

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6705905号
(P6705905)

(45) 発行日 令和2年6月3日(2020.6.3)

(24) 登録日 令和2年5月18日(2020.5.18)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8G 18/72	(2006.01) CO8G 18/72
CO8G 18/02	(2006.01) CO8G 18/02
CO7C 263/18	(2006.01) CO7C 263/18
CO7C 265/14	(2006.01) CO7C 265/14
CO7C 265/04	(2006.01) CO7C 265/04

請求項の数 11 (全 79 頁)

(21) 出願番号	特願2018-545088 (P2018-545088)	(73) 特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(86) (22) 出願日	平成29年10月13日(2017.10.13)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/037275	(74) 代理人	100149548 弁理士 松沼 泰史
(87) 国際公開番号	W02018/070539	(74) 代理人	100188558 弁理士 飯田 雅人
(87) 国際公開日	平成30年4月19日(2018.4.19)	(74) 代理人	100165179 弁理士 田▲崎▼ 脍
審査請求日	平成31年2月8日(2019.2.8)	(74) 代理人	100189337 弁理士 宮本 龍
(31) 優先権主張番号	特願2016-203092 (P2016-203092)		
(32) 優先日	平成28年10月14日(2016.10.14)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2016-203098 (P2016-203098)		
(32) 優先日	平成28年10月14日(2016.10.14)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】イソシアネート組成物及びイソシアネート重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3 官能以上のイソシアネート化合物と、

前記イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^{-4} 質量 ppm 以下の、前記イソシアネート化合物と異なる化合物であって、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、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^{-4} 質量 ppm 以下の、炭化水素化合物、エーテル化合物、スルフィド化合物、ハロゲン化炭化水素化合物、含ケイ素炭化水素化合物、含ケイ素エーテル化合物及び含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の不活性化合物であって、芳香環を構成する不飽和結合以外に炭素 - 炭素間の不飽和結合及び炭素 - 酸素間の二重結合を有しない不活性化合物、及び / 又は、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^{-3} 質量 ppm 以下の、硫酸、及び / 又は、硫酸エステル、及び / 又は、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^{-3} 質量 ppm 以下の、リン酸、及び / 又は、リン酸エステルと、

を含有する、イソシアネート組成物。

【請求項 2】

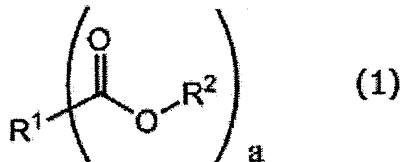
前記不飽和結合を少なくとも 1 つ有する化合物が、ゲル浸透クロマトグラフィーによる測定スペクトルにおいて、イソシアネート 10 量体以上の領域に UV 吸収を持つ化合物で

ある、請求項 1 に記載のイソシアネート組成物。

【請求項 3】

前記不飽和結合を少なくとも 1 つ有する化合物が、下記式(1)で表される化合物である、請求項 1 に記載のイソシアネート組成物。

【化 1】



10

前記式中、R¹は、炭素数 2 ~ 10 の脂肪族基または炭素数 6 ~ 10 の芳香族基であつて、イソシアネート基を含有してもよく、R²は、炭素数 2 ~ 10 の脂肪族基または炭素数 2 ~ 25 の芳香族基であつてイソシアネート基を含有せず、aは1または2の整数を表す。

【請求項 4】

前記不飽和結合を少なくとも 1 つ有する化合物が、イソシアヌレート基および / またはビウレット基を含有する化合物である、請求項 1 に記載のイソシアネート組成物。

【請求項 5】

前記イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^2 質量 ppm 以下の、ハロゲン化炭化水素化合物に由来しないハロゲン原子、を更に含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のイソシアネート組成物。

20

【請求項 6】

イソシアネート組成物全体を基準として、前記イソシアネート化合物を 97 質量 % 以上含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のイソシアネート組成物。

【請求項 7】

3 官能以上のイソシアネート化合物と、

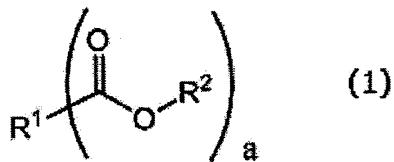
前記イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下の、前記イソシアネート化合物と異なる化合物であつて、芳香環を構成する不飽和結合以外の不飽和結合を少なくとも 1 つ有する化合物、と、

30

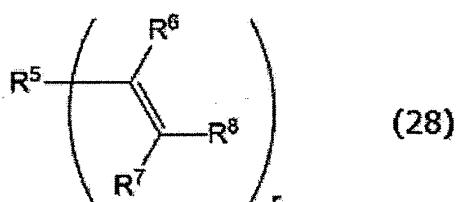
を含有し、

前記不飽和結合を少なくとも 1 つ有する化合物が、炭酸誘導体、ビウレット基を含有する化合物、下記式(1)で表される化合物及び下記式(28)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である、イソシアネート組成物。

【化 2】



40



前記式(1)中、R¹は、炭素数 2 ~ 10 の脂肪族基又は炭素数 6 ~ 10 の芳香族基であつて、イソシアネート基を含有してもよく、R²は、炭素数 2 ~ 10 の脂肪族基又は炭

50

素数 6 ~ 25 の芳香族基であってイソシアネート基を含有せず、a は 2 を表す。

前記式(28)中、R⁵、R⁶、R⁷ 及び R⁸ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数 1 ~ 10 の有機基を表し、R⁵ ~ R⁸ は同時に水素原子ではなく、R⁵ が水素原子又はハロゲン原子である時 r は 1 を表し、R⁵ が炭素原子数 1 ~ 10 の有機基である時 r は 1 ~ 3 の整数を表す。

【請求項 8】

3 官能以上のイソシアネート化合物と、

前記イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^{-3} 質量 ppm 以下の、硫酸、及び / 又は、硫酸エステルと、を含有する、イソシアネート組成物。

【請求項 9】

2 官能以上のイソシアネート化合物と、

前記イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^{-4} 質量 ppm 以下の、ゲル浸透クロマトグラフィー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、及び / 又は、

前記イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^{-4} 質量 ppm 以下の、イソシアヌレート基および / またはビウレット基を含有する化合物、と、

前記イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^{-3} 質量 ppm 以下の、硫酸及び / 又は硫酸エステル、及び / 又は、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^{-3} 質量 ppm 以下の、リン酸及び / 又はリン酸エステルと、

を含有する、イソシアネート組成物。

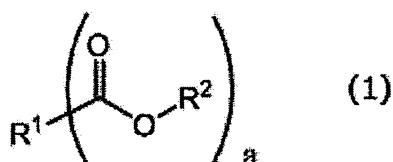
【請求項 10】

2 官能以上のイソシアネート化合物と、

前記イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^{-4} 質量 ppm 以下の、下記式(1)で表される化合物と、

を含有するイソシアネート組成物。

【化 3】



前記式(1)中、R¹ は、炭素数 2 ~ 10 の脂肪族基又は炭素数 6 ~ 10 の芳香族基であって、イソシアネート基を含有してもよく、R² は、炭素数 2 ~ 10 の脂肪族基又は炭素数 6 ~ 25 の芳香族基であってイソシアネート基を含有せず、a は 2 を表す。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 6、9 のいずれか一項に記載のイソシアネート組成物に含有される前記イソシアネート化合物を反応させるイソシアネート重合体の製造方法であって、

前記イソシアネート重合体が、下記式(A)又は(B)で表される単位と、下記式(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)及び(8)でそれぞれ表される単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の単位と、を有し、

前記イソシアネート重合体を構成する窒素原子が、炭素原子と結合している、製造方法。

10

20

30

40

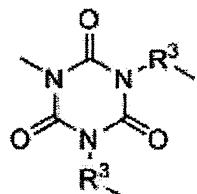
【化4】



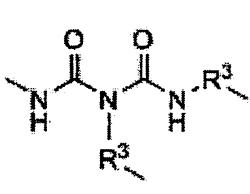
(A)



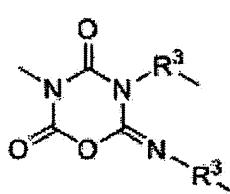
(B)



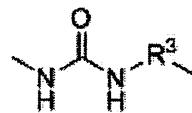
(2)



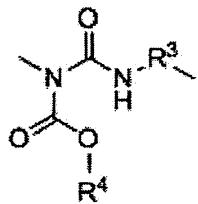
(3)



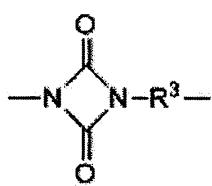
(4)



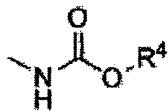
(5)



(6)



(7)



(8)

10

20

前記式中、R³は各々独立に前記イソシアネート化合物から2つのイソシアネート基を除いた残基を表し、R⁴は各々独立に1価の有機基を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イソシアネート組成物及びイソシアネート重合体の製造方法に関する。

本願は、2016年10月14日に日本に出願された特願2016-203092号及び特願2016-203098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】

30

【0002】

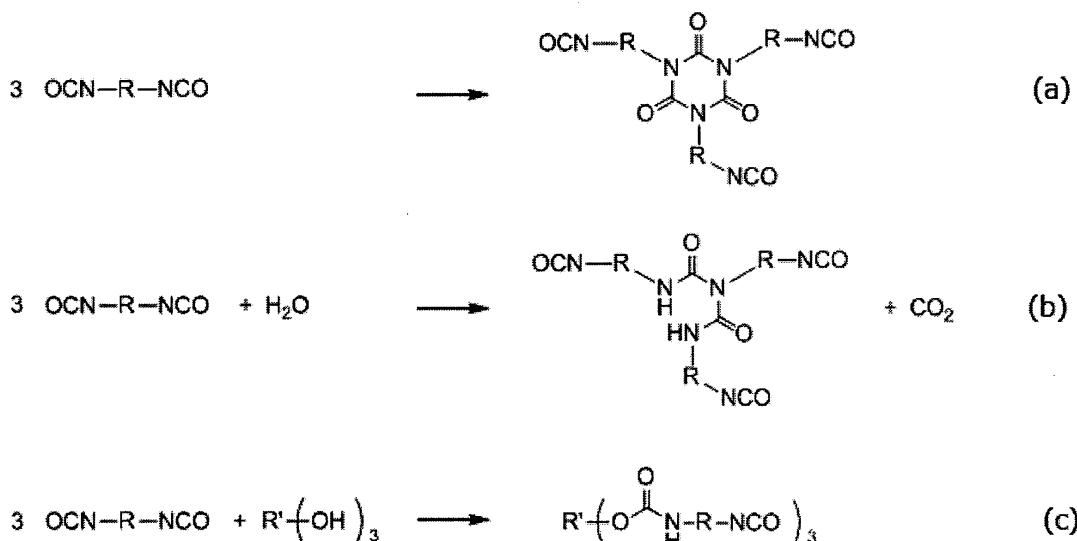
ウレタン結合を有するポリウレタンは、主に、2官能以上のイソシアネートと、2官能以上のアルコールとの反応によって製造され、抗張力、耐摩耗性及び耐油性に優れるポリマーであり、軟質フォーム、硬質フォーム、エラストマー、接着剤、塗料、バインダー等の幅広い分野で利用されている。中でも、鎖状又は環状の脂肪族イソシアネートを原料とするポリウレタンは耐候性・耐光性に優れ、焼付塗布、自動車クリアコート材、コイル塗材等の外観品質が求められる分野に使用される。

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

【0003】

40

【化1】



【0004】

前記式 (a) ~ (c) 中、R は 2 倍の有機基を表し、R' は 3 倍の有機基を表す。

式 (a) で表される反応では、イソシアヌレート型イソシアネート重合体が得られ、式 (b) で表される反応では、ビウレット型イソシアネート重合体が得られ、式 (c) で表される反応では、ウレタン型イソシアネート重合体が得られる。 20

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

一方で、3 官能以上のイソシアネート基を有するイソシアネートの例もある（例えば、特許文献 13 参照）。3 官能以上のイソシアネートは蒸気圧が低いため、2 官能のジイソシアネートの蒸気圧を抑えるために必要であったジイソシアネートの重合が不要となる利点がある。また、2 官能のジイソシアネートを用いる場合は、ジオールとの反応で直鎖状のポリウレタンが得られるが、3 官能以上のイソシアネートを用いると、ジオールとの反応であっても架橋構造を有するポリウレタンが得られ、例えば、塗料として用いた場合の塗膜物性や外観の改善に効果を奏する。 30

このように、3 官能以上のイソシアネートはジイソシアネートに比べて利点を有することが知られていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】米国特許第 3 9 7 6 6 2 2 号

【特許文献 2】米国特許第 4 1 7 6 1 3 2 号

【特許文献 3】米国特許第 4 2 9 0 9 6 9 号

【特許文献 4】米国特許第 4 8 3 7 3 5 9 号

【特許文献 5】米国特許第 4 9 8 3 7 6 2 号

【特許文献 6】米国特許第 5 6 4 1 8 5 1 号

【特許文献 7】米国特許第 4 3 2 4 8 7 9 号

【特許文献 8】米国特許第 4 4 1 2 0 7 3 号

【特許文献 9】特開昭 5 7 - 4 7 3 1 9 号公報

【特許文献 10】特開昭 6 3 - 5 7 5 7 7 号公報

【特許文献 11】英國特許第 9 9 4 8 9 0 号明細書

【特許文献 12】特開平 7 - 3 0 4 7 2 4 号公報

【特許文献 13】特開昭 5 6 - 6 1 3 4 1 号公報

【発明の概要】

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、3官能以上のイソシアネートは、架橋の源となる構造が内在することから、例えば、貯蔵時にイソシアネート組成物が高粘度化したり、さらにはゲル成分が発生したりする傾向がある。高粘度化したり、ゲル成分が発生したイソシアネートを、例えば、塗料原料として使用すると、塗工ムラを生じさせたり、塗膜性能を低下させたり、美観を損ねる場合があった。また、2官能のジイソシアネートであっても、例えば少量の水分の混入により前記式（b）右辺のビウレット結合が生成して3官能化し、これが架橋の源となって、前記した3官能以上のイソシアネートと同様に、貯蔵時にイソシアネート組成物が高粘度化したり、さらにはゲル成分が発生したりする場合がある。2官能イソシアネートは3官能以上のイソシアネートに比べてその傾向は小さいが、やはり、例えば、塗料原料として使用すると、塗工ムラを生じさせたり、塗膜性能を低下させたり、美観を損ねる場合が生じる。10

本発明は、このような事情に鑑み、2官能のジイソシアネートおよび／または3官能以上のイソシアネートを含む、貯蔵安定性に優れたイソシアネート組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、当該イソシアネート組成物の重合によってイソシアネート重合体を製造する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】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の成分からなるイソシアネート組成物によって前記課題を達成されること、また、該イソシアネート組成物を用いる製造方法によって着色が十分に抑制されたイソシアネート重合体を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。20

すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0008】

(1) 3官能以上のイソシアネート化合物と、

前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^{-4} 質量ppm以下の、前記イソシアネート化合物と異なる化合物であって、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、

前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^{-4} 質量ppm以下の、炭化水素化合物、エーテル化合物、スルフィド化合物、ハロゲン化炭化水素化合物、含ケイ素炭化水素化合物、含ケイ素エーテル化合物及び含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の不活性化合物であって、芳香環を構成する不飽和結合以外に炭素-炭素間の不飽和結合及び炭素-酸素間の二重結合を有しない不活性化合物、及び／又は、30

1.0質量ppm以上 1.0×10^{-3} 質量ppm以下の、硫酸、及び／又は、硫酸エステル、及び／又は、

1.0質量ppm以上 1.0×10^{-3} 質量ppm以下の、リン酸、及び／又は、リン酸エステルと、

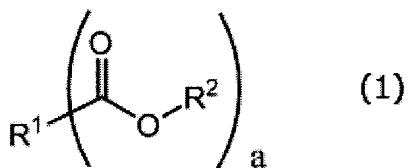
を含有する、イソシアネート組成物。40

(2) 前記不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物が、ゲル浸透クロマトグラフィー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吸収を持つ化合物である、前記(1)に記載のイソシアネート組成物。

(3) 前記不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物が、下記式(1)で表される化合物である、前記(1)に記載のイソシアネート組成物。

【0009】

【化2】



【0010】

前記式中、R¹は、炭素数2～10の脂肪族基または炭素数6～10の芳香族基であって、イソシアネート基を含有してもよく、R²は、炭素数2～10の脂肪族基または炭素数2～25の芳香族基であってイソシアネート基を含有せず、aは1または2の整数を表す。

(4) 前記不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物が、イソシアヌレート基および/またはビウレット基を含有する化合物である、前記(1)に記載のイソシアネート組成物。

(5) 前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上1.0×10²質量ppm以下の、ハロゲン化炭化水素化合物に由来しないハロゲン原子、を更に含有する、前記(1)～(4)のいずれか一項に記載のイソシアネート組成物。

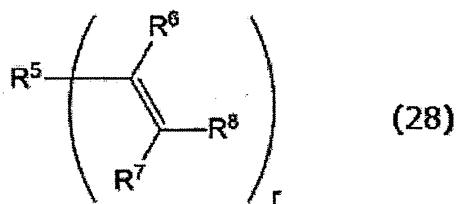
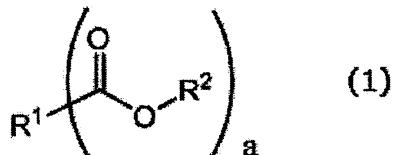
(6) イソシアネート組成物全体を基準として、前記イソシアネート化合物を97質量%以上含有する、前記(1)～(5)のいずれか一項に記載のイソシアネート組成物。

(7) 3官能以上のイソシアネート化合物と、

前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上1.0×10⁴質量ppm以下の、前記イソシアネート化合物と異なる化合物であって、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、
を含有し、

前記不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物が、炭酸誘導体、ビウレット基を含有する化合物、下記式(1)で表される化合物及び下記式(28)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である、イソシアネート組成物。

【化2】



前記式(1)中、R¹は、炭素数2～10の脂肪族基又は炭素数6～10の芳香族基であって、イソシアネート基を含有してもよく、R²は、炭素数2～10の脂肪族基又は炭素数6～25の芳香族基であってイソシアネート基を含有せず、aは2を表す。

前記式(28)中、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数1～10の有機基を表し、R⁵～R⁸は同時に水素原子ではなく、R⁵が水素原子又はハロゲン原子である時rは1を表し、R⁵が炭素原子数1～10の有機基である時rは1～3の整数を表す。

【0011】

(8) 3官能以上のイソシアネート化合物と、

10

20

30

40

50

前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^3 質量ppm以下の、硫酸、及び/又は、硫酸エステルと、を含有する、イソシアネート組成物。

(9) 2官能以上のイソシアネート化合物と、

前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下の、ゲル浸透クロマトグラフィー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、及び/又は、

前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下の、イソシアヌレート基および/またはビウレット基を含有する化合物、と、

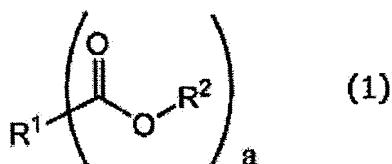
前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^3 質量ppm以下の、硫酸及び/又は硫酸エステル、及び/又は、1.0質量ppm以上 1.0×10^3 質量ppm以下の、リン酸及び/又はリン酸エステルと、

を含有する、イソシアネート組成物。

(10) 2官能以上のイソシアネート化合物と、

前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下の、下記式(1)で表される化合物と、
を含有するイソシアネート組成物。

【化3】



前記式(1)中、R¹は、炭素数2~10の脂肪族基又は炭素数6~10の芳香族基であって、イソシアネート基を含有してもよく、R²は、炭素数2~10の脂肪族基又は炭素数6~25の芳香族基であってイソシアネート基を含有せず、aは2を表す。

(11) 前記(1)~(6)、(9)のいずれか一項に記載のイソシアネート組成物に含有される前記イソシアネート化合物を反応させるイソシアネート重合体の製造方法であつて、

前記イソシアネート重合体が、下記式(A)又は(B)で表される単位と、下記式(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)及び(8)でそれぞれ表される単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の単位と、を有し、

前記イソシアネート重合体を構成する窒素原子が、炭素原子と結合している、製造方法。

【0012】

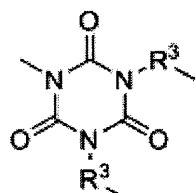
【化3】



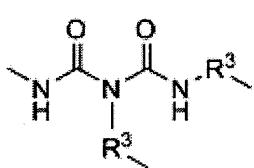
(A)



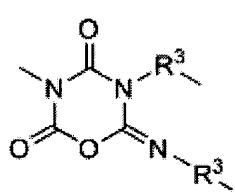
(B)



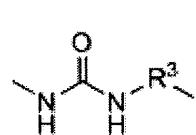
(2)



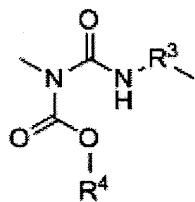
(3)



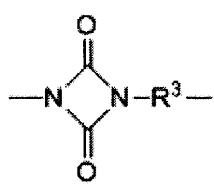
(4)



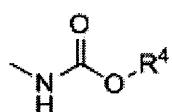
(5)



(6)



(7)



(8)

10

20

【0013】

前記式中、R³は各々独立に前記イソシアネート化合物から2つのイソシアネート基を除いた残基を表し、R⁴は各々独立に1価の有機基を表す。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、貯蔵安定性が改善された、2官能のジイソシアネートおよび/または3官能以上のイソシアネートを含有するイソシアネート組成物が提供される。また、本発明によれば、当該イソシアネート組成物を重合させてポリイソシアネート組成物を製造する方法が提供される。

30

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】合成例B3で得たゲル浸透クロマトグラフィーによる測定スペクトルを表す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

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

【0017】

1実施形態において、本発明は、2官能以上のイソシアネート化合物と、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上1.0×10⁴質量ppm以下の、前記イソシアネートと異なる化合物であって、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、又は、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上1.0×10³質量ppm以下の、硫酸、及び/又は、硫酸エステル、及び/又は、1.0質量ppm以上1.0×10³質量ppm以下の、リン酸、及び/又は、リン酸エステルと、を含有する、イソシアネート組成物を提供する。

40

前記イソシアネート組成物の総質量に対して、前記イソシアネート化合物は、97質量%以上含有することが好ましい。

【0018】

本実施形態のイソシアネート組成物は、2官能以上のイソシアネートを含むにもかかわ

50

らず、貯蔵安定性に優れている。本明細書において、イソシアネート組成物が貯蔵安定性に優れているとは、イソシアネート組成物を長期貯蔵した場合においても、高粘度化が抑制されていること、ゲル成分の発生が抑制されていること、組成物の色度上昇が抑制されていること等を意味する。ここで、長期貯蔵とは、例えば100日以上、例えば200日以上、例えば300日以上、例えば500日以上貯蔵することを意味する。

したがって、本実施形態のイソシアネート組成物は「長期貯蔵用イソシアネート組成物」であるということもできる。あるいは、前記の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、又は、硫酸、硫酸エステル、リン酸及び／又はリン酸エステルは、2官能のジイソシアネートおよび／または3官能以上のイソシアネート化合物の品質保持剤、安定化剤、高粘度化抑制剤、ゲル成分の発生抑制剤、色度上昇抑制剤等であるということもできる。10

以下、本実施形態のイソシアネート組成物に含有される化合物について説明する。

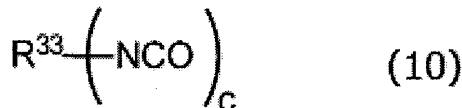
【0019】

＜2官能以上のイソシアネート化合物＞

本実施形態のイソシアネート組成物において、2官能以上のイソシアネート化合物としては、下記式(10)で表される化合物が好ましく使用される。

【0020】

【化4】



20

【0021】

式(10)中、cは2以上の整数を表し、 R^{33} はc価の有機基を表す。

式(10)において、 R^{33} は、好ましくは炭素原子数3～85の有機基であり、より好ましくは炭素原子数3～30の有機基である。

【0022】

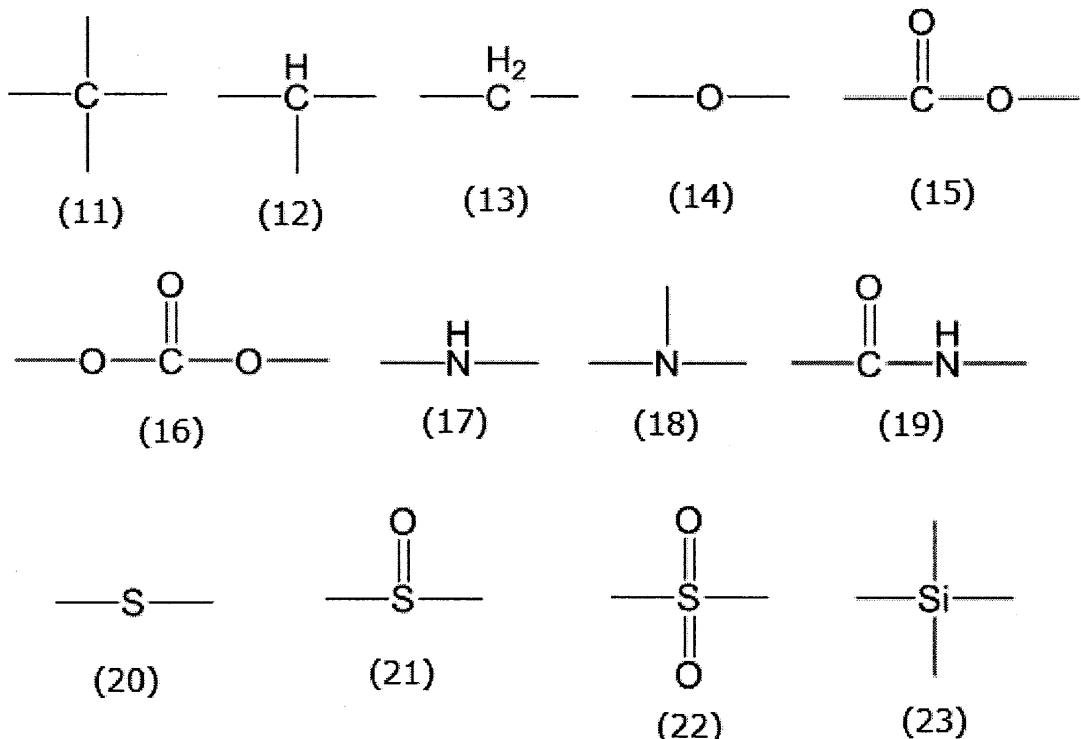
R^{33} は、脂肪族基、芳香族基、又は、脂肪族基と芳香族基とが結合してなる基を表す。具体的な R^{33} としては、環式炭化水素基(単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基炭化水素基)、ヘテロ環基、ヘテロ環式スピロ基、ヘテロ架橋環基等の環式基、非環式炭化水素基、非環式炭化水素基と1種以上の環式基とが結合した基、及び、前記基が特定の非金属原子(炭素、酸素、窒素、硫黄又はケイ素)と共有結合している基が挙げられる。

30

特定の非金属原子と共有結合しているとは、例えば、前記基が、下記式(11)～(23)で表されるいずれかの基と共有結合で結合している状態である。

【0023】

【化5】



【0024】

本実施形態のイソシアネート組成物において、イソシアネート化合物としては、製造の容易性や取り扱いの容易性を考慮すると、好ましくは、前記式(10)においてcが2～5の整数、より好ましくはcが2または3であって、より更に好ましくはcが3である。前記式(11)～(23)で表される結合様式の中でも、式(11)～(16)、(18)、(20)、(23)で表される結合様式を有するイソシアネート化合物が好ましく、式(12)又は(17)で表される結合様式を有するイソシアネート化合物がより好ましい。

【0025】

前記式(10)においてcが2である2官能のジイソシアネート化合物としては、例えば、炭素数4～30の脂肪族ジイソシアネート、炭素数8～30の脂環族ジイソシアネート、炭素数8～30の芳香族基を含有するジイソシアネートが好ましく使用される。

炭素数4～30の脂肪族ジイソシアネートとしては、具体的には、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,5-ペンタメチレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアネート-2-メチルブタン、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,6-ジイソシアネート-2,5-ジメチルヘキサン、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、リジンエチルエステルジイソシアネート等が挙げられる。

炭素数8～30の脂環族ジイソシアネートとしては、具体的には、イソホロンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)-シクロヘキサン、4,4'-ジシクロヘキシリメタンジイソシアネート、水添テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネートが挙げられる。

炭素数8～30の芳香族基を含有するジイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートが挙げられる。

なお、前記した化合物に構造異性体が存在する場合は、その構造異性体も前記例に含まれる。

10

20

30

40

50

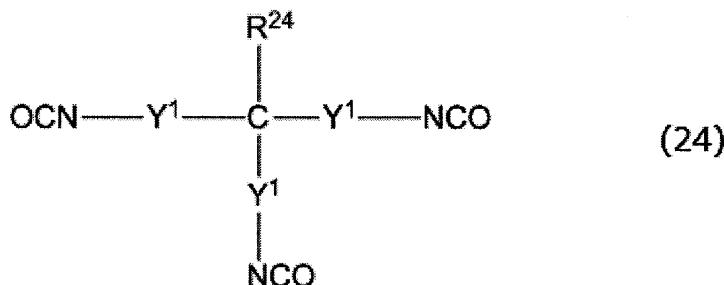
また、2官能のイソシアネートとして、2分子の前記2官能イソシアネートが尿素結合やウレトジオン構造等を介して2量体化した化合物を用いることもできる。

【0026】

3官能のイソシアネートとしては、下記式(24)で表されるイソシアネート化合物が好ましく使用される。

【0027】

【化6】



【0028】

前記式(24)中、複数存在する Y^1 は、各々独立に、単結合、或いは、エステル構造及び/又はエーテル構造を含んでいてもよい炭素原子数1~20の2価の炭化水素基を表し、 R^{24} は水素原子又は炭素原子数1~12の1価の炭化水素基を表す。

【0029】

前記式(24)において、 R^{24} としては、好ましくは、炭素原子数1~10の脂肪族基、炭素原子数6~10の芳香族基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基等の脂肪族基、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基等の芳香族基が挙げられる。

【0030】

前記式(24)において、 Y^1 としては、好ましくは、炭素原子数1~100の2価の脂肪族基、炭素原子数6~100の2価の芳香族基、炭素原子数2~100であって脂肪族基と脂肪族基がエステル構造で結合した2価の基、炭素原子数2~100であって脂肪族基と芳香族基がエステル構造で結合した2価の基、炭素原子数7~100であって脂肪族基と芳香族基がエーテル構造で結合した2価の基、炭素原子数7~100であって脂肪族基と芳香族基がエーテル構造で結合した2価の基、炭素原子数14~100であって芳香族基と芳香族基がエーテル構造で結合した2価の基、炭素原子数14~100であって芳香族基と芳香族基がエーテル構造で結合した2価の基が挙げられる。

【0031】

前記式(24)で表されるより具体的なイソシアネート化合物の例としては、前記式(24)において Y^1 が炭素原子数1~100の2価の脂肪族基、炭素原子数6~100の2価の芳香族基である化合物、下記式(25)または式(26)または式(27)で表される化合物が好ましく、下記式(25)または式(27)で表される化合物がより好ましい。前記式(24)において Y^1 が炭素原子数1~100の2価の脂肪族基、炭素原子数6~100の2価の芳香族基である化合物としては、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-トリイソシアネートヘキサン、1,8-ジイソシアナト-4-(イソシアナトメチル)-2,4,7-トリメチルオクタン、1,5-ジイソシアナト-3-(イソシアナトメチル)ペンタン、1,6,11-トリイソシアナトウンデカン、1,4,7-トリイソシアナトヘプタン、1,2,2-トリイソシアナトブタン、1,2,6-トリイソシアナトヘキサン、1-イソシアナト-2,2-ビス(イソシアナトメチル)ブタン、1,3,5-トリイソシアナトシクロヘキサン、1,7-ジイソシアナト-4-(3-イソシアナトプロピル)ヘプタン、1,3-ジイソシアナト-2-(イソシアナトメチル)-2-メチルプロパン、1,3,5-トリイソシアナトベン

10

20

30

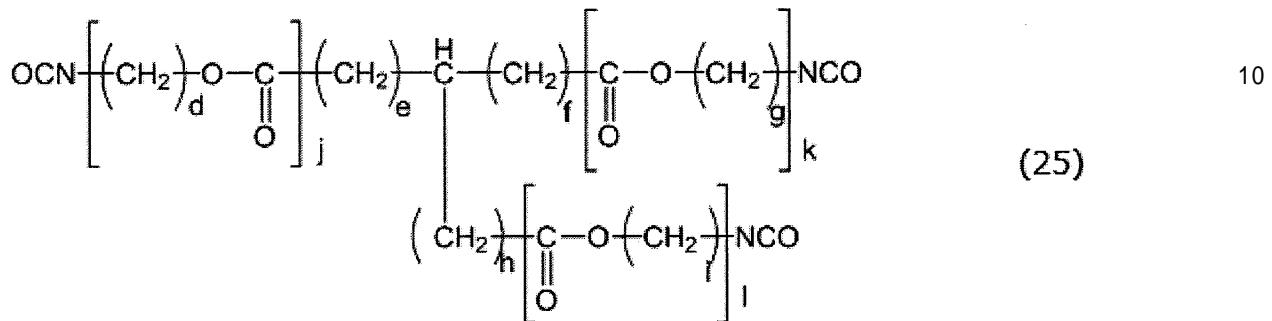
40

50

ゼン、1,3,5-トリイソシアナト-2-メチルベンゼン、1,3,5-トリス(1-イソシアナトプロパン-2-イル)ベンゼン、1,3,5-トリス(1-イソシアナトプロパン-2-イル)-2-メチルベンゼン、1,3,5-トリス(1-イソシアナトメチル)-2-メチルベンゼン、2,2'-(2-イソシアナト-1,3-フェニレン)ビス(メチレン)ビス(イソシアネートベンゼン)等を挙げることができる。

【 0 0 3 2 】

【化 7】



【 0 0 3 3 】

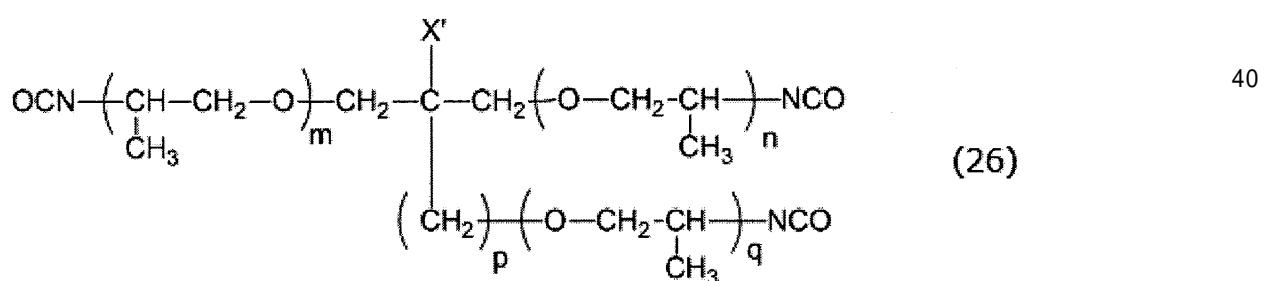
前記式(25)中、d、g、iは各々独立に1～4の整数を表し、e、f、hは各々独立に0～5の整数を表し、j、k、lは各々独立に0又は1を表す。

【 0 0 3 4 】

前記式(25)で表される化合物の具体例としては、 $j = k = l = 0$ 、 $e = f = 1$ 、 $h = 0$ である、1, 2, 3-プロパントリイソシアネート、 $j = k = l = 0$ 、 $e = f = h = 2$ である、トリス(2-イソシアナトエチル)アミン、 $j = k = l = 0$ 、 $e = f = 5$ 、 $h = 0$ である、1, 6, 11-トリイソシアナトウンデカン、 $j = k = l = 0$ 、 $e = 3$ 、 $f = 2$ 、 $h = 0$ である、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、 $j = k = l = 0$ 、 $e = 4$ 、 $f = 1$ 、 $h = 3$ である、1, 8-ジイソシアナト4-(イソシアナトメチル)オクタン、 $e = 3$ 、 $f = h = 0$ 、 $j = l = 0$ 、 $k = 1$ である、2-イソシアナトエチル-2, 5-ジイソシアナトペンタノエート、 $e = 4$ 、 $f = h = 0$ 、 $g = 2$ 、 $j = l = 0$ 、 $k = 1$ である、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート、 $d = g = 2$ 、 $e = 1$ 、 $f = h = 0$ 、 $j = k = 1$ 、 $l = 0$ である、ビス(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトブタンジオエート、 $d = g = 2$ 、 $e = 2$ 、 $f = h = 0$ 、 $j = k = 1$ 、 $l = 0$ である、ビス(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトペンタンジオエート、 $d = g = i = 2$ 、 $j = k = l = 1$ 、 $e = 3$ 、 $f = 2$ 、 $h = 0$ である、トリス(2-イソシアナトエチル)ヘキサン-1, 3, 6-トリカルボキシレート等が挙げられる。

(0 0 3 5)

【化 8】



〔 0 0 3 6 〕

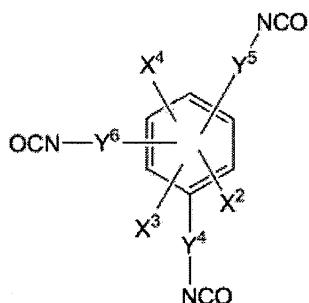
前記式(26)中、 X' は炭素原子数1~4の炭化水素基を表し、 m 、 n 、 q はそれぞれ1以上の整数を表し、 m 、 n 、 q の和は3~99であり、 p は0~3の整数を表す。

〔 0 0 3 7 〕

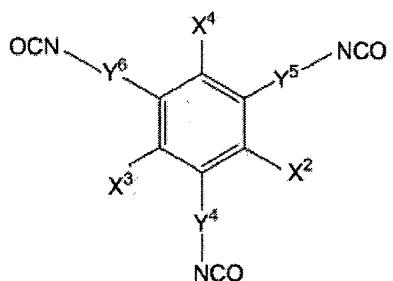
本実施形態のイソシアネート組成物において、イソシアネート化合物としては、下記式(27)で表される化合物も好ましく使用され、下記式(27-1)で表される化合物がより好ましく使用される。

【0038】

【化9】



(27)



(27-1)

10

【0039】

前記式(27)及び(27-1)中、 $X^2 \sim X^4$ は各々独立に水素原子又は炭素原子数1~12の1価の炭化水素基を表し、 $Y^4 \sim Y^6$ は各々独立にエステル構造及び/又はエーテル構造を含んでいてもよい炭素原子数1~20の2価の炭化水素基又は単結合を表す。

【0040】

20

前記式(27)及び(27-1)において、 $X^2 \sim X^4$ は、好ましくは、前記式(24)の $R^{2 \sim 4}$ で定義した基であり、 $Y^4 \sim Y^6$ は、好ましくは、単結合、炭素原子数1~20の2価の脂肪族基、炭素原子数6~20の2価の芳香族基、炭素原子数2~20であって脂肪族基と脂肪族基がエステル構造で結合した2価の基、炭素原子数2~20であって脂肪族基と脂肪族基がエーテル構造で結合した2価の基、炭素原子数7~20であって脂肪族基と芳香族基がエステル構造で結合した2価の基、炭素原子数7~20であって脂肪族基と芳香族基がエーテル構造で結合した2価の基、炭素原子数14~20であって芳香族基と芳香族基がエステル構造で結合した2価の基、炭素原子数14~20であって芳香族基と芳香族基がエーテル構造で結合した2価の基であり、より好ましくは、単結合、炭素原子数1~20の2価の脂肪族基、炭素原子数6~20の2価の芳香族基である。これらの中でも、 $X^2 \sim X^4$ は、より好ましくは、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基であり、 $Y^4 \sim Y^6$ は、より好ましくは、単結合、または、炭素原子数1~6のアルキレン基である。

30

また、3官能のイソシアネートとして、3分子の前記2官能のイソシアネートが、イソシアヌレート環構造やピウレット結合等を介して3量体化した化合物を用いることもできる。

【0041】

前記式(27)で表される化合物の具体例としては、1,3,5-トリイソシアナトベンゼン、1,3,5-トリイソシアナト-2-メチルベンゼン、1,3,5-トリス(1-イソシアナトプロパン-2-イル)ベンゼン、1,3,5-トリス(1-イソシアナトプロパン-2-イル)-2-メチルベンゼン、1,3,5-トリス(1-イソシアナトメチル)-2-メチルベンゼン、2,2'-((2-イソシアナト-1,3-フェニレン)ビス(メチレン))ビス(イソシアネートベンゼン)等が挙げられる。

40

【0042】

<不飽和結合を有する化合物>

本実施形態のイソシアネート組成物は、2官能以上のイソシアネート化合物と共に、前記イソシアネート化合物以外の、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つ有する化合物を含有する。

【0043】

本実施形態に係る不飽和結合を有する化合物(以下、「不飽和結合化合物」という場合

50

がある。)は、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。好ましくは、その不飽和結合は、炭素-炭素間の不飽和結合、炭素-窒素間の不飽和結合、又は炭素-酸素間の不飽和結合である。化合物の安定性の観点から、不飽和結合は、二重結合である化合物が好ましく、炭素-炭素間の二重結合($C=C$)又は炭素-酸素間の二重結合($C=O$)がより好ましい。また、該化合物を構成する炭素原子は3つ以上の原子と結合していることが好ましい。

一般的に、炭素-炭素間の二重結合は芳香環を構成する炭素-炭素間の二重結合である場合もあるが、本実施形態のイソシアネート組成物における不飽和結合化合物に含まれる不飽和結合は、芳香環を構成する炭素-炭素間の二重結合を含まない。

【0044】

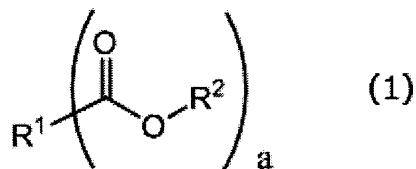
10

不飽和結合化合物としては、例えば、下記式(28)で表される化合物、炭酸誘導体(N -無置換カルバミン酸エステル、炭酸エステル、 N -置換カルバミン酸エステル)、ゲル浸透クロマトグラフィー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、イソシアヌレート基および/またはビウレット基を含有する化合物、又は下記式(1)で表される化合物を挙げることができる。これらの中でも、不飽和結合化合物は、ゲル浸透クロマトグラフィー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、又は、下記式(1)で表される化合物であることが好ましい。

【0045】

【化10】

20



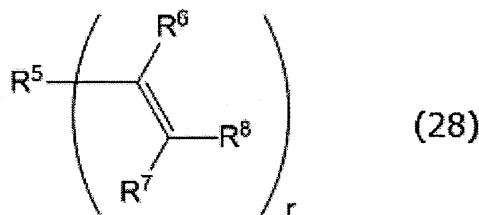
【0046】

前記式(1)中、 R^1 は、炭素数2~10の脂肪族基または炭素数6~10の芳香族基であって、イソシアネート基を含有してもよく、 R^2 は、炭素数2~10の脂肪族基または炭素数6~25の芳香族基であってイソシアネート基を含有せず、 a は1または2の整数を表す。

30

【0047】

【化11】



40

【0048】

前記式(28)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数1~10の有機基を表し、 R^5 ~ R^8 は同時に水素原子ではなく、 R^5 が水素原子またはハロゲン原子である時 r は1を表し、 R^5 が炭素原子数1~10の有機基である時 r は1~3の整数を表す。

【0049】

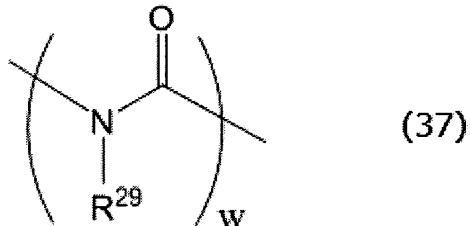
<ゲル浸透クロマトグラフィーによる測定スペクトルにおいて、イソシアネート10量体以上の領域にUV吸収を持つ化合物>

50

ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) 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 U V 吸収を持つ化合物は、下記式 (37) 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。

【 0 0 5 0 】

【 化 1 2 】



10

【 0 0 5 1 】

前記式中、 R²⁹ は前記 2 官能以上の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。

ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) 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 U V 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あっても、異なるイソシアネートであってもよく、前記 < 2 官能以上のイソシアネート化合物 > の項で挙げたイソシアネート化合物から選択することができる。

20

【 0 0 5 2 】

当該化合物は G P C 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 G P C 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 254 nm の U V 吸収を有するピークを呈する。

ゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) 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 U V 吸収を持つ化合物の濃度は、 G P C に U V 検出器と示差屈折率検出器を備え付けておき（並列に接続されていても直列に接続されていてもよい）、示差屈折率での、 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 U V 吸収（波長 254 nm ）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。

30

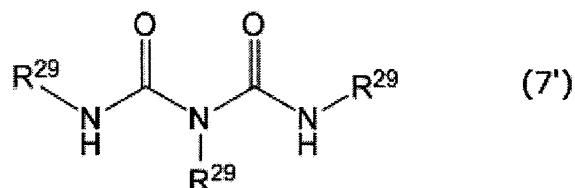
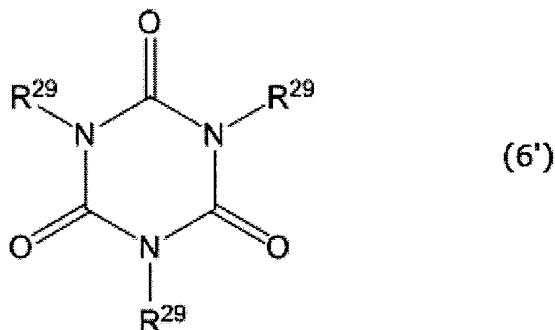
【 0 0 5 3 】

<イソシアヌレート基および / またはビウレット基を含有する化合物 >

イソシアヌレート基および / またはビウレット基を含有する化合物は、下記式 (6') または式 (7') で表される基を含有する化合物である。

【 0 0 5 4 】

【化13】



【0055】

前記式中、R²⁹は2官能以上の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す。

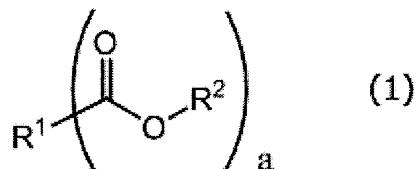
イソシアヌレート基および/またはビウレット基を有する化合物を構成するイソシアネートは、本実施形態のイソシアネート組成物を構成するイソシアネート化合物と同種のイソシアネートであっても、異なるイソシアネートであってもよく、前記<2官能以上のイソシアネート化合物>の項で挙げたイソシアネート化合物から選択することができる。イソシアネート組成物中の、イソシアヌレート基および/またはビウレット基を含有する化合物の量は、イソシアヌレート基および/またはビウレット基を含有する化合物を添加した量としてもよいし、展開溶媒をテトラヒドロフランとしたG P Cによって定量することもできる。G P Cで定量する方法としては、具体的には、G P Cに示差屈折率検出器を備え付けておき、示差屈折率での、イソシアネート化合物に相当するピークの面積(A)と、イソシアヌレート基および/またはビウレット基を含有する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。

【0056】

<式(1)で表される化合物>

【0057】

【化14】



【0058】

前記式中、R¹は、炭素数2～10の脂肪族基または炭素数6～10の芳香族基であって、イソシアネート基を含有してもよく、R²は、炭素数2～10の脂肪族基または炭素数6～25の芳香族基であってイソシアネート基を含有せず、aは1または2の整数を表す。

【0059】

前記式(1)において、R¹は、炭素数2～10の脂肪族基または炭素数6～10の芳

10

20

30

40

50

香族基であり、脂肪族基の例としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘプタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の化合物から a 個の水素原子を除いた残基が挙げられ、芳香族基の例としては、ベンゼン、メチルベンゼン、エチルベンゼン、ブチルベンゼン、オクチルベンゼン、ノニルベンゼン、ジフェニル、ターフェニル、フェニルプロピルベンゼン、ジ(フェニルプロピル)ベンゼン、ジフェニルエーテル等の化合物から a 個の水素原子を除いた残基が挙げられる。これらの中でも、 R^1 は、炭素数 2 ~ 10 のアルカンから a 個の水素原子を除いた残基又はベンゼンから a 個の水素原子を除いた残基であることが好ましい。

【0060】

前記式(1)において、 R^2 は、炭素数 2 ~ 15 の脂肪族基または炭素数 6 ~ 25 の芳香族基であってイソシアネート基を含有しない基を表し、好ましくは、炭素数 5 ~ 15 のアルキル基を表す。 10

【0061】

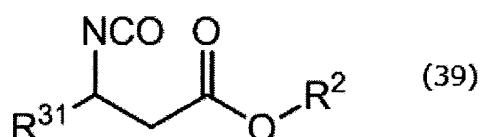
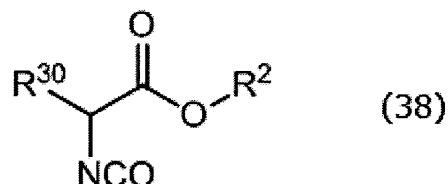
具体的な化合物としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシリル、プロピオン酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、吉草酸エチル、吉草酸ブチル、ヘキサン酸エチル、オクタン酸エチル、カプリン酸ブチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシリル、アジピン酸ジイソデシル、トリメリット酸トリイソデシル等が挙げられる。

【0062】

また、前記式(1)において、 R^1 はイソシアネート基を含有していてもよく、具体的には、前記式(1)で表される化合物は、下記式(38)、(39)で表される化合物であってもよい。 20

【0063】

【化15】



【0064】

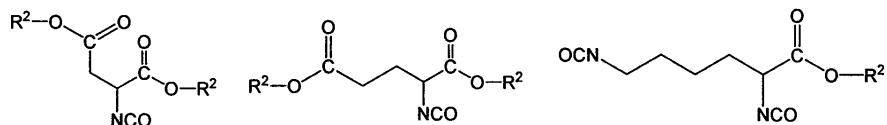
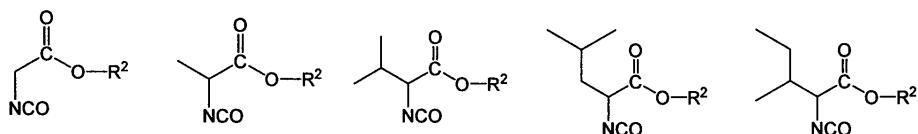
前記式中、 R^2 は前記式(1)で定義した基を表し、 R^{30} は、水素原子または炭素数 1 ~ 8 の脂肪族基または炭素数 6 ~ 8 の芳香族基を表し、イソシアネート基をさらに含有していてもよく、 R^{31} は、水素原子または炭素数 1 ~ 7 の脂肪族基または炭素数 6 または 7 の芳香族基を表し、イソシアネート基をさらに含有していてもよい。 30

なお、前記式(1)で表される化合物が本実施形態の組成物におけるイソシアネート化合物と同じ構造を有する場合は、当該化合物はイソシアネート化合物として定義される。

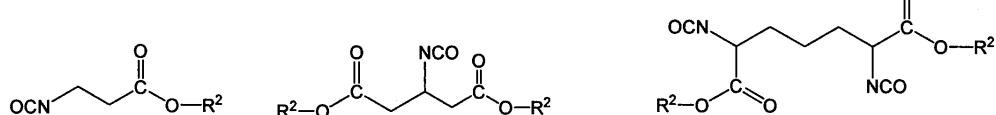
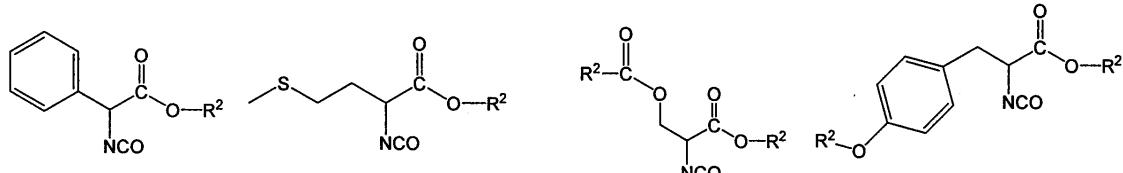
具体的には、下記式で表される化合物群が例示される。

【0065】

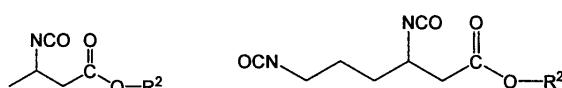
【化 1 6】



10



20



〔 0 0 6 6 〕

なお、前記式(1)で表される化合物が本実施形態の組成物におけるイソシアネート化合物と同じ構造を有する場合は、当該化合物はイソシアネート化合物として定義される。

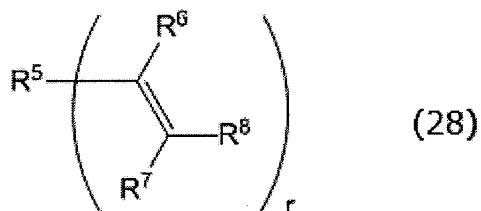
〔 0 0 6 7 〕

＜式（28）で表される化合物＞

30

〔 0 0 6 8 〕

【化 17】



40

〔 0 0 6 9 〕

前記式(28)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数1～10の有機基を表し、 R^5 ～ R^8 は同時に水素原子ではなく、 R^5 が水素原子またはハロゲン原子の場合は r は1であり、 R^5 が炭素原子数1～10の有機基の場合は r は1～3の整数を表す。

[0 0 7 0]

前記式(28)で表される化合物において、R⁵は、好ましくは、水素原子又は炭素原子数1～10の有機基である。R⁵が有機基である場合、炭素原子数1～10の脂肪族基又は炭素原子数6～10の芳香族基であることが好ましい。

このような R^5 としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、

50

ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン及びこれらの構造異性体等のアルカンから r 個の水素原子を除いて形成される基；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカンから r 個の水素原子を除いて形成される基；メチルシクロペニタン、エチルシクロペニタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン、ペンチルシクロヘキサン、ヘキシルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、ジブチルシクロヘキサン及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキル基で置換されたシクロアルカンから r 個の水素原子を除いて形成される基；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、オクチルベンゼン、ナフタレン、ジメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ジブチルベンゼン、ジヘキシルベンゼン、ジオクチルベンゼン、メチルナフタレン、エチルナフタレン、ブチルナフタレン及びこれらの構造異性体等の芳香族化合物から r 個の水素原子を除いて形成される基を挙げができる。これらの中でも、 R^5 は、炭素数 1 ~ 10 のアルカン又はベンゼンから r 個の水素原子を除いた基が好ましい。
10

【0071】

R^6 ~ R^8 は、好ましくは、水素原子又は炭素原子数 1 ~ 10 の有機基である。

R^6 ~ R^8 が有機基である場合、炭素原子数 1 ~ 10 の脂肪族基又は炭素原子数 6 ~ 10 の芳香族基であることが好ましい。このような R^6 ~ R^8 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基及びこれらの構造異性体等のアルキル基；メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキルオキシ基；シクロヘキサメチル基、シクロヘキサヘキシル基、シクロヘキサヘプチル基、シクロオクチル基、メチルシクロヘキサメチル基、エチルシクロヘキサメチル基、メチルシクロヘキサヘキシル基、エチルシクロヘキサヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、ペンチルシクロヘキシル基、ヘキシルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、ジブチルシクロヘキシル基及びこれらの構造異性体等のシクロアルキル基；鎖状アルキル基とシクロアルキル基とから構成される基；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、オクチルベンゼン、ナフタレン、ジメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ジブチルベンゼン、ジヘキシルベンゼン、ジオクチルベンゼン、メチルナフタレン、エチルナフタレン、ブチルナフタレン及びこれらの構造異性体等の芳香族化合物から水素原子を 1 つ除いて形成される基等を挙げができる。これらの中でも、 R^6 ~ R^8 としては、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であることが好ましい。
20

【0072】

前記式 (28) で表される化合物としては、具体的には、プロパン、ブテン、ペンテン、2 - メチルブテン、2,4,4 - トリメチルペンテン、ヘキセン、オクテン、ノネン、デセン、ヘキサデセン、オクタデセン、ブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン、クロロエチレン、クロロプロパン、クロロブテン、クロロペンテン、クロロヘキセン、クロロオクテン、クロロノネン、クロロデセン、クロロヘキサデセン、クロロオクタデセン、クロロブタジエン、クロロペンタジエン、クロロヘキサジエン、ジクロロエチレン、ジクロロプロパン、ジクロロブテン、ジクロロペンテン、ジクロロヘキセン、ジクロロクテン、ジクロロノネン、ジクロロデセン、ジクロロヘキサデセン、ジクロロクタデセン、ジクロロブタジエン、ジクロロペンタジエン、ジクロロヘキサジエン、ブロモエチレン、ブロモプロパン、ブロモブテン、ブロモペンテン、ブロモヘキセン、ブロモクテン、ブロモノネン、ブロモデセン、ブロモヘキサデセン、ブロモクタデセン、ブロモブタジエン、ブロモペンタジエン、ブロモヘキサジエン、ジブロモエチレン、ジブロモプロパン、ジブロモブテン、ジブロモペンテン、ジブロモヘキセン、ジブロモクテン、ジブロモノネン、ジブロモデセン、ジブロモヘキサデセン、ジブロモクタデセン、ジブロモブタジエン、ジブロモペンタジエン、ジブロモヘキサジエン、ジブロモエチレン、ジブロモモブテン、ジブロモモヘキセン、ジブロモクテン、ジブロモモノネン、ジブロモモデセン、ジブロモヘキサデセン、ジブロモクタデセン、ジブロモブタジエン、ジブロモモヘキセン、ジブロモモクテン、ジブロモモノネン、ジブロモヘキサデセン、ジブロモヘキサジエン、フルオロエチレン、フルオロプロパン、フルオロ
30

ブテン、フルオロベンテン、フルオロヘキセン、フルオロクテン、フルオロノネン、フルオロデセン、フルオロヘキサデセン、フルオロクタデセン、フルオロブタジエン、フルオロペントジエン、フルオロヘキサジエン、ジフルオロエチレン、ジフルオロプロパン、ジフルオロブテン、ジフルオロベンテン、ジフルオロヘキセン、ジフルオロクテン、ジフルオロノネン、ジフルオロデセン、ジフルオロヘキサデセン、ジフルオロクタデセン、ジフルオロブタジエン、ジフルオロペントジエン、ジフルオロヘキサジエン、スチレン、プロペニルベンゼン、イソプロペニルベンゼン（「-メチルスチレン」ともいう）、アリルベンゼン、フェニルブタジエン、ジビニルベンゼン、スチルベン、ビニルアニソール、プロペニルアニソール、アニルアニソール、イソアネトール、エレミシン、アサロン、クロロスチレン、クロロプロペニルベンゼン、クロロイソプロペニルベンゼン、クロロアリルベンゼン、クロロフェニルブタジエン、クロロジビニルベンゼン、クロロスチルベン、クロロビニルアニソール、クロロプロペニルアニソール、クロロアニルアニソール、クロロイソアネトール、クロロエレミシン、クロロアサロン、フルオロスチレン、フルオロプロペニルベンゼン、フルオロイソプロペニルベンゼン、フルオロアリルベンゼン、フルオロフェニルブタジエン、フルモジビニルベンゼン、プロモスチルベン、プロモビニルアニソール、プロモプロペニルベンゼン、プロモイソプロペニルベンゼン、プロモアリルベンゼン、プロモフェニルブタジエン、プロモジビニルベンゼン、ジクロロスチルベン、ジクロロプロペニルベンゼン、ジクロロイソプロペニルベンゼン、ジクロロアリルベンゼン、ジクロロフェニルブタジエン、ジクロロジビニルベンゼン、ジクロロスチルベン、ジクロロビニルアニソール、ジクロロプロペニルアニソール、ジクロロイソアネトール、ジクロロエレミシン、ジクロロアサロン、ジプロモスチレン、ジプロモプロペニルベンゼン、ジプロモイソプロペニルベンゼン、ジプロモアリルベンゼン、ジプロモフェニルブタジエン、ジプロモジビニルベンゼン、ジプロモスチルベン、ジプロモビニルアニソール、ジプロモプロペニルアニソール、ジプロモアニルアニソール、ジプロモイソアネトール、ジプロモエレミシン、ジプロモアサロン、ジフルオロスチレン、ジフルオロプロペニルベンゼン、ジフルオロイソプロペニルベンゼン、ジフルオロアリルベンゼン、ジフルオロフェニルブタジエン、ジフルオロジビニルベンゼン、ジフルオロスチルベン、ジフルオロビニルアニソール、ジフルオロプロペニルアニソール、ジフルオロアニルアニソール、ジフルオロイソアネトール、ジフルオロエレミシン、ジフルオロアサロン及びこれらの構造異性体が挙げられる。
 10
 20
 30
 40

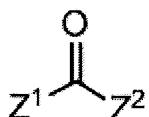
【0073】

<炭酸誘導体>

本実施形態のイソシアネット組成物に用いる炭酸誘導体は、下記式(29)で表される。
 。

【0074】

【化18】



(29)

【0075】

前記式(29)中、Z¹、Z²は各々独立に、ヒドロキシ化合物から水素原子を除いた残基、又は、有機基で置換されていてもよいアミノ基を表す。

前記式(29)で表される化合物としては、例えば、尿素化合物、N-無置換カルバミン酸エステル、炭酸エステル、及び、N-置換カルバミン酸エステルが挙げられる。
 50

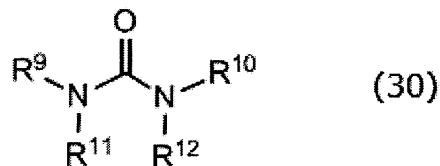
【0076】

尿素化合物

尿素化合物とは、分子中に尿素結合を少なくとも1つ有する化合物である。本実施形態のイソシアネート組成物に用いる尿素化合物は、好ましくは、尿素結合を1つ有する化合物であり、下記式(30)で表される。

【0077】

【化19】



10

【0078】

前記式(30)中、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は各々独立に、炭素原子数1～20の脂肪族基、炭素原子数7～20の、芳香族化合物で置換された脂肪族基、炭素原子数6～20の芳香族基又は水素原子を表し、R⁹とR¹¹を構成する炭素原子数の合計は0～20の整数であり、R¹⁰とR¹²を構成する炭素原子数の合計は0～20の整数である。

【0079】

20

前記式(30)で表される化合物において、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²としては、具体的には、水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基等の鎖状アルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ビフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジブロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、ジベンチルフェニル基、ジヘキシルフェニル基、ジヘプチルフェニル基、ターフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基等の炭素原子数が6～20の芳香族基；フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、フェニルノニル基等の炭素原子数が7～20のアラルキル基等が挙げられる。

30

【0080】

前記式(30)で表される尿素化合物としては、具体的には、尿素、メチル尿素、エチル尿素、プロピル尿素、ブチル尿素、ペンチル尿素、ヘキシル尿素、ヘプチル尿素、オクチル尿素、ノニル尿素、デシル尿素、ウンデシル尿素、ドデシル尿素、トリデシル尿素、テトラデシル尿素、ペンタデシル尿素、ヘキサデシル尿素、ヘプタデシル尿素、オクタデシル尿素、ノナデシル尿素、フェニル尿素、N-(メチルフェニル)尿素、N-(エチルフェニル)尿素、N-(プロピルフェニル)尿素、N-(ブチルフェニル)尿素、N-(ペンチルフェニル)尿素、N-(ヘキシルフェニル)尿素、N-(ヘプチルフェニル)尿素、N-(オクチルフェニル)尿素、N-(ノニルフェニル)尿素、N-(デシルフェニル)尿素、N-(ビフェニル)尿素、N-(ジメチルフェニル)尿素、N-(ジエチルフェニル)尿素、N-(ジブロピルフェニル)尿素、N-(ジブチルフェニル)尿素、N-(ジベンチルフェニル)尿素、N-(ジヘキシルフェニル)尿素、N-(ジヘプチルフェニル)尿素、N-ターフェニル尿素、N-(トリメチルフェニル)尿素、N-(トリエチルフェニル)尿素、N-(トリプロピルフェニル)尿素、N-(トリブチルフェニル)尿素、N-(フェニルメチル)尿素、N-(フェニルエチル)尿素、N-(フェニルプロピル)尿素、N-(フェニルブチル)尿素、N-(フェニルペンチル)尿素、N-(フェニルヘ

40

50

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

これらの中でも、前記式(30)において、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²が水素原子である、尿素が好ましい。

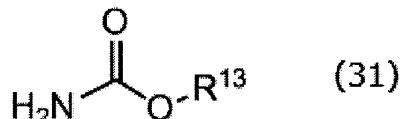
【0081】

N-無置換カルバミン酸エステル

N-無置換カルバミン酸エステルとしては、下記式(31)で表される化合物が好ましく使用される。

【0082】

【化20】



【0083】

前記式(31)中、R¹³は、炭素原子数1~20の脂肪族基、炭素原子数7~20の、芳香族基で置換された脂肪族基、炭素原子数6~20の芳香族基を表す。

【0084】

前記式(31)で表される化合物において、R¹³の脂肪族基の例としては、活性水素を含まない基であって、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、及び、鎖状炭化水素基と環状炭化水素基とから構成される基が挙げられる。

R¹³の脂肪族基は、炭素及び水素以外の原子を含んでいてもよく、当該原子は、特定の非金属原子(例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素又はハロゲン原子)であることが好ましい。

R¹³の脂肪族基は、炭素及び水素以外の原子として酸素原子を含む脂肪族基、又は、炭素及び水素以外の原子を含まない脂肪族基であることが好ましい。

【0085】

R¹³の、芳香族基で置換された脂肪族基の例としては、炭素原子数1~14の鎖状又は分岐鎖状アルキル基が、炭素原子数6~19の芳香族基で置換された基が挙げられる。

該芳香族基で置換された脂肪族基は、炭素及び水素以外の原子を含んでいてよい。

【0086】

前記鎖状又は分岐鎖状アルキル基は、活性水素を含まない基であり、炭素及び水素以外の原子を含んでいてもよく、当該原子は、特定の非金属原子(酸素、窒素、硫黄、ケイ素又はハロゲン原子)であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0087】

また、芳香族基の例としては、活性水素を含まない基であって、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、架橋環式芳香族基、環集合芳香族基、ヘテロ環式芳香族基等が挙げられる。芳香族基は、炭素及び水素以外の原子を含んでいてもよく、当該水素以外の原子は、特定の非金属原子（酸素、窒素、硫黄、ケイ素又はハロゲン原子）であることが好ましい。芳香族基は、好ましくは、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のナフチル基、置換又は無置換のアントリル基である。脂肪族基及び芳香族基は、炭素及び酸素以外の原子として酸素原子を含む基、又は炭素及び水素以外の原子を含まない炭化水素基であることが好ましい。

前記置換基の例としては、水素原子、脂肪族基（鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、及び、鎖状炭化水素基と環状炭化水素基とから構成される基）、脂肪族基と芳香族基とから構成される基を挙げることができる。 10

【0088】

R^{1-3} の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル、エイコシル基等の炭素原子数が 1 ~ 50 の鎖状アルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ビフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジプロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、ジペンチルフェニル基、ジヘキシルフェニル基、ジヘプチルフェニル基、ターフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基等の炭素原子数が 6 ~ 50 の芳香族基；フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、フェニルノニル基等の炭素原子数が 7 ~ 50 のアラルキル基等が挙げられる。 20

【0089】

前記式 (31) で表される N - 無置換カルバミン酸エステルとしては、具体的には、カルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル、カルバミン酸プロピル、カルバミン酸ブチル、カルバミン酸ペンチル、カルバミン酸ヘキシル、カルバミン酸ヘプチル、カルバミン酸オクチル、カルバミン酸ノニル、カルバミン酸デシル、カルバミン酸ウンデシル、カルバミン酸ドデシル、カルバミン酸トリデシル、カルバミン酸テトラデシル、カルバミン酸ペンタデシル、カルバミン酸ヘキサデシル、カルバミン酸ヘプタデシル、カルバミン酸オクタデシル、カルバミン酸ノナデシル、カルバミン酸フェニル、カルバミン酸（メチルフェニル）、カルバミン酸（エチルフェニル）、カルバミン酸（プロピルフェニル）、カルバミン酸（ブチルフェニル）、カルバミン酸（ペンチルフェニル）、カルバミン酸（ヘキシルフェニル）、カルバミン酸（ヘプチルフェニル）、カルバミン酸（オクチルフェニル）、カルバミン酸（ノニルフェニル）、カルバミン酸（デシルフェニル）、カルバミン酸（ビフェニル）、カルバミン酸（ジメチルフェニル）、カルバミン酸（ジエチルフェニル）、カルバミン酸（ジプロピルフェニル）、カルバミン酸（ジブチルフェニル）、カルバミン酸（ジペンチルフェニル）、カルバミン酸（ジヘキシルフェニル）、カルバミン酸（ジヘプチルフェニル）、カルバミン酸（ターフェニル）、カルバミン酸（トリメチルフェニル）、カルバミン酸（トリエチルフェニル）、カルバミン酸（トリプロピルフェニル）、カルバミン酸（フェニルメチル）、カルバミン酸（フェニルエチル）、カルバミン酸（フェニルブチル）、カルバミン酸（フェニルペンチル）、カルバミン酸（フェニルヘキシル）、カルバミン酸（フェニルヘプチル）、カルバミン酸（フェニルオクチル）、カルバミン酸（フェニルノニル）及びこれらの構造異性体等が挙げられる。 30 40

【0090】

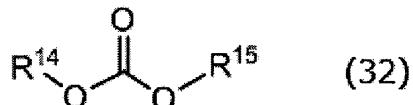
炭酸エステル

本明細書において、炭酸エステルとは、炭酸(CO(OH)_2)の、1又は2個の水素原子を、脂肪族基又は芳香族基で置換した化合物をいう。

本実施形態のイソシアネート組成物においては、下記式(32)で表される化合物が好ましく使用される。

【0091】

【化21】



10

【0092】

前記式(32)中、 R^{14} 及び R^{15} は、各々独立に、炭素原子数1~20の脂肪族基、炭素原子数7~20の、芳香族基で置換された脂肪族基、炭素原子数6~20の芳香族基を表す。

R^{14} 及び R^{15} の例としては、前記式(31)の R^{13} と同様の基を挙げができる。これらの中でも、 R^{14} 及び R^{15} は、各々独立に、炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基を表すことが好ましい。

【0093】

20

前記式(32)で表される炭酸エステルとしては、具体的には、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジブチル、炭酸ジペンチル、炭酸ジヘキシル、炭酸ジヘプチル、炭酸ジオクチル、炭酸ジノニル、炭酸ジデシル、炭酸ジウンデシル、炭酸ジドデシル、炭酸ジトリデシル、炭酸ジテトラデシル、炭酸ジペンタデシル、炭酸ジヘキサデシル、炭酸ジヘプタデシル、炭酸ジオクタデシル、炭酸ジノナデシル、炭酸ジフェニル、炭酸ジ(メチルフェニル)、炭酸ジ(エチルフェニル)、炭酸ジ(プロピルフェニル)、炭酸ジ(ブチルフェニル)、炭酸ジ(ペンチルフェニル)、炭酸ジ(ヘキシルフェニル)、炭酸ジ(ヘプチルフェニル)、炭酸ジ(オクチルフェニル)、炭酸ジ(ノニルフェニル)、炭酸ジ(デシルフェニル)、炭酸ジ(ビフェニル)、炭酸ジ(ジメチルフェニル)、炭酸ジ(ジエチルフェニル)、炭酸ジ(ジプロピルフェニル)、炭酸ジ(ジブチルフェニル)、炭酸ジ(ジペンチルフェニル)、炭酸ジ(ジヘキシルフェニル)、炭酸ジ(ジヘプチルフェニル)、炭酸ジ(フェニルフェニル)、炭酸ジ(トリメチルフェニル)、炭酸ジ(トリエチルフェニル)、炭酸ジ(トリプロピルフェニル)、炭酸ジ(トリブチルフェニル)、炭酸ジ(フェニルメチル)、炭酸ジ(フェニルエチル)、炭酸ジ(フェニルプロピル)、炭酸ジ(フェニルブチル)、炭酸ジ(フェニルペンチル)、炭酸ジ(フェニルヘキシル)、炭酸ジ(フェニルヘプチル)、炭酸ジ(フェニルオクチル)、炭酸ジ(フェニルノニル)及びこれらの構造異性体等が挙げられる。これらの中でも、炭酸ジC1~6アルキル、炭酸C1~6アルキルフェニル、炭酸ジフェニルが好ましい。

30

【0094】

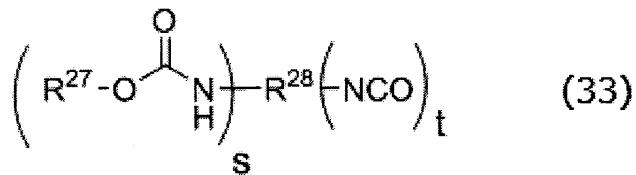
40

N-置換カルバミン酸エステル

N-置換カルバミン酸エステルとしては、下記式(33)で表される化合物が挙げられる。該N-置換カルバミン酸エステルは、前記式(1)で表される化合物のより好ましい態様の一つである。

【0095】

【化22】



【0096】

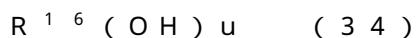
式(33)中、 R^{28} は前記イソシアネート化合物からイソシアネート基を除いた残基を表し、 R^{28} は有機基を表し、前記イソシアネート化合物のイソシアネート基の数をcとして、sは1～cの整数を表し、tはcからsを引いた整数を表す。好ましくは、 R^{28} は、前記式(24)、(25)、(26)、又は(27)で表されるイソシアネート化合物から、イソシアネート基を除いた残基を表す。

前記式(33)の説明において明らかなように、c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のイソシアネート基の数に依存し、当該イソシアネート化合物が3官能イソシアネート化合物である場合には、cは3であり、当該イソシアネート化合物が5官能イソシアネート化合物である場合には、cは5である。 R^{28} が前記式(24)、(25)、(26)又は(27)で表されるイソシアネート化合物である時、cは3である。なお、本実施形態のイソシアネート組成物において、イソシアネート化合物は2官能以上のイソシアネート化合物であることから明らかなように、cは2以上の整数である。

【0097】

R^{27} はヒドロキシ化合物に由来し、ヒドロキシ化合物を構成するヒドロキシ基(-OH)を除いた残基として表すことができる。以下、 R^{27} の説明を簡便にするために、 R^{27} にヒドロキシ基を付加したヒドロキシ化合物(R^{27}OH)として R^{27} を定義する。

ヒドロキシ化合物(R^{27}OH)は、アルコールであっても芳香族ヒドロキシ化合物であってもよい。ヒドロキシ化合物(R^{27}OH)がアルコールである場合、ヒドロキシ化合物は下記式(34)で表される化合物である。



前記式(34)中、 R^{16} は、u個のヒドロキシ基で置換された、炭素原子数1～20の脂肪族基、又は炭素原子数7～20の、芳香族基が結合した脂肪族基からなる基を表し、uは1～3の整数を表す。ただし、 R^{16} はヒドロキシ基以外に活性水素を有しない基である。

【0098】

前記式(34)で表される化合物において、 R^{16} の脂肪族基の例としては、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、及び、鎖状炭化水素基と環状炭化水素基とが結合した基(例えば、鎖状炭化水素基で置換された環状炭化水素基、環状炭化水素基で置換された鎖状炭化水素基などを指す)が挙げられる。

【0099】

R^{16} の脂肪族基は、炭素原子及び水素原子以外の原子を含んでいてもよく、当該原子は、特定の非金属原子(酸素、窒素、硫黄、ケイ素又はハロゲン原子)であることが好ましい。 R^{16} の脂肪族基は、炭素及び水素以外の原子として酸素を含む脂肪族基又は炭素及び水素以外の原子を含まない脂肪族基であることが好ましい。

【0100】

また、芳香族基が結合した脂肪族基の例としては、炭素原子数6～12の芳香族基が結合したアルキル基、シクロアルキル基が挙げられる。脂肪族基に結合した芳香族基の例としては、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、架橋環式芳香族基、環集合芳香族基、ヘテロ環式芳香族基等が挙げられる。好ましくは、置換又は無置換のフェニル基、置換又は

10

20

30

40

50

無置換のナフチル基、置換又は無置換のアントリル基である。芳香族基は、炭素原子および水素原子以外の原子を有していてもよく、当該水素原子以外の原子は、特定の非金属原子（酸素、窒素、硫黄、ケイ素、又はハロゲン原子）であることが好ましい。

【0101】

このような R^{1-6} としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基及びこれらの構造異性体等のシクロアルキル基；メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、ベンチルシクロヘキシル基、ヘキシルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、ジブチルシクロヘキシル基及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキル基とシクロアルキル基とから構成される基；フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルベンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、フェニルノニル基及びこれらの構造異性体等のアラルキル基等が挙げられる。これらの中でも、 R^{1-6} としては、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～10のシクロアルキル基であることが好ましい。

10

【0102】

これらのアルコールを用いて、式(34)の化合物を製造する場合、これらのアルコールのうち、工業的な使用を考えれば、アルコール性ヒドロキシ基（前記ヒドロキシ化合物を構成する、芳香環以外の炭素原子に直接付加するヒドロキシ基）を1個又は2個有するアルコールが、一般に低粘度であるため好ましく、前記アルコール性ヒドロキシ基が1個である、モノアルコールがより好ましい。

20

【0103】

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

30

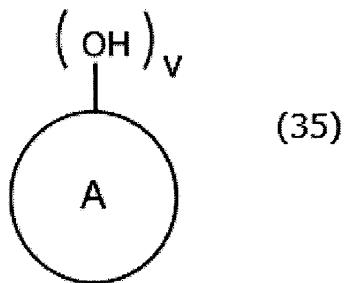
【0104】

前記ヒドロキシ化合物($R^{2-7}OH$)が芳香族ヒドロキシ化合物の場合、工業的に使用することができ、一般的に低粘度である点から、1～3価（すなわち、芳香環に結合したヒドロキシ基が1個から3個の整数個）の芳香族ヒドロキシ化合物が好ましい。芳香族ヒドロキシ化合物として、例えば、下記式(35)で表される化合物が挙げられる。

40

【0105】

【化23】



10

【0106】

前記式(35)中、環Aは、置換基を有してもよい芳香族炭化水素環を表し、環Aは、単環でも多環でもよく、vは、1~3の整数を表す。

前記式(35)で表される芳香族ヒドロキシ化合物のうち、より好ましくはvが1である1価の芳香族ヒドロキシ化合物である。

【0107】

環Aが有することができる置換基としては、ハロゲン原子、脂肪族基、及び芳香族基を挙げることができる。例えば、置換基としては、環式炭化水素基(単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基)、ヘテロ環基、ヘテロ環式スピロ基、ヘテロ架橋環基等の環式基、非環式炭化水素基、及び、非環式炭化水素基と環式基とがそれぞれ1種以上結合した基を挙げることができる。

20

このような置換基のなかで、本実施形態で好ましく使用できる置換基は、副反応の起これにくさを考えれば、非環式炭化水素基、及び環式炭化水素基(単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基)からなる群の中から選ばれる基、並びに前記群から選ばれる少なくとも2種以上の基が互いに結合した基(互いに置換した基)である。

好ましい環Aを置換する置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、エーテル基(置換又は無置換の、アルキルエーテル又はアリールエーテル又はアラルキルエーテル)からなる群から選ばれる基、2種以上の前記群から選ばれる基が互いに結合した基；2種以上の前記群より選ばれる基が飽和炭化水素結合又はエーテル結合で連結された基、又はハロゲン原子であって、環Aを構成する炭素原子数と、環Aを置換する全ての置換基を構成する炭素原子数との合計が6~50の整数となる基が挙げられる。

30

【0108】

環Aとしては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ナフタセン環、クリセン環、ピレン環、トリフェニレン環、ペンタレン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ビフェニレン環、アセナフチレン環、アセアントリレン環、アセフェナントリレン環等が挙げられる。環Aは、好ましくは、ベンゼン環及びナフタレン環から選ばれる少なくとも1つの構造を含む。

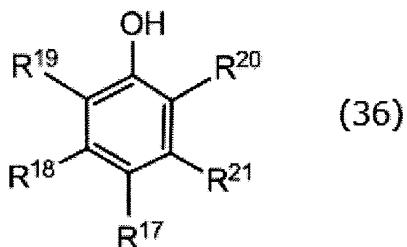
40

【0109】

これらの芳香族ヒドロキシ化合物を用いて、式(33)の化合物を製造する場合、工業的な使用の観点から、入手が容易であるベンゼン環を骨格とする芳香族ヒドロキシ化合物が好ましい。このような芳香族ヒドロキシ化合物としては、下記式(36)で表される芳香族ヒドロキシ化合物が挙げられる。

【0110】

【化24】



【0111】

前記式(36)中、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 及び R^{21} は、各々独立に、鎖状アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、芳香族基が結合した鎖状アルキル基、芳香族基が結合したシクロアルキル基、エーテル基(置換又は無置換の、アルキルエーテル、アリールエーテル又は芳香族基が結合したアルキルエーテル)からなる群から選ばれる基；2種以上の前記群から選ばれる基が互いに結合した基；2種以上の前記群から選ばれる基が飽和脂肪族結合又はエーテル結合で連結された基；ハロゲン原子；又は水素原子を示し、 R^{17} ～ R^{21} を構成する炭素原子数の合計は0～44の整数である。

【0112】

前記式(36)において、好ましい R^{17} ～ R^{21} は、下記(i)～(v)に示す基から独立に選ばれる基である。

(i) 水素原子、

(ii) ハロゲン原子、

(iii) 構成する炭素原子数が1～44の炭素官能基であり、一位の炭素原子に、各々独立に、炭素原子数1～43の鎖状アルキル基、炭素原子数1～43のシクロアルキル基、炭素原子数1～43のアルコキシ基、炭素原子数2～43であって末端にヒドロキシ基を有しないポリオキシアルキレンアルキルエーテル基、炭素原子数6～43のアリール基、炭素原子数7～43の、芳香族基が結合したアルキル基、炭素原子数7～43の、芳香族基が結合したシクロアルキル基、及び炭素原子数7～43の芳香族基が結合したアルキルオキシ基、から選ばれる1種以上の基が結合した基、

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

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

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

【0113】

R^{17} ～ R^{21} の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、

10

20

30

40

50

プロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、ペンチルシクロヘキシル基、ヘキシルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、ジブチルシクロヘキシル基及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキル基とシクロアルキル基とから構成される基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキルオキシ基；シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基；メチルシクロペンチルオキシ基、エチルシクロペンチルオキシ基、メチルシクロヘキシルオキシ基、エチルシクロヘキシルオキシ基、プロピルシクロヘキシルオキシ基、ブチルシクロヘキシルオキシ基、ペンチルシクロヘキシルオキシ基、ヘキシルシクロヘキシルオキシ基、ジメチルシクロヘキシルオキシ基及びこれらの構造異性体等の鎖状アルキル基とシクロアルキル基とから構成される基に對応するアルキルオキシ基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ビフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジブロピルフェニル基、ジブチルフェニル基、ジペンチルフェニル基、ジヘキシルフェニル基、ジヘプチルフェニル基、ターフェニル基、トリメチルフェニル基、トリエチルフェニル基、トリプロピルフェニル基、トリブチルフェニル基及びこれらの構造異性体等の芳香族基；1-メチル-1-フェニルエチル基、1-フェニルエチル基等の芳香族基とアルキル基とから構成される基；フェノキシ基、メチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、プロピルフェノキシ基、ブチルフェノキシ基、ペンチルフェノキシ基、ヘキシルフェノキシ基、ヘプチルフェノキシ基、オクチルフェノキシ基、ノニルフェノキシ基、デシルフェノキシ基、フェニルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、ジエチルフェノキシ基、ジブロピルフェノキシ基、ジブチルフェノキシ基、ジペンチルフェノキシ基、ジヘキシルフェノキシ基、ジヘプチルフェノキシ基、ジフェニルフェノキシ基、トリメチルフェノキシ基、トリエチルフェノキシ基、トリプロピルフェノキシ基、トリブチルフェノキシ基及びこれらの構造異性体等の芳香族オキシ基；フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基、フェニルノニル基等のアラルキル基；フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基、フェニルプロピルオキシ基、フェニルブチルオキシ基、フェニルペンチルオキシ基、フェニルヘキシルオキシ基、フェニルヘプチルオキシ基、フェニルオクチルオキシ基、フェニルノニルオキシ基及びこれらの構造異性体等のアラルキルオキシ基等が挙げられる。これらの中でも、R¹~R²は、各々独立して、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、フェノキシ基、又は炭素数7~10のアラルキル基であることが好ましい。

【0114】

前記式(33)で表される化合物は、前記したように2官能以上のイソシアネート化合物とヒドロキシ化合物との反応によって製造することができる。2官能以上のイソシアネート化合物を使用するため、式(33)におけるsとtの組み合わせに応じた種々の化合物が生成するが、本実施形態のイソシアネート組成物においては、それらの化合物を区別して添加量を調整する必要はない。例えば、3官能のイソシアネートと、該3官能のイソシアネートに対して化学量論比で1以上3以下のヒドロキシ化合物を混合して式(33)に相当する化合物を製造し、精製等を行うことなく、本実施形態のイソシアネート組成物の調製に使用することができる。

【0115】

<不活性化合物>

本実施形態のイソシアネート組成物は、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上1.0×10⁻⁴質量ppm以下の、炭化水素化合物、エーテル化合物、スルフィド化合物、ハロゲン化炭化水素化合物、含ケイ素炭化水素化合物、含ケイ素エー

10

20

30

40

50

テル化合物及び含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であって、芳香環を構成する不飽和結合以外に炭素-炭素間の不飽和結合及び炭素-酸素間の二重結合を有しない不活性化合物（以下、「不活性化合物」ともいう。）を更に含有していてもよい。前記不活性化合物は、イソシアネート組成物の貯蔵中及びポリウレタンの生成反応下において、イソシアネート化合物と反応しない。

【0116】

前記不活性化合物は、下記化合物A～Gに分類される。炭化水素化合物は化合物A及び化合物Bに、エーテル化合物及びスルフィド化合物は下記化合物C～Eに、ハロゲン化炭化水素化合物は下記化合物Fに、含ケイ素炭化水素化合物、含ケイ素エーテル化合物及び含ケイ素スルフィド化合物は下記化合物Gにそれぞれ分類される。なお、ここに挙げる化合物A～Gは芳香族環以外に不飽和結合を含まず、上述した「不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物」には該当しない化合物である。

10

【0117】

（化合物A）

化合物Aは、直鎖状、分岐鎖状又は環状構造を有する脂肪族炭化水素化合物である。化合物Aは、好ましくは、炭素原子数5～20の炭化水素化合物である。化合物Aの具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ペニタデカン、ヘキサデカン、オクタデカン、ノナデカン、シクロヘンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘンタン、エチルシクロヘンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン、ペンチルシクロヘキサン、ヘキシルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、ジブチルシクロヘキサン及びこれらの構造異性体等が挙げられる。

20

【0118】

（化合物B）

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

30

【0119】

（化合物C）

化合物Cは、エーテル結合又はスルフィド結合と、脂肪族炭化水素基とを有する化合物であり、同種又は異種の脂肪族炭化水素化合物が、エーテル結合又はスルフィド結合を介して結合した化合物である。化合物Cは、好ましくは、炭素原子数2～20の化合物である。化合物Cの具体例としては、エチルエーテル、ブチルエーテル、オクチルエーテル、ノニルエーテル、デシルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルオクチルエーテル、メチルノニルエーテル、メチルデシルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルオクチルエーテル、エチルノニルエーテル、エチルデシルエーテル、ブチルオクチルエーテル、ブチルノニルエーテル、ブチルデシルエーテル、オクチルノニルエーテル、オクチルデシルエーテル、ジシクロヘンチルエーテル、ジシクロヘキシルエーテル、ジシクロオクチルエーテル、シクロヘキシルエチルエーテル、シクロヘキシルブチルエーテル、シクロヘキシルオクチルエーテル、シクロヘキシルノニルエーテル、シクロヘキシルデシルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル及びこれらの構造異性体等の炭化水素化合物がエーテル結合を介して結合したエーテル類；メチルスルフィド、エチルスルフィド、ブチルスルフィド、オクチルスルフィド、ノニルスルフィド、デシルスルフィド、メチルエチルスルフィド、メチルブチルスルフィド、メチルオクチルスルフィド、メチルノニルスルフィド、メチルデシルスルフィド、エチルブチルスルフィド、エ

40

50

チルオクチルスルフィド、エチルノニルスルフィド、エチルデシルスルフィド、ブチルオクチルスルフィド、ブチルノニルスルフィド、ブチルデシルスルフィド、オクチルノニルスルフィド、オクチルデシルスルフィド、ジシクロペンチルスルフィド、ジシクロヘキシルスルフィド、ジシクロオクチルスルフィド、シクロヘキシリエチルスルフィド、シクロヘキシリブチルスルフィド、シクロヘキシリオクチルスルフィド、シクロヘキシリノニルスルフィド、シクロヘキシリデシルスルフィド及びこれらの構造異性体等の炭化水素化合物がスルフィド結合を介して結合したスルフィド類が挙げられる。これらの中でも、炭素数2～20のアルキルエーテルまたはアルキルスルフィドが好ましい。

【0120】

(化合物D)

10

化合物Dは、エーテル結合又はスルフィド結合と、芳香族炭化水素基とを有する化合物であり、同種又は異種の芳香族炭化水素化合物が、エーテル結合又はスルフィド結合を介して結合した化合物である。化合物Dは、好ましくは、炭素原子数2～20の化合物である。化合物Dの具体例としては、ジフェニルエーテル、(メチルフェニル)-フェニルエーテル、(エチルフェニル)-フェニルエーテル、(ブチルフェニル)-フェニルエーテル、(ヘキシルフェニル)-フェニルエーテル、(メチルフェニル)エーテル、(エチルフェニル)エーテル、(ブチルフェニル)エーテル、(ヘキシルフェニル)エーテル、ジベンジルエーテル、ジ(メチルベンジル)エーテル、ジ(エチルベンジル)エーテル、ジ(ブチルベンジル)エーテル、ジ(ペンチルベンジル)エーテル、ジ(ヘキシルベンジル)エーテル、ジ(オクチルベンジル)エーテル、及びこれらの構造異性体等の芳香族炭化水素化合物がエーテル結合を介して結合した芳香族エーテル類；ジフェニルスルフィド、(メチルフェニル)-フェニルスルフィド、(エチルフェニル)-フェニルスルフィド、(ブチルフェニル)-フェニルスルフィド、(ヘキシルフェニル)-フェニルスルフィド、(メチルフェニル)スルフィド、(エチルフェニル)スルフィド、(ブチルフェニル)スルフィド、(ヘキシルフェニル)スルフィド、ジ(メチルベンジル)スルフィド、ジ(エチルベンジル)スルフィド、ジ(ブチルベンジル)スルフィド、ジ(ペンチルベンジル)スルフィド、ジ(ヘキシルベンジル)スルフィド、ジ(オクチルベンジル)スルフィド、ジフェニルスルフィド、ジベンジルスルフィド及びこれらの構造異性体等の芳香族炭化水素化合物がスルフィド結合を介して結合した芳香族スルフィド類が挙げられる。これらの中でもジフェニルエーテルが好ましい。

20

【0121】

(化合物E)

30

化合物Eは、エーテル結合又はスルフィド結合と、脂肪族炭化水素基と、芳香族炭化水素基とを有する化合物である。化合物Eは、好ましくは、炭素原子数7～20の化合物である。化合物Eの具体例としては、フェニル-メチル-エーテル、フェニル-エチル-エーテル、フェニル-ブチル-エーテル、フェニル-オクチル-エーテル、フェニル-ノニル-エーテル、フェニル-デシル-エーテル、ベンジル-エチル-エーテル、ベンジル-ブチル-エーテル、ベンジル-オクチル-エーテル、ベンジル-ノニル-エーテル、ベンジル-デシル-エーテル、(メチルフェニル)エチルエーテル、(メチルフェニル)ブチルエーテル、(メチルフェニル)オクチルエーテル、(メチルフェニル)ノニルエーテル、(メチルフェニル)デシルエーテル、(エチルフェニル)エチルエーテル、(エチルフェニル)ブチルエーテル、(エチルフェニル)オクチルエーテル、(エチルフェニル)ノニルエーテル、(エチルフェニル)デシルエーテル、(ブチルフェニル)エチルエーテル、(ブチルフェニル)ブチルエーテル、(ブチルフェニル)オクチルエーテル、(ブチルフェニル)ノニルエーテル、(ブチルフェニル)デシルエーテル及びこれらの構造異性体等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～20アルキル-フェニルエーテルが好ましい。

40

【0122】

(化合物F)

化合物Fは、脂肪族炭化水素化合物を構成する少なくとも1つの水素原子、又は、芳香

50

ロメチルシクロヘキサン、ジフルオロエチルシクロヘキサン、ジフルオロプロピルシクロヘキサン、ジフルオロブチルシクロヘキサン、ジフルオロベンチルシクロヘキサン、ジフルオロヘキシルシクロヘキサン、ジフルオロジメチルシクロヘキサン、ジフルオロジエチルシクロヘキサン、ジフルオロジブチルシクロヘキサン、ジフルオロベンゼン、ジフルオロメチルベンゼン、ジフルオロエチルベンゼン、ジフルオロブチルベンゼン、ジフルオロベンチルベンゼン、ジフルオロヘキシルベンゼン、ジフルオロクチルベンゼン、ジフルオロビフェニル、ジフルオロターフェニル、ジフルオロジフェニルエタン、ジフルオロ(メチルフェニル)フェニルエタン、ジフルオロジメチルビフェニル、ジフルオロベンジルトルエン、ジフルオロナフタレン、ジフルオロメチルナフタレン、ジフルオロエチルナフタレン、ジフルオロブチルナフタレン及びこれらの構造異性体等が挙げられる。 10

【0123】

(化合物G)

化合物Gは、前記化合物A～Eの炭素原子の一部又は全部がケイ素原子に置換された化合物である。化合物Gの具体例としては、テトラエチルシラン、テトラブチルシラン、テトラヘキシルシラン、テトラシクロヘキシルシラン、テトラフェニルシラン、ジメチルジブチルシラン、ジメチルジシクロヘキシルシラン、ジメチルジフェニルシラン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、ヘキサシクロヘキシルシクロトリシロキサン、トリメチルトリシクロヘキシルシクロトリシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、オクタエチルシクロテトラシロキサン、オクタシクロヘキシルシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラシクロヘキシルシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、テトラメチルテトラフェニルトリシロキサン及びこれらの構造異性体等が挙げられる。これらの中でも、デカメチルテトラシロキサンが好ましく使用される。 20

【0124】

これらの中でも、化合物C、化合物D、化合物Eのようなエーテル結合又はスルフィド結合を有する化合物は、条件によっては酸化物や過酸化物を生成する場合がある。熱的に安定であるという観点から、化合物A、B、C、D、E、Gが好ましく、化合物A、B、Gがより好ましい。 30

【0125】

前記不活性化合物の存在により、イソシアネート組成物の貯蔵安定性をより向上させることができる。すなわち、前記不活性化合物は、2官能のジイソシアネートおよび/または3官能以上のイソシアネート化合物の品質保持剤、安定化剤、高粘度化抑制剤、ゲル成分の発生抑制剤、色度上昇抑制剤等であるということもできる。

【0126】

<ハロゲン化炭化水素に由来しないハロゲン原子>

本実施形態のイソシアネート組成物は、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上1.0×10²質量ppm以下の、ハロゲン化炭化水素に由来しないハロゲン原子を更に含有することができる。 40

「ハロゲン化炭化水素に由来しない」とは、ハロゲン化炭化水素を構成しているハロゲン原子は除かれるることを意味する。

前記ハロゲン原子は、特に限定されないが、塩素及び/又は臭素が好ましく、塩素イオン、臭素イオン、加水分解性塩素化合物に含まれる塩素原子及び加水分解性臭素化合物に含まれる臭素原子から選択される、少なくとも1種であることが好ましい。なお、ハロゲン化炭化水素は、常温、常圧の条件下で加水分解性を有しない点で、加水分解性塩素化合物または加水分解性臭素化合物と区別される。加水分解性塩素化合物、加水分解性臭素化合物は、常温、常圧の条件下で加水分解性を有し、ハロゲンイオンを生じる。したがって、ハロゲン化炭化水素に由来しないハロゲン原子は、好ましくは、加水分解性塩素化合物 50

、加水分解性臭素化合物、塩素イオン、臭素イオンである。

加水分解性塩素化合物としては、イソシアネート基に塩化水素が付加したカルバモイルクロリド化合物等が挙げられる。また、加水分解性臭素化合物としては、イソシアネート基に臭化水素が付加したカルバモイルブロミド化合物等が挙げられる。

【0127】

<硫酸および／または硫酸エステル>

本実施形態における硫酸エステルは、アルコールと硫酸のエステル結合により構成される化合物を指し、具体例としては、ベンゼンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、モノメチル硫酸、モノエチル硫酸、モノn-プロピル硫酸等が挙げられる。また、硫酸であってもよい。

10

【0128】

<リン酸および／またはリン酸エステル>

本実施形態におけるリン酸エステルは、リン酸とアルコールが脱水縮合したエステルを指し、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、リン酸トリエステルであってよい。具体的には、メチルリン酸、ジメチルリン酸、ブチルリン酸、ジブチルリン酸、イソデシルリン酸、ジイソデシルリン酸、2-エチルヘキシルリン酸、ジ-2-エチルヘキシルリン酸、ラウリルリン酸、ジラウリルリン酸、ステアリルリン酸、ジステアリルリン酸、ジオレイルリン酸、フェニルホスホン酸等が挙げられる。また、リン酸であってもよい。これらの中でも、炭素数1～15のアルキルリン酸が好ましい。また、リン酸であってもよい。

【0129】

<イソシアネート組成物>

本実施形態のイソシアネート組成物の第1の態様は、3官能以上のイソシアネート化合物と、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下の、前記イソシアネートと異なる化合物であって、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である。

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つ有する化合物は、前記した、式(28)で表される化合物、炭酸誘導体(N-無置換カルバミン酸エステル、炭酸エステル、N-置換カルバミン酸エステル)、ゲル浸透クロマトグラフィー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、イソシアヌレート基および／またはビウレット基を含有する化合物、又は式(1)で表される化合物である。

20

【0130】

これらの不飽和結合を有する化合物は、好ましくは、組成物を構成する3官能以上のイソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下の、含有する。不飽和結合化合物は1種類を単独で用いてもよく、複数種類を混合して用いてもよい。

30

【0131】

一般的に、不飽和結合化合物は、不飽和結合が酸化されやすい傾向があり、混入物としての不飽和結合化合物は着色の原因となりやすい。しかし、本実施形態のイソシアネート組成物における不飽和結合化合物は、イソシアネート組成物の貯蔵時に有効に作用し、イソシアネート組成物を着色させることなく、イソシアネート化合物の安定性を向上させる効果を奏する。

40

このような効果が発現する機構は明らかではないが、不飽和結合化合物が水や酸素等と選択的に作用することで、水や酸素に起因するイソシアネート化合物の変性反応を抑制することができるのではないかと推定している。また、炭素-酸素間の不飽和結合を有する化合物の場合、その効果を奏する傾向が大きくなる場合が多い。

【0132】

イソシアネート化合物の変性反応を抑制するためには不飽和結合化合物の含有量を多くすることが好ましいが、一方で、不飽和結合化合物の含有量が多すぎると、前記したよう

50

な不飽和結合に起因する着色を生じて使用時の外観を損ねる場合がある。このため、本実施の形態における不飽和結合化合物の含有量は、イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下であり、含有量の範囲の下限は、3.0質量ppm以上であることが好ましく、5.0質量ppm以上であることがより好ましく、10質量ppm以上であることが更に好ましく、含有量の範囲の上限は、 5.0×10^3 質量ppm以下であることが好ましく、 3.0×10^3 質量ppm以下であることがより好ましく、 1.0×10^3 質量ppm以下であることが更に好ましい。

【0133】

これらの不飽和結合を有する化合物の中も、ゲル浸透クロマトグラフィー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吸収を持つ化合物が好ましい。当該化合物は、水や酸素等との反応性の高い1-ナイロン骨格を有することで、水や酸素に起因するイソシアネート化合物の変性反応を抑制すると推測される。

10

【0134】

また、これらの不飽和結合を有する化合物の中で、式(1)で表される化合物も好ましく使用される。当該化合物のエステル基が水や酸素との反応性を有し、水や酸素によるイソシアネート基の変性を抑制すると推測される。

また、イソシアヌレート基および/またはビウレット基を含有する化合物も好ましく使用される。

【0135】

このように、本実施形態のイソシアネート組成物の第1の態様は、3官能以上のイソシアネート化合物と、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下の、前記イソシアネートと異なる化合物であって、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であるが、当該イソシアネート組成物は、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下の、炭化水素化合物、エーテル化合物、スルフィド化合物、ハロゲン化炭化水素化合物、含ケイ素炭化水素化合物、含ケイ素エーテル化合物及び含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の不活性化合物であって、芳香環を構成する不飽和結合以外に炭素-炭素間の不飽和結合及び炭素-酸素間の二重結合を有しない不活性化合物を、さらに含有していることが好ましい。

20

これらの中でも、前記の化合物C、化合物D、化合物Eのようなエーテル結合又はスルフィド結合を有する化合物は、条件によっては酸化物や過酸化物を生成する場合がある。熱的に安定であるという観点から、化合物A、B、C、D、E、Gが好ましく、化合物A、B、Gがより好ましい。また、不活性化合物は1種類を単独で用いてもよく、複数種類を混合して用いてもよい。

30

【0136】

一般的に、前記の不活性化合物は水や酸素等との反応点を持たず、前記した不飽和結合化合物と同じ作用をするとは考えにくいのであるが、本願発明者が検討したところ、驚くべきことに、不活性化合物をさらに添加した本実施の形態のイソシアネート組成もイソシアネートの安定性を向上させる効果を奏することを見出した。

40

このような効果が発現する機構は明らかではないが、イソシアネート化合物は一般的に水や酸素を嫌うため、イソシアネート組成物は密閉したガラス容器や一斗缶やドラム缶等の保存容器中で貯蔵される。しかしながら、通常の貯蔵の場合では、外部からの漏れ込みや、イソシアネート組成物の保存容器への充填の際に水や酸素等がごく微量混入し、この水や酸素の作用によってイソシアネート組成物の望まない高粘度化やゲル成分の発生を惹起すると推定される。これに対して、本実施形態のイソシアネート組成物では、微量共存する一部の不活性化合物が保存容器内で気化し、保存容器の気相部分に気相成分として存在することで、微量共存する水や酸素の影響を抑制しているのではないかと推測していく、前記した不飽和結合を有する化合物と相まって、さらに好適な効果を奏する。

【0137】

50

前記の事情を考慮すると、不活性化合物の含有量は多い方が好ましいが、一方で、不活性化合物があまりに多いと、イソシアネート組成物として本来期待している、粘度等の性能を大きく変えてしまう場合もある。このため、本実施の形態における不活性化合物の含有量は 1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^{-4} 質量 ppm 以下であり、含有量の範囲の下限は、3.0 質量 ppm 以上であることが好ましく、5.0 質量 ppm 以上であることがより好ましく、10 質量 ppm 以上であることが更に好ましく、含有量の範囲の上限は、 5.0×10^{-3} 質量 ppm 以下であることが好ましく、 3.0×10^{-3} 質量 ppm 以下であることがより好ましく、 1.0×10^{-3} 質量 ppm 以下であることが更に好ましい。不活性化合物は 1 種類を単独で用いてもよく、複数種類を混合して用いてもよい。

【0138】

10

また、3 官能以上のイソシアネート化合物と、不飽和結合を有する化合物とを含有するイソシアネート組成物は、硫酸及び / 又は硫酸エステル、及び / 又は、リン酸及び / 又はリン酸エステルをさらに含有してもよい。

【0139】

硫酸及び / 又は硫酸エステルをさらに含有することにより、前記イソシアネート組成物の貯蔵時の安定性がさらに向上する。このような効果を奏する機構は明らかではないが、本実施形態の組成物において、硫酸および硫酸エステルは、前記式 (37) で表される 1 - ナイロン体構造の形成を適度に抑制し、当該化合物の増加による組成物全体のゲル化を抑制しているのではないかと推測している。したがって、イソシアネートの安定性をより改善するためには、硫酸及び / 又は硫酸エステルが、適切な濃度範囲で含有されていることが好ましく、イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^{-3} 質量 ppm 以下であり、含有量の範囲の下限は、3.0 質量 ppm 以上であることが好ましく、5.0 質量 ppm 以上であることがより好ましく、含有量の範囲の上限は、 1.0×10^{-2} 質量 ppm 以下であることが更に好ましい。

20

【0140】

リン酸及び / 又はリン酸エステルをさらに含有するイソシアネート組成物も、貯蔵時の安定性が向上する。このような効果を奏する機構は明らかではないが、本実施形態の組成物において、リン酸およびリン酸エステルは、硫酸および硫酸エステルと同様に、前記式 (37) で表される 1 - ナイロン体構造の形成を適度に抑制し、当該化合物の増加による組成物全体のゲル化を抑制しているのではないかと推測している。したがって、イソシアネートの安定性をより改善するためには、リン酸及び / 又はリン酸エステルが、適切な濃度範囲で含有されていることが好ましく、イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^{-3} 質量 ppm 以下であり、含有量の範囲の下限は、3.0 質量 ppm 以上であることが好ましく、5.0 質量 ppm 以上であることがより好ましく、含有量の範囲の上限は、 1.0×10^{-1} 質量 ppm 以下であることが更に好ましい。

30

【0141】

本実施形態のイソシアネート組成物の第 1 の態様として示した、3 官能以上のイソシアネート化合物と、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は、さらに、ハロゲン化炭化水素に由来しないハロゲン原子（以下、単にハロゲン原子と言う場合がある）を含有することも好ましい。ハロゲン原子の好ましい含有量は 1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^{-2} 質量 ppm 以下である。

40

【0142】

本実施形態のイソシアネート組成物において、ハロゲン原子は前記したように様々な形態で本実施の形態のイソシアネート組成物に含有される。ハロゲン原子は、好ましくは、塩素及び / 又は臭素であって、塩素イオン、臭素イオン、加水分解性塩素化合物に含まれる塩素原子、加水分解性臭素化合物に含まれる臭素原子から選択される、少なくとも 1 種であり、これらの塩素原子及び臭素原子の合計の含有量が前記の範囲となるように調整すればよい。3 官能以上のイソシアネート化合物とハロゲン原子を含む化合物等を実際に仕込んだ割合を前記範囲となるように調整してもよいし、組成物中の塩素原子及び臭素原子を、例えば、誘導結合プラズマ (ICP) で定量してもよいし、塩素イオン及び臭素イオ

50

ンを陰イオンクロマトグラフィーで定量してもよいし、加水分解性塩素を J I S K - 1 5 5 6 (2 0 0 0) の附属書 3 に記載されている加水分解性塩素の試験方法に準拠して測定してもよい。

【 0 1 4 3 】

ハロゲン原子を含有するイソシアネート組成物は、貯蔵時の安定性が向上している。このような効果を奏する機構は明らかではないが、3 官能以上のイソシアネート化合物の安定性を損なう酸素や水をハロゲン原子がトラップすることで、3 官能以上のイソシアネート化合物の安定性が改善する効果を奏するのではないかと推定している。

したがって、イソシアネートの安定性をより改善するためにはハロゲン原子の含有量を多くすることが好ましいが、一方で、ハロゲン原子の含有量が多すぎると、該ハロゲン原子に起因する着色を生じて、例えば、塗料原料として使用した場合に外観を損ねる場合がある。このため、本実施形態のイソシアネート組成物におけるハロゲン原子の含有量は、イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^2 質量 ppm 以下であり、含有量の範囲の下限は、3.0 質量 ppm 以上であることが好ましく、5.0 質量 ppm 以上であることがより好ましく、含有量の範囲の上限は、 5.0×10^1 質量 ppm 以下であることが更に好ましい。

【 0 1 4 4 】

ハロゲン化炭化水素に由来しないハロゲン原子を含有することによる前記したような効果は、前記した、3 官能以上のイソシアネート化合物と不飽和結合を有する化合物と、不活性化合物、及び / 又は、硫酸及び / 又は硫酸エステル、及び / 又は、リン酸及び / 又はリン酸エステルを含有するイソシアネート組成物が、ハロゲン化炭化水素に由来しないハロゲン原子をさらに含有する場合においても見られることから、3 官能以上のイソシアネート化合物と不飽和結合を有する化合物と、不活性化合物、及び / 又は、硫酸及び / 又は硫酸エステル、及び / 又は、リン酸及び / 又はリン酸エステルを含有するイソシアネート組成物が、ハロゲン化炭化水素に由来しないハロゲン原子をさらに含有する組成物も好ましい態様の一つである。この場合も、ハロゲン原子は前記した範囲で、前記イソシアネート組成物に含有され、同様の効果を奏する。

【 0 1 4 5 】

本実施形態のイソシアネート組成物の第 2 の態様は、3 官能以上のイソシアネート化合物と、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^3 質量 ppm 以下の、硫酸、及び / 又は、硫酸エステル、及び / 又は、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^3 質量 ppm 以下の、リン酸、及び / 又は、リン酸エステルと、を含有する、イソシアネート組成物である。

前記第 1 の態様と同じ構成についてはその説明を省略することができる。

【 0 1 4 6 】

硫酸および硫酸エステルを含有するイソシアネート組成物は、貯蔵時の安定性が向上している。このような効果を奏する機構は明らかではないが、本実施形態の組成物において、硫酸および硫酸エステルは、前記式 (37) で表される 1 - ナイロン体構造の形成を適度に抑制し、当該化合物の増加による組成物全体のゲル化を抑制しているのではないかと推測している。したがって、イソシアネートの安定性をより改善するためには、硫酸および硫酸エステルが、適切な濃度範囲で含有されていることが好ましく、イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0×10^3 質量 ppm 以下であり、含有量の範囲の下限は、3.0 質量 ppm 以上であることが好ましく、5.0 質量 ppm 以上であることがより好ましく、含有量の範囲の上限は、 1.0×10^2 質量 ppm 以下であることが更に好ましい。

【 0 1 4 7 】

リン酸およびリン酸エステルを含有するイソシアネート組成物は、貯蔵時の安定性が向上している。このような効果を奏する機構は明らかではないが、本実施形態の組成物において、リン酸およびリン酸エステルは、硫酸および硫酸エステルと同様に、前記式 (37) で表される 1 - ナイロン体構造の形成を適度に抑制し、当該化合物の増加による組成物

10

20

30

40

50

全体のゲル化を抑制しているのではないかと推測している。したがって、イソシアネートの安定性をより改善するためにはリン酸およびリン酸エステルが適切な濃度範囲で含有されていることが好ましく、イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^{-3} 質量ppm以下であり、含有量の範囲の下限は、3.0質量ppm以上であることが好ましく、5.0質量ppm以上であることがより好ましく、含有量の範囲の上限は、 1.0×10^{-2} 質量ppm以下であることが更に好ましい。

【0148】

また、本実施形態の第2の態様である、3官能以上のイソシアネート化合物と、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^{-3} 質量ppm以下の、硫酸、及び／又は、硫酸エステル、及び／又は、1.0質量ppm以上 1.0×10^{-3} 質量ppm以下の、リン酸、及び／又は、リン酸エステルと、を含有する、イソシアネート組成物が、不活性化合物をさらに含有することも好ましく、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^{-4} 質量ppm以下の、炭化水素化合物、エーテル化合物、スルフィド化合物、ハロゲン化炭化水素化合物、含ケイ素炭化水素化合物、含ケイ素エーテル化合物及び含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の不活性化合物であって、芳香環を構成する不飽和結合以外に炭素-炭素間の不飽和結合及び炭素-酸素間の二重結合を有しない不活性化合物を、さらに含有していることが好ましい。熱的に安定であるという観点から、化合物A、B、C、D、E、Gが好ましく、酸化物や過酸化物を生成しないという観点から化合物A、B、Gがより好ましい。また、不活性化合物は1種類を単独で用いてもよく、複数種類を混合して用いてもよい。

【0149】

水や酸素等との反応点を持たない不活性化合物の存在により、本実施の形態のイソシアネート組成物におけるイソシアネートの安定性がより向上する。

このような効果は、微量共存する一部の不活性化合物が保存容器内で気化し、気相成分として微量に存在することで、微量共存する水や酸素により惹起される高粘度化やゲル成分の発生を抑制することにより奏されると推測される。

【0150】

前記の事情を考慮すると、不活性化合物の含有量は多い方が好ましいが、一方で、不活性化合物があまりに多いと、イソシアネート組成物として本来期待している、粘度等の性能を大きく変えてしまう場合もある。このため、本実施の形態における不活性化合物の含有量は1.0質量ppm以上 1.0×10^{-4} 質量ppm以下であり、含有量の範囲の下限は、3.0質量ppm以上であることが好ましく、5.0質量ppm以上であることがより好ましく、10質量ppm以上であることが更に好ましく、含有量の範囲の上限は、 5.0×10^{-3} 質量ppm以下であることが好ましく、 3.0×10^{-3} 質量ppm以下であることがより好ましく、 1.0×10^{-3} 質量ppm以下であることが更に好ましい。不活性化合物は1種類を単独で用いてもよく、複数種類を混合して用いてもよい。

【0151】

また、3官能以上のイソシアネート化合物と、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^{-3} 質量ppm以下の、硫酸、及び／又は、硫酸エステル、及び／又は、1.0質量ppm以上 1.0×10^{-3} 質量ppm以下の、リン酸、及び／又は、リン酸エステルと、を含有する、イソシアネート組成物が、さらに、ハロゲン化炭化水素に由来しないハロゲン原子（以下、単にハロゲン原子と言う場合がある）を含有することも好ましい。ハロゲン原子の好ましい含有量は1.0質量ppm以上 1.0×10^{-2} 質量ppm以下である。

【0152】

本実施形態のイソシアネート組成物において、ハロゲン原子は前記したように様々な形態で本実施の形態のイソシアネート組成物に含有される。ハロゲン原子は、好ましくは、塩素及び／又は臭素であって、塩素イオン、臭素イオン、加水分解性塩素化合物に含まれる塩素原子、加水分解性臭素化合物に含まれる臭素原子から選択される、少なくとも1種

10

20

30

40

50

であり、これらの塩素原子及び臭素原子の合計の含有量が前記の範囲となるように調整すればよい。3官能以上のイソシアネート化合物とハロゲン原子を含む化合物等を実際に仕込んだ割合を前記範囲となるように調整してもよいし、組成物中の塩素原子及び臭素原子を、例えば、誘導結合プラズマ（ICP）で定量してもよいし、塩素イオン及び臭素イオンを陰イオンクロマトグラフィーで定量してもよいし、加水分解性塩素をJIS K-1556(2000)の附属書3に記載されている加水分解性塩素の試験方法に準拠して測定してもよい。

【0153】

ハロゲン原子を含有するイソシアネート組成物は、貯蔵時の安定性が向上している。このような効果を奏する機構は明らかではないが、3官能以上のイソシアネート化合物の安定性を損なう酸素や水をハロゲン原子がトラップすることで、3官能以上のイソシアネート化合物の安定性が改善する効果を奏するのではないかと推定している。

したがって、イソシアネートの安定性をより改善するためにはハロゲン原子の含有量を多くすることが好ましいが、一方で、ハロゲン原子の含有量が多すぎると、該ハロゲン原子に起因する着色を生じて、例えば、塗料原料として使用した場合に外観を損ねる場合がある。このため、本実施形態のイソシアネート組成物におけるハロゲン原子の含有量は、イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^3 質量ppm以下であり、含有量の範囲の下限は、3.0質量ppm以上であることが好ましく、5.0質量ppm以上であることがより好ましく、含有量の範囲の上限は、 5.0×10^1 質量ppm以下であることが好ましい。

【0154】

本実施形態のイソシアネート組成物の第3の態様は、2官能以上のイソシアネート化合物と、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下の、不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物と、を含有し、前記不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物がゲル浸透クロマトグラフィー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吸収を持つ化合物である、イソシアネート組成物である。

前記第1又は第2の態様と同じ構成についてはその説明を省略することができる。

【0155】

一般的に、不飽和結合の酸化は着色の原因となりやすいが、本実施形態のイソシアネート組成物における不飽和結合化合物は、イソシアネート組成物の貯蔵時に有効に作用し、イソシアネート組成物を着色させることなく、イソシアネート化合物の安定性を向上させる効果を奏する。

このような効果は、不飽和結合化合物が水や酸素等と選択的に作用することで、水や酸素に起因するイソシアネート化合物の変性反応を抑制することで奏される推定される。また、炭素-酸素間の不飽和結合を有する化合物の場合、その効果を奏する傾向が大きくなる場合が多い。

イソシアネート化合物の変性反応を抑制するためには不飽和結合化合物の含有量を多くすることが好ましいが、一方で、不飽和結合化合物の含有量が多すぎると、前記したような不飽和結合に起因する着色を生じて使用時の外観を損ねる場合がある。このため、本実施の形態における不飽和結合化合物の含有量は、イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下であり、含有量の範囲の下限は、3.0質量ppm以上であることが好ましく、5.0質量ppm以上であることがより好ましく、10質量ppm以上であることが更に好ましく、含有量の範囲の上限は、 5.0×10^3 質量ppm以下であることが好ましく、 3.0×10^3 質量ppm以下であることがより好ましく、 1.0×10^3 質量ppm以下であることが更に好ましい。

【0156】

このように、本実施形態のイソシアネート組成物は、2官能以上のイソシアネート化合物と、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下の、不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物と、を含有し、前記不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物がゲル浸透クロマトグラフィー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吸収を持つ化合物である、イソシアネート組成物である。

10

20

30

40

50

合を少なくとも 1 つ有する化合物がゲル浸透クロマトグラフィーによる測定スペクトルにおいてイソシアネート 10 質量 ppm 以上 1.0 × 10⁴ 質量 ppm 以下の領域に UV 吸収を持つ化合物である、イソシアネート組成物であるが、当該イソシアネート組成物は、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0 × 10⁴ 質量 ppm 以下の、炭化水素化合物、エーテル化合物、スルフィド化合物、ハロゲン化炭化水素化合物、含ケイ素炭化水素化合物、含ケイ素エーテル化合物及び含ケイ素スルフィド化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の不活性化合物であって、芳香環を構成する不飽和結合以外に炭素 - 炭素間の不飽和結合及び炭素 - 酸素間の二重結合を有しない不活性化合物を、さらに含有していることが好みしい。これらの中でも、熱的に安定であるという観点から、化合物 A、B、C、D、E、G が好みしく、酸化物や過酸化物を生成しないという観点から化合物 A、B、G がより好みしい。また、不活性化合物は 1 種類を単独で用いてもよく、複数種類を混合して用いてもよい。

【0157】

一般的に、不活性化合物は水や酸素等との反応点を持たないが、不活性化合物の存在により、本実施の形態のイソシアネート組成物中におけるイソシアネート化合物の安定性がより向上する。

このような効果は、微量共存する一部の不活性化合物が保存容器内で気化し、気相成分として存在することで、微量共存する水や酸素の影響を抑制し、高粘度化やゲル成分の発生を抑制することにより奏されると推測される。

【0158】

前記の事情を考慮すると、不活性化合物の含有量は多い方が好みしいが、一方で、不活性化合物があまりに多いと、イソシアネート組成物として本来期待している、粘度等の性能を大きく変えてしまう場合もある。このため、本実施の形態における不活性化合物の含有量は 1.0 質量 ppm 以上 1.0 × 10⁴ 質量 ppm 以下であり、含有量の範囲の下限は、3.0 質量 ppm 以上であることが好みしく、5.0 質量 ppm 以上であることがより好みしく、10 質量 ppm 以上であることが更に好みしく、含有量の範囲の上限は、5.0 × 10³ 質量 ppm 以下であることが好みしく、3.0 × 10³ 質量 ppm 以下であることがより好みしく、1.0 × 10³ 質量 ppm 以下であることが更に好みしい。不活性化合物は 1 種類を単独で用いてもよく、複数種類を混合して用いてもよい。

【0159】

また、2 官能以上のイソシアネート化合物と、不飽和結合を有する化合物とを含有するイソシアネート組成物は、硫酸及び / 又は硫酸エステル、及び / 又は、リン酸及び / 又はリン酸エステルをさらに含有することが好みしい。

【0160】

硫酸及び / 又は硫酸エステルをさらに含有することにより、前記イソシアネート組成物の貯蔵時の安定性がさらに向上する。このような効果を奏する機構は明らかではないが、本実施形態の組成物において、硫酸および硫酸エステルは、前記式 (37) で表される 1 - ナイロン体構造の形成を適度に抑制し、当該化合物の増加による組成物全体のゲル化を抑制しているのではないかと推測している。したがって、イソシアネートの安定性をより改善するためには適切な濃度範囲で含有されていることが好みしく、イソシアネート化合物を基準として、1.0 質量 ppm 以上 1.0 × 10³ 質量 ppm 以下であり、含有量の範囲の下限は、3.0 質量 ppm 以上であることが好みしく、5.0 質量 ppm 以上であることがより好みしく、含有量の範囲の上限は、1.0 × 10² 質量 ppm 以下であることが好みしい。

【0161】

リン酸及び / 又はリン酸エステルをさらに含有するイソシアネート組成物も、貯蔵時の安定性がさらに向上する。このような効果を奏する機構は明らかではないが、本実施形態の組成物において、リン酸およびリン酸エステルは、硫酸および硫酸エステルと同様に、前記式 (37) で表される 1 - ナイロン体構造の形成を適度に抑制し、当該化合物の増加による組成物全体のゲル化を抑制しているのではないかと推測している。したがって、イ

10

20

30

40

50

ソシアネットの安定性をより改善するためには適切な濃度範囲で含有されていることが好ましく、イソシアネット化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^3 質量ppm以下であり、含有量の範囲の下限は、3.0質量ppm以上であることが好ましく、5.0質量ppm以上であることがより好ましく、含有量の範囲の上限は、 1.0×10^1 質量ppm以下であることが更に好ましい。

【0162】

本実施形態のイソシアネット組成物は、さらに、ハロゲン化炭化水素に由来しないハロゲン原子（以下、単にハロゲン原子と言う場合がある）を含有することも好ましい。ハロゲン原子の好ましい含有量は1.0質量ppm以上 1.0×10^2 質量ppm以下である。

10

【0163】

本実施形態のイソシアネット組成物において、ハロゲン原子は前記したように様々な形態で本実施の形態のイソシアネット組成物に含有される。ハロゲン原子は、好ましくは、塩素及び/又は臭素であって、塩素イオン、臭素イオン、加水分解性塩素化合物に含まれる塩素原子、加水分解性臭素化合物に含まれる臭素原子から選択される、少なくとも1種であり、これらの塩素原子及び臭素原子の合計の含有量が前記の範囲となるように調整すればよい。2官能以上のイソシアネット化合物とハロゲン原子を含む化合物等を実際に仕込んだ割合を前記範囲となるように調整してもよいし、組成物中の塩素原子及び臭素原子を、例えば、誘導結合プラズマ（ICP）で定量してもよいし、塩素イオン及び臭素イオンを陰イオンクロマトグラフィーで定量してもよいし、加水分解性塩素をJIS K-1556(2000)の附属書3に記載されている加水分解性塩素の試験方法に準拠して測定してもよい。

20

【0164】

ハロゲン原子を含有するイソシアネット組成物は、貯蔵時の安定性が向上している。このような効果を奏する機構は明らかではないが、2官能以上のイソシアネット化合物の安定性を損なう酸素や水をハロゲン原子がトラップすることで、2官能以上のイソシアネット化合物の安定性が改善する効果を奏するのではないかと推定している。

したがって、イソシアネットの安定性をより改善するためにはハロゲン原子の含有量を多くすることが好ましいが、一方で、ハロゲン原子の含有量が多すぎると、該ハロゲン原子に起因する着色を生じて、例えば、塗料原料として使用した場合に外観を損ねる場合がある。このため、本実施形態のイソシアネット組成物におけるハロゲン原子の含有量は、イソシアネット化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^2 質量ppm以下であり、含有量の範囲の下限は、3.0質量ppm以上であることが好ましく、5.0質量ppm以上であることがより好ましく、含有量の範囲の上限は、 5.0×10^1 質量ppm以下であることが更に好ましい。

30

【0165】

ハロゲン化炭化水素に由来しないハロゲン原子を含有することによる前記したような効果は、前記した、2官能以上のイソシアネット化合物と不飽和結合を有する化合物と、不活性化合物、及び/又は、硫酸及び/又は硫酸エステル、及び/又は、リン酸及び/又はリン酸エステルを含有するイソシアネット組成物が、ハロゲン化炭化水素に由来しないハロゲン原子をさらに含有する場合においても見られることから、2官能以上のイソシアネット化合物と不飽和結合を有する化合物と、不活性化合物、及び/又は、硫酸及び/又は硫酸エステル、及び/又は、リン酸及び/又はリン酸エステルを含有するイソシアネット組成物が、ハロゲン化炭化水素に由来しないハロゲン原子をさらに含有する組成物も好ましい態様の一つである。この場合も、ハロゲン原子は前記した範囲で、前記イソシアネット組成物に含有され、同様の効果を奏する。

40

【0166】

<イソシアネット組成物の製造方法>

本実施形態のイソシアネット組成物は、イソシアネット化合物と、不飽和結合を有する化合物、不活性化合物、ハロゲン化炭化水素に由来しないハロゲン原子、硫酸、硫酸エス

50

テル、リン酸、リン酸エステルを適宜混合することによって製造することができる。

イソシアネート化合物は、公知の方法を用いて製造することができる。例えば、対応する有機第1アミンとホスゲンとを反応させて、塩化水素を脱離させることでイソシアネート化合物を製造することができる。有機第1アミンとホスゲンとの反応は、溶媒中であっても気相での反応であってもよい。

【0167】

本実施形態のイソシアネート組成物は、前記した公知の方法で製造されたイソシアネート化合物を公知の方法による精製工程を経たものをイソシアネート化合物として使用して、不飽和結合を有する化合物、不活性化合物、ハロゲン化炭化水素に由来しないハロゲン原子、硫酸、硫酸エステル、リン酸、リン酸エステルと適宜混合することによって製造することができる。不飽和結合を有する化合物、不活性化合物、ハロゲン化炭化水素に由来しないハロゲン原子、硫酸、硫酸エステル、リン酸、リン酸エステルは、前記したイソシアネート化合物の製造工程で、本実施形態のイソシアネート組成物となるように予め添加してもよいし、イソシアネート化合物を得てから改めて本実施形態のイソシアネート組成物となるように添加してもよい。

【0168】

前記ゲル浸透クロマトグラフィー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吸収を持つ化合物は、例えば、分子内に1つ以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物を、触媒存在下で反応させた後、停止剤を加えて重合反応を停止させて製造される。触媒としては、後述するイソシアヌレート化反応に用いる触媒と同じものを使用することができる。触媒の使用量は、使用する化合物の種類によっても異なるが、イソシアネート化合物100質量部に対して 1.0×10^{-4} 質量部以上1.0質量部以下とすることができる。触媒の使用量の上限値は、生成物の着色又は変色の抑制、及び、反応制御の観点から、好ましくは 5.0×10^{-1} 質量部以下であり、より好ましくは、 1.0×10^{-1} 質量部以下であり、更に好ましくは 2.0×10^{-2} 質量部以下である。触媒の使用量の下限値は、反応性の観点から、より好ましくは 1.0×10^{-3} 質量部以上であり、更に好ましくは 2.0×10^{-3} 質量部以上である。

【0169】

停止剤としては、後述するイソシアヌレート化反応に用いる停止剤と同じものを使用することができる。停止剤の使用量は、触媒の使用量や用いる化合物の種類に応じて適宜調整できるが、使用した触媒量に対して1当量以上用いることが好ましい。

【0170】

触媒存在下でイソシアネート化合物の重合反応をおこなう温度は、好ましくは-20～60である。反応温度が高くなると、イソシアヌレート化反応が進行しやすくなる傾向にあり、1-ナイロン構造体を得るために反応温度は低い方が好ましいが、一方で、あまりに低い反応温度ではイソシアネート化合物の重合反応が遅くなりすぎることから、より好ましくは-10～50、さらに好ましくは0～40である。

【0171】

当該イソシアネート化合物の重合は、溶剤の存在下でも、不存在下でも、実施することができるが、反応のコントロールの容易さ及び操作の容易さの観点からは、溶剤の存在下で行なうことが望ましい。

溶剤としては、使用するイソシアネート化合物に不活性で、且つ原料のイソシアネート化合物及び生成する重合体を溶解する溶剤が選択される。具体的には、溶剤として、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等の酢酸エステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン等の芳香族炭化水素類などを単独又は混合して用いることができる。

【0172】

重合の進行は、反応液を適宜サンプリングし、ゲル浸透クロマトグラフィー測定をおこなうことで追跡することができ、所望の分子量領域にピークが確認された時点で、停止剤を加えて反応を停止させればよい。溶剤の不存在下でイソシアヌレート化反応を行う場合には、転化率を50%以下に止めることで、未反応のイソシアネート化合物が溶剤として

10

20

30

40

50

働き、生成する重合体を溶解することができる。

【0173】

このような方法で製造された、ゲル浸透クロマトグラフィーによる測定スペクトルにおいて、イソシアネート10量体の領域にUV吸収を持つ化合物は、上記の反応終了後、例えば、反応系中から未反応のイソシアネート化合物及び溶剤を除去して回収してもよいし、反応液のまま、本実施形態のイソシアネート組成物の製造に用いても良い。イソシアヌレート化合物を回収する場合、方法は特に制限されず、例えば蒸留精製によって未反応のポリイソシアネート及び溶剤を除去することができる。また、当該除去は、低温で行うことが望ましく、例えば、流下薄膜式蒸発缶、薄膜蒸発装置、分子蒸留装置等の液に対する蒸発面積が大きく、蒸発効率のよい装置を用いて実施することが好ましい。

10

【0174】

また、イソシアヌレート基および/またはビウレット基を含有する化合物については、イソシアヌレート基を含有する化合物は、後述する<イソシアネート重合体の製造方法>と同様の方法によって製造することができる。

ビウレット基を含有する化合物は、ビウレット化剤として、例えば、水、1価の第3級アルコール、蟻酸、硫化水素、有機第1級モノアミン、有機第1級ジアミン等を用い、反応温度を70～200の範囲とし、10分～24時間反応させ、反応終了後、未反応のポリイソシアネートや溶媒を、例えば薄膜蒸留法や溶剤抽出法等の処理により、イソシアネート重合体を含む組成物から分離して製造することができる。ビウレット化反応の際に、後述する<イソシアネート重合体の製造方法>と同様の溶剤を用いてもよい。

20

【0175】

<イソシアネート重合体の製造方法>

1実施形態において、本発明は、上述したイソシアネート組成物に含有される前記イソシアネート化合物を反応させる工程を含む、イソシアネート重合体の製造方法を提供する。以下、本実施形態の製造方法について説明する。なお、イソシアヌレート化反応について主に述べるが、後述するように、用いる触媒又は反応条件によって、イミノオキサジアジンジオン化反応及びウレトジオン化反応等の、公知の反応を用いることもできる。

【0176】

イソシアヌレート化反応は、好ましくはイソシアヌレート化触媒の存在下で行う。具体的なイソシアヌレート化触媒としては、例えば一般に塩基性を有するものが好ましく、以下の(i)～(viii)の化合物等が例示される。

30

【0177】

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

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

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

40

(iv) ナトリウム、カリウム等の金属アルコキシド。

(v) アミノシリル基含有化合物(例えば、ヘキサメチルジジラサン等)。

(vi) トリブチルホスフィン等の燐系化合物。

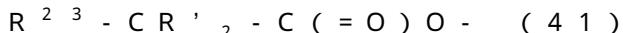
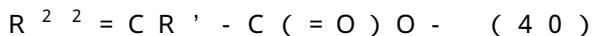
(vii) フッ素化合物又はポリフッ化水素化合物(例えば、テトラメチルアンモニウムフルオリド水和物、テトラエチルアンモニウムフルオリド等のテトラアルキルアンモニウムフルオリド等)。

【0178】

(viii) 下記式(40)又は式(41)で表される構造を含む化合物(例えば、3,3,3-トリフルオロプロパン酸、3,3,4,4,4-ペンタフルオロブタン酸、3

50

, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロペンタン酸、3, 3 - デフルオロプロパ - 2 - エン酸等)と、第4級アンモニウムイオン又は第4級ホスホニウムイオンとからなる化合物。



前記式(40)及び(41)中、 $R^{2,2}$ 及び $R^{2,3}$ は各々独立に炭素原子数1~30のパーカルオロアルキル基を表し、 R' は各々独立に水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基及び芳香族基からなる群より選ばれる基を表す。 $R^{2,2}$ 、 $R^{2,3}$ 及び R' はヘテロ原子を含有していてもよい。

式(40)、(41)において、 $R^{2,2}$ 及び $R^{2,3}$ は、各々独立に、直鎖状、分岐状若しくは環状の飽和パーカルオロアルキル基又は不飽和パーカルオロアルキル基であってよい。

【0179】

イソシアヌレート化触媒としては、前記の中でも、触媒効率及びイソシアヌレート化反応選択性の観点から、前記触媒(i)又は(ii)の化合物が好ましい。また、ウレトジオン構造(式(7)で表される構造)の割合を多く形成したい場合には、前記の触媒(vi)の使用が好ましい。また、イミノオキサジアジンジオン構造(式(5)で表される構造)の割合を多く形成したい場合には、前記した触媒(vii)又は触媒(viii)の使用が好ましい。

【0180】

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

【0181】

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

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

【0182】

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

【0183】

10

20

30

40

50

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

【0184】

イソシアヌレート化反応の終点の確認方法としては、反応混合物におけるイソシアネート基の含有率(ΝCΟ%)を測定する方法、屈折率を測定する方法、反応混合物のゲル浸透クロマトグラフィー測定による方法等が例示される。なお、反応混合物におけるイソシアネート基の含有率(ΝCΟ%)の測定方法については後述する。

【0185】

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

10

【0186】

本実施形態の製造方法では、イソシアヌレート化反応が目的の転化率に達した段階で、触媒停止剤を加えてイソシアヌレート化触媒を失活させることにより、イソシアヌレート化反応を停止することができる。触媒停止剤を加えないと、イソシアネート重合体から残モノマーや溶媒を留去する工程や、貯蔵時において、イソシアヌレート化反応が更に進行し、製品が高粘度化したり、ゲル分が発生する場合がある。したがって、目的の転化率に達した時点で、触媒停止剤を加えてイソシアヌレート化触媒を失活させることが好ましい。

20

【0187】

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

【0188】

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

30

【0189】

イソシアヌレート化反応に用いる溶剤としては、使用するイソシアネート化合物に不活性で、かつ原料のイソシアネート化合物及び生成するイソシアヌレート化合物を溶解する溶剤が選択される。具体的には、溶剤として、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等の酢酸エステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン等の芳香族炭化水素類等を単独で又は混合して用いることができる。

【0190】

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

40

【0191】

イソシアヌレート化反応の反応終了後、例えば、反応系中から未反応のイソシアネート化合物及び溶剤を除去することにより、イソシアヌレート化合物を回収することもできる。除去の方法は、特に制限されず、例えば蒸留精製によって未反応のイソシアネート化合物及び溶剤を除去することができる。また、当該除去は、低温で行うことが望ましく、例えば、流下薄膜式蒸発缶、薄膜蒸発装置、分子蒸留装置等の液に対する蒸発面積が大きく

50

、蒸発効率のよい装置を用いて実施することが好ましい。

【0192】

<イソシアネート重合体>

上述した製造方法は、イソシアネート化合物を重合して得られるイソシアネート重合体の製造に好適である。イソシアネート重合体は、下記式(A)又は(B)で示される単位と、下記式(2)～(8)で表される単位のうち少なくとも1つ以上の単位とを有する。なお、イソシアネート重合体を構成する窒素原子は炭素原子と結合している。

【0193】

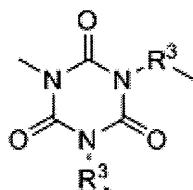
【化25】



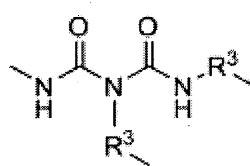
(A)



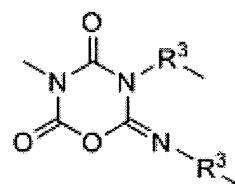
(B)



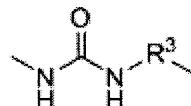
(2)



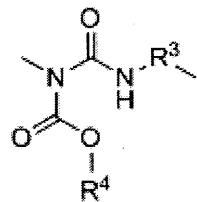
(3)



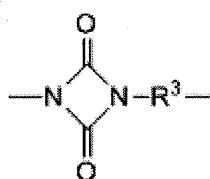
(4)



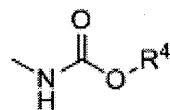
(5)



(6)



(7)



(8)

【0194】

前記式(A)、(B)及び(2)～(8)中、R³は、各々独立に、前記イソシアネート化合物から2つのイソシアネート基を除いた残基を表し、R⁴は、各々独立に、1価の有機基を表す。

前記式(6)又は式(8)において、R⁴は、イソシアネート重合体を製造する際に用いる化合物に依存し、例えば、アルコールを使用する場合は前記アルコールからヒドロキシ基(OH基)を除いた残基である場合が多い。

【0195】

本実施形態のイソシアネート重合体の構造は、使用するイソシアネート化合物、イソシアネート組成物の組成、反応条件等によって異なるが、好ましくは、下記式(46)、(47)、(48)、又は(49)で表される構造を含む。

【0196】

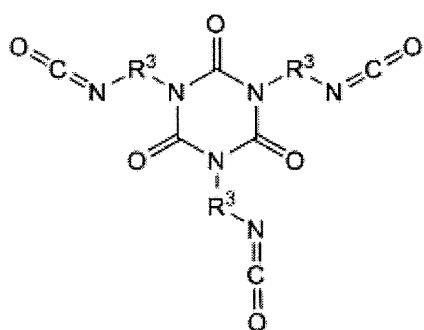
10

20

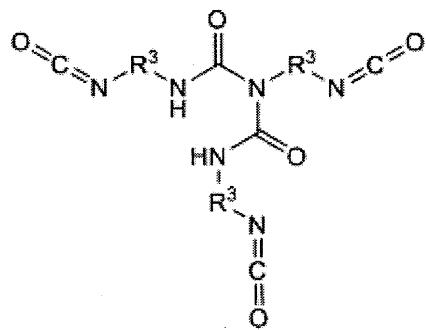
30

40

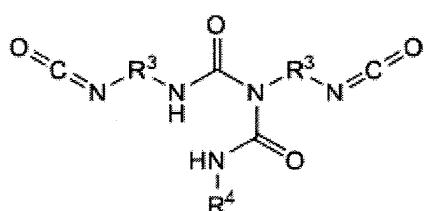
【化26】



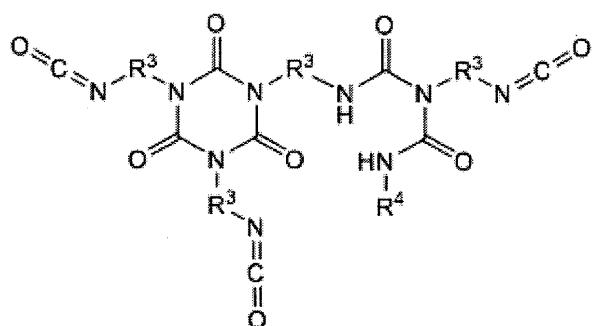
(46)



(47)



(48)



(49)

【0197】

前記式中、R³は、前記式(A)、(B)及び(2)～(8)中のR³と同じ基を表し、R⁴は、前記(6)及び式(8)中のR⁴と同じ基を表す。

【0198】

イソシアネート化合物は、特に制限されず、目的のイソシアヌレートに応じて適宜変更することができる。例えば、耐候性が要求される用途に好適に用いることができるイソシアヌレート重合体が得られる観点からは、脂肪族及び/又は脂環式であるイソシアネートが好ましい。また、耐候性等が要求されない分野に適用する目的で、芳香族イソシアネートを選択することもできる。

【0199】

<イソシアネート重合体の利用>

上述した製造方法により得られた各種イソシアネート重合体を含む組成物を用いて、公知の方法で、イソシアネート重合体のイソシアネート基の一部または全てをブロック剤で封鎖し、ブロックイソシアネート重合体を製造することもできる。

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

また、水系1液の塗料、コーティング剤用架橋剤として使用する場合には、上述した製造方法により得られたイソシアネート重合体にブロック剤と活性水素含有親水性化合物をそれぞれ反応させてもよい。

【0200】

以上に述べたように、前記実施形態のイソシアネート組成物は貯蔵時の安定性が向上する効果を奏する。また、前記実施形態のイソシアネート組成物を用いてイソシアネート重合体を製造することもできる。前記実施形態のイソシアネート組成物やイソシアネート重合体は、適宜、塗料、接着剤等の原料として好適に使用される。

10

20

30

40

50

【0201】

<2官能以上のイソシアネート化合物の貯蔵方法>

1実施形態において、本発明は、2官能以上のイソシアネート化合物の貯蔵方法を提供する。本実施形態の貯蔵方法は、2官能以上のイソシアネート化合物に、前記イソシアネート化合物を基準として、1.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下の、前記イソシアネートと異なる化合物であって、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、硫酸及び/又は硫酸エステル、及び/又は、リン酸及び/又はリン酸エステルを含有させる工程を備える。

【0202】

本実施形態の貯蔵方法により、3官能以上のイソシアネート化合物を、例えば100日以上、例えば200日以上、例えば300日以上、例えば500日以上の長期にわたって貯蔵した場合においても、イソシアネート化合物の高粘度化、ゲル成分の発生、色度上昇等を抑制することができる。

【0203】

実施例

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。本実施例で記載される「%」及び「ppm」は「質量%」及び「質量ppm」を各々意味する。

但し、実施例2、4、5、9、13～15、30、32、33～36、43、49～51、55、57～59、61～63、66、67、69～72は参考例である。

【0204】

<NCO含有率(NCO%)>

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

【0205】

<ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)>

GPCの測定方法は以下の通りであった。

使用機器：HLC-8120（東ソー社製）

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

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

キャリア：THF

検出方法：視差屈折計

流出量：0.6mL/分

カラム温度：30

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。

【0206】

<液体クロマトグラフィー(LC)>

LCの測定方法は以下の通りであった。

使用機器：HLC-8120（東ソー社製）

使用カラム：Tskgel ODS-5（東ソー社製）

キャリア：アセトニトリル/水=50/50(vol)

検出方法：UV

流出量：1.0mL/分

カラム温度：40

【0207】

<ガスクロマトグラフィー(GC)>

カラム：内径0.32mm、長さ30m、液相膜厚1.0μm（J&W Scientific社製DB-1）

10

20

30

40

50

カラム温度：初期温度 50 、その後 10 / 分で昇温、最終温度 300 (15 分間保持)

注入口温度：300

検出器温度：300

検出器：水素炎イオン化検出器

キャリアガス：ヘリウム

キャリアガス流量（カラム）：1.2 mL / 分

【0208】

< NMR 分析方法 >

装置：JNM-A400 FT-NMR システム（日本電子（株）社製）

10

分析サンプル：サンプル溶液を約 0.3 g 秤量し、重クロロホルムまたは重ジメチルスルホキシドを約 0.7 g と内部標準物質としてテトラメチルスズを 0.05 g 加えて均一に混合した溶液を NMR 分析サンプルとした。

【0209】

< ハーゼン色数（APHA）>

ハーゼンメーターにて測定して得られた数値とした。

【0210】

< 塩素濃度と臭素濃度の測定 >

燃焼前処理装置のサンプルボードに、秤量した試料を乗せ、サンプルボードを燃焼部に移動させて、自動燃焼装置で燃焼させて、ガス化した成分を吸収液に吸収させた。吸収液をイオンクロマトグラフ装置に注入して目的成分を定量した。

20

燃焼前処理装置：自動燃焼装置 AQF-100（三菱アナリティック社製）

炉温度：Inlet 900 、Outlet 1000

ガス流量：Ar / O₂ 400 mL / 分、O₂ 200 mL / 分

イオンクロマトグラフ：ICS-1500（DIONEX 社製）

ガードカラム AG12A

分離カラム AS12A

サプレッサー：ASRS-300 サプレッサー電流 50 mA

溶離液：2.7 mM Na₂CO₃、0.3 mM NaHCO₃

【0211】

30

精製例 A 1

多段蒸留塔（規則充填物蒸留塔、不規則充填物蒸留塔、棚段蒸留塔から選択）に供給する。蒸留塔の塔頂部での圧力をコントロール（絶対圧）し、蒸留に必要な熱量はリボイラーより供給する。必要に応じて、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを同伴させる。塔内の温度分布が安定したのち、塔頂部より高さ方向で下に具備するサイドカットラインより留分を抜き出す。得られた留分を分析する。

【0212】

精製例 A 2

流下薄膜式分子蒸留機（例えば柴田科学株式会社製 MS-300 型）に被精製イソシアネート液を供給し、気化させた組成物成分を冷却器面で捕らえ、回収器に抜き出す。必要に応じて、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを同伴させる。

40

【0213】

精製例 A 3

フォーリングフィルム型蒸発器に、熱媒ジャケットまたはヒーターで蒸留に必要な熱量を供給し、該フォーリングフィルム型蒸発器上部から被精製イソシアネート組成物を供給し、向流または併流で気相ガスを抜き出す。必要に応じて、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを同伴させる。

【0214】

実施例 1

・イソシアネート組成物の調製

50

1, 3, 6-トリアミノヘキサン 200 g を o-ジクロロベンゼン 1000 g と混合し、130 に加熱しながら、ホスゲンガスを 12 時間吹き込んだ。さらに、窒素ガスを吹き込みことで脱ホスゲンを行い、o-ジクロロベンゼンを、1 kPa、120 で留去し、粗 1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサン (TTI) 190 g を得た (純度 90 %)。得られた 1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサンを用いて、流下薄膜式分子蒸留機 (柴田科学社製 MS-300 型) により、ジャケット温度 160 、圧力 0.5 kPa で蒸留精製し 1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサンを得た。ここに炭酸メチルフェニルをイソシアネートに対して 13 ppm となるように加えてイソシアネート組成物を調製した。なお、GC で測定した該組成物中の 1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサンの含有量は 98.7 質量 % であり、該組成物は 1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサンと炭酸メチルフェニルからなる混合物であった。APHA は 10 であった。 10

【0215】

・イソシアネート組成物の貯蔵

上記で得られたイソシアネート組成物 300 g を、500 mL の S U S 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 日間貯蔵した。貯蔵期間終了後、GPC にて分子量を測定したところ、1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサンを表すピーク (ピーク 1 と呼称する) よりも高分子量側に見られるピーク (ピーク 2 と呼称する) は、ピーク 1 に対して 10 % 程度の面積であった。また、APHA は 20 であった。 20

【0216】

実施例 2

・イソシアネート組成物の調製

実施例 1 と同様の方法で、1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサンを得た後に、ジブチルリン酸をイソシアネートに対して 7 ppm となるように加えてイソシアネート組成物を調製した。なお、GC で測定した該組成物中の 1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサンの含有量は 97 質量 % で、APHA は 21 であった。 30

【0217】

・イソシアネート組成物の貯蔵

上で調製したイソシアネート組成物を、実施例 1 と同様の方法で貯蔵した。その結果を表 1 に示す。 30

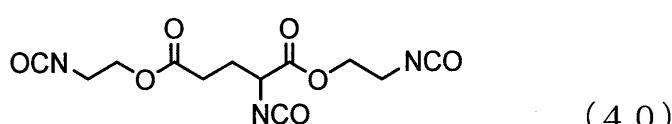
【0218】

合成例 B 1

下記式 (40) で表される化合物を 100 g (321 mmol) とフェノール 90.6 g (96.9 mmol) を窒素雰囲気下 100 で加熱し反応させた。液体クロマトグラフィーにて反応物を分析し、フェノール残量を確認したところ検出下限界以下であった。当該反応物を、本実施の形態の式 (1) 又は式 (33) で表される化合物として使用した。 40

【0219】

【化 27】



【0220】

実施例 3

・イソシアネート組成物の調製

上記式 (40) で表される化合物 100 g と上記合成例 B 1 で得た化合物 9 g を混合し、イソシアネート組成物を調製した。式 (1) 又は式 (33) で表される化合物の含有濃度は、イソシアネート化合物に対する量で算出し、90 ppm であった。ここに、炭酸ジメチルとペンタデカンを、それぞれ、イソシアネート化合物に対して 14 ppm、170 50

0 ppmとなるように加えてイソシアネート組成物を調製した。

・イソシアネート組成物の貯蔵

上で調製したイソシアネート組成物を、実施例1と同様の方法で貯蔵した。その結果を表1に示す。

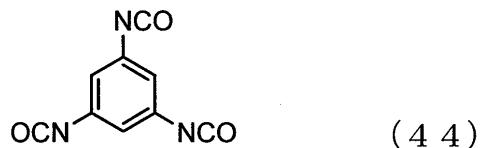
【0221】

合成例B2

下記式(44)で表される化合物を100g(495mmol)と1-ブタノール73.4g(990mmol)を窒素雰囲気下100で加熱し反応させた。液体クロマトグラフィーにて反応物を分析し、ブタノール残量を確認したところ検出下限界以下であった。当該反応物を、本実施の形態の式(1)又は式(33)で表される化合物として使用した。

【0222】

【化28】



【0223】

実施例4

・イソシアネート組成物の調製

上記式(44)で表される化合物55gと上記合成例B2で得た化合物1.5mgを混合し、イソシアネート組成物を調製した。式(1)又は式(33)で表される化合物の含有濃度は、イソシアネート化合物に対する量で算出し、3ppmであった。

・イソシアネート組成物の貯蔵

上で調製したイソシアネート組成物を、実施例1と同様の方法で貯蔵した。その結果を表1に示す。

【0224】

合成例B3

上記実施例1で1,3,6-トリアミノヘキサンの代わりに4-アミノメチルオクタン-1,8-ジアミンを使用した以外は、実施例1と同様の方法をおこない、1,8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン(以下、TTIと称する場合がある)を製造した。

下記式(45)で表されるチタン触媒10.5mg(4.6×10-2mmol)とTTIを窒素雰囲気下24時間、25で反応させ、得られた反応物は、図1に示すように、ゲル浸透クロマトグラフィー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吸収を持つ化合物であった。

図1において、横軸はゲル浸透クロマトグラフの保持時間、縦軸はUV検出器(波長254nm)の吸収を表す。TTI10量体と記載のある保持時間はTTI10量体に相当する分子量の保持時間を表し、TTIと記載のある保持時間はTTIに相当する分子量の保持時間を表す。合成例B3で得られたゲル浸透クロマトグラフィー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吸収を持つ化合物は、図1のゲル浸透クロマトグラフの保持時間8.778分にピークを呈する化合物である。

【0225】

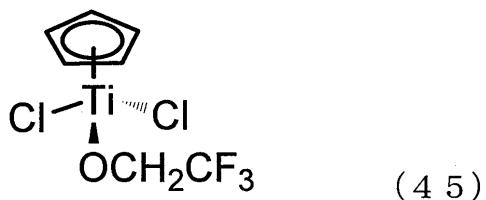
10

20

30

40

【化29】



【0226】

実施例5

10

・イソシアネート組成物の調製

TTI 500 g と上記合成例B3で得た化合物7.5 mgを混合し、イソシアネート組成物を調製した。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含有濃度は、イソシアネート化合物に対する量で算出し、15 ppmであった。

・イソシアネート組成物の貯蔵

上で調製したイソシアネート組成物を、実施例1と同様の方法で貯蔵した。その結果を表1に示す。

【0227】

実施例6

20

・イソシアネート組成物の調製

実施例1と同様の方法で得られた精製TTI液にジブチルリン酸、ヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン、イソシアヌレートの混合物であるデュラネート（旭化成社製TLA-100）を、イソシアネート化合物の総質量に対し、それぞれ20 ppmとなるよう添加した。

・イソシアネート組成物の貯蔵

上で調製したイソシアネート組成物を、実施例1と同様の方法で貯蔵した。その結果を表1に示す。

【0228】

実施例7～74、比較例1～18

30

対応する原料を用いて『原料アミン』及び安定剤の含有量を表に記載のとおり変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で得られたイソシアネートを用いた。精製例A1～A3のいずれかの方法を用いてイソシアネートを精製した後、該イソシアネートを用いてイソシアネート組成物を調製し、実施例1と同様の方法でイソシアネート組成物の貯蔵をおこなった。その結果を下記表に示す。比較例1、3、5、7、9、11、13、15、17では貯蔵後のイソシアネートにゲルが発生しGPC測定を実施できなかった。

【0229】

下記表において、「原料アミン」はイソシアネート合成の原料として用いたアミンを表し、例えば、上記合成例B1のようにイソシアネートとフェノールとの反応によって得られる化合物を本実施の形態の式(1)又は式(33)で表される化合物として使用する場合は「イソシアネートとフェノールとの反応物」と記載した。式(1)又は式(33)で表される化合物に相当する化合物の合成においては、イソシアネートは、イソシアネート組成物に含有されるイソシアネートを使用し、該イソシアネートのイソシアネート基に対して2当量のヒドロキシ化合物（芳香族ヒドロキシ化合物またはアルコール）を用いた。

40

「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、上記合成例B2のと同様の方法で、1,3,6-トリイソシアナトヘキサンの代わりにイソシアネート組成物に含有されるイソシアネートを使用して合成したものを用いた。また、イソシアヌレート基および/またはビウレット基を含有する化合物として、旭化成社製デュラネート TPA-100、TKA-100、TLA-100を用いた。

下記表中、組成物に含まれる化合物の含有量は、イソシアネート化合物に対する含有量を表す。

50

【0230】

【表1】

実施例	原料アミン	構造	含有量 (質量%)	組成物に含まれる化合物		含有量 (質量 ppm)	APHA ビーチ前 の面積(%)	300日間貯蔵後 GPC測定における ビーチ1(ビーチ2 の面積(%)
				化合物	単離前			
1	<chem>H2NCCCCN</chem>	<chem>OCNCCNCCNCO</chem>	98	<chem>O=C(Oc1ccccc1)OC</chem>		13	10	10
2	<chem>H2NCCCCN</chem>	<chem>OCNCCNCCNCO</chem>	97	ジブチルリン酸		7	21	13
3	<chem>HOCC(=O)NHC</chem> <chem>HOCH2NH2</chem>	<chem>OCNCCNCCNCO</chem>	97.4	イソシアネートとフェノールとの 反応物 ベンタガソ		14	15	3
4	<chem>H2Nc1ccc(N)cc1</chem>	<chem>NCOc1ccc(N)cc1</chem>	97.5	イソシアネートと 1-ブタノールとの 反応物 塩素 臭素		3	16	7
5	<chem>H2NCCCCN</chem>	<chem>OCNCCNCCNCO</chem>	97.5	イソシアネート10量体以上の領域にU V吸収を持つ化合物		82	2	
6	<chem>H2NCCCCN</chem>	<chem>OCNCCNCCNCO</chem>	97.5	デュラネート ジブチルリン酸 TLA-100 (固化成形)		20	15	3

【0231】

【表2】

実施例	原料アミン	イソシアネート		組成物に含まれる化合物		貯蔵前 含有量 (質量%)	APIA 含有量 (質量 ppm)	GPC測定に おけるピーク1に対 するピーク2 の面積(%)
		構造	含有量 (質量%)	化合物	含有量 (質量 ppm)			
7			98.9		660	10	3	18
8			98.5		970	26	9	33
9			99		90	18	2	27
10			97.5	イソシアネートと 1-ブタノールとの反応物 硫酸	15	10	6	20
11			96	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	960	16	12	25
12			97	イソシアネートと 3-メチル-1-ブタノールとの反応物	320	20	7	30

【0232】

10

20

30

40

【表3】

実施例	原 料 ア ミ ン	イノシアネート 構 造	組成物に含まれる化合物		貯蔵前 含有量 (質量%)	貯蔵後 含有量 (質量) ppm	GPC測定に おける ピーク1に對 するピーク2 の面積(%)
			化合物	含有量 (質量%)			
13			イノシアネートと 1-ブタノールとの 反応物	98.5	4500	20	10 45
14			ベンジルトルエン リノ酸イノデシル	96	28 20	16 20	10 25
15			ヘキサデカン	98.7	2100	20	8 40
16			2,4,4-トリメチルベンゼン	99.6	45 50	20	10 25
17			1-オクテン ヘキサデカン	98.7	90 380	20	2 25
18			イノシアネートと 4-クミルフェノールとの反応物	97.1	330 530	23 3	3 27

10

20

30

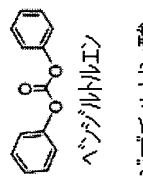
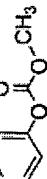
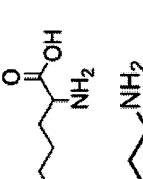
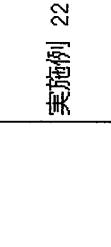
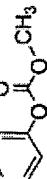
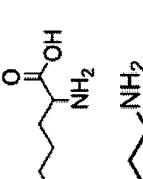
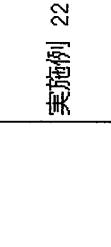
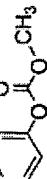
40

【表4】

実施例	原料アミン	組成物に含まれる化合物			含有量(質量%)	含有量(質量ppm)	APHA 測定に おける ピーク1(に対 するピーク2 の面積%)	APHA 測定前 貯蔵後
		構造	含有量(質量%)	化合物				
19	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$	97.5		9300	15	9	50
20	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$	97.9		600 1100 イソジアネートと 4-tert-オクチルフェノールとの 反応物 オクタデカノ	30 20 95	1	35
21	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	99		238 129 アジピン酸ジイソデシル	22 4	4	23

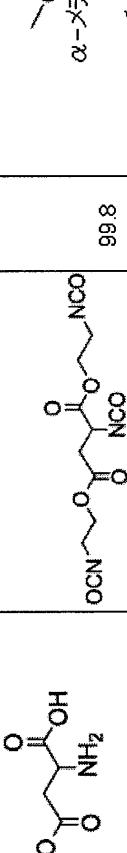
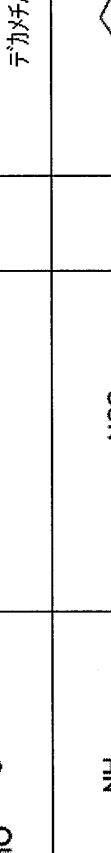
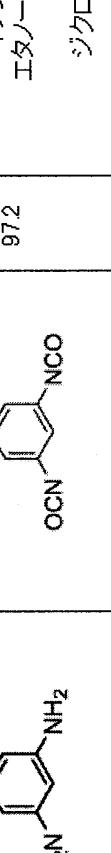
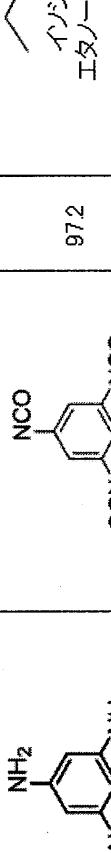
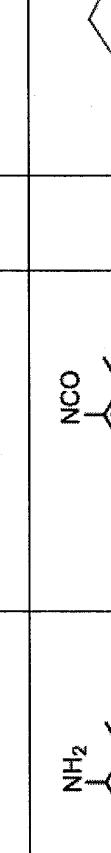
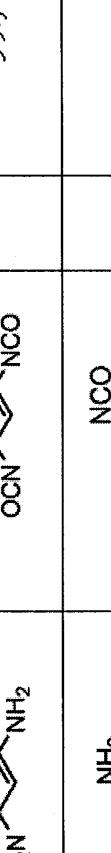
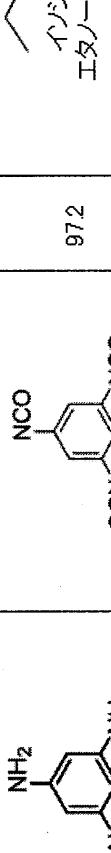
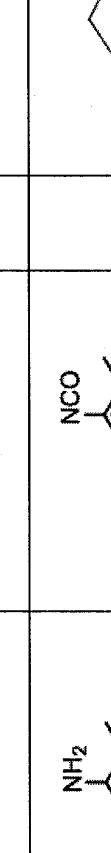
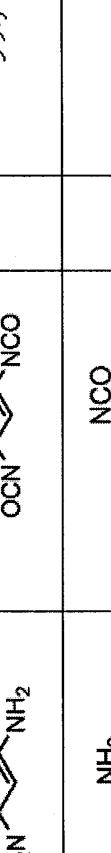
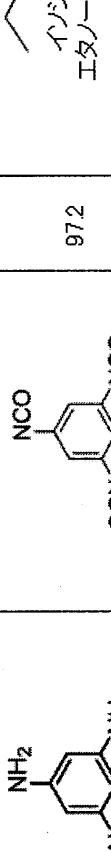
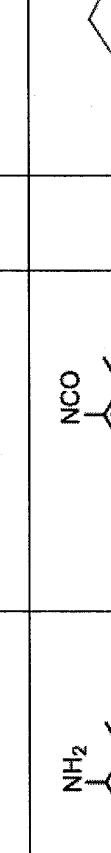
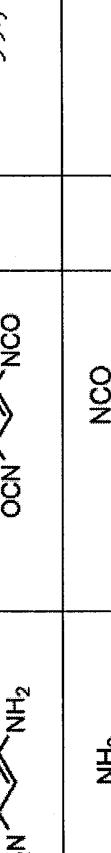
【0 2 3 4】

【表5】

実施例	原料アミン	イソシアネート			組成物に含まれる化合物			貯蔵前 含有量 (質量%)	貯蔵後 含有量 (質量) ppm	GPC測定に おける ピーク1に対 するピーク2 の面積(%)
		構造	含有量 (質量%)	化合物	含有量 (質量) ppm					
22			98.6		330					
				ベジジルトルエン ジブチルリノ酸	260	30	2	30		
23			98.5		50					
				スチレン イソシアネートと 4-フェノキシエノールとの反応物	120	18	2	26		
24			98.4		500					
				イソシアネート10量体以上の領域に亘 る吸収を持つ化合物 キシレン フタル酸ベジジルブチル	830					
					800	25	5	35		
					400					

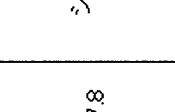
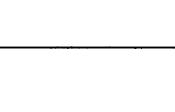
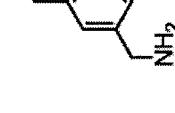
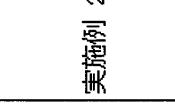
【0235】

【表6】

実施例	原料アミン	イソシアネート 構造	組成物に含まれる化合物		貯蔵前 含有量 (質量%)	APHA APHA における ピーク1に対 するピーク2 の面積(%)	300日貯蔵後 GPC測定に おける ピーク1に対 するピーク2 の面積(%)
			含有量 (質量%)	化合物			
25			99.8		690 150 2000 1400	17 2	24
26			97.2		740 270 50	13 1	21
27			97.8		80 170	24 2	30
28			98		120 25	19 0.5	26

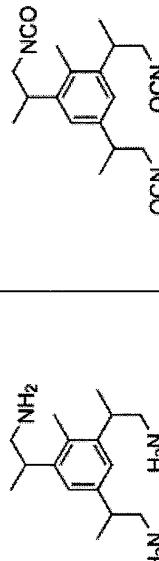
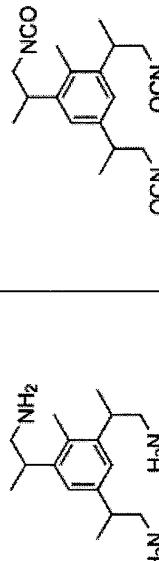
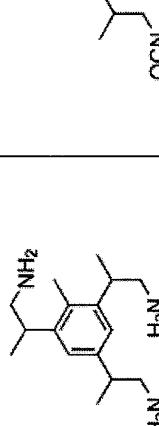
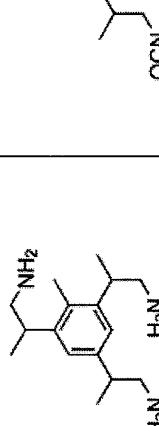
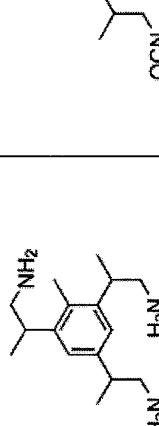
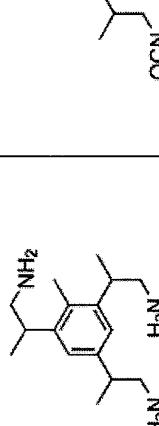
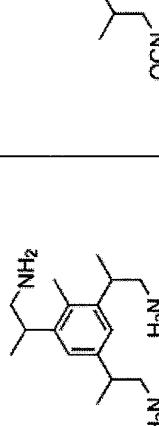
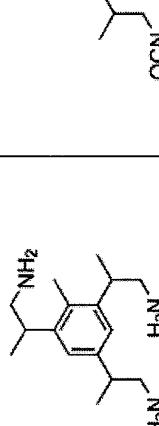
【0236】

【表7】

原料アミン	イソシアネート構造	組成物に含まれる化合物			貯蔵前 含有量 (質量 ppm)	GPC測定に おける ピーク1に対する ピーク2 の面積(%)	300日貯蔵後 APHA 値
		含有量 (質量 %)	化合物	含有量 (質量 ppm)			
実施例 29		97.8	イソシアネートと シクロヘキサノールとの反応物 デシルエーテル	8600	30	3	38
実施例 30		99	キシレン	3	20	7	30
実施例 31		97.4	イソシアネートと 4-tert-アミルフェノールとの反応物 アニソール	2500	22	1	32
実施例 32		99	イソシアネートと 4-tert-アミルフェノールとの 反応物	500	30	7	40

【0237】

【表8】

実施例	原 料 ア ミ ニ	イソジアネート		組成物に含まれる化合物		含有量 (質量 ppm)	貯蔵前 APHA APHA の面積(%)	300日貯蔵後 GPC測定に おける ピーク1に対 するピーク2 の面積(%)
		構 造	含有量 (質量%)	化 合 物				
33			97.9	ブチルフェニルエーテル	30	28	1	37
34			99.5	イソシアネート10量体以上の領域にU 吸収を持つ化合物	2	20	17	55
35			99.5	塩 素	20	13	16	17
36			99.5	ジベンジルトルエン	30	19	8	32

【0238】

【表9】

実施例	原料アミン	イソシアネート		組成物に含まれる化合物		含有量 (質量%)	APHA 含有量 (質量) ppm	APHA 含有量 (質量) ppm	GPC測定に おける ピーク1に対 するピーク2 の面積(%)	貯蔵前 貯蔵後 300日間貯蔵後
		構造	含有量 (質量%)	化合物	含有量 (質量%)					
37			98.7		30 2,4,4'-トリメチルベンゼン 塩素	330 67	26 4 32	APHA 含有量 (質量) ppm	APHA 含有量 (質量) ppm	APHA 含有量 (質量) ppm
38			98.1		45 テガメルトリクロロカーボン 塩素 臭素	1400 64	21 1 29	APHA 含有量 (質量) ppm	APHA 含有量 (質量) ppm	APHA 含有量 (質量) ppm
39			98.4		1-オクテン ヘキサデカン 塩素 臭素	360 90 3	26 3 34	APHA 含有量 (質量) ppm	APHA 含有量 (質量) ppm	APHA 含有量 (質量) ppm
40			97.2		イソジアノートと 4-tert-オクチルフェノールとの 反応物 デシルエーテル 塩素	20 800 84	12 4 21	APHA 含有量 (質量) ppm	APHA 含有量 (質量) ppm	APHA 含有量 (質量) ppm

【0239】

【表 10】

実施例	原料アミノ	イソシアネート構造 含有量(質量%)	組成物に含まれる化合物 含有量(質量%)	貯蔵前 APHA 含有量 (質量 ppm)	300日間貯蔵後 GPC測定における ピーク1に対する ピーク2の面積(%)	
					APHA 含有量 (質量 ppm)	APHA 含有量 (質量 ppm)
41	<chem>H2NCCCCN</chem>	<chem>OCNCCCCNCO</chem>	4-tert-オクチルフェノールとの 反応物 リソ酸ジイソプロピル	8	12	2
42	<chem>H2NCCCCN</chem>	<chem>OCNCCCCNCO</chem>	<chem>OC(=O)c1ccccc1OCC(C)C</chem> 2-メチルブタン オクタデカン 塩素	600 1100 95 37	21 4 4 37	17 27
43	<chem>H2NCCCCN</chem>	<chem>OCNCCCCNCO</chem>	<chem>OC(=O)c1ccccc1OCC(C)C</chem> ベジタルトルヒ 塩素	620 48	13 5	19
44	<chem>H2NCCCCN</chem>	<chem>OCNCCCCNCO</chem>	<chem>OC(=O)c1ccccc1OCC(C)C</chem> 4-フェノキシフェノールとの反応物 シフェニルエーテル 塩素	50 40 120 77	25 3 3 77	26

【0240】

【表 1-1】

実施例	原料アミン	イソシアネート			組成物に含まれる化合物			貯蔵前 含有量 (重量%)	貯蔵後 含有量 (重量) ppm	APHA ビーカー1に対する ビーカー2 の面積(%)	GPC測定に おける ビーカー1に対する ビーカー2 の面積(%)
		構造	含有量 (重量%)	化合物	含有量 (重量) ppm	APHA					
45			98.1		690						
					150	30	1	50			
					2000						
					23						
46			98.2		270						
					170	24	4	29			
					38						
47			96		50						
					70	16	1	19			
					8600						
48			98.2		420	20	1	45			
					57						

【0241】

【表 1 2】

実施例	原料アミン	イソシアネート		組成物に含まれる化合物		貯蔵前 含有量 (質量 ppm)	APHA ビーカー1 に対する ビーカー2 の面積(%)	APHA 測定に おける ビーカー1 に対する ビーカー2 の面積(%)
		構造	含有量 (質量 %)	化合物	含有量 (質量 ppm)			
49	4,4'-二(2-アミノエチル)ジフェニルアミン		98.7	アジルフェニルエーテル 塩素	30 31	30 30	10 10	40 40
50	4,4'-二(2-アミノエチル)ジフェニルアミン		98.7	デュラネート TPA-100 (旭化成社 製)	9200	25	10	60
51	2-アミノ-2-ヒドロキシエチルアミン		98.4	デュラネート TKA-100 (旭化成社 製)	20	20	3	26
52	2-アミノ-2-ヒドロキシエチルアミン		98.7	デュラネート TKA-100 (旭化成社 製) ジラクリルリシン酸	500 50	18 18	8 8	20 20

【0 2 4 2】

【表 1 3】

実施例	原料アミン	組成物に含まれる化合物		貯蔵前 含有量 (質量 ppm)	GPC測定に おける ピーク1に対 するピーク2 の面積(%)	300日間貯蔵後
		構造	化合物			
53			96	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	15	15
54			98.7	ベンジアナート10量体以上の領域にU V吸収を持つ化合物 炭酸ジメチル ベンジルトルエン 2-ベンジアナトアセテートフェニル	110 1000 1000 1000	8 18 8 35
55			97	リソ酸	2	25
56			97.5		1.5	20

【0 2 4 3】

【表 1 4】

実施例	原料アミノ	イソシアネート		組成物に含まれる化合物		貯蔵前 含有量 (質量 ppm)	GPC測定における ピーグ1に対する ピーグ2の面積(%)	APHA
		構造	含有量 (質量%)	化合物	含有量 (質量%)			
57	<chem>H2NCCCCN</chem>	<chem>OCNCC(COC(=O)N)C(=O)N</chem>	97.5	イソシアネート10量体以上の 領域(にじ)吸収を持つ化合物	950	15	11	23
58	<chem>H2NCCCCN</chem>	<chem>OCNCC(C(=O)NCC(=O)OCC(=O)N)C(=O)N</chem>	98.4	デュラネート TKA-100 (坦化成社製)	890	20	3	26

【0 2 4 4】

10

20

30

40

50

【表 15】

実施例	原料アミノ	イソシアネート		組成物に含まれる化合物		含有量 (質量 ppm)	貯蔵前 APHA	300日貯蔵後 GPC測定における ピーク1に対する ピーク2の面積(%)	APHA
		構造	含有量 (質量 %)	化合物	含有量 (質量 %)				
59			98.7	デュラネート TPA-100 (旭化成社 製)	1.5	30	10	75	APHA
60			96	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	8800	40	12	75	APHA
61			97	リノ酸	1200	30	13	65	APHA
62			98.7	イソシアネートと 1-ブタノールとの 反応物	1.5	35	10	73	APHA

【0245】

【表 1 6】

実施例	原料アミノ	イソシアネート		組成物に含まれる化合物		含有量 (質量%)	含有量 (質量 ppm)	肝臓前 APHA	300日間肝臓後 GPC測定における ピーク1に対する ピーク2の面積%)	APHA
		構造	含有量 (質量%)	化合物	含有量 (質量%)					
63			98.7	イソシアネートと 1-ブタノールとの 反応物	9500	35	10	80		
64			97	イソシアネート10量体以上の領域にU v吸收を持つ化合物 炭酸ジフェニル ジベンジルトルエノ	110	18	8	35		
65			98.5	デュラネート TKA-100 炭酸ジフェニル ベンジルトルエン 2,6-ジイソシアナトヘキサノエートフェニル イソシアネートとフェノールとの反応物 ジブチルジン酸	800	20	10	30		

【 0 2 4 6 】

【表 17】

実施例	原料アミン	イソシアネート		組成物に含まれる化合物		貯蔵前 含有量 (質量 ppm)	GPC測定における ピーク1に対する ピーク2の面積(%)	APIA
		構造	含有量 (質量%)	化合物	含有量 (質量%)			
66	<chem>H2NCCCCN</chem>	<chem>OCNCCNCCNCO</chem>	99.5	イソシアネート10量体以上の領域にU 吸収を持つ化合物	9800	20	17	58
67	<chem>H2Nc1ccc(N)cc1</chem>	<chem>OCNc1ccc(NCO)cc1</chem>	98.7	イソシアネートと 1-ブタノールとの 反応物 2-イソシアナートプロピエートフェニル	500	35	10	73
68	<chem>H2Nc1ccc(N)cc1</chem>	<chem>OCNc1ccc(NCO)cc1</chem>	96	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	2	30	12	70
69	<chem>H2NCCCCN</chem>	<chem>OCNCCCCNCO</chem>	98.3	イソシアネート10量体以上の領域にU 吸収を持つ化合物	9000	10	3	10

【0247】

【表 1-8】

実施例	原 料 アミノ	イソシアネート		組成物に含まれる化合物		含有量 (質量%)	貯蔵前 APHA (ppm)	300日間貯蔵後 GPC測定における ピーク1に対する ピーク2の面積(%)	APHA
		構造	化合物	化合物	化合物				
70	<chem>NCCCCN</chem>	<chem>OCNCCCCNCO</chem>	98.3	イソシアネート10量体以上の領域にU V吸収を持つ化合物		20	10	5	10
71	<chem>NCCCCN</chem>	<chem>NCCC1(C)CCCC1NCO</chem>	98.3	デュラネート TLA-100 (坦化成社製)	8000	10	5	10	
72	<chem>NCCCCN</chem>	<chem>NCCC1(C)CCCC1NCO</chem>	98.3	デュラネート TLA-100 (坦化成社製)	20	10	10	10	
73	<chem>NCCCCN</chem>	<chem>OCNCCCC1CCCC1NCO</chem>	98.3	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	8500	10	15	10	

【0248】

【表 19】

原料アミン	イソシアネート		組成物に含まれる化合物		含有量 (質量 ppm)	貯蔵前 APHA	300日間貯蔵後 GPC測定における ピーク1に対する ピーク2の面積(%)	APHA
	構造	含有量 (質量%)	化合物	含有量 (質量%)				
実施例74	<chem>Nc1ccccc1CCN2CCCC(CN2C(=O)N)C</chem>	98.3	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	20	10	10	10	10
比較例 1	<chem>NCCNCCNCCN</chem>	99.2	<chem>CC(=O)OCc1ccccc1</chem>	0.3	25	ゲルが発生し測定 できなかった	80	
比較例 2	<chem>NCCNCCNCCN</chem>	97.4	<chem>CC(=O)OCc1ccccc1</chem>	21000	18	20	150	

【0249】

10

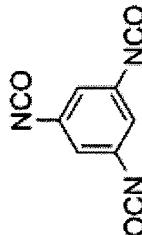
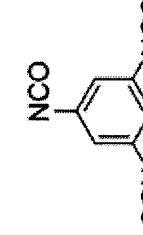
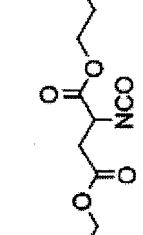
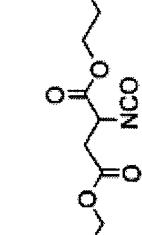
20

30

40

50

【表20】

原料アミン	イソシアネート		組成物に含まれる化合物 含有量 (質量%)	貯蔵前 含有量 (質量) ppm	GPC測定における ピーク1に対する ピーク2の面積(%)	APHA
	構造	含有量 (質量%)				
比較例3		99.3	イソシアネートと 1-ブタノールとの 反応物	0.8	21	ゲルが発生し測定 できなかった
比較例4		97.1	イソシアネートと 1-ブタノールとの 反応物	22000	11	18
比較例5		99.5	キシレン	0.5	30	ゲルが発生し測定 できなかった
比較例6		97.4	キシレン	22000	29	25
						160

【0250】

【表 2 1】

比較例 7	原料アミン	イソシアネート		組成物に含まれる化合物		貯蔵前 含有量 (質量 ppm)	APHA	300日間貯蔵後 GPC測定における ピーク(に対する ピーク2の面積%)	APHA
		構造	含有量 (質量%)	化合物	含有量 (質量%)				
	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$	98.3	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.5	19	ゲルが発生し測定 できなかった	80	
比較例 8	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$	98.3	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	12000	27	22	150	
比較例 9	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$	98.3	イソシアネート10量体以上の領域にU ▼吸収を持つ化合物	15000	25	ゲルが発生し測定 できなかった	80	
比較例 10	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$	98.3	イソシアネート10量体以上の領域にU ▼吸収を持つ化合物	0.5	15	22	140	

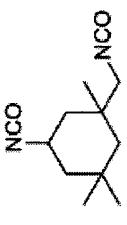
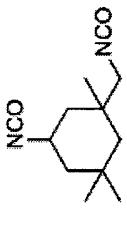
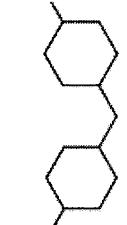
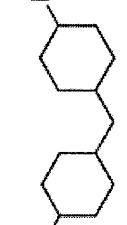
【0 2 5 1】

【表22】

原料アミン	イソシアネート		組成物に含まれる化合物		貯蔵前 含有量 (質量 ppm)	GPC測定における ピーク1に対する ピーク2の面積(%)	APHA
	構造	含有量 (質量%)	化合物	含有量 (質量 ppm)			
比較例11		98.3	デュラネート TKA-100 (旭化成社製)	12000	25	ゲルが発生し測定 できなかった	75
比較例12		98.3	デュラネート TKA-100 (旭化成社製)	0.5	15		22 130
比較例13		98.3	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	11000	10	ゲルが発生し測定 できなかった	75
比較例14		98.3	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	0.3	10		22 130

【0252】

【表23】

原料アミン	イソシアネート		組成物に含まれる化合物		貯蔵前 含有量 (質量) ppm	GPC測定における ピーク1に対する ピーク2の面積(%)	APHA
	構造	含有量 (質量)%	化合物	APHA			
比較例15		98.3	デュラネート TLA-100 (旭化成社製)	13000	10	ゲルが発生し測定 できなかった	75
比較例16		98.3	デュラネート TLA-100 (旭化成社製)	0.2	10		22
比較例17		98.3	フタル酸ジ-2- エチルヘキシル	10500	10	ゲルが発生し測定 できなかった	130
比較例18		98.3	フタル酸ジ-2- エチルヘキシル	0.5	10		22

【0253】

実施例 C 1

・イソシアネート重合体の合成

温度計、攪拌機、窒素シール管を備えたガラス製四つ口フラスコに、上記実施例 1 の貯蔵後のイソシアネート組成物 100 g を入れ、フラスコ内の空気を窒素で置換し攪拌しながら 70 に加熱した。反応液の屈折率測定により、イソシアネートの転化率が 20 % になるまで触媒（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）を徐々に添加し、20 % になった時点で 85 % リン酸水溶液を 0.5 g 添加して反応を停止した。

反応後、反応液を濾過し、流下薄膜式分子蒸留機を用いて、1回目 160 (0.5 Pa)、2回目 180 (0.5 Pa) で未反応のイソシアネートを除去し、イソシアネートの重合体を得た。得られたイソシアネート重合体の FT - IR 測定、¹H NMR 測定等の結果、イソシアヌレート構造（前記式（2）で表される構造）とイソシアネート末端構造（前記式（A）、（B）で表される構造）を有し、平均してイソシアネート 3.5 量体であった。

上記転化率は、屈折率計（商品名：RA-520 京都電子工業株式会社製）を用い、反応液を試料として、30 の屈折率の変化を測定し、屈折率の変化から決定される。

【0254】

・イソシアネート重合体の耐候性評価

イソシアヌレート重合体とポリエステルポリオール（Nuplex Resin 製の商品名 Setal 166）をイソシアネート基 / ヒドロキシ基の当量割合が 1.0 になるように配合し、イソシアヌレート重合体とポリオールを加えた固形分質量が 50 % になるように、酢酸エチル / トルエン / 酢酸ブチル / キシレン / プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（質量比 30 / 30 / 20 / 15 / 5）の混合液を加え、塗料溶液を得た。その塗料溶液を白エナメル塗板に乾燥後膜厚 40 μm になるようにアプリケーター塗装し、20 、湿度 63 % の条件で 1 週間塗膜養生を行った後、その塗板について耐候性を評価した。耐候性評価は、デューパネルウェザーメーター（スガ試験機製）を用いた。評価条件は、JIS D 0205 に従い、照射照度 30 W / m² 、パネル温度 60 、照射時間と結露時間は 4 時間ごとのサイクル運転で行った。暴露時間が 1200 時間となった時点の光沢保持率は 80 % 以上であった。

【0255】

実施例 D 1

攪拌器、温度系、冷却管及び FT - IR 用プローブ（メトラートレド社製、React - IR、AgX プローブ）を取り付けた四つ口フラスコの内部を窒素置換し、上記実施例 2 で貯蔵した後のイソシアネート組成物 120 g と、3 倍アルコール及び - カプロラクトンから誘導されるポリエステルポリオール「プラクセル 305」（ダイセル化学社の商品名）130 g とを入れ、攪拌しながら 130 で加熱した。FT - IR にてウレタン基の生成量を確認しながら反応をおこなった。

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

反応液を濾過後、流下膜式薄膜蒸発機を用いて、180 、 0.3 kPa で蒸留をおこない、残渣を回収した。この残渣を更に、薄膜蒸留装置を用いて、160 、 0.3 kPa で蒸留し、イソシアネート重合体を得た。

得られたイソシアネート重合体を用いて、実施例 C 1 と同じ方法でイソシアネート重合体の耐候性評価をおこなった。暴露時間が 1200 時間となった時点の光沢保持率は 80 % 以上であった。

【0256】

実施例 E 1

温度計、攪拌機、および窒素シール管と 500 mL 四つ口ガラスフラスコからなる反応

10

20

30

40

50

装置にTTIを400gと、実施例1の組成物200gを計量し、反応装置窒素で置換し、65℃に加温した。その後、2-エチルヘキサノール140gを添加し10分間攪拌をおこなった。その後、テトラブチルアンモニウムの酢酸塩の5%イソブタノール溶液50gを60分間かけて添加した。反応中は、65±2℃となるように温度調整をおこなった。反応停止剤として85%リン酸水溶液5gを加え100℃に昇温し、100℃到達後1時間攪拌を続けた。反応液は無色透明の液体であった。この反応液を細孔サイズ1μmのメンブレンフィルターで濾過して、反応残渣を分離した後、薄膜蒸留装置により未反応のTTIを留去し、ポリイソシアネート組成物を得た。得られたポリイソシアネート組成物はほぼ無色透明であった。

得られたイソシアネート重合体のFT-IR測定、¹H NMR等の結果、イソシアヌレート構造(前記式(2)で表される構造)とアロファネート構造(前記式(6)で表される構造)、ウレタン基(前記式(8)の構造でR⁴は2-エチルヘキシル基)、イソシアネート末端構造(前記式(A)、(B)で表される構造)を有し、平均してイソシアネート3.3量体であった。

【産業上の利用可能性】

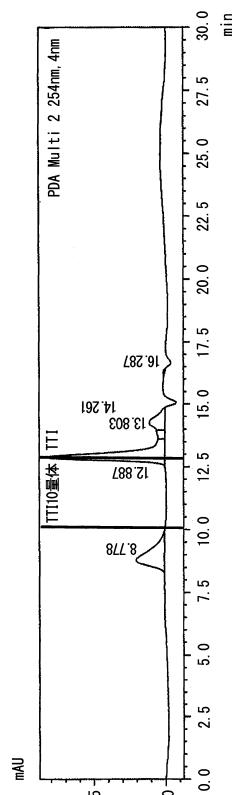
【0257】

本発明によれば、貯蔵安定性が改善された、2官能のジイソシアネートおよび/または3官能以上のイソシアネートを含有するイソシアネート組成物が提供される。また、本発明によれば、当該イソシアネート組成物を重合させてポリイソシアネート組成物を製造する方法が提供される。

10

20

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 三宅 信寿
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

(72)発明者 篠畠 雅亮
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

(72)発明者 大久保 敦史
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

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2015-28163 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 G 18 / 72
C 07 C 263 / 18
C 07 C 265 / 04
C 07 C 265 / 14
C 08 G 18 / 02