

明 細 書

発明の名称：

ポリイソシアネート組成物及びイソシアネート重合体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイソシアネート組成物、及び、該ポリイソシアネート組成物を用いて製造されるイソシアネート重合体組成物に関する。

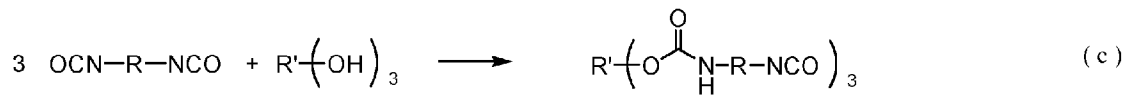
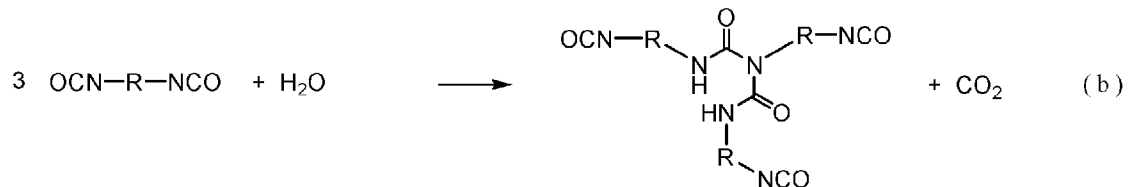
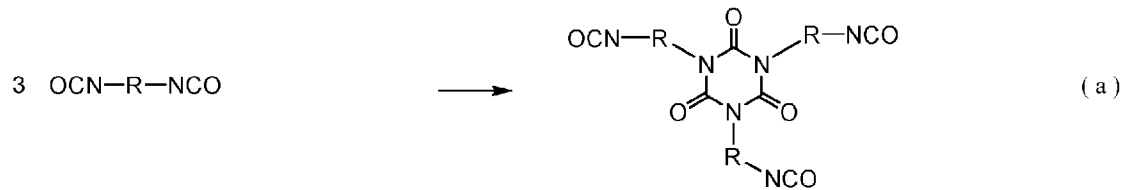
背景技術

[0002] ウレタン結合を有するポリウレタンは、主に、2官能以上のイソシアネートと、2官能以上のアルコールとの反応によって製造され、抗張力、耐摩耗性及び耐油性に優れるポリマーであり、軟質フォーム、硬質フォーム、エラストマー、接着剤、塗料、バインダー等の幅広い分野で利用されている。中でも、鎖状又は環状の脂肪族イソシアネートを原料とするポリウレタンは耐候性・耐光性に優れ、焼付塗布、自動車クリアコート材、コイル塗材等の外觀品質が求められる分野に使用される。

[0003] イソシアネートとしては2官能のイソシアネートであるジイソシアネートが用いられる場合もあるが、ポリウレタンの物性向上や蒸気圧を抑えて取扱作業者の安全を確保する目的で、例えば下記式(a)～(c)で表される反応によってジイソシアネートを重合させてイソシアネート重合体として使用する場合もある。

[0004]

[化1]



式中、Rは2価の有機基を示し、R'は3価の有機基を示す。

[0005] 式(a)で表される反応では、イソシアヌレート型イソシアネート重合体を得られ、式(b)で表される反応では、ビウレット型イソシアネート重合体を得られ、式(c)で表される反応では、ウレタン型イソシアネート重合体を得られる。

[0006] ビウレット型イソシアネート重合体に関しては、特許文献1～6に開示がある。イソシアヌレート型イソシアネート重合体に関しては、特許文献7～10に開示がある。アロファネート型イソシアネート重合体に関しては、特許文献11及び12に開示がある。

[0007] 上記したように、外観品質が求められる分野に使用される場合、ポリウレタンは着色の少ないことが要求される。そのためには、ポリウレタン化反応において着色しないだけでなく、原料のイソシアネート（2官能以上のポリイソシアネート）の着色が少ないことが重要である。しかし、一般的に、イソシアネートは空気中の酸素等により酸化されて、変質又は着色しやすい傾向にある。また、ジイソシアネートの重合によりイソシアネート重合体を製造する際にも、重合反応に用いる触媒又は溶媒に起因して、イソシアネートの着色を生じやすい傾向がある。

[0008] イソシアネートの着色を抑制する方法としては、窒素ガスでシールして空

気と遮断して製造し保管する方法や、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を添加して保管する方法がある。例えば、特許文献13には、淡色のポリウレタンラッカー用のポリイソシアネートを製造するために、イソシアネートを変性した後に過酸化化物で処理する方法が開示されている。また、特許文献14では、着色しているイソシアネートにオゾン含有ガスを接触させて、着色の低減したイソシアネートを製造する方法が検討されている。さらに、特許文献15では、着色しているイソシアネートに200～600nmの波長の光を照射することで着色の低減したイソシアネートを製造する方法も検討されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：米国特許第3976622号
特許文献2：米国特許第4176132号
特許文献3：米国特許第4290969号
特許文献4：米国特許第4837359号
特許文献5：米国特許第4983762号
特許文献6：米国特許第5641851号
特許文献7：米国特許第4324879号
特許文献8：米国特許第4412073号
特許文献9：特開昭57-47319号公報
特許文献10：特開昭63-57577号公報
特許文献11：英国特許第994890号明細書
特許文献12：特開平7-304724号公報
特許文献13：特開平2-228317号公報
特許文献14：特開平8-291129号公報
特許文献15：特表2012-506465号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 上記のように、イソシアネートの着色を抑制するために、種々の方法が検討されているが、重合反応に必要な化合物をイソシアネートに添加して保管する方法では、添加した化合物がポリウレタン等の製造時の着色の原因になる場合がある。
- [0011] また、特許文献4～6に開示された方法では、必ずしも十分に着色が低減されているとはいえず、着色が一層低減されたイソシアネートが望まれている。さらに、蒸留精製は化合物の精製方法として一般的であるが、蒸留精製時にイソシアネートを加熱するため、イソシアネートの着色が進行したり、イソシアネートの変性が生じたりする場合がある。
- [0012] 本発明は、このような事情に鑑み、着色が十分に抑制されたポリイソシアネートを得ることが可能な、蒸留精製されたイソシアネートの製造方法、それを実施するためのポリイソシアネート組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、ポリイソシアネートの重合によって着色の抑制されたイソシアネート重合体の製造方法、それを実施するためのポリイソシアネート組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の成分からなるイソシアネート組成物を用いる蒸留精製方法によってイソシアネートを蒸留分離することで、着色が十分に抑制されたイソシアネート組成物が得られること、また、該イソシアネート組成物を用いる製造方法によって着色が十分に抑制されたイソシアネート重合体を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0014] すなわち本発明は、以下の内容に関する。

[1] ポリイソシアネート組成物の全質量を基準として、97重量%以上のポリイソシアネートと、2.0質量ppm以上1.0×10⁴質量ppm以下の、前記ポリイソシアネートと異なる化合物であり少なくとも1つの不飽和結合を有する化合物、又は、5.0質量ppm以上2.0×10⁴質量ppm

以下の、炭化水素化合物、エーテル化合物、スルフィド化合物、ハロゲン化炭化水素化合物、含ケイ素炭化水素化合物、含ケイ素エーテル化合物及び含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の不活性化化合物と、を含有するポリイソシアネート組成物。

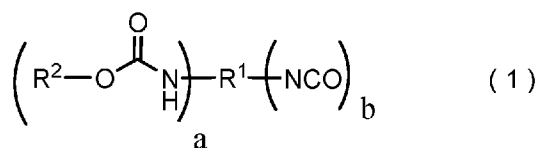
〔２〕前記ポリイソシアネートと、前記少なくとも１つの不飽和結合を有する化合物とを含有し、前記不飽和結合が、炭素－炭素間の二重結合、又は、炭素－酸素間の二重結合であり、前記炭素－炭素間の二重結合が、芳香環を構成する炭素－炭素間の二重結合ではない、〔１〕に記載の組成物。

〔３〕前記少なくとも１つの不飽和結合を有する化合物が、炭酸誘導体を含む、〔２〕に記載の組成物。

〔４〕前記炭酸誘導体が、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジブチル、炭酸ジペンチル及び炭酸ジヘキシルからなる群より選ばれる少なくとも１種の炭酸エステル又はＮ－無置換カルバミン酸エステルである、〔３〕に記載の組成物。

〔５〕前記少なくとも１つの不飽和結合を有する化合物が、下記式（１）で表される化合物を更に含む、〔３〕又は〔４〕に記載の組成物。

〔化２〕



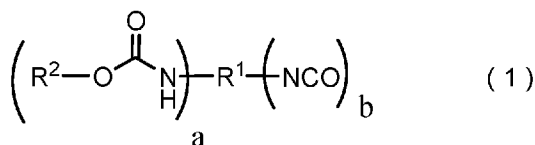
（式中、 R^1 及び R^2 は各々独立に有機基を示し、 a は１～５の整数を示し、 b は０～４の整数を示し、 a と b の和は２～５である。）

〔６〕前記炭化水素化合物、前記エーテル化合物、前記スルフィド化合物、前記ハロゲン化炭化水素化合物、前記含ケイ素炭化水素化合物、前記含ケイ素エーテル化合物及び前記含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の不活性化化合物を更に含有する、〔５〕に記載の組成物。

〔７〕前記ポリイソシアネートと、前記少なくとも１つの不飽和結合を有する化合物とを含有し、前記少なくとも１つの不飽和結合を有する化合物が、

下記式（１）で表される化合物を含む、〔１〕に記載の組成物。

[化3]



（式中、 R^1 及び R^2 は各々独立に有機基を示し、 a は１～５の整数を示し、 b は０～４の整数を示し、 a と b の和は２～５である。）

〔８〕前記炭化水素化合物、前記エーテル化合物、前記スルフィド化合物、前記ハロゲン化炭化水素化合物、前記含ケイ素炭化水素化合物、前記含ケイ素エーテル化合物及び前記含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の不活性化合物を更に含有する、〔７〕に記載の組成物。

〔９〕前記ポリイソシアネートと、前記炭化水素化合物、前記エーテル化合物、前記スルフィド化合物、前記ハロゲン化炭化水素化合物、前記含ケイ素炭化水素化合物、前記含ケイ素エーテル化合物及び前記含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の不活性化合物と、を含有する、〔１〕に記載の組成物。

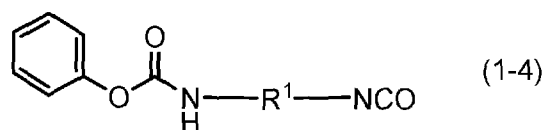
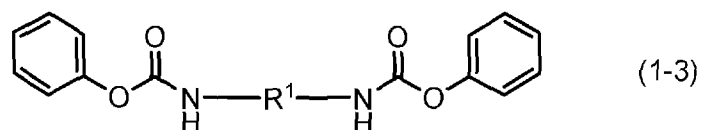
〔１０〕前記少なくとも１つの不飽和結合を有する化合物を更に含有し、前記不飽和結合が、炭素－炭素間の二重結合、又は、炭素－酸素間の二重結合であり、前記炭素－炭素間の二重結合が、芳香環を構成する炭素－炭素間の二重結合ではない、〔９〕に記載の組成物。

〔１１〕前記少なくとも１つの不飽和結合を有する化合物が、炭酸誘導体を含む、〔１０〕に記載の組成物。

〔１２〕前記炭酸誘導体が、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジブチル、炭酸ジペンチル及び炭酸ジヘキシルからなる群より選ばれる少なくとも１種の炭酸エステル又は N －無置換カルバミン酸エステルである、〔１１〕に記載の組成物。

〔１３〕前記式（１）で表される化合物が、下記式（１－３）又は（１－４）で表される化合物である、〔５〕又は〔７〕に記載の組成物。

[化4]



(式中、 R^1 は各々独立に有機基を示す。)

[14] 前記 R^1 が、ヘキサメチレン基である、[13]に記載の組成物。

[15] 前記不活性化合物が、ベンジルトルエン、ジベンジルエーテル及びヘキサデカンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である、[6]、[8]又は[9]に記載の組成物。

[16] 前記少なくとも1つの不飽和結合を有する化合物が、スチレン、 α -メチルスチレン、ペンテン及びオクテンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である[2]又は[10]に記載の組成物。

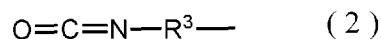
[17] ポリイソシアネートの蒸留精製における着色を防止する方法であって、前記蒸留精製の前に、前記ポリイソシアネートに、該ポリイソシアネートと異なる化合物であり少なくとも1つの不飽和結合を有する化合物を、前記ポリイソシアネートの全量基準で2.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下添加する工程を備える、方法。

[18] [17]に記載の方法によって蒸留精製されたポリイソシアネートを含む、ポリイソシアネート組成物。

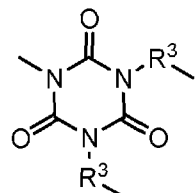
[19] [1]～[16]及び[18]のいずれかに記載の組成物に含有されるポリイソシアネートを反応させるイソシアネート重合体の製造方法であって、前記組成物に含有されるポリイソシアネートがジイソシアネートであり、前記イソシアネート重合体が、下記式(2)で表される単位と、下記式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)及び(9)でそれぞれ表される単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の単位と、を有し、前記イソシアネート重合体を構成する窒素原子が、炭素原子と結合している、方

法。

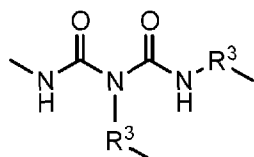
[化5]



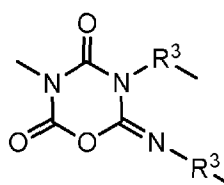
[化6]



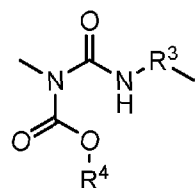
(3)



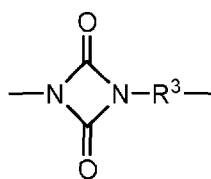
(4)



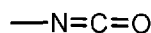
(5)



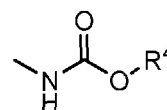
(6)



(7)



(8)



(9)

(式中、 R^3 は各々独立に2価の炭化水素基を示し、 R^4 は各々独立に1価の有機基を示す。)

[20] [19]に記載の方法によって製造される、イソシアネート重合体を含む組成物。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、着色が十分に抑制されたポリイソシアネートを得ることが可能な、精製されたポリイソシアネートの製造方法、及びそれを実施するためのポリイソシアネート組成物が提供される。また、本発明によれば、ポリイソシアネートの蒸留精製時の着色を抑制する方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の好適な実施形態について以下に説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0017] 本明細書中において、IUPAC規則及びこれ以降にも示すIUPACで定められたNomenclature規則（特別に他年度のIUPAC勧告

等を引用する場合を除く。)を指す場合は、Recommendations 1979に基づいて、1980年に“化学の領域”の別冊として刊行された有機化学と生化学の規則すべてと日本語への字訳規則を包含した版を元にしてその後のすべての改訂及び勧告を加えた「有機化学・生化学命名法」(日本国 南江堂出版 1992年発行の改訂第2版)を引用したものを意味する。“有機”とは、該命名法に開示されている命名法の対象とされる化合物群一般を指す。該対象は、1993年に出された勧告に記載された対象であってもよい。ただし、上記Nomenclatureの対象とした“有機”化合物には、有機金属化合物や金属錯体も含有される。本実施形態においては、特に説明のない場合、“有機基”及び“置換基”等の用語は、金属原子及び／又は半金属を含まない原子で構成される基を意味する。さらに本実施形態では、好ましくは、H(水素原子)、C(炭素原子)、N(窒素原子)、O(酸素原子)、S(硫黄原子)、Cl(塩素原子)、Br(臭素原子)、I(ヨウ素原子)から選ばれる原子から構成される“有機化合物”、“有機基”又は“置換基”を使用する。

[0018] 以下の説明に、“脂肪族”及び“芳香族”という語を多用する。上記したIUPACの規則によれば、有機化合物は、脂肪族化合物と芳香族化合物に分類されることが記載されている。脂肪族化合物とは、1995年のIUPAC勧告に基づいた脂肪族化合物に沿った基の定義である。該勧告では、脂肪族化合物を“Acyclic or cyclic, saturated or unsaturated carbon compounds, excluding aromatic compounds”と定義している。また、本実施形態の説明で用いる“脂肪族化合物”は、飽和及び不飽和、鎖状及び環状のいずれも含有するものであり、上記したH(水素原子)；C(炭素原子)；N(窒素原子)；O(酸素原子)；S(硫黄原子)；Si(ケイ素原子)；Cl(塩素原子)、Br(臭素原子)及びI(ヨウ素原子)から選ばれるハロゲン原子から選ばれる原子で構成される“有機化合物”、“有機基”又は“置換基”を指す。

[0019] アラルキル基等の芳香族基が脂肪族基に結合している場合は、そのように“芳香族基で置換された脂肪族基”又は“芳香族基が結合した脂肪族基からなる基”と表記することがある。これは、本実施形態における反応性に基づくもので、アラルキル基のような基の反応に関する性質は、芳香族性ではなく脂肪族の反応性に極めて類似しているからである。また、アラルキル基、アルキル基等を包含した非芳香族反応性基を、“芳香族基で置換されていてよい脂肪族基”、“芳香族基で置換されていてよい脂肪族基”、“芳香族基が結合していてよい脂肪族基”等と表記することがある。

[0020] なお、本明細書中で使用する化合物の一般式を説明する際は、上記した IUPAC で定められた *Nomenclature* 規則に沿った定義を使用するが、具体的な基の名称、例示する化合物の名称には、慣用名を使用する場合がある。また、本明細書中に、原子の数、置換基の数、個数を記載する場合は、それらは全て整数を表している。

[0021] 本明細書中において、“活性水素”とは、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケイ素原子等と結合している水素原子（芳香族性ヒドロキシ基は除く）、及び、末端メチン基の水素原子を指す。“活性水素”は、例えば、 $-C(=O)OH$ 基、 $-C(=O)H$ 基、 $-SH$ 基、 $-SO_3H$ 基、 $-SO_2H$ 基、 $-SOH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-NH-$ 基、 $-SiH$ 基、 $-C\equiv CH$ 基等の原子団に含まれている水素である。なお、ヒドロキシ基（ $-OH$ 基）に含まれる水素原子は上記“活性水素”の定義に含まれるが、特に記載のない限り、ヒドロキシ基（ $-OH$ 基）は“活性水素”を含む基には含まない。ヒドロキシ基を有する化合物としては、アルコール及び芳香族ヒドロキシ化合物が挙げられる。

[0022] 本明細書中における“アルコール”とは、IUPAC の定義（Rule C-201）に記載された、「ヒドロキシ基が飽和炭素原子に結合した化合物（Compounds in which a hydroxy group, $-OH$, is attached to a saturated carbon atom: R_3COH ）」であり、ヒドロキシ基が芳香環

に結合した芳香族ヒドロキシ化合物は含まれない。

[0023] 本明細書中における“芳香族ヒドロキシ化合物”とは、IUPACの定義(Rule C-202)に記載されたフェノール類(phenols)「1つもしくはそれ以上のヒドロキシ基がベンゼン環又は他のアレーン環に結合した化合物(Compounds having one or more hydroxy groups attached to a benzene or other arene ring.)」である。

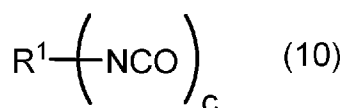
[0024] 本明細書中における“不飽和結合”とは、2個の原子の間の化学結合が共有結合2あるいは3個で形成されているものをいい、二重結合及び三重結合を包含した用語である(化学大辞典7縮小版(共立出版株式会社、2003年10月1日発行))。不飽和結合としては、例えば、C=C、C≡C、C=O、C=N、C≡N、N=N、N=O等が挙げられる。

[0025] 本実施形態のポリイソシアネート組成物に含有される化合物について説明する。

[0026] <ポリイソシアネート>

本実施形態に係るポリイソシアネートとしては、イソシアネート基を2以上有する化合物であれば、特に限定されないが、下記式(10)で表される化合物が好ましく使用される。

[0027] [化7]



式中、cは2～5の整数を示し、R¹はc価の有機基を示す。

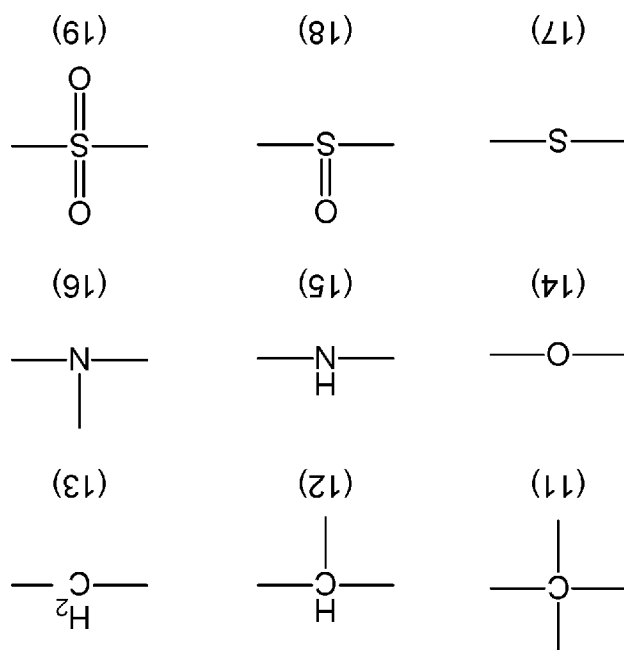
[0028] R¹は、炭素原子数1～85の有機基であることが好ましい。

[0029] R¹は、脂肪族基、芳香族基、又は、脂肪族基と芳香族基とが結合してなる基を表し、具体的には、環式炭化水素基(単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基炭化水素基)、ヘテロ環基、ヘテロ環式スピロ基、ヘテロ架橋環基等の環式基、非環式炭化水素基、非環式炭化水素基と環式基

から選ばれる基から 1 種以上の基と結合した基、及び、上記基が特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄又はケイ素）との共有結合を介して結合している基が挙げられる。

[0030] 特定の非金属原子との共有結合とは、例えば、上記した基が、下記式（1）～（19）で表されるいずれかの基と共有結合で結合している状態である。

[0031] [化8]



[0032] 本実施形態において好ましく使用できる R¹ 基は、副反応の起こり難さの観点から、脂肪族基、芳香族基及び脂肪族と芳香族基が結合してなる基から選

ばれる、非環式炭化水素基、環式炭化水素基（単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基）からなる群の中から選ばれる基、及び上記群から選ばれる少なくとも 1 種の基が結合した基（互いに置換した基）であつて、炭素原子数 1～85 の基である。流動性等の観点から、好ましくは炭素原子数 1～70 の基である。更に好ましくは炭素原子数 1～13 の基である。

[0033] 式（10）で表されるポリイソシアネートの好ましい例としては、

- 1) R^1 基が、脂肪族基及び／又は芳香族基で置換されていてもよい芳香環を1以上含有する炭素原子数6～85の基であり、 R^1 基中の芳香族基をイソシアネート基が置換し、 c が2～5の整数である芳香族ポリイソシアネート、
- 2) R^1 基が、芳香族基で置換されていてもよい、炭素原子数1～85の脂肪族基であり、 c が2又は3の脂肪族ポリイソシアネートである。

[0034] イソシアネート基が結合している原子（好ましくは炭素原子）が、芳香環に含まれるものを芳香族イソシアネートと表記し、芳香環でない原子（主に炭素原子）に結合している場合を脂肪族イソシアネートと表記している。更に好ましい脂肪族基は、炭素原子数6～70の脂肪族基であり、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、及び、上記鎖状炭化水素基と上記環状炭化水素基から選ばれる少なくとも1種の基が結合した基（例えば、鎖状炭化水素基で置換された環状炭化水素基、環状炭化水素基で置換された鎖状炭化水素基等を指す）である。

[0035] 以下に好ましいポリイソシアネートの具体例を示す。

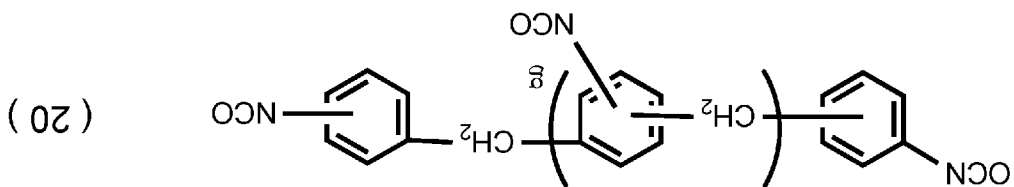
1) 芳香族ポリイソシアネート

R^1 基が、脂肪族及び／又は芳香族置換されていてもよい芳香環を1以上含有する炭素原子数6～85の基であり、 R^1 基中の芳香族基の1つ以上の水素原子がイソシアネート基で置換され、 a が2である芳香族ポリイソシアネートである。好ましくは、 R^1 基が炭素原子数6～70の基であり、 c が2～5の整数である芳香族ポリイソシアネートであり、流動性等を考慮して、更に好ましくは R^1 基が、1つ以上の“イソシアネート基で置換された”芳香環を含有する炭素原子数6～13の基であり、 c が2～5の整数である芳香族ポリイソシアネートであり、上記芳香環は更にアルキル基、アリール基、アラールキル基で置換されていてもよい。

[0036] 芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、ジイソシアナトベンゼン、ジイソシアナトトルエン、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジイソシアナトメシチレン、ジイソシアナトビフェニル、ジイソシアナトジベンジル、ビス（イソシアナトフェニル）プロパン、ビス（イソシアナトフェニル）エ

ーチル、ピエス（イソシアナトフェノキシエタン）、ジイソシアナトキシレン、ジイソシアナトアニソール、ジイソシアナトフェネートール、ジイソシアナトナフタレン、ジイソシアナトメチルベンゼン、ジイソシアナトメチルトナフタレン、ジイソシアナトメチルナフタレン、及び、下記式（20）で表されるポリメチレンポリフェニルポリアミンを挙げることができる。

[化9]



式中、 g は 0 ～ 6 の整数である。

[0037] 2) 脂肪族ポリイソシアネート

式（10）で表されるポリイソシアネートは、 R^1 基が、炭素原子数 1 ～ 8

5の脂肪族基であり、 c が2又は3の脂肪族ポリイソシアネートである。上記脂肪族基は更に芳香族基で置換されていてもよい。更に好ましいポリイソシアネートは、上記脂肪族基が、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、及び、

鎖状炭化水素基と環状炭化水素基とから構成される基である脂肪族ポリイソ

シアネートである。より好ましくは R^1 基が脂肪族基であって、炭素原子数 1

～ 70の非環状炭化水素基及び環状炭化水素基、並びに、非環状炭化水素基

と環状炭化水素基とから構成される基であり、 c が2又は3の脂肪族ポリイ

ソシアネートである。工業的に大量に製造する際の流動性等の観点から、最

も好ましくは R^1 基が、炭素原子数 6 ～ 13の非環状炭化水素基及び環状炭化

水素基、並びに、非環状炭化水素基と環状炭化水素基とから構成される基で

ある脂肪族ポリイソシアネートである。すなわち、 R^1 基が、直鎖及び／又は

分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、並びに、直鎖及び／又は分岐鎖

状のアルキル基と上記シクロアルキル基とから構成される基である。

[0038] 脂肪族ポリイソシアネートとして、例えば、エチレンジイソシアネート、ジイソシアナトプロパン、ジイソシアナトブタン、ジイソシアナトペンタン、ジイソシアナトヘキサン、ジイソシアナトデカン等の脂肪族ジイソシアネ

ート類；トリイソシアナトヘキサン、トリイソシアナトノナン、トリイソシアナトデカン等の脂肪族トリイソシアネート類；ジイソシアナトシクロブタン、ジイソシアナトシクロヘキサン、3-イソシアナトメチルー3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（「イソホロンジイソシアネート」ともいう）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）等の置換された環式脂肪族イソシアネート類が挙げられる。

[0039] これらのポリイソシアネートの中でも、1分子中にイソシアネート基を2つ有するジイソシアネートが好ましい。耐候性及び耐熱黄変性が要求される用途に好適であり、且つ工業的に入手容易である観点から、ヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートがより好ましい。上記ポリイソシアネートは、単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[0040] <不飽和結合を有する化合物>

本実施形態のポリイソシアネート組成物は、ポリイソシアネートと共に、ポリイソシアネート以外の少なくとも1つの不飽和結合を有する化合物、及び／又は後述する化合物A～化合物Eからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と、を含有する。

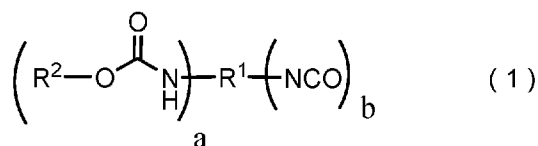
[0041] 本実施形態に係る不飽和結合を有する化合物（以下、「不飽和結合化合物」ともいう）は、好ましくは、その不飽和結合が、炭素－炭素間の不飽和結合、炭素－窒素間の不飽和結合又は炭素－酸素間の不飽和結合である化合物である。また、化合物の安定性の観点から、不飽和結合は、二重結合である化合物が好ましく、炭素－炭素間の二重結合（ $C=C$ ）又は炭素－酸素間の二重結合（ $C=O$ ）がより好ましい。

[0042] 一般的に、炭素－炭素間の二重結合は芳香環を構成する炭素－炭素間の二重結合である場合もあるが、本実施形態において、好ましくは芳香環を構成する炭素－炭素間の二重結合ではない。

[0043] このような化合物としては、例えば、炭酸誘導体、下記式（1）で表される化合物及び下記式（21）で表される化合物を挙げることができる。

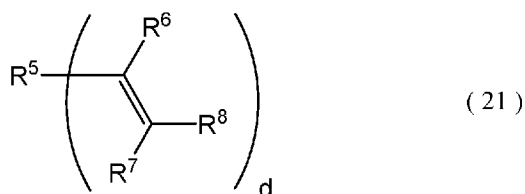
[0044]

[化10]



式中、 R^1 及び R^2 は各々独立に有機基を示し、 a は 1 ～ 5 の整数を示し、 b は 0 ～ 4 の整数を示し、 a と b の和は 2 ～ 5 である。

[0045] [化11]



式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数 1 ～ 10 の有機基を示し、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ が同時に水素原子ではなく、 d は 1 ～ 3 の整数を示す。

[0046] <炭酸誘導体>

不飽和結合化合物が炭酸誘導体である場合について説明する。本実施形態に係る炭酸誘導体とは、下記式 (22) で表される化合物を指す。

[化12]

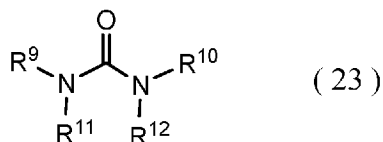


式中、 X は炭素原子数 1 ～ 20 の有機基で置換されていてもよいアミノ基を示し、 Y は炭素原子数 1 ～ 20 の有機基又は炭素原子数 0 ～ 20 の有機基で置換されていてもよいアミノ基を示す。

[0047] 上記式 (22) で表される化合物としては、例えば、尿素化合物、N-無置換カルバミン酸エステル及び炭酸エステルが挙げられる。

[0048] 尿素化合物とは、分子中に尿素結合を少なくとも 1 つ有する化合物であり、好ましくは、尿素結合を 1 つ有する化合物であり、下記式 (23) で表される。

[化13]



式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、各々独立に、炭素原子数1～20の脂肪族基、炭素原子数7～20の芳香族化合物で置換された脂肪族基、炭素原子数6～20の芳香族基又は水素原子を示す。 R^9 と R^{11} を構成する炭素原子数の合計は0～20の整数であり、 R^{10} と R^{12} を構成する炭素原子数の合計は0～20の整数である。

[0049] R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} としては、水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基等の鎖状アルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ビフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、ジペンチルフェニル基、ジヘキシルフェニル基、ジヘプチルフェニル基、ターフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基等の炭素原子数が6～20の芳香族基；フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、フェニルノニル基等の炭素原子数が7～20のアラルキル基を例示することができる。

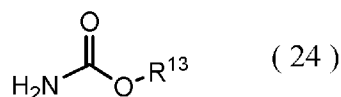
[0050] 式(23)で表される尿素化合物として、具体的には、尿素、メチル尿素、エチル尿素、プロピル尿素、ブチル尿素、ペンチル尿素、ヘキシル尿素、ヘプチル尿素、オクチル尿素、ノニル尿素、デシル尿素、ウンデシル尿素、

ドデシル尿素、トリデシル尿素、テトラデシル尿素、ペンタデシル尿素、ヘキサデシル尿素、ヘプタデシル尿素、オクタデシル尿素、ノナデシル尿素、フェニル尿素、N－（メチルフェニル）尿素、N－（エチルフェニル）尿素、N－（プロピルフェニル）尿素、N－（ブチルフェニル）尿素、N－（ペンチルフェニル）尿素、N－（ヘキシルフェニル）尿素、N－（ヘプチルフェニル）尿素、N－（オクチルフェニル）尿素、N－（ノニルフェニル）尿素、N－（デシルフェニル）尿素、N－ビフェニル尿素、N－（ジメチルフェニル）尿素、N－（ジエチルフェニル）尿素、N－（ジプロピルフェニル）尿素、N－（ジブチルフェニル）尿素、N－（ジペンチルフェニル）尿素、N－（ジヘキシルフェニル）尿素、N－（ジヘプチルフェニル）尿素、N－ターフェニル尿素、N－（トリメチルフェニル）尿素、N－（トリエチルフェニル）尿素、N－（トリプロピルフェニル）尿素、N－（トリブチルフェニル）尿素、N－（フェニルメチル）尿素、N－（フェニルエチル）尿素、N－（フェニルプロピル）尿素、N－（フェニルブチル）尿素、N－（フェニルペンチル）尿素、N－（フェニルヘキシル）尿素、N－（フェニルヘプチル）尿素、N－（フェニルオクチル）尿素、N－（フェニルノニル）尿素、ジメチル尿素、ジエチル尿素、ジプロピル尿素、ジブチル尿素、ジペンチル尿素、ジヘキシル尿素、ジヘプチル尿素、ジオクチル尿素、ジノニル尿素、ジデシル尿素、ジウンデシル尿素、ジドデシル尿素、ジトリデシル尿素、ジテトラデシル尿素、ジペンタデシル尿素、ジヘキサデシル尿素、ジヘプタデシル尿素、ジオクタデシル尿素、ジノナデシル、ジフェニル尿素、ジ（メチルフェニル）尿素、ジ（エチルフェニル）尿素、ジ（プロピルフェニル）尿素、ジ（ブチルフェニル）尿素、ジ（ペンチルフェニル）尿素、ジ（ヘキシルフェニル）尿素、ジ（ヘプチルフェニル）尿素、ジ（オクチルフェニル）尿素、ジ（ノニルフェニル）尿素、ジ（デシルフェニル）尿素、ジ（ビフェニル）尿素、ジ（ジメチルフェニル）尿素、ジ（ジエチルフェニル）尿素、ジ（ジプロピルフェニル）尿素、ジ（ジブチルフェニル）尿素、ジ（ジペンチルフェニル）尿素、ジ（ジヘキシルフェニル）尿素、ジ（ジヘプチル

フェニル) 尿素、ジ (ターフェニル) 尿素、ジ (トリメチルフェニル) 尿素、ジ (トリエチルフェニル) 尿素、ジ (トリプロピルフェニル) 尿素、ジ (トリブチルフェニル) 尿素、ジ (フェニルメチル) 尿素、ジ (フェニルエチル) 尿素、ジ (フェニルプロピル) 尿素、ジ (フェニルブチル) 尿素、ジ (フェニルペンチル) 尿素、ジ (フェニルヘキシル) 尿素、ジ (フェニルヘプチル) 尿素、ジ (フェニルオクチル) 尿素、ジ (フェニルノニル) 尿素等が挙げられる。これらの中でも、上記式 (23) において、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} が水素原子である、尿素が好ましい。

[0051] N-無置換カルバミン酸エステルとしては、下記式 (24) で表される化合物が好ましく使用される。

[化14]



式中、 R^{13} は、炭素原子数 1～50 の脂肪族基、炭素原子数 7～50 のアラルキル基又は炭素原子数 6～50 の芳香族基を示す。

[0052] R^{13} の脂肪族基の例としては、特定の非金属原子 (炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素又はハロゲン原子) で構成される基である。脂肪族基の好ましい例としては、脂肪族基が、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、及び、鎖状炭化水素基と環状炭化水素基とから構成される基が挙げられる。アラルキル基の例としては、炭素原子数 1～44 の鎖状又は分岐鎖状アルキル基が炭素原子数 6～49 の芳香族基で置換された基が挙げられる。このとき、好ましい芳香族基は、特定の非金属原子 (炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素又はハロゲン原子) で構成される基であって、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、架橋環式芳香族基、環集合芳香族基、ヘテロ環式芳香族基等が挙げられ、よりに好ましくは、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のナフチル基、置換又は無置換のアントリル基である。

[0053] R^{13} の芳香族基の例としては、特定の非金属原子 (炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素又はハロゲン原子) で構成される基であって、単環式芳香族基、

縮合多環式芳香族基、架橋環式芳香族基、環集合芳香族基、ヘテロ環式芳香族基等が挙げられ、好ましくは、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のナフチル基、置換又は無置換のアントリル基である。このような置換基の例としては、水素原子、脂肪族基（鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、及び、鎖状炭化水素基と環状炭化水素基とから構成される基）を挙げることができ、脂肪族基と芳香族基とから構成される基であってもよい。

[0054] R^{13} としては、具体的に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル、エイコシル基等の炭素原子数が1～50の鎖状アルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ビフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、ジペンチルフェニル基、ジヘキシルフェニル基、ジヘプチルフェニル基、ターフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基等の炭素原子数が6～50の芳香族基；フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、フェニルノニル基等の炭素原子数が7～50のアラルキル基を例示することができる。

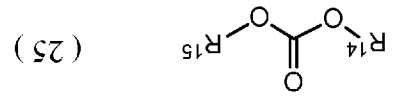
[0055] N-無置換カルバミン酸エステルとしては、具体的には、カルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル、カルバミン酸プロピル、カルバミン酸ブチル、カルバミン酸ペンチル、カルバミン酸ヘキシル、カルバミン酸ヘプチル、カルバミン酸オクチル、カルバミン酸ノニル、カルバミン酸デシル、カルバミン酸ウンデシル、カルバミン酸ドデシル、カルバミン酸トリデシル、カルバミン酸テトラデシル、カルバミン酸ペンタデシル、カルバミン酸ヘキサデシ

ル、カルババミソ酸ヘptaデシル、カルババミソ酸オクタデシル、カルババミソ酸ノナデシル、カルババミソ酸（エチルフェニル）、カルババミソ酸（プロピルフェニル）、カルババミソ酸（ブチルフェニル）、カルババミソ酸（ペンチルフェニル）、カルババミソ酸（ヘキシルフェニル）、カルババミソ酸（オクチルフェニル）、カルババミソ酸（ニルフェニル）、カルババミソ酸（デシルフェニル）、カルババミソ酸（ドデシルフェニル）、カルババミソ酸（ミチルフェニル）、カルババミソ酸（ジエチルフェニル）、カルババミソ酸（ジプロピルフェニル）、カルババミソ酸（ジヘキシルフェニル）、カルババミソ酸（ジペンチルフェニル）、カルババミソ酸（ジヘキシルフェニル）、カルババミソ酸（ジヘプチルフェニル）、カルババミソ酸（ターフェニル）、カルババミソ酸（トリメチルフェニル）、カルババミソ酸（トリエチルフェニル）、カルババミソ酸（トリプロピルフェニル）、カルババミソ酸（トリブチルフェニル）、カルババミソ酸（トリペンチルフェニル）、カルババミソ酸（トリヘキシルフェニル）、カルババミソ酸（トリオクチルフェニル）及びこれらの構造異性体等を挙げることができる。

[0056] <炭酸エステル>

炭酸エステルとは、炭酸CO（OH）₂のうち、1又は2個の水素原子を、脂肪族基又は芳香族基で置換した化合物を指す。本実施形態においては、下記式（25）で表される化合物が好ましく使用される。

[化15]



式中、R¹⁴及びR¹⁵は各々独立に、炭素原子数1～20の脂肪族基、炭素原子数7～50の芳香族基又は芳香族基を示す。

[0057] R¹⁴及びR¹⁵の脂肪族基の例としては、特定の非金属原子（炭素、酸素、

窒素、硫黄、ケイ素又はハロゲン原子）で構成される基が挙げられる。脂肪族基の好ましい例としては、脂肪族基が、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、及び、鎖状炭化水素基と環状炭化水素基とから構成される基が挙げられる。また、アラルキル基の例としては、炭素原子数 1 ～ 44 の鎖状アルキル基が炭素原子数 6 ～ 49 の芳香族基で置換された基を表す。芳香族基とは、好ましくは特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素又はハロゲン原子）で構成される基であって、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、架橋環式芳香族基、環集合芳香族基、ヘテロ環式芳香族基等が挙げられ、より好ましくは、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のナフチル基、置換又は無置換のアントリル基である。

[0058] R^{14} 及び R^{15} の芳香族基の例としては、特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素又はハロゲン原子）で構成される基であって、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、架橋環式芳香族基、環集合芳香族基、ヘテロ環式芳香族基等が挙げられ、更に好ましくは、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のナフチル基、置換又は無置換のアントリル基である。このような置換基の例としては、水素原子、脂肪族基（鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、及び、鎖状炭化水素基と環状炭化水素基とから構成される基）を挙げることができ、脂肪族基と芳香族基とから構成される基であってもよい。

[0059] このような R^{14} 及び R^{15} としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等の鎖状アルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ビフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、ジペ

ンチルフェニル基、ジヘキシルフェニル基、ジヘプチルフェニル基、ターフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基等の置換されていてもよい芳香族基；フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、フェニルノニル基等のアラルキル基を挙げることができる。

[0060] 炭酸エステルとして、具体的には、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジブチル、炭酸ジペンチル、炭酸ジヘキシル、炭酸ジヘプチル、炭酸ジオクチル、炭酸ジノニル、炭酸ジデシル、炭酸ジウンデシル、炭酸ジドデシル、炭酸ジトリデシル、炭酸ジテトラデシル、炭酸ジペンタデシル、炭酸ジヘキサデシル、炭酸ジヘプタデシル、炭酸ジオクタデシル、炭酸ジノナデシル、炭酸ジフェニル、炭酸ジ（メチルフェニル）、炭酸ジ（エチルフェニル）、炭酸ジ（プロピルフェニル）、炭酸ジ（ブチルフェニル）、炭酸ジ（ペンチルフェニル）、炭酸ジ（ヘキシルフェニル）、炭酸ジ（ヘプチルフェニル）、炭酸ジ（オクチルフェニル）、炭酸ジ（ノニルフェニル）、炭酸ジ（デシルフェニル）、炭酸ジ（ビフェニル）、炭酸ジ（ジメチルフェニル）、炭酸ジ（ジエチルフェニル）、炭酸ジ（ジプロピルフェニル）、炭酸ジ（ジブチルフェニル）、炭酸ジ（ジペンチルフェニル）、炭酸ジ（ジヘキシルフェニル）、炭酸ジ（ジヘプチルフェニル）、炭酸ジ（フェニルフェニル）、炭酸ジ（トリメチルフェニル）、炭酸ジ（トリエチルフェニル）、炭酸ジ（トリプロピルフェニル）、炭酸ジ（トリブチルフェニル）、炭酸ジ（フェニルメチル）、炭酸ジ（フェニルエチル）、炭酸ジ（フェニルプロピル）、炭酸ジ（フェニルブチル）、炭酸ジ（フェニルペンチル）、炭酸ジ（フェニルヘキシル）、炭酸ジ（フェニルヘプチル）、炭酸ジ（フェニルオクチル）、炭酸ジ（フェニルノニル）及びこれらの構造異性体が挙げられる。

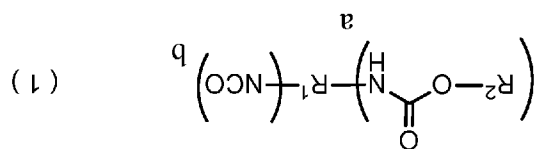
[0061] これらの化合物の中でも、後述するイソシアネートの蒸留精製や上記イソシアネートを使用するイソシアネート重合体の製造における化合物の熱安定

性を考慮すると、炭酸誘導体としては、炭酸エステル又はN－無置換カルバミン酸エステルが好ましく、炭酸エステルが更に好ましい。

[0062] <式(1)で表される化合物>

本実施形態に係る不飽和結合化合物として、下記式(1)で表される化合物が挙げられる。

[化16]



式中、 R^1 は上記式(10)で定義した R^1 と同義であり、 R^2 は1価の有機基を示し、 a は1～5の整数を表し、 b は0～4の整数を示し、 a と b の和は c であり、 c は2～5の整数である。)

[0063] 後述するように、 R^2 はヒドロキシ化合物に由来し、ヒドロキシ化合物を構成するヒドロキシ基(－OH)を除いた残基として表すことができるので、以下、 R^2 の説明を簡便にするために、 R^2 にヒドロキシ基を付加したヒドロキシ化合物(R^2 OH)として R^2 を定義する。

[0064] ヒドロキシ化合物(R^2 OH)は、アルコールであっても芳香族ヒドロキシ化合物であってもよい。

[0065] ヒドロキシ化合物(R^2 OH)がアルコールの場合、 R^2 (OH) e で表される化合物を用いることができる。 R^2 は、 e 個のヒドロキシ基で置換された、炭素原子数1～50の脂肪族基、又は炭素原子数7～50の芳香族基が結合した脂肪族基からなる基を示し、 e は1～3の整数を示す。ただし、 R^2 はヒドロキシ基以外に活性水を有しない基である。)

[0066] R^2 の脂肪族炭化水素基としては、上記基を構成する水素原子以外の原子が、特定の非金属原子(炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素又はハロゲン原子)である脂肪族炭化水素基である。脂肪族基の好ましい例としては、脂肪族基が、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、及び上記鎖状炭化水素基と上記環状炭化水素基から選ばれる少なくとも1種の基が結合した基(例えば、鎖状炭

化水素基で置換された環状炭化水素基、環状炭化水素基で置換された鎖状炭化水素基などを指す)である。また、芳香族基で置換された脂肪族基の例としては、鎖状アルキル基、芳香族基で置換されたシクロアルキル基、又は、炭素原子数6～49の上記芳香族基で置換された炭素原子数1～44のアルキル基である。上記芳香族基とは、上記で説明したように、好ましくは、上記芳香族基を構成する水素原子以外の原子が特定の非金属原子(炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素ハロゲン原子)である芳香族基であって、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、架橋環式芳香族基、環集合芳香族基、ヘテロ環式芳香族基等が挙げられ、更に好ましくは、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のナフチル基、置換又は無置換のアントリル基である。

[0067] このような R^2 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基及びこれらの構造異性体等のシクロアルキル基；メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、ペンチルシクロヘキシル基、ヘキシルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、ジブチルシクロヘキシル基及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキル基とシクロアルキル基とから構成される基；フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、フェニルノニル基及びこれらの構造異性体等のアラルキル基を挙げることができる。

[0068] これらのアルコールのうち、工業的な使用を考えれば、アルコール性ヒドロキシ基(上記ヒドロキシ化合物を構成する、芳香環以外の炭素原子に直接付加するヒドロキシ基)を1又は2個有するアルコールが、一般に低粘度であるため好ましく、上記アルコール性ヒドロキシ基が1個である、モノアル

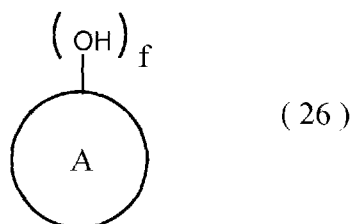
コールがより好ましい。

[0069] アルコールとして、具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、オクタデシルアルコール及びこれらの構造異性体等の無置換アルキルアルコール；シクロペンチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、シクロヘプチルアルコール、シクロオクチルアルコール及びこれらの構造異性体等の無置換シクロアルキルアルコール；メチルシクロペンチルアルコール、エチルシクロペンチルアルコール、メチルシクロヘキシルアルコール、エチルシクロヘキシルアルコール、プロピルシクロヘキシルアルコール、ブチルシクロヘキシルアルコール、ペンチルシクロヘキシルアルコール、ヘキシルシクロヘキシルアルコール、ジメチルシクロヘキシルアルコール、ジエチルシクロヘキシルアルコール、ジブチルシクロヘキシルアルコール及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキル基とシクロアルキルアルコールとから構成されるアルコール；フェニルメチルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、フェニルブチルアルコール、フェニルペンチルアルコール、フェニルヘキシルアルコール、フェニルヘプチルアルコール、フェニルオクチルアルコール、フェニルノニルアルコール及びこれらの構造異性体等の芳香族基で置換されたアルキルアルコールなどを挙げることができる。

[0070] これらの中でも、入手のし易さ、原料や生成物の溶解性等の観点から、炭素原子数 1 ～ 20 のアルキルアルコールが好ましく使用される。

[0071] 上記ヒドロキシ化合物 (R^2OH) が芳香族ヒドロキシ化合物の場合、工業的に使用することができ、一般的に低粘度である点から、1 ～ 3 価（すなわち、芳香環に結合したヒドロキシ基が 1 個から 3 個の整数個）の芳香族ヒドロキシ化合物が好ましい。芳香族ヒドロキシ化合物として、例えば、下記式 (26) で表される化合物が挙げられる。

[化17]



式中、環Aは、置換基を有してもよい芳香族炭化水素環を示し、環Aは、単環でも多環でもよく、fは、1～3の整数を示す。

[0072] 上記式(26)で表される芳香族ヒドロキシ化合物のうち、より好ましくはfが1である1価の芳香族ヒドロキシ化合物である。

[0073] 上記芳香族炭化水素環を置換する置換基としては、ハロゲン原子、脂肪族基及び芳香族基から選ばれ、環式炭化水素基（単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基）、ヘテロ環基、ヘテロ環式スピロ基、ヘテロ架橋環基等の環式基、非環式炭化水素基、及び、非環式炭化水素基と環式基からから選ばれる基から1種以上結合した基を挙げることができる。

[0074] このような置換基のなかで、本実施形態で好ましく使用できる置換基は、副反応の起こりにくさを考えれば、非環式炭化水素基、環式炭化水素基（単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基）からなる群の中から選ばれる基、及び上記群から選ばれる少なくとも1種の基が結合した基（互いに置換した基）である。

[0075] 環Aを置換する置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、エーテル基（置換又は無置換の、アルキルエーテル又はアリールエーテル又はアラルキルエーテル）からなる群から選ばれる基；1種以上の上記群から選ばれる基が結合した基；1種以上の上記群から選ばれる基が飽和炭化水素結合又はエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基；又はハロゲン原子であって、環Aを構成する炭素原子数と、環Aを置換する全ての置換基を構成する炭素原子数との合計が6～50の

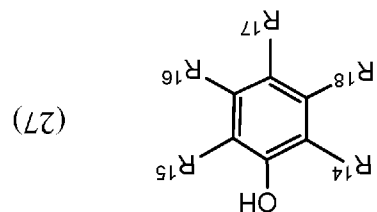
整数となる基である。

[0076] 環Aとしては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フエナント

レン環、ナフタセン環、クリセン環、ピレン環、トリフェニレン環、ペクタレン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ビフェニレン環、アセナフチレン環、アセアントリレン環、アセフエナントリレン環等を挙げることができ、好ましくは、ベンゼン環及びナフタレン環から選ばれ、少なくとも1つの構造を含有する構造である。

[0077] 工業的な使用の観点から、入手が容易であるベンゼン環を骨格とする芳香族ヒドロキシ化合物が好ましい。このような芳香族ヒドロキシ化合物として、下記式(27)で表される芳香族ヒドロキシ化合物が挙げられる。

[0078] [化18]



式中、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷及びR¹⁸は、各々独立に、鎖状アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、エーテル基(置換又は無置換の、アルキルエーテル、アリールエーテル又はアラルキルエーテル)からなる群から選ばれ、1種以上の上記群から選ばれ、基が結合した基；1種以上の上記群から選ばれ、基が飽和脂肪族結合又はエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれ、基；ハロゲン原子；又は水素原子を示し、R¹⁴～R¹⁸を構成する炭素原子数の合計は0～4の整数である。

[0079] 上記式(27)において、好ましいR¹⁴～R¹⁸は、下記(i)～(v)に示す基から独立に選ばれる基である。

(i) 水素原子、

(ii) ハロゲン原子、

(iii) 構成する炭素原子数が1～4の炭素官能基であり、α位の炭素

原子に、各々独立に、炭素原子数1～4の鎖状アルキル基、炭素原子数1

～43のシクロアルキル基、炭素原子数1～43のアルコキシ基、炭素原子数2～43であって末端にヒドロキシ基を有しないポリオキシアルキレンアルキルエーテル基、炭素原子数6～43のアリール基、炭素原子数7～43のアラルキル基及び炭素原子数7～43のアラルキルオキシ基から選ばれる基、

(iv) 炭素原子数1～44の芳香族基であり、上記芳香族基が水素原子、炭素原子数1～38の鎖状アルキル基、炭素原子数4～38のシクロアルキル基、炭素原子数1～38のアルコキシ基、炭素原子数2～38であって末端にヒドロキシ基を有しないポリオキシアルキレンアルキルエーテル基、炭素原子数6～38の芳香族基、炭素原子数7～38のアラルキル基、炭素原子数7～38のアラルキルオキシ基、及び1種以上の前記した基が結合した基から選ばれる基、

(v) 炭素原子数1～44の酸素官能基であり、炭素原子数1～44のアルキル基、炭素原子数1～44のシクロアルキル基、炭素原子数1～44のアルコキシ基、炭素原子数2～44であって末端にヒドロキシ基を有しないポリオキシアルキレンアルキルエーテル基、炭素原子数6～44の芳香族基、炭素原子数7～44のアラルキル基、炭素原子数7～44のアラルキルオキシ基、1種以上の前記した基が結合した基。

[0080] ここで、「アラルキルオキシ基」とは、上で定義したアラルキル基に酸素原子が結合した基を表している。

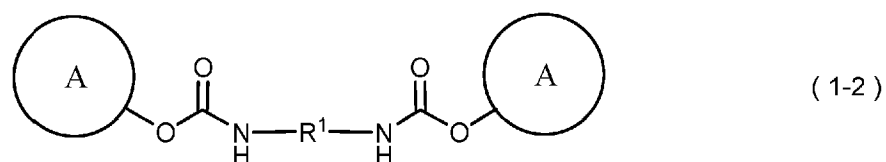
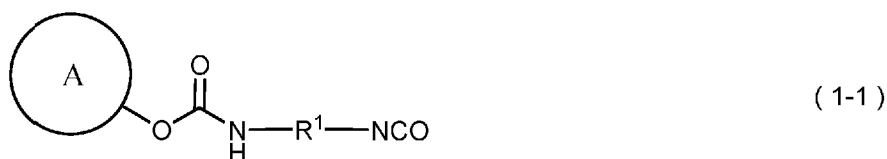
[0081] $R^{14} \sim R^{18}$ の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、ペンチルシクロヘキシル基、ヘキシルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基

、ジブチルシクロヘキシル基及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキル基とシクロアルキル基とから構成される基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキルオキシ基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基；メチルシクロペンチルオキシ基、エチルシクロペンチルオキシ基、メチルシクロヘキシルオキシ基、エチルシクロヘキシルオキシ基、プロピルシクロヘキシルオキシ基、ブチルシクロヘキシルオキシ基、ペンチルシクロヘキシルオキシ基、ヘキシルシクロヘキシルオキシ基、ジメチルシクロヘキシルオキシ基、ジエチルシクロヘキシルオキシ基、ジブチルシクロヘキシルオキシ基及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキル基とシクロアルキル基とから構成される基に対応するアルキルオキシ基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ビフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、ジペンチルフェニル基、ジヘキシルフェニル基、ジヘプチルフェニル基、ターフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基及びこれらの構造異性体等の芳香族基；1-メチル-1-フェニルエチル基、1-フェニルエチル基等の芳香族基とアルキル基とから構成される基；フェノキシ基、メチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、プロピルフェノキシ基、ブチルフェノキシ基、ペンチルフェノキシ基、ヘキシルフェノキシ基、ヘプチルフェノキシ基、オクチルフェノキシ基、ノニルフェノキシ基、デシルフェノキシ基、フェニルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、ジエチルフェノキシ基、ジプロピルフェノキシ基、ジブチルフェノキシ基、ジペンチルフェノキシ基、ジヘキシルフェノキシ基、ジヘ

プチルフェノキシ基、ジフェニルフェノキシ基、トリメチルフェノキシ基、トリエチルフェノキシ基、トリプロピルフェノキシ基、トリブチルフェノキシ基及びこれらの構造異性体等の芳香族オキシ基；フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、フェニルノニル基等のアラルキル基；フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基、フェニルプロピルオキシ基、フェニルブチルオキシ基、フェニルペンチルオキシ基、フェニルヘキシルオキシ基、フェニルヘプチルオキシ基、フェニルオクチルオキシ基、フェニルノニルオキシ基及びこれらの構造異性体等のアラルキルオキシ基を挙げることができる。

[0082] 例えば、上記式（１）において、 R^2O が式（２６）で表される芳香族ヒドロキシ化合物のヒドロキシ基から水素原子を除いた基であって、 a が１又は２の場合、式（１）で表される化合物は、下記式（１－１）で表される化合物及び下記式（１－２）で表される化合物である。式（１）で表される化合物は、ジイソシアネートとヒドロキシ化合物との組み合わせによって製造されるものであってもよい。

[0083] [化19]

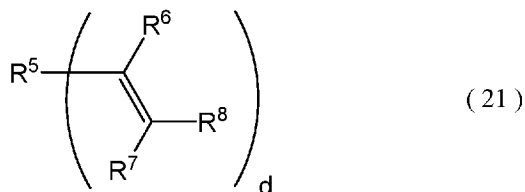


式中、環Aは、式（２６）で定義された環Aと同義の基を示し、 R^1 は、式（１）で定義された R^1 と同義の基を示す。

[0084] <炭素－炭素間の不飽和結合を有する化合物>

本実施形態における炭素－炭素間の不飽和結合を有する化合物として、下記式（２１）で表される化合物が挙げられる。

[化20]



式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数1～10の有機基を示し、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ が同時に水素原子ではなく、 d は1～3の整数を示す。

[0085] $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、好ましくは、水素原子又は炭素原子数1～10の有機基である。 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ が有機基である場合、炭素原子数1～10の脂肪族基又は炭素原子数6～10の芳香族基であることが好ましい。このような $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基及びこれらの構造異性体等のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキルオキシ基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、ペンチルシクロヘキシル基、ヘキシルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、ジブチルシクロヘキシル基及びこれらの構造異性体等のシクロアルキル基；鎖状アルキル基とシクロアルキル基とから構成される基；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、オクチルベンゼン、ナフタレン、ジメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ジプロピルベンゼン、ジブチルベンゼン、ジヘキシルベンゼン、ジオクチルベンゼン、メチルナフタレン、エチルナフタレン、ブチルナフタレン及びこれらの構造異性体等の芳香族化合物から水素原子を1つ除いて形成される基等を挙げることができる。

[0086] R^5 は、好ましくは、水素原子又は炭素原子数1～10の有機基である。 R^5 が有機基である場合、炭素原子数1～10の脂肪族基又は炭素原子数6～10の芳香族基であることが好ましい。このような R^5 としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン及びこれらの構造異性体等のアルカンからd個の水素原子を除いて形成される基；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のアルカンからd個の水素原子を除いて形成される基；メチルシクロペンタン、エチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン、ペンチルシクロヘキサン、ヘキシルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、ジブチルシクロヘキサン及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキル基で置換されたシクロアルカンからd個の水素原子を除いて形成される基；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、オクチルベンゼン、ナフタレン、ジメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ジプロピルベンゼン、ジブチルベンゼン、ジヘキシルベンゼン、ジオクチルベンゼン、メチルナフタレン、エチルナフタレン、ブチルナフタレン及びこれらの構造異性体等の芳香族化合物からd個の水素原子を除いて形成される基を挙げることができる。

[0087] 上記式(21)で表される化合物としては、プロペン、ブテン、ペンテン、2-メチルブテン、2,4,4-トリメチルペンテン-1、ヘキセン、オクテン、ノネン、デセン、ヘキサデセン、オクタデセン、ブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン、クロロエチレン、クロロプロペン、クロロブテン、クロロペンテン、クロロヘキセン、クロロオクテン、クロロノネン、クロロデセン、クロロヘキサデセン、クロロオクタデセン、クロロブタジエン、クロロペンタジエン、クロロヘキサジエン、ジクロロエチレン、ジクロロプロペン、ジクロロブテン、ジクロロペンテン、ジクロロヘキセン、ジクロロオクテン、ジクロロノネン、ジクロロデセン、ジクロロヘキサデセン、ジクロロオクタデセン、ジクロロブタジエン、ジクロロペンタジエン、ジクロロヘキ

サジエン、ブロモエチレン、ブロモプロペン、ブロモブテン、ブロモペンテン、ブロモヘキセン、ブロモクテン、ブロモノネン、ブロモデセン、ブロモヘキサデセン、ブロモクタデセン、ブロモブタジエン、ブロモペンタジエン、ブロモヘキサジエン、ジブロモエチレン、ジブロモプロペン、ジブロモブテン、ジブロモペンテン、ジブロモヘキセン、ジブロモクテン、ジブロモノネン、ジブロモデセン、ジブロモヘキサデセン、ジブロモクタデセン、ジブロモブタジエン、ジブロモペンタジエン、ジブロモヘキサジエン、フルオロエチレン、フルオロプロペン、フルオロブテン、フルオロペンテン、フルオロヘキセン、フルオロクテン、フルオロノネン、フルオロデセン、フルオロヘキサデセン、フルオロクタデセン、フルオロブタジエン、フルオロペンタジエン、フルオロヘキサジエン、ジフルオロエチレン、ジフルオロプロペン、ジフルオロブテン、ジフルオロペンテン、ジフルオロヘキセン、ジフルオロクテン、ジフルオロノネン、ジフルオロデセン、ジフルオロヘキサデセン、ジフルオロクタデセン、ジフルオロブタジエン、ジフルオロペンタジエン、ジフルオロヘキサジエン、スチレン、プロペニルベンゼン、イソプロペニルベンゼン（「 α -メチルスチレン」ともいう）、アリルベンゼン、フェニルブタジエン、ジビニルベンゼン、スチルベン、ビニルアニソール、プロペニルアニソール、アニルアニソール、イソアネトール、エレミシン、アサロン、クロロスチレン、クロロプロペニルベンゼン、クロロイソプロペニルベンゼン、クロロアリルベンゼン、クロロフェニルブタジエン、クロロジビニルベンゼン、クロロスチルベン、クロロビニルアニソール、クロロプロペニルアニソール、クロロアニルアニソール、クロロイソアネトール、クロロエレミシン、クロロアサロン、ブロモスチレン、ブロモプロペニルベンゼン、ブロモイソプロペニルベンゼン、ブロモアリルベンゼン、ブロモフェニルブタジエン、ブロモジビニルベンゼン、ブロモスチルベン、ブロモビニルアニソール、ブロモプロペニルアニソール、ブロモアニルアニソール、ブロモイソアネトール、ブロモエレミシン、ブロモアサロン、フルオロスチレン、フルオロプロペニルベンゼン、フルオロイソプロペニルベンゼン、フルオロア

リルベンゼン、フルオロフェニルブタジエン、フルオロジビニルベンゼン、フルオロスチルベン、フルオロビニルアニソール、フルオロプロペニルアニソール、フルオロアニルアニソール、フルオロイソアネトール、フルオロエレミン、フルオロアサロン、ジクロロスチレン、ジクロロプロペニルベンゼン、ジクロロイソプロペニルベンゼン、ジクロロアリルベンゼン、ジクロロフェニルブタジエン、ジクロロジビニルベンゼン、ジクロロスチルベン、ジクロロビニルアニソール、ジクロロプロペニルアニソール、ジクロロアニルアニソール、ジクロロイソアネトール、ジクロロエレミン、ジクロロアサロン、ジブロモスチレン、ジブロモプロペニルベンゼン、ジブロモイソプロペニルベンゼン、ジブロモアリルベンゼン、ジブロモフェニルブタジエン、ジブロモジビニルベンゼン、ジブロモスチルベン、ジブロモビニルアニソール、ジブロモプロペニルアニソール、ジブロモアニルアニソール、ジブロモイソアネトール、ジブロモエレミン、ジブロモアサロン、ジフルオロスチレン、ジフルオロプロペニルベンゼン、ジフルオロイソプロペニルベンゼン、ジフルオロアリルベンゼン、ジフルオロフェニルブタジエン、ジフルオロジビニルベンゼン、ジフルオロスチルベン、ジフルオロビニルアニソール、ジフルオロプロペニルアニソール、ジフルオロアニルアニソール、ジフルオロイソアネトール、ジフルオロエレミン、ジフルオロアサロン及びこれらの構造異性体が挙げられる。これらの中でもハロゲン原子を含まない化合物が、熱安定性の観点から好ましく使用される。

[0088] 少なくとも1つの不飽和結合を有する化合物としては、炭酸誘導体、上記式(1)で表される化合物及び上記式(21)で表される化合物のうち、熱に対する安定性、本実施形態の組成物の取り扱い、保管時に混入する酸素、水等への安定性を考慮すると、上記式(1)で表される化合物、上記式(21)で表される化合物が好ましい。

[0089] <不活性化合物>

本実施形態の組成物は、炭化水素化合物、エーテル化合物、スルフィド化合物、ハロゲン化炭化水素化合物、含ケイ素炭化水素化合物、含ケイ素エー

テル化合物及び含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（以下、「不活性化合物」ともいう。）を含有してもよい。不活性化合物は、下記化合物A～化合物Gに分類される。

[0090] 炭化水素化合物は化合物A及び化合物Bに、エーテル化合物及びスルフィド化合物は下記化合物C～Eに、ハロゲン化炭化水素化合物は下記化合物Fに、含ケイ素炭化水素化合物、含ケイ素エーテル化合物及び含ケイ素スルフィド化合物は下記化合物Gにそれぞれ分類される。

[0091] 化合物A：直鎖状、分岐鎖状又は環状構造を有する脂肪族炭化水素化合物。

化合物B：脂肪族炭化水素基で置換されていてもよい芳香族炭化水素化合物。

化合物C：エーテル結合又はスルフィド結合と、脂肪族炭化水素基とを有する化合物であり、同種又は異種の脂肪族炭化水素化合物が、エーテル結合又はスルフィド結合を介して結合した化合物。

化合物D：エーテル結合又はスルフィド結合と、芳香族炭化水素基とを有する化合物であり、同種又は異種の芳香族炭化水素化合物が、エーテル結合又はスルフィド結合を介して結合した化合物。

化合物E：エーテル結合又はスルフィド結合と、脂肪族炭化水素基と、芳香族炭化水素基とを有する化合物。

化合物F：脂肪族炭化水素化合物を構成する少なくとも1つの水素原子、又は、芳香族炭化水素化合物を構成する少なくとも1つの水素原子がハロゲン原子に置換されたハロゲン化物。

化合物G：上記化合物A～化合物Eの炭素原子の一部又は全部がケイ素原子に置換された化合物。

[0092] 化合物Aは、好ましくは、炭素原子数5～20の炭化水素化合物である。化合物Aの具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、ノナデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタ

ン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン、エチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン、ペンチルシクロヘキサン、ヘキシルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、ジブチルシクロヘキサン及びこれらの構造異性体等が挙げられる。

[0093] 化合物Bは、好ましくは、炭素原子数5～20の炭化水素化合物である。化合物Bの具体例としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、ブチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、オクチルベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ジフェニルエタン、(メチルフェニル)フェニルエタン、ジメチルビフェニル、ベンジルトルエン、ナフタレン、メチルナフタレン、エチルナフタレン、ブチルナフタレン及びこれらの構造異性体等が挙げられる。

[0094] 化合物Cは、好ましくは、炭素原子数2～20の化合物である。化合物Cの具体例としては、エチルエーテル、ブチルエーテル、オクチルエーテル、ノニルエーテル、デシルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルオクチルエーテル、メチルノニルエーテル、メチルデシルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルオクチルエーテル、エチルノニルエーテル、エチルデシルエーテル、ブチルオクチルエーテル、ブチルノニルエーテル、ブチルデシルエーテル、オクチルノニルエーテル、オクチルデシルエーテル、ジシクロペンチルエーテル、ジシクロヘキシルエーテル、ジシクロオクチルエーテル、シクロヘキシルエチルエーテル、シクロヘキシルブチルエーテル、シクロヘキシルオクチルエーテル、シクロヘキシルノニルエーテル、シクロヘキシルデシルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル及びこれらの構造異性体等の炭化水素化合物がエーテル結合を介して結合したエーテル類；エチルスルフィド、ブチルスルフィド、オクチルスルフィド、ノニルスルフィド、デシルスルフィド、メチルエチルスルフィド、メチルブチルスルフィド、メチルオクチルスルフィド、メチルノニルスルフィド、メチルデシルスルフィド、エチルブチルスルフィド、エチルオクチ

ルスルフィド、エチルノニルスルフィド、エチルデシルスルフィド、ブチルオクチルスルフィド、ブチルノニルスルフィド、ブチルデシルスルフィド、オクチルノニルスルフィド、オクチルデシルスルフィド、ジシクロペンチルスルフィド、ジシクロヘキシルスルフィド、ジシクロオクチルスルフィド、シクロヘキシルエチルスルフィド、シクロヘキシルブチルスルフィド、シクロヘキシルオクチルスルフィド、シクロヘキシルノニルスルフィド、シクロヘキシルデシルスルフィド及びこれらの構造異性体等の炭化水素化合物がスルフィド結合を介して結合したスルフィド類が挙げられる。

[0095] 化合物Dは、好ましくは、炭素原子数2～20の化合物である。化合物Dの具体例としては、ジフェニルエーテル、（メチルフェニル）－フェニルエーテル、（エチルフェニル）－フェニルエーテル、（ブチルフェニル）－フェニルエーテル、（ヘキシルフェニル）－フェニルエーテル、（メチルフェニル）エーテル、（エチルフェニル）エーテル、（ブチルフェニル）エーテル、（ヘキシルフェニル）エーテル、ジベンジルエーテル、ジ（メチルベンジル）エーテル、ジ（エチルベンジル）エーテル、ジ（ブチルベンジル）エーテル、ジ（ペンチルベンジル）エーテル、ジ（ヘキシルベンジル）エーテル、ジ（オクチルベンジル）エーテル、ジフェニルエーテル及びこれらの構造異性体等の芳香族炭化水素化合物がエーテル結合を介して結合した芳香族エーテル類；ジフェニルスルフィド、（メチルフェニル）－フェニルスルフィド、（エチルフェニル）－フェニルスルフィド、（ブチルフェニル）－フェニルスルフィド、（ヘキシルフェニル）－フェニルスルフィド、（メチルフェニル）スルフィド、（エチルフェニル）スルフィド、（ブチルフェニル）スルフィド、（ヘキシルフェニル）スルフィド、ジ（メチルベンジル）スルフィド、ジ（エチルベンジル）スルフィド、ジ（ブチルベンジル）スルフィド、ジ（ペンチルベンジル）スルフィド、ジ（ヘキシルベンジル）スルフィド、ジ（オクチルベンジル）スルフィド、ジフェニルスルフィド、ジベンジルスルフィド及びこれらの構造異性体等の芳香族炭化水素化合物がスルフィド結合を介して結合した芳香族スルフィド類が挙げられる。

[0096] 化合物Eは、好ましくは、炭素原子数7～20の化合物である。化合物Eの具体例としては、フェニルメチルエーテル、フェニルエチルエーテル、フェニルブチルエーテル、フェニルオクチルエーテル、フェニルノニルエーテル、フェニルデシルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ベンジルブチルエーテル、ベンジロクチルエーテル、ベンジルノニルエーテル、ベンジルデシルエーテル、(メチルフェニル)エチルエーテル、(メチルフェニル)ブチルエーテル、(メチルフェニル)オクチルエーテル、(メチルフェニル)ノニルエーテル、(メチルフェニル)デシルエーテル、(エチルフェニル)エチルエーテル、(エチルフェニル)ブチルエーテル、(エチルフェニル)オクチルエーテル、(エチルフェニル)ノニルエーテル、(エチルフェニル)デシルエーテル、(ブチルフェニル)エチルエーテル、(ブチルフェニル)ブチルエーテル、(ブチルフェニル)オクチルエーテル、(ブチルフェニル)ノニルエーテル、(ブチルフェニル)デシルエーテル及びこれらの構造異性体等が挙げられる。

[0097] 化合物Fは、好ましくは、炭素原子数2～20の化合物である。具体的には、クロロエタン、クロロプロパン、クロロブタン、クロロペンタン、クロロヘキサン、クロロヘプタン、クロロオクタン、クロロノナン、クロロデカン、クロロドデカン、クロロテトラデカン、クロロペンタデカン、クロロヘキサデカン、クロロオクタデカン、クロロノナデカン、クロロシクロペンタン、クロロシクロヘキサン、クロロシクロヘプタン、クロロシクロオクタン、クロロメチルシクロペンタン、クロロエチルシクロペンタン、クロロメチルシクロヘキサン、クロロエチルシクロヘキサン、クロロプロピルシクロヘキサン、クロロブチルシクロヘキサン、クロロペンチルシクロヘキサン、クロロヘキシルシクロヘキサン、クロロジメチルシクロヘキサン、クロロジエチルシクロヘキサン、クロロジブチルシクロヘキサン、クロロベンゼン、クロロメチルベンゼン、クロロエチルベンゼン、クロロブチルベンゼン、クロロペンチルベンゼン、クロロヘキシルベンゼン、クロロオクチルベンゼン、クロロビフェニル、クロロターフェニル、クロロジフェニルエタン、クロロ

(メチルフェニル) フェニルエタン、クロロジメチルビフェニル、クロロベンジルトルエン、クロロナフタレン、クロロメチルナフタレン、クロロエチルナフタレン、クロロブチルナフタレン、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、ジクロロブタン、ジクロロペンタン、ジクロロヘキサン、ジクロロヘプタン、ジクロロクタン、ジクロロノナン、ジクロロデカン、ジクロロドデカン、ジクロロテトラデカン、ジクロロペンタデカン、ジクロロヘキサデカン、ジクロロクタデカン、ジクロロノナデカン、ジクロロシクロペンタン、ジクロロシクロヘキサン、ジクロロシクロヘプタン、ジクロロシクロオクタン、ジクロロメチルシクロペンタン、ジクロロエチルシクロペンタン、ジクロロメチルシクロヘキサン、ジクロロエチルシクロヘキサン、ジクロロプロピルシクロヘキサン、ジクロロブチルシクロヘキサン、ジクロロペンチルシクロヘキサン、ジクロロヘキシルシクロヘキサン、ジクロロジメチルシクロヘキサン、ジクロロジエチルシクロヘキサン、ジクロロジブチルシクロヘキサン、ジクロロベンゼン、ジクロロメチルベンゼン、ジクロロエチルベンゼン、ジクロロブチルベンゼン、ジクロロペンチルベンゼン、ジクロロヘキシルベンゼン、ジクロロクチルベンゼン、ジクロロビフェニル、ジクロロターフェニル、ジクロロジフェニルエタン、ジクロロ(メチルフェニル) フェニルエタン、ジクロロジメチルビフェニル、ジクロロベンジルトルエン、ジクロロナフタレン、ジクロロメチルナフタレン、ジクロロエチルナフタレン、ジクロロブチルナフタレン、ジブロモエタン、ジブロモプロパン、ジブロモブタン、ジブロモペンタン、ジブロモヘキサン、ジブロモヘプタン、ジブロモクタン、ジブロモノナン、ジブロモデカン、ジブロモドデカン、ジブロモテトラデカン、ジブロモペンタデカン、ジブロモヘキサデカン、ジブロモクタデカン、ジブロモノナデカン、ジブロモシクロペンタン、ジブロモシクロヘキサン、ジブロモシクロヘプタン、ジブロモシクロオクタン、ジブロモメチルシクロペンタン、ジブロモエチルシクロペンタン、ジブロモメチルシクロヘキサン、ジブロモエチルシクロヘキサン、ジブロモプロピルシクロヘキサン、ジブロモブチルシクロヘキサン、ジブロモペンチルシクロヘキサン、ジ

ジブロモヘキシルシクロヘキサン、ジブロモジメチルシクロヘキサン、ジブロモジエチルシクロヘキサン、ジブロモジブチルシクロヘキサン、ジブロモベンゼン、ジブロモメチルベンゼン、ジブロモエチルベンゼン、ジブロモブチルベンゼン、ジブロモペンチルベンゼン、ジブロモヘキシルベンゼン、ジブロモクロチルベンゼン、ジブロモビフェニル、ジブロモターフェニル、ジブロモジフェニルエタン、ジブロモ（メチルフェニル）フェニルエタン、ジブロモジメチルビフェニル、ジブロモベンジルトルエン、ジブロモナフタレン、ジブロモメチルナフタレン、ジブロモエチルナフタレン、ジブロモブチルナフタレン、ジフルオロエタン、ジフルオロプロパン、ジフルオロブタン、ジフルオロペンタン、ジフルオロヘキサン、ジフルオロヘプタン、ジフルオロオクタン、ジフルオロノナン、ジフルオロデカン、ジフルオロドデカン、ジフルオロテトラデカン、ジフルオロペンタデカン、ジフルオロヘキサデカン、ジフルオロクタデカン、ジフルオロノナデカン、ジフルオロシクロペンタン、ジフルオロシクロヘキサン、ジフルオロシクロヘプタン、ジフルオロシクロオクタン、ジフルオロメチルシクロペンタン、ジフルオロエチルシクロペンタン、ジフルオロメチルシクロヘキサン、ジフルオロエチルシクロヘキサン、ジフルオロプロピルシクロヘキサン、ジフルオロブチルシクロヘキサン、ジフルオロペンチルシクロヘキサン、ジフルオロヘキシルシクロヘキサン、ジフルオロジメチルシクロヘキサン、ジフルオロジエチルシクロヘキサン、ジフルオロジブチルシクロヘキサン、ジフルオロベンゼン、ジフルオロメチルベンゼン、ジフルオロエチルベンゼン、ジフルオロブチルベンゼン、ジフルオロペンチルベンゼン、ジフルオロヘキシルベンゼン、ジフルオロクロチルベンゼン、ジフルオロビフェニル、ジフルオロターフェニル、ジフルオロジフェニルエタン、ジフルオロ（メチルフェニル）フェニルエタン、ジフルオロジメチルビフェニル、ジフルオロベンジルトルエン、ジフルオロナフタレン、ジフルオロメチルナフタレン、ジフルオロエチルナフタレン、ジフルオロブチルナフタレン及びこれらの構造異性体等が挙げられる。

[0098] 化合物Gは、化合物A～化合物Eの炭素原子の一部又は全部がケイ素原子

に置換された化合物であり、具体的には、テトラエチルシラン、テトラブチルシラン、テトラヘキシルシラン、テトラシクロヘキシルシラン、テトラフェニルシラン、ジメチルジブチルシラン、ジメチルジシクロヘキシルシラン、ジメチルジフェニルシラン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、ヘキサシクロヘキシルシクロトリシロキサン、トリメチルトリシクロヘキシルシクロトリシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、オクタエチルシクロテトラシロキサン、オクタシクロヘキシルシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラシクロヘキシルシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、テトラメチルテトラフェニルトリシロキサン、ペンタメチルペンタフェニルテトラシロキサン及びこれらの構造異性体等が挙げられる。

[0099] これらの中でも、化合物Fのようなハロゲン原子を含有する化合物は、本実施形態のポリイソシアネート組成物の取り扱い及び保管条件によってはハロゲンラジカルの発生に伴う予期しない副反応を引き起こす場合がある。また、化合物C、化合物D、化合物Eのようなエーテル結合又はスルフィド結合を有する化合物は、条件によっては酸化物や過酸化物を生成する場合がある。熱的に安定であるという観点により、化合物A、化合物B又は化合物Gが好ましい。

[0100] <ポリイソシアネート組成物>

[0101] 本実施形態のポリイソシアネート組成物は、ポリイソシアネートと、該ポリイソシアネートと異なる化合物であり少なくとも1つの不飽和結合を有する化合物、又は、炭化水素化合物、エーテル化合物、スルフィド化合物、ハロゲン化炭化水素化合物、含ケイ素炭化水素化合物、含ケイ素エーテル化合物及び含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の不活性化合物と、を含有することを特徴とする。

- [0102] ポリイソシアネート組成物としては、複数種の好ましい実施形態がある。
以下、好ましい実施形態について3つの例（I）～（III）を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。
- [0103] （I）ポリイソシアネートと、ポリイソシアネート以外の少なくとも1つの不飽和結合を有する化合物（不飽和結合化合物）と、を含有するポリイソシアネート組成物。
- [0104] ポリイソシアネートの含有量がポリイソシアネートの全質量基準で97質量%以上であり、不飽和結合化合物の含有量が2.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下である。
- [0105] 本実施形態によれば、ポリイソシアネートの蒸留精製における着色を抑制する方法を提供することができる。本実施形態の方法では、蒸留精製の前に、ポリイソシアネートに、ポリイソシアネートの全質量基準で2.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下の不飽和結合化合物を添加する。これにより、上記ポリイソシアネート組成物を用いて蒸留精製をおこなった場合、着色が十分に抑制される。
- [0106] 本実施形態のポリイソシアネート組成物において、ポリイソシアネートの含有量は、97質量%以上であり、好ましくは98質量%以上である。なお、ポリイソシアネートの含有量は、99.5質量%以下であってもよく、99質量%以下であってもよい。
- [0107] 不飽和結合化合物の含有量は、ポリイソシアネート組成物の全質量基準で2.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下（0.0002質量%以上1質量%以下）である。
- [0108] 一般的に、不飽和結合化合物は、不飽和結合が酸化されやすい傾向があり、混入物としての不飽和結合化合物は着色の原因となりやすい。しかし、本実施形態において不飽和結合化合物は、ポリイソシアネートの蒸留精製に際して有効に作用し、蒸留精製されるポリイソシアネートの着色を抑制する効果を奏する。
- [0109] このような効果が発現する機構は明らかではないが、不飽和結合化合物が

酸素等の着色の原因となる化合物と選択的に作用することで、ポリイソシアネートの着色が抑制され则认为られる。一方、不飽和結合化合物と酸素等の着色原因化合物との反応によって不飽和化合物に由来する着色物を生じることが被认为られるが、当該着色物とポリイソシアネートとは蒸留によって分離できるため、蒸留精製後のポリイソシアネートにおいては、当該着色物の混入による着色も十分に抑制され则认为られる。

[0110] ポリイソシアネートの着色を抑制するためには不飽和結合化合物の含有量を多くすることが好ましいが、一方で、不飽和結合化合物の含有量が多すぎると、ポリイソシアネートと不飽和結合化合物との蒸留精製の効率が低下してポリイソシアネートの精製物収率が低下するおそれがある。このため、本実施形態における不飽和結合化合物の含有量は2.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下であり、このような範囲で不飽和結合化合物を含有するポリイソシアネートでは、蒸留精製の効率を十分に維持しつつ、ポリイソシアネートの着色を十分に抑制することができる。

[0111] ポリイソシアネートの着色が一層抑制される観点から、不飽和結合化合物の含有量は、3.0質量ppm以上であることが好ましく、5.0質量ppm以上であることがより好ましく、10質量ppm以上であることが更に好ましい。

[0112] また、蒸留精製の一層の効率化の観点から、不飽和結合化合物の含有量は、 5.0×10^3 質量ppm以下であることが好ましく、 3.0×10^3 質量ppm以下であることがより好ましく、 1.0×10^3 質量ppm以下であることが更に好ましい。

[0113] ポリイソシアネート組成物が式(1)で表される化合物を更に含有すると、蒸留精製におけるポリイソシアネートの着色が一層抑制される傾向がある。このような効果を発現する機構は明らかではないが、ポリイソシアネート組成物の蒸留精製に際して、式(1)で表される化合物の一部が熱解離することでヒドロキシ化合物が生じ、該ヒドロキシ化合物が酸化防止剤に類する機能を発現するためではないかと推測している。このような観点からも、上

記式(1)における R^2 は、芳香族ヒドロキシ化合物からヒドロキシ基を除いた残基であることが好ましい。なお、上記式(1)で表される化合物の添加により、ヒドロキシ化合物に由来する着色物が生じることが考えられるが、当該着色物が生じた場合でも、上記式(1)で表される化合物を適切に選択することにより、ポリイソシアネートと着色物とは蒸留精製により十分に分離されると考えられる。ポリイソシアネートの着色を抑制するためには上記式(1)で表される化合物の含有量を多くすることが好ましい。

[0114] 一方、式(1)で表される化合物の含有量が多すぎると、ポリイソシアネートと式(1)で表される化合物との蒸留精製の効率が低下してポリイソシアネートの精製物収率が低下するおそれがある。このため、本実施形態において、ポリイソシアネート組成物中の式(1)で表される化合物の含有量は、ポリイソシアネート組成物の全質量基準で、2.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下であることが好ましい。このような範囲で、式(1)で表される化合物を含有するポリイソシアネート組成物では、蒸留精製の効率を十分に維持しつつ、イソシアネートの着色を十分に抑制することができる。

[0115] イソシアネート組成物において、ポリイソシアネートの着色が一層抑制される観点からは、式(1)で表される化合物の含有量は、3質量ppm以上であることがより好ましく、5質量ppm以上であることが更に好ましく、10質量ppm以上であることが一層好ましい。

[0116] また、蒸留精製の一層の効率化の観点からは、式(1)で表される化合物の含有量は、 5.0×10^3 質量ppm以下であることがより好ましく、 3.0×10^3 質量ppm以下であることが更に好ましく、 1.0×10^3 質量ppm以下であることが一層好ましい。

[0117] ポリイソシアネート組成物に含有される式(1)で表される化合物は、一種のみを使用してもよく、複数種を併用してもよい。なお、式(1)で表される化合物を複数種含有するとき、式(1)で表される化合物の含有量は、当該複数種の合計量とする。

[0118] 本実施形態におけるポリイソシアネート組成物は、上記不活性化化合物を更に含有していてもよい。異性体が存在する場合は、いずれの異性体を用いてもよく、またこれらの異性体の混合物を用いてもよい。なお、後述の、不活性化化合物の含有量は、異性体の合計含有量を示す。不活性化化合物を配合することにより、ポリイソシアネート組成物の流動性を改善することができる。

[0119] 本実施形態のポリイソシアネート組成物における不活性化化合物の含有量は、上記効果が十分に奏され、且つ、蒸留精製の妨げとならない範囲、又は、精製されたポリイソシアネートの性能を損なわない範囲であることが好ましく、具体的には5.0質量ppm以上 2.0×10^4 質量ppm以下であることが好ましい。不活性化化合物の含有量は、上記効果がより有効に得られる観点から、20質量ppm以上がより好ましく、100質量ppm以上が更に好ましく、300質量ppm以上が特に好ましい。

[0120] また、蒸留精製の一層の効率化の観点からは、不活性化化合物の含有量は、 1.5×10^4 質量ppm以下が好ましく、 1.3×10^4 質量ppm以下がより好ましく、 1.0×10^4 質量ppm以下が更に好ましい。

[0121] <精製されたポリイソシアネートの製造方法>

本実施形態に係る精製されたポリイソシアネートの製造方法は、上述のポリイソシアネート組成物からポリイソシアネートを蒸留精製して、精製されたポリイソシアネートを得る工程を備える。

[0122] 本実施形態において、蒸留精製の方法としては、従来公知のジイソシアネートの蒸留精製の方法を適用することができる。

[0123] ポリイソシアネートの蒸留精製が行われる装置及びラインの材質は、出発物質や反応物質に悪影響を及ぼさなければ、公知のどのようなものであってもよい。当該装置及びラインの材質としては、例えば、SUS304、SUS316、SUS316L等が安価であり、好ましく使用できる。

[0124] また、蒸留装置の形式に、特に制限はなく、公知の蒸留装置が使用できる。蒸留装置としては、例えば、多段蒸留塔、連続多段蒸留塔及び充填塔のいずれかを含む蒸留装置、これらを組み合わせた蒸留装置等、公知の種々の蒸

留装置を用いることができる。

[0125] 多段蒸留塔とは、蒸留の理論段数が3段以上の多段を有する蒸留塔を示す。多段蒸留塔としては、例えば、連続蒸留が可能なものを適宜用いることができる。また、あまりに理論段数が多い場合は多段蒸留塔が巨大なものとなり工業的な実施が難しい場合があることから、理論段数は好ましくは500段以下とする。

[0126] 多段蒸留塔としては、例えば、泡鍾トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、向流トレイ等のトレイを使用した棚段塔方式のもの、ラシヒリング、リングリング、ボールリング、ベルルサドル、インタロックサドル、ティンソパッキング、スクラホソパッキング、ヘリパック、スルザーパッキング、メラパック等の各種充填物を充填した充填塔方式のもの等、通常、多段蒸留塔として用いられるものならばどのようなものでも使用することができる。さらに、棚段部分と充填物の充填された部分とをあわせもつ棚段-充填混合塔方式のものも好ましく用いられる。

[0127] 蒸留精製がおこなわれる圧力は、蒸留精製が実施される蒸留装置に供給されるポリイソシアネート組成物の組成、温度、蒸留装置の種類等に応じて適宜変更することができるが、減圧下でも、大気圧下でも、加圧下でもおこなわれるが、通常、0.01kPa～10MPa（絶対圧）の範囲で実施される。とが好ましく、工業的な実施の容易性を考慮すると、より好ましくは0.1kPa～1MPa（絶対圧）の範囲、更に好ましくは0.5kPa～50kPa（絶対圧）の範囲である。

[0128] 蒸留精製がおこなわれる温度は、蒸留精製が実施される蒸留装置に供給されるポリイソシアネート組成物の組成、温度、蒸留装置の種類等に応じて適宜変更することができるが、あまりに高温の場合は、ポリイソシアネートが熱変性する場合があり、一方で、あまりに低温の場合は、冷却のための新たな設備を設ける必要が生じたりして工業的な実施が容易でなくなることから、好ましくは、50℃～350℃の範囲、より好ましくは80℃～300℃、更に好ましくは100℃～250℃の範囲でおこなわれる。

[0129] 上記方法においては、ポリイソシアネート組成物を調製するために、不飽和結合化合物以外の成分を添加してもよい。例えば、蒸留精製の前に、ポリイソシアネート組成物に、ポリイソシアネート組成物の全質量基準で2.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下の式(1)で表される化合物を更に添加することができる。

[0130] また、上記方法においては、蒸留精製の前に、ポリイソシアネートに、ポリイソシアネートの全質量基準で5.0質量ppm以上 2.0×10^4 質量ppm以下の不活性化合物(化合物A～化合物Gからなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物)を更に添加することもできる。

[0131] また、本実施形態は、上記方法により製造された、精製されたポリイソシアネートに関する。本実施形態の生成されたポリイソシアネートは、蒸留精製時の加熱等に由来する着色を十分に抑制することができ、外観等の品質を重要視される用途に、好適に用いることができる。

[0132] 本実施形態について、以下に、より具体的に述べる。

[0133] (ポリイソシアネート組成物)

本実施形態のポリイソシアネート組成物は、イソシアネート基を有するポリイソシアネートと、 α -メチルスチレンとを含有する。ポリイソシアネート組成物において、ポリイソシアネートの含有量はポリイソシアネート組成物の全質量基準で97質量%以上であり、 α -メチルスチレンの含有量はポリイソシアネート組成物の全質量基準で2.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm(0.0002質量%以上1質量%以下)である。

[0134] 一般的に、芳香族化合物、特にスチレン等の不飽和結合を有する芳香族化合物は、酸化されやすい傾向にあり、多くの場合、混入物としての芳香族化合物は着色の原因となる。しかし、本実施形態において、 α -メチルスチレンは、ポリイソシアネートの蒸留分離に際して有効に作用し、蒸留分離されるポリイソシアネートの着色を抑制する効果を奏する。

[0135] このような効果が発現する機構は明確ではないが、 α -メチルスチレンが酸素等の着色の原因となる化合物と選択的に作用することで、ポリイソシア

ネートの着色が抑制されると考えられる。また、 α -メチルスチレンと着色原因化合物との反応によって α -メチルスチレンに由来する着色物が生じることが考えられるが、当該着色物とポリイソシアネートとは蒸留分離によって十分に分離されるため、蒸留分離後のポリイソシアネートにおいては、当該着色物の混入による着色も十分に抑制されると考えられる。

[0136] ポリイソシアネートの着色を抑制するためには α -メチルスチレンの含有量を多くすることが好ましいが、一方で、 α -メチルスチレンの含有量が多すぎると、ポリイソシアネートと α -メチルスチレンとの蒸留分離の効率が低下してポリイソシアネートの精製物収率が低下するおそれがある。このため、本実施形態における α -メチルスチレンの含有量は、2.0質量ppm以上1.0 $\times 10^4$ 質量ppm以下であり、このような範囲で α -メチルスチレンを含有するポリイソシアネート組成物では、蒸留分離の効率を十分に維持しつつ、ポリイソシアネートの着色を十分に抑制することができる。

[0137] ポリイソシアネート組成物において、ポリイソシアネートの着色が一層抑制される観点からは、 α -メチルスチレンの含有量は、3.0質量ppm以上であることが好ましく、5.0質量ppm以上であることがより好ましく、10質量ppm以上であることがさらに好ましい。

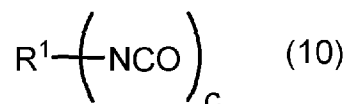
[0138] また、蒸留分離の一層の効率化の観点からは、 α -メチルスチレンの含有量は、5.0 $\times 10^3$ 質量ppm以下であることが好ましく、3.0 $\times 10^3$ 質量ppm以下であることがより好ましく、1.0 $\times 10^3$ 質量ppm以下であることがさらに好ましい。

[0139] 本実施形態におけるポリイソシアネートは、特に制限されず、例えば、蒸留精製が可能なポリイソシアネートを目的に応じて使用することができる。例えば、耐候性や耐熱黄変性が要求される用途に好適に用いることができる観点からは、脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環式ジイソシアネートを選択することができる。また、耐候性等が要求されない分野に適用する目的で、芳香族ジイソシアネートを選択することもできる。

[0140] 本発明の効果がより顕著に奏される観点から、ポリイソシアネートは、イ

ソシアネート基を2つ以上有するポリイソシアネートであってよく、イソシアネート基を2～4つ有するポリイソシアネートであってもよく、イソシアネート基を2つ有するポリイソシアネートであってもよい。また、ポリイソシアネートは、下記式(1)で表される化合物であってよい。

[0141] [化21]



[0142] 式中、 c は2～4の整数を示し、 R^1 は c 価の有機基を示す。

[0143] R^1 としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基（脂環基を有する炭化水素基）、芳香族炭化水素基（芳香環を有する炭化水素基）が挙げられる。

[0144] 脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素数1～40（好ましくは4～30）の基が挙げられる。また、脂肪族炭化水素基の具体例としては、ブタン（各異性体）、ペンタン（各異性体）、ヘキサン（各異性体）、ヘプタン（各異性体）、オクタン（各異性体）、デカン（各異性体）、ドデカン（各異性体）、オクタデカン（各異性体）等の脂肪族炭化水素から c 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

[0145] 脂環式炭化水素基としては、例えば、炭素数6～40（好ましくは8～30）の基が挙げられる。また、脂環式炭化水素基の具体例としては、シクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン（各異性体）、テトラメチルシクロヘキサン（各異性体）、ジシクロヘキシルメタン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の脂環式炭化水素から c 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

[0146] 芳香族炭化水素基としては、例えば、炭素数6～40（好ましくは8～30）の基が挙げられる。また、芳香族炭化水素基の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン（各異性体）、ナフタレン、ジフェニルメタン、ビフェニル等の芳香族炭化水素から c 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

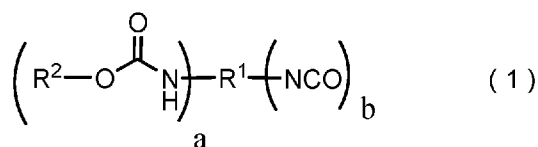
[0147] また、 R^1 は、上述の基にハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基が置換した基であってもよい。

[0148] ポリイソシアネートの具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ジイソシアナトヘキサン、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアナートメチル）-シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート（各異性体）、リシントリイソシアネート、等が挙げられる。これらのうち、耐候性及び耐熱黄変性が要求される用途に好適であり、且つ工業的に入手容易である観点からは、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが好ましい。また、ポリイソシアネートは、単独で使用しても複数を併用してもよい。

[0149] 本実施形態のポリイソシアネート組成物において、ポリイソシアネートの含有量は、97質量%以上であり、好ましくは98質量%以上である。なお、ポリイソシアネートの含有量は、99.5質量%以下であってもよく、99質量%以下であってもよい。

[0150] 本実施形態のポリイソシアネート組成物は、ポリイソシアネートのイソシアネート基の一部又は全部がフェノールと反応してウレタン結合を形成してなる化合物をさらに含有していてもよい。すなわち、ポリイソシアネートが式(10)で表される化合物であるとき、ポリイソシアネート組成物は、下記式(1)で表される化合物をさらに含有していてもよい。

[0151] [化22]



[0152] 式中、 R^1 は式(10)における R^1 と同義であり、 a は1～4の整数を示し、 b は0～3の整数を示し、 a と b の和は式(10)における c と同値（ $a + b = c$ ）である。

[0153] ポリイソシアネート組成物が α -メチルスチレンに加えて式(1)で表さ

れる化合物を含有すると、蒸留分離におけるポリイソシアネートの着色が一層抑制される傾向がある。このような効果を発現する機構は明らかではないが、ポリイソシアネート組成物の蒸留分離に際して、式（１）で表される化合物の一部が熱解離することで、例えば、式（１）における R^2 がフェニル基の場合、フェノールが生じ、該フェノールが酸化防止剤に類する機能を発現するためではないかと推測される。また、式（１）で表される化合物の添加により、フェノールに由来する着色物が生じることが考えられるが、当該着色物が生じた場合でも、ポリイソシアネートと着色物とは蒸留分離により十分に分離されると考えられる。

[0154] ポリイソシアネートの着色を抑制するためには式（１）で表される化合物の含有量を多くすることが好ましいが、一方で、式（１）で表される化合物の含有量が多すぎると、ポリイソシアネートと式（１）で表される化合物との蒸留分離の効率が低下してポリイソシアネートの精製物収率が低下するおそれがある。このため、本実施形態において、ポリイソシアネート組成物中の式（１）で表される化合物の含有量は、 2.0 質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下であることが好ましい。このような範囲で、式（１）で表される化合物を含有するポリイソシアネート組成物では、蒸留分離の効率を十分に維持しつつ、ポリイソシアネートの着色を十分に抑制することができる。

[0155] ポリイソシアネート組成物において、ポリイソシアネートの着色が一層抑制される観点からは、式（１）で表される化合物の含有量は、 3 質量ppm以上であることがより好ましく、 5.0 質量ppm以上であることがさらに好ましく、 10 質量ppm以上であることが一層好ましい。

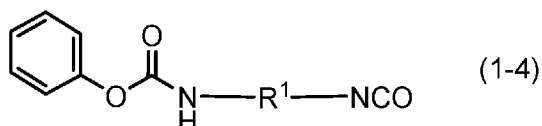
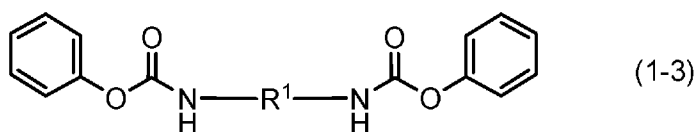
[0156] また、蒸留分離の一層の効率化の観点からは、式（１）で表される化合物の含有量は、 5.0×10^3 質量ppm以下であることがより好ましく、 3.0×10^3 質量ppm以下であることがさらに好ましく、 1.0×10^3 質量ppm以下であることが一層好ましい。

[0157] ポリイソシアネート組成物は、式（１）で表される化合物を一種のみ含有

していてもよく、複数種を含有していてもよい。なお、式（１）で表される化合物を複数種含有するとき、式（１）で表される化合物の含有量は、当該複数種の合計量とする。

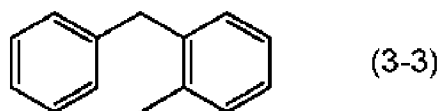
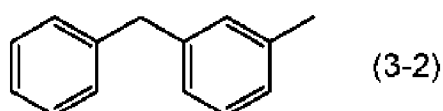
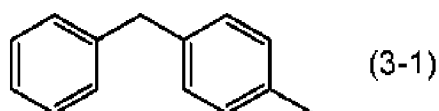
- [0158] ポリイソシアネートが２つのイソシアネート基を有する化合物であるとき（すなわち、式（１０）における c が２であり、 R^1 が２価の有機基であるとき）、式（１）で表される化合物としては、下記式（１－３）で表される化合物及び下記式（１－４）で表される化合物が挙げられる。なお、式中、 R^1 は式（１）における R^1 と同じ２価の有機基を示す。

[0159] [化23]



- [0160] 本実施形態に係るポリイソシアネート組成物は、ベンジルトルエンをさらに含有していてもよい。ここで、ベンジルトルエンには、下記式（３－１）、（３－２）及び（３－３）で表される３種の異性体が存在し、本実施形態において、ベンジルトルエンとしては、これらのいずれの異性体を用いてもよく、またこれらの異性体の混合物を用いてもよい。なお、後述のベンジルトルエンの含有量は、異性体の合計含有量を示す。

[0161] [化24]



[0162] ベンジルトルエンを配合することにより、ポリイソシアネート組成物の流動性を改善することができる。また、ポリイソシアネート組成物が式（１）で表される化合物を含有する場合、さらにベンジルトルエンを含有させることで、ポリイソシアネート組成物における式（１）で表される化合物の溶解性を向上させることができる。

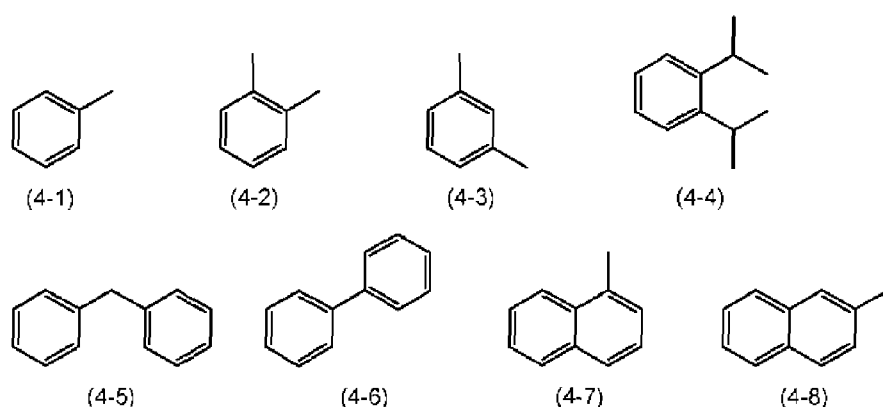
[0163] ポリイソシアネート組成物におけるベンジルトルエンの含有量は、上記の効果が十分に奏され、且つ、蒸留分離の妨げとなったりポリイソシアネート精製物の性能を損なったりしない範囲として、 5.0 質量ppm以上 2.0×10^4 質量ppm以下であることが好ましい。

[0164] ベンジルトルエンの含有量は、上記の効果がより有効に得られる観点から、 20 質量ppm以上が好ましく、 100 質量ppm以上がより好ましく、 300 質量ppm以上がさらに好ましい。

[0165] また、蒸留分離の一層の効率化の観点からは、ベンジルトルエンの含有量は、 1.5×10^4 質量ppm以下が好ましく、 1.3×10^4 質量ppm以下がより好ましく、 1.0×10^4 質量ppm以下がさらに好ましい。

[0166] なお、市販のベンジルトルエン等には、下記式（４－１）～（４－８）で表される化合物が含まれている場合があるが、本実施形態では、これらの化合物を含むベンジルトルエンをそのまま使用してもよいし、蒸留精製等により精製したベンジルトルエンを使用してもよい。なお、これらの化合物の含有量は、ベンジルトルエン 100 質量部に対して 5 質量部以下であることが好ましい。

[0167] [化25]



[0168] (精製されたポリイソシアネートの製造方法)

本実施形態に係る精製されたポリイソシアネート（以下、場合により「ポリイソシアネート精製物」という。）の製造方法は、上述のポリイソシアネート組成物からポリイソシアネートを蒸留分離して、ポリイソシアネート精製物を得る工程を備える。

[0169] 本実施形態において、蒸留分離の方法としては、従来公知のポリイソシアネートの蒸留分離の方法を適用することができる。

[0170] ポリイソシアネートの蒸留分離が行われる装置及びラインの材質は、出発物質や反応物質に悪影響を及ぼさなければ、公知のどのようなものであってもよい。当該材質としては、例えば、SUS304、SUS316、SUS316L等が安価であり、好ましく使用できる。

[0171] また、蒸留装置の形式に、特に制限はなく、公知の蒸留装置が使用できる。蒸留装置としては、例えば、多段蒸留塔、連続多段蒸留塔及び充填塔のいずれかを含む蒸留装置、これらを組み合わせた蒸留装置等、公知の種々の蒸留装置を用いることができる。

[0172] 多段蒸留塔とは、蒸留の理論段数が3段以上の多段を有する蒸留塔を示す。多段蒸留塔としては、例えば、連続蒸留が可能なものを適宜用いることができる。また、あまりに理論段数が多い場合は多段蒸留塔が巨大なものとなり工業的な実施が難しい場合があることから、理論段数は好ましくは500段以下とする。

[0173] 多段蒸留塔としては、例えば、泡鍾トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、向流トレイ等のトレイを使用した棚段塔方式のもの、ラシヒリング、レッシングリング、ポールリング、ベルルサドル、インタロックサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリパック、スルザーパッキング、メラパック等の各種充填物を充填した充填塔方式のもの等、通常、多段蒸留塔として用いられるものならばどのようなものでも使用することができる。さらに、棚段部分と充填物の充填された部分とをあわせもつ棚段－充填混合塔方式のものも好ましく用いられる。

[0174] 蒸留分離がおこなわれる圧力は、蒸留分離が実施される蒸留装置に供給されるポリイソシアネート組成物の組成、温度、蒸留装置の種類等に応じて適宜変更することができ、減圧下でも、大気圧下でも、加圧下でもおこなわれるが、通常、 $0.01\text{ kPa} \sim 10\text{ MPa}$ （絶対圧）の範囲で実施されることが好ましく、工業的実施の容易性を考慮すると、より好ましくは $0.1\text{ kPa} \sim 1\text{ MPa}$ （絶対圧）の範囲、さらに好ましくは $0.5\text{ kPa} \sim 50\text{ kPa}$ （絶対圧）の範囲である。

[0175] 蒸留分離がおこなわれる温度は、蒸留分離が実施される蒸留装置に供給されるポリイソシアネート組成物の組成、温度、蒸留装置の種類等に応じて適宜変更することができるが、あまりに高温の場合は、ポリイソシアネートが熱変性する場合があります、一方で、あまりに低温の場合は、冷却のための新たな設備を設ける必要が生じたりして工業的な実施が容易でなくなることから、好ましくは、 $50^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ の範囲、より好ましくは $80^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $100^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲でおこなわれる。

[0176] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

[0177] 例えば、本発明の一態様は、イソシアネート基を有するポリイソシアネートの蒸留精製における着色を抑制する方法に関する。本態様の方法では、蒸留精製の前に、ポリイソシアネートに、ポリイソシアネートの全質量基準で 2.0 質量ppm 以上 $1.0 \times 10^4\text{ 質量ppm}$ 以下の α -メチルスチレンを添加する。これにより、上記イソシアネート組成物が調製されるため、蒸留精製における着色が十分に抑制される。

[0178] 上記方法においては、上記ポリイソシアネート組成物の調製のために、 α -メチルスチレン以外の成分を添加してもよい。例えば、上記方法においては、蒸留精製の前に、ポリイソシアネートに、ポリイソシアネートの全質量基準で 2.0 質量ppm 以上 $1.0 \times 10^4\text{ 質量ppm}$ 以下の式（１）で表される化合物をさらに添加することができる。

[0179] また、上記方法においては、蒸留精製の前に、ポリイソシアネートに、ポ

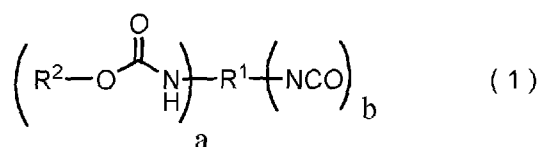
リイソシアネートの全質量基準で5.0質量ppm以上 2.0×10^4 質量ppm以下のベンジルトルエンをさらに添加することもできる。

[0180] また、本発明の他の態様は、上述の精製されたポリイソシアネートの製造方法により製造された、精製されたポリイソシアネート（ポリイソシアネート精製物）に関する。本態様のポリイソシアネート精製物は、上述の方法で得られたものであるため、蒸留分離時の加熱等に由来する着色が十分に抑制されており、外観品質が重要な用途のためのポリイソシアネートとして、好適に用いることができる。

[0181] (11) ポリイソシアネートと、下記式(1)で表される化合物と、を含有するポリイソシアネート組成物。

本実施形態のポリイソシアネート組成物は、その全質量基準で、97質量%以上のポリイソシアネートと、2.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下の下記式(1)で表される化合物とを含有する。

[0182] [化26]



式中、 R^1 は上記式(10)で定義した R^1 と同義の基を示し、 R^2 は1価の有機基を示し、 a は1～5の整数を示し、 b は、0～4の整数を示し、 a と b の和は c であり、 c は2～5の整数である。)

[0183] 本実施形態に係るポリイソシアネート組成物は、上記組成物に含有されるポリイソシアネートを重合させてイソシアネート重合体を製造する時、及び、そのイソシアネート重合体を含む組成物を製造する時に有効である。なお、上記イソシアネート重合体は、ウレタン結合(式(9)で表される構造)、アロファネート結合(式(6)で表される構造)、ビウレット結合(式(4)で表される構造)、イソシアヌレート結合(式(3)で表される構造)等を含有していてもよい。

[0184] 本実施形態に係るポリイソシアネート組成物において、ポリイソシアネー

トの含有量は、ポリイソシアネート組成物の全質量基準で97質量%以上であり、好ましくは98質量%以上である。なお、ポリイソシアネートの含有量は、99.5質量%以下であってもよく、99質量%以下であってもよい。

[0185] 本実施形態に係るポリイソシアネート組成物において、上記式(1)で表される化合物はポリイソシアネート100質量部に対して 2.0×10^{-4} 質量部以上1.0質量部以下が好ましい。

[0186] 本実施形態に係るポリイソシアネート組成物は、ポリイソシアネートとポリオールとの反応において、イソシアネート重合体を効率良く得ることができるという効果を奏する。本発明者らは、驚くべきことに、ポリイソシアネートとポリオールとの反応を所定量の式(1)で表される化合物が添加された反応系中で行うことにより、ポリイソシアネートとポリオールとの反応(特に、ウレタン化合物を生成する縮合重合反応)の反応速度が向上し、イソシアネート重合体の製造効率を向上できることを見出した。

[0187] このような効果を奏する機構は明らかではないが、本発明者らは、式(1)で表される化合物が有するウレタン結合($-NHCOO-$)が、ポリイソシアネートとポリオールとの反応を促進させるのではないかと推測している。そして、式(1)で表される化合物の含有量を、ポリイソシアネート100質量部に対して 2.0×10^{-4} 質量部以上1.0質量部以下とすることで、ポリイソシアネートとポリオールとの反応の反応促進効果がより高まる。なお、ポリイソシアネートとポリオールとの反応によってもウレタン結合が生成するが、このウレタン結合では反応促進効果がほとんどみられないことも驚くべきことである。

[0188] 反応速度を一層向上できる観点からは、式(1)で表される化合物の添加量は、ポリイソシアネート100質量部に対して、 3.0×10^{-4} 質量部以上であることが好ましく、 5.0×10^{-4} 質量部以上であることがより好ましく、 1.0×10^{-3} 質量部以上であることが更に好ましい。

[0189] また、式(1)で表される化合物によるイソシアネート重合体の着色が十

分に抑制される観点から、式（１）で表される化合物の添加量は、ポリイソシアネート１００質量部に対して、０．５質量部以下であることが好ましく、０．３質量部以下であることがより好ましく、０．１質量部以下であることが更に好ましい。

[0190] 上記反応系中には、式（１）で表される化合物を一種のみ添加していてもよく、複数種添加していてもよい。なお、式（１）で表される化合物が複数種添加されるとき、式（１）で表される化合物の添加量は、当該複数種の合計量とする。

[0191] 本実施形態においては、ポリイソシアネートとポリオールとの反応の反応系中に、不飽和結合化合物を更に添加することもできる。不飽和結合化合物の添加によって、特にアロファネート化反応（ウレタン結合にイソシアネートが付加する反応）を促進するという効果が奏される。

[0192] 上記ポリオールとは、１分子中にヒドロキシ基を２個以上含有する化合物を示す。このようなポリオールには、例えば、２価アルコール類から８価アルコール類が含まれる。

[0193] ２価アルコール類としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、２－メチル－１，２－プロパンジオール、１，５－ペンタンジオール、２－メチル－２，３－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，２－ヘキサンジオール、２，５－ヘキサンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、２，３－ジメチル－２，３－ブタンジオール、２－エチル－ヘキサンジオール、１，２－オクタンジオール、１，２－デカンジオール、２，２，４－トリメチルペンタンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール等が挙げられる。

[0194] ３価アルコール類としては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパ

ン等が挙げられる。4価アルコール類としては、例えば、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、D-トレイトール等が挙げられる。5価アルコール類としては、例えば、L-アラビニトール、リビトール、キシリトール、L-ラムニトール等が挙げられる。6価アルコール類としては、D-グルシトール、D-マンニトール、ガラクトール等が挙げられる。7価アルコールとしては、トレハロール等が挙げられる。8価アルコールとしては、例えばスクロース、マルトース、ゲンチオビオース、ラクトース、メリビオース等が挙げられる。更に、これらポリオールに ε -カプロラクトン等を付加させた化合物を用いることもできる。本実施形態に用いるポリオールの1分子あたりのヒドロキシ基数の平均値は好ましくは2~8であり、より好ましくは2~6であり、更に好ましくは、2~4である。

[0195] アロファネート化反応は加熱のみでも反応が進行するが、通常150℃以上の温度で数時間以上の加熱が必要であり、その高温で長時間の熱履歴を経ることで、得られるイソシアネート重合体の組成物が着色する場合があった。その課題を解決するため、多くの場合、触媒存在下にて実施されるが、不飽和結合化合物の添加によって反応が促進し、アロファネート化反応の進行に必要となる触媒の量を低減することができる。

[0196] アロファネート化反応の促進のためには触媒を多く用いることが考えられる。しかし、アロファネート化反応において触媒を多く用いると、反応終了後の触媒の残渣を除去するために労力を要する場合があります。また、触媒の残渣が製品であるイソシアネート重合体の着色の要因となる場合もある。上述したように、イソシアネート重合体は、自動車や情報家電のトップコート用途のように、高品質な外観と優れた耐候性、耐久性が要求される用途に使用される場合が多いため、イソシアネート重合体の着色は非常に大きな問題となる。本実施形態に係るポリイソシアネート組成物では、不飽和結合化合物を添加することによって、アロファネート化反応を促進しつつ触媒の使用量を低減することができ、イソシアネート重合体の着色を十分に抑制すること

ができる。

[0197] 不飽和結合化合物の添加がこのような効果を奏する機構は明らかではないが、本発明者らは、不飽和結合が触媒に配位することで、触媒活性を高めるものと推測している。

[0198] 不飽和結合化合物の添加による効果を十分に得る観点から、不飽和結合化合物の添加量は、ポリイソシアネート100質量部に対して 2.0×10^{-4} 質量部以上1.0質量部以下であることが好ましい。

[0199] また、不飽和結合化合物の添加量は、アロファネート化反応を一層促進できる観点から、ポリイソシアネート100質量部に対して 3.0×10^{-4} 質量部以上であることがより好ましく、 5.0×10^{-4} 質量部以上であることが更に好ましく、 1.0×10^{-3} 質量部以上であることが一層好ましい。

[0200] また、着色防止の観点からは、不飽和結合化合物の添加量は、ポリイソシアネート100質量部に対して0.5質量部以下であることがより好ましく、0.3質量部以下であることが更に好ましく、0.1質量部以下であることが一層好ましい。

[0201] 本実施形態において、ポリイソシアネートとポリオール化合物との反応系中に、不活性化合物を更に添加してもよい。不活性化合物の添加によって、反応系中におけるポリイソシアネートの溶解性が向上し、反応効率が一層向上する。また、不活性化合物の添加は、反応後、未反応のポリイソシアネートの留去が容易となるという効果も奏する。その場合、不活性化合物の添加量は、上記効果がより有効に得られる観点から、ポリイソシアネート100質量部に対して、好ましくは 5.0×10^{-4} 質量部以上であり、より好ましくは 2.0×10^{-3} 質量部以上であり、更に好ましくは 3.0×10^{-2} 質量部以上である。

[0202] また、イソシアネート重合体への、不活性化合物の混入を避けるため、不活性化合物の添加量は、ポリイソシアネート100質量部に対して、1.5質量部以下であることが好ましく、1.3質量部以下であることがより好ましく、1.0質量部以下であることが更に好ましい。

[0203] 以下、本実施形態のポリイソシアネート組成物を用いるイソシアネート重合体の製造方法やその効果について、具体的に説明する。

[0204] <ウレタン型イソシアネート重合体の製造方法>

本実施形態では、ポリイソシアネートとポリオール化合物とのウレタン化反応（縮合重合反応）によってウレタン化合物が得られ、次いで、ポリイソシアネートとウレタン化合物とのアロファネート化反応（ウレタン結合にイソシアネートが付加する反応）によって、アロファネート化合物が得られる。

[0205] 本実施形態においては、ウレタン化反応とアロファネート化反応とを同時に行うことができ、また、ウレタン化反応を行った後に、反応系中にアロファネート化触媒を更に添加することにより、アロファネート化反応を行うこともできる。

[0206] 反応に供するポリイソシアネートとポリオール化合物の割合は、ポリオール化合物のヒドロキシ基のモル数を1としたとき、ポリイソシアネートのイソシアネート基のモル数が、3～100となる割合が好ましい。ポリイソシアネートのイソシアネート基のモル数の下限値は、より好ましくは6であり、更に好ましくは8であり、最も好ましくは10である。また、上限値は、より好ましくは80であり、更に好ましくは60であり、最も好ましくは30である。3以上にイソシアネート基が過剰であれば、低粘度のイソシアネート重合体を製造することができる。また、ポリイソシアネートのイソシアネート基のモル数が100以下であれば、十分な生産効率を保つことができる。

[0207] ウレタン化反応は、好ましくは20℃～200℃である。ウレタン化反応温度の下限値は、40℃であることがより好ましく、50℃であることが更に好ましく、60℃であることが最も好ましい。また、ウレタン化反応温度の上限値は、160℃であることがより好ましく、140℃であることが更に好ましく、120℃であることが特に好ましい。反応時間は、好ましくは10分～24時間、より好ましくは15分～15時間、更に好ましくは20

分～10時間である。反応温度は、20℃以上であれば十分な反応速度が得られ、200℃以下とすることで着色を抑制することができる。ウレタン化反応は、無触媒で実施しても、スズ系、アミン系などの触媒の存在下で実施してもよい。

[0208] アロファネート化反応は、公知のアロファネート化触媒を用いておこなうことができる。好ましい触媒の例は、鉛を含む化合物、亜鉛を含む化合物、スズを含む化合物、ジルコニウムを含む化合物、ビスマスを含む化合物、リチウムを含む化合物である。これらの触媒は一種を単独で、又は二種以上を併用して用いることができる。亜鉛を含む化合物、鉛を含む化合物、スズを含む化合物、又はジルコニウムを含む化合物であることが好ましく、ジルコニウムを含む化合物であることがより好ましい。ジルコニウムを含む化合物の例としては、ナフテン酸ジルコニル及び2-エチルヘキサン酸ジルコニルが挙げられる。これらは比較的安価であり、工業的に入手しやすく、かつアロファネート化反応の選択率が高く、更に安全性が高いために特に好ましい。

[0209] 本実施形態において、アロファネート化触媒の添加方法は限定されない。例えば、ウレタン化合物の製造の前、すなわち、ポリイソシアネートとポリオール化合物とのウレタン化反応の開始前に添加しても良く、上記ウレタン化反応の途中で添加しても良く、ウレタン化反応によりウレタン化合物が製造された後に添加しても良い。

[0210] また、添加する方法として、所要量のアロファネート化触媒を一括して添加しても良いし、何回かに分割して添加しても良い。また、一定の添加速度で連続的に添加する方法も採用できる。

[0211] アロファネート化反応は、一般に20℃～200℃の温度で行われる。アロファネート化反応を行う際の反応温度の下限値は、より好ましくは30℃であり、更に好ましくは60℃であり、最も好ましくは80℃である。また、アロファネート化反応を行う際の反応温度の上限値は、より好ましくは180℃であり、更に好ましくは160℃である。反応温度が20℃以上であ

れば、副反応を起こさずに、適当な反応速度でアロファネート化反応を進行させることができる。また、反応温度が200℃以下であれば、副反応及び着色を生じ難い傾向がある。

[0212] イソシアネート重合体を製造する際のアロファネート化反応においては、ウレタン基からアロファネート基への変換率は、出来るだけ高くすることが好ましい。変換率は、好ましくは80%以上であり、より好ましくは90%以上であり、更に好ましくは92%以上である。ウレタン基からアロファネート基への変換率を十分に高くすることにより、比較的粘度を低く維持したまま、イソシアネート重合体のイソシアネート基数の平均値（ f_n ）を高くすることが可能となる。イソシアネート基数の平均値（ f_n ）とは、イソシアネート重合体1分子が有するイソシアネート基数の統計的平均値であり、次式で計算される。

イソシアネート基数の平均値（ f_n ）＝（イソシアネート重合体の数平均分子量×イソシアネート基の質量％×0.01）／42

[0213] 本実施形態で得られるアロファネート基を含有するイソシアネート重合体のイソシアネート基数の平均値は、2.5以上であることが好ましい。また、より好ましくは、2.8以上であり、更に好ましくは3.0以上であり、最も好ましくは3.2以上である。

[0214] イソシアネート基数の平均値が2.5以上であることで、塗料用の硬化剤として使用した際の架橋性を発現させることができる。ウレタン化反応及びアロファネート化反応は、無溶媒中で行うことができるが、必要に応じて酢酸ブチル、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、炭化水素系溶剤、芳香族系溶剤等のイソシアネート基との反応性を有していない有機溶剤を溶媒として使用する事もできる。

[0215] ポリイソシアネートとポリオール化合物との反応の進行は、反応混合物のイソシアネート基の濃度を測定するか、屈折率を測定する事により追跡できる。

[0216] アロファネート化反応は、室温に冷却するか、反応停止剤を添加すること

により停止できる。アロファネート化触媒を用いる場合、反応停止剤を添加することによって停止させる方が、イソシアネート重合体の安定性が良くなるため好ましい。

[0217] 反応停止剤の添加量は、アロファネート化触媒に対して0.2～100倍のモル量、好ましくは0.5～50倍のモル量、より好ましくは1.0～20倍のモル量である。0.2倍以上であれば、アロファネート化触媒を十分に失活させることができる。また、100倍以下であれば、反応停止剤の残渣によるイソシアネート重合体を含む組成物の濁り等の発生を十分に抑制することができる。

[0218] 反応停止剤としては、アロファネート化触媒を失活させるものであれば特に制限されない。反応停止剤の例としては、リン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸等のリン酸酸性を示す化合物、リン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸のモノアルキルエステル又はジアルキルエステル；モノクロロ酢酸等のハロゲン化酢酸；塩化ベンゾイル；スルホン酸エステル；硫酸；硫酸エステル；イオン交換樹脂；キレート剤などが挙げられる。

[0219] また、工業的には、反応停止剤としては、リン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸、リン酸モノアルキルエステル又はリン酸ジアルキルエステルが、ステンレスを腐食し難い点で好ましい。リン酸モノエステル及びリン酸ジエステルとしては、例えば、リン酸モノエチルエステル、リン酸ジエチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、リン酸モノ（2-エチルヘキシル）エステル、リン酸ジ（2-エチルヘキシル）エステル等が挙げられる。

[0220] 更に、水を実質的に含有しないリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸は、反応停止剤としてより好ましい。水を実質的に含有しない反応停止剤を用いた場合は、反応停止剤と触媒との反応生成物が、析出しやすくなるため、イソシアネート重合体を含む組成物に反応停止剤と触媒との反応生成物が残留しにくくなるという効果がある。

[0221] 更に、水を実質的に含有しない反応停止剤を用いると、水とイソシアネー

トとの反応生成物の生成を抑制することができ、イソシアネート重合体を含む組成物の粘度上昇が生じにくく、また有機溶剤に対する希釈性が低下し難いという効果もある。なお、「実質的に水を含有しない」という用語は、上記効果が発現される程度であれば水を含んでも良いことを意味し、具体的には、反応停止剤に対して5.0質量%未満、好ましくは2.0質量%未満、更に好ましくは0.50質量%未満の水を含有していてもよい。

[0222] また、アロファネート化触媒を用いた場合の別の好ましい反応停止方法としては、触媒を吸着剤により吸着させる方法がある。また、吸着剤と上記反応停止剤とを組み合わせ、反応を停止してもよい。上記吸着剤の例として、シリカゲル、活性炭及び活性アルミナが挙げられる。吸着剤の添加量は、反応で使用するポリイソシアネートの質量に対して、0.05～10質量%であることが好ましい。

[0223] 反応終了後、未反応のポリイソシアネート及び溶媒は、薄膜蒸留法、溶剤抽出法等の処理により、イソシアネート重合体を含む組成物から分離することができる。

[0224] 上記処理を行い、イソシアネート重合体を含む組成物に含有されるポリイソシアネートの濃度を1質量%以下に制御することが好ましい。上記イソシアネート重合体を含む組成物中のポリイソシアネート濃度の上限値は、より好ましくは0.7質量%以下であり、更に好ましくは0.5質量%以下であり、特に好ましくは0.3質量%以下である。ポリイソシアネート濃度を上記上限値以下とすることで、イソシアネート重合体を含む組成物の毒性を一層低減でき、安全性を向上させることができる。

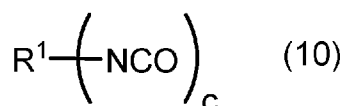
[0225] 本実施形態では、一つの反応器で、ウレタン化反応及びアロファネート化反応を行うことができる。また、本実施形態では、二つの反応器を連結し、ウレタン化反応の工程とアロファネート化反応の工程を分けて実施することもできる。さらに、本実施形態では、数基の反応器を縦に並べて配置することにより、連続的に実施することもできる。

[0226] 本実施形態について、以下に、より具体的に述べる。

[0227] (ポリイソシアネート組成物)

本実施形態に係るポリイソシアネート組成物は、式(1)で表されるイソシアネート化合物と、ヒドロキシ基を2つ以上有するポリオール化合物との反応によって得られるものであり、少なくとも1つのアロファネート基及び2つ以上のイソシアネート基を有するアロファネート化合物を含有する。

[0228] [化27]



[0229] 式中、 c は2～4の整数を示し、 R^1 は c 価の有機基を示す。

[0230] イソシアネート化合物は、式(10)で表される化合物であれば特に制限されず、目的のポリイソシアネート組成物に応じて適宜変更することができる。例えば、耐候性が要求される用途に好適に用いることができるポリイソシアネート組成物が得られる観点からは、脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環式ジイソシアネートが好ましい。また、耐候性等が要求されない分野に適用する目的で、芳香族ジイソシアネートを選択することもできる。

[0231] R^1 としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基（脂環基を有する炭化水素基）、芳香族炭化水素基（芳香環を有する炭化水素基）が挙げられる。

[0232] 脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素数1～40（好ましくは4～30）の基が挙げられる。また、脂肪族炭化水素基の具体例としては、ブタン（各異性体）、ペンタン（各異性体）、ヘキサン（各異性体）、ヘプタン（各異性体）、オクタン（各異性体）、デカン（各異性体）、ドデカン（各異性体）、オクタデカン（各異性体）等の脂肪族炭化水素から c 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

[0233] 脂環式炭化水素基としては、例えば、炭素数6～40（好ましくは8～30）の基が挙げられる。また、脂環式炭化水素基の具体例としては、シクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン（各異性体）、テトラメチルシクロヘキサン（各異性体）、ジシクロヘキシルメタン、シクロヘプタン、シクロオク

タン等の脂環式炭化水素から c 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

[0234] 芳香族炭化水素基としては、例えば、炭素数 6 ~ 40 (好ましくは 8 ~ 30) の基が挙げられる。また、芳香族炭化水素基の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン (各異性体)、ナフタレン、ジフェニルメタン、ビフェニル等の芳香族炭化水素から c 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

[0235] また、 R^1 は、上述の基にハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基が置換した基であってもよい。

[0236] イソシアネート化合物の具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ジイソシアナトヘキサン、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス (イソシアナートメチル)-シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート (各異性体)、リシントリイソシアネート、等が挙げられる。これらのうち、耐候性及び耐熱黄変性が要求される用途に好適であり、且つ工業的に入手容易である観点からは、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが好ましい。また、イソシアネート化合物は、単独で使用しても複数を併用してもよい。

[0237] ポリオール化合物は、ヒドロキシ基を 2 つ以上有する化合物である。ポリオール化合物としては、例えば、ポリエステル系ポリオールが挙げられる。なお、ポリオール化合物は 1 種を単独で用いても 2 種以上を混合して用いても良い。

[0238] ポリオール化合物は、好ましくは、2 ~ 3 価のアルコールと ϵ -カプロラクトンとから得られるポリエステル系ポリオールであり、当該ポリエステル系ポリオールの数平均分子量は、250 ~ 2000 であることが好ましい。また、ポリエステル系ポリオールの数平均分子量の上限は、好ましくは 1800 であり、より好ましくは 1400 であり、さらに好ましくは 1000 である。数平均分子量がこの好ましい範囲であると、得られるポリイソシアネ

ート組成物を用いた塗料組成物が、塗膜の伸展性に優れるものとなり、また、塗料組成物の粘度も実用上好ましい範囲となる。

[0239] 上記2～3価のアルコールとしては、例えば、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコールのヒドロキシピバリン酸エステル、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 3, 5-トリメチルペンタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブチレンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、1, 1, 7-トリメチロールヘプタン、1, 2, 7-トリメチロールヘプタン等が挙げられる。これらは1種類でも2種類以上混合して用いても良い。

[0240] ポリイソシアネート組成物は、アロファネート化合物を少なくとも含有する。アロファネート化合物は、イソシアネート化合物とポリオール化合物との縮合重合物であるウレタン化合物のウレタン結合に、さらにイソシアネート化合物が付加した化合物である。

[0241] ポリイソシアネート組成物の粘度は、有機溶剂量や官能基数の面から、500～15000 mPa・sであることが好ましい。500 mPa・s以上であれば、官能基数を十分多くすることができ、15000 mPa・s以下であれば有機溶剂量を十分少なくすることができる。ポリイソシアネート組成物の粘度は、より好ましくは、600～12000 mPa・sであり、さらに好ましくは、700～10000 mPa・sである。なお、ここに示した粘度は、E型粘度計（株式会社トキメック社）を用いて25℃で測定した値である。

[0242] ポリイソシアネート組成物の数平均官能基数（以下、「 f_n 」という。）は、硬化性に優れ、良好な粘度を示す観点からは、3.5～7.0であることが好ましい。 f_n が3.5以上であれば、十分な硬化性が得られ、7.0以下であれば、粘度が高くなりすぎない。ポリイソシアネート組成物の f_n は、好ましくは、3.6～6.9であり、より好ましくは、3.7～6.8

である。

[0243] なお、ポリイソシアネート組成物の f_n は、次の式から求めることができる。

$$\text{(ポリイソシアネート組成物の } f_n \text{)} = (\text{数平均分子量}) \times \text{NCO}\% / 4200$$

[0244] 数平均分子量は、ゲル濾過クロマトグラフィー（以下、GPCと称する）

から求められる。具体的には、使用機器としてHLC-8120（東ソー株式会社製）を使用し、カラムとしてTSK GEL SuperH1000、TSK GEL SuperH2000、TSK GEL SuperH3000（いずれも東ソー株式会社製）を用い、試料濃度を5質量%とし、展開液としてテトラヒドロフランを使用し、展開液流量を0.6 mL/分とし、検出器として示差屈折計を使用し、分子量50000~2050のポリ

スチレン（ジーエルサイエンス株式会社製PSS-06（重量平均分子量50000）、BK13007（ピークトップ分子量=20000、重量平均分子量/数平均分子量=1.03）、PSS-08（重量平均分子量=9000）、PSS-09（重量平均分子量=4000）、5040-35125（ピークトップ分子量=2050、重量平均分子量/数平均分子量=1.05））と、HMDI系ポリイソシアネート組成物（デュラネートTPA-100、旭化成ケミカルズ株式会社製）のポリイソシアネート体の3量体~7量体（ポリイソシアネート3量体分子量=504、ポリイソシアネート5量体分子量=840、ポリイソシアネート7量体分子量=1176）及びヘキサメチレンジイソシアネート（分子量=168）を標準として作成した検量線を使用して求められる。なお、本実施形態の、ポリイソシアネート組成物、ポリ

オール化合物等の数平均分子量は、全て上記の方法で求めた。

[0245] ポリイソシアネート組成物のNCO%（ポリイソシアネート組成物の固形分の単位質量当たりにおける、イソシアネート基の質量の占める割合）は、固形分100%を基準として3.0%~25.0%が好ましい。3.0%以上であれば、ポリイソシアネート組成物を用いた塗料組成物を塗膜にした際

により良好な性能を示す傾向にあり、25.0%以下であれば、架橋密度が高くなりすぎず、割れにくい塗膜が形成される。ポリイソシアネート組成物のNCO%は、より好ましくは3.2%~24.0%であり、さらに好ましくは3.4%~23.0%である。なお、NCO%は、イソシアネート基を過剰の2Nアミンで中和した後、1N塩酸による逆滴定によって求めることができる。

[0246] ポリイソシアネート組成物は、アロファネート基を含有し、実質的にイソシアヌレート基を含有しないことが好ましい。ここで実質的にイソシアヌレート基を含有しないとは、アロファネート基とイソシアヌレート基のモル比が、91/9~100/0であることを示す。当該比は、好ましくは93/7~100/0であり、より好ましくは95/5~100/0であり、さらに好ましくは97/3~100/0である。アロファネート基とイソシアヌレート基のモル比が91/9~100/0の範囲であれば、ポリイソシアネート組成物の粘度を十分に低くすることができ、ポリイソシアネート組成物を用いた塗膜組成物によって、伸展性に優れた塗膜を形成できるようになる。

[0247] ウレトジオン体は、熱などにより解離してジイソシアネート化合物を生成し易いため、ポリイソシアネート組成物は、ウレトジオン体の含有量が少ないことが好ましい。ウレトジオン体の含有量は、ポリイソシアネート組成物の固形分全量基準で、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

[0248] ウレトジオン体の含有量の測定は、ゲル濾過クロマトグラフィー（以下、GPC）の分子量336程度のピークの面積の割合を示差屈折計で測定することで求めることができる。なお、分子量336程度のピーク付近に測定の障害となるようなピークがある場合は、FT-IRを用いて、 1770 cm^{-1} 程度のウレトジオン基のピークの高さと、 1720 cm^{-1} 程度のアロファネート基のピークの高さの比を、内部標準を用いて定量する方法によっても求めることができる。

[0249] ポリイソシアネート組成物において、ビウレット体、その他のイソシアネート重合体は、塗膜の耐候性等に悪影響を及ぼす可能性があるため、含有量が多くなるのは好ましくない。ポリイソシアネート組成物にビウレット体、その他のイソシアネート重合体が含まれる量の範囲としては、ポリイソシアネート組成物の固形分全量基準で、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に一層好ましくは3質量%以下が適当である。

[0250] ポリイソシアネート組成物において、ウレタン体は、基材との密着性を向上させる場合があるが、多すぎると数平均官能基数が少なくなり架橋性が低下する場合がある。ウレタン体の含まれる量の範囲としては、アロファネート基とイソシアヌレート基のモル数の合計に対するウレタン基のモル数の比（モル%）で表され、好ましくは10モル%未満、より好ましくは8モル%以下、更に一層好ましくは6モル%以下が適当である。

[0251] ウレタン基のモル%は、 $^1\text{H-NMR}$ を用いて求めることができる。具体的な $^1\text{H-NMR}$ の測定方法例は以下のとおりである。

$^1\text{H-NMR}$ の測定方法例：

ポリイソシアネート組成物を重水素クロロホルムに10質量%の濃度で溶解し、ポリイソシアネート組成物に対して0.03質量%のテトラメチルシランを添加する。化学シフトの基準をテトラメチルシランの水素原子のシグナルとし、該シグナルを0 ppmとして定義する。 $^1\text{H-NMR}$ 測定をおこない、8.5 ppm付近の、アロファネート基の窒素原子に結合した水素原子（アロファネート基1 molに対して、1 molの水素原子）のシグナルの面積と、テトラメチルシランの水素原子のシグナルの面積との比から、アロファネート基を定量することができる。また、イソシアヌレート基は、3.85 ppm付近の、イソシアヌレート基に隣接したメチレン基の水素原子（イソシアヌレート基1 molに対して、6 molの水素原子）のシグナルの面積と、テトラメチルシランの水素原子のシグナルの面積との比から定量することができる。また、ウレタン基は、4～5 ppm付近のウレタン基の窒素に結合した水素原子（ウレタン基1 molに対して、1 molの水素原子

）のシグナルの面積と、テトラメチルシランの水素原子のシグナルの面積との比から定量することができる。

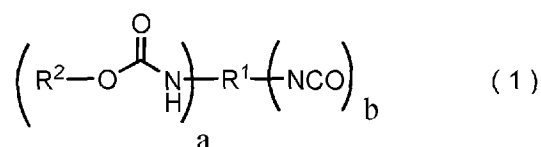
[0252] ポリイソシアネート組成物において、イソシアネート化合物の残存量は、固形分全量基準で5質量%以下であることが好ましく、2質量%以下であることがより好ましい。また、イソシアネート化合物の残存量は、ガスクロマトグラフィー等の方法で測定することができる。

[0253] (ポリイソシアネート組成物の製造方法)

本実施形態に係るポリイソシアネート組成物の製造方法は、イソシアネート化合物とポリオール化合物との反応によって得られる。より具体的には、イソシアネート化合物とポリオール化合物との縮合重合物であるウレタン化合物のウレタン結合に、イソシアネート化合物を付加させて得ることができる。

[0254] 本実施形態において、イソシアネート化合物とポリオール化合物との反応は、イソシアネート化合物100質量部に対して 2.0×10^{-4} 質量部以上1.0質量部以下の下記式(1)で表される化合物が添加された反応系中で行われる。

[0255] [化28]



[0256] 式中、式(10)における R^1 と同義であり、 a は1～4の整数を示し、 b は0～3の整数を示し、 a と b の和は式(10)における c と同値($a + b = c$)である。

[0257] このような製造方法によれば、ポリイソシアネート組成物を効率良く得ることができる。本発明者らは、驚くべきことに、イソシアネート化合物とポリオール化合物との反応を所定量の式(1)で表される化合物が添加された反応系中で行うことにより、イソシアネート化合物とポリオール化合物との反応(特に、ウレタン化合物を生成する縮合重合反応)の反応速度が向上し

、ポリイソシアネート組成物の製造効率を向上できることを見出した。

[0258] このような効果を発現する機構は明確ではないが、本発明者らは、式（１）で表される化合物が有するウレタン結合（ —NHCOO— ）が、イソシアネート組成物とポリオール化合物との反応を促進させるのではないかと推測している。そしてこの効果を有効に奏するため、式（１）で表される化合物の添加量は、イソシアネート化合物１００質量部に対して、 2.0×10^{-4} 質量部以上１．０質量部以下である。なお、イソシアネート化合物とポリオール化合物との反応によってもウレタン結合が生成するが、このウレタン結合では反応速度の向上効果がほとんどみられないことも驚くべきことである。

[0259] 反応速度を一層向上できる観点からは、式（１）で表される化合物の添加量は、イソシアネート化合物１００質量部に対して、 3.0×10^{-4} 質量部以上であることが好ましく、 5.0×10^{-4} 質量部以上であることがより好ましく、 1.0×10^{-3} 質量部以上であることがさらに好ましい。

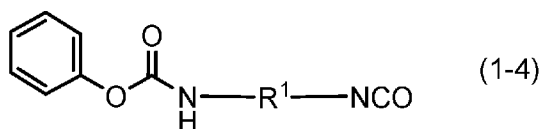
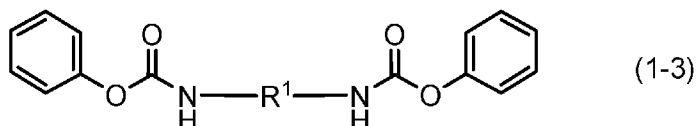
[0260] また、式（１）で表される化合物によるポリイソシアネート組成物の着色が十分に抑制される観点から、式（１）で表される化合物の添加量は、イソシアネート化合物１００質量部に対して、０．５質量部以下であることが好ましく、０．３質量部以下であることがより好ましく、０．１質量部以下であることがさらに好ましい。

[0261] 上記反応系中には、式（１）で表される化合物を一種のみ添加していてもよく、複数種添加していてもよい。なお、式（１）で表される化合物が複数種添加されるとき、式（１）で表される化合物の添加量は、当該複数種の合計量とする。

[0262] イソシアネート化合物が２つのイソシアネート基を有する化合物であるとき（すなわち、式（１０）における c が２であり、 R^1 が２価の有機基であるとき）、式（１）で表される化合物としては、下記式（１－３）で表される化合物及び下記式（１－４）で表される化合物が挙げられる。なお、式中、 R^1 は式（１）における R^1 と同じ２価の有機基を示す。

[0263]

[化29]



[0264] 本実施形態においては、イソシアネート化合物とポリオール化合物との反応の反応系中に、 α -メチルスチレンをさらに添加することもできる。 α -メチルスチレンの添加によって、特にアロファネート化反応（ウレタン結合にイソシアネート化合物が付加する反応）の反応を促進するという効果が奏される。

[0265] アロファネート化反応は多くの場合、触媒存在下にて実施されるが、 α -メチルスチレンの添加によって反応を促進することで、アロファネート化反応で必要となる触媒量を低減することができる。

[0266] アロファネート化反応の促進のためには触媒を多く用いることが考えられる。しかし、アロファネート化反応で触媒を多く用いると、反応終了後の触媒残渣の除去に労力を要する場合があります。また、触媒残渣が製品であるポリイソシアネート組成物の着色の要因となる場合もある。上述したように、ポリイソシアネート組成物は、自動車や情報家電のトップコート用途のように、高品質な外観と優れた耐候性、耐久性が要求される用途に使用される場合が多いため、ポリイソシアネート組成物の着色は非常に大きな問題となる。本実施形態では、 α -メチルスチレンの添加によって、アロファネート化反応を促進しつつ触媒使用量を低減することができ、製品であるポリイソシアネート組成物の着色を十分に抑制することができる。

[0267] α -メチルスチレンの添加がこのような効果を発現する機構は明らかではないが、本発明者らは、 α -メチルスチレンの不飽和結合が触媒に配位することで、触媒活性を高めることなどの要因があると推測している。

[0268] α -メチルスチレンの添加による効果を十分に得る観点から、 α -メチル

スチレンの添加量は、イソシアネート化合物 100 質量部に対して 2.0×10^{-4} 質量部以上 1.0 質量部以下であることが好ましい。

[0269] また、 α -メチルスチレンの添加量は、アロファネート化反応を一層促進できる観点から、イソシアネート化合物 100 質量部に対して 3.0×10^{-4} 質量部以上であることがより好ましく、 5.0×10^{-4} 質量部以上であることがさらに好ましく、 1.0×10^{-3} 質量部以上であることが一層好ましい。

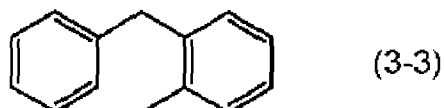
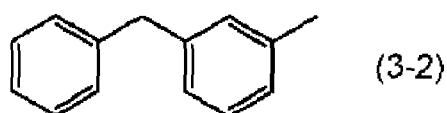
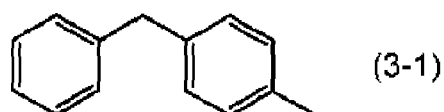
[0270] また、着色防止の観点からは、 α -メチルスチレンの添加量は、イソシアネート化合物 100 質量部に対して 0.5 質量部以下であることがより好ましく、 0.3 質量部以下であることがさらに好ましく、 0.1 質量部以下であることが一層好ましい。

[0271] 本実施形態においては、イソシアネート化合物とポリオール化合物との反応の反応系中に、ベンジルトルエンをさらに添加してもよい。ベンジルトルエンの添加によって、反応系中におけるイソシアネート化合物の溶解性が向上し、反応効率が一層向上する。また、ベンジルトルエンの添加により、反応後、未反応のイソシアネート化合物の留去が容易となるという効果も奏される。

[0272] ベンジルトルエンには、下記式 (3-1)、(3-2) 及び (3-3) で表される 3 種の異性体が存在し、本実施形態において、ベンジルトルエンとしては、これらのいずれの異性体を用いてもよく、またこれらの異性体の混合物を用いてもよい。なお、ベンジルトルエンの含有量は、異性体の合計含有量を示す。

[0273]

[化30]



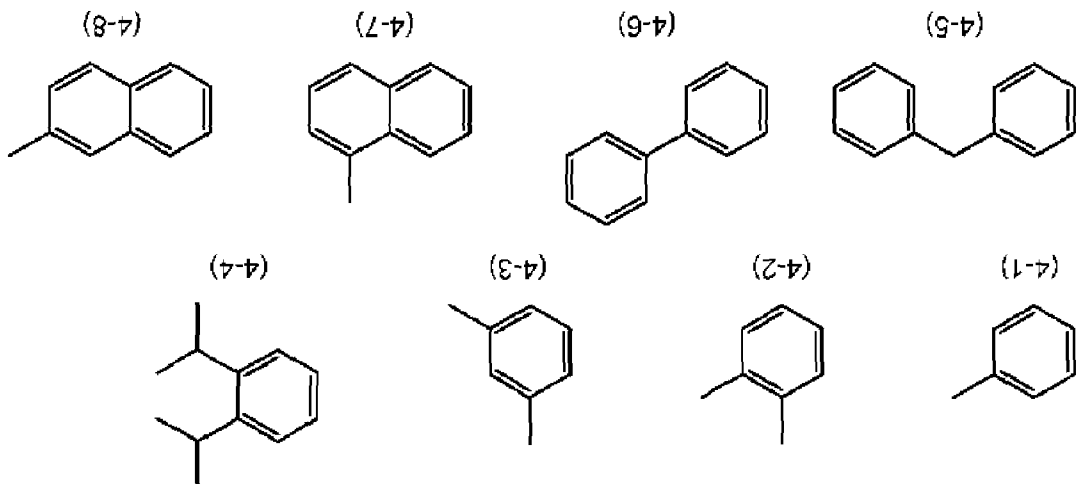
[0274] ベンジルトルエンの添加量は、上記の効果がより有効に得られる観点から、イソシアネート化合物100質量部に対して、好ましくは 5.0×10^{-4} 質量部以上であり、より好ましくは 2.0×10^{-3} 質量部以上であり、さらに好ましくは 3.0×10^{-2} 質量部以上である。

[0275] また、製品のポリイソシアネート組成物へのベンジルトルエンの残留を避けるため、ベンジルトルエンの添加量は、イソシアネート化合物100質量部に対して、1.5質量部以下であることが好ましく、1.3質量部以下であることがより好ましく、1.0質量部以下であることがさらに好ましい。

[0276] なお、市販のベンジルトルエン等には、下記式(4-1)～(4-8)で表される化合物が含まれている場合があるが、本実施形態では、これらの化合物を含むベンジルトルエンをそのまま使用してもよいし、蒸留精製等により精製したベンジルトルエンを使用してもよい。なお、反応系におけるこれらの化合物の含有量は、ベンジルトルエン100質量部に対して10質量部以下であることが好ましい。

[0277]

[化31]



[0278] 本実施形態においては、イソシアネート化合物とポリオール化合物とのウレタン化反応（縮合重合反応）によってウレタン化合物が得られ、次いで、イソシアネート化合物とウレタン化合物とのプロファネート化反応（ウレタン結合にイソシアネート化合物が付加する反応）によって、プロファネート化合物が得られる。

[0279] 本実施形態においては、ウレタン化反応とプロファネート化反応とを一緒に行うことができ、また、ウレタン化反応を行った後に、反応系中にプロファネート化触媒を添加するなどしてプロファネート化反応を行うこともできる。

[0280] 反応に供するイソシアネート化合物とポリオール化合物の割合は、イソシアネート化合物のイソシアネート基のモル数とポリオール化合物のヒドロキシ基のモル数との比が、6／1～100／1となる割合が好ましい。この比は、好ましくは8／1～80／1であり、より好ましくは10／1～60／1である。6／1以上にイソシアネート基が過剰であれば、低粘度のポリイソシアネート組成物を製造することができる。また、100／1以上にヒドロキシ基が存在すれば、十分な生産効率を保つことができる。

[0281] ウレタン化反応は、好ましくは20℃～200℃、より好ましくは40℃～150℃、さらに好ましくは60℃～120℃でおこなわれる。反応時間は、好ましくは10分～24時間、より好ましくは15分～15時間、さら

に好ましくは20分～10時間である。20℃以上であれば十分な反応速度が得られる一方、200℃以下とすることで着色を抑制することができる。ウレタン化反応は、無触媒で実施しても、スズ系、アミン系などの触媒存在下で実施してもよい。

[0282] アロファネート化反応は、公知のアロファネート化触媒を用いておこなうことができる。好ましい触媒の例は、鉛を含む化合物、亜鉛を含む化合物、スズを含む化合物、ジルコニウムを含む化合物、ビスマスを含む化合物、リチウムを含む化合物である。これらの化合物の一種、または二種以上を用いることができる。

[0283] これらの触媒の中で、更に好ましいのは亜鉛を含む化合物、鉛を含む化合物、スズを含む化合物、及びジルコニウムを含む化合物であり、より好ましいのは、ジルコニウムを含む化合物である。ジルコニウムを含む化合物の例としては、ナフテン酸ジルコニル、2-エチルヘキサン酸ジルコニルが挙げられる。これらは、比較的安価で、工業的に入手しやすく、かつアロファネート化反応の選択率が高く、さらに安全性が高いために特に好ましい。

[0284] 本実施形態において、アロファネート化触媒の添加方法は限定されない。例えば、ウレタン化合物の製造の前、すなわちイソシアネート化合物とポリオール化合物とのウレタン化反応に先だって添加しても良いし、イソシアネート化合物とポリオール化合物とのウレタン化反応中に添加しても良く、ウレタン化反応によりウレタン化合物が製造された後に添加しても良い。

[0285] また、添加の方法として、所要量のアロファネート化触媒を一括して添加しても良いし、何回かに分割して添加しても良い。また、一定の添加速度で連続的に添加する方法も採用できる。

[0286] アロファネート化反応は、一般に20～200℃の温度で行われる。好ましくは、30～180℃であり、より好ましくは60～160℃である。20℃以上であれば、副反応を起こさずに、適当な反応速度でアロファネート化反応を進行させることができる。200℃以下であれば、副反応や着色を起こさないことが可能となる。

- [0287] ポリイソシアネート組成物を製造する際のアロファネート化反応においては、ウレタン基からアロファネート基への変換率は、できるだけ高くすることが好ましい。好ましくは変換率91%以上で、より好ましくは92%以上である。ウレタン基からアロファネート基への変換率を十分に高くすることにより、比較的粘度を低く維持したままイソシアネート基のf_nを高くすることが可能となる。
- [0288] ウレタン化反応及びアロファネート化反応は、無溶媒中で行うことができるが、必要に応じて酢酸ブチル、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、炭化水素系溶剤、芳香族系溶剤等のイソシアネート基との反応性を有していない有機溶剤を溶媒として使用する事もできる。
- [0289] イソシアネート化合物とポリオール化合物との反応の過程は、反応混合物のNCO%を測定するか、屈折率を測定する事により追跡できる。
- [0290] アロファネート化反応は、室温に冷却するか、反応停止剤を添加することにより停止できるが、アロファネート化触媒を用いる場合、反応停止剤を添加することによって停止させる方が、ポリイソシアネート組成物の安定性が良くなるため好ましい。
- [0291] 反応停止剤の添加量は、アロファネート化触媒に対して0.2~100倍のモル量、好ましくは0.5~50倍のモル量、より好ましくは1.0~20倍のモル量である。0.2倍以上であれば、触媒を十分に失活させることができる。また、100倍以下であれば、反応停止剤の残渣によるポリイソシアネート組成物の濁り等の発生を十分に抑制することができる。
- [0292] 反応停止剤としては、アロファネート化触媒を失活させるものであれば特に制限されない。反応停止剤の例としては、リン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸等のリン酸酸性を示す化合物；リン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸のモノアルキル又はジアルキルエステル；モノクロロ酢酸などのハロゲン化酢酸；塩化ベンゾイル；スルホン酸エステル；硫酸；硫酸エステル；イオン交換樹脂；キレート剤などが挙げられる。
- [0293] 工業的にみた場合、リン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸、リン

酸モノアルキルエステル及びリン酸ジアルキルエステルが、ステンレスを腐食し難いので好ましい。リン酸モノエステル及びリン酸ジエステルとしては、例えば、リン酸モノエチルエステル、リン酸ジエチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、リン酸モノ（２－エチルヘキシル）エステル、リン酸ジ（２－エチルヘキシル）エステルなどが挙げられる。

[0294] 更に、水を実質的に含有しないリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸は停止剤としてより好ましい。水を含有しない状態で用いた場合は、停止剤と触媒の反応生成物が、析出しやすくなるため、ポリイソシアネート組成物中に停止剤と触媒の反応生成物が残留しにくくなるという効果がある。

[0295] 更に、水を含有しない状態で用いると、水とイソシアネートの反応生成物がポリイソシアネート組成物中に混入しないために、ポリイソシアネート組成物の粘度上昇が生じにくく、また有機溶剤に対する希釈性を低下することもないという効果もある。なお、本発明でいう実質的に水を含有しないとは、上記の効果が発現される程度であれば水を含んでも良いということであり、その目安を言えば、停止剤に対して５．０質量％未満、好ましくは２．０質量％未満、更に好ましくは０．５０質量％未満である。

[0296] また、アロファネート化触媒を用いた場合の別の好ましい停止方法としては、触媒を吸着剤により吸着させて、反応を停止する方法がある。また、吸着剤と上記の反応停止剤を組み合わせる事も好ましい方法である。吸着剤の例として、シリカゲル、活性炭、活性アルミナ等が挙げられる。吸着剤を添加する量は、反応で使用するイソシアネート化合物に対して、０．０５～１０質量％の添加量が好ましい。

[0297] 反応終了後、未反応のイソシアネート化合物や溶媒は、例えば薄膜蒸留法や溶剤抽出法によりポリイソシアネート組成物から分離することができる。

[0298] 本実施形態では、一つの反応器で、ウレタン化反応及びアロファネート化反応を行うことができる。また、二つの反応器を連結し、ウレタン化反応の工程とアロファネート化反応の工程を分けて実施することもできる。あるいは

は数基の反応器を縦に並べて配置する事により、連続的に実施する事も可能である。

[0299] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

[0300] すなわち、本発明の一態様は、上述のウレタン化反応の工程によってウレタン結合を有するウレタン化合物を得る、ウレタン化合物の製造方法であってもよい。本態様によれば、式（１）で表される化合物の添加により、ウレタン化反応が促進されるため、効率よくウレタン化合物を得ることができる。

[0301] また、本発明の他の態様は、上記ポリイソシアネート組成物の製造方法又は上記ウレタン化合物の製造方法に用いるための、イソシアネート組成物であってもよい。上記製造方法においては、イソシアネート化合物及び式（１）で表される化合物は、別々に反応系に供してもよく、事前にイソシアネート化合物及び式（１）で表される化合物を含有するイソシアネート組成物を調製した上で、当該イソシアネート組成物を反応系に供することもできる。

[0302] すなわち、本態様のイソシアネート組成物は、イソシアネート化合物と、イソシアネート組成物１００質量部に対して 2.0×10^{-3} 質量部以上 2.0 質量部以下の式（１）で表される化合物と、を含有する。このようなイソシアネート組成物を調製することで、上記製造方法を簡便に実施することができる。

[0303] イソシアネート組成物におけるイソシアネート化合物の含有量は、イソシアネート組成物の全質量基準で 98 質量%以上であってよく、 99 質量%以上であってもよい。

[0304] イソシアネート組成物は、 α -メチルスチレンをさらに含有していてもよく、その含有量は 2.0×10^{-4} 質量部以上 1.0 質量部以下であることが好ましい。これにより、 α -メチルスチレンが添加された上記製造方法を一層簡便に実施することができる。

[0305] また、イソシアネート組成物は、ベンジルトルエンをさらに含有していて

もよく、その含有量は、イソシアネート化合物 100 質量部に対して 5.0×10^{-4} 質量部以上 2.0 質量部以下であることが好ましい。これにより、ベンジルトルエンが添加された上記製造方法を一層簡便に実施することができる。

[0306] <ビウレット型イソシアネート重合体の製造方法>

本実施形態のポリイソシアネート組成物によれば、上記式 (1) で表される化合物を含むことにより、ポリイソシアネートとビウレット化剤との反応によるイソシアネート重合体の生成において、イソシアネート重合体を効率良く得ることができるという効果を奏する。

[0307] ビウレット化剤としては、結果的に、ビウレット結合を形成しうる化合物であれば特に制限されず、例えば、水、1価の第3級アルコール、蟻酸、硫化水素、有機第1級モノアミン、有機第1級ジアミン等を例示することができる。その中でも好ましくは水である。

[0308] 本発明者らは、驚くべきことに、ポリイソシアネートとビウレット化剤との反応（特に、ウレア化合物を生成する反応）に、所定量の式 (1) で表される化合物を添加することにより、反応速度及びイソシアネート重合体の製造効率を向上できることを見出した。

[0309] このような効果を発現する機構は明らかではないが、本発明者らは、式 (1) で表される化合物が有するウレタン結合 ($-NHCOO-$) が、ポリイソシアネートとビウレット化剤との反応を促進させるものと推測している。そして、式 (1) で表される化合物の添加量が、ポリイソシアネート 100 質量部に対して 2.0×10^{-4} 質量部以上 1.0 質量部以下であると、上述の効果を一層向上することができる。

[0310] 反応速度を一層向上できる観点からは、式 (1) で表される化合物の添加量は、ポリイソシアネート 100 質量部に対して、 3.0×10^{-4} 質量部以上であることが好ましく、 5.0×10^{-4} 質量部以上であることがより好ましく、 1.0×10^{-3} 質量部以上であることが更に好ましい。

[0311] また、イソシアネート重合体を含む組成物の着色が十分に抑制される観点

から、式（１）で表される化合物の添加量は、ポリイソシアネート１００質量部に対して、０．５質量部以下であることが好ましく、０．３質量部以下であることがより好ましく、０．１質量部以下であることが更に好ましい。

[0312] ポリイソシアネートとビウレット化剤との反応には、式（１）で表される化合物を一種のみ添加していてもよく、複数種添加していてもよい。なお、式（１）で表される化合物が複数種添加されるとき、式（１）で表される化合物の添加量は、当該複数種の合計量とする。

[0313] 本実施形態においては、ポリイソシアネートとビウレット化剤との反応に、不飽和結合化合物を更に添加することもできる。不飽和結合化合物の添加によって、特にビウレット化反応（ウレア結合にイソシアネートが付加する反応）の反応をより促進できるという効果が奏される。

[0314] 本実施形態のポリイソシアネート組成物によれば、不飽和結合化合物を添加することによって、ビウレット化反応を促進することができ、反応時間を短縮でき、製品であるイソシアネート重合体を含む組成物の着色を十分に抑制することができる。

[0315] 不飽和結合化合物の添加により上記効果を奏する機構は明らかではないが、本発明者らは、不飽和結合化合物の不飽和結合がウレア結合に配位することで、ビウレット化反応速度を高めるものと推測している。

[0316] 不飽和結合化合物の添加による効果を十分に得る観点から、不飽和結合化合物の添加量は、ポリイソシアネート１００質量部に対して 2.0×10^{-4} 質量部以上 1.0 質量部以下であることが好ましい。

[0317] また、不飽和結合化合物の添加量は、ビウレット化反応を一層促進できる観点から、ポリイソシアネート１００質量部に対して 3.0×10^{-4} 質量部以上であることがより好ましく、 5.0×10^{-4} 質量部以上であることが更に好ましく、 1.0×10^{-3} 質量部以上であることが一層好ましい。

[0318] また、着色防止の観点からは、不飽和結合化合物の添加量は、ポリイソシアネート１００質量部に対して０．５質量部以下であることがより好ましく、０．３質量部以下であることが更に好ましく、０．１質量部以下であるこ

とが一層好ましい。

[0319] 本実施形態においてはポリイソシアネートとビウレット化剤との反応に、不活性化化合物を更に添加してもよい。不活性化化合物の添加によって、反応系中におけるポリイソシアネートの溶解性が向上し、反応効率が一層向上する。また、不活性化化合物の添加は、ポリイソシアネートとビウレット化剤との反応後、未反応のポリイソシアネートの留去が容易となるという効果も奏する。その場合、不活性化化合物の添加量は、上記の効果がより有効に得られる観点から、ポリイソシアネート100質量部に対して、好ましくは 2.0×10^{-4} 質量部以上であり、より好ましくは 2.0×10^{-3} 質量部以上であり、更に好ましくは 3.0×10^{-2} 質量部以上である。

[0320] また、イソシアネート重合体への不活性化化合物の混入を避けるために、不活性化化合物の添加量は、ポリイソシアネート100質量部に対して、1.5質量部以下であることが好ましく、1.3質量部以下であることがより好ましく、1.0質量部以下であることが更に好ましい。

[0321] 本実施形態では、ポリイソシアネートとビウレット化剤とのウレア化反応によってウレア化合物が得られ、次いで、ポリイソシアネートとウレア化合物とのビウレット化反応（ウレア結合にイソシアネートが付加する反応）によって、ビウレット化合物が得られる。

[0322] 反応に供するポリイソシアネートとビウレット化剤の割合は、ポリイソシアネートのイソシアネート基のモル数が、ビウレット化剤のモル数1に対して、4～40となることが好ましい。この下限値は、より好ましくは5である。また、上限値は、より好ましくは30であり、更に好ましくは20である。ポリイソシアネートのイソシアネート基のモル数が4以上であれば、低粘度のポリイソシアネート組成物を製造することができる。また、ポリイソシアネートのイソシアネート基のモル数が40未満であれば、十分な生産効率を保つことができる。

[0323] ウレア化反応、それに続くビウレット化反応の反応温度は70℃～200℃であることが好ましい。下限値は80℃であることがより好ましく、90

℃であることが更に好ましい。また、上限値は180℃であることがより好ましく、170℃であることが更に好ましい。70℃以上であることで十分な反応速度を維持することができ、200℃以下であることで、得られるイソシアネート重合体を含む組成物の着色を抑制することができる。

[0324] また、反応時間は、好ましくは10分～24時間、より好ましくは15分～15時間、更に好ましくは20分～10時間である。

[0325] これらの反応はバッチ式でも実施できるが、連続法が生産性などから好ましい。特に、特公昭62-41496号公報で開示されているジイソシアネートとビウレット化剤との反応を攪拌均質下に反応を行った後、更に上記反応生成物をパイプリアクターに導き、上記パイプリアクター中押出し流れ下で反応を進行せしめる連続的製造方法を適用することが好ましい。

[0326] また、ビウレット化反応の際に溶剤を用いることができる。溶剤を用いることにより、ポリイソシアネートとビウレット化剤を溶解させ、反応条件下で均一相を形成することができる。溶剤を用いることによりポリ尿素などの副生成物の生成を抑制できる。水などのビウレット化剤の溶解度が低い溶剤は、それだけ添加量が多くなり反応終了後、溶剤を分離及び回収する際に不経済となり好ましくない。この溶剤は、水などのビウレット化剤の溶解度が0.5質量%以上であることが好ましい。また、溶剤の沸点は、未反応ジイソシアネートなどの回収分離を考慮すると、原料ジイソシアネートの沸点より低いことが好ましい。

[0327] 具体的な溶剤としては、活性水素基を含有しないエチレングリコール系溶剤、プロピレングリコール系溶剤、アルキルリン酸系溶剤が例示される。エチレングリコール系溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ n -プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリ

コールジー n-プロピルエーテル、エチレングリコールジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジー n-ブチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールメチルイソプロピルエーテル、エチレングリコールメチル- n-ブチルエーテル、エチレングリコールエチル- n-プロピルエーテル、エチレングリコールエチルイソプロピルエーテル、エチレングリコールエチル- n-ブチルエーテル、エチレングリコール- n-プロピル- n-ブチルエーテル、エチレングリコールイソプロピル- n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ- n-プロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ- n-ブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジー n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールジー n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールメチル- n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールメチル- n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールエチル- n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールエチル- n-ブチルエーテル、ジエチレングリコール- n-プロピル- n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピル- n-ブチルエーテル等が挙げられる。

また、プロピレングリコール系溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ- n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ- n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエ

チルエーテル、プロピレングリコールジ- n -プロピルエーテル、プロピレングリコールジイソプロピルエーテル、プロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールメチルイソプロピルエーテル、プロピレングリコールメチル- n -ブチルエーテル、プロピレングリコールエチル- n -プロピルエーテル、プロピレングリコールエチルイソプロピルエーテル、プロピレングリコールエチル- n -ブチルエーテル、プロピレングリコール- n -プロピル- n -ブチルエーテル、プロピレングリコールイソプロピル- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノ- n -プロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノ- n -ブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジ- n -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジ- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチル- n -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチル- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールエチル- n -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールエチル- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコール- n -プロピル- n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールイソプロピル- n -ブチルエーテル等が挙げられる。

[0328] 好ましいエチレングリコール系溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどがあげられ、好ましいプロピレングリコール系溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ

エチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどがあげられる。

[0329] また、アルキルリン酸系溶剤としては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル等が挙げられ、リン酸トリメチル又はリン酸トリエチルが好ましい。これらは単独又は2種以上を混合して使用する事もできる。好ましい溶剤の混合質量比率はエチレングリコール系溶剤／リン酸系溶剤が3／7から9／1であり、好ましい使用量はジイソシアネートと溶剤の合計質量に対して20～50質量%である。

[0330] 反応終了後、未反応のポリイソシアネートや溶媒は、例えば薄膜蒸留法や溶剤抽出法等の処理により、イソシアネート重合体を含む組成物から分離することができる。

[0331] これらの処理を行うことで、イソシアネート重合体を含む組成物に含有されるポリイソシアネート濃度をイソシアネート重合体を含む組成物の全質量基準で2質量%以下に制御することが好ましい。ポリイソシアネート濃度の上限値は、より好ましくは1.5質量%以下であり、更に好ましくは1.0質量%以下であり、より更に好ましくは0.7質量%以下であり、一層好ましくは0.5質量%以下である。ポリイソシアネート濃度を上記上限値以下とすることで、イソシアネート重合体を含む組成物の毒性を一層低減でき、安全性を向上させることができる。

[0332] 本実施形態で得られるビウレット結合を有するイソシアネート重合体を含む組成物のイソシアネート基の数の平均値が、3.0以上であることが好ましい。また、より好ましくは、3.1以上であり、更に好ましくは3.2以上である。イソシアネート重合体におけるイソシアネート基の数の平均値が、3.0以上であることで、塗料用の硬化剤として使用した際の架橋性を発現させることができる。

[0333] (111) ポリイソシアネートと、不活性化合物と、を含有するポリイソシアネート組成物。

本実施形態のポリイソシアネート組成物は、その全質量基準で、97質量

%以上のポリイソシアネートと、 2.0×10^4 質量ppm以上 2.0×10^5 質量ppm以下の不活性化化合物（化合物A～化合物Gからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物）とを含有する。

[0334] 本実施形態のポリイソシアネート組成物において、ポリイソシアネートの含有量は97質量%以上であり、好ましくは98質量%以上である。なお、ジイソシアネートの含有量は、99.5質量%以下であってもよく、99質量%以下であってもよい。不活性化化合物の含有量は、ポリイソシアネートに対して100質量部に対して 2.0×10^{-3} 質量部以上2.0質量部以下が好ましい。

[0335] 本発明者らは、本実施形態のポリイソシアネート組成物を用いてイソシアヌレート構造（式（3）で表される構造）、イミノオキサジアジンジオン構造（式（5）で表される構造）又はウレトジオン構造（式（7）で表される構造）を含有するイソシアネート重合体を製造する際に、同時に進行するイソシアヌレート化反応、イミノオキサジアジンジオン化反応及びウレトジオン化反応を、より少ない触媒量で促進できることを見出した。イソシアネート重合体を含む組成物の熱黄変性の増加及び耐候性の悪化の要因となるため、上記イソシアネート重合体の製造方法で使用される触媒の使用量を低減することによって、得られたイソシアネート重合体を含む組成物の熱黄変性や耐候性が改善されるという顕著な効果を奏する。このような効果が発現する機構は明らかではないが、上記不活性化化合物が存在することで反応系内の極性が低下し、触媒が活性化されるためと推測される。

[0336] 本実施形態のポリイソシアネート組成物に含有される不活性化化合物の量は、上記効果がより有効に得られる観点から、ポリイソシアネート100質量部に対して、好ましくは 2.0×10^{-4} 質量部以上であり、より好ましくは 2.0×10^{-3} 質量部以上であり、更に好ましくは 3.0×10^{-2} 質量部以上である。また、不活性化化合物の含有量は、ポリイソシアネート100質量部に対して、2.0質量部以下であることが好ましく、1.3質量部以下であることがより好ましく、1.0質量部以下であることが更に好ましい。不

活性化化合物の含有量が2.0質量部以下であると、着色の原因となり難い傾向がある。

[0337] 本実施形態のポリイソシアネート組成物には、式(1)で表される化合物が含まれていてもよい。式(1)で表される化合物を更に含有するジイソシアネート組成物を用いてイソシアヌレート化反応等の反応を行うことにより、イソシアヌレート化反応等の反応の反応性が一層向上するとともに、触媒量を一層低減することが可能となる。このような効果を奏する機構は明らかではないが、本発明者らは、式(1)で表される化合物が有するウレタン基($-\text{NHCOO}-$)が触媒に配位することで触媒が安定化するためと推測している。

[0338] ウレタン基($-\text{NHCOO}-$)は、イソシアネート重合体に残存すると熱黄変や着色の原因となる場合がある。しかし、式(1)で表される化合物のウレタン基はその熱分解温度が低いため、イソシアヌレート化反応等の反応後に未反応のポリイソシアネートを蒸留精製する際の加熱で熱分解する場合が多く、不純物としてイソシアネート重合体を含有する組成物に残存し難い。このため、式(1)で表される化合物は、得られたイソシアネート重合体を含む組成物の熱黄変や耐候性悪化の原因になり難いという利点がある。

[0339] 本実施形態のポリイソシアネート組成物に含有される式(1)で表される化合物の量は、ポリイソシアネート100質量部に対して 2.0×10^{-4} 質量部以上1.0質量部以下であることが好ましい。式(1)で表される化合物の含有量が上記範囲とすることにより、イソシアヌレート化反応等の反応における反応性が一層向上し、触媒量を一層低減することができる。

[0340] 触媒量を一層低減できる観点からは、式(1)で表される化合物の含有量は、ポリイソシアネート100質量部に対して 3.0×10^{-4} 質量部以上であることがより好ましく、 5.0×10^{-4} 質量部以上であることが更に好ましく、 1.0×10^{-3} 質量部以上であることが一層好ましい。また、着色を防止する観点から、式(1)で表される化合物の含有量は、ポリイソシアネート100質量部に対して0.5質量部以下であることがより好ましく、0

． 3 質量部以下であることが更に好ましく、 0. 1 質量部以下であることが一層好ましい。

[0341] 本実施形態のポリイソシアネート組成物には、不飽和結合化合物を更に含有することもできる。不飽和結合化合物を更に含有させることにより、本実施形態のポリイソシアネート組成物のイソシアヌレート化反応等の反応における反応性が一層向上するとともに、触媒量を一層低減することが可能となる。このような効果を奏する機構は明らかではないが、本発明者らは、不飽和結合化合物の不飽和結合が触媒に配位することで、触媒活性が高まるためと推測している。

[0342] 触媒活性の向上効果をより多く得るためには、イソシアヌレート化反応等の反応に供する不飽和結合化合物の量を多くすることが好ましい。本実施形態において、イソシアヌレート化反応の反応系に添加される不飽和結合化合物の量は、ポリイソシアネート 100 質量部に対して 2.0×10^{-4} 質量部以上 1.0 質量部以下であることが好ましい。このような範囲で不飽和結合化合物が含有されると、イソシアヌレート化反応等の反応の反応性が一層向上し、触媒量を一層低減することができる。

[0343] 触媒量を一層低減できる観点からは、ポリイソシアネート組成物に含有される不飽和結合化合物の量は、ポリイソシアネート 100 質量部に対して、 3.0×10^{-4} 質量部以上であることがより好ましく、 5.0×10^{-4} 質量部以上であることが更に好ましく、 1.0×10^{-3} 質量部以上であることが一層好ましい。

[0344] また、過剰の不飽和結合化合物による着色を防止する観点からは、イソシアヌレート化反応等の反応の反応系に添加される不飽和結合化合物の量は、ポリイソシアネート 100 質量部に対して、0.5 質量部以下であることがより好ましく、0.3 質量部以下であることが更に好ましく、0.1 質量部以下であることが一層好ましい。

[0345] 本実施形態のポリイソシアネート組成物を用いるイソシアネート重合体の製造方法について説明する。なお、イソシアヌレート化反応について主に述

べるが、後述するように、用いる触媒又は反応条件によって、イミノオキサジアジンジオン化反応及びウレトジオン化反応を生起することもできる。

[0346] <イソシアヌレート型イソシアネート重合体の製造方法>

イソシアヌレート化反応は、好ましくはイソシアヌレート化触媒の存在下で行う。

[0347] 具体的なイソシアヌレート化触媒としては、例えば一般に塩基性を有するものが好ましく、以下の化合物が例示される。

(i) テトラアルキルアンモニウム (テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム等) のヒドロキシド又は有機酸塩 (例えば、酢酸塩、酪酸塩、デカン酸塩等の塩)、

(i i) トリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウム (トリメチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウム等) のヒドロキシド又は有機酸塩 (例えば、酢酸塩、酪酸塩、デカン酸塩等の塩)、

(i i i) 酢酸、カプリン酸、オクチル酸、ミリスチン酸等のアルキルカルボン酸の金属塩 (例えば、スズ塩、亜鉛塩、鉛塩、ナトリウム塩、カリウム塩等)、

(i v) ナトリウム、カリウム等の金属アルコキシド、

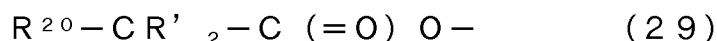
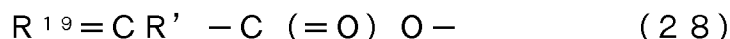
(v) アミノシリル基含有化合物 (例えば、ヘキサメチルジジラサン等)。

(v i) トリブチルホスフィン等の燐系化合物。

(v i i) フッ素化合物又はポリフッ化水素化合物 (例えば、テトラメチルアンモニウムフルオリド水和物、テトラエチルアンモニウムフルオリド等のテトラアルキルアンモニウムフルオリド等)

(v i i i) 下記式 (28) 又は式 (29) で表される構造を含む化合物 (例えば、3, 3, 3-トリフルオロプロパン酸; 3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブタン酸; 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンタン酸; 3, 3-ジフルオロプロパー2-エン酸等) と、第4級アンモニウム

イオン又は第4級ホスホニウムイオンとからなる化合物。



(式中、 R^{19} 及び R^{20} は、各々独立に、炭素原子数1～30のパーフルオロアルキル基を示し、 R' は、各々独立に、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、及び芳香族基からなる群から選ばれる1種を示し、これらはヘテロ原子を含有してもよい。)

[0348] なお、 R^{19} 及び R^{20} は、各々独立に、直鎖状、分岐状若しくは環状の飽和パーフルオロアルキル基又は不飽和パーフルオロアルキル基であってもよい。

[0349] 上記の中でも、触媒効率及びイソシアヌレート化反応選択性の観点から上記触媒(i)又は(ii)が好ましい。

[0350] また、ウレトジオン構造(式(7)で表される構造)の割合を多く形成した場合には、上記の触媒(vi)の使用が好ましい。

[0351] また、イミノオキサジアジンジオン構造(式(5)で表される構造)の割合を多く形成したい場合には、触媒(vii)又は触媒(viii)の使用が好ましい。

[0352] イソシアヌレート化反応の反応系中に添加するイソシアヌレート化触媒の量は、使用する触媒の種類や反応系中の他成分の濃度等に応じて適宜調整できるが、例えば、イソシアネート100質量部に対して 1.0×10^{-4} 質量部以上 1.0 質量部以下とすることができる。イソシアヌレート化触媒の使用量の上限值は、生成物の着色又は変色の抑制、及び、反応制御の観点から、好ましくは 5.0×10^{-1} 質量部以下であり、より好ましくは、 1.0×10^{-1} 質量部以下であり、更に好ましくは 2.0×10^{-2} 質量部以下である。イソシアヌレート化触媒の使用量の下限值は、反応性の観点から、より好ましくは 1.0×10^{-3} 質量部以上であり、更に好ましくは 2.0×10^{-3} 質量部以上である。

[0353] 上記で示したイソシアヌレート化触媒は、同時にアロファネート触媒にも

なりうる。そのため、イソシアヌレート化反応前又は反応中にヒドロキシ基含有化合物を添加し、イソシアヌレート化反応とアロファネート化反応を同時に進行させることも可能である。

[0354] この場合のヒドロキシ基含有化合物とは、炭素、水素及び酸素のみで形成されている1分子中にヒドロキシ基を1個又は2個有する化合物が好ましい。更に好ましくは、ヒドロキシ基を1個のみ有する化合物である。ヒドロキシ基1個を有する化合物の具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコールなどが例示され、ヒドロキシ基2個を有する化合物としては、エチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチルヘキサジオールなどが例示され、2種以上を併用することもできる。

[0355] イソシアヌレート化反応の反応温度は、特に限定されないが、0℃～200℃であることが好ましい。0℃未満では反応速度が小さく実用的ではなく、200℃を超える高温で反応させると副反応や生成物の極度の着色等を生じやすくなる傾向がある。その中でも、反応温度の下限値は、反応速度の観点から、40℃であることがより好ましく、50℃であることが更に好ましく、60℃であることが最も好ましい。反応温度の上限値は、生成物自体の着色や得られたポリイソシアネートや150℃であることがより好ましく、40℃～150℃である。重合反応温度の上限値は、生成物の着色の観点から、より好ましくは150℃以下であり、更に好ましくは120℃であり、最も好ましくは110℃である。

[0356] イソシアヌレート化反応の反応時間は特に制限されず、例えば、10秒～24時間の範囲で実施することができる。

[0357] イソシアヌレート化反応の終点の確認方法としては、反応混合物におけるイソシアネート基の含有率（NCO%）を測定する方法、屈折率を測定する方法、反応混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定による方

法等が例示される。なお、反応混合物におけるイソシアネート基の含有率（NCO％）の測定方法については後述する。

[0358] イソシアヌレート化反応が進みすぎると、生成物の粘度が上昇し、イソシアヌレート化合物の含有割合が増加して、目的とする物性の製品が得られない場合があるため、反応の転化率（ポリイソシアネートの初期量に対する反応したポリイソシアネートの割合）は、50％以下（より好ましくは40％以下、更に好ましくは25％以下）に止めることが好ましい。また、イソシアヌレート化合物の収量を十分に得る観点からは、反応の転化率は、5％以上であることが好ましく、10％以上であることがより好ましく、15％以上であることがより好ましい。

[0359] 本実施形態では、イソシアヌレート化反応が目的の転化率に達した段階で、触媒停止剤を加えてイソシアヌレート化触媒を失活させることにより、イソシアヌレート化反応を停止することができる。触媒停止剤を加えないと、イソシアネート重合体の蒸留精製時にイソシアヌレート化反応が更に進行し、製品の高粘度化やゲル分の発生を招く場合がある。蒸留精製時にイソシアヌレート化反応が進行することを防ぐために、触媒停止剤を加えてイソシアヌレート化触媒を失活させることが好ましい。本実施形態では、不活性化化合物（化合物A～化合物Gからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物）の添加により触媒使用量を十分に抑制できるため、触媒停止剤を加えた場合でも、熱黄変や耐候性を十分に改善することができる。イソシアヌレート化触媒としては、化合物Bが好ましい。

[0360] 触媒停止剤としては、例えば、硫酸、リン酸、酸性リン酸エステル類、塩酸、スルホン酸化合物等を使用することができる。触媒停止剤と触媒との反応物が固体として析出する場合には、フィルター又はセライトを用いるろ過等の方法によって分離することが好ましい。

[0361] イソシアヌレート化反応は、溶剤の存在下でも、不存在下でも、実施することができるが、反応のコントロールの容易さ及び操作の容易さの観点からは、溶剤の存在下で行うことが望ましい。

- [0362] イソシアヌレート化反応に用いる溶剤としては、使用するポリイソシアネートに不活性で、且つ原料のイソシアネート及び生成するイソシアヌレート化合物を溶解する溶剤が選択される。具体的には、溶剤として、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等の酢酸エステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン等の芳香族炭化水素類などを単独又は混合して用いることができる。
- [0363] また、溶剤の不存在下でイソシアヌレート化反応を行う場合には、転化率を50%以下に止めることで、未反応のポリイソシアネートが溶剤として働き、生成するイソシアヌレート化合物を溶解することができる。このような観点から、溶剤の不存在下でのイソシアヌレート化反応の転化率は、5%～50%とすることが好ましく、10%～40%とすることがより好ましい。
- [0364] イソシアヌレート化反応の反応終了後、例えば、反応系中から未反応のポリイソシアネート及び溶剤を除去することにより、イソシアヌレート化合物を回収することができる。除去の方法は、特に制限されず、例えば蒸留精製によって未反応のポリイソシアネート及び溶剤を除去することができる。また、当該除去は、低温で行うことが望ましく、例えば、流下薄膜式蒸発缶、薄膜蒸発装置、分子蒸留装置等の液に対する蒸発面積が大きく、蒸発効率のよい装置を用いて実施することが好ましい。
- [0365] これらの除去を行うことで、イソシアネート重合体を含む組成物に含有されるポリイソシアネート濃度を1質量%以下に制御することが好ましい。ジイソシアネート濃度の上限値は、より好ましくは0.7質量%以下であり、更に好ましくは0.5質量%以下であり、より更に好ましくは0.3質量%以下である。ポリイソシアネート濃度を上記上限値以下とすることで、イソシアネート重合体を含む組成物の毒性を一層低減でき、安全性を向上させることができる。
- [0366] 本実施形態の方法で得られるイソシアヌレート構造を含むイソシアネート重合体を含む組成物において、イソシアネート基数の平均値は、2.3以上であることが好ましい。また、より好ましくは、2.5以上であり、更に好

ましくは2.7以上であり、より更に好ましく3.0以上であり、一層好ましくは3.2以上である。

[0367] イソシアネート基数の平均値が2.3以上であることで、塗料用の硬化剤として使用した際の架橋性を発現させることができる。

[0368] イソシアヌレート化反応の実施に際しては、ポリイソシアネート、及び、上記化合物A～化合物Gからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を各々独立に反応系に供してもよく、事前にポリイソシアネート、及び、上記化合物A～化合物Gからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有するポリイソシアネート組成物を調製した上で、当該ポリイソシアネート組成物を反応系に供してもよい。

[0369] 本実施形態において、イソシアヌレート化反応等に供されるポリイソシアネート組成物は、例えば、ポリイソシアネートと、ポリイソシアネート100質量部に対して 5.0×10^{-4} 質量部以上2.0質量部以下の、上記化合物A～化合物Gからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と、を含有する。このようなポリイソシアネート組成物を調製することで、イソシアヌレート化反応等をより簡便に実施することができる。

[0370] ポリイソシアネート組成物におけるポリイソシアネートの含有量は、ポリイソシアネート組成物の全質量基準で、98質量%以上であってよく、99質量%以上であってもよい。

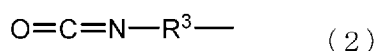
[0371] また、本実施形態のポリイソシアネート組成物は、式(1)で表される化合物を更に含有していてもよい。式(1)で表される化合物の含有量は、ポリイソシアネート100質量部に対して 2.0×10^{-4} 質量部以上1.0質量部以下であることが好ましい。

[0372] また、本実施形態のポリイソシアネート組成物は、不飽和結合化合物を更に含有していてもよい。不飽和結合化合物の含有量は、ポリイソシアネート100質量部に対して 2.0×10^{-4} 質量部以上1.0質量部以下であることが好ましい。これにより、不飽和結合化合物が添加されたイソシアヌレート化反応を容易に実施することができる。

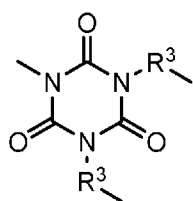
[0373] <イソシアネート重合体>

本実施形態のポリイソシアネート組成物は、ポリイソシアネートを重合して得られるイソシアネート重合体の製造に好適である。イソシアネート重合体は、ポリイソシアネートがジイソシアネートの場合、下記式(2)で表される単位を有し、下記式(3)～(9)で表される単位のうち少なくとも1つ以上の単位を有する。なお、イソシアネート重合体を構成する窒素原子は炭素原子と結合している。

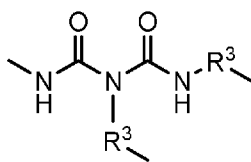
[0374] [化32]



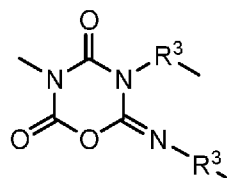
[化33]



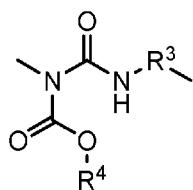
(3)



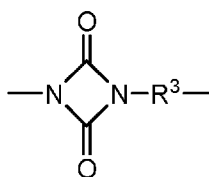
(4)



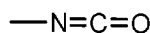
(5)



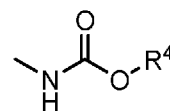
(6)



(7)



(8)



(9)

(式中、 R^3 は2価の炭化水素基を示し、 R^4 は1価の有機基を示し、複数ある R^3 及び R^4 は同一であっても異なってもよい。

[0375] 式(3)～(7)において、 R^3 は、ポリイソシアネートに由来する基である。ポリイソシアネートが式(10)で表される化合物でcが2であるジイソシアネートの場合は、 R^3 は式(1)における R^1 の定義と同一である。

[0376] 式(6)又は式(9)において、 R^4 は、イソシアネート重合体を製造する際に用いる化合物に依存し、例えば、アルコールを使用する場合は上記アルコールからヒドロキシ基(OH基)を除いた残基である。

[0377] 本実施形態について、以下により具体的に述べる。

[0378] (イソシアヌレート化合物の製造方法)

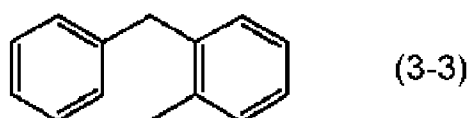
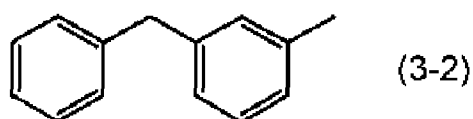
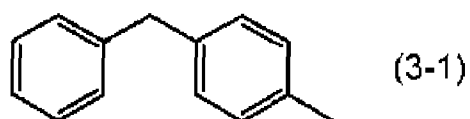
本実施形態に係るイソシアヌレート化合物の製造方法は、イソシアネート基を有するイソシアネート化合物のイソシアヌレート化反応によって、イソシアヌレート構造を有するイソシアヌレート化合物を得る工程を備え、イソシアヌレート化反応を、イソシアネート化合物 100 質量部に対して 2.0×10^{-3} 質量部以上 2.0 質量部以下のベンジルトルエンを添加した反応系中で行うことを特徴とする。

[0379] 一般的に、原料に芳香族化合物が混在していると、得られるイソシアヌレート化合物に着色を生じる場合が多いが、驚くべきことに、本発明者らは、特定量のベンジルトルエンをイソシアヌレート化反応に供することで、イソシアヌレート化反応をより少ない触媒量で実施できることを見出した。上述のようにイソシアヌレート化合物の製造で使用される触媒は、イソシアヌレート化合物の熱黄変性の増加や耐候性の悪化の要因となるため、触媒の使用量の低減によって、イソシアヌレート化合物の熱黄変性や耐候性が改善されるという顕著な効果が奏される。このような効果が発現する機構は明確ではないが、ベンジルトルエンが存在することで反応系内の極性が低下し、触媒が活性化されるためと推測される。

[0380] ベンジルトルエンには、下記式 (3-1)、(3-2) 及び (3-3) で表される 3 種の異性体が存在し、本実施形態において、ベンジルトルエンとしては、これらのいずれの異性体を用いてもよく、またこれらの異性体の混合物を用いてもよい。なお、ベンジルトルエンの含有量は、異性体の合計含有量を示す。

[0381]

[化34]



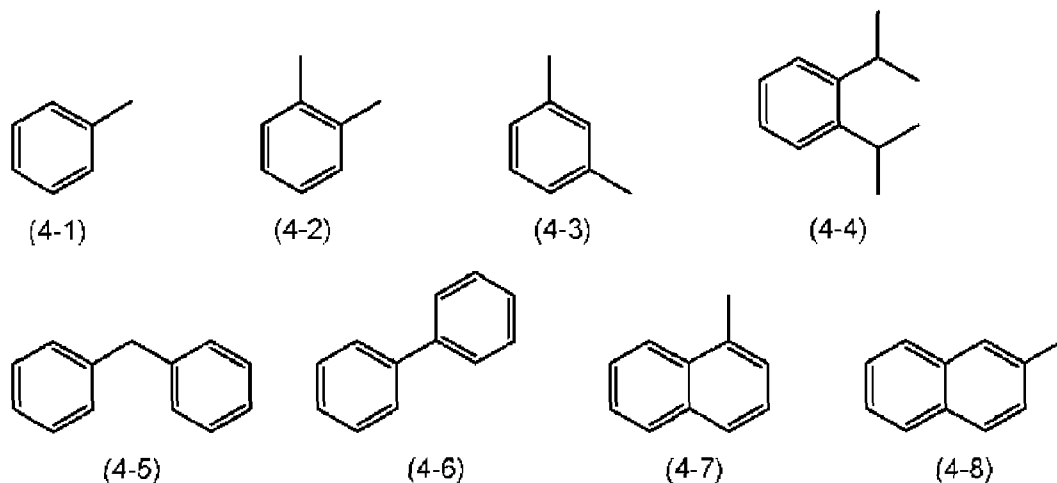
[0382] イソシアヌレート化反応の反応系に添加されるベンジルトルエンの量は、上記の効果がより有効に得られる観点から、イソシアネート化合物100質量部に対して、好ましくは 5.0×10^{-4} 質量部以上であり、より好ましくは 2.0×10^{-3} 質量部以上であり、さらに好ましくは 3.0×10^{-2} 質量部以上である。

[0383] また、あまりに多くのベンジルトルエンを加えると着色の原因となる場合があることから、イソシアヌレート化反応の反応系に添加されるベンジルトルエンの量は、イソシアネート化合物100質量部に対して、2.0質量部以下であることが好ましく、1.3質量部以下であることがより好ましく、1.0質量部以下であることがさらに好ましい。

[0384] なお、市販のベンジルトルエン等には、下記式(4-1)～(4-8)で表される化合物が含まれている場合があるが、本実施形態では、これらの化合物を含むベンジルトルエンをそのまま使用してもよいし、蒸留精製等により精製したベンジルトルエンを使用してもよい。なお、イソシアヌレート化反応の反応系におけるこれらの化合物の含有量は、ベンジルトルエン100質量部に対して10質量部以下であることが好ましい。

[0385]

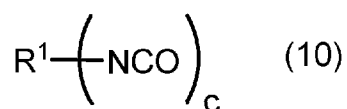
[化35]



[0386] 本実施形態におけるイソシアネート化合物は、特に制限されず、目的のイソシアヌレート化合物に応じて適宜変更することができる。例えば、耐候性が要求される用途に好適に用いることができるイソシアヌレート化合物が得られる観点からは、脂肪族ジイソシアネート及び／又は脂環式ジイソシアネートが好ましい。また、耐候性等が要求されない分野に適用する目的で、芳香族ジイソシアネートを選択することもできる。

[0387] 本発明の効果がより顕著に奏される観点から、イソシアネート化合物は、イソシアネート基を2つ以上有するイソシアネート化合物であってよく、イソシアネート基を2～4つ有するイソシアネート化合物であってもよく、イソシアネート基を2つ有するイソシアネート化合物であってもよい。また、イソシアネート化合物は、下記式(10)で表される化合物であってよい。

[0388] [化36]



[0389] 式中、cは2～4の整数を示し、R¹はc価の有機基を示す。

[0390] R¹としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基（脂環基を有する炭化水素基）、芳香族炭化水素基（芳香環を有する炭化水素基）が挙げられる。

[0391] 脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素数1～40（好ましくは4～3

0)の基が挙げられる。また、脂肪族炭化水素基の具体例としては、ブタン（各異性体）、ペンタン（各異性体）、ヘキサン（各異性体）、ヘプタン（各異性体）、オクタン（各異性体）、デカン（各異性体）、ドデカン（各異性体）、オクタデカン（各異性体）等の脂肪族炭化水素からc個の水素原子を除いた基が挙げられる。

[0392] 脂環式炭化水素基としては、例えば、炭素数6～40（好ましくは8～30）の基が挙げられる。また、脂環式炭化水素基の具体例としては、シクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン（各異性体）、テトラメチルシクロヘキサン（各異性体）、ジシクロヘキシルメタン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の脂環式炭化水素からc個の水素原子を除いた基が挙げられる。

[0393] 芳香族炭化水素基としては、例えば、炭素数6～40（好ましくは8～30）の基が挙げられる。また、芳香族炭化水素基の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン（各異性体）、ナフタレン、ジフェニルメタン、ビフェニル等の芳香族炭化水素からc個の水素原子を除いた基が挙げられる。

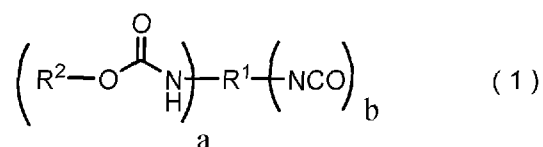
[0394] また、R¹は、上述の基にハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基が置換した基であってもよい。

[0395] イソシアネート化合物の具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ジイソシアナトヘキサン、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアナートメチル）-シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート（各異性体）、リシントリイソシアネート等が挙げられる。これらのうち、耐候性及び耐熱黄変性が要求される用途に好適であり、且つ工業的に入手容易である観点からは、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが好ましい。また、イソシアネート化合物は、単独で使用しても複数を併用してもよい。

[0396] 本実施形態においては、イソシアヌレート化反応を、イソシアネート化合

物のイソシアネート基の一部又は全部がフェノールと反応してウレタン結合を形成してなる化合物がさらに添加された反応系中で行うこともできる。すなわち、イソシアネート化合物が式(10)で表される化合物であるとき、イソシアヌレート化反応には、下記式(1)で表される化合物をさらに供することができる。

[0397] [化37]



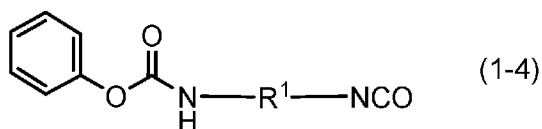
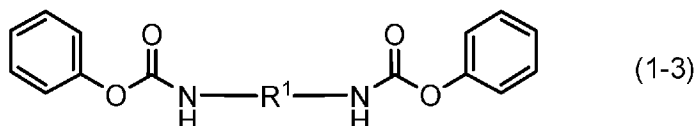
[0398] 式中、 R^1 は式(10)における R^1 と同義であり、 a は1～4の整数を示し、 b は0～3の整数を示し、 a と b の和は式(10)における c と同値($a+b=c$)である。

[0399] 上記のベンジルトルエンに加えて式(10)で表される化合物をイソシアヌレート化反応に供することにより、イソシアヌレート化反応の反応性が一層向上するとともに、触媒量を一層低減することが可能となる。このような効果が発現する機構は明らかではないが、本発明者らは、式(1)で表される化合物が有するウレタン基($-\text{NHCOO}-$)が触媒に配位することで触媒が安定化するためと推測している。

[0400] また、ウレタン基($-\text{NHCOO}-$)は、イソシアヌレート化合物中に残存すると熱黄変や着色の原因となる場合があるが、式(1)で表される化合物のウレタン基はその熱分解温度が低いため、イソシアヌレート化反応後に未反応のイソシアヌレート化合物を蒸留分離する際の加熱で熱分解する。式(1)で表される化合物の熱分解物は、イソシアヌレート化合物及びフェノールであり、これらはいずれも容易にイソシアヌレート化合物から蒸留分離されるため、イソシアヌレート化合物には式(1)で表される化合物に由来する不純物が残存しにくい。このため、式(1)で表される化合物は、イソシアヌレート化合物の熱黄変や耐候性悪化の原因になりにくいという利点がある。

- [0401] 触媒の安定化の効果をより多く得るためには、イソシアヌレート化反応に供する式(1)で表される化合物の量を多くすることが好ましいが、一方で、式(1)で表される化合物の量が多すぎると、着色の原因となるおそれがある。このため、本実施形態において、イソシアヌレート化反応の反応系に添加される式(1)で表される化合物の量は、イソシアネート化合物100質量部に対して 2.0×10^{-4} 質量部以上1.0質量部以下であることが好ましい。このような範囲で式(1)で表される化合物を供することで、イソシアヌレート化反応の反応性が一層向上し、触媒量を一層低減することができる。
- [0402] 触媒量を一層低減できる観点からは、イソシアヌレート化反応の反応系に添加される式(1)で表される化合物の量は、イソシアネート化合物100質量部に対して 3.0×10^{-4} 質量部以上であることがより好ましく、 5.0×10^{-4} 質量部以上であることがさらに好ましく、 1.0×10^{-3} 質量部以上であることが一層好ましい。
- [0403] また、着色を防止する観点からは、イソシアヌレート化反応の反応系に添加される式(1)で表される化合物の量は、イソシアネート化合物100質量部に対して0.5質量部以下であることがより好ましく、0.3質量部以下であることがさらに好ましく、0.1質量部以下であることが一層好ましい。
- [0404] イソシアヌレート化反応の反応系中には、式(1)で表される化合物を一種のみ添加していてもよく、複数種添加していてもよい。なお、式(1)で表される化合物が複数種添加されるとき、式(1)で表される化合物の添加量は、当該複数種の合計量とする。
- [0405] イソシアネート化合物が2つのイソシアネート基を有する化合物であるとき(すなわち、式(10)におけるcが2であり、 R^1 が2価の有機基であるとき)、式(1)で表される化合物としては、下記式(1-3)で表される化合物及び下記式(1-4)で表される化合物が挙げられる。なお、式中、 R^1 は式(1)における R^1 と同じ2価の有機基を示す。

[0406] [化38]



[0407] 本実施形態においては、イソシアヌレート化反応を、 α -メチルスチレンがさらに添加された反応系で行うこともできる。上記のベンジルトルエンに加えて α -メチルスチレンをイソシアヌレート化反応に供することにより、イソシアヌレート化反応の反応性が一層向上するとともに、触媒量を一層低減することが可能となる。このような効果が発現する機構は明らかではないが、本発明者らは、 α -メチルスチレンの不飽和結合が触媒に配位することで、触媒活性が高まるためと推測している。

[0408] 触媒活性の向上効果をより多く得るためには、イソシアヌレート化反応に供する α -メチルスチレンの量を多くすることが好ましいが、一方で、 α -メチルスチレンの量が多すぎると着色の原因となるおそれがある。このため、本実施形態において、イソシアヌレート化反応の反応系に添加される α -メチルスチレンの量は、イソシアネート化合物100質量部に対して 2.0×10^{-4} 質量部以上 1.0 質量部以下であることが好ましい。このような範囲で α -メチルスチレンを添加することで、イソシアヌレート化反応の反応性が一層向上し、触媒量を一層低減することができる。

[0409] 触媒量を一層低減できる観点からは、イソシアヌレート化反応の反応系に添加される α -メチルスチレンの量は、イソシアネート化合物100質量部に対して、 3.0×10^{-4} 質量部以上であることがより好ましく、 5.0×10^{-4} 質量部以上であることがさらに好ましく、 1.0×10^{-3} 質量部以上であることが一層好ましい。

[0410] また、着色防止の観点からは、イソシアヌレート化反応の反応系に添加される α -メチルスチレンの量は、イソシアネート化合物100質量部に対し

て、0.5質量部以下であることがより好ましく、0.3質量部以下であることがさらに好ましく、0.1質量部以下であることが一層好ましい。

[0411] 以下、イソシアヌレート化反応について詳細に説明する。

[0412] イソシアヌレート化反応は、好ましくは触媒（イソシアヌレート化触媒）の存在下で行う。イソシアヌレート化触媒としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウムのハイドロオキシド又は有機弱酸塩；トリメチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウム等のトリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウムのハイドロオキシド又は有機弱酸塩；酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸等のアルキルカルボン酸のアルカリ金属塩；酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸等のアルキルカルボン酸の錫、亜鉛、鉛等の金属塩；ヘキサメチルジシラザン等のアミノシリル基含有化合物などが挙げられる。

[0413] イソシアヌレート化反応の反応系中に添加するイソシアヌレート化触媒の量は、使用する触媒の種類や反応系中の他成分の濃度等に応じて適宜調整できるが、例えば、イソシアネート化合物100質量部に対して 1.0×10^{-4} 質量部以上 1.0×10^{-2} 質量部以下とすることができる。

[0414] イソシアヌレート化反応の反応温度は、 0°C ～ 200°C が好ましく、 50°C ～ 120°C がより好ましい。 0°C 未満では反応速度が小さく実用的ではなく、 200°C を超える高温で反応させると副反応や生成物の極度の着色等が生じやすくなる傾向がある。

[0415] イソシアヌレート化反応の反応時間は特に制限されず、例えば、10秒～24時間の範囲で実施することができる。また、反応液をサンプリングし、例えば赤外吸収スペクトルでイソシアヌレート構造が含有されていることを確認したのち反応を終了することもできるし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって所望の重量平均分子量に到達していることを確認したのち反応を終了することもできる。

- [0416] イソシアヌレート化反応が進みすぎると、生成物の粘度が上昇し、イソシアヌレート化合物の含有割合が低下して、目的とする物性の製品が得られない場合があるため、反応の転化率（イソシアネート化合物の初期量に対する反応したイソシアネート化合物の割合）は、50%以下（より好ましくは40%以下、さらに好ましくは25%以下）に止めることが好ましい。また、イソシアヌレート化合物の収量を十分に得る観点からは、反応の転化率は、5%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましく、15%以上であることがより好ましい。
- [0417] 本実施形態では、イソシアヌレート化反応が目的の転化率に達した段階で、触媒停止剤を加えて触媒を失活させることにより、イソシアヌレート化反応を停止することができる。熱黄変の原因となり得る触媒停止剤を加えないことも選択の一つであるが、後述するイソシアネート化合物の蒸留分離時にイソシアヌレート化反応が進行し、製品の高粘度化やゲル分の発生を招く場合があるため、これを防ぐためには触媒停止剤を加えることが好ましい。本実施形態では、ベンジルトルエンの添加により触媒使用量を十分に抑制できるため、触媒停止剤を加えた場合でも、熱黄変や耐候性を十分に改善することができる。
- [0418] 触媒停止剤としては、例えば、硫酸、リン酸、リン酸エステル類等を使用することができる。触媒停止剤と触媒との反応物が固体として析出する場合には、フィルターやセライトを用いるろ過等の方法によって分離することが好ましい。
- [0419] イソシアヌレート化反応は、溶剤の存在下でも、不存在下でも、どちらでも実施することができるが、反応のコントロールの容易さ及び操作の容易さの観点からは、溶剤の存在下で行うことが望ましい。
- [0420] イソシアヌレート化反応に用いる溶剤としては、使用するイソシアネート化合物に不活性で、且つ原料のイソシアネート化合物及び生成するイソシアヌレート化合物を溶解する溶剤が選択される。具体的には、溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等の酢酸エステル類；ベンゼン、トル

エン、キシレン、モノクロルベンゼン等の芳香族炭化水素類などを単独もしくは混合して用いることができる。

[0421] また、溶剤の不存在下でイソシアヌレート化反応を行う場合には、転化率を50%以下に止めることで、未反応のイソシアネート化合物が溶剤として働き、生成するイソシアヌレート化合物を溶解することができる。このような観点から、溶剤の不存在下でのイソシアヌレート化反応の転化率は、5%～50%とすることが好ましく、10%～40%とすることがより好ましい。

[0422] イソシアヌレート化反応の反応終了後、例えば、反応系中から未反応のイソシアネート化合物及び溶剤を除去することにより、イソシアヌレート化合物を回収することができる。除去の方法は、特に制限されず、例えば蒸留分離によって未反応のイソシアネート及び溶剤を除去することができる。また、当該除去は、低温で行うことが望ましく、例えば、流下薄膜式蒸発缶、薄膜蒸発装置、分子蒸留装置等の液に対する蒸発面積が大きく、蒸発効率のよい装置を用いて実施することが好ましい。

[0423] イソシアヌレート化反応の実施に際しては、イソシアネート化合物及び α -メチルスチレンを各々独立に反応系に供してもよく、事前にイソシアネート化合物及び α -メチルスチレンを含有するイソシアネート組成物を調製した上で、当該イソシアネート組成物を反応系に供してもよい。

[0424] 本実施形態において、イソシアヌレート化反応に供されるイソシアネート組成物は、例えば、イソシアネート基を有するイソシアネート化合物と、イソシアネート化合物100質量部に対して 5.0×10^{-4} 質量部以上2.0質量部以下のベンジルトルエンとを含有する。このようなイソシアネート組成物を調製することで、イソシアヌレート化反応をより簡便に実施することができる。

[0425] イソシアネート組成物におけるイソシアネート化合物の含有量は、イソシアネート組成物の全量基準で、98質量%以上であってよく、99質量%以上であってもよい。

[0426] また、イソシアネート組成物は、式（１）で表される化合物をさらに含有していてもよく、その含有量は、イソシアネート化合物１００質量部に対して 2.0×10^{-4} 質量部以上１．０質量部以下であることが好ましい。これにより、式（１）で表される化合物が添加されたイソシアヌレート化反応を容易に実施することができる。

[0427] また、イソシアネート組成物は、 α -メチルスチレンをさらに含有していてもよく、その含有量は、イソシアネート化合物１００質量部に対して 2.0×10^{-4} 質量部以上１．０質量部以下であることが好ましい。これにより、 α -メチルスチレンが添加されたイソシアヌレート化反応を容易に実施することができる。

[0428] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、本発明は、イソシアネート化合物のイソシアヌレート化反応における触媒量を低減する方法ということもでき、イソシアヌレート化合物のイソシアヌレート化反応にいて生成するイソシアヌレート化合物の熱黄変性を改善する方法ということもできる。

[0429] <イソシアネート重合体の利用>

上記で記載した方法により得られた各種イソシアネート重合体を含む組成物を使用して、イソシアネート重合体のイソシアネート基の一部又は全てをブロック剤で封鎖し、ブロックイソシアネート重合体を製造することもできる。ここで用いることのできるブロック剤として、次に挙げるものを例示することができる。

[0430] ブロック剤としては、活性水素を分子内に１個有する化合物であり、例えば、アルコール系、アルキルフェノール系、フェノール系、活性メチレン、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミド系、ピラゾール系化合物等がある。より具体的なブロック化剤の例を下記に示す。

（ｉ）アルコール類：メチルアルコール、エチルアルコール、２-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、２-エチ

ルー 1-ヘキシルアルコール、2-メトキシエチルアルコール、2-エトキシエチルアルコール、2-ブトキシエチルアルコール等

(i i) アルキルフェノール類：炭素原子数4以上のアルキル基を置換基として有するモノ及びジアルキルフェノール類であって、例えばn-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、n-ブチルフェノール、sec-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、n-ヘキシルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、n-オクチルフェノール、n-ノニルフェノール等のモノアルキルフェノール類、ジ-n-プロピルフェノール、ジイソプロピルフェノール、イソプロピルクレゾール、ジ-n-ブチルフェノール、ジ-t-ブチルフェノール、ジ-sec-ブチルフェノール、ジ-n-オクチルフェノール、ジ-2-エチルヘキシルフェノール、ジ-n-ノニルフェノール等のジアルキルフェノール類

(i i i) フェノール類：フェノール、クレゾール、エチルフェノール、スチレン化フェノール、ヒドロキシ安息香酸エステル等

(i v) 活性メチレン類：マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等

(v) メルカプタン類：ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等

(v i) 酸アミド類：アセトアニリド、酢酸アミド、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム等

(v i i) 酸イミド類：コハク酸イミド、マレイン酸イミド等

(v i i i) イミダゾール類：イミダゾール、2-メチルイミダゾール等

(i x) 尿素類：尿素、チオ尿素、エチレン尿素等

(x) オキシム類：ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等

(x i) アミン類：ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、イソプロピルエチルアミン等

(x i i) イミン類：エチレンイミン、ポリエチレンイミン等

(x i i i) ピラゾール類：ピラゾール、3-メチルピラゾール、3, 5-

ジメチルピラゾール等がある。

[0431] 好ましいブロック剤は、アルコール類、オキシム類、酸アミド類、活性メチレン類、ピラゾール類から選ばれる少なくとも1種である。

[0432] また、水分散性を向上させる目的のため、上記方法により得られた各種イソシアネート重合体のイソシアネート基の一部を活性水素含有親水性化合物で変性した、親水性基変性イソシアネート重合体の組成物を得ることもできる。

活性水素含有親水性化合物は、ノニオン系親水性化合物、アニオン系親水性化合物、カチオン系親水性化合物から選ばれる。これらの中でも、製造容易性から、ノニオン系親水性化合物、アニオン系親水性化合物が好ましく、更に好ましくは、ノニオン系親水性化合物である。これらの親水性化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。

[0433] ノニオン系親水性化合物としては、少なくとも3個連続したエチレンオキサイド基を有するポリエチレングリコール系化合物が挙げられる。さらに、ノニオン系親水性化合物の数平均分子量は200～2000であることが好ましい。数平均分子量の下限は、より好ましくは300、更に好ましくは400である。数平均分子量の上限は、より好ましくは1500、更に好ましくは1200、最も好ましくは1000である。数平均分子量の下限が200以上であることによって、組成物の十分な水分散性を得ることができる。一方、数平均分子量の上限が2000以下であることによって、焼付け後の耐水性等の塗膜物性の低下を抑制することができる。

[0434] 例示した少なくとも3個連続したエチレンオキサイド基を有するポリエチレングリコール系化合物には、エチレンオキサイド単位に、その他のオキシアルキレン基、具体的にはオキシプロピレン基又はオキシスチレン基などを含有していてもよい。その場合のエチレンオキサイド基のモル比率は、60モル%以上が好ましく、より好ましくは70モル%以上、最も好ましくは80モル%以上である。エチレンオキサイド基のモル比率が高い場合、水系塗料における配合性を効率よく向上することができるため、好ましい。

[0435] このようなポリエチレングリコール系化合物として、モノアルコキシポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール又はトリオール；ポリプロピレングリコールの末端にエチレンオキサイドを付加重合させたプルロニックタイプのポリプロピレングリコール又はトリオール；ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンコポリマージオール又はトリオール；ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンブロックポリマージオール又はトリオールが挙げられる。特にモノアルコキシポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールが好ましく、モノアルコキシポリエチレングリコールが更に好ましい。モノアルコキシポリエチレングリコールは、ポリエチレングリコールの片方の末端にモノアルコールが付加した構造を有する化合物である。モノアルコキシポリエチレングリコールに使用しうるモノアルコールとしては、炭素原子数1～8が好ましく、より好ましくは炭素原子数1～6であり、更に好ましくは炭素原子数1～4である。最も好ましくは、メチルアルコール、エチルアルコールである。

[0436] したがって、モノアルコキシポリエチレングリコールの中でも、モノメトキシポリエチレングリコール又はモノエトキシポリエチレングリコールが好ましく、モノメトキシポリエチレングリコールが最も好ましい。

活性水素含有親水性化合物として用いられるこれらのポリエチレン系グリコール化合物の中でも、数平均分子量200～2000の片末端に炭素原子数1～4のモノアルコールが付加したポリエチレングリコール系化合物が特に好ましい。

[0437] ポリエチレングリコールの具体例としては、日本油脂株式会社製PEG200、300、400、600、1000又は2000が挙げられる。また、モノメトキシポリエチレングリコールとしては、日本油脂株式会社製ユニオックスM400、550、1000、2000、日本乳化剤株式会社の製品MPG-081が挙げられる。

[0438] アニオン系親水性化合物としては、カルボキシ基含有化合物、スルホ基含有化合物が挙げられる。カルボキシ基含有化合物としては、モノヒドロキシ

カルボン酸、ジヒドロキシカルボン酸又はそれらの誘導体が挙げられる。カルボキシ基含有化合物の中では、モノヒドロキシカルボン酸又はジヒドロキシカルボン酸が好ましく、モノヒドロキシカルボン酸が更に好ましい。

[0439] カルボキシ基含有化合物の具体例としては、ヒドロキシピバリン酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、又はこれらを開始剤としたポリカプロラクトンジオールやポリエーテルポリオール等の誘導体が挙げられる。カルボキシ基含有化合物を使用する場合には、ブロックポリイソシアネート組成物の製造後、中和剤で中和することが好ましい。中和剤としては、アルカリ金属類、アルカリ土類金属類、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン等の3級アミンが挙げられる。

[0440] スルホ基含有化合物としては、アミノエチルスルホン酸、エチレンジアミノ-プロピル-β-エチルスルホン酸、1, 3-プロピレンジアミン-β-エチルスルホン酸、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホン酸が挙げられる。スルホ基含有化合物を使用する場合には、ブロックポリイソシアネート組成物の製造後、中和剤で中和することが好ましい。中和剤としては、アルカリ金属類、アルカリ土類金属類、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン等の3級アミンが挙げられる。

[0441] カルボキシ基含有化合物とスルホ基含有化合物とを比較した場合、製造容易性、水系塗料における配合性から、カルボキシ基含有化合物が好ましい。

[0442] カチオン系親水性化合物としては、ヒドロキシ基含有アミノ化合物が挙げられる。具体的には、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ヒドロキシピリジン等が挙げられる。ヒドロキシ基含有アミノ化合物を使用する場合には、上記と同様にブロックポリイソシアネート組成物の製造後、中和剤で中和することが好ましい。中和剤としては、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、2-エチルヘキサン酸等の有機酸が挙げられる。

[0443] 活性水素含有親水性化合物の活性水素としては、ノニオン系親水性化合物

であれば、ヒドロキシ基の水素が例示される。アニオン系親水性化合物であるヒドロキシピバリン酸であれば、ヒドロキシ基の水素、また、アミノエチルスルホン酸であれば、アミノ基の水素が例示される。カチオン系親水性化合物であるジメチルエタノールアミンであれば、ヒドロキシ基の水素が例示される。

[0444] また、これらの活性水素含有親水性化合物の変性量は、ポリイソシアネート組成物のイソシアネート基をAモルとし、活性水素含有親水性化合物の活性水素基をBモルとした場合、 $B / (A + B)$ が0.40以下であることが好ましく、0.35以下であることがより好ましく、0.30以下であることが更に好ましく、0.20以下であることが最も好ましい。 $B / (A + B)$ が0.40以下であると架橋性が低下し難く、ポリイソシアネート組成物を使用した架橋塗膜の耐水性が低下し難い傾向がある。

[0445] また、水系1液の塗料、コーティング剤用架橋剤として使用する場合には、実施形態で得られたイソシアネート重合体にブロック剤と活性水素含有親水性化合物をそれぞれ反応させてもよい。

[0446] 本実施形態で得られるイソシアネート重合体を含む組成物を使用し、ブロックイソシアネート又は活性水素含有親水性化合物を付加反応させる場合にも、反応速度が速く、反応後の生成物の着色も抑制されたことは驚くべきことである。

[0447] 以上に述べたように、本実施形態のポリイソシアネート組成物、該ポリイソシアネート組成物を用いて蒸留精製をおこなう方法、蒸留精製されたポリイソシアネートを含む蒸留されたポリイソシアネート組成物、上記ポリイソシアネート組成物に含有されるポリイソシアネートを反応させるイソシアネート重合体の製造方法、及び、上記イソシアネート重合体を含む組成物は、着色の抑制された組成物の製造方法及び着色の抑制された組成物を製造するための組成物であり、外観品質が求められる分野での塗料、接着剤等の原料として好適に使用される。

実施例

[0448] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0449] <NCO含有率(NCO%)>

NCO含有率(NCO%)は、測定試料中のイソシアネート基を過剰の2 Nアミンで中和した後、1 N塩酸による逆滴定によって質量%として求めた。

[0450] <数平均分子量>

測定試料の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定した。GPCの測定方法は以下の通りであった。

使用機器：HLC-8120(東ソー社製)、

使用カラム：TSK GEL SuperH1000、TSK GEL SuperH2000、TSK GEL SuperH3000(いずれも東ソー社製)、

試料濃度：5 wt/vol% (試料50mgを1mLのテトラヒドロフラン(THF)に溶解させた)、

キャリア：THF、

検出方法：視差屈折計、

流出量：0.6 mL/分、

カラム温度：30℃

検量線の作成には、分子量1000~20000のポリスチレンと、1,6-ジイソシアナトヘキサンのイソシアヌレート体(3量体、5量体、7量体)を用いた。

[0451] <ポリイソシアネート組成物中のジイソシアネートモノマー質量濃度の測定>

まず、20mLサンプル瓶をデジタル天秤に乗せ、試料を1g精秤し加えた。次に、ニトロベンゼン(内部標準液)を0.03~0.04g精秤し、サンプル瓶に加えた。最後に、酢酸エチル9mLをサンプル瓶に加えて、蓋を閉めた。そして、しっかり攪拌させて測定試料とした。測定試料を、以下

の条件でガスクロマトグラフィー分析を行い、ジイソシアネートモノ量
を定量した。

装置：SHIMADZU社製、「GC-8A」

カラム：信和化工社製、「Silicon OV-17」

カラムオーブン温度：120℃

インジェクション/ディテクター温度：160℃

<ハーゼン色数>

ハーゼン色数は、ハーゼンメーターにて測定して得られた数値を記載した

。

[0452] [実施例A1]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.7質量%、 α -メチルスチレン2
1質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を、連続多段蒸留塔（高さ3000m
m、内径50mm、充填材としてダイクソンパッキンを使用）に供給した。

蒸留塔の塔頂部での圧力は1kPa（絶対圧）とし、蒸留に必要な熱量はリ
ボイラーより供給した。塔内の温度分布が安定したのち、頭頂部より高さ方
向で600mm下に具備するサイドカットラインより留分を抜き出した。得

られた留分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキサメチレンジ
イソシアネートの含有量は99.9質量%であり、十分に精製されたヘキサ
メチレンジイソシアネートが得られたことが確認された。また、得られた留

分のハーゼン色数（APHA、ハーゼンメーターにて測定）は26であった
。なお、塔底部からは、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレン
ジイソシアネートの多量体（イソシアヌレート環構造を有する化合物）を含
む混合液が回収され、該混合液の流動性は良好であった。

[0453] [実施例A2～A11]

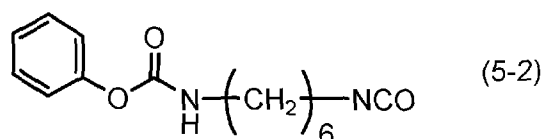
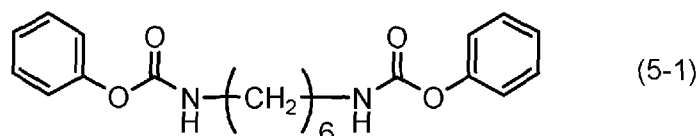
ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有
量及び α -メチルスチレン含有量を表1に記載のとおり変更したこと以外は
、実施例A1と同様にして、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が9

9. 9質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数（A P H A）は、表1に記載のとおりであった。

[0454] [実施例A12]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.1質量%、 α -メチルスチレン250質量ppm、及び、下記式（5-1）又は式（5-2）で表される化合物350質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化39]



調製したポリイソシアネート組成物について、実施例A1と同様の方法により蒸留精製を行い、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が99.9質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数（A P H A）は、8であった。

[0455] [実施例A13]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.5質量%、 α -メチルスチレン150質量ppm、式（5-1）又は式（5-2）で表される化合物500質量ppm、及び、ベンジルトルエン1300質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物について、実施例A1と同様の方法により蒸留精製を行い、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が99.9質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数（A P H A）は、5であった。

[0456] [比較例A1～A2]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及び α -メチルスチレン含有量を表1に記載のとおり変更したこと以外は

、実施例 A 1 と同様にして、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が 99.9 質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数 (APHA) は、表 1 に記載のとおりであった。

[0457] 各実施例及び比較例の結果を表 1 に示す。なお、表中、「HMDI」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量 (質量%) を示し、「 α MS」は α -メチルスチレンの含有量 (質量 ppm) を示し、「5-1, 5-2」は式 (5-1) 又は式 (5-2) で表される化合物の合計含有量 (質量 ppm) を示し、「BT」はベンジルトルエンの含有量 (質量 ppm) を示す。

[0458] [表1]

	イソシアネート組成物				留分	
	HMDI (質量%)	α MS (質量 ppm)	5-1, 5-2 (質量 ppm)	BT (質量 ppm)	HMDI (質量%)	ハーゼン 色数 (APHA)
実施例 A 1	98.7	2.1	—	—	99.9	26
実施例 A 2	98.8	3.5	—	—	99.9	20
実施例 A 3	98.1	5.5	—	—	99.9	15
実施例 A 4	98.3	12	—	—	99.9	10
実施例 A 5	98.2	930	—	—	99.9	11
実施例 A 6	98.5	1200	—	—	99.9	15
実施例 A 7	98.1	2800	—	—	99.9	16
実施例 A 8	98.1	3100	—	—	99.9	21
実施例 A 9	98.3	4600	—	—	99.9	22
実施例 A 10	98.4	5100	—	—	99.9	26
実施例 A 11	98.2	9000	—	—	99.9	27
実施例 A 12	98.1	250	350	—	99.9	8
実施例 A 13	98.5	150	500	1300	99.9	5
比較例 A 1	98.1	1.1	—	—	99.9	35
比較例 A 2	98.2	11000	—	—	99.9	38

[0459] [実施例 A 14]

ヘキサメチレンジイソシアネート 98.3 質量%、2, 4, 4-トリメチルペンテン-1 を 2.8 質量 ppm 含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を、連続多段蒸留塔 (高さ 3000 mm、内径 50 mm、充填材としてディクソンパッキンを使用) に供給した。

蒸留塔の塔頂部での圧力は 1 kPa (絶対圧) とし、蒸留に必要な熱量はリボイラーより供給した。塔内の温度分布が安定したのち、頭頂部より高さ方向で 600 mm 下に具備するサイドカットラインより留分を抜き出した。得られた留分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量は 9.9% であり、十分に精製されたヘキサメチレンジイソシアネートが得られたことが確認された。また、得られた留分のハーゼン色数 (APHA) は 15 であった。なお、塔底部からは、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートの多量体 (イソシアヌレート環構造を有する化合物) を含む混合液が回収され、該混合液の流動性は良好であった。

[0460] [実施例 A 15 ~ A 24]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及び $2, 4, 4\text{-トリメチルペンタ}$ - 1 の含有量を表 2 に記載のとおり変更したこと以外は、実施例 A 1 と同様にして、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が 9.9% の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数 (APHA) は、表 2 に記載のとおりであった。

[0461] [実施例 A 25]

ヘキサメチレンジイソシアネート 9.8 、 3% 質量%、 $2, 4, 4\text{-トリメチルペンタ}$ - 1 を 2.20 質量 ppm 、及び、上記式 (5-1) 又は式 (5-2) で表される化合物 3.20 質量 ppm を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物について、実施例 A 1 と同様の方法により蒸留精製を行い、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が 9.9 、 9% 質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数 (APHA) は、 4 であった。

[0462] [実施例 A 26]

ヘキサメチレンジイソシアネート 9.8 、 5% 質量%、 $2, 4, 4\text{-トリメチルペンタ}$ - 1 を 1.50 質量 ppm 、式 (5-1) 又は式 (5-2) で表さ

れる化合物 600 質量 ppm、及び、*n*-ヘキサデカン 1200 質量 ppm を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物について、実施例 A1 と同様の方法により蒸留精製を行い、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が 99.9 質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数 (APHA) は、3 であった。

[0463] [比較例 A3 ~ A4]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及び 2, 4, 4-トリメチルペンテン-1 の含有量を表 2 に記載のとおり変更したこと以外は、実施例 A14 と同様にして、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が 99.9 質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数 (APHA) は、表 2 に記載のとおりであった。

[0464] 各実施例及び比較例の結果を表 2 に示す。なお、表中、「HMDI」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量 (質量%) を示し、「TMP」は 2, 4, 4-トリメチルペンテン-1 の含有量 (質量 ppm) を示し、「5-1, 5-2」は式 (5-1) 又は式 (5-2) で表される化合物の合計含有量 (質量 ppm) を示し、「HD」は *n*-ヘキサデカンの含有量 (質量 ppm) を示す。

[0465]

[表2]

	イソシアネート組成物					留分
	HMD I (質量%)	TMP (質量ppm)	5-1, 5-2 (質量ppm)	HD (質量ppm)	HMD I (質量%)	ハーゼン 色数 (APHA)
実施例A14	98.3	2.8	—	—	99.9	15
実施例A15	98.3	3.6	—	—	99.9	13
実施例A16	98.4	5.3	—	—	99.9	10
実施例A17	98.1	12	—	—	99.9	8
実施例A18	98.5	980	—	—	99.9	8
実施例A19	98.5	1100	—	—	99.9	9
実施例A20	98.4	2800	—	—	99.9	9
実施例A21	98.4	3200	—	—	99.9	11
実施例A22	98.4	4800	—	—	99.9	12
実施例A23	98.6	5200	—	—	99.9	13
実施例A24	98.1	9300	—	—	99.9	15
実施例A25	98.3	220	320	—	99.9	4
実施例A26	98.5	150	600	1200	99.9	3
比較例A3	98.6	1.0	—	—	99.9	30
比較例A4	98.1	12000	—	—	99.9	32

[0466] [実施例A27]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.3質量%、2-メチルブテン2, 2質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を、連続多段蒸留塔（高さ3000m、内径50mm、充填材としてダイクソンパッキンを使用）に供給した。蒸留塔の塔頂部での圧力は1kPa（絶対圧）とし、蒸留に必要な熱量はリボイラーより供給した。塔内の温度分布が安定したのち、頭頂部より高さ方向で600mm下に具備するサイドカットラインより留分を抜き出した。得られた留分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量は99.9質量%であり、十分に精製されたヘキサメチレンジイソシアネートが得られたことが確認された。また、得られた留分のハーゼン色数（APHA、ハーゼンメーターにて測定）は15であった。なお、塔底部からは、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートの多量体（イソシアヌレート環構造を有する化合物）を含

む混合液が回収され、該混合液の流動性は良好であった。

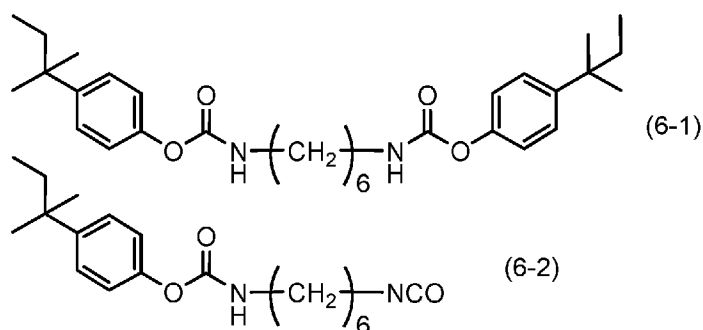
[0467] [実施例 A 2 8 ~ A 3 7]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及び 2-メチルブテン含有量を表 3 に記載のとおり変更したこと以外は、実施例 A 1 と同様にして、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が 99.9 質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数 (A P H A) は、表 3 に記載のとおりであった。

[0468] [実施例 A 3 8]

ヘキサメチレンジイソシアネート 98.3 質量%、2-メチルブテン 220 質量 ppm、及び、下記式 (6-1) 又は式 (6-2) で表される化合物 310 質量 ppm を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化 40]



調製したポリイソシアネート組成物について、実施例 A 2 7 と同様の方法により蒸留精製を行い、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が 99.9 質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数 (A P H A) は、3 であった。

[0469] [実施例 A 3 9]

ヘキサメチレンジイソシアネート 98.6 質量%、2-メチルブテン 130 質量 ppm、式 (6-1) 又は式 (6-2) で表される化合物 640 質量 ppm、及び、n-ペンタデカン 1100 質量 ppm を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物について、実施例 A 2 7 と同様の方法

により蒸留精製を行い、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が9.9質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数（APHA）は、2であつた。

[0470] [比較例A5～A6]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及びα-メチルアチレン含有量を表3に記載のとおり変更したこと以外は、実施例A1と同様にして、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が9.9質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数（APHA）は、表3に記載のとおりであつた。

[0471] 各実施例及び比較例の結果を表3に示す。なお、表中、「HMDI」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量（質量%）を示し、「MB」は2-メチルブチンの含有量（質量p p m）を示し、「6-1, 6-2」は式（6-1）又は式（6-2）で表される化合物の合計含有量（質量p p m）を示し、「PD」はn-ペンタデカンの含有量（質量p p m）を示す。

[0472] [表3]

	イソシアネート組成物					留分
	HMD I (質量%)	MB (質量p p m)	6-1, 6-2 (質量p p m)	PD (質量p p m)	HMD I (質量%)	ハーゼン 色数 (APHA)
実施例A27	98.3	2.2	—	—	99.9	15
実施例A28	98.1	3.4	—	—	99.9	14
実施例A29	98.5	5.2	—	—	99.9	10
実施例A30	98.3	11	—	—	99.9	5
実施例A31	98.4	960	—	—	99.9	5
実施例A32	98.5	1100	—	—	99.9	8
実施例A33	98.4	2600	—	—	99.9	8
実施例A34	98.2	3200	—	—	99.9	10
実施例A35	98.6	4600	—	—	99.9	10
実施例A36	98.9	5400	—	—	99.9	18
実施例A37	98.2	9100	—	—	99.9	20
実施例A38	98.3	220	310	—	99.9	3
実施例A39	98.6	130	640	1100	99.9	2
比較例A5	98.2	1.1	—	—	99.9	25
比較例A6	98.2	12000	—	—	99.9	25

[0473] [実施例 A 40]

イソホロンジイソシアネート 98.2 質量%、スチレン 8 質量 p p m 含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

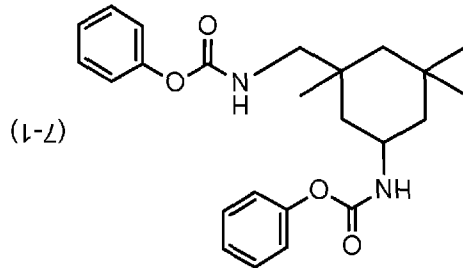
調製したポリイソシアネート組成物を、連続多段蒸留塔（高さ 3000 m、内径 50 m m、充填材としてダイクソンパッキンを使用）に供給した。

蒸留塔の塔頂部での圧力は 1 k P a（絶対圧）とし、蒸留に必要な熱量はライラーより供給した。塔内の温度分布が安定したのち、頭頂部より高さ方向で 600 m m 下に具備するサイドカットラインより留分を抜き出した。得られた留分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、イソホロンジイソシアネートの含有量は 99.9 質量%であり、十分に精製されたイソホロンジイソシアネートが得られたことが確認された。また、得られた留分のハーゼン色数（A P H A、ハーゼンメーターにて測定）は 7 であった。なお、塔底部からは、イソホロンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートの多量体（イソシアレート環構造を有する化合物）を含む混合液が回収され、該混合液の流動性は良好であった。

[0474] [実施例 A 41]

イソホロンジイソシアネート 99.7 質量%、スチレン 20 質量 p p m、及び、下記式（7-1）で表される化合物 80 質量 p p m を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化 41]



調製したポリイソシアネート組成物について、実施例 A 40 と同様の方法により蒸留精製を行い、イソホロンジイソシアネートの含有量が 99.9 質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数（A P H A）は、4 であっ

た。

[0475] [実施例 A 4 2]

イソホロンジイソシアネート 98.3 質量%、スチレン 11 質量 p p m、式 (7-1) で表される化合物 100 質量 p p m、及び、デシルエーテル 500 質量 p p m を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物について、実施例 A 4 0 と同様の方法により蒸留精製を行い、イソホロンジイソシアネートの含有量が 99.9 質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数 (A P H A) は、3 であつた。

[0476] 各実施例及び比較例の結果を表 4 に示す。なお、表中、「I P D I」はイソホロンジイソシアネートの含有量 (質量%) を示し、「S T」はスチレンの含有量 (質量 p p m) を示し、「7-1」は式 (7-1) で表される化合物の含有量 (質量 p p m) を示し、「D E」はデシルエーテルの含有量 (質量 p p m) を示す。

[0477] [表 4]

	イソシアネート組成物					留分
	I P D I (質量%)	S T (質量 p p m)	7-1 (質量 p p m)	D E (質量 p p m)	I P D I (質量%)	ハーゼン 色数 (A P H A)
実施例 A 4 0	98.2	8	—	—	99.9	7
実施例 A 4 1	99.7	20	80	—	99.9	4
実施例 A 4 2	98.3	11	100	1500	99.9	3

[0478] [実施例 A 4 3]

イソホロンジイソシアネート 98.9 質量%、ノネンを 14 質量 p p m 含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

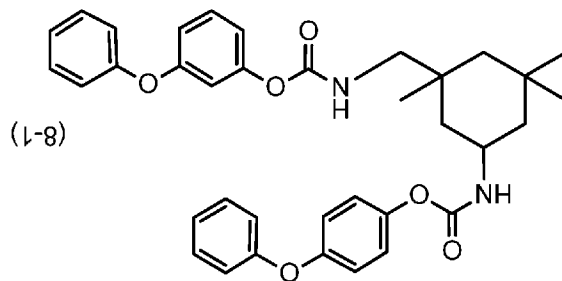
調製したポリイソシアネート組成物を、連続多段蒸留塔 (高さ 3000 m m、内径 50 m m、充填材としてダイクソノパッキンを使用) に供給した。蒸留塔の塔頂部での圧力は 1 k P a (絶対圧) とし、蒸留に必要な熱量はリボイラーより供給した。塔内の温度分布が安定したのち、頭頂部より高さ方向で 600 m m 下に具備するサイドカットライソより留分を抜き出した。得

られた留分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、イソホロンジイソシアネートの含有量は9.9質量%であり、十分に精製されたイソホロンジイソシアネートの含有量は9.9質量%であった。なお、塔ゼン色数（APHA、ハーゼンメーターにて測定）は5であった。底部からは、イソホロンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートの多量体（イソシアレート環構造を有する化合物）を含む混合液が回収され、該混合液の流動性は良好であった。

[0479] [実施例A44]

イソホロンジイソシアネート98.0質量%、ノネン33質量ppm、及び、下記式（8-1）で表される化合物90質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化42]



調製したポリイソシアネート組成物について、実施例A43と同様の方法により蒸留精製を行い、イソホロンジイソシアネートの含有量が9.9質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数（APHA）は、3であった。

[0480] [実施例A45]

イソホロンジイソシアネート97.7質量%、ノネン12質量ppm、式（8-1）で表される化合物40質量ppm、及び、ジベンジルエーテル350質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物について、実施例A43と同様の方法により蒸留精製を行い、イソホロンジイソシアネートの含有量が9.9質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数（APHA）は、2であっ

た。

[0481] 各実施例及び比較例の結果を表5に示す。なお、表中、「IPDI」はイソホロンジイソシアネートの含有量（質量%）を示し、「NN」はノネンの含有量（質量ppm）を示し、「8-1」は式（8-1）で表される化合物の含有量（質量ppm）を示し、「DBE」はジベンジルエーテルの含有量（質量ppm）を示す。

[0482] [表5]

	イソシアネート組成物				留分	
	IPDI (質量%)	NN (質量ppm)	8-1 (質量ppm)	DBE (質量ppm)	IPDI (質量%)	ハーゼン 色数 (APHA)
実施例A43	98.9	14	—	—	99.9	5
実施例A44	98.0	33	90	—	99.9	3
実施例A45	97.7	12	40	350	99.9	2

[実施例A46]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.5質量%、n-オクテンを8質量ppm含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を、連続多段蒸留塔（高さ3000m、内径50mm、充填材としてディクソンパッキンを使用）に供給した。蒸留塔の塔頂部での圧力は1kPa（絶対圧）とし、蒸留に必要な熱量はリボイラーより供給した。塔内の温度分布が安定したのち、頭頂部より高さ方向で600mm下に具備するサイドカットラインより留分を抜き出した。得られた留分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量は99.9質量%であり、十分に精製されたヘキサメチレンジイソシアネートが得られたことが確認された。また、得られた留分のハーゼン色数（APHA、ハーゼンメーターにて測定）は5であった。なお、塔底部からは、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートの多量体（イソシアヌレート環構造を有する化合物）を含む混合液が回収され、該混合液の流動性は良好であった。

[0483] [実施例A47]

ヘキサメチレンジイソシアネート 98.1 質量%、*n*-オクテン 20 質量 ppm、及び、上記式 (5-1) 又は式 (5-2) で表される化合物 40 質量 ppm を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物について、実施例 A 46 と同様の方法により蒸留精製を行い、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が 99.9 質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数 (APHA) は、3 であった。

[0484] [実施例 A 48]

ヘキサメチレンジイソシアネート 98.1 質量%、*n*-オクテン 11 質量 ppm、式 (5-1) 又は式 (5-2) で表される化合物 20 質量 ppm、及び、ブチルフェニルエーテル 100 質量 ppm を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物について、実施例 A 46 と同様の方法により蒸留精製を行い、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が 99.9 質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数 (APHA) は、2 であった。

[0485] 各実施例及び比較例の結果を表 6 に示す。なお、表中、「HMDI」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量 (質量%) を示し、「NO」は *n*-オクテンの含有量 (質量 ppm) を示し、「5-1, 5-2」は式 (5-1) 又は式 (5-2) で表される化合物の合計含有量 (質量 ppm) を示し、「BPE」はブチルフェニルエーテルの含有量 (質量 ppm) を示す。

[0486] [表6]

	イソシアネート組成物				留分	
	HMDI (質量%)	NO (質量 ppm)	5-1, 5-2 (質量 ppm)	BPE (質量 ppm)	HMDI (質量%)	ハーゼン 色数 (APHA)
実施例 A 46	98.5	8	—	—	99.9	5
実施例 A 47	98.1	20	40	—	99.9	3
実施例 A 48	98.1	11	20	100	99.9	2

[0487] [実施例 A 49]

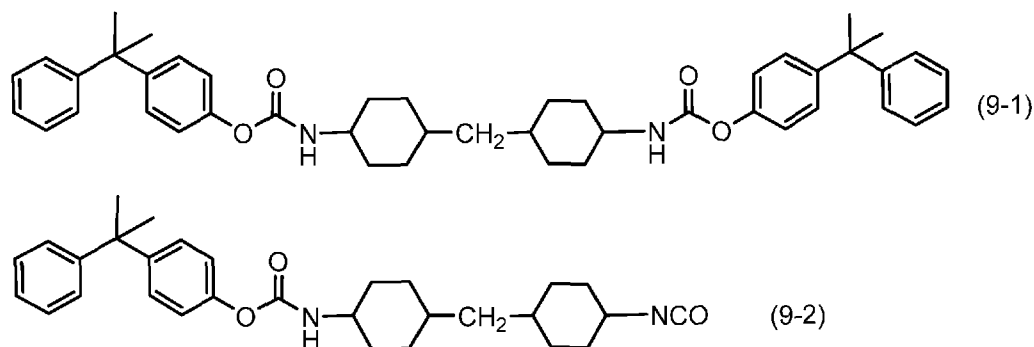
ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 98.5 質量%、 α -メチルスチレンを 8 質量 ppm 含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を、連続多段蒸留塔（高さ 3000 m、内径 50 mm、充填材としてディクソンパッキンを使用）に供給した。蒸留塔の塔頂部での圧力は 1 kPa（絶対圧）とし、蒸留に必要な熱量はリボイラーより供給した。塔内の温度分布が安定したのち、頭頂部より高さ方向で 600 mm 下に具備するサイドカットラインより留分を抜き出した。得られた留分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートの含有量は 99.9 質量%であり、十分に精製されたジシクロヘキシルメタンジイソシアネートが得られたことが確認された。また、得られた留分のハーゼン色数（APHA、ハーゼンメーターにて測定）は 10 であった。なお、塔底部からは、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートの多量体（イソシアヌレート環構造を有する化合物）を含む混合液が回収され、該混合液の流動性は良好であった。

[0488] [実施例 A50]

ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 98.1 質量%、 α -メチルスチレン 25 質量 ppm、及び、下記式（9-1）又は式（9-2）で表される化合物 20 質量 ppm を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化43]



調製したポリイソシアネート組成物について、実施例 A49 と同様の方法により蒸留精製を行い、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートの含有量

が 99.9 質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数 (APHA) は、6 であった。

[0489] [実施例 A 5 1]

ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 98.1 質量%、 α -メチルスチレン 33 質量 ppm、式 (9-1) 又は式 (9-2) で表される化合物 10 質量 ppm、及び、デカメチルトetraシロキサン 320 質量 ppm を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物について、実施例 A 4 9 と同様の方法により蒸留精製を行い、イソホロンジイソシアネートの含有量が 99.9 質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数 (APHA) は、2 であった。

[0490] 各実施例及び比較例の結果を表 7 に示す。なお、表中、「H-MDI」はジシクロヘキシルメタンジイソシアネートの含有量 (質量%) を示し、「 α MS」は α -メチルスチレンの含有量 (質量 ppm) を示し、「9-1, 9-2」は式 (9-1) 又は式 (9-2) で表される化合物の合計含有量 (質量 ppm) を示し、「DMTS」はデカメチルトetraシロキサンの含有量 (質量 ppm) を示す。

[0491] [表 7]

	イソシアネート組成物				留分	
	H-MDI (質量%)	α MS (質量 ppm)	9-1, 9-2 (質量 ppm)	DMTS (質量 ppm)	H-MDI (質量%)	ハーゼン 色数 (APHA)
実施例 A 4 9	98.5	8	—	—	99.9	10
実施例 A 5 0	98.1	25	20	—	99.9	6
実施例 A 5 1	98.1	33	10	320	99.9	2

[0492] [実施例 A 5 2]

ヘキサメチレンジイソシアネート 98.5 質量%、炭酸ジ (n-ブチル) 2.8 質量 ppm を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を、連続多段蒸留塔 (高さ 3000 mm、内径 50 mm、充填材としてディクソンパッキンを使用) に供給した。

蒸留塔の塔頂部での圧力は 1 k P a（絶対圧）とし、蒸留に必要な熱量はリボイラーより供給した。塔内の温度分布が安定したのち、頭頂部より高さ方向で 6 0 0 m m 下に具備するサイドカットラインより留分を抜き出した。得られた留分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量は 9 9. 9 質量%であり、十分に精製されたヘキサメチレンジイソシアネートが得られたことが確認された。また、得られた留分のハーゼン色数（A P H A、ハーゼンメーターにて測定）は 1 8 であった。なお、塔底部からは、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートの多量体（イソシアヌレート環構造を有する化合物）を含む混合液が回収され、該混合液の流動性は良好であった。

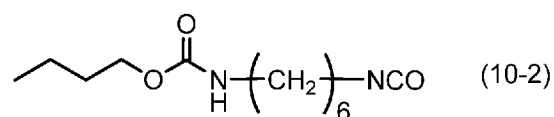
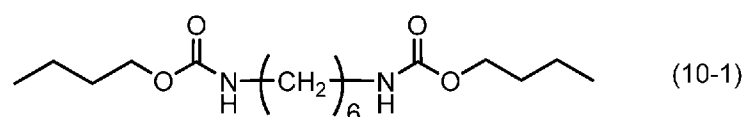
[0493] [実施例 A 5 3 ~ A 6 2]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及び炭酸ジ（n-ブチル）含有量を表 8 に記載のとおり変更したこと以外は、実施例 A 5 2 と同様にして、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が 9 9. 9 質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数（A P H A）は、表 8 に記載のとおりであった。

[0494] [実施例 A 6 3]

ヘキサメチレンジイソシアネート 9 8. 6 質量%、炭酸ジ（n-ブチル）2 5 0 質量 p p m、及び、下記式（1 0 - 1）又は式（1 0 - 2）で表される化合物 1 5 0 質量 p p m を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化 44]



調製したポリイソシアネート組成物について、実施例 A 5 2 と同様の方法により蒸留精製を行い、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が 9 9.

9質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数 (APHA) は、10であった。

[0495] [実施例 A 6 4]

ヘキサメチレンジイソシアネート 98.4質量%、炭酸ジ (n-ブチル) 150質量 p p m、式 (10-1) 又は式 (10-2) で表される化合物 100質量 p p m、及び、ジベンジルエーテル 200質量 p p mを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物について、実施例 A 5 2と同様の方法により蒸留精製を行い、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が9.9質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数 (APHA) は、8であった。

[0496] [比較例 A 7 ~ A 8]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及び炭酸ジ (n-ブチル) 含有量を表8に記載のとおり変更したこと以外は、実施例 A 5 2と同様にして、ヘキサメチレンジイソシアネートの含有量が9.9.9質量%の留分を得た。得られた留分のハーゼン色数 (APHA) は、表8に記載のとおりであった。

[0497] 各実施例及び比較例の結果を表8に示す。なお、表中、「HMDI」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量 (質量%) を示し、「DBC」は炭酸ジ (n-ブチル) の含有量 (質量 p p m) を示し、「10-1, 10-2」は式 (10-1) 又は式 (10-2) で表される化合物の合計含有量 (質量 p p m) を示し、「DBE」はジベンジルエーテルの含有量 (質量 p p m) を示す。

[0498]

[表8]

	イソシアネート組成物				留分	
	HMD I (質量%)	DBC (質量ppm)	10-1, 10-2 (質量ppm)	DBE (質量ppm)	HMD I (質量%)	ハーゼン 色数 (APHA)
実施例A52	98.5	2.8	—	—	99.9	18
実施例A53	98.1	3.3	—	—	99.9	15
実施例A54	98.3	5.5	—	—	99.9	12
実施例A55	98.6	12	—	—	99.9	12
実施例A56	98.7	930	—	—	99.9	12
実施例A57	98.4	1200	—	—	99.9	14
実施例A58	98.7	2800	—	—	99.9	16
実施例A59	98.5	3100	—	—	99.9	17
実施例A60	98.3	4600	—	—	99.9	18
実施例A61	98.3	5100	—	—	99.9	18
実施例A62	98.5	9000	—	—	99.9	18
実施例A63	98.6	250	150	—	99.9	10
実施例A64	98.4	150	100	200	99.9	8
比較例A7	98.3	0.5	—	—	99.9	30
比較例A8	98.3	14000	—	—	99.9	28

[0499] [実施例B1]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.5質量%、ベンジルトルエン（異性体混合物）22質量ppm（なお、「質量ppm」は「 $\times 10^{-4}$ 質量%」を示す。）を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

温度計、攪拌機、窒素シール管を備えたガラス製四つ口フラスコに、調製したポリイソシアネート組成物1000gを入れ、フラスコ内の空気を窒素で置換し攪拌しながら70℃に加熱した。反応液の屈折率測定により、ヘキサメチレンジイソシアネートの転化率が20%になるまで触媒（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）を徐々に添加し、20%になった時点で85%リン酸水溶液を0.5g添加して反応を停止した。このとき、転化率20%を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して220質量ppmであった。

反応後、反応液を濾過し、流下式薄膜蒸留装置を用いて、1回目160℃（27Pa）、2回目150℃（13Pa）で未反応のヘキサメチレンジイ

ソシアネートを除去し、ヘキサメチレンジイソシアネートの重合体であるイソシアヌレート化合物を得た。

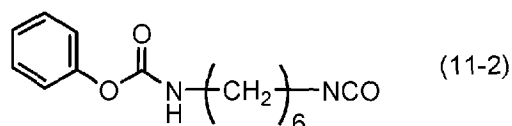
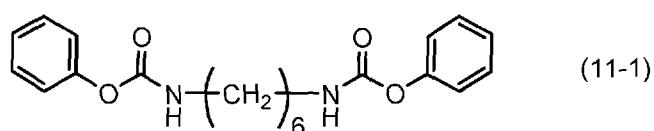
[0500] [実施例 B 2 ～ B 1 5]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及びベンジルトルエン含有量を表 9 に記載のとおり変更したこと以外は、実施例 B 1 と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。

[0501] [実施例 B 1 6]

ヘキサメチレンジイソシアネート 9 9 . 0 質量%、ベンジルトルエン（異性体混合物） 1 3 0 0 質量 p p m、及び、下記式（11-1）で表される化合物と下記式（11-2）で表される化合物との混合物（2 種の混合物として） 5 3 0 質量 p p m を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化45]



調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例 B 1 と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。このとき、転化率 2 0 % を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して 7 5 質量 p p m であった。

[0502] [実施例 B 1 7]

ヘキサメチレンジイソシアネート 9 9 . 0 質量%、ベンジルトルエン（異性体混合物） 1 2 0 0 質量 p p m、 α -メチルスチレン 6 1 0 質量 p p m、並びに、式（11-1）で表される化合物と下記式（11-2）で表される化合物との混合物（2 種の混合物として） 3 8 0 質量 p p m を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例 B 1 と同様にして、

イソシアヌレート化反応を行った。転化率20%を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して70質量ppmであった。

[0503] [比較例B1～B2]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及びベンジルトルエン含有量を表9に記載のとおり変更したこと以外は、実施例B1と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。

[0504] <耐候性評価>

イソシアヌレート化合物の耐候性評価は、次の方法により行った。

イソシアヌレート化合物とポリエステルポリオール（Nuplex Resin製の商品名Setal166）をイソシアネート基／ヒドロキシ基の当量割合が1.0になるように配合し、イソシアヌレート化合物とポリオールを加えた固形分質量が50%になるように、酢酸エチル／トルエン／酢酸ブチル／キシレン／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（質量比30／30／20／15／5）の混合液を加え、塗料溶液を得た。その塗料溶液を白エナメル塗板に乾燥後膜厚40μmになるようにアプリケーション塗装し、20℃、湿度63%の条件で1週間塗膜養生を行った後、その塗板について耐候性を評価した。耐候性評価は、デューパネルウェザーメーター（スガ試験機製）を用いた。評価条件は、JIS D0205に従い、照射照度30W/m²、パネル温度60℃、照射時間と結露時間は4時間ごとのサイクル運転で行った。

暴露時間が1200時間となった時点の光沢保持率が80%以上のものを「A」とし、80%未満のものを「B」とした。その結果を表9に示す。

[0505] 実施例及び比較例におけるポリイソシアネート組成物の組成及び転化率20%に要した触媒量を表9に示す。なお、表中、「HMDI」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量（質量%）を示し、「BT」はベンジルトルエンの含有量（質量ppm）を示し、「11-1, 11-2」は式（11-1）又は式（11-2）で表される化合物の合計含有量（質量ppm）を示

し、「 α MS」は α -メチルスチレンの含有量（質量ppm）を示し、「必要触媒量」は、転化率20%を達成するために要した触媒量（ポリイソシアネート組成物の総量に対する割合、質量ppm）を示す。

[0506] [表9]

	イソシアネート組成物				必要触媒量 (質量ppm)	耐候性 評価結果
	HMDI (質量%)	BT (質量ppm)	11-1, 11-2 (質量ppm)	α MS (質量ppm)		
実施例B1	98.5	22	—	—	220	A
実施例B2	99.3	43	—	—	210	A
実施例B3	98.9	55	—	—	160	A
実施例B4	99.1	92	—	—	150	A
実施例B5	98.1	110	—	—	110	A
実施例B6	98.8	290	—	—	100	A
実施例B7	98.5	330	—	—	85	A
実施例B8	98.3	2400	—	—	85	A
実施例B9	98.3	8000	—	—	90	A
実施例B10	98.1	10500	—	—	100	A
実施例B11	98.3	12600	—	—	110	A
実施例B12	98.2	13200	—	—	160	A
実施例B13	98.2	14800	—	—	170	A
実施例B14	98.1	15200	—	—	220	A
実施例B15	98.0	18300	—	—	250	A
実施例B16	99.0	1300	530	—	75	A
実施例B17	99.0	1200	380	610	70	A
比較例B1	99.0	3.0	—	—	930	B
比較例B2	97.5	22000	—	—	1220	B

[0507] [実施例B18]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.1質量%、*n*-ヘキサデカン25質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

実施例B1と同様の方法によりイソシアヌレート化合物の調製をおこなったところ、触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して230質量ppmであった。

反応後、反応液を濾過し、流下式薄膜蒸留装置を用いて、1回目160℃（27Pa）、2回目150℃（13Pa）で未反応のヘキサメチレンジイソシアネートを除去し、ヘキサメチレンジイソシアネートの重合体であるイ

ソシアヌレート化合物を得た。

[0508] [実施例 B 19～B 32]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及び *n*-ヘキサデカン含有量を表 10 に記載のとおり変更したこと以外は、実施例 B 1 と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。

[0509] [実施例 B 33]

ヘキサメチレンジイソシアネート 99.2 質量%、*n*-ヘキサデカン 1400 質量 ppm、及び、上記式 (11-1) で表される化合物と上記式 (11-2) で表される化合物との混合物 (2 種の混合物として) 630 質量 ppm を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例 B 18 と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。このとき、転化率 20% を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して 65 質量 ppm であった。

[0510] [実施例 B 34]

ヘキサメチレンジイソシアネート 99.1 質量%、*n*-ヘキサデカン 1500 質量 ppm、2, 4, 4-トリメチルペンテン-1 を 120 質量 ppm、並びに、上記式 (11-1) で表される化合物と上記式 (11-2) で表される化合物との混合物 (2 種の混合物として) 430 質量 ppm を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例 B 18 と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。転化率 20% を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して 55 質量 ppm であった。

[0511] [比較例 B 3～B 4]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及びベンジルトルエン含有量を表 10 に記載のとおり変更したこと以外は、実施例 B 18 と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。

[0512] 実施例及び比較例におけるポリイソシアネート組成物の組成及び転化率2

0%に要した触媒量を表10に示す。なお、表中、「HMDI」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量(質量%)を示し、「HD」はn-ヘキサデカンの含有量(質量p p m)を示し、「11-1, 11-2」は式(11-1)又は式(11-2)で表される化合物の合計含有量(質量p p m)を示し、「TMP」は2, 4, 4-トリメチルペンタシ-1の含有量(質量p p m)を示し、「必要触媒量」は、転化率20%を達成するために要した触媒量(ポリイソシアネート組成物の総量に対する割合、質量p p m)を示す。

[0513] [表10]

比較例B 4	比較例B 3	実施例B 3 4	実施例B 3 3	実施例B 3 2	実施例B 3 1	実施例B 3 0	実施例B 2 9	実施例B 2 8	実施例B 2 7	実施例B 2 6	実施例B 2 5	実施例B 2 4	実施例B 2 3	実施例B 2 2	実施例B 2 1	実施例B 2 0	実施例B 1 9	実施例B 1 8	イソシアネート組成物				耐候性 評価結果	
																			HMD I (質量%)	HD (質量p pm)	1 1－1, 1 1－2 (質量p pm)	TMP (質量p pm)		
98. 5	99. 1	99. 1	99. 2	98. 0	98. 1	98. 1	98. 2	98. 3	98. 1	98. 3	98. 5	98. 3	99. 2	99. 1	98. 9	98. 3	98. 2	98. 1	25	—	—	—	230	A
23000	3. 0	1500	1400	18200	15100	14200	13200	12800	10200	9000	2200	320	280	112	93	52	45	25	—	—	—	—	200	A
—	—	430	630	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	A
—	—	120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	85	A
1200	920	55	65	240	230	180	150	120	100	88	85	85	100	120	140	170	200	230	—	—	—	—	230	A
B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	必要触媒量 (質量p pm)	耐候性 評価結果			

[0514] [実施例B 3 5]

ヘキサメチレンジイソシアネート99. 1質量%、n-ヘキサデカン22

質量p p mを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

実施例 B 1 と同様の方法によりイソシアヌレート化合物の調製をおこなったところ、触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して 2 1 0 質量 p p m であった。

反応後、反応液を濾過し、流下式薄膜蒸留装置を用いて、1 回目 1 6 0 °C (2 7 P a) 、 2 回目 1 5 0 °C (1 3 P a) で未反応のヘキサメチレンジイソシアネートを除去し、ヘキサメチレンジイソシアネートの重合体であるイソシアヌレート化合物を得た。

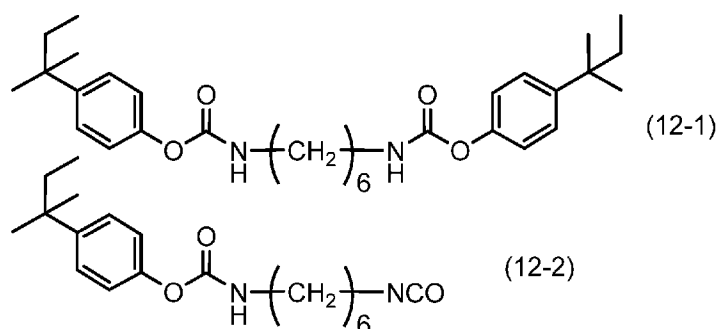
[0515] [実施例 B 3 6 ~ B 4 9]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及び n - ペンタデカン含有量を表 1 1 に記載のとおり変更したこと以外は、実施例 B 1 と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。

[0516] [実施例 B 5 0]

ヘキサメチレンジイソシアネート 9 8 . 2 質量%、n - ペンタデカン 1 8 0 質量 p p m 、 及び、下記式 (1 2 - 1) で表される化合物と下記式 (1 2 - 2) で表される化合物との混合物 (2 種の混合物として) 2 0 質量 p p m を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化46]



調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例 B 3 5 と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。このとき、転化率 2 0 % を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して 7 0 質量 p p m であった。

[0517] [実施例 B 5 1]

ヘキサメチレンジイソシアネート 9.8、1 質量%、 n -ペンタデカン 2.0 質量 p p m、2-メチルテトラヒドロフランを 2.0 質量 p p m、並びに、式 (12-1) で表される化合物と上記式 (12-2) で表される化合物との混合物 (2 種の混合物として) 3.0 質量 p p m を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例 B 3.5 と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。転化率 20% を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して 6.0 質量 p p m であった。

[0518] [比較例 B 5 ~ B 6]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及びベンジルトルエン含有量を表 11 に記載のとおり変更したこと以外は、実施例 B 3.5 と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。

[0519] 実施例及び比較例におけるポリイソシアネート組成物の組成及び転化率 20% に要した触媒量を表 11 に示す。なお、表中、「HMDI」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量 (質量%) を示し、「PD」は n -ペンタデカンの含有量 (質量 p p m) を示し、「12-1, 12-2」は式 (12-1) 又は式 (12-2) で表される化合物の合計含有量 (質量 p p m) を示し、「MB」は 2-メチルテトラヒドロフランの含有量 (質量 p p m) を示し、「必要触媒量」は、転化率 20% を達成するために要した触媒量 (ポリイソシアネート組成物の総量に対する割合、質量 p p m) を示す。

[0520]

[表11]

	イソシアネート組成物				必要触媒量 (質量ppm)	耐候性 評価結果
	HMDI (質量%)	PD (質量ppm)	12-1, 12-2 (質量ppm)	MB (質量ppm)		
実施例B35	99.1	22	—	—	210	A
実施例B36	99.0	43	—	—	190	A
実施例B37	98.4	56	—	—	160	A
実施例B38	98.0	92	—	—	130	A
実施例B39	98.4	105	—	—	110	A
実施例B40	98.2	220	—	—	100	A
実施例B41	98.5	310	—	—	90	A
実施例B42	98.8	2100	—	—	95	A
実施例B43	98.9	9100	—	—	98	A
実施例B44	98.1	10300	—	—	100	A
実施例B45	98.0	12200	—	—	110	A
実施例B46	98.1	13300	—	—	140	A
実施例B47	98.1	14300	—	—	180	A
実施例B48	98.0	15300	—	—	200	A
実施例B49	98.0	18400	—	—	220	A
実施例B50	98.2	180	20	—	70	A
実施例B51	98.1	200	30	20	60	A
比較例B5	99.1	2.0	—	—	930	B
比較例B6	98.8	24000	—	—	300	B

[0521] [実施例B52]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.8質量%、ジベンジルエーテル120質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

実施例B1と同様の方法によりイソシアヌレート化合物の調製をおこなったところ、触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して230質量ppmであった。

反応後、反応液を濾過し、流下式薄膜蒸留装置を用いて、1回目160℃(27Pa)、2回目150℃(13Pa)で未反応のヘキサメチレンジイソシアネートを除去し、ヘキサメチレンジイソシアネートの重合体であるイソシアヌレート化合物を得た。

[0522] [実施例B53]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.2質量%、ジベンジルエーテル1

30質量ppm、及び、上記式(11-1)で表される化合物と上記式(11-2)で表される化合物との混合物(2種の混合物として)10質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例B52と同様にして、イソシアレート化反応を行った。このとき、転化率20%を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対し65質量ppmであった。

[0523] [実施例B54]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.9質量%、ジベンジルエーテル22質量ppm、n-オクタンを10質量ppm、並びに、式(11-1)で表される化合物と上記式(11-2)で表される化合物との混合物(2種の混合物として)10質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例B52と同様にして、イソシアレート化反応を行った。転化率20%を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対し55質量ppmであった。

[0524]

実施例及び比較例におけるポリイソシアネート組成物の組成及び転化率20%に要した触媒量を表12に示す。なお、表中、「HMDI」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量(質量%)を示し、「DBE」はジベンジルエーテルの含有量(質量ppm)を示し、「11-1, 11-2」は式(11-1)又は式(11-2)で表される化合物の合計含有量(質量ppm)を示し、「NO」はn-オクタンの含有量(質量ppm)を示し、「必要触媒量」は、転化率20%を達成するために要した触媒量(ポリイソシアネート組成物の総量に対する割合、質量ppm)を示す。

[0525]

[表12]

	イソシアネート組成物				必要触媒量 (質量ppm)	耐候性 評価結果
	HMDI (質量%)	DBE (質量ppm)	11-1, 11-2 (質量ppm)	NO (質量ppm)		
実施例B52	98.8	120	—	—	230	A
実施例B53	98.2	130	10	—	65	A
実施例B54	98.9	22	10	10	55	A

[0526] [実施例B55]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.5質量%、デシルエーテル130質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

実施例B1と同様の方法によりイソシアヌレート化合物の調製をおこなったところ、触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して120質量ppmであった。

反応後、反応液を濾過し、流下式薄膜蒸留装置を用いて、1回目160℃(27Pa)、2回目150℃(13Pa)で未反応のヘキサメチレンジイソシアネートを除去し、ヘキサメチレンジイソシアネートの重合体であるイソシアヌレート化合物を得た。

[0527] [実施例B56]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.4質量%、デシルエーテル160質量ppm、及び、上記式(11-1)で表される化合物と上記式(11-2)で表される化合物との混合物(2種の混合物として)20質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例B55と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。このとき、転化率20%を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して55質量ppmであった。

[0528] [実施例B57]

ヘキサメチレンジイソシアネート99.1質量%、デシルエーテル190質量ppm、スチレンを25質量ppm、並びに、式(9-1)で表される

化合物と上記式（9-2）で表される化合物との混合物（2種の混合物として）25質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例B55と同様にして、イソシアレート化反応を行った。転化率20%を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して50質量ppmであった。

[0529] 実施例及び比較例におけるポリイソシアネート組成物の組成及び転化率2

0%に要した触媒量を表13に示す。なお、表中、「HMDI」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量（質量%）を示し、「DE」はデシルエーテルの含有量（質量ppm）を示し、「9-1，9-2」は式（9-1）又は式（9-2）で表される化合物の合計含有量（質量ppm）を示し、「S T」はスチレンの含有量（質量ppm）を示し、「必要触媒量」は、転化率20%を達成するために要した触媒量（ポリイソシアネート組成物の総量に対する割合、質量ppm）を示す。

[0530] [表13]

	イソシアネート組成物					評価結果
	HMDI (質量%)	DE (質量ppm)	9-1, 9-2 (質量ppm)	ST (質量ppm)	必要触媒量 (質量ppm)	
実施例B55	98.5	130	—	—	120	A
実施例B56	98.4	160	20	—	55	A
実施例B57	99.1	190	25	25	50	A

[0531] [実施例B58]

イソホロンジイソシアネート99.1質量%、フチルフェニルエーテル500質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

実施例B1と同様の方法によりイソシアレート化合物の調製をおこなったところ、触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して100質量ppmであった。

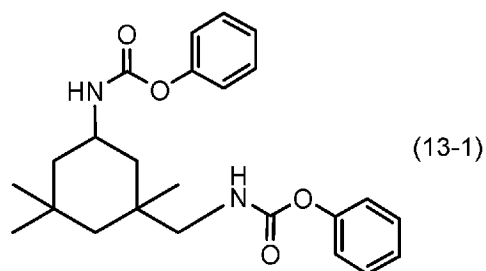
反応後、反応液を濾過し、流下式薄膜蒸留装置を用いて、1回目180℃（27Pa）、2回目170℃（13Pa）で未反応のイソホロンジイソシ

アネートを除去し、イソホロンジイソシアネートの重合体であるイソシアヌレート化合物を得た。

[0532] [実施例 B 5 9]

イソホロンジイソシアネート 9 9、2 質量%、ブチルフェニルエーテル 4 5 0 質量 p p m、及び、下記式 (1 3 - 1) で表される化合物 3 0 質量 p p m を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化47]



調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例 B 5 8 と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。このとき、転化率 2 0 % を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して 6 5 質量 p p m であった。

[0533] [実施例 B 6 0]

イソホロンジイソシアネート 9 8、4 質量%、ブチルフェニルエーテル 3 9 0 質量 p p m、ノネンを 2 0 質量 p p m、並びに、式 (1 3 - 1) で表される化合物 3 0 質量 p p m を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例 B 5 8 と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。転化率 2 0 % を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して 5 5 質量 p p m であった。

[0534] 実施例及び比較例におけるポリイソシアネート組成物の組成及び転化率 2 0 % に要した触媒量を表 1 4 に示す。なお、表中、「I P D I」はイソホロンジイソシアネートの含有量 (質量%) を示し、「B P E」はブチルフェニル

ルエーテルの含有量（質量 p p m）を示し、「13-1」は式（13-1）で表される化合物の含有量（質量 p p m）を示し、「NN」はノネンの含有量（質量 p p m）を示し、「必要触媒量」は、転化率 20%を達成するため
に要した触媒量（ポリイソシアネート組成物の総量に対する割合、質量 p p m）を示す。

[0535] 表14]

	イソシアネート組成物					評価結果
	IPDI (質量%)	BPE (質量 p p m)	13-1 (質量 p p m)	NN (質量 p p m)	必要触媒量 (質量 p p m)	
実施例 B 58	99.1	500	—	—	100	A
実施例 B 59	99.2	450	30	—	65	A
実施例 B 60	98.4	390	30	20	55	A

[0536] 実施例 B 61]

イソホロンジイソシアネート 99.0 質量%、オージクロロベンゼン 50 質量 p p m を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

実施例 B 1 と同様の方法によりイソシアヌレート化合物の調製をおこなったところ、触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して 220 質量 p p m であった。

反応後、反応液を濾過し、流下式薄膜蒸留装置を用いて、1 回目 180℃（27 P a）、2 回目 170℃（13 P a）で未反応のイソホロンジイソシアネートを除去し、イソホロンジイソシアネートの重合体であるイソシアヌレート化合物を得た。

[0537] 実施例 B 62]

イソホロンジイソシアネート 98.8 質量%、オージクロロベンゼン 50 質量 p p m、及び、上記式（13-1）で表される化合物 15 質量 p p m を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例 B 61 と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。このとき、転化率 20%を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して 85 質量 p p m であった。

[0538] [実施例 B 6 3]

イソホロンジイソシアネート 98.8 質量%、*o*-ジクロロベンゼン 50 質量 ppm、 α -メチルスチレンを 40 質量 ppm、並びに、式 (13-1) で表される化合物 15 質量 ppm を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例 B 6 1 と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。転化率 20% を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して 70 質量 ppm であった。

[0539] 実施例及び比較例におけるポリイソシアネート組成物の組成及び転化率 20% に要した触媒量を表 15 に示す。なお、表中、「IPDI」はイソホロンジイソシアネートの含有量 (質量%) を示し、「OD」は *o*-ジクロロベンゼンの含有量 (質量 ppm) を示し、「13-1」は式 (13-1) で表される化合物の含有量 (質量 ppm) を示し、「 α MS」は α -メチルスチレンの含有量 (質量 ppm) を示し、「必要触媒量」は、転化率 20% を達成するために要した触媒量 (ポリイソシアネート組成物の総量に対する割合、質量 ppm) を示す。

[0540] [表15]

	イソシアネート組成物				必要触媒量 (質量 ppm)	耐候性 評価結果
	IPDI (質量%)	OD (質量 ppm)	13-1 (質量 ppm)	α MS (質量 ppm)		
実施例 B 6 1	99.0	50	—	—	220	A
実施例 B 6 2	98.8	50	15	—	85	A
実施例 B 6 3	98.8	50	15	40	70	A

[実施例 B 6 4]

イソホロンジイソシアネート 98.2 質量%、デカメチルテトラシロキサン 120 質量 ppm を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

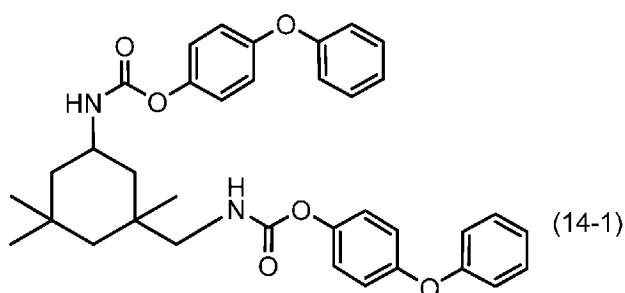
実施例 B 1 と同様の方法によりイソシアヌレート化合物の調製をおこなったところ、触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して 100 質量 ppm であった。

反応後、反応液を濾過し、流下式薄膜蒸留装置を用いて、1回目180℃（27Pa）、2回目170℃（13Pa）で未反応のイソホロンジイソシアネートを除去し、イソホロンジイソシアネートの重合体であるイソシアヌレート化合物を得た。

[0541] [実施例B65]

イソホロンジイソシアネート98.4質量%、デカメチルトetraシロキサン200質量ppm、及び、下記式（14-1）で表される化合物40質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化48]



調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例B64と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。このとき、転化率20%を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して65質量ppmであった。

[0542] [実施例B66]

イソホロンジイソシアネート98.3質量%、デカメチルトetraシロキサン180質量ppm、n-オクテンを50質量ppm、並びに、式（14-1）で表される化合物40質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例64と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。転化率20%を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して55質量ppmであった。

[0543] 実施例及び比較例におけるポリイソシアネート組成物の組成及び転化率2

0%に要した触媒量を表16に示す。なお、表中、「IPDI」はイソホロンジイソシアネートの含有量（質量%）を示し、「DMTS」はデカメチルトetraシロキサン（質量ppm）を示し、「14-1」は式（14-1）の含有量（質量ppm）を示し、「NO」はn-オクテンの含有量（質量ppm）を示し、「必要触媒量」は、転化率20%を達成するために要した触媒量（ポリイソシアネート組成物の総量に対する割合、質量ppm）を示す。

[0544] [表16]

	イソシアネート組成物				必要触媒量 (質量ppm)	耐候性 評価結果
	IPDI (質量%)	DMTS (質量ppm)	14-1 (質量ppm)	NO (質量ppm)		
実施例B64	98.2	120	—	—	100	A
実施例B65	98.4	200	40	—	65	A
実施例B66	98.3	180	40	50	55	A

[0545] [実施例B67]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.2質量%、ジベンジルエーテル150質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

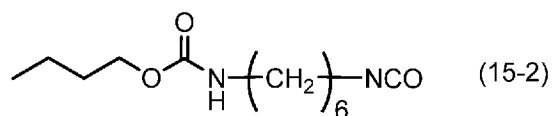
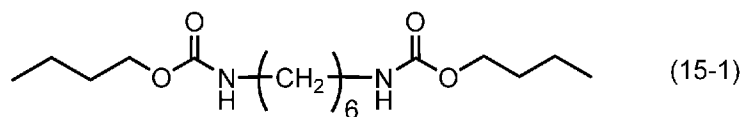
実施例B1と同様の方法によりイソシアヌレート化合物の調製をおこなったところ、触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対して100質量ppmであった。

反応後、反応液を濾過し、流下式薄膜蒸留装置を用いて、1回目160℃（27Pa）、2回目150℃（13Pa）で未反応のヘキサメチレンジイソシアネートを除去し、ヘキサメチレンジイソシアネートの重合体であるイソシアヌレート化合物を得た。

[0546] [実施例B68]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.3質量%、ジベンジルエーテル130質量ppm、及び、下記式（15-1）で表される化合物と上記式（15-2）で表される化合物との混合物（2種の混合物として）60質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化49]



調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例B67と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。このとき、転化率20%を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対し65質量ppmであった。

[0547] [実施例B69]

ヘキサメチレンジイソシアネート98、1質量%、ジベンジルエーテル130質量ppm、炭酸ジ(n-ブチル)を60質量ppm、並びに、式(15-1)で表される化合物と上記式(15-2)で表される化合物との混合物(2種の混合物として)80質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例B67と同様にして、イソシアヌレート化反応を行った。転化率20%を達成するために必要な触媒量は、反応に用いたポリイソシアネート組成物に対し55質量ppmであった。

[0548] 実施例におけるポリイソシアネート組成物の組成及び転化率20%に要した触媒量を表17に示す。なお、表中、「HMDI」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量(質量%)を示し、「DBE」はジベンジルエーテルの含有量(質量ppm)を示し、「15-1, 15-2」は式(15-1)又は式(15-2)で表される化合物の合計含有量(質量ppm)を示し、「DBC」は炭酸ジ(n-ブチル)の含有量(質量ppm)を示し、「必要触媒量」は、転化率20%を達成するために要した触媒量(ポリイソシアネート組成物の総量に対する割合、質量ppm)を示す。

[0549]

[表17]

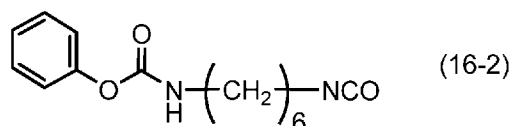
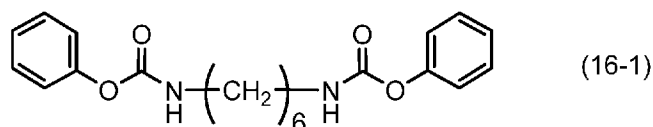
	イソシアネート組成物				必要触媒量 (質量ppm)	耐候性 評価結果
	HMDI (質量%)	DBE (質量ppm)	15-1、 15-2 (質量ppm)	DBC (質量ppm)		
実施例B67	98.2	150	—	—	100	A
実施例B68	98.3	130	60	—	65	A
実施例B69	98.1	130	80	60	55	A

[0550] [実施例C1]

ポリイソシアネート組成物の調製

ヘキサメチレンジイソシアネート98.8質量%、下記式(16-1)及び(16-2)で表される化合物(2種の混合物)3.5質量ppm(なお、「質量ppm」は「 $\times 10^{-4}$ 質量%」を示す。)を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化50]



工程(1-1)

攪拌器、温度系、冷却管及びFT-IR用プローブ(メトラートレド社製、React-IR、AgXプローブ)を取り付けた四ツ口フラスコの内部を窒素置換し、調製したポリイソシアネート組成物1200gと、3価アルコール及びε-カプロラクトンから誘導されるポリエステルポリオール「プラクセル305」(ダイセル化学社の商品名)130gとを入れ、攪拌しながら130℃で加熱した。FT-IRにてウレタン基の生成量を確認しながら反応をおこない、約1.7時間で反応の終了を確認した。

工程(1-2)

続いて、2-エチルヘキサン酸ジルコニルの20%オクタノール溶液を0

、 5 g 添加しアロファネート化反応をおこなった。反応液の屈折率の上昇が 0.0051 となった時点で、ピロリン酸の固形分 10% 2-エチル-1-ヘキサノール溶液（太平化学産業製、商品名「リン酸（105%）」を 2-エチル-1-ヘキサノールで希釈したもの）を 3.9 g 加え、反応を停止した。

反応液を濾過後、薄膜蒸留装置（柴田社製、伝熱面積 0.1 m²）を用いて、160℃、0.027 kPa で蒸留をおこない、残渣を回収した。この残渣を更に、薄膜蒸留装置を用いて、150℃、0.013 kPa で蒸留し、残渣を回収した。

得られた残渣はポリイソシアネート組成物であり、収量 280 g、NCO 含有率（NCO%）14.9%であり、得られたポリイソシアネートのハーゼン色数（APHA）は90であった。また、得られたポリイソシアネート組成物に残存しているヘキサメチレンジイソシアネートは1.5質量%であった。

[0551] [実施例 C 2 ~ C 1 2]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネートの含有量と式（16-1）及び式（16-2）で表される化合物の含有量を、表 18 に記載のとおり変更したこと以外は、実施例 C 1 と同様にして、工程（1-1）及び工程（1-2）を行い、ポリイソシアネート組成物を得た。なお、各実施例において、工程（1-1）において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間は、表 18 に記載のとおりであった。

各実施例において得られたポリイソシアネート組成物の NCO%、ハーゼン色数（APHA）、及びヘキサメチレンジイソシアネート残存量は、表 19 に記載のとおりであった。

[0552] [実施例 C 1 3]

ヘキサメチレンジイソシアネート 98.1 質量%、式（16-1）及び式（16-2）で表される化合物 400 質量 ppm、並びに、 α -メチルスチレン 1100 質量 ppm を含有するイソシアネート組成物を調製した。調製

したポリイソシアネート組成物を用いたこと以外は実施例C 1と同様にして、工程(1-1)及び工程(1-2)を行い、ポリイソシアネート組成物を得た。なお、工程(1-1)において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間は0.5時間であった。

得られたポリイソシアネート組成物のNCO%、ハーゼン色数(APHA)、及びヘキサメチレンジイソシアネート残存量は、表19に記載のとおりであった。

[0553] [実施例C 14]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.1質量%、式(16-1)及び式(16-2)で表される化合物420質量ppm、 α -メチルスチレン930質量ppm、並びにベンジルトルエン(異性体混合物)620ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。調製したイソシアネート組成物を用いたこと以外は実施例C 1と同様にして、工程(1-1)及び工程(1-2)を行い、ポリイソシアネート組成物を得た。なお、工程(1-1)において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間は0.5時間であった。

得られたポリイソシアネート組成物のNCO%、ハーゼン色数(APHA)、及びヘキサメチレンジイソシアネート残存量は、表19に記載のとおりであった。また、実施例C 14において、工程(1-1)に要した時間は、表18に記載のとおりであった。

[0554] [比較例C 1~C 2]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネートの含有量と式(5-1)及び式(5-2)で表される化合物の含有量を、表18に記載のとおり変更したこと以外は、実施例C 1と同様にして、工程(1-1)及び工程(1-2)を行い、ポリイソシアネート組成物を得た。なお、各比較例において、工程(1-1)において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間は、表18に記載のとおりであった。

各比較例において得られたポリイソシアネート組成物のNCO%、ハーゼ

ン色数 (A P H A)、及びヘキサメチレンジイソシアネート残存量は、表 1 9 に記載のとおりであった。

[0555] なお、表 1 8 中、「HMD I」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量 (質量%) を示し、「1 6-1, 1 6-2」は式 (1 6-1) 又は式 (1 6-2) で表される化合物の合計含有量 (質量 p p m) を示し、「α M S」は α-メチルステレンの含有量 (質量 p p m) を示し、「B T」はベンジルトルエンの含有量 (質量 p p m) を示し、「工程 (1-1)」は、工程 (1-1) において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間 (時間) を示す。表 1 9 中、「HMD I 残存量」は、ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネートの残存量 (質量%) を示す。

[0556] [表 18]

工程 (1-1)	イソシアネート組成物				
	B T (質量 p p m)	α M S (質量 p p m)	1 6-1, 1 6-2 (質量 p p m)	HMD I (質量%)	
	—	—	3. 5	98. 8	実施例 C 1
1. 7	—	—	4. 1	98. 7	実施例 C 2
1. 3	—	—	5. 5	98. 1	実施例 C 3
0. 8	—	—	1 2	98. 3	実施例 C 4
0. 5	—	—	3 8 0	98. 5	実施例 C 5
0. 5	—	—	9 3 0	98. 2	実施例 C 6
0. 4	—	—	1 2 0 0	98. 5	実施例 C 7
0. 4	—	—	2 8 0 0	98. 1	実施例 C 8
0. 3	—	—	3 2 0 0	98. 1	実施例 C 9
0. 3	—	—	4 7 0 0	98. 3	実施例 C 1 0
0. 3	—	—	5 1 0 0	98. 4	実施例 C 1 1
0. 2	—	—	9 3 0 0	98. 2	実施例 C 1 2
0. 5	—	1 1 0 0	4 0 0	98. 1	実施例 C 1 3
0. 5	6 2 0	9 3 0	4 2 0	98. 1	実施例 C 1 4
2. 5	—	—	1. 2	98. 3	比較例 C 1
0. 1	—	—	1 2 0 0 0	98. 5	比較例 C 2

[0557]

[表19]

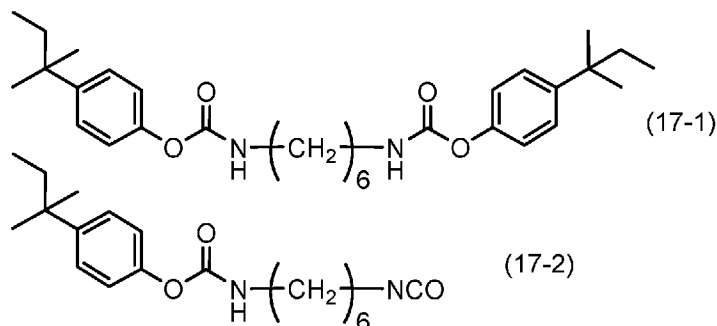
	NCO含有率 (%)	ハーゼン色数 (A P H A)	HMD I 残留量 (質量%)
実施例 C 1	14.9	90	1.5
実施例 C 2	15.0	80	1.2
実施例 C 3	14.9	70	1.3
実施例 C 4	15.0	60	1.4
実施例 C 5	15.0	60	1.3
実施例 C 6	15.1	60	1.3
実施例 C 7	14.9	70	1.5
実施例 C 8	14.8	70	1.5
実施例 C 9	13.5	80	1.6
実施例 C 10	13.0	80	1.5
実施例 C 11	12.0	90	1.2
実施例 C 12	11.8	90	1.7
実施例 C 13	14.9	50	1.2
実施例 C 14	14.9	50	0.2
比較例 C 1	15.1	120	1.6
比較例 C 2	10.0	130	1.6

[0558] [実施例 C 15]

ポリイソシアネート組成物の調製

ヘキサメチレンジイソシアネート 98.2 質量%、下記式 (17-1) 及び下記式 (17-2) で表される化合物 (2 種の混合物) 3.0 質量 p p m (なお、「質量 p p m」は「 $\times 10^{-4}$ 質量%」を示す。) を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化51]



工程 (2-1)

攪拌器、温度系、冷却管及びFT-IR用プローブ（メトラートレド社製、React-IR、AgXプローブ）を取り付けた四ツ口フラスコの内部を窒素置換し、調製したポリイソシアネート組成物1200gと、3価アルコール及びε-カプロラクトンから誘導されるポリエステルポリオール「プラクセル305」（ダイセル化学社の商品名）130gとを入れ、攪拌しながら130℃で加熱した。FT-IRにてウレタン基の生成量を確認しながら反応をおこない、約1.6時間で反応の終了を確認した。

工程（2-2）

続いて、2-エチルヘキサン酸ジルコニルの20%オクタノール溶液を0.5g添加しアロファネート化反応をおこなった。反応液の屈折率の上昇が0.0051となった時点で、ピロリン酸の固形分10%2-エチルー1-ヘキサノール溶液（太平化学産業製、商品名「リン酸（105%）」を2-エチルー1-ヘキサノールで希釈したもの）を4.0g加え、反応を停止した。

反応液を濾過後、薄膜蒸留装置（柴田社製、伝熱面積0.1m²）を用いて、160℃、0.027kPaで蒸留をおこない、残渣を回収した。この残渣を更に、薄膜蒸留装置を用いて、150℃、0.013kPaで蒸留し、残渣を回収した。

得られた残渣はポリイソシアネート組成物であり、収量280g、NCO含有率（NCO%）15.0%であり、得られたポリイソシアネートのハーゼン色数（APHA）は40であった。また、得られたポリイソシアネート組成物に残存しているヘキサメチレンジイソシアネートは1.4質量%であった。

[0559] [実施例C16～C26]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネートの含有量と式（17-1）及び式（17-2）で表される化合物の含有量を、表20に記載のとおり変更したこと以外は、実施例C15と同様にして、工程（2-1）及び工程（2-2）を行い、ポリイソシアネート組成物を得た。

なお、各実施例において、工程（２－１）において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間は、表２０に記載のとおりであった。

各実施例において得られたポリイソシアネート組成物のNCO％、ハーゼン色数（APHA）、及びヘキサメチレンジイソシアネート残存量は、表２１に記載のとおりであった。

[0560] [実施例C 2 7]

ヘキサメチレンジイソシアネート 98.6 質量％、式（１７－１）及び式（１７－２）で表される化合物 300 質量 ppm、並びに、2, 4, 4-トリメチルペンテン-1 を 700 質量 ppm 含有するイソシアネート組成物を調製した。調製したポリイソシアネート組成物を用いたこと以外は実施例 C 15 と同様にして、工程（２－１）及び工程（２－２）を行い、ポリイソシアネート組成物を得た。なお、工程（２－１）において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間は 0.4 時間であった。

得られたポリイソシアネート組成物の NCO％、ハーゼン色数（APHA）、及びヘキサメチレンジイソシアネート残存量は、表 21 に記載のとおりであった。

[0561] [実施例C 2 8]

ヘキサメチレンジイソシアネート 99.0 質量％、式（１７－１）及び式（１７－２）で表される化合物 220 質量 ppm、2, 4, 4-トリメチルペンテン-1 を 500 質量 ppm、並びに n-ペンタデカン 100 ppm を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。調製したイソシアネート組成物を用いたこと以外は実施例 C 15 と同様にして、工程（２－１）及び工程（２－２）を行い、ポリイソシアネート組成物を得た。なお、工程（２－１）において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間は 0.5 時間であった。

得られたポリイソシアネート組成物の NCO％、ハーゼン色数（APHA）、及びヘキサメチレンジイソシアネート残存量は、表 21 に記載のとおりであった。また、実施例 C 28 において、工程（２－１）に要した時間は、

表 20 に記載のとおりであった。

[0562] [比較例 C3～C4]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネートの含有量と式 (17-1) 及び式 (17-2) で表される化合物の含有量を、表 20 に記載のとおり変更したこと以外は、実施例 C15 と同様にして、工程 (2-1) 及び工程 (2-2) を行い、ポリイソシアネート組成物を得た。

なお、各比較例において、工程 (2-1) において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間は、表 20 に記載のとおりであった。

各比較例において得られたポリイソシアネート組成物の NCO%、ハーゼン色数 (APHA)、及びヘキサメチレンジイソシアネート残存量は、表 21 に記載のとおりであった。

なお、表 20 中、「HMDI」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量 (質量%) を示し、「17-1, 17-2」は式 (17-1) 又は式 (17-2) で表される化合物の合計含有量 (質量 ppm) を示し、「TMP」は 2, 4, 4-トリメチルペンタソ-1 の含有量 (質量 ppm) を示し、「PD」は n -ペンタデカンの含有量 (質量 ppm) を示し、「工程 (2-1)」は、工程 (2-1) において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間 (時間) を示す。表 21 中、「HMDI 残存量」は、ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネートの残存量 (質量%) を示す。

[0563]

[表20]

	イソシアネート組成物				工程(2-1) (時間)
	HMDI (質量%)	17-1, 17-2 (質量ppm)	TMP (質量ppm)	PD (質量ppm)	
実施例C15	98.2	3.0	—	—	1.6
実施例C16	98.2	4.2	—	—	1.6
実施例C17	98.4	5.0	—	—	1.2
実施例C18	99.1	15	—	—	0.9
実施例C19	99.2	400	—	—	0.4
実施例C20	98.7	950	—	—	0.4
実施例C21	98.2	1300	—	—	0.4
実施例C22	98.4	2900	—	—	0.4
実施例C23	98.4	3100	—	—	0.2
実施例C24	98.4	4700	—	—	0.2
実施例C25	98.2	5200	—	—	0.2
実施例C26	98.1	9700	—	—	0.2
実施例C27	98.6	300	700	—	0.4
実施例C28	99.0	220	500	100	0.5
比較例C3	98.2	0.2	—	—	2.7
比較例C4	98.1	14000	—	—	0.1

[0564]

[表21]

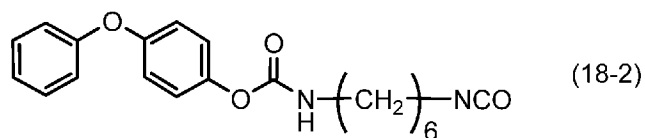
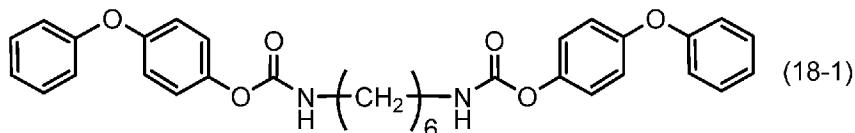
	NCO含有率 (%)	ハーゼン色数 (A P H A)	HMD I 残留量 (質量%)
実施例 C 1 5	1 5 . 0	4 0	1 . 4
実施例 C 1 6	1 5 . 1	3 0	1 . 2
実施例 C 1 7	1 5 . 2	2 0	1 . 2
実施例 C 1 8	1 5 . 0	1 0	1 . 4
実施例 C 1 9	1 5 . 0	1 0	1 . 2
実施例 C 2 0	1 4 . 9	5	1 . 5
実施例 C 2 1	1 5 . 1	2 0	1 . 2
実施例 C 2 2	1 5 . 0	2 0	1 . 3
実施例 C 2 3	1 4 . 8	3 0	1 . 1
実施例 C 2 4	1 4 . 0	3 0	1 . 1
実施例 C 2 5	1 5 . 0	4 0	1 . 3
実施例 C 2 6	1 4 . 8	2 0	1 . 4
実施例 C 2 7	1 4 . 9	1 0	1 . 1
実施例 C 2 8	1 5 . 0	5 0	1 . 2
比較例 C 3	1 5 . 1	9 0	1 . 4
比較例 C 4	1 2 . 0	9 0	1 . 2

[0565] [実施例 C 2 9]

ポリイソシアネート組成物の調製

ヘキサメチレンジイソシアネート 99.0 質量%、下記式 (18-1) 及び下記式 (18-2) で表される化合物 (2 種の混合物) 100 質量 p p m (なお、「質量 p p m」は「 $\times 10^{-4}$ 質量%」を示す。) を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化52]



工程 (3-1)

攪拌器、温度系、冷却管及び F T - I R 用プローブ (メトラートレド社製

、React-IR、AgXプローブ）を取り付けた四ツ口フラスコの内部を窒素置換し、調製したポリイソシアネート組成物1200gと、3価アルコール及びε-カプロラクトンから誘導されるポリエステルポリオール「プラクセル305」（ダイセル化学社の商品名）130gとを入れ、攪拌しながら130℃で加熱した。FT-IRにてウレタン基の生成量を確認しながら反応をおこない、約1.8時間で反応の終了を確認した。

工程（3-2）

続いて、2-エチルヘキサン酸ジルコニルの20%オクタノール溶液を0.5g添加しアロファネート化反応をおこなった。反応液の屈折率の上昇が0.0051となった時点で、ピロリン酸の固形分10%2-エチルー1-ヘキサノール溶液（太平化学産業製、商品名「リン酸（105%）」を2-エチルー1-ヘキサノールで希釈したもの）を3.9g加え、反応を停止した。

反応液を濾過後、薄膜蒸留装置（柴田社製、伝熱面積0.1m²）を用いて、160℃、0.027kPaで蒸留をおこない、残渣を回収した。この残渣を更に、薄膜蒸留装置を用いて、150℃、0.013kPaで蒸留し、残渣を回収した。

得られた残渣はポリイソシアネート組成物であり、収量280g、NCO含有率（NCO%）14.9%であり、得られたポリイソシアネートのハーゼン色数（APHA）は30であった。また、得られたポリイソシアネート組成物に残存しているヘキサメチレンジイソシアネートは1.4質量%であった。

[0566] [実施例C30]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.3質量%、式（18-1）及び式（18-2）で表される化合物100質量ppm、並びに、スチレン100質量ppmを含有するイソシアネート組成物を調製した。調製したポリイソシアネート組成物を用いたこと以外は実施例C29と同様にして、工程（3-1）及び（3-2）を行い、ポリイソシアネート組成物を得た。なお、工

程（３－１）において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間は０．５時間であった。

得られたポリイソシアネート組成物のNCO％、ハーゼン色数（APHA）、及びヘキサメチレンジイソシアネート残存量は、表２２に記載のとおりであった。

[0567] [実施例C 3 1]

ヘキサメチレンジイソシアネート９８．３質量％、式（１８－１）及び式（１８－２）で表される化合物１２０質量ppm、スチレン１３０質量ppm、並びにジベンジルエーテル２２０ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。調製したイソシアネート組成物を用いたこと以外は実施例C 2 9と同様にして、工程（３－１）及び（３－２）を行い、ポリイソシアネート組成物を得た。なお、工程（３－１）において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間は０．５時間であった。

得られたポリイソシアネート組成物のNCO％、ハーゼン色数（APHA）、及びヘキサメチレンジイソシアネート残存量は、表２３に記載のとおりであった。また、実施例C 3 1において、工程（３－１）に要した時間は、表２２に記載のとおりであった。

[0568] なお、表２２中、「HMDI」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量（質量％）を示し、「１８－１，１８－２」は式（１８－１）又は式（１８－２）で表される化合物の合計含有量（質量ppm）を示し、「ST」はスチレンの含有量（質量ppm）を示し、「DBE」はジベンジルエーテルの含有量（質量ppm）を示し、「工程（３－１）」は、工程（３－１）において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間（時間）を示す。表２３中、「HMDI 残留量」は、ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネートの残留量（質量％）を示す。

[0569]

[表22]

工程 (3-1)	イソシアネート組成物				(時間)
	HMDI (質量%)	18-1, 18-2 (質量p m)	ST (質量p m)	DBE (質量p m)	
実施例C29	99.0	100	—	—	1.8
実施例C30	98.3	100	100	—	0.5
実施例C31	98.3	120	130	220	0.5

[表23] [0570]

	NCO含有率 (%)	ハーゼン色数 (APHA)	HMDI 残留量 (質量%)
実施例C29	14.9	30	1.4
実施例C30	14.9	20	1.2
実施例C31	14.9	20	1.0

[0571] [実施例C32]

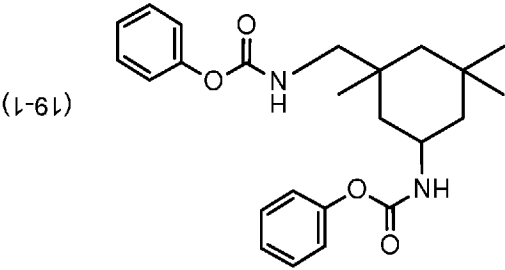
ポリイソシアネート組成物の調製

イソホロジイソシアネート98.3質量%、及び、下記式(19-1)

で表される化合物80質量p m (なお、「質量p m」は「×10⁻⁴質量

%」を示す。)を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化53]



工程(4-1)

攪拌器、温度系、冷却管及びFT-IR用プローブ(メトラート社製、React-IR、Agプローブ)を取り付けた四ツ口フラスコの内部、を窒素置換し、調製したポリイソシアネート組成物1200gと、3価アルコール及びε-カプロラク톤から誘導されるポリエステルポリオール「フラクセル305」(ダイセル化学社の商品名)170gとを入れ、攪拌しな

から130°Cで加熱した。FT-IRにてウレタン基の生成量を確認しながら反応をおこない、約1.7時間で反応の終了を確認した。

工程(4-2)

続いて、2-エチルヘキサノ酸ジルコニルの20%オクタノール溶液を0.5g添加しプロファネート化反応をおこなった。反応液の屈折率の上昇が0.0051となった時点で、ピロリン酸の固形分10%2-エチル-1-ヘキサノール溶液(太平化学産業製、商品名「リン酸(105%)」を2-エチル-1-ヘキサノールで希釈したもの)を3.9g加え、反応を停止した。

反応液を濾過後、薄膜蒸留装置(柴田社製、伝熱面積0.1m²)を用いて、180°C、0.027kPaで蒸留をおこない、残渣を回収した。この残渣を更に、薄膜蒸留装置を用いて、170°C、0.013kPaで蒸留し、残渣を回収した。

得られた残渣はポリイソシアネート組成物であり、NCO含有率(NCO%)15.1%であり、得られたポリイソシアネートのハーゼン数(APHA)は30であった。また、得られたポリイソシアネート組成物に残存しているイソホロンジイソシアネートは1.5質量%であった。

[0572] [実施例C33]

イソホロンジイソシアネート98.3質量%、式(19-1)で表される化合物80質量ppm、及び、ノネン300質量ppmを含有するイソシアネート組成物を調製した。調製したポリイソシアネート組成物を用いたこと以外は実施例C32と同様にして、工程(4-1)及び(4-2)を行い、ポリイソシアネート組成物を得た。なお、工程(4-1)において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間は0.5時間であった。得られたポリイソシアネート組成物のNCO%、ハーゼン数(APHA)、及びイソホロンジイソシアネート残存量は、表25に記載のとおりであった。

[0573] [実施例C34]

イソホロンジイソシアネート 98.6 質量%、式 (19-1) で表される化合物 90 質量 p p m、ノネン 130 質量 p p m、及び、デカメチルトラシロキサシ 120 p p m を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。調製したイソシアネート組成物を用いたこと以外は実施例 C 32 と同様にし、工程 (4-1) 及び (4-2) を行い、ポリイソシアネート組成物を得た。なお、工程 (4-1) において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間は 0.5 時間であった。

得られたポリイソシアネート組成物の NCO%、ハーゼン色数 (APHA)、及びイソホロンジイソシアネート残存量は、表 25 に記載のとおりであった。また、実施例 C 36 において、工程 (4-1) に要した時間は、表 24 に記載のとおりであった。

[0574] なお、表 24 中、「IPDI」はイソホロンジイソシアネートの含有量 (質量%) を示し、「19-1」は式 (19-1) で表される化合物の含有量 (質量 p p m) を示し、「NN」はノネンの含有量 (質量 p p m) を示し、「DMTS」はデカメチルトラシロキサシの含有量 (質量 p p m) を示し、「工程 (4-1)」は、工程 (4-1) において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間 (時間) を示す。表 25 中、「IPDI 残留量」は、ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネートの残留量 (質量%) を示す。

[0575] [表24]

イソシアネート組成物	IPDI	19-1	NN	DMTS	工程 (4-1) (時間)
	(質量%)	(質量 p p m)	(質量 p p m)	(質量 p p m)	
実施例 C 32	98.3	80	—	—	1.7
実施例 C 33	98.3	80	300	—	0.5
実施例 C 34	98.6	90	130	120	0.5

[0576]

[表25]

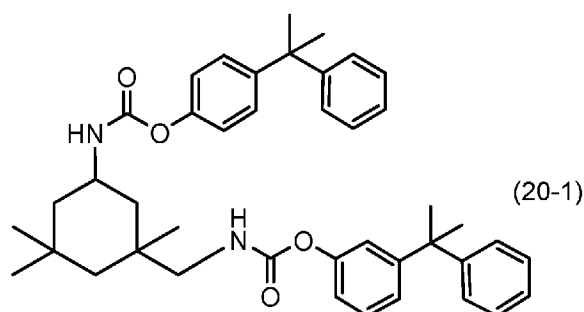
	NCO含有率 (%)	ハーゼン色数 (APHA)	IPDI 残留量 (質量%)
実施例C32	15.1	30	1.5
実施例C33	15.1	20	1.1
実施例C34	15.1	20	1.2

[0577] [実施例C35]

ポリイソシアネート組成物の調製

イソホロンジイソシアネート98.3質量%、及び、下記式(20-1)で表される化合物50質量ppm(なお、「質量ppm」は「 $\times 10^{-4}$ 質量%」を示す。)を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化54]



工程(5-1)

攪拌器、温度系、冷却管及びFT-IR用プローブ(メトラートレド社製、React-IR、AgXプローブ)を取り付けた四ツ口フラスコの内部を窒素置換し、調製したポリイソシアネート組成物1200gと、3価アルコール及びε-カプロラクトンから誘導されるポリエステルポリオール「プラクセル305」(ダイセル化学社の商品名)170gとを入れ、攪拌しながら130℃で加熱した。FT-IRにてウレタン基の生成量を確認しながら反応をおこない、約1.8間で反応の終了を確認した。

工程(5-2)

続いて、2-エチルヘキサン酸ジルコニルの20%オクタノール溶液を0.5g添加しアロファネート化反応をおこなった。反応液の屈折率の上昇が0.0051となった時点で、ピロリン酸の固形分10%2-エチル-1-

ヘキサノール溶液（太平化学産業製、商品名「リソ酸（105%）」を2－エチル－1－ヘキサノールで希釈したもの）を3.9g加え、反応を停止した。

反応液を濾過後、薄膜蒸留装置（柴田社製、伝熱面積0.1m²）を用いて、160℃、0.027kPaで蒸留をおこない、残渣を回収した。この残渣を更に、薄膜蒸留装置を用いて、150℃、0.013kPaで蒸留し、

残渣を回収した。

得られた残渣はポリイソシアネート組成物であり、収量280g、NCO含有率（NCO%）14.9%であり、得られたポリイソシアネートのハーゼン色数（APHA）は30であった。また、得られたポリイソシアネート組成物に残存しているイソホロンジイソシアネートは1.5質量%であった。

[0578] [実施例C36]

イソホロンジイソシアネート98.4質量%、式（20-1）で表される化合物45質量ppm、及び、 α -メチルスチレン40質量ppmを含有するイソシアネート組成物を調製した。調製したポリイソシアネート組成物を用いたこと以外は実施例C35と同様にして、工程（5-1）及び工程（5-2）を行い、ポリイソシアネート組成物を得た。なお、工程（5-1）において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間は0.5時間であった。

得られたポリイソシアネート組成物のNCO%、ハーゼン色数（APHA）、及びイソホロンジイソシアネート残存量は、表27に記載のとおりであった。

[0579] [実施例C37]

イソホロンジイソシアネート98.4質量%、式（20-1）で表される化合物50質量ppm、 α -メチルスチレン50質量ppm、及び、ブチルフェニルエーテル110質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。調製したイソシアネート組成物を用いたこと以外は実施例C35

と同様にして、工程（５－１）及び工程（５－２）を行い、ポリイソシアネート組成物を得た。なお、工程（５－１）において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間は０．５時間であった。

得られたポリイソシアネート組成物のＮＣＯ％、ハーゼン色数（ＡＰＨＡ）及びイソホロンジイソシアネート残存量は、表２６に記載のとおりであった。また、実施例Ｃ３７において、工程（５－１）に要した時間は、表２６に記載のとおりであった。

[0580] なお、表２６中、「ＩＰＤＩ」はイソホロンジイソシアネートの含有量（

質量％）を示し、「２０－１」は式（２０－１）で表される化合物の含有量（質量ｐｐｍ）を示し、「αＭＳ」はα－メチルスチレンの含有量（質量ｐｐｍ）を示し、「ＢＰＥ」はブチルフェニルエーテルの含有量（質量ｐｐｍ）を示し、「工程（５－１）」は、工程（５－１）において、ウレタン化反応の反応開始から反応完了までに要した時間（時間）を示す。表２７中、「ＩＰＤＩ残存量」は、ポリイソシアネート組成物におけるイソホロンジイソシアネートの残存量（質量％）を示す。

[0581] [表26]

	I P D I (質量%)	20－1 (質量ppm)	αMS (質量ppm)	B P E (質量ppm)	工程（５－１） イソシアネート組成物
実施例C35	98.3	50	—	—	1.8
実施例C36	98.4	45	40	—	0.5
実施例C37	98.4	50	50	110	0.5

[0582] [表27]

	NCO含有率 (%)	ハーゼン色数 (APHA)	I P D I 残存量 (質量%)
実施例C35	14.9	30	1.5
実施例C36	14.9	20	1.2
実施例C37	14.9	20	1.2

[0583] [実施例D1]

ヘキサメチレンジイソシアネート98.5質量％、ペンジルトリエソ（異

性体混合物) 22質量ppm (なお、「質量ppm」は「 $\times 10^{-4}$ 質量%」を示す。) を含有するイソシアネート組成物を調製した。

攪拌機、温度計、環流冷却管及び窒素吹き込み管を備えたガラス製四つ口フラスコを窒素雰囲気にした後、調製したポリイソシアネート組成物700g、トリメチル燐酸：150g、メチルセロソルブアセテート：150g、水：15g (HMDI／水モル比=5) を入れ、液温度を160℃で1時間保持した。得られた反応液(未反応ジイソシアネートモノマー濃度：65質量%) を真空度655Pa、温度160℃の掻き取り式薄膜蒸留器に500g／hrでフィードした。得られた、ジイソシアネートモノマー濃度5質量%、尿素2量体濃度1.5質量%のピュレット型ポリイソシアネート重合体の組成物を窒素雰囲気下、液温度140℃で30分保持後の尿素2量体濃度は0.2質量%以下、透過率93%であった。このポリイソシアネート組成物を再度掻き取り式薄膜蒸留器(真空度67Pa、温度160℃) にフィードし、ジイソシアネートモノマー濃度0.3質量%、尿素2量体濃度0.2質量%以下、ハーゼン色数(APHA) 35のピュレット型ポリイソシアネート重合体の組成物を得た。

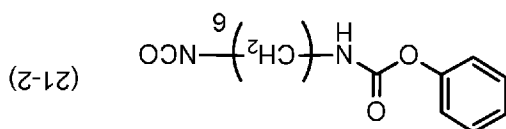
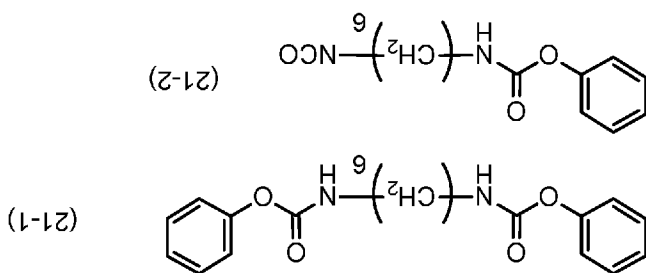
[0584] [実施例D2～D8]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及びベンジルトルエン含有量を表28に記載のとおり変更したこと以外は、実施例D1と同様にして、ピュレット化反応を行った。得られたポリイソシアネート組成物のハーゼン色数(APHA) を表28に示す。

[0585] [実施例D9]

ヘキサメチレンジイソシアネート99.0質量%、ベンジルトルエン(異性体混合物) 1300質量ppm、並びに、下記式(21-1) で表される化合物と下記式(21-2) で表される化合物との混合物(2種の混合物として) 530質量ppmを含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

[化55]



調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例D1と同様にして、
 ビュレット化反応を行った。得られたポリイソシアネート組成物のハーゼン
 色数 (A P H A) を表28に示す。

[0586] [実施例D10]

ヘキサメチレンジイソシアネート99.0質量%、ベンジルトルエン (異

性体混合物) 1200質量p p m、 α -メチルスチレン610質量p p m、

及び、式(21-1)で表される化合物と式(21-2)で表される化合物

との混合物 (2種の混合物として) 380質量p p mを含有するイソシアネ

ート組成物を調製した。

調製したイソシアネート組成物を用いて、実施例D1と同様にして、ビュ

レット化反応を行った。得られたポリイソシアネート組成物のハーゼン色数

(A P H A) を表28に示す。

[0587] [比較例D1~D2]

イソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及

びベンジルトルエン含有量を表28に記載のとおり変更したこと以外は、実

施例D1と同様にして、ビュレット化反応を行った。各比較例において、得

られたポリイソシアネート組成物のハーゼン色数 (A P H A) を表28に示

す。

なお、表中、「HMDI」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量 (

質量%) を示し、「BT」はベンジルトルエンの含有量 (質量p p m) を示

し、「21-1, 21-2」は式(21-1)又は式(21-2)で表され

る化合物の合計含有量 (質量p p m) を示し、「 α MS」は α -メチルスチ

レシンの含有量（質量 p p m）を示す。

[0588] [表28]

ハーゼン色数 (APHA)	イソシアネート組成物				HMD I (質量%)	BT (質量 p p m)	21-1, 21-2 (質量 p p m)	αMS (質量 p p m)	
	実施例 D 1	98. 5	22	—	—	—	—	—	35
	実施例 D 2	99. 1	92	—	—	—	—	—	30
	実施例 D 3	98. 8	290	—	—	—	—	—	28
	実施例 D 4	98. 3	2400	—	—	—	—	—	31
	実施例 D 5	98. 3	8000	—	—	—	—	—	36
	実施例 D 6	98. 1	10500	—	—	—	—	—	41
	実施例 D 7	98. 1	15200	—	—	—	—	—	45
	実施例 D 8	98. 0	18300	—	—	—	—	—	48
	実施例 D 9	99. 0	1300	530	—	—	—	—	24
	実施例 D 10	99. 0	1200	380	610	—	—	—	25
	比較例 D 1	99. 0	3. 5	—	—	—	—	—	55
	比較例 D 2	97. 5	22000	—	—	—	—	—	60

[0589] [実施例 D 11]

ヘキサメチレンジイソシアネート 98. 1 質量%、n-ペンタデカシ 25 質量 p p m（なお、「質量 p p m」は「×10⁻⁴質量%」を示す。）を含有するイソシアネート組成物を調製した。

攪拌機、温度計、環流冷却管及び窒素吹き込み管を備えたガラス製四つ口フラスコを窒素雰囲気にした後、調製したポリイソシアネート組成物 700 g、トリメチル燐酸：150 g、メチルセロソルブアセテート：150 g、水：15 g（HMD I／水モル比=5）を入れ、液温度を160℃で1時間保持した。得られた反応液（未反応ジイソシアネートモノマー濃度：65質量%）を真空度655Pa、温度160℃の掻き取り式薄膜蒸留器に500g／hrでフイードした。得られた、ジイソシアネートモノマー濃度5質量%、尿素2量体濃度1. 5質量%のピュレット型ポリイソシアネート重合体の組成物を窒素雰囲気下、液温度140℃で30分保持後の尿素2量体濃度は0. 2質量%以下、透過率93%であった。このポリイソシアネート組成

物を再度掻き取り式薄膜蒸留器（真空度 67 Pa、温度 160℃）にフー
 ドし、ジイソシアネートモノマー濃度 0.3 質量%、尿素 2 量体濃度 0.2
 質量%以下、ハーゼン色数（APHA）30 のピュレット型ポリイソシアネ
 ート重合体の組成物を得た。

[0590] [実施例 D12～D18]

ポリイソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有
 量及び n-ペンタデカン含有量を表 29 に記載のとおり変更したこと以外は
 、実施例 D11 と同様にして、ピュレット化反応を行った。得られたポリイ
 ソシアネート組成物のハーゼン色数（APHA）を表 29 に示す。

[0591] [実施例 D19]

ヘキサメチレンジイソシアネート 98.1 質量%、n-ペンタデカン 30
 0 質量 ppm、並びに、上記式（21-1）で表される化合物と上記式（2
 1-2）で表される化合物との混合物（2 種の混合物として）210 質量 p
 pm を含有するポリイソシアネート組成物を調製した。

調製したポリイソシアネート組成物を用いて、実施例 D11 と同様にして
 、ピュレット化反応を行った。得られたポリイソシアネート組成物のハーゼ
 ン色数（APHA）を表 29 に示す。

[0592] [実施例 D20]

ヘキサメチレンジイソシアネート 98.4 質量%、n-ペンタデカン 30
 0 質量 ppm、2, 4, 4-トリメチルペンタジンを 110 質量 ppm、
 及び、式（21-1）で表される化合物と式（21-2）で表される化合物
 との混合物（2 種の混合物として）200 質量 ppm を含有するイソシアネ
 ート組成物を調製した。

調製したイソシアネート組成物を用いて、実施例 D11 と同様にして、ピ
 ュレット化反応を行った。得られたポリイソシアネート組成物のハーゼン色
 数（APHA）を表 29 に示す。

[0593] [比較例 D3～D4]

イソシアネート組成物におけるヘキサメチレンジイソシアネート含有量及

びn-ペンタデカン含有量を表29に記載のとおり変更したこと以外は、実施例D11と同様にして、ピウレット化反応を行った。各比較例において、得られたポリイソシアネート組成物のハーゼン色数（APHA）を表29に示す。

実施例及び比較例におけるイソシアネート組成物の組成及び得られたポリイソシアネート組成物のハーゼン色数（APHA）を表29に示す。なお、表中、「HMDI」はヘキサメチレンジイソシアネートの含有量（質量%）を示し、「PD」はn-ペンタデカンの含有量（質量p p m）を示し、「21-1, 21-2」は式（21-1）又は式（21-2）で表される化合物の合計含有量（質量p p m）を示し、「TMP」は2, 4, 4-トリメチルペンタソ-1の含有量（質量p p m）を示す。

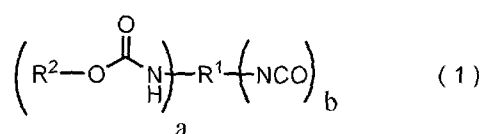
[0594] [表29]

ハーゼン色数 (APHA)	イソシアネート組成物				
	TMP (質量p p m)	20-1, 20-2 (質量p p m)	PD (質量p p m)	HMDI (質量%)	
30	—	—	25	98. 1	実施例D11
25	—	—	93	98. 9	実施例D12
23	—	—	280	98. 1	実施例D13
31	—	—	2500	98. 1	実施例D14
33	—	—	7500	98. 2	実施例D15
39	—	—	10300	98. 6	実施例D16
40	—	—	15400	98. 1	実施例D17
41	—	—	18500	98. 0	実施例D18
20	—	210	300	98. 1	実施例D19
18	110	200	300	98. 4	実施例D20
55	—	—	2	98. 9	比較例D3
63	—	—	22000	98. 5	比較例D4

請求の範囲

- [請求項1] ポリイソシアネート組成物の全質量を基準として、
 97重量%以上のポリイソシアネートと、
 2.0質量ppm以上1.0×10⁴質量ppm以下の、前記ポリイソシアネートと異なる化合物であり少なくとも1つの不飽和結合を有する化合物、又は、5.0質量ppm以上2.0×10⁴質量ppm以下の、炭化水素化合物、エーテル化合物、スルフィド化合物、ハロゲン化炭化水素化合物、含ケイ素炭化水素化合物、含ケイ素エーテル化合物及び含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の不活性化化合物と、
 を含有するポリイソシアネート組成物。
- [請求項2] 前記ポリイソシアネートと、前記少なくとも1つの不飽和結合を有する化合物とを含有し、
 前記不飽和結合が、炭素－炭素間の二重結合、又は、炭素－酸素間の二重結合であり、前記炭素－炭素間の二重結合が、芳香環を構成する炭素－炭素間の二重結合ではない、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記少なくとも1つの不飽和結合を有する化合物が、炭酸誘導体を含み、請求項2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記炭酸誘導体が、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジブチル、炭酸ジペンチル及び炭酸ジヘキシルからなる群より選ばれる少なくとも1種の炭酸エステル、又は、N－無置換カルバミン酸エステルである、請求項3に記載の組成物。
- [請求項5] 前記少なくとも1つの不飽和結合を有する化合物が、下記式(1)で表される化合物を更に含む、請求項3又は4に記載の組成物。

[化1]



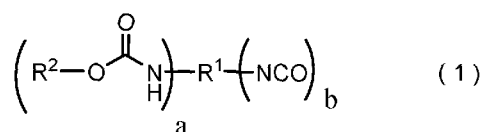
(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立に有機基を示し、 a は1～5の整数を示し、 b は0～4の整数を示し、 a と b の和は2～5である。)

[請求項6] 前記炭化水素化合物、前記エーテル化合物、前記スルフィド化合物、前記ハロゲン化炭化水素化合物、前記含ケイ素炭化水素化合物、前記含ケイ素エーテル化合物及び前記含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の不活性化合物を更に含有する、請求項5に記載の組成物。

[請求項7] 前記ポリイソシアネートと、前記少なくとも1つの不飽和結合を有する化合物とを含有し、

前記少なくとも1つの不飽和結合を有する化合物が、下記式(1)で表される化合物を含む、請求項1に記載の組成物。

[化2]



(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立に有機基を示し、 a は1～5の整数を示し、 b は0～4の整数を示し、 a と b の和は2～5である。)

[請求項8] 前記炭化水素化合物、前記エーテル化合物、前記スルフィド化合物、前記ハロゲン化炭化水素化合物、前記含ケイ素炭化水素化合物、前記含ケイ素エーテル化合物及び前記含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の不活性化合物を更に含有する、請求項7に記載の組成物。

[請求項9] 前記ポリイソシアネートと、前記炭化水素化合物、前記エーテル化合物、前記スルフィド化合物、前記ハロゲン化炭化水素化合物、前記含ケイ素炭化水素化合物、前記含ケイ素エーテル化合物及び前記含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の不活性化合物と、を含有する、請求項1に記載の組成物。

[請求項10] 前記少なくとも1つの不飽和結合を有する化合物を更に含有し、前記不飽和結合が、炭素－炭素間の二重結合、又は、炭素－酸素間

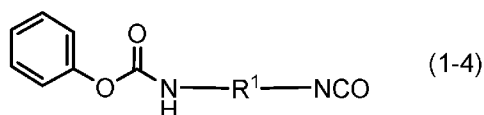
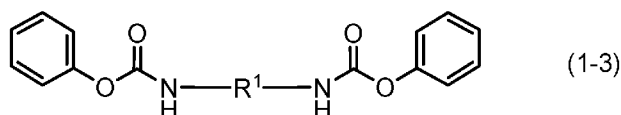
の二重結合であり、前記炭素－炭素間の二重結合が、芳香環を構成する炭素－炭素間の二重結合ではない、請求項 9 に記載の組成物。

[請求項11] 前記少なくとも 1 つの不飽和結合を有する化合物が、炭酸誘導体を含む、請求項 10 に記載の組成物。

[請求項12] 前記炭酸誘導体が、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジブチル、炭酸ジペンチル及び炭酸ジヘキシルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の炭酸エステル、又は、N－無置換カルバミン酸エステルである、請求項 11 に記載の組成物。

[請求項13] 前記式 (1) で表される化合物が、下記式 (1-3) 又は (1-4) で表される化合物である、請求項 5 又は 7 に記載の組成物。

[化3]



(式中、R¹は各々独立に有機基を示す。)

[請求項14] 前記 R¹が、ヘキサメチレン基である、請求項 13 に記載の組成物。

[請求項15] 前記不活性化合物が、ベンジルトルエン、ジベンジルエーテル及びヘキサデカンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である、請求項 6、8 又は 9 に記載の組成物。

[請求項16] 前記少なくとも 1 つの不飽和結合を有する化合物が、スチレン、α－メチルスチレン、ペンテン及びオクテンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である、請求項 2 又は 10 に記載の組成物。

[請求項17] ポリイソシアネートの蒸留精製における着色を防止する方法であって、

前記蒸留精製の前に、前記ポリイソシアネートに、該ポリイソシアネートと異なる化合物であり少なくとも 1 つの不飽和結合を有する化

合物を、前記ポリイソシアネートの全量基準で2.0質量ppm以上
1.0×10⁴質量ppm以下添加する工程を備える、方法。

[請求項18] 請求項17に記載の方法によって蒸留精製されたポリイソシアネートを含む、ポリイソシアネート組成物。

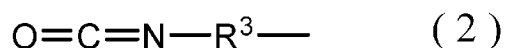
[請求項19] 請求項1～16及び18のいずれか一項に記載の組成物に含有されるポリイソシアネートを反応させるイソシアネート重合体の製造方法であって、

前記組成物に含有されるポリイソシアネートがジイソシアネートであり、

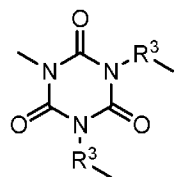
前記イソシアネート重合体が、下記式(2)で表される単位と、下記式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)及び(9)でそれぞれ表される単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の単位と、を有し、

前記イソシアネート重合体を構成する窒素原子が、炭素原子と結合している、方法。

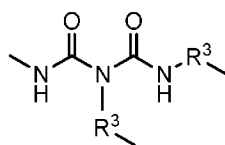
[化4]



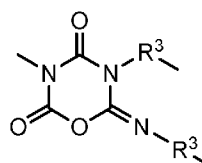
[化5]



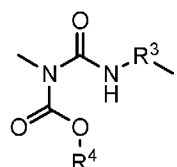
(3)



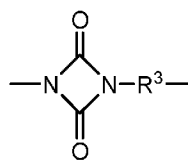
(4)



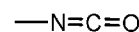
(5)



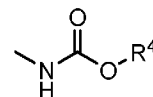
(6)



(7)



(8)



(9)

(式中、R³は各々独立に2価の炭化水素基を示し、R⁴は各々独立に1価の有機基を示す。)

[請求項20] 請求項19に記載の方法によって製造されるイソシアネート重合体を含有する組成物。