

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6266782号
(P6266782)

(45) 発行日 平成30年1月24日(2018.1.24)

(24) 登録日 平成30年1月5日(2018.1.5)

(51) Int.Cl.

F 1

C07D 229/00	(2006.01)	C07D 229/00
C08G 18/02	(2006.01)	C08G 18/02
C08G 18/16	(2006.01)	C08G 18/16

O 7 O

請求項の数 18 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-535307 (P2016-535307)
(86) (22) 出願日	平成26年3月3日(2014.3.3)
(65) 公表番号	特表2016-535146 (P2016-535146A)
(43) 公表日	平成28年11月10日(2016.11.10)
(86) 國際出願番号	PCT/CN2014/072798
(87) 國際公開番号	W02015/078116
(87) 國際公開日	平成27年6月4日(2015.6.4)
審査請求日	平成28年2月23日(2016.2.23)
(31) 優先権主張番号	201310608843.5
(32) 優先日	平成25年11月26日(2013.11.26)
(33) 優先権主張国	中国(CN)

(73) 特許権者	515045754 ワンファ ケミカル グループ カンパニー、リミテッド 中華人民共和国、264000 サントウ ロード、ナンバー 17
(74) 代理人	110000338 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMA RK

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ウレトジオニ基を含むイソシアネートホモ重合体の調製方法

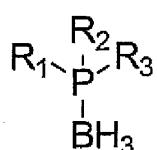
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ウレトジオニ基を含むイソシアネートホモ重合体を調製するための方法であつて、下記の工程を含んでいる方法：

触媒の存在において、ウレトジオニ基を含むイソシアネートホモ重合体を調製するためには、原料のイソシアネート単量体をホモ重合させる工程であり、当該触媒は、以下の化学式(I)の構造のホスフィノボロン化合物である工程：

【化 1】



(I)

ここで、R₁、R₂ および R₃ は、直鎖状もしくは分岐状の C₁ - C₂₀ アルキル基、任意で置換された C₃ - C₂₀ シクロアルキル基、任意で置換された C₇ - C₁₅ アラルキル基または任意で置換された C₆ - C₁₂ アリール基から独立して選択され；

当該イソシアネートは NCO 官能価 2 を有している。

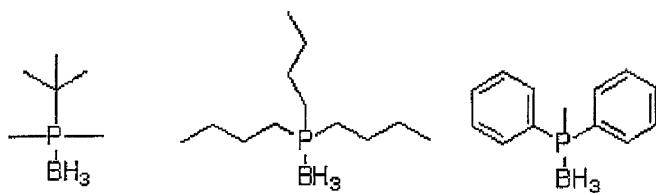
10

20

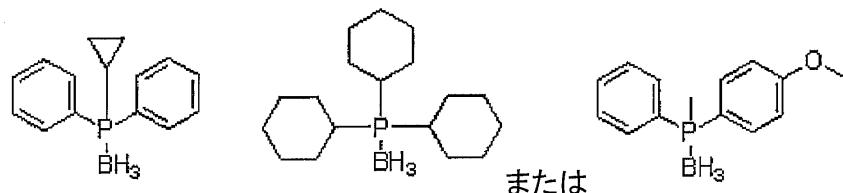
【請求項 2】

化学式 (I) の上記ホスフィノボロン化合物触媒は、下記の触媒：

【化 2】



10



または

から選択される一つまたは二つ以上である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

20

上記原料のイソシアネート単量体は、下記の化合物の一つから選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法：脂肪族イソシアネート、脂環式イソシアネートまたは芳香族イソシアネート。

【請求項 4】

上記イソシアネートは、下記の化合物から選択される、請求項 3 に記載の方法：テトラメチレン - 1 , 4 - ジイソシアネート、ペントメチレン - 1 , 5 - ジイソシアネート、ヘキサメチレン - 1 , 6 - ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジメチレンイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネートまたは p - フェニレンジイソシアネート。

30

【請求項 5】

化学式 (I) の上記ホスフィノボロン化合物触媒の量は、原料のイソシアネート単量体の量に基づいて、0 . 1 ~ 4 mol % である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

化学式 (I) の上記ホスフィノボロン化合物触媒は、単独で、または配合溶液として用いられ、

当該溶液の濃度は、0 . 5 ~ 5 mol / L である、請求項 1 または 5 に記載の方法。

【請求項 7】

上記ホスフィノボロン化合物触媒からの上記溶液の配合のために使用される溶媒は、活性水素を含まない、請求項 6 に記載の方法。

40

【請求項 8】

ホモ重合反応の温度は、20 ~ 120 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

イソシアネートのホモ重合反応の変換率が、原料のイソシアネート単量体の質量に基づいて、20 % ~ 60 % に達するときに、触媒毒が、ホモ重合反応を終結させるために使用される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

上記触媒毒は、アルキル化剤またはリン酸エステルであり、

当該触媒毒と上記ホスフィノボロン化合物触媒とのモル比が、1 : 1 ~ 2 : 1 である、請求項 9 に記載の方法。

50

【請求項 1 1】

R₁、R₂およびR₃は、メチル基、または直鎖状のもしくは分岐状のC₃-C₂₀アルキル基、アルキル置換されたC₃-C₂₀シクロアルキル基、アルキル置換されたC₇-C₁₅アラルキル基、アルキル置換されたC₆-C₁₂アリール基またはアルコキシリ置換されたC₆-C₁₂アリール基から独立して選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 1 2】

R₁、R₂およびR₃は、メチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシリ基、フェニル基またはメトキシフェニル基から独立して選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 1 3】

化学式(I)の上記ホスフィノボロン化合物触媒の量は、原料のイソシアネート単量体の量に基づいて、0.5~2mol%である、請求項5に記載の方法。

10

【請求項 1 4】

上記溶液の濃度は、2~4mol/Lである、請求項6に記載の方法。

【請求項 1 5】

上記ホスフィノボロン化合物触媒からの上記溶液の配合のために使用される溶媒は、ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素またはエーテルの一つまたは二つ以上である、請求項7に記載の方法。

【請求項 1 6】

上記ホスフィノボロン化合物触媒からの上記溶液の配合のために使用される溶媒は、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、メチルベンゼン、ジメチルベンゼンまたはクロロベンゼンの一つまたは二つ以上である、請求項7に記載の方法。

20

【請求項 1 7】

ホモ重合反応の温度は、50~100である、請求項8に記載の方法。

【請求項 1 8】

上記触媒毒と上記ホスフィノボロン化合物触媒とのモル比が、1:1~1.2:1である、請求項10に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【発明の詳細な説明】**

30

【0001】**〔技術分野〕**

本発明は、高いウレトジオン基含有量を有するイソシアネートホモ重合体の調製方法に関する。

【0002】**〔背景技術〕**

ウレトジオン基を含むイソシアネートホモ重合体は、特に低い粘度を有しており、それゆえに、クロスリンカーとして、当該イソシアネートホモ重合体は、低い溶媒含量および高い固体含量を有する被覆組成物において、相対的に優れた適用性を有している。

【0003】

高いウレトジオン基含有量を有するイソシアネートホモ重合体の調製法における要所は、触媒を選択することである。特許において報告された触媒は、主として、第三級ホスフィン化合物、三フッ化ホウ素化合物、およびピリジン化合物を含む。

40

【0004】

D E 1 6 7 0 7 2 0 は、少なくとも一つが脂肪族に置換された第三級ホスフィン化合物または三フッ化ホウ素化合物を使用することによる、ウレトジオン基を含むイソシアネートホモ重合体の調製方法を開示する。この方法によって得られた上記イソシアネートホモ重合体は、相対的に高いウレトジオン基含有量を有するが、その変換率は低い。

【0005】

ウレトジオン基を含むポリイソシアネートの調製は、C N 1 5 0 2 6 0 5 およびC N 1

50

660792において、開示されており、これらの両方の中で用いた触媒は、シクロアルキル置換基またはリンが直接付加されたシクロアルキル置換基を含む、第三級ホスフィンである。ウレトジオン基を含むイソシアネートホモ重合体の調製において、ウレトジオン基の含有量が、その変換率に大いに依存することに、欠点が存在する。言い換えれば、高いウレトジオン基含有量を有するイソシアネートホモ重合体は、イソシアネートの変換率が相対的に低い条件下でのみ得ることが可能である。それゆえに、生成物分離段階において回収されるために、未反応の原料のイソシアネート単量体の多くの量が要求され、それにより、高いプロセスエネルギーコストをしている。

【0006】

U S 8 1 3 4 0 1 4 はウレトジオン基を含むポリイソシアネートの調製方法を開示しており、当該開示の中で用いられた触媒は、縮合環によって置換されたアミノピリジン化合物である。調製された上記イソシアネートホモ重合体は相対的に高いウレトジオン基含有量を有し、且つ適応できるイソシアネートについて特定の制限はない。しかしながら、用いられた上記ピリジン化合物は、生成物を着色する傾向がある。結果として、特定の方法を開発する必要性が依然としてある。当該特定の方法とは、原料のイソシアネートの変換率にそれほど依存せずにウレトジオン基の含有量が高く、且つプロセスエネルギーのコストと同様に、生成物の色度も低い方法である。

【0007】

〔発明の概要〕
本発明の目的は、ウレトジオン基を含むイソシアネートホモ重合体の調製方法を提供することである。当該方法においては、イソシアネートホモ重合を触媒するために、ホスフィノボロン化合物を触媒として使用しており、それによって、ウレトジオン基を含むイソシアネートホモ重合体を調製する。この方法において取得されたイソシアネートホモ重合体は、高いウレトジオン基含有量を有し、原料のイソシアネートの変換率に対する、明確に改善された依存性を有し、且つ、プロセスエネルギーのコストが顕著に減少されるだけでなく生成物の色度も低い。

【0008】

前述の目的を達成するために、本発明は下記の技術的解決法を採用する。

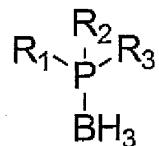
【0009】

ウレトジオン基を含むイソシアネートホモ重合体を調製するための方法は、以下の工程を含む：

触媒の存在において、ウレトジオン基を含むイソシアネートホモ重合体を調製するために、少なくとも1種類の原料のイソシアネートをホモ重合させる工程であり、ここでは、当該触媒は、化学式(I)の構造を有するホスフィノボロン化合物である工程：

【0010】

【化1】



(I)

【0011】

ここで、R₁、R₂およびR₃は、直鎖状もしくは分岐状のC₁-C₂₀アルキル基、任意で置換されたC₃-C₂₀シクロアルキル基、任意で置換されたC₇-C₁₅アラルキル基または任意で置換されたC₆-C₁₂アリール基から独立して選択される；ここで、上記用語「任意で置換された」は、C₁-C₁₀アルキル基、C₁-C₁₀アルコキシル基、C₆-C₁₂アリール基またはC₇-C₁₅アラルキル基から選択される单一のま

10

20

30

40

50

たは複数の置換基によって置換されることが可能である基か；または置換されないことが可能である基を指す。

【0012】

好ましくは、R₁、R₂およびR₃は、メチル基、または直鎖状のもしくは分岐状のC₃-C₂₀アルキル基、アルキル置換されたC₃-C₂₀シクロアルキル基、アルキル置換されたC₇-C₁₅アラルキル基、アルキル置換されたC₆-C₁₂アリール基またはアルコキシリル置換されたC₆-C₁₂アリール基から独立して選択され；ここでは、アルキル置換基は、C₁-C₁₀の直鎖状または分岐状のアルキル基から選択され、且つアルコキシリル置換基は、C₁-C₁₀アルコキシリル基から選択される。

【0013】

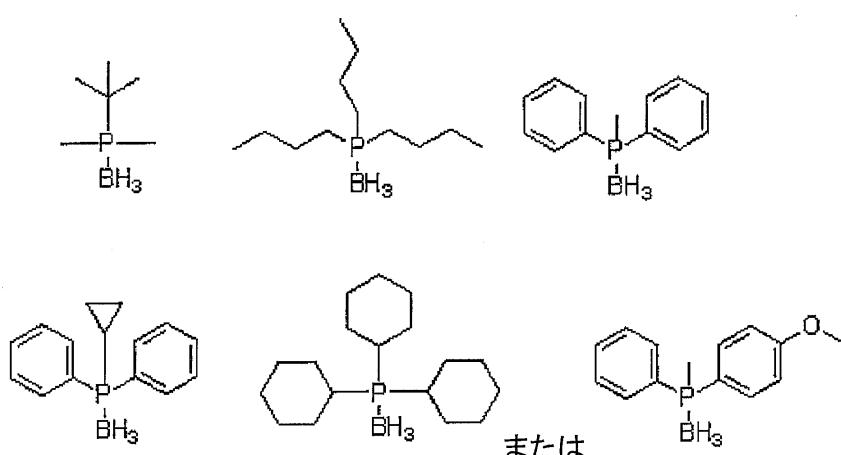
より好ましくは、R₁、R₂およびR₃は、メチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシリル基、フェニル基またはメトキシフェニル基から独立して選択される。

【0014】

本発明において化学式(I)の上記ホスフィノボロン化合物触媒は、好ましくは下記の触媒の一つまたは二つ以上から選択される：

【0015】

【化2】



【0016】

本発明の原料のイソシアネート単量体は、下記の化合物の一つから選択され：脂肪族イソシアネート、脂環式イソシアネートまたは芳香族イソシアネート；ここでは、当該イソシアネートはNCO官能価2を有している。

【0017】

例えば、本発明の原料のイソシアネート単量体は、好ましくは下記の化合物の一つから選択される：テトラメチレン-1,4-ジイソシアネート、ペンタメチレン-1,5-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシリルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジメチレンイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネートまたはp-フェニルジイソシアネート。より好ましくは、上記原料のイソシアネート単量体は、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートから選択される。

【0018】

本発明において用いる、化学式(I)に従うホスフィノボロン化合物触媒の量は、原料のイソシアネート単量体のモル量に基づいて、原料のイソシアネート単量体の量の0.1~4mol%であり、好ましくは0.5~2mol%である。

10

20

30

40

50

【0019】

本発明において、化学式(I)のホスフィノボロン化合物触媒は、単独で、または配合溶液として用いることが可能であり、ここでは、当該配合溶液の濃度は、0.5～5mol/Lであり、好ましくは、2～4mol/Lである；また、当該溶液の配合のために使用する溶媒は、活性水素を含まず；好ましくは、ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素またはエーテルの一つまたは二つ以上であり；より好ましくは、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、メチルベンゼン、ジメチルベンゼン、またはクロロベンゼンの一つまたは二つ以上である。

【0020】

本発明において、原料のイソシアネート単量体のホモ重合反応の温度は、20～120 10
であり、好ましくは、50～100 である。

【0021】

本発明の方法において、イソシアネートの変換率が（原料のイソシアネート単量体の質量に基づいて）20%～60%に達するときに、触媒毒を使用することによって、ホモ重合反応を終結させる。触媒毒は、硫酸ジメチル、p-トルエンスルホン酸メチル等を含む公知のアルキル化剤であるか、または、リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジ-n-ブチル等を含むリン酸エステルである。当該触媒毒と上記触媒とのモル比率は、1：1～2：1であり；好ましくは、1：1～1.2：1である。

【0022】

20

適切な温度において、本発明に係る化学式(I)の上記ホスフィノボロン化合物触媒は、イソシアネートの分子を有しており、最初に、化学式IIの構造を有する四員環構造の遷移状態を形成し得る。そしてさらに、当該ホスフィノボロン化合物触媒は、原料のイソシアネートにおけるNCO官能基の炭素原子を活性化し、それゆえに、イソシアネートの別の分子と結合し易くさせ、そして、さらに、化学式IIIの六員環構造のような遷移状態に結果としてなり得る。六員環の遷移状態は相対的に安定であるので、その比率は、イソシアネートの重合工程の間の全ての他の中間遷移状態よりも高く（重合工程の間、イソシアヌレートおよびイミノオキサジアジンジオンを形成するための、九員環の遷移状態、すなわち、化学式IVおよびVがある。）、それは主な中間遷移状態である。従って、化学式III、IVおよびVの遷移状態から触媒が取り除かれた後に、ウレトジオン、イソシアヌレート、およびイミノオキサジアジンジオンが、それぞれ得られ、ここでは、ウレトジオンは主たる部分を占める。

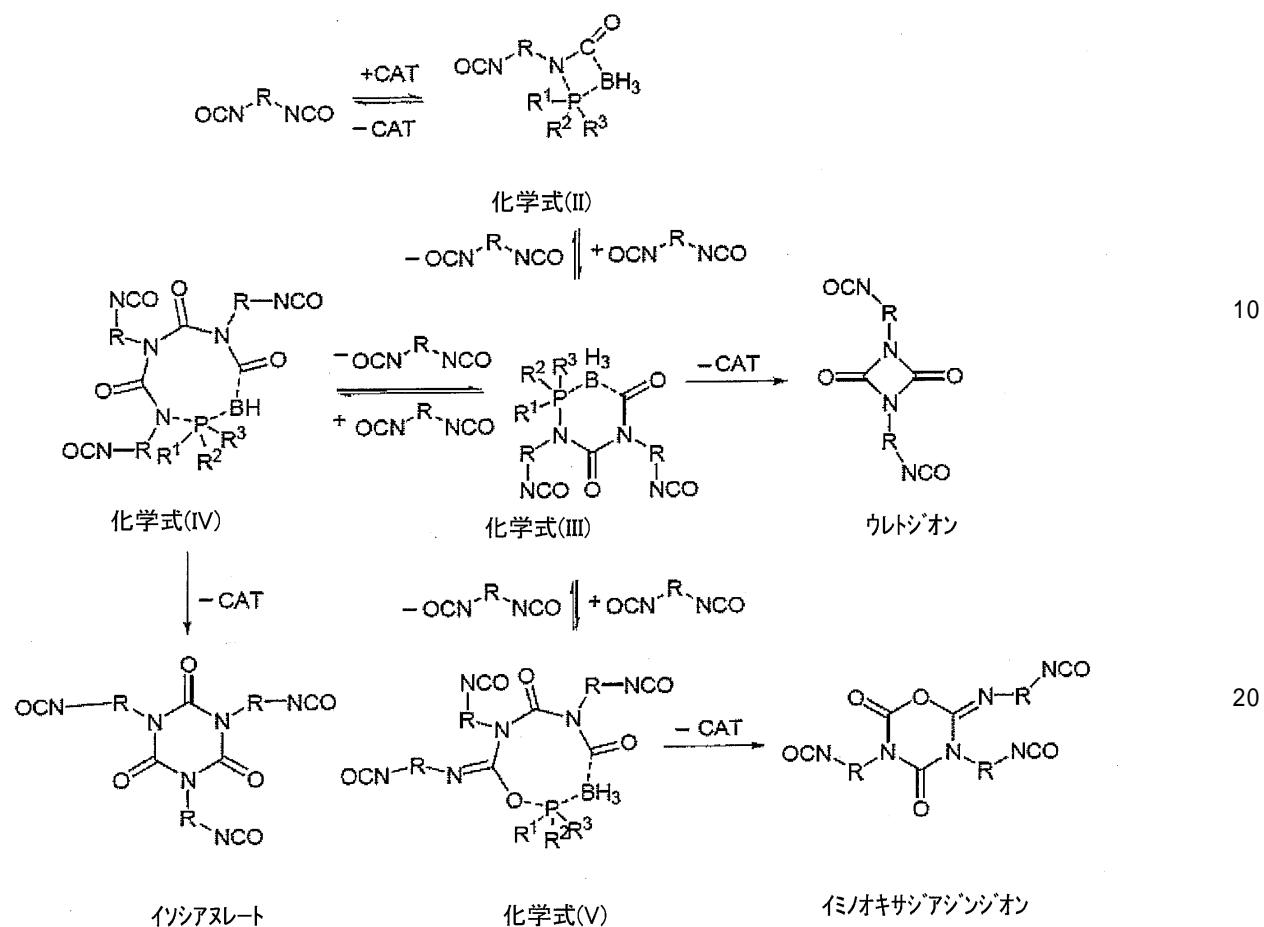
30

【0023】

明確に説明するために、上記ホモ重合工程は、下記の化学式に記述されており、ここでは、OCN-R-NCOは、原料のイソシアネート単量体を意味し、CATは化学式(I)の構造を有する触媒を示す。

【0024】

【化3】



【0025】

本発明の方法によると、本発明の上記ホスフィノボロン化合物を触媒として用いることは、高いウレトジオン基含有量を有するポリイソシアネートを調製するための、原料のイソシアネート単量体のホモ重合反応を効果的に触媒することが可能である。当該技術分野における触媒の使用による調製方法と比較して、本発明の方法は、生成物において、より高いウレトジオン含有量と同様に、原料のイソシアネートのより高い変換率を達成する。同時に、本発明に係る化学式(I)のホスフィノボロン化合物を触媒として用いることによるポリイソシアネートの調製を経て、より低い色度を手に入れることが可能である。

【0026】

〔好ましい実施態様の詳細な説明〕

本発明により提供される方法は、下記の実施態様によってさらに説明されるであろう。しかし、本発明は、これらの実施態様に限定されない。

【0027】

ゲルクロマトグラフィー (LC - 20AD / RID - 10A、カラム：順に、MZ - Gel S D plus 10E3A 5 μm (8.0 × 300 mm)、MZ - Gel S D plus 500A 5 μm (8.0 × 300 mm)、MZ - Gel S D plus 100A 5 μm (8.0 × 300 mm)、Shimadzu；移動相：テトラヒドロフラン；流速：1.0 mL / 分；保持時間：40分間、カラム温度：35℃) を、イソシアネート単量体の定量化に利用し、当該ゲルクロマトグラフィーを、(原料のイソシアネート単量体の質量に基づいた) 反応変換率を決定するための測定手法として用いる。

【0028】

実施例および比較例において、生じたポリイソシアネートホモ重合体における他の重合体化合物の総和（すなわち、ポリイソシアネートおよびポリイミノオキサジアジンジオンの総和）に対する、ウレトジオンを含んでいる重合体のモル比は、U/Oとして表示される。U/O値の測定は、C N 1 0 1 2 8 9 4 2 7において記述された方法を参考にし、ここでは、¹³C-NMRが利用されている。用いた装置は、Bruker 400MHzであり、試料濃度は50% (CDCl₃溶液)であり、試験条件は100MHz、緩和時間：4秒間、2000スキャン/分であり、CDCl₃のδ=77.0ppmは、化学シフトの基準として取得される。

【0029】

BYK L C S I I Iは、50mmの試料セルを有する比色計として選択され、純水(0 Hazen)を基準として用いる。10

【0030】

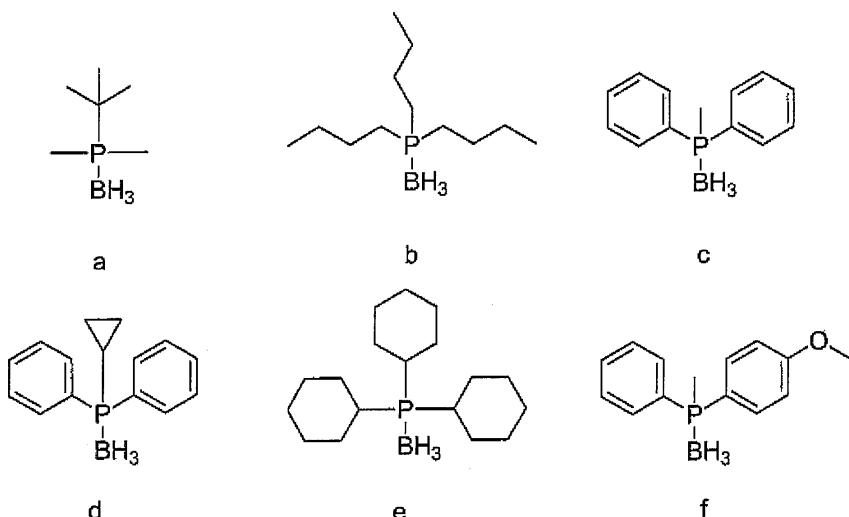
他に特別に言及しない限り、反応が触媒の添加で始まる前、および全反応工程の間、全ての反応溶液は乾燥窒素ガスの雰囲気下にある。

【0031】

本発明の実施例に関わる触媒は以下から選択される：

【0032】

【化4】



【0033】

ここでは、触媒aは、Sigma-Aldrichから購入した；触媒bは、参考文献(Tetrahedron, 2009, 65, 6410 - 6415)の方法に従って調製した；触媒c、dおよびfは、参考文献(J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 5244 - 5252)に記載された方法に従って調製した；触媒eは、参考文献(Tetrahedron, 2009, 65, 6410 - 6415)の方法に従って調製した。40

【0034】

例えば、触媒bを調製するための方法は、下記のとおりであった：

1) 室温において、100mlのCH₂Cl₂および10mmolの第三級ホスフィンを、250mLの三つ口フラスコに窒素ガス雰囲気下で加え、そして当該反応物の攪拌を始めた；

2) 上記反応物を、(SMe₂中で1mol/Lの)100mlのBH₃SMe₂溶液の添加前に10分間攪拌し、その後24時間室温において攪拌した；

3) 50mlの飽和塩化アンモニウム溶液を、上記フラスコの中に加え、10分間の攪拌の後、当該フラスコの中の全ての溶液を、100mlの純水を含む分液漏斗の中へそそぎ、そしてCH₂Cl₂を用いて3回抽出した。飽和重炭酸ナトリウム溶液を用いて有機層50

を洗浄し、そして乾燥硫酸マグネシウムを用いて24時間乾燥した；

4) 上記溶液を、乾燥後、固体の硫酸マグネシウムを取り除くために吸引濾過し、その後、ロータリーエバポレーターを使用して当該濾液を濃縮した；

5) 濃縮後、上記溶液を、CH₂Cl₂を溶離剤として使用して、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって分離および精製した；

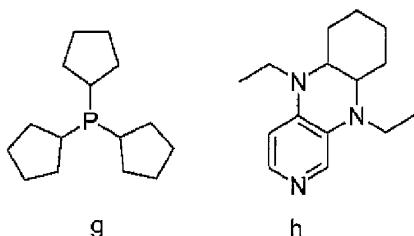
6) 結果として生じた、7mmolの固体の触媒bを、使用のために0.5mol/LのCH₂Cl₂溶液の中へ配合した。

【0035】

比較例における触媒は、上記特許文献中で、すなわち、それぞれ、CN1502605およびCN101450928中で報告された、下記の構造を有するgおよびhから選択した：

【0036】

【化5】



10

20

【0037】

〔実施例1～6〕

実施例1～6の通常の実験ステップは下記の通りである：

55において、1680g(10mol)のヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート(HDI)を含む四つ口フラスコに、攪拌しながら、ある量の触媒を添加し、そして計時を開始した。上記反応の間、温度を55と65との間に保ち、反応の変換率を測定するために、ゲルクロマトグラフィーによって上記HDIを定量化した。要求された変換率を達成した時点で、上記反応を止めるため、ある量の終結剤を添加した。上記反応が終わった後に、分離を実行し、高いウレトジオン含有量を有する、薄い色のHDIホモ重合体を手に入れた。詳細な条件を、表1に記載する。

30

【0038】

【表1】

表1 実施例1～6の試験条件

	触媒	触媒の量(HDI の量に基づく、 mol%)	使用 条件	溶液および濃度 (mol/L)	終結剤	終結剤 の量 (mol)
実施例1	a	0.1	固体	—	リン酸 ジエチル	0.01
実施例2	b	0.5	溶液	5(ジクロロメタン)		0.05
実施例3	c	1	溶液	4(ジクロロメタン)		0.12
実施例4	d	2	溶液	2(テトラヒドロフラン)		0.24
実施例5	e	2	固体	—		0.20
実施例6	f	3	溶液	0.5(テトラヒドロフラン)		0.30

40

【0039】

〔比較例1〕

50

C N 1 5 0 2 6 0 5 の方法を参考にして、0.12 mol の触媒 g をホモ重合反応の触媒として使用し、且つ 0.14 mol のリン酸ジエチルを反応の終結のために使用したこと除き、当該方法は実施例 1 と同様である。

【0040】

〔比較例 2〕

C N 1 0 1 4 5 0 9 2 8 の方法を参考にして、0.24 mol の触媒 h をホモ重合反応の触媒として使用し、且つ 0.24 mol のリン酸ジエチルを反応の終結のために使用したこと除き、当該方法は実施例 1 と同様である。

【0041】

【表 2】

10

表2 実施例1～6および比較例1～2において

調製したHDIホモ重合体のU/O値

U/O △ 変換率	調製したHDIホモ重合体のU/O値							
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
20%	53.1	52.2	54.6	55.6	57.1	55.4	32.6	47.2
30%	42.3	41.4	43.5	44.6	46.8	43.5	12.3	33.3
45%	31.7	31.2	33.5	35.1	37.7	33.4	7.8	20.6
60%	20.3	20.1	22.7	23.0	24.5	22.3	4.4	9.1

20

【0042】

本発明の触媒によって調製した上記 H D I ホモ重合体（実施例 1 ~ 6 ）において、ウレトジオンと他の重合化合物との全含有比率（U/O 値）は、比較例の U/O 値よりも完全に高く；さらに、変換率が 20 % から 60 % へ上昇するにつれて、U/O 値の減少は、比較例の U/O 値の減少よりも明らかに小さい。

30

【0043】

【表 3】

表3 実施例1～6および比較例1～2において調製したHDIホモ重合体の色度

色度 △ 変換率	調製したHDIホモ重合体の色度(Hazen)							
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
20%	26	27	24	22	21	23	32	37
30%	29	31	27	24	24	25	35	45
45%	32	34	31	29	27	31	38	49
60%	36	37	35	32	31	33	43	57

40

【0044】

本発明の触媒によって調製したホモ重合体（実施例 1 ~ 6 ）の色度は、比較例のホモ重

50

合体の色度よりも明らかに低く；さらに、変換率が20%から60%へ上昇するにつれて、実施例における色度の上昇は、比較例における色度の上昇よりも明らかに小さい。

【0045】

〔実施例7～12〕

実施例7～12の通常の実験ステップは下記の通りである：

70において、22222g(10mol)のイソホロンジイソシアネート(IPDI)を含む四つ口フラスコに、攪拌しながら、ある量の触媒を添加し、そして計時を開始した。上記反応の間、温度を70と100との間に保ち、反応の変換率を測定するために、ゲルクロマトグラフィーによって上記IPDIを定量化した。要求された変換率を達成した時点で、上記反応を止めるため、ある量の終結剤を添加した。上記反応が終わった後に、分離を実行し、高いウレトジオン含有量を有する、薄い色のIPDIホモ重合体を手に入れた。詳細な条件を、表4に記載する。

【0046】

【表4】

表4 実施例7～12の試験条件

	触媒	触媒の量(IPDIの量に基づく、mol%)	使用条件	溶液および濃度(mol/L)	終結剤	終結剤の量(mol)
実施例7	a	0.5	固体	—	リン酸 ジエチル	0.06
実施例8	b	1	溶液	5(ジクロロメタン)		0.12
実施例9	c	2	溶液	4(ジクロロメタン)		0.24
実施例10	d	2	溶液	2(テトラヒドロフラン)		0.24
実施例11	e	3	固体	—		0.30
実施例12	f	4	溶液	0.5(テトラヒドロフラン)		0.40

10

20

30

【0047】

〔比較例3〕

CN101450928の方法を参考にして、0.35molの触媒hをホモ重合反応の触媒として使用し、且つ0.35molのリン酸ジメチルを反応の終結のために使用したこと除き、当該方法は、実施例7と同様である。

【0048】

【表5】

表5 実施例7～12および比較例3において
調製したIPDIホモ重合体のU/O値

U/O 変換率	調製したIPDIホモ重合体のU/O値						
	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 3
20%	92.4	91.8	94.2	98.1	98.8	95.6	87.8
30%	82.8	80.6	82.6	88.5	89.2	87.1	76.1
45%	64.7	61.5	63.1	69.7	70.1	66.9	55.1
60%	52.5	51.9	54.7	59.1	61.7	57.3	48.6

【0049】

【表6】

表6 実施例7～12および比較例3において調製したIPDIホモ重合体の色度

色度 変換率	調製したIPDIホモ重合体の色度(Hazen)						
	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 3
20%	20	21	20	20	19	21	26
30%	22	23	22	22	21	22	28
45%	24	25	24	23	23	24	30
60%	26	28	26	25	24	26	33

【0050】

〔実施例13〕

0.01molの触媒aおよび0.1molの触媒eを25mlのジクロロメタンの中へ添加し、完全に溶解した後に、後に使用するための混合触媒溶液mを調製した。60において、1680g(10mol)のヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート(HDI)を、攪拌しながら四つ口フラスコの中に配置し、計時を開始した。上記反応の間、温度を60と67との間に保ち、反応の変換率を測定するために、ゲルクロマトグラフィーを用いて上記HDIを定量化した。要求された変換率を達成した時点で、上記反応を終結するため、0.12molのリン酸ジエチルを添加した。上記反応が終わった後に、分離を実行し、高いウレトジオン含有量を有する、薄い色のHDIホモ重合体を手に入れた。

【0051】

10

20

30

40

【表7】

表7 実施例13において

調製したHDIホモ重合体のU/O値および生成物の色度

HDIの 変換率	U/O値	生成物の 色度/Hazen
20%	56. 1	22
30%	45. 8	25
45%	36. 5	28
60%	23. 9	32

10

【0052】

本発明の幾つかの触媒の組み合わせを利用したとき、上記調製されたHDIホモ重合体はより低い色度を有し；そして色度の上昇は、変換率が20%から60%へ上昇するとき、明らかにより小さくなる。

フロントページの続き

(72)発明者 スウン , リードン

中華人民共和国 , 315812 ジェジャン , ニンボー , ダーシュエ ディベロップメント ゾーン , ファンダオ ロード(ノース)39 , ワンファ インダストリアル パーク

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献 特開2004-175803(JP,A)

特開2005-154443(JP,A)

特開2008-273962(JP,A)

特開2004-182991(JP,A)

特開2009-137961(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08G 18/00 - 18/87

C07D 229/00

CAPLUS / REGISTRY (STN)