

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/253203 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 18/08 (2006.01) C07C 263/18 (2006.01)
C07C 263/16 (2006.01) C07C 265/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/020945

(22) 国際出願日: 2024年6月7日(07.06.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-094699 2023年6月8日(08.06.2023) JP
特願 2023-094710 2023年6月8日(08.06.2023) JP
特願 2023-094723 2023年6月8日(08.06.2023) JP
特願 2023-094942 2023年6月8日(08.06.2023) JP
特願 2023-094958 2023年6月8日(08.06.2023) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 稲田 博 (INADA Hiroshi); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 小杉 裕士 (KOSUGI Yuji); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 藤原 篤史 (FUJIWARA Atsushi); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 大西 一広 (ONISHI Kazuhiro); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYISOCYANATE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING ISOCYANATE COMPOUND

(54) 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化合物の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a polyisocyanate composition which contains at least one compound represented by any one of general formulae (I), (II), and (III), and a polyisocyanate compound. Also disclosed is a method for producing an isocyanate compound, the method including a reaction step for decomposing a blocked isocyanate compound into a blocking agent and an isocyanate compound by a heat treatment in the presence of a compound which has a structure that is represented by one or both of general formulae (I) and (II), thereby obtaining an isocyanate compound.

(57) 要約: 一般式 (I)、(II)、(III) のいずれかで表される少なくとも1つ以上の化合物と、ポリイソシアネート化合物と、を含有するポリイソシアネート組成物。一般式 (I) 及び (II) のいずれか一方又は両方で表される構造を有する化合物の存在下で、ブロックイソシアネート化合物を熱処理によって、ブロック剤とイソシアネート化合物とに分解し、イソシアネート化合物を得る反応工程を含む、イソシアネート化合物の製造方法。



WO 2024/253203 A1

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化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイソシアネート組成物及びイソシアネート化合物の製造方法に関する。

本願は、2023年6月8日に、日本に出願された特願2023-094942号、特願2023-094699号、特願2023-094710号、特願2023-094723号及び特願2023-094958号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] ポリイソシアネート化合物は、ポリウレタン合成や硬化剤などに使用されて、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。

[0003] 例えば、特許文献1には、3官能以上のイソシアネート化合物と、芳香環を構成する不飽和結合以外の不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物とを含有する、イソシアネート組成物が記載されている。

[0004] 特許文献2には、ポリイソシアネートと、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ポリイソシアネート組成物が記載されている。

[0005] またイソシアネートは、ポリウレタンフォーム、塗料、接着剤等の製造原料として広く用いられている。イソシアネートの主な工業的製造方法は、アミン化合物とホスゲンとの反応（ホスゲン法）であり、全世界の生産量のほぼ全量がホスゲン法により生産されている。しかしながら、ホスゲン法には、原料のホスゲン及び副生成物の塩化水素に関して、多くの問題がある。

[0006] このような背景から、ホスゲンを使用しないイソシアネートの製造方法が望まれている。例えば、特許文献3には、特定の触媒の存在下に、1, 6-ヘキサメチレンジカルバミン酸エステルを熱分解して、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを製造する方法が記載されている。また、特許文献4には、アルカリ触媒の存在下、ジアミンとジメチルカーボネートとを反応させてウレタン化合物を合成し、次いでウレタン化合物を触媒存在下で熱分解させて、ジイソシアネート化合物を製造する方法が記載されている。

[0007] また、イソシアネートは反応性が高く、水等の化合物と容易に反応する。このため安定性を向上させる目的で、ブロックイソシアネートに変換し、使用に際して加熱によりブロック化剤を解離させてイソシアネートを再生させて用いられる場合がある。ブロックイソシアネートは活性水素化合物との反応性が低く、安定に貯蔵可能で、加えてイソシアネートと比較して毒性も低いことから、一液型塗料、接着剤や成型用コンパウンドとして有用である。

[0008] また、ブロックイソシアネートは熱分解によってイソシアネートとブロック剤に解離する性質を有する。このため、ブロックイソシアネートを熱分解によりイソシアネートとブロック剤に分解し、得られたイソシアネートとブロック剤を熱分解後、又は熱分解と同時に分離することができる。分離したイソシアネートとブロック剤はイソシアネートを製造する場合の原料としても使用できるため有用である。

[0009] ブロックイソシアネートの製造方法としては、種々知られている。例えば、イソシアネートとブロック剤を直接反応させてブロックイソシアネートを製造する方法、アミンとホスゲンを反応させて得られるカルバミン酸クロリドとブロック剤を反応させてブロックイソシアネートを製造する方法、カルバミン酸とブロック剤と縮合剤を反応させてブロックイソシアネートを製造する方法、アミンと炭酸誘導体を反応させて炭酸誘導体由来の化合物を含むブロックイソシアネートを製造する方法、アミンと炭酸誘導体とブロック剤を反応させてブロックイソシアネートを製造する方法が挙げられる。

[0010] 中でも、アミンを原料としてブロックイソシアネートを製造する場合、特

許文献5で記述されているように、生じたブロックイソシアネートとウレイレン基を生成する副反応が生じる場合がある。

- [0011] このようなウレイレン基を含むブロックイソシアネート組成物を熱分解によりイソシアネートとブロック剤に分解し、得られたイソシアネートとブロック剤を熱分解後或いは熱分解と同時に分離することで、イソシアネートを製造する場合、生成したイソシアネートとウレイレン基の反応によりビウレットを形成し、副生成物の生成量増加を伴う場合がある。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：国際公開第2018/070539号
特許文献2：国際公開第2014/069605号
特許文献3：特開平6-239826号公報
特許文献4：特開昭64-85956号公報
特許文献5：特開2022-180170号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] ポリウレタンの原料など、外観品質が求められる分野でポリイソシアネート化合物が利用される場合は、ポリイソシアネート化合物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。
- [0014] また、イソシアネート化合物の製造方法においては、触媒存在下でブロックイソシアネート化合物を熱分解してイソシアネート化合物を得るとき、熱分解速度を向上するには、副生成物の生成量増加を伴うことがある。
- [0015] 本発明の一態様は、上記事情に鑑みてなされたものであって、貯蔵安定性及び着色抑制に優れた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。

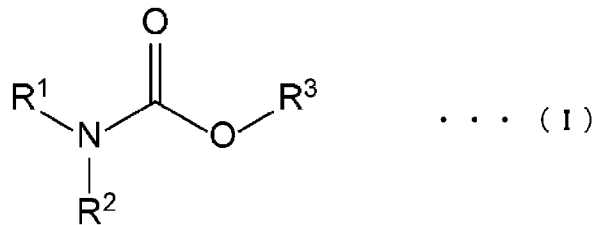
[0016] 本発明の一態様は、上記事情に鑑みてなされたものであって、副生成物の生成量増加を伴うことなく、ブロックイソシアネート化合物の熱分解速度を向上することが可能なイソシアネート化合物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] すなわち、本発明は、以下の態様を含む。

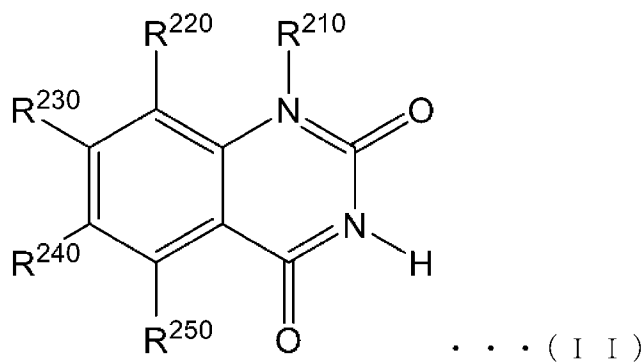
[1] 下記一般式(1)、(11)、(111)のいずれかで表される少なくとも1つ以上の化合物と、ポリイソシアネート化合物と、を含有するポリイソシアネート組成物。

[化1]



(一般式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、1価の有機基である。 R^1 及び R^2 は互いに独立して、炭素-炭素結合、炭素-酸素-炭素結合又は炭素-窒素-炭素結合により環構造を形成していてもよい。 R^3 は脂肪族炭化水素基又は芳香族基を有する炭化水素基である。)

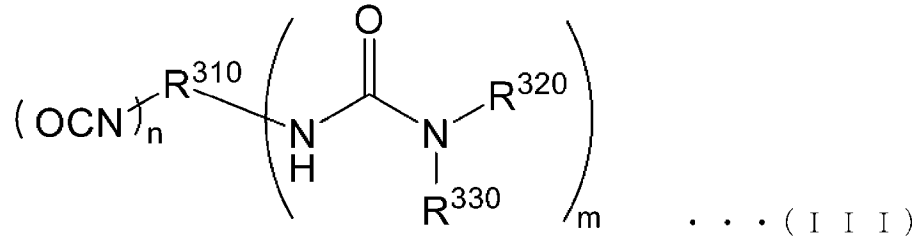
[化2]



(一般式(11)中、 R^{210} は1価の有機基であり、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240}

及び R^{250} はそれぞれ独立に、1価の有機基又は水素である。 R^{210} 及び R^{220} は互いに結合して、炭素－炭素結合、炭素－酸素－炭素結合又は炭素－窒素－炭素結合により環構造を形成していてもよい。）

[化3]

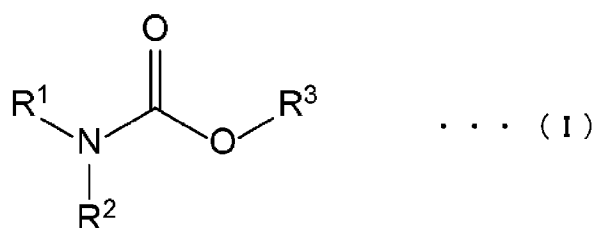


（一般式（I I I）中、 R^{310} は $(n+m)$ 価の有機基であり、 n は0以上12以下の整数であり、 m は1以上12以下の整数であり、 $n+m$ が13以下の整数であり、 R^{320} 及び R^{330} はそれぞれ独立に、1価の有機基である。 R^{320} 及び R^{330} は互いに結合して、炭素－炭素結合、炭素－酸素－炭素結合又は炭素－窒素－炭素結合により環構造を形成していてもよい。 R^{320} 及び R^{330} のうち少なくとも1つは芳香族基を有する。）

[2] 前記ポリイソシアネート化合物の全質量を基準として、1.0質量ppm以上1.0×10⁴質量ppm以下の前記一般式（I）、（I I）、（I I I）のいずれかで表される少なくとも1つ以上の化合物を含有する、[1]に記載のポリイソシアネート組成物。

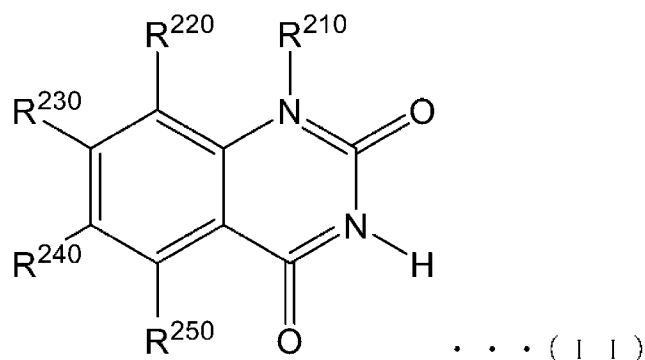
[3] 下記一般式（I）及び（I I）のいずれか一方又は両方で表される構造を有する化合物の存在下で、ブロックイソシアネート化合物を熱処理によって、ブロック剤とイソシアネート化合物とに分解し、イソシアネート化合物を得る反応工程を含む、イソシアネート化合物の製造方法。

[化4]



(一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、1 価の有機基である。 R^1 及び R^2 は互いに独立して、炭素－炭素結合、炭素－酸素－炭素結合又は炭素－窒素－炭素結合により環構造を形成していてもよい。 R^3 は脂肪族炭化水素基又は芳香族基を有する炭化水素基である。)

[化5]

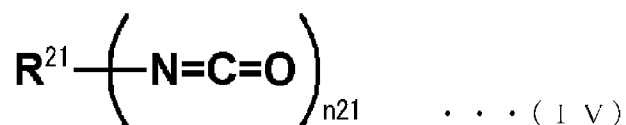


(一般式 (I I) 中、 R^{210} は 1 価の有機基であり、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} はそれぞれ独立に、1 価の有機基又は水素である。 R^{210} 及び R^{220} は互いに結合して、炭素－炭素結合、炭素－酸素－炭素結合又は炭素－窒素－炭素結合により環構造を形成していてもよい。)

[4] 前記ブロック剤が、ヒドロキシ化合物、アミン化合物及びアンモニアからなる群より選ばれる 1 種類以上の化合物を含む、[3] に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

[5] 前記イソシアネート化合物が、下記一般式 (I V) で表されるイソシアネート化合物である、[3] 又は [4] に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

[化6]

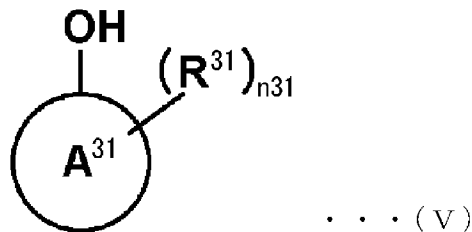


(一般式 (I V) 中、 R^{21} は、 $n21$ 価の有機基である。 $n21$ は 1 以上 12 以下の整数である。)

[6] 前記ブロック剤が、下記一般式 (V) で表される芳香族ヒドロキシ化

合物である、[3]又は[4]に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

[化7]



(一般式(V)中、環 A^{31} は、炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素環である。 R^{31} は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、炭素数1以上20以下のアルキル基、炭素数1以上20以下のアルコキシ基、炭素数1以上20以下のアルキルオキシカルボニル基、炭素数1以上20以下のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6以上20以下のアリール基、炭素数6以上20以下のアリールオキシ基、炭素数7以上20以下のアラルキル基、又は炭素数7以上20以下のアラルキルオキシ基である。 R^{31} は、環 A^{31} と結合して環構造を形成してもよい。また、 n_{31} は1以上10以下の整数である。)

[7] 前記ブロック剤が、下記一般式(VI)で表される脂肪族ヒドロキシ化合物である、[3]又は[4]に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

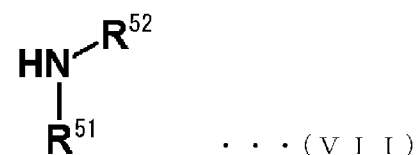
[化8]



(一般式(VI)中、 R^{41} は、置換又は無置換の、エーテル基、カルボニル基又はエステル基を有してもよい、炭素数1以上24以下の脂肪族炭化水素基である。)

[8] 前記ブロック剤が、下記一般式(VII)で表される第二級アミン化合物である、[3]又は[4]に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

[化9]



(一般式 (V I I) 中、 R^{51} 及び R^{52} はそれぞれ独立に、1 価の有機基である。 R^{51} 及び R^{52} は互いに結合して、炭素-炭素結合、炭素-酸素-炭素結合又は炭素-窒素-炭素結合により環構造を形成していてもよい。)

[9] 前記反応工程において、前記一般式 (I) 及び (I I) のいずれか一方又は両方で表される構造を有する化合物の存在量が前記ブロックイソシアネート化合物に対して 1 質量 ppm 以上である、[3] 又は [4] に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

発明の効果

[0018] 上記態様のポリイソシアネート組成物によれば、貯蔵安定性及び着色抑制に優れたポリイソシアネート組成物を提供することができる。

上記態様のイソシアネート化合物の製造方法によれば、副生成物の生成量増加を伴うことなく、ブロックイソシアネート化合物の熱分解速度を向上することが可能なイソシアネート化合物の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の本実施形態に限定するものではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜変形して実施できる。

[0020] なお、本明細書において、「活性水素」とは、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子と結合している水素原子、及び、活性メチレン基の水素原子を指す。例えば、 $-OH$ 基、 $-C(=O)OH$ 基、 $-SH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-NH-$ 基、 $-C(=O)-C(-H)_2-C(=O)-$ 基等の原子団に含まれる水素原子である。

[0021] <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、一般式 (I)、(I I)、(I I I) のいずれかで表される少なくとも 1 つ以上の化合物と、ポリイソシアネート化合物と、を含有する。

[0022] 本実施形態のポリイソシアネート組成物は、用途、目的等に応じて、化合

物 (I)、(II)、(III) 及びポリイソシアネート化合物以外の任意成分を含有することができる。

[0023] 本実施形態のポリイソシアネート組成物は、ポリウレタン合成材料や硬化剤などに使用することができる。

本実施形態のポリイソシアネート組成物は、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することができる。

[0024] 本実施形態のポリイソシアネート組成物 1 は、一般式 (I) で表される化合物と、ポリイソシアネート化合物と、を含有する。以下において、「一般式 (I) で表される化合物」を「化合物 (I)」と記載する場合がある。

[0025] 本実施形態のポリイソシアネート組成物 2 は、一般式 (II) で表される化合物と、ポリイソシアネート化合物と、を含有する。以下において、「一般式 (II) で表される化合物」を「化合物 (II)」と記載する場合がある。

[0026] 本実施形態のポリイソシアネート組成物 3 は、一般式 (III) で表される化合物と、ポリイソシアネート化合物と、を含有する。以下において、「一般式 (III) で表される化合物」を「化合物 (III)」と記載する場合がある。

[0027] 本実施形態のポリイソシアネート組成物 4 は、一般式 (I)、(II)、(III) で表される化合物のうち 2 以上の化合物と、ポリイソシアネート化合物と、を含有する。

ポリイソシアネート組成物 4 の一態様は、一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される化合物と、ポリイソシアネート化合物と、を含有する。

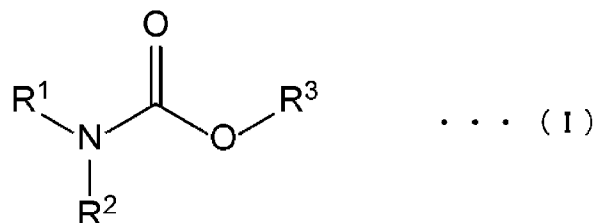
[0028] ≪ポリイソシアネート組成物 1≫

本実施形態のポリイソシアネート組成物 1 は、化合物 (I) とポリイソシアネート化合物とを含有してなる。

[0029] [化合物 (I)]

化合物 (I) は、下記一般式 (I) で表される。

[0030] [化10]



(一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、1 価の有機基である。 R^1 及び R^2 は互いに独立して、炭素－炭素結合、炭素－酸素－炭素結合又は炭素－窒素－炭素結合により環構造を形成していてもよい。 R^3 は脂肪族炭化水素基又は芳香族基を有する炭化水素基である。)

[0031] [R^1 及び R^2]

上記一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、1 価の有機基である。 R^1 及び R^2 は互いに独立して、炭素－炭素結合、炭素－酸素－炭素結合又は炭素－窒素－炭素結合により環構造を形成していてもよい。

[0032] 中でも、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数 1 以上 70 以下の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい炭素数 6 以上 70 以下の 1 価の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

[0033] R^1 及び R^2 のうち少なくとも 1 つにおいて、脂肪族炭化水素基を選択した場合、炭素数は 1 以上 70 以下が好ましく、1 以上 20 以下がより好ましく、1 以上 12 以下がさらに好ましく、1 以上 10 以下が特に好ましい。

R^1 及び R^2 における脂肪族炭化水素基としては、無置換又は置換基を有してもよい、直鎖のアルキル基、分岐のアルキル基、シクロアルキル基等が挙げられる。これらの脂肪族炭化水素基の置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。置換基のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0034] R^1 及び R^2 における脂肪族炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基の各異性体、ヘキシル基の各異性体、ヘプチル基の各異性体、オクチル基の各異性体、ノニル基の各

異性体、デシル基の各異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。中でも、無置換の、炭素数 1 以上 12 以下の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基又はイソブチル基が好ましい。

[0035] R^1 及び R^2 のうち少なくとも 1 つにおいて、芳香族炭化水素基を選択した場合、炭素数は 6 以上 70 以下が好ましく、6 以上 20 以下がより好ましく、6 以上 12 以下がさらに好ましく、6 以上 10 以下が特に好ましい。

R^1 及び R^2 における芳香族炭化水素基としては、無置換でも置換基を有してもよい、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。これらの芳香族炭化水素基の置換基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。 R^1 及び R^2 における芳香族炭化水素基の置換基として選択される脂肪族炭化水素基としては、 R^1 及び R^2 における脂肪族炭化水素基として例示された基と同じ基が挙げられる。置換基のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0036] R^1 及び R^2 における芳香族炭化水素基として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0037] R^1 及び R^2 が互いに結合して環構造を形成する場合、 R^1 及び R^2 が互いに結合した基は、2 価の有機基である。 R^1 及び R^2 が互いに結合した基としては、置換又は無置換の、エーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基 ($-NH-$)、アミド基又はイミド基を有してもよい、炭素数 1 以上 70 以下の 2 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 70 以下の 2 価の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

[0038] [R^3]

一般式 (I) 中、 R^3 は脂肪族炭化水素基又は芳香族基を有する炭化水素基である。

R^3 における脂肪族炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*

ープロピル基、イソプロピル基、*n*－ブチル基、イソブチル基、*sec*－ブチル基、*tert*－ブチル基、ペンチル基の各異性体、ヘキシル基の各異性体、ヘプチル基の各異性体、オクチル基の各異性体、ノニル基の各異性体、デシル基の各異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。中でも、無置換の、炭素数 1 以上 12 以下の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*－プロピル基、イソプロピル基、*n*－ブチル基又はイソブチル基が好ましい。

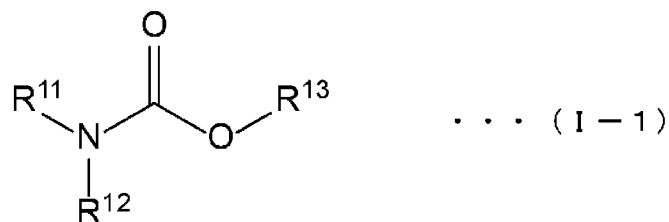
[0039] R^3 において、芳香族炭化水素基を選択した場合、炭素数は 6 以上 70 以下が好ましく、6 以上 20 以下がより好ましく、6 以上 12 以下がさらに好ましく、6 以上 10 以下が特に好ましい。

R^3 における芳香族炭化水素基としては、無置換でも置換基を有してもよい、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。これらの芳香族炭化水素基の置換基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。 R^3 における芳香族炭化水素基の置換基として選択される脂肪族炭化水素基としては、 R^3 における脂肪族炭化水素基として例示された基と同じ基が挙げられる。置換基のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0040] R^3 における芳香族炭化水素基として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、*o*－トリル基、*m*－トリル基、*p*－トリル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0041] 化合物 (I) としては、次の一般式 (I-1) で表される化合物が好ましい。

[0042] [化11]



[一般式 (I-1) 中、 R^{11} は、置換又は無置換の炭素数 1 以上 70 以下の

1 価の脂肪族炭化水素基、置換又は無置換の炭素数 6 以上 70 以下の 1 価の芳香族炭化水素基であり、 R^{12} は置換又は無置換の炭素数 1 ～ 20 の 1 価の脂肪族炭化水素基、又は置換又は無置換の炭素数 6 以上 70 以下の 1 価の芳香族炭化水素基である。 R^{13} は、置換又は無置換の炭素数 1 ～ 20 の 1 価の脂肪族炭化水素基、又は置換又は無置換の炭素数 6 以上 70 以下の 1 価の芳香族炭化水素基である。]

[0043] [R^{11}]

一般式 (I-1) 中、 R^{11} は、置換又は無置換の炭素数 1 以上 70 以下の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換又は無置換の炭素数 6 以上 70 以下の 1 価の芳香族炭化水素基である。 R^{11} として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基の各異性体、ヘキシル基の各異性体、ヘプチル基の各異性体、オクチル基の各異性体、ノニル基の各異性体、デシル基の各異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基等が挙げられる。中でも、無置換の、炭素数 1 以上 12 以下の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基又はイソブチル基が好ましい。

[0044] [R^{12}]

一般式 (I-1) 中、 R^{12} は置換又は無置換の炭素数 1 ～ 20 の 1 価の脂肪族炭化水素基、又は置換又は無置換の炭素数 6 以上 70 以下の 1 価の芳香族炭化水素基である。 R^{12} として具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基の各異性体、ヘキシル基の各異性体、ヘプチル基の各異性体、オクチル基の各異性体、ノニル基の各異性体、デシル基の各異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基等が挙げられる。中でも、無置換の、炭素数 1 以上 12 以下の脂肪族炭化水素基が好ま

しく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基又はイソブチル基が好ましい。

[0045] [R¹³]

一般式 (I-1) 中、R¹³は、置換又は無置換の炭素数 1～20 の 1 価の脂肪族炭化水素基、又は置換又は無置換の炭素数 6 以上 70 以下の 1 価の芳香族炭化水素基である。R¹³としては、置換又は無置換の、炭素数 1 以上 12 以下の 1 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 以上 12 以下の 1 価の芳香族炭化水素基が挙げられる。R¹³として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基の各異性体、ヘキシル基の各異性体、ヘプチル基の各異性体、オクチル基の各異性体、ノニル基の各異性体、デシル基の各異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基等が挙げられる。中でも、無置換の、炭素数 1 以上 12 以下の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基又はイソブチル基が好ましい。

[0046] 一般式 (I-1) 中、R¹³が炭素数 6 以上 12 以下の 1 価の芳香族炭化水素基である場合、置換基を有していてもよいフェニル基であることが好ましい。R¹³のフェニル基が有していてもよい置換基としては、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基が挙げられ、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、炭素数 6 以上 12 以下のアリール基又は炭素数 7 以上 12 以下のアラルキル基が挙げられる。

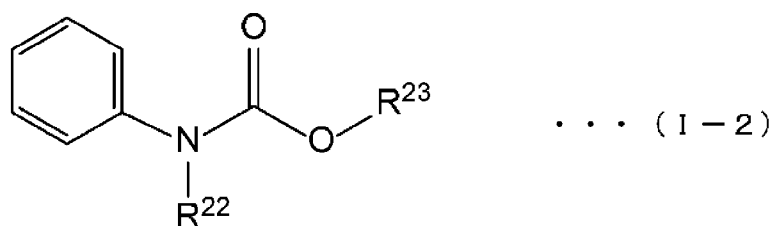
ベンゼン環の置換基がエーテル基を有する場合としては、炭素数 1 以上 12 以下のアルコキシ基、炭素数 6 以上 12 以下のアリールオキシ基又は炭素数 7 以上 12 以下のアラルキルオキシ基が挙げられる。ベンゼン環の置換基がカルボニル基を有する場合としては、炭素数 1 以上 12 以下のアルキルカルボニル基、炭素数 6 以上 12 以下のアリールカルボニル基又は炭素数 7 以上 12 以下のアラルキルカルボニル基が挙げられる。

[0047] ベンゼン環の置換基がエステル基を有する場合としては、炭素数 1 以上 12 以下のアルコキシカルボニル基若しくはアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 以上 12 以下のアリールオキシカルボニル基若しくはアリールカルボニルオキシ基又は炭素数 7 以上 12 以下のアラルキルオキシカルボニル基若しくはアラルキルカルボニルオキシ基が挙げられる。

[0048] ベンゼン環の置換基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基の各異性体、ヘキシル基の各異性体、ヘプチル基の各異性体、オクチル基の各異性体、ノニル基の各異性体、デシル基の各異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、クミル基等が挙げられる。中でも、無置換の、炭素数 1 以上 12 以下の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基又はイソブチル基が好ましい。

[0049] 化合物 (1) としては、次の一般式 (1-2) で表される化合物が好ましい。

[0050] [化12]



[一般式 (1-2) 中、 R^{22} は置換又は無置換の炭素数 1～20 の 1 価の脂肪族炭化水素基、又は置換又は無置換の炭素数 6 以上 70 以下の 1 価の芳香族炭化水素基である。 R^{23} は、置換又は無置換の炭素数 1～20 の 1 価の脂肪族炭化水素基、又は置換又は無置換の炭素数 6 以上 70 以下の 1 価の芳香族炭化水素基である。]

[0051] [R^{22}]

一般式 (1-2) 中、 R^{22} は置換又は無置換の炭素数 1～20 の 1 価の脂

肪族炭化水素基、又は置換又は無置換の炭素数6以上70以下の1価の芳香族炭化水素基であり、具体的な説明は前記 R^{12} における説明と同様である。

一般式(1-2)中、 R^{22} は炭素数1~10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は無置換のフェニル基が好ましい。

[0052] [R^{23}]

一般式(1-2)中、 R^{23} は置換又は無置換の炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基、又は置換又は無置換の炭素数6以上70以下の1価の芳香族炭化水素基であり、具体的な説明は前記 R^{13} における説明と同様である。

一般式(1-2)中、 R^{23} は炭素数1~10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基が好ましい。 R^{23} が置換基を有するフェニル基である場合、置換基としては、炭素数1~10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

[0053] 化合物(1)は紫外線吸収剤として作用する。このため化合物(1)を含むポリイソシアネート組成物によれば、屋外において貯蔵した場合でも、紫外線によるポリイソシアネート化合物の着色変性を低減できる。

[0054] 化合物(1)は、発色団の光による励起を抑制するため、光が照射された際にラジカルが発生しにくい。化合物(1)は貯蔵時の安定化剤として作用するため、化合物(1)を含むポリイソシアネート組成物は貯蔵安定性に優れる。

[0055] ポリイソシアネート組成物の貯蔵安定性及び着色抑制を向上するには、化合物(1)の含有量を多くすることが好ましいが、化合物(1)の含有が多すぎると、ポリイソシアネート組成物の製造コスト、用途等に影響するおそれがある。

[0056] ポリイソシアネート組成物1は、ポリイソシアネート化合物の全質量を基準として、1.0質量ppm以上 5.0×10^4 質量ppm以下の化合物(1)を含有することが好ましく、1.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下の化合物(1)を含有することがより好ましい。

[0057] 化合物(1)は、市販品を使用してもよく、公知の製造方法で合成した化

合物を使用してもよい。

化合物（１）の市販品としては、例えばAngene International Limited社製、品番：AG00AJDF、品名：N-Methylcarbanilic acid phenyl ester 95%、CAS番号：13599-69-4が挙げられる。

[0058] 化合物（１）の合成方法としては、対応するクロロギ酸エステルと対応するアミンとを、適切な溶媒中、トリエチルアミンのような副生する塩酸の中和剤を存在下、室温から還流条件で攪拌する。又は、対応するカルバモイルクロリドと対応するアルコールとを、適切な溶媒中、トリエチルアミンのような副生する塩酸の中和剤を存在下、室温から還流条件で攪拌する。必要に応じて、N，N-ジメチル-4-アミノピリジン（DMAP）のような触媒を用いても構わない。生成した化合物（１）は、既存の方法で単離精製する。

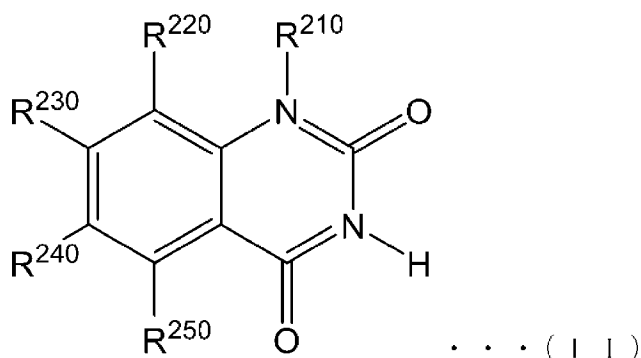
[0059] ≪ポリイソシアネート組成物２≫

本実施形態のポリイソシアネート組成物２は、化合物（１１）と、ポリイソシアネート化合物とを含有してなる。

[0060] [化合物（１１）]

化合物（１１）は、下記一般式（１１）で表される。化合物（１１）は、「キナゾリンジオン化合物（１１）」と称する場合がある。

[0061] [化13]



（一般式（１１）中、R²¹⁰は１価の有機基であり、R²²⁰、R²³⁰、R²⁴⁰及びR²⁵⁰はそれぞれ独立に、１価の有機基又は水素である。R²¹⁰及びR²²

°は互いに結合して、炭素－炭素結合、炭素－酸素－炭素結合又は炭素－窒素－炭素結合により環構造を形成していてもよい。）

[0062] キナゾリンジオン化合物（ⅠⅠ）は、キナゾリン－2, 4（1H, 3H）－ジオン [quinazoline-2, 4(1H, 3H)-dione] 構造（以下、「キナゾリンジオン構造」と称する場合がある）を有する。キナゾリンジオン構造は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 基に活性水素を含む。

[0063] ただし、キナゾリンジオン構造に含まれる $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 基が、 $-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-\text{C}(=\text{O})-$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{C}(\text{OH})-$ で表される互変異性を示してもよい。

[0064] 発明者らは、芳香族基を有する特定のアミン化合物の存在下で、ブロックイソシアネートを製造することで、熱変性及び着色の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0065] 従来では、芳香族性を有する炭素原子に結合したアミノ基を有する化合物は、容易に酸化され着色を生じる化合物として知られている。従って、芳香族性を有する炭素原子に結合したアミノ基を有する化合物が、ゴムの劣化防止剤のような着色が問題とされない製品に使用されることはあっても、着色が問題となる製品への使用は行われない。

[0066] 一方、本実施形態のポリイソシアネート組成物2によれば、驚くべきことに、芳香族基を有する特定のアミン化合物を用いた場合であっても、着色の問題を生じるどころか、熱変性及び着色を改善する（抑制する）効果を示すという格別顕著な効果を示すことが、今回初めて明らかとなった。

[0067] $[\text{R}^{210}, \text{R}^{220}, \text{R}^{230}, \text{R}^{240}$ 及び $\text{R}^{250}]$

上記一般式（ⅠⅠ）中、 R^{210} は1価の有機基であり、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} はそれぞれ独立に、1価の有機基又は水素である。 R^{210} 及び R^{220} は互いに結合して、炭素－炭素結合、炭素－酸素－炭素結合又は炭素－窒素－炭素結合により環構造を形成していてもよい。

[0068] 中でも、 R^{210} は、置換又は無置換の、エーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基（ $-\text{NH}-$ ）、アミド基又はイミド基を有してもよい、炭素

数 1 以上 70 以下の 1 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 以上 70 以下の 1 価の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

また、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} はそれぞれ独立に、置換又は無置換の、エーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基 ($-NH-$)、アミド基又はイミド基を有してもよい、炭素数 1 以上 70 以下の 1 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 以上 70 以下の 1 価の芳香族炭化水素基又は水素であることが好ましい。

[0069] R^{210} 、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} のうち少なくとも 1 つにおいて、脂肪族炭化水素基を選択した場合、炭素数は 1 以上 70 以下が好ましく、1 以上 20 以下がより好ましく、1 以上 12 以下がさらに好ましく、1 以上 10 以下が特に好ましい。

R^{210} 、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} における脂肪族炭化水素基としては、無置換でも置換基を有してもよい、直鎖のアルキル基、分岐のアルキル基、シクロアルキル基等が挙げられる。これらの脂肪族炭化水素基の置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。置換基のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0070] R^{210} 、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} における脂肪族炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基の各異性体、ヘキシル基の各異性体、ヘプチル基の各異性体、オクチル基の各異性体、ノニル基の各異性体、デシル基の各異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。中でも、無置換の、炭素数 1 以上 12 以下の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基又はイソブチル基が好ましい。

[0071] R^{210} 、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} のうち少なくとも 1 つにおいて、芳香族炭化水素基を選択した場合、炭素数は 6 以上 70 以下が好ましく、6 以上 20 以下がより好ましく、6 以上 12 以下がさらに好ましく、6 以上 1

0以下が特に好ましい。

R^{210} 、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} における芳香族炭化水素基としては、無置換でも置換基を有してもよい、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。これらの芳香族炭化水素基の置換基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。 R^{210} 、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} における芳香族炭化水素基の置換基として選択される脂肪族炭化水素基としては、 R^{210} 、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} における脂肪族炭化水素基として例示されたものと同じものが挙げられる。置換基のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0072] R^{210} 、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} における芳香族炭化水素基として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、オートリル基、m-トリル基、p-トリル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0073] R^{210} 及び R^{220} が互いに結合して環構造を形成する場合、 R^{210} 及び R^{220} が互いに結合してなる基は、2価の有機基である。 R^{210} 及び R^{220} が互いに結合してなる基としては、置換又は無置換の、エーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基（ $-NH-$ ）、アミド基又はイミド基を有してもよい、炭素数1以上70以下の2価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上70以下の2価の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

[0074] R^{210} 及び R^{220} が互いに結合してなる基において、2価の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等のアルキレン基が挙げられる。

R^{210} 及び R^{220} が互いに結合してなる基において、2価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基が挙げられる。

[0075] R^{210} は、 R^{210} 及び R^{220} が互いに結合して環構造を形成する場合か否かを問わず、キナゾリンジオン構造の窒素原子と結合する位置に炭素原子を有することが好ましい。 R^{210} がキナゾリンジオン構造の窒素原子と結合する位

置における、 R^{210} の炭素原子としては、第一級炭素原子、第二級炭素原子、第三級炭素原子、芳香族性を有する炭素原子又はカルボニル炭素原子であることが好ましい。

[0076] 好ましいキナゾリンジオン化合物 (11) としては、次の (11-1)、(11-2) 及び (11-3) が挙げられる。

[0077] (11-1) は、上記一般式 (11) 中、 R^{210} は1価の有機基であり、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} はそれぞれ独立に、1価の有機基又は水素である。

[0078] (11-1) において、 R^{210} としては、置換又は無置換の、炭素数1以上12以下の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数6以上12以下の1価の芳香族炭化水素基が挙げられる。 R^{210} として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基の各異性体、ヘキシル基の各異性体、ヘプチル基の各異性体、オクチル基の各異性体、ノニル基の各異性体、デシル基の各異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基等が挙げられる。中でも、無置換の、炭素数1以上12以下の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基又はイソブチル基が好ましい。

[0079] (11-1) において、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} が1価の有機基となる数は、0以上4以下の整数であり、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} のいずれか1つ以上が1価の有機基である場合は、キナゾリンジオン構造におけるベンゼン環の置換基（以下、「ベンゼン環の置換基」と称する場合がある）となる。ベンゼン環の置換基としては、置換又は無置換の、炭素数1以上12以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上12以下の芳香族炭化水素基が挙げられる。ベンゼン環の置換基は、エーテル基、カルボニル基、エステル基を有してもよい。

[0080] ベンゼン環の置換基が脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基である場合としては、炭素数 1 以上 12 以下のアルキル基、炭素数 6 以上 12 以下のアリール基又は炭素数 7 以上 12 以下のアラルキル基が挙げられる。

ベンゼン環の置換基がエーテル基を有する場合としては、炭素数 1 以上 12 以下のアルコキシ基、炭素数 6 以上 12 以下のアリールオキシ基又は炭素数 7 以上 12 以下のアラルキルオキシ基が挙げられる。

ベンゼン環の置換基がカルボニル基を有する場合としては、炭素数 1 以上 12 以下のアルキルカルボニル基、炭素数 6 以上 12 以下のアリールカルボニル基又は炭素数 7 以上 12 以下のアラルキルカルボニル基が挙げられる。

ベンゼン環の置換基がエステル基を有する場合としては、炭素数 1 以上 12 以下のアルコキシカルボニル基若しくはアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 以上 12 以下のアリールオキシカルボニル基若しくはアリールカルボニルオキシ基又は炭素数 7 以上 12 以下のアラルキルオキシカルボニル基若しくはアラルキルカルボニルオキシ基が挙げられる。

[0081] ベンゼン環の置換基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基の各異性体、ヘキシル基の各異性体、ヘプチル基の各異性体、オクチル基の各異性体、ノニル基の各異性体、デシル基の各異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基等が挙げられる。中でも、無置換の、炭素数 1 以上 12 以下の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基又はイソブチル基が好ましい。

[0082] (11-2) は、上記一般式 (11) 中、 R^{210} 及び R^{220} が互いに結合して、炭素-炭素結合により環構造を形成しており、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} はそれぞれ独立に、1 価の有機基又は水素である。 R^{210} 及び R^{220} が互いに結合してなる基は、置換又は無置換の、炭素数 1 以上 12 以下の 2 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 12 以下の 2 価の芳香族炭化水素基である。

[0083] R^{210} 及び R^{220} が互いに結合してなる基として、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、フェニレン基等が挙げられる。

R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} がベンゼン環の置換基となる数は、0以上3以下の整数であり、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。(11-2)における R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} がベンゼン環の置換基となる場合の具体例としては、(11-1)において、ベンゼン環の置換基として例示されたものと同じものが挙げられる。

[0084] (11-3)は、上記一般式(11)中、 R^{210} 及び R^{220} が互いに結合して、炭素-炭素結合、炭素-酸素-炭素結合又は炭素-窒素-炭素結合により環構造を形成しており、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} はそれぞれ独立に、1価の有機基又は水素である。 R^{210} 及び R^{220} が互いに結合してなる基は、一般式 $-R^{311}-Z^{311}-$ で表される2価の有機基である。キナゾリンジオン構造に対し、 R^{311} は R^{210} が結合するのと同じ窒素原子に結合し、 Z^{311} は R^{220} が結合するのと同じ炭素原子に結合する。 Z^{311} は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 又は $-C(=O)-$ である。 R^{311} は、置換又は無置換の、炭素数1以上12以下の2価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上12以下の2価の芳香族炭化水素基である。

[0085] R^{311} として、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、フェニレン基等が挙げられる。

R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} がベンゼン環の置換基となる数は、0以上3以下の整数であり、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。(11-3)における R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} がベンゼン環の置換基となる場合の具体例としては、(11-1)において、ベンゼン環の置換基として例示されたものと同じものが挙げられる。

[0086] 上記一般式(11)並びに(11-1)、(11-2)及び(11-3)の中でも、着色低減効果がより高くなることから、 R^{210} 、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} 並びに R^{210} 及び R^{220} が互いに結合してなる基は、オレフ

イン型又はアセチレン型の不飽和炭素－炭素結合を含まないことが好ましい。
R²¹⁰、R²²⁰、R²³⁰、R²⁴⁰及びR²⁵⁰並びにR²¹⁰及びR²²⁰が互いに結合してなる基に含まれる炭化水素基は、飽和の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であることが好ましい。

[0087] また、熱安定性の観点から、R²¹⁰、R²²⁰、R²³⁰、R²⁴⁰及びR²⁵⁰並びにR²¹⁰及びR²²⁰が互いに結合してなる基は、(I I-3)におけるZ³¹¹を除き、炭素原子及び水素原子のみから構成される構造であることが好ましい。

[0088] (I I-1)の中では、R²¹⁰が1価の脂肪族炭化水素基であり、R²²⁰、R²³⁰、R²⁴⁰及びR²⁵⁰のうち3つ以上が水素であり、R²²⁰、R²³⁰、R²⁴⁰及びR²⁵⁰のうち1つ以下が無置換の、炭素数1以上12以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上12以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

より好ましい(I I-1)としては、R²¹⁰が炭素数1以上12以下の1価の脂肪族炭化水素基であり、R²²⁰、R²³⁰、R²⁴⁰及びR²⁵⁰のうち3つ以上が水素であり、R²²⁰、R²³⁰、R²⁴⁰及びR²⁵⁰のうち1つ以下がメチル基又はエチル基であることが好ましい。

[0089] (I I-2)の中では、R²¹⁰及びR²²⁰が互いに結合してなる基が2価の脂肪族炭化水素基であり、R²³⁰、R²⁴⁰及びR²⁵⁰のうち2つ以上が水素であり、R²³⁰、R²⁴⁰及びR²⁵⁰のうち1つ以下が無置換の、炭素数1以上12以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上12以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

より好ましい(I I-2)としては、R²¹⁰及びR²²⁰が互いに結合してなる基が炭素数1以上12以下の2価の脂肪族炭化水素基であり、R²³⁰、R²⁴⁰及びR²⁵⁰のうち2つ以上が水素であり、R²³⁰、R²⁴⁰及びR²⁵⁰のうち1つ以下がメチル基又はエチル基であることが好ましい。

[0090] (I I-3)の中では、R³¹⁰が2価の脂肪族炭化水素基であり、R²³⁰、R²⁴⁰及びR²⁵⁰のうち2つ以上が水素であり、R²³⁰、R²⁴⁰及びR²⁵⁰のう

ち1つ以下が無置換の、炭素数1以上12以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上12以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

より好ましい(11-3)としては、 R^{310} が炭素数1以上12以下の2価の脂肪族炭化水素基であり、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} のうち2つ以上が水素であり、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} のうち1つ以下がメチル基又はエチル基であることが好ましい。

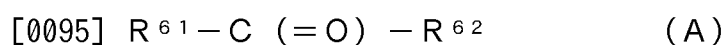
[0091] [キナゾリンジオン化合物(11)の製造方法]

キナゾリンジオン化合物(11)は、公知の製造方法で合成することができる。キナゾリンジオン化合物(11)の合成方法として、アニリン化合物と、炭酸誘導体とを反応させる方法が挙げられる。キナゾリンジオン化合物(11)の合成に用いられる炭酸誘導体は、1種でも2種以上でもよい。

[0092] キナゾリンジオン化合物(11)の合成に用いられるアニリン化合物は、窒素原子が無置換又は一置換であり、ベンゼン環の窒素原子に対するオルト位の炭素原子の少なくとも1つが無置換である。アニリン化合物の窒素原子とオルト位の炭素原子の1つとの間で、 $-C(=O)-NH-C(=O)-$ 基を生成することにより、キナゾリンジオン化合物(11)が得られる。

[0093] 上記アニリン化合物としては、無置換のアニリン又は置換基としてキナゾリンジオン化合物(11)の R^{210} 、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} のうち少なくとも1つと同一の有機基を有する置換アニリンが挙げられる。 R^{210} 及び R^{220} は互いに結合して、炭素-炭素結合、炭素-酸素-炭素結合又は炭素-窒素-炭素結合により環構造を形成していてもよい。

[0094] 上記炭酸誘導体としては、特に限定はされないが、入手の容易さから、下記一般式(A)で表される化合物(以下、「炭酸誘導体(A)」と称する場合がある)が好ましく用いられる。



[0096] 上記一般式(A)中、 R^{61} 及び R^{62} はそれぞれ独立に、アミノ基、置換若しくは無置換の、炭素数1以上20以下のアルコキシ基若しくは炭素数6以上20以下のアリールオキシ基、又は、置換若しくは無置換の、炭素数1以

上20以下のアルキルアミノ基若しくは炭素数6以上20以下のアリールアミノ基である。

[0097] R^{61} 及び R^{62} は互いに同一であってもよく、異なってもよい。アルキルアミノ基は、モノアルキルアミノ基でもよく、ジアルキルアミノ基でもよい。アリールアミノ基は、モノアリールアミノ基でもよく、ジアリールアミノ基でもよく、アルキル（アリール）アミノ基でもよい。

[0098] R^{61} 及び R^{62} における炭素数1以上20以下のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基の各異性体、ブトキシ基の各異性体、ヘキシルオキシ基の各異性体等が挙げられる。

R^{61} 及び R^{62} における炭素数6以上20以下のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。

R^{61} 及び R^{62} における炭素数1以上20以下のアルキルアミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基の各異性体、ブチルアミノ基の各異性体、ヘキシルアミノ基の各異性体等が挙げられる。

R^{61} 及び R^{62} における炭素数6以上20以下のアリールアミノ基としては、例えば、フェニルアミノ基、ナフチルアミノ基等が挙げられる。

[0099] アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、及びアリールアミノ基が有する置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

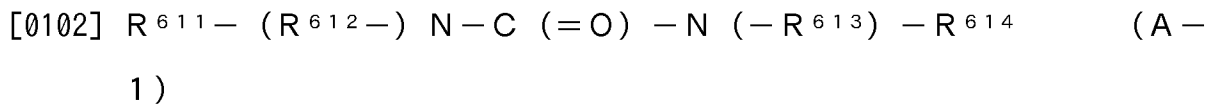
中でも、 R^{61} 及び R^{62} としては、それぞれ独立に、アミノ基、置換若しくは無置換の、炭素数6以上20以下のアリールオキシ基、又は、置換若しくは無置換の、炭素数6以上20以下のアリールアミノ基であることが好ましい。

[0100] 好ましい炭酸誘導体（A）としては、例えば、尿素化合物、カルバミン酸エステル、炭酸エステルが挙げられる。

[0101] [尿素化合物]

尿素化合物としては、上記一般式（A）において、 R^{61} 及び R^{62} がそれぞれ

れ独立に、置換又は無置換の、アルキルアミノ基又はアリールアミノ基である化合物が挙げられる。尿素化合物の中でも、下記一般式（A-1）で表される化合物が好ましい。

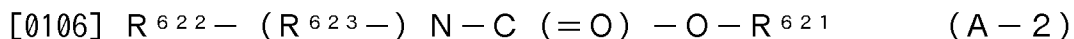


[0103] 上記一般式（A-1）中、 R^{611} 、 R^{612} 、 R^{613} 及び R^{614} は、それぞれ独立に、炭素数1以上20以下のアルキル基、炭素数7以上20以下のアラルキル基、炭素数6以上20以下のアリール基、又は水素原子である。 R^{611} 及び R^{612} を構成する炭素数の合計は0以上20以下の整数であり、 R^{613} 及び R^{614} を構成する炭素数の合計は0以上20以下の整数である。

[0104] 尿素化合物としては、無置換の尿素化合物、一置換の尿素化合物、N，N-二置換の尿素化合物、N，N'-二置換の尿素化合物、三置換の尿素化合物、四置換の尿素化合物が挙げられる。

[0105] [カルバミン酸エステル]

カルバミン酸エステルとしては、上記一般式（A）において、 R^{61} 及び R^{62} の1つが、アミノ基、又は、置換若しくは無置換の、アルキルアミノ基若しくはアリールアミノ基であり、 R^{61} 及び R^{62} の他の1つが、置換又は無置換の、アルコキシ基又はアリールオキシ基である化合物が挙げられる。カルバミン酸エステルの中でも、下記一般式（A-2）で表される化合物が好ましい。



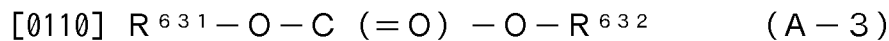
[0107] 上記一般式（A-2）中、 R^{621} は炭素数1以上20以下のアルキル基、炭素数7以上20以下のアラルキル基、又は炭素数6以上20以下のアリール基である。 R^{622} 及び R^{623} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1以上20以下のアルキル基、炭素数7以上20以下のアラルキル基、又は炭素数6以上20以下のアリール基である。

[0108] カルバミン酸エステルとしては、N-無置換のカルバミン酸エステル、N-一置換のカルバミン酸エステル、N，N-二置換のカルバミン酸エステル

が挙げられる。

[0109] [炭酸エステル]

炭酸エステルとしては、上記一般式 (A) において、 R^{61} 及び R^{62} がそれぞれ独立に、置換又は無置換の、アルコキシ基又はアリールオキシ基である化合物が挙げられる。炭酸エステルの中でも、下記一般式 (A-3) で表される化合物が好ましい。



[0111] 上記一般式 (A-3) 中、 R^{631} 及び R^{632} は、それぞれ独立に、炭素数 7 以上 20 以下のアラルキル基、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、又は炭素数 6 以上 20 以下のアリール基である。

[0112] キナゾリンジオン化合物 (11) は活性水素を有しており、ポリイソシアネート組成物 2 の貯蔵安定性及び着色抑制に優れている。キナゾリンジオン化合物 (11) は、後述する「GPC においてイソシアネート 10 量体以上の領域に UV 吸収を持つ化合物」である 1-ナイロン体構造の生成を抑制し、貯蔵時の安定化剤として作用する。

[0113] キナゾリンジオン化合物 (11) は、キナゾリンジオン構造にベンゼン環を有するため、キナゾリンジオン構造に含まれる活性水素の周りが嵩高く、イソシアネート基との付加反応が起こらないか、又は軽微である。また、ベンゼン環が電子吸引力を有するため、キナゾリンジオン構造に含まれる活性水素が塩基で引き抜かれて生成するアニオンが安定化され、1-ナイロン体構造の生成を抑制することができる。

[0114] ポリイソシアネート組成物 2 の貯蔵安定性及び着色抑制を向上するには、キナゾリンジオン化合物 (11) の含有量を多くすることが好ましいが、キナゾリンジオン化合物 (11) の含有量が多すぎると、ポリイソシアネート組成物 2 の製造コスト、用途等に影響するおそれがある。

[0115] ポリイソシアネート組成物 2 は、ポリイソシアネート化合物の全質量を基準として、1.0 質量 ppm 以上 5.0×10^4 質量 ppm 以下のキナゾリンジオン化合物 (11) を含有することが好ましく、1.0 質量 ppm 以上 1

、 0×10^4 質量ppm以下のキナゾリンジオン化合物（I I）を含有することがより好ましい。

[0116] 本実施形態のポリイソシアネート組成物2は、用途、目的等に応じて、キナゾリンジオン化合物（I I）及びポリイソシアネート化合物以外の任意成分を含有することができる。

[0117] 本実施形態のポリイソシアネート組成物2は、ポリウレタン合成材料や硬化剤などに使用することができる。

本実施形態のポリイソシアネート組成物2は、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することができる。

[0118] [GPCにおいてイソシアネート10量体以上の領域にUV吸収を持つ化合物]

ゲル浸透クロマトグラフィー（以下、「GPC」と称する場合がある）において、GPCにおいてイソシアネート10量体以上の領域にUV吸収を持つ化合物は、下記一般式（W）で表される1-ナイロン体構造を主骨格とする化合物であることが好ましい。

[0119] $-[N(-R^W)-C(=O)]_w-$ (W)

[0120] 上記一般式（W）中、 R^W はポリイソシアネート化合物から1つのイソシアネート基を除いた残基を表し、Wは1以上の整数を表す。また、末端基は記載していない。

[0121] GPCによる測定スペクトルにおいて、イソシアネート10量体以上の領域にUV吸収を持つ化合物を構成するイソシアネートは、本実施形態のイソシアネート組成物を構成するイソシアネート化合物と同種のイソシアネートでも、異なるイソシアネートでもよい。

当該化合物はGPC測定によって定義される。具体的には、展開溶媒をテトラヒドロフランとしたGPCにおいて、分子量の標準物質としてポリスチレンを用いた場合に、イソシアネートの10量体以上の領域に、波長254nmのUV吸収を有するピークを呈する。

GPCによる測定スペクトルにおいて、イソシアネート10量体以上の領域にUV吸収を持つ化合物の濃度は、PDA検出器によるUV吸収（波長210nm）での2官能以上のイソシアネートに相当するピークの面積（A）と、イソシアネート10量体以上の領域にUV吸収（波長254nm）を持つ化合物に相当するピークの面積（B）から、（B）／（A）によって算出される値から決定することができる。

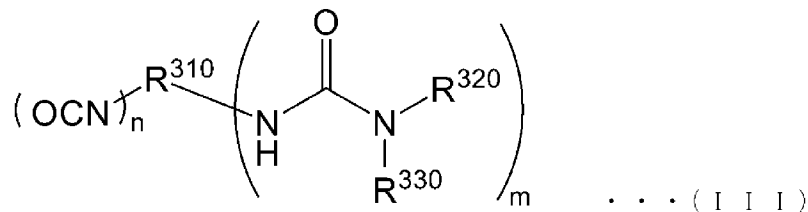
[0122] 《ポリイソシアネート組成物3》

本実施形態のポリイソシアネート組成物3は、三置換尿素化合物（ⅠⅠⅠ）と、ポリイソシアネート化合物とを含有してなる。

[0123] [化合物（ⅠⅠⅠ）]

化合物（ⅠⅠⅠ）は、下記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される。下記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される化合物は、以下、「三置換尿素化合物（ⅠⅠⅠ）」と称する場合がある。

[0124] [化14]



（一般式（ⅠⅠⅠ）中、 R^{310} は（ $n+m$ ）価の有機基であり、 n は0以上12以下の整数であり、 m は1以上12以下の整数であり、 $n+m$ が13以下の整数であり、 R^{320} 及び R^{330} はそれぞれ独立に、1価の有機基である。 R^{320} 及び R^{330} は互いに結合して、炭素－炭素結合、炭素－酸素－炭素結合又は炭素－窒素－炭素結合により環構造を形成していてもよい。 R^{320} 及び R^{330} のうち少なくとも1つは芳香族基を有する。）

[0125] 三置換尿素化合物（ⅠⅠⅠ）は、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ で表される尿素分子に置換基として $(\text{OCN})_n-\text{R}^{310}$ -基、 R^{320} 基及び R^{330} 基が結合した構造（以下、「三置換尿素構造」と称する場合がある）を有する。三置換尿素構造は、上記一般式（ⅠⅠⅠ）中、 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(-\text{R}^{330})-\text{R}$

3^{20} で表される1価基である。

[0126] 三置換尿素構造は、 $-NH-C(=O)-N<$ 基に活性水素を含む。ただし、三置換尿素構造に含まれる $-NH-C(=O)-N<$ 基が、 $-N=C(-OH)-N<$ で表される互変異性を示してもよい。

[0127] 発明者らは、芳香族基を有する特定のアミン化合物の存在下で、ブロックイソシアネートを製造することで、熱変性及び着色の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0128] 従来では、芳香族性を有する炭素原子に結合したアミノ基を有する化合物は、容易に酸化され着色を生じる化合物として知られている。従って、芳香族性を有する炭素原子に結合したアミノ基を有する化合物が、ゴムの劣化防止剤のような着色が問題とされない製品に使用されることはあっても、着色が問題となる製品への使用は行われない。

[0129] 一方、本実施形態のポリイソシアネート組成物によれば、驚くべきことに、芳香族基を有する特定のアミン化合物を用いた場合であっても、着色の問題を生じるどころか、熱変性及び着色を改善する（抑制する）効果を示すという格別顕著な効果を示すことが、今回初めて明らかとなった。

[0130] $[R^{310}]$

上記一般式(ⅠⅠⅠ)中、 R^{310} は $(n+m)$ 価の有機基であり、 n は0以上12以下の整数であり、 m は1以上12以下の整数であり、 $n+m$ が13以下の整数である。

[0131] n は、 R^{310} と結合するイソシアネート基($OCN-$)の数を表す。 m は、 R^{310} と結合する三置換尿素構造の数を表す。 n が0以上の整数であり、かつ m が1以上の整数であることから、 $n+m$ は1以上の整数である。

[0132] 三置換尿素化合物(ⅠⅠⅠ)は、 n 個のイソシアネート基を有する化合物である。このため、 R^{310} は、イソシアネート基を含まない有機基である。

三置換尿素化合物(ⅠⅠⅠ)は、 m 個の三置換尿素構造を有する化合物である。このため、 R^{310} は、三置換尿素構造を含まない有機基である。

[0133] 三置換尿素化合物(ⅠⅠⅠ)は、三置換尿素構造がブロック化されたイソ

シアネート基に該当する場合を除いて、ブロック化されたイソシアネート基を有しない化合物であってもよい。この場合の R^{310} は、ブロック化されたイソシアネート基を含まない有機基である。

[0134] ブロック化されたイソシアネート基は、下記反応式（K）の左辺に示す基であって、反応式（K）の右辺に示すように、イソシアネート基と、一般式 $BL-H$ で表されるブロック剤とに熱解離し得る基である。

[0135] $-NH-C(=O)-BL \rightarrow -N=C=O + BL-H$ (K)

[0136] 上記反応式（K）中、 $BL-H$ で表されるブロック剤は、活性水素を有する化合物である。ブロック剤としては、フェノール系ブロック剤、アルコール系ブロック剤、チオール系ブロック剤、アミン系ブロック剤、アンモニア系ブロック剤、オキシム系ブロック剤、ヒドロキシルアミン系ブロック剤、活性メチレン系ブロック剤等が挙げられる。

[0137] フェノール系ブロック剤としては、芳香族性を有する炭素原子に結合した $-OH$ 基を有する有機化合物が挙げられる。

アルコール系ブロック剤としては、芳香族性を有しない炭素原子に結合した $-OH$ 基を有する有機化合物が挙げられる。

チオール系ブロック剤としては、 $-SH$ 基を有する有機化合物が挙げられる。

アミン系ブロック剤としては、 $-NH_2$ 基又は $-NH-$ 基を有する有機化合物が挙げられる。トリアゾール系化合物、ピラゾール系化合物等も、 $-NH-$ 基を有するアミン系ブロック剤に含まれる。

アンモニア系ブロック剤としては、アンモニアが挙げられる。

オキシム系ブロック剤としては、1つの炭素原子に結合した $=N-OH$ 基を有する有機化合物が挙げられる。

ヒドロキシルアミン系ブロック剤としては、2つの炭素原子に結合した $>N-OH$ 基を有する有機化合物が挙げられる。

活性メチレン系ブロック剤としては、 $-C(=O)-C(-H)_2-C(=$

○) ー基等の原子団を含む有機化合物であって、アセト酢酸エステル系化合物、マロン酸ジエステル系化合物、アセチルアセトン等が挙げられる。

[0138] 三置換尿素化合物 (I I I) は、イソシアネート重合体を構成する単位を有しない化合物であってもよい。この場合の R^{310} は、イソシアネート重合体を構成する単位を含まない有機基である。

[0139] イソシアネート重合体を構成する単位とは、1つ以上のイソシアネート基に由来する窒素原子を含む単位のうち、イソシアヌレート基、ビウレット基、イミノオキサジアジンジオン基、ウレイレン基 ($-NH-C(=O)-NH-$)、アロファネート基、ウレトジオン基及びウレタン基をいう。

[0140] R^{310} としては、置換又は無置換の、エーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基 ($-NH-$)、アミド基又はイミド基を有してもよい、炭素数1以上70以下の ($n+m$) 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上70以下の ($n+m$) 価の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

[0141] R^{310} における1価の脂肪族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アルキル基、シクロアルキル基等が挙げられる。

R^{310} における2価の脂肪族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アルキレン基、シクロアルキレン基等が挙げられる。

R^{310} における3価の脂肪族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アルカントリイル基、シクロアルカントリイル基等が挙げられる。

R^{310} における4価の脂肪族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アルカンテトライル基、シクロアルカンテトライル基等が挙げられる。

R^{310} における5価の脂肪族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アルカンペンタイル基、シクロアルカンペンタイル基等が挙げられる。

R^{310} における6価の脂肪族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アルカンヘキサイル基、シクロアルカンヘキサイル基等が挙げられる。

R^{310} における7価の脂肪族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アルカンヘプタイル基、シクロアルカンヘプタイル基等が挙げられる。

R^{310} における8価の脂肪族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アル

カンオクタイル基、シクロアルカンオクタイル基等が挙げられる。

R^{310} における9価の脂肪族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アルカンノナイル基、シクロアルカンノナイル基等が挙げられる。

R^{310} における10価の脂肪族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アルカンデカイル基、シクロアルカンデカイル基等が挙げられる。

R^{310} における11価の脂肪族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アルカンウンデカイル基、シクロアルカンウンデカイル基等が挙げられる。

R^{310} における12価の脂肪族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アルカンドデカイル基、シクロアルカンドデカイル基等が挙げられる。

R^{310} における13価の脂肪族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アルカントリデカイル基、シクロアルカントリデカイル基等が挙げられる。

[0142] R^{310} において、脂肪族炭化水素基を選択した場合、炭素数は1以上70以下が好ましく、1以上20以下がより好ましく、1以上12以下がさらに好ましく、1以上10以下が特に好ましい。

R^{310} における脂肪族炭化水素基の置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。置換基のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。置換基の個数は特に限定されないが、0以上10以下が好ましい。

[0143] R^{310} における脂肪族炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基の各異性体、ヘキシル基の各異性体、ヘプチル基の各異性体、オクチル基の各異性体、ノニル基の各異性体、デシル基の各異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。中でも、無置換の、炭素数1以上12以下の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基又はイソブチル基が好ましい。

[0144] R^{310} における1価の芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アリール基等が挙げられる。

R³¹⁰における2価の芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アリーレン基等が挙げられる。

R³¹⁰における3価の芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アリーントリイル基等が挙げられる。

R³¹⁰における4価の芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アリーントテトライル基等が挙げられる。

R³¹⁰における5価の芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アリーペンタイル基等が挙げられる。

R³¹⁰における6価の芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アリーヘキサイル基等が挙げられる。

R³¹⁰における7価の芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アリーヘプタイル基等が挙げられる。

R³¹⁰における8価の芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アリーオクタイル基等が挙げられる。

R³¹⁰における9価の芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アリーノナイル基等が挙げられる。

R³¹⁰における10価の芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アリーデカイル基等が挙げられる。

R³¹⁰における11価の芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アリーウンデカイル基等が挙げられる。

R³¹⁰における12価の芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アリードデカイル基等が挙げられる。

R³¹⁰における13価の芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の、アリーントリデカイル基等が挙げられる。

[0145] R³¹⁰において、芳香族炭化水素基を選択した場合、炭素数は6以上70以下が好ましく、6以上20以下がより好ましく、6以上12以下がさらに好ましく、6以上10以下が特に好ましい。

R³¹⁰におけるアリーール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル

基、ピレニル基、フェナントリル基等が挙げられる。

R^{310} におけるアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、ピレニレン基、フェナントリレン基等が挙げられる。

R^{310} における3価以上13価以下の芳香族炭化水素基に含まれるアレーン環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環、フェナントレン環等の芳香族炭化水素環が挙げられる。

[0146] R^{310} における芳香族炭化水素基の置換基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。 R^{310} における芳香族炭化水素基の置換基として選択される脂肪族炭化水素基としては、 R^{310} の脂肪族炭化水素基として例示されたものと同じものが挙げられる。置換基のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。置換基の個数は特に限定されないが、0以上10以下が好ましい。

[0147] R^{310} は、イソシアネート基又は三置換尿素構造の窒素原子と結合する位置に炭素原子を有することが好ましい。 R^{310} がイソシアネート基又は三置換尿素構造の窒素原子と結合する位置における、 R^{310} の炭素原子としては、第一級炭素原子、第二級炭素原子、第三級炭素原子、芳香族性を有する炭素原子又はカルボニル炭素原子であることが好ましい。

[0148] 三置換尿素化合物(III)は、下記一般式(III-a)で表される化合物であってもよい。

[0149] $(Z^{311}-)_{k1}-R^{410}-L^{311}-R^{420}-(Z^{312}-)_{k2}$
 $\cdots (III-a)$

[0150] 上記一般式(III-a)中、 R^{410} は $(k1+1)$ 価の環式脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であり、 L^{311} は単結合又は2価の非環式脂肪族炭化水素基であり、 R^{420} は $(k2+1)$ 価の環式脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基である。 Z^{311} 及び Z^{312} はそれぞれ独立に、イソシアネート基又は三置換尿素構造である。 Z^{311} 及び Z^{312} がイソシアネート基である数は、一般式(III)のnの範囲内であり、 Z^{311} 及び Z^{312} が三置換尿素構造で

ある数は、一般式 (I I I) の m の範囲内であり、 $k_1 + k_2$ は $n + m$ の範囲内で、 k_1 及び k_2 はそれぞれ 1 以上の整数である。

[0151] 一般式 (I I I - a) における $-R^{410}-L^{311}-R^{420}-$ 基は、一般式 (I I I) における R^{310} に該当する。 R^{410} 、 R^{420} 及び L^{311} における環式若しくは非環式の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基としては、一般式 (I I I) において、 R^{310} の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基として例示されたものと同じものが挙げられる。

[0152] 三置換尿素化合物 (I I I) は、下記一般式 (I I I - b) で表される化合物であってもよい。

[0153] $(Z^{313}-)_{k_3}-R^{313}-L^{313}-R^{314}-(-Z^{314})_{k_4}$
 $\cdot \cdot \cdot (I I I - b)$

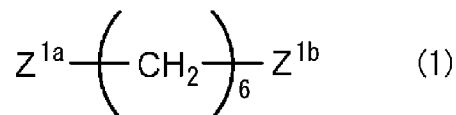
[0154] 上記一般式 (I I I - b) 中、 R^{313} は $(k_3 + 1)$ 価の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であり、 L^{313} はエーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基 ($-NH-$)、アミド基又はイミド基であり、 R^{314} は $(k_4 + 1)$ 価の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基である。 Z^{313} 及び Z^{314} はそれぞれ独立に、イソシアネート基又は三置換尿素構造である。 Z^{313} 及び Z^{314} がイソシアネート基である数は、一般式 (I I I) の n の範囲内であり、 Z^{313} 及び Z^{314} が三置換尿素構造である数は、一般式 (I I I) の m の範囲内であり、 $k_3 + k_4$ は $n + m$ の範囲内で、 k_3 及び k_4 はそれぞれ 0 以上の整数である。

[0155] 一般式 (I I I - b) における $-R^{313}-L^{313}-R^{314}-$ 基は、一般式 (I I I) における R^{310} に該当する。 R^{313} 及び R^{314} における脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基としては、一般式 (I I I) において、 R^{310} の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基として例示されたものと同じものが挙げられる。

[0156] 三置換尿素化合物 (I I I) において、 R^{310} を具体的に特定した例としては、下記一般式 (1) から (10) に表される化合物が挙げられる。

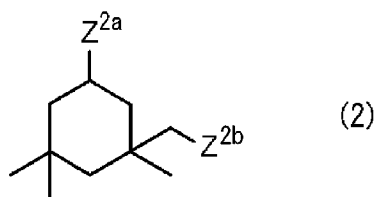
[0157]

[化15]



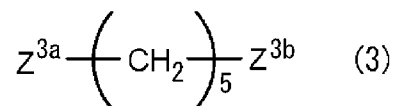
[0158] 上記一般式(1)中、 Z^{1a} 及び Z^{1b} はそれぞれ独立に、イソシアネート基又は三置換尿素構造である。 Z^{1a} 及び Z^{1b} がイソシアネート基である数は0又は1であり、 Z^{1a} 及び Z^{1b} が三置換尿素構造である数は1又は2であり、 Z^{1a} 及び Z^{1b} がイソシアネート基又は三置換尿素構造である数の合計は2である。

[0159] [化16]



[0160] 上記一般式(2)中、 Z^{2a} 及び Z^{2b} はそれぞれ独立に、イソシアネート基又は三置換尿素構造である。 Z^{2a} 及び Z^{2b} がイソシアネート基である数は0又は1であり、 Z^{2a} 及び Z^{2b} が三置換尿素構造である数は1又は2であり、 Z^{2a} 及び Z^{2b} がイソシアネート基又は三置換尿素構造である数の合計は2である。

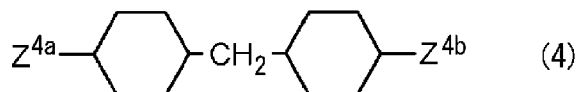
[0161] [化17]



[0162] 上記一般式(3)中、 Z^{3a} 及び Z^{3b} はそれぞれ独立に、イソシアネート基又は三置換尿素構造である。 Z^{3a} 及び Z^{3b} がイソシアネート基である数は0又は1であり、 Z^{3a} 及び Z^{3b} が三置換尿素構造である数は1又は2であり、 Z^{3a} 及び Z^{3b} がイソシアネート基又は三置換尿素構造である数の合計は2である。

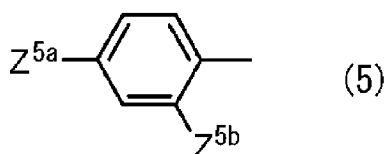
[0163]

[化18]



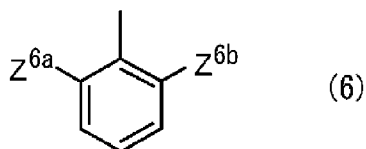
[0164] 上記一般式(4)中、 Z^{4a} 及び Z^{4b} はそれぞれ独立に、イソシアネート基又は三置換尿素構造である。 Z^{4a} 及び Z^{4b} がイソシアネート基である数は0又は1であり、 Z^{4a} 及び Z^{4b} が三置換尿素構造である数は1又は2であり、 Z^{4a} 及び Z^{4b} がイソシアネート基又は三置換尿素構造である数の合計は2である。一般式(4)で表される化合物は、異性体混合物であってもよい。

[0165] [化19]



[0166] 上記一般式(5)中、 Z^{5a} 及び Z^{5b} はそれぞれ独立に、イソシアネート基又は三置換尿素構造である。 Z^{5a} 及び Z^{5b} がイソシアネート基である数は0又は1であり、 Z^{5a} 及び Z^{5b} が三置換尿素構造である数は1又は2であり、 Z^{5a} 及び Z^{5b} がイソシアネート基又は三置換尿素構造である数の合計は2である。

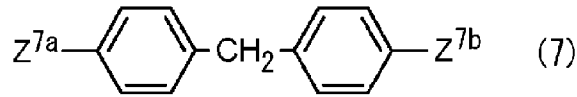
[0167] [化20]



[0168] 上記一般式(6)中、 Z^{6a} 及び Z^{6b} はそれぞれ独立に、イソシアネート基又は三置換尿素構造である。 Z^{6a} 及び Z^{6b} がイソシアネート基である数は0又は1であり、 Z^{6a} 及び Z^{6b} が三置換尿素構造である数は1又は2であり、 Z^{6a} 及び Z^{6b} がイソシアネート基又は三置換尿素構造である数の合計は2である。

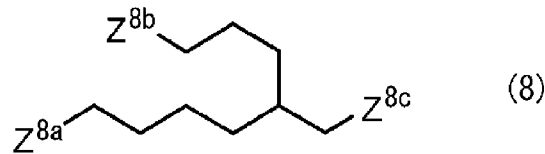
[0169]

[化21]



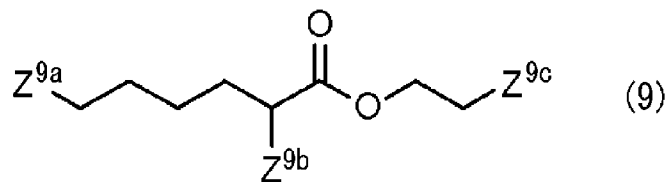
[0170] 上記一般式(7)中、 Z^{7a} 及び Z^{7b} はそれぞれ独立に、イソシアネート基又は三置換尿素構造である。 Z^{7a} 及び Z^{7b} がイソシアネート基である数は0又は1であり、 Z^{7a} 及び Z^{7b} が三置換尿素構造である数は1又は2であり、 Z^{7a} 及び Z^{7b} がイソシアネート基又は三置換尿素構造である数の合計は2である。

[0171] [化22]



[0172] 上記一般式(8)中、 Z^{8a} 、 Z^{8b} 及び Z^{8c} はそれぞれ独立に、イソシアネート基又は三置換尿素構造である。 Z^{8a} 、 Z^{8b} 及び Z^{8c} がイソシアネート基である数は0、1又は2であり、 Z^{8a} 、 Z^{8b} 及び Z^{8c} が三置換尿素構造である数は1、2又は3であり、 Z^{8a} 、 Z^{8b} 及び Z^{8c} がイソシアネート基又は三置換尿素構造である数の合計は3である。

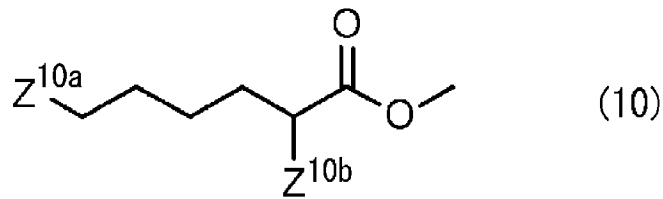
[0173] [化23]



[0174] 上記一般式(9)中、 Z^{9a} 、 Z^{9b} 及び Z^{9c} はそれぞれ独立に、イソシアネート基又は三置換尿素構造である。 Z^{9a} 、 Z^{9b} 及び Z^{9c} がイソシアネート基である数は0、1又は2であり、 Z^{9a} 、 Z^{9b} 及び Z^{9c} が三置換尿素構造である数は1、2又は3であり、 Z^{9a} 、 Z^{9b} 及び Z^{9c} がイソシアネート基又は三置換尿素構造である数の合計は3である。

[0175]

[化24]



[0176] 上記一般式(10)中、 Z^{10a} 及び Z^{10b} はそれぞれ独立に、イソシアネート基又は三置換尿素構造である。 Z^{10a} 及び Z^{10b} がイソシアネート基である数は0又は1であり、 Z^{10a} 及び Z^{10b} が三置換尿素構造である数は1又は2であり、 Z^{10a} 及び Z^{10b} がイソシアネート基又は三置換尿素構造である数の合計は2である。

[0177] [R^{320} 及び R^{330}]

上記一般式(111)中、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、1価の有機基である。 R^{320} 及び R^{330} は互いに結合して、炭素-炭素結合、炭素-酸素-炭素結合又は炭素-窒素-炭素結合により環構造を形成していてもよい。 R^{320} 及び R^{330} のうち少なくとも1つは芳香族基を有する。

[0178] 中でも、 R^{320} 及び R^{330} はそれぞれ独立に、置換又は無置換の、エーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基(—NH—)、アミド基又はイミド基を有してもよい、炭素数1以上70以下の1価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上70以下の1価の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

[0179] R^{320} 及び R^{330} のうち少なくとも1つにおいて、脂肪族炭化水素基を選択した場合、炭素数は1以上70以下が好ましく、1以上20以下がより好ましく、1以上12以下がさらに好ましく、1以上10以下が特に好ましい。

R^{320} 及び R^{330} における脂肪族炭化水素基としては、無置換でも置換基を有してもよい、直鎖のアルキル基、分岐のアルキル基、シクロアルキル基等が挙げられる。これらの脂肪族炭化水素基の置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。置換基のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0180] R^{320} 及び R^{330} における脂肪族炭化水素基として具体的には、メチル基、

エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基の各異性体、ヘキシル基の各異性体、ヘプチル基の各異性体、オクチル基の各異性体、ノニル基の各異性体、デシル基の各異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。中でも、無置換の、炭素数1以上12以下の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基又はイソブチル基が好ましい。

[0181] R^{320} 及び R^{330} のうち少なくとも1つにおいて、芳香族炭化水素基を選択した場合、炭素数は6以上70以下が好ましく、6以上20以下がより好ましく、6以上12以下がさらに好ましく、6以上10以下が特に好ましい。

R^{320} 及び R^{330} における芳香族炭化水素基としては、無置換でも置換基を有してもよい、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。これらの芳香族炭化水素基の置換基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。 R^{320} 及び R^{330} における芳香族炭化水素基の置換基として選択される脂肪族炭化水素基としては、 R^{320} 及び R^{330} における脂肪族炭化水素基として例示されたものと同じものが挙げられる。置換基のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0182] R^{320} 及び R^{330} における芳香族炭化水素基として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0183] R^{320} 及び R^{330} が互いに結合して環構造を形成する場合、 R^{320} 及び R^{330} が互いに結合してなる基は、2価の有機基である。 R^{320} 及び R^{330} が互いに結合してなる基としては、置換又は無置換の、エーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基(—NH—)、アミド基又はイミド基を有してもよい、炭素数7以上70以下の2価基であって、2価の脂肪族炭化水素基及び2価の芳香族炭化水素基を含むことが好ましい。

[0184] R^{320} 及び R^{330} が互いに結合してなる基において、2 価の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等のアルキレン基が挙げられる。

R^{320} 及び R^{330} が互いに結合してなる基において、2 価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基が挙げられる。

[0185] R^{320} 及び R^{330} は、 R^{320} 及び R^{330} が互いに結合して環構造を形成する場合か否かを問わず、三置換尿素構造の窒素原子と結合する位置に炭素原子を有することが好ましい。 R^{320} 及び R^{330} が三置換尿素構造の窒素原子と結合する位置における、 R^{320} 及び R^{330} の炭素原子としては、第一級炭素原子、第二級炭素原子、第三級炭素原子、芳香族性を有する炭素原子又はカルボニル炭素原子であることが好ましい。

[0186] R^{320} 及び R^{330} のうち少なくとも 1 つに含まれる芳香族基は、三置換尿素構造の窒素原子と結合する位置に、芳香族性を有する炭素原子を有することが好ましい。芳香族性を有する炭素原子は、例えばベンゼン環に含まれる炭素原子である。外部と結合する位置に芳香族性を有する炭素原子を有する芳香族基としては、フェニル基等のアリール基、フェニレン基等のアリーレン基が挙げられる。

[0187] 好ましい三置換尿素化合物 (I I I) としては、次の (I I I-1)、(I I I-2) 及び (I I I-3) が挙げられる。

[0188] (I I I-1) は、上記一般式 (I I I) 中、 R^{320} 及び R^{330} のうち 1 つ以下が芳香族基を有しない 1 価の有機基であり、少なくとも 1 つは置換又は無置換のフェニル基である。 R^{320} 及び R^{330} のうち 1 つが置換又は無置換のフェニル基で、他の 1 つが 1 価の脂肪族炭化水素基であってもよい。 R^{320} 及び R^{330} がそれぞれ独立に、置換又は無置換のフェニル基であってもよい。

[0189] (I I I-1) において、 R^{320} 及び R^{330} のうち 1 つ以下である、芳香族基を有しない 1 価の有機基としては、置換又は無置換の、炭素数 1 以上 12 以下の 1 価の脂肪族炭化水素基が挙げられる。芳香族基を有しない 1 価の有機基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピ

ル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基の各異性体、ヘキシル基の各異性体、ヘプチル基の各異性体、オクチル基の各異性体、ノニル基の各異性体、デシル基の各異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。中でも、無置換の、炭素数1以上12以下の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基又はイソブチル基が好ましい。

[0190] (I-I-1)において、 R^{320} 及び R^{330} のうち少なくとも1つであるフェニル基の置換基の数は、0以上5以下の整数であり、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

R^{320} 及び R^{330} のうち少なくとも1つが置換フェニル基である場合の置換基（以下、「ベンゼン環の置換基」と称する場合がある）としては、置換又は無置換の、炭素数1以上12以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上12以下の芳香族炭化水素基が挙げられる。ベンゼン環の置換基は、エーテル基、カルボニル基、エステル基を有してもよい。

[0191] ベンゼン環の置換基が脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基である場合としては、炭素数1以上12以下のアルキル基、炭素数6以上12以下のアリール基又は炭素数7以上12以下のアラルキル基が挙げられる。

ベンゼン環の置換基がエーテル基を有する場合としては、炭素数1以上12以下のアルコキシ基、炭素数6以上12以下のアリールオキシ基又は炭素数7以上12以下のアラルキルオキシ基が挙げられる。

ベンゼン環の置換基がカルボニル基を有する場合としては、炭素数1以上12以下のアルキルカルボニル基、炭素数6以上12以下のアリールカルボニル基又は炭素数7以上12以下のアラルキルカルボニル基が挙げられる。

ベンゼン環の置換基がエステル基を有する場合としては、炭素数1以上12以下のアルコキシカルボニル基若しくはアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6以上12以下のアリールオキシカルボニル基若しくはアリールカルボニルオキシ基又は炭素数7以上12以下のアラルキルオキシカルボニル基若

しくはアラルキルカルボニルオキシ基が挙げられる。

[0192] ベンゼン環の置換基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基の各異性体、ヘキシル基の各異性体、ヘプチル基の各異性体、オクチル基の各異性体、ノニル基の各異性体、デシル基の各異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基等が挙げられる。中でも、無置換の、炭素数1以上12以下の脂肪族炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基又はイソブチル基が好ましい。

[0193] (III-2) は、上記一般式 (III) 中、 R^{320} 及び R^{330} が互いに結合して、炭素-炭素結合により環構造を形成しており、一般式 $-R^{321}-R^{322}-$ で表される2価の有機基である。 R^{321} 及び R^{322} のうち1つ以下が、置換又は無置換の、炭素数1以上12以下の2価の脂肪族炭化水素基であり、 R^{321} 及び R^{322} のうち少なくとも1つは、置換又は無置換の、*o*-フェニレン基である。 R^{321} 及び R^{322} のうち1つが置換又は無置換の *o*-フェニレン基で、他の1つが2価の脂肪族炭化水素基であってもよい。 R^{321} 及び R^{322} がそれぞれ独立に、置換又は無置換の *o*-フェニレン基であってもよい。

[0194] R^{321} 及び R^{322} のうち1つ以下である2価の脂肪族炭化水素基として、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等が挙げられる。

R^{321} 及び R^{322} のうち少なくとも1つである *o*-フェニレン基の置換基の数は、0以上4以下の整数であり、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。 R^{321} 及び R^{322} のうち少なくとも1つである *o*-フェニレン基の置換基としては、(III-1) において、ベンゼン環の置換基として例示されたものと同じものが挙げられる。

[0195] (III-3) は、上記一般式 (III) 中、 R^{320} 及び R^{330} が互いに結合して、炭素-炭素結合、炭素-酸素-炭素結合又は炭素-窒素-炭素結合

により環構造を形成しており、一般式 $-R^{331}-Z^{331}-R^{332}-$ で表される 2 価の有機基である。 Z^{331} は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 又は $-C(=O)-$ である。 R^{331} 及び R^{332} のうち 1 つ以下が、置換又は無置換の、炭素数 1 以上 12 以下の 2 価の脂肪族炭化水素基であり、 R^{331} 及び R^{332} のうち少なくとも 1 つは、置換又は無置換の、 ϕ -フェニレン基である。 R^{331} 及び R^{332} のうち 1 つが置換又は無置換の ϕ -フェニレン基で、他の 1 つが 2 価の脂肪族炭化水素基であってもよい。 R^{331} 及び R^{332} がそれぞれ独立に、置換又は無置換の ϕ -フェニレン基であってもよい。

[0196] R^{331} 及び R^{332} のうち 1 つ以下である 2 価の脂肪族炭化水素基として、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等が挙げられる。

R^{331} 及び R^{332} のうち少なくとも 1 つである ϕ -フェニレン基の置換基の数は、0 以上 4 以下の整数であり、0 又は 1 がより好ましく、0 がさらに好ましい。 R^{331} 及び R^{332} のうち少なくとも 1 つである ϕ -フェニレン基の置換基としては、(III-1) において、ベンゼン環の置換基として例示されたものと同じものが挙げられる。

[0197] 上記一般式 (III) 並びに (III-1)、(III-2) 及び (III-3) の中でも、着色低減効果がより高くなることから、 R^{320} 及び R^{330} 並びに R^{321} 、 R^{322} 、 R^{331} 及び R^{332} は、オレフィン型又はアセチレン型の不飽和炭素-炭素結合を含まないことが好ましい。 R^{320} 及び R^{330} 並びに R^{321} 、 R^{322} 、 R^{331} 及び R^{332} に含まれる炭化水素基は、飽和の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であることが好ましい。

[0198] また、熱安定性の観点から、 R^{320} 及び R^{330} 並びに R^{321} 、 R^{322} 、 R^{331} 及び R^{332} は、(III-3) における Z^{331} を除き、炭素原子及び水素原子のみから構成される構造であることが好ましい。

[0199] (III-1) の中では、 R^{320} 及び R^{330} のうち 1 つ以下が 1 価の脂肪族炭化水素基であり、 R^{320} 及び R^{330} のうち少なくとも 1 つが無置換又は一置換のフェニル基であり、フェニル基の置換基が無置換の、炭素数 1 以上 12

以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 12 以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

より好ましい (111-1) としては、 R^{320} 及び R^{330} のうち 1 つ以下が炭素数 1 以上 12 以下の 1 価の脂肪族炭化水素基であり、 R^{320} 及び R^{330} のうち少なくとも 1 つが無置換又は一置換のフェニル基であり、フェニル基の置換基がメチル基又はエチル基であることが好ましい。

[0200] (111-2) の中では、 R^{321} 及び R^{322} のうち 1 つ以下が 2 価の脂肪族炭化水素基であり、 R^{321} 及び R^{322} のうち少なくとも 1 つが無置換又は一置換の α -フェニレン基であり、 α -フェニレン基の置換基が無置換の、炭素数 1 以上 12 以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 12 以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

より好ましい (111-2) としては、 R^{321} 及び R^{322} のうち 1 つ以下が炭素数 1 以上 12 以下の 2 価の脂肪族炭化水素基であり、 R^{321} 及び R^{322} のうち少なくとも 1 つが無置換又は一置換の α -フェニレン基であり、 α -フェニレン基の置換基がメチル基又はエチル基であることが好ましい。

[0201] (111-3) の中では、 R^{331} 及び R^{332} のうち 1 つ以下が 2 価の脂肪族炭化水素基であり、 R^{331} 及び R^{332} のうち少なくとも 1 つが無置換又は一置換の α -フェニレン基であり、 α -フェニレン基の置換基が無置換の、炭素数 1 以上 12 以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 12 以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

より好ましい (111-3) としては、 R^{331} 及び R^{332} のうち 1 つ以下が炭素数 1 以上 12 以下の 2 価の脂肪族炭化水素基であり、 R^{331} 及び R^{332} のうち少なくとも 1 つが無置換又は一置換の α -フェニレン基であり、 α -フェニレン基の置換基がメチル基又はエチル基であることが好ましい。

[0202] [三置換尿素化合物 (111) の製造方法]

三置換尿素化合物 (111) は、公知の製造方法で合成することができる。三置換尿素化合物 (111) の合成方法として、例えば、ブロックイソシアネート化合物の製造工程において、第二級アミン化合物でブロックされた

イソシアネート基を生成させる方法が挙げられる。

[0203] 三置換尿素化合物 (I I I) の合成に用いられる第二級アミン化合物としては、下記一般式 (B) で表される化合物が挙げられる。

[0204]
$$\text{H}-\text{N}(-\text{R}^{353})-\text{R}^{352} \quad (\text{B})$$

[0205] 上記一般式 (B) 中、 R^{352} 及び R^{353} はそれぞれ、上記一般式 (I I I) において、 R^{320} 及び R^{330} として挙げられたものと同じである。

[0206] 三置換尿素化合物 (I I I) は活性水素を有しており、ポリイソシアネート組成物の貯蔵安定性及び着色抑制に優れている。三置換尿素化合物 (I I I) は、前述した [GPC においてイソシアネート 10 量体以上の領域に UV 吸収を持つ化合物] である 1-ナイロン体構造の生成を抑制し、貯蔵時の安定化剤として作用する。

[0207] 三置換尿素化合物 (I I I) は、 R^{320} 及び R^{330} のうち少なくとも 1 つに芳香族基を有するため、三置換尿素構造に含まれる活性水素の周りが嵩高く、イソシアネート基との付加反応が起こらない。また、芳香族基が電子吸引力を有するため、三置換尿素構造に含まれる活性水素が塩基で引き抜かれて生成するアニオンが安定化され、1-ナイロン体構造の生成を抑制することができる。

[0208] ポリイソシアネート組成物 3 の貯蔵安定性及び着色抑制を向上するには、三置換尿素化合物 (I I I) の含有量を多くすることが好ましいが、三置換尿素化合物 (I I I) の含有量が多すぎると、ポリイソシアネート組成物の製造コスト、用途等に影響するおそれがある。

[0209] ポリイソシアネート組成物 3 は、ポリイソシアネート化合物の全質量を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下の三置換尿素化合物 (I I I) を含有することが好ましい。

[0210] 本実施形態のポリイソシアネート組成物 3 は、用途、目的等に応じて、三置換尿素化合物 (I I I) 及びポリイソシアネート化合物以外の任意成分を含有することができる。

[0211] 本実施形態のポリイソシアネート組成物 3 は、ポリウレタン合成材料や硬

化剤などに使用することができる。

本実施形態のポリイソシアネート組成物は、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することができる。

[0212] 《ポリイソシアネート組成物4》

本実施形態のポリイソシアネート組成物4は、一般式(1)、(11)、(111)で表される化合物のうち2以上の化合物と、ポリイソシアネート化合物と、を含有する。一般式(1)、(11)、(111)で表される化合物の形態は前述したポリイソシアネート組成物1～3と同様である。

[0213] ポリイソシアネート組成物4は、上記ポリイソシアネート組成物1～3と比較してより貯蔵安定性及び着色抑制に優れたポリイソシアネートを提供できるためより好ましい。ポリイソシアネート組成物4のなかでも、一般式(1)、(11)及び(111)で表される化合物と、ポリイソシアネート化合物と、を含有する場合、更に貯蔵安定性及び着色抑制に優れたポリイソシアネートを提供できるため更に好ましい。

[0214] ポリイソシアネート組成物4は、ポリイソシアネート化合物の全質量を基準とした化合物(1)、化合物(11)又は化合物(111)の含有量は、それぞれ1.0質量ppm以上5.0×10⁴質量ppm以下が好ましく、1.0質量ppm以上1.0×10⁴質量ppm以下がより好ましい。また、ポリイソシアネート組成物4が一般式(1)、(11)及び(111)で表される化合物をすべて含む場合、ポリイソシアネート化合物の全質量を基準として、一般式(1)、(11)及び(111)で表される化合物の合計量は、1.0質量ppm以上15.0×10⁴質量ppm以下が好ましく、1.0質量ppm以上3.0×10⁴質量ppm以下がより好ましい。

[0215] [ポリイソシアネート化合物]

ポリイソシアネート組成物1～4が含むポリイソシアネート化合物としては、上記一般式(1)、(11)及び(111)で表される化合物と異なる化合物である限り特に限定されないが、2つ以上のイソシアネート基(—N

CO)を有する化合物であればよい。ポリイソシアネート化合物としては、下記一般式(P)で表される化合物(以下、「ポリイソシアネート化合物(P)」と称する場合がある)が挙げられる。

[0216] $R^{70} - (-NCO)_p$ (P)

[0217] 上記一般式(P)中、 R^{70} はイソシアネート基を含まないp価の有機基であり、pは2以上12以下の整数である。

[0218] R^{70} としては、置換又は無置換の、エーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基($-NH-$)、アミド基又はイミド基を有してもよい、炭素数1以上70以下のp価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上70以下のp価の芳香族炭化水素基であることが好ましい。pとしては、2又は3が好ましい。

[0219] R^{70} において、脂肪族炭化水素基を選択した場合、炭素数は1以上70以下が好ましく、1以上20以下がより好ましく、1以上12以下がさらに好ましく、1以上10以下が特に好ましい。

[0220] R^{70} において、芳香族炭化水素基を選択した場合、炭素数は6以上70以下が好ましく、6以上20以下がより好ましく、6以上12以下がさらに好ましく、6以上10以下が特に好ましい。

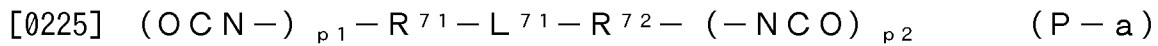
[0221] ポリイソシアネート化合物(P)は、ブロック化されたイソシアネート基を有しない化合物であってもよい。この場合の R^{70} は、ブロック化されたイソシアネート基を含まない有機基である。

[0222] ブロック化されたイソシアネート基は、イソシアネート基と、一般式BL-Hで表されるブロック剤とに熱解離し得る基である。ブロック剤は、活性水素を有する化合物である。ブロック剤としては、フェノール系ブロック剤、アルコール系ブロック剤、チオール系ブロック剤、アミン系ブロック剤、アンモニア系ブロック剤、オキシム系ブロック剤、ヒドロキシルアミン系ブロック剤、活性メチレン系ブロック剤等が挙げられる。

[0223] ポリイソシアネート化合物(P)は、 R^{70} にイソシアネート重合体を構成する単位を含むか否かは任意である。イソシアネート重合体を構成する単位

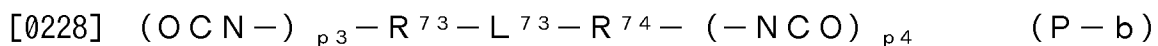
とは、1つ以上のイソシアネート基に由来する窒素原子を含む単位のうち、イソシアヌレート基、ビウレット基、イミノオキサジアジンジオン基、ウレイレン基、アロファネート基、ウレトジオン基及びウレタン基をいう。

[0224] ポリイソシアネート化合物（P）は、下記一般式（P-a）で表される化合物であってもよい。



[0226] 上記一般式（P-a）中、 R^{71} は（ $p_1 + 1$ ）価の環式脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であり、 L^{71} は単結合又は2価の非環式脂肪族炭化水素基であり、 R^{72} は（ $p_2 + 1$ ）価の環式脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基である。 $p_1 + p_2$ が2以上12以下の整数となる範囲内で、 p_1 及び p_2 はそれぞれ1以上の整数である。

[0227] ポリイソシアネート化合物（P）は、下記一般式（P-b）で表される化合物であってもよい。



[0229] 上記一般式（P-b）中、 R^{73} は（ $p_3 + 1$ ）価の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であり、 L^{73} はエーテル基、カルボニル基、エステル基、イミノ基（ $-\text{NH}-$ ）、アミド基又はイミド基であり、 R^{74} は（ $p_4 + 1$ ）価の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基である。 $p_3 + p_4$ が2以上12以下の整数となる範囲内で、 p_3 及び p_4 はそれぞれ0以上の整数である。

[0230] R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 及び L^{71} における脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基としては、 R^{70} の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基として例示された基と同じ基が挙げられる。

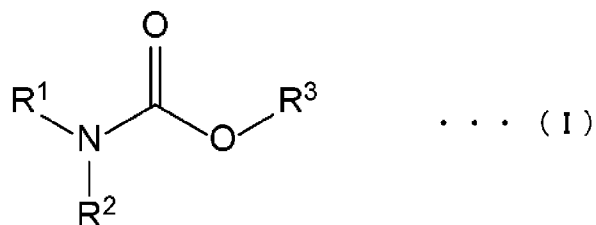
[0231] ポリイソシアネート化合物として具体的には、ペンタメチレンジイソシアネート（以下、「PDI」と称する場合がある）、ヘキサメチレンジイソシアネート（以下、「HDI」と称する場合がある）、イソホロンジイソシアネート（以下、「IPDI」と称する場合がある）、4,4'-メチレンビス（シクロヘキサンイソシアネート）（以下、「MBCI」と称する場合が

ある)、ジイソシアナトトルエン(以下、「TDI」と称する場合がある)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下、「MDI」と称する場合がある)、4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネート(以下、「TTI」と称する場合がある)、リジントリイソシアネート(以下、「LTI」と称する場合がある)、リジンジイソシアネート(以下、「LDI」と称する場合がある)等が挙げられる。

[0232] <イソシアネート化合物の製造方法>

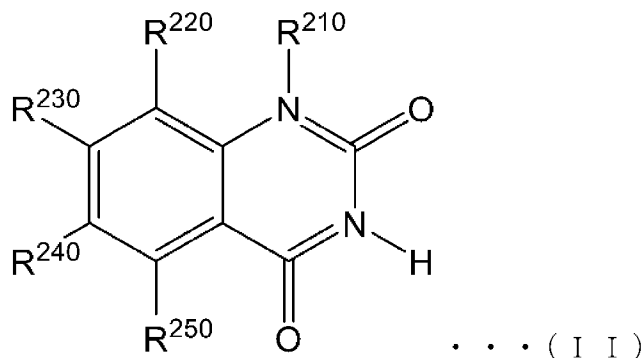
本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法は、下記一般式（Ⅰ）及び（ⅠⅠ）のいずれか一方又は両方で表される構造を有する化合物の存在下で、ブロックイソシアネート化合物を熱処理によって、ブロック剤とイソシアネート化合物とに分解し、イソシアネート化合物を得る反応工程を含む。

[0233] [1725]



(一般式(1)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、1価の有機基である。R¹及びR²は互いに独立して、炭素-炭素結合、炭素-酸素-炭素結合又は炭素-窒素-炭素結合により環構造を形成していてもよい。R³は脂肪族炭化水素基又は芳香族基を有する炭化水素基である。)

[0234] [1726]



(一般式 (1) 中、 R^{210} は 1 価の有機基であり、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} はそれぞれ独立に、1 価の有機基又は水素である。 R^{210} 及び R^{220} は互いに結合して、炭素-炭素結合、炭素-酸素-炭素結合又は炭素-窒素-炭素結合により環構造を形成していてもよい。)

[0235] 《イソシアネート化合物の製造方法 1》

イソシアネート化合物の製造方法 1 は、上記一般式 (1) で表される構造を有する化合物の存在下で、ブロックイソシアネート化合物を熱処理によって、ブロック剤とイソシアネート化合物とに分解し、イソシアネート化合物を得る反応工程を含む。

[0236] 本発明者らは、化合物 (1) の存在下で、ブロックイソシアネート化合物を熱処理によって、ブロック剤とイソシアネート化合物とに分解し、イソシアネート化合物を製造することで、副生成物の生成量増加を伴うことなく、高収率なイソシアネート化合物の製造方法できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

以下、本発明の製造方法について説明する。

[0237] 本実施形態に係るイソシアネート化合物の製造方法における反応工程では、化合物 (1) の存在下で、ブロックイソシアネート化合物を熱処理によって、ブロック剤とイソシアネート化合物とに分解し、イソシアネート化合物を得る。

[0238] 化合物 (1) は上述の一般式 (1) で表される化合物 (1) を使用する。
なかでも、一般式 (1) 中、 R^3 が芳香族炭化水素基の場合、ウレイレン基の分解により生成する有機アミンと化合物 (1) との反応性が向上し、効率的にウレイレン基を低減できることからより好ましい。

[0239] イソシアネート化合物の製造方法 1 に用いる化合物 (1) は、 R^3 として、芳香族炭化水素基を選択した場合、炭素数は 6 以上 70 以下が好ましく、6 以上 20 以下がより好ましく、6 以上 12 以下がさらに好ましく、6 以上 10 以下が特に好ましい。

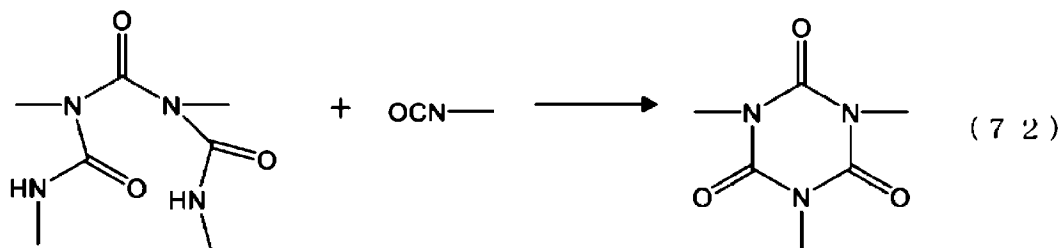
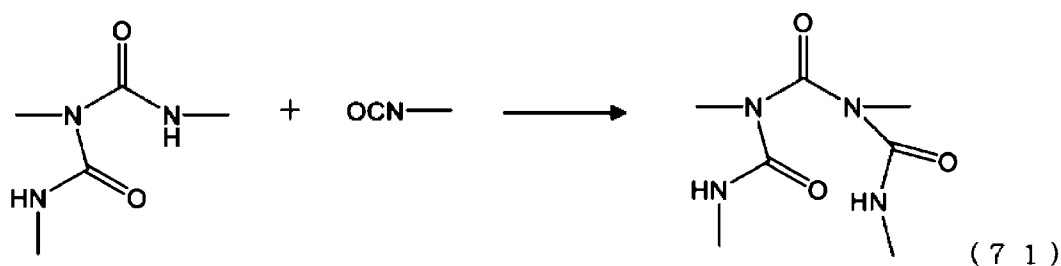
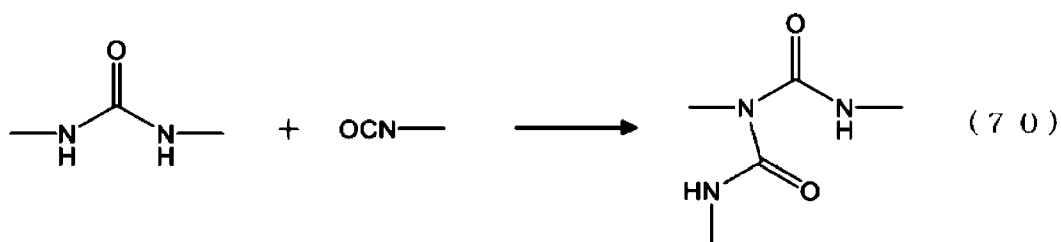
R^3 における芳香族炭化水素基としては、無置換でも置換基を有してもよい

、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。これらの芳香族炭化水素基の置換基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。R³における芳香族炭化水素基の置換基として選択される脂肪族炭化水素基としては、R³における脂肪族炭化水素基として例示された基と同じ基が挙げられる。置換基のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0240] R³における芳香族炭化水素基として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0241] ウレイレン基は例えば下記式(70)、(71)、(72)で表される反応によってイソシアネートと反応し、副生物を生じる。

[0242] [化27]



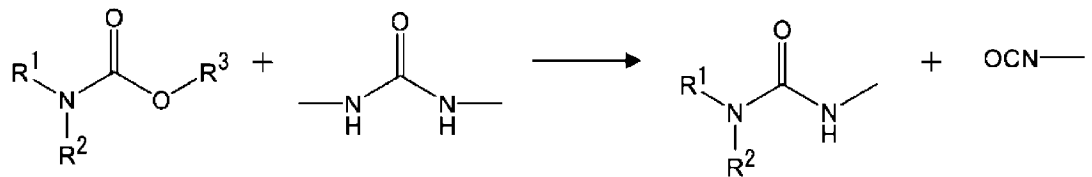
[0243] 化合物(1)はウレイレン基と反応することで、ウレイレン基による副生成物の生成を抑制する。化合物(1)とウレイレン基との反応は、下記一般

式 A 及び下記一般式 B のいずれか一方又は両方で表される。

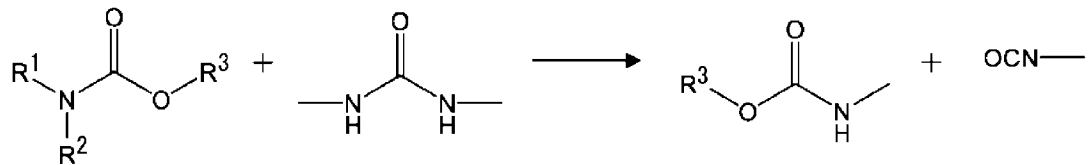
ここで、ウレイレン基は熱解離によりアミノ基とイソシアネート基に分解し、生成したアミノ基が化合物 (1) と反応することで下記一般式 A 及び下記一般式 B のいずれか一方又は両方の反応が進行するものと推定される。一般式 A の反応と一般式 B の反応のいずれが優位であるかは、カルボニルと結合した基の脱離能に依存することから、一般式 A の反応が優位である。

[0244] [化28]

一般式 A



一般式 B

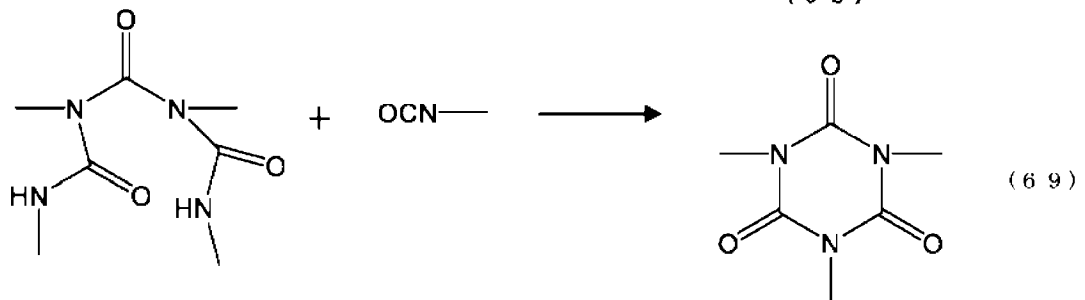
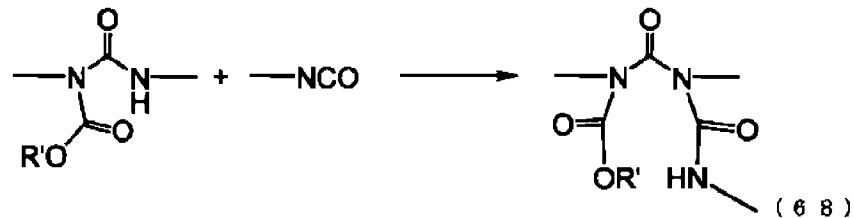
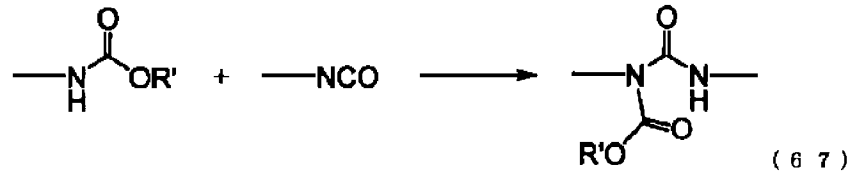


[0245] ここで、一般式 B の反応が進行した場合、得られたカルバミン酸エステルは、下記一般式 C で表される反応によって、イソシアネートと反応し例えば (67)、(68)、(69) に示したような反応が進行する。

[0246]

[化29]

一般式 C



[0247] 一方、一般式 A の反応が進行した場合、得られた 3 置換尿素基は、前述したイソシアネートとの反応は軽微もしくは認められない。この原因は明らかではないが、得られた 3 置換尿素基は立体障害が大きいことが原因と推測される。

[0248] 反応工程において、化合物 (1) の存在量は、熱分解速度を向上する観点からは、多い方が好ましい。具体的には、化合物 (1) の存在量が、ブロックイソシアネート化合物に対して 1 質量 ppm 以上であることが好ましく、100 質量 ppm 以上がより好ましく、1000 質量 ppm 以上が更に好ましく、10000 質量 ppm 以上がこと更に好ましい。また、ウレイレン基による副生成物の生成を抑制する観点からは、化合物 (1) の存在量はウレイレン基に対して 0.1 mol % 以上が好ましく 1 mol % 以上がより好ましく、10 mol % 以上が更に好ましく、100 mol % 以上がこと更に好ましい。

[0249] 反応工程における反応温度（ブロックイソシアネート化合物の熱分解温度

）に関しては、特に限定されず、ブロックイソシアネート化合物がブロック剤とイソシアネート化合物に分解する速度、熱変性及び着色の程度に応じて適宜選択される。イソシアネート化合物の変性を抑制する観点から、反応温度は350℃以下が好ましく、300℃以下がより好ましく、260℃以下がさらに好ましい。一方、反応温度が低温の場合、凝縮器の温度を低温に設定する必要を生じ、新たな設備を必要とする場合があるため、その観点からは、50℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましく、100℃以上がさらに好ましい。

[0250] 反応工程における反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常、絶対圧で20Pa以上 2×10^7 Pa以下の範囲で行われる。

[0251] 反応工程は酸素の存在下で行われていてもよい。反応工程を酸素存在下で実施する場合は、イソシアネート化合物の熱変性及び着色が引き起こされることから、ブロックイソシアネート化合物の熱分解装置内の酸素存在量は低減されていることが好ましい。一方、大型の製造設備を考えた場合、ブロックイソシアネート化合物の熱分解装置内の酸素存在量を下げするためには、製造設備への空気の漏れ込みを低減する必要があるため、そのため設備の設計基準がより厳しくなり設備費の増加が引き起こされる。その観点から、反応工程に供給されるガス中の酸素濃度は高い条件で管理することが好ましく、0容積%超で管理することが好ましく、0.0001容積%超で管理することがより好ましく、0.001容積%超で管理することがさらに好ましい。

[0252] 反応工程において、任意の溶媒を任意の割合で用いてもよい。溶媒としては、ブロックイソシアネート化合物等との反応性を有さない不活性溶媒が好ましい。そのような溶媒としては、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、リン酸エステル系溶媒、炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒又は炭酸誘導体系溶媒が好ましい。

[0253] 反応工程において、反応溶液は、任意の金属を任意の割合で含んでもよい。金属の形態は、錯体であってもよく、或いは、固体であってもよい。金属

は、ブロックイソシアネート化合物の熱分解温度を低減する一方で、熱変性、劣化、及び着色を引き起こす場合がある。ブロックイソシアネート化合物の質量に対して、金属の含有量は10質量%未満が好ましく、1質量%未満がより好ましく、0.1質量ppm未満がさらに好ましい。

[0254] 反応工程において、反応溶液は、有機酸、無機酸、有機塩基又は無機塩基を含んでいてもよい。これらの酸や塩基は、ブロックイソシアネートの熱分解において触媒として作用し、熱分解に必要な温度を低減することができる。一方、これらの酸や塩基はブロックイソシアネートの熱分解において副反応の触媒としても作用する。これらの観点から、これらの有機酸や無機酸、有機塩基及び無機塩基の含有量は、ブロックイソシアネート化合物の質量に対して、10質量%未満が好ましく、1質量%未満がより好ましく、0.1質量%未満がさらに好ましく、1質量ppb未満が特に好ましい。

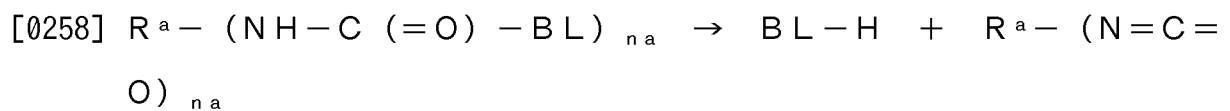
[0255] ブロックイソシアネート化合物の熱分解装置に関しては、特に限定されず、公知の熱分解装置が使用できる。例えば、凝縮装置に接続された容器内にブロックイソシアネート化合物を含む組成物を入れ、容器を加熱しブロックイソシアネート化合物の熱分解を行い、その後、或いは、熱分解と同時に生成したブロック剤を含む蒸気を凝縮装置に導き、イソシアネート化合物とブロック剤をバッチ方式で分離する装置、ブロックイソシアネート化合物の熱分解温度以上に加熱された蒸留塔にブロックイソシアネート化合物を含む組成物を連続的に導入し、ブロックイソシアネート化合物を熱分解すると同時に生成したブロック剤とイソシアネート化合物を分離し、遊離のイソシアネート化合物とブロック剤を連続的に得る装置、ブロックイソシアネート化合物の熱分解温度以上に加熱された蒸発缶や薄膜中にブロックイソシアネート化合物を導入し、熱分解により生成したブロック剤とイソシアネート化合物を含む蒸気を蒸留塔に導き、蒸留塔内でブロック剤とイソシアネート化合物を分離する装置等を用いることができる。

[0256] ブロックイソシアネート化合物の熱分解装置のうち、ブロックイソシアネート化合物を含む組成物及び熱分解時に生成するブロック剤、イソシアネー

ト化合物、その他の成分と接触する部位の材質は、ブロックイソシアネート化合物、ブロック剤、イソシアネート化合物、その他の成分の変性等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。材質として具体的には、例えば、鉄鋼、ステンレス、セラミック、カーボン、及びこれらをライニングしたものが挙げられる。

[0257] [ブロックイソシアネート化合物]

ブロックイソシアネート化合物は、下記反応式に示すように、熱によりブロック剤とイソシアネート化合物とに解離し得る化合物である。

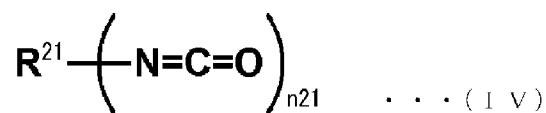


[0259] 上記反応式中、 $BL - H$ はブロック剤であり、活性水素を有する。 R^a は、 n_a 個の有機基であり、 n_a は1以上の整数である。 $BL -$ は、ブロック剤から活性水素を除いた残基である。

[0260] [イソシアネート化合物]

反応工程におけるイソシアネート化合物としては、下記一般式(ⅠⅤ)で表されるイソシアネート化合物(以下、「イソシアネート化合物(ⅠⅤ)」と称する場合がある)が好ましく用いられる。

[0261] [化30]



[0262] (一般式(ⅠⅤ)中、 R^{21} は、 n_{21} 個の有機基である。 n_{21} は1以上12以下の整数である。)

[0263] R^{21} としては、1個以上12個以下の有機基であれば特に限定されないが、炭素原子及び水素原子からなる有機基(炭化水素基)又は炭素原子、酸素原子及び水素原子からなる有機基であることが好ましく、活性水素を有しない有機基であることがより好ましい。 R^{21} が有する酸素原子は、エーテル基又はエステル基を構成することが好ましい。

[0264] R^{21} における脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルキレン基、ア

ルカントリイル基、シクロアルキル基、シクロアルキレン基若しくはシクロアルカントリイル基、又は、これらの二つ以上から構成される基が好ましい。

[0265] R^{21} における芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の炭素数6以上13以下の芳香環を有する基が好ましい。置換基としては、例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

[0266] イソシアネート化合物（IV）としては、単官能イソシアネート化合物、2官能イソシアネート化合物、多官能イソシアネート化合物が挙げられる。

[0267] 単官能イソシアネート化合物において R^{21} となる1価の有機基としては、置換又は無置換の、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基等が挙げられる。

[0268] 2官能イソシアネート化合物において R^{21} となる2価の有機基としては、置換又は無置換の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アリーレンジアルキレン基、アルキレンジアリーレン基、アルキレンジシクロアルキレン基等が挙げられる。2官能イソシアネート化合物が、イソホロンジイソシアネート等の、イソシアナトアルキル基を有する化合物であってもよく、ジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネート等の、イソシアナトシクロアルキル基を有する化合物であってもよく、ジフェニルメタンジイソシアネート等の、イソシアナトアリール基を有する化合物であってもよく、リジンジイソシアネート等の、カルボニル基を有する化合物であってもよい。

[0269] 多官能イソシアネート化合物において R^{21} となる多価の有機基としては、置換又は無置換の、アルカントリイル基、シクロアルカントリイル基、アリーントリイル基等が挙げられる。多官能イソシアネート化合物が、4-イソシアナトメチルー1, 8-オクタメチレンジイソシアネート等の、イソシアナトアルキル基を有する化合物であってもよく、リジントリイソシアネート等の、カルボニル基を有する化合物であってもよい。

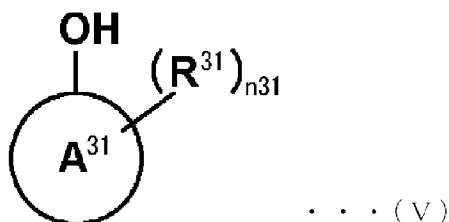
[0270] [ブロック剤]

ブロック剤は、活性水素を有する化合物である。反応工程におけるブロック剤が、ヒドロキシ化合物、アミン化合物及びアンモニアからなる群より選ばれる1種類以上の化合物を含むことが好ましい。また、ヒドロキシ化合物としては、芳香族ヒドロキシ化合物及び脂肪族ヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1種類以上の化合物が挙げられる。

[0271] (芳香族ヒドロキシ化合物であるブロック剤)

ブロック剤として好ましい芳香族ヒドロキシ化合物としては、下記一般式(V)で表される芳香族ヒドロキシ化合物が挙げられる。

[0272] [化31]



[0273] (一般式(V)中、環 A^{31} は、炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素環である。 R^{31} は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、炭素数1以上20以下のアルキル基、炭素数1以上20以下のアルコキシ基、炭素数1以上20以下のアルキルオキシカルボニル基、炭素数1以上20以下のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6以上20以下のアリール基、炭素数6以上20以下のアリールオキシ基、炭素数7以上20以下のアラルキル基、又は炭素数7以上20以下のアラルキルオキシ基である。 R^{31} は、環 A^{31} と結合して環構造を形成してもよい。また、 n_{31} は1以上10以下の整数である。)

[0274] 環 A^{31} は、単環でもよく、縮合環等の多環でもよい。環 A^{31} として具体的には、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ナフタセン環、クリセン環、ピレン環、トリフェニレン環、ペントレン環、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、アセフェナントリレン環等が挙げられる。中でも、環 A^{31} としては、ベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン

環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

[0275] 一般式 (V) に示すヒドロキシ基は、環 A^{31} において芳香族性を有する炭素原子と結合し、フェノール性を有する。環 A^{31} 及び $n \geq 1$ 個の R^{31} を有する芳香族炭化水素基は、置換又は無置換の、アリール基等の、1 価の芳香族炭化水素基であってもよい。

[0276] R^{31} は、水素原子を除いて、環 A^{31} の置換基である。環 A^{31} は、一般式 (V) に示したとおり、一つのヒドロキシ基と、 $n \geq 1$ 個の R^{31} を有する。 $n \geq 1$ 個の R^{31} はそれぞれ独立に、 R^{31} において例示された群から互いに異なるものを選択してもよく、同一のものを二つ以上選択してもよい。環 A^{31} は、上記 R^{31} 以外にも、環 A^{31} を構成する炭素原子と結合した水素原子及び／又は置換基を有していてもよい。環 A^{31} を構成する炭素原子と結合した水素原子、置換基及び官能基が、一般式 (V) に示した一つのヒドロキシ基及び $n \geq 1$ 個の R^{31} のみでもよい。

[0277] (脂肪族ヒドロキシ化合物であるブロック剤)

ブロック剤として好ましい脂肪族ヒドロキシ化合物としては、下記一般式 (V I) で表される脂肪族ヒドロキシ化合物が挙げられる。

[0278] [化32]



[0279] (一般式 (V I) 中、 R^{41} は、置換又は無置換の、エーテル基、カルボニル基又はエステル基を有してもよい、炭素数 1 以上 24 以下の脂肪族炭化水素基である。)

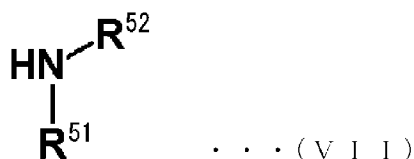
[0280] R^{41} は、1 価の脂肪族炭化水素基である。 R^{41} における脂肪族炭化水素基の炭素数は、1 以上 24 以下であり、1 以上 20 以下が好ましく、1 以上 12 以下がより好ましい。 R^{41} における脂肪族炭化水素基は飽和でも、不飽和でもよい。一般式 (V I) に示した一つのヒドロキシ基は、 R^{41} において飽和の炭素原子と結合して、アルコール性を有する。

[0281] (第二級アミン化合物であるブロック剤)

ブロック剤として好ましい第二級アミン化合物としては、下記一般式 (V

ⅠⅠ) で表される第二級アミン化合物が挙げられる。

[0282] [化33]



[0283] (一般式 (V11) 中、 R^{51} 及び R^{52} はそれぞれ独立に、1 価の有機基である。 R^{51} 及び R^{52} は互いに結合して、炭素-炭素結合、炭素-酸素-炭素結合又は炭素-窒素-炭素結合により環構造を形成していてもよい。)

[0284] 中でも、 R^{51} 及び R^{52} は、置換又は無置換の、エーテル基、カルボニル基、又はエステル基を有してもよい、炭素数 1 以上 70 以下の 1 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 70 以下の 1 価の芳香族炭化水素基であることが好ましい。 R^{51} 及び R^{52} は、活性水素を含まない有機基であることが好ましく、置換又は無置換のアミノ基を含まない有機基であることがより好ましい。

[0285] R^{51} 及び R^{52} における脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基等が挙げられる。 R^{51} 及び R^{52} における脂肪族炭化水素基の炭素数は、1 以上 70 以下が好ましく、1 以上 20 以下がより好ましく、1 以上 12 以下がさらに好ましく、1 以上 10 以下が特に好ましい。 R^{51} 及び R^{52} における脂肪族炭化水素基の置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0286] R^{51} 及び R^{52} における芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。 R^{51} 及び R^{52} における芳香族炭化水素基の炭素数は、6 以上 70 以下が好ましく、6 以上 20 以下がより好ましく、6 以上 12 以下がさらに好ましく、6 以上 10 以下が特に好ましい。 R^{51} 及び R^{52} における芳香族炭化水素基の置換基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、水酸基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0287] R^{51} 及び R^{52} が互いに結合して環構造を形成する場合、 R^{51} 及び R^{52} が互いに結合してなる基は、2 価の有機基である。 R^{51} 及び R^{52} が互いに結合し

てなる基としては、置換又は無置換の、エーテル基、カルボニル基、エステル基、置換イミノ基（ $-\text{N}(-\text{R}^{53})-$ ）、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 基、置換アミド基（ $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(-\text{R}^{54})-$ ）又は置換イミド基（ $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(-\text{R}^{55})-\text{C}(=\text{O})-$ ）を有してもよい、炭素数1以上70以下の2価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上70以下の2価の芳香族炭化水素基が挙げられる。 R^{53} 、 R^{54} 及び R^{55} としては、1価の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0288] 《イソシアネート化合物の製造方法2》

本実施形態に係るイソシアネート化合物の製造方法は、上記一般式（ⅠⅠ）で表される構造（以下、「キナゾリンジオン構造（ⅠⅠ）」と称する場合がある）を有する化合物の存在下で、ブロックイソシアネート化合物を熱処理によって、ブロック剤とイソシアネート化合物とに分解し、イソシアネート化合物を得る反応工程を含む。

[0289] 発明者らは、キナゾリンジオン構造（ⅠⅠ）を有する化合物の存在下で、ブロックイソシアネート化合物を熱処理によって、ブロック剤とイソシアネート化合物とに分解し、イソシアネート化合物を製造することで、副生成物の生成量増加を伴うことなく、熱分解速度の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0290] [反応工程]

本実施形態に係るイソシアネート化合物の製造方法における反応工程では、キナゾリンジオン構造（ⅠⅠ）を有する化合物の存在下で、ブロックイソシアネート化合物を熱処理によって、ブロック剤とイソシアネート化合物とに分解し、イソシアネート化合物を得る。

[0291] 反応工程において、キナゾリンジオン構造（ⅠⅠ）を有する化合物の存在量は、熱分解速度を向上する観点からは、多い方が好ましい。具体的には、キナゾリンジオン構造（ⅠⅠ）を有する化合物の存在量が、ブロックイソシアネート化合物に対して1質量ppm以上であることが好ましく、100質量ppm以上がより好ましく、1000質量ppm以上が更に好ましく、1

0000質量ppm以上がこと更に好ましい。

[0292] イソシアネート化合物の製造方法2における、ブロックイソシアネート化合物、イソシアネート化合物及びブロック剤に関する説明は、上記イソシアネート化合物の製造方法1におけるブロックイソシアネート化合物、イソシアネート化合物及びブロック剤に関する説明と同様である。

[0293] 反応工程における反応温度（ブロックイソシアネート化合物の熱分解温度）に関しては、特に限定されず、ブロックイソシアネート化合物がブロック剤とイソシアネート化合物に分解する速度、熱変性及び着色の程度に応じて適宜選択される。イソシアネート化合物の変性を抑制する観点から、反応温度は350℃以下が好ましく、300℃以下がより好ましく、260℃以下がさらに好ましい。一方、反応温度が低温の場合、凝縮器の温度を低温に設定する必要を生じ、新たな設備を必要とする場合があるため、その観点からは、50℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましく、100℃以上がさらに好ましい。

[0294] 反応工程における反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常、絶対圧で20Pa以上 2×10^7 Pa以下の範囲で行われる。

[0295] 反応工程において、任意の溶媒を任意の割合で用いてもよい。溶媒としては、ブロックイソシアネート化合物等との反応性を有さない不活性溶媒が好ましい。そのような溶媒としては、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、リン酸エステル系溶媒、炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒又は炭酸誘導体系溶媒が好ましい。

[0296] 反応工程において、反応溶液は、任意の金属を任意の割合で含んでもよい。金属の形態は、錯体であってもよく、或いは、固体であってもよい。金属は、ブロックイソシアネート化合物の熱分解温度を低減する一方で、熱変性、劣化、及び着色を引き起こす場合がある。ブロックイソシアネート化合物の質量に対して、金属の含有量は10質量%未満が好ましく、1質量%未満がより好ましく、0.1質量ppm未満がさらに好ましい。

[0297] 反応工程において、反応溶液は、有機酸、無機酸、有機塩基又は無機塩基を含んでいてもよい。これらの酸や塩基は、ブロックイソシアネートの熱分解において触媒として作用し、熱分解に必要な温度を低減することができる。一方、これらの酸や塩基はブロックイソシアネートの熱分解において副反応の触媒としても作用する。これらの観点から、これらの有機酸や無機酸、有機塩基及び無機塩基の含有量は、ブロックイソシアネート化合物の質量に対して、10質量%未満が好ましく、1質量%未満がより好ましく、0.1質量%未満がさらに好ましく、1質量ppb未満が特に好ましい。

[0298] ブロックイソシアネート化合物の熱分解装置に関しては、特に限定されず、公知の熱分解装置が使用できる。例えば、凝縮装置に接続された容器内にブロックイソシアネート化合物を含む組成物を入れ、容器を加熱しブロックイソシアネート化合物の熱分解を行い、その後、或いは、熱分解と同時に生成したブロック剤を含む蒸気を凝縮装置に導き、イソシアネート化合物とブロック剤をバッチ方式で分離する装置、ブロックイソシアネート化合物の熱分解温度以上に加熱された蒸留塔にブロックイソシアネート化合物を含む組成物を連続的に導入し、ブロックイソシアネート化合物を熱分解すると同時に生成したブロック剤とイソシアネート化合物を分離し、遊離のイソシアネート化合物とブロック剤を連続的に得る装置、ブロックイソシアネート化合物の熱分解温度以上に加熱された蒸発缶や薄膜中にブロックイソシアネート化合物を導入し、熱分解により生成したブロック剤とイソシアネート化合物を含む蒸気を蒸留塔に導き、蒸留塔内でブロック剤とイソシアネート化合物を分離する装置等を用いることができる。

[0299] ブロックイソシアネート化合物の熱分解装置のうち、ブロックイソシアネート化合物を含む組成物及び熱分解時に生成するブロック剤、イソシアネート化合物、その他の成分と接触する部位の材質は、ブロックイソシアネート化合物、ブロック剤、イソシアネート化合物、その他の成分の変性等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。材質として具体的には、例えば、鉄鋼、ステンレス、セラミック、カーボン、及びこれら

をライニングしたものが挙げられる。

[0300] 《イソシアネート化合物の製造方法 3》

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法 3 は、上記一般式 (I) 及び (II) の両方で表される構造を有する化合物の存在下で、ブロックイソシアネート化合物を熱処理によって、ブロック剤とイソシアネート化合物とに分解し、イソシアネート化合物を得る反応工程を含む。

[0301] 一般式 (I) 及び (II) の両方で表される構造を有する化合物の存在下で、ブロックイソシアネート化合物を熱処理によって、ブロック剤とイソシアネート化合物とに分解し、イソシアネート化合物を得る反応工程において、化合物 (I) 又は (II) の存在量は、ブロックイソシアネート化合物に対して各々 1 質量 ppm 以上であることが好ましく、各々 100 質量 ppm 以上がより好ましく、各々 1000 質量 ppm 以上が更に好ましく、各々 10000 質量 ppm 以上がこと更に好ましい。い。また、ウレイレン基による副生成物の生成を抑制する観点からは、化合物 (I) の存在量はウレイレン基に対して 0.1 mol % 以上が好ましく 1 mol % 以上がより好ましく、10 mol % 以上が更に好ましく、100 mol % 以上がこと更に好ましい。

[0302] イソシアネート化合物の製造方法 3 における、ブロックイソシアネート化合物、イソシアネート化合物及びブロック剤に関する説明は、上記イソシアネート化合物の製造方法 1 におけるブロックイソシアネート化合物、イソシアネート化合物及びブロック剤に関する説明と同様である。

実施例

[0303] 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ない。なお、原料として使用した試薬はいずれも精製品を使用した。

[0304] <ポリイソシアネート組成物 1 の製造>

ポリイソシアネート化合物、化合物 (I) 及び反応停止剤を混合し、実施例 1 ~ 26、比較例 1 ~ 2 のポリイソシアネート組成物を製造した。

各成分の混合量、及び具体的な材料については、表 1～2 に記載する。

[0305] ポリイソシアネート化合物として、HDI、IPDI、PDI、MBDI、TDI、MDI、TTI、LTI、LDIのいずれか1つを使用した。

[0306] 反応停止剤として、ジブチルリン酸（DBP）を使用した。

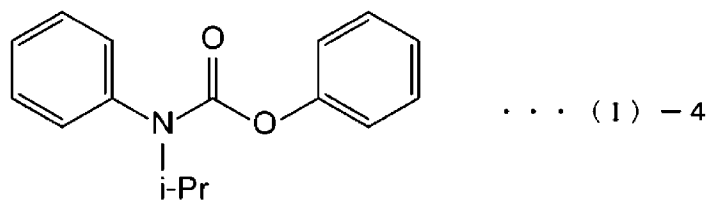
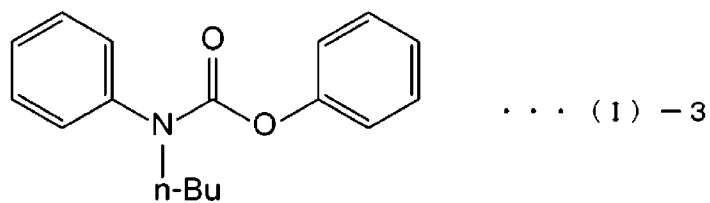
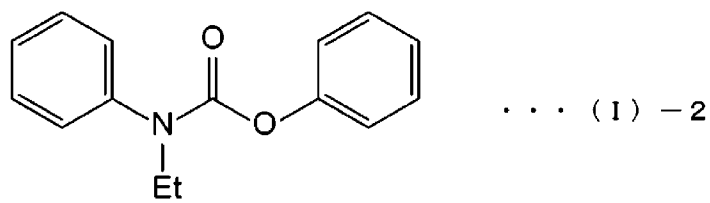
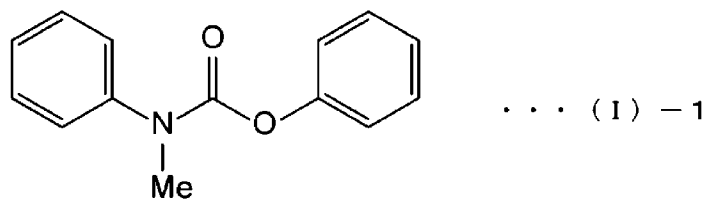
[0307] 化合物（I）としては、以下の化合物（I）-1～（I）-11を使用した。

以下の化学式中、各符号は以下の基を意味する。

- ・Me：メチル基
- ・Et：エチル基
- ・n-Bu：n-ブチル基
- ・i-Pr：イソプロピル基
- ・Oc：オクチル基
- ・Cumyl：クミル基

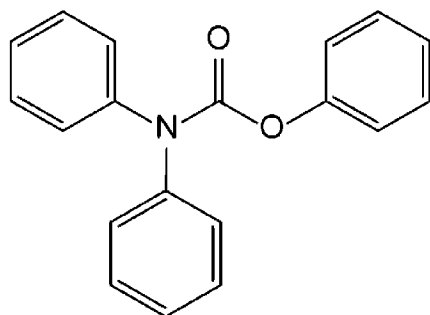
[0308]

[化34]

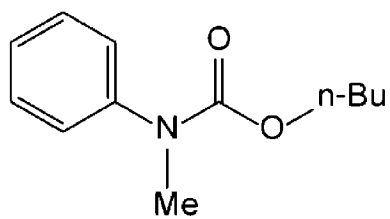


[0309]

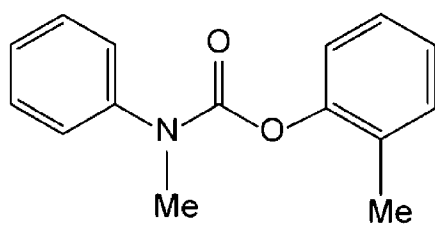
[化35]



... (1) - 5



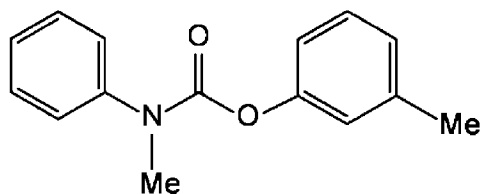
... (1) - 6



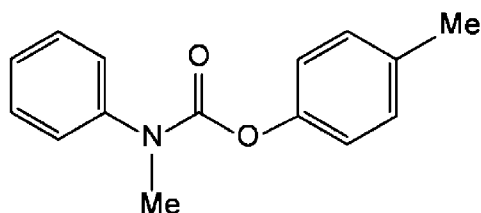
... (1) - 7

[0310]

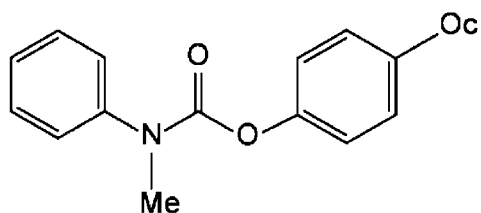
[化36]



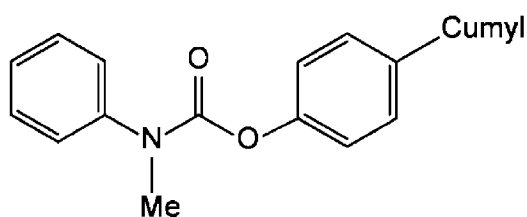
... (I) - 8



... (I) - 9



... (I) - 10



... (I) - 11

[0311] <着色抑制の評価>

貯蔵前後のポリイソシアネート組成物について、ハーゼン単位色数（A P H A ランク）による色試験を行い、着色抑制について評価した。

具体的には、貯蔵前のA P H A ランクは、得られたポリイソシアネート組成物 1 g をベンジルトルエン 2 g に溶解した試料を用いて測定した。ハーゼンメーターにて測定した値を元に、以下の評価基準でランク付けを行った。

[0312] (評価基準)

ランク 1 : A P H A 0 以上 5 未満

ランク 2 : A P H A 5 以上 10 未満

ランク 3 : A P H A 1 0 以上 1 5 未満

ランク 4 : A P H A 1 5 以上 2 0 未満

ランク 5 : A P H A 2 0 以上 2 5 未満

ランク 6 : A P H A 2 5 以上 3 0 未満

ランク 7 : A P H A 3 0 以上 3 5 未満

ランク 8 : A P H A 3 5 以上 4 0 未満

ランク 9 : A P H A 4 0 以上 4 5 未満

ランク 1 0 : A P H A 4 5 以上 5 0 未満

[0313] 300日間貯蔵後のA P H Aランクは、上記300日間貯蔵後のポリイソシアネート組成物1 gをベンジルトルエン2 gに溶解した試料を用いて測定した。ハーゼンメーターにて測定した値を元に、評価1と同一の評価基準でランク付けを行った。

[0314] <貯蔵安定性の評価>

貯蔵安定性は、300日間貯蔵期間終了後のポリイソシアネート組成物を試料として、GPCにて測定し、以下の面積比を用いて評価した。

面積比・・・(B) / (A)

(上記面積比において、(A)はUV吸収(210 nm)での2官能以上のイソシアネートに相当するピークの面積であり、(B)はイソシアネート10量体以上の領域にUV吸収(波長254 nm)を持つ化合物に相当するピークの面積である。)

[0315] イソシアネート10量体以上の領域にUV吸収(波長254 nm)を持つ化合物は高沸点な不純物成分であり、このような化合物の生成が少ない場合、貯蔵安定性が向上すると評価できる。

[0316] 300日間貯蔵後のピーク面積比(%)は、貯蔵期間終了後のポリイソシアネート組成物を試料として、GPCにて測定した。貯蔵方法は、上記で得られたポリイソシアネート組成物300 gを、500 mLのSUS製貯蔵容器に入れ、窒素置換して貯蔵し、日本国岡山県倉敷市児島地区の貯蔵環境で300日間貯蔵する方法とした。

実施例 18 と比較例 2 は、貯蔵容器をガラス瓶に変更し、貯蔵場所を屋外に変更して実施した。

[0317] (GPC の測定方法)

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 50 mg を 1 mL 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：PDA 検出器

流出量：0.6 mL / 分

カラム温度：30 °C

検量線の作成には、分子量 1,000 ~ 20,000 のポリスチレンを用いた。

[0318]

[表1]

	ポリイソシアネート化合物		貯蔵前	300日間貯蔵後		化合物(I)		反応停止剤	
	構造	含有率 (質量%)	APHA ランク	ピーク面積比 (%)	APHA ランク	構造	含有率 (質量ppm)	構造	含有率 (質量ppm)
実施例1	HDI	99.7	1	5	2	(I)-1	2.5	DBP	100
実施例2	HDI	99.5	1	4	1	(I)-1	20	DBP	100
実施例3	HDI	99.7	1	5	1	(I)-1	100	DBP	100
実施例4	HDI	99.7	1	5	1	(I)-1	500	DBP	100
実施例5	HDI	99.4	1	4	1	(I)-1	1000	DBP	100
実施例6	HDI	99.7	1	5	3	(I)-1	10000	DBP	100
実施例7	HDI	99.3	2	5	4	(I)-1	50000	DBP	100
実施例8	HDI	99.6	1	6	1	(I)-2	100	DBP	100
実施例9	HDI	99.2	1	5	1	(I)-3	100	DBP	100
実施例10	HDI	99.7	1	5	1	(I)-4	100	DBP	100
実施例11	HDI	99.3	3	5	4	(I)-5	100	DBP	100
実施例12	HDI	99.3	2	6	3	(I)-6	100	DBP	100
実施例13	HDI	99.7	1	5	1	(I)-7	100	DBP	100

[0319]

[表2]

	ポリイソシアネート化合物		貯蔵前	300日間貯蔵後		化合物(1)		反応停止剤	
	構造	含有率 (質量%)	APIA ランク	ピーク面積比 (%)	APIA ランク	構造	含有率 (質量ppm)	構造	含有率 (質量ppm)
実施例14	HDI	99.7	1	4	1	(1)-8	100	DBP	100
実施例15	HDI	99.7	1	5	1	(1)-9	100	DBP	100
実施例16	HDI	99.7	1	5	1	(1)-10	100	DBP	100
実施例17	HDI	99.7	1	4	1	(1)-11	100	DBP	100
実施例18	HDI	99.7	1	5	2	(1)-1	100	DBP	100
実施例19	IPDI	99.4	1	5	1	(1)-1	100	DBP	100
実施例20	PDI	99.2	1	4	1	(1)-1	100	DBP	100
実施例21	MBCI	97.1	1	5	1	(1)-1	100	DBP	100
実施例22	TDI	99.1	1	5	1	(1)-1	100	DBP	100
実施例23	MDI	98	2	6	2	(1)-1	100	DBP	100
実施例24	TTI	98	1	5	1	(1)-1	100	DBP	100
実施例25	LTl	97	1	5	1	(1)-1	100	DBP	100
実施例26	LDI	98.5	1	5	1	(1)-1	100	DBP	100
比較例1	HDI	99.1	2	6	5	-	-	DBP	100
比較例2	HDI	99.7	1	7	6	-	-	DBP	100

[0320] 表1及び2から、化合物(1)からなる群より選ばれる化合物を含有するポリイソシアネート組成物1は、貯蔵安定性及び着色抑制に優れていた。

[0321] 化合物(1)を含有しないポリイソシアネート組成物は、300日間貯蔵期間中にゲル化し、GPC測定が不可能であった。

[0322] <ポリイソシアネート組成物2の製造>

キナゾリンジオン化合物と、ポリイソシアネート化合物とを含むポリイソシアネート組成物2を製造した。

具体的には、表3に示すように、ポリイソシアネート化合物として、HDI、IPDI、PDI、MBCI、TDI、MDI、TTI、LTI、LDIのいずれか1つを用いて、ポリイソシアネート組成物2を調製した。

[0323] キナゾリンジオン化合物としては、第二級アミン化合物と炭酸誘導体とを反応させて得られる化合物であって、N-メチルアニリン（NMA）由来の化合物、N-エチルアニリン（NEA）由来の化合物、N-ブチルアニリン（NBA）由来の化合物、N-イソプロピルアニリン（NiPA）由来の化合物のいずれか1つを用いた。

[0324] NMA由来の化合物は、上記一般式（I）において、 R^{210} がメチル基であり、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} が水素である。

NEA由来の化合物は、上記一般式（I）において、 R^{210} がエチル基であり、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} が水素である。

NBA由来の化合物は、上記一般式（I）において、 R^{210} がn-ブチル基であり、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} が水素である。

NiPA由来の化合物は、上記一般式（I）において、 R^{210} がイソプロピル基であり、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} が水素である。

[0325] 上記<着色抑制の評価>に記載の方法と同様の方法により、貯蔵前のAPHAランク付けを行った。

上記<貯蔵安定性の評価>に記載の方法と同様の方法により、貯蔵安定性を評価した。

[0326] <貯蔵後のAPHAランク評価>

300日間貯蔵後のAPHAランクは、上記<着色抑制の評価>に記載の方法により300日間貯蔵後のポリイソシアネート組成物1gをベンジルトルエン2gに溶解した試料を用いて測定した。ハーゼンメーターにて測定した値を元に、上記<着色抑制の評価>と同一の評価基準でランク付けを行っ

た。

[0327] [表3]

	ポリイソシアネート化合物		貯蔵前	300日間貯蔵後		キナゾリンジオン化合物	
	構造	含有率 (質量%)		APHA ランク	ピーク 面積比 (%)	構造	含有率 (質量ppm)
実施例1-I	HDI	99.7	1	2	20	NMA由来	2.5
実施例2-I	HDI	99.5	1	1	18	NMA由来	20
実施例3-I	HDI	99.7	1	1	13	NMA由来	100
実施例4-I	HDI	99.7	1	2	7	NMA由来	500
実施例5-I	HDI	99.4	1	2	5	NMA由来	1000
実施例6-I	HDI	99.7	1	2	2	NMA由来	10000
実施例7-I	HDI	99.3	1	3	1	NMA由来	50000
実施例8-I	HDI	99.6	1	2	15	NEA由来	100
実施例9-I	HDI	99.2	1	2	16	NBA由来	100
実施例10-I	HDI	99.7	1	2	18	NiPA由来	100
実施例11-I	IPDI	99.4	1	2	15	NMA由来	100
実施例12-I	PDI	99.2	1	2	13	NMA由来	100
実施例13-I	MBCI	97.1	1	2	11	NMA由来	100
実施例14-I	TDI	99.1	1	2	19	NMA由来	100
実施例15-I	MDI	98	1	2	18	NMA由来	100
実施例16-I	TTI	98	1	2	14	NMA由来	100
実施例17-I	LTI	97	1	2	19	NMA由来	100
実施例18-I	LDI	98.5	1	2	18	NMA由来	100
比較例1-I	HDI	99.1	2	3	-	-	-

[0328] 表3から、キナゾリンジオン化合物（I）からなる群より選ばれる化合物を含有するポリイソシアネート組成物2は、貯蔵安定性及び着色抑制に優れていた。

[0329] キナゾリンジオン化合物（I）を含有しないポリイソシアネート組成物

は、300日間貯蔵期間中にゲル化し、GPC測定が不可能であった。

[0330] <ポリイソシアネート組成物3の製造>

三置換尿素化合物と、ポリイソシアネート化合物とを含むポリイソシアネート組成物3を製造した。

具体的には、表4に示すように、ポリイソシアネート化合物として、HDI、IPDI、PDI、MBCI、TDI、MDI、TTI、LTI、LDIのいずれか1つを用いて、ポリイソシアネート組成物3を調製した。

[0331] 三置換尿素化合物としては、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の少なくとも1つを、第二級アミン化合物と反応させて得られる化合物を用いた。第二級アミン化合物としては、N-メチルアニリン（NMA）、N-エチルアニリン（NEA）、N-ブチルアニリン（NBA）、N-イソプロピルアニリン（NiPA）、ジエチルアミン（DEA）、ジフェニルアミン（DPA）のいずれか1つを用いた。

[0332] HDIを用いて得られる三置換尿素化合物は、上記一般式（1）で表される。

IPDIを用いて得られる三置換尿素化合物は、上記一般式（2）で表される。

PDIを用いて得られる三置換尿素化合物は、上記一般式（3）で表される。

MBCIを用いて得られる三置換尿素化合物は、上記一般式（4）で表される。

TDIを用いて得られる三置換尿素化合物は、上記一般式（5）及び（6）で表される。

MDIを用いて得られる三置換尿素化合物は、上記一般式（7）で表される。

TTIを用いて得られる三置換尿素化合物は、上記一般式（8）で表される。

LTIを用いて得られる三置換尿素化合物は、上記一般式（9）で表され

る。

L D I を用いて得られる三置換尿素化合物は、上記一般式 (10) で表される。

[0333] ポリイソシアネート化合物を NMA と反応させて得られる三置換尿素化合物は、上記一般式 (111) において、 R^{320} 及び R^{330} の 1 つがメチル基、他の 1 つがフェニル基である。

ポリイソシアネート化合物を NEA と反応させて得られる三置換尿素化合物は、上記一般式 (111) において、 R^{320} 及び R^{330} の 1 つがエチル基、他の 1 つがフェニル基である。

ポリイソシアネート化合物を NBA と反応させて得られる三置換尿素化合物は、上記一般式 (111) において、 R^{320} 及び R^{330} の 1 つが n-ブチル基、他の 1 つがフェニル基である。

ポリイソシアネート化合物を NiPA と反応させて得られる三置換尿素化合物は、上記一般式 (111) において、 R^{320} 及び R^{330} の 1 つがイソプロピル基、他の 1 つがフェニル基である。

ポリイソシアネート化合物を DEA と反応させて得られる三置換尿素化合物は、上記一般式 (111) において、 R^{320} 及び R^{330} がいずれもエチル基である。

ポリイソシアネート化合物を DPA と反応させて得られる三置換尿素化合物は、上記一般式 (111) において、 R^{320} 及び R^{330} がいずれもフェニル基である。

[0334] 上記＜着色抑制の評価＞に記載の方法と同様の方法により、貯蔵前の A P H A ランク付けを行った。

上記＜貯蔵安定性評価＞に記載の方法と同様の方法により、貯蔵安定性を評価した。

[0335] ＜貯蔵後の A P H A ランク評価＞

300 日間貯蔵後の A P H A ランクは、上記＜着色抑制の評価＞に記載の方法により 300 日間貯蔵後のポリイソシアネート組成物 1 g をベンジルト

ルエン 2 g に溶解した試料を用いて測定した。ハーゼンメーターにて測定した値を元に、上記〈着色抑制の評価〉と同一の評価基準でランク付けを行った。

[0336] [表4]

	ポリイソシアネート化合物		貯蔵前	300日間貯蔵後		三置換尿素化合物	
	構造	含有率 (質量%)		APHA ランク	ピーク 面積比 (%)	APHA ランク	構造 含有率 (質量ppm)
実施例1-III	HDI	99.7	1	1	18	2	HDI + NMA 2.5
実施例2-III	HDI	99.5	1	1	16	1	HDI + NMA 20
実施例3-III	HDI	99.7	1	1	10	1	HDI + NMA 100
実施例4-III	HDI	99.7	1	1	5	2	HDI + NMA 500
実施例5-III	HDI	99.4	1	1	3	2	HDI + NMA 1000
実施例6-III	HDI	99.7	1	1	1	2	HDI + NMA 10000
実施例7-III	HDI	99.6	1	1	11	2	HDI + NEA 100
実施例8-III	HDI	99.2	1	1	11	2	HDI + NBA 100
実施例9-III	HDI	99.7	1	1	13	2	HDI + NIPA 100
実施例10-III	IPDI	99.4	1	1	12	2	IPDI + NMA 100
実施例11-III	PDI	99.2	1	1	10	2	PDI + NMA 100
実施例12-III	MBCI	97.1	1	1	11	2	MBCI + NMA 100
実施例13-III	TDI	99.1	1	1	10	2	TDI + NMA 100
実施例14-III	MDI	98	1	1	10	2	MDI + NMA 100
実施例15-III	TTI	98	1	1	10	2	TTI + NMA 100
実施例16-III	LDI	97	1	1	10	2	LDI + NMA 100
実施例17-III	LDI	98.5	1	1	10	2	LDI + NMA 100
比較例1-III	HDI	99.7	1	1	-	3	- -
比較例2-III	HDI	99.5	1	1	30	2	HDI + DEA 100
実施例18-III	HDI	99.3	2	2	1	2	HDI + DPA 100

[0337] 表4から、 R^{320} 及び R^{330} のうち少なくとも1つは芳香族基を有する三置換尿素化合物（III）からなる群より選ばれる化合物を含有するポリイソシアネート組成物3は、貯蔵安定性及び着色抑制に優れていた。

[0338] 三置換尿素化合物（ⅠⅠⅠ）を含有しないポリイソシアネート組成物は、300日間貯蔵期間中にゲル化し、GPC測定が不可能であった。

[0339] R³²⁰及びR³³⁰のいずれも芳香族基でない三置換尿素化合物を含有するポリイソシアネート組成物は、貯蔵安定性に劣っていた。

[0340] <ポリイソシアネート組成物4の製造>

化合物（Ⅰ）、キナゾリンジオン化合物（ⅠⅠ）及び三置換尿素化合物（ⅠⅠⅠ）の内、2以上を含むポリイソシアネート組成物4を製造した。

[0341] 表5に示すように、ポリイソシアネート化合物として、HDI、IPDI、PDI、MBCI、TDI、MDI、TTI、LTI、LDIのいずれか1つを用いて、ポリイソシアネート組成物4を調製した。ここで化合物（Ⅰ）、キナゾリンジオン化合物及び三置換尿素化合物はポリイソシアネート組成物1～3の製造と同様の方法で調製した。

[0342] 上記<着色抑制の評価>に記載の方法と同様の方法により、貯蔵前のAPHAランク付けを行った。

上記<貯蔵安定性の評価>に記載の方法と同様の方法により、貯蔵安定性を評価した。

[0343] <貯蔵後のAPHAランク評価>

300日間貯蔵後のAPHAランクは、上記<着色抑制の評価>に記載の方法により300日間貯蔵後のポリイソシアネート組成物1gをベンジルトルエン2gに溶解した試料を用いて測定した。ハーゼンメーターにて測定した値を元に、上記<着色抑制の評価>と同一の評価基準でランク付けを行った。

[0344]

[表5]

	ポリイソシアネート化合物		貯蔵前		300日間貯蔵後		化合物 (I)		キナゾリンジオン化合物		三置換尿素化合物	
	構造	含有率 (質量%)	APHA ランク	ピーク面積比 (%)	APHA ランク	構造	含有率 (質量ppm)	構造	含有率 (質量ppm)	構造	含有率 (質量ppm)	
実施例1-IV	HDI	99.7	1	7	1	(I)-1	500	NMA由来	500	-	-	
実施例2-IV	HDI	99.7	1	5	1	(I)-1	500	-	-	HDI+NMA	500	
実施例3-IV	HDI	99.7	1	4	2	-	-	NMA由来	500	HDI+NMA	500	
実施例4-IV	HDI	99.7	1	1	1	(I)-1	500	NMA由来	500	HDI+NMA	500	
実施例5-IV	HDI	99.7	1	3	1	(I)-1	2.5	NMA由来	2.5	HDI+NMA	2.5	
実施例6-IV	HDI	99.7	1	2	1	(I)-1	20	NMA由来	20	HDI+NMA	20	
実施例7-IV	HDI	99.7	1	1	1	(I)-1	100	NMA由来	100	HDI+NMA	100	
実施例8-IV	HDI	99.7	1	1	1	(I)-1	1000	NMA由来	1000	HDI+NMA	1000	
実施例9-IV	HDI	99.7	1	1	1	(I)-1	10000	NMA由来	10000	HDI+NMA	10000	
実施例10-IV	HDI	99.7	1	1	2	(I)-1	50000	NMA由来	50000	HDI+NMA	50000	
実施例11-IV	IPDI	99.7	1	1	1	(I)-1	500	NMA由来	500	HDI+NMA	500	
実施例12-IV	PDI	99.7	1	1	1	(I)-1	500	NMA由来	500	HDI+NMA	500	
実施例13-IV	MBCI	99.7	1	1	1	(I)-1	500	NMA由来	500	HDI+NMA	500	
実施例14-IV	TDI	99.7	1	1	1	(I)-1	500	NMA由来	500	HDI+NMA	500	
実施例15-IV	MDI	99.7	1	1	1	(I)-1	500	NMA由来	500	HDI+NMA	500	
実施例16-IV	TTI	99.7	1	1	1	(I)-1	500	NMA由来	500	HDI+NMA	500	
実施例17-IV	LTi	99.7	1	1	1	(I)-1	500	NMA由来	500	HDI+NMA	500	
実施例18-IV	LDI	99.7	1	1	1	(I)-1	500	NMA由来	500	HDI+NMA	500	
比較例19-IV	HDI	99.7	2	-	3	-	-	-	-	-	-	

[0345] 表5から、化合物 (I)、キナゾリンジオン化合物 (II) 及び三置換尿

素化合物（ⅠⅠⅠ）の内、2以上を含むポリイソシアネート組成物4は、貯蔵安定性及び着色抑制に優れていた。特に、化合物（Ⅰ）、キナゾリンジオン化合物（ⅠⅠ）及び三置換尿素化合物（ⅠⅠⅠ）を含む実施例4-ⅠⅤ～実施例10-ⅠⅤはピーク面積比（%）が3以下かつAPHAランクが2以下でありこと更に貯蔵安定性及び着色抑制に優れていた。

[0346] 化合物（Ⅰ）、キナゾリンジオン化合物（ⅠⅠ）及び三置換尿素化合物（ⅠⅠⅠ）の内いずれも含有しないポリイソシアネート組成物（比較例19-ⅠⅤ）は、300日間貯蔵期間中にゲル化し、GPC測定が不可能であった。

[0347] <イソシアネート化合物の製造方法1>

化合物（Ⅰ）の存在下で、イソシアネート化合物を製造した。

[0348] [ブロックイソシアネート化合物の製造例]

ヘキサメチレンジイソシアネート20質量部、フェノール80質量部水0.1質量部を混合し、150℃で20時間反応させ、*diphenylhexane-1,6-diyl dicarbamate*を合成した。続いて、100℃、1Paで過剰量存在するフェノールを減圧留去した。1HNMR分析の結果、ウレイレン基5mol%、ブロックイソシアネート基95mol%含むブロックイソシアネート組成物BL-1を得た。

[0349] 表6に、得られたブロックイソシアネート化合物の略号、ウレイレン（-NHCONH-）基、ブロック化されたイソシアネート（BL-NCO）基の含有量を示す。

[0350] [実施例1A～15A]

充填剤の充填された凝縮管1（凝縮管1の凝縮液は300mLガラス容器中に入る構造）及び凝縮管2（凝縮管2の凝縮液は300mLガラス容器中には入らずTOP液として回収される）の先に減圧装置を備える300mLガラス容器中に、先述した製造例のブロックイソシアネート化合物、化合物（Ⅰ）及び溶媒を表7に示すように加えた。次いで、300mLガラス容器内温（反応温度）、減圧度、凝縮管1の温度、凝縮管2の温度を表2の反応

条件に示すように設定した。減圧装置で反応容器内を絶対圧で380 mmHgに調整し、その後3時間反応させた。

[0351] 得られた反応液に含まれるイソシアネート基の収率（NCO基 mol%）及びウレイレン基の残存率（ウレイレン基 mol%）を求めた。

[0352] [比較例1A～11A]

表8に示すように、化合物（I）を加えることなく、ブロックイソシアネート化合物及び溶媒をガラス容器中に加え、反応条件を設定したことを除き、実施例1A～15Aと同様の方法で、ブロックイソシアネート化合物を熱処理した。

[0353] なお、以下の表において、各略称は以下の化合物を意味する。

[0354] （イソシアネート化合物）

HD I：1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート

IPDI：イソホロンジイソシアネート（異性体混合物）

TDI：ジイソシアナートルエン（異性体混合物）

MDI：ジフェニルメタンジイソシアネート（異性体混合物）

HMDI：ジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネート

[0355] （ブロック剤）

PhOH：フェノール

o-cresol：o-クレゾール

m-cresol：m-クレゾール

p-cresol：p-クレゾール

n-BuOH：ノルマルブタノール

DBA：ジブチルアミン

NMA：N-メチルアニリン

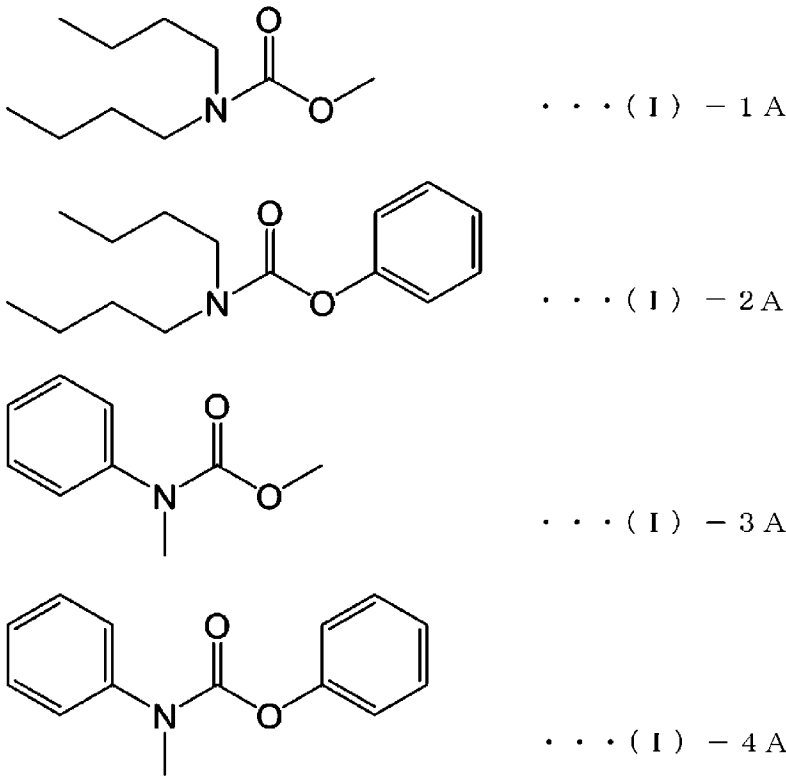
（溶媒）

ナフテン：ナフテン系溶剤（EXXOL™D80）

[0356] 下記表6中、化合物（I）の構造は以下の通りである。

[0357]

[化37]



[0358] [表6]

ブロック イソシアネート 化合物	イソシアネート 化合物	ブロック剤	ウレレン基 mol%	BL-NCO基 mol%
BL-1	HDI	PhOH	5	95
BL-2	HDI	o-cresol	5	95
BL-3	HDI	m-cresol	5	95
BL-4	HDI	p-cresol	5	95
BL-5	HDI	n-BuOH	5	95
BL-6	HDI	DBA	5	95
BL-7	HDI	NMA	5	95
BL-8	IPDI	PhOH	5	95
BL-9	HMDI	PhOH	5	95
BL-10	TDI	PhOH	5	95
BL-11	MDI	PhOH	5	95

[0359]

[表7]

	化合物(1)		ブロックイソシアネート			溶媒		反応温度	反応時間	反応後 BTM重量	反応成績	
	種類	質量部	種類	BL種類	質量部	種類	質量部	℃	時間	g	ウレイン基 mol%	NCO基 mol%
実施例1A	(1)-1A	20	BL-1	PhOH	20	ナフテン	150	250	3	100	2	82
実施例2A	(1)-2A	20	BL-1	PhOH	20	ナフテン	150	250	3	100	0	91
実施例3A	(1)-3A	20	BL-1	PhOH	20	ナフテン	150	250	3	100	1	80
実施例4A	(1)-4A	20	BL-1	PhOH	20	ナフテン	150	250	3	100	0	95
実施例5A	(1)-2A	20	BL-1	PhOH	20	ナフテン	150	250	3	100	0	91
実施例6A	(1)-2A	20	BL-2	o-cresol	20	ナフテン	150	250	3	100	0	92
実施例7A	(1)-2A	20	BL-3	m-cresol	20	ナフテン	150	250	3	100	0	91
実施例8A	(1)-2A	20	BL-4	p-cresol	20	ナフテン	150	250	3	100	0	92
実施例9A	(1)-2A	20	BL-5	n-BuOH	20	ナフテン	150	250	3	100	0	91
実施例10A	(1)-2A	20	BL-6	DBA	20	ナフテン	150	250	3	100	0	91
実施例11A	(1)-2A	20	BL-7	NMA	20	ナフテン	150	250	3	100	0	90
実施例12A	(1)-4A	20	BL-8	PhOH	20	ナフテン	150	250	3	100	0	95
実施例13A	(1)-4A	20	BL-9	PhOH	20	ナフテン	150	250	3	100	0	95
実施例14A	(1)-4A	20	BL-10	PhOH	20	ナフテン	150	250	3	100	0	95
実施例15A	(1)-4A	20	BL-11	PhOH	20	ナフテン	150	250	3	100	0	94

[表8]

	化合物(1)		ブロックイソシアネート			溶媒		反応温度	反応時間	反応後 BTM重量	反応成績	
	種類	質量部	種類	BL種類	質量部	種類	質量部	℃	時間	g	ウレレン基 mol%	NCO基 mol%
比較例1A	-	-	BL-1	PhOH	20	ナフテン	150	250	3	100	5	53
比較例2A	-	-	BL-2	o-cresol	20	ナフテン	150	250	3	100	5	51
比較例3A	-	-	BL-3	m-cresol	20	ナフテン	150	250	3	100	5	50
比較例4A	-	-	BL-4	p-cresol	20	ナフテン	150	250	3	100	5	51
比較例5A	-	-	BL-5	n-BuOH	20	ナフテン	150	250	3	100	5	39
比較例6A	-	-	BL-6	DBA	20	ナフテン	150	250	3	100	5	32
比較例7A	-	-	BL-7	NMA	20	ナフテン	150	250	3	100	5	38
比較例8A	-	-	BL-8	PhOH	20	ナフテン	150	250	3	100	5	51
比較例9A	-	-	BL-9	PhOH	20	ナフテン	150	250	3	100	5	52
比較例10A	-	-	BL-10	PhOH	20	ナフテン	150	250	3	100	5	38
比較例11A	-	-	BL-11	PhOH	20	ナフテン	150	250	3	100	5	43

[0361] 表7から、化合物(1)の存在下で、ブロックイソシアネート化合物を熱分解した場合、ウレレン基の残存率(ウレレン基 mol%)が減少し

、イソシアネート基の収率（NCO基 mol %）が向上した。

[0362] 一方、表8から、化合物（I）を存在させることなくブロックイソシアネート化合物を熱分解した場合、ウレイレン基の残存率が変化せず、イソシアネート基の収率は低下した。

[0363] <イソシアネート化合物の製造方法2>

化合物（II）の存在下で、イソシアネート化合物を製造した。

[0364] [ブロックイソシアネート化合物の製造例]

SUS製耐圧容器中にイソシアネート化合物を1質量部、ブロック剤を9質量部加え、150℃で20時間反応させた。得られた反応液中に含まれる遊離のブロック剤を減圧留去し、ブロックイソシアネート組成物を得た。

[0365] 表9に、得られたブロックイソシアネート化合物の略号、ブロック化されたイソシアネート（BL-NCO）基の含有量を示す。

[0366] [実施例1B～17B]

充填剤の充填された凝縮管1（凝縮管1の凝縮液は300mLガラス容器中に入る構造）及び凝縮管2（凝縮管2の凝縮液は300mLガラス容器中には入らずTOP液として回収される）の先に減圧装置を備える300mLガラス容器中に、先述した製造例のブロックイソシアネート化合物、化合物（II）に相当する触媒及び溶媒を表10に示すように加えた。次いで、300mLガラス容器内温（反応温度）、減圧度、凝縮管1の温度、凝縮管2の温度を表2の反応条件に示すように設定し、その後3時間反応させた。

[0367] 得られた反応液に含まれるイソシアネート基の収率（NCO基 mol %）及びブロック化されたイソシアネート基の残存率（BL-NCO基 mol %）を求めた。また、イソシアネート基の収率及びブロック化されたイソシアネート基の残存率の和をマスバランス（MB mol %）として求めた。

[0368] [比較例1B～13B]

表11に示すように、触媒を加えることなく、ブロックイソシアネート化合物及び溶媒をガラス容器中に加え、反応条件を設定したことを除き、実施

例 1 B ～ 1 7 B と同様の方法で、ブロックイソシアネート化合物を熱処理した。

[0369] [比較例 1 4 B]

表 1 1 に示すように、ブロックイソシアネート化合物、触媒及び溶媒をガラス容器中に加え、反応条件を設定したことを除き、実施例 1 B ～ 1 7 B と同様の方法で、ブロックイソシアネート化合物を熱処理した。

[0370] なお、以下の表において、各略称は以下の化合物を意味する。

[0371] (イソシアネート化合物)

H D I : 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート

I P D I : イソホロンジイソシアネート (異性体混合物)

T D I : ジイソシアナトトルエン (異性体混合物)

M D I : ジフェニルメタンジイソシアネート (異性体混合物)

H M D I : ジシクロヘキシルメタン 4, 4'-ジイソシアネート

[0372] (ブロック剤)

P h O H : フェノール

o - c r e s o l : o-クレゾール

m - c r e s o l : m-クレゾール

p - c r e s o l : p-クレゾール

n - B u O H : ノルマルブタノール

D B A : ジブチルアミン

N M A : N-メチルアニリン

[0373] (触媒：化合物 (I I))

M Q D : 1-メチル-2, 4 (1 H, 3 H)-キナゾリンジオン

B Q D : 1-ブチル-2, 4 (1 H, 3 H)-キナゾリンジオン

P Q D : 1-フェニル-2, 4 (1 H, 3 H)-キナゾリンジオン

[0374] (溶媒)

D B T : ジベンジルトルエン

[0375]

[表9]

ブロック イソシアネート 化合物	イソシアネート 化合物	ブロック剤	BL-NCO基 mol%
BL-1B	HDI	PhOH	98
BL-2B	HDI	o-cresol	98
BL-3B	HDI	m-cresol	98
BL-4B	HDI	p-cresol	98
BL-5B	HDI	n-BuOH	98
BL-6B	HDI	DBA	98
BL-7B	HDI	NMA	98
BL-8B	IPDI	PhOH	98
BL-9B	MDI	PhOH	98
BL-10B	TDI	PhOH	98
BL-11B	HMDI	PhOH	98

[0376]

[表10]

	反応条件					ブロック イソシアネート 化合物		触媒		溶媒		反応成績		
	反応 温度	減圧度	凝縮管 1温度	凝縮管 2温度	反応 時間	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	BL- NCO基	NCO基	MB
	°C	mmHg	°C	°C	時間							mol%	mol%	mol%
実施例1B	220	380	135	30	3	BL-1B	1	MQD	0.001	DBT	100	11	86	97
実施例2B	220	380	135	30	3	BL-1B	1	BQD	0.001	DBT	100	12	84	96
実施例3B	220	380	135	30	3	BL-1B	1	PQD	0.001	DBT	100	12	85	97
実施例4B	220	380	135	30	3	BL-2B	1	MQD	0.001	DBT	100	11	87	98
実施例5B	220	380	135	30	3	BL-3B	1	MQD	0.001	DBT	100	11	86	97
実施例6B	220	380	135	30	3	BL-4B	1	MQD	0.001	DBT	100	11	86	97
実施例7B	220	380	135	30	3	BL-5B	1	MQD	0.001	DBT	100	18	80	98
実施例8B	220	380	135	30	3	BL-6B	1	MQD	0.001	DBT	100	17	79	96
実施例9B	220	380	135	30	3	BL-7B	1	MQD	0.001	DBT	100	17	81	98
実施例10B	220	380	135	30	3	BL-8B	1	MQD	0.001	DBT	100	12	85	97
実施例11B	220	380	135	30	3	BL-9B	1	MQD	0.001	DBT	100	11	85	96
実施例12B	220	380	135	30	3	BL-10B	1	MQD	0.001	DBT	100	11	87	98
実施例13B	220	380	135	30	3	BL-11B	1	MQD	0.001	DBT	100	10	86	96
実施例14B	220	380	135	30	3	BL-1B	1	MQD	0.1	DBT	100	12	86	98
実施例15B	220	380	135	30	3	BL-1B	1	MQD	0.0001	DBT	100	10	88	98
実施例16B	160	380	135	30	3	BL-1B	1	MQD	0.001	DBT	100	10	87	97
実施例17B	260	380	135	30	3	BL-1B	1	MQD	0.001	DBT	100	12	84	96

[表11]

	反応条件					ブロック イソシアネート 化合物		触媒		溶媒		反応成績		
	反応 温度	減圧度	凝縮管 1温度	凝縮管 2温度	反応 時間	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	BL- NCO基	NCO基	MB
	℃	mmHg	℃	℃	時間							mol%	mol%	mol%
比較例1B	220	380	135	30	3	BL-1B	1	-	-	DBT	100	26	71	97
比較例2B	220	380	135	30	3	BL-2B	1	-	-	DBT	100	27	69	96
比較例3B	220	380	135	30	3	BL-3B	1	-	-	DBT	100	27	70	97
比較例4B	220	380	135	30	3	BL-4B	1	-	-	DBT	100	25	73	98
比較例5B	220	380	135	30	3	BL-5B	1	-	-	DBT	100	42	55	97
比較例6B	220	380	135	30	3	BL-6B	1	-	-	DBT	100	47	49	96
比較例7B	220	380	135	30	3	BL-7B	1	-	-	DBT	100	42	55	97
比較例8B	220	380	135	30	3	BL-8B	1	-	-	DBT	100	25	71	96
比較例9B	220	380	135	30	3	BL-9B	1	-	-	DBT	100	26	71	97
比較例10B	220	380	135	30	3	BL-10B	1	-	-	DBT	100	26	71	97
比較例11B	220	380	135	30	3	BL-11B	1	-	-	DBT	100	25	73	98
比較例12B	160	380	135	30	3	BL-1B	1	-	-	DBT	100	27	70	97
比較例13B	260	380	135	30	3	BL-1B	1	-	-	DBT	100	25	71	96
比較例14B	220	380	135	30	3	BL-1B	1	ZnO	0.0001	DBT	100	27	44	71

[0378] 表10から、キナゾリンジオン構造(II)を有する化合物の存在下で、ブロックイソシアネート化合物を熱分解した場合、ブロック化されたイソシ

アネート基の残存率（BL-NCO基 mol%）が減少し、イソシアネート基の収率（NCO基 mol%）が向上した。

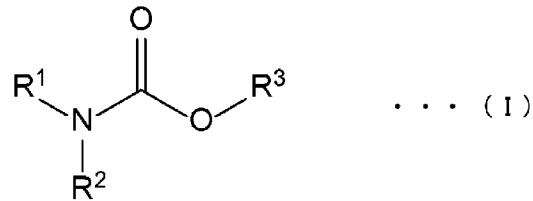
産業上の利用可能性

- [0379] 本実施形態のポリイソシアネート組成物1～4によれば、貯蔵安定性及び着色抑制に優れたポリイソシアネート組成物を提供することができる。
- [0380] 本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法1～2によれば、副生成物の生成量増加を伴うことなく、ブロックイソシアネート化合物の熱分解速度を向上することが可能なイソシアネート化合物の製造方法を提供することができる。

請求の範囲

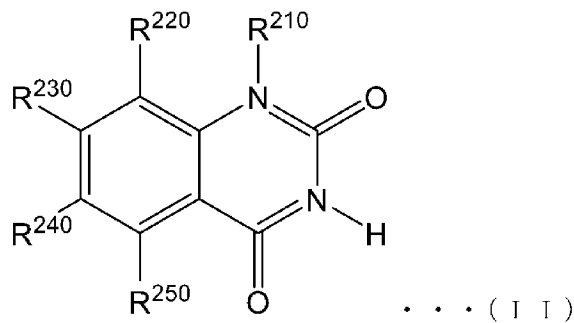
[請求項1] 下記一般式 (I)、(II)、(III) のいずれかで表される少なくとも1つ以上の化合物と、ポリイソシアネート化合物と、を含有するポリイソシアネート組成物。

[化1]



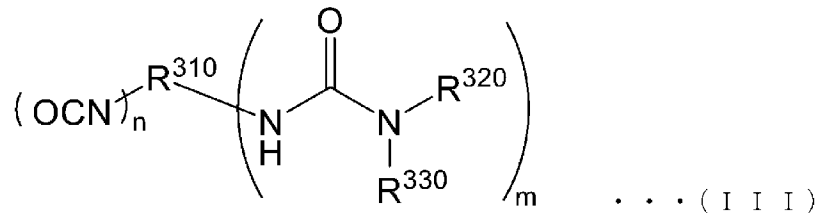
(一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、1 価の有機基である。 R^1 及び R^2 は互いに独立して、炭素－炭素結合、炭素－酸素－炭素結合又は炭素－窒素－炭素結合により環構造を形成していてもよい。 R^3 は脂肪族炭化水素基又は芳香族基を有する炭化水素基である。)

[化2]



(一般式 (II) 中、 R^{210} は 1 価の有機基であり、 R^{220} 、 R^{230} 、 R^{240} 及び R^{250} はそれぞれ独立に、1 価の有機基又は水素である。 R^{210} 及び R^{220} は互いに結合して、炭素－炭素結合、炭素－酸素－炭素結合又は炭素－窒素－炭素結合により環構造を形成していてもよい。)

[化3]

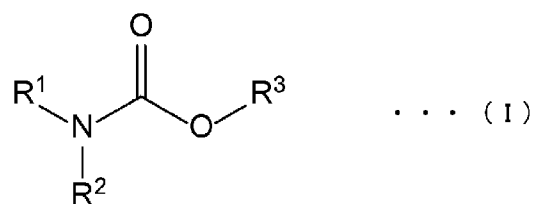


(一般式 (I I I) 中、 R^{310} は $(n+m)$ 価の有機基であり、 n は0以上12以下の整数であり、 m は1以上12以下の整数であり、 $n+m$ が13以下の整数であり、 R^{320} 及び R^{330} はそれぞれ独立に、1価の有機基である。 R^{320} 及び R^{330} は互いに結合して、炭素－炭素結合、炭素－酸素－炭素結合又は炭素－窒素－炭素結合により環構造を形成していてもよい。 R^{320} 及び R^{330} のうち少なくとも1つは芳香族基を有する。)

[請求項2] 前記ポリイソシアネート化合物の全質量を基準として、1.0質量ppm以上1.0×10⁴質量ppm以下の前記一般式(I)、(I I)、(I I I)のいずれかで表される少なくとも1つ以上の化合物を含有する、請求項1に記載のポリイソシアネート組成物。

[請求項3] 下記一般式(I)及び(I I)のいずれか一方又は両方で表される構造を有する化合物の存在下で、ブロックイソシアネート化合物を熱処理によって、ブロック剤とイソシアネート化合物とに分解し、イソシアネート化合物を得る反応工程を含む、イソシアネート化合物の製造方法。

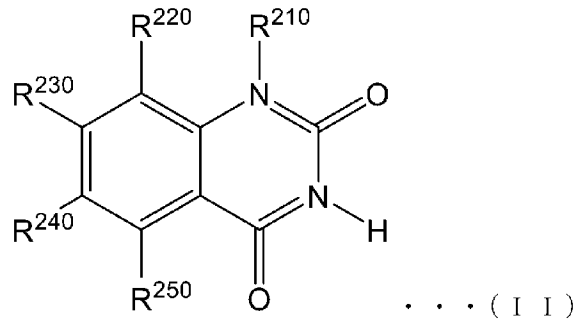
[化4]



(一般式(I)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、1価の有機基である。 R^1 及び R^2 は互いに独立して、炭素－炭素結合、炭素－酸素

—炭素結合又は炭素—窒素—炭素結合により環構造を形成していてもよい。R³は脂肪族炭化水素基又は芳香族基を有する炭化水素基である。）

[化5]

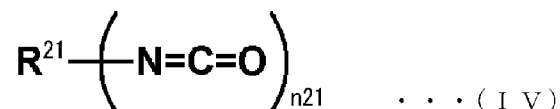


(一般式 (I I) 中、R²¹⁰は1価の有機基であり、R²²⁰、R²³⁰、R²⁴⁰及びR²⁵⁰はそれぞれ独立に、1価の有機基又は水素である。R²¹⁰及びR²²⁰は互いに結合して、炭素—炭素結合、炭素—酸素—炭素結合又は炭素—窒素—炭素結合により環構造を形成していてもよい。)

[請求項4] 前記ブロック剤が、ヒドロキシ化合物、アミン化合物及びアンモニアからなる群より選ばれる1種類以上の化合物を含む、請求項3に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

[請求項5] 前記イソシアネート化合物が、下記一般式 (I V) で表されるイソシアネート化合物である、請求項3又は4に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

[化6]

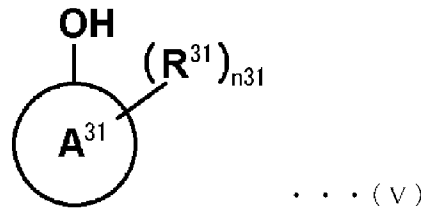


(一般式 (I V) 中、R²¹は、n₂₁価の有機基である。n₂₁は1以上12以下の整数である。)

[請求項6] 前記ブロック剤が、下記一般式 (V) で表される芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項3又は4に記載のイソシアネート化合物の製造

方法。

[化7]



(一般式 (V) 中、環 A^{31} は、炭素数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素環である。 R^{31} は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素数 1 以上 20 以下のアルコキシ基、炭素数 1 以上 20 以下のアルキルオキシカルボニル基、炭素数 1 以上 20 以下のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 以上 20 以下のアリール基、炭素数 6 以上 20 以下のアリールオキシ基、炭素数 7 以上 20 以下のアラルキル基、又は炭素数 7 以上 20 以下のアラルキルオキシ基である。 R^{31} は、環 A^{31} と結合して環構造を形成してもよい。また、 n_{31} は 1 以上 10 以下の整数である。)

[請求項7]

前記ブロック剤が、下記一般式 (V I) で表される脂肪族ヒドロキシ化合物である、請求項 3 又は 4 に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

[化8]

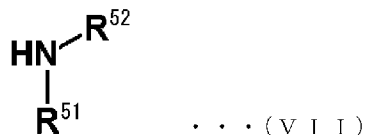


(一般式 (V I) 中、 R^{41} は、置換又は無置換の、エーテル基、カルボニル基又はエステル基を有してもよい、炭素数 1 以上 24 以下の脂肪族炭化水素基である。)

[請求項8]

前記ブロック剤が、下記一般式 (V I I) で表される第二級アミン化合物である、請求項 3 又は 4 に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

[化9]



(一般式 (V I I) 中、 R^{51} 及び R^{52} はそれぞれ独立に、1 価の有機基である。 R^{51} 及び R^{52} は互いに結合して、炭素－炭素結合、炭素－酸素－炭素結合又は炭素－窒素－炭素結合により環構造を形成していてもよい。)

[請求項9] 前記反応工程において、前記一般式 (I) 及び (I I) のいずれか一方又は両方で表される構造を有する化合物の存在量が前記ブロックイソシアネート化合物に対して 1 質量 p p m 以上である、請求項 3 又は 4 に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/08(2006.01)i; **C07C 263/16**(2006.01)i; **C07C 263/18**(2006.01)i; **C07C 265/14**(2006.01)i
FI: C08G18/08 038; C07C265/14; C07C263/18; C07C263/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G18/08; C07C263/16; C07C263/18; C07C265/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2022-13710 A (INOAC GIJUTSU KENKYUSHO KK) 18 January 2022 (2022-01-18) claim 1, paragraph [0065], examples 8, 47	1
A		2-9
X	NASAR, A Sultan et al. Forward and reverse reactions of N-methylanilineblocked polyisocyanates: a clear step into double Arrhenius plots and equilibrium temperature of thermally reversible reactions. RSC Adv. 2017, vol. 7, pp. 34149-34159, DOI: 10.1039/c7ra03734a particularly, scheme 1	1
A		2-9
X	SANKAR, Govindarajan et al. Effect of isocyanate structure on deblocking and cure reaction of N-methylaniline-blocked diisocyanates and polyisocyanates. European Polymer Journal. 2009, vol. 45, pp. 911-922, doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.11.025 particularly, schemes 1-3	1
A		2-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 July 2024

Date of mailing of the international search report

06 August 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SANKAR, Govindarajan et al. Amine-Blocked Polyisocyanates. I. Synthesis of Novel N-Methylaniline-Blocked Polyisocyanates and Deblocking Studies Using Hot-Stage Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 2007, vol. 45, pp.1557-1570, DOI: 10.1002/pola.21924 particularly, scheme 1, table 3	1
A		2-9
A	WO 2019/065953 A1 (KOEI CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 04 April 2019 (2019-04-04)	1-9
A	CN 109021281 A (BEIJING JINGDA LAW INDUSTRY INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.) 18 December 2018 (2018-12-18)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/020945

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2022-13710	A	18 January 2022	(Family: none)	
WO	2019/065953	A1	04 April 2019	US 2020/0216600	A1
				EP 3689931	A1
				CN 111094375	A
				KR 2020/0216600	A
				TW 201920118	A
CN	109021281	A	18 December 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08G 18/08(2006.01)i; C07C 263/16(2006.01)i; C07C 263/18(2006.01)i; C07C 265/14(2006.01)i

FI: C08G18/08 038; C07C265/14; C07C263/18; C07C263/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C08G18/08; C07C263/16; C07C263/18; C07C265/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報

1971 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAlplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2022-13710 A（株式会社イノアック技術研究所）18.01.2022（2022 - 01 - 18）	1
A	請求項1、[0065]、実施例8、47	2-9
X	NASAR, A Sultan et al., Forward and reverse reactions of N-methylanilineblocked polyisocyanates: a clear step into double Arrhenius plots and equilibrium temperature of thermally reversible reactions, RSC Adv., 2017, Vol.7, p.34149-34159, DOI: 10.1039/c7ra03734a	1
A	特にスキーム1	2-9
X	SANKAR, Govindarajan et al., Effect of isocyanate structure on deblocking and cure reaction of N-methylaniline-blocked diisocyanates and polyisocyanates, European Polymer Journal, 2009, Vol.45, p.911-922, doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.11.025	1
A	特にスキーム1 - 3	2-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.07.2024

国際調査報告の発送日

06.08.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

三宅 澄也 4J 1201

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	SANKAR, Govindarajan et al., , Amine-Blocked Polyisocyanates. I. Synthesis of Novel N-Methylaniline-Blocked Polyisocyanates and Deblocking Studies Using Hot-Stage Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2007, Vol. 45, p.1557-1570, DOI: 10.1002/pola.21924 特にスキーム 1、表 3	1
A		2-9
A	WO 2019/065953 A1 (広栄化学工業株式会社) 04.04.2019 (2019 - 04 - 04)	1-9
A	CN 109021281 A (BEIJING JINGDA LAW INDUSTRY INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.) 18.12.2018 (2018 - 12 - 18)	1-9

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/020945

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2022-13710	A	18.01.2022	(ファミリーなし)	
WO	2019/065953	A1	04.04.2019	US 2020/0216600	A1
				EP 3689931	A1
				CN 111094375	A
				KR 10-2020-0060367	A
				TW 201920118	A
CN	109021281	A	18.12.2018	(ファミリーなし)	