



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201430006 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：102139278

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08G18/04 (2006.01)
C08K5/06 (2006.01)

C08K5/01 (2006.01)

(30)優先權：2012/11/01 日本
2012/11/01 日本
2012/11/01 日本

2012-242136
2012-242139
2012-242141

(71)申請人：旭化成化學股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(JP)
日本

(72)發明人：篠畑雅亮 SHINOHATA, MASA AKI (JP)；三宅信壽 MIYAKE, NOBUHISA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 177 頁

(54)名稱

聚異氰酸酯組成物及異氰酸酯聚合物組成物

POLYISOCYANATE COMPOSITION AND ISOCYANATE POLYMER COMPOSITION

(57)摘要

本發明係有關一種聚異氰酸酯組成物，以聚異氰酸酯組成物之全質量作為基準計，係含有 97 重量%以上之聚異氰酸酯及 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下之與上述聚異氰酸酯不同且至少具有 1 個不飽和鍵之化合物或 20 質量 ppm 以上 2.0×10^4 質量 ppm 以下之至少一種選自烴化合物、醚化合物、硫醚化合物、鹵化烴化合物、含矽烴化合物、含矽醚化合物及含矽硫醚化合物所成群組之惰性化合物者。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201430006 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：102139278

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 30 日

(51)Int. Cl. : *C08G18/04 (2006.01)*
C08K5/06 (2006.01)

C08K5/01 (2006.01)

(30)優先權：2012/11/01 日本
2012/11/01 日本
2012/11/01 日本

2012-242136
2012-242139
2012-242141

(71)申請人：旭化成化學股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(JP)
日本

(72)發明人：篠畑雅亮 SHINOHATA, MASA AKI (JP)；三宅信壽 MIYAKE, NOBUHISA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 177 頁

(54)名稱

聚異氰酸酯組成物及異氰酸酯聚合物組成物

POLYISOCYANATE COMPOSITION AND ISOCYANATE POLYMER COMPOSITION

(57)摘要

本發明係有關一種聚異氰酸酯組成物，以聚異氰酸酯組成物之全質量作為基準計，係含有 97 重量%以上之聚異氰酸酯及 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下之與上述聚異氰酸酯不同且至少具有 1 個不飽和鍵之化合物或 20 質量 ppm 以上 2.0×10^4 質量 ppm 以下之至少一種選自烴化合物、醚化合物、硫醚化合物、鹵化烴化合物、含矽烴化合物、含矽醚化合物及含矽硫醚化合物所成群組之惰性化合物者。

發明摘要

※ 申請案號：102139278

※ 申請日：102.10.30

※ IPC 分類：

C08K 18/06 2006.01
C08K 5/01 2006.01
C08K 5/06 2006.01

【發明名稱】(中文/英文)

聚異氰酸酯組成物及異氰酸酯聚合物組成物

POLYISOCYANATE COMPOSITION AND ISOCYANATE
POLYMER COMPOSITION

【中文】

本發明係有關一種聚異氰酸酯組成物，以聚異氰酸酯組成物之全質量作為基準計，係含有 97 重量%以上之聚異氰酸酯及 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下之與上述聚異氰酸酯不同且至少具有 1 個不飽和鍵之化合物或 20 質量 ppm 以上 2.0×10^4 質量 ppm 以下之至少一種選自烴化合物、醚化合物、硫醚化合物、鹵化烴化合物、含矽烴化合物、含矽醚化合物及含矽硫醚化合物所成群組之惰性化合物者。

【英文】

Provided is a polyisocyanate composition, based on the total mass of the polyisocyanate composition, containing 97 weight ppm or more of polyisocyanate, 2.0mass ppm to 1.0×10^4 mass ppm of a compound different from the said polyisocyanate and having at least one unsaturated bond, 20 mass ppm to 2.0×10^4 mass ppm of at least one inert compound selected from the group consisting of hydrocarbon compound, ether compound, sulfide compound, halogenated hydrocarbon compound, silicon-containing hydrocarbon compound, silicon-containing ether compound and silicon-containing sulfide compound.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

本案無圖式

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案化學式均僅為化合物之一部分，不足以代表
本案，故無代表化學式。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

聚異氰酸酯組成物及異氰酸酯聚合物組成物

POLYISOCYANATE COMPOSITION AND ISOCYANATE

POLYMER COMPOSITION

【技術領域】

【0001】本發明係有關聚異氰酸酯(polyisocyanate，亦有稱為多異氰酸酯)組成物及使用該聚異氰酸酯組成物製造之異氰酸酯聚合物(isocyanate polymer)組成物。

【先前技術】

【0002】具有胺基甲酸酯鍵結之聚胺基甲酸酯主要係經由 2 個官能以上之異氰酸酯與 2 個官能以上之醇進行反應而製造，為抗張力、耐摩耗性及耐油性優越之聚合物，利用於軟質泡沫、硬質泡沫、彈性體、接著劑、塗料、膠黏劑等廣泛領域。其中，將具有鏈狀或環狀之脂肪族異氰酸酯作為原料之聚胺基甲酸酯之耐候性/耐光性優越，於烘烤塗布、汽車透明漆材料、卷材塗料等要求外觀品質之領域使用。

【0003】異氰酸酯亦有使用屬於 2 個官能之異氰酸酯之二異氰酸酯的情況，亦有以提昇聚胺基甲酸酯之物性或控制蒸氣壓，確保操作者之安全為目的，使用例如經由下述式(a)至(c)表示之反應，將二異氰酸酯聚合，作為異氰酸酯聚合物使用之情況。

【0008】抑制異氰酸酯著色之方法有以氮氣氣體密封，與空氣隔絕，製造、保管之方法或添加紫外線吸收劑、抗氧化劑等保管之方法。例如，於專利文獻 13 揭示有爲了製造淡色之聚胺基甲酸酯塗漆用之聚異氰酸酯，在將異氰酸酯改質後以過氧化物處理之方法。又，於專利文獻 14 研究使著色之異氰酸酯與含有臭氧之氣體接觸，製造著色降低之異氰酸酯之方法。另，於專利文獻 15 亦研究對著色之異氰酸酯照射 200 至 600nm 波長之光，製造著色降低之異氰酸酯之方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻 1]美國專利第 3976622 號

[專利文獻 2]美國專利第 4176132 號

[專利文獻 3]美國專利第 4290969 號

[專利文獻 4]美國專利第 4837359 號

[專利文獻 5]美國專利第 4983762 號

[專利文獻 6]美國專利第 5641851 號

[專利文獻 7]美國專利第 4324879 號

[專利文獻 8]美國專利第 4412073 號

[專利文獻 9]日本特開昭 57-47319 號公報

[專利文獻 10]日本特開昭 63-57577 號公報

[專利文獻 11]英國專利第 994890 號說明書

[專利文獻 12]日本特開平 7-304724 號公報

[專利文獻 13]日本特開平 2-228317 號公報

[專利文獻 14]日本特開平 8-291129 號公報

[專利文獻 15]日本特表 2012-506465 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0010】如上所述，爲了抑制異氰酸酯之著色，研究種種方法，惟，於異氰酸酯中添加聚合反應中不需要之化合物而保管之方法，有添加之化合物成爲製造聚胺基甲酸酯等時著色之原因之情況。

【0011】又，於專利文獻 4 至 6 揭示之方法未必能充分降低著色，期待著色能更降低之異氰酸酯。另，通常蒸餾精製爲化合物之精製方法，由於蒸餾精製時將異氰酸酯加熱，有異氰酸酯邊進行著色邊產生異氰酸酯改質之情況。

【0012】本發明以該等事情爲借鏡，以提供可獲得聚異氰酸酯之著色被充分抑制之經蒸餾精製之異氰酸酯之製造方法、用於實施該製造方法之聚異氰酸酯組成物爲目的。又，本發明之目的係提供經由聚異氰酸酯之聚合，著色被抑制之異氰酸酯聚合物之製造方法、用於實施該製造方法之聚異氰酸酯組成物。

[解決課題之手段]

【0013】本發明人等爲了解決上述課題進行深入研究之結果發現使用包含特定成分之異氰酸酯組成物，經由蒸餾精製方法將異氰酸酯蒸餾分離，可獲得著色被充分抑制之異氰酸酯組成物，又，經由使用該異氰酸酯組成物之製造方法，可製造著色被充分抑制之異氰酸酯聚合物，因而完成本發明。

【0014】亦即，本發明係關於以下之內容。

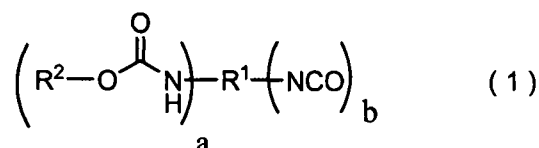
[1]一種聚異氰酸酯組成物，以聚異氰酸酯組成物之全質量作為基準計，係含有在 97 重量%以上之聚異氰酸酯及 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下之與上述聚異氰酸酯不同且至少具有 1 個不飽和鍵之化合物或 20 質量 ppm 以上 2.0×10^4 質量 ppm 以下之至少一種選自由烴化合物、醚化合物、硫醚化合物、鹵化烴化合物、含矽烴化合物、含矽醚化合物及含矽硫醚化合物所成群組之惰性化合物。

[2]如[1]所述之組成物，其係含有上述聚異氰酸酯及上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物，上述不飽和鍵為碳原子-碳原子間之雙鍵或碳原子-氧原子間之雙鍵，上述碳原子-碳原子間之雙鍵不為構成芳環之碳原子-碳原子間之雙鍵。

[3]如[2]所述之組成物，其中，上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物包含碳酸衍生物。

[4]如[3]所述之組成物，其中，上述碳酸衍生物為至少一種選自由碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二戊酯及碳酸二己酯所成群組之碳酸酯或 N-無取代胺基甲酸酯。

[5]如[3]或[4]所述之組成物，其中，上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物另包含下述式(1)表示之化合物。

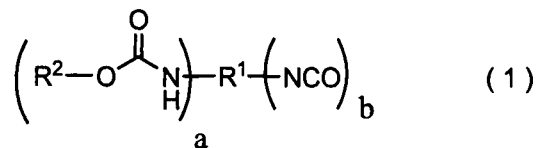


(式中， R^1 及 R^2 各自獨立，表示有機基， a 表示 1 至 5 之整數， b 表示 0 至 4 之整數， a 與 b 之和為 2 至 5。)

[6]如[5]所述之組成物，其係另含有至少一種選自由上述烴化合物、上述醚化合物、上述硫醚化合物、上述鹵化烴化合物、上

述含矽烴化合物、上述含矽醚化合物及上述含矽硫醚化合物所成群組之惰性化合物。

[7]如[1]所述之組成物，其係含有上述聚異氰酸酯及上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物、上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物包含下述式(1)表示之化合物。



(式中，R¹及 R²各自獨立，表示有機基，a 表示 1 至 5 之整數，b 表示 0 至 4 之整數，a 與 b 之和為 2 至 5。)

[8]如[7]所述之組成物，其係另含有至少一種選自由上述烴化合物、上述醚化合物、上述硫醚化合物、上述鹵化烴化合物、上述含矽烴化合物、上述含矽醚化合物及上述含矽硫醚化合物所成群組之惰性化合物。

[9]如[1]所述之組成物，其係含有上述聚異氰酸酯及至少一種選自由上述烴化合物、上述醚化合物、上述硫醚化合物、上述鹵化烴化合物、上述含矽烴化合物、上述含矽醚化合物及上述含矽硫醚化合物所成群組之惰性化合物。

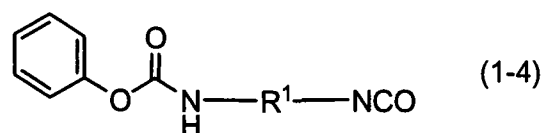
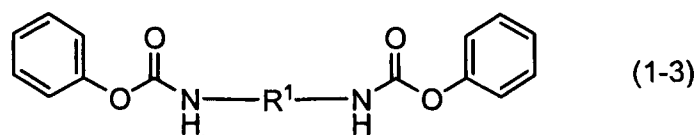
[10]如[9]所述之組成物，其係另含有上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物，上述不飽和鍵為碳原子-碳原子間之雙鍵或碳原子-氧原子間之雙鍵，上述碳原子-碳原子間之雙鍵不為構成芳環之碳原子-碳原子間之雙鍵。

[11]如[10]所述之組成物，其中，上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物包含碳酸衍生物。

[12]如[11]所述之組成物，其中，上述碳酸衍生物為至少一種

選自由碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二戊酯及碳酸二己酯所成群組之碳酸酯或 N-無取代胺基甲酸酯。

[13]如[5]或[7]所述之組成物，其中，上述式(1)表示之化合物為下述式(1-3)或(1-4)表示之化合物。



(式中，R¹ 各自獨立，表示有機基。)

[14]如[13]所述之組成物，其中，上述 R¹ 為六亞甲基。

[15]如[6]、[8]或[9]所述之組成物，其中，上述惰性化合物為至少一種選自由苯甲基甲苯、二苯甲醚及十六碳烷所成群組之化合物。

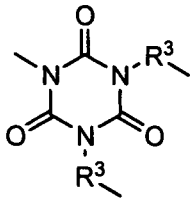
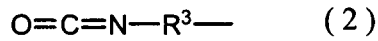
[16]如[2]或[10]所述之組成物，其中，上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物為至少一種選自由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、戊烯及辛烯所成群組之化合物。

[17]一種方法，係防止聚異氰酸酯在蒸餾精製中著色之方法，其具備在上述蒸餾精製之前，以上述聚異氰酸酯之全量基準計，對上述聚異氰酸酯添加 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下之與該聚異氰酸酯不同且至少具有 1 個不飽和鍵之化合物的步驟。

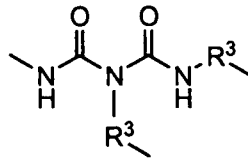
[18]一種聚異氰酸酯組成物，係含有根據[17]所述之方法蒸餾精製之聚異氰酸酯。

[19]一種方法，係使[1]至[16]及[18]中任一項所述之組成物中

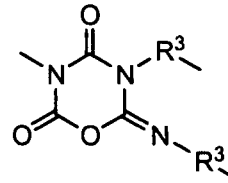
所含有之聚異氰酸酯進行反應，製造異氰酸酯聚合物之方法，上述組成物中所含有之聚異氰酸酯為二異氰酸酯，上述異氰酸酯聚合物具有下述式(2)表示之單位及至少一種選自由下述式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)及(9)分別表示之單位所成群組之單位，且構成上述異氰酸酯聚合物之氮原子係與碳原子結合。



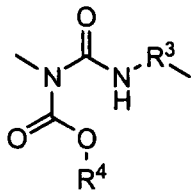
(3)



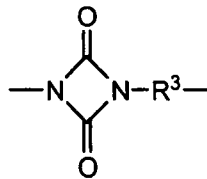
(4)



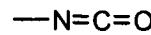
(5)



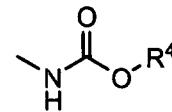
(6)



(7)



(8)



(9)

(式中， R^3 各自獨立，表示2價之烴基， R^4 各自獨立，表示1價之有機基。)

[20]一種組成物，係含有根據[19]所述之方法製造之異氰酸酯聚合物。

[發明的效果]

【0015】根據本發明，可提供可獲得著色被充分抑制之聚異氰酸酯之經精製之聚異氰酸酯之製造方法，及用於實施該方法之聚異氰酸酯組成物。又，根據本發明，可提供抑制聚異氰酸酯蒸餾精製時著色之方法。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0016】以下，對於本發明之較佳實施形態加以說明。又，本發明不只限於以下之實施形態，可在其要旨之範圍內以種種變形實施。

【0017】於本說明書中引用 IUPAC 規則及以下顯示之以 IUPAC 定義之 Nomenclature 規則(特別引用其他年度之 IUPAC 公告等之情況除外)時，引用包含將所有以 Recommendations 1979 為基礎，1980 年以”化學領域”附冊刊行之有機化學及生化學規則翻譯為日語之規則之版本為基礎，加上其後之所有改訂/公告之「有機化學/生化學命名法」(日本 南江堂出版 1992 年發行之改訂第 2 版)。”有機”通常指以該命名法中揭示之命名法為對象之化合物群。該對象可為 1993 年出版之公告中記載之對象。惟，作為上述 Nomenclature 對象之”有機”化合物亦包含有機金屬化合物或金屬錯合物。於本實施形態中，若沒有特別說明時，”有機基”及”取代基”等之用語意指不含金屬原子及/或半金屬原子構成之基。另，於本實施形態較好使用由選自 H(氫原子)、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)之原子構成之”有機化合物” “有機基”或”取代基”。

【0018】於以下之說明中常用”脂肪族”及”芳族”用語。根據上述之 IUPAC 規則，有機化合物記載有分類為脂肪族化合物及芳族化合物。脂肪族化合物根據以 1995 年之 IUPAC 公告為基礎之脂肪族化合物之基之定義。該公告將脂肪族化合物定義為”非環狀或環狀、飽和或不飽和碳化合物，不包括芳族化合

物” (Acyclic or cyclic, saturated or unsaturated carbon compounds, excluding aromatic compounds)。又，本實施形態之說明中使用之“脂肪族化合物”為含有飽和及不飽和、支鏈狀及環狀中之任何一種者，為以選自由上述之 H(氫原子); C(碳原子); N(氮原子); O(氧原子); S(硫原子); Si(矽原子); 選自 Cl(氯原子)、Br(溴原子)及 I(碘原子)之鹵素原子之原子構成之“有機化合物”、“有機基”或“取代基”。

【0019】芳烷基等之芳族基結合於脂肪族基時，以“經芳族基取代之脂肪族基”或“由結合芳族基之脂肪族基形成之基”表示。此乃因該等為以本實施形態之反應性為基礎，關於如芳烷基之基之反應性質並非芳族性，而是與脂肪族之反應性非常類似。將包含芳烷基、烷基等之非芳族性反應性基以“可經芳族基取代之脂肪族基”、“可經芳族基取代之脂肪族基”、“可結合芳族基之脂肪族基”等表示。

【0020】又，將本說明書中使用之化合物之通式加以說明時，使用根據上述之 IUPAC 定義之 Nomenclature 規則之定義，惟，具體之基名稱、例示之化合物名稱有使用慣用名之情況。又，本說明書中記載原子之數、取代基之數、個數時，該等全以整數表示。

【0021】於本說明書中，“活性氫”係指與氧原子、硫原子、氮原子、矽原子等結合之氫原子(芳族性羥基除外)及末端次甲基之氫原子。“活性氫”為含於例如-C(=O)OH 基、-C(=O)H 基、-SH 基、-SO₃H 基、-SO₂H 基、-SOH 基、-NH₂ 基、-NH-基、-SiH 基、-C≡CH 基等原子團之氫。又，羥基(-OH 基)中含有之氫原子雖包含於上述“活性氫”之定義中，惟，若未特別記載，羥基(-OH

基)不包括於含”活性氫”之基。具有羥基之化合物可列舉醇及芳族羥基化合物。

【0022】本說明書中之”醇”為 IUPAC 之定義(Rule C-201)中記載之「羥基結合於飽和碳原子之化合物(Compounds in which a hydroxy group, -OH, is attached to a saturated carbon atom: R_3COH)」, 不包含羥基結合於芳環之芳族羥基化合物。

【0023】本說明書中之”芳族羥基化合物”為 IUPAC 之定義(Rule C-202)中記載之苯酚類(phenols)「一個或一個以上之羥基結合於苯環或其他芳烴環之化合物(Compounds having one or more hydroxy groups attached to a benzene or other arene ring.)」。

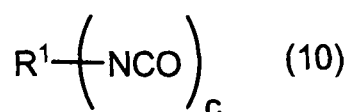
【0024】本說明書中之”不飽和鍵”為 2 個原子之間係以 2 個或 3 個共價鍵形成化學鍵, 包含雙鍵及三鍵之用語(化學大辭典 7 縮小版(日本共立出版(股)公司、2003 年 10 月 1 日發行))。不飽和鍵可列舉例如 $C=C$ 、 $C\equiv C$ 、 $C=O$ 、 $C=N$ 、 $C\equiv N$ 、 $N=N$ 、 $N=O$ 等。

【0025】對於本實施形態之聚異氰酸酯組成物中含有之化合物加以說明。

【0026】〈聚異氰酸酯〉

本實施形態相關之聚異氰酸酯只要是具有 2 個以上異氰酸酯基之化合物即可, 並無特別限制, 較好使用下述式(10)表示之化合物。

【0027】



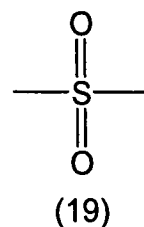
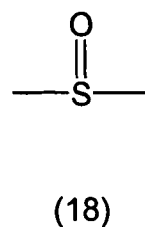
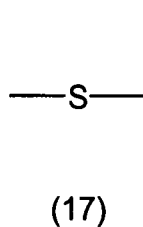
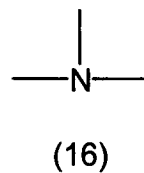
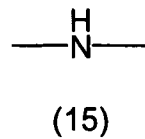
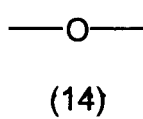
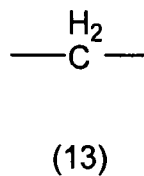
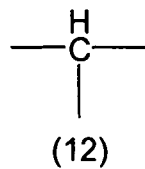
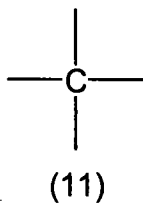
式中， c 表示 2 至 5 之整數， R^1 表示 c 價之有機基。

【0028】 R^1 較好為碳原子數 1 至 85 之有機基。

【0029】 R^1 表示脂肪族基、芳族基或脂肪族基與芳族基結合形成之基，具體而言可列舉環式烴基(單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基)、雜環基、雜環式螺基、雜交聯環基等環式基、非環式烴基、非環式烴基與至少一種以上選自環式基之基結合之基及上述基與特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子或矽原子)經由共價鍵結合之基。

【0030】與特定之非金屬原子之共價鍵係指例如上述之基與下述式(11)至(19)中任一項表示之基以共價鍵結合之狀態。

【0031】



【0032】本實施形態中較好可使用之 R^1 基，從不易引起副反應之觀點而言，為選自脂肪族基、芳族基及脂肪族與芳族基結合形成之基，選自由非環式烴基、環式烴基(單環式烴基、縮合多環

式烴基、交聯環式烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基)所成群組之基及至少結合 1 種選自上述群之基之基(互相取代之基)，為碳原子數 1 至 85 之基。從流動性等之觀點而言，較好為碳原子數 1 至 70 之基。更好為碳原子數 1 至 13 之基。

【0033】式(10)表示之聚異氰酸酯之較佳例為

1) R^1 基為含有 1 個以上可經脂肪族基及/或芳族基取代之芳環之碳原子數 6 至 85 之基， R^1 基中之芳族基經異氰酸酯基取代，且 c 為 2 至 5 之整數之芳族聚異氰酸酯、

2) R^1 基為可經芳族基取代之碳原子數 1 至 85 之脂肪族基，且 c 為 2 或 3 之脂肪族聚異氰酸酯。

【0034】與異氰酸酯基結合之原子(較好為碳原子)含於芳環者以芳族異氰酸酯表示，結合於非芳環之原子(主要是碳原子)時，以脂肪族異氰酸酯表示。更佳之脂肪族基為碳原子數 6 至 70 之脂肪族基，為鏈狀烴基、環狀烴基及至少 1 種選自上述鏈狀烴基之基與至少一種選自上述環狀烴基之基結合的基(例如經鏈狀烴基取代之環狀烴基、經環狀烴基取代之鏈狀烴基等)。

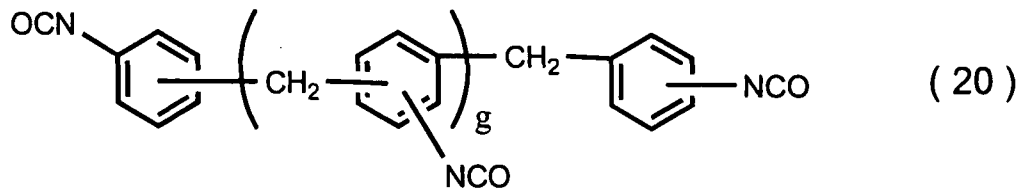
【0035】以下，例示較佳之聚異氰酸酯之具體例。

1) 芳族聚異氰酸酯

R^1 基為含有 1 個以上可經脂肪族及/或芳族取代之芳環之碳原子數 6 至 85 之基， R^1 基中之芳族基 1 個以上之氫原子經異氰酸酯基取代且 a 為 2 之芳族聚異氰酸酯。較好 R^1 基為碳原子數 6 至 70 之基、 c 為 2 至 5 之整數之芳族聚異氰酸酯，若考慮流動性等，更佳之 R^1 基為含有 1 個以上”經異氰酸酯基取代”之芳環之碳原子數 6 至 13 之基，且 c 為 2 至 5 之整數之芳族聚異氰酸酯，上述

芳環另可經烷基、芳基、芳烷基取代。

【0036】芳族聚異氰酸酯可列舉例如二異氰酸苯、二異氰酸甲苯、二苯基甲烷二異氰酸酯、二異氰酸三甲基苯、二異氰酸聯苯、二異氰酸二苯甲酯、雙(異氰酸苯基)丙烷、雙(異氰酸苯基)醚、雙(異氰酸苯氧基乙烷)、二異氰酸二甲苯、二異氰酸茴香醚、二異氰酸苯乙醚、二異氰酸萘、二異氰酸-甲基苯、二異氰酸-甲基吡啶、二異氰酸-甲基萘及下述式(20)表示之多亞甲基多苯基多胺。



式中， g 為 0 至 6 之整數。

【0037】2)脂肪族聚異氰酸酯

式(10)表示之聚異氰酸酯係 R^1 基為碳原子數 1 至 85 之脂肪族基，且 c 為 2 或 3 之脂肪族聚異氰酸酯。上述脂肪族基另可經芳族基取代。更佳之聚異氰酸酯為上述脂肪族基為鏈狀烴基、環狀烴基及由鏈狀烴基與環狀烴基構成之基之脂肪族聚異氰酸酯。更好， R^1 基為脂肪族基，且為碳原子數 1 至 70 之非環式烴基及環式烴基、以及由非環式烴基與環式烴基構成之基，且 c 為 2 或 3 之脂肪族聚異氰酸酯。從在工業上大量製造時之流動性等之觀點而言，最好 R^1 基為碳原子數 6 至 13 之非環式烴基及環式烴基、由非環式烴基與環式烴基構成之基之脂肪族聚異氰酸酯。亦即， R^1 基為直鏈及/或支鏈狀烷基、環烷基、由直鏈及/或支鏈狀烷基與上

述環烷基構成之基。

【0038】脂肪族聚異氰酸酯可列舉例如伸乙基二異氰酸酯、二異氰酸丙烷、二異氰酸丁烷、二異氰酸戊烷、二異氰酸己烷、二異氰酸癸烷等脂肪族二異氰酸酯類；三異氰酸己烷、三異氰酸壬烷、三異氰酸癸烷等脂肪族三異氰酸酯類；二異氰酸環丁烷、二異氰酸環己烷、3-異氰酸甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(亦稱為「異佛爾酮二異氰酸酯」)、亞甲基雙(環己基異氰酸酯)等經取代之環式脂肪族異氰酸酯類。

● 【0039】該等聚異氰酸酯中，較好為1分子中具有2個異氰酸酯基之二異氰酸酯。從適用於要求耐候性及耐熱黃變性之用途且容易從工業上取得之觀點而言，更好為六亞甲基二異氰酸酯或異佛爾酮二異氰酸酯。上述聚異氰酸酯可單獨使用，亦可併用2種以上。

● 【0040】〈具有不飽和鍵之化合物〉

本實施形態之聚異氰酸酯組成物含有聚異氰酸酯及聚異氰酸酯以外之至少具有1個不飽和鍵之化合物，及/或至少一種選自由後述之化合物A至化合物E所成群組之化合物。

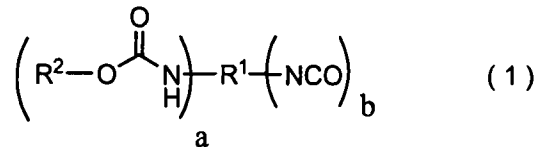
【0041】本實施形態相關之具有不飽和鍵之化合物(以下，稱為「不飽和鍵化合物」)較好為該不飽和鍵為碳原子-碳原子間之不飽和鍵、碳原子-氮原子間之不飽和鍵或碳原子-氧原子間之不飽和鍵之化合物。又，從化合物之安定性觀點而言，較好不飽和鍵為雙鍵之化合物，更好為碳原子-碳原子間之雙鍵(C=C)或碳原子-氧原子間之雙鍵(C=O)。

【0042】通常，碳原子-碳原子間之雙鍵亦有為構成芳環之碳

原子-碳原子間之雙鍵之情況，於本實施形態中，較好不為構成芳環之碳原子-碳原子間之雙鍵。

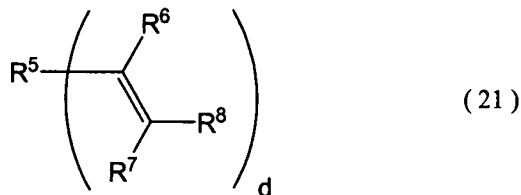
【0043】作為該等化合物可列舉例如碳酸衍生物、下述式(1)表示之化合物及下述式(21)表示之化合物。

【0044】



式中， R^1 及 R^2 各自獨立，表示有機基， a 表示 1 至 5 之整數， b 表示 0 至 4 之整數， a 與 b 之和為 2 至 5。

【0045】



式中， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各自獨立，表示氫原子、鹵素原子或碳原子數 1 至 10 之有機基， R^5 至 R^8 不同時為氫原子， d 表示 1 至 3 之整數。

【0046】<碳酸衍生物>

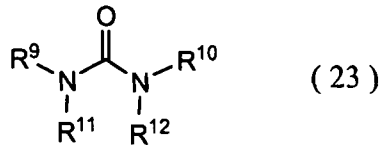
對不飽和鍵化合物為碳酸衍生物之情況加以說明。本實施形態相關之碳酸衍生物為下述式(22)表示之化合物。



式中， X 表示可經碳原子數 1 至 20 之有機基取代之胺基， Y 表示可經碳原子數 1 至 20 之有機基或碳原子數 0 至 20 之有機基取代之胺基。

【0047】上述式(22)表示之化合物可列舉例如尿素化合物、N-無取代胺基甲酸酯及碳酸酯。

【0048】尿素化合物為在分子中至少具有一個尿素鍵結之化合物，較好為具有 1 個尿素鍵結之化合物，以下述式(23)表示。



式中， R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自獨立，表示碳原子數 1 至 20 之脂肪族基、經碳原子數 7 至 20 之芳族化合物取代之脂肪族基、碳原子數 6 至 20 之芳族基或氫原子。構成 R^9 及 R^{11} 之碳原子數合計為 0 至 20 之整數，構成 R^{10} 及 R^{12} 之碳原子數合計為 0 至 20 之整數。

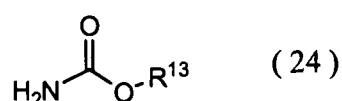
【0049】 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 可例示如氫原子；甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基等鏈狀烷基；苯基、甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、戊基苯基、己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、聯苯基、二甲基苯基、二乙基苯基、二丙基苯基、二丁基苯基、二戊基苯基、二己基苯基、二庚基苯基、聯三苯基、三甲基苯基、三乙基苯基、三丙基苯基、三丁基苯基等碳原子數 6 至 20 之芳族基；苯基甲基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基、苯基己基、苯基庚基、苯基辛基、苯基壬基等碳原子數 7 至 20 之芳烷基。

【0050】式(23)表示之尿素化合物具體而言可列舉尿素、甲基尿素、乙基尿素、丙基尿素、丁基尿素、戊基尿素、己基尿素、

庚基尿素、辛基尿素、壬基尿素、癸基尿素、十一烷基尿素、十二烷基尿素、十三烷基尿素、十四烷基尿素、十五烷基尿素、十六烷基尿素、十七烷基尿素、十八烷基尿素、十九烷基尿素、苯基尿素、N-(甲基苯基)尿素、N-(乙基苯基)尿素、N-(丙基苯基)尿素、N-(丁基苯基)尿素、N-(戊基苯基)尿素、N-(己基苯基)尿素、N-(庚基苯基)尿素、N-(辛基苯基)尿素、N-(壬基苯基)尿素、N-(癸基苯基)尿素、N-聯苯基尿素、N-(二甲基苯基)尿素、N-(二乙基苯基)尿素、N-(二丙基苯基)尿素、N-(二丁基苯基)尿素、N-(二戊基苯基)尿素、N-(二己基苯基)尿素、N-(二庚基苯基)尿素、N-聯三苯基尿素、N-(三甲基苯基)尿素、N-(三乙基苯基)尿素、N-(三丙基苯基)尿素、N-(三丁基苯基)尿素、N-(苯基甲基)尿素、N-(苯基乙基)尿素、N-(苯基丙基)尿素、N-(苯基丁基)尿素、N-(苯基戊基)尿素、N-(苯基己基)尿素、N-(苯基庚基)尿素、N-(苯基辛基)尿素、N-(苯基壬基)尿素、二甲基尿素、二乙基尿素、二丙基尿素、二丁基尿素、二戊基尿素、二己基尿素、二庚基尿素、二辛基尿素、二壬基尿素、二癸基尿素、二-十一烷基尿素、二-十二烷基尿素、二-十三烷基尿素、二-十四烷基尿素、二-十五烷基尿素、二-十六烷基尿素、二-十七烷基尿素、二-十八烷基尿素、二-十九烷基、二苯基尿素、二(甲基苯基)尿素、二(乙基苯基)尿素、二(丙基苯基)尿素、二(丁基苯基)尿素、二(戊基苯基)尿素、二(己基苯基)尿素、二(庚基苯基)尿素、二(辛基苯基)尿素、二(壬基苯基)尿素、二(癸基苯基)尿素、二(聯苯基)尿素、二(二甲基苯基)尿素、二(二乙基苯基)尿素、二(二丙基苯基)尿素、二(二丁基苯基)尿素、二(二戊基苯基)尿素、二(二己基苯基)尿素、二(二庚基苯基)尿素、二(聯

三苯基)尿素、二(三甲基苯基)尿素、二(三乙基苯基)尿素、二(三丙基苯基)尿素、二(三丁基苯基)尿素、二(苯基甲基)尿素、二(苯基乙基)尿素、二(苯基丙基)尿素、二(苯基丁基)尿素、二(苯基戊基)尿素、二(苯基己基)尿素、二(苯基庚基)尿素、二(苯基辛基)尿素、二(苯基壬基)尿素等。其中，較好為上述式(23)中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 為氫原子之尿素。

【0051】 N-無取代胺基甲酸酯較好使用下述式(24)表示之化合物。



式中， R^{13} 表示碳原子數 1 至 50 之脂肪族基、碳原子數 7 至 50 之芳烷基或碳原子數 6 至 50 之芳族基。

【0052】 R^{13} 之脂肪族基之例為以特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子或鹵素原子)構成之基。脂肪族基之較佳例可列舉脂肪族基為由鏈狀烴基、環狀烴基及由鏈狀烴基與環狀烴基構成之基。芳烷基之例可列舉碳原子數 1 至 44 之鏈狀或支鏈狀烷基經碳原子數 6 至 49 之芳族基取代之基。此時，較佳之芳族基為以特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子或鹵素原子)構成之基，可列舉單環式芳族基、縮合多環式芳族基、交聯環式芳族基、環集合芳族基、雜環式芳族基等，更好為取代或無取代之苯基、取代或無取代之萘基、取代或無取代之蒽基。

【0053】 R^{13} 之芳族基之例為以特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子或鹵素原子)構成之基，可列舉

單環式芳族基、縮合多環式芳族基、交聯環式芳族基、環集合芳族基、雜環式芳族基等，較好為取代或無取代之苯基、取代或無取代之萘基、取代或無取代之蒽基。該等取代基之例可列舉氫原子、脂肪族基(鏈狀烴基、環狀烴基及由鏈狀烴基與環狀烴基構成之基)，亦可為由脂肪族基及芳族基構成之基。

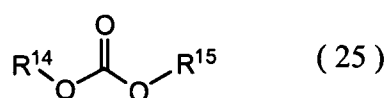
【0054】 R^{13} 具體而言可例示甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基等碳原子數 1 至 50 之鏈狀烷基；苯基、甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、戊基苯基、己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、聯苯基、二甲基苯基、二乙基苯基、二丙基苯基、二丁基苯基、二戊基苯基、二己基苯基、二庚基苯基、聯三苯基、三甲基苯基、三乙基苯基、三丙基苯基、三丁基苯基等碳原子數 6 至 50 之芳族基；苯基甲基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基、苯基己基、苯基庚基、苯基辛基、苯基壬基等碳原子數 7 至 50 之芳烷基。

【0055】N-無取代胺基甲酸酯具體而言可列舉胺基甲酸甲酯、胺基甲酸乙酯、胺基甲酸丙酯、胺基甲酸丁酯、胺基甲酸戊酯、胺基甲酸己酯、胺基甲酸庚酯、胺基甲酸辛酯、胺基甲酸壬酯、胺基甲酸癸酯、胺基甲酸十一烷酯、胺基甲酸十二烷酯、胺基甲酸十三烷酯、胺基甲酸十四烷酯、胺基甲酸十五烷酯、胺基甲酸十六烷酯、胺基甲酸十七烷酯、胺基甲酸十八烷酯、胺基甲酸十九烷酯、胺基甲酸苯酯、胺基甲酸(甲基苯酯)、胺基甲酸(乙基苯酯)、胺基甲酸(丙基苯酯)、胺基甲酸(丁基苯酯)、胺基甲酸(戊

基苯酯)、胺基甲酸(己基苯酯)、胺基甲酸(庚基苯酯)、胺基甲酸(辛基苯酯)、胺基甲酸(壬基苯酯)、胺基甲酸(癸基苯酯)、胺基甲酸(聯苯酯)、胺基甲酸(二甲基苯酯)、胺基甲酸(二乙基苯酯)、胺基甲酸(二丙基苯酯)、胺基甲酸(二丁基苯酯)、胺基甲酸(二戊基苯酯)、胺基甲酸(二己基苯酯)、胺基甲酸(二庚基苯酯)、胺基甲酸(聯三苯酯)、胺基甲酸(三甲基苯酯)、胺基甲酸(三乙基苯酯)、胺基甲酸(三丙基苯酯)、胺基甲酸(三丁基苯酯)、胺基甲酸(苯基甲酯)、胺基甲酸(苯基乙酯)、胺基甲酸(苯基丙酯)、胺基甲酸(苯基丁酯)、胺基甲酸(苯基戊酯)、胺基甲酸(苯基己酯)、胺基甲酸(苯基庚酯)、胺基甲酸(苯基辛酯)、胺基甲酸(苯基壬酯)及該等之構造異構體等。

【0056】 < 碳酸酯 >

碳酸酯為碳酸 $\text{CO}(\text{OH})_2$ 中 1 或 2 個氫原子經脂肪族基或芳族基取代之化合物。於本實施形態中，較好使用下述式(25)表示之化合物。



式中， R^{14} 及 R^{15} 各自獨立，表示碳原子數 1 至 20 之脂肪族基、碳原子數 7 至 50 之芳烷基或碳原子數 6 至 50 之芳族基。

【0057】 R^{14} 及 R^{15} 之脂肪族基之例可列舉以特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子或鹵素原子)構成之基。脂肪族基之較佳例可列舉脂肪族基為鏈狀烴基、環狀烴基及由鏈狀烴基與環狀烴基構成之基。又，芳烷基之例表示碳原子數 1 至 44 之鏈狀烷基經碳原子數 6 至 49 之芳族基取代之基。

芳族基較好為以特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子或鹵素原子)構成之基，可列舉單環式芳族基、縮合多環式芳族基、交聯環式芳族基、環集合芳族基、雜環式芳族基等，更好為取代或無取代之苯基、取代或無取代之萘基、取代或無取代之蒽基。

【0058】 R^{14} 及 R^{15} 之芳族基之例為以特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子或鹵素原子)構成之基，可列舉單環式芳族基、縮合多環式芳族基、交聯環式芳族基、環集合芳族基、雜環式芳族基等，更好為取代或無取代之苯基、取代或無取代之萘基、取代或無取代之蒽基。該等取代基之例可列舉氫原子、脂肪族基(鏈狀烴基、環狀烴基及由鏈狀烴基與環狀烴基構成之基)，亦可為由脂肪族基與芳族基構成之基。

【0059】該等 R^{14} 及 R^{15} 可列舉甲基、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、二十烷基等鏈狀烷基；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、聯苯基、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、聯三苯基、三甲基苯基、三乙基苯基、三丙基苯基、三丁基苯基等可經取代之芳族基；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。

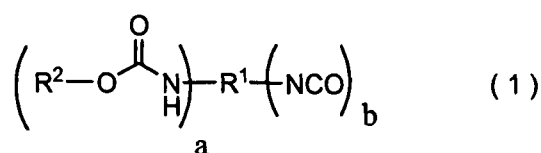
【0060】碳酸酯具體而言可列舉碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、

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、碳酸二-十一烷酯、碳酸二-十二烷酯、碳酸二-十三烷酯、碳酸二-十四烷酯、碳酸二-十五烷酯、碳酸二-十六烷酯、碳酸二-十七烷酯、碳酸二-十八烷酯、碳酸二-十九烷酯、碳酸二苯酯、碳酸二(甲基苯酯)、碳酸二(乙基苯酯)、碳酸二(丙基苯酯)、碳酸二(丁基苯酯)、碳酸二(戊基苯酯)、碳酸二(己基苯酯)、碳酸二(庚基苯酯)、碳酸二(辛基苯酯)、碳酸二(壬基苯酯)、碳酸二(癸基苯酯)、碳酸二(聯苯酯)、碳酸二(二甲基苯酯)、碳酸二(二乙基苯酯)、碳酸二(二丙基苯酯)、碳酸二(二丁基苯酯)、碳酸二(二戊基苯酯)、碳酸二(二己基苯酯)、碳酸二(二庚基苯酯)、碳酸二(苯基苯酯)、碳酸二(三甲基苯酯)、碳酸二(三乙基苯酯)、碳酸二(三丙基苯酯)、碳酸二(三丁基苯酯)、碳酸二(苯基甲酯)、碳酸二(苯基乙酯)、碳酸二(苯基丙酯)、碳酸二(苯基丁酯)、碳酸二(苯基戊酯)、碳酸二(苯基己酯)、碳酸二(苯基庚酯)、碳酸二(苯基辛酯)、碳酸二(苯基壬酯)及該等之構造異構體。

【0061】該等化合物中，若考慮到在後述之異氰酸酯蒸餾精製或使用上述異氰酸酯製造異氰酸酯聚合物中化合物之熱安定性，則碳酸衍生物較好為碳酸酯或 N-無取代胺基甲酸酯，更好為碳酸酯。

【0062】< 式(1)表示之化合物 >

作為本實施形態相關之不飽和鍵化合物，可列舉下述式(1)表示之化合物。



式中， R^1 與上述式(10)中定義之 R^1 同意義， R^2 表示 1 價之有機基， a 表示 1 至 5 之整數， b 表示 0 至 4 之整數， a 與 b 之和為 c ，且 c 為 2 至 5 之整數。)

【0063】如後所述， R^2 為源自羥基化合物，可作為除去構成羥基化合物之羥基(-OH)之殘基表示，以下，為了方便 R^2 之說明，以 R^2 中附加羥基之羥基化合物(R^2OH)作為 R^2 之定義。

【0064】羥基化合物(R^2OH)可為醇，亦可為芳族羥基化合物。

【0065】羥基化合物(R^2OH)為醇時，可使用 $R^2(OH)_e$ 表示之化合物。 R^2 表示經 e 個羥基取代之碳原子數 1 至 50 之脂肪族基或由結合碳原子數 7 至 50 之芳族基之脂肪族基形成之基， e 表示 1 至 3 之整數。惟， R^2 為羥基以外不具有活性氫之基。)

【0066】 R^2 之脂肪族羥基為構成上述基之氫原子以外之原子為特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子或鹵素原子)之脂肪族羥基。脂肪族基之較佳例為脂肪族基為鏈狀羥基、環狀羥基以及至少 1 種選自上述鏈狀羥基之基與至少一種選自上述環狀羥基之基結合之基(例如，經鏈狀羥基取代之環狀羥基、經環狀羥基取代之鏈狀羥基等)。又，經芳族基取代之脂肪族基之例為經鏈狀烷基、經芳族基取代之環烷基或經碳原子數 6 至 49 之上述芳族基取代之碳原子數 1 至 44 之烷基。上述芳族基如上述之說明，較好可列舉構成上述芳族基之氫原子以外之原子為特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子或鹵素原子)之芳族基，可列舉單環式芳族基、縮合多環式芳族基、交聯環式芳族基、環集合芳族基、雜環式芳族基等，更好為取代或無取代之苯基、取代或無取代之萘基、取代或無取代之蒽基。

【0067】該等 R^2 可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十八烷基及該等之構造異構體等之鏈狀烷基；環戊基、環己基、環庚基、環辛基及該等之構造異構體等之環烷基；甲基環戊基、乙基環戊基、甲基環己基、乙基環己基、丙基環己基、丁基環己基、戊基環己基、己基環己基、二甲基環己基、二乙基環己基、二丁基環己基及該等之構造異構體等由鏈狀烷基與環烷基構成之基；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、苯基壬基及該等之構造異構體等之芳烷基。

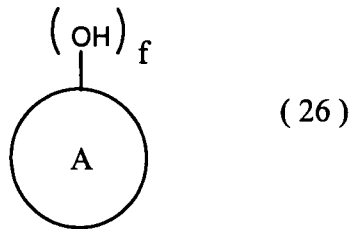
【0068】該等醇中，若考慮到工業上的使用，具有 1 或 2 個醇性羥基(構成上述羥基化合物，直接附加於芳環以外之碳原子之羥基)之醇通常為低黏度，因而較佳，更好為上述醇性羥基為 1 個之單醇。

【0069】醇具體而言可列舉甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十二烷醇、十八烷醇及該等之構造異構體等之無取代烷基醇；環戊醇、環己醇、環庚醇、環辛醇及該等之構造異構體等之無取代環烷基醇；甲基環戊醇、乙基環戊醇、甲基環己醇、乙基環己醇、丙基環己醇、丁基環己醇、戊基環己醇、己基環己醇、二甲基環己醇、二乙基環己醇、二丁基環己醇及該等之構造異構體等由鏈狀烷基與環烷基醇構成之醇；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、苯基壬醇及該等之構造異構體等經芳族基取代之烷基醇等。

【0070】該等中，從取得之容易度、原料或生成物之溶解性

等觀點而言，較好使用碳原子數 1 至 20 之烷基醇。

【0071】上述羥基化合物(R^2OH)為芳族羥基化合物時，從可在工業上使用者，通常為低黏度之點而言，較好為 1 至 3 元(亦即，結合於芳環之羥基為 1 個至 3 個之整數個)之芳族羥基化合物。芳族羥基化合物可列舉例如下述式(26)表示之化合物。



式中，環 A 表示可具有取代基之芳族烴環，環 A 可為單環，亦可為多環，f 表示 1 至 3 之整數。

【0072】上述式(26)表示之芳族羥基化合物中，更好為 f 為 1 之 1 元芳族羥基化合物。

【0073】將上述芳族烴環取代之取代基可列舉選自鹵素原子、脂肪族基及芳族基，選自環式烴基(單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基)、雜環基、雜環式螺基、雜交聯環基等環式基、非環式烴基以及 1 種以上選自非環式烴基之基與 1 種以上選自環式基之基結合之基。

【0074】該等取代基中，於本實施形態可較佳使用之取代基，若考慮到不易引起副反應，則為選自由非環式烴基、環式烴基(單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基)所成群組之基及結合至少一種選自上述群組之基的基(互相取代之基)。

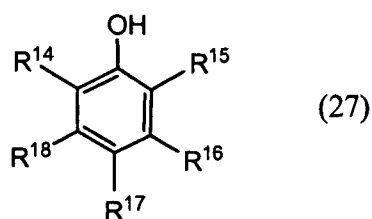
【0075】取代環 A 之取代基為選自由烷基、環烷基、芳基、

芳烷基、醚基(取代或無取代之烷醚或芳醚或芳烷醚)所成群組之基；結合有 1 種以上選自上述群組之基的基；以 1 種以上選自上述群組之基以飽和烴鍵結或醚鍵結結合之基構成之基的基；或為鹵素原子，構成環 A 之碳原子數與構成取代環 A 之所有取代基之碳原子數合計為 6 至 50 之整數之基。

【0076】環 A 可列舉苯環、萘環、蔥環、菲環、丁省環、苯並菲環、芘環、三鄰亞苯環、戊搭烯環、萹環、庚搭烯環、苯并二茛環、聯苯撐環、茛烯環、醋蔥烯環、醋菲烯環等，較好為含有至少 1 個選自苯環及萘環構造之構造。

【0077】從工業上使用之觀點而言，較好為容易取得之以苯環作為骨架之芳族羥基化合物。該等芳族羥基化合物可列舉下述式(27)表示之芳族羥基化合物。

【0078】



式中， R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 各自獨立，為選自由鏈狀烷基、環烷基、芳基、芳烷基、醚基(取代或無取代之烷醚、芳醚或芳烷醚)所成群組之基；結合有 1 種以上選自上述群組之基的基；1 種以上選自上述群組之基以飽和脂肪族結合或醚鍵結結合之基構成之基的基；鹵素原子；或氫原子，構成 R^{14} 至 R^{18} 之碳原子數合計為 0 至 44 之整數。

【0079】於上述式(27)中，較佳之 R^{14} 至 R^{18} 各自獨立，為選

自下述(i)至(v)表示之基的基。

(i)氫原子、

(ii)鹵素原子、

(iii)構成之碳原子數為 1 至 44 之碳原子官能基， α 位之碳原子各自獨立，可經選自碳原子數 1 至 43 之鏈狀烷基、碳原子數 1 至 43 之環烷基、碳原子數 1 至 43 之烷氧基、碳原子為 2 至 43，在末端不具有羥基之聚氧伸烷基烷醚基、碳原子數 6 至 43 之芳基、碳原子數 7 至 43 之芳烷基及碳原子數 7 至 43 之芳烷基氧基之基取代。

(iv)碳原子數 1 至 44 之芳族基，上述芳族基為選自碳原子數 6 至 38 之芳族基、碳原子數 7 至 38 之芳烷基、碳原子數 7 至 38 之芳烷基氧基及 1 種以上之上述基結合而成之基、

(v)為碳原子數 1 至 44 之氧原子官能基，為碳原子數 1 至 44 之烷基、碳原子數 1 至 44 之環烷基、碳原子數 1 至 44 之烷氧基、碳原子數 2 至 44，末端不具有羥基之聚氧伸烷基烷醚基、碳原子數 6 至 44 之芳族基、碳原子數 7 至 44 之芳烷基、碳原子數 7 至 44 之芳烷基氧基、1 種以上之上述基結合而成的基。

【0080】此處，「芳烷基氧基」表示在上述定義之芳烷基中結合氧原子之基。

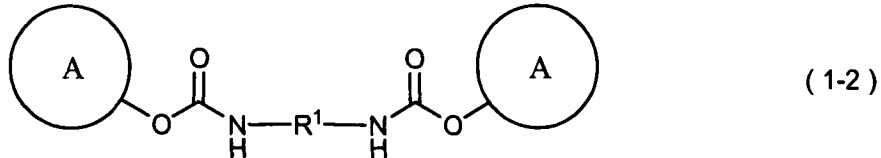
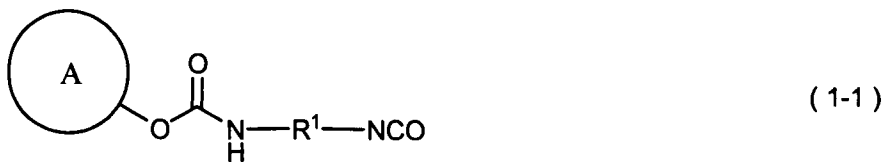
【0081】 R^{14} 至 R^{18} 之例可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十八烷基及該等之構造異構體等鏈狀烷基；環戊基、環己基、環庚基、環辛基等環烷基；甲基環戊基、乙基環戊基、甲基環己基、乙基環己基、丙基環己基、丁基環己基、戊基環己基、己基環己基、二甲基環

己基、二乙基環己基、二丁基環己基及由該等之構造異構體等之鏈狀烷基與環烷基構成之基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁基氧基、戊基氧基、己基氧基、庚基氧基、辛基氧基、壬基氧基、癸基氧基、十二烷基氧基、十八烷基氧基及該等之構造異構體等鏈狀烷基氧基；環戊基氧基、環己基氧基、環庚基氧基、環辛基氧基等環烷基氧基；甲基環戊基氧基、乙基環戊基氧基、甲基環己基氧基、乙基環己基氧基、丙基環己基氧基、丁基環己基氧基、戊基環己基氧基、己基環己基氧基、二甲基環己基氧基、二乙基環己基氧基、二丁基環己基氧基及與該等之構造異構體等之鏈狀烷基與環烷基構成之基對應之烷基氧基；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、聯苯基、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、聯三苯基、三甲基苯基、三乙基苯基、三丙基苯基、三丁基苯基及該等之構造異構體等之芳族基；由 1-甲基-1-苯基乙基、1-苯基乙基等之芳族基與烷基構成之基；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、三丁基苯氧基及該等之構造異構體等之芳族氧基；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

丙基氧基、苯基丁基氧基、苯基戊基氧基、苯基己基氧基、苯基庚基氧基、苯基辛基氧基、苯基壬基氧基及該等之構造異構體等之芳烷基氧基。

【0082】例如，於上述式(1)中， R^2O 為從式(26)表示之芳族羥基化合物之羥基除去氫原子之基， a 為 1 或 2 時，式(1)表示之化合物為下述式(1-1)表示之化合物及下述式(1-2)表示之化合物。式(1)表示之化合物可為經由將二異氰酸酯與羥基化合物組合而製造者。

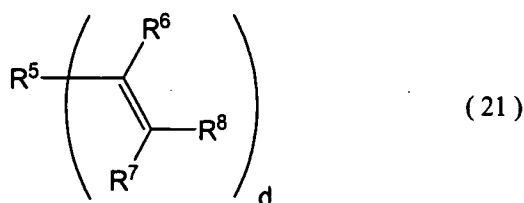
【0083】



式中，環 A 表示與式(26)定義之環 A 為同意義之基， R^1 表示與式(1)定義之 R^1 為同意義之基。

【0084】〈具有碳原子-碳原子間不飽和鍵之化合物〉

本實施形態中具有碳原子-碳原子間不飽和鍵之化合物可列舉下述式(21)表示之化合物。



式中， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各自獨立，表示氫原子、鹵素原子或

碳原子數 1 至 10 之有機基， R^5 至 R^8 不同時為氫原子， d 表示 1 至 3 之整數。

【0085】 R^6 至 R^8 較好為氫原子或碳原子數 1 至 10 之有機基。 R^6 至 R^8 為有機基時，較好為碳原子數 1 至 10 之脂肪族基或碳原子數 6 至 10 之芳族基。該等 R^6 至 R^8 可列舉甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基及該等之構造異構體等之烷基；甲基氧基、乙基氧基、丙基氧基、丁基氧基、戊基氧基、己基氧基、庚基氧基、辛基氧基、壬基氧基、癸基氧基及該等之構造異構體等之鏈狀烷基氧基；環戊基、環己基、環庚基、環辛基、甲基環戊基、乙基環戊基、甲基環己基、乙基環己基、丙基環己基、丁基環己基、戊基環己基、己基環己基、二甲基環己基、二乙基環己基、二丁基環己基及該等之構造異構體等之環烷基；由鏈狀烷基與環烷基構成之基；從苯、甲苯、乙基苯、丙基苯、丁基苯、己基苯、辛基苯、萘、二甲基苯、二乙基苯、二丙基苯、二丁基苯、二己基苯、二辛基苯、甲基萘、乙基萘、丁基萘及該等之構造異構體等之芳族化合物除去 1 個氫原子形成之基等。

【0086】 R^5 較好為氫原子或碳原子數 1 至 10 之有機基。 R^5 為有機基時，較好為碳原子數 1 至 10 之脂肪族基或碳原子數 6 至 10 之芳族基。該等 R^5 可列舉從甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷及該等之構造異構體等之鏈烷除去 d 個氫原子形成之基；從環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷等之鏈烷除去 d 個氫原子形成之基；從甲基環戊烷、乙基環戊烷、甲基環己烷、乙基環己烷、丙基環己烷、丁基環己烷、戊基環己

烷、己基環己烷、二甲基環己烷、二乙基環己烷、二丁基環己烷及該等之構造異構體等經鏈狀烷基取代之環鏈烷除去 d 個氫原子形成之基；從苯、甲苯、乙基苯、丙基苯、丁基苯、己基苯、辛基苯、萘、二甲基苯、二乙基苯、二丙基苯、二丁基苯、二己基苯、二辛基苯、甲基萘、乙基萘、丁基萘及該等之構造異構體等之芳族化合物除去 d 個氫原子形成之基。

【0087】上述式(21)表示之化合物可列舉丙烯、丁烯、戊烯、2-甲基丁烯、2,4,4-三甲基戊烯-1、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、氯乙炔、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、二氯乙炔、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、二溴乙炔、二溴丙炔、二溴丁炔、二溴戊炔、二溴己炔、二溴辛炔、二溴壬炔、二溴癸炔、二溴十六碳炔、二溴十八碳炔、二溴丁二炔、二溴戊二炔、二溴己二炔、二溴乙炔、二溴丙炔、二溴丁炔、二溴戊炔、二溴己炔、二溴辛炔、二溴壬炔、二溴癸炔、二溴十六碳炔、二溴十八碳炔、二溴丁二炔、二溴戊二炔、二溴己二炔、二氟乙炔、二氟丙炔、二氟丁炔、二氟戊炔、二氟己炔、二氟辛炔、二氟壬炔、二氟癸炔、二氟十六碳炔、二氟十八碳炔、二氟丁二炔、二氟戊二炔、二氟己二炔、二氟乙炔、二氟丙炔、二氟丁炔、二氟戊炔、二氟己炔、二氟辛炔、二氟壬炔、二氟癸炔、二氟十六碳炔、二氟十八碳炔、二氟丁二炔、二氟戊二炔、二氟己二炔、苯乙烯、丙烯基苯、異丙烯基苯(亦稱為「 α -甲基苯乙烯」)、烯丙基苯、苯基丁二烯、

二乙烯基苯、二苯乙烯、乙烯基茴香醚、丙烯基茴香醚、縮苯胺茴香醚、異大茴香醇、橄香素、細辛腦(asaron)、氯苯乙烯、氯丙烯基苯、氯異丙烯基苯、氯烯丙基苯、氯苯基丁二烯、氯二乙烯基苯、氯二苯乙烯、氯乙烯基茴香醚、氯丙烯基茴香醚、氯縮苯胺茴香醚、氯異大茴香醇、氯橄香素、氯細辛腦、溴苯乙烯、溴丙烯基苯、溴異丙烯基苯、溴烯丙基苯、溴苯基丁二烯、溴二乙烯基苯、溴二苯乙烯、溴乙烯基茴香醚、溴丙烯基茴香醚、溴縮苯胺茴香醚、溴異大茴香醇、溴橄香素、溴細辛腦、氟苯乙烯、氟丙烯基苯、氟異丙烯基苯、氟烯丙基苯、氟苯基丁二烯、氟二乙烯基苯、氟二苯乙烯、氟乙烯基茴香醚、氟丙烯基茴香醚、氟縮苯胺茴香醚、氟異大茴香醇、氟橄香素、氟細辛腦、二氯苯乙烯、二氯丙烯基苯、二氯異丙烯基苯、二氯烯丙基苯、二氯苯基丁二烯、二氯二乙烯基苯、二氯二苯乙烯、二氯乙烯基茴香醚、二氯丙烯基茴香醚、二氯縮苯胺茴香醚、二氯異大茴香醇、二氯橄香素、二氯細辛腦、二溴苯乙烯、二溴丙烯基苯、二溴異丙烯基苯、二溴烯丙基苯、二溴苯基丁二烯、二溴二乙烯基苯、二溴二苯乙烯、二溴乙烯基茴香醚、二溴丙烯基茴香醚、二溴縮苯胺茴香醚、二溴異大茴香醇、二溴橄香素、二溴細辛腦、二氟苯乙烯、二氟丙烯基苯、二氟異丙烯基苯、二氟烯丙基苯、二氟苯基丁二烯、二氟二乙烯基苯、二氟二苯乙烯、二氟乙烯基茴香醚、二氟丙烯基茴香醚、二氟縮苯胺茴香醚、二氟異大茴香醇、二氟橄香素、二氟細辛腦及該等之構造異構體。其中，從熱安定性觀點而言，較好使用不含鹵素原子之化合物。

【0088】 作為至少具有 1 個不飽和鍵之化合物，在碳酸衍生

物、上述式(1)表示之化合物及上述式(21)表示之化合物中，若考慮到對熱的安定性、本實施形態組成物之操作、對保管時混入之氧及水等之安定性，較好為上述式(1)表示之化合物、上述式(21)表示之化合物。

【0089】 < 惰性化合物 >

本實施形態之組成物可含有至少一種選自由烴化合物、醚化合物、硫醚化合物、鹵化烴化合物、含矽烴化合物、含矽醚化合物及含矽硫醚化合物所成群組之化合物(以下，稱為「惰性化合物」)。惰性化合物分類為下述化合物 A 至化合物 G。

【0090】 烴化合物分別分類為化合物 A 及化合物 B、醚化合物及硫醚化合物分類為下述化合物 C 至 E、鹵化烴化合物分類為下述化合物 F、含矽烴化合物、含矽醚化合物及含矽硫醚化合物分類為下述化合物 G。

【0091】 化合物 A：具有直鏈狀、支鏈狀或環狀構造之脂肪族烴化合物。

化合物 B：可經脂肪族烴基取代之芳族烴化合物。

化合物 C：具有醚鍵結或硫醚鍵結及脂肪族烴基之化合物，同種或異種之脂肪族烴化合物藉由醚鍵結或硫醚鍵結結合之化合物。

化合物 D：具有醚鍵結或硫醚鍵結及芳族烴基之化合物，同種或異種之芳族烴化合物藉由醚鍵結或硫醚鍵結結合之化合物。

化合物 E：具有醚鍵結或硫醚鍵結、脂肪族烴基及芳族烴基之化合物。

化合物 F：構成脂肪族烴化合物之至少一個氫原子或構成芳

族烴化合物之至少 1 個氫原子經鹵素原子取代之鹵化物。

化合物 G：上述化合物 A 至化合物 E 之碳原子一部分或全部經矽原子取代之化合物。

【0092】 化合物 A 較好為碳原子數 5 至 20 之烴化合物。化合物 A 之具體例可列舉戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二碳烷、十四碳烷、十五碳烷、十六碳烷、十八碳烷、十九碳烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、甲基環戊烷、乙基環戊烷、甲基環己烷、乙基環己烷、丙基環己烷、丁基環己烷、戊基環己烷、己基環己烷、二甲基環己烷、二乙基環己烷、二丁基環己烷及該等之構造異構體等。

【0093】 化合物 B 較好為碳原子數 5 至 20 之烴化合物。化合物 B 之具體例可列舉苯、甲苯、乙基苯、丁基苯、戊基苯、己基苯、辛基苯、聯苯、聯三苯、二苯基乙烷、(甲基苯基)苯基乙烷、二甲基聯苯、苯甲基甲苯、萘、甲基萘、乙基萘、丁基萘及該等之構造異構體等。

【0094】 化合物 C 較好為碳原子數 2 至 20 之化合物。化合物 C 之具體例可列舉乙醚、丁醚、辛醚、壬醚、癸醚、甲基乙醚、甲基丁醚、甲基辛醚、甲基壬醚、甲基癸醚、乙基丁醚、乙基辛醚、乙基壬醚、乙基癸醚、丁基辛醚、丁基壬醚、丁基癸醚、辛基壬醚、辛基癸醚、二環戊醚、二環己醚、二環辛醚、環己基乙醚、環己基丁醚、環己基辛醚、環己基壬醚、環己基癸醚、四甘醇二甲醚及該等之構造異構體等之烴化合物藉由醚鍵結結合之醚類；乙基硫醚、丁基硫醚、辛基硫醚、壬基硫醚、癸基硫醚、甲基乙基硫醚、甲基丁基硫醚、甲基辛基硫醚、甲基壬基硫醚、甲

基癸基硫醚、乙基丁基硫醚、乙基辛基硫醚、乙基壬基硫醚、乙基癸基硫醚、丁基辛基硫醚、丁基壬基硫醚、丁基癸基硫醚、辛基壬基硫醚、辛基癸基硫醚、二環戊基硫醚、二環己基硫醚、二環辛基硫醚、環己基乙基硫醚、環己基丁基硫醚、環己基辛基硫醚、環己基壬基硫醚、環己基癸基硫醚及該等之構造異構體等之烴化合物藉由硫醚鍵結結合之硫醚類。

【0095】化合物 D 較好為碳原子數 2 至 20 之化合物。化合物 D 之具體例可列舉二苯醚、(甲基苯基)-苯醚、(乙基苯基)-苯醚、(丁基苯基)-苯醚、(己基苯基)-苯醚、(甲基苯基)醚、(乙基苯基)醚、(丁基苯基)醚、(己基苯基)醚、二(甲基苯基)醚、二(乙基苯基)醚、二(丁基苯基)醚、二(戊基苯基)醚、二(己基苯基)醚、二(辛基苯基)醚、二苯醚、二苯甲醚及該等之構造異構體等之芳族烴化合物藉由醚鍵結結合之芳族醚類；二苯基硫醚、(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(甲基苯基)硫醚、二(乙基苯基)硫醚、二(丁基苯基)硫醚、二(戊基苯基)硫醚、二(己基苯基)硫醚、二(辛基苯基)硫醚、二苯基硫醚、二苯基硫醚及該等之構造異構體等之芳族烴化合物藉由硫醚鍵結結合之芳族硫醚類。

【0096】化合物 E 較好為碳原子數 7 至 20 之化合物。化合物 E 之具體例可列舉苯基-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、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、(甲基苯基)乙醚、(甲基苯基)丁醚、(甲基苯基)辛醚、(甲基苯基)壬醚、(甲基苯基)癸醚、(乙基苯基)乙醚、(乙基苯基)丁醚、(乙基苯基)辛醚、(乙基苯基)壬醚、(乙基苯基)癸醚、(丁基苯基)乙醚、(丁基苯基)丁醚、(丁基苯基)辛醚、(丁基苯基)壬醚、(丁基苯基)癸醚及該等之構造異構體等。

【0097】化合物 F 較好為碳原子數 2 至 20 之化合物。具體而言可列舉氯乙烷、氯丙烷、氯丁烷、氯戊烷、氯己烷、氯庚烷、氯辛烷、氯壬烷、氯癸烷、氯十二碳烷、氯十四碳烷、氯十五碳烷、氯十六碳烷、氯十八碳烷、氯十九碳烷、氯環戊烷、氯環己烷、氯環庚烷、氯環辛烷、氯甲基環戊烷、氯乙基環戊烷、氯甲基環己烷、氯乙基環己烷、氯丙基環己烷、氯丁基環己烷、氯戊基環己烷、氯己基環己烷、氯二甲基環己烷、氯二乙基環己烷、氯二丁基環己烷、氯苯、氯甲基苯、氯乙基苯、氯丁基苯、氯戊基苯、氯己基苯、氯辛基苯、氯聯苯、氯聯三苯、氯二苯基乙烷、氯(甲基苯基)苯基乙烷、氯二甲基聯苯、氯苯甲基甲苯、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、二氯十二碳烷、二氯十四碳烷、二氯十五碳烷、二氯十六碳烷、二氯十八碳烷、二氯十九碳烷、二氯環戊烷、二氯環己烷、二氯環庚烷、二氯環辛烷、二氯甲基環戊烷、二氯乙基環戊烷、二氯甲基環己烷、二氯乙基環己烷、二氯丙基環己烷、二氯丁基環己烷、二氯戊基環己烷、二氯己基環己烷、二氯二甲基環己烷、二氯二乙基環己烷、二氯二丁基環己烷、二氯苯、二氯甲基苯、二氯乙基苯、二氯丁基苯、二氯戊基苯、二氯己基苯、二

氯辛基苯、二氯聯苯、二氯聯三苯、二氯二苯基乙烷、二氯(甲基苯基)苯基乙烷、二氯二甲基聯苯、二氯苯甲基甲苯、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、二溴十二碳烷、二溴十四碳烷、二溴十五碳烷、二溴十六碳烷、二溴十八碳烷、二溴十九碳烷、二溴環戊烷、二溴環己烷、二溴環庚烷、二溴環辛烷、二溴甲基環戊烷、二溴乙基環戊烷、二溴甲基環己烷、二溴乙基環己烷、二溴丙基環己烷、二溴丁基環己烷、二溴戊基環己烷、二溴己基環己烷、二溴二甲基環己烷、二溴二乙基環己烷、二溴二丁基環己烷、二溴苯、二溴甲基苯、二溴乙基苯、二溴丁基苯、二溴戊基苯、二溴己基苯、二溴辛基苯、二溴聯苯、二溴聯三苯、二溴二苯基乙烷、二溴(甲基苯基)苯基乙烷、二溴二甲基聯苯、二溴苯甲基甲苯、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、二氟十二碳烷、二氟十四碳烷、二氟十五碳烷、二氟十六碳烷、二氟十八碳烷、二氟十九碳烷、二氟環戊烷、二氟環己烷、二氟環庚烷、二氟環辛烷、二氟甲基環戊烷、二氟乙基環戊烷、二氟甲基環己烷、二氟乙基環己烷、二氟丙基環己烷、二氟丁基環己烷、二氟戊基環己烷、二氟己基環己烷、二氟二甲基環己烷、二氟二乙基環己烷、二氟二丁基環己烷、二氟苯、二氟甲基苯、二氟乙基苯、二氟丁基苯、二氟戊基苯、二氟己基苯、二氟辛基苯、二氟聯苯、二氟聯三苯、二氟二苯基乙烷、二氟(甲基苯基)苯基乙烷、二氟二甲基聯苯、二氟苯甲基甲苯、二氟萘、

二氟甲基萘、二氟乙基萘、二氟丁基萘及該等之構造異構體等。

【0098】化合物 G 為化合物 A 至化合物 E 之碳原子一部分或全部經矽原子取代之化合物，具體而言可列舉四乙基矽烷、四丁基矽烷、四己基矽烷、四環己基矽烷、四苯基矽烷、二甲基二丁基矽烷、二甲基二環己基矽烷、二甲基二苯基矽烷、六甲基環三矽氧烷、六乙基環三矽氧烷、六環己基環三矽氧烷、三甲基三環己基環三矽氧烷、三甲基三苯基環三矽氧烷、六苯基環三矽氧烷、八甲基環四矽氧烷、八乙基環四矽氧烷、八環己基環四矽氧烷、四甲基四環己基環四矽氧烷、四甲基四苯基環四矽氧烷、八苯基環四矽氧烷、八甲基三矽氧烷、十甲基四矽氧烷、四甲基四苯基三矽氧烷、五甲基五苯基四矽氧烷及該等之構造異構體等。

【0099】該等中，如化合物 F 之含有鹵素原子之化合物在本實施形態聚異氰酸酯組成物之操作及保管條件下，有伴隨鹵素自由基之發生而引起非予期的副反應的情況。又，如化合物 C、化合物 D、化合物 E 之具有醚鍵結或硫醚鍵結之化合物，根據條件而有生成氧化物或過氧化物的情況。從熱安定性之觀點而言，較好為化合物 A、化合物 B 或化合物 G。

【0100】〈聚異氰酸酯組成物〉

【0101】本實施形態之聚異氰酸酯組成物之特徵為含有聚異氰酸酯及與上述聚異氰酸酯不同且至少具有 1 個不飽和鍵之化合物或至少一種選自由烴化合物、醚化合物、硫醚化合物、鹵化烴化合物、含矽烴化合物、含矽醚化合物及含矽硫醚化合物所成群組之惰性化合物。

【0102】聚異氰酸酯組成物有複數種之較佳實施形態。以下，

對於較佳之實施形態列舉例(I)至(III)之 3 例加以說明，惟，本發明不只限於該等例。

【0103】(I)含有聚異氰酸酯及聚異氰酸酯以外之至少具有 1 個不飽和鍵之化合物(不飽和鍵化合物)之聚異氰酸酯組成物。

【0104】聚異氰酸酯之含量以聚異氰酸酯之全質量基準計，在 97 質量%以上，不飽和鍵化合物之含量在 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下。

【0105】根據本實施形態，可提供抑制聚異氰酸酯在蒸餾精製中著色之方法。於本實施形態之方法，在蒸餾精製之前，在聚異氰酸酯中添加以聚異氰酸酯之全質量基準計，2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下之不飽和鍵化合物。藉此，在使用上述聚異氰酸酯組成物進行蒸餾精製時，可充分抑制著色。

【0106】在本實施形態之聚異氰酸酯組成物中，聚異氰酸酯之含量在 97 質量%以上，較好在 98 質量%以上。又，聚異氰酸酯之含量可在 99.5 質量%以下，亦可在 99 質量%以下。

【0107】不飽和鍵化合物之含量以聚異氰酸酯組成物之全質量基準計，在 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下(0.0002 質量%以上 1 質量%以下)。

【0108】通常，不飽和鍵化合物有不飽和鍵容易被氧化之傾向，作為混入物之不飽和鍵化合物容易成為著色的原因。惟，於本實施形態中之不飽和鍵化合物，則係在聚異氰酸酯蒸餾精製時有效作用，發揮抑制蒸餾精製之聚異氰酸酯著色之效果。

【0109】表現該等效果之機構尚不明，認為是不飽和鍵化合物與成為氧原子等著色原因之化合物選擇性作用，抑制聚異氰酸

酯著色。另一方面，認為經由不飽和鍵化合物與氧原子等著色原因之化合物進行反應，產生源自不飽和化合物之著色物，惟，由於該著色物與聚異氰酸酯可經由蒸餾分離，在蒸餾精製後之聚異氰酸酯中，可充分抑制因該著色物混入引起之著色。

【0110】爲了抑制聚異氰酸酯之著色，雖然不飽和鍵化合物之含量多者較佳，惟，另一方面，不飽和鍵化合物之含量若太多，則有聚異氰酸酯與不飽和鍵化合物之蒸餾精製效率降低，聚異氰酸酯之精製物收率降低之慮。因此，本實施形態中不飽和鍵化合物之含量在 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下，含有在該等範圍之不飽和鍵化合物之聚異氰酸酯，可邊充分維持蒸餾精製效率邊充分抑制聚異氰酸酯之著色。

【0111】從更進一步抑制聚異氰酸酯著色之觀點而言，不飽和鍵化合物之含量較好在 3.0 質量 ppm 以上，更好在 5.0 質量 ppm 以上，最好在 10 質量 ppm 以上。

【0112】又，從蒸餾精製更進一步之效率化觀點而言，不飽和鍵化合物之含量較好在 5.0×10^3 質量 ppm 以下，更好在 3.0×10^3 質量 ppm 以下，最好在 1.0×10^3 質量 ppm 以下。

【0113】聚異氰酸酯組成物若另含有式(1)表示之化合物，則有更進一步抑制蒸餾精製中聚異氰酸酯著色之傾向。表現該等效果之機構尚不明，推測是因在聚異氰酸酯組成物蒸餾精製時，式(1)表示之化合物一部分進行熱分解，產生羥基化合物，該羥基化合物表現與抗氧化劑類似之機能。從該等觀點而言，上述式(1)中之 R^2 較好爲從芳族羥基化合物除去羥基之殘基。又，認為經由添加上述式(1)表示之化合物，產生源自羥基化合物之著色物，在產

生該著色物時，經由適當選擇上述式(1)表示之化合物，聚異氰酸酯與著色物經由蒸餾精製，可充分分離。爲了抑制聚異氰酸酯之著色，上述式(1)表示之化合物之含量多者較佳。

【0114】另一方面，式(1)表示之化合物之含量若太多，則有聚異氰酸酯與式(1)表示之化合物之蒸餾精製效率降低，聚異氰酸酯之精製物收率降低之慮。因此，於本實施形態中，聚異氰酸酯組成物中式(1)表示之化合物之含量以聚異氰酸酯組成物之全質量基準，較好在 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下。含有該等範圍之式(1)表示之化合物的聚異氰酸酯組成物可在充分維持蒸餾精製效率之同時亦充分抑制異氰酸酯之著色。

【0115】於異氰酸酯組成物中，從更進一步抑制聚異氰酸酯著色之觀點而言，式(1)表示之化合物之含量更好在 3 質量 ppm 以上，最好在 5 質量 ppm 以上，又以在 10 質量 ppm 以上更好。

【0116】又，從蒸餾精製更進一步效率化之觀點而言，式(1)表示之化合物之含量更好在 5.0×10^3 質量 ppm 以下，最好在 3.0×10^3 質量 ppm 以下，又以在 1.0×10^3 質量 ppm 以下更好。

【0117】聚異氰酸酯組成物中含有之式(1)表示之化合物可只使用一種，亦可併用複數種。又，含有複數種式(1)表示之化合物時，式(1)表示之化合物之含量爲該複數種之合計量。

【0118】本實施形態中之聚異氰酸酯組成物可另含有上述惰性化合物。異構體存在時，可使用任何一種異構體，又，亦可使用該等異構體之混合物。後述之惰性化合物之含量表示異構體之合計含量。經由配合惰性化合物，可改善聚異氰酸酯組成物之流動性。

【0119】本實施形態之聚異氰酸酯組成物中惰性化合物之含量較好在可充分發揮上述效果，且不會妨礙蒸餾精製之範圍或不會損壞經精製之聚異氰酸酯之性能的範圍，具體而言，較好在 20 質量 ppm 以上 2.0×10^4 質量 ppm 以下。惰性化合物之含量從可使上述效果更有效之觀點而言，更好在 50 質量 ppm 以上，最好在 100 質量 ppm 以上，又可在 300 質量 ppm 以上更好。

【0120】從蒸餾精製更進一步效率化之觀點而言，惰性化合物之含量較好在 1.5×10^4 質量 ppm 以下，更好在 1.3×10^4 質量 ppm 以下，最好在 1.0×10^4 質量 ppm 以下。

【0121】〈經精製之聚異氰酸酯之製造方法〉

本實施形態相關之經精製之聚異氰酸酯之製造方法具備將聚異氰酸酯從上述之聚異氰酸酯組成物蒸餾精製，獲得經精製之聚異氰酸酯之步驟。

【0122】本實施形態中，作為蒸餾精製之方法可適用以往公知之二異氰酸酯之蒸餾精製方法。

【0123】進行聚異氰酸酯蒸餾精製之裝置及管線之材質只要對於起始物質或反應物質無惡影響，可使用公知之任何一種材質。該裝置及管線之材質，較好使用例如 SUS304、SUS316、SUS316L 等，較便宜。

【0124】又，蒸餾裝置之形式並無特別限制，可使用公知之蒸餾裝置。蒸餾裝置可使用例如包含多段蒸餾塔、連續多段蒸餾塔及填充塔之任何一種之蒸餾裝置、將該等組合之蒸餾裝置等公知之種種蒸餾裝置。

【0125】多段蒸餾塔表示具有蒸餾之理論段數在 3 段以上之

多段之蒸餾塔。多段蒸餾塔可適當使用例如可連續蒸餾者。又，理論段數太多時有該多段蒸餾塔變成巨大之塔，工業上實施困難之情況，所以理論段數較好作成在 500 段以下。

【0126】 作為多段蒸餾塔，只要是使用例如泡罩塔盤、多孔板塔盤、紙漿塔盤、逆流塔盤等塔盤之塔盤塔方式者或是填充拉西環(Raschig Ring)、勒辛環(Lessing ring)、鮑爾環(Pall Ring)、鞍型填料(berl saddle)、矩鞍型填料(Intalox saddle)、狄克松環(Dixon packing)、網鞍填料(McMahon packing)、海利-帕克填料(heli pack)、祖爾策填料(sulzer packing)、板波紋填料(mella pack)等各種填充物之填充塔方式者等通常作為多段蒸餾塔使用者均可使用。另，亦可使用將塔盤部分與填充填充物之部分合併，具有塔盤-填充混合塔方式者。

【0127】 進行蒸餾精製之壓力可對應供給至實施蒸餾精製之蒸餾裝置之聚異氰酸酯組成物之組成、溫度、蒸餾裝置之種類等做適當之變更，可在減壓下、大氣壓下或加壓下進行，通常，較好在 0.01kPa 至 10MPa(絕對壓)之範圍實施，若考慮到工業上實施之容易性，更好在 0.1kPa 至 1MPa(絕對壓)之範圍，最好在 0.5kPa 至 50kPa(絕對壓)之範圍。

【0128】 進行蒸餾精製之溫度可對應供給至實施蒸餾精製之蒸餾裝置之聚異氰酸酯組成物之組成、溫度、蒸餾裝置之種類等做適當之變更，惟，若太高溫，則有聚異氰酸酯熱變性之情況，另一方面，若太低溫，則必需有冷卻用之新設備，在工業上實施不容易，所以，較好在 50℃ 至 350℃ 之範圍，更好在 80℃ 至 300℃，最好在 100℃ 至 250℃ 之範圍進行。

【0129】於上述方法中，爲了調製聚異氰酸酯組成物，可添加不飽和鍵化合物以外之成分。例如，在蒸餾精製前，在聚異氰酸酯組成物中另添加以聚異氰酸酯組成物之全質量基準計，在 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下之式(1)表示之化合物。

【0130】又，於上述方法中，在蒸餾精製前可在聚異氰酸酯中另添加以聚異氰酸酯之全質量基準計，在 20 質量 ppm 以上 2.0×10^4 質量 ppm 以下之惰性化合物(至少一種選自由化合物 A 至化合物 G 所成群組之化合物)。

● 【0131】本實施形態係有關經由上述方法製造、經精製之聚異氰酸酯。本實施形態生成之聚異氰酸酯可充分抑制源自蒸餾精製時之加熱等之著色，可適用於重視外觀等品質之用途。

【0132】以下，對於本實施形態做更具體的敘述。

● 【0133】(聚異氰酸酯組成物)

本實施形態之聚異氰酸酯組成物含有具有異氰酸酯基之聚異氰酸酯及 α -甲基苯乙烯。在聚異氰酸酯組成物中，聚異氰酸酯之含量以聚異氰酸酯組成物之全質量基準計，在 97 質量%以上， α -甲基苯乙烯之含量以聚異氰酸酯組成物之全質量基準計，在 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm (0.0002 質量%以上 1 質量%以下)。

【0134】通常，芳族化合物，尤其是苯乙烯等具有不飽和鍵之芳族化合物有容易被氧化的傾向，多數情況作爲混入物之芳族化合物成爲著色之原因。惟，於本實施形態中， α -甲基苯乙烯在聚異氰酸酯蒸餾分離時有效作用，發揮抑制蒸餾分離之聚異氰酸酯著色之效果。

【0135】表現該等效果之機構尙不明，認爲是 α -甲基苯乙烯

與成爲氧原子等著色原因之化合物選擇性作用，抑制聚異氰酸酯之著色。又，經由 α -甲基苯乙烯與著色原因之化合物之反應，產生源自 α -甲基苯乙烯之著色物，由於該著色物與聚異氰酸酯經由蒸餾分離即可充分分離，在蒸餾分離後之聚異氰酸酯中充分抑制因該著色物混入之著色。

【0136】爲了抑制聚異氰酸酯之著色， α -甲基苯乙烯之含量多者較佳，惟，另一方面， α -甲基苯乙烯之含量若太多，則有聚異氰酸酯與 α -甲基苯乙烯之蒸餾分離效率降低，聚異氰酸酯之精製物收率降低之慮。因此，本實施形態中 α -甲基苯乙烯之含量在 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下，含有該等範圍之 α -甲基苯乙烯之聚異氰酸酯組成物，可在充分維持蒸餾精製效率之同時亦充分抑制聚異氰酸酯之著色。

【0137】於聚異氰酸酯組成物中，從更進一步抑制聚異氰酸酯著色之觀點而言， α -甲基苯乙烯之含量較好在 3.0 質量 ppm 以上，更好在 5.0 質量 ppm 以上，最好在 10 質量 ppm 以上。

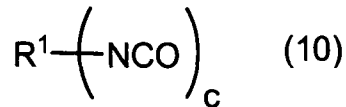
【0138】從蒸餾分離更進一步效率化之觀點而言， α -甲基苯乙烯之含量較好在 5.0×10^3 質量 ppm 以下，更好在 3.0×10^3 質量 ppm 以下，最好在 1.0×10^3 質量 ppm 以下。

【0139】本實施形態中之聚異氰酸酯並無特別限制，例如，可對應目的而使用可蒸餾精製之聚異氰酸酯。例如，從可使用於要求耐候性或耐熱黃變性之用途之觀點而言，可選擇脂肪族二異氰酸酯及/或脂環式二異氰酸酯。又，以使用於不要求耐候性等之領域之目的，可選擇芳族二異氰酸酯。

【0140】從更顯著發揮本發明效果之觀點而言，聚異氰酸酯

可為具有 2 個以上異氰酸酯基之聚異氰酸酯，可為具有 2 至 4 個異氰酸酯基之聚異氰酸酯，亦可為具有 2 個異氰酸酯基之聚異氰酸酯。又，聚異氰酸酯可為下述式(1)表示之化合物。

【0141】



【0142】式中，c 表示 2 至 4 之整數，R¹ 表示 c 價之有機基。

【0143】R¹ 可列舉例如脂肪族烴基、脂環式烴基(具有脂環基之烴基)、芳族烴基(具有芳環之烴基)。

【0144】脂肪族烴基可列舉例如碳原子數 1 至 40(較好 4 至 30)之基。又，脂肪族烴基之具體例可列舉從丁烷(各異構體)、戊烷(各異構體)、己烷(各異構體)、庚烷(各異構體)、辛烷(各異構體)、癸烷(各異構體)、十二碳烷(各異構體)、十八碳烷(各異構體)等之脂肪族烴除去 c 個氫原子之基。

【0145】脂環式烴基可列舉例如碳原子數 6 至 40(較好 8 至 30)之基。又，脂環式烴基之具體例可列舉從環己烷、二甲基環己烷(各異構體)、四甲基環己烷(各異構體)、二環己基甲烷、環庚烷、環辛烷等之脂環式烴除去 c 個氫原子之基。

【0146】芳族烴基可列舉例如碳原子數 6 至 40(較好 8 至 30)之基。又，芳族烴基之具體例可列舉從苯、甲苯、二甲苯(各異構體)、萘、二苯基甲烷、聯苯等之芳族烴除去 c 個氫原子之基。

【0147】又，R¹ 可為上述基中經鹵素原子、烷氧基、烷氧基羰基等取代基取代之基。

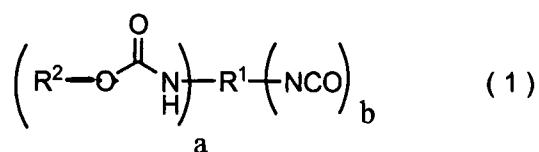
【0148】聚異氰酸酯之具體例可列舉四亞甲基二異氰酸酯、

五亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-二異氰酸基己烷、離胺酸二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸基甲基)-環己烷、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯(各異構體)、離胺酸三異氰酸酯等。該等中，從適用於要求耐候性及耐熱黃變性之用途且在工業上容易取得之觀點而言，較好為六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯。又，聚異氰酸酯可單獨使用，亦可併用複數種。

【0149】在本實施形態之聚異氰酸酯組成物中，聚異氰酸酯之含量在 97 質量%以上，較好在 98 質量%以上。又，聚異氰酸酯之含量可在 99.5 質量%以下，亦可在 99 質量%以下。

【0150】本實施形態之聚異氰酸酯組成物另可含有聚異氰酸酯之異氰酸酯基一部分或全部與苯酚(phenol)進行反應形成胺基甲酸酯鍵結之化合物。亦即，聚異氰酸酯為式(10)表示之化合物時，聚異氰酸酯組成物可另含有下述式(1)表示之化合物。

【0151】



【0152】式中， R^1 與式(10)中之 R^1 同意義， R^2 為 1 價之有機基、 a 表示 1 至 4 之整數， b 表示 0 至 3 之整數， a 與 b 之和與式(10)中之 c 同值($a + b = c$)。

【0153】聚異氰酸酯組成物除了 α -甲基苯乙烯之外，若含有式(1)表示之化合物，則有在蒸餾分離中聚異氰酸酯之著色被更進一步抑制之傾向。表現該等效果之機構尚未明，推測是因在聚異

氰酸酯組成物蒸餾分離時，式(1)表示之化合物一部分進行熱分解，例如在式(1)中之 R^2 為苯基時產生苯酚，該苯酚表現類似抗氧化劑之機能。又，認為經由添加式(1)表示之化合物，產生源自苯酚之著色物，而認為即使在產生該著色物之情況，聚異氰酸酯與著色物經由蒸餾分離即可充分分離。

【0154】為了抑制聚異氰酸酯之著色，式(1)表示之化合物之含量多者較好，惟，另一方面，式(1)表示之化合物之含量若太多，則有聚異氰酸酯與式(1)表示之化合物之蒸餾分離效率降低，聚異氰酸酯之精製物收率降低之慮。因此，於本實施形態中，聚異氰酸酯組成物中式(1)表示之化合物之含量較好在 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下。含有在該等範圍之式(1)表示之化合物之聚異氰酸酯組成物可在充分維持蒸餾精製效率之同時亦充分抑制異氰酸酯之著色。

【0155】在聚異氰酸酯組成物中，從更進一步抑制聚異氰酸酯著色之觀點而言，式(1)表示之化合物之含量更好在 3 質量 ppm 以上，最好在 5 質量 ppm 以上，又以在 10 質量 ppm 以上更佳。

【0156】又，從蒸餾分離更進一步效率化之觀點而言，式(1)表示之化合物之含量更好在 5.0×10^3 質量 ppm 以下，最好在 3.0×10^3 質量 ppm 以下，又以在 1.0×10^3 質量 ppm 以下更佳。

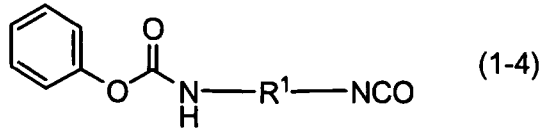
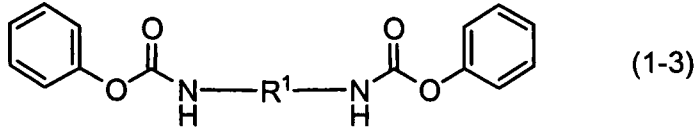
【0157】聚異氰酸酯組成物可只含有一種式(1)表示之化合物，亦可含有複數種。又，含有複數種式(1)表示之化合物時，式(1)表示之化合物之含量為該複數種之合計量。

【0158】聚異氰酸酯為具有 2 個異氰酸酯基之化合物時(亦即，式(10)中之 c 為 2， R^1 為 2 價之有機基時)，式(1)表示之化合

物可列舉下述式(1-3)表示之化合物及下述式(1-4)表示之化合物。

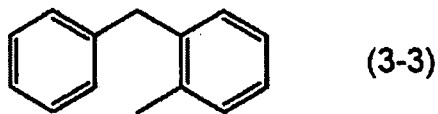
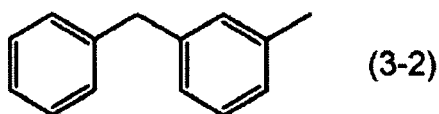
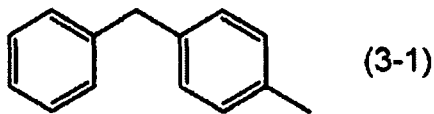
又，式中， R^1 表示與式(1)中之 R^1 相同之2價有機基。

【0159】



【0160】本實施形態相關之聚異氰酸酯組成物可另含有苯甲基甲苯。此處，苯甲基甲苯有下述式(3-1)、(3-2)及(3-3)表示之3種異構體存在，於本實施形態中，苯甲基甲苯可使用該等中之任何一種異構體，亦可使用該等異構體之混合物。又，後述之苯甲基甲苯之含量表示異構體之合計含量。

【0161】



【0162】經由配合苯甲基甲苯，可改善聚異氰酸酯組成物之流動性。又，聚異氰酸酯組成物含有式(1)表示之化合物時，由於另含有苯甲基甲苯，可提昇聚異氰酸酯組成物中式(1)表示之化合物之溶解性。

【0163】聚異氰酸酯組成物中苯甲基甲苯之含量，在可充分

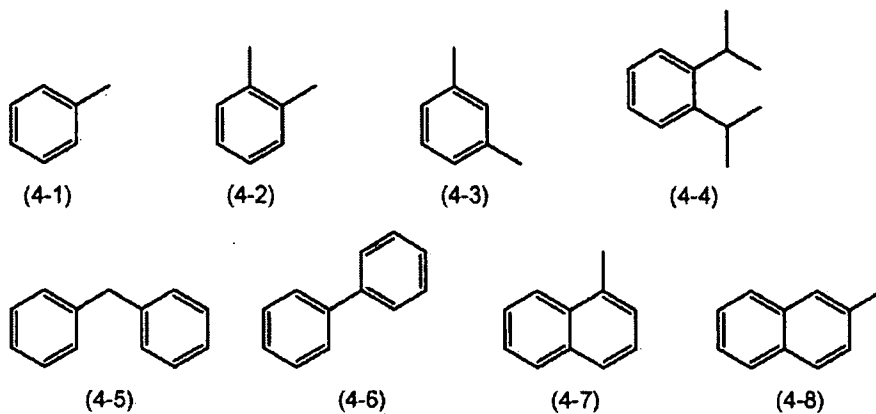
發揮上述之效果且不會妨礙蒸餾分離、不會損壞聚異氰酸酯精製物性能之範圍，較好係在 20 質量 ppm 以上 2.0×10^4 質量 ppm 以下。

【0164】苯甲基甲苯之含量從更有效的獲得上述效果之觀點而言，較好在 50 質量 ppm 以上，更好在 100 質量 ppm 以上，最好在 300 質量 ppm 以上。

【0165】又，從蒸餾分離更進一步效率化之觀點而言，苯甲基甲苯之含量較好在 1.5×10^4 質量 ppm 以下，更好在 1.3×10^4 質量 ppm 以下，最好在 1.0×10^4 質量 ppm 以下。

【0166】又，市售之苯甲基甲苯等有含有下述式(4-1)至(4-8)表示之化合物之情況，於本實施形態，可將含有該等化合物之苯甲基甲苯以原狀使用，亦可使用經由蒸餾精製等精製之苯甲基甲苯。又，該等化合物之含量對於苯甲基甲苯 100 質量份，較好在 5 質量份以下。

【0167】



【0168】(經精製之聚異氰酸酯之製造方法)

本實施形態相關之經精製之聚異氰酸酯(以下，根據情況，亦稱為「聚異氰酸酯精製物」。)之製造方法為具備將聚異氰酸酯從上述之聚異氰酸酯組成物中蒸餾分離，獲得聚異氰酸酯精製物之步驟。

【0169】於本實施形態中，蒸餾分離之方法可適用以往公知之聚異氰酸酯之蒸餾分離方法。

【0170】進行聚異氰酸酯蒸餾分離之裝置及管線之材質只要對於起始物質或反應物質無惡影響，可使用公知之任何一種材質。該材質較好使用例如 SUS304、SUS316、SUS316L 等，較便宜。

【0171】又，蒸餾裝置之形式並無特別限制，可使用公知之蒸餾裝置。蒸餾裝置可使用含有例如多段蒸餾塔、連續多段蒸餾塔及填充塔中之任何一種蒸餾裝置、將該等組合之蒸餾裝置等公知之種種蒸餾裝置。

【0172】多段蒸餾塔表示具有蒸餾之理論段數在 3 段以上之多段之蒸餾塔。多段蒸餾塔可適當使用例如可連續蒸餾者。又，理論段數太多時有該多段蒸餾塔變成巨大之塔，工業上實施困難之情況，所以理論段數較好作成在 500 段以下。

【0173】作為多段蒸餾塔，只要是使用例如泡罩塔盤、多孔板塔盤、紙漿塔盤、逆流塔盤等塔盤之塔盤塔方式者或是填充拉西環、勒辛環、鮑爾環、鞍型填料、矩鞍型填料、狄克松環、網鞍填料、海利-帕克填料、祖爾策填料、板波紋填料等各種填充物之填充塔方式者等之通常作為多段蒸餾塔使用者均可使用。另，亦可使用將塔盤部分與填充填充物之部分合併，具有塔盤-填充混合塔方式者。

【0174】進行蒸餾精製之壓力可對應供給至實施蒸餾分離之蒸餾裝置之聚異氰酸酯組成物之組成、溫度、蒸餾裝置之種類等做適當之變更，可在減壓下、大氣壓下或加壓下進行，通常，較好在 0.01kPa 至 10MPa(絕對壓)之範圍實施，若考慮到工業上實施

之容易性，更好在 0.1kPa 至 1MPa(絕對壓)之範圍，最好在 0.5kPa 至 50kPa(絕對壓)之範圍。

【0175】進行蒸餾分離之溫度可對應供給至實施蒸餾分離之蒸餾裝置之聚異氰酸酯組成物之組成、溫度、蒸餾裝置之種類等做適當之變更，惟，若太高溫，則有聚異氰酸酯熱變性之情況，另一方面，若太低溫，則必需有冷卻用之新設備，在工業上實施不容易，所以，較好在 50℃ 至 350℃ 之範圍，更好在 80℃ 至 300℃，最好在 100℃ 至 250℃ 之範圍進行。

● 【0176】以上，對於本發明之較佳實施形態加以說明，惟，本發明不只限於上述之實施形態。

● 【0177】例如，本發明之一態樣係有關抑制在具有異氰酸酯基之聚異氰酸酯在蒸餾精製中著色之方法。於本態樣之方法，係在蒸餾精製之前，在聚異氰酸酯中添加以聚異氰酸酯之全質量基準計，在 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下之 α -甲基苯乙烯。經由此，可充分抑制為了調製上述異氰酸酯組成物，而在蒸餾精製中之著色。

● 【0178】於上述方法，為了調製上述之聚異氰酸酯組成物，可添加 α -甲基苯乙烯以外之成分。例如，在上述方法中，在蒸餾精製之前，在聚異氰酸酯中可另添加以聚異氰酸酯之全質量基準計，在 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下之式(1)表示之化合物。

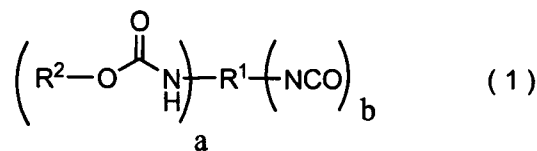
【0179】又，於上述方法中，在蒸餾精製之前，在聚異氰酸酯中可添加以聚異氰酸酯之全質量基準計，在 20 質量 ppm 以上 2.0×10^4 質量 ppm 以下之苯甲基甲苯。

【0180】又，本發明之其他態樣係有關經由上述經精製之聚異氰酸酯之製造方法製造之經精製之聚異氰酸酯(聚異氰酸酯精製物)。本態樣之聚異氰酸酯精製物由於係以上述之方法獲得者，係充分抑制源自蒸餾分離時之加熱等之著色，可作為外觀品質為重要之用途使用之聚異氰酸酯。

【0181】(II)含有聚異氰酸酯及下述式(1)表示之化合物之聚異氰酸酯組成物。

本實施形態之聚異氰酸酯組成物含有以其全質量基準計，在 97 質量%以上之聚異氰酸酯及 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下之下述式(1)表示之化合物。

【0182】



式中， R^1 表示與上述式(10)定義之 R^1 同意義之基， R^2 表示 1 價之有機基， a 表示 1 至 5 之整數， b 表示 0 至 4 之整數， a 與 b 之和為 c ，且 c 為 2 至 5 之整數。)

【0183】本實施形態相關之聚異氰酸酯組成物在將上述組成物中含有之聚異氰酸酯進行聚合，製造異氰酸酯聚合物時，及製造含有該異氰酸酯聚合物之組成物時有效。又，上述異氰酸酯聚合物亦可含有胺基甲酸酯鍵結(式(9)表示之構造)、脲基甲酸酯鍵結(式(6)表示之構造)、縮二脲鍵結(式(4)表示之構造)、三聚異氰酸酯鍵結(式(3)表示之構造)等。

【0184】於本實施形態相關之聚異氰酸酯組成物中，聚異氰酸酯之含量以聚異氰酸酯組成物之全質量基準計，在 97 質量%以

上，較好在 98 質量%以上。又，聚異氰酸酯之含量可在 99.5 質量%以下，亦可在 99 質量%以下。

【0185】於本實施形態相關之聚異氰酸酯組成物中，上述式(1)表示之化合物對於聚異氰酸酯 100 質量份，較好在 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下。

【0186】本實施形態相關之聚異氰酸酯組成物在聚異氰酸酯與多元醇之反應中，可發揮效果而效率佳的獲得異氰酸酯聚合物。本發明人等驚奇的發現，經由使聚異氰酸酯與多元醇之反應在添加規定量之式(1)表示之化合物之反應系中進行，可提昇聚異氰酸酯與多元醇反應(尤其是生成胺基甲酸酯化合物之縮合聚合反應)之反應速度，可提昇異氰酸酯聚合物之製造效率。

【0187】發揮該等效果之機構尚不明，本發明人等推測係因式(1)表示之化合物具有之胺基甲酸酯鍵結(-NHCOO-)促進聚異氰酸酯與多元醇之反應。因此，使式(1)表示之化合物之含量對於聚異氰酸酯 100 質量份為 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下，更提高促進聚異氰酸酯與多元醇反應之反應效果。又，令人驚奇的是，經由聚異氰酸酯與多元醇之反應，雖亦生成胺基甲酸酯鍵結，惟，該胺基甲酸酯鍵結幾乎看不到促進反應之效果。

【0188】從更提昇反應速度之觀點而言，式(1)表示之化合物之添加量，對於聚異氰酸酯 100 質量份較好在 3.0×10^{-4} 質量份以上，更好在 5.0×10^{-4} 質量份以上，最好在 1.0×10^{-3} 質量份以上。

【0189】又，從充分抑制經由式(1)表示之化合物之異氰酸酯聚合物著色之觀點而言，式(1)表示之化合物之添加量，對於聚異氰酸酯 100 質量份較好在 0.5 質量份以下，更好在 0.3 質量份以

下，最好在 0.1 質量份以下。

【0190】於上述反應系中，可只添加一種式(1)表示之化合物，亦可添加複數種。又。添加複數種式(1)表示之化合物時，式(1)表示之化合物之添加量為該複數種之合計量。

【0191】於本實施形態中，在聚異氰酸酯與多元醇反應之反應系中可另添加不飽和鍵化合物。經由添加不飽和鍵化合物，尤其發揮促進脲基甲酸酯化反應(在胺基甲酸酯鍵結中加成異氰酸酯之反應)之效果。

● 【0192】上述多元醇表示在 1 分子中含有 2 個以上羥基之化合物。該等多元醇包含例如 2 元醇類至 8 元醇類。

● 【0193】2 元醇類可列舉例如乙二醇、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。

【0194】3 元醇類可列舉例如丙三醇、三羥甲基丙烷等。4 元醇類可列舉例如二丙三醇、二-三羥甲基丙烷、五赤蘚醇、二-五赤蘚醇、D-蘇糖醇等。5 元醇類可列舉例如 L-阿拉伯糖醇、核糖醇、木糖醇、L-鼠李糖醇等。6 元醇類可列舉 D-葡萄糖醇、D-甘露糖醇、半乳糖醇等。7 元醇可列舉海藻糖醇等。8 元醇可列舉例如蔗糖、麥芽糖、龍膽二糖、乳糖、蜜二糖等。另，亦可使用在該等多元醇中加成 ϵ -己內酯等之化合物。本實施形態中使用之多

元醇每 1 分子羥基數之平均值較好為 2 至 8，更好為 2 至 6，最好為 2 至 4。

【0195】脲基甲酸酯化反應雖只有加熱亦可進行反應，惟，通常需在 150°C 以上之溫度加熱數小時以上，在該高溫經過長小時之熱履歷，有獲得之異氰酸酯聚合物之組成物被著色之情況。為了解決該課題，大多數之情況在催化劑存在下實施，經由添加不飽和鍵化合物促進反應，可降低進行脲基甲酸酯化反應必要之催化劑之量。

【0196】為了促進脲基甲酸酯化反應，認為應使用多量的催化劑。惟，在脲基甲酸酯化反應中，若使用多量催化劑，則有反應完成後為了除去催化劑之殘渣，需要勞力的情況，又，亦有催化劑之殘渣成為製品之異氰酸酯聚合物著色之要因之情況。如上所述，異氰酸酯聚合物在如汽車或資訊家電之表面塗層用途，要求高品質之外觀及優越之耐候性、耐久性之用途被使用的情況多，所以異氰酸酯聚合物之著色成為很大的問題。本實施形態相關之聚異氰酸酯組成物經由添加不飽和鍵化合物，可促進脲基甲酸酯化反應且同時降低催化劑之使用量，可充分抑制異氰酸酯聚合物之著色。

【0197】添加不飽和鍵化合物發揮該等效果之機構尚不明，本發明人等推測係因不飽和鍵配位於催化劑，提高催化劑活性。

【0198】從經由添加不飽和鍵化合物獲得充分效果之觀點而言，不飽和鍵化合物之添加量，對於聚異氰酸酯 100 質量份較好在 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下。

【0199】又，不飽和鍵化合物之添加量從可更進一步促進脲

基甲酸酯化反應觀點而言，對於聚異氰酸酯 100 質量份更好在 3.0×10^{-4} 質量份以上，最好在 5.0×10^{-4} 質量份以上，又以在 1.0×10^{-3} 質量份以上更佳。

【0200】又，從防止著色之觀點而言，不飽和鍵化合物之添加量對於聚異氰酸酯 100 質量份更好在 0.5 質量份以下，最好在 0.3 質量份以下，又以在 0.1 質量份以下更佳。

【0201】於本實施形態，在聚異氰酸酯與多元醇化合物之反應系中可另添加惰性化合物。經由添加惰性化合物，提昇反應系中聚異氰酸酯之溶解性，更進一步提昇反應效率。又，添加惰性化合物在反應後可發揮使未反應之聚異氰酸酯容易蒸餾除去之效果。此時，惰性化合物之添加量從更有效的獲得上述效果之觀點而言，對於聚異氰酸酯 100 質量份較好在 5.0×10^{-3} 質量份以上，更好在 1.0×10^{-2} 質量份以上，最好在 3.0×10^{-3} 質量份以上。

【0202】又，爲了避免惰性化合物混入異氰酸酯聚合物中，惰性化合物之添加量對於聚異氰酸酯 100 質量份較好在 1.5 質量份以下，更好在 1.3 質量份以下，最好在 1.0 質量份以下。

【0203】以下，對於本實施形態使用聚異氰酸酯組成物製造異氰酸酯聚合物之方法或其效果做具體的說明。

【0204】〈胺基甲酸酯型異氰酸酯聚合物之製造方法〉

於本實施形態，經由聚異氰酸酯與多元醇化合物之胺基甲酸酯化反應(縮合聚合反應)獲得胺基甲酸酯化合物，接著經由聚異氰酸酯與胺基甲酸酯化合物之脲基甲酸酯化反應(在胺基甲酸酯鍵結加成異氰酸酯之反應)獲得脲基甲酸酯化合物。

【0205】於本實施形態中，胺基甲酸酯化反應與脲基甲酸酯

化反應可同時進行，亦可在進行胺基甲酸酯化反應後經由在反應系中另添加脲基甲酸酯化催化劑，進行脲基甲酸酯化反應。

【0206】供給反應之聚異氰酸酯與多元醇化合物之比率，在將多元醇化合物羥基之莫耳數作為 1 時，聚異氰酸酯之異氰酸酯基之莫耳數較好為 3 至 100 之比率。聚異氰酸酯之異氰酸酯基之莫耳數之下限值較好為 6，更好為 8，最好為 10。又，上限值較好為 80，更好為 60，最好為 30。只要異氰酸酯基過剩為 3 以上，即可製造低黏度之異氰酸酯聚合物。又，聚異氰酸酯之異氰酸酯基之莫耳數只要在 100 以下，即可確保充分之生產效率。

【0207】胺基甲酸酯化反應較好為 20°C 至 200°C。胺基甲酸酯化反應溫度之下限值更好為 40°C，最好為 50°C，又以 60°C 最佳。又，胺基甲酸酯化反應溫度之上限值更好為 160°C，最好為 140°C，又以 120°C 最佳。反應時間較好為 10 分鐘至 24 小時，更好為 15 分鐘至 15 小時，最好為 20 分鐘至 10 小時。反應溫度只要在 20°C 以上，即可獲得充分之反應速度，只要在 200°C 以下。即可抑制著色。胺基甲酸酯化反應可以無催化劑實施，亦可在錫系、胺系等催化劑存在下實施。

【0208】脲基甲酸酯化反應可使用公知之脲基甲酸酯化催化劑進行。較佳催化劑之例可為含鉛化合物、含鋅化合物、含錫化合物、含鋇化合物、含鉍化合物、含鋰化合物。該等催化劑可單獨使用一種，亦可二種以上併用。較好為含鋅化合物、含鉛化合物、含錫化合物或含鋇化合物，更好為含鋇化合物。含鋇化合物之例可列舉環烷酸鋇及 2-乙基己酸鋇。該等由於比較便宜、在工業上容易取得且脲基甲酸酯化反應之選擇率高，尤其是安全性

高，特別佳。

【0209】於本實施形態中，脲基甲酸酯化催化劑之添加方法並無特別限制。例如可在製造胺基甲酸酯化合物之前，亦即，可在聚異氰酸酯與多元醇化合物之胺基甲酸酯化反應開始前添加，可在上述胺基甲酸酯化反應途中添加，亦可在經由胺基甲酸酯化反應，製造胺基甲酸酯化合物後添加。

【0210】又，添加方法可將所需量之脲基甲酸酯化催化劑一次添加，亦可分數次添加。又，亦可採用以一定之添加速度連續添加之方法。

【0211】脲基甲酸酯化反應通常在 20℃ 至 200℃ 之溫度進行。進行脲基甲酸酯化反應時反應溫度之下限值較好為 30℃，更好為 60℃，最好為 80℃。進行脲基甲酸酯化反應時反應溫度之上限值較好為 180℃，更好為 160℃。反應溫度只要在 20℃ 以上，不會引起副反應，可以適當之反應速度進行脲基甲酸酯化反應。又，反應溫度只要在 200℃ 以下，即有不易產生副反應及著色之傾向。

【0212】於製造異氰酸酯聚合物時之脲基甲酸酯化反應中，從胺基甲酸酯基變換為脲基甲酸酯基之變換率越高越好。變換率較好在 80% 以上，更好在 90% 以上，最好在 92% 以上。由於從胺基甲酸酯基變換為脲基甲酸酯基之變換率非常高，可在維持較低之黏度下提高異氰酸酯聚合物之異氰酸酯基數之平均值(f_n)。異氰酸酯基數之平均值(f_n)為異氰酸酯聚合物 1 分子所具有之異氰酸酯基數的統計平均值，以下述式計算。

異氰酸酯基數之平均值(f_n)=(異氰酸酯聚合物之數平均分子量×異氰酸酯基之質量%×0.01)/42

【0213】本實施形態獲得之含有脲基甲酸酯基之異氰酸酯聚合物之異氰酸酯基數之平均值較好在 2.5 以上，更好在 2.8 以上，最好在 3.0 以上，又以在 3.2 以上更佳。

【0214】異氰酸酯基數之平均值在 2.5 以上，可表現作為塗料用之硬化劑使用時之交聯性。胺基甲酸酯化反應及脲基甲酸酯化反應可在無溶劑中進行，惟，必要時可將乙酸丁酯、甲基乙基甲酮、甲苯、二甲苯、烴系溶劑、芳族系溶劑等與異氰酸酯基不具有反應性之有機溶劑作為溶劑使用。

● 【0215】聚異氰酸酯與多元醇化合物之反應之進行係經由測定反應混合物之異氰酸酯基之濃度或是測定折射率即可追蹤。

【0216】脲基甲酸酯化反應可經由於室溫冷卻或是添加反應停止劑將反應停止。使用脲基甲酸酯化催化劑時，經由添加反應停止劑將反應停止者，由於異氰酸酯聚合物之安定性變佳，較好。

● 【0217】反應停止劑之添加量對於脲基甲酸酯化催化劑為 0.2 至 100 倍之莫耳量，較好為 0.5 至 50 倍之莫耳量，更好為 1.0 至 20 倍之莫耳量。只要在 0.2 倍以上，則可使脲基甲酸酯化催化劑充分失去活性。又，只要在 100 倍以下，則可充分抑制因反應停止劑之殘渣導致含有異氰酸酯聚合物之組成物發生混濁等。

【0218】反應停止劑只要可使脲基甲酸酯化催化劑失去活性者即可，並無特別限制。反應停止劑之例可列舉磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸等顯示磷酸酸性之化合物；磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸之單烷基酯或二烷基酯；單氯乙酸等之鹵化乙酸；苯醯氯；磺酸酯；硫酸；硫酸酯；離子交換樹脂；螯合劑等。

【0219】又，在工業上，作為反應停止劑，就不易腐蝕不銹

鋼之點，以磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸、磷酸單烷基酯或磷酸二烷基酯較佳。磷酸單酯及磷酸二酯可列舉例如磷酸單乙酯、磷酸二乙酯、磷酸單丁酯、磷酸二丁酯、磷酸單(2-乙基己基)酯、磷酸二(2-乙基己基)酯等。

【0220】另，實質上不含水之磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸作為反應停止劑更佳。使用實質上不含水之反應停止劑時，由於反應停止劑與催化劑之反應生成物變得容易析出，有在含有異氰酸酯聚合物之組成物中，反應停止劑與催化劑之反應生成物變得不易殘留之效果。

【0221】另，若使用實質上不含水之反應停止劑，則可抑制水與異氰酸酯反應生成物之生成，有不易發生含有異氰酸酯聚合物之組成物之黏度上昇，對於有機溶劑之稀釋性不易降低之效果。又，「實質上不含水」之用語為只要有表現上述效果之程度，即使含有水亦可，具體而言，對於反應停止劑可含有未達 5.0 質量%，較好未達 2.0 質量%，更好未達 0.50 質量%之水。

【0222】又，使用脲基甲酸酯化催化劑時之另一較佳反應停止方法為經由吸附劑吸附催化劑之方法。又，亦可將吸附劑與上述反應停止劑組合，將反應停止。上述吸附劑之例可列舉矽膠、活性碳及活性氧化鋁。吸附劑之添加量對於反應使用之聚異氰酸酯之質量，較好為 0.05 至 10 質量%。

【0223】反應完成後未反應之聚異氰酸酯及溶劑可經由薄膜蒸餾法、溶劑萃取法等處理，從含有異氰酸酯聚合物之組成物分離。

【0224】進行上述處理，較好將含有異氰酸酯聚合物之組成

物中含有之聚異氰酸酯濃度控制在 1 質量%以下。含有上述異氰酸酯聚合物之組成物中聚異氰酸酯濃度之上限值較好在 0.7 質量%以下，更好在 0.5 質量%以下，最好在 0.3 質量%以下。聚異氰酸酯濃度在上述上限值以下，可更降低含有異氰酸酯聚合物之組成物之毒性，可提昇安全性。

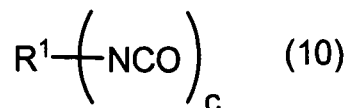
【0225】於本實施形態可以一個反應器進行胺基甲酸酯化反應及脲基甲酸酯化反應。又，於本實施形態亦可將兩個反應器連結，分為胺基甲酸酯化反應之步驟及脲基甲酸酯化反應之步驟實施。另，於本實施形態亦可經由將數個反應器縱列方向並列配置，連續實施。

【0226】以下，對於本實施形態做更具體的敘述。

【0227】(聚異氰酸酯組成物)

本實施形態相關之聚異氰酸酯組成物為經由使式(1)表示之異氰酸酯化合物與具有 2 個以上羥基之多元醇化合物反應而獲得，係含有具有至少 1 個脲基甲酸酯基及 2 個以上異氰酸酯基之脲基甲酸酯化合物。

【0228】



【0229】式中，c 表示 2 至 4 之整數，R¹ 表示 c 價之有機基。

【0230】異氰酸酯化合物只要是式(10)表示之化合物即可，並無特別限制，可對應目的之聚異氰酸酯組成物適當變更。例如，從獲得可適用於要求耐候性用途之聚異氰酸酯組成物之觀點而言，較好為脂肪族二異氰酸酯及/或脂環式二異氰酸酯。又，以適

用於未要求耐候性等領域之目的，可選擇芳族二異氰酸酯。

【0231】 R^1 可列舉例如脂肪族烴基、脂環式烴基(具有脂環基之烴基)、芳族烴基(具有芳環之烴基)。

【0232】脂肪族烴基可列舉例如碳原子數 1 至 40(較好 4 至 30)之基。又，脂肪族烴基之具體例可列舉從丁烷(各異構體)、戊烷(各異構體)、己烷(各異構體)、庚烷(各異構體)、辛烷(各異構體)、癸烷(各異構體)、十二碳烷(各異構體)、十八碳烷(各異構體)等脂肪族烴除去 c 個氫原子之基。

● 【0233】脂環式烴基可列舉例如碳原子數 6 至 40(較好 8 至 30)之基。又，脂環式烴基之具體例可列舉從環己烷、二甲基環己烷(各異構體)、四甲基環己烷(各異構體)、二環己基甲烷、環庚烷、環辛烷等之脂環式烴除去 c 個氫原子之基。

【0234】芳族烴基可列舉例如碳原子數 6 至 40(較好 8 至 30)之基。又，芳族烴基之具體例可列舉從苯、甲苯、二甲苯(各異構體)、萘、二苯基甲烷、聯苯等芳族烴除去 c 個氫原子之基。

● 【0235】又， R^1 可為於上述之基以鹵素原子、烷氧基、烷氧基羰基等取代基取代之基。

【0236】異氰酸酯化合物之具體例可列舉四亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-二異氰酸基己烷、離胺酸二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸基甲基)-環己烷、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯(各異構體)、離胺酸三異氰酸酯等。該等中，從適用於要求耐候性及耐熱黃變性之用途且在工業上容易取得之觀點而言，較好為六亞甲基二異氰酸

酯、異佛爾酮二異氰酸酯。又，異氰酸酯化合物可單獨使用，亦可併用複數種。

【0237】多元醇化合物為具有 2 個以上羥基之化合物。多元醇化合物可列舉例如聚酯系多元醇。又，多元醇化合物可單獨使用 1 種，亦可將 2 種以上混合使用。

【0238】多元醇化合物較好為由 2 至 3 元之醇及 ϵ -己內酯所得聚酯系多元醇，該聚酯系多元醇之數平均分子量較好為 250 至 2000。又，聚酯系多元醇之數平均分子量之上限較好為 1800，更好為 1400，最好為 1000。數平均分子量若在該較佳範圍，則使用所得聚異氰酸酯組成物之塗料組成物，其塗膜之伸展性變優越，又，塗料組成物之黏度亦在實用上較佳之範圍。

【0239】上述 2 至 3 元之醇可列舉例如 1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、新戊二醇、新戊二醇之羥基三甲基乙酸酯、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、三羥甲基丙烷、丙三醇、1,1,7-三羥甲基庚烷、1,2,7-三羥甲基庚烷等。該等可使用 1 種，亦可將 2 種以上混合使用。

【0240】聚異氰酸酯組成物至少含有脲基甲酸酯化合物。脲基甲酸酯化合物為在為異氰酸酯化合物與多元醇化合物之縮合聚合物之胺基甲酸酯化合物之胺基甲酸酯鍵結中另加成異氰酸酯化合物之化合物。

【0241】聚異氰酸酯組成物之黏度從有機溶劑量或官能基數之面而言，較好為 500 至 15000mPa·S。只要在 500mPa·S 以上，則官能基數可多很多，只要在 15000mPa·S 以下，則有機溶劑量可少

很多。聚異氰酸酯組成物之黏度更好為 600 至 12000mPa·S，最好為 700 至 10000mPa·S。又，此處表示之黏度為使用 E 型黏度計(多奇美克(股)公司製造)，於 25°C 測定之值。

【0242】聚異氰酸酯組成物之數平均官能基數(以下，稱為「fn」。)從硬化性優越、顯示良好黏度之觀點而言，較好為 3.5 至 7.0。fn 只要在 3.5 以上，則獲得充分之硬化性，只要在 7.0 以下，則黏度不會變太高。聚異氰酸酯組成物之 fn 較好為 3.6 至 6.9，更好為 3.7 至 6.8。

【0243】又，聚異氰酸酯組成物之 fn 可由下述之公式求得。

$$(\text{聚異氰酸酯組成物之 fn}) = (\text{數平均分子量}) \times \text{NCO} \% / 4200$$

【0244】數平均分子量從凝膠滲透層析儀(以下，稱為 GPC)求得。具體而言，使用之機器係使用 HLC-8120(東曹(股)公司製造)，管柱使用 TSK GEL SuperH1000、TSK GEL SuperH2000、TSK GEL SuperH3000(均為東曹(股)公司製造)，將試料濃度作成 5 質量%，展開液使用四氫呋喃，將展開液流量作成 0.6mL/分鐘，偵測器使用示差折射計，使用分子量 50000 至 2050 之聚苯乙烯(GL science Inc 製造，PSS-06(重量平均分子量 50000)、BK13007(高峰分子量 = 20000、重量平均分子量/數平均分子量 = 1.03)、PSS-08(重量平均分子量 = 9000)、PSS-09(重量平均分子量 = 4000)、5040-35125(高峰分子量 = 2050、重量平均分子量/數平均分子量 = 1.05))及 HMDI 系聚異氰酸酯組成物(多耐德(duranate)TPA-100、旭化成化學(股)公司製造)之三聚異氰酸酯體之 3 聚體至 7 聚體(三聚異氰酸酯 3 聚體分子量 = 504、三聚異氰酸酯 5 聚體分子量 = 840、三聚異氰酸酯 7 聚體分子量 = 1176)及六亞甲基二異氰酸酯(分子

量 = 168)作為標準作成之校正曲線求得。又，本實施形態之聚異氰酸酯組成物、多元醇化合物等之數平均分子量全都以上述之方法求得。

【0245】聚異氰酸酯組成物之 NCO%(在聚異氰酸酯組成物之固體成分之每單位質量中異氰酸酯基之質量之占有比率)將固體成分 100%作為基準，較好為 3.0%至 25.0%。只要在 3.0%以上，則將使用聚異氰酸酯組成物之塗料組成物塗膜時，有顯示更良好性能之傾向，只要在 25.0%以下，則交聯密度不會變太高，形成不易破裂之塗膜。聚異氰酸酯組成物之 NCO%更好為 3.2%至 24.0%，最好為 3.4%至 23.0%。又，NCO%可藉由將異氰酸酯基以過剩之 2N 胺中和後，經由 1N 鹽酸逆滴定求得。

【0246】聚異氰酸酯組成物較好為含有脲基甲酸酯基，而實質上不含三聚異氰酸酯基。此處，實質上不含三聚異氰酸酯基表示脲基甲酸酯基與三聚異氰酸酯基之莫耳比為 91/9 至 100/0。該比值較好為 93/7 至 100/0，更好為 95/5 至 100/0，最好為 97/3 至 100/0。只要脲基甲酸酯基與三聚異氰酸酯基之莫耳比在 91/9 至 100/0 之範圍，則聚異氰酸酯組成物之黏度可充分降低，使用聚異氰酸酯組成物之塗膜組成物，可形成伸展性優越之塗膜。

【0247】由於縮脲二酮(uretdione)體容易經由熱等而解離，生成二異氰酸酯化合物，所以聚異氰酸酯組成物較好為縮脲二酮體之含量少者。縮脲二酮體之含量以聚異氰酸酯組成物之固體成分全量基準計，較好在 10 質量%，更好在 8 質量%以下，最好在 5 質量%以下。

【0248】縮脲二酮體含量之測定可以示差折射計測定凝膠滲

透層析儀(以下，稱為 GPC)之分子量約 336 之波峰面積之比率求得。又，在分子量約 336 之高峰附近有成為測定障礙之波峰存在時，可使用 FT-IR，將約 1770Cm^{-1} 之縮脛二酮基波峰之高度與約 1720Cm^{-1} 之脛基甲酸酯基波峰之高度之比，藉由使用內部標準定量之方法求得。

【0249】於聚異氰酸酯組成物中，縮二脛體、其他之異氰酸酯聚合物由於對於塗膜之耐候性等帶來惡影響之可能，所以含量多不佳。在聚異氰酸酯組成物中，縮二脛體、其他之異氰酸酯聚合物之含量範圍，以聚異氰酸酯組成物之固體成分全量基準計，較好在 10 質量%以下，更好在 5 質量%以下，最好在 3 質量%以下。

【0250】於聚異氰酸酯組成物中，胺基甲酸酯體有提昇與基材密著性之情況，惟，若太多，則有數平均官能基數變少，交聯性降低之情況。胺基甲酸酯體之含量範圍，以相對於脛基甲酸酯基與三聚異氰酸酯基之莫耳數合計之胺基甲酸酯基莫耳數之比(莫耳%)表示，較好未達 10 莫耳%，更好在 8 莫耳%以下，又在 6 莫耳%以下較適當。

【0251】胺基甲酸酯基之莫耳%可使用 $^1\text{H-NMR}$ 求得。具體之 $^1\text{H-NMR}$ 測定方法例為如下所述。

$^1\text{H-NMR}$ 之測定方法例：

將聚異氰酸酯組成物在重氫氯仿中以 10 質量%之濃度溶解，對於聚異氰酸酯組成物添加 0.03 質量%之四甲基矽烷。四甲基矽烷之氫原子之信號係作為化學位移之基準，將該信號定義為 0ppm。進行 $^1\text{H-NMR}$ 測定，可從在 8.5ppm 附近、結合於脛基甲酸

酯基之氮原子之氫原子(對於脲基甲酸酯基 1 莫耳, 爲 1 莫耳之氫原子)信號之面積與四甲基矽烷之氫原子信號之面積之比, 將脲基甲酸酯基定量。又, 三聚異氰酸酯基可從在 3.85ppm 附近、鄰接三聚異氰酸酯基之亞甲基之氫原子(對於三聚異氰酸酯基 1 莫耳爲 6 莫耳之氫原子)之信號之面積與四甲基矽烷之氫原子信號之面積之比定量。又, 胺基甲酸酯基可從在 4 至 5ppm 附近、結合於胺基甲酸酯基之氮原子之氫原子(對於胺基甲酸酯基 1 莫耳爲 1 莫耳之氫原子)信號之面積與四甲基矽烷之氫原子信號之面積之比定量。

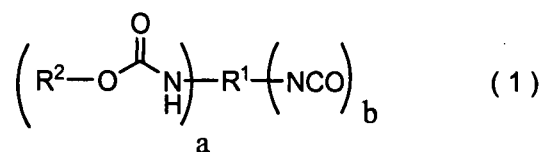
● 【0252】於聚異氰酸酯組成物中, 異氰酸酯化合物之殘存量以固體成分全量基準計, 較好在 5 質量%以下, 更好在 2 質量%以下。又, 異氰酸酯化合物之殘存量可以氣體層析法等方法測定。

● 【0253】(聚異氰酸酯組成物之製造方法)

本實施形態相關之聚異氰酸酯組成物之製造方法可經由異氰酸酯化合物與多元醇化合物反應而獲得。更具體而言, 可由在爲異氰酸酯化合物與多元醇化合物之縮合聚合物之胺基甲酸酯化合物之胺基甲酸酯鍵結中加成異氰酸酯化合物而獲得。

● 【0254】於本實施形態中, 異氰酸酯化合物與多元醇化合物之反應係在添加對於異氰酸酯化合物 100 質量份, 爲 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下之下述式(1)表示之化合物之反應系中進行。

【0255】



【0256】式中, R^1 與式(10)中之 R^1 同意義, R^2 爲 1 價之有機

基，a 表示 1 至 4 之整數，b 表示 0 至 3 之整數，a 與 b 之和與式(10)中之 c 同值($a + b = c$)。

【0257】根據該等製造方法，可效率佳的獲得聚異氰酸酯組成物。本發明者等驚奇的發現，使異氰酸酯化合物與多元醇化合物之反應在添加規定量之式(1)表示之化合物之反應系中進行，可提昇異氰酸酯化合物與多元醇化合物之反應(尤其是生成胺基甲酸酯化合物之縮合聚合反應)之反應速度，提昇聚異氰酸酯組成物之製造效率。

● 【0258】表現該等效果之機構尚不明，本發明人等推測係因式(1)表示之化合物具有之胺基甲酸酯鍵結(-NHCOO-)促進異氰酸酯組成物與多元醇化合物之反應。爲了有效的發揮該等效果，式(1)表示之化合物之添加量對於異氰酸酯化合物 100 質量份，爲 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下。又，經由異氰酸酯化合物與多元醇化合物之反應，亦可生成胺基甲酸酯鍵結，惟，於該胺基甲酸酯鍵結，令人驚奇的是幾乎看不到提昇反應速度之效果。

● 【0259】從可更提昇反應速度之觀點而言，式(1)表示之化合物之添加量對於異氰酸酯化合物 100 質量份，較好在 3.0×10^{-4} 質量份以上，更好在 5.0×10^{-4} 質量份以上，最好在 1.0×10^{-3} 質量份以上。

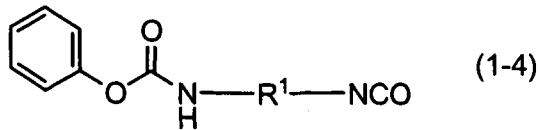
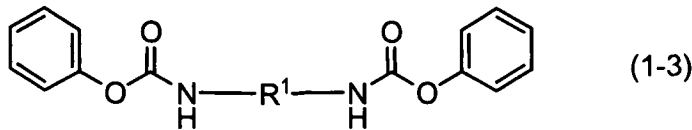
【0260】又，從經由式(1)表示之化合物充分抑制聚異氰酸酯組成物著色之觀點而言，式(1)表示之化合物之添加量對於異氰酸酯化合物 100 質量份，較好在 0.5 質量份以下，更好在 0.3 質量份以下，最好在 0.1 質量份以下。

【0261】於上述反應系中，式(1)表示之化合物可只添加一種，亦可添加複數種。又，添加複數種式(1)表示之化合物時，式(1)

表示之化合物之添加量為該複數種之合計量。

【0262】異氰酸酯化合物為具有 2 個異氰酸酯基之化合物時(亦即，式(10)中之 c 為 2， R^1 為 2 價之有機基時)，式(1)表示之化合物可列舉下述式(1-3)表示之化合物及下述式(1-4)表示之化合物。又，式中， R^1 與式(1)中之 R^1 相同，表示 2 價之有機基。

【0263】



【0264】於本實施形態中，在異氰酸酯化合物與多元醇化合物反應之反應系中可另添加 α -甲基苯乙烯。經由添加 α -甲基苯乙烯，可發揮促進脲基甲酸酯化反應(在胺基甲酸酯鍵結中加成異氰酸酯化合物之反應)之反應之效果。

【0265】脲基甲酸酯化反應大多在催化劑存在下實施，經由添加 α -甲基苯乙烯促進反應，可降低在脲基甲酸酯化反應中必要之催化劑量。

【0266】為了促進脲基甲酸酯化反應，使用較多催化劑。惟，於脲基甲酸酯化反應若使用較多催化劑，則有在反應完成後需要勞力除去催化劑殘渣之情況，又，亦有催化劑殘渣成為製品之聚異氰酸酯組成物著色之主要原因之情況。如上所述，聚異氰酸酯組成物在如汽車或資訊家電之表面塗覆用途，要求高品質之外觀及優越之耐候性、耐久性之用途被使用的情況多，所以聚異氰酸酯組成物之著色成為很大的問題。於本實施形態，經由添加 α -

甲基苯乙烯，可促進脛基甲酸酯化反應同時降低催化劑之使用量，可充分抑制作為製品之聚異氰酸酯組成物之著色。

【0267】添加 α -甲基苯乙烯表現該等效果之機構尚不明，本發明人等推測主要是 α -甲基苯乙烯之不飽和鍵配位於催化劑，提高催化劑活性。

【0268】從經由添加 α -甲基苯乙烯，獲得充分效果之觀點而言， α -甲基苯乙烯之添加量對於異氰酸酯化合物 100 質量份，較好在 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下。

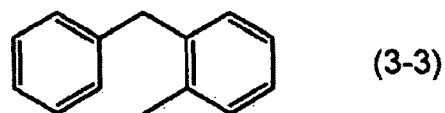
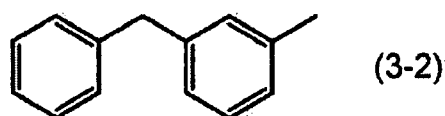
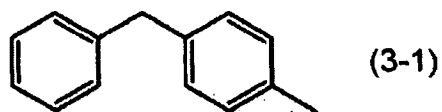
【0269】又， α -甲基苯乙烯之添加量從可更促進脛基甲酸酯化反應之觀點而言，對於異氰酸酯化合物 100 質量份更好在 3.0×10^{-4} 質量份以上，最好在 5.0×10^{-4} 質量份以上，又以在 1.0×10^{-3} 質量份以上更佳。

【0270】又，從防止著色之觀點而言， α -甲基苯乙烯之添加量對於異氰酸酯化合物 100 質量份。更好在 0.5 質量份以下，最好在 0.3 質量份以下，又以在 0.1 質量份以下更佳。

【0271】於本實施形態中，在異氰酸酯化合物與多元醇化合物反應之反應系中可另添加苯甲基甲苯。經由添加苯甲基甲苯，提昇反應系中異氰酸酯化合物之溶解性，可更提昇反應效率。又，經由添加苯甲基甲苯，在反應後可發揮使未反應之異氰酸酯化合物之蒸餾除去變容易之效果。

【0272】苯甲基甲苯有下述式(3-1)、(3-2)及(3-3)表示之 3 種異構體存在，於本實施形態中，苯甲基甲苯可使用該等中之任何一種異構體，亦可使用該等異構體之混合物。又，苯甲基甲苯之含量係表示異構體之合計含量。

【0273】

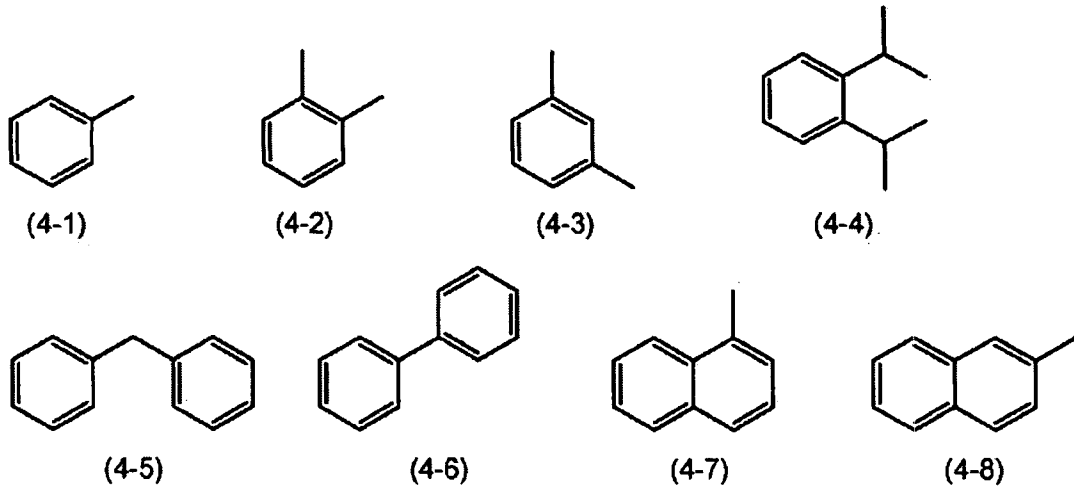


【0274】 苯甲基甲苯之添加量從更有效的獲得上述效果之觀點而言，對於異氰酸酯化合物 100 質量份，較好在 5.0×10^{-3} 質量份以上，更好在 1.0×10^{-2} 質量份以上，最好在 3.0×10^{-3} 質量份以上。

【0275】 又，爲了避免苯甲基甲苯殘留於製品之聚異氰酸酯組成物中，苯甲基甲苯之添加量對於異氰酸酯化合物 100 質量份，較好在 1.5 質量份以下，更好在 1.3 質量份以下，最好在 1.0 質量份以下。

【0276】 又，市售之苯甲基甲苯等，有含有下述式(4-1)至(4-8)表示之化合物之情況，於本實施形態，含有該等化合物之苯甲基甲苯可以原狀使用，亦可使用經蒸餾精製等精製之苯甲基甲苯。於反應系中該等化合物之含量對於苯甲基甲苯 100 質量份，較好在 10 質量份以下。

【0277】



【0278】於本實施形態中，經由異氰酸酯化合物與多元醇化合物之胺基甲酸酯化反應(縮合聚合反應)獲得胺基甲酸酯化合物，接著，經由異氰酸酯化合物與胺基甲酸酯化合物之脲基甲酸酯化反應(在胺基甲酸酯鍵結中加成異氰酸酯化合物之反應)，獲得脲基甲酸酯化合物。

【0279】於本實施形態中，胺基甲酸酯化反應與脲基甲酸酯化反應可一起進行，或先進行胺基甲酸酯化反應後再在反應系中添加脲基甲酸酯化催化劑，進行脲基甲酸酯化反應。

【0280】供給反應之異氰酸酯化合物與多元醇化合物之比率，異氰酸酯化合物之異氰酸酯基莫耳數與多元醇化合物羥基之莫耳數之比率較好為 6/1 至 100/1 之比率。該比率較好為 8/1 至 80/1，更好為 10/1 至 60/1。只要在 6/1 以上異氰酸酯基為過剩，則可製造低黏度之聚異氰酸酯組成物。又，只要在 100/1 以上羥基存在，則可保持充分之生產效率。

【0281】胺基甲酸酯化反應較好在 20°C 至 200°C，更好在 40°C 至 150°C，最好在 60°C 至 120°C 進行。反應時間較好為 10 分鐘至 24 小時，更好為 15 分鐘至 15 小時，更好為 20 分鐘至 10 小時。只要在 20°C 以上即可獲得充分之反應速度，若在 200°C 以下，即

可抑制著色。胺基甲酸酯化反應可在無催化劑下實施，亦可在錫系、胺系等催化劑存在下實施。

【0282】脲基甲酸酯化反應可使用公知之脲基甲酸酯化催化劑進行。較佳催化劑之例為含鉛化合物、含鋅化合物、含錫化合物、含鋇化合物、含鉍化合物、含鋰化合物。可使用該等化合物之一種或二種以上。

【0283】該等催化劑之中較好為含鋅化合物、含鉛化合物、含錫化合物及含鋇化合物，更好為含鋇化合物。含鋇化合物之例可列舉環烷酸鋇、2-乙基己酸鋇。該等比較便宜，在工業上容易取得且脲基甲酸酯化反應之選擇率高，安全性高，特別佳。

【0284】於本實施形態中，添加脲基甲酸酯化催化劑之方法並無特別限制。例如，可在製造胺基甲酸酯化合物之前，亦即在異氰酸酯化合物與多元醇化合物之胺基甲酸酯化反應前先添加，可在異氰酸酯化合物與多元醇化合物之胺基甲酸酯化反應中添加，亦可在經由胺基甲酸酯化反應製造胺基甲酸酯化合物後添加。

【0285】添加之方法可將需要量之脲基甲酸酯化催化劑一次添加，亦可分成數次添加。又，亦可採用以一定之添加速度連續添加之方法。

【0286】脲基甲酸酯化反應通常在 20 至 200°C 之溫度進行。較好在 30 至 180°C，更好在 60 至 160。只要在 20°C 以上，即不會發生副反應，可以適當之反應速度進行脲基甲酸酯化反應。只要在 200°C 以下，副反應或著色即有可能不會發生。

【0287】在製造聚異氰酸酯組成物時之脲基甲酸酯化反應中，從胺基甲酸酯基變換為脲基甲酸酯基之變換率儘可能越高越

好。變換率較好在 91%以上，更好在 92%以上。經由將從胺基甲酸酯基變換為脲基甲酸酯基之變換率作成非常高，則在維持比較低黏度之情況下可提高異氰酸酯基之 η_{sp} 。

【0288】胺基甲酸酯化反應及脲基甲酸酯化反應可在無溶劑中進行，惟，必要時可將乙酸丁酯、甲基乙基甲酮、甲苯、二甲苯、烴系溶劑、芳族系溶劑等與異氰酸酯基不具有反應性之有機溶劑作為溶劑使用。

【0289】異氰酸酯化合物與多元醇化合物之反應之過程可經由測定反應混合物之 NCO%或是測定折射率追蹤。

【0290】脲基甲酸酯化反應可經由於室溫冷卻或是添加反應停止劑停止，於使用脲基甲酸酯化催化劑時，經由添加反應停止劑將反應停止者，由於聚異氰酸酯組成之安定性變佳，較好。

【0291】反應停止劑之添加量對於脲基甲酸酯化催化劑為 0.2 至 100 倍之莫耳量，較好為 0.5 至 50 倍之莫耳量，更好為 1.0 至 20 倍之莫耳量。只要在 0.2 倍以上，則可使催化劑充分失去活性。又，只要在 100 倍以下，則可充分抑制因反應停止劑之殘渣導致發生聚異氰酸酯組成物之混濁等。

【0292】反應停止劑只要可使脲基甲酸酯化催化劑失去活性者即可，並無特別限制。反應停止劑之例可列舉磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸等顯示磷酸酸性之化合物；磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸之單烷基酯或二烷基酯；單氯乙酸等之鹵化乙酸；苯醯氯；磺酸酯；硫酸；硫酸酯；離子交換樹脂；螯合劑等。

【0293】在工業上看到的情況，磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸、磷酸單烷基酯或磷酸二烷基酯不易將不銹鋼腐蝕，較佳。

磷酸單酯及磷酸二酯可列舉例如磷酸單乙酯、磷酸二乙酯、磷酸單丁酯、磷酸二丁酯、磷酸單(2-乙基己基)酯、磷酸二(2-乙基己基)酯等。

【0294】另，實質上不含水之磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸作為停止劑更佳。以實質上不含水之狀態使用時，由於停止劑與催化劑之反應生成物容易析出，而有聚異氰酸酯組成物中停止劑與催化劑之反應生成物不易殘留之效果。

【0295】另，若以不含水之狀態使用，則水與異氰酸酯之反應生成物不易混入聚異氰酸酯組成物中，有不易發生聚異氰酸酯組成物之黏度上昇，對於有機溶劑之稀釋性不易降低之效果。又，本發明之實質上不含水為只要有表現上述效果之程度，即使含有水亦可，該標準為對於停止劑未達 5.0 質量%，較好未達 2.0 質量%，更好未達 0.50 質量%。

【0296】又，使用脲基甲酸酯化催化劑時之另一較佳停止方法為將催化劑經由吸附劑吸附，將反應停止之方法。又，將吸附劑與上述之反應停止劑組合，將反應停止亦為好的方法。吸附劑之例可列舉矽膠、活性碳、活性氧化鋁等。吸附劑之添加量對於反應使用之異氰酸酯化合物，較好為 0.05 至 10 質量%。

【0297】反應完成後，未反應之異氰酸酯化合物或溶劑可經由例如薄膜蒸餾法或溶劑萃取法，從聚異氰酸酯組成物分離。

【0298】於本實施形態可以一個反應器進行胺基甲酸酯化反應及脲基甲酸酯化反應。又，亦可將兩個反應器連結，分為胺基甲酸酯化反應之步驟及脲基甲酸酯化反應之步驟而實施。可經由將數個反應器以縱列方向並列配置，連續實施。

【0299】以上，對於本發明之較佳實施形態加以說明，惟，本發明不只限於上述實施形態。

【0300】亦即，本發明之一態樣亦可為經由上述之胺基甲酸酯化反應步驟獲得具有胺基甲酸酯鍵結之胺基甲酸酯化合物而製造胺基甲酸酯化合物之方法。根據本態樣，經由添加式(1)表示之化合物，由於促進胺基甲酸酯化反應，可效率佳的獲得胺基甲酸酯化合物。

【0301】又，本發明之其他態樣亦可為用於上述聚異氰酸酯組成物之製造方法或上述胺基甲酸酯化合物之製造方法中使用之異氰酸酯組成物。於上述製造方法，異氰酸酯化合物及式(1)表示之化合物可分別供給至反應系，亦可事前先調製含有異氰酸酯化合物及式(1)表示之化合物之異氰酸酯組成物，將該異氰酸酯組成物供給至反應系。

【0302】亦即，本態樣之異氰酸酯組成物含有異氰酸酯化合物及對於異氰酸酯組成物 100 質量份為 2.0×10^{-3} 質量份以上 2.0 質量份以下之式(1)表示之化合物。調製該等異氰酸酯組成物可更簡便的實施上述製造方法。

【0303】異氰酸酯組成物中異氰酸酯化合物之含量只要以異氰酸酯組成物之全質量基準計，在 98 質量%以上即可，亦可在 99 質量%以上。

【0304】異氰酸酯組成物亦可另含有 α -甲基苯乙烯，該含量較好在 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下。經由此，可更簡便的實施添加 α -甲基苯乙烯之上述製造方法。

【0305】又，異氰酸酯組成物可另含有苯甲基甲苯，該含量

對於異氰酸酯化合物 100 質量份較好在 2.0×10^{-3} 質量份以上 2.0 質量份以下。經由此，可更簡便的實施添加苯甲基甲苯之上述製造方法。

【0306】 <縮二脲型異氰酸酯聚合物之製造方法>

根據本實施形態之聚異氰酸酯組成物，經由含有上述式(1)表示之化合物，在經由聚異氰酸酯與縮二脲化劑之反應，生成異氰酸酯聚合物中，可發揮效率佳的獲得異氰酸酯聚合物之效果。

【0307】 縮二脲化劑只要是結果為可形成縮二脲鍵結之化合物即可，並無特別限制，可例示例如水、1 元之第 3 級醇、甲酸、硫化氫、有機第 1 級單胺、有機第 1 級二胺等。其中，較好為水。

【0308】 本發明人等驚奇的發現在聚異氰酸酯與縮二脲化劑之反應(尤其是生成脲化合物之反應)中，經由添加規定量之式(1)表示之化合物，可提昇反應速度及異氰酸酯聚合物之製造效率。

【0309】 表現該等效果之機構尚不明，本發明人等推測係因式(1)表示之化合物具有之胺基甲酸酯鍵結(-NHCOO-)促進聚異氰酸酯與縮二脲化劑之反應。因此，式(1)表示之化合物之添加量對於聚異氰酸酯 100 質量份，若在 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下，則可更進一步的提昇上述之效果。

【0310】 從更進一步提昇反應速度之觀點而言，式(1)表示之化合物之添加量對於聚異氰酸酯 100 質量份，較好在 3.0×10^{-4} 質量份以上，更好在 5.0×10^{-4} 質量份以上，最好在 1.0×10^{-3} 質量份以上。

【0311】 又，從充分抑制含有異氰酸酯聚合物之組成物之著色觀點而言，式(1)表示之化合物之添加量對於聚異氰酸酯 100 質量份，較好在 0.5 質量份以下，更好在 0.3 質量份以下，最好在

0.1 質量份以下。

【0312】於聚異氰酸酯與縮二脲化劑之反應，可只添加一種亦可添加複數種式(1)表示之化合物。又，添加複數種式(1)表示之化合物時，式(1)表示之化合物之添加量為該複數種之合計量。

【0313】於本實施形態，可在聚異氰酸酯與縮二脲化劑之反應中另添加不飽和鍵化合物。經由添加不飽和鍵化合物，可發揮更促進縮二脲化反應(於脲鍵結加成異氰酸酯之反應)之反應之效果。

【0314】根據本實施形態之聚異氰酸酯組成物，經由添加不飽和鍵化合物，可促進縮二脲化反應，可縮短反應時間、可充分抑制作為製品之含有異氰酸酯聚合物之組成物著色。

【0315】經由添加不飽和鍵化合物發揮上述效果之機構尚不明，本發明人等推測係因不飽和鍵化合物之不飽和鍵配位於脲鍵結，提高縮二脲化反應速度。

【0316】從經由添加不飽和鍵化合物，獲得充分效果之觀點而言，不飽和鍵化合物之添加量對於聚異氰酸酯 100 質量份較好在 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下。

【0317】又，不飽和鍵化合物之添加量從更進一步促進縮二脲化反應之觀點而言，對於聚異氰酸酯 100 質量份更好在 3.0×10^{-4} 質量份以上，最好在 5.0×10^{-4} 質量份以上，又以在 1.0×10^{-3} 質量份以上更佳。

【0318】又，從防止著色之觀點而言，不飽和鍵化合物之添加量對於聚異氰酸酯 100 質量份，更好在 0.5 質量份以下，最好在 0.3 質量份以下，又以在 0.1 質量份以下更佳。

【0319】於本實施形態中，在聚異氰酸酯與縮二脲化劑之反應中可另添加惰性化合物。經由添加惰性化合物，提昇反應系中聚異氰酸酯之溶解性，更提昇反應效率。又，添加惰性化合物亦在聚異氰酸酯與縮二脲化劑之反應後，發揮使未反應之聚異氰酸酯容易蒸餾除去之效果。於該情況，惰性化合物之添加量從更有效獲得上述效果之觀點而言，對於聚異氰酸酯 100 質量份，較好在 5.0×10^{-3} 質量份以上，更好在 1.0×10^{-2} 質量份以上，最好在 3.0×10^{-3} 質量份以上。

● 【0320】又，爲了避免惰性化合物混入異氰酸酯聚合物中，惰性化合物之添加量對於聚異氰酸酯 100 質量份較好在 1.5 質量份以下，更好在 1.3 質量份以下，最好在 1.0 質量份以下。

【0321】於本實施形態，經由聚異氰酸酯與縮二脲化劑之脲化反應，獲得脲化合物，接著，經由聚異氰酸酯與脲化合物之縮二脲化反應(在脲鍵結中加成異氰酸酯之反應)，獲得縮二脲化合物。

● 【0322】供給反應之聚異氰酸酯與縮二脲化劑之比率爲相對於縮二脲化劑之莫耳數 1，聚異氰酸酯之異氰酸酯基之莫耳數較好爲 4 至 40。其下限值更好爲 5。又，上限值更好爲 30，最好爲 20。只要聚異氰酸酯之異氰酸酯基之莫耳數在 4 以上，即可製造低黏度之聚異氰酸酯組成物。又，只要聚異氰酸酯之異氰酸酯基之莫耳數未達 40，即可保有充分之生產效率。

【0323】脲化反應及接續該反應之縮二脲化反應之反應溫度較好爲 70℃ 至 200℃。下限值更好爲 80℃，最好爲 90℃。又，上限值更好爲 180℃，最好爲 170℃。若在 70℃ 以上，即可維持充分

之反應速度，在 200°C 以下，即可抑制含有所得異氰酸酯聚合物之組成物著色。

【0324】又，反應時間較好為 10 分鐘至 24 小時，更好為 15 分鐘至 15 小時，最好為 20 分鐘至 10 小時。

【0325】該等之反應可以分批式實施，惟，連續法在生產性等較佳。尤其適用於日本特公昭 62-41496 號公報揭示之將二異氰酸酯與縮二脲化劑之反應在攪拌均質下進行反應後另將上述反應生成物導入管狀反應器中，在上述管狀反應器中擠出流下，進行反應之連續製造方法，較佳。

【0326】又，在縮二脲化反應時可使用溶劑。經由使用溶劑，可將聚異氰酸酯與縮二脲化劑溶解，在反應條件下形成均一相。經由使用溶劑，可抑制聚脲等副生成物之生成。水等之縮二脲化劑溶解度低之溶劑，不僅其添加量多，在反應完成後要將溶劑分離及回收時不經濟而不佳。該溶劑較好係水等之縮二脲化劑之溶解度在 0.5 質量%以上者。又，溶劑之沸點若考慮到未反應二異氰酸酯等之回收分離，較好為比原料二異氰酸酯之沸點低者。

【0327】具體之溶劑可例示未含有活性氫基之乙二醇系溶劑、丙二醇系溶劑、烷基磷酸系溶劑。乙二醇系溶劑可列舉乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單正丙醚乙酸酯、乙二醇單異丙醚乙酸酯、乙二醇單正丁醚乙酸酯、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、乙二醇二異丙醚、乙二醇二正丁醚、乙二醇甲基乙醚、乙二醇甲基異丙醚、乙二醇甲基正丁醚、乙二醇乙基正丙醚、乙二醇乙基異丙醚、乙二醇乙基正丁醚、乙二醇正丙基正丁醚、乙二醇異丙基正丁醚、

二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單正丙醚乙酸酯、二乙二醇單異丙醚乙酸酯、二乙二醇單正丁醚乙酸酯、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、二乙二醇二異丙醚、二乙二醇二正丁醚、二乙二醇甲基乙醚、二乙二醇甲基異丙醚、二乙二醇甲基正丙醚、二乙二醇甲基正丁醚、二乙二醇乙基異丙醚、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、二乙二醇異丙基正丁醚等。

又，丙二醇系溶劑可列舉丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單正丙醚乙酸酯、丙二醇單異丙醚乙酸酯、丙二醇單正丁醚乙酸酯、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、丙二醇二異丙醚、丙二醇二正丁醚、丙二醇甲基乙醚、丙二醇甲基異丙醚、丙二醇甲基正丁醚、丙二醇乙基正丙醚、丙二醇乙基異丙醚、丙二醇乙基正丁醚、丙二醇正丙基正丁醚、丙二醇異丙基正丁醚、二丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單乙醚乙酸酯、二丙二醇單正丙醚乙酸酯、二丙二醇單異丙醚乙酸酯、二丙二醇單正丁醚乙酸酯、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、二丙二醇二異丙醚、二丙二醇二正丁醚、二丙二醇甲基乙醚、二丙二醇甲基異丙醚、二丙二醇甲基正丙醚、二丙二醇甲基正丁醚、二丙二醇乙基異丙醚、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、二丙二醇異丙基正丁醚等。

【0328】較佳之乙二醇系溶劑可列舉乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、二乙二醇二甲醚等，較

佳之丙二醇系溶劑可列舉丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇二甲醚等。

【0329】又，作為烷基磷酸系溶劑可列舉例如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯等，較好為磷酸三甲酯或磷酸三乙酯。該等可單獨使用或將 2 種以上混合使用。較佳溶劑之混合質量比率，乙二醇系溶劑/磷酸系溶劑為 3/7 至 9/1，對於二異氰酸酯與溶劑之合計質量，較佳之溶劑使用量為 20 至 50 質量%。

● 【0330】反應完成後，未反應之聚異氰酸酯或溶劑經由例如薄膜蒸餾法或溶劑萃取法等處理，可從含有異氰酸酯聚合物之組成物分離。

● 【0331】進行該等處理，較好將含有異氰酸酯聚合物之組成物中含有之聚異氰酸酯濃度以含有異氰酸酯聚合物之組成物之全質量基準計，控制在 2 質量%以下。聚異氰酸酯濃度之上限值較好在 1.5 質量%以下，更好在 1.0 質量%以下，最好在 0.7 質量%以下，又以在 0.5 質量%以下更佳。若將聚異氰酸酯濃度作成在上述上限值以下，可更減低含有異氰酸酯聚合物之組成物之毒性，可提昇安全性。

【0332】含有本實施形態獲得之具有縮二脲鍵結之異氰酸酯聚合物之組成物的異氰酸酯基之數之平均值較好在 3.0 以上。更好在 3.1 以上，最好在 3.2 以上。異氰酸酯聚合物中異氰酸酯基之數之平均值在 3.0 以上，可表現作為塗料用之硬化劑使用時之交聯性。

【0333】(III)含有聚異氰酸酯及惰性化合物之聚異氰酸酯組

成物。

本實施形態之聚異氰酸酯組成物含有以其全質量基準計，在 97 質量%以上之聚異氰酸酯及 20 質量 ppm 以上 2.0×10^4 質量 ppm 以下之惰性化合物(至少一種選自由化合物 A 至化合物 G 所成群組之化合物)。

【0334】於本實施形態之聚異氰酸酯組成物中，聚異氰酸酯之含量在 97 質量%以上，較好在 98 質量%以上。又，二異氰酸酯之含量可在 99.5 質量%以下，亦可在 99 質量%以下。惰性化合物之含量對於聚異氰酸酯 100 質量份，較好在 2.0×10^{-3} 質量份以上 2.0 質量份以下。

【0335】本發明人等發現使用本實施形態之聚異氰酸酯組成物製造含有三聚異氰酸酯構造(式(3)表示之構造)、亞胺基噁二嗪二酮構造(式(5)表示之構造)或縮脲二酮構造(式(7)表示之構造)之異氰酸酯聚合物時，以更少之催化劑量可促進同時進行之三聚異氰酸酯化反應、亞胺基噁二嗪二酮化反應及縮脲二酮化反應。由於含有異氰酸酯聚合物之組成物為熱黃變性增加及耐候性惡化之主要原因，經由可減低於上述異氰酸酯聚合物之製造方法中使用之催化劑，發揮顯著的改善含有所得異氰酸酯聚合物之組成物之熱黃變性或耐候性之效果。表現該等效果之機構尚不明，推測係因上述惰性化合物存在，反應系內之極性降低，催化劑被活化。

【0336】本實施形態之聚異氰酸酯組成物中含有之惰性化合物之量從更有效的獲得上述效果之觀點而言，對於聚異氰酸酯 100 質量份，較好在 5.0×10^{-3} 質量份以上，更好在 1.0×10^{-2} 質量份以上，最好在 3.0×10^{-3} 質量份以上。又，惰性化合物之含量對於聚異氰酸

酯 100 質量份，較好在 1.5 質量份以下，更好在 1.3 質量份以下，最好在 1.0 質量份以下。惰性化合物之含量若在 1.5 質量份以下，則有不易成爲著色原因之傾向。

【0337】本實施形態之聚異氰酸酯組成物亦可含有式(1)表示之化合物。經由使用更含有式(1)表示之化合物之二異氰酸酯組成物進行三聚異氰酸酯化反應等之反應，在更提昇三聚異氰酸酯化反應等反應之反應性之同時可更降低催化劑量。發揮該等效果之機構尙不明，本發明人等推測係因式(1)表示之化合物具有之胺基甲酸酯基(-NHCOO-)配位於催化劑，使催化劑安定化。

【0338】胺基甲酸酯基(-NHCOO-)若殘存於異氰酸酯聚合物，則有成爲熱黃變或著色之原因之情況。惟，由於式(1)表示之化合物之胺基甲酸酯基之熱分解溫度低，以在三聚異氰酸酯化反應等之反應後將未反應之聚異氰酸酯蒸餾精製時之加熱，進行熱分解之情況多，而不易成爲不純物殘存於含有異氰酸酯聚合物之組成物中。因此，式(1)表示之化合物有不容易成爲含有所得異氰酸酯聚合物之組成物熱黃變或耐候性惡化之原因之利點。

【0339】本實施形態之聚異氰酸酯組成物中含有之式(1)表示之化合物之量對於聚異氰酸酯 100 質量份，較好在 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下。式(1)表示之化合物之含量若在上述範圍，則可更提昇三聚異氰酸酯化反應等反應中之反應性，可更減低催化劑量。

【0340】從可更減低催化劑量之觀點而言，式(1)表示之化合物之含量對於聚異氰酸酯 100 質量份，更好在 3.0×10^{-4} 質量份以上，最好在 5.0×10^{-4} 質量份以上，又以在 1.0×10^{-3} 質量份以上更佳。

又，從防止著色之觀點而言，式(1)表示之化合物之含量對於聚異氰酸酯 100 質量份，更好在 0.5 質量份以下，最好在 0.3 質量份以下，又以在 0.1 質量份以下更佳。

【0341】本實施形態之聚異氰酸酯組成物可另含有不飽和鍵化合物。經由另含有不飽和鍵化合物，在更提昇本實施形態之聚異氰酸酯組成物之三聚異氰酸酯化反應等反應中之反應性之同時，可更減低催化劑量。發揮該等效果之機構尚不明，本發明人等推測係因不飽和鍵化合物之不飽和鍵配位於催化劑，提高催化劑活性。

【0342】爲了獲得更多提昇催化劑活性之效果，供給三聚異氰酸酯化反應等反應之不飽和鍵化合物之量多者較好。於本實施形態中，在三聚異氰酸酯化反應之反應系中添加之不飽和鍵化合物之量對於聚異氰酸酯 100 質量份，較好在 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下。若含有在該等範圍之不飽和鍵化合物，則可更提昇三聚異氰酸酯化反應等反應之反應性，更減低催化劑量。

【0343】從可更減低催化劑量之觀點而言，聚異氰酸酯組成物中含有之不飽和鍵化合物之量對於聚異氰酸酯 100 質量份，更好在 3.0×10^{-4} 質量份以上，最好在 5.0×10^{-4} 質量份以上，又以在 1.0×10^{-3} 質量份以上更佳。

【0344】又，從防止因過剩之不飽和鍵化合物之著色之觀點而言，在三聚異氰酸酯化反應等反應之反應系中添加之不飽和鍵化合物之量對於異氰酸酯 100 質量份，更好在 0.5 質量份以下，最好在 0.3 質量份以下，又以在 0.1 質量份以下更佳。

【0345】對於使用本實施形態之聚異氰酸酯組成物製造異氰

酸酯聚合物之方法加以說明。又，主要對於三聚異氰酸酯化反應加以敘述，又，如後述，根據使用之催化劑或反應條件，亦可發生亞胺基噁二嗪二酮化反應及縮脲二酮化反應。

【0346】 <三聚異氰酸酯型異氰酸酯聚合物之製造方法>

三聚異氰酸酯化反應較好在三聚異氰酸酯化催化劑存在下進行。

【0347】具體之三聚異氰酸酯化催化劑較好為例如通常具有鹼性者，例示以下之化合物。

(i)四烷基銨(四甲銨、四乙銨等)之氫氧化物或有機酸鹽(例如乙酸鹽、丁酸鹽、癸酸鹽等之鹽)、

(ii)三烷基羥烷基銨(三甲基羥丙基銨、三甲基羥乙基銨、三乙基羥丙基銨、三乙基羥乙基銨等)之氫氧化物或有機酸鹽(例如乙酸鹽、丁酸鹽、癸酸鹽等之鹽)、

(iii)乙酸、癸酸、辛酸、肉豆蔻酸等烷基羧酸之金屬鹽(例如錫鹽、鋅鹽、鉛鹽、鈉鹽、鉀鹽等)、

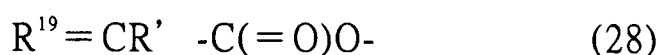
(iv)鈉、鉀等之金屬醇鹽、

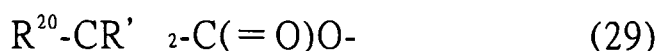
(v)含有胺基矽基之化合物(例如六甲基二矽氮烷等)。

(vi)三丁基磷等之磷系化合物。

(vii)氟化合物或多氟化氫化合物(例如、氟化四甲基銨水合物、氟化四乙基銨等之氟化四烷基銨等)

(viii)由含有下述式(28)或式(29)表示之構造之化合物(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；3,3-二氟丙-2-烯酸等)與第4級銨離子或第4級磷離子組成之化合物。





(式中, R^{19} 及 R^{20} 各自獨立, 表示碳原子數 1 至 30 之全氟烷基, R' 各自獨立, 表示氫原子、1 種選自碳原子數 1 至 20 之烷基及芳族基所成群組之基, 該等亦可含有雜原子。)

【0348】又, R^{19} 及 R^{20} 各自獨立, 可為直鏈狀、支鏈狀或環狀之飽和全氟烷基或不飽和全氟烷基。

【0349】上述中, 從催化劑效率及三聚異氰酸酯化反應選擇性之觀點而言, 上述催化劑較好為(i)或(ii)。

【0350】又, 將縮脲二酮構造(式(7)表示之構造)之比率以多者形成時, 較好使用上述之催化劑(vi)。

【0351】又, 將亞胺基噁二嗪二酮構造(式(5)表示之構造)之比率以多者形成時, 較好使用催化劑(vii)或催化劑(viii)。

【0352】在三聚異氰酸酯化反應之反應系中添加之三聚異氰酸酯化催化劑之量可對應使用之催化劑種類或反應系中其他成分之濃度等適當調整, 例如, 對於異氰酸酯 100 質量份, 可作成在 1.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下。三聚異氰酸酯化催化劑使用量之上限值從抑制生成物之著色或變色及控制反應之觀點而言, 較好在 5.0×10^{-1} 質量份以下, 更好在 1.0×10^{-1} 質量份以下, 最好在 2.0×10^{-2} 質量份以下。三聚異氰酸酯化催化劑使用量之下限值從反應性之觀點而言, 更好在 1.0×10^{-3} 質量份以上, 最好在 2.0×10^{-3} 質量份以上。

【0353】上述表示之三聚異氰酸酯化催化劑亦可同時成為脲基甲酸酯催化劑。因此, 可在三聚異氰酸酯化反應前或反應中添加含有羥基之化合物, 亦可將三聚異氰酸酯化反應與脲基甲酸酯

化反應同時進行。

【0354】此情況之含有羥基之化合物較好為只由碳原子、氫原子及氧原子形成，1 分子中具有 1 個或 2 個羥基之化合物。更好為只具有 1 個羥基之化合物。具有 1 個羥基之化合物之具體例例示甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇等，具有 2 個羥基之化合物例示乙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、2-乙基己二醇等，亦可併用 2 種以上。

【0355】三聚異氰酸酯化反應之反應溫度並無特別限制，較好為 0°C 至 200°C。未達 0°C 則反應速度變小，不實用，在超過 200°C 之高溫進行反應，有容易產生副反應或生成物極度著色等之傾向。其中，反應溫度之下限值從反應速度之觀點而言，更好為 40°C，最好為 50°C，又以 60°C 更佳。反應溫度之上限值，就生成物本體之著色或獲得之聚異氰酸酯而言，以 150°C 更佳，為 40°C 至 150°C。聚合反應溫度之上限值從生成物著色之觀點而言，更好在 150°C 以下，最好為 120°C，又以 110°C 更佳。

【0356】三聚異氰酸酯化反應之反應時間並無特別限制，可在例如 10 秒鐘至 24 小時之範圍實施。

【0357】三聚異氰酸酯化反應終點之確認方法可例示測定反應混合物中異氰酸酯基之含有率(NCO%)之方法、測定折射率之方法、經由反應混合物之凝膠滲透層析儀測定之方法等。又，關於反應混合物中異氰酸酯基之含有率(NCO%)之測定方法於後述。

【0358】三聚異氰酸酯化反應若進行太快，則有生成物之黏度上昇、三聚異氰酸酯化合物之含有比率增加、不能獲得目的之物性之製品之情況，因此，反應之轉化率(對於聚異氰酸酯之初期

量，經反應之聚異氰酸酯之比率)較好止於 50%以下(較好在 40%以下，更好在 25%以下)。又，從充分獲得三聚異氰酸酯化合物收量之觀點而言，反應之轉化率較好在 5%以上，更好在 10%以上，最好在 15%以上。

【0359】於本實施形態，在三聚異氰酸酯化反應達到目的轉化率之階段，經由加入催化停止劑，使三聚異氰酸酯化催化劑失去活性，可將三聚異氰酸酯化反應停止。若未加入催化停止劑，則在異氰酸酯聚合物蒸餾精製時，另進行三聚異氰酸酯化反應，有導致製品高黏度化或發生凝膠之情況。蒸餾精製時爲了防止三聚異氰酸酯化反應進行，較好加入催化停止劑，使三聚異氰酸酯化催化劑失去活性。於本實施形態，經由添加惰性化合物(至少一種選自由化合物 A 至化合物 G 所成群組之化合物)，可充分抑制催化劑使用量，即使在加入催化停止劑之情況，亦可充分改善熱黃變或耐候性。三聚異氰酸酯化催化劑較好爲化合物 B。

【0360】催化停止劑可使用例如硫酸、磷酸、酸性磷酸酯類、鹽酸、磺酸化合物等。催化停止劑及催化劑之反應物作爲固體析出時，較好經由使用過濾器或矽藻土過濾等之方法分離。

【0361】三聚異氰酸酯化反應可在溶劑存在下，亦可在不存在下實施，從控制反應之容易度及操作之容易度觀點而言，較好在溶劑存在下進行。

【0362】三聚異氰酸酯化反應中使用之溶劑係選擇在使用之聚異氰酸酯中爲惰性，且可溶解原料之異氰酸酯及生成之三聚異氰酸酯化合物之溶劑。具體而言，作爲溶劑，可將乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯等乙酸酯類；苯、甲苯、二甲苯、單氯苯等芳

族烴類等單獨或混合使用。

【0363】又，在溶劑不存在下進行三聚異氰酸酯化反應時，轉化率停止於 50%以下，未反應之聚異氰酸酯作為溶劑作用，可將生成之三聚異氰酸酯化合物溶解。從該等觀點而言，在溶劑不存在下之三聚異氰酸酯化反應之轉化率較好為 5%至 50%，更好為 10%至 40%。

【0364】三聚異氰酸酯化反應之反應完成後經由例如從反應系中除去未反應之聚異氰酸酯及溶劑，可將三聚異氰酸酯化合物回收。除去之方法並無特別限制，可經由例如蒸餾精製除去未反應之聚異氰酸酯及溶劑。又，該除去較好在低溫進行、例如較好使用降膜蒸發器、薄膜蒸發裝置、分子蒸餾裝置等對於液體蒸發面積大、蒸發效率佳之裝置實施。

【0365】於進行該等除去，較好將在含有異氰酸酯聚合物之組成物中含有之聚異氰酸酯濃度控制在 1 質量%以下。二異氰酸酯濃度之上限值較好在 0.7 質量%以下，更好在 0.5 質量%以下，最好在 0.3 質量%以下。將聚異氰酸酯濃度作成在上述上限值以下，可更減低含有異氰酸酯聚合物之組成物之毒性，可提昇安全性。

【0366】在含有以本實施形態之方法獲得之含有三聚異氰酸酯構造之異氰酸酯聚合物之組成物中，異氰酸酯基數之平均值較好在 2.3 以上。更好在 2.5 以上，最好在 2.7 以上，又以在 3.0 以上較佳，以在 3.2 以上更佳。

【0367】異氰酸酯基數之平均值在 2.3 以上，可表現在作為塗料用之硬化劑使用時之交聯性。

【0368】實施三聚異氰酸酯化反應時，可將聚異氰酸酯及至少 1 種選自由上述化合物 A 至化合物 G 所成群組之化合物各自獨立供給至反應系，亦可預先調製含有聚異氰酸酯及至少一種選自由上述化合物 A 至化合物 G 所成群組之化合物之聚異氰酸酯組成物，將該聚異氰酸酯組成物供給至反應系。

【0369】於本實施形態，供給三聚異氰酸酯化反應等之聚異氰酸酯組成物含有例如聚異氰酸酯及對於聚異氰酸酯 100 質量份在 2.0×10^{-3} 質量份以上 2.0 質量份以下之至少 1 種選自由上述化合物 A 至化合物 G 所成群組之化合物。調製該等聚異氰酸酯組成物，三聚異氰酸酯化反應等可更簡便實施。

【0370】於聚異氰酸酯組成物中聚異氰酸酯之含量以聚異氰酸酯組成物之全質量基準計，可在 98 質量%以上，亦可在 99 質量%以上。

【0371】又，本實施形態之聚異氰酸酯組成物可另含有式(1)表示之化合物。式(1)表示之化合物之含量對於聚異氰酸酯 100 質量份，較好在 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下。

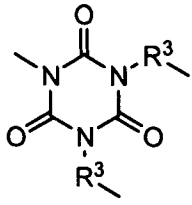
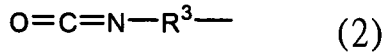
【0372】又，本實施形態之聚異氰酸酯組成物可另含有不飽和鍵化合物。不飽和鍵化合物之含量對於聚異氰酸酯 100 質量份，較好在 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下。經由此，添加不飽和鍵化合物之三聚異氰酸酯化反應可容易實施。

【0373】〈異氰酸酯聚合物〉

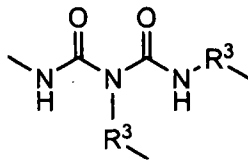
本實施形態之聚異氰酸酯組成物適用於製造將聚異氰酸酯聚合而獲得之異氰酸酯聚合物。異氰酸酯聚合物在聚異氰酸酯為二異氰酸酯時，具有下述式(2)表示之單位，具有至少 1 個以上單位

之下述式(3)至(9)表示之單位。又，構成異氰酸酯聚合物之氮原子係與碳原子結合。

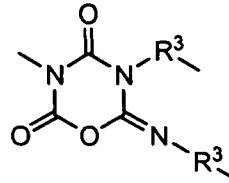
【0374】



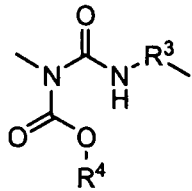
(3)



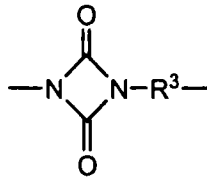
(4)



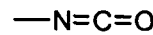
(5)



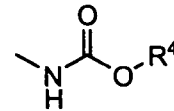
(6)



(7)



(8)



(9)

(式中， R^3 表示 2 價之烴基， R^4 表示 1 價之有機基，複數之 R^3 及 R^4 可相同，亦可不同。

【0375】於式(3)至(7)中， R^3 為源自聚異氰酸酯之基。聚異氰酸酯為式(10)表示之化合物，其 c 為 2 之二異氰酸酯時， R^3 與式(1)中 R^1 之定義相同。

【0376】於式(6)或式(9)中， R^4 係依製造異氰酸酯聚合物時使用之化合物而定例如使用醇時，為從上述醇除去羥基(OH 基)之殘基。

【0377】以下，對於本實施形態做更具體的敘述。

【0378】(三聚異氰酸酯化合物之製造方法)

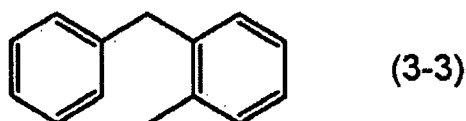
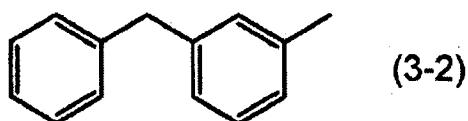
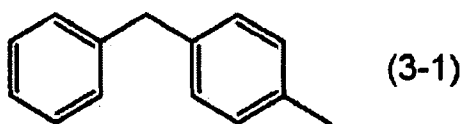
本實施形態相關之三聚異氰酸酯化合物之製造方法之特徵為具備經由具有異氰酸酯基之異氰酸酯化合物之三聚異氰酸酯化反

應，獲得具有三聚異氰酸酯構造之三聚異氰酸酯化合物之步驟，使三聚異氰酸酯化反應在對於異氰酸酯化合物 100 質量份添加 2.0×10^3 質量份以上 2.0 質量份以下之苯甲基甲苯之反應系中進行。

【0379】通常，若在原料中混入芳族化合物，則在獲得之三聚異氰酸酯化合物發生著色的情況多，令人驚奇的是，本發明人等發現將特定量之苯甲基甲苯供給三聚異氰酸酯化反應，三聚異氰酸酯化反應可以更少的催化劑量實施。如上所述，於製造三聚異氰酸酯化合物時使用之催化劑，由於是造成三聚異氰酸酯化合物之熱黃變性增加或耐候性惡化之主要原因，經由減低催化劑之使用量，可發揮顯著改善三聚異氰酸酯化合物熱黃變性或耐候性之效果。表現該效果之機構尚不明，推測係因由於苯甲基甲苯之存在，降低反應系內之極性使催化劑活化。

【0380】苯甲基甲苯有下述式(3-1)、(3-2)及(3-3)表示之 3 種異構體存在，於本實施形態中，苯甲基甲苯可使用該等之任何一種異構體，或使用該等異構體之混合物。又，苯甲基甲苯之含量表示異構體之合計含量。

【0381】



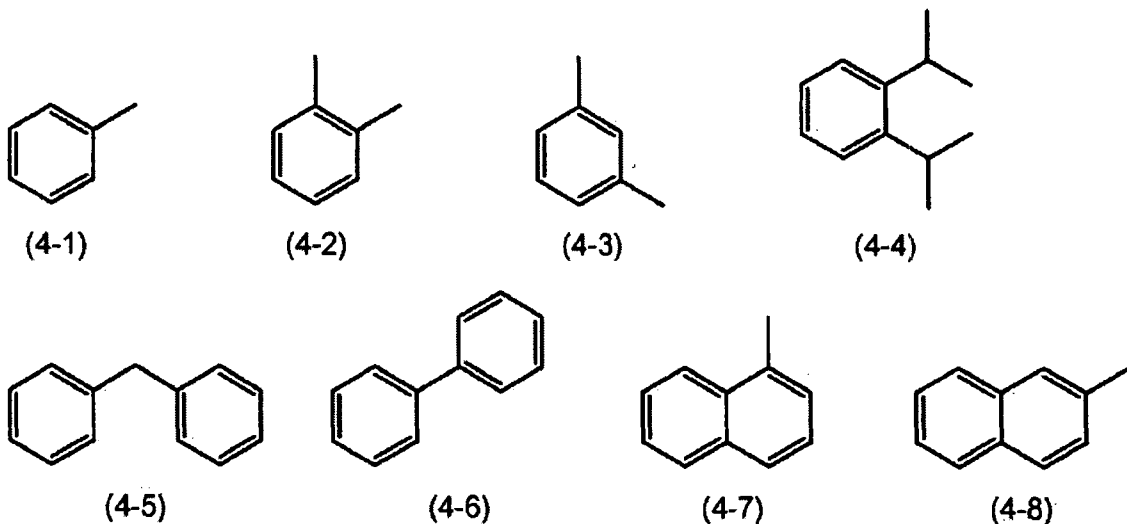
【0382】在三聚異氰酸酯化反應之反應系中添加之苯甲基甲

苯之量從獲得更有效之上述效果觀點而言，對於異氰酸酯化合物 100 質量份，較好在 5.0×10^{-3} 質量份以上，更好在 1.0×10^{-2} 質量份以上，最好在 3.0×10^{-3} 質量份以上。

【0383】又，有因加入過多之苯甲基甲苯，成為著色原因之情況，所以，在三聚異氰酸酯化反應之反應系中添加之苯甲基甲苯之量對於異氰酸酯化合物 100 質量份，較好在 1.5 質量份以下，更好在 1.3 質量份以下，最好在 1.0 質量份以下。

【0384】又，市售之苯甲基甲苯等有含有下述式(4-1)至(4-8)表示之化合物之情況，於本實施形態，可將含有該等化合物之苯甲基甲苯以原狀使用，亦可使用經由蒸餾精製等精製之苯甲基甲苯。又，在三聚異氰酸酯化反應之反應系中該等化合物之含量，對於苯甲基甲苯 100 質量份較好在 10 質量份以下。

【0385】

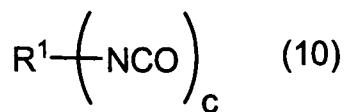


【0386】本實施形態中之異氰酸酯化合物並無特別限制，可對應目的之三聚異氰酸酯化合物做適當變更。例如，從獲得可適合要求耐候性用途之三聚異氰酸酯化合物之觀點而言，較好為脂肪族二異氰酸酯及/或脂環式二異氰酸酯。又，以適用於不要求耐

候性等領域之目的，可選擇芳族二異氰酸酯。

【0387】從更顯著發揮本發明效果之觀點而言，異氰酸酯化合物可為具有 2 個以上異氰酸酯基之異氰酸酯化合物，可為具有 2 至 4 個異氰酸酯基之異氰酸酯化合物，亦可為具有 2 個異氰酸酯基之異氰酸酯化合物。又，異氰酸酯化合物可為下述式(10)表示之化合物。

【0388】



【0389】式中，c 表示 2 至 4 之整數，R¹ 表示 c 價之有機基。

【0390】R¹ 可列舉例如脂肪族烴基、脂環式烴基(具有脂環基之烴基)、芳族烴基(具有芳環之烴基)。

【0391】脂肪族烴基可列舉例如碳原子數 1 至 40(較好 4 至 30)之基。又，脂肪族烴基之具體例可列舉從丁烷(各異構體)、戊烷(各異構體)、己烷(各異構體)、庚烷(各異構體)、辛烷(各異構體)、癸烷(各異構體)、十二碳烷(各異構體)、十八碳烷(各異構體)等之脂肪族烴除去 c 個氫原子之基。

【0392】脂環式烴基可列舉例如碳原子數 6 至 40(較好 8 至 30)之基。又，脂環式烴基之具體例可列舉從環己烷、二甲基環己烷(各異構體)、四甲基環己烷(各異構體)、二環己基甲烷、環庚烷、環辛烷等之脂環式烴除去 c 個氫原子之基。

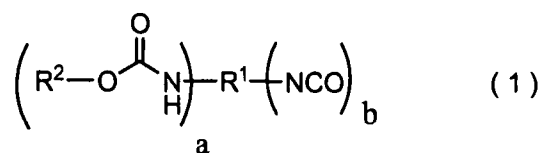
【0393】芳族烴基可列舉例如碳原子數 6 至 40(較好 8 至 30)之基。又，芳族烴基之具體例可列舉從苯、甲苯、二甲苯(各異構體)、萘、二苯基甲烷、聯苯等之芳族烴除去 c 個氫原子之基。

【0394】又， R^1 可為於上述之基以鹵素原子、烷氧基、烷氧基羰基等取代基取代之基。

【0395】異氰酸酯化合物之具體例可列舉四亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基-1,6-二異氰酸己烷、離胺酸二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸甲基)-環己烷、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯(各異構體)、離胺酸三異氰酸酯等。該等中，從適用於要求耐候性及耐熱黃變性之用途且在工業容易取得之觀點而言，較好為六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯。又，異氰酸酯化合物可單獨使用，亦可併用複數種。

【0396】於本實施形態，三聚異氰酸酯化反應可在另添加異氰酸酯化合物之異氰酸酯基之一部分或全部與苯酚反應，形成胺基甲酸酯鍵結之化合物之反應系中進行。亦即，異氰酸酯化合物為式(10)表示之化合物時，在三聚異氰酸酯化反應中可另供給下述式(1)表示之化合物。

【0397】



【0398】式中， R^1 與式(10)中之 R^1 同意義， a 表示 1 至 4 之整數， b 表示 0 至 3 之整數， a 與 b 之和與式(10)中之 c 同值($a + b = c$)。

【0399】經由在三聚異氰酸酯化反應中除了上述之苯甲基甲苯之外還供給式(10)表示之化合物，在更提昇三聚異氰酸酯化反

應之反應性之同時，可更減低催化劑量。表現該等效果之機構尚不明，本發明人等推測係因式(1)表示之化合物具有之胺基甲酸酯基(-NHCOO-)配位於催化劑，使催化劑安定化。

【0400】又，胺基甲酸酯基(-NHCOO-)若殘存於三聚異氰酸酯化合物中，則有變成熱黃變或著色之原因之情況，式(1)表示之化合物之胺基甲酸酯基由於其熱分解溫度低，可以在三聚異氰酸酯化反應後將未反應之三聚異氰酸酯化合物蒸餾分離時之加熱下進行熱分解。式(1)表示之化合物之熱分解物為三聚異氰酸酯化合物及苯酚，該等任何一種都可容易的從三聚異氰酸酯化合物中蒸餾分離，所以三聚異氰酸酯化合物不易有源自式(1)表示之化合物之不純物殘存。因此，式(1)表示之化合物有不易成為三聚異氰酸酯化合物熱黃變或耐候性惡化之原因之利點。

【0401】為了獲得更多之催化劑安定化效果，供給三聚異氰酸酯化反應之式(1)表示之化合物之量多者較佳，惟，另一方面，式(1)表示之化合物之量若太多，則有成為著色原因之慮。因此，於本實施形態中，在三聚異氰酸酯化反應之反應系中添加之式(1)表示之化合物之量對於異氰酸酯化合物 100 質量份，較好在 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下。在該範圍供給式(1)表示之化合物，則可更提昇三聚異氰酸酯化反應之反應性，更減低催化劑量。

【0402】從更減低催化劑量之觀點而言，在三聚異氰酸酯化反應之反應系中添加之式(1)表示之化合物之量對於異氰酸酯化合物 100 質量份，更好在 3.0×10^{-4} 質量份以上，最好在 5.0×10^{-4} 質量份以上，又可在 1.0×10^{-3} 質量份以上更佳。

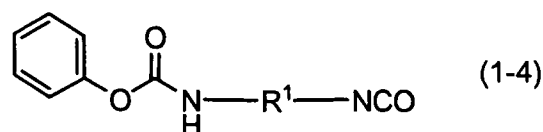
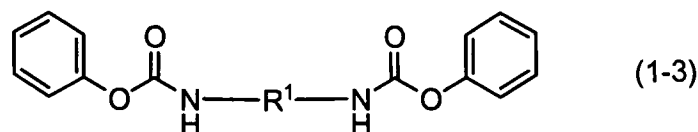
【0403】又，從防止著色之觀點而言，於三聚異氰酸酯化反

應之反應系中添加之式(1)表示之化合物之量對於異氰酸酯化合物 100 質量份，更好在 0.5 質量份以下，最好在 0.3 質量份以下，又以在 0.1 質量份以下更佳。

【0404】在三聚異氰酸酯化反應之反應系中，式(1)表示之化合物可只添加一種，亦可添加複數種。又，式(1)表示之化合物添加複數種時，式(1)表示之化合物之添加量為該複數種之合計量。

【0405】異氰酸酯化合物為具有 2 個異氰酸酯基之化合物時(亦即，式(10)中之 c 為 2， R^1 為 2 價之有機基時)，式(1)表示之化合物可列舉下述式(1-3)表示之化合物及下述式(1-4)表示之化合物。又，式中， R^1 與式(1)中之 R^1 相同，表示 2 價之有機基。

【0406】



【0407】於本實施形態，可將三聚異氰酸酯化反應在另添加 α -甲基苯乙烯之反應系中進行。經由在三聚異氰酸酯化反應中除了上述之苯甲基甲苯之外還供給 α -甲基苯乙烯，在更提昇三聚異氰酸酯化反應之反應性之同時，還可更減低催化劑量。表現該等效果之機構尚不明，本發明人等推測係因 α -甲基苯乙烯之不飽和鍵配位於催化劑，提高催化劑活性。

【0408】為了獲得更多提昇催化劑活性之效果，在三聚異氰酸酯化反應中供給 α -甲基苯乙烯之量多者較好，惟，另一方面， α -甲基苯乙烯之量若太多，則有成爲著色原因之慮。因此，於本

實施形態，在三聚異氰酸酯化反應之反應系中添加之 α -甲基苯乙烯之量對於異氰酸酯化合物 100 質量份，較好在 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下。在該範圍添加 α -甲基苯乙烯，可更提昇三聚異氰酸酯化反應之反應性，更減低催化劑量。

【0409】從更減低催化劑量之觀點而言，於三聚異氰酸酯化反應之反應系中添加之 α -甲基苯乙烯之量對於異氰酸酯化合物 100 質量份，更好在 3.0×10^{-4} 質量份以上，最好在 5.0×10^{-4} 質量份以上，又以在 1.0×10^{-3} 質量份以上更佳。

【0410】又，從防止著色之觀點而言，在三聚異氰酸酯化反應之反應系中添加之 α -甲基苯乙烯之量對於異氰酸酯化合物 100 質量份，更好在 0.5 質量份以下，最好在 0.3 質量份以下，又以在 0.1 質量份以下更佳。

【0411】以下，對於三聚異氰酸酯化反應加以詳細說明。

【0412】三聚異氰酸酯化反應較好在催化劑(三聚異氰酸酯化催化劑)存在下進行。三聚異氰酸酯化催化劑可列舉四甲銻、四乙銻、四丁銻等之四烷基銻之氫氧化物或有機弱酸鹽；三甲基羥丙基銻、三甲基羥乙基銻、三乙基羥丙基銻、三乙基羥乙基銻等之三烷基羥烷基銻之氫氧化物或有機弱酸鹽；乙酸、癸酸、辛酸、肉豆蔻酸等之烷基羧酸之鹼金屬鹽；乙酸、癸酸、辛酸、肉豆蔻酸等之烷基羧酸之錫、鋅、鉛等之金屬鹽；含有六甲基二矽氮烷等之胺基矽基之化合物等。

【0413】在三聚異氰酸酯化反應之反應系中添加之三聚異氰酸酯化催化劑之量可對應使用之催化劑種類或反應系中其他成分之濃度等做適當調整，例如對於異氰酸酯化合物 100 質量份，可

在 1.0×10^{-4} 質量份以上 1.0×10^{-2} 質量份以下。

【0414】三聚異氰酸酯化反應之反應溫度較好為 0°C 至 200°C ，更好為 50 至 120°C 。若未達 0°C ，則反應速度慢，不實用，若在超過 200°C 之高溫進行反應，則有容易發生副反應或生成物極度著色等之傾向。

【0415】三聚異氰酸酯化反應之反應時間並無特別限制，可在例如 10 秒鐘至 24 小時之範圍實施。又，可在取樣反應液，例如以紅外吸收光譜確認含有三聚異氰酸酯構造後將反應停止，亦可經由凝膠滲透層析儀確認達到所期待之重量平均分子量後將反應停止。

【0416】三聚異氰酸酯化反應若太快，則有生成物之黏度上昇，三聚異氰酸酯化合物之含有比率降低，不能獲得目的物性之製品之情況，因此，反應之轉化率(對於異氰酸酯化合物之初期量，經反應之異氰酸酯化合物之比率)較好在 50% 以下(更好在 40% 以下、最好在 25% 以下)停止。又，從充分獲得三聚異氰酸酯化合物之收量之觀點而言，反應之轉化率較好在 5% 以上，更好在 10% 以上，最好在 15% 以上。

【0417】於本實施形態，三聚異氰酸酯化反應在達到目的之轉化率階段經由加入催化停止劑使催化劑失去活性，可將三聚異氰酸酯化反應停止。不加入可能成爲熱黃變原因之催化停止劑亦爲一種選擇，惟，於後述之在異氰酸酯化合物蒸餾分離時進行三聚異氰酸酯化反應，有導致製品高黏度化或發生凝膠之情況，爲了防止該情況，較好加入催化停止劑。於本實施形態，經由添加苯甲基甲苯，可充分抑制催化劑使用量，即使在加入催化停止劑

之情況，亦可充分改善熱黃變或耐候性。

【0418】催化停止劑可使用例如硫酸、磷酸、磷酸酯類等。催化停止劑及催化劑之反應物作為固體析出時，較好經由使用過濾器或矽藻土過濾等之方法分離。

【0419】三聚異氰酸酯化反應可在溶劑存在下，亦可在不存在下之任何一種情況下實施，從控制反應之容易度及操作之容易度觀點而言，較好在溶劑存在下進行。

【0420】三聚異氰酸酯化反應中使用之溶劑係選擇在使用之聚異氰酸酯中為惰性，且溶解原料之異氰酸酯化合物及生成之三聚異氰酸酯化合物之溶劑。具體的而言，作為溶劑，可將乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯等乙酸酯類；苯、甲苯、二甲苯、單氯苯等芳族烴類等單獨或混合使用。

【0421】又，在溶劑不存在下進行三聚異氰酸酯化反應時，轉化率停止於 50% 以下，未反應之異氰酸酯化合物作為溶劑作用，可將生成之三聚異氰酸酯化合物溶解。從該等觀點而言，在溶劑不存在下之三聚異氰酸酯化反應轉化率較好為 5% 至 50%，更好為 10% 至 40%。

【0422】三聚異氰酸酯化反應之反應完成後例如經由從反應系中除去未反應之異氰酸酯化合物及溶劑，可將三聚異氰酸酯化合物回收。除去之方法並無特別限制，可經由例如蒸餾分離除去未反應之異氰酸酯及溶劑。又，該除去較好在低溫進行，例如較好使用降膜蒸發器、薄膜蒸發裝置、分子蒸餾裝置等對於液體蒸發面積大、蒸發效率佳之裝置實施。

【0423】實施三聚異氰酸酯化反應時，異氰酸酯化合物及 α -

甲基苯乙烯可各自獨立供給至反應系，亦可預先調製含有異氰酸酯化合物及 α -甲基苯乙烯之異氰酸酯組成物，將該異氰酸酯組成物供給至反應系。

【0424】於本實施形態，供給三聚異氰酸酯化反應之異氰酸酯組成物含有例如具有異氰酸酯基之異氰酸酯化合物及對於異氰酸酯化合物 100 質量份，在 2.0×10^{-3} 質量份以上 2.0 質量份以下之苯甲基甲苯。調製該等異氰酸酯組成物，可更簡便的實施三聚異氰酸酯化反應。

【0425】異氰酸酯組成物中異氰酸酯化合物之含量以異氰酸酯組成物之全量基準計，可在 98 質量%以上，亦可在 99 質量%以上。

【0426】又，異氰酸酯組成物亦可另含有式(1)表示之化合物，其含量對於異氰酸酯化合物 100 質量份，較好在 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下。經添加式(1)表示之化合物可容易實施三聚異氰酸酯化反應。

【0427】又，異氰酸酯組成物可另含有 α -甲基苯乙烯，其含量對於異氰酸酯化合物 100 質量份，較好在 2.0×10^{-4} 質量份以上 1.0 質量份以下。經添加 α -甲基苯乙烯可容易實施三聚異氰酸酯化反應。

【0428】以上，對於本發明之較佳實施形態加以說明，惟，本發明不只限於上述實施形態。例如，本發明亦可謂係減低在異氰酸酯化合物之三聚異氰酸酯化反應中之催化劑量之方法、改善在三聚異氰酸酯化合物之三聚異氰酸酯化反應生成之三聚異氰酸酯化合物之熱黃變性之方法。

【0429】 < 異氰酸酯聚合物之利用 >

使用含有經由上述記載之方法獲得之各種異氰酸酯聚合物之組成物，將異氰酸酯聚合物之異氰酸酯基之一部分或全部以封端劑(blocking agent)封端，可製造封端異氰酸酯聚合物。此處可使用之封端劑可例示下述列示者。

【0430】封端劑為在分子內具有 1 個活性氫之化合物，為例如醇系、烷基苯酚系、苯酚系、活性亞甲基、硫醇系、醯胺系、醯亞胺系、咪唑系、尿素系、脞系、胺系、醯亞胺系、吡唑系化合物等。更具體之封端劑之例表示於下。

(i)醇類：甲醇、乙醇、2-丙醇、正丁醇、第二丁醇、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

(ii)烷基苯酚類：將碳原子 4 以上之烷基作為取代基具有之單及二烷基苯酚類，例如正丙基苯酚、異丙基苯酚、正丁基苯酚、第二丁基苯酚、第三丁基苯酚、正己基苯酚、2-乙基己基苯酚、正辛基苯酚、正壬基苯酚等之單烷基苯酚類、二正丙基苯酚、二異丙基苯酚、異丙基甲酚、二正丁基苯酚、二-第三丁基苯酚、二-第二丁基苯酚、二正辛基苯酚、二-2-乙基己基苯酚、二正壬基苯酚等之二烷基苯酚類

(iii)苯酚類：苯酚、甲酚、乙基苯酚、苯乙烯化苯酚、羥基苯甲酸酯等

(iv)活性亞甲基類：丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙醯丙酮等

(v)硫醇類：丁基硫醇、十二烷基硫醇等

(vi)醯胺類：乙醯替苯胺、乙醯胺、 ϵ -己內酯、 δ -戊內醯胺、

γ -丁內酯等

(vii)醯亞胺類：琥珀酸亞胺、馬來酸亞胺等

(viii)咪唑類：咪唑、2-甲基咪唑等

(ix)尿素類：尿素、硫代脛、乙烯脛等

(x)脞類：甲醛脞、乙醛脞、丙酮脞、甲基乙基甲酮脞、環己酮脞等

(xi)胺類：二苯胺、苯胺、吡啶、二-正丙胺、二異丙胺、異丙基乙胺等

(xii)亞胺類：乙烯亞胺、聚乙烯亞胺等

(xiii)吡啶類：吡啶、3-甲基吡啶、3,5-二甲基吡啶等。

【0431】較佳之封端劑為至少 1 種選自醇類、脞類、醯胺類、活性亞甲基類、吡啶類者。

【0432】又，以提昇水分散性為目的，將經由上述方法獲得之各種異氰酸酯聚合物之異氰酸酯基一部分以含有活性氫之親水性化合物改質，可獲得親水性基改質異氰酸酯聚合物之組成物。

含有活性氫之親水性化合物為選自非離子系親水性化合物、陰離子系親水性化合物、陽離子系親水性化合物。該等中，從製造容易性而言，較好為非離子系親水性化合物、陰離子系親水性化合物，更好為非離子系親水性化合物。該等親水性化合物可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0433】非離子系親水性化合物可列舉至少具有 3 個連續環氧乙烷基之聚乙二醇系化合物。另，非離子系親水性化合物之數平均分子量較好為 200 至 2000。數平均分子量之下限較好為 300，更好為 400。數平均分子量之上限較好為 1500，更好為 1200，最

好為 1000。數平均分子量之下限在 200 以上，可獲得組成物充分之水分散性。另一方面，數平均分子量之上限在 2000 以下，可抑制烘烤後耐水性等之塗膜物性降低。

【0434】例示之至少具有 3 個連續環氧乙烷基之聚乙二醇系化合物在環氧乙烷單位中亦可含有其他之環氧烷基，具體而言，可含有羥基丙烯基或羥基苯乙烯基等。該情況之環氧乙烷基之莫耳比率較好在 60 莫耳%以上，更好在 70 莫耳%以上，最好在 80 莫耳%以上。環氧乙烷基之莫耳比率高時，可將水系塗料中之配合性更有效率的提昇，較佳。

【0435】該等聚乙二醇系化合物可列舉單烷氧基聚乙二醇、聚乙二醇或三醇；於聚丙二醇之末端加成環氧乙烷使聚合之封端型聚丙二醇或三醇；聚氧丙烯聚氧乙烯共聚物二醇或三醇；聚氧丙烯聚氧乙烯封端聚合物二醇或三醇。較好為單烷氧基聚乙二醇、聚乙二醇，更好為單烷氧基聚乙二醇。單烷氧基聚乙二醇為具有在聚乙二醇單方面之末端中加成單醇之構造之化合物。單烷氧基聚乙二醇中可使用之單醇較好碳原子數為 1 至 8，更好碳原子數為 1 至 6，最好碳原子數為 1 至 4。又以甲醇、乙醇較佳。

【0436】因此，在單烷氧基聚乙二醇中，較好為單甲氧基聚乙二醇或單乙氧基聚乙二醇，更好為單甲氧基聚乙二醇。

在作為含有活性氫之親水性化合物使用之該等聚乙炔系乙二醇化合物中較好為在數平均分子量 200 至 2000 之單方末端中加成碳原子數 1 至 4 之單醇之聚乙二醇系化合物。

【0437】聚乙二醇之具體例可列舉日本油脂(股)公司製造之 PEG200、300、400、600、1000 或 2000。又，單甲氧基聚乙二醇

可列舉日本油脂(股)公司製造之優尼(uniox)M400、550、1000、2000、日本乳化劑(股)公司之製品 MPG-081。

【0438】 陰離子系親水性化合物可列舉含有羧基之化合物、含有磺基之化合物。含有羧基之化合物可列舉單羧基羧酸、二羧基羧酸或該等之衍生物。含有羧基之化合物中，較好為單羧基羧酸或二羧基羧酸，更好為單羧基羧酸。

【0439】 含有羧基之化合物之具體例可列舉羧基三甲基乙酸、2,2-二羧甲基丙酸、2,2-二羧甲基丁酸或將該等作為引發劑之聚己內酯二醇或聚醚多元醇等之衍生物。使用含有羧基之化合物時，較好在封端聚異氰酸酯組成物製造後以中和劑中和。中和劑可列舉鹼金屬類、鹼土金屬類、胺、三甲胺、三乙胺、二甲基乙醇胺等之 3 級胺。

【0440】 含有磺基之化合物可列舉胺基乙基磺酸、乙二胺-丙基- β -乙基磺酸、1,3-丙二胺- β -乙基磺酸、N,N-雙(2-羧基乙基)-2-胺基乙烷磺酸。使用含有磺基之化合物時，較好在封端聚異氰酸酯組成物製造後以中和劑中和。中和劑可列舉鹼金屬類、鹼土金屬類、胺、三甲胺、三乙胺、二甲基乙醇胺等之 3 級胺。

【0441】 於比較含有羧基之化合物及含有磺基之化合物時，從製造容易性、在水系塗料中之配合性而言，較好為含有羧基之化合物。

【0442】 陽離子系親水性化合物可列舉含有羧基之胺基化合物。具體而言，可列舉二甲基乙醇胺、二乙基乙醇胺、羧基吡啶等。使用含有羧基之胺基化合物時，較好與上述相同，於封端聚異氰酸酯組成物製造後以中和劑中和。中和劑可列舉乙酸、丙酸、

丁酸、2-乙基己酸等有機酸。

【0443】含有活性氫之親水性化合物之活性氫若為非離子系親水性化合物，可例示羥基之氫。若為陰離子系親水性化合物之羥基三甲基乙酸，可例示羥基之氫或若為胺基乙基磺酸，可例示胺基之氫。若為陽離子系親水性化合物之二甲基乙醇胺，可例示羥基之氫。

【0444】又，該等含有活性氫之親水性化合物之改質量在將聚異氰酸酯組成物之異氰酸酯基作為 A 莫耳，含有活性氫之親水性化合物之活性氫基作為 B 莫耳時，較好 $B/(A+B)$ 在 0.40 以下，更好在 0.35 以下，最好在 0.30 以下，又以在 0.20 以下最佳。 $B/(A+B)$ 若在 0.40 以下，則交聯性不易降低，使用聚異氰酸酯組成物之交聯塗膜之耐水性有不易降低之傾向。

【0445】又，作為水系 1 液之塗料、塗覆劑用交聯劑使用時，可在於實施形態獲得之異氰酸酯聚合物中使封端劑及含有活性氫之親水性化合物分別進行反應。

【0446】使用含有本實施形態獲得之異氰酸酯聚合物之組成物，將封端異氰酸酯或含有活性氫之親水性化合物進行加成反應時，令人驚奇的是反應速度快，亦抑制反應後生成物之著色。

【0447】如以上所述，本實施形態之聚異氰酸酯組成物、使用該聚異氰酸酯組成物進行蒸餾精製之方法、含有經蒸餾精製之聚異氰酸酯之經蒸餾之聚異氰酸酯組成物、將上述聚異氰酸酯組成物中含有之聚異氰酸酯進行反應，製造異氰酸酯聚合物之方法及含有上述異氰酸酯聚合物之組成物為用於製造著色被抑制之組成物之製造方法及著色被抑制之組成物之組成物，適用於作為在

要求外觀品質之領域之塗料、黏合劑等之原料。

[實施例]

【0448】 以下，以實施例對本發明作更具體的說明，惟，本發明不只限於該等實施例。

【0449】 <NCO 含有率(NCO%)>

NCO 含有率(NCO%)為將測定試料中之異氰酸酯基以過剩之 2N 胺中和後以 1N 鹽酸逆滴定，作為質量%求得。

【0450】 <數平均分子量>

測定試料之數平均分子量為經由凝膠滲透層析儀(GPC)測定。GPC 之測定方法如下所述。

使用機器：HLC-8120(東曹公司製造)、

使用管柱：TSK GEL SuperH1000、TSK GEL SuperH2000、TSK GEL SuperH3000(均為東曹公司製造)、

試料濃度：5wt/vol%(將試料 50mg 溶解於 1mL 之四氫呋喃(THF))、

載劑：THF、

檢出方法：示差折射計、

流出量：0.6mL/分鐘、

管柱溫度：30°C

校正曲線係使用分子量 1000 至 20000 之聚苯乙烯及 1,6-二異氰酸己烷之三聚異氰酸酯體(3 聚體、5 聚體、7 聚體)而作成。

【0451】 <聚異氰酸酯組成物中之六亞甲基二異氰酸酯單體質量濃度之測定>

首先，將 20mL 試料瓶放在數位天秤上，精秤試料 1g 並加入。接著，精秤硝基苯(內部標準液)0.03 至 0.04g，加入試料瓶中。最

後，在試料瓶中加入乙酸乙酯 9mL，蓋上蓋子。充分攪拌，作為測定試料。將測定試料在以下之條件進行氣體層析儀分析，將六亞甲基二異氰酸酯單體量加以定量。

裝置：SHIMADZU 公司製造，「GC-8A」

管柱：信和化工公司製造，「Silicone OV-17」

管柱烘箱溫度：120°C

注射/偵測溫度：160°C

<聚異氰酸酯組成物中異佛爾酮二異氰酸酯單體質量濃度之測定>

● 首先，將 20mL 試料瓶放在數位天秤上，精秤試料 1g 並加入。接著，精秤硝基苯(內部標準液)0.03 至 0.04g，加入試料瓶中。最後，在試料瓶中加入乙酸乙酯 9mL，蓋上蓋子。充分攪拌，作為測定試料。將測定試料在以下之條件進行氣體層析儀分析，將異佛爾酮二異氰酸酯單體量定量。

裝置：SHIMADZU 公司製造，「GC-8A」

管柱：信和化工公司製造，「Silicone OV-17」

管柱烘箱溫度：120°C

注射/偵測溫度：160°C

<聚異氰酸酯組成物中二環己基甲烷二異氰酸酯單體質量濃度之測定>

● 首先，將 20mL 試料瓶放在數位天秤上，精秤試料 1g 並加入。接著，精秤硝基苯(內部標準液)0.03 至 0.04g，加入試料瓶中。最後，在試料瓶中加入乙酸乙酯 9mL，蓋上蓋子。充分攪拌，作為測定試料。將測定試料在以下之條件進行氣體層析儀分析，將二環己基甲烷二異氰酸酯單體量定量。

裝置：SHIMADZU 公司製造，「GC-8A」

管柱：信和化工公司製造，「Silicone OV-17」

管柱烘箱溫度：120°C

注射/偵測溫度：160°C

< 赫臣(Hazen)色度(APHA) >

以赫臣儀(Hazen meter)測定。

【0452】[實施例 A1]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.7 質量%、 α -甲基苯乙烯 2.1 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

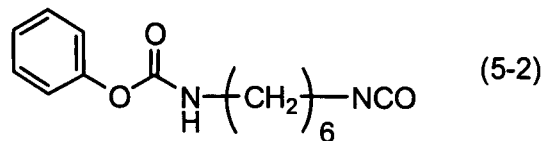
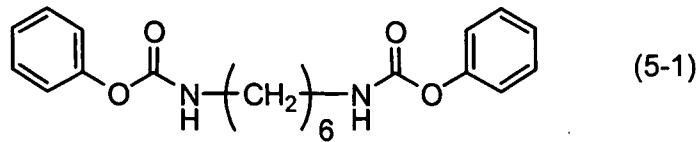
將調製之聚異氰酸酯組成物供給至連續多段蒸餾塔(高 3000mm、內徑 50mm、填充材料使用狄克松環)。蒸餾塔塔頂部之壓力作成 1kPa(絕對壓)、蒸餾中必要之熱量從再沸器供給。塔內之溫度分布安定後，在比頭頂部高之方向，從於 600mm 下具備之側線餾分管線將餾分取出。獲得之餾分以氣體層析儀進行分析，六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%，確認獲得充分精製之六亞甲基二異氰酸酯。又，所得餾分之赫臣色度(APHA、以赫臣儀測定)為 26。又，將含有六亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯之多聚體(具有三聚異氰酸酯環構造之化合物)之混合液從塔底部回收，該混合液之流動性佳。

【0453】[實施例 A2 至 A11]

除了將聚異氰酸酯組成物中之六亞甲基二異氰酸酯含量及 α -甲基苯乙烯含量變更為如表 1 中記載者以外，進行與實施例 A1 相同之操作，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為如表 1 所記載者。

【0454】[實施例 A12]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.1 質量%、 α -甲基苯乙烯 250 質量 ppm 及下述式(5-1)或式(5-2)表示之化合物 350 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。



對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A1 相同之方法進行蒸餾精製，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為 8。

【0455】[實施例 A13]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.5 質量%、 α -甲基苯乙烯 150 質量 ppm、式(5-1)或式(5-2)表示之化合物 500 質量 ppm 及苯甲基甲苯 1300 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A1 相同之方法進行蒸餾精製，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為 5。

【0456】[比較例 A1 至 A2]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及 α -甲基苯乙烯含量變更為如表 1 所記載者以外，進行與實施例 A1 相同之操作，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為如表 1 所記載者。

【0457】將各實施例及比較例之結果表示於表 1。又，表中

「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「 α MS」表示 α -甲基苯乙烯之含量(質量 ppm)，「5-1,5-2」表示式(5-1)或式(5-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「BT」表示苯甲基甲苯之含量(質量 ppm)。

【0458】[表 1]

	異氰酸酯組成物				鹼分	
	HMDI (質量%)	α MS (質量 ppm)	5-1, 5-2 (質量 ppm)	BT (質量 ppm)	HMDI (質量%)	赫臣色度 (APHA)
實施例 A1	98.7	2.1	—	—	99.9	26
實施例 A2	98.8	3.5	—	—	99.9	20
實施例 A3	98.1	5.5	—	—	99.9	15
實施例 A4	98.3	12	—	—	99.9	10
實施例 A5	98.2	930	—	—	99.9	11
實施例 A6	98.5	1200	—	—	99.9	15
實施例 A7	98.1	2800	—	—	99.9	16
實施例 A8	98.1	3100	—	—	99.9	21
實施例 A9	98.3	4600	—	—	99.9	22
實施例 A10	98.4	5100	—	—	99.9	26
實施例 A11	98.2	9000	—	—	99.9	27
實施例 A12	98.1	250	350	—	99.9	8
實施例 A13	98.5	150	500	1300	99.9	5
比較例 A1	98.1	1.1	—	—	99.9	35
比較例 A2	98.2	11000	—	—	99.9	38

【0459】[實施例 A14]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.3 質量%、2,4,4-三甲基戊烯-1 2.8 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

將調製之聚異氰酸酯組成物供給至連續多段蒸餾塔(高 3000mm、內徑 50mm、填充材料使用狄克松環)。蒸餾塔塔頂部之壓力作成 1kPa(絕對壓)、蒸餾中必要之熱量從再沸器供給。塔內之溫度分布安定後，在比頭頂部高之方向，從於 600mm 下具備之

側線餾分管線將餾分取出。獲得之餾分以氣體層析儀進行分析，六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%，確認獲得充分精製之六亞甲基二異氰酸酯。又，所得餾分之赫臣色度(APHA)為 15。又，將含有六亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯之多聚體(具有三聚異氰酸酯環構造之化合物)之混合液從塔底部回收，該混合液之流動性佳。

【0460】[實施例 A15 至 A24]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及 2,4,4-三甲基戊烯-1 之含量變更為如表 2 所記載者以外，進行與實施例 A1 相同之操作，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為如表 2 所記載者。

【0461】[實施例 A25]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.3 質量%、2,4,4-三甲基戊烯-1 220 質量 ppm 及上述式(5-1)或式(5-2)表示之化合物 320 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A1 相同之方法進行蒸餾精製，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為 4。

【0462】[實施例 A26]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.5 質量%、2,4,4-三甲基戊烯-1 150 質量 ppm、式(5-1)或式(5-2)表示之化合物 600 質量 ppm 及正十六碳烷 1200 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A1 相同之方法進行蒸餾精製，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之

餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為 3。

【0463】[比較例 A3 至 A4]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及 2,4,4-三甲基戊烯-1 之含量變更為如表 2 記載者以外，進行與實施例 A14 相同之操作，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量 % 之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為如表 2 所記載者。

【0464】將各實施例及比較例之結果表示於表 2。又，表中「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「TMP」表示 2,4,4-三甲基戊烯-1 之含量(質量 ppm)，「5-1,5-2」表示式(5-1)或式(5-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「HD」表示正十六碳烷之含量(質量 ppm)。

【0465】[表 2]

	異氰酸酯組成物				餾分	
	HMDI (質量%)	TMP (質量ppm)	5-1, 5-2 (質量ppm)	HD (質量ppm)	HMDI (質量%)	赫臣色度 (APHA)
實施例 A 14	98.3	2.8	—	—	99.9	15
實施例 A 15	98.3	3.6	—	—	99.9	13
實施例 A 16	98.4	5.3	—	—	99.9	10
實施例 A 17	98.1	12	—	—	99.9	8
實施例 A 18	98.5	980	—	—	99.9	8
實施例 A 19	98.5	1100	—	—	99.9	9
實施例 A 20	98.4	2800	—	—	99.9	9
實施例 A 21	98.4	3200	—	—	99.9	11
實施例 A 22	98.4	4800	—	—	99.9	12
實施例 A 23	98.6	5200	—	—	99.9	13
實施例 A 24	98.1	9300	—	—	99.9	15
實施例 A 25	98.3	220	320	—	99.9	4
實施例 A 26	98.5	150	600	1200	99.9	3
比較例 A 3	98.6	1.0	—	—	99.9	30
比較例 A 4	98.1	12000	—	—	99.9	32

【0466】[實施例 A27]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.3 質量%、2-甲基丁烯 2.2 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

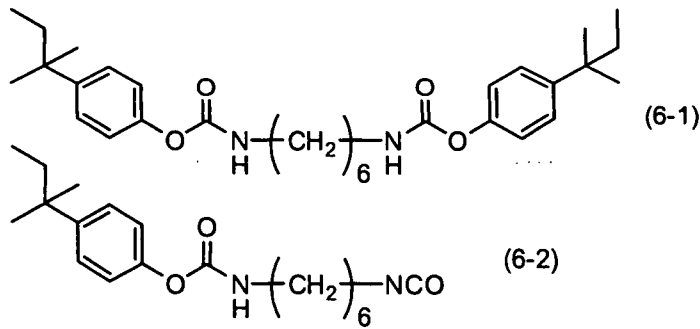
將調製之聚異氰酸酯組成物供給至連續多段蒸餾塔(高 3000mm、內徑 50mm、填充材料使用狄克松環)。蒸餾塔塔頂部之壓力作成 1kPa(絕對壓)、蒸餾中必要之熱量從再沸器供給。塔內之溫度分布安定後，在比頭頂部高之方向，從於 600mm 下具備之側線餾分管線將餾分取出。獲得之餾分以氣體層析儀進行分析，六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%，確認獲得充分精製之六亞甲基二異氰酸酯。又，所得餾分之赫臣色度(APHA、以赫臣儀測定)為 15。又，將含有六亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯之多聚體(具有三聚異氰酸酯環構造之化合物)之混合液從塔底部回收，該混合液之流動性佳。

【0467】[實施例 A28 至 A37]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及 2-甲基丁烯含量變更為如表 3 所記載者以外，進行與實施例 A1 相同之操作，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為如表 3 所記載者。

【0468】[實施例 A38]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.3 質量%、2-甲基丁烯 220 質量 ppm 及下述式(6-1)或式(6-2)表示之化合物 310 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。



對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A27 相同之方法進行蒸餾精製，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為 3。

● 【0469】 [實施例 A39]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.6 質量%、2-甲基丁烯 130 質量 ppm、式(6-1)或式(6-2)表示之化合物 640 質量 ppm 及正十五碳烷 1100 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A27 相同之方法進行蒸餾精製，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為 2。

● 【0470】 [比較例 A5 至 A6]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及 2-甲基丁烯含量變更為如表 3 記載者以外，進行與實施例 A1 相同之操作，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為如表 3 所記載者。

【0471】 將各實施例及比較例之結果表示於表 3。又，表中「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「MB」表示 2-甲基丁烯之含量(質量 ppm)，「6-1,6-2」表示式(6-1)或式(6-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「PD」表示正十五碳烷之含量

(質量 ppm)。

【0472】[表 3]

	異氰酸酯組成物				餾分	
	HMDI (質量%)	MB (質量ppm)	6-1, 6-2 (質量ppm)	PD (質量ppm)	HMDI (質量%)	赫臣色度 (APHA)
實施例A27	98.3	2.2	-	-	99.9	15
實施例A28	98.1	3.4	-	-	99.9	14
實施例A29	98.5	5.2	-	-	99.9	10
實施例A30	98.3	11	-	-	99.9	5
實施例A31	98.4	960	-	-	99.9	5
實施例A32	98.5	1100	-	-	99.9	8
實施例A33	98.4	2600	-	-	99.9	8
實施例A34	98.2	3200	-	-	99.9	10
實施例A35	98.6	4600	-	-	99.9	10
實施例A36	98.9	5400	-	-	99.9	18
實施例A37	98.2	9100	-	-	99.9	20
實施例A38	98.3	220	310	-	99.9	3
實施例A39	98.6	130	640	1100	99.9	2
比較例A5	98.2	1.1	-	-	99.9	25
比較例A6	98.2	12000	-	-	99.9	25

【0473】[實施例 A40]

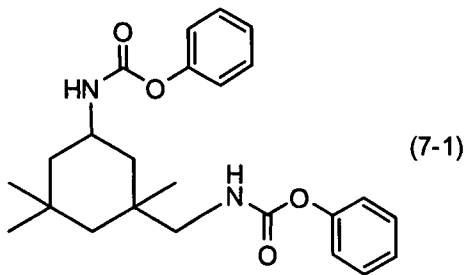
調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.2 質量%、苯乙烯 8 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

將調製之聚異氰酸酯組成物供給至連續多段蒸餾塔(高 3000mm、內徑 50mm、填充材料使用狄克松環)。蒸餾塔塔頂部之壓力作成 1kPa(絕對壓)、蒸餾中必要之熱量從再沸器供給。塔內之溫度分布安定後，在比頭頂部高之方向，從於 600mm 下具備之側線餾分管線將餾分取出。獲得之餾分以氣體層析儀進行分析，異佛爾酮二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%，確認獲得充分精製之異佛爾酮二異氰酸酯。又，所得餾分之赫臣色度(APHA、以赫臣

儀測定)爲 7。又，將含有異佛爾酮二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯之多聚體(具有三聚異氰酸酯環構造之化合物)之混合液從塔底部回收，該混合液之流動性佳。

【0474】[實施例 A41]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 99.7 質量%、苯乙烯 20 質量 ppm 及下述式(7-1)表示之化合物 80 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。



對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A40 相同之方法進行蒸餾精製，獲得異佛爾酮二異氰酸酯之含量爲 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)爲 4。

【0475】[實施例 A42]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.3 質量%、苯乙烯 11 質量 ppm、式(7-1)表示之化合物 100 質量 ppm 及癸醚 1500 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A40 相同之方法進行蒸餾精製，獲得異佛爾酮二異氰酸酯之含量爲 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)爲 3。

【0476】將各實施例及比較例之結果表示於表 4。又，表中「IPDI」表示異佛爾酮二異氰酸酯之含量(質量%)，「ST」表示苯乙烯之含量(質量 ppm)，「7-1」表示式(7-1)表示之化合物之含量(質

量 ppm)，「DE」表示癸醚之含量(質量 ppm)。

【0477】[表 4]

	異氰酸酯組成物				餾分	
	IPDI (質量%)	ST (質量ppm)	7-1 (質量ppm)	DE (質量ppm)	IPDI (質量%)	赫臣色度 (APHA)
實施例A40	98.2	8	—	—	99.9	7
實施例A41	99.7	20	80	—	99.9	4
實施例A42	98.3	11	100	1500	99.9	3

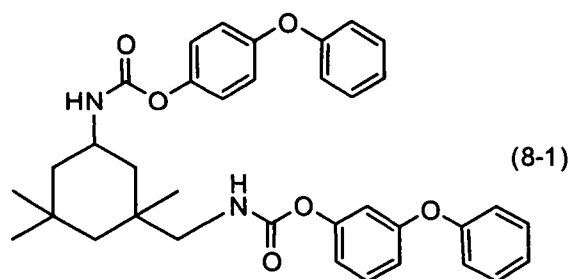
【0478】[實施例 A43]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.9 質量%、壬烯 14 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

將調製之聚異氰酸酯組成物供給至連續多段蒸餾塔(高 3000mm、內徑 50mm、填充材料使用狄克松環)。蒸餾塔塔頂部之壓力作成 1kPa(絕對壓)、蒸餾中必要之熱量從再沸器供給。塔內之溫度分布安定後，在比頭頂部高之方向，從於 600mm 下具備之側線餾分管線將餾分取出。獲得之餾分以氣體層析儀進行分析，異佛爾酮二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%，確認獲得充分精製之異佛爾酮二異氰酸酯。又，所得餾分之赫臣色度(APHA、以赫臣儀測定)為 5。又，將含有異佛爾酮二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯之多聚體(具有三聚異氰酸酯環構造之化合物)之混合液從塔底部回收，該混合液之流動性佳。

【0479】[實施例 A44]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.0 質量%、壬烯 33 質量 ppm 及下述式(8-1)表示之化合物 90 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。



對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A43 相同之方法進行蒸餾精製，獲得異佛爾酮二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為 3。

【0480】 [實施例 A45]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 97.7 質量%、壬烯 12 質量 ppm、式(8-1)表示之化合物 40 質量 ppm 及二苯甲醚 350 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A43 相同之方法進行蒸餾精製，獲得異佛爾酮二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為 2。

【0481】 將各實施例及比較例之結果表示於表 5。又，表中「IPDI」表示異佛爾酮二異氰酸酯之含量(質量%)，「NN」表示壬烯之含量(質量 ppm)，「8-1」表示式(8-1)表示之化合物之含量(質量 ppm)，「DBE」表示二苯甲醚之含量(質量 ppm)。

【0482】 [表 5]

	異氰酸酯組成物				餾分	
	IPDI (質量%)	NN (質量ppm)	8-1 (質量ppm)	DBE (質量ppm)	IPDI (質量%)	赫臣色度 (APHA)
實施例A43	98.9	14	—	—	99.9	5
實施例A44	98.0	33	90	—	99.9	3
實施例A45	97.7	12	40	350	99.9	2

[實施例 A46]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.5 質量%、正辛烯 8 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

將調製之聚異氰酸酯組成物供給至連續多段蒸餾塔(高 3000mm、內徑 50mm、填充材料使用狄克松環)。蒸餾塔塔頂部之壓力作成 1kPa(絕對壓)、蒸餾中必要之熱量從再沸器供給。塔內之溫度分布安定後，在比頭頂部高之方向，從於 600mm 下具備之側線餾分管線將餾分取出。獲得之餾分以氣體層析儀進行分析，六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%，確認獲得充分精製之六亞甲基二異氰酸酯。又，所得餾分之赫臣色度(APHA、以赫臣儀測定)為 5。又，將含有六亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯之多聚體(具有三聚異氰酸酯環構造之化合物)之混合液從塔底部回收，該混合液之流動性佳。

【0483】[實施例 A47]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.1 質量%、正辛烯 20 質量 ppm 及上述式(5-1)或式(5-2)表示之化合物 40 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A46 相同之方法進行蒸餾精製，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為 3。

【0484】[實施例 A48]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.1 質量%、正辛烯 11 質量 ppm、式(5-1)或式(5-2)表示之化合物 20 質量 ppm 及丁基苯醚 100 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A46 相同之方法進行蒸餾精製，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為 2。

【0485】將各實施例及比較例之結果表示於表 6。又，表中「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「NO」表示正辛烯之含量(質量 ppm)，「5-1,5-2」表示式(5-1)或式(5-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「BPE」表示丁基苯醚之含量(質量 ppm)。

【0486】[表 6]

	異氰酸酯組成物				餾分	
	HMDI (質量%)	NO (質量ppm)	5-1, 5-2 (質量ppm)	BPE (質量ppm)	HMDI (質量%)	赫臣色度 (APHA)
實施例A46	98.5	8	-	-	99.9	5
實施例A47	98.1	20	40	-	99.9	3
實施例A48	98.1	11	20	100	99.9	2

【0487】[實施例 A49]

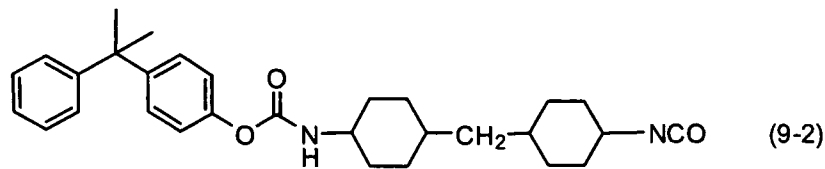
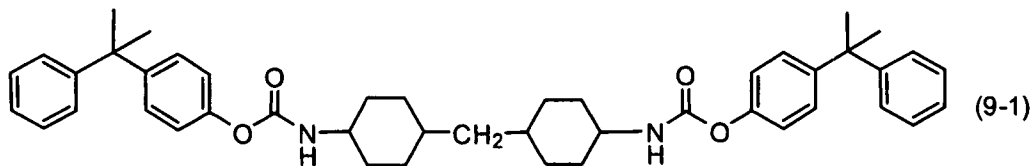
調製含有二環己基甲烷二異氰酸酯 98.5 質量%、 α -甲基苯乙烯 8 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

將調製之聚異氰酸酯組成物供給至連續多段蒸餾塔(高 3000mm、內徑 50mm、填充材料使用狄克松環)。蒸餾塔塔頂部之壓力作成 1kPa(絕對壓)、蒸餾中必要之熱量從再沸器供給。塔內之溫度分布安定後，在比頭頂部高之方向，從於 600mm 下具備之側線餾分管線將餾分取出。獲得之餾分以氣體層析儀進行分析，二環己基甲烷二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%，確認獲得充分精製之二環己基甲烷二異氰酸酯。又，所得餾分之赫臣色度(APHA、

以赫臣儀測定)為 10。又，將含有二環己基甲烷二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯之多聚體(具有三聚異氰酸酯環構造之化合物)之混合液從塔底部回收，該混合液之流動性佳。

【0488】[實施例 A50]

調製含有二環己基甲烷二異氰酸酯 98.1 質量%、 α -甲基苯乙烯 25 質量 ppm 及下述式(9-1)或式(9-2)表示之化合物 20 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。



對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A49 相同之方法進行蒸餾精製，獲得二環己基甲烷二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為 6。

【0489】[實施例 A51]

調製含有二環己基甲烷二異氰酸酯 98.1 質量%、 α -甲基苯乙烯 33 質量 ppm、式(9-1)或式(9-2)表示之化合物 10 質量 ppm 及十甲基四矽氧烷 320 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A49 相同之方法進行蒸餾精製，獲得異佛爾酮二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為 2。

【0490】將各實施例及比較例之結果表示於表 7。又，表中「H-MDI」表示二環己基甲烷二異氰酸酯之含量(質量%)，「 α MS」

表示 α -甲基苯乙烯之含量(質量 ppm),「9-1, 9-2」表示式(9-1)或式(9-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm),「DMTS」表示十甲基四矽氧烷之含量(質量 ppm)。

【0491】[表 7]

	異氰酸酯組成物				餾分	
	H-MDI (質量%)	α MS (質量ppm)	9-1, 9-2 (質量ppm)	DMTS (質量ppm)	H-MDI (質量%)	赫臣色度 (APHA)
實施例A49	98.5	8	—	—	99.9	10
實施例A50	98.1	25	20	—	99.9	6
實施例A51	98.1	33	10	320	99.9	2

【0492】[實施例 A52]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.5 質量%、碳酸二(正丁酯)2.8 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

將調製之聚異氰酸酯組成物供給至連續多段蒸餾塔(高 3000mm、內徑 50mm、填充材料使用狄克松環)。蒸餾塔塔頂部之壓力作成 1kPa(絕對壓)、蒸餾中必要之熱量從再沸器供給。塔內之溫度分布安定後,在比頭頂部高之方向,從於 600mm 下具備之側線餾分管線將餾分取出。獲得之餾分以氣體層析儀進行分析,六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%,確認獲得充分精製之六亞甲基二異氰酸酯。又,所得餾分之赫臣色度(APHA、以赫臣儀測定)為 18。又,將含有六亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯之多聚體(具有三聚異氰酸酯環構造之化合物)之混合液從塔底部回收,該混合液之流動性佳。

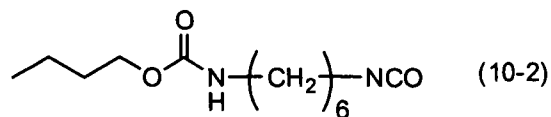
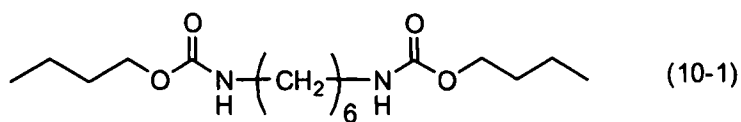
【0493】[實施例 A53 至 A62]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及碳酸

二(正丁酯)含量變更為如表 8 記載者以外，進行與實施例 A52 相同之操作，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為如表 8 所記載者。

【0494】[實施例 A63]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.6 質量%、碳酸二(正丁酯)250 質量 ppm 及下述式(10-1)或式(10-2)表示之化合物 150 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。



對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A52 相同之方法進行蒸餾精製，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為 10。

【0495】[實施例 A64]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.4 質量%、碳酸二(正丁酯)150 質量 ppm、式(10-1)或式(10-2)表示之化合物 100 質量 ppm 及二苯甲醚 200 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

對於調製之聚異氰酸酯組成物經由與實施例 A52 相同之方法進行蒸餾精製，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為 8。

【0496】[比較例 A7 至 A8]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及碳酸二(正丁酯)含量變更為如表 8 記載者以外，進行與實施例 A52 相

同之操作，獲得六亞甲基二異氰酸酯之含量為 99.9 質量%之餾分。所得餾分之赫臣色度(APHA)為如表 8 所記載者。

【0497】將各實施例及比較例之結果表示於表 8。又，表中「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「DBC」表示碳酸二(正丁酯)之含量(質量 ppm)，「10-1，10-2」表示式(10-1)或式(10-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「DBE」表示二苯甲醚之含量(質量 ppm)。

【0498】[表 8]

	異氰酸酯組成物				餾分	
	HMDI (質量%)	DBC (質量ppm)	10-1, 10-2 (質量ppm)	DBE (質量ppm)	HMDI (質量%)	赫臣色度 (APHA)
實施例A52	98.5	2.8	—	—	99.9	18
實施例A53	98.1	3.3	—	—	99.9	15
實施例A54	98.3	5.5	—	—	99.9	12
實施例A55	98.6	12	—	—	99.9	12
實施例A56	98.7	930	—	—	99.9	12
實施例A57	98.4	1200	—	—	99.9	14
實施例A58	98.7	2800	—	—	99.9	16
實施例A59	98.5	3100	—	—	99.9	17
實施例A60	98.3	4600	—	—	99.9	18
實施例A61	98.3	5100	—	—	99.9	18
實施例A62	98.5	9000	—	—	99.9	18
實施例A63	98.6	250	150	—	99.9	10
實施例A64	98.4	150	100	200	99.9	8
比較例A7	98.3	0.5	—	—	99.9	30
比較例A8	98.3	14000	—	—	99.9	28

【0499】[實施例 B1]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.5 質量%、苯甲基甲苯(異構體混合物)22 質量 ppm(又，「質量 ppm」表示「 $\times 10^{-4}$ 質量%」)之聚異氰酸酯組成物。

在具備溫度計、攪拌機、氮氣密封管之玻璃製四口燒瓶中放

入調製之聚異氰酸酯組成物 1000g，將燒瓶內之空氣以氮氣取代，邊攪拌邊於 70°C 加熱。經由測定反應液之折射率，慢慢添加催化劑(四甲銨氫氧化物)至六亞甲基二異氰酸酯之轉化率成爲 20%，於成爲 20%之時點添加 85%磷酸水溶液 0.5g，將反應停止。此時，爲了達成轉化率 20%之必要催化劑量對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物爲 220 質量 ppm。

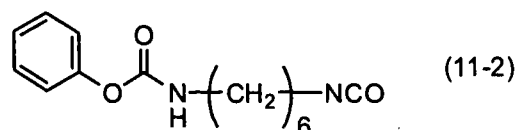
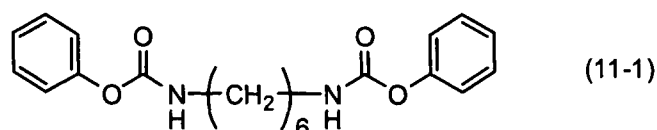
反應後將反應液過濾，使用降膜蒸餾裝置，以第 1 次 160°C (27Pa)、第 2 次 150°C (13Pa)除去未反應之六亞甲基二異氰酸酯，獲得爲六亞甲基二異氰酸酯之聚合物之三聚異氰酸酯化合物。

【0500】[實施例 B2 至 B15]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及苯甲基甲苯含量變更爲如表 9 記載者以外，以與實施例 B1 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。

【0501】[實施例 B16]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 99.0 質量%、苯甲基甲苯(異構體混合物)1300 質量 ppm 及下述式(11-1)表示之化合物與下述式(11-2)表示之化合物之混合物(爲 2 種之混合物)530 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。



使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B1 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。此時，爲了達成轉化率 20%之必要催化

劑量對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物為 75 質量 ppm。

【0502】[實施例 B17]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 99.0 質量%、苯甲基甲苯(異構體混合物)1200 質量 ppm、 α -甲基苯乙烯 610 質量 ppm 及式(11-1)表示之化合物與下述式(11-2)表示之化合物之混合物(為 2 種之混合物)380 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B1 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。為了達成轉化率 20%之必要催化劑量對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物為 70 質量 ppm。

【0503】[比較例 B1 至 B2]

除了將聚異氰酸酯組成物中之六亞甲基二異氰酸酯含量及苯甲基甲苯含量變更為如表 9 記載者以外，以與實施例 B1 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。

【0504】<耐候性評價>

三聚異氰酸酯化合物耐候性之評估根據以下之方法進行。

將三聚異氰酸酯化合物與聚酯多元醇(Nuplex Resin 製，商品名 Setal 166)配合，使異氰酸酯基/羥基之當量比率為 1.0，加入乙酸乙酯/甲苯/乙酸丁酯/二甲苯/丙二醇單甲醚乙酸酯(質量比 30/30/20/15/5)之混合液，使加入之三聚異氰酸酯化合物與多元醇之固體成分質量為 50%，獲得塗料溶液。將該塗料溶液在白搪瓷塗板上進行塗布機塗抹，使乾燥後膜厚為 40 μ m，以 20°C、濕度 63%之條件進行塗膜熟成 1 星期後，評估該塗板的耐候性。耐候性評估使用露點面板氣候儀(Den Panel Weather Meter)(斯卡(Suga)試驗機製)。評估條件根據 JIS D0205，以照射照度 30W/m²、面板溫度 60

℃、照射時間與凝結時間以每 4 小時進行循環運轉。

以曝露時間成爲 1200 小時之時點之光澤保持率在 80% 以上者作爲「A」，未達 80% 者作爲「B」。該結果表示於表 9。

【0505】實施例及比較例中之聚異氰酸酯組成物之組成及轉化率 20% 需要之催化劑量表示於表 9。又，表中「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「BT」表示苯甲基甲苯之含量(質量 ppm)，「11-1, 11-2」表示式(11-1)或式(11-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「 α MS」表示 α -甲基苯乙烯之含量(質量 ppm)，「必要催化劑量」表示爲了達成轉化率 20% 需要之催化劑量(對於聚異氰酸酯組成物之總量之比率、質量 ppm)。

【0506】[表 9]

	異氰酸酯組成物				必要催化劑量 (質量 ppm)	耐候性 評估結果
	HMDI (質量%)	BT (質量 ppm)	11-1, 11-2 (質量 ppm)	α MS (質量 ppm)		
實施例 B 1	98.5	22	—	—	220	A
實施例 B 2	99.3	43	—	—	210	A
實施例 B 3	98.9	55	—	—	160	A
實施例 B 4	99.1	92	—	—	150	A
實施例 B 5	98.1	110	—	—	110	A
實施例 B 6	98.8	290	—	—	100	A
實施例 B 7	98.5	330	—	—	85	A
實施例 B 8	98.3	2400	—	—	85	A
實施例 B 9	98.3	8000	—	—	90	A
實施例 B 10	98.1	10500	—	—	100	A
實施例 B 11	98.3	12600	—	—	110	A
實施例 B 12	98.2	13200	—	—	160	A
實施例 B 13	98.2	14800	—	—	170	A
實施例 B 14	98.1	15200	—	—	220	A
實施例 B 15	98.0	18300	—	—	250	A
實施例 B 16	99.0	1300	530	—	75	A
實施例 B 17	99.0	1200	380	610	70	A
比較例 B 1	99.0	15	—	—	930	B
比較例 B 2	97.5	22000	—	—	1220	B

【0507】 [實施例 B18]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.1 質量%、正十六碳烷 25 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

在經由與實施例 B1 相同之方法調製三聚異氰酸酯化合物時，催化劑量對於反應使用之聚異氰酸酯組成物為 230 質量 ppm。

反應後將反應液過濾，使用降膜蒸餾裝置，以第 1 次 160°C (27Pa)、第 2 次 150°C (13Pa) 除去未反應之六亞甲基二異氰酸酯，獲得為六亞甲基二異氰酸酯之聚合物之三聚異氰酸酯化合物。

【0508】 [實施例 B19 至 B32]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及正十六碳烷含量變更為如表 10 記載者以外，以與實施例 B1 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。

【0509】 [實施例 B33]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 99.2 質量%、正十六碳烷 1400 質量 ppm 及上述式(11-1)表示之化合物與上述式(11-2)表示之化合物之混合物(為 2 種之混合物)630 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B18 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。此時，為了達成轉化率 20% 必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物為 65 質量 ppm。

【0510】 [實施例 34]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 99.1 質量%、正十六碳烷 1500 質量 ppm、2,4,4-三甲基戊烯-1 120 質量 ppm 及上述式(11-1)表示之化合物與上述式(11-2)表示之化合物之混合物(為 2 種之混合物)430 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B18 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物爲 55 質量 ppm。

【0511】[比較例 B3 至 B4]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及苯甲基甲苯含量變更爲如表 10 記載者以外，以與實施例 B18 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。

【0512】 實施例及比較例中之聚異氰酸酯組成物之組成及轉化率 20%必要之催化劑量表示於表 10。又，表中「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「HD」表示正十六碳烷之含量(質量 ppm)，「11-1，11-2」表示式(11-1)或式(11-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「TMP」表示 2,4,4-三甲基戊烯-1 之含量(質量 ppm)，「必要催化劑量」表示爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量(對於聚異氰酸酯組成物之總量之比率、質量 ppm)。

【0513】[表 10]

	異氰酸酯組成物				必要催化劑量 (質量ppm)	耐候性 評估結果
	HMDI (質量%)	HD (質量ppm)	11-1, 11-2 (質量ppm)	TMP (質量ppm)		
實施例B18	98.1	25	-	-	230	A
實施例B19	98.2	45	-	-	200	A
實施例B20	98.3	52	-	-	170	A
實施例B21	98.9	93	-	-	140	A
實施例B22	99.1	112	-	-	120	A
實施例B23	99.2	280	-	-	100	A
實施例B24	98.3	320	-	-	85	A
實施例B25	98.5	2200	-	-	85	A
實施例B26	98.3	9000	-	-	88	A
實施例B27	98.1	10200	-	-	100	A
實施例B28	98.3	12800	-	-	120	A
實施例B29	98.2	13200	-	-	150	A
實施例B30	98.1	14200	-	-	180	A
實施例B31	98.1	15100	-	-	230	A
實施例B32	98.0	18200	-	-	240	A
實施例B33	99.2	1400	630	-	65	A
實施例B34	99.1	1500	430	120	55	A
比較例B3	99.1	13	-	-	920	B
比較例B4	98.5	23000	-	-	1200	B

【0514】[實施例 B35]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 99.1 質量%、正十五碳烷 22 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

在經由與實施例 B1 相同之方法調製三聚異氰酸酯化合物時，催化劑量對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物為 210 質量 ppm。

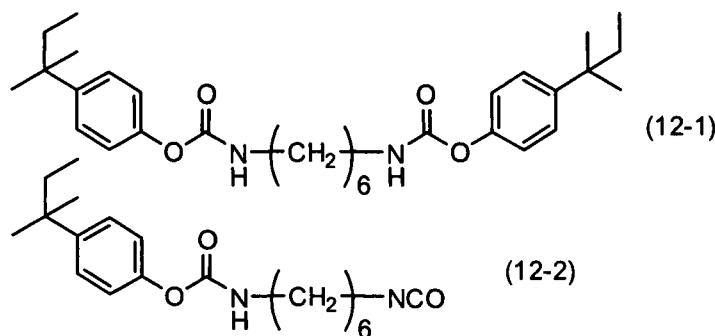
反應後將反應液過濾，使用降膜蒸餾裝置，以第 1 次 160°C (27Pa)、第 2 次 150°C (13Pa) 除去未反應之六亞甲基二異氰酸酯，獲得為六亞甲基二異氰酸酯之聚合物之三聚異氰酸酯化合物。

【0515】[實施例 B36 至 B49]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及正十五碳烷含量變更爲如表 11 記載者以外，以與實施例 B1 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。

【0516】[實施例 B50]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.2 質量%、正十五碳烷 180 質量 ppm 及下述式(12-1)表示之化合物與下述式(12-2)表示之化合物之混合物(爲 2 種之混合物)20 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。



使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B35 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。此時，爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物爲 70 質量 ppm。

【0517】[實施例 51]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.1 質量%、正十五碳烷 200 質量 ppm、2-甲基丁烯 20 質量 ppm 及式(12-1)表示之化合物與上述式(12-2)表示之化合物之混合物(爲 2 種之混合物)30 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B35 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物爲 60 質量 ppm。

【0518】[比較例 B5 至 B6]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及苯甲基甲苯含量變更爲如表 11 記載者以外，以與實施例 B35 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。

【0519】實施例及比較例中聚異氰酸酯組成物之組成及轉化率 20%必要之催化劑量表示於表 11。又，表中「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「PD」表示正十五碳烷之含量(質量 ppm)，「12-1, 12-2」表示式(12-1)或式(12-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「MB」表示 2-甲基丁烯之含量(質量 ppm)，「必要催化劑量」表示爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量(對於聚異氰酸酯組成物之總量之比率、質量 ppm)。

【0520】[表 11]

	異氰酸酯組成物				必要催化劑量 (質量ppm)	耐候性 評估結果
	HMDI (質量%)	PD (質量ppm)	12-1, 12-2 (質量ppm)	MB (質量ppm)		
實施例B35	99.1	22	-	-	210	A
實施例B36	99.0	43	-	-	190	A
實施例B37	98.4	56	-	-	160	A
實施例B38	98.0	92	-	-	130	A
實施例B39	98.4	105	-	-	110	A
實施例B40	98.2	220	-	-	100	A
實施例B41	98.5	310	-	-	90	A
實施例B42	98.8	2100	-	-	95	A
實施例B43	98.9	9100	-	-	98	A
實施例B44	98.1	10300	-	-	100	A
實施例B45	98.0	12200	-	-	110	A
實施例B46	98.1	13300	-	-	140	A
實施例B47	98.1	14300	-	-	180	A
實施例B48	98.0	15300	-	-	200	A
實施例B49	98.0	18400	-	-	220	A
實施例B50	98.2	180	20	-	70	A
實施例B51	98.1	200	30	20	60	A
比較例B5	99.1	12	-	-	930	B
比較例B6	98.8	24000	-	-	300	B

【0521】[實施例 B52]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.8 質量%、二苯甲醚 120 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

在經由與實施例 B1 相同之方法調製三聚異氰酸酯化合物時，催化劑量對於反應使用之聚異氰酸酯組成物為 230 質量 ppm。

反應後將反應液過濾，使用降膜蒸餾裝置，以第 1 次 160°C (27Pa)、第 2 次 150°C (13Pa) 除去未反應之六亞甲基二異氰酸酯，獲得為六亞甲基二異氰酸酯之聚合物之三聚異氰酸酯化合物。

【0522】[實施例 B53]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.2 質量%、二苯甲醚 130 質量 ppm 及上述式(11-1)表示之化合物與上述式(11-2)表示之化合物之混合物(為 2 種之混合物)10 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B52 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。為了達成轉化率 20% 必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物為 65 質量 ppm。

【0523】[實施例 B54]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.9 質量%、二苯甲醚 22 質量 ppm、正辛烯 10 質量 ppm 及上述式(11-1)表示之化合物與上述式(11-2)表示之化合物之混合物(為 2 種之混合物)10 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B52 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。為了達成轉化率 20% 必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物為 55 質量 ppm。

【0524】 實施例及比較例中聚異氰酸酯組成物之組成及轉化

率 20%必要之催化劑量表示於表 12。又，表中「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「DBE」表示二苯甲醚之含量(質量 ppm)，「11-1, 11-2」表示式(11-1)或式(11-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「NO」表示正辛烯之含量(質量 ppm)，「必要催化劑量」表示爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量(對於聚異氰酸酯組成物之總量之比率、質量 ppm)。

【0525】[表 12]

	異氰酸酯組成物				必要催化劑量 (質量ppm)	耐候性 評估結果
	HMDI (質量%)	DBE (質量ppm)	11-1, 11-2 (質量ppm)	NO (質量ppm)		
實施例B52	98.8	120	—	—	230	A
實施例B53	98.2	130	10	—	65	A
實施例B54	98.9	22	10	10	55	A

【0526】[實施例 B55]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.5 質量%、癸醚 130 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

在經由與實施例 B1 相同之方法調製三聚異氰酸酯化合物時，催化劑量對於反應使用之聚異氰酸酯組成物爲 120 質量 ppm。

反應後將反應液過濾，使用降膜蒸餾裝置，以第 1 次 160°C (27Pa)、第 2 次 150°C (13Pa)除去未反應之六亞甲基二異氰酸酯，獲得爲六亞甲基二異氰酸酯之聚合物之三聚異氰酸酯化合物。

【0527】[實施例 B56]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.4 質量%、癸醚 160 質量 ppm 及上述式(11-1)表示之化合物與上述式(11-2)表示之化合物之混合物(爲 2 種之混合物)20 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B55 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物爲 55 質量 ppm。

【0528】[實施例 B57]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 99.1 質量%、癸醚 190 質量 ppm、苯乙烯 25 質量 ppm 及上述式(9-1)表示之化合物與上述式(9-2)表示之化合物之混合物(爲 2 種之混合物)25 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B55 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物爲 50 質量 ppm。

【0529】 實施例及比較例中聚異氰酸酯組成物之組成及轉化率 20%必要之催化劑量表示於表 13。又，表中「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「DE」表示癸醚之含量(質量 ppm)，「9-1, 9-2」表示式(9-1)或式(9-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「ST」表示苯乙烯之含量(質量 ppm)，「必要催化劑量」表示爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量(對於聚異氰酸酯組成物之總量之比率、質量 ppm)。

【0530】[表 13]

	異氰酸酯組成物				必要催化劑量 (質量ppm)	耐候性 評估結果
	HMDI (質量%)	DE (質量ppm)	9-1, 9-2 (質量ppm)	ST (質量ppm)		
實施例B55	98.5	130	-	-	120	A
實施例B56	98.4	160	20	-	55	A
實施例B57	99.1	190	25	25	50	A

【0531】[實施例 B58]

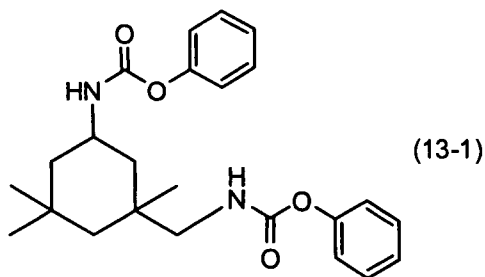
調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 99.1 質量%、丁基苯醚 500 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

在經由與實施例 B1 相同之方法調製三聚異氰酸酯化合物時，催化劑量對於反應使用之聚異氰酸酯組成物為 100 質量 ppm。

反應後將反應液過濾，使用降膜蒸餾裝置，以第 1 次 180°C (27Pa)、第 2 次 170°C (13Pa) 除去未反應之異佛爾酮二異氰酸酯，獲得為異佛爾酮二異氰酸酯之聚合物之三聚異氰酸酯化合物。

【0532】[實施例 B59]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 99.2 質量%、丁基苯醚 450 質量 ppm 及下述式(13-1)表示之化合物 30 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。



使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B58 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。此時，為了達成轉化率 20% 必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物為 65 質量 ppm。

【0533】[實施例 60]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.4 質量%、丁基苯醚 390 質量 ppm、壬烯 20 質量 ppm 及式(13-1)表示之化合物 30 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B58 相同之操作

進行三聚異氰酸酯化反應。爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物爲 55 質量 ppm。

【0534】實施例及比較例中聚異氰酸酯組成物之組成及轉化率 20%必要之催化劑量表示於表 14。又，表中「IPDI」表示異佛爾酮二異氰酸酯之含量(質量%)，「BPE」表示丁基苯醚之含量(質量 ppm)，「13-1」表示式(13-1)表示之化合物之含量(質量 ppm)，「NN」表示壬烯之含量(質量 ppm)，「必要催化劑量」表示爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量(對於聚異氰酸酯組成物之總量之比率、質量 ppm)。

【0535】[表 14]

	異氰酸酯組成物				必要催化劑量 (質量ppm)	耐候性 評估結果
	IPDI (質量%)	BPE (質量ppm)	13-1 (質量ppm)	NN (質量ppm)		
實施例B58	99.1	500	—	—	100	A
實施例B59	99.2	450	30	—	65	A
實施例B60	98.4	390	30	20	55	A

【0536】[實施例 B61]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 99.0 質量%、o-二氯苯 50 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

在經由與實施例 B1 相同之方法調製三聚異氰酸酯化合物時，催化劑量對於反應使用之聚異氰酸酯組成物爲 220 質量 ppm。

反應後將反應液過濾，使用降膜蒸餾裝置，以第 1 次 180°C (27Pa)、第 2 次 170°C (13Pa)除去未反應之異佛爾酮二異氰酸酯，獲得爲異佛爾酮二異氰酸酯之聚合物之三聚異氰酸酯化合物。

【0537】[實施例 B62]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.8 質量%、o-二氯苯 50 質量

ppm 及上述式(13-1)表示之化合物 15 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B61 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。此時，爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物爲 85 質量 ppm。

【0538】[實施例 63]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.8 質量%、o-二氯苯 50 質量 ppm、 α -甲基苯乙烯 40 質量 ppm 及上述式(13-1)表示之化合物 15 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B61 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物爲 70 質量 ppm。

【0539】 實施例及比較例中聚異氰酸酯組成物之組成及轉化率 20%必要之催化劑量表示於表 15。又，表中「IPDI」表示異佛爾酮二異氰酸酯之含量(質量%)，「OD」表示 o-二氯苯之含量(質量 ppm)，「13-1」表示式(13-1)表示之化合物之含量(質量 ppm)，「 α MS」表示 α -甲基苯乙烯之含量(質量 ppm)，「必要催化劑量」表示爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量(對於聚異氰酸酯組成物之總量之比率、質量 ppm)。

【0540】[表 15]

	異氰酸酯組成物				必要催化劑量 (質量ppm)	耐候性 評估結果
	IPDI (質量%)	OD (質量ppm)	13-1 (質量ppm)	α MS (質量ppm)		
實施例B61	99.0	50	—	—	220	A
實施例B62	98.8	50	15	—	85	A
實施例B63	98.8	50	15	40	70	A

[實施例 B64]

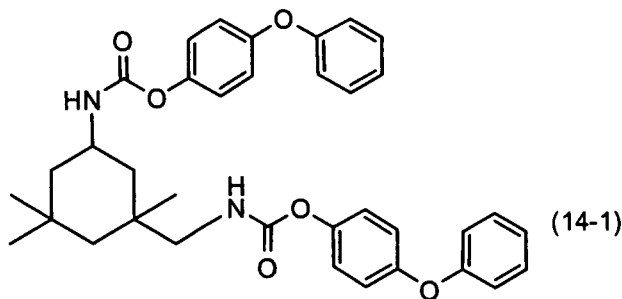
調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.2 質量%、十甲基四矽氧烷 120 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

在經由與實施例 B1 相同之方法調製三聚異氰酸酯化合物時，催化劑量對於反應使用之聚異氰酸酯組成物為 100 質量 ppm。

反應後將反應液過濾，使用降膜蒸餾裝置，以第 1 次 180°C (27Pa)、第 2 次 170°C (13Pa) 除去未反應之異佛爾酮二異氰酸酯，獲得為異佛爾酮二異氰酸酯之聚合物之三聚異氰酸酯化合物。

【0541】 [實施例 B65]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.4 質量%、十甲基四矽氧烷 200 質量 ppm 及下述式(14-1)表示之化合物 40 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。



使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B64 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。此時，為了達成轉化率 20% 必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物為 65 質量 ppm。

【0542】 [實施例 66]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.3 質量%、十甲基四矽氧烷 180 質量 ppm、正辛烯 50 質量 ppm 及式(14-1)表示之化合物 40 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B64 相同之操作

進行三聚異氰酸酯化反應。爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物爲 55 質量 ppm。

【0543】實施例及比較例中聚異氰酸酯組成物之組成及轉化率 20%必要之催化劑量表示於表 16。又，表中「IPDI」表示異佛爾酮二異氰酸酯之含量(質量%)，「DMTS」表示十甲基四矽氧烷之含量(質量 ppm)，「14-1」表示式(14-1)之含量(質量 ppm)，「NO」表示正辛烯之含量(質量 ppm)，「必要催化劑量」表示爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量(對於聚異氰酸酯組成物之總量之比率、質量 ppm)。

【0544】[表 16]

	異氰酸酯組成物				必要催化劑量 (質量ppm)	耐候性 評估結果
	IPDI (質量%)	DMTS (質量ppm)	14-1 (質量ppm)	NO (質量ppm)		
實施例B64	98.2	120	—	—	100	A
實施例B65	98.4	200	40	—	65	A
實施例B66	98.3	180	40	50	55	A

【0545】[實施例 B67]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.2 質量%、二苯甲醚 150 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

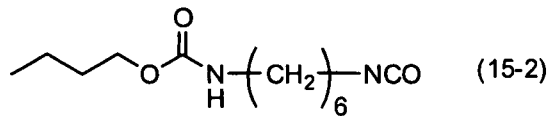
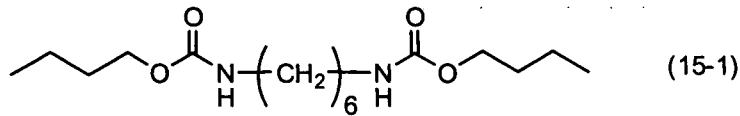
在經由與實施例 B1 相同之方法調製三聚異氰酸酯化合物時，催化劑量對於反應使用之聚異氰酸酯組成物爲 100 質量 ppm。

反應後將反應液過濾，使用降膜蒸餾裝置，以第 1 次 160°C (27Pa)、第 2 次 150°C (13Pa)除去未反應之六亞甲基二異氰酸酯，獲得爲六亞甲基二異氰酸酯之聚合物之三聚異氰酸酯化合物。

【0546】[實施例 B68]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.3 質量%、二苯甲醚 130 質

量 ppm 及下述式(15-1)表示之化合物與上述式(15-2)表示之化合物之混合物(爲 2 種之混合物)60 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。



使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B67 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。此時，爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物爲 65 質量 ppm。

【0547】[實施例 B69]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.1 質量%、二苯甲醚 130 質量 ppm、碳酸二(正丁酯)60 質量 ppm 及式(15-1)表示之化合物與上述式(15-2)表示之化合物之混合物(爲 2 種之混合物)80 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 B67 相同之操作進行三聚異氰酸酯化反應。爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量，對於反應中使用之聚異氰酸酯組成物爲 55 質量 ppm。

【0548】實施例中聚異氰酸酯組成物之組成及轉化率 20%必要之催化劑量表示於表 17。又，表中「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「DBE」表示二苯甲醚之含量(質量 ppm)，「15-1, 15-2」表示式(15-1)或式(15-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「DBC」表示碳酸二(正丁酯)之含量(質量 ppm)，「必要催化劑量」表示爲了達成轉化率 20%必要之催化劑量(對於聚異氰酸酯組成物之總量之比率、質量 ppm)。

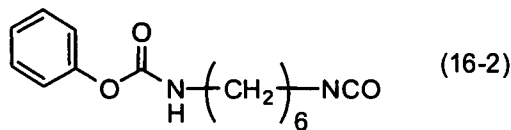
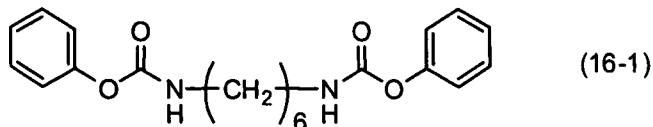
【0549】[表 17]

	異氰酸酯組成物				必要催化劑量 (質量ppm)	耐候性 評估結果
	HMDI (質量%)	DBE (質量ppm)	15-1、 15-2 (質量ppm)	DBC (質量ppm)		
實施例B67	98.2	150	—	—	100	A
實施例B68	98.3	130	60	—	65	A
實施例B69	98.1	130	80	60	55	A

【0550】[實施例 C1]

聚異氰酸酯組成物之調製

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.8 質量%、下述式(16-1)及(16-2)表示之化合物(2種之混合物)3.5 質量ppm(又,「質量ppm」表示「 $\times 10^{-4}$ 質量%」)之聚異氰酸酯組成物。



步驟(1-1)

將安裝有攪拌器、溫度系、冷卻管及 FT-IR 用探針(梅特勒 托利多(Mettler Toledo)公司製造, React-IR、AgX 探針)之四口燒瓶內部以氮氣取代,放入調製之聚異氰酸酯組成物 1200g、由 3 元醇及 ϵ -己內酯衍生之聚酯多元醇「普拉協(Plaxel)305」(大協化學社之商品名)130g,邊攪拌邊於 130°C 加熱。以 FT-IR 邊確認胺基甲酸酯基之生成量邊進行反應,於約 1.7 小時確認反應完成。

步驟(1-2)

接著,添加 2-乙基己酸鋅之 20%辛醇溶液 0.5g,進行脲基甲

酸酯化反應。於反應液之折射率上昇達到 0.0051 之時點加入焦磷酸之固體成分 10%之 2-乙基-1-己醇溶液(太平化學產業製、將商品名「磷酸(105%)」以 2-乙基-1-己醇稀釋者)3.9g，將反應停止。

將反應液過濾後使用薄膜蒸餾裝置(柴田公司製造、傳熱面積 0.1m^2)，於 160°C 、 0.027kPa 進行蒸餾，將殘渣回收。將該殘渣另用薄膜蒸餾裝置，於 150°C 、 0.013kPa 蒸餾，將殘渣回收。

獲得之殘渣為聚異氰酸酯組成物，收量為 280g、NCO 含有率(NCO%)為 14.9%，獲得之聚異氰酸酯之赫臣色度(APHA)為 90。又，殘存於獲得之聚異氰酸酯組成物之六亞甲基二異氰酸酯為 1.5 質量%。

【0551】[實施例 C2 至 C12]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯之含量、式(16-1)及式(16-2)表示之化合物之含量變更為如表 18 記載者以外，以與實施例 C1 相同之操作進行步驟(1-1)及步驟(1-2)，獲得聚異氰酸酯組成物。又，於各實施例中，於步驟(1-1)，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間為如表 18 所記載者。

於各實施例中獲得之聚異氰酸酯組成物之 NCO%、赫臣色度(APHA)及六亞甲基二異氰酸酯殘存量為如表 19 記載者。

【0552】[實施例 C13]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.1 質量%、式(16-1)及式(16-2)表示之化合物 400 質量 ppm 及 α -甲基苯乙烯 1100 質量 ppm 之異氰酸酯組成物。除了使用調製之聚異氰酸酯組成物以外，以與實施例 C1 相同操作，進行步驟(1-1)及步驟(1-2)，獲得聚異氰酸酯組成物。又，於步驟(1-1)，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應

完成需要之時間為 0.5 小時。

獲得之聚異氰酸酯組成物之 NCO%、赫臣色度(APHA)及六亞甲基二異氰酸酯殘存量為如表 19 記載者。

【0553】[實施例 C14]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.1 質量%、式(16-1)及式(16-2)表示之化合物 420 質量 ppm、 α -甲基苯乙烯 930 質量 ppm 及苯甲基甲苯(異構體混合物)620ppm 之聚異氰酸酯組成物。除了使用所調製之異氰酸酯組成物以外，以與實施例 C1 相同操作，進行步驟(1-1)及步驟(1-2)，獲得聚異氰酸酯組成物。又，於步驟(1-1)，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間為 0.5 小時。

獲得之聚異氰酸酯組成物之 NCO%、赫臣色度(APHA)及六亞甲基二異氰酸酯殘存量為如表 19 記載者。又，於實施例 C14，步驟(1-1)需要之時間(小時)為如表 18 記載者。

【0554】[比較例 C1 至 C2]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯之含量、式(5-1)及式(5-2)表示之化合物之含量變更為如表 18 記載者以外，以與實施例 C1 相同之操作進行步驟(1-1)及步驟(1-2)，獲得聚異氰酸酯組成物。又，於各比較例，於步驟(1-1)，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間為如表 18 記載者。

於各比較例中獲得之聚異氰酸酯組成物之 NCO%、赫臣色度(APHA)及六亞甲基二異氰酸酯殘存量為如表 19 記載者。

【0555】又，表 18 中「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「16-1，16-2」表示式(16-1)或式(16-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「 α MS」表示 α -甲基苯乙烯之含量(質量

ppm)，「BT」表示苯甲基甲苯之含量(質量 ppm)，「步驟(1-1)」表示於步驟(1-1)中，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間(小時)。表 19 中「HMDI 殘留量」表示聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯之殘留量(質量%)。

【0556】[表 18]

	異氰酸酯組成物				步驟(1-1) (小時)
	HMDI (質量%)	16-1, 16-2 (質量ppm)	α MS (質量ppm)	BT (質量ppm)	
實施例 C 1	98.8	3.5	—	—	1.7
實施例 C 2	98.7	4.1	—	—	1.7
實施例 C 3	98.1	5.5	—	—	1.3
實施例 C 4	98.3	12	—	—	0.8
實施例 C 5	98.5	380	—	—	0.5
實施例 C 6	98.2	930	—	—	0.5
實施例 C 7	98.5	1200	—	—	0.4
實施例 C 8	98.1	2800	—	—	0.4
實施例 C 9	98.1	3200	—	—	0.3
實施例 C 10	98.3	4700	—	—	0.3
實施例 C 11	98.4	5100	—	—	0.3
實施例 C 12	98.2	9300	—	—	0.2
實施例 C 13	98.1	400	1100	—	0.5
實施例 C 14	98.1	420	930	620	0.5
比較例 C 1	98.3	1.2	—	—	2.5
比較例 C 2	98.5	12000	—	—	0.1

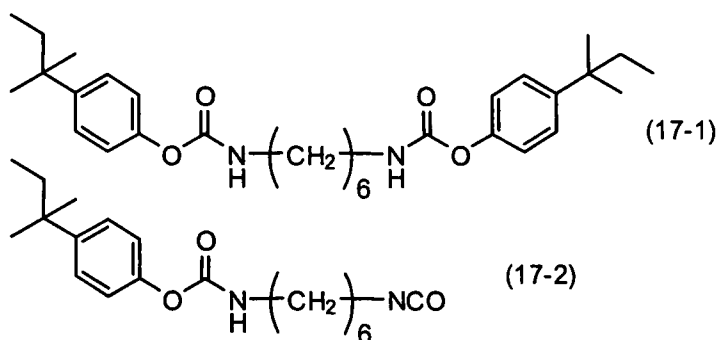
【0557】[表 19]

	NCO含有率 (%)	赫臣色度 (APHA)	HMDI 殘留量 (質量%)
實施例 C 1	14.9	90	1.5
實施例 C 2	15.0	80	1.2
實施例 C 3	14.9	70	1.3
實施例 C 4	15.0	60	1.4
實施例 C 5	15.0	60	1.3
實施例 C 6	15.1	60	1.3
實施例 C 7	14.9	70	1.5
實施例 C 8	14.8	70	1.5
實施例 C 9	13.5	80	1.6
實施例 C 10	13.0	80	1.5
實施例 C 11	12.0	90	1.2
實施例 C 12	11.8	90	1.7
實施例 C 13	14.9	50	1.2
實施例 C 14	14.9	50	0.2
比較例 C 1	15.1	120	1.6
比較例 C 2	10.0	130	1.6

【0558】[實施例 C15]

聚異氰酸酯組成物之調製

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.2 質量%、下述式(17-1)及下述式(17-2)表示之化合物(2種之混合物)3.0 質量 ppm(又,「質量 ppm」表示「 $\times 10^{-4}$ 質量%」)之聚異氰酸酯組成物。



步驟(2-1)

將安裝有攪拌器、溫度系、冷卻管及 FT-IR 用探針(梅特勒托

利多公司製造，React-IR、AgX 探針)之四口燒瓶內部以氮氣取代，放入調製之聚異氰酸酯組成物 1200g，由 3 元醇及 ϵ -己內酯衍生之聚酯多元醇「普拉協 305」(大協化學社之商品名)130g，邊攪拌邊於 130°C 加熱。以 FT-IR 邊確認胺基甲酸酯基之生成量邊進行反應，於約 1.6 小時確認反應完成。

步驟(2-2)

接著，添加 2-乙基己酸鋅之 20% 辛醇溶液 0.5g，進行脲基甲酸酯化反應。於反應液之折射率上昇達到 0.0051 之時點加入焦磷酸之固體成分 10% 之 2-乙基-1-己醇溶液(太平化學產業製、將商品名「磷酸(105%)」以 2-乙基-1-己醇稀釋者)4.0g，將反應停止。

將反應液過濾後使用薄膜蒸餾裝置(柴田公司製造、傳熱面積 0.1m²)，於 160°C、0.027kPa 進行蒸餾，將殘渣回收。將該殘渣另用薄膜蒸餾裝置，於 150°C、0.013kPa 蒸餾，將殘渣回收。

獲得之殘渣為聚異氰酸酯組成物，收量為 280g、NCO 含有率(NCO%)為 15.0%，獲得之聚異氰酸酯之赫臣色度(APHA)為 40。又，殘存於獲得之聚異氰酸酯組成物之六亞甲基二異氰酸酯為 1.4 質量%。

【0559】[實施例 C16 至 C26]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯之含量、式(17-1)及式(17-2)表示之化合物之含量變更為如表 20 記載者以外，以與實施例 C15 相同之操作進行步驟(2-1)及步驟(2-2)，獲得聚異氰酸酯組成物。又，於各實施例，於步驟(2-1)從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間為如表 20 記載者。

於各實施例中獲得之聚異氰酸酯組成物之 NCO%、赫臣色度

(APHA)及六亞甲基二異氰酸酯殘存量為如表 21 記載者。

【0560】[實施例 C27]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.6 質量%、式(17-1)及式(17-2)表示之化合物 300 質量 ppm 及 2,4,4-三甲基戊烯-1 700 質量 ppm 之異氰酸酯組成物。除了使用調製之聚異氰酸酯組成物以外，以與實施例 C15 相同之操作進行步驟(2-1)及步驟(2-2)，獲得聚異氰酸酯組成物。又，於步驟(2-1)中，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間為 0.4 小時。

獲得之聚異氰酸酯組成物之 NCO%、赫臣色度(APHA)及六亞甲基二異氰酸酯殘存量為如表 21 記載者。

【0561】[實施例 C28]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 99.0 質量%、式(17-1)及式(17-2)表示之化合物 220 質量 ppm、2,4,4-三甲基戊烯-1 500 質量 ppm 及正十五碳烷 100ppm 之聚異氰酸酯組成物。除了使用調製之異氰酸酯組成物以外，以與實施例 C15 相同之操作進行步驟(2-1)及步驟(2-2)，獲得聚異氰酸酯組成物。又，於步驟(2-1)，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間為 0.5 小時。

獲得之聚異氰酸酯組成物之 NCO%、赫臣色度(APHA)及六亞甲基二異氰酸酯殘存量為如表 21 記載者。又，於實施例 C28，步驟(2-1)需要之時間為如表 20 記載者。

【0562】[比較例 C3 至 C4]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯之含量、式(17-1)及式(17-2)表示之化合物之含量變更為如表 20 記載者以外，以與實施例 C15 相同之操作進行步驟(2-1)及步驟(2-2)，獲得聚異

氰酸酯組成物。又，於各比較例，於步驟(2-1)，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間為如表 20 記載者。

於各比較例中獲得之聚異氰酸酯組成物之 NCO%、赫臣色度 (APHA) 及六亞甲基二異氰酸酯殘存量為如表 21 記載者。

又，表 20 中「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「17-1, 17-2」表示式(17-1)或式(17-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「TMP」表示 2,4,4-三甲基戊烯-1 之含量(質量 ppm)，「PD」表示正十五碳烷之含量(質量 ppm)，「步驟(2-1)」表示於步驟(2-1)，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間(小時)。表 21 中「HMDI 殘留量」表示聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯之殘留量(質量%)。

【0563】[表 20]

	異氰酸酯組成物				步驟(2-1) (小時)
	HMDI (質量%)	17-1, 17-2 (質量 ppm)	TMP (質量 ppm)	PD (質量 ppm)	
實施例 C 15	98.2	3.0	—	—	1.6
實施例 C 16	98.2	4.2	—	—	1.6
實施例 C 17	98.4	5.0	—	—	1.2
實施例 C 18	99.1	15	—	—	0.9
實施例 C 19	99.2	400	—	—	0.4
實施例 C 20	98.7	950	—	—	0.4
實施例 C 21	98.2	1300	—	—	0.4
實施例 C 22	98.4	2900	—	—	0.4
實施例 C 23	98.4	3100	—	—	0.2
實施例 C 24	98.4	4700	—	—	0.2
實施例 C 25	98.2	5200	—	—	0.2
實施例 C 26	98.1	9700	—	—	0.2
實施例 C 27	98.6	300	700	—	0.4
實施例 C 28	99.0	220	500	100	0.5
比較例 C 3	98.2	0.2	—	—	2.7
比較例 C 4	98.1	14000	—	—	0.1

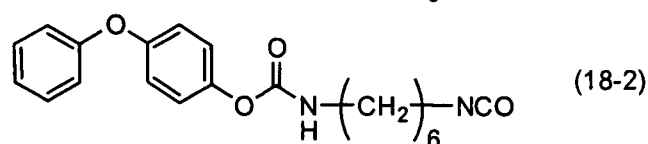
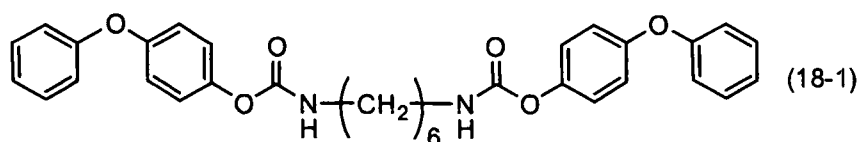
【0564】[表 21]

	NCO含有率 (%)	赫臣色度 (APHA)	HMDI 殘留量 (質量%)
實施例 C 15	15.0	40	1.4
實施例 C 16	15.1	30	1.2
實施例 C 17	15.2	20	1.2
實施例 C 18	15.0	10	1.4
實施例 C 19	15.0	10	1.2
實施例 C 20	14.9	5	1.5
實施例 C 21	15.1	20	1.2
實施例 C 22	15.0	20	1.3
實施例 C 23	14.8	30	1.1
實施例 C 24	14.0	30	1.1
實施例 C 25	15.0	40	1.3
實施例 C 26	14.8	20	1.4
實施例 C 27	14.9	10	1.1
實施例 C 28	15.0	50	1.2
比較例 C 3	15.1	90	1.4
比較例 C 4	12.0	90	1.2

【0565】[實施例 C29]

聚異氰酸酯組成物之調製

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 99.0 質量%、下述式(18-1)及下述式(18-2)表示之化合物(2種之混合物)100 質量 ppm(又,「質量 ppm」表示「 $\times 10^{-4}$ 質量%」)之聚異氰酸酯組成物。



步驟(3-1)

將安裝有攪拌器、溫度系、冷卻管及 FT-IR 用探針(梅特勒 托利多公司製造, React-IR、AgX 探針)之四口燒瓶內部以氮氣取代,

放入調製之聚異氰酸酯組成物 1200g、由 3 元醇及 ϵ -己內酯衍生之聚酯多元醇「普拉協 305」(大協化學社之商品名)130g，邊攪拌邊於 130°C 加熱。以 FT-IR 邊確認胺基甲酸酯基之生成量邊進行反應，於約 1.8 小時確認反應完成。

步驟(3-2)

接著，添加 2-乙基己酸鋅之 20% 辛醇溶液 0.5g，進行脲基甲酸酯化反應。於反應液之折射率上昇達到 0.0051 之時點加入焦磷酸之固體成分 10% 之 2-乙基-1-己醇溶液(太平化學產業製、將商品名「磷酸(105%)」以 2-乙基-1-己醇稀釋者)3.9g，將反應停止。

將反應液過濾後使用薄膜蒸餾裝置(柴田公司製造、傳熱面積 0.1m²)，於 160°C、0.027kPa 進行蒸餾，將殘渣回收。將該殘渣另用薄膜蒸餾裝置，於 150°C、0.013kPa 蒸餾，將殘渣回收。

獲得之殘渣為聚異氰酸酯組成物，收量為 280g、NCO 含有率(NCO%)為 14.9%，獲得之聚異氰酸酯之赫臣色度(APHA)為 30。又，殘存於獲得之聚異氰酸酯組成物之六亞甲基二異氰酸酯為 1.4 質量%。

【0566】[實施例 C30]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.3 質量%、式(18-1)及式(18-2)表示之化合物 100 質量 ppm 及苯乙烯 100 質量 ppm 之異氰酸酯組成物。除了使用調製之聚異氰酸酯組成物以外，以與實施例 C29 相同之操作進行步驟(3-1)及(3-2)，獲得聚異氰酸酯組成物。又，於步驟(3-1)，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間為 0.5 小時。

獲得之聚異氰酸酯組成物之 NCO%、赫臣色度(APHA)及六亞

甲基二異氰酸酯殘存量為如表 22 記載者。

【0567】[實施例 C31]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.3 質量%、式(18-1)及式(18-2)表示之化合物 120 質量 ppm、苯乙烯 130 質量 ppm 及二苯甲醚 220ppm 之聚異氰酸酯組成物。除了使用調製之異氰酸酯組成物以外，以與實施例 C29 相同之操作進行步驟(3-1)及(3-2)，獲得聚異氰酸酯組成物。又，於步驟(3-1)，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間為 0.5 小時。

獲得之聚異氰酸酯組成物之 NCO%、赫臣色度(APHA)及六亞甲基二異氰酸酯殘存量為如表 23 記載者。又，於實施例 C31，於步驟(3-1)需要之時間為如表 22 記載者。

【0568】又，表 22 中「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「18-1，18-2」表示式(18-1)或式(18-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「ST」表示苯乙烯之含量(質量 ppm)，「DBE」表示二苯甲醚之含量(質量 ppm)，「步驟(3-1)」表示於步驟(3-1)，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間(小時)。表 23 中「HMDI 殘留量」表示聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯之殘留量(質量%)。

【0569】[表 22]

	異氰酸酯組成物				步驟(3-1) (小時)
	HMDI (質量%)	18-1, 18-2 (質量 ppm)	ST (質量 ppm)	DBE (質量 ppm)	
實施例 C29	99.0	100	—	—	1.8
實施例 C30	98.3	100	100	—	0.5
實施例 C31	98.3	120	130	220	0.5

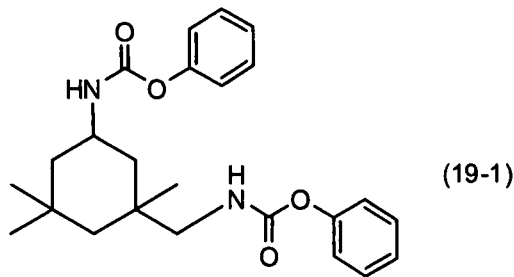
【0570】[表 23]

	NCO含有率 (%)	赫臣色度 (APHA)	HMDI 殘留量 (質量%)
實施例 C 2 9	14.9	30	1.4
實施例 C 3 0	14.9	20	1.2
實施例 C 3 1	14.9	20	1.0

【0571】[實施例 C32]

聚異氰酸酯組成物之調製

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.3 質量%及下述式(19-1)表示之化合物 80 質量 ppm(又,「質量 ppm」表示「 $\times 10^{-4}$ 質量%」)之聚異氰酸酯組成物。



步驟(4-1)

將安裝有攪拌器、溫度系、冷卻管及 FT-IR 用探針(梅特勒 托利多公司製造, React-IR、AgX 探針)之四口燒瓶內部以氮氣取代, 放入調製之聚異氰酸酯組成物 1200g、由 3 元醇及 ϵ -己內酯衍生之聚酯多元醇「普拉協 305」(大協化學社之商品名)170g, 邊攪拌邊於 130°C 加熱。以 FT-IR 邊確認胺基甲酸酯基之生成量邊進行反應, 於約 1.7 小時確認反應完成。

步驟(4-2)

接著, 添加 2-乙基己酸鋅之 20% 辛醇溶液 0.5g, 進行脲基甲酸酯化反應。於反應液之折射率上昇達到 0.0051 之時點加入焦磷

酸之固體成分 10%之 2-乙基-1-己醇溶液(太平化學產業製、將商品名「磷酸(105%)」以 2-乙基-1-己醇稀釋者)3.9g，將反應停止。

將反應液過濾後使用薄膜蒸餾裝置(柴田公司製造、傳熱面積 0.1m^2)，於 180°C 、 0.027kPa 進行蒸餾，將殘渣回收。將該殘渣另用薄膜蒸餾裝置，於 170°C 、 0.013kPa 蒸餾，將殘渣回收。

獲得之殘渣為聚異氰酸酯組成物，NCO 含有率(NCO%)為 15.1%，獲得之聚異氰酸酯之赫臣色度(APHA)為 30。又，殘存於獲得之聚異氰酸酯組成物之六亞甲基二異氰酸酯為 1.5 質量%。

● 【0572】[實施例 C33]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.3 質量%、式(19-1)表示之化合物 80 質量 ppm 及壬烯 300 質量 ppm 之異氰酸酯組成物。除了使用調製之聚異氰酸酯組成物以外，以與實施例 C32 相同之操作進行步驟(4-1)及(4-2)，獲得聚異氰酸酯組成物。又，於步驟(4-1)，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間為 0.5 小時。

● 獲得之聚異氰酸酯組成物之 NCO%、赫臣色度(APHA)及異佛爾酮二異氰酸酯殘存量為如表 25 記載者。

【0573】[實施例 C34]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.6 質量%、式(19-1)表示之化合物 90 質量 ppm、壬烯 130 質量 ppm 及十甲基四矽氧烷 120ppm 之聚異氰酸酯組成物。除了使用調製之異氰酸酯組成物以外，以與實施例 C32 相同之操作進行步驟(4-1)及(4-2)，獲得聚異氰酸酯組成物。又，於步驟(4-1)，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間為 0.5 小時。

獲得之聚異氰酸酯組成物之 NCO%、赫臣色度(APHA)及異佛爾酮二異氰酸酯殘存量為如表 25 記載者。又，於實施例 C36，於步驟(4-1)需要之時間為如表 24 記載者。

【0574】又，表 24 中「IPDI」表示異佛爾酮二異氰酸酯之含量(質量%)，「19-1」表示式(19-1)表示之化合物之含量(質量 ppm)，「NN」表示壬烯之含量(質量 ppm)，「DMTS」表示十甲基四矽氧烷之含量(質量 ppm)，「步驟(4-1)」表示於步驟(4-1)，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間(小時)。表 25 中「IPDI 殘留量」表示聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯之殘留量(質量%)。

【0575】[表 24]

	異氰酸酯組成物				步驟(4-1) (小時)
	IPDI (質量%)	19-1 (質量ppm)	NN (質量ppm)	DMTS (質量ppm)	
實施例C32	98.3	80	—	—	1.7
實施例C33	98.3	80	300	—	0.5
實施例C34	98.6	90	130	120	0.5

【0576】[表 25]

	NCO含有率 (%)	赫臣色度 (APHA)	IPDI 殘留量 (質量%)
實施例C32	15.1	30	1.5
實施例C33	15.1	20	1.1
實施例C34	15.1	20	1.2

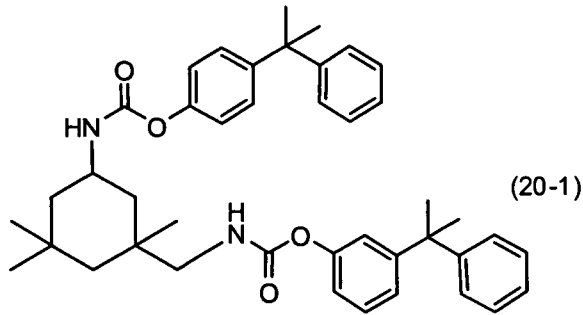
【0577】[實施例 C35]

聚異氰酸酯組成物之調製

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.3 質量%及下述式(20-1)表

示之化合物 50 質量 ppm(又,「質量 ppm」表示「 $\times 10^{-4}$ 質量%

之聚異氰酸酯組成物。



步驟(5-1)

將安裝有攪拌器、溫度系、冷卻管及 FT-IR 用探針(梅特勒 托利多公司製造, React-IR、AgX 探針)之四口燒瓶內部以氮氣取代, 放入調製之聚異氰酸酯組成物 1200g、由 3 元醇及 ϵ -己內酯衍生之聚酯多元醇「普拉協 305」(大協化學社之商品名)170g, 邊攪拌邊於 130°C 加熱。以 FT-IR 邊確認胺基甲酸酯基之生成量邊進行反應, 於約 1.8 小時確認反應完成。

步驟(5-2)

接著, 添加 2-乙基己酸鋅之 20% 辛醇溶液 0.5g, 進行脲基甲酸酯化反應。於反應液之折射率上昇達到 0.0051 之時點加入焦磷酸之固體成分 10% 之 2-乙基-1-己醇溶液(太平化學產業製、將商品名「磷酸(105%)」以 2-乙基-1-己醇稀釋者)3.9g, 將反應停止。

將反應液過濾後使用薄膜蒸餾裝置(柴田公司製造、傳熱面積 0.1m²), 於 160°C、0.027kPa 進行蒸餾, 將殘渣回收。將該殘渣另用薄膜蒸餾裝置, 於 150°C、0.013kPa 蒸餾, 將殘渣回收。

獲得之殘渣為聚異氰酸酯組成物, 收量 280g, NCO 含有率(NCO%)為 14.9%, 獲得之聚異氰酸酯之赫臣色度(APHA)為 30。又, 殘存於獲得之聚異氰酸酯組成物之異佛爾酮二異氰酸酯為 1.5

質量%。

【0578】[實施例 C36]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.4 質量%、式(20-1)表示之化合物 45 質量 ppm 及 α -甲基苯乙烯 40 質量 ppm 之異氰酸酯組成物。除了使用調製之聚異氰酸酯組成物以外，以與實施例 C35 相同之操作進行步驟(5-1)及步驟(5-2)，獲得聚異氰酸酯組成物。又，於步驟(5-1)，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間為 0.5 小時。

獲得之聚異氰酸酯組成物之 NCO%、赫臣色度(APHA)及異佛爾酮二異氰酸酯殘存量為如表 27 記載者。

【0579】[實施例 C37]

調製含有異佛爾酮二異氰酸酯 98.4 質量%、式(20-1)表示之化合物 50 質量 ppm、 α -甲基苯乙烯 50 質量 ppm 及丁基苯醚 110 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。除了使用調製之異氰酸酯組成物以外，以與實施例 C35 相同之操作進行步驟(5-1)及步驟(5-2)，獲得聚異氰酸酯組成物。又，於步驟(5-1)，從胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間為 0.5 小時。

獲得之聚異氰酸酯組成物之 NCO%、赫臣色度(APHA)及異佛爾酮二異氰酸酯殘存量為如表 26 記載者。又，於實施例 C37，於步驟(5-1)需要之時間為如表 26 記載者。

【0580】 又，表 26 中，「IPDI」表示異佛爾酮二異氰酸酯之含量(質量%)，「20-1」表示式(20-1)表示之化合物之含量(質量 ppm)，「 α MS」表示 α -甲基苯乙烯之含量(質量 ppm)，「BPE」表示丁基苯醚之含量(質量 ppm)，「步驟(5-1)」表示於步驟(5-1)，從

胺基甲酸酯化反應之反應開始至反應完成需要之時間(小時)。表 27 中「IPDI 殘留量」表示聚異氰酸酯組成物中異佛爾酮二異氰酸酯之殘留量(質量%)。

【0581】 [表 26]

	異氰酸酯組成物				步驟 (5-1) (小時)
	IPDI (質量%)	20-1 (質量 ppm)	α MS (質量 ppm)	BPE (質量 ppm)	
實施例 C 35	98.3	50	-	-	1.8
實施例 C 36	98.4	45	40	-	0.5
實施例 C 37	98.4	50	50	110	0.5

【0582】 [表 27]

	NCO含有率 (%)	赫臣色度 (APHA)	IPDI 殘留量 (質量%)
實施例 C 35	14.9	30	1.5
實施例 C 36	14.9	20	1.2
實施例 C 37	14.9	20	1.2

【0583】 [實施例 D1]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.5 質量%、苯甲基甲苯(異構體混合物)22 質量 ppm(又,「質量 ppm」表示「 $\times 10^{-4}$ 質量%」)之異氰酸酯組成物。

將具備攪拌機、溫度計、環流冷卻管及氮氣吹入管之玻璃製四口燒瓶,使成爲氮氣氛圍後放入調製之聚異氰酸酯組成物 700g、三甲基磷酸:150g、甲基溶纖素乙酸酯:150g、水:15g(HMDI/水莫耳比=5),將液體溫度於 160°C 保持 1 小時。將獲得之反應液(未反應二異氰酸酯單體濃度:65 質量%)在真空度 655Pa、溫度 160°C 之刮板式薄膜蒸餾器中以 500g/小時供給。將獲得之二異氰酸酯單體濃度 5 質量%、尿素 2 聚體濃度 1.5 質量%之縮二脲型聚異氰

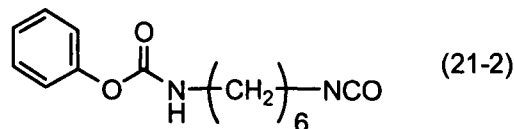
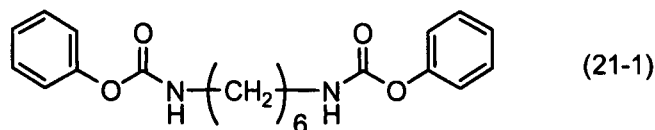
酸酯聚合物之組成物在氮氣氛圍下，於液體溫度 140°C 保持 30 分鐘後之尿素 2 聚體濃度在 0.2 質量%以下，透過率為 93%。將該聚異氰酸酯組成物再度供給刮板式薄膜蒸餾器(真空度 67Pa、溫度 160°C)，獲得二異氰酸酯單體濃度 0.3 質量%、尿素 2 聚體濃度 0.2 質量%以下、赫臣色度(APHA)35 之縮二脲型聚異氰酸酯聚合物之組成物。

【0584】[實施例 D2 至 D8]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及苯甲基甲苯含量變更為如表 28 記載者以外，以與實施例 D1 相同之操作進行縮二脲化反應。獲得之聚異氰酸酯組成物之赫臣色度(APHA)表示於表 28。

【0585】[實施例 D9]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 99.0 質量%、苯甲基甲苯(異構體混合物)1300 質量 ppm、下述式(21-1)表示之化合物與下述式(21-2)表示之化合物之混合物(為 2 種之混合物)530 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。



使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 D1 相同之操作進行縮二脲化反應。獲得之聚異氰酸酯組成物之赫臣色度(APHA)表示於表 28。

【0586】[實施例 D10]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 99.0 質量%、苯甲基甲苯(異構體混合物)1200 質量 ppm、 α -甲基苯乙烯 610 質量 ppm、式(21-1)表示之化合物與式(21-2)表示之化合物之混合物(爲 2 種之混合物)380 質量 ppm 之異氰酸酯組成物。

使用調製之異氰酸酯組成物，以與實施例 D1 相同之操作進行縮二脲化反應。獲得之聚異氰酸酯組成物之赫臣色度(APHA)表示於表 28。

【0587】 [比較例 D1 至 D2]

除了將異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及苯甲基甲苯含量變更爲如表 28 記載者以外，以與實施例 D1 相同之操作進行縮二脲化反應。於各比較例，獲得之聚異氰酸酯組成物之赫臣色度(APHA)表示於表 28。

又，表中「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「BT」表示苯甲基甲苯之含量(質量 ppm)，「21-1,21-2」表示式(21-1)或式(21-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「 α MS」表示 α -甲基苯乙烯之含量(質量 ppm)。

【0588】[表 28]

	異氰酸酯組成物				赫臣色度 (APHA)
	HMDI (質量%)	BT (質量ppm)	21-1, 21-2 (質量ppm)	α MS (質量ppm)	
實施例D1	98.5	22	-	-	35
實施例D2	99.1	92	-	-	30
實施例D3	98.8	290	-	-	28
實施例D4	98.3	2400	-	-	31
實施例D5	98.3	8000	-	-	36
實施例D6	98.1	10500	-	-	41
實施例D7	98.1	15200	-	-	45
實施例D8	98.0	18300	-	-	48
實施例D9	99.0	1300	530	-	24
實施例D10	99.0	1200	380	610	25
比較例D1	99.0	15	-	-	55
比較例D2	97.5	22000	-	-	60

【0589】[實施例 D11]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.1 質量%、正十五碳烷 25 質量 ppm(又,「質量 ppm」表示「 $\times 10^{-4}$ 質量%」)之異氰酸酯組成物。

將具備攪拌機、溫度計、環流冷卻管及氮氣吹入管之玻璃製四口燒瓶,使成爲氮氣氛圍後,放入調製之聚異氰酸酯組成物 700g、三甲基磷酸:150g、甲基溶纖素乙酸酯:150g、水:15g(HMDI/水莫耳比=5),將液體溫度於 160°C 保持 1 小時。將獲得之反應液(未反應二異氰酸酯單體濃度:65 質量%)在真空度 655Pa、溫度 160°C 之刮板式薄膜蒸餾器中以 500g/小時供給。將獲得之二異氰酸酯單體濃度 5 質量%、尿素 2 聚體濃度 1.5 質量%之縮二脲型聚異氰酸酯聚合物之組成物在氮氣氛圍下,將液體溫度於 140°C 保持 30 分鐘後之尿素 2 聚體濃度在 0.2 質量%以下,透過率爲 93%。將該聚異氰酸酯組成物再度供給刮板式薄膜蒸餾器(真空度 67Pa、溫度

160°C)，獲得二異氰酸酯單體濃度 0.3 質量%、尿素 2 聚體濃度 0.2 質量%以下、赫臣色度(APHA)30 之縮二脲型聚異氰酸酯聚合物之組成物。

【0590】 [實施例 D12 至 D18]

除了將聚異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及正十五碳烷含量變更爲如表 29 記載者以外，以與實施例 D11 相同之操作進行縮二脲化反應。獲得之聚異氰酸酯組成物之赫臣色度(APHA)表示於表 29。

【0591】 [實施例 D19]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.1 質量%、正十五碳烷 300 質量 ppm、上述式(21-1)表示之化合物與上述式(21-2)表示之化合物之混合物(爲 2 種之混合物)210 質量 ppm 之聚異氰酸酯組成物。

使用調製之聚異氰酸酯組成物，以與實施例 D11 相同之操作進行縮二脲化反應。獲得之聚異氰酸酯組成物之赫臣色度(APHA)表示於表 29。

【0592】 [實施例 D20]

調製含有六亞甲基二異氰酸酯 98.4 質量%、正十五碳烷 300 質量 ppm、2,4,4-三甲基戊烯-1 110 質量 ppm、式(21-1)表示之化合物與式(21-2)表示之化合物之混合物(爲 2 種之混合物)200 質量 ppm 之異氰酸酯組成物。

使用調製之異氰酸酯組成物，以與實施例 D11 相同之操作進行縮二脲化反應。獲得之聚異氰酸酯組成物之赫臣色度(APHA)表示於表 29。

【0593】 [比較例 D3 至 D4]

除了將異氰酸酯組成物中六亞甲基二異氰酸酯含量及正十五碳烷含量變更爲如表 29 記載者以外，以與實施例 D11 相同之操作進行縮二脲化反應。於各比較例，獲得之聚異氰酸酯組成物之赫臣色度(APHA)表示於表 29。

實施例及比較例中異氰酸酯組成物之組成及獲得之聚異氰酸酯組成物之赫臣色度(APHA)表示於表 29。又，表中「HMDI」表示六亞甲基二異氰酸酯之含量(質量%)，「PD」表示正十五碳烷之含量(質量 ppm)，「21-1,21-2」表示式(21-1)或式(21-2)表示之化合物之合計含量(質量 ppm)，「TMP」表示 2,4,4-三甲基戊烯-1 之含量(質量 ppm)。

【0594】[表 29]

	異氰酸酯組成物				赫臣色度 (APHA)
	HMDI (質量%)	PD (質量ppm)	20-1, 20-2 (質量ppm)	TMP (質量ppm)	
實施例D11	98.1	25	—	—	30
實施例D12	98.9	93	—	—	25
實施例D13	98.1	280	—	—	23
實施例D14	98.1	2500	—	—	31
實施例D15	98.2	7500	—	—	33
實施例D16	98.6	10300	—	—	39
實施例D17	98.1	15400	—	—	40
實施例D18	98.0	18500	—	—	41
實施例D19	98.1	300	210	—	20
實施例D20	98.4	300	200	110	18
比較例D3	98.9	2	—	—	55
比較例D4	98.5	22000	—	—	63

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種聚異氰酸酯組成物，係含有以聚異氰酸酯組成物之全質量作為基準計，

在 97 重量%以上之聚異氰酸酯(polyisocyanate)及

2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下之與上述聚異氰酸酯不同且至少具有 1 個不飽和鍵之化合物或 20 質量 ppm 以上 2.0×10^4 質量 ppm 以下之至少一種選自由烴化合物、醚化合物、硫醚化合物、鹵化烴化合物、含矽烴化合物、含矽醚化合物及含矽硫醚化合物所成群組之惰性化合物。

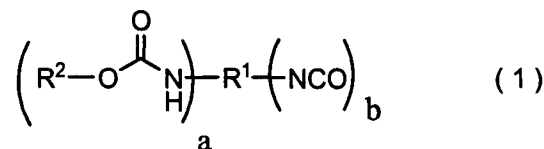
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其係含有上述聚異氰酸酯及上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物，

上述不飽和鍵為碳原子-碳原子間之雙鍵或碳原子-氧原子間之雙鍵，而上述碳原子-碳原子間之雙鍵不為構成芳環之碳原子-碳原子間之雙鍵者。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之組成物，其中，上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物包含碳酸衍生物。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之組成物，其中，上述碳酸衍生物為至少一種選自由碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二戊酯及碳酸二己酯所成群組之碳酸酯，或者為 N-無取代胺基甲酸酯。

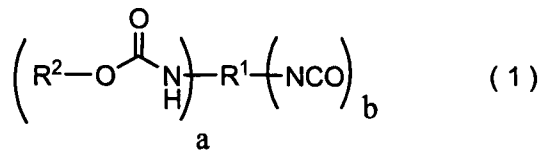
5. 如申請專利範圍第 3 項或第 4 項所述之組成物，其中，上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物另包含下述式(1)表示之化合物



(式中， R^1 及 R^2 各自獨立，表示有機基， a 表示 1 至 5 之整數， b 表示 0 至 4 之整數， a 與 b 之和為 2 至 5)。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之組成物，其係另含有至少一種選自由上述烴化合物、上述醚化合物、上述硫醚化合物、上述鹵化烴化合物、上述含矽烴化合物、上述含矽醚化合物及上述含矽硫醚化合物所成群組之惰性化合物者。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其係含有上述聚異氰酸酯及上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物、

上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物包含下述式(1)表示之化合物者

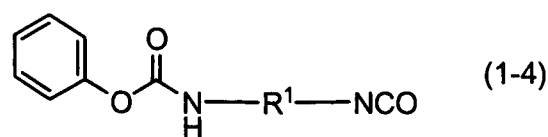
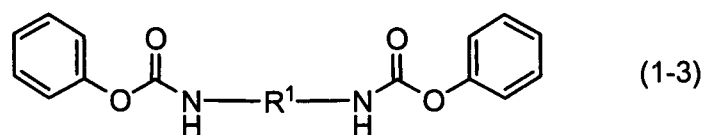


(式中， R^1 及 R^2 各自獨立，表示有機基， a 表示 1 至 5 之整數， b 表示 0 至 4 之整數， a 與 b 之和為 2 至 5)。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之組成物，其係另含有至少一種選自由上述烴化合物、上述醚化合物、上述硫醚化合物、上述鹵化烴化合物、上述含矽烴化合物、上述含矽醚化合物及上述含矽硫醚化合物所成群組之惰性化合物者。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其係含有上述聚異氰酸酯及至少一種選自由上述烴化合物、上述醚化合物、上述硫醚化合物、上述鹵化烴化合物、上述含矽烴化合物、上述含矽醚化合物及上述含矽硫醚化合物所成群組之惰性化合物者。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之組成物，其係另含有上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物，

上述不飽和鍵為碳原子-碳原子間之雙鍵或碳原子-氧原子間之雙鍵，而上述碳原子-碳原子間之雙鍵不為構成芳環之碳原子-碳原子間之雙鍵者。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之組成物，其中，上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物包含碳酸衍生物。
12. 如申請專利範圍第 11 項所述之組成物，其中，上述碳酸衍生物為至少一種選自由碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二戊酯及碳酸二己酯所成群組之碳酸酯或為 N-無取代胺基甲酸酯者。
13. 如申請專利範圍第 5 項或第 7 項所述之組成物，其中，該上述式(1)表示之化合物為下述式(1-3)或(1-4)表示之化合物者



(式中， R^1 各自獨立，表示有機基)。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之組成物，其中，該上述 R^1 為六亞甲基者。
15. 如申請專利範圍第 6 項、第 8 項或第 9 項所述之組成物，其中，上述惰性化合物為至少一種選自由苯甲基甲苯、二苯甲醚及十六碳烷所成群組之化合物者。
16. 如申請專利範圍第 2 項或第 10 項所述之組成物，其中，該上述至少具有 1 個不飽和鍵之化合物為至少一種選自由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、戊烯及辛烯所成群組之化合物者。

17. 一種方法，為防止聚異氰酸酯在蒸餾精製中著色之方法，其具備下列步驟：

在上述蒸餾精製之前，在上述聚異氰酸酯中添加與該聚異氰酸酯不同且至少具有 1 個不飽和鍵之化合物，以上述聚異氰酸酯之全量基準計，係添加 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下。

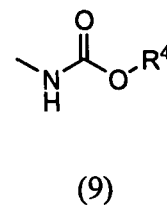
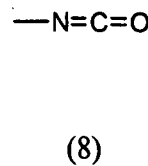
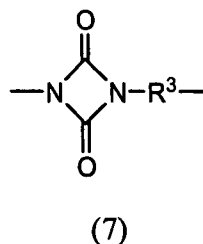
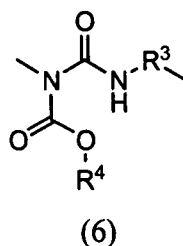
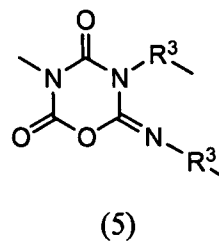
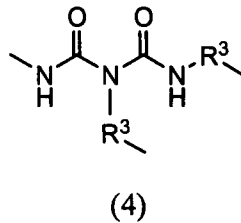
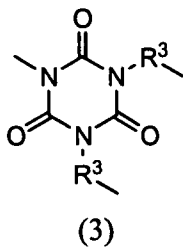
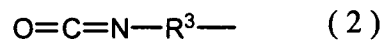
18. 一種聚異氰酸酯組成物，係含有根據申請專利範圍第 17 項所述之方法蒸餾精製而得之聚異氰酸酯。

19. 一種製造異氰酸酯聚合物(isocyanate polymer)之方法，其係使申請專利範圍第 1 項至第 16 項及第 18 項中任一項所述之組成物中含有之聚異氰酸酯進行反應者，

上述組成物中含有之聚異氰酸酯為二異氰酸酯，

上述異氰酸酯聚合物為具有下述式(2)表示之單位及至少一種選自由下述式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)及(9)中分別表示之單位所成群組之單位，

而構成上述異氰酸酯聚合物之氮原子係與碳原子結合



(式中， R^3 各自獨立，表示 2 價之烴基， R^4 各自獨立，表示 1 價之有機基)。

20. 一種組成物，係含有根據申請專利範圍第 19 項所述之方法製造之異氰酸酯聚合物。