

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7237928号

(P7237928)

(45)発行日 令和5年3月13日(2023.3.13)

(24)登録日 令和5年3月3日(2023.3.3)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 C 267/00 (2006.01)	C 0 7 C 267/00	
B 0 1 J 31/06 (2006.01)	B 0 1 J 31/06	Z
B 0 1 J 31/04 (2006.01)	B 0 1 J 31/04	Z
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

請求項の数 16 (全31頁)

(21)出願番号	特願2020-506546(P2020-506546)	(73)特許権者	309012122 日清紡ケミカル株式会社 東京都中央区日本橋人形町二丁目3番11号
(86)(22)出願日	平成31年3月12日(2019.3.12)	(74)代理人	110002620 弁理士法人大谷特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/009935	(72)発明者	松本 展幸 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3日清紡ケミカル株式会社内
(87)国際公開番号	WO2019/176920	(72)発明者	柳沢 健一 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3日清紡ケミカル株式会社内
(87)国際公開日	令和1年9月19日(2019.9.19)	審査官	水島 英一郎
審査請求日	令和3年12月28日(2021.12.28)		
(31)優先権主張番号	特願2018-44527(P2018-44527)		
(32)優先日	平成30年3月12日(2018.3.12)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

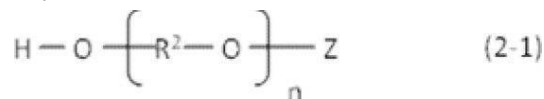
(54)【発明の名称】 カルボジイミド化合物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

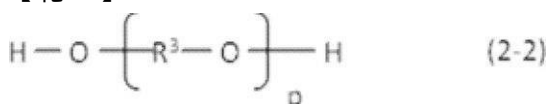
脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)を、  
無機アルカリ金属化合物(B)、並びに  
相間移動触媒(C)、下記一般式(2-1)で表される化合物(D-1)、及び下記一般式(2-2)で表される化合物(D-2)の少なくとも1種の存在下で反応させるカルボジイミド生成工程を有する、カルボジイミド化合物の製造方法。

【化1】



(式(2-1)において、Zは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はフェニル基である。R<sup>2</sup>は、炭素数2~3のアルキレン基である。nは、2~500の整数である。)

【化2】



(式(2-2)において、 $R^3$ は、炭素数2～3のアルキレン基である。 $p$ は、2～500の整数である。)

【請求項2】

前記カルボジイミド生成工程において、前記脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)を、前記無機アルカリ金属化合物(B)及び前記相間移動触媒(C)の存在下で反応させる、請求項1に記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

【請求項3】

前記カルボジイミド生成工程よりも前、生成工程途中、及び生成工程後の3つの時点のうち少なくとも1つの時点で、前記脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)におけるイソシアネート基の一部を末端封止剤で封止する封止工程を有し、前記末端封止剤は、前記一般式(2-1)で表される化合物(D-1)である、請求項1または2に記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

10

【請求項4】

前記カルボジイミド生成工程よりも前、生成工程途中、及び生成工程後の3つの時点のうち少なくとも1つの時点で、前記脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)のカルボジイミド化により得られたカルボジイミドにおけるイソシアネート基の一部を鎖延長剤と反応させる鎖延長工程を有し、前記鎖延長剤は、前記一般式(2-2)で表される化合物(D-2)である、請求項1～3のいずれか1項に記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

【請求項5】

前記無機アルカリ金属化合物(B)が、 $MOH$ 、 $M_2CO_3$ 、 $MHCO_3$ 、 $MNO_3$ 、 $M_2SO_4$ 、 $MSHO_3$ 、 $MF$ 、 $MCl$ 、 $MBr$ 、及び $MI$ の少なくとも1種である、請求項1～4のいずれか1項に記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

20

(ただし、 $M$ はアルカリ金属。)

【請求項6】

前記脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)が、イソシアネート基が結合している第3級炭素原子に少なくとも一つの芳香族環が結合しているものである、請求項1～5のいずれか1項に記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

【請求項7】

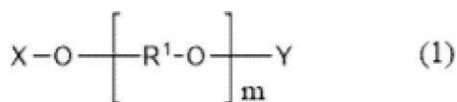
前記脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)が、テトラメチルキシリレンジイソシアネート及び3-イソプロペニル- , -ジメチルベンジルイソシアネートの少なくとも1種である、請求項1～6のいずれか1項に記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

30

【請求項8】

前記相間移動触媒(C)が、クラウンエーテル、第4級アンモニウム塩、及び下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種である、請求項1～7のいずれか1項に記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

【化3】



40

(式(1)において、 $X$ 及び $Y$ は、それぞれ独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はフェニル基である。 $R^1$ は、炭素数2～3のアルキレン基である。 $m$ は、2～500の整数である。)

【請求項9】

前記カルボジイミド生成工程の後に、吸着剤(E)を使用して、無機アルカリ金属化合物(B)を吸着除去する吸着除去工程を有する、請求項1～8のいずれか1項に記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

【請求項10】

前記吸着剤(E)は、合成ケイ酸アルミニウム系吸着剤、合成ケイ酸マグネシウム系吸

50

着剤、酸性陽イオン交換樹脂、塩基性陰イオン交換樹脂、アルミナ、シリカゲル系吸着剤、ゼオライト系吸着剤、ハイドロタルサイト類、酸化マグネシウム - 酸化アルミニウム系固溶体、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、及び水酸化アルミニウム - 炭酸水素ナトリウム共沈物（ドーズナイト）の少なくとも１種である、請求項 9 に記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

【請求項 1 1】

純度が 90 質量%以上であり、フォスフォレンオキシド類を含有しないか又はフォスフォレンオキシド類の含有量が 1 質量 ppm 以下である安定剤を製造するための、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の製造方法を含む、製造方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のカルボジイミド化合物の製造方法によってカルボジイミド化合物を製造し、

次いで、得られたカルボジイミド化合物を安定剤として用いて、安定剤の存在下に、ポリオールとジイソシアネートとを反応させることにより、ポリウレタンを得る、ポリウレタンの製造方法であり、

前記安定剤は、脂肪族第 3 級イソシアネート化合物に由来する脂肪族第 3 級カルボジイミドを含有し、アルカリ金属の含有量が 2000 質量 ppm 未満である、ポリウレタンの製造方法。

【請求項 1 3】

前記ポリオールと前記ジイソシアネートの総量 100 質量部に対する、前記脂肪族第 3 級イソシアネート化合物に由来する脂肪族第 3 級カルボジイミドの配合量が、0.1 ~ 2 質量部である、請求項 1 2 に記載のポリウレタンの製造方法。

【請求項 1 4】

前記脂肪族第 3 級イソシアネート化合物に由来する脂肪族第 3 級カルボジイミドが、20 ~ 50 の温度で、液体の形態で、連続式又はバッチ式で計量仕込みされることを特徴とする、請求項 1 2 又は 1 3 に記載のポリウレタンの製造方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のカルボジイミド化合物の製造方法によってカルボジイミド化合物を製造し、

次いで、得られたカルボジイミド化合物を安定剤として用いて、前記安定剤の存在下に、ポリオールとジイソシアネートとを反応させることにより、ポリウレタンを得る、ポリウレタンの製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のカルボジイミド化合物の製造方法によってカルボジイミド化合物を製造し、

次いで、得られたカルボジイミド化合物を加水分解を防止するために使用する、カルボジイミド化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルボジイミド化合物の製造方法に係り、詳しくはイソシアネートからカルボジイミド化合物を製造する方法に関する。また、本発明は、ポリウレタンの製造方法、カルボジイミド化合物の使用、カルボジイミド組成物、安定剤、及びエステル系樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

カルボジイミド化合物は、熱可塑性樹脂等の各種樹脂の安定剤、加水分解阻止剤等、種々の用途に有用である。

イソシアネートからカルボジイミド化合物を製造する際に、カルボジイミド化触媒として有機リン系触媒を用いることは公知である。

10

20

30

40

50

例えば、特許文献 1 には、リン含有触媒の存在下でポリイソシアネートを反応させて、ポリイソシアネートカルボジイミドを形成することが記載されている。

また、特許文献 2 には、カルボジイミド形成触媒として、1 - フェニル - 2 - ホスホレン 1 - オキサイド、3 - メチル - 1 - フェニル - 2 - ホスホレン 1 - オキサイド、1 - フェニル - 2 - ホスホレン 1 - サルファイド、1 - エチル - 2 - ホスホレン 1 - オキサイド、1 - エチル - 3 - メチル - 2 - ホスホレン 1 - オキサイド、及び相当する異性体 3 - ホスホレン類が挙げられている。

【0003】

また、イソシアネートをイソシアヌレート変性する際に、イソシアヌレート化触媒として無機金属化合物を用いることは公知である。

10

例えば、特許文献 3 には、イソシアネートの三量体化反応（イソシアヌレート化反応）を助成する触媒として、アルカリ金属水酸化物及び第 3 級アミンを用いることが記載されている。同号公報では、アルカリ金属水酸化物として、水酸化カリウムが挙げられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開昭 51 - 37996 号公報

特開昭 51 - 61599 号公報

特開昭 50 - 159593 号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 及び 2 においてカルボジイミド化触媒として用いられている有機リン系化合物は、非常に高価な化合物である。

また、当該有機リン系化合物を用いてカルボジイミド化合物を製造した場合、得られたカルボジイミド化合物を相手材料と共に使用する際に、当該カルボジイミド化合物中に残存した有機リン系化合物が相手材料に干渉して使用が困難になるという問題がある。この問題を解決すべく、カルボジイミド化合物の合成中又は合成後に減圧下で触媒を減圧留去する方法が公知であるが、工程が煩雑になるという問題がある。

【0006】

30

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、カルボジイミド化触媒として有機リン系化合物を実質的に用いない場合であっても、イソシアネート化合物からカルボジイミド化合物を高収率にて製造する方法、ポリウレタンの製造方法、カルボジイミド化合物の使用、カルボジイミド組成物、安定剤、及びエステル系樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは鋭意検討した結果、従来イソシアヌレート触媒として利用されている無機アルカリ金属化合物が、特定のイソシアネートに対しては、特定の補助触媒の存在下、カルボジイミド化触媒として有用であり、さらに必要に応じて該触媒を除去する場合、簡易な方法で除去できることを見出した。

40

【0008】

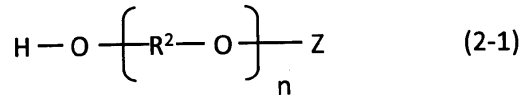
すなわち、本発明は、以下の [1] ~ [10] を提供する。

[1] 脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 (A) を、無機アルカリ金属化合物 (B)、並びに相間移動触媒 (C)、下記一般式 (2-1) で表される化合物 (D-1)、及び下記一般式 (2-2) で表される化合物 (D-2) の少なくとも 1 種の存在下で反応させるカルボジイミド生成工程を有する、カルボジイミド化合物の製造方法。

【0009】

50

【化1】

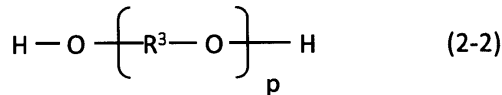


【0010】

(式(2-1)において、Zは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はフェニル基である。R<sup>2</sup>は、炭素数2~3のアルキレン基である。nは、2~500の整数である。)

【0011】

【化2】



【0012】

(式(2-2)において、R<sup>3</sup>は、炭素数2~3のアルキレン基である。pは、2~500の整数である。)

【0013】

[2] 前記カルボジイミド生成工程において、前記脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)を、前記無機アルカリ金属化合物(B)及び前記相間移動触媒(C)の存在下で反応させる、上記[1]に記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

[3] 前記カルボジイミド生成工程よりも前、生成工程途中、及び生成工程後の3つの時点のうち少なくとも1つの時点で、前記脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)におけるイソシアネート基の一部を末端封止剤で封止する封止工程を有し、前記末端封止剤は、前記一般式(2-1)で表される化合物(D-1)である、上記[1]または[2]に記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

[4] 前記カルボジイミド生成工程よりも前、生成工程途中、及び生成工程後の3つの時点のうち少なくとも1つの時点で、前記脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)のカルボジイミド化により得られたカルボジイミドにおけるイソシアネート基の一部を鎖延長剤と反応させる鎖延長工程を有し、前記鎖延長剤は、前記一般式(2-2)で表される化合物(D-2)である、上記[1]~[3]のいずれかに記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

[5] 前記無機アルカリ金属化合物(B)が、MOH、M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、MHCO<sub>3</sub>、MNO<sub>3</sub>、M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MSHO<sub>3</sub>、MF、MCl、MBr、及びMIの少なくとも1種である、上記[1]~[4]のいずれかに記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

(ただし、Mはアルカリ金属。)

【0014】

[6] 前記脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)が、イソシアネート基が結合している第3級炭素原子に少なくとも一つの芳香族環が結合しているものである、上記[1]~[5]のいずれかに記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

[7] 前記脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)が、テトラメチルキシリレンジイソシアネート及び3-イソプロペニル-、-ジメチルベンジルイソシアネートの少なくとも1種である、上記[1]~[6]のいずれかに記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

[8] 前記相間移動触媒(C)が、クラウンエーテル、第4級アンモニウム塩、及び下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種である、上記[1]~[7]のいずれか1項に記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

【0015】

10

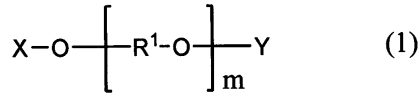
20

30

40

50

## 【化3】



## 【0016】

(式(1)において、X及びYは、それぞれ独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はフェニル基である。R<sup>1</sup>は、炭素数2～3のアルキレン基である。mは、2～500の整数である。)

## 【0017】

[9] 前記カルボジイミド生成工程の後に、吸着剤(E)を使用して、無機アルカリ金属化合物(B)を吸着除去する吸着除去工程を有する、上記[1]～[8]のいずれかに記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

[10] 前記吸着剤(E)は、合成ケイ酸アルミニウム系吸着剤、合成ケイ酸マグネシウム系吸着剤、酸性陽イオン交換樹脂、塩基性陰イオン交換樹脂、アルミナ、シリカゲル系吸着剤、ゼオライト系吸着剤、ハイドロタルサイト類、酸化マグネシウム-酸化アルミニウム系固溶体、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、及び水酸化アルミニウム-炭酸水素ナトリウム共沈物(ドーソナイト)の少なくとも1種である、上記[9]に記載のカルボジイミド化合物の製造方法。

[11] 純度が90質量%以上であり、フォスフォレンオキシド類を含有しないか又はフォスフォレンオキシド類の含有量が1質量ppm以下である安定剤を製造するための、上記[1]～[10]のいずれか1項に記載の製造方法を含む、製造方法。

[12] 安定剤の存在下に、ポリオールとジイソシアネートとを反応させることにより、ポリウレタン好ましくは熱可塑性ポリウレタンを得る、ポリウレタンの製造方法であり、前記安定剤は、脂肪族第3級イソシアネート化合物に由来する脂肪族第3級カルボジイミドを含有し、アルカリ金属の含有量が2000質量ppm未満である、ポリウレタンの製造方法。

[13] 前記ポリオールと前記ジイソシアネートの総量100質量部に対する、前記脂肪族第3級イソシアネート化合物に由来する脂肪族第3級カルボジイミドの配合量が、0.1～2質量部、好ましくは0.5～1質量部である、上記[12]に記載のポリウレタンの製造方法。

[14] 前記脂肪族第3級イソシアネート化合物に由来する脂肪族第3級カルボジイミドが、好ましくは20～50、特に好ましくは25～35の温度で、液体の形態で、連続式又はバッチ式で計量仕込みされることを特徴とする、上記[12]又は[13]に記載のポリウレタンの製造方法。

[15] 安定剤の存在下に、ポリオールとジイソシアネートとを反応させることにより、ポリウレタン好ましくは熱可塑性ポリウレタンを得る、ポリウレタンの製造方法であり、前記安定剤が、上記[1]～[10]のいずれか1項に記載のカルボジイミド化合物の製造方法によって製造されたカルボジイミド化合物である、ポリウレタンの製造方法。

[16] 加水分解を防止するための、上記[1]～[10]のいずれか1項に記載のカルボジイミド化合物の使用。

[17] 脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)を構成単位とするカルボジイミド化合物と、アルカリ金属を含有し、フォスフォレンオキシド類を含有しないか又はフォスフォレンオキシド類の含有量が1質量ppm以下である、カルボジイミド組成物。

## 【18】

さらに相関移動触媒(C)を含有する、上記[17]に記載のカルボジイミド組成物。

[19] 脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)を構成単位とするカルボジイミド化合物と、アルカリ金属とを含有し、フォスフォレンオキシド類を含有しないか又はフォスフォレンオキシド類の含有量が1質量ppm以下である、安定剤。

[20] さらに相関移動触媒(C)を含有する、上記[19]に記載の安定剤。

10

20

30

40

50

[ 2 1 ] 上記 [ 1 7 ] 又は「 1 8 」に記載のカルボジイミド組成物、及びエステル系樹脂を含む、エステル系樹脂組成物。

[ 2 2 ] 前記カルボジイミド組成物の含有量が、前記エステル系樹脂 1 0 0 質量部に対して、0 . 2 ~ 5 . 0 質量部である、上記 [ 2 1 ] に記載のエステル系樹脂組成物。

[ 2 3 ] 上記 [ 1 9 ] 又は [ 2 0 ] に記載の安定剤、及びエステル系樹脂を含む、エステル系樹脂組成物。

【発明の効果】

【 0 0 1 8 】

本発明によると、カルボジイミド化触媒として有機リン系化合物を実質的に用いない場合であっても、脂肪族第 3 級イソシアネート化合物を反応させてカルボジイミド化合物を高収率にて製造することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

以下、本発明を、実施の形態を用いて詳細に説明する。

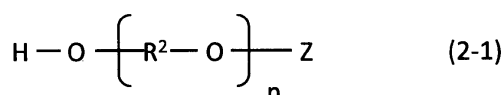
1 . カルボジイミド化合物の製造方法

本実施の形態に係るカルボジイミド化合物の製造方法は、脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 ( A ) を、無機アルカリ金属化合物 ( B ) 、並びに相間移動触媒 ( C ) 、下記一般式 ( 2 - 1 ) で表される化合物 ( D - 1 ) 、及び下記一般式 ( 2 - 2 ) で表される化合物 ( D - 2 ) の少なくとも 1 種の存在下で反応させるカルボジイミド生成工程を有する、カルボジイミド化合物の製造方法である。

20

【 0 0 2 0 】

【化 4 】



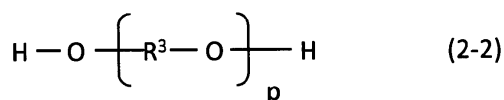
【 0 0 2 1 】

( 式 ( 2 - 1 ) において、Z は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はフェニル基である。R<sup>2</sup> は、炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基である。n は、2 ~ 5 0 0 の整数である。 )

30

【 0 0 2 2 】

【化 5 】



【 0 0 2 3 】

( 式 ( 2 - 2 ) において、R<sup>3</sup> は、炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基である。p は、2 ~ 5 0 0 の整数である。 )

前述したとおり、無機アルカリ金属化合物は、通常はイソシアネートの三量体化反応 ( イソシアヌレート化反応 ) を助成する触媒として作用する。しかしながら、イソシアネートとして脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 ( A ) を反応させる場合にあっては、無機アルカリ金属化合物 ( B ) と共に、相間移動触媒 ( C ) 、上記一般式 ( 2 - 1 ) で表される化合物 ( D - 1 ) 、及び上記一般式 ( 2 - 2 ) で表される化合物 ( D - 2 ) の少なくとも 1 種と併用する場合に、ルイス塩基性を有する無機アルカリ金属化合物 ( B ) がカルボジイミド化触媒として作用する。これにより、二量体 ( ウレトジオン ) 、三量体 ( イソシアヌレート ) 、その他の多量体の生成が抑制又は防止され、カルボジイミド化合物を高収率にて得ることができる。

40

なお、本実施の形態に係るカルボジイミド化合物の製造方法においては、有機リン系化合物を実質的に用いないことが好ましく、全く用いないことがより好ましい。有機リン系

50

化合物を用いない場合には、カルボジイミドの製造後に触媒の除去工程を行うことを省略することができる。ただし、有機リン系化合物を用いない場合であっても、他の触媒の除去工程を行ってもよい。

【 0 0 2 4 】

[ 脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 ( A ) ]

本実施の形態において、脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 ( A ) とは、イソシアネート基が芳香族環以外の炭素原子に直結しており、かつ当該イソシアネート基が直結している炭素原子が第 3 級炭素原子である、イソシアネート化合物のことをいう。

例えば、イソシアネート基が鎖状構造を構成する炭化水素の第 3 級炭素原子に直結している化合物や、イソシアネート基が脂環構造を構成する第 3 級炭素原子に直結している化合物は、脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 ( A ) に該当する。また、分子中に芳香族環を有していても、イソシアネート基が当該芳香族環に直結しておらず、芳香族環以外の第 3 級炭素原子に直結していれば、脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 ( A ) に該当する。

10

【 0 0 2 5 】

脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 ( A ) は、モノイソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物、及び 1 分子中に 3 個以上のイソシアネート基が存在するイソシアネート化合物のいずれであってもよい。

1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基が存在する場合、少なくとも 1 個のイソシアネート基が、芳香族環以外の第 3 級炭素原子に直結していれば、脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 ( A ) に該当する。但し、1 分子中の総てのイソシアネート基が、芳香族環以外の第 3 級炭素原子に直結していることが好ましい。

20

脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 ( A ) は、イソシアネート基を除いた炭化水素部分が、炭化水素基以外の置換基を有していても有していなくてもよく、炭化水素基以外の置換基を有しないことが好ましい。

【 0 0 2 6 】

脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 ( A ) は、鎖状構造を有していても有していなくてもよく、脂環構造を有していても有していなくてもよく、また、芳香族環を有していても有していなくてもよい。

脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 ( A ) は、イソシアネート基が結合している第 3 級炭素原子に少なくとも一つの芳香族環が結合しているものであることが好ましい。芳香族環が結合している場合、理由は明確ではないがルイス塩基性を有する無機アルカリ金属化合物 ( B ) がイソシアネート基を攻撃して中間体を作る際に中間体が安定し、カルボジイミド化が進み易くなるものと考えられる。

30

なお、イソシアネート基が結合している第 3 級炭素原子が一分子中に複数個ある場合には、そのうちの少なくとも一つの第 3 級炭素原子に、少なくとも一つの芳香族環が結合していればよい。しかし、イソシアネート基が結合している第 3 級炭素原子が一分子中に複数個ある場合には、そのうちの総ての第 3 級炭素原子に、少なくとも一つの芳香族環が結合していることが好ましい。

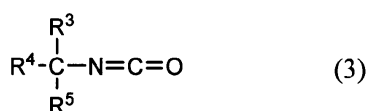
【 0 0 2 7 】

脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 ( A ) は、下記一般式 ( 3 ) で表される化合物であることが好ましい。

40

【 0 0 2 8 】

【 化 6 】



【 0 0 2 9 】

式 ( 3 ) 中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$  はそれぞれ独立に任意の有機化合物の一価の残基 (ただし、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$  はそれぞれ独立に、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$  中の炭素原子が、式 ( 3 ) 中の炭素原子と結合してい

50



る)であり、好ましくは置換又は無置換の炭化水素基であり、例えば置換又は無置換のアルキル基、アルケニル基、又は芳香族基であり、例えばイソシアネート基以外の基で置換されることのないアルキル基又は芳香族基、すなわち、イソシアネート基で置換されたもしくは無置換のアルキル基、又はイソシアネート基で置換されたもしくは無置換の芳香族基である。

【0030】

$R^3 \sim R^5$  はそれぞれ独立に、1個又は2個以上のイソシアネート基を有してもよい。また、 $R^3 \sim R^5$  のうちの1個が1個又は2個以上のイソシアネート基を有していてもよく、 $R^3 \sim R^5$  はイソシアネート基を有しなくてもよい。

$R^3 \sim R^5$  には特に限定はなく、それぞれ独立に、炭素数が例えば1~20、例えば1~10であってもよく、また、より炭素数の大きいものであってもよい。

10

また、 $R^3 \sim R^5$  の少なくとも一つは、置換又は無置換の芳香族基であることが好ましい。置換又は無置換の芳香族基である場合、理由は明確ではないがルイス塩基性を有する無機アルカリ金属がイソシアネート基を攻撃して中間体を作る際に中間体が安定し、カルボジイミド化が進み易くなるものと考えられる。

置換又は無置換の芳香族基は、好ましくは置換又は無置換の炭素数6~20のアリール基であり、より好ましくは置換又は無置換のフェニル基である。また、置換又は無置換の芳香族基における置換基は、好ましくは炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基、より好ましくは炭素数1~4のアルキル基又は炭素数2~4のアルケニル基である。

20

【0031】

上記一般式(3)で表される化合物としては、3-イソプロペニル- , -ジメチルベンジルイソシアネート(TMI)等のモノイソシアネート;テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMxDI)等のジイソシアネートが挙げられる。

【0032】

脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)が、イソシアネート基が脂環構造を構成する炭化水素の第3級炭素原子に直結している化合物である場合、当該脂環構造は、アダマンタン構造、ノルボルナン構造、ノルボルナジエン構造、ビシクロウンデカン構造、デカヒドロナフタレン構造、キュバン構造、バスケタン構造、ハウサン構造等が挙げられる。当該脂環構造には、イソシアネート基以外の置換基が結合していても結合していなくてもよい。

30

【0033】

脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)は、好ましくはテトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMxDI)及び3-イソプロペニル- , -ジメチルベンジルイソシアネート(TMI)の少なくとも1種であり、より好ましくはTMxDI又はTMIであり、更に好ましくはTMxDIである。

【0034】

脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)がモノイソシアネート化合物である場合、本実施の形態に係るカルボジイミド化合物の製造方法により、2個のモノイソシアネート化合物のイソシアネート基の脱炭酸縮合反応を生じさせ、モノカルボジイミド化合物を生成することができる。

40

【0035】

また、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)がポリイソシアネート化合物である場合、本実施の形態に係るカルボジイミド化合物の製造方法により、2個のポリイソシアネート化合物を重合させて、モノカルボジイミド化合物を生成できると共に、3個以上のポリイソシアネート化合物を重合させて、ポリカルボジイミド化合物を生成することができる。

【0036】

ここで、モノイソシアネート化合物とは、イソシアネート基を1個有する化合物を意味する。ポリイソシアネート化合物とは、イソシアネート基を2個以上有する化合物を意味

50

する。また、イソシアネート化合物という語句は、モノイソシアネート化合物及びポリイソシアネート化合物を含む概念である。

また、モノカルボジイミド化合物とは、カルボジイミド基を1個有する化合物を意味する。ポリカルボジイミド化合物とは、カルボジイミド基を2個以上有する化合物を意味する。また、カルボジイミド化合物という語句は、モノカルボジイミド化合物及びポリカルボジイミド化合物を含む概念である。

【0037】

また、本実施の形態において、カルボジイミド化合物の重合度がPであるとは、イソシアネート化合物の脱炭酸縮合反応によってカルボジイミド化合物が生成した場合における、当該カルボジイミド化合物の1分子中に生じたカルボジイミド基の個数Pを意味する。例えば、P + 1個のジイソシアネート化合物が重合して、P個のカルボジイミド基を有するポリカルボジイミド化合物が生成した場合、得られたカルボジイミド化合物の重合度はPである。また、P - 1個のジイソシアネート化合物と2個のモノイソシアネート化合物が重合して、末端封止されたP個のカルボジイミド基を有するポリカルボジイミド化合物が生成した場合でも、得られたカルボジイミド化合物の重合度はPである。

10

また、本実施の形態において、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)のカルボジイミド化反応によって生じたカルボジイミド化合物におけるNCO%とは、得られたカルボジイミド化合物中におけるイソシアネート基(NCO基)の含有量(質量%)を意味する。当該NCO%は、実施例に記載の方法によって測定することができる。

脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)は、イソシアネート基以外に重合性官能基を有しなくてもよい。この場合、当該重合性官能基の重合により副生成物が生じることがより防止される。

20

【0038】

[ルイス塩基性を有する無機アルカリ金属化合物(B)]

本実施の形態に用いられるカルボジイミド化触媒は、ルイス塩基性を有する無機アルカリ金属化合物(B)である。なお、本実施の形態に用いられるルイス塩基性を有する無機アルカリ金属化合物(B)は、分子中にリン原子を含まない。これにより、得られたカルボジイミド化合物中に有機リン系化合物が残存し添加剤として使用した時に相手材料に干渉して使用が困難になる問題や、残存した有機リン系化合物を除去する手間が生じたりすることが回避される。

30

【0039】

ルイス塩基性を有する無機アルカリ金属化合物(B)の添加量は、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)100質量部に対して、0.01質量部以上であればよく、特に上限はないが、0.01質量部以上5質量部以下であることが好ましい。0.01質量部以上であれば、カルボジイミド反応の促進効果に優れ、また、5質量部を超えると、それ以上添加してもカルボジイミド反応の促進効果が十分に向上しない。当該観点から、当該添加量は、より好ましくは0.05~3質量部、更に好ましくは0.1~1質量部である。

【0040】

ルイス塩基性を有する無機アルカリ金属化合物(B)は、好ましくはMOH、M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、MHCO<sub>3</sub>(アルカリ金属の炭酸水素塩)、MNO<sub>3</sub>、M<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MSHO<sub>3</sub>、MF、MCl、MBr、MIの少なくとも1種、より好ましくはMOH、M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、及びMHCO<sub>3</sub>の少なくとも1種、更に好ましくはMOHである。

40

【0041】

ここで、Mは、アルカリ金属であり、より好ましくはリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、フランシウム(Fr)、の少なくとも1種であり、更に好ましくはリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)及びセシウム(Cs)の少なくとも1種であり、より更に好ましくはナトリウム(Na)、カリウム(K)及びセシウム(Cs)の少なくとも1種であり、より更に好ましくはナトリウム(Na)及びカリウム(K)の少なくとも1種である。

50

ルイス塩基性を有する無機アルカリ金属化合物 ( B ) は、好ましくは  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、及び  $\text{KHCO}_3$  の少なくとも 1 種、より好ましくは  $\text{NaOH}$  及び  $\text{KOH}$  の少なくとも 1 種である。

【 0 0 4 2 】

[ 相間移動触媒 ( C ) ]

本実施の形態において「相間移動触媒」とは、水に不溶の有機化合物と有機溶媒に不溶の化合物を反応させるために使用される試薬のことであり、詳しくは、第 3 級イソシアネート基含有化合物 ( A ) と、ルイス塩基性を有する無機アルカリ金属化合物 ( B ) とを効率よく反応させるために使用される試薬のことであり、

【 0 0 4 3 】

本実施の形態において、相間移動触媒 ( C )、上記一般式 ( 2 - 1 ) で表される化合物 ( D - 1 )、及び上記一般式 ( 2 - 2 ) で表される化合物 ( D - 2 ) の少なくとも 1 種を添加する必要があり、一態様として、相間移動触媒 ( C ) のみを添加してもよい。

相間移動触媒 ( C ) は、相間移動触媒として作用すると共に、無機アルカリ金属触媒にカルボジイミド化触媒としての機能を発現させる。

相間移動触媒 ( C ) を添加する場合、その添加量は、脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 ( A ) 1 0 0 質量部に対して、0 . 0 1 質量部以上であることが好ましく、また、特に上限はない。0 . 0 1 質量部以上であると、カルボジイミド反応の促進効果に優れ、また、3 0 0 質量部以上であると、それ以上添加してもカルボジイミド反応の促進効果が十分に向上しない。当該観点から、当該添加量は、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 3 0 0、更に好ましくは 0 . 0 5 ~ 2 0 0 質量部、より更に好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 0 質量部である。なお、相間移動触媒 ( C ) の添加量を低減する場合において、1 0 質量部以下、例えば 5 質量部以下であっても当該効果を奏し得る。

【 0 0 4 4 】

本実施の形態に用いられる相間移動触媒 ( C ) には特に限定はないが、好ましくはクラウンエーテル、第 4 級アンモニウム塩、及びポリアルキレングリコールジアルキルエーテルの少なくとも 1 種であり、より好ましくはクラウンエーテル、第 4 級アンモニウム塩、及び後述する一般式 ( 1 ) で表される化合物の少なくとも 1 種である。

これらの中で、反応速度の向上の観点からは、クラウンエーテルがより好ましく、経済性の観点からは、第 4 級アンモニウム塩及びポリアルキレングリコールジアルキルエーテルの少なくとも 1 種がより好ましい。

【 0 0 4 5 】

<クラウンエーテル>

クラウンエーテルには特に限定はなく、一般構造式 ( -  $\text{CH}_2$  -  $\text{CH}_2$  - O - )<sub>n</sub> ( n は整数 ) で表させる狭義のクラウンエーテルであってもよく、クラウンエーテルの環を構成する酸素原子の一部又は全部が硫黄原子に置換されたチアクラウンエーテルであってもよく、当該酸素の一部又は全部が NR ( R は置換基 ) 等に置換されたアザクラウンエーテルであってもよい。また、これらクラウンエーテルは修飾されていてもよい。例えば、修飾されていない狭義のクラウンエーテルを用いてもよい。

【 0 0 4 6 】

クラウンエーテルとしては、好ましくは 4 ' - アセチルベンゾ - 1 5 - クラウン 5 - エーテル ( 4'-Acetylbenzo-15-crown 5-Ether )、4 ' - アセチルベンゾ - 1 8 - クラウン 6 - エーテル ( 4'-Acetylbenzo-18-crown 6-Ether )、4 ' - アミノベンゾ - 1 5 - クラウン 5 - エーテル ( 4'-Aminobenzo-15-crown 5-Ether )、1 - アザ - 1 2 - クラウン 4 - エーテル ( 1-Aza-12-crown 4-Ether )、1 - アザ - 1 5 - クラウン 5 - エーテル ( 1-Aza-15-crown 5-Ether )、1 - アザ - 1 8 - クラウン 6 - エーテル ( 1-Aza-18-crown 6-Ether )、ベンゾ - 1 2 - クラウン 4 - エーテル ( Benzo-12-crown 4-Ether )、ベンゾ - 1 5 - クラウン 5 - エーテル ( Benzo-15-crown 5-Ether )、ベンゾ - 1 8 - クラウン 6 - エーテル ( Benzo-18-crown 6-Ether )、ビス ( 1 , 4 - フェニレン ) - 3 4 - クラウン 1 0 - エーテル ( Bis(1,4-phenylene)-34-crown 10-Ether )、4 ' - ブロモベン

10

20

30

40

50

ズ - 15 - クラウン 5 - エーテル (4'-Bromobenzo-15-crown 5-Ether)、4' - ブロモ  
 ベンゾ - 18 - クラウン 6 - エーテル (4'-Bromobenzo-18-crown 6-Ether)、4' - カ  
 ルボキシベンゾ - 15 - クラウン 5 - エーテル (4'-Carboxybenzo-15-crown 5-Ether  
 )、4' - カルボキシベンゾ - 18 - クラウン 6 - エーテル (4'-Carboxybenzo-18-crow  
 n 6-Ether)、15 - クラウン 4 [4 - (2,4 - ジニトロフェニルアゾ)フェノール]  
 (15-Crown-4 [4-(2,4-Dinitrophenylazo)phenol])、18 - クラウン 5 [4 - (2  
 ,4 - ジニトロフェニルアゾ)フェノール] (18-Crown-5 [4-(2,4-Dinitrophenylazo  
 )phenol])、12 - クラウン 4 - エーテル (12-Crown 4-Ether)、15 - クラウン 5  
 - エーテル (15-Crown 5-Ether)、18 - クラウン 6 - エーテル (18-Crown 6-Ether  
 )、24 - クラウン 8 - エーテル (24-Crown 8-Ether)、4,10 - ジアザ - 12 - ク  
 ラウン 4 - エーテル (4,10-Diaza-12-crown 4-Ether)、4,10 - ジアザ - 15 - ク  
 ラウン 5 - エーテル (4,10-Diaza-15-crown 5-Ether)、4,13 - ジアザ - 18 - ク  
 ラウン 6 - エーテル (4,13-Diaza-18-crown 6-Ether)、ジベンゾ - 15 - クラウン 5  
 - エーテル (Dibenzo-15-crown 5-Ether)、ジベンゾ - 18 - クラウン 6 - エーテル (D  
 ibenzo-18-crown 6-Ether)、ジベンゾ - 21 - クラウン 7 - エーテル (Dibenzo-21  
 -crown 7-Ether)、ジベンゾ - 24 - クラウン 8 - エーテル (Dibenzo-24-crown 8-Et  
 her)、ジベンゾ - 30 - クラウン 10 - エーテル (Dibenzo-30-crown 10-Ether)、  
 N,N' - ジベンジル - 4,13 - ジアザ - 18 - クラウン 6 - エーテル (N,N'-Dibenzyl  
 -4,13-diaza-18-crown 6-Ether)、ジシクロヘキサノ - 18 - クラウン 6 - エーテル (D  
 icyclohexano-18-crown 6-Ether)、4' - ホルミルベンゾ - 15 - クラウン 5 - エー  
 テル (4'-Formylbenzo-15-crown 5-Ether)、4' - ホルミルベンゾ - 18 - クラウン  
 6 - エーテル (4'-Formylbenzo-18-crown 6-Ether)、1,4,7,10,13,16  
 - ヘキサアザシクロオクタデカン (1,4,7,10,13,16-Hexaazacyclooctadecane)、1  
 ,4,7,10,13,16 - ヘキサアザシクロオクタデカンヘキサヒドロクロライド (1,4,7,10,13,16-H  
 exaazacyclooctadecane Hexahydrochloride)、4,7,13,16,21,24 - ヘキサオキサ  
 1,10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン (4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane)、2 - (ヒ  
 ドロキシメチル) - 12 - クラウン 4 - エーテル (2-(Hydroxymethyl)-12-crown 4-Et  
 her)、2 - (ヒドロキシメチル) - 15 - クラウン 5 - エーテル (2-(Hydroxymethyl)  
 -15-crown 5-Ether)、2 - (ヒドロキシメチル) - 18 - クラウン 6 - エーテル (2-(  
 Hydroxymethyl)-18-crown 6-Ether)、4' - メトキシカルボニルベンゾ - 15 - クラ  
 ウン 5 - エーテル (4'-Methoxycarbonylbenzo-15-crown 5-Ether)、4' - ニトロベ  
 ンゾ - 15 - クラウン 5 - エーテル (4'-Nitrobenzo-15-crown 5-Ether)、4' - ニト  
 ロベンゾ - 18 - クラウン 6 - エーテル (4'-Nitrobenzo-18-crown 6-Ether)、N - フ  
 ェニルアザ - 15 - クラウン 5 - エーテル (N-Phenylaza-15-crown 5-Ether)、1,  
 4,7,10 - テトラアザシクロドデカン (1,4,7,10-Tetraazacyclododecane)、1,  
 4,7,10 - テトラアザシクロドデカン - 1,4,7,10 - 四酢酸 (1,4,7,10-Tet  
 raazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetic Acid)、1,4,7,10 - テトラアザ  
 シクロドデカン四塩酸塩 (1,4,7,10-Tetraazacyclododecane Tetrahydrochloride)  
 、1,4,8,12 - テトラアザシクロペンタデカン (1,4,8,12-Tetraazacyclopentad  
 ecane)、1,4,8,11 - テトラアザシクロテトラデカン (1,4,8,11-Tetraazacycl  
 otetradecane)、1,4,7,10 - テトラベンジル - 1,4,7,10 - テトラアザ  
 シクロドデカン (1,4,7,10-Tetrabenzyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecane)、テト  
 ラエチル - 1,4,8,11 - テトラアザシクロテトラデカン - 1,4,8,11 - テト  
 ラアアセテート (Tetraethyl 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane-1,4,8,11-tetraa  
 cetate)、1,4,8,11 - テトラメチル - 1,4,8,11 - テトラアザシクロテト  
 ラデカン (1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)、1,4,  
 8,11 - テトラチアシクロテトラデカン (1,4,8,11-Tetrathiacyclotetradecane)、  
 1,5,9 - トリアザシクロドデカン (1,5,9-Triazacyclododecane)、1,4,7 - トリアザシクロノ  
 ナン (1,4,7-Triazacyclononane)、1,4,7 - トリアザシクロノ

10

20

30

40

50

ナン三塩酸塩 (1,4,7-Triazacyclononane Trihydrochloride)、トリ - t e r t - ブチル - 1, 4, 7, 10 - テトラアザシクロドデカン - 1, 4, 7, 10 - テトラアセテート (Tri-tert-butyl 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetate)、トリ - t e r t - ブチル - 1, 4, 7, 10 - テトラアザシクロドデカン - 1, 4, 7 - トリアセテート (Tri-tert-butyl 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane-1,4,7-triacetate)、1, 4, 7 - トリメチル - 1, 4, 7 - トリアザシクロノナン (NaHCO<sub>3</sub> 安定化) (1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (stabilized with NaHCO<sub>3</sub>)) 1, 4, 7 - トリチアシクロノナン (1,4,7-Trithiacyclononane) の少なくとも 1 種である。

【 0 0 4 7 】

これらの中で、より好ましくは 1 2 - クラウン 4 - エーテル、1 5 - クラウン 5 - エーテル、1 8 - クラウン 6 - エーテル、及び 2 4 - クラウン 8 - エーテルの少なくとも 1 種であり、更に好ましくは 1 5 - クラウン 5 - エーテル及び 1 8 - クラウン 6 - エーテルの少なくとも 1 種である。

【 0 0 4 8 】

< 第 4 級アンモニウム塩 >

第 4 級アンモニウム塩には特に限定はないが、好ましくはテトラブチルアンモニウムブロミド (Tetrabutylammonium Bromide)、テトラブチルアンモニウムヨージド (Tetrabutylammonium Iodide)、テトラブチルアンモニウム・2 - エチルヘキサノ酸塩 (Tetrabutylammonium 2-ethylhexanoate)、テトラブチルアンモニウム・硫酸水素塩 (Tetrabutylammonium Hydrogen Sulphate)、テトラブチルアンモニウムクロリド (Tetrabutylammonium Chloride)、テトラブチルアンモニウムフロライド三水和物 (Tetrabutylammonium fluoride trihydrate)、テトラブチルアミニウム・硝酸塩 (Tetrabutylammonium nitrate) テトラブチルアミニウム・亜硝酸 (Tetrabutylammonium nitrite)、テトラブチルアンモニウムアセテート (Tetrabutylammonium Acetate)、テトラブチルアンモニウムトリヨージド (Tetrabutylammonium Triiodide)、テトラエチルアンモニウムブロミド (Tetraethylammonium Bromide)、テトラエチルアンモニウムクロリド (Tetraethylammonium Chloride)、テトラエチルアンモニウムフロライド二水和物 (Tetraethylammonium fluoride dihydrate)、テトラプロピルアンモニウムブロミド (Tetrapropylammonium bromide)、テトラプロピルアンモニウムクロリド (Tetrapropylammonium Chloride)、テトラメチルアンモニウムクロリド (Tetramethylammonium Chloride)、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド (Benzyltriethylammonium chloride)、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド (Benzyltriethylammonium Bromide)、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド (Benzyltrimethylammonium Chloride)、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド (Benzyltrimethylammonium Bromide)、ジクロロイodate 素酸ベンジルトリメチルアンモニウム (Benzyltrimethylammonium Dichloroiodate)、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド (Benzyltributylammonium Chloride)、ベンジルトリブチルアンモニウムブロミド (Benzyltributylammonium Bromide)、メチルトリブチルアンモニウムクロリド (Methyltributylammonium Chloride)、メチルトリブチルアンモニウムブロミド (Methyltributylammonium Bromide)、メチルトリエチルアンモニウムクロリド (Methyltriethylammonium Chloride)、メチルトリエチルアンモニウムブロミド (Methyltriethylammonium Bromide)、フェニルトリメチルアンモニウムクロリド (Phenyltrimethylammonium chloride)、ベヘントリモニウムクロリド (Behentrimonium Chloride)、セチルトリメチルアンモニウムブロミド (Cetyltrimethylammonium Bromide)、セチルトリメチルアンモニウムクロリド (Cetyltrimethylammonium Chloride)、セタルコニウムクロリド (Cetalkonium Chloride)、セタルコニウムブロミド (Cetalkonium Bromide)、ベンジルセチルジメチルアンモニウムクロリド (Cetyltrimethylbenzylammonium Chloride)、セチルジメチルエチルアンモニウムブロミド

10

20

30

40

50

(Cetyldimethylethylammonium Bromide)、セトリミド (Cetrimide)、ジデシルジメチルアンモニウムクロリド (Didecyldimethylammonium chloride)、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド (Dodecyltrimethylammonium Chloride)、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド (Dodecyltrimethylammonium Bromide)、ミリスチルトリメチルアンモニウムブロミド (Myristyltrimethylammonium Bromide)、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド (Methyltrioctylammonium Chloride)、テトラ-n-オクチルアンモニウムブロミド (Tetra-n-octylammonium Bromide)、トリメチル-n-オクチルアンモニウムブロミド (Trimethyloctylammonium bromide)、及びトリオクチルメチルアンモニウムブロミド (Trioctyl methyl ammonium bromide) の少なくとも1種である。

10

【0049】

これらの中で、入手容易性の観点から、好ましくはテトラブチルアンモニウム塩であり、例えばテトラブチルアンモニウム・2-エチルヘキサノ酸塩 (Tetrabutylammonium 2-ethylhexanoate) である。

【0050】

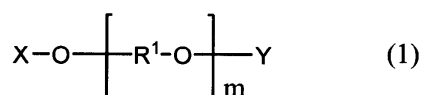
< ポリアルキレングリコールジアルキルエーテル >

ポリアルキレングリコールジアルキルエーテルには特に限定はないが、好ましくは下記一般式(1)で表される化合物である。

【0051】

【化7】

20



【0052】

式(1)において、X及びYは、それぞれ独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はフェニル基である。R<sup>1</sup>は、炭素数2~3のアルキレン基である。mは、2~500の整数であり、好ましくは3~300の整数であり、より好ましくは4~200の整数である。

式(1)で表される化合物は、好ましくはポリオキシエチレンジアルキルエーテル及びポリオキシプロピレンジアルキルエーテルの少なくとも1種である。

30

ポリオキシエチレンジアルキルエーテルとしては、好ましくはポリオキシエチレンジメチルエーテル、ポリオキシエチレンジエチルエーテル、ポリオキシエチレンジプロピルエーテル、ポリオキシエチレンジブチルエーテル、及びポリオキシエチレンジフェニルエーテルの少なくとも1種である。

また、ポリオキシプロピレンジアルキルエーテルとしては、好ましくはポリオキシプロピレンジメチルエーテル、ポリオキシプロピレンジエチルエーテル、ポリオキシプロピレンジプロピルエーテル、ポリオキシプロピレンジブチルエーテル、及びポリオキシプロピレンジフェニルエーテルの少なくとも1種である。

ポリアルキレングリコールジアルキルエーテルの数平均分子量は、第3級イソシアネート基含有化合物(A)のカルボジイミド化反応の反応速度向上の観点から、好ましくは100以上であり、また、取扱い性、溶解性の観点から、好ましくは5000以下である。同様の観点から、当該数平均分子量は、より好ましくは100~1000、更に好ましくは100~800、より更に好ましくは200~700、より更に好ましくは250~700、より更に好ましくは300~600である。

40

【0053】

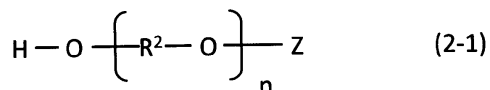
[一般式(2-1)で表される化合物(D-1)]

本実施の形態で用いられる化合物(D-1)は、下記一般式(2-1)で表される。

【0054】

50

## 【化 8】



## 【0055】

式(2-1)において、Zは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はフェニル基である。R<sup>2</sup>は、炭素数2~3のアルキレン基である。nは、2~500の整数であり、好ましくは3~300の整数であり、より好ましくは4~200の整数である。

当該化合物(D-1)は、封止剤として作用し、また相間移動触媒として作用する。

すなわち、当該化合物(D-1)を用いると、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)(当該脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)がカルボジイミド化してなるカルボジイミドも含む)におけるイソシアネート基の一部と当該化合物(D-1)の水酸基とのウレタン化反応により、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)の末端の一部が封止される。このように末端の一部が当該化合物(D-1)で封止された末端封止脂肪族第3級イソシアネート化合物(A1)は、当該化合物(D-1)の残基が相間移動触媒として機能するため、カルボジイミド化反応の反応速度が向上する。

当該化合物(D-1)は、好ましくはポリオキシエチレンモノアルキルエーテル及びポリオキシプロピレンモノアルキルエーテルの少なくとも1種である。

ポリオキシエチレンモノアルキルエーテルとしては、好ましくはポリオキシエチレンモノメチルエーテル、ポリオキシエチレンモノエチルエーテル、ポリオキシエチレンモノプロピルエーテル、ポリオキシエチレンモノブチルエーテル、及びポリオキシエチレンモノフェニルエーテルの少なくとも1種である。

また、ポリオキシプロピレンモノアルキルエーテルとしては、好ましくはポリオキシプロピレンモノメチルエーテル、ポリオキシプロピレンモノエチルエーテル、ポリオキシプロピレンモノプロピルエーテル、ポリオキシプロピレンモノブチルエーテル、及びポリオキシプロピレンモノフェニルエーテルの少なくとも1種である。

当該化合物(D-1)の数平均分子量は、第3級イソシアネート基含有化合物(A)のカルボジイミド化反応の反応速度向上の観点から、好ましくは100以上であり、また、取扱い性、溶解性の観点から、好ましくは5000以下である。同様の観点から、当該数平均分子量は、より好ましくは100~1000、更に好ましくは100~800、より更に好ましくは200~700、より更に好ましくは250~700、より更に好ましくは300~600である。

## 【0056】

本実施の形態において、相間移動触媒(C)、化合物(D-1)及び化合物(D-2)の少なくとも1種を添加する必要があるが、一態様として、化合物(D-1)のみを添加してもよい。

化合物(D-1)を添加する場合、その添加量は、製造したいカルボジイミド化合物の重合度に応じて適宜選択することができる。

但し、化合物(D-1)の添加量は、カルボジイミド反応を促進させる観点からは、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、更に好ましくは1.0質量部以上である。また、化合物(D-1)の添加量は、経済的な観点及びカルボジイミド濃度確保の観点からは、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)100質量部に対して、好ましくは200質量部以下、より好ましくは50質量部以下、更に好ましくは5質量部以下である。

## 【0057】

[一般式(2-2)で表される化合物(D-2)]

本実施の形態で用いられる化合物(D-2)は、下記一般式(2-2)で表される。

## 【0058】

10

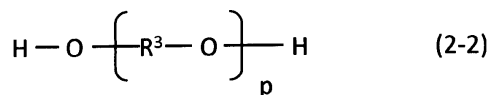
20

30

40

50

## 【化 9】



## 【 0 0 5 9】

(式(2-2)において、 $\text{R}^3$ は、炭素数2～3のアルキレン基である。 $p$ は、2～50の整数である。)

当該化合物(D-2)は、鎖延長剤として作用し、また相間移動触媒として作用する。

すなわち、当該化合物(D-2)を用いると、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A) (当該脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)がカルボジイミド化してなるカルボジイミドも含む)におけるイソシアネート基の一部と当該化合物(D-2)の水酸基とのウレタン化反応により、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)の末端の一部が鎖延長される。このように末端の一部が当該化合物(D-2)で鎖延長された鎖延長脂肪族第3級イソシアネート化合物(A2)は、当該化合物(D-2)の残基が相間移動触媒として機能するため、カルボジイミド化反応の反応速度が向上する。

## 【 0 0 6 0】

当該化合物(D-2)は、好ましくはポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレンの少なくとも1種である。

当該化合物(D-2)の数平均分子量は、第3級イソシアネート基含有化合物(A)のカルボジイミド化反応の反応速度向上の観点から、好ましくは100以上であり、また、取扱い性、溶解性の観点から、好ましくは5000以下である。同様の観点から、当該数平均分子量は、より好ましくは100～1000、更に好ましくは100～800、より更に好ましくは200～700、より更に好ましくは250～700、より更に好ましくは300～600である。

## 【 0 0 6 1】

本実施の形態において、相間移動触媒(C)、化合物(D-1)及び化合物(D-2)の少なくとも1種を添加する必要があるが、一態様として、化合物(D-2)のみを添加してもよい。

化合物(D-2)を添加する場合、その添加量は、製造したいカルボジイミド化合物の重合度に応じて適宜選択することができる。

化合物(D-2)を添加する場合にあっては、化合物(D-2)の添加量は、カルボジイミド反応を促進させる観点からは、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、更に好ましくは1.0質量部以上である。また、化合物(D-2)の添加量は、経済的な観点及びカルボジイミド濃度確保の観点からは、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)100質量部に対して、好ましくは200質量部以下、より好ましくは50質量部以下、更に好ましくは5質量部以下である。

## 【 0 0 6 2】

## [その他の成分]

本実施の形態に係るカルボジイミド化合物の製造方法において、上記以外の成分を添加してもよい。

例えば、有機溶媒を添加してもよい。有機溶媒としては、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート(118.13)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(134.18)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル(162.23)、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(148.20)、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル(162.23)、ジエチレングリコールジエチルエーテル(162.23)、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル(176.26)、トリプロピレングリコールジメチルエーテル(206.28)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(178.23)、ジエチレングリコールジブチルエーテル(218.34)、トリエチレ

10

20

30

40

50



ングリコールブチルメチルエーテル(220.31)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(222.28)等の活性水素基を持たず、合成時の温度より沸点の高い有機溶媒が好ましい。これにより、カルボジイミド化反応の反応速度が向上する場合や、得られたポリカルボジイミドの粘度調整が容易となる。なお、カッコ内の数字は分子量を示す。

その他の成分の添加量は、第3級イソシアネート基含有化合物(A)100質量部に対して、好ましくは200質量部以下、より好ましくは100質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。

#### 【0063】

##### [カルボジイミド生成工程]

カルボジイミド生成工程は、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)を、無機アルカリ金属化合物(B)、並びに相間移動触媒(C)、下記一般式(2-1)で表される化合物(D-1)、及び下記一般式(2-2)で表される化合物(D-2)の少なくとも1種の存在下で反応させ、カルボジイミドを生成させる工程である。

10

#### 【0064】

##### <反応条件>

当該カルボジイミド生成工程において、反応温度は、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)の種類に応じて適宜設定される。

当該反応温度は、好ましくは50以上、より好ましくは80以上、更に好ましくは100以上であり、また、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)の分解温度がXである場合、好ましくはX以下、より好ましくはX-5以下、更に好ましくはX-10以下である。

20

#### 【0065】

例えば、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)がテトラメチルキシリレンジイソシアネート、3-イソプロペニル-、-ジメチルベンジルイソシアネートの少なくとも1種である場合、反応温度は、好ましくは80~200、より好ましくは100~190、更に好ましくは130~180である。

反応雰囲気は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。不活性ガスの封入方法は、フロー方式でも液中に封入するバブリング方式でも良い。

#### 【0066】

##### [封止工程]

本実施の形態におけるカルボジイミドの製造方法は、前記カルボジイミド生成工程よりも前、前記カルボジイミド生成工程中、及び生成工程後の3つの時点のうち少なくとも1つの時点で、前記脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)におけるイソシアネート基の一部を、末端封止剤で封止する封止工程を有してもよい。

30

当該封止工程により、得られるカルボジイミド化合物の重合度を制御することができる。

末端封止剤としては、カルボジイミド化合物の末端イソシアネート基と反応する官能基を持つ有機化合物であれば何でもよい。イソシアネート基と反応する官能基を持つ有機化合物としては、アルコール、アミン、カルボン酸などの活性水素を有する化合物、モノイソシアネート基を有する化合物が挙げられる。

当該封止工程において、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)の末端の一部が、末端封止剤によって封止される。このように、末端の一部が封止された脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)をカルボジイミド生成工程に供することにより、末端が封止されたカルボジイミド化合物を製造することができる。また、得られるカルボジイミド化合物の重合度を制御することができる。

40

なお、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)として、予め末端のイソシアネート基の一部が封止されている脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)を用い、かつ封止工程を省略してもよい。

#### 【0067】

末端封止剤は、前記一般式(2-1)で表される化合物(D-1)であってもよい。

この場合、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)に無機アルカリ金属化合物(B)

50

を添加する前に化合物(D-1)を添加して封止工程を実施した後に、無機アルカリ金属化合物(B)を添加してカルボジイミド生成工程を実施しても良い。また、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)、無機アルカリ金属化合物(B)、及び化合物(D-1)を同時に添加して、封止工程とカルボジイミド生成工程とを同時に実施しても良い。また、イソシアネート化合物(A)を重合させてカルボジイミド化合物を得た後に、化合物(D-1)を添加する等して封止工程を実施しても良い。

#### 【0068】

封止工程において、反応温度は、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)の種類に応じて適宜設定される。

当該反応温度は、好ましくは50以上、より好ましくは80以上、更に好ましくは100以上であり、また、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)の分解温度がXである場合、好ましくはX以下、より好ましくはX-5以下、更に好ましくはX-10以下である。

また、必要に応じてウレタン化触媒を使用し、さらに低い温度で反応させても良い。

#### 【0069】

例えば、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)がテトラメチルキシリレンジイソシアネート、3-イソプロペニル- , -ジメチルベンジルイソシアネートの少なくとも1種である場合、反応温度は、好ましくは80~200、より好ましくは100~190、更に好ましくは130~180である。

反応雰囲気は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。不活性ガスの封入方法は、フロー方式でも液中に封入するバブリング方式でも良い。

#### 【0070】

##### [鎖延長工程]

本実施の形態におけるカルボジイミドの製造方法は、前記カルボジイミド生成工程よりも前、生成工程途中、及び生成工程後の3つの時点のうちの少なくとも1つの時点で、前記脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)におけるイソシアネート基の一部を鎖延長剤と反応させる鎖延長工程を有してもよい。ただし、当該鎖延長工程は行わなくてもよい。

鎖延長剤としては、カルボジイミド化合物の末端イソシアネート基と反応する官能基を2個以上持つ有機化合物であれば何でもよい。当該有機化合物としては、水酸基を2個以上有するポリオール又はアミノ基を2個以上有するポリアミンが好ましく、ジオール又はジアミンがより好ましい。

当該鎖延長工程は、当該カルボジイミド生成工程よりも前及び生成工程途中の両方において実施してもよい。

当該鎖延長工程により、得られるカルボジイミド化合物の重合度を制御することができる。

#### 【0071】

鎖延長工程において、反応温度は、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)の種類に応じて適宜設定される。反応条件の詳細は、封止工程の場合と同様である。

なお、鎖延長剤は、前記一般式(2-2)で表される化合物(D-2)であってもよい。

#### 【0072】

##### [吸着除去工程]

本実施の形態におけるカルボジイミドの製造方法は、前記カルボジイミド生成工程中またはカルボジイミド生成工程の後に、好ましくは前記カルボジイミド生成工程の後に、吸着剤(E)を使用して、前記ルイス塩基性を有する無機アルカリ金属化合物(B)を吸着除去する吸着除去工程を有してもよい。これにより、得られたカルボジイミド化合物から前記ルイス塩基性を有する無機アルカリ金属化合物(B)を十分に除去することができる。但し、当該吸着除去工程は省略してもよい。

また、封止工程を行う場合、当該封止工程の後に吸着除去工程を行うのが好ましい。同様に、鎖延長工程を行う場合、当該鎖延長工程の後に吸着除去工程を行うのが好ましい。

吸着方式として、吸着剤をカルボジイミド化合物に混和後、ろ過する攪拌混和法や、吸

10

20

30

40

50

着剤を充てんしたる過層にカルボジイミド化合物を流通させるる過層法でも良く、吸着剤をカルボジイミド化合物に混和後、ろ過しなくても良い。

無機アルカリ金属化合物(B)は、酸化防止剤と組み合わせて使用した場合、着色が生じることがあることから、無機アルカリ金属化合物(B)のカルボジイミド化合物における含有量は、2000質量ppm以下が好ましく、より好ましくは1000質量ppm以下、さらに好ましくは200質量ppm以下である。

#### 【0073】

本実施の形態で用いられる吸着剤(E)としては、特に限定はないが、好ましくは合成ケイ酸アルミニウム系吸着剤、合成ケイ酸マグネシウム、酸性陽イオン交換樹脂、塩基性陰イオン交換樹脂、アルミナ、シリカゲル系吸着剤、ゼオライト系吸着剤、ハイドロタルサイト類、酸化マグネシウム-酸化アルミニウム系固溶体、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、及び水酸化アルミニウム-炭酸水素ナトリウム共沈物(ドーソナイト)の少なくとも1種であり、より好ましくは合成ケイ酸アルミニウム系吸着剤、合成ケイ酸マグネシウム系吸着剤、酸性陽イオン交換樹脂、塩基性陰イオン交換樹脂、アルミナ、シリカゲル系吸着剤、及びゼオライト系吸着剤の少なくとも1種である。

10

吸着剤(E)の配合量は、ルイス塩基性を有する無機アルカリ金属化合物(B)100質量部に対して、好ましくは50~5000質量部、より好ましくは100~1000質量部、更に好ましくは200~1000質量部、更に好ましくは400~800質量部である。

#### 【0074】

<製造態様>

例えば、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)に無機アルカリ金属化合物(B)及び相間移動触媒(C)を添加して、カルボジイミド化合物を生成させてもよい(態様1)。

また、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)に化合物(D-1)を添加して、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)のイソシアネート基と化合物(D-1)の水酸基とをウレタン化反応させることにより、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)のイソシアネート基の一部を封止し、次いで無機アルカリ金属化合物(B)を添加して、カルボジイミド化合物を生成させてもよい(態様2)。

また、態様1の後に、前述の吸着除去工程を実施してもよい(態様3)。態様2の後に、前述の吸着除去工程を実施してもよい(態様4)。

20

30

#### 【0075】

<カルボジイミド化合物>

本実施の形態に係るカルボジイミド化合物の製造方法によれば、カルボジイミド化触媒として有機リン系化合物を実質的に用いない場合にあっても、脂肪族第3級イソシアネート化合物を反応させてカルボジイミド化合物を高収率にて製造することができる。

本実施の形態に係るカルボジイミド化合物の製造方法によって得られるカルボジイミド化合物は、好ましくは、純度(含有量)が90質量%以上であり、フォスフォレンオキシド類を含有しないか又はフォスフォレンオキシド類の含有量が1質量ppm以下である。

ここで純度(含有量)とは、本実施の形態に係るカルボジイミド化合物の製造方法によって得られた生成物の有効成分中における、カルボジイミド化合物の含有量のことを意味する。ここで有効成分とは、当該生成物が溶媒を含む場合には溶媒を除く成分の総量を意味し、溶媒を含まない場合には当該生成物の総量を意味する。なお、後述する安定剤及びカルボジイミド組成物に関しても、同様である。

40

本実施の形態に係るカルボジイミド化合物は、樹脂の加水分解を防止するために好適に使用することができる。ここで、樹脂としては、熱可塑性ポリウレタン等が挙げられ、ウレタン樹脂の原料であるジイソシアネートにあらかじめ添加して保存しておくことが可能であり、ウレタン樹脂製造後に安定剤を添加するという工程を経ずに、安定剤を含むウレタン樹脂の製造に使用することができる。

#### 【0076】

2. 安定剤

50

本実施の形態に係る安定剤は、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)を構成単位とするカルボジイミド化合物と、アルカリ金属(無機アルカリ金属化合物(B)に由来するアルカリ金属)とを含有し、フォスフォレンオキシド類を含有しないか又はフォスフォレンオキシド類の含有量が1質量ppm以下である、安定剤である。

【0077】

当該安定剤は、熱可塑性樹脂等の各種樹脂の安定剤、加水分解阻止等として有用である。また、ウレタン樹脂の原料であるジイソシアネートにあらかじめ添加して保存しておくことが可能であり、ウレタン樹脂に安定剤を添加するという工程を経ずに、安定剤を含むウレタン樹脂の製造に有用である。ここで、樹脂には特に限定が無いが、例えばポリウレタン、熱可塑性ポリウレタン等が挙げられる。

10

【0078】

当該安定剤中に含有されるカルボジイミド化合物の構成単位である脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)としては、前述の「1.カルボジイミド化合物の製造方法」において用いられたものと同様のものが好適である。

また、前述の「1.カルボジイミド化合物の製造方法」に記載されているとおり、カルボジイミド化合物は、封止剤によって封止されたものであってもよい。当該封止剤としては、前述の化合物(D-1)が好適である。

また、前述の「1.カルボジイミド化合物の製造方法」に記載されているとおり、カルボジイミド化合物は、鎖延長剤によって封止されたものであってもよい。当該鎖延長剤としては、前述の化合物(D-2)が好適である。

20

安定剤中における、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)を構成単位とするカルボジイミド化合物の含有量(すなわち、純度)は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、よりさらに好ましくは99質量%である。

【0079】

当該安定剤中に含有されるアルカリ金属は、好ましくはリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、フランシウム(Fr)、の少なくとも1種であり、より好ましくはリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、セシウム(Cs)及びカリウム(K)の少なくとも1種であり、更に好ましくはセシウム(Cs)、ナトリウム(Na)、及びカリウム(K)の少なくとも1種である。

30

安定剤中における、アルカリ金属の含有量は、好ましくは2000質量ppm未満である。2000質量ppm未満であると、相手材料に干渉して使用が困難になるという問題が防止される。

また、安定剤中における、アルカリ金属の含有量は、製造容易性の観点から、好ましくは10質量ppm以上であり、より好ましくは100質量ppm以上である。

【0080】

安定剤は、フォスフォレンオキシド類を含有しないか又はフォスフォレンオキシド類の含有量が1質量ppm以下であることが好ましい。

これにより、フォスフォレンオキシド類が相手材料に干渉して使用が困難になるという問題が防止される。

40

【0081】

当該安定剤は、さらに相関移動触媒(C)を含有していてもよい。

安定剤中における、相関移動触媒(C)の含有量は、カルボジイミド化合物100質量部に対して、好ましくは0.1~10質量部、より好ましくは0.3~5質量部、更に好ましくは0.5~2質量部である。10質量部以下であると、各種樹脂の安定剤として使用した際に、相関移動触媒のブリードアウトによる外観不良、使用時のべたつきなどの不具合が発生することが防止され、0.1質量部以上であると、目的とする反応促進効果が良好である。

【0082】

当該安定剤は、前述の「1.カルボジイミド化合物の製造方法」を含む製造方法により

50

、好適に製造される。

すなわち、当該安定剤は、前述の「1．カルボジイミド化合物の製造方法」のみによって製造されてもよく、その後、他の添加剤を添加する等の他工程を経て製造されてもよい。

#### 【0083】

##### 3．カルボジイミド組成物

本実施の形態に係るカルボジイミド組成物は、脂肪族第3級イソシアネート化合物(A)を構成単位とするカルボジイミド化合物と、アルカリ金属(無機アルカリ金属化合物(B)に由来するアルカリ金属)を含有し、フォスフォレンオキシド類を含有しないか又はフォスフォレンオキシド類の含有量が1質量ppm以下である、カルボジイミド組成物である。

10

カルボジイミド組成物中における各成分は、前述の安定剤と同様である。

#### 【0084】

##### 4．ポリウレタンの製造方法

本実施の形態に係るポリウレタンの製造方法は、安定剤の存在下に、ポリオールとジイソシアネートとを反応させることにより、ポリウレタン好ましくは熱可塑性ポリウレタンを得る、ポリウレタンの製造方法であり、前記安定剤は、脂肪族第3級イソシアネート化合物に由来する脂肪族第3級カルボジイミドを含有し、アルカリ金属の含有量が2000質量ppm未満である、ポリウレタンの製造方法である。

前記ポリオールと前記ジイソシアネートの総量100質量部に対する、前記脂肪族第3級イソシアネート化合物に由来する脂肪族第3級カルボジイミドの配合量は、好ましくは0.1~2質量部であり、より好ましくは0.5~1質量部である。

20

また、前記脂肪族第3級イソシアネート化合物に由来する脂肪族第3級カルボジイミドは、好ましくは20~50、特に好ましくは25~35の温度で、液体の形態で、連続式又はバッチ式で計量仕込みされることが好ましい。

安定剤としては、前述の「2．安定剤」に記載されているものが好適に用いられる。

#### 【0085】

本実施の別の形態に係るポリウレタンの製造方法は、安定剤の存在下に、ポリオールとジイソシアネートとを反応させることにより、ポリウレタン好ましくは熱可塑性ポリウレタンを得る、ポリウレタンの製造方法であり、前記安定剤が、前述の本実施の形態に係るカルボジイミド化合物の製造方法によって製造されたカルボジイミド化合物である、ポリウレタンの製造方法である。

30

#### 【0086】

##### 5．エステル系樹脂組成物

本実施の形態に係るエステル系樹脂組成物は、前述のカルボジイミド組成物、及びエステル系樹脂を含む、エステル系樹脂組成物である。

エステル系樹脂組成物中における、カルボジイミド組成物の含有量は、前記エステル系樹脂100質量部に対して、0.2~5.0質量部である。

#### 【0087】

また、本実施の別の形態に係るエステル系樹脂組成物は、前述の安定剤、及びエステル系樹脂を含む、エステル系樹脂組成物である。エステル系樹脂組成物中における、安定剤の含有量は、前記エステル系樹脂100質量部に対して、0.2~5.0質量部であることが好ましい。

40

#### 【実施例】

#### 【0088】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

また、以下の実施例における各評価は、次に示す方法に従って行った。

##### (1) 赤外吸収(IR)スペクトル測定

FTIR-8200PC(株式会社島津製作所製)を使用した。

50

## (2) GPC

RI検出器：RID-6A（株式会社島津製作所製）

カラム：KF-806、KF-804L、KF-804L（昭和電気株式会社製）

展開溶媒：テトラヒドロフラン（THF）1ml/min.

ポリスチレン換算により数平均分子量（Mn）を算出した。

## (3) NCO%

平沼自動滴定装置COM-900（平沼産業株式会社製）、タイトレーション K-900（平沼産業株式会社製）を使用し、既知濃度のジブチルアミン/トルエン溶液を加え、塩酸水溶液で電位差滴定により算出した。

## (4) カルボジイミド化触媒（アルカリ金属）存在有無の確認

ジフェニルメタンジイソシアネート10gと得られたポリカルボジイミド1gとを混合し、攪拌しながら100℃で1時間加熱した後、赤外吸収（IR）スペクトル測定により混合直後と混合加熱後の吸収ピークを確認し、ジフェニルメタンジイソシアネートのヌレート化合物に由来する（波長1710cm<sup>-1</sup>前後及び波長1411cm<sup>-1</sup>前後）ピーク発生有無、カルボジイミド化合物に由来する（波長2138cm<sup>-1</sup>前後および波長2112cm<sup>-1</sup>前後）ピーク発生有無により、カルボジイミド化触媒の存在有無を確認した。

## 【0089】

## （アルカリ金属定量）

カルボジイミド化合物および安定剤中に含有するアルカリ金属の定量は、高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法により下記の操作により定量した。

カルボジイミド化合物または安定剤1.00gと超純水19.00gを混合し24時間静置後、混合水溶液を0.1μmのメンブレンフィルタを用いてろ過した。このようにして得られたろ液の元素分析を、高周波誘導結合プラズマ（ICP：Inductively Coupled Plasma）発光分光分析装置（製品名：ICPS-8100、（株）島津製作所）を用いて行った。得られた元素分析の結果および超純水のみでの測定結果から算出される差に基づき、各アルカリ金属の検量線よりカルボジイミド化合物または安定剤中の各アルカリ金属原子の含有率を求めた。

## 【0090】

## 実施例1

脂肪族第3級イソシアネート化合物（A）としてテトラメチルキシリレンジイソシアネート100gと、無機アルカリ金属（B）として水酸化カリウム（KOH）0.5gと、相間移動触媒（C）として18-クラウン6-エーテル1.0gとを、還流管および攪拌機付き300ml反応容器に入れ、窒素気流下175℃で攪拌し、NCO%測定の結果が3.74%となるまで反応を行った。合成時間は5時間であった。

なお、当該NCO%の値が3.74%とは、11個のテトラメチルキシリレンジイソシアネートが脱炭酸縮合して重合度10のカルボジイミド化合物（両末端がNCO基）を生成した場合を想定した場合における、カルボジイミド化合物中におけるNCO基の含有量（質量%）である。当該値3.74%を目標値とし、NCO%の測定値が当該目標値に達するまで上記反応を実施した。

## 【0091】

得られたイソシアネート末端ポリテトラメチルキシリレンカルボジイミド（平均重合度=10）を分析した結果、赤外吸収（IR）スペクトル測定により波長2118cm<sup>-1</sup>前後のカルボジイミド基による吸収ピークを確認した。

イソシアネート三量体であるイソシアヌレートによる吸収波長である、波長1710cm<sup>-1</sup>前後及び波長1411cm<sup>-1</sup>前後の吸収ピーク、イソシアネート二量体であるウレトジオンによる吸収波長である、波長1765cm<sup>-1</sup>前後及び波長1410cm<sup>-1</sup>前後の吸収ピーク、並びにその他副生成物にもとづく吸収ピークは確認できなかった。さらに、GPCの測定を行ったところ、ポリスチレン換算数平均分子量は1888であった。

カルボジイミド化触媒（アルカリ金属）存在有無の確認を行ったところ、ジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアヌレートによる吸収波長、波長1710cm<sup>-1</sup>前後及

10

20

30

40

50

び波長  $1411\text{ cm}^{-1}$  前後の吸収ピークが観察されたため、触媒は残存していることを確認した。

なお、原料の配合及び合成条件を表 1 に示し、評価結果を表 2 に示す。なお、以下の実施例及び比較例も同様である。

#### 【0092】

##### 実施例 2

脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 (A) として 3 - イソプロペニル - , - ジメチルベンジルイソシアネート  $100\text{ g}$  と、無機アルカリ金属 (B) として水酸化カリウム (KOH)  $0.5\text{ g}$  と、相間移動触媒 (C) として 18 - クラウン 6 - エーテル  $1.0\text{ g}$  とを、還流管および攪拌機付き  $300\text{ ml}$  反応容器に入れ、窒素気流下  $175$  で攪拌し、赤外吸収 (IR) スペクトル測定により波長  $2200 \sim 2300\text{ cm}^{-1}$  のイソシアネート基の吸収が消失するまで (NCO% が 0% になるまで) 反応を行った。合成時間は 20 時間であった。

得られたジ (3 - イソプロペニル - , - ジメチルベンジル) モノカルボジイミドを分析した結果、赤外吸収 (IR) スペクトル測定により波長  $2118\text{ cm}^{-1}$  前後のカルボジイミド基による吸収ピークを確認した。イソシアヌレートによる吸収波長、波長  $1710\text{ cm}^{-1}$  前後、波長  $1411\text{ cm}^{-1}$  前後の吸収ピーク、ウレトジオンによる吸収波長、波長  $1765\text{ cm}^{-1}$  前後、波長  $1410\text{ cm}^{-1}$  前後の吸収ピーク、並びにその他副生成物にもとづく吸収ピークは確認できなかった。さらに、GPC の測定を行ったところ、ポリスチレン換算数平均分子量は  $147$  であった。

カルボジイミド化触媒 (アルカリ金属) 存在有無の確認を行ったところ、ジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアヌレートによる吸収波長、波長  $1710\text{ cm}^{-1}$  前後及び波長  $1411\text{ cm}^{-1}$  前後の吸収ピークが観察されたため、触媒は残存していることを確認した。

#### 【0093】

##### 実施例 3 ~ 7

表 1 に示す配合及び合成条件としたこと以外は実施例 1 と同様にして、反応を行った。得られたイソシアネート末端ポリテトラメチルキシリレンカルボジイミドについて、実施例 1 と同様にして、赤外吸収 (IR) スペクトル測定及び GPC の測定を行った。

評価結果を表 2 に示す。

#### 【0094】

##### 実施例 8

脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 (A) としてテトラメチルキシリレンジイソシアネート  $100\text{ g}$  と、化合物 (D - 1) として相間移動触媒様の機能を有するポリオキシエチレンモノメチルエーテル (平均分子量  $550$ )  $41\text{ g}$  とを、還流管および攪拌機付き  $300\text{ ml}$  反応容器に入れ、窒素気流下  $175$  で 1 時間攪拌しポリオキシエチレンモノメチルエーテルの末端基である水酸基とテトラメチルキシリレンジイソシアネートをウレタン化反応により反応させた。(テトラメチルキシリレンジイソシアネートとポリオキシエチレンモノメチルエーテルの mol 比は  $1:2$ 。) 続いて、無機アルカリ金属化合物 (B) として水酸化カリウム (KOH)  $0.5\text{ g}$  を入れ攪拌し、赤外吸収 (IR) スペクトル測定により波長  $2200 \sim 2300\text{ cm}^{-1}$  のイソシアネート基の吸収が消失するまで反応を行った。合成時間は 72 時間であった。

得られた、ポリオキシエチレンモノメチルエーテル末端ポリカルボジイミド (平均重合度 =  $10$ ) を分析した結果、赤外吸収 (IR) スペクトル測定により波長  $2118\text{ cm}^{-1}$  前後のカルボジイミド基による吸収ピークを確認した。イソシアヌレートによる吸収波長、波長  $1710\text{ cm}^{-1}$  前後、波長  $1411\text{ cm}^{-1}$  前後の吸収ピーク、ウレトジオンによる吸収波長、波長  $1765\text{ cm}^{-1}$  前後、波長  $1410\text{ cm}^{-1}$  前後の吸収ピーク、並びにその他副生成物にもとづく吸収ピークは確認できなかった。さらに、GPC の測定を行ったところ、ポリスチレン換算数平均分子量は  $2320$  であった。

カルボジイミド化触媒 (アルカリ金属) 存在有無の確認を行ったところ、ジフェニルメ

タンジイソシアネートのイソシアヌレートによる吸収波長、波長  $1710\text{ cm}^{-1}$  前後及び波長  $1411\text{ cm}^{-1}$  前後の吸収ピークが観察されたため、触媒は残存していることを確認した。

【0095】

実施例 9 ~ 10

表 1 に示す配合及び合成条件としたこと以外は実施例 8 と同様にして、反応を行った。得られたイソシアネート末端ポリテトラメチルキシリレンカルボジイミドについて、実施例 1 と同様にして、赤外吸収 (IR) スペクトル測定及び GPC の測定を行った。評価結果を表 2 に示す。

【0096】

実施例 11

脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 (A) としてテトラメチルキシリレンジイソシアネート  $100\text{ g}$  と、化合物 (D-1) として相間移動触媒様の機能を有するポリオキシエチレンモノメチルエーテル (平均分子量  $550$ )  $41\text{ g}$  とを、還流管および攪拌機付き  $300\text{ ml}$  反応容器に入れ、窒素気流下  $175$  で 1 時間攪拌しポリオキシエチレンモノメチルエーテルの末端基である水酸基とテトラメチルキシリレンジイソシアネートをウレタン化反応により反応させた。(テトラメチルキシリレンジイソシアネートとポリオキシエチレンモノメチルエーテルの  $\text{mol}$  比は  $11:2$ 。) 続いて、無機アルカリ金属化合物 (B) として水酸化カリウム (KOH)  $0.5\text{ g}$  とを入れ攪拌し、赤外吸収 (IR) スペクトル測定により波長  $2200 \sim 2300\text{ cm}^{-1}$  のイソシアネート基の吸収が消失するまで反応を行った。合成時間は 72 時間であった。その後、合成ケイ酸マグネシウム系吸着剤として「キョーワード 600S」(協和化学社製:  $2\text{ MgO} \cdot 6\text{ SiO}_2 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ )  $2.5\text{ g}$  を反応容器に入れ、窒素気流下  $150$  で 2 時間攪拌した。次いで、ガラス製吸引過器を用いて吸引過を行い、カルボジイミド化触媒 (アルカリ金属) 吸着後のポリオキシエチレンモノメチルエーテル末端ポリカルボジイミド (平均重合度 = 10) を得た。

得られたポリオキシエチレンモノメチルエーテル末端ポリカルボジイミド (平均重合度 = 10) を分析した結果、赤外吸収 (IR) スペクトル測定により波長  $2118\text{ cm}^{-1}$  前後のカルボジイミド基による吸収ピークを確認した。イソシアヌレートによる吸収波長、波長  $1710\text{ cm}^{-1}$  前後、波長  $1411\text{ cm}^{-1}$  前後の吸収ピーク、ウレトジオンによる吸収波長、波長  $1765\text{ cm}^{-1}$  前後、波長  $1410\text{ cm}^{-1}$  前後の吸収ピーク、並びにその他副生成物にもとづく吸収ピークは確認できなかった。さらに、GPC の測定を行ったところ、ポリスチレン換算数平均分子量は  $2461$  であった。

カルボジイミド化触媒 (アルカリ金属) 存在有無の確認を行ったところ、混合直後と混合加熱後の吸収ピークに変化がないことを確認し、触媒が十分に除去されていることを確認した。

【0097】

実施例 12

脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 (A) としてテトラメチルキシリレンジイソシアネート  $100\text{ g}$  と、化合物 (D-2) として相間移動触媒様の機能を有するポリエチレングリコール (平均分子量  $600$ )  $20\text{ g}$  とを、還流管および攪拌機付き  $300\text{ ml}$  反応容器に入れ、窒素気流下  $175$  で 1 時間攪拌しポリエチレングリコールの末端基である水酸基とテトラメチルキシリレンジイソシアネートをウレタン化反応により反応させた。(テトラメチルキシリレンジイソシアネートとポリエチレングリコールの  $\text{mol}$  比は  $12:1$ 。) 続いて、無機アルカリ金属化合物 (B) として水酸化カリウム (KOH)  $0.5\text{ g}$  を入れ攪拌し、NCO% 測定の結果が  $2.72\%$  となるまで反応を行った。合成時間は 50 時間であった。

得られた、ポリエチレングリコールが分子構造内に含まれたイソシアネート末端ポリテトラメチルキシリレンカルボジイミド (平均重合度 = 10) を分析した結果、赤外吸収 (IR) スペクトル測定により波長  $2118\text{ cm}^{-1}$  前後のカルボジイミド基による吸収ピークを確認した。イソシアヌレートによる吸収波長、波長  $1710\text{ cm}^{-1}$  前後、波長 1

10

20

30

40

50



411 cm<sup>-1</sup>前後の吸収ピーク、ウレトジオンによる吸収波長、波長1765 cm<sup>-1</sup>前後、波長1410 cm<sup>-1</sup>前後の吸収ピーク、並びにその他副生成物にもとづく吸収ピークは確認できなかった。さらに、GPCの測定を行ったところ、ポリスチレン換算数平均分子量は2223であった。

カルボジイミド化触媒（アルカリ金属）存在有無の確認を行ったところ、ジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアヌレートによる吸収波長、波長1710 cm<sup>-1</sup>前後及び波長1411 cm<sup>-1</sup>前後の吸収ピークが観察されたため、カルボジイミド化触媒は残存していることを確認した。

【0098】

参考例1

脂肪族第3級イソシアネート化合物（A）としてテトラメチルキシリレンジイソシアネート100gとカルボジイミド化触媒としてリン系化合物である3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシド0.5gとを、還流管および攪拌機付き300ml反応容器に入れ、窒素気流下175で攪拌し、NCO%測定の結果3.74%となるまで反応を行った。合成時間は26時間であった。得られたイソシアネート末端ポリテトラメチルキシリレンカルボジイミド（平均重合度=10）を分析した結果、赤外吸収（IR）スペクトル測定により波長2118 cm<sup>-1</sup>前後のカルボジイミド基による吸収ピークを確認した。イソシアヌレートによる吸収波長、波長1710 cm<sup>-1</sup>前後、波長1411 cm<sup>-1</sup>前後の吸収ピーク、ウレトジオンによる吸収波長、波長1765 cm<sup>-1</sup>前後、波長1410 cm<sup>-1</sup>前後の吸収ピーク、並びにその他副生成物にもとづく吸収ピークは確認できなかった。さらに、GPCの測定を行ったところ、ポリスチレン換算数平均分子量は1896であった。

カルボジイミド化触媒（アルカリ金属）存在有無の確認を行ったところ、加熱中にジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド化による脱炭酸が観察され、赤外吸収（IR）スペクトル測定により吸収波長2138 cm<sup>-1</sup>前後および波長2112 cm<sup>-1</sup>前後の吸収ピークが観察されたため、カルボジイミド化触媒は残存していることを確認した。

【0099】

参考例2

表1に示す配合及び合成条件としたこと以外は参考例1と同様にして、反応を行った。得られたイソシアネート末端ポリテトラメチルキシリレンカルボジイミドについて、実施例1と同様にして、赤外吸収（IR）スペクトル測定及びGPCの測定を行った。評価結果を表2に示す。

【0100】

比較例1～5

表1に示す配合及び合成条件としたこと以外は実施例1と同様にして、反応を行った。なお、比較例2では、無機アルカリ金属化合物（B）に代えて水酸化カルシウム（Ca(OH)<sub>2</sub>）を用いた。比較例3～5では、脂肪族第3級イソシアネート化合物（A）に代えて、表1に示すイソシアネートを用いた。

得られた化合物について、実施例1と同様にして、赤外吸収（IR）スペクトル測定及びGPCの測定を行った。評価結果を表2に示す。

【0101】

参考例3

脂肪族第3級イソシアネート化合物（A）としてテトラメチルキシリレンジイソシアネート100gと、化合物（D-1）としてポリオキシエチレンモノメチルエーテル（平均分子量550）41gとを、還流管および攪拌機付き300ml反応容器に入れ、窒素気流下175で1時間攪拌しポリオキシエチレンモノメチルエーテルの末端基である水酸基とテトラメチルキシリレンジイソシアネートをウレタン化反応により反応させた。（テトラメチルキシリレンジイソシアネートとポリオキシエチレンモノメチルエーテルのmol比は11:2。）続いて、カルボジイミド化触媒としてリン系化合物である3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシド0.5gを入れ攪拌し、赤外吸収（

10

20

30

40

50

IR) スペクトル測定により波長  $2200 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$  のイソシアネート基の吸収が消失するまで反応を行った。合成時間は52時間であった。得られたポリオキシエチレンモノメチルエーテル末端ポリカルボジイミド(平均重合度=10)を分析した結果、赤外吸収(IR)スペクトル測定により波長  $2118 \text{ cm}^{-1}$  前後のカルボジイミド基による吸収ピークを確認した。イソシアヌレートによる吸収波長、波長  $1710 \text{ cm}^{-1}$  前後、波長  $1411 \text{ cm}^{-1}$  前後の吸収ピーク、ウレトジオンによる吸収波長、波長  $1765 \text{ cm}^{-1}$  前後、波長  $1410 \text{ cm}^{-1}$  前後の吸収ピーク、並びにその他副生成物にもとづく吸収ピークは確認できなかった。さらに、GPCの測定を行ったところ、ポリスチレン換算数平均分子量は2377であった。

カルボジイミド化触媒(アルカリ金属)存在有無の確認を行ったところ、加熱中にジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド化による脱炭酸が観察され、赤外吸収(IR)スペクトル測定により吸収波長  $2138 \text{ cm}^{-1}$  前後および波長  $2112 \text{ cm}^{-1}$  前後の吸収ピークが観察されたため、カルボジイミド化触媒は残存していることを確認した。

【0102】

ガスクロマトグラフ質量分析(GC-MS)

実施例、比較例及び参考例により得られたカルボジイミド化合物について、以下の条件でガスクロマトグラフ質量分析(GC-MS)により定量分析を実施した。その結果を表2に示す。

[GC-MSの測定条件]

カラム: HP 5 (Agilent社製、内径  $0.32 \text{ mm}$ 、膜厚  $0.25 \mu\text{m}$ 、長さ  $30 \text{ m}$ )

キャリアガス: ヘリウム、 $1.0 \text{ mL/min}$

注入条件:  $250$ 、スプリット比  $1/50$

検出条件: FID方式、 $220$

カラム温度条件:  $40$  で5分保持後、 $10$  /分で $350$  まで昇温

イオン化モード: EI

イオン源温度:  $230$

インターフェース温度:  $350$

【0103】

10

20

30

40

50

【 表 1 】

表1

	イソシアネート			カルボジイミド化触媒				相間移動触媒			吸着剤	カルボジイミド化合成条件					
	(A)		第3級以外のイソシアネート	KOH	NaOH	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	リン系	(C)			(D-1)	(D-2)	(E)	合成温度	合成時間	
	第3級イソシアネート	1級	2級						芳香族	18-クラウン	15-クラウン						18X
実施例1	TMXDI	(g)	100		0.5					1.0						175	5
実施例2			100		0.5					1.0						175	20
実施例3			100			0.5										175	5
実施例4			100			0.5										175	63
実施例5			100							1.0						175	5
実施例6			100		0.5						1.0					175	40
実施例7			100		0.5											175	70
実施例8			100		0.5											175	72
実施例9			100			0.5										175	72
実施例10			100													175	5
実施例11			100		0.5											175	72
実施例12			100		0.5											175	50
参考例1			100													175	26
参考例2			100													195	12
比較例1			100			0.5										175	72
比較例2			100													175	72
比較例3			100	100												175	ケル化
比較例4			100	100												175	ケル化
比較例5			100													120	0.5
参考例3			100													175	52

10

20

30

40

【 0 1 0 4 】

表 1 中の記号は、次のとおりである。

TMXDI：テトラメチルキシリレンジイソシアネート

TMI：3-イソプロピル-, -ジメチルベンジルイソシアネート

HDI：ヘキサメチレンジイソシアネート

HMDI：4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート

Ph-Iso：フェニルイソシアネート

18X：テトラブチルアンモニウム・2-エチルヘキサン酸塩

18-クラウン：18-クラウン6-エーテル

50

15 - クラウン : 15 - クラウン 5 - エーテル  
 PEG末端封止 : ポリオキシエチレンジメチルエーテル (数平均分子量 550)  
 MP550 : 数平均分子量 550 のポリオキシエチレンモノメチルエーテル  
 PEG600 : 数平均分子量 600 のポリエチレングリコール  
 600S : 2MgO · 6SiO<sub>2</sub> · mH<sub>2</sub>O

【0105】

【表2】

表2	評価結果							得られた カルボジイミド中に 残存するカルボジイミド触媒 (フォスフォレンオキシド類)の残存量(*1)	
	FT-IR による判定			平均 重合 度	Mn	インフラレッド による 吸収波長の 有無	得られた カルボジイミド中に 残存するアルカリ金属) (アルカリ金属)の残存量(*1)		
	カルボジイミド	二量体	三量体						
実施例1	有	無	無	3.74	10	1888	有	3874ppm(Kとして)	不検出(*2)
実施例2	有	無	無	0	1	147	有	3886ppm(Kとして)	不検出(*2)
実施例3	有	無	無	3.74	10	1942	有	4548ppm(Csとして)	不検出(*2)
実施例4	有	無	無	0	1	147	有	4560ppm(Csとして)	不検出(*2)
実施例5	有	無	無	3.74	10	1933	有	3215ppm(Naとして)	不検出(*2)
実施例6	有	無	無	3.74	10	1929	有	3867ppm(Kとして)	不検出(*2)
実施例7	有	無	無	3.74	10	1955	有	3870ppm(Kとして)	不検出(*2)
実施例8	有	無	無	0	10	2320	有	2668ppm(Kとして)	不検出(*2)
実施例9	有	無	無	0	10	2408	有	2207ppm(Naとして)	不検出(*2)
実施例10	有	無	無	0	10	2344	有	3124ppm(Csとして)	不検出(*2)
実施例11	有	無	無	0	10	2461	無	184ppm(Kとして)	不検出(*2)
実施例12	有	無	無	2.72	10	2223	有	3179ppm(Kとして)	不検出(*2)
参考例1	有	無	無	3.74	10	1896	有	100ppm以下(アルカリ金属として)	100ppm以上(フォルフォレンオキシド類として)
参考例2	有	無	無	3.74	10	1020	有	100ppm以下(アルカリ金属として)	100ppm以上(フォルフォレンオキシド類として)
比較例1	無	無	無	-	-	-	-	3940ppm(Kとして)	不検出(*2)
比較例2	無	無	無	-	-	-	-	100ppm以下(アルカリ金属として)	不検出(*2)
比較例3	有	無	有	-	-	-	測定不能	測定不能	測定不能
比較例4	有	無	有	-	-	-	測定不能	測定不能	測定不能
比較例5	無	無	有	-	-	-	-	3789ppm(Kとして)	不検出(*2)
参考例3	有	無	無	0	10	2377	有	100ppm以下(アルカリ金属として)	100ppm以上(フォルフォレンオキシド類として)

\*1: 1ppmは、質量ppmを意味する。

\*2: 不検出は、検出限界値1質量ppm未満であることを意味する。

【0106】

実施例1～12によると、カルボジイミド化合物を得ることができた。また、得られたカルボジイミド化合物からは、二量体及び三量体が検出されなかった。

10

20

30

40

50

一方、比較例 1 によると、相間移動触媒 (C) を配合しなかったため、カルボジイミド化合物を得ることができなかった。

比較例 2 によると、無機アルカリ金属化合物 (B) に代えて水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) を配合したため、カルボジイミド化合物を得ることができなかった。

比較例 3, 4 によると、脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 (A) に代えて他のイソシアネート化合物を配合したため、ゲル化した。

比較例 5 によると、脂肪族第 3 級イソシアネート化合物 (A) に代えて他のイソシアネート化合物を配合したため、カルボジイミド化合物を得ることができなかった。

なお、実施例 2, 4 においては、若干のゲル化が確認された。その理由は、原料 TMI におけるイソプロペニル基中の二重結合の反応に起因する副生成物が、若干生成されたためであるものと推察される。

#### 【0107】

#### 実施例 13 ~ 20

ポリエステル系ポリウレタン樹脂(エラストラン XNY 585N - 10 (BASF 製))を DMF / THF の混合溶液に溶解させたものに、表 3 に示すカルボジイミド化合物を、固形分 (有効成分) 換算で表 3 に示す配合比となるように添加して、ポリエステル系ポリウレタン樹脂組成物 (溶液) を得た。

この溶液をコントロールコーター IMC - 7013 型にて離形処理された PET フィルム上に塗工し、80 °C にて 5 時間乾燥させて、100  $\mu\text{m}$  の樹脂シートを得た。この樹脂シートを幅 10 mm、長さ 70 mm の短冊シートを作製した。

この短冊シートの引張強度を、引張試験機 (「3365」、インストロン社製) にて測定した。

また、前記短冊シートを、高度加速寿命試験装置 (「PH - 2KT - E」、エスペック株式会社製、恒温恒湿器; 温度 80 °C、相対湿度 95%) にセットして 15 日間湿熱処理を行った。湿熱処理後の短冊シートの引張強度を引張試験機にて測定した。

湿熱処理の前及び後のそれぞれの短冊シート各 5 枚の引張強度の平均値を算出し、処理前の引張強度の平均値に対する処理後の引張強度の平均値を強度保持率として算出した。

その結果を表 3 に示す。

#### 【0108】

#### 比較例 6

ポリエステル系ポリウレタン樹脂(エラストラン XNY 585N - 10 (BASF 製))を DMF / THF の混合溶液に溶解させたものに、カルボジイミド化合物を添加しなかったこと以外は実施例 17 と同様にして、短冊シートを作製し、実施例 13 と同様の試験に供した。

その結果を表 3 に示す。

#### 【0109】

10

20

30

40

50

【表 3】

表3

	ポリエステル系ポリウレタン樹脂組成物			特性評価
	ポリエステル系ポリウレタン樹脂	カルボジイミド化合物		強度保持率 (耐加水分解性)
		質量部	種類	質量部
	実施例13	99	実施例1	1
実施例14	98	実施例1	2	88
実施例15	99	実施例2	1	13
実施例16	98	実施例2	2	57
実施例17	99	実施例8	1	67
実施例18	98	実施例8	2	82
実施例19	99	実施例11	1	68
実施例20	98	実施例11	2	81
比較例6	100	-	-	9

【 0 1 1 0 】

表 3 から明らかとなっており、カルボジイミド化合物が配合されたポリエステル系ポリウレタン樹脂組成物を用いて得られた樹脂シートは、耐加水分解性に優れていた。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2017-522279(JP,A)  
米国特許出願公開第2007/0208158(US,A1)  
特開平08-059303(JP,A)  
特開平09-136869(JP,A)  
特開平07-330849(JP,A)  
特開平09-124582(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C07C  
CASREACT(STN)