

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年9月13日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/121291 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 265/14 (2006.01) C08G 18/73 (2006.01)
C07C 263/10 (2006.01) C12P 13/00 (2006.01)
C07C 263/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055821
- (22) 国際出願日: 2012年3月7日(07.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-051505 2011年3月9日(09.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中川 俊彦 (NAKAGAWA, Toshihiko) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式

社内 Chiba (JP). 武内 寛(TAKEUCHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 佐藤邦章(SATO, Kuniaki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 山崎 聡(YAMASAKI, Satoshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 岡本 寛之(OKAMOTO, Hiroyuki); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目5番36号 セントラル新大阪ビル3階 いくみ特許事務所内 Osaka (JP).

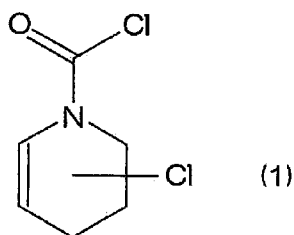
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[続葉有]

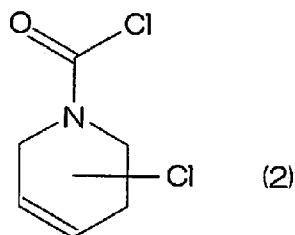
(54) Title: PENTAMETHYLENE DIISOCYANATE, METHOD FOR PRODUCING PENTAMETHYLENE DIISOCYANATE, POLYISOCYANATE COMPOSITION, POLYURETHANE RESIN, AND POLYUREA RESIN

(54) 発明の名称: ペンタメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネートの製造方法、ポリイソシアネート組成物、ポリウレタン樹脂およびポリウレア樹脂

[化1]



[化2]



(57) Abstract: This pentamethylene diisocyanate is obtained by phosgenation of a pentamethylene diamine or salt thereof obtained by a biochemical process, and the total content therein of compounds represented by general formula (1) and compounds represented by general formula (2) is 5-400 ppm.

(57) 要約: ペンタメチレンジイソシアネートは、生化学的手法により得られるペンタメチレンジアミンまたはその塩をホスゲン化することにより得られ、下記一般式(1)で示される化合物、および、下記一般式(2)で示される化合物の総含有量が、5~400ppmである。

WO 2012/121291 A1



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 明細書の別個の部分として表した配列リスト
(規則 5.2(a))

明 細 書

発明の名称：

ペンタメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネートの製造方法、ポリイソシアネート組成物、ポリウレタン樹脂およびポリウレア樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、ペンタメチレンジイソシアネートおよびその製造方法、ポリイソシアネート組成物およびポリウレタン樹脂、詳しくは、ペンタメチレンジイソシアネートおよびその製造方法、そのペンタメチレンジイソシアネートから得られるポリイソシアネート組成物、ペンタメチレンジイソシアネートまたはポリイソシアネート組成物から得られるポリウレタン樹脂、および、そのペンタメチレンジイソシアネートから得られるポリウレア樹脂に関する。

背景技術

[0002] ペンタメチレンジイソシアネート（PDI）や、ペンタメチレンジイソシアネートを変性して得られる変性体（例えば、イソシアヌレートなどのポリイソシアネート組成物）は、ポリウレタン樹脂の原料などとして用いられている。

[0003] ペンタメチレンジイソシアネートは、工業的には、例えば、ペンタメチレンジアミン（PDA）をホスゲン化することにより、製造されており、また、ペンタメチレンジイソシアネートの原料であるペンタメチレンジアミンは、例えば、発酵法、酵素法などの生化学的手法により製造されている。

[0004] このようにペンタメチレンジアミンおよびペンタメチレンジイソシアネートを製造する方法として、具体的には、例えば、リシン（別名：リジン）を酵素により脱カルボキシル化し、ジアミノペンタンの塩酸塩水溶液を調製した後、有機溶剤に沈殿させて、分離および精製し、その後、液相中または気相中でホスゲン化させることにより、ペンタメチレンジイソシアネートを製

造することが、提案されている（例えば、下記特許文献1参照。）。

[0005] また、下記特許文献1には、ペンタメチレンジイソシアネートを、加水分解可能な塩素の含有率が10ppmを下回るように製造することが記載されている。また、例えば、加水分解性塩素の濃度が100ppm以下のペンタメチレンジイソシアネートを用いれば、貯蔵安定性に優れた変性体（ポリイソシアヌレート組成物）を、低コストで製造できることが、提案されている（例えば、下記特許文献2参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2009-545553号公報
特許文献2：特開2010-254764号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記特許文献1および上記特許文献2に記載されるように、単に、加水分解性塩素の濃度を低減しても、ペンタメチレンジイソシアネートを変性する場合には、十分な変性速度を確保することができず、多量の触媒の存在下において、長時間反応させる必要があるため、やはり、コストの上昇が不可避である。

[0008] また、単に加水分解性塩素の濃度が低減されただけのペンタメチレンジイソシアネートを用いて得られる変性体は、例えば、貯蔵安定性に劣り、具体的には、高温環境下に晒されると、副反応を起こして、イソシアネート基の含有率が低下し、さらには、例えば、色相、粘度などが大きく変化する不具合などがある。

[0009] さらには、そのようなペンタメチレンジイソシアネートや、その変性体を用いて得られるポリウレタン樹脂、および、ポリウレア樹脂は、工業上求められる各種物性に劣る場合がある。

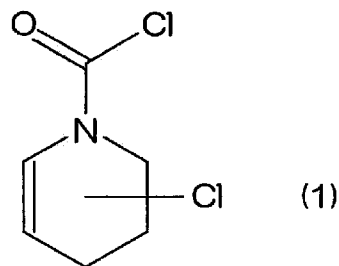
[0010] 本発明の目的は、貯蔵安定性に優れたポリイソシアネート組成物、および

、各種物性に優れるポリウレタン樹脂を、低コストで製造することのできるペンタメチレンジイソシアネートおよびその製造方法、そのペンタメチレンジイソシアネートから得られるポリイソシアネート組成物、ペンタメチレンジイソシアネートまたはポリイソシアネート組成物から得られるポリウレタン樹脂、および、そのペンタメチレンジイソシアネートから得られるポリウレタン樹脂を提供することにある。

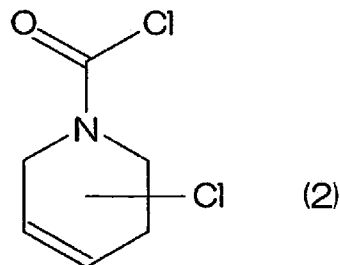
課題を解決するための手段

[0011] 上記の目的を達成するため、本発明のペンタメチレンジイソシアネートは、生化学的手法により得られるペンタメチレンジアミンまたはその塩をホスゲン化することにより得られ、下記一般式(1)で示される化合物、および、下記一般式(2)で示される化合物の総含有量が、5~400ppmであることを特徴としている。

[0012] [化1]



[0013] [化2]



[0014] また、本発明のペンタメチレンジイソシアネートは、生化学的手法により、ペンタメチレンジアミンまたはその塩の水溶液を得て、前記水溶液から、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を抽出し、抽出された前記ペンタメチ

レンジアミンまたはその塩をホスゲン化することによりペンタメチレンジイソシアネートを得て、前記ペンタメチレンジイソシアネートを、不活性ガスの存在下において、180℃～245℃で加熱し、その後、蒸留精製することにより得られることが好適である。

[0015] また、本発明のペンタメチレンジイソシアネートは、前記ペンタメチレンジイソシアネートを、リン含有化合物の存在下において加熱することにより得られることが好適である。

[0016] また、本発明のペンタメチレンジイソシアネートの製造方法は、上記一般式(1)で示される化合物、および、上記一般式(2)で示される化合物の総含有量が、5～400ppmであるペンタメチレンジイソシアネートの製造方法であって、生化学的手法により、ペンタメチレンジアミンまたはその塩の水溶液を得る工程、前記水溶液から、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を抽出する工程、抽出された前記ペンタメチレンジアミンまたはその塩をホスゲン化することによりペンタメチレンジイソシアネートを得る工程、および、前記ペンタメチレンジイソシアネートを、不活性ガスの存在下において、180℃～245℃で加熱し、その後、蒸留精製する工程を備えることを特徴としている。

[0017] また、本発明のペンタメチレンジイソシアネートの製造方法では、前記ペンタメチレンジイソシアネートを、リン含有化合物の存在下において加熱することが好適である。

[0018] また、本発明のポリイソシアネート組成物は、上記のペンタメチレンジイソシアネートを変性することにより得られ、下記(a)～(e)の官能基を少なくとも1種含有することを特徴としている。

(a) イソシアヌレート基

(b) アロファネート基

(c) ビウレット基

(d) ウレタン基

(e) ウレア基

また、本発明のポリウレタン樹脂は、上記のペンタメチレンジイソシアネート、および／または、上記のポリイソシアネート組成物と、活性水素化合物とを反応させることにより得られることを特徴としている。

[0019] また、本発明のポリウレタン樹脂では、前記活性水素化合物が植物由来であることが好適である。

[0020] また、本発明のポリウレア樹脂は、上記のペンタメチレンジイソシアネートと、ポリアミンとを反応させることにより得られることを特徴としている。

発明の効果

[0021] 本発明のペンタメチレンジイソシアネートによれば、貯蔵安定性に優れたポリイソシアネート組成物、および、各種物性に優れたポリウレタン樹脂を、低コストで製造することができる。

[0022] そのため、本発明のペンタメチレンジイソシアネートを用いて得られるポリイソシアネート組成物は、貯蔵安定性に優れ、また、ペンタメチレンジイソシアネートやポリイソシアネート組成物を用いて得られるポリウレタン樹脂およびポリウレア樹脂は、各種物性に優れる。

[0023] そのため、このようなポリウレタン樹脂およびポリウレア樹脂は、各種産業分野において、広範に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]未知物質の構造解析におけるGC-MS分析1のクロマトグラムを示す。

[図2]未知物質の構造解析におけるGC-MS分析1のスペクトルを示す。

[図3]未知物質の構造解析におけるGC-MS分析2のクロマトグラムを示す。

。

[図4]未知物質の構造解析における $^1\text{H-NMR}$ の結果を示す。

[図5]未知物質の構造解析における $^{13}\text{C-NMR}$ の結果を示す。

[図6]未知物質の構造解析におけるCOSYの結果を示す。

[図7]未知物質の構造解析におけるHMQCの結果を示す。

[図8]未知物質の構造解析におけるHMBCの結果を示す。

[図9]未知物質の構造解析におけるHMBCの結果（拡大図）を示す。

発明の実施形態

- [0025] 本発明のペンタメチレンジイソシアネート（PDI）は、生化学的手法により得られるペンタメチレンジアミン（PDA）またはその塩を、ホスゲン化することによって、製造される。
- [0026] 生化学的手法としては、例えば、酵素反応による酵素法（例えば、水中におけるリシンの脱炭酸酵素反応など）や、例えば、発酵作用による発酵法（例えば、グルコースの微生物発酵など）などが挙げられる。
- [0027] 生化学的手法として、好ましくは、酵素法、より具体的には、水中におけるリシンの脱炭酸酵素反応が挙げられる。
- [0028] リシンの脱炭酸酵素反応では、リシン（化学式： $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 、別名：1, 5-ペンタメチレンジアミン-1-カルボン酸）に、リシン脱炭酸酵素を作用させる。
- [0029] リシンとしては、例えば、L-リシンなどが挙げられる。
- [0030] また、リシンとしては、リシンの塩を用いることもできる。
- [0031] リシンの塩としては、例えば、カルボン酸塩（例えば、ギ酸塩、酢酸塩、アジピン酸塩、シュウ酸塩、2-エチルヘキサン酸塩、ステアリン酸塩、セバシン酸塩、コハク酸塩など）、スルホン酸塩などの有機酸塩、例えば、硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩などの無機酸塩などが挙げられる。
- [0032] リシンの塩として、好ましくは、リシン塩酸塩、リシン炭酸塩が挙げられ、より好ましくは、リシン塩酸塩が挙げられる。
- [0033] このようなリシン塩酸塩としては、例えば、L-リシン・一塩酸塩などが挙げられる。
- [0034] リシン（またはその塩）の濃度は、特に制限はされないが、例えば、10～700 g/L、好ましくは、20～500 g/Lである。
- [0035] リシン脱炭酸酵素は、リシン（またはその塩）をペンタメチレンジアミン

(またはその塩)に転換させる酵素であって、特に制限されないが、例えば、公知の生物に由来するものが挙げられる。リシン脱炭酸酵素として、より具体的には、例えば、バシラス・ハロドゥランス (*Bacillus halodurans*)、バシラス・サブチリス (*Bacillus subtilis*)、エシェリシア・コリ (*Escherichia coli*)、セレノモナス・ルミナンチウム (*Selenomonas ruminantium*)、ビブリオ・コレラ (*Vibrio cholerae*)、ビブリオ・パラヘモリティカス (*Vibrio parahaemolyticus*)、ストレプトマイセス・コエリカーラ (*Streptomyces coelicolor*)、ストレプトマイセス・ピロサス (*Streptomyces pilosus*)、エイケネラ・コロデンス (*Eikenella corrodens*)、イユバクテリウム・アシダミノフィルム (*Eubacterium acidaminophilum*)、サルモネラ・ティフィムリウム (*Salmonella typhimurium*)、ハフニア・アルベイ (*Hafnia alvei*)、ナイセリア・メニンギチデス (*Neisseria meningitidis*)、テルモプラズマ・アシドフィルム (*Thermoplasma acidophilum*)、ピロコッカス・アビシ (*Pyrococcus abyssi*) または コリネバクテリウム・グルタミカス (*Corynebacterium glutamicum*) などの微生物に由来するものが挙げられる。安全性の観点から、好ましくは、*Escherichia coli* に由来するものが挙げられる。

[0036] リシン脱炭酸酵素は、例えば、特開2004-114号公報(例えば、段落番号[0015]~[0042]など)の記載に準拠するなど、公知の方法により製造することができる。

[0037] リシン脱炭酸酵素を製造する方法として、より具体的には、例えば、リシン脱炭酸酵素が細胞内で高発現した組換え細胞(以下、内部発現細胞)を公知の培地で培養し、その後、増殖した内部発現細胞を回収および破碎する方

法や、例えば、リシン脱炭酸酵素が細胞表面で局在化した組換え細胞（以下、表面発現細胞）を公知の培地で培養し、その後、増殖した表面発現細胞を回収および必要により破碎する方法などが挙げられる。

[0038] このような方法において、組換え細胞としては、特に制限されず、微生物、動物、植物または昆虫由来のものが挙げられる。より具体的には、例えば、動物を用いる場合には、マウス、ラットやそれらの培養細胞などが挙げられ、また、植物を用いる場合には、例えば、シロイヌナズナ、タバコやそれらの培養細胞などが挙げられ、また、昆虫を用いる場合には、例えば、カイコやその培養細胞などが挙げられ、微生物を用いる場合には、例えば、大腸菌などが挙げられる。

[0039] これら組換え細胞は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0040] 組換え細胞の表面にリシン脱炭酸酵素を局在化させる方法としては、特に制限されず、例えば、分泌シグナル配列の一部、細胞表面局在タンパク質の一部をコードする遺伝子配列、および、リシン脱炭酸酵素の構造遺伝子配列をこの順で有するDNAを、大腸菌に導入する方法など、公知の方法を採用することができる。

[0041] 分泌シグナル配列の一部としては、宿主においてタンパク質を分泌するために必要な配列であれば、特に制限されず、例えば、大腸菌においては、例えば、リポプロテインの配列の一部、より具体的には、例えば、アミノ酸配列としてMKATKLVLGAVILGSTLLAGCSSNAKIDQ（アミノ酸の一文字表記）と翻訳される遺伝子配列などが挙げられる。

[0042] 細胞表面局在タンパク質の一部をコードする遺伝子配列としては、特に制限されないが、大腸菌においては、例えば、外膜結合タンパク質の配列の一部が挙げられ、より具体的には、例えば、OmpA（外膜結合タンパク質）の46番目のアミノ酸から159番目のアミノ酸までの配列の一部などが挙げられる。

[0043] リシン脱炭酸酵素遺伝子、リポプロテイン遺伝子およびOmpA遺伝子をクローニングする方法としては、特に制限されないが、例えば、既知の遺伝

子情報に基づき、PCR (polymerase chain reaction) 法を用いて必要な遺伝領域を増幅取得する方法、例えば、既知の遺伝子情報に基づき、ゲノムライブラリーやcDNAライブラリーより相同性や酵素活性を指標としてクローニングする方法などが挙げられる。

[0044] なお、これらの遺伝子は、遺伝的多形性（遺伝子上の自然突然変異により遺伝子の塩基配列が一部変化しているもの）などによる変異型の遺伝子も含む。

[0045] このような方法として、より具体的には、例えば、Escherichia coli K12の染色体DNAより、PCR法を用いて、リシン脱炭酸酵素をコードするcadA遺伝子またはldc遺伝子を、クローニングする。なお、このとき採用する染色体DNAは、Escherichia coli由来であれば、制限されず、任意の菌株由来のものを採用することができる。

[0046] また、このようにして得られる表面発現細胞の表面にリシン脱炭酸酵素が局在化していることは、例えば、リシン脱炭酸酵素を抗原として作製した抗体により、表面発現細胞を免疫反応させた後、包埋および薄切りし、例えば、電子顕微鏡（免疫電顕法）により観察することによって、確認することができる。

[0047] なお、表面発現細胞は、リシン脱炭酸酵素が細胞表面に局在化していればよく、例えば、リシン脱炭酸酵素が細胞表面に局在するとともに、細胞内部に発現していてもよい。

[0048] また、リシン脱炭酸酵素としては、例えば、リシン脱炭酸酵素の細胞内および／または細胞表面での活性が上昇した組換え細胞から調製されるものも挙げられる。

[0049] 細胞内および／または細胞表面でリシン脱炭酸酵素の活性を上昇させる方法としては、特に制限されず、例えば、リシン脱炭酸酵素の酵素量を増加させる方法、例えば、リシン脱炭酸酵素の細胞内および／または細胞表面での活性を上昇させる方法などが挙げられる。

- [0050] 細胞内もしくは細胞表面の酵素量を増加させる手段としては、例えば、遺伝子の転写調節領域の改良、遺伝子のコピー数の増加、蛋白への翻訳の効率化などが挙げられる。
- [0051] 転写調節領域の改良とは、遺伝子の転写量を増加させる改変を加えることであって、例えば、プロモーターに変異を導入することによってプロモーターを強化し、下流にある遺伝子の転写量を増加させることができる。プロモーターに変異を導入する以外にも、宿主内で強力に発現するプロモーターを導入することもできる。プロモーターとして、より具体的には、例えば、大腸菌においては、lac、tac、trpなどが挙げられる。また、エンハンサーを新たに導入することによって遺伝子の転写量を増加させることができる。なお、染色体DNAのプロモーターなどの遺伝子導入については、例えば、特開平1-215280号公報の記載に準拠することができる。
- [0052] 遺伝子のコピー数の上昇は、具体的には、遺伝子を多コピー型のベクターに接続して組換えDNAを作製し、その組換えDNAを宿主細胞に保持させることにより達成することができる。ベクターとは、プラスミドやファージなど、広く用いられているものを含むが、これら以外にも、例えば、トランソポゾン (Berg, D. E. and Berg, C. M., Bio/Technology, vol. 1, P. 417 (1983)) やMuファージ (特開平2-109985号公報) なども挙げられる。さらには、遺伝子を相同組換え用プラスミドなどを用いた方法で染色体に組み込んで、コピー数を上昇させることもできる。
- [0053] 蛋白の翻訳効率を上昇させる方法としては、例えば、原核生物においては、SD配列 (Shine, J. and Dalgarno, L., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 71, 1342-1346 (1974))、真核生物では、Kozakのコンセンサス配列 (Kozak, M., Nuc. Acids Res., Vol. 15, p. 8125-8148 (1987)) を導入、改変する方法や、使用コドンの最適化 (特開昭59-125895) などが挙げられる。

- [0054] リシン脱炭酸酵素の細胞内および／または細胞表面での活性を上昇させる方法としては、リシン脱炭酸酵素の構造遺伝子自体に変異を導入して、リシン脱炭酸酵素そのものの活性を上昇させることも挙げられる。
- [0055] 遺伝子に変異を生じさせる方法としては、例えば、部位特異的変異法 (Kramer, W. and Fritta, H. J., *Methods in Enzymology*, vol. 154, P. 350 (1987))、リコンビナントPCR法 (PCR Technology, Stockton Press (1989))、特定の部分のDNAを化学合成する方法、遺伝子をヒドロキシアミン処理する方法、遺伝子を保有する菌株を紫外線照射処理、または、ニトロソグアニジンや亜硝酸などの化学薬剤で処理する方法などが挙げられる。
- [0056] また、このような組換え細胞 (内部発現細胞、表面発現細胞など) を培養する方法としては、特に制限されず、公知の方法を採用することができる。より具体的には、例えば、微生物を培養する場合には、培地として、例えば、炭素源、窒素源および無機イオンを含有する培地が用いられる。
- [0057] 炭素源としては、例えば、グルコース、ラクトース、ガラクトース、フラクトース、アラビノース、マルトース、キシロース、トレハロース、リボースや澱粉の加水分解物などの糖類、例えば、グリセロール、マンニトールやソルビトールなどのアルコール類、例えば、グルコン酸、フマル酸、クエン酸やコハク酸などの有機酸類などが挙げられる。
- [0058] これら炭素源は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0059] 窒素源としては、例えば、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウムなどの無機アンモニウム塩、例えば、大豆加水分解物などの有機窒素、例えば、アンモニアガス、アンモニア水などが挙げられる。
- [0060] これら窒素源は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0061] 無機イオンとしては、例えば、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、塩素イオン、マンガンイオン、鉄イオン、リン酸イオン、硫酸イオンなどが挙げられる。

- [0062] これら無機イオンは、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0063] また、培地には、必要に応じて、その他の有機成分（有機微量栄養素）を添加することもでき、そのような有機成分としては、例えば、各種アミノ酸、例えば、ビタミンB₁などのビタミン類、例えば、RNAなどの核酸類などの要求物質、さらには、例えば、酵母エキスなどが挙げられる。
- [0064] このような培地として、より具体的には、LB培地が挙げられる。
- [0065] 培養条件としては、特に制限されないが、例えば、大腸菌を培養する場合には、好気条件下において、培養温度が、例えば、30～45℃、好ましくは、30～40℃であり、培養pHが、例えば、5～8、好ましくは、6.5～7.5であり、培養時間が、例えば、16～72時間、好ましくは、24～48時間である。なお、pHの調整には、例えば、無機または有機の酸性またはアルカリ性物質や、アンモニアガスなどを用いることができる。
- [0066] そして、このような培地において増殖した組換え細胞（内部発現細胞、表面発現細胞）は、例えば、遠心分離などにより回収することができる。
- [0067] また、この方法では、回収された細胞を、例えば、休止細胞として用いることもできるが、必要により、破碎し、その細胞破碎液（菌体破碎液）として用いることができる。
- [0068] 細胞破碎液（菌体破碎液）の調製においては、公知の方法を採用することができる。より具体的には、例えば、まず、得られた内部発現細胞および／または表面発現細胞を、例えば、超音波処理、ダイノミル、フレンチプレスなどの方法により破碎し、その後、遠心分離により細胞残渣を除去する。
- [0069] また、この方法では、必要により、得られた細胞破碎液からリシン脱炭酸酵素を精製することができる。
- [0070] リシン脱炭酸酵素の精製方法としては、特に制限されず、酵素の精製に通常用いられる公知の方法（例えば、硫酸分画、イオン交換クロマトグラフィー、疎水クロマトグラフィー、アフィニティークロマトグラフィー、ゲル濾過クロマトグラフィー、等電点沈殿、熱処理、pH処理など）を、必要により適宜組み合わせ採用することができる。

- [0071] そして、リシン（またはその塩）の脱炭酸酵素反応では、このようにして得られた休止細胞および／またはその細胞破砕液と、リシン（またはその塩）の水溶液とを配合し、水中でリシン脱炭酸酵素をリシン（またはその塩）に作用させる。
- [0072] 反応に使用するリシン（またはその塩）の総質量に対する、反応に使用する菌体（細胞）の乾燥菌体換算質量の比率は、リシン（またはその塩）をペンタメチレンジアミン（またはその塩）に転換させるのに十分な量であれば、特に制限されないが、例えば、0.01以下、好ましくは、0.007以下である。
- [0073] なお、反応に使用するリシン（またはその塩）の総質量とは、反応開始時に反応系内に存在するリシン（またはその塩）の質量（反応中に反応系にリシン（またはその塩）を加える場合には、それらリシン（またはその塩）の総量）である。
- [0074] また、菌体の乾燥菌体換算質量とは、乾燥して水分を含まない菌体の質量である。菌体の乾燥菌体換算質量は、例えば、菌体を含む液（菌体液）から、遠心分離や濾過などの方法で菌体を分離し、質量が一定になるまで乾燥し、その質量を測定することにより求めることができる。
- [0075] リシン（またはその塩）の脱炭酸酵素反応における反応温度は、例えば、28～55℃、好ましくは、35～45℃であり、反応時間は、採用されるリシン脱炭酸酵素の種類などにより異なるが、例えば、1～72時間、好ましくは、12～36時間である。また、反応pHは、例えば、5.0～8.0、好ましくは、5.5～6.5である。
- [0076] これにより、リシン（またはその塩）が脱炭酸酵素反応して、ペンタメチレンジアミンに転換され、その結果、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を含有する水溶液（ペンタメチレンジアミン水溶液）が得られる。
- [0077] なお、生化学的手法により得られるペンタメチレンジアミンとしては、例えば、1,5-ペンタメチレンジアミン、1,4-ペンタメチレンジアミン、1,3-ペンタメチレンジアミン、または、これらの混合物などが挙げら

れる。具体的には、上記したリシンの脱炭酸酵素反応が採用される場合には、通常、1, 5-ペンタメチレンジアミンが得られる。

[0078] また、ペンタメチレンジアミンの塩としては、上記リシンの塩に対応し、具体的には、ペンタメチレンジアミンの、例えば、カルボン酸塩（例えば、ギ酸塩、酢酸塩、アジピン酸塩、シュウ酸塩、2-エチルヘキサン酸塩、ステアリン酸塩、セバシン酸塩、コハク酸塩など）、スルホン酸塩などの有機酸塩、例えば、硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩などの無機酸塩などが挙げられる。

[0079] 具体的には、例えば、リシン・一塩酸塩を用いた場合には、ペンタメチレンジアミンの塩酸塩、例えば、二塩酸塩、一塩酸塩一炭酸塩、一塩酸塩一炭酸水素塩などが得られる。

[0080] ペンタメチレンジアミンまたはその塩の反応収率は、リシン（またはその塩）を基準として、例えば、10~100モル%、好ましくは、70~100モル%、より好ましくは、80~100モル%である。

[0081] また、ペンタメチレンジアミン水溶液におけるペンタメチレンジアミンまたはその塩の濃度（ペンタメチレンジアミン塩の場合はペンタメチレンジアミン換算濃度）は、例えば、1~70質量%、好ましくは、2~50質量%、より好ましくは、5~40質量%である。

[0082] なお、この反応では、得られるペンタメチレンジアミンがアルカリ性であるため、リシン（またはその塩）がペンタメチレンジアミン（またはその塩）に転換されるに伴って反応液のpHが増加する場合がある。このような場合には、必要により、酸性物質（例えば、有機酸、例えば、塩酸などの無機酸など）などを添加し、pHを調整することができる。

[0083] ペンタメチレンジアミン水溶液のpHは、例えば、8以下、好ましくは、7以下であり、通常、1以上である。

[0084] また、この反応では、必要により、例えば、ビタミンB₆および/またはその誘導体を反応液中に添加することもできる。

[0085] ビタミンB₆および/またはその誘導体としては、例えば、ピリドキシン、

ピリドキサミン、ピリドキサル、ピリドキサルリン酸などが挙げられる。
。

[0086] これらビタミンB₆および／またはその誘導体は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0087] ビタミンB₆および／またはその誘導体として、好ましくは、ピリドキサルリン酸が挙げられる。

[0088] ビタミンB₆および／またはその誘導体を添加することにより、ペンタメチレンジアミンの生産速度および反応収率を向上することができる。

[0089] また、この方法では、必要により、除菌、吸着および濾過などの公知の後処理や、さらには、pH調整（例えば、上記したように酸性物質を添加した場合には、アルカリ性物質を添加するなど）することもできる。

[0090] また、この方法では、得られたペンタメチレンジアミン水溶液から、必要により、水の一部を留去させることができる。

[0091] より具体的には、例えば、連続多段蒸留塔、回分多段蒸留塔などを備えた蒸留装置などにより、0.1 kPa～常圧下、ペンタメチレンジアミン水溶液を加熱し、蒸留することにより、水の一部が留去されたペンタメチレンジアミン水溶液を得ることができる。

[0092] そして、この方法では、好ましくは、上記により得られたペンタメチレンジアミン水溶液から、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を抽出する。抽出では、例えば、液-液抽出法が採用される。

[0093] 液-液抽出法では、例えば、（1）回分的、半連続的または連続的にペンタメチレンジアミン水溶液に、抽出溶媒（後述）を接触させ、混合および攪拌することにより、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を抽出溶媒（後述）へと抽出（分配）し、その抽出溶媒（後述）からペンタメチレンジアミンまたはその塩を分離する方法、（2）多孔板を備えた塔（スプレー塔、段型抽出塔）や、充填物、ノズル、オリフィス板、バッフル、インジェクターおよび／またはスタティックミキサーを備えた塔（向流微分型抽出塔、非攪拌式段型抽出塔：改訂五版 化学工学便覧、p 566から569、化学工学会

編、丸善（1988））に、ペンタメチレンジアミン水溶液と抽出溶媒（後述）とを、向流で連続的に供給し、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を、抽出溶媒（後述）へと抽出（分配）した後、抽出溶媒（後述）を連続的に流出させ、その抽出溶媒（後述）から、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を分離する方法、（3）邪魔板および攪拌羽根を備えた塔（攪拌式段型抽出塔：改訂五版 化学工学便覧 p569から574、化学工学会編、丸善（1988））に、ペンタメチレンジアミン水溶液と抽出溶媒（後述）とを、向流で連続的に供給し、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を、抽出溶媒（後述）へと抽出（分配）した後、抽出溶媒（後述）を連続的に流出させ、その抽出溶媒（後述）から、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を分離する方法、（4）ミキサーセトラー抽出器、または、遠心式抽出機（改訂五版 化学工学便覧 p563から566、p574、化学工学会編、丸善（1988））を用いて、ペンタメチレンジアミン水溶液に、抽出溶媒（後述）を接触させ、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を抽出溶媒（後述）へと抽出（分配）し、その抽出溶媒（後述）からペンタメチレンジアミンまたはその塩を分離する方法などが採用される。

[0094] これら液-液抽出法としては、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0095] 液-液抽出法として、生産効率の観点から、好ましくは、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を、抽出溶媒（後述）へと連続的に抽出（分配）する方法、より具体的には、例えば、上記（1）～（3）の方法が挙げられる。

[0096] 液-液抽出におけるペンタメチレンジアミン水溶液と抽出溶媒（後述）との配合割合は、ペンタメチレンジアミン水溶液（抽出が連続的である場合は、単位時間あたりの供給量。以下同様。）100質量部に対して、抽出溶媒（後述）が、例えば、30～300質量部であり、経済性および生産性の観点から、好ましくは、50～200質量部、より好ましくは50～150質量部、とりわけ好ましくは、80～120質量部である。

[0097] また、液-液抽出では、ペンタメチレンジアミン水溶液と抽出溶媒（後述

)とを、例えば、常圧（大気圧）下、例えば、5～60℃、好ましくは、10～60℃、より好ましくは、15～50℃、さらに好ましくは、15～40℃において、例えば、攪拌羽根などにより、例えば、1～120分間、好ましくは、5～90分間、好ましくは、5～60分間混合する。

[0098] 攪拌羽根としては、特に限定されないが、例えば、プロペラ、平羽根、角度付平羽根、ピッチ付平羽根、平羽根ディスクタービン、傾斜付羽根ディスクタービン、湾曲羽根、ファウドラ型、ブルーマージン型、ディゾルバー、アンカーなどが挙げられる。

[0099] また、混合における回転数としては、例えば、5～3000rpm、好ましくは、10～2000rpm、より好ましくは、20～1000rpmである。

[0100] これにより、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を、抽出溶媒（後述）中へと抽出する。

[0101] 次いで、この方法では、ペンタメチレンジアミンまたはその塩と抽出溶媒（後述）との混合物を、例えば、5～300分間、好ましくは、10～240分間、より好ましくは、20～180分間静置し、その後、ペンタメチレンジアミンまたはその塩が抽出された抽出溶媒（ペンタメチレンジアミン抽出液、すなわち、抽出溶媒（後述）とペンタメチレンジアミンまたはその塩との混合物）を、公知の方法により取り出す。

[0102] なお、1回の液-液抽出によりペンタメチレンジアミンまたはその塩を十分に抽出できない場合には、複数回（例えば、2～5回）繰り返し液-液抽出することもできる。

[0103] これにより、ペンタメチレンジアミン水溶液中のペンタメチレンジアミンまたはその塩を、抽出溶媒（後述）に抽出することができる。

[0104] このようにして得られる抽出溶媒（抽出溶媒（後述）とペンタメチレンジアミンまたはその塩との混合物）において、ペンタメチレンジアミンまたはその塩の濃度は、例えば、0.2～40質量%、好ましくは、0.3～35質量%、より好ましくは、0.4～30質量%、とりわけ好ましくは、0.

8～25質量%である。

[0105] また、抽出後におけるペンタメチレンジアミンまたはその塩の収率（抽出率）は、リシン（またはその塩）を基準として、例えば、65～100モル%、好ましくは、70～100モル%、より好ましくは、80～100モル%、とりわけ好ましくは、90～100モル%である。

[0106] なお、この方法では、必要により、得られた抽出溶媒（後述）とペンタメチレンジアミンまたはその塩との混合物から、例えば、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を単離することもできる。ペンタメチレンジアミンまたはその塩の単離では、特に制限されないが、例えば、連続多段蒸留塔、回分多段蒸留塔などを備えた蒸留装置などにより、例えば、50～182℃、0.1 kPa～常圧下、抽出溶媒（後述）とペンタメチレンジアミンまたはその塩との混合物を蒸留し、抽出溶媒（後述）を除去する。

[0107] そして、このような抽出において、抽出溶媒としては、例えば、非ハロゲン系有機溶剤が挙げられる。

[0108] 非ハロゲン系有機溶剤は、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など）を分子中に含有しない有機溶剤であって、例えば、非ハロゲン脂肪族系有機溶剤、非ハロゲン脂環族系有機溶剤、非ハロゲン芳香族系有機溶剤などが挙げられる。

[0109] 非ハロゲン脂肪族系有機溶剤としては、例えば、直鎖状の非ハロゲン脂肪族系有機溶剤、分岐状の非ハロゲン脂肪族系有機溶剤などが挙げられる。

[0110] 直鎖状の非ハロゲン脂肪族系有機溶剤としては、例えば、直鎖状の非ハロゲン脂肪族炭化水素類、直鎖状の非ハロゲン脂肪族エーテル類、直鎖状の非ハロゲン脂肪族アルコール類などが挙げられる。

[0111] 直鎖状の非ハロゲン脂肪族炭化水素類としては、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ドデカンなどが挙げられる。

[0112] 直鎖状の非ハロゲン脂肪族エーテル類としては、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテルなどが挙げられる。

[0113] 直鎖状の非ハロゲン脂肪族アルコール類としては、例えば、直鎖状の炭素

数1～3の1価アルコール（例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノールなど）、直鎖状の炭素数4～7の1価アルコール（例えば、*n*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-ヘプタノールなど）、直鎖状の炭素数8以上の1価アルコール（例えば、*n*-オクタノール、*n*-ノナノール、*n*-デカノール、*n*-ウンデカノール、*n*-ドデカノールなど）などが挙げられる。

[0114] 分岐状の非ハロゲン脂肪族系有機溶剤としては、例えば、分岐状の非ハロゲン脂肪族炭化水素類、分岐状の非ハロゲン脂肪族エーテル類、分岐状の非ハロゲン脂肪族1価アルコール類、分岐状の非ハロゲン脂肪族多価アルコール類などが挙げられる。

[0115] 分岐状の非ハロゲン脂肪族炭化水素類としては、例えば、2-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2, 3-ジメチルペンタン、2, 4-ジメチルペンタン、*n*-オクタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、4-メチルヘプタン、3-エチルヘキサン、2, 2-ジメチルヘキサン、2, 3-ジメチルヘキサン、2, 4-ジメチルヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン、3, 3-ジメチルヘキサン、3, 4-ジメチルヘキサン、2-メチル-3-エチルペンタン、3-メチル-3-エチルペンタン、2, 3, 3-トリメチルペンタン、2, 3, 4-トリメチルペンタン、2, 2, 3, 3-テトラメチルブタン、2, 2, 5-トリメチルヘキサンなどが挙げられる。

[0116] 分岐状の非ハロゲン脂肪族エーテル類としては、例えば、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテルなどが挙げられる。

[0117] 分岐状の非ハロゲン脂肪族1価アルコール類としては、例えば、分岐状の炭素数4～7の1価アルコール（例えば、2-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、イソペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、2-メチル-3-ブタノール、2, 2-ジメチル-1-プロパノール、*tert*-ペンタノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、イソヘキサノール、2-メチル-2-ペンタノール

ール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3,3-ジメチル-1-ブタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、5-メチル-1-ヘキサノール、4-メチル-1-ヘキサノール、3-メチル-1-ヘキサノール、2-エチル-2-メチル-1-ブタノールなど)、分岐状の炭素数8以上の1価アルコール(例えば、イソオクタノール、イソノナノール、イソデカノール、5-エチル-2-ノナノール、トリメチルノニルアルコール、2-ヘキシルデカノール、3,9-ジエチル-6-トリデカノール、2-イソヘプチルイソウンデカノール、2-オクチルドデカノールなど)が挙げられる。

[0118] 分岐状の非ハロゲン脂肪族多価アルコール類としては、例えば、2-エチル-1,3-ヘキサジオールなどが挙げられる。

[0119] これら非ハロゲン脂肪族系有機溶剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0120] 非ハロゲン脂肪族系有機溶剤として、好ましくは、直鎖状の非ハロゲン脂肪族系有機溶剤、より好ましくは、直鎖状の非ハロゲン脂肪族アルコール類が挙げられる。

[0121] 直鎖状の非ハロゲン脂肪族アルコール類を用いると、ペンタメチレンジアミンを、高収率で抽出することができる。

[0122] また、非ハロゲン脂肪族系有機溶剤として、好ましくは、炭素数4~7の1価アルコール(直鎖状の炭素数4~7の1価アルコール、分岐状の炭素数4~7の1価アルコール)が挙げられる。

[0123] 炭素数4~7の1価アルコールを用いると、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を効率良く抽出することができ、さらには、ペンタメチレンジアミンまたはその塩の不純物(C=N結合を有する含窒素六員環化合物(後述)など)の含有割合を、低減することができる。

[0124] 非ハロゲン脂環族系有機溶剤としては、例えば、非ハロゲン脂環族炭化水素類(例えば、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンタン、ビスクロヘ

キシルなど)が挙げられる。

[0125] これら非ハロゲン脂環族系有機溶剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0126] 非ハロゲン芳香族系有機溶剤としては、例えば、非ハロゲン芳香族炭化水素類(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン、*n*-ブチルベンゼン、*sec*-ブチルベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン、エチルベンゼンなど)、フェノール類(例えば、フェノール、クレゾールなど)などが挙げられる。

[0127] これら非ハロゲン芳香族系有機溶剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0128] また、非ハロゲン系有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類と芳香族炭化水素類との混合物なども挙げられ、そのような混合物としては、例えば、石油エーテル、石油ベンジンなどが挙げられる。

[0129] これら非ハロゲン系有機溶剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0130] なお、抽出溶媒としては、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、例えば、ハロゲン系有機溶剤(ハロゲン原子を分子中に含有する有機溶剤)を用いることもできる。

[0131] ハロゲン系有機溶剤としては、例えば、ハロゲン系脂肪族炭化水素類(例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、テトラクロロエチレンなど)、ハロゲン系芳香族炭化水素類(例えば、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなど)などが挙げられる。

[0132] これらハロゲン系有機溶剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0133] 一方、抽出溶媒として、ハロゲン系有機溶剤を用いると、得られるペンタメチレンジアミンまたはその塩の総量に対する、C=N結合を有する含窒素六員環化合物(後述)の含有量が増加する場合がある。

- [0134] このような場合には、詳しくは後述するが、そのペンタメチレンジアミンまたはその塩を用いてペンタメチレンジイソシアネート（後述）を製造し、さらに、そのペンタメチレンジイソシアネート（後述）を反応させて、イソシアネート変性体（後述）や、ポリウレタン樹脂（後述）を製造する場合において、イソシアネート変性体（後述）の生産性や物性（例えば、耐黄変性など）に劣る場合がある。
- [0135] また、そのようなペンタメチレンジイソシアネート（後述）やイソシアネート変性体（後述）と、活性水素化合物（後述）とを反応させ、ポリウレタン樹脂を製造する場合にも、やはり、得られるポリウレタン樹脂の物性（例えば、機械強度、耐薬品性など）に劣る場合がある。
- [0136] そのため、抽出溶媒として、好ましくは、非ハロゲン系有機溶剤、より好ましくは、非ハロゲン脂肪族系有機溶剤が挙げられる。
- [0137] ペンタメチレンジアミンまたはその塩を、非ハロゲン脂肪族系有機溶剤により抽出する場合には、ペンタメチレンジアミンまたはその塩におけるC=N結合を有する含窒素六員環化合物（後述）の含有割合を低減することができる。
- [0138] そのため、このようなペンタメチレンジアミンまたはその塩を用いて、ペンタメチレンジイソシアネートを製造する場合には、優れた性質を備えるイソシアネート変性体や、優れた性質を備えるポリウレタン樹脂を効率良く製造することができるペンタメチレンジイソシアネートを、製造することができる。
- [0139] また、本発明において、抽出溶媒の沸点は、例えば、60～250℃、好ましくは、80～200℃、より好ましくは、90～150℃である。
- [0140] 抽出溶媒の沸点が、上記下限未満であると、ペンタメチレンジアミン水溶液から抽出により、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を得る際に、抽出溶媒との分離が困難となる場合がある。
- [0141] 一方、抽出溶媒の沸点が、上記上限を超過すると、抽出溶媒とペンタメチレンジアミンまたはその塩との混合物からペンタメチレンジアミンまたはそ

の塩を得る際に、分離工程での消費エネルギーが増大する場合がある。

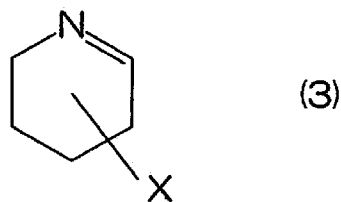
[0142] また、ペンタメチレンジアミン水溶液からペンタメチレンジアミンまたはその塩を得る方法としては、上記の抽出に限定されず、例えば、蒸留など、公知の単離精製方法を採用することもできる。

[0143] そして、このようにして得られるペンタメチレンジアミンまたはその塩は、C=N結合を有する含窒素六員環化合物（以下、C=N六員環化合物と称する場合がある。）を含有しないか、または、その含有量が低減されている。

[0144] C=N六員環化合物としては、例えば、アミノ基とC=N結合とを有する含窒素六員環化合物（以下、アミノ基含有C=N六員環化合物と称する場合がある。）、C=N結合を有し、アミノ基を有さない含窒素六員環化合物（以下、アミノ基不含C=N六員環化合物と称する場合がある。）などが挙げられる。

[0145] アミノ基含有C=N六員環化合物としては、例えば、下記一般式（3）で示される化合物などが挙げられる。

[0146] [化3]



[0147] (式中、Xは、アミノメチル基を示す。)

上記一般式（3）で示される化合物として、より具体的には、例えば、2-（アミノメチル）-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリジンなどが挙げられる。

[0148] アミノ基不含C=N六員環化合物としては、例えば、2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンなどが挙げられる。

[0149] 本発明において、ペンタメチレンジアミンまたはその塩の総量（ペンタメチレンジアミンまたはその塩と、不純物（アミノ基含有C=N六員環化合物

およびアミノ基不含C=N六員環化合物を含む)との合計量)に対する、これらC=N六員環化合物の含有量(アミノ基含有C=N六員環化合物とアミノ基不含C=N六員環化合物との総量)は、例えば、2質量%以下、好ましくは、1.5質量%以下、より好ましくは、1質量%以下、とりわけ好ましくは、0.5質量%以下、最も好ましくは、0.3質量%以下である。

[0150] C=N六員環化合物の含有量が上記上限を超過する場合には、そのペンタメチレンジアミンを樹脂原料として用いた場合に、得られる樹脂の性質を低下させる場合がある。

[0151] より具体的には、C=N六員環化合物の含有量が上記上限を超過するペンタメチレンジアミンまたはその塩を用いてペンタメチレンジイソシアネート(後述)を製造し、さらに、そのペンタメチレンジイソシアネート(後述)を反応させ、イソシアネート変性体(後述)を製造する場合において、ペンタメチレンジイソシアネート(後述)の反応速度が十分ではなく、多量の触媒を必要とするなど、生産性に劣る場合があり、また、得られるイソシアネート変性体(後述)の物性(例えば、貯蔵安定性など)を、十分に確保することができない場合がある。

[0152] これに対して、C=N六員環化合物の含有量が上記上限以下であれば、そのペンタメチレンジアミンを樹脂原料として用い、優れた性質の樹脂を得ることができる。

[0153] より具体的には、例えば、C=N六員環化合物の含有量が上記上限以下であれば、優れた性質を備えるイソシアネート変性体(後述)を効率良く製造することができるペンタメチレンジイソシアネートを、製造することができる。

[0154] また、ペンタメチレンジアミンまたはその塩の総量に対する、アミノ基含有C=N六員環化合物の含有量は、例えば、1.5質量%以下、好ましくは、1.1質量%以下、より好ましくは、0.7質量%以下、とりわけ好ましくは、0.3質量%以下、最も好ましくは、0.2質量%以下である。

[0155] アミノ基含有C=N六員環化合物の含有量が上記上限を超過する場合にも

、やはり、そのペンタメチレンジアミンを樹脂原料として用いた場合に、得られる樹脂の性質を低下させる場合がある。

[0156] より具体的には、上記と同様に、アミノ基含有C=N六員環化合物の含有量が上記上限を超過するペンタメチレンジアミンまたはその塩を用いてペンタメチレンジイソシアネート（後述）を製造し、さらに、そのペンタメチレンジイソシアネート（後述）を反応させ、イソシアネート変性体（後述）を製造する場合において、ペンタメチレンジイソシアネート（後述）の反応速度が十分ではなく、多量の触媒を必要とするなど、生産性に劣る場合があり、また、得られるイソシアネート変性体（後述）の物性（例えば、貯蔵安定性など）を、十分に確保することができない場合がある。

[0157] これに対して、アミノ基含有C=N六員環化合物の含有量が上記上限以下であれば、そのペンタメチレンジアミンを樹脂原料として用い、優れた性質の樹脂を得ることができる。

[0158] より具体的には、例えば、アミノ基含有C=N六員環化合物の含有量が上記上限以下であれば、優れた性質を備えるイソシアネート変性体を効率良く製造することができるペンタメチレンジイソシアネートを、製造することができる。

[0159] また、ペンタメチレンジアミンまたはその塩の総量に対する、アミノ基不含C=N六員環化合物の含有量は、例えば、0.5質量%以下、好ましくは、0.4質量%以下、より好ましくは、0.3質量%以下、とりわけ好ましくは、0.2質量%以下、最も好ましくは、0.1質量%以下である。

[0160] アミノ基不含C=N六員環化合物の含有量が上記上限を超過する場合には、詳述しないが、そのペンタメチレンジアミンを樹脂原料として用いた場合に、得られる樹脂の性質を低下させる場合がある。

[0161] より具体的には、アミノ基不含C=N六員環化合物の含有量が上記上限を超過するペンタメチレンジアミンまたはその塩を用いて製造するペンタメチレンジイソシアネート（後述）や、そのペンタメチレンジイソシアネート（後述）を反応させ、得られるイソシアネート変性体（後述）と、活性水素化

合物とを反応させたポリウレタン樹脂の物性（例えば、機械強度、耐薬品性など）を十分に確保することができない場合がある。

[0162] 次いで、この方法では、得られたペンタメチレンジアミンまたはその塩を、ホスゲン化し、ペンタメチレンジイソシアネート（後述する加熱処理前のペンタメチレンジイソシアネート。以下、加熱前PDI。）を得る。

[0163] ペンタメチレンジアミンまたはその塩をホスゲン化する方法として、より具体的には、例えば、ペンタメチレンジアミンを直接ホスゲンと反応させる方法（以下、冷熱二段ホスゲン化法と称する場合がある。）や、ペンタメチレンジアミンの塩酸塩を不活性溶媒（後述）中に懸濁させてホスゲンと反応させる方法（以下、アミン塩酸塩のホスゲン化法と称する場合がある。）などが挙げられる。

[0164] 冷熱二段ホスゲン化法では、例えば、まず、攪拌可能とされ、かつ、ホスゲン導入管を備えた反応器に、不活性溶媒を装入し、反応系内の圧力を、例えば、常圧～1.0MPa、好ましくは、常圧～0.5MPaとし、また、温度を、例えば、0～80℃、好ましくは、0～60℃とする。

[0165] 不活性溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどの脂肪酸エステル類、例えば、サリチル酸メチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジブチル、安息香酸メチルなどの芳香族カルボン酸エステル類、例えば、モノジクロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどの塩素化芳香族炭化水素類、例えば、クロロホルム、四塩化炭素などの塩素化炭化水素類などが挙げられる。

[0166] これら不活性溶媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0167] 不活性溶媒の配合量（総量）は、原料であるペンタメチレンジアミン100質量部に対して、例えば、400～3000質量部、好ましくは、500～2000質量部である。

[0168] 次いで、この方法では、ホスゲンを、ペンタメチレンジアミンのアミノ基1つに対して、例えば、1～10倍モル、好ましくは、1～6倍モル導入し

、上記の不活性溶媒に溶解したペンタメチレンジアミンを添加する。また、この間、反応液を、例えば、0～80℃、好ましくは、0～60℃に維持するとともに、発生する塩化水素を、還流冷却器を通じて反応系外に放出する（冷ホスゲン化反応）。これにより、反応器の内容物をスラリー状とする。

[0169] そして、この冷ホスゲン化反応では、ペンタメチレンジカルバモイルクロリドおよびペンタメチレンジアミンのアミン塩酸塩が生成される。

[0170] 次いで、この方法では、反応系内の圧力を、例えば、常圧～1.0 MPa、好ましくは、0.05～0.5 MPaとし、例えば、30分～5時間で、例えば、80～180℃の温度範囲に昇温する。昇温後、例えば、30分～8時間反応を継続して、スラリー液を完全に溶解させる（熱ホスゲン化反応）。

[0171] なお、熱ホスゲン化反応において、昇温時および高温反応時には、溶解ホスゲンが気化して還流冷却器を通じて反応系外に逃げるため、還流冷却器からの還流量が確認できるまでホスゲンを適宜導入する。

[0172] なお、熱ホスゲン化反応終了後、反応系内を、例えば、80～180℃、好ましくは、90～160℃において、窒素ガスなどの不活性ガスを導入し、溶解している過剰のホスゲンおよび塩化水素をパージする。

[0173] この熱ホスゲン化反応では、冷ホスゲン化反応で生成したペンタメチレンジカルバモイルクロリドが熱分解され、ペンタメチレンジイソシアネート（加熱前PDI）が生成され、さらに、ペンタメチレンジアミンのアミン塩酸塩がホスゲン化され、ペンタメチレンジイソシアネート（加熱前PDI）が生成される。

[0174] 一方、アミン塩酸塩のホスゲン化法では、ペンタメチレンジアミンの塩酸塩を十分に乾燥し、微粉碎した後、上記の冷熱二段ホスゲン化法と同様の反応器内で、ペンタメチレンジアミンの塩酸塩を、上記の不活性溶媒中で攪拌し、分散させて、スラリーとする。

[0175] 次いで、この方法では、反応温度を、例えば、80～180℃、好ましくは、90～160℃、反応圧力を、例えば、常圧～1.0 MPa、好ましく

は、0.05～0.5 MPaに維持し、ホスゲンを1～10時間かけて、ホスゲン総量が化学量論の1～10倍になるように導入する。

[0176] これにより、ペンタメチレンジイソシアネート（加熱前PDI）を合成することができる。

[0177] なお、反応の進行は、発生する塩化水素ガスの量と、上記の不活性溶媒に不溶のスラリーが消失し、反応液が澄明均一になることより推測できる。また、発生する塩化水素は、例えば、還流冷却器を通じて反応系外に放出する。また、反応の終了時には、上記の方法で溶解している過剰のホスゲンおよび塩化水素をパージする。その後、冷却し、減圧下において、不活性溶媒を留去する。

[0178] また、ペンタメチレンジイソシアネート（加熱前PDI）を製造する方法としては、上記のように、ペンタエチレンジアミンまたはその塩を、その水溶液から抽出し、得られた抽出液にホスゲンを導入する方法のほか、例えば、ペンタメチレンジアミン水溶液に有機溶剤を添加するとともに、脱水することにより、ペンタメチレンジアミンまたはその塩のスラリーを得て、そのスラリーにホスゲンを導入する方法を採用することもできる。

[0179] この方法において、有機溶剤としては、特に制限されないが、例えば、非水溶性有機溶剤が挙げられる。

[0180] 非水溶性有機溶剤は、水に実質的に不溶（具体的には、20℃において水1Lに対する溶解質量が、2g以下）の溶剤であって、本反応における各種成分（ペンタメチレンジアミンおよびその塩、ペンタメチレンジイソシアネート、ホスゲン、塩酸など）と反応しないものであれば、特に制限なく用いられる。

[0181] 非水溶性有機溶剤として、具体的には、例えば、ベンゼン、トルエン、混合キシレン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、クメン、2,2,5-トリメチルヘキサン、デカン、エチルシクロヘキサンなどの炭化水素類、例えば、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼン、*o*-ジブロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水

素類、ニトロベンゼン、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N’－ジメチルイミダゾリジノンなどの含窒素化合物類、例えば、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、アニソール、フェネトール、メトキシトルエン、ベンジルエーテル、ジフェニエーテルなどのエーテル類、例えば、ヘプタノン、ジイソブチルケトンなどのケトン類、例えば、ギ酸アミル、酢酸－n－アミル、酢酸イソアミル、酢酸メチルイソアミル、酢酸－n－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸－2－エチルブチル、酢酸メトキシブチル、酢酸エトキシエチル、酢酸メトキシエチル、酢酸メトキシプロピル、酢酸エチル、酢酸第2ヘキシル、酢酸－2－エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸フェニル、酢酸メチルカルビトール、エチレングリコールジアテート、プロピオン酸エチル、プロピオン酸－n－ブチル、プロピオン酸イソアミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸イソアミル、ステアリン酸ブチル、乳酸ブチル、乳酸アミル、フタル酸ジメチル、安息香酸メチル、安息香酸エチルなどのエステル類などが挙げられる。

[0182] これら非水溶性有機溶剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0183] 非水溶性有機溶剤として、好ましくは、ハロゲン化炭化水素類、より好ましくは、クロロベンゼン、o－ジクロロベンゼン、m－ジクロロベンゼン、p－ジクロロベンゼンが挙げられる。

[0184] 非水溶性有機溶剤の添加量は、ペンタメチレンジアミン水溶液におけるペンタメチレンジアミン（ペンタメチレンジアミン塩の場合はペンタメチレンジアミン換算質量部）100質量部に対して、非水溶性有機溶剤が、例えば、150～5000質量部、好ましくは、400～5000質量部である。

[0185] そして、脱水では、上記の混合溶液から、水を除去する。

[0186] 脱水方法としては、特に制限されず、吸着剤を用いた吸着法、蒸留装置を

用いた蒸留法（フラッシュ蒸留など）などの方法が挙げられ、好ましくは、蒸留法、より好ましくは、水と非水溶性有機溶剤との共沸脱水が挙げられる。

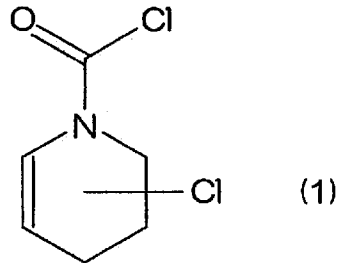
- [0187] 共沸脱水を採用すれば、例えば、脱水時間の短縮が図れ、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を含有するスラリー（以下、ペンタメチレンジアミンスラリーとする）の含水率が低くなり、さらにホスゲン化の反応率が向上する。
- [0188] 共沸脱水における条件としては、圧力条件が、例えば、1～101.3 kPa、好ましくは、1～85 kPa、より好ましくは、1～65 kPaであり、温度条件（混合溶液の温度）が、例えば、30～180℃、好ましくは、30～170℃、より好ましくは30～160℃である。
- [0189] 圧力条件、および／または温度条件が上記範囲であれば、ペンタメチレンジアミンスラリーの粒子径が低下しやすくなり、ホスゲン化の反応時間の短縮が図られ、さらにペンタメチレンジイソシアネートの生産性が向上する。
- [0190] また、このような蒸留法において、蒸留装置を用いて混合溶液を攪拌する場合には、攪拌羽の周速度は、例えば、0.3～5.2 m/s（50～1000 rpm）、好ましくは、0.5～3.1 m/s（100～900 rpm）、より好ましくは、1～4.2 m/s（200～800 rpm）である。
- [0191] なお、脱水は、1回でもよく、必要により、複数回に分割して実施することもできる。
- [0192] これにより、ペンタメチレンジアミンスラリーを得ることができる。
- [0193] ペンタメチレンジアミンスラリーにおけるペンタメチレンジアミンまたはその塩の濃度（ペンタメチレンジアミン塩の場合はペンタメチレンジアミン換算濃度）は、例えば、2～40質量%、好ましくは、2～20質量%である。
- [0194] また、ペンタメチレンジアミンスラリーの含水率は、例えば、2000 ppm以下、好ましくは、1500 ppm以下、より好ましくは、1000 ppm以下、通常、5 ppm以上である。

- [0195] ペンタメチレンジアミンスラリーの含水率が上記上限以下であれば、ホスゲン化の反応率が高くなる場合がある。
- [0196] また、ペンタメチレンジアミンスラリーの平均粒子径（測定法：レーザ光回折・散乱式装置：MICROTRAC HRA MODEL：9320-X100（日機装製））は、例えば、10～1000 μm 、好ましくは50～500 μm 、より好ましくは50～300 μm 、さらに好ましくは50～200 μm である。
- [0197] ペンタメチレンジアミンスラリーの平均粒子径が上記範囲であれば、ホスゲン化の反応速度および反応率が高くなる場合がある。
- [0198] 次いで、この方法では、攪拌可能とされ、かつ、ホスゲン導入管を備えた反応器に、ペンタエチレンジアミンスラリーを装入する。次いで、反応系内の反応温度を、例えば、80～200 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、90～180 $^{\circ}\text{C}$ 、反応圧力を、例えば、常圧～1.0MPa、好ましくは、0.05～0.5MPaに維持し、ホスゲンを1～10時間かけて、ホスゲン総量が化学量論の1～10倍になるように導入する。
- [0199] なお、反応の進行は、発生する塩化水素ガスの量と、上記のスラリーが消失し、反応液が澄明均一になることより推測できる。また、発生する塩化水素は、例えば、還流冷却器を通じて反応系外に放出する。また、反応の終了時には、上記の方法で溶解している過剰のホスゲンおよび塩化水素をパーズする。その後、冷却し、減圧下において、非水溶性有機溶剤を留去する。
- [0200] このような方法でも、ペンタメチレンジイソシアネート（加熱前PDI）を合成することができる。
- [0201] なお、上記のように、ペンタメチレンジアミンスラリーを調製し、ペンタメチレンジイソシアネートを製造することもできるが、好ましくは、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を、抽出し、その抽出液から、ペンタメチレンジイソシアネートを製造する。
- [0202] そして、この方法では、好ましくは、得られたペンタメチレンジイソシアネート（加熱前PDI）を、例えば、窒素などの不活性ガスの存在下におい

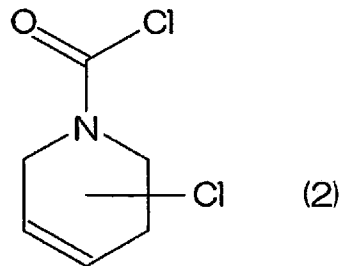
て、加熱処理する。

[0203] 通常、ペンタメチレンジイソシアネート（加熱前PDI）には、加水分解性塩素や、さらには、下記一般式（1）で示される化合物、下記一般式（2）で示される化合物などが含まれている。

[0204] [化4]



[0205] [化5]



[0206] このような加水分解性塩素の濃度（HC）や、上記一般式（1）で示される化合物、上記一般式（2）で示される化合物の含有量などが高い場合には、ペンタメチレンジイソシアネートの変性（後述）において、十分な変性速度を確保することができず、多量の触媒の存在下において、長時間反応させる必要があるため、コストが上昇する場合がある。

[0207] また、そのようなペンタメチレンジイソシアネートを用いて得られる変性体は、例えば、貯蔵安定性に劣り、具体的には、高温環境下に晒されると、副反応を起こして、イソシアネート基の含有率が低下し、さらには、例えば、色相、粘度などが大きく変化する不具合などがある。

[0208] さらには、そのようなペンタメチレンジイソシアネートや、その変性体を用いて得られるポリウレタン樹脂は、工業上求められる各種物性に劣る場合がある。

- [0209] 一方、ペンタメチレンジイソシアネートを、加熱処理および蒸留精製することにより、ペンタメチレンジイソシアネート（加熱処理後のペンタメチレンジイソシアネート。以下、加熱後PDI。）のHCや、上記一般式（1）で示される化合物、上記一般式（2）で示される化合物の含有量を著しく低減することができる。
- [0210] 加熱条件としては、加熱温度が、例えば、180℃以上、好ましくは、190℃以上、より好ましくは200℃以上、とりわけ好ましくは、210℃以上、最も好ましくは、220℃を超過し、例えば、245℃以下、好ましくは、240℃以下、より好ましくは、235℃以下、とりわけ好ましくは、230℃以下、最も好ましくは、225℃以下であり、加熱時間が、例えば、0.4～6時間、好ましくは、0.5～4時間、より好ましくは、0.5～2時間である。
- [0211] また、加熱処理においては、ペンタメチレンジイソシアネートを安定化させるため、好ましくは、ペンタメチレンジイソシアネート（加熱前PDI）を、リン含有化合物の存在下において、加熱する。
- [0212] リン含有化合物としては、例えば、有機亜リン酸エステルなどが挙げられ、具体的には、例えば、有機亜リン酸ジエステル、有機亜リン酸トリエステルなどが挙げられ、より具体的には、例えば、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリス（トリデシル）ホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニル（トリデシル）ホスファイトなどのモノフォスファイト類、例えば、ジステアリル・ペンタエリスリチル・ジホスファイト、ジ・ドデシル・ペンタエリスリトール・ジホスファイト、ジ・トリデシル・ペンタエリスリトール・ジホスファイト、ジノニルフェニル・ペンタエリスリトール・ジホスファイト、テトラフェニル・テトラ・トリデシル・ペンタエリスリチル・テトラホスファイト

ト、テトラフェニル・ジプロピレングリコール・ジホスファイト、トリペンタエリスリトール・トリホスファイトなどの多価アルコールから誘導されたジ、トリあるいはテトラホスファイト類、さらに、例えば、炭素数が1~20のジ・アルキル・ビスフェノールA・ジホスファイト、4, 4'-ブチリデンービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニルジ・トリデシル)ホスファイトなどのビスフェノール系化合物から誘導されたジホスファイト類、水添ビスフェノールAホスファイトポリマー(分子量2400~3000)などのポリホスファイト類、トリス(2, 3-ジクロロプロピル)ホスファイトなどが挙げられる。

[0213] これらリン含有化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0214] リン含有化合物として、好ましくは、トリス(トリデシル)ホスファイトが挙げられる。

[0215] リン含有化合物の配合割合は、ペンタメチレンジイソシアネート(加熱前PDI)100質量部に対して、例えば、0.001~0.2質量部、好ましくは、0.002~0.1質量部、より好ましくは、0.005~500質量部である。

[0216] 次いで、この方法では、好ましくは、加熱後のペンタメチレンジイソシアネートを、蒸留精製する。

[0217] 蒸留精製では、特に制限されず、例えば、連続多段蒸留塔、回分多段蒸留塔などを備えた公知の蒸留装置を用いることができる。

[0218] 蒸留条件としては、圧力が、例えば、0.1kPa~常圧、好ましくは、0.4~6.7kPa、より好ましくは、0.5~4.0kPa、最も好ましくは0.7~2.8kPa、蒸留温度が、例えば、70~245℃、好ましくは、85~150℃、より好ましくは、90~145℃、とりわけ好ましくは、95~135℃である。

[0219] これにより、ペンタメチレンジイソシアネート(加熱後PDI)を合成することができる。

- [0220] ペンタメチレンジイソシアネート（加熱後PDI）の、加水分解性塩素の濃度（以下、HCと略する場合がある。）は、例えば、100ppm以下、好ましくは、80ppm以下、より好ましくは、60ppm以下、さらに好ましくは、50ppm以下、通常、1ppm以上である。
- [0221] なお、加水分解性塩素の濃度は、例えば、JIS K-1556（2000）の附属書3に記載されている加水分解性塩素の試験方法に準拠して測定することができる。
- [0222] 加水分解性塩素の濃度が100ppmを超過すると、後述するペンタメチレンジイソシアネートの変性において、その変性速度が低下し、多量の触媒（後述）を必要とする場合があり、触媒（後述）を多量に用いると、得られるポリイソシアネート組成物の黄変度が高くなる場合や、数平均分子量が高くなり、粘度が高くなる場合がある。
- [0223] また、ペンタメチレンジイソシアネート（加熱後PDI）の、上記一般式（1）で示される化合物、および、上記一般式（2）で示される化合物の総含有量は、5～400ppm、好ましくは、5～350ppm、より好ましくは、5～300ppm、とりわけ好ましくは、10～200ppmである。
- [0224] 上記一般式（1）で示される化合物、および、上記一般式（2）で示される化合物の総含有量が400ppmを超過すると、後述するペンタメチレンジイソシアネートの変性において、その変性速度が低下し、多量の触媒（後述）を必要とする場合があり、触媒（後述）を多量に用いると、得られるポリイソシアネート組成物（後述）の黄変度が高くなる場合や、数平均分子量が高くなり、粘度が高くなる場合がある。
- [0225] また、上記一般式（1）で示される化合物、および、上記一般式（2）で示される化合物の総含有量が400ppmを超過すると、ポリイソシアネート組成物（後述）の貯蔵工程、および、ポリウレタン樹脂（後述）の製造工程において、粘度、色相が大きく変化する場合がある。
- [0226] 一方、上記一般式（1）で示される化合物、および、上記一般式（2）で

示される化合物の総含有量が上記範囲であれば、貯蔵安定性に優れるポリイソシアネート組成物を製造することができ、また、そのポリイソシアネート組成物の製造における触媒使用量を低減できるため、低コスト化を図ることができる。

[0227] なお、上記一般式(1)で示される化合物、および、上記一般式(2)で示される化合物の総含有量は、例えば、ペンタメチレンジイソシアネートをガスクロマトグラフにより分析することにより、求めることができる。

[0228] このようにして得られるペンタメチレンジイソシアネートは、通常、原料成分として用いられる上記のペンタメチレンジアミンに対応し、より具体的には、1,5-ペンタメチレンジイソシアネート、1,4-ペンタメチレンジイソシアネート、1,3-ペンタメチレンジイソシアネート、または、これらの混合物が挙げられる。具体的には、例えば、1,5-ペンタメチレンジアミン(リシンの脱炭酸酵素反応により得られる1,5-ペンタメチレンジアミン)が用いられる場合には、通常、1,5-ペンタメチレンジイソシアネートが得られる。

[0229] このようにして得られるペンタメチレンジイソシアネートの純度は、例えば、95~100質量%、好ましくは、97~100質量%、より好ましくは98~100質量%、とりわけ好ましくは、99~100質量%、最も好ましくは、99.5~100質量%である。

[0230] また、ペンタメチレンジイソシアネートには、例えば、安定剤などを添加することができる。

[0231] 安定剤としては、例えば、酸化防止剤、酸性化合物、スルホンアミド基を含有する化合物、有機亜リン酸エステルなどが挙げられる。

[0232] 酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤などが挙げられ、具体的には、例えば、2,6-ジ(t-ブチル)-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-t-ブチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3

ーメチルー6ー t ーブチルフェノール)、4, 4'ーブチリデンービスー(6ー t ーブチルー3ーメチルフェノール)、4, 4'ーメチリデンービスー(2, 6ー g ー t ーブチルフェノール)、2, 2'ーメチレンービスー[4ーメチルー6ー(1ーメチルシクロヘキシル)ーフェノール]、テトラキスー[メチレンー3ー(3, 5ー g ー t ーブチルー4ーヒドロキシフェニル)ープロピオニル]ーメタン、1, 3, 5ートリメチルー2, 4, 6ートリスー(3, 5ー g ー t ーブチルー4ーヒドロキシフェニル)ープロピオニルーメタン、1, 3, 5ートリメチルー2, 4, 6ートリスー(3, 5ー g ー t ーブチルー4ーヒドロキシベンジル)ーベンゼン、N, N'ーヘキサメチレンービスー(3, 5ー g ー t ーブチルー4ーヒドロキシヒドロ桂皮酸アミド、1, 3, 5ートリスー(3, 5ー g ー t ーブチルー4ーヒドロキシベンジル)ーイソシアヌレート、1, 1, 3ートリスー(5ー t ーブチルー4ーヒドロキシー2ーメチルフェニル)ーブタン、1, 3, 5ートリスー(3, 5ー g ー t ーブチルー4ーヒドロキシベンジル)ーメシチレン、エチレングリコールービスー[3, 3ービスー(3'ー t ーブチルー4'ーヒドロキシフェニル)ーブチレート、2, 2'ーチオジエチルービスー3ー(3, 5ー g ー t ーブチルー4ーヒドロキシフェニル)ープロピオネート、 g ー(3ー t ーブチルー4'ーヒドロキシー5ーメチルフェニル)ージシクロペンタジエン、2, 2'ーメチレンービスー(4ーメチルー6ーシクロヘキシルフェノール)、1, 6ーヘキサンジオールービスー(3, 5ー g ー t ーブチルー4ーヒドロキシフェニル)ープロピオネート、2, 4ービスー(n ーオクチルチオ)ー6ー(4ーヒドロキシー3, 5ー g ー t ーブチルアニリノ)ー1, 3, 5ートリアジン、ジエチルー3, 5ー g ー t ーブチルー4ーヒドロキシベジルホスホネート、トリエチレングリコールービスー3ー(t ーブチルー4ーヒドロキシー5ーメチルフェニル)ープロピオネート、さらには、例えば、IRGANOX 1010、IRGANOX 1076、IRGANOX 1098、IRGANOX 1135、IRGANOX 1726、IRGANOX 245、IRGANOX 3114、IRGANOX 3790 (以上、BA

S F ジャパン社製、商品名) などが挙げられる。

[0233] これら酸化防止剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0234] 酸性化合物としては、例えば、有機酸性化合物が挙げられ、具体的には、例えば、リン酸エステル、亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸、シュウ酸、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、スルホン酸、スルホン酸エステル、フェノール、エノール、イミド、オキシムなどが挙げられる。

[0235] これら酸性化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0236] スルホンアミド基を含有する化合物としては、例えば、芳香族スルホンアミド類、脂肪族スルホンアミド類などが挙げられる。

[0237] 芳香族スルホンアミド類としては、例えば、ベンゼンスルホンアミド、ジメチルベンゼンスルホンアミド、スルファニルアミド、*o*-および*p*-トルエンスルホンアミド、ヒドロキシナフタレンスルホンアミド、ナフタレン-1-スルホンアミド、ナフタレン-2-スルホンアミド、*m*-ニトロベンゼンスルホンアミド、*p*-クロロベンゼンスルホンアミドなどが挙げられる。

[0238] 脂肪族スルホンアミド類としては、例えば、メタンスルホンアミド、*N*、*N*-ジメチルメタンスルホンアミド、*N*、*N*-ジメチルエタンスルホンアミド、*N*、*N*-ジエチルメタンスルホンアミド、*N*-メトキシメタンスルホンアミド、*N*-ドデシルメタンスルホンアミド、*N*-シクロヘキシル-1-ブタンスルホンアミド、2-アミノエタンスルホンアミドなどが挙げられる。

[0239] これらスルホンアミド基を含有する化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0240] 有機亜リン酸エステルとしては、例えば、上記したリン含有化合物などが挙げられる。

[0241] これら有機亜リン酸エステルは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0242] 安定剤として、好ましくは、酸化防止剤、酸性化合物、スルホンアミド基を含有する化合物が挙げられる。より好ましくは、ペンタメチレンジイソシ

アネートに、酸化防止剤と、酸性化合物および／またはスルホンアミド基を含有する化合物とを配合し、含有させる。

[0243] これら安定剤を添加することにより、そのペンタメチレンジイソシアネートの貯蔵安定性、活性水素化合物（後述）との反応性、および、ペンタメチレンジイソシアネートを用いてイソシアネート変性体（後述）を製造する場合の反応性、さらには、得られるイソシアネート変性体（後述）の貯蔵安定性を向上させることができる。

[0244] なお、安定剤の配合割合は、特に制限されず、必要および用途に応じて、適宜設定される。

[0245] 具体的には、酸化防止剤の配合割合は、ペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対して、例えば、0.0005～0.05質量部である。

[0246] また、酸性化合物および／またはスルホンアミド基を含有する化合物の配合割合（併用される場合には、それらの総量）は、ペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対して、例えば、0.0005～0.02質量部である。

[0247] そして、このようなペンタメチレンジイソシアネートによれば、上記したように、上記一般式（1）および上記一般式（2）で示される化合物の含有量が低減されているため、貯蔵安定性に優れるポリイソシアネート組成物、および、各種物性に優れるポリウレタン樹脂を、低コストで製造することができる。

[0248] 本発明において、ポリイソシアネート組成物は、より具体的には、ペンタメチレンジイソシアネートを変性することにより得られ、下記（a）～（e）の官能基を少なくとも1種含有している。

（a）イソシアヌレート基

（b）アロファネート基

（c）ビウレット基

（d）ウレタン基

（e）ウレア基

上記 (a) の官能基 (イソシアヌレート基) を含有するポリイソシアネート組成物は、ペンタメチレンジイソシアネートのトリマー (三量体) であって、例えば、ペンタメチレンジイソシアネートを公知のイソシアヌレート化触媒の存在下において反応させ、三量化することにより、得ることができる。

[0249] 上記 (b) の官能基 (アロファネート基) を含有するポリイソシアネート組成物は、ペンタメチレンジイソシアネートのアロファネート変性体であって、例えば、ペンタメチレンジイソシアネートとモノアルコールとを反応させた後、公知のアロファネート化触媒の存在下でさらに反応させることにより、得ることができる。

[0250] 上記 (c) の官能基 (ビウレット基) を含有するポリイソシアネート組成物は、ペンタメチレンジイソシアネートのビウレット変性体であって、例えば、ペンタメチレンジイソシアネートと、例えば、水、第三級アルコール (例えば、*t*-ブチルアルコールなど)、第二級アミン (例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミンなど) などとを反応させた後、公知のビウレット化触媒の存在下でさらに反応させることにより、得ることができる。

[0251] 上記 (b) の官能基 (ウレタン基) を含有するポリイソシアネート組成物は、ペンタメチレンジイソシアネートのポリオール変性体であって、例えば、ペンタメチレンジイソシアネートとポリオール成分 (例えば、トリメチロールプロパンなど。詳しくは後述) との反応により、得ることができる。

[0252] 上記 (e) の官能基 (ウレア基) を含有するポリイソシアネート組成物は、ペンタメチレンジイソシアネートのポリアミン変性体であって、例えば、ペンタメチレンジイソシアネートと水、ポリアミン成分 (後述) などとの反応により、得ることができる。

[0253] なお、ポリイソシアネート組成物は、上記 (a) ~ (e) の官能基を少なくとも1種含有していればよく、2種以上含有することもできる。そのようなポリイソシアネート組成物は、上記の反応を適宜併用することにより、生成される。

- [0254] ポリイソシアネート組成物として、好ましくは、ペンタメチレンジイソシアネートのトリマー（イソシアヌレート基を含有するポリイソシアネート組成物）が挙げられる。
- [0255] なお、ペンタメチレンジイソシアネートのトリマーは、イソシアヌレート基の他、さらに、イミノオキサジアジンジオン基などを有するポリイソシアネートを、含んでいる。
- [0256] ペンタメチレンジイソシアネートをトリマー化する方法を詳述すると、ペンタメチレンジイソシアネートとアルコール類とを反応させ、次いでトリマー化触媒の存在下にトリマー化反応させた後、未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去する方法、例えば、ペンタメチレンジイソシアネートのみをトリマー化反応させた後、未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去し、得られたトリマーとアルコール類とを反応させる方法などが挙げられる。
- [0257] 好ましくは、ペンタメチレンジイソシアネートとアルコールとを反応させ、次いでトリマー化触媒の存在下にトリマー化反応させた後、未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去する方法により、ポリイソシアネート組成物（トリマー変性体）を得る。
- [0258] 本発明において、アルコール類としては、例えば、1価アルコール、2価アルコール、3価アルコール、4価以上のアルコールなどが挙げられる。
- [0259] 1価アルコールとしては、例えば、直鎖状の1価アルコール、分岐状の1価アルコールなどが挙げられる。
- [0260] 直鎖状の1価アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、*n*-ノナノール、*n*-デカノール、*n*-ウンデカノール、*n*-ドデカノール（ラウリルアルコール）、*n*-トリデカノール、*n*-テトラデカノール、*n*-ペンタデカノール、*n*-ヘキサデカノール、*n*-ヘプタデカノール、*n*-オクタデカノール（ステアリルアルコール）、*n*-ノナデカノール、エイコサノールなどが挙げられる。

[0261] 分岐状の1価アルコールとしては、例えば、イソプロパノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、イソペンタノール、イソヘキサノール、イソヘプタノール、イソオクタノール、2-エチルヘキサノール、イソノナノール、イソデカノール、5-エチル-2-ノナノール、トリメチルノニルアルコール、2-ヘキシルデカノール、3,9-ジエチル-6-トリデカノール、2-イソヘプチルイソウンデカノール、2-オクチルドデカノール、その他の分岐状アルカノール（C（炭素数、以下同様）5～20）などが挙げられる。

[0262] 2価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、その他の直鎖状のアルカン（C7～20）ジオールなどの直鎖状の2価アルコール、例えば、1,2-プロパンジオール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,2-トリメチルペンタンジオール、3,3-ジメチロールヘプタン、2,6-ジメチル-1-オクテン-3,8-ジオール、その他の分岐状のアルカン（C7～20）ジオールなどの分岐状の2価アルコール、例えば、1,3-または1,4-シクロヘキサジメタノールおよびそれらの混合物、1,3-または1,4-シクロヘキサジオールおよびそれらの混合物、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールAなどが挙げられる。

[0263] 3価アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。

[0264] 4価以上のアルコールとしては、例えば、テトラメチロールメタン、D-ソルビトール、キシリトール、D-マンニトールなどが挙げられる。

[0265] また、これらアルコール類は、分子中に1つ以上のヒドロキシ基を有していれば、それ以外の分子構造は、本発明の優れた効果を阻害しない限り、特

に制限されず、例えば、分子中に、エステル基、エーテル基、シクロヘキサン環、芳香環などを有することもできる。このようなアルコール類としては、例えば、上記1価アルコールとアルキレンオキサイド（例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなど）との付加重合物（2種類以上のアルキレンオキサイドのランダムおよび／またはブロック重合体）であるエーテル基含有1価アルコール、上記1価アルコールとラクトン（例えば、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトンなど）との付加重合物であるエステル基含有1価アルコールなどが挙げられる。

[0266] これらアルコール類は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0267] アルコール類として、好ましくは、1価および2価アルコールが挙げられ、1価および2価アルコールとして、好ましくは、炭素数が1~20の1価および2価アルコール、より好ましくは、炭素数が1~15の1価および2価アルコール、さらに好ましくは、炭素数が1~10の1価および2価アルコール、とりわけ好ましくは、炭素数が2~6の1価および2価アルコールが挙げられる。また、1価および2価アルコールとして、好ましくは、分岐状の1価および2価アルコールが挙げられる。ポリイソシアネート組成物の粘度をより下げるために、最も好ましくは、1価アルコールが挙げられる。

[0268] アルコール類は、得られるポリイソシアネート組成物において、その平均官能基数が2以上となるように使用され、その配合割合は、ペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対して、アルコール類が、例えば、0.1~5質量部、好ましくは、0.2~3質量部である。

[0269] また、ペンタメチレンジイソシアネートのトリマー化反応においては、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、必要に応じて、上記したアルコール類と、例えば、チオール類、オキシム類、ラクタム類、フェノール類、 β ジケトン類などの活性水素化合物とを併用することができる。

[0270] そして、本発明においては、ペンタメチレンジイソシアネートとアルコール類とを、得られるポリイソシアネート組成物において、そのイソシアネー

ト基濃度が、例えば、10～28質量%となるように反応させる。

[0271] イソシアネート基濃度が上記範囲となるように、ペンタメチレンジイソシアネートとアルコール類とを反応させるには、ペンタメチレンジイソシアネートとアルコール類とを反応させた後、トリマー化触媒の存在下において、所定の反応条件でトリマー化反応させる。

[0272] かかるトリマー化触媒としては、トリマー化に有効な触媒であれば、特に限定されず、例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウムなどのテトラアルキルアンモニウムのヒドロオキシドやその有機弱酸塩、例えば、トリメチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウムなどのトリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウムのヒドロオキシドやその有機弱酸塩、例えば、酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸などのアルキルカルボン酸のアルカリ金属塩、例えば、上記アルキルカルボン酸の錫、亜鉛、鉛などの金属塩、例えば、アルミニウムアセチルアセトン、リチウムアセチルアセトンなどのβ-ジケトンの金属キレート化合物、例えば、塩化アルミニウム、三フッ化硼素などのフリーデル・クラフツ触媒、例えば、チタンテトラブチレート、トリブチルアンチモン酸化物などの種々の有機金属化合物、例えば、ヘキサメチルシラザンなどのアミノシリル基含有化合物などが挙げられる。

[0273] 具体的には、例えば、Zwitterion型のヒドロキシアルキル第4級アンモニウム化合物などが挙げられ、より具体的には、例えば、N-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエート、N,N-ジメチル-N-ヒドロキシエチル-N-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム・ヘキサノエート、トリエチル-N-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム・ヘキサデカノエート、トリメチル-N-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム・フェニルカーボネート、トリメチル-N-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム・フォーマートなどが挙げられ

る。

[0274] これらトリマー化触媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0275] トリマー化触媒として、好ましくは、N-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートが挙げられる。

[0276] トリマー化触媒の添加割合は、ペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対して、例えば、0.0005~0.3質量部、好ましくは、0.001~0.1質量部、より好ましくは、0.001~0.05質量部である。

[0277] また、トリマー化を調節するために、例えば、特開昭61-129173号公報に記載されているような有機亜リン酸エステルなどを、助触媒として使用することもできる。

[0278] 有機亜リン酸エステルとしては、例えば、有機亜リン酸ジエステル、有機亜リン酸トリエステルなどが挙げられ、より具体的には、例えば、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、トリステアリルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニル(トリデシル)ホスファイトなどのモノホスファイト類、例えば、ジステアリル・ペンタエリスリチル・ジホスファイト、ジ・ドデシル・ペンタエリスリトール・ジホスファイト、ジ・トリデシル・ペンタエリスリトール・ジホスファイト、ジノニルフェニル・ペンタエリスリトール・ジホスファイト、テトラフェニル・テトラ・トリデシル・ペンタエリスリチル・テトラホスファイト、テトラフェニル・ジプロピレングリコール・ジホスファイト、トリペンタエリスリトール・トリホスファイトなどの多価アルコールから誘導されたジ、トリあるいはテトラホスファイト類、さらに、例え

ば、炭素数が1～20のジ・アルキル・ビスフェノールA・ジホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジ・トリデシル)ホスファイトなどのビスフェノール系化合物から誘導されたジホスファイト類、水添ビスフェノールAホスファイトポリマー(分子量2400～3000)などのポリホスファイト類、トリス(2, 3-ジクロロプロピル)ホスファイトなどが挙げられる。

[0279] また、この反応では、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、例えば、2, 6-ジ(tert-ブチル)-4-メチルフェノール、イルガノックス1010、イルガノックス1076、イルガノックス1135、イルガノックス245(以上、チバ・ジャパン社製、商品名)などの安定剤を添加することもできる。

[0280] 所定の反応条件としては、例えば、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気、常圧(大気圧)下において、反応温度が、例えば、30～100℃、好ましくは、40～80℃であり、反応時間が、例えば、0.5～10時間、好ましくは、1～5時間である。

[0281] また、この反応において、ペンタメチレンジイソシアネートとアルコール類とは、アルコール類のヒドロキシ基に対する、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が、例えば、20以上、好ましくは、30以上、より好ましくは、40以上、とりわけ好ましくは、60以上、通常、1000以下となる配合割合にて、配合される。

[0282] 所定のイソシアネート基濃度に到達した後、上記したトリマー化触媒を添加して、トリマー化反応させる。

[0283] この反応における、イソシアネート基の転化率は、例えば、5～35質量%、好ましくは、5～30質量%、より好ましくは、5～25質量%である。

[0284] 転化率が35質量%を超過すると、得られるポリイソシアネート組成物の数平均分子量が高くなり、溶解性、相溶性、NCO含量(イソシアネート基濃度)が低下し、粘度が高くなる場合がある。一方、転化率が5質量%未満

であると、ポリイソシアネート組成物の生産性が十分ではない場合がある。

[0285] なお、イソシアネート基の転化率は、例えば、高速GPC、NMR、イソシアネート基濃度、屈折率、密度、赤外線スペクトルなどを基準として、測定することができる。

[0286] また、この反応では、必要により、公知の反応溶媒を配合してもよく、さらに、任意のタイミングで公知の触媒失活剤（例えば、リン酸、モノクロル酢酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ベンゾイルクロリドなど）を添加することもできる。

[0287] そして、反応終了後、未反応のペンタメチレンジイソシアネートは、必要により、蒸留などの公知の除去方法により、除去する。

[0288] また、ポリイソシアネート組成物を得る方法として、ペンタメチレンジイソシアネートのみをトリマー化した後、未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去し、得られたトリマーとアルコール類とを反応させる方法（上記の後者の方法）を採用する場合においては、トリマーとアルコール類との反応は、一般的なウレタン化反応である。このようなウレタン化反応の反応条件は、例えば、室温～100℃、好ましくは、40～90℃である。

[0289] また、上記ウレタン化反応においては、必要に応じて、例えば、アミン類や有機金属化合物などの公知のウレタン化触媒を添加してもよい。

[0290] アミン類としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、N-メチルモルホリンなどの3級アミン類、例えば、テトラエチルヒドロキシルアンモニウムなどの4級アンモニウム塩、例えば、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類などが挙げられる。

[0291] 有機金属化合物としては、例えば、酢酸錫、オクチル酸錫、オレイン酸錫、ラウリル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジメルカプチド、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジネオデカノエート、ジオクチル錫ジメルカプチド、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロリドなどの

有機錫系化合物、例えば、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛などの有機鉛化合物、例えば、ナフテン酸ニッケルなどの有機ニッケル化合物、例えば、ナフテン酸コバルトなどの有機コバルト化合物、例えば、オクテン酸銅などの有機銅化合物、例えば、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスなどの有機ビスマス化合物などが挙げられる。

- [0292] さらに、ウレタン化触媒として、例えば、炭酸カリウム、酢酸カリウム、オクチル酸カリウムなどのカリウム塩が挙げられる。
- [0293] これらウレタン化触媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0294] また、ポリイソシアネート組成物を得る方法としては、上記の方法に限定されず、例えば、ペンタメチレンジイソシアネートを、アルコール類を用いることなく、上記のトリマー化触媒の存在下において、上記と同様にして、トリマー化反応させることもできる。
- [0295] また、上記のポリイソシアネート組成物には、例えば、スルホンアミド基を含有する化合物を含有させることもできる。
- [0296] 本発明において、スルホンアミド基を含有する化合物としては、例えば、芳香族スルホンアミド類、脂肪族スルホンアミド類などが挙げられる。
- [0297] 芳香族スルホンアミド類としては、例えば、ベンゼンスルホンアミド、ジメチルベンゼンスルホンアミド、スルファニルアミド、*o*-および*p*-トルエンスルホンアミド、ヒドロキシナフタレンスルホンアミド、ナフタレン-1-スルホンアミド、ナフタレン-2-スルホンアミド、*m*-ニトロベンゼンスルホンアミド、*p*-クロロベンゼンスルホンアミドなどが挙げられる。
- [0298] 脂肪族スルホンアミド類としては、例えば、メタンスルホンアミド、*N*、*N*-ジメチルメタンスルホンアミド、*N*、*N*-ジメチルエタンスルホンアミド、*N*、*N*-ジエチルメタンスルホンアミド、*N*-メトキシメタンスルホンアミド、*N*-ドデシルメタンスルホンアミド、*N*-シクロヘキシル-1-ブタンスルホンアミド、2-アミノエタンスルホンアミドなどが挙げられる。
- [0299] これらスルホンアミド基を含有する化合物は、単独使用または2種類以上

併用することができる。

- [0300] スルホンアミド基を含有する化合物として、好ましくは、芳香族スルホンアミド類が挙げられ、より好ましくは、*o*-または*p*-トルエンスルホンアミドが挙げられる。
- [0301] また、ポリイソシアネート組成物に、スルホンアミド基を含有する化合物を含有させる場合には、スルホンアミド基を含有する化合物を、ポリイソシアネート組成物に対して、例えば、10～5000 ppm、好ましくは、50～4000 ppm、より好ましくは、100～3000 ppm含有させる。
- [0302] スルホンアミド基を含有する化合物の含有量が5000 ppmより多いと、ポリイソシアネート組成物の貯蔵工程、および、ポリウレタン樹脂の製造工程において、イソシアネート基濃度が変化する場合がある。一方、スルホンアミド基を含有する化合物の含有量が10 ppm未満であると、ポリイソシアネート組成物の貯蔵工程、および、ポリウレタン樹脂の製造工程において、粘度、色相が大きく変化する場合がある。
- [0303] スルホンアミド基を含有する化合物を、ポリイソシアネート組成物に含有させる方法としては、特に制限されず、例えば、ペンタメチレンジイソシアネートのトリマー化反応において、ペンタメチレンジイソシアネートおよびアルコール類とともに、スルホンアミド基を含有する化合物を添加する方法、ペンタメチレンジイソシアネートのトリマー化反応により得られるポリイソシアネート組成物に、スルホンアミド基を含有する化合物を添加する方法などが挙げられる。
- [0304] このようにして得られるポリイソシアネート組成物は、イソシアネート基濃度が、例えば、10～28質量%、好ましくは、15～28質量%、さらに好ましくは、20～28質量%である。
- [0305] また、このようにして得られるポリイソシアネート組成物（トリマー変性体）においては、イソシアネート3量体（イソシアヌレート基（および、場合によりイミノオキサジアジンジオン基）を有し、分子量がイソシアネート

モノマーの3倍であるイソシアネート変性体)の濃度(未反応のペンタメチレンジイソシアネートなど、不純物を除く濃度)が、例えば、35~95質量%、好ましくは、40~85質量%、より好ましくは、50~75質量%である。

[0306] イソシアネート3量体の濃度が35質量%未満であると、ポリイソシアネート組成物の粘土が増加し、架橋性が低下するなどの不具合を生じる場合がある。

[0307] また、このようにして得られるポリイソシアネート組成物においては、イソシアネートモノマー濃度(未反応のペンタメチレンジイソシアネートの濃度)が、例えば、3質量%以下、好ましくは、1.5質量%以下、より好ましくは1質量%以下である。

[0308] また、このようにして得られるポリイソシアネート組成物は、イソシアヌレート結合および/またはイミノオキサジアジンジオン結合の他、アロファネート結合を含有する場合がある。このような場合において、ポリイソシアネート組成物中のイソシアヌレート基およびイミノオキサジアジンジオン基と、アロファネート基とのモル比((イソシアヌレート基(モル数)+イミノオキサジアジンジオン基(モル数))/アロファネート基(モル数))は、例えば、1~3500、好ましくは、1~3000、より好ましくは、1~1000である。

[0309] なお、ポリイソシアネート組成物中のイソシアヌレート基およびイミノオキサジアジンジオン基と、アロファネート基とのモル比は、公知の方法により測定することができ、より具体的には、例えば、示差屈折率検出器(RID)を装備したゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)のクロマトグラム(チャート)において、ピークの比率(面積比率)を求める方法、NMR法などにより、算出することができる。

[0310] また、このようにして得られるポリイソシアネート組成物の、25℃における粘度は、例えば、100~8000mPa・s、好ましくは、200~6000mPa・s、より好ましくは、300~4000mPa・s、さら

に好ましくは、500～2000 mPa・sである。

[0311] そして、上記のポリイソシアネート組成物（トリマー変性体）は、上記のペンタメチレンジイソシアネートをトリマー化することにより得られる。そのため、上記のポリイソシアネート組成物は、効率良く製造され、また、優れた貯蔵安定性を備えることができる。

[0312] そして、このようにして得られるポリイソシアネート組成物は、溶剤で希釈することなく、塗料、接着剤、その他、数多くの工業的用途に使用できるが、必要であれば、各種有機溶剤に溶解させて使用することもできる。

[0313] 有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、例えば、アセトニトリルなどのニトリル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのアルキルエステル類、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネートなどのグリコールエーテルエステル類、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、臭化メチル、ヨウ化メチレン、ジクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素類、例えば、*N*-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、*N*, *N*'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミドなどの極性非プロトン類などが挙げられる。

[0314] さらに、有機溶剤としては、例えば、非極性溶剤（非極性有機溶剤）が挙げられ、これら非極性溶剤としては、脂肪族、ナフテン系炭化水素系有機溶剤を含む、アニリン点が、例えば、10～70℃、好ましくは、12～65

℃の、低毒性で溶解力の弱い非極性有機溶剤や、ターペン油に代表される植物性油などが挙げられる。

[0315] かかる非極性有機溶剤は、市販品として入手可能であり、そのような市販品としては、例えば、ハウス（シェル化学製、アニリン点15℃）、スワゾール310（丸善石油製、アニリン点16℃）、エッソナフサNo. 6（エクソン化学製、アニリン点43℃）、ロウス（シェル化学製、アニリン点43℃）、エッソナフサNo. 5（エクソン製、アニリン点55℃）、ペガゾール3040（モービル石油製、アニリン点55℃）などの石油炭化水素系有機溶剤、その他、メチルシクロヘキサン（アニリン点40℃）、エチルシクロヘキサン（アニリン点44℃）、ガムテレピンN（安原油脂製、アニリン点27℃）などのターペン油類などが挙げられる。

[0316] 本発明のポリイソシアネート組成物は、これら有機溶剤と、任意の割合で混合することができる。

[0317] また、本発明のポリイソシアネート組成物は、分子中に含有する遊離のイソシアネート基がブロック剤によりブロックされたブロックイソシアネートとして用いることもできる。

[0318] ブロックイソシアネートは、例えば、ポリイソシアネート組成物とブロック剤とを反応させることにより、製造することができる。

[0319] ブロック剤としては、例えば、オキシム系、フェノール系、アルコール系、イミン系、アミン系、カルバミン酸系、尿素系、イミダゾール系、イミド系、メルカプタン系、活性メチレン系、酸アミド系（ラクタム系）、重亜硫酸塩類などのブロック剤が挙げられる。

[0320] オキシム系ブロック剤としては、例えば、ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトキシム、ジアセチルモノオキシム、ペンゾフェノオキシム、2, 2, 6, 6-テトラメチルシクロヘキサノンオキシム、ジイソプロピルケトンオキシム、メチルtert-ブチルケトンオキシム、ジイソブチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、メチルイソプロピルケトンオキシム、

メチル2, 4-ジメチルペンチルケトンオキシム、メチル3-エチルヘプチルケトンオキシム、メチルイソアミルケトンオキシム、n-アミルケトンオキシム、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオンモノオキシム、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノンオキシム、2-ヘプタノンオキシムなどが挙げられる。

[0321] フェノール系ブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、n-ブチルフェノール、sec-ブチルフェノール、tert-ブチルフェノール、n-ヘキシルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、n-オクチルフェノール、n-ノニルフェノール、ジ-n-プロピルフェノール、ジイソプロピルフェノール、イソプロピルクレゾール、ジ-n-ブチルフェノール、ジ-sec-ブチルフェノール、ジ-tert-ブチルフェノール、ジ-n-オクチルフェノール、ジ-2-エチルヘキシルフェノール、ジ-n-ノニルフェノール、ニトロフェノール、ブロモフェノール、クロロフェノール、フルオロフェノール、ジメチルフェノール、スチレン化フェノール、メチルサリチラート、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、ヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシル、4-[(ジメチルアミノ)メチル]フェノール、4-[(ジメチルアミノ)メチル]ノニルフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、ピリジノール、2-または8-ヒドロキシキノリン、2-クロロ-3-ピリジノール、ピリジン-2-チオールなどが挙げられる。

[0322] アルコール系ブロック剤としては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、1-または2-オクタノール、シクロヘキシルアルコール、エチレングリコール、ベンジルアルコール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリクロロエタノール、2-(ヒドロキシメチル)フラン、2-メトキシエタノール、メトキシプロパノール、2-エトキシエタノール、n-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-エトキ

シエトキシエタノール、2-エトキシブトキシエタノール、ブトキシエトキシエタノール、2-エチルヘキシルオキシエタノール、2-ブトキシエチルエタノール、2-ブトキシエトキシエタノール、N,N-ジブチル-2-ヒドロキシアセトアミド、N-ヒドロキスクシンイミド、N-モルホリンエタノール、2,2-ジメチル-1,3-ジオキサラン-4-メタノール、3-オキサゾリジンエタノール、2-ヒドロキシメチルピリジン、フルフリルアルコール、1,2-ヒドロキシステアリン酸、トリフェニルシラノール、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどが挙げられる。

[0323] イミン系ブロック剤としては、例えば、エチレンイミン、ポリエチレンイミン、1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、グアニジンなどが挙げられる。

[0324] アミン系ブロック剤としては、例えば、ジブチルアミン、ジフェニルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、カルバゾール、ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル)アミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、イソプロピルエチルアミン、2,2,4-,または、2,2,5-トリメチルヘキサメチレンアミン、N-イソプロピルシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ビス(3,5,5-トリメチルシクロヘキシル)アミン、ピペリジン、2,6-ジメチルピペリジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、(ジメチルアミノ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン、6-メチル-2-ピペリジン、6-アミノカプロン酸などが挙げられる。

[0325] カルバミン酸系ブロック剤としては、例えば、N-フェニルカルバミン酸フェニルなどが挙げられる。

[0326] 尿素系ブロック剤としては、例えば、尿素、チオ尿素、エチレン尿素などが挙げられる。

[0327] イミダゾール系ブロック剤としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2

ーフェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ピラゾール、3-メチルピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

[0328] イミド系ブロック剤としては、例えば、コハク酸イミド、マレイン酸イミド、フタルイミドなどを挙げられる。

[0329]メルカプタン系ブロック剤としては、例えば、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、ヘキシルメルカプタンなどが挙げられる。

[0330] 活性メチレン系ブロック剤としては、例えば、メルドラム酸、マロン酸ジメチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジ-tert-ブチル、マロン酸1-tert-ブチル3-メチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸tert-ブチル、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセチルアセトン、シアノ酢酸エチルなどが挙げられる。

[0331] 酸アミド系（ラクタム系）ブロック剤としては、例えば、アセトアニリド、N-メチルアセトアミド、酢酸アミド、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、ピロリドン、2,5-ピペラジンジオン、ラウロラクタムなどが挙げられる。

[0332] また、ブロック剤としては、上記に限定されず、例えば、ベンゾオキサゾン、無水イサト酸、テトラブチルホスホニウム・アセタートなどのその他のブロック剤も挙げられる。

[0333] これらブロック剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0334] ブロック剤として、好ましくは、200℃以下、好ましくは、100~180℃で解離するブロック剤が挙げられ、より具体的には、例えば、アセト酢酸エチルなどの活性メチレン化合物類、例えば、メチルエチルケトオキシムなどのオキシム類などが挙げられる。

[0335] そして、ブロックイソシアネートは、ポリイソシアネート組成物とブロック剤とを、ポリイソシアネート組成物のイソシアネート基に対してブロック剤が過剰となる割合で配合し、公知の条件で反応させることにより、得ることができる。

- [0336] また、本発明のポリイソシアネート組成物は、分子中に含有する遊離のイソシアネート基がブロック剤によりブロックされるとともに、水に分散または溶解された水性ブロックイソシアネートとして用いることもできる。
- [0337] 水性ブロックイソシアネートを製造する方法としては、特に制限されないが、例えば、まず、ポリイソシアネート組成物における遊離のイソシアネート基の一部がブロック剤によりブロックされたポリイソシアネート組成物（以下、部分ブロックイソシアネート）を製造し、その後、部分ブロックイソシアネートの遊離のイソシアネート基（ブロック剤によりブロックされずに残るイソシアネート基）と、親水基および活性水素基を併有する化合物（以下、親水基含有活性水素化合物）とを反応させる方法が挙げられる。
- [0338] この方法では、まず、ポリイソシアネート組成物の遊離のイソシアネート基の一部とブロック剤とを反応させ、部分ブロックイソシアネートを製造する。
- [0339] ブロック剤としては、例えば、上記したブロック剤と同様のブロック剤が挙げられる。
- [0340] そして、部分ブロックイソシアネートは、ポリイソシアネート組成物とブロック剤とを、ブロック剤に対してポリイソシアネート組成物のイソシアネート基が過剰となる割合で配合し、公知の条件で反応させることにより、得ることができる。
- [0341] 次に、この方法では、部分ブロックイソシアネートの遊離のイソシアネート基（イソシアネート基の残部）と、親水基含有活性水素化合物とを反応させる。
- [0342] 親水基含有活性水素化合物は、少なくとも1つの親水基と、少なくとも1つの活性水素基とを併有する化合物であって、親水基としては、例えば、アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基が挙げられる。活性水素基としては、イソシアネート基と反応する基であって、例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基などが挙げられる。
- [0343] 親水基含有活性水素化合物として、より具体的には、カルボン酸基含有活

性水素化合物、スルホン酸基含有活性水素化合物、水酸基含有活性水素化合物、親水基含有多塩基酸、ポリオキシエチレン基含有活性水素化合物などが挙げられる。

[0344] カルボン酸基含有活性水素化合物としては、例えば、2, 2-ジメチロール酢酸、2, 2-ジメチロール乳酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA)、2, 2-ジメチロールブタン酸 (DMBA)、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸などのジヒドロキシルカルボン酸、例えば、リジン、アルギニンなどのジアミノカルボン酸、または、それらの金属塩類やアンモニウム塩類などが挙げられる。好ましくは、2, 2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA)、2, 2-ジメチロールブタン酸 (DMBA) が挙げられる。

[0345] スルホン酸基含有活性水素化合物としては、例えば、エポキシ基含有化合物と酸性亜硫酸塩との合成反応から得られる、ジヒドロキシブタンスルホン酸、ジヒドロキシプロパンスルホン酸が挙げられる。また、例えば、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホン酸、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノブタンスルホン酸、1, 3-フェニレンジアミン-4, 6-ジスルホン酸、ジアミノブタンスルホン酸、ジアミノプロパンスルホン酸、3, 6-ジアミノ-2-トルエンスルホン酸、2, 4-ジアミノ-5-トルエンスルホン酸、N-(2-アミノエチル)-2-アミノエタンスルホン酸、2-アミノエタンスルホン酸、N-(2-アミノエチル)-2-アミノブタンスルホン酸、または、それらスルホン酸の金属塩類やアンモニウム塩類などが挙げられる。

[0346] 水酸基含有活性水素化合物としては、例えば、N-(2-アミノエチル)エタノールアミンが挙げられる。

[0347] 親水基含有多塩基酸としては、例えば、スルホン酸を含有する多塩基酸、より具体的には、5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、5-(p-スルホフェノキシ)イソフタル酸、5-(スルホプロポキシ)イソフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、

スルホプロピルマロン酸、スルホコハク酸、2-スルホ安息香酸、2, 3-スルホ安息香酸、5-スルホサリチル酸、および、それらカルボン酸のアルキルエステル、さらには、それらスルホン酸の金属塩類やアンモニウム塩類などが挙げられる。好ましくは、5-スルホイソフタル酸のナトリウム塩、5-スルホイソフタル酸ジメチルのナトリウム塩が挙げられる。

[0348] ポリオキシエチレン基含有活性水素化合物は、主鎖または側鎖にポリオキシエチレン基を含み、少なくとも1つの活性水素基を有する化合物である。

[0349] ポリオキシエチレン基含有活性水素化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール（例えば、数平均分子量200～6000、好ましくは300～3000）、ポリオキシエチレン側鎖含有ポリオールが挙げられる。

[0350] ポリオキシエチレン側鎖含有ポリオールは、側鎖にポリオキシエチレン基を含み、2つ以上の活性水素基を有する化合物であって、次のように合成することができる。

[0351] すなわち、まず、ジイソシアネート（後述）と片末端封鎖ポリオキシエチレングリコール（例えば、炭素数1～4のアルキル基で片末端封止したアルコキシエチレングリコールであって、数平均分子量200～6000、好ましくは300～3000）とを、片末端封鎖ポリオキシエチレングリコールの水酸基に対して、ジイソシアネート（後述）のイソシアネート基が過剰となる割合でウレタン化反応させ、必要により未反応のジイソシアネート（後述）を除去することにより、ポリオキシエチレン鎖含有モノイソシアネートを得る。

[0352] 次に、ポリオキシエチレン鎖含有モノイソシアネートと、ジアルカノールアミン（例えば、ジエタノールアミンなど）とを、ジアルカノールアミンの2級アミノ基に対して、ポリオキシエチレン基含有モノイソシアネートのイソシアネート基がほぼ等量となる割合でウレア化反応させる。

[0353] ポリオキシエチレン側鎖含有ポリオールを得るためのジイソシアネートとしては、特に制限されず、公知のジイソシアネートを用いることができる。ジイソシアネートとして、より具体的には、例えば、ペンタメチレンジイソ

シアネート（PDI）（本発明のペンタメチレンジイソシアネートを含む。）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）などの脂肪族ジイソシアネート、1,4-または1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（H₆XDI）、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（別名：イソホロンジイソシアネート（IPDI））、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（H₁₂MDI）、2,6-ビス（イソシアナトメチル）ノルボナン（NBDI）などの脂環族ジイソシアネートが挙げられる。

[0354] また、ポリオキシエチレン基含有活性水素化合物として、さらに、例えば、エチレンオキサイドが付加した1価アルコール（例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテルなど）、ポリオキシエチレン含有ソルビタンエステル類（例えば、ポリオキシエチレンソルビタンオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンリシノレート、ポリオキシエチレンソルビタンオレエートなど）、ポリオキシエチレン含有アルキルフェノール類（例えば、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルなど）、ポリエチレングリコール含有高級脂肪酸エステル類（例えば、ポリエチレングリコールラウレート、ポリエチレングリコールオレエート、ポリエチレングリコールステアレートなど）なども挙げられる。

[0355] そして、水性ブロックイソシアネートは、部分ブロックイソシアネートと親水基含有活性水素化合物とを、部分ブロックイソシアネートの遊離のイソシアネート基に対して親水基含有活性水素化合物が過剰となる割合で配合し、公知の条件で反応させることにより、得ることができる。

[0356] そして、本発明のポリウレタン樹脂は、上記のペンタメチレンジイソシアネート、および／または、上記のポリイソシアネート組成物（以下、ポリイソシアネート成分と総称する場合がある。）と、活性水素化合物とを反応させることにより得ることができる。

[0357] 活性水素化合物としては、例えば、ポリオール成分（水酸基を2つ以上有

するポリオールを主として含有する成分)、ポリアミン成分(アミノ基を2つ以上有するポリアミンを主として含有する化合物)などが挙げられる。

[0358] 活性水素化合物は、必須成分として、ポリオール成分を含有しており、ポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネート成分中のイソシアネート基と、ポリオール成分中の水酸基との反応により形成されるウレタン結合を、少なくとも有している。

[0359] 本発明において、ポリオール成分としては、低分子量ポリオールおよび高分子量ポリオールが挙げられる。

[0360] 低分子量ポリオールは、水酸基を2つ以上有する数平均分子量400未満の化合物であって、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,2-トリメチルペンタンジオール、3,3-ジメチロールヘプタン、アルカン(C7~20)ジオール、1,3-または1,4-シクロヘキサジメタノールおよびそれらの混合物、1,3-または1,4-シクロヘキサジオールおよびそれらの混合物、水素化ビスフェノールA、1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、2,6-ジメチル-1-オクテン-3,8-ジオール、ビスフェノールA、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの2価アルコール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの3価アルコール、例えば、テトラメチロールメタン(ペンタエリスリトール)、ジグリセリンなどの4価アルコール、例えば、キシリトールなどの5価アルコール、例えば、ソルビトール、マンニトール、アリトール、イジトール、ダルシトール、アルトリトール、イノシトール、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコール、例えば、ペルセイトールなどの7価アルコール、例えば、ショ糖などの8価アルコールなどが挙げられる。

[0361] これら低分子量ポリオールは、単独使用または2種類以上併用することが

できる。

- [0362] 高分子量ポリオールは、水酸基を2つ以上有する数平均分子量400以上の化合物であって、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシポリオール、植物油ポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、および、ビニルモノマー変性ポリオールが挙げられる。
- [0363] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。
- [0364] ポリプロピレングリコールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールまたは芳香族／脂肪族ポリアミンを開始剤とする、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの付加重合物（2種以上のアルキレンオキサイドのランダムおよび／またはブロック共重合体を含む。）が挙げられる。
- [0365] ポリテトラメチレンエーテルグリコールとしては、例えば、テトラヒドロフランのカチオン重合により得られる開環重合体や、テトラヒドロフランの重合単位に上記した2価アルコールを共重合した非晶性ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。
- [0366] ポリエステルポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールと多塩基酸とを、公知の条件下、反応させて得られる重縮合物が挙げられる。
- [0367] 多塩基酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1,1-ジメチル-1,3-ジカルボキシプロパン、3-メチル-3-エチルグルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、その他の飽和脂肪族ジカルボン酸（C₁₁~C₁₃）、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、その他の不飽和脂肪族ジカルボン酸、例えば、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、その他の芳香族ジカルボン酸、例えば、ヘキサヒドロフタル酸、その他の脂環族ジカルボン酸、例えば、ダイマー酸、水添ダ

イマー酸、ヘット酸などのその他のカルボン酸、および、それらカルボン酸から誘導される酸無水物、例えば、無水シュウ酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水2-アルキル(C12~C18)コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、さらには、これらのカルボン酸などから誘導される酸ハライド、例えば、シュウ酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、セバシン酸ジクロライドなどが挙げられる。

[0368] また、ポリエステルポリオールとして、例えば、植物由来のポリエステルポリオール、具体的には、上記した低分子量ポリオールを開始剤として、ヒドロキシル基含有植物油脂肪酸（例えば、リシノレイン酸を含有するひまし油脂肪酸、12-ヒドロキシステアリン酸を含有する水添ひまし油脂肪酸、乳酸など）などのヒドロキシカルボン酸を、公知の条件下、縮合反応させて得られる植物油系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0369] また、ポリエステルポリオールとして、例えば、上記した低分子量ポリオール（好ましくは、2価アルコール）を開始剤として、例えば、ε-カプロラクトン、γ-バレロラクトンなどのラクトン類や、例えば、L-ラクチド、D-ラクチドなどのラクチド類などを開環重合して得られる、ポリカプロラクトンポリオール、ポリバレロラクトンポリオール、さらには、それらに上記した2価アルコールを共重合したラクトン系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0370] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオール（好ましくは、2価アルコール）を開始剤とするエチレンカーボネートの開環重合物や、例えば、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオールや1,6-ヘキサジオールなどの2価アルコールと、開環重合物とを共重合した非晶性ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

[0371] また、ポリウレタンポリオールは、上記により得られたポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよび/またはポリカーボネートポリオールを、イソシアネート基(NCO)に対する水酸基(OH)の当量比(OH

／NCO) が1を超過する割合で、ポリイソシアネートと反応させることによって、ポリエステルポリウレタンポリオール、ポリエーテルポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリウレタンポリオール、あるいは、ポリエステルポリエーテルポリウレタンポリオールなどとして得ることができる。

[0372] エポキシポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールと、例えば、エピクロルヒドリン、 β -メチルエピクロルヒドリンなどの多官能ハロヒドリンとの反応により得られるエポキシポリオールが挙げられる。

[0373] 植物油ポリオールとしては、例えば、ひまし油、やし油などのヒドロキシル基含有植物油などが挙げられる。例えば、ひまし油ポリオール、または、ひまし油脂肪酸とポリプロピレンポリオールとの反応により得られるエステル変性ひまし油ポリオールなどが挙げられる。

[0374] ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、ポリブタジエンポリオール、部分ケン価エチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

[0375] アクリルポリオールとしては、例えば、ヒドロキシル基含有アクリレートと、ヒドロキシル基含有アクリレートと共重合可能な共重合性ビニルモノマーとを、共重合させることによって得られる共重合体が挙げられる。

[0376] ヒドロキシル基含有アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2,2-ジヒドロキシメチルブチル(メタ)アクリレート、ポリヒドロキシアルキルマレエート、ポリヒドロキシアルキルフマレートなどが挙げられる。好ましくは、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0377] 共重合性ビニルモノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、s-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレー

ト、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート(炭素数1~15)、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル、例えば、(メタ)アクリロニトリルなどのシアニ化ビニル、例えば、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボキシル基を含むビニルモノマー、または、そのアルキルエステル、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、オリゴエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどのアルカンポリオールポリ(メタ)アクリレート、例えば、3-(2-イソシアネート-2-プロピル)- α -メチルスチレンなどのイソシアネート基を含むビニルモノマーなどが挙げられる。

[0378] そして、アクリルポリオールは、これらヒドロキシル基含有アクリレート、および、共重合性ビニルモノマーを、適当な溶剤および重合開始剤の存在下において共重合させることにより得ることができる。

[0379] また、アクリルポリオールには、例えば、シリコーンポリオールやフッ素ポリオールが含まれる。

[0380] シリコーンポリオールとしては、例えば、上記したアクリルポリオールの共重合において、共重合性ビニルモノマーとして、例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのビニル基を含むシリコーン化合物が配合されたアクリルポリオールが挙げられる。

[0381] フッ素ポリオールは、フルオロオレフィンと、フルオロオレフィンと共重合可能な二重結合含有モノマーとの共重合体であり、フルオロオレフィンに基づくフッ素の含有量が10質量%以上であり、二重結合含有モノマーのうち、5~30モル%が水酸基を含有し、10~50モル%が炭素数3以上の分岐状アルキル基を含有する弱溶剤可溶性の含フッ素共重合体である。

[0382] フルオロオレフィンは、耐候性の観点より、好ましくは、フッ素付加数が

2以上、より好ましくは、3～4のフルオロオレフィンが挙げられ、具体的には、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンなどが挙げられ、好ましくは、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンが挙げられる。これら、フルオロオレフィンは、単独使用または2種以上併用することもできる。

[0383] 二重結合含有モノマーは、フルオロオレフィンと共重合可能であり、フルオロオレフィン以外のビニル系モノマーが好ましく使用される。該ビニル系モノマーとは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ で表される炭素-炭素二重結合を有する化合物である。該ビニル系モノマーとしては、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を含有するアルキルビニルエーテル、アルキルビニルエステル等が挙げられる。

[0384] また、二重結合モノマーは、水酸基を含有する二重結合含有モノマー（以下、水酸基含有モノマーと略する。）と炭素数3以上の分岐状アルキル基を含有する二重結合含有モノマー（以下、分岐アルキル基含有モノマーと略する。）の両方を含む。なお、水酸基含有モノマーが炭素数3以上の分岐状アルキル基を含有していてもよく、分岐アルキル基含有モノマーが水酸基を含有していてもよい。

[0385] また、二重結合含有モノマーのうち、5～30モル%が水酸基を含有する。水酸基含有モノマーの含有量が、5モル%以上であると、硬度の高い塗膜を得ることができ、また、水酸基含有モノマーの含有量が30モル%以下であると、弱溶剤に対して、十分な溶解性を維持することができる。

[0386] 水酸基含有モノマーの炭素数は、特に制限はないが、例えば、2～10、好ましくは、2～6、より好ましくは、2～4である。

[0387] このような水酸基含有モノマーとしては、例えば、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル（HBVE）、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテルなどのヒドロキシアルキルビニルエーテル類、例えば、ヒドロキシエチルアリルエーテル、シクロヘキサン

ジメタノールモノアリルエーテルなどのヒドロキシアルキルアリルエーテル類、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類などが挙げられる。

[0388] 共重合性に優れ、形成される塗膜の耐候性の向上を図る観点から、好ましくは、ヒドロキシアルキルビニルエーテル類が挙げられる。とりわけ、弱溶剤に対する溶解性に優れる観点から、好ましくは、炭素数2～4のヒドロキシアルキルビニルエーテル、より好ましくは、HBVEが挙げられる。これらの水酸基含有モノマーは、単独使用または2種以上併用することもできる。

[0389] また、二重結合含有モノマーのうち、10～50モル%が炭素数3以上の分岐アルキル基を含有する。分岐アルキル基含有モノマーが10～50モル%であれば、上記の割合で水酸基含有モノマーを配合しても、弱溶剤に対する溶解性を確保することができる。

[0390] 分岐アルキル基含有モノマーにおける分岐アルキル基の炭素数は、3以上であれば特に制限されないが、好ましくは、4～15、より好ましくは、4～10である。

[0391] このような分岐アルキル基含有モノマーとしては、例えば、分岐アルキル基を含有するビニルエーテル類、アリルエーテル類または（メタ）アクリル酸エステル類が挙げられる。分岐アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基などが挙げられる。また、分岐アルキル基含有モノマーとしては、共重合性に優れる観点から、好ましくは、2-エチルヘキシルビニルエーテル（2-EHVE）、tert-ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類が挙げられ、より好ましくは、2-EHVEが挙げられる。これら分岐アルキル基含有モノマーは、単独使用または2種以上併用することもできる。

[0392] 二重結合含有モノマーとして、さらに、水酸基含有モノマー、分岐アルキル基含有モノマー以外の他の二重結合含有モノマーを含有させることもでき

る。

- [0393] 他の二重結合含有モノマーとしては、好ましくは、アルキル基を含有するモノマーが挙げられ、そのアルキル基としては、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が挙げられる。また、アルキル基の炭素数は、例えば、2~8、好ましくは、2~6である。とりわけ、環状アルキル基を含有する二重結合含有モノマーを配合すれば、含フッ素共重合体のガラス転移温度（T_g）を上昇させることができ、塗膜の硬度をさらに高めることができる。
- [0394] このような環状アルキル基を含有する二重結合含有モノマーとしては、例えば、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテルなどの環状アルキルビニルエーテル類、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸環状アルキルエステル類などが挙げられる。これら他の二重結合含有モノマーは、単独使用または2種以上併用することもできる。また、他の二重結合含有モノマーの割合は、二重結合含有モノマーの全量に対して、好ましくは、70モル%以下、より好ましくは、30~60モル%である。
- [0395] フルオロオレフィンに基づく重合単位と、二重結合含有モノマーに基づく重合単位との割合は、フルオロオレフィンに基づく重合単位が、好ましくは、30~70モル%、より好ましくは、40~60モル%であり、二重結合含有モノマーに基づく重合単位が、好ましくは、70~30モル%、より好ましくは、60~40モル%である。フルオロオレフィンに基づく重合単位の割合が、70モル%以下であると、含フッ素共重合体の弱溶剤に対する溶解性が十分となり、30モル%以上であると、十分な耐候性を確保することができる。なお、含フッ素共重合体は、塗料組成物に配合する量の弱溶剤に完全に溶解することが好ましいが、一部が弱溶剤に不溶であってもよい。
- [0396] そして、含フッ素共重合体は、フルオロオレフィンと、水酸基含有モノマーおよび分岐アルキル基含有モノマーを含む二重結合含有モノマーとを配合して、重合媒体の存在下または非存在下で、重合開始剤または電離性放射線

などの重合開始源を添加して、共重合することにより、得ることができる。この共重合反応は、公知のラジカル共重合反応であり、反応温度、反応時間、反応圧力などの反応条件は適宜選択される。

[0397] また、含フッ素共重合体は、さらに、カルボキシル基を含有することもできる。カルボキシル基を含有することにより、例えば、塗料として用いる際に顔料の分散性が向上する。含フッ素共重合体のカルボキシル基含有量は、含フッ素共重合体に対し、例えば、1～5 mg KOH/g、好ましくは、2～5 mg KOH/gである。

[0398] 該カルボキシル基は、例えば、フルオロオレフィンと二重結合含有モノマーとの重合反応後、含フッ素共重合体の水酸基に多価カルボン酸またはその無水物を反応させることにより導入することもできる。また、カルボキシル基を有する二重結合含有モノマーの直接重合によっても導入できる。

[0399] また、含フッ素共重合体は、フルオロオレフィンに基づくフッ素の含有量が、含フッ素共重合体の全量に対して10質量%以上であり、好ましくは、20～30質量%である。フッ素の含有量が10質量%以上であると、塗膜の耐候性を向上させることができる。

[0400] また、含フッ素共重合体は、ポリシアネート成分のイソシアネート基と反応させるための水酸基を含有しており、その水酸基価（以下、OHVという。）は、例えば、30～55 mg KOH/g、好ましくは、35～50 mg KOH/gである。OHVが30 mg KOH/g以上であれば、塗膜の硬度を高めることができる。また、OHVが55 mg KOH/g以下であれば、弱溶剤に対して含フッ素共重合体を十分に溶解させることができる。

[0401] ビニルモノマー変性ポリオールは、上記した高分子量ポリオールと、ビニルモノマーとの反応により得ることができる。

[0402] 高分子量ポリオールとして、好ましくは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールから選択される高分子量ポリオールが挙げられる。

[0403] また、ビニルモノマーとしては、例えば、上記したアルキル（メタ）アク

リレート、シアン化ビニルまたはシアン化ビニリデンなどが挙げられる。これらビニルモノマーは、単独使用または2種類以上併用することができる。また、これらのうち、好ましくは、アルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0404] そして、ビニルモノマー変性ポリオールは、これら高分子量ポリオール、および、ビニルモノマーを、例えば、ラジカル重合開始剤（例えば、過硫酸塩、有機過酸化物、アゾ系化合物など）の存在下などにおいて反応させることにより得ることができる。

[0405] これら高分子量ポリオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0406] 高分子量ポリオールとして、好ましくは、ポリエステルポリオール、アクリルポリオールが挙げられ、より好ましくは、ポリエステルポリオールが挙げられ、さらに好ましくは、植物由来のポリエステルポリオールが挙げられる。

[0407] また、ポリオール成分としては、さらに、天然物由来のポリオール成分、具体的には、糖などが挙げられる。

[0408] 糖としては、例えば、ジヒドロキシアセトン、グリセルアルデヒド、エリトロール、エリトロール、トレオース、リブロール、キシロール、リボース、アラビノース、キシロール、リキソース、デオキシリボース、プシコース、フルクトース、ソルボース、タガトース、アロール、アルトロール、グルコース、マンノース、グロール、イドース、ガラクトース、タロール、フコース、フクロース、ラムノース、セドヘプツロール、ジギトキソースなどの単糖類、例えば、スクロール、ラクトース、マルトース、トレハロール、イソトレハロール、イソサッカロール、ツラノース、セロビオース、パラチノース、ゲンチオビオース、メリビオース、ソホロールなどの二糖類、例えば、ラフィノース、メレジトース、ゲンチアノース、プランテオース、マルトトリオース、セロトリオース、マンニトリオース、パノースなどの三糖類、例えば、アルカボース、スタキオース、セロテトラオース、スコロド

ースなどの四糖類、例えば、グリコーゲン、デンプン、アミロース、アミロペクチン、セルロース、デキストリン、デキストラン、グルカン、フルクトース、N-アセチルグルコサミン、キチン、キトサン、カロニン、ラミナラン、イヌリン、レバン、ゾウベヤシマンナン、キシラン、アクチノスペクチン酸、アルギン酸、グアラン、マンナン、ヘパリン、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、プルランなどの多糖類、例えば、エリトリトール、エリスリトール、マルチトール、スクロースなどの糖アルコール、シクロデキストリンなどのオリゴ糖が挙げられる。また、糖アルコールとしては、例えば、上記したグリセリン、上記したソルビトール、上記したキシリトール、上記したマンニトール、上記したマンニットなども含まれる。

[0409] これら糖は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0410] これらポリオール成分は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0411] ポリアミン成分としては、例えば、芳香族ポリアミン、芳香脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、脂肪族ポリアミン、アミノアルコール、第1級アミノ基、または、第1級アミノ基および第2級アミノ基を有するアルコキシシリル化合物、ポリオキシエチレン基含有ポリアミンなどが挙げられる。

[0412] 芳香族ポリアミンとしては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、トリレンジアミンなどが挙げられる。

[0413] 芳香脂肪族ポリアミンとしては、例えば、1, 3-または1, 4-キシレンジアミンもしくはその混合物などが挙げられる。

[0414] 脂環族ポリアミンとしては、例えば、3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルアミン（別名：イソホロンジアミン）、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、2, 5 (2, 6)-ビス（アミノメチル）ピシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ジアミノシクロヘキサン、3, 9-ビス（3-アミノプロピル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ

- [5. 5] ウンデカン、1, 3-および1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンおよびそれらの混合物などが挙げられる。
- [0415] 脂肪族ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 3-トリメチレンジアミン、1, 4-テトラメチレンジアミン、1, 5-ペンタメチレンジアミン (上記したペンタメチレンジアミンを含む。)、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン (水和物を含む。)、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノペンタンなどが挙げられる。
- [0416] アミノアルコールとしては、例えば、N-(2-アミノエチル) エタノールアミンなどが挙げられる。
- [0417] 第1級アミノ基、または、第1級アミノ基および第2級アミノ基を有するアルコキシシリル化合物としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシリル基含有モノアミン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。
- [0418] ポリオキシエチレン基含有ポリアミンとしては、例えば、ポリオキシエチレンエーテルジアミンなどのポリオキシアルキレンエーテルジアミンが挙げられる。より具体的には、例えば、日本油脂製のPEG # 1000ジアミンや、ハンツマン社製のジェファーミンED-2003、EDR-148、XTJ-512などが挙げられる。
- [0419] これらポリアミン成分は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0420] また、活性水素化合物としては、さらに、天然物由来の水酸基-アミノ基併有成分、具体的には、アミノ酸などが挙げられる。
- [0421] アミノ酸としては、例えば、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、シスチン、メチオニン、グルタミン、グルタミン

酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リシン、ヒドロキシリシン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、トリプトファン、プロリン、オキシプロリン、ヒドロキシプロリン、チロシン、バリン、グルコサミン、モナチン、タウリン、 β -アラニン、 β -アミノプロピオン酸、 γ -アミノ酪酸、アントラニル酸、アミノ安息香酸、サイロキシン、ホスホセリン、デスモシン、オルチニン、クレアチン、テアニンなどが挙げられる。

[0422] これら水酸基-アミノ基併有成分は、単独使用または2種類以上併用することができる。なお、水酸基-アミノ基併有成分は、例えば、ポリウレタン樹脂の分子量を調整するために用いることもできる。

[0423] また、活性水素化合物としては、上記のほか、例えば、ノボラック、クレゾール系に代表されるフェノール樹脂、ポリフェノール類、ポリ乳酸、ポリグリコール酸および乳酸、グリコール酸の共重合体なども挙げられる。

[0424] また、活性水素化合物としては、さらに、天然物由来の活性水素化合物成分として、例えば、ウルシオール、クルクミン、リグニン、カルダノール、カルドール、2-メチルカルドール、5-ヒドロキシメチルフルフラール、レゾルシノール、カテコール、ピロガロール、テルペン、ラッコール、チチオール、フェノール、ナフトール、アセチル-C_oA（アセチルコエンザイムエー）、アセトアセチル-C_oA（アセトアセチルコエンザイムエー）、D-(-)-3-ヒドロキシブチリル-C_oA、サクシニル-C_oA、(R)-3-ヒドロキシブチレート、イソオイゲノール、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリヒドロキシブチレート、ソホロリピッド、エマルザンなどが挙げられる。

[0425] さらに、天然物由来の活性水素化合物としては、例えば、脂肪酸などの酸が挙げられる。

[0426] 脂肪酸としては、例えば、セバシン酸、アゼライン酸、フマル酸、コハク酸、オキサロ酢酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、クエン酸、イソクエン酸、グルコン酸、没食子酸、酒石酸、リンゴ酸、ウンデ

シレン酸、11-アミノウンデカン酸、ヘプチル酸、12-ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシドデカン酸、リノレン酸、リノール酸、リシノール酸、オレイン酸、クロトン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、エイコセン酸、エルカ酸、ネルボン酸、3-ヒドロキシ酪酸、レブリン酸、アビエチン酸、ネオアミエチン酸、パラストリン酸、ピマール酸、イソピマール酸、デヒドロアビエチン酸、アナカルド酸、パルミチン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、3-ヒドロキシバレリン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、ピルビン酸、ホスホエノールピルビン酸、グリオキシル酸、オキソグルタン酸、ジヒドロキシアセトンリン酸、スピクルスボル酸などが挙げられる。

[0427] さらに、活性水素化合物としては、ポリウレタン樹脂の分子量を調整する場合などには、モノオールおよび／またはモノアミンを併用することができる。

[0428] モノオールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、その他のアルカノール（C5～38）および脂肪族不飽和アルコール（C9～24）、アルケニルアルコール、2-プロペン-1-オール、アルカジエノール（C6～8）、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン-3-オールなどが挙げられる。

[0429] これらモノオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0430] モノアミンとしては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-t-ブチルアミン、ジヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシルオキシプロピルアミン)、3-(ドデシルオキシ)プロピルアミン、モルホリンなどが挙げられる。

[0431] これらモノアミンは、単独使用または2種類以上併用することができる。

- [0432] これら活性水素化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0433] なお、本発明では、必要に応じて、公知の添加剤、例えば、シランカップリング剤、可塑剤、ブロッキング防止剤、耐熱安定剤、耐光安定剤、酸化防止剤、離型剤、触媒、さらには、顔料、染料、滑剤、フィラー、加水分解防止剤などを添加することができる。これら添加剤は、各成分の合成時に添加してもよく、あるいは、各成分の混合・溶解時に添加してもよく、さらには、合成後に添加することもできる。
- [0434] シランカップリング剤は、例えば、構造式 $R-Si \equiv (X)_3$ 、または $R-Si \equiv (R')(X)_2$ (式中、Rはビニル基、エポキシ基、アミノ基、イミノ基、イソシアネート基、またはメルカプト基を有する有機基を示し、R'は低級アルキル基を示し、Xはメトキシ基、エトキシ基、またはクロル原子を示す。) で示される。
- [0435] シランカップリング剤として、具体的には、例えば、ビニルトリクロルシランなどのクロロシラン、例えば、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-プロピルメチルジメトキシシラン、n-(ジメトキシメチルシリルプロピル)エチレンジアミン、n-(トリエトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン、例えば、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ジ(γ-グリシドキシプロピル)ジメトキシシランなどのエポキシシラン、例えば、ビニルトリエトキシシランなどのビニルシラン、例えば、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネートシランなどが挙げられる。
- [0436] シランカップリング剤は、単独使用または2種以上併用することができる。シランカップリング剤の配合割合は、例えば、ポリイソシアネート成分(

ペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物) および活性水素化合物の総量100質量部に対して、0.001~10質量部、好ましくは、0.01~6質量部である。

[0437] そして、本発明のポリウレタン樹脂は、例えば、バルク重合や溶液重合などの重合方法により製造することができる。

[0438] バルク重合では、例えば、窒素気流下において、ペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物を攪拌しつつ、これに、活性水素化合物を加えて、反応温度50~250℃、さらに好ましくは50~200℃で、0.5~15時間程度反応させる。

[0439] 溶液重合では、有機溶剤に、ペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物、活性水素化合物を加えて、反応温度50~120℃、さらに好ましくは50~100℃で、0.5~15時間程度反応させる。

[0440] 有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、例えば、アセトニトリルなどのニトリル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのアルキルエステル類、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネートなどのグリコールエーテルエステル類、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、臭化メチル、ヨウ化メチレン、ジクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素類、例えば、*N*-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、

N, N' -ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミドなどの極性非プロトン類などが挙げられる。

[0441] さらに、有機溶剤としては、例えば、非極性溶剤（非極性有機溶剤）が挙げられ、これら非極性溶剤としては、脂肪族、ナフテン系炭化水素系有機溶剤を含む、アニリン点が、例えば、10～70℃、好ましくは、12～65℃の、低毒性で溶解力の弱い非極性有機溶剤や、ターペン油に代表される植物性油などが挙げられる。

[0442] かかる非極性有機溶剤は、市販品として入手可能であり、そのような市販品としては、例えば、ハウス（シェル化学製、アニリン点15℃）、スワゾール310（丸善石油製、アニリン点16℃）、エッソナフサNo. 6（エクソン化学製、アニリン点43℃）、ロウス（シェル化学製、アニリン点43℃）、エッソナフサNo. 5（エクソン製、アニリン点55℃）、ペガゾール3040（モービル石油製、アニリン点55℃）などの石油炭化水素系有機溶剤、その他、メチルシクロヘキサン（アニリン点40℃）、エチルシクロヘキサン（アニリン点44℃）、ガムテレピンN（安原油脂製、アニリン点27℃）などのターペン油類などが挙げられる。

[0443] さらに、上記重合反応においては、必要に応じて、例えば、ウレタン化触媒を添加することができる。

[0444] アミン類としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、N-メチルモルホリンなどの3級アミン類、例えば、テトラエチルヒドロキシルアンモニウムなどの4級アンモニウム塩、例えば、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類などが挙げられる。

[0445] 有機金属化合物としては、例えば、酢酸錫、オクチル酸錫、オレイン酸錫、ラウリル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジメルカプチド、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジネオデカノエート、ジオクチル錫ジメルカプチド、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロリドなどの

有機錫系化合物、例えば、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛などの有機鉛化合物、例えば、ナフテン酸ニッケルなどの有機ニッケル化合物、例えば、ナフテン酸コバルトなどの有機コバルト化合物、例えば、オクテン酸銅などの有機銅化合物、例えば、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスなどの有機ビスマス化合物などが挙げられる。

- [0446] さらに、ウレタン化触媒として、例えば、炭酸カリウム、酢酸カリウム、オクチル酸カリウムなどのカリウム塩が挙げられる。
- [0447] これらウレタン化触媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0448] また、上記重合反応においては、（未反応の）ペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物を、例えば、蒸留や抽出などの公知の除去手段により除去することができる。
- [0449] バルク重合および溶液重合では、例えば、ペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物と、活性水素化合物とを、活性水素化合物中の活性水素基（水酸基、アミノ基）に対するペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物中のイソシアネート基の当量比（NCO／活性水素基）が、例えば、0.6～2.5、好ましくは、0.75～1.3、より好ましくは、0.9～1.1となるように配合する。
- [0450] また、上記重合反応をより工業的に実施する場合には、ポリウレタン樹脂は、その用途に応じて、例えば、ワンショット法およびプレポリマー法などの公知の方法により、得ることができる。
- [0451] ワンショット法では、例えば、ペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物と活性水素化合物とを、活性水素化合物中の活性水素基（水酸基、アミノ基）に対するペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物中のイソシアネート基の当量比（NCO／活性水素基）が、例えば、0.6～2.5、好ましくは、0.75～1.3、より好ましくは、0.9～1.1となるように処方（混合）し

た後、例えば、室温～250℃、好ましくは、室温～200℃で、例えば、5分～72時間、好ましくは、4～24時間硬化反応させる。なお、硬化温度は、一定温度であってもよく、あるいは、段階的に昇温または冷却することもできる。

[0452] また、プレポリマー法では、例えば、まず、ペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物と活性水素化合物の一部（好ましくは、高分子量ポリオール）とを反応させて、分子末端にイソシアネート基を有するイソシアネート基末端プレポリマーを合成する。次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーと、活性水素化合物の残部（好ましくは、低分子量ポリオールおよび／またはポリアミン成分）とを反応させて、硬化反応させる。なお、プレポリマー法において、活性水素化合物の残部は、鎖伸長剤として用いられる。

[0453] イソシアネート基末端プレポリマーを合成するには、ペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物と活性水素化合物の一部とを、活性水素化合物の一部中の活性水素基に対するペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物中のイソシアネート基の当量比（NCO／活性水素基）が、例えば、1.1～20、好ましくは、1.3～10、さらに好ましくは、1.3～6となるように処方（混合）し、反応容器中にて、例えば、室温～150℃、好ましくは、50～120℃で、例えば、0.5～18時間、好ましくは、2～10時間反応させる。なお、この反応においては、必要に応じて、上記したウレタン化触媒を添加してもよく、また、反応終了後には、必要に応じて、未反応のペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物を、例えば、蒸留や抽出などの公知の除去手段により、除去することもできる。

[0454] 次いで、得られたイソシアネート基末端プレポリマーと、活性水素化合物の残部とを反応させるには、イソシアネート基末端プレポリマーと、活性水素化合物の残部とを、活性水素化合物の残部中の活性水素基に対するイソシアネート基末端プレポリマー中のイソシアネート基の当量比（NCO／活性

水素基)が、例えば、0.6~2.5、好ましくは、0.75~1.3、より好ましくは、0.9~1.1となるように処方(混合)し、例えば、室温~250℃、好ましくは、室温~200℃で、例えば、5分~72時間、好ましくは、1~24時間硬化反応させる。

[0455] また、ポリウレタン樹脂を得る方法としては、上記に限定されず、その他の方法により、ポリウレタン樹脂を、例えば、コーティング剤、接着剤、シーラント、エラストマー、あるいは軟質、硬質、半硬質フォームなどとしても得ることができる。具体的には、ラミネート用接着剤、水系ポリウレタンディスパージョン(PUD)、熱硬化性エラストマー、熱可塑性エラストマーなどの低硬度エラストマー、さらには弾性繊維や皮革材料として好適に用いるポリウレタン溶液の形態などが挙げられる。

[0456] より具体的には、例えば、ポリイソシアネート成分(ペンタメチレンジイソシアネートおよび/またはポリイソシアネート組成物)と活性水素化合物とを配合することにより、ポリウレタン樹脂を接着剤として得ることができる。

[0457] このような場合において、ポリイソシアネート成分と活性水素化合物との配合割合は、活性水素化合物の活性水素基に対するポリイソシアネート成分のイソシアネート基の当量比(NCO/活性水素基)が、例えば、0.4~1.0、好ましくは、0.5~5となる割合に調整される。

[0458] また、ポリイソシアネート成分と活性水素化合物とには、必要に応じて、そのいずれか一方または、その両方に、例えば、エポキシ樹脂、硬化触媒、塗工改良剤、レベリング剤、消泡剤、酸価防止剤や、紫外線吸収剤などの安定剤、可塑剤、界面活性剤、顔料、充填剤、有機または無機微粒子、防黴剤、シランカップリング剤などの添加剤を配合してもよい。これらの添加剤の配合割合は、その目的および用途により適宜決定される。

[0459] そして、この接着剤は、例えば、複合フィルムのラミネート加工、具体的には、複合フィルムの各フィルム間の接着に用いられる。

[0460] すなわち、ラミネート加工では、例えば、ポリイソシアネート成分および

活性水素化合物を公知の有機溶剤で希釈して配合し、ラミネート用接着剤を調製した後、溶剤型ラミネータによって、この接着剤を各フィルム表面に塗布し、溶剤を揮発させた後、塗布面を貼り合わせ、その後、常温または加温下において養生して硬化させる方法や、あるいは、ポリイソシアネート成分と活性水素化合物との配合粘度が、常温～100℃で、約100～10000 mPa・s、好ましくは、約100～5000 mPa・sの場合には、例えば、ポリイソシアネート成分および活性水素化合物をそのまま配合し、ラミネート用接着剤を調製した後、無溶剤型ラミネータによって、この接着剤を各フィルム表面に塗布し、塗布面を貼り合わせ、その後、常温または加温下において養生して硬化させる方法などが採用される。

- [0461] 通常、塗布量は、例えば、溶剤型の場合、溶剤揮散後の坪量（固形分）で、約2.0～5.0 g/m²、無溶剤型の場合、約1.0～3.0 g/m²である。
- [0462] 接着されるフィルムとしては、複合フィルムとしてラミネート加工できるフィルムであれば、特に制限されないが、例えば、金属箔やプラスチックフィルムなどが挙げられる。
- [0463] 金属箔の金属としては、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、銅、鉛などが挙げられる。金属箔の厚みは、通常、5～100 μm、好ましくは、7～50 μmである。
- [0464] プラスチックフィルムのプラスチックとしては、例えば、オレフィン系重合体（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）、アクリル系重合体（例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体の分子間を金属イオンで架橋したアイオノマー樹脂など）、ポリエステル系重合体（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレートや、それらのポリアルキレンアリレート単位を主成分とするコポリエステルなど）、ポリアミド系重合体（例えば、ナイロン6、ナイロン66、ポリm

ーフェニレンイソフタルアミド、ポリp-フェニレンテレフタルアミドなど）、ビニル系重合体（例えば、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体など）、フッ素系重合体（例えば、ポリテトラフルオロエチレンなど）、その他、ポリオキシメチレン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリエステルウレタンなどが挙げられる。

[0465] また、プラスチックフィルムには、少なくとも一方の表面に無機質層を形成することもできる。無機質層は、蒸着、スパッタリング、ゾルーゲル法などで形成することができる。無機質層を形成する無機物としては、例えば、チタン、アルミニウム、ケイ素などの単体またはこれらの元素を含む無機化合物（酸化物など）などが挙げられる。具体的には、アルミナ蒸着フィルムやシリカ蒸着フィルムが挙げられる。

[0466] プラスチックフィルムの厚みは、通常、5～200 μm 、好ましくは、10～150 μm である。

[0467] なお、金属箔およびプラスチックフィルムの表面には、コロナ放電処理やアンカーコート剤などでプライマー処理などの表面処理を施すこともできる。また、金属箔およびプラスチックフィルムには、適宜印刷を施すこともできる。

[0468] また、接着剤が各フィルム間の接着に用いられた複合フィルムは、端をヒートシールして、内容物として水、脂肪酸、天然油、有機溶剤などの混合物を充填し、100 $^{\circ}\text{C}$ ×30分間の煮沸滅菌後の接着強度が、例えば、5.0N/15mm、好ましくは、6.0N/15mm、より好ましくは、8.0N/15mm以上であり、通常、15.0N/15mm以下である。

[0469] また、本発明のペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物、および／または、ポリウレタン樹脂は、太陽電池モジュール用保護シート的一方または両方の面の接着剤、および／または、コーティング材としても用いることができる。

[0470] これら、接着剤およびコーティング材は、基材フィルムとの密着性に優れ

、さらに高い水蒸気バリア性、耐候性、耐溶剤性、耐久性を示す。

[0471] 太陽電池モジュール用保護シートのコーティング材は、ポリイソシアネート成分（ペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物）と、活性水素化合物とを反応させることにより得ることができる。これら、太陽電池モジュール用保護シートのコーティング材は、基材フィルムの表面を改質し、撥水撥油性、防汚性を与える。

[0472] また、ポリイソシアネート成分は、分子中に含有する遊離のイソシアネート基がブロック剤によりブロックされたブロックイソシアネートとして用いることもできる。

[0473] 活性水素化合物としては、例えば、ポリカーボネートポリオール、エポキシポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオールが挙げられ、好ましくは、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオールである。

[0474] これらの活性水素化合物は、単独使用または2種以上併用することができる。

[0475] また、太陽電池モジュール用保護シートのコーティング材は、既知の方法により基材フィルムに適用することができる。通常、有機溶剤または水に分散して希釈し、含浸塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、基材フィルムの表面に付着させ、乾燥する方法が用いられる。さらに、表面処理剤（例えば、撥水剤や撥油剤）あるいは、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを単独使用または併用することができる。

[0476] また、ポリウレタン樹脂を水系ポリウレタンディスパージョンとして得るには、例えば、まず、ペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物と、後述する親水基を含有する活性水素化合物（以下、親水基含有活性水素化合物と略する。）を含む活性水素化合物とを反応させることにより、イソシアネート基末端プレポリマーを得る。

[0477] 次に、得られたイソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤とを水中

で反応させて分散させる。これによって、イソシアネート基末端プレポリマーが鎖伸長剤によって鎖伸長された水性ポリウレタン樹脂を、内部乳化型の水系ポリウレタンディスパージョンとして得ることができる。

[0478] イソシアネート基末端プレポリマーと鎖伸長剤とを水中で反応させるには、例えば、まず、イソシアネート基末端プレポリマーを水に添加して、イソシアネート基末端プレポリマーを分散させる。次いで、これに鎖伸長剤を添加して、イソシアネート基末端プレポリマーを鎖伸長する。

[0479] 親水基含有活性水素化合物は、親水基と活性水素基とを併有する化合物であって、親水基としては、例えば、アニオン性基（例えば、カルボキシル基など）、カチオン性基、ノニオン性基（例えば、ポリオキシエチレン基など）が挙げられる。親水基含有活性水素化合物として、より具体的には、カルボン酸基含有活性水素化合物、ポリオキシエチレン基含有活性水素化合物などが挙げられる。

[0480] カルボン酸基含有活性水素化合物としては、例えば、2, 2-ジメチロール酢酸、2, 2-ジメチロール乳酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸などのジヒドロキシルカルボン酸、例えば、リジン、アルギニンなどのジアミノカルボン酸、または、それらの金属塩類やアンモニウム塩類などが挙げられる。

[0481] ポリオキシエチレン基含有活性水素化合物は、主鎖または側鎖にポリオキシエチレン基を含み、2つ以上の活性水素基を有する化合物であって、例えば、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレン側鎖含有ポリオール（側鎖にポリオキシエチレン基を含み、2つ以上の活性水素基を有する化合物）などが挙げられる。

[0482] これら親水基含有活性水素化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0483] 鎖伸長剤としては、例えば、上記した2価アルコール、上記した3価アルコールなどの低分子量ポリオール、例えば、脂環族ジアミン、脂肪族ジアミ

ンなどのジアミンなどを使用することができる。

[0484] これら鎖伸長剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0485] このように、親水基含有活性水素化合物を含む活性水素化合物を使用する場合には、必要により、親水基を公知の中和剤で中和する。

[0486] また、活性水素化合物として、親水基含有活性水素化合物を使用しない場合には、例えば、公知の界面活性剤を用いて乳化することにより、外部乳化型の水系ポリウレタンディスパージョンとして得ることができる。

[0487] また、ポリウレタン樹脂を低硬度エラストマーとして得るには、ポリイソシアネート成分（ペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物）と活性水素化合物とを、活性水素化合物中の活性水素基（水酸基、アミノ基）に対するペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネート組成物中のイソシアネート基の当量比（NCO／活性水素基）が、例えば、0.2～1.0、好ましくは、0.3～0.7、より好ましくは、0.5～0.6となるように混合した後、例えば、室温～250℃、好ましくは、室温～200℃で、例えば、1分～72時間、好ましくは、4～24時間硬化反応させる。なお、硬化温度は、一定温度であってもよく、あるいは、段階的に昇温または冷却することもできる。なお、この反応においては、必要に応じて、上記したウレタン化触媒を添加してもよい。

[0488] 活性水素化合物としては、ポリエーテルポリオール、例えば、低分子量ポリオールまたは芳香族／脂肪族ポリアミンを開始剤とする、エチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加反応させることによって得られる、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコール（2種以上のアルキレンオキサイドのランダムおよび／またはブロック共重合体を含む。）が挙げられる。また、例えば、テトラヒドロフランの開環重合などによって得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール、具体的には、例えば、テトラヒドロフランにネオペンチルグリコールを共重合したPTXG（旭化成社

んい製、以後、PTXGと略する)、テトラヒドロフランに3-メチルテトラヒドロフランを共重合したPTG-L(保土ヶ谷化学工業社製、以後、PTG-Lと略する)が挙げられる。好ましくは、特許第3905638公報の実施例2記載の方法により、ホスファゼニウム化合物を触媒として、ジプロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加重合したポリオキシプロピレングリコール、および/またはPTXG、および/またはPTG-Lが好適である。

[0489] このようにして得られる低硬度エラストマーは、タイプC硬さ試験(以後、硬度と記述する場合がある)が、例えば、0~50、好ましくは、0~40、より好ましくは、0~25、全光線透過率が、例えば、90%以上、好ましくは、92%以上、より好ましくは、93%以上、通常99%以下、ヘイズが、例えば40%以下、好ましくは、30%以下、より好ましくは、10%以下、通常、1%以上である。

[0490] また、このようにして得られる低硬度エラストマーは、破断強度が、例えば、0.2MPa以上、好ましくは、0.5MPa以上、より好ましくは、0.7MPa以上、破断伸度が、例えば、300%以上、好ましくは、600%以上、より好ましくは、800%以上、引裂強度が、例えば、1.5kN/m以上、好ましくは、2.0kN/m以上、圧縮永久歪が、23°Cの測定において、1.5%以下、好ましくは、0.8%以下、通常0.1%以上、70°Cでの測定において、例えば2.0%以下、好ましくは1.2%以下、通常0.1%以上である。

[0491] このような低硬度エラストマーは、無黄変性であり、超低高度に調整した場合でも、タックが少なく、透明性、引裂強度、破断強度、破断伸度、および耐熱性(軟化温度)に優れ、さらに圧縮永久歪が低い。また、タックが少ないため、熱硬化させた後に、脱型が容易になり生産性に優れる。また、無黄変性、かつ透明性に優れるため、例えば、高輝度用LED封止剤、ソフトな感触、および伸縮性に優れるため、例えば、スポーツ用品、レジャー用品、医療用品、介護用品、住宅用部材、音響部材、シール材、パッキン、防振

・制震・免震部材、防音部材、日用品、雑貨、自動車用部品、光学部材、OA機器用部材、雑貨表面保護部材、半導体封止材、自己修復塗料材料としての利用が可能である。

[0492] また、このような低硬度エラストマーは、圧電セラミック、二酸化チタン、チタン酸バリウム、石英、チタン酸鉛-ジルコニウム、カーボンブラック、グラファイト、単層あるいは多層カーボンナノチューブ、フタロシアニン、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロールなどの導電性材料を、例えば、0.001~60質量%、好ましくは、0.01~50質量%、より好ましくは、0.1~40質量%添加することで、柔軟性を持った電極材料として利用できる。特に、圧電、電気・機械変換機を示すことにより、各種作動装置、センサー、ジェネレーター、人工筋肉、およびアクチュエーターとして利用できる。

[0493] そして、このようにして本発明のペンタメチレンジイソシアネートを用いて得られるポリイソシアネート組成物は、貯蔵安定性に優れ、また、ペンタメチレンジイソシアネートやポリイソシアネート組成物を用いて得られるポリウレタン樹脂は、各種物性に優れる。

[0494] そのため、このようなポリウレタン樹脂は、各種産業分野において、広範に用いることができる。

[0495] なお、このような方法において用いられるペンタメチレンジアミンまたはその塩は、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミドなどの製造原料（重合用モノマー原料）や、例えば、ポリウレタン、エポキシ樹脂などの硬化剤として、好適に用いることができる。

[0496] また、このような方法において用いられるペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはその誘導体は、例えば、カルボジイミド誘導体、ウレトニン誘導体、ウレトジオン誘導体、ウレア誘導体、ビウレット誘導体、アロファネート誘導体の原料として、好適に用いることができる。

[0497] また、ペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはその誘導体を、例えば、塗料、オーバープリントニス（OPニス）、工業あるいは包装用途接

着剤、熱可塑および熱硬化性あるいはミラブルエラストマー、シーラント、水性樹脂、熱硬化樹脂、バインダー樹脂（具体的には、例えば、インキ、スクリーン印刷、コンクリートなどの用途において、例えば、ゴムチップ、粒状天然石、紙、木材、各種プラスチックチップ、各種金属、トナー、磁気記録材料などの各種材料に用いられるバインダー樹脂）、レンズ用樹脂、活性エネルギー硬化性樹脂、液晶性樹脂、軟質フォーム、硬質フォームなどの製造において用いられれば、それらの耐熱性、耐水性、耐薬品性、機械的特性および電気的特性を向上させることができる。

[0498] さらに、このようなペンタメチレンジイソシアネートおよび／またはその誘導体や、ペンタメチレンジアミンまたはその塩は、例えば、上記した活性水素基含有化合物成分、とりわけ、上記した天然物由来の糖、アミノ酸、脂肪酸などの架橋剤、修飾剤としても使用することができる。

[0499] また、上記したペンタメチレンジイソシアネートと、ポリアミンとを反応させて、ポリウレア樹脂を得ることもできる。

[0500] ポリアミンとしては、例えば、上記したポリアミン成分が挙げられ、好ましくは、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミンが挙げられ、ポリウレア樹脂の透明性、無黄変性などの観点から、より好ましくは、炭素数が3～20程度の脂肪族ジアミン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、2, 5 (2, 6)-ビス (アミノメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、1, 3-および1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサンおよびそれらの混合物である脂環式ジアミンが挙げられる。

[0501] ポリウレア樹脂の圧電性の観点から、とりわけ好ましくは、上記したペンタメチレンジアミン（本発明のペンタメチレンジイソシアネートの製造に用いられるペンタメチレンジアミン）が挙げられる。

[0502] このようなポリウレア樹脂を得る方法としては、例えば、特開平2-284485号公報に記載されるように、真空中でジアミンとジイソシアネートとを蒸発させ、これらを基板上で蒸着重合させる方法や、例えば、ジイソシアネートあるいはポリアミンを溶媒中で反応させ、コーティングし、重合反

応させる方法などが挙げられる。

[0503] 溶媒としては、例えば、N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、クロロホルム、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

[0504] 使用するポリアミンの化学的性質にもよるが、ペンタメチレンジイソシアネートとポリアミンとの反応温度は、例えば、10~200℃、好ましくは30~150℃、さらに好ましくは、40~130℃である。

[0505] 蒸着重合の場合の圧力は、ペンタメチレンジイソシアネートおよびポリアミンが蒸発できる圧力が好ましく、例えば、1~100Pa、さらには好ましくは、10~80Pa程度である。コーティングする反応方法の場合は、生産性の観点から、常圧で重合反応を行うことが好ましい。

[0506] このようにして得られたポリウレア樹脂は、例えば、コーティング材料、接着剤、防水材、フィルム、シートなどの他、スピーカーやセンサー類、さらには、熱や機械的な刺激を電気エネルギーに変換するために用いることができる圧電材料あるいは焦電材料として使用することができる。

[0507] より具体的には、このようなポリウレア樹脂は、例えば、有機圧電焦電材料として、マイクロホン、スピーカー等の振動板分野での音響部材、超音波センサー、各種熱、圧力センサーや赤外線検出器等の測定装置、超音波探傷子、遺伝子やタンパク等の変異を高感度に検出する振動センサー等の分野に用いることができる。

実施例

[0508] 以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の説明において、特に言及がない限り、「部」および「%」は質量基準である。また、製造例などに用いられる測定方法を、以下に示す。

<ペンタメチレンジアミンの反応収率（単位：mol%）>

 L-リシン塩酸塩（和光純薬工業社製）、および、後述する（ペンタメ

チレンジアミンの蒸留) で得られた精製ペンタメチレンジアミンを用い、以下のHPLC (高速液体クロマトグラフ) 分析条件下で得られたクロマトグラフの面積値から作成した検量線により、ペンタメチレンジアミンの濃度を算出し、L-リシン塩酸塩およびペンタメチレンジアミンの合計濃度に対するペンタメチレンジアミンの濃度の割合を、ペンタメチレンジアミンの反応収率とした。

[0509] カラム; Asahi pak ODP-50 4E (昭和電工社製)

カラム温度; 40°C

溶離液; 0.2 mol/L リン酸ナトリウム (pH 7.7) + 2.3 mmol/L 1-オクタンスルホン酸ナトリウム

流量; 0.5 mL/min

L-リシン塩酸塩およびペンタメチレンジアミンの検出には、オルトフタルアルデヒドを用いたポストカラム誘導体化法 [J. Chromatogr., 83, 353-355 (1973)] を採用した。

<ペンタメチレンジアミンの純度 (単位: 質量%) >

後述する (ペンタメチレンジアミンの蒸留) で得られた精製ペンタメチレンジアミンを用い、以下のガスクロマトグラフ (GC) 分析条件下で得られたガスクロマトグラムから作成した検量線により、ペンタメチレンジアミンの純度を算出した。

[0510] 装置; GC-6890 (アジレント・テクノロジー社製)

カラム; WCOT FUSED SILICA CP-SIL 8CB FOR AMINES (VARIAN社製)

オープン温度; 40°Cで3分間保持、40°Cから300°Cまで、10°C/minで昇温、300°Cで11分間保持

注入口温度; 250°C

検出器温度; 280°C

キャリアガス; ヘリウム

検出法; FID

<抽出率（単位：質量％）>

抽出溶媒によるペンタメチレンジアミンの抽出率を求めるため、上記（ペンタメチレンジアミンの純度）と同様の測定を行い、抽出操作前のペンタメチレンジアミン水溶液中のペンタメチレンジアミン濃度と、抽出操作後の抽出溶媒中のペンタメチレンジアミン濃度とを測定した。

[0511] そして、以下の式により、抽出率を算出した。

(a) 抽出溶媒中のペンタメチレンジアミンの質量＝抽出溶媒中のペンタメチレンジアミン濃度×抽出溶媒の質量／100

(b) 仕込んだペンタメチレンジアミン水溶液中のペンタメチレンジアミンの質量＝抽出操作前のペンタメチレンジアミン水溶液のジアミノペンタン濃度×仕込んだペンタメチレンジアミン水溶液の質量／100

$$\text{抽出率（質量％）} = (\text{a}) / (\text{b}) \times 100$$

<C=N結合を含む環状構造を有した化合物の総含有量（単位：質量％）>

後述する（2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジン濃度）と（2-（アミノメチル）-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリジン濃度）との合計値により求めた。

<2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジン濃度（単位：質量％）>

後述する（未知物質の構造解析）で得られた、2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンを用い、（ペンタメチレンジアミンの純度）に記載と同条件の測定により得られたガスクロマトグラムの面積値から作成した検量線により、2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジン濃度を算出した。

<2-（アミノメチル）-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリジン濃度（単位：質量％）>

後述する（未知物質の構造解析）で得られた、2-（アミノメチル）-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリジンを用い、（ペンタメチレンジアミンの純度）に記載と同条件の測定により得られたガスクロマトグラムの面積値から作成した検量線により、2-（アミノメチル）-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリジン濃度を算出した。

<ペンタメチレンジイソシアネートの純度（単位：質量％）>

ペンタメチレンジイソシアネートの純度は、以下〔1〕、〔2〕の何れかの方法にて測定した。

〔1〕後述する実施例1で得られたペンタメチレンジイソシアネート（a）を用い、以下のGC分析条件下で得られたクロマトグラムの面積値から検量線を作成し、ペンタメチレンジイソシアネートの純度を算出した。

[0512] 装置；GC-6890（アジレント・テクノロジー社製）

カラム；UADX-30（フロンティア・ラボ社製）0.25mmφ×30m、膜厚0.15μm

オープン温度；50℃で5分間保持、50℃から200℃まで、10℃/minで昇温、200℃から350℃まで、20℃/minで昇温、350℃で7.5分間保持

注入口温度；250℃

検出器温度；250℃

He流量；1.2mL/min

注入モード；スプリット

検出方法；FID

〔2〕電位差滴定装置を用いて、JIS K-1556に準拠し、n-ジブチルアミン法により測定したイソシアネート基濃度から、ペンタメチレンジイソシアネートの純度を算出した。

<熱処理におけるペンタメチレンジイソシアネートの収率（単位：質量％）>

熱処理におけるペンタメチレンジイソシアネートの収率は、以下の式により算出した。

[0513] $(c) \times (d) / ((a) \times (b)) \times 100$

(a)：熱処理前のペンタメチレンジイソシアネートの質量部

(b)：熱処理前のペンタメチレンジイソシアネートの純度

(c)：熱処理後のペンタメチレンジイソシアネートの質量部

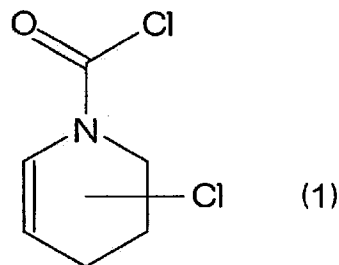
(d) : 熱処理後のペンタメチレンジイソシアネートの純度
 <加水分解性塩素の濃度 (単位 : %) >

イソシアネートに含有される加水分解性塩素の濃度 (HC) は、J I S K - 1 5 5 6 (2 0 0 0) の附属書 3 に記載されている加水分解性塩素の試験方法に準拠して測定した。

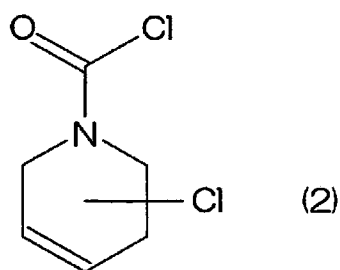
<式 (1) で示される化合物および式 (2) で示される化合物の総含有量 (単位 : p p m) >

下記一般式 (1) で示される化合物、および、下記一般式 (2) で示される化合物の総含有量は、(ペンタメチレンジイソシアネートの純度) の [1] と同条件の測定により得られたガスクロマトグラムの面積値とした。

[0514] [化6]



[0515] [化7]



[0516] <ペンタメチレンジイソシアネートの濃度 (単位 : 質量%) >

後述する実施例 1 で得られたペンタメチレンジイソシアネート (a) を用い、以下の H P L C 分析条件下で得られたクロマトグラムの面積値から作成した検量線により、ポリイソシアネート組成物中のペンタメチレンジイソシアネートの濃度を算出した。

[0517] 装置 ; P r o m i n e n c e (島津製作所社製)

- 1) ポンプ LC-20AT
- 2) デガッサ DGU-20A3
- 3) オートサンプラ SIL-20A
- 4) カラム恒温槽 COT-20A
- 5) 検出器 SPD-20A

カラム; SHISEIDO SILICA SG-120

カラム温度; 40°C

溶離液; n-ヘキサン/メタノール/1, 2-ジクロロエタン=90/
5/5 (体積比)

流量; 0.2 mL/min

検出方法; UV 225 nm

<イソシアネート基の転化率 (単位: %) >

イソシアネート基の転化率は、以下のGPC測定条件において得られたクロマトグラムにより、全ピーク面積に対するペンタメチレンジイソシアネートのピークよりも高分子量側にあるピークの面積の割合を、イソシアネート基の転化率とした。

[0518] 装置; HLC-8020 (東ソー社製)

カラム; G1000HXL、G2000HXLおよびG3000HXL
(以上、東ソー製商品名) を直列に連結

カラム温度; 40°C

溶離液; テトラヒドロフラン

流量; 0.8 mL/min

検出方法; 示差屈折率

標準物質; ポリエチレンオキシド (東ソー社製、商品名: TSK標準ポリエチレンオキシド)

<イソシアネート3量体濃度 (単位: 質量%) >

上記した (イソシアネート基の転化率) と同様の測定を行い、ペンタメチレンジイソシアネートの3倍の分子量に相当するピーク面積比率を、イソシ

アネート3量体濃度とした。

<イソシアネート基濃度（単位：質量％）>

ポリイソシアネート組成物のイソシアネート基濃度は、電位差滴定装置を用いて、JIS K-1556に準拠したn-ジブチルアミン法により、測定した。

<粘度（単位：mPa・s）>

東機産業社製のE型粘度計TV-30を用いて、ポリイソシアネート組成物の25℃における粘度を測定した。

<色相（単位：APHA）>

JIS K-0071に準拠した方法により、ポリイソシアネート組成物の色相を測定した。

（ペンタメチレンジアミンの蒸留）

温度計、蒸留塔、冷却管および窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、ペンタメチレンジアミン（東京化成社製）を仕込み、塔頂温度が111～115℃、10kPaの条件下、さらに還流しながら精留し、精製ペンタメチレンジアミンを得た。蒸留精製したペンタメチレンジアミンは、ガスクロマトグラフィーの面積比が100%であった。

[0519] 調製例1（菌体破碎液の調製）

（リジン脱炭酸酵素遺伝子（cadA）のクローニング）

Escherichia coli W3110株（ATCC27325）から常法に従い調製したゲノムDNAをPCRの鋳型に用いた。

[0520] PCR用のプライマーには、リジン脱炭酸酵素遺伝子（cadA）（GenBank Accession No. AP009048）の塩基配列に基づいて設計した配列番号1および2に示す塩基配列を有するオリゴヌクレオチド（インビトロジェン社に委託して合成した）を用いた。これらのプライマーは、5'末端付近にそれぞれKpnIおよびXbaIの制限酵素認識配列を有する。

[0521] 上記のゲノムDNA 1ng/μLおよび各プライマー0.5pmol/μ

Lを含む25 μ LのPCR反応液を用いて、変性：94 $^{\circ}$ C、30秒間、アニーリング：55 $^{\circ}$ C、30秒間、伸長反応：68 $^{\circ}$ C、2分間からなる反応サイクルを30サイクルの条件で、PCRを行った。

[0522] PCR反応産物およびプラスミドpUC18（宝酒造社製）をKpnIおよびXbaIで消化し、ライゲーション・ハイ（東洋紡社製）を用いて連結した後、得られた組換えプラスミドを用いて、*Escherichia coli* DH5 α （東洋紡社製）を形質転換した。形質転換体を、アンピシリン（Am）100 μ g/mLおよびX-Gal（5-ブロモ-4-クロロ-3-インドリル- β -D-ガラクトシド）を含むLB寒天培地で培養し、Am耐性でかつ白色コロニーとなった形質転換体を得た。このようにして得られた形質転換体よりプラスミドを抽出した。

[0523] 通常の塩基配列の決定法に従い、プラスミドに導入されたDNA断片の塩基配列が配列番号3に示す塩基配列であることを確認した。

[0524] 得られたリシン脱炭酸酵素をコードするDNAを持つプラスミドをpCADAと命名した。pCADAを用いて形質転換した大腸菌を培養することで、配列番号4に記載のアミノ酸配列を有するリシン脱炭酸酵素を生産することができた。

（形質転換体の作製）

pCADAを用いて*Escherichia coli* W3110株を通常の方法で形質転換し、得られた形質転換体をW/pCADAと命名した。

[0525] この形質転換体をバツフル付き三角フラスコ中のAm100 μ g/mLを含むLB培地500 mLに接種し、30 $^{\circ}$ CにてOD（660 nm）が0.5になるまで振盪培養した後、IPTG（イソプロピル- β -チオガラクトピラノシド）が0.1 mmol/Lとなるように添加し、さらに14時間振盪培養した。培養液を8000 rpmで20分間遠心分離し、菌体を得た。この菌体を20 mmol/L リン酸ナトリウム緩衝液（pH6.0）に懸濁した後、超音波破碎を行い、菌体破碎液を調製した。

[0526] 調製例 2 (ペンタメチレンジアミン水溶液の製造)

フラスコに、L-リシン塩酸塩(和光純薬製)を、終濃度が45質量%となるように、および、ピリドキサルリン酸(和光純薬製)を、終濃度が0.15 mmol/Lとなるように調製した基質溶液120質量部を加えた。次に、上記のW/pCADA菌体破碎液(仕込み乾燥菌体換算重量0.3g)を添加し反応を開始した。反応条件は37℃、200 rpmとした。反応液のpHは6 mol/Lの塩酸にてpH6に調整した。24時間後のペンタメチレンジアミンの反応収率は99%に達していた。上記の反応24時間後の反応液を、6 mol/Lの塩酸にてpH2に調整し、0.6質量部の活性炭(三倉化成社製 粉末活性炭PM-SX)を添加し、25℃で1時間攪拌を行った後、濾紙(ADVANTEC社製 5C)にて濾過を行った。次に、この濾液を水酸化ナトリウムにてpH12に調整し、ペンタメチレンジアミン水溶液(17.0質量%水溶液)を得た。

[0527] 製造例 1 (ペンタメチレンジアミン(a)の調製)

分液ロートにペンタメチレンジアミン水溶液100質量部とn-ブタノール100質量部とを仕込み、10分間混合し、その後30分間静置した。水層である下層を抜き出し、次いで有機層(ペンタメチレンジアミンを含むn-ブタノール)である上層を抜き出した。抽出率を測定した結果、91.6%であった。次いで、温度計、蒸留塔、冷却管および窒素導入管を備えた4つ口フラスコに有機層の抽出液80質量部を仕込み、オイルバス温度を120℃とし、10 kPaの減圧下でn-ブタノールを留去させた。次いで、オイルバス温度を140℃とし、10 kPaの減圧下でペンタメチレンジアミンを留去させ、純度99.9質量%のペンタメチレンジアミン(a)を得た。

[0528] 得られたペンタメチレンジアミン(a)には、2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンを含む不純物が含有されていた。

[0529] 製造例 2 (ペンタメチレンジアミン(b)の調製)

n-ブタノール100質量部に代えて、イソブタノール100質量部を仕

込んだ以外は、上記の製造例1と同様にして溶媒抽出を行った。抽出率を測定した結果、86.0%であった。

次いで、製造例1と同様にして、イソブタノールを留去させ、純度99.8質量%のペンタメチレンジアミン(b)を得た。

[0530] 得られたペンタメチレンジアミン(b)には、2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンを含む不純物が含有されていた。

[0531] 製造例3(ペンタメチレンジアミン(c)の調製)

攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、調製例2で得られたペンタメチレンジアミン水溶液200質量部を装入し、38kPa、80℃で水を留去させ、19.7質量%のペンタメチレンジアミン水溶液を得た。

[0532] 分液ロートに上記ペンタメチレンジアミン水溶液100質量部とn-ブタノール(抽出溶媒)100質量部とを仕込み、10分間混合し、その後30分間静置した。次いで、有機層を抜き出し、抽出率を測定した結果、93.5%であった。

[0533] 次いで、製造例1と同様の条件および操作にて、純度99.7質量%のペンタメチレンジアミン(c)を得た。

[0534] 得られたペンタメチレンジアミン(c)には、2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンを含む不純物が含有されていた。

[0535] 製造例4(ペンタメチレンジアミン(d)の調製)

分液ロートにペンタメチレンジアミン水溶液100質量部とクロロホルム100質量部とを仕込み、10分間混合し、その後30分間静置した。水層である下層を抜き出し、次いで有機層である上層を抜き出した。抽出率を測定した結果、61.7%であった。次いで、温度計、蒸留塔、冷却管および窒素導入管を備えた4つ口フラスコに有機層の抽出液80質量部を仕込み、オイルバス温度を120℃とし、10kPaの減圧下でクロロホルムを留去させ、ペンタメチレンジアミン(d*)を得た。次いで、オイルバス温度を140℃とし、10kPaの減圧下でペンタメチレンジアミンを留去させ、純

度99.2質量%のペンタメチレンジアミン(d)を得た。

[0536] 得られたペンタメチレンジアミン(d)には、2,3,4,5-テトラヒドロピリジンおよび未知物質を含む不純物が含有されていた。

[0537] 試験例1(ペンタメチレンジアミンに含有される未知物質の構造解析)
固相抽出カートリッジ(VARIAN社製、型式1225-6067)を用いて、ペンタメチレンジアミンに含まれる不純物の分取を行い、GC-MS分析およびNMR分析により構造解析を行った。

[0538] 固相抽出カートリッジをコンディショニングするため、メタノール50mLとクロロホルム450mLの混合溶液を通液した。ペンタメチレンジアミン(d*)500mgをメタノール50mLとクロロホルム450mLの混合溶液に溶解させた後、固相抽出カートリッジに通液し、流出液を得た。次いで、5回に分けて以下に示した割合のメタノールとクロロホルムの混合溶液を通液し、固相抽出カートリッジからの流出液を分取した。

[0539] 1回目;メタノール100mLとクロロホルム900mLの混合溶液
2回目;メタノール50mLとクロロホルム450mLの混合溶液
3回目;メタノール100mLとクロロホルム400mLの混合溶液
4回目;メタノール100mLとクロロホルム400mLの混合溶液
5回目;メタノール100mLとクロロホルム400mLの混合溶液
1,2回目の流出液を窒素パーズにより溶媒除去し、得られた化合物を、下記GC-MS分析1の条件で測定した。その結果、ペンタメチレンジアミンは検出されず、面積比99%の2,3,4,5-テトラヒドロピリジンが検出された。

[0540] 1,2回目の流出液と同様の操作により、3回目から得られた化合物を、GC-MS分析1で測定した。その結果、ペンタメチレンジアミンは検出されず、2,3,4,5-テトラヒドロピリジンと未知物質が検出された。

[0541] 1,2回目の流出液と同様の操作により、4,5回目から得られた化合物を、GC-MS分析1で測定した。その結果、ペンタメチレンジアミンと2,3,4,5-テトラヒドロピリジンとは検出されず、面積比99%の未知

物質が検出された。

[0542] 4、5回目の化合物のGC-MS分析1のクロマトグラムを図1に示す。

[0543] なお、図1において、4:08のピークがクロロホルムであり、13:26のピークが未知物質である。

[0544] また、4、5回目の化合物のGC-MS分析1のスペクトルを図2に示す。

[0545] 次いで、未知物質の化学式を決定するために、4、5回目の化合物に標準物質として前述の（ペンタメチレンジアミンの蒸留）で得られた蒸留精製したペンタメチレンジアミンを加え、下記GC-MS分析2の条件で測定した。得られたクロマトグラムを図3に示す。

[0546] なお、図3において、11:61のピークがペンタメチレンジアミンであり、13:34のピークが未知物質である。

[0547] GC-MS分析2の結果から、未知物質の化学式は、 $C_6H_{12}N_2$ であることが確認された。

[0548] 次いで、未知物質の構造解析を行うため、4、5回目の化合物を下記NMR分析の条件で測定を行った。

[0549] 未知物質の ^1H-NMR の結果を図4に、 $^{13}C-NMR$ の結果を図5に、COSYの結果を図6に、HMQCの結果を図7に、HMBCの結果を図8および図9に示す。なお、図9には、図8に示す結果の拡大図を示す。

[0550] GC-MS分析およびNMR分析の結果から、未知物質は、2-(アミノメチル)-3,4,5,6-テトラヒドロピリジンであることが確認された。

[0551] なお、GC-MS分析およびNMR分析の装置および条件を以下に示す。

<GC-MS分析1>

装置; Q1000GC K9 (日本電子社製)

イオン化法; EI

カラム; WCOT FUSED SILICA CP-SIL 8CB FOR AMINES (VARIAN社製)、 $0.25\text{mm}\phi \times 30\text{m}$

オープン温度；40℃で3分間保持、40℃から300℃まで、10℃
/minで昇温、300℃で11分間保持

注入口温度；250℃

He流量；0.7mL/min

注入モード；スプリット

<GC-MS分析2>

装置；JMS-T100GC（日本電子製）

イオン化法；FI

カラム；WCOT FUSED SILICA CP-SIL 8CB
FOR AMINES（VARIAN製）、0.25mmφ×30m

オープン温度；40℃で3分間保持、40℃から300℃まで、10℃
/minで昇温、300℃で11分間保持

注入口温度；250℃

He流量；0.7mL/min

注入モード；スプリット

<NMR分析>

装置；核磁気共鳴装置 ECA500（日本電子製）

測定法；¹H-NMR、¹³C-NMR、COSY、HMQC、HMBC

試験例2（不純物濃度の測定）

各製造例により得られたペンタメチレンジアミンに含まれる不純物（2，
3，4，5-テトラヒドロピリジン、および、2-（アミノメチル）-3，
4，5，6-テトラヒドロピリジン）の濃度を、以下に示す手法により、算
出した。

[0552] すなわち、2，3，4，5-テトラヒドロピリジン濃度が2質量%、0.
5質量%、0.05質量%となるように、前述の（ペンタメチレンジアミン
の蒸留）で得られた精製ペンタメチレンジアミンと試験例1で得られた2，
3，4，5-テトラヒドロピリジンを混合した。次いで、内部標準物質とし
て、一定量のo-ジクロロベンゼン（以下、ODCBと略する場合がある。

）、および、溶剤のメタノールを加えた溶液を、それぞれ3回、（ペンタメチレンジアミンの純度）に記載と同条件の測定を行い、横軸をODCBと2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンの面積比、縦軸をODCBと2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンの濃度比とした検量線を作成した。

[0553] 各製造例で得られたペンタメチレンジアミンに、一定量のODCB、および、溶剤のメタノールを加え、（ペンタメチレンジアミンの純度）に記載と同条件の測定を行い、検量線から2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジン濃度を算出した。

[0554] 2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジン濃度の算出手法と同様にして、2-（アミノメチル）-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリジンの濃度を算出した。

[0555] その結果、ペンタメチレンジアミン（a）の2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジン濃度は、0.1質量%、2-（アミノメチル）-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリジン濃度は、検出限界未満（検出限界：0.0006質量%）であり、それらの総量（検出可能範囲における総量）は、0.1質量%であった。

[0556] ペンタメチレンジアミン（b）の2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジン濃度は、0.1質量%、2-（アミノメチル）-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリジン濃度は、検出限界未満であり、それらの総量は、0.1質量%であった。

[0557] ペンタメチレンジアミン（c）の2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジン濃度は、0.3質量%、2-（アミノメチル）-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリジン濃度は、検出限界未満であり、それらの総量は、0.3質量%であった。

[0558] ペンタメチレンジアミン（d）の2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジン濃度は、0.6質量%、2-（アミノメチル）-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリジン濃度は、0.5質量%であり、それらの総量は、1.1質量%であった。

[0559] これら各ペンタメチレンジアミン中の各不純物の濃度を、表1に示す。

[0560] [表1]

表1

製造例No.		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4
ペンタメチレンジアミン		a	b	c	d
抽出溶剤		n-ブタノール	イソブタノール	n-ブタノール	クロロホルム
抽出率		91.6	86.0	93.5	61.7
(不純物濃度 %濃度)	2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジン	0.1	0.1	0.3	0.6
	2-(アミノメチル)-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリジン	検出限界未満	検出限界未満	検出限界未満	0.5
	2, 3, 4, 5-テトラヒドロピリジンと2-(アミノメチル)-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリジンとの総量	0.1	0.1	0.3	1.1

[0561] 実施例1 (ペンタメチレンジイソシアネート (a) の製造)

電磁誘導攪拌機、自動圧力調整弁、温度計、窒素導入ライン、ホスゲン導入ライン、凝縮器、原料フィードポンプを備え付けたジャケット付き加圧反応器に、*o*-ジクロロベンゼン2000質量部を仕込んだ。次いで、ホスゲン2300質量部をホスゲン導入ラインから加え、攪拌を開始した。反応器のジャケットには冷水を通し、内温を約10℃に保った。そこへ、ペンタメチレンジアミン (a) 400質量部を*o*-ジクロロベンゼン2600質量部に溶解した溶液を、フィードポンプにて60分かけてフィードし、30℃以下、常圧下で冷ホスゲン化を開始した。フィード終了後、加圧反応器内は淡褐色スラリー状液となった。

[0562] 次いで、反応器の内液を徐々に160℃まで昇温しながら、0.25MPaに加圧し、さらに圧力0.25MPa、反応温度160℃で90分間熱ホスゲン化した。なお、熱ホスゲン化の途中で、ホスゲン1100質量部を、さらに添加した。熱ホスゲン化の過程で、加圧反応器内液は、淡褐色澄明溶液となった。熱ホスゲン化終了後、100~140℃において、窒素ガスを100L/時で通気し、脱ガスした。

[0563] 次いで、減圧下で*o*-ジクロロベンゼンを留去した後、同じく減圧下でペンタメチレンジイソシアネートを留去させ、純度98.7%のペンタメチレンジイソシアネート (a₀) を558質量部得た。

[0564] 次いで、ペンタメチレンジイソシアネート (a₀) 558質量部、およびト

リス（トリデシル）ホスファイト（城北化学製、商品名：JP-333E）をペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.02質量部を、攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに装入し、窒素を導入しながら、常圧下で、210℃、2時間加熱処理を行い、純度98.3%のペンタメチレンジイソシアネート（a₁）を553質量部得た。熱処理におけるペンタメチレンジイソシアネートの収率は、99.6%であった。

[0565] 次いで、加熱処理後のペンタメチレンジイソシアネートを、ガラス製フラスコに装入し、充填物（住友重機械工業社製、商品名：住友／スルザーラボパッキングEX型）を4エレメント充填した蒸留管、還流比調節タイマーを装着した蒸留塔（柴田科学社製、商品名：蒸留頭K型）、および、冷却器を装備する精留装置を用いて、127～132℃、2.7KPaの条件下、さらに還流しながら精留し、純度99.9質量%のペンタメチレンジイソシアネート（a）を得た。

[0566] ペンタメチレンジイソシアネート（a）を以下のGC-MS分析条件で測定した結果、MSスペクトルのフラグメントイオンとしてm/z：53, 63, 75, 80, 89, 101, 108, 116, 136, 144, 146, 179, 181, 183にピークを持ち、144、146の強度比が約3対1、179、181、183の強度比が約9対6対1であり、1原子中に塩素原子を2つ持つ化合物が検出され、式（1）または（2）で表される化合物と推定した。

[0567] <GC-MS分析>

装置；Q1000GC K9（日本電子社製）

イオン化法；EI

カラム；DB-5MS+DG（アジレント・テクノロジー社製）0.25mmφ×30m、膜厚0.25μm

オープン温度；40℃で3分間保持、40℃から300℃まで、10℃/minで昇温、300℃で11分間保持

注入口温度 ; 200°C

He流量 ; 0.7 mL/min

注入モード ; スプリット

ペンタメチレンジイソシアネート (a) は、式 (1) で示される化合物および式 (2) で示される化合物の総含有量が 25 ppm であった。

[0568] 実施例 2 (ペンタメチレンジイソシアネート (b) の製造)

実施例 1 と同様の条件および操作にて、純度 98.9 質量%のペンタメチレンジイソシアネート (b₀) を 557 質量部得た。

[0569] 次いで、ペンタメチレンジイソシアネート (b₀) 557 質量部、およびトリス (トリデシル) ホスファイトをペンタメチレンジイソシアネート 100 質量部に対し 0.02 質量部を、攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた 4 つ口フラスコに装入し、窒素を導入しながら、常圧下で、22°C、2 時間加熱処理を行い、純度 98.5%のペンタメチレンジイソシアネート (b₁) を 552 質量部得た。熱処理におけるペンタメチレンジイソシアネートの収率は、99.6%であった。

[0570] 次いで、実施例 1 と同様の条件および操作にて精留し、純度 99.9 質量%のペンタメチレンジイソシアネート (b) を得た。ペンタメチレンジイソシアネート (b) は、式 (1) で示される化合物および式 (2) で示される化合物の総含有量が 16 ppm であった。

[0571] 実施例 3 (ペンタメチレンジイソシアネート (c) の製造)

実施例 1 と同様の条件および操作にて、純度 98.8 質量%のペンタメチレンジイソシアネート (c₀) を 557 質量部得た。

[0572] 次いで、ペンタメチレンジイソシアネート (c₀) 557 質量部、およびトリス (トリデシル) ホスファイトをペンタメチレンジイソシアネート 100 質量部に対し 0.02 質量部を、攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた 4 つ口フラスコに装入し、窒素を導入しながら、常圧下で、23.6°C、2 時間加熱処理を行い、純度 98.4%のペンタメチレンジイソシアネート (c₁) を 552 質量部得た。熱処理におけるペンタメチレンジイソシ

アネートの収率は、99.6%であった。

[0573] 次いで、実施例1と同様の条件および操作にて精留し、純度99.9質量%のペンタメチレンジイソシアネート(c)を得た。ペンタメチレンジイソシアネート(c)は、式(1)で示される化合物および式(2)で示される化合物の総含有量が7ppmであった。

[0574] 実施例4(ペンタメチレンジイソシアネート(d)の製造)

実施例1と同様の条件および操作にて、純度98.7質量%のペンタメチレンジイソシアネート(d₀)を558質量部得た。

[0575] 次いで、ペンタメチレンジイソシアネート(d₀)558質量部、およびトリリス(トリデシル)ホスファイトをペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.02質量部を、攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに装入し、窒素を導入しながら、常圧下で、180℃、2時間加熱処理を行い、純度98.5%のペンタメチレンジイソシアネート(d₁)を554質量部得た。熱処理におけるペンタメチレンジイソシアネートの収率は、99.8%であった。

[0576] 次いで、実施例1と同様の条件および操作にて精留し、純度99.9質量%のペンタメチレンジイソシアネート(d)を得た。ペンタメチレンジイソシアネート(d)は、式(1)で示される化合物および式(2)で示される化合物の総含有量が190ppmであった。

[0577] 実施例5(ペンタメチレンジイソシアネート(e)の製造)

ペンタメチレンジアミン(a)に代えて、ペンタメチレンジアミン(c)を用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、純度98.4質量%のペンタメチレンジイソシアネート(e₀)を552質量部得た。

[0578] 次いで、ペンタメチレンジイソシアネート(e₀)552質量部、およびトリリス(トリデシル)ホスファイトをペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.02質量部を、攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに装入し、窒素を導入しながら、常圧下で、180℃、2時間加熱処理を行い、純度98.1%のペンタメチレンジイソシア

ネート (e_1) を 548 質量部得た。熱処理におけるペンタメチレンジイソシアネートの収率は、99.7%であった。

次いで、実施例1と同様の条件および操作にて精留し、純度99.9質量%のペンタメチレンジイソシアネート (e) を得た。ペンタメチレンジイソシアネート (e) は、HCが0.008%、式(1)で示される化合物および式(2)で示される化合物の総含有量が280 ppmであった。

[0579] 実施例6 (ペンタメチレンジイソシアネート (f) の製造)

実施例1と同様の条件および操作にて、純度98.7質量%のペンタメチレンジイソシアネート (f_0) を558質量部得た。

[0580] 次いで、ペンタメチレンジイソシアネート (f_0) 558質量部を、攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに装入し、窒素を導入しながら、常圧下で、180°C、2時間加熱処理を行い、純度93.1%のペンタメチレンジイソシアネート (f_1) を554質量部得た。熱処理におけるペンタメチレンジイソシアネートの収率は、94.3%であった。

次いで、実施例1と同様の条件および操作にて精留し、純度99.8質量%のペンタメチレンジイソシアネート (f) を得た。ペンタメチレンジイソシアネート (f) は、式(1)で示される化合物および式(2)で示される化合物の総含有量が340 ppmであった。

[0581] 比較例1 (ペンタメチレンジイソシアネート (g) の製造)

実施例1と同様の条件および操作にて、純度98.6質量%のペンタメチレンジイソシアネート (g_0) を559質量部得た。

[0582] 次いで、ペンタメチレンジイソシアネート (g_0) 559質量部、およびトリリス (トリデシル) ホスファイトをペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.02質量部を、攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに装入し、窒素を導入しながら、常圧下で、160°C、2時間加熱処理を行い、純度98.4%のペンタメチレンジイソシアネート (g_1) を555質量部得た。熱処理におけるペンタメチレンジイソシ

アネートの収率は、99.8%であった。

[0583] 次いで、実施例1と同様の条件および操作にて精留し、純度99.6質量%のペンタメチレンジイソシアネート(g)を得た。ペンタメチレンジイソシアネート(g)は、HCが0.008%、式(1)で示される化合物および式(2)で示される化合物の総含有量が410ppmであった。

[0584] 比較例2(ペンタメチレンジイソシアネート(h)の製造)

ペンタメチレンジアミン(a)に代えて、ペンタメチレンジアミン(c)を用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、純度98.4質量%のペンタメチレンジイソシアネート(h₀)を552質量部得た。

[0585] 次いで、ペンタメチレンジイソシアネート(h₀)552質量部、およびトリリス(トリデシル)ホスファイトをペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.02質量部を、攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに装入し、窒素を導入しながら、常圧下で、160℃、2時間加熱処理を行い、純度98.2%のペンタメチレンジイソシアネート(h₁)を549質量部得た。熱処理におけるペンタメチレンジイソシアネートの収率は、99.8%であった。

[0586] 次いで、実施例1と同様の条件および操作にて精留し、純度99.5質量%のペンタメチレンジイソシアネート(h)を得た。ペンタメチレンジイソシアネート(h)は、式(1)で示される化合物および式(2)で示される化合物の総含有量が505ppmであった。

[0587] 比較例3(ペンタメチレンジイソシアネート(i)の製造)

実施例1と同様の条件および操作にて、純度98.7質量%のペンタメチレンジイソシアネート(i₀)を558質量部得た。

[0588] 次いで、ペンタメチレンジイソシアネート(i₀)558質量部、およびトリリス(トリデシル)ホスファイトをペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.02質量部を、攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに装入し、窒素を導入しながら、常圧下で、247℃、2時間加熱処理を行い、純度91.7%のペンタメチレンジイソシア

ネート (i_1) を 552 質量部得た。熱処理におけるペンタメチレンジイソシアネートの収率は、92.9%であった。

[0589] 次いで、実施例1と同様の条件および操作にて精留し、純度99.9質量%のペンタメチレンジイソシアネート (i) を得た。ペンタメチレンジイソシアネート (i) は、HCが0.001%、式(1)で示される化合物および式(2)で示される化合物の総含有量が2ppmであった。

[0590] 比較例4 (ペンタメチレンジイソシアネート (j) の製造)

ペンタメチレンジアミン (a) に代えて、ペンタメチレンジアミン (d) を用いた以外は、実施例1と同様の条件および操作にて、純度92.1質量%のペンタメチレンジイソシアネート (j_0) を561質量部得た。

[0591] 次いで、ペンタメチレンジイソシアネート (j_0) 561質量部、およびトリス(トリデシル)ホスファイトをペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.02質量部を、攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに装入し、窒素を導入しながら、常圧下で、210℃、2時間加熱処理を行い、純度90.2%のペンタメチレンジイソシアネート (j_1) を555質量部得た。熱処理におけるペンタメチレンジイソシアネートの収率は、97.9%であった。

[0592] 次いで、実施例1と同様の条件および操作にて精留し、純度99.1質量%のペンタメチレンジイソシアネート (j) を得た。ペンタメチレンジイソシアネート (j) は、式(1)で示される化合物および式(2)で示される化合物の総含有量が830ppmであった。

[0593]

[表2]

表2

実施例No.	実施例1	実施例2	実施例3	
ペンタメチレンジイソシアネート	a	b	c	
原料ペンタメチレンジアミン	a	a	a	
熱処理温度(°C)	210	222	236	
リン含有化合物(安定剤)	JP-333E	JP-333E	JP-333E	
熱処理におけるペンタメチレンジイソシアネートの収率(質量%)	99.6	99.6	99.6	
式(1)および式(2)の化合物濃度(ppm)	25	16	7	
ペンタメチレンジイソシアネートの純度(質量%)	99.9	99.9	99.9	
実施例No.	実施例4	実施例5	実施例6	
ペンタメチレンジイソシアネート	d	e	f	
原料ペンタメチレンジアミン	a	c	a	
熱処理温度(°C)	180	180	180	
リン含有化合物(安定剤)	JP-333E	JP-333E	なし	
熱処理におけるペンタメチレンジイソシアネートの収率(質量%)	99.8	99.7	94.3	
式(1)および式(2)の化合物濃度(ppm)	190	280	340	
ペンタメチレンジイソシアネートの純度(質量%)	99.9	99.9	99.8	
比較例No.	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ペンタメチレンジイソシアネート	g	h	i	j
原料ペンタメチレンジアミン	a	c	a	d
熱処理温度(°C)	160	160	247	210
リン含有化合物(安定剤)	JP-333E	JP-333E	JP-333E	JP-333E
熱処理におけるペンタメチレンジイソシアネートの収率(質量%)	99.8	99.8	92.9	97.9
式(1)および式(2)の化合物濃度(ppm)	410	505	2	830
ペンタメチレンジイソシアネートの純度(質量%)	99.6	99.5	99.9	99.1

[0594] 実施例7 (ポリイソシアネート組成物(A)の製造)

金属製容器にペンタメチレンジイソシアネート(a)を移し、2, 6-ジ(t e r t-ブチル)-4-メチルフェノール(以後、BHTと略する場合がある)をペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.005質量部添加し、窒素パージ後、50°Cのオーブン中に14日間静置し、貯蔵安定性試験を実施した。貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート(a)の純度は99.8%であった。

[0595] 攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート(a)を500質量部、イソブチルアルコールを1質量部、2, 6-ジ(t e r t-ブチル)-4-メチルフェノールを0.3質量部、トリス(トリデシル)ホスファイトを0.3質量部装入し、80°Cで2時間反応させた。

[0596] 次いで、トリマー化触媒としてN-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートを0.05質量

部添加した。屈折率とイソシアネートの純度を測定し、所定の反応率にいたるまで反応を継続した。50分後に所定の反応率に達したため、オートルエンスルホンアミドを0.12質量部添加した（イソシアネート基の転化率：10質量%）。得られた反応液を薄膜蒸留装置（真空度0.093kPa、温度150℃）に通液して未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去し、さらに、得られた組成物100質量部に対し、オートルエンスルホンアミドを0.02質量部添加し、ポリイソシアネート組成物（A）を得た。

[0597] このポリイソシアネート組成物（A）のペンタメチレンジイソシアネート濃度は0.3質量%、イソシアネート3量体濃度は58質量%、イソシアネート基濃度1は24.4質量%、25℃における粘度1は1660mPa·s、色相1はAPHA20であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表3に示す。

[0598] 次に、金属製容器にポリイソシアネート組成物（A）を移し、窒素パージ後、40℃のオーブン中に14日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度2は24.0質量%であり、25℃における粘度2は1860mPa·sであり、色相2はAPHA20であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表3に示す。

[0599] 実施例8（ポリイソシアネート組成物（B）の製造）

金属製容器にペンタメチレンジイソシアネート（b）を移し、2,6-ジ（tert-ブチル）-4-メチルフェノール（以後、BHTと略する場合がある）をペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.005質量部添加し、窒素パージ後、50℃のオーブン中に14日間静置し、貯蔵安定性試験を実施した。貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート（b）の純度は99.8%であった。

[0600] 攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート（b）を500質量部、イソブチルアルコールを1質量部、2,6-ジ（tert-ブチル）-

4-メチルフェノールを0.3質量部、トリス（トリデシル）ホスファイトを0.3質量部装入し、80℃で2時間反応させた。

[0601] 次いで、トリマー化触媒としてN-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートを0.05質量部添加した。屈折率とイソシアネートの純度を測定し、所定の反応率にいたるまで反応を継続した。40分後に所定の反応率に達したため、オートルエンシルホンアミドを0.12質量部添加した（イソシアネート基の転化率：10質量%）。得られた反応液を薄膜蒸留装置（真空度0.093kPa、温度150℃）に通液して未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去し、さらに、得られた組成物100質量部に対し、オートルエンシルホンアミドを0.02質量部添加し、ポリイソシアネート組成物（B）を得た。

[0602] このポリイソシアネート組成物（B）のペンタメチレンジイソシアネート濃度は0.3質量%、イソシアネート3量体濃度は60質量%、イソシアネート基濃度1は24.8質量%、25℃における粘度1は1610mPa·s、色相1はAPHA20であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表3に示す。

[0603] 次いで、金属製容器にポリイソシアネート組成物（B）を移し、窒素パージ後、40℃のオープン中に14日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度2は24.6質量%であり、25℃における粘度2は1740mPa·sであり、色相2はAPHA20であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表3に示す。

[0604] 実施例9（ポリイソシアネート組成物（C）の製造）

金属製容器にペンタメチレンジイソシアネート（c）を移し、BHTをペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.005質量部添加し、窒素パージ後、50℃のオープン中に14日間静置し、貯蔵安定性試験を実施した。貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート（c）の純度は99.8%であった。

- [0605] 攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート(c)を500質量部、イソブチルアルコールを1質量部、2,6-ジ(tert-ブチル)-4-メチルフェノールを0.3質量部、トリス(トリデシル)ホスファイトを0.3質量部装入し、80℃で2時間反応させた。
- [0606] 次いで、トリマー化触媒としてN-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートを0.05質量部添加した。屈折率とイソシアネートの純度を測定し、所定の反応率にいたるまで反応を継続し、さらに触媒を0.025質量部添加した。40分後に所定の反応率に達したため、o-トルエンスルホンアミドを0.12質量部添加した(イソシアネート基の転化率:10質量%)。得られた反応液を薄膜蒸留装置(真空度0.093kPa、温度150℃)に通液して未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去し、さらに、得られた組成物100質量部に対し、o-トルエンスルホンアミドを0.02質量部添加し、ポリイソシアネート組成物(C)を得た。
- [0607] このポリイソシアネート組成物(C)のペンタメチレンジイソシアネート濃度は0.3質量%、イソシアネート3量体濃度は59質量%、イソシアネート基濃度1は24.6質量%、25℃における粘度1は1630mPa·s、色相1はAPHA20であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表3に示す。
- [0608] 次いで、金属製容器にポリイソシアネート組成物(C)を移し、窒素パージ後、40℃のオーブン中に14日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度2は24.3質量%であり、25℃における粘度2は1780mPa·sであり、色相2はAPHA20であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表3に示す。
- [0609] 実施例10(ポリイソシアネート組成物(D)の製造)
金属製容器にペンタメチレンジイソシアネート(d)を移し、BHTをペ

ンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.005質量部添加し、窒素パージ後、50℃のオープン中に14日間静置し、貯蔵安定性試験を実施した。貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート(d)の純度は99.8%であった。

[0610] 攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート(d)を500質量部、イソブチルアルコールを1質量部、2,6-ジ(tert-ブチル)-4-メチルフェノールを0.3質量部、トリス(トリデシル)ホスファイトを0.3質量部装入し、80℃で2時間反応させた。

[0611] 次いで、トリマー化触媒としてN-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートを0.05質量部添加した。屈折率とイソシアネートの純度を測定し、所定の反応率にいたるまで反応を継続し、さらに触媒を0.025質量部添加した。50分後に所定の反応率に達したため、o-トルエンスルホンアミドを0.12質量部添加した(イソシアネート基の転化率:10質量%)。得られた反応液を薄膜蒸留装置(真空度0.093kPa、温度150℃)に通液して未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去し、さらに、得られた組成物100質量部に対し、o-トルエンスルホンアミドを0.02質量部添加し、ポリイソシアネート組成物(D)を得た。

[0612] このポリイソシアネート組成物(D)のペンタメチレンジイソシアネート濃度は0.4質量%、イソシアネート3量体濃度は58質量%、イソシアネート基濃度1は24.5質量%、25℃における粘度1は1670mPa·s、色相1はAPHA20であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表3に示す。

[0613] 次いで、金属製容器にポリイソシアネート組成物(D)を移し、窒素パージ後、40℃のオープン中に14日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度2は24.0質量%であり、25℃における粘度2は1870mPa·sであり、色相2は

A P H A 2 0であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表3に示す。

[0614] 実施例11（ポリイソシアネート組成物（E）の製造）

金属製容器にペンタメチレンジイソシアネート（e）を移し、BHTをペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.005質量部添加し、窒素パージ後、50℃のオープン中に14日間静置し、貯蔵安定性試験を実施した。貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート（e）の純度は99.8%であった。

[0615] 攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート（e）を500質量部、イソブチルアルコールを1質量部、2,6-ジ（tert-ブチル）-4-メチルフェノールを0.3質量部、トリス（トリデシル）ホスファイトを0.3質量部装入し、80℃で2時間反応させた。

[0616] 次いで、トリマー化触媒としてN-（2-ヒドロキシプロピル）-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートを0.05質量部添加した。屈折率とイソシアネートの純度を測定し、所定の反応率にいたるまで反応を継続し、さらに触媒を0.025質量部添加した。50分後に所定の反応率に達したため、o-トルエンスルホンアミドを0.12質量部添加した（イソシアネート基の転化率：10質量%）。得られた反応液を薄膜蒸留装置（真空度0.093KPa、温度150℃）に通液して未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去し、さらに、得られた組成物100質量部に対し、o-トルエンスルホンアミドを0.02質量部添加し、ポリイソシアネート組成物（E）を得た。

[0617] このポリイソシアネート組成物（E）のペンタメチレンジイソシアネート濃度は0.5質量%、イソシアネート3量体濃度は58質量%、イソシアネート基濃度1は24.3質量%、25℃における粘度1は1680mPa・s、色相1はA P H A 3 0であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表3に示す。

[0618] 次いで、金属製容器にポリイソシアネート組成物（E）を移し、窒素パージ後、40℃のオープン中に14日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度は23.8質量%であり、25℃における粘度は1880 mPa・sであり、色相はAPHA40であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表3に示す。

[0619] 実施例12（ポリイソシアネート組成物（F）の製造）

金属製容器にペンタメチレンジイソシアネート（f）を移し、BHTをペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.005質量部添加し、窒素パージ後、50℃のオープン中に14日間静置し、貯蔵安定性試験を実施した。貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート（f）の純度は99.6%であった。

[0620] 攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート（f）を500質量部、イソブチルアルコールを1質量部、2,6-ジ（tert-ブチル）-4-メチルフェノールを0.3質量部、トリス（トリデシル）ホスファイトを0.3質量部装入し、80℃で2時間反応させた。

[0621] 次いで、トリマー化触媒としてN-（2-ヒドロキシプロピル）-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートを0.05質量部添加した。屈折率とイソシアネートの純度を測定し、所定の反応率にいたるまで反応を継続し、さらに触媒を0.05質量部添加した。50分後に所定の反応率に達したため、o-トルエンスルホンアミドを0.12質量部添加した（イソシアネート基の転化率：10質量%）。得られた反応液を薄膜蒸留装置（真空度0.093 kPa、温度150℃）に通液して未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去し、さらに、得られた組成物100質量部に対し、o-トルエンスルホンアミドを0.02質量部添加し、ポリイソシアネート組成物（F）を得た。

[0622] このポリイソシアネート組成物（F）のペンタメチレンジイソシアネート

濃度は0.4質量%、イソシアネート3量体濃度は53質量%、イソシアネート基濃度1は23.6質量%、25℃における粘度1は1890 mPa・s、色相1はAPHA50であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表3に示す。

[0623] 次いで、金属製容器にポリイソシアネート組成物(F)を移し、窒素パージ後、40℃のオープン中に14日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度2は22.5質量%であり、25℃における粘度2は2290 mPa・sであり、色相2はAPHA70であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表3に示す。

[0624] 比較例5 (ポリイソシアネート組成物(G)の製造)

金属製容器にペンタメチレンジイソシアネート(g)を移し、BHTをペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.005質量部添加し、窒素パージ後、50℃のオープン中に14日間静置し、貯蔵安定性試験を実施した。貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート(g)の純度は99.2%であった。

[0625] 攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート(g)を500質量部、イソブチルアルコールを1質量部、2,6-ジ(tert-ブチル)-4-メチルフェノールを0.3質量部、トリス(トリデシル)ホスファイトを0.3質量部装入し、80℃で2時間反応させた。

[0626] 次いで、トリマー化触媒としてN-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートを0.05質量部添加した。屈折率とイソシアネートの純度を測定し、所定の反応率にいたるまで反応を継続し、さらに触媒を0.1質量部添加した。60分後に所定の反応率に達したため、o-トルエンスルホンアミドを0.12質量部添加した(イソシアネート基の転化率:10質量%)。得られた反応液を薄膜蒸留装置(真空度0.093 kPa、温度150℃)に通液して未反応のペン

タメチレンジイソシアネートを除去し、さらに、得られた組成物100質量部に対し、 α -トルエンスルホンアミドを0.02質量部添加し、ポリイソシアネート組成物(G)を得た。

[0627] このポリイソシアネート組成物(G)のペンタメチレンジイソシアネート濃度は0.5質量%、イソシアネート3量体濃度は49質量%、イソシアネート基濃度1は22.0質量%、25°Cにおける粘度1は2130 mPa·s、色相1はAPHA100であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表3に示す。

[0628] 次に、金属製容器にポリイソシアネート組成物(G)を移し、窒素パージ後、40°Cのオーブン中に14日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度2は20.9質量%であり、25°Cにおける粘度2は2710 mPa·sであり、色相2はAPHA130であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表3に示す。

[0629] 比較例6(ポリイソシアネート組成物(H)の製造)

金属製容器にペンタメチレンジイソシアネート(i)を移し、BHTをペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.005質量部添加し、窒素パージ後、50°Cのオーブン中に14日間静置し、貯蔵安定性試験を実施した。貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート(i)の純度は99.0%であった。

[0630] 攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート(i)を500質量部、イソブチルアルコールを1質量部、2,6-ジ(tert-ブチル)-4-メチルフェノールを0.3質量部、トリス(トリデシル)ホスファイトを0.3質量部装入し、80°Cで2時間反応させた。

[0631] 次に、トリマー化触媒としてN-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートを0.05質量部添加した。屈折率とイソシアネートの純度を測定し、所定の反応率にいた

るまで反応を継続し、さらに触媒を0.075質量部添加した。60分後に所定の反応率に達したため、*o*-トルエンスルホンアミドを0.12質量部添加した（イソシアネート基の転化率：10質量%）。得られた反応液を薄膜蒸留装置（真空度0.093kPa、温度150℃）に通液して未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去し、さらに、得られた組成物100質量部に対し、*o*-トルエンスルホンアミドを0.02質量部添加し、ポリイソシアネート組成物（H）を得た。

[0632] このポリイソシアネート組成物（H）のペンタメチレンジイソシアネート濃度は0.6質量%、イソシアネート3量体濃度は50質量%、イソシアネート基濃度1は22.6質量%、25℃における粘度1は2070mPa·s、色相1はAPHA90であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表3に示す。

[0633] 次に、金属製容器にポリイソシアネート組成物（H）を移し、窒素パージ後、40℃のオーブン中に14日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度2は21.7質量%であり、25℃における粘度2は2610mPa·sであり、色相2はAPHA120であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表3に示す。

[0634] 比較例7（ポリイソシアネート組成物（I）の製造）

金属製容器にペンタメチレンジイソシアネート（j）を移し、BHTをペンタメチレンジイソシアネート100質量部に対し0.005質量部添加し、窒素パージ後、50℃のオーブン中に14日間静置し、貯蔵安定性試験を実施した。貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート（j）の純度は98.4%であった。

[0635] 攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、貯蔵安定性試験後のペンタメチレンジイソシアネート（j）を500質量部、イソブチルアルコールを1質量部、2,6-ジ（*tert*-ブチル）-4-メチルフェノールを0.3質量部、トリス（トリデシル）ホスファイト

を0.3質量部装入し、80℃で2時間反応させた。

[0636] 次いで、トリマー化触媒としてN-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートを0.05質量部添加した。屈折率とイソシアネートの純度を測定し、所定の反応率にいたるまで反応を継続し、さらに触媒を0.25質量部添加した。80分後に所定の反応率に達したため、オートルエンスルホンアミドを0.12質量部添加した(イソシアネート基の転化率:10質量%)。得られた反応液を薄膜蒸留装置(真空度0.093kPa、温度150℃)に通液して未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去し、さらに、得られた組成物100質量部に対し、オートルエンスルホンアミドを0.02質量部添加し、ポリイソシアネート組成物(1)を得た。

[0637] このポリイソシアネート組成物(1)のペンタメチレンジイソシアネート濃度は0.7質量%、イソシアネート3量体濃度は44質量%、イソシアネート基濃度1は20.3質量%、25℃における粘度1は2280mPa·s、色相1はAPHA150であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表3に示す。

[0638] 次いで、金属製容器にポリイソシアネート組成物(1)を移し、窒素パージ後、40℃のオーブン中に14日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度2は19.1質量%であり、25℃における粘度2は3010mPa·sであり、色相2はAPHA190であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表3に示す。

[0639]

[表3]

表3

実施例・比較例No.		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
ポリイソシアネート組成物		A	B	C	D	E
ペンタメチレンジイソシアネート		a	b	c	d	e
ペンタメチレンジイソシアネート濃度(質量%)		0.3	0.3	0.3	0.4	0.5
イソシアヌレート3量体濃度(質量%)		58	60	59	58	58
触媒添加量(ppm)		100	100	100	100	150
反応時間(分)		50	40	40	50	50
加熱促進試験前	イソシアネート基濃度1(質量%)	24.4	24.8	24.6	24.5	24.3
	粘度1(mPa·s)	1660	1610	1630	1670	1680
	色相1(-)	20	20	20	20	30
加熱促進試験後	イソシアネート基濃度2(質量%)	24.0	24.6	24.3	24.0	23.8
	粘度2(mPa·s)	1860	1740	1780	1870	1880
	色相2(-)	20	20	20	20	40
加熱促進試験後のイソシアネート基濃度の低下率(%)		2	1	1	2	2
加熱促進試験後の粘度の増加率(%)		12	8	9	12	12
加熱促進試験後の色相変化(色相2-色相1)		0	0	0	0	10
実施例・比較例No.		実施例12	比較例5	比較例6	比較例7	
ポリイソシアネート組成物		F	G	H	I	
ペンタメチレンジイソシアネート		f	g	i	j	
ペンタメチレンジイソシアネート濃度(質量%)		0.4	0.5	0.6	0.7	
イソシアヌレート3量体濃度(質量%)		53	49	50	44	
触媒添加量(ppm)		200	300	250	600	
反応時間(分)		50	60	60	80	
加熱促進試験前	イソシアネート基濃度1(質量%)	23.2	22.0	22.6	20.3	
	粘度1(mPa·s)	1890	2130	2070	2280	
	色相1(-)	50	100	90	150	
加熱促進試験後	イソシアネート基濃度2(質量%)	22.5	20.9	21.7	19.1	
	粘度2(mPa·s)	2290	2710	2610	3010	
	色相2(-)	70	130	120	190	
加熱促進試験後のイソシアネート基濃度の低下率(%)		3	5	4	6	
加熱促進試験後の粘度の増加率(%)		21	27	26	32	
加熱促進試験後の色相変化(色相2-色相1)		20	30	30	40	

[0640] 実施例13 (ポリイソシアネート組成物(J)の製造)

攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、ペンタメチレンジイソシアネート(a)を500質量部、イソブタノールを19質量部、2,6-ジ(t-ブチル)-4-メチルフェノールを0.3質量部、トリス(トリデシル)ホスファイトを0.3質量部装入し、85℃に昇温し、3時間ウレタン化反応を行った。次いで、アロファネート化触媒としてオクチル酸鉛を0.02質量部添加し、イソシアネート基濃度が計算値に達するまで反応を行った後、オートルエンシルホンアミドを0.02質量部添加した。得られた反応液を薄膜蒸留装置(真空度0.093KPa、

温度 150℃) に通液して未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去し、さらに、得られた組成物 100 質量部に対し、オートルエンスルホンアミドを 0.02 質量部添加し、ポリイソシアネート組成物 (J) を得た。

[0641] このポリイソシアネート組成物 (J) のペンタメチレンジイソシアネート濃度は 0.2 質量%、イソシアネート基濃度 1 は 20.5 質量%、25℃における粘度 1 は 190 mPa·s、色相 1 は APHA 20 であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表 4 に示す。

[0642] 次に、金属製容器にポリイソシアネート組成物 (J) を移し、窒素パージ後、40℃のオープン中に 14 日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度 2 は 20.1 質量%であり、25℃における粘度 2 は 210 mPa·s であり、色相 2 は APHA 20 であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表 4 に示す。

[0643] 比較例 8 (ポリイソシアネート組成物 (K) の製造)

ペンタメチレンジイソシアネート (a) に代えて、ペンタメチレンジイソシアネート (g) を用い、実施例 13 と同様の方法にてウレタン化、およびアロファネート化反応を行ったが、イソシアネート基濃度の測定から反応速度が低いことが確認されたため、オクチル酸鉛をさらに 0.01 質量部加え、ポリイソシアネート組成物 (K) を得た。

[0644] このポリイソシアネート組成物 (K) のペンタメチレンジイソシアネート濃度は 0.3 質量%、イソシアネート基濃度 1 は 18.2 質量%、25℃における粘度 1 は 270 mPa·s、色相 1 は APHA 70 であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表 4 に示す。

[0645] 次に、金属製容器にポリイソシアネート組成物 (K) を移し、窒素パージ後、40℃のオープン中に 14 日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度 2 は 17.0 質量%であり、25℃における粘度 2 は 340 mPa·s であり、色相 2 は APHA 110 であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、

表4に示す。

[0646] 実施例14 (ポリイソシアネート組成物(L)の製造)

攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、ペンタメチレンジイソシアネート(a)を500質量部、トリス(トリデシル)ホスファイトを0.2質量部、トリメチルリン酸を8質量部、水を4質量部装入し、130°Cに昇温し、イソシアネート基濃度が計算値に達するまで反応を行った。得られた反応液を薄膜蒸留装置(真空度0.093KPa、温度150°C)に通液して未反応のペンタメチレンジイソシアネートを除去し、ポリイソシアネート組成物(L)を得た。

[0647] このポリイソシアネート組成物(L)のペンタメチレンジイソシアネート濃度は0.6質量%、イソシアネート基濃度1は25.0質量%、25°Cにおける粘度1は2700mPa・s、色相1はAPHA20であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表4に示す。

[0648] 次いで、金属製容器にポリイソシアネート組成物(L)を移し、窒素パージ後、40°Cのオーブン中に14日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度2は24.2質量%であり、25°Cにおける粘度2は3110mPa・sであり、色相2はAPHA20であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表4に示す。

[0649] 比較例9 (ポリイソシアネート組成物(M)の製造)

ペンタメチレンジイソシアネート(a)に代えて、ペンタメチレンジイソシアネート(g)を用い、実施例14と同様の方法にて反応を行い、ポリイソシアネート組成物(M)を得た。

[0650] このポリイソシアネート組成物(M)のペンタメチレンジイソシアネート濃度は0.7質量%、イソシアネート基濃度1は22.3質量%、25°Cにおける粘度1は3780mPa・s、色相1はAPHA60であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表4に示す。

[0651] 次いで、金属製容器にポリイソシアネート組成物(M)を移し、窒素パージ

ジ後、40℃のオープン中に14日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度2は20.9質量%であり、25℃における粘度2は4880 mPa・sであり、色相2はAPHA90であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表4に示す。

[0652] 実施例15（ポリイソシアネート組成物（N）の製造）

攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、実施例1のペンタメチレンジイソシアネート（a）を500質量部、および、低分子量ポリオールとしてトリメチロールプロパン（略号：TMP）40質量部を装入した（当量比（NCO/OH）=5.8）。窒素雰囲気下、75℃まで昇温し、トリメチロールプロパンが溶解したことを確認した後、イソシアネート基濃度が計算値に達するまで、83℃で反応させた。

[0653] 次いで、この反応溶液を55℃まで降温した後、混合抽出溶媒（n-ヘキサン/酢酸エチル=90/10（質量比））を350質量部加え、10分間攪拌し、10分間静置した後、抽出溶媒層を除去した。同抽出操作を4回繰り返した。

[0654] その後、得られた反応液から、減圧下、80℃に加熱して、反応液中に残留する抽出溶媒を除去した。さらに酢酸エチルを加え、ポリイソシアネート組成物の濃度が75質量%となるように調製し、ポリイソシアネート組成物（N）を得た。このポリイソシアネート組成物（N）のペンタメチレンジイソシアネート濃度は0.3質量%、イソシアネート基濃度1は20.7質量%であり、25℃における粘度1は、480 mPa・sであり、色相1はAPHA20であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表4に示す。

[0655] 次いで、金属製容器にポリイソシアネート組成物（N）を移し、窒素パージ後、40℃のオープン中に14日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度2は20.3質量%であり、25℃における粘度2は540 mPa・sであり、色相2はA

PHA20であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表4に示す。

[0656] 比較例10（ポリイソシアネート組成物（O）の製造）

ペンタメチレンジイソシアネート（a）に代えて、ペンタメチレンジイソシアネート（g）を用い、実施例15と同様の方法にて反応を行い、ポリイソシアネート組成物（O）を得た。

[0657] このポリイソシアネート組成物（O）のペンタメチレンジイソシアネート濃度は0.4質量%、イソシアネート基濃度1は18.5質量%、25℃における粘度1は670 mPa・s、色相1はAPHA40であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表4に示す。

[0658] 次いで、金属製容器にポリイソシアネート組成物（O）を移し、窒素パージ後、40℃のオープン中に14日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度2は17.5質量%であり、25℃における粘度2は850 mPa・sであり、色相2はAPHA70であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表4に示す。

[0659] 実施例16（ポリイソシアネート組成物（P）の製造）

攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、ペンタメチレンジイソシアネート（a）を500質量部、2,6-ジ（tert-ブチル）-4-メチルフェノールを0.3質量部、トリス（トリデシル）ホスファイトを0.3質量部、平均分子量400のメトキシポリエチレンエーテルグリコールを105質量部装入し、窒素雰囲気下85℃で3時間反応させた。

[0660] 次いで、トリマー化触媒としてN-（2-ヒドロキシプロピル）-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートを0.1質量部添加した。1時間反応させた後、o-トルエンスルホンアミドを0.12質量部添加した（イソシアネート基の転化率：10質量%）。得られた反応液を薄膜蒸留装置（真空度0.093 kPa、温度150℃）に通液して未反

応のペンタメチレンジイソシアネートを除去し、さらに、得られた組成物 100 質量部に対し、 α -トルエンスルホンアミドを 0.02 質量部添加し、ポリイソシアネート組成物 (P) を得た。

[0661] このポリイソシアネート組成物 (P) のペンタメチレンジイソシアネート濃度は 0.1 質量%、イソシアネート基濃度 1 は 13.3 質量%、25°C における粘度 1 は 270 mPa·s、色相 1 は APHA 20 であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表 4 に示す。

[0662] 次に、金属製容器にポリイソシアネート組成物 (P) を移し、窒素パージ後、40°C のオーブン中に 14 日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度 2 は 12.9 質量%であり、25°C における粘度 2 は 310 mPa·s であり、色相 2 は APHA 20 であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表 4 に示す。

[0663] 比較例 11 (ポリイソシアネート組成物 (Q) の製造)

ペンタメチレンジイソシアネート (a) に代えて、ペンタメチレンジイソシアネート (g) を用い、実施例 16 と同様の方法にてトリマー化反応を行ったが、イソシアネート基濃度の測定から反応速度が低いことが確認されたため、N-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N,N-トリメチルアンモニウム-2-エチルヘキサノエートを 0.2 質量部加え、反応を 2 時間継続し、ポリイソシアネート組成物 (Q) を得た。

[0664] このポリイソシアネート組成物 (Q) のペンタメチレンジイソシアネート濃度は 0.2 質量%、イソシアネート基濃度 1 は 11.7 質量%、25°C における粘度 1 は 380 mPa·s、色相 1 は APHA 80 であった。これらの測定値を、加熱促進試験前の測定値とし、表 4 に示す。

[0665] 次に、金属製容器にポリイソシアネート組成物 (Q) を移し、窒素パージ後、40°C のオーブン中に 14 日間静置し、加熱促進試験を実施した。試験後のポリイソシアネート組成物の、イソシアネート基濃度 2 は 10.9 質量%であり、25°C における粘度 2 は 490 mPa·s であり、色相 2 は A

PHA120であった。これらの測定値を、加熱促進試験後の測定値とし、表4に示す。

[0666] [表4]

表4

実施例・比較例No.		実施例13	比較例8	実施例14	比較例9
ポリイソシアネート組成物		J	K	L	M
ペンタメチレンジイソシアネート		a	g	a	g
ペンタメチレンジイソシアネート濃度(質量%)		0.2	0.3	0.6	0.7
加熱促進試験前	イソシアネート基濃度1(質量%)	20.5	18.2	25.0	22.3
	粘度1(mPa·s)	190	270	2700	3780
	色相1(-)	20	70	20	60
加熱促進試験後	イソシアネート基濃度2(質量%)	20.1	17.0	24.2	20.9
	粘度2(mPa·s)	210	340	3110	4880
	色相2(-)	20	110	20	90
加熱促進試験後のイソシアネート基濃度の低下率(%)		2	7	3	6
加熱促進試験後の粘度の増加率(%)		10	28	15	29
加熱促進試験後の色相変化(色相2-色相1)		0	40	0	30
実施例・比較例No.		実施例15	比較例10	実施例16	比較例11
ポリイソシアネート組成物		N	O	P	Q
ペンタメチレンジイソシアネート		a	g	a	g
ペンタメチレンジイソシアネート濃度(質量%)		0.3	0.4	0.1	0.2
加熱促進試験前	イソシアネート基濃度1(質量%)	20.7	18.5	13.3	11.7
	粘度1(mPa·s)	480	670	270	380
	色相1(-)	20	40	20	80
加熱促進試験後	イソシアネート基濃度2(質量%)	20.3	17.5	12.9	10.9
	粘度2(mPa·s)	540	850	310	490
	色相2(-)	20	70	20	120
加熱促進試験後のイソシアネート基濃度の低下率(%)		2	5	3	7
加熱促進試験後の粘度の増加率(%)		12	26	13	30
加熱促進試験後の色相変化(色相2-色相1)		0	30	0	40

[0667] 実施例17 (ポリウレタン樹脂(A)の製造)

実施例7で得られたポリイソシアネート組成物(A)と、アクリルポリオール(三井化学社製、商品名:オレスターQ666、以下、Q666と略する。)とを、アクリルポリオール中の水酸基に対するポリイソシアネート組成物中のイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が1.0となる割合で配合し、23℃で90秒間攪拌し、反応混合液を得た。次いで、この反応混合液を、JIS G 3303に準拠した標準試験板(種類:電気めっきぶりき、以下、試験板と略する。)に塗布し、その後、80℃で30分、さらに110℃で1時間硬化させ、厚みが約45μmのポリウレタン樹脂(A)

を得た。

[0668] 得られたポリウレタン樹脂 (A) は、23℃、相対湿度55%の室内にて7日間静置した。

[0669] 実施例18 (ポリウレタン樹脂 (B) の製造)

ポリイソシアネート組成物 (A) に代え、実施例11で得られたポリイソシアネート組成物 (E) を用いた以外は、実施例17と同様の条件および操作にて、厚みが約45 μm のポリウレタン樹脂 (B) を得た。

[0670] 得られたポリウレタン樹脂 (B) は、23℃、相対湿度55%の室内にて7日間静置した。

[0671] 実施例19 (ポリウレタン樹脂 (C) の製造)

ポリイソシアネート組成物 (A) に代え、実施例12で得られたポリイソシアネート組成物 (F) を用いた以外は、実施例17と同様の条件および操作にて、厚みが約45 μm のポリウレタン樹脂 (C) を得た。

[0672] 得られたポリウレタン樹脂 (C) は、23℃、相対湿度55%の室内にて7日間静置した。

[0673] 実施例20 (ポリウレタン樹脂 (D) の製造)

アクリルポリオールUQ666に代え、ひまし油を主成分とする植物由来ポリオール (三井化学社製、商品名: タケラックU-27、以下、U-27と略する。) を用いた以外は、実施例17と同様の条件および操作にて、厚みが約45 μm のポリウレタン樹脂 (D) を得た。

[0674] 得られたポリウレタン樹脂 (D) は、23℃、相対湿度55%の室内にて7日間静置した。

[0675] 比較例12 (ポリウレタン樹脂 (E) の製造)

ポリイソシアネート組成物 (A) に代え、比較例5で得られたポリイソシアネート組成物 (G) を用いた以外は、実施例17と同様の条件および操作にて、厚みが約45 μm のポリウレタン樹脂 (E) を得た。

[0676] 得られたポリウレタン樹脂 (E) は、23℃、相対湿度55%の室内にて7日間静置した。

[0677] 比較例 13 (ポリウレタン樹脂 (F) の製造)

ポリイソシアネート組成物 (A) に代え、比較例 6 で得られたポリイソシアネート組成物 (H) を用いた以外は、実施例 17 と同様の条件および操作にて、厚みが約 45 μm のポリウレタン樹脂 (F) を得た。

[0678] 得られたポリウレタン樹脂 (F) は、23°C、相対湿度 55% の室内にて 7 日間静置した。

[0679] 比較例 14 (ポリウレタン樹脂 (G) の製造)

ポリイソシアネート組成物 (A) に代え、比較例 7 で得られたポリイソシアネート組成物 (I) を用いた以外は、実施例 17 と同様の条件および操作にて、厚みが約 45 μm のポリウレタン樹脂 (G) を得た。

[0680] 得られたポリウレタン樹脂 (G) は、23°C、相対湿度 55% の室内にて 7 日間静置した。

[0681] 合成例 1 (ポリオール A の製造)

攪拌機、温度計、還流冷却装置、及び窒素導入管を備えた 4 つ口フラスコに、有機溶剤として酢酸ブチルを 100 質量部仕込み、窒素置換しながら 95°C に加熱昇温した。次いでこの中に、重合可能な単量体として、メチルメタアクリレート 34.3 部、ブチルアクリレート 25.5 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 10.2 部、イソボルニルメタアクリレート 30 質量部と重合開始剤として tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (以下、PBO と略記する) 0.4 質量部の混合液を 4 時間かけてフィードした。フィード終了より 1 時間後と 2 時間後に PBO をそれぞれ 0.2 質量部添加した。PBO の添加後より 2 時間反応させポリオール A を得た。

[0682] 実施例 21 (ポリウレタン樹脂 (H) の製造)

合成例 1 で得られたポリオール A、および、U-27 を、ポリオール A / U-27 = 78.9 / 21.1 (重量比) の割合で配合した混合ポリオールと、実施例 7 で得られたポリイソシアネート組成物 (A) とを、混合ポリオール中の水酸基に対するポリイソシアネート組成物中のイソシアネート基の当量比 (NCO / 水酸基) が 1.0 となる割合で配合し、23°C で 90 秒間

攪拌し、反応混合液を得た。次いで、この反応混合液を、J I S G 3303に準拠した標準試験板（種類：電気めっきぶりき、以下、試験板と略する。）に塗布し、その後、80℃で30分、さらに110℃で1時間硬化させ、厚みが約45 μmのポリウレタン樹脂（H）を得た。

[0683] 得られたポリウレタン樹脂（H）は、23℃、相対湿度55%の室内にて7日間静置した。

[0684] 実施例22（ポリウレタン樹脂（I）の製造）

主剤としてアルマテックスRE4788（水性アクリルエマルション、固形分濃度44.3質量%、水酸基価86 mg KOH/g、三井化学社製）と、水とを、硬化剤添加後における固形分濃度が20質量%となるように配合し、マグネチックスターラーで攪拌しながら、硬化剤として、実施例16で得られたポリイソシアネート組成物（P）を、主剤中の水酸基に対する硬化剤中のイソシアネート基の当量比（NCO/水酸基）が1.0となる割合で配合した。

[0685] 得られた配合液をABS板、およびPP板上に乾燥厚み20 μmとなるように塗布した。次いで80℃、5分で水を乾燥後、23℃、相対湿度55%の室内にて48時間硬化させてポリウレタン樹脂（I）を得た。

[0686] ABS板上に得られたポリウレタン樹脂の塗布面を75℃の温水に含浸し、一定時間（1日後、7日後）経過後のポリウレタン樹脂の表面状態を目視にて観測した。

[0687] PP板上に得られたポリウレタン樹脂を板から取り外した後、重量を測定し、初期ポリウレタン樹脂重量とした。次いで、ビーカー内にアセトンとメタノールを重量比1となる割合で混合した溶液（以後、アセトン/メタノール溶液と略する場合がある）を入れ、ポリウレタン樹脂を含浸させ、4時間静置した。SUS304ステンレス金網300メッシュ（以後、ステンレス金網を略する場合がある）の重量を予め測定し、ポリウレタン樹脂を含浸させたアセトン/メタノール溶液をろ過した。未溶解のポリウレタン樹脂を含むステンレス金網を40℃で1時間乾燥後、重量を測定し、未溶解のポリウ

レタン樹脂重量を算出した。

[0688] 合成例 2 (ポリオール B の製造)

イソフタル酸 339.4 質量部、エチレングリコール 110.9 質量部、ネオペンチルグリコール 107.2 質量部、1,6-ヘキサジオール 158.1 質量部、酢酸亜鉛 0.21 質量部を仕込み、200~220℃で6時間エステル化反応を行い、所定量の水の留出後、アジピン酸 99.5 質量部を加え、更に7時間エステル化反応を行った。その後、徐々に減圧し、133~266 Pa、200~230℃で4時間エステル交換反応を行い、数平均分子量 6,000 のポリエステルポリオールを得た。これを酢酸エチル 420 質量部に溶解し、固形分濃度 60% のポリオール B を得た。

[0689] 合成例 3 (ポリオール C の製造)

イソフタル酸 529.4 質量部、エチレングリコール 128.8 質量部、ネオペンチルグリコール 302.4 質量部を配合して、窒素気流下 180~220℃でエステル化反応を行った。所定量の水を留出後、セバシン酸 214.8 質量部を加え、180~220℃でエステル化反応を行い、数平均分子量 2500 のポリエステルポリオールを得た。この全量を酢酸エチル 428.6 質量部に溶解し、固形分 70% の溶液とした。このポリエステルポリオール 643.3 質量部に窒素雰囲気下でイソホロンジイソシアネート 49.6 質量部を加え、77~80℃で3時間ウレタン化反応を行った。その後、触媒としてオクチル酸第 1 錫 0.10 質量部を加え、さらに3時間ウレタン化反応を継続し、数平均分子量 10,000 のポリウレタンポリオールを得た。これに酢酸エチル 307.0 質量部を加えて固形分濃度 50% のポリオール C を得た。

[0690] 実施例 23 (ポリウレタン樹脂 (J) の製造)

実施例 7 で得られたポリイソシアネート組成物 (A) を 1 質量部と、ポリオール B を 15 質量部で混合し、接着剤を調整した。次いで、接着剤を、それぞれ常温下、バーコーターを用いてナイロンフィルム (15 μm 厚) 上に固形分で 3.5 g/m² となるように塗布し、溶剤を揮発させた。その後、接

着剤塗布面と未延伸ポリエチレンフィルム（40 μm厚、片面コロナ処理）のコロナ処理面とを貼り合わせ、40℃で5日間養生して接着剤を硬化させて、2層複合フィルムのポリウレタン樹脂（J）を得た。得られた2層複合フィルムのポリウレタン樹脂（J）の常態接着強度を測定した。次いで、2層複合フィルムのポリウレタン樹脂（J）の端をヒートシールして、130 mm×170 mmのパウチを作製し、内容物として水／サラダ油＝10／1（v o l比）の混合物を100 ml 充填した。次いで充填パウチを100℃×30分間、煮沸滅菌を行った。次いで、内容物を取り出し、煮沸滅菌後接着強度を測定した。

[0691] 実施例24（ポリウレタン樹脂（K）の製造）

実施例7で得られたポリイソシアネート組成物（A）を1質量部と、ポリオールCを20質量部で混合した以外は、実施例23と同様の条件および操作にて、2層複合フィルムのポリウレタン樹脂（K）を得た。実施例23と同様にして、常態接着強度、煮沸殺菌後パウチ外観、煮沸殺菌後接着強度を測定した。

[0692] 実施例25（ポリウレタン樹脂（L）の合成）

窒素雰囲気下、攪拌翼、温度計および水冷式コンデンサーを装着した反応機に、予め減圧脱水処理した、数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール（保土ヶ谷化学社製、商品名：バイオPTG2000SN、以下、PTMEGと略する。）126.4質量部と、PTMEG中の水酸基に対するペンタメチレンジイソシアネートのイソシアネート基の当量比（NCO／水酸基）が1.7となるように、実施例1で得られたペンタメチレンジイソシアネート（a）16.6質量部とを仕込み、70℃まで昇温した。

[0693] 次いで、攪拌しながら、70℃で1時間反応させた後、触媒として、ネオスタンU-600（日東化成社製）を0.003質量部添加した。

[0694] 次いで、同温度にてイソシアネート基含量が2.6質量%になるまで反応させ、イソシアネート基末端ポリウレタンプレポリマー（以下、プレポリ

マーと略する。)を得た。

[0695] 次いで、プレポリマーの濃度が15質量%となるように、予め、モレキュラーシーブス4Aを浸漬していたN,N'-ジメチルアセトアミド（和光純薬工業社製、有機合成グレード）（以下、DMAcと略する。）810.3質量部を、50℃以下に温度を下げたプレポリマーに添加して、プレポリマーを溶解させた。

[0696] その後、プレポリマーのDMAc溶液の温度が30℃を越えないように、4.34質量部の製造例1で得られたペンタメチレンジアミン(a)と0.33質量部のジエチルアミン（以下、DEAと略する。）との混合アミンの42.0質量%のDMAc溶液（以下、アミン溶液と略する。）を滴下して、鎖伸長反応させた。ペンタメチレンジアミン(a)とDEAのアミノ基濃度の比率は、それぞれ95モル%および5モル%であり、プレポリマーのDMAc溶液中のイソシアネート基に対する、混合アミンのアミノ基の当量比は1.001である。

[0697] アミン溶液を滴下後、50℃まで昇温し、同温度にて2時間反応させてポリウレタン樹脂(L)のDMAc溶液を得た。

[0698] そして、ガラス板上に、乾燥後のフィルム厚みが100μmとなるようにポリウレタン樹脂(L)のDMAc溶液を塗布し、窒素雰囲気下、40℃で24時間、常圧でDMAcを留去させた。

[0699] 次いで、60℃に昇温後、同温度で5時間乾燥した。さらに同温度で、7時間減圧することにより、DMAcを留去してポリウレタン樹脂(L)を得た。

[0700] 実施例26（ポリウレタン樹脂(M)の合成）

攪拌機、温度計、還流管、および、窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、予め減圧脱水処理した、数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコール（保土ヶ谷化学社製、商品名：バイオPTG2000SN、バイオマス濃度：95%、以下、PTMEGと略する。）を100質量部と、PTMEG中の水酸基に対するペンタメチレンジイソシアネートのイソシア

ネート基の当量比（NCO／水酸基）が2.0となるように、実施例1で得られたペンタメチレンジイソシアネート（a）を23.1質量部装入し、窒素雰囲気下、80℃にてイソシアネート基含量が6.8質量%になるまで反応させ、イソシアネート基末端ポリウレタンプレポリマー（以下、プレポリマーと略する。）を得た。

[0701] 次いで、予め80℃に調整したプレポリマーを123質量部、耐熱安定剤（チバスペシャルティケミカル社製、商品名：イルガノックス1135）0.4質量部、触媒のオクチル酸錫（エーピーアイコーポレーション社製、商品名：スタノクト）を0.002質量部、消泡剤（ビッケミー・ジャパン社製、商品名：BYK-088）を0.001質量部、ステンレス容器に入れ、スリーワンモータ（新東科学社製、商品名：HEIDON FBL3000）を使用して、700rpmの攪拌下、約1分間攪拌混合した。次いで、鎖伸長剤として予め80℃に調整した1,3-プロパンジオール（デュポン社製 商品名：Bio-PDO、バイオマス濃度：100%、以下、1,3-PDOと略する）を7.6質量部、添加した。さらに約2分間全体が均一になるまで十分に攪拌した後、直ちに真空脱泡を行い、混合液中の泡を取り除いた。予め離型剤（ミヨシ油脂社製、商品名：ミラックスRS-102）を塗布し、100℃に温調した厚さ2mmのシート金型に泡が入らないように注意しながら、混合液を流し込み、100℃にて22時間反応を行い、ポリウレタン樹脂（M）を得た。その後、得られたポリウレタン樹脂（M）を金型から取り外し、23℃、相対湿度55%の室内にて7日間静置した。ペンタメチレンジイソシアネート（a）は、ASTM D6866Bに準拠した方法により測定した結果、バイオマス濃度が71%であった。原料のバイオマス濃度から、ポリウレタン樹脂（M）のバイオマス濃度を計算した結果、90.8%であった。

[0702] 実施例27（ポリウレタン樹脂（N）の製造）

80℃に調整した非晶質ポリテトラメチレンエーテルグリコール（旭化成せんい社製、商品名：PTXG-1800）を95質量部と、特許第390

5638公報の実施例2記載の方法により、ホスファゼニウム化合物を触媒として、ジプロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加重合した数平均分子量1800（水酸基価31、2mg KOH/g）のポリオキシプロピレングリコールを5質量部に対して、水酸基に対するイソシアネート基の当量比（NCO/水酸基）が0.54となるように、実施例7で得られたポリイソシアネート組成物（A）を10.3質量部、触媒のジラウリン酸ジブチルスズ（IV）（和光純薬工業社製）0.01質量部、消泡剤（ビッケミー・ジャパン社製、商品名：BYK-088）を0.005質量部、ステンレス容器に入れ、スリーワンモータ（新東科学社製、商品名：HEIDOM FBL3000）を使用して、700rpmの攪拌下、1分間攪拌混合した。直ちに減圧脱泡を行い、混合液中の泡を取り除いた後、予め離型剤（ミヨシ油脂社製、商品名：ミラックスRS-102）を塗布し、80℃に温調した厚さ2mmのシート、厚さ15mmのブロック、厚さ12.5mm、直径29mmのボタン金型に泡が入らないように注意しながら、混合液を流し込み、80℃にて5時間反応を行い、ポリウレタン樹脂（N）を得た。その後、得られたポリウレタン樹脂（N）を金型から取り外し、23℃、相対湿度55%の室内にて7日間静置した。

[0703] 比較例15（ポリウレタン樹脂（O）の製造）

水酸基に対するイソシアネート基の当量比（イソシアネート基/水酸基）が0.54とし、ポリイソシアネート組成物（A）に代え、タケネートD-170N（三井化学社製）を12.2質量部用いた以外は、実施例27と同様の条件および操作にて、ポリウレタン樹脂（O）を得た。その後、得られたポリウレタン樹脂（O）を金型から取り外し、23℃、相対湿度55%の室内にて7日間静置した。

[0704] 物性評価

各実施例および各比較例で得られたポリウレタン樹脂（以下、塗膜と略する。）のマルテンス硬さ、破断強度、耐溶剤性、表面状態、ゲル分率、接着強度、煮沸殺菌後パウチ外観、100%変形応力、破断強度2、破断伸度、

繰返し伸長変形後の残留歪、硬度、破断強度 3、破断伸度 2、圧縮永久歪、軟化温度、タック性を、以下の方法で測定した。その結果を表 5 ~ 11 に示す。

<マルテンス硬さ (単位: N/mm²) >

試験板に密着した状態の塗膜を、超微小硬度計 (島津製作所社製、DUH-211) を用いて、圧子の種類: Triangular 115、試験モード: 負荷-除荷試験、試験力: 10.00 mN、負荷速度 3.0 mN/sec、負荷保持時間: 10 sec の条件にてマルテンス硬さ (HMT 115) を測定した。

<破断強度 (TS) (単位: MPa) >

塗膜を、幅 1 cm、長さ 10 cm のサイズにダンベルで打ち抜いた。次いで、この試験サンプルに対して、引張圧縮試験機 (インテスコ社製、Model 205 N) を用いて、23°C、相対湿度 55% の雰囲気下、引張速度 10 mm/min、チャック間距離 50 mm の条件で引張試験した。これにより、破断強度 (TS) を測定した。

<耐溶剤性 (単位: 回) >

試験液を十分に含浸させた綿棒を、試験板に密着した塗膜上に置き、一定荷重がかかるようにして約 1 cm の距離を往復させた。この作業を繰返し、塗膜に損傷が観察されたら時点で試験を終了させた。往復を 1 回とし、塗膜に損傷が観察されるまでの回数を耐溶剤性とした。試験液は、酢酸エチル、メチルエチルケトンとした。

<表面状態>

ポリウレタン樹脂を 75°C の温水に含浸し、1 日後、7 日後の表面状態を以下の基準で評価した。

○: 変化が観察された。なつた。

△: わずかに白かすことが確認された。

×: 著しく白かすことが確認された。

<ゲル分率 (単位: 質量%) >

ゲル分率は以下の式により算出した。

$$[0705] \quad \text{ゲル分率} = \frac{\text{未溶解のポリウレタン樹脂重量}}{\text{初期ポリウレタン樹脂重量}} \times 100$$

<接着強度（単位：N／15mm）>

複合フィルムから、長さ100mm×幅15mmの試験片を切り出し、引張試験機（インテスコ社製、Model 201B）を用いて、23℃、相対湿度55%の雰囲気下、剥離速度300mm/minの条件でT型剥離試験を実施し、接着強度を測定した。

<煮沸殺菌後パウチ外観>

煮沸滅菌後パウチ外観を以下の基準で評価した。

○：変化が観察されなかった。

×：変化が確認された。

<100%変形応力（単位：MPa）>

ポリウレタン樹脂を、幅1cm、長さ10cmのサイズにダンベルで打ち抜いた。次いで、この試験サンプルに対して、引張試験機（インテスコ社製、Model 205N）を用いて、23℃、相対湿度55%の雰囲気下、引張速度300mm/min、チャック間距離30mmの条件で引張試験した。100%変形時、すなわちチャック間距離が60mmの時の応力を100%変形応力とした。

<破断強度2（単位：MPa）>

100%変形応力と同様の条件にて引張試験し、破断強度2を測定した。

<破断伸度（単位：%）>

100%変形応力と同様の条件にて引張試験し、破断伸度を測定した。

<繰返し伸長変形後の残留歪（単位：%）>

ポリウレタン樹脂を、幅1cm、長さ10cmのサイズにダンベルで打ち抜いた。次いで、引張圧縮試験機（島津製作所製、AG-X）を用いて、23℃、相対湿度55%の雰囲気下、引張試験を行なった。より具体的には、引張方向に30mmの試料長（L1）であるフィルムを、引張速度500m

m/min で300%まで伸長する操作を5回繰り返した。

[0706] 5回目に300%まで伸長した後、その状態で30秒間保持した。次いで、応力が検出されなくなるまで、この伸長を回復させた時の試料長(L2)を測定した。

[0707] そして、以下の式を用いて繰り返し伸長変形後の残留歪を算出した。

[0708]
$$\{ (L2 - L1) / L1 \} \times 100$$

<破断強度3 (単位: MPa) >

シート金型で得られたポリウレタン樹脂を、JIS-3号ダンベルにて打ち抜いた。次いで、引張試験機(エー・アンド・デイ社製、モデル:RTG-1310)を用いて、23℃、相対湿度55%の雰囲気下、引張速度500mm/min、チャック間距離20mmの条件で引張試験した。これにより、破断強度3を測定した。

<破断伸度2 (単位: %) >

破断強度3と同様の条件にて引張試験し、破断伸度2を測定した。

<硬度 (単位: C) >

ブロック金型で得られたポリウレタン樹脂を用い、JIS K7312に準じてタイプC硬さ試験を測定した。

<平行光線透過率 (単位: %) >

シート金型で得られたポリウレタン樹脂を用い、JIS K7105に準じて、Haze Meter(日本電色工業製、モデル:NDH 2000、光源: D_{65})により、平行光線透過率を測定した。

<ヘイズ (単位: %) >

シート金型で得られたポリウレタン樹脂を用い、平行光線透過率と同様の条件にて、ヘイズを測定した。

<引裂強度 (単位: kN/m) >

シート金型で得られたポリウレタン樹脂を、JIS-B型ダンベルにて打ち抜いた。次いで、破断強度3と同様の条件にて引張試験し、引裂強度を測定した。

<圧縮永久歪（単位：％）>

ボタン金型で得られたポリウレタン樹脂を用い、JIS K6262に準じ、測定温度23℃、および70℃、相対湿度55％の雰囲気下において、圧縮する割合を25％、保持時間を22時間の条件にて測定した。

<軟化温度（単位：℃）>

シート金型で得られたポリウレタン樹脂を、幅5mm、長さ10cmのサイズにダンベルで打ち抜いた。次いで、動的粘弾性装置（ティー・エイ・インスツルメント社製、モデル：RSA-III）を用いて、窒素雰囲気下、引張モード（Auto Tension、Auto Strain制御）、測定温度-100から200℃、昇温速度3℃/min、周波数10Hzの条件で測定し、高温側の貯蔵弾性率の平坦領域と流動領域の接線が交差する温度を軟化温度とした。

<タック性>

シート金型で得られたポリウレタン樹脂を5cm角に切り出し、PP板上に並べて、23℃、相対湿度55％の室内にて1日静置した。次いで、PP板を逆さまに反転し、1分以内の落下の有無を観察し、タック性として評価した。

○：1分以内に落下した。

×：1分以内に落下しない。

[0709]

[表5]

表5

実施例・比較例No.		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	
ポリウレタン樹脂		A	B	C	D	
ポリイソシアネート組成物		A	E	F	A	
物性評価	マルテンス硬さ(N/mm ²)	168	164	148	36	
	破断強度(MPa)	54	52	47	25	
	耐溶剤性(回)	酢酸エチル	800	780	590	670
		メチルエチルケトン	290	280	230	300
実施例・比較例No.		比較例12	比較例13	比較例14		
ポリウレタン樹脂		E	F	G		
ポリイソシアネート組成物		G	H	I		
物性評価	マルテンス硬さ(N/mm ²)	129	136	124		
	破断強度(MPa)	42	43	38		
	耐溶剤性(回)	酢酸エチル	390	400	340	
		メチルエチルケトン	180	190	140	

[0710] [表6]

表6

実施例No.		実施例21	
ポリウレタン樹脂		H	
ポリイソシアネート組成物		A	
物性評価	マルテンス硬さ(N/mm ²)	158	
	耐溶剤性(回)	酢酸エチル	720
		メチルエチルケトン	260

[0711] [表7]

表7

実施例No.		実施例22	
ポリウレタン樹脂		I	
ポリイソシアネート組成物		P	
物性評価	表面状態	1日後	○
		7日後	○
	ゲル分率(%)		95

[0712]

[表8]

表8

実施例No.		実施例23	実施例24
ポリウレタン樹脂		J	K
ポリイソシアネート組成物		A	A
物性評価	常態接着強度(N/15mm)	10.0	9.4
	煮沸滅菌後パウチ外観	○	○
	煮沸滅菌後接着強度(N/15mm)	9.5	8.7

[0713] [表9]

表9

実施例No.		実施例25
ポリウレタン樹脂		L
物性評価	100%変形応力(MPa)	3.0
	破断強度2(MPa)	40
	破断伸度(%)	900
	繰返し伸長変形後の残留歪(%)	30.1

[0714] [表10]

表10

実施例No.		実施例26
ポリウレタン樹脂		M
物性評価	破断強度3(MPa)	30
	破断伸度2(%)	500

[0715]

[表11]

表11

実施例・比較例No.		実施例27	比較例15	
ポリウレタン樹脂		N	O	
ポリイソシアネート組成物		A	タケネート D-170N	
物性評価	硬度(C)	15	18	
	外観	透明	不透明	
	平行光線透過率(%)	93.3	91.6	
	ヘイズ(%)	5.7	47.1	
	破断強度3(MPa)	0.9	0.4	
	破断伸度2(%)	810	580	
	引裂強度(kN/m)	2.2	1.7	
	圧縮永久歪(%)	23°C	0.4	1.4
		70°C	0.9	1.8
	軟化温度(°C)		110	93
タック性		O	x	

[0716] 実施例28

実施例1記載のペンタメチレンジイソシアネート(a)と、製造例1記載のペンタメチレンジアミン(a)とを用いて、特開2008-56790号公報記載の真空処理装置により、蒸着重合反応を行った。透明導電膜(ITO)付きガラス基板(コーニング社製、商品名:イーグルXG)を基板として、20°Cに調整した。一方、ペンタメチレンジアミン(a)を20°C、ペンタメチレンジイソシアネート(a)を70°Cとし、各々20Paに制御して、同時に蒸発させた。このとき、ペンタメチレンジアミン(a)とペンタメチレンジイソシアネート(a)の化学量論比が1:1となるようにそれぞれを供給した。このときの装置のチャンバー内の温度は20°Cに制御した。

[0717] 基板上にポリウレタ樹脂膜を形成させた後、窒素雰囲気中、10°C/minの速度で、80°Cまで昇温し、10分間加熱することにより、厚み1μmのポリウレタ樹脂を得た。

[0718] このポリウレタ樹脂膜に、室温にて電圧-10kVの条件でコロナ放電を

施してポーリングさせた。

[0719] チャンネルプロダクツ社 (Channel Products Inc.) 製のベルリンコート (Berlincourt) 法 d_{33} メーターを用いて、周波数 20 Hz にて圧電 d 定数 d_{33} を測定した結果、最大で $30 \times 10^{-12} \text{C/N}$ であった。

[0720] 比較例 16

ペンタメチレンジイソシアネート (a) に代えて、比較例 4 記載のペンタメチレンジイソシアネート (j) を用いた以外は、実施例 28 と同様の方法により、ポリウレア樹脂を得た。このポリウレア樹脂の圧電 d 定数 d_{33} は最大で $20 \times 10^{-12} \text{C/N}$ であった。

[0721] このことから、本発明のペンタメチレンジイソシアネートを用いることにより、ポリアミン、例えば、ペンタメチレンジアミンと反応させて得られるポリウレア樹脂の圧電 d 定数 d_{33} が向上することが確認された。

[0722] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記特許請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

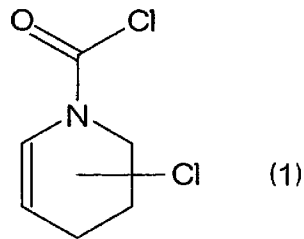
[0723] 本発明のペンタメチレンジイソシアネートおよびその製造方法、ポリイソシアネート組成物は、ポリウレタン樹脂の原料およびその製造方法として有用であり、本発明のポリウレタン樹脂は、各種産業分野において、広範囲に用いることができる。

請求の範囲

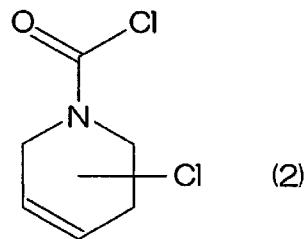
[請求項1] 生化学的手法により得られるペンタメチレンジアミンまたはその塩をホスゲン化することにより得られ、

下記一般式（1）で示される化合物、および、下記一般式（2）で示される化合物の総含有量が、5～400ppmであることを特徴とする、ペンタメチレンジイソシアネート。

[化1]



[化2]



[請求項2] 生化学的手法により、ペンタメチレンジアミンまたはその塩の水溶液を得て、

前記水溶液から、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を抽出し、抽出された前記ペンタメチレンジアミンまたはその塩をホスゲン化することによりペンタメチレンジイソシアネートを得て、

前記ペンタメチレンジイソシアネートを、不活性ガスの存在下において、180℃～245℃で加熱し、その後、蒸留精製することにより得られることを特徴とする、請求項1に記載のペンタメチレンジイソシアネート。

[請求項3] 前記ペンタメチレンジイソシアネートを、リン含有化合物の存在下において加熱することを特徴とする、請求項2に記載のペンタメチレ

ンジイソシアネート。

[請求項4]

下記一般式（1）で示される化合物、および、下記一般式（2）で示される化合物の総含有量が、5～400ppmであるペンタメチレンジイソシアネートの製造方法であって、

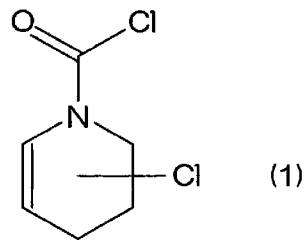
生化学的手法により、ペンタメチレンジアミンまたはその塩の水溶液を得る工程、

前記水溶液から、ペンタメチレンジアミンまたはその塩を抽出する工程、

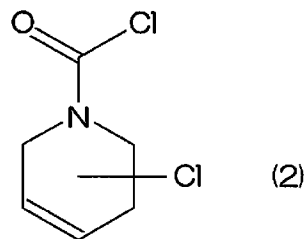
抽出された前記ペンタメチレンジアミンまたはその塩をホスゲン化することによりペンタメチレンジイソシアネートを得る工程、および、

前記ペンタメチレンジイソシアネートを、不活性ガスの存在下において、180℃～245℃で加熱し、その後、蒸留精製する工程を備えることを特徴とする、ペンタメチレンジイソシアネートの製造方法。

[化3]



[化4]



[請求項5]

前記ペンタメチレンジイソシアネートを、リン含有化合物の存在下において加熱することを特徴とする、請求項4に記載のペンタメチレ

ンジイソシアネートの製造方法。

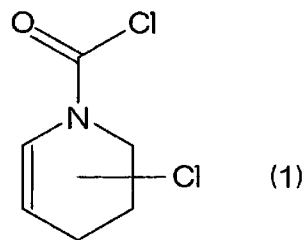
[請求項6]

生化学的手法により得られるペンタメチレンジアミンまたはその塩をホスゲン化することにより得られ、下記一般式(1)で示される化合物、および、下記一般式(2)で示される化合物の総含有量が、5～400ppmであるペンタメチレンジイソシアネートを、変性することにより得られ、

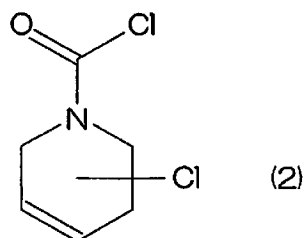
下記(a)～(e)の官能基を少なくとも1種含有することを特徴とする、ポリイソシアネート組成物。

- (a) イソシアヌレート基
- (b) アロファネート基
- (c) ビウレット基
- (d) ウレタン基
- (e) ウレア基

[化5]



[化6]



[請求項7]

生化学的手法により得られるペンタメチレンジアミンまたはその塩をホスゲン化することにより得られ、下記一般式(1)で示される化合物、および、下記一般式(2)で示される化合物の総含有量が、5～400ppmであるペンタメチレンジイソシアネート、および/ま

たは、前記ペンタメチレンジイソシアネートを変性することにより得られ、

下記 (a) ~ (e) の官能基を少なくとも1種含有するポリイソシアネート組成物と、活性水素化合物とを反応させることにより得られることを特徴とする、ポリウレタン樹脂。

(a) イソシアヌレート基

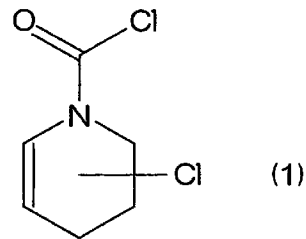
(b) アロファネート基

(c) ビウレット基

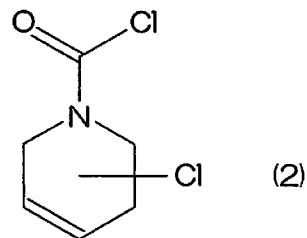
(d) ウレタン基

(e) ウレア基

[化7]



[化8]

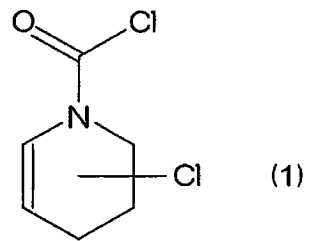


[請求項8] 前記活性水素化合物が植物由来であることを特徴とする、請求項7に記載のポリウレタン樹脂。

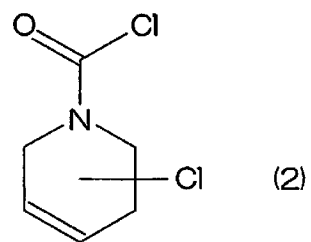
[請求項9] 生化学的手法により得られるペンタメチレンジアミンまたはその塩をホスゲン化することにより得られ、下記一般式(1)で示される化合物、および、下記一般式(2)で示される化合物の総含有量が、5~400ppmであるペンタメチレンジイソシアネートと、ポリアミンとを反応させることにより得られることを特徴とする、ポリウレア

樹脂。

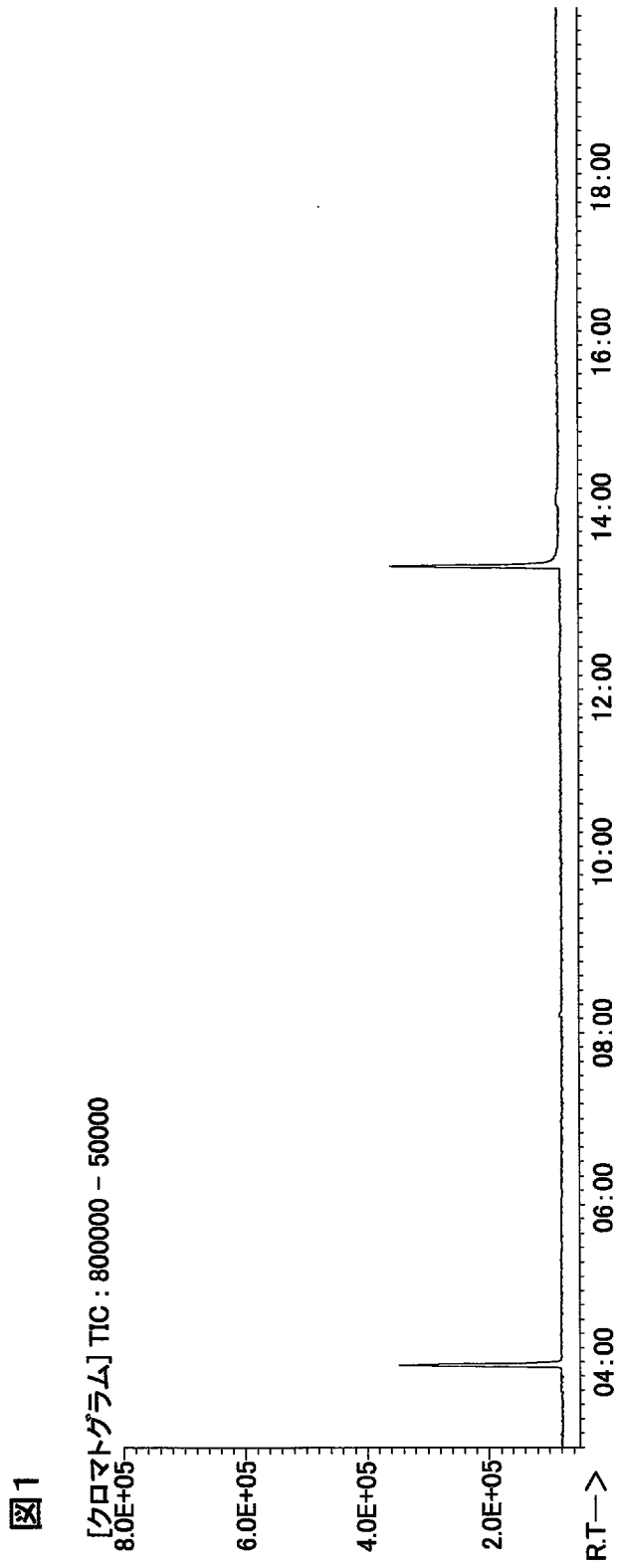
[化9]



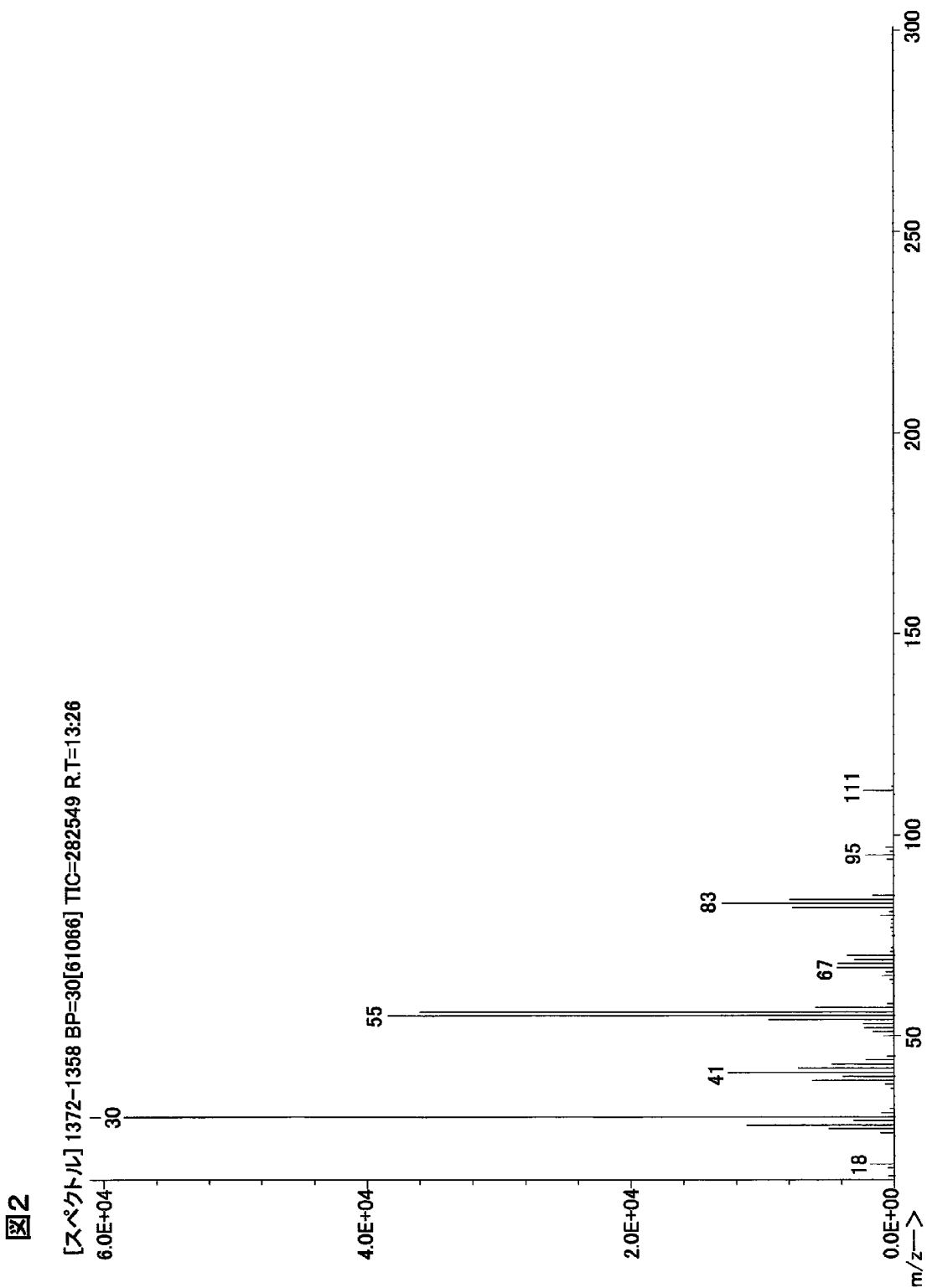
[化10]



[図1]

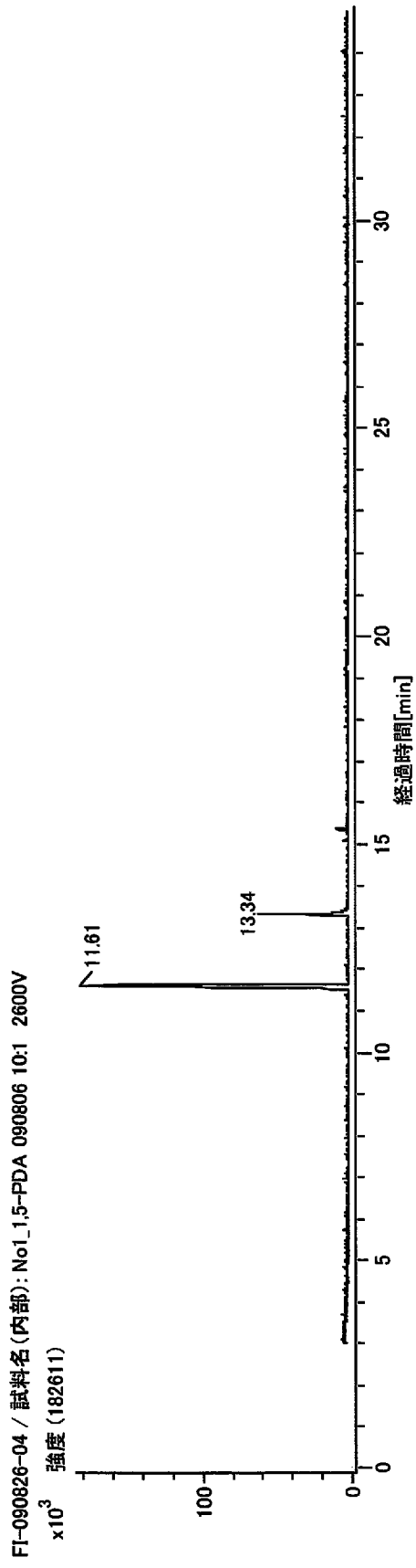


[図2]

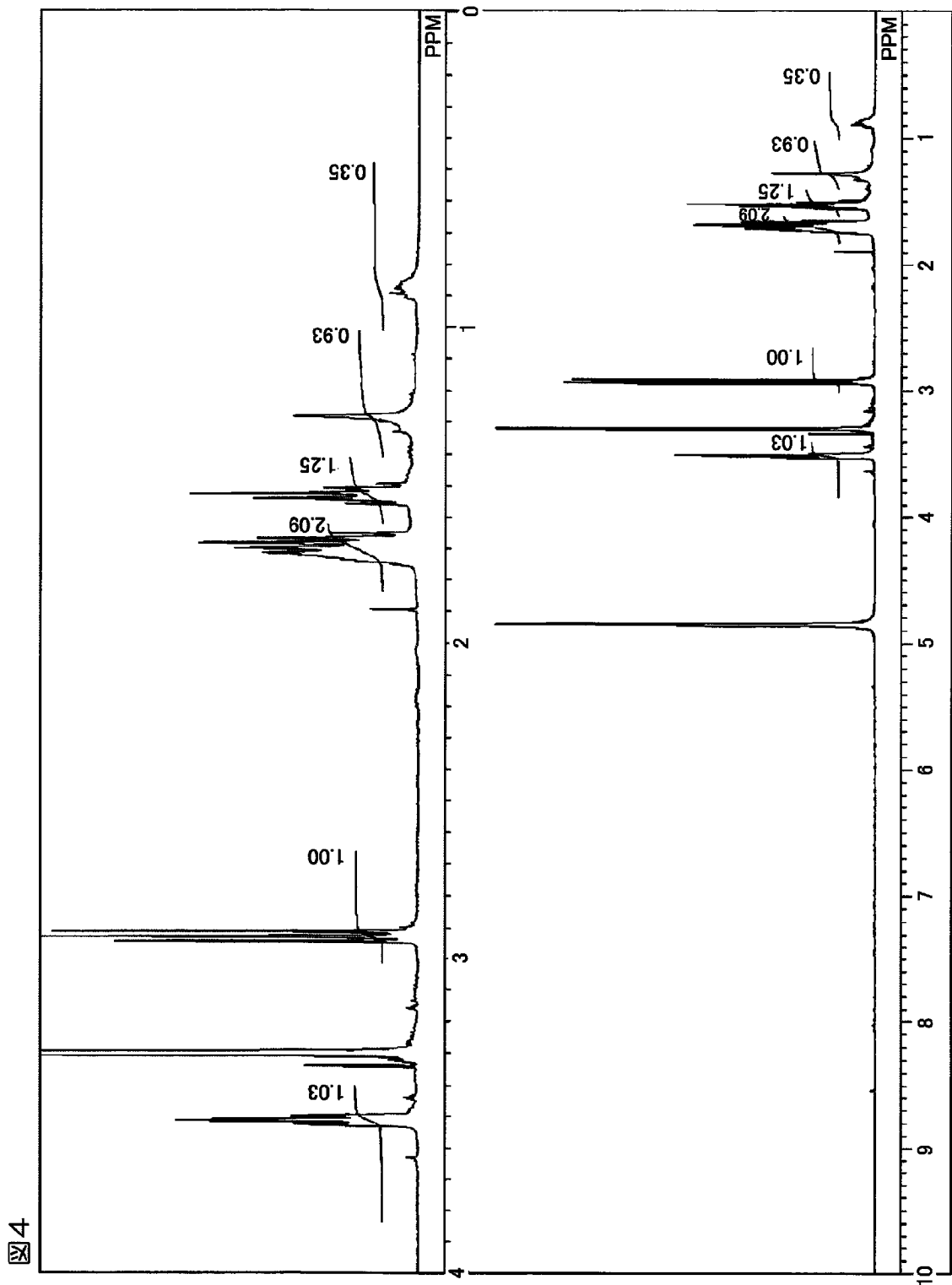


[図3]

図3



[4]



[図5]

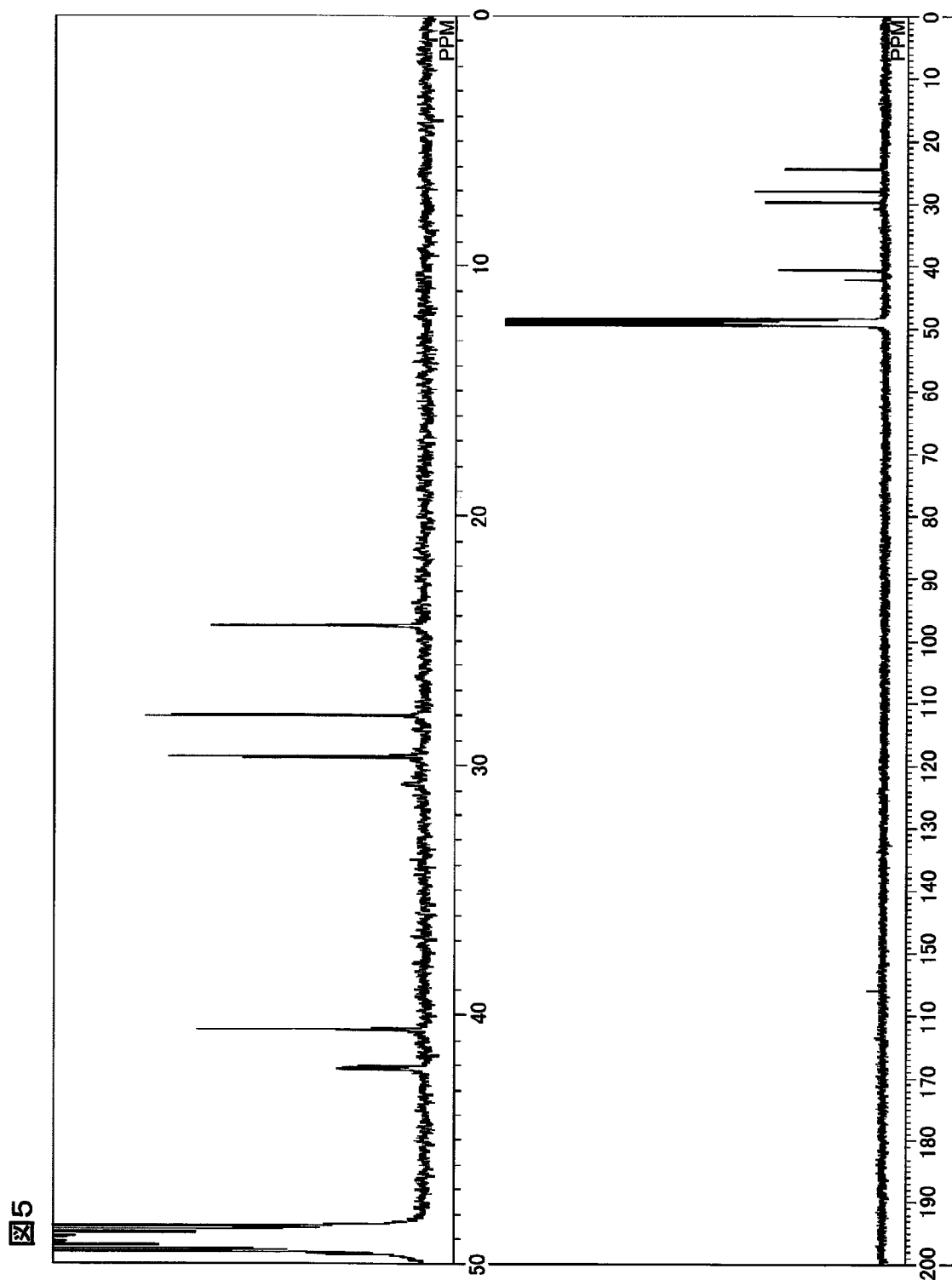
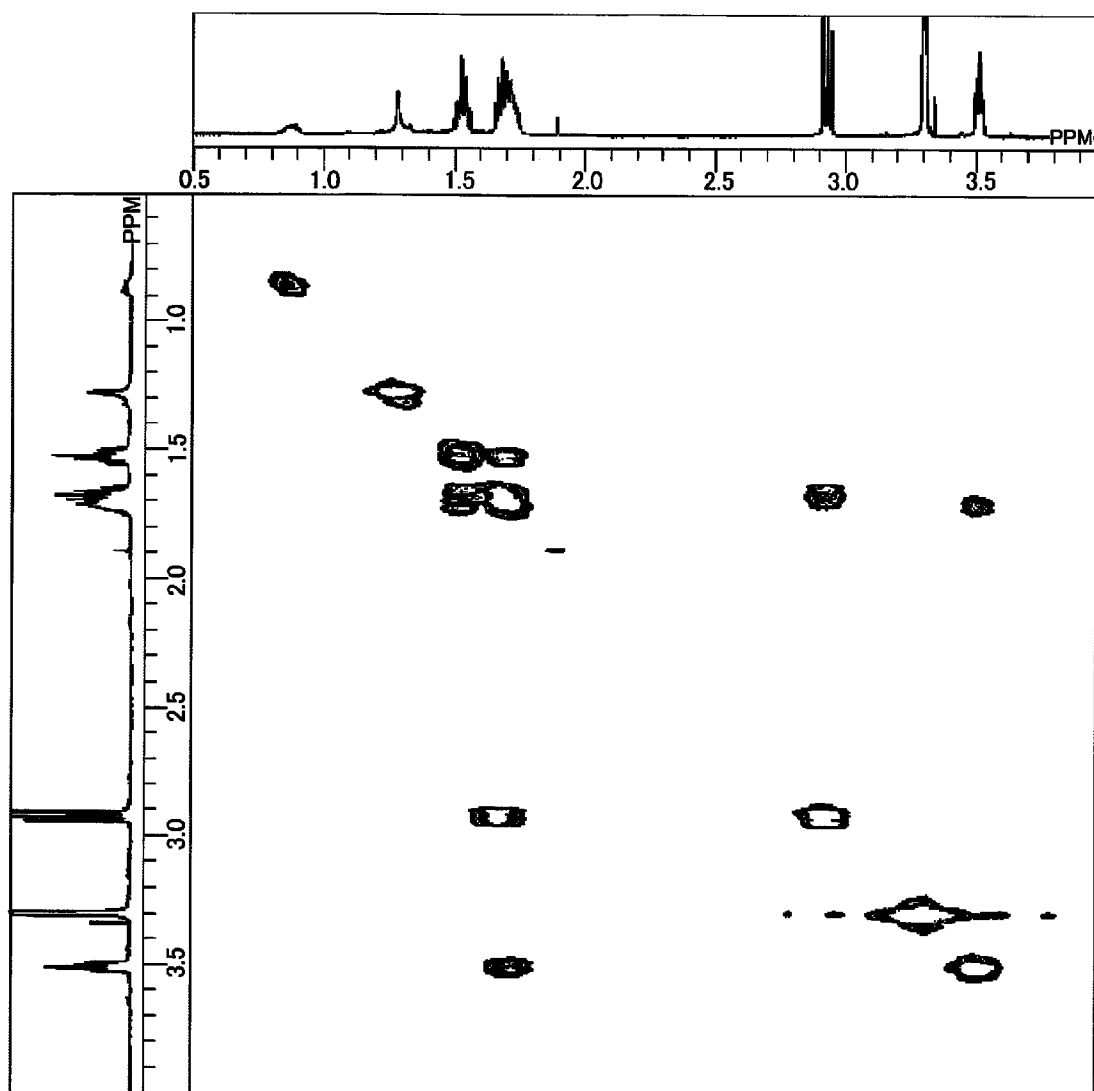


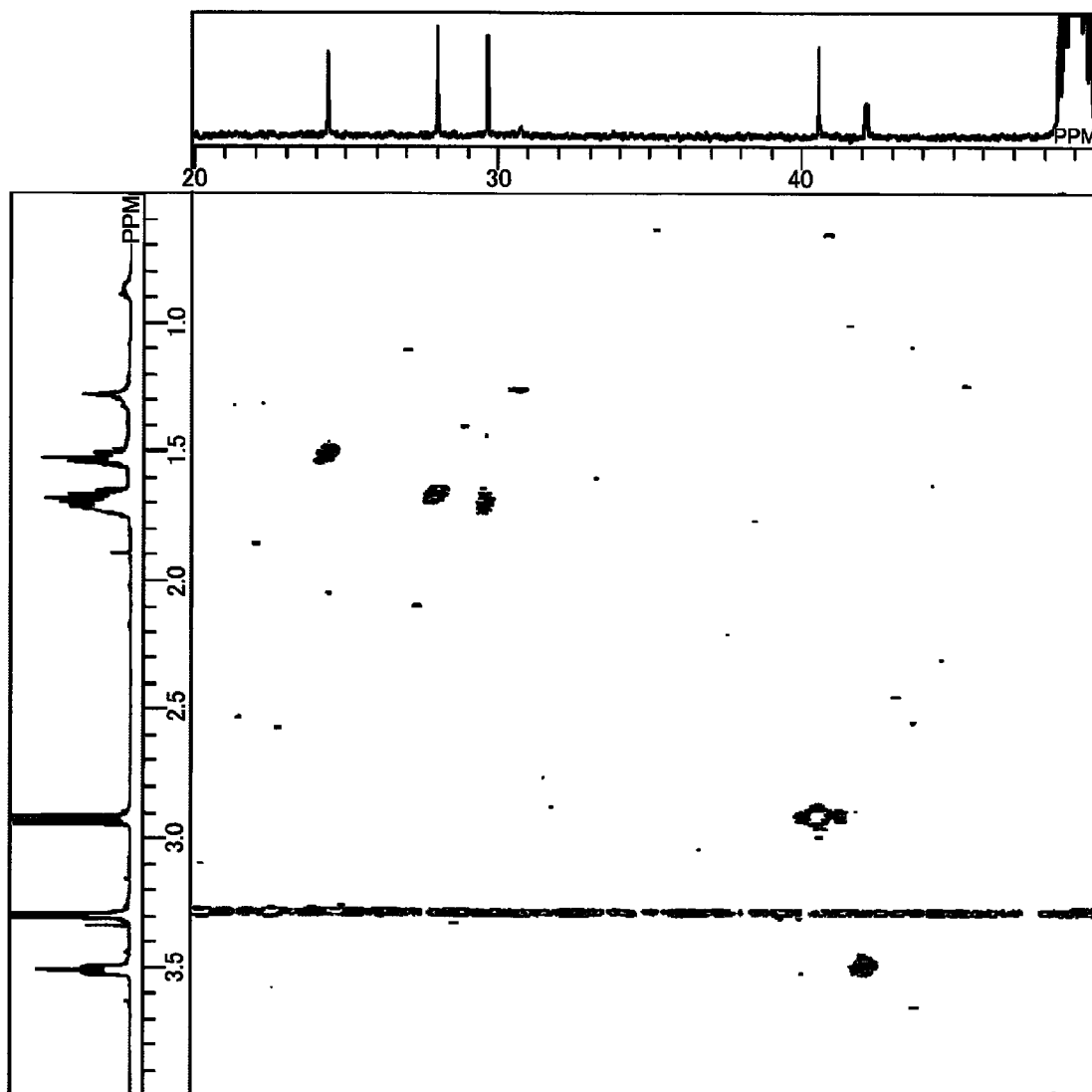
図5

[圖6]



[圖6]

[図7]



[図7]

[図8]

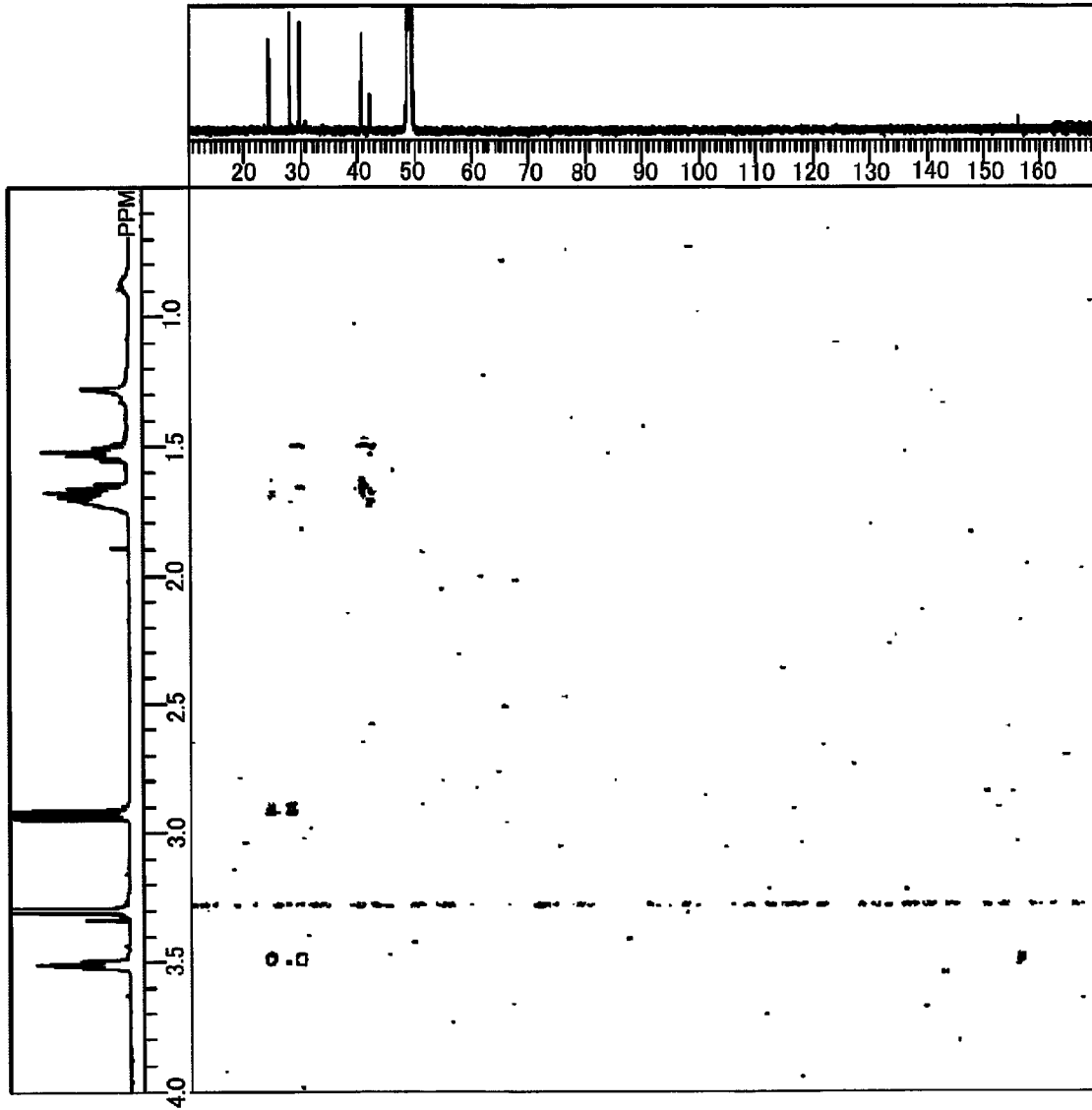
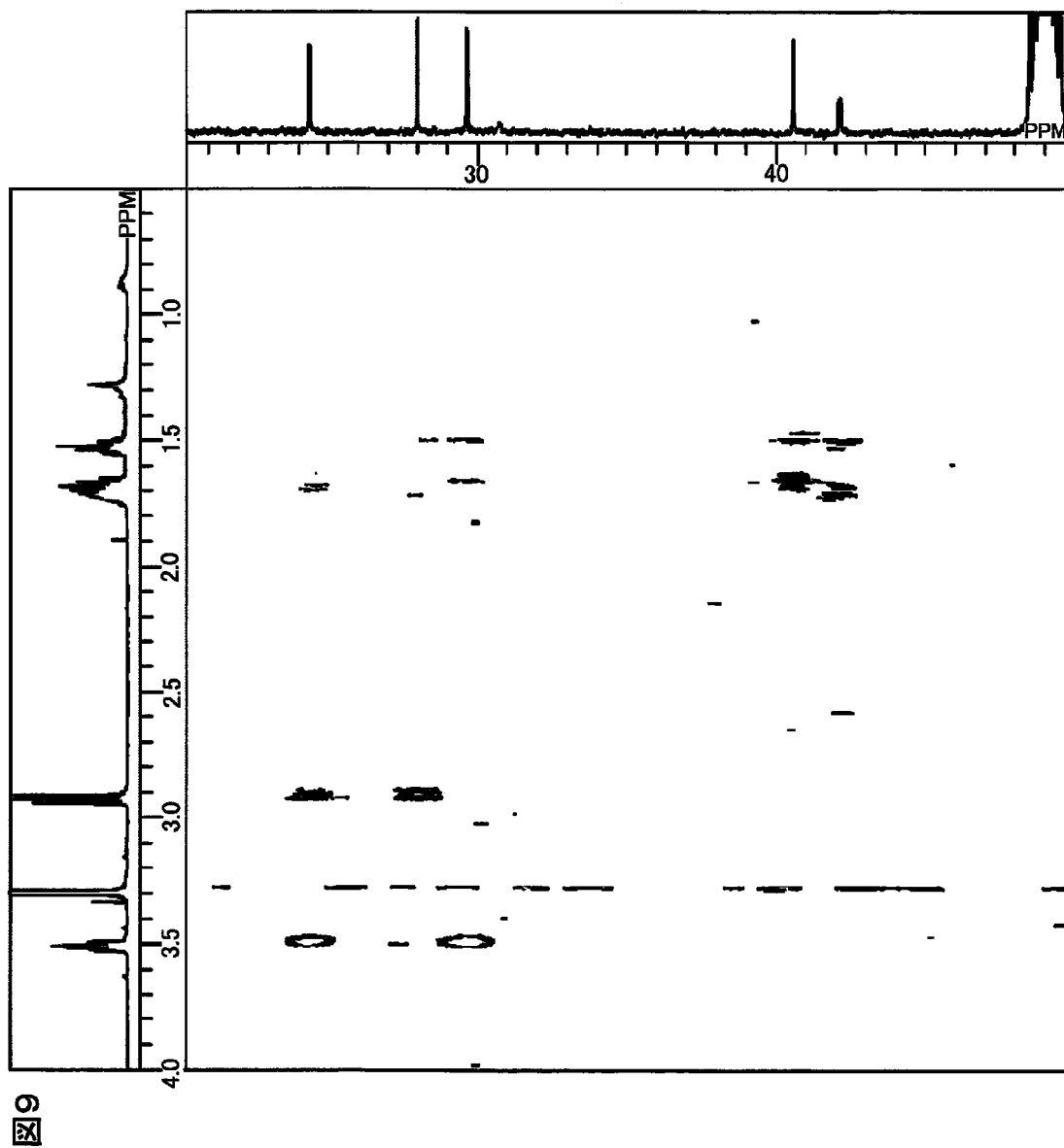


図8

[9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C265/14(2006.01)i, C07C263/10(2006.01)i, C07C263/20(2006.01)i,
C08G18/73(2006.01)i, C12P13/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C265/14, C07C263/10, C07C263/20, C08G18/73, C12P13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2011-201863 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; paragraphs [0185], [0497] to [0501] (Family: none)	1-9
P, X	JP 2011-201864 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; paragraphs [0221] to [0225] (Family: none)	1-9
P, X	WO 2011/108473 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 09 September 2011 (09.09.2011), claims; paragraph [0162] (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 May, 2012 (15.05.12)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055821

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-545553 A (BASF SE) , 24 December 2009 (24.12.2009) , claims & US 2009/0292100 A1 & EP 2049675 A1 & WO 2008/015134 A1 & CN 101495643 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C265/14(2006.01)i, C07C263/10(2006.01)i, C07C263/20(2006.01)i, C08G18/73(2006.01)i, C12P13/00(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C265/14, C07C263/10, C07C263/20, C08G18/73, C12P13/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	JP 2011-201863 A (三井化学株式会社) 2011. 10. 13 特許請求の範囲, [0185], [0497]-[0501] (ファミリーなし)	1-9
P, X	JP 2011-201864 A (三井化学株式会社) 2011. 10. 13 特許請求の範囲, [0221]-[0225] (ファミリーなし)	1-9
P, X	WO 2011/108473 A1 (三井化学株式会社) 2011. 09. 09 請求の範囲, [0162] (ファミリーなし)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15. 05. 2012	国際調査報告の発送日 29. 05. 2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 爾見 武志 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 9547

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-545553 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 2009.12.24 特許請求の範囲 & US 2009/0292100 A1 & EP 2049675 A1 & WO 2008/015134 A1 & CN 101495643 A	1-9