



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0049255
 (43) 공개일자 2017년05월10일

- | | |
|---|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/10 (2006.01) C08J 3/22 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 9/104 (2013.01)
C08J 3/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0150424
(22) 출원일자 2015년10월28일
심사청구일자 없음 | (71) 출원인
주식회사 동진세미켄
인천광역시 서구 백범로 644 (가좌동)
(72) 발명자
이종찬
경기도 시흥시 소망공원로 16
김영기
경기도 시흥시 소망공원로 16
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 신우 |
|---|---|

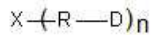
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 가열분해 화합물 및 이를 이용한 가스 발생 방법

(57) 요약

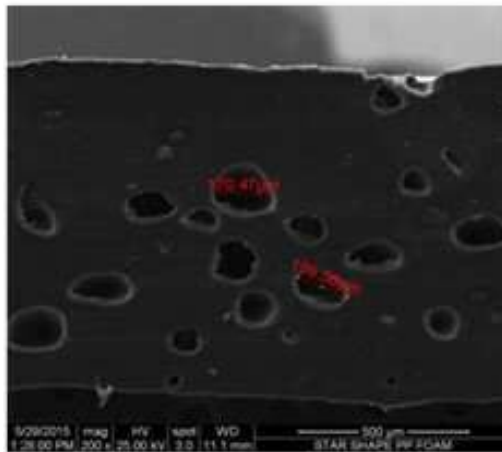
열분해되어 질소 가스를 발생시킴으로써, 수지를 발포시킬 수 있는 가열분해 화합물 및 이를 이용한 가스 발생 방법이 개시된다. 상기 가열분해 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, X는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 4 내지 10의 아릴기, 탄소수 3 내지 10의 헤테로고리기 또는 3족, 4족 또는 5족 원자이고, R은 단일 결합 또는 이중 결합이며, D는 히드라진 포함 기(group including hydrazine moiety)이고, n는 3 내지 6의 정수이다.

대표도 - 도1



Star shape PP foam

- (52) CPC특허분류
C08L 101/00 (2013.01)
C08J 2203/00 (2013.01)

조용연
경기도 시흥시 소망공원로 16

- (72) 발명자
김연숙
경기도 시흥시 소망공원로 16
김여울
경기도 시흥시 소망공원로 16
-

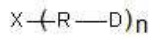
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 발포제.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, X는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 4 내지 10의 아릴기, 탄소수 3 내지 10의 헤테로고리기 또는 3족, 4족 또는 5족 원자이고, R은 단일 결합 또는 이중 결합이며, D는 히드라진 포함 기(group including hydrazine moiety)이고, n는 3 내지 6의 정수이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 X는 탄소 원자, 페닐기, 1,3,5-트리아진기, 질소(N), 실리콘(Si) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 히드라진 포함 기(D)는 히드라진기(-NHNH₂), 니트로아민기(-NHNO₂), 및 -N-N- 부분을 포함하는 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 발포제.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 히드라진 부분을 포함하는 헤테로고리기는 테트라졸기 및 테트라졸아민기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 발포제.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 히드라진 포함 기는 히드라진 부분에 치환되는 치환기로서, 카보닐기(-CO- 또는 -COR₁, 여기서, R₁은 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타낸다), 아미드기(-CONH₂), 헤테로 원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, 아민기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기를 포함하는 것인, 발포제.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 헤테로 원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기는 탄소수 1 내지 10의 가지형 또는 선형의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 시클로알케닐기 또는 시클로알키닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, 탄소수 4 내지 10의 아릴기, 및 1 내지 5개의 헤테로 원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 4 내지 10의 헤테로아릴기 또는 헤테로시클릭기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 발포제.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 D는 인접한 기 간에 탄소수 2 내지 5의 알킬기를 포함하는 알루미늄을 중심으로 결합되는 것인, 발포제.

청구항 7

수지 100 중량부; 및

하기 화학식 1로 표시되는 발포제 10 내지 80 중량부를 포함하는 마스터 배치.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, X는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 4 내지 10의 아릴기, 탄소수 3 내지 10의 헤테로고리기 또는 3족, 4족 또는 5족 원자이고, R은 단일 결합 또는 이중 결합이며, D는 히드라진 포함 기(group including hydrazine moiety)이고, n는 3 내지 6의 정수이다.

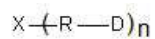
청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 수지는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리염화비닐(PVC), 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리아미드, 아세탈, 스티렌부타디엔 고무(SBR), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA), 에틸렌프로필렌 고무(EPDM), 열가소성 탄성체(TPE), 열가소성 폴리우레탄(TPU), 열가소성 고무(TPR), ABS 수지, 고무, 에폭시 수지 및 아크릴 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 마스터 배치.

청구항 9

하기 화학식 1로 표시되는 발포제를 이용하여 발포된 발포체.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, X는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 4 내지 10의 아릴기, 탄소수 3 내지 10의 헤테로고리기 또는 3족, 4족 또는 5족 원자이고, R은 단일 결합 또는 이중 결합이며, D는 히드라진 포함 기(group including hydrazine moiety)이고, n는 3 내지 6의 정수이다.

발명의 설명

기술 분야

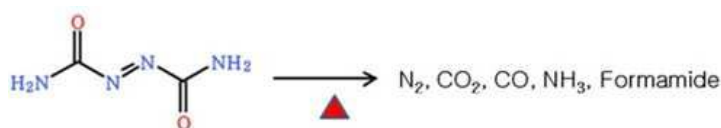
[0001] 본 발명은 가열분해 화합물 및 이를 이용한 가스 발생 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 열분해되어 질소 가스를 발생시킴으로써, 수지를 발포시킬 수 있는 가열분해 화합물 및 이를 이용한 가스 발생 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발포제는 수지에 배합되어 다공성 발포체를 제조하기 위한 수지 첨가제이다. 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA), 폴리염화비닐, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 등의 열가소성 수지, 고무 등에 대한 발포제로서, 아조디카본아미드(azodicarbonamide: ADCA), p,p'-옥시비스(벤젠술폰닐히드라지드)(p,p'-oxybis(benzenesulfonyl hydrazide)), 디니트로소 펜타메틸렌테트라민(dinitroso pentamethylene tetramine: DPT), p-톨루엔술폰닐 히드라지드(ptoluenesulfonylhydrazide), 벤젠술폰닐 히드라지드(benzenesulfonyl hydrazide), 5-페닐 테트라졸 (5-phenyl tetrazole) 등의 다양한 유기 화합물 발포제가 알려져 있다(대한민국 특허 10-1518698, 일본 특개 2001-139928, 일본 특허 3872961, 미국 특허 4885316 등 참조).

[0003] 상기 발포제 중, 아조디카본아미드(ADCA)는 가열에 의한 질소 가스의 발생이 빠르고, 분해 생성물이 불연성이며, 독성이 적어, 범용적으로 사용되고 있다. 그러나, 아조디카본아미드를 사용하여 발포체를 제조하는 경우, 아조디카본아미드가 완전히 분해되지 않아 황색의 잔유물이 잔류하여, 발포체의 백색도가 저하되는 단점이 있다. 또한, 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 아조디카본아미드가 열분해될 때, 생식 독성을 일으킬 수 있는 폼아미드(formamide), 암모니아(ammonia), 일산화탄소 등의 유해 성분이 발생하기도 한다.

[0004] [반응식 1]



[0005]

발명의 내용

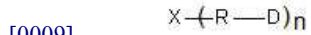
해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은, 포름아미드, 암모니아 등의 유해 성분을 발생시키지 않으며, 열분해되어 주로 질소 가스를 발생시킬 수 있는 가열분해 화합물 및 이를 이용한 가스 발생 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은, 친환경적이고, 유해물질 규제를 회피할 수 있을 뿐 만 아니라, 기존의 ADCA 이상의 발포 성능을 가지는 가열분해 화합물 및 이를 이용한 가스 발생 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 발포제를 제공한다.

[0008] [화학식 1]



[0010] 상기 화학식 1에서, X는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 4 내지 10의 아릴기, 탄소수 3 내지 10의 헤테로고리기 또는 3족, 4족 또는 5족 원자이고, R은 단일 결합 또는 이중 결합이며, D는 히드라진 포함 기(group including hydrazine moiety)이고, n는 3 내지 6의 정수이다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 발포제는, 포름아미드, 암모니아 등의 유해 성분을 발생시키지 않으며, 열분해되어 주로 질소 가스를 발생시키므로, 친환경적이고, 유해물질 규제를 회피할 수 있을 뿐 만 아니라, 기존의 ADCA 이상의 발포 성능을 가진다.

도면의 간단한 설명

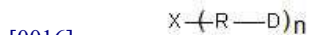
[0012] 도 1 및 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 발포제를 이용하여, 각각 폴리프로필렌(PP) 및 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA)를 발포시켜 얻은 발포체의 내부 기공 형태를 보여주는 전자 현미경 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0014] 본 발명에 따른 가열분해 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0015] [화학식 1]



[0017] 상기 화학식 1에서, X는 탄소수 1 내지 10(구체적으로는 탄소수 1 내지 6)의 알킬(alkyl)기, 탄소수 4 내지 10(구체적으로는 탄소수 5 내지 8)의 아릴(aryl)기, 탄소수 3 내지 10(구체적으로는 탄소수 5 내지 8)의 헤테로고리기, 알루미늄(Al) 등의 3족, 실리콘(Si) 등의 4족 또는 질소(N) 등의 5족 원자이고, R은 단일 결합 또는 이중 결합이며, D는 히드라진 포함 기(group including hydrazine moiety)이고, n는 3 내지 6의 정수이다. 필요에 따라, 상기 D는 인접한 기 간에 탄소수 2 내지 5의 알킬기를 포함하는 알루미늄을 중심으로 결합될 수 있다.

[0018] 상기 X의 구체적인 예로는 탄소 원자(메틸기), 페닐기, 1,3,5-트리아진 (triazine)기 등의 헤테로아릴기 등을 예시할 수 있다. 상기 히드라진 포함 기(D)는, 가열에 의해 질소로 변환될 수 있는 히드라진 부분(hydrazine moiety), 즉 -N-N-기를 포함하는 기로서, 히드라진기(-NHNH₂), 니트로아민기(-NHNO₂), -N-N-기를 포함하는 헤테로고리기 등을 예시할 수 있고, 상기 히드라진 부분을 포함하는 헤테로고리기로는 테트라졸(tetrazole)기, 테트라졸아민(tetrazole amine)기 등을 예시할 수 있다.

[0019] 또한, 필요에 따라, 상기 히드라진 포함 기(D)는 히드라진 부분에 치환되는 치환기로서, 카보닐기(-CO- 또는 -COR₁, 여기서, R₁은 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타낸다), 아미드기(-CONH₂), 헤테로 원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20(구체적으로는 탄소수 1 내지 10)의 탄화수소기, 아민기, 이들의 조합 등의 치환기를 더욱 포함할 수 있다.

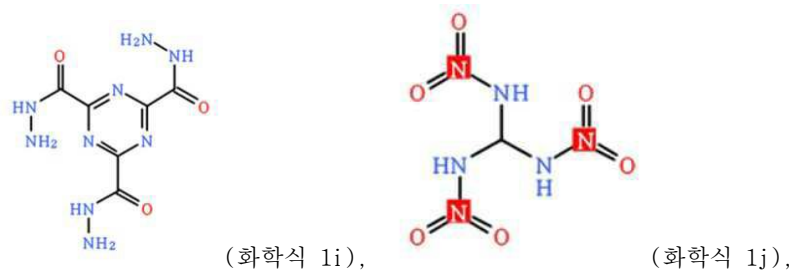
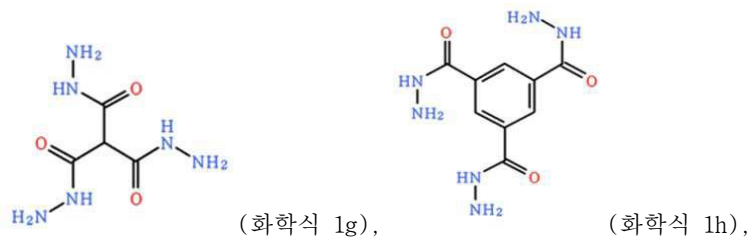
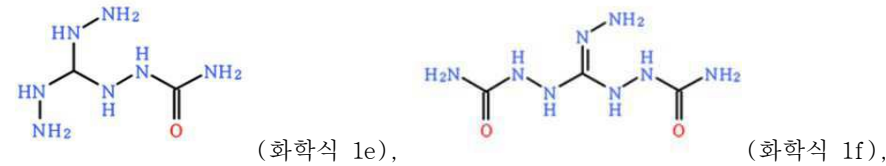
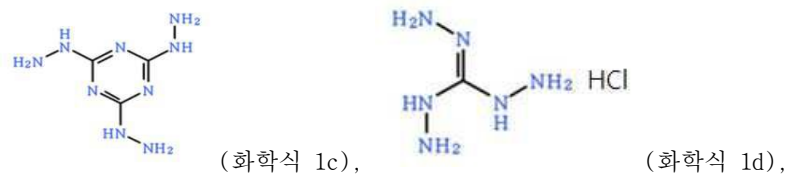
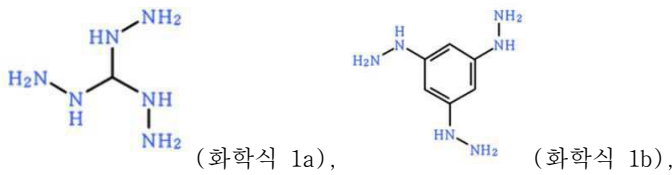
[0020] 예를 들면, 상기 히드라진 포함 기(D)는 세미디카바자이드기, 벤조하이드라지드기, 하이드라진카보닐기 등과 같

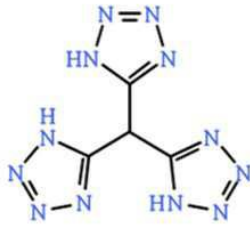
이 히드라진 부분과 그에 치환되는 하나 이상의 치환기를 포함한다. 상기 헤테로 원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기는 선형, 가지형, 고리형의 탄화수소기로서, 탄소수 1 내지 10의 가지형 (iso or branched) 또는 선형의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기(알릴기 등), 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 시클로알케닐기 또는 시클로알키닐기, 탄소수 4 내지 10의 아릴기, 1 내지 5개의 헤테로 원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 4 내지 10의 헤테로아릴기 또는 헤테로시클릭기, 이들의 조합 등일 수 있다.

[0021] 일례로, X는 알킬기(예를 들면, 하기 화학식 1d, 1p, 1q 및 1r), 아릴기 (예를 들어, 페닐 구조, 하기 화학식 1b, 1h), 헤테로고리기(예를 들면, 하기 화학식 1i) 또는 5족 화합물(예를 들어, 실리콘, 하기 화학식 1s)일 수 있다.

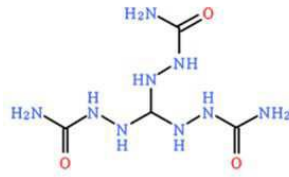
[0022] 본 발명에 따른 발포제는 발포제의 구조 안정성 및 발포 성능이 우수하고, 필요에 따라, 고온 또는 저온 발포제로서 유용하게 이용될 수 있으며, 분해시 질소 가스를 발생시킬 수 있고, 분해 온도를 제어할 수 있다.

[0023] 본 발명에 따른 발포제의 구체적인 예로는 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다.





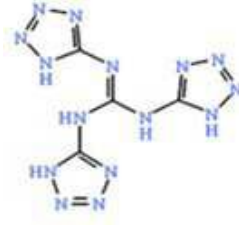
(화학식 1k),



(화학식 1l),



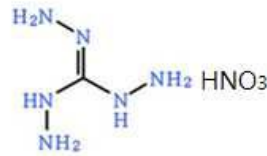
(화학식 1m),



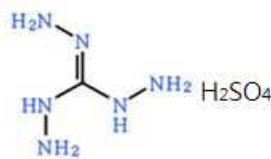
(화학식 1n),



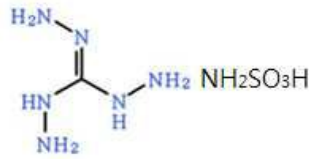
(화학식 1o),



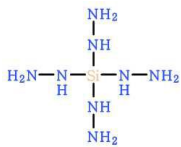
(화학식 1p),



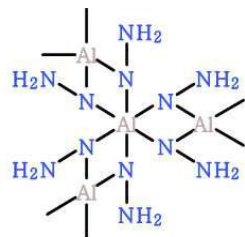
(화학식 1q),



(화학식 1r),



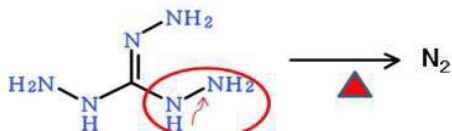
(화학식 1s)



(화학식 1t)

본 발명의 발포제는, 3개 이상의 질소-질소 기능성 기를 스타-형상(Star- shape)으로 포함하고 있어, 보다 많은 질소 가스를 생성할 수 있으며, 범용적으로 사용되는 ADCA 발포제와 비교하여, 동등 이상의 발포 성능을 가지면서도, 열분해시 폼아미드(formamide), 암모니아(ammonia) 가스의 발생이 적은 장점이 있다. 예를 들면, 화학식 1d로 표시되는 발포제의 열분해 메커니즘은 하기 반응식 2와 같다.

[반응식 2]



본 발명에 따른 발포제는, 기존 ADCA 발포제와 비교하여, 가스 발생량이 통상 약 25~40 % 더 많으므로, 경제적 일 뿐만 아니라, 일산화탄소의 발생량이 적으므로, 생식 독성물질로서 REACH 규제 등록 물질로 등재된 폼아미드의 발생량도 적은 장점이 있다.

본 발명에 따른 발포제는, 통상의 다양한 유기 합성법으로 제조될 수 있으며, 구체적으로는, 하기 실시예에 나

타넨 바와 같이, (i) 구아니딘(Guanidine)과 히드라진 또는 그 유도체를 반응시키거나(실시에 1, 5, 6), (ii) 3개의 반응성 할로젠을 포함하는 화합물을 히드라진 또는 그 유도체와 반응시키거나(실시에 2, 3), (iii) 3개의 시아노기(-CN)와 NaN_3 를 반응시키는(실시에 7) 방법 등으로 제조될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 발포제는 원-팟(one-pot) 반응으로 합성될 수 있으므로, 합성이 용이하고 경제적이다.

[0039] 본 발명에 따른 수지의 발포 방법은, 본 발명의 발포제와 발포 대상 수지를 혼합하고, 가열하는 단계를 포함한다. 상기 발포제와 발포 대상 수지의 혼합에는 교반기 또는 프레스 롤(press roll) 등의 통상적인 수지 혼합 수단이 사용될 수 있고, 상기 가열에는 압출기, 프레스 몰드(press mold), 열풍 순환식 오븐 등의 통상적인 수지 가열 수단이 사용될 수 있다. 상기 수지 혼합 수단 및 수지 가열 수단의 운전 조건은 발포 대상 수지의 종류, 발포제, 첨가제의 종류 및 상태에 따라 적절하게 운전될 수 있으며, 대표적인 운전 조건들로는 상기 발포제가 파우더(powder)의 형태로 사용되는 경우와 마스터 배치(master batch, 여기서 마스터 배치란, 수지에 발포제를 고농도, 예를 들면, 10 내지 55 중량%로 농축하여 분산시켜 놓은 것을 의미한다.)의 형태로 사용되는 경우로 나눌 수 있는데, 상기 마스터 배치는 90 내지 120 °C의 온도를 가지는 수지 혼합 수단에서 10 내지 30 분 동안 혼합되고, 90 내지 250 °C의 온도를 가지는 수지 가열 수단에서 가열되어 제조될 수 있다. 상기 발포 대상 수지와 발포제(파우더의 형태 또는 마스터 배치의 형태 등)는 25 내지 120 °C의 온도를 가지는 수지 혼합 수단에서 1 내지 30 분 동안 혼합되고, 150 내지 250 °C(구체적으로 170 내지 230 °C)의 온도, 100 내지 160 kg/cm^2 (구체적으로 100 내지 150 kg/cm^2)의 압력을 가지는 수지 가열 수단에서 20 초 내지 30 분 동안 가열되어 발포된다. 상기 발포제의 사용량도 발포 대상 수지의 종류, 발포제의 종류, 희망하는 발포도 등에 따라 달라질 수 있으나, 예를 들면, 파우더 형태의 발포제는 발포 대상 수지 100 중량부에 대하여, 1 내지 40 중량부(구체적으로는 1 내지 20 중량부, 더욱 구체적으로는 1.5 내지 10 중량부, 더욱 구체적으로는 2 내지 6 중량부)가 사용될 수 있고, 마스터 배치 형태의 발포제는 발포 대상 수지 100 중량부에 대하여, 10 내지 80 중량부(구체적으로는 20 내지 70 중량부, 더욱 구체적으로는 30 내지 55 중량부)가 사용될 수 있다.

[0040] 본 발명의 발포제가 사용되는 발포 대상 수지로는, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리염화비닐(PVC), 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리아미드, 아세탈, 스티렌부타디엔 고무(SBR), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(Ethylene vinyl acetate copolymer: EVA), 에틸렌프로필렌 고무(monomer rubber: EPDM), 열가소성 탄성체(Thermoplastic Elastomer: TPE), 열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane: TPU), 열가소성 고무(Thermoplastic rubber: TPR), ABS 수지(acrylonitrile butadiene styrene copolymer), 고무(rubber), 에폭시(epoxy) 수지, 아크릴 수지 등의 각종 합성 또는 천연 수지가 사용될 수 있다. 또한, 상기 발포 공정에서, 칼슘 카보네이트(Calcium carbonate), 산화 아연(Zinc Oxide), 스테아릭산(Stearic acid), 디시클로헥실 프탈레이트(Dicyclohexyl phthalate) 등의 각종 첨가제를 사용할 수 있다.

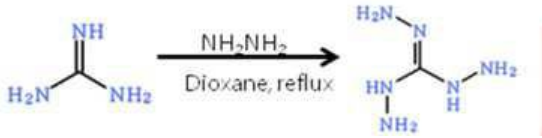
[0041] 본 발명에 따른 발포제는 차량용 시트, 타이어 및 루프랙 커버, 가니쉬 커버장치, 웨더 스트립(weather strip), 공조 장치용 에어덕트 등의 엔지니어링 플라스틱(engineering plastic), 차량용 내/외장재 등의 차량용 제품, 에어컨, TV, PC(개인용 컴퓨터) 등의 가전기기 케이스, 샷시, 스펀지, 우레탄 등의 발포 성형 제품 건축 내장재, 벽지, 바닥재, 인조피혁, 운동화, 슬리퍼 등의 신발류(footwear) 제품, 유아 및 어린이용 매트, 장난감 등의 유아용 제품, 합성 목재, 액세서리 장신구 또는 기타 플라스틱 용기 등에 유용하게 이용될 수 있다.

[0042] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0043] [실시예 1] 화학식 1d로 표시되는 발포제의 제조

[0044] 하기 반응식 3에 나타낸 바와 같이, 구아니딘 하이드로클로라이드 19.1g (0.2 mol, Guanidine hydrochloride) 및 용매로서 디옥산(Dioxane) 100 mL를 플라스크에 넣고 교반하였다. 상기 플라스크에, 히드라진 모노하이드레이트(hydrazine monohydrate) 80% 40.0g (0.8 mol)을 상온에서 천천히 적가한 다음, 2시간 동안 환류(reflux) 및 교반하였다. 끝으로, 실온에서, 디옥산(Dioxane) 및 에탄올(EtOH)로 세척하여, 화학식 1d로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 82%, DT: 224°C, GV: 300ml/g, NMR : δ 4.50 (2H, NH₂), δ 8.60 (1H, NH)).

[0045] [반응식 3]

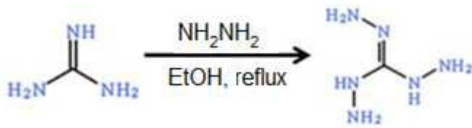


[0046]

[0047] [실시예 1-1] 화학식 1p로 표시되는 발포제의 제조

[0048] 하기 반응식 4에 나타낸 바와 같이, 구아니딘 나이트레이트 24.4g (0.2 mol, Guanidine nitrate) 및 용매로서 에탄올(Ethanol) 100 mL를 플라스크에 넣고 교반하였다. 상기 플라스크에, 히드라진 모노하이드레이트 (hydrazine monohydrate) 80% 40.0g (0.8 mol)을 상온에서 천천히 적가한 다음, 2시간 동안 환류(reflux) 및 교반하였다. 끝으로, 실온에서, 에탄올(EtOH)로 세척하여, 화학식 1p로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 80%, DT: 214°C, GV: 300ml/g, NMR : δ 4.46 (2H, NH_2), δ 8.56 (1H, NH)).

[0049] [반응식 4]

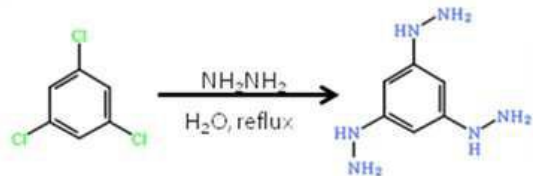


[0050]

[0051] [실시예 2] 화학식 1b로 표시되는 발포제의 제조

[0052] 하기 반응식 5에 나타낸 바와 같이, 트리클로로벤젠 30.0 g (0.165 mol, Trichloro benzene) 및 물(H_2O) 150 mL를 플라스크에 넣고 교반하였다. 상기 플라스크에, 히드라진 모노하이드레이트 (hydrazine monohydrate) 80% 46.5g (0.74 mol)을 상온에서 천천히 적가한 다음, 2시간 동안 환류 및 교반하였다. 끝으로, 실온에서, 물(H_2O)로 세척하여, 화학식 1b로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 74%, DT: 300°C, GV: 160ml/g, NMR : δ 5.21 (2H, NH_2), δ 7.37 (1H, Ph), 7.67 (2H, Ph), δ 9.67 (1H, NH)).

[0053] [반응식 5]

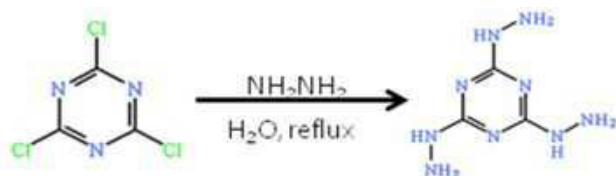


[0054]

[0055] [실시예 3] 화학식 1c로 표시되는 발포제의 제조

[0056] 하기 반응식 6에 나타낸 바와 같이, 시아누릭 클로라이드 18.4 g (0.1 mol, Cyanuric chloride) 및 물(H_2O) 276 mL를 플라스크에 넣고 교반하였다. 상기 플라스크에, 히드라진 모노하이드레이트 (hydrazine monohydrate) 60% 31.25g (0.5 mol)을 천천히 적가한 다음, 2시간 동안 환류 및 교반하였다. 끝으로, 실온에서, 물(H_2O)로 세척하여, 화학식 1c로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 91%, DT: 270°C, GV: 220ml/g, NMR : δ 4.64 (1H, NH), δ 8.81 (2H, NH_2)).

[0057] [반응식 6]



[0058]

[0059] [실시예 4] 화학식 1m로 표시되는 발포제의 제조

[0060] 하기 반응식 7에 나타낸 바와 같이, 실시예 1에서 합성한 화학식 1d로 표시되는 화합물 20.0g (0.21 mol), 아세트산 63.0 g (1.05 mol, acetic acid) 및 물(H₂O) 200 mL를 플라스크에 넣고 교반하였다. 상기 플라스크에, NaOCN 61.2 g (0.942 mol)을 천천히 실온에서 적가한 다음, 75 °C에서 하룻밤(overnight) 교반하였다. 끝으로, 실온에서, 물(H₂O) 및 에탄올(EtOH)로 세척하여, 화학식 1m로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 88%, DT: 295°C, GV: 166ml/g, NMR : δ 7.22 (1H, NH), δ 8.87 (1H, NH), δ 9.99 (2H, NH₂)).

[0061] [반응식 7]

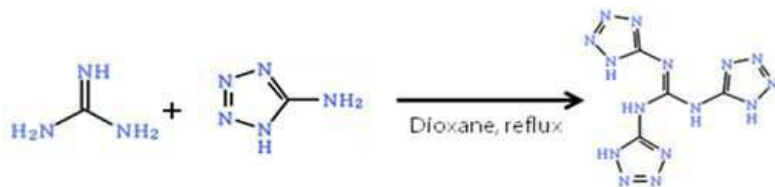


[0062]

[0063] [실시예 5] 화학식 1n로 표시되는 발포제의 제조

[0064] 하기 반응식 8에 나타낸 바와 같이, 구아니딘 하이드로클로라이드 5.0 g (0.05 mol, Guanidine hydrochloride) 및 용매로서 디옥산(Dioxane) 100 mL를 플라스크에 넣고 교반하였다. 상기 플라스크에, 테트라졸 아민 15.6g (0.18 mol, tetrazole amine)을 실온에서 적가한 다음, 2시간 동안 환류 및 교반하였다. 끝으로, 실온에서, 디옥산(Dioxane) 및 에탄올(EtOH)로 세척하여, 화학식 1n로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 51%, DT: 280°C, GV: 80ml/g, NMR : δ 6.45 (1H, NH), δ 14.35 (1H, NH)).

[0065] [반응식 8]

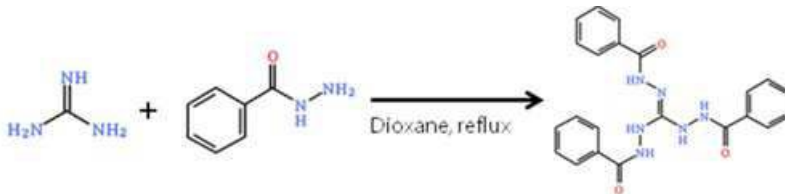


[0066]

[0067] [실시예 6] 화학식 1o로 표시되는 발포제의 제조

[0068] 하기 반응식 9에 나타낸 바와 같이, 구아니딘 하이드로클로라이드 20.0 g (0.2 mol, Guanidine hydrochloride) 및 용매로서 디옥산(Dioxane) 200 mL를 플라스크에 넣고 교반하였다. 상기 플라스크에, 벤조산 하이드라지드 100.0 g (0.73 mol, benzoic acid hydrazide)을 적가한 다음, 하룻밤(overnight) 동안 환류 및 교반하였다. 끝으로, 실온에서, 디옥산(Dioxane)으로 세척하여, 화학식 1o로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 77%, DT : 110°C, GV: 100ml/g NMR : δ 6.99 (1H, NH), 7.33 (5H, ph), δ 11.13 (1H, NH)).

[0069] [반응식 9]



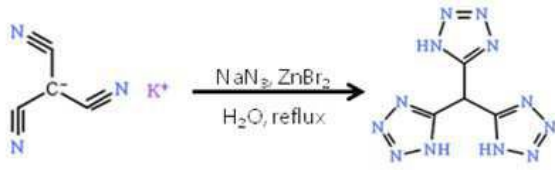
[0070]

[0071] [실시예 7] 화학식 1k로 표시되는 발포제의 제조

[0072] 하기 반응식 10에 나타낸 바와 같이, 포타슘 트리시아노메타이드 1.29 g (10 mmol, Potassium tricyanomethide), NaN₃ 2.2 g (33 mmol), ZnBr₂ 6.76 g (30 mmol) 및 용매로서 물(H₂O) 50 mL를 플라스크에 넣고, 하룻밤(overnight) 동안 환류 및 교반하였다. 반응물을 실온에서 물로 세척하여 갈색 화합물을 얻고, 이를 4N HCl에 첨가하여 18 시간 동안 교반하였다. 반응물을 여과(filter)하여 얻은 고체 화합물을 다시 1M NaOH 25 mL에 용해시킨 후, 여과하였다. 여과물(filterate)를 4N HCl로 중화시킨 후, 물로 세척하여, 화학식 1k로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 46%, DT : 310°C, GV: 84ml/g NMR : δ 7.01 (1H, CH), δ 12.01 (1H,

NH)).

[0073] [반응식 10]

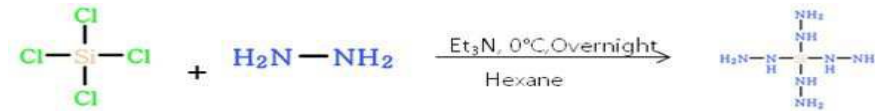


[0074]

[0075] [실시예 8] 화학식 1s로 표시되는 발포제의 제조

[0076] 하기 반응식 11에 나타난 바와 같이, 실리콘 테트라클로라이드 16.9 g (0.1 mol, Silicon tetrachloride) 및 용매로서 헥산(Hexane) 200 mL를 플라스크에 넣고 0°C 교반하였다. 상기 플라스크에 100% 하이드라진 용액 15.6g (0.4 mol, Hydrazine Hydrate 100%)을 0°C에서 적가한 다음, 하룻밤 동안 0°C~20°C 교반하였다. 끝으로, -5°C 에서 헥산(Hexane) 용액 하에 재결정을 작업을 하면, 화학식 1s로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 65%).

[0077] [반응식 11]



[0078]

[0079] [실시예 9] 화학식 1t로 표시되는 발포제의 제조

[0080] 하기 반응식 12에 나타난 바와 같이, 트리메틸알루미늄 7.21 g (0.1 mol, Trimethylaluminium) 및 용매로서 헥산(Hexane) 200 mL를 플라스크에 넣고 0°C 교반하였다. 상기 플라스크에 100% 하이드라진 용액 7.5g (0.15 mol, Hydrazine Hydrate 100%)을 0°C에서 적가한 다음, 30분 동안 0°C~20°C 교반하였다. 끝으로, -30°C 에서 헥산(Hexane) 용액 하에 재결정을 작업을 하면, 화학식 1t로 표시되는 흰색 화합물을 합성하였다(수율: 85%, mp: 105°C).

[0081] [반응식 12]



[0082]

[0083] [실험예 1] 발포제의 분해온도

[0084] 실시예 1 내지 7과 비교예로서 아조디카본아미드(ADCA) 각각 500 mg을 가열하여 분해시키면서, 분해온도(DT: Decomposition temperature) 및 가스부피(GV: gas volume)를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0085]

	발포제 화합물	분해온도(°C)	가스부피(mL/g)	비교
비교예	아조디카본아미드(ADCA)	202	220	-
실시예 1	화학식 1d	224	300	Gas량 높고, 유해가스 X
실시예 2	화학식 1b	300	160	고온공정 적용 0 유해가스 X
실시예 3	화학식 1c	270	220	고온공정 적용 0 유해가스 X
실시예 4	화학식 1m	295	166	고온공정 적용 0 유해가스 X
실시예 5	화학식 1n	280	80	고온공정 적용 0 유해가스 X
실시예 6	화학식 1o	110	100	우월성 없음

실시에 7	화학식 1k	310	84	고온 공정 적용 0 유해가스 X
-------	--------	-----	----	----------------------

[0086] 도 1 및 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 발포제를 이용하여, 각각 폴리프로필렌(PP) 및 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(EVA)를 발포시켜 얻은 발포체의 내부 기공 형태를 보여주는 전자 현미경 사진이다. 도 1, 2 및 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 발포제는, 범용적으로 사용되는 아조디카본아미드(ADCA)와 비교하여, 분해 온도 및 가스부피가 유사하거나 우수하고, 균일한 기공을 가지며, 유해가스가 발생하지 않는 발포체를 형성할 수 있다.

[0087] [실험예 2] PVC sol에 대한 유해가스 분석

[0088] 상기 실시예 1에서 합성한 화학식 1d로 표시되는 발포제 3.5 phr와 발포 대상 수지(Resin)로서 PVC sol 100 gr을 3000 rpm의 속도로 설정된 기계식 교반기(mechanical stirrer)에서 2분간 혼합하였다. 상기 혼합 sol 100 gr을 코팅(coating)지에 붓고, 1.1 mm의 바-코터(Bar-coater)를 이용하여 도포시킨 후, 열풍 순환식 오븐에 넣어 PVC foam을 제조하였고, 제조된 PVC 폼의 발포배율 및 유해 가스인 포름아미드 농도를 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 이 때, 상기 열풍 순환식 오븐의 온도는 230 °C였고, 발포 시간은 1 분 14 초였다. 또한, 하기 표 2의 포름아미드의 농도는 환경유해물질 분석(SGS)을 통하여 한국 생산 기술 연구원에서 검사하였다. N.D.(Not detected)는 포름아미드의 농도가 측정할 수 없을 만큼 소량 발생했거나, 발생하지 않은 것을 의미한다.

표 2

품 목	발포 배율	Formamide 농도
D300L (ADCA)	7.3 mm	405 ppm
실시에 1 (화학식 1d)	4.5 mm (61.6%)	N.D

[0090] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 범용적으로 사용되는 아조디카본아미드(ADCA)는 포름아미드가 다량 발생하는 반면, 본 발명에 따른 발포제는 포름아미드가 측정할 수 없을만큼 소량 발생했거나, 발생하지 않는다는 것을 알 수 있다.

[0091] [실험예 3] 발포제의 분해시 발생하는 가스 성분 분석

[0092] Pyrolizer는 Eco-cup LF 를 사용하여 시료(실시예 1에서 합성한 화학식 1d로 표시되는 발포제와 비교예로서의 아조디카본아미드(ADCA))를 미량 계량(weighing)하고, 전처리 없이 바로(direct) 측정하였다. 상기 시료는 250 °C의 온도를 가지는 가열로(Furnance)에서 1 분간 처리한 뒤, 분해 가스를 담아 가스크로마토그래프 질량분석계(gas chromatograph/mass spectrophotometer, 이하, GC-MS)로 관찰하였다. 발포제의 가스 분석에 이용한 GC-MS 분석 기기는 (Agilent社 7890)을 이용하였고, GC-MS의 컬럼(Column)은 Ultra Alloy-5 (30 m * 0.25 mm *0.25 μm)를 이용하였다. 흐름 속도(Flow rate)는 1 ml/min으로 하였고, 30 분간 관찰 하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

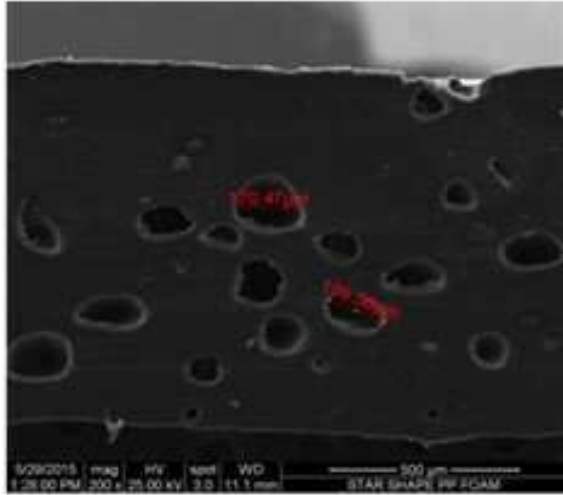
Component	Formula	Area %	
		실시에 1(화학식 1d)	비교예(ADCA)
Ammonia	NH ₃	12.6	41.9
Water	H ₂ O	0.0	0.0
Nitrogen	N ₂	85.2	0.0
Nitrogen + Carbon monooxide	-	0.0	23.6
Carbon dioxide	CO ₂	2.2	32.7
Formamide	H ₂ NCOH	0.0	1.8
SUM		100	100

[0094]

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 범용적으로 사용되는 아조디카본아미드(ACDA)의 경우, 폼아미드, 암모니아 등의 유해가스가 다량 발생하는 반면, 본 발명에 따른 발포제는 발생하는 기체의 대부분이 인체에 무해한 질소 기체로써, 폼아미드가 발생하지 않고, 암모니아 등의 유해 물질 발생량이 적은 장점이 있다.

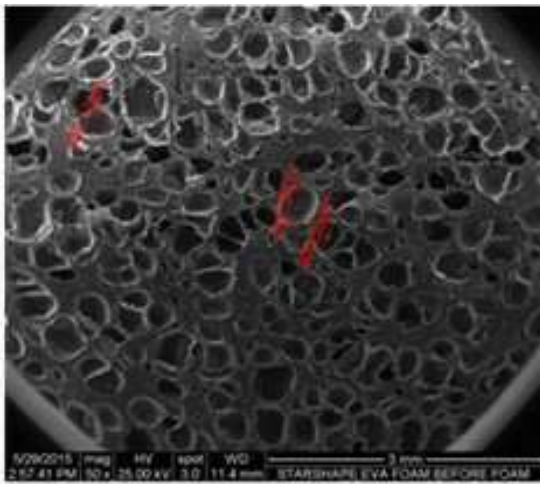
도면

도면1



Star shape PP foam

도면2



Star shape EVA foam