



(21)申請案號：112131786

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 24 日

(51)Int. Cl. :

C08G18/32 (2006.01)

C08G18/50 (2006.01)

C08G18/72 (2006.01)

C08L75/08 (2006.01)

C08J9/12 (2006.01)

(30)優先權：2022/09/08

日本

2022-143136

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：川島裕貴 KAWASHIMA, YUKI (JP)；河野和起 KOUNO, KAZUKI (JP)

(74)代理人：周良吉；林郁君；周宜新

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

發泡樹脂形成性組成物、聚脲系樹脂發泡體、及聚脲系樹脂發泡體之製造方法

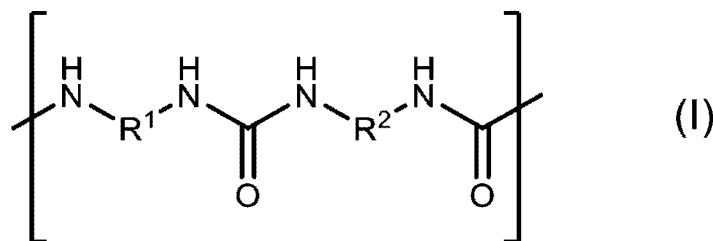
(57)摘要

本發明提供一種發泡樹脂形成性組成物，該發泡樹脂形成性組成物用於獲得聚脲系樹脂發泡體，該發泡樹脂形成性組成物含有環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)、多異氰酸酯化合物(B)及芳香族多胺化合物(C)，並提供將該發泡樹脂形成性組成物發泡成形而成的聚脲系樹脂發泡體、及包含將該發泡樹脂形成性組成物發泡成形的步驟的聚脲系樹脂發泡體之製造方法。可以降低環境負荷，可以得到發泡性提升的聚脲系樹脂發泡體。

A foamed resin-forming composition for obtaining a polyurea-based resin foam, wherein the composition contains the reaction product (A) of a cyclic polyamine compound (a1) and carbon dioxide, a polyisocyanate compound (B) and an aromatic polyamine compound (C), a polyurea-based resin foam obtained by foam-molding the foamed resin-forming composition, and, a method for producing the polyurea-based resin foam, comprising the step of foam-molding the foamed resin-forming composition.

It is possible to obtain a polyurea-based resin foam that can reduce environmental load and has improved foamability.

特徵化學式：



【發明摘要】

【中文發明名稱】 發泡樹脂形成性組成物、聚脲系樹脂發泡體、及聚脲系樹脂發泡體之製造方法

【英文發明名稱】 FOAMED RESIN-FORMING COMPOSITION,
POLYUREA-BASED RESIN FOAM, AND METHOD FOR
PRODUCING POLYUREA-BASED RESIN FOAM

【中文】

本發明提供一種發泡樹脂形成性組成物，該發泡樹脂形成性組成物用於獲得聚脲系樹脂發泡體，該發泡樹脂形成性組成物含有環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)、多異氰酸酯化合物(B)及芳香族多胺化合物(C)，並提供將該發泡樹脂形成性組成物發泡成形而成的聚脲系樹脂發泡體、及包含將該發泡樹脂形成性組成物發泡成形的步驟的聚脲系樹脂發泡體之製造方法。可以降低環境負荷，可以得到發泡性提升的聚脲系樹脂發泡體。

【英文】

A foamed resin-forming composition for obtaining a polyurea-based resin foam, wherein the composition contains the reaction product (A) of a cyclic polyamine compound (a1) and carbon dioxide, a polyisocyanate compound (B) and an aromatic polyamine compound (C),

a polyurea-based resin foam obtained by foam-molding the foamed resin-forming composition, and,

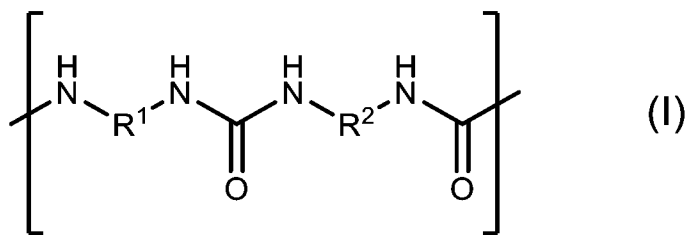
a method for producing the polyurea-based resin foam, comprising the step of foam-molding the foamed resin-forming composition.

It is possible to obtain a polyurea-based resin foam that can reduce environmental load and has improved foamability.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 發泡樹脂形成性組成物、聚脲系樹脂發泡體、及聚脲系樹脂發泡體之製造方法

【英文發明名稱】 FOAMED RESIN-FORMING COMPOSITION,
POLYUREA-BASED RESIN FOAM, AND METHOD FOR
PRODUCING POLYUREA-BASED RESIN FOAM

【技術領域】

【0001】

本發明係關於發泡樹脂形成性組成物、聚脲系樹脂發泡體、及聚脲系樹脂發泡體之製造方法。

【先前技術】

【0002】

聚脲系樹脂係以多異氰酸酯與多胺之化學反應生成的具有脲鍵的樹脂化合物，防水性、耐藥品性、耐摩耗性、耐熱性、防蝕性、速乾性、環境安全性等優良，於例如合成皮革、人工皮革、黏接劑、塗料等各種領域廣泛利用。

又，亦有人探討藉由將聚脲系樹脂發泡，以賦予聚脲系樹脂斷熱性、遮音性、輕量性等功能。

就關於聚脲系樹脂發泡體的技術而言，例如，可列舉專利文獻1及2記載的發明。

【0003】

專利文獻1記載具有異氰酸酯結構且異氰酸酯化率為25～50%的聚脲發泡體，具有優良的阻燃性及燃燒時的保形性，可以抑制濕熱環境下之歷時劣化，

塗佈時對被黏體的黏接性優良，即使接觸火焰亦不易產生裂痕，且因接觸火焰所致之碳化不易從表面向深部進行。

【0004】

專利文獻2記載可以製造甲醛釋放減少的聚脲發泡體的組成物，包含異氰酸酯成分；異氰酸酯反應性成分；選自於由發泡觸媒及/或膠化觸媒，包含N-(3-二甲基胺基丙基)-N,N-二異丙醇胺而成的觸媒；特定的胺成分，該胺成分的合計量為0.05重量%~0.50重量%。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利第6925554號公報

[專利文獻2]日本特開2019-206712號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】

以往為了獲得發泡體需要發泡劑，為了獲得更高的發泡性，需要使用大量的發泡體並廢棄。另一方面，作為聚脲系樹脂的原料使用的多胺，可以吸收二氧化碳，故作為吸收廢棄的二氧化碳的材料係有用的。

本發明提供能夠得到可以降低環境負荷、發泡性提升的聚脲系樹脂發泡體的發泡樹脂形成性組成物、發泡性提升的聚脲系樹脂發泡體、及其製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】

本案發明人們，為了解決上述課題而反覆辛勤探討。其結果，發現藉由將環狀胺化合物與二氧化碳之反應產物及芳香族胺，作為用於獲得聚脲系樹脂發泡體的原料使用，可以減少環境負荷大的習知發泡劑的使用量，可以降低於聚脲系樹脂發泡體製造時的環境負荷，更發現可以提升得到的聚脲系樹脂發泡體的發泡性，乃至完成本發明。又，前述反應產物可以吸收環境中的二氧化碳進行製造亦有助於環境負荷的降低。

【0008】

即，根據本發明，提供以下所示的發泡樹脂形成性組成物、聚脲系樹脂發泡體、及聚脲系樹脂發泡體之製造方法。

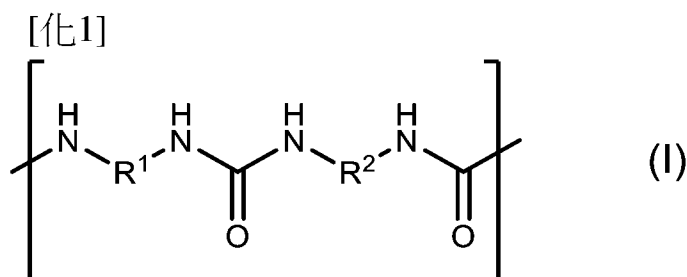
【0009】

[1]一種發泡樹脂形成性組成物，用於獲得聚脲系樹脂發泡體，該發泡樹脂形成性組成物含有環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)、多異氰酸酯化合物(B)及芳香族多胺化合物(C)。

[2]如[1]之發泡樹脂形成性組成物，其中，該發泡樹脂形成性組成物中，環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)之含量相對於芳香族多胺化合物(C)之含量之莫耳比((A)/(C))為3/7~8/2。

[3]如[1]或[2]之發泡樹脂形成性組成物，其中，芳香族多胺化合物(C)的胺值為50~600mgKOH/g。

[4]如[1]至[3]中任一項之發泡樹脂形成性組成物，用於獲得含有具有下述通式(I)表示的重複單元的聚脲的聚脲系樹脂發泡體，



式(I)中， R^1 為可具有取代基的具有環狀結構的2價烴基及可具有取代基的具有芳香環結構的2價有機基， R^2 為可具有取代基的2價烴基，且具有芳香環結構的2價有機基中之芳香環與氮原子鍵結。

[5]如[1]至[4]中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，多異氰酸酯化合物(B)包含具有2個以上異氰酸酯基的化合物。

[6]如[1]至[5]中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，環狀多胺化合物(a1)具有鍵結於一級碳原子的胺基。

[7]如[1]至[6]中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，環狀多胺化合物(a1)的環狀結構包含選自於由5員環及6員環構成之群組中之至少一種。

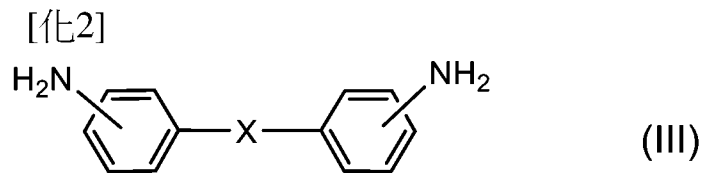
[8]如[1]至[7]中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，環狀多胺化合物(a1)的胺基的數量為2以上6以下。

[9]如[1]至[8]中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，環狀多胺化合物(a1)包含選自於由苯二甲胺及其衍生物、雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物、檸檬烯二胺及其衍生物、以及異佛爾酮二胺及其衍生物構成之群組中之至少一種。

[10]如[1]至[9]中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)以外的發泡劑的含量為5質量%以下。

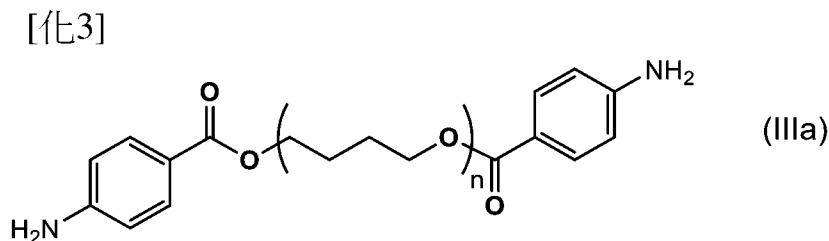
[11]如[1]至[10]中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，該發泡樹脂形成性組成物中，環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)與芳香族多胺化合物(C)之合計胺基數相對於多異氰酸酯化合物(B)的異氰酸酯基數之比(該胺基數/該異氰酸酯基數)為0.5以上1.5以下。

[12]如[1]至[11]中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，芳香族多胺化合物(C)係下述式(III)表示的化合物，



式(III)中，X係由可具有取代基的伸烷基、可具有取代基的聚氧伸烷基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、及單鍵構成之群組中之至少一個2價有機基，或係由該等組合而成之2價有機基。

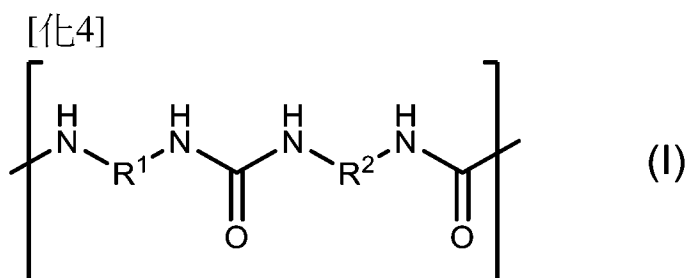
[13]如[1]至[12]中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，芳香族多胺化合物(C)係下述式(IIIa)表示的化合物，



式(IIIa)中，n宜為1~20。

[14]一種聚脲系樹脂發泡體，係將如[1]至[13]中任一項之發泡樹脂形成性組成物發泡成形而成之聚脲系樹脂發泡體。

[15]如[14]之聚脲系樹脂發泡體，含有具有下述通式(I)表示的重複單元的聚脲，



式(I)中，R¹為可具有取代基的具有環狀結構的2價烴基及可具有取代基的具有芳香環結構的2價有機基，R²為可具有取代基的2價烴基，且具有芳香環結構的2價有機基中之芳香環與氮原子鍵結。

[16]如[14]或[15]之聚脲系樹脂發泡體，其中，芳香族多胺化合物(C)的胺值為50~600mgKOH/g。

[17]一種聚脲系樹脂發泡體之製造方法，包含將如[1]至[13]中任一項之發泡樹脂形成性組成物發泡成形的步驟。

[18]如[17]之聚脲系樹脂發泡體之製造方法，包含使環狀多胺化合物(a1)接觸含有二氧化碳的氣體而得到反應產物(A)的步驟，以及將得到的反應產物(A)、多異氰酸酯化合物(B)及芳香族多胺化合物(C)混合而得到發泡樹脂形成性組成物的步驟。

[19]如[17]或[18]之聚脲系樹脂發泡體之製造方法，其中，芳香族多胺化合物(C)的胺值為50~600mgKOH/g。

[發明之效果]

【0010】

根據本發明，能夠提供可以降低環境負荷，可以得到發泡性提升的聚脲系樹脂發泡體的發泡樹脂形成性組成物、發泡性提升的聚脲系樹脂發泡體、及其製造方法。

【實施方式】

【0011】

詳細說明用於實施本發明的形態(以下簡稱為「本實施形態」)。以下的本實施形態，係用於說明本發明的例示，並非限制本發明的內容。本發明於其主旨之範圍內可以適當變形而實施。本實施形態中，較佳的規定可以任意採用，較佳者彼此的組合可認為更佳。於本實施形態，「XX~YY」之記載代表「XX以上YY以下」。

【0012】

[發泡樹脂形成性組成物]

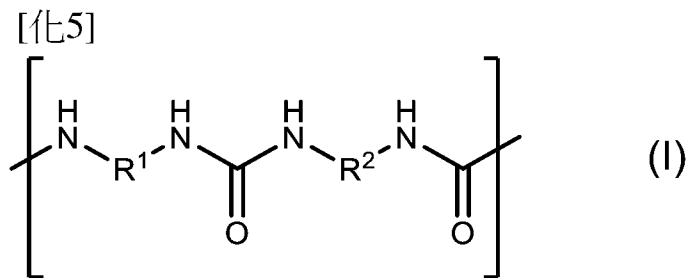
本發明之發泡樹脂形成性組成物，係用於獲得聚脲系樹脂發泡體的發泡樹脂形成性組成物，該發泡樹脂形成性組成物含有環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)、多異氰酸酯化合物(B)、及芳香族多胺化合物(C)。

本發明之發泡樹脂形成性組成物，因具有前述構成，能夠得到可以降低環境負荷、發泡性提升的聚脲系樹脂發泡體。

「發泡樹脂形成性組成物」，係指用於獲得發泡樹脂、或由發泡樹脂構成之發泡體的組成物，係成為發泡樹脂、或由發泡樹脂構成之發泡體的原料之組成物。

【0013】

本發明之發泡樹脂形成性組成物，係用於獲得聚脲系樹脂發泡體的發泡樹脂形成性組成物，較佳係用於獲得含有具有下述通式(I)表示的重複單元的聚脲的聚脲系樹脂發泡體的發泡樹脂形成性組成物。



式(I)中，R¹為可具有取代基的具有環狀結構的2價烴基及可具有取代基的具有芳香環結構的2價有機基，R²為可具有取代基的2價烴基。且具有芳香環結構的2價有機基中之芳香環與氮原子鍵結。

【0014】

R¹包含可具有取代基的具有環狀結構的2價烴基及可具有取代基的具有芳香環結構的2價有機基之任意者。前述2價烴基係由環狀多胺化合物(a1)而來，較

佳的結構亦與環狀多胺化合物(a1)相同。前述2價有機基係由芳香族多胺化合物(C)而來，較佳的結構亦與芳香族多胺化合物(C)相同。

聚脲中R¹包含可具有取代基的具有環狀結構的2價烴基及可具有取代基的具有芳香環結構的2價有機基兩者。R¹係由環狀多胺化合物(a1)而來的2價烴基及由芳香族多胺化合物(C)而來的2價有機基。亦即，前述可具有取代基的具有環狀結構的2價烴基，係由環狀多胺化合物(a1)而來的2價烴基，可具有取代基的具有芳香環結構的2價有機基，係由芳香族多胺化合物(C)而來的2價有機基。

R²係可具有取代基的2價烴基。R²係由多異氰酸酯化合物(B)而來，較佳的結構亦與多異氰酸酯化合物(B)相同。

R²係由多異氰酸酯化合物(B)而來的2價烴基。前述可具有取代基的2價烴係由多異氰酸酯化合物(B)而來的2價烴基。

【0015】

根據本發明，可以得到發泡性提升的聚脲系樹脂發泡體。其理由不確定，但考量如下。

由於成形樹脂時的加熱，由環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)生成環狀多胺化合物(a1)及二氧化碳。環狀多胺化合物(a1)保持二氧化碳的能力高，吸水性低。因此，據認為可以有充分量的二氧化碳貢獻於發泡，得到發泡性提升的聚脲系樹脂發泡體。再者，據認為芳香環有胺基直接鍵結的芳香族多胺化合物(C)，於發泡樹脂形成性組成物開始發泡的同時開始進行反應，故發泡性更加提升。又，環狀多胺化合物(a1)保持二氧化碳的能力高，故不僅可以吸收環境中的二氧化碳，亦可以減少其他發泡劑的使用，亦可以降低環境負荷。

【0016】

<環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)>

本發明之發泡樹脂形成性組成物中含有的環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)，於前述發泡樹脂形成性組成物中作用為發泡劑。

亦即，藉由將環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)作為用於成形聚脲系樹脂發泡體的發泡劑使用，可以降低環境負荷，可以得到發泡性提升的聚脲系樹脂發泡體。

【0017】

環狀多胺化合物(a1)，考量與二氧化碳的反應性及使發泡性更加提升之觀點，具有鍵結於一級碳原子的胺基較佳。據認為如這般胺基的立體障礙較小，容易吸收二氧化碳。

環狀多胺化合物(a1)係具有環狀結構的多胺化合物。就環狀多胺化合物(a1)的環狀結構而言，例如可列舉脂環烴結構、芳香族烴結構、環中含有雜原子的雜環結構等，考量與二氧化碳的反應性及使發泡性更加提升之觀點，宜包含選自於由脂環烴結構及芳香族烴結構之至少一種的結構，包含芳香族烴結構更佳。

於此，本實施形態中，脂環烴結構，係指不具有芳香族性的飽和或不飽和之由碳及氫構成之環狀結構，排除環中含有雜原子的雜環結構。又，雜環結構，係指構成環的原子中含有雜原子的環結構。

環狀多胺化合物(a1)可為順式異構物、反式異構物、順式異構物及反式異構物之混合物中的任意者。

【0018】

環狀多胺化合物(a1)的環狀結構，考量與二氧化碳的反應性及使發泡性更加提升之觀點，宜包含選自於由5員環及6員環構成之群組中之至少一種較佳，包含6員環更佳。

又，環狀多胺化合物(a1)，考量與二氧化碳的反應性及更加提升發泡性之觀點，宜具有1個環狀結構。即，環狀多胺化合物(a1)宜為單環化合物。

【0022】

$R^3 \sim R^6$ 各自獨立地為氫原子、或可具有選自胺基、氰基、苯基、羥基及羧基中之至少一種取代基的碳數1以上10以下之烴基，較佳為氫原子、或可具有選自胺基、氰基及苯基中之至少一種取代基的碳數1以上10以下之烴基，更佳為氫原子、或可具有選自胺基、氰基及苯基中之至少一種取代基的碳數1以上4以下之烷基，再更佳為氫原子、或可具有選自胺基及氰基中之至少一種取代基的碳數1以上4以下之烷基，又再更佳為氫原子、或可具有選自胺基及氰基中之至少一種取代基的碳數2以上4以下之烷基，又再更佳為氫原子。

$R^3 \sim R^6$ 之烴基的碳數，各自獨立地為1以上，較佳為2以上。然後10以下，較佳為5以下，更佳為4以下，再更佳為3以下。

【0023】

$R^7 \sim R^{12}$ 各自獨立地為氫原子或碳數1以上4以下之烴基，較佳為氫原子或碳數1以上4以下之烷基，更佳為氫原子或碳數1以上3以下之烷基，再更佳為氫原子或甲基，又再更佳為氫原子。

$R^7 \sim R^{12}$ 之烴基的碳數，各自獨立地為1以上4以下，較佳為1或2，更佳為1。

【0024】

p及q，各自獨立地為0以上，較佳為1以上，然後係4以下，較佳為2以下，更佳為1。惟，p及q中之至少一者為1以上。

【0025】

x及y，各自獨立地表示0以上6以下之整數， $x+y$ 係1以上6以下。考量使二氧化碳吸收量及發泡性更加提升之觀點， $x+y$ ，宜為2以上，更佳為3以上，再更佳為4以上，考量使二氧化碳吸收量及發泡性更加提升之觀點，宜為5以下，更佳為4。即，脂環烴結構宜為5員環或6員環，6員環更佳。 $x+y$ 為4時，較佳為x為1，y為3。

【0026】

環狀多胺化合物(a1)，考量與二氧化碳的反應性、硬化性及使發泡性更加提升之觀點，宜包含選自於由苯二甲胺及其衍生物、雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物、檸檬烯二胺及其衍生物、異佛爾酮二胺及其衍生物、2,5-雙胺基甲基咪喃及其衍生物、以及2,5-雙(胺基甲基)四氫咪喃及其衍生物構成之群組中之至少一種較佳，包含選自於由苯二甲胺及其衍生物、雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物、檸檬烯二胺及其衍生物、以及異佛爾酮二胺及其衍生物構成之群組中之至少一種更佳，包含選自於由苯二甲胺及其衍生物、雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物、以及異佛爾酮二胺及其衍生物構成之群組中之至少一種再更佳，包含選自於由苯二甲胺及其衍生物、以及雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物構成之群組中之至少一種又再更佳，包含苯二甲胺及其衍生物又再更佳。

就環狀多胺化合物(a1)而言，考量與二氧化碳的反應性、硬化性及使發泡性提升之觀點，宜為選自於由苯二甲胺及其衍生物、雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物、檸檬烯二胺及其衍生物、異佛爾酮二胺及其衍生物、2,5-雙胺基甲基咪喃及其衍生物、以及2,5-雙(胺基甲基)四氫咪喃及其衍生物構成之群組中之至少一種較佳，選自於由苯二甲胺及其衍生物、雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物、檸檬烯二胺及其衍生物、以及異佛爾酮二胺及其衍生物構成之群組中之至少一種更佳，選自於由苯二甲胺及其衍生物、雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物、以及異佛爾酮二胺及其衍生物構成之群組中之至少一種再更佳，選自於由苯二甲胺及其衍生物、以及雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物構成之群組中之至少一種又再更佳，苯二甲胺及其衍生物又再更佳。

【0027】

就苯二甲胺及其衍生物而言，可列舉選自於由鄰苯二甲胺及其衍生物、間苯二甲胺及其衍生物、以及對苯二甲胺及其衍生物構成之群組中之至少一種，

較佳為選自於由間苯二甲胺及其衍生物、以及對苯二甲胺及其衍生物構成之群組中之至少一種，更佳為間苯二甲胺及其衍生物。

就雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物而言，可列舉1,3-雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物、1,4-雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物、以及反式-1,4-雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物構成之群組中之至少一種，較佳為1,3-雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物。

【0028】

該等之中，環狀多胺化合物(a1)，考量與二氧化碳的反應性及使發泡性提升之觀點，宜選自於由間苯二甲胺及其衍生物、以及1,3-雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物構成之群組中之至少一種較佳，間苯二甲胺及其衍生物更佳。

【0029】

於此，就上述各種胺的衍生物而言，例如可列舉胺基的氫原子中之至少1個取代為可具有選自於由胺基、氰基及苯基構成之群組中之至少一種取代基的碳數1以上10以下之烴基，較佳為可具有選自於由胺基、氰基及苯基構成之群組中之至少一種取代基的碳數1以上4以下之烷基，更佳為可具有選自於由胺基及氰基構成之群組中之至少一種取代基的碳數1以上4以下之烷基，再更佳為可具有選自於由胺基及氰基構成之群組中之至少一種取代基的碳數2以上4以下之烷基的化合物。

又，就上述各種胺的衍生物而言，例如可列舉環狀結構的氫原子之中的至少一部分取代為碳數1以上4以下之烴基，較佳為碳數1以上3以下之烷基，更佳為甲基或乙基，再更佳為甲基的化合物。

如上述，就環狀多胺化合物(a1)而言，宜為胺(1級胺)。即，環狀多胺化合物(a1)，考量與二氧化碳的反應性及使發泡性提升之觀點，較佳為選自於由苯二甲胺及雙(胺基甲基)環己烷構成之群組中之至少一種。

就苯二甲胺而言，可列舉選自於由鄰苯二甲胺、間苯二甲胺及對苯二甲胺構成之群組中之至少一種，較佳為選自於由間苯二甲胺及對苯二甲胺構成之群組中之至少一種，更佳為間苯二甲胺。

就雙(胺基甲基)環己烷而言，可列舉選自於由1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、及反式-1,4-雙(胺基甲基)環己烷構成之群組中之至少一種，較佳為1,3-雙(胺基甲基)環己烷。

【0030】

該等之中，環狀多胺化合物(a1)，考量與二氧化碳的反應性及使發泡性提升之觀點，較佳為選自於由間苯二甲胺及1,3-雙(胺基甲基)環己烷構成之群組中之至少一種，間苯二甲胺更佳。

【0031】

該等環狀多胺化合物(a1)，可以單獨使用或組合2種以上使用。

【0032】

藉由以下的方法測定的環狀多胺化合物(a1)的二氧化碳最大解離溫度，考量使二氧化碳的解離性提升、使發泡性提升之觀點，較佳為200°C以下，更佳為180°C以下，再更佳為160°C以下，又再更佳為150°C以下，又再更佳為140°C以下，又再更佳為135°C以下，又再更佳為130°C以下。上述二氧化碳最大解離溫度的下限值沒有特別受限，例如40°C以上。

(方法)

將吸收了二氧化碳的環狀多胺化合物(a1)以升溫速度10°C/分從23°C加熱至250°C，測定伴隨二氧化碳之脫離之吸熱量成為最大值時之溫度，並將該溫度定義為二氧化碳最大解離溫度。於此，吸收了二氧化碳的環狀多胺化合物(a1)，例如可以藉由將環狀多胺化合物(a1)5mmol靜置於23°C、50%RH的空氣中24小時來製備。

【0033】

環狀多胺化合物(a1)的酸解離常數(pKa)，考量使二氧化碳吸收量及發泡性更加提升之觀點，較佳為8.0以上，更佳為8.5以上，再更佳為9.0以上。然後考量使二氧化碳的解離性提升，使發泡性更加提升之觀點，較佳為12.0以下，更佳為11.5以下，再更佳為11.0以下。

環狀多胺化合物(a1)的酸解離常數，係藉由根據酸鹼滴定法之下述測定方法而求得之值。

(1)將環狀多胺化合物(a1)0.2g溶解於精製水30mL。

(2)將藉由上述(1)得到的溶液，使用電位差自動滴定裝置(例如京都電子工業股份公司製，AT-610)，以0.1N過氯酸-乙酸溶液進行滴定來計算酸解離常數(pKa)。

且，測定時的溫度設為 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

【0034】

環狀多胺化合物(a1)之分子量，考量抑制使二氧化碳解離時之熱處理時之重量減少之觀點，較佳為110以上，更佳為120以上，再更佳為130以上。然後，考量使二氧化碳吸收量及發泡性更加提升之觀點，較佳為250以下，更佳為200以下，再更佳為180以下。

【0035】

按以下方法測定的環狀多胺化合物(a1)的最大吸熱溫度，考量抑制使二氧化碳解離時之熱處理時之重量減少之觀點，較佳為 130°C 以上，更佳為 140°C 以上，再更佳為 150°C 以上。然後，考量使二氧化碳吸收量及發泡性更加提升之觀點，較佳為 260°C 以下，更佳為 230°C 以下，再更佳為 210°C 以下，又再更佳為 190°C 以下。

(方法)

將環狀多胺化合物(a1)以升溫速度10°C/分從23°C加熱至350°C，測定伴隨環狀多胺化合物(a1)之揮發之吸熱量成為最大値之溫度，並將該溫度定義為胺化合物(a1)之最大吸熱溫度。

【0036】

環狀多胺化合物(a1)之胺值，考量使二氧化碳吸收量及發泡性更加提升之觀點，較佳為400mgKOH/g以上，更佳為500mgKOH/g以上，再更佳為600mgKOH/g以上，又再更佳為650mgKOH/g以上，又再更佳為700mgKOH/g以上。然後較佳為1500mgKOH/g以下，更佳為1400mgKOH/g以下，再更佳為1300mgKOH/g以下，又再更佳為1100mgKOH/g以下，又再更佳為1000mgKOH/g以下，又再更佳為850mgKOH/g以下。胺值，係表示化合物中胺的量，並指與將化合物1g量予以中和所需的酸同當量之氫氧化鉀(KOH)的mg數。

胺值可以按照JIS K7237-1995藉由下述方法進行測定。

(1)將環狀多胺化合物(a1)0.1g溶解於乙酸20mL。

(2)將藉由上述(1)得到的溶液，使用電位差自動滴定裝置(例如京都電子工業股份公司製，AT-610)，並以0.1N過氯酸-乙酸溶液進行滴定，來計算胺值。

【0037】

將環狀多胺化合物(a1)於23°C、50%RH的空氣環境下靜置1週後，以下式計算的環狀多胺化合物(a1)的質量增加率，考量使發泡性提升之觀點，較佳為10質量%以上，更佳為15質量%以上，再更佳為18質量%以上，又再更佳為20質量%以上，又再更佳為23質量%以上。然後，較佳為50質量%以下，更佳為45質量%以下，再更佳為40質量%以下，又再更佳為30質量%以下，又再更佳為28質量%以下。

環狀多胺化合物(a1)的質量增加率[質量%]= $100 \times \frac{\text{環狀多胺化合物(a1)的質量增加量(g)}}{\text{環狀多胺化合物(a1)的質量(g)} + \text{環狀多胺化合物(a1)的質量增加量(g)}}$

環狀多胺化合物(a1)的質量增加率，具體而言可以藉由實施例中記載的方法進行測定。

【0038】

環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)，例如，可以使環狀多胺化合物(a1)接觸含有二氧化碳的氣體，藉由將環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳反應而獲得。即，較佳的環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)的製造方法，係使環狀多胺化合物(a1)接觸含有二氧化碳的氣體，使環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳反應。

【0039】

含有二氧化碳的氣體，可為二氧化碳單體，亦可為二氧化碳與不活潑的氣體之混合物。使用空氣作為含有二氧化碳的氣體較簡便，係較佳的。於此「不活潑的氣體」，係指不會對得到後述聚脲系樹脂發泡體時之反應造成影響的氣體。就不活潑的氣體而言，可列舉氮氣、氧氣等。

含有二氧化碳的氣體的二氧化碳濃度，更包含藉由接觸0.01體積%以上10體積%以下的氣體，使環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳反應而得到反應產物(A)的步驟較佳。

前述二氧化碳濃度，宜為0.01體積%以上，更佳為0.02體積%以上，再更佳為0.03體積%以上，然後，較佳為10體積%以下，更佳為5體積%以下，再更佳為1體積%以下，又再更佳為0.5體積%以下，又再更佳為0.1體積%以下。又，二氧化碳濃度為0.01體積%以上10體積%以下的前述氣體係空氣更佳。

【0040】

使環狀多胺化合物(a1)接觸含有二氧化碳的氣體之方法沒有限制，於含有二氧化碳的氣體中，將環狀多胺化合物(a1)於30°C以下，邊攪拌或振盪，保存直到

前述質量增加率成為目標範圍較佳。使環狀多胺化合物(a1)接觸含有二氧化碳的氣體時的壓力沒有限制，於大氣壓下或加壓下保存較佳，於大氣壓下保存更佳。

接觸含有二氧化碳的氣體的時間，可以根據於上述所示的溫度、壓力、氣體中含有的二氧化碳的量進行調節，使用空氣作為含有二氧化碳的氣體，於大氣壓下進行保存的情況中，接觸含有二氧化碳的氣體的時間，較佳為1小時以上，更佳為1日以上，再更佳為5日以上，又再更佳為10日以上，又再更佳為15日以上，又再更佳為30日以上。上限沒有限制，100日以下較佳。

【0041】

環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)，宜包含選自於由胺甲酸、胺甲酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽構成之群組中之至少一種。

【0042】

環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)，如上述，會形成鹽，反應產物(A)中含有的由環狀多胺化合物(a1)而來的部分與由二氧化碳而來的部分之莫耳比[環狀多胺化合物(a1)/二氧化碳]，較佳為70/30~30/70，更佳為60/40~40/60，再更佳為55/45~45/55。

前述反應產物(A)中的水分量，較佳為50質量%以下，更佳為15質量%以下，再更佳為10質量%以下，又再更佳為5質量%以下。水分量藉由為前述範圍可以使發泡性提升。

環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)，如前述，可以藉由使環狀多胺化合物(a1)接觸含有二氧化碳的氣體而獲得，此時不加入水分較佳。

【0043】

<多異氰酸酯化合物(B)>

多異氰酸酯化合物(B)，只要包含具有2個以上異氰酸酯基的化合物，則沒有特別受限，可以使用以往公知的化合物。多異氰酸酯化合物(A)，宜為具有2個以上異氰酸酯基的化合物。

就具有2個異氰酸酯基的二異氰酸酯化合物而言，例如可列舉1,6-六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、亞甲基二異氰酸酯、仲異丙基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸甲酯、1,5-伸辛基二異氰酸酯等脂肪族異氰酸酯化合物；4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、降莢烯二異氰酸酯、氫化甲苯二異氰酸酯、甲基環己烷二異氰酸酯、仲異丙基雙(4-環己基異氰酸酯)、二元酸二異氰酸酯等脂環異氰酸酯化合物；2,4-或2,6-甲苯二異氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、1,5-萘基二異氰酸酯、對或間二甲苯二異氰酸酯(XDI)、聯甲苯胺二異氰酸酯、對伸苯基二異氰酸酯、二苯基醚二異氰酸酯、二苯基磺酸二異氰酸酯、二茴香胺二異氰酸酯、四甲基間二甲苯二異氰酸酯等芳香族異氰酸酯化合物等。

就具有3個以上異氰酸酯基的異氰酸酯化合物而言，例如可列舉三苯基甲烷三異氰酸酯、三異氰酸酯苯基硫代磷酸酯、聚亞甲基聚伸苯基多異氰酸酯(聚合MDI)、HDI或TDI的三聚物之異氰酸酯改質物、雙縮脲改質物等。

異氰酸酯化合物(B)可以單獨使用1種或組合2種以上使用。

【0044】

該等之中，就多異氰酸酯化合物(B)而言，具有2個異氰酸酯基的二異氰酸酯較佳，選自於由異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、1,6-六亞甲基二異氰酸酯(HDI)及4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)構成之群組中之至少1者更佳，選自於由異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)及1,6-六亞甲基二異氰酸酯(HDI)構成之群組中之至少1者再更佳，異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)又再更佳。

【0045】

<芳香族多胺化合物(C)>

本發明之發泡樹脂形成性組成物含有芳香族多胺化合物(C)。

本發明之發泡樹脂形成性組成物中之「芳香族多胺化合物(C)」，係芳香環有胺基直接鍵結的多胺。

芳香族多胺化合物(C)，可能因為發泡樹脂形成性組成物開始發泡的同時開始反應，得到的發泡聚脲系樹脂高分子量化，並且發泡性更加提升。

芳香族多胺化合物(C)1分子中具有複數胺基，芳香族多胺化合物(C)1分子中僅具有1個芳香環時於1個芳香環具有複數胺基，芳香族多胺化合物(C)1分子中具有複數芳香環時於1個芳香環具有1個或複數胺基，芳香族多胺化合物(C)宜為1分子中具有複數芳香環，在1個芳香環具有1個胺基較佳。

【0046】

芳香族多胺化合物(C)的芳香環，宜選自於由5員環及6員環構成之群組中之至少一種較佳，6員環更佳。

【0047】

芳香族多胺化合物(C)的胺基的數量，宜為2以上，然後，較佳為6以下，更佳為4以下，再更佳為3以下，又再更佳為2。

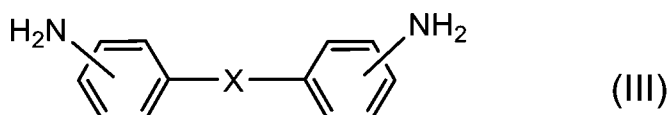
又，就胺基而言，具有氮-氫鍵的胺基較佳，選自於由1級胺基及2級胺基構成之群組中之至少一種胺基更佳，1級胺基再更佳。

【0048】

芳香族多胺化合物(C)宜為下述式(III)表示的化合物。

【0049】

[化7]



式(III)中，X為2價有機基。

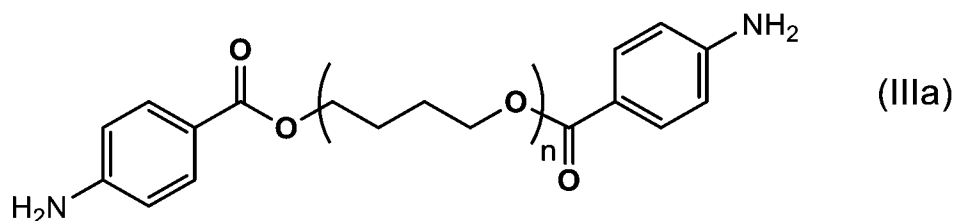
【0050】

X為2價有機基即可，係由可具有取代基的伸烷基、可具有取代基的聚氧伸烷基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、及單鍵構成之群組中之至少1者之有機基，亦可為組合該等的有機基。

芳香族多胺化合物(C)，更佳為下述式(IIIa)表示的化合物。式(IIIa)表示的化合物，係聚四亞甲基氧基二對胺基苯甲酸酯。

【0051】

[化8]



式(IIIa)中，n宜為1~20。

【0052】

就n而言，考量使發泡性提升之觀點，宜為1~20，更佳為2~15，再更佳為2~10，又再更佳為2~6。

就前述式(IIIa)表示的化合物的市售品而言，可列舉組合化學工業股份公司製的「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)；三井化學Fine股份公司製的「ETHACURE 100 Plus」(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。

芳香族多胺化合物(C)可以單獨使用或組合2種以上使用。

【0053】

芳香族多胺化合物(C)的分子量，宜為300~5000，更佳為300~2000，再更佳為300~1500，又再更佳為300~1000，又再更佳為300~700，又再更佳為400~600。藉由將芳香族多胺化合物(C)的分子量控制在上述範圍，可以使發泡性提升，更可以賦予得到的聚脲系樹脂發泡體柔軟性。

【0054】

芳香族多胺化合物(C)的胺值，宜為50~1000mgKOH/g，更佳為50~600mgKOH/g，再更佳為50~400mgKOH/g，又再更佳為50~300mgKOH/g，又再更佳為70~300mgKOH/g，又再更佳為80~300mgKOH/g，又再更佳為100~300mgKOH/g。胺值係表示化合物中胺的量，並指與化合物1g量予以中和所需的酸同當量之氫氧化鉀(KOH)的mg數。藉由將芳香族多胺化合物(C)的胺值控制在上述範圍，可以使發泡性提升，更可以賦予得到的聚脲系樹脂發泡體柔軟性。

胺值可以按照JIS K7237-1995藉由下述方法進行測定。

(1)將芳香族多胺化合物(C)0.1g溶解於乙酸20mL。

(2)將藉由上述(1)得到的溶液，使用電位差自動滴定裝置(例如京都電子工業股份公司製，AT-610)，並以0.1N過氯酸-乙酸溶液進行滴定，來計算胺值。

【0055】

<發泡樹脂形成性組成物的組成>

發泡樹脂形成性組成物，如前述，係含有環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)、多異氰酸酯化合物(B)及芳香族多胺化合物(C)，較佳為以下的組成。

【0056】

前述發泡樹脂形成性組成物中，環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)之含量相對於芳香族多胺化合物(C)之含量之莫耳比((A)/(C))，宜為3/7~9/1，更佳為3/7~8/2，再更佳為4/6~8/2，又再更佳為5/5~8/2，又再更佳為5/5

~7/3，又再更佳為6/4~7/3。環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)相對於芳香族多胺化合物(C)之莫耳比藉由為上述範圍，可以使發泡性提升，更可以賦予得到的聚脲系樹脂發泡體柔軟性。

【0057】

發泡樹脂形成性組成物中，環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)與芳香族多胺化合物(C)的合計胺基數相對於多異氰酸酯化合物(B)的異氰酸酯基數之比(前述胺基數/前述異氰酸酯基數)，宜為0.5以上1.5以下之量。前述發泡劑(A)中的胺基數相對於多異氰酸酯化合物(B)中的異氰酸酯基數之比(前述胺基數/前述異氰酸酯基數)，考量使發泡性提升之觀點，宜為0.5以上，更佳為0.6以上，再更佳為0.7以上，又再更佳為0.8以上，又再更佳為0.9以上。考量相同的觀點，宜為1.5以下，更佳為1.4以下，再更佳為1.3以下，又再更佳為1.2以下，又再更佳為1.1以下。

【0058】

本發明之發泡樹脂形成性組成物，可包含環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)以外的發泡劑，實質上不包含較佳。發泡樹脂形成性組成物中的發泡劑(A)以外的發泡劑之含量，宜為5質量%以下，更佳為3質量%以下，再更佳為1質量%以下，又再更佳為0.5質量%以下，又再更佳為0.1質量%以下，又再更佳為0質量%，未包含者又再更佳。

就反應產物(A)以外的發泡劑而言，例如可列舉氟氟碳化物、氟碳化物等氟系之含有鹵素的烴類；環戊烷等脂環烴類；二硝基五亞甲基四胺、偶氮甲醯胺、p,p'-氧基雙苯磺酸基醯肼等有機系發泡劑；碳酸氫鈉等無機系發泡劑。

【0059】

發泡樹脂形成性組成物中，可取決於用途進一步含有填充材、塑化劑等改質成分、搖變劑等流動調整成分、顏料、流平劑、黏接賦予劑、彈性體微粒子、硬化促進劑、整泡劑、化學發泡劑等其他成分。

又，發泡樹脂形成性組成物中，可包含溶劑，實質上不含溶劑較佳。藉由不含溶劑，環境調和性高，可簡便地獲得發泡體。

但是，考量有效地獲得本發明之效果之觀點，發泡樹脂形成性組成物中的環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)、多異氰酸酯化合物(B)及芳香族多胺化合物(C)之合計含量，令本發明之發泡樹脂形成性組成物含有的全部固體成分為100質量%時，宜為50質量%以上，更佳為60質量%以上，再更佳為70質量%以上，又再更佳為80質量%以上，又再更佳為90質量%以上，又再更佳為95質量%以上，又再更佳為98質量%以上，又再更佳為99質量%以上，考量相同的觀點，宜為100質量%以下。

【0060】

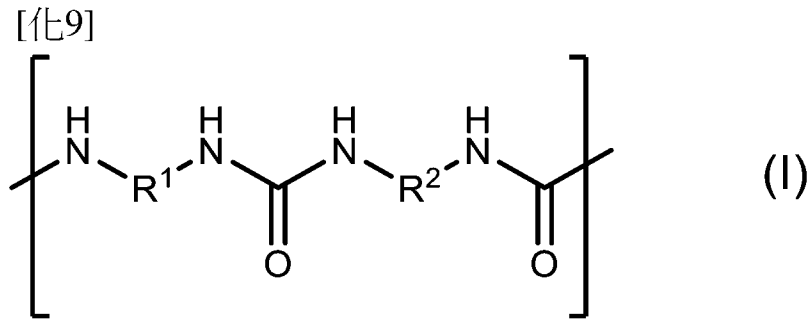
<發泡樹脂形成性組成物之製備方法>

發泡樹脂形成性組成物之製備方法沒有特別限制，可以將環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)、多異氰酸酯化合物(B)、芳香族多胺化合物(C)、及取決於需要的其他成分使用公知的方法及裝置進行混合來製造。

【0061】

[聚脲系樹脂發泡體及聚脲系樹脂發泡體之製造方法]

本發明之聚脲系樹脂發泡體，係將前述本發明之發泡樹脂形成性組成物發泡成形而成。因此，本發明之聚脲系樹脂發泡體，含有具有下述通式(I)表示的重複單元的聚脲。本發明之聚脲系樹脂發泡體含有的具有下述通式(I)表示的重複單元的聚脲，係與前述[發泡樹脂形成性組成物]之項目所說明的聚合物相同。



式(I)中， R^1 為可具有取代基的具有環狀結構的2價烴基及可具有取代基的具有芳香環結構的2價有機基， R^2 為可具有取代基的2價烴基。且具有芳香環結構的2價有機基中之芳香環與氮原子鍵結。

【0062】

R^1 包含可具有取代基的具有環狀結構的2價烴基及可具有取代基的具有芳香環結構的2價有機基之任意者。前述2價烴基，係由環狀多胺化合物(a1)而來，較佳的結構亦與環狀多胺化合物(a1)相同。2價有機基，係由芳香族多胺化合物(C)而來，較佳的結構亦與芳香族多胺化合物(C)相同。

R^2 係可具有取代基的2價烴基。 R^2 係由多異氰酸酯化合物(B)而來，較佳的結構亦與多異氰酸酯化合物(B)相同。

【0063】

本發明之聚脲系樹脂發泡體，係將前述發泡樹脂形成性組成物發泡成形而成者即可，製造方法沒有限制，較佳的聚脲系樹脂發泡體之製造方法，包含將前述發泡樹脂形成性組成物發泡成形的步驟。

【0064】

將發泡樹脂形成性組成物發泡的步驟，例如，藉由加熱發泡樹脂形成性組成物，使反應產物(A)產生環狀多胺化合物(a1)及二氧化碳，以二氧化碳使發泡樹脂形成性組成物發泡的同時，藉由生成的環狀多胺化合物(a1)、芳香族多胺化

合物(C)及多異氰酸酯化合物(B)的反應使發泡樹脂形成性組成物硬化。藉由如這般方法，可得到聚脲系樹脂發泡體。

【0065】

將發泡樹脂形成性組成物發泡的步驟中之加熱溫度及加熱時間可以適當選擇，考量反應速度及生產性，及防止原料分解等之觀點，宜為50~250°C，更佳為100~200°C，再更佳為120~180°C。又反應時間，較佳為10分鐘~12小時，更佳為15分鐘~4小時。

又，將發泡樹脂形成性組成物發泡的步驟中壓力可以適當選擇，於大氣壓下發泡較佳。

【0066】

聚脲系樹脂發泡體之製造方法使用的芳香族多胺化合物(C)之分子量，宜為300~5000，更佳為300~2000，再更佳為300~1500，又再更佳為300~1000，又再更佳為300~700，又再更佳為400~600。芳香族多胺化合物(C)的分子量藉由為上述範圍，可以使發泡性提升，更可以賦予得到的聚脲系樹脂發泡體柔軟性。

【0067】

聚脲系樹脂發泡體之製造方法使用的芳香族多胺化合物(C)的胺值，宜為50~1000mgKOH/g，更佳為50~600mgKOH/g，再更佳為50~400mgKOH/g，又再更佳為50~300mgKOH/g，又再更佳為70~300mgKOH/g，又再更佳為80~300mgKOH/g，又再更佳為100~300mgKOH/g。胺值係表示化合物中胺的量，並指與將化合物1g量予以中和所需的酸同當量之氫氧化鉀(KOH)的mg數。藉由將芳香族多胺化合物(C)的胺值控制在上述範圍，可以使發泡性提升，更可以賦予得到的聚脲系樹脂發泡體柔軟性。

胺值可以按照JIS K7237-1995藉由下述方法進行測定。

第 26 頁，共 36 頁(發明說明書)

(1)將芳香族多胺化合物(C)0.1g溶解於乙酸20mL。

(2)將藉由上述(1)得到的溶液，使用電位差自動滴定裝置(例如京都電子工業股份公司製，AT-610)，並以0.1N過氯酸-乙酸溶液進行滴定，來計算胺值。

【0068】

本發明之聚脲系樹脂發泡體之製造方法，於將發泡樹脂形成性組成物發泡的步驟之前，更包含藉由使環狀多胺化合物(a1)接觸含有二氧化碳的氣體，使環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳反應而得到反應產物(A)的步驟較佳。亦即，本發明之聚脲系樹脂發泡體之製造方法，宜包含使環狀多胺化合物(a1)接觸含有二氧化碳的氣體而得到反應產物(A)的步驟，以及將得到的反應產物(A)、多異氰酸酯化合物(B)及芳香族多胺化合物(C)混合而得到發泡樹脂形成性組成物的步驟較佳。

【0069】

含有二氧化碳的氣體，可為二氧化碳單體，亦可為二氧化碳與不活潑的氣體之混合物。使用空氣作為含有二氧化碳的氣體較簡便，係較佳的。於此「不活潑的氣體」，係指不會對得到後述聚脲系樹脂發泡體時之反應造成影響的氣體。就不活潑的氣體而言，可列舉氮氣、氧氣等。

含有二氧化碳的氣體的二氧化碳濃度，更包含藉由接觸0.01體積%以上10體積%以下的氣體，使環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳反應而得到反應產物(A)的步驟較佳。

前述二氧化碳濃度，宜為0.01體積%以上，更佳為0.02體積%以上，再更佳為0.03體積%以上，然後，較佳為10體積%以下，更佳為5體積%以下，再更佳為1體積%以下，又再更佳為0.5體積%以下，又再更佳為0.1體積%以下。又，二氧化碳濃度為0.01體積%以上10體積%以下的前述氣體係空氣更佳。

【0070】

使環狀多胺化合物(a1)接觸含有二氧化碳的氣體的方法沒有限制，於含有二氧化碳的氣體中，將環狀多胺化合物(a1)於30°C以下，邊攪拌或振盪，保存直到前述質量增加率成為目標範圍較佳。使環狀多胺化合物(a1)接觸含有二氧化碳的氣體時的壓力沒有限制，於大氣壓下或加壓下保存較佳，於大氣壓下保存更佳。

【0071】

環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)，宜包含選自於由胺甲酸、胺甲酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽構成之群組中之至少一種較佳。

[實施例]**【0072】**

以下利用實施例說明本發明，本發明並不受限於實施例的範圍。且本實施例中，各種測定係依以下方法進行。

【0073】

(環狀多胺化合物的酸解離常數(pKa))

胺化合物的酸解離常數係依下述測定方法而求得。

(1)將環狀多胺化合物0.2g溶解於精製水30mL。

(2)將藉由上述(1)得到的溶液，使用電位差自動滴定裝置(京都電子工業股份公司製，AT-610)，並以0.1N過氯酸-乙酸溶液進行滴定，來計算酸解離常數(pKa)。

且，測定時的溫度，設定為 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

【0074】

(環狀多胺化合物及芳香族多胺化合物之胺值)

胺值按照JIS K7237-1995，藉由下述測定方法進行測定。

(1)將環狀多胺化合物或芳香族多胺化合物0.1g溶解於乙酸20mL。

(2)將藉由上述(1)得到的溶液，使用電位差自動滴定裝置(京都電子工業股份公司製，AT-610)，並以0.1N過氯酸-乙酸溶液進行滴定，來計算胺值。

【0075】

(環狀多胺化合物的最大吸熱溫度)

針對環狀多胺化合物，如下進行DTA測定，測定了環狀多胺化合物的最大吸熱溫度。首先，針對環狀多胺化合物，以測定溫度範圍23~350°C、升溫速度10°C/分、氮氣環境之條件下，使用示差熱重量測定計(製品名：DTG-60，島津製作所股份公司製)進行示差掃描熱量測定。由藉此得到的DTA曲線，算出伴隨環狀多胺化合物的揮發的吸熱量成為最大值時之溫度，並將該溫度定義為環狀多胺化合物的最大吸熱溫度。

【0076】

(環狀多胺化合物的二氧化碳(CO₂)最大解離溫度)

於可打開閉合的乾燥器(內部尺寸：370mm×260mm×272mm)內配置二氧化碳濃度計及培養皿。其後，將環狀多胺化合物(5mmol)加到乾燥器內的培養皿，立即關閉門扇，並在乾燥器內將環狀多胺化合物靜置於23°C、50%RH的空氣環境下24小時。且，將二氧化碳的初始濃度調整至約400ppm。

接著，由乾燥器內取出環狀多胺化合物，得到吸收了二氧化碳的環狀多胺化合物。針對吸收了二氧化碳的環狀多胺化合物，如下進行DSC測定，測定了環狀多胺化合物的二氧化碳最大解離溫度。首先，針對環狀多胺化合物，以測定溫度範圍23~250°C、升溫速度10°C/分、氮氣環境之條件下，使用示差熱重量測定計(製品名：DTG-60，島津製作所股份公司製)進行示差掃描熱量測定。由藉此得到的DSC曲線，算出伴隨二氧化碳的脫離的吸熱量成為最大值的溫度，將該溫度定義為環狀多胺化合物的二氧化碳最大解離溫度。

【0077】

(環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)的水分量及發泡劑的組成)

製造例製造的反應產物(A)的水分量及反應產物的組成，係使用有機微量元素分析裝置(Micro Corder JM10，J-Science Lab股份公司製)進行測定。

【0078】

(發泡性的評價)

根據聚脲系樹脂發泡體的體積增加率(倍，發泡倍率)，評價發泡樹脂形成性組成物的發泡性。體積增加率，係將底面形狀(底面積)固定的長方體之容器中進行發泡後的發泡後厚度除以發泡前厚度而得。體積增加率越大代表發泡性越優良。

【0079】

實施例中，環狀多胺化合物(a1)、多異氰酸酯化合物(B)、及芳香族多胺化合物(C)使用以下化合物。

(環狀多胺化合物(a1))

MXDA：間苯二甲胺(酸解離常數(pKa)：9.5，胺值：824mgKOH/g，最大吸熱溫度：183.5°C，二氧化碳(CO₂)最大解離溫度：135.5°C，三菱瓦斯化學股份公司製)

(多異氰酸酯化合物(B))

IPDI：異佛爾酮二異氰酸酯(東京化成工業股份公司製)

HDI：1,6-六亞甲基二異氰酸酯(東京化成工業股份公司製)

(芳香族多胺化合物(C))

250P：ELASMER 250P(聚四亞甲基氧基二對胺基苯甲酸酯，分子量(型錄值)488，胺值220mgKOH/g，組合化學工業股份公司製)

1000P：ELASMER 1000P(聚四亞甲基氧基二對胺基苯甲酸酯，分子量(型錄值)1238，胺值84.8mgKOH/g，組合化學工業股份公司製)

【0080】

實施例1

(1)環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)的製造(胺化合物吸收二氧化碳)

於容器中加入作為環狀多胺化合物之MXDA，於23°C、50%RH之空氣環境下，靜置1週。藉此，使MXDA與空氣中的二氧化碳進行反應，得到MXDA與二氧化碳之反應產物(MXDA之碳酸鹽)。於此，為了抑制反應不均，適當搖動裝有環狀多胺化合物的容器，使其不會產生未反應的MXDA。得到的反應產物(MXDA之碳酸鹽)的水分量為0質量%。

接著，測定MXDA的質量增加量，由下式算出環狀多胺化合物的質量增加率。質量增加率為24.1質量%。

環狀多胺化合物的質量增加率[質量%]=100×環狀多胺化合物的質量增加量(g)/(初始的環狀多胺化合物的質量(g)+環狀多胺化合物的質量增加量(g))

【0081】

(2)發泡樹脂形成性組成物的製造

於前述MXDA與二氧化碳之反應產物(A)(MXDA之碳酸鹽)，加入多異氰酸酯化合物(B)即IPDI、芳香族多胺化合物(C)即250P，攪拌1分鐘並混合，得到發泡樹脂形成性組成物。且MXDA與二氧化碳之反應產物及250P的量係使MXDA與二氧化碳之反應產物之含量相對於250P之含量之莫耳比((A)/(C))成為6/4，IPDI的量係使MXDA與250P的胺基數之合計/IPDI之異氰酸酯基數成為莫耳比1/1。

【0082】

(3)聚脲系樹脂發泡體的製造

將(2)得到的發泡樹脂形成性組成物放入底面為12cm×12cm之長方體的模具，使厚度成為約3mm，使用熱風乾燥機，以加熱溫度150°C、加熱時間30分鐘

之條件下加熱，使發泡樹脂形成性組成物硬化及發泡。藉此，得到聚脲系樹脂發泡體。又，藉由目視，確認了得到的聚脲系樹脂發泡體形成了發泡結構。又，針對得到的聚脲系樹脂發泡體進行發泡性的評價。得到的結果顯示於表1。

[(0083)]

實施例2~4及比較例1~2

除了將與實施例1(1)相同方式得到的MXDA與二氧化碳之反應產物，及250P的量變更為表1所示的比率以外，與實施例1相同地進行而分別得到聚脲系樹脂發泡體。且，比較例1未使用250P，比較例2未使用MXDA與二氧化碳之反應產物。

針對得到的聚脲系樹脂發泡體，進行發泡性的評價。得到的結果顯示於表1。

[(0084)]

[表1]

表1

	環狀多胺化合物與二氧化碳之反應產物(A)				多異氰酸酯化合物(B)	芳香族多胺化合物(C)	(A)/(C) 莫耳比	發泡性評價
	環狀多胺化合物	質量增加率 [質量%]	組成比 (胺 / CO ₂)	水分量 [質量%]				發泡倍率 [倍]
比較例1	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	-	10/0	4.0
實施例2	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	250P	8/2	4.4
實施例3	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	250P	7/3	6.8
實施例1	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	250P	6/4	6.2
實施例4	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	250P	5/5	5.2
比較例2	IPDI	250P	0/10	1.0

[(0085)]

實施例5

除了將多異氰酸酯化合物(B)由IPDI變更為HDI以外，與實施例1相同地進行而得到聚脲系樹脂發泡體。

針對得到的聚脲系樹脂發泡體，進行發泡性的評價。得到的結果顯示於表2。

[(0086)]

實施例6~9及比較例3~4

除了將與實施例1(1)相同方式得到的MXDA與二氧化碳之反應產物，及250P的量變更為表2所示的比率以外，與實施例5相同地進行分別得到聚脲系樹脂發泡體。且，比較例3未使用250P，比較例4未使用MXDA與二氧化碳之反應產物。

針對得到的聚脲系樹脂發泡體，進行發泡性的評價。得到的結果顯示於表2。

[(0087)]

[表2]

表2

	環狀多胺化合物與 二氧化碳之反應產物(A)				多異氰 酸酯 化合物 (B)	芳香族 多胺 化合物 (C)	(A)/(C) 莫耳比	發泡性 評價
	環狀 多胺 化合物	質量 增加率 [質量%]	組成比 (胺 /CO ₂)	水分量 [質量%]				發泡 倍率 [倍]
比較例3	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	-	10/0	3.8
實施例6	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	250P	9/1	3.9
實施例7	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	250P	8/2	3.9
實施例8	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	250P	7/3	4.2
實施例5	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	250P	6/4	5.8
實施例9	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	250P	5/5	4.0
比較例4	-	-	-	-	HDI	250P	0/10	1.0

[(0088)]

實施例10

除了將芳香族多胺化合物(C)即250P變更為1000P以外，與實施例1相同地進行而得到聚脲系樹脂發泡體。

針對得到的聚脲系樹脂發泡體，進行發泡性的評價。得到的結果顯示於表3。

(0089)

實施例11~14及比較例5~6

除了將與實施例1(1)相同方式得到的MXDA與二氧化碳之反應產物，及1000P的量變更為表3所示的比率以外，與實施例10相同地進行而分別得到聚脲系樹脂發泡體。且，比較例5未使用1000P，比較例6未使用MXDA與二氧化碳之反應產物。

針對得到的聚脲系樹脂發泡體，進行發泡性的評價。得到的結果顯示於表3。

(0090)

[表3]

表3

	環狀多胺化合物與 二氧化碳之反應產物(A)				多異氰 酸衍 化合物 (B)	芳香族 多胺 化合物 (C)	(A)/(C) 莫耳比	發泡性 評價
	環狀 多胺 化合物	質量 增加率 [質量%]	組成比 (胺 /CO2)	水分量 [質量%]				發泡 倍率 [倍]
比較例5	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	—	10/0	4.0
實施例11	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	1000P	7/3	4.1
實施例10	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	1000P	6/4	7.9
實施例12	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	1000P	5/5	6.0
實施例13	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	1000P	4/6	6.1
實施例14	MXDA	24.1	1/1	0	IPDI	1000P	3/7	4.6
比較例6	—	—	—	—	IPDI	1000P	0/10	1.0

(0091)

實施例15

除了將作為多異氰酸酯化合物(B)之IPDI變更為ICDI以外，與實施例10相同地進行而得到聚脲系樹脂發泡體。

針對得到的聚脲系樹脂發泡體，進行發泡性的評價。得到的結果顯示於表4。

[(0092)]

實施例16~18及比較例7~8

除了將與實施例1(1)相同方式得到的MXDA與 CO_2 之反應產物，及1000P的量變更為表4所示的比率以外，與實施例15相同地進行而分別得到聚脲系樹脂發泡體。且，比較例7未使用1000P，比較例8未使用MXDA與 CO_2 之反應產物。

針對得到的聚脲系樹脂發泡體，進行發泡性的評價。得到的結果顯示於表4。

[(0093)]

[表4]

表4

	環狀多胺化合物與 CO_2 之反應產物(A)				多異氰酸酯化合物(B)	芳香族多胺化合物(C)	(A)/(C) 英口比	發泡性評價
	環狀多胺化合物	質量增加率 [質量%]	組成比 (胺 / CO_2)	水分量 [質量%]				發泡倍率 [倍]
比較例7	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	...	10/0	3.8
實施例15	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	1000P	6/4	3.9
實施例16	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	1000P	5/5	4.0
實施例17	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	1000P	4/6	5.1
實施例18	MXDA	24.1	1/1	0	HDI	1000P	3/7	5.1
比較例8	HDI	1000P	0/10	1.0

[(0094)]

由表1~4可知，根據實施例之發泡樹脂形成性組成物，即使未使用環境負荷大的習知發泡劑，亦可以製備發泡性提升的聚脲系樹脂發泡體。又，實施例

之發泡樹脂形成性組成物，因可以吸收環境中的二氧化碳而進行製造，於此點亦有助於降低環境負荷。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種發泡樹脂形成性組成物，用於獲得聚脲系樹脂發泡體，

該發泡樹脂形成性組成物含有環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)、多異氰酸酯化合物(B)及芳香族多胺化合物(C)。

【請求項2】

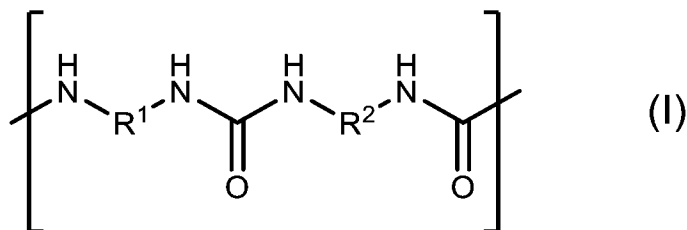
如請求項1之發泡樹脂形成性組成物，其中，該發泡樹脂形成性組成物中，環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)之含量相對於芳香族多胺化合物(C)之含量之莫耳比((A)/(C))為3/7~8/2。

【請求項3】

如請求項1或2之發泡樹脂形成性組成物，其中，芳香族多胺化合物(C)的胺值為50~600mgKOH/g。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之發泡樹脂形成性組成物，用於獲得含有具有下述通式(I)表示的重複單元的聚脲的聚脲系樹脂發泡體，



式(I)中，R¹為可具有取代基的具有環狀結構的2價烴基及可具有取代基的具有芳香環結構的2價有機基，R²為可具有取代基的2價烴基，且具有芳香環結構的2價有機基中之芳香環與氮原子鍵結。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，多異氰酸酯化合物(B)包含具有2個以上異氰酸酯基的化合物。

【請求項6】

如請求項1至5中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，環狀多胺化合物(a1)具有鍵結於一級碳原子的胺基。

【請求項7】

如請求項1至6中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，環狀多胺化合物(a1)的環狀結構包含選自於由5員環及6員環構成之群組中之至少一種。

【請求項8】

如請求項1至7中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，環狀多胺化合物(a1)的胺基的數量為2以上6以下。

【請求項9】

如請求項1至8中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，環狀多胺化合物(a1)包含選自於由苯二甲胺及其衍生物、雙(胺基甲基)環己烷及其衍生物、檸檬烯二胺及其衍生物、以及異佛爾酮二胺及其衍生物構成之群組中之至少一種。

【請求項10】

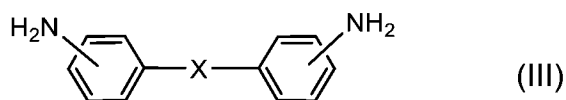
如請求項1至9中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)以外的發泡劑的含量為5質量%以下。

【請求項11】

如請求項1至10中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，該發泡樹脂形成性組成物中，環狀多胺化合物(a1)與二氧化碳之反應產物(A)與芳香族多胺化合物(C)之合計胺基數相對於多異氰酸酯化合物(B)的異氰酸酯基數之比(該胺基數/該異氰酸酯基數)為0.5以上1.5以下。

【請求項12】

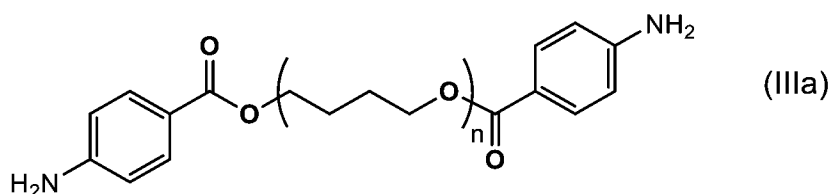
如請求項1至11中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，芳香族多胺化合物(C)係下述式(III)表示的化合物，



式(III)中，X係由可具有取代基的伸烷基、可具有取代基的聚氧伸烷基、醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、及單鍵構成之群組中之至少一個2價有機基，或係由該等組合而成之2價有機基。

【請求項13】

如請求項1至12中任一項之發泡樹脂形成性組成物，其中，芳香族多胺化合物(C)係下述式(IIIa)表示的化合物，



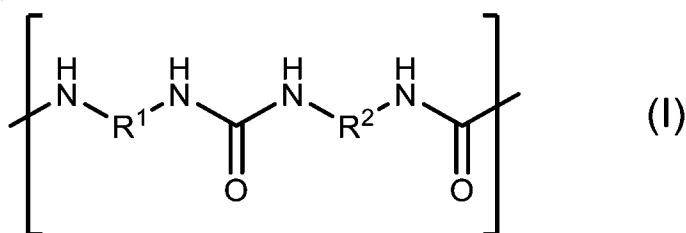
式(IIIa)中，n為1~20。

【請求項14】

一種聚脲系樹脂發泡體，係將如請求項1至13中任一項之發泡樹脂形成性組成物發泡成形而成之聚脲系樹脂發泡體。

【請求項15】

如請求項14之聚脲系樹脂發泡體，含有具有下述通式(I)表示的重複單元的聚脲，



式(I)中，R¹為可具有取代基的具有環狀結構的2價烴基及可具有取代基的具有芳香環結構的2價有機基，R²為可具有取代基的2價烴基，且具有芳香環結構的2價有機基中之芳香環與氮原子鍵結。

【請求項16】

如請求項14或15之聚脲系樹脂發泡體，其中，芳香族多胺化合物(C)的胺值為50~600mgKOH/g。

【請求項17】

一種聚脲系樹脂發泡體之製造方法，包含將如請求項1至13中任一項之發泡樹脂形成性組成物發泡成形的步驟。

【請求項18】

如請求項17之聚脲系樹脂發泡體之製造方法，包含使環狀多胺化合物(a1)接觸含有二氧化碳的氣體而得到反應產物(A)的步驟，以及

將得到的反應產物(A)、多異氰酸酯化合物(B)及芳香族多胺化合物(C)混合而得到發泡樹脂形成性組成物的步驟。

【請求項19】

如請求項17或18之聚脲系樹脂發泡體之製造方法，其中，芳香族多胺化合物(C)的胺值為50~600mgKOH/g。