



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106008269 B

(45)授权公告日 2018.10.19

(21)申请号 201610333694.X

(22)申请日 2013.10.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106008269 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(30)优先权数据

2012-242136 2012.11.01 JP

2012-242139 2012.11.01 JP

2012-242141 2012.11.01 JP

(62)分案原申请数据

201380047522.0 2013.10.31

(73)专利权人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 篠畑雅亮 三宅信寿

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 李洋

(51)Int.Cl.

C07C 265/14(2006.01)

C07C 271/52(2006.01)

C07C 271/56(2006.01)

C07C 269/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 101165048 A,2008.04.23,

WO 2012/046734 A1,2012.04.12,

EP 0538500 A1,1993.04.28,

审查员 王一婷

权利要求书2页 说明书89页

(54)发明名称

多异氰酸酯组合物和异氰酸酯聚合物组合物

(57)摘要

本发明涉及多异氰酸酯组合物和异氰酸酯聚合物组合物。一种多异氰酸酯组合物,以多异氰酸酯组合物的总质量为基准,含有:97重量%以上的多异氰酸酯;和2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm以下的与上述多异氰酸酯不同且具有至少1个不饱和键的化合物;或者5.0质量ppm以上 2.0×10^4 质量ppm以下的选自由烃化合物、醚化合物、硫醚化合物、卤代烃化合物、含硅烃化合物、含硅醚化合物和含硅硫醚化合物组成的组中的至少一种惰性化合物。

1. 一种多异氰酸酯组合物, 以多异氰酸酯组合物的总质量为基准, 含有:

97重量%以上的多异氰酸酯;

5.0质量ppm以上 2.0×10^4 质量ppm以下的选自由烃化合物、醚化合物、硫醚化合物、卤代烃化合物、含硅烃化合物、含硅醚化合物和含硅硫醚化合物组成的组中的至少一种惰性化合物; 和

具有至少1个不饱和键的化合物,

作为所述具有至少1个不饱和键的化合物, 包含碳酸衍生物。

2. 如权利要求1所述的组合物, 其中,

作为所述具有至少1个不饱和键的化合物, 还包含具有碳-碳间的双键的化合物, 所述碳-碳间的双键不是构成芳香环的碳-碳间的双键。

3. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 以多异氰酸酯组合物的总质量为基准, 该组合物含有2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm以下的具有至少1个不饱和键的化合物。

4. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述碳酸衍生物为选自由碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二戊酯和碳酸二己酯组成的组中的至少一种碳酸酯、或者N-无取代氨基甲酸酯。

5. 如权利要求1所述的组合物, 其中, 所述惰性化合物为选自由苄基甲苯、二苄基醚和十六烷组成的组中的至少一种化合物。

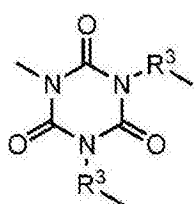
6. 如权利要求2所述的组合物, 其中, 作为所述具有至少1个不饱和键的化合物, 还包含选自由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、戊烯和辛烯组成的组中的至少一种化合物。

7. 一种异氰酸酯聚合物的制造方法, 其中使用权利要求1~6中任一项所述的组合物,

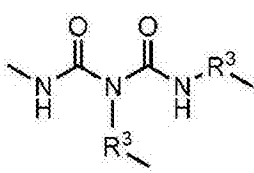
所述组合物中含有的多异氰酸酯为二异氰酸酯,

所述异氰酸酯聚合物具有下述式(2)所表示的单元、和选自由下述式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)和(9)分别表示的单元组成的组中的至少一种单元,

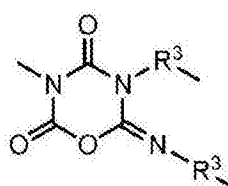
构成所述异氰酸酯聚合物的氮原子与碳原子结合,



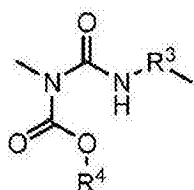
(3)



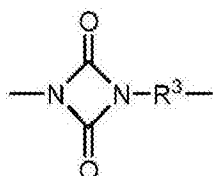
(4)



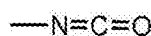
(5)



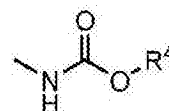
(6)



(7)



(8)



(9)

式中, R^3 各自独立地表示2价的烃基, R^4 各自独立地表示1价的有机基团。

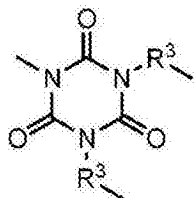
8. 一种组合物, 其通过使用权利要求1~6中任一项所述的多异氰酸酯组合物使多异氰

酸酯聚合为异氰酸酯聚合物而直接得到,

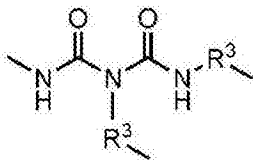
所述多异氰酸酯组合物中含有的多异氰酸酯为二异氰酸酯,

所述异氰酸酯聚合物具有下述式(2)所表示的单元、和选自由下述式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)和(9)分别表示的单元组成的组中的至少一种单元,

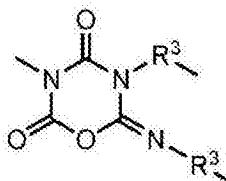
构成所述异氰酸酯聚合物的氮原子与碳原子结合,



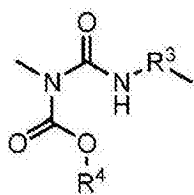
(3)



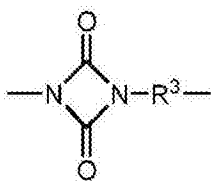
(4)



(5)



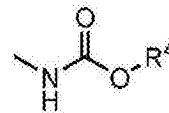
(6)



(7)



(8)



(9)

式中, R^3 各自独立地表示2价的烃基, R^4 各自独立地表示1价的有机基团。

多异氰酸酯组合物和异氰酸酯聚合物组合物

[0001] 本申请是分案申请,其原申请的国际申请号是PCT/JP2013/079639,国际申请日是2013年10月31日,中国国家申请号为201380047522.0,进入中国的日期为2015年3月12日,发明名称为“多异氰酸酯组合物和异氰酸酯聚合物组合物”。

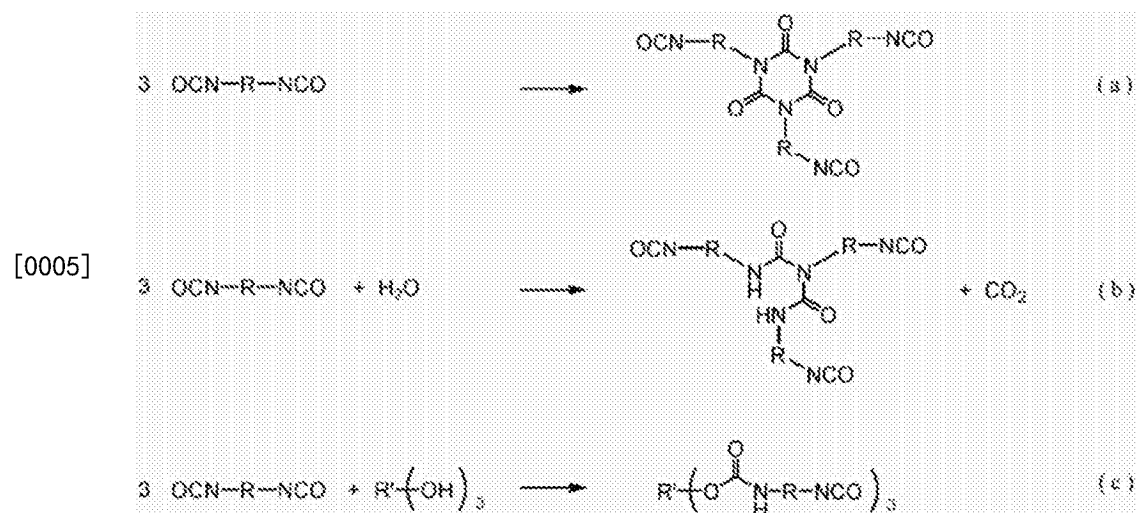
技术领域

[0002] 本发明涉及多异氰酸酯组合物以及利用该多异氰酸酯组合物制造的异氰酸酯聚合物组合物。

背景技术

[0003] 具有氨基键的聚氨酯主要通过2官能以上的异氰酸酯与2官能以上的醇的反应进行制造,是抗张力、耐磨耗性和耐油性优异的聚合物,在软质泡沫、硬质泡沫、弹性体、接合剂、涂料、粘结剂等广泛的领域中被利用。其中,以链状或环状的脂肪族异氰酸酯为原料的聚氨酯的耐候性、耐光性优异,被用于烤漆、汽车透明涂布材料、线圈涂布材料等要求外观品质的领域中。

[0004] 作为异氰酸酯,有时也使用2官能的异氰酸酯即二异氰酸酯,但出于提高聚氨酯的物性或抑制蒸气压以确保操作作业者的安全的目的,有时也通过例如下述式(a)~(c)所表示的反应使二异氰酸酯聚合而作为异氰酸酯聚合物使用。



[0006] 式中,R表示2价的有机基团,R'表示3价的有机基团。

[0007] 在式(a)所表示的反应中,得到异氰脲酸酯型异氰酸酯聚合物,在式(b)所表示的反应中,得到缩二脲型异氰酸酯聚合物,在式(c)所表示的反应中,得到氨基酯型异氰酸酯聚合物。

[0008] 关于缩二脲型异氰酸酯聚合物,在专利文献1~6中有公开。关于异氰脲酸酯型异氰酸酯聚合物,在专利文献7~10中有公开。关于脲基甲酸酯型异氰酸酯聚合物,在专利文献11和12中有公开。

[0009] 如上所述,在用于要求外观品质的领域中时,要求聚氨酯的着色少。因此,不仅是

在聚氨酯化反应中不发生着色,而且原料的异氰酸酯(2官能以上的多异氰酸酯)的着色少也很重要。但是,一般来说,异氰酸酯具有被空气中的氧等氧化而容易变质或着色的倾向。另外,在通过二异氰酸酯的聚合制造异氰酸酯聚合物时,由于聚合反应中使用的催化剂或溶剂,也具有容易产生异氰酸酯的着色的倾向。

[0010] 作为抑制异氰酸酯的着色的方法,有利用氮气进行密封而与空气屏蔽来制造保存的方法;添加紫外线吸收剂、抗氧化剂等进行保存的方法。例如,专利文献13中公开了下述方法:为了制造浅色的聚氨酯漆用的多异氰酸酯,在将异氰酸酯改性后用过氧化物进行处理。另外,专利文献14中研究了下述方法:使着色的异氰酸酯与含臭氧气体接触,制造着色降低的异氰酸酯。此外,专利文献15中还研究了下述方法:对着色的异氰酸酯照射200nm~600nm的波长的光,由此制造着色降低的异氰酸酯。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:美国专利第3976622号

[0014] 专利文献2:美国专利第4176132号

[0015] 专利文献3:美国专利第4290969号

[0016] 专利文献4:美国专利第4837359号

[0017] 专利文献5:美国专利第4983762号

[0018] 专利文献6:美国专利第5641851号

[0019] 专利文献7:美国专利第4324879号

[0020] 专利文献8:美国专利第4412073号

[0021] 专利文献9:日本特开昭57-47319号公报

[0022] 专利文献10:日本特开昭63-57577号公报

[0023] 专利文献11:英国专利第994890号说明书

[0024] 专利文献12:日本特开平7-304724号公报

[0025] 专利文献13:日本特开平2-228317号公报

[0026] 专利文献14:日本特开平8-291129号公报

[0027] 专利文献15:日本特表2012-506465号公报

发明内容

[0028] 发明要解决的课题

[0029] 如上所述,为了抑制异氰酸酯的着色,研究了各种方法,在将聚合反应所不需要的化合物添加至异氰酸酯中进行保存的方法中,所添加的化合物有时会引起聚氨酯等的制造时的着色。

[0030] 另外,在专利文献4~6所公开的方法中,未必可以说着色得到充分降低,期望着色进一步得到降低的异氰酸酯。此外,作为化合物的精制方法,蒸馏精制是一般性的方法,但在蒸馏精制时会对异氰酸酯进行加热,因此有异氰酸酯的着色加重、或发生异氰酸酯的改性的情况。

[0031] 鉴于这种情况,本发明的目的在于提供一种可得到着色被充分抑制的多异氰酸酯的、经蒸馏精制的异氰酸酯的制造方法;用于实施该制造方法的多异氰酸酯组合物。另外,

本发明的目的在于提供通过多异氰酸酯的聚合而抑制了着色的异氰酸酯聚合物的制造方法、用于实施该制造方法的多异氰酸酯组合物。

[0032] 用于解决课题的方案

[0033] 本发明人为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,通过利用由特定成分构成的异氰酸酯组合物的蒸馏精制方法对异氰酸酯进行蒸馏分离,可得到着色被充分抑制的异氰酸酯组合物;另外,通过利用该异氰酸酯组合物的制造方法,可以制造着色被充分抑制的异氰酸酯聚合物,由此完成了本发明。

[0034] 即,本发明涉及以下的内容。

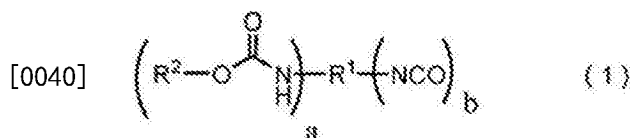
[0035] [1]一种多异氰酸酯组合物,以多异氰酸酯组合物的总质量为基准,含有:97重量%以上的多异氰酸酯;和2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm以下的与上述多异氰酸酯不同且具有至少1个不饱和键的化合物;或者5.0质量ppm以上 2.0×10^4 质量ppm以下的选自由烃化合物、醚化合物、硫醚化合物、卤代烃化合物、含硅烃化合物、含硅醚化合物和含硅硫醚化合物组成的组中的至少一种惰性化合物。

[0036] [2]如[1]所述的组合物,其中,上述组合物含有上述多异氰酸酯和上述具有至少1个不饱和键的化合物,上述不饱和键为碳-碳间的双键或碳-氧间的双键,上述碳-碳间的双键不是构成芳香环的碳-碳间的双键。

[0037] [3]如[2]所述的组合物,其中,上述具有至少1个不饱和键的化合物包含碳酸衍生物。

[0038] [4]如[3]所述的组合物,其中,上述碳酸衍生物为选自由碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二戊酯和碳酸二己酯组成的组中的至少一种碳酸酯、或者N-无取代氨基甲酸酯。

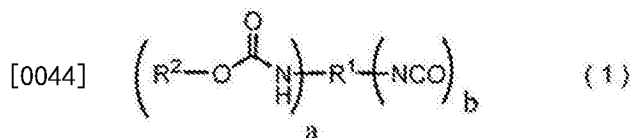
[0039] [5]如[3]或[4]所述的组合物,其中,上述具有至少1个不饱和键的化合物进一步包含下述式(1)所表示的化合物。



[0041] (式中, R^1 和 R^2 各自独立地表示有机基团,a表示1~5的整数,b表示0~4的整数,a与b之和为2~5。)

[0042] [6]如[5]所述的组合物,其中,上述组合物进一步含有选自由上述烃化合物、上述醚化合物、上述硫醚化合物、上述卤代烃化合物、上述含硅烃化合物、上述含硅醚化合物和上述含硅硫醚化合物组成的组中的至少一种惰性化合物。

[0043] [7]如[1]所述的组合物,其中,上述组合物含有上述多异氰酸酯和上述具有至少1个不饱和键的化合物,上述具有至少1个不饱和键的化合物包含下述式(1)所表示的化合物。



[0045] (式中, R^1 和 R^2 各自独立地表示有机基团,a表示1~5的整数,b表示0~4的整数,a与b之和为2~5。)

[0046] [8]如[7]所述的组合物,其中,上述组合物进一步含有选自由上述烃化合物、上述醚化合物、上述硫醚化合物、上述卤代烃化合物、上述含硅烃化合物、上述含硅醚化合物和上述含硅硫醚化合物组成的组中的至少一种惰性化合物。

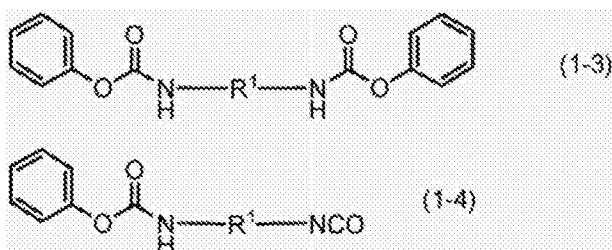
[0047] [9]如[1]所述的组合物,其中,上述组合物含有上述多异氰酸酯、和选自由上述烃化合物、上述醚化合物、上述硫醚化合物、上述卤代烃化合物、上述含硅烃化合物、上述含硅醚化合物和上述含硅硫醚化合物组成的组中的至少一种惰性化合物。

[0048] [10]如[9]所述的组合物,其中,上述组合物进一步含有上述具有至少1个不饱和键的化合物,上述不饱和键为碳-碳间的双键或碳-氧间的双键,上述碳-碳间的双键不是构成芳香环的碳-碳间的双键。

[0049] [11]如[10]所述的组合物,其中,上述具有至少1个不饱和键的化合物包含碳酸衍生物。

[0050] [12]如[11]所述的组合物,其中,上述碳酸衍生物为选自由碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二戊酯和碳酸二己酯组成的组中的至少一种碳酸酯、或者N-无取代氨基甲酸酯。

[0051] [13]如[5]或[7]所述的组合物,其中,上述式(1)所表示的化合物为下述式(1-3)或(1-4)所表示的化合物。



[0052] (式中, R^1 各自独立地表示有机基团。)

[0053] [14]如[13]所述的组合物,其中,上述 R^1 为六亚甲基。

[0054] [15]如[6]、[8]或[9]所述的组合物,其中,上述惰性化合物为选自由苄基甲苯、二苄基醚和十六烷组成的组中的至少一种化合物。

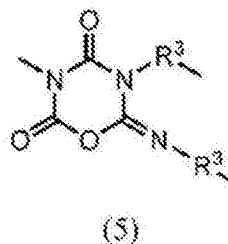
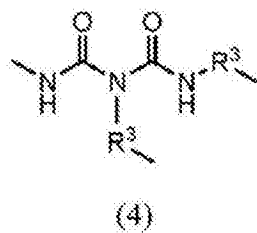
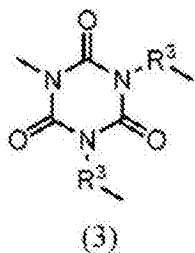
[0055] [16]如[2]或[10]所述的组合物,其中,上述具有至少1个不饱和键的化合物为选自由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、戊烯和辛烯组成的组中的至少一种化合物。

[0056] [17]一种方法,其为防止多异氰酸酯的蒸馏精制中的着色的方法,其中,上述方法包括以下工序:在上述蒸馏精制之前,以上述多异氰酸酯的总量为基准,向上述多异氰酸酯中添加2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm以下的与该多异氰酸酯不同且具有至少1个不饱和键的化合物。

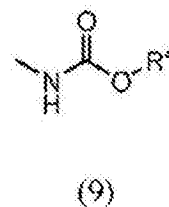
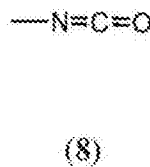
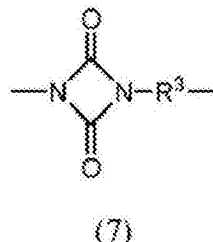
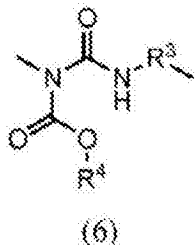
[0057] [18]一种多异氰酸酯组合物,其包含通过[17]所述的方法蒸馏精制的多异氰酸酯。

[0058] [19]一种方法,其为使[1]~[16]和[18]中任一项所述的组合物中含有的多异氰酸酯进行反应的异氰酸酯聚合物的制造方法,上述组合物中含有的多异氰酸酯为二异氰酸酯,上述异氰酸酯聚合物具有下述式(2)所表示的单元、和选自由下述式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)和(9)分别表示的单元组成的组中的至少一种单元,构成上述异氰酸酯聚合物的氮原子与碳原子结合。

[0060] $O=C=N-R^3-$ (2)



[0061]



[0062] (式中, R^3 各自独立地表示2价的烃基, R^4 各自独立地表示1价的有机基团。)

[0063] [20] 一种组合物, 其含有通过[19]所述的方法制造的异氰酸酯聚合物。

[0064] 发明的效果

[0065] 根据本发明, 能够提供一种可得到着色被充分抑制的多异氰酸酯的、经精制的异氰酸酯的制造方法以及用于实施该制造方法的多异氰酸酯组合物。另外, 根据本发明, 能够提供一种抑制多异氰酸酯的蒸馏精制时的着色的方法。

具体实施方式

[0066] 下面, 对本发明的优选实施方式进行说明。需要说明的是, 本发明不限于以下的实施方式, 可以在其要点的范围内进行各种变形来实施。

[0067] 本说明书中, 在指IUPAC规则和之后所示的IUPAC所规定的命名法规则(除去特别引用他年度的IUPAC建议等的情况外)时, 引用“有机化学·生物化学命名法”(日本国南江堂出版1992年发行的修订第2版), 其以基于Recommendations 1979的1980年作为“化学的领域”的增刊发行的包含有机化学和生物化学的全部规则与翻译为日语的规则的版本为基础, 并且增加了之后全部的修订和建议。“有机”是指作为该命名法中公开的命名法的对象的普遍化合物组。该对象可以是1993年提出的建议中记载的对象。其中, 作为上述命名法的对象的“有机”化合物还包含有机金属化合物和金属络合物。本实施方式中, 在无特别说明的情况下, “有机基团”和“取代基”等术语是指由不包含金属原子和/或半金属的原子构成的基团。进而, 在本实施方式中, 优选使用由选自H(氢原子)、C(碳原子)、N(氮原子)、O(氧原子)、S(硫原子)、Cl(氯原子)、Br(溴原子)、I(碘原子)中的原子构成的“有机化合物”、“有机基团”或“取代基”。

[0068] 在以下的说明中多使用“脂肪族”和“芳香族”这样的用语。根据上述IUPAC的规则, 记载了有机化合物被分类为脂肪族化合物和芳香族化合物。脂肪族化合物是指按照基于1995年的IUPAC建议的脂肪族化合物的基团的定义。该建议中将脂肪族化合物定义为“Acyclic or cyclic, saturated or unsaturated carbon compounds, excluding aromatic compounds(非环式或环式、饱和或非饱和的碳化合物, 除芳香族化合物)”。另外,

本实施方式的说明中使用的“脂肪族化合物”含有饱和和不饱和、链状和环状中的任一种，是指上述由选自H(氢原子)；C(碳原子)；N(氮原子)；O(氧原子)；S(硫原子)；Si(硅原子)；Cl(氯原子)、Br(溴原子)和I(碘原子)中的原子构成的“有机化合物”、“有机基团”或“取代基”。

[0069] 在芳烷基等芳香族基团与脂肪族基团键合的情况下，这样有时记为“带有芳香族基团取代的脂肪族基团”或“键合了芳香族基团的脂肪族基团构成的基团”。这基于本实施方式中的反应性，因为与芳烷基这样的基团的反应相关的性质极其类似于脂肪族的反应性，而不是芳香性。并且，有时将芳烷基、包含了烷基等的非芳香族反应性基团记为“可以带有芳香族基团取代的脂肪族基团”、“可以带有芳香族基团取代的脂肪族基团”、“可以键合有芳香族基团的脂肪族基团”等。

[0070] 需要说明的是，在说明本说明书中使用的化合物的通式时，使用按照上述IUPAC规定的命名法规则的定义，但是，具体的基团的名称、例示的化合物名称有时使用惯用名。并且，本说明书中，在记载原子的数目、取代基的数目、个数的情况下，它们均表示整数。

[0071] 本说明书中，“活性氢”是指与氧原子、硫原子、氮原子、硅原子等键合的氢原子(芳香族性羟基除外)以及末端次甲基的氢原子。“活性氢”例如为-C(=O)OH基、-C(=O)H基、-SH基、-SO₃H基、-SO₂H基、-SOH基、-NH₂基、-NH-基、-SiH基、-C≡CH基等原子团中包含的氢。需要说明的是，羟基(-OH基)所含有的氢原子包含在上述“活性氢”的定义中，但只要没有特别记载则羟基(-OH基)不包含在含有“活性氢”的基团中。作为具有羟基的化合物，可以举出醇和芳香族羟基化合物。

[0072] 本说明书中的“醇”是指IUPAC的定义(Rule C-201)中记载的“羟基与饱和碳原子键合的化合物(Compounds in which a hydroxy group, -OH, is attached to a saturated carbon atom: R₃COH)”，不包括羟基与芳香环键合的芳香族羟基化合物。

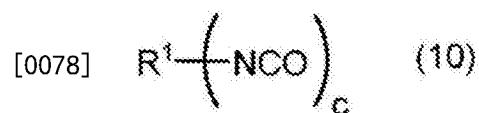
[0073] 本说明书中的“芳香族羟基化合物”是指IUPAC的定义(Rule C-202)中记载的苯酚类(phenols)“1个或1个以上羟基与苯环或其它芳烃环键合的化合物(Compounds having one or more hydroxy groups attached to a benzene or other arene ring.)”。

[0074] 本说明书中的“不饱和键”是指2个原子间的化学键由2个或3个共价键形成的不饱和键，是包含双键和三键的术语(化学大辞典7缩小版(共立出版株式会社、2003年10月1日发行))。作为不饱和键，可以举出例如C=C、C≡C、C=O、C=N、C≡N、N=N、N=O等。

[0075] 对本实施方式的多异氰酸酯组合物中含有的化合物进行说明。

[0076] <多异氰酸酯>

[0077] 作为本实施方式的多异氰酸酯，只要是具有2个以上异氰酸酯基的化合物就没有特别限定，优选使用下述式(10)所表示的化合物。



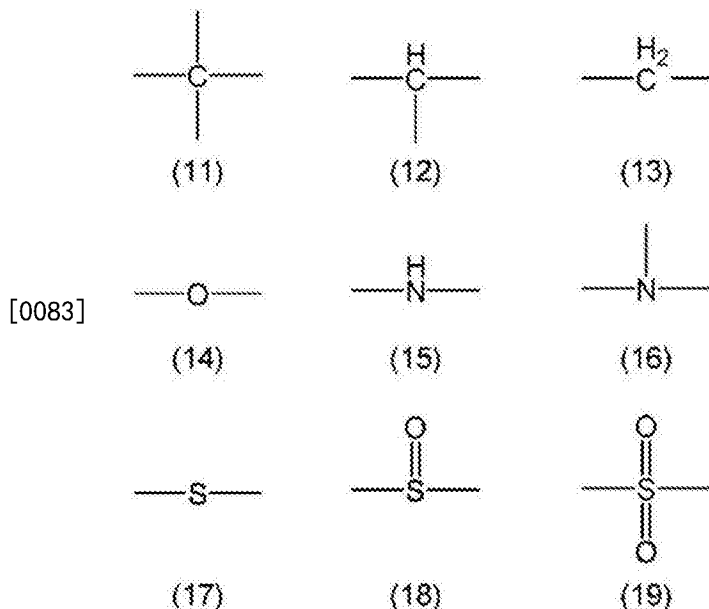
[0079] 式中，c表示2~5的整数，R¹表示c价的有机基团。

[0080] R¹优选碳原子数为1~85的有机基团。

[0081] R¹表示脂肪族基团、芳香族基团、或者脂肪族基团与芳香族基团结合而成的基团，具体来说，可以举出环式烃基(单环式烃基、稠合多环式烃基、交联环式烃基、螺环烃基、环

集合烃基、具有侧链的环式烃基)、杂环基、杂环式螺环基、杂交联环基等环式基团;非环式烃基;非环式烃基与选自环式基团中的1种以上基团键合而成的基团;以及上述基团通过与特定的非金属原子(碳、氧、氮、硫或硅)的共价键键合而成的基团。

[0082] 与特定的非金属原子的共价键例如是指上述基团与下述式(11)~(19)所表示的任一种基团通过共价键键合的状态。



[0084] 从副反应产生的困难程度的方面出发,本实施方式中可以优选使用的 R^1 基为从脂肪族基团、芳香族基团以及脂肪族基团与芳香族基团键合而成的基团选出的碳原子数为1~85的基团:其为从非环式烃基、环式烃基(单环式烃基、稠合多环式烃基、交联环式烃基、螺环烃基、环集合烃基、具有侧链的环式烃基)组成的组中选择的基团、以及键合了从上述组中选择的至少一种基团的基团(相互取代的基团)。从流动性等方面出发,优选碳原子数为1~70的基团。进一步优选碳原子数为1~13的基团。

[0085] 作为式(10)所表示的多异氰酸酯的优选示例,为:

[0086] 1) R^1 基为含有1个以上可以带有脂肪族基团和/或芳香族基团取代的芳香环的碳原子数为6~85的基团、 R^1 基中的芳香族基团带有异氰酸酯基取代、c为2~5的整数的芳香族多异氰酸酯;

[0087] 2) R^1 基为可以带有芳香族基团取代的碳原子数为1~85的脂肪族基团、c为2或3的脂肪族多异氰酸酯。

[0088] 将芳香环中包含键合有异氰酸酯基的原子(优选碳原子)的物质记为芳香族异氰酸酯,将与非芳香环的原子(主要是碳原子)键合的情况记为脂肪族异氰酸酯。进一步优选的脂肪族基团是碳原子数为6~70的脂肪族基团,为链状烃基、环状烃基、以及上述链状烃基与选自上述环状烃基中的至少一种基团键合而成的基团(例如,带有链状烃基取代的环状烃基、带有环状烃基取代的链状烃基等)。

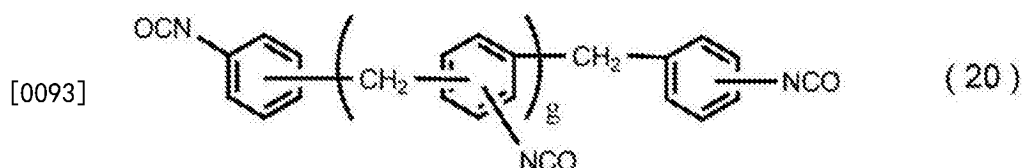
[0089] 下面,示出优选的多异氰酸酯的具体例。

[0090] 1) 芳香族多异氰酸酯

[0091] R^1 基为含有1个以上可以带有脂肪族基团和/或芳香族基团取代的芳香环的碳原子数为6~85的基团、 R^1 基中的芳香族基团的1个以上的氢原子被异氰酸酯基取代、a为2的

芳香族多异氰酸酯。优选的是, R^1 基为碳原子数为6~70的基团、 c 为2~5的整数的芳香族多异氰酸酯, 若考虑流动性等, 进一步优选的是, R^1 基为含有1个以上的“带有异氰酸酯基取代的”芳香环的碳原子数为6~13的基团、 c 为2~5的整数的芳香族多异氰酸酯, 上述芳香环可以进一步带有烷基、芳基、芳烷基取代。

[0092] 作为芳香族多异氰酸酯, 可以举出例如二异氰酸根合苯、二异氰酸根合甲苯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二异氰酸根合三甲苯、二异氰酸根合联苯、二异氰酸根合联苯、双(异氰酸根合苯基)丙烷、双(异氰酸根合苯基)醚、双(异氰酸根合苯氧基乙烷)、二异氰酸根合二甲苯、二异氰酸根合苯甲醚、二异氰酸根合苯乙醚、二异氰酸根合萘、二异氰酸根合-甲基苯、二异氰酸根合-甲基吡啶、二异氰酸根合-甲基萘、以及下述式(20)所表示的聚亚甲基聚苯基多元胺。



[0094] 式中, g 为0~6的整数。

[0095] 2) 脂肪族多异氰酸酯

[0096] 式(10)所表示的多异氰酸酯是 R^1 基为碳原子数1~85的脂肪族基团、 c 为2或3的脂肪族多异氰酸酯。上述脂肪族基团可以进一步带有芳香族基团取代。进一步优选的多异氰酸酯是上述脂肪族基团为链状烃基、环状烃基以及由链状烃基与环状烃基构成的基团的脂肪族多异氰酸酯。更优选是 R^1 基为脂肪族基团且为碳原子数为1~70的非环式烃基和环式烃基以及由非环式烃基与环式烃基构成的基团、 c 为2或3的脂肪族多异氰酸酯。从工业上大量制造时的流动性等方面出发, 最优选是 R^1 基为碳原子数6~13的非环式烃基和环式烃基以及由非环式烃基与环式烃基构成的基团的脂肪族多异氰酸酯。即, R^1 基为直链和/或支链状的烷基、环烷基、以及由直链和/或支链状的烷基与上述环烷基构成的基团。

[0097] 作为脂肪族多异氰酸酯, 可以举出例如亚乙基二异氰酸酯、二异氰酸根合丙烷、二异氰酸根合丁烷、二异氰酸根合戊烷、二异氰酸根合己烷、二异氰酸根合癸烷等脂肪族二异氰酸酯类; 三异氰酸根合己烷、三异氰酸根合壬烷、三异氰酸根合癸烷等脂肪族三异氰酸酯类; 二异氰酸根合环丁烷、二异氰酸根合环己烷、3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(也称为“异佛尔酮二异氰酸酯”)、亚甲基双(环己基异氰酸酯)等带有取代的环式脂肪族异氰酸酯类。

[0098] 在这些多异氰酸酯中, 优选1分子中具有2个异氰酸酯基的二异氰酸酯。从适合于要求耐候性和耐热黄变性的用途、且工业上获得容易的方面考虑, 更优选六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯。上述多异氰酸酯可以单独使用, 也可以将2种以上合用。

[0099] <具有不饱和键的化合物>

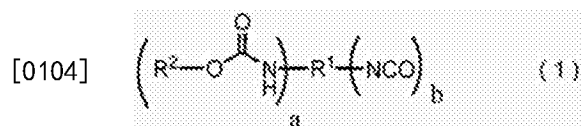
[0100] 本实施方式的多异氰酸酯组合物含有多异氰酸酯、以及多异氰酸酯以外的具有至少1个不饱和键的化合物和/或后述的选自由化合物A~化合物E组成的组中的至少一种化合物。

[0101] 本实施方式的具有不饱和键的化合物(下文中也称为“不饱和键化合物”)优选是其不饱和键为碳-碳间的不饱和键、碳-氮间的不饱和键或碳-氧间的不饱和键的化合物。另

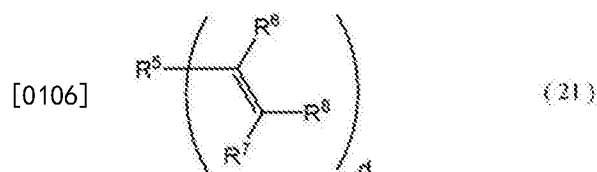
外,从化合物的稳定性的方面出发,优选不饱和键为双键的化合物,更优选碳-碳间的双键($C=C$)或碳-氧间的双键($C=O$)。

[0102] 一般来说,碳-碳间的双键也有为构成芳香环的碳-碳间的双键的情况,但本实施方式中优选不为构成芳香环的碳-碳间的双键。

[0103] 作为这样的化合物,可以举出例如碳酸衍生物、下述式(1)所表示的化合物和下述式(21)所表示的化合物。



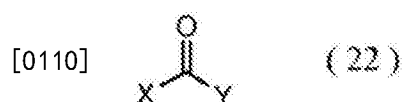
[0105] 式中,R¹和R²各自独立地表示有机基团,a表示1~5的整数,b表示0~4的整数,a与b之和为2~5。



[0107] 式中, R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子、卤原子或碳原子数为1~10的有机基团, $R^5 \sim R^8$ 不同时为氢原子, d 表示1~3的整数。

[0108] <碳酸衍生物>

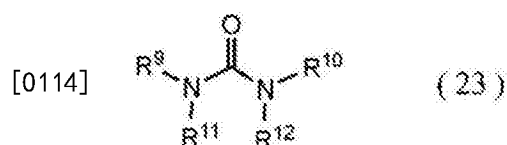
[0109] 对不饱和键化合物为碳酸衍生物的情况进行说明。本实施方式的碳酸衍生物是指下述式(22)所表示的化合物。



[0111] 式中,X表示可以带有碳原子数为1~20的有机基团取代的氨基,Y表示可以带有碳原子数为1~20的有机基团或碳原子数为0~20的有机基团取代的氨基。

[0112] 作为上述式(22)所表示的化合物,可以举出例如脲化合物、N-无取代氨基甲酸酯和碳酸酯。

[0113] 脲化合物是指分子中具有至少1个脲键的化合物,优选为具有1个脲键的化合物,由下述式(23)所表示。



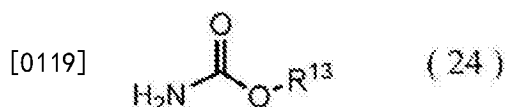
[0115] 式中, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自独立地表示碳原子数为1~20的脂肪族基团、带有碳原子数为7~20的芳香族化合物取代的脂肪族基团、碳原子数为6~20的芳香族基团或氢原子。构成 R^9 和 R^{11} 的碳原子数的合计为0~20的整数,构成 R^{10} 和 R^{12} 的碳原子数的合计为0~20的整数。

[0116] 作为 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} ,可以例示出氢原子;甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基等链状烷基;苯基、甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、戊基苯基、己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、联苯基、二甲基苯基、二乙基

苯基、二丙基苯基、二丁基苯基、二戊基苯基、二己基苯基、二庚基苯基、三联苯基、三甲基苯基、三乙基苯基、三丙基苯基、三丁基苯基等碳原子数为6~20的芳香族基团；苯基甲基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基、苯基己基、苯基庚基、苯基辛基、苯基壬基等碳原子数为7~20的芳烷基。

[0117] 作为式(23)所表示的脲化合物,具体来说,可以举出脲、甲基脲、乙基脲、丙基脲、丁基脲、戊基脲、己基脲、庚基脲、辛基脲、壬基脲、癸基脲、十一烷基脲、十二烷基脲、十三烷基脲、十四烷基脲、十五烷基脲、十六烷基脲、十七烷基脲、十八烷基脲、十九烷基脲、苯基脲、N-(甲基苯基)脲、N-(乙基苯基)脲、N-(丙基苯基)脲、N-(丁基苯基)脲、N-(戊基苯基)脲、N-(己基苯基)脲、N-(庚基苯基)脲、N-(辛基苯基)脲、N-(壬基苯基)脲、N-(癸基苯基)脲、N-联苯脲、N-(二甲基苯基)脲、N-(二乙基苯基)脲、N-(二丙基苯基)脲、N-(二丁基苯基)脲、N-(二戊基苯基)脲、N-(二己基苯基)脲、N-(二庚基苯基)脲、N-三联苯脲、N-(三甲基苯基)脲、N-(三乙基苯基)脲、N-(三丙基苯基)脲、N-(三丁基苯基)脲、N-(苯基甲基)脲、N-(苯基乙基)脲、N-(苯基丙基)脲、N-(苯基丁基)脲、N-(苯基戊基)脲、N-(苯基己基)脲、N-(苯基庚基)脲、N-(苯基辛基)脲、N-(苯基壬基)脲、二甲基脲、二乙基脲、二丙基脲、二丁基脲、二戊基脲、二己基脲、二庚基脲、二辛基脲、二壬基脲、二癸基脲、二(十一烷基)脲、二(十二烷基)脲、二(十三烷基)脲、二(十四烷基)脲、二(十五烷基)脲、二(十六烷基)脲、二(十七烷基)脲、二(十八烷基)脲、二(十九烷基)脲、二苯基脲、二(甲基苯基)脲、二(乙基苯基)脲、二(丙基苯基)脲、二(丁基苯基)脲、二(戊基苯基)脲、二(己基苯基)脲、二(庚基苯基)脲、二(辛基苯基)脲、二(壬基苯基)脲、二(癸基苯基)脲、二(联苯基)脲、二(二甲基苯基)脲、二(二乙基苯基)脲、二(二丙基苯基)脲、二(二丁基苯基)脲、二(二戊基苯基)脲、二(二己基苯基)脲、二(二庚基苯基)脲、二(三联苯基)脲、二(三甲基苯基)脲、二(三乙基苯基)脲、二(三丙基苯基)脲、二(三丁基苯基)脲、二(苯基甲基)脲、二(苯基乙基)脲、二(苯基丙基)脲、二(苯基丁基)脲、二(苯基戊基)脲、二(苯基己基)脲、二(苯基庚基)脲、二(苯基辛基)脲、二(苯基壬基)脲等。这些之中,优选在上述式(23)中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 为氢原子的脲。

[0118] 作为N-无取代氨基甲酸酯,优选使用下述式(24)所表示的化合物。



[0120] 式中, R^{13} 表示碳原子数为1~50的脂肪族基团、碳原子数为7~50的芳烷基或碳原子数为6~50的芳香族基团。

[0121] 作为 R^{13} 的脂肪族基团的例子,为由特定的非金属原子(碳、氧、氮、硫、硅或卤原子)构成的基团。作为脂肪族基团的优选示例,脂肪族基团可以举出链状烃基、环状烃基、以及由链状烃基和环状烃基构成的基团。作为芳烷基的例子,可以举出碳原子数为1~44的链状或支链状烷基带有碳原子数为6~49的芳香族基团取代的基团。此时,优选的芳香族基团可以举出由特定的非金属原子(碳、氧、氮、硫、硅或卤原子)构成的、单环式芳香族基团、稠合多环式芳香族基团、交联环式芳香族基团、环集合芳香族基团、杂环式芳香族基团集合等,更优选为取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基、取代或无取代的蒽基。

[0122] 作为 R^{13} 的芳香族基团的例子,可以举出由特定的非金属原子(碳、氧、氮、硫、硅或卤原子)构成的、单环式芳香族基团、稠合多环式芳香族基团、交联环式芳香族基团、环集合

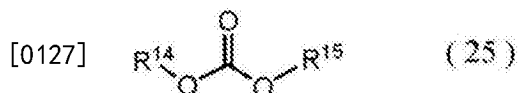
芳香族基团、杂环式芳香族基团等,优选为取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基、取代或无取代的蒽基。作为这样的取代基的例子,可以举出氢原子、脂肪族基团(链状烷基、环状烷基、以及由链状烷基与环状烷基构成的基团),也可以为由脂肪族基团与芳香族基团构成的基团。

[0123] 作为 R^{13} ,具体来说,可以例示出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等碳原子数为1~50的链状烷基;苯基、甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、戊基苯基、己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、联苯基、二甲基苯基、二乙基苯基、二丙基苯基、二丁基苯基、二戊基苯基、二己基苯基、二庚基苯基、三联苯基、三甲基苯基、三乙基苯基、三丙基苯基、三丁基苯基等碳原子数为6~50的芳香族基团;苯基甲基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基、苯基己基、苯基庚基、苯基辛基、苯基壬基等碳原子数为7~50的芳烷基。

[0124] 作为N-无取代氨基甲酸酯,具体来说,可以举出氨基甲酸甲酯、氨基甲酸乙酯、氨基甲酸丙酯、氨基甲酸丁酯、氨基甲酸戊酯、氨基甲酸己酯、氨基甲酸庚酯、氨基甲酸辛酯、氨基甲酸壬酯、氨基甲酸癸酯、氨基甲酸十一烷基酯、氨基甲酸十二烷基酯、氨基甲酸十三烷基酯、氨基甲酸十四烷基酯、氨基甲酸十五烷基酯、氨基甲酸十六烷基酯、氨基甲酸十七烷基酯、氨基甲酸十八烷基酯、氨基甲酸十九烷基酯、氨基甲酸苯酯、氨基甲酸(甲基苯基)酯、氨基甲酸(乙基苯基)酯、氨基甲酸(丙基苯基)酯、氨基甲酸(丁基苯基)酯、氨基甲酸(戊基苯基)酯、氨基甲酸(己基苯基)酯、氨基甲酸(庚基苯基)酯、氨基甲酸(辛基苯基)酯、氨基甲酸(壬基苯基)酯、氨基甲酸(癸基苯基)酯、氨基甲酸(联苯基)酯、氨基甲酸(二甲基苯基)酯、氨基甲酸(二乙基苯基)酯、氨基甲酸(二丙基苯基)酯、氨基甲酸(二丁基苯基)酯、氨基甲酸(二戊基苯基)酯、氨基甲酸(二己基苯基)酯、氨基甲酸(二庚基苯基)酯、氨基甲酸(三联苯基)酯、氨基甲酸(三甲基苯基)酯、氨基甲酸(三乙基苯基)酯、氨基甲酸(三丙基苯基)酯、氨基甲酸(三丁基苯基)酯、氨基甲酸(苯基甲基)酯、氨基甲酸(苯基乙基)酯、氨基甲酸(苯基丙基)酯、氨基甲酸(苯基丁基)酯、氨基甲酸(苯基戊基)酯、氨基甲酸(苯基己基)酯、氨基甲酸(苯基庚基)酯、氨基甲酸(苯基辛基)酯、氨基甲酸(苯基壬基)酯和它们的结构异构体等。

[0125] <碳酸酯>

[0126] 碳酸酯是指在碳酸 $\text{CO}(\text{OH})_2$ 中将1个或2个氢原子用脂肪族基团或芳香族基团取代的化合物。本实施方式中,优选使用下述式(25)所表示的化合物。



[0128] 式中, R^{14} 和 R^{15} 各自独立地表示碳原子数为1~20的脂肪族基团、碳原子数为7~50的芳烷基团或碳原子数为6~50的芳香族基团。

[0129] 作为 R^{14} 和 R^{15} 的脂肪族基团的例子,可以举出由特定的非金属原子(碳、氧、氮、硫、硅或卤原子)构成的基团。作为脂肪族基团的优选示例,脂肪族基团可以举出链状烷基、环状烷基、以及由链状烷基与环状烷基构成的基团。另外,作为芳烷基的例子,表示碳原子数为1~44的链状烷基带有碳原子数为6~49的芳香族基团取代的基团。芳香族基团优选地可以举出由特定的非金属原子(碳、氧、氮、硫、硅或卤原子)构成的、单环式芳香族基团、稠合

多环式芳香族基团、交联环式芳香族基团、环集合芳香族基团、杂环式芳香族基团等,更优选为取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基、取代或无取代的蒽基。

[0130] 作为 R^{14} 和 R^{15} 的芳香族基团的例子,可以举出由特定的非金属原子(碳、氧、氮、硫、硅或卤原子)构成的、单环式芳香族基团、稠合多环式芳香族基团、交联环式芳香族基团、环集合芳香族基团、杂环式芳香族基团等,进一步优选为取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基、取代或无取代的蒽基。作为这样的取代基的示例,可以举出氢原子、脂肪族基团(链状烃基、环状烃基、以及由链状烃基与环状烃基构成的基团),也可以为由脂肪族基团与芳香族基团构成的基团。

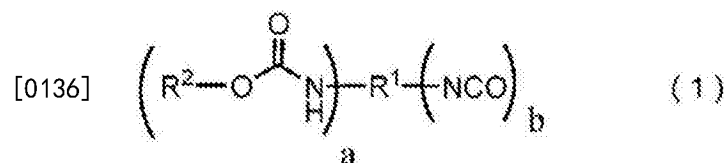
[0131] 作为这样的 R^{14} 和 R^{15} ,可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等链状烷基;苯基、甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、戊基苯基、己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、联苯基、二甲基苯基、二乙基苯基、二丙基苯基、二丁基苯基、二戊基苯基、二己基苯基、二庚基苯基、三联苯基、三甲基苯基、三乙基苯基、三丙基苯基、三丁基苯基等可以带有取代的芳香族基团;苯基甲基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基、苯基己基、苯基庚基、苯基辛基、苯基壬基等芳烷基。

[0132] 作为碳酸酯,具体来说,可以举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸二戊酯、碳酸二己酯、碳酸二庚酯、碳酸二辛酯、碳酸二壬酯、碳酸二癸酯、碳酸二(十一烷基)酯、碳酸二(十二烷基)酯、碳酸二(十三烷基)酯、碳酸二(十四烷基)酯、碳酸二(十五烷基)酯、碳酸二(十六烷基)酯、碳酸二(十七烷基)酯、碳酸二(十八烷基)酯、碳酸二(十九烷基)酯、碳酸二苯酯、碳酸二(甲基苯基)酯、碳酸二(乙基苯基)酯、碳酸二(丙基苯基)酯、碳酸二(丁基苯基)酯、碳酸二(戊基苯基)酯、碳酸二(己基苯基)酯、碳酸二(庚基苯基)酯、碳酸二(辛基苯基)酯、碳酸二(壬基苯基)酯、碳酸二(癸基苯基)酯、碳酸二(联苯基)酯、碳酸二(二甲基苯基)酯、碳酸二(二乙基苯基)酯、碳酸二(二丙基苯基)酯、碳酸二(二丁基苯基)酯、碳酸二(二戊基苯基)酯、碳酸二(二己基苯基)酯、碳酸二(二庚基苯基)酯、碳酸二(苯基苯基)酯、碳酸二(三甲基苯基)酯、碳酸二(三乙基苯基)酯、碳酸二(三丙基苯基)酯、碳酸二(三丁基苯基)酯、碳酸二(苯基甲基)酯、碳酸二(苯基乙基)酯、碳酸二(苯基丙基)酯、碳酸二(苯基丁基)酯、碳酸二(苯基戊基)酯、碳酸二(苯基己基)酯、碳酸二(苯基庚基)酯、碳酸二(苯基辛基)酯、碳酸二(苯基壬基)酯和它们的结构异构体。

[0133] 在这些化合物中,若考虑后述的异氰酸酯的蒸馏精制或使用上述异氰酸酯制造异氰酸酯聚合物过程中的化合物的热稳定性,作为碳酸衍生物,优选碳酸酯或N-无取代氨基甲酸酯,进一步优选碳酸酯。

[0134] <式(1)所表示的化合物>

[0135] 作为本实施方式的不饱和键化合物,可以举出下述式(1)所表示的化合物。



[0137] 式中, R^1 与上述式(10)中定义的 R^1 含义相同, R^2 表示1价的有机基团,a表示1~5的整数,b表示0~4的整数,a与b之和为c,c为2~5的整数。)

[0138] 如后所述, R^2 来自羟基化合物, 可以以除去构成羟基化合物的羟基 ($-OH$) 外的残基的形式表示, 因而, 下文中, 为了使 R^2 的说明简便, 以对 R^2 附加了羟基的羟基化合物 (R^2OH) 的形式来定义 R^2 。

[0139] 羟基化合物 (R^2OH) 可以为醇, 也可以为芳香族羟基化合物。

[0140] 在羟基化合物 (R^2OH) 为醇的情况下, 可以使用 $R^2(OH)_e$ 所表示的化合物。 R^2 表示带有 e 个羟基取代的、碳原子数为 $1\sim 50$ 的脂肪族基团或者键合有碳原子数为 $7\sim 50$ 的芳香族基团的脂肪族基团所构成的基团, e 表示 $1\sim 3$ 的整数。其中, R^2 为除羟基以外不具有活性氢的基团。

[0141] 作为 R^2 的脂肪族羟基, 是构成上述基团的氢原子以外的原子为特定的非金属原子 (碳、氧、氮、硫、硅或卤原子) 的脂肪族羟基。作为脂肪族基团的优选示例, 脂肪族基团为链状羟基、环状羟基、以及上述链状羟基与选自上述环状羟基中的至少一种基团键合而成的基团 (例如, 带有链状羟基取代的环状羟基、带有环状羟基取代的链状羟基等)。另外, 作为带有芳香族基团取代的脂肪族基团的例子, 为链状烷基、带有芳香族基团取代的环烷基、或者带有碳原子数为 $6\sim 49$ 的上述芳香族基团取代的碳原子数为 $1\sim 44$ 的烷基。如上述说明的那样, 上述芳香族基团优选地可以举出构成上述芳香族基团的氢原子以外的原子为特定的非金属原子 (碳、氧、氮、硫、硅或卤原子) 的、单环式芳香族基团、稠合多环式芳香族基团、交联环式芳香族基团、环集合芳香族基团、杂环式芳香族基团等, 进一步优选为取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基、取代或无取代的蒽基。

[0142] 作为这样的 R^2 , 可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十八烷基和它们的结构异构体等链状烷基; 环戊基、环己基、环庚基、环辛基和它们的结构异构体等环烷基; 甲基环戊基、乙基环戊基、甲基环己基、乙基环己基、丙基环己基、丁基环己基、戊基环己基、己基环己基、二甲基环己基、二乙基环己基、二丁基环己基和它们的结构异构体等由链状烷基和环烷基构成的基团; 苯基甲基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基、苯基己基、苯基庚基、苯基辛基、苯基壬基和它们的结构异构体等芳烷基。

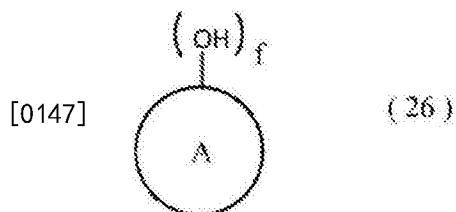
[0143] 在这些醇中, 若考虑工业使用, 具有 1 个或 2 个醇羟基 (构成上述羟基化合物的、直接附加到芳香环以外的碳原子上的羟基) 的醇由于通常为低粘度而优选, 更优选上述醇羟基为 1 个的一元醇。

[0144] 作为醇, 具体来说, 可以举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊基醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十二烷基醇、十八烷基醇和它们的结构异构体等无取代烷基醇; 环戊醇、环己醇、环庚醇、环辛醇和它们的结构异构体等无取代环烷基醇; 甲基环戊醇、乙基环戊醇、甲基环己醇、乙基环己醇、丙基环己醇、丁基环己醇、戊基环己醇、己基环己醇、二甲基环己醇、二乙基环己醇、二丁基环己醇和它们的结构异构体等由链状烷基和环烷基构成的醇; 苯基甲醇、苯基乙醇、苯基丙醇、苯基丁醇、苯基戊醇、苯基己醇、苯基庚醇、苯基辛醇、苯基壬醇和它们的结构异构体等带有芳香族基团取代的烷基醇等。

[0145] 这些之中, 从获得容易性、原料或产物的溶解性等方面出发, 优选使用碳原子数为 $1\sim 20$ 的烷基醇。

[0146] 上述羟基化合物 (R^2OH) 为芳香族羟基化合物的情况下, 能够在工业上使用, 从通常为低粘度的方面考虑, 优选 $1\sim 3$ 元 (即, 与芳香环键合的羟基为 1 个 ~ 3 个的整数个) 的芳

香族羟基化合物。作为芳香族羟基化合物,例如可以举出下述式(26)所表示的化合物。



[0148] 式中,环A表示可以具有取代基的芳香族烃环,环A可以为单环,也可以为多环,f表示1~3的整数。

[0149] 在上述式(26)所表示的芳香族羟基化合物中,更优选f为1的1元的芳香族羟基化合物。

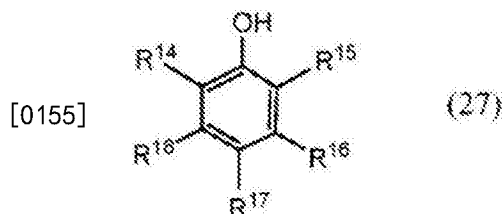
[0150] 作为上述芳香族烃环上取代的取代基,可以举出卤原子、选自脂肪族基团和芳香族基团的环式烃基(单环式烃基、稠合多环式烃基、交联环式烃基、螺环烃基、环集合烃基、具有侧链的环式烃基)、杂环基、杂环式螺环基、杂交联环基等环式基团、非环式烃基、以及非环式烃基与选自环式基团中的1种以上的基团键合而成的基团。

[0151] 在这样的取代基中,若考虑副反应产生的困难程度,则本实施方式中可以优选使用的取代基为选自由非环式烃基、环式烃基(单环式烃基、稠合多环式烃基、交联环式烃基、螺环烃基、环集合烃基、具有侧链的环式烃基)组成的组中的基团、以及键合了从上述组中选择的至少一种基团的基团(相互取代的基团)。

[0152] 作为环A上取代的取代基,为构成环A的碳原子数与构成取代环A的全部取代基的碳原子数的合计为6~50的整数的基团,其为选自由烷基、环烷基、芳基、芳烷基、醚基(取代或无取代的、烷基醚或芳基醚或芳烷基醚)组成的组中的基团;1种以上的选自上述组中的基团键合而成的基团;从选自上述组中的1种以上的基团通过饱和烃键或醚键键合而成的基团所构成的基团中选择的基团;或卤原子。

[0153] 作为环A,可以举出苯环、萘环、蒽环、菲环、并四苯环、1,2-苯并菲环、芘环、苯并[9,10]菲环、并环戊二烯环、甘菊环、庚搭烯环、引达省(Indacene)环、亚联苯基环、茕烯环、醋蒽烯环、醋菲烯(acephenanthrylene)环等,优选为含有选自苯环和萘环中的至少1种结构的结构。

[0154] 从工业使用的方面出发,优选以容易获得的苯环为骨架的芳香族羟基化合物。作为这样的芳香族羟基化合物,可以举出下述式(27)所表示的芳香族羟基化合物。



[0156] 式中, R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 各自独立地表示选自由链状烷基、环烷基、芳基、芳烷基、醚基(取代或无取代的、烷基醚、芳基醚或芳烷基醚)组成的组中的基团;1种以上的选自上述组中的基团键合而成的基团;从选自上述组中的1种以上的基团通过饱和脂肪族键或醚键键合而成的基团所构成的基团中选择的基团;卤原子;或氢原子,构成 R^{14} ~ R^{18} 的碳原子数的合计为0~44的整数。

[0157] 上述式(27)中,优选的 $R^{14} \sim R^{18}$ 为从下述(i)~(v)所示的基团中独立选择的基团。

[0158] (i) 氢原子、

[0159] (ii) 卤原子、

[0160] (iii) 所构成的碳原子数为1~44的碳官能团,其中, α 位的碳原子上的基团各自独立地选自碳原子数为1~43的链状烷基、碳原子数为1~43的环烷基、碳原子数为1~43的烷氧基、碳原子数为2~43且末端不具有羟基的聚氧亚烷基烷基醚基、碳原子数为6~43的芳基、碳原子数为7~43的芳烷基和碳原子数为7~43的芳烷基氧基中的基团、

[0161] (iv) 碳原子数为1~44的芳香族基团,其中,上述芳香族基团为选自氢原子、碳原子数为1~38的链状烷基、碳原子数为4~38的环烷基、碳原子数为1~38的烷氧基、碳原子数为2~38且末端不具有羟基的聚氧亚烷基烷基醚基、碳原子数为6~38的芳香族基团、碳原子数为7~38的芳烷基、碳原子数为7~38的芳烷基氧基以及1种以上的上述基团键合而成的基团中的基团、

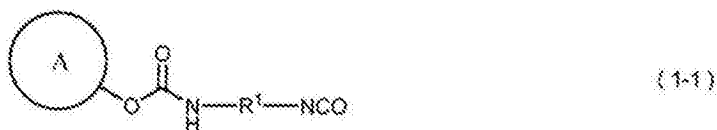
[0162] (v) 碳原子数为1~44的氧官能团,其为碳原子数为1~44的烷基、碳原子数为1~44的环烷基、碳原子数为1~44的烷氧基、碳原子数为2~44且末端不具有羟基的聚氧亚烷基烷基醚基、碳原子数为6~44的芳香族基团、碳原子数为7~44的芳烷基、碳原子数为7~44的芳烷基氧基、1种以上的上述基团键合而成的基团。

[0163] 此处,“芳烷基氧基”表示在上述定义的芳烷基上键合有氧原子的基团。

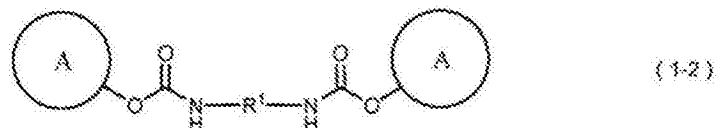
[0164] 作为 $R^{14} \sim R^{18}$ 的例子,可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十八烷基和它们的结构异构体等链状烷基;环戊基、环己基、环庚基、环辛基等环烷基;甲基环戊基、乙基环戊基、甲基环己基、乙基环己基、丙基环己基、丁基环己基、戊基环己基、己基环己基、二甲基环己基、二乙基环己基、二丁基环己基和它们的结构异构体等由链状烷基与环烷基构成的基团;甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十二烷基氧基、十八烷基氧基和它们的结构异构体等链状烷基氧基;环戊氧基、环己氧基、环庚氧基、环辛氧基等环烷基氧基;甲基环戊氧基、乙基环戊氧基、甲基环己氧基、乙基环己氧基、丙基环己氧基、丁基环己氧基、戊基环己氧基、己基环己氧基、二甲基环己氧基、二乙基环己氧基、二丁基环己氧基和它们的结构异构体等与由链状烷基和环烷基构成的基团对应的烷基氧基;苯基、甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、戊基苯基、己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、联苯基、二甲基苯基、二乙基苯基、二丙基苯基、二丁基苯基、二戊基苯基、二己基苯基、二庚基苯基、三联苯基、三甲基苯基、三乙基苯基、三丙基苯基、三丁基苯基和它们的结构异构体等芳香族基团;1-甲基-1-苯基乙基、1-苯基乙基等由芳香族基团与烷基构成的基团;苯氧基、甲基苯氧基、乙基苯氧基、丙基苯氧基、丁基苯氧基、戊基苯氧基、己基苯氧基、庚基苯氧基、辛基苯氧基、壬基苯氧基、癸基苯氧基、苯基苯氧基、二甲基苯氧基、二乙基苯氧基、二丙基苯氧基、二丁基苯氧基、二戊基苯氧基、二己基苯氧基、二庚基苯氧基、二苯基苯氧基、三甲基苯氧基、三乙基苯氧基、三丙基苯氧基、三丁基苯氧基和它们的结构异构体等芳香族氧基;苯基甲基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基、苯基己基、苯基庚基、苯基辛基、苯基壬基等芳烷基;苯基甲氧基、苯基乙氧基、苯基丙氧基、苯基丁氧基、苯基戊氧基、苯基己氧基、苯基庚氧基、苯基辛氧基、苯基壬基氧基和它们的结构异构体等芳烷基氧基。

[0165] 例如,上述式(1)中, R^2O 为从式(26)所表示的芳香族羟基化合物的羟基中除去氢

原子而得到的基团,在a为1或2的情况下,式(1)所表示的化合物为下述式(1-1)所表示的化合物和下述式(1-2)所表示的化合物。式(1)所表示的化合物也可以为通过二异氰酸酯与羟基化合物的组合所制造的化合物。



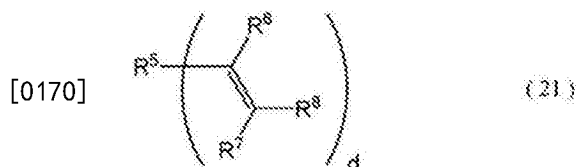
[0166]



[0167] 式中,环A表示与式(26)所定义的环A含义相同的基团, R^1 表示与式(1)定义的 R^1 含义相同的基团。

[0168] <具有碳-碳间的不饱和键的化合物>

[0169] 作为本实施方式中的具有碳-碳间的不饱和键的化合物,可以举出下述式(21)所表示的化合物。



[0171] 式中, R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子、卤原子或碳原子数为1~10的有机基团, $R^5 \sim R^8$ 不同时为氢原子,d表示1~3的整数。

[0172] $R^6 \sim R^8$ 优选为氢原子或碳原子数为1~10的有机基团。在 $R^6 \sim R^8$ 为有机基团的情况下,优选为碳原子数为1~10的脂肪族基团或碳原子数为6~10的芳香族基团。作为这样的 $R^6 \sim R^8$,可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基和它们的结构异构体等烷基;甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基和它们的结构异构体等链状烷基氧基;环戊基、环己基、环庚基、环辛基、甲基环戊基、乙基环戊基、甲基环己基、乙基环己基、丙基环己基、丁基环己基、戊基环己基、己基环己基、二甲基环己基、二乙基环己基、二丁基环己基和它们的结构异构体等环烷基;由链状烷基与环烷基构成的基团;从苯、甲苯、乙苯、丙苯、丁苯、己基苯、辛基苯、萘、二甲苯、二乙苯、二丙苯、二丁苯、二己基苯、二辛基苯、甲基萘、乙基萘、丁基萘和它们的结构异构体等芳香族化合物除去1个氢原子而形成的基团等。

[0173] R^5 优选为氢原子或碳原子数为1~10的有机基团。 R^5 为有机基团的情况下,优选为碳原子数为1~10的脂肪族基团或碳原子数为6~10的芳香族基团。作为这样的 R^5 ,可以举出:从甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷和它们的结构异构体等烷烃中除去d个氢原子而形成的基团;环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷等烷烃除去d个氢原子而形成的基团;从甲基环戊烷、乙基环戊烷、甲基环己烷、乙基环己烷、丙基环己烷、丁基环己烷、戊基环己烷、己基环己烷、二甲基环己烷、二乙基环己烷、二丁基环己烷和它们的结构异构体等带有链状烷基取代的环烷烃除去d个氢原子而形成的基团;从苯、甲苯、乙苯、丙苯、丁苯、己基苯、辛基苯、萘、二甲苯、二乙苯、二丙苯、二丁苯、二己基苯、二辛基苯、甲基

萘、乙基萘、丁基萘和它们的结构异构体等芳香族化合物除去d个氢原子而形成的基团。

[0174] 作为上述式(21)所表示的化合物,可以举出丙烯、丁烯、戊烯、2-甲基丁烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯、己烯、辛烯、壬烯、癸烯、十六碳烯、十八碳烯、丁二烯、戊二烯、己二烯、氯乙烯、氯丙烯、氯丁烯、氯戊烯、氯己烯、氯辛烯、氯壬烯、氯癸烯、氯十六碳烯、氯十八碳烯、氯丁二烯、氯戊二烯、氯己二烯、二氯乙烯、二氯丙烯、二氯丁烯、二氯戊烯、二氯己烯、二氯辛烯、二氯壬烯、二氯癸烯、二氯十六碳烯、二氯十八碳烯、二氯丁二烯、二氯戊二烯、二氯己二烯、溴乙烯、溴丙烯、溴丁烯、溴戊烯、溴己烯、溴辛烯、溴壬烯、溴癸烯、溴十六碳烯、溴十八碳烯、溴丁二烯、溴戊二烯、溴己二烯、二溴乙烯、二溴丙烯、二溴丁烯、二溴戊烯、二溴己烯、二溴辛烯、二溴壬烯、二溴癸烯、二溴十六碳烯、二溴十八碳烯、二溴丁二烯、二溴戊二烯、二溴己二烯、氟乙烯、氟丙烯、氟丁烯、氟戊烯、氟己烯、氟辛烯、氟壬烯、氟癸烯、氟十六碳烯、氟十八碳烯、氟丁二烯、氟戊二烯、氟己二烯、二氟乙烯、二氟丙烯、二氟丁烯、二氟戊烯、二氟己烯、二氟辛烯、二氟壬烯、二氟癸烯、二氟十六碳烯、二氟十八碳烯、二氟丁二烯、二氟戊二烯、二氟己二烯、苯乙烯、丙烯基苯、异丙烯基苯(也称为“ α -甲基苯乙烯”)、烯丙基苯、苯基丁二烯、二乙烯基苯、均二苯代乙烯、乙烯基苯甲醚、丙烯基苯甲醚、烯丙基苯甲醚、异茴香脑、榄香素、细辛脑、氯苯乙烯、氯丙烯基苯、氯异丙烯基苯、氯烯丙基苯、氯苯基丁二烯、氯二乙烯基苯、氯均二苯代乙烯、氯乙烯基苯甲醚、氯丙烯基苯甲醚、氯烯丙基苯甲醚、氯异茴香脑、氯榄香素、氯细辛脑、溴苯乙烯、溴丙烯基苯、溴异丙烯基苯、溴烯丙基苯、溴苯基丁二烯、溴二乙烯基苯、溴均二苯代乙烯、溴乙烯基苯甲醚、溴丙烯基苯甲醚、溴烯丙基苯甲醚、溴异茴香脑、溴榄香素、溴细辛脑、氟苯乙烯、氟丙烯基苯、氟异丙烯基苯、氟烯丙基苯、氟苯基丁二烯、氟二乙烯基苯、氟均二苯代乙烯、氟乙烯基苯甲醚、氟丙烯基苯甲醚、氟烯丙基苯甲醚、氟异茴香脑、氟榄香素、氟细辛脑、二氯苯乙烯、二氯丙烯基苯、二氯异丙烯基苯、二氯烯丙基苯、二氯苯基丁二烯、二氯二乙烯基苯、二氯均二苯代乙烯、二氯乙烯基苯甲醚、二氯丙烯基苯甲醚、二氯烯丙基苯甲醚、二氯异茴香脑、二氯榄香素、二氯细辛脑、二溴苯乙烯、二溴丙烯基苯、二溴异丙烯基苯、二溴烯丙基苯、二溴苯基丁二烯、二溴二乙烯基苯、二溴均二苯代乙烯、二溴乙烯基苯甲醚、二溴丙烯基苯甲醚、二溴烯丙基苯甲醚、二溴异茴香脑、二溴榄香素、二溴细辛脑、二氟苯乙烯、二氟丙烯基苯、二氟异丙烯基苯、二氟烯丙基苯、二氟苯基丁二烯、二氟二乙烯基苯、二氟均二苯代乙烯、二氟乙烯基苯甲醚、二氟丙烯基苯甲醚、二氟烯丙基苯甲醚、二氟异茴香脑、二氟榄香素、二氟细辛脑和它们的结构异构体。这些之中,从热稳定性的方面出发,优选使用不包含卤原子的化合物。

[0175] 作为具有至少1个不饱和键的化合物,在碳酸衍生物、上述式(1)所表示的化合物和上述式(21)所表示的化合物中,若考虑对于热的稳定性;本实施方式的组合物的处理;在保存时混入的氧、水等中的稳定性,则优选上述式(1)所表示的化合物、上述式(21)所表示的化合物。

[0176] <惰性化合物>

[0177] 本实施方式的组合物也可以含有选自由烃化合物、醚化合物、硫醚化合物、卤代烃化合物、含硅烃化合物、含硅醚化合物和含硅硫醚化合物组成的组中的至少一种化合物(下文中也称为“惰性化合物”)。惰性化合物被分类为下述化合物A~化合物G。

[0178] 烃化合物被分类为化合物A和化合物B,醚化合物和硫醚化合物被分类为下述化合物C~E,卤代烃化合物被分类为下述化合物F,含硅烃化合物、含硅醚化合物和含硅硫醚化

合物被分类为下述化合物G。

[0179] 化合物A:具有直链状、支链状或环状结构的脂肪族烃化合物。

[0180] 化合物B:可以带有脂肪族烃基取代的芳香族烃化合物。

[0181] 化合物C:具有醚键或硫醚键与脂肪族烃基的化合物,其为同种或异种的脂肪族烃化合物通过醚键或硫醚键键合而成的化合物。

[0182] 化合物D:具有醚键或硫醚键与芳香族烃基的化合物,其为同种或异种的芳香族烃化合物通过醚键或硫醚键键合而成的化合物。

[0183] 化合物E:具有醚键或硫醚键、脂肪族烃基、和芳香族烃基的化合物。

[0184] 化合物F:构成脂肪族烃化合物的至少1个氢原子或构成芳香族烃化合物的至少1个氢原子被卤原子取代的卤化物。

[0185] 化合物G:上述化合物A~化合物E的碳原子的一部分或全部被硅原子取代的化合物。

[0186] 化合物A优选是碳原子数为5~20的烃化合物。作为化合物A的具体例,可以举出戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、十四烷、十五烷、十六烷、十八烷、十九烷、环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、甲基环戊烷、乙基环戊烷、甲基环己烷、乙基环己烷、丙基环己烷、丁基环己烷、戊基环己烷、己基环己烷、二甲基环己烷、二乙基环己烷、二丁基环己烷和它们的结构异构体等。

[0187] 化合物B优选是碳原子数为5~20的烃化合物。作为化合物B的具体例,可以举出苯、甲苯、乙苯、丁苯、戊基苯、己基苯、辛基苯、联苯、三联苯、二苯基乙烷、(甲基苯基)苯基乙烷、二甲基联苯、苄基甲苯、萘、甲基萘、乙基萘、丁基萘和它们的结构异构体等。

[0188] 化合物C优选是碳原子数为2~20的化合物。作为化合物C的具体例,可以举出乙醚、丁醚、辛醚、壬醚、癸醚、甲基乙基醚、甲基丁基醚、甲基辛基醚、甲基壬基醚、甲基癸基醚、乙基丁基醚、乙基辛基醚、乙基壬基醚、乙基癸基醚、丁基辛基醚、丁基壬基醚、丁基癸基醚、辛基壬基醚、辛基癸基醚、二环戊基醚、二环己基醚、二环辛基醚、环己基乙基醚、环己基丁基醚、环己基辛基醚、环己基壬基醚、环己基癸基醚、四乙二醇二甲基醚和它们的结构异构体等烃化合物通过醚键键合而成的醚类;乙硫醚、丁硫醚、辛硫醚、壬硫醚、癸硫醚、甲基乙硫醚、甲基丁硫醚、甲基辛硫醚、甲基壬硫醚、甲基癸硫醚、乙基丁硫醚、乙基辛硫醚、乙基壬硫醚、乙基癸硫醚、丁基辛硫醚、丁基壬硫醚、丁基癸硫醚、辛基壬硫醚、辛基癸硫醚、二环戊硫醚、二环己硫醚、二环辛硫醚、环己基乙硫醚、环己基丁硫醚、环己基辛硫醚、环己基壬硫醚、环己基癸硫醚和它们的结构异构体等烃化合物通过硫醚键键合而成的硫醚类。

[0189] 化合物D优选是碳原子数为2~20的化合物。作为化合物D的具体例,可以举出二苯基醚、(甲基苯基)-苯基醚、(乙基苯基)-苯基醚、(丁基苯基)-苯基醚、(己基苯基)-苯基醚、(甲基苯基)醚、(乙基苯基)醚、(丁基苯基)醚、(己基苯基)醚、二苄基醚、二(甲基苄基)醚、二(乙基苄基)醚、二(丁基苄基)醚、二(戊基苄基)醚、二(己基苄基)醚、二(辛基苄基)醚、二苯基醚和它们的结构异构体等芳香族烃化合物通过醚键键合而成的芳香族醚类;二苯硫醚、(甲基苯基)-苯基硫醚、(乙基苯基)-苯基硫醚、(丁基苯基)-苯基硫醚、(己基苯基)-苯基硫醚、(甲基苯基)硫醚、(乙基苯基)硫醚、(丁基苯基)硫醚、(己基苯基)硫醚、二(甲基苄基)硫醚、二(乙基苄基)硫醚、二(丁基苄基)硫醚、二(戊基苄基)硫醚、二(己基苄基)硫醚、二(辛基苄基)硫醚、二苯硫醚、二苄基硫醚和它们的结构异构体等芳香族烃化合物通过硫

醚键键合而成的芳香族硫醚类。

[0190] 化合物E优选是碳原子数为7~20的化合物。作为化合物E的具体例,可以举出苯基-甲基-醚、苯基-乙基-醚、苯基-丁基-醚、苯基-辛基-醚、苯基-壬基-醚、苯基-癸基-醚、苄基-乙基-醚、苄基-丁基-醚、苄基-辛基-醚、苄基-壬基-醚、苄基-癸基-醚、(甲基苯基)乙基醚、(甲基苯基)丁基醚、(甲基苯基)辛基醚、(甲基苯基)壬基醚、(甲基苯基)癸基醚、(乙基苯基)乙基醚、(乙基苯基)丁基醚、(乙基苯基)辛基醚、(乙基苯基)壬基醚、(乙基苯基)癸基醚、(丁基苯基)乙基醚、(丁基苯基)丁基醚、(丁基苯基)辛基醚、(丁基苯基)壬基醚、(丁基苯基)癸基醚和它们的结构异构体等。

[0191] 化合物F优选是碳原子数为2~20的化合物。具体来说,可以举出氯乙烷、氯丙烷、氯丁烷、氯戊烷、氯己烷、氯庚烷、氯辛烷、氯壬烷、氯癸烷、氯十二烷、氯十四烷、氯十五烷、氯十六烷、氯十八烷、氯十九烷、氯环戊烷、氯环己烷、氯环庚烷、氯环辛烷、氯甲基环戊烷、氯乙基环戊烷、氯甲基环己烷、氯乙基环己烷、氯丙基环己烷、氯丁基环己烷、氯戊基环己烷、氯己基环己烷、氯二甲基环己烷、氯二乙基环己烷、氯二丁基环己烷、氯苯、氯甲苯、氯乙苯、氯丁苯、氯戊基苯、氯己基苯、氯辛基苯、氯联苯、氯三联苯、氯二苯基乙烷、氯(甲基苯基)苯基乙烷、氯二甲基联苯、氯苄基甲苯、氯萘、氯甲基萘、氯乙基萘、氯丁基萘、二氯乙烷、二氯丙烷、二氯丁烷、二氯戊烷、二氯己烷、二氯庚烷、二氯辛烷、二氯壬烷、二氯癸烷、二氯十二烷、二氯十四烷、二氯十五烷、二氯十六烷、二氯十八烷、二氯十九烷、二氯环戊烷、二氯环己烷、二氯环庚烷、二氯环辛烷、二氯甲基环戊烷、二氯乙基环戊烷、二氯甲基环己烷、二氯乙基环己烷、二氯丙基环己烷、二氯丁基环己烷、二氯戊基环己烷、二氯己基环己烷、二氯二甲基环己烷、二氯二乙基环己烷、二氯二丁基环己烷、二氯苯、二氯甲苯、二氯乙苯、二氯丁苯、二氯戊基苯、二氯己基苯、二氯辛基苯、二氯联苯、二氯三联苯、二氯二苯基乙烷、二氯(甲基苯基)苯基乙烷、二氯二甲基联苯、二氯苄基甲苯、二氯萘、二氯甲基萘、二氯乙基萘、二氯丁基萘、二溴乙烷、二溴丙烷、二溴丁烷、二溴戊烷、二溴己烷、二溴庚烷、二溴辛烷、二溴壬烷、二溴癸烷、二溴十二烷、二溴十四烷、二溴十五烷、二溴十六烷、二溴十八烷、二溴十九烷、二溴环戊烷、二溴环己烷、二溴环庚烷、二溴环辛烷、二溴甲基环戊烷、二溴乙基环戊烷、二溴甲基环己烷、二溴乙基环己烷、二溴丙基环己烷、二溴丁基环己烷、二溴戊基环己烷、二溴己基环己烷、二溴二甲基环己烷、二溴二乙基环己烷、二溴二丁基环己烷、二溴苯、二溴甲苯、二溴乙苯、二溴丁苯、二溴戊基苯、二溴己基苯、二溴辛基苯、二溴联苯、二溴三联苯、二溴二苯基乙烷、二溴(甲基苯基)苯基乙烷、二溴二甲基联苯、二溴苄基甲苯、二溴萘、二溴甲基萘、二溴乙基萘、二溴丁基萘、二氟乙烷、二氟丙烷、二氟丁烷、二氟戊烷、二氟己烷、二氟庚烷、二氟辛烷、二氟壬烷、二氟癸烷、二氟十二烷、二氟十四烷、二氟十五烷、二氟十六烷、二氟十八烷、二氟十九烷、二氟环戊烷、二氟环己烷、二氟环庚烷、二氟环辛烷、二氟甲基环戊烷、二氟乙基环戊烷、二氟甲基环己烷、二氟乙基环己烷、二氟丙基环己烷、二氟丁基环己烷、二氟戊基环己烷、二氟己基环己烷、二氟二甲基环己烷、二氟二乙基环己烷、二氟二丁基环己烷、二氟苯、二氟甲苯、二氟乙苯、二氟丁苯、二氟戊基苯、二氟己基苯、二氟辛基苯、二氟联苯、二氟三联苯、二氟二苯基乙烷、二氟(甲基苯基)苯基乙烷、二氟二甲基联苯、二氟苄基甲苯、二氟萘、二氟甲基萘、二氟乙基萘、二氟丁基萘和它们的结构异构体等。

[0192] 化合物G是化合物A~化合物E的碳原子的一部分或全部被硅原子取代的化合物,具体来说,可以举出四乙基硅烷、四丁基硅烷、四己基硅烷、四环己基硅烷、四苯基硅烷、二

甲基二丁基硅烷、二甲基二环己基硅烷、二甲基二苯基硅烷、六甲基环三硅氧烷、六乙基环三硅氧烷、六环己基环三硅氧烷、三甲基三环己基环三硅氧烷、三甲基三苯基环三硅氧烷、六苯基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、八乙基环四硅氧烷、八环己基环四硅氧烷、四甲基四环己基环四硅氧烷、四甲基四苯基环四硅氧烷、八苯基环四硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷、四甲基四苯基三硅氧烷、五甲基五苯基四硅氧烷和它们的结构异构体等。

[0193] 这些之中,对于化合物F之类的含有卤原子的化合物来说,根据本实施方式的多异氰酸酯组合物的处理和保存条件的不同,有时会引起与卤素自由基的产生相伴的未预期的副反应。另外,化合物C、化合物D、化合物E之类的具有醚键或硫醚键的化合物根据条件的不同有时会生成氧化物或过氧化物。从热稳定的观点出发,优选化合物A、化合物B或化合物G。

[0194] <多异氰酸酯组合物>

[0195] 本实施方式的多异氰酸酯组合物的特征在于,其含有多异氰酸酯、和与该多异氰酸酯不同且具有至少1个不饱和键的化合物或者选自由烃化合物、醚化合物、硫醚化合物、卤代烃化合物、含硅烃化合物、含硅醚化合物和含硅硫醚化合物组成的组中的至少一种惰性化合物。

[0196] 作为多异氰酸酯组合物,有多种优选实施方式。下面,对于优选实施方式,举出例(I)~(III)的3个例子进行说明,但本发明不限于此。

[0197] (I) 含有多异氰酸酯和多异氰酸酯以外的具有至少1个不饱和键的化合物(不饱和键化合物)的多异氰酸酯组合物。

[0198] 以多异氰酸酯的总质量为基准,多异氰酸酯的含量为97质量%以上,不饱和键化合物的含量为2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm以下。

[0199] 根据本实施方式,能够提供可抑制多异氰酸酯的蒸馏精制中的着色的方法。在本实施方式的方法中,在蒸馏精制之前,以多异氰酸酯的总质量为基准,向多异氰酸酯中添加2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm以下的不饱和键化合物。由此,在利用上述多异氰酸酯组合物进行蒸馏精制的情况下,可充分抑制着色。

[0200] 本实施方式的多异氰酸酯组合物中,多异氰酸酯的含量为97质量%以上、优选为98质量%以上。需要说明的是,多异氰酸酯的含量可以为99.5质量%以下、也可以为99质量%以下。

[0201] 以多异氰酸酯组合物的总质量为基准,不饱和键化合物的含量为2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm以下(0.0002质量%以上1质量%以下)。

[0202] 一般来说,不饱和键化合物具有不饱和键容易被氧化的倾向,作为混入物的不饱和键化合物容易引起着色。但是,本实施方式中,不饱和键化合物在多异氰酸酯的蒸馏精制时可有效地发生作用,起到抑制待蒸馏精制的多异氰酸酯的着色的效果。

[0203] 表现出这种效果的机理尚不明确,但可以认为:不饱和键化合物与氧等引起着色的化合物选择性地发生作用,从而可抑制多异氰酸酯的着色。另一方面,可以认为:通过不饱和键化合物与氧等引起着色的化合物的反应,会生成来自不饱和化合物的着色物,但是该着色物与多异氰酸酯能够通过蒸馏分离,因此,认为在蒸馏精制后的多异氰酸酯中由于该着色物的混入所导致的着色也被充分抑制。

[0204] 为了抑制多异氰酸酯的着色,优选增多不饱和键化合物的含量,另一方面,若不饱和键化合物的含量过多,则多异氰酸酯与不饱和键化合物的蒸馏精制的效率降低,多异氰

酸酯的精制物收率有时会降低。因此,本实施方式中的不饱和键化合物的含量为2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm以下,在以这种范围含有不饱和键化合物的多异氰酸酯中,可以在充分维持蒸馏精制的效率的同时,充分抑制多异氰酸酯的着色。

[0205] 从多异氰酸酯的着色进一步被抑制的方面考虑,不饱和键化合物的含量优选为3.0质量ppm以上、更优选为5.0质量ppm以上、进一步优选为10质量ppm以上。

[0206] 另外,从蒸馏精制的进一步高效化的方面出发,不饱和键化合物的含量优选为 5.0×10^3 质量ppm以下、更优选为 3.0×10^3 质量ppm以下、进一步优选为 1.0×10^3 质量ppm以下。

[0207] 若多异氰酸酯组合体进一步含有式(1)所表示的化合物,则具有蒸馏精制中的多异氰酸酯的着色被进一步抑制的倾向。表现出这种效果的机理尚不明确,但推测有可能是:在多异氰酸酯组合体的蒸馏精制时,通过式(1)所表示的化合物的一部分发生热解离,从而生成羟基化合物,该羟基化合物表现出类似抗氧化剂的功能。从这种方面考虑,上述式(1)中的 R^2 优选为从芳香族羟基化合物中除去羟基而得到的残基。需要说明的是,通过上述式(1)所表示的化合物的添加,认为会生成来自羟基化合物的着色物,但即使在生成了该着色物的情况下,通过适当地选择上述式(1)所表示的化合物,也可以通过蒸馏精制将多异氰酸酯和着色物充分分离。为了抑制多异氰酸酯的着色,优选增多上述式(1)所表示的化合物的含量。

[0208] 另一方面,若式(1)所表示的化合物的含量过多,则多异氰酸酯与式(1)所表示的化合物的蒸馏精制的效率降低,多异氰酸酯的精制物收率有可能降低。因此,本实施方式中,以多异氰酸酯组合体的总质量为基准,多异氰酸酯组合体中的式(1)所表示的化合物的含量优选为2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm以下。在以这种范围含有式(1)所表示的化合物的多异氰酸酯组合体中,可以在充分维持蒸馏精制的效率的同时,充分抑制异氰酸酯的着色。

[0209] 异氰酸酯组合体中,从进一步抑制多异氰酸酯的着色的方面考虑,式(1)所表示的化合物的含量更优选为3质量ppm以上、进一步优选为5质量ppm以上、更进一步优选为10质量ppm以上。

[0210] 另外,从蒸馏精制的进一步高效化的方面出发,式(1)所表示的化合物的含量更优选为 5.0×10^3 质量ppm以下、进一步优选为 3.0×10^3 质量ppm以下、更进一步优选为 1.0×10^3 质量ppm以下。

[0211] 多异氰酸酯组合体中含有的式(1)所表示的化合物可以仅使用一种,也可以合用两种以上。需要说明的是,在含有两种以上式(1)所表示的化合物时,式(1)所表示的化合物的含量为该两种以上的总量。

[0212] 本实施方式中的多异氰酸酯组合体还可以进一步含有上述惰性化合物。在存在异构体的情况下,可以使用任一种异构体,或者也可以使用这些异构体的混合物。需要说明的是,后述的惰性化合物的含量表示异构体的总含量。通过混配惰性化合物,可以改善多异氰酸酯组合体的流动性。

[0213] 本实施方式的多异氰酸酯组合体中的惰性化合物的含量优选为可充分起到上述效果、且不妨碍蒸馏精制的范围或者不损害经精制的多异氰酸酯的性能的范围,具体来说,优选为5.0质量ppm以上 2.0×10^4 质量ppm以下。从可更有效地得到上述效果的方面考虑,惰性化合物的含量更优选为20质量ppm以上、进一步优选为100质量ppm以上、特别优选为300

质量ppm以上。

[0214] 另外,从蒸馏精制的进一步高效化的方面出发,惰性化合物的含量优选为 1.5×10^4 质量ppm以下、更优选为 1.3×10^4 质量ppm以下、进一步优选为 1.0×10^4 质量ppm以下。

[0215] <经精制的多异氰酸酯的制造方法>

[0216] 本实施方式的经精制的多异氰酸酯的制造方法具备以下工序:由上述多异氰酸酯组合物蒸馏精制多异氰酸酯,得到经精制的多异氰酸酯。

[0217] 本实施方式中,作为蒸馏精制的方法,可以适用现有公知的二异氰酸酯的蒸馏精制的方法。

[0218] 关于进行多异氰酸酯的蒸馏精制的装置和管线的材质,只要不对起始物质或反应物质产生不良影响,则可以为公知的任何材质。作为该装置和管线的材质,例如,SUS304、SUS316、SUS316L等的成本低,因而可以优选使用。

[0219] 另外,对蒸馏装置的形式没有特别限制,可以使用公知的蒸馏装置。作为蒸馏装置,例如,可以使用包含多级蒸馏塔、连续多级蒸馏塔和填充塔中的任一种的蒸馏装置、将它们组合而成的蒸馏装置等公知的各种蒸馏装置。

[0220] 多级蒸馏塔表示具有蒸馏的理论塔板数为3级以上的多级的蒸馏塔。作为多级蒸馏塔,例如,可以适当使用能够连续蒸馏的多级蒸馏塔。另外,在理论塔板数过多的情况下,多级蒸馏塔变得巨大且工业实施有时困难,因而理论塔板数优选为500级以下。

[0221] 作为多级蒸馏塔,只要其通常作为多级蒸馏塔使用则可以为任意的多级蒸馏塔,例如包括使用了泡罩式塔盘、筛板塔盘、浮阀塔盘、逆流塔盘等塔盘的板式塔方式的多级蒸馏塔;填充有拉西环、莱辛环、鲍尔环、弧鞍形填料、英特洛克斯鞍形填料、狄克松环、麦克马洪填充物、亥里-派克填料、苏采尔填料、麦勒派克填料(MellaPak)等各种填充物的填料塔方式的多级蒸馏塔;等等。另外,还优选使用同时具有塔板部分和填充有填充物的部分的塔板-填充混合塔方式的多级蒸馏塔。

[0222] 进行蒸馏精制的压力可以根据对实施蒸馏精制的蒸馏装置供给的多异氰酸酯组合物的组成、温度、蒸馏装置的种类等适当变更,在减压下、大气压下、或加压下进行均可,通常优选在0.01kPa~10MPa(绝对压力)的范围实施,若考虑工业实施的容易性,更优选为0.1kPa~1MPa(绝对压力)的范围、进一步优选为0.5kPa~50kPa(绝对压力)的范围。

[0223] 对于进行蒸馏精制的温度,可以根据对实施蒸馏精制的蒸馏装置供给的多异氰酸酯组合物的组成、温度、蒸馏装置的种类等适当变更,但在温度过高的情况下,多异氰酸酯有时会发生热改性,另一方面,在温度过低的情况下,需要设置用于冷却的新设备,或者工业实施变得困难,因而优选在50℃~350℃的范围、更优选在80℃~300℃、进一步优选在100℃~250℃的范围进行。

[0224] 上述方法中,为了制造多异氰酸酯组合物,也可以添加不饱和键化合物以外的成分。例如,在蒸馏精制之前,可以以多异氰酸酯组合物的总质量为基准,向多异氰酸酯组合物中进一步添加2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm以下的式(1)所表示的化合物。

[0225] 另外,上述方法中,在蒸馏精制之前,也可以以多异氰酸酯的总质量为基准,向多异氰酸酯中进一步添加5.0质量ppm以上 2.0×10^4 质量ppm以下的惰性化合物(选自化合物A~化合物G组成的组中的至少1种化合物)。

[0226] 另外,本实施方式涉及通过上述方法制造的经精制的多异氰酸酯。本实施方式的

所生成的多异氰酸酯可以充分抑制来自蒸馏精制时的加热等的着色,可以适当用于重视外观等品质的用途。

[0227] 下面,对本实施方式进行更具体的说明。

[0228] (多异氰酸酯组合物)

[0229] 本实施方式的多异氰酸酯组合物含有具有异氰酸酯基的多异氰酸酯和 α -甲基苯乙烯。在多异氰酸酯组合物中,以多异氰酸酯组合物的总质量为基准,多异氰酸酯的含量为97质量%以上,以多异氰酸酯组合物的总质量为基准, α -甲基苯乙烯的含量为2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm(0.0002质量%以上1质量%以下)。

[0230] 一般来说,芳香族化合物、特别是苯乙烯等具有不饱和键的芳香族化合物具有容易被氧化的倾向,在许多情况下,作为混入物的芳香族化合物会引起着色。但是,本实施方式中, α -甲基苯乙烯在多异氰酸酯的蒸馏分离时可有效地发生作用,起到抑制待蒸馏分离的多异氰酸酯的着色的效果。

[0231] 表现出这种效果的机理尚不明确,但可以认为: α -甲基苯乙烯与氧等引起着色的化合物选择性地发生作用,从而可抑制多异氰酸酯的着色。另外,可以认为:通过 α -甲基苯乙烯与引起着色的化合物的反应,会生成来自 α -甲基苯乙烯的着色物,但是该着色物与多异氰酸酯能够通过蒸馏分离而被充分分离,因此,认为在蒸馏分离后的多异氰酸酯中由于该着色物的混入所导致的着色也被充分抑制。

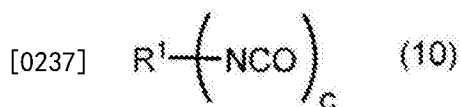
[0232] 为了抑制多异氰酸酯的着色,优选增多 α -甲基苯乙烯的含量,另一方面,若 α -甲基苯乙烯的含量过多,则多异氰酸酯与 α -甲基苯乙烯的蒸馏分离的效率降低,多异氰酸酯的精制物收率有可能降低。因此,本实施方式中的 α -甲基苯乙烯的含量为2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm以下,在以这种范围含有 α -甲基苯乙烯的多异氰酸酯组合物中,可以在充分维持蒸馏分离的效率的同时,充分抑制多异氰酸酯的着色。

[0233] 在多异氰酸酯组合物中,从进一步抑制多异氰酸酯的着色的方面考虑, α -甲基苯乙烯的含量优选为3.0质量ppm以上、更优选为5.0质量ppm以上、进一步优选为10质量ppm以上。

[0234] 另外,从蒸馏分离的进一步高效化的方面出发, α -甲基苯乙烯的含量优选为 5.0×10^3 质量ppm以下、更优选为 3.0×10^3 质量ppm以下、进一步优选为 1.0×10^3 质量ppm以下。

[0235] 对本实施方式中的多异氰酸酯没有特别限制,例如,可以根据目的使用能够进行蒸馏精制的多异氰酸酯。例如,从可以适合用于要求耐候性或耐热黄变性的用途的方面考虑,可以选择脂肪族二异氰酸酯和/或脂环式二异氰酸酯。另外,出于适用于不要求耐候性等的领域的目的,还可以选择芳香族二异氰酸酯。

[0236] 从更显著地发挥本发明的效果的方面考虑,多异氰酸酯可以为具有2个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯,也可以为具有2~4个异氰酸酯基的多异氰酸酯,还可以为具有2个异氰酸酯基的多异氰酸酯。另外,多异氰酸酯可以为下述式(1)所表示的化合物。



[0238] 式中,c表示2~4的整数, R^1 表示c价的有机基团。

[0239] 作为 R^1 ,可以举出例如脂肪族烃基、脂环式烃基(具有脂环基的烃基)、芳香族烃基

(具有芳香环的烃基)。

[0240] 作为脂肪族烃基,可以举出例如碳原子数为1~40(优选为4~30)的基团。另外,作为脂肪族烃基的具体例,可以举出从丁烷(各异构体)、戊烷(各异构体)、己烷(各异构体)、庚烷(各异构体)、辛烷(各异构体)、癸烷(各异构体)、十二烷(各异构体)、十八烷(各异构体)等脂肪族烃中除去c个氢原子而得到的基团。

[0241] 作为脂环式烃基,可以举出例如碳原子数为6~40(优选为8~30)的基团。另外,作为脂环式烃基的具体例,可以举出从环己烷、二甲基环己烷(各异构体)、四甲基环己烷(各异构体)、二环己基甲烷、环庚烷、环辛烷等脂环式烃中除去c个氢原子而得到的基团。

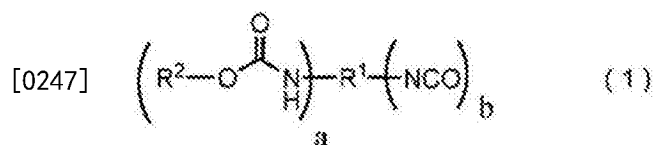
[0242] 作为芳香族烃基,可以举出例如碳原子数为6~40(优选为8~30)的基团。另外,作为芳香族烃基的具体例,可以举出从苯、甲苯、二甲苯(各异构体)、萘、二苯基甲烷、联苯等芳香族烃中除去c个氢原子而得到的基团。

[0243] 另外, R^1 也可以为在上述基团上取代有卤原子、烷氧基、烷氧羰基等取代基的基团。

[0244] 作为多异氰酸酯的具体例,可以举出四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、赖氨酸二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)-环己烷、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯(各异构体)、赖氨酸三异氰酸酯等。这些之中,从适合于要求耐候性和耐热黄变性的用途且工业上容易获得的方面考虑,优选六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯。另外,多异氰酸酯可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0245] 在本实施方式的多异氰酸酯组合物中,多异氰酸酯的含量为97质量%以上、优选为98质量%以上。需要说明的是,多异氰酸酯的含量可以为99.5质量%以下,也可以为99质量%以下。

[0246] 本实施方式的多异氰酸酯组合物也可以进一步含有多异氰酸酯的异氰酸酯基的一部分或全部与苯酚反应而形成氨基键而成的化合物。即,在多异氰酸酯为式(10)所表示的化合物时,多异氰酸酯组合物也可以进一步含有下述式(1)所表示的化合物。



[0248] 式中, R^1 与式(10)中的 R^1 含义相同,a表示1~4的整数,b表示0~3的整数,a与b之和与式(10)中的c为相同值($a+b=c$)。

[0249] 若多异氰酸酯组合物除了 α -甲基苯乙烯外还含有式(1)所表示的化合物,则具有可进一步抑制蒸馏分离中的多异氰酸酯的着色的倾向。表现出这种效果的机理尚不明确,但推测有可能是:在多异氰酸酯组合物的蒸馏分离时,通过式(1)所表示的化合物的一部分发生热解离,例如,在式(1)中的 R^2 为苯基的情况下,产生苯酚,该苯酚表现出类似抗氧化剂的功能。另外认为,通过式(1)所表示的化合物的添加,会生成来自苯酚的着色物,但即使在生成了该着色物的情况下,也可以通过蒸馏分离将多异氰酸酯和着色物充分分离。

[0250] 为了抑制多异氰酸酯的着色,优选增多式(1)所表示的化合物的含量,但另一方面,若式(1)所表示的化合物的含量过多,则多异氰酸酯与式(1)所表示的化合物的蒸馏分离的效率降低,多异氰酸酯的精制物收率有可能降低。因此,本实施方式中,多异氰酸酯组

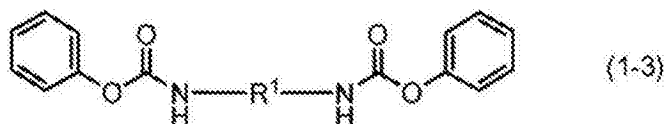
合物中的式(1)所表示的化合物的含量优选为2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm以下。在以这种范围含有式(1)所表示的化合物的多异氰酸酯组合物中,可以在充分维持蒸馏分离的效率的同时,充分抑制多异氰酸酯的着色。

[0251] 在多异氰酸酯组合物中,从进一步抑制多异氰酸酯的着色的方面考虑,式(1)所表示的化合物的含量更优选为3质量ppm以上、进一步优选为5.0质量ppm以上、更进一步优选为10质量ppm以上。

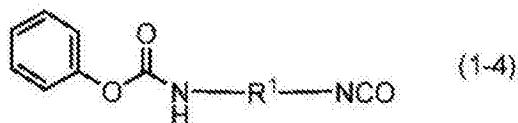
[0252] 另外,从蒸馏分离的进一步高效化的方面出发,式(1)所表示的化合物的含量更优选为 5.0×10^3 质量ppm以下、进一步优选为 3.0×10^3 质量ppm以下、更进一步优选为 1.0×10^3 质量ppm以下。

[0253] 多异氰酸酯组合物可以仅含有一种式(1)所表示的化合物,也可以含有两种以上。需要说明的是,在含有两种以上式(1)所表示的化合物时,式(1)所表示的化合物的含量为该两种以上的总量。

[0254] 多异氰酸酯为具有2个异氰酸酯基的化合物时(即,式(10)中的c为2、 R^1 为2价的有机基团时),作为式(1)所表示的化合物,可以举出下述式(1-3)所表示的化合物和下述式(1-4)所表示的化合物。需要说明的是,式中, R^1 表示与式(1)中的 R^1 相同的2价的有机基团。



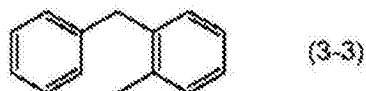
[0255]



[0256] 本实施方式的多异氰酸酯组合物也可以进一步含有苺基甲苯。此处,苺基甲苯存在下述式(3-1)、(3-2)和(3-3)所表示的3种异构体,本实施方式中,作为苺基甲苯,可以使用这些中的任一种异构体,另外也可以使用这些异构体的混合物。需要说明的是,后述的苺基甲苯的含量表示异构体的总含量。



[0257]



[0258] 通过混配苺基甲苯,可以改善多异氰酸酯组合物的流动性。另外,在多异氰酸酯组合物含有式(1)所表示的化合物的情况下,通过进一步含有苺基甲苯,可以提高多异氰酸酯组合物中的式(1)所表示的化合物的溶解性。

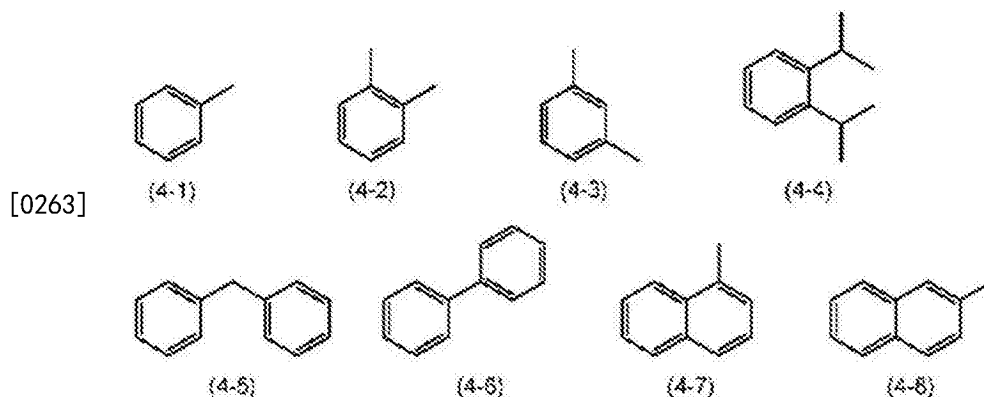
[0259] 作为可充分发挥上述效果、且不妨碍蒸馏分离或不损害多异氰酸酯精制物的性能的范围,多异氰酸酯组合物中的苺基甲苯的含量优选为5.0质量ppm以上 2.0×10^4 质量ppm以下。

[0260] 从更有效地得到上述效果的方面考虑,苺基甲苯的含量优选为20质量ppm以上、更

优选为100质量ppm以上、进一步优选为300质量ppm以上。

[0261] 另外,从蒸馏分离的进一步高效化的方面出发,苄基甲苯的含量优选为 1.5×10^4 质量ppm以下、更优选为 1.3×10^4 质量ppm以下、进一步优选为 1.0×10^4 质量ppm以下。

[0262] 需要说明的是,市售的苄基甲苯等中有时包含下述式(4-1)~(4-8)所表示的化合物,本实施方式中,可以直接使用包含这些化合物的苄基甲苯,也可以使用通过蒸馏精制等进行了精制的苄基甲苯。需要说明的是,这些化合物的含量相对于苄基甲苯100质量份优选为5质量份以下。



[0264] (经精制的多异氰酸酯的制造方法)

[0265] 本实施方式的经精制的多异氰酸酯(下文中,根据情况称为“多异氰酸酯精制物”)的制造方法具备以下工序:从上述多异氰酸酯组合物中蒸馏分离多异氰酸酯,得到多异氰酸酯精制物。

[0266] 本实施方式中,作为蒸馏分离的方法,可以适用现有公知的多异氰酸酯的蒸馏分离的方法。

[0267] 关于进行多异氰酸酯的蒸馏分离的装置和管线的材质,只要不对起始物质或反应物质产生不良影响,则可以为公知的任何材质。作为该材质,例如,SUS304、SUS316、SUS316L等的成本低,因而可以优选使用。

[0268] 另外,对蒸馏装置的形式没有特别限制,可以使用公知的蒸馏装置。作为蒸馏装置,例如,可以使用包含多级蒸馏塔、连续多级蒸馏塔和填充塔中的任一种的蒸馏装置、将它们组合而成的蒸馏装置等公知的各种蒸馏装置。

[0269] 多级蒸馏塔表示具有蒸馏的理论塔板数为3级以上的多级的蒸馏塔。作为多级蒸馏塔,例如,可以适当使用能够连续蒸馏的多级蒸馏塔。另外,在理论塔板数过多的情况下,多级蒸馏塔变得巨大且工业实施有时困难,因而理论塔板数优选为500级以下。

[0270] 作为多级蒸馏塔,只要其通常作为多级蒸馏塔使用则可以为任意的多级蒸馏塔,例如包括使用了泡罩式塔盘、筛板塔盘、浮阀塔盘、逆流塔盘等塔盘的板式塔方式的多级蒸馏塔;填充有拉西环、莱辛环、鲍尔环、弧鞍形填料、英特洛克斯鞍形填料、狄克松环、麦克马洪填充物、亥里-派克填料、苏采尔填料、麦勒派克填料(MellaPak)等各种填充物的填料塔方式的多级蒸馏塔;等等。另外,还优选使用同时具有塔板部分和填充有填充物的部分的塔板-填充混合塔方式的多级蒸馏塔。

[0271] 进行蒸馏分离的压力可以根据对实施蒸馏分离的蒸馏装置供给的多异氰酸酯组合物的组成、温度、蒸馏装置的种类等适当变更,在减压下、大气压下、或加压下进行均可,

通常优选在0.01kPa~10MPa(绝对压力)的范围实施,若考虑工业实施的容易性,更优选为0.1kPa~1MPa(绝对压力)的范围、进一步优选为0.5kPa~50kPa(绝对压力)的范围。

[0272] 对于进行蒸馏分离的温度,可以根据对实施蒸馏分离的蒸馏装置供给的多异氰酸酯组合物的组成、温度、蒸馏装置的种类等适当变更,但在温度过高的情况下,多异氰酸酯有时会发生热改性,另一方面,在温度过低的情况下,需要设置用于冷却的新设备,或者工业实施变得困难,因而优选在50℃~350℃的范围、更优选在80℃~300℃、进一步优选在100℃~250℃的范围进行。

[0273] 以上,对本发明的优选实施方式进行了说明,但本发明不限于上述实施方式。

[0274] 例如,本发明的一个方式涉及一种抑制具有异氰酸酯基的多异氰酸酯的蒸馏精制中的着色的方法。本方式的方法中,在蒸馏精制之前,以多异氰酸酯的总质量为基准,向多异氰酸酯中添加2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm以下的 α -甲基苯乙烯。由此,可制备上述异氰酸酯组合物,因而可充分抑制蒸馏精制中的着色。

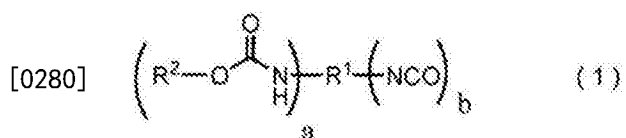
[0275] 上述方法中,为了制备上述多异氰酸酯组合物,还可以添加 α -甲基苯乙烯以外的成分。例如,上述方法中,在蒸馏精制之前,以多异氰酸酯的总质量为基准,可以向多异氰酸酯中进一步添加2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm以下的式(1)所表示的化合物。

[0276] 另外,上述方法中,在蒸馏精制之前,以多异氰酸酯的总质量为基准,还可以向多异氰酸酯中进一步添加5.0质量ppm以上 2.0×10^4 质量ppm以下的苄基甲苯。

[0277] 另外,本发明的其它方式涉及一种经精制的多异氰酸酯(多异氰酸酯精制物),其是通过上述经精制的多异氰酸酯的制造方法所制造的。本方式的多异氰酸酯精制物通过上述方法得到,因此能充分抑制来自蒸馏分离时的加热等的着色,能够适宜地作为用于外观品质重要的用途的多异氰酸酯使用。

[0278] (II) 一种多异氰酸酯组合物,其含有多异氰酸酯和下述式(1)所表示的化合物。

[0279] 对于本实施方式的多异氰酸酯组合物来说,以其总质量为基准,含有97质量%以上的多异氰酸酯和2.0质量ppm以上 1.0×10^4 质量ppm以下的下述式(1)所表示的化合物。



[0281] 式中, R^1 表示与上述式(10)中定义的 R^1 含义相同的基团, R^2 表示1价的有机基团, a 表示1~5的整数, b 表示0~4的整数, a 与 b 之和为 c , c 为2~5的整数。

[0282] 本实施方式的多异氰酸酯组合物在将上述组合物中含有的多异氰酸酯聚合而制造异氰酸酯聚合物时、以及制造包含该异氰酸酯聚合物的组合物时是有效的。需要说明的是,上述异氰酸酯聚合物也可以含有氨基键(式(9)所表示的结构)、脲基甲酸酯键(式(6)所表示的结构)、缩二脲键(式(4)所表示的结构)、异氰脲酸酯键(式(3)所表示的结构)等。

[0283] 本实施方式的多异氰酸酯组合物中,以多异氰酸酯组合物的总质量为基准,多异氰酸酯的含量为97质量%以上、优选为98质量%以上。需要说明的是,多异氰酸酯的含量可以为99.5质量%以下,也可以为99质量%以下。

[0284] 本实施方式的多异氰酸酯组合物中,上述式(1)所表示的化合物相对于多异氰酸酯100质量份优选为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下。

[0285] 本实施方式的多异氰酸酯组合物在多异氰酸酯与多元醇的反应中起到可高效地

得到异氰酸酯聚合物的效果。本发明人惊讶地发现,通过在添加了特定量的式(1)所表示的化合物的反应体系中进行多异氰酸酯与多元醇的反应,多异氰酸酯与多元醇的反应(特别是,生成聚氨酯化合物的缩聚反应)的反应速度提高,可以提高异氰酸酯聚合物的制造效率。

[0286] 发挥出这种效果的机理尚不明确,但本发明人推测可能是:式(1)所表示的化合物具有的氨基键(-NHC(=O)-)促进了多异氰酸酯与多元醇的反应。并且,若使式(1)所表示的化合物的含量相对于多异氰酸酯100质量份为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下,多异氰酸酯与多元醇的反应的反应促进效果进一步提高。另外,令人惊讶的是,通过多异氰酸酯与多元醇的反应也会生成氨基键,但该氨基键几乎看不到反应促进效果。

[0287] 从可以进一步提高反应速度的方面考虑,式(1)所表示的化合物的添加量相对于多异氰酸酯100质量份优选为 3.0×10^{-4} 质量份以上、更优选为 5.0×10^{-4} 质量份以上、进一步优选为 1.0×10^{-3} 质量份以上。

[0288] 另外,从充分抑制式(1)所表示的化合物导致的异氰酸酯聚合物的着色的方面考虑,式(1)所表示的化合物的添加量相对于多异氰酸酯100质量份优选为0.5质量份以下、更优选为0.3质量份以下、进一步优选为0.1质量份以下。

[0289] 在上述反应体系中可以仅添加一种式(1)所表示的化合物,也可以添加两种以上。需要说明的是,在添加两种以上式(1)所表示的化合物时,式(1)所表示的化合物的添加量为该两种以上的总量。

[0290] 本实施方式中,还可以进一步在多异氰酸酯与多元醇的反应的反应体系中进一步添加不饱和键化合物。通过添加不饱和键化合物,特别可起到促进脲基甲酸酯化反应(对氨基键附加异氰酸酯的反应)的效果。

[0291] 上述多元醇表示1分子中含有2个以上羟基的化合物。这样的多元醇例如包含2元醇类~8元醇类。

[0292] 作为2元醇类,可以举出例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、2-甲基-1,2-丙二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-2,3-丁二醇、1,6-己二醇、1,2-己二醇、2,5-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,3-二甲基-2,3-丁二醇、2-乙基-己二醇、1,2-辛二醇、1,2-癸二醇、2,2,4-三甲基戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇等。

[0293] 作为3元醇类,可以举出例如甘油、三羟甲基丙烷等。作为4元醇类,可以举出例如双甘油、双三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、D-苏糖醇等。作为5元醇类,可以举出例如L-阿拉伯糖醇、核糖醇、木糖醇、L-鼠李糖醇等。作为6元醇类,可以举出D-葡萄糖醇、D-甘露醇、半乳糖醇等。作为7元醇,可以举出海藻糖等。作为8元醇,可以举出例如蔗糖、麦芽糖、龙胆二糖、乳糖、蜜二糖等。此外,还可以使用对这些多元醇附加了 ϵ -己内酯等的化合物。相对于本实施方式中使用的多元醇1分子,羟基数的平均值优选为2~8、更优选为2~6、进一步优选为2~4。

[0294] 脲基甲酸酯化反应仅通过加热即可进行反应,通常需要以150℃以上的温度加热几小时以上,通过以该高温经过长时间的热历史,所得到的异氰酸酯聚合物的组合物有时会发生着色。为了解决该课题,许多情况下在催化剂存在下实施,但通过不饱和键化合物的添加可促进反应,可以降低进行脲基甲酸酯化反应所需要的催化剂的量。

[0295] 为了促进脲基甲酸酯化反应,认为可较多地使用催化剂。但是,若在脲基甲酸酯化反应中较多地使用催化剂,则反应终止后为了除去催化剂的残渣,有时较费力,另外,催化剂的残渣有时也会引起作为产品的异氰酸酯聚合物的着色。如上所述,异氰酸酯聚合物被用于汽车或信息家电的表面涂层用途之类的要求高品质的外观和优异的耐候性、耐久性的用途中的情况多,因此异氰酸酯聚合物的着色会成为非常大的问题。在本实施方式的多异氰酸酯组合物中,通过添加不饱和键化合物,可以在促进脲基甲酸酯化反应的同时降低催化剂的用量,可以充分抑制异氰酸酯聚合物的着色。

[0296] 不饱和键化合物的添加可起到这种效果的机理尚不明确,但本发明人推测是:通过不饱和键配位于催化剂,从而提高了催化活性。

[0297] 从充分得到不饱和键化合物的添加所带来的效果的方面考虑,不饱和键化合物的添加量相对于多异氰酸酯100质量份优选为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下。

[0298] 另外,从能够进一步促进脲基甲酸酯化反应的方面考虑,不饱和键化合物的添加量相对于多异氰酸酯100质量份更优选为 3.0×10^{-4} 质量份以上、进一步优选为 5.0×10^{-4} 质量份以上、更进一步优选为 1.0×10^{-3} 质量份以上。

[0299] 另外,从防止着色的方面出发,不饱和键化合物的添加量相对于多异氰酸酯100质量份更优选为0.5质量份以下、进一步优选为0.3质量份以下、更进一步优选为0.1质量份以下。

[0300] 本实施方式中,可以向多异氰酸酯与多元醇化合物的反应体系中进一步添加惰性化合物。通过惰性化合物的添加,反应体系中的多异氰酸酯的溶解性提高,反应效率进一步提高。另外,惰性化合物的添加也起到反应后未反应的多异氰酸酯容易蒸馏除去的效果。该情况下,从可更有效地得到上述效果的方面考虑,惰性化合物的添加量相对于多异氰酸酯100质量份优选为 5.0×10^{-4} 质量份以上、更优选为 2.0×10^{-3} 质量份以上、进一步优选为 3.0×10^{-2} 质量份以上。

[0301] 另外,为了避免惰性化合物混入异氰酸酯聚合物中,惰性化合物的添加量相对于多异氰酸酯100质量份优选为1.5质量份以下、更优选为1.3质量份以下、进一步优选为1.0质量份以下。

[0302] 下面,对利用本实施方式的多异氰酸酯组合物的异氰酸酯聚合物的制造方法及其效果进行具体说明。

[0303] <氨基型异氰酸酯聚合物的制造方法>

[0304] 本实施方式中,通过多异氰酸酯与多元醇化合物的氨基甲酸酯化反应(缩聚反应)而得到聚氨酯化合物,接下来,通过多异氰酸酯与聚氨酯化合物的脲基甲酸酯化反应(对氨基酯键附加异氰酸酯的反应),得到脲基甲酸酯化合物。

[0305] 本实施方式中,可以同时进行氨基甲酸酯化反应和脲基甲酸酯化反应,另外,也可以在进行了氨基甲酸酯化反应后,通过向反应体系中进一步添加脲基甲酸酯化催化剂,从而进行脲基甲酸酯化反应。

[0306] 关于供反应的多异氰酸酯与多元醇化合物的比例,在将多元醇化合物的羟基的摩尔数设为1时,优选多异氰酸酯的异氰酸酯基的摩尔数为3~100的比例。多异氰酸酯的异氰酸酯基的摩尔数的下限值更优选为6、进一步优选为8、最优选为10。另外,上限值更优选为80、进一步优选为60、最优选为30。若异氰酸酯基过量为3以上,则可以制造低粘度的异氰酸

酯聚合物。另外,若多异氰酸酯的异氰酸酯基的摩尔数为100以下,则可以确保充分的生产效率。

[0307] 氨基甲酸酯化反应优选为20℃~200℃。氨基甲酸酯化反应温度的下限值更优选为40℃、进一步优选为50℃、最优选为60℃。另外,氨基甲酸酯化反应温度的上限值更优选为160℃、进一步优选为140℃、特别优选为120℃。反应时间优选为10分钟~24小时、更优选为15分钟~15小时、进一步优选为20分钟~10小时。若反应温度为20℃以上,则可以得到充分的反应速度,通过使反应温度为200℃以下,可以抑制着色。氨基甲酸酯化反应可以在无催化剂的条件下实施,也可以在锡系、胺系等催化剂的存在下实施。

[0308] 脲基甲酸酯化反应可以利用公知的脲基甲酸酯化催化剂进行。优选的催化剂的示例为包含铅的化合物、包含锌的化合物、包含锡的化合物、包含锆的化合物、包含铋的化合物、包含锂的化合物。这些催化剂可以单独使用一种,或者可以将两种以上合用。优选为包含锌的化合物、包含铅的化合物、包含锡的化合物、或者包含锆的化合物,更优选为包含锆的化合物。作为包含锆的化合物的示例,可以举出环烷酸氧锆和2-乙基己酸氧锆。这些化合物由于比较廉价、工业上容易获得、且脲基甲酸酯化反应的选择率高、进而安全性高,因此是特别优选的。

[0309] 本实施方式中,对脲基甲酸酯化催化剂的添加方法没有限定。例如,可以在聚氨酯化合物的制造前、即多异氰酸酯与多元醇化合物的氨基甲酸酯化反应的开始前添加,也可以在上述氨基甲酸酯化反应的途中添加,还可以在通过氨基甲酸酯化反应制造聚氨酯化合物后添加。

[0310] 另外,作为添加的方法,可以一并添加所需要量的脲基甲酸酯化催化剂,也可以分成几次添加。另外,还可以采用以一定的添加速度连续添加的方法。

[0311] 脲基甲酸酯化反应一般在20℃~200℃的温度下进行。进行脲基甲酸酯化反应时的反应温度的下限值更优选为30℃、进一步优选为60℃、最优选为80℃。另外,进行脲基甲酸酯化反应时的反应温度的上限值更优选为180℃、进一步优选为160℃。若反应温度为20℃以上,则不引起副反应,能够以适当的反应速度进行脲基甲酸酯化反应。另外,若反应温度为200℃以下,具有难以产生副反应和着色的倾向。

[0312] 在制造异氰酸酯聚合物时的脲基甲酸酯化反应中,优选尽可能提高由氨基甲酸酯基转换为脲基甲酸酯基的转换率。转换率优选为80%以上、更优选为90%以上、进一步优选为92%以上。通过充分提高由氨基甲酸酯基转换为脲基甲酸酯基的转换率,可以在较低地维持粘度的同时,提高异氰酸酯聚合物的异氰酸酯基数的平均值(f_n)。异氰酸酯基数的平均值(f_n)为异氰酸酯聚合物1分子所具有的异氰酸酯基数的统计平均值,用下式进行计算。

[0313] 异氰酸酯基数的平均值(f_n) = (异氰酸酯聚合物的数均分子量 × 异氰酸酯基的质量% × 0.01) / 42

[0314] 本实施方式中得到的含有脲基甲酸酯基的异氰酸酯聚合物的异氰酸酯基数的平均值优选为2.5以上。另外,更优选为2.8以上、进一步优选为3.0以上、最优选为3.2以上。

[0315] 通过使异氰酸酯基数的平均值为2.5以上,可以表现出作为涂料用的固化剂使用时的交联性。氨基甲酸酯化反应和脲基甲酸酯化反应可以在无溶剂中进行,但也可以根据需要,将乙酸丁酯、甲基乙基酮、甲苯、二甲苯、烃系溶剂、芳香族系溶剂等与异氰酸酯基不具有反应性的有机溶剂作为溶剂。

[0316] 关于多异氰酸酯与多元醇化合物的反应的进行,可以通过测定反应混合物的异氰酸酯基的浓度、或测定折射率来追踪。

[0317] 脲基甲酸酯化反应可以通过冷却至室温、或添加反应停止剂而停止。在使用脲基甲酸酯化催化剂的情况下,通过添加反应停止剂而使反应停止时,异氰酸酯聚合物的稳定性变好,因而更优选。

[0318] 反应停止剂的添加量相对于脲基甲酸酯化催化剂为0.2~100倍的摩尔量、优选为0.5~50倍的摩尔量、更优选为1.0~20倍的摩尔量。若为0.2倍以上,则可以使脲基甲酸酯化催化剂充分失活。另外,若为100倍以下,则可以充分抑制反应停止剂的残渣所引起的包含异氰酸酯聚合物的组合物的混浊等的发生。

[0319] 作为反应停止剂,只要可使脲基甲酸酯化催化剂失活就没有特别限制。作为反应停止剂的示例,可以举出磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸等显示出磷酸性的化合物;磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸的单烷基酯或二烷基酯;一氯乙酸等卤化乙酸;苯甲酰氯;磺酸酯;硫酸;硫酸酯;离子交换树脂;螯合剂等。

[0320] 另外,在工业上,作为反应停止剂,从难以腐蚀不锈钢的方面出发,优选磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸、磷酸单烷基酯或磷酸二烷基酯。作为磷酸单酯和磷酸二酯,可以举出例如磷酸单乙酯、磷酸二乙酯、磷酸单丁酯、磷酸二丁酯、磷酸单(2-乙基己基)酯、磷酸二(2-乙基己基)酯等。

[0321] 此外,实质上不含有水的磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸更优选作为反应停止剂。在使用实质上不含有水的反应停止剂的情况下,反应停止剂与催化剂的反应产物容易析出,因此,具有反应停止剂与催化剂的反应产物难以残留于包含异氰酸酯聚合物的组合物中的效果。

[0322] 此外,若使用实质上不含有水的反应停止剂,则可以抑制水与异氰酸酯的反应产物的生成,包含异氰酸酯聚合物的组合物难以发生粘度上升,而且还具有对于有机溶剂的稀释性难以降低的效果。需要说明的是,“实质上不含有水”这一术语是指,只要为可表现出上述效果的程度则也可以含有水,具体来说,相对于反应停止剂,可以含有小于5.0质量%、优选小于2.0质量%、进一步优选小于0.50质量%的水。

[0323] 另外,作为使用脲基甲酸酯化催化剂时的其它优选的反应停止方法,有通过吸附剂来吸附催化剂的方法。另外,也可以将吸附剂与上述反应停止剂组合,使反应停止。作为上述吸附剂的示例,可以举出硅胶、活性炭和活性氧化铝。吸附剂的添加量相对于反应中使用的多异氰酸酯的质量优选为0.05~10质量%。

[0324] 反应终止后,未反应的多异氰酸酯和溶剂可以通过薄膜蒸馏法、溶剂提取法等处理,从包含异氰酸酯聚合物的组合物中分离。

[0325] 优选进行上述处理,将包含异氰酸酯聚合物的组合物中含有的多异氰酸酯的浓度控制为1质量%以下。上述包含异氰酸酯聚合物的组合物中的多异氰酸酯浓度的上限值更优选为0.7质量%以下、进一步优选为0.5质量%以下、特别优选为0.3质量%以下。通过使多异氰酸酯浓度为上述上限值以下,可以进一步降低包含异氰酸酯聚合物的组合物的毒性,可以提高安全性。

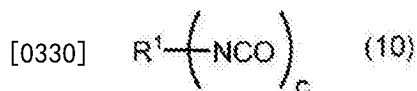
[0326] 本实施方式中,可以在一个反应器中进行氨基甲酸酯化反应和脲基甲酸酯化反应。另外,本实施方式中,也可以将两个反应器连结,将氨基甲酸酯化反应的工序和脲基甲

酸酯化反应的工序分开实施。此外,本实施方式中,还可以通过纵向配置几台反应器来连续地实施。

[0327] 下面,对本实施方式进行更具体地说明。

[0328] (多异氰酸酯组合物)

[0329] 本实施方式的多异氰酸酯组合物是通过式(10)所表示的异氰酸酯化合物与具有2个以上羟基的多元醇化合物的反应而得到的,含有具有至少1个脲基甲酸酯基和2个以上异氰酸酯基的脲基甲酸酯化合物。



[0331] 式中,c表示2~4的整数, R^1 表示c价的有机基团。

[0332] 异氰酸酯化合物只要是式(10)所表示的化合物就没有特别限制,可以根据目标多异氰酸酯组合物适当变更。例如,从得到可以适合用于要求耐候性的用途的多异氰酸酯组合物的方面考虑,优选脂肪族二异氰酸酯和/或脂环式二异氰酸酯。另外,出于适用于不要求耐候性等领域的目的,也可以选择芳香族二异氰酸酯。

[0333] 作为 R^1 ,可以举出例如脂肪族烃基、脂环式烃基(具有脂环基的烃基)、芳香族烃基(具有芳香环的烃基)。

[0334] 作为脂肪族烃基,可以举出例如碳原子数为1~40(优选为4~30)的基团。另外,作为脂肪族烃基的具体例,可以举出从丁烷(各异构体)、戊烷(各异构体)、己烷(各异构体)、庚烷(各异构体)、辛烷(各异构体)、癸烷(各异构体)、十二烷(各异构体)、十八烷(各异构体)等脂肪族烃除去c个氢原子而得到的基团。

[0335] 作为脂环式烃基,可以举出例如碳原子数为6~40(优选为8~30)的基团。另外,作为脂环式烃基的具体例,可以举出从环己烷、二甲基环己烷(各异构体)、四甲基环己烷(各异构体)、二环己基甲烷、环庚烷、环辛烷等脂环式烃除去c个氢原子而得到的基团。

[0336] 作为芳香族烃基,可以举出例如碳原子数为6~40(优选为8~30)的基团。另外,作为芳香族烃基的具体例,可以举出从苯、甲苯、二甲苯(各异构体)、萘、二苯基甲烷、联苯等芳香族烃除去c个氢原子而得到的基团。

[0337] 另外, R^1 也可以为在上述基团上取代有卤原子、烷氧基、烷氧羰基等取代基的基团。

[0338] 作为异氰酸酯化合物的具体例,可以举出四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、赖氨酸二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)-环己烷、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯(各异构体)、赖氨酸三异氰酸酯等。这些之中,从适合于要求耐候性和耐热黄变性的用途且工业上容易获得的方面考虑,优选六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯。另外,异氰酸酯化合物可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0339] 多元醇化合物是具有2个以上羟基的化合物。作为多元醇化合物,可以举出例如聚酯系多元醇。需要说明的是,多元醇化合物可以单独使用1种,也可以将两种以上混合使用。

[0340] 多元醇化合物优选是由2~3元的醇与ε-己内酯得到的聚酯系多元醇,该聚酯系多元醇的数均分子量优选为250~2000。另外,聚酯系多元醇的数均分子量的上限优选为

1800、更优选为1400、进一步优选为1000。若数均分子量在该优选范围,则使用了所得到的多异氰酸酯组合物的涂料组合物的涂膜的伸展性优异,另外,涂料组合物的粘度也为实用上优选的范围。

[0341] 作为上述2~3元的醇,可以举出例如1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、新戊二醇、新戊二醇的羟基特戊酸酯、2-甲基-1,3丙二醇、2,3,5-三甲基戊二醇、乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷、甘油、1,1,7-三羟甲基庚烷、1,2,7-三羟甲基庚烷等。它们可以使用一种,也可以将两种以上混合使用。

[0342] 多异氰酸酯组合物至少含有脲基甲酸酯化合物。脲基甲酸酯化合物是对作为异氰酸酯化合物与多元醇化合物的缩聚物的聚氨酯化合物的氨酯键进一步附加异氰酸酯化合物而得到的化合物。

[0343] 从有机溶剂量及官能团数的方面出发,多异氰酸酯组合物的粘度优选为500~15000mPa·s。若为500mPa·s以上,则可以充分增多官能团数,若为15000mPa·s以下,则可以充分减少有机溶剂量。多异氰酸酯组合物的粘度更优选为600~12000mPa·s、进一步优选为700~10000mPa·s。需要说明的是,此处所示的粘度是利用E型粘度计(株式会社TOKIMEC社)在25℃所测定的值。

[0344] 从固化性优异、显示出良好的粘度的方面考虑,多异氰酸酯组合物的数均官能团数(下文中称为“fn”)优选为3.5~7.0。若fn为3.5以上,则可得到充分的固化性,若为7.0以下,则粘度不会变得过高。多异氰酸酯组合物的fn优选为3.6~6.9、更优选为3.7~6.8。

[0345] 需要说明的是,多异氰酸酯组合物的fn可以由下式求出。

[0346] (多异氰酸酯组合物的fn) = (数均分子量) × NCO% / 4200

[0347] 数均分子量由凝胶过滤层析法(下文中称为GPC)求出。具体来说,作为使用设备,使用HLC-8120(东曹株式会社制造),作为柱,使用TSK GEL SuperH1000、TSK GEL SuperH2000、TSK GEL SuperH3000(均为东曹株式会社制造),使试样浓度为5质量%,使用四氢呋喃作为展开液,将展开液流量设为0.6mL/分钟,使用差示折射计作为检测器,使用将分子量为50000~2050的聚苯乙烯(GL Sciences株式会社制造PSS-06(重均分子量50000)、BK13007(峰值分子量=20000、重均分子量/数均分子量=1.03)、PSS-08(重均分子量=9000)、PSS-09(重均分子量=4000)、5040-35125(峰值分子量=2050、重均分子量/数均分子量=1.05))、与HMDI系多异氰酸酯组合物(DURANATE TPA-100、旭化成化学株式会社制造)的异氰脲酸酯体的三聚体~七聚体(异氰脲酸酯三聚体分子量=504、异氰脲酸酯五聚体分子量=840、异氰脲酸酯七聚体分子量=1176)及六亚甲基二异氰酸酯(分子量=168)作为标准所制作的校正曲线来求出。需要说明的是,本实施方式的多异氰酸酯组合物、多元醇化合物等的数均分子量全部利用上述方法求出。

[0348] 以固体成分100%为基准,多异氰酸酯组合物的NCO%(在多异氰酸酯组合物的固体成分的单位质量中异氰酸酯基的质量所占的比例)优选为3.0%~25.0%。若为3.0%以上,则在将使用了多异氰酸酯组合物的涂料组合物制成涂膜时,具有显示出更良好的性能的倾向,若为25.0%以下,则交联密度变得过高,形成难以破裂的涂膜。多异氰酸酯组合物的NCO%更优选为3.2%~24.0%、进一步优选为3.4%~23.0%。需要说明的是,NCO%可以在用过量的2N胺对异氰酸酯基进行中和后,通过利用1N盐酸的反滴定求出。

[0349] 多异氰酸酯组合物优选含有脲基甲酸酯基,实质上不含有异氰脲酸酯基。此处,实

质上不含有异氰脲酸酯基表示,脲基甲酸酯基与异氰脲酸酯基的摩尔比为91/9~100/0。该比优选为93/7~100/0、更优选为95/5~100/0、进一步优选为97/3~100/0。若脲基甲酸酯基与异氰脲酸酯基的摩尔比为91/9~100/0的范围,则可以充分降低多异氰酸酯组合物的粘度,通过使用了多异氰酸酯组合物的涂膜组合物,可以形成伸展性优异的涂膜。

[0350] 脲二酮(uretdione)体容易通过受热等发生解离而生成二异氰酸酯化合物,因此,多异氰酸酯组合物优选脲二酮体的含量少。以多异氰酸酯组合物的固体成分总量为基准,脲二酮体的含量优选为10质量%以下、更优选为8质量%以下、进一步优选为5质量%以下。

[0351] 关于脲二酮体的含量的测定,可以通过用差示折射计对凝胶过滤层析法(下文中称为GPC)的分子量为336左右的峰的面积的比例进行测定来求出。需要说明的是,在分子量为336左右的峰附近存在妨碍测定的峰时,也可以通过下述方法求出:使用FT-IR,利用内部标准对1770 cm^{-1} 左右的脲二酮基的峰的高度与1720 cm^{-1} 左右的脲基甲酸酯基的峰的高度之比进行定量。

[0352] 多异氰酸酯组合物中,缩二脲体、其它异氰酸酯聚合物有可能对涂膜的耐候性等产生不良影响,因此含量变多是不优选的。作为在多异氰酸酯组合物中包含缩二脲体、其它异氰酸酯聚合物的量的范围,以多异氰酸酯组合物的固体成分总量为基准,优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下、进一步优选为3质量%以下是适当的。

[0353] 多异氰酸酯组合物中,聚氨酯体有时可提高与基材的密合性,但若过多,则有时数均官能团数减少、交联性降低。作为包含聚氨酯体的量的范围,以氨基甲酸酯基的摩尔数相对于脲基甲酸酯基和异氰脲酸酯基的摩尔数的合计之比(摩尔%)表示,优选小于10摩尔%、更优选为8摩尔%以下、进一步优选为6摩尔%以下是适当的。

[0354] 氨基甲酸酯基的摩尔%可以利用 $^1\text{H-NMR}$ 求出。具体的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定方法例如下所述。

[0355] $^1\text{H-NMR}$ 的测定方法例:

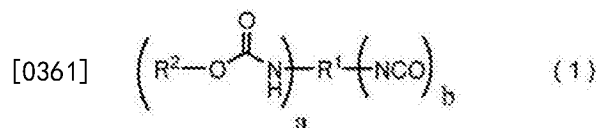
[0356] 将多异氰酸酯组合物以10质量%的浓度溶解于氘代氯仿中,相对于多异氰酸酯组合物添加0.03质量%的四甲基硅烷。将化学位移的基准作为四甲基硅烷的氢原子的信号,将该信号定义为0ppm。可以进行 $^1\text{H-NMR}$ 测定,由8.5ppm附近的与脲基甲酸酯基的氮原子键合的氢原子(相对于脲基甲酸酯基1mol为1mol的氢原子)的信号的面积与四甲基硅烷的氢原子的信号的面积之比对脲基甲酸酯基进行定量。另外,异氰脲酸酯基可以由3.85ppm附近的与异氰脲酸酯基相邻的亚甲基的氢原子(相对于异氰脲酸酯基1mol为6mol的氢原子)的信号的面积与四甲基硅烷的氢原子的信号的面积之比进行定量。另外,氨基甲酸酯基可以由4~5ppm附近的与氨基甲酸酯基的氮键合的氢原子(相对于氨基甲酸酯基1mol为1mol的氢原子)的信号的面积与四甲基硅烷的氢原子的信号的面积之比进行定量。

[0357] 多异氰酸酯组合物中,以固体成分总量为基准,异氰酸酯化合物的残存量优选为5质量%以下、更优选为2质量%以下。另外,异氰酸酯化合物的残存量可以利用气相色谱等方法进行测定。

[0358] (多异氰酸酯组合物的制造方法)

[0359] 本实施方式的多异氰酸酯组合物的制造方法是通过异氰酸酯化合物与多元醇化合物的反应得到的。更具体来说,可以对作为异氰酸酯化合物与多元醇化合物的缩聚物的聚氨酯化合物的氨酯键附加异氰酸酯化合物来得到。

[0360] 本实施方式中,异氰酸酯化合物与多元醇化合物的反应在相对于异氰酸酯化合物100质量份添加了 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下的下述式(1)所表示的化合物的反应体系中进行。



[0362] 式中, R^1 与式(10)中的 R^1 含义相同, a 表示1~4的整数, b 表示0~3的整数, a 与 b 之和与式(10)中的 c 为相同值($a+b=c$)。

[0363] 根据这样的制造方法,可以高效地得到多异氰酸酯组合物。本发明人惊讶地发现,通过在添加了特定量的式(1)所表示的化合物的反应体系中进行异氰酸酯化合物与多元醇化合物的反应,异氰酸酯化合物与多元醇化合物的反应(特别是,生成聚氨酯化合物的缩聚反应)的反应速度提高,可以提高多异氰酸酯组合物的制造效率。

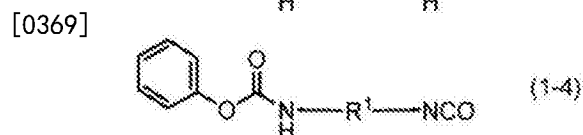
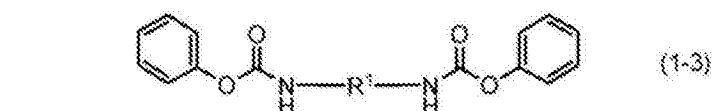
[0364] 表现出这种效果的原理尚不明确,但本发明人推测可能是:式(1)所表示的化合物具有的氨基键($-NHC(=O)-$)可促进异氰酸酯组合物与多元醇化合物的反应。并且,为了有效地发挥出该效果,式(1)所表示的化合物的添加量相对于异氰酸酯化合物100质量份为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下。另外,令人惊讶的是,通过异氰酸酯化合物与多元醇化合物的反应也会生成氨基键,但该氨基键几乎看不到提高反应速度的效果。

[0365] 从可以进一步提高反应速度的方面考虑,式(1)所表示的化合物的添加量相对于异氰酸酯化合物100质量份优选为 3.0×10^{-4} 质量份以上、更优选为 5.0×10^{-4} 质量份以上、进一步优选为 1.0×10^{-3} 质量份以上。

[0366] 另外,从充分抑制式(1)所表示的化合物引起的多异氰酸酯组合物的着色的方面考虑,式(1)所表示的化合物的添加量相对于异氰酸酯化合物100质量份优选为0.5质量份以下、更优选为0.3质量份以下、进一步优选为0.1质量份以下。

[0367] 在上述反应体系中可以仅添加一种式(1)所表示的化合物,也可以添加两种以上。需要说明的是,在添加两种以上式(1)所表示的化合物时,式(1)所表示的化合物的添加量为该两种以上的总量。

[0368] 在异氰酸酯化合物为具有2个异氰酸酯基的化合物时(即,式(10)中的 c 为2、 R^1 为2价的有机基团时),作为式(1)所表示的化合物,可以举出下述式(1-3)所表示的化合物和下述式(1-4)所表示的化合物。需要说明的是,式中, R^1 表示与式(1)中的 R^1 相同的2价的有机基团。



[0370] 本实施方式中,还可以向异氰酸酯化合物与多元醇化合物的反应的反应体系中进行进一步添加 α -甲基苯乙烯。通过 α -甲基苯乙烯的添加,特别可起到促进脲基甲酸酯化反应(对氨基键附加异氰酸酯化合物的反应)的反应的效果。

[0371] 脲基甲酸酯化反应在许多情况下在催化剂存在下实施,通过利用 α -甲基苯乙烯的

添加来促进反应,可以降低脲基甲酸酯化反应中需要的催化剂量。

[0372] 为了促进脲基甲酸酯化反应,认为可较多地使用催化剂。但是,若在脲基甲酸酯化反应中较多地使用催化剂,则反应终止后为了除去催化剂的残渣,有时较费力,另外,催化剂的残渣有时也会引起作为产品的多异氰酸酯组合物的着色。如上所述,多异氰酸酯组合物被用于汽车或信息家电的表面涂层用途之类的要求高品质的外观和优异的耐候性、耐久性的用途中的情况多,因此多异氰酸酯组合物的着色会成为非常大的问题。本实施方式中,通过 α -甲基苯乙烯的添加,可以在促进脲基甲酸酯化反应的同时降低催化剂的用量,可以充分抑制作为产品的多异氰酸酯组合物的着色。

[0373] α -甲基苯乙烯的添加表现出这种效果的机理尚不明确,但本发明人推测原因是:通过 α -甲基苯乙烯的不饱和键配位于催化剂,从而提高了催化活性,等等。

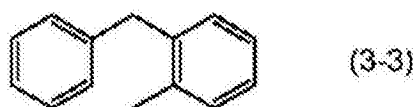
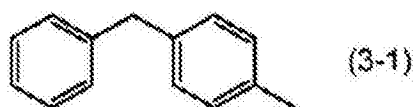
[0374] 从充分得到 α -甲基苯乙烯的添加所产生的效果的方面考虑, α -甲基苯乙烯的添加量相对于异氰酸酯化合物100质量份优选为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下。

[0375] 另外,从进一步促进脲基甲酸酯化反应的方面考虑, α -甲基苯乙烯的添加量相对于异氰酸酯化合物100质量份更优选为 3.0×10^{-4} 质量份以上、进一步优选为 5.0×10^{-4} 质量份以上、更进一步优选为 1.0×10^{-3} 质量份以上。

[0376] 另外,从防止着色的方面出发, α -甲基苯乙烯的添加量相对于异氰酸酯化合物100质量份更优选为0.5质量份以下、进一步优选为0.3质量份以下、更进一步优选为0.1质量份以下。

[0377] 本实施方式中,可以向异氰酸酯化合物与多元醇化合物的反应的反应体系中进一步添加苄基甲苯。通过苄基甲苯的添加,反应体系中的异氰酸酯化合物的溶解性提高,反应效率进一步提高。另外,通过苄基甲苯的添加,还可起到反应后未反应的异氰酸酯化合物容易蒸馏除去的效果。

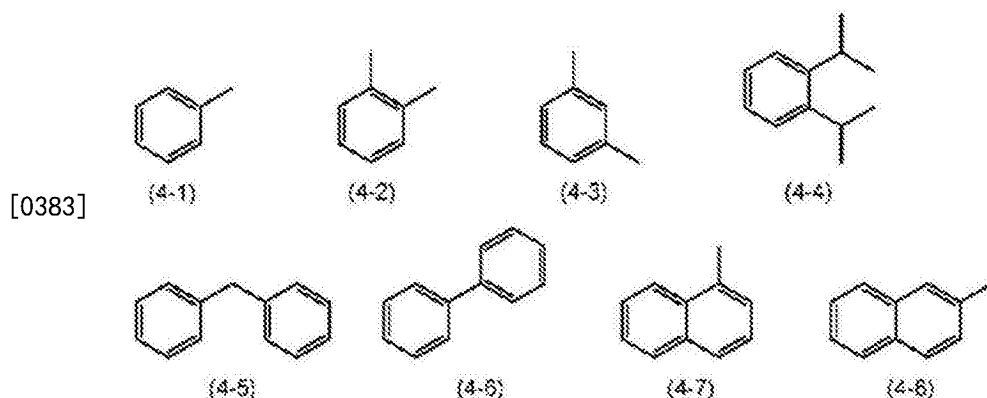
[0378] 苄基甲苯存在下述式(3-1)、(3-2)和(3-3)所表示的3种异构体,本实施方式中,作为苄基甲苯,可以使用这些中的任一种异构体,另外也可以使用这些异构体的混合物。需要说明的是,苄基甲苯的含量表示异构体的总含量。



[0380] 从更有效地得到上述效果的方面考虑,苄基甲苯的添加量相对于异氰酸酯化合物100质量份优选为 5.0×10^{-4} 质量份以上、更优选为 2.0×10^{-3} 质量份以上、进一步优选为 3.0×10^{-2} 质量份以上。

[0381] 另外,为了避免苄基甲苯残留于产品多异氰酸酯组合物中,苄基甲苯的添加量相对于异氰酸酯化合物100质量份优选为1.5质量份以下、更优选为1.3质量份以下、进一步优选为1.0质量份以下。

[0382] 需要说明的是,市售的苄基甲苯等中有时包含下述式(4-1)~(4-8)所表示的化合物,本实施方式中,可以直接使用包含这些化合物的苄基甲苯,也可以使用通过蒸馏精制等进行了精制的苄基甲苯。需要说明的是,反应体系中的这些化合物的含量相对于苄基甲苯100质量份优选为10质量份以下。



[0384] 本实施方式中,通过异氰酸酯化合物与多元醇化合物的氨基甲酸酯化反应(缩聚反应)而得到聚氨酯化合物,接下来,通过异氰酸酯化合物与聚氨酯化合物的脲基甲酸酯化反应(对氨基键附加异氰酸酯化合物的反应),得到脲基甲酸酯化合物。

[0385] 本实施方式中,可以同时进行氨基甲酸酯化反应和脲基甲酸酯化反应,另外,也可以在进行了氨基甲酸酯化反应后,通过向反应体系中进一步添加脲基甲酸酯化催化剂等等,从而进行脲基甲酸酯化反应。

[0386] 关于供反应的异氰酸酯化合物与多元醇化合物的比例,优选异氰酸酯化合物的异氰酸酯基的摩尔数与多元醇化合物的羟基的摩尔数之比为6/1~100/1的比例。该比优选为8/1~80/1、更优选为10/1~60/1。若异氰酸酯基过量为6/1以上,则可以制造低粘度的多异氰酸酯组合物。另外,若羟基以100/1以上存在,则可以确保充分的生产效率。

[0387] 氨基甲酸酯化反应优选在20℃~200℃、更优选在40℃~150℃、进一步优选在60℃~120℃进行。反应时间优选为10分钟~24小时、更优选为15分钟~15小时、进一步优选为20分钟~10小时。若反应温度为20℃以上,则可以得到充分的反应速度,通过使反应温度为200℃以下,可以抑制着色。氨基甲酸酯化反应可以在无催化剂的条件下实施,也可以在锡系、胺系等催化剂的存在下实施。

[0388] 脲基甲酸酯化反应可以利用公知的脲基甲酸酯化催化剂进行。优选的催化剂的示例为包含铅的化合物、包含锌的化合物、包含锡的化合物、包含锆的化合物、包含铋的化合物、包含锂的化合物。可以使用这些化合物的一种或两种以上。

[0389] 在这些催化剂中,更优选为包含锌的化合物、包含铅的化合物、包含锡的化合物以及包含锆的化合物,更优选为包含锆的化合物。作为包含锆的化合物的示例,可以举出环烷酸氧锆、2-乙基己酸氧锆。这些化合物由于比较廉价、工业上容易获得、且脲基甲酸酯化反应的选择率高、进而安全性高,因此是特别优选的。

[0390] 本实施方式中,对脲基甲酸酯化催化剂的添加方法没有限定。例如,可以在聚氨酯化合物的制造前、即异氰酸酯化合物与多元醇化合物的氨基甲酸酯化反应之前添加,也可以在异氰酸酯化合物与多元醇化合物的氨基甲酸酯化反应中添加,还可以在通过氨基甲酸酯化反应制造聚氨酯化合物后添加。

[0391] 另外,作为添加的方法,可以一并添加所需要量的脲基甲酸酯化催化剂,也可以分成几次添加。另外,还可以采用以一定的添加速度连续添加的方法。

[0392] 脲基甲酸酯化反应一般在20℃~200℃的温度下进行。优选为30~180℃、更优选为60~160℃。若为20℃以上,则不引起副反应,能够以适当的反应速度进行脲基甲酸酯化反应。另外,若为200℃以下,则能够不引起副反应及着色。

[0393] 在制造多异氰酸酯组合物时的脲基甲酸酯化反应中,优选尽可能提高由氨基甲酸酯基转换为脲基甲酸酯基的转换率。转换率优选为91%以上、更优选为92%以上。通过充分提高由氨基甲酸酯基转换为脲基甲酸酯基的转换率,可以在较低地维持粘度的同时,提高异氰酸酯基的 f_n 。

[0394] 氨基甲酸酯化反应和脲基甲酸酯化反应可以在无溶剂中进行,但也可以根据需要将乙酸丁酯、甲基乙基酮、甲苯、二甲苯、烃系溶剂、芳香族系溶剂等与异氰酸酯基不具有反应性的有机溶剂作为溶剂使用。

[0395] 异氰酸酯化合物与多元醇化合物的反应过程可以通过测定反应混合物的NCO%、或测定折射率来追踪。

[0396] 脲基甲酸酯化反应可以通过冷却至室温、或添加反应停止剂而停止,在使用脲基甲酸酯化催化剂的情况下,通过添加反应停止剂而使反应停止时,多异氰酸酯组合物的稳定性变好,因而更优选。

[0397] 反应停止剂的添加量相对于脲基甲酸酯化催化剂为0.2~100倍的摩尔量、优选为0.5~50倍的摩尔量、更优选为1.0~20倍的摩尔量。若为0.2倍以上,则可以使催化剂充分失活。另外,若为100倍以下,则可以充分抑制反应停止剂的残渣所引起的多异氰酸酯组合物的混浊等的发生。

[0398] 作为反应停止剂,只要可使脲基甲酸酯化催化剂失活就没有特别限制。作为反应停止剂的示例,可以举出磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸等显示出磷酸性的化合物;磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸的单烷基酯或二烷基酯;一氯乙酸等卤化乙酸;苯甲酰氯;磺酸酯;硫酸;硫酸酯;离子交换树脂;螯合剂等。

[0399] 在工业上,磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸、磷酸单烷基酯和磷酸二烷基酯由于难以腐蚀不锈钢而优选。作为磷酸单酯和磷酸二酯,可以举出例如磷酸单乙酯、磷酸二乙酯、磷酸单丁酯、磷酸二丁酯、磷酸单(2-乙基己基)酯、磷酸二(2-乙基己基)酯等。

[0400] 此外,实质上不含水的磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸更优选作为停止剂。在以不含水的状态使用时,停止剂与催化剂的反应产物容易析出,因此,具有停止剂与催化剂的反应产物难以残留于多异氰酸酯组合物中的效果。

[0401] 此外,若以不含水的状态使用,则水与异氰酸酯的反应产物不会混入多异氰酸酯组合物中,因此多异氰酸酯组合物难以发生粘度上升,而且还具有不会降低对于有机溶剂的稀释性的效果。需要说明的是,本发明中所说的实质上不含水是指,只要为可表现出上述效果的程度则也可以含有水,关于其基准,相对于停止剂小于5.0质量%、优选小于2.0质量%、进一步优选小于0.50质量%。

[0402] 另外,作为使用脲基甲酸酯化催化剂时的其它优选的反应停止方法,有通过吸附剂来吸附催化剂从而停止反应的方法。另外,将吸附剂与上述反应停止剂组合来停止反应也是优选的方法。作为吸附剂的示例,可以举出硅胶、活性炭、活性氧化铝等。添加吸附剂的

量相对于反应中使用的异氰酸酯化合物优选为0.05~10质量%的添加量。

[0403] 反应终止后,未反应的异氰酸酯化合物和溶剂例如可以通过薄膜蒸馏法、溶剂提取法从多异氰酸酯组合物中分离。

[0404] 本实施方式中,可以在一个反应器中进行氨基甲酸酯化反应和脲基甲酸酯化反应。另外,也可以将两个反应器连结,将氨基甲酸酯化反应的工序和脲基甲酸酯化反应的工序分开实施。或者,还可以通过纵向排列配置几台反应器来连续地实施。

[0405] 以上,对本发明的优选实施方式进行了说明,但本发明不限于上述实施方式。

[0406] 即,本发明的一个方式还涉及一种聚氨酯化合物的制造方法,其通过上述的氨基甲酸酯化反应的工序得到具有氨酯键的聚氨酯化合物。根据本方式,通过式(1)所表示的化合物的添加,可促进氨基甲酸酯化反应,因此能够高效地得到聚氨酯化合物。

[0407] 另外,本发明的其它方式还涉及一种异氰酸酯组合物,其用于上述多异氰酸酯组合物的制造方法或上述聚氨酯化合物的制造方法。上述制造方法中,异氰酸酯化合物和式(1)所表示的化合物可以分别供至反应体系;也可以事先制备含有异氰酸酯化合物和式(1)所表示的化合物的异氰酸酯组合物,之后将该异氰酸酯组合物供至反应体系。

[0408] 即,本方式的异氰酸酯组合物含有异氰酸酯化合物、和相对于异氰酸酯组合物100质量份为 2.0×10^{-3} 质量份以上2.0质量份以下的式(1)所表示的化合物。通过制备这样的异氰酸酯组合物,可以简便地实施上述制造方法。

[0409] 以异氰酸酯组合物的总质量为基准,异氰酸酯组合物中的异氰酸酯化合物的含量可以为98质量%以上,也可以为99质量%以上。

[0410] 异氰酸酯组合物还可以进一步含有 α -甲基苯乙烯,其含量优选为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下。由此,可以更简便地实施添加有 α -甲基苯乙烯的上述制造方法。

[0411] 另外,异氰酸酯组合物还可以进一步含有苄基甲苯,其含量相对于异氰酸酯化合物100质量份优选为 5.0×10^{-4} 质量份以上2.0质量份以下。由此,可以更简便地实施添加有苄基甲苯的上述制造方法。

[0412] <缩二脲型异氰酸酯聚合物的制造方法>

[0413] 根据本实施方式的多异氰酸酯组合物,通过包含上述式(1)所表示的化合物,在基于多异氰酸酯与缩二脲化剂的反应生成异氰酸酯聚合物时,可起到能够高效地得到异氰酸酯聚合物的效果。

[0414] 作为缩二脲化剂,只要是结果能够形成缩二脲键的化合物就没有特别限制,可以例示出例如水、一元叔醇、甲酸、硫化氢、有机单伯胺、有机二伯胺等。其中优选为水。

[0415] 本发明人惊讶地发现,通过向多异氰酸酯与缩二脲化剂的反应(特别是生成脲化化合物的反应)中添加特定量的式(1)所表示的化合物,可以提高反应速度和异氰酸酯聚合物的制造效率。

[0416] 表现出这种效果的机理尚不明确,但本发明人推测是:式(1)所表示的化合物具有的氨酯键($-\text{NHC}=\text{O}-$)可促进多异氰酸酯与缩二脲化剂的反应。并且,若式(1)所表示的化合物的添加量相对于多异氰酸酯100质量份为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下,可以进一步提高上述效果。

[0417] 从可以进一步提高反应速度的方面考虑,式(1)所表示的化合物的添加量相对于多异氰酸酯100质量份优选为 3.0×10^{-4} 质量份以上、更优选为 5.0×10^{-4} 质量份以上、进一

步优选为 1.0×10^{-3} 质量份以上。

[0418] 另外,从充分抑制包含异氰酸酯聚合物的组合物的着色的方面考虑,式(1)所表示的化合物的添加量相对于多异氰酸酯100质量份优选为0.5质量份以下、更优选为0.3质量份以下、进一步优选为0.1质量份以下。

[0419] 可以向多异氰酸酯与缩二脲化剂的反应中仅添加一种式(1)所表示的化合物,也可以添加两种以上。需要说明的是,在添加两种以上式(1)所表示的化合物时,式(1)所表示的化合物的添加量为该两种以上的总量。

[0420] 本实施方式中,还可以向多异氰酸酯与缩二脲化剂的反应中进一步添加不饱和键化合物。通过添加不饱和键化合物,特别可起到能够进一步促进缩二脲化反应(对脲键附加异氰酸酯的反应)的反应的效果。

[0421] 根据本实施方式的多异氰酸酯组合物,通过添加不饱和键化合物,可以促进缩二脲化反应,可以缩短反应时间,可以充分抑制包含作为产品的异氰酸酯聚合物的组合物的着色。

[0422] 通过添加不饱和键化合物而起到上述效果的机理尚不明确,但本发明人推测是:通过不饱和键化合物的不饱和键配位于脲键,从而提高了缩二脲化反应速度。

[0423] 从充分得到不饱和键化合物的添加所带来的效果的方面考虑,不饱和键化合物的添加量相对于多异氰酸酯100质量份优选为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下。

[0424] 另外,从可以进一步促进缩二脲化反应的方面考虑,不饱和键化合物的添加量相对于多异氰酸酯100质量份更优选为 3.0×10^{-4} 质量份以上、进一步优选为 5.0×10^{-4} 质量份以上、更进一步优选为 1.0×10^{-3} 质量份以上。

[0425] 另外,从防止着色的方面出发,不饱和键化合物的添加量相对于多异氰酸酯100质量份更优选为0.5质量份以下、进一步优选为0.3质量份以下、更进一步优选为0.1质量份以下。

[0426] 本实施方式中,可以向多异氰酸酯与缩二脲化剂的反应中进一步添加惰性化合物。通过添加惰性化合物,反应体系中的多异氰酸酯的溶解性提高,反应效率进一步提高。另外,惰性化合物的添加还起到在多异氰酸酯与缩二脲化剂的反应后未反应的多异氰酸酯容易蒸馏除去的效果。该情况下,从更有效地得到上述效果的方面考虑,惰性化合物的添加量相对于多异氰酸酯100质量份优选为 2.0×10^{-4} 质量份以上、更优选为 2.0×10^{-3} 质量份以上、进一步优选为 3.0×10^{-2} 质量份以上。

[0427] 另外,为了避免惰性化合物混入异氰酸酯聚合物中,惰性化合物的添加量相对于多异氰酸酯100质量份优选为1.5质量份以下、更优选为1.3质量份以下、进一步优选为1.0质量份以下。

[0428] 本实施方式中,通过多异氰酸酯与缩二脲化剂的脲化反应而得到脲化合物,接下来,通过多异氰酸酯与脲化合物的缩二脲化反应(对脲键附加异氰酸酯的反应),得到缩二脲化合物。

[0429] 关于供反应的多异氰酸酯与缩二脲化剂的比例,相对于缩二脲化剂的摩尔数为1,优选多异氰酸酯的异氰酸酯基的摩尔数为4~40。该下限值更优选为5。另外,上限值更优选为30、进一步优选为20。若多异氰酸酯的异氰酸酯基的摩尔数为4以上,则可以制造低粘度的多异氰酸酯组合物。另外,若多异氰酸酯的异氰酸酯基的摩尔数小于40,则可以确保充分

的生产效率。

[0430] 脲化反应、随后的缩二脲化反应的反应温度优选为70℃~200℃。下限值更优选为80℃、进一步优选为90℃。另外,上限值更优选为180℃、进一步优选为170℃。通过为70℃以上,可以维持充分的反应速度,通过为200℃以下,可以抑制所得到的包含异氰酸酯聚合物的组合物的着色。

[0431] 另外,反应时间优选为10分钟~24小时、更优选为15分钟~15小时、进一步优选为20分钟~10小时。

[0432] 这些反应还可以以分批式实施,但从生产率等出发,优选连续法。特别优选适用日本特公昭62-41496号公报中公开的下述连续制造方法:在搅拌均质下进行二异氰酸酯与缩二脲化剂的反应后,进一步将上述反应产物导入管式反应器中,在上述管式反应器中在挤出流动下进行反应。

[0433] 另外,在缩二脲化反应时可以使用溶剂。通过使用溶剂,能够使多异氰酸酯和缩二脲化剂溶解,在反应条件下形成均匀相。通过使用溶剂,能够抑制聚脲等副产物的生成。对于水等缩二脲化剂的溶解度低的溶剂来说,添加量增多,反应终止后在分离和回收溶剂时不经济,因而不优选。该溶剂优选水等缩二脲化剂的溶解度为0.5质量%以上。另外,若考虑未反应二异氰酸酯等的回收分离,则溶剂的沸点优选比原料二异氰酸酯的沸点低。

[0434] 作为具体的溶剂,可以例示出不含有活性氢基的乙二醇系溶剂、丙二醇系溶剂、磷酸烷基酯系溶剂。作为乙二醇系溶剂,可以举出乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单正丙醚乙酸酯、乙二醇单异丙醚乙酸酯、乙二醇单正丁醚乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二正丙醚、乙二醇二异丙醚、乙二醇二正丁醚、乙二醇甲基乙醚、乙二醇甲基异丙醚、乙二醇甲基正丁醚、乙二醇乙基正丙醚、乙二醇乙基异丙醚、乙二醇乙基正丁醚、乙二醇正丙基正丁醚、乙二醇异丙基正丁醚、二乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单正丙醚乙酸酯、二乙二醇单异丙醚乙酸酯、二乙二醇单正丁醚乙酸酯、二乙二醇二乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二正丙醚、二乙二醇二异丙醚、二乙二醇二正丁醚、二乙二醇甲基乙醚、二乙二醇甲基异丙醚、二乙二醇甲基正丙醚、二乙二醇甲基正丁醚、二乙二醇乙基异丙醚、二乙二醇乙基正丙醚、二乙二醇乙基正丁醚、二乙二醇正丙基正丁醚、二乙二醇异丙基正丁醚等。

[0435] 另外,作为丙二醇系溶剂,可以举出丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单正丙醚乙酸酯、丙二醇单异丙醚乙酸酯、丙二醇单正丁醚乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇二正丙醚、丙二醇二异丙醚、丙二醇二正丁醚、丙二醇甲乙醚、丙二醇甲基异丙醚、丙二醇甲基正丁醚、丙二醇乙基正丙醚、丙二醇乙基异丙醚、丙二醇乙基正丁醚、丙二醇正丙基正丁醚、丙二醇异丙基正丁醚、二丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇单正丙醚乙酸酯、二丙二醇单异丙醚乙酸酯、二丙二醇单正丁醚乙酸酯、二丙二醇二乙酸酯、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、二丙二醇二正丙醚、二丙二醇二异丙醚、二丙二醇二正丁醚、二丙二醇甲乙醚、二丙二醇甲基异丙醚、二丙二醇甲基正丙醚、二丙二醇甲基正丁醚、二丙二醇乙基异丙醚、二丙二醇乙基正丙醚、二丙二醇乙基正丁醚、二丙二醇正丙基正丁醚、二丙二醇异丙基正丁醚等。

[0436] 作为优选的乙二醇系溶剂,可以举出乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、二乙二醇二甲醚等,作为优选的丙二醇系溶剂,可以举出丙二醇单甲醚乙

酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇二甲醚等。

[0437] 另外,作为磷酸烷基酯系溶剂,可以举出例如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯等,优选磷酸三甲酯或磷酸三乙酯。它们可以单独或将2种以上混合使用。优选的溶剂的混合质量比例为乙二醇系溶剂/磷酸系溶剂为3/7~9/1,优选的用量相对于二异氰酸酯与溶剂的总质量为20~50质量%。

[0438] 反应终止后,未反应的多异氰酸酯或溶剂例如可以通过薄膜蒸馏法或溶剂提取法等处理从包含异氰酸酯聚合物的组合物中分离。

[0439] 通过进行这些处理,以包含异氰酸酯聚合物的组合物的总质量为基准,优选将包含异氰酸酯聚合物的组合物中含有的多异氰酸酯浓度控制为2质量%以下。多异氰酸酯浓度的上限值更优选为1.5质量%以下、进一步优选为1.0质量%以下、更进一步优选为0.7质量%以下、更进一步优选为0.5质量%以下。通过使多异氰酸酯浓度为上述上限值以下,可以进一步降低包含异氰酸酯聚合物的组合物的毒性,可以提高安全性。

[0440] 本实施方式中得到的包含具有缩二脲键的异氰酸酯聚合物的组合物的异氰酸酯基的数量平均值优选为3.0以上。另外,更优选为3.1以上、进一步优选为3.2以上。通过使异氰酸酯聚合物中的异氰酸酯基的数量的平均值为3.0以上,可以表现出作为涂料用的固化剂使用时的交联性。

[0441] (III)含有多异氰酸酯和惰性化合物的多异氰酸酯组合物。

[0442] 本实施方式的多异氰酸酯组合物以其总质量为基准含有97质量%以上的多异氰酸酯和20质量ppm以上 2.0×10^4 质量ppm以下的惰性化合物(选自由化合物A~化合物G组成的组中的至少一种化合物)。

[0443] 本实施方式的多异氰酸酯组合物中,多异氰酸酯的含量为97质量%以上、优选为98质量%以上。需要说明的是,二异氰酸酯的含量可以为99.5质量%以下,也可以为99质量%以下。惰性化合物的含量相对于多异氰酸酯100质量份优选为 2.0×10^{-3} 质量份以上2.0质量份以下。

[0444] 本发明人发现:在利用本实施方式的多异氰酸酯组合物制造含有异氰脲酸酯结构(式(3)所表示的结构)、亚氨基噁二嗪二酮结构(式(5)所表示的结构)或脲二酮结构(式(7)所表示的结构)的异氰酸酯聚合物时,能够以更少的催化剂量促进同时进行的异氰脲酸酯化反应、亚氨基噁二嗪二酮化反应和脲二酮化反应。由于会引起包含异氰酸酯聚合物的组合物的热黄变性的增加和耐候性的恶化,因此,由于能够降低上述异氰酸酯聚合物的制造方法中使用的催化剂的用量,从而起到改善所得到的包含异氰酸酯聚合物的组合物的热黄变性及耐候性的显著效果。表现出这种效果的机理尚不明确,但推测是因为:通过存在上述惰性化合物,反应体系内的极性降低,催化剂被活化。

[0445] 从更有效地得到上述效果的方面考虑,本实施方式的多异氰酸酯组合物中含有的惰性化合物的量相对于多异氰酸酯100质量份优选为 2.0×10^{-4} 质量份以上、更优选为 2.0×10^{-3} 质量份以上、进一步优选为 3.0×10^{-2} 质量份以上。另外,惰性化合物的含量相对于多异氰酸酯100质量份优选为2.0质量份以下、更优选为1.3质量份以下、进一步优选为1.0质量份以下。若惰性化合物的含量为2.0质量份以下,则具有难以引起着色的倾向。

[0446] 本实施方式的多异氰酸酯组合物中可以包含式(1)所表示的化合物。通过利用进一步含有式(1)所表示的化合物的二异氰酸酯组合物来进行异氰脲酸酯化反应等反应,异

氰脲酸酯化反应等反应的反应性进一步提高,同时可以进一步降低催化剂量。起到这种效果的机理尚不明确,但本发明人推测原因是:由于式(1)所表示的化合物具有的氨基甲酸酯基(-NHC(=O)-)配位于催化剂而使催化剂稳定化。

[0447] 若氨基甲酸酯基(-NHC(=O)-)残存于异氰酸酯聚合物中,则有时会引起热黄变或着色。但是,式(1)所表示的化合物的氨基甲酸酯基由于其热分解温度低,因此,通过在异氰脲酸酯化反应等反应后对未反应的多异氰酸酯进行蒸馏精制时的加热,发生热分解的情况多,难以作为杂质残存于含有异氰酸酯聚合物的组合物中。因此,式(1)所表示的化合物具有难以引起包含所得到的异氰酸酯聚合物的组合物的热黄变及耐候性恶化的优点。

[0448] 本实施方式的多异氰酸酯组合物中含有的式(1)所表示的化合物的量相对于多异氰酸酯100质量份优选为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下。通过使式(1)所表示的化合物的含量在上述范围,异氰脲酸酯化反应等反应中的反应性进一步提高,可以进一步降低催化剂量。

[0449] 从可以进一步降低催化剂量的方面考虑,式(1)所表示的化合物的含量相对于多异氰酸酯100质量份更优选为 3.0×10^{-4} 质量份以上、进一步优选为 5.0×10^{-4} 质量份以上、更进一步优选为 1.0×10^{-3} 质量份以上。另外,从防止着色的方面考虑,式(1)所表示的化合物的含量相对于多异氰酸酯100质量份更优选为0.5质量份以下、进一步优选为0.3质量份以下、更进一步优选为0.1质量份以下。

[0450] 本实施方式的多异氰酸酯组合物中可以进一步含有不饱和键化合物。通过进一步含有不饱和键化合物,本实施方式的多异氰酸酯组合物的异氰脲酸酯化反应等反应中的反应性进一步提高,同时可以进一步降低催化剂量。起到这种效果的机理尚不明确,但本发明人推测原因是:由于不饱和键化合物的不饱和键配位于催化剂而使催化活性提高。

[0451] 为了更多地得到催化活性的提高效果,优选增加供异氰脲酸酯化反应等反应的不饱和键化合物的量。本实施方式中,添加到异氰脲酸酯化反应的反应体系中的不饱和键化合物的量相对于多异氰酸酯100质量份优选为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下。若以这样的范围含有不饱和键化合物,则异氰脲酸酯化反应等反应的反应性进一步提高,可以进一步降低催化剂量。

[0452] 从可以进一步降低催化剂量的方面考虑,多异氰酸酯组合物中含有的不饱和键化合物的量相对于多异氰酸酯100质量份更优选为 3.0×10^{-4} 质量份以上、进一步优选为 5.0×10^{-4} 质量份以上、更进一步优选为 1.0×10^{-3} 质量份以上。

[0453] 另外,从防止由过量的不饱和键化合物引起的着色的方面考虑,添加到异氰脲酸酯化反应等反应的反应体系中的不饱和键化合物的量相对于异氰酸酯100质量份更优选为0.5质量份以下、进一步优选为0.3质量份以下、更进一步优选为0.1质量份以下。

[0454] 对本实施方式的利用多异氰酸酯组合物制造异氰酸酯聚合物的方法进行说明。需要说明的是,主要对异氰脲酸酯化反应进行说明,如后所述,根据所使用的催化剂或反应条件的不同,也可以产生亚氨基噁二嗪二酮化反应和脲二酮化反应。

[0455] <异氰脲酸酯型异氰酸酯聚合物的制造方法>

[0456] 异氰脲酸酯化反应优选在异氰脲酸酯化催化剂的存在下进行。

[0457] 作为具体的异氰脲酸酯化催化剂,例如一般优选具有碱性的化合物,可以例示出以下的化合物。

[0458] (i) 四烷基铵(四甲基铵、四乙基铵等)的氢氧化物或有机酸盐(例如,乙酸盐、丁酸盐、癸酸盐等盐)、

[0459] (ii) 三烷基羟烷基铵(三甲基羟丙基铵、三甲基羟乙基铵、三乙基羟丙基铵、三乙基羟乙基铵等)的氢氧化物或有机酸盐(例如,乙酸盐、丁酸盐、癸酸盐等盐)、

[0460] (iii) 乙酸、癸酸、辛酸、十四酸等烷基羧酸的金属盐(例如,锡盐、锌盐、铅盐、钠盐、钾盐等)、

[0461] (iv) 钠、钾等的金属醇盐、

[0462] (v) 含有氨基甲硅烷基的化合物(例如,六甲基二硅氮烷等)。

[0463] (vi) 三丁基膦等磷系化合物。

[0464] (vii) 氟化合物或聚氟化氢化合物(例如,四甲基氟化铵水合物、四乙基氟化铵等四烷基氟化铵等)

[0465] (viii) 由包含下述式(28)或式(29)所表示的结构的化合物(例如,3,3,3-三氟丙酸;3,3,4,4,4-五氟丁酸;3,3,4,4,5,5,5-七氟戊酸;3,3-二氟-2-丙烯酸等)、和季铵离子或季磷鎓离子构成的化合物。

[0466] $R^{19}=CR'-C(=O)O-$ (28)

[0467] $R^{20}-CR'_2-C(=O)O-$ (29)

[0468] (式中, R^{19} 和 R^{20} 各自独立地表示碳原子数为1~30的全氟烷基, R' 各自独立地表示选自氢原子、碳原子数为1~20的烷基以及芳香族基团组成的组中的1种,它们可以含有杂原子。)

[0469] 需要说明的是, R^{19} 和 R^{20} 可以各自独立地为直链状、支链状或者环状的饱和全氟烷基或不饱和全氟烷基。

[0470] 上述之中,从催化效率和异氰脲酸酯化反应选择性的方面出发,优选上述催化剂(i)或(ii)。

[0471] 另外,在形成的脲二酮结构(式(7)所表示的结构)的比例较多的情况下,优选使用上述的催化剂(vi)。

[0472] 另外,在希望以较多的比例形成亚氨基噁二嗪二酮结构(式(5)所表示的结构)的比例的情况下,优选使用催化剂(vii)或催化剂(viii)。

[0473] 添加到异氰脲酸酯化反应的反应体系中的异氰脲酸酯化催化剂的量可以根据所使用的催化剂的种类或反应体系中的其它成分的浓度等适当调整,例如,相对于异氰酸酯100质量份可以为 1.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下。从抑制产物的着色或变色以及控制反应的方面出发,异氰脲酸酯化催化剂的用量的上限值优选为 5.0×10^{-1} 质量份以下、更优选为 1.0×10^{-1} 质量份以下、进一步优选为 2.0×10^{-2} 质量份以下。从反应性的方面出发,异氰脲酸酯化催化剂的用量的下限值更优选为 1.0×10^{-3} 质量份以上、进一步优选为 2.0×10^{-3} 质量份以上。

[0474] 上述所示的异氰脲酸酯化催化剂也可以同时形成脲基甲酸酯催化剂。因此,也可以在异氰脲酸酯化反应前或反应中添加含羟基化合物,使异氰脲酸酯化反应与脲基甲酸酯化反应同时进行。

[0475] 该情况下的含羟基化合物优选是指在仅由碳、氢和氧形成的1分子中具有1个或2个羟基的化合物。进一步优选为仅具有1个羟基的化合物。作为具有1个羟基的化合物的具

体例,可以例示出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇等,作为具有2个羟基的化合物,可以例示出乙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-乙基己二醇等,也可以合用2种以上。

[0476] 对异氰脲酸酯化反应的反应温度没有特别限定,优选为0℃~200℃。小于0℃时,反应速度小、不实用,若以超过200℃的高温进行反应,则具有容易产生副反应或产物的极度着色等的倾向。其中,从反应速度的方面出发,反应温度的下限值更优选为40℃、进一步优选为50℃、最优选为60℃。从产物自身的着色或所得到的多异氰酸酯的方面出发,反应温度的上限值更优选为150℃、为40℃~150℃。从产物的着色的方面出发,聚合反应温度的上限值更优选为150℃以下、进一步优选为120℃、最优选为110℃。

[0477] 对异氰脲酸酯化反应的反应时间没有特别限制,例如,可以在10秒~24小时的范围实施。

[0478] 作为异氰脲酸酯化反应的终点的确认方法,可以例示出测定反应混合物中的异氰酸酯基的含量(NCO%)的方法、测定折射率的方法、基于反应混合物的凝胶渗透色谱法测定的方法等。需要说明的是,反应混合物中的异氰酸酯基的含量(NCO%)的测定方法如后所述。

[0479] 若异氰脲酸酯化反应过度进行,则产物的粘度上升,异氰脲酸酯化合物的含有比例增加,有时无法得到目标物性的产品,因此,反应的转化率(反应后的多异氰酸酯相对于多异氰酸酯的初始量的比例)优选止于50%以下(更优选为40%以下、进一步优选为25%以下)。另外,从充分得到异氰脲酸酯化合物的产量的方面考虑,反应的转化率优选为5%以上、更优选为10%以上、更优选为15%以上。

[0480] 本实施方式中,在异氰脲酸酯化反应达到目标转化率的阶段,加入催化停止剂使异氰脲酸酯化催化剂失活,从而可以使异氰脲酸酯化反应停止。若不加入催化停止剂,则异氰脲酸酯化反应在异氰酸酯聚合物的蒸馏精制时进一步进行,有时会引起产品的高粘度化或凝胶成分的产生。为了防止异氰脲酸酯化反应在蒸馏精制时进行,优选加入催化停止剂使异氰脲酸酯化催化剂失活。本实施方式中,可以通过添加惰性化合物(选自由化合物A~化合物G组成的组中的至少一种化合物)来充分抑制催化剂用量,因此,即使在加入催化停止剂的情况下,也可以充分改善热黄变或耐候性。作为异氰脲酸酯化催化剂,优选化合物B。

[0481] 作为催化停止剂,可以使用例如硫酸、磷酸、酸式磷酸酯类、盐酸、磺酸化合物等。催化停止剂与催化剂的反应物以固体形式析出的情况下,优选利用过滤器或使用硅藻土的过滤等方法进行分离。

[0482] 异氰脲酸酯化反应可以在溶剂存在的条件下实施,也可以在不存在溶剂的条件下实施,但从反应控制的容易性和操作的容易性的方面出发,希望在溶剂的存在下进行。

[0483] 作为异氰脲酸酯化反应中使用的溶剂,选择对所使用的多异氰酸酯为惰性、且可将原料的异氰酸酯和生成的异氰脲酸酯化合物溶解的溶剂。具体来说,作为溶剂,可以单独或混合使用乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯等乙酸酯类;苯、甲苯、二甲苯、单氯苯等芳香族烃类等。

[0484] 另外,在不存在溶剂的条件下进行异氰脲酸酯化反应的情况下,通过使转化率止于50%以下,未反应的多异氰酸酯作为溶剂发挥作用,可以将生成的异氰脲酸酯化合物溶解。从这种方面考虑,不存在溶剂的条件下的异氰脲酸酯化反应的转化率优选为5%~

50%、更优选为10%~40%。

[0485] 在异氰脲酸酯化反应的反应终止后,例如,可以通过从反应体系中除去未反应的多异氰酸酯和溶剂来回收异氰脲酸酯化合物。对除去的方法没有特别限制,例如可以通过蒸馏精制将未反应的多异氰酸酯和溶剂除去。另外,希望该除去在低温下进行,例如,优选使用降膜式蒸发罐、薄膜蒸发装置、分子蒸馏装置等对于液体的蒸发面积大、蒸发效率高的装置来实施。

[0486] 优选通过进行这些除去,将包含异氰酸酯聚合物的组合物中含有的多异氰酸酯浓度控制为1质量%以下。二异氰酸酯浓度的上限值更优选为0.7质量%以下、进一步优选为0.5质量%以下、更进一步优选为0.3质量%以下。通过使多异氰酸酯浓度为上述上限值以下,可以进一步降低包含异氰酸酯聚合物的组合物的毒性,可以提高安全性。

[0487] 在利用本实施方式的方法得到的含有包含异氰脲酸酯结构的异氰酸酯聚合物的组合物中,异氰酸酯基数的平均值优选为2.3以上。另外,更优选为2.5以上、进一步优选为2.7以上、更进一步优选为3.0以上、更进一步优选为3.2以上。

[0488] 通过使异氰酸酯基数的平均值为2.3以上,可以表现出作为涂料用的固化剂使用时的交联性。

[0489] 在实施异氰脲酸酯化反应时,可以将多异氰酸酯、以及选自由上述化合物A~化合物G组成的组中的至少一种化合物各自独立地供至反应体系,也可以事先制备含有多异氰酸酯、以及选自由上述化合物A~化合物G组成的组中的至少一种化合物的多异氰酸酯组合物,之后将该多异氰酸酯组合物供至反应体系。

[0490] 本实施方式中,供至异氰脲酸酯化反应等的多异氰酸酯组合物例如含有多异氰酸酯、和相对于多异氰酸酯100质量份为 5.0×10^{-4} 质量份以上2.0质量份以下的选自由上述化合物A~化合物G组成的组中的至少一种化合物。通过制备这样的多异氰酸酯组合物,可以更简便地实施异氰脲酸酯化反应等。

[0491] 以多异氰酸酯组合物的总质量为基准,多异氰酸酯组合物中的多异氰酸酯的含量可以为98质量%以上,也可以为99质量%以上。

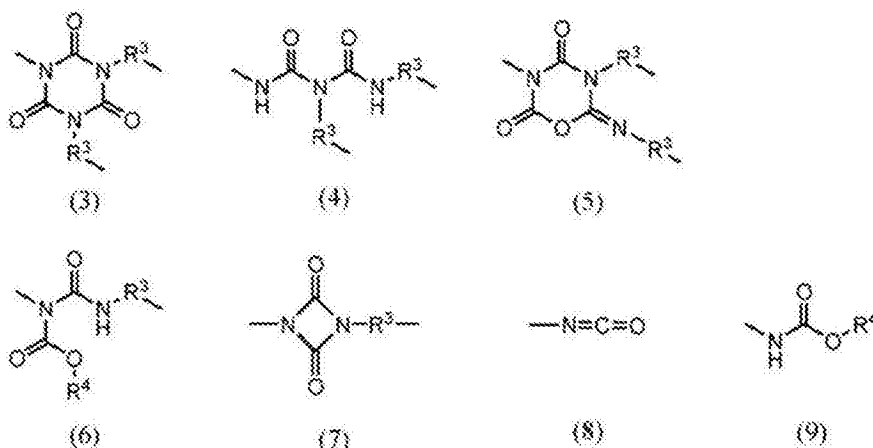
[0492] 另外,本实施方式的多异氰酸酯组合物还可以进一步含有式(1)所表示的化合物。式(1)所表示的化合物的含量相对于多异氰酸酯100质量份优选为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下。

[0493] 另外,本实施方式的多异氰酸酯组合物还可以进一步含有不饱和键化合物。不饱和键化合物的含量相对于多异氰酸酯100质量份优选为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下。由此,可以容易地实施添加了不饱和键化合物的异氰脲酸酯化反应。

[0494] <异氰酸酯聚合物>

[0495] 本实施方式的多异氰酸酯组合物适合于异氰酸酯聚合物(将多异氰酸酯聚合而得到的异氰酸酯聚合物)的制造。在多异氰酸酯为二异氰酸酯的情况下,异氰酸酯聚合物具有下述式(2)所表示的单元,且具有下述式(3)~(9)所表示的单元中的至少1种以上的单元。需要说明的是,构成异氰酸酯聚合物的氮原子与碳原子键合。

[0496] $O=C=N-R^3-$ (2)



[0497]

[0498] (式中, R^3 表示2价的烃基, R^4 表示1价的有机基团, 复数个的 R^3 和 R^4 可以相同, 也可以不同。)

[0499] 式 (3) ~ (7) 中, R^3 为来自多异氰酸酯的基团。在多异氰酸酯为式 (10) 所表示的化合物且是 c 为2的二异氰酸酯的情况下, R^3 与式 (1) 中的 R^1 的定义相同。

[0500] 式 (6) 或式 (9) 中, R^4 取决于制造异氰酸酯聚合物时使用的化合物, 例如, 在使用醇的情况下, 为从上述醇中除去羟基 (OH基) 而得到的残基。

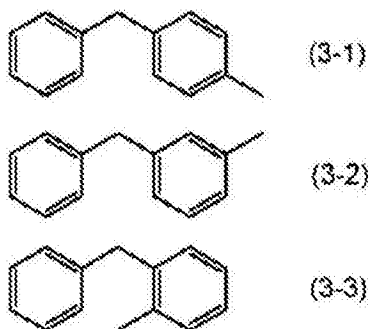
[0501] 下面, 对本实施方式进行更具体的说明。

[0502] (异氰脲酸酯化合物的制造方法)

[0503] 本实施方式的异氰脲酸酯化合物的制造方法具有下述工序: 通过具有异氰酸酯基的异氰酸酯化合物的异氰脲酸酯化反应, 得到具有异氰脲酸酯结构的异氰脲酸酯化合物的工序, 该制造方法的特征在于, 在相对于异氰酸酯化合物100质量份添加有 2.0×10^{-3} 质量份以上2.0质量份以下的苄基甲苯的反应体系中, 进行异氰脲酸酯化反应。

[0504] 一般来说, 若原料中混杂有芳香族化合物, 则所得到的异氰脲酸酯化合物产生着色的情况多, 令人惊讶的是, 本发明人发现: 通过将特定量的苄基甲苯供至异氰脲酸酯化反应, 能够以更少的催化剂量来实施异氰脲酸酯化反应。如上所述在异氰脲酸酯化合物的制造中使用的催化剂会引起异氰脲酸酯化合物的热黄变性的增加及耐候性的恶化, 因此, 通过降低催化剂的用量, 可起到改善异氰脲酸酯化合物的热黄变性及耐候性的显著效果。表现出这种效果的机理尚不明确, 但推测是因为: 通过存在苄基甲苯, 从而反应体系内的极性降低, 催化剂得到活化。

[0505] 苄基甲苯存在下述式 (3-1)、(3-2) 和 (3-3) 所表示的3种异构体, 本实施方式中, 作为苄基甲苯, 可以使用这些中的任一种异构体, 另外也可以使用这些异构体的混合物。需要说明的是, 苄基甲苯的含量表示异构体的总含量。

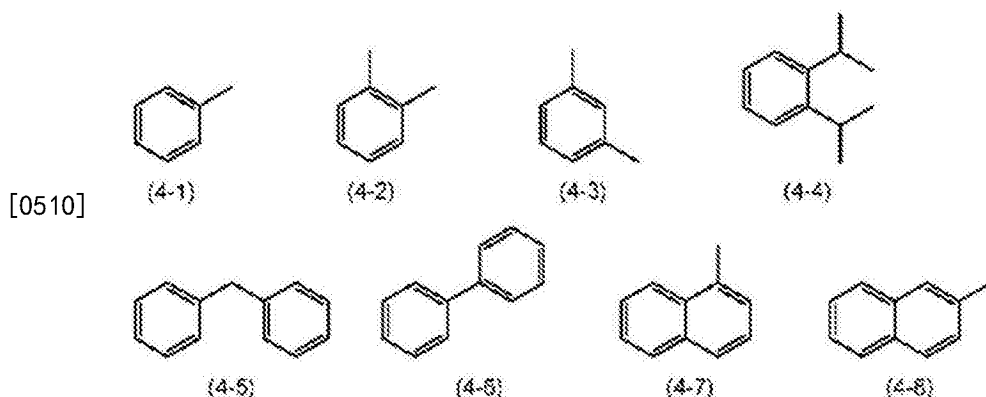


[0506]

[0507] 从更有效地得到上述效果的方面考虑,异氰脲酸酯化反应的反应体系中所添加的苄基甲苯的量相对于异氰酸酯化合物100质量份优选为 5.0×10^{-4} 质量份以上、更优选为 2.0×10^{-3} 质量份以上、进一步优选为 3.0×10^{-2} 质量份以上。

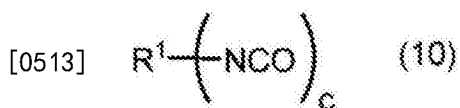
[0508] 另外,若加入过多的苄基甲苯则有时会引起着色,因而,异氰脲酸酯化反应的反应体系中所添加的苄基甲苯的量相对于异氰酸酯化合物100质量份优选为2.0质量份以下、更优选为1.3质量份以下、进一步优选为1.0质量份以下。

[0509] 需要说明的是,市售的苄基甲苯等中有时包含下述式(4-1)~(4-8)所表示的化合物,本实施方式中,可以直接使用包含这些化合物的苄基甲苯,也可以使用通过蒸馏精制等进行了精制的苄基甲苯。需要说明的是,异氰脲酸酯化反应的反应体系中的这些化合物的含量相对于苄基甲苯100质量份优选为10质量份以下。



[0511] 对本实施方式中的异氰酸酯化合物没有特别限制,可以根据目标异氰脲酸酯化合物适当变更。例如,从得到可以适合用于要求耐候性的用途的异氰脲酸酯化合物的方面考虑,优选脂肪族二异氰酸酯和/或脂环式二异氰酸酯。另外,出于适用于不要求耐候性等的领域的目的,还可以选择芳香族二异氰酸酯。

[0512] 从更显著地发挥本发明的效果的方面考虑,异氰酸酯化合物可以为具有2个以上异氰酸酯基的异氰酸酯化合物,也可以为具有2~4个异氰酸酯基的异氰酸酯化合物,还可以为具有2个异氰酸酯基的异氰酸酯化合物。另外,异氰酸酯化合物可以为下述式(10)所表示的化合物。



[0514] 式中,c表示2~4的整数, R^1 表示c价的有机基团。

[0515] 作为 R^1 ,可以举出例如脂肪族烃基、脂环式烃基(具有脂环基的烃基)、芳香族烃基(具有芳香环的烃基)。

[0516] 作为脂肪族烃基,可以举出例如碳原子数为1~40(优选为4~30)的基团。另外,作为脂肪族烃基的具体例,可以举出从丁烷(各异构体)、戊烷(各异构体)、己烷(各异构体)、庚烷(各异构体)、辛烷(各异构体)、癸烷(各异构体)、十二烷(各异构体)、十八烷(各异构体)等脂肪族烃除去c个氢原子而得到的基团。

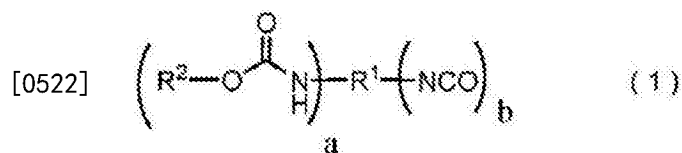
[0517] 作为脂环式烃基,可以举出例如碳原子数为6~40(优选为8~30)的基团。另外,作为脂环式烃基的具体例,可以举出从环己烷、二甲基环己烷(各异构体)、四甲基环己烷(各异构体)、二环己基甲烷、环庚烷、环辛烷等脂环式烃除去c个氢原子而得到的基团。

[0518] 作为芳香族烃基,可以举出例如碳原子数为6~40(优选为8~30)的基团。另外,作为芳香族烃基的具体例,可以举出从苯、甲苯、二甲苯(各异构体)、萘、二苯基甲烷、联苯等芳香族烃除去c个氢原子而得到的基团。

[0519] 另外, R^1 也可以为在上述基团上取代有卤原子、烷氧基、烷氧羰基等取代基的基团。

[0520] 作为异氰酸酯化合物的具体例,可以举出四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-二异氰酸根合己烷、赖氨酸二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)-环己烷、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯(各异构体)、赖氨酸三异氰酸酯等。这些之中,从适合于要求耐候性和耐热黄变性的用途、且工业上获得容易的方面考虑,优选六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯。另外,异氰酸酯化合物可以单独使用,也可以合用两种以上。

[0521] 本实施方式中,也可以在进一步添加了、异氰酸酯化合物的异氰酸酯基的一部分或全部与苯酚反应而形成氨基键而成的化合物的反应体系中进行异氰脲酸酯化反应。即,在异氰酸酯化合物为式(10)所表示的化合物时,可以向异氰脲酸酯化反应中进一步供给下述式(1)所表示的化合物。



[0523] 式中, R^1 与式(10)中的 R^1 含义相同,a表示1~4的整数,b表示0~3的整数,a与b之和与式(10)中的c为相同值($a+b=c$)。

[0524] 通过除了上述苯基甲苯外还将式(10)所表示的化合物供至异氰脲酸酯化反应,从而异氰脲酸酯化反应的反应性进一步提高,同时可以进一步降低催化剂量。表现出这种效果的机理尚不明确,但本发明人推测原因是:由于式(1)所表示的化合物具有的氨基甲酸酯基($-NHC(=O)-$)配位于催化剂而使催化剂稳定化。

[0525] 另外,若氨基甲酸酯基($-NHC(=O)-$)残存于异氰脲酸酯化合物中,有时会引起热黄变或着色,但由于式(1)所表示的化合物的氨基甲酸酯基的热分解温度低,因而,通过在异氰脲酸酯化反应后对未反应的异氰脲酸酯化合物进行蒸馏分离时的加热,从而发生热分解。式(1)所表示的化合物的热分解物为异氰脲酸酯化合物和苯酚,它们均容易由异氰脲酸酯化合物蒸馏分离,因此,来自式(1)所表示的化合物的杂质难以残存于异氰脲酸酯化合物中。因此,式(1)所表示的化合物具有难以引起异氰脲酸酯化合物的热黄变和耐候性恶化的优点。

[0526] 为了更多地得到催化剂的稳定化效果,优选增加供至异氰脲酸酯化反应的式(1)所表示的化合物的量,另一方面,若式(1)所表示的化合物的量过多,则有可能引起着色。因此,本实施方式中,添加至异氰脲酸酯化反应的反应体系中的式(1)所表示的化合物的量相对于异氰酸酯化合物100质量份优选为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下。通过以这样的范围提供式(1)所表示的化合物,异氰脲酸酯化反应的反应性进一步提高,可以进一步降低催化剂量。

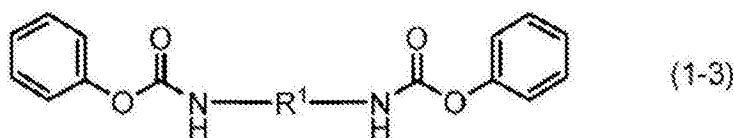
[0527] 从可以进一步降低催化剂量的方面考虑,添加至异氰脲酸酯化反应的反应体系中

的式(1)所表示的化合物的量相对于异氰酸酯化合物100质量份更优选为 3.0×10^{-4} 质量份以上、进一步优选为 5.0×10^{-4} 质量份以上、更进一步优选为 1.0×10^{-3} 质量份以上。

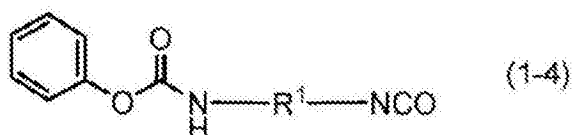
[0528] 另外,从防止着色的方面考虑,添加至异氰脲酸酯化反应的反应体系中的式(1)所表示的化合物的量相对于异氰酸酯化合物100质量份更优选为0.5质量份以下、进一步优选为0.3质量份以下、更进一步优选为0.1质量份以下。

[0529] 可以向异氰脲酸酯化反应的反应体系中仅添加一种式(1)所表示的化合物,也可以添加两种以上。需要说明的是,在添加两种以上的式(1)所表示的化合物时,式(1)所表示的化合物的添加量为该两种以上的总量。

[0530] 异氰酸酯化合物为具有2个异氰酸酯基的化合物时(即,式(10)中的c为2、 R^1 为2价的有机基团时),作为式(1)所表示的化合物,可以举出下述式(1-3)所表示的化合物和下述式(1-4)所表示的化合物。需要说明的是,式中, R^1 表示与式(1)中的 R^1 相同的2价的有机基团。



[0531]



[0532] 本实施方式中,也可以在进一步添加了 α -甲基苯乙烯的反应体系中进行异氰脲酸酯化反应。通过除了上述苄基甲苯外还将 α -甲基苯乙烯供至异氰脲酸酯化反应,从而异氰脲酸酯化反应的反应性进一步提高,同时可以进一步降低催化剂量。表现出这种效果的机理尚不明确,但本发明人推测原因是:由于 α -甲基苯乙烯的不饱和键配位于催化剂而使催化活性提高。

[0533] 为了更多地得到催化活性的提高效果,优选增加供至异氰脲酸酯化反应的 α -甲基苯乙烯的量,另一方面,若 α -甲基苯乙烯的量过多,则有可能引起着色。因此,本实施方式中,添加至异氰脲酸酯化反应的反应体系中的 α -甲基苯乙烯的量相对于异氰酸酯化合物100质量份优选为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下。通过以这种范围添加 α -甲基苯乙烯,异氰脲酸酯化反应的反应性进一步提高,可以进一步降低催化剂量。

[0534] 从可以进一步降低催化剂量的方面考虑,添加至异氰脲酸酯化反应的反应体系中的 α -甲基苯乙烯的量相对于异氰酸酯化合物100质量份更优选为 3.0×10^{-4} 质量份以上、进一步优选为 5.0×10^{-4} 质量份以上、更进一步优选为 1.0×10^{-3} 质量份以上。

[0535] 另外,从防止着色的方面出发,添加至异氰脲酸酯化反应的反应体系中的 α -甲基苯乙烯的量相对于异氰酸酯化合物100质量份更优选为0.5质量份以下、进一步优选为0.3质量份以下、更进一步优选为0.1质量份以下。

[0536] 下面,对异氰脲酸酯化反应进行详细说明。

[0537] 异氰脲酸酯化反应优选在催化剂(异氰脲酸酯化催化剂)的存在下进行。作为异氰脲酸酯化催化剂,可以举出四甲基铵、四乙基铵、四丁基铵等四烷基铵的氢氧化物或有机弱酸盐;三甲基羟丙基铵、三甲基羟乙基铵、三乙基羟丙基铵、三乙基羟乙基铵等三烷基羟烷

基铵的氢氧化物或有机弱酸盐；乙酸、己酸、辛酸、十四酸等烷基羧酸的碱金属盐；乙酸、己酸、辛酸、十四酸等烷基羧酸的锡、锌、铅等的金属盐；六甲基二硅氮烷等含氨基甲硅烷基的化合物等。

[0538] 添加至异氰脲酸酯化反应的反应体系中的异氰脲酸酯化催化剂的量可以根据所使用的催化剂的种类或反应体系中的其它成分的浓度等适当调整,例如,相对于异氰酸酯化合物100质量份,可以为 1.0×10^{-4} 质量份以上 1.0×10^{-2} 质量份以下。

[0539] 异氰脲酸酯化反应的反应温度优选为 $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $50^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。若小于 0°C ,则反应速度小、不实用,若超过 200°C ,则在高温下反应时具有容易产生副反应或产物的极度着色等的倾向。

[0540] 对异氰脲酸酯化反应的反应时间没有特别限制,例如,可以在10秒 $\sim$ 24小时的范围实施。另外,可以在对反应液进行采样,通过例如红外吸收光谱确认到含有异氰脲酸酯结构后终止反应,也可以在利用凝胶渗透色谱法确认到到达所期望的重均分子量后终止反应。

[0541] 若异氰脲酸酯化反应过度进行,则产物的粘度上升,异氰脲酸酯化合物的含有比例降低,有时无法得到目标物性的产品,因此,反应的转化率(反应后的异氰酸酯化合物相对于异氰酸酯化合物的初始量的比例)优选止于50%以下(更优选为40%以下、进一步优选为25%以下)。另外,从充分得到异氰脲酸酯化合物的产量的方面考虑,反应的转化率优选为5%以上、更优选为10%以上、更优选为15%以上。

[0542] 本实施方式中,在异氰脲酸酯化反应达到目标转化率的阶段,可以通过加入催化停止剂使催化剂失活,从而使异氰脲酸酯化反应停止。不加入可成为热黄变的原因的催化停止剂也是一个选择,但异氰脲酸酯化反应会在后述的异氰酸酯化合物的蒸馏分离时进行,有时会引起产品的高粘度化或凝胶成分的产生,因此,为了防止该现象,优选加入催化停止剂。本实施方式中,通过添加苧基甲苯,可以充分抑制催化剂用量,因此,即使在加入了催化停止剂的情况下,也可以充分改善热黄变或耐候性。

[0543] 作为催化停止剂,可以使用例如硫酸、磷酸、磷酸酯类等。在催化停止剂与催化剂的反应物以固体形式析出的情况下,优选利用过滤器或使用硅藻土的过滤等方法进行分离。

[0544] 异氰脲酸酯化反应可以在溶剂存在的条件下实施,也可以在不存在溶剂的条件下实施,但从反应控制的容易性和操作的容易性的方面出发,希望在溶剂的存在下进行。

[0545] 作为异氰脲酸酯化反应中使用的溶剂,选择对所使用的异氰酸酯化合物为惰性、且可将原料的异氰酸酯化合物和生成的异氰脲酸酯化合物溶解的溶剂。具体来说,作为溶剂,可以单独或混合使用乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯等乙酸酯类;苯、甲苯、二甲苯、单氯苯等芳香族烃类等。

[0546] 另外,在不存在溶剂的条件下进行异氰脲酸酯化反应的情况下,通过使转化率止于50%以下,未反应的异氰酸酯化合物作为溶剂发挥作用,可以将生成的异氰脲酸酯化合物溶解。从这种方面考虑,不存在溶剂的条件下的异氰脲酸酯化反应的转化率优选为5% $\sim$ 50%、更优选为10% $\sim$ 40%。

[0547] 在异氰脲酸酯化反应的反应终止后,例如,可以通过从反应体系中除去未反应的异氰酸酯化合物和溶剂来回收异氰脲酸酯化合物。对除去的方法没有特别限制,例如可以

通过蒸馏分离将未反应的异氰酸酯和溶剂除去。另外,希望该除去在低温下进行,例如,优选使用降膜式蒸发罐、薄膜蒸发装置、分子蒸馏装置等对于液体的蒸发面积大、蒸发效率高的装置来实施。

[0548] 在实施异氰脲酸酯化反应时,可以将异氰酸酯化合物和 α -甲基苯乙烯各自独立地供至反应体系,也可以事先制备含有异氰酸酯化合物和 α -甲基苯乙烯的异氰酸酯组合物,之后将该异氰酸酯组合物供至反应体系。

[0549] 本实施方式中,供至异氰脲酸酯化反应的异氰酸酯组合物例如含有具有异氰酸酯基的异氰酸酯化合物、和相对于异氰酸酯化合物100质量份为 5.0×10^{-4} 质量份以上2.0质量份以下的苄基甲苯。通过制备这样的异氰酸酯组合物,可以更简便地实施异氰脲酸酯化反应。

[0550] 以异氰酸酯组合物的总量为基准,异氰酸酯组合物中的异氰酸酯化合物的含量可以为98质量%以上,也可以为99质量%以上。

[0551] 另外,异氰酸酯组合物还可以进一步含有式(1)所表示的化合物,其含量相对于异氰酸酯化合物100质量份优选为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下。由此,可以容易地实施添加了式(1)所表示的化合物的异氰脲酸酯化反应。

[0552] 另外,异氰酸酯组合物还可以进一步含有 α -甲基苯乙烯,其含量相对于异氰酸酯化合物100质量份优选为 2.0×10^{-4} 质量份以上1.0质量份以下。由此,可以容易地实施添加了 α -甲基苯乙烯的异氰脲酸酯化反应。

[0553] 以上,对本发明的优选实施方式进行了说明,但本发明不限于上述实施方式。例如,本发明也可以称为降低异氰酸酯化合物的异氰脲酸酯化反应中的催化剂量的方法,也可以称为对在异氰脲酸酯化化合物的异氰脲酸酯化反应中生成的异氰脲酸酯化化合物的热黄变性进行改善的方法。

[0554] <异氰酸酯聚合物的利用>

[0555] 也可以使用包含通过上述记载的方法得到各种异氰酸酯聚合物的组合物,并用封端剂对异氰酸酯聚合物的异氰酸酯基的一部分或全部进行封端,制造封端异氰酸酯聚合物。作为此处可以使用的封端剂,可以例示出以下列举的封端剂。

[0556] 作为封端剂,为分子内具有1个活性氢的化合物,例如有醇系、烷基酚系、酚系、活性亚甲基、硫醇系、酰胺系、酰亚胺系、咪唑系、脲系、脞系、胺系、酰亚胺系、吡唑系化合物等。下面示出更具体的封端剂的示例。

[0557] (i) 醇类:甲醇、乙醇、2-丙醇、正丁醇、仲丁醇、2-乙基-1-己醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇等

[0558] (ii) 烷基苯酚类:具有碳原子数为4以上的烷基作为取代基的单烷基苯酚类和二烷基苯酚类,例如正丙基苯酚、异丙基苯酚、正丁基苯酚、仲丁基苯酚、叔丁基苯酚、正己基苯酚、2-乙基己基苯酚、正辛基苯酚、正壬基苯酚等单烷基苯酚类;二正丙基苯酚、二异丙基苯酚、异丙基甲酚、二正丁基苯酚、二叔丁基苯酚、二仲丁基苯酚、二正辛基苯酚、二-2-乙基己基苯酚、二正壬基苯酚等二烷基苯酚类

[0559] (iii) 苯酚类:苯酚、甲酚、乙基苯酚、苯乙烯化苯酚、羟基苯甲酸酯等

[0560] (iv) 活性亚甲基类:丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乙酰丙酮等

- [0561] (v) 硫醇类:丁基硫醇、十二烷基硫醇等
- [0562] (vi) 酰胺类:乙酰苯胺、醋酰胺、 ϵ -己内酰胺、 δ -戊内酰胺、 γ -丁内酰胺等
- [0563] (vii) 酰亚胺类:琥珀酰亚胺、马来酰亚胺等
- [0564] (viii) 咪唑类:咪唑、2-甲基咪唑等
- [0565] (ix) 脲类:脲、硫脲、乙烯脲等
- [0566] (x) 脞类:甲醛脞、乙醛脞、丙酮脞、甲基乙基酮脞、环己酮脞等
- [0567] (xi) 胺类:二苯胺、苯胺、咪唑、二正丙胺、二异丙胺、异丙基乙胺等
- [0568] (xii) 亚胺类:次乙亚胺、聚亚乙基亚胺等
- [0569] (xiii) 吡唑类:吡唑、3-甲基吡唑、3,5-二甲基吡唑等。
- [0570] 优选的封端剂为选自醇类、脞类、酰胺类、活性亚甲基类、吡唑类中的至少一种。
- [0571] 另外,还可以出于提高水分散性的目的而用含活性氢的亲水性化合物对通过上述方法得到的各种异氰酸酯聚合物的异氰酸酯基的一部分进行改性,从而得到亲水性基团改性异氰酸酯聚合物的组合物。
- [0572] 含活性氢的亲水性化合物选自非离子系亲水性化合物、阴离子系亲水性化合物、阳离子系亲水性化合物。这些之中,从制造容易性的方面出发,优选非离子系亲水性化合物、阴离子系亲水性化合物,进一步优选为非离子系亲水性化合物。这些亲水性化合物可以单独使用,也可以合用2种以上。
- [0573] 作为非离子系亲水性化合物,可以举出至少具有3个连续的环氧乙烷基的聚乙二醇系化合物。此外,非离子系亲水性化合物的数均分子量优选为200~2000。数均分子量的下限更优选为300、进一步优选为400。数均分子量的上限更优选为1500、进一步优选为1200、最优选为1000。通过使数均分子量的下限为200以上,可以得到组合物的充分的水分散性。另一方面,通过使数均分子量的上限为2000以下,可以抑制烧结后的耐水性等涂膜物性的降低。
- [0574] 在所例示的至少具有3个连续的环氧乙烷基的聚乙二醇系化合物中,除了环氧乙烷单元外,也可以含有其它的氧化烯烷基、具体来说为氧化丙烯基或氧化苯乙烯基等。该情况下的环氧乙烷基的摩尔比例优选为60摩尔%以上、更优选为70摩尔%以上、最优选为80摩尔%以上。在环氧乙烷基的摩尔比例高的情况下,可以有效地提高水系涂料中的混配性,因而优选。
- [0575] 作为这样的聚乙二醇系化合物,可以举出单烷氧基聚乙二醇、聚乙二醇或三醇;在聚丙二醇的末端加成聚合了环氧乙烷的普卢兰尼克(Pluronic)型的聚丙二醇或三醇;聚氧丙烯聚氧乙烯共聚物二醇或三醇;聚氧丙烯聚氧乙烯嵌段聚合物二醇或三醇。特别优选单烷氧基聚乙二醇、聚乙二醇,进一步优选单烷氧基聚乙二醇。单烷氧基聚乙二醇是具有在聚乙二醇的一个末端附加了一元醇的结构化合物。作为单烷氧基聚乙二醇中能够使用的一元醇,优选碳原子数为1~8、更优选碳原子数为1~6、进一步优选碳原子数为1~4。最优选为甲醇、乙醇。
- [0576] 因此,在单烷氧基聚乙二醇中,优选单甲氧基聚乙二醇或单乙氧基聚乙二醇,最优选单甲氧基聚乙二醇。
- [0577] 在作为含活性氢的亲水性化合物使用的这些聚乙二醇系化合物中,特别优选在数均分子量为200~2000的一个末端附加了碳原子数为1~4的一元醇的聚乙二醇系化合物。

[0578] 作为聚乙二醇的具体例,可以举出日本油脂株式会社制造PEG200、300、400、600、1000或2000。另外,作为单甲氧基聚乙二醇,可以举出日本油脂株式会社制造UNIOX M400、550、1000、2000、日本乳化剂株式会社的产品MPG-081。

[0579] 作为阴离子系亲水性化合物,可以举出含羧基的化合物、含磺基的化合物。作为含羧基的化合物,可以举出单羟基羧酸、二羟基羧酸或它们的衍生物。在含羧基的化合物中,优选单羟基羧酸或二羟基羧酸,更优选单羟基羧酸。

[0580] 作为含羧基的化合物的具体例,可以举出羟基特戊酸、2,2-二羟基甲基丙酸、2,2-二羟基甲基丁酸、或者将它们作为引发剂的聚己内酯二醇或聚醚多元醇等衍生物。在使用含羧基的化合物时,优选在制造封端多异氰酸酯组合物后用中和剂进行中和。作为中和剂,可以举出碱金属类、碱土金属类、氨、三甲胺、三乙胺、二甲基乙醇胺等叔胺。

[0581] 作为含磺基的化合物,可以举出氨基乙基磺酸、乙二氨基-丙基-β-乙基磺酸、1,3-丙二胺-β-乙基磺酸、N,N-双(2-羟乙基)-2-氨基乙磺酸。在使用含磺基的化合物时,优选在制造封端多异氰酸酯组合物后用中和剂进行中和。作为中和剂,可以举出碱金属类、碱土金属类、氨、三甲胺、三乙胺、二甲基乙醇胺等叔胺。

[0582] 在对含羧基的化合物和含磺基的化合物进行比较时,从制造容易性、水系涂料中的混配性出发,优选含羧基的化合物。

[0583] 作为阳离子系亲水性化合物,可以举出含羟基的氨基化合物。具体来说,可以举出二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、羟基吡啶等。在使用含羟基的氨基化合物时,优选与上述同样地在制造封端多异氰酸酯组合物后用中和剂进行中和。作为中和剂,可以举出乙酸、丙酸、丁酸、2-乙基己酸等有机酸。

[0584] 作为含活性氢的亲水性化合物的活性氢,若为非离子系亲水性化合物,则可以例示出羟基的氢。若为作为阴离子系亲水性化合物的羟基特戊酸,则可以例示出羟基的氢;另外,若为氨基乙基磺酸,则可以例示出氨基的氢。若为作为阳离子系亲水性化合物的二甲基乙醇胺,则可以例示出羟基的氢。

[0585] 另外,关于这些含活性氢的亲水性化合物的改性量,在将多异氰酸酯组合物的异氰酸酯基设为A摩尔、将含活性氢的亲水性化合物的活性氢基设为B摩尔的情况下, $B/(A+B)$ 优选为0.40以下、更优选为0.35以下、进一步优选为0.30以下、最优选为0.20以下。若 $B/(A+B)$ 为0.40以下,则交联性难以降低,使用了多异氰酸酯组合物的交联涂膜具有耐水性难以降低的倾向。

[0586] 另外,在作为水系单液型涂料、涂布剂用交联剂使用的情况下,也可以使封端剂和含活性氢的亲水性化合物分别与实施方式中得到的异氰酸酯聚合物反应。

[0587] 令人惊讶的是,在利用包含本实施方式中得到的异氰酸酯聚合物的组合物使封端异氰酸酯或含活性氢的亲水性化合物进行加成反应的情况下,反应速度也快,也可以抑制反应后的产物的着色。

[0588] 如上所述,本实施方式的多异氰酸酯组合物、利用该多异氰酸酯组合物进行蒸馏精制的方法、包含经蒸馏精制的多异氰酸酯的经蒸馏的多异氰酸酯组合物、使上述多异氰酸酯组合物中含有的多异氰酸酯进行反应的异氰酸酯聚合物的制造方法、以及包含上述异氰酸酯聚合物的组合物是抑制了着色的组合物的制造方法和用于制造抑制了着色的组合物的组合物,适合用作要求外观品质的领域中的涂料、接合剂等原料。

[0589] 实施例

[0590] 下面,通过实施例来更具体地说明本发明,但本发明不限于实施例。

[0591] <NCO含量(NCO%)>

[0592] 关于NCO含量(NCO%),用过量的2N胺对测定试样中的异氰酸酯基进行中和后,通过利用1N盐酸的反滴定以质量%的形式求出。

[0593] <数均分子量>

[0594] 测定试样的数均分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行测定。GPC的测定方法如下所述。

[0595] 使用设备:HLC-8120(东曹社制造)、

[0596] 使用柱:TSK GEL SuperH1000、TSK GEL SuperH2000、TSK GEL SuperH3000(均为东曹社制造)、

[0597] 试样浓度:5wt/vol%(将试样50mg溶解于1mL的四氢呋喃(THF)中)、

[0598] 载体:THF、

[0599] 检测方法:差示折射计、

[0600] 流出量:0.6mL/分钟、

[0601] 柱温度:30℃

[0602] 在标准曲线的制作中使用了分子量为1000~20000的聚苯乙烯和1,6-二异氰酸根合己烷的异氰脲酸酯体(三聚体、五聚体、七聚体)。

[0603] <多异氰酸酯组合物中的二异氰酸酯单体质量浓度的测定>

[0604] 首先,将20mL样品瓶放置于数字天平上,精确称量并加入试样1g。接着,精确称量硝基苯(内标液)0.03~0.04g,加入样品瓶中。最后,将乙酸乙酯9mL加入至样品瓶,盖上盖。并且,充分搅拌,制成测定试样。在以下的条件下对测定试样进行气相色谱分析,对二异氰酸酯单体量进行定量。

[0605] 装置:SHIMADZU社制造、“GC-8A”

[0606] 柱:信和化工社制造、“Silicone OV-17”

[0607] 柱烘箱温度:120℃

[0608] 注射/检测器温度:160℃

[0609] <黑曾色值>

[0610] 黑曾色值记载了利用黑曾测量计测定得到的数值。

[0611] [实施例A1]

[0612] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.7质量%、 α -甲基苯乙烯2.1质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0613] 将所制备的多异氰酸酯组合物供给至连续多级蒸馏塔(高度3000mm、内径50mm、使用狄克松填料作为填充材料)。蒸馏塔的塔顶部的压力为1kPa(绝对压力),由重沸器供给蒸馏所需要的热量。在塔内的温度分布稳定后,从在高度方向距离头顶部600mm下方所具备的侧线管线排出馏分。利用气相色谱对所得到的馏分进行分析,结果确认到:六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%,得到了充分精制的六亚甲基二异氰酸酯。另外,所得到的馏分的黑曾色值(APHA、利用黑曾测量计测定)为26。需要说明的是,由塔底部回收包含六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的多聚体(具有异氰脲酸酯环结构的化合物)的混合液,该

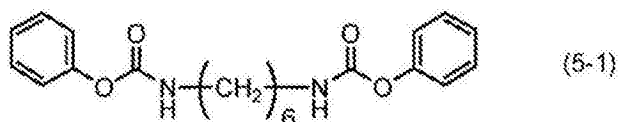
混合液的流动性良好。

[0614] [实施例A2~A11]

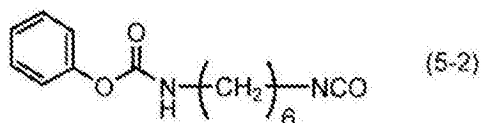
[0615] 如表1中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和 α -甲基苯乙烯含量,除此以外与实施例A1同样地操作,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)如表1中记载那样。

[0616] [实施例A12]

[0617] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.1质量%、 α -甲基苯乙烯250质量ppm、以及下述式(5-1)或式(5-2)所表示的化合物350质量ppm的多异氰酸酯组合物。



[0618]



[0619] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用与实施例A1相同的方法进行蒸馏精制,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)为8。

[0620] [实施例A13]

[0621] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.5质量%、 α -甲基苯乙烯150质量ppm、式(5-1)或式(5-2)所表示的化合物500质量ppm、以及苄基甲苯1300质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0622] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用与实施例A1相同的方法进行蒸馏精制,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)为5。

[0623] [比较例A1~A2]

[0624] 如表1中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和 α -甲基苯乙烯含量,除此以外与实施例A1同样地操作,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)如表1中记载的那样。

[0625] 将各实施例和比较例的结果示于表1。需要说明的是,表中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“ α MS”表示 α -甲基苯乙烯的含量(质量ppm),“5-1、5-2”表示式(5-1)或式(5-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm),“BT”表示苄基甲苯的含量(质量ppm)。

[0626] [表1]

[0627]

	异氰酸酯组合物				馏分	
	HMDI (质量%)	α MS (质量ppm)	5-1、5-2 (质量ppm)	BT (质量ppm)	HMDI (质量%)	黑曾 色值 (APHA)
实施例A1	98.7	2.1	-	-	99.9	26
实施例A2	98.8	3.5	-	-	99.9	20
实施例A3	98.1	5.5	-	-	99.9	15
实施例A4	98.3	12	-	-	99.9	10
实施例A5	98.2	930	-	-	99.9	11
实施例A6	98.5	1200	-	-	99.9	15
实施例A7	98.1	2800	-	-	99.9	16
实施例A8	98.1	3100	-	-	99.9	21
实施例A9	98.3	4600	-	-	99.9	22
实施例A10	98.4	5100	-	-	99.9	26
实施例A11	98.2	9000	-	-	99.9	27
实施例A12	98.1	250	350	-	99.9	8
实施例A13	98.5	150	500	1300	99.9	5
比较例A1	98.1	1.1	-	-	99.9	35
比较例A2	98.2	11000	-	-	99.9	38

[0628] [实施例A14]

[0629] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.3质量%、2,4,4-三甲基-1-戊烯2.8质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0630] 将所制备的多异氰酸酯组合物供给至连续多级蒸馏塔(高度3000mm、内径50mm、使用狄克松填料作为填充材料)。蒸馏塔的塔顶部的压力为1kPa(绝对压力),由重沸器供给蒸馏所需要的热量。在塔内的温度分布稳定后,从在高度方向距离头顶部600mm下方所具备的侧线管线排出馏分。利用气相色谱对所得到的馏分进行分析,结果确认到:六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%,得到了充分精制的六亚甲基二异氰酸酯。另外,所得到的馏分的黑曾色值(APHA)为15。需要说明的是,由塔底部回收包含六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的多聚体(具有异氰脲酸酯环结构的化合物)的混合液,该混合液的流动性良好。

[0631] [实施例A15~A24]

[0632] 如表2中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和2,4,4-三甲基-1-戊烯的含量,除此以外与实施例A1同样地操作,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)如表2中记载的那样。

[0633] [实施例A25]

[0634] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.3质量%、2,4,4-三甲基-1-戊烯220质量ppm、以及上述式(5-1)或式(5-2)所表示的化合物320质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0635] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用与实施例A1相同的方法进行蒸馏精制,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)为4。

[0636] [实施例A26]

[0637] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.5质量%、2,4,4-三甲基-1-戊烯150质量ppm、式(5-1)或式(5-2)所表示的化合物600质量ppm、以及正十六烷1200质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0638] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用与实施例A1相同的方法进行蒸馏精制,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值 (APHA) 为3。

[0639] [比较例A3~A4]

[0640] 如表2中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和2,4,4-三甲基-1-戊烯的含量,除此以外与实施例A14同样地操作,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值 (APHA) 如表2中记载那样。

[0641] 将各实施例和比较例的结果示于表2。需要说明的是,表中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“TMP”表示2,4,4-三甲基-1-戊烯的含量(质量ppm),“5-1、5-2”表示式(5-1)或式(5-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm),“HD”表示正十六烷的含量(质量ppm)。

[0642] [表2]

	异氰酸酯组合物				馏分	
	HMDI (质量%)	TMP (质量ppm)	5-1、5-2 (质量ppm)	HD (质量ppm)	HMDI (质量%)	黑曾 色值 (APHA)
实施例A14	98.3	2.8	-	-	99.9	15
实施例A15	98.3	3.6	-	-	99.9	13
实施例A16	98.4	5.3	-	-	99.9	10
实施例A17	98.1	12	-	-	99.9	8
实施例A18	98.5	980	-	-	99.9	8
[0643] 实施例A19	98.5	1100	-	-	99.9	9
实施例A20	98.4	2800	-	-	99.9	9
实施例A21	98.4	3200	-	-	99.9	11
实施例A22	98.4	4800	-	-	99.9	12
实施例A23	98.6	5200	-	-	99.9	13
实施例A24	98.1	9300	-	-	99.9	15
实施例A25	98.3	220	320	-	99.9	4
实施例A26	98.5	150	600	1200	99.9	3
比较例A3	98.6	1.0	-	-	99.9	30
比较例A4	98.1	12000	-	-	99.9	32

[0644] [实施例A27]

[0645] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.3质量%、2-甲基丁烯2.2质量ppm的多异氰酸酯组合物。

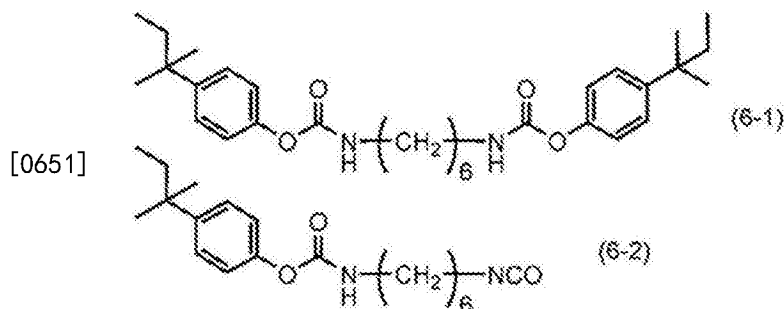
[0646] 将所制备的多异氰酸酯组合物供给至连续多级蒸馏塔(高度3000mm、内径50mm、使用狄克松填料作为填充材料)。蒸馏塔的塔顶部的压力为1kPa(绝对压力),由重沸器供给蒸馏所需要的热量。在塔内的温度分布稳定后,从在高度方向距离头顶部600mm下方所具备的侧线管线排出馏分。利用气相色谱对所得到的馏分进行分析,结果确认到:六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%,得到了充分精制的六亚甲基二异氰酸酯。另外,所得到的馏分的黑曾色值 (APHA、利用黑曾测定计测定) 为15。需要说明的是,由塔底部回收包含六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的多聚体(具有异氰脲酸酯环结构的化合物)的混合液,该混合液的流动性良好。

[0647] [实施例A28~A37]

[0648] 如表3中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和2-甲基丁烯含量,除此以外与实施例A1同样地操作,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)如表3中记载的那样。

[0649] [实施例A38]

[0650] 制备出含有六亚甲基二异氰酸酯98.3质量%、2-甲基丁烯220质量ppm、以及下述式(6-1)或式(6-2)所表示的化合物310质量ppm的多异氰酸酯组合物。



[0652] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用与实施例A27相同的方法进行蒸馏精制,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)为3。

[0653] [实施例A39]

[0654] 制备出含有六亚甲基二异氰酸酯98.6质量%、2-甲基丁烯130质量ppm、式(6-1)或式(6-2)所表示的化合物640质量ppm、以及正十五烷1100质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0655] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用与实施例A27相同的方法进行蒸馏精制,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)为2。

[0656] [比较例A5~A6]

[0657] 如表3中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和 α -甲基苯乙烯含量,除此以外与实施例A1同样地操作,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)如表3中记载那样。

[0658] 将各实施例和比较例的结果示于表3。需要说明的是,表中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“MB”表示2-甲基丁烯的含量(质量ppm),“6-1、6-2”表示式(6-1)或式(6-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm),“PD”表示正十五烷的含量(质量ppm)。

[0659] [表3]

	异氰酸酯组合物				馏分		
	HMDI (质量%)	MB (质量ppm)	6-1、6-2 (质量ppm)	PD (质量ppm)	HMDI (质量%)	黑曾 色值 (APHA)	
[0660]	实施例A27	98.3	2.2	-	-	99.9	15
	实施例A28	98.1	3.4	-	-	99.9	14
	实施例A29	98.5	5.2	-	-	99.9	10
	实施例A30	98.3	11	-	-	99.9	5
	实施例A31	98.4	960	-	-	99.9	5
	实施例A32	98.5	1100	-	-	99.9	8
	实施例A33	98.4	2600	-	-	99.9	8
	实施例A34	98.2	3200	-	-	99.9	10
	实施例A35	98.6	4600	-	-	99.9	10
	实施例A36	98.9	5400	-	-	99.9	18
	实施例A37	98.2	9100	-	-	99.9	20
	实施例A38	98.3	220	310	-	99.9	3
	实施例A39	98.6	130	640	1100	99.9	2
	比较例A5	98.2	1.1	-	-	99.9	25
	比较例A6	98.2	12000	-	-	99.9	25

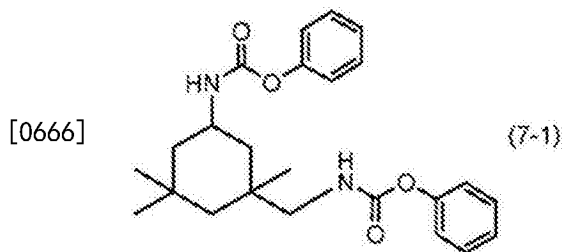
[0661] [实施例A40]

[0662] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.2质量%、苯乙烯8质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0663] 将所制备的多异氰酸酯组合物供给至连续多级蒸馏塔(高度3000mm、内径50mm、使用狄克松填料作为填充材料)。蒸馏塔的塔顶部的压力为1kPa(绝对压力),由重沸器供给蒸馏所需要的热量。在塔内的温度分布稳定后,从在高度方向距离头顶部600mm下方所具备的侧线管线排出馏分。利用气相色谱对所得到的馏分进行分析,结果确认到:异佛尔酮二异氰酸酯的含量为99.9质量%,得到了充分精制的异佛尔酮二异氰酸酯。另外,所得到的馏分的黑曾色值(APHA、利用黑曾测定计测定)为7。需要说明的是,由塔底部回收包含异佛尔酮二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯的多聚体(具有异氰脲酸酯环结构的化合物)的混合液,该混合液的流动性良好。

[0664] [实施例A41]

[0665] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯99.7质量%、苯乙烯20质量ppm、以及下述式(7-1)所表示的化合物80质量ppm的多异氰酸酯组合物。



[0667] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用与实施例A40相同的方法进行蒸馏精制,得到异佛尔酮二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)为4。

[0668] [实施例A42]

[0669] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.3质量%、苯乙烯11质量ppm、式(7-1)所表示的化合物100质量ppm、以及癸醚1500质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0670] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用与实施例A40相同的方法进行蒸馏精制,得到异佛尔酮二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)为3。

[0671] 将各实施例和比较例的结果示于表4。需要说明的是,表中,“IPDI”表示异佛尔酮二异氰酸酯的含量(质量%),“ST”表示苯乙烯的含量(质量ppm),“7-1”表示式(7-1)所表示的化合物的含量(质量ppm),“DE”表示癸醚的含量(质量ppm)。

[0672] [表4]

	异氰酸酯组合物				馏分	
	IPDI (质量%)	ST (质量ppm)	7-1 (质量ppm)	DE (质量ppm)	IPDI (质量%)	黑曾 色值 (APHA)
[0673] 实施例A40	98.2	8	-	-	99.9	7
实施例A41	99.7	20	80	-	99.9	4
实施例A42	98.3	11	100	1500	99.9	3

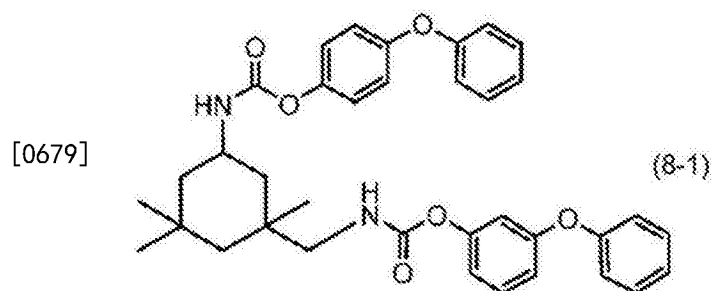
[0674] [实施例A43]

[0675] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.9质量%、壬烯14质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0676] 将所制备的多异氰酸酯组合物供给至连续多级蒸馏塔(高度3000mm、内径50mm、使用狄克松填料作为填充材料)。蒸馏塔的塔顶部的压力为1kPa(绝对压力),由重沸器供给蒸馏所需要的热量。在塔内的温度分布稳定后,从在高度方向距离头顶部600mm下方所具备的侧线管线排出馏分。利用气相色谱对所得到的馏分进行分析,结果确认到:异佛尔酮二异氰酸酯的含量为99.9质量%,得到了充分精制的异佛尔酮二异氰酸酯。另外,所得到的馏分的黑曾色值(APHA、利用黑曾测定计测定)为5。需要说明的是,由塔底部回收包含异佛尔酮二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯的多聚体(具有异氰脲酸酯环结构的化合物)的混合液,该混合液的流动性良好。

[0677] [实施例A44]

[0678] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.0质量%、壬烯33质量ppm、以及下述式(8-1)所表示的化合物90质量ppm的多异氰酸酯组合物。



[0680] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用与实施例A43相同的方法进行蒸馏精制,得到异佛尔酮二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)为3。

[0681] [实施例A45]

[0682] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯97.7质量%、壬烯12质量ppm、式(8-1)所表示的

化合物40质量ppm、以及二苄基醚350质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0683] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用与实施例A43相同的方法进行蒸馏精制,得到异佛尔酮二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值 (APHA) 为2。

[0684] 将各实施例和比较例的结果示于表5。需要说明的是,表中,“IPDI”表示异佛尔酮二异氰酸酯的含量(质量%),“NN”表示壬烯的含量(质量ppm),“8-1”表示式(8-1)所表示的化合物的含量(质量ppm),“DBE”表示二苄基醚的含量(质量ppm)。

[0685] [表5]

	异氰酸酯组合物				馏分	
	IPDI (质量%)	NN (质量ppm)	8-1 (质量ppm)	DBE (质量ppm)	IPDI (质量%)	黑曾 色值 (APHA)
实施例A43	98.9	14	-	-	99.9	5
实施例A44	98.0	33	90	-	99.9	3
实施例A45	97.7	12	40	350	99.9	2

[0687] [实施例A46]

[0688] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.5质量%、正辛烯8质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0689] 将所制备的多异氰酸酯组合物供给至连续多级蒸馏塔(高度3000mm、内径50mm、使用狄克松填料作为填充材料)。蒸馏塔的塔顶部的压力为1kPa(绝对压力),由重沸器供给蒸馏所需要的热量。在塔内的温度分布稳定后,从在高度方向距离头顶部600mm下方所具备的侧线管线排出馏分。利用气相色谱对所得到的馏分进行分析,结果确认到:六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%,得到了充分精制的六亚甲基二异氰酸酯。另外,所得到的馏分的黑曾色值 (APHA、利用黑曾测定计测定) 为5。需要说明的是,由塔底部回收包含六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的多聚体(具有异氰脲酸酯环结构的化合物)的混合液,该混合液的流动性良好。

[0690] [实施例A47]

[0691] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.1质量%、正辛烯20质量ppm、以及上述式(5-1)或式(5-2)所表示的化合物40质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0692] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用与实施例A46相同的方法进行蒸馏精制,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值 (APHA) 为3。

[0693] [实施例A48]

[0694] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.1质量%、正辛烯11质量ppm、式(5-1)或式(5-2)所表示的化合物20质量ppm、以及丁基苯基醚100质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0695] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用实施例A46相同的方法进行蒸馏精制,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值 (APHA) 为2。

[0696] 将各实施例和比较例的结果示于表6。需要说明的是,表中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“N0”表示正辛烯的含量(质量ppm),“5-1、5-2”表示式(5-1)或式(5-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm),“BPE”表示丁基苯基醚的含量(质量ppm)。

[0697] [表6]

	异氰酸酯组合物				馏分	
	HMDI (质量%)	NO (质量ppm)	5-1、5-2 (质量ppm)	BPE (质量ppm)	HMDI (质量%)	黑曾 色值 (APHA)
[0698]						
实施例A46	98.5	8	-	-	99.9	5
实施例A47	98.1	20	40	-	99.9	3
实施例A48	98.1	11	20	100	99.9	2

[0699] [实施例A49]

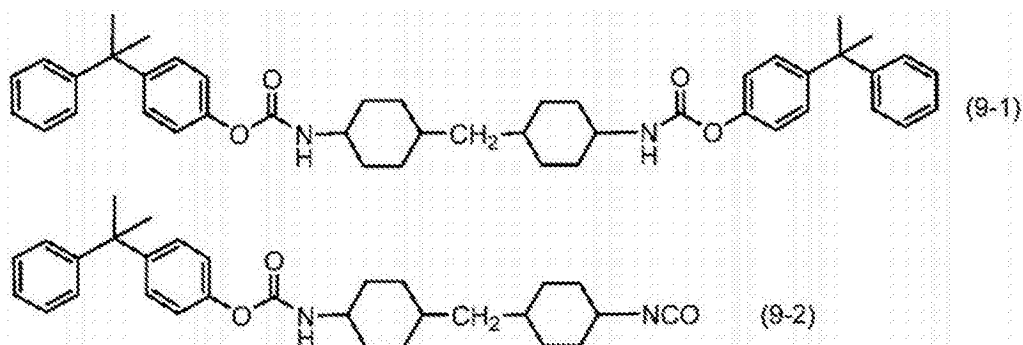
[0700] 制备了含有二环己基甲烷二异氰酸酯98.5质量%、 α -甲基苯乙烯8质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0701] 将所制备的多异氰酸酯组合物供给至连续多级蒸馏塔(高度3000mm、内径50mm、使用狄克松填料作为填充材料)。蒸馏塔的塔顶部的压力为1kPa(绝对压力),由重沸器供给蒸馏所需要的热量。在塔内的温度分布稳定后,从在高度方向距离头顶部600mm下方所具备的侧线管线排出馏分。利用气相色谱对所得到的馏分进行分析,结果确认到:二环己基甲烷二异氰酸酯的含量为99.9质量%,得到了充分精制的二环己基甲烷二异氰酸酯。另外,所得到的馏分的黑曾色值(APHA、利用黑曾测定计测定)为10。需要说明的是,由塔底部回收包含二环己基甲烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯的多聚体(具有异氰脲酸酯环结构的化合物)的混合液,该混合液的流动性良好。

[0702] [实施例A50]

[0703] 制备了含有二环己基甲烷二异氰酸酯98.1质量%、 α -甲基苯乙烯25质量ppm、以及下述式(9-1)或式(9-2)所表示的化合物20质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0704]



[0705] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用与实施例A49相同的方法进行蒸馏精制,得到二环己基甲烷二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)为6。

[0706] [实施例A51]

[0707] 制备了含有二环己基甲烷二异氰酸酯98.1质量%、 α -甲基苯乙烯33质量ppm、式(9-1)或式(9-2)所表示的化合物10质量ppm、以及十甲基四硅氧烷320质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0708] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用与实施例A49相同的方法进行蒸馏精制,得到异佛尔酮二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)为2。

[0709] 将各实施例和比较例的结果示于表7。需要说明的是,表中,“H-MDI”表示二环己基甲烷二异氰酸酯的含量(质量%),“ α MS”表示 α -甲基苯乙烯的含量(质量ppm),“9-1、9-2”表

示式(9-1)或式(9-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm)，“DMTS”表示十甲基四硅氧烷的含量(质量ppm)。

[0710] [表7]

	异氰酸酯组合物				馏分	
	H-MDI (质量%)	α MS (质量ppm)	9-1、9-2 (质量ppm)	DMTS (质量ppm)	H-MDI (质量%)	黑曾 色值 (APHA)
实施例A49	98.5	8	-	-	99.9	10
实施例A50	98.1	25	20	-	99.9	6
实施例A51	98.1	33	10	320	99.9	2

[0712] [实施例A52]

[0713] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.5质量%、碳酸二(正丁基)酯2.8质量ppm的多异氰酸酯组合物。

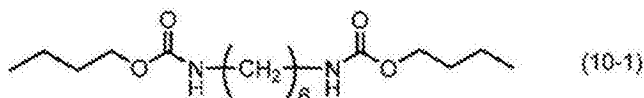
[0714] 将所制备的多异氰酸酯组合物供给至连续多级蒸馏塔(高度3000mm、内径50mm、使用狄克松填料作为填充材料)。蒸馏塔的塔顶部的压力为1kPa(绝对压力),由重沸器供给蒸馏所需要的热量。在塔内的温度分布稳定后,从在高度方向距离头顶部600mm下方所具备的侧线管线排出馏分。利用气相色谱对所得到的馏分进行分析,结果确认到:六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%,得到了充分精制的六亚甲基二异氰酸酯。另外,所得到的馏分的黑曾色值(APHA、利用黑曾测定计测定)为18。需要说明的是,由塔底部回收包含六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯的多聚体(具有异氰脲酸酯环结构的化合物)的混合液,该混合液的流动性良好。

[0715] [实施例A53~A62]

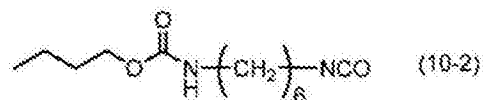
[0716] 如表8中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和碳酸二(正丁基)酯含量,除此以外与实施例A52同样地操作,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)如表8中记载的那样。

[0717] [实施例A63]

[0718] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.6质量%、碳酸二(正丁基)酯250质量ppm、以及下述式(10-1)或式(10-2)所表示的化合物150质量ppm的多异氰酸酯组合物。



[0719]



[0720] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用与实施例A52相同的方法进行蒸馏精制,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值(APHA)为10。

[0721] [实施例A64]

[0722] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.4质量%、碳酸二(正丁基)酯150质量ppm、式(10-1)或式(10-2)所表示的化合物100质量ppm、以及二苄基醚200质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0723] 对于所制备的多异氰酸酯组合物,利用与实施例A52相同的方法进行蒸馏精制,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值 (APHA) 为8。

[0724] [比较例A7~A8]

[0725] 如表8中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和碳酸二(正丁基)酯含量,除此以外与实施例A52同样地操作,得到六亚甲基二异氰酸酯的含量为99.9质量%的馏分。所得到的馏分的黑曾色值 (APHA) 如表8中记载的那样。

[0726] 将各实施例和比较例的结果示于表8。需要说明的是,表中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“DBC”表示碳酸二(正丁基)酯的含量(质量ppm),“10-1、10-2”表示式(10-1)或式(10-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm),“DBE”表示二苄基醚的含量(质量ppm)。

[0727] [表8]

	异氰酸酯组合物				馏分	
	HMDI (质量%)	DBC (质量ppm)	10-1、 10-2 (质量ppm)	DBE (质量ppm)	HMDI (质量%)	黑曾 色值 (APHA)
实施例A52	98.5	2.8	-	-	99.9	18
实施例A53	98.1	3.3	-	-	99.9	15
实施例A54	98.3	5.5	-	-	99.9	12
实施例A55	98.6	12	-	-	99.9	12
实施例A56	98.7	930	-	-	99.9	12
[0728] 实施例A57	98.4	1200	-	-	99.9	14
实施例A58	98.7	2800	-	-	99.9	16
实施例A59	98.5	3100	-	-	99.9	17
实施例A60	98.3	4600	-	-	99.9	18
实施例A61	98.3	5100	-	-	99.9	18
实施例A62	98.5	9000	-	-	99.9	18
实施例A63	98.6	250	150	-	99.9	10
实施例A64	98.4	150	100	200	99.9	8
比较例A7	98.3	0.5	-	-	99.9	30
比较例A8	98.3	14000	-	-	99.9	28

[0729] [实施例B1]

[0730] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.5质量%、苄基甲苯(异构体混合物)22质量ppm(需要说明的是,“质量ppm”表示“ $\times 10^{-4}$ 质量%”)的多异氰酸酯组合物。

[0731] 向具备温度计、搅拌机、氮气密封管的玻璃制四口烧瓶中加入所制备的多异氰酸酯组合物1000g,用氮气置换烧瓶内的空气,在搅拌下加热至70℃。通过反应液的折射率测定,慢慢地添加催化剂(四甲基氢氧化铵)直至六亚甲基二异氰酸酯的转化率达到20%为止,在达到20%的时刻添加85%磷酸水溶液0.5g,停止反应。此时,为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为220质量ppm。

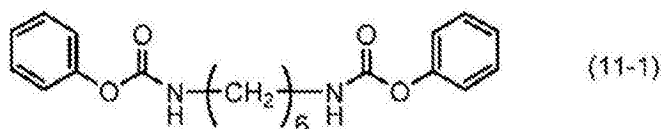
[0732] 反应后过滤反应液,利用降膜式蒸馏装置第1次在160℃(27Pa)、第2次在150℃(13Pa)除去未反应的六亚甲基二异氰酸酯,得到作为六亚甲基二异氰酸酯的聚合物的异氰脲酸酯化合物。

[0733] [实施例B2~B15]

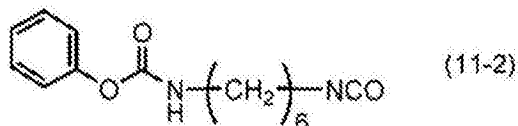
[0734] 如表9中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和苄基甲苯含量,除此以外与实施例B1同样地进行异氰脲酸酯化反应。

[0735] [实施例B16]

[0736] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯99.0质量%、苄基甲苯(异构体混合物)1300质量ppm、以及下述式(11-1)所表示的化合物与下述式(11-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式)530质量ppm的多异氰酸酯组合物。



[0737]



[0738] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B1同样地进行异氰脲酸酯化反应。此时,为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为75质量ppm。

[0739] [实施例B17]

[0740] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯99.0质量%、苄基甲苯(异构体混合物)1200质量ppm、 α -甲基苯乙烯610质量ppm、以及式(11-1)所表示的化合物与下述式(11-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式)380质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0741] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B1同样地进行异氰脲酸酯化反应。为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为70质量ppm。

[0742] [比较例B1~B2]

[0743] 如表9中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和苄基甲苯含量,除此以外与实施例B1同样地进行异氰脲酸酯化反应。

[0744] <耐候性评价>

[0745] 异氰脲酸酯化合物的耐候性评价利用下述方法进行。

[0746] 按照异氰酸酯基/羟基的当量比例为1.0的方式混配异氰脲酸酯化合物和聚酯多元醇(Nuplex Resin制造的商品名Setal166),按照加入了异氰脲酸酯化合物和多元醇的固体成分质量为50%的方式,添加乙酸乙酯/甲苯/乙酸丁酯/二甲苯/丙二醇单甲醚乙酸酯(质量比30/30/20/15/5)的混合液,得到涂料溶液。按照干燥后膜厚为40 μ m的方式用涂布器将该涂料溶液涂布至白色珐琅涂布板上,在20℃、湿度63%的条件下进行1周涂膜养护后,对该涂布板进行了耐候性评价。耐候性评价使用了露水面板天气计(Dew panel weather meter)(SUGA TEST INSTRUMENTS制造)。关于评价条件,根据JIS D0205,以照射照度30W/m²、面板温度60℃、照射时间与结露时间各4小时的条件进行循环运转。

[0747] 将暴露时间达到1200小时的时刻的光泽保持率为80%以上的情况评价为“A”,将小于80%的情况评价为“B”。将其结果示于表9。

[0748] 将实施例和比较例中的多异氰酸酯组合物的组成和转化率20%所需要的催化剂量示于表9。需要说明的是,表中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“BT”表

示苄基甲苯的含量(质量ppm)，“11-1、11-2”表示式(11-1)或式(11-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm)，“ α MS”表示 α -甲基苯乙烯的含量(质量ppm)，“所需催化剂量”表示为了达到转化率20%所需要的催化剂量(相对于多异氰酸酯组合物的总量的比例、质量ppm)。

[0749] [表9]

	异氰酸酯组合物				所需催化剂量 (质量ppm)	耐候性 评价结果
	HMDI (质量%)	BT (质量ppm)	11-1、 11-2 (质量ppm)	α MS (质量ppm)		
实施例B1	98.5	22	-	-	220	A
实施例B2	99.3	43	-	-	210	A
实施例B3	98.9	55	-	-	160	A
实施例B4	99.1	92	-	-	150	A
实施例B5	98.1	110	-	-	110	A
实施例B6	98.8	290	-	-	100	A
实施例B7	98.5	330	-	-	85	A
[0750] 实施例B8	98.3	2400	-	-	85	A
实施例B9	98.3	8000	-	-	90	A
实施例B10	98.1	10500	-	-	100	A
实施例B11	98.3	12600	-	-	110	A
实施例B12	98.2	13200	-	-	160	A
实施例B13	98.2	14800	-	-	170	A
实施例B14	98.1	15200	-	-	220	A
实施例B15	98.0	18300	-	-	250	A
实施例B16	99.0	1300	530	-	75	A
实施例B17	99.0	1200	380	610	70	A
比较例B1	99.0	3.0	-	-	930	B
比较例B2	97.5	22000	-	-	1220	B

[0751] [实施例B18]

[0752] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.1质量%、正十六烷25质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0753] 利用与实施例B1相同的方法进行异氰脲酸酯化合物的制备,结果,催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为230质量ppm。

[0754] 反应后过滤反应液,利用降膜式蒸馏装置,第1次在160℃(27Pa)、第2次在150℃(13Pa)除去未反应的六亚甲基二异氰酸酯,得到作为六亚甲基二异氰酸酯的聚合物的异氰脲酸酯化合物。

[0755] [实施例B19~B32]

[0756] 如表10中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和正十六烷含量,除此以外与实施例B1同样地进行异氰脲酸酯化反应。

[0757] [实施例B33]

[0758] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯99.2质量%、正十六烷1400质量ppm、以及上述式(11-1)所表示的化合物与上述式(11-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式)630质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0759] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B18同样地进行异氰脲酸酯化反应。此

时,为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为65质量ppm。

[0760] [实施例B34]

[0761] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯99.1质量%、正十六烷1500质量ppm、2,4,4-三甲基-1-戊烯120质量ppm、以及上述式(11-1)所表示的化合物与上述式(11-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式)430质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0762] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B18同样地进行异氰脲酸酯化反应。为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为55质量ppm。

[0763] [比较例B3~B4]

[0764] 如表10中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和苄基甲苯含量,除此以外与实施例B18同样地进行异氰脲酸酯化反应。

[0765] 将实施例和比较例中的多异氰酸酯组合物的组成和转化率20%所需要的催化剂量示于表10。需要说明的是,表中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“HD”表示正十六烷的含量(质量ppm),“11-1、11-2”表示式(11-1)或式(11-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm),“TMP”表示2,4,4-三甲基-1-戊烯的含量(质量ppm),“所需催化剂量”表示为了达到转化率20%所需要的催化剂量(相对于多异氰酸酯组合物的总量的比例、质量ppm)。

[0766] [表10]

[0767]

	异氰酸酯组合物				所需催化剂量 (质量ppm)	耐候性 评价结果
	HMDI (质量%)	HD (质量ppm)	11-1、 11-2 (质量ppm)	TMP (质量ppm)		
实施例B18	98.1	25	-	-	230	A
实施例B19	98.2	45	-	-	200	A
实施例B20	98.3	52	-	-	170	A
实施例B21	98.9	93	-	-	140	A
实施例B22	99.1	112	-	-	120	A
实施例B23	99.2	280	-	-	100	A
实施例B24	98.3	320	-	-	85	A
实施例B25	98.5	2200	-	-	85	A
实施例B26	98.3	9000	-	-	88	A
实施例B27	98.1	10200	-	-	100	A
实施例B28	98.3	12800	-	-	120	A
实施例B29	98.2	13200	-	-	150	A
实施例B30	98.1	14200	-	-	180	A
实施例B31	98.1	15100	-	-	230	A
实施例B32	98.0	18200	-	-	240	A
实施例B33	99.2	1400	630	-	65	A
实施例B34	99.1	1500	430	120	55	A
比较例B3	99.1	3.0	-	-	920	B
比较例B4	98.5	23000	-	-	1200	B

[0768] [实施例B35]

[0769] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯99.1质量%、正十五烷22质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0770] 利用与实施例B1相同的方法进行了异氰脲酸酯化化合物的制备,结果,催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为210质量ppm。

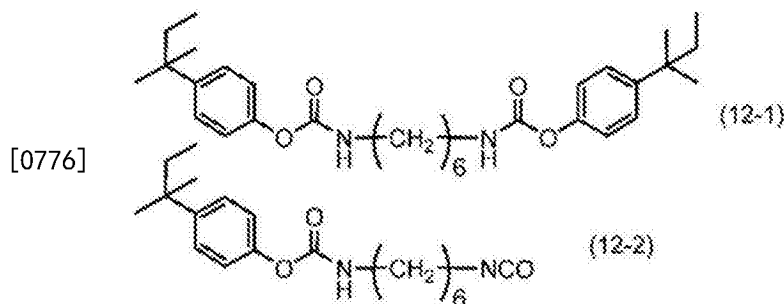
[0771] 反应后过滤反应液,利用降膜式蒸馏装置,第1次在160℃(27Pa)、第2次在150℃(13Pa)除去未反应的六亚甲基二异氰酸酯,得到作为六亚甲基二异氰酸酯的聚合物的异氰脲酸酯化合物。

[0772] [实施例B36~B49]

[0773] 如表11中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和正十五烷含量,除此以外与实施例B1同样地进行异氰脲酸酯化反应。

[0774] [实施例B50]

[0775] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.2质量%、正十五烷180质量ppm、以及下述式(12-1)所表示的化合物与下述式(12-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式)20质量ppm的多异氰酸酯组合物。



[0777] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B35同样地进行异氰脲酸酯化反应。此时,为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为70质量ppm。

[0778] [实施例B51]

[0779] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.1质量%、正十五烷200质量ppm、2-甲基丁烯20质量ppm、以及式(12-1)所表示的化合物与上述式(12-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式)30质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0780] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B35同样地进行异氰脲酸酯化反应。为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为60质量ppm。

[0781] [比较例B5~B6]

[0782] 如表11中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和苕基甲苯含量,除此以外与实施例B35同样地进行异氰脲酸酯化反应。

[0783] 将实施例和比较例中的多异氰酸酯组合物的组成和转化率20%所需要的催化剂量示于表11。需要说明的是,表中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“PD”表示正十五烷的含量(质量ppm),“12-1、12-2”表示式(12-1)或式(12-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm),“MB”表示2-甲基丁烯的含量(质量ppm),“所需催化剂量”表示为了达到转化率20%所需要的催化剂量(相对于多异氰酸酯组合物的总量的比例、质量ppm)。

[0784] [表11]

	异氰酸酯组合物				所需催化剂量 (质量ppm)	耐候性 评价结果
	HMDI (质量%)	PD (质量ppm)	12-1、 12-2 (质量ppm)	MB (质量ppm)		
实施例B35	99.1	22	-	-	210	A
实施例B36	99.0	43	-	-	190	A
实施例B37	98.4	56	-	-	160	A
实施例B38	98.0	92	-	-	130	A
实施例B39	98.4	105	-	-	110	A
实施例B40	98.2	220	-	-	100	A
实施例B41	98.5	310	-	-	90	A
[0785] 实施例B42	98.8	2100	-	-	95	A
实施例B43	98.9	9100	-	-	98	A
实施例B44	98.1	10300	-	-	100	A
实施例B45	98.0	12200	-	-	110	A
实施例B46	98.1	13300	-	-	140	A
实施例B47	98.1	14300	-	-	180	A
实施例B48	98.0	15300	-	-	200	A
实施例B49	98.0	18400	-	-	220	A
实施例B50	98.2	180	20	-	70	A
实施例B51	98.1	200	30	20	60	A
比较例B5	99.1	2.0	-	-	930	B
比较例B6	98.8	24000	-	-	300	B

[0786] [实施例B52]

[0787] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.8质量%、二苄基醚120质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0788] 利用与实施例B1相同的方法进行了异氰脲酸酯化合物的制备,结果,催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为230质量ppm。

[0789] 反应后过滤反应液,利用降膜式蒸馏装置,第1次在160℃(27Pa)、第2次在150℃(13Pa)除去未反应的六亚甲基二异氰酸酯,得到作为六亚甲基二异氰酸酯的聚合物的异氰脲酸酯化合物。

[0790] [实施例B53]

[0791] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.2质量%、二苄基醚130质量ppm、以及上述式(11-1)所表示的化合物与上述式(11-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式)10质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0792] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B52同样地进行异氰脲酸酯化反应。此时,为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为65质量ppm。

[0793] [实施例B54]

[0794] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.9质量%、二苄基醚22质量ppm、正辛烯10质量ppm、以及式(11-1)所表示的化合物与上述式(11-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式)10质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0795] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B52同样地进行异氰脲酸酯化反应。为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为55质量ppm。

[0796] 将实施例和比较例中的多异氰酸酯组合物的组成和转化率20%所需要的催化剂量示于表12。需要说明的是,表中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“DBE”表示二苯基醚的含量(质量ppm),“11-1、11-2”表示式(11-1)或式(11-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm),“NO”表示正辛烯的含量(质量ppm),“所需催化剂量”表示为了达到转化率20%所需要的催化剂量(相对于多异氰酸酯组合物的总量的比例、质量ppm)。

[0797] [表12]

	异氰酸酯组合物				所需催化剂量 (质量ppm)	耐候性 评价结果
	HMDI (质量%)	DBE (质量ppm)	11-1、 11-2 (质量ppm)	NO (质量ppm)		
[0798] 实施例B52	98.8	120	-	-	230	A
实施例B53	98.2	130	10	-	65	A
实施例B54	98.9	22	10	10	55	A

[0799] [实施例B55]

[0800] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.5质量%、癸醚130质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0801] 利用与实施例B1相同的方法进行了异氰脲酸酯化化合物的制备,结果,催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为120质量ppm。

[0802] 反应后过滤反应液,利用降膜式蒸馏装置,第1次在160℃(27Pa)、第2次在150℃(13Pa)除去未反应的六亚甲基二异氰酸酯,得到作为六亚甲基二异氰酸酯的聚合物的异氰脲酸酯化合物。

[0803] [实施例B56]

[0804] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.4质量%、癸醚160质量ppm、以及上述式(11-1)所表示的化合物与上述式(11-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式)20质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0805] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B55同样地进行异氰脲酸酯化反应。此时,为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为55质量ppm。

[0806] [实施例B57]

[0807] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯99.1质量%、癸醚190质量ppm、苯乙烯25质量ppm、以及式(9-1)所表示的化合物与上述式(9-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式)25质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0808] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B55同样地进行异氰脲酸酯化反应。为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为50质量ppm。

[0809] 将实施例和比较例中的多异氰酸酯组合物的组成和转化率20%所需要的催化剂量示于表13。需要说明的是,表中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“DE”

表示癸醚的含量(质量ppm)，“9-1、9-2”表示式(9-1)或式(9-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm)，“ST”表示苯乙烯的含量(质量ppm)，“所需催化剂量”表示为了达到转化率20%所需要的催化剂量(相对于多异氰酸酯组合物的总量的比例、质量ppm)。

[0810] [表13]

	异氰酸酯组合物				所需催化剂量 (质量ppm)	耐候性 评价结果
	HMDI (质量%)	DE (质量ppm)	9-1、 9-2 (质量ppm)	ST (质量ppm)		
[0811] 实施例B55	98.5	130	-	-	120	A
实施例B56	98.4	160	20	-	55	A
实施例B57	99.1	190	25	25	50	A

[0812] [实施例B58]

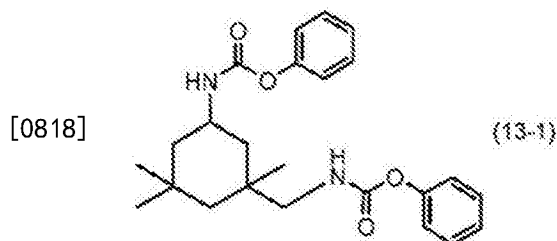
[0813] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯99.1质量%、丁基苯基醚500质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0814] 利用与实施例B1相同的方法进行了异氰脲酸酯化合物的制备,结果,催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为100质量ppm。

[0815] 反应后过滤反应液,利用降膜式蒸馏装置,第1次在180℃(27Pa)、第2次在170℃(13Pa)除去未反应的异佛尔酮二异氰酸酯,得到作为异佛尔酮二异氰酸酯的聚合物的异氰脲酸酯化合物。

[0816] [实施例B59]

[0817] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯99.2质量%、丁基苯基醚450质量ppm、以及下述式(13-1)所表示的化合物30质量ppm的多异氰酸酯组合物。



[0819] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B58同样地进行异氰脲酸酯化反应。此时,为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为65质量ppm。

[0820] [实施例B60]

[0821] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.4质量%、丁基苯基醚390质量ppm、壬烯20质量ppm、以及式(13-1)所表示的化合物30质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0822] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B58同样地进行异氰脲酸酯化反应。为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为55质量ppm。

[0823] 将实施例和比较例中的多异氰酸酯组合物的组成和转化率20%所需要的催化剂量示于表14。需要说明的是,表中,“IPDI”表示异佛尔酮二异氰酸酯的含量(质量%),“BPE”表示丁基苯基醚的含量(质量ppm),“13-1”表示式(13-1)所表示的化合物的含量(质量ppm),“NN”表示壬烯的含量(质量ppm),“所需催化剂量”表示为了达到转化率20%所需要的

催化剂量(相对于多异氰酸酯组合物的总量的比例、质量ppm)。

[0824] [表14]

	异氰酸酯组合物				所需催化剂量 (质量ppm)	耐候性 评价结果
	IPDI (质量%)	BPE (质量ppm)	13-1 (质量ppm)	NN (质量ppm)		
[0825] 实施例B58	99.1	500	-	-	100	A
实施例B59	99.2	450	30	-	65	A
实施例B60	98.4	390	30	20	55	A

[0826] [实施例B61]

[0827] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯99.0质量%、邻二氯苯50质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0828] 利用与实施例B1相同的方法进行了异氰脲酸酯化合物的制备,结果,催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为220质量ppm。

[0829] 反应后过滤反应液,利用降膜式蒸馏装置,第1次在180℃(27Pa)、第2次在170℃(13Pa)除去未反应的异佛尔酮二异氰酸酯,得到作为异佛尔酮二异氰酸酯的聚合物的异氰脲酸酯化合物。

[0830] [实施例B62]

[0831] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.8质量%、邻二氯苯50质量ppm、以及上述式(13-1)所表示的化合物15质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0832] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B61同样地进行异氰脲酸酯化反应。此时,为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为85质量ppm。

[0833] [实施例B63]

[0834] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.8质量%、邻二氯苯50质量ppm、 α -甲基苯乙烯40质量ppm、以及式(13-1)所表示的化合物15质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0835] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B61同样地进行异氰脲酸酯化反应。为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为70质量ppm。

[0836] 将实施例和比较例中的多异氰酸酯组合物的组成和转化率20%所需要的催化剂量示于表15。需要说明的是,表中,“IPDI”表示异佛尔酮二异氰酸酯的含量(质量%),“OD”表示邻二氯苯的含量(质量ppm),“13-1”表示式(13-1)所表示的化合物的含量(质量ppm),“ α MS”表示 α -甲基苯乙烯的含量(质量ppm),“所需催化剂量”表示为了达到转化率20%所需要的催化剂量(相对于多异氰酸酯组合物的总量的比例、质量ppm)。

[0837] [表15]

	异氰酸酯组合物				所需催化剂量 (质量ppm)	耐候性 评价结果
	IPDI (质量%)	OD (质量ppm)	13-1 (质量ppm)	α MS (质量ppm)		
[0838] 实施例B61	99.0	50	-	-	220	A
实施例B62	98.8	50	15	-	85	A
实施例B63	98.8	50	15	40	70	A

[0839] [实施例B64]

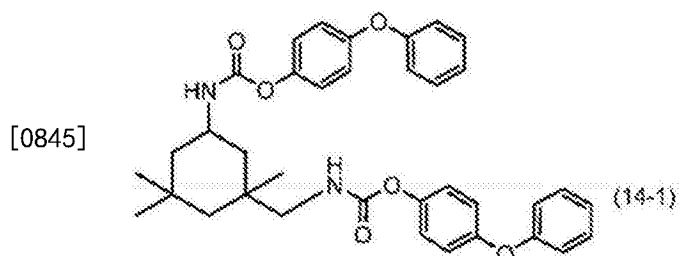
[0840] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.2质量%、十甲基四硅氧烷120质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0841] 利用与实施例B1相同的方法进行了异氰脲酸酯化化合物的制备,结果,催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为100质量ppm。

[0842] 反应后过滤反应液,利用降膜式蒸馏装置,第1次在180℃(27Pa)、第2次在170℃(13Pa)除去未反应的异佛尔酮二异氰酸酯,得到作为异佛尔酮二异氰酸酯的聚合物的异氰脲酸酯化合物。

[0843] [实施例B65]

[0844] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.4质量%、十甲基四硅氧烷200质量ppm、以及下述式(14-1)所表示的化合物40质量ppm的多异氰酸酯组合物。



[0846] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B64同样地进行异氰脲酸酯化反应。此时,为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为65质量ppm。

[0847] [实施例B66]

[0848] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.3质量%、十甲基四硅氧烷180质量ppm、正辛烯50质量ppm、以及式(14-1)所表示的化合物40质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0849] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例64同样地进行异氰脲酸酯化反应。为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为55质量ppm。

[0850] 将实施例和比较例中的多异氰酸酯组合物的组成和转化率20%所需要的催化剂量示于表16。需要说明的是,表中,“IPDI”表示异佛尔酮二异氰酸酯的含量(质量%),“DMTS”表示十甲基四硅氧烷的含量(质量ppm),“14-1”表示式(14-1)的含量(质量ppm),“NO”表示正辛烯的含量(质量ppm),“所需催化剂量”表示为了达到转化率20%所需要的催化剂量(相对于多异氰酸酯组合物的总量的比例、质量ppm)。

[0851] [表16]

	异氰酸酯组合物				所需催化剂量 (质量ppm)	耐候性 评价结果
	IPDI (质量%)	DMTS (质量ppm)	14-1 (质量ppm)	NC) (质量ppm)		
[0852] 实施例B64	98.2	120	-	-	100	A
实施例B65	98.4	200	40	-	65	A
实施例B66	98.3	180	40	50	55	A

[0853] [实施例B67]

[0854] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.2质量%、二苄基醚150质量ppm的多异氰酸酯

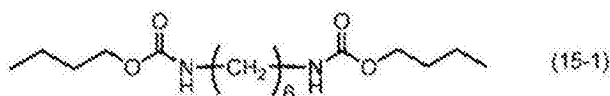
组合物。

[0855] 利用与实施例B1相同的方法进行了异氰脲酸酯化合物的制备,结果,催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为100质量ppm。

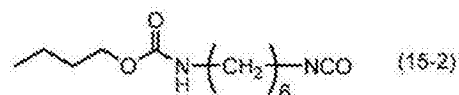
[0856] 反应后过滤反应液,利用降膜式蒸馏装置,第1次在160℃(27Pa)、第2次在150℃(13Pa)除去未反应的六亚甲基二异氰酸酯,得到作为六亚甲基二异氰酸酯的聚合物的异氰脲酸酯化合物。

[0857] [实施例B68]

[0858] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.3质量%、二苄基醚130质量ppm、以及下述式(15-1)所表示的化合物与上述式(15-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式)60质量ppm的多异氰酸酯组合物。



[0859]



[0860] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B67同样地进行异氰脲酸酯化反应。此时,为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为65质量ppm。

[0861] [实施例B69]

[0862] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.1质量%、二苄基醚130质量ppm、碳酸二(正丁基)酯60质量ppm、以及式(15-1)所表示的化合物与上述式(15-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式)80质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[0863] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例B67同样地进行异氰脲酸酯化反应。为了达到转化率20%所需要的催化剂量相对于反应中使用的多异氰酸酯组合物为55质量ppm。

[0864] 将实施例中的多异氰酸酯组合物的组成和转化率20%所需要的催化剂量示于表17。需要说明的是,表中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“DBE”表示二苄基醚的含量(质量ppm),“15-1、15-2”表示式(15-1)或式(15-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm),“DBC”表示碳酸二(正丁基)酯的含量(质量ppm),“所需催化剂量”表示为了达到转化率20%所需要的催化剂量(相对于多异氰酸酯组合物的总量的比例、质量ppm)。

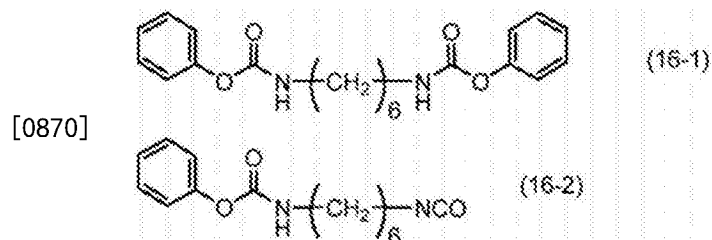
[0865] [表17]

	异氰酸酯组合物				所需催化剂量 (质量ppm)	耐候性 评价结果
	HMDI (质量%)	DBE (质量ppm)	15-1、 15-2 (质量ppm)	DBC (质量ppm)		
[0866] 实施例B67	98.2	150	-	-	100	A
实施例B68	98.3	130	60	-	65	A
实施例B69	98.1	130	80	60	55	A

[0867] [实施例C1]

[0868] 多异氰酸酯组合物的制备

[0869] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.8质量%、下述式(16-1)和(16-2)所表示的化合物(2种的混合物)3.5质量ppm(需要说明的是,“质量ppm”表示“ $\times 10^{-4}$ 质量%”)的多异氰酸酯组合物。



[0871] 工序(1-1)

[0872] 对安装了搅拌器、温度计、冷凝管和FT-IR用探针(METTLER-TOLEDO社制造、Reaci-IR、AgX探针)的四口烧瓶的内部进行氮气置换,加入所制备的多异氰酸酯组合物1200g、和由3元醇及 ϵ -己内酯衍生的聚酯多元醇“PRAXCELL 305”(Daicel Chemical社的商品名)130g,在搅拌下于130℃进行加热。一边利用FT-IR确认氨基甲酸酯基的生成量一边进行反应,在约1.7小时确认了反应的终止。

[0873] 工序(1-2)

[0874] 接着,添加2-乙基己酸氧锆的20%辛醇溶液0.5g,进行脲基甲酸酯化反应。在反应液的折射率的上升达到0.0051的时刻,加入焦磷酸的固体成分为10%的2-乙基-1-己醇溶液(用2-乙基-1-己醇将太平化学产业制造的商品名“磷酸(105%)”稀释而成)3.9g,停止反应。

[0875] 过滤反应液后,利用薄膜蒸馏装置(柴田社制造、传热面积0.1m²)以160℃、0.027kPa进行蒸馏,并回收残渣。对于该残渣,进一步用薄膜蒸馏装置以150℃、0.013kPa进行蒸馏,并回收残渣。

[0876] 所得到的残渣为多异氰酸酯组合物,产量为280g,NCO含量(NCO%)为14.9%,所得到的多异氰酸酯的黑曾色值(APHA)为90。另外,所得到的多异氰酸酯组合物中残存的六亚甲基二异氰酸酯为1.5质量%。

[0877] [实施例C2~C12]

[0878] 如表18中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯的含量与式(16-1)和式(16-2)所表示的化合物的含量,除此以外与实施例C1同样地进行工序(1-1)和工序(1-2),得到多异氰酸酯组合物。需要说明的是,各实施例中,在工序(1-1)中,从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间如表18中记载的那样。

[0879] 各实施例中得到的多异氰酸酯组合物的NCO%、黑曾色值(APHA)以及六亚甲基二异氰酸酯残存量如表19中记载的那样。

[0880] [实施例C13]

[0881] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.1质量%、式(16-1)和式(16-2)所表示的化合物400质量ppm、以及 α -甲基苯乙烯1100质量ppm的异氰酸酯组合物。除了使用所制备的多异氰酸酯组合物以外,与实施例C1同样地进行工序(1-1)和工序(1-2),得到多异氰酸酯组合物。需要说明的是,在工序(1-1)中,从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间为0.5小时。

[0882] 所得到的多异氰酸酯组合物的NCO%、黑曾色值(APHA)以及六亚甲基二异氰酸酯

残存量如表19中记载的那样。

[0883] [实施例C14]

[0884] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.1质量%、式(16-1)和式(16-2)所表示的化合物420质量ppm、 α -甲基苯乙烯930质量ppm、以及苣基甲苯(异构体混合物)620ppm的多异氰酸酯组合物。除了使用所制备的异氰酸酯组合物以外,与实施例C1同样地进行工序(1-1)和工序(1-2),得到多异氰酸酯组合物。需要说明的是,在工序(1-1)中,从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间为0.5小时。

[0885] 所得到的多异氰酸酯组合物的NCO%、黑曾色值(APHA)以及六亚甲基二异氰酸酯残存量如表19中记载的那样。另外,实施例C14中,工序(1-1)所需要的时间如表18中记载的那样。

[0886] [比较例C1~C2]

[0887] 如表18中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯的含量与式(5-1)和式(5-2)所表示的化合物的含量,除此以外与实施例C1同样地进行工序(1-1)和工序(1-2),得到多异氰酸酯组合物。需要说明的是,各比较例中,在工序(1-1)中,从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间如表18中记载的那样。

[0888] 各比较例中得到的多异氰酸酯组合物的NCO%、黑曾色值(APHA)以及六亚甲基二异氰酸酯残存量如表19中记载的那样。

[0889] 需要说明的是,表18中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“16-1、16-2”表示式(16-1)或式(16-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm),“ α MS”表示 α -甲基苯乙烯的含量(质量ppm),“BT”表示苣基甲苯的含量(质量ppm),“工序(1-1)”表示在工序(1-1)中从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间(小时)。表19中,“HMDI残留量”表示多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯的残留量(质量%)。

[0890] [表18]

[0891]

	异氰酸酯组合物				工序(1-1) (小时)
	HMDI (质量%)	16-1、 16-2 (质量ppm)	α MS (质量ppm)	BT (质量ppm)	
实施例C1	98.8	3.5	-	-	1.7
实施例C2	98.7	4.1	-	-	1.7
实施例C3	98.1	5.5	-	-	1.3
实施例C4	98.3	12	-	-	0.8
实施例C5	98.5	380	-	-	0.5
实施例C6	98.2	930	-	-	0.5
实施例C7	98.5	1200	-	-	0.4
实施例C8	98.1	2800	-	-	0.4
实施例C9	98.1	3200	-	-	0.3
实施例C10	98.3	4700	-	-	0.3
实施例C11	98.4	5100	-	-	0.3
实施例C12	98.2	9300	-	-	0.2
实施例C13	98.1	400	1100	-	0.5
实施例C14	98.1	420	930	620	0.5
比较例C1	98.3	1.2	-	-	2.5
比较例C2	98.5	12000	-	-	0.1

[0892] [表19]

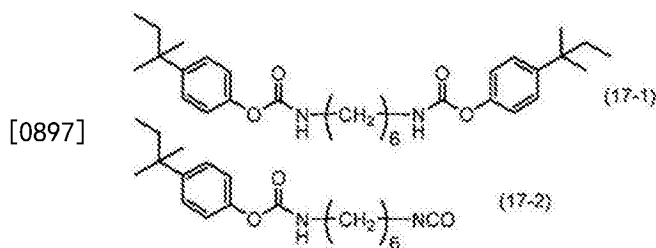
[0893]

	NCO含量 (%)	黑曾色值 (APHA)	HMDI残留量 (质量%)
实施例C1	14.9	90	1.5
实施例C2	15.0	80	1.2
实施例C3	14.9	70	1.3
实施例C4	15.0	60	1.4
实施例C5	15.0	60	1.3
实施例C6	15.1	60	1.3
实施例C7	14.9	70	1.5
实施例C8	14.8	70	1.5
实施例C9	13.5	80	1.6
实施例C10	13.0	80	1.5
实施例C11	12.0	90	1.2
实施例C12	11.8	90	1.7
实施例C13	14.9	50	1.2
实施例C14	14.9	50	0.2
比较例C1	15.1	120	1.6
比较例C2	10.0	130	1.6

[0894] [实施例C15]

[0895] 多异氰酸酯组合物的制备

[0896] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.2质量%、下述式(17-1)和下述式(17-2)所表示的化合物(2种的混合物)3.0质量ppm(需要说明的是,“质量ppm”表示“ $\times 10^{-4}$ 质量%”)的多异氰酸酯组合物。



[0898] 工序(2-1)

[0899] 对安装了搅拌器、温度计、冷凝管和FT-IR用探针(METTLER-TOLEDO社制造、Reaci-IR、AgX探针)的四口烧瓶的内部进行氮气置换,加入所制备的多异氰酸酯组合物1200g、和由3元醇及ε-己内酯衍生的聚酯多元醇“PRAXCELL 305”(Daicel Chemical社的商品名)130g,在搅拌下于130℃进行加热。一边利用FT-IR确认氨基甲酸酯基的生成量一边进行反应,在约1.6小时确认了反应的终止。

[0900] 工序(2-2)

[0901] 接着,添加2-乙基己酸氧锆的20%辛醇溶液0.5g,进行脲基甲酸酯化反应。在反应液的折射率的上升达到0.0051的时刻,加入焦磷酸的固体成分为10%的2-乙基-1-己醇溶液(用2-乙基-1-己醇将太平化学产业制造的商品名“磷酸(105%)”稀释而成)4.0g,停止反应。

[0902] 过滤反应液后,利用薄膜蒸馏装置(柴田社制造、传热面积0.1m²)以160℃、0.027kPa进行蒸馏,并回收残渣。对于该残渣,进一步用薄膜蒸馏装置以150℃、0.013kPa进行蒸馏,并回收残渣。

[0903] 所得到的残渣为多异氰酸酯组合物,产量为280g,NCO含量(NCO%)为15.0%,所得到的多异氰酸酯的黑曾色值(APHA)为40。另外,所得到的多异氰酸酯组合物中残存的六亚甲基二异氰酸酯为1.4质量%。

[0904] [实施例C16~C26]

[0905] 如表20中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯的含量与式(17-1)和式(17-2)所表示的化合物的含量,除此以外与实施例C15同样地进行工序(2-1)和工序(2-2),得到多异氰酸酯组合物。需要说明的是,各实施例中,在工序(2-1)中,从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间如表20记载的那样。

[0906] 各实施例中得到的多异氰酸酯组合物的NCO%、黑曾色值(APHA)以及六亚甲基二异氰酸酯残存量如表21中记载的那样。

[0907] [实施例C27]

[0908] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.6质量%、式(17-1)和式(17-2)所表示的化合物300质量ppm、以及2,4,4-三甲基-1-戊烯700质量ppm的异氰酸酯组合物。除了使用所制备的多异氰酸酯组合物以外,与实施例C15同样地进行工序(2-1)和工序(2-2),得到多异氰酸酯组合物。需要说明的是,在工序(2-1)中,从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间为0.4小时。

[0909] 所得到的多异氰酸酯组合物的NCO%、黑曾色值(APHA)以及六亚甲基二异氰酸酯残存量如表21中记载的那样。

[0910] [实施例C28]

[0911] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯99.0质量%、式(17-1)和式(17-2)所表示的化合

物220质量ppm、2,4,4-三甲基-1-戊烯500质量ppm、以及正十五烷100ppm的多异氰酸酯组合物。除了使用所制备的异氰酸酯组合物以外,与实施例C15同样地进行工序(2-1)和工序(2-2),得到多异氰酸酯组合物。需要说明的是,在工序(2-1)中,从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间为0.5小时。

[0912] 所得到的多异氰酸酯组合物的NCO%、黑曾色值(APHA)以及六亚甲基二异氰酸酯残存量如表21中记载的那样。另外,实施例C28中,工序(2-1)所需要的时间如表20中记载的那样。

[0913] [比较例C3~C4]

[0914] 如表20中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯的含量与式(17-1)和式(17-2)所表示的化合物的含量,除此以外与实施例C15同样地进行工序(2-1)和工序(2-2),得到多异氰酸酯组合物。需要说明的是,各比较例中,在工序(2-1)中,从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间如表20中记载的那样。

[0915] 各比较例中得到的多异氰酸酯组合物的NCO%、黑曾色值(APHA)以及六亚甲基二异氰酸酯残存量如表21中记载的那样。

[0916] 需要说明的是,表20中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“17-1、17-2”表示式(17-1)或式(17-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm),“TMP”表示2,4,4-三甲基-1-戊烯的含量(质量ppm),“PD”表示正十五烷的含量(质量ppm),“工序(2-1)”表示在工序(2-1)中从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成为止所需要的时间(小时)。表21中,“HMDI残留量”表示多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯的残留量(质量%)。

[0917] [表20]

[0918]

	异氰酸酯组合物				工序(2-1) (小时)
	HMDI (质量%)	17-1、 17-2 (质量ppm)	TMP (质量ppm)	PD (质量ppm)	
实施例C15	98.2	3.0	-	-	1.6
实施例C16	98.2	4.2	-	-	1.6
实施例C17	98.4	5.0	-	-	1.2
实施例C18	99.1	15	-	-	0.9
实施例C19	99.2	400	-	-	0.4
实施例C20	98.7	950	-	-	0.4
实施例C21	98.2	1300	-	-	0.4
实施例C22	98.4	2900	-	-	0.4
实施例C23	98.4	3100	-	-	0.2
实施例C24	98.4	4700	-	-	0.2
实施例C25	98.2	5200	-	-	0.2
实施例C26	98.1	9700	-	-	0.2
实施例C27	98.6	300	700	-	0.4
实施例C28	99.0	220	500	100	0.5
比较例C3	98.2	0.2	-	-	2.7
比较例C4	98.1	14000	-	-	0.1

[0919] [表21]

[0920]

	NCO含量 (%)	黑曾色值 (APHA)	HMDI残留量 (质量%)
实施例C15	15.0	40	1.4
实施例C16	15.1	30	1.2
实施例C17	15.2	20	1.2
实施例C18	15.0	10	1.4
实施例C19	15.0	10	1.2
实施例C20	14.9	5	1.5
实施例C21	15.1	20	1.2
实施例C22	15.0	20	1.3
实施例C23	14.8	30	1.1
实施例C24	14.0	30	1.1
实施例C25	15.0	40	1.3
实施例C26	14.8	20	1.4
实施例C27	14.9	10	1.1
实施例C28	15.0	50	1.2
比较例C3	15.1	90	1.4
比较例C4	12.0	90	1.2

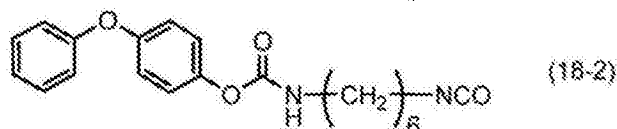
[0921] [实施例C29]

[0922] 多异氰酸酯组合物的制备

[0923] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯99.0质量%、下述式(18-1)和下述式(18-2)所表示的化合物(2种的混合物)100质量ppm(需要说明的是,“质量ppm”表示“ $\times 10^{-4}$ 质量%”)的多异氰酸酯组合物。



[0924]



[0925] 工序(3-1)

[0926] 对安装了搅拌器、温度计、冷凝管和FT-IR用探针(METTLER-TOLEDO社制造、Reaci-IR、AgX探针)的四口烧瓶的内部进行氮气置换,加入所制备的多异氰酸酯组合物1200g、和由3元醇及 ϵ -己内酯衍生的聚酯多元醇“PRAXCELL 305”(Daicel Chemical社的商品名)130g,在搅拌下于130℃进行加热。一边利用FT-IR确认氨基甲酸酯基的生成量一边进行反应,在约1.8小时确认了反应的终止。

[0927] 工序(3-2)

[0928] 接着,添加2-乙基己酸氧锆的20%辛醇溶液0.5g,进行脲基甲酸酯化反应。在反应液的折射率的上升达到0.0051的时刻,加入焦磷酸的固体成分为10%的2-乙基-1-己醇溶液(用2-乙基-1-己醇将太平化学产业制造的商品名“磷酸(105%)”稀释而成)3.9g,停止反应。

[0929] 过滤反应液后,利用薄膜蒸馏装置(柴田社制造、传热面积 0.1m^2)以160℃、

0.027kPa进行蒸馏,并回收残渣。对于该残渣,进一步用薄膜蒸馏装置以150℃、0.013kPa进行蒸馏,并回收残渣。

[0930] 所得到的残渣为多异氰酸酯组合物,产量为280g,NC0含量(NC0%)为14.9%,所得到的多异氰酸酯的黑曾色值(APHA)为30。另外,所得到的多异氰酸酯组合物中残存的六亚甲基二异氰酸酯为1.4质量%。

[0931] [实施例C30]

[0932] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.3质量%、式(18-1)和式(18-2)所表示的化合物100质量ppm、以及苯乙烯100质量ppm的异氰酸酯组合物。除了使用所制备的多异氰酸酯组合物以外,与实施例C29同样地进行工序(3-1)和(3-2),得到多异氰酸酯组合物。需要说明的是,在工序(3-1)中,从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间为0.5小时。

[0933] 所得到的多异氰酸酯组合物的NC0%、黑曾色值(APHA)以及六亚甲基二异氰酸酯残存量如表22中记载的那样。

[0934] [实施例C31]

[0935] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.3质量%、式(18-1)和式(18-2)所表示的化合物120质量ppm、苯乙烯130质量ppm、以及二苄基醚220ppm的多异氰酸酯组合物。除了使用所制备的异氰酸酯组合物以外,与实施例C29同样地进行工序(3-1)和(3-2),得到多异氰酸酯组合物。需要说明的是,在工序(3-1)中,从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间为0.5小时。

[0936] 所得到的多异氰酸酯组合物的NC0%、黑曾色值(APHA)以及六亚甲基二异氰酸酯残存量如表23中记载的那样。另外,实施例C31中,工序(3-1)所需要的时间如表22中记载的那样。

[0937] 需要说明的是,表22中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“18-1、18-2”表示式(18-1)或式(18-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm),“ST”表示苯乙烯的含量(质量ppm),“DBE”表示二苄基醚的含量(质量ppm),“工序(3-1)”表示在工序(3-1)中从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间(小时)。表23中,“HMDI残留量”表示多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯的残留量(质量%)。

[0938] [表22]

	异氰酸酯组合物				工序(3-1) (小时)
	HMDI (质量%)	18-1、 18-2 (质量ppm)	ST (质量ppm)	DBE (质量ppm)	
实施例C29	99.0	100	-	-	1.8
实施例C30	98.3	100	100	-	0.5
实施例C31	98.3	120	130	220	0.5

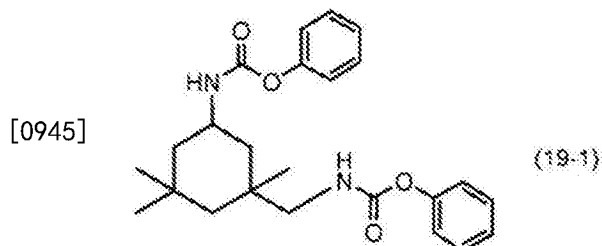
[0940] [表23]

	NCO含量 (%)	黑曾色值 (APHA)	HMDI残留量 (质量%)
[0941] 实施例C29	14.9	30	1.4
实施例C30	14.9	20	1.2
实施例C31	14.9	20	1.0

[0942] [实施例C32]

[0943] 多异氰酸酯组合物的制备

[0944] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.3质量%、以及下述式(19-1)所表示的化合物80质量ppm(需要说明的是,“质量ppm”表示“ $\times 10^{-4}$ 质量%”)的多异氰酸酯组合物。



[0946] 工序(4-1)

[0947] 对安装了搅拌器、温度计、冷凝管和FT-IR用探针(METTLER-TOLEDO社制造、Reaci-IR、AgX探针)的四口烧瓶的内部进行氮气置换,加入所制备的多异氰酸酯组合物1200g、和由3元醇及 ϵ -己内酯衍生的聚酯多元醇“PRAXCELL 305”(Daicel Chemical社的商品名)170g,在搅拌下于130℃进行加热。一边利用FT-IR确认氨基甲酸酯基的生成量一边进行反应,在约1.7小时确认了反应的终止。

[0948] 工序(4-2)

[0949] 接着,添加2-乙基己酸氧锆的20%辛醇溶液0.5g,进行脲基甲酸酯化反应。在反应液的折射率的上升达到0.0051的时刻,加入焦磷酸的固体成分为10%的2-乙基-1-己醇溶液(用2-乙基-1-己醇将太平化学产业制造的商品名“磷酸(105%)”稀释而成)3.9g,停止反应。

[0950] 过滤反应液后,利用薄膜蒸馏装置(柴田社制造、传热面积 0.1m^2)以180℃、0.027kPa进行蒸馏,并回收残渣。对于该残渣,进一步用薄膜蒸馏装置以170℃、0.013kPa进行蒸馏,并回收残渣。

[0951] 所得到的残渣为多异氰酸酯组合物,NCO含量(NCO%)为15.1%,所得到的多异氰酸酯的黑曾色值(APHA)为30。另外,所得到的多异氰酸酯组合物中残存的异佛尔酮二异氰酸酯为1.5质量%。

[0952] [实施例C33]

[0953] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.3质量%、式(19-1)所表示的化合物80质量ppm、以及壬烯300质量ppm的异氰酸酯组合物。除了使用所制备的多异氰酸酯组合物以外,与实施例C32同样地进行工序(4-1)和(4-2),得到多异氰酸酯组合物。需要说明的是,在工序(4-1)中,从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间为0.5小时。

[0954] 所得到的多异氰酸酯组合物的NCO%、黑曾色值(APHA)以及异佛尔酮二异氰酸酯残存量如表25中记载的那样。

[0955] [实施例C34]

[0956] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.6质量%、式(19-1)所表示的化合物90质量ppm、壬烯130质量ppm、以及十甲基四硅氧烷120ppm的多异氰酸酯组合物。除了使用所制备的异氰酸酯组合物以外,与实施例C32同样地进行工序(4-1)和(4-2),得到多异氰酸酯组合物。需要说明的是,在工序(4-1)中,从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间为0.5小时。

[0957] 所得到的多异氰酸酯组合物的NCO%、黑曾色值(APHA)以及异佛尔酮二异氰酸酯残存量如表25中记载的那样。另外,实施例C36中,工序(4-1)所需要的时间如表24中记载的那样。

[0958] 需要说明的是,表24中,“IPDI”表示异佛尔酮二异氰酸酯的含量(质量%),“19-1”表示式(19-1)所表示的化合物的含量(质量ppm),“NN”表示壬烯的含量(质量ppm),“DMTS”表示十甲基四硅氧烷的含量(质量ppm),“工序(4-1)”表示在工序(4-1)中从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间(小时)。表25中,“IPDI残留量”表示多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯的残留量(质量%)。

[0959] [表24]

	异氰酸酯组合物				工序(4-1) (小时)
	IPDI (质量%)	19-1 (质量ppm)	NN (质量ppm)	DMTS (质量ppm)	
[0960] 实施例C32	98.3	80	-	-	1.7
实施例C33	98.3	80	300	-	0.5
实施例C34	98.6	90	130	120	0.5

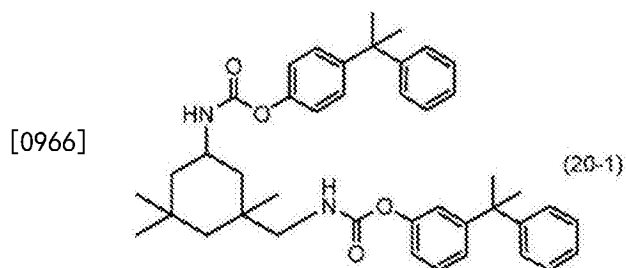
[0961] [表25]

	NCO含量 (%)	黑曾色值 (APHA)	IPDI残留量 (质量%)
[0962] 实施例C32	15.1	30	1.5
实施例C33	15.1	20	1.1
实施例C34	15.1	20	1.2

[0963] [实施例C35]

[0964] 多异氰酸酯组合物的制备

[0965] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.3质量%、以及下述式(20-1)所表示的化合物50质量ppm(需要说明的是,“质量ppm”表示“ $\times 10^{-4}$ 质量%”)的多异氰酸酯组合物。



[0967] 工序(5-1)

[0968] 对安装了搅拌器、温度计、冷凝管和FT-IR用探针(METTLER-TOLEDO社制造、Reaci-IR、AgX探针)的四口烧瓶的内部进行氮气置换,加入所制备的多异氰酸酯组合物1200g、和由3元醇及 ϵ -己内酯衍生的聚酯多元醇“PRAXCELL 305”(Daicel Chemical社的商品名)

170g,在搅拌下于130℃进行加热。一边利用FT-IR确认氨基甲酸酯基的生成量一边进行反应,在约1.8小时确认了反应的终止。

[0969] 工序(5-2)

[0970] 接着,添加2-乙基己酸氧锆的20%辛醇溶液0.5g,进行脲基甲酸酯化反应。在反应液的折射率的上升达到0.0051的时刻,加入焦磷酸的固体成分为10%的2-乙基-1-己醇溶液(用2-乙基-1-己醇将太平化学产业制造的商品名“磷酸(105%)”稀释而成)3.9g,停止反应。

[0971] 过滤反应液后,利用薄膜蒸馏装置(柴田社制造、传热面积 0.1m^2)以160℃、0.027kPa进行蒸馏,并回收残渣。对于该残渣,进一步用薄膜蒸馏装置以150℃、0.013kPa进行蒸馏,并回收残渣。

[0972] 所得到的残渣为多异氰酸酯组合物,产量为280g、NCO含量(NCO%)为14.9%,所得到的多异氰酸酯的黑曾色值(APHA)为30。另外,所得到的多异氰酸酯组合物中残存的异佛尔酮二异氰酸酯为1.5质量%。

[0973] [实施例C36]

[0974] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.4质量%、式(20-1)所表示的化合物45质量ppm、以及 α -甲基苯乙烯40质量ppm的异氰酸酯组合物。除了使用所制备的多异氰酸酯组合物以外,与实施例C35同样地进行工序(5-1)和工序(5-2),得到多异氰酸酯组合物。需要说明的是,在工序(5-1)中,从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间为0.5小时。

[0975] 所得到的多异氰酸酯组合物的NCO%、黑曾色值(APHA)以及异佛尔酮二异氰酸酯残存量如表27中记载的那样。

[0976] [实施例C37]

[0977] 制备了含有异佛尔酮二异氰酸酯98.4质量%、式(20-1)所表示的化合物50质量ppm、 α -甲基苯乙烯50质量ppm、以及丁基苯基醚110质量ppm的多异氰酸酯组合物。除了使用所制备的异氰酸酯组合物以外,与实施例C35同样地进行工序(5-1)和工序(5-2),得到多异氰酸酯组合物。需要说明的是,在工序(5-1)中,从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间为0.5小时。

[0978] 所得到的多异氰酸酯组合物的NCO%、黑曾色值(APHA)以及异佛尔酮二异氰酸酯残存量如表26中记载的那样。另外,实施例C37中,工序(5-1)所需要的时间如表26中记载的那样。

[0979] 需要说明的是,表26中,“IPDI”表示异佛尔酮二异氰酸酯的含量(质量%),“20-1”表示式(20-1)所表示的化合物的含量(质量ppm),“ α MS”表示 α -甲基苯乙烯的含量(质量ppm),“BPE”表示丁基苯基醚的含量(质量ppm),“工序(5-1)”表示在工序(5-1)中从氨基甲酸酯化反应的反应开始至反应完成所需要的时间(小时)。表27中,“IPDI残留量”表示多异氰酸酯组合物中的异佛尔酮二异氰酸酯的残留量(质量%)。

[0980] [表26]

	异氰酸酯组合物				工序(5-1) (小时)
	IPDI (质量%)	20-1 (质量ppm)	α MS (质量ppm)	BPE (质量ppm)	
[0981] 实施例C35	98.3	50	-	-	1.8
实施例C36	98.4	45	40	-	0.5
实施例C37	98.4	50	50	110	0.5

[0982] [表27]

	NCO含量 (%)	黑曾色值 (APHA)	IPDI残留量 (质量%)
[0983] 实施例C35	14.9	30	1.5
实施例C36	14.9	20	1.2
实施例C37	14.9	20	1.2

[0984] [实施例D1]

[0985] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.5质量%、苄基甲苯(异构体混合物) 22质量ppm(需要说明的是,“质量ppm”表示“ $\times 10^{-4}$ 质量%”)的异氰酸酯组合物。

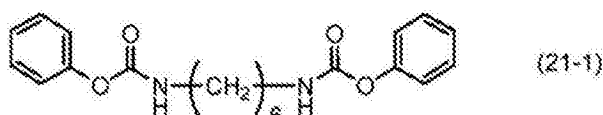
[0986] 使具备搅拌机、温度计、回流冷凝管和氮气吹入管的玻璃制四口烧瓶为氮气气氛后,加入所制备的多异氰酸酯组合物700g、三甲基磷酸150g、甲基溶纤剂乙酸酯150g、水15g(HMDI/水摩尔比=5),将液体温度保持于160℃1小时。将所得到的反应液(未反应二异氰酸酯单体浓度:65质量%)以500g/hr进料至真空度655Pa、温度160℃的刮取式薄膜蒸馏器中。对于所得到的、二异氰酸酯单体浓度为5质量%、脲二聚体浓度为1.5质量%的缩二脲型多异氰酸酯聚合物的组合物,在氮气气氛下、于140℃的液体温度保持30分钟后的脲二聚体浓度为0.2质量%以下,透过率为93%。将该多异氰酸酯组合物再次进料至刮取式薄膜蒸馏器(真空度67Pa、温度160℃)中,得到二异氰酸酯单体浓度为0.3质量%、脲二聚体浓度为0.2质量%以下、黑曾色值(APHA)为35的缩二脲型多异氰酸酯聚合物的组合物。

[0987] [实施例D2~D8]

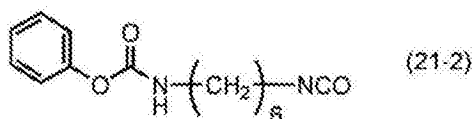
[0988] 如表28中记载的那样变更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和苄基甲苯含量,除此以外与实施例D1同样地进行缩二脲化反应。将所得到的多异氰酸酯组合物的黑曾色值(APHA)示于表28。

[0989] [实施例D9]

[0990] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯99.0质量%、苄基甲苯(异构体混合物) 1300质量ppm、以及下述式(21-1)所表示的化合物与下述式(21-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式) 530质量ppm的多异氰酸酯组合物。



[0991]



[0992] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例D1同样地进行缩二脲化反应。将所得到的多异氰酸酯组合物的黑曾色值(APHA)示于表28。

[0993] [实施例D10]

[0994] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯99.0质量%、苄基甲苯(异构体混合物)1200质量ppm、 α -甲基苯乙烯610质量ppm、以及式(21-1)所表示的化合物与式(21-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式)380质量ppm的异氰酸酯组合物。

[0995] 使用所制备的异氰酸酯组合物,与实施例D1同样地进行缩二脲化反应。将所得到的多异氰酸酯组合物的黑曾色值(APHA)示于表28。

[0996] [比较例D1~D2]

[0997] 如表28中记载的那样变更异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和苄基甲苯含量,除此以外与实施例D1同样地进行缩二脲化反应。在各比较例中,将所得到的多异氰酸酯组合物的黑曾色值(APHA)示于表28。

[0998] 需要说明的是,表中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“BT”表示苄基甲苯的含量(质量ppm),“21-1、21-2”表示式(21-1)或式(21-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm),“ α MS”表示 α -甲基苯乙烯的含量(质量ppm)。

[0999] [表28]

	异氰酸酯组合物				黑曾色值 (APHA)	
	HMDI (质量%)	BT (质量ppm)	21-1、 21-2 (质量ppm)	α MS (质量ppm)		
[1000]	实施例D1	98.5	22	-	35	
	实施例D2	99.1	92	-	30	
	实施例D3	98.8	290	-	28	
	实施例D4	98.3	2400	-	31	
	实施例D5	98.3	8000	-	36	
	实施例D6	98.1	10500	-	41	
	实施例D7	98.1	15200	-	45	
	实施例D8	98.0	18300	-	48	
	实施例D9	99.0	1300	530	24	
	实施例D10	99.0	1200	380	610	25
	比较例D1	99.0	3.5	-	-	55
	比较例D2	97.5	22000	-	-	60

[1001] [实施例D11]

[1002] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.1质量%、正十五烷25质量ppm(需要说明的是,“质量ppm”表示“ $\times 10^{-4}$ 质量%”)的异氰酸酯组合物。

[1003] 使具备搅拌机、温度计、回流冷凝管和氮气吹入管的玻璃制四口烧瓶为氮气气氛后,加入所制备的多异氰酸酯组合物700g、三甲基磷酸150g、甲基溶纤剂乙酸酯150g、水15g(HMDI/水摩尔比=5),将液体温度保持于160℃1小时。将所得到的反应液(未反应二异氰酸酯单体浓度:65质量%)以500g/hr进料至真空度655Pa、温度160℃的刮取式薄膜蒸馏器中。对于所得到的、二异氰酸酯单体浓度为5质量%、脲二聚体浓度为1.5质量%的缩二脲型多异氰酸酯聚合物的组合物,在氮气气氛下、于140℃的液体温度保持30分钟后的脲二聚体浓度为0.2质量%以下,透过率为93%。将该多异氰酸酯组合物再次进料至刮取式薄膜蒸馏器(真空度67Pa、温度160℃)中,得到二异氰酸酯单体浓度为0.3质量%、脲二聚体浓度为0.2

质量%以下、黑曾色值 (APHA) 为30的缩二脲型多异氰酸酯聚合物的组合物。

[1004] [实施例D12~D18]

[1005] 如表29中记载的那样变更更多异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和正十五烷含量,除此以外与实施例D11同样地进行缩二脲化反应。将所得到的多异氰酸酯组合物的黑曾色值 (APHA) 示于表29。

[1006] [实施例D19]

[1007] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.1质量%、正十五烷300质量ppm、以及上述式(21-1)所表示的化合物与上述式(21-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式)210质量ppm的多异氰酸酯组合物。

[1008] 利用所制备的多异氰酸酯组合物,与实施例D11同样地进行缩二脲化反应。将所得到的多异氰酸酯组合物的黑曾色值 (APHA) 示于表29。

[1009] [实施例D20]

[1010] 制备了含有六亚甲基二异氰酸酯98.4质量%、正十五烷300质量ppm、2,4,4-三甲基-1-戊烯110质量ppm、以及式(21-1)所表示的化合物与式(21-2)所表示的化合物的混合物(以2种的混合物的形式)200质量ppm的异氰酸酯组合物。

[1011] 使用所制备的异氰酸酯组合物,与实施例D11同样地进行缩二脲化反应。将所得到的多异氰酸酯组合物的黑曾色值 (APHA) 示于表29。

[1012] [比较例D3~D4]

[1013] 如表29中记载的那样变更异氰酸酯组合物中的六亚甲基二异氰酸酯含量和正十五烷含量,除此以外与实施例D11同样地进行缩二脲化反应。在各比较例中,将所得到的多异氰酸酯组合物的黑曾色值 (APHA) 示于表29。

[1014] 将实施例和比较例中的异氰酸酯组合物的组成和所得到的多异氰酸酯组合物的黑曾色值 (APHA) 示于表29。需要说明的是,表中,“HMDI”表示六亚甲基二异氰酸酯的含量(质量%),“PD”表示正十五烷的含量(质量ppm),“21-1、21-2”表示式(21-1)或式(21-2)所表示的化合物的总含量(质量ppm),“TMP”表示2,4,4-三甲基-1-戊烯的含量(质量ppm)。

[1015] [表29]

[1016]

	异氰酸酯组合物				黑曾色值 (APHA)
	HMDI (质量%)	PD (质量ppm)	20-1、 20-2 (质量ppm)	TMP (质量ppm)	
实施例D11	98.1	25	-	-	30
实施例D12	98.9	93	-	-	25
实施例D13	98.1	280	-	-	23
实施例D14	98.1	2500	-	-	31
实施例D15	98.2	7500	-	-	33
实施例D16	98.6	10300	-	-	39
实施例D17	98.1	15400	-	-	40
实施例D18	98.0	18500	-	-	41
实施例D19	98.1	300	210	-	20
实施例D20	98.4	300	200	110	18
比较例D3	98.9	2	-	-	55
比较例D4	98.5	22000	-	-	63