



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119855854 A

(43) 申请公布日 2025.04.18

(21) 申请号 202380063319.6

(22) 申请日 2023.08.18

(30) 优先权数据

2022-143136 2022.09.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/029901 2023.08.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/053366 JA 2024.03.14

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 川岛裕贵 河野和起

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int.Cl.

C08G 18/00 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

权利要求书3页 说明书20页

(54) 发明名称

发泡树脂形成性组合物、聚脲系树脂发泡体
和聚脲系树脂发泡体的制造方法

(57) 摘要

一种发泡树脂形成性组合物、对该发泡树脂形成性组合物进行发泡成型而成的聚脲系树脂发泡体、以及包括对该发泡树脂形成性组合物进行发泡成型这一工序的聚脲系树脂发泡体的制造方法,所述发泡树脂形成性组合物用于获得聚脲系树脂发泡体,所述发泡树脂形成性组合物含有环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)、多异氰酸酯化合物(B)和芳香族多胺化合物(C)。能够降低环境负担,能够获得发泡性得以提高的聚脲系树脂发泡体。

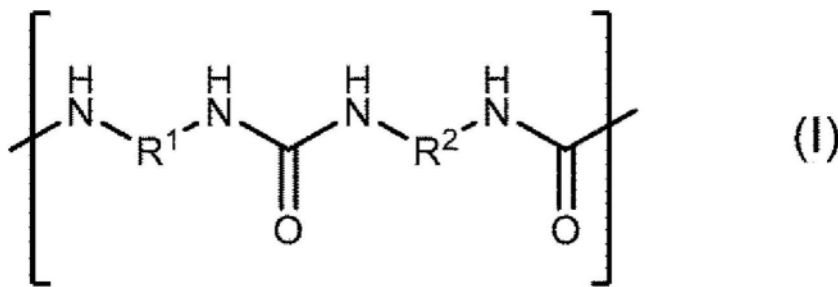
1. 一种发泡树脂形成性组合物,其用于获得聚脲系树脂发泡体,
所述发泡树脂形成性组合物含有环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)、多异氰酸酯化合物(B)和芳香族多胺化合物(C)。

2. 根据权利要求1所述的发泡树脂形成性组合物,其中,所述发泡树脂形成性组合物中的环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)相对于芳香族多胺化合物(C)的摩尔比((A)/(C))为3/7~8/2。

3. 根据权利要求1或2所述的发泡树脂形成性组合物,其中,芳香族多胺化合物(C)的胺值为50~600mgKOH/g。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其为用于获得聚脲系树脂发泡体的发泡树脂形成性组合物,所述聚脲系树脂发泡体包含具有下述通式(I)所示的重复单元的聚脲,

[化1]



式(I)中, R^1 为任选具有取代基且具有环状结构的二价烃基和任选具有取代基且具有芳香环结构的二价有机基团; R^2 为任选具有取代基的二价烃基,需要说明的是,具有芳香环结构的二价有机基团中,芳香环与氮原子键合。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,多异氰酸酯化合物(B)包含具有2个以上异氰酸酯基的化合物。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,环状多胺化合物(a1)具有键合于伯碳原子的氨基。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,环状多胺化合物(a1)的环状结构包含选自自由五元环和六元环组成的组中的至少一种。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,环状多胺化合物(a1)的氨基数为2以上且6以下。

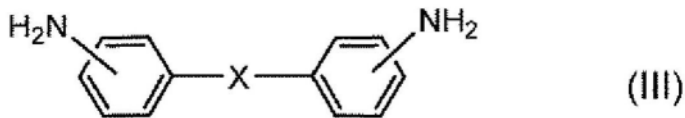
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,环状多胺化合物(a1)包含选自自由苯二甲胺及其衍生物、双(氨基甲基)环己烷及其衍生物、柠檬烯二胺及其衍生物、以及异佛尔酮二胺及其衍生物组成的组中的至少一种。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,除环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)之外的发泡剂的含量为5质量%以下。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,所述发泡树脂形成性组合物中的环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)和芳香族多胺化合物(C)的总氨基数相对于多异氰酸酯化合物(B)的异氰酸酯基数之比(所述氨基数/所述异氰酸酯基数)为0.5以上且1.5以下。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,芳香族多胺化合物(C)为下述式(III)所示的化合物,

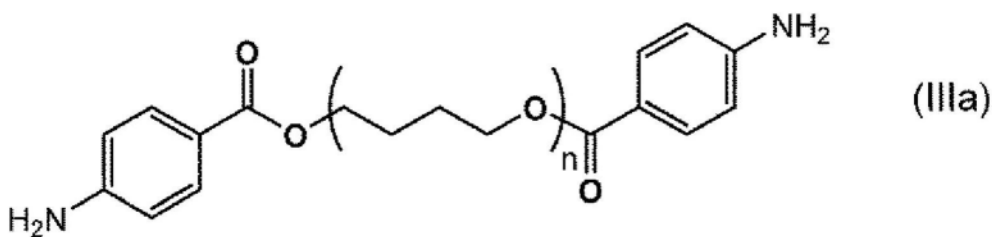
[化2]



式(III)中,X为二价有机基团,所述二价有机基团为选自由任选具有取代基的亚烷基、任选具有取代基的聚氧亚烷基、醚键、酯键、酰胺键和单键组成的组中的至少一者或者将它们组合而得到的有机基团。

13. 根据权利要求1~12中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,芳香族多胺化合物(C)为下述式(IIIa)所示的化合物,

[化3]

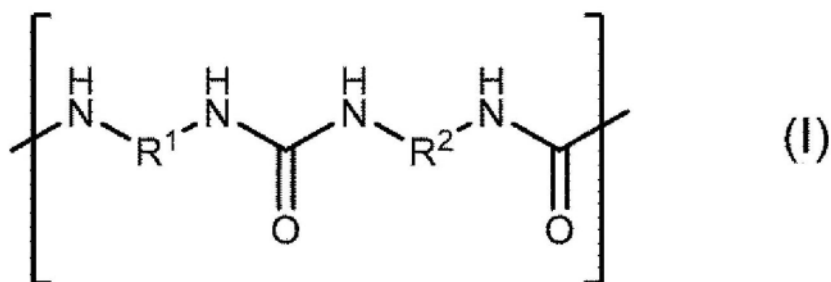


式(IIIa)中,n优选为1~20。

14. 一种聚脲系树脂发泡体,其是对权利要求1~13中任一项所述的发泡树脂形成性组合物进行发泡成型而成的。

15. 根据权利要求14所述的聚脲系树脂发泡体,其包含具有下述通式(I)所示的重复单元的聚脲,

[化4]



式(I)中, R^1 为任选具有取代基且具有环状结构的二价烃基和任选具有取代基且具有芳香环结构的二价有机基团; R^2 为任选具有取代基的二价烃基,需要说明的是,具有芳香环结构的二价有机基团中,芳香环与氮原子键合。

16. 根据权利要求14或15所述的聚脲系树脂发泡体,其中,芳香族多胺化合物(C)的胺值为50~600mgKOH/g。

17. 一种聚脲系树脂发泡体的制造方法,其包括对权利要求1~13中任一项所述的发泡树脂形成性组合物进行发泡成型的工序。

18. 根据权利要求17所述的聚脲系树脂发泡体的制造方法,其包括:

使环状多胺化合物(a1)接触包含二氧化碳的气体,得到反应物(A)的工序;以及

将所得反应物(A)与多异氰酸酯化合物(B)和芳香族多胺化合物(C)混合,得到发泡树脂形成性组合物的工序。

19.根据权利要求17或18所述的聚脲系树脂发泡体的制造方法,其中,芳香族多胺化合物(C)的胺值为50~600mgKOH/g。

发泡树脂形成性组合物、聚脲系树脂发泡体和聚脲系树脂发泡体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及发泡树脂形成性组合物、聚脲系树脂发泡体和聚脲系树脂发泡体的制造方法。

背景技术

[0002] 聚脲系树脂是通过多异氰酸酯与多胺的化学反应而生成的具有脲键的树脂化合物,防水性、耐化学药品性、耐磨耗性、耐热性、防腐蚀性、速干性、环境安全性等优异,在例如合成皮革、人工皮革、粘接剂、涂料等各种领域中广泛利用。

[0003] 另外,也研究了通过使聚脲系树脂发泡而对聚脲系树脂赋予隔热性、隔音性、轻量性等功能。

[0004] 作为与聚脲系树脂发泡体相关的技术,可列举出例如专利文献1和2中记载的技术。

[0005] 专利文献1中记载了:具有异氰脲酸酯结构且异氰脲酸酯化率为25~50%的聚脲发泡体具有优异的阻燃性和燃烧时的形状保持性,能够抑制湿热环境下的经时劣化,涂布时对于被粘物的粘接性优异,即便接触火焰也不易产生裂纹,且由接触火焰导致的碳化不易从表面向深部推进。

[0006] 专利文献2中记载了下述组合物能够制造甲醛的释放得以降低的聚脲泡沫,所述组合物包含:异氰酸酯成分;异氰酸酯反应性成分;选自发泡催化剂和/或凝胶化催化剂且包含N-(3-二甲基氨基丙基)-N,N-二异丙醇胺而成的催化剂;特定胺成分,该胺成分的总量为0.05重量%~0.50重量%。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特许第6925554号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2019-206712号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 以往,为了获得发泡体而需要发泡剂,为了获得更高的发泡性,需要使用大量的发泡体且将其废弃。另一方面,作为聚脲系树脂的原料而使用的多胺能够吸收二氧化碳,因此,作为吸收废弃二氧化碳的材料是有用的。

[0013] 本发明提供能够降低环境负担、能够获得发泡性得以提高的聚脲系树脂发泡体的发泡树脂形成性组合物,发泡性得以提高的聚脲系树脂发泡体及其制造方法。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等为了解决上述课题而反复进行深入研究。其结果发现:通过将环状胺化合物与二氧化碳的反应物和芳香族胺用作用于获得聚脲系树脂发泡体的原料,从而能够

降低环境负担大的现有发泡剂的用量,能够降低在制造聚脲系树脂发泡体时的环境负担,并发现:能够进一步提高所得聚脲系树脂发泡体的发泡性,从而完成了本发明。另外,前述反应物可吸收环境中的二氧化碳来制造,因此,也有助于降低环境负担。

[0016] 即,根据本发明,可提供以下所示的发泡树脂形成性组合物、聚脲系树脂发泡体和聚脲系树脂发泡体的制造方法。

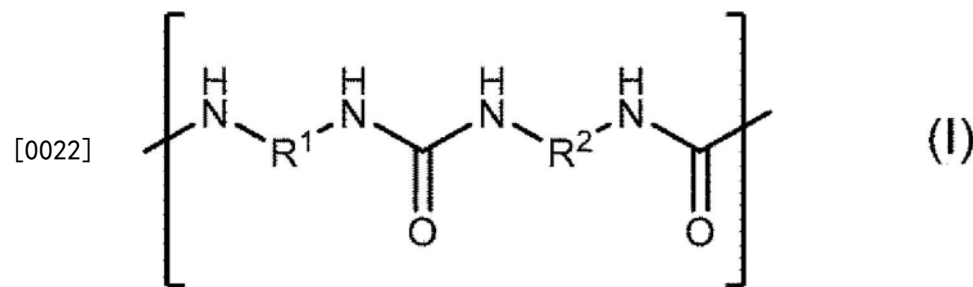
[0017] [1]一种发泡树脂形成性组合物,其用于获得聚脲系树脂发泡体,所述发泡树脂形成性组合物含有环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)、多异氰酸酯化合物(B)和芳香族多胺化合物(C)。

[0018] [2]根据前述[1]所述的发泡树脂形成性组合物,其中,前述发泡树脂形成性组合物中的环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)相对于芳香族多胺化合物(C)的摩尔比((A)/(C))为3/7~8/2。

[0019] [3]根据前述[1]或[2]所述的发泡树脂形成性组合物,其中,芳香族多胺化合物(C)的胺值为50~600mgKOH/g。

[0020] [4]根据前述[1]~[3]中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其为用于获得聚脲系树脂发泡体的发泡树脂形成性组合物,所述聚脲系树脂发泡体包含具有下述通式(I)所示的重复单元的聚脲。

[0021] [化1]



[0023] (式(I)中, R^1 为任选具有取代基且具有环状结构的二价烃基和任选具有取代基且具有芳香环结构的二价有机基团, R^2 为任选具有取代基的二价烃基。需要说明的是,具有芳香环结构的二价有机基团中,芳香环与氮原子键合。)

[0024] [5]根据前述[1]~[4]中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,多异氰酸酯化合物(B)包含具有2个以上异氰酸酯基的化合物。

[0025] [6]根据前述[1]~[5]中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,环状多胺化合物(a1)具有键合于伯碳原子的氨基。

[0026] [7]根据前述[1]~[6]中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,环状多胺化合物(a1)的环状结构包含选自由五元环和六元环组成的组中的至少一种。

[0027] [8]根据前述[1]~[7]中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,环状多胺化合物(a1)的氨基数为2以上且6以下。

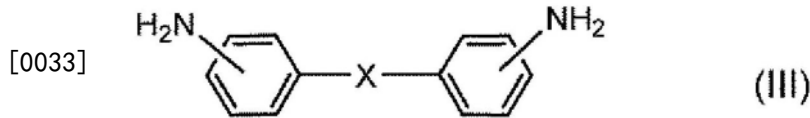
[0028] [9]根据前述[1]~[8]中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,环状多胺化合物(a1)包含选自由苯二甲胺及其衍生物、双(氨基甲基)环己烷及其衍生物、柠檬烯二胺及其衍生物、以及异佛尔酮二胺及其衍生物组成的组中的至少一种。

[0029] [10]根据前述[1]~[9]中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,除环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)之外的发泡剂的含量为5质量%以下。

[0030] [11]根据前述[1]~[10]中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,前述发泡树脂形成性组合物中的环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)和芳香族多胺化合物(C)的总氨基数相对于多异氰酸酯化合物(B)的异氰酸酯基数之比(前述氨基数/前述异氰酸酯基数)为0.5以上且1.5以下。

[0031] [12]根据前述[1]~[11]中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,芳香族多胺化合物(C)为下述式(III)所示的化合物。

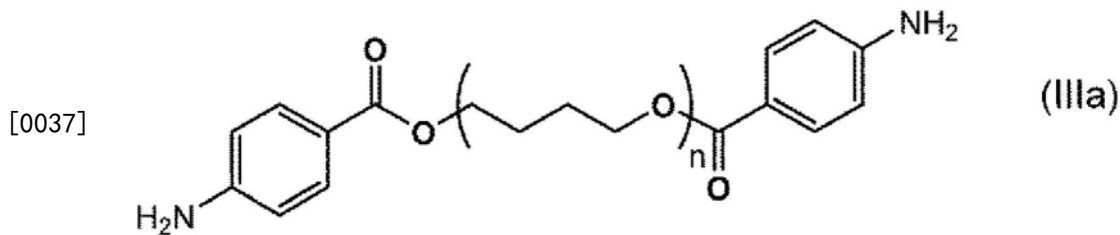
[0032] [化2]



[0034] (式(III)中,X为二价有机基团,所述二价有机基团为选自由任选具有取代基的亚烷基、任选具有取代基的聚氧亚烷基、醚键、酯键、酰胺键和单键中的至少一者或者将它们组合而得到的有机基团。)

[0035] [13]根据前述[1]~[12]中任一项所述的发泡树脂形成性组合物,其中,芳香族多胺化合物(C)为下述式(IIIa)所示的化合物。

[0036] [化3]

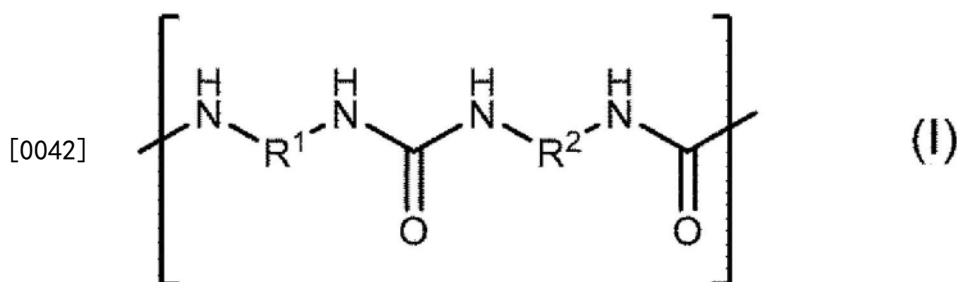


[0038] (式(IIIa)中,n优选为1~20。)

[0039] [14]一种聚脲系树脂发泡体,其是对前述[1]~[13]中任一项所述的发泡树脂形成性组合物进行发泡成型而成的。

[0040] [15]根据前述[14]所述的聚脲系树脂发泡体,其包含具有下述通式(I)所示的重复单元的聚脲。

[0041] [化4]



[0043] (式(I)中, R^1 为任选具有取代基且具有环状结构的二价烃基和任选具有取代基且具有芳香环结构的二价有机基团, R^2 为任选具有取代基的二价烃基。需要说明的是,具有芳香环结构的二价有机基团中,芳香环与氮原子键合。)

[0044] [16]根据前述[14]或[15]所述的聚脲系树脂发泡体,其中,芳香族多胺化合物(C)的胺值为50~600mgKOH/g。

[0045] [17]一种聚脲系树脂发泡体的制造方法,其包括对前述[1]~[13]中任一项所述的发泡树脂形成性组合物进行发泡成型的工序。

[0046] [18]根据前述[17]所述的聚脲系树脂发泡体的制造方法,其包括:使环状多胺化合物(a1)接触包含二氧化碳的气体,得到反应物(A)的工序;以及将所得反应物(A)与多异氰酸酯化合物(B)和芳香族多胺化合物(C)混合,得到发泡树脂形成性组合物的工序。

[0047] [19]根据前述[17]或[18]所述的聚脲系树脂发泡体的制造方法,其中,芳香族多胺化合物(C)的胺值为50~600mgKOH/g。

[0048] 发明的效果

[0049] 根据本发明,可提供能够降低环境负担、能够获得发泡性得以提高的聚脲系树脂发泡体的发泡树脂形成性组合物,发泡性得以提高的聚脲系树脂发泡体及其制造方法。

具体实施方式

[0050] 针对用于实施本发明的方式(以下简称为“本实施方式”)进行详细说明。以下的本实施方式是用于说明本发明的例示,不对本发明的内容造成限定。本发明可以在其主旨范围内适当变形来实施。本实施方式中,视为优选的规定可以任意采用,可以说优选规定彼此的组合更加优选。本实施方式中,“XX~YY”的记载是指“XX以上且YY以下”。

[0051] [发泡树脂形成性组合物]

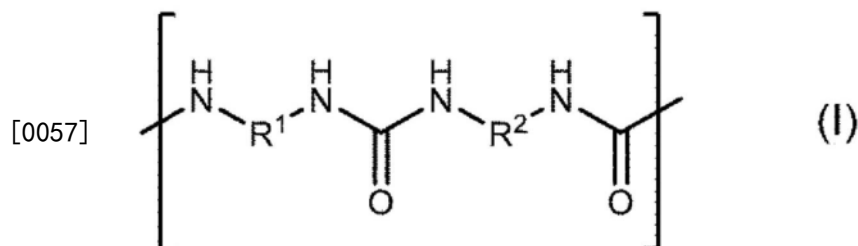
[0052] 本发明的发泡树脂形成性组合物为用于获得聚脲系树脂发泡体的发泡树脂形成性组合物,其含有环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)、多异氰酸酯化合物(B)和芳香族多胺化合物(C)。

[0053] 本发明的发泡树脂形成性组合物通过具有前述构成,从而能够降低环境负担,能够获得发泡性得以提高的聚脲系树脂发泡体。

[0054] “发泡树脂形成性组合物”是指用于获得发泡树脂或者由发泡树脂形成的发泡体的组合物,是成为发泡树脂或者由发泡树脂形成的发泡体的原料的组合物。

[0055] 本发明的发泡树脂形成性组合物为用于获得聚脲系树脂发泡体的发泡树脂形成性组合物,优选为用于获得聚脲系树脂发泡体的发泡树脂形成性组合物,所述聚脲系树脂发泡体包含具有下述通式(I)所示的重复单元的聚脲。

[0056] [化5]



[0058] (式(I)中, R^1 为任选具有取代基且具有环状结构的二价烃基和任选具有取代基且具有芳香环结构的二价有机基团, R^2 为任选具有取代基的二价烃基。需要说明的是,具有芳香环结构的二价有机基团中,芳香环与氮原子键合。)

[0059] R^1 包含任选具有取代基且具有环状结构的二价烃基和任选具有取代基且具有芳香环结构的二价有机基团中的任意者。前述二价烃基源自环状多胺化合物(a1),优选结构

也与环状多胺化合物(a1)相同。前述二价有机基团源自芳香族多胺化合物(C),优选结构也与芳香族多胺化合物(C)相同。

[0060] 在聚脲中,作为 R^1 ,包含任选具有取代基且具有环状结构的二价烃基和任选具有取代基且具有芳香环结构的二价有机基团这两者。 R^1 为源自环状多胺化合物(a1)的二价烃基和源自芳香族多胺化合物(C)的二价有机基团。换言之,前述任选具有取代基且具有环状结构的二价烃基为源自环状多胺化合物(a1)的二价烃基,任选具有取代基且具有芳香环结构的二价有机基团为源自芳香族多胺化合物(C)的二价有机基团。

[0061] R^2 为任选具有取代基的二价烃基。 R^2 源自多异氰酸酯化合物(B),优选结构也与多异氰酸酯化合物(B)相同。

[0062] R^2 为源自多异氰酸酯化合物(B)的二价烃基。前述任选具有取代基的二价烃基为源自多异氰酸酯化合物(B)的二价烃基。

[0063] 根据本发明,能够获得发泡性得以提高的聚脲系树脂发泡体。其理由尚不确定,可如下那样地考虑。

[0064] 通过对树脂进行成型时的加热,由环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)生成环状多胺化合物(a1)和二氧化碳。环状多胺化合物(a1)的保持二氧化碳的能力高,吸水性低。因此可以认为:充分量的二氧化碳能够有助于发泡,能够获得发泡性得以提高的聚脲系树脂发泡体。进而可以认为:在发泡树脂形成性组合物开始发泡的同时,在芳香环上直接键合有氨基的芳香族多胺化合物(C)开始反应,因此,发泡性进一步提高。另外,由于环状多胺化合物(a1)的保持二氧化碳的能力高,因此,不仅能够吸收环境中的二氧化碳,也能够减少其它发泡剂的使用,还能够降低环境负担。

[0065] <环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)>

[0066] 本发明的发泡树脂形成性组合物中含有的环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)在前述发泡树脂形成性组合物中作为发泡剂而发挥作用。

[0067] 换言之,通过将环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)作用于对聚脲系树脂发泡体进行成型的发泡剂,从而能够降低环境负担,能够获得发泡性得以提高的聚脲系树脂发泡体。

[0068] 从进一步提高与二氧化碳的反应性和发泡性的观点出发,环状多胺化合物(a1)优选具有与伯碳原子键合的氨基。可以认为:这种氨基的位阻小,容易吸收二氧化碳。

[0069] 环状多胺化合物(a1)为具有环状结构的多胺化合物。作为环状多胺化合物(a1)的环状结构,可列举出例如脂环式烃结构、芳香族烃结构、在环中包含杂原子的杂环式结构等,从进一步提高与二氧化碳的反应性和发泡性的观点出发,优选包含选自脂环式烃结构和芳香族烃结构中的至少一种结构,更优选包含芳香族烃结构。

[0070] 此处,本实施方式中,脂环式烃结构是指不具有芳香性的由饱和碳或不饱和碳与氢形成的环状结构,在环中包含杂原子的杂环式结构除外。另外,杂环式结构是指在构成环的原子中包含杂原子的环结构。

[0071] 环状多胺化合物(a1)可以为顺式体、反式体、顺式体与反式体的混合物中的任一者。

[0072] 从进一步提高与二氧化碳的反应性和发泡性的观点出发,环状多胺化合物(a1)的环状结构优选包含选自由五元环和六元环组成的组中的至少一种,更优选包含六元环。

[0073] 另外,从进一步提高与二氧化碳的反应性和发泡性的观点出发,环状多胺化合物(a1)优选具有1个环状结构。即,环状多胺化合物(a1)优选为单环式化合物。

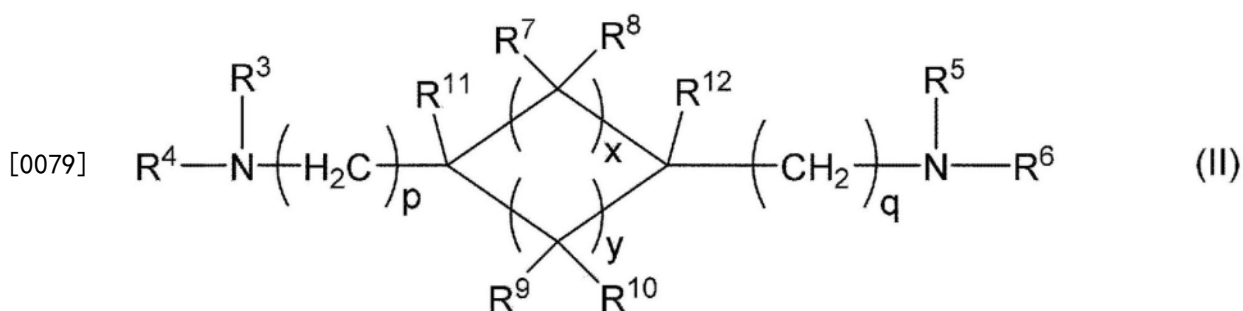
[0074] 作为环状多胺化合物(a1)的脂环式烃结构,可列举出例如环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环等。上述环结构之中,优选为环戊烷环、环己烷环,更优选为环己烷环,进一步优选为1,3-取代的环己烷环。

[0075] 从进一步提高与二氧化碳的反应性、固化性和发泡性的观点出发,环状多胺化合物(a1)的氨基数优选为2个以上,且优选为6个以下、更优选为4个以下、进一步优选为3个以下、进一步优选为2个。

[0076] 另外,作为氨基,从提高与二氧化碳的反应性、固化性和发泡性的观点出发,优选为具有氮-氢键的氨基,更优选为选自由伯氨基和仲氨基组成的组中的至少一种氨基,进一步优选为伯氨基。

[0077] 环状多胺化合物(a1)优选为选自由邻苯二甲胺及其衍生物、间苯二甲胺及其衍生物、对苯二甲胺及其衍生物、以及下述式(II)所示的化合物中的至少一种。

[0078] [化6]



[0080] 上述式(1)中, $R^3 \sim R^6$ 各自独立地表示氢原子、或者任选具有选自氨基、氰基、苯基、羟基和羧基中的至少一种取代基的碳原子数1以上且10以下的烃基, $R^7 \sim R^{12}$ 各自独立地表示氢原子或碳原子数1以上且4以下的烃基, x 和 y 各自独立地表示0以上且6以下的整数, $x+y$ 为1以上且6以下, p 和 q 各自独立地为0以上且4以下的整数, p 和 q 中的至少一者为1以上。

[0081] $R^3 \sim R^6$ 各自独立地为氢原子、或者任选具有选自氨基、氰基、苯基、羟基和羧基中的至少一种取代基的碳原子数1以上且10以下的烃基,优选为氢原子、或者任选具有选自氨基、氰基和苯基中的至少一种取代基的碳原子数1以上且10以下的烃基,更优选为氢原子、或者任选具有选自氨基、氰基和苯基中的至少一种取代基的碳原子数1以上且4以下的烷基,进一步优选为氢原子、或者任选具有选自氨基和氰基中的至少一种取代基的碳原子数1以上且4以下的烷基,更进一步优选为氢原子、或者任选具有选自氨基和氰基中的至少一种取代基的碳原子数2以上且4以下的烷基,更进一步优选为氢原子。

[0082] $R^3 \sim R^6$ 的烃基的碳原子数各自独立地为1以上,优选为2以上。且为10以下,优选为5以下,更优选为4以下,进一步优选为3以下。

[0083] $R^7 \sim R^{12}$ 各自独立地为氢原子或者碳原子数1以上且4以下的烃基,优选为氢原子或者碳原子数1以上且4以下的烷基,更优选为氢原子或者碳原子数1以上且3以下的烷基,进一步优选为氢原子或甲基,进一步优选为氢原子。

[0084] $R^7 \sim R^{12}$ 的烃基的碳原子数各自独立地为1以上且4以下,优选为1或2,更优选为1。

[0085] p 和 q 各自独立地为0以上、优选为1以上,且为4以下、优选为2以下、更优选为1。其

中,p和q中的至少一者为1以上。

[0086] x和y各自独立地表示0以上且6以下的整数,x+y为1以上且6以下。从进一步提高二氧化碳吸收量和发泡性的观点出发,x+y优选为2以上、更优选为3以上、进一步优选为4以上,从进一步提高二氧化碳吸收量和发泡性的观点出发,优选为5以下、更优选为4。即,脂环式烃结构优选为五元环或六元环,更优选为六元环。x+y为4时,优选x为1且y为3。

[0087] 从提高与二氧化碳的反应性、固化性和发泡性的观点出发,环状多胺化合物(a1)优选包含选自自由苯二甲胺及其衍生物、双(氨基甲基)环己烷及其衍生物、柠檬烯二胺及其衍生物、异佛尔酮二胺及其衍生物、2,5-双氨基甲基咪喃及其衍生物、以及2,5-双(氨基甲基)四氢咪喃及其衍生物组成的组中的至少一种,更优选包含选自自由苯二甲胺及其衍生物、双(氨基甲基)环己烷及其衍生物、柠檬烯二胺及其衍生物、以及异佛尔酮二胺及其衍生物组成的组中的至少一种,进一步优选包含选自自由苯二甲胺及其衍生物、双(氨基甲基)环己烷及其衍生物、以及异佛尔酮二胺及其衍生物组成的组中的至少一种,更进一步优选包含选自自由苯二甲胺及其衍生物、以及双(氨基甲基)环己烷及其衍生物组成的组中的至少一种,更进一步优选包含苯二甲胺及其衍生物。

[0088] 作为环状多胺化合物(a1),从提高与二氧化碳的反应性、固化性和发泡性的观点出发,优选为选自自由苯二甲胺及其衍生物、双(氨基甲基)环己烷及其衍生物、柠檬烯二胺及其衍生物、异佛尔酮二胺及其衍生物、2,5-双氨基甲基咪喃及其衍生物、以及2,5-双(氨基甲基)四氢咪喃及其衍生物组成的组中的至少一种,更优选为选自自由苯二甲胺及其衍生物、双(氨基甲基)环己烷及其衍生物、柠檬烯二胺及其衍生物、以及异佛尔酮二胺及其衍生物组成的组中的至少一种,进一步优选为选自自由苯二甲胺及其衍生物、双(氨基甲基)环己烷及其衍生物、以及异佛尔酮二胺及其衍生物组成的组中的至少一种,更进一步优选为选自自由苯二甲胺及其衍生物、以及双(氨基甲基)环己烷及其衍生物组成的组中的至少一种,更进一步优选为苯二甲胺及其衍生物。

[0089] 作为苯二甲胺及其衍生物,可列举出选自自由邻苯二甲胺及其衍生物、间苯二甲胺及其衍生物、以及对苯二甲胺及其衍生物组成的组中的至少一种,优选为选自自由间苯二甲胺及其衍生物、以及对苯二甲胺及其衍生物组成的组中的至少一种,更优选为间苯二甲胺及其衍生物。

[0090] 作为双(氨基甲基)环己烷及其衍生物,可列举出选自自由1,3-双(氨基甲基)环己烷及其衍生物、1,4-双(氨基甲基)环己烷及其衍生物、以及反式-1,4-双(氨基甲基)环己烷及其衍生物组成的组中的至少一种,优选为1,3-双(氨基甲基)环己烷及其衍生物。

[0091] 这些之中,从提高与二氧化碳的反应性和发泡性的观点出发,环状多胺化合物(a1)优选为选自自由间苯二甲胺及其衍生物、以及1,3-双(氨基甲基)环己烷及其衍生物组成的组中的至少一种,进一步优选为间苯二甲胺及其衍生物。

[0092] 此处,作为上述各种胺的衍生物,可列举出例如氨基的氢原子之中的至少1个被任选具有选自自由氨基、氰基和苯基组成的组中的至少一种取代基的碳原子数1以上且10以下的烃基取代的化合物,优选为被任选具有选自自由氨基、氰基和苯基组成的组中的至少一种取代基的碳原子数1以上且4以下的烷基取代的化合物,更优选为被任选具有选自自由氨基和氰基组成的组中的至少一种取代基的碳原子数1以上且4以下的烷基取代的化合物,进一步优选为被任选具有选自自由氨基和氰基组成的组中的至少一种取代基的碳原子数2以上且4

以下的烷基取代的化合物。

[0093] 另外,作为上述各种胺的衍生物,可列举出例如环状结构的氢原子之中的至少一部分被碳原子数1以上且4以下的烃基、优选被碳原子数1以上且3以下的烷基、更优选被甲基或乙基、进一步优选被甲基取代的化合物。

[0094] 如上所述那样,作为环状多胺化合物(a1),优选为胺(伯胺)。即,从提高与二氧化碳的反应性和发泡性的观点出发,环状多胺化合物(a1)优选为选自自由苯二甲胺和双(氨基甲基)环己烷组成的组中的至少一种。

[0095] 作为苯二甲胺,可列举出选自自由邻苯二甲胺、间苯二甲胺和对苯二甲胺组成的组中的至少一种,优选为选自自由间苯二甲胺和对苯二甲胺组成的组中的至少一种,进一步优选为间苯二甲胺。

[0096] 作为双(氨基甲基)环己烷,可列举出选自自由1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷和反式-1,4-双(氨基甲基)环己烷组成的组中的至少一种,优选为1,3-双(氨基甲基)环己烷。

[0097] 这些之中,从提高与二氧化碳的反应性和发泡性的观点出发,环状多胺化合物(a1)优选为选自自由间苯二甲胺和1,3-双(氨基甲基)环己烷组成的组中的至少一种,进一步优选为间苯二甲胺。

[0098] 这些环状多胺化合物(a1)可以单独使用或组合使用2种以上。

[0099] 从提高二氧化碳的解离性、提高发泡性的观点出发,利用下述方法而测得的环状多胺化合物(a1)的二氧化碳最大解离温度优选为200°C以下,更优选为180°C以下,进一步优选为160°C以下,更进一步优选为150°C以下,更进一步优选为140°C以下,更进一步优选为135°C以下,更进一步优选为130°C以下。上述二氧化碳最大解离温度的下限值没有特别限定,例如为40°C以上。

[0100] (方法)

[0101] 将吸收有二氧化碳的环状多胺化合物(a1)以10°C/分钟的升温速度从23°C加热至250°C,测定与二氧化碳的脱离相伴的吸热量达到最大时的温度,将该温度设为二氧化碳最大解离温度。此处,吸收有二氧化碳的环状多胺化合物(a1)可通过例如将环状多胺化合物(a1)5mmol在23°C、50%RH的空气中静置24小时来制备。

[0102] 从进一步提高二氧化碳吸收量和发泡性的观点出发,环状多胺化合物(a1)的酸解离常数(pKa)优选为8.0以上,更优选为8.5以上,进一步优选为9.0以上。并且,从提高二氧化碳的解离性、进一步提高发泡性的观点出发,优选为12.0以下,更优选为11.5以下,进一步优选为11.0以下。

[0103] 环状多胺化合物(a1)的酸解离常数是通过基于酸碱滴定法的下述测定方法而求出的值。

[0104] (1) 将环状多胺化合物(a1)0.2g溶解于纯化水30mL。

[0105] (2) 针对通过上述(1)而得到的溶液,使用电位差自动滴定装置(例如京都电子工业公司制,AT-610),利用0.1N高氯酸-乙酸溶液进行滴定,从而算出酸解离常数(pKa)。

[0106] 需要说明的是,将测定时的温度设为 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

[0107] 从抑制使二氧化碳解离时的热处理时的失重的观点出发,环状多胺化合物(a1)的分子量优选为110以上,更优选为120以上,进一步优选为130以上。并且,从进一步提高二氧

化碳吸收量和发泡性的观点出发,优选为250以下,更优选为200以下,进一步优选为180以下。

[0108] 从抑制使二氧化碳解离时的热处理时的失重的观点出发,通过下述方法而测得的环状多胺化合物(a1)的最大吸热温度优选为130°C以上,更优选为140°C以上,进一步优选为150°C以上。并且,从提高二氧化碳吸收量和发泡性的观点出发,优选为260°C以下,更优选为230°C以下,进一步优选为210°C以下,更进一步优选为190°C以下。

[0109] (方法)

[0110] 将环状多胺化合物(a1)以10°C/分钟的升温速度从23°C加热至350°C,测定与环状多胺化合物(a1)的挥发相伴的吸热量达到最大时的温度,将该温度设为胺化合物(a1)的最大吸热温度。

[0111] 从进一步提高二氧化碳吸收量和发泡性的观点出发,环状多胺化合物(a1)的胺值优选为400mgKOH/g以上,更优选为500mgKOH/g以上,进一步优选为600mgKOH/g以上,更进一步优选为650mgKOH/g以上,更进一步优选为700mgKOH/g以上。并且,优选为1500mgKOH/g以下,更优选为1400mgKOH/g以下,进一步优选为1300mgKOH/g以下,更进一步优选为1100mgKOH/g以下,更进一步优选为1000mgKOH/g以下,更进一步优选为850mgKOH/g以下。胺值表示化合物中的胺量,是指与将1g量的化合物中和所需的酸为当量的氢氧化钾(KOH)的mg数。

[0112] 胺值可按照JIS K7237-1995并通过下述方法进行测定。

[0113] (1) 将环状多胺化合物(a1)0.1g溶解于乙酸20mL。

[0114] (2) 针对通过上述(1)而得到的溶液,使用电位差自动滴定装置(例如京都电子工业公司制、AT-610),利用0.1N高氯酸-乙酸溶液进行滴定,由此计算胺值。

[0115] 从提高发泡性的观点出发,将环状多胺化合物(a1)在23°C、50%RH的空气环境下静置1星期时的、利用下述式而算出的环状多胺化合物(a1)的质量增加率优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上,进一步优选为18质量%以上,更进一步优选为20质量%以上,更进一步优选为23质量%以上。并且,优选为50质量%以下,更优选为45质量%以下,进一步优选为40质量%以下,更进一步优选为30质量%以下,更进一步优选为28质量%以下。

[0116] 环状多胺化合物(a1)的质量增加率[质量%] $=100 \times$ 环状多胺化合物(a1)的质量增加量(g)/(环状多胺化合物(a1)的质量(g)+环状多胺化合物(a1)的质量增加量(g))

[0117] 具体而言,环状多胺化合物(a1)的质量增加率可通过实施例记载的方法进行测定。

[0118] 环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)可通过例如使环状多胺化合物(a1)接触包含二氧化碳的气体,并使环状多胺化合物(a1)与二氧化碳发生反应来获得。即,优选的环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)的制造方法中,使环状多胺化合物(a1)接触包含二氧化碳的气体,使环状多胺化合物(a1)与二氧化碳发生反应。

[0119] 包含二氧化碳的气体可以为单独的二氧化碳,也可以为二氧化碳与非活性气体的混合物。作为包含二氧化碳的气体,使用空气是简便的,是优选的。此处,“非活性气体”是指不对后述获得聚脲系树脂发泡体时的反应造成影响的气体。作为非活性气体,可列举出氮气、氧气等。

[0120] 优选还包括下述工序:通过与包含二氧化碳的气体中的二氧化碳浓度为0.01体

积%以上且10体积%以下的气体接触,从而使环状多胺化合物(a1)与二氧化碳发生反应而得到反应物(A)的工序。

[0121] 前述二氧化碳浓度优选为0.01体积%以上,更优选为0.02体积%以上,进一步优选为0.03体积%以上,且优选为10体积%以下,更优选为5体积%以下,进一步优选为1体积%以下,更进一步优选为0.5体积%以下,更进一步优选为0.1体积%以下。另外,二氧化碳浓度为0.01体积%以上且10体积%以下的前述气体进一步优选为空气。

[0122] 使环状多胺化合物(a1)接触包含二氧化碳的气体的方法没有限制,优选的是:在包含二氧化碳的气体中,将环状多胺化合物(a1)在30°C以下边搅拌或振荡边保存至前述质量增加率达到目标范围为止。使环状多胺化合物(a1)接触包含二氧化碳的气体时的压力没有限制,优选在大气压下或加压下进行保存,更优选在大气压下进行保存。

[0123] 使其接触包含二氧化碳的气体的时间只要根据上述示出的温度、压力、气体中包含的二氧化碳的量进行调节即可,使用空气作为包含二氧化碳的气体,且在大气压下加以保存的情况下,与包含二氧化碳的气体接触的时间优选为1小时以上,更优选为1天以上,进一步优选为5天以上,更进一步优选为10天以上,更进一步优选为15天以上,更进一步优选为30天以上。上限没有限制,优选为100天以下。

[0124] 环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)优选包含选自氨基甲酸、氨基甲酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐组成的组中的至少一种。

[0125] 环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)如上所述地形成了盐,但反应物(A)中包含的源自环状多胺化合物(a1)的部分与源自二氧化碳的部分的摩尔比[环状多胺化合物(a1)/二氧化碳]优选为70/30~30/70,更优选为60/40~40/60,进一步优选为55/45~45/55。

[0126] 前述反应物(A)中的水分量优选为50质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为10质量%以下,更进一步优选为5质量%以下。通过使水分量为前述范围,从而能够提高发泡性。

[0127] 环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)如上所述那样,可通过使环状多胺化合物(a1)接触包含二氧化碳的气体来获得,此时优选不添加水分。

[0128] <多异氰酸酯化合物(B)>

[0129] 多异氰酸酯化合物(B)只要包含具有2个以上异氰酸酯基的化合物就没有特别限定,可以使用现有公知的化合物。多异氰酸酯化合物(A)优选为具有2个以上异氰酸酯基的化合物。

[0130] 作为具有2个异氰酸酯基的二异氰酸酯化合物,可列举出例如1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、亚甲基二异氰酸酯、亚异丙基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯甲酯、1,5-亚辛基二异氰酸酯等脂肪族异氰酸酯化合物;4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、降冰片烯二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、异丙叉基双(4-环己基异氰酸酯)、二聚酸二异氰酸酯等脂环式异氰酸酯化合物;2,4-甲苯二异氰酸酯或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,5-萘二异氰酸酯、对苯二亚甲基二异氰酸酯或间苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、联甲苯胺二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、二苯基醚二异氰酸酯、二苯基砜二异氰酸酯、联茴香胺二异氰酸酯、四甲基-间苯二亚甲基二异氰酸

酯等芳香族异氰酸酯化合物等。

[0131] 作为具有3个以上异氰酸酯基的异氰酸酯化合物,可列举出例如三苯基甲烷三异氰酸酯、硫代磷酸三苯基异氰酸酯、聚亚甲基聚亚苯基多异氰酸酯(POLYMERIC MDI)、HDI、TDI的三聚物即异氰脲酸酯改性体、缩二脲改性体等。

[0132] 异氰酸酯化合物(B)可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0133] 这些之中,作为多异氰酸酯化合物(B),优选为具有2个异氰酸酯基的二异氰酸酯,更优选为选自由异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)组成的组中的至少一者,进一步优选为选自由异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)组成的组中的至少一者,更进一步优选为异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。

[0134] <芳香族多胺化合物(C)>

[0135] 本发明的发泡树脂形成性组合物含有芳香族多胺化合物(C)。

[0136] 本发明的发泡树脂形成性组合物中的“芳香族多胺化合物(C)”是指在芳香环上直接键合有氨基的多胺。

[0137] 或许是因为在发泡树脂形成性组合物开始发泡的同时,芳香族多胺化合物(C)开始反应,因此,所得发泡聚脲系树脂发生高分子量化,发泡性进一步提高。

[0138] 芳香族多胺化合物(C)在1分子中具有多个氨基,但在1分子芳香族多胺化合物(C)中仅具有1个芳香环的情况下,在1个芳香环上具有多个氨基,在1分子芳香族多胺化合物(C)中具有多个芳香环的情况下,在1个芳香环上具有1个或多个氨基,但芳香族多胺化合物(C)优选在1分子中具有多个芳香环,在1个芳香环上具有1个氨基。

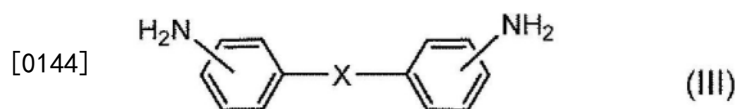
[0139] 芳香族多胺化合物(C)的芳香环优选为选自由五元环和六元环组成的组中的至少一种,更优选为六元环。

[0140] 芳香族多胺化合物(C)的氨基数优选为2以上,且优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下、进一步优选为2。

[0141] 另外,作为氨基,优选为具有氮-氢键的氨基,更优选为选自由伯氨基和仲氨基组成的组中的至少一种氨基,进一步优选为伯氨基。

[0142] 芳香族多胺化合物(C)优选为下述式(III)所示的化合物。

[0143] [化7]

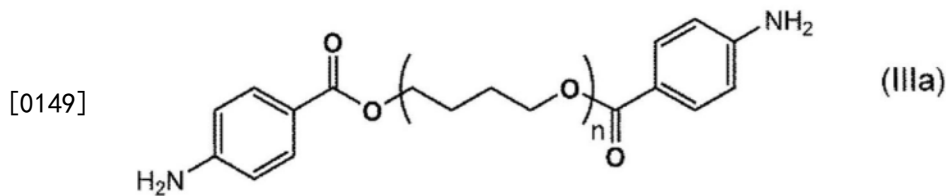


[0145] (式(III)中,X为二价有机基团。)

[0146] X只要为二价有机基团即可,为选自由任选具有取代基的亚烷基、任选具有取代基的聚氧亚烷基、醚键、酯键、酰胺键和单键组成的组中的至少一者,可以为将它们组合而得到的有机基团。

[0147] 芳香族多胺化合物(C)更优选为下述式(IIIa)所示的化合物。式(IIIa)所示的化合物为聚四亚甲基氧化物-二对氨基苯甲酸酯。

[0148] [化8]



[0150] (式(IIIa)中, n优选为1~20。)

[0151] 从提高发泡性的观点出发, n优选为1~20, 更优选为2~15, 进一步优选为2~10, 更进一步优选为2~6。

[0152] 作为前述式(IIIa)所示的化合物的市售品, 可列举出Kumiai Chemical Industry公司制的“ELASMER 1000P”(分子量1238、胺值84.8mgKOH/g)、“ELASMER 650P”(分子量888、胺值126mgKOH/g)、“ELASMER 250P”(分子量488、胺值220mgKOH/g); 三井化学精细公司制的“ETHACURE 100PLUS”(分子量178、胺值89mgKOH/g)、“ETHACURE 300”(分子量214、胺值107mgKOH/g)、“ETHACURE 420”(分子量310、胺值155mgKOH/g)等。

[0153] 芳香族多胺化合物(C)可以单独使用或组合使用2种以上。

[0154] 芳香族多胺化合物(C)的分子量优选为300~5000, 更优选为300~2000, 进一步优选为300~1500, 更进一步优选为300~1000, 更进一步优选为300~700, 更进一步优选为400~600。通过使芳香族多胺化合物(C)的分子量为上述范围, 从而能够提高发泡性, 进而, 能够对所得聚脲系树脂发泡体赋予柔软性。

[0155] 芳香族多胺化合物(C)的胺值优选为50~1000mgKOH/g, 更优选为50~600mgKOH/g, 进一步优选为50~400mgKOH/g, 更进一步优选为50~300mgKOH/g, 更进一步优选为70~300mgKOH/g, 更进一步优选为80~300mgKOH/g, 更进一步优选为100~300mgKOH/g。胺值表示化合物中的胺量, 是指与将1g量的化合物中和所需的酸为当量的氢氧化钾(KOH)的mg数。通过使芳香族多胺化合物(C)的胺值为上述范围, 从而能够提高发泡性, 进而, 能够对所得聚脲系树脂发泡体赋予柔软性。

[0156] 胺值可按照JIS K7237-1995并通过下述方法进行测定。

[0157] (1) 将芳香族多胺化合物(C)0.1g溶解于乙酸20mL。

[0158] (2) 针对通过上述(1)而得到的溶液, 使用电位差自动滴定装置(例如京都电子工业公司制、AT-610), 利用0.1N高氯酸-乙酸溶液进行滴定, 由此计算胺值。

[0159] <发泡树脂形成性组合物的组成>

[0160] 如上所述那样, 发泡树脂形成性组合物含有环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)、多异氰酸酯化合物(B)和芳香族多胺化合物(C), 优选为以下的组成。

[0161] 前述发泡树脂形成性组合物中的环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)相对于芳香族多胺化合物(C)的摩尔比((A)/(C))优选为3/7~9/1, 更优选为3/7~8/2, 进一步优选为4/6~8/2, 更进一步优选为5/5~8/2, 更进一步优选为5/5~7/3, 更进一步优选为6/4~7/3。通过使环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)相对于芳香族多胺化合物(C)的摩尔比为上述范围, 从而能够提高发泡性, 进而, 能够对所得聚脲系树脂发泡体赋予柔软性。

[0162] 是发泡树脂形成性组合物中的环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)和芳香族多胺化合物(C)的总氨基数相对于多异氰酸酯化合物(B)的异氰酸酯基数之比(前述氨基数/前述异氰酸酯基数)优选成为0.5以上且1.5以下的量。从提高发泡性的观点出发, 前

述发泡剂(A)中的氨基数相对于多异氰酸酯化合物(B)中的异氰酸酯基数之比(前述氨基数/前述异氰酸酯基数)优选为0.5以上,更优选为0.6以上,进一步优选为0.7以上,更进一步优选为0.8以上,更进一步优选为0.9以上。从相同的观点出发,优选为1.5以下,更优选为1.4以下,进一步优选为1.3以下,更进一步优选为1.2以下,更进一步优选为1.1以下。

[0163] 本发明的发泡树脂形成性组合中,可以包含除环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)之外的发泡剂,优选实质不包含。发泡树脂形成性组合中的除发泡剂(A)之外的发泡剂的含量优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下,更进一步优选为0.5质量%以下,更进一步优选为0.1质量%以下,更进一步优选为0质量%,更进一步优选不含。

[0164] 作为除反应物(A)之外的发泡剂,可列举出例如氯氟烃、氟烃等氟利昂系的含卤素烃类;环戊烷等脂环式烃类;二硝基五亚甲基四胺、偶氮二甲酰胺、p,p'-氧代双苯磺酰肼等有机系发泡剂;碳酸氢钠等无机系发泡剂。

[0165] 发泡树脂形成性组合中,根据用途可以还含有填充材料、增塑剂等改性成分、触变剂等流动调整成分、颜料、流平剂、增稠剂、弹性体微粒、固化促进剂、整泡剂、化学发泡剂等其它成分。

[0166] 另外,发泡树脂形成性组合可以包含溶剂,优选实质不含溶剂。通过不含溶剂,从而环境协调性高,能够简便地获得发泡体。

[0167] 其中,从有效获得本发明效果的观点出发,将本发明所述的发泡树脂形成性组合中包含的全部固体成分设为100质量%时,发泡树脂形成性组合中的环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)、多异氰酸酯化合物(B)和芳香族多胺化合物(C)的总含量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,进一步优选为98质量%以上,进一步优选为99质量%以上,从相同的观点出发,优选为100质量%以下。

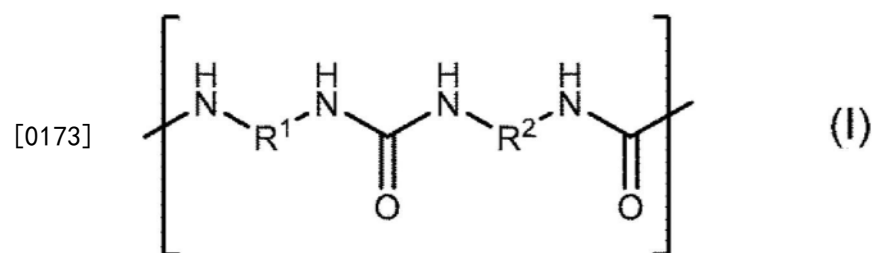
[0168] <发泡树脂形成性组合物的制备方法>

[0169] 发泡树脂形成性组合物的制备方法没有特别限定,可以使用公知的方法和装置,将环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)、多异氰酸酯化合物(B)、芳香族多胺化合物(C)和根据需要的其它成分进行混合来制造。

[0170] [聚脲系树脂发泡体和聚脲系树脂发泡体的制造方法]

[0171] 本发明的聚脲系树脂发泡体是对前述本发明所述的发泡树脂形成性组合进行发泡成型而成的。因此,本发明的聚脲系树脂发泡体包含具有下述通式(I)所示的重复单元的聚脲。本发明的聚脲系树脂发泡体中含有的具有下述通式(I)所示的重复单元的聚脲与前述[发泡树脂形成性组合]一项中说明的内容相同。

[0172] [化9]



[0174] (式(I)中, R^1 为任选具有取代基且具有环状结构的二价烃基和任选具有取代基且具有芳香环结构的二价有机基团, R^2 为任选具有取代基的二价烃基。需要说明的是,具有芳香环结构的二价有机基团中,芳香环与氮原子键合。)

[0175] R^1 包含任选具有取代基且具有环状结构的二价烃基和任选具有取代基且具有芳香环结构的二价有机基团中的任意者。前述二价烃基源自环状多胺化合物(a1),优选结构也与环状多胺化合物(a1)相同。二价有机基团源自于芳香族多胺化合物(C),优选结构也与芳香族多胺化合物(C)相同。

[0176] R^2 为任选具有取代基的二价烃基。 R^2 源自多异氰酸酯化合物(B),优选结构也与多异氰酸酯化合物(B)相同。

[0177] 本发明的聚脲系树脂发泡体只要是对前述发泡树脂形成性组合物进行发泡成型而成的,制造方法就没有限定,优选的聚脲系树脂发泡体的制造方法包括对前述发泡树脂形成性组合物进行发泡成型的工序。

[0178] 将发泡树脂形成性组合物发泡的工序中,通过例如将发泡树脂形成性组合物加热,从而由反应物(A)生成环状多胺化合物(a1)和二氧化碳,利用二氧化碳使发泡树脂形成性组合物发泡,且通过所生成的环状多胺化合物(a1)、芳香族多胺化合物(C)和多异氰酸酯化合物(B)的反应而使发泡树脂形成性组合物发生固化。通过这种方法来获得聚脲系树脂发泡体。

[0179] 使发泡树脂形成性组合物发泡的工序中的加热温度和加热时间可以适当选择,从反应速度 and 生产率、以及防止原料分解等的观点出发,优选为 $50 \sim 250^\circ\text{C}$,更优选为 $100 \sim 200^\circ\text{C}$,进一步优选为 $120 \sim 180^\circ\text{C}$ 。另外,反应时间优选为10分钟~12小时,更优选为15分钟~4小时。

[0180] 另外,使发泡树脂形成性组合物发泡的工序中的压力可以适当选择,优选在大气压下进行发泡。

[0181] 聚脲系树脂发泡体的制造方法中使用的芳香族多胺化合物(C)的分子量优选为 $300 \sim 5000$,更优选为 $300 \sim 2000$,进一步优选为 $300 \sim 1500$,更进一步优选为 $300 \sim 1000$,更进一步优选为 $300 \sim 700$,更进一步优选为 $400 \sim 600$ 。通过使芳香族多胺化合物(C)的分子量为上述范围,从而能够提高发泡性,进而,能够对所得聚脲系树脂发泡体赋予柔软性。

[0182] 聚脲系树脂发泡体的制造方法中使用的芳香族多胺化合物(C)的胺值优选为 $50 \sim 1000\text{mgKOH/g}$,更优选为 $50 \sim 600\text{mgKOH/g}$,进一步优选为 $50 \sim 400\text{mgKOH/g}$,更进一步优选为 $50 \sim 300\text{mgKOH/g}$,更进一步优选为 $70 \sim 300\text{mgKOH/g}$,更进一步优选为 $80 \sim 300\text{mgKOH/g}$,更进一步优选为 $100 \sim 300\text{mgKOH/g}$ 。胺值表示化合物中的胺量,是指与将1g量的化合物中和所需的酸为当量的氢氧化钾(KOH)的mg数。通过使芳香族多胺化合物(C)的胺值为上述范围,从而能够提高发泡性,进而,能够对所得聚脲系树脂发泡体赋予柔软性。

[0183] 胺值可按照JIS K7237-1995并通过下述方法进行测定。

[0184] (1) 将芳香族多胺化合物(C)0.1g溶解于乙酸20mL。

[0185] (2) 针对通过上述(1)而得到的溶液,使用电位差自动滴定装置(例如京都电子工业公司制、AT-610),利用0.1N高氯酸-乙酸溶液进行滴定,由此计算胺值。

[0186] 本发明所述的聚脲系树脂发泡体的制造方法中,优选还包括:在将发泡树脂形成性组合物发泡的工序之前,通过使环状多胺化合物(a1)接触包含二氧化碳的气体,从而使

环状多胺化合物(a1)与二氧化碳发生反应而得到反应物(A)的工序。换言之,本发明的聚脲系树脂发泡体的制造方法优选包括:使环状多胺化合物(a1)接触包含二氧化碳的气体,得到反应物(A)的工序;以及将所得反应物(A)与多异氰酸酯化合物(B)和芳香族多胺化合物(C)混合,得到发泡树脂形成性组合物的工序。

[0187] 包含二氧化碳的气体可以为单独的二氧化碳,也可以为二氧化碳与非活性气体的混合物。作为包含二氧化碳的气体,使用空气是简便的,优选。此处,“非活性气体”是指不对后述获得聚脲系树脂发泡体时的反应造成影响的气体。作为非活性气体,可列举出氮气、氧气等。

[0188] 优选还包括下述工序:通过与包含二氧化碳的气体中的二氧化碳浓度为0.01体积%以上且10体积%以下的气体接触,从而使环状多胺化合物(a1)与二氧化碳发生反应而得到反应物(A)的工序。

[0189] 前述二氧化碳浓度优选为0.01体积%以上,更优选为0.02体积%以上,进一步优选为0.03体积%以上,且优选为10体积%以下,更优选为5体积%以下,进一步优选为1体积%以下,更进一步优选为0.5体积%以下,更进一步优选为0.1体积%以下。另外,二氧化碳浓度为0.01体积%以上且10体积%以下的前述气体进一步优选为空气。

[0190] 使环状多胺化合物(a1)接触包含二氧化碳的气体的方法没有限定,优选的是:在包含二氧化碳的气体中,使环状多胺化合物(a1)在30°C以下边搅拌或振荡边保存至前述质量增加率达到目标范围为止。使环状多胺化合物(a1)接触包含二氧化碳的气体时的压力没有限定,优选在大气压下或加压下进行保存,更优选在大气压下进行保存。

[0191] 环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)优选包含选自氨基甲酸、氨基甲酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐组成的组中的至少一种。

[0192] 实施例

[0193] 以下,通过实施例来说明本发明,但本发明不限定于实施例的范围。需要说明的是,在本实施例中,各种测定通过以下的方法来进行。

[0194] (环状多胺化合物的酸解离常数(pKa))

[0195] 胺化合物的酸解离常数通过下述测定方法来求出。

[0196] (1) 将环状多胺化合物0.2g溶解于纯化水30mL。

[0197] (2) 针对通过上述(1)而得到的溶液,使用电位差自动滴定装置(京都电子工业公司制、AT-610),利用0.1N高氯酸-乙酸溶液进行滴定,由此计算酸解离常数(pKa)。

[0198] 需要说明的是,将测定时的温度设为 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

[0199] (环状多胺化合物和芳香族多胺化合物的胺值)

[0200] 胺值按照JIS K7237-1995,并利用下述测定方法进行测定。

[0201] (1) 将环状多胺化合物或芳香族多胺化合物0.1g溶解于乙酸20mL。

[0202] (2) 针对通过上述(1)而得到的溶液,使用电位差自动滴定装置(京都电子工业公司制、AT-610),利用0.1N高氯酸-乙酸溶液进行滴定,由此计算胺值。

[0203] (环状多胺化合物的最大吸热温度)

[0204] 针对环状多胺化合物,如下那样进行DTA测定,测定环状多胺化合物的最大吸热温度。首先,针对环状多胺化合物,在测定温度范围为 $23 \sim 350^\circ\text{C}$ 、升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 、氮气气氛的条件下,使用差示热重测定计(制品名:DTG-60、株式会社岛津制作所制)进行差示扫

描量热测定。根据由此得到的DTA曲线来计算与环状多胺化合物的挥发相伴的吸热量达到最大时的温度,将该温度设为环状多胺化合物的最大吸热温度。

[0205] (环状多胺化合物的二氧化碳(CO₂)最大解离温度)

[0206] 在能够开闭的干燥器(内部尺寸:370mm×260mm×272mm)内配置二氧化碳浓度计和表面皿。其后,将环状多胺化合物(5mmol)添加至干燥器内的表面皿中,立即关门,将环状多胺化合物在23°C、50%RH的空气环境下在干燥器内静置24小时。需要说明的是,将二氧化碳的初始浓度调整至约400ppm。

[0207] 接着,从干燥器内取出环状多胺化合物,得到吸收有二氧化碳的环状多胺化合物。针对吸收有二氧化碳的环状多胺化合物,如下那样操作来进行DSC测定,测定环状多胺化合物的二氧化碳最大解离温度。首先,针对环状多胺化合物,在测定温度范围为23~250°C、升温速度为10°C/分钟、氮气气氛的条件下,使用差示热重测定计(制品名:DTG-60、株式会社岛津制作所制)进行差示扫描量热测定。根据由此得到的DSC曲线,计算与二氧化碳的脱离相伴的吸热量达到最大时的温度,将该温度设为环状多胺化合物的二氧化碳最大解离温度。

[0208] (环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)的水分量和发泡剂的组成)

[0209] 制造例中制造的反应物(A)的水分量和反应物的组成使用有机微量元素分析装置(MACRO CORDER JM10、J-SCIENCE LAB公司制)进行测定。

[0210] (发泡性的评价)

[0211] 根据聚脲系树脂发泡体的体积增加率(倍、发泡倍率)来评价发泡树脂形成性组合物的发泡性。体积增加率是在底面形状(底面积)被固定的长方体容器中进行发泡时的发泡后的厚度除以发泡前的厚度而得到的值。体积增加率越大,则意味着发泡性越优异。

[0212] 实施例中,作为环状多胺化合物(a1)、多异氰酸酯化合物(B)和芳香族多胺化合物(C),使用以下的物质。

[0213] (环状多胺化合物(a1))

[0214] MXDA:间苯二甲胺(酸解离常数(pKa):9.5、胺值:824mgKOH/g、最大吸热温度:183.5°C、二氧化碳(CO₂)最大解离温度:135.5°C、三菱瓦斯化学公司制)

[0215] (多异氰酸酯化合物(B))

[0216] IPDI:异佛尔酮二异氰酸酯(东京化成工业公司制)

[0217] HDI:1,6-六亚甲基二异氰酸酯(东京化成工业公司制)

[0218] (芳香族多胺化合物(C))

[0219] 250P:ELASMER 250P(聚四亚甲基氧化物-二对氨基苯甲酸酯、分子量(目录值):488、胺值:220mgKOH/g、Kumiai Chemical Industry公司制)

[0220] 1000P:ELASMER 1000P(聚四亚甲基氧化物-二对氨基苯甲酸酯、分子量(目录值):1238、胺值:84.8mgKOH/g、Kumiai Chemical Industry公司制)

[0221] 实施例1

[0222] (1)环状多胺化合物(a1)与二氧化碳的反应物(A)的制造(二氧化碳向胺化合物中的吸收)

[0223] 向容器中投入作为环状多胺化合物的MXDA,在23°C、50%RH的空气环境下静置1星期。由此,使MXDA与空气中的二氧化碳发生反应,得到MXDA与二氧化碳的反应物(MXDA的碳

酸盐)。此处,为了抑制反应不均,适当将装有环状多胺化合物的容器振荡,使其不产生未反应的MXDA。所得反应物(MXDA的碳酸盐)的水分为0质量%。

[0224] 接着,测定MXDA的质量增加量,根据下式来计算环状多胺化合物的质量增加率。质量增加率为24.1质量%。

[0225] 环状多胺化合物的质量增加率[质量%]=100×环状多胺化合物的质量增加量(g)/(初始的环状多胺化合物的质量(g)+环状多胺化合物的质量增加量(g))

[0226] (2) 发泡树脂形成性组合物的制造

[0227] 向前述MXDA与二氧化碳的反应物(A)(MXDA的碳酸盐)中添加作为多异氰酸酯化合物(B)的IPDI、作为芳香族多胺化合物(C)的250P,并搅拌混合1分钟,得到发泡树脂形成性组合物。需要说明的是,关于MXDA与二氧化碳的反应物和250P的量,将MXDA与二氧化碳的反应物相对于250P的摩尔比((A)/(C))设为6/4,关于IPDI的量,使得MXDA与250P的氨基数的合计/IPDI的异氰酸酯基数以摩尔比计成为1/1。

[0228] (3) 聚脲系树脂发泡体的制造

[0229] 将通过(2)而得到的发泡树脂形成性组合物以厚度成为约3mm的方式投入至底面为12cm×12cm的长方体模具中,使用热风干燥机,在加热温度为150℃、加热时间为30分钟的条件下进行加热,使发泡树脂形成性组合物发生固化和发泡。由此得到聚脲系树脂发泡体。另外,通过目视来确认所得聚脲系树脂发泡体形成有发泡结构。另外,针对所得聚脲系树脂发泡体,进行发泡性的评价。将所得结果示于表1。

[0230] 实施例2~4和比较例1~2

[0231] 将与实施例1(1)同样操作而得到的MXDA与二氧化碳的反应物和250P的量变更为表1所示的比率,除此之外,与实施例1同样操作,分别得到聚脲系树脂发泡体。需要说明的是,比较例1不使用250P,比较例2不使用MXDA与二氧化碳的反应物。

[0232] 针对所得聚脲系树脂发泡体,进行发泡性的评价。将所得结果示于表1。

[0233] [表1]

[0234] 表1

	环状多胺化合物与二氧化碳的反应物(A)				多异氰酸酯化合物(B)	芳香族多胺化合物(C)	(A)/(C)摩尔比	发泡性评价
	环状多胺化合物	质量增加率[质量%]	组成比(胺/CO ₂)	水分量[质量%]				发泡倍率[倍]
比较例1	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	-	10/0	4.0
[0235] 实施例2	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	250P	8/2	4.4
实施例3	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	250P	7/3	6.8
实施例1	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	250P	6/4	6.2
实施例4	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	250P	5/5	5.2
比较例2	-	-	-	-	IPDI	250P	0/10	1.0

[0236] 实施例5

[0237] 将作为多异氰酸酯化合物 (B) 的IPDI变更为HDI,除此之外,与实施例1同样操作,得到聚脲系树脂发泡体。

[0238] 针对所得聚脲系树脂发泡体,进行发泡性的评价。将所得结果示于表2。

[0239] 实施例6~9和比较例3~4

[0240] 将与实施例1(1)同样操作而得到的MXDA与二氧化碳的反应物和250P的量变更为表2所示的比率,除此之外,与实施例5同样操作,分别得到聚脲系树脂发泡体。需要说明的是,比较例3不使用250P,比较例4不使用MXDA与二氧化碳的反应物。

[0241] 针对所得聚脲系树脂发泡体,进行发泡性的评价。将所得结果示于表2。

[0242] [表2]

[0243] 表2

	环状多胺化合物与二氧化碳的反应物 (A)				多异氰酸酯化合物 (B)	芳香族多胺化合物 (C)	(A)/(C) 摩尔比	发泡性评价
	环状多胺化合物	质量增加率 [质量%]	组成比 (胺/CO ₂)	水分量 [质量%]				发泡倍率 [倍]
比较例3	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	-	10/0	3.8
[0244] 实施例6	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	250P	9/1	3.9
实施例7	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	250P	8/2	3.9
实施例8	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	250P	7/3	4.2
实施例5	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	250P	6/4	5.8
实施例9	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	250P	5/5	4.0
比较例4	-	-	-	-	HDI	250P	0/10	1.0

[0245] 实施例10

[0246] 将作为芳香族多胺化合物 (C) 的250P变更为1000P,除此之外,与实施例1同样操作,得到聚脲系树脂发泡体。

[0247] 针对所得聚脲系树脂发泡体,进行发泡性的评价。将所得结果示于表3。

[0248] 实施例11~14和比较例5~6

[0249] 将与实施例1(1)同样操作而得到的MXDA与二氧化碳的反应物和1000P的量变更为表3所示的比率,除此之外,与实施例10同样操作,分别得到聚脲系树脂发泡体。需要说明的是,比较例5不使用1000P,比较例6不使用MXDA与二氧化碳的反应物。

[0250] 针对所得聚脲系树脂发泡体,进行发泡性的评价。将所得结果示于表3。

[0251] [表3]

[0252] 表3

[0253]

	环状多胺化合物与二氧化碳的反应物 (A)				多异氰酸酯化合物 (B)	芳香族多胺化合物 (C)	(A)/(C) 摩尔比	发泡性评价
	环状多胺化合物	质量增加率 [质量%]	组成比 (胺/CO ₂)	水分量 [质量%]				发泡倍率 [倍]
比较例5	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	-	10/0	4.0
实施例11	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	1000P	7/3	4.1
实施例10	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	1000P	6/4	7.9
实施例12	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	1000P	5/5	6.0
实施例13	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	1000P	4/6	6.1
实施例14	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	1000P	3/7	4.6
比较例6	-	-	-	-	IPDI	1000P	0/10	1.0

[0254] 实施例15

[0255] 将作为多异氰酸酯化合物 (B) 的IPDI变更为HDI,除此之外,与实施例10同样操作,得到聚脲系树脂发泡体。

[0256] 针对所得聚脲系树脂发泡体,进行发泡性的评价。将所得结果示于表4。

[0257] 实施例16~18和比较例7~8

[0258] 将与实施例1(1)同样操作而得到的MXDA与二氧化碳的反应物和1000P的量变更为表4所示的比率,除此之外,与实施例15同样操作,分别得到聚脲系树脂发泡体。需要说明的是,比较例7不使用1000P,比较例8不使用MXDA与二氧化碳的反应物。

[0259] 针对所得聚脲系树脂发泡体,进行发泡性的评价。将所得结果示于表4。

[0260] [表4]

[0261] 表4

[0262]

	环状多胺化合物与二氧化碳的反应物 (A)				多异氰酸酯化合物 (B)	芳香族多胺化合物 (C)	(A)/(C) 摩尔比	发泡性评价
	环状多胺化合物	质量增加率 [质量%]	组成比 (胺/CO ₂)	水分量 [质量%]				发泡倍率 [倍]
比较例7	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	-	10/0	3.8
实施例15	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	1000P	6/4	3.9
实施例16	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	1000P	5/5	4.0
实施例17	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	1000P	4/6	5.1
实施例18	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	1000P	3/7	5.1
比较例8	-	-	-	-	HDI	1000P	0/10	1.0

[0263] 根据表1~4可知:根据实施例的发泡树脂形成性组合物,即便不使用环境负担大

的现有发泡剂,也能够制作发泡性得以提高的聚脲系树脂发泡体。另外,实施例的发泡树脂形成性组合物能够吸收环境中的二氧化碳来制造,因此,也有助于降低环境负担。