(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
2010 年 10 月 14 日(14.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/116871 A1

(51) 国際特許分類:
*C07C 269/04* (2006.01) *C07C 271/24* (2006.01)
*C07C 263/04* (2006.01) *C07C 271/28* (2006.01)
*C07C 265/14* (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/054535

(22) 国際出願日: 2010 年 3 月 17 日(17.03.2010)

(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 2009-095307 2009 年 4 月 9 日(09.04.2009) 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): ▲浜▼田 哲也**(HAMADA, Tetsuya)** [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). 千田 光昭**(CHIDA, Mitsuaki)** [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). 伊藤 壮太**(ITOU, Souta)** [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). 下川床 祥城**(SHIMOKAWATOKO, Yoshiki)** [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). 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).

(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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, LS, MW, MZ, NA, 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 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: URETHANE COMPOUND AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND ISOCYANATE AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 : ウレタン化合物およびその製造方法、および、イソシアネートおよびその製造方法

(57) **Abstract**: Disclosed is a process for producing an urethane compound, which comprises reacting a primary amine, urea and/or an N-unsubstituted carbamic acid ester and an alcohol with one another in the presence of a catalyst comprising a first metal compound represented by formula (1) and a second metal compound represented by formula (2). $M^1X^1_l$ (1) (In formula (1), $M^1$ represents a metal atom belonging to Period 4 in Groups 8 to 12; $X^1$ represents a ligand and/or a non-coordinating anion; and l represents the ratio of the atomic valency of $M^1$ to the number of valency of $X^1$.) $M^2X^2m$ (2) (In formula (2), $M^2$ represents a metal atom belonging to Periods 4 to 7 in Group 3 to 5, or a metal atom belonging to Period 6 in Group 15; $X^2$ represents a ligand and/or a non-coordinating anion; and m represents the ratio of the atomic valency of $M^2$ to the number of valency of $X^2$.)

(57) 要約: ウレタン化合物の製造方法は、１級アミンと、尿素および／またはＮ－無置換カルバミン酸エステルと、アルコールとを、式（１）で示される第１金属化合物および式（２）で示される第２金属化合物を含む触媒の存在下において反応させるウレタン化合物の製造方法。 $M^1X^1_l$ （１） （式中、$M^1$は、第８～１２族第４周期の金属原子を、$X^1$は、配位子および／または非配位性アニオンを、ｌは、$X^1$の価数に対する$M^1$の原子価の比を示す。） $M^2X^2m$ （２） （式中、$M^2$は、第３～５族第４～７周期の金属原子、または、第１５族第６周期の金属原子を、$X^2$は、配位子および／または非配位性アニオンを、ｍは、$X^2$の価数に対する$M^2$の原子価の比を示す。）

WO 2010/116871 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# ウレタン化合物およびその製造方法、および、イソシアネートおよびその製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、ウレタン化合物の製造方法、そのウレタン化合物の製造方法によって得られるウレタン化合物、そのウレタン化合物が用いられるイソシアネートの製造方法、および、そのイソシアネートの製造方法によって得られるイソシアネートに関する。

## 背景技術

[0002] 従来より、アルキルカルバメートなどのウレタン化合物は、医薬、農薬などの原料として、また、各種ファインケミカルズの原料として、さらには、アルコール類の分析試剤などとして、広範な用途を有する工業原料として、有用な有機化合物である。

[0003] また、このようなアルキルカルバメートは、近年、ホスゲンを用いないイソシアネートの製造原料とすることが種々検討されている。

[0004] すなわち、イソシアネートは、イソシアネート基を含む有機化合物であって、ポリウレタンの原料として広く用いられており、工業的には、アミンとホスゲンとの反応により製造されている（ホスゲン法）。

[0005] しかし、ホスゲンは毒性および腐食性が強く、取り扱いが不便であるため、近年、ホスゲン法に代わる経済的なイソシアネートの製造方法として、アミンと、尿素またはカルバミン酸エステルと、アルコールとを反応させて、ウレタン化合物を製造し、その後、得られたウレタン化合物を、熱分解することによってイソシアネートを製造することが、提案されている。

[0006] このようなウレタン化合物の製造方法としては、例えば、アニリンと尿素とベンジルアルコールとを、触媒として、亜鉛系触媒（亜鉛オクトエート）および錫系触媒（ジブチル錫ジラウレート）の存在下において反応させるこ

とにより、Ｎ－フェニルベンジルウレタンを得ることが、提案されている（例えば、下記特許文献１、実施例１６参照。）。

[0007] また、例えば、アニリンと尿素とシクロヘキサノールとを、触媒として、亜鉛系触媒（亜鉛オクトエート）および錫系触媒（錫オクトエート）の存在下において反応させることにより、ｏ－シクロヘキシル－Ｎ－フェニルウレタンを得ることも、提案されている（例えば、下記特許文献１、例３１参照。）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭５７－１１４５６１号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記特許文献１に記載の方法において、Ｎ－フェニルベンジルウレタンやｏ－シクロヘキシル－Ｎ－フェニルウレタンなどのウレタン化合物を高収率で得るためには、上記各成分を、高温の条件下において、長時間反応させることが必要である。そのため、コストの上昇が不可避であり、上記特許文献１に記載の方法は、工業的なウレタン化合物の製造には不向きである。

[0010] また、上記特許文献１に記載の方法では、アニリンなどの分子内にアミノ基を１つ有するアミノ化合物（モノアミン）から、分子内に１つのカルバメート基を有するウレタン化合物（モノカルバメート）を高収率で得ることができる。しかし、分子内にアミノ基を２つ以上有するアミノ化合物（ポリアミン）から、工業的に有用な分子内に２つ以上のカルバメート基を有するウレタン化合物（ポリカルバメート）を製造する場合には、対応するウレタン化合物を高収率で得ることができず、やはり、工業的なウレタン化合物の製造には不向きである。

[0011] 本発明の目的は、簡易な方法により、短時間、低コストかつ高収率で工業

的に有用なウレタン化合物を得ることができるウレタン化合物の製造方法、そのウレタン化合物の製造方法によって得られるウレタン化合物、そのウレタン化合物を用いて、工業的に有用なイソシアネートを製造することができるイソシアネートの製造方法、および、そのイソシアネートの製造方法により得られるイソシアネートを提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0012] 本発明のウレタン化合物の製造方法は、１級アミンと、尿素および／またはＮ－無置換カルバミン酸エステルと、アルコールとを、触媒の存在下において反応させるウレタン化合物の製造方法であって、前記触媒が、第１金属化合物および第２金属化合物を含み、前記第１金属化合物が、下記一般式（１）で示され、前記第２金属化合物が、下記一般式（２）で示されることを特徴としている。

[0013] $M^1X^1_l$ （１）

（式中、$M^1$は、周期律表第８～１２族第４周期の金属原子を、$X^1$は、配位子および／または非配位性アニオンを、ｌは、$X^1$の価数に対する$M^1$の原子価の比を示す。）

$M^2X^2_m$ （２）

（式中、$M^2$は、周期律表第３～５族第４～７周期の金属原子、または、周期律表第１５族第６周期の金属原子を、$X^2$は、配位子および／または非配位性アニオンを、ｍは、$X^2$の価数に対する$M^2$の原子価の比を示す。）

また、本発明のウレタン化合物の製造方法では、前記一般式（１）において、$M^1$が、鉄および亜鉛からなる群から選択される金属原子を示し、前記一般式（２）において、$M^2$が、チタン、ジルコニウム、ハフニウムおよびビスマスからなる群から選択される金属原子を示すことが好適である。

[0014] また、本発明のウレタン化合物の製造方法では、前記１級アミンが、下記一般式（３）で示され、前記Ｎ－無置換カルバミン酸エステルが、下記一般式（４）で示され、前記アルコールが、下記一般式（５）で示されることが好適である。

[0015] $R^1-(NH_2)_n$ （３）

（式中、$R^1$は、総炭素数１～１５の脂肪族炭化水素基、総炭素数３～１５の脂環含有炭化水素基、または、総炭素数６～１５の芳香環含有炭化水素基を、ｎは、１～６の整数を示す。）

$R^2O-CO-NH_2$ （４）

（式中、$R^2$は、総炭素数１～１６の脂肪族炭化水素基、または、総炭素数６～１６の芳香族炭化水素基を示す。）

$R^3-OH$ （５）

（式中、$R^3$は、総炭素数１～１６の脂肪族炭化水素基、または、総炭素数６～１６の芳香族炭化水素基を示す。）

また、本発明のウレタン化合物の製造方法では、上記一般式（１）および／または上記一般式（２）において、非配位性アニオンが、下記一般式（１０）で示されることが好適である。

[0016] $R^4SO_3^-$ （１０）

（式中、$R^4$は、置換基定数σが－０．１～＋０．７の範囲の値である置換基を示す。）

また、本発明のウレタン化合物の製造方法では、上記一般式（１０）において、$R^4$が、少なくとも１つのフッ素原子を含有する、総炭素数１～１６の脂肪族炭化水素基、または、総炭素数６～１６の芳香族炭化水素基であることが好適である。

[0017] また、本発明のウレタン化合物の製造方法では、上記一般式（３）において、ｎが、２であることが好適である。

[0018] また、本発明のウレタン化合物の製造方法では、上記一般式（３）において、$R^1$が、総炭素数３～１５の脂環含有炭化水素基、または、総炭素数６～１５の芳香環含有炭化水素基であることが好適である。

[0019] また、本発明のウレタン化合物の製造方法では、前記触媒の配合量が、前記１級アミン１モルに対して、０．０００００１～０．１モルであることが好適である。

[0020] また、本発明のウレタン化合物の製造方法では、前記第１金属化合物と前記第２金属化合物との配合割合は、前記第１金属化合物１モルに対して、前記第２金属化合物が、０．００１～１０００モルであることが好適である。

[0021] また、本発明は、上記したウレタン化合物の製造方法によって、ウレタン化合物を製造する工程と、得られたウレタン化合物を、熱分解してイソシアネートを製造する工程とを備えている、イソシアネートの製造方法をも含んでいる。

[0022] また、本発明は、上記したウレタン化合物の製造方法により得られる、ウレタン化合物をも含んでいる。

[0023] また、本発明は、上記したイソシアネートの製造方法により得られる、イソシアネートをも含んでいる。

## 発明の効果

[0024] 本発明のウレタン化合物の製造方法によれば、簡易な方法により、短時間、低コストかつ高収率で工業的に有用なウレタン化合物を得ることができる。そのため、本発明は、ウレタン化合物の工業的な製造方法として、好適に用いることができる。

[0025] また、本発明のイソシアネートの製造方法によれば、ポリウレタンの原料として工業的に有用なポリイソシアネートを、簡易かつ効率的に製造することができる。

## 発明を実施するための形態

[0026] まず、本発明のウレタン化合物（カルバメートまたはカルバミン酸エステルとも称される。）の製造方法について詳述する。本発明のウレタン化合物の製造方法は、１級アミンと、尿素および／またはＮ－無置換カルバミン酸エステルと、アルコールとを、触媒の存在下において反応させる。

[0027] 本発明で用いられる１級アミンは、１級のアミノ基を１つ以上有するアミノ基含有有機化合物であって、例えば、下記一般式（３）で示される。

[0028] $R^1-(NH_2)_n$ （３）

（式中、$R^1$は、総炭素数１～１５の脂肪族炭化水素基、総炭素数３～１５の

脂環含有炭化水素基、または、総炭素数６～１５の芳香環含有炭化水素基を、ｎは、１～６の整数を示す。）

上記式（３）中、$R^1$は、総炭素数１～１５の脂肪族炭化水素基、総炭素数３～１５の脂環含有炭化水素基、および、総炭素数６～１５の芳香環含有炭化水素基から選択されるが、$R^1$は、その炭化水素基中に、例えば、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合などの安定な結合を含んでいてもよく、また、安定な官能基（後述）で置換されていてもよい。

[0029] $R^1$において、総炭素数１～１５の脂肪族炭化水素基としては、例えば、１～６価の、直鎖状または分岐状の総炭素数１～１５の脂肪族炭化水素基などが挙げられる。

[0030] 上記式（３）において、$R^1$が総炭素数１～１５の脂肪族炭化水素基である１級アミンとしては、例えば、総炭素数１～１５の脂肪族アミンなどが挙げられる。

[0031] そのような脂肪族アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ｉｓｏ－プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ｎ－オクチルアミン、２－エチルヘキシルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミンなどの直鎖状または分岐状の脂肪族１級モノアミン、例えば、１，２－ジアミノエタン、１，３－ジアミノプロパン、１，４－ジアミノブタン（１，４－テトラメチレンジアミン）、１，５－ジアミノペンタン（１，５－ペンタメチレンジアミン）、１，６－ジアミノヘキサン（１，６－ヘキサメチレンジアミン）、１，７－ジアミノヘプタン、１，８－ジアミノオクタン、１，９－ジアミノノナン、１，１０－ジアミノデカン、１，１２－ジアミノドデカン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミンなどの脂肪族１級ジアミン、例えば、１，２，３－トリアミノプロパン、トリアミノヘキサン、トリアミノノナン、トリアミノドデカン、１，８－ジアミノ－４－アミノメチルオクタン、１，３，６－トリアミノヘキサン、１，６，１１－トリアミノウンデカン、３

ーアミノメチルー１，６ージアミノヘキサンなどの脂肪族１級トリアミンなどが挙げられる。

[0032] Ｒ[1]において、総炭素数３～１５の脂環含有炭化水素基としては、例えば、１～６価の、総炭素数３～１５の脂環含有炭化水素基などが挙げられる。

[0033] なお、脂環含有炭化水素基は、その炭化水素基中に１つ以上の脂環式炭化水素を含有していればよく、例えば、その脂環式炭化水素に、例えば、脂肪族炭化水素基などが結合していてもよい。このような場合には、１級アミンにおけるアミノ基は、脂環式炭化水素に直接結合していてもよく、脂環式炭化水素に結合される脂肪族炭化水素基に結合していてもよく、その両方であってもよい。

[0034] 上記式（３）において、Ｒ[1]が総炭素数３～１５の脂環含有炭化水素基である１級アミンとしては、例えば、総炭素数３～１５の脂環族アミンなどが挙げられる。

[0035] そのような脂環族アミンとしては、例えば、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、水添トルイジンなどの脂環族１級モノアミン、例えば、ジアミノシクロブタン、イソホロンジアミン（３ーアミノメチルー３，５，５ートリメチルシクロヘキシルアミン）、１，２ージアミノシクロヘキサン、１，３ージアミノシクロヘキサン、１，４ージアミノシクロヘキサン、１，３ービス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４ービス（アミノメチル）シクロヘキサン、４，４’ーメチレンビス（シクロヘキシルアミン）、２，５ービス（アミノメチル）ビシクロ［２，２，１］ヘプタン、２，６ービス（アミノメチル）ビシクロ［２，２，１］ヘプタン、水添２，４ートリレンジアミン、水添２，６ートリレンジアミンなどの脂環族１級ジアミン、例えば、トリアミノシクロヘキサンなどの脂環族１級トリアミンなどが挙げられる。

[0036] Ｒ[1]において、総炭素数６～１５の芳香環含有炭化水素基としては、例えば、１～６価の、総炭素数６～１５の芳香環含有炭化水素基などが挙げられる。

[0037] なお、芳香環含有炭化水素基は、その炭化水素基中に１つ以上の芳香族炭化水素を含有していればよく、例えば、その芳香族炭化水素に、例えば、脂肪族炭化水素基などが結合していてもよい。このような場合には、１級アミンにおけるアミノ基は、芳香族炭化水素に直接結合していてもよく、芳香族炭化水素に結合される脂肪族炭化水素基に結合していてもよく、その両方であってもよい。

[0038] 上記式（３）において、$R^1$が総炭素数６～１５の芳香環含有炭化水素基である１級アミンとしては、例えば、総炭素数６～１５の芳香族アミン、総炭素数６～１５の芳香脂肪族アミンなどが挙げられる。

[0039] そのような芳香族アミンとしては、例えば、アニリン、ｏ－トルイジン（２－メチルアニリン）、ｍ－トルイジン（３－メチルアニリン）、ｐ－トルイジン（４－メチルアニリン）、２，３－キシリジン（２，３－ジメチルアニリン）、２，４－キシリジン（２，４－ジメチルアニリン）、２，５－キシリジン（２，５－ジメチルアニリン）、２，６－キシリジン（２，６－ジメチルアニリン）、３，４－キシリジン（３，４－ジメチルアニリン）、３，５－キシリジン（３，５－ジメチルアニリン）、１－ナフチルアミン、２－ナフチルアミンなどの芳香族１級モノアミン、例えば、２，４－トリレンジアミン（２，４－ジアミノトルエン）、２，６－トリレンジアミン（２，６－ジアミノトルエン）、４，４’－ジフェニルメタンジアミン、２，４’－ジフェニルメタンジアミン、２，２’－ジフェニルメタンジアミン、４，４’－ジフェニルエーテルジアミン、２－ニトロジフェニル－４，４’－ジアミン、２，２’－ジフェニルプロパン－４，４’－ジアミン、３，３’－ジメチルジフェニルメタン－４，４’－ジアミン、４，４’－ジフェニルプロパンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、ナフチレン－１，４－ジアミン、ナフチレン－１，５－ジアミン、３，３’－ジメトキシジフェニル－４，４’－ジアミンなどの芳香族１級ジアミンなどが挙げられる。

[0040] そのような芳香脂肪族アミンとしては、例えば、ベンジルアミンなどの芳

香脂肪族１級モノアミン、例えば、１，３－ビス（アミノメチル）ベンゼン、１，４－ビス（アミノメチル）ベンゼン、１，３－テトラメチルキシリレンジアミン（１，３－ジ（２－アミノ－２－メチルエチル）ベンゼン）、１，４－テトラメチルキシリレンジアミン（１，４－ビス（２－アミノ－２－メチルエチル）ベンゼン）などの芳香脂肪族１級ジアミンなどが挙げられる。

[0041] 上記式（３）において、$R^1$に置換していてもよい官能基としては、例えば、ニトロ基、水酸基、メルカプト基、オキソ基、チオキソ基、シアノ基、カルボキシ基、アルコキシーカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの総炭素数２～４のアルコキシカルボニル基）、スルホ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など）、低級アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ｉｓｏ－ブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基など）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基など）、ハロゲノフェノキシ基（例えば、ｏ－、ｍ－またはｐ－クロロフェノキシ基、ｏ－、ｍ－またはｐ－ブロモフェノキシ基など）、低級アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ｎ－プロピルチオ基、ｉｓｏ－プロピルチオ基、ｎ－ブチルチオ基、ｔｅｒｔ－ブチルチオ基など）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基など）、低級アルキルスルフィニル基（例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基など）、低級アルキルスルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基など）、アリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニルなど）、低級アシル基（例えば、ホルミル基、アセチル基など）、アリールカルボニル基（例えば、ベンゾイル基など）などが挙げられる。

[0042] これらの官能基は、上記式（３）において、$R^1$に複数置換していてもよく、また、官能基が$R^1$に複数置換する場合には、各官能基は、互いに同一であっても、それぞれ異なっていてもよい。

[0043] 上記式（３）において、ｎは、例えば、１～６の整数を示し、好ましくは

、１または２を示し、より好ましくは、２を示す。

[0044] これら１級アミンは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0045] １級アミンとして、好ましくは、上記式（３）において、$R^1$が総炭素数３～１５の脂環含有炭化水素基である１級アミン、$R^1$が総炭素数６～１５の芳香環含有炭化水素基である１級アミンが挙げられ、より具体的には、総炭素数３～１５の脂環族アミン、総炭素数６～１５の芳香族アミン、総炭素数６～１５の芳香脂肪族アミンが挙げられる。

[0046] また、１級アミンとして、工業的に用いられるイソシアネートの製造原料となるものも好ましく、そのような１級アミンとして、例えば、１，５－ジアミノペンタン（１，５－ペンタメチレンジアミン）、１，６－ジアミノヘキサン、イソホロンジアミン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、２，５－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２，２，１］ヘプタン、２，６－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２，２，１］ヘプタン、２，４－トリレンジアミン（２，４－ジアミノトルエン）、２，６－トリレンジアミン（２，６－ジアミノトルエン）、４，４’－ジフェニルメタンジアミン、２，４’－ジフェニルメタンジアミン、２，２’－ジフェニルメタンジアミン、ナフチレン－１，５－ジアミン、１，３－ビス（アミノメチル）ベンゼン、１，４－ビス（アミノメチル）ベンゼン、１，３－テトラメチルキシリレンジアミン、１，４－テトラメチルキシリレンジアミンなどが挙げられ、とりわけ好ましくは、１，５－ジアミノペンタン（１，５－ペンタメチレンジアミン）、イソホロンジアミン、２，４－トリレンジアミン（２，４－ジアミノトルエン）、２，６－トリレンジアミン（２，６－ジアミノトルエン）、４，４’－ジフェニルメタンジアミン、２，４’－ジフェニルメタンジアミン、２，２’－ジフェニルメタンジアミン、ナフチレン－１，５－ジアミン、１，３－ビス（アミノメチル）ベンゼン、１，４－ビス（アミノメチル）ベンゼン、１，３－テトラメチルキシリレンジアミン、１，４－テトラメチルキシリレンジアミンが挙げられる。

[0047] 本発明で用いられるＮ－無置換カルバミン酸エステルは、カルバモイル基における窒素原子が官能基により置換されていない（すなわち、窒素原子が、２つの水素原子と、１つの炭素原子とに結合する）カルバミン酸エステルであって、例えば、下記一般式（４）で示される。

[0048] $R^2O-CO-NH_2$ （４）

（式中、$R^2$は、総炭素数１～１６の脂肪族炭化水素基、または、総炭素数６～１６の芳香族炭化水素基を示す。）

上記式（４）中、$R^2$において、総炭素数１～１６の脂肪族炭化水素基としては、例えば、総炭素数１～１６のアルキル基などが挙げられる。

[0049] アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ｉｓｏ－プロピル、ブチル、ｉｓｏ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ペンチル、ｉｓｏ－ペンチル、ｓｅｃ－ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、２－エチルヘキシル、ノニル、デシル、イソデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシルなどが挙げられる。

[0050] 上記式（４）において、$R^2$が総炭素数１～１６の脂肪族炭化水素基であるＮ－無置換カルバミン酸エステルとしては、例えば、カルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル、カルバミン酸プロピル、カルバミン酸ｉｓｏ－プロピル、カルバミン酸ブチル、カルバミン酸ｉｓｏ－ブチル、カルバミン酸ｓｅｃ－ブチル、カルバミン酸ｔｅｒｔ－ブチル、カルバミン酸ペンチル、カルバミン酸ｉｓｏ－ペンチル、カルバミン酸ｓｅｃ－ペンチル、カルバミン酸ヘキシル、カルバミン酸ヘプチル、カルバミン酸オクチル、カルバミン酸２－エチルヘキシル、カルバミン酸ノニル、カルバミン酸デシル、カルバミン酸イソデシル、カルバミン酸ドデシル、カルバミン酸テトラデシル、カルバミン酸ヘキサデシルなどが挙げられる。

[0051] 上記式（４）中、$R^2$において、総炭素数６～１６の芳香族炭化水素基としては、例えば、総炭素数６～１６のアリール基などが挙げられる。

[0052] アリール基としては、例えば、フェニル、トリル、キシリル、ビフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルなどが挙げられる。

[0053] 上記式（４）において、$R^2$が総炭素数６～１６の芳香族炭化水素基であるＮ－無置換カルバミン酸エステルとしては、例えば、カルバミン酸フェニル、カルバミン酸トリル、カルバミン酸キシリル、カルバミン酸ビフェニル、カルバミン酸ナフチル、カルバミン酸アントリル、カルバミン酸フェナントリルなどが挙げられる。

[0054] これらＮ－無置換カルバミン酸エステルは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0055] Ｎ－無置換カルバミン酸エステルとして、好ましくは、上記式（４）において、$R^2$が総炭素数１～１６の脂肪族炭化水素基であるＮ－無置換カルバミン酸エステル、より好ましくは、$R^2$が総炭素数２～１２の脂肪族炭化水素基であるＮ－無置換カルバミン酸エステルが挙げられる。

[0056] 本発明で用いられるアルコールは、例えば、１～３級の１価のアルコールであって、例えば、下記式（５）で示される。

[0057] $R^3-OH$ （５）

（式中、$R^3$は、総炭素数１～１６の脂肪族炭化水素基、または、総炭素数６～１６の芳香族炭化水素基を示す。）

上記式（５）中、$R^3$において、総炭素数１～１６の脂肪族炭化水素基としては、例えば、上記したアルキル基などが挙げられる。

[0058] 上記式（５）において、$R^3$が総炭素数１～１６の脂肪族炭化水素基であるアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ｉｓｏ－プロパノール、ブタノール、ｉｓｏ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ペンタノール、ｉｓｏ－ペンタノール、ｓｅｃ－ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール（１－オクタノール）、２－エチルヘキサノール、ノナノール、デカノール、イソデカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノールなどが挙げられる。

[0059] 上記式（５）中、$R^3$において、総炭素数６～１６の芳香族炭化水素基としては、例えば、上記したアリール基などが挙げられる。

[0060] 上記式（５）において、$R^3$が総炭素数６～１６の芳香族炭化水素基であるアルコールとしては、例えば、フェノール、ヒドロキシトルエン、ヒドロキシキシレン、ビフェニルアルコール、ナフタレノール、アントラセノール、フェナントレノールなどが挙げられる。

[0061] これらアルコールは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0062] アルコールとして、好ましくは、上記式（５）において、$R^3$が炭素数１～１６の脂肪族炭化水素基であるアルコール、より好ましくは、$R^3$が炭素数２～１２の脂肪族炭化水素基であるアルコールが挙げられる。

[0063] 本発明において、触媒は、第１金属化合物と、第２金属化合物とを含んでいる。

[0064] 第１金属化合物は、下記一般式（１）で示される。

[0065] $M^1X^1_l$ （１）

（式中、$M^1$は、周期律表第８～１２族第４周期の金属原子を、$X^1$は、配位子および／または非配位性アニオンを、ｌは、$X^1$の価数に対する$M^1$の原子価の比を示す。）

上記式（１）中、$M^1$としては、周期律表第８～１２族第４周期（ＩＵＰＡＣ Ｐｅｒｉｏｄｉｃ Ｔａｂｌｅ ｏｆ ｔｈｅ Ｅｌｅｍｅｎｔｓ（ｖｅｒｓｉｏｎ ｄａｔｅ ２２ Ｊｕｎｅ ２００７）に従う。以下同じ。）の金属原子が挙げられる。

[0066] このような金属原子として、より具体的には、鉄（周期律表第８族第４周期）、コバルト（周期律表第９族第４周期）、ニッケル（周期律表第１０族第４周期）、銅（周期律表第１１族第４周期）、亜鉛（周期律表第１２族第４周期）が挙げられる。

[0067] 金属原子として、好ましくは、鉄（周期律表第８族第４周期）、亜鉛（周期律表第１２族第４周期）が挙げられる。

[0068] 上記式（１）中、$X^1$において、配位子は、上記した金属原子に配位する原子団であって、より具体的には、例えば、炭化水素基（例えば、$CH_3$－（以下、Ｍｅと略する場合がある。）、$C_2H_5$－（以下、Ｅｔと略する場合があ

る。）、$C_3H_7$－、ｉｓｏ－$C_3H_7$－、$C_4H_9$－、ｉｓｏ－$C_4H_9$－、ｓｅｃ－$C_4H_9$－、ｔｅｒｔ－$C_4H_9$－、$C_5H_{11}$－、$C_5H_5$－など）、アルコキシ基（例えば、$CH_3O$－、$C_2H_5O$－（以下、ＥｔＯと略する場合がある。）、$C_3H_7O$－、ｉｓｏ－$C_3H_7O$－（以下、ｉＰｒＯと略する場合がある。）、$C_4H_9O$－（以下、ｎＢｕＯと略する場合がある。）、ｉｓｏ－$C_4H_9O$－、ｓｅｃ－$C_4H_9O$－、ｔｅｒｔ－$C_4H_9O$－（以下、ｔＢｕＯと略する場合がある。）、$C_5H_{11}O$－など）、アミノ基（$NH_2$－）、２級アミノ基（例えば、$CH_3NH$－、$C_2H_5NH$－、$C_3H_7NH$－、ｉｓｏ－$C_3H_7NH$－、$C_4H_9NH$－、ｉｓｏ－$C_4H_9NH$－、ｓｅｃ－$C_4H_9NH$－、ｔｅｒｔ－$C_4H_9NH$－、$C_5H_{11}NH$－など）、３級アミノ基（例えば、$(CH_3)_2N$－、$(C_2H_5)_2N$－、$(C_3H_7)_2N$－、$(C_4H_9)_2N$－、$(C_5H_{11})_2N$－など）、アシルオキシ基（例えば、脂肪族アシルオキシ基（例えば、$CH_3COO$－（以下、ＡｃＯと略する場合がある。）、$C_2H_5COO$－、$C_3H_7COO$－、ｉｓｏ－$C_3H_7COO$－、$C_4H_9COO$－、ｉｓｏ－$C_4H_9COO$－、ｓｅｃ－$C_4H_9COO$－、ｔｅｒｔ－$C_4H_9COO$－、$C_5H_{11}COO$－、$C_6H_{13}COO$－、$C_7H_{15}COO$－、$C_8H_{17}COO$－、$C_9H_{19}COO$－、$C_{10}H_{21}COO$－、$C_{11}H_{23}COO$－、$C_{12}H_{25}COO$－、$C_{13}H_{27}COO$－、$C_{14}H_{29}COO$－、$C_{15}H_{31}COO$－、$C_{16}H_{33}COO$－、$C_{17}H_{35}COO$－、$C_{18}H_{37}COO$－、$(COO-)_2$など）、芳香環含有アシルオキシ基（例えば、$C_6H_5COO$－（以下、ＢｚＯと略する場合がある。）、$CH_3C_6H_4COO$－など）、ハロゲン置換アシルオキシ基（例えば、$CF_3COO$－、$C_2F_5COO$－、$C_3F_7COO$－、$C_4F_9COO$－など）など）、アセチルアセトナート（以下、（ａｃａｃ）と略する場合がある。）、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など）、硫酸イオン（$SO_4^{2-}$）、酸化物イオン（$O^{2-}$）、水酸化物イオン（$OH^-$）、硝酸イオン（$NO_3^{2-}$）、リン酸イオン（$PO_4^{3-}$）、炭酸イオン（$CO_3^{2-}$）、シアン化物イオン（$CN^-$）、チオシアン酸イオン（$SCN^-$）アミド配位子（例えば、［$N(SiMe_3)_2$］など）、カルベン配位子などが挙

げられる。

[0069] 上記式（１）中、$X^1$において、非配位性アニオンは、金属原子に配位しないか、または、中性のルイス塩基によって置換される程度にわずかに配位するアニオンとして定義される。

[0070] このような非配位性アニオンとしては、例えば、非配位性の硫黄含有アニオン（スルホネート含有アニオン）、酸素含有アニオン（パーオキシ含有アニオン）、リン含有アニオン（ホスフェート含有アニオン）、ホウ素含有アニオン（ボレート含有アニオン）などが挙げられる。

[0071] 硫黄含有アニオンとしては、例えば、下記一般式（１０）で示される非配位性アニオンが挙げられる。

[0072] $R^4SO_3^-$ （１０）

（式中、$R^4$は、置換基定数σが－０．１～＋０．７の範囲の値である置換基を示す。）

上記式（５）中、置換基定数σは、Ｃｈａｒｔｏｎにより、Ｈａｍｍｅｔの置換基定数から拡張され、定義された、置換基の電子吸引性の強度を示す定数（Ｃｈａｒｔｏｎ，Ｍ．Ｐｒｏｇ．Ｐｈｙｓ．Ｏｒｇ，Ｃｈｅｍ．１９８１，１３，１１９参照。）であって、置換基に固有の無次元の数値である。

[0073] 置換基定数σが－０．１～＋０．７の範囲の値である置換基$R^4$として、例えば、$CH_3$－、$C_2H_5$－、$C_3H_7$－、ｉｓｏ－$C_3H_7$－、$C_4H_9$－、ｉｓｏ－$C_4H_9$－、ｓｅｃ－$C_4H_9$－、ｔｅｒｔ－$C_4H_9$－、$C_5H_{11}$－、ｉｓｏ－$C_5H_{11}$－、ｓｅｃ－$C_5H_{11}$－、$C_6H_{13}$－、$C_7H_{15}$－、$C_8H_{17}$－、$C_9H_{19}$－、$C_{10}H_{21}$－、$C_{11}H_{23}$－、$C_{12}H_{25}$－、$C_{13}H_{27}$－、$C_{14}H_{29}$－、$C_{15}H_{31}$－、$C_{16}H_{33}$－、$C_6H_5$－、２－（$CH_3$）$C_6H_4$－、３－（$CH_3$）$C_6H_4$－、４－（$CH_3$）$C_6H_4$－、２，３－（$CH_3$）$_2C_6H_3$－、２，４－（$CH_3$）$_2C_6H_3$－、２，５－（$CH_3$）$_2C_6H_3$－、２，６－（$CH_3$）$_2C_6H_3$－、３，４－（$CH_3$）$_2C_6H_3$－、３，５－（$CH_3$）$_2C_6H_3$－、３，６－（$CH_3$）$_2C_6H_3$－などが挙げられる。

[0074] 置換基定数σが－０．１～＋０．７の範囲の値である置換基$R^4$として、好ましくは、上記した置換基$R^4$において、少なくとも１つのフッ素原子を含有する、総炭素数１～１６の脂肪族炭化水素基、または、総炭素数６～１６の芳香族炭化水素基が挙げられ、例えば、$CH_2F$－、$CHF_2$－、$CF_3$－、$CH_2FCH_2$－、$CHF_2CH_2$－、$CF_3CH_2$－、$CH_3CHF$－、$CH_3CF_2$－、$CH_2FCHF$－、$CHF_2CHF$－、$CF_3CHF$－、$CH_2FCF_2$－、$CHF_2CF_2$－、$C_2F_5$－、$C_3F_7$－、$C_4F_9$－、ｉｓｏ－$C_4F_9$－、ｓｅｃ－$C_4F_9$－、ｔｅｒｔ－$C_4F_9$－、$C_5F_{11}$－、ｉｓｏ－$C_5F_{11}$－、ｓｅｃ－$C_5F_{11}$－、$C_6F_{13}$－、$C_7F_{15}$－、$C_8F_{17}$－、$C_9F_{19}$－、$C_{10}F_{21}$－、$C_{11}F_{23}$－、$C_{12}F_{25}$－、$C_{13}F_{27}$－、$C_{14}F_{29}$－、$C_{15}F_{31}$－、$C_{16}F_{33}$－、２－Ｆ－$C_6H_4$－、３－Ｆ－$C_6H_4$－、４－Ｆ－$C_6H_4$－、$C_6F_5$－、２－（$CF_3$）$C_6H_4$－、３－（$CF_3$）$C_6H_4$－、４－（$CF_3$）$C_6H_4$－、２，３－（$CF_3$）$_2C_6H_3$－、２，４－（$CF_3$）$_2C_6H_3$－、２，５－（$CF_3$）$_2C_6H_3$－、２，６－（$CF_3$）$_2C_6H_3$－、３，４－（$CF_3$）$_2C_6H_3$－、３，５－（$CF_3$）$_2C_6H_3$－、３，６－（$CF_3$）$_2C_6H_3$－などが挙げられる。

[0075] 硫黄含有アニオンとして、より具体的には、例えば、パーフルオロアルキルスルホネートアニオン（例えば、$OSO_2CF_3^-$（以下、ＯＴｆ$^-$と略する場合がある。）、$OSO_2C_2F_5^-$、$OSO_2C_3F_7^-$、$OSO_2C_4F_9^-$など）、アリールスルホネートアニオン（$OSO_2C_6H_4CH_3^-$、$OSO_2C_6H_5^-$など）などが挙げられる。

[0076] 酸素含有アニオンとしては、例えば、パークロレートアニオン（$ClO_4^-$）などが挙げられる。

[0077] リン含有アニオンとしては、例えば、ヘキサフルオロホスフェートアニオン（$PF_6^-$）などが挙げられる。

[0078] ホウ素含有アニオンとしては、例えば、テトラフルオロボレートアニオン（$BF_4^-$）、テトラフェニルボレートアニオン、テトラ（ｐ－トリル）ボレートアニオン、テトラ（ｏ－トリル）ボレートアニオン、テトラキス（ｏ，

ｐ－ジメチルフェニル）ボレートアニオン、テトラキス（ｍ，ｍ－ジメチルフェニル）ボレートアニオン、テトラキス［ｐ－（トリフルオロメチル）フェニル］ボレートアニオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオン（Ｂ（$C_6F_5$）$_4^-$）、テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボレートアニオン（Ｂ［３，５－（$CF_3$）$_2C_6H_3$］$_4^-$）などが挙げられる。

[0079] 非配位性アニオンとして、好ましくは、パーフルオロアルキルスルホネートアニオン、アリールスルホネートアニオン、ヘキサフルオロホスフェートアニオン、テトラフルオロボレートアニオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオン、テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボレートアニオンが挙げられ、より好ましくは、パーフルオロアルキルスルホネートアニオンが挙げられる。

[0080] 上記式（１）中、$X^1$として、好ましくは、非配位性アニオンが挙げられる。

[0081] 上記式（１）中、ｌは、$X^1$の価数に対する$M^1$の原子価の比を示す。

[0082] なお、価数は、原子または原子団の、原子価またはイオン電荷を示す数値である。

[0083] 上記式（１）において、ｌが２以上である場合（すなわち、１つの$M^1$に対する$X^1$が２つ以上である場合）には、各$X^1$は、互いに同一であっても、それぞれ異なっていてもよい。

[0084] このような第１金属化合物として、より具体的には、例えば、Ｚｎ（ＯＴｆ）$_2$（トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛）、Ｚｎ（$OSO_2C_6H_4CH_3$）$_2$、$ZnSO_4$、ＺｎＯ、Ｚｎ（ＯＡｃ）$_2$、Ｚｎ（$OCOCF_3$）$_2$、Ｚｎ（$OCOC_7H_{15}$）$_2$、Ｚｎ（$OCOC_{17}H_{35}$）$_2$、Ｚｎ（ＯＢｚ）$_2$、$ZnCl_2$、$ZnBr_2$、Ｚｎ（ａｃａｃ）$_2$、$ZnEt_2$、$FeCl_2$（塩化鉄（ＩＩ））などが挙げられる。

[0085] これら第１金属化合物は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0086] 第１金属化合物として、好ましくは、Ｚｎ（ＯＴｆ）$_2$（トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛）、ＦｅＣｌ$_2$（塩化鉄（ＩＩ））が挙げられる。

[0087] 本発明において、第２金属化合物は、下記一般式（２）で示される。

[0088] $M^2X^2m$ （２）

（式中、$M^2$は、周期律表第３～５族第４～７周期の金属原子、または、周期律表第１５族第６周期の金属原子を、$X^2$は、配位子および／または非配位性アニオンを、ｍは、$X^2$の価数に対する$M^2$の原子価の比を示す。）

上記式（２）中、$M^2$としては、周期律表第３～５族第４～７周期の金属原子、周期律表第１５族第６周期が挙げられ、好ましくは、周期律表第４～５族第４～６周期の金属原子、周期律表第１５族第６周期が挙げられる。

[0089] このような金属原子として、より具体的には、例えば、チタン、ジルコニウム、ハフニウム（以上、周期律表第４族第４～６周期）、バナジウム、ニオブ、タンタル（以上、周期律表第５族第４～６周期）、ビスマス（周期律表第１５族第６周期）などが挙げられる。

[0090] 金属原子として、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム（以上、周期律表第４族第４～６周期）、ビスマス（周期律表第１５族第６周期）が挙げられる。

[0091] 上記式（２）中、$X^2$において、配位子としては、上記した配位子と同様の配位子が挙げられる。

[0092] 上記式（２）中、$X^2$において、非配位性アニオンとしては、上記した非配位性アニオンと同様の非配位性アニオンが挙げられる。

[0093] 上記式（２）中、$X^2$として、好ましくは、配位子が挙げられる。

[0094] 上記式（２）中、ｍは、$X^2$の価数に対する$M^2$の原子価の比を示す。

[0095] 上記式（２）において、ｍが２以上である場合（すなわち、１つの$M^2$に対する$X^2$が２つ以上である場合）には、各$X^2$は、互いに同一であっても、それぞれ異なっていてもよい。

[0096] このような第２金属化合物として、より具体的には、例えば、Ｔｉ（ＯｉＰｒ）$_4$（チタンテトライソプロポキシド）、Ｔｉ（ＯｎＢｕ）$_4$（チタンテ

トラノルマルブトキシド）、$TiCl_4$、$Ti(NMe_2)_4$、$Zr(OEt)_4$（ジルコニウムテトラエトキシド）、$Zr(NMe_2)_4$、$ZrCl_4$、$Hf(OtBu)_4$、$HfCl_4$、$VCl_3$、$NbCl_5$、$Ta[(NMe)_2]_5$、$Sc(OAc)_3$、$Y(OiPr)_3$、$La(OiPr)_3$、$La(OAc)_3$、$Yb[N(SiMe_3)_2]_3$、$Sm[N(SiMe_3)_2]_3$、$Sm(OAc)_3$、$Bi(OAc)_3$（酢酸ビスマス）、$BiCl_3$などが挙げられる。

[0097] これら第２金属化合物は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0098] 第２金属化合物として、好ましくは、$Ti(OiPr)_4$（チタンテトライソプロポキシド）、$Zr(OEt)_4$（ジルコニウムテトラエトキシド）、$Bi(OAc)_3$（酢酸ビスマス）が挙げられる。

[0099] 触媒における第１金属化合物と第２金属化合物との配合割合は、第１金属化合物１モルに対して、第２金属化合物が、例えば、０．００１～１０００モル、好ましくは、０．００５～２００モル、より好ましくは、０．０１～１００モルである。

[0100] このような触媒は、第１金属化合物と第２金属化合物とを予め混合して添加することができ、また、第１金属化合物と第２金属化合物とを混合せずに別々に添加することもできる。

[0101] そして、本発明のウレタン化合物の製造方法では、上記した１級アミンと、尿素および／またはＮ－無置換カルバミン酸エステルと、アルコールとを配合し、上記した触媒の存在下（第１金属化合物および第２金属化合物の同時存在下）、好ましくは液相で反応させる。

[0102] １級アミンと、尿素および／またはＮ－無置換カルバミン酸エステルと、アルコールとの配合割合は、特に制限はなく、比較的広範囲において適宜選択することができる。

[0103] 通常は、尿素およびＮ－無置換カルバミン酸エステルの配合量、および、アルコールの配合量が、１級アミンのアミノ基に対して等モル以上あればよく、そのため、尿素および／または上記したＮ－無置換カルバミン酸エステ

ルや、アルコールそのものを、この反応における反応溶媒として用いることもできる。

[0104] なお、尿素および／または上記したＮ－無置換カルバミン酸エステルや、アルコールを反応溶媒として兼用する場合には、必要に応じて過剰量の尿素および／または上記したＮ－無置換カルバミン酸エステルやアルコールが用いられるが、過剰量が多いと、反応後の分離工程での消費エネルギーが増大するので、工業生産上、不適となる。

[0105] そのため、尿素および／または上記したＮ－無置換カルバミン酸エステルの配合量は、ウレタン化合物の収率を向上させる観点から、１級アミンのアミノ基１つに対して、０．５～２０倍モル、好ましくは、１～１０倍モル、さらに好ましくは、１～５倍モル程度であり、アルコールの配合量は、１級アミンのアミノ基１つに対して、０．５～１００倍モル、好ましくは、１～２０倍モル、さらに好ましくは、１～１０倍モル程度である。

[0106] また、触媒の配合量としては、１級アミン１モルに対して、第１金属化合物が、例えば、０．００００１～０．１モル、好ましくは、０．００００２５～０．０２５モルであり、第２金属化合物が、例えば、０．００００１～０．１モル、好ましくは、０．０００００２５～０．０２５モルである。

[0107] このような場合には、触媒の配合量としては、１級アミン１モルに対して、第１金属化合物および第２金属化合物の総量が、例えば、０．０００００１～０．１モル、好ましくは、０．００００５～０．０５モルである。

[0108] 触媒の配合量がこれより多くても、それ以上の顕著な反応促進効果が見られない反面、配合量の増大によりコストが上昇する場合がある。一方、配合量がこれより少ないと、反応促進効果が得られない場合がある。

[0109] なお、触媒の添加方法は、一括添加、連続添加および複数回の断続分割添加のいずれの添加方法でも、反応活性に影響を与えることがなく、特に制限されることはない。

[0110] また、この反応において、反応溶媒は必ずしも必要ではないが、例えば、反応原料が固体の場合や反応生成物が析出する場合には、反応溶媒を配合す

ることにより操作性を向上させることができる。

[0111] このような反応溶媒は、反応原料である１級アミン、尿素および／またはＮ－無置換カルバミン酸エステル、および、アルコールと、反応生成物であるウレタン化合物などに対して不活性であるか反応性に乏しいものであれば、特に制限されるものではなく、例えば、脂肪族炭化水素類（例えば、ヘキサン、ペンタン、石油エーテル、リグロイン、シクロドデカン、デカリン類など）、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、ブチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、テトラリン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、メチルナフタレン、クロロナフタレン、ジベンジルトルエン、トリフェニルメタン、フェニルナフタレン、ビフェニル、ジエチルビフェニル、トリエチルビフェニルなど）、エーテル類（例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、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、エチレングリコールジブチルエーテル、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など）、ニトリル類（例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アジポニトリル、ベンゾニトリルなど）、脂肪族ハロゲン化炭化水素類（例えば、塩化メチレン、クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、１，２－ジクロロプロパン、１，４－ジクロロブタンなど）、アミド類（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）、ニトロ化合物類（例えば、ニトロメタン、ニトロベンゼンなど）や、Ｎ－メチルピロリジノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

[0112] これら反応溶媒のなかでは、経済性、操作性などを考慮すると、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類が好ましく用いられる。また、このような反応溶媒は、単独もしくは２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0113] また、反応溶媒の配合量は、目的生成物のウレタン化合物が溶解する程度の量であれば特に制限されるものではないが、工業的には、反応液から反応

溶媒を回収する必要があるため、その回収に消費されるエネルギーをできる限り低減し、かつ、配合量が多いと、反応基質濃度が低下して反応速度が遅くなるため、できるだけ少ない方が好ましい。より具体的には、１級アミン１質量部に対して、通常、０．１～５００質量部、好ましくは、１～１００質量部の範囲で用いられる。

[0114] また、この反応においては、反応温度は、例えば、１００～３５０℃、好ましくは、１５０～３００℃の範囲において適宜選択される。反応温度がこれより低いと、反応速度が低下する場合があり、一方、これより高いと、副反応が増大して目的生成物であるウレタン化合物の収率が低下する場合がある。

[0115] また、反応圧力は、通常、大気圧であるが、反応液中の成分の沸点が反応温度よりも低い場合には加圧してもよく、さらには、必要により減圧してもよい。

[0116] また、反応時間は、例えば、０．１～２０時間、好ましくは、０．５～１０時間である。反応時間がこれより短いと、目的生成物であるウレタン化合物の収率が低下する場合がある。一方、これより長いと、工業生産上、不適となる。

[0117] そして、この反応は、上記した条件で、例えば、反応容器内に、１級アミン、尿素および／またはＮ－無置換カルバミン酸エステル、アルコール、触媒、および必要により反応溶媒を仕込み、攪拌あるいは混合すればよい。そうすると、温和な条件下において、短時間、低コストかつ高収率で、例えば、下記一般式（６）で示される目的生成物であるウレタン化合物が生成する。

[0118] （$R^3$ＯＣＯＮＨ）ｎ－$R^1$ （６）

（式中、$R^1$は、上記式（３）の$R^1$と同意義を、$R^3$は、上記式（５）の$R^3$と同意義を、ｎは、上記式（３）のｎと同意義を示す。）

また、この反応においては、アンモニアが副生される。

[0119] また、この反応において、Ｎ－無置換カルバミン酸エステルを配合する場

合には、例えば、下記一般式（７）で示されるアルコールが副生される。

[0120] $R^2-OH$ （７）

（式中、$R^2$は、上記式（４）の$R^2$と同意義を示す。）

なお、この反応において、反応型式としては、回分式、連続式いずれの型式も採用することができる。

[0121] また、この反応は、好ましくは、副生するアンモニアを系外に留出させながら反応させる。さらには、Ｎ－無置換カルバミン酸エステルを配合する場合には、副生するアルコールを系外に留出させながら反応させる。

[0122] これにより、目的生成物であるウレタン化合物の生成を促進し、その収率を、より一層向上することができる。

[0123] また、得られたウレタン化合物を単離する場合には、例えば、過剰（未反応）の尿素および／またはＮ－無置換カルバミン酸エステル、過剰（未反応）のアルコール、触媒、ウレタン化合物、反応溶媒、副生するアンモニア、場合により副生するアルコールなどを含む反応液から、公知の分離精製方法によって、ウレタン化合物を分離すればよい。

[0124] そして、このようなウレタン化合物の製造方法によると、簡易な方法により、短時間、低コストかつ高収率でウレタン化合物を得ることができる。そのため、本発明は、ウレタン化合物の工業的な製造方法として、好適に用いることができる。

[0125] そして、本発明は、上記したウレタン化合物の製造方法によって得られたウレタン化合物を熱分解して、イソシアネートを製造するイソシアネートの製造方法を含んでいる。

[0126] すなわち、このようなイソシアネートの製造方法では、上記したウレタン化合物の製造方法によって得られたウレタン化合物を熱分解し、上記した１級アミンに対応する下記一般式（８）で示されるイソシアネート、および

$R^1-(NCO)_n$ （８）

（式中、$R^1$は、上記式（３）の$R^1$と同意義を、ｎは、上記式（３）のｎと同意義を示す。）

副生物である下記一般式（９）で示されるアルコールを生成させる。

[0127] $R^3-OH$ （９）

（式中、$R^3$は、上記式（５）の$R^3$と同意義を示す。）

この熱分解は、特に限定されず、例えば、液相法、気相法などの公知の分解法を用いることができる。

[0128] 気相法では、熱分解により生成するイソシアネートおよびアルコールは、気体状の生成混合物から、分別凝縮によって分離することができる。また、液相法では、熱分解により生成するイソシアネートおよびアルコールは、例えば、蒸留や、担持物質としての溶剤および／または不活性ガスを用いて、分離することができる。

[0129] 熱分解として、好ましくは、作業性の観点から、液相法が挙げられる。

[0130] 液相法におけるウレタン化合物の熱分解反応は、可逆反応であるため、好ましくは、熱分解反応の逆反応（すなわち、上記一般式（８）で示されるイソシアネートと、上記一般式（９）で示されるアルコールとのウレタン化反応）を抑制するため、ウレタン化合物を熱分解するとともに、反応混合物から上記一般式（８）で示されるイソシアネート、および／または、上記一般式（９）で示されるアルコールを、例えば、気体として抜き出し、それらを分離する。

[0131] 熱分解反応の反応条件として、好ましくは、ウレタン化合物を良好に熱分解できるとともに、熱分解において生成したイソシアネート（上記一般式（８））およびアルコール（上記一般式（９））が蒸発し、これによりカルバメートとイソシアネートとが平衡状態とならず、さらには、イソシアネートの重合などの副反応が抑制される条件が挙げられる。

[0132] このような反応条件として、より具体的には、熱分解温度は、通常、３５０℃以下であり、好ましくは、８０～３５０℃、より好ましくは、１００～３００℃である。８０℃よりも低いと、実用的な反応速度が得られない場合があり、また、３５０℃を超えると、イソシアネートの重合など、好ましくない副反応を生じる場合がある。また、熱分解反応時の圧力は、上記の熱分

解反応温度に対して、生成するアルコールが気化し得る圧力であることが好ましく、設備面および用役面から実用的には、０．１３３～９０ｋＰａであることが好ましい。

[0133] また、この熱分解に用いられるウレタン化合物は、精製したものでもよいが、上記反応（すなわち、１級アミンと、尿素および／またはＮ－無置換カルバミン酸エステルと、アルコールとの反応）の終了後に、過剰（未反応）の尿素および／またはＮ－無置換カルバミン酸エステル、過剰（未反応）のアルコール、触媒、反応溶媒、副生するアンモニア、場合により副生するアルコールを回収して分離されたウレタン化合物の粗原料を用いて、引き続き熱分解してもよい。

[0134] さらに、必要により、触媒および不活性溶媒を添加してもよい。これら触媒および不活性溶媒は、それらの種類により異なるが、上記反応時、反応後の蒸留分離の前後、ウレタン化合物の分離の前後の、いずれかに添加すればよい。

[0135] 熱分解に用いられる触媒としては、イソシアネートと水酸基とのウレタン化反応に用いられる、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｐｂ、Ｍｏ、Ｍｎなどから選ばれる１種以上の金属単体またはその酸化物、ハロゲン化物、カルボン酸塩、リン酸塩、有機金属化合物などの金属化合物が用いられる。これらのうち、この熱分解においては、Ｆｅ、Ｓｎ、Ｃｏ、Ｓｂ、Ｍｎが副生成物を生じにくくする効果を発現するため、好ましく用いられる。

[0136] Ｓｎの金属触媒としては、例えば、酸化スズ、塩化スズ、臭化スズ、ヨウ化スズ、ギ酸スズ、酢酸スズ、シュウ酸スズ、オクチル酸スズ、ステアリン酸スズ、オレイン酸スズ、リン酸スズ、二塩化ジブチルスズ、ジラウリン酸ジブチルスズ、１，１，３，３－テトラブチル－１，３－ジラウリルオキシジスタノキサンなどが挙げられる。

[0137] Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｂ、Ｍｎの金属触媒としては、例えば、それらの酢酸塩、安息香酸塩、ナフテン酸塩、アセチルアセトナート塩などが挙げられる。

[0138] なお、触媒の配合量は、金属単体またはその化合物として、反応液に対して０．０００１～５質量%の範囲、好ましくは、０．００１～１質量%の範囲である。

[0139] また、不活性溶媒は、少なくとも、ウレタン化合物を溶解し、ウレタン化合物およびイソシアネートに対して不活性であり、かつ、熱分解における温度において安定であれば、特に制限されないが、熱分解反応を効率よく実施するには、生成するイソシアネートよりも高沸点であることが好ましい。このような不活性溶媒としては、例えば、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジドデシルなどのエステル類、例えば、ジベンジルトルエン、トリフェニルメタン、フェニルナフタレン、ビフェニル、ジエチルビフェニル、トリエチルビフェニルなどの熱媒体として常用される芳香族系炭化水素や脂肪族系炭化水素などが挙げられる。不活性溶媒の配合量は、ウレタン化合物１質量部に対して０．００１～１００質量部の範囲、好ましくは、０．０１～８０質量部、より好ましくは、０．１～５０質量部の範囲である。

[0140] また、この熱分解反応は、ウレタン化合物、触媒および不活性溶媒を一括で仕込む回分反応、また、触媒を含む不活性溶媒中に、減圧下でウレタン化合物を仕込んでいく連続反応のいずれでも実施することができる。

[0141] また、熱分解では、イソシアネートおよびアルコールが生成するとともに、副反応によって、例えば、アロファネート、アミン類、尿素、炭酸塩、カルバミン酸塩、二酸化炭素などが生成する場合があるため、必要により、得られたイソシアネートは、公知の方法により精製される。

[0142] そして、この熱分解反応では、上記で得られたウレタン化合物が熱分解されることによって、上記したように、１級アミンに対応するイソシアネートを得ることができるので、例えば、ポリウレタンの原料として工業的に用いられるポリイソシアネートを、簡易かつ効率的に製造することができる。

[0143] なお、以上、ウレタンの製造方法およびイソシアネートの製造方法について説明したが、本発明の製造方法においては、脱水工程などの前処理工程、中間工程、または、精製工程および回収工程などの後処理工程など、公知の

工程を含んでいてもよい。

## 実施例

[0144] 次に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は何ら実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において、反応生成物の定量には、液体クロマトグラフ（ＵＶ検出器（２５４ｎｍ）およびＲＩ検出器）を用いた。

（実施例１）

温度計、還流冷却器を備えた内容量２００ｍｌのガラス製四つ口フラスコに、触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸亜鉛（０．０９０８ｇ：０．２５０ｍｍｏｌ）およびチタンテトライソプロポキシド（０．０７１１ｇ：０．２５０ｍｍｏｌ）を仕込み、さらに２，４－ジアミノトルエン（１２．２ｇ：１００ｍｍｏｌ）、尿素（１２．０ｇ：２００ｍｍｏｌ）、１－オクタノール（４５．６ｇ：３５０ｍｍｏｌ）を仕込み、窒素ガスを毎分１００ｍｌ流通させながら、反応温度１８０℃で６時間反応させた。

[0145] 反応液の一部を採取して定量したところ、対応するジカルバメート（２，４－ビス（オクチルオキシカルボニルアミノ）トルエン）が、２，４－ジアミノトルエンに対して７２ｍｏｌ％の収率で生成していることが確認された。また、対応するモノカルバメート（モノ（オクチルオキシカルボニルアミノ）アミノトルエン）が１４ｍｏｌ％の収率で生成していることも確認された。

（実施例２）

触媒としてチタンテトライソプロポキシドに代えてジルコニウムテトラエトキシド（０．２５０ｍｍｏｌ）を仕込んだ以外は、実施例１と同様な操作を行った。

[0146] 定量分析の結果、対応するジカルバメートが７５ｍｏｌ％、および、対応するモノカルバメートが１６ｍｏｌ％の収率で確認された。

（実施例３）

触媒としてチタンテトライソプロポキシドに代えて酢酸ビスマス（０．２

５０ｍｍｏｌ）を仕込んだ以外は、実施例１と同様な操作を行った。

[0147] 定量分析の結果、対応するジカルバメートが７５ｍｏｌ％、および、対応するモノカルバメートが１６ｍｏｌ％の収率で確認された。

（実施例４）

温度計、還流冷却器、攪拌装置を備えた内容量３００ｍｌのガラス製四つ口フラスコに、触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸亜鉛（０．１８２ｇ：０．５００ｍｍｏｌ）およびチタンテトライソプロポキシド（０．１４２ｇ：０．５００ｍｍｏｌ）を仕込み、さらにイソホロンジアミン（３４．１ｇ：２００ｍｍｏｌ）、尿素（２８．８ｇ：４８０ｍｍｏｌ）、１－オクタノール（１３０ｇ：１．００ｍｏｌ）を仕込み、窒素ガスを毎分１００ｍｌ流通、３００ｒｐｍで攪拌させながら、反応温度１７０℃で４時間反応させた。

[0148] 反応液の一部を採取して定量分析したところ、対応するジカルバメートが、イソホロンジアミンに対してほぼ定量的に（９９ｍｏｌ％以上の収率で）生成していることが確認された。

（実施例５）

温度計、還流冷却器、攪拌装置を備えた内容量２００ｍｌのガラス製四つ口フラスコに、触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸亜鉛（０．０９０８ｇ：０．２５０ｍｍｏｌ）およびチタンテトライソプロポキシド（０．０７１１ｇ：０．２５０ｍｍｏｌ）を仕込み、さらに２，４－ジアミノトルエン（１２．２ｇ：１００ｍｍｏｌ）、尿素（１８．０ｇ：３００ｍｍｏｌ）、１－オクタノール（７１．６ｇ：５５０ｍｍｏｌ）を仕込み、窒素ガスを毎分１００ｍｌ流通、３００ｒｐｍで攪拌させながら、反応温度２１５℃で１時間反応させた。

[0149] 反応液の一部を採取して定量したところ、対応するジカルバメートが、２，４－ジアミノトルエンに対して９１ｍｏｌ％の収率で生成していることが確認された。また、対応するモノカルバメートが７ｍｏｌ％の収率で生成していることも確認された。

（実施例６）

触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸亜鉛に代えて塩化鉄（ＩＩ）（０．２５０ｍｍｏｌ）を仕込んだ以外は、実施例５と同様な操作を行った。定量分析の結果、対応するジカルバメートが７４ｍｏｌ％、および、対応するモノカルバメートが１４ｍｏｌ％の収率で確認された。

（実施例７）

温度計、還流冷却器、攪拌装置を備えた内容量２００ｍｌのガラス製四つ口フラスコに、触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸亜鉛（０．０９０８ｇ：０．２５０ｍｍｏｌ）およびチタンテトライソプロポキシド（０．０７１１ｇ：０．２５０ｍｍｏｌ）を仕込み、さらに２，４－ジアミノトルエン（１２．２ｇ：１００ｍｍｏｌ）、尿素（１２．０ｇ：２００ｍｍｏｌ）、カルバミン酸オクチル（１７．３ｇ：１００ｍｍｏｌ）、１－オクタノール（５８．６ｇ：０．４５０ｍｍｏｌ）を仕込み、窒素ガスを毎分１００ｍｌ流通、３００ｒｐｍで攪拌させながら、反応温度２１５℃で２時間反応させた。

[0150] 反応液の一部を採取して定量したところ、対応するジカルバメートが、２，４－ジアミノトルエンに対して９４ｍｏｌ％の収率で生成していることが確認された。また、対応するモノカルバメートが４ｍｏｌ％の収率で生成していることも確認された。

（実施例８）

圧力制御弁、還流冷却器、気液分離器、攪拌装置を備えた内容量１ＬのＳＵＳ製オートクレーブに、２，４－ジアミノトルエン（６５．６ｇ：０．５３７ｍｏｌ）、尿素（９６．８ｇ：１．６１ｍｏｌ）および１－ブタノール（２０３ｇ：２．７４ｍｏｌ）の混合物を仕込み、さらに触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸亜鉛（０．４８５ｇ：１．３３ｍｍｏｌ）およびチタンテトライソプロポキシド（０．３８６ｇ：１．３６ｍｍｏｌ）および１－ブタノール（４０．６ｇ：０．５４８ｍｏｌ）の混合物を仕込み、窒素ガスを毎分１Ｌ流通、５００ｒｐｍで攪拌させながら、反応温度１８０℃で保

つように内圧を圧力制御弁で調節しながら４時間反応させた。

[0151] 反応液の一部を採取して定量したところ、対応するジカルバメートが、２，４－ジアミノトルエンに対して７８ｍｏｌ％の収率で生成していることが確認された。また、対応するモノカルバメートが２２ｍｏｌ％の収率で生成していることも確認された。

（実施例９）

圧力制御弁、還流冷却器、気液分離器、攪拌装置を備えた内容量１ＬのＳＵＳ製オートクレーブに、２，４－ジアミノトルエン（７６．５ｇ：０．６２６ｍｏｌ）、尿素（１１３ｇ：１．８８ｍｏｌ）および１－ブタノール（２４４ｇ：３．２９ｍｏｌ）の混合物を仕込み、さらに触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸亜鉛（０．５６７ｇ：１．５６ｍｍｏｌ）およびチタンテトライソプロポキシド（０．４４２ｇ：１．５５ｍｍｏｌ）および１－ブタノール（４０．８ｇ：０．５５２ｍｏｌ）の混合物を仕込み、窒素ガスを毎分１Ｌ流通、１０００ｒｐｍで攪拌させながら、反応温度２１５℃で保つように内圧を圧力制御弁で調節しながら４時間反応させた。

[0152] 反応液の一部を採取して定量したところ、対応するジカルバメートが、２，４－ジアミノトルエンに対して９３ｍｏｌ％の収率で生成していることが確認された。また、対応するモノカルバメートが７ｍｏｌ％の収率で生成していることも確認された。

（比較例１）

触媒（トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛およびチタンテトライソプロポキシド）を仕込まなかった以外は、実施例１と同様な操作を行った。

[0153] 定量分析の結果、対応するジカルバメートが４８ｍｏｌ％、および、対応するモノカルバメートが２７ｍｏｌ％の収率で確認された。

（比較例２）

触媒としてチタンテトライソプロポキシドに代えて塩化スズ（ＩＩ）（０．２５０ｍｍｏｌ）を仕込んだ以外は、実施例１と同様な操作を行った。

[0154] 定量分析の結果、対応するジカルバメートが６６ｍｏｌ％、および、対応

するモノカルバメートが２１ｍｏｌ％の収率で確認された。

（比較例３）

触媒（トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛およびチタンテトライソプロポキシド）を仕込まなかった以外は、実施例４と同様な操作を行った。

[0155] 定量分析の結果、対応するジカルバメートが４４ｍｏｌ％の収率で確認され、対応するモノカルバメートは確認されなかった。

[0156] 各実施例および各比較例における、各成分の配合処方、および、得られたジカルバメートおよびモノカルバメートの収率を、表１～３に示す。

[0157] [表1]

表1

| ウレタン化合物の合成 | | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 配合処方 | 触媒 | 第1金属化合物 | トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛 | トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛 | トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛 | トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛 |
| | | 配合量 | 0.250mmol | 0.250mmol | 0.250mmol | 0.500mmol |
| | | 第2金属化合物 | チタンテトライソプロポキシド | ジルコニウムテトラエトキシド | 酢酸ビスマス | チタンテトライソプロポキシド |
| | | 配合量 | 0.250mmol | 0.250mmol | 0.250mmol | 0.500mmol |
| | 1級アミン | | 2,4-ジアミノトルエン | 2,4-ジアミノトルエン | 2,4-ジアミノトルエン | イソホロンジアミン |
| | | 配合量 | 100mmol | 100mmol | 100mmol | 200mmol |
| | 尿素 | 配合量 | 200mmol | 200mmol | 200mmol | 480mmol |
| | カルバミン酸エステル | | - | - | - | - |
| | | 配合量 | - | - | - | - |
| | アルコール | | 1-オクタノール | 1-オクタノール | 1-オクタノール | 1-オクタノール |
| | | 配合量 | 350mmol | 350mmol | 350mmol | 1.00mol |
| 条件 | 反応温度 | | 180℃ | 180℃ | 180℃ | 170℃ |
| | 反応時間 | | 6hours | 6hours | 6hours | 4hours |
| 収率 | ジカルバメート | | 72mol% | 75mol% | 75mol% | >99mol% |
| | モノカルバメート | | 14mol% | 16mol% | 16mol% | - |

[0158]

[表2]

表2

| ウレタン化合物の合成 | | | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 配合処方 | 触媒 | 第1金属化合物 | トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛 | 塩化鉄(II) | トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛 | トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛 |
| | | 配合量 | 0.250mmol | 0.250mmol | 0.250mmol | 1.33mmol |
| | | 第2金属化合物 | チタンテトライソプロポキシド | チタンテトライソプロポキシド | チタンテトライソプロポキシド | チタンテトライソプロポキシド |
| | | 配合量 | 0.250mmol | 0.250mmol | 0.250mmol | 1.36mmol |
| | 1級アミン | | 2,4-ジアミノトルエン | 2,4-ジアミノトルエン | 2,4-ジアミノトルエン | 2,4-ジアミノトルエン |
| | | 配合量 | 100mmol | 100mmol | 100mmol | 0.537mol |
| | 尿素 | 配合量 | 300mmol | 300mmol | 200mmol | 1.61mol |
| | カルバミン酸エステル | | - | - | カルバミン酸オクチル | - |
| | | 配合量 | - | - | 100mmol | - |
| | アルコール | | 1-オクタノール | 1-オクタノール | 1-オクタノール | 1-ブタノール |
| | | 配合量 | 550mmol | 550mmol | 450mmol | 3.29mol |
| 条件 | 反応温度 | | 215℃ | 215℃ | 215℃ | 180℃ |
| | 反応時間 | | 1hour | 1hours | 2hours | 4hours |
| 収率 | ジカルバメート | | 91mol% | 74mol% | 94mol% | 78mol% |
| | モノカルバメート | | 7mol% | 14mol% | 4mol% | 22mol% |

[0159] [表3]

表3

| ウレタン化合物の合成 | | | 実施例9 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 配合処方 | 触媒 | 第1金属化合物 | トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛 | - | トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛 | - |
| | | 配合量 | 1.56mmol | - | 0.250mmol | - |
| | | 第2金属化合物 | チタンテトライソプロポキシド | - | 塩化スズ(II) | - |
| | | 配合量 | 1.55mmol | - | 0.250mmol | - |
| | 1級アミン | | 2,4-ジアミノトルエン | 2,4-ジアミノトルエン | 2,4-ジアミノトルエン | イソホロンジアミン |
| | | 配合量 | 0.626mol | 100mmol | 100mmol | 200mmol |
| | 尿素 | 配合量 | 1.88mol | 200mmol | 200mmol | 480mmol |
| | カルバミン酸エステル | | - | - | - | - |
| | | 配合量 | - | - | - | - |
| | アルコール | | 1-ブタノール | 1-オクタノール | 1-オクタノール | 1-オクタノール |
| | | 配合量 | 3.84mol | 350mmol | 350mmol | 1.00mol |
| 条件 | 反応温度 | | 215℃ | 180℃ | 180℃ | 170℃ |
| | 反応時間 | | 4hours | 6hours | 6hours | 4hours |
| 収率 | ジカルバメート | | 93mol% | 48mol% | 66mol% | 44mol% |
| | モノカルバメート | | 7mol% | 27mol% | 21mol% | - |

[0160] なお、上記説明は、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すぎず、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、後記の特許請求の範囲に含まれるもので

ある。

## 産業上の利用可能性

[0161] 本発明は、ウレタン化合物およびその製造方法、および、イソシアネートおよびその製造方法に関し、工業的に利用される。

# 請求の範囲

[請求項1] １級アミンと、尿素および／またはＮ－無置換カルバミン酸エステルと、アルコールとを、触媒の存在下において反応させるウレタン化合物の製造方法であって、

前記触媒が、第１金属化合物および第２金属化合物を含み、

前記第１金属化合物が、下記一般式（１）で示され、

前記第２金属化合物が、下記一般式（２）で示されることを特徴とする、ウレタン化合物の製造方法。

$M^1X^1_l$ （１）

（式中、$M^1$は、周期律表第８～１２族第４周期の金属原子を、$X^1$は、配位子および／または非配位性アニオンを、ｌは、$X^1$の価数に対する$M^1$の原子価の比を示す。）

$M^2X^2_m$ （２）

（式中、$M^2$は、周期律表第３～５族第４～７周期の金属原子、または、周期律表第１５族第６周期の金属原子を、$X^2$は、配位子および／または非配位性アニオンを、ｍは、$X^2$の価数に対する$M^2$の原子価の比を示す。）

[請求項2] 前記一般式（１）において、$M^1$が、鉄および亜鉛からなる群から選択される金属原子を示し、

前記一般式（２）において、$M^2$が、チタン、ジルコニウム、ハフニウムおよびビスマスからなる群から選択される金属原子を示すことを特徴とする、請求項１に記載のウレタン化合物の製造方法。

[請求項3] 前記１級アミンが、下記一般式（３）で示され、

前記Ｎ－無置換カルバミン酸エステルが、下記一般式（４）で示され、

前記アルコールが、下記一般式（５）で示されることを特徴とする、請求項１に記載のウレタン化合物の製造方法。

$R^1-(NH_2)_n$ （３）

（式中、$R^1$は、総炭素数１～１５の脂肪族炭化水素基、総炭素数３～１５の脂環含有炭化水素基、または、総炭素数６～１５の芳香環含有炭化水素基を、ｎは、１～６の整数を示す。）

$R^2O-CO-NH_2$ （４）

（式中、$R^2$は、総炭素数１～１６の脂肪族炭化水素基、または、総炭素数６～１６の芳香族炭化水素基を示す。）

$R^3-OH$ （５）

（式中、$R^3$は、総炭素数１～１６の脂肪族炭化水素基、または、総炭素数６～１６の芳香族炭化水素基を示す。）

[請求項4] 上記一般式（１）および／または上記一般式（２）において、非配位性アニオンが、下記一般式（１０）で示されることを特徴とする、請求項１に記載のウレタン化合物の製造方法。

$R^4SO_3^-$ （１０）

（式中、$R^4$は、置換基定数σが－０．１～＋０．７の範囲の値である置換基を示す。）

[請求項5] 上記一般式（１０）において、$R^4$が、少なくとも１つのフッ素原子を含有する、総炭素数１～１６の脂肪族炭化水素基、または、総炭素数６～１６の芳香族炭化水素基であることを特徴とする、請求項４に記載のウレタン化合物の製造方法。

[請求項6] 上記一般式（３）において、ｎが、２であることを特徴とする、請求項３に記載のウレタン化合物の製造方法。

[請求項7] 上記一般式（３）において、$R^1$が、総炭素数３～１５の脂環含有炭化水素基、または、総炭素数６～１５の芳香環含有炭化水素基であることを特徴とする、請求項３に記載のウレタン化合物の製造方法。

[請求項8] 前記触媒の配合量が、前記１級アミン１モルに対して、０．０００００１～０．１モルであることを特徴とする、請求項１に記載のウレタン化合物の製造方法。

[請求項9] 前記第１金属化合物と前記第２金属化合物との配合割合は、

前記第１金属化合物１モルに対して、前記第２金属化合物が、０．００１～１０００モルであることを特徴とする、請求項１に記載のウレタン化合物の製造方法。

[請求項10] 下記に記載のウレタン化合物の製造方法によって、ウレタン化合物を製造する工程と、

得られたウレタン化合物を、熱分解してイソシアネートを製造する工程とを備えていることを特徴とする、イソシアネートの製造方法。

１級アミンと、尿素および／またはＮ－無置換カルバミン酸エステルと、アルコールとを、触媒の存在下において反応させるウレタン化合物の製造方法であって、

前記触媒が、第１金属化合物および第２金属化合物を含み、

前記第１金属化合物が、下記一般式（１）で示され、

前記第２金属化合物が、下記一般式（２）で示されることを特徴とする、ウレタン化合物の製造方法。

$M^1X^1_l$ （１）

（式中、$M^1$は、周期律表第８～１２族第４周期の金属原子を、$X^1$は、配位子および／または非配位性アニオンを、ｌは、$X^1$の価数に対する$M^1$の原子価の比を示す。）

$M^2X^2_m$ （２）

（式中、$M^2$は、周期律表第３～５族第４～７周期の金属原子、または、周期律表第１５族第６周期の金属原子を、$X^2$は、配位子および／または非配位性アニオンを、ｍは、$X^2$の価数に対する$M^2$の原子価の比を示す。）

[請求項11] 下記に記載のウレタン化合物の製造方法により得られることを特徴とする、ウレタン化合物。

１級アミンと、尿素および／またはＮ－無置換カルバミン酸エステルと、アルコールとを、触媒の存在下において反応させるウレタン化合物の製造方法であって、

前記触媒が、第１金属化合物および第２金属化合物を含み、

前記第１金属化合物が、下記一般式（１）で示され、

前記第２金属化合物が、下記一般式（２）で示されることを特徴とする、ウレタン化合物の製造方法。

$M^1X^1_l$　　（１）

（式中、$M^1$は、周期律表第８～１２族第４周期の金属原子を、$X^1$は、配位子および／または非配位性アニオンを、ｌは、$X^1$の価数に対する$M^1$の原子価の比を示す。）

$M^2X^2_m$　　（２）

（式中、$M^2$は、周期律表第３～５族第４～７周期の金属原子、または、周期律表第１５族第６周期の金属原子を、$X^2$は、配位子および／または非配位性アニオンを、ｍは、$X^2$の価数に対する$M^2$の原子価の比を示す。）

[請求項12] 下記に記載のウレタン化合物の製造方法によって、ウレタン化合物を製造する工程と、

得られたウレタン化合物を、熱分解してイソシアネートを製造する工程とを備えているイソシアネートの製造方法により得られることを特徴とする、イソシアネート。

１級アミンと、尿素および／またはＮ－無置換カルバミン酸エステルと、アルコールとを、触媒の存在下において反応させるウレタン化合物の製造方法であって、

前記触媒が、第１金属化合物および第２金属化合物を含み、

前記第１金属化合物が、下記一般式（１）で示され、

前記第２金属化合物が、下記一般式（２）で示されることを特徴とする、ウレタン化合物の製造方法。

$M^1X^1_l$　　（１）

（式中、$M^1$は、周期律表第８～１２族第４周期の金属原子を、$X^1$は、配位子および／または非配位性アニオンを、ｌは、$X^1$の価数に

対する$M^1$の原子価の比を示す。）

$M^2X^2m$ （２）

（式中、$M^2$は、周期律表第３～５族第４～７周期の金属原子、または、周期律表第１５族第６周期の金属原子を、$X^2$は、配位子および／または非配位性アニオンを、ｍは、$X^2$の価数に対する$M^2$の原子価の比を示す。）

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/054535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C07C269/04*(2006.01)i, *C07C263/04*(2006.01)i, *C07C265/14*(2006.01)i,
*C07C271/24*(2006.01)i, *C07C271/28*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

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)
C07C269/04, C07C263/04, C07C265/14, C07C271/24, C07C271/28, C07B61/00

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 | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

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. |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 57-114561 A (Bayer AG.),<br>16 July 1982 (16.07.1982),<br>claims; examples<br>& EP 27940 A1 & CA 1144562 A | 11,12<br>1-10 |
| X<br>A | JP 54-24853 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.),<br>24 February 1979 (24.02.1979),<br>claims; examples<br>& US 4178455 A & EP 563 A1 | 11,12<br>1-10 |
| X<br>A | JP 56-103153 A (Bayer AG.),<br>18 August 1981 (18.08.1981),<br>claims; examples<br>& US 4480110 A & EP 28331 A1 | 11,12<br>1-10 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 14 April, 2010 (14.04.10) | 27 April, 2010 (27.04.10) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2010/054535

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>A | US 4611079 A (BASF AG.),<br>09 September 1986 (09.09.1986),<br>examples<br>& EP 19109 A1 | 11,12<br>1-10 |
| X<br>A | JP 57-112363 A (Bayer AG.),<br>13 July 1982 (13.07.1982),<br>examples<br>& US 4388238 A & EP 27952 A1 | 11,12<br>1-10 |
| X<br>A | EP 18583 A1 (BASF AG.),<br>12 November 1980 (12.11.1980),<br>examples<br>& US 4375000 A | 11,12<br>1-10 |
| X<br>A | JP 11-514659 A (BASF AG.),<br>14 December 1999 (14.12.1999),<br>claims; examples<br>& US 2001/0005761 A1 & EP 861232 A1 | 11,12<br>1-10 |
| X<br>A | JP 6-192204 A (Asahi Chemical Industry Co.,<br>Ltd.),<br>12 July 1994 (12.07.1994),<br>claims; examples<br>(Family: none) | 11,12<br>1-10 |
| X<br>A | ZHANG, H. et al., Synthesis of dialkyl<br>hexamethylenedicarbamate from 1,6-<br>hexamethylenediamine and alkyl carbamate over<br>$Y(NO_3)_3/6H_2O$ catalyst, Journal of Molecular<br>Catalysis A: Chemical, 296, 2008, p.36-41 | 11,12<br>1-10 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2010/054535

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The urethane compound recited in claim 11 of the present application is defined as a urethane compound "produced by the urethane compound production process mentioned below". However, a compound specified by the production process eventually means a compound itself that is produced finally by the production process, and it is impossible to distinguish a compound produced by the production process from compounds produced by other production processes.

Similar comments apply to the isocyanate recited in claim 12 of the present application. (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Therefore, it is considered that the present international application includes the following three inventions.

The inventions according to claims 1-10 relate to a process for producing a urethane compound, which comprises reacting a primary amine, urea and/or an N-unsubstituted carbamic acid ester, and an alcohol with one another in the presence of a catalyst comprising a first metal compound and a second metal compound.

The invention according to claim 11 relates to a urethane compound.

The invention according to claim 12 relates to an isocyanate.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５４５３５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C269/04(2006.01)i, C07C263/04(2006.01)i, C07C265/14(2006.01)i, C07C271/24(2006.01)i, C07C271/28(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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.　C07C269/04, C07C263/04, C07C265/14, C07C271/24, C07C271/28, C07B61/00

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 | １９７１－２０１０年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１０年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１０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 |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 57-114561 A (バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト) 1982.07.16,<br>特許請求の範囲、実施例 & EP 27940 A1 & CA 1144562 A | 11,12<br>1-10 |
| X<br>A | JP 54-24853 A (三井東圧化学株式会社) 1979.02.24, 特許請求の範囲、実施例 & US 4178455 A & EP 563 A1 | 11,12<br>1-10 |
| X<br>A | JP 56-103153 A (バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト) 1981.08.18,<br>特許請求の範囲、実施例 & US 4480110 A & EP 28331 A1 | 11,12<br>1-10 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　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の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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| １４．０４．２０１０ | ２７．０４．２０１０ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｈ　３５５４
品川　陽子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

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 |
|---|---|---|
| X<br>A | US 4611079 A (BASF Aktiengesellschaft) 1986.09.09, 実施例 & EP 19109 A1 | 11,12<br>1-10 |
| X<br>A | JP 57-112363 A (バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト) 1982.07.13, 実施例 & US 4388238 A & EP 27952 A1 | 11,12<br>1-10 |
| X<br>A | EP 18583 A1 (BASF Aktiengesellschaft) 1980.11.12, 実施例 & US 4375000 A | 11,12<br>1-10 |
| X<br>A | JP 11-514659 A (ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシフトシャフト) 1999.12.14, 特許請求の範囲、実施例 & US 2001/0005761 A1 & EP 861232 A1 | 11,12<br>1-10 |
| X<br>A | JP 6-192204 A (旭化成工業株式会社) 1994.07.12, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし） | 11,12<br>1-10 |
| X<br>A | ZHANG, H. et al., Synthesis of dialkyl hexamethylenedicarbamate from 1,6-hexamethylenediamine and alkyl carbamate over $Y(NO_3)_3/6H_2O$ catalyst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 296, 2008, p.36-41 | 11,12<br>1-10 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０５４５３５

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

本願請求項１１に記載のウレタン化合物について、「下記に記載のウレタン化合物の製造方法により得られる」ウレタン化合物と規定しているが、この製造方法によって化合物を特定しようとする記載は、結局のところ、最終的に得られた化合物を意味しており、他の製法により製造されたものと区別することはできない。

本願請求項１２に記載のイソシアネートについても同様である。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

（第 III 欄の続き）

したがって、この国際出願には、以下の３の発明があると認められる。

請求項１～１０に係る発明は、１級アミンと、尿素および／または N-無置換カルバミン酸エステルと、アルコールとを、第１金属化合物および第２金属化合物を含む触媒の存在下に反応させるウレタン化合物の製造方法に関するものである。

請求項１１に係る発明は、ウレタン化合物に関するものである。

請求項１２に係る発明は、イソシアネートに関するものである。