 250℃ 이하의 온도에서, 10분간 이상 12시간 이하 반응시킴으로써, 환상 카보네이트 화합물에 아민 화합물을 부가시킬 수 있다.

[0126] 상기 중에서도, 환상 카보네이트 화합물(B)로는, 상기 식(2)로 표시되는 화합물이 바람직하고, 하기 식으로 표시되는 bis-A형 디카보네이트 화합물이 보다 바람직하다.

[0127] [화학식 5]



[0128]

[0129] 환상 카보네이트 화합물(B)은, 예를 들어, 에폭시 화합물과 이산화탄소의 반응에 의해 얻을 수 있다. 보다 구체적으로는, 원재료인 에폭시 화합물을, 촉매의 존재하, 0℃ 이상 160℃ 이하의 온도에서, 대기압 이상 1MPa 이하로 가압한 이산화탄소 분위기하에서 1시간 이상 48시간 이하 반응시킴으로써, 이산화탄소를 에스테르부위에 고정화한 환상 카보네이트 화합물을 얻을 수 있다.

[0130] 에폭시 화합물과 이산화탄소의 반응에 사용되는 촉매로는, 예를 들어, 염화리튬, 브롬화리튬, 요오드화리튬, 염화나트륨, 브롬화나트륨, 요오드화나트륨 등의 할로겐화염류; 4급 암모늄염 등을 들 수 있다. 촉매의 사용량은, 예를 들어, 에폭시 화합물 100질량부당 1질량부 이상 50질량부 이하이다. 에폭시 화합물과 이산화탄소의 반응은, 유기용매의 존재하에서 행할 수도 있다.

[0131] 발포성 수지 조성물(C) 중의 발포성 경화제(A)의 함유량은, 발포성을 향상시키는 관점에서, 환상 카보네이트 화합물(B) 중의 환상 카보네이트기수에 대한 발포성 경화제(A) 중의 아미노기수의 비(상기 아미노기수/상기 환상 카보네이트기수)가, 바람직하게는 0.5 이상, 보다 바람직하게는 0.6 이상, 더욱 바람직하게는 0.7 이상, 더욱 바람직하게는 0.8 이상, 더욱 바람직하게는 0.9 이상이며, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체(D)의 내열성, 내약품성, 경화성 및 기계강도를 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 1.5 이하, 보다 바람직하게는 1.4 이하, 더욱 바람직하게는 1.3 이하, 더욱 바람직하게는 1.2 이하, 더욱 바람직하게는 1.1 이하가 되는 양이다.

[0132] 여기서, 발포성 경화제(A) 중의 아미노기수는, 반응물(a2)에 있어서의 이산화탄소와 반응하기 전의 아민 화합물(a1)의 아미노기수와, 발포성 경화제(A)에 포함되는, 이산화탄소와 미반응의 아민 화합물(a1)의 아미노기수와 합계수를 의미한다.

[0133] 발포성 수지 조성물(C)에는, 추가로, 충전제, 가소제 등의 개질성분, 요변제 등의 유동조정성분, 안료, 레벨링제, 점착부여제, 엘라스토펜머립자, 경화촉진제, 정포제, 화학발포제 등의 기타 성분을 용도에 따라 함유시킬 수도 있다.

[0134] 단, 본 발명의 효과를 유효하게 얻는 관점에서, 발포성 수지 조성물(C) 중의 발포성 경화제(A) 및 환상 카보네이트 화합물(B)의 합계량은, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95질량% 이상이다. 또한, 상한은 100질량%이다.

[0135] 발포성 수지 조성물(C) 중의 발포성 경화제(A) 이외의 발포제의 함유량은, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체(D)의 제조시에 있어서의 환경부하를 보다 저감하는 관점에서, 바람직하게는 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 3질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 이하이다.

[0136] 발포성 경화제(A) 이외의 발포제로는, 예를 들어, 클로로플루오로카본, 플루오로카본 등의 프론계의 할로겐함유 탄화수소류; 시클로펜탄 등의 지환식 탄화수소류; 디니트로펜타메틸렌테트라민, 아조디카르보아미드, p,p'-옥시비스벤젠설포닐히드라이드 등의 유기계 발포제; 탄산수소나트륨 등의 무기계 발포제를 들 수 있다.

[0137] <발포성 수지 조성물(C)의 조제방법>

[0138] 발포성 수지 조성물(C)의 조제방법에는 특별히 제한은 없고, 발포성 경화제(A), 환상 카보네이트 화합물(B), 및 필요에 따라 다른 성분을 공지의 방법 및 장치를 이용하여 혼합해서, 제조할 수 있다.

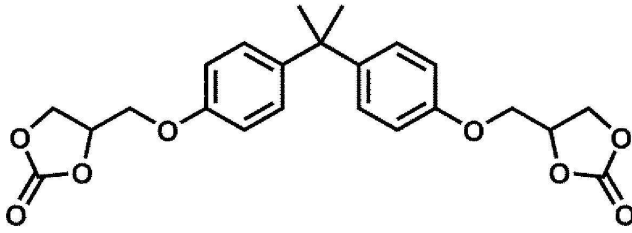
[0139] [폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체(D) 및 그의 제조방법]

- [0140] 본 발명의 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체(D)는, 발포성 수지 조성물(C)을 발포성형하여 이루어지는 발포체이다. 즉, 본 발명의 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체(D)의 제조방법은, 발포성 수지 조성물(C)을 발포하는 공정을 포함한다.
- [0141] 발포성 수지 조성물(C)을 발포하는 공정에서는, 예를 들어, 발포성 수지 조성물(C)을 가열함으로써, 반응물(a2)로부터 아민 화합물(a1) 및 이산화탄소를 생성시키고, 이산화탄소에 의해 발포성 수지 조성물(C)을 발포시킴과 함께, 생성된 아민 화합물(a1)과 환상 카보네이트 화합물(B)의 반응에 의해 발포성 수지 조성물(C)을 경화시킨다. 이로 인해, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체(D)가 얻어진다.
- [0142] 발포성 수지 조성물(C)을 발포하는 공정에 있어서의 가열온도 및 가열시간은 적당히 선택할 수 있는데, 반응속도 및 생산성, 그리고 원료의 분해 등을 방지하는 관점에서는, 바람직하게는 50~250℃, 보다 바람직하게는 100~200℃, 더욱 바람직하게는 120~180℃이다. 또한 반응시간은, 바람직하게는 10분간~12시간, 보다 바람직하게는 15분간~4시간이다.
- [0143] 본 발명에 따른 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체(D)의 제조방법에서는, 발포성 수지 조성물(C)을 발포하는 공정 전에, 아민 화합물(a1)을 이산화탄소농도가 0.01체적% 이상 10체적% 이하인 기체에 접촉시킴으로써, 아민 화합물(a1)과 이산화탄소를 반응시켜 반응물(a2)을 얻는 공정을 추가로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0144] 상기 이산화탄소농도는, 바람직하게는 0.02체적% 이상, 보다 바람직하게는 0.03체적% 이상이며, 그리고, 바람직하게는 5체적% 이하, 보다 바람직하게는 1체적% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5체적% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1체적% 이하이다. 또한, 0.01체적% 이상 10체적% 이하의 상기 기체는 공기인 것이 더욱 바람직하다.
- [0145] 반응물(a2)은, 아민 화합물(a1)과 이산화탄소의 반응물이며, 예를 들어, 아민 화합물과 이산화탄소의 반응물인, 카르바산, 카르바산염, 탄산염, 탄산수소염 등으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다.
- [0146] 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체(D)의 밀도는, 기계강도를 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.05g/cm³ 이상, 보다 바람직하게는 0.10g/cm³ 이상, 더욱 바람직하게는 0.15g/cm³ 이상, 더욱 바람직하게는 0.18g/cm³ 이상이며, 단열성, 차음성, 경량성 등의 기능을 보다 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 1.0g/cm³ 이하, 보다 바람직하게는 0.95g/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 0.90g/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 0.80g/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 0.70g/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 0.60g/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 0.50g/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 0.40g/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 0.38g/cm³ 이하이다. 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체(D)의 밀도는, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0147] [발포성 경화제]
- [0148] 본 발명의 발포성 경화제는, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 성형하기 위한 발포성 경화제로서, 아민 화합물(a1)과 이산화탄소의 반응물(a2)을 포함한다.
- [0149] 본 발명에 따른 발포성 경화제에 따르면, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체의 제조시에 있어서, 환경부하가 큰 종래의 발포제의 사용량을 줄일 수 있으므로, 환경부하를 저감할 수 있는, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체의 신규한 제조방법을 제공하는 것이 가능하다.
- [0150] 본 발명에 따른 발포성 경화제에서 사용하는 각 성분 및 그의 호적태양은, 전술한 본 발명에 따른 발포성 수지 조성물(C)에 있어서의 발포성 경화제(A)와 동일하다.
- [0151] **실시예**
- [0152] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명하는데, 본 발명은 실시예의 범위로 한정되지 않는다. 한편 본 실시예에 있어서, 각종 측정은 이하의 방법에 의해 행하였다.
- [0153] (아민 화합물의 이산화탄소(CO₂) 최대해리온도)
- [0154] 개폐가능한 데시케이터(내측 치수: 370mm×260mm×272mm) 내에 이산화탄소 농도계와 살레를 배치하였다. 그 후, 아민 화합물(5mmol)을 데시케이터 내의 살레에 첨가하고, 바로 문을 닫고, 데시케이터 내에 아민 화합물을, 23℃, 50%RH의 공기환경하, 24시간 정치하였다. 한편, 이산화탄소의 초기농도는, 약 400ppm으로 조정하였다.
- [0155] 이어서, 데시케이터 내로부터 아민 화합물을 취출하고, 이산화탄소를 흡수시킨 아민 화합물을 얻었다. 이산화

탄소를 흡수시킨 아민 화합물에 대하여, 다음과 같이 하여 DSC측정을 행하여, 아민 화합물의 이산화탄소 최대해리온도를 측정하였다. 우선, 아민 화합물에 대하여, 측정온도범위 23~250℃, 승온속도 10℃/분, 질소분위기의 조건하에서, 시차열중량측정계(제품명: DTG-60, 주식회사시마즈제작소제)를 이용하여 시차주사열량측정을 행하였다. 이에 의해 얻어진 DSC곡선으로부터, 이산화탄소의 탈리에 수반하는 흡열량이 최대가 되는 온도를 산출하고, 그 온도를 아민 화합물의 이산화탄소 최대해리온도로 하였다.

- [0156] (아민 화합물의 최대흡열온도)
- [0157] 아민 화합물에 대하여, 다음과 같이 하여 DSC측정을 행하고, 아민 화합물의 최대흡열온도를 측정하였다. 우선, 아민 화합물에 대하여, 측정온도범위 23~350℃, 승온속도 10℃/분, 질소분위기의 조건하에서, 시차열중량측정계(제품명: DTG-60, 주식회사시마즈제작소제)를 이용하여 시차주사열량측정을 행하였다. 이에 의해 얻어진 DSC곡선으로부터, 아민 화합물의 휘발에 수반하는 흡열량이 최대가 되는 온도를 산출하고, 그 온도를 아민 화합물의 최대흡열온도로 하였다.
- [0158] (아민 화합물의 아민가)
- [0159] 아민가는 JIS K7237-1995에 준하여, 하기 측정방법에 의해 측정하였다.
- [0160] (1)아민 화합물 0.1g을 아세트산 20mL에 용해하였다.
- [0161] (2)상기 (1)에 의해 얻어진 용액을, 전위차 자동적정장치(교토전자공업주식회사제, AT-610)를 이용하여, 0.1규정 과염소산-아세트산용액으로 적정함으로써 아민가를 산출하였다.
- [0162] (아민 화합물의 산해리상수(pKa))
- [0163] 아민 화합물의 산해리상수는, 하기 측정방법에 의해 구하였다.
- [0164] (1)아민 화합물 0.2g을 정제수 30mL에 용해하였다.
- [0165] (2)상기 (1)에 의해 얻어진 용액을, 전위차 자동적정장치(교토전자공업주식회사제, AT-610)를 이용하여, 0.1규정 과염소산-아세트산용액으로 적정함으로써 산해리상수(pKa)를 산출하였다.
- [0166] 한편, 측정시의 온도는, 25±2℃로 하였다.
- [0167] 실시예에 있어서, 아민 화합물 및 환상 카보네이트 화합물로는 이하의 것을 이용하였다.
- [0168] (아민 화합물)
- [0169] MXDA: 메타자일릴렌디아민(미쯔비시가스화학주식회사제)
- [0170] 1,3-BAC: 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산(미쯔비시가스화학주식회사제)
- [0171] IPDA: 이소포론디아민(도쿄화성공업주식회사제)
- [0172] AEP: N-(2-아미노에틸)피페라진(도쿄화성공업주식회사제)
- [0173] PACM: 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민)(도쿄화성공업주식회사제)
- [0174] (환상 카보네이트 화합물)
- [0175] bis-A형 디카보네이트 화합물: 이하의 합성예 1에 따라 제작하였다.
- [0176] (합성예 1: bis-A형 디카보네이트 화합물의 제조)
- [0177] 교반기 및 환류냉각기를 설치한 반응용기에, bis-A형 에폭시 수지인 DER332(01in사제, 80.0g)와 테트라부틸암모늄요오다이드(21.6g)와 디메틸아세트아미드(60g)를 첨가하였다. 이 혼합액을 교반하면서 이산화탄소를 20mL/min의 유속으로 버블링함으로써 계 내를 이산화탄소 분위기로 하였다. 이 상태로 반응계를 80℃로 가온하여 20시간 반응시켰다. 반응종료 후, 디메틸아세트아미드(200g)를 계 내에 첨가하였다(계가 식으면 고체가 식출되므로 실온냉각하지 않고 첨가하였다). 플라스크에 물 1.5L를 첨가하고, 조금전의 반응용액을 교반하면서 천천히 플라스크 내에 첨가함으로써 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 흡인여과에 의해 여별하고, 이어서, 메탄올로 세정함으로써 하기 식으로 표시되는 bis-A형 디카보네이트 화합물을 52g(수율: 52%) 얻었다.

[0178] [화학식 6]



[0179]

[0180] 실시예 1

[0181] (1)아민 화합물예의 이산화탄소의 흡수

[0182] 용기에, 아민 화합물인 MXDA(40mmol)를 첨가하고, 23℃, 50%RH의 공기환경하, 1주간 정치하였다. 이로 인해, MXDA와 공기 중의 이산화탄소를 반응시켜, MXDA의 탄산염을 얻었다. 여기서, 반응열특을 억제하기 위해, 적당히, 아민 화합물이 들어가 있는 용기를 흔들어, 미반응의 MXDA가 생기지 않도록 하였다.

[0183] 이어서, MXDA의 질량증가량을 측정하고, 이하의 식으로부터 아민 화합물의 질량증가율을 산출하였다.

[0184] 아민 화합물의 질량증가율[질량%]=100×아민 화합물의 질량증가량(g)/(초기의 아민 화합물의 질량(g)+아민 화합물의 질량증가량(g))

[0185] (2)발포성 수지 조성물의 조제

[0186] 상기 (1)에 있어서의 초기의 MXDA의 아미노기수를 계산하고, 상기 아미노기수/bis-A형 디카보네이트 화합물 중의 환상 카보네이트기수가 1.0이 되도록 bis-A형 디카보네이트 화합물을 칭량하였다.

[0187] 이어서, (1)에서 얻어진 MXDA의 탄산염과 bis-A형 디카보네이트 화합물을 2분간 교반혼합하여, 발포성 수지 조성물을 얻었다.

[0188] (3)폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체의 제조

[0189] (2)에서 얻어진 발포성 수지 조성물을 세로×가로×높이=12cm×12cm×1.2cm의 형틀에 넣고, 열풍건조기를 이용하여, 가열온도 150℃, 가열시간 45분의 조건으로 가열하여, 발포성 수지 조성물을 경화 및 발포시켰다. 이로 인해, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 얻었다. 여기서, 형틀에 넣은 발포 전의 발포성 수지 조성물의 두께는 약 3mm였다. 또한, 육안에 의해, 얻어진 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체에 발포구조가 형성되어 있는 것을 확인하였다.

[0190] 얻어진 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체에 대하여, 이하의 각 평가를 행하였다. 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다.

[0191] (발포성의 평가)

[0192] 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체의 막두께 및 밀도에 의해, 발포성 수지 조성물의 발포성을 평가하였다. 막두께가 크고, 밀도가 낮을수록 발포성이 우수한 것을 의미한다.

[0193] 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체의 밀도는, 발포체의 질량과 체적으로부터 산출하였다.

[0194] (실시예 2-5)

[0195] 아민 화합물의 종류를 표 1에 나타내는 화합물로 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 각각 얻었다.

[0196] 얻어진 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체에 대하여, 상기의 각 평가를 각각 행하였다. 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 육안에 의해, 얻어진 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체에 발포구조가 형성되어 있는 것을 각각 확인하였다.

[0197] (실시예 6)

[0198] MXDA의 탄산염을, MXDA의 탄산염과 MXDA의 혼합물(MXDA의 탄산염:MXDA=1:9(몰비))로 변경하고, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 제조할 때의 형틀을 세로×가로×높이=7cm×12cm×0.9cm의 형틀로 변경한 것 이외는 실

시에 1과 동일하게 하여 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 얻었다. 여기서, 형틀에 넣은 발포 전의 발포성 수지 조성물의 두께는 약 1.5mm였다. 얻어진 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체에 대하여, 상기의 각 평가를 행하였다. 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

표 1

명칭	구조식	이온 화합물							환상 카보네이트 화합물	이미노기수/환상 카보네이트기수 [-]	폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체의 평가		
		분자량 [-]	CO ₂ 최대해리온도 [°C]	최대흡열 온도 [°C]	이민기 [mgKOH/g]	pKa	질량중기율 [중량%	밀도 [g/cm ³]			발포 전의 막두께 [mm]	발포 후의 막두께 [mm]	
													발포 후의 막두께 [mm]
실시예 1		136.2	135.5	183.5	824	9.5	24.1	bis-A형 디카보네이트 화합물	1.0	0.356	3.0	4.56	
실시예 2		142.2	125.7	160.9	789	10.8	25.9	bis-A형 디카보네이트 화합물	1.0	0.330	2.5	4.77	
실시예 3		170.3	114.4	168.8	659	10.4	23.5	bis-A형 디카보네이트 화합물	1.0	0.406	2.5	3.24	
실시예 4		129.2	81.9	140.2	1303	8.9	43.7	bis-A형 디카보네이트 화합물	1.0	0.935	1.5	2.68	
실시예 5		210.4	53.0	218.5	533	10.3	12.2	bis-A형 디카보네이트 화합물	1.0	0.608	2.0	1.91	
실시예 6		136.2	135.5	183.5	824	9.5	24.1	bis-A형 디카보네이트 화합물	1.0	0.194	1.5	7.05	

[0199]

[0200]

표 1로부터, 실시예의 발포성 수지 조성물에 따르면, 환경부하가 큰 종래의 발포제를 사용하지 않아도, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체를 제작할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0201]

산업상 이용가능성

[0202]

본 발명에 따르면, 환경부하를 저감할 수 있는, 폴리하이드록시우레탄 수지계 발포체의 신규한 제조방법, 그리고, 이 제조방법에 이용하는 발포성 수지 조성물 및 발포성 경화제를 제공할 수 있다.