

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7701467号
(P7701467)

(45)発行日 令和7年7月1日(2025.7.1)

(24)登録日 令和7年6月23日(2025.6.23)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 7 C	263/04 (2006.01)	C 0 7 C	263/04
C 0 7 C	265/14 (2006.01)	C 0 7 C	265/14
C 0 7 C	271/44 (2006.01)	C 0 7 C	271/44
C 0 7 C	269/04 (2006.01)	C 0 7 C	269/04
C 0 7 C	271/56 (2006.01)	C 0 7 C	271/56
請求項の数 29 (全307頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2023-558105(P2023-558105)	(73)特許権者	000000033
(86)(22)出願日	令和4年11月8日(2022.11.8)		旭化成株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/041611		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(87)国際公開番号	WO2023/080257	(74)代理人	100149548
(87)国際公開日	令和5年5月11日(2023.5.11)		弁理士 松沼 泰史
審査請求日	令和6年3月18日(2024.3.18)	(74)代理人	100188558
(31)優先権主張番号	特願2021-182191(P2021-182191)		弁理士 飯田 雅人
(32)優先日	令和3年11月8日(2021.11.8)	(74)代理人	100165179
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 田▲崎▼ 聡
	日本国(JP)	(74)代理人	100189337
(31)優先権主張番号	特願2021-182194(P2021-182194)		弁理士 宮本 龍
(32)優先日	令和3年11月8日(2021.11.8)	(72)発明者	高垣 和弘
(33)優先権主張国・地域又は機関			東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
	日本国(JP)		旭化成株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2021-182195(P2021-182195)	(72)発明者	岩田 佑介
最終頁に続く		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 イソシアネート化合物の製造方法、カルバメート化合物の製造方法、アミン化合物の回収方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第一級アミン化合物と、炭酸誘導体と、を反応させて、副生する、N－置換カルバメート化合物よりも沸点の低い化合物を抜き出しながら、N－置換カルバメート化合物を得る工程（1）と、

前記工程（1）で得られた前記N－置換カルバメート化合物を含む反応液を用いて、非プロトン性溶媒存在下で、前記N－置換カルバメート化合物の熱分解を行い、副生するヒドロキシ化合物を抜き出しながら、イソシアネート化合物を得る工程（2）と、

前記工程（2）で得られた前記イソシアネート化合物を含む反応液から前記イソシアネート化合物と、前記非プロトン性溶媒と、を分離する工程（3）と、

前記工程（3）で得られた前記イソシアネート化合物を含む画分から前記イソシアネート化合物よりも沸点が高い成分を除去して、イソシアネート化合物を精製する工程（4）と、

を含み、

前記工程（1）において、

ヒドロキシ化合物存在下で、第一級アミン化合物と、前記炭酸誘導体として尿素又は尿素誘導体と、を反応させて、副生する、N－置換カルバメート化合物よりも沸点の低い化合物を抜き出しながら、N－置換カルバメート化合物を得る、又は、

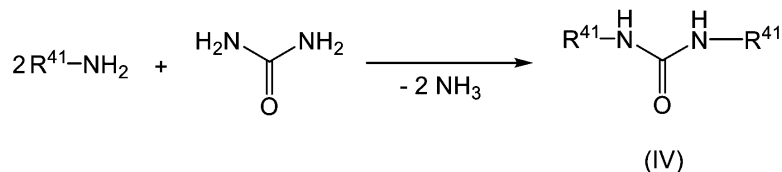
第一級アミン化合物と、前記炭酸誘導体として炭酸エステルと、を反応させて、副生する、N－置換カルバメート化合物よりも沸点の低い化合物としてヒドロキシ化合物を抜き出

しながら、N-置換カルバメート化合物を得、

前記炭酸誘導体が、尿素、炭酸エステル又は下記一般式（I V）で表される尿素誘導体であり、

前記N-置換カルバメート化合物は、下記一般式（V）で表される化合物である、イソシアネート化合物の製造方法。

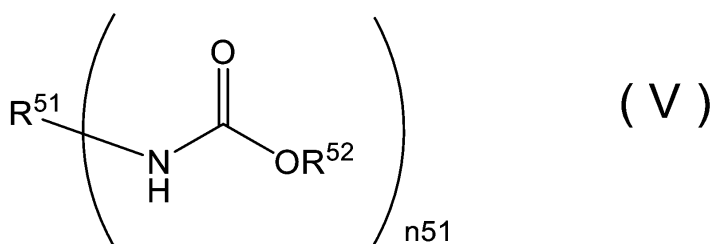
【化1】



10

（一般式（I V）中、 R^{41} は水素原子又は炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基である。）

【化2】



20

（一般式（V）中、 $n51$ は2以上4以下、 R^{51} は1以上4以下のエステル基もしくは窒素原子を有してもよい、炭素数1以上20以下の2価以上4価以下の脂肪族炭化水素基、又は、1以上4以下のエステル基もしくは窒素原子を有してもよい、炭素数6以上20以下の2価以上3価以下の芳香族基である。）

【請求項2】

前記工程（3）で分離された前記非プロトン性溶媒を含む画分、又は、前記工程（4）で除去された前記イソシアネート化合物よりも沸点が高い成分を、アルカリと水との共存下で、加水分解し、前記第一級アミン化合物及び前記ヒドロキシ化合物を得る工程（5）を更に含む、請求項1に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

30

【請求項3】

前記工程（2）において、副生するヒドロキシ化合物を気相に抜き出しながら、前記イソシアネート化合物を含む液相を得る、請求項1又は2に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

【請求項4】

前記工程（1）及び前記工程（2）を、槽型反応器、蒸留塔、管型蒸発器、薄膜蒸発器、及びフォーリングフィルム型蒸発器からなる群より選ばれる1種以上の反応器を用いて行う、請求項1又は2に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

40

【請求項5】

前記工程（1）及び前記工程（2）のうち、少なくともいずれか一方を反応蒸留法により行う、請求項1又は2に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

【請求項6】

前記工程（2）で抜き出された前記ヒドロキシ化合物を前記工程（1）に循環して再利用する、請求項1又は2に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

【請求項7】

前記工程（3）で分離された前記非プロトン性溶媒を前記工程（2）に循環して再利用する、請求項1又は2に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

【請求項8】

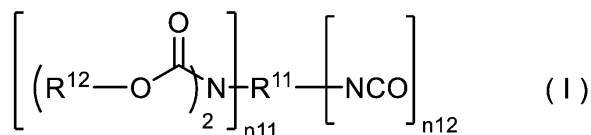
50

前記非プロトン性溶媒が炭酸エステルである、請求項 1 又は 2 に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

【請求項 9】

前記工程 (4) において、前記イソシアネート化合物を含む画分の質量に対して、1 質量 ppm 以上 50 質量 % 以下の、下記一般式 (I) で表されるカルボニル化合物存在下で、前記イソシアネート化合物の精製を行う、請求項 1 又は 2 に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

【化 3】



10

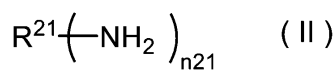
(一般式 (I) 中、 R^{11} は 1 以上 4 以下のエステル基もしくは窒素原子を有してもよい、炭素数 1 以上 20 以下の 2 価以上 4 価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数 6 以上 20 以下の 2 価以上 3 価以下の芳香族炭化水素基であり、 R^{12} は酸素原子を含んでもよい、炭素数 6 以上 20 以下の 1 価の芳香族炭化水素基である。 $n11$ は 1 以上 4 以下の整数であり、 $n12$ は 0 以上 3 以下の整数であり、 $n11$ と $n12$ の和は 2 以上 4 以下の整数である。)

【請求項 10】

20

前記第一級アミン化合物が、下記一般式 (II) で表される化合物である、請求項 1 又は 2 に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

【化 4】



(一般式 (II) 中、 R^{21} は、炭素数 3 以上 85 以下の有機基であり、炭素数 3 以上 30 以下の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基である。 $n21$ は 2 以上の整数である。)

【請求項 11】

30

前記 $n21$ が 3 以上である、請求項 10 に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

【請求項 12】

触媒として、活性水素を有さないアミン化合物存在下で、第 1 級アミン化合物と、炭酸誘導体と、ヒドロキシ化合物と、を反応させて、カルバメート化合物を得る反応工程を含み、

前記活性水素を有さないアミン化合物が、N, N'-ジメチルアニリン、N, N'-ジエチルアニリン、N-メチル-N'-エチルアニリン、N, N'-ジメチルアミノピリジン、N, N', N'-テトラメチルフェニレンジアミン、メチレンビス(N, N'-ジメチルアニリン)、トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン、キヌクリジン、N, N'-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルキシリレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ビス(2-モルホリノエチル)エーテル、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(3-ジメチルアミノプロピル)-1, 3, 5-トリアジン、又はヘキサメチレンテトラミンであり、

40

前記活性水素を有さないアミン化合物が、ピリジン、ピコリン、ルチジン、コリジン、1-メチルイミダゾール、1-メチルピラゾール、キノリン、イソキノリン、メチルキノリン、オキサゾール、チアゾール、ピリダジン、ピリミジン、又はピラジンであり、

前記活性水素を有さないアミン化合物がアミジン基含有化合物であり、前記アミジン基含有化合物が 1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 8-ジ

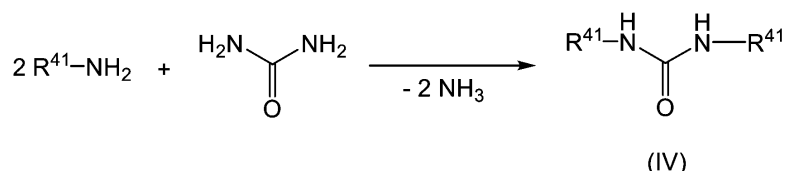
50

アザビシクロー〔5.4.0〕ウンデカ－7－エン、又は1,5－ジアザビシクロー〔4.3.0〕ノナ－5－エンであり、

前記活性水素を有さないアミン化合物が、グアニジン基含有化合物であり、前記グアニジン基含有化合物がペンタメチルグアニジン、又は7－メチル－1,5,7－トリアザビシクロ〔4.4.0〕デカ－5－エンであり、

前記炭酸誘導体が、尿素、炭酸エステル又は下記一般式（Ⅳ）で表される尿素誘導体である、カルバメート化合物の製造方法。

【化5】



10

（一般式（Ⅳ）中、 R^{41} は水素原子又は炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基である。）

【請求項13】

前記第1級アミン化合物が、脂肪族又は芳香族第1級ポリアミン化合物である、請求項12に記載のカルバメート化合物の製造方法。

【請求項14】

前記ヒドロキシ化合物が、芳香族ヒドロキシ化合物である、請求項12に記載のカルバメート化合物の製造方法。

20

【請求項15】

請求項12～14のいずれか一項に記載のカルバメート化合物の製造方法により得られたカルバメート化合物を熱分解する熱分解工程を含む、イソシアネート化合物の製造方法。

【請求項16】

下記一般式（ⅤⅠⅠa）で表されるイソシアネート化合物の製造方法で副生する前記イソシアネート化合物よりも沸点の高い化合物を含む液相成分から、下記一般式（ⅠⅠa）で表されるアミン化合物を回収する方法であって、

前記液相成分と、芳香族ヒドロキシ化合物と、活性水素含有化合物と、触媒と、を反応器内で反応させて、前記一般式（ⅠⅠa）で表されるアミン化合物を含む反応液を得る工程（a）を含み、

30

前記工程（a）が、以下の工程（a1）及び工程（a2）を含み、

前記液相成分と芳香族ヒドロキシ化合物を混合させる工程（a1）；

前記工程（a1）で得られた混合物と、活性水素含有化合物と、触媒と、を反応器内で反応させて、前記一般式（ⅠⅠa）で表されるアミン化合物を含む反応液を得る工程（a2）、

前記工程（a2）が、以下の工程（a2-1）及び工程（a2-2）を含み、

前記工程（a1）で得られた混合物と、活性水素含有化合物としてアミン化合物と、触媒と、を混合させる工程（a2-1）；

40

前記工程（a2-1）で得られた混合物と、活性水素含有化合物として水と、を反応器内で反応させて、前記一般式（ⅠⅠa）で表されるアミン化合物を含む反応液を得る工程（a2-2）、

以下の工程（b）及び工程（c）を更に含み、

前記一般式（ⅠⅠa）で表されるアミン化合物を含む反応液から前記一般式（ⅠⅠa）で表されるアミン化合物を分離する工程（b）；

前記一般式（ⅠⅠa）で表されるアミン化合物を精製する工程（c）、

以下の工程（d）を更に含み、

前記工程（c）で精製された前記一般式（ⅠⅠa）で表されるアミン化合物を、前記一般式（ⅤⅠⅠa）で表されるイソシアネート化合物の製造方法において、原料として再利

50

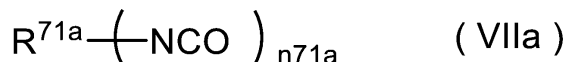
用する工程 (d)、

以下の工程 (e) 及び (f) を更に含む、回収方法。

前記一般式 (I I a) で表されるアミン化合物を含む反応液からヒドロキシ化合物を分離する工程 (e) ;

前記ヒドロキシ化合物を精製する工程 (f)

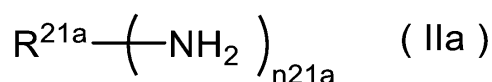
【化 6】



(一般式 (V I I a) 中、 R^{71a} は 1 以上 4 以下のエステル基もしくは窒素原子を有してもよい、炭素数 1 以上 20 以下の 2 価以上 4 価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数 6 以上 20 以下の 2 価以上 3 価以下の芳香族炭化水素基である。 $n71a$ は、2 以上 4 以下の整数である。)

10

【化 7】



(一般式 (I I a) 中、 R^{21a} は、1 以上 4 以下のエステル基もしくは窒素原子を有してもよい、炭素数 1 以上 20 以下の 2 価以上 4 価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数 6 以上 20 以下の 2 価以上 3 価以下の芳香族炭化水素基であり、関係式： $R^{21a} = R^{71a}$ を満たす。 $n21a$ は 2 以上 4 以下の整数であり、関係式： $n21a = n71a$ を満たす。)

20

【請求項 17】

前記活性水素含有化合物が水である、請求項 16 に記載の回収方法。

【請求項 18】

前記活性水素含有化合物が水及び第一級アミン化合物である、請求項 16 に記載の回収方法。

【請求項 19】

前記第一級アミン化合物が前記一般式 (I I a) で表されるアミン化合物である、請求項 18 に記載の回収方法。

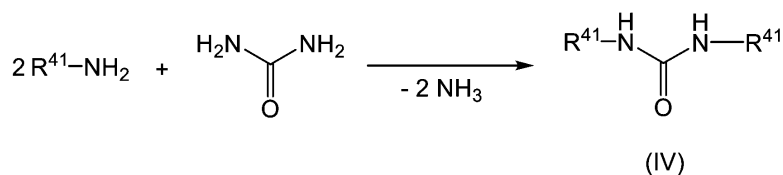
30

【請求項 20】

前記一般式 (V I I a) で表されるイソシアネート化合物の製造方法において、炭酸誘導体と、ヒドロキシ化合物と、前記一般式 (I I a) で表されるアミン化合物と、を原料として用い、

前記炭酸誘導体が、尿素、炭酸エステル又は下記一般式 (I V) で表される尿素誘導体である、請求項 16 に記載の回収方法。

【化 8】



40

(一般式 (I V) 中、 R^{41} は水素原子又は炭素数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基である。)

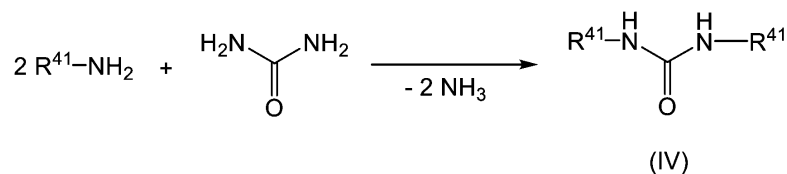
【請求項 21】

前記液相成分が、炭酸誘導体と、ヒドロキシ化合物と、前記一般式 (I I a) で表されるアミン化合物と、から生成されたカルバメート化合物を含む反応液を熱分解反応に供して、生成された前記一般式 (V I I a) で表されるイソシアネート化合物を含む組成物を

50

、蒸留装置に供給し、前記一般式（V I I a）で表されるイソシアネート化合物を気相成分として分離する際に、前記蒸留装置から抜き出される液相成分であり、
前記炭酸誘導体が、尿素、炭酸エステル又は下記一般式（I V）で表される尿素誘導体である、請求項 1 6 に記載の回収方法。

【化 9】



10

（一般式（I V）中、 R^{41} は水素原子又は炭素数 1 以上 2 0 以下の脂肪族炭化水素基である。）

【請求項 2 2】

前記液相成分が、下記式（I X - 1）で表される基、下記式（I X - 2）で表される基、下記式（I X - 3）で表される基、下記式（I X - 4）で表される基、下記式（I X - 5）で表される基、下記式（I X - 6）で表される基、下記式（I X - 7）で表される基、下記式（I X - 8）で表される基、下記式（I X - 9）で表される基、下記式（I X - 1 0）で表される基、下記式（I X - 1 1）で表される基、及び下記式（I X - 1 2）で表される基からなる群より選ばれる 1 種以上の官能基を有する化合物を含む、請求項 1 6 に記載の回収方法。

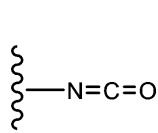
20

30

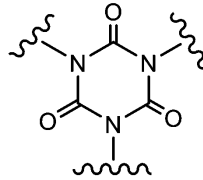
40

50

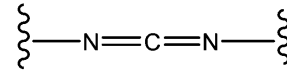
【化 10】



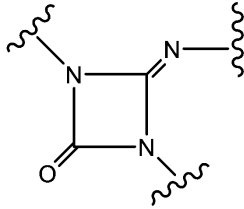
(IX-1)



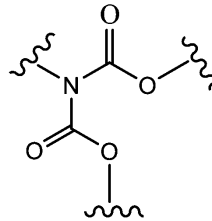
(IX-2)



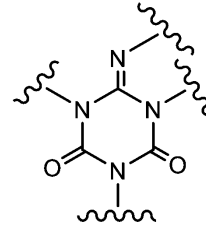
(IX-3)



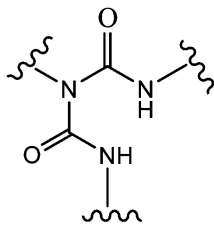
(IX-4)



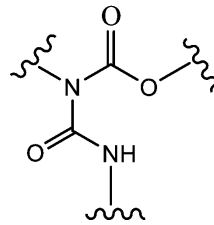
(IX-5)



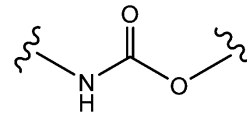
(IX-6)



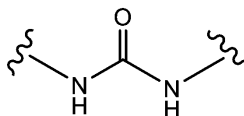
(IX-7)



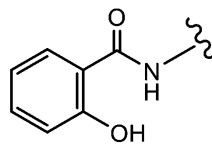
(IX-8)



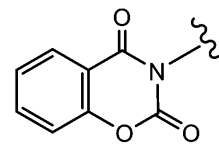
(IX-9)



(IX-10)



(IX-11)



(IX-12)

(式 (IX-1) ~ (IX-12) 中、波線は結合手を示す。)

【請求項 23】

前記液相成分が、前記式 (IX-1) で表される基、前記式 (IX-2) で表される基、前記式 (IX-3) で表される基、前記式 (IX-4) で表される基、前記式 (IX-5) で表される基、前記式 (IX-6) で表される基、前記式 (IX-7) で表される基、前記式 (IX-8) で表される基、前記式 (IX-9) で表される基、前記式 (IX-10) で表される基、前記式 (IX-11) で表される基、及び前記式 (IX-12) で表される基からなる群より選ばれる 2 種以上の官能基を有する化合物を含む、請求項 22 に記載の回収方法。

10

20

30

40

50

【請求項 24】

前記触媒が、アルカリ金属の水酸化物及び酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物及び酸化物、第三級アミン化合物、第12族の金属酸化物、第13族の金属酸化物、並びに、第14族の金属酸化物からなる群より選ばれる1種以上の化合物である、請求項16に記載の回収方法。

【請求項 25】

前記触媒が、アルカリ金属の水酸化物及び酸化物、並びに、アルカリ土類金属の水酸化物及び酸化物からなる群より選ばれる1種以上の化合物である、請求項24に記載の回収方法。

【請求項 26】

前記触媒が、アルカリ金属の水酸化物及び酸化物である、請求項25に記載の回収方法。

【請求項 27】

以下の工程(g)を更に含む、請求項16に記載の回収方法。

前記工程(f)で精製された前記ヒドロキシ化合物を、前記一般式(VIIa)で表されるイソシアネート化合物の製造方法において、原料として再利用する工程(g)

【請求項 28】

以下の工程(h)を更に含む、請求項16に記載の回収方法。

前記工程(b)において前記一般式(IIa)で表されるアミン化合物を分離した後の残留液、前記工程(c)において前記一般式(IIa)で表されるアミン化合物を精製した後の残留液、前記工程(e)において前記ヒドロキシ化合物を分離した後の残留液、及び前記工程(f)において前記ヒドロキシ化合物を精製した後の残留液からなる群より選ばれる1種以上の残留液を、前記工程(a)において再利用する工程(h)

【請求項 29】

イソシアネート組成物を蒸留精製し、連続的に気相成分として、イソシアネート化合物を回収することを含み、

前記イソシアネート組成物が、

前記イソシアネート化合物と、

下記一般式(I)で表されるカルボニル化合物と、

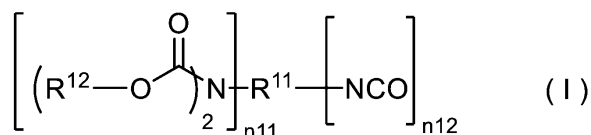
前記イソシアネート化合物のイソシアネート基の一部が、イソシアヌレート基、カルボジイミド基、ウレトニイミン基、及びアロファネート基からなる群より選ばれる1種以上の官能基に変換された、イソシアネート化合物の変性物と、を含み、

前記イソシアネート化合物と前記カルボニル化合物は異なる化合物であり、

$\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値が0.001以上8.0以下である、

イソシアネート化合物の製造方法。

【化11】



(一般式(I)中、 R^{11} は1以上4以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数1以上20以下の2価以上4価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数6以上20以下の2価以上3価以下の芳香族炭化水素基であり、 R^{12} は酸素原子を含んでもよい、炭素数6以上20以下の1価の芳香族炭化水素基である。 $n11$ は1以上4以下の整数であり、 $n12$ は0以上3以下の整数であり、 $n11$ と $n12$ の和は2以上4以下の整数である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、イソシアネート化合物の製造方法、カルバメート化合物の製造方法、アミン化合物の回収方法、イソシアネート組成物に関する。

本願は、2021年11月8日に、日本に出願された特願2021-182191号、特願2021-182194号、及び特願2021-182195号、並びに、2021年12月8日に、日本に出願された特願2021-199645号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

イソシアネートは、ポリウレタンフォーム、ポリ尿素、塗料、接着剤等の製造原料として広く用いられている。イソシアネートの主な工業的製造法は、アミン化合物とホスゲンとの反応（ホスゲン法）であり、全世界の生産量のほぼ全量がホスゲン法により生産されている。しかしながら、ホスゲン法は多くの問題がある。

10

【0003】

第1に、原料としてホスゲンを大量に使用することである。ホスゲンは極めて毒性が高く、従業者への暴露を防ぐためにその取扱いには特別の注意を要し、廃棄物を除害するための特別の装置も必要である。第2に、ホスゲン法においては、腐食性の高い塩化水素が大量に副生するため、該塩化水素を除害するためのプロセスが必要となる上、製造されたイソシアネートには多くの場合加水分解性塩素が含有されることになる。そのため、ホスゲン法で製造されたイソシアネートを使用する場合に、ポリウレタン製品の耐候性、耐熱性に悪影響を及ぼす場合がある。

20

【0004】

このような背景から、ホスゲンを使用しないイソシアネート化合物の製造方法が望まれている。ホスゲンを使用しないイソシアネート化合物の製造方法の一つとして、アミンと、尿素及びN-無置換カルバミン酸エステルのうち少なくともいずれかと、アルコールとを反応（カルバメート化反応）させて得られたカルバメート化合物の熱分解による方法（尿素法）が提案されている（例えば、特許文献1等参照）。カルバメート化合物の熱分解によってイソシアネートとヒドロキシ化合物が得られることは古くから知られている（例えば、非特許文献1参照）。その基本反応は下記式（A）式によって例示される。

【0005】

30

【化1】



【0006】

（式（A）中、Rは、a価の有機基であり、R'は、1価の有機基であり、aは、1以上の整数である。）

【0007】

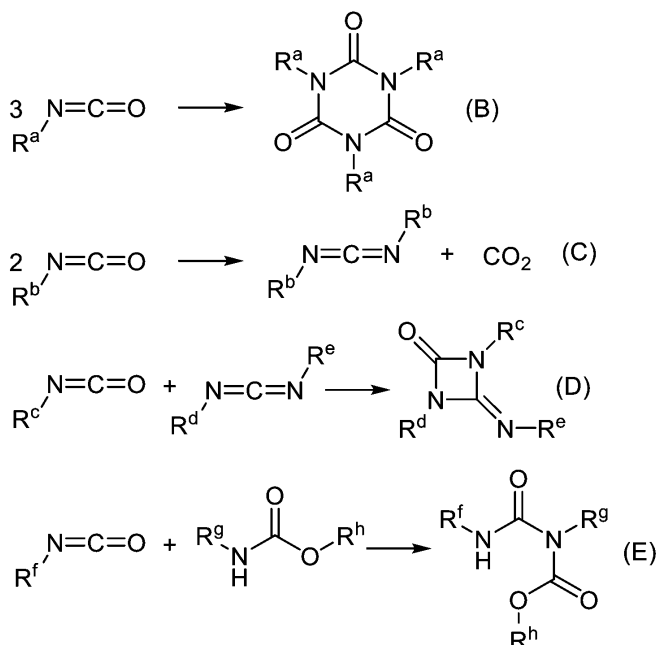
一方、カルバメート化合物の熱分解反応において、カルバメート化合物の好ましくない熱変性反応や、該熱分解によって生成するイソシアネートの縮合反応等、種々の不可逆な副反応を併発しやすい。副反応としては、例えば、下記式（B）で表されるイソシアヌレート基を形成する反応や、下記式（C）で表されるカルボジイミド類を生成する反応、下記式（D）で表されるウレトニイミン基を形成する反応、下記式（E）で表されるアロファネート基が形成する反応等が挙げられる（例えば、非特許文献1～4等参照）。

40

【0008】

50

【化 2】



10

【0009】

(式 (B) ~ (E) 中、 $\text{R}^{\text{a}} \sim \text{R}^{\text{h}}$ は、それぞれ独立に、1 価の有機基である。)

20

【0010】

これらの副反応は、目的とするイソシアネートの収率や選択率の低下を招くばかりでなく、イソシアネートの製造においては、ポリマー状固形物が析出し、反応器を閉塞させる等、長期操作が困難となる場合がある。

【0011】

カルバメート化合物を原料とするイソシアネート製造方法としては、これまで様々な方法が提案されている。例えば、特許文献 2 及び 3 には、カルバメート化合物の熱分解によりポリイソシアネートを高沸点溶媒存在下、無触媒で連続的に製造する手法が開示されている。

30

【0012】

また、特許文献 4 には、比較的に低い温度で、有利に減圧下に触媒及び安定剤の少なくともいずれかの存在下又は不存在下で、溶剤を使用することなく、良好な収率で、モノカルバメートを分解できることが開示されている。分解生成物（モノイソシアネート及びアルコール）は、沸騰する反応混合物から蒸留によって除去され、且つ、分別縮合によって別々に捕集される。熱分解で形成された副生成物を除去するために、反応混合物を部分的に除去する方法が、一般的な形で開示されている。

【0013】

また、カルバメート化反応において、十分なカルバメート収率を得るためには、大過剰のヒドロキシ化合物を高温下で反応させる必要がある。

40

【0014】

反応速度を増大させる方法として触媒の利用が挙げられる。例えば、特許文献 1 には、触媒として、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウムのメチラート、エチラート、ブチラート（各異性体）等の塩基性触媒、希土類元素、アンチモン、ビスマスの単体及びこれらの元素の酸化物、硫化物及び塩類、ホウ素単体及びホウ素化合物、周期律表の銅族、亜鉛族、アルミニウム族、炭素族、チタン族の金属及びこれらの金属酸化物及び硫化物、周期律表の炭素を除く炭素族、チタン族、バナジウム族、クロム族元素の炭化物及び窒化物が開示されている。

【0015】

また、特許文献 5 には、トルエンスルホン酸亜鉛を触媒として使用するカルバメート製

50

造方法が開示されている。

【0016】

他にも、カルバメート製造に使用される触媒として、特許文献6には2種の金属化合物を、特許文献7には非配位性アニオンを含有する金属化合物を、特許文献8には周期律第ⅠⅠB族、第ⅤB族、第ⅤⅠⅠB族及び第ⅤⅠⅠⅠ族からの金属の1個以上のカチオンを結合して含有する化合物が開示されている。

【0017】

また、種々の金属化合物を触媒として使用してもよいカルバメート製造方法が特許文献9～11に開示されている。

【0018】

また、上述したホスゲン法では、アミンとホスゲンとの反応によりイソシアネートを製造するが、イソシアネートが多量化する等の好ましくない重合反応を惹起し、その結果、多量体等のイソシアネートよりも沸点の高い高沸点化合物が生成することが知られている。しかしながら、尿素法によるイソシアネートの製造でも、イソシアネートを回収後にイソシアネートよりも沸点の高い高沸点化合物が生成することが知られている。この高沸点化合物を含む組成物は、室温付近では高粘性の液又は固形となる場合があり、イソシアネート化合物の連続的生産において、閉塞等が生じる場合もある。また、前記高沸点化合物は、イソシアネート化合物及びイソシアネート化合物の原料となる有機アミン化合物に由来する副生成物であって、有効成分として回収することができれば、工業的に有利である。

【0019】

例えば、特許文献12には、特定の温度、圧力条件下でジイソシアネート含有有機残留物からイソシアネートを分離し、且つ、残留物を強制的な運搬によって搬出する方法が開示されている。

【0020】

特許文献13～17には、イソシアネートの製造で生じた残渣の後処理方法が開示されている。

【0021】

特許文献18には、イソシアネートの製造で生じた残渣の後処理方法において、副生する気体成分をアルカリ金属で全量炭酸塩として吸収させる方法が開示されている。

【0022】

特許文献19には、トリレンジイソシアネートの合成で生成する蒸留残渣を水と反応させることにより後処理する方法であって、当該蒸留残渣を水解物の存在下に逆混合反応器で連続又は半連続で水と反応させる方法が開示されている。

【0023】

特許文献20には、イソシアネート系化合物に、アンモニア及び脂肪族アミンからなる群より選ばれる1種以上の化合物を含む高温高压水を接触させることで、イソシアネート系化合物の原料として回収する分解回収方法が開示されている。

【0024】

特許文献21には、イソシアネートの製造で生じた残渣を高温高压の水とアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物の存在下分解させる方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0025】

【文献】国際公開第2014／157636号

【文献】特開昭52－71443号公報

【文献】特開平5－255227号公報

【文献】米国特許第4386033号明細書

【文献】国際公開第2011／089932号

【文献】国際公開第2010／116871号

【文献】国際公開第2010／110142号

10

20

30

40

50

【文献】特開昭64-038055号公報
【文献】特開平8-217744号公報
【文献】特開平6-025136号公報
【文献】特開昭59-205352号公報
【文献】国際公開第2007/036479号
【文献】国際公開第2009/127591号
【文献】国際公開第2019/131855号
【文献】特許第5563886号公報
【文献】特許第5240678号公報
【文献】国際公開第2009/130842号
【文献】特公昭58-048538号公報
【文献】特表2002-518369号公報
【文献】特開2002-173471号公報
【文献】特公昭58-008380号公報
【非特許文献】

【0026】

【文献】Dritter Jahrgang, “186. A. W. Hofmann: Ueber die aromatischen Cyana te.”, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Vol. 3, pp. 653-658, 1870.

【文献】Dyer E et al., “Thermal Degradation of Alkyl N-Phenylcarbamates.”, Journal of American Chemical Society, Vol. 81, pp. 2138-2143, 1959.

【文献】Ulrich H et al., “[2+2] Cycloaddition Reactions of Unsymmetrically substituted Carbodiimides.”, Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 24, pp. 1121-1123, 1987.

【文献】Schwetlick K et al., “Kinetics and Catalysis of Consecutive Isocyanate Reactions. Formation of Carbamates, Allophanates and Isocyanurates.”, Journal of the Chemical Society, Perkin transactions II, Vol. 2, pp. 395-402, 1995.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0027】

しかしながら、特許文献2に記載の方法では、イソシアネートを蒸発させて回収するため、高沸点のイソシアネートを製造する場合には、過酷な温度、圧力条件が必要となる。また、このような過酷な条件下で、高沸点の副生成物の混入量が上昇するという問題点も有する。さらに、従来のホスゲンを使用しないイソシアネート化合物の製造方法では、アミン化合物からウレイド化合物及びフェニルカルバメート化合物を介して、イソシアネート化合物が製造されるが、各反応工程の反応平衡定数Kが 10^{-3} 以上 10^{-1} 以下程度と、原系に偏っており、最終的に得られるイソシアネート化合物の収率が低いという課題がある。

【0028】

特許文献1に記載の方法において、カルバメートを高収率で得るためには、高温条件を必要とする。また、カルバメートの変性抑制のために大過剰のヒドロキシ化合物が使用されている。そのため、大型の装置を必要とするとともに大量のエネルギーを消費し、生産性が悪く、製造コストが高い。

【0029】

カルバメートの生産性を向上させる手段として、特許文献1をはじめとする多くの特許文献で金属の単体又は化合物を触媒として利用する方法が開示されている。カルバメートをイソシアネートの原料として使用する場合、金属やその化合物はイソシアネートを変性させるため、イソシアネートとは分離することが望ましい。しかしながら、金属やその化合物は非常に揮発しにくく、プロセスの設計に制約を生じさせる場合がある。

【0030】

特許文献12の方法では、ジイソシアネート含有有機残留物を、ジイソシアネートを分

10

20

30

40

50

離する装置に搬送する際に、該ジイソシアネート含有有機残留物の粘度が比較的高い傾向があり、その搬送自体が困難である場合が多く、有用な方法とは言い難い。

【0031】

特許文献13～18に記載の方法では、十分にイソシアネート化合物を得られず、処理工程の後、さらにカルバメートを熱分解してイソシアネート化する必要があり、反応原理的に追加されたこの熱分解工程でも副生成物が副生する課題を有する。また、炭酸エステルを添加する方法では、イソシアネート化合物の処理によって生成した有機アミン化合物と炭酸エステルとが反応して、副反応を促進させるカルバメートを生成させるという本質的な課題を有している。さらに、イソシアネートを回収後の高沸点化合物を含む成分が固体である場合は、連続プロセスにて処理することが工業的に困難である。そのため、バッチプロセスに頼る必要があり、経済性に乏しい点で有用な方法とは言い難い。

10

【0032】

特許文献19に記載の方法では、反応効率が低く、反応完結に長時間を要するという課題を有している。

【0033】

特許文献20に記載の方法では、反応効率が、水相／有機相の界面接触効率に依存し、攪拌動力がない部分では液－液相分離し、反応効率が低いという課題を有している。

【0034】

特許文献21に記載の方法では、反応液中に添加したアルカリ金属又はアルカリ土類金属の炭酸塩が固形分として析出し、蒸留等の分離操作時に装置内に固着を生じさせるという課題を有している。

20

【0035】

上述したように、カルバメート化合物の熱分解によるイソシアネート製造法については様々な検討がなされている。しかしながら、目的のイソシアネート化合物よりも沸点の高い副生成物の生成や該副生成物の反応器への付着により長時間に亘って連続的に製造することが難しいといった課題がある。そのため、工業的にはほとんど実施されていないのが実状である。

【0036】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、イソシアネート化合物の収率が良好であり、安定な連続運転が可能であり、且つ、副生成物の混入量が抑制された、新規のイソシアネート化合物の製造方法を提供する。

30

【0037】

また、本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、金属触媒を使用せず、安価で、且つ、収率が良好なカルバメート化合物の製造方法、及び前記製造方法で得られたカルバメート化合物を用いた、イソシアネート化合物の製造方法を提供する。

【0038】

また、本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、イソシアネート化合物の製造後に残留する液相成分からアミン化合物を含む有用成分を効率良く再生することができるアミン化合物の回収方法を提供する。

【0039】

また、本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、ホスゲンを使用せずにイソシアネート化合物を製造する際に、副生成物の装置への固着を防ぎ、イソシアネート化合物の収率を向上できるイソシアネート組成物及び前記イソシアネート組成物を用いたイソシアネート化合物の製造方法を提供する。

40

【課題を解決するための手段】

【0040】

すなわち、本発明は、以下の態様を含む。

〈1〉 第一級アミン化合物と、炭酸誘導体と、を反応させて、副生する、N－置換カルバメート化合物よりも沸点の低い化合物を抜き出しながら、N－置換カルバメート化合物を得る工程（1）と、

50

前記工程（１）で得られた前記Ｎ－置換カルバメート化合物を含む反応液を用いて、非プロトン性溶媒存在下で、前記Ｎ－置換カルバメート化合物の熱分解を行い、副生するヒドロキシ化合物を抜き出しながら、イソシアネート化合物を得る工程（２）と、

前記工程（２）で得られた前記イソシアネート化合物を含む反応液から前記イソシアネート化合物と、前記非プロトン性溶媒と、を分離する工程（３）と、

前記工程（３）で得られた前記イソシアネート化合物を含む画分から前記イソシアネート化合物よりも沸点が高い成分を除去して、イソシアネート化合物を精製する工程（４）と、

を含む、イソシアネート化合物の製造方法。

〈２〉 前記工程（３）で分離された前記非プロトン性溶媒を含む画分、又は、前記工程（４）で除去された前記イソシアネート化合物よりも沸点が高い成分を、アルカリと水との共存下で、加水分解し、前記第一級アミン化合物及び前記ヒドロキシ化合物を得る工程（５）を更に含む、〈１〉記載のイソシアネート化合物の製造方法。

〈３〉 前記工程（１）において、

ヒドロキシ化合物存在下で、第一級アミン化合物と、前記炭酸誘導体として尿素又は尿素誘導体と、を反応させて、副生する、Ｎ－置換カルバメート化合物よりも沸点の低い化合物を抜き出しながら、Ｎ－置換カルバメート化合物を得る、又は、

第一級アミン化合物と、前記炭酸誘導体として炭酸エステルと、を反応させて、副生する、Ｎ－置換カルバメート化合物よりも沸点の低い化合物としてヒドロキシ化合物を抜き出しながら、Ｎ－置換カルバメート化合物を得る、〈１〉又は〈２〉に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

〈４〉 前記工程（２）において、副生するヒドロキシ化合物を気相に抜き出しながら、前記イソシアネート化合物を含む液相を得る、〈１〉～〈３〉のいずれか一つに記載のイソシアネート化合物の製造方法。

〈５〉 前記工程（１）及び前記工程（２）を、槽型反応器、蒸留塔、管型蒸発器、薄膜蒸発器、及びフォーリングフィルム型蒸発器からなる群より選ばれる１種以上の反応器を用いて行う、〈１〉～〈４〉のいずれか一つに記載のイソシアネート化合物の製造方法。

〈６〉 前記工程（１）及び前記工程（２）のうち、少なくともいずれか一方を反応蒸留法により行う、〈１〉～〈５〉のいずれか一つに記載のイソシアネート化合物の製造方法。

〈７〉 前記工程（２）で抜き出された前記ヒドロキシ化合物を前記工程（１）に循環して再利用する、〈１〉～〈６〉のいずれか一つに記載のイソシアネート化合物の製造方法。

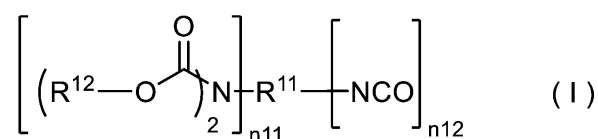
〈８〉 前記工程（３）で分離された前記非プロトン性溶媒を前記工程（２）に循環して再利用する、〈１〉～〈７〉のいずれか一つに記載のイソシアネート化合物の製造方法。

〈９〉 前記非プロトン性溶媒が炭酸エステルである、〈１〉～〈８〉のいずれか一つに記載のイソシアネート化合物の製造方法。

〈１０〉 前記工程（４）において、前記イソシアネート化合物を含む画分の質量に対して、１質量ｐｐｍ以上５０質量％以下の、下記一般式（Ⅰ）で表されるカルボニル化合物存在下で、前記イソシアネート化合物の精製を行う、〈１〉～〈９〉のいずれか一つに記載のイソシアネート化合物の製造方法。

【００４１】

【化３】



【００４２】

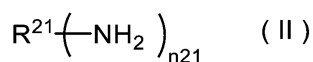
（一般式（Ⅰ）中、 R^{11} は $(n11 + n12)$ 価の有機基であり、 R^{12} は１価の有機基である。 $n11$ は１以上８以下の整数であり、 $n12$ は０以上７以下の整数であり、 $n11$ と $n12$ の和は２以上８以下である。）

【0043】

〈11〉 前記第一級アミン化合物が、下記一般式（ⅠⅠ）で表される化合物である、〈1〉～〈10〉のいずれか一つに記載のイソシアネート化合物の製造方法。

【0044】

【化4】



【0045】

（一般式（ⅠⅠ）中、 R^{21} は、 $n21$ 個の有機基である。 $n21$ は2以上の整数である。）

10

【0046】

〈12〉 前記 $n21$ が3以上である、〈11〉に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

【0047】

〈13〉 触媒として、活性水素を有さないアミン化合物存在下で、第1級アミン化合物と、炭酸誘導体と、ヒドロキシ化合物と、を反応させて、カルバメート化合物を得る反応工程を含む、カルバメート化合物の製造方法。

〈14〉 前記活性水素を有さないアミン化合物が、第三級アミノ基、含窒素芳香族基、アミジン基、及びグアニジン基からなる群より選ばれる1種以上の官能基を有する、〈13〉に記載のカルバメート化合物の製造方法。

20

〈15〉 前記活性水素を有さないアミン化合物が、第三級アミノ基を1以上有し、且つ、炭素数が3以上85以下の化合物である、〈14〉に記載のカルバメート化合物の製造方法。

〈16〉 前記活性水素を有さないアミン化合物が、第三級アミノ基を1以上6以下有し、且つ、炭素数が3以上30以下の化合物である、〈15〉に記載のカルバメート化合物の製造方法。

〈17〉 前記活性水素を有さないアミン化合物が、N，N'-ジメチルアニリン、N，N'-ジエチルアニリン、N-メチル-N'-エチルアニリン、N，N'-ジメチルアミノピリジン、N，N，N'，N'-テトラメチルフェニレンジアミン、メチレンビス（N，N'-ジメチルアニリン）、トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペリジン、キヌクリジン、N，N'-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルヘキサレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルキシリレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ビス（2-モルホリノエチル）エーテル、ヘキサヒドロ-1，3，5-トリス（3-ジメチルアミノプロピル）-1，3，5-トリアジン、又はヘキサメチレントトラミンである、〈16〉に記載のカルバメート化合物の製造方法。

30

〈18〉 前記活性水素を有さないアミン化合物が、含窒素芳香族基を1以上有し、且つ、炭素数が3以上85以下の化合物である、〈14〉に記載のカルバメート化合物の製造方法。

40

〈19〉 前記含窒素芳香族基が、置換又は無置換の、ピリジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリダジリル基、又はピリミジリル基、ピラジリル基である、〈18〉に記載のカルバメート化合物の製造方法。

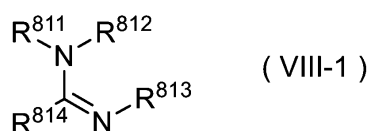
〈20〉 前記活性水素を有さないアミン化合物が、ピリジン、ピコリン、ルチジン、コリジン、1-メチルイミダゾール、1-メチルピラゾール、キノリン、イソキノリン、メチルキノリン、オキサゾール、チアゾール、ピリダジン、ピリミジン、又はピラジンである、〈19〉に記載のカルバメート化合物の製造方法。

〈21〉 前記活性水素を有さないアミン化合物が、下記一般式（ⅤⅠⅠⅠ-1）で表されるアミジン基含有化合物である、〈14〉に記載のカルバメート化合物の製造方法。

50

【0048】

【化5】



【0049】

(一般式(VIII-1)中、 R^{811} 、 R^{812} 、 R^{813} 、及び R^{814} はそれぞれ独立に、1価の有機基である。 R^{811} 及び R^{812} 、 R^{812} 及び R^{813} 、 R^{813} 及び R^{814} 、 R^{814} 及び R^{811} はそれぞれ独立に、互いに結合して、環構造を形成していてもよい。 R^{811} 、 R^{812} 、 R^{813} 、及び R^{814} の合計炭素数は5以上85以下である。)

10

【0050】

〈22〉 前記アミジン基含有化合物が、環構造を1以上有し、且つ、前記 R^{811} 、前記 R^{812} 、前記 R^{813} 、及び前記 R^{814} の合計炭素数が5以上30以下である、〈21〉に記載のカルバメート化合物の製造方法。

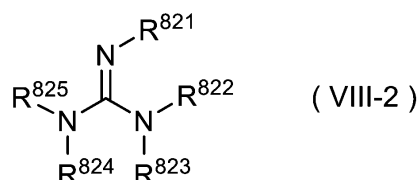
〈23〉 前記アミジン基含有化合物が、1,2-ジメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、又は1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エンである、〈22〉に記載のカルバメート化合物の製造方法。

20

〈24〉 前記活性水素を有さないアミン化合物が、下記一般式(VIII-2)で表されるグアニジン基含有化合物である、〈14〉に記載のカルバメート化合物の製造方法。

【0051】

【化6】



30

【0052】

(一般式(VIII-2)中、 R^{821} 、 R^{822} 、 R^{823} 、 R^{824} 、及び R^{825} はそれぞれ独立に、1価の有機基である。 R^{821} 及び R^{822} 、 R^{822} 及び R^{823} 、 R^{823} 及び R^{824} 、 R^{824} 及び R^{825} 、 R^{825} 及び R^{821} はそれぞれ独立に、互いに結合して、環構造を形成していてもよい。 R^{821} 、 R^{822} 、 R^{823} 、 R^{824} 、及び R^{825} の合計炭素数は5以上85以下である。)

【0053】

〈25〉 前記 R^{821} 、前記 R^{822} 、前記 R^{823} 、前記 R^{824} 、及び前記 R^{825} の合計炭素数が5以上30以下である、〈24〉に記載のカルバメート化合物の製造方法。

40

〈26〉 前記グアニジン基含有化合物が、ペンタメチルグアニジン、又は7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エンである、〈25〉に記載のカルバメート化合物の製造方法。

〈27〉 前記第1級アミン化合物が、脂肪族又は芳香族第1級ポリアミン化合物である、〈13〉～〈26〉のいずれか一つに記載のカルバメート化合物の製造方法。

〈28〉 前記ヒドロキシ化合物が、芳香族ヒドロキシ化合物である、〈13〉～〈27〉のいずれか一つに記載のカルバメート化合物の製造方法。

〈29〉 〈13〉～〈28〉のいずれか一つに記載のカルバメート化合物の製造方法により得られたカルバメート化合物を熱分解する熱分解工程を含む、イソシアネート化合物の製造方法。

50

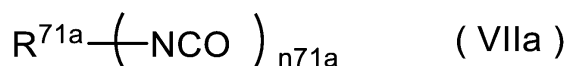
【 0 0 5 4 】

〈 3 0 〉 下記一般式 (V I I a) で表されるイソシアネート化合物の製造方法で副生する前記イソシアネート化合物よりも沸点の高い化合物を含む液相成分から、下記一般式 (I I a) で表されるアミン化合物を回収する方法であって、

前記液相成分と、芳香族ヒドロキシ化合物と、活性水素含有化合物と、触媒と、を反応器内で反応させて、前記一般式 (I I a) で表されるアミン化合物を含む反応液を得る工程 (a) を含む、回収方法。

【 0 0 5 5 】

【化 7】



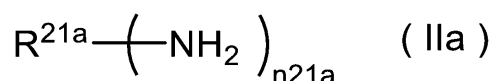
10

【 0 0 5 6 】

(一般式 (V I I a) 中、 R^{71a} は $n71a$ 価の有機基である。 $n71a$ は、2 以上 8 以下の整数である。)

【 0 0 5 7 】

【化 8】



20

【 0 0 5 8 】

(一般式 (I I a) 中、 R^{21a} は、 $n21a$ 価の有機基であり、関係式： $R^{21a} = R^{71a}$ を満たす。 $n21a$ は 2 以上 8 以下の整数であり、関係式： $n21a = n71a$ を満たす。)

【 0 0 5 9 】

〈 3 1 〉 前記工程 (a) が、以下の工程 (a 1) 及び工程 (a 2) を含む、〈 3 0 〉に記載の回収方法。

前記液相成分と芳香族ヒドロキシ化合物を混合させる工程 (a 1) ；

前記工程 (a 1) で得られた混合物と、活性水素含有化合物と、触媒と、を反応器内で反応させて、前記一般式 (I I a) で表されるアミン化合物を含む反応液を得る工程 (a 2)

30

〈 3 2 〉 前記工程 (a 2) が、以下の工程 (a 2 - 1) 及び工程 (a 2 - 2) を含む、〈 3 1 〉に記載の回収方法。

前記工程 (a 1) で得られた混合物と、活性水素含有化合物としてアミン化合物と、触媒と、を混合させる工程 (a 2 - 1) ；

前記工程 (a 2 - 1) で得られた混合物と、活性水素含有化合物として水と、を反応器内で反応させて、前記一般式 (I I a) で表されるアミン化合物を含む反応液を得る工程 (a 2 - 2)

〈 3 3 〉 前記活性水素含有化合物が水である、〈 3 0 〉 ~ 〈 3 2 〉 のいずれか一つに記載の回収方法。

40

〈 3 4 〉 前記活性水素含有化合物が水及び第一級アミン化合物である、〈 3 0 〉 ~ 〈 3 2 〉 のいずれか一つに記載の回収方法。

〈 3 5 〉 前記第一級アミン化合物が前記一般式 (I I a) で表されるアミン化合物である、〈 3 4 〉に記載の回収方法。

〈 3 6 〉 前記一般式 (V I I a) で表されるイソシアネート化合物の製造方法において、炭酸誘導体と、ヒドロキシ化合物と、前記一般式 (I I a) で表されるアミン化合物と、を原料として用いる、〈 3 0 〉 ~ 〈 3 5 〉 のいずれか一つに記載の回収方法。

〈 3 7 〉 前記液相成分が、炭酸誘導体と、ヒドロキシ化合物と、前記一般式 (I I a) で表されるアミン化合物と、から生成されたカルバメート化合物を含む反応液を熱分解反

50

応に供して、生成された前記一般式 (V I I a) で表されるイソシアネート化合物を含む組成物を、蒸留装置に供給し、前記一般式 (V I I a) で表されるイソシアネート化合物を気相成分として分離する際に、前記蒸留装置から抜き出される液相成分である、〈30〉～〈36〉のいずれか一つに記載の回収方法。

〈38〉 前記液相成分が、下記式 (I X-1) で表される基、下記式 (I X-2) で表される基、下記式 (I X-3) で表される基、下記式 (I X-4) で表される基、下記式 (I X-5) で表される基、下記式 (I X-6) で表される基、下記式 (I X-7) で表される基、下記式 (I X-8) で表される基、下記式 (I X-9) で表される基、下記式 (I X-10) で表される基、下記式 (I X-11) で表される基、及び下記式 (I X-12) で表される基からなる群より選ばれる1種以上の官能基を有する化合物を含む、〈30〉～〈37〉のいずれか一つに記載の回収方法。

【0060】

10

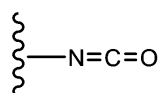
20

30

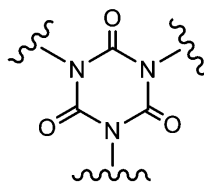
40

50

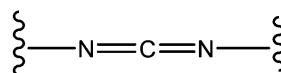
【化 9】



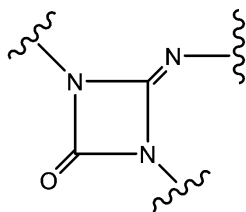
(IX-1)



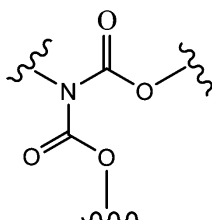
(IX-2)



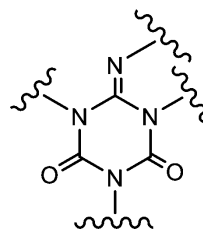
(IX-3)



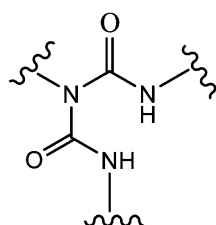
(IX-4)



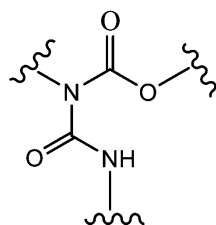
(IX-5)



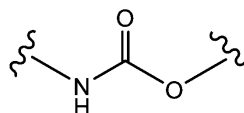
(IX-6)



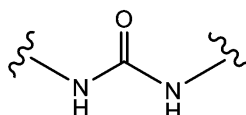
(IX-7)



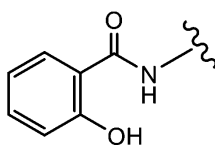
(IX-8)



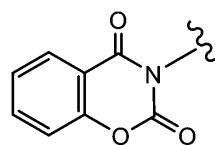
(IX-9)



(IX-10)



(IX-11)



(IX-12)

【 0 0 6 1】

(式 (IX-1) ~ (IX-12) 中、波線は結合手を示す。)

【 0 0 6 2】

〈 3 9〉 前記液相成分が、前記式 (IX-1) で表される基、前記式 (IX-2) で表される基、前記式 (IX-3) で表される基、前記式 (IX-4) で表される基、前記式 (IX-5) で表される基、前記式 (IX-6) で表される基、前記式 (IX-7) で表される基、前記式 (IX-8) で表される基、前記式 (IX-9) で表される基、前記式 (IX-10) で表される基、前記式 (IX-11) で表される基、及び前記式 (IX-12) で表される基からなる群より選ばれる 2 種以上の官能基を有する化合物を含む、〈

38)に記載の回収方法。

〈40〉 前記触媒が、アルカリ金属の水酸化物及び酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物及び酸化物、第三級アミン化合物、第12族の金属酸化物、第13族の金属酸化物、並びに、第14族の金属酸化物からなる群より選ばれる1種以上の化合物である、〈30〉～〈39〉のいずれか一つに記載の回収方法。

〈41〉 前記触媒が、アルカリ金属の水酸化物及び酸化物、並びに、アルカリ土類金属の水酸化物及び酸化物からなる群より選ばれる1種以上の化合物である、〈40〉に記載の回収方法。

〈42〉 前記触媒が、アルカリ金属の水酸化物及び酸化物である、〈41〉に記載の回収方法。

〈43〉 以下の工程(b)及び工程(c)を更に含む、〈30〉～〈42〉のいずれか一つに記載の回収方法。

前記一般式(IIa)で表されるアミン化合物を含む反応液から前記一般式(IIa)で表されるアミン化合物を分離する工程(b)；

前記一般式(IIa)で表されるアミン化合物を精製する工程(c)

〈44〉 以下の工程(d)を更に含む、〈43〉に記載の回収方法。

前記工程(c)で精製された前記一般式(IIa)で表されるアミン化合物を、前記一般式(VIIa)で表されるイソシアネート化合物の製造方法において、原料として再利用する工程(d)

〈45〉 以下の工程(e)及び(f)を更に含む、〈30〉～〈44〉のいずれか一つに記載の回収方法。

前記一般式(IIa)で表されるアミン化合物を含む反応液からヒドロキシ化合物を分離する工程(e)；

前記ヒドロキシ化合物を精製する工程(f)

〈46〉 以下の工程(g)を更に含む、〈45〉に記載の回収方法。

前記工程(f)で精製された前記ヒドロキシ化合物を、前記一般式(VIIa)で表されるイソシアネート化合物の製造方法において、原料として再利用する工程(g)

〈47〉 以下の工程(h)を更に含む、〈45〉に記載の回収方法。

前記工程(b)において前記一般式(IIa)で表されるアミン化合物を分離した後の残留液、前記工程(c)において前記一般式(IIa)で表されるアミン化合物を精製した後の残留液、前記工程(e)において前記ヒドロキシ化合物を分離した後の残留液、及び前記工程(f)において前記ヒドロキシ化合物を精製した後の残留液からなる群より選ばれる1種以上の残留液を、前記工程(a)において再利用する工程(h)

【0063】

〈48〉 イソシアネート化合物と、

下記一般式(I)で表されるカルボニル化合物と、

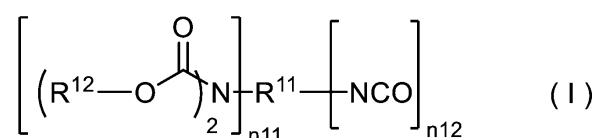
前記イソシアネート化合物のイソシアネート基の一部が、イソシアヌレート基、カルボジイミド基、ウレトンイミン基、及びアロファネート基からなる群より選ばれる1種以上の官能基に変換された、イソシアネート化合物の変性物と、
を含む、イソシアネート組成物であって、

前記イソシアネート化合物と前記カルボニル化合物は異なる化合物であり、

$\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値が0.001以上8.0以下である、イソシアネート組成物。

【0064】

【化10】



10

20

30

40

50

【0065】

(一般式 (I) 中、 R^{11} は $(n_{11} + n_{12})$ 価の有機基であり、 R^{12} は 1 価の有機基である。 n_{11} は 1 以上 8 以下の整数であり、 n_{12} は 0 以上 7 以下の整数であり、 n_{11} と n_{12} の和は 2 以上 8 以下の整数である。)

【0066】

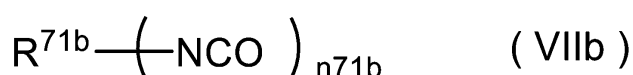
〈49〉 前記 R^{11} が、1 以上 4 以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数 1 以上 20 以下の 2 価以上 4 価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数 6 以上 20 以下の 2 価以上 3 価以下の芳香族炭化水素基であり、且つ、

前記 R^{12} が、酸素原子を含んでもよい、炭素数 6 以上 20 以下の 1 価の芳香族炭化水素基である、〈48〉に記載のイソシアネート組成物。

〈50〉 前記イソシアネート化合物が下記一般式 (VIIb) で表される化合物である、〈48〉又は〈49〉に記載のイソシアネート組成物。

【0067】

【化11】



【0068】

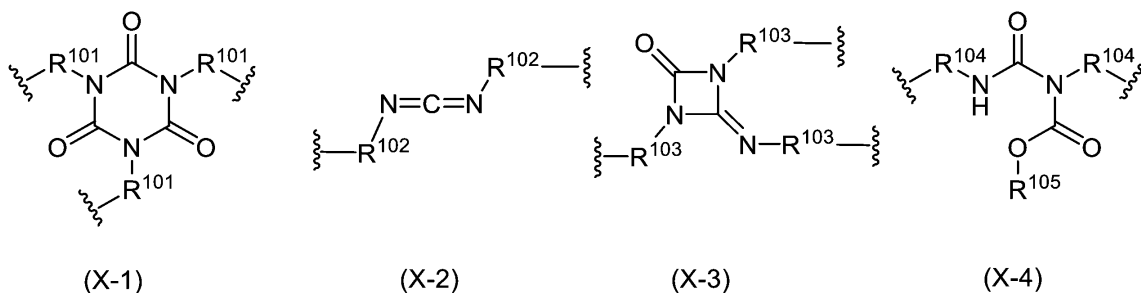
(一般式 (VIIb) 中、 R^{71b} は n_{71b} 価の有機基であり、関係式： $R^{71b} = R^{11}$ を満たす。 n_{71b} は、2 以上 8 以下の整数であり、関係式： $n_{71b} = n_{11} + n_{12}$ を満たす。)

【0069】

〈51〉 前記イソシアヌレート基、前記カルボジイミド基、前記ウレトンイミン基、及び前記アロファネート基がそれぞれ下記一般式 (X-1)、(X-2)、(X-3)、及び (X-4) で表される基である、〈48〉～〈50〉のいずれか一つに記載のイソシアネート組成物。

【0070】

【化12】



【0071】

(一般式 (X-1) ～ (X-4) 中、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、及び R^{104} はそれぞれ独立に、2 価以上 8 価以下の有機基であり、関係式： $R^{101} = R^{71b}$ 、 $R^{102} = R^{71b}$ 、 $R^{103} = R^{71b}$ 、及び $R^{104} = R^{71b}$ を満たす。 R^{105} は 1 価の有機基であり、関係式： $R^{105} = R^{12}$ を満たす。波線は、結合手を示す。)

【0072】

〈52〉 前記イソシアネート組成物の総質量に対して、

前記イソシアネート化合物の含有量が 1 質量% 以上 99 質量% 以下であり、且つ、

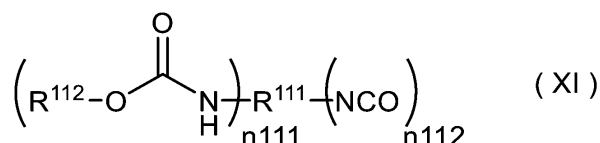
前記カルボニル化合物及び前記イソシアネート化合物の変性物の合計含有量が 1 質量% 以上 99 質量% 以下である、〈48〉～〈51〉のいずれか一つに記載のイソシアネート組成物。

〈53〉 前記イソシアネート組成物の総質量に対して、それぞれ 2.0 質量 ppm 以上 99 質量% 以下の、下記一般式 (XI) で表されるカルバメート基含有化合物及び下記一

般式（ⅠⅠⅠ－１ａ）で表される炭酸エステルからなる群より選ばれる１種以上の化合物を更に含有する、〈４８〉～〈５２〉のいずれか一つに記載のイソシアネート組成物。

【００７３】

【化１３】

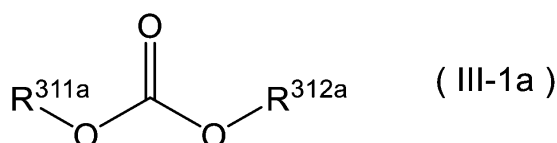


【００７４】

（一般式（XI）中、 R^{111} は $(n111+n112)$ 価の有機基であり、関係式： $R^{111}=R^{11}$ を満たす。 R^{112} は１価の有機基であり、関係式： $R^{112}=R^{12}$ を満たす。 $n111$ は１以上８以下の整数であり、 $n112$ は０以上７以下の整数であり、 $n111$ と $n112$ の和は２以上８以下の整数であり、関係式： $n111+n112=n11+n12$ を満たす。）

【００７５】

【化１４】



【００７６】

（一般式（ⅠⅠⅠ－１ａ）中、 R^{311a} 及び R^{312a} は、それぞれ独立に、１価の有機基であり、関係式： $R^{311a}=R^{312a}=R^{12}$ を満たす。）

【００７７】

〈５４〉 前記イソシアネート組成物の総質量に対して、それぞれ２．０質量ｐｐｍ以上１．０×１０^４質量ｐｐｍ以下の、前記一般式（XI）で表されるカルバメート基含有化合物及び前記一般式（ⅠⅠⅠ－１ａ）で表される炭酸エステルからなる群より選ばれる１種以上の化合物を含有する、〈５３〉に記載のイソシアネート組成物。

〈５５〉 〈４８〉～〈５４〉のいずれか一つに記載のイソシアネート組成物を蒸留精製し、連続的に気相成分として、前記イソシアネート化合物を回収することを含む、イソシアネート化合物の製造方法。

【発明の効果】

【００７８】

上記態様の製造方法によれば、収率が良好であり、安定な連続運転が可能であり、且つ、副生成物の混入量を抑制することができる。

【００７９】

また、上記態様のカルバメート化合物の製造方法によれば、金属触媒を使用せず、安価で、且つ、収率が良好なカルバメート化合物の製造方法を提供することができる。

【００８０】

また、上記態様の回収方法によれば、イソシアネート化合物の製造後に残留する液相成分からアミン化合物を含む有用成分を効率良く再生することができる。

【００８１】

また、上記態様のイソシアネート組成物によれば、ホスゲンを使用せずにイソシアネート化合物を製造する際に、副生成物の装置への固着を防ぎ、イソシアネート化合物の収率を向上できるイソシアネート組成物を提供することができる。上記態様のイソシアネート化合物の製造方法は、前記イソシアネート組成物を用いる方法であり、副生成物の装置への固着を防ぎ、イソシアネート化合物の収率を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【0082】

【図1】実施例1-1における工程(1)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図2】実施例1-1における工程(1a)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図3】実施例1-1における工程(2)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図4】実施例1-1における工程(3)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図5】実施例1-1における工程(4)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図6】実施例1-1における工程(6)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図7】実施例1-1における工程(5)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図8】実施例1-3における工程(5)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図9】実施例1-7における工程(2)で用いられた装置を示す概略構成図である。

10

【図10】実施例1-8における工程(2)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図11】実施例1-9における工程(1)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図12】実施例1-9における工程(2)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図13】実施例1-16における工程(1)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図14】実施例1-16における工程(1b)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図15】実施例1-16における工程(2)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図16】比較例1-6における工程(1a)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図17】比較例1-6における工程(1b)で用いられた装置を示す概略構成図である。

【図18】比較例1-6における工程(2)で用いられた装置を示す概略構成図である。

20

【図19】実施例におけるカルバメート化合物の製造装置の概略構成図である。

【図20】実施例で用いられたイソシアネート化合物の製造装置である。

【図21】実施例で用いられたアミン化合物の回収装置である。

【図22】実施例で用いられたアミン化合物の分離装置である。

【図23】実施例で用いられたカルバメート化合物の製造装置である。

【図24】実施例においてカルバメート化合物を含む反応液の予備濃縮工程で用いられた装置である。

【図25】実施例で用いられたイソシアネート化合物の製造装置である。

【図26】実施例で用いられたアミン化合物の回収装置である。

【図27】実施例で用いられたカルバメート化合物の製造装置である。

30

【図28】実施例で用いられたアミン化合物の回収装置である。

【図29】実施例においてカルバメート化合物のエステル交換反応工程で用いられた装置である。

【図30】実施例で用いられたイソシアネート化合物の製造装置である。

【図31】実施例で用いられたアミン化合物の回収装置である。

【図32】実施例においてカルバメート化合物の熱分解工程で用いられた装置である。

【図33】実施例においてイソシアネート化合物の精製工程(軽沸分離工程)で用いられた装置である。

【図34】実施例においてイソシアネート化合物の精製工程(高沸分離工程)で用いられた装置である。

40

【図35】実施例で用いられたアミン化合物の回収装置である。

【図36】実施例で用いられたカルバメート化合物の熱分解工程で用いられた装置である。

【図37】実施例で使用したカルバメート化合物の製造装置を示す概略構成図である。

【図38】実施例で使用した熱分解反応装置を示す概略構成図である。

【図39】実施例で使用した軽沸分離装置を示す概略構成図である。

【図40】実施例で使用した高沸分離装置を示す概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0083】

以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、「本実施の形態」という)について詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨

50

の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0084】

本明細書中において、IUPAC規則及びこれ以降にも示すIUPACで定められたNomenclature規則（特別に他年度のIUPAC勧告等を引用する場合を除く。）を指す場合は、Recommendations 1979に基づいて、1980年に“化学の領域”の別冊として刊行された有機化学と生化学の規則すべてと日本語への字訳規則を包含した版を元にしてその後のすべての改訂及び勧告を加えた「有機化学・生化学命名法」（日本国 南江堂出版 1992年発行の改訂第2版）を引用したものを意味する。“有機”とは、該命名法に開示されている命名法の対象とされる化合物群一般を指す。該対象は、1993年に出された勧告に記載された対象であってもよい。ただし、上記Nomenclatureの対象とした“有機”化合物には、有機金属化合物や金属錯体も含有される。本実施形態においては、特に説明のない場合、“有機基”及び“置換基”等の用語は、金属原子及び半金属を含まない原子で構成される基を意味する。さらに本実施形態では、好ましくは、H（水素原子）、C（炭素原子）、N（窒素原子）、O（酸素原子）、S（硫黄原子）、Cl（塩素原子）、Br（臭素原子）、I（ヨウ素原子）から選ばれる原子から構成される“有機化合物”、“有機基”又は“置換基”を使用する。

10

【0085】

以下の説明に、「脂肪族」及び「芳香族」という用語を多用する。上記したIUPACの規則によれば、有機化合物は、脂肪族化合物と芳香族化合物とに分類されることが記載されている。脂肪族化合物とは、1995年のIUPAC勧告に基づいた脂肪族化合物に沿った基の定義である。該勧告では、脂肪族化合物を“Acyclic or cyclic, saturated or unsaturated carbon compounds, excluding aromatic compounds”と定義している。

20

【0086】

また、本実施形態の説明で用いる「脂肪族化合物」は、飽和及び不飽和、鎖状及び環状のいずれも含有するものであり、上記したH（水素原子）；C（炭素原子）；N（窒素原子）；O（酸素原子）；S（硫黄原子）；Si（ケイ素原子）；Cl（塩素原子）、Br（臭素原子）又はI（ヨウ素原子）のハロゲン原子からなる群より選ばれる原子で構成される「有機化合物」、「有機基」又は「置換基」を指す。

【0087】

アラルキル基等の芳香族基が脂肪族基に結合している場合は、そのように「芳香族基で置換された脂肪族基」又は「芳香族基が結合した脂肪族基からなる基」と表記することがある。これは、本実施形態における反応性に基づくもので、アラルキル基のような基の反応に関する性質は、芳香族性ではなく脂肪族の反応性に極めて類似しているからである。

30

【0088】

また、アラルキル基、アルキル基等を包含した非芳香族反応性基を、「芳香族基で置換されていてもよい脂肪族基」、「芳香族基が結合していてもよい脂肪族基」等と表記することがある。

【0089】

なお、本明細書中で使用する化合物の一般式を説明する際は、上記したIUPACで定められたNomenclature規則に沿った定義を使用するが、具体的な基の名称、例示する化合物の名称には、慣用名を使用する場合がある。また、本明細書中に、原子の数、置換基の数、個数を記載する場合は、それらは全て整数を表している。

40

【0090】

本明細書中における「活性水素」とは、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケイ素原子などと結合している水素原子、及び、末端メチン基の水素原子を指す。ヒドロキシ基の水素も活性水素であるが、ヒドロキシ基は、本実施形態の製造方法で得られる生成物を含む組成物や反応原料を含む反応溶液にも含まれており、悪影響を及ぼす基ではないので、特に記載のない場合は、活性水素を含む基には、ヒドロキシ基は除く。「活性水素」は、例えば、-OH基、-C(=O)OH基、-C(=O)H基、-SH基、-SO₃H基、-SO₂H基、-SOH基、-NH₂基、-NH-基、-SiH基、-C≡CH基等の原子団

50

に含まれている水素である。

【0091】

なお、ヒドロキシ基（-OH基）を有する化合物としては、アルコール及び芳香族ヒドロキシ化合物が挙げられる。

【0092】

本明細書中における「アルコール」とは、IUPACの定義（Rule C-201）に記載された、「ヒドロキシ基が飽和炭素原子に結合した化合物（Compounds in which a hydroxy group, -OH, is attached to a saturated carbon atom: R_3COH ）」であり、ヒドロキシ基が芳香環に結合した芳香族ヒドロキシ化合物は含まれない。

【0093】

本明細書中における「芳香族ヒドロキシ化合物」とは、IUPACの定義（Rule C-202）に記載されたフェノール類（phenols）「1つ又はそれ以上のヒドロキシ基がベンゼン環又は他のアレーン環に結合した化合物（Compounds having one or more hydroxy groups attached to a benzene or other arene ring.）」である。

【0094】

＜＜イソシアネート化合物の製造方法＞＞

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法（以下、単に「本実施形態の製造方法」と称する場合がある）は、以下に示す工程（1）～工程（4）を含む。

第一級アミン化合物と、炭酸誘導体と、を反応させて、副生する、N-置換カルバメート化合物よりも沸点の低い化合物（以下、「低沸化合物」ともいう）を抜き出しながら、N-置換カルバメート化合物を得る工程（1）；

前記工程（1）で得られた前記N-置換カルバメート化合物を含む反応液を用いて、非プロトン性溶媒存在下で、前記N-置換カルバメート化合物の熱分解を行い、副生する前記ヒドロキシ化合物を抜き出しながら、イソシアネート化合物を得る工程（2）；

前記工程（2）で得られた前記イソシアネート化合物を含む反応液から前記イソシアネート化合物と、前記非プロトン性溶媒と、を分離する工程（3）；

前記工程（3）で得られた前記イソシアネート化合物を含む画分から前記イソシアネート化合物よりも沸点が高い成分（以下、単に「高沸点成分」と称する場合がある）を除去して、イソシアネート化合物を精製する工程（4）。

【0095】

本実施形態の製造方法では、上記工程（1）において副生する低沸化合物を抜き出しながら、N-置換カルバメート化合物の生成反応を行い、且つ、上記工程（2）において副生するヒドロキシ化合物を抜き出しながら、イソシアネート化合物の生成反応を行うことで、従来の製造方法では反応平衡定数Kが 10^{-3} 以上 10^{-1} 以下程度と、原系に偏っている工程（1）及び工程（2）の反応において、反応平衡を生成系側にシフトすることができ、イソシアネート化合物の収率を向上させることができる。また、上記工程（4）において、イソシアネート化合物を含む画分中の高沸点成分が溶媒の機能を果たすことで、高沸点成分の混入量が抑制されて、イソシアネート化合物を高純度で単離精製することができる。

【0096】

以下、本実施形態の製造方法の各工程について詳細を説明する。また、各工程で用いる原料及び得られる生成物の詳細については後述する。

【0097】

＜工程（1）：N-置換カルバメート化合物製造工程＞

工程（1）では、第一級アミン化合物と、炭酸誘導体と、を反応させて、副生する低沸化合物を抜き出しながら、N-置換カルバメート化合物を得る。

【0098】

工程（1）は、N-置換カルバメート化合物製造工程ということもできる。工程（1）

では、第一級アミン化合物と炭酸誘導体と、の反応により、第一級アミン化合物の末端アミノ基を変換し、N-置換カルバメート化合物が得られる。

【0099】

ここで、炭酸誘導体として尿素を使用した場合に、ヒドロキシ化合物存在下、第一級アミン化合物の末端アミノ基がウレイド基となった反応中間体が生成された後、さらに末端ウレイド基とヒドロキシ化合物とが反応して、末端ウレイド基が、カルバメート基を介してヒドロキシ化合物から水酸基を除いた残基が結合した末端構造に置換された化合物、すなわち、N-置換カルバメート化合物が得られる。このとき、副生する低沸化合物は、アンモニアとなる。

【0100】

また、炭酸誘導体として尿素誘導体（後述する、一般式（IV）で表される化合物）を使用した場合に、副生する低沸化合物は、アンモニア及び尿素のアミノ基を置換したアルキル基に対応するアルキルアミンからなる群より選ばれる1種以上の化合物となる。

【0101】

工程（1）において、以下、炭酸誘導体として尿素を用いた場合について述べる。

上記ウレイド中間体を介したN-置換カルバメート化合物の生成反応と、副生するアンモニアの抜き出しを同時に行える方法であれば特に限定されないが、工程（1）は、蒸留塔、管型蒸発器、薄膜蒸発器、又はフォーリングフィルム型蒸発器を用いて行うことが好ましく、蒸留塔、薄膜蒸発器、又はフォーリングフィルム型蒸発器がより好ましく、蒸留塔、又はフォーリングフィルム型蒸発器がさらに好ましく、蒸留塔を用いることが特に好ましい。蒸留塔を用いる際は、当該工程で化学変化や反応を伴うことから、反応蒸留法と呼ばれる手法により行うことが好ましい。反応蒸留法とは、ヒドロキシ化合物と、第一級アミン化合物と、尿素及び尿素誘導体からなる群より選ばれる1種以上の化合物との混合物による上述した反応を反応器内で行いながら、副生するアンモニアを、蒸留によって上記反応器から抜き出す方法である。アンモニアは、主生成物であるN-置換カルバメート化合物よりも沸点が低いことから、気相成分として副生成物であるアンモニアを抜き出すことで、液相成分として、N-置換カルバメート化合物を含む留分を効率良く得ることができる。

【0102】

また、工程（1）は、連続法で行うことが好ましい。連続法とは、上述した混合物を、反応器に連続的に供給して、ウレイド中間体を介したN-置換カルバメート化合物の生成反応を行い、副生するアンモニアを、上記反応器から連続的に抜き出す方法である。上述した混合物の反応器への供給速度及びアンモニアの抜き出し速度は、生成物であるN-置換カルバメート化合物及びアンモニアの生成速度に応じて適宜調整することができる。

【0103】

第一級アミン化合物と、尿素及び尿素誘導体からなる群より選ばれる1種以上の化合物と、の使用量は、第一級アミン化合物のアミノ基と前記化合物の尿素基とがモル比で1：3～3：1となる量とすることができ、1：2～2：1となる量が好ましく、1：1.5～1.5～1となる量がより好ましく、1：1となる量がさらに好ましい。上記2週の化合物の使用量が上記範囲であることで、より効率よくウレイド化反応を行うことができる。

【0104】

ヒドロキシ化合物の使用量は、第一級アミン化合物のアミノ基に対するヒドロキシ化合物の水酸基のモル比で1/1以上300/1以下となる量が好ましく、1/1以上250/1以下となる量がより好ましく、1/1以上200/1以下となる量がさらに好ましい。第一級アミン化合物のアミノ基に対するヒドロキシ化合物の水酸基のモル比が上記下限値以上となる量であることで、カルバメート基をより効率良く生成することができる。一方、上記上限値以下となる量であることで、カルバメート基の生成効率を保ちながら、ヒドロキシ化合物の使用量をより抑えることができる。

【0105】

また、低沸点分解生成物の回収を速やかに行うために、反応器搬送剤を導入し、搬送剤

10

20

30

40

50

を含む気体状成分を熱分解反応器より搬出させることもできる。ここでいう「搬送剤」とは、熱分解反応条件下で、実質的に不活性であり、且つ、気体状態であるものを指す。

【0106】

このような搬送剤として具体的には、例えば、不活性ガス、炭化水素ガス類等が挙げられる。不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、炭酸ガス、メタン、エタン、プロパン等が挙げられる。中でも、搬送剤としては、窒素等の不活性ガスが好ましい。

【0107】

同様な効果を奏するものとして、低沸点の有機溶媒類を用いてもよい。低沸点の有機溶媒類としては、例えば、ハロゲン化炭化水素類、低級炭化水素類、エーテル類等が挙げられる。ハロゲン化炭化水素類としては、例えば、ジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素等が挙げられる。低級炭化水素類としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン等が挙げられる。エーテル類としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。

【0108】

これらの搬送剤は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、これらの搬送剤は、予め加熱して用いることが好ましい。

【0109】

反応温度は、用いる第一級アミン化合物の種類や反応圧力によって異なるが、40℃以上380℃以下であることが好ましく、50℃以上320℃以下であることがより好ましく、60℃以上300℃以下であることがさらに好ましく、80℃以上300℃以下であることが特に好ましく、100℃以上280℃以下であることが最も好ましい。

【0110】

反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、及び加圧のいずれであってもよい。圧力としては、20Pa以上 2×10^6 Pa以下の範囲で行われることが好ましく、30Pa以上 1.5×10^6 Pa以下の範囲で行われることがより好ましく、50Pa以上 1×10^6 Pa以下の範囲で行われることがさらに好ましく、50Pa以上 0.5×10^6 Pa以下の範囲で行われることが特に好ましい。

【0111】

反応時間は、(連続法の場合は滞留時間)に、特に制限はなく、0.001時間以上100時間以下であることが好ましく、0.005時間以上50時間以下であることがより好ましく、0.01時間以上10時間以下であることがさらに好ましい。

【0112】

また、炭酸誘導体として炭酸エステルを使用する場合に、第一級アミン化合物の末端アミノ基と炭酸エステルが直接反応することにより活性化される。炭酸エステルとは、炭酸 $\text{CO}(\text{OH})_2$ の2原子の水素のうち、その1原子又は2原子を、アルキル基又はアリアル基で置換した化合物であり、後述する一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物である。このとき、カルバメート基を介して炭酸エステル由来のアルキル基又はアリアル基に置換された化合物、すなわち、N-置換カルバメート化合物が得られる。また、副生する低沸化合物は、炭酸エステル由来のアルキル基又はアリアル基とヒドロキシ基からなるヒドロキシ化合物である。

【0113】

炭酸エステルと第一級アミン化合物との反応条件は、反応させる化合物によって異なるが、第一級アミン化合物の末端アミノ基のモル量に対して炭酸エステルのモル量が化学量論比で1倍以上となる量が好ましく、1.01倍以上1000倍以下となる量がより好ましい。反応速度を高め、反応を早期に完結させるためには、炭酸エステルのモル量は第一級アミンの末端アミノ基のモル量に対して過剰量が好ましく、カルバメート化反応器の大きさを考慮すれば、1.01倍以上50倍以下となる量がさらに好ましく、1.2倍以上10倍以下となる量が特に好ましい。

【0114】

10

20

30

40

50

炭酸エステルと第一級アミン化合物との反応は、適宜溶媒を用いて液相で反応させることが好ましい。溶媒は使用する化合物によって適宜選択することができるが、例えば、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、芳香族ヒドロキシ化合物、アルコール、エーテル等の酸素原子含有化合物類、チオール、スルフィド等の硫黄原子化合物類、ハロゲン化脂肪族炭化水素類、ハロゲン化芳香族炭化水素類、水を用いることができ、これらの化合物を適宜組み合わせ使用することもできる。

【0115】

第一級アミン化合物は、カルバメート化反応器に、液体の状態で存在することが好ましい。その際は、第一級アミン化合物が溶媒に溶解した状態で供給されることが好ましく、第一級アミン化合物を溶解する溶媒としては、上述した溶媒が好ましく使用される。第一級アミン化合物の供給が、ヒドロキシ化合物、水、又は炭酸エステルとの混合物として行われることも好ましい。

【0116】

カルバメート化反応器に、炭酸エステルと第一級アミン化合物を供給することによって工程（1）におけるカルバメート化反応を実施する。反応温度は、0℃以上150℃以下が好ましい。反応速度を高めるためには高温が好ましいが、好ましくない副反応を抑制する観点から、10℃以上100℃以下がより好ましい。反応温度を一定にするために、上記カルバメート化反応器に公知の冷却装置又は加熱装置を設置してもよい。

【0117】

また、反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常20Pa以上 1×10^6 Pa以下の範囲で行われる。

【0118】

反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく、通常0.001時間以上50時間以下が好ましく、0.01時間以上20時間以下がより好ましく、0.1時間以上10時間以下がさらに好ましい。また、反応液を採取し、例えば、液体クロマトグラフィーによって所望する量のカルバミン酸エステルが生成していることを確認して反応を終了することもできる。

【0119】

本実施形態においては、炭酸エステルと第一級アミン化合物との反応において、これらの化合物の他に触媒を使用してもよく、使用しなくてもよい。触媒を使用しない場合には、触媒に由来する金属成分の影響によるカルバミン酸エステルの熱変性を防止できる。

触媒を使用する場合には、反応を短時間で完結でき、反応温度を低くすることができる。

触媒を使用する場合には、例えば、スズ、鉛、銅、チタン等の有機金属化合物や無機金属化合物；アルカリ金属又はアルカリ土類金属のアルコラートであって、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム若しくはバリウムのメチラート、エチラート又はブチラート（各異性体）等の塩基性触媒等を使用することができる。

【0120】

N-置換カルバメート化合物を製造する当該反応において適宜条件に合致する反応器が選択される。反応器としては、プラグフロー反応器であってもよく、或いは、槽型反応器であってもよい。具体的には、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、蒸留塔、充填塔、薄膜蒸留器等の、従来公知の反応器を適宜組み合わせ使用できる。気相成分を効率よく回収するために、好ましくは、公知の蒸留装置を使用する。例えば、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、槽型反応器、連続多段蒸留塔、棚段塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器、フォーリングフィルム型蒸発器のいずれかを含む反応器を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。副生する低沸化合物を素早く反応系から除去する観点から、副生する低沸化合物を気相に速やかに移動させられる気-液接触面積の大きな構造が好ましい。これらの中でも、工程（1）は、槽型反応器、蒸留塔、管型蒸発器、薄膜蒸発器、及びフォーリングフィルム型蒸発器からなる群より選ばれる1種以上の反応器を用いて行うことが特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0121】

充填塔を用いる場合、充填塔が備える固体充填材としては、蒸留塔や吸収塔に一般的に使用されている充填材を適宜使用できる。好ましい固体充填材として具体的には、例えば、ラシヒリング、カスケードミニリング、レッシングリング、スパイラルリング、ボールリング、インターロックサドル、ステッドマンパッキング、マクマホンパッキング、デイクソンパッキング、ヘリックスパッキング、コイルパッキング、ヒートパイプパッキング等が挙げられる。蒸留塔が棚段塔の場合、シーブトレイ、カスケードトレイ、ターボグリッドトレイ、リップルトレイ、デュアルトレイ等を有する各種棚段塔が適宜使用できる。

【0122】

固体充填材の材質は、分解生成物に対して不活性であることが好ましく、磁製、金属製等特に限定されない。中でも、固体充填材の材質としては、熱伝導性の高い材質が好ましい。材質はSUS304やSUS316、SUS316Lの他、一般的には酸化ケイ素（組成式： SiO_2 ）、酸化アルミニウム（組成式： Al_2O_3 ）、フッ化炭素（ $-\text{CHF}-$ 又は CF_2- の繰り返し単位を有する化合物）が好ましい。また、これらを構成成分とするガラスやセラミックやフッ素樹脂も好ましい。ガラスやセラミックの場合、酸化ケイ素と酸化アルミニウムの含有量は特に限定されず、酸化ケイ素の含有量が60質量%以上を占めるものであっても、酸化アルミニウムの含有量が60質量%以上を占めるものであってもよく、種々の材料を選択できる。

【0123】

ここでいうセラミックあるいはセラミックスとは、無機物を焼き固めた焼結体のことをいう。ここでは金属や非金属を問わず、シリコンのような半導体や、炭化物、窒化物、ホウ化物、酸化チタンなどの無機化合物の成形体、粉末、膜など無機固体材料の総称とする。フッ素樹脂としては、ポリテトラフルトロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体、エチレン・四フッ化エチレン共重合体、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体等があげられる。ここに示した好ましい充填材に本実施形態の趣旨に反しない範囲で他の金属原子が含まれていてもよい。

【0124】

該反応器に具備される凝縮器の種類は特に制限がなく、公知の凝縮器が使用できる。例えば、多管円筒型凝縮器、二重管式凝縮器、単管式凝縮器、空冷式凝縮器等の従来公知の凝縮器を適宜組み合わせ使用することができる。凝縮器は、該反応器の内部に具備されていても、該反応器の外部に具備されていて、該反応器と配管で接続されていてもよく、反応器や凝縮器の形式、凝縮液の取り扱い方法等を勘案して、様々な形態を採用される。反応器及び凝縮器の材質にも特に制限はなく、上記N-置換カルバメート化合物や生成物であるイソシアネート等に悪影響を及ぼさなければ、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にガラスライニングを施したものや、テフロン（登録商標）コーティングを行ったものも使用できる。中でも、安価でもあることから、SUS304やSUS316、SUS316L等が好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計等の計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサー等の公知のプロセス装置を付加してよく、加熱はスチーム、ヒーター等の公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。必要に応じて工程を付加してもかまわない。

【0125】

工程（1）において、第一級アミン化合物と尿素及び尿素誘導体からなる群より選ばれる1種以上の化合物との反応により、第一級アミン化合物の末端アミノ基がウレイド基となった反応中間体を生成する反応（ウレイド化反応）は、ウレイド基を有する反応中間体とヒドロキシ化合物との反応により、N-置換カルバメート化合物を生成する反応は、同じ反応器内で行ってもよく、或いは、別々の反応器で行ってもよい。

ウレイド化反応については、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、連続攪拌型反応器、蒸留塔、充填塔、プラグフロー反応器、薄膜蒸留器等の、従来公知の反応

10

20

30

40

50

器を適宜組み合わせて使用でき、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、連続攪拌型反応器、又はプラグフロー反応器が好ましく、製造効率の観点から、連続攪拌型反応器、又はプラグフロー反応器を用いて連続法で行うことがより好ましい。

【0126】

また、工程（１）において、必要に応じて、さらに、その他の工程を付加することができる。その他の工程としては、例えば、上記反応で得られるN－置換カルバメートと、上記反応で用いるヒドロキシ化合物と別種のヒドロキシ化合物とを用いて、N－置換カルバメートのエステル交換反応を行い、別種のN－置換カルバメートを製造する工程；上記反応で得られる反応液からヒドロキシ化合物の一部又は全部を分離する工程；上記反応で生成するアンモニアを回収する工程；副生物を分解処理し、有価物に転化させる工程等が挙げられる。また、工程（１）において、必要に応じて適宜還流することで反応条件を制御することも好ましい態様の一つである。

【0127】

＜工程（２）：イソシアネート化合物製造工程（熱分解工程）＞

工程（２）では、工程（１）で得られたN－置換カルバメート化合物を含む反応液を用いて、非プロトン性溶媒存在下で、N－置換カルバメート化合物の熱分解を行い、副生するヒドロキシ化合物を抜き出しながら、イソシアネート化合物を得る。

【0128】

工程（２）は、イソシアネート化合物製造工程又は熱分解工程ということもできる。工程（２）では、N－置換カルバメート化合物の熱分解反応により、イソシアネート化合物が得られる。また、副生するヒドロキシ化合物は、上記工程（１）で用いたヒドロキシ化合物又は工程（１）で用いた炭酸エステル由来のヒドロキシ化合物（後述する一般式（Ⅰ）で表される化合物中の R^{311} 又は R^{312} にヒドロキシ基が結合した構造からなるヒドロキシ化合物）と同一の構造からなる化合物である。

【0129】

工程（２）において、上記N－置換カルバメート化合物の熱分解反応と、副生するヒドロキシ化合物の抜き出しを同時に行える方法であれば特に限定されないが、工程（２）は、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、連続攪拌型反応器、蒸留塔、管型蒸発器、薄膜蒸発器、又はフォーリングフィルム型蒸発器を用いて行うことが好ましく、蒸留塔、薄膜蒸発器、又はフォーリングフィルム型蒸発器がより好ましく、蒸留塔、又はフォーリングフィルム型蒸発器がさらに好ましく、蒸留塔を用いることが特に好ましい。蒸留塔を用いる際は、当該工程で化学変化等を伴うことから、反応蒸留法と呼ばれる手法により行うことが好ましい。反応蒸留法を用いた工程（２）としては、N－置換カルバメート化合物の熱分解反応を反応器で行いながら、副生するヒドロキシ化合物を、蒸留によって上記反応器から抜き出す方法である。上述した工程（１）において、主生成物であるイソシアネート化合物よりも標準沸点が低いヒドロキシ化合物を用いることが好ましく、これにより、気相成分として副生成物であるヒドロキシ化合物を抜き出すことができ、液相成分として、イソシアネート化合物を含む留分をより効率良く得ることができる。ここでいう「標準沸点」とは、１気圧下での沸点を指す。

【0130】

また、主生成物であるイソシアネート化合物よりも標準沸点が高いヒドロキシ化合物を用いることも好ましい。これにより、液相成分としてヒドロキシ化合物を抜き出すことができ、気相成分としてイソシアネート化合物を含む留分を得ることができる。

【0131】

イソシアネート化合物と、ヒドロキシ化合物の標準沸点の差が 300°C 以下であることが好ましく、 250°C 以下であることがより好ましく、 200°C 以下であることがさらに好ましい。一方、イソシアネート化合物と、ヒドロキシ化合物の標準沸点の差の下限値は、通常 10°C 以上であり、 25°C 以上が好ましく、 50°C 以上がより好ましく、 100°C 以上がさらに好ましい。

イソシアネート化合物と、ヒドロキシ化合物の標準沸点の差が上記範囲であることで、

熱分解後のヒドロキシ化合物を気相により効率的に抜き出すことができ、生成するイソシアネート化合物とヒドロキシ化合物との逆反応をより低減することができ、イソシアネート化合物の収率をより向上させることができる。

【0132】

また、工程（2）は、連続法で行うことが好ましい。連続法とは、N-置換カルバメート化合物を含む反応液を、反応器に連続的に供給して、N-置換カルバメート化合物の熱分解反応を行い、副生するヒドロキシ化合物を、上記反応器から連続的に抜き出す方法である。上述した反応液の反応器への供給速度及びヒドロキシ化合物の抜き出し速度は、生成物であるイソシアネート化合物及びヒドロキシ化合物の生成速度に応じて適宜調整することができる。

10

【0133】

イソシアネート化合物の収率をより向上させる観点から、非プロトン性溶媒の標準沸点は、イソシアネート化合物の標準沸点よりも低く、ヒドロキシ化合物よりも高いことが好ましい。

【0134】

イソシアネート化合物と、非プロトン性溶媒の標準沸点の差が100℃以下であることが好ましく、90℃以下であることがより好ましく、80℃以下であることがさらに好ましい。一方、イソシアネート化合物と、非プロトン性溶媒の標準沸点の差の下限値は、通常10℃以上であり、15℃以上が好ましく、20℃以上がより好ましく、25℃以上がさらに好ましく、30℃以上が特に好ましい。

20

イソシアネート化合物と、非プロトン性溶媒の標準沸点の差が上記上限値以下であることで、熱分解後のヒドロキシ化合物を気相に抜き出す際、非プロトン性溶媒の同伴をより抑制でき、液相中のイソシアネートの高濃度化を防ぐことで、生成するイソシアネートとヒドロキシ化合物との逆反応、原料であるカルバメートとの変性反応及びイソシアネート同士の多量化をより低減することができる。一方、上記下限値以上であることで、後述する工程（3）において、非プロトン性溶媒とイソシアネート化合物とをより効率的に分離することができ、イソシアネート化合物の収率をより向上させることができる。

【0135】

また、イソシアネート化合物の標準沸点は、通常150℃以上であり、250℃以上であることが好ましく、255℃以上であることがより好ましく、300℃以上であることがさらに好ましく、350℃以上であることが特に好ましい。

30

一方で、イソシアネート化合物の標準沸点の上限は特に限定されないが、450℃以下であることが好ましく、430℃以下であることがより好ましく、420℃以下であることがさらに好ましい。

イソシアネート化合物の標準沸点が上記下限値以上であることで、工程（2）において副生成物であるヒドロキシ化合物とより分離しやすい傾向がみられる。一方で、イソシアネート化合物の標準沸点が上記上限値以下であることで、後述する工程（3）及び工程（4）において非プロトン性溶媒や高沸点成分とより分離しやすい傾向がみられる。

【0136】

非プロトン性溶媒の使用量は、特に限定されるものではなく、通常は原料となるN-置換カルバメート化合物を含む反応液の総質量に対して、0.1質量%以上10000質量%以下程度の範囲で使用され、1質量%以上10000質量%以下であることが好ましく、5質量%以上5000質量%以下であることがより好ましく、10質量%以上4000質量%以下であることがさらに好ましく、20質量%以上3000質量%以下であることがよりさらに好ましく、20質量%以上2500質量%以下であることが特に好ましく、30質量%以上2000質量%以下であることが最も好ましい。

40

非プロトン性溶媒の使用量が上記下限値以上であることで、生成されるイソシアネート化合物の濃度がより下がり、熱分解時のイソシアネート化合物同士の反応によるヌレートの生成、イソシアネート化合物と原料N-置換カルバメート化合物の反応によるアロファネート生成をより抑制することができ、イソシアネート化合物の熱分解収率をより向上し

50

、且つ、ポリマーの析出をより抑制することができる。一方、非プロトン性溶媒の使用量が上記上限値以下であることで、同じ装置でのイソシアネート化合物の生産効率をより向上させることが可能となる。また、単一の非プロトン性溶媒を用いて反応させても、複数種の非プロトン性溶媒を併用してもよく、反応条件に合わせて任意に選択することができる。

【0137】

N-置換カルバメート化合物の熱分解温度は、用いるN-置換カルバメート化合物の種類によって異なるが、140℃以上380℃以下であることが好ましく、160℃以上320℃以下であることがより好ましく、180℃以上300℃以下であることがさらに好ましく、200℃以上300℃以下であることが特に好ましく、220℃以上280℃以下であることが最も好ましい。反応温度を一定にするために、上記熱分解反応器に公知の冷却装置及び加熱装置を設置してもよい。

10

熱分解温度が上記下限値以上であることで、N-置換カルバメート化合物の熱分解反応がより進行し、温度が高いほど熱分解速度が向上し、短時間でN-置換カルバメート化合物の熱分解が完了する。一方、上記上限値以下であることでイソシアネートからヌレート等への変性反応をより抑制できる。さらに、ヌレート化によって生成するイソシアネートのポリマーの生成量をより低減できるため、反応装置への付着や配管の閉塞がより抑制でき、運転性もより改善できる。

【0138】

また、反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、及び加圧のいずれであってもよい。圧力としては、使用する非プロトン性溶媒の飽和蒸気圧となる圧力とすることができ、20Pa以上 10×10^6 Pa以下の範囲で行われることが好ましい。

20

反応時間は、(連続法の場合は滞留時間)に、特に制限はなく、0.001時間以上100時間以下であることが好ましく、0.005時間以上50時間以下であることがより好ましく、0.01時間以上10時間であることがさらに好ましい。

【0139】

熱分解反応においては、触媒は必ずしも必要ではないが、反応温度を低下させ、或いは、反応を早期に完結させるために、触媒を使用してもよい。触媒はN-置換カルバメートの質量に対して、好ましくは0.01質量%以上30質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上20質量%以下で使用される。

30

【0140】

触媒としては、例えば、ルイス酸及びルイス酸を生成する遷移金属化合物、有機スズ化合物、銅族金属、亜鉛、鉄族金属の各種化合物を用いることができる。触媒として具体的には、 AlX_3 、 TiX_3 、 TiX_4 、 VOX_3 、 VX_5 、 ZnX_2 、 FeX_3 、 SnX_4 (ここでXは、酸素原子、窒素原子、ハロゲン原子、アセトキシ基、アルコキシ基、又はアリーロキシ基で、金属酸化数を満足する価数のものである) で表されるルイス酸及びルイス酸を生成する遷移金属化合物； $(CH_3)_3SnOCOCH_3$ 、 $(C_2H_5)SnOCOCH_3$ 、 $Bu_3SnOCOCH_3$ 、 $Ph_3SnOCOCH_3$ 、 $Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 Ph_3SnOCH_3 、 $(C_2H_5)_3SnOPh$ 、 $Bu_2Sn(OCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$ 、 $Bu_2Sn(OPh)_2$ 、 $Ph_2Sn(CH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)_3SnOH$ 、 $PhSnOH$ 、 Bu_2SnO 、 $(C_8H_{17})_2SnO$ 、 Bu_2SnCl_2 、 $BuSnO(OH)$ 等で表される有機スズ化合物； $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr$ 、 $CuBr_2$ 、 CuI 、 CuI_2 、 $Cu(OAc)_2$ 、 $Cu(acac)_2$ 、オレフィン酸銅、 Bu_2Cu 、 $(CH_3O)_2Cu$ 、 $AgNO_3$ 、 $AgBr$ 、ピクリン酸銀、 $AgC_6H_6ClO_4$ 等の銅族金属の化合物； $Zn(acac)_2$ 等の亜鉛の化合物； $Fe(C_{10}H_8)(CO)_5$ 、 $Fe(CO)_5$ 、 $Fe(C_4H_6)(CO)_3$ 、 $Co(メシチレン)_2(PEt_2Ph_2)$ 、 $CoC_5F_5(CO)_7$ 、フェロセン等の鉄族金属の化合物 (なお、上記において、Buはブチル基、Phはフェニル基、acacはアセチルアセトンキレート配位子を表す。)、1,4-ジアザビシクロ[2,

40

50

2, 2] オクタン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等のアミン類等が挙げられる。中でも、ジラウリン酸ジブチルスズ、オクチル酸鉛、スタナオクトエート等の有機金属触媒が挙げられる。これらの化合物は単独でも二種類以上の混合物として使用してもよい。また、上述の金属成分を実質的に不活性で、反応を阻害しない担体に担持することも好ましい。担体としては、活性炭、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン及びそれらの酸化物や複合酸化物等、各種材料が用いられる。

【0141】

触媒の形状は粉末、柱状、リング状、球状等、各種形状が好ましく用いられ、柱状、リング状、又は球状が特に好ましい。

【0142】

但し、上述した工程（１）で触媒を使用した場合に、上記触媒残渣等が工程（２）に供給される場合がある。工程（２）の熱分解反応においては、そのような触媒残渣等が存在していても差し支えない。

【0143】

N－置換カルバメート化合物を製造する当該反応において適宜条件に合致する反応器が選択される。反応器としては、上記工程（１）で例示されたものと同様のものが挙げられる。

【0144】

また、目的に応じて、分解ガスを回収し、沸点差を利用し蒸留分離する工程を付帯してもよい。例えば、国際公開第2013/111353号（参考文献1）には、熱分解反応によって生成するイソシアネートとヒドロキシ化合物とを気相成分として回収し多段蒸留塔で蒸留分離することが開示されている。多段蒸留塔が棚段塔の場合、シーブトレイ、カスケードトレイ、ターボグリッドトレイ、リップルトレイ、デュアルトレイ等を有する各種棚段塔が適宜使用できる。また、工程（２）において、必要に応じて適宜還流することで反応条件を制御することも好ましい態様の一つである。

【0145】

多段蒸留塔が充填塔である場合に、充填塔が備える固体充填材としては、蒸留塔や吸収塔に一般的に使用されている充填材を適宜使用できる。好ましい固体充填材として具体的には、例えば、ラシヒリング、カスケードミニリング、レッシングリング、スパイラルリング、ボールリング、インターロックサドル、ステッドマンパッキング、マクマホンパッキング、ディクソンパッキング、ヘリックスパッキング、コイルパッキング、ヒートパイプパッキング、メラパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキング、フレキシパック等が挙げられる。

【0146】

充填剤等の内装物は分解生成物に対して不活性であることが好ましく、材質はSUS304やSUS316、SUS316L一般的には酸化ケイ素（組成式： SiO_2 ）、酸化アルミニウム（組成式： Al_2O_3 ）、フッ化炭素（ $-\text{CHF}-$ 又は CF_2- の繰り返し単位を有する化合物）が好ましい。また、これらを構成成分とするガラスやセラミックやフッ素樹脂も好ましい。ガラスやセラミックの場合、酸化ケイ素と酸化アルミニウムの含有量は特に限定されず、酸化ケイ素の含有量が60質量%以上を占めるものであっても、酸化アルミニウムの含有量が60質量%以上を占めるものであってもよく、種々の材料を選択できる。

【0147】

ここでいうセラミックとは、無機物を焼き固めた焼結体のことをいう。ここでは金属や非金属を問わず、シリコンのような半導体や、炭化物、窒化物、ホウ化物、酸化チタン等の無機化合物の、成形体、粉末、及び膜等、無機固体材料の総称とする。フッ素樹脂としては、ポリテトラフルトロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体、エチレン・四フッ化エチレン共重合体、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体等が挙げられる。ここに示した好ましい充填材には、本実施

10

20

30

40

50

形態の趣旨に反しない範囲で他の金属原子が含まれていてもよい。

【0148】

<工程(3)：イソシアネート化合物濃縮工程>

工程(3)では、工程(2)で得られたイソシアネート化合物を含む反応液からイソシアネート化合物と、非プロトン性溶媒と、を分離する。過剰に含まれる非プロトン性溶媒を分離することで反応液量を減らし、各工程の設備を小さくすることで生産性の改善と設備費を低減することができる。

【0149】

工程(3)は、イソシアネート化合物濃縮工程ということもできる。非プロトン性溶媒の分離方法としては、特に限定されないが、生産性やプロセス設計の容易さの観点から、公知の蒸留分離が好ましい。

10

【0150】

工程(3)における蒸留分離は、副反応を抑制する観点から、可能な限り低温条件及び短時間で、イソシアネート化合物を含む反応液から非プロトン性溶媒を分離することが好ましい。そこで、工程(3)も上記工程(2)における熱分解反応と同様に、連続法で行われることが好ましい。

【0151】

連続法による分離方法としては、イソシアネート化合物を含む反応液を、反応器に連続的に供給して、非プロトン性溶媒を、上記反応器から連続的に抜き出す方法である。また、上述した工程(2)において、イソシアネート化合物よりも沸点が低い非プロトン性溶媒を用いることが好ましく、これにより、気相成分として非プロトン性溶媒を抜き出し、液相成分としてイソシアネート化合物を含む留分をより効率的に分離することができる。

20

【0152】

或いは、イソシアネート化合物よりも沸点が高い非プロトン性溶媒を用いることも好ましい態様であり、これにより、液相成分として非プロトン性溶媒を抜き出し、気相成分としてイソシアネート化合物を含む留分をより効率的に分離することができる。

【0153】

工程(3)における圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、イソシアネート化合物と非プロトン性溶媒の分離が可能である範囲では、減圧、常圧、及び加圧のいずれであってもよい。圧力としては、使用する非プロトン性溶媒の飽和蒸気圧となる圧力とすることができ、 20 Pa 以上 $1 \times 10^6\text{ Pa}$ 以下の範囲で行われることが好ましい。

30

【0154】

工程(3)の操作時間(連続法の場合は滞留時間)は、イソシアネート化合物と非プロトン性溶媒の分離が可能である範囲では、特に制限はないが、5秒間以上100時間以下であることが好ましく、10秒間以上50時間以下であることがより好ましく、20秒間以上10時間以下であることがよりさらに好ましく、20秒間以上1時間以下であることがさらに好ましく、20秒間以上50分間以下であることがさらにより好ましく、20秒間以上45分間以下であることが殊更好ましく、20秒間以上40分間以下であることが特に好ましく、30秒間以上30分間以下であることがより特に好ましく、30秒間以上25分間以下であることが最も好ましい。操作時間が上記上限値以下であることで操作時間をより短時間にすることができ、イソシアネート化合物の副反応がより抑制できる。また、操作時間が上記下限値以上であることで、非プロトン性溶媒をより十分に気相に抜き出すことができる。

40

【0155】

工程(3)の温度は、イソシアネート化合物と非プロトン性溶媒が安定であり、イソシアネート化合物と非プロトン性溶媒の分離が可能である範囲では、特に制限はないが、イソシアネート化合物は 100°C 以上 130°C 以下で反応してウレトジオンが生起されることから、可能な限り低温条件及び短時間で非プロトン性溶媒と分離されることが好ましい。

温度としては、イソシアネート化合物の変性を抑制する観点から、 300°C 以下である

50

ことが好ましく、20℃以上290℃以下の範囲であることがより好ましく、30℃以上280℃以下の範囲であることがさらに好ましい。

【0156】

分離の形式に、特に制限はないが、気相成分を効率よく回収するために、公知の蒸留装置を使用することが好ましい。このような蒸留装置としては、例えば、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器のいずれかをを含む反応器を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。非プロトン性溶媒を素早く反応系から除去する観点から、蒸留塔、多段蒸留塔、連続多段蒸留塔、充填塔、管状反応器、薄膜蒸発器、落膜蒸発器、又は落滴蒸発器を用いる方法が好ましい。また、非プロトン性溶媒を気相に速やかに移動させられることから、気-液接触面積の大きな構造の分離形式が好ましい。また、多段蒸留塔が充填塔である場合に、充填塔が備える固体充填材としては、先述した工程(2)で挙げたものと同様に蒸留塔や吸収塔に一般的に使用されている充填材を適宜使用できる。好ましい固体充填材として具体的には、例えば、ラシヒリング、カスケードミニリング、メラパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキングが挙げられる。

10

【0157】

工程機器及びラインの材質は、イソシアネート等に悪影響を及ぼさなければ、公知のどのようなものであってもよいが、安価であることから、SUS304やSUS316、SUS316L等が好ましく使用できる。

20

【0158】

また、工程(3)において、上述した蒸留分離を1回行ってもよく、2回以上の複数回行ってもよい。複数回行うことで、非プロトン性溶媒を除去して、より濃縮されたイソシアネート化合物を含む留分を得ることができる。蒸留回数としては、コスト及び製造効率の兼ね合いから、1回以上5回以下とすることができ、1回以上4回以下が好ましく、2回以上3回以下がより好ましく、2回がさらに好ましい。また、工程(3)において蒸留を採用する場合、必要に応じて適宜還流することで条件を制御することも好ましい態様の一つである。

【0159】

<工程(4)：イソシアネート化合物単離工程(精製工程)>

30

工程(4)では、工程(3)で得られたイソシアネート化合物を含む画分からイソシアネート化合物よりも沸点が高い成分(高沸点成分)を除去して、イソシアネート化合物を精製する。

【0160】

工程(4)は、イソシアネート化合物単離工程又は精製工程ともいうことができる。イソシアネート化合物の精製方法としては、特に限定されないが、生産性やプロセス設計の容易さの観点から、公知の蒸留分離が好ましい。

【0161】

工程(4)における蒸留分離は、副反応を抑制する観点から、可能な限り低温条件及び短時間で、イソシアネート化合物を含む画分から高沸点成分を除去してイソシアネート化合物を精製することが好ましい。そこで、工程(4)も上記工程(2)における熱分解反応と同様に、連続法で行われることが好ましい。

40

【0162】

連続法による分離方法としては、イソシアネート化合物を含む画分を、反応器に連続的に供給して、イソシアネート化合物を、上記反応器から連続的に抜き出す方法である。

【0163】

また、イソシアネート化合物を含む画分には、イソシアネート化合物よりも沸点が高い高沸点成分が含まれるが、イソシアネート化合物を含む画分の質量に対して、1質量ppm以上50質量%以下の、下記一般式(I)で表されるカルボニル化合物(以下、「カルボニル化合物(I)」と称する場合がある)を高沸点成分として含むことが好ましい。

50

【0164】

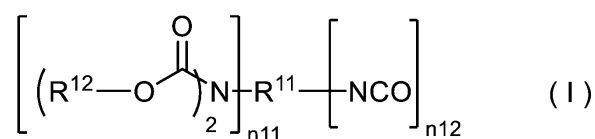
高沸点成分として、上記特定量のカルボニル化合物（I）存在下で、工程（4）におけるイソシアネート化合物の精製を行うことで、該カルボニル化合物（I）がイソシアネート化合物よりも沸点の高い溶媒（以下、「高沸点溶媒」と称する場合がある）としての役割を果たして、気相成分としてイソシアネート化合物を反応器から抜き出して、より効率的に単離精製することができる。一方、高沸点溶媒は、液相成分として反応器の底部に残留する。

【0165】

カルボニル化合物（I）の含有量は、イソシアネート化合物を含む画分の質量に対して、1質量ppm以上50質量%以下が好ましく、10質量ppm以上30質量%以下がより好ましく、0.01質量%以上15質量%以下がさらに好ましく、1質量%以上10質量%以下が特に好ましい。カルボニル化合物（I）の含有量が上記下限値以上であることで、イソシアネート化合物の収率をより向上させることができ、一方、上記上限値以下であることで、反応液量がより低減されて、各工程の設備をより小さくすることで生産性の改善と設備費をより低減することができる。

【0166】

【化15】



【0167】

（一般式（I）中、 R^{11} は（ $n11 + n12$ ）価の有機基であり、 R^{12} は1価の有機基である。 $n11$ は1以上8以下の整数であり、 $n12$ は0以上7以下の整数であり、 $n11$ と $n12$ の和は2以上8以下である。）

【0168】

工程（4）における圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、イソシアネート化合物と高沸点成分の分離が可能である範囲では、減圧、常圧、及び加圧のいずれであってもよい。圧力としては、イソシアネート化合物の飽和蒸気圧となる圧力とすることができ、20Pa以上 1×10^6 Pa以下の範囲で行われることが好ましい。

【0169】

工程（4）の操作時間（連続法の場合は滞留時間）は、イソシアネート化合物と高沸点成分の分離が可能である範囲では、特に制限はないが、5秒間以上100時間以下であることが好ましく、10秒間以上50時間以下であることがより好ましく、20秒間以上10時間以下であることがよりさらに好ましく、20秒間以上1時間以下であることがさらに好ましく、20秒間以上30分間以下であることがさらにより好ましく、20秒間以上25分間以下であることが殊更好ましく、20秒間以上20分間以下であることが特に好ましく、30秒間以上15分間以下であることがより特に好ましく、30秒間以上10分間以下であることが最も好ましい。操作時間が上記上限値以下であることで操作時間をより短時間にすることができ、イソシアネート化合物の副反応がより抑制できる。また、操作時間が上記下限値以上であることで、イソシアネート化合物をより十分に気相に抜き出すことができる。

【0170】

工程（4）の温度は、イソシアネート化合物と高沸点成分が安定であり、イソシアネート化合物と高沸点成分の分離が可能である範囲では、特に制限はないが、イソシアネート化合物は100℃以上130℃以下で反応してウレトジオンが生起されることから、可能な限り低温条件及び短時間で非プロトン性溶媒と分離されることが好ましい。

温度としては、イソシアネート化合物の変性を抑制する観点から、250℃以下であることが好ましく、20℃以上240℃以下の範囲であることがより好ましく、30℃以上

230℃以下の範囲であることがさらに好ましい。

【0171】

単離装置の形式に、特に制限はないが、気相成分を効率よく回収するために、公知の蒸留装置を使用することが好ましい。このような蒸留装置としては、例えば、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器のいずれかを含む反応器を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。イソシアネート化合物を素早く反応系から除去する観点から、蒸留塔、多段蒸留塔、管状反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、落膜蒸発器を用いる方法が好ましく、蒸留塔、多段蒸留塔、管状薄膜蒸発器、薄膜蒸発器又は管状流下膜蒸発器等を用いる方法がより好ましい。また、イソシアネート化合物を気相に速やかに移動させられることから、気-液接触面積の大きな構造の反応器が好ましい。

10

【0172】

単離装置及びラインの材質は、イソシアネート等に悪影響を及ぼさなければ、公知のどのようなものであってもよいが、安価であることから、SUS304やSUS316、SUS316L等が好ましく使用できる。

【0173】

また、前記工程(2)で得られた前記イソシアネート化合物を含む反応液から、前記イソシアネート化合物よりも沸点が高い成分を先に分離し、イソシアネート化合物を含む成分を回収する工程(3')と、前記工程(3')で得られた前記イソシアネート化合物を含む成分から前記イソシアネート化合物と、前記非プロトン性溶媒とを分離し、イソシアネート化合物を精製する工程(4')のように、前記工程(3)と前記工程(4)の分離する成分の順番を変更することもできる。工程(3')では前記工程(4)と同じ操作であり、工程(4')では前記工程(3)と同じ操作である。また、工程(4)において、必要に応じて適宜還流することで条件を制御することも好ましい態様の一つである。

20

【0174】

<工程(5)：第一級アミン化合物及びヒドロキシ化合物再生工程>

本実施形態の製造方法は、上述した工程(1)～工程(4)に加えて、以下に示す工程を(5)を更に含むことが好ましい。

工程(3)で分離された非プロトン性溶媒を含む画分、又は、工程(4)で除去されたイソシアネート化合物よりも沸点が高い成分(高沸点成分)を、アルカリと水との共存下で、加水分解し、前記第一級アミン化合物及び前記ヒドロキシ化合物を得る工程(5)。

30

【0175】

工程(3)で分離された非プロトン性溶媒を含む画分には、非プロトン性溶媒がイソシアネート化合物よりも沸点が高い場合に、高沸点成分が含まれる場合がある。

【0176】

高沸点成分には、イソシアネート化合物と非プロトン性溶媒との反応により生成されたと推定される上記カルボニル化合物(I)や、ビウレット結合、アロファネート結合、イソシアヌレート結合、ウレア結合、カルボジイミド結合、ウレトニイミン結合、及びイミノトリマー結合からなる群より選ばれる1種以上の結合を有するポリマーを含む。これらを含む高沸点成分をアルカリ条件下で加水分解することで、工程(1)で用いられた第一級アミン化合物及びヒドロキシ化合物が得られる。よって、工程(5)は、第一級アミン化合物及びヒドロキシ化合物再生工程ということもできる。

40

【0177】

加水分解反応を行う前に、高沸点成分に前記ヒドロキシ化合物を予混合してもよい。ヒドロキシ化合物は、高沸点成分に対する溶解性が高い傾向にあることから、高沸点成分をヒドロキシ化合物に予め溶解させることで、反応系を均一にして、速やかに反応を進行させることができる。

【0178】

また、高沸点成分にヒドロキシ化合物を予め供給し混合することで、高沸点成分に含ま

50

れる各種化合物の変性をより抑制し、液相状態を保持することができる。

【0179】

また、加水分解反応後に、得られた第一級アミン化合物及びヒドロキシ化合物を分離する際、一般に、第一級アミン化合物と水とが混合された状態では、両者が混和状態となる場合があり、相分離が困難となる虞がある。しかしながら、ヒドロキシ化合物を予め高沸点成分に対して加えておくことで、第一級アミン化合物と水とを相分離しやすくなる。

【0180】

また、加水分解反応後に、第一級アミン化合物及びヒドロキシ化合物を蒸留分離にて精製する場合には、使用したアルカリが蒸留塔内にて析出し、蒸留が有意に実施できない虞がある。しかしながら、ヒドロキシ化合物を予め高沸点成分に対して加えておくことで、アルカリを溶解した状態を保持し、連続的に蒸留分離することができる。

10

【0181】

高沸点成分を溶解し液相状態を保持する観点から、工程（４）で液相成分として回収された高沸点成分が、ヒドロキシ化合物を含有する場合は、該液相成分をそのまま工程（５）における加水分解反応に用いてもよい。或いは、工程（４）における反応器から液相成分として連続的に抜き出される高沸点成分を回収する配管に該ヒドロキシ化合物を供給する配管を設けてヒドロキシ化合物を加えてもよい。

【0182】

ヒドロキシ化合物の含有量は、工程（３）で分離された非プロトン性溶媒を含む画分及び工程（４）で除去されたイソシアネート化合物よりも沸点が高い成分の総質量に対して、２０質量％以上３００質量％以下が好ましく、５０質量％以上１５０質量％以下がより好ましい。ヒドロキシ化合物の含有量が上記範囲であることで、工程（５）における反応系を均一にして、速やかに反応を進行させることができる。

20

【0183】

高沸点成分を工程（４）における反応器から工程（５）における反応器に移送する際は、該高沸点成分を液体の状態で保持したまま移送することが好ましい。そのために、高沸点成分を、好ましくは５０℃以上３００℃以下、より好ましくは１００℃以上２６０℃以下に保持した状態で、工程（５）における反応器に供給する。

【0184】

水の使用量（モル量）は、高沸点成分に含有される、イソシアネート基、ビウレット結合、アロファネート結合、イソシアヌレート結合、カルバメート結合、及びウレア結合の総モル量に対して、化学量論比で１．０倍以上２００倍以下とすることが好ましく、５倍以上１５０倍以下がより好ましく、５倍以上１００倍以下がさらに好ましい。

30

水の使用量が上記上限値以下であることで、多量の高圧高温水が引き起こすイオン積増大に伴う酸性雰囲気起因する好ましくない反応、例えば、第一級アミン化合物の脱アンモニア反応によって内部環化した副生物であるイミン化合物の生成等をより抑制することができる。また、続く脱水工程におけるエネルギー負荷もより低減することができ、製造における消費エネルギーの抑制及び装置の小型化が可能である。一方、水の使用量が上記下限値以上であることで、高沸点成分の分解反応がより良好に進行する。

【0185】

40

また、水の使用量は、高沸点成分に含有される結合の組成によって加水分解性が異なるため、分解対象物の組成によって変わってくるが、概ね前記範囲であれば効率的な分解が実施可能である。

【0186】

さらに、アルカリの使用等により反応を効率的に実施できる場合はさらに水の量を低減可能である。分解効率が低下することで、加水分解反応の中間体として生成しうる、ウレア結合に代表される架橋性結合が増加し、系中に高分子量体、つまりゲルを生じることがある。ゲルはスケールとなり装置内部に付着し反応効率を著しく低下させるだけでなく、装置の洗浄を必要とするため経済性を低下させる要因となる。しかしながら、水の使用量を上記範囲とすることで分解がより良好に進行し、装置内のスケール発生をより抑制できる

50

ため、第一級アミン化合物を効率的に回収できる。

【0187】

アルカリとしては、特に制限されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物及び酸化物；ピリジン、メチルピリジン（異性体含む）、ジプロピルエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の複素環化合物や3級アミン類等が挙げられる。これらのアルカリは単独又は二種以上を混合して使用することもできる。

中でも、アルカリとしては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物及び酸化物が好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物がより好ましい。

10

【0188】

また、アルカリの形状として、反応液に対してアルカリが均一に相溶していてもよく、不均一であってもかまわない。均一なアルカリを用いることが好ましく、これにより反応器内での分解反応を速やかに進行させたり、副生物生成の抑制に寄与したり、収率をより向上させることができる。

【0189】

アルカリの使用量（モル量）は、高沸点成分に含有される、イソシアネート基、ビウレット結合、アロファネート結合、イソシアヌレート結合、カルバメート結合、ウレア結合、カルボジイミド結合、ウレトニイミン結合、イミノトリマー結合、フリース転位末端、フリース転位末端の環化物、及びオキシカルボニルカルバメート結合のモル量に対して、化学量論比で、0.001倍以上10倍以下とすることができ、0.01倍以上1倍以下が好ましく、0.03倍以上0.5倍以下がより好ましい。

20

【0190】

アルカリを用いない場合、高沸点成分の分解が遅い又は分解しないため、第一級アミン化合物の収率が低下する。一方、高沸点成分に含有される結合はその結合様式ごとに分解性が異なり、アルカリの種類、反応の形式等を適切に選択することで各々の結合様式の分解促進が可能となる。

【0191】

例えば、フリース転位末端、フリース転位末端の環化物、イソシアヌレート結合、及びイミノトリマー結合は、ビウレット結合、アロファネート結合、カルバメート結合、オキシカルボニルカルバメート結合、ウレア結合、カルボジイミド結合、及びウレトニイミン結合に比べて、一般に水による分解反応が進行しにくく、第一級アミン化合物を生成させるにくい。特にイソシアヌレート結合、イミノトリマー結合は難加水分解性を有しており、公知の方法では分解の進行が遅いことが知られている。これらの結合は架橋性結合であり高分子量体として反応液中に残存した場合、反応液から第一級アミン化合物やヒドロキシ化合物を分離する際に、析出等により装置内の閉塞を生じさせる、或いは、回収できる第一級アミン化合物の量が減少する。

30

【0192】

これに対して、高沸点成分とヒドロキシ化合物と水とアルカリを用いた場合には、上述した各種結合の分解を促進させ、高分子量体を反応液中に残存させない。従って、反応液から第一級アミン化合物やヒドロキシ化合物を分離する際に、析出等による装置内の閉塞を回避できるため、第一級アミン化合物が効率よく回収できる。

40

【0193】

工程（5）における加水分解の反応温度は、分解対象となる高沸点成分の組成に応じて適宜設定することができるが、加水分解反応におけるエネルギー負荷を考慮すると、100℃以上300℃以下が好ましく、160℃以上300℃以下がより好ましく、200℃以上280℃以下がさらに好ましい。反応温度が上記上限値以上の温度範囲では、分解効率はほぼ飽和しており、むしろ、高温高圧水の環境はイオン積が増大し酸性を向上させる反応場となる。そのため、好ましくない反応が生じることがあり、例えば、第一級アミン

50

化合物の脱アンモニア反応によって内部環化した副生物であるイミン化合物の生成が挙げられる。一方、上記下限値以下の温度範囲では、分解効率が低下することで、加水分解反応の中間体として生成しうる、ウレア結合に代表される架橋性結合が増加し、系中に高分子量体、つまりゲルを生じることがある。ゲルはスケールとなり装置内部に付着し反応効率を著しく低下させるだけでなく、装置の洗浄を必要とするため経済性を低下させる要因となる。

しかしながら、反応温度が上記範囲であることで、ウレア結合に代表される架橋性分子の分解がより良好に進行し、装置内のスケール発生をより抑制できるため、連続運転性を保持しつつ、第一級アミン化合物をより効率的に回収できる。

【0194】

反応圧力は、0.01 kPa以上10 MPa（絶対圧）以下とすることができ、減圧でも常圧でも加圧でも実施できる。反応時間（連続反応の場合は滞留時間）は、0.01時間以上100時間以下とすることができ、反応液を適宜サンプリングして、目的化合物である第一級アミン化合物の生成量を測定し、所望の生成量に達したことを以て反応を終了することができる。

【0195】

工程（5）における加水分解反応において、沸点が30℃以下の低沸点成分が生成する場合があるが、該低沸点成分によって反応系の圧力が上昇したり、低沸点成分の存在によって該反応が遅くなったりする場合がある。このため、低沸点成分の少なくとも一部を気相成分として反応系外に抜き出しながら、加水分解反応を行うことが好ましい。その際には、加水分解反応を行う反応器から該低沸点成分を抜き出すラインの途中に凝縮器を設ける等、水が低沸点成分とともに反応系外に抜き出されないようにすることが好ましい。また、イソシアネート基、ビウレット結合、アロファネート結合、イソシアヌレート結合、カルバメート結合、ウレア結合、カルボジイミド結合、ウレトニイミン結合、イミノトリマー結合、フリース転位末端、フリース転位末端の環化物、及びオキシカルボニルカルバメート結合と、水との反応によって二酸化炭素が生成する場合があり、生成した二酸化炭素を反応系外に抜き出すことが好ましい。

【0196】

生成した二酸化炭素は、加水分解反応によって生成した第一級アミン化合物と炭酸塩を形成するため、加水分解反応が遅くなる場合がある。該炭酸塩の形成のしやすさは、第一級アミン化合物の求核性に依存しており、炭酸塩形成の順列は一般に、脂肪族アミン類≧置換された環式脂肪族ポリアミン>芳香族アミン類であるため、第一級アミン化合物の構造によって生成した二酸化炭素を反応系外に抜き出す量を必要に応じて調整することが好ましい。

【0197】

工程（5）における加水分解反応を行う反応器は特に制限がなく、公知の反応器が使用できる。例えば、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、蒸留塔、充填塔、薄膜蒸留器、強制的運搬装置を備えたパドル型乾燥器、脱ガス機能を備えた押出機、強制的運搬装置を備えた垂直薄膜蒸発器、チューブ状反応器など、反応方法や条件に応じて、従来公知の反応器を適宜組み合わせ使用できる。また、反応は、バッチ式でも連続流通式であってもよく、それぞれの反応形式に合わせて反応装置を選択すればよい。反応器の材質にも特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製、基材にガラスライニングを施したもの、テフロン（登録商標）コーティングを行ったものなどを使用できる。SUS304やSUS316、SUS316L等が安価でもあり、好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計等の計装機器、圧力を保持する機構、リボイラー、ポンプ、コンデンサー等の公知のプロセス装置を付加してよい。加熱はスチーム、ヒーター等の公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。

【0198】

加水分解反応により得られる反応液から、蒸留分離、液-液相分離、固液分離、膜分離

10

20

30

40

50

等の公知の分離方法を経て、第一級アミン化合物を回収することができる。回収された第一級アミン化合物は、上述した工程（１）における原料として再利用することが好ましい。また、高沸点成分と水との反応によって生成されたヒドロキシ化合物についても回収して、工程（１）における原料として再利用することが好ましい。

【０１９９】

第一級アミン化合物及びヒドロキシ化合物の回収方法は、以下に示す工程（５a）～（５d）を含むことが好ましく、これらの工程は連続的に行うことができ、或いは、工程（５a）～（５d）は同時に行うこともできる。また、例えば、工程（５c）～（５d）の操作を工程（５a）～（５b）の操作の前に実施することもでき、一部工程を入れ替えて実施することもできる。

10

【０２００】

【工程（５a）：第一級アミン化合物の分離】

工程（５a）では、加水分解反応後の反応液から第一級アミン化合物を分離する。第一級アミン化合物の分離方法は、公知の方法を用いることができ、例えば、蒸留分離、液-液相分離、固液分離、膜分離等が挙げられる。工程（５a）では、上記工程（５）において連続的に排出された液相成分（反応液）から第一級アミン化合物を連続的に分離することもできる。

【０２０１】

【工程（５b）：第一級アミン化合物の精製】

工程（５b）では、上記工程（５a）で分離された第一級アミン化合物を精製する。第一級アミン化合物を精製する方法は、公知の方法を用いることができ、例えば、蒸留分離、液-液相分離、固液分離、膜分離等が挙げられる。工程（５b）では、工程（５a）において連続的に分離された第一級アミン化合物を連続的に精製することもできる。

20

【０２０２】

【工程（５c）：ヒドロキシ化合物の分離】

工程（５c）では、加水分解反応後の反応液から、上記工程（１）において原料となるヒドロキシ化合物を分離する。ヒドロキシ化合物の分離方法は、公知の方法を用いることができ、例えば、蒸留分離、液-液相分離、固液分離、膜分離等が挙げられる。工程（５c）では、上記工程（５）において連続的に排出された気相成分からヒドロキシ化合物を連続的に分離することもできる。

30

【０２０３】

【工程（５d）：ヒドロキシ化合物の精製】

工程（５d）では、上記工程（５c）で分離されたヒドロキシ化合物を精製する。ヒドロキシ化合物を精製する方法は、公知の方法を用いることができ、例えば、蒸留分離、液-液相分離、固液分離、膜分離等が挙げられる。工程（５d）では、上記工程（５c）において連続的に分離されたヒドロキシ化合物を連続的に精製することもできる。

【０２０４】

上記回収方法で回収された第一級アミン化合物及びヒドロキシ化合物は、それぞれ上記工程（１）に再利用することができる。

すなわち、本実施形態の製造方法は、以下に示す工程（７）を更に含むことが好ましい。

40

前記工程（５）で回収された第一級アミン化合物及びヒドロキシ化合物を前記工程（１）に再使用する工程（７）。

【０２０５】

【工程（７）：第一級アミン化合物及びヒドロキシ化合物の再利用工程】

工程（７）では、工程（５）で回収された第一級アミン化合物及びヒドロキシ化合物を、上記工程（１）に再利用する。

その際に、上記工程（１）におけるN-置換カルバメート化合物の製造や、得られたN-置換カルバメート化合物及び続く工程で得られるイソシアネート化合物の品質に影響を与える虞があることから、上記工程（５）（具体的には、上記工程（５b）及び上記工程（５d））において、第一級アミン化合物の総質量に対して、金属成分の含有量が100

50

0 質量 ppm 以下及びハロゲン原子の含有量が 1 0 0 0 質量 ppm 以下となるように第一級アミン化合物及びヒドロキシ化合物をそれぞれ蒸留回収することが好ましい。

【0206】

また、ヒドロキシ化合物は、上記工程（5）において、高沸点成分に予め混合するために再利用することもできる。

【0207】

<その他の工程>

本実施形態の製造方法は、上述した工程（1）～工程（5）に加えて、その他の工程を更に含むことができる。

【0208】

〔工程（1a）：N－置換カルバメート化合物濃縮工程〕

工程（1a）では、工程（1）で得られたN－置換カルバメート化合物を濃縮する。すなわち、工程（1a）は、N－置換カルバメート化合物濃縮工程ということもできる。

N－置換カルバメート化合物の濃縮方法としては、特に限定されないが、生産性やプロセス設計の容易さの観点から、公知の蒸留分離が好ましい。

【0209】

工程（1a）における蒸留分離は、副反応を抑制する観点から、可能な限り低温条件及び短時間で、N－置換カルバメート化合物を含む反応液からヒドロキシ化合物等の未反応原料成分を除去してN－置換カルバメート化合物を濃縮することが好ましい。そこで、工程（1a）も上記工程（1）における反応と同様に、連続法で行われることが好ましい。

【0210】

連続法による濃縮方法としては、N－置換カルバメート化合物を含む反応液を、反応器に連続的に供給して、濃縮されたN－置換カルバメート化合物を上記反応器から連続的に抜き出す方法である。上述した反応液の反応器への供給速度及びN－置換カルバメート化合物の抜き出し速度は、N－置換カルバメート化合物の濃縮度合いに応じて適宜調整することができる。

【0211】

また、工程（1a）では、続く工程（1）で用いられる非プロトン性溶媒を予混合した後、上述した濃縮を行ってもよい。このとき用いる非プロトン性溶媒としては、ヒドロキシ化合物よりも沸点が高いものを用いることが好ましい。これにより、濃縮による液枯れをより防止することができる。

【0212】

〔工程（6）：溶媒回収工程（溶媒再利用工程）〕

工程（6）では、工程（2）で抜き出された前記ヒドロキシ化合物を前記工程（1）に循環して再利用し、且つ、前記工程（3）で分離された前記非プロトン性溶媒を前記工程（2）に循環して再利用する。すなわち、工程（6）は、溶媒回収工程又は溶媒再利用工程ということができる。

【0213】

工程（2）で抜き出されたヒドロキシ化合物及び工程（3）で分離された非プロトン性溶媒は、別々に分離及び精製して、ヒドロキシ化合物及び非プロトン性溶媒をそれぞれ回収してもよい。或いは、これら工程で抜き出された成分をひとまとめにして混合した後、分離及び精製を行って、ヒドロキシ化合物及び非プロトン性溶媒を回収してもよい。

【0214】

ヒドロキシ化合物及び非プロトン性溶媒の分離及び精製方法は、公知の方法を用いることができ、例えば、蒸留分離、液－液相分離、固液分離、膜分離等が挙げられる。蒸留分離の手法としては、例えば、多段蒸留塔、棚段塔、充填塔、薄膜蒸発器、落膜蒸発器、落滴蒸発器、フォーリングフィルム型蒸発器のいずれかをを含む方式が用いられる。工程（6）では、上記工程（2）において連続的に排出された気相成分及び上記（3）において連続的に排出された気相成分からヒドロキシ化合物及び非プロトン性溶媒をそれぞれ連続的に分離することもできる。また、必要に応じて適宜還流することで条件を制御することも

10

20

30

40

50

好ましい態様の一つである。

【0215】

また、各工程で抜き出された成分をひとまとめにして混合した後の分離及び精製について、蒸留分離を採用した場合には、その沸点の違いから、塔頂からヒドロキシ化合物を回収し、且つ、中段からサイドカット留分として非プロトン性溶媒を回収することが好ましい。

【0216】

また、回収されたヒドロキシ化合物は、上記工程（5）において、高沸点成分に予め混合するために再利用することもでき、工程（1）の原料として再利用することもできる。

【0217】

<原料及び生成物>

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法において用いる原料及び生成物（中間生成物も含む）について、以下に詳細を説明する。

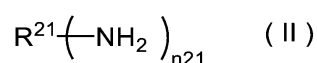
【0218】

[第一級アミン化合物]

第一級アミン化合物としては、例えば、以下の一般式（II）で表される化合物（以下、「第一級アミン化合物（II）」と称する場合がある）等が挙げられる。

【0219】

【化16】



【0220】

（一般式（II）中、 R^{21} は、 $n21$ 個の有機基である。 $n21$ は2以上の整数である。）

【0221】

（ R^{21} ）

R^{21} は、 $n21$ 個の有機基であり、炭素数3以上85以下の有機基が好ましく、炭素数3以上30以下の有機基がより好ましい。

【0222】

R^{21} における有機基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基である。具体的な R^{21} としては、例えば、環式炭化水素基、非環式炭化水素基、非環式炭化水素基と1種以上の環式基とが結合した基、及び、これらの基が特定の非金属原子と共有結合している基等が挙げられる。前記環式基としては、例えば、環式炭化水素基、ヘテロ環基、ヘテロ環式スピロ基、ヘテロ架橋環基等が挙げられる。前記環式炭化水素基としては、例えば、単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基等が挙げられる。前記非金属原子としては、例えば、炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素等が挙げられる。

【0223】

なお、「特定の非金属原子と共有結合している」とは、例えば、上記例示した基が、下記式（II）-1a～（II）-1pで表される基と共有結合している状態である。

【0224】

10

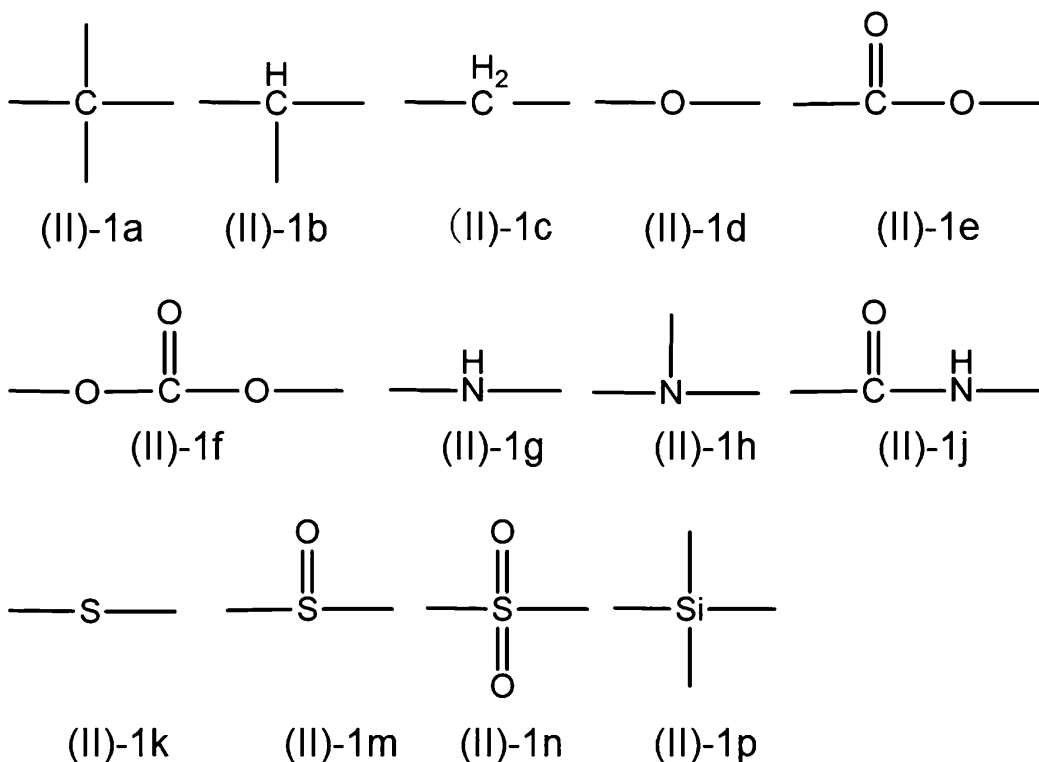
20

30

40

50

【化 17】



10

20

【0225】

中でも、 R^{21} における有機基としては、環式炭化水素基、非環式炭化水素基、若しくは、非環式炭化水素基と1種以上の環式基とが結合した基、又は、これらの基が式(II)-1a、式(II)-1b、式(II)-1c、式(II)-1e、又は、式(II)-1jで表される基と共有結合している基であることが好ましい。

【0226】

R^{21} が脂肪族炭化水素基である場合、第一級アミン化合物(II)として具体的には、例えば、脂肪族ジアミン類、脂肪族トリアミン類、置換された環式脂肪族ポリアミン類等が挙げられる。

30

【0227】

脂肪族ジアミン類としては、例えば、エチレンジアミン、ジアミノプロパン(各異性体)、ジアミノブタン(各異性体)、ジアミノペンタン(各異性体)、ジアミノヘキサン(各異性体)、ジアミノデカン(各異性体)等が挙げられる。

【0228】

脂肪族トリアミン類としては、例えば、トリアミノヘキサン(各異性体)、トリアミノノナン(各異性体)、トリアミノデカン(各異性体)、トリアミノウンデカン(各異性体)、4-アミノメチル-1,8-オクタレンジアミン等が挙げられる。

【0229】

置換された環式脂肪族ポリアミン類としては、例えば、ジアミノシクロブタン(各異性体)、ジアミノシクロヘキサン(各異性体)、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(シス体及びトランス体のうち少なくともいずれかの異性体)、メチレンビス(シクロヘキシルアミン)(各異性体)等が挙げられる。

40

【0230】

R^{21} が芳香族基である場合、第一級アミン化合物(II)として具体的には、例えば、芳香族ジアミン類、芳香族トリアミン類等が挙げられる。

【0231】

芳香族ジアミン類としては、例えば、ジアミノベンゼン(各異性体)、ジアミノトルエン(各異性体)、メチレンジアニリン(各異性体)、ジアミノメシチレン(各異性体)、

50

ジアミノビフェニル（各異性体）、ジアミノジベンジル（各異性体）、ビス（アミノフェニル）プロパン（各異性体）、ビス（アミノフェニル）エーテル（各異性体）、ビス（アミノフェノキシエタン）（各異性体）、ジアミノキシレン（各異性体）、ジアミノアニソール（各異性体）、ジアミノフェネトール（各異性体）、ジアミノナフタレン（各異性体）、ジアミノメチルベンゼン（各異性体）、ジアミノメチルピリジン（各異性体）、ジアミノメチルナフタレン（各異性体）、ジアミノジフェニルメタン（各異性体）、テトラメチルキシリレンジアミン（各異性体）等が挙げられる。

【0232】

芳香族トリアミン類としては、例えば、トリアミノベンゼン（各異性体）、トリアミノメチルベンゼン（各異性体）、トリス（アミノプロパン-1-イル）ベンゼン（各異性体）、トリス（アミノプロパン-1-イル）-メチルベンゼン（各異性体）、トリス（アミノメチル）-メチルベンゼン（各異性体）、（（アミノフェニレン）ビス（メチレン））ビス（アミンベンゼン）（各異性体）等が挙げられる。

【0233】

R^{21} における脂肪族炭化水素基又は芳香族基が1以上4以下のエステル基を有する場合に、第一級アミン化合物（II）として具体的には、例えば、アミノ酸のカルボキシ基とヒドロキシ化合物を反応させて得られるエステル基を有するアミン化合物が好ましい。このようなエステル基を有するアミン化合物として具体的には、例えば、アクリル酸-2-アミノエチルエステル、2-メチル-アクリル酸-2-アミノエチルエステル、アクリル酸-2-アミノプロピルエステル、2-メチル-アクリル酸-2-アミノプロピルエステル、アクリル酸-3-アミノプロピルエステル、2-メチル-アクリル酸-3-アミノプロピルエステル、アクリル酸-4-アミノブチルエステル、2-メチル-アクリル酸-4-アミノブチルエステル、アクリル酸-5-アミノペンチルエステル、2-メチル-アクリル酸-5-アミノペンチルエステル、アクリル酸-6-アミノヘキシルエステル、2-メチル-アクリル酸-6-アミノヘキシルエステル、アクリル酸-8-アミノオクチルエステル、2-メチル-アクリル酸-8-アミノオクチルエステル、アクリル酸-10-アミノデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-10-アミノデシルエステル、アクリル酸-11-アミノンデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-11-アミノンデシルエステル、アクリル酸-12-アミノドデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-12-アミノドデシルエステル、リジンメチルエステルジアミン、リジンエチルエステルジアミン、2-アミノエチル-2, 5-ジアミノペンタノエート、2-アミノエチル-2, 6-ジアミノヘキサノエート、ビス（2-アミノエチル）-2-アミノブタンジオエート、ビス（2-アミノエチル）-2-アミノペンタンジオエート、トリス（2-アミノエチル）ヘキサン-1, 3, 6-トリカルボキシレート等が挙げられる。

【0234】

R^{21} における脂肪族炭化水素基又は芳香族基が1以上4以下の窒素原子を有する場合に、第一級アミン化合物（II）として具体的には、例えば、脂肪族炭化水素基又は芳香族基の末端以外に2級若しくは3級アミンを1以上4以下有するアミン化合物であることが好ましい。ここでいう脂肪族炭化水素基又は芳香族基の末端以外に2級若しくは3級アミンを1以上4以下有するアミン化合物として具体的には、例えば、2-（ジメチルアミノ）エチレンジアミン、2-（ジエチルアミノ）エチレンジアミン、2-（ジイソプロピルアミノ）エチレンジアミン、2-（シクロヘキシルアミノ）エチレンジアミン、3-（シクロヘキシルアミノ）プロピルアミン、3-（ジエチルアミノ）プロピルアミン、3-（ジメチルアミノ）プロピルアミン、ジエチレントリアミン、ジイソプロピルトリアミン、ビス（3-アミノプロピル）メチレンジアミン、3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルアミン、N,N'-ビス（3-アミノプロピル）エチレンジアミン、1-（3-アミノプロピル）イミダゾール、トリスアミノエチルアミン、トリスアミノプロピルアミン等が挙げられる。

【0235】

（n21）

n_{21} は、アミノ基の数を表し、2以上の整数であり、2以上10以下の整数であることが好ましく、3以上の整数であることがより好ましく、3であることがさらに好ましい。

【0236】

これらの中でも、第一級アミン化合物(II)としては、ジアミノヘキサン(各異性体)、4-アミノメチル-1,8-オクタジアミン、トリアミノヘキサン(各異性体)、トリアミノウンデカン(各異性体)、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、メチレンビス(シクロヘキシルアミン)(各異性体)、ジアミノキシレン(各異性体)、メチレンジアニリン(各異性体)、トリアミノベンゼン(各異性体)、トリアミノメチルベンゼン(各異性体)、又は、トリス(アミノプロパン-1-イル)-メチルベンゼン(各異性体)であることが好ましい。

10

【0237】

第一級アミン化合物(II)としては、アミノ酸誘導体も好ましく用いられる。

ここでいう、アミノ酸誘導体は、アミノ酸を原料として合成される化合物という意味である。後述するように、アミノ酸としては天然アミノ酸であってもよく、合成アミノ酸であってもよい。また、当該誘導体は誘導体単体であっても、無機酸塩の形であってもよい。

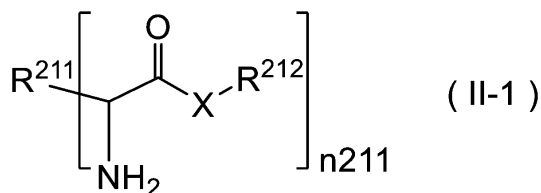
【0238】

好ましいアミノ酸誘導体としては、例えば、下記一般式(II-1)又は(II-2)で表される化合物(以下、それぞれ「アミノ酸誘導体(II-1)」等と略記する場合がある)が挙げられる。

【0239】

20

【化18】



【0240】

一般式(II-1)中、 R^{211} は、 n_{211} 個の有機基であり、上記 R^{21} と同じである。中でも、 R^{211} は、アミノ酸から $-\text{NHCOOH}$ 基を除いた構造であることが好ましく、第1級アミノ基、硫黄原子、酸素原子、又はハロゲン原子を含んでもよい、炭素数1以上の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上の芳香族基であることがより好ましく、炭素数1以上15以下の2個若しくは3個の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上15以下の2個若しくは3個の芳香族基であることがさらに好ましい。

30

【0241】

一般式(II-1)中、 X^{211} は、酸素原子、又は第2級アミノ基($-\text{NH}-$)である。中でも、 X^{211} は、酸素原子が好ましい。

【0242】

一般式(II-1)中、 R^{212} は1個の炭素数1以上15以下の脂肪族炭化水素基、炭素数6以上15以下の芳香族基、又は水素原子である。中でも、 R^{212} は、炭素数1以上6以下のアルキル基が好ましく、炭素数1以上3以下のアルキル基がより好ましい。

40

【0243】

n_{211} は、2以上の整数であり、中でも、 n_{211} は、2又は3であることが好ましい。

【0244】

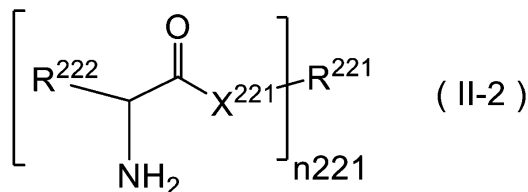
なお、 α -アミノ酸では、 α 炭素へのアミノ基やカルボキシ基等の結合様式が立体的に2通り可能であり、それぞれ、D型、L型の光学異性体として区別される。アミノ酸誘導体は、D型でもよく、L型でもよく、その混合物やラセミ体であってもよい。工業的に安価に入手できる多くのアミノ酸は、発酵で生産されるアミノ酸で、L型であることがほと

50

んどであるが、それらは好ましく使用できる。本明細書中では、立体配置を示していないが、D型及びL型のいずれかを示している。

【0245】

【化19】



10

【0246】

一般式(II-2)中、 R^{221} は、 $n221$ 個の有機基又は水素原子であり、 $n221$ 個の有機基である場合には、上記 R^{21} と同じである。中でも、 R^{221} は、炭素数1以上15以下の1個以上4個以下の脂肪族炭化水素基、又は炭素数6以上15以下の1個以上4個以下の芳香族基が好ましい。

【0247】

一般式(II-2)中、 X^{221} は酸素原子又は第2級アミノ基(—NH—)であり、中でも、酸素原子が好ましい。

【0248】

一般式(II-2)中、 $n221$ は、1以上4以下の整数である。

20

【0249】

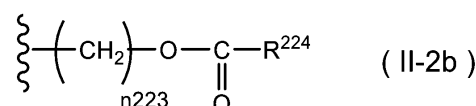
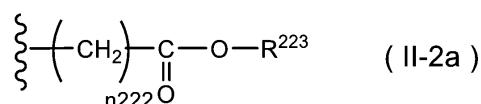
一般式(II-2)中、 R^{222} は、1個の脂肪族炭化水素基、1個の芳香族基又は水素原子である。中でも、 R^{222} は、第1級アミノ基、硫黄原子、酸素原子、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる1種以上を含んでもよい、炭素数1以上の1個の脂肪族炭化水素基若しくは炭素数6以上の1個の芳香族基、又は水素原子であることが好ましい。

また、第1級アミノ基、スルフィド結合、エーテル結合、及びジスルフィド結合からなる群から選ばれる1種以上を含んでもよい、炭素数1以上15以下の1個の脂肪族炭化水素基若しくは炭素数6以上15以下の1個の芳香族基、脂肪族炭化水素基と芳香族基とが結合した、第1級アミノ基、スルフィド結合、エーテル結合、及びジスルフィド結合からなる群から選ばれる1種以上を含んでもよい、炭素数7以上15以下の基、下記一般式(II-2a)又は(II-2b)で表される基、又は水素原子であることがより好ましい。

30

【0250】

【化20】



40

【0251】

一般式(II-2a)中、 R^{223} は下記一般式(II-2c)、(II-2d)、若しくは(II-2e)で表される基、又は、炭素数1以上10以下の炭化水素基である。

一般式(II-2a)中、 $n222$ は、0以上5以下の整数である。

一般式(II-2a)中、波線は結合手を表す。

【0252】

一般式(II-2b)中、 R^{224} は炭素数1以上15以下の脂肪族炭化水素基、炭素数6以上15以下の芳香族基である。

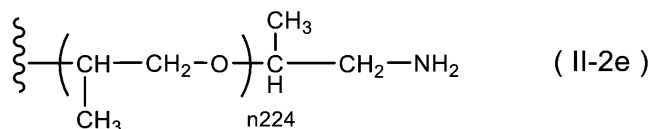
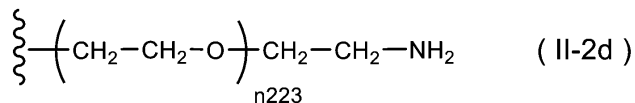
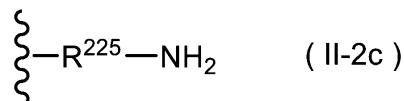
一般式(II-2b)中、 $n223$ は、0以上5以下の整数である。

50

一般式 (II-2b) 中、波線は結合手を表す。

【0253】

【化21】



10

【0254】

一般式 (II-2c) 中、 R^{225} は炭素数 1 以上 10 以下の 2 価の脂肪族炭化水素基であり、炭素数 1 以上 6 以下の直鎖状又は分岐状アルキレン基が好ましい。

一般式 (II-2d) 中、 $n223$ は、1 以上 9 以下の整数である。

一般式 (II-2e) 中、 $n224$ は、0 以上 9 以下の整数である。

一般式 (II-2c) ~ (II-2e) 中、波線は結合手を表す。

20

【0255】

アミノ酸誘導体としては、アミノ酸エステルが好ましい。したがって、好ましいアミノ酸誘導体 (II-1) 及び (II-2) としては、以下のようなものが例示される。

【0256】

好ましいアミノ酸誘導体 (II-1) としては、具体的には下記一般式 (II-1-1) ~ (II-1-3) で表される化合物が挙げられる。

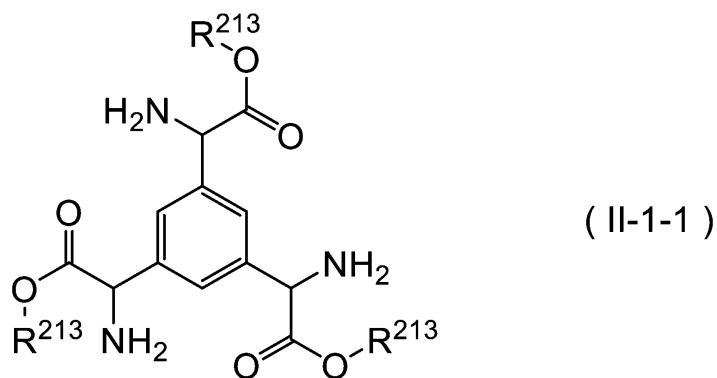
【0257】

30

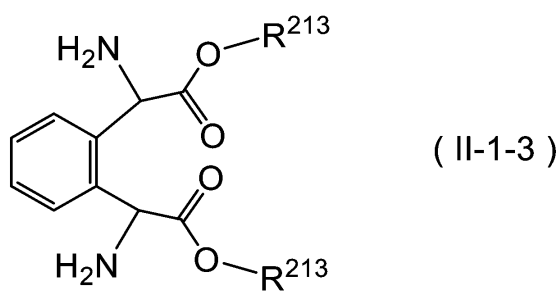
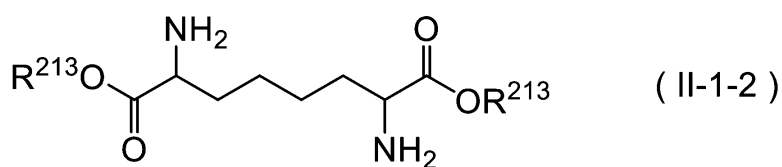
40

50

【化 2 2】



10



20

【 0 2 5 8 】

一般式 (II - 1 - 1) ~ (II - 1 - 3) 中、 R^{213} は、上記 R^{212} と同じである。中でも、 R^{213} は、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基が好ましく、炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基がより好ましい。

30

【 0 2 5 9 】

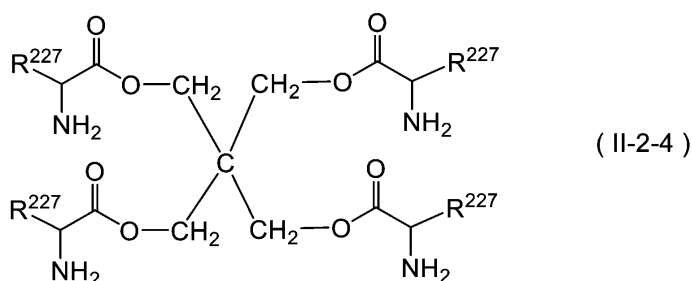
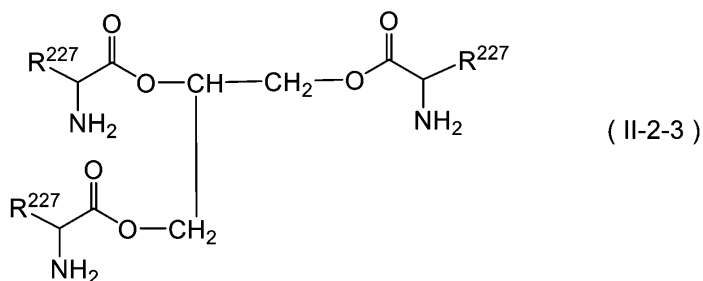
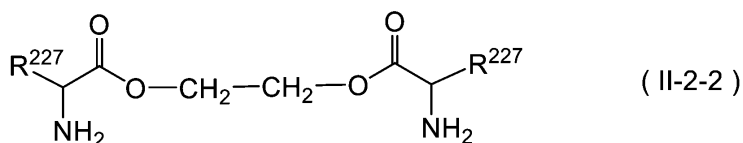
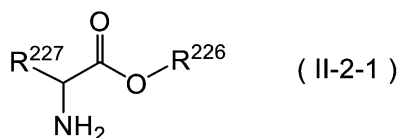
好ましいアミノ酸誘導体 (II - 2) としては、例えば、一般式 (II - 2 - 1) ~ (II - 2 - 4) で表される化合物等が挙げられる。

【 0 2 6 0 】

40

50

【化 2 3】



【0 2 6 1】

一般式 (II-2-1) ~ (II-2-4) 中、 R^{226} は、炭素数 1 以上 15 以下の 1 個の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 以上 15 以下の 1 個の芳香族基、又は水素原子である。

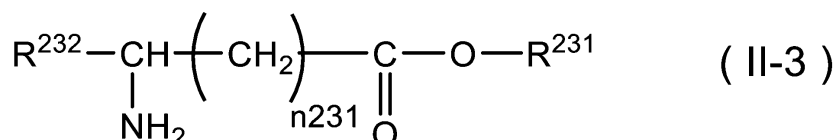
一般式 (II-2-1) ~ (II-2-4) 中、 R^{227} は、 R^{222} と同じである。

【0 2 6 2】

アミノ酸誘導体としては、下記一般式 (II-3) で表される化合物 (以下、「アミノ酸誘導体 (II-3)」) と称する場合がある) も好ましく使用される。

【0 2 6 3】

【化 2 4】



【0 2 6 4】

一般式 (II-3) 中、 $n231$ は 1 又は 2 である。

【0 2 6 5】

一般式 (II-3) 中、 R^{231} は、エーテル結合又はスルフィド結合を含んでもよい炭素数 1 以上 15 以下の脂肪族炭化水素基若しくは炭素数 6 以上 15 以下の芳香族基、脂肪族炭化水素基と芳香族基とが結合した、エーテル結合又はスルフィド結合を含んでもよい炭素数 7 以上 15 以下の基、又は、一般式 (II-2 c)、(II-2 d)、若しくは (II-2 e) で表される基である。

【0266】

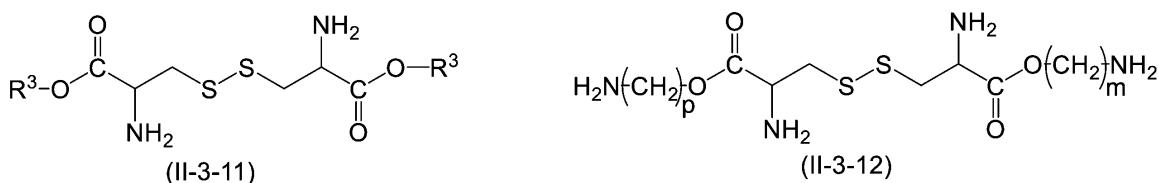
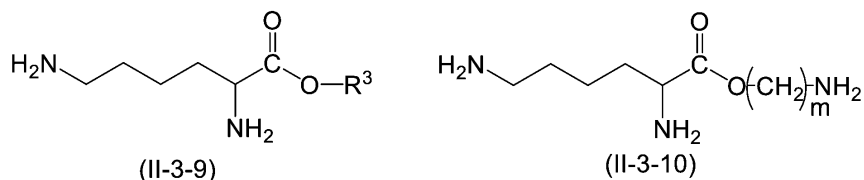
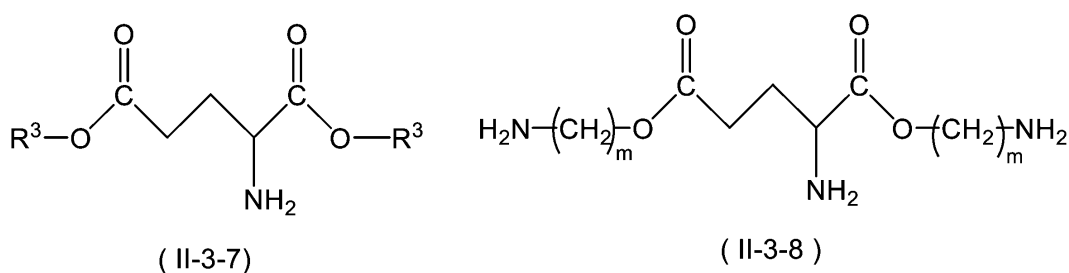
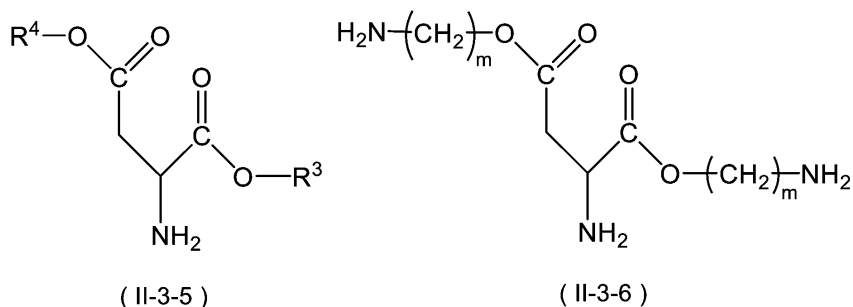
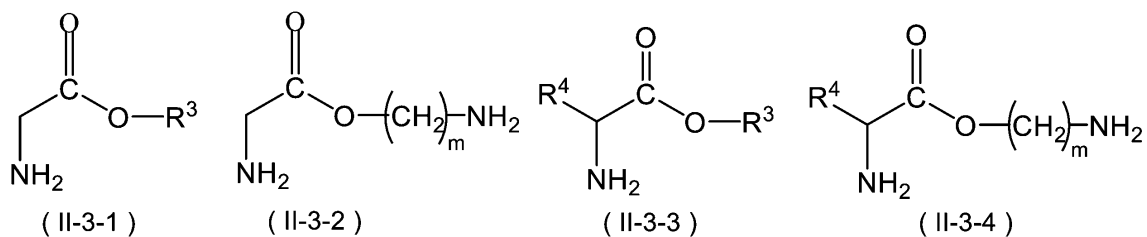
一般式（Ⅱ-3）中、 R^{232} は、第1級アミノ基、スルフィド結合、エーテル結合、及びジスルフィド結合からなる群から選ばれる1種以上を含んでもよい、炭素数1以上15以下の1価の脂肪族炭化水素基若しくは炭素数6以上15以下の1価の芳香族基、脂肪族炭化水素基と芳香族基とが結合した、第1級アミノ基、スルフィド結合、エーテル結合、及びジスルフィド結合からなる群から選ばれる1種以上を含んでもよい、炭素数7以上15以下の基、下記一般式（Ⅱ-2a）又は（Ⅱ-2b）で表される基、又は水素原子である。

【0267】

好ましいアミノ酸誘導体（Ⅱ-3）としては、下記一般式（Ⅱ-3-1）～（Ⅱ-3-39）で表される化合物等が挙げられる。

【0268】

【化25】



【0269】

10

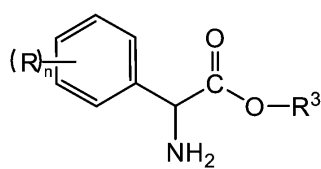
20

30

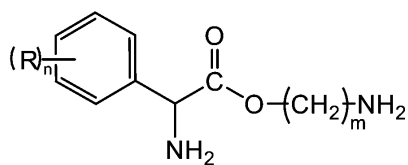
40

50

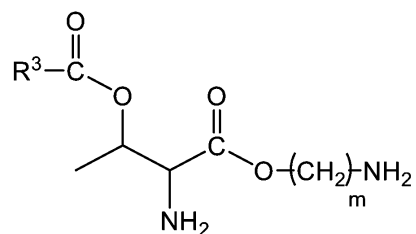
【化 2 6】



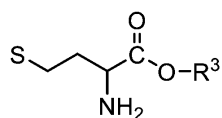
(II-3-13)



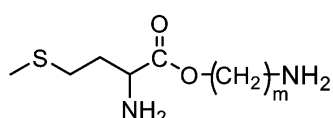
(II-3-14)



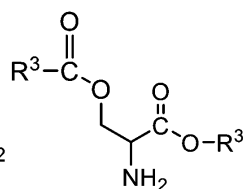
(II-3-15)



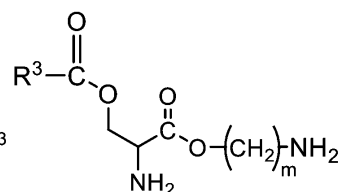
(II-3-16)



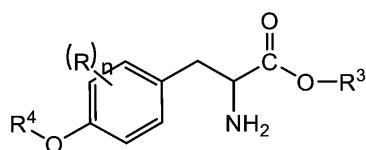
(II-3-17)



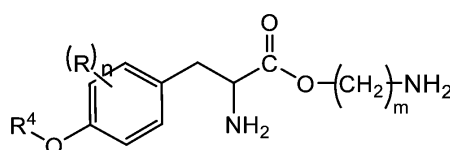
(II-3-18)



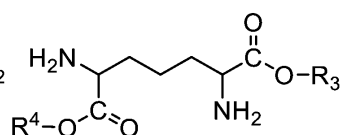
(II-3-19)



(II-3-20)



(II-3-21)



(II-3-22)

【 0 2 7 0 】

10

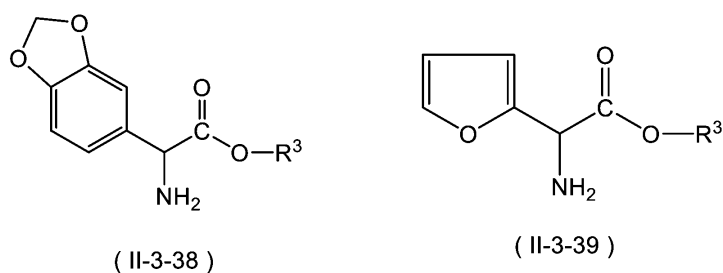
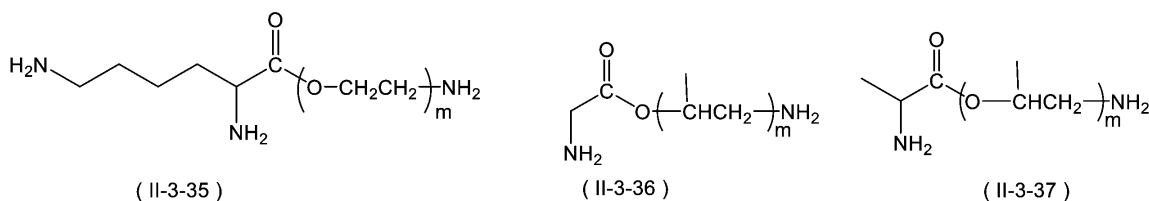
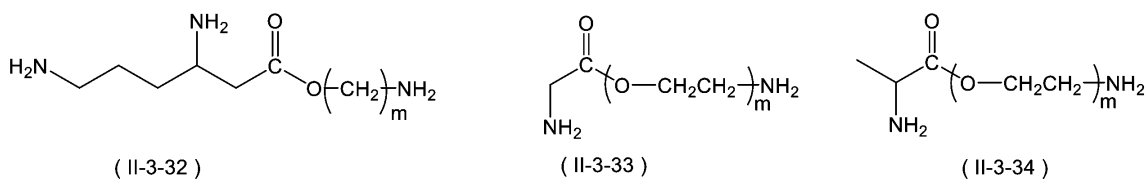
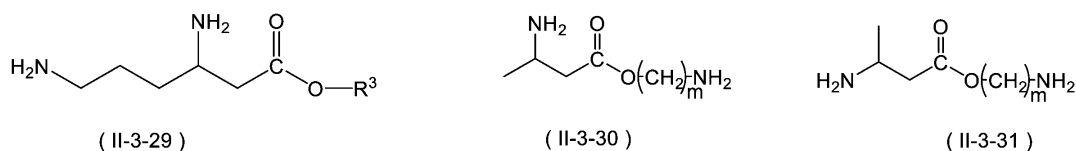
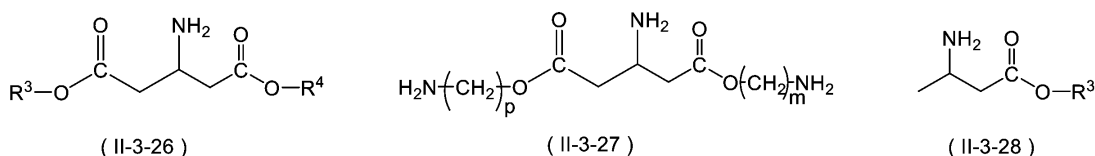
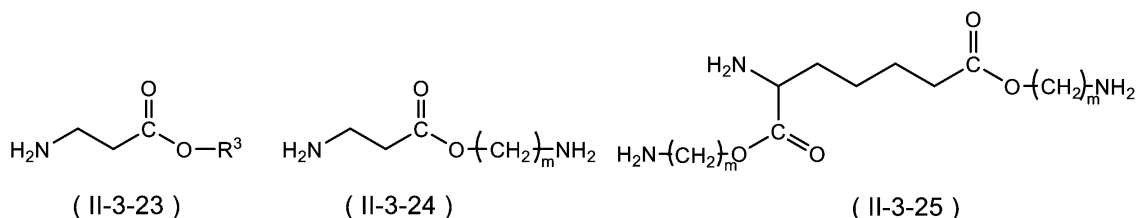
20

30

40

50

【化 2 7】



【0 2 7 1】

一般式 (II-3-1) ~ (II-3-39) 中、 R^3 及び R^4 は各々独立に炭素数 1 以上 10 以下の脂肪族炭化水素基又は水素原子である。中でも、 R^3 は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基であることが好ましい。 R^4 は炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基であることが好ましい。

【0 2 7 2】

一般式 (II-3-1) ~ (II-3-39) 中、 R は、ハロゲン原子、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基、又は炭素数 1 以上 6 以下のアルコキシ基である。中でも、 R はハロゲン原子、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基、又は炭素数 1 以上 4 以下のアルコキシ基であることが好ましい。

【0 2 7 3】

一般式 (II-3-1) ~ (II-3-39) 中、 n は 0 以上 2 以下の整数である。中でも、 n は 1 又は 2 であることが好ましい。

【0274】

一般式(ⅠⅠ-3-1)～(ⅠⅠ-3-39)中、m及びpは各々独立に1以上10以下の整数であり、1以上6以下の整数であることが好ましく、1以上3以下の整数であることがより好ましい。

【0275】

これらの中でも、アミノ酸誘導体(ⅠⅠ-3)としては、上記一般式(ⅠⅠ-3-3)、(ⅠⅠ-3-4)、(ⅠⅠ-3-13)、(ⅠⅠ-3-14)、(ⅠⅠ-3-38)又は(ⅠⅠ-3-39)で示される化合物が好ましい。

【0276】

また、中でも、アミノ酸誘導体(ⅠⅠ-3)としては、リジンメチルエステル、リジンエチルエステル、リジンβ-アミノエチルエステル等のリジン骨核に由来するアミノ酸エステル；グルタミン酸メチルエステル、グルタミン酸ジ(β-アミノエチル)エステル等のグルタミン酸骨核に由来するアミノ酸エステル；メチオニンメチルエステル等のメチオニン骨格に由来するアミノ酸エステル；グリシンメチルエステル等のグリシン骨格に由来するアミノ酸エステル；フェニルアラニンメチルエステル等のフェニルアラニン骨格に由来するアミノ酸エステル；アスパラギン酸メチルエステル等のアスパラギン酸骨格に由来するアミノ酸エステル；アラニンメチルエステル等のアラニン骨格に由来するアミノ酸エステル；ロイシンメチルエステル等のロイシン骨格に由来するアミノ酸エステル；イソロイシンメチルエステル等のイソロイシン骨格に由来するアミノ酸エステル；及び、バリンメチルエステル等のバリン骨格に由来するアミノ酸エステルが特に好ましい。

【0277】

上述したアミノ酸エステルは、例えばアミノ酸とアルコール性ヒドロキシ基を有する化合物とを、無機酸の存在下で反応させる、或いは、アミノ酸無機酸塩とアミノアルコール無機酸塩とを無機酸の存在下で反応させることにより製造できる。

【0278】

無機酸としては、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、ホウ酸、フッ化水素酸等の任意の無機酸であってよいが、好ましくは、硫酸、リン酸、塩酸であり、より好ましくは塩酸である。

【0279】

アミノ酸エステルは、無機酸塩の形で用いてもよい。アミノ酸エステル無機酸塩は、上記無機酸により形成され、アミノ酸エステル硫酸塩、アミノ酸エステルリン酸塩、アミノ酸エステル塩酸塩であることが好ましく、アミノ酸エステル塩酸塩であることがより好ましい。

【0280】

アミノ酸は、少なくとも1個のアミノ基と少なくとも1個のカルボキシ基を持つ、炭素数2以上18以下の脂肪族若しくは芳香族アミノ酸、又は3員環以上12員環以下のラクタムであることが好ましい。

【0281】

アミノ酸としては天然アミノ酸であってもよく、合成アミノ酸であってもよい。

【0282】

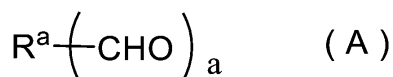
天然アミノ酸としては、アラニン、アルギニン、アスパラギン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リジン、アスパラギン酸、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、バリン、オルニチン等を挙げることができる。

【0283】

合成アミノ酸は、公知の方法で製造することができるが、例えば、アルデヒド化合物を用いるストレッカー合成によって製造することができる。アルデヒドとしては、例えば、下記一般式(A)で表される化合物(以下、「化合物(A)」と略記する場合がある)が挙げられる。

【0284】

【化 28】



【0285】

一般式 (A) 中、 R^a は、酸素原子又はハロゲン原子を含んでもよい、炭素数 1 以上の 1 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上の芳香族基である。中でも、 R^a は炭素数 1 以上 12 以下の 1 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上の芳香族基であることが好ましい。

【0286】

一般式 (A) 中、 a は、1 以上 3 以下の整数である。

【0287】

好ましい化合物 (A) としては、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、オクチルアルデヒド、カプリンサンアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ジメトキシベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、フルオロベンズアルデヒド、ヘリオトロピン、シクラメンベンズアルデヒド、フルフラール、ナフトアルデヒド、フタルアルデヒド等が挙げられる。なお、これらの化合物が異性体構造を有する場合は、異性体も含まれる。

【0288】

アミノ酸無機酸塩は、前記アミノ酸の無機酸塩である。

特に好ましく用いられるアミノ酸は、脂肪族のモノアミノモノカルボン酸、ジアミノモノカルボン酸、モノアミノジカルボン酸、ジアミノジカルボン酸等である。これらのアミノ酸が環化して形成するラクタムもまた好ましく用いられる。

【0289】

上記化合物の具体例としては、グリシン、3-アミノプロピオン酸、 ω -アミノカプロン酸、 ω -アミノラウリン酸、アラニン、イソロイシン、3-アミノ酪酸、4-アミノシクロヘキサンカルボン酸、フェニルアラニン、メチオニン、アミノ安息香酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、リジン、ランチオニン、1-アミノ-2・3・4-ブタントリカルボン酸、上記アミノ酸のラクタム、ピロリドン、カプロラクタム、ラウロラクタム等が挙げられる。

【0290】

前記アルコール性ヒドロキシ基を含有する化合物は、アミノアルコール無機酸塩であることが好ましい。

【0291】

アミノアルコール無機酸塩は、前記アミノ酸無機酸塩とアルコールとを反応させることにより製造できる。

【0292】

アミノアルコール無機酸塩は、1 個の第一若しくは第二水酸基及び 1 個の第一アミノ基を有する炭素数 2 以上 12 以下のアミノアルコールの無機酸塩である。上記アミノアルコールは、そのアルキレン連鎖中に酸素、硫黄などの複素原子を含んだものや、エステル化反応に対して不活性な基、例えばニトロ、ハロゲン、アルキル、フェニル基等の置換基を含むものであってもよい。

【0293】

アミノアルコールの具体例としては、エタノールアミン、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノイソブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-(2-アミノエトキシ)-エタノール、2-アミノシクロヘキサノール等が挙げられる。

【0294】

アルコールは公知のものを使用することができるが、好ましくは、炭素数 1 以上 10 以下のモノアルコールである。

10

20

30

40

50

具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール等が挙げられる。なお、これらの化合物が異性体を含む場合は、該異性体も使用できる。

【0295】

〔ヒドロキシ化合物〕

ヒドロキシ化合物としては、アルコール類及び芳香族ヒドロキシ化合物類が挙げられる。

【0296】

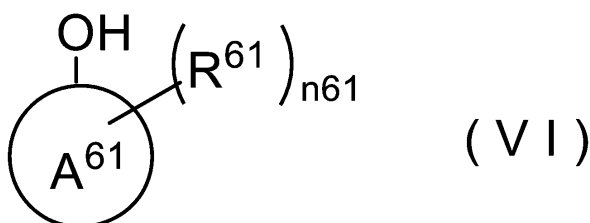
アルコール類としては、例えば、メチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、水添ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、エタノールアミン、プロパノールアミン（1-アミノ-2-プロパノール）、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、1-アミノ-2-ブタノール等が挙げられる。

【0297】

芳香族ヒドロキシ化合物類として具体的には、例えば、一般式(VI)で表される化合物（以下、「芳香族ヒドロキシ化合物(VI)」と称する場合がある）等が挙げられる。

【0298】

〔化29〕



【0299】

（一般式(VI)中、環A⁶¹は、炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素環である。R⁶¹は水素原子、炭素数1以上20以下のアルキル基、炭素数1以上20以下のアルコキシ基、炭素数6以上20以下のアリール基、炭素数6以上20以下のアリールオキシ基、炭素数7以上20以下のアラルキル基、炭素数7以上20以下のアラルキルオキシ基、又はヒドロキシ基である。R⁶¹は、環A⁶¹と結合して環構造を形成してもよい。また、n₆₁は1以上10以下の整数である。）

【0300】

〔R⁶¹〕

R⁶¹における炭素数1以上20以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基（各異性体）、ブチル基（各異性体）、ペンチル基（各異性体）、ヘキシル基（各異性体）、ヘプチル基（各異性体）、オクチル基（各異性体）、ノニル基（各異性体）、デシル基（各異性体）、ドデシル基（各異性体）、オクタデシル基（各異性体）等が挙げられる。

【0301】

R⁶¹における炭素数1以上20以下のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基（各異性体）、ブチルオキシ基（各異性体）、ペンチルオキシ基（各異性体）、ヘキシルオキシ基（各異性体）、ヘプチルオキシ基（各異性体）、オクチルオキシ基（各異性体）、ノニルオキシ基（各異性体）、デシルオキシ基（各異性体）

、ドデシルオキシ基（各異性体）、オクタデシルオキシ基（各異性体）等が挙げられる。

【0302】

R^{61} における炭素数6以上20以下のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0303】

R^{61} における置換基としてアルキル基を有するアリール基としては、例えば、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ビフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、ジエチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルフェニル基（各異性体）、ジブチルフェニル基（各異性体）、ジペンチルフェニル基（各異性体）、ジヘキシルフェニル基（各異性体）、ジヘプチルフェニル基（各異性体）、ターフェニル基（各異性体）、トリメチルフェニル基（各異性体）、トリエチルフェニル基（各異性体）、トリプロピルフェニル基（各異性体）、トリブチルフェニル基（各異性体）等が挙げられる。

【0304】

R^{61} における炭素数6以上20以下のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、メチルフェノキシ基（各異性体）、エチルフェノキシ基（各異性体）、プロピルフェノキシ基（各異性体）、ブチルフェノキシ基（各異性体）、ペンチルフェノキシ基（各異性体）、ヘキシルフェノキシ基（各異性体）、ヘプチルフェノキシ基（各異性体）、オクチルフェノキシ基（各異性体）、ノニルフェノキシ基（各異性体）、デシルフェノキシ基（各異性体）、フェニルフェノキシ基（各異性体）、ジメチルフェノキシ基（各異性体）、ジエチルフェノキシ基（各異性体）、ジプロピルフェノキシ基（各異性体）、ジブチルフェノキシ基（各異性体）、ジペンチルフェノキシ基（各異性体）、ジヘキシルフェノキシ基（各異性体）、ジヘプチルフェノキシ基（各異性体）、ジフェニルフェノキシ基（各異性体）、トリメチルフェノキシ基（各異性体）、トリエチルフェノキシ基（各異性体）、トリプロピルフェノキシ基（各異性体）、トリブチルフェノキシ基（各異性体）等が挙げられる。

【0305】

R^{61} における炭素数7以上20以下のアラルキル基としては、例えば、フェニルメチル基、フェニルエチル基（各異性体）、フェニルプロピル基（各異性体）、フェニルブチル基（各異性体）、フェニルペンチル基（各異性体）、フェニルヘキシル基（各異性体）、フェニルヘプチル基（各異性体）、フェニルオクチル基（各異性体）、フェニルノニル基（各異性体）等が挙げられる。

【0306】

R^{61} における炭素数7以上20以下のアラルキルオキシ基としては、例えば、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基（各異性体）、フェニルプロピルオキシ基（各異性体）、フェニルブチルオキシ基（各異性体）、フェニルペンチルオキシ基（各異性体）、フェニルヘキシルオキシ基（各異性体）、フェニルヘプチルオキシ基（各異性体）、フェニルオクチルオキシ基（各異性体）、フェニルノニルオキシ基（各異性体）等が挙げられる。

【0307】

[A⁶¹]

環A⁶¹は、炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素環である。環A⁶¹は、単環であってもよく、多環であってもよく、縮合環であってもよい。

環A⁶¹として具体的は、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ナフタセン環、クリセン環、ピレン環、トリフェニレン環、ペンタレン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ビフェニレン環、アセナフチレン環、アセアントリレン環、アセフェナントリレン環等が挙げられる。中でも、環A¹¹としては、ベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

【0308】

また、これらの環は、上記 R^{61} 以外の置換基を有していてもよい。 R^{61} 以外の置換基としては、 R^{61} において例示されたものと同じものが挙げられる。 R^{61} と R^{61} 以外の置換基は、異なる官能基からなる。

【0309】

[n61]

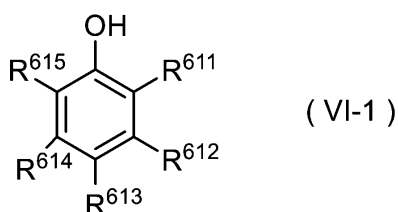
$n61$ は、置換基 R^{61} の数を示し、1 以上 10 以下の整数である。

【0310】

一般式 (VI) において、環 A^{61} がベンゼン環である化合物としては、例えば、下記一般式 (VI-1) で表される化合物等が挙げられる。

【0311】

【化30】



【0312】

(一般式 (VI-1) 中、 $R^{611} \sim R^{615}$ はそれぞれ独立に、上記 R^{61} と同じである。)

【0313】

中でも、 $R^{611} \sim R^{615}$ の少なくとも 1 つが水素原子であることが好ましく、また、 $R^{611} \sim R^{615}$ の全てが水素原子であることがより好ましい。

【0314】

好ましいヒドロキシ化合物としては、例えば、フェノール、2-エチルフェノール、2-プロピルフェノール (各異性体)、2-ブチルフェノール (各異性体)、2-ペンチルフェノール (各異性体)、2-ヘキシルフェノール (各異性体)、2-ヘプチルフェノール (各異性体)、2-フェニルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 4-ジエチルフェノール、2, 6-ジエチルフェノール、2, 4-ジプロピルフェノール (各異性体)、2, 6-ジプロピルフェノール (各異性体)、2, 4-ジブチルフェノール (各異性体)、2, 4-ジペンチルフェノール (各異性体)、2, 4-ジヘキシルフェノール (各異性体)、2, 4-ジヘプチルフェノール (各異性体)、2-メチル-6-エチルフェノール、2-メチル-6-プロピルフェノール (各異性体)、2-メチル-6-ブチルフェノール (各異性体)、2-メチル-6-ペンチルフェノール (各異性体)、2-エチル-6-プロピルフェノール (各異性体)、2-エチル-6-ブチルフェノール (各異性体)、2-エチル-6-ペンチルフェノール (各異性体)、2-プロピル-6-ブチルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-メチルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-プロピルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-ブチルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-ペンチルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-ヘキシルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-ヘプチルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-オクチルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-フェニルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-クミルフェノール (各異性体)、2-プロピル-4-メチルフェノール (各異性体)、2-プロピル-4-エチルフェノール (各異性体)、2-プロピル-4-ブチルフェノール (各異性体)、2-プロピル-4-ペンチルフェノール (各異性体)、2-プロピル-4-ヘキシルフェノール (各異性体)、2-プロピル-4-ヘプチルフェノール (各異性体)、2-プロピル-4-オクチルフェノール (各異性体)、2-プロピル-4-フェニルフェノール (各異性体)、2-プロピル-4-クミルフェノール (各異性体)、2-ブチル-4-メチルフェノール (各異性体)、2-ブチル-4-エチルフェ

10

20

30

40

50

ノール（各異性体）、2-ブチル-4-プロピルフェノール（各異性体）、2-ブチル-4-ペンチルフェノール（各異性体）、2-ブチル-4-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-ブチル-4-ヘプチルフェノール（各異性体）、2-ブチル-4-オクチルフェノール（各異性体）、2-ブチル-4-フェニルフェノール（各異性体）、2-ブチル-4-クミルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-メチルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-エチルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-プロピルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-ブチルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-ヘプチルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-オクチルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-フェニルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-クミルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-メチルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-エチルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-プロピルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-ブチルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-ペンチルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-ヘプチルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-オクチルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-フェニルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-クミルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-メチルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-エチルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-プロピルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-ブチルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-ペンチルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-オクチルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-フェニルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-クミルフェノール（各異性体）、2, 4, 6-トリメチルフェノール、2, 6-ジメチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジメチル-4-プロピルフェノール（各異性体）、2, 6-ジメチル-4-ブチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジメチル-4-ペンチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジメチル-4-ヘキシルフェノール（各異性体）、2, 6-ジメチル-4-フェニルフェノール、2, 6-ジメチル-4-クミルフェノール、2, 4, 6-トリエチルフェノール、2, 6-ジエチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジエチル-4-プロピルフェノール（各異性体）、2, 6-ジエチル-4-ブチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジエチル-4-ペンチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジエチル-4-ヘキシルフェノール（各異性体）、2, 6-ジエチル-4-フェニルフェノール、2, 6-ジエチル-4-クミルフェノール、2, 4, 6-トリプロピルフェノール（各異性体）、2, 6-ジプロピル-4-エチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジプロピル-4-メチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジプロピル-4-ブチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジプロピル-4-ペンチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジプロピル-4-ヘキシルフェノール（各異性体）、2, 6-ジプロピル-4-フェニルフェノール（各異性体）、2, 6-ジプロピル-4-クミルフェノール（各異性体）、2, 4-ジメチル-6-エチルフェノール、2-メチル-4, 6-ジエチルフェノール、2-メチル-4-プロピル-6-エチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ブチル-6-エチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ペンチル-6-エチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ヘキシル-6-エチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-フェニル-6-エチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-クミル-6-エチルフェノール（各異性体）、2, 4-ジメチル-6-ブチルフェノール、2-メチル-4, 6-ジブチルフェノール、2-メチル-4-プロピル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-エチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ペンチル-6-ブチルフェ

10

20

30

40

50

ノール（各異性体）、2-メチル-4-ヘキシル-6-ブチルフェノール（各異性体）、
2-メチル-4-フェニル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-クミ
ル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2, 4-ジメチル-6-ペンチルフェノール、
2-メチル-4, 6-ジペンチルフェノール、2-メチル-4-プロピル-6-ペンチル
フェノール（各異性体）、2-メチル-4-ブチル-6-ペンチルフェノール（各異性体
）、2-メチル-4-エチル-6-ペンチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-
ヘキシル-6-ペンチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-フェニル-6-ペン
チルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-クミル-6-ペンチルフェノール（各異
性体）、2, 4-ジメチル-6-ヘキシルフェノール、2-メチル-4, 6-ジヘキシル
フェノール、2-メチル-4-プロピル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-メ
チル-4-ブチル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ペンチル-
6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-エチル-6-ヘキシルフェノ
ール（各異性体）、2-メチル-4-フェニル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2
-メチル-4-クミル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-メチル
-6-プロピルフェノール（各異性体）、2, 4-ジエチル-6-プロピルフェノール（
各異性体）、2-エチル-4, 6-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-
ブチル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ペンチル-6-プロピ
ルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ヘキシル-6-プロピルフェノール（各異
性体）、2-エチル-4-ヘブチル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル
-4-オクチル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-フェニル-6
-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-クミル-6-プロピルフェノール
（各異性体）、2-エチル-4-メチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2, 4-
ジエチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4, 6-ブチルフェノール
（各異性体）、2-エチル-4-プロピル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-エ
チル-4-ペンチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ヘキシル-
6-ブチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ヘブチル-6-ブチルフェノール
（各異性体）、2-エチル-4-オクチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-エ
チル-4-フェニル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-クミル-6
-ブチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-メチル-6-ペンチルフェノール（
各異性体）、2, 4-ジエチル-6-ペンチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4
、6-ペンチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ブチル-6-ペンチルフェ
ノール（各異性体）、2-エチル-4-プロピル-6-ペンチルフェノール（各異性体）、
2-エチル-4-ヘキシル-6-ペンチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ヘ
ブチル-6-ペンチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-オクチル-6-ペンチ
ルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-フェニル-6-ペンチルフェノール（各異
性体）、2-エチル-4-クミル-6-ペンチルフェノール（各異性体）、2-エチル-
4-メチル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2, 4-ジエチル-6-ヘキシルフ
ェノール（各異性体）、2-エチル-4, 6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エ
チル-4-プロピル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ペンチル
-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ブチル-6-ヘキシルフェ
ノール（各異性体）、2-エチル-4-ヘブチル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、
2-エチル-4-オクチル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-フ
ェニル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-クミル-6-ヘキシル
フェノール（各異性体）、2-プロピル-4-メチル-6-ブチルフェノール（各異性体
）、2, 4-ジプロピル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4, 6-
ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-エチル-6-ブチルフェノール（各
異性体）、2-プロピル-4-ペンチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロ
ピル-4-ヘキシル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-ヘブチル
-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-オクチル-6-ブチルフェ
ノール（各異性体）、2-プロピル-4-フェニル-6-ブチルフェノール（各異性体）、

10

20

30

40

50

2-プロピル-4-クミル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2,4-ジクミルフェノール、メトキシフェノール（各異性体）、エトキシフェノール（各異性体）等が挙げられる。これらの中でも、フェノール、メトキシフェノール（各異性体）、又はエトキシフェノール（各異性体）が好ましい。

【0315】

ヒドロキシ化合物としては、上述したN-置換カルバメート化合物から生成するイソシアネート化合物の標準沸点よりも低い標準沸点を有するヒドロキシ化合物であることが好ましい。

【0316】

〔炭酸誘導体〕

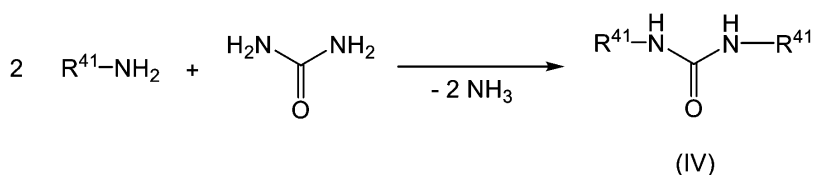
炭酸誘導体としては、例えば、尿素、尿素誘導体、炭酸エステル等が挙げられる。炭酸エステルの詳細は後述する。

【0317】

尿素誘導体としては、例えば、下記反応式によって得られる、一般式（IV）で表される化合物（以下、「尿素誘導体（IV）」と称する場合がある）が挙げられる。

【0318】

〔化31〕



【0319】

一般式（IV）中、 R^{41} は、水素原子又は1価の有機基である。

【0320】

（ R^{41} ）

R^{41} における1価の有機基としては、後述する R^{52} と同じものが例示される。中でも、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数1以上10以下のアルキル基がより好ましい。

【0321】

なお、上記反応式では、説明を簡単にするために、1種類の、一分子中に1個の1級アミノ基を有する第一級アミン（すなわち、単官能の第一級アミン）を用い、炭酸誘導体として尿素を使用した場合を示しているが、使用する第一級アミンが、一分子中に2個以上の1級アミノ基を有する第一級アミン（すなわち、2官能以上の第一級アミン）である場合や、炭酸誘導体として尿素以外の化合物、例えば尿素誘導体として尿素の各々のアミノ基をアルキル基で置換されたN-アルキル尿素或いはN,N'-ジアルキル尿素を用いる場合でも、同様の反応が生起することは当業者であれば容易に理解できる。

【0322】

上記反応式で得られる尿素誘導体（IV）として、N-アルキル尿素を工程（1）で用いた場合には、副生する低沸化合物はアンモニア及びアルキル基に対応するアルキルアミンであり、N,N'-ジアルキル尿素を工程（1）で用いた場合には、副生する低沸化合物は、アルキル基に対応するアルキルアミンとなる。

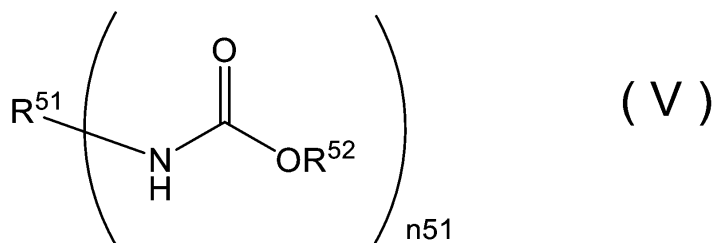
【0323】

〔N-置換カルバメート化合物〕

N-置換カルバメート化合物としては、例えば、一般式（V）で表される化合物（以下、「カルバメート化合物（V）」と称する場合がある）等が挙げられる。

【0324】

【化 3 2】



【0 3 2 5】

(一般式 (V) 中、 R^{51} は、2 価以上の有機基であり、 R^{52} は 1 価の有機基である。 $n51$ は 2 以上の整数である。)

【0 3 2 6】

(R^{51})

一般式 (V) 中、 R^{51} は、2 価以上の有機基であり、2 価以上 10 価以下の有機基であることが好ましい。中でも、 R^{51} としては、1 以上 4 以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数 1 以上 20 以下の 2 価以上 4 価以下の脂肪族炭化水素基、又は、1 以上 4 以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数 6 以上 20 以下の 2 価以上 3 価以下の芳香族基であることが好ましい。

【0 3 2 7】

R^{51} における脂肪族炭化水素基としては、アルキレン基若しくはアルカントリイル基、シクロアルキル基、シクロアルキレン基若しくはシクロアルカントリイル基、又は、前記アルキル基、前記アルキレン基若しくは前記アルカントリイル基と、前記シクロアルキル基、前記シクロアルキレン基若しくは前記シクロアルカントリイル基とから構成される基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基若しくはアルカントリイル基、シクロアルキレン基若しくはシクロアルカントリイル基、又は、前記アルキレン基若しくは前記アルカントリイル基と、前記シクロアルキル基、前記シクロアルキレン基若しくは前記シクロアルカントリイル基とから構成される基がより好ましい。

【0 3 2 8】

直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ペンチレン基、 n -ヘキシレン基、デカメチレン基等が挙げられる。

【0 3 2 9】

シクロアルキレン基としては、例えば、シクロブチレン基、シクロヘキレン基等が挙げられる。

【0 3 3 0】

直鎖状又は分岐鎖状アルカントリイル基としては、例えば、ヘキサントリイル基、ノナントリイル基、デカントリイル基等が挙げられる。

【0 3 3 1】

シクロアルカントリイル基としては、例えば、シクロプロパントリイル基、シクロブタントリイル基、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基等が挙げられる。

【0 3 3 2】

R^{51} における芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の炭素数 6 以上 13 以下の芳香環を有する基が好ましい。置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。芳香環としては、芳香族炭化水素環であってもよく、複素芳香族環であってもよく、具体的には、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環等が挙げられる。

【0 3 3 3】

R^{51} における脂肪族炭化水素基又は芳香族基が 1 以上 4 以下のエステル基を有する場合に、 R^{51} としては、アミノ酸のカルボキシ基とヒドロキシ化合物とを反応させて得ら

10

20

30

40

50

れるエステル基を有するアミン化合物の末端の第1級アミノ基を除いた基であることが好ましい。

【0334】

ここでいうエステル基を有するアミン化合物として具体的には、例えば、アクリル酸-2-アミノエチルエステル、2-メチル-アクリル酸-2-アミノエチルエステル、アクリル酸-2-アミノプロピルエステル、2-メチル-アクリル酸-2-アミノプロピルエステル、アクリル酸-3-アミノプロピルエステル、2-メチル-アクリル酸-3-アミノプロピルエステル、アクリル酸-4-アミノブチルエステル、2-メチル-アクリル酸-4-アミノブチルエステル、アクリル酸-5-アミノペンチルエステル、2-メチル-アクリル酸-5-アミノペンチルエステル、アクリル酸-6-アミノヘキシルエステル、2-メチル-アクリル酸-6-アミノヘキシルエステル、アクリル酸-8-アミノクチルエステル、2-メチル-アクリル酸-8-アミノクチルエステル、アクリル酸-10-アミノデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-10-アミノデシルエステル、アクリル酸-11-アミノンデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-11-アミノンデシルエステル、アクリル酸-12-アミノドデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-12-アミノドデシルエステル、リジンメチルエステルジアミン、リジンエチルエステルジアミン、2-アミノエチル-2,5-ジアミノペンタノエート、2-アミノエチル-2,6-ジアミノヘキサノエート、ビス(2-アミノエチル)-2-アミノブタンジオエート、ビス(2-アミノエチル)-2-アミノペンタンジオエート、トリス(2-アミノエチル)ヘキサン-1,3,6-トリカルボキシレート等が挙げられる。

【0335】

エステル基を有するアミン化合物の製造に用いられるアミノ酸としては、例えば、リジン、アラニン、アルギニン、アスパラギン、グルタミン、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、オルニチン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、バリンが挙げられる。中でも、アミノ酸としては、リジン、アルギニン、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、又はオルニチンが好ましく、リジン、アルギニン、グリシン、アスパラギン酸、又はグルタミン酸がより好ましい。

【0336】

エステル基を有するアミン化合物の製造に用いられるヒドロキシ化合物としては、アルコール類及び芳香族ヒドロキシ化合物類が挙げられる。

【0337】

アルコール類としては、例えば、メチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、水添ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、エタノールアミン、プロパノールアミン(1-アミノ-2-プロパノール)、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、1-アミノ-2-ブタノール等が挙げられる。

【0338】

芳香族ヒドロキシ化合物としては、例えば、フェノール(石炭酸)、2-メトキシフェノール、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、モチール、ナフトール等のモノフェノール類、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ピロガロール、フロログルシン等の多価フェノール類が挙げられる。

【0339】

R⁵¹における脂肪族炭化水素基又は芳香族基が1以上4以下の窒素原子を有する場合

に、 R^{51} としては、脂肪族炭化水素基又は芳香族基の末端以外に2級若しくは3級アミンを1以上4以下有するアミン化合物から末端のアミノ基を除いた有機基であることが好ましい。ここでいう脂肪族炭化水素基又は芳香族基の末端以外に2級若しくは3級アミンを1以上4以下有するアミン化合物として具体的には、例えば、2-（ジメチルアミノ）エチレンアミン、2-（ジエチルアミノ）エチレンアミン、2-（ジイソプロピルアミノ）エチレンアミン、2-（シクロヘキシルアミノ）エチレンアミン、3-（シクロヘキシルアミノ）プロピルアミン、3-（ジエチルアミノ）プロピルアミン、3-（ジメチルアミノ）プロピルアミン、ジエチレントリアミン、ジイソプロピルトリアミン、ビス-（3-アミノプロピル）メチレンアミン、3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルアミン、 N,N' -ビス（3-アミノプロピル）エチレンジアミン、1-（3-アミノプロピル）イミダゾール、トリスアミノエチルアミン、トリスアミノプロピルアミン等が挙げられる。中でも、アミン化合物としては、3級アミンを1以上2以下末端以外に有し、且つ、脂肪族炭化水素基又は芳香族基を有するアミン化合物であることが好ましく、3級アミンを1つ末端以外に有し、且つ、脂肪族炭化水素基又は芳香族基を有するアミン化合物であることがより好ましい。

【0340】

(R^{52})

一般式(V)中、 R^{52} は1価の有機基である。中でも、 R^{52} としては、酸素原子を含んでもよい、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0341】

R^{52} における脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基（各異性体）、ブチル基（各異性体）、ペンチル基（各異性体）、ヘキシル基（各異性体）、ヘプチル基（各異性体）、オクチル基（各異性体）、ノニル基（各異性体）、デシル基（各異性体）、ウンデシル基（各異性体）、ドデシル基（各異性体）、トリデシル基（各異性体）、テトラデシル基（各異性体）、ペンタデシル基（各異性体）、ヘキサデシル基（各異性体）、ヘプタデシル基（各異性体）、オクタデシル基（各異性体）、ノナデシル（各異性体）、エイコシル基（各異性体）のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基等が挙げられる。

【0342】

R^{52} における酸素原子を含んでもよい脂肪族炭化水素基としては、例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基（各異性体）、メトキシプロピル基（各異性体）、メトキシブチル基（各異性体）、メトキシペンチル基（各異性体）、メトキシヘキシル基（各異性体）、メトキシヘプチル基（各異性体）、メトキシオクチル基（各異性体）、メトキシノニル基（各異性体）、メトキシデシル基（各異性体）、メトキシウンデシル基（各異性体）、メトキシドデシル基（各異性体）、メトキシトリデシル基（各異性体）、メトキシテトラデシル基（各異性体）、メトキシペンタデシル基（各異性体）、メトキシヘキサデシル基（各異性体）、メトキシヘプタデシル基（各異性体）、メトキシオクタデシル基（各異性体）、メトキシノナデシル（各異性体）、エトキシメチル基、エトキシエチル基（各異性体）、エトキシプロピル基（各異性体）、エトキシブチル基（各異性体）、エトキシペンチル基（各異性体）、エトキシヘキシル基（各異性体）、エトキシヘプチル基（各異性体）、エトキシオクチル基（各異性体）、エトキシノニル基（各異性体）、エトキシデシル基（各異性体）、エトキシウンデシル基（各異性体）、エトキシドデシル基（各異性体）、エトキシトリデシル基（各異性体）、エトキシテトラデシル基（各異性体）、エトキシペンタデシル基（各異性体）、エトキシヘキサデシル基（各異性体）、エトキシヘプタデシル基（各異性体）、エトキシオクタデシル基（各異性体）、プロピルオキシメチル基（各異性体）、プロピルオキシエチル基（各異性体）、プロピルオキシプロピル基（各異性体）、プロピルオキシブチル基（各異性体）、プロピルオキシペンチル基（各異性体）、プロピルオキシヘキシル基（各異性体）、プロピルオキシヘプチル基（各異性体）、

50

シヘプチル基（各異性体）、ウンデシルオキシオクチル基（各異性体）、ウンデシルオキシノニル基（各異性体）、ドデシルオキシメチル基（各異性体）、ドデシルオキシエチル基（各異性体）、ドデシルオキシプロピル基（各異性体）、ドデシルオキシブチル基（各異性体）、ドデシルオキシペンチル基（各異性体）、ドデシルオキシヘキシル基（各異性体）、ドデシルオキシシヘプチル基（各異性体）、ドデシルデシルオキシオクチル基（各異性体）、トリデシルオキシメチル基（各異性体）、トリデシルオキシエチル基（各異性体）、トリデシルオキシプロピル基（各異性体）、トリデシルオキシブチル基（各異性体）、トリデシルオキシペンチル基（各異性体）、トリデシルオキシヘキシル基（各異性体）、トリデシルオキシシヘプチル基（各異性体）、テトラデシルオキシメチル基（各異性体）、テトラデシルオキシエチル基（各異性体）、テトラデシルオキシプロピル基（各異性体）、テトラデシルオキシブチル基（各異性体）、テトラデシルオキシペンチル基（各異性体）、テトラデシルオキシヘキシル基（各異性体）、ペンタデシルオキシメチル基、ペンタデシルオキシエチル基（各異性体）、ペンタデシルオキシプロピル基（各異性体）、ペンタデシルオキシブチル基（各異性体）、ペンタデシルオキシペンチル基（各異性体）、ヘキサデシルオキシメチル基（各異性体）、ヘキサデシルオキシエチル基（各異性体）、ヘキサデシルオキシプロピル基（各異性体）、ヘキサデシルオキシブチル基（各異性体）、ヘプタデシルオキシメチル基（各異性体）、ヘプタデシルオキシエチル基（各異性体）、ヘプタデシルオキシプロピル基（各異性体）、オクタデシルオキシメチル基（各異性体）、オクタデシルオキシエチル基（各異性体）等のアルコキシアルキル基等が挙げられる。

【0343】

R⁵²における芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基等のアリール基；メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ウンデシルフェニル基（各異性体）、ドデシルフェニル基（各異性体）、トリデシルフェニル基（各異性体）、テトラデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、メチルエチルフェニル基（各異性体）、メチルプロピルフェニル基（各異性体）、メチルブチルフェニル基（各異性体）、メチルペンチルフェニル基（各異性体）、メチルヘキシルフェニル基（各異性体）、メチルヘプチルフェニル基（各異性体）、メチルオクチルフェニル基（各異性体）、メチルノニルフェニル基（各異性体）、メチルデシルフェニル基（各異性体）、メチルウンデシルフェニル基（各異性体）、メチルドデシルフェニル基（各異性体）、メチルトリデシルフェニル基（各異性体）、ジエチルフェニル基（各異性体）、エチルプロピルフェニル基（各異性体）、エチルブチルフェニル基（各異性体）、エチルペンチルフェニル基（各異性体）、エチルヘキシルフェニル基（各異性体）、エチルヘプチルフェニル基（各異性体）、エチルオクチルフェニル基（各異性体）、エチルノニルフェニル基（各異性体）、エチルデシルフェニル基（各異性体）、エチルウンデシルフェニル基（各異性体）、エチルドデシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルフェニル基（各異性体）、プロピルブチルフェニル基（各異性体）、プロピルペンチルフェニル基（各異性体）、プロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、プロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、プロピルオクチルフェニル基（各異性体）、プロピルノニルフェニル基（各異性体）、プロピルデシルフェニル基（各異性体）、プロピルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジブチルフェニル基（各異性体）、ブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ブチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ブチルオクチルフェニル基（各異性体）、ブチルノニルフェニル基（各異性体）、ブチルデシルフェニル基（各異性体）、ジペンチルフェニル基（各異性体）、ペンチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ペンチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ペンチルオクチルフェニル基（各異性体）、ペンチルノニルフェニル基（各異性体）、ジヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘキシルヘプチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルオクチルフェニル基（各異性体）、ジヘプチルフェニル

基（各異性体）、トリメチルフェニル基（各異性体）、ジメチルエチルフェニル基（各異性体）、ジメチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジメチルブチルフェニル基（各異性体）、ジメチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジメチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジメチルノニルフェニル基（各異性体）、ジメチルデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルドデシルフェニル基（各異性体）、トリエチルフェニル基（各異性体）、ジエチルメチルフェニル基（各異性体）、ジエチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジエチルブチルフェニル基（各異性体）、ジエチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジエチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジエチルノニルフェニル基（各異性体）、ジエチルデシルフェニル基（各異性体）、トリプロピルフェニル基（各異性体）、ジプロピルメチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルエチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルブチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルペンチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルオクチルフェニル基（各異性体）、トリブチルフェニル基（各異性体）、ジブチルメチルフェニル基（各異性体）、ジブチルエチルフェニル基（各異性体）、ジブチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジブチルヘキシルフェニル基（各異性体）等のアルキル基を置換基として有するアリール基等が挙げられる。

【0344】

R⁵²における酸素原子を含んでもよい芳香族炭化水素基としては、例えば、メトキシフェニル基（各異性体）、エトキシフェニル基（各異性体）等のアルコキシアリール基等が挙げられる。

【0345】

中でも、R⁵²としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ウンデシルフェニル基（各異性体）、ドデシルフェニル基（各異性体）、トリデシルフェニル基（各異性体）、テトラデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、メチルエチルフェニル基（各異性体）、メチルプロピルフェニル基（各異性体）、メチルブチルフェニル基（各異性体）、メチルペンチルフェニル基（各異性体）、メチルヘキシルフェニル基（各異性体）、メチルヘプチルフェニル基（各異性体）、メチルオクチルフェニル基（各異性体）、メチルノニルフェニル基（各異性体）、メチルデシルフェニル基（各異性体）、メチルウンデシルフェニル基（各異性体）、メチルドデシルフェニル基（各異性体）、メチルトリデシルフェニル基（各異性体）、ジエチルフェニル基（各異性体）、エチルプロピルフェニル基（各異性体）、エチルブチルフェニル基（各異性体）、エチルペンチルフェニル基（各異性体）、エチルヘキシルフェニル基（各異性体）、エチルヘプチルフェニル基（各異性体）、エチルオクチルフェニル基（各異性体）、エチルノニルフェニル基（各異性体）、エチルデシルフェニル基（各異性体）、エチルウンデシルフェニル基（各異性体）、エチルドデシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルフェニル基（各異性体）、プロピルブチルフェニル基（各異性体）、プロピルペンチルフェニル基（各異性体）、プロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、プロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、プロピルオクチルフェニル基（各異性体）、プロピルノニルフェニル基（各異性体）、プロピルデシルフェニル基（各異性体）、プロピルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジブチルフェニル基（各異性体）、ブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ブチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ブチルオクチルフェニル基（各異性体）、ブチルノニルフェニル基（各異性体）、ブチルデシルフェニル基（各異性体）、ジペンチルフェニル基（各異性体）、ペンチル

ヘキシルフェニル基（各異性体）、ペンチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ペンチル
オクチルフェニル基（各異性体）、ペンチルノニルフェニル基（各異性体）、ジヘキシル
フェニル基（各異性体）、ヘキシルヘプチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルオクチル
フェニル基（各異性体）、ジヘプチルフェニル基（各異性体）、トリメチルフェニル基（
各異性体）、ジメチルエチルフェニル基（各異性体）、ジメチルプロピルフェニル基（各
異性体）、ジメチルブチルフェニル基（各異性体）、ジメチルペンチルフェニル基（各異
性体）、ジメチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘプチルフェニル基（各異
性体）、ジメチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジメチルノニルフェニル基（各異性
体）、ジメチルデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルウンデシルフェニル基（各異性
体）、ジメチルドデシルフェニル基（各異性体）、トリエチルフェニル基（各異性体）、
ジエチルメチルフェニル基（各異性体）、ジエチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジ
エチルブチルフェニル基（各異性体）、ジエチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジエ
チルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジエ
チルオクチルフェニル基（各異性体）、ジエチルノニルフェニル基（各異性体）、ジエチ
ルデシルフェニル基（各異性体）、トリプロピルフェニル基（各異性体）、ジプロピルメ
チルフェニル基（各異性体）、ジプロピルエチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルブ
チルフェニル基（各異性体）、ジプロピルペンチルフェニル基（各異性体）、ジプロピル
ヘキシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジプロ
ピルオクチルフェニル基（各異性体）、トリブチルフェニル基（各異性体）、ジブチルメ
チルフェニル基（各異性体）、ジブチルエチルフェニル基（各異性体）、ジブチルプロピ
ルフェニル基（各異性体）、ジブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジブチルヘキシ
ルフェニル基（各異性体）、メトキシフェニル基（各異性体）、又はエトキシフェニル基
（各異性体）が好ましい。また、フェニル基、メトキシフェニル基（各異性体）、又はエ
トキシフェニル基（各異性体）がより好ましい。

【0346】

(n51)

一般式(V)中、n51はカルバメート基の数を表し、2以上の整数であり、2以上1
0以下の整数であることが好ましく、3以上の整数であることがより好ましく、3である
ことがさらに好ましい。

【0347】

好ましいN-置換カルバメート化合物(V)としては、例えば、下記式(V-1)～(V-5)で表される化合物等が挙げられる。

【0348】

10

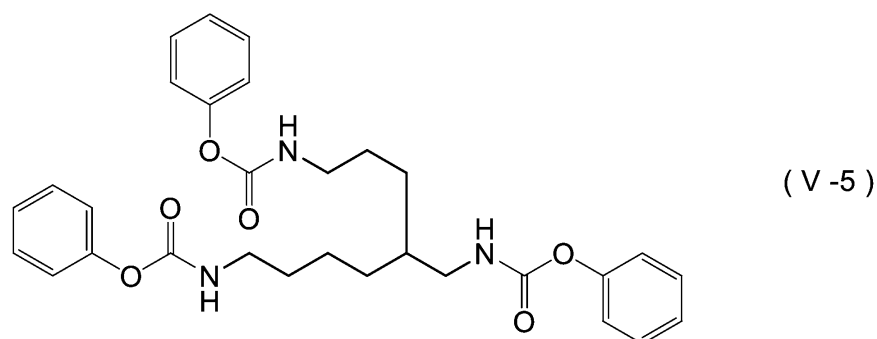
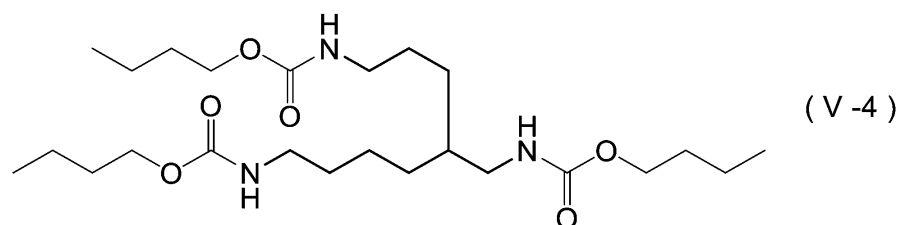
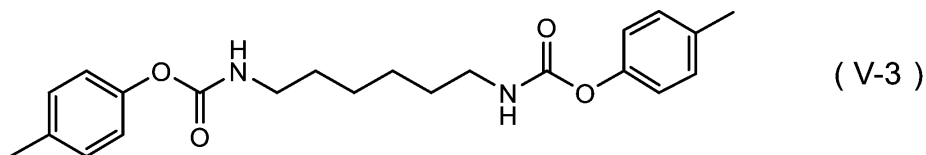
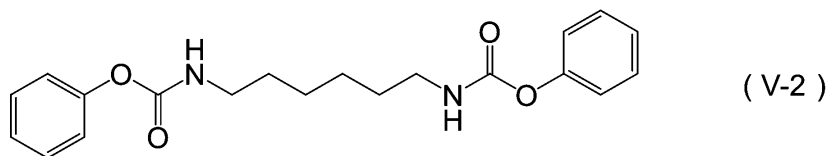
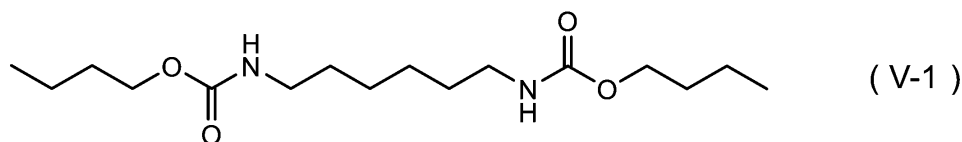
20

30

40

50

【化 3 3】



【 0 3 4 9 】

【非プロトン性溶媒】

非プロトン性溶媒としては、イソシアネートと反応しないという観点から、炭酸誘導体、エーテル、炭化水素、ケトン、又はこれらの混合物が好ましく、炭酸誘導体、炭化水素、ケトン、又はこれらの混合物がより好ましく、炭酸誘導体が更に好ましい。

【 0 3 5 0 】

【炭酸誘導体】

本明細書において、炭酸誘導体とは、カルボニル基を有する化合物を指す。

【 0 3 5 1 】

炭酸誘導体としては、下記一般式（Ⅲ）で表される化合物（以下、「炭酸誘導体（Ⅲ）」と称する場合がある）が好ましい。

【 0 3 5 2 】

【化 3 4】



【 0 3 5 3 】

（一般式（Ⅲ）中、 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立に、置換又は無置換の、炭素数

1以上20以下のアルコキシ基、又は炭素数6以上20以下のアリールオキシ基である。)

【0354】

(R^{31} 及び R^{32})

R^{31} 及び R^{32} は互いに同一であってもよく、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

【0355】

R^{31} 及び R^{32} における炭素数1以上20以下のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基（各異性体）、ブトキシ基（各異性体）、ヘキシルオキシ基（各異性体）等が挙げられる。

【0356】

R^{31} 及び R^{32} における炭素数6以上20以下のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。

【0357】

アルコキシ基、アリールオキシ基、及びアラルキルオキシ基が有する置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0358】

中でも、 R^{31} 及び R^{32} としては、それぞれ独立に、置換又は無置換の、炭素数6以上20以下のアリールオキシ基であることが好ましい。

【0359】

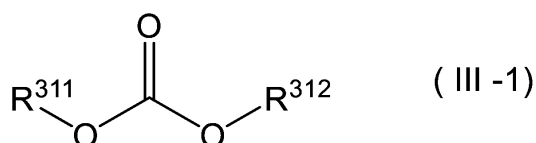
好ましい炭酸誘導体（III）としては、例えば、炭酸エステル等が挙げられる。

【0360】

炭酸エステルとは、炭酸 $CO(OH)_2$ の2原子の水素のうち、その1原子又は2原子を、アルキル基又はアリール基で置換した化合物を指す。炭酸エステルは、下記一般式（III-1）で表される化合物（以下、「炭酸エステル（III-1）」と称する場合がある）である。

【0361】

【化35】



【0362】

（一般式（III-1）中、 R^{311} 及び R^{312} は、それぞれ独立に、置換又は無置換の、炭素数1以上20以下のアルキル基、又は炭素数6以上20以下のアリール基である。）

【0363】

(R^{311} 及び R^{312})

R^{311} 及び R^{312} は互いに同一であってもよく、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

【0364】

R^{311} 及び R^{312} における炭素数1以上20以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基（各異性体）、ブチル基（各異性体）、ペンチル基（各異性体）、ヘキシル基（各異性体）、ヘプチル基（各異性体）、オクチル基（各異性体）、ノニル基（各異性体）、デシル基（各異性体）、ウンデシル基（各異性体）、ドデシル基（各異性体）、トリデシル基（各異性体）、テトラデシル基（各異性体）、ペンタデシル基（各異性体）、ヘキサデシル基（各異性体）、ヘプタデシル基（各異性体）、オクタデシル基（各異性体）、ノナデシル（各異性体）、エイコシル基（各異性体）のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基等が挙げられる。

【0365】

R^{311} 及び R^{312} における炭素数 6 以上 20 以下のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基等が挙げられる。

【0366】

アルキル基が有する置換基としては、アルコキシ基等が挙げられる。

アリール基が有する置換基としては、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0367】

置換基としてアルコキシ基を有するアルキル基、すなわち、アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシエチル基（各異性体）、メトキシプロピル基（各異性体）、メトキシブチル基（各異性体）、メトキシペンチル基（各異性体）、メトキシヘキシル基（各異性体）、メトキシヘプチル基（各異性体）、メトキシオクチル基（各異性体）、メトキシノニル基（各異性体）、メトキシデシル基（各異性体）、メトキシウンデシル基（各異性体）、メトキシドデシル基（各異性体）、メトキシトリデシル基（各異性体）、メトキシテトラデシル基（各異性体）、メトキシペンタデシル基（各異性体）、メトキシヘキサデシル基（各異性体）、メトキシヘプタデシル基（各異性体）、メトキシオクタデシル基（各異性体）、メトキシノナデシル（各異性体）、エトキシメチル基、エトキシエチル基（各異性体）、エトキシプロピル基（各異性体）、エトキシブチル基（各異性体）、エトキシペンチル基（各異性体）、エトキシヘキシル基（各異性体）、エトキシヘプチル基（各異性体）、エトキシオクチル基（各異性体）、エトキシノニル基（各異性体）、エトキシデシル基（各異性体）、エトキシウンデシル基（各異性体）、エトキシドデシル基（各異性体）、エトキシトリデシル基（各異性体）、エトキシテトラデシル基（各異性体）、エトキシペンタデシル基（各異性体）、エトキシヘキサデシル基（各異性体）、エトキシヘプタデシル基（各異性体）、エトキシオクタデシル基（各異性体）、プロピルオキシメチル基（各異性体）、プロピルオキシエチル基（各異性体）、プロピルオキシプロピル基（各異性体）、プロピルオキシブチル基（各異性体）、プロピルオキシペンチル基（各異性体）、プロピルオキシヘキシル基（各異性体）、プロピルオキシヘプチル基（各異性体）、プロピルオキシオクチル基（各異性体）、プロピルオキシノニル基（各異性体）、プロピルオキシデシル基（各異性体）、プロピルオキシウンデシル基（各異性体）、プロピルオキシドデシル基（各異性体）、プロピルオキシトリデシル基（各異性体）、プロピルオキシテトラデシル基（各異性体）、プロピルオキシペンタデシル基（各異性体）、プロピルオキシヘキサデシル基（各異性体）、プロピルオキシヘプタデシル基（各異性体）、ブチルオキシメチル基（各異性体）、ブチルオキシエチル基（各異性体）、ブチルオキシプロピル基（各異性体）、ブチルオキシブチル基（各異性体）、ブチルオキシペンチル基（各異性体）、ブチルオキシヘキシル基（各異性体）、ブチルオキシヘプチル基（各異性体）、ブチルオキシオクチル基（各異性体）、ブチルオキシノニル基（各異性体）、ブチルオキシデシル基（各異性体）、ブチルオキシウンデシル基（各異性体）、ブチルオキシドデシル基（各異性体）、ブチルオキシトリデシル基（各異性体）、ブチルオキシテトラデシル基（各異性体）、ブチルオキシペンタデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシメチル基（各異性体）、ヘキシルオキシエチル基（各異性体）、ヘキシルオキシプロピル基（各異性体）、ヘキシルオキシブチル基（各異性体）、ヘキシルオキシペンチル基（各異性体）、ヘキシルオキシヘキシル基（各異性体）、ヘキシルオキシヘプチル基（各異性体）、ヘキシルオキシオクチル基（各異性体）、ヘキシルオキシノニル基（各異性体）、ヘキシルオキシデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシウンデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシドデシル基（各異性体）

10

20

30

40

50

、ヘキシルオキシトリデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシテトラデシル基（各異性体）、ヘプチルオキシメチル基（各異性体）、ヘプチルオキシエチル基（各異性体）、ヘプチルオキシプロピル基（各異性体）、ヘプチルオキシブチル基（各異性体）、ヘプチルオキシペンチル基（各異性体）、ヘプチルオキシヘキシル基（各異性体）、ヘプチルオキシヘプチル基（各異性体）、ヘプチルオキシオクチル基（各異性体）、ヘプチルオキシノニル基（各異性体）、ヘプチルオキシデシル基（各異性体）、ヘプチルオキシウンデシル基（各異性体）、ヘプチルオキシドデシル基（各異性体）、ヘプチルオキシトリデシル基（各異性体）オクチルオキシメチル基（各異性体）、オクチルオキシエチル基（各異性体）、オクチルオキシプロピル基（各異性体）、オクチルオキシブチル基（各異性体）、オクチルオキシペンチル基（各異性体）、オクチルオキシヘキシル基（各異性体）、オクチルオキシヘプチル基（各異性体）、オクチルオキシオクチル基（各異性体）、オクチルオキシノニル基（各異性体）、オクチルオキシデシル基（各異性体）、オクチルオキシウンデシル基（各異性体）、オクチルオキシドデシル基（各異性体）、ノニルオキシメチル基（各異性体）、ノニルオキシエチル基（各異性体）、ノニルオキシプロピル基（各異性体）、ノニルオキシブチル基（各異性体）、ノニルオキシペンチル基（各異性体）、ノニルオキシヘキシル基（各異性体）、ノニルオキシヘプチル基（各異性体）、ノニルオキシオクチル基（各異性体）、ノニルオキシノニル基（各異性体）、ノニルオキシデシル基（各異性体）、ノニルオキシウンデシル基（各異性体）、デシルオキシメチル基（各異性体）、デシルオキシエチル基（各異性体）、デシルオキシプロピル基（各異性体）、デシルオキシブチル基（各異性体）、デシルオキシペンチル基（各異性体）、デシルオキシヘキシル基（各異性体）、デシルオキシヘプチル基（各異性体）、デシルオキシオクチル基（各異性体）、デシルオキシノニル基（各異性体）、デシルオキシデシル基（各異性体）、ウンデシルオキシメチル基（各異性体）、ウンデシルオキシエチル基（各異性体）、ウンデシルオキシプロピル基（各異性体）、ウンデシルオキシブチル基（各異性体）、ウンデシルオキシペンチル基（各異性体）、ウンデシルオキシヘキシル基（各異性体）、ウンデシルオキシヘプチル基（各異性体）、ウンデシルオキシオクチル基（各異性体）、ウンデシルオキシノニル基（各異性体）、ドデシルオキシメチル基（各異性体）、ドデシルオキシエチル基（各異性体）、ドデシルオキシプロピル基（各異性体）、ドデシルオキシブチル基（各異性体）、ドデシルオキシペンチル基（各異性体）、ドデシルオキシヘキシル基（各異性体）、ドデシルオキシヘプチル基（各異性体）、ドデシルオキシオクチル基（各異性体）、トリデシルオキシメチル基（各異性体）、トリデシルオキシエチル基（各異性体）、トリデシルオキシプロピル基（各異性体）、トリデシルオキシブチル基（各異性体）、トリデシルオキシペンチル基（各異性体）、トリデシルオキシヘキシル基（各異性体）、トリデシルオキシヘプチル基（各異性体）、テトラデシルオキシメチル基（各異性体）、テトラデシルオキシエチル基（各異性体）、テトラデシルオキシプロピル基（各異性体）、テトラデシルオキシブチル基（各異性体）、テトラデシルオキシペンチル基（各異性体）、テトラデシルオキシヘキシル基（各異性体）、ペンタデシルオキシメチル基、ペンタデシルオキシエチル基（各異性体）、ペンタデシルオキシプロピル基（各異性体）、ペンタデシルオキシブチル基（各異性体）、ペンタデシルオキシペンチル基（各異性体）、ヘキサデシルオキシメチル基（各異性体）、ヘキサデシルオキシエチル基（各異性体）、ヘキサデシルオキシプロピル基（各異性体）、ヘキサデシルオキシブチル基（各異性体）、ヘプタデシルオキシメチル基（各異性体）、ヘプタデシルオキシエチル基（各異性体）、ヘプタデシルオキシプロピル基（各異性体）、オクタデシルオキシメチル基（各異性体）、オクタデシルオキシエチル基（各異性体）等が挙げられる。

【0368】

置換基としてアルキル基を有するアリール基としては、例えば、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ウンデシルフェニル基（各異性体）

)、ドデシルフェニル基(各異性体)、トリデシルフェニル基(各異性体)、テトラデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルフェニル基(各異性体)、メチルエチルフェニル基(各異性体)、メチルプロピルフェニル基(各異性体)、メチルブチルフェニル基(各異性体)、メチルペンチルフェニル基(各異性体)、メチルヘキシルフェニル基(各異性体)、メチルヘプチルフェニル基(各異性体)、メチルオクチルフェニル基(各異性体)、メチルノニルフェニル基(各異性体)、メチルデシルフェニル基(各異性体)、メチルウンデシルフェニル基(各異性体)、メチルドデシルフェニル基(各異性体)、メチルトリデシルフェニル基(各異性体)、ジエチルフェニル基(各異性体)、エチルプロピルフェニル基(各異性体)、エチルブチルフェニル基(各異性体)、エチルペンチルフェニル基(各異性体)、エチルヘキシルフェニル基(各異性体)、エチルヘプチルフェニル基(各異性体)、エチルオクチルフェニル基(各異性体)、エチルノニルフェニル基(各異性体)、エチルデシルフェニル基(各異性体)、エチルウンデシルフェニル基(各異性体)、エチルドデシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルフェニル基(各異性体)、プロピルブチルフェニル基(各異性体)、プロピルペンチルフェニル基(各異性体)、プロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、プロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、プロピルオクチルフェニル基(各異性体)、プロピルノニルフェニル基(各異性体)、プロピルデシルフェニル基(各異性体)、プロピルウンデシルフェニル基(各異性体)、ジブチルフェニル基(各異性体)、ブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ブチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ブチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ブチルオクチルフェニル基(各異性体)、ブチルノニルフェニル基(各異性体)、ブチルデシルフェニル基(各異性体)、ジペンチルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ペンチルオクチルフェニル基(各異性体)、ペンチルノニルフェニル基(各異性体)、ジヘキシルフェニル基(各異性体)、ヘキシルヘプチルフェニル基(各異性体)、ヘキシルオクチルフェニル基(各異性体)、ジヘプチルフェニル基(各異性体)、トリメチルフェニル基(各異性体)、ジメチルエチルフェニル基(各異性体)、ジメチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジメチルブチルフェニル基(各異性体)、ジメチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジメチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジメチルノニルフェニル基(各異性体)、ジメチルデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルウンデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルドデシルフェニル基(各異性体)、トリエチルフェニル基(各異性体)、ジエチルメチルフェニル基(各異性体)、ジエチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジエチルブチルフェニル基(各異性体)、ジエチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジエチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジエチルノニルフェニル基(各異性体)、ジエチルデシルフェニル基(各異性体)、トリプロピルフェニル基(各異性体)、ジプロピルメチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルエチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルブチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルペンチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルオクチルフェニル基(各異性体)、トリブチルフェニル基(各異性体)、ジブチルメチルフェニル基(各異性体)、ジブチルエチルフェニル基(各異性体)、ジブチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジブチルヘキシルフェニル基(各異性体)等が挙げられる。

【0369】

置換基としてアルコキシ基を有するアリール基、すなわち、アルコキシアリール基としては、例えば、メトキシフェニル基(各異性体)、エトキシフェニル基(各異性体)等が挙げられる。

【0370】

中でも、 R^{311} 及び R^{312} としては、置換又は無置換の、アリール基が好ましい。

【0371】

40

50

また、フェニル基、メトキシフェニル基（各異性体）、又はエトキシフェニル基（各異性体）がさらに好ましい。

【0373】

好ましい炭酸エステル（ⅠⅠⅠ-1）としては、例えば、炭酸ジフェニル、炭酸ビス（2-メトキシフェニル）、炭酸ビス（2-エトキシフェニル）等が挙げられる。

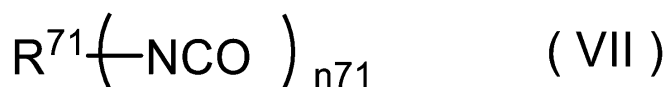
【0374】

【イソシアネート化合物】

イソシアネート化合物としては、例えば、一般式（ⅤⅠⅠ）で表される化合物（以下、「イソシアネート化合物（ⅤⅠⅠ）」と称する場合がある）等が挙げられる。

【0375】

【化36】



【0376】

（一般式（ⅤⅠⅠ）中、 R^{71} 及び $n71$ は、それぞれ上記 R^{51} 及び上記 $n51$ と同じである。）

【0377】

R^{71} が脂肪族炭化水素基である場合、イソシアネート（ⅤⅠⅠ）として具体的には、例えば、脂肪族ジイソシアネート類、脂肪族トリイソシアネート類、置換された環式脂肪族ポリイソシアネート類等が挙げられる。

【0378】

脂肪族ジイソシアネート類としては、例えば、ジイソシアナトエタン、ジイソシアナトプロパン（各異性体）、ジイソシアナトブタン（各異性体）、ジイソシアナトペンタン（各異性体）、ジイソシアナトヘキサン（各異性体）、ジイソシアナトデカン（各異性体）、イソホロンジイソシアネート（各異性体）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（各異性体）等が挙げられる。

【0379】

脂肪族トリイソシアネート類としては、例えば、トリイソシアナトヘキサン（各異性体）、4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネート、トリイソシアナトノナン（各異性体）、トリイソシアナトデカン（各異性体）等が挙げられる。

【0380】

置換された環式脂肪族ポリイソシアネート類としては、例えば、ジイソシアナトシクロブタン（各異性体）、ジイソシアナトシクロヘキサン（各異性体）、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（シス体及びトランス体のうち少なくともいずれかの異性体）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（各異性体）等が挙げられる。

【0381】

R^{71} が芳香族基の場合、イソシアネート（ⅤⅠⅠ）として具体的には、例えば、芳香族ジイソシアネート類、芳香族トリイソシアネート類等が挙げられる。

【0382】

芳香族ジイソシアネート類としては、例えば、ジイソシアナトベンゼン（各異性体）、ジイソシアナトトルエン（各異性体）、ビス（イソシアナトフェニル）メタン（各異性体）、ジイソシアナトメチレン（各異性体）、ジイソシアナトビフェニル（各異性体）、ジイソシアナトジベンジル（各異性体）、ビス（イソシアナトフェニル）プロパン（各異性体）、ビス（イソシアナトフェニル）エーテル（各異性体）、ビス（イソシアナトフェノキシエタン）（各異性体）、ジイソシアナトキシレン（各異性体）、ジイソシアナトアニソール（各異性体）、ジイソシアナトフェネトール（各異性体）、ジイソシアナトナフタレン（各異性体）、ジイソシアナトメチルベンゼン（各異性体）、ジイソシアナトメチ

10

20

30

40

50

ルピリジン（各異性体）、ジイソシアナトメチルナフタレン（各異性体）、ジイソシアナトジフェニルメタン（各異性体）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（各異性体）等が挙げられる。

【0383】

芳香族トリイソシアネート類としては、例えば、トリイソシアナトベンゼン（各異性体）、トリイソシアナト－メチルベンゼン（各異性体）、トリス（イソシアナトプロパン－イル）ベンゼン（各異性体）、トリス（イソシアナトプロパン－イル）－メチルベンゼン（各異性体）、トリス（イソシアナトメチル）－メチルベンゼン（各異性体）、（（イソシアナト－フェニレン）ビス（メチレン））ビス（イソシアネートベンゼン）（各異性体）等が挙げられる。

【0384】

R^{71} が芳香族である場合、芳香族基の電子吸引効果により直接結合するイソシアネート基の反応性が高くなる。さらに、同一芳香族化合物に直接結合するイソシアネート基の数が増えるほど相互の電子吸引作用で反応性がより高まる。反応性の観点からは、 R^{71} に対してイソシアネート基が2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましい。一方、イソシアネートの反応性が高くなると水分やイソシアネート同士及びその他の不純物との反応が生起され、化合物の常温及び加熱時の安定性が低くなる。イソシアネート化合物の安定性の観点から、 R^{71} に直接結合するイソシアネート基の数は4以下が好ましく、3以下がより好ましい。

【0385】

R^{71} における脂肪族炭化水素基又は芳香族基が1以上4以下のエステル基又は窒素原子を有する場合に、イソシアネート（V I I）として具体的には、例えば、アクリル酸－2－イソシアナト－エチルエステル、2－メチル－アクリル酸－2－イソシアナト－エチルエステル、アクリル酸－2－イソシアナト－プロピルエステル、2－メチル－アクリル酸－2－イソシアナト－プロピルエステル、アクリル酸－3－イソシアナト－プロピルエステル、2－メチル－アクリル酸－3－イソシアナト－プロピルエステル、アクリル酸－4－イソシアナト－ブチルエステル、2－メチル－アクリル酸－4－イソシアナト－ブチルエステル、アクリル酸－5－イソシアナト－ペンチルエステル、2－メチル－アクリル酸－5－イソシアナト－ペンチルエステル、アクリル酸－6－イソシアナト－ヘキシルエステル、2－メチル－アクリル酸－6－イソシアナト－ヘキシルエステル、アクリル酸－8－イソシアナト－オクチルエステル、2－メチル－アクリル酸－8－イソシアナト－オクチルエステル、アクリル酸－10－イソシアナト－デシルエステル、2－メチル－アクリル酸－10－イソシアナト－デシルエステル、アクリル酸－11－イソシアナト－ウンデシルエステル、2－メチル－アクリル酸－11－イソシアナト－ウンデシルエステル、アクリル酸－12－イソシアナト－ドデシルエステル、2－メチル－アクリル酸－12－イソシアナト－ドデシルエステル、リジンメチルエステルジイソシアネート、リジンエチルエステルジイソシアネート、2－イソシアナトエチル－2，5－ジイソシアナトペンタノエート、2－イソシアナトエチル－2，6－ジイソシアナトヘキサノエート、ビス（2－イソシアナトエチル）－2－イソシアナトブタンジオエート、ビス（2－イソシアナトエチル）－2－イソシアナトペンタンジオエート、トリス（2－イソシアナトエチル）ヘキサン－1，3，6－トリカルボキシレート、トリスイソシアナトエチルアミン、トリスイソシアナトプロピルアミン等が挙げられる。

【0386】

本実施形態の製造方法で得られるイソシアネート化合物は、ポリウレタンフォーム、塗料、接着剤等の製造原料として好適に使用することができる。本実施形態の製造方法によって、猛毒のホスゲンを使用することなくイソシアネート化合物を収率よく製造できる。

【0387】

〔カルボニル化合物（I）〕

カルボニル化合物（I）は、工程（2）のN－置換カルバメート化合物を熱分解してイソシアネート化合物を生成する際に副生する副生成物である。当該化合物（I）はイソシ

10

20

30

40

50

アネート末端又はN-置換カルバメート末端を有する化合物と炭酸エステルが熱分解条件における降温等の反応条件下、分子間相互作用から反応が生起され、炭酸エステル骨格に各末端基が挿入する反応が進行することにより、当該カルボニル化合物（I）が生成すると考えられる。本実施形態の製造方法において、カルボニル化合物（I）が、イソシアネート化合物の変性物の良溶媒として働き、且つ、カルボニル化合物（I）が末端封止剤として働き、イソシアネート化合物の変性物の高分子量化を抑制することで、カルバメート化合物の熱分解反応によるイソシアネート化合物の生成系における固形物生成や液粘度上昇を抑えることができる。また、カルボニル化合物（I）は、イソシアネート化合物よりも沸点が高く、且つ、イソシアネート化合物の変性物よりも架橋点が少ないことから、イソシアネート化合物の精製時においても溶媒として働くことができる。或いは、カルボジイミド基等の官能基に結合し、イソシアネートの変性物同士が結合して高分子量化することを防ぐ。これらの作用により、イソシアネート化合物の精製時における運転性を良好させ、イソシアネート化合物を高収率で回収することを可能とする。

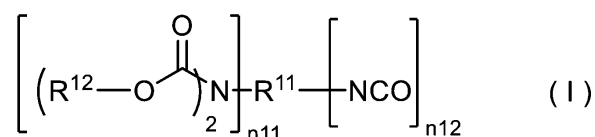
10

【0388】

カルボニル化合物（I）としては、例えば、以下の一般式（I）で表される化合物等が挙げられる。

【0389】

【化37】



20

【0390】

（一般式（I）中、 R^{11} は $(n11 + n12)$ 価の有機基であり、 R^{12} は1価の有機基である。 $n11$ は1以上8以下の整数であり、 $n12$ は0以上7以下の整数であり、 $n11$ と $n12$ の和は2以上8以下である。）

【0391】

（ R^{11} ）

R^{11} は $(n11 + n12)$ 価の有機基、すなわち、2価以上8価以下の有機基である。中でも、 R^{11} としては、1以上4以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数1以上20以下の2価以上4価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数6以上20以下の2価以上3価以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

30

【0392】

R^{11} として具体的には、上記 R^{51} において有機基として例示されたものと同様のものが挙げられる。

【0393】

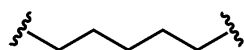
中でも、 R^{11} としては、下記式（Ia-1）～（Ia-28）のいずれかで表される基であること好ましく、式（Ia-1）、（Ia-2）、（Ia-3）、（Ia-14）、（Ia-18）、又は（Ia-19）で表される基であることがより好ましい。なお、各式において、波線は結合手を示す。

40

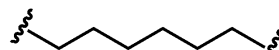
【0394】

50

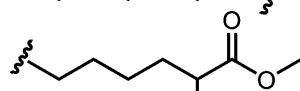
【化 3 8】



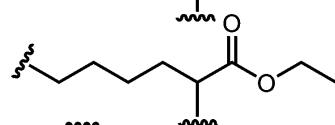
(Ia-1)



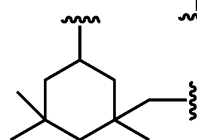
(Ia-2)



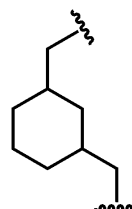
(Ia-3)



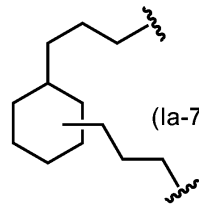
(Ia-4)



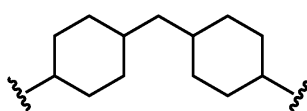
(Ia-5)



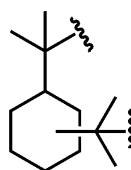
(Ia-6)



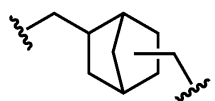
(Ia-7)



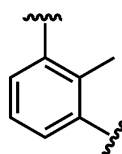
(Ia-8)



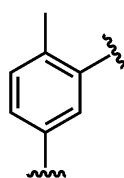
(Ia-9)



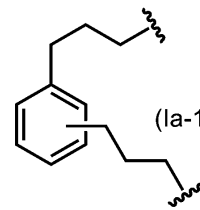
(Ia-10)



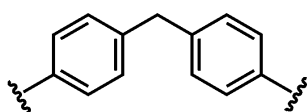
(Ia-11)



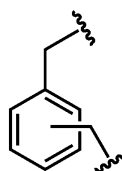
(Ia-12)



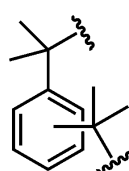
(Ia-13)



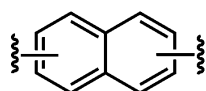
(Ia-14)



(Ia-15)



(Ia-16)



(Ia-17)

【 0 3 9 5】

10

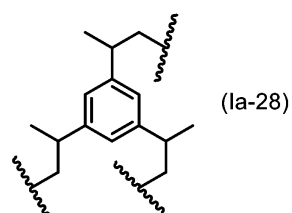
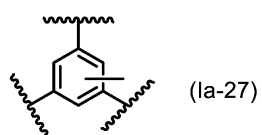
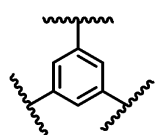
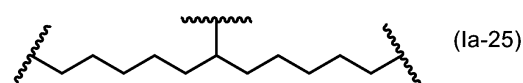
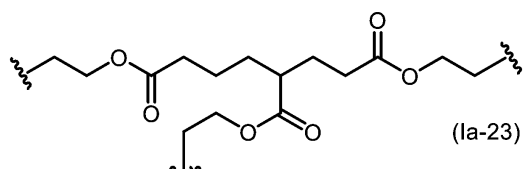
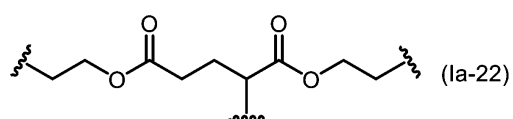
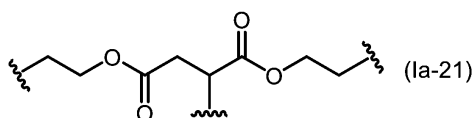
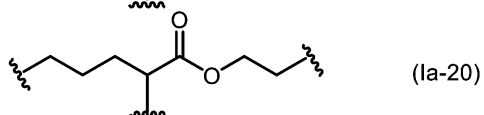
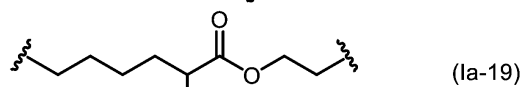
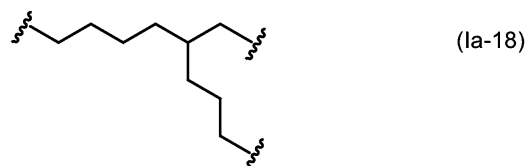
20

30

40

50

【化 3 9】



【 0 3 9 6】

(R ^{1 2})

R ^{1 2} は 1 価の有機基であり、酸素原子を含んでもよい、炭素数 1 以上 2 0 以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 2 0 以下の芳香族炭化水素基が好ましい。

【 0 3 9 7】

R ^{1 2} として具体的には、上記 R ^{5 2} において例示されたものと同様のものが挙げられる。

【 0 3 9 8】

(n 1 1 及び n 1 2)

10

20

30

40

50

n 1 1 はカルバメート基の数を表し、1 以上 8 以下の整数である。

n 1 2 はイソシアネート基の数を表し、0 以上 7 以下の整数である。

n 1 1 と n 1 2 の和は 2 以上 8 以下の整数であり、2 以上 6 以下の整数が好ましく、2 以上 5 以下の整数がより好ましく、3 以上 4 以下の整数がさらに好ましい。n 1 1 と n 1 2 の和が上記下限値以上であることで、カルボニル化合物の分子量が増加することに伴い、標準沸点も上昇し、イソシアネートとの分離がより容易となる。一方、上記上限値以下であることで、イソシアネート化合物が有する反応性の高いイソシアネート基との変性反応がより抑制されて、装置への固着やつまりをより低減することができる。

【0399】

好ましいカルボニル化合物 (I) としては、例えば、以下の式 (I-1) ~ (I-17 b) で表される化合物等が挙げられる。なお、以下の式 (I-1) ~ (I-17 b) 中の置換基 R' は、フェニル基、(o-, m-, 若しくは p-メチル)フェニル基、エチル基、プロピル基 (各異性体)、又はブチル基 (各異性体) であることが好ましい。

【0400】

10

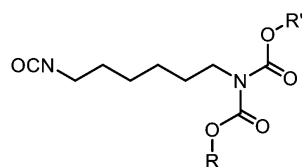
20

30

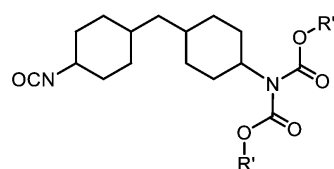
40

50

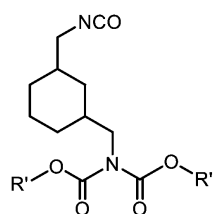
【化 4 0】



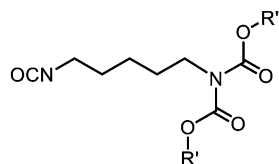
(I-1)



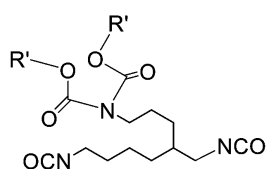
(I-2)



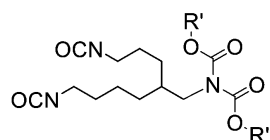
(I-3)



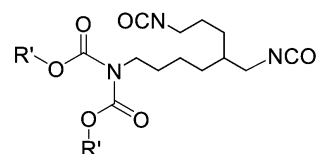
(I-4)



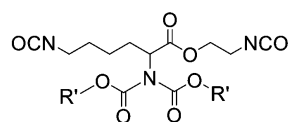
(I-5a)



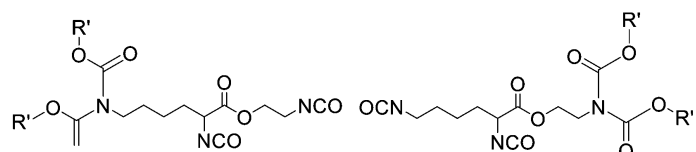
(I-5b)



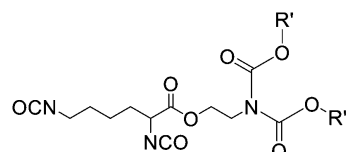
(I-5c)



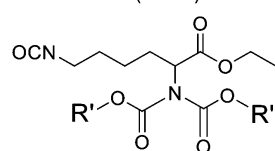
(I-6a)



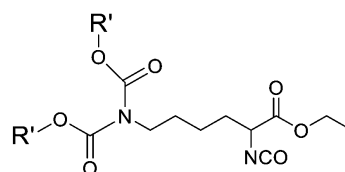
(I-6b)



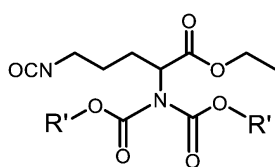
(I-6c)



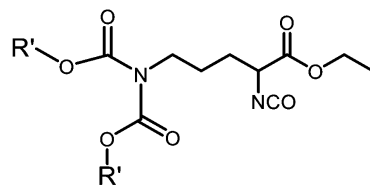
(I-7a)



(I-7b)



(I-17a)



(I-17b)

【 0 4 0 1】

10

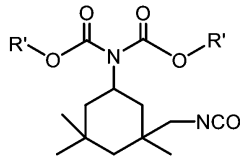
20

30

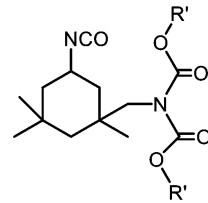
40

50

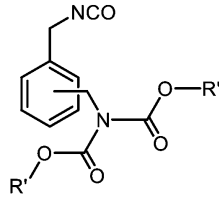
【化 4 1】



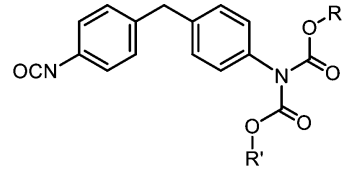
(I-8a)



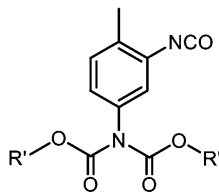
(I-8b)



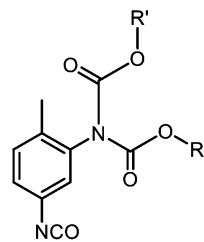
(I-9)



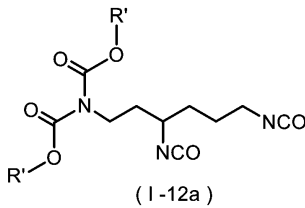
(I-10)



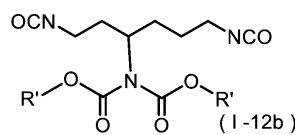
(I-11a)



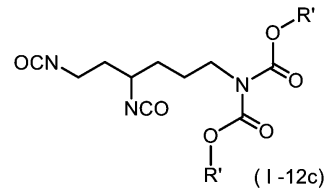
(I-11b)



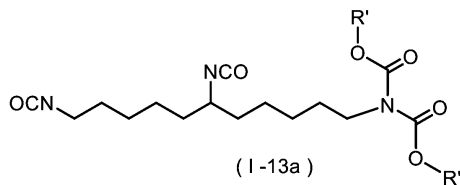
(I-12a)



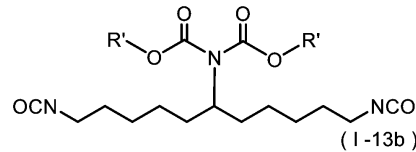
(I-12b)



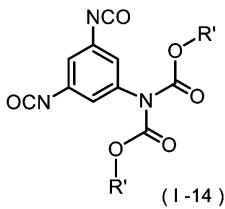
(I-12c)



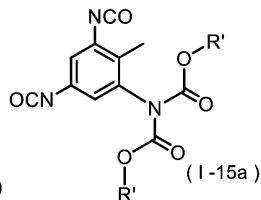
(I-13a)



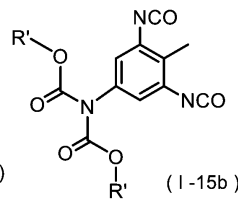
(I-13b)



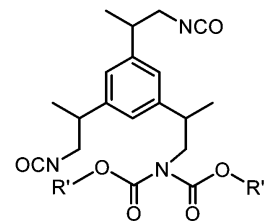
(I-14)



(I-15a)



(I-15b)



(I-16)

【0402】

≪カルバメート化合物の製造方法≫

本実施形態のカルバメート化合物の製造方法は、触媒として、活性水素を有さないアミン化合物存在下で、第1級アミン化合物と、炭酸誘導体と、ヒドロキシ化合物と、を反応させて、カルバメート化合物を得る反応工程を含む。

【0403】

本実施形態の製造方法において、カルバメート化合物（具体的には、N-置換カルバメート）を生成する反応は平衡反応であるが、触媒として活性水素を有さないアミン化合物を使用することにより平衡到達に要する時間を短縮することができる。それにより、装置

10

20

30

40

50

の小型化や副反応の減少によるカルバメート化合物の選択性向上等の好ましい効果を生じる。

【0404】

また、活性水素を有さないアミン化合物は非金属触媒であるため、適切な蒸気圧を持つものを選択することで容易に反応混合物から分離することができ、カルバメート化合物から熱分解でイソシアネート化合物を得る際の変性を抑制することができる。

【0405】

本実施形態の製造方法において、触媒である活性水素を有さないアミン化合物は、後述するものであればいずれを使用してもかまわないが、上記反応工程の反応条件において触媒の蒸気圧がヒドロキシ化合物の蒸気圧よりも高い場合、ヒドロキシ化合物及びN-置換カルバメートを含む反応液から触媒を分離回収することが容易となる。一方、上記反応工程の反応条件において触媒の蒸気圧がヒドロキシ化合物の蒸気圧よりも低い場合、液相の触媒濃度が高く保たれるため反応の促進に効果的である。

【0406】

本実施形態のカルバメート化合物の製造方法の各工程について、以下に詳細を説明する。

【0407】

<反応工程：カルバメート化反応工程>

反応工程では、触媒として、活性水素を有さないアミン化合物存在下で、第1級アミン化合物と、炭酸誘導体と、ヒドロキシ化合物と、を反応させて、カルバメート化合物を得る。

【0408】

反応工程は、以下の工程（X1）及び工程（X2）を含むことが好ましい。

第1級アミン化合物と、炭酸誘導体と、ヒドロキシ化合物とから、触媒として、活性水素を有さないアミン化合物の存在下において、カルバメート化反応によりN-置換カルバメートを生成し、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物と、ヒドロキシ化合物とを含み、炭酸誘導体に由来する活性水素化合物及び活性水素を有さないアミン化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物を含んでいてもよい気相成分を回収する、カルバメート合成工程（工程（X1））；

前記気相成分を凝縮器により凝縮する、気相成分の凝縮工程（工程（X2））

【0409】

以下、これらの各工程について説明する。

【0410】

[工程（X1）：カルバメート合成工程]

工程（X1）は、第1級アミン化合物と炭酸誘導体とヒドロキシ化合物とを原料として、触媒として、活性水素を有さないアミン化合物の存在下において、カルバメート化反応により、カルバメート化合物を生成し、ヒドロキシ化合物及び炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物を含み、炭酸誘導体に由来する活性水素化合物及び活性水素を有さないアミン化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物を含んでいてもよい気相成分を回収する、カルバメート合成工程である。

【0411】

工程（X1）は、大別して、

第1級アミン化合物と炭酸誘導体とヒドロキシ化合物とを、触媒として少なくとも1種の、活性水素を有さないアミン化合物の存在下において、“同時に”反応させてN-置換カルバメートを製造する方法（方法（1A））；

第1級アミン化合物と炭酸誘導体とを、触媒として、活性水素を有さないアミン化合物の存在下又は非存在下において反応させて、第1級アミン化合物に由来する基を有するカルボニル化合物を製造する工程（b1）、及び、前記カルボニル化合物とヒドロキシ化合物とを前記活性水素を有さないアミン化合物存在下において反応させて、N-置換カルバメートを製造する工程（b2）と、を含む、方法（方法（1B））；

の2通りの方法をおこなうことができる。

10

20

30

40

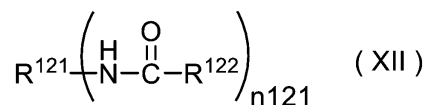
50

【0412】

上記の「第1級アミン化合物に由来する基を有するカルボニル化合物」とは、第1級アミン化合物と炭酸誘導体との反応によって生成し、下記一般式（XII）で表される化合物である。

【0413】

【化42】



10

【0414】

（一般式中、 R^{121} は、第1級アミン化合物に由来する基、すなわち、後述する一般式（IIb）中の R^{21b} と同じである。 R^{122} は炭酸誘導体に由来する基、すなわち、後述する一般式（III-2）中の R^{321} 、 R^{322} 、 R^{323} 、若しくは R^{324} 、後述する一般式（III-3）中の R^{331} 、又は、後述する一般式（III-1b）中の R^{311b} 若しくは R^{312b} と同じである。 $n121$ は後述する一般式（IIb）中の $n21b$ と同じである。）

【0415】

本実施形態の製造方法において、方法（1A）及び方法（1B）を組み合わせ実施してもよい。

20

【0416】

（方法（1A））

方法（1A）における“同時”とは、方法（1B）ではN-置換カルバメートを製造する工程が2つの工程に分割されているのに対して、方法（1A）では工程が分割されていないという意であって、必ずしも、第1級アミン化合物と炭酸誘導体とヒドロキシ化合物とが全く同時に反応するという意味ではない。

【0417】

第1級アミン化合物と炭酸誘導体とヒドロキシ化合物とを、触媒存在下において反応させてN-置換カルバメートを製造する反応条件は、反応させる化合物によっても異なるが、ヒドロキシ化合物の使用量は、通常、使用される第1級アミン化合物のアミノ基のモル量に対して、ヒドロキシ化合物の水酸基が化学量論比で1倍モル以上500倍モル以下の範囲となる量である。ヒドロキシ化合物の使用量が少ないと複雑に置換したカルボニル化合物等が生成しやすくなるため、大過剰のヒドロキシ化合物を使用することが好ましいが、反応器の大きさを考慮すれば、好ましくは1倍モル以上200倍モル以下の範囲、より好ましくは1.5倍モル以上100倍モル以下の範囲、さらに好ましくは、2倍モル以上60倍モル以下である。

30

【0418】

炭酸誘導体の使用量（モル量）は、通常、第1級アミン化合物のアミノ基のモル量に対して、化学量論比で、1倍モル以上100倍モル以下の範囲である。炭酸誘導体の使用量が少ない場合も複雑に置換したカルボニル化合物等が生成しやすくなるため、過剰量の炭酸誘導体を使用することが好ましいが、あまりに過剰の炭酸誘導体を使用すると、かえって、複雑に置換したカルボニル化合物が生成しやすくなったり、未反応の炭酸誘導体が残存したりすることがある。そのため、好ましくは1.0倍モル以上10倍モル以下、より好ましくは1.0倍モル以上5倍モル以下の範囲、さらに好ましくは、1.05倍モル以上2倍モル以下である。

40

【0419】

触媒として使用する活性水素を有さないアミン化合物の使用量（モル量）は、反応が良好に進行する範囲で適宜調整すればよいが、例えば、第1級アミン化合物のアミノ基のモル量に対して、0.0001倍モル以上100倍モル以下とすることができ、0.0001倍モル以上30倍モル以下が好ましい。

50

【0420】

触媒として使用する活性水素を有さないアミン化合物は、共役酸の pK_a が大きいほどカルバメート化反応の促進効果が大きい一方で、多量に使用すると変性反応を促進し、かえってカルバメート収率が低下することがある。共役酸の pK_a が12以上である強塩基を使用する場合、好ましい使用量（モル量）は、第1級アミン化合物のアミノ基のモル量に対して0.1倍モル以下、より好ましくは0.05倍モル以下、さらに好ましくは0.01倍モル以下である。

【0421】

一方、共役酸の pK_a が7以上12以下である塩基は、上記の強塩基を使用する場合と同等の促進効果を得るためには多量に使用する必要がある。強塩基よりも変性反応の促進効果が小さいため、多量に使用して差し支えないが、好ましい使用量の範囲は第1級アミン化合物のアミノ基のモル量に対して0.5倍モル以上30倍モル以下、より好ましくは0.5倍モル以上10倍モル以下、さらに好ましくは1倍モル以上3倍モル以下である。また、共役酸の pK_a が7より小さい弱塩基を使用する場合の好ましい使用量の範囲は、第1級アミン化合物のアミノ基のモル量に対して0.5倍モル以上30倍モル以下、より好ましくは1倍モル以上10倍モル以下である。

【0422】

反応温度は、使用する第1級アミン化合物と炭酸誘導体とヒドロキシ化合物の反応性にもよるが、好ましくは100℃以上350℃以下の範囲であり、より好ましくは120℃以上320℃以下の範囲、さらに好ましくは140℃以上300℃以下の範囲である。反応温度が上記下限値以上であることで、反応をより早め、また、複雑に置換したカルボニル化合物が増加することをより効果的に抑制することができる。一方、反応温度が上記上限値以下であることで、炭酸誘導体の分解とそれに伴う副反応が顕著となることをより効果的に抑制することができ、ヒドロキシ化合物の脱水素変性又は生成物であるN-置換カルバメートの分解反応や変性反応等が生じることをより効果的に抑制することができる。

【0423】

反応圧力は、反応系の組成、反応温度、反応装置等によって異なり、減圧、常圧、加圧でおこなうことができるが、通常、0.01kPa以上10MPa以下（絶対圧）の範囲で実施されることが好ましい。

【0424】

工程(X1)において、N-置換カルバメートが生成する反応は、主として液相でおこなわれる場合が多い。したがって、ヒドロキシ化合物及び触媒は、反応条件下で液相成分として存在していることが好ましい。一方で、後述するように、ヒドロキシ化合物と炭酸誘導体由来するカルボニル基を有する化合物は、気相成分として凝縮器に導入され、凝縮器で凝縮されることから、ヒドロキシ化合物は反応条件下で気相成分としても存在することが好ましい。したがって、反応条件は、触媒が主に液相成分として存在し、ヒドロキシ化合物は一部が液相成分として、一部が気相成分として存在するように設定される。複数のヒドロキシ化合物から構成されるヒドロキシ組成物を使用する場合は、少なくとも1種のヒドロキシ化合物が液相成分として存在するように反応条件を設定する。このような反応条件（反応温度、圧力）は、使用するヒドロキシ化合物及び触媒の性質、特に、温度と蒸気圧との相関に密接に関係していることから、使用するヒドロキシ化合物及び触媒の性質（温度と蒸気圧との相関）を測定又は調査しておき、反応条件を決定するための指標とする。ちなみに、温度と物質の蒸気圧との相関は、該物質の純度、共存する化合物やその量によっても大きくことなることは当業者にとっては常識であり、反応条件を設定する際も、上記したヒドロキシ化合物及び触媒の性質（温度と蒸気圧との相関）のみならず、共存する化合物やその量をも勘案すべきことは明白である。

【0425】

第1級アミン化合物と炭酸誘導体とヒドロキシ化合物とからN-置換カルバメートが生成する反応は、平衡反応であるが、炭酸誘導体として、尿素化合物及びN-無置換カルバメートからなる群より選ばれる1種以上を使用する場合には、反応が大きく原系に偏って

10

20

30

40

50

いる。したがって、N-置換カルバメートの収率を高めるためには、可能な限り、副生する活性水素化合物を系外に除去しながら反応をおこなう必要がある。好ましくは、反応液中の活性水素化合物濃度が1000質量ppm以下、より好ましくは300質量ppm以下、さらに好ましくは100質量ppm以下、特に好ましくは10質量ppm以下となるように該活性水素化合物を除去する。その方法としては、反応蒸留法、不活性ガスによる方法、膜分離、吸着分離による方法等が挙げられる。例えば、反応蒸留法とは、反応下で逐次生成する活性水素化合物を蒸留によって気体状で分離する方法である。活性水素化合物の蒸留効率を上げるために、溶媒又はヒドロキシ化合物の沸騰下で行うこともできる。また、不活性ガスによる方法とは、反応下で逐次生成する活性水素化合物を、気体状で不活性ガスに同伴させることによって反応系から分離する方法である。不活性ガスとしては、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガス、メタン、エタン、プロパン等を、単独で、或いは混合して使用し、不活性ガスを反応系中に導入する方法が好ましい。吸着分離する方法において使用される吸着剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、各種ゼオライト類、珪藻土類等の、当該反応が実施される温度条件下で使用可能な吸着剤が挙げられる。これらの活性水素化合物を系外に除去する方法は、単独で実施しても、複数種の方法を組み合わせる実施してもよい。

10

【0426】

ここでいう副生する活性水素化合物とは、例えば、尿素や置換尿素とアミン化合物から生成する原料第1級アミン化合物及び触媒である活性水素を有さないアミン化合物以外のアミン化合物及び炭酸エステルとアミン化合物から生成する溶媒以外のヒドロキシ化合物等が挙げられる。

20

【0427】

反応時間（連続反応の場合は滞留時間）は、反応系の組成、反応温度、活性水素化合物の除去方法、反応装置、反応圧力等によって異なるが、通常、0.01時間以上100時間以下である。反応時間は、目的化合物であるN-置換カルバメートの生成量によって決定することもできる。例えば、反応液をサンプリングして、該反応液中のN-置換カルバメートの含有量を定量し、使用した原料第1級アミン化合物の質量に対して10質量%以上の収率で生成していることを確認した後、反応を停止してもよく、或いは、収率が90質量%以上であることを確認した後、反応を停止してもよい。

【0428】

30

カルバメート化反応において、必ずしも反応溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な溶媒、例えば、

ペンタン（各異性体）、ヘキサン（各異性体）、ヘプタン（各異性体）、オクタン（各異性体）、ノナン（各異性体）、デカン（各異性体）等のアルカン類；

ベンゼン、トルエン、キシレン（各異性体）、エチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン（各異性体）、ジブチルベンゼン（各異性体）、メシチレン、パラシメン、テトラリン、ナフタレン等の芳香族炭化水素及びアルキル置換芳香族炭化水素類；

アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物；

クロロベンゼン、ジクロロベンゼン（各異性体）、ブromoベンゼン、ジブromoベンゼン（各異性体）、クロロナフタレン、ブromロナフタレン、ニトロベンゼン、ニトロナフタレン等のハロゲン又はニトロ基によって置換された芳香族化合物類；

40

ジフェニル、置換ジフェニル、ジフェニルメタン、ターフェニル、アントラセン、ジベンジルトルエン（各異性体）等の多環炭化水素化合物類；

シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素類；

メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；

ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のエステル類；

テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルフィド等のエーテル類及びチオエーテル類；

50

アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；
酢酸エチル、安息香酸エチル等のエステル化合物；
ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類；
等を反応溶媒として好適に使用する。いうまでもなく、当該反応において過剰量使用するヒドロキシ化合物も、反応溶媒として好適に使用される。

【0429】

カルバメート化反応は、ヒドロキシ化合物及び炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物を含有し、炭酸誘導体に由来する活性水素化合物及び触媒である活性水素を有さないアミン化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物を含んでいてもよい気相と、カルバメート化反応を行う液相を有する系で実施する。反応条件によっては気相においても、カルバメート化反応が起こる場合もあるが、カルバメート化反応の多くの部分は液相で行われる。その際に、カルバメート化反応が行われる反応器中の液相容量含量は、気相の容量に対して、50容量%以下が好ましい。長期間にわたって連続的にカルバメート化反応を実施した場合に、運転条件（温度、圧力等）の変動等により、ポリマー状の副生物を生じる場合があるが、反応器中の液相容量含量が多いと、このようなポリマー状の副生物の、反応器への付着及び蓄積を回避することができる。しかしながら、炭酸誘導体として尿素化合物及びN-無置換カルバメートからなる群より選ばれる1種以上の化合物を使用する場合には、余りに液相容量含量が多いと、副生する活性水素化合物の除去効率が悪化してN-置換カルバメートの収率を低下させる場合があることから、気相の容量に対する液相容量含量は、好ましくは50容量%以下、より好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。なお、ここでいう液相容量含量とは、槽型反応器の場合は反応槽部、塔型反応器の場合はフィード段より下の段（塔底部及びリボイラー部分を含まない）、薄膜蒸留器の場合は薄膜蒸留器の容量において、気相の容量に対する液相容量比を表す。

【0430】

カルバメート化反応を実施する際に使用する反応器は、凝縮器を具備した反応器であれば、特に制限がなく、公知の反応器が使用できるが、凝縮器を具備した槽型及び塔型からなる群より選ばれる1種以上の反応器が好ましく使用される。反応器の材質にも特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にグラスライニングを施したものや、テフロン（登録商標）コーティングを行ったものも使用できる。中でも、SUS304、SUS316、SUS316L等が安価でもあり、好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計等の計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサー等の公知のプロセス装置を付加してよい。加熱はスチーム、ヒーター等の公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。

【0431】

カルバメート化反応では、必要に応じて、後述するような工程を付加してもかまわない。付加し得る工程としては、例えば、生成する活性水素化合物を除去する工程、第1級アミン化合物を精製する工程、炭酸誘導体をヒドロキシ化合物へ溶解する工程、ヒドロキシ化合物を溶解する工程、ヒドロキシ化合物を分離又は精製する工程、生成した反応液からN-置換カルバメートを精製する工程、副生成物等を焼却又は廃棄する工程等が挙げられ、当業者が想定できる範囲の工程や装置を付加してかまわない。

【0432】

（方法（1B））

以下、方法（1B）について述べる。

【0433】

1. 工程（b1）

ヒドロキシ化合物の使用量（モル量）及び触媒として使用する活性水素を有さないアミン化合物の使用量（モル量）は、上記方法（1A）での使用量と同じ量とすることができる。

【0434】

炭酸誘導体の使用量（モル量）は、通常、第1級アミン化合物のアミノ基のモル量に対して化学量論比で1倍モル以上100倍モル以下の範囲である。炭酸誘導体の使用量が少ない場合も複雑に置換したカルボニル化合物等が生成しやすくなるため、過剰量の炭酸誘導体を使用することが好ましい。一方で、あまりに過剰の炭酸誘導体を使用すると、かえって、複雑に置換したカルボニル化合物が生成しやすくなったり、未反応の炭酸誘導体が残存したりすることがある。そのため、好ましくは1.0倍モル以上10倍モル以下、より好ましくは1.1倍モル以上5倍モル以下の範囲である。

【0435】

工程（b1）の反応温度は、通常、30℃以上250℃以下の範囲で実施することができる。反応速度を高めるためには高温が好ましい。一方で、高温では好ましくない反応（例えば、炭酸誘導体の分解反応やそれに起因する複雑な副反応等）が生起して、複雑に置換したカルボニル化合物を生成する場合がある。そのため、好ましくは50℃以上200℃以下、より好ましくは70℃以上180℃以下の範囲である。反応温度を一定にするために、工程（b1）を行う反応器に公知の冷却装置又は加熱装置を設置してもよい。

【0436】

反応圧力は、使用する化合物の種類、反応系の組成、反応温度、反応装置等によって異なるが、通常、0.01kPa以上10MPa以下（絶対圧）の範囲で実施されることが好ましく、工業的実施の容易性を考慮すると、0.1kPa以上5MPa以下（絶対圧）の範囲が好ましい。

【0437】

反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく通常0.001時間以上100時間以下、好ましくは0.01時間以上80時間以下、より好ましくは0.1時間以上50時間以下である。また、反応液を採取し、例えば、液体クロマトグラフィーによって第1級アミン化合物に由来する基を有するカルボニル化合物が所望量生成していることを確認して反応を終了することもできる。工程（b1）は、該カルボニル化合物を製造する工程であるが、該工程（b1）において、未反応の第1級アミン化合物に由来するアミノ基が多く存在していると、工程（b1）の後に行う工程（b2）において、ウレイレン基を有する化合物等を生成し、N-置換カルバメートの生成量が低下するだけでなく、反応器への付着、固化が起こる場合が多い。したがって、工程（b1）では、第1級アミン化合物に由来するアミノ基の量を可能な限り低減しておくことが好ましい。具体的には、第1級アミン化合物に由来する基を有するカルボニル化合物を構成するカルボニル基のモル数に対する、有機アミンに由来するアミノ基のモル数の比が、好ましくは0.25以下、より好ましくは0.1以下、さらに好ましくは0.05以下となるまで反応を継続することが好ましい。

【0438】

工程（b1）で使用するヒドロキシ化合物は、工程（b2）で使用するヒドロキシ化合物と全く同じであってもよく、一部が同じであってもよく、或いは、相異なってもよい。中でも、操作が容易となるため、工程（b1）で使用するヒドロキシ化合物は、工程（b2）で使用するヒドロキシ化合物と一部又は全部が同じであることが好ましい。以下に説明するが、工程（b1）の反応を、芳香族ヒドロキシ化合物の存在下で行うか、或いは、工程（b1）の反応をアルコール又は芳香族ヒドロキシ化合物存在下で行った後に、芳香族ヒドロキシ化合物を加えることがさらに好ましい。

【0439】

ここに示した反応溶媒は、任意の量を使用することができるが、反応溶媒としてアルコールを使用する場合は、その使用量（モル量）は、第1級アミン化合物のアミノ基のモル量に対して、化学量論比で1倍モル超100倍モル未満の範囲でを使用することができる。反応液の流動性を向上させ反応を効率よく進行させるためには、第1級アミン化合物のアミノ基に対して過剰のアルコールを使用することが好ましい。一方で、余りに多くのアルコールを使用すれば反応器が大きくなる等の弊害もある。そのため、使用量（モル量）は

、第1級アミン化合物のアミノ基のモル量に対して、化学量論比で、好ましくは5倍モル超50倍モル未満の範囲、より好ましくは8倍モル超20倍モル未満の範囲で 사용할 ことができる。

【0440】

また、工程(b1)の反応溶媒として芳香族ヒドロキシ化合物を使用する場合は、その使用量(モル量)は、第1級アミン化合物のアミノ基のモル量に対して、化学量論比で、1倍モル超100倍モル未満の範囲で 사용할 ことができる。反応液の流動性を向上させ反応を効率よく進行させるためには、第1級アミン化合物のアミノ基に対して過剰の芳香族ヒドロキシ化合物を使用することが好ましい。一方で、余りに多くの芳香族ヒドロキシ化合物を使用すれば反応器が大きくなる等の弊害もある。そのため、使用量(モル量)は、第1級アミン化合物のアミノ基のモル量に対して、好ましくは化学量論比で2倍モル超50倍モル未満の範囲、より好ましくは3倍モル超20倍モル未満の範囲で 사용할 ことができる。

10

【0441】

ヒドロキシ化合物として、アルコール及び芳香族ヒドロキシ化合物の中でも、生成する第1級アミン化合物に由来する基を有するカルボニル化合物の溶解性を考慮すると、芳香族ヒドロキシ化合物が好ましく使用される。例えば、特開平6-41045号公報(参考文献1)には、尿素とヘキサメチレンジアミンとの反応によって生成するポリヘキサメチレン-尿素がn-ブタノールに溶解しにくい旨の記述があるが、この点、芳香族ヒドロキシ化合物は、種々の反応生成物の溶解性に優れる場合が多い。

20

【0442】

反応溶媒として芳香族ヒドロキシ化合物を使用する場合は、芳香族ヒドロキシ化合物を単独で用いてもよく、他の溶媒と混合して使用してもよいが、芳香族ヒドロキシ化合物の使用量は上記した値の範囲とする。工程(b1)をアルコールの存在下で行った後、芳香族ヒドロキシ化合物を加える場合にも、上記の範囲で芳香族ヒドロキシ化合物を使用する。その際、工程(b1)の反応時に使用するアルコール量も、第1級アミン化合物のアミノ基のモル量に対して上記した化学量論比のアルコール量を使用する。

【0443】

工程(b1)の反応を実施する際に使用する反応装置は、特に制限がなく、公知の反応器が使用できる。例えば、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、蒸留塔、充填塔、薄膜蒸留器、チューブ状反応器等、反応方法や条件に応じて、従来公知の反応器を適宜組み合わせて使用できる。また、反応はバッチ式でも連続流通式であってもよく、それぞれの反応形式に合わせて反応装置を選択すればよい。効率的に反応を実施する観点からは連続流通式が好ましく、原料溶液を内径の小さいチューブ状の流路(配管)中に流通させて反応を行うと効率がよい場合が多い。その場合、流路の太さや長さが重要であるが、第1級アミン化合物に由来する基を有するカルボニル化合物の製造量と中空内部の容積に対する熱伝導面の面積、必要な滞留時間(反応時間)によって適宜決めることができる。一本の流路は、その前部を供給工程、後部を反応工程として共用することもできる。この場合、流路を流れる溶液が目的の温度に達することができる部分を反応工程用、それ以外の部分を供給工程用とみなすことができる。

30

40

【0444】

反応器の材質にも特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にガラスライニングを施したものや、テフロン(登録商標)コーティングを行ったものも使用できる。中でも、SUS304やSUS316、SUS316Lなどが安価でもあり、好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計等の計装機器、圧力を保持する機構、リボイラー、ポンプ、コンデンサー等の公知のプロセス装置を付加してよい。加熱はスチーム、ヒーター等の公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。

【0445】

工程(b1)では、必要に応じて、後述するような工程を付加してもかまわない。付加

50

し得る工程としては、例えば、副生する活性水素化合物を除去する工程、第1級アミン化合物を精製する工程、炭酸誘導体をヒドロキシ化合物へ溶解する工程、ヒドロキシ化合物を溶解する工程、ヒドロキシ化合物を分離又は精製する工程、生成した反応液から第1級アミン化合物に由来する基を有するカルボニル化合物を精製する工程、副生成物等を焼却又は廃棄する工程等が挙げられ、当業者が想定できる範囲の工程や装置を付加してかまわない。

【0446】

工程(b1)において第1級アミン化合物に由来する基を有するカルボニル化合物を選択的に製造する観点から、反応液中に炭酸誘導体に由来する活性水素化合物がある程度溶存していることが好ましいが、一方で、後述する工程(b2)においては、活性水素化合物は除去されることが好ましい。したがって、工程(b1)の反応液を工程(b2)の原料として使用する場合には、予め、反応液より活性水素化合物を分離しておくことも好ましい方法である。分離方法は特に限定されないが、例えば、減圧された容器に反応液を送ることにより気相部と液相部とを速やかに分離し、第1級アミン化合物に由来する基を有するカルボニル化合物を含む液相部を回収して使用することができる。

10

【0447】

工程(b1)で反応溶媒を使用した場合、工程(b2)を行う前に、工程(b1)の反応液から反応溶媒を除去してもよく、除去せずにそのまま工程(b2)を行ってもよい。特に、工程(b1)の反応溶媒として使用したヒドロキシ化合物を、工程(b2)のヒドロキシ化合物の一部としてそのまま使用することが好ましい。

20

【0448】

2. 工程(b2)

工程(b2)は、工程(b1)で得られた第1級アミン化合物に由来する基を有するカルボニル化合物と、ヒドロキシ化合物とを反応させて、N-置換カルバメートを製造する工程である。

【0449】

工程(b1)で反応溶媒としてヒドロキシ化合物を使用し、該ヒドロキシ化合物が、工程(b2)のヒドロキシ化合物と同じ場合は、工程(b1)で得られる反応液を使用して、そのまま工程(b2)を行うことができる。

【0450】

工程(b1)の反応溶媒が、工程(b2)のヒドロキシ組成物と異なる場合は、工程(b1)で得られる反応液に、新たに、ヒドロキシ化合物を加えて工程(b2)を行ってもよい。また、工程(b1)で得られる反応液に、新たに、1種又は複数種のヒドロキシ化合物を加え、続いて、工程(b1)の反応溶媒の一部又は全部を分離してから工程(b2)を行ってもよい。工程(b1)の反応溶媒一部又は全部を除去したのち、新たに、ヒドロキシ化合物を加えてから工程(b2)を行ってもよい。ここで加えられるヒドロキシ化合物は、後述する一般式(VIa)で表されるアルコール、及び、後述する一般式(VIb)で表される芳香族ヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1種以上のヒドロキシ化合物を含む。工程(b1)で使用した反応溶媒を分離する方法は、特に制限がなく、蒸留分離、膜分離、抽出分離等の公知の方法を使用することができるが、好ましくは蒸留分離である。

30

40

【0451】

工程(b2)で使用するヒドロキシ化合物は、後述する一般式(VIb)で表される芳香族ヒドロキシ化合物が好ましい。

【0452】

工程(b1)で触媒を使用せず、工程(b2)を行う前に、工程(b1)の反応液に触媒を加えてから工程(b2)を行ってもよい。

【0453】

工程(b2)における、第1級アミン化合物に由来する基を有するカルボニル化合物とヒドロキシ化合物との反応によってN-置換カルバメートを製造する反応条件は、反応さ

50

せる化合物によっても異なるが、ヒドロキシ化合物の使用量（モル量）は、該ヒドロキシ化合物のモル数が、使用するカルボニル化合物のカルボニル基のモル数に対して、化学量論比で、1倍以上500倍以下の範囲である。ヒドロキシ化合物が少ない量では複雑に置換したカルボニル化合物や分子内にカルボニル結合を有する高分子量化合物が生成しやすくなるため、大過剰のヒドロキシ化合物を使用することが好ましい。中でも、反応器の大きさを考慮すると、ヒドロキシ化合物の使用量（モル量）は、該ヒドロキシ化合物のモル数が、使用するカルボニル化合物のカルボニル基のモル数に対して、化学量論比で、好ましくは1倍以上200倍以下の範囲、より好ましくは1.5倍以上100倍以下の範囲、さらに好ましくは、2倍以上60倍以下である。

【0454】

反応温度は、使用する化合物にもよるが、40℃以上380℃以下の範囲であり、より好ましくは50℃以上320℃以下の範囲、さらに好ましくは60℃以上300℃以下の範囲、特に好ましくは80℃以上300℃以下の範囲、最も好ましくは100℃以上280℃以下の範囲である。反応温度が上記下限値以上であることで、反応をより早め、また、複雑に置換したカルボニル化合物が増加することをより効果的に抑制することができる。一方、反応温度が上記上限値以下であることで、炭酸誘導体の分解とそれに伴う副反応が顕著となることをより効果的に抑制することができ、ヒドロキシ化合物の脱水素変性又は生成物であるN-置換カルバメートの分解反応や変性反応等が生じることをより効果的に抑制することができる。

【0455】

反応圧力は、反応系の組成、反応温度、炭酸誘導体に由来する活性水素化合物の除去方法、反応装置等によって異なるが、通常、0.01Pa以上10MPa以下（絶対圧）の範囲で実施されることが好ましく、工業的実施の容易性を考慮すると、0.1Pa以上5MPa以下（絶対圧）の範囲が好ましく、0.1Pa以上1.5MPa以下（絶対圧）がさらに好ましい。

【0456】

工程（b2）において、N-置換カルバメートが生成する反応は、主として液相で行われる場合が多い。したがって、ヒドロキシ化合物及び触媒は、反応条件下で液相成分として存在していることが好ましい。一方で、後述するように、工程（X2）において、ヒドロキシ化合物と、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物は、気相成分として凝縮器に導入され、凝縮器で凝縮されることから、ヒドロキシ化合物は反応条件下で気相成分としても存在することが好ましい。したがって、反応条件は、触媒が主に液相成分として存在し、ヒドロキシ化合物は一部が液相成分として、一部が気相成分として存在するように設定される。複数のヒドロキシ化合物を使用する場合は、少なくとも1種のヒドロキシ化合物が液相成分として存在するように反応条件を設定する。このような反応条件（反応温度、圧力）は、使用するヒドロキシ化合物及び触媒の性質、特に、温度と蒸気圧との相関に密接に関係していることから、使用するヒドロキシ化合物及び触媒の性質（温度と蒸気圧との相関）を測定又は調査しておき、反応条件を決定するための指標とする。ちなみに、温度と物質の蒸気圧との相関は、該物質の純度、共存する化合物やその量によっても大きくことなることは当業者にとっては常識であり、反応条件を設定する際も、上記したヒドロキシ化合物及び触媒の性質（温度と蒸気圧との相関）のみならず、共存する化合物やその量をも勘案すべきことは明白である。

【0457】

上記したように、N-置換カルバメートを生成する反応は平衡反応であり、炭酸誘導体として、尿素化合物及びN-無置換カルバメートからなる群より選ばれる1種以上を使用する場合には、反応が大きく原系に偏っている。したがって、N-置換カルバメートの収率を高めるためには、可能な限り、副生する活性水素化合物を系外に除去しながら反応をおこなう必要がある。好ましくは、反応液中の活性水素化合物濃度が1000質量ppm以下、より好ましくは300質量ppm以下、さらに好ましくは100質量ppm以下、特に好ましくは10質量ppm以下となるように該活性水素化合物を除去する。その方法

としては、反応蒸留法、不活性ガスによる方法、膜分離、吸着分離による方法等が挙げられる。例えば、反応蒸留法とは、反応下で逐次生成する活性水素化合物を蒸留によって気体状で分離する方法である。活性水素化合物の蒸留効率を上げるために、溶媒又はヒドロキシ化合物の沸騰下で行うこともできる。また、不活性ガスによる方法とは、反応下で逐次生成する活性水素化合物を、気体状で不活性ガスに同伴させることによって反応系から分離する方法である。不活性ガスとしては、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガス、メタン、エタン、プロパン等を、単独で、或いは混合して使用し、不活性ガスを反応系中に導入する方法が好ましい。吸着分離する方法において使用される吸着剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、各種ゼオライト類、珪藻土類等の、当該反応が実施される温度条件下で使用可能な吸着剤が挙げられる。これらの活性水素化合物を系外に除去する方法は、単独で実施しても、複数種の方法を組み合わせる実施してもよい。

10

【0458】

反応時間（連続反応の場合は滞留時間）は、反応系の組成、反応温度、活性水素化合物の除去方法、反応装置、反応圧力等によって異なるが、通常、0.01時間以上100時間以下である。反応時間は、目的化合物であるN-置換カルバメートの生成量によって決定することもできる。例えば、反応液をサンプリングして、反応液中のN-置換カルバメートの含有量を定量し、第1級アミン化合物に由来する基を有するカルボニル化合物の質量に対して10質量%以上の収率で生成していることを確認した後、反応を停止してもよく、或いは、収率が90質量%以上であることを確認した後、反応を停止してもよい。N-置換カルバメートの収率は、第1級アミン化合物に由来する基を有するカルボニル化合物の質量に対して、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上とする。

20

【0459】

反応において、必ずしも反応溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な溶媒を用いてもよい。反応溶媒としては、方法（1A）において例示されたものと同様のものが挙げられる。いうまでもなく、当該反応において過剰量使用するヒドロキシ化合物も、反応溶媒として好適に使用される。

【0460】

工程（b2）の反応は、ヒドロキシ化合物、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物、及び反応で副生する活性水素化合物を含有する気体相と、工程（b2）の反応を行う液相を有する系で実施する。工程（b2）の反応の多くは液相で行われるが、反応条件によっては気相においても反応が起こる場合もある。その際に、工程（b2）の反応が行われる反応器中の液相容量含量は、気相の容量に対して、50容量%以下が好ましい。長期間にわたって連続的に反応を実施した場合に、運転条件（温度、圧力等）の変動等により、ポリマー状の副生物を生じる場合があるが、反応器中の液相容量含量が多いと、このようなポリマー状の副生物の、反応器への付着及び蓄積を回避することができる。しかしながら、余りに液相容量含量が多いと、副生する活性水素化合物の除去効率が悪化してN-置換カルバメートの収率を低下させる場合があることから、気相の容量に対する液相容量含量は、好ましくは50容量%以下、より好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。なお、ここでいう液相容量含量とは、槽型反応器の場合は反応槽部、塔型反応器の場合はフィード段より下の段（塔底部及びリボイラー部分を含まない）、薄膜蒸留器の場合は薄膜蒸留器の容量において、気相の容量に対する液相容量比を表す。

30

40

【0461】

工程（b2）の反応を実施する際に使用する反応装置は、凝縮器を具備した反応器であれば、特に制限がなく、公知の反応器が使用できるが、凝縮器を具備した槽型及び塔型からなる群より選ばれる1種以上の反応器が好ましく使用される。

【0462】

上記したように、工程（b2）の反応は、ヒドロキシ化合物、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物、及び反応で副生する活性水素化合物を含有する気体相と、工

50

程（b2）の反応の多くが行われる液相を有する系で、工程（b2）の反応が行われる反応器中の液相容量含量は、気相の容量に対して、50容量%以下の条件で実施することが好ましく、工程（b2）の反応を行う反応器も、当該条件に合致するものが選択される。

【0463】

反応器として具体的には、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、蒸留塔、充填塔、薄膜蒸留器等の、従来公知の反応器を適宜組み合わせることができる。反応器に具備される凝縮器の種類は特に制限がなく、公知の凝縮器が使用できる。例えば、多管円筒型凝縮器、二重管式凝縮器、単管式凝縮器、空冷式凝縮器等の従来公知の凝縮器を適宜組み合わせることができる。凝縮器は、該反応器の内部に具備されていてもよく、該反応器の外部に具備されていてもよく、或いは反応器と配管で接続されていてもよく、反応器や凝縮器の形式、凝縮液の取り扱い方法等を勘案して、様々な形態を採用される。

10

【0464】

反応器及び凝縮器の材質にも特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にグラスライニングを施したものや、テフロン（登録商標）コーティングをおこなったものも使用できる。中でも、SUS304やSUS316、SUS316L等が安価でもあり、好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計等の計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサー等の公知のプロセス装置を付加してよい。加熱はスチーム、ヒーター等の公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。

【0465】

20

工程（b2）では、必要に応じて、後述するような工程を付加してもかまわない。付加し得る工程としては、例えば、生成する活性水素化合物を除去する工程、第1級アミン化合物を精製する工程、炭酸誘導体をヒドロキシ化合物へ溶解する工程、ヒドロキシ化合物を分離又は精製する工程、生成した反応液から第1級アミン化合物に由来する基を有するカルボニル化合物を精製する工程、副生成物等を焼却又は廃棄する工程等が挙げられ、当業者が想定できる範囲の工程や装置を付加してかまわない。

【0466】

以上の反応によって得られるN-置換カルバメートは、ヒドロキシ化合物としてアルコールを使用する場合は、後述する一般式（Va）で表されるN-置換カルバメートである。また、ヒドロキシ化合物として芳香族ヒドロキシ化合物を使用する場合は、後述する一般式（Vb）で表されるN-置換カルバメートである。

30

【0467】

本実施形態の製造方法において、工程（X1）において、以下の工程（c1）を更に行うことができる。すなわち、工程（X1）は、以下の工程（c1）を更に含んでもよい。

ウレイレン基及びピウレット基からなる群より選ばれる1種以上の官能基を有する化合物と炭酸誘導体とを、触媒として少なくとも1種の、活性水素を有さないアミン化合物の存在下において反応させる工程（工程（c1））。

【0468】

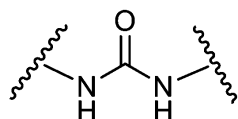
国際公開第2014/157636号（参考文献2）には、N-置換カルバメートの製造において生成する、ウレイレン基（下記式（XII-1）で表される基）を有する化合物及びピウレット基（下記式（XII-2）で表される基）からなる群より選ばれる1種以上の官能基を有する化合物を、炭酸誘導体と反応させてN-置換カルバメートを得る方法が開示されている。上記工程（X1）に好適な触媒は、ウレイレン基を有する化合物及びピウレット基からなる群より選ばれる1種以上の官能基を有する化合物と、炭酸誘導体と、から、N-置換カルバメートを得る反応にも好ましく用いられる。

40

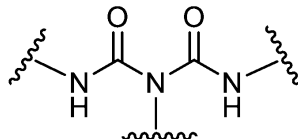
【0469】

50

【化 4 3】



(XIII-1)



(XIII-2)

【0 4 7 0】

(式 (X I I I - 1) 及び (X I I I - 2) 中、波線は結合手を表し、第 1 級アミン化合物に由来する基との結合部位を表す。)

【0 4 7 1】

工程 (c 1) は、ヒドロキシ化合物の共存下で行うことが好ましい。ヒドロキシ化合物としては、後述する一般式 (V I a) で表されるアルコールであってもよく、後述する一般式 (V I b) で表される芳香族ヒドロキシ化合物であってもよい。

【0 4 7 2】

上記式 (X I I I - 1) で表されるウレイレン基を有する化合物と炭酸誘導体との反応は、好ましくは、100℃以上350℃以下で行う。低い温度では反応の効率が悪い一方で、あまりに高温では変性反応を生起することになる。そのため、反応は、好ましくは120℃以上330℃以下、より好ましくは140℃以上300℃以下で実施される。

【0 4 7 3】

使用される炭酸誘導体の使用量 (モル量) は、炭酸誘導体の種類や反応条件にもよるが、通常、ウレイレン基を有する化合物のウレイレン基のモル数に対して炭酸誘導体のモル数の比が10以下である。反応速度を高め反応の効率を良好なものとするためには炭酸誘導体の量は多い方が好ましいが、あまりに過剰の炭酸誘導体を使用すれば、N-アルキル化等の副反応を生起する場合がある。したがって、ウレイレン基を有する化合物のウレイレン基のモル数に対して炭酸誘導体のモル数の比は、好ましくは5以下、より好ましくは3以下とする。

【0 4 7 4】

触媒として使用する、活性水素を有さないアミン化合物の使用量 (モル量) は、特に制限されないが、例えば、ウレイレン基を有する化合物のウレイレン基のモル量に対して0.0001倍モル以上100倍モル以下とすることができ、20倍モル以下が好ましい。活性水素を有さないアミン化合物が、強塩基であるアミジン類やグアニジン類の場合、使用量は、ウレイレン基のモル量に対して、好ましくは1倍モル以下、より好ましくは0.2倍モル以下、さらに好ましくは0.1倍モル以下である。

【0 4 7 5】

ウレイレン基を有する化合物と炭酸誘導体との反応は、好ましくは、溶媒の存在下にておこなわれる。溶媒としては、ウレイレン基を有する化合物及び該炭酸誘導体を溶解し、反応温度にて安定な化合物であれば特に制限はなく、上記工程 (X 1) で述べたものと同様のものや、後述する一般式 (V I a) で表されるアルコールや後述する一般式 (V I b) で表される芳香族ヒドロキシ化合物等のヒドロキシ化合物を使用することができる。特に、芳香族ヒドロキシ化合物が好ましく使用される。

【0 4 7 6】

工程 (c 1) は、上記工程 (X 1) で、第 1 級アミン化合物と炭酸誘導体とヒドロキシ化合物とから N-置換カルバメートを製造した後に、工程 (X 1) で得られる反応液に含まれる (工程 (X 1) で副生する) ウレイレン基を有する化合物を用いて実施してもよく、第 1 級アミン化合物と炭酸誘導体とヒドロキシ化合物の反応によって N-置換カルバメートを製造すると同時に実施して、副生するウレイレン基を有する化合物と炭酸誘導体との反応によって N-置換カルバメートを製造してもよい。このような場合には、工程 (X 1) において使用される溶媒や過剰に使用されるヒドロキシ化合物を溶媒として使用することもできる。

【0 4 7 7】

反応は、加圧、常圧、減圧のいずれの条件によって実施されてもよい。また、当該反応は、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン等の不活性ガス雰囲気下で実施されることが好ましい。

【0478】

反応装置は、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、蒸留塔、充填塔、薄膜蒸留器など、従来公知の反応器を適宜組み合わせ使用できる。反応温度を一定にするために、公知の冷却装置、加熱装置を設置してもよい。また、材質については特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にグラスライニングを施したものや、テフロン（登録商標）コーティングをおこなったものも使用できる。

10

【0479】

<工程(X2)：気相成分の凝縮工程>

工程(X2)は、工程(X1)で回収された、炭酸誘導体及び炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物からなる群より選ばれる1種以上と、ヒドロキシ化合物とを含み、炭酸誘導体に由来する活性水素化合物及び触媒である活性水素を有さないアミン化合物からなる群より選ばれる1種の化合物を含んでいてもよい気相成分を、カルバメート合成工程(工程(X1))を行う反応器に具備されている凝縮器による凝縮する凝縮工程である。

【0480】

凝縮器の種類は特に制限がなく、公知の凝縮器が使用できる。例えば、多管円筒型凝縮器、二重管式凝縮器、単管式凝縮器、空冷式凝縮器等の従来公知の凝縮器を適宜組み合わせ使用することができる。凝縮器は、反応器の内部に具備されていてもよく、反応器の外部に具備されていてもよく、或いは、反応器と配管で接続されていてもよく、反応器や凝縮器の形式、凝縮液の取り扱い方法等を勘案して、様々な形態を採用される。

20

【0481】

反応器及び凝縮器の材質にも特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にグラスライニングを施したものや、テフロン（登録商標）コーティングを行ったものも使用できる。中でも、SUS304やSUS316、SUS316L等が安価でもあり、好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計等の計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサー等の公知のプロセス装置を付加してよい。加熱はスチーム、ヒーターなどの公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。

30

【0482】

工程(X2)では、必要に応じて、当業者が想定できる範囲の工程や装置を付加して構わない。

【0483】

本実施形態の製造方法は、第1級アミン化合物と、炭酸誘導体と、ヒドロキシ化合物とを、触媒である活性水素を有さないアミン化合物の存在下において、凝縮器を具備した反応器を用いてカルバメート化反応させて、N-置換カルバメートを製造する方法である。カルバメート化反応において、炭酸誘導体及び炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物からなる群より選ばれる1種以上と、ヒドロキシ化合物とを含み、炭酸誘導体に由来する活性水素化合物及び触媒である活性水素を有さないアミン化合物からなる群より選ばれる1種の化合物を含んでいてもよい気相成分が生成する。

40

【0484】

工程(X2)では、この気相成分を、カルバメート化工程(工程(1))を行う反応器に具備した凝縮器に導入し、ヒドロキシ化合物の一部又は全部と、炭酸誘導体及び炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物からなる群より選ばれる1種以上の一部又は全部と、触媒である活性水素を有さないアミン化合物の一部又は全部を凝縮する。その際、凝縮されるヒドロキシ化合物のモル量が、凝縮される炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物のモル量に対して、化学量論比で、好ましくは1倍モル以上、より好ま

50

しくは2倍モル以上、さらに好ましくは3倍モル以上である。

【0485】

工程(X2)において、凝縮器で凝縮される成分として挙げた「炭酸誘導体由来するカルボニル基を有する化合物」とは、第1級アミン化合物と炭酸誘導体とヒドロキシ化合物との反応において使用する炭酸誘導体由来するカルボニル基を有する化合物である。炭酸誘導体由来するカルボニル基を有する化合物には、原料として使用した炭酸誘導体そのもの(未反応物、及び、第1級アミン化合物に対して過剰に使用した場合の過剰分からなる群より選ばれる1種以上)、炭酸誘導体とヒドロキシ化合物が反応した化合物、炭酸誘導体が反応した化合物が含まれる。炭酸誘導体由来するカルボニル基を有する化合物について、その全てを同定することは難しいが、具体的な化合物としては、原料として使用した炭酸誘導体や、副生する、イソシアン酸、ビウレット、イソシアヌレート等の尿素化合物、カルバメート基がヒドロキシ化合物由来する基であるN-無置換カルバメート、エステル基がヒドロキシ化合物由来する基である炭酸エステル等が挙げられる。尿素由来するカルボニル基を有する化合物は、赤外分光法、近赤外分光法、ラマン分光法、紫外分光法等の方法によって該化合物に含有されるカルボニル基を検出する方法によって定量することができる。或いは、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、NMR等の方法によって、生成している化合物を具体的に分析する方法によって定量することもできる。これらの、炭酸誘導体由来するカルボニル基を有する化合物は、融点が高いものが多く、析出しやすい傾向がある。上記した、これらの炭酸誘導体由来するカルボニル基を有する化合物のうち、特に尿素は、その生成量(検出される量)が多く、融点が135℃であることから、最も注意を要する。

【0486】

凝縮操作において、凝縮されるヒドロキシ化合物のモル量を、凝縮される炭酸誘導体由来するカルボニル基を有する化合物のモル量に対して、上記下限値以上とすることによって、凝縮器において、これらの混合物を均一の液体混合物とすることができる。したがって、混合物の取り扱いが容易となるだけでなく、凝縮器への固体成分の付着及び蓄積等の問題の発生を回避できる。凝縮されるヒドロキシ化合物のモル量を上記範囲とするために、凝縮器は、好ましくは、ヒドロキシ化合物の標準沸点よりも90℃以上低い温度で、且つ、ヒドロキシ化合物が固化しない温度で保持される。

【0487】

上述の凝縮器によって凝縮された、ヒドロキシ化合物と、炭酸誘導体由来するカルボニル基を有する化合物との混合物は、反応器の内部に循環させて、第1級アミン化合物と炭酸誘導体とヒドロキシ化合物との反応に再利用してもよく、或いは、混合物から、ヒドロキシ化合物及び炭酸誘導体由来するカルボニル基を有する化合物からなる群より選ばれる1種以上を回収して、第1級アミン化合物と炭酸誘導体とヒドロキシ化合物との反応に再利用してもよく、或いは、N-無置換カルバメートを製造する工程(上述した工程(c1)を指す)に再利用してもよい。

【0488】

凝縮成分の再利用の際、ヒドロキシ化合物と、炭酸誘導体由来するカルボニル基を有する化合物との混合物に含有される、炭酸誘導体由来する活性水素化合物の量は、混合物の質量に対して、好ましくは5000質量ppm以下、より好ましくは3000ppm以下、さらに好ましくは2000ppm以下である。

【0489】

上記上限値超の該活性水素化合物を含有していても、第1級アミン化合物と炭酸誘導体とヒドロキシ化合物との反応に再利用できるが、上述したように、該第1級アミン化合物と炭酸誘導体とヒドロキシ化合物との反応は平衡反応であり、該反応を効率よく進めるためには、副生物である活性水素化合物を系外に除去することが必要である。そのため、混合物中の活性水素化合物の量を上記上限値以下とすることで、反応における活性水素化合物の抜き出し量をより少なくし、単位時間あたりに抜き出し可能な活性水素化合物量(該ウレタン製造反応器の能力や反応条件等に依存する)を超えて活性水素化合物が導入され

ることをより効果的に防ぐことができ、反応液中の活性水素化合物濃度を好ましい範囲（上述した範囲）にまで低下させることができ、N-置換カルバメートの収率をより向上させることができる。また、混合物中の活性水素化合物の量は少ない方が好ましいが、上記上限値以下とすることで、活性水素化合物量を極限まで少なくために、多大な労力をかけずに済む。

【0490】

上述したように、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物として様々な化合物が回収される場合があるが、ヒドロキシ化合物と、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物との混合物が、これらの化合物を含んでいても、凝縮成分の再利用には差し支えない。

【0491】

次いで、本実施形態のカルバメート化合物の製造方法で用いられる原料及び生成物について、以下に詳細を説明する。

【0492】

<活性水素を有さないアミン化合物>

活性水素を有さないアミン化合物としては、第3級アミノ基、含窒素芳香族基、アミジン基、及びグアニジン基からなる群より選ばれる1種以上の官能基を有するものが好ましく用いられる。

【0493】

触媒として使用する、活性水素を有さないアミン化合物は、カルバメート化反応の促進効果の観点から、共役酸のpKaが6以上17以下であるものが好ましく、pKaが10以上15以下である、第3級アミノ基、アミジン基、及びグアニジン基からなる群より選ばれる1種以上の官能基を有するものがより好ましく、pKaが12以上15以下である、アミジン基、及びグアニジン基からなる群より選ばれる1種以上の官能基を有するものがさらに好ましい。

【0494】

一方で、塩基性が高すぎるアミン化合物はカルバメートの変性反応も促進する傾向があり、変性によってカルバメート収率が低下することがある。そのため、変性を抑制する観点からは、触媒として使用する、活性水素を有さないアミン化合物は、pKaが1以上15以下であるものが好ましく、pKaが3以上12以下である、第3級アミノ基、及び含窒素芳香族基からなる群より選ばれる1種以上の官能基を有するものが好ましく、共役酸のpKaが4以上7以下である含窒素芳香族基を有するものはより好ましい。

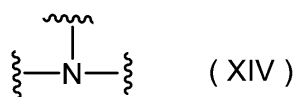
【0495】

[第3級アミノ基を有する化合物]

本明細書中における「第3級アミノ基」とは、式(XIV)で表される基である。なお、式(XIV)中、波線は結合手を意味し、1価の有機基との結合部位を表す。

【0496】

【化44】



【0497】

第3級アミノ基を有する化合物を構成する合計炭素数は3以上85以下が好ましく、3以上30以下がより好ましい。また、第3級アミノ基を有する化合物に含まれる第3級アミノ基の数は1以上6以下が好ましく、1以上3以下がより好ましい。

【0498】

好ましい第3級アミノ基を有するアミン化合物としては、

N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N-メチル-N-エチルアニリン、N, N-ジメチルアミノピリジン等の芳香族有機モノ第3級アミン；

N, N, N', N' - テトラメチルフェニレンジアミン (各異性体)、メチレンビス (N, N - ジメチルアニリン) (各異性体) 等の芳香族有機ポリ第 3 級アミン;

トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、N - メチルモルホリン、N - メチルピペリジン、キヌクリジン等の脂肪族モノ第 3 級アミン;

N, N' - ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルヘキサレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルキシリレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ビス (2 - モルホリノエチル) エーテル、ヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - トリス (3 - ジメチルアミノプロピル) - 1, 3, 5 - トリアジン、ヘキサメチレントトラミン等の脂肪族ポリ第 3 級アミン;

等が挙げられる。

【0499】

[含窒素芳香族基を有する化合物]

本明細書における「含窒素芳香族基」とは、ヘテロ芳香族基であって、少なくとも一つの窒素原子がヘテロ芳香環を構成する原子に含まれる基を指す。ヘテロ芳香族基を有する化合物は、非金属原子 (炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素) から構成され、その合計原子数は 5 以上 85 以下が好ましく、6 以上 30 以下がより好ましい。非金属原子としては、炭素、酸素及び窒素から選ばれることが好ましく、さらに炭素原子であることがより好ましい。含窒素芳香族基を有する化合物を構成する合計炭素数は 3 以上 85 以下が好ましく、3 以上 30 以下がより好ましい。

また、含窒素芳香族基を有する化合物に含まれる含窒素芳香族基の数は 1 以上 5 以下が好ましく、1 以上 3 以下がより好ましい。

【0500】

好ましい含窒素芳香族基としては、いずれも置換基を有していてもよい、ピリジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基等が挙げられる。

【0501】

好ましい含窒素芳香族基を有するアミン化合物としては、ピリジン、ピコリン (各異性体)、ルチジン (各異性体)、コリジン (各異性体)、1 - メチルイミダゾール、1 - メチルピラゾール、キノリン、イソキノリン、メチルキノリン (各異性体)、オキサゾール、チアゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン等が挙げられる。

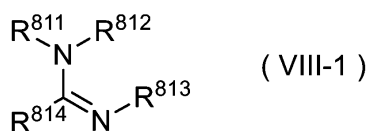
【0502】

[アミジン基を有する化合物]

アミジン基を有する化合物としては、一般式 (VIII-1) で表される化合物が好ましく使用される。

【0503】

【化 45】



【0504】

(一般式 (VIII-1) 中、 R^{811} 、 R^{812} 、 R^{813} 、及び R^{814} はそれぞれ独立に、1 価の有機基である。 R^{811} 及び R^{812} 、 R^{812} 及び R^{813} 、 R^{813} 及び R^{814} 、 R^{814} 及び R^{811} はそれぞれ独立に、互いに結合して、環構造を形成していてもよい。 R^{811} 、 R^{812} 、 R^{813} 、及び R^{814} の合計炭素数は 5 以上 85 以下である。)

【0505】

R^{811} 、 R^{812} 、 R^{813} 、及び R^{814} における 1 価の有機基としては、例えば、脂

肪族基、芳香族基、脂肪族と芳香族基とが結合してなる基、及び前記基が特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合を介して結合している基等が挙げられる。

【0506】

R^{811} 及び R^{812} 、 R^{812} 及び R^{813} 、 R^{813} 及び R^{814} 、 R^{814} 及び R^{811} はそれぞれ独立に、互いに結合して、窒素原子と共に、環構造を形成していてもよい。

【0507】

アミジン基を有する化合物を構成する合計炭素数は5以上85以下であり、5以上30以下が好ましい。

【0508】

また、アミジン基を有する化合物は、環構造を1以上有するものが好ましい。

【0509】

アミジン基を有する化合物に含まれるアミジン基の数は1以上3以下が好ましく、1以上2以下がより好ましい。

【0510】

好ましいアミジン基を有する化合物としては、1,2-ジメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン(DBN)等が挙げられる。

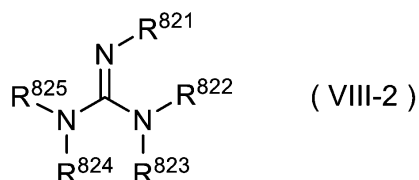
【0511】

【グアニジン基を有する化合物】

グアニジン基を有する化合物としては、下記一般式(VIII-2)で表される化合物が好ましく使用される。

【0512】

【化46】



【0513】

(一般式(VIII-2)中、 R^{821} 、 R^{822} 、 R^{823} 、 R^{824} 、及び R^{825} はそれぞれ独立に、1価の有機基である。 R^{821} 及び R^{822} 、 R^{822} 及び R^{823} 、 R^{823} 及び R^{824} 、 R^{824} 及び R^{825} 、 R^{825} 及び R^{821} はそれぞれ独立に、互いに結合して、環構造を形成していてもよい。 R^{821} 、 R^{822} 、 R^{823} 、 R^{824} 、及び R^{825} の合計炭素数は5以上85以下である。)

【0514】

R^{821} 、 R^{822} 、 R^{823} 、 R^{824} 、及び R^{825} における1価の有機基としては、例えば、脂肪族基、芳香族基、脂肪族と芳香族基とが結合してなる基、及び前記基が特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合を介して結合している基等が挙げられる。

【0515】

R^{821} 及び R^{822} 、 R^{822} 及び R^{823} 、 R^{823} 及び R^{824} 、 R^{824} 及び R^{825} 、 R^{825} 及び R^{821} はそれぞれ独立に、互いに結合して、窒素原子と共に、環構造を形成していてもよい。

【0516】

グアニジン基を有する化合物を構成する合計炭素数は5以上85以下であり、5以上30以下が好ましい。

【0517】

10

20

30

40

50

また、グアニジン基を有する化合物に含まれるグアニジン基の数は、1以上3以下が好ましく、1以上2以下がより好ましい。

【0518】

好ましいグアニジン基を有する化合物としては、ペンタメチルグアニジン、7-メチル-1,5,7-トリアザピシクロ[4.4.0]デカ-5-エン等が挙げられる。

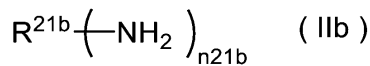
【0519】

<第一級アミン化合物>

本明細書における「第一級アミン化合物」とは、IUPACで定められたNomenclature規則C-8に定められる「第1アミン」(モノ第1アミン及びポリ第1アミン)を指す。このような第一級アミン化合物は、下記一般式(IIb)で表される化合物(以下、「第一級アミン化合物(IIb)」と称する場合がある)である。

【0520】

【化47】



【0521】

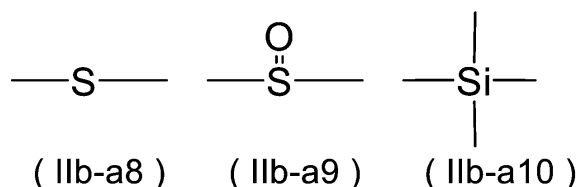
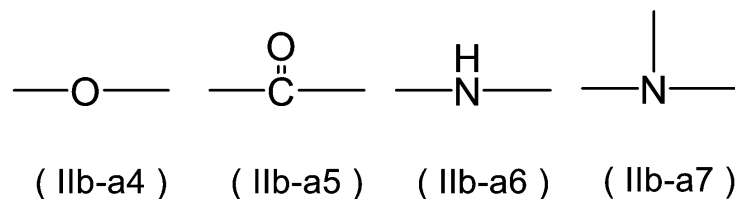
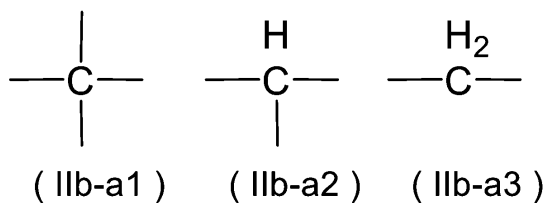
(一般式(IIb)中、 R^{21b} は、 $n21b$ 価の有機基である。 $n21b$ は1以上10以下の整数である。)

【0522】

R^{21b} における有機基としては、脂肪族基、芳香族基、又は、脂肪族と芳香族基とが結合してなる基を表し、非環式炭化水素基、又は、環式炭化水素基(例えば、単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基、ヘテロ環基、ヘテロ環式スピロ基、ヘテロ架橋環基、複素環基)、非環式炭化水素基と環式炭化水素基とが結合した基、及び、これらの基が特定の非金属原子(炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素)との共有結合を介して結合している基を表す。また、上記の特定の非金属原子との共有結合とは、例えば、上記した基と、下記式(IIb-a1)~(IIb-a10)で表される基からなる群より選ばれる1種以上の基とが共有結合で結合している状態である。

【0523】

【化48】



10

20

30

40

50

【0524】

R^{21b} としては、副反応の起こりにくさを考えれば、脂肪族基、芳香族基、又は脂肪族と芳香族基とが結合してなる基であり、且つ、非環式炭化水素基、又は、環式炭化水素基（単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基）、及び、非環式炭化水素基と環式炭化水素基とが結合した基（互いに置換した基）であって、好ましくは炭素数1以上85以下の基であり、流動性等を考慮すれば、より好ましくは炭素数1以上70以下の基であり、さらに好ましくは炭素数1以上13以下の基である。

【0525】

R^{21b} における好ましい脂肪族基としては、炭素数5以上70以下であって、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、及び鎖状炭化水素基と環状炭化水素基とが結合した基（例えば、鎖状炭化水素基で置換された環状炭化水素基、環状炭化水素基で置換された鎖状炭化水素基等を指す）である。

10

【0526】

好ましい第1級アミン化合物として具体的には、

1) R^{21b} が、脂肪族基及び芳香族基からなる群より選ばれる1種以上の基で置換されてもよい、炭素数6以上85以下の芳香族基であり、且つ、 n^{21b} が1である、芳香族第1級モノアミン化合物；

2) R^{21b} が、脂肪族基及び芳香族基からなる群より選ばれる1種以上の基で置換されてもよい芳香族環を1種以上含有する炭素数6以上85以下の基であり、 n^{21b} が2以上であり、且つ、 R^{21b} 中の芳香族基が NH_2 基で置換された芳香族第1級ポリアミン化合物；

20

3) R^{21b} が、炭素数1以上85以下の、芳香族基で置換されてもよい脂肪族基である、脂肪族第1級（モノ又はポリ）アミン化合物；

である。

【0527】

上記において、 NH_2 基が結合している原子（好ましくは炭素原子）が、芳香族環に含まれるものを芳香族アミン化合物と表記し、芳香族環でない原子（主に炭素）に結合している場合を脂肪族アミン化合物と表記している。

【0528】

中でも、第1級アミン化合物としては、芳香族第1級ポリアミン化合物又は脂肪族第1級ポリアミン化合物が好ましい。

30

【0529】

以下に好ましい第1級アミン化合物の具体例を示す。

【0530】

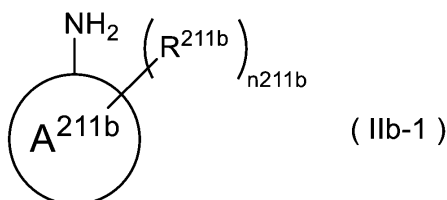
[芳香族第1級モノアミン化合物]

好ましい芳香族第1級モノアミン化合物は、下記一般式（IIb-1）で表される化合物である。

【0531】

[化49]

40



【0532】

（一般式（IIb-1）中、環 A^{211b} は、炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素環である。 R^{211b} は、水素原子、又は、芳香族基で置換されてもよい、アルキル基、シクロ

50

アルキル基、アリール基、若しくはこれらの基と特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合を介して結合された基である。 R^{211b} は、環 A^{211b} と結合して環構造を形成してもよい。また、 n^{211b} は1以上10以下の整数である。）

【0533】

(A^{211b})

環 A^{211b} は、炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素環である。環 A^{211b} は、単環であってもよく、多環であってもよく、縮合環であってもよい。

【0534】

環 A^{211b} として具体的は、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ナフタセン環、クリセン環、ピレン環、トリフェニレン環、ペンタレン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ビフェニレン環、アセナフチレン環、アセアントリレン環、アセフェナントリレン環等が挙げられる。中でも、環 A^{11} としては、ベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

10

【0535】

(R^{211b})

n^{211b} が2以上である場合に、複数存在する R^{211b} は互いに同一であってもよく、異なってもよい。

【0536】

複数存在する R^{211b} の合計炭素数は、好ましくは1以上64以下であり、流動性等を考慮して、より好ましくは0以上7以下である。

20

【0537】

上記一般式($IIb-1$)で表される芳香族第1級モノアミン化合物を構成する合計炭素数は6以上13以下である。

【0538】

(n^{211b})

n^{211b} は、 R^{211b} の数を表し、1以上10以下の整数であり、0以上4以下の整数が好ましく、0以上3以下の整数がより好ましく、0以上2以下の整数がさらに好ましい。

【0539】

上記一般式($IIb-1$)で表される芳香族第1級モノアミン化合物の NH_2 基のオルト位及びパラ位からなる群より選ばれる1種以上は非置換、すなわち、水素原子である。

30

【0540】

好ましい芳香族第1級モノアミン化合物としては、 R^{211b} が、水素原子、又はメチル基、エチル基である。

【0541】

好ましい芳香族第1級モノアミン化合物としてより具体的には、アニリン、アミノトルエン（各異性体）、ジメチルアニリン（各異性体）、ジエチルアニリン（各異性体）、ジプロピルアニリン（各異性体）、アミノナフタレン（各異性体）、アミノメチルナフタレン（各異性体）、ジメチルナフチルアミン（各異性体）、トリメチルナフチルアミン（各異性体）等が挙げられる。

40

【0542】

(芳香族第1級ポリアミン化合物)

芳香族第1級ポリアミン化合物は、上記一般式(IIb)で表される第1級アミン化合物における R^{21b} が、脂肪族基及び芳香族基からなる群より選ばれる1種以上の基で置換されてもよい芳香族環を1種以上含有する炭素数6以上85以下の基であり、 n^{21b} が2以上であり、且つ、 R^{21b} 中の芳香族基が NH_2 基で置換された芳香族第1級ポリアミン化合物である。

【0543】

流動性等を考慮して、好ましくは、 R^{21b} が、アルキル基、アリール基、又はアラルキ

50

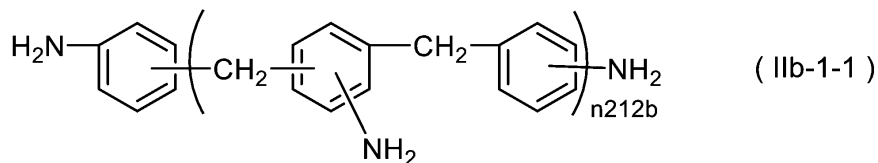
ル基で置換されてもよい炭素数 6 以上 13 以下の基であり、 n_{21b} が 2 以上 8 以下であり、且つ、 R^{21b} 中の芳香族基が NH_2 基で置換された芳香族第 1 級ポリアミン化合物である。

【0544】

好ましい芳香族第 1 級ポリアミン化合物として具体的には、ジアミノベンゼン（各異性体）、ジアミノトルエン（各異性体）、メチレンジアニリン（各異性体）、ジアミノメシチレン（各異性体）、ジアミノビフェニル（各異性体）、ジアミノジベンジル（各異性体）、ビス（アミノフェニル）プロパン（各異性体）、ビス（アミノフェニル）エーテル（各異性体）、ビス（アミノフェノキシエタン）（各異性体）、ジアミノキシレン（各異性体）、ジアミノアニソール（各異性体）、ジアミノフェネトール（各異性体）、ジアミノナフタレン（各異性体）、ジアミノメチルベンゼン（各異性体）、ジアミノメチルピリジン（各異性体）、ジアミノメチルナフタレン（各異性体）、下記一般式（IIb-1）で表されるポリメチレンポリフェニルポリアミン等が挙げられる。

【0545】

【化50】



【0546】

（式中、 n_{212b} は 0 以上 6 以下の整数である。）

【0547】

（脂肪族第 1 級（モノ又はポリ）アミン化合物）

脂肪族第 1 級（モノ又はポリ）アミン化合物は、上記一般式（IIb）で表される第 1 級アミン化合物における R^{21b} が、炭素数 1 以上 85 以下の、芳香族基で置換されてもよい脂肪族基である、脂肪族第 1 級（モノ又はポリ）アミン化合物である。

【0548】

好ましい脂肪族第 1 級アミン化合物としては、 R^{21b} が、炭素数 1 以上 70 以下の、非環式脂肪族炭化水素基、環状脂肪族（すなわち、脂環式）炭化水素基、非環式脂肪族炭化水素基と環状脂肪族（脂環式）炭化水素基とが結合した基、及びこれらの基が特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合を介して結合した基であり、且つ、 n_{21b} が 2 以上である、脂肪族第 1 級アミン化合物である。

【0549】

より好ましい脂肪族第 1 級アミン化合物としては、 R^{21b} が、炭素数 1 以上 70 以下の、非環式脂肪族炭化水素基、環状脂肪族（脂環式）炭化水素基、非環式脂肪族炭化水素基と環状脂肪族（脂環式）炭化水素基とが結合した基、及びこれらの基が特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合を介して結合した基であり、且つ、 n_{21b} が 2 以上 5 以下の脂肪族第 1 級ポリアミン化合物である。

【0550】

工業的に大量に製造する際の流動性等と考慮して、さらに好ましい脂肪族第 1 級アミン化合物としては、 R^{21b} が、炭素原子と水素原子から構成される、炭素数 5 以上 13 以下の非環式脂肪族炭化水素基、環状脂肪族（脂環式）、非環式脂肪族炭化水素基と環状脂肪族（脂環式）炭化水素基とが結合した基、及びこれらの基が特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素）との共有結合を介して結合した基であり、且つ、 n_{21b} が 2 以上 4 以下の脂肪族有機ポリ第 1 アミンである。

【0551】

最も好ましい脂肪族第 1 級アミン化合物としては、 R^{21b} が、炭素原子と水素原子から構成される、炭素数 5 以上 13 以下の非環式脂肪族炭化水素基が、特定の非金属原子（炭

素、酸素、窒素)との共有結合を介して結合した基であり、且つ、 $n-2-1-b$ が2又は3の脂肪族第1級アミン化合物である。

【0552】

好ましい脂肪族第1級アミン化合物として具体的には、

エチレンジアミン、ジアミノプロパン(各異性体)、ジアミノペンタン(各異性体)、ジアミノヘキサン(各異性体)、ジアミノデカン(各異性体)、キシリレンジアミン(各異性体)、ジアミノシクロブタン(各異性体)、ジアミノシクロヘキサン(各異性体)、ビス(ジアミノメチル)シクロヘキサン、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(シス及び/又はトランス体)、メチレンビス(シクロヘキシルアミン)(各異性体)等の脂肪族第1級ジアミン類；

トリアミノヘキサン(各異性体)、トリアミノノナン(各異性体)、トリアミノデカン(各異性体)等の脂肪族第1級トリアミン類；

リジンメチルエステル、リジンアミノエチルエステル等のアミノ酸誘導体；
等が挙げられる。

【0553】

<炭酸誘導体>

本明細書中における炭酸誘導体とは、第1級アミン化合物、ヒドロキシ化合物と共に、カルバメート化合物を製造するための原料として使用される成分である。炭酸誘導体として具体的には、尿素化合物、N-無置換カルバメート、炭酸エステル等が挙げられる。

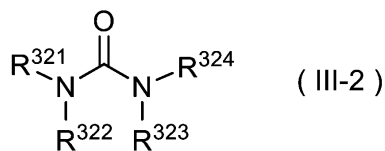
【0554】

[尿素化合物]

本明細書中における尿素化合物とは、分子中に尿素結合を少なくとも1つ有する化合物である。好ましい尿素化合物としては、尿素結合を1つ有する化合物であり、具体的には、下記一般式(III-2)で表される化合物が挙げられる。

【0555】

【化51】



【0556】

(一般式(III-2)中、 R^{321} 、 R^{322} 、 R^{323} 及び R^{324} は、それぞれ独立に、炭素数1以上20以下の有機基、又は水素原子である。 R^{321} 及び R^{322} の合計炭素数は0以上20以下の整数であり、 R^{323} 及び R^{324} の合計炭素数は0以上20以下の整数である。)

【0557】

(R^{321} 、 R^{322} 、 R^{323} 及び R^{324})

R^{321} 、 R^{322} 、 R^{323} 及び R^{324} における炭素数1以上20以下の有機基としては、例えば、

メチル基、エチル基、プロピル基(各異性体)、ブチル基(各異性体)、ペンチル基(各異性体)、ヘキシル基(各異性体)、ヘプチル基(各異性体)、オクチル基(各異性体)等のアルキル基；

フェニル基、メチルフェニル基(各異性体)、ビフェニル基(各異性体)、ジメチルフェニル基(各異性体)、ジエチルフェニル基(各異性体)、ターフェニル基(各異性体)、トリメチルフェニル基(各異性体)、トリエチルフェニル基(各異性体)、トリプロピルフェニル基(各異性体)、トリブチルフェニル基(各異性体)等の、基を構成する炭素数が6以上20以下のアリール基；

フェニルメチル基、フェニルエチル基(各異性体)等の、該基を構成する炭素数が7以上20以下のアラルキル基；

等が挙げられる。

【0558】

尿素化合物として具体的には、尿素、メチル尿素、エチル尿素等が挙げられる。これらの中でも、上記一般式（ⅠⅠⅠ－２）において、 R^{321} 、 R^{322} 、 R^{323} 及び R^{324} が全て水素原子である尿素が好ましい。

尿素には、ビウレット、トリウレット、及びシアヌル酸が含まれていてもよい。しかしながら、一般的にビウレット、トリウレット及びシアヌル酸は溶媒に対する溶解性が低い。原料や反応液の移送に際しては均一溶液であることが好ましいことから、これらの含有量は可能な限り少ない方が好ましい。また、尿素の融点は 135°C であり常温での取り扱いでは固体であるが、その形状は、特に限定されず、例えば、粉体状でも顆粒状でも使用

10

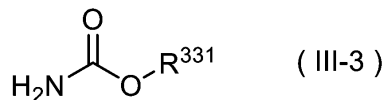
【0559】

〔N－無置換カルバメート〕

N－無置換カルバメートは、下記一般式（ⅠⅠⅠ－３）で表される化合物が好ましく使用される。

【0560】

〔化52〕



20

【0561】

（一般式（ⅠⅠⅠ－３）中、 R^{331} は、炭素数１以上２０以下の有機基である。）

【0562】

（ R^{331} ）

R^{331} における炭素数１以上２０以下の有機基としては、上記 R^{321} 、 R^{322} 、 R^{323} 及び R^{324} において例示されたものと同じものが挙げられる。

【0563】

N－無置換カルバメートとして具体的には、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、カルバミン酸ブチル、カルバミン酸フェニル等が挙げられる。

30

【0564】

〔炭酸エステル〕

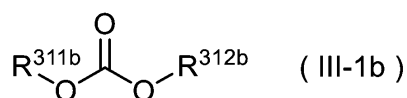
本明細書中における「炭酸エステル」とは、炭酸 $\text{CO}(\text{OH})_2$ の２つの水素原子のうち、その１原子又は２原子を、脂肪族基又は芳香族基で置換した化合物を指す。

【0565】

炭酸エステルとしては、下記一般式（ⅠⅠⅠ－１b）で表される化合物が好ましく使用される。

【0566】

〔化53〕



40

【0567】

（一般式（ⅠⅠⅠ－１b）中、 R^{311b} 及び R^{312b} は、それぞれ独立に、炭素数１以上２０以下の有機基を表す。）

【0568】

（ R^{311b} 及び R^{312b} ）

R^{311b} 及び R^{312b} における炭素数１以上２０以下の有機基としては、上記 R^{321} 、 R^{322} 、 R^{323} 及び R^{324} において例示されたものと同じものが挙げられる。

50

【0569】

炭酸エステルとして具体的には、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル等が挙げられる。

【0570】

<ヒドロキシ化合物>

ヒドロキシ化合物とは、ヒドロキシ基（-OH基）を有する化合物を指す。ヒドロキシ化合物としては、ヒドロキシ基が炭素原子に結合した化合物である、アルコール及び芳香族ヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物が好ましく使用される。

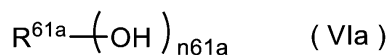
【0571】

[アルコール]

本明細書中における「アルコール」とは、IUPACの定義（Rule C-201）に記載された、「ヒドロキシ基が飽和炭素原子に結合した化合物（Compounds in which a hydroxy group, -OH, is attached to a saturated carbon atom: R_3COH ）」であり、下記一般式（VIa）で表されるヒドロキシ化合物である。

【0572】

【化54】



【0573】

（一般式（VIa）中、 R^{61a} は、 $n61a$ 個の脂肪族基である。ただし、 R^{61a} は、ヒドロキシ基以外に活性水素を有しない基である。 $n61a$ は、1以上5以下の整数を表す。）

【0574】

（ R^{61a} ）

R^{61a} における脂肪族基は、置換基として、炭素数1以上50以下の脂肪族基、又は炭素数7以上50以下の芳香族基が結合していてもよい。

【0575】

R^{61a} における脂肪族基としては、脂肪族基を構成する水素原子以外の原子が、特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、ハロゲン原子）である脂肪族炭化水素基である。好ましい脂肪族基としては、鎖状脂肪族炭化水素基、環状脂肪族（脂環式）炭化水素基、鎖状脂肪族炭化水素基と環状脂肪族（脂環式）炭化水素基とが結合した基（例えば、鎖状炭化水素基で置換された環状炭化水素基、環状炭化水素基で置換された鎖状炭化水素基などを指す）等が挙げられる。

【0576】

また、芳香族基が結合した脂肪族基としては、鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又は、シクロアルキル基が芳香族基で置換された脂肪族基、炭素数1以上44以下のアルキル基に炭素数6以上49以下の芳香族基が結合した基である。芳香族基とは、上記で説明したように、好ましくは、芳香族基を構成する水素原子以外の原子が特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、ハロゲン原子）である芳香族基であって、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、架橋環式芳香族基、環集合芳香族基、ヘテロ環式芳香族基等が挙げられ、より好ましくは、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のナフチル基、置換又は無置換のアントリル基である。

【0577】

このような R^{61a} として具体的には、

メチル基、エチル基、プロピル基（各異性体）、ブチル基（各異性体）、ペンチル基（各異性体）、ヘキシル基（各異性体）、ヘプチル基（各異性体）、オクチル基（各異性体）、ノニル基（各異性体）、デシル基（各異性体）、ドデシル基（各異性体）、オクタデシル基（各異性体）、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基（各

10

20

30

40

50

異性体)、メチルシクロヘキシル基(各異性体)、ジメチルシクロヘキシル基(各異性体)、ジエチルシクロヘキシル基(各異性体)等の、置換又は無置換のアルキル基及びシクロアルキル基;

フェニルメチル基、フェニルエチル基(各異性体)等のアラルキル基;
等が挙げられる。

【0578】

これらのアルコールのうち、工業的な使用を考えれば、一般に低粘度であるため、1個又は2個の、アルコール性ヒドロキシ基(ヒドロキシ化合物を構成する、芳香族環以外の炭素原子に直接付加するヒドロキシ基)を有するアルコールが好ましく、1個のアルコール性ヒドロキシ基を有するモノアルコールがより好ましい。

【0579】

アルコールとして具体的には、

メタノール、エタノール、プロパノール(各異性体)、ブタノール(各異性体)、ペンタノール(各異性体)、ヘキサノール(各異性体)、ヘプタノール(各異性体)、オクタノール(各異性体)、ノナノール(各異性体)、デカノール(各異性体)、ドデカノール(各異性体)、オクタデカノール(各異性体)、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール、メチルシクロペンタノール(各異性体)、エチルシクロペンタノール(各異性体)、メチルシクロヘキサノール(各異性体)、エチルシクロヘキサノール(各異性体)、プロピルシクロヘキサノール(各異性体)、ブチルシクロヘキサノール(各異性体)、ペンチルシクロヘキサノール(各異性体)、ヘキシルシクロヘキサノール(各異性体)、ジメチルシクロヘキサノール(各異性体)、ジエチルシクロヘキサノール(各異性体)、ジブチルシクロヘキサノール(各異性体)等の、置換又は無置換のアルキルアルコール及びシクロアルキルアルコール;

フェニルメタノール、フェニルエタノール(各異性体)、フェニルプロパノール(各異性体)、フェニルブタノール(各異性体)、フェニルペンタノール(各異性体)、フェニルヘキサノール(各異性体)、フェニルヘプタノール(各異性体)、フェニルオクタノール(各異性体)、フェニルノナノール(各異性体)等のアリール基で置換されたアルキルアルコール;

等が挙げられる。

【0580】

これらの中でも、入手のし易さ、原料や生成物の溶解性等の観点から、炭素数1以上20以下のアルキルアルコールが好ましく使用される。

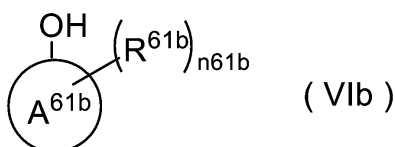
【0581】

〔芳香族ヒドロキシ化合物〕

本明細書中における「芳香族ヒドロキシ化合物」とは、IUPACの定義(Rule C-202)に記載されたフェノール類(phenols)「1つ又はそれ以上のヒドロキシ基がベンゼン環又は他のアレーン環に結合した化合物(Compounds having one or more hydroxy groups attached to a benzene or other arene ring.)」であり、下記一般式(VIb)で表される化合物である。

【0582】

〔化55〕



【0583】

(一般式(VIb)中、環A^{61b}は、炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素環である。R^{61b}は、水素原子又は1価の有機基である。n_{61b}は1以上6以下の整数である。)

【0584】

(R^{61b})

R^{61b}における1価の有機基としては、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、及びこれらの基が結合した基である。より具体的には、非環式炭化水素基、環式炭化水素基（例えば、単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基、ヘテロ環基、ヘテロ環式スピロ基、ヘテロ架橋環基、複素環基）、非環式炭化水素基と環式炭化水素基とが結合した基、及びこれら基が、特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合を介して結合している基である。

【0585】

(n^{61b})

n^{61b}は、環A^{61b}に結合している芳香族性ヒドロキシ基の数を表し、一般に低粘度であるため、1又は2が好ましく、1がより好ましい。すなわち、芳香族ジ又はモノヒドロキシ化合物が好ましく、芳香族モノヒドロキシ化合物がより好ましい。

【0586】

(環A^{61b})

環A^{61b}は、炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素環である。環A^{61b}は、単環であつてもよく、多環であつてもよく、縮合環であつてもよい。

【0587】

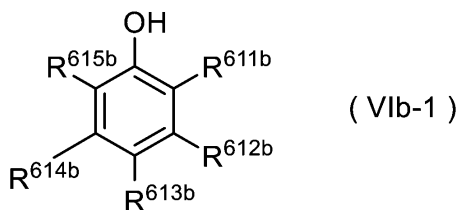
環A^{61b}として具体的は、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が挙げられる。環A^{61b}としては、工業的な使用を考えれば、入手が容易である、ベンゼン環が好ましい。

【0588】

より好ましい芳香族ヒドロキシ化合物としては、下記一般式(VIb-1)で表される芳香族モノヒドロキシ化合物が挙げられる。

【0589】

【化56】



【0590】

(一般式(VIb-1)中、R^{611b}、R^{612b}、R^{613b}、R^{614b}及びR^{615b}は、それぞれ独立に、上記R^{61b}と同じである。)

【0591】

(R^{611b}、R^{612b}、R^{613b}、R^{614b}及びR^{615b})

中でも、好ましいR^{611b}、R^{612b}、R^{613b}、R^{614b}及びR^{615b}としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、エーテル基を含んでもよい、これらの基（置換又は無置換の、アルキルエーテル、アリールエーテル、又はアラルキルエーテル）；これらの基のうち2種以上が結合した基；これらの基が特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合を介して結合された基；ハロゲン原子；又は水素原子である。

【0592】

R^{611b}、R^{612b}、R^{613b}、R^{614b}及びR^{615b}の合計炭素数は0以上44以下の整数である。

【0593】

より好ましいR^{611b}、R^{612b}、R^{613b}、R^{614b}及びR^{615b}は、それぞれ

独立に、下記 (i) ~ (v) に示す基からなる群より選ばれる 1 種以上の基である。

(i) 水素原子；

(ii) ハロゲン原子；

(iii) α 位の原子が炭素原子である、炭素数 1 以上 4 以下以下の基であって、 α 位の炭素原子に結合している 3 つの基が、それぞれ独立に、炭素数 1 以上 4 以下以下のアルキル基、炭素数 4 以上 4 以下以下のシクロアルキル基、炭素数 1 以上 4 以下以下のアルコキシ基、炭素数 2 以上 4 以下であって末端に OH 基を有しないポリオキシアルキレンアルキルエーテル基、炭素数 6 以上 4 以下のアリール基、炭素数 7 以上 4 以下のアラルキル基、炭素数 7 以上 4 以下のアラルキルオキシ基、及びこれらの基のうち 2 種以上が結合した基；

(iv) 炭素数 1 以上 4 以下以下のアリール基であって、該アリール基が置換基によって置換されており、該置換基は、以下に示す置換基で 1 以上 5 以下の整数の範囲で置換されてよいアリール基であり、該置換基は、水素原子、炭素数 1 以上 3 以下以下のアルキル基、炭素数 4 以上 3 以下以下のシクロアルキル基、炭素数 1 以上 3 以下以下のアルコキシ基、炭素数 2 以上 3 以下であって末端に OH 基を有しないポリオキシアルキレンアルキルエーテル基、炭素数 6 以上 3 以下以下のアリール基、炭素数 7 以上 3 以下以下のアラルキル基、炭素数 7 以上 3 以下以下のアラルキルオキシ基、及びこれらの基のうち 2 種以上が結合した基；

(v) α 位の原子が酸素原子である、炭素数 1 以上 4 以下以下の基であって、 α 位の酸素原子に結合している基が、炭素数 1 以上 4 以下以下のアルキル基、炭素数 4 以上 4 以下以下のシクロアルキル基、炭素数 1 以上 4 以下以下のアルコキシ基、炭素数 2 以上 4 以下であって末端に OH 基を有しないポリオキシアルキレンアルキルエーテル基、炭素数 6 以上 4 以下以下のアリール基、炭素数 7 以上 4 以下以下のアラルキル基、炭素数 7 以上 4 以下以下のアラルキルオキシ基、及びこれらの基のうち 2 種以上が結合した基。

【0594】

なお、ここでいう「 α 位の原子」とは、 R^{611b} 、 R^{612b} 、 R^{613b} 、 R^{614b} 及び R^{615b} を構成する原子のうち、 R^{611b} 、 R^{612b} 、 R^{613b} 、 R^{614b} 及び R^{615b} が結合している芳香族炭化水素環上の炭素原子に対して隣接する原子を指す。

【0595】

また、本明細書中における「アラルキルオキシ基」とは、先に定義したアラルキル基に酸素原子が結合した基を表している。

【0596】

このような R^{611b} 、 R^{612b} 、 R^{613b} 、 R^{614b} 及び R^{615b} として具体的には、

メチル基、エチル基、プロピル基（各異性体）、ブチル基（各異性体）、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基（各異性体）、エチルシクロペンチル基（各異性体）、メチルシクロヘキシル基（各異性体）、ジメチルシクロヘキシル基（各異性体）、ジエチルシクロヘキシル基（各異性体）等の、置換又は無置換のアルキル基及びシクロアルキル基；

メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基（各異性体）、ブチルオキシ基（各異性体）、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、メチルシクロペンチルオキシ基（各異性体）、エチルシクロペンチルオキシ基（各異性体）、メチルシクロヘキシルオキシ基（各異性体）、ジメチルシクロヘキシルオキシ基（各異性体）、ジエチルシクロヘキシルオキシ基（各異性体）等の、置換又は無置換のアルコキシ基及びシクロアルコキシ基；

フェニル基、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、ピフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、ジエチルフェニル基（各異性体）、ターフェニル基（各異性体）、トリメチルフェニル基（各異性体）、トリエチルフェニル基（各異性体）等の、置換又は無置換のアリール基；

フェノキシ基、メチルフェノキシ基（各異性体）、エチルフェノキシ基（各異性体）、フェニルフェノキシ基（各異性体）、ジメチルフェノキシ基（各異性体）、ジエチルフェノキシ基（各異性体）、ジフェニルフェノキシ基（各異性体）、トリメチルフェノキシ基

10

20

30

40

50

(各異性体)、トリエチルフェノキシ基(各異性体)等の、置換又は無置換のアリールオキシ基；

フェニルメチル基、フェニルエチル基(各異性体)、フェニルプロピル基(各異性体)等のアラルキル基、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基(各異性体)等のアラルキルオキシ基；

等が挙げられる。

【0597】

好ましい芳香族ヒドロキシ化合物としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。

フェノール、クロロフェノール(各異性体)、ブromoフェノール(各異性体)、ジクロロフェノール(各異性体)、ジブromoフェノール(各異性体)、トリクロロフェノール(各異性体)、トリブromoフェノール(各異性体)、フェノール、メチルフェノール(各異性体)、エチルフェノール(各異性体)、プロピルフェノール(各異性体)、ブチルフェノール(各異性体)ペンチルフェノール(各異性体)、ヘキシルフェノール(各異性体)、ヘプチルフェノール(各異性体)、オクチルフェノール(各異性体)、ノニルフェノール(各異性体)、クミルフェノール(各異性体)、ジメチルフェノール(各異性体)、ジエチルフェノール(各異性体)、イソプロピルメチルフェノール(各異性体)、トリメチルフェノール(各異性体)、トリエチルフェノール(各異性体)、ジブチルメチルフェノール(各異性体)、(メトキシメチル)フェノール(各異性体)、(エトキシメチル)フェノール(各異性体)、(シクロペンチルオキシメチル)フェノール(各異性体)、(シクロヘキシルオキシメチル)フェノール(各異性体)、(メチルシクロペンチルオキシメチル)フェノール(各異性体)、(メチルシクロヘキシルオキシメチル)フェノール(各異性体)、(ジメチルシクロヘキシルオキシメチル)フェノール(各異性体)、(フェノキシメチル)フェノール、(メチルフェノキシメチル)フェノール(各異性体)、(フェニルフェノキシメチル)フェノール(各異性体)、(ジメチルフェノキシメチル)フェノール(各異性体)、(ジエチルフェノキシメチル)フェノール(各異性体)、(ジフェニルフェノキシメチル)フェノール(各異性体)、(トリメチルフェノキシメチル)フェノール(各異性体)、(フェニルメトキシメチル)フェノール、(フェニルエトキシメチル)フェノール(各異性体)、(フェニルプロピルオキシメチル)フェノール(各異性体)、ジ(メトキシメチル)フェノール、ジ(エトキシメチル)フェノール、ジ(プロポキシメチル)フェノール(各異性体)、ジ(ブチルオキシメチル)フェノール(各異性体)、ジ(シクロペンチルオキシメチル)フェノール、ジ(シクロヘキシルオキシメチル)フェノール、ジ(メチルシクロペンチルオキシメチル)フェノール(各異性体)ジ(メチルシクロヘキシルオキシメチル)フェノール(各異性体)ビス(ジメチルシクロヘキシルオキシメチル)フェノール(各異性体)、ビス(ジエチルシクロヘキシルオキシメチル)フェノール(各異性体)、ジ(メチルフェノキシメチル)フェノール(各異性体)、ジ(エチルフェノキシメチル)フェノール(各異性体)、ジ(プロピルフェノキシメチル)フェノール(各異性体)、ビス(ジメチルフェノキシメチル)フェノール(各異性体)、ビス(ジブromoフェノキシメチル)フェノール(各異性体)、ビス(ジブチルフェノキシメチル)フェノール(各異性体)、ビス(ジフェニルフェノキシメチル)フェノール(各異性体)、ジ(トリメチルフェノキシメチル)フェノール(各異性体)、ジ(トリエチルフェノキシメチル)フェノール(各異性体)ジ(フェニルメトキシメチル)フェノール、ジ(フェニルエトキシメチル)フェノール(各異性体)、ジ(フェニルプロピルオキシメチル)フェノール(各異性体)、トリ(メトキシメチル)フェノール、トリ(エトキシメチル)フェノールトリ(シクロヘキシルオキシメチル)フェノール、トリ(メチルシクロペンチルオキシメチル)フェノール(各異性体)、トリ(エチルシクロペンチルオキシメチル)フェノール(各異性体)、トリ(メチルシクロヘキシルオキシメチル)フェノール(各異性体)、ビス(ジメチルシクロヘキシルオキシメチル)フェノール(各異性体)、ビス(ジエチルシクロヘキシルオキシメチル)フェノール(各異性体)、ビス(ジブチルシクロヘキシルオキシメチル)フェノール(各異性体)、トリ(フェノキシメチル)フェノール、トリ(メチルフェノ

10

20

30

40

50

キシメチル) フェノール (各異性体)、トリ (エチルフェノキシメチル) フェノール (各異性体)、トリ (フェニルフェノキシメチル) フェノール (各異性体)、ビス (ジメチルフェノキシメチル) フェノール (各異性体)、ビス (ジエチルフェノキシメチル) フェノール (各異性体)、ビス (ジフェニルフェノキシメチル) フェノール (各異性体)、トリ (トリメチルフェノキシメチル) フェノール (各異性体)、トリ (トリエチルフェノキシメチル) フェノール (各異性体)、トリ (フェニルメトキシメチル) フェノール、(フェニルメチル) フェノール (各異性体)、((メチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、((エチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、((ビフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、((ジメチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、((ターフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、((トリメチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、((トリエチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、ジ (フェニルメチル) フェノール (各異性体)、ジ ((メチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、ジ ((エチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、ジ ((ビフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、ジ ((ジメチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、ジ ((ジエチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、ジ ((ターフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、ジ ((トリメチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、ジ ((トリエチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、トリ (フェニルメチル) フェノール (各異性体)、トリ ((メチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、トリ ((エチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、トリ ((ビフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、トリ ((ジメチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、トリ ((ジエチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、トリ ((ターフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、トリ ((トリメチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、トリ ((トリエチルフェニル) メチル) フェノール (各異性体)、フェニルエチルフェノール (各異性体)、フェニル-n-プロピルフェノール (各異性体)、フェニル-n-ブチルフェノール (各異性体)、フェニル-n-ペンチルフェノール (各異性体)、フェニル-n-ヘキシルフェノール (各異性体)、フェニル-n-ヘプチルフェノール (各異性体)、フェニル-n-オクチルフェノール (各異性体)、フェニル-n-ノニルフェノール (各異性体)、(メチルアミノ) フェノール、(エチルアミノ) フェノール、(プロピルアミノ) フェノール (各異性体)、(ブチルアミノ) フェノール (各異性体)、(ペンチルアミノ) フェノール (各異性体)、(ヘキシルアミノ) フェノール (各異性体)、ジ (メチルアミノ) フェノール、ジ (エチルアミノ) フェノール、ジ (プロピルアミノ) フェノール (各異性体)、ジ (ブチルアミノ) フェノール (各異性体)、トリ (メチルアミノ) フェノール、トリ (エチルアミノ) フェノール、メトキシフェノール (各異性体)、エトキシフェノール (各異性体)、プロピルオキシフェノール (各異性体)、ブチルオキシフェノール (各異性体)、ペンチルオキシフェノール (各異性体)、ヘキシルオキシフェノール (各異性体)、ヘプチルオキシフェノール (各異性体)、オクチルオキシフェノール (各異性体)、ノニルオキシフェノール (各異性体)、デシルオキシフェノール (各異性体)、ドデシルオキシフェノール (各異性体)、オクタデシルオキシフェノール (各異性体)、シクロペンチルオキシフェノール (各異性体)、シクロヘキシルオキシフェノール (各異性体)、(メチルシクロペンチルオキシ) フェノール (各異性体)、(エチルシクロペンチルオキシ) フェノール (各異性体)、(メチルシクロヘキシルオキシ) フェノール (各異性体)、(エチルシクロヘキシルオキシ) フェノール (各異性体)、(プロピルシクロヘキシルオキシ) フェノール (各異性体)、(ジメチルシクロヘキシルオキシ) フェノール (各異性体)、(ジエチルシクロヘキシルオキシ) フェノール (各異性体)、フェノキシフェノール、(メチルフェニルオキシ) フェノール (各異性体)、(ジメチルフェニルオキシ) フェノール (各異性体)、(トリメチルフェニルオキシ) フェノール (各異性体)、(フェニルメチルオキシ) フェノール、(フェニルエチルオキシ) フェノール (各異性体)、ジメトキシフェノール (各異性体)、ジエトキシフェノール (各異性体)、ジシクロヘキシルオキシフェノール (各異性体)、ジ (メチルシクロペンチルオキシ) フェノール (各異性体)、ビス (

10

20

30

40

50

ジメチルシクロヘキシルオキシ)フェノール(各異性体)、ジ(メチルフェニルオキシ)フェノール(各異性体)、ビス(ジメチルフェニルオキシ)フェノール(各異性体)、ジ(トリメチルフェニルオキシ)フェノール(各異性体)、ジ(フェニルメチルオキシ)フェノール、トリメトキシフェノール(各異性体)、トリエトキシフェノール(各異性体)、トリプロピルオキシフェノール(各異性体)、トリブチルオキシフェノール(各異性体)、トリシクロペンチルオキシフェノール(各異性体)、トリシクロヘキシルオキシフェノール(各異性体)、トリフェニルオキシフェノール、トリ(メチルフェニルオキシ)フェノール(各異性体)、トリ(エチルフェニルオキシ)フェノール(各異性体)、トリ(プロピルフェニルオキシ)フェノール(各異性体)、トリ(ジメチルフェニルオキシ)フェノール(各異性体)、トリ(ジエチルフェニルオキシ)フェノール(各異性体)、トリ(トリメチルフェニルオキシ)フェノール(各異性体)、トリ(トリエチルフェニルオキシ)フェノール(各異性体)、トリ(フェニルメチルオキシ)フェノール、トリ(フェニルエチルオキシ)フェノール(各異性体)、フェニルフェノール(各異性体)、ヒドロキシフェニルフェノール(各異性体)、ヒドロキシフェノキシフェノール(各異性体)、ヒドロキシフェニルプロピルフェノール(各異性体)、ナフトール(各異性体)。

【0598】

中でも、芳香族ヒドロキシ化合物としては、移送が容易となるため、 R^{611b} 、 R^{612b} 、 R^{613b} 、 R^{614b} 及び R^{615b} の合計炭素数が0以上13以下である、芳香族ヒドロキシ化合物が好ましい。

また、 R^{611b} 、 R^{612b} 、 R^{613b} 、 R^{614b} 及び R^{615b} の合計炭素数が0以上9以下であり、 R^{611b} 、 R^{612b} 、 R^{613b} 、 R^{614b} 及び R^{615b} がそれぞれ独立に、水素原子、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、又は、置換若しくは無置換のアラルキル基である芳香族ヒドロキシ化合物がより好ましい。

【0599】

<カルバメート化合物>

本実施形態の製造方法で得られるカルバメート化合物としては、N-置換カルバメートが挙げられる。

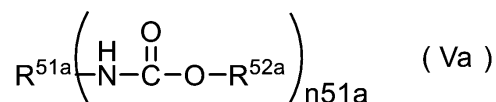
【0600】

[N-置換カルバメート化合物(Va)]

第1級アミン化合物と尿素とヒドロキシ化合物との反応において、ヒドロキシ化合物としてアルコールを使用した場合に得られるN-置換カルバメートは、下記一般式(Va)で表される化合物(以下、「N-置換カルバメート化合物(Va)」と称する場合がある)である。

【0601】

【化57】



【0602】

(一般式(Va)中、 R^{51a} は、 $n51a$ 個の有機基であって、第1級アミン化合物に由来する基である。すなわち、 R^{51a} は、上記 R^{21b} と同じである。 R^{52a} は、アルコールに由来する基である。すなわち、 R^{52a} は、上記 R^{61a} と同じである。 $n51a$ は、上記 $n21b$ と同じである。)

【0603】

好ましいN-置換カルバメート化合物(Va)としては、

1) R^{51a} が1種以上の芳香族環を含有する炭素数6以上85以下の基であり、且つ、 $n51a$ が1であるN-芳香族モノカルバメート化合物；

2) R^{51a} が、1種以上の芳香族環を含有する炭素数6以上85以下の基であり、且つ、 n_{51a} が2以上であるN-芳香族ポリカルバメート化合物；

3) R^{51a} が、芳香族基で置換されてもよい、炭素数1以上85以下の脂肪族基であり、且つ、 n_{51a} が2以上のN-脂肪族ポリカルバメート化合物；
である。

【0604】

以下に、N-置換カルバメート化合物(Va)の具体例を示す。

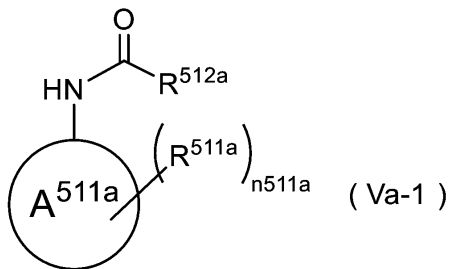
【0605】

(N-芳香族モノカルバメート化合物)

好ましいN-芳香族モノカルバメート化合物としては、下記一般式(Va-1)で表されるN-芳香族モノカルバメート化合物である。

【0606】

【化58】



【0607】

(一般式(Va-1)中、 R^{511a} は、上記 R^{211b} と同じである。 n_{511a} は、上記 n_{211b} と同じである。 R^{512a} は、上記 R^{61a} と同じである。環 A^{511a} は、上記環 A^{211b} と同じである。)

【0608】

(N-芳香族ポリカルバメート化合物)

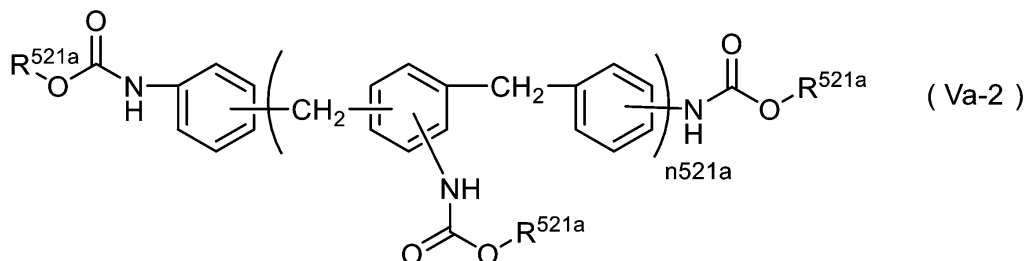
N-芳香族ポリカルバメート化合物は、上記一般式(Va)における R^{51a} が、1種以上の芳香族環を含有する炭素数6以上85以下の基であり、且つ、 n_{51a} が2以上であるN-芳香族ポリカルバメート化合物である。中でも、流動性等を考慮して、上記一般式(Va)における R^{51a} が、脂肪族基又は芳香族基で置換されてもよい、芳香族環を1種以上含有する炭素数6以上13以下の基であり、且つ、 n_{51a} が2以上であるN-芳香族ポリカルバメート化合物が好ましい。

【0609】

N-芳香族ポリカルバメート化合物として具体的には、下記一般式(Va-2)で表されるポリメチレンポリフェニルポリカルバメート等が挙げられる。

【0610】

【化59】



【0611】

(一般式(Va-2)中、 R^{521a} は、上記 R^{61a} と同じである。 n_{521a} は、上記 n_{212b} と同じであり、0以上6以下の整数である。)

【0612】

(N-脂肪族ポリカルバメート化合物)

N-脂肪族ポリカルバメート化合物は、上記一般式(Va)における R^{51a} が、芳香族基で置換されてもよい、炭素数1以上85以下の脂肪族基であり、且つ、 n_{51a} が2以上のN-脂肪族ポリカルバメート化合物である。

【0613】

N-脂肪族ポリカルバメート化合物としては、 R^{51a} における脂肪族基が、鎖状脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基、鎖状脂肪族炭化水素基と環状脂肪族炭化水素基とが結合した基、又はこれらの基が特定の非金属原子(炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素)との共有結合を介して結合した基であり、且つ、 n_{51a} が2以上のN-脂肪族ポリカルバメート化合物が好ましい。

10

【0614】

また、 R^{51a} における脂肪族基が、炭素数1以上70以下の非環式脂肪族炭化水素基、環式脂肪族炭化水素基、非環式脂肪族炭化水素基と環式脂肪族炭化水素基とが結合した基、又は、これらの基が特定の非金属原子(炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素)との共有結合を介して結合した基であり、且つ、 n_{51a} が2以上5以下のN-脂肪族ポリカルバメート化合物がより好ましい。

【0615】

工業的に大量に製造する際の流動性等を考慮して、 R^{51a} が、炭素原子と水素原子から構成される、炭素数6以上13以下の非環式脂肪族炭化水素基、環式脂肪族炭化水素基、非環式脂肪族炭化水素基と環式脂肪族炭化水素基とが結合した基、又は、これらの基が特定の非金属原子(炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素)との共有結合を介して結合した基であり、且つ、 n_{51a} が2以上4以下である、N-脂肪族ポリカルバミン酸エステルがさらに好ましい。

20

【0616】

N-脂肪族ポリカルバメート化合物としては、使用する第1級アミン化合物及びアルコールの種類によって決まるため、全てを列挙することはできないが、例えば、ペンタンジイルージ(カルバミン酸メチルエステル)(各異性体)、N,N'-ペンタンジイルージ(カルバミン酸エチルエステル)(各異性体)、N,N'-ペンタンジイルージ(カルバミン酸プロピルエステル)(各異性体)、N,N'-ペンタンジイルージ(カルバミン酸ブチルエステル)(各異性体)、N,N'-ペンタンジイルージ(カルバミン酸ペンチルエステル)(各異性体)、N,N'-ペンタンジイルージ(カルバミン酸ヘキシルエステル)(各異性体)、N,N'-ペンタンジイルージ(カルバミン酸ヘプチルエステル)(各異性体)、N,N'-ペンタンジイルージ(カルバミン酸オクチルエステル)(各異性体)、N,N'-ペンタンジイルージ(カルバミン酸ノニルエステル)(各異性体)、N,N'-ペンタンジイルージ(カルバミン酸デシルエステル)(各異性体)、N,N'-ペンタンジイルージ(カルバミン酸オクタデシルエステル)(各異性体)、N,N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸メチルエステル)(各異性体)、N,N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸エチルエステル)(各異性体)、N,N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸プロピルエステル)(各異性体)、N,N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸ブチルエステル)(各異性体)、N,N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸ペンチルエステル)(各異性体)、N,N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸ヘキシルエステル)(各異性体)、N,N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸ヘプチルエステル)(各異性体)、N,N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸オクチルエステル)(各異性体)、N,N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸ノニルエステル)(各異性体)、N,N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸デシルエステル)(各異性体)、N,N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸ドデシルエステル)(各異性体)、N,N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸オクタデシルエステル)(各異性体)、N,N',N''-ノニルトリ(カルバミン酸メチルエステル)(各異性体)、N,N',N''-ノニルトリ(カルバミン酸エチルエステル)(各異性体)

30

40

50

ジシクロヘキシルージ（カルバミン酸プロピルエステル）（各異性体）、N，N′－メチレンジシクロヘキシルージ（カルバミン酸ブチルエステル）（各異性体）、N，N′－メチレンジシクロヘキシルージ（カルバミン酸ペンチルエステル）（各異性体）、N，N′－メチレンジシクロヘキシルージ（カルバミン酸ヘキシルエステル）（各異性体）、N，N′－メチレンジシクロヘキシルージ（カルバミン酸ヘプチルエステル）（各異性体）、N，N′－メチレンジシクロヘキシルージ（カルバミン酸オクチルエステル）（各異性体）、N，N′－メチレンジシクロヘキシルージ（カルバミン酸ノニルエステル）（各異性体）、N，N′－メチレンジシクロヘキシルージ（カルバミン酸デシルエステル）（各異性体）、N，N′－メチレンジシクロヘキシルージ（カルバミン酸ドデシルエステル）（各異性体）、N，N′－メチレンジシクロヘキシルージ（カルバミン酸オクタデシルエステル）（各異性体）、N，N′－ビス（メトキシカルボニル）リジンメチルエステル、N，N′－ビス（エトキシカルボニル）リジンエチルエステル、N，N′－ビス（プロピルオキシカルボニル）リジンプロピルエステル、N，N′，N″－トリス（メトキシカルボニル）リジン（2－アミノエチル）エステル、N－フェニルカルバミン酸メチルエステル（各異性体）、N－フェニルカルバミン酸エチルエステル（各異性体）、N－フェニルカルバミン酸プロピルエステル（各異性体）、N－フェニルカルバミン酸ブチルエステル（各異性体）、N－フェニルカルバミン酸ペンチルエステル（各異性体）、N－フェニルカルバミン酸ヘキシルエステル（各異性体）、N－フェニルカルバミン酸ヘプチルエステル（各異性体）、N－フェニルカルバミン酸オクチルエステル（各異性体）、N－フェニルカルバミン酸ノニルエステル（各異性体）、N－フェニルカルバミン酸デシルエステル（各異性体）、N－フェニルカルバミン酸ドデシルエステル（各異性体）、N－フェニルカルバミン酸オクタデシルエステル（各異性体）、N－ジメチルフェニルカルバミン酸メチルエステル（各異性体）、N－ジメチルフェニルカルバミン酸エチルエステル（各異性体）、N－ジメチルフェニルカルバミン酸プロピルエステル（各異性体）、N－ジメチルフェニルカルバミン酸ブチルエステル（各異性体）、N－ジメチルフェニルカルバミン酸ペンチルエステル（各異性体）、N－ジメチルフェニルカルバミン酸ヘキシルエステル（各異性体）、N－ジメチルフェニルカルバミン酸ヘプチルエステル（各異性体）、N－ジメチルフェニルカルバミン酸オクチルエステル（各異性体）、N－ジメチルフェニルカルバミン酸ノニルエステル（各異性体）、N－ジメチルフェニルカルバミン酸デシルエステル（各異性体）、N－ジメチルフェニルカルバミン酸ドデシルエステル（各異性体）、N－ジメチルフェニルカルバミン酸オクタデシルエステル（各異性体）等が挙げられる。

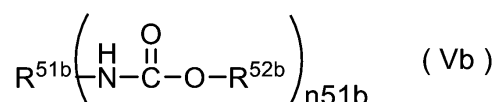
【0617】

〔N－置換カルバメート化合物（Vb）〕

第1級アミン化合物と尿素とヒドロキシ化合物との反応において、ヒドロキシ化合物として芳香族ヒドロキシ化合物を使用した場合に得られるN－置換カルバメートは、下記一般式（Vb）で表される化合物（以下、「N－置換カルバメート化合物（Vb）」と称する場合がある）である。

【0618】

〔化60〕



【0619】

（一般式（Vb）中、 R^{51b} は、 $n51b$ 個の有機基であって、第1級アミン化合物に由来する基である。すなわち、 R^{51b} は、上記 R^{21b} と同じである。 R^{52b} は、芳香族ヒドロキシ化合物に由来する基である。すなわち、 R^{52b} は、上記 R^{61b} と同じである。 $n51b$ は、上記 $n21b$ と同じである。）

【0620】

好ましいN－置換カルバメート化合物（Vb）としては、

- 1) R^{51b} が、脂肪族基又は芳香族基で置換されてもよい、炭素数6以上85以下の芳香族基であり、且つ、 n_{51b} が1であるN-芳香族モノカルバメート化合物；
- 2) R^{51b} が、脂肪族基又は芳香族基で置換されてもよい、芳香族環を1種以上含有する、炭素数6以上85以下の基であり、且つ、 n_{51b} が2以上である、N-芳香族ポリカルバメート化合物；
- 3) R^{51b} が、芳香族基で置換されてもよい、炭素数1以上85以下の脂肪族基であり、且つ、 n_{51b} が2以上のN-脂肪族ポリカルバメート化合物；
- である。

【0621】

以下に、N-置換カルバメート化合物(Vb)の具体例を示す。

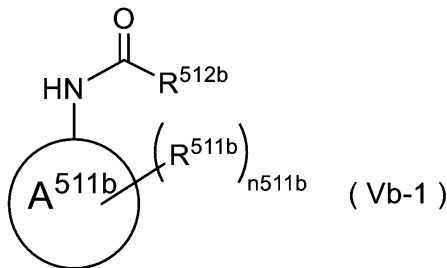
【0622】

(N-芳香族モノカルバメート化合物)

好ましいN-芳香族モノカルバメート化合物は、下記一般式(Vb)で表されるN-芳香族モノカルバメート化合物である。

【0623】

【化61】



【0624】

(一般式(Vb-1)中、 R^{511b} は、上記 R^{211b} と同じである。 n_{511b} は、上記 n_{211b} と同じである。 R^{512b} は、上記 R^{61b} と同じである。環 A^{511b} は、上記環 A^{61b} と同じである。)

【0625】

(N-芳香族ポリカルバメート化合物)

N-芳香族ポリカルバメート化合物は、上記一般式(Vb)における R^{51b} が、脂肪族基又は芳香族基で置換されてもよい、芳香族環を1種以上含有する、炭素数6以上85以下の基であり、且つ、 n_{51b} が2以上である、N-芳香族ポリカルバメート化合物である。

【0626】

中でも、流動性等を考慮して、上記一般式(Vb)における R^{51b} 基が、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基で置換されてもよい、炭素数6以上13以下の基であり、且つ、 n_{51b} が2以上8以下である、N-芳香族ポリカルバメート化合物であることが好ましい。

【0627】

また、好ましいN-芳香族ポリカルバメート化合物としては、下記一般式(Vb-2)で表されるポリメチレンポリフェニルポリカルバメートが挙げられる。

【0628】

10

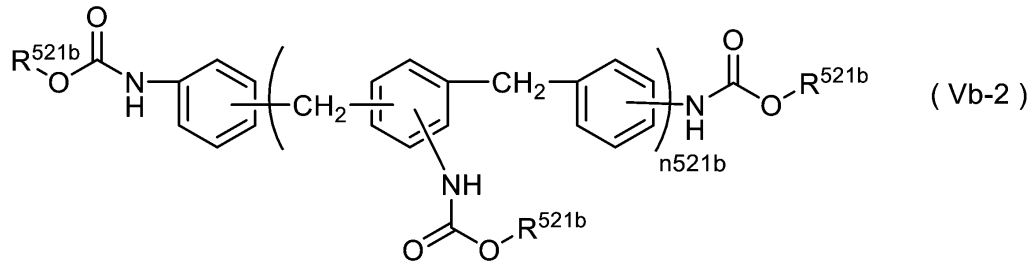
20

30

40

50

【化 6 2】



【 0 6 2 9】

(一般式 (V b - 2) 中、 R^{521b} は、上記 R^{61b} と同じである。 n^{521b} は、上記 2 1 2 b と同じであり、0 以上 6 以下の整数である。)

【 0 6 3 0】

(N - 脂肪族ポリカルバメート化合物)

N - 脂肪族ポリカルバメート化合物は、一般式 (V b) における R^{51b} が、脂肪族基又は芳香族基で置換されてもよい、芳香族環を 1 種以上含有する、炭素数 6 以上 8 5 以下の基であり、且つ、 n^{51b} が 2 以上である、N - 芳香族ポリカルバメート化合物である。

【 0 6 3 1】

中でも、N - 脂肪族ポリカルバメート化合物は、 R^{51b} における脂肪族基が、炭素数 1 以上 7 0 以下の非環式脂肪族炭化水素基、環式脂肪族炭化水素基、非環式脂肪族炭化水素基と環式脂肪族炭化水素基とが結合した基、又は、これらの基が特定の非金属原子 (炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素) との共有結合を介して結合した基であり、且つ、 n^{51b} が 2 以上の N - 脂肪族ポリカルバメート化合物が好ましい。

【 0 6 3 2】

また、 R^{51b} が、炭素数 1 以上 7 0 以下の非環式脂肪族炭化水素基、環式脂肪族炭化水素基、非環式脂肪族炭化水素基と環式脂肪族炭化水素基とが結合した基、又は、これらの基が特定の非金属原子 (炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素) との共有結合を介して結合した基であり、且つ、 n^{51b} が 2 以上 5 以下の N - 脂肪族ポリカルバメート化合物がより好ましい。

【 0 6 3 3】

工業的に大量に製造する際の流動性等を考慮して、 R^{51b} が、炭素原子と水素原子から構成される、炭素数 5 以上 1 3 以下の、非環式脂肪族炭化水素基、環式脂肪族炭化水素基、非環式脂肪族炭化水素基と環式脂肪族炭化水素基とが結合した基、又は、これらの基が特定の非金属原子 (炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素) との共有結合を介して結合した基であり、且つ、 n^{51b} が 2 以上 4 以下の N - 脂肪族ポリカルバメート化合物がさらに好ましい。

【 0 6 3 4】

N - 脂肪族ポリカルバメート化合物としては、使用する第 1 級アミン化合物及び芳香族ヒドロキシ化合物の種類によって決まるため、全てを列挙することはできないが、例えば、N, N' - ペンタンジイルージ (カルバミン酸フェニルエステル)、N, N' - ペンタンジイルージ (カルバミン酸メチルフェニルエステル)、N, N' - ペンタンジイルージ (カルバミン酸エチルフェニルエステル)、N, N' - ペンタンジイルージ (カルバミン酸プロピルフェニルエステル)、N, N' - ペンタンジイルージ (カルバミン酸ブチルフェニルエステル)、N, N' - ペンタンジイルージ (カルバミン酸ペンチルフェニルエステル)、N, N' - ペンタンジイルージ (カルバミン酸ヘキシルフェニルエステル)、N, N' - ペンタンジイルージ (カルバミン酸ジメチルフェニルエステル)、N, N' - ペンタンジイルージ (カルバミン酸トリメチルフェニルエステル)、N, N' - ペンタンジイルージ (カルバミン酸クミルエステル)、N, N' - ヘキサンジイルージ (カルバミン酸フェニルエステル)、N, N' - ヘキサンジイルージ (カルバミン酸 (メチルフェニル) エステル) (各異性体)、N, N' - ヘキサンジイルージ (カルバミン酸 (エチルフェニル) エステル) (各異

10

20

30

40

50

フェニル) エステル (各異性体)、N-フェニルカルバミン酸 (ジブチルフェニル) エステル (各異性体)、N-フェニルカルバミン酸 (ジペンチルフェニル) エステル (各異性体)、N-フェニルカルバミン酸 (ジヘキシルフェニル) エステル (各異性体)、N-フェニルカルバミン酸 (ジヘプチルフェニル) エステル (各異性体)、N-フェニルカルバミン酸 (ジオクチルフェニル) エステル (各異性体)、N-フェニルカルバミン酸 (ジノニルフェニル) エステル (各異性体)、N-フェニルカルバミン酸 (ジデシルフェニル) エステル (各異性体)、N-フェニルカルバミン酸 (ジドデシルフェニル) エステル (各異性体)、N-フェニルカルバミン酸 (ジオクタデシルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸フェニルエステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (メチルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (エチルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (プロピルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ブチルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ペンチルフェニル) エステル (各異性体)、

N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ヘキシルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ヘプチルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (オクチルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ノニルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (デシルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ドデシルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (オクタデシルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ジメチルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ジエチルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ジプロピルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ジブチルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ジペンチルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ジヘキシルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ジヘプチルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ジオクチルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ジノニルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ジデシルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ジドデシルフェニル) エステル (各異性体)、N-ジメチルフェニルカルバミン酸 (ジオクタデシルフェニル) エステル (各異性体) 等が挙げられる。

【0635】

＜イソシアネート化合物の製造方法＞

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法は、上述した製造方法により得られたカルバメート化合物を熱分解する熱分解工程を含む。

【0636】

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法における工程について以下に詳細を説明する。

【0637】

＜熱分解工程＞

熱分解工程では、上述したカルバメート化合物の製造方法により得られたカルバメート化合物を熱分解する。

【0638】

カルバメート化合物の熱分解をおこなう反応温度は、通常100℃以上300℃以下の範囲であり、反応速度を高めるためには高温が好ましいが、一方で、高温ではカルバメート化合物及び生成物であるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物によって副反応が引き起こされる場合がある。そのため、好ましくは150℃以上280℃以下の範囲である。反応温度を一定にするために、上記反応器に公知の冷却装置又は加熱装置を設置してもよい。

【0639】

また、反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常20Pa以上 1×10^6 Pa以下の範囲で行われる。

【0640】

反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく、通常0.001時間以上100時間以下、好ましくは0.005時間以上50時間以下、より好ましくは0.01時間以上10時間以下である。

【0641】

熱分解反応においては、ヒドロキシ化合物以外に、必ずしも反応溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な溶媒を使用することができる。反応溶媒としては、方法（1A）において例示されたものと同様のものが挙げられる。

10

【0642】

カルバメート化合物は、高温下で長時間保持された場合に副反応を生起する場合がある。したがって、カルバメート化合物及びイソシアネート化合物が高温下に保持される時間は、可能な限り短時間であることが好ましい。したがって、熱分解反応は、好ましくは連続法でおこなわれる。連続法とは、カルバメート化合物を含有する混合物を、反応器に連続的に供給して、熱分解反応に付し、生成するイソシアネート化合物及びヒドロキシ化合物を、熱分解反応器から連続的に抜き出す方法である。連続法において、カルバメート化合物の熱分解反応によって生成する低沸点成分は、好ましくは、気相成分として熱分解反応器の上部より回収され、残りは液相成分として熱分解反応器の底部より回収される。熱分解反応器中に存在する全ての化合物を気相成分として回収することもできるが、液相成分を熱分解反応器中に存在させることによって、カルバメート化合物及びイソシアネート化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物によって生起される副反応によって生成するポリマー状化合物を溶解して、ポリマー状化合物の熱分解反応器への付着蓄積を防止する効果がある。カルバメート化合物の熱分解反応により、イソシアネート化合物とヒドロキシ化合物が生成するが、これらの化合物のうち、少なくとも一方の化合物を気相成分として回収する。どの化合物を気相成分として回収するかは、熱分解反応条件等に依存する。

20

【0643】

熱分解反応器の形式に、特に制限はないが、気相成分を効率よく回収するために、好ましくは、公知の蒸留装置を使用する。例えば、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器のいずれかを含む反応器を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。低沸点成分を素早く反応系から除去する観点から、好ましくは、管状反応器、より好ましくは、管状薄膜蒸発器、管状流下膜蒸発器等の反応器を用いる方法であり、生成する低沸点成分を気相にすみやかに移動させられる気-液接触面積の大きな構造が好ましい。

30

【0644】

熱分解反応器及びラインの材質は、カルバメート化合物や生成物であるヒドロキシ化合物及びイソシアネート化合物等に悪影響を及ぼさなければ、公知のどのようなものであってもよい。中でも、SUS304、SUS316、SUS316L等が安価であり、好ましく使用できる。

40

【0645】

回収したイソシアネート化合物は、反応条件やイソシアネート化合物を回収する条件、反応装置等によっては、ヒドロキシ化合物等を含有する場合がある。そのような場合は、蒸留等の操作をさらにおこなって、所望の純度のイソシアネート化合物を得ることができる。

【0646】

カルバメート化合物の熱分解によりイソシアネート化合物を得た後、イソシアネート化合物を精製してもよい。この熱分解反応と精製との間に、カルバメート化合物の合成を行

50

う際に使用した触媒を分離又は除去することが好ましい。イソシアネート化合物と上記触媒が共存した状態においては、イソシアネート化合物の変性や変色等の好ましくない現象が起こる場合もある。イソシアネート変性物は配管の閉塞を引き起こし、連続運転を著しく困難にする。

【0647】

触媒を除去する方法としては、公知の方法を用いることができ、膜分離、蒸留分離、晶析、化学吸着、物理吸着等の方法が好ましく使用できる。本実施形態のカルバメート化合物の製造方法において用いられる、活性水素を有さないアミン化合物からなる触媒は、無機塩基よりも除去が容易であり、カルバメート化合物の熱分解工程におけるイソシアネート化合物の変性抑制に効果的である。

10

【0648】

カルバメート化合物の熱分解反応によって生成する低沸点成分が主にヒドロキシ化合物である場合、カルバメート化合物の製造においてヒドロキシ化合物よりも蒸気圧の高い触媒を用いれば、触媒の除去のための工程を設置しなくても、触媒をヒドロキシ化合物と共に、イソシアネート化合物から分離でき、経済的である。

【0649】

一方、カルバメート化合物の熱分解反応によって生成する低沸点成分が主にイソシアネート化合物である場合、カルバメート化合物の製造においてヒドロキシ化合物よりも蒸気圧の低い触媒を用いれば、生成したイソシアネート化合物が触媒から速やかに分離されるため、イソシアネートの変性抑制に効果的である。

20

【0650】

なお、ここでいう「カルバメート化合物の熱分解反応によって生成する低沸点成分」とは、カルバメート化合物の熱分解反応によって生成する、ヒドロキシ化合物イソシアネート化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物が相当するが、特に、熱分解反応が実施される条件下で、気体として存在しうる化合物を指す。

【0651】

また、本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法は、熱分解工程以外に、必要に応じてこれ以外のその他の工程を付加することができる。その他の工程としては、例えば、熱分解工程の前に、上記製造方法で得られたカルバメート化合物を含む反応液から、ヒドロキシ化合物の一部又は全部を分離して予備濃縮する工程（「カルバメート濃縮工程」ともいう）；イソシアネート化合物を精製する工程；等を更に含むことができる。

30

【0652】

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法における生成物について以下に詳細を説明する。

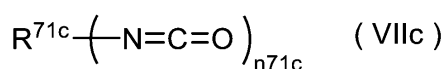
【0653】

<イソシアネート化合物>

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法で得られるイソシアネート化合物としては、下記一般式（VIIc）で表される化合物（以下、「イソシアネート化合物（VIIc）」と称する場合がある）が好ましく用いられる。

【0654】

【化63】



【0655】

（一般式（VIIc）中、 R^{71c} は、 $n71c$ 個の有機基である。 $n71c$ は1以上12以下の整数である。）

【0656】

[R^{71c}]

R^{71c} は、 $n71c$ 個の有機基である。すなわち、1個以上12個以下の有機基である

50

。中でも、 R^{71c} としては、炭素原子、酸素原子及び水素原子からなる有機基であることが好ましく、活性水素を有しない有機基であることがより好ましい。

【0657】

R^{71c} における脂肪族炭化水素基としては、アルキレン基若しくはアルカントリイル基、シクロアルキル基、シクロアルキレン基若しくはシクロアルカントリイル基、又は、前記アルキル基、前記アルキレン基若しくは前記アルカントリイル基と、前記シクロアルキル基、前記シクロアルキレン基若しくは前記シクロアルカントリイル基とから構成される基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基若しくはアルカントリイル基、シクロアルキレン基若しくはシクロアルカントリイル基、又は、前記アルキレン基若しくは前記アルカントリイル基と、前記シクロアルキル基、前記シクロアルキレン基若しくは前記シクロアルカントリイル基とから構成される基がより好ましい。

10

【0658】

直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ペンチレン基、 n -ヘキシレン基、デカメチレン基等が挙げられる。

【0659】

シクロアルキレン基としては、例えば、シクロブチレン基、シクロヘキレン基等が挙げられる。

【0660】

直鎖状又は分岐鎖状アルカントリイル基としては、例えば、ヘキサントリイル基、ノナントリイル基、デカントリイル基等が挙げられる。

20

【0661】

シクロアルカントリイル基としては、例えば、シクロプロパントリイル基、シクロブタントリイル基、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基等が挙げられる。

【0662】

R^{71c} における芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の炭素数6以上13以下の芳香環を有する基が好ましい。置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アラキル基等が挙げられる。芳香環としては、芳香族炭化水素環であってもよく、複素芳香族環であってもよく、具体的には、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環等が挙げられる。

30

【0663】

好ましいイソシアネート化合物 ($VEIc$) としては、単官能イソシアネート化合物、2官能イソシアネート化合物、多官能イソシアネート化合物が挙げられる。

【0664】

単官能イソシアネート化合物としては、例えば、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート (各異性体)、ブチルイソシアネート (各異性体)、ペンチルイソシアネート (各異性体)、ヘキシルイソシアネート (各異性体)、オクチルイソシアネート (各異性体)、ノニルイソシアネート (各異性体)、デシルイソシアネート (各異性体)、ウンデシルイソシアネート (各異性体)、ドデシルイソシアネート (各異性体)、トリデシルイソシアネート (各異性体)、テトラデシルイソシアネート (各異性体)、ペンタデシルイソシアネート (各異性体)、ヘキサデシルイソシアネート (各異性体)、ヘプタデシルイソシアネート (各異性体)、オクタデシルイソシアネート (各異性体)、ノナデシルイソシアネート (各異性体)、イコシルイソシアネート (各異性体) 等の飽和炭化水素基を有するイソシアネート化合物類；アクリル酸2-イソシアナトメチル、アクリル酸2-イソシアナトエチル、アクリル酸2-イソシアナトプロピル (各異性体)、アクリル酸2-イソシアナトブチル (各異性体)、メタクリル酸2-イソシアナトメチル、メタクリル酸2-イソシアナトエチル、メタクリル酸2-イソシアナトプロピル (各異性体)、メタクリル酸2-イソシアナトブチル (各異性体)、フェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート等の不飽和結合を有するイソシアネート化合物類；(S)-2-イソ

40

50

シアナト-3-ターシャリーブトキシプロピオン酸エチル、(S)-2-イソシアナト-3-ターシャリーブトキシプロピオン酸プロピル(各異性体)、(S)-2-イソシアナト-3-ターシャリーブトキシプロピオン酸ブチル(各異性体)、(S)-2-イソシアナト-3-ターシャリーブトキシプロピオン酸ペンチル(各異性体)、(S)-2-イソシアナト-3-ターシャリーブトキシプロピオン酸ヘキシル(各異性体)、(S)-2-イソシアナト-3-ターシャリーブトキシプロピオン酸ドデシル(各異性体)等のエーテル基を有するイソシアネート化合物類；フルオロフェニルイソシアネート(各異性体)、クロロフェニルイソシアネート(各異性体)、ブロモフェニルイソシアネート(各異性体)、ヨードフェニルイソシアネート(各異性体)等のハロゲン基を有するイソシアネート化合物類；グリシンメチルエステルイソシアネート、グリシンエチルエステルイソシアネート、グリシンプロピルエステルイソシアネート(各異性体)、グリシンブチルエステルイソシアネート(各異性体)、グリシンペンチルエステルイソシアネート(各異性体)、グリシンヘキシルエステルイソシアネート(各異性体)、グリシンドデシルエステルイソシアネート(各異性体)、ロイシンメチルエステルイソシアネート(Methyl 2-isocyanato-4-methyl pentanoate)、ロイシンエチルエステルイソシアネート(Ethyl 2-isocyanato-4-methyl pentanoate)、ロイシンプロピルエステルイソシアネート(各異性体)、ロイシンブチルエステルイソシアネート(各異性体)、ロイシンペンチルエステルイソシアネート(各異性体)、ロイシンヘキシルエステルイソシアネート(各異性体)、ロイシンドデシルエステルイソシアネート(各異性体)、イソシアナト酢酸エチル(Ethyl Isocyanatoacetate)等のカルボニル基を有するイソシアネート化合物類等が挙げられる。

【0665】

2官能イソシアネート化合物としては、例えば、ジメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート(各異性体)、テトラメチレンジイソシアネート(各異性体)、ペンタメチレンジイソシアネート(各異性体)、ヘキサメチレンジイソシアネート(各異性体)、ヘプタメチレンジイソシアネート(各異性体)、オクタメチレンジイソシアネート(各異性体)、ジイソシアナトシクロヘキサン(各異性体)、ビスイソシアナトメチルシクロヘキサン(各異性体)、ジイソシアナト酸イソホロン(各異性体)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(各異性体)、ジイソシアナトジメチルプロパン(各異性体)、ジイソシアナトジメチルペンタン(各異性体)、ジイソシアナトジメチルヘキサン(各異性体)、ジイソシアナトジメチルヘプタン(各異性体)、ジイソシアナトジメチルオクタン(各異性体)、ジイソシアナトジメチルノナン(各異性体)、ジイソシアナトジメチルデカン(各異性体)、ジイソシアナトメチルエチルプロパン(各異性体)、ジイソシアナトメチルエチルブタン(各異性体)、ジイソシアナトメチルエチルペンタン(各異性体)、ジイソシアナトメチルエチルヘキサン(各異性体)、ジイソシアナトメチルエチルヘプタン(各異性体)、ジイソシアナトメチルエチルオクタン(各異性体)、ジイソシアナトジエチルプロパン(各異性体)、ジイソシアナトジエチルペンタン(各異性体)、ジイソシアナトジエチルヘキサン(各異性体)、ジイソシアナトジエチルヘプタン(各異性体)、ジイソシアナトジエチルオクタン(各異性体)、ジイソシアナトジエチルノナン(各異性体)等の飽和炭化水素基を有するイソシアネート化合物類；ジフェニルメタンジイソシアネート(各異性体)、トリレンジイソシアネート(各異性体)、ナフタレンジイソシアネート(各異性体)、キシリレンジイソシアネート(各異性体)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(各異性体)、メチレンビス(ジイソアミルフェニレン)ジイソシアネート(各異性体)、オキシビス(フェニレンジイソシアネート)(各異性体)、カルボニルビス(フェニレン)ジイソシアネート(各異性体)、ブテンジイソシアネート(各異性体)、ブチレンジイソシアネート等の不飽和炭化水素基を有するイソシアネート化合物類；リジンメチルエステルイソシアネート、リジンエチルエステルイソシアネート、リジンプロピルエステルイソシアネート(各異性体)、リジンブチルエステルイソシアネート(各異性体)、リジンペンチルエステルイソシアネート(各異性体)、リジンヘキシ

ルエステルイソシアネート（各異性体）等のエステル基を有するイソシアネート化合物類等が挙げられる。

【0666】

多官能性イソシアネートとしては、例えば、プロパントリイソシアネート、ブタントリイソシアネート（各異性体）、ペンタントリイソシアネート（各異性体）、ヘキサントリイソシアネート（各異性体）、ヘプタントリイソシアネート（各異性体）、オクタントリイソシアネート（各異性体）、ノナントリイソシアネート（各異性体）、デカントリイソシアネート（各異性体）、ウンデカントリイソシアネート（各異性体）、ドデカントリイソシアネート（各異性体）、トリデカントリイソシアネート（各異性体）、テトラデカントリイソシアネート（各異性体）、ペンタデカントリイソシアネート（各異性体）、ヘキサデカントリイソシアネート（各異性体）、ヘプタデカントリイソシアネート（各異性体）、オクタデカントリイソシアネート（各異性体）、ノナデカントリイソシアネート（各異性体）、イコサントリイソシアネート（各異性体）等の飽和炭化水素基を有するイソシアネート化合物類；ポリメリックMDI（各異性体）等の不飽和炭化水素基を有するイソシアネート化合物類；2-イソシアナトエチル2,6-ジイソシアナトヘキサノエート等のエステル基を有するイソシアネート化合物類；その他、イソシアヌレート基を有する2官能以上のイソシアネート化合物、ビウレット基を有する2官能以上のイソシアネート化合物、アロファネート基を有する2官能以上のイソシアネート化合物、2官能以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物を2官能以上の活性水素を有する官能基を有する化合物で架橋して得られたイソシアネート化合物等が挙げられる。

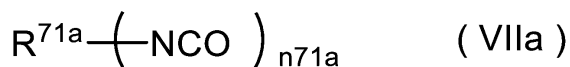
【0667】

＜アミン化合物の回収方法＞

本実施形態の回収方法は、下記一般式（VIIa）で表されるイソシアネート化合物（以下、「イソシアネート化合物（VIIa）」と称する場合がある）の製造方法で副生する前記イソシアネート化合物よりも沸点の高い化合物（以下、「高沸点化合物」と称する場合がある）を含む液相成分から、下記一般式（IIa）で表されるアミン化合物（以下、「アミン化合物（IIa）」と称する場合がある）を回収する方法である。

【0668】

【化64】

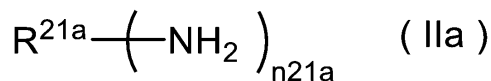


【0669】

（一般式（VIIa）中、 R^{71a} は $n71a$ 価の有機基である。 $n71a$ は、2以上8以下の整数である。）

【0670】

【化65】



【0671】

（一般式（IIa）中、 R^{21a} は、 $n21a$ 価の有機基であり、関係式： $R^{21a} = R^{71a}$ を満たす。 $n21a$ は2以上8以下の整数であり、関係式： $n21a = n71a$ を満たす。）

【0672】

本実施形態の回収方法は、以下の工程（a）を含む。

前記液相成分と、芳香族ヒドロキシ化合物と、活性水素含有化合物と、触媒と、を反応器内で反応させて、前記一般式（IIa）で表されるアミン化合物を含む反応液を得る工程（a）。

【0673】

本実施形態の回収方法では、高沸点化合物を含む液相成分、芳香族ヒドロキシ化合物、活性水素含有化合物、及び触媒を混合し、反応させて、アミン化合物（ⅠⅠa）を再生する。

【0674】

上記液相成分、芳香族ヒドロキシ化合物、活性水素含有化合物、及び触媒は、予め混合して、分解反応を行う反応器に供給してもよく、別々に供給してもよい。また、本実施形態の本質に差し障りのない範囲で、分解反応を行う反応器に供給する前に予め加熱しておくこともできる。

【0675】

また、本実施形態の回収方法において、液相成分と芳香族ヒドロキシ化合物と活性水素含有化合物と触媒との反応を行う反応器への移送の観点から、液相成分中の高沸点化合物が有する、ピウレット基、アロファネート基、イソシアヌレート基、ウレア基、カルボジイミド基、ウレトニイミン基、及びイミノトリマー基の和（X）、イソシアネート基、カルバメート基、フリース転位体、フリース転位体の環化物、及びオキシカルボニルカルバメート基の和（Y）、並びに、一般式（ⅤⅠⅠa）中のn71aにおいて、関係式 $[X/Y \times \{(n71a) - 1\}]$ が2以下となることが好ましい。

【0676】

イソシアネート基、ピウレット基、アロファネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、ウレア基、カルボジイミド基、ウレトニイミン基、イミノトリマー基、フリース転位体、フリース転位体の環化物、及びオキシカルボニルカルバメート基の含有量は、例えば、赤外分光測定（IR測定）、核磁気共鳴スペクトル測定（NMR測定）によって、簡易的にはNMR測定で前記官能基のN原子に隣接する $-CH_2-$ 基を定量し、この値から前記官能基の量を見積もることで、 $[X/Y \times \{(n71a) - 1\}]$ の値を算出することができる。

【0677】

本実施形態の回収方法は、上記構成を有することで、イソシアネート化合物の製造後に残留する液相成分からアミン化合物を含む有用成分を効率良く再生することができる。

【0678】

次いで、本実施形態の回収方法の各工程について詳細を以下に説明する。

【0679】

<工程（a）>

工程（a）は、液相成分と、芳香族ヒドロキシ化合物と、活性水素含有化合物と、触媒と、を反応器内で反応させて、アミン化合物（ⅠⅠa）を含む反応液を得る工程である。

【0680】

工程（a）は、以下の工程（a1）及び工程（a2）を含むことが好ましい。

前記液相成分と芳香族ヒドロキシ化合物を混合させる工程（a1）；

前記工程（a1）で得られた混合物と、活性水素含有化合物と、触媒と、を反応器内で反応させて、前記一般式（ⅠⅠa）で表されるアミン化合物を含む反応液を得る工程（a2）。

【0681】

[工程（a1）]

工程（a1）は、イソシアネート化合物（ⅤⅠⅠa）の製造方法で副生する高沸点化合物を含有する液相成分と芳香族ヒドロキシ化合物を混合させる工程である。

【0682】

工程（a1）で用いられる芳香族ヒドロキシ化合物としては、イソシアネート化合物（ⅤⅠⅠa）の製造方法で用いられた芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい。芳香族ヒドロキシ化合物は単独で用いてもよく、二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0683】

芳香族ヒドロキシ化合物は、上述した、イソシアネート基、ピウレット基、アロファネ

10

20

30

40

50

ート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、ウレア基、カルボジイミド基、ウレトニイミン基、イミノトリマー基、フリース転位体、フリース転位体の環化物、及びオキシカルボニルカルバメート基等を含有する高沸点化合物に対する溶解性が高い場合が多く、反応系を均一にして反応を速やかに進行させる効果を奏する。

【0684】

高沸点化合物を溶解し、液相状態を保持する観点から、熱分解反応器から連続的に抜き出される高沸点化合物を含む液相成分が、芳香族ヒドロキシ化合物を含有する場合は、液相成分をそのまま反応に用いてもよく、後述する工程（x2）で分離装置から連続的に抜き出される高沸点化合物を含む液相成分を回収する配管に芳香族ヒドロキシ化合物を供給する配管を設けて芳香族ヒドロキシ化合物を加えることもできる。

10

【0685】

芳香族ヒドロキシ化合物の使用量は、液相成分の総質量に対して、10質量%以上50質量%以下が好ましく、20質量%以上300質量%以下がより好ましく、50質量%以上300質量%以下がさらに好ましい。液相成分を、熱分解反応器及び後述する工程（x2）の分離装置から、本実施形態の回収方法における工程（a1）の反応を行う反応器に移送する際は、液相成分を液体の状態で保持したまま移送することが好ましい。そのために、液相成分を、好ましくは50℃以上300℃以下、より好ましくは100℃以上260℃以下に保持した状態で、工程（a1）が行われる反応器に供給する。液相成分に芳香族ヒドロキシ化合物を供給し混合することで、液相成分が含有する、イソシアネート化合物（VIIa）、ピウレット基、ウレア基、カルボジイミド基、及びウレトニイミン基等の変性を抑制し液相状態を保持する効果を奏する。

20

【0686】

また、後述する工程（a2）において活性水素含有化合物に水を用いた場合、後述する工程（b）及び工程（e）において油水の液-液相分離によって、高沸点化合物と活性水素含有化合物との反応によって得られる反応液から、油層としてアミン化合物（IIa）及びイソシアネート化合物（VIIa）の製造で用いたヒドロキシ化合物と水層とを分離する際、一般に、アミン化合物（IIa）と水とが混合された状態では、両者が混和状態となる場合があり、相分離が実施できないが、芳香族ヒドロキシ化合物を上記液相成分に対して加えることで、アミン化合物（IIa）及びヒドロキシ化合物と活性水素化合物と、を相分離することが可能となる等の効果を奏する。

30

【0687】

また、後述する工程（c）及び工程（f）において、工程（b）で分離されたアミン化合物（IIa）、及び工程（e）で分離されたヒドロキシ化合物を蒸留分離にて精製する際、後述する工程（a2）、又は、後述するイソシアネート化合物（VIIa）の製造方法（B）で使用した触媒が蒸留塔内にて析出し、蒸留が有意に実施できないことがあるが、前記芳香族ヒドロキシ化合物を上記液相成分に対して加えることで、下記工程（a2）、又は、イソシアネート化合物（VIIa）の製造方法（B）で使用した触媒を溶解した状態を保持し、連続的に蒸留分離することが可能となる等の効果を奏する。

【0688】

〔工程（a2）〕

工程（a2）は、前記工程（a1）で混合された組成物と活性水素含有化合物と触媒とを反応器内で反応させる工程である。

40

【0689】

（活性水素含有化合物）

活性水素含有化合物としては、水、尿素、アルコール（なお、芳香族ヒドロキシ化合物は含まない）、アルキルチオール及びアミン化合物（好ましくは、第一級アミン化合物）からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、水、第一級アミン化合物、及びヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。これらの化合物は単独で使用してもよく、2種以上組み合わせて使用してもよい。中でも、水、水及び第一級アミン化合物の組み合わせ、水及びアルコールの組み合わせ、又

50

は、尿素及びアルコールの組み合わせがさらに好ましい。また、水、又は、水及び第一級アミン化合物の組み合わせが特に好ましい。さらに、水、又は、水及び脂肪族の第一級アミン化合物の組み合わせが最も好ましい。

【0690】

また、反応器内での分解反応を速やかに進行させたり、収率を向上させる効果を奏することから、アミン化合物（ⅠⅠa）を工程（a2）に供給することも好ましい。すなわち、目的物質であるアミン化合物（ⅠⅠa）を活性水素含有化合物として用いることもできる。

【0691】

反応で使用するアルコールは、イソシアネート化合物（ⅤⅠⅠa）の製造でカルバメート化合物を製造する際に使用させるアルコールを用いることが好ましい。

【0692】

活性水素含有化合物として、水を使用する場合は、水の使用量（モル量）は、液相成分に含有される、イソシアネート基、ビウレット基、アロファネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、ウレア基、カルボジイミド基、ウレトンイミン基、イミノトリマー基、フリース転位体、フリース転位体の環化物、及びオキシカルボニルカルバメート基の各官能基に含まれる窒素原子の総モル量に対して、化学量論比で5倍以上200倍以下が好ましく、5倍以上150倍以下がより好ましく、5倍以上100倍以下がさらに好ましい。水の使用量（モル量）が上記下限値以下であることで、多量の高温高压水が引き起こすイオン積増大に伴う酸性雰囲気起因する好ましくない反応、例えばヘキサメチレンジアミンの脱アンモニア反応によって内部環化した副生物であるヘキサメチレンイミンの生成等をより抑制することができる。後の脱水工程におけるエネルギー負荷もより低減することができ、製造における消費エネルギーの抑制及び装置の小型化が可能である。一方、水の使用量（モル量）が上記下限値以上であることで、高沸点化合物の分解反応がより良好に進行する。

【0693】

高沸点化合物を含む液相成分に含有される官能基の組成によって加水分解性が異なるため、分解対象物の組成によって水の必要量は変わってくるが、概ね前記範囲であれば効率的な分解が実施可能である。

【0694】

触媒の適用等により反応を効率的に実施できる場合はさらに水の量を低減可能である。よって、触媒を使用する場合には、上記水の使用量（モル量）は、液相成分に含有される、イソシアネート基、ビウレット基、アロファネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、ウレア基、カルボジイミド基、ウレトンイミン基、イミノトリマー基、フリース転位体、フリース転位体の環化物、及びオキシカルボニルカルバメート基の各官能基に含まれる窒素原子の総モル量に対して、化学量論比で、5倍以上50倍以下であることが好ましい。分解効率が低下することで、加水分解反応の中間体として生成しうる、ウレア基に代表される架橋性結合が増加し、系中に高分子量体、つまりゲルを生じることがある。ゲルはスケールとなり装置内部に付着し反応効率を著しく低下させるだけでなく、装置の洗浄を必要とするため経済性を低下させる要因となる。上記の範囲とすることで分解がより良好に進行し、装置内のスケール発生をより抑制できるため、アミン化合物（ⅠⅠa）をより効率的に回収できる。

【0695】

活性水素含有化合物として、尿素、アルコール、及び第一級アミン化合物を使用する場合は、これら活性水素含有化合物の使用量（モル量）は、液相成分に含有される、イソシアネート基、ビウレット基、アロファネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、ウレア基、カルボジイミド基、ウレトンイミン基、イミノトリマー基、フリース転位体、フリース転位体の環化物、及びオキシカルボニルカルバメート基の各官能基に含まれる窒素原子の総モル量に対して、化学量論比で、通常、0.1倍以上100倍以下である。

【0696】

(触媒)

触媒としては、特に制限されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物と酸化物；ピリジン、メチルピリジン（異性体含む）、ジプロピルエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の複素環化合物や第三級アミン類；酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化スズ、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル等の第3～14族の金属酸化物が挙げられる。中でも、アルカリ金属の水酸化物及び酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物及び酸化物、第三級アミン化合物、第12族の金属酸化物、第13族の金属酸化物、並びに、第14族の金属酸化物からなる群より選ばれる1種以上の化合物が好ましい。また、アルカリ金属の水酸化物及び酸化物、並びに、アルカリ土類金属の水酸化物及び酸化物からなる群より選ばれる1種以上の化合物がより好ましく、アルカリ金属の水酸化物及び酸化物がさらに好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物が特に好ましい。これらの触媒は単独又は二種以上を混合して使用することもできる。

10

【0697】

また、触媒の形状として、反応液に対して触媒が均一に相溶してもよく、或いは、不均一でもかまわない。中でも、反応器内での分解反応を速やかに進行させたり、副生物生成の抑制に寄与したり、収率を向上させる効果を奏することから、均一触媒を用いることが好ましい。

20

【0698】

触媒の使用量（モル量）は、液相成分に含有される、イソシアネート基、ビウレット基、アロファネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、ウレア基、カルボジイミド基、ウレトニイミン基、イミノトリマー基、フリース転位体、フリース転位体の環化物、及びオキシカルボニルカルバメート基の各官能基に含まれる窒素原子の総モル量に対して、化学量論比で、通常、0.001倍以上10倍以下であり、0.005倍以上5.00倍以下が好ましく、0.02倍以上3.00倍以下がより好ましい。

【0699】

触媒を用いない場合、高沸点化合物の分解が遅い又は分解しないため、アミン化合物（IIa）の収率が低下する。一方、液相成分に含有される官能基はその結合様式ごとに分解性が異なり、触媒と活性水素化合物の組み合わせ、触媒の種類、反応の形式等を適切に選択することで各々の結合様式の分解促進が可能となる。

30

【0700】

例えば、前述のフリース転位体、フリース転位体の環化物、イソシアヌレート基、及びイミノトリマー基は、ビウレット基、アロファネート基、カルバメート基、オキシカルボニルカルバメート基、ウレア基、カルボジイミド基、及びウレトニイミン基に比べて、一般に水による分解反応が進行しにくく、アミン化合物（IIa）を生成させにくい。特に、イソシアヌレート基、及びイミノトリマー基は難加水分解性を有しており、公知の方法では分解の進行が遅いことが知られている。これらの官能基は架橋性結合であり高分子量体として反応液中に残存した場合、反応液からアミン化合物（IIa）やヒドロキシ化合物の分離時において析出等により装置内の閉塞を生じさせる。或いは、回収できるアミン化合物（IIa）の量が減少する。

40

【0701】

一方、イソシアネート化合物（VIIa）の製造方法で副生する液相成分と芳香族ヒドロキシ化合物と活性水素含有化合物と触媒を用いた場合、上記官能基の分解を促進させ、高分子量体を反応液中に残存させない。従って、反応液からアミン化合物（IIa）やヒドロキシ化合物の分離時において、析出等により装置内の閉塞を回避できるため、アミン化合物（IIa）が効率よく回収できる。

【0702】

50

再生反応の反応温度は、使用する化合物に応じて設定することができるが、100℃以上300℃以下が好ましく、本工程におけるエネルギー負荷を考慮すると、160℃以上270℃以下がより好ましく、190℃以上240℃以下がさらに好ましい。温度を前記範囲より上げて、分解効率はほぼ飽和している。むしろ、高温高压水の環境はイオン積が増大し酸性を向上させる反応場となるため、好ましくない反応が生じることがある。この好ましくない反応としては、例えばヘキサメチレンジアミンの脱アンモニア反応によって内部環化した副生物であるヘキサメチレンイミンの生成が挙げられる。分解効率が低下することで、加水分解反応の中間体として生成しうる、ウレア基に代表される架橋性結合が増加し、系中に高分子量体、つまりゲルを生じることがある。ゲルはスケールとなり装置内部に付着し反応効率を著しく低下させるだけでなく、装置の洗浄を必要とするため経済性を低下させる要因となる。上記の温度範囲であれば、ウレア基に代表される架橋性分子の分解がより良好に進行し、装置内のスケール発生をより抑制できるため、連続運転性を保持しつつ、アミン化合物（IIa）をより効率的に回収できる。

【0703】

反応圧力は、通常、0.01kPa以上10MPa以下（絶対圧）の範囲であり、減圧でも常圧でも加圧でも実施できる。

【0704】

反応時間（連続反応の場合は滞留時間）は、通常、0.01時間以上100時間以下であり、0.1時間以上10時間以下が好ましく、0.5時間以上3時間以下がより好ましく、1時間以上3時間以下がさらに好ましい。反応液を適宜サンプリングして、目的化合物であるアミン化合物（IIa）の生成量を測定し、所望の生成量に達したことを以て、反応を終了することもできる。

【0705】

反応において、沸点が30℃以下の低沸点成分が生成する場合があるが、低沸点成分によって反応系の圧力が上昇したり、低沸点成分の存在によって反応が遅くなったりする場合がある。このため、低沸点成分の少なくとも一部を気相成分として反応系外に抜き出しながら、反応を行うことが好ましい。その際には、反応を行う反応器から低沸点成分を抜き出すラインの途中に凝縮器を設ける等、活性水素含有化合物が低沸点成分とともに反応系外に抜き出されないようにすることが好ましい。特に、活性水素含有化合物として水を使用する場合は、イソシアネート基、ビウレット基、アロファネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、ウレア基、カルボジイミド基、ウレトニイミン基、イミノトリマー基、フリース転位体、フリース転位体の環化物、及びオキシカルボニルカルバメート基と、水との反応によって二酸化炭素が生成する場合があり、生成した二酸化炭素を反応系外に抜き出すことが好ましい。

【0706】

生成した二酸化炭素は、反応によって生成したアミン化合物（IIa）と炭酸塩を形成するため、反応が遅くなったりする場合がある。炭酸塩の形成のしやすさは、アミン化合物（IIa）の求核性に依存しており、炭酸塩形成の順列は一般に、脂肪族脂肪族アミン類≧置換された環式脂肪族ポリアミン>芳香族アミン類であるため、アミン化合物（IIa）の構造によって、生成した二酸化炭素を反応系外に抜き出す量を必要に応じて調整することが好ましい。

【0707】

反応を行う反応器は特に制限がなく、公知の反応器が使用できる。例えば、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、蒸留塔、充填塔、薄膜蒸留器、強制的運搬装置を備えたパドル型乾燥器、脱ガス機能を備えた押出機、強制的運搬装置を備えた垂直薄膜蒸発器、チューブ状反応器等、反応方法や条件に応じて、従来公知の反応器を適宜組み合わせ使用できる。

【0708】

また、反応は、バッチ式でもよく、連続流通式でもよく、それぞれの反応形式に合わせて反応装置を選択すればよい。

10

20

30

40

50

【0709】

反応器の材質にも特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製、基材にグラスライニングを施したもの、テフロン（登録商標）コーティングを行ったもの等を使用できる。SUS304やSUS316、SUS316Lなどが安価でもあり、好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計等の計装機器、圧力を保持する機構、リボイラー、ポンプ、コンデンサー等の公知のプロセス装置を付加してよい。加熱は、スチーム、ヒーター等の公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。

【0710】

工程（a2）は、以下の工程（a2-1）及び工程（a2-2）を含むことが好ましい。 10

前記工程（a1）で得られた混合物と、活性水素含有化合物としてアミン化合物と、触媒と、を混合させる工程（a2-1）；

前記工程（a2-1）で得られた混合物と、活性水素含有化合物として水と、を反応器内で反応させて、アミン化合物（II）を含む反応液を得る工程（a2-2）。

【0711】

（工程（a2-1））

工程（a2-1）は、前記工程（a1）で得られた混合物と活性水素含有化合物としてアミン化合物と触媒とを混合させる工程である。

【0712】

工程（a2-1）における反応器内の温度は、100℃以上350℃以下が好ましく、150℃以上300℃以下がより好ましく、180℃以上280℃以下がさらに好ましい。 20

【0713】

工程（a2-1）における混合時間（連続混合の場合は滞留時間）は、通常、0.01時間以上10時間以下である。0.1時間以上5時間以下が好ましく、0.2時間以上2.5時間以下がより好ましく、0.3時間以上2時間以下がさらに好ましい。反応液を適宜サンプリングして、目的化合物であるウレア基の生成量を測定し、所望の生成量に達したことを以て、混合を終了することもできる。

【0714】

工程（a2-1）において使用されるアミン化合物は、第一級アミン化合物又は第二級アミン化合物であり、第一級アミン化合物が好ましく、アミン化合物（IIa）がより好ましい。すなわち、目的物質であるアミン化合物（IIa）を活性水素含有化合物として用いることができる。 30

【0715】

工程（a2-1）において使用されるアミンの量（モル量）は、液相成分に含有される、イソシアネート基、ビウレット基、アロファネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、ウレア基、カルボジイミド基、ウレトニイミン基、イミノトリマー基、フリース転位体、フリース転位体の環化物、及びオキシカルボニルカルバメート基の各官能基に含まれる窒素原子の総モル量に対して、化学量論比で、0.5倍以上200倍以下の範囲とすることが好ましく、1倍以上50倍以下がより好ましく、2倍以上20倍以下がさらに好ましい。液相成分に含有される、ビウレット基、アロファネート基、カルバメート基及びウレトニイミン基に対して、アミン化合物が反応することで、対応するウレア基を形成し、カルボジイミド基に対しては、対応するウレア基とアミジン基を形成し、これらの反応は混合時に定量的に進行する。ウレア基、及びアミジン基は架橋性結合であるため、高分子量体を形成した場合、ゲルとして析出する。これに対して、アミン化合物の量が上記の範囲であれば滞りなく架橋性分子の分解が進行し、装置内のスケール発生をより抑制できるため、連続運転性を保持しつつ、アミン化合物（IIa）をより効率的に回収できる。 40

【0716】

工程（a2-1）において使用される触媒としては、上記工程（a2）において例示されたものと同じものが挙げられる。中でも、アルカリ金属の水酸化物、酸化物及びフェノキシド、又は、アルカリ土類金属の水酸化物、酸化物及びフェノキシドが好ましい。反応 50

系への溶解性の観点から、ナトリウムフェノキシド、又はカリウムフェノキシドがより好ましい。

【0717】

工程(a1)で得られた混合物と活性水素含有化合物としてアミンとを混合する際、液相成分に含有される、イソシアヌレート基に対して、対応するウレア基を形成する。本反応は定量的に進行する。イミノトリマー基に対しては、対応するウレア基とアミジン基を形成する。工程(a1)で得られた混合物と活性水素含有化合物としてアミンと触媒とを混合する際、反応系で均一化する触媒を使用することで、イソシアヌレート基、及びイミノトリマー基を有意に分解することができる。前述したように架橋性結合であるイソシアヌレート基、及びイミノトリマー基は高分子量体を形成し、配管内のスケールの原因となるので、分解促進に与する触媒を使用することで配管内のスケールの抑制効果を奏する。

10

【0718】

工程(a2-1)において使用される触媒のモル量は、液相成分に含有される、イソシアネート基、ビウレット基、アロファネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、ウレア基、カルボジイミド基、ウレトニイミン基、イミノトリマー基、フリース転位体、フリース転位体の環化物、及びオキシカルボニルカルバメート基の各官能基に含まれる窒素原子の総モル量に対して、化学量論比で、通常、0.001倍以上10倍以下であり、0.005倍以上5.00倍以下が好ましく、0.02倍以上3.00倍以下がより好ましい。

20

【0719】

液相成分、アミン化合物及び触媒は、予め混合して、工程(a2-2)を行う反応器に供給してもよく、別々に供給して反応器内で混合してもよい。また、本実施形態の本質に差し障りのない範囲で、工程(a2-2)を行う反応器に供給する前に予め加熱をしておくこともできる。

【0720】

(工程(a2-2))

工程(a2-2)は、工程(a2-1)で得られた混合物と、活性水素含有化合物として水と、を反応器内で反応させて、アミン化合物(II)を含む反応液を得る。

【0721】

工程(a2-2)における水の使用量(モル量)は、上記工程(a2)における水の使用量(モル量)と同じである。

30

【0722】

工程(a2-2)における反応器内の温度は、100℃以上350℃以下が好ましく、150℃以上300℃以下がより好ましく、180℃以上240℃以下がさらに好ましい。

【0723】

反応器内の圧力は、0.01kPa以上15MPa以下(絶対圧)であることが好ましく、減圧でも常圧でも加圧でも実施できる。

【0724】

上記好ましい温度範囲や該分解反応で生成する化合物等を勘案すると、加圧での実施が好ましく、0.101MPa以上15MPa以下(絶対圧)がより好ましく、0.5MPa以上7MPa以下(絶対圧)がさらに好ましく、0.5MPa以上3MPa以下(絶対圧)が特に好ましい。

40

【0725】

反応時間(連続反応の場合は滞留時間)は、0.01時間以上100時間以下で実施され、0.1時間以上10時間以下が好ましく、0.2時間以上3時間以下がより好ましく、0.3時間以上2時間以下がさらに好ましい。また、反応液を適宜サンプリングして、目的化合物であるアミン化合物(IIa)の生成量を測定し、所望の生成量に達する時間を反応時間とすることもできる。

【0726】

反応により得られる反応液から、蒸留分離、液-液相分離、固液分離、膜分離等を経て

50

、アミン化合物（ⅠⅠa）を回収することができる。回収されたアミン化合物（ⅠⅠa）は、好ましくは、工程（a2-1）におけるアミン化合物（ⅠⅠa）として再利用される。また、高沸点化合物と活性水素含有化合物との反応によって芳香族ヒドロキシ化合物が生成する場合は、芳香族ヒドロキシ化合物を回収して、工程（a2-1）や工程（a1）における芳香族ヒドロキシ化合物として再利用することもできる。

【0727】

本実施形態の回収方法は、以下の工程（b）、工程（c）、工程（e）、及び工程（f）を更に含むことが好ましい。これらの工程（b）、工程（c）、工程（e）、及び工程（f）を連続的に行うことができ、或いは、工程（b）、工程（c）、工程（e）、及び工程（f）は同時に行うこともできる。或いは、工程（e）、及び工程（f）の操作を、工程（b）及び工程（c）の前に実施することができる。この場合、工程（e）において、工程（a2）で得られたアミン化合物（ⅠⅠa）を含む反応液を原料として用い、一方、工程（b）において、工程（e）においてヒドロキシ化合物を分離した後の残留液を原料として用いる。或いは、一部の工程を入れ替えて実施することもできる。

10

前記アミン化合物（ⅠⅠa）を含む反応液から前記アミン化合物（ⅠⅠa）を分離する工程（b）；

前記一般式（ⅠⅠa）で表されるアミン化合物を精製する工程（c）；

前記アミン化合物（ⅠⅠa）を含む反応液から前記ヒドロキシ化合物を分離する工程（e）；及び

前記ヒドロキシ化合物を精製する工程（f）。

20

【0728】

<工程（b）>

工程（b）は、前記工程（a2）、工程（a2-2）、又は後述する工程（e）若しくは工程（f）で得られた液から、アミン化合物（ⅠⅠa）を分離する工程である。前記工程（a2）又は工程（a2-2）で得られた反応液から、アミン化合物（ⅠⅠa）を分離する方法は公知の方法を用いることができ、例えば、蒸留分離、液-液相分離、固液分離、膜分離等が挙げられる。

【0729】

工程（b）は、前記工程（a2）又は工程（a2-2）で連続的に排出された液相成分（反応液）からアミン化合物（ⅠⅠa）を連続的に分離することもできる。

30

【0730】

<工程（c）>

工程（c）は、前記工程（b）で分離されたアミン化合物（ⅠⅠa）を精製する工程である。アミン化合物（ⅠⅠa）を精製する方法は、公知の方法を用いることができ、例えば、蒸留分離、液-液相分離、固液分離、膜分離等が挙げられる。

【0731】

工程（c）は、工程（b）において連続的に分離されたアミン化合物（ⅠⅠa）を連続的に精製することもできる。

【0732】

<工程（e）>

工程（e）は、前記工程（a2）、工程（a2-2）、又は工程（b）若しくは工程（c）で得られた液から、イソシアネート化合物（ⅤⅠⅠa）の製造で用いたヒドロキシ化合物を分離する工程である。

40

【0733】

例えば、後述するカルバメート化合物のように、カルバメート基（-NH-C(=O)-OR）を含む化合物を用いて、前記工程（a2）又は工程（a2-2）を行う場合、活性水素含有化合物との反応によってR-OHで表されるヒドロキシ化合物が生成する。すなわち、ここで回収されるヒドロキシ化合物は主に、イソシアネート化合物の製造で原料として用いられるヒドロキシ化合物を主に対象としている。よって、イソシアネート化合物の製造で原料として用いられるヒドロキシ化合物と、上記工程（a）で用いられる芳香

50

族ヒドロキシ化合物が同一である場合には、イソシアネート化合物の製造で原料として用いられるヒドロキシ化合物と上記工程（a）で用いられる芳香族ヒドロキシ化合物が一緒に分離される。一方、イソシアネート化合物の製造で原料として用いられるヒドロキシ化合物と、上記工程（a）で用いられる芳香族ヒドロキシ化合物と、が異なる場合には、分離方法にもよるが、主に分離されるのは、イソシアネート化合物の製造で原料として用いられるヒドロキシ化合物である。この場合、工程（e）において、前記工程（a2）、工程（a2-2）、又は工程（b）若しくは工程（c）で得られた液から、ヒドロキシ化合物を分離し、該ヒドロキシ化合物を回収することが好ましい。工程（e）の分離の方法は公知の方法を用いることができ、例えば、蒸留分離、液-液相分離、固液分離、膜分離等が挙げられる。

10

【0734】

<工程（f）>

工程（f）は、前記工程（e）で分離されたヒドロキシ化合物を精製する工程である。

【0735】

工程（e）の後に、さらに、工程（f）を行い、ヒドロキシ化合物を精製することが好ましい。ヒドロキシ化合物を精製する方法は、公知の方法を用いることができ、例えば、蒸留分離、液-液相分離、固液分離、膜分離等が挙げられる。

【0736】

工程（f）は、工程（e）において連続的に分離されたヒドロキシ化合物を連続的に精製することもできる。

20

【0737】

本実施形態の回収方法は、以下の工程（d）及び工程（g）を更に含むことが好ましい。

前記工程（c）で精製されたアミン化合物（II）を、イソシアネート化合物（VII a）の製造方法において、原料として再利用する工程（d）；

前記工程（f）で精製されたヒドロキシ化合物を、イソシアネート化合物（VII a）の製造方法において、原料として再利用する工程（g）。

【0738】

<工程（d）>

工程（d）は、前記工程（c）で精製されたアミン化合物（II a）を、イソシアネート化合物（VII a）において、原料として再利用する工程である。

30

【0739】

その際に、イソシアネート化合物（VII a）の製造方法や、該方法によって製造されるイソシアネート化合物（VII a）の品質に影響を与える場合が多いため、工程（c）において、アミン化合物（II a）の総質量に対して、金属成分の含有量が1000質量ppm以下及びハロゲン原子の含有量が1000質量ppm以下となるように、アミン化合物（II a）を蒸留回収することが好ましい。

【0740】

<工程（g）>

工程（g）は、前記工程（f）で精製されたヒドロキシ化合物を、イソシアネート化合物（VII a）の製造方法において、原料として再利用する工程である。

40

【0741】

その際に、イソシアネート化合物（VII a）の製造方法や、該方法によって製造されるイソシアネート化合物（VII a）の品質に影響を与える場合が多いため、工程（g）において、ヒドロキシ化合物の総質量に対して、金属成分の含有量が1000質量ppm以下及びハロゲン原子の含有量が1000質量ppm以下となるように、ヒドロキシ化合物を蒸留回収することが好ましい。

【0742】

本実施形態の回収方法は、以下の工程（h）を更に含むことが好ましい。

前記工程（b）においてアミン化合物（II a）を分離した後の残留液、前記工程（c）においてアミン化合物（II a）を精製した後の残留液、前記工程（e）において前記

50

ヒドロキシ化合物を分離した後の残留液、及び前記工程（f）において前記ヒドロキシ化合物を精製した後の残留液からなる群より選ばれる１種以上の残留液を、前記工程（a）において再利用する工程（h）。

【０７４３】

<工程（h）>

工程（h）は、前記工程（b）においてアミン化合物（ⅠⅠa）を分離した後の残留液、前記工程（c）において前記一般式（ⅠⅠa）で表されるアミン化合物を精製した後の残留液、前記工程（e）において前記ヒドロキシ化合物を分離した後の残留液、及び前記工程（f）において前記ヒドロキシ化合物を精製した後の残留液からなる群より選ばれる１種以上の残留液を、前記工程（a）において再利用する工程である。

10

【０７４４】

これらの残留液には、活性水素含有化合物、触媒等が含まれることから、当該残留液のうち１種以上を再利用することで、本実施形態の回収方法においてアミン化合物（ⅠⅠa）をより効率的に回収することができる。

【０７４５】

次いで、本実施形態の回収方法において用いられる各種原料及び生成物について詳細を以下に説明する。

【０７４６】

<高沸点化合物>

液相成分に含まれる高沸点化合物は、アミン化合物（ⅠⅠa）を原料としてイソシアネート化合物（ⅤⅠⅠa）の製造時において副生するものであって、アミン化合物（ⅠⅠa）、反応中間生成物である後述するカルバメート化合物、及びイソシアネート化合物（ⅤⅠⅠa）からなる群より選ばれる１種以上の化合物が反応して生成すると推定される。

20

【０７４７】

高沸点化合物は、下記式（ⅠⅩ－１）で表される基（イソシアネート基）、下記式（ⅠⅩ－２）で表される基（イソシアヌレート基）、下記式（ⅠⅩ－３）で表される基（カルボジイミド基）、下記式（ⅠⅩ－４）で表される基（ウレトンイミン基）、下記式（ⅠⅩ－５）で表される基（オキシカルボニルカルバメート基）、下記式（ⅠⅩ－６）で表される基（イミノトリマー基）、下記式（ⅠⅩ－７）で表される基（ビウレット基）、下記式（ⅠⅩ－８）で表される基（アロファネート基）、下記式（ⅠⅩ－９）で表される基（カルバメート基）、下記式（ⅠⅩ－１０）で表される基（ウレア基）、下記式（ⅠⅩ－１１）で表される基（フリース転位反応により生じる官能基、以下、「フリース転位体」又は「フリース転位基」と称する場合がある）、下記式（ⅠⅩ－１２）で表される基（フリース転位体の環化体）等を含む場合が多い。後述するカルバメート化合物を経由してイソシアネート化合物（ⅤⅠⅠa）を製造する工程において副生される高沸点化合物は、下記式（ⅠⅩ－１１）で表される基（フリース転位体）、下記式（ⅠⅩ－１２）で表される基（フリース転位体の環化体）、下記式（ⅠⅩ－５）で表される基（オキシカルボニルカルバメート基）等を含む場合がある。特に、後述するカルバメート化合物及び炭酸エステルを用いた熱分解にてイソシアネート化合物（ⅤⅠⅠa）を製造する工程において副生される高沸点化合物は、下記式（ⅠⅩ－５）で表される基（オキシカルボニルカルバメート基）を含む場合がある。

30

40

【０７４８】

また、後述する尿素やN－無置換カルバミン酸から合成したカルバメート化合物を経由してイソシアネート化合物（ⅤⅠⅠa）を製造する工程において副生される高沸点化合物は、下記式（ⅠⅩ－２）で表される基（イソシアヌレート基）、下記式（ⅠⅩ－３）で表される基（カルボジイミド基）等を含む場合がある。中でも、尿素やN－無置換カルバミン酸から合成したカルバメート化合物を経由してイソシアネート化合物（ⅤⅠⅠa）を製造する工程において副生される下記式（ⅠⅩ－２）で表される基（イソシアヌレート基）では、下記式（ⅠⅩ－２）中の３つの窒素原子それぞれが、後述する一般式（ⅤⅠⅠa）中の R^{71a} 又は水素原子と結合している、すなわち、下記式（ⅠⅩ－２）中の３つの波線

50

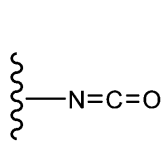
で示される結合先がそれぞれ後述する一般式 (V I I a) 中の R^{71a} 又は水素原子である場合がある。

【0749】

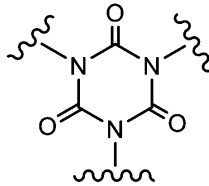
中でも、高沸点化合物は、下記式 (IX-1) で表される基 (イソシアネート基)、下記式 (IX-2) で表される基 (イソシアヌレート基)、下記式 (IX-3) で表される基 (カルボジイミド基)、下記式 (IX-4) で表される基 (ウレトニイミン基)、下記式 (IX-5) で表される基 (オキシカルボニルカルバメート基)、下記式 (IX-6) で表される基 (イミノトリマー基)、下記式 (IX-7) で表される基 (ビウレット基)、下記式 (IX-8) で表される基 (アロファネート基)、下記式 (IX-9) で表される基 (カルバメート基)、下記式 (IX-10) で表される基 (ウレア基)、下記式 (IX-11) で表される基 (フリース転位体)、及び下記式 (IX-12) で表される基 (フリース転位体の環化体) からなる群より選ばれる 1 種以上の官能基を有する化合物であることが好ましく、これらの官能基のうち 2 種以上を有する化合物であることがより好ましい。

【0750】

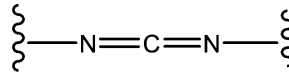
【化66】



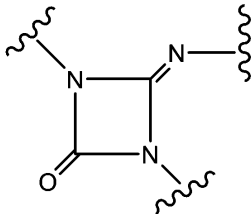
(IX-1)



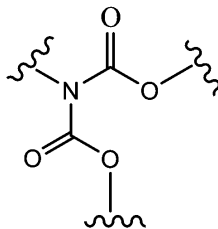
(IX-2)



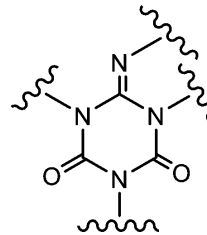
(IX-3)



(IX-4)



(IX-5)



(IX-6)

【0751】

10

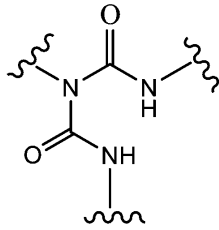
20

30

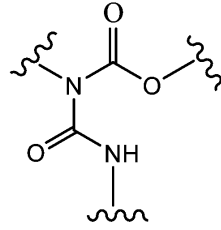
40

50

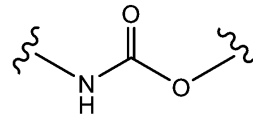
【化 6 7】



(IX-7)

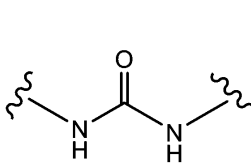


(IX-8)

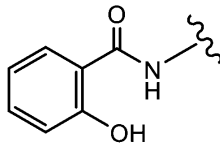


(IX-9)

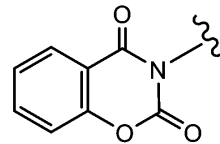
10



(IX-10)



(IX-11)



(IX-12)

20

【 0 7 5 2】

(式 (IX-1) ~ (IX-12) 中、波線は結合手を示す。)

【 0 7 5 3】

本実施形態の回収方法において用いられる液相成分において、上記式 (IX-1) で表される基 (イソシアネート基)、上記式 (IX-2) で表される基 (イソシアヌレート基)、上記式 (IX-3) で表される基 (カルボジイミド基)、上記式 (IX-4) で表される基 (ウレトンイミン基)、上記式 (IX-5) で表される基 (オキシカルボニルカルバメート基)、上記式 (IX-6) で表される基 (イミノトリマー基)、上記式 (IX-7) で表される基 (ビウレット基)、上記式 (IX-8) で表される基 (アロファネート基)、上記式 (IX-9) で表される基 (カルバメート基)、上記式 (IX-10) で表される基 (ウレア基)、上記式 (IX-11) で表される基 (フリース転位体)、及び上記式 (IX-12) で表される基 (フリース転位体の環化体) の各官能基に含まれる窒素原子の合計含有量が、前記液相成分 1 kg に対して、0.10 モル以上 15.00 モル以下であることが好ましく、0.50 モル以上 12.00 モル以下がより好ましく、1.00 モル以上 12.00 モル以下がさらに好ましい。

30

【 0 7 5 4】

液相成分中では、加水分解反応の中間体として生成しうる、ウレア基に代表される架橋性結合が増加し、系中に高分子量体、つまりゲルを生じることがある。ゲルはスケールとなり、装置内部に付着し反応効率を著しく低下させるだけでなく、装置の洗浄を必要とするため経済性を低下させる要因となる。これに対して、上述した官能基の含有量が上記範囲であることで、分解がより良好に進行し、装置内のスケール発生をより抑制できるため、アミン化合物 (II a) をより効率的に回収できる。

40

【 0 7 5 5】

これらの官能基の含有量は、例えば、赤外分光測定 (IR 測定)、核磁気共鳴スペクトル測定 (NMR 測定) によって、簡易的には NMR 測定で前記官能基の N 原子に隣接する $-CH_2-$ 基を定量し、この値から前記官能基の合計質量を見積もり、該合計質量を測定に供したサンプル (液相成分) の質量で除した値の百分率として算出することができる。

【 0 7 5 6】

高沸点化合物は、イソシアネート化合物 (VII a) よりも沸点の高い化合物である。

50

具体的には、カルバメート化合物を介したイソシアネート化合物（V I I a）の製造方法において、熱分解反応器から気相成分として抜き出される化合物に対して同条件で気相成分とならなかった化合物、又は、イソシアネート化合物（V I I a）の蒸留精製工程において、気相成分とならなかった化合物である。高沸点化合物の沸点は、特に限定されないが、例えば、熱分解反応器又は蒸留装置の操作圧力において、300℃以上である。

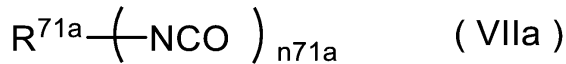
【0757】

<イソシアネート化合物（V I I a）>

イソシアネート化合物（V I I a）は、下記一般式（V I I a）で表される化合物である。

【0758】

【化68】



【0759】

（一般式（V I I a）中、 R^{71a} は $n71a$ 価の有機基である。 $n71a$ は、2以上8以下の整数である。）

【0760】

【 R^{71a} 】

R^{71a} は $n71a$ 価の有機基である。すなわち、2価以上8価以下の有機基である。中でも、 R^{71a} としては、1以上4以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数1以上20以下の2価以上4価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数6以上20以下の2価以上3価以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

【0761】

R^{71a} における脂肪族炭化水素基としては、アルキレン基若しくはアルカントリイル基、シクロアルキル基、シクロアルキレン基若しくはシクロアルカントリイル基、又は、前記アルキル基、前記アルキレン基若しくは前記アルカントリイル基と、前記シクロアルキル基、前記シクロアルキレン基若しくは前記シクロアルカントリイル基とから構成される基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基若しくはアルカントリイル基、シクロアルキレン基若しくはシクロアルカントリイル基、又は、前記アルキレン基若しくは前記アルカントリイル基と、前記シクロアルキル基、前記シクロアルキレン基若しくは前記シクロアルカントリイル基とから構成される基がより好ましい。

【0762】

直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ペンチレン基、 n -ヘキシレン基、デカメチレン基等が挙げられる。

【0763】

シクロアルキレン基としては、例えば、シクロブチレン基、シクロヘキレン基等が挙げられる。

【0764】

直鎖状又は分岐鎖状アルカントリイル基としては、例えば、ヘキサントリイル基、ノナントリイル基、デカントリイル基等が挙げられる。

【0765】

シクロアルカントリイル基としては、例えば、シクロプロパントリイル基、シクロブタントリイル基、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基等が挙げられる。

【0766】

R^{71a} における芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の炭素数6以上13以下の芳香環を有する基が好ましい。置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アラールキル基等が挙げられる。芳香環としては、芳香族炭化水素環であってもよく、複素芳香族環であってもよく、具体的には、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環等が

10

20

30

40

50

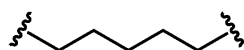
挙げられる。

【0767】

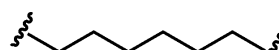
中でも、 R^{71a} としては、下記式(Ia-1)～(Ia-24)のいずれかで表される基であること好ましく、式(Ia-1)、(Ia-2)、(Ia-3)、(Ia-14)、(Ia-18)、又は(Ia-19)で表される基であることがより好ましい。なお、各式において、波線は結合手を示す。

【0768】

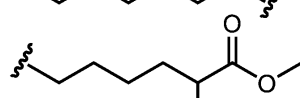
【化69】



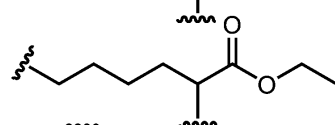
(Ia-1)



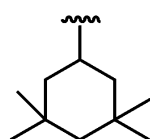
(Ia-2)



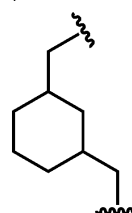
(Ia-3)



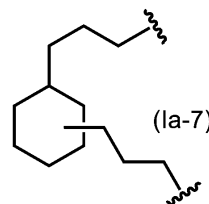
(Ia-4)



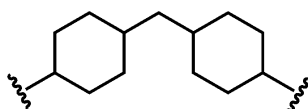
(Ia-5)



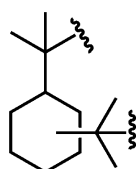
(Ia-6)



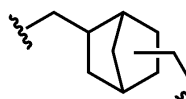
(Ia-7)



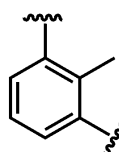
(Ia-8)



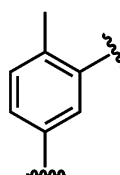
(Ia-9)



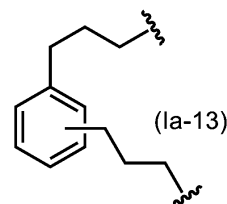
(Ia-10)



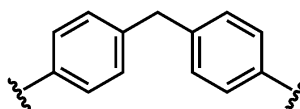
(Ia-11)



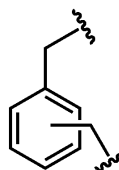
(Ia-12)



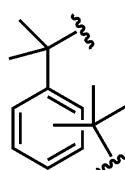
(Ia-13)



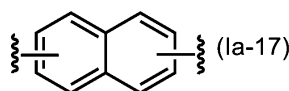
(Ia-14)



(Ia-15)



(Ia-16)



(Ia-17)

【0769】

10

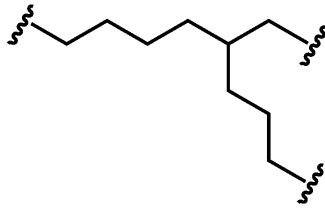
20

30

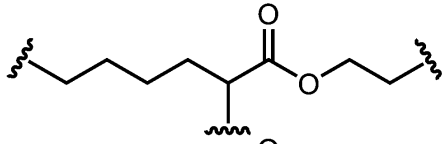
40

50

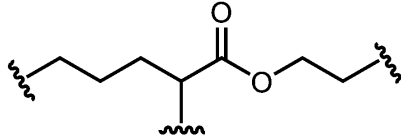
【化 7 0】



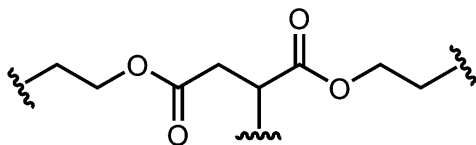
(Ia-18)



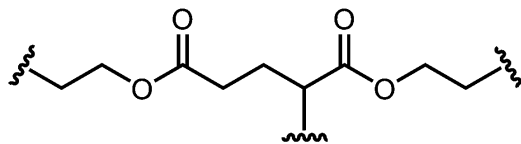
(Ia-19)



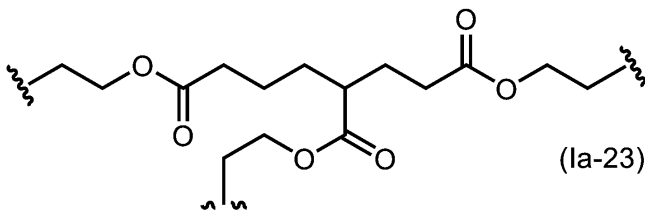
(Ia-20)



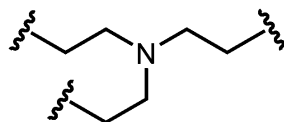
(Ia-21)



(Ia-22)



(Ia-23)



(Ia-24)

【0 7 7 0】

【n 7 1 a】

n 7 1 a は、イソシアネート基の数を表し、2 以上 8 以下の整数であり、2 以上 4 以下の整数が好ましく、2 以上 3 以下の整数がより好ましい。

【0 7 7 1】

R^{7 1 a} が脂肪族炭化水素基である場合、イソシアネート化合物 (V I I a) として具体的には、例えば、脂肪族ジイソシアネート類、脂肪族トリイソシアネート類、置換された環式脂肪族ポリイソシアネート類等が挙げられる。

【0 7 7 2】

脂肪族ジイソシアネート類としては、例えば、ジイソシアナトエタン、ジイソシアナトプロパン（各異性体）、ジイソシアナトブタン（各異性体）、ジイソシアナトペンタン（各異性体）、ジイソシアナトヘキサン（各異性体）、ジイソシアナトデカン（各異性体）

10

20

30

40

50

等が挙げられる。

【0773】

脂肪族トリイソシアネート類としては、例えば、トリイソシアナトヘキサン（各異性体）、4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネート、トリイソシアナトノナン（各異性体）、トリイソシアナトデカン（各異性体）等が挙げられる。

【0774】

置換された環式脂肪族ポリイソシアネート類としては、例えば、ジイソシアナトシクロブタン（各異性体）、ジイソシアナトシクロヘキサン（各異性体）、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（イソホロンジイソシアネートともいう）（各異性体）、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（シス体及びトランス体のうち少なくともいずれかの異性体）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートともいう）（各異性体）等が挙げられる。

【0775】

R^{71a}が芳香族基の場合、イソシアネート化合物（VIIa）として具体的には、例えば、芳香族ジイソシアネート類、芳香族トリイソシアネート類等が挙げられる。

【0776】

芳香族ジイソシアネート類としては、例えば、ジイソシアナトベンゼン（各異性体）、ジイソシアナトトルエン（各異性体）、ビス（イソシアナトフェニル）メタン（各異性体）、ジイソシアナトメチレン（各異性体）、ジイソシアナトビフェニル（各異性体）、ジイソシアナトジベンジル（各異性体）、ビス（イソシアナトフェニル）プロパン（各異性体）、ビス（イソシアナトフェニル）エーテル（各異性体）、ビス（イソシアナトフェノキシエタン）（各異性体）、ジイソシアナトキシレン（各異性体）、ジイソシアナトアニソール（各異性体）、ジイソシアナトフェネトール（各異性体）、ジイソシアナトナフタレン（各異性体）、ジイソシアナトメチルベンゼン（各異性体）、ジイソシアナトメチルピリジン（各異性体）、ジイソシアナトメチルナフタレン（各異性体）、ジイソシアナトジフェニルメタン（各異性体）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（各異性体）等が挙げられる。

【0777】

芳香族トリイソシアネート類としては、例えば、トリイソシアナトベンゼン（各異性体）、トリイソシアナト-メチルベンゼン（各異性体）、トリス（イソシアナトプロパン-イル）ベンゼン（各異性体）、トリス（イソシアナトプロパン-イル）-メチルベンゼン（各異性体）、トリス（イソシアナトメチル）-メチルベンゼン（各異性体）、（（イソシアナト-フェニレン）ビス（メチレン））ビス（イソシアネートベンゼン）（各異性体）、トリフェニルメタントリイソシアネート等が挙げられる。

【0778】

R^{71a}における脂肪族炭化水素基又は芳香族基が1以上4以下のエステル基を有する場合に、イソシアネート化合物（VIIa）として具体的には、例えばアクリル酸-2-イソシアナト-エチルエステル、2-メチル-アクリル酸-2-イソシアナト-エチルエステル、アクリル酸-2-イソシアナト-プロピルエステル、2-メチル-アクリル酸-2-イソシアナト-プロピルエステル、アクリル酸-3-イソシアナト-プロピルエステル、2-メチル-アクリル酸-3-イソシアナト-プロピルエステル、アクリル酸-4-イソシアナト-ブチルエステル、2-メチル-アクリル酸-4-イソシアナト-ブチルエステル、アクリル酸-5-イソシアナト-ペンチルエステル、2-メチル-アクリル酸-5-イソシアナト-ペンチルエステル、アクリル酸-6-イソシアナト-ヘキシルエステル、2-メチル-アクリル酸-6-イソシアナト-ヘキシルエステル、アクリル酸-8-イソシアナト-オクチルエステル、2-メチル-アクリル酸-8-イソシアナト-オクチルエステル、アクリル酸-10-イソシアナト-デシルエステル、2-メチル-アクリル酸-10-イソシアナト-デシルエステル、アクリル酸-11-イソシアナト-ウンデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-11-イソシアナト-ウンデシルエステル、アクリ

ル酸－１２－イソシアナトードデシルエステル、２－メチル－アクリル酸－１２－イソシアナトードデシルエステル、リジンメチルエステルジイソシアネート、リジンエチルエステルジイソシアネート、２－イソシアナトエチル－２，５－ジイソシアナトペンタノエート、２－イソシアナトエチル－２，６－ジイソシアナトヘキサノエート、ビス（２－イソシアナトエチル）－２－イソシアナトブタンジオエート、ビス（２－イソシアナトエチル）－２－イソシアナトペンタンジオエート、トリス（２－イソシアナトエチル）ヘキサ－１，３，６－トリカルボキシレート等が挙げられる。

【０７７９】

好ましいイソシアネート化合物（ⅤⅠⅠ a）としては、例えば、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、４－イソシアナトメチル－１，８－オクタメチレンジイソシアネート、リジンエチルエステルジイソシアネート、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（ＨＭＤⅠ）、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（イソホロンジイソシアネート）、ジイソシアナトトルエン（各異性体）、ジイソシアナトジフェニルメタン（ＭＤⅠ）、トリイソシアナトベンゼン（各異性体）、トリフェニルメタントリイソシアネート等が挙げられる。

【０７８０】

【イソシアネート化合物（ⅤⅠⅠ a）の製造方法】

イソシアネート化合物（ⅤⅠⅠ a）は、アミン化合物（ⅠⅠ a）を原料として製造することができ、その製造方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、下記に示す方法（Ⅹ）、方法（Ⅴ）が挙げられる。

方法（Ⅹ）：アミン化合物（ⅠⅠ a）と炭酸誘導体とヒドロキシ化合物を用いてカルバメート化合物を製造し（工程（x 1））、該カルバメート化合物を熱分解反応に付してイソシアネート化合物（ⅤⅠⅠ a）を製造する（工程（x 2））方法。

方法（Ⅴ）：アミン化合物（ⅠⅠ a）とホスゲンを反応させ、脱塩化水素しながらイソシアネート化合物（ⅤⅠⅠ a）を製造する方法。

【０７８１】

（方法（Ⅹ））

方法（Ⅹ）は、工程（x 1）、工程（x 2）以外に、必要に応じてこれ以外のその他の工程を付加することができる。その他の工程としては、例えば、工程（x 1）で得られるカルバメート化合物と、工程（x 1）で用いるヒドロキシ化合物と別種のヒドロキシ化合物を用いて、カルバメートのエステル交換反応を行い、別種のカルバメートを製造する工程（工程（x 1－a））；工程（x 1）の反応液からヒドロキシ化合物の一部又は全部を分離して予備濃縮する工程（工程（x 1－b））；イソシアネート化合物（ⅤⅠⅠ a）を精製する工程（工程（x 3））；工程（x 1）で炭酸誘導体から副生するアンモニアやヒドロキシ化合物等を回収する工程等が挙げられる。

【０７８２】

また、上記工程（x 3）は、

イソシアネート化合物（ⅤⅠⅠ a）よりも沸点の低い化合物（以下、「低沸点化合物」と称する場合がある）を含む気相成分を蒸留分離して、イソシアネート化合物（ⅤⅠⅠ a）を含む液相成分を分離する（以下、「軽沸分離」と称する場合がある）工程（工程（x 3－1））；及び、

イソシアネート化合物（ⅤⅠⅠ a）を含む気相成分を蒸留分離して、イソシアネート化合物（ⅤⅠⅠ a）から高沸点化合物を分離する（以下、「高沸分離」と称する場合がある）工程（工程（x 3－2））；

に分けて行うこともでき、或いは、工程（x 3－1）及び工程（x 3－2）の実施する順番を入れ替えて行うこともできる。

【０７８３】

（１）工程（x 1）

工程（x 1）は、アミン化合物（ⅠⅠ a）と炭酸誘導体とヒドロキシ化合物とを反応させてカルバメート化合物を生成し、尿素及びイソシアン酸からなる群より選ばれる１種以

10

20

30

40

50

上の化合物、ヒドロキシ化合物、並びに、アンモニアを含む気相成分を、生成されたカルバメート化合物とは別個に回収する工程である。

【0784】

工程(x1)は、大別して、下記方法(x1-1)と方法(x1-2)の2通りの方法で行うことができる。本実施形態の製造方法においては、下記方法(x1-1)と方法(x1-2)を組み合わせられていてもよい。

方法(x1-1)：アミン化合物(IIa)と尿素とヒドロキシ化合物とを“同時に”反応させてカルバメート化合物を製造する方法。

方法(x1-2)：アミン化合物(IIa)と尿素とを反応させてウレイド基を有する化合物を製造する工程(x1-2-1)；及び

工程(x1-2-1)で得られたウレイド基を有する化合物とヒドロキシ化合物とを反応させてカルバメート化合物を製造する工程(x1-2-2)；を含む方法。

【0785】

(1-1)方法(x1-1)

方法(x1-1)において、ヒドロキシ化合物の使用量(モル量)は、使用されるアミン化合物(IIa)のアミノ基のモル量に対して、化学量論比で、通常、1倍以上500倍以下であり、5倍以上200倍以下が好ましく、10倍以上150倍以下がより好ましく、10倍以上100倍以下がさらに好ましい。

【0786】

尿素の使用量(モル量)は、使用されるアミン化合物(IIa)のアミノ基のモル量に対して、化学量論比で、通常、1倍以上100倍以下であり、1倍以上10倍以下が好ましく、1倍以上3倍以下がより好ましく、1倍以上1.5倍以下がさらに好ましい。

【0787】

反応温度は、通常、100℃以上350℃以下であり、150℃以上300℃以下が好ましく、180℃以上280℃以下がより好ましく、200℃以上260℃以下がさらに好ましい。

【0788】

反応圧力は、通常、0.01kPa以上10MPa(絶対圧)であり、1kPa以上3MPa以下が好ましく、10kPa以上1MPa以下がより好ましく、101kPa以上0.5MPa以下がさらに好ましい。

【0789】

カルバメート化合物の収率を高めるためには、可能な限り、副生されるアンモニアを系外に除去しながら反応を行う必要がある。アンモニアを系外に除去する方法としては、反応蒸留法、不活性ガスによる方法、膜分離による方法、吸着分離による方法等が挙げられる。該反応において必要な場合は、溶媒や触媒を使用することができる。

【0790】

反応時間(連続反応の場合は滞留時間)は、通常、0.01時間以上100時間以下で実施され、0.1時間以上10時間以下が好ましく、0.2時間以上2時間以下がより好ましく、0.3時間以上1時間以下がさらに好ましい。方法(x1-1)の目的化合物であるカルバメート化合物の生成量によって決定することもできる。

【0791】

(1-2)方法(x1-2)

次に、方法(x1-2)における前記工程(x1-2-1)～工程(x1-2-2)について説明する。

【0792】

工程(x1-2-1)では、アミン化合物(IIa)と尿素とを反応させてウレイド基を有する化合物を製造する。

【0793】

工程(x1-2-1)において、前記一般式(III)で表される化合物のアミノ基の

10

20

30

40

50

数に対する尿素の数は、1～100倍の範囲である。中でも、1倍～10倍が好ましく、1倍～3倍がより好ましく、1倍～1.5倍がさらに好ましい。

【0794】

反応温度は、通常、30℃以上250℃以下であり、100℃以上200℃以下が好ましく、120℃以上200℃以下がより好ましく、130℃以上180℃以下がさらに好ましい。

【0795】

反応圧力は、通常、0.01kPa以上10MPa（絶対圧）であり、1kPa以上3MPa以下が好ましく、10kPa以上1MPa以下がより好ましく、50kPa以上0.5MPa以下がさらに好ましい。

【0796】

反応時間（連続法の場合は滞留時間）は、0.01時間以上100時間以下で実施され、0.1時間以上10時間以下が好ましく、0.2時間以上2時間以下がより好ましく、0.3時間以上1時間以下がさらに好ましい。ウレイド基を有する化合物が所望量生成していることを確認してから、反応を終了することもできる。

【0797】

工程（x1-2-1）において必要な場合は、触媒や溶媒を用いることができる。好ましくは、前記工程（a）で使用する芳香族ヒドロキシ化合物を溶媒として使用する。

【0798】

工程（x1-2-2）では、前記工程（x1-2-1）で得られたウレイド基を有する化合物と、ヒドロキシ化合物とを反応させて、カルバメート化合物を製造する。

【0799】

前記工程（x1-2-1）で反応溶媒として芳香族ヒドロキシ化合物を使用した場合は、前記工程（x1-2-1）で得られる反応液を使用して、そのまま前記工程（x1-2-2）を行うことができる。

【0800】

ヒドロキシ化合物の使用量（モル量）は、使用されるウレイド基を有する化合物のウレイド基のモル量に対して、化学量論比で、通常、1倍以上500倍以下であり、5倍以上200倍以下が好ましく、10倍以上150倍以下がより好ましく、10倍以上100倍以下がさらに好ましい。

【0801】

反応温度は、通常、100℃以上350℃以下であり、150℃以上300℃以下が好ましく、180℃以上280℃以下がより好ましく、200℃以上260℃以下がさらに好ましい。

【0802】

反応圧力は、通常、0.01kPa以上10MPa（絶対圧）であり、1kPa以上3MPa以下が好ましく、10kPa以上1MPa以下がより好ましく、101kPa以上0.5MPa以下がさらに好ましい。

【0803】

カルバメート化合物の収率を高めるためには、可能な限り、副生されるアンモニアを系外に除去しながら反応を行う必要がある。アンモニアを系外に除去する方法としては、反応蒸留法、不活性ガスによる方法、膜分離による方法、吸着分離による方法等が挙げられる。該反応において必要な場合は、溶媒や触媒を使用することができる。

【0804】

反応時間（連続反応の場合は滞留時間）は、通常、0.01時間以上100時間以下で実施され、0.1時間以上10時間以下が好ましく、0.2時間以上2時間以下がより好ましく、0.3時間以上1時間以下がさらに好ましい。工程（x1-2-2）の目的化合物であるカルバメート化合物の生成量によって決定することもできる。

【0805】

工程（x1-2-2）において、必要な場合は、溶媒や触媒を使用することができる。

10

20

30

40

50

【0806】

触媒としては、特に制限されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物と酸化物；ピリジン、メチルピリジン（異性体含む）、ジプロピルエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の複素環化合物や3級アミン類；酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化スズ、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル等の第3～14族の金属酸化物等が挙げられる。

【0807】

また、触媒の形状として、反応液に対して触媒が均一に相溶してもよく、或いは、不均一でもかまわない。

【0808】

触媒の使用量は、触媒のモル量が、使用するウレイド基を有する化合物のウレイド基のモル量に対して、化学量論比で、通常、0.001倍以上10倍以下となる量とする。これらの触媒は単独又は二種以上混合して使用することができる。

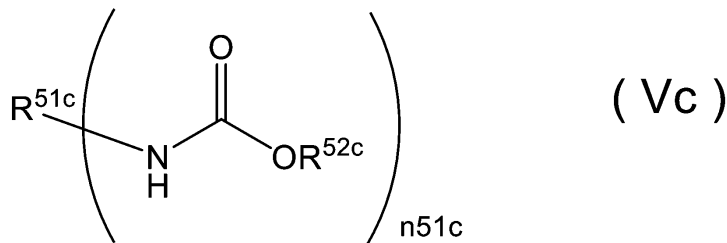
【0809】

(2) 工程(x2)

前記工程(x1)によって製造されるカルバメート化合物は、下記一般式(Vc)で表される化合物(以下、「カルバメート化合物(Vc)」と称する場合がある)である。

【0810】

【化71】



【0811】

(一般式(Vc)中、 R^{51c} は、 $n51c$ 価以上の有機基であり、関係式： $\text{R}^{51c} = \text{R}^{71a}$ を満たす。 R^{52c} は1価の有機基であり、ヒドロキシ化合物に由来する基である。なお、「ヒドロキシ化合物に由来する基」とは、ヒドロキシ化合物中のヒドロキシ基を除いた残基である。 $n51c$ は2以上8以下の整数であり、関係式： $n51c = n71a$ を満たす。)

【0812】

前記工程(x2)は、前記工程(x1)で製造されるカルバメート化合物(Vc)を熱分解反応に付して、イソシアネート化合物(VIIa)を含む成分を製造する工程である。

【0813】

工程(x2)は、大別して、下記方法(x2-1)と方法(x2-2)の2通りの方法で行うことができる。

方法(x2-1)：カルバメート化合物(Vc)を熱分解反応に付して、イソシアネート化合物(VIIa)を含む気相成分と、高沸点化合物と、を分離することで、イソシアネート化合物(VIIa)を含む成分を製造する方法。

方法(x2-2)：カルバメート化合物(Vc)を熱分解反応に付して、イソシアネート化合物(VIIa)を含む成分と、高沸点化合物と、を共に液相成分として回収し、回収した液からイソシアネート化合物(VIIa)を含む気相成分と、高沸点化合物と、を分離することで、イソシアネート化合物(VIIa)を製造する方法。

【0814】

方法（x 2 - 1）及び方法（x 2 - 2）において、適宜溶媒を用いて実施することができる。

【0815】

カルバメート化合物の熱分解を行う反応温度は、通常、100℃以上300℃以下の範囲である。反応圧力は、通常、20Pa以上 1×10^6 Pa以下の範囲で行われる。

【0816】

触媒は必ずしも必要ではないが、反応温度を低下させたり、反応を早期に完結させるために、触媒を使用してもよい。触媒としては、カルバメート化合物の質量に対して、0.01以上30質量%以下の、有機スズ化合物、銅族金属、亜鉛、鉄族金属の化合物等を用いることができる。

【0817】

反応時間（連続法の場合は滞留時間）は、目的の反応の進行を妨げない範囲で可能な限り短時間であることが好ましい。

【0818】

方法（x 2 - 1）において、前記工程（x 1）で得られる反応液に含まれるヒドロキシ化合物等を溶媒として用いることができる。また、方法（x 2 - 1）において、カルバメート化合物（V c）の熱分解反応は、具体的には、カルバメート化合物（V c）を含有する混合物を反応器（熱分解反応器と呼称する場合がある）に連続的に供給して、熱分解反応に付し、生成するイソシアネート化合物（V I I a）及びヒドロキシ化合物の一部を気相成分として、熱分解反応器から連続的に抜き出し、残りの液相成分として、熱分解反応器から連続的に抜き出す方法が採用される。

【0819】

方法（x 2 - 1）において用いられる熱分解反応器の形式に、特に制限はないが、気相成分を効率よく回収するために、好ましくは、公知の蒸留装置を使用する。蒸留装置を使用する該熱分解反応器の形式としては、例えば、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器のいずれかを含む反応器を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。本実施形態において使用される蒸留装置を使用する熱分解反応器としては、生成する低沸点成分（方法（x 2 - 1）においては、イソシアネート化合物（V I I a）及びヒドロキシ化合物）を気相に速やかに移動させられる気-液接触面積の大きな構造が好ましく、管状反応器を用いる方法がより好ましく、管状薄膜蒸発器、又は管状流下膜蒸発器を用いる方法がさらに好ましい。上記したように、該熱分解反応装置から化合物（V I I a）を含む気相成分を回収する観点から、前記熱分解反応装置が、上記した管型反応器と、前記気相成分及び前記液相成分を分離する分離槽からなることがさらに好ましい。

【0820】

方法（x 2 - 2）において、カルバメート化合物（V c）の熱分解反応は、具体的には、カルバメート化合物（V c）を含有する混合物を反応器（熱分解反応器と呼称する場合がある）に連続的に供給して、熱分解反応に付し、ヒドロキシ化合物を気相成分として、熱分解反応器から連続的に抜き出し、残りのイソシアネート化合物（V I I a）と高沸点化合物とを含む液相成分として熱分解反応器から連続的に抜き出す方法が採用される。

【0821】

カルバメート化合物（V c）の収率を高めるためには、可能な限り、副生されるヒドロキシ化合物を系外に除去しながら反応を行う必要がある。ヒドロキシ化合物を系外に除去する方法としては、反応蒸留法、不活性ガスによる方法、膜分離による方法、吸着分離による方法等が挙げられる。反応において必要な場合は、溶媒や触媒を使用することができる。

【0822】

方法（x 2 - 2）において用いられる熱分解反応器の形式に、特に制限はないが、気相成分を効率よく回収するために、好ましくは、公知の蒸留装置を使用する。蒸留装置を使

10

20

30

40

50

用する該熱分解反応器の形式としては、例えば、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器のいずれかを含む反応器を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。本実施形態において使用される蒸留装置を使用する該熱分解反応器としては、生成する低沸点成分（方法（x 2 - 2）においては、ヒドロキシ化合物）を気相に速やかに移動させ、及びカルバメート化合物（V c）との分離を効率的に実施可能な気-液接触面積の大きな構造が好ましく、管状薄膜蒸発器、又は管状流下膜蒸発器を用いる方法がより好ましく、蒸留塔、多段蒸留塔を用いる方法がさらに好ましい。

【0823】

熱分解反応器から連続的に抜き出されたイソシアネート化合物（V I I a）と高沸点化合物とを含有する混合物からイソシアネート化合物（V I I a）を分離する方法として、前記混合物を分離装置に連続的に供給して、イソシアネート化合物（V I I a）を気相成分として分離装置から連続的に抜き出し、高沸点化合物を含む残留液を液相成分として分離装置から連続的に抜き出す方法が採用される。分離装置の形式に、特に制限はないが、例えば、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器のいずれかを含む分離装置を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。

【0824】

上述したように、方法（X）においては、熱分解反応器から連続的に抜き出される、高沸点化合物を含む液相成分、或いは、イソシアネート化合物（V I I a）の蒸留工程において連続的に抜き出される、高沸点化合物を含む液相成分を、本実施形態の回収方法の原料となる高沸点化合物を含む液相成分として使用する。

【0825】

なお、ここでいう高沸点化合物の「高沸点」とは、絶対的な沸点を指しているものではなく、熱分解反応器から気相成分として抜き出される化合物、或いは、イソシアネート化合物（V I I a）の蒸留工程において気相成分として抜き出される化合物に対して、同条件で気相成分とならなかった化合物であることを表している。

【0826】

高沸点化合物には、上述したように、ビウレット基、アロファネート基、イソシアヌレート基、ウレア基、カルボジイミド基、ウレトニイミン基、イミノトリマー基等が含まれる場合が多い。また、方法（X）では、前記工程（x 1）において芳香族ヒドロキシ化合物を使用することで、高沸点化合物には、カルバメート基がフリース転位したフリース転位体、及びフリース転位体の環化物、オキシカルボニルカルバメート基が含まれる場合がある。前記工程（x 1）において尿素やN-無置換カルバミン酸を使用することで、高沸点化合物には、イソシアヌレート基やカルボジイミド基等が含まれる場合がある。中でも、尿素やN-無置換カルバミン酸を使用することで副生するイソシアヌレート基を有する高沸点化合物では、イソシアヌレート基の3つの窒素原子それぞれが、後述する一般式（V I I a）中の R^{71a} 又は水素原子と結合している、すなわち、上記式（I X - 2）中の3つの波線で示される結合先がそれぞれ後述する一般式（V I I a）中の R^{71a} 又は水素原子である場合がある。熱分解反応器から連続的に抜き出される液相成分には、カルバメート化合物（V c）や、前記工程（x 1）で使用したヒドロキシ化合物を含有する場合もある。方法（x 2 - 2）において分離装置から連続的に抜き出される液相成分には、イソシアネート化合物（V I I a）や、カルボジイミド基、ウレトニイミン基、イソシアヌレート基、イミノトリマー基を含有する場合もある。特に、溶媒に炭酸エステルを用いた熱分解にてイソシアネート化合物（V I I a）を製造する工程において副生される高沸点化合物は、オキシカルボニルカルバメート基を含む場合がある。

【0827】

液相成分は、本実施形態の回収方法において、液相成分と芳香族ヒドロキシ化合物と活性水素含有化合物と触媒との反応を行う反応器への移送の観点から、好ましくは150℃

10

20

30

40

50

における粘度が $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下のものが使用される。液相成分の粘度は、公知の測定器、例えば、細管式粘度計、落球式粘度計、回転式粘度計によって測定することができる。具体的には、例えば、窒素雰囲気下で該液相成分を所定の温度に加熱してB型粘度計を用いて測定することができる。液相成分が揮発成分を含み、 150°C における粘度測定が難しい場合は低温で粘度測定を行い、粘度の対数と測定温度（絶対温度）の逆数をプロットして 150°C における粘度を算出してもよい。

【0828】

（方法（Y））

方法（Y）は、アミン化合物（ II a ）とホスゲンを反応させ、脱塩化水素しながら前記イソシアネート化合物（ VII a ）を製造する工程（ $y1$ ）を含む方法である。アミン化合物（ II a ）とホスゲンとの反応は、溶液中で又は気相で行われ、カルバミン酸クロリドを生成し、該カルバミン酸クロリドを熱分解して、副生される塩化水素を分離することによりイソシアネート化合物（ VII a ）を製造する。カルバミン酸クロリドの生成と、カルバミン酸クロリドの熱分解は、別の工程で行ってもよく、同じ工程で同時に行ってもよい。

【0829】

ホスゲンは、溶媒との混合物として使用する。使用する溶媒は、ホスゲン、N-置換カルバミン酸クロリド、及び該N-置換カルバミン酸クロリドの分解物であるイソシアネートに対して不活性であれば特に限定されない。具体的には、ギ酸アミル、酢酸-n-ブチル、酢酸-n-アミル、酢酸メチルイソアミル、酢酸メトキシブチル、酢酸-2-エチルブチル、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、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、ステアリン酸ブチル、サリチル酸メチル、フタル酸ジメチル、安息香酸メチル等のエステル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ニトロベンゼン、ナフタレン、クロロナフタレン、ジクロロナフタレン等の芳香族系溶媒、及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0830】

液化したホスゲンは、そのままでも、再ガス化しても、反応に用いることができる。

【0831】

本実施形態において使用されるホスゲン以外の原料中の酸素濃度は、 $0.1\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましい。

【0832】

反応温度は、 10°C 以上 300°C 以下が好ましく、 30°C 以上 250°C 以下がより好ましく、 50°C 以上 200°C 以下がさらに好ましい。

【0833】

反応圧力は、減圧下、大気圧下、又は加圧下でもよい。

【0834】

反応溶媒は、上述したホスゲンを溶解するための溶媒と同様のものを使用することができる。中でも、上述したホスゲンを溶解するための溶媒と同種のものを使用することが好ましい。原料化合物や生成物の溶解性や取扱いの容易さを考慮すると、反応溶媒としては、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、又は酢酸イソアミルが好ましく使用される。

【0835】

反応装置は、特に制限がなく、公知の反応器が使用できる。例えば、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、蒸留塔、充填塔、薄膜蒸留器等、従来公知の反応器を適宜組み合わせて使用できる。

【0836】

方法（Y）において、イソシアネート化合物（ VII a ）を回収した後の液相成分を、本実施形態の回収方法の原料となる高沸点化合物を含む液相成分として使用する。なお、方法（Y）で得られた液相成分には、反応で用いた溶媒が含まれる場合もある。

【0837】

次いで、イソシアネート化合物（V I I a）の製造方法で用いられる各種原料について以下に詳細を説明する。なお、イソシアネート化合物（V I I a）の製造方法で用いられるアミン化合物としては、本実施形態の回収方法で回収されるアミン化合物として後述する「アミン化合物（I I a）」として例示されたものが好ましく用いられる。また、イソシアネート化合物（V I I a）の製造方法で用いられるヒドロキシ化合物としては、本実施形態の回収方法で回収されるヒドロキシ化合物として後述する「ヒドロキシ化合物」において例示されたものが好ましく用いられる。

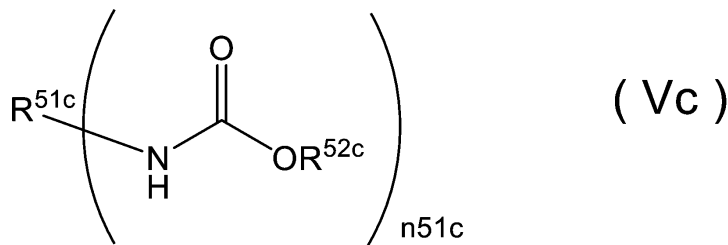
【0838】

（カルバメート化合物）

カルバメート化合物（V c）は、下記一般式（V c）で表される化合物である。

【0839】

【化72】



【0840】

（一般式（V c）中、 $\text{R}^{51\text{c}}$ は、 $n51\text{c}$ 価以上の有機基であり、関係式： $\text{R}^{51\text{c}} = \text{R}^{71\text{a}}$ を満たす。 $\text{R}^{52\text{c}}$ は1価の有機基であり、ヒドロキシ化合物に由来する基である。なお、「ヒドロキシ化合物に由来する基」とは、ヒドロキシ化合物中のヒドロキシ基を除いた残基である。 $n51\text{c}$ は2以上8以下の整数であり、関係式： $n51\text{c} = n71\text{a}$ を満たす。）

【0841】

（ $\text{R}^{51\text{c}}$ ）

$\text{R}^{51\text{c}}$ は、 $n51\text{c}$ 価の有機基であり、関係式： $\text{R}^{51\text{c}} = \text{R}^{71\text{a}}$ を満たす。すなわち、 $\text{R}^{51\text{c}}$ は、上記 $\text{R}^{71\text{a}}$ と同じである。

【0842】

中でも、 $\text{R}^{51\text{c}}$ としては、1以上4以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数1以上20以下の2価以上4価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数6以上20以下の2価以上3価以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

【0843】

また、 $\text{R}^{51\text{c}}$ として具体的には、上記式（I a-1）～（I a-24）のいずれかで表される基であることが好ましく、式（I a-1）、（I a-2）、（I a-3）、（I a-14）、（I a-18）、又は（I a-19）で表される基であることがより好ましい。

【0844】

（ $\text{R}^{52\text{c}}$ ）

$\text{R}^{52\text{c}}$ は1価の有機基であり、ヒドロキシ化合物から水酸基を除いた残基である。

【0845】

中でも、 $\text{R}^{52\text{c}}$ としては、酸素原子を含んでもよい、炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0846】

また、 $\text{R}^{52\text{c}}$ として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各

10

20

30

40

50

異性体)、ウンデシルフェニル基(各異性体)、ドデシルフェニル基(各異性体)、トリ
 デシルフェニル基(各異性体)、テトラデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルフェニ
 ル基(各異性体)、メチルエチルフェニル基(各異性体)、メチルプロピルフェニル基(
 各異性体)、メチルブチルフェニル基(各異性体)、メチルペンチルフェニル基(各異性
 体)、メチルヘキシルフェニル基(各異性体)、メチルヘプチルフェニル基(各異性体)
 、メチルオクチルフェニル基(各異性体)、メチルノニルフェニル基(各異性体)、メチ
 ルデシルフェニル基(各異性体)、メチルウンデシルフェニル基(各異性体)、メチルド
 デシルフェニル基(各異性体)、メチルトリデシルフェニル基(各異性体)、ジエチルフ
 ェニル基(各異性体)、エチルプロピルフェニル基(各異性体)、エチルブチルフェニル
 基(各異性体)、エチルペンチルフェニル基(各異性体)、エチルヘキシルフェニル基(
 各異性体)、エチルヘプチルフェニル基(各異性体)、エチルオクチルフェニル基(各異
 性体)、エチルノニルフェニル基(各異性体)、エチルデシルフェニル基(各異性体)、
 エチルウンデシルフェニル基(各異性体)、エチルドデシルフェニル基(各異性体)、ジ
 プロピルフェニル基(各異性体)、プロピルブチルフェニル基(各異性体)、プロピルペ
 ンチルフェニル基(各異性体)、プロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、プロピルヘ
 プチルフェニル基(各異性体)、プロピルオクチルフェニル基(各異性体)、プロピルノ
 ニルフェニル基(各異性体)、プロピルデシルフェニル基(各異性体)、プロピルウンデ
 シルフェニル基(各異性体)、ジブチルフェニル基(各異性体)、ブチルペンチルフェニ
 ル基(各異性体)、ブチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ブチルヘプチルフェニル基
 (各異性体)、ブチルオクチルフェニル基(各異性体)、ブチルノニルフェニル基(各異
 性体)、ブチルデシルフェニル基(各異性体)、ジペンチルフェニル基(各異性体)、ペ
 ンチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ペ
 ンチルオクチルフェニル基(各異性体)、ペンチルノニルフェニル基(各異性体)、ジヘ
 キシルフェニル基(各異性体)、ヘキシルヘプチルフェニル基(各異性体)、ヘキシルオ
 クチルフェニル基(各異性体)、ジヘプチルフェニル基(各異性体)、トリメチルフェニ
 ル基(各異性体)、ジメチルエチルフェニル基(各異性体)、ジメチルプロピルフェニル
 基(各異性体)、ジメチルブチルフェニル基(各異性体)、ジメチルペンチルフェニル基
 (各異性体)、ジメチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘプチルフェニル基
 (各異性体)、ジメチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジメチルノニルフェニル基(
 各異性体)、ジメチルデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルウンデシルフェニル基(
 各異性体)、ジメチルドデシルフェニル基(各異性体)、トリエチルフェニル基(各異性
 体)、ジエチルメチルフェニル基(各異性体)、ジエチルプロピルフェニル基(各異性体
)、ジエチルブチルフェニル基(各異性体)、ジエチルペンチルフェニル基(各異性体)
 、ジエチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘプチルフェニル基(各異性体)
 、ジエチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジエチルノニルフェニル基(各異性体)、
 ジエチルデシルフェニル基(各異性体)、トリプロピルフェニル基(各異性体)、ジプロ
 ピルメチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルエチルフェニル基(各異性体)、ジプロ
 ピルブチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルペンチルフェニル基(各異性体)、ジプロ
 ピルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、
 ジプロピルオクチルフェニル基(各異性体)、トリブチルフェニル基(各異性体)、ジブ
 チルメチルフェニル基(各異性体)、ジブチルエチルフェニル基(各異性体)、ジブチル
 プロピルフェニル基(各異性体)、ジブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジブチル
 ヘキシルフェニル基(各異性体)、メトキシフェニル基(各異性体)、又はエトキシフェ
 ニル基(各異性体)が好ましい。また、フェニル基、メトキシフェニル基(各異性体)、
 又はエトキシフェニル基(各異性体)がより好ましい。

【0847】

(n51c)

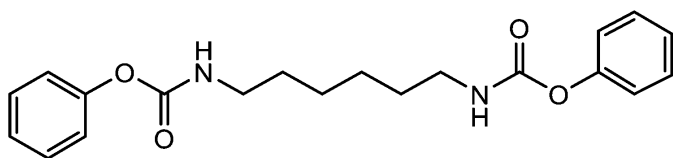
n51cは、カルバメート基の数を表し、関係式： $n51c = n71a$ を満たす。すな
 わち、n51cは、上記n71aと同じである。n51cは、2以上8以下の整数であり
 、2以上4以下の整数が好ましく、2以上3以下の整数がより好ましい。

【 0 8 4 8 】

好ましいカルバメート化合物（V c）としては、例えば、下記式（V c－1）～（V c－4）で表される化合物等が挙げられる。

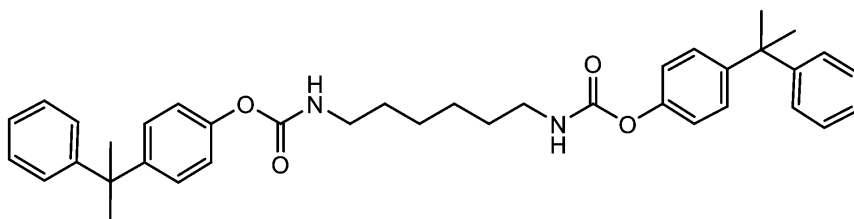
【 0 8 4 9 】

【化 7 3】

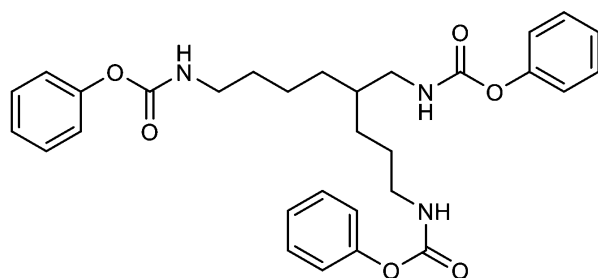


(V c－1)

10

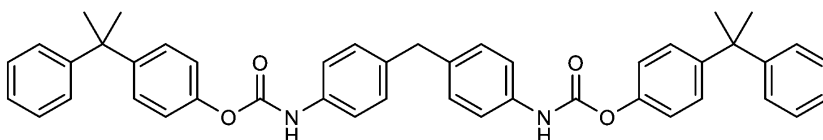


(V c－2)



(V c－3)

20



(V c－4)

30

【 0 8 5 0 】

(炭酸誘導体)

炭酸誘導体としては、尿素、N－無置換カルバミン酸エステル、炭酸エステル等が挙げられる。

【 0 8 5 1 】

N－無置換カルバミン酸エステルとしては、N－無置換カルバミン酸エチル、N－無置換カルバミン酸ブチル、N－無置換カルバミン酸ヘキシル、N－無置換カルバミン酸オクチル、N－無置換カルバミン酸フェニル等が好ましく用いられる。なお、「N－無置換」とは $\text{H}_2\text{N}-\text{COOR}$ （Rは炭化水素基）であることを指し、窒素原子に結合している1つの水素原子が炭化水素基に置換された構造 $\text{R}'-\text{NH}-\text{COOR}$ （R、R'は、各々独立に炭化水素基を表す）との違いを明確にするために使用している。

40

【 0 8 5 2 】

炭酸エステルとしては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジブチル、炭酸ジヘキシル、炭酸ジオクチル、炭酸ジフェニル、炭酸ジ（メチルフェニル）等が好ましく用いられる。

【 0 8 5 3 】

これらの炭酸誘導体の中でも、尿素が好ましい。

【 0 8 5 4 】

<ヒドロキシ化合物>

本実施形態の回収方法において回収されるヒドロキシ化合物は、下記一般式（V I c）

50

で表される化合物（以下、「ヒドロキシ化合物（V I c）」と称する場合がある）が好ましく使用される。ヒドロキシ化合物は、上述したように、イソシアネート化合物（V I I a）の製造原料ともいえる。また、本実施形態の回収方法において、工程（a 1）において用いられる芳香族ヒドロキシ化合物としては、後述するヒドロキシ化合物のうち、芳香族基を有するヒドロキシ化合物が好ましく使用される。

【0855】

【化74】



10

【0856】

（一般式（V I c）中、 R^{61c} は、1価の1価の有機基である。）

【0857】

【 R^{61c} 】

R^{61c} は、1価の有機基であり、酸素原子を含んでもよい、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0858】

R^{61c} における脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基（各異性体）、ブチル基（各異性体）、ペンチル基（各異性体）、ヘキシル基（各異性体）、ヘプチル基（各異性体）、オクチル基（各異性体）、ノニル基（各異性体）、デシル基（各異性体）、ウンデシル基（各異性体）、ドデシル基（各異性体）、トリデシル基（各異性体）、テトラデシル基（各異性体）、ペンタデシル基（各異性体）、ヘキサデシル基（各異性体）、ヘプタデシル基（各異性体）、オクタデシル基（各異性体）、ノナデシル基（各異性体）、エイコシル基（各異性体）のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基等が挙げられる。

20

【0859】

R^{61c} における酸素原子を含んでもよい脂肪族炭化水素基としては、例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基（各異性体）、メトキシプロピル基（各異性体）、メトキシブチル基（各異性体）、メトキシペンチル基（各異性体）、メトキシヘキシル基（各異性体）、メトキシヘプチル基（各異性体）、メトキシオクチル基（各異性体）、メトキシノニル基（各異性体）、メトキシデシル基（各異性体）、メトキシウンデシル基（各異性体）、メトキシドデシル基（各異性体）、メトキシトリデシル基（各異性体）、メトキシテトラデシル基（各異性体）、メトキシペンタデシル基（各異性体）、メトキシヘキサデシル基（各異性体）、メトキシヘプタデシル基（各異性体）、メトキシオクタデシル基（各異性体）、メトキシノナデシル基（各異性体）、エトキシメチル基、エトキシエチル基（各異性体）、エトキシプロピル基（各異性体）、エトキシブチル基（各異性体）、エトキシペンチル基（各異性体）、エトキシヘキシル基（各異性体）、エトキシヘプチル基（各異性体）、エトキシオクチル基（各異性体）、エトキシノニル基（各異性体）、エトキシデシル基（各異性体）、エトキシウンデシル基（各異性体）、エトキシドデシル基（各異性体）、エトキシトリデシル基（各異性体）、エトキシテトラデシル基（各異性体）、エトキシペンタデシル基（各異性体）、エトキシヘキサデシル基（各異性体）、エトキシヘプタデシル基（各異性体）、エトキシオクタデシル基（各異性体）、プロピルオキシメチル基（各異性体）、プロピルオキシエチル基（各異性体）、プロピルオキシプロピル基（各異性体）、プロピルオキシブチル基（各異性体）、プロピルオキシペンチル基（各異性体）、プロピルオキシヘキシル基（各異性体）、プロピルオキシヘプチル基（各異性体）、プロピルオキシオクチル基（各異性体）、プロピルオキシノニル基（各異性体）、プロピルオキシデシル基（各異性体）、プロピルオキシウンデシル基（各異性体）、プロピルオキシドデシル基（各異性体）、プロピルオキシトリデシル基（各異性体）、プロピルオキシテトラデシル基（各異性体）、プロピルオキシペンタデシル基（各異性体）、プロピル

30

40

50

オキシヘキサデシル基（各異性体）、プロピルオキシヘプタデシル基（各異性体）、ブチ
 ルオキシメチル基（各異性体）、ブチルオキシエチル基（各異性体）、ブチルオキシプロ
 ピル基（各異性体）、ブチルオキシブチル基（各異性体）、ブチルオキシペンチル基（各
 異性体）、ブチルオキシヘキシル基（各異性体）、ブチルオキシヘプチル基（各異性体）
 、ブチルオキシオクチル基（各異性体）、ブチルオキシノニル基（各異性体）、ブチルオ
 キシデシル基（各異性体）、ブチルオキシウンデシル基（各異性体）、ブチルオキシドデ
 シル基（各異性体）、ブチルオキシトリデシル基（各異性体）、ブチルオキシテトラデシ
 ル基（各異性体）、ブチルオキシペンタデシル基（各異性体）、ブチルオキシヘキサデシ
 ル基（各異性体）、ペンチルオキシメチル基（各異性体）、ペンチルオキシエチル基（各
 異性体）、ペンチルオキシプロピル基（各異性体）、ペンチルオキシブチル基（各異性体）
 、ペンチルオキシペンチル基（各異性体）、ペンチルオキシヘキシル基（各異性体）、
 ペンチルオキシヘプチル基（各異性体）、ペンチルオキシオクチル基（各異性体）、ペン
 チルオキシノニル基（各異性体）、ペンチルオキシデシル基（各異性体）、ペンチルオキ
 シウンデシル基（各異性体）、ペンチルオキシドデシル基（各異性体）、ペンチルオキシ
 トリデシル基（各異性体）、ペンチルオキシテトラデシル基（各異性体）、ペンチルオキ
 シペンタデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシメチル基（各異性体）、ヘキシルオキシ
 エチル基（各異性体）、ヘキシルオキシプロピル基（各異性体）、ヘキシルオキシブチル
 基（各異性体）、ヘキシルオキシペンチル基（各異性体）、ヘキシルオキシヘキシル基（
 各異性体）、ヘキシルオキシヘプチル基（各異性体）、ヘキシルオキシオクチル基（各異
 性体）、ヘキシルオキシノニル基（各異性体）、ヘキシルオキシデシル基（各異性体）、
 ヘキシルオキシウンデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシドデシル基（各異性体）、ヘ
 キシルオキシトリデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシテトラデシル基（各異性体）、
 ヘプチルオキシメチル基（各異性体）、ヘプチルオキシエチル基（各異性体）、ヘプチル
 オキシプロピル基（各異性体）、ヘプチルオキシブチル基（各異性体）、ヘプチルオキシ
 ペンチル基（各異性体）、ヘプチルオキシヘキシル基（各異性体）、ヘプチルオキシヘ
 プチル基（各異性体）、ヘプチルオキシオクチル基（各異性体）、ヘプチルオキシノニル
 基（各異性体）、ヘプチルオキシデシル基（各異性体）、ヘプチルオキシウンデシル基（各
 異性体）、ヘプチルオキシドデシル基（各異性体）、ヘプチルオキシトリデシル基（各異
 性体）オクチルオキシメチル基（各異性体）、オクチルオキシエチル基（各異性体）、オ
 クチルオキシプロピル基（各異性体）、オクチルオキシブチル基（各異性体）、オクチル
 オキシペンチル基（各異性体）、オクチルオキシヘキシル基（各異性体）、オクチルオキ
 シヘプチル基（各異性体）、オクチルオキシオクチル基（各異性体）、オクチルオキシノ
 ニル基（各異性体）、オクチルオキシデシル基（各異性体）、オクチルオキシウンデシル
 基（各異性体）、オクチルオキシドデシル基（各異性体）、ノニルオキシメチル基（各異
 性体）、ノニルオキシエチル基（各異性体）、ノニルオキシプロピル基（各異性体）、ノ
 ニルオキシブチル基（各異性体）、ノニルオキシペンチル基（各異性体）、ノニルオキシ
 ヘキシル基（各異性体）、ノニルオキシヘプチル基（各異性体）、ノニルオキシオクチル
 基（各異性体）、ノニルオキシノニル基（各異性体）、ノニルオキシデシル基（各異性
 体）、ノニルオキシウンデシル基（各異性体）、デシルオキシメチル基（各異性体）、デシ
 ルオキシエチル基（各異性体）、デシルオキシプロピル基（各異性体）、デシルオキシブ
 チル基（各異性体）、デシルオキシペンチル基（各異性体）、デシルオキシヘキシル基（
 各異性体）、デシルオキシヘプチル基（各異性体）、デシルオキシオクチル基（各異性
 体）、デシルオキシノニル基（各異性体）、デシルオキシデシル基（各異性体）、ウンデシ
 ルオキシメチル基（各異性体）、ウンデシルオキシエチル基（各異性体）、ウンデシルオ
 キシプロピル基（各異性体）、ウンデシルオキシブチル基（各異性体）、ウンデシルオキ
 シペンチル基（各異性体）、ウンデシルオキシヘキシル基（各異性体）、ウンデシルオキ
 シヘプチル基（各異性体）、ウンデシルオキシオクチル基（各異性体）、ウンデシルオキ
 シノニル基（各異性体）、ドデシルオキシメチル基（各異性体）、ドデシルオキシエチル
 基（各異性体）、ドデシルオキシプロピル基（各異性体）、ドデシルオキシブチル基（各
 異性体）、ドデシルオキシペンチル基（各異性体）、ドデシルオキシヘキシル基（各異性

10

20

30

40

50

体)、ドデシルオキシヘプチル基(各異性体)、ドデシルデシルオキシオクチル基(各異性体)、トリデシルオキシメチル基(各異性体)、トリデシルオキシエチル基(各異性体)、トリデシルオキシプロピル基(各異性体)、トリデシルオキシブチル基(各異性体)、トリデシルオキシペンチル基(各異性体)、トリデシルオキシヘキシル基(各異性体)、トリデシルオキシヘプチル基(各異性体)、テトラデシルオキシメチル基(各異性体)、テトラデシルオキシエチル基(各異性体)、テトラデシルオキシプロピル基(各異性体)、テトラデシルオキシブチル基(各異性体)、テトラデシルオキシペンチル基(各異性体)、テトラデシルオキシヘキシル基(各異性体)、ペンタデシルオキシメチル基、ペンタデシルオキシエチル基(各異性体)、ペンタデシルオキシプロピル基(各異性体)、ペンタデシルオキシブチル基(各異性体)、ペンタデシルオキシペンチル基(各異性体)、ヘキサデシルオキシメチル基(各異性体)、ヘキサデシルオキシエチル基(各異性体)、ヘキサデシルオキシプロピル基(各異性体)、ヘキサデシルオキシブチル基(各異性体)、ヘプタデシルオキシメチル基(各異性体)、ヘプタデシルオキシエチル基(各異性体)、ヘプタデシルオキシプロピル基(各異性体)、オクタデシルオキシメチル基(各異性体)、オクタデシルオキシエチル基(各異性体)等のアルコキシアルキル基等が挙げられる。

【0860】

R^{61c}における芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基等のアリール基；メチルフェニル基(各異性体)、エチルフェニル基(各異性体)、プロピルフェニル基(各異性体)、ブチルフェニル基(各異性体)、ペンチルフェニル基(各異性体)、ヘキシルフェニル基(各異性体)、ヘプチルフェニル基(各異性体)、オクチルフェニル基(各異性体)、ノニルフェニル基(各異性体)、デシルフェニル基(各異性体)、ウンデシルフェニル基(各異性体)、ドデシルフェニル基(各異性体)、トリデシルフェニル基(各異性体)、テトラデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルフェニル基(各異性体)、メチルエチルフェニル基(各異性体)、メチルプロピルフェニル基(各異性体)、メチルブチルフェニル基(各異性体)、メチルペンチルフェニル基(各異性体)、メチルヘキシルフェニル基(各異性体)、メチルヘプチルフェニル基(各異性体)、メチルオクチルフェニル基(各異性体)、メチルノニルフェニル基(各異性体)、メチルデシルフェニル基(各異性体)、メチルウンデシルフェニル基(各異性体)、メチルドデシルフェニル基(各異性体)、メチルトリデシルフェニル基(各異性体)、ジエチルフェニル基(各異性体)、エチルプロピルフェニル基(各異性体)、エチルブチルフェニル基(各異性体)、エチルペンチルフェニル基(各異性体)、エチルヘキシルフェニル基(各異性体)、エチルヘプチルフェニル基(各異性体)、エチルオクチルフェニル基(各異性体)、エチルノニルフェニル基(各異性体)、エチルデシルフェニル基(各異性体)、エチルウンデシルフェニル基(各異性体)、エチルドデシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルフェニル基(各異性体)、プロピルブチルフェニル基(各異性体)、プロピルペンチルフェニル基(各異性体)、プロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、プロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、プロピルオクチルフェニル基(各異性体)、プロピルノニルフェニル基(各異性体)、プロピルデシルフェニル基(各異性体)、プロピルウンデシルフェニル基(各異性体)、ジブチルフェニル基(各異性体)、ブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ブチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ブチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ブチルオクチルフェニル基(各異性体)、ブチルノニルフェニル基(各異性体)、ブチルデシルフェニル基(各異性体)、ジペンチルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ペンチルオクチルフェニル基(各異性体)、ペンチルノニルフェニル基(各異性体)、ジヘキシルフェニル基(各異性体)、ヘキシルヘプチルフェニル基(各異性体)、ヘキシルオクチルフェニル基(各異性体)、ジヘプチルフェニル基(各異性体)、トリメチルフェニル基(各異性体)、ジメチルエチルフェニル基(各異性体)、ジメチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジメチルブチルフェニル基(各異性体)、ジメチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジメチルオクチルフェニル基(各異性

体)、ジメチルノニルフェニル基(各異性体)、ジメチルデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルウンデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルドデシルフェニル基(各異性体)、トリエチルフェニル基(各異性体)、ジエチルメチルフェニル基(各異性体)、ジエチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジエチルブチルフェニル基(各異性体)、ジエチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジエチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジエチルノニルフェニル基(各異性体)、ジエチルデシルフェニル基(各異性体)、トリプロピルフェニル基(各異性体)、ジプロピルメチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルエチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルブチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルペンチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルオクチルフェニル基(各異性体)、トリブチルフェニル基(各異性体)、ジブチルメチルフェニル基(各異性体)、ジブチルエチルフェニル基(各異性体)、ジブチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジブチルヘキシルフェニル基(各異性体)等のアルキル基を置換基として有するアリール基等が挙げられる。

【0861】

R^{61c}における酸素原子を含んでもよい芳香族炭化水素基としては、例えば、メトキシフェニル基(各異性体)、エトキシフェニル基(各異性体)等のアルコキシアリール基等が挙げられる。

【0862】

中でも、R^{61c}としては、芳香族基であることが好ましく、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、メチルフェニル基(各異性体)、エチルフェニル基(各異性体)、プロピルフェニル基(各異性体)、ブチルフェニル基(各異性体)、ペンチルフェニル基(各異性体)、ヘキシルフェニル基(各異性体)、ヘプチルフェニル基(各異性体)、オクチルフェニル基(各異性体)、ノニルフェニル基(各異性体)、デシルフェニル基(各異性体)、ウンデシルフェニル基(各異性体)、ドデシルフェニル基(各異性体)、トリデシルフェニル基(各異性体)、テトラデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルフェニル基(各異性体)、メチルエチルフェニル基(各異性体)、メチルプロピルフェニル基(各異性体)、メチルブチルフェニル基(各異性体)、メチルペンチルフェニル基(各異性体)、メチルヘキシルフェニル基(各異性体)、メチルヘプチルフェニル基(各異性体)、メチルオクチルフェニル基(各異性体)、メチルノニルフェニル基(各異性体)、メチルデシルフェニル基(各異性体)、メチルウンデシルフェニル基(各異性体)、メチルドデシルフェニル基(各異性体)、メチルトリデシルフェニル基(各異性体)、ジエチルフェニル基(各異性体)、エチルプロピルフェニル基(各異性体)、エチルブチルフェニル基(各異性体)、エチルペンチルフェニル基(各異性体)、エチルヘキシルフェニル基(各異性体)、エチルヘプチルフェニル基(各異性体)、エチルオクチルフェニル基(各異性体)、エチルノニルフェニル基(各異性体)、エチルデシルフェニル基(各異性体)、エチルウンデシルフェニル基(各異性体)、エチルドデシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルフェニル基(各異性体)、プロピルブチルフェニル基(各異性体)、プロピルペンチルフェニル基(各異性体)、プロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、プロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、プロピルオクチルフェニル基(各異性体)、プロピルノニルフェニル基(各異性体)、プロピルデシルフェニル基(各異性体)、プロピルウンデシルフェニル基(各異性体)、ジブチルフェニル基(各異性体)、ブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ブチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ブチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ブチルオクチルフェニル基(各異性体)、ブチルノニルフェニル基(各異性体)、ブチルデシルフェニル基(各異性体)、ジペンチルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ペンチルオクチルフェニル基(各異性体)、ペンチルノニルフェニル基(各異性体)、ジヘキシルフェニル基(各異性体)、ヘキシルヘプチルフェニル基(各異性体)、ヘキシルオクチルフェニル基(各異性体)、ジヘプチルフェニル基(各異

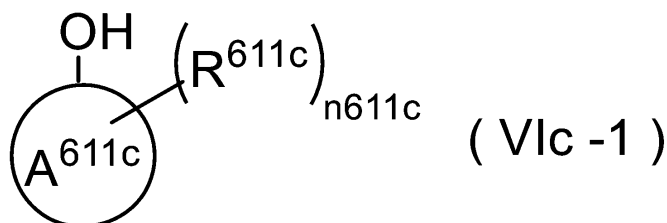
性体)、トリメチルフェニル基(各異性体)、ジメチルエチルフェニル基(各異性体)、ジメチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジメチルブチルフェニル基(各異性体)、ジメチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジメチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジメチルノニルフェニル基(各異性体)、ジメチルデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルウンデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルドデシルフェニル基(各異性体)、トリエチルフェニル基(各異性体)、ジエチルメチルフェニル基(各異性体)、ジエチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジエチルブチルフェニル基(各異性体)、ジエチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジエチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジエチルノニルフェニル基(各異性体)、ジエチルデシルフェニル基(各異性体)、トリプロピルフェニル基(各異性体)、ジプロピルメチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルエチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルブチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルペンチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルオクチルフェニル基(各異性体)、トリブチルフェニル基(各異性体)、ジブチルメチルフェニル基(各異性体)、ジブチルエチルフェニル基(各異性体)、ジブチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジブチルヘキシルフェニル基(各異性体)、メトキシフェニル基(各異性体)、又はエトキシフェニル基(各異性体)がより好ましい。また、フェニル基、メトキシフェニル基(各異性体)、又はエトキシフェニル基(各異性体)がさらに好ましい。

【0863】

好ましいヒドロキシ化合物(VIc)としては、例えば、エタノール、1-ブタノール、下記一般式(VIc-1)で表される芳香族ヒドロキシ化合物(以下、「芳香族ヒドロキシ化合物(VIc-1)」と称する場合がある)等が挙げられる。

【0864】

【化75】



【0865】

(一般式(VIc-1)中、環A^{611c}は、炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素環である。R^{611c}は水素原子、炭素数1以上20以下のアルキル基、炭素数1以上20以下のアルコキシ基、炭素数6以上20以下のアリール基、炭素数6以上20以下のアリールオキシ基、炭素数7以上20以下のアラルキル基、炭素数7以上20以下のアラルキルオキシ基、又はヒドロキシ基である。R^{611c}は、環A^{611c}と結合して環構造を形成してもよい。また、n^{611c}は1以上10以下の整数である。)

【0866】

(R^{611c})

R^{611c}における炭素数1以上20以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基(各異性体)、ブチル基(各異性体)、ペンチル基(各異性体)、ヘキシル基(各異性体)、ヘプチル基(各異性体)、オクチル基(各異性体)、ノニル基(各異性体)、デシル基(各異性体)、ドデシル基(各異性体)、オクタデシル基(各異性体)等が挙げられる。

【0867】

R^{611c}における炭素数1以上20以下のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基(各異性体)、ブチルオキシ基(各異性体)、ペンチルオキ

シ基（各異性体）、ヘキシルオキシ基（各異性体）、ヘプチルオキシ基（各異性体）、オクチルオキシ基（各異性体）、ノニルオキシ基（各異性体）、デシルオキシ基（各異性体）、ドデシルオキシ基（各異性体）、オクタデシルオキシ基（各異性体）等が挙げられる。

【0868】

R^{611c}における炭素数6以上20以下のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0869】

R^{611c}における置換基としてアルキル基を有するアリール基としては、例えば、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ピフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、ジエチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルフェニル基（各異性体）、ジブチルフェニル基（各異性体）、ジペンチルフェニル基（各異性体）、ジヘキシルフェニル基（各異性体）、ジヘプチルフェニル基（各異性体）、ターフェニル基（各異性体）、トリメチルフェニル基（各異性体）、トリエチルフェニル基（各異性体）、トリプロピルフェニル基（各異性体）、トリブチルフェニル基（各異性体）等が挙げられる。

【0870】

R^{611c}における炭素数6以上20以下のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、メチルフェノキシ基（各異性体）、エチルフェノキシ基（各異性体）、プロピルフェノキシ基（各異性体）、ブチルフェノキシ基（各異性体）、ペンチルフェノキシ基（各異性体）、ヘキシルフェノキシ基（各異性体）、ヘプチルフェノキシ基（各異性体）、オクチルフェノキシ基（各異性体）、ノニルフェノキシ基（各異性体）、デシルフェノキシ基（各異性体）、フェニルフェノキシ基（各異性体）、ジメチルフェノキシ基（各異性体）、ジエチルフェノキシ基（各異性体）、ジプロピルフェノキシ基（各異性体）、ジブチルフェノキシ基（各異性体）、ジペンチルフェノキシ基（各異性体）、ジヘキシルフェノキシ基（各異性体）、ジヘプチルフェノキシ基（各異性体）、ジフェニルフェノキシ基（各異性体）、トリメチルフェノキシ基（各異性体）、トリエチルフェノキシ基（各異性体）、トリプロピルフェノキシ基（各異性体）、トリブチルフェノキシ基（各異性体）等が挙げられる。

【0871】

R^{611c}における炭素数7以上20以下のアラルキル基としては、例えば、フェニルメチル基、フェニルエチル基（各異性体）、フェニルプロピル基（各異性体）、フェニルブチル基（各異性体）、フェニルペンチル基（各異性体）、フェニルヘキシル基（各異性体）、フェニルヘプチル基（各異性体）、フェニルオクチル基（各異性体）、フェニルノニル基（各異性体）等が挙げられる。

【0872】

R^{611c}における炭素数7以上20以下のアラルキルオキシ基としては、例えば、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基（各異性体）、フェニルプロピルオキシ基（各異性体）、フェニルブチルオキシ基（各異性体）、フェニルペンチルオキシ基（各異性体）、フェニルヘキシルオキシ基（各異性体）、フェニルヘプチルオキシ基（各異性体）、フェニルオクチルオキシ基（各異性体）、フェニルノニルオキシ基（各異性体）等が挙げられる。

【0873】

(A^{611c})

環A^{611c}は、炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素環である。環A^{611c}は、単環であってもよく、多環であってもよく、縮合環であってもよい。

【0874】

環A^{611c}として具体的は、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フ

10

20

30

40

50

エンアントレン環、ナフタセン環、クリセン環、ピレン環、トリフェニレン環、ペンタレン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ビフェニレン環、アセナフチレン環、アセアントリレン環、アセフェナントリレン環等が挙げられる。中でも、環 A^{611c}としては、ベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

【0875】

また、これらの環は、上記 R^{611c}以外の置換基を有していてもよい。R^{611c}以外の置換基としては、R^{611c}において例示されたものと同じものが挙げられる。R^{611c}と R^{611c}以外の置換基は、異なる官能基からなる。

【0876】

(n^{611c})

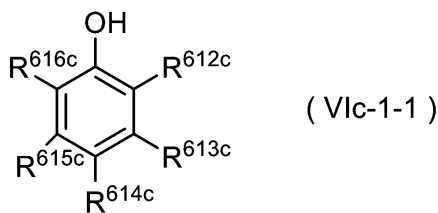
n^{611c}は、置換基 R^{611c}の数を示し、1以上10以下の整数である。

【0877】

一般式 (V I c-1) において、環 A^{611c}がベンゼン環である化合物としては、例えば、下記一般式 (V I c-1-1) で表される化合物 (以下、「芳香族ヒドロキシ化合物 (V I c-1-1)」と称する場合がある) 等が挙げられる。

【0878】

【化76】



【0879】

(一般式 (V I c-1-1) 中、R^{612c}、R^{613c}、R^{614c}、R^{615c}、及び R^{616c}はそれぞれ独立に、上記 R^{611c}と同じである。)

【0880】

中でも、R^{612c}、R^{613c}、R^{614c}、R^{615c}、及び R^{616c}の少なくとも1つが水素原子であることが好ましく、また、R^{612c}、R^{613c}、R^{614c}、R^{615c}、及び R^{616c}の全てが水素原子であることがより好ましい。

【0881】

好ましい芳香族ヒドロキシ化合物 (V I c-1-1) としては、例えば、フェノール、2-エチルフェノール、2-プロピルフェノール (各異性体)、2-ブチルフェノール (各異性体)、2-ペンチルフェノール (各異性体)、2-ヘキシルフェノール (各異性体)、2-ヘプチルフェノール (各異性体)、2-フェニルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,4-ジエチルフェノール、2,6-ジエチルフェノール、2,4-ジプロピルフェノール (各異性体)、2,6-ジプロピルフェノール (各異性体)、2,4-ジブチルフェノール (各異性体)、2,4-ジペンチルフェノール (各異性体)、2,4-ジヘキシルフェノール (各異性体)、2,4-ジヘプチルフェノール (各異性体)、2-メチル-6-エチルフェノール、2-メチル-6-プロピルフェノール (各異性体)、2-メチル-6-ブチルフェノール (各異性体)、2-メチル-6-ペンチルフェノール (各異性体)、2-エチル-6-プロピルフェノール (各異性体)、2-エチル-6-ブチルフェノール (各異性体)、2-エチル-6-ペンチルフェノール (各異性体)、2-プロピル-6-ブチルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-メチルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-プロピルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-ブチルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-ペンチルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-ヘキシルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-ヘプチルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-オクチルフェノール (各異性体)、2-エチル-4-フェニル

10

20

30

40

50

50

50

4-クミル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-メチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2, 4-ジプロピル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4, 6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-エチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-ペンチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-ヘキシル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-ヘプチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-オクチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-フェニル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-クミル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2, 4-ジクミルフェノール、メトキシフェノール（各異性体）、エトキシフェノール（各異性体）等が挙げられる。これらの中でも、フェノール、メトキシフェノール（各異性体）、又はエトキシフェノール（各異性体）が好ましい。

10

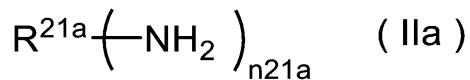
【0882】

<アミン化合物（IIa）>

本実施形態の回収方法において回収されるアミン化合物（IIa）は、下記一般式（IIa）で表される化合物である。アミン化合物（IIa）は、上述したように、イソシアネート化合物（VIIa）の製造原料ともいえる。

【0883】

【化77】



20

【0884】

（一般式（IIa）中、 R^{21a} は、 $n21a$ 個の有機基であり、関係式： $R^{21a} = R^{71a}$ を満たす。 $n21a$ は2以上8以下の整数であり、関係式： $n21a = n71a$ を満たす。）

【0885】

【 R^{21a} 】

R^{21a} は、 $n21a$ 個の有機基であり、関係式： $R^{21a} = R^{71a}$ を満たす。すなわち、 R^{21a} は、上記 R^{71a} と同じである。

30

【0886】

中でも、 R^{21a} としては、1以上4以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数1以上20以下の2個以上4個以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数6以上20以下の2個以上3個以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

【0887】

また、 R^{21a} として具体的には、上記式（Ia-1）～（Ia-24）のいずれかで表される基であることが好ましく、式（Ia-1）、（Ia-2）、（Ia-3）、（Ia-14）、（Ia-18）、又は（Ia-19）で表される基であることがより好ましい。

【0888】

【 $n21a$ 】

$n21a$ は、アミノ基の数を表し、2以上8以下の整数であり、関係式： $n21a = n71a$ を満たす。すなわち、 $n21a$ は、上記 $n71a$ と同じである。 $n21a$ は、2以上8以下の整数であり、2以上6以下の整数が好ましく、2以上5以下の整数がより好ましく、3以上4以下の整数がさらに好ましい。

40

【0889】

R^{21a} が脂肪族炭化水素基である場合に、アミン化合物（IIa）として具体的には、例えば、脂肪族ジアミン類、脂肪族トリアミン類、置換された環式脂肪族ポリアミン類等が挙げられる。

【0890】

脂肪族ジアミン類としては、例えば、エチレンジアミン、ジアミノプロパン（各異性体

50

)、ジアミノブタン(各異性体)、ジアミノペンタン(各異性体)、ジアミノヘキサン(各異性体)、ジアミノデカン(各異性体)等が挙げられる。

【0891】

脂肪族トリアミン類としては、例えば、トリアミノヘキサン(各異性体)、トリアミノナン(各異性体)、トリアミノデカン(各異性体)、4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミン等が挙げられる。

【0892】

置換された環式脂肪族ポリアミン類としては、例えば、ジアミノシクロブタン(各異性体)、ジアミノシクロヘキサン(各異性体)、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(シス及び/又はトランス体)、メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、トリアミノシクロヘキサン(各異性体)等が挙げられる。

【0893】

R^{21a} が芳香族基である場合に、アミン化合物(IIa)として具体的には、例えば、芳香族ジアミン類、芳香族トリアミン類等が挙げられる。

【0894】

芳香族ジアミン類としては、例えば、ジアミノベンゼン(各異性体)、ジアミノトルエン(各異性体)、メチレンジアニリン(各異性体)、ジアミノメシチレン(各異性体)、ジアミノビフェニル(各異性体)、ジアミノジベンジル(各異性体)、ビス(アミノフェニル)プロパン(各異性体)、ビス(アミノフェニル)エーテル(各異性体)、ビス(アミノフェノキシエタン)(各異性体)、ジアミノキシレン(各異性体)、ジアミノアニソール(各異性体)、ジアミノフェネトール(各異性体)、ジアミノナフタレン(各異性体)、ジアミノ-メチルベンゼン(各異性体)、ジアミノ-メチルピリジン(各異性体)、ジアミノ-メチルナフタレン(各異性体)、ジアミノ-ジフェニルメタン(各異性体)等が挙げられる。

【0895】

芳香族トリアミン類としては、例えば、トリアミノベンゼン(各異性体)、メタントリイルトリアニリン(各異性体)等が挙げられる。

【0896】

R^{21a} における脂肪族炭化水素基又は芳香族基が1以上4以下のエステル基を有する場合に、アミン化合物(IIa)として具体的には、例えば、アクリル酸-2-アミノエチルエステル、2-メチル-アクリル酸-2-アミノエチルエステル、アクリル酸-2-アミノプロピルエステル、2-メチル-アクリル酸-2-アミノプロピルエステル、アクリル酸-3-アミノプロピルエステル、2-メチル-アクリル酸-3-アミノプロピルエステル、アクリル酸-4-アミノブチルエステル、2-メチル-アクリル酸-4-アミノブチルエステル、アクリル酸-5-アミノペンチルエステル、2-メチル-アクリル酸-5-アミノペンチルエステル、アクリル酸-6-アミノヘキシルエステル、2-メチル-アクリル酸-6-アミノヘキシルエステル、アクリル酸-8-アミノオクチルエステル、2-メチル-アクリル酸-8-アミノオクチルエステル、アクリル酸-10-アミノデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-10-アミノデシルエステル、アクリル酸-11-アミノンデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-11-アミノンデシルエステル、アクリル酸-12-アミノドデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-12-アミノドデシルエステル、リジンメチルエステルジアミン、リジンエチルエステルジアミン、2-アミノエチル-2, 5-ジアミノペンタノエート、2-アミノエチル-2, 6-ジアミノヘキサノエート、ビス(2-アミノエチル)-2-アミノブタンジオエート、ビス(2-アミノエチル)-2-アミノペンタンジオエート、トリス(2-アミノエチル)ヘキサン-1, 3, 6-トリカルボキシレート等が挙げられる。

【0897】

好ましいアミン化合物(IIa)としては、例えば、ジアミノペンタン(各異性体)、ジアミノヘキサン(各異性体)、4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミン、リジンエチルエステルジアミン、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（シス及び／又はトランス体）、メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、トリアミノシクロヘキサン（各異性体）、ジアミノトルエン（各異性体）、メチレンジアニリン（各異性体）、トリアミノベンゼン（各異性体）、メタントリイルトリアニリン（各異性体）等が挙げられる。

【0898】

《イソシアネート組成物》

本実施形態のイソシアネート組成物は、イソシアネート化合物と、

下記一般式（I）で表されるカルボニル化合物（以下、「カルボニル化合物（I）」と称する場合がある）と、

【0899】

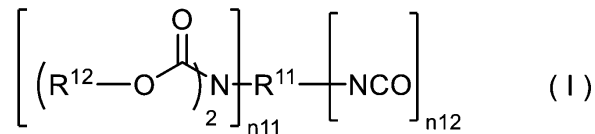
前記イソシアネート化合物のイソシアネート基の一部が、イソシアヌレート基、カルボジイミド基、ウレトンイミン基、及びアロファネート基からなる群より選ばれる1種以上の官能基に変換された、イソシアネート化合物の変性物と、を含む。

【0900】

前記イソシアネート化合物と前記カルボニル化合物は異なる化合物である。

【0901】

【化78】



【0902】

（一般式（I）中、 R^{11} は $(n11 + n12)$ 価の有機基であり、 R^{12} は1価の有機基である。 $n11$ は1以上8以下の整数であり、 $n12$ は0以上7以下の整数であり、 $n11$ と $n12$ の和は2以上8以下の整数である。）

【0903】

カルボニル化合物（I）及びイソシアネート化合物の変性物は、後述するカルバメート化合物を熱分解反応してイソシアネート化合物を生成する際に副生する副生成物である。

【0904】

本実施形態のイソシアネート組成物において、カルボニル化合物（I）が、イソシアネート化合物の変性物の良溶媒として働き、且つ、カルボニル化合物（I）が末端封止剤として働き、イソシアネート化合物の変性物の高分子量化を抑制することで、カルバメート化合物の熱分解反応によるイソシアネート化合物の生成系における固形物生成や液粘度上昇を抑えることができる。

【0905】

また、カルボニル化合物（I）は、イソシアネート化合物よりも沸点が高く、且つ、イソシアネート化合物の変性物よりも架橋点が少ないことから、イソシアネート化合物の精製時においても溶媒として働くことができる。或いは、カルボジイミド基等の官能基に結合し、イソシアネートの変性物同士が結合して高分子量化することを防ぐ。これらの作用により、イソシアネート化合物の精製時における運転性を良化させ、イソシアネート化合物を高収率で回収することを可能とする。

【0906】

本実施形態のイソシアネート組成物において、 $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値が0.001以上8.0以下であり、0.01以上7.8以下が好ましく、0.1以上7.5以下がより好ましく、1.0以上7.0以下がさらに好ましく、2.0以上6.5以下が特に好ましい。上記値が上記上限値以下であることで、ホスゲンを使用せずにイソシアネート化合物を製造す

10

20

30

40

50

る際、特に後述する熱分解工程及び精製工程において、副生成物の装置への固着を防ぎ、イソシアネート化合物の収率を向上することができる。一方、上記下限値以上であることで、カルボニル化合物の使用量を抑えることができ、原料コストを抑制することができる。

【0907】

上記値は、 $^1\text{H-NMR}$ 、液体クロマトグラフィー、及びガスクロマトグラフィーを組み合わせ、イソシアヌレート基、カルボジイミド基、ウレトニイミン基、アロファネート基、及びカルボニル化合物の各モル量を測定した後、上記式に測定値を代入することで、算出することができる。上記分析の詳細な条件は、実施例に記載の条件を採用することができる。

【0908】

本実施形態のイソシアネート組成物において、イソシアネート組成物の総質量に対して、イソシアネート化合物の含有量は、1質量%以上99質量%以下が好ましく、5質量%以上99質量%以下がより好ましく、10質量%以上99質量%以下がさらに好ましく、30質量%以上99質量%以下がさらに好ましく、50質量%以上99質量%以下がよりさらに好ましく、70質量%以上99質量%以下が特に好ましい。

【0909】

本実施形態のイソシアネート組成物において、イソシアネート組成物の総質量に対して、カルボニル化合物（I）及びイソシアネート化合物の変性物の合計含有量は、1質量%以上99質量%以下が好ましく、1質量%以上95質量%以下がより好ましく、1質量%以上90質量%以下がさらに好ましく、1質量%以上70質量%以下がさらに好ましく、1質量%以上50質量%以下がよりさらに好ましく、1質量%以上30質量%以下が特に好ましい。

【0910】

本実施形態のイソシアネート組成物において、イソシアネート組成物の総質量に対して、カルボニル化合物（I）の含有量は、1質量%以上99質量%以下が好ましく、3質量%以上95質量%以下がより好ましく、5質量%以上90質量%以下がさらに好ましく、7質量%以上80質量%以下がさらに好ましく、10質量%以上70質量%以下がよりさらに好ましく、10質量%以上60質量%以下が特に好ましい。

【0911】

本実施形態のイソシアネート組成物の上記各化合物の含有量は、例えば、 $^1\text{H-NMR}$ 液体クロマトグラフィー、及びガスクロマトグラフィー分析を組み合わせることで算出することができる。上記分析の詳細な条件は、実施例に記載の条件を採用することができる。

【0912】

本実施形態のイソシアネート組成物は、上記構成を有することで、ホスゲンを使用せずにイソシアネート化合物を製造する際に、副生成物の装置への固着を防ぎ、イソシアネート化合物の収率を向上することができる。

【0913】

本実施形態のイソシアネート組成物に含まれる各構成成分について以下に詳細を説明する。

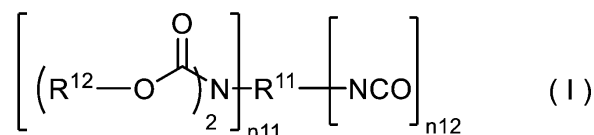
【0914】

<カルボニル化合物（I）>

カルボニル化合物（I）は、下記一般式（I）で表される化合物である。

【0915】

【化79】



【0916】

(一般式 (I) 中、 R^{11} は $(n_{11} + n_{12})$ 価の有機基であり、 R^{12} は 1 価の有機基である。 n_{11} は 1 以上 8 以下の整数であり、 n_{12} は 0 以上 7 以下の整数であり、 n_{11} と n_{12} の和は 2 以上 8 以下の整数である。)

【0917】

【 R^{11} 】

R^{11} は $(n_{11} + n_{12})$ 価の有機基、すなわち、2 価以上 8 価以下の有機基である。中でも、 R^{11} としては、1 以上 4 以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数 1 以上 20 以下の 2 価以上 4 価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数 6 以上 20 以下の 2 価以上 3 価以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

【0918】

R^{11} における脂肪族炭化水素基としては、アルキレン基若しくはアルカントリイル基、シクロアルキル基、シクロアルキレン基若しくはシクロアルカントリイル基、又は、前記アルキル基、前記アルキレン基若しくは前記アルカントリイル基と、前記シクロアルキル基、前記シクロアルキレン基若しくは前記シクロアルカントリイル基とから構成される基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基若しくはアルカントリイル基、シクロアルキレン基若しくはシクロアルカントリイル基、又は、前記アルキレン基若しくは前記アルカントリイル基と、前記シクロアルキル基、前記シクロアルキレン基若しくは前記シクロアルカントリイル基とから構成される基がより好ましい。

【0919】

直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ペンチレン基、 n -ヘキシレン基、デカメチレン基等が挙げられる。

【0920】

シクロアルキレン基としては、例えば、シクロブチレン基、シクロヘキレン基等が挙げられる。

【0921】

直鎖状又は分岐鎖状アルカントリイル基としては、例えば、ヘキサントリイル基、ノナントリイル基、デカントリイル基等が挙げられる。

【0922】

シクロアルカントリイル基としては、例えば、シクロプロパントリイル基、シクロブタントリイル基、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基等が挙げられる。

【0923】

R^{11} における芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の炭素数 6 以上 13 以下の芳香環を有する基が好ましい。置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アラキル基等が挙げられる。芳香環としては、芳香族炭化水素環であってもよく、複素芳香族環であってもよく、具体的には、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環等が挙げられる。

【0924】

R^{11} における脂肪族炭化水素基又は芳香族基が 1 以上 4 以下のエステル基を有する場合に、 R^{11} としては、アミノ酸のカルボキシ基とヒドロキシ化合物とを反応させて得られるエステル基を有するアミン化合物の末端の第 1 級アミノ基を除いた基であることが好ましい。

【0925】

ここでいうエステル基を有するアミン化合物として具体的には、例えば、アクリル酸-2-アミノエチルエステル、2-メチル-アクリル酸-2-アミノエチルエステル、アクリル酸-2-アミノプロピルエステル、2-メチル-アクリル酸-2-アミノプロピルエステル、アクリル酸-3-アミノプロピルエステル、2-メチル-アクリル酸-3-アミノプロピルエステル、アクリル酸-4-アミノブチルエステル、2-メチル-アクリル酸-4-アミノブチルエステル、アクリル酸-5-アミノペンチルエステル、2-メチル-アクリル酸-5-アミノペンチルエステル、アクリル酸-6-アミノヘキシルエステル、

10

20

30

40

50

2-メチル-アクリル酸-6-アミノヘキシルエステル、アクリル酸-8-アミノクチルエステル、2-メチル-アクリル酸-8-アミノクチルエステル、アクリル酸-10-アミノデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-10-アミノデシルエステル、アクリル酸-11-アミノンデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-11-アミノンデシルエステル、アクリル酸-12-アミノドデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-12-アミノドデシルエステル、リジンメチルエステルジアミン、リジンエチルエステルジアミン、2-アミノエチル-2,5-ジアミノペンタノエート、2-アミノエチル-2,6-ジアミノヘキサノエート、ビス(2-アミノエチル)-2-アミノブタンジオエート、ビス(2-アミノエチル)-2-アミノペンタンジオエート、トリス(2-アミノエチル)ヘキサン-1,3,6-トリカルボキシレート等が挙げられる。

10

【0926】

エステル基を有するアミン化合物の製造に用いられるアミノ酸としては、例えば、リジン、アラニン、アルギニン、アスパラギン、グルタミン、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、オルニチン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、バリンが挙げられる。中でも、アミノ酸としては、リジン、アルギニン、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、又はオルニチンが好ましく、リジン、アルギニン、グリシン、アスパラギン酸、又はグルタミン酸がより好ましい。

【0927】

エステル基を有するアミン化合物の製造に用いられるヒドロキシ化合物としては、アルコール類及び芳香族ヒドロキシ化合物類が挙げられる。

20

【0928】

アルコール類としては、例えば、メチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、水添ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、エタノールアミン、プロパノールアミン(1-アミノ-2-プロパノール)、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、1-アミノ-2-ブタノール等が挙げられる。

30

【0929】

芳香族ヒドロキシ化合物としては、例えば、フェノール(石炭酸)、2-メトキシフェノール、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、モチール、ナフトール等のモノフェノール類、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ピロガロール、フロログルシン等の多価フェノール類が挙げられる。

【0930】

R^{11} における脂肪族炭化水素基又は芳香族基が1以上4以下の窒素原子を有する場合には、 R^{11} としては、脂肪族炭化水素基又は芳香族基の末端以外に2級若しくは3級アミンを1以上4以下有するアミン化合物から末端のアミノ基を除いた有機基であることが好ましい。ここでいう脂肪族炭化水素基又は芳香族基の末端以外に2級若しくは3級アミンを1以上4以下有するアミン化合物として具体的には、例えば、2-(ジメチルアミノ)エチレンアミン、2-(ジエチルアミノ)エチレンアミン、2-(ジイソプロピルアミノ)エチレンアミン、2-(シクロヘキシルアミノ)エチレンアミン、3-(シクロヘキシルアミノ)プロピルアミン、3-(ジエチルアミノ)プロピルアミン、3-(ジメチルアミノ)プロピルアミン、ジエチレントリアミン、ジイソプロピルトリアミン、ビス-(3-アミノプロピル)メチレンアミン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルアミン、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、1-(3-アミノプロピル)イ

40

50

ミダゾール、トリスアミノエチルアミン、トリスアミノプロピルアミン等が挙げられる。中でも、アミン化合物としては、3級アミンを1以上2以下末端以外に有し、且つ、脂肪族炭化水素基又は芳香族基を有するアミン化合物であることが好ましく、3級アミンを1つ末端以外に有し、且つ、脂肪族炭化水素基又は芳香族基を有するアミン化合物であることがより好ましい。

【0931】

中でも、 R^{11} としては、下記式(Ia-1)～(Ia-24)のいずれかで表される基であることが好ましく、式(Ia-1)、(Ia-2)、(Ia-3)、(Ia-14)、(Ia-18)、又は(Ia-19)で表される基であることがより好ましい。なお、各式において、波線は結合手を示す。

【0932】

10

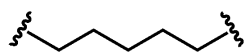
20

30

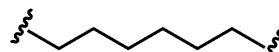
40

50

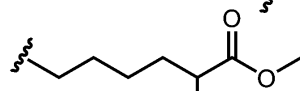
【化 8 0】



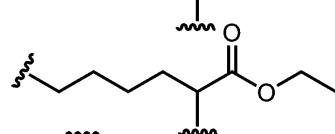
(Ia-1)



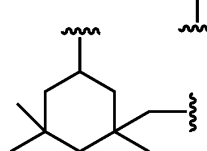
(Ia-2)



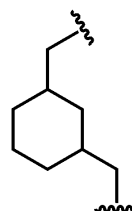
(Ia-3)



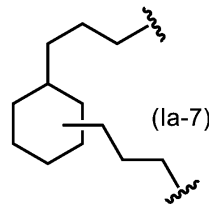
(Ia-4)



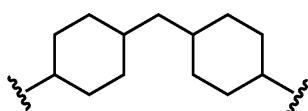
(Ia-5)



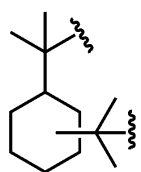
(Ia-6)



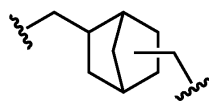
(Ia-7)



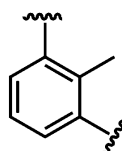
(Ia-8)



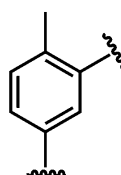
(Ia-9)



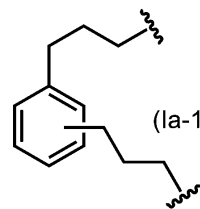
(Ia-10)



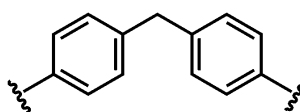
(Ia-11)



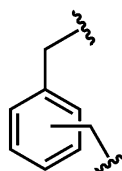
(Ia-12)



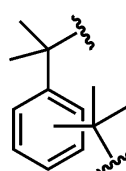
(Ia-13)



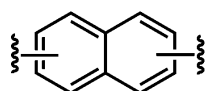
(Ia-14)



(Ia-15)



(Ia-16)



(Ia-17)

【 0 9 3 3】

10

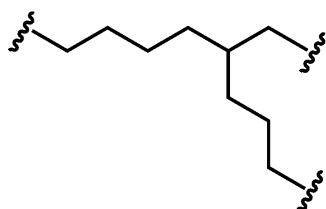
20

30

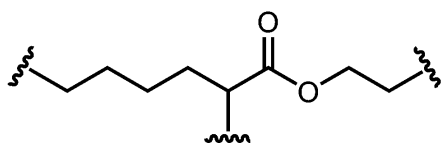
40

50

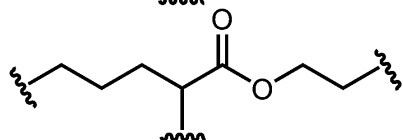
【化 8 1】



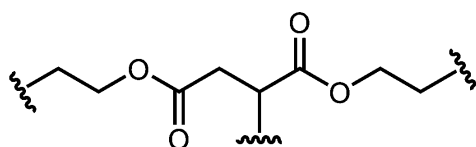
(Ia-18)



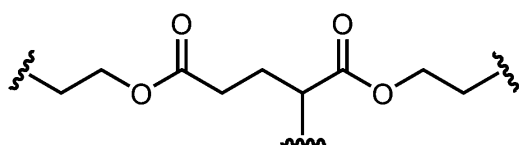
(Ia-19)



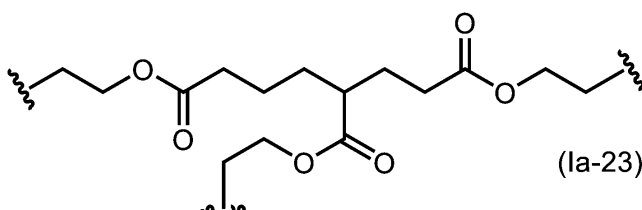
(Ia-20)



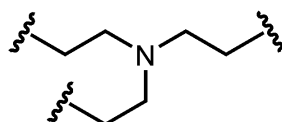
(Ia-21)



(Ia-22)



(Ia-23)



(Ia-24)

【0934】

[R¹²]

R¹²は1価の有機基であり、酸素原子を含んでもよい、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0935】

R¹²における脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基（各異性体）、ブチル基（各異性体）、ペンチル基（各異性体）、ヘキシル基（各異性体）、ヘプチル基（各異性体）、オクチル基（各異性体）、ノニル基（各異性体）、デシル基（各異性体）、ウンデシル基（各異性体）、ドデシル基（各異性体）、トリデシル基（各異性体）、テトラデシル基（各異性体）、ペンタデシル基（各異性体）、ヘキサデシル基（各異性体）、ヘプタデシル基（各異性体）、オクタデシル基（各異性体）、ノナデシル（各異性体）、エイコシル基（各異性体）のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘ

10

20

30

40

50

キシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等のシクロアルキル基等が挙げられる。

【0936】

R¹²における酸素原子を含んでもよい脂肪族炭化水素基としては、例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基（各異性体）、メトキシプロピル基（各異性体）、メトキシブチル基（各異性体）、メトキシペンチル基（各異性体）、メトキシヘキシル基（各異性体）、メトキシヘプチル基（各異性体）、メトキシオクチル基（各異性体）、メトキシノニル基（各異性体）、メトキシデシル基（各異性体）、メトキシウンデシル基（各異性体）、メトキシドデシル基（各異性体）、メトキシトリデシル基（各異性体）、メトキシテトラデシル基（各異性体）、メトキシペンタデシル基（各異性体）、メトキシヘキサデシル基（各異性体）、メトキシヘプタデシル基（各異性体）、メトキシオクタデシル基（各異性体）、メトキシノナデシル基（各異性体）、エトキシメチル基、エトキシエチル基（各異性体）、エトキシプロピル基（各異性体）、エトキシブチル基（各異性体）、エトキシペンチル基（各異性体）、エトキシヘキシル基（各異性体）、エトキシヘプチル基（各異性体）、エトキシオクチル基（各異性体）、エトキシノニル基（各異性体）、エトキシデシル基（各異性体）、エトキシウンデシル基（各異性体）、エトキシドデシル基（各異性体）、エトキシトリデシル基（各異性体）、エトキシテトラデシル基（各異性体）、エトキシペンタデシル基（各異性体）、エトキシヘキサデシル基（各異性体）、エトキシヘプタデシル基（各異性体）、エトキシオクタデシル基（各異性体）、プロピルオキシメチル基（各異性体）、プロピルオキシエチル基（各異性体）、プロピルオキシプロピル基（各異性体）、プロピルオキシブチル基（各異性体）、プロピルオキシペンチル基（各異性体）、プロピルオキシヘキシル基（各異性体）、プロピルオキシヘプチル基（各異性体）、プロピルオキシオクチル基（各異性体）、プロピルオキシノニル基（各異性体）、プロピルオキシデシル基（各異性体）、プロピルオキシウンデシル基（各異性体）、プロピルオキシドデシル基（各異性体）、プロピルオキシトリデシル基（各異性体）、プロピルオキシテトラデシル基（各異性体）、プロピルオキシペンタデシル基（各異性体）、プロピルオキシヘキサデシル基（各異性体）、プロピルオキシヘプタデシル基（各異性体）、ブチルオキシメチル基（各異性体）、ブチルオキシエチル基（各異性体）、ブチルオキシプロピル基（各異性体）、ブチルオキシブチル基（各異性体）、ブチルオキシペンチル基（各異性体）、ブチルオキシヘキシル基（各異性体）、ブチルオキシヘプチル基（各異性体）、ブチルオキシオクチル基（各異性体）、ブチルオキシノニル基（各異性体）、ブチルオキシデシル基（各異性体）、ブチルオキシウンデシル基（各異性体）、ブチルオキシドデシル基（各異性体）、ブチルオキシトリデシル基（各異性体）、ブチルオキシテトラデシル基（各異性体）、ブチルオキシペンタデシル基（各異性体）、ブチルオキシヘキサデシル基（各異性体）、ペンチルオキシメチル基（各異性体）、ペンチルオキシエチル基（各異性体）、ペンチルオキシプロピル基（各異性体）、ペンチルオキシブチル基（各異性体）、ペンチルオキシペンチル基（各異性体）、ペンチルオキシヘキシル基（各異性体）、ペンチルオキシヘプチル基（各異性体）、ペンチルオキシオクチル基（各異性体）、ペンチルオキシノニル基（各異性体）、ペンチルオキシデシル基（各異性体）、ペンチルオキシウンデシル基（各異性体）、ペンチルオキシドデシル基（各異性体）、ペンチルオキシトリデシル基（各異性体）、ペンチルオキシテトラデシル基（各異性体）、ペンチルオキシペンタデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシメチル基（各異性体）、ヘキシルオキシエチル基（各異性体）、ヘキシルオキシプロピル基（各異性体）、ヘキシルオキシブチル基（各異性体）、ヘキシルオキシペンチル基（各異性体）、ヘキシルオキシヘキシル基（各異性体）、ヘキシルオキシヘプチル基（各異性体）、ヘキシルオキシオクチル基（各異性体）、ヘキシルオキシノニル基（各異性体）、ヘキシルオキシデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシウンデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシドデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシトリデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシテトラデシル基（各異性体）、ヘプチルオキシメチル基（各異性体）、ヘプチルオキシエチル基（各異性体）、ヘプチルオキシプロピル基（各異性体）、ヘプチルオキシブチル基（各異性体）、ヘプチルオキシ

10

20

30

40

50

ペンチル基（各異性体）、ヘプチルオキシヘキシル基（各異性体）、ヘプチルオキシヘブ
 チル基（各異性体）、ヘプチルオキシオクチル基（各異性体）、ヘプチルオキシノニル基
 （各異性体）、ヘプチルオキシデシル基（各異性体）、ヘプチルオキシウンデシル基（各
 異性体）、ヘプチルオキシドデシル基（各異性体）、ヘプチルオキシトリデシル基（各異
 性体）オクチルオキシメチル基（各異性体）、オクチルオキシエチル基（各異性体）、オ
 クチルオキシプロピル基（各異性体）、オクチルオキシブチル基（各異性体）、オクチル
 オキシペンチル基（各異性体）、オクチルオキシヘキシル基（各異性体）、オクチルオキ
 シヘプチル基（各異性体）、オクチルオキシオクチル基（各異性体）、オクチルオキシノ
 ニル基（各異性体）、オクチルオキシデシル基（各異性体）、オクチルオキシウンデシル
 基（各異性体）、オクチルオキシドデシル基（各異性体）、ノニルオキシメチル基（各異
 性体）、ノニルオキシエチル基（各異性体）、ノニルオキシプロピル基（各異性体）、ノ
 ニルオキシブチル基（各異性体）、ノニルオキシペンチル基（各異性体）、ノニルオキシ
 ヘキシル基（各異性体）、ノニルオキシヘプチル基（各異性体）、ノニルオキシオクチル
 基（各異性体）、ノニルオキシノニル基（各異性体）、ノニルオキシデシル基（各異性
 体）、ノニルオキシウンデシル基（各異性体）、デシルオキシメチル基（各異性体）、デシ
 ルオキシエチル基（各異性体）、デシルオキシプロピル基（各異性体）、デシルオキシブ
 チル基（各異性体）、デシルオキシペンチル基（各異性体）、デシルオキシヘキシル基（
 各異性体）、デシルオキシヘプチル基（各異性体）、デシルオキシオクチル基（各異性
 体）、デシルオキシノニル基（各異性体）、デシルオキシデシル基（各異性体）、ウンデシ
 ルオキシメチル基（各異性体）、ウンデシルオキシエチル基（各異性体）、ウンデシルオ
 キシプロピル基（各異性体）、ウンデシルオキシブチル基（各異性体）、ウンデシルオキ
 シペンチル基（各異性体）、ウンデシルオキシヘキシル基（各異性体）、ウンデシルオキ
 シヘプチル基（各異性体）、ウンデシルオキシオクチル基（各異性体）、ウンデシルオキ
 シノニル基（各異性体）、ドデシルオキシメチル基（各異性体）、ドデシルオキシエチル
 基（各異性体）、ドデシルオキシプロピル基（各異性体）、ドデシルオキシブチル基（各
 異性体）、ドデシルオキシペンチル基（各異性体）、ドデシルオキシヘキシル基（各異
 性体）、ドデシルオキシヘプチル基（各異性体）、ドデシルオキシオクチル基（各異
 性体）、トリデシルオキシメチル基（各異性体）、トリデシルオキシエチル基（各異性
 体）、トリデシルオキシプロピル基（各異性体）、トリデシルオキシブチル基（各異性
 体）、トリデシルオキシペンチル基（各異性体）、トリデシルオキシヘキシル基（各異性
 体）、トリデシルオキシヘプチル基（各異性体）、テトラデシルオキシメチル基（各異性
 体）、テトラデシルオキシエチル基（各異性体）、テトラデシルオキシプロピル基（各異
 性体）、テトラデシルオキシブチル基（各異性体）、テトラデシルオキシペンチル基（各異
 性体）、テトラデシルオキシヘキシル基（各異性体）、ペンタデシルオキシメチル基、ペン
 タデシルオキシエチル基（各異性体）、ペンタデシルオキシプロピル基（各異性体）、ペ
 ンタデシルオキシブチル基（各異性体）、ペンタデシルオキシペンチル基（各異性体）、
 ヘキサデシルオキシメチル基（各異性体）、ヘキサデシルオキシエチル基（各異性体）、
 ヘキサデシルオキシプロピル基（各異性体）、ヘキサデシルオキシブチル基（各異性
 体）、ヘプタデシルオキシメチル基（各異性体）、ヘプタデシルオキシエチル基（各異
 性体）、ヘプタデシルオキシプロピル基（各異性体）、オクタデシルオキシメチル基（各異
 性体）、オクタデシルオキシエチル基（各異性体）等のアルコキシアシル基等が挙げられる。

【0937】

R^{12} における芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アント
 リル基、ピレニル基、フェナントリル基等のアリール基；メチルフェニル基（各異性体）
 、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基
 （各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘ
 プチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（
 各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ウンデシルフェニル基（各異性体）、ドデ
 シルフェニル基（各異性体）、トリデシルフェニル基（各異性体）、テトラデシルフェニ
 ル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、メチルエチルフェニル基（各異性

10

20

30

40

50

体)、メチルプロピルフェニル基(各異性体)、メチルブチルフェニル基(各異性体)、メチルペンチルフェニル基(各異性体)、メチルヘキシルフェニル基(各異性体)、メチルヘプチルフェニル基(各異性体)、メチルオクチルフェニル基(各異性体)、メチルノニルフェニル基(各異性体)、メチルデシルフェニル基(各異性体)、メチルウンデシルフェニル基(各異性体)、メチルドデシルフェニル基(各異性体)、メチルトリデシルフェニル基(各異性体)、ジエチルフェニル基(各異性体)、エチルプロピルフェニル基(各異性体)、エチルブチルフェニル基(各異性体)、エチルペンチルフェニル基(各異性体)、エチルヘキシルフェニル基(各異性体)、エチルヘプチルフェニル基(各異性体)、エチルオクチルフェニル基(各異性体)、エチルノニルフェニル基(各異性体)、エチルデシルフェニル基(各異性体)、エチルウンデシルフェニル基(各異性体)、エチルドデシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルフェニル基(各異性体)、プロピルブチルフェニル基(各異性体)、プロピルペンチルフェニル基(各異性体)、プロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、プロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、プロピルオクチルフェニル基(各異性体)、プロピルノニルフェニル基(各異性体)、プロピルデシルフェニル基(各異性体)、プロピルウンデシルフェニル基(各異性体)、ジブチルフェニル基(各異性体)、ブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ブチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ブチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ブチルオクチルフェニル基(各異性体)、ブチルノニルフェニル基(各異性体)、ブチルデシルフェニル基(各異性体)、ジペンチルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ペンチルオクチルフェニル基(各異性体)、ペンチルノニルフェニル基(各異性体)、ジヘキシルフェニル基(各異性体)、ヘキシルヘプチルフェニル基(各異性体)、ヘキシルオクチルフェニル基(各異性体)、ジヘプチルフェニル基(各異性体)、トリメチルフェニル基(各異性体)、ジメチルエチルフェニル基(各異性体)、ジメチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジメチルブチルフェニル基(各異性体)、ジメチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジメチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジメチルノニルフェニル基(各異性体)、ジメチルデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルウンデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルドデシルフェニル基(各異性体)、トリエチルフェニル基(各異性体)、ジエチルメチルフェニル基(各異性体)、ジエチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジエチルブチルフェニル基(各異性体)、ジエチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジエチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジエチルノニルフェニル基(各異性体)、ジエチルデシルフェニル基(各異性体)、トリプロピルフェニル基(各異性体)、ジプロピルメチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルエチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルブチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルペンチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルオクチルフェニル基(各異性体)、トリブチルフェニル基(各異性体)、ジブチルメチルフェニル基(各異性体)、ジブチルエチルフェニル基(各異性体)、ジブチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジブチルヘキシルフェニル基(各異性体)等のアルキル基を置換基として有するアリール基等が挙げられる。

【0938】

R^{12} における酸素原子を含んでもよい芳香族炭化水素基としては、例えば、メトキシフェニル基(各異性体)、エトキシフェニル基(各異性体)等のアルコキシアリール基等が挙げられる。

【0939】

中でも、 R^{12} としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、メチルフェニル基(各異性体)、エチルフェニル基(各異性体)、プロピルフェニル基(各異性体)、ブチルフェニル基(各異性体)、ペンチルフェニル基(各異性体)、ヘキシルフェニル基(各異性体)、ヘプチルフェニル基(各異性体)、オクチル

10

20

30

40

50

フェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ウンデシルフェニル基（各異性体）、ドデシルフェニル基（各異性体）、トリデシルフェニル基（各異性体）、テトラデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、メチルエチルフェニル基（各異性体）、メチルプロピルフェニル基（各異性体）、メチルブチルフェニル基（各異性体）、メチルペンチルフェニル基（各異性体）、メチルヘキシルフェニル基（各異性体）、メチルヘプチルフェニル基（各異性体）、メチルオクチルフェニル基（各異性体）、メチルノニルフェニル基（各異性体）、メチルデシルフェニル基（各異性体）、メチルウンデシルフェニル基（各異性体）、メチルドデシルフェニル基（各異性体）、メチルトリデシルフェニル基（各異性体）、ジエチルフェニル基（各異性体）、エチルプロピルフェニル基（各異性体）、エチルブチルフェニル基（各異性体）、エチルペンチルフェニル基（各異性体）、エチルヘキシルフェニル基（各異性体）、エチルヘプチルフェニル基（各異性体）、エチルオクチルフェニル基（各異性体）、エチルノニルフェニル基（各異性体）、エチルデシルフェニル基（各異性体）、エチルウンデシルフェニル基（各異性体）、エチルドデシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルフェニル基（各異性体）、プロピルブチルフェニル基（各異性体）、プロピルペンチルフェニル基（各異性体）、プロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、プロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、プロピルオクチルフェニル基（各異性体）、プロピルノニルフェニル基（各異性体）、プロピルデシルフェニル基（各異性体）、プロピルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジブチルフェニル基（各異性体）、ブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ブチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ブチルオクチルフェニル基（各異性体）、ブチルノニルフェニル基（各異性体）、ブチルデシルフェニル基（各異性体）、ジペンチルフェニル基（各異性体）、ペンチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ペンチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ペンチルオクチルフェニル基（各異性体）、ペンチルノニルフェニル基（各異性体）、ジヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘキシルヘプチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルオクチルフェニル基（各異性体）、ジヘプチルフェニル基（各異性体）、トリメチルフェニル基（各異性体）、ジメチルエチルフェニル基（各異性体）、ジメチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジメチルブチルフェニル基（各異性体）、ジメチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジメチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジメチルノニルフェニル基（各異性体）、ジメチルデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルドデシルフェニル基（各異性体）、トリエチルフェニル基（各異性体）、ジエチルメチルフェニル基（各異性体）、ジエチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジエチルブチルフェニル基（各異性体）、ジエチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジエチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジエチルノニルフェニル基（各異性体）、ジエチルデシルフェニル基（各異性体）、トリプロピルフェニル基（各異性体）、ジプロピルメチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルエチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルブチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルペンチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルオクチルフェニル基（各異性体）、トリブチルフェニル基（各異性体）、ジブチルメチルフェニル基（各異性体）、ジブチルエチルフェニル基（各異性体）、ジブチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、メトキシフェニル基（各異性体）、又はエトキシフェニル基（各異性体）が好ましい。また、フェニル基、メトキシフェニル基（各異性体）、又はエトキシフェニル基（各異性体）がより好ましい。

【0940】

【n11及びn12】

n11は1以上8以下の整数である。

【0941】

$n12$ はイソシアネート基の数を表し、0 以上 7 以下の整数である。

【0942】

$n11$ と $n12$ の和 ($n11 + n12$) は 2 以上 8 以下の整数であり、2 以上 6 以下の整数が好ましく、2 以上 5 以下の整数がより好ましく、3 以上 4 以下の整数がさらに好ましい。一般的に、この ($n11 + n12$) の値が大きくなるほど、カルボニル化合物 (I) の分子量が増加することに伴い沸点も上昇し、イソシアネートとの分離が容易となる。一方、カルボニル化合物 (I) の製造においては、反応性の高いイソシアネート基を加熱すると変性反応が想起され、装置への固着やつまりの原因となるため、カルボニル化合物 (I) の製造効率の観点から ($n11 + n12$) が 6 以下であることが好ましく、($n11 + n12$) が 5 以下であることがより好ましく、($n11 + n12$) が 4 以下であることがさらに好ましい。

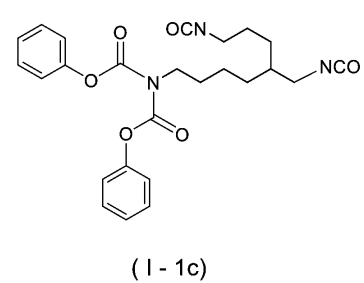
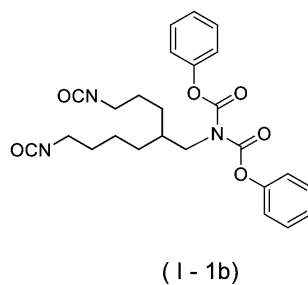
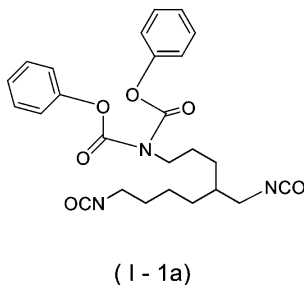
10

【0943】

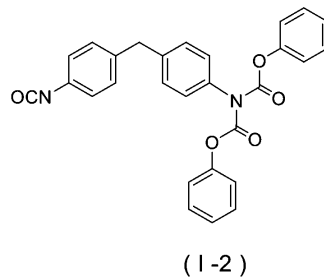
好ましいカルボニル化合物 (I) としては、例えば、下記式 (I-1a) ~ (I-6) で表される化合物 (以下、「カルボニル化合物 (I-1a)」等と称する場合がある) 等が挙げられる。なお、カルボニル化合物 (I-1a) ~ (I-1c)、カルボニル化合物 (I-3a) ~ (I-3c)、及び、カルボニル化合物 (I-4a) ~ (I-4b) はそれぞれ混合物として用いてもよく、或いは、各化合物単体として用いてもよい。

【0944】

【化82】



20



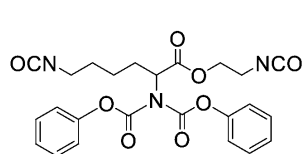
30

【0945】

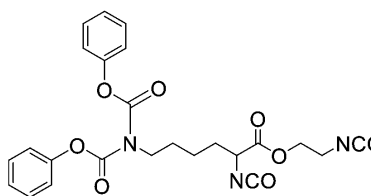
40

50

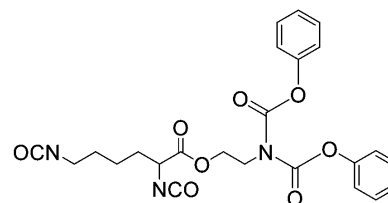
【化 8 3】



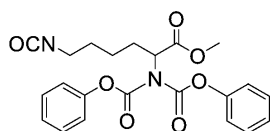
(I-3a)



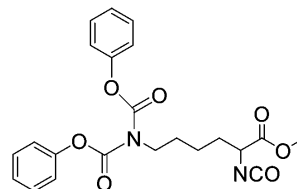
(I-3b)



(I-3c)



(I-4a)

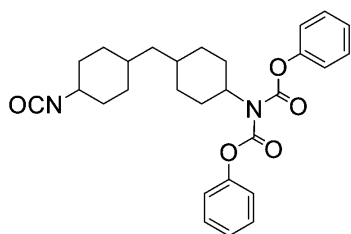


(I-4b)

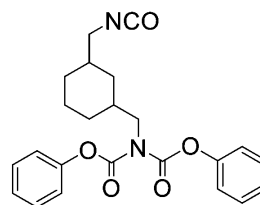
10

【0946】

【化 8 4】



(I-5)



(I-6)

20

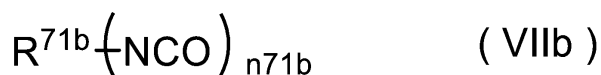
【0947】

<イソシアネート化合物>

イソシアネート化合物としては、下記一般式 (VIIb) で表される化合物 (以下、「イソシアネート化合物 (VIIb)」と称する場合がある) が好ましく使用される。

【0948】

【化 8 5】



【0949】

(一般式 (VIIb) 中、 R^{71b} は $n71b$ 価の有機基であり、関係式： $R^{71b} = R^{11}$ を満たす。 $n71b$ は、2 以上 8 以下の整数であり、関係式： $n71b = n11 + n12$ を満たす。)

40

【0950】

[R^{71b}]

R^{71b} は、 $n71b$ 価の有機基であり、関係式： $R^{71b} = R^{11}$ を満たす。すなわち、 R^{71b} は、上記 R^{11} と同じである。

【0951】

R^{71b} が脂肪族炭化水素基である場合、イソシアネート化合物 (VIIb) として具体的には、例えば、脂肪族ジイソシアネート類、脂肪族トリイソシアネート類、置換された環式脂肪族ポリイソシアネート類等が挙げられる。

50

【0952】

脂肪族ジイソシアネート類としては、例えば、ジイソシアナトエタン、ジイソシアナトプロパン（各異性体）、ジイソシアナトブタン（各異性体）、ジイソシアナトペンタン（各異性体）、ジイソシアナトヘキサン（各異性体）、ジイソシアナトデカン（各異性体）等が挙げられる。

【0953】

脂肪族トリイソシアネート類としては、例えば、トリイソシアナトヘキサン（各異性体）、4-イソシアナトメチル-1,8-オクタメチレンジイソシアネート、トリイソシアナトノナン（各異性体）、トリイソシアナトデカン（各異性体）等が挙げられる。

【0954】

置換された環式脂肪族ポリイソシアネート類としては、例えば、ジイソシアナトシクロブタン（各異性体）、ジイソシアナトシクロヘキサン（各異性体）、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（イソホロンジイソシアネートともいう）（各異性体）、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（シス体及びトランス体のうち少なくともいずれかの異性体）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートともいう）（各異性体）等が挙げられる。

【0955】

R^{71b} が芳香族基の場合、イソシアネート化合物（V E E b）として具体的には、例えば、芳香族ジイソシアネート類、芳香族トリイソシアネート類等が挙げられる。

【0956】

芳香族ジイソシアネート類としては、例えば、ジイソシアナトベンゼン（各異性体）、ジイソシアナトトルエン（各異性体）、ビス（イソシアナトフェニル）メタン（各異性体）、ジイソシアナトメシチレン（各異性体）、ジイソシアナトビフェニル（各異性体）、ジイソシアナトジベンジル（各異性体）、ビス（イソシアナトフェニル）プロパン（各異性体）、ビス（イソシアナトフェニル）エーテル（各異性体）、ビス（イソシアナトフェノキシエタン）（各異性体）、ジイソシアナトキシレン（各異性体）、ジイソシアナトアニソール（各異性体）、ジイソシアナトフェネトール（各異性体）、ジイソシアナトナフタレン（各異性体）、ジイソシアナトメチルベンゼン（各異性体）、ジイソシアナトメチルピリジン（各異性体）、ジイソシアナトメチルナフタレン（各異性体）、ジイソシアナトジフェニルメタン（各異性体）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（各異性体）等が挙げられる。

【0957】

芳香族トリイソシアネート類としては、例えば、トリイソシアナトベンゼン（各異性体）、トリイソシアナト-メチルベンゼン（各異性体）、トリス（イソシアナトプロパン-イル）ベンゼン（各異性体）、トリス（イソシアナトプロパン-イル）-メチルベンゼン（各異性体）、トリス（イソシアナトメチル）-メチルベンゼン（各異性体）、（（イソシアナト-フェニレン）ビス（メチレン））ビス（イソシアネートベンゼン）（各異性体）等が挙げられる。

【0958】

R^{71b} が芳香族である場合、芳香族基の電子吸引効果により直接結合するイソシアネート基の反応性が高くなる。さらに、同一芳香族化合物に直接結合するイソシアネート基の数が増えるほど相互の電子吸引作用で反応性がより高まる。反応性の観点からは、 R^{71b} に対してイソシアネート基が2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましい。一方、イソシアネートの反応性が高くなると水分やイソシアネート同士及びその他の不純物との反応が生起され、化合物の常温及び加熱時の安定性が低くなる。イソシアネート化合物の安定性の観点から、 R^{71b} に直接結合するイソシアネート基の数は4以下が好ましく、3以下がより好ましい。

【0959】

R^{71b} における脂肪族炭化水素基又は芳香族基が1以上4以下のエステル基又は窒素原

10

20

30

40

50

子を有する場合に、イソシアネート化合物（V I I b）として具体的には、例えば、アクリル酸－2－イソシアナト－エチルエステル、2－メチル－アクリル酸－2－イソシアナト－エチルエステル、アクリル酸－2－イソシアナト－プロピルエステル、2－メチル－アクリル酸－2－イソシアナト－プロピルエステル、アクリル酸－3－イソシアナト－プロピルエステル、2－メチル－アクリル酸－3－イソシアナト－プロピルエステル、アクリル酸－4－イソシアナト－ブチルエステル、2－メチル－アクリル酸－4－イソシアナト－ブチルエステル、アクリル酸－5－イソシアナト－ペンチルエステル、2－メチル－アクリル酸－5－イソシアナト－ペンチルエステル、アクリル酸－6－イソシアナト－ヘキシルエステル、2－メチル－アクリル酸－6－イソシアナト－ヘキシルエステル、アクリル酸－8－イソシアナト－オクチルエステル、2－メチル－アクリル酸－8－イソシアナト－オクチルエステル、アクリル酸－10－イソシアナト－デシルエステル、2－メチル－アクリル酸－10－イソシアナト－デシルエステル、アクリル酸－11－イソシアナト－ウンデシルエステル、2－メチル－アクリル酸－11－イソシアナト－ウンデシルエステル、アクリル酸－12－イソシアナト－ドデシルエステル、2－メチル－アクリル酸－12－イソシアナト－ドデシルエステル、リジンメチルエステルジイソシアネート、リジンエチルエステルジイソシアネート、2－イソシアナトエチル－2，5－ジイソシアナトペンタノエート、2－イソシアナトエチル－2，6－ジイソシアナトヘキサノエート（リジントリイソシアネート）、ビス（2－イソシアナトエチル）－2－イソシアナトブタンジオエート、ビス（2－イソシアナトエチル）－2－イソシアナトペンタンジオエート、トリス（2－イソシアナトエチル）ヘキサン－1，3，6－トリカルボキシレート、トリスイソシアナトエチルアミン、トリスイソシアナトプロピルアミン等が挙げられる。

【0960】

イソシアネート化合物中にエステル基やN原子等の電子吸引基を有することで、イソシアネート基の反応性が向上する。イソシアネート基とエステル基又は窒素原子の間の炭素数が少ないほどイソシアネート基の反応性がより向上するため、その炭素数は1以上20以下であることが好ましく、1以上8以下であることがより好ましく、1以上3以下であることがさらに好ましい。一方、電子吸引基であるイソシアネート基とエステル基又は窒素原子の間の炭素－炭素又は炭素－窒素の結合が解離しやすく、化合物の熱安定性が損なわれることがある。そのため、イソシアネート基とエステル基又は窒素原子が共存する化合物の安定性の観点からは、イソシアネート基とエステル基又は窒素原子の間の炭素数が多いほど、化合物の安定性がより向上するため、その炭素数は1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましく、3以上であることがさらに好ましい。

【0961】

イソシアネート化合物（V I I b）は、塗料の原料として使用されることが多く太陽光等の光にさらされた際に着色しない性質（耐候性）が求められる。R^{71b}に芳香族基を有すると太陽光にさらされた際に光エネルギーを吸収することで着色が起こることがある。このことから、耐候性の観点では、R^{71b}は、芳香族基を有さないことが好ましく、1以上4以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数1以上20以下の2価以上4価以下の脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。

【0962】

また、R^{71b}として具体的には、上記式（I a－1）～（I a－24）のいずれかで表される基であることが好ましく、式（I a－1）、（I a－2）、（I a－3）、（I a－14）、（I a－18）、又は（I a－19）で表される基であることがより好ましい。

【0963】

（n71b）

n71bは、イソシアネート基の数を表し、関係式： $n71b = n11 + n12$ を満たす。n71bは、2以上8以下の整数であり、2以上6以下の整数が好ましく、2以上5以下の整数がより好ましく、3以上4以下の整数がさらに好ましい。一般的に、n71b価以上のイソシアネートと活性水素基を有するジヒドロキシ化合物やジアミン化合物と反応させることでポリマーを得ることができる。このn71bの値が大きくなるほどイソシ

アネート分子あたりの架橋点（イソシアネート基）が多くなるため、ポリマー化した時の架橋密度が高くなり、硬化時間の短縮やポリマーの硬度向上させることができる。なお、ここでいう「架橋密度が高くなる」とは、架橋点と架橋点の間の平均分子鎖長が小さくなることを意味する。イソシアネート分子中のイソシアネート基が3以上（ $n \geq 3$ ）であると直鎖のポリマーとポリマーをさらに結合することができポリマーの分子量が高くなりやすいため、とりわけ硬化時間の大幅な短縮や硬度などのポリマー物性の劇的な向上が期待できる。一方、イソシアネート製造においては、反応性の高いイソシアネート化合物を加熱すると変性反応が想起され、装置への固着やつまりの原因となるため、イソシアネート化合物中のイソシアネート基の価数 $n \geq 3$ が6以下であることが好ましく、5以下であることがより好ましく、4以下であることがさら好ましい。

【0964】

好ましいイソシアネート化合物（VIIb）としては、例えば、4-イソシアナトメチル-1,8-オクタメチレンジイソシアネート（TTI）、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート（LTI）、リジンメチルエステルジイソシアネート（LDI）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（HMDI）、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（HDI）、ジイソシアナトジフェニルメタン（MDI）等が挙げられる。

【0965】

<イソシアネート化合物の変性物>

イソシアネート化合物の変性物は、上述したイソシアネート化合物から誘導された化合物であって、前記イソシアネート化合物のイソシアネート基の一部が、イソシアヌレート基、カルボジイミド基、ウレトンイミン基、及びアロファネート基からなる群より選ばれる1種以上の官能基に変換された化合物である。

【0966】

イソシアヌレート基は、イソシアネート基が三量化した構造であり、下記一般式（X-1）で表される基である。

【0967】

カルボジイミド基は、イソシアネート基が二量化した構造であり、下記一般式（X-2）で表される基である。

【0968】

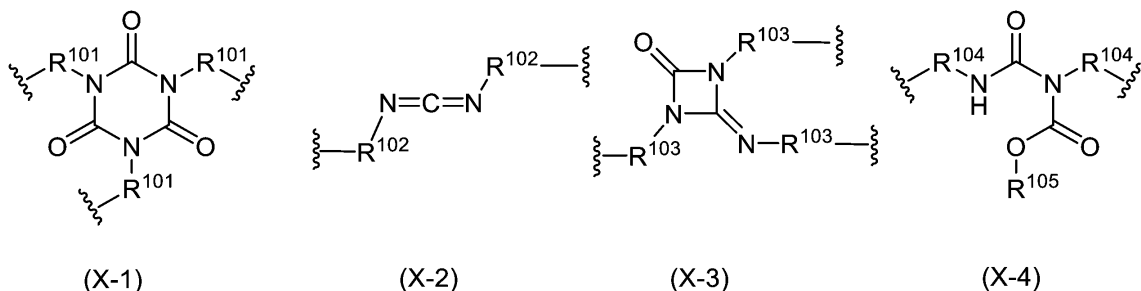
ウレトンイミン基は、イソシアネート基がカルボジイミド基に付加した構造であり、下記一般式（X-3）で表される基である。

【0969】

アロファネート基は、イソシアネート基がカルバメート基に付加した構造であり、下記一般式（X-4）で表される基である。

【0970】

【化86】



【0971】

（一般式（X-1）～（X-4）中、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、及び R^{104} はそれぞれ独立に、2価以上8価以下の有機基であり、関係式： $R^{101} = R^{71b}$ 、 $R^{102} = R^{71b}$ 、 $R^{103} = R^{71b}$ 、及び $R^{104} = R^{71b}$ を満たす。 R^{105} は1価の有機基であ

り、関係式： $R^{105} = R^{12}$ を満たす。波線は、結合手を示す。)

【0972】

[R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、及び R^{104}]

R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、及び R^{104} はそれぞれ独立に、2価以上8価以下の有機基であり、関係式： $R^{101} = R^{71b}$ 、 $R^{102} = R^{71b}$ 、 $R^{103} = R^{71b}$ 、及び $R^{104} = R^{71b}$ を満たす。すなわち、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、及び R^{104} は、上記 R^{71b} と同じである。

【0973】

中でも、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、及び R^{104} はそれぞれ独立に、芳香族基を有さないことが好ましく、1以上4以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数1以上20以下の2価以上4価以下の脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。

【0974】

また、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、及び R^{104} として具体的には、それぞれ独立に、上記式(Ia-1)～(Ia-24)のいずれかで表される基であることが好ましく、式(Ia-1)、(Ia-2)、(Ia-3)、(Ia-14)、(Ia-18)、又は(Ia-19)で表される基であることがより好ましい。

【0975】

[R^{105}]

R^{105} は1価の有機基であり、関係式： $R^{105} = R^{12}$ を満たす。すなわち、 R^{105} は、上記 R^{12} と同じである。

【0976】

中でも、 R^{105} としては、酸素原子を含んでもよい、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0977】

また、 R^{105} として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ウンデシルフェニル基（各異性体）、ドデシルフェニル基（各異性体）、トリ
デシルフェニル基（各異性体）、テトラデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、メチルエチルフェニル基（各異性体）、メチルプロピルフェニル基（各異性体）、メチルブチルフェニル基（各異性体）、メチルペンチルフェニル基（各異性体）、メチルヘキシルフェニル基（各異性体）、メチルヘプチルフェニル基（各異性体）、メチルオクチルフェニル基（各異性体）、メチルノニルフェニル基（各異性体）、メチルデシルフェニル基（各異性体）、メチルウンデシルフェニル基（各異性体）、メチルドデシルフェニル基（各異性体）、メチルトリデシルフェニル基（各異性体）、ジエチルフェニル基（各異性体）、エチルプロピルフェニル基（各異性体）、エチルブチルフェニル基（各異性体）、エチルペンチルフェニル基（各異性体）、エチルヘキシルフェニル基（各異性体）、エチルヘプチルフェニル基（各異性体）、エチルオクチルフェニル基（各異性体）、エチルノニルフェニル基（各異性体）、エチルデシルフェニル基（各異性体）、エチルウンデシルフェニル基（各異性体）、エチルドデシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルフェニル基（各異性体）、プロピルブチルフェニル基（各異性体）、プロピルペンチルフェニル基（各異性体）、プロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、プロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、プロピルオクチルフェニル基（各異性体）、プロピルノニルフェニル基（各異性体）、プロピルデシルフェニル基（各異性体）、プロピルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジブチルフェニル基（各異性体）、ブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ブチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ブチルオクチルフェニル基（各異性体）、ブチルノニルフェニル基（各異性体）、ブチルデシルフェニル基（各異性体）、ジペンチルフェニル基（各異性体）、ペ

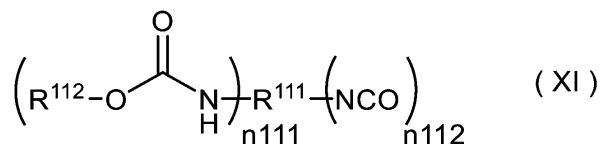
ンチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ペンチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ペンチルオクチルフェニル基（各異性体）、ペンチルノニルフェニル基（各異性体）、ジヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘキシルヘプチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルオクチルフェニル基（各異性体）、ジヘプチルフェニル基（各異性体）、トリメチルフェニル基（各異性体）、ジメチルエチルフェニル基（各異性体）、ジメチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジメチルブチルフェニル基（各異性体）、ジメチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジメチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジメチルノニルフェニル基（各異性体）、ジメチルデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルドデシルフェニル基（各異性体）、トリエチルフェニル基（各異性体）、ジエチルメチルフェニル基（各異性体）、ジエチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジエチルブチルフェニル基（各異性体）、ジエチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジエチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジエチルノニルフェニル基（各異性体）、ジエチルデシルフェニル基（各異性体）、トリプロピルフェニル基（各異性体）、ジプロピルメチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルエチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルブチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルペンチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルオクチルフェニル基（各異性体）、トリブチルフェニル基（各異性体）、ジブチルメチルフェニル基（各異性体）、ジブチルエチルフェニル基（各異性体）、ジブチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、メトキシフェニル基（各異性体）、又はエトキシフェニル基（各異性体）が好ましい。また、フェニル基、メトキシフェニル基（各異性体）、又はエトキシフェニル基（各異性体）がより好ましい。

【0978】

本実施形態のイソシアネート組成物は、イソシアネート組成物の総質量に対して、それぞれ2.0質量ppm以上1.0×10⁴質量ppm以下の、下記一般式(XI)で表されるカルバメート基含有化合物（以下、「カルバメート基含有化合物(XI)」と称する場合がある）及び下記一般式(III-1a)で表される炭酸エステル（以下、「炭酸エステル(III-1a)」と称する場合がある）からなる群より選ばれる1種以上の化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物を更に含有することが好ましい。

【0979】

【化87】



【0980】

（一般式(XI)中、R¹¹¹は(n111+n112)価の有機基であり、関係式：R¹¹¹=R¹¹を満たす。R¹¹²は1価の有機基であり、関係式：R¹¹²=R¹²を満たす。n111は1以上8以下の整数であり、n112は0以上7以下の整数であり、n111とn112の和は2以上8以下の整数であり、関係式：n111+n112=n11+n12を満たす。）

【0981】

10

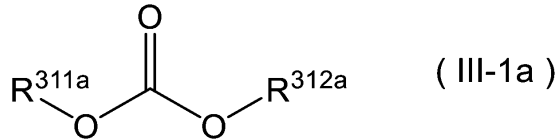
20

30

40

50

【化 8 8】



【0982】

(一般式 (III-1a) 中、 R^{311a} 及び R^{312a} は、それぞれ独立に、1 価の有機基であり、関係式： $\text{R}^{311a} = \text{R}^{312a} = \text{R}^{12}$ を満たす。)

【0983】

カルバメート基含有化合物 (XI) 及び炭酸エステル (III-1a) も、上述したカルボニル化合物 (I) と同様の効果を奏する。これらの化合物も、イソシアネート化合物の変性反応を抑制するためには、イソシアネート組成物中の含有量を多くすることが好ましいが、組成物の着色抑制を考慮すると多すぎないことが好ましい。このため、カルバメート基含有化合物 (XI) 及び炭酸エステル (III-1a) それぞれの含有量の下限値は、イソシアネート組成物の総質量に対して、2.0 質量 ppm であることが好ましく、3.0 質量 ppm であることがより好ましく、5.0 質量 ppm であることがさらに好ましく、10 質量 ppm であることが特に好ましい。一方、カルバメート基含有化合物 (XI) 及び炭酸エステル (III-1a) それぞれの含有量の上限値は、イソシアネート組成物の総質量に対して、99 質量% であることが好ましく、70 質量% であることがより好ましく、10 質量% であることがさらに好ましく、1 質量% (1.0×10^4 質量 ppm) であることがよりさらに好ましく、 3.0×10^3 質量 ppm であることが特に好ましく、 1.0×10^3 質量 ppm であることが最も好ましい。

【0984】

すなわち、カルバメート基含有化合物 (XI) 及び炭酸エステル (III-1a) それぞれの含有量は、イソシアネート組成物の総質量に対して、2.0 質量 ppm 以上 99 質量% 以下であることが好ましく、2.0 質量 ppm 以上 70 質量% 以下であることがより好ましく、2.0 質量 ppm 以上 10 質量% 以下であることがさらにより好ましく、2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下であることがさらに好ましく、3.0 質量 ppm 以上 3.0×10^3 質量 ppm 以下であることがよりさらに好ましく、5.0 質量 ppm 以上 1.0×10^3 質量 ppm 以下であることが特に好ましく、10 質量 ppm 以上 1.0×10^3 質量 ppm 以下であることが最も好ましい。

【0985】

カルバメート基含有化合物 (XI) 及び炭酸エステル (III-1a) それぞれの含有量が上記下限値以上であることで、イソシアネート化合物の変性反応をより抑制することができ、一方、上記上限値以下であることで、不飽和結合に起因する組成物の着色をより抑制することができる。

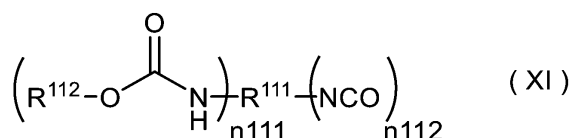
【0986】

<カルバメート基含有化合物 (XI)>

カルバメート基含有化合物は、下記一般式 (XI) で表される化合物である。

【0987】

【化 8 9】



【0988】

(一般式 (XI) 中、 R^{111} は ($n111 + n112$) 価の有機基であり、関係式： $\text{R}^{111} = \text{R}^{11}$ を満たす。 R^{112} は 1 価の有機基であり、関係式： $\text{R}^{112} = \text{R}^{12}$ を満たす

。 n_{111} は 1 以上 8 以下の整数であり、 n_{112} は 0 以上 7 以下の整数であり、 n_{111} と n_{112} の和は 2 以上 8 以下の整数であり、関係式： $n_{111} + n_{112} = n_{11} + n_{12}$ を満たす。）

【0989】

[R^{111}]

R^{111} は ($n_{111} + n_{112}$) 価の有機基であり、関係式： $R^{111} = R^{11}$ を満たす。すなわち、 R^{111} は、上記 R^{11} と同じである。

【0990】

中でも、 R^{111} としては、1 以上 4 以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数 1 以上 20 以下の 2 価以上 4 価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数 6 以上 20 以下の 2 価以上 3 価以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

【0991】

また、 R^{111} として具体的には、上記式 (Ia-1) ~ (Ia-24) のいずれかで表される基であることが好ましく、式 (Ia-1)、(Ia-2)、(Ia-3)、(Ia-14)、(Ia-18)、又は (Ia-19) で表される基であることがより好ましい。

【0992】

[R^{112}]

R^{112} は 1 価の有機基であり、関係式： $R^{112} = R^{12}$ を満たす。すなわち、 R^{112} は、上記 R^{12} と同じである。

【0993】

中でも、 R^{112} としては、酸素原子を含んでもよい、炭素数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0994】

また、 R^{112} として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ウンデシルフェニル基（各異性体）、ドデシルフェニル基（各異性体）、トリデシルフェニル基（各異性体）、テトラデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、メチルエチルフェニル基（各異性体）、メチルプロピルフェニル基（各異性体）、メチルブチルフェニル基（各異性体）、メチルペンチルフェニル基（各異性体）、メチルヘキシルフェニル基（各異性体）、メチルヘプチルフェニル基（各異性体）、メチルオクチルフェニル基（各異性体）、メチルノニルフェニル基（各異性体）、メチルデシルフェニル基（各異性体）、メチルウンデシルフェニル基（各異性体）、メチルドデシルフェニル基（各異性体）、メチルトリデシルフェニル基（各異性体）、ジエチルフェニル基（各異性体）、エチルプロピルフェニル基（各異性体）、エチルブチルフェニル基（各異性体）、エチルペンチルフェニル基（各異性体）、エチルヘキシルフェニル基（各異性体）、エチルヘプチルフェニル基（各異性体）、エチルオクチルフェニル基（各異性体）、エチルノニルフェニル基（各異性体）、エチルデシルフェニル基（各異性体）、エチルウンデシルフェニル基（各異性体）、エチルドデシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルフェニル基（各異性体）、プロピルブチルフェニル基（各異性体）、プロピルペンチルフェニル基（各異性体）、プロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、プロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、プロピルオクチルフェニル基（各異性体）、プロピルノニルフェニル基（各異性体）、プロピルデシルフェニル基（各異性体）、プロピルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジブチルフェニル基（各異性体）、ブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ブチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ブチルオクチルフェニル基（各異性体）、ブチルノニルフェニル基（各異性体）、ブチルデシルフェニル基（各異性体）、ジペンチルフェニル基（各異性体）、ペンチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ペンチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ペ

10

20

30

40

50

ンチルオクチルフェニル基（各異性体）、ペンチルノニルフェニル基（各異性体）、ジヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘキシルヘプチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルオクチルフェニル基（各異性体）、ジヘプチルフェニル基（各異性体）、トリメチルフェニル基（各異性体）、ジメチルエチルフェニル基（各異性体）、ジメチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジメチルブチルフェニル基（各異性体）、ジメチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジメチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジメチルノニルフェニル基（各異性体）、ジメチルデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルドデシルフェニル基（各異性体）、トリエチルフェニル基（各異性体）、ジエチルメチルフェニル基（各異性体）、ジエチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジエチルブチルフェニル基（各異性体）、ジエチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジエチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジエチルノニルフェニル基（各異性体）、ジエチルデシルフェニル基（各異性体）、トリプロピルフェニル基（各異性体）、ジプロピルメチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルエチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルブチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルペンチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルオクチルフェニル基（各異性体）、トリブチルフェニル基（各異性体）、ジブチルメチルフェニル基（各異性体）、ジブチルエチルフェニル基（各異性体）、ジブチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、メトキシフェニル基（各異性体）、又はエトキシフェニル基（各異性体）が好ましい。また、フェニル基、メトキシフェニル基（各異性体）、又はエトキシフェニル基（各異性体）がより好ましい。

【0995】

[n111及びn112]

n111は1以上8以下の整数である。

n112は0以上7以下の整数である。

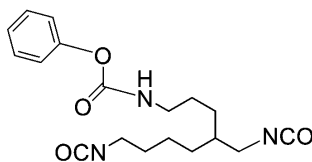
n111とn112の和は2以上8以下の整数であり、関係式： $n111 + n112 = n11 + n12$ を満たす。

【0996】

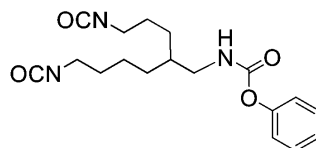
好ましいカルバメート化合物(XI)としては、例えば、下記式(XI-1a)～(XI-6)で表される化合物等が挙げられる。

【0997】

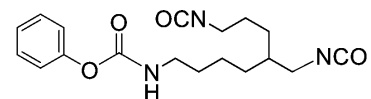
【化90】



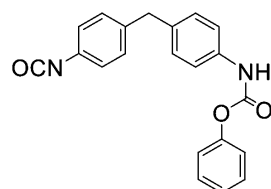
(XI-1a)



(XI-1b)



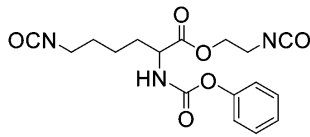
(XI-1c)



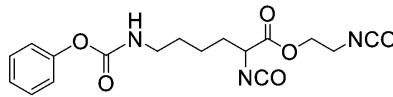
(XI-2)

【 0 9 9 8 】

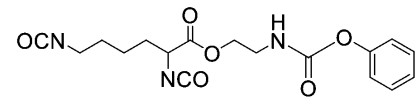
【化 9 1】



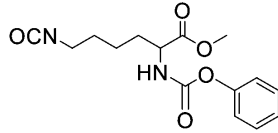
(XI - 3a)



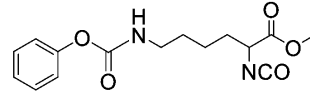
(XI - 3b)



(XI - 3c)



(XI - 4a)

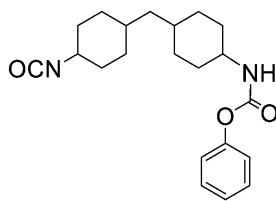


(XI - 4b)

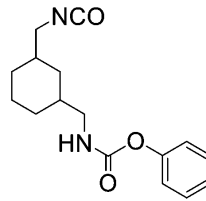
10

【 0 9 9 9 】

【化 9 2】



(XI - 5)



(XI - 6)

20

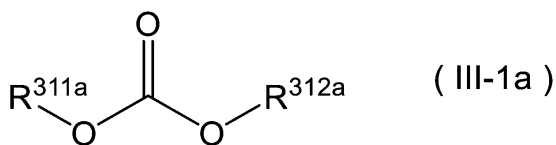
【 1 0 0 0 】

<炭酸エステル (I I I - 1 a) >

炭酸エステルは、下記一般式 (I I I - 1 a) で表される化合物である。

【 1 0 0 1 】

【化 9 3】



(III-1a)

【 1 0 0 2 】

(一般式 (I I I - 1 a) 中、 R^{311a} 及び R^{312a} は、それぞれ独立に、1 価の有機基であり、関係式： $R^{311a} = R^{312a} = R^{12}$ を満たす。)

【 1 0 0 3 】

[R^{311a} 及び R^{312a}]

R^{311a} 及び R^{312a} は互いに同一であり、関係式： $R^{311a} = R^{312a} = R^{12}$ を満たす。

【 1 0 0 4 】

すなわち、 R^{311a} 及び R^{312a} としては、上記 R^{12} において例示されたものと同様のものが挙げられる。

【 1 0 0 5 】

中でも、 R^{311a} 及び R^{312a} としては、置換又は無置換の、アリール基が好ましい。

【 1 0 0 6 】

また、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、メチ

30

40

50

性体) がさらに好ましい。

【1008】

好ましい炭酸エステル(ⅠⅠⅠ-1a)としては、例えば、炭酸ジフェニル、炭酸ビス(2-メトキシフェニル)、炭酸ビス(2-エトキシフェニル)等が挙げられる。

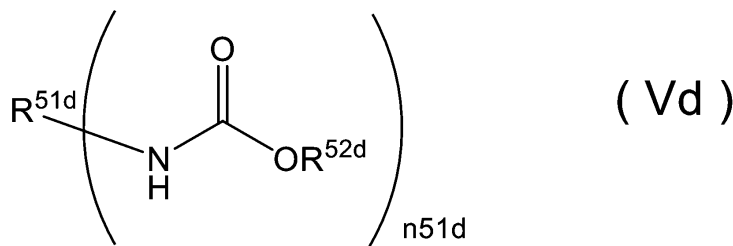
【1009】

<イソシアネート組成物の製造方法>

本実施形態のイソシアネート組成物は、溶媒として上記炭酸エステル(ⅠⅠⅠ-1a)存在下で、下記一般式(Vd)で表されるカルバメート化合物(以下、「カルバメート化合物(Vd)」と称する場合がある)の熱分解反応を行う(熱分解工程)、或いは、溶媒として上記炭酸エステル(ⅠⅠⅠ-1a)存在下で、カルバメート化合物(Vd)の熱分解反応(熱分解工程)を行った後に、イソシアネート化合物よりも沸点の低い成分(以下、「軽沸成分」と称する場合がある)の留去(軽沸分離工程)を行うことで得られる。

【1010】

【化94】



【1011】

(一般式(Vd)中、 R^{51d} は、 $n51d$ 価以上の有機基であり、関係式： $\text{R}^{51d} = \text{R}^{71b}$ を満たす。 R^{52d} は1価の有機基であり、関係式： $\text{R}^{52d} = \text{R}^{12}$ を満たす。 $n51b$ は2以上8以下の整数であり、関係式： $n51b = n71b$ を満たす。)

【1012】

[熱分解工程]

熱分解工程では、溶媒として炭酸エステル(ⅠⅠⅠ-1a)存在下、カルバメート化合物(Vd)の熱分解反応を行うことにより、イソシアネート化合物、カルボニル化合物(Ⅰ)、及びイソシアネート化合物の変性物を含むイソシアネート組成物を得る。

【1013】

上述したように、カルボニル化合物(Ⅰ)及びイソシアネート化合物の変性物は、カルバメート化合物(Vd)の熱分解反応の副生成物として生成する。カルボニル化合物(Ⅰ)は、イソシアネート化合物及びカルバメート化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物と、炭酸エステル及びヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物の反応で生成する。イソシアネート化合物の変性物において、イソシアヌレート基、カルボジイミド基、ウレトニイミン基、及びアロファネート基は、それぞれイソシアネート化合物同士、若しくは、カルバメート化合物(Vd)同士、又はイソシアネート化合物及びカルバメート化合物(Vd)の反応で生成する。従って、熱分解工程において、炭酸エステル(ⅠⅠⅠ-1a)の使用量を増やす、或いは、熱分解反応を還流条件で行い、余分な炭酸エステル(ⅠⅠⅠ-1a)の蒸発を防ぐことで、相対的にカルボニル化合物(Ⅰ)の生成比率を増やすことができる。

【1014】

カルボニル化合物(Ⅰ)は、下記式(F)、(G)又は(H)で表される反応機構によって生成されると推定される。

【1015】

10

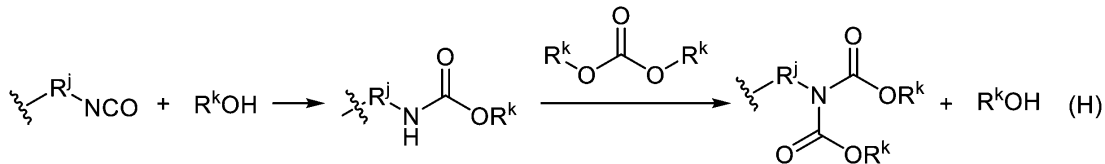
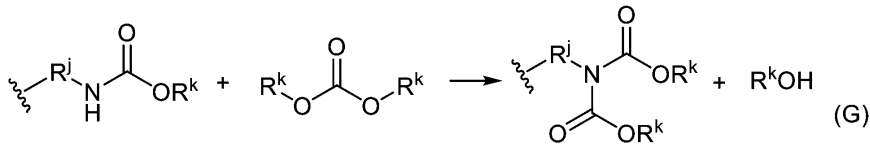
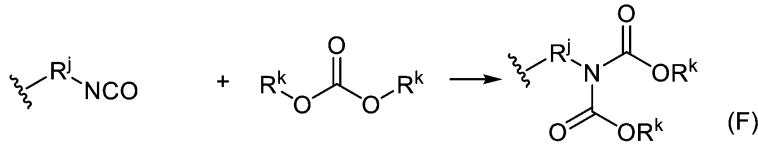
20

30

40

50

【化 9 5】



【1016】

(式 (F) ~ (H) 中、 R^j は 2 価以上の有機基である。 R^k は 1 価の有機基である。)

【1017】

熱分解工程では、上記式 (B) ~ (E) で表される副反応が起こり、生じるイソシアヌレート基、カルボジイミド基、及びアロファネート基が架橋点として働くことで、高分子量成分、すなわち、イソシアネート化合物の変性物が生成し、固形物の精製や液粘度の増加が起こりうる。しかしながら、熱分解反応系内に、イソシアネート化合物の変性物と同じく副生成物である上記カルボニル化合物 (I) が存在することにより、カルボニル化合物 (I) がイソシアネート化合物の変性物の良溶媒として働き、且つ、カルボニル化合物 (I) が末端封止剤として働き、イソシアネート化合物の変性物の高分子量化を抑制することで、熱分解反応における固形物生成や液粘度上昇を抑える効果がある。

【1018】

炭酸エステル (III-1a) は、反応開始前に反応器に供給されてもよく、反応中に供給されてもよく、或いは、その両方でもよい。中でも、反応前に反応器に供給されることが好ましい。

【1019】

熱分解工程において、溶媒としての炭酸エステル (III-1a) の使用量 (モル量) は、副反応を抑制する点から多いほうが好ましいが、反応器の大きさ等を考慮すると、カルバメート化合物に対する化学量論比で、0.001 倍以上 100 倍以下が好ましく、0.01 倍以上 80 倍以下がより好ましく、0.1 倍以上 50 倍以下がさらに好ましい。

【1020】

後述する方法によってカルバメート化合物を製造した際に、該カルバメート化合物に炭酸エステル (III-1a) が含有される場合は、該炭酸エステル (III-1a) をそのまま使用してもよく、新たに炭酸エステル (III-1a) をカルバメート化合物 (Vd) に加えてもよい。

【1021】

反応温度は、通常、100℃以上 400℃以下であり、反応速度を高めるためには高温が好ましいが、一方で、高温では、カルバメート化合物及び生成物であるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物によって、上述したような副反応が引き起こされる場合があるので、130℃以上 300℃以下が好ましく、150℃以上 280℃以下がより好ましい。反応温度を一定にするために、反応器に公知の冷却装置、加熱装置を設置してもよい。

【1022】

10

20

30

40

50

また、反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常、 20 Pa 以上 $1 \times 10^6\text{ Pa}$ 以下の範囲で行われる。

【1023】

反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく、通常 0.001 時間以上 100 時間以下であり、 0.01 時間以上 50 時間以下が好ましく、 0.1 時間以上 10 時間以下がより好ましい。

【1024】

触媒を使用することができ、触媒の使用量はカルバメート化合物の質量に対して 0.01 質量%以上 30 質量%以下が好ましく、 0.5 質量%以上 20 質量%以下がより好ましい。

【1025】

触媒としては、例えば、ジラウリン酸ジブチルスズ、オクチル酸鉛、スタナスオクトエート等の有機金属触媒； $1,4$ -ジアザビシクロ $[2,2,2]$ オクタン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等のアミン類が挙げられる。名 k でも、ジラウリン酸ジブチルスズ、オクチル酸鉛、スタナオクトエート等の有機金属触媒が好適である。これらの化合物は単独で用いてもよく、二種類以上の混合物として使用してもよい。

【1026】

上述したように熱分解反応は、カルバメート化合物（ Vd ）から、対応するイソシアネート化合物（ $VEIb$ ）とヒドロキシ化合物を生成する反応であるが、該熱分解反応は平衡反応である。したがって、熱分解反応において、効率よくイソシアネート化合物（ $VEIb$ ）を得るためには、熱分解反応における生成物であるヒドロキシ化合物を、例えば、蒸留等の方法により、熱分解反応の系より気相成分として取り出すことが好ましい。

【1027】

〔軽沸分離工程〕

熱分解工程の後に、軽沸成分を留去してもよく、軽沸成分を気相成分として分離することができれば、留去方法は特に限定されない。ここでいう「軽沸成分（軽沸点成分）」とは、イソシアネート化合物よりも沸点の低い成分を指し、イソシアネート組成物の製造原料となる化合物の種類によって異なるが、主として熱分解工程で用いた炭酸エステル及びヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物である。

【1028】

軽沸成分を留去する際の圧力は、化合物の種類や反応温度によって異なるが、カルボニル化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、 20 Pa 以上 $1 \times 10^6\text{ Pa}$ 以下が好ましく、 20 Pa 以上 $1 \times 10^4\text{ Pa}$ 以下がより好ましく、 20 Pa 以上 $1 \times 10^3\text{ Pa}$ 以下がさらに好ましく、 20 Pa 以上 $1 \times 10^2\text{ Pa}$ 以下が特に好ましい。

【1029】

軽沸成分を留去する際の操作時間（連続法の場合は滞留時間）はカルボニル化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では、特に制限はなく、カルボニル化合物との副反応を抑制する観点から、 5 秒間以上 100 時間以下が好ましく、 10 秒間以上 50 時間以下がより好ましく、 20 秒間以上 10 時間以下がさらに好ましい。

【1030】

軽沸成分を留去する際の温度はカルボニル化合物が安定であり、カルボニル化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では、特に制限はなく、カルボニル化合物の変性を抑制する観点から、 20°C 以上 300°C 以下が好ましく、 30°C 以上 280°C 以下がより好ましく、 40°C 以上 250°C 以下がさらに好ましい。

【1031】

次いで、本実施形態のイソシアネート組成物の製造方法で用いられる各種原料について以下に詳細を説明する。

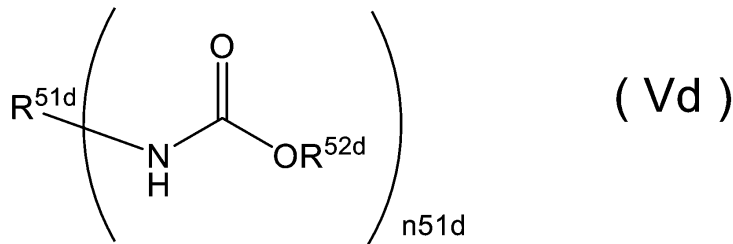
【1032】

〔カルバメート化合物（ Vd ）〕

カルバメート化合物 (Vd) は、下記一般式 (Vd) で表される化合物である。

【1033】

【化96】



10

【1034】

(一般式 (Vd) 中、 R^{51d} は、 $n51d$ 価以上の有機基であり、関係式： $\text{R}^{51d} = \text{R}^{71b}$ を満たす。 R^{52d} は 1 価の有機基であり、関係式： $\text{R}^{52d} = \text{R}^{12}$ を満たす。 $n51b$ は 2 以上 8 以下の整数であり、関係式： $n51b = n71b$ を満たす。)

【1035】

(R^{51d})

R^{51d} は、 $n51d$ 価の有機基であり、関係式： $\text{R}^{51d} = \text{R}^{71b}$ を満たす。すなわち、 R^{51d} は、上記 R^{71b} と同じである。

【1036】

中でも、 R^{51d} としては、1 以上 4 以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数 1 以上 20 以下の 2 価以上 4 価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数 6 以上 20 以下の 2 価以上 3 価以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

【1037】

また、 R^{51d} として具体的には、上記式 (Ia-1) ~ (Ia-24) のいずれかで表される基であることが好ましく、式 (Ia-1)、(Ia-2)、(Ia-3)、(Ia-14)、(Ia-18)、又は (Ia-19) で表される基であることがより好ましい。

【1038】

(R^{52d})

R^{52d} は 1 価の有機基であり、関係式： $\text{R}^{52d} = \text{R}^{12}$ を満たす。すなわち、 R^{52d} は、上記 R^{12} と同じである。

【1039】

中でも、 R^{52d} としては、酸素原子を含んでもよい、炭素数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素基が好ましい。

【1040】

また、 R^{52d} として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、メチルフェニル基 (各異性体)、エチルフェニル基 (各異性体)、プロピルフェニル基 (各異性体)、ブチルフェニル基 (各異性体)、ペンチルフェニル基 (各異性体)、ヘキシルフェニル基 (各異性体)、ヘプチルフェニル基 (各異性体)、オクチルフェニル基 (各異性体)、ノニルフェニル基 (各異性体)、デシルフェニル基 (各異性体)、ウンデシルフェニル基 (各異性体)、ドデシルフェニル基 (各異性体)、トリデシルフェニル基 (各異性体)、テトラデシルフェニル基 (各異性体)、ジメチルフェニル基 (各異性体)、メチルエチルフェニル基 (各異性体)、メチルプロピルフェニル基 (各異性体)、メチルブチルフェニル基 (各異性体)、メチルペンチルフェニル基 (各異性体)、メチルヘキシルフェニル基 (各異性体)、メチルヘプチルフェニル基 (各異性体)、メチルオクチルフェニル基 (各異性体)、メチルノニルフェニル基 (各異性体)、メチルデシルフェニル基 (各異性体)、メチルウンデシルフェニル基 (各異性体)、メチルドデシルフェニル基 (各異性体)、メチルトリデシルフェニル基 (各異性体)、ジエチルフェニル基 (各異性体)、エチルプロピルフェニル基 (各異性体)、エチルブチルフェニル基 (各異性体)、エチルペンチルフェニル基 (各異性体)、エチルヘキシルフェニル基 (

40

50

各異性体)、エチルヘプチルフェニル基(各異性体)、エチルオクチルフェニル基(各異性体)、エチルノニルフェニル基(各異性体)、エチルデシルフェニル基(各異性体)、エチルウンデシルフェニル基(各異性体)、エチルドデシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルフェニル基(各異性体)、プロピルブチルフェニル基(各異性体)、プロピルペンチルフェニル基(各異性体)、プロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、プロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、プロピルオクチルフェニル基(各異性体)、プロピルノニルフェニル基(各異性体)、プロピルデシルフェニル基(各異性体)、プロピルウンデシルフェニル基(各異性体)、ジブチルフェニル基(各異性体)、ブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ブチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ブチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ブチルオクチルフェニル基(各異性体)、ブチルノニルフェニル基(各異性体)、ブチルデシルフェニル基(各異性体)、ジペンチルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ペンチルオクチルフェニル基(各異性体)、ペンチルノニルフェニル基(各異性体)、ジヘキシルフェニル基(各異性体)、ヘキシルヘプチルフェニル基(各異性体)、ヘキシルオクチルフェニル基(各異性体)、ジヘプチルフェニル基(各異性体)、トリメチルフェニル基(各異性体)、ジメチルエチルフェニル基(各異性体)、ジメチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジメチルブチルフェニル基(各異性体)、ジメチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジメチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジメチルノニルフェニル基(各異性体)、ジメチルデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルウンデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルドデシルフェニル基(各異性体)、トリエチルフェニル基(各異性体)、ジエチルメチルフェニル基(各異性体)、ジエチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジエチルブチルフェニル基(各異性体)、ジエチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジエチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジエチルノニルフェニル基(各異性体)、ジエチルデシルフェニル基(各異性体)、トリプロピルフェニル基(各異性体)、ジプロピルメチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルエチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルブチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルペンチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルオクチルフェニル基(各異性体)、トリブチルフェニル基(各異性体)、ジブチルメチルフェニル基(各異性体)、ジブチルエチルフェニル基(各異性体)、ジブチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジブチルヘキシルフェニル基(各異性体)、メトキシフェニル基(各異性体)、又はエトキシフェニル基(各異性体)が好ましい。また、フェニル基、メトキシフェニル基(各異性体)、又はエトキシフェニル基(各異性体)がより好ましい。

【1041】

(n51d)

n51dは、カルバメート基の数を表し、関係式： $n51d = n71b$ を満たす。n51dは、2以上8以下の整数であり、2以上6以下の整数が好ましく、2以上5以下の整数がより好ましく、3以上4以下の整数がさらに好ましい。

【1042】

好ましいカルバメート化合物(Vd)としては、例えば、下記式(Vd-1)～(Vd-6)で表される化合物等が挙げられる。

【1043】

10

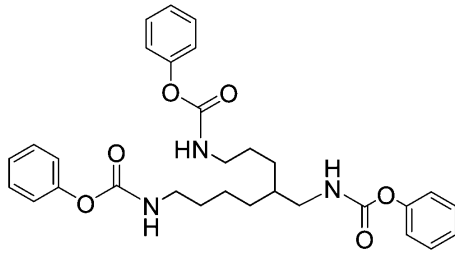
20

30

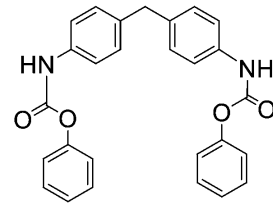
40

50

【化 9 7】

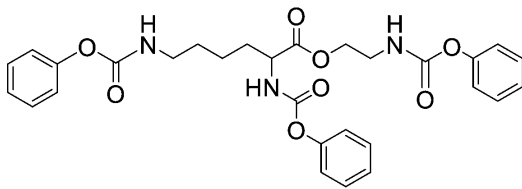


(Vd - 1)

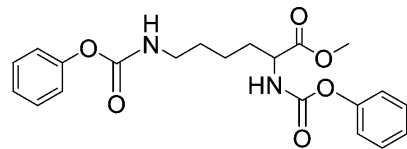


(Vd - 2)

10

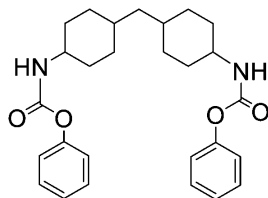


(Vd - 3)

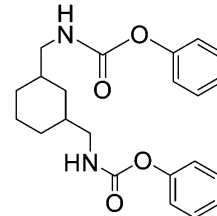


(Vd - 4)

20



(Vd - 5)



(Vd - 6)

30

【1 0 4 4】

【カルバメート化合物（Vd）の製造方法】

カルバメート化合物（Vd）の製造方法としては、例えば、炭酸誘導体及びアミン化合物から製造する方法、又は、炭酸誘導体とヒドロキシ化合物とアミン化合物とから製造する方法が好ましい。

【1 0 4 5】

カルバメート化合物（Vd）の合成反応において、適宜条件に合致する反応器が選択される。具体的には、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、蒸留塔、充填塔、薄膜蒸留器等の、従来公知の反応器を適宜組み合わせる使用できる。例えば、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器のいずれかを含む反応器を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。アミン化合物と炭酸誘導体、及びヒドロキシ化合物を素早く混合し、反応後にヒドロキシ化合物を留去する観点から、蒸留塔を具備した攪拌槽、多段攪拌槽を用いる方法が好ましい。

40

【1 0 4 6】

反応器に具備される凝縮器の種類は特に制限がなく、公知の凝縮器が使用できる。例えば、多管円筒型凝縮器、二重管式凝縮器、単管式凝縮器、空冷式凝縮器等の従来公知の凝縮器を適宜組み合わせる使用することができる。凝縮器は、該反応器の内部に具備されていても、該反応器の外部に具備されていて、該反応器と配管で接続されていてもよく、反

50

応器や凝縮器の形式、凝縮液の取り扱い方法等を勘案して、様々な形態を採用される。

【1047】

反応器及び凝縮器の材質にも特に制限はなく、原料である炭酸誘導体、ヒドロキシ化合物及びアミン化合物や、生成物であるカルバメート化合物（Vd）等に悪影響を及ぼさなければ、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にガラスライニングを施したものや、テフロン（登録商標）コーティングを行ったものも使用できる。SUS304やSUS316、SUS316L等が安価でもあり、好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計等の計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサーなどの公知のプロセス装置を付加してよい。加熱は、スチーム、ヒーター等の公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用で

10

【1048】

次いで、カルバメート化合物（Vd）の製造方法で用いられる各種原料について以下に詳細を説明する。

【1049】

（炭酸誘導体）

炭酸誘導体としては、例えば、尿素、炭酸エステル等が挙げられる。

【1050】

カルバメート化合物（Vd）の製造原料となる炭酸エステルとしては、上記炭酸エステル（IV）と同じものが好ましく使用される。中でも、炭酸誘導体としては、尿素、炭酸ジフェニル、又は炭酸ジブチルが好ましく、尿素、又は炭酸ジフェニルがより好ましい。

20

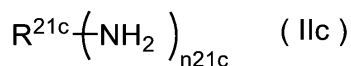
【1051】

（アミン化合物）

アミン化合物としては、例えば、下記一般式（IIc）で表される化合物（以下、「アミン化合物（IIc）」と称する場合がある）が好ましく使用される。

【1052】

【化98】



30

【1053】

（一般式（IIc）中、 R^{21c} は、 $n21c$ 価の有機基であり、関係式： $R^{21c} = R^{51d}$ を満たす。 $n21c$ は2以上8以下の整数であり、関係式： $n21c = n51d$ を満たす。）

【1054】

（1） R^{21c}

R^{21c} は、 $n21c$ 価の有機基であり、関係式： $R^{21c} = R^{51d}$ を満たす。すなわち、 R^{21c} は、上記 R^{51d} と同じである。

【1055】

中でも、 R^{21c} としては、1以上4以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数1以上20以下の2価以上4価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数6以上20以下の2価以上3価以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

40

【1056】

また、 R^{21c} として具体的には、上記式（Ia-1）～（Ia-24）のいずれかで表される基であることが好ましく、式（Ia-1）、（Ia-2）、（Ia-3）、（Ia-14）、（Ia-18）、又は（Ia-19）で表される基であることがより好ましい。

【1057】

（2） $n21c$

$n21c$ は、アミノ基の数を表し、関係式： $n21c = n51d$ を満たす。 $n21c$ は、2以上8以下の整数であり、2以上6以下の整数が好ましく、2以上5以下の整数がよ

50

り好ましく、3以上4以下の整数がさらに好ましい。

【1058】

好ましいアミン化合物（I Ic）としては、例えば、4-アミノメチル-1,8-オクタジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、リジンβ-アミノエチルエステル、リジンメチルエステル、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、1,3-ジ（アミノメチル）シクロヘキサン等が挙げられる。

【1059】

（ヒドロキシ化合物）

ヒドロキシ化合物としては、下記一般式（V Id）で表される化合物（以下、「ヒドロキシ化合物（V Id）」と称する場合がある）が好ましく使用される。

【1060】

【化99】



【1061】

（一般式（V Id）中、 R^{61d} は、1価の有機基であり、関係式： $R^{61d} = R^{12}$ を満たす。）

【1062】

（1） R^{61d}

R^{61d} は、1価の有機基であり、関係式： $R^{61d} = R^{12}$ を満たす。すなわち、 R^{61d} は、上記 R^{12} と同じである。

【1063】

中でも、 R^{61d} としては、酸素原子を含んでもよい、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基が好ましい。

【1064】

また、 R^{61d} として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ウンデシルフェニル基（各異性体）、ドデシルフェニル基（各異性体）、トリデシルフェニル基（各異性体）、テトラデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、メチルエチルフェニル基（各異性体）、メチルプロピルフェニル基（各異性体）、メチルブチルフェニル基（各異性体）、メチルペンチルフェニル基（各異性体）、メチルヘキシルフェニル基（各異性体）、メチルヘプチルフェニル基（各異性体）、メチルオクチルフェニル基（各異性体）、メチルノニルフェニル基（各異性体）、メチルデシルフェニル基（各異性体）、メチルウンデシルフェニル基（各異性体）、メチルドデシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルフェニル基（各異性体）、プロピルブチルフェニル基（各異性体）、プロピルペンチルフェニル基（各異性体）、プロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、プロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、プロピルオクチルフェニル基（各異性体）、プロピルノニルフェニル基（各異性体）、プロピルデシルフェニル基（各異性体）、プロピルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジブチルフェニル基（各異性体）、ブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ブチルヘプチルフェニル基

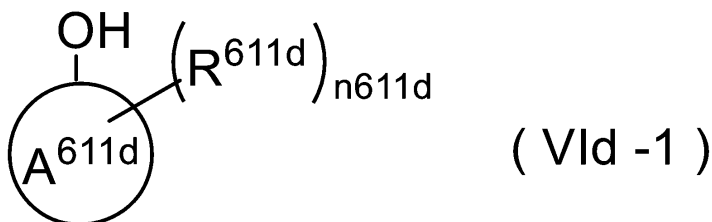
(各異性体)、ブチルオクチルフェニル基(各異性体)、ブチルノニルフェニル基(各異性体)、ブチルデシルフェニル基(各異性体)、ジペンチルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ペンチルオクチルフェニル基(各異性体)、ペンチルノニルフェニル基(各異性体)、ジヘキシルフェニル基(各異性体)、ヘキシルヘプチルフェニル基(各異性体)、ヘキシルオクチルフェニル基(各異性体)、ジヘプチルフェニル基(各異性体)、トリメチルフェニル基(各異性体)、ジメチルエチルフェニル基(各異性体)、ジメチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジメチルブチルフェニル基(各異性体)、ジメチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジメチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジメチルノニルフェニル基(各異性体)、ジメチルデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルウンデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルドデシルフェニル基(各異性体)、トリエチルフェニル基(各異性体)、ジエチルメチルフェニル基(各異性体)、ジエチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジエチルブチルフェニル基(各異性体)、ジエチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジエチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジエチルノニルフェニル基(各異性体)、ジエチルデシルフェニル基(各異性体)、トリプロピルフェニル基(各異性体)、ジプロピルメチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルエチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルブチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルペンチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルオクチルフェニル基(各異性体)、トリブチルフェニル基(各異性体)、ジブチルメチルフェニル基(各異性体)、ジブチルエチルフェニル基(各異性体)、ジブチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジブチルヘキシルフェニル基(各異性体)、メトキシフェニル基(各異性体)、又はエトキシフェニル基(各異性体)が好ましい。また、フェニル基、メトキシフェニル基(各異性体)、又はエトキシフェニル基(各異性体)がより好ましい。

【1065】

好ましいヒドロキシ化合物(VI d)としては、下記一般式(VI d-1)で表される芳香族ヒドロキシ化合物(以下、「芳香族ヒドロキシ化合物(VI d-1)」と称する場合がある)等が挙げられる。

【1066】

【化100】



【1067】

(一般式(VI d-1)中、環A^{611d}は、炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素環である。R^{611d}は水素原子、炭素数1以上20以下のアルキル基、炭素数1以上20以下のアルコキシ基、炭素数6以上20以下のアリール基、炭素数6以上20以下のアリールオキシ基、炭素数7以上20以下のアラルキル基、炭素数7以上20以下のアラルキルオキシ基、又はヒドロキシ基である。R^{611d}は、環A^{611d}と結合して環構造を形成してもよい。また、n^{611d}は1以上10以下の整数である。)

【1068】

(2) R^{611d}

R^{611d}における炭素数1以上20以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基(各異性体)、ブチル基(各異性体)、ペンチル基(各異性体)、ヘ

キシル基（各異性体）、ヘプチル基（各異性体）、オクチル基（各異性体）、ノニル基（各異性体）、デシル基（各異性体）、ドデシル基（各異性体）、オクタデシル基（各異性体）等が挙げられる。

【1069】

R^{611d} における炭素数1以上20以下のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基（各異性体）、ブチルオキシ基（各異性体）、ペンチルオキシ基（各異性体）、ヘキシルオキシ基（各異性体）、ヘプチルオキシ基（各異性体）、オクチルオキシ基（各異性体）、ノニルオキシ基（各異性体）、デシルオキシ基（各異性体）、ドデシルオキシ基（各異性体）、オクタデシルオキシ基（各異性体）等が挙げられる。

【1070】

R^{611d} における炭素数6以上20以下のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【1071】

R^{611d} における置換基としてアルキル基を有するアリール基としては、例えば、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ビフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、ジエチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルフェニル基（各異性体）、ジブチルフェニル基（各異性体）、ジペンチルフェニル基（各異性体）、ジヘキシルフェニル基（各異性体）、ジヘプチルフェニル基（各異性体）、ターフェニル基（各異性体）、トリメチルフェニル基（各異性体）、トリエチルフェニル基（各異性体）、トリプロピルフェニル基（各異性体）、トリブチルフェニル基（各異性体）等が挙げられる。

【1072】

R^{611d} における炭素数6以上20以下のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、メチルフェノキシ基（各異性体）、エチルフェノキシ基（各異性体）、プロピルフェノキシ基（各異性体）、ブチルフェノキシ基（各異性体）、ペンチルフェノキシ基（各異性体）、ヘキシルフェノキシ基（各異性体）、ヘプチルフェノキシ基（各異性体）、オクチルフェノキシ基（各異性体）、ノニルフェノキシ基（各異性体）、デシルフェノキシ基（各異性体）、フェニルフェノキシ基（各異性体）、ジメチルフェノキシ基（各異性体）、ジエチルフェノキシ基（各異性体）、ジプロピルフェノキシ基（各異性体）、ジブチルフェノキシ基（各異性体）、ジペンチルフェノキシ基（各異性体）、ジヘキシルフェノキシ基（各異性体）、ジヘプチルフェノキシ基（各異性体）、ジフェニルフェノキシ基（各異性体）、トリメチルフェノキシ基（各異性体）、トリエチルフェノキシ基（各異性体）、トリプロピルフェノキシ基（各異性体）、トリブチルフェノキシ基（各異性体）等が挙げられる。

【1073】

R^{611d} における炭素数7以上20以下のアラルキル基としては、例えば、フェニルメチル基、フェニルエチル基（各異性体）、フェニルプロピル基（各異性体）、フェニルブチル基（各異性体）、フェニルペンチル基（各異性体）、フェニルヘキシル基（各異性体）、フェニルヘプチル基（各異性体）、フェニルオクチル基（各異性体）、フェニルノニル基（各異性体）等が挙げられる。

【1074】

R^{611d} における炭素数7以上20以下のアラルキルオキシ基としては、例えば、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基（各異性体）、フェニルプロピルオキシ基（各異性体）、フェニルブチルオキシ基（各異性体）、フェニルペンチルオキシ基（各異性体）、フェニルヘキシルオキシ基（各異性体）、フェニルヘプチルオキシ基（各異性体）、フェニルオクチルオキシ基（各異性体）、フェニルノニルオキシ基（各異性体）等が挙げられる。

【1075】

(3) A^{611d}

A^{611d} は、炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素環である。 A^{611d} は、単環であってもよく、多環であってもよく、縮合環であってもよい。

【1076】

A^{611d} として具体的は、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ナフタセン環、クリセン環、ピレン環、トリフェニレン環、ペンタレン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ビフェニレン環、アセナフチレン環、アセアントリレン環、アセフェナントリレン環等が挙げられる。中でも、 A^{511} としては、ベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

10

【1077】

また、これらの環は、上記 R^{611d} 以外の置換基を有していてもよい。 R^{611d} 以外の置換基としては、 R^{611d} において例示されたものと同じものが挙げられる。 R^{611d} と R^{611d} 以外の置換基は、異なる官能基からなる。

【1078】

(4) n^{611d}

n^{611d} は、置換基 R^{611d} の数を示し、1以上10以下の整数である。

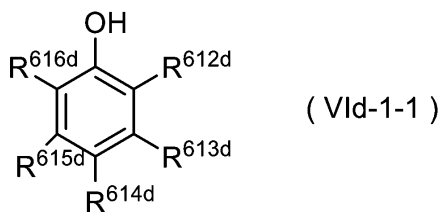
【1079】

一般式(VId-1)において、 A^{611d} がベンゼン環である化合物としては、例えば、下記一般式(VId-1-1)で表される化合物(以下、「ヒドロキシ化合物(VId-1-1)」と称する場合がある)等が挙げられる。

20

【1080】

【化101】



30

【1081】

(一般式(VId-1-1)中、 R^{612d} 、 R^{613d} 、 R^{614d} 、 R^{615d} 、及び R^{616d} はそれぞれ独立に、上記 R^{611d} と同じである。)

【1082】

中でも、 R^{612d} 、 R^{613d} 、 R^{614d} 、 R^{615d} 、及び R^{616d} の少なくとも1つが水素原子であることが好ましく、また、 R^{612d} 、 R^{613d} 、 R^{614d} 、 R^{615d} 、及び R^{616d} の全てが水素原子であることがより好ましい。

【1083】

好ましいヒドロキシ化合物(VId-1-1)としては、例えば、フェノール、2-エチルフェノール、2-プロピルフェノール(各異性体)、2-ブチルフェノール(各異性体)、2-ペンチルフェノール(各異性体)、2-ヘキシルフェノール(各異性体)、2-ヘプチルフェノール(各異性体)、2-フェニルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,4-ジエチルフェノール、2,6-ジエチルフェノール、2,4-ジプロピルフェノール(各異性体)、2,6-ジプロピルフェノール(各異性体)、2,4-ジブチルフェノール(各異性体)、2,4-ジペンチルフェノール(各異性体)、2,4-ジヘキシルフェノール(各異性体)、2,4-ジヘプチルフェノール(各異性体)、2-メチル-6-エチルフェノール、2-メチル-6-プロピルフェノール(各異性体)、2-メチル-6-ブチルフェノール(各異性体)、2-メチル-6-ペンチルフェノール(各異性体)、2-エチル-6-プロピルフェノール(各異性体)、2-エチル-6-ブチルフェノール(各異性体)等が挙げられる。

40

50

50

50

ル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エチル-4,6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-プロピル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ペンチル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ブチル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ヘプチル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-オクチル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-フェニル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-クミル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-メチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2,4-ジプロピル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4,6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-エチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-ペンチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-ヘキシル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-ヘプチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-オクチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-フェニル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-クミル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2,4-ジクミルフェノール、メトキシフェノール（各異性体）、エトキシフェノール（各異性体）等が挙げられる。これらの中でも、フェノール、メトキシフェノール（各異性体）、又はエトキシフェノール（各異性体）が好ましい。

【1084】

《イソシアネート化合物の製造方法》

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法は、上述したイソシアネート組成物を蒸留精製し、連続的に気相成分として、イソシアネート化合物を回収すること（以下、「高沸分離工程」と称する場合がある）を含む。

【1085】

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法は、上述したイソシアネート組成物を用いることで、副生成物の装置への固着を防ぎ、イソシアネート化合物の収率を向上することができる。すなわち、本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法は、イソシアネート化合物の回収方法又はイソシアネート化合物の精製方法ということもできる。

【1086】

イソシアネート組成物は、上記「イソシアネート組成物の製造方法」に記載の方法を用いて得ることができる。なお、熱分解工程の後、軽沸分離工程を行っていないイソシアネート組成物の場合には、上記軽沸分離工程を行った後に、本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法に用いる組成物として使用することが好ましい。

【1087】

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法については、以下に詳細を説明する。

【1088】

〔高沸分離工程〕

高沸分離工程では、上述したイソシアネート組成物を蒸留精製し、連続的にイソシアネート化合物を気相成分として回収し、イソシアネート化合物よりも沸点の高い成分（高沸成分）と分離する（以降、「高沸分離」と称する）。

【1089】

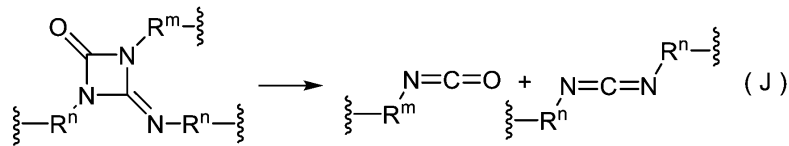
イソシアネートを気相成分として分離することができれば、留去方法は特に限定されない。ここでいう「高沸成分（高沸点成分）」とは、イソシアネートよりも沸点の高い成分を指し、イソシアネート化合物の製造原料となる化合物の種類によって異なるが、主として熱分解工程で生成するカルボニル化合物（I）や、カルバメート化合物（Vd）（熱分解工程の原料となるカルバメート化合物）、及びイソシアネート化合物の変性物である。

【1090】

高沸分離工程では、熱分解工程又は軽沸分離工程で副生したウレトニイミン基が、下記式（J）に示すようにイソシアネート基とカルボジイミド基に再生する反応が起こるために、気相に回収されたイソシアネート化合物の回収率が100質量%を超えることがありうる。

【1091】

【化102】



【1092】

(式(J)中、R^m及びRⁿはそれぞれ独立に2価以上の有機基である。)

【1093】

一方で、高沸分離工程ではイソシアネート化合物が留去されることで、高沸成分が濃縮されて固化することで、運転継続が困難となる虞があり、イソシアネート化合物を高収率で回収することが困難となる。これはイソシアネート化合物の変性物が高分子量であることや、高沸分離の際に前記式(J)によって生じたカルボジイミド基とイソシアネート重合体のイソシアネート基が結合してウレトニイミン基を形成し(前記式(J)の逆反応)、イソシアネート化合物の変性物同士が結合することで高分子量化することに起因する。

【1094】

カルボニル化合物(I)は、イソシアネート化合物よりも沸点が高く、且つ、イソシアネート化合物の変性物よりも架橋点が少ないことから、高沸分離工程において溶媒として働く。或いは、カルボジイミド基に結合し、イソシアネート化合物の変性物同士が結合して高分子量化することを防ぐ。これらの作用により、高沸分離工程における運転性を良化させ、イソシアネート化合物を高収率で回収することを可能とする。

【1095】

高沸成分を分離する際の圧力は、化合物の種類や反応温度によって異なるが、イソシアネート化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、0.1Pa以上1×10⁶Pa以下が好ましく、1Pa以上1×10⁴Pa以下がより好ましく、5Pa以上1×10³Pa以下がさらに好ましい。

【1096】

高沸成分を分離する際の操作時間(連続法の場合は滞留時間)はイソシアネート化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では、特に制限はなく、イソシアネート化合物との副反応を抑制する観点から、5秒間以上100時間以下が好ましく、10秒間以上50時間以下がより好ましく、15秒間以上10時間以下がさらに好ましく、20秒間以上1時間以下が特に好ましく、25秒間以上10分間以下が最も好ましい。

【1097】

高沸成分を分離する際の温度はイソシアネート化合物が安定であり、イソシアネート化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では、特に制限はなく、イソシアネート化合物の変性を抑制する観点から、20℃以上250℃以下が好ましく、30℃以上230℃以下がより好ましく、40℃以上200℃以下がさらに好ましい。

【1098】

[装置及び材質]

熱分解工程及び精製工程が行われる反応器及びラインの材質は、カルバメート化合物や、生成物であるヒドロキシ化合物及びイソシアネート化合物、溶媒である炭酸エステルに悪影響を及ぼさなければ、公知のどのようなものであってもよいが、SUS304やSUS316、SUS316L等が安価であり、好ましく使用できる。

【1099】

反応器の形式に特に制限はなく、公知の槽状、塔状の反応器が使用できる。熱分解反応とそれに続く軽沸成分の留去においては、生成するヒドロキシ化合物を含む低沸点混合物は、気体成分として反応器から抜き出し、未反応のカルバメート化合物や気体成分として抜き出されなかった化合物を含む混合液の一部又は全部を反応器から液状で抜き出すためのラインを具備しているものが好ましく使用される。このような反応器として、例えば

10

20

30

40

50

、攪拌槽、多段攪拌槽、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器、細流相反応器、気泡塔のいずれかを含む反応器を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。

【1100】

生成するヒドロキシ化合物とイソシアネート化合物を分離する観点から、蒸留塔を具備した攪拌槽、多段攪拌槽を用いる方法が好ましく、また生成する低沸点成分を気相にすみやかに移動させられる気-液接触面積の大きな構造が好ましい。

【1101】

イソシアネート組成物の精製工程の内、軽沸分離工程においては、軽沸成分を気体成分として反応器から抜き出し、抜き出されなかった化合物を含む混合液の一部又は全部を反応器から液状で抜き出すためのラインを具備しているものが好ましく使用される。このような反応器として、例えば、攪拌槽、多段攪拌槽、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器、細流相反応器、気泡塔のいずれかを含む反応器を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。

【1102】

また、イソシアネート組成物の精製工程の内、高沸分離工程においては、イソシアネート化合物を気体成分として反応器から抜き出し、抜き出されなかった化合物を含む混合液の一部又は全部を反応器から液状で抜き出すためのラインを具備しているものが好ましく使用される。このような反応器として、例えば、攪拌槽、多段攪拌槽、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器、細流相反応器、気泡塔のいずれかを含む反応器を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。

【実施例】

【1103】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。以下、「%」は「質量%」を意味し、「ppm」は「質量ppm」を意味する。以下において、実施例2-6、2-14、2-16、2-30、及び2-32は参考例とする。

【1104】

＜第1の試験＞

＜分析方法＞

〔液体クロマトグラフィー分析方法〕

以下の条件で分析を行った。

【1105】

(測定条件)

装置：島津製作所社製、LC-10AT

カラム：Inertsil ODS

粒子径5 μ m、内径2.1mm、長さ250mm

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

展開溶媒：水／アセトニトリル＝90／10

展開溶媒流量：1mL/min

検出器：フォトダイオードアレイ検出器

【1106】

(3-1) 液体クロマトグラフィー分析サンプルの調製

サンプル溶液を1.0g秤量し、酢酸10gを加えて均一に混合した溶液を液体クロマトグラフィー分析サンプルとした。

【1107】

(3-2) 定量分析法

10

20

30

40

50

各標準物質について分析を実施し、作成した検量線を基に、分析サンプル溶液の定量分析を実施した。測定値から、各工程での生成物の収率を算出した。

【1108】

[ガスクロマトグラフィー分析方法]

以下の条件で分析を行った。

【1109】

(測定条件)

装置：島津製作所社製、GC-2010

カラム：DB-1

直径0.25mm、長さ30m、膜厚1.0μm

カラム温度：60℃～300℃

注入口温度：300℃

キャリアガス：ヘリウム

キャリアガス流量：40mL/min

検出器：FID（水素炎イオン化型検出器）

【1110】

(2-1) ガスクロマトグラフィー分析サンプルの調製

サンプル溶液を1.0g秤量し、アセトニトリル10gと内部標準物質としてアニソール0.1gを加えて均一に混合した溶液をガスクロマトグラフィー分析サンプルとした。

【1111】

本実施例に記載の充填塔については、特に断りのない限り、セラミックス製ラシヒリングを充填し、各工程の反応成績及び分離成績を満足する充填塔を用いた。

【1112】

[実施例1-1]

1. イソシアネート化合物の製造

(1) 工程(1)：カルバメート化合物の製造工程

図1に示す装置を使用して、工程(1)を実施した。

n-ブタノール28.4kg、尿素2.5kg、1,6-ヘキサメチレンジアミンを1.1kgの混合物を槽A101で予混合し、槽A102で170℃まで加温した後、塔底温度240℃、塔頂圧力0.4MPaとした蒸留塔A201に2kg/時間の速度でラインA21から供給し、カルバメート化反応液を、ラインA22を経て貯槽A205に回収した。蒸留塔A201で生じた気相成分はラインA23を通して凝縮器A203に導入し、n-ブタノールとアンモニアの混合物として凝縮した後、槽A204に拔出し、当該混合液の一部はラインA24より1kg/時間の速度で還流した。

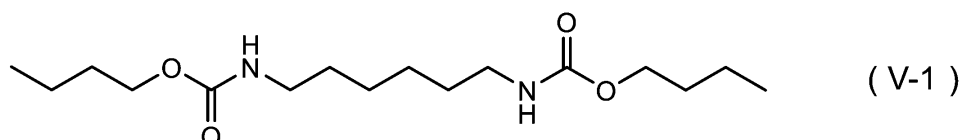
【1113】

2. 工程(1a)：N-置換カルバメート化合物濃縮工程

図2に示す装置を用いて、貯槽A205に回収した、工程(1)で得られたカルバメート化反応液に、炭酸ジブチルを1kg/時間の速度にてラインA30から供給し、ラインA31上で予混合し、温度150℃、内圧0.2MPaとした薄膜蒸発器A301に1.5kg/時間で供給し、カルバメート成分を濃縮した反応液を、ラインA32を経て貯槽A303に0.2kg/時間の速度で回収した。回収された反応液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、下記式(V-1)で表されるN-置換カルバメート化合物が、1,6-ヘキサメチレンジアミンに対して収率95質量%で生成していた。

【1114】

【化103】



10

20

30

40

50

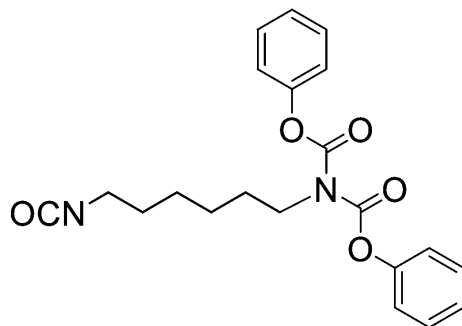
【1115】

3. 工程(2): イソシアネート化合物製造工程(熱分解工程)

図3に示す装置を用いて、熱分解反応を行った。ラインB15から炭酸ジブチルを供給し260℃、800kPaの条件で全還流状態とした蒸留塔B101に、ラインB11から貯槽A303に回収された反応液を供給した。熱分解反応で生じたn-ブタノールを含む気相成分をラインB13に通じて凝縮器B103に通じ、凝縮器A403で100℃に冷却して得た凝縮液の一部を、ラインB14を通じて蒸留塔B101に還流し、残りの凝縮液を槽B104に回収した。槽B104に回収した凝縮液を工程(1)の原料として再利用した。一方、イソシアネート化合物を含む反応液を、ラインB12を経て貯槽B105に回収した。回収された反応液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートが、式(V-1)で表されるN-置換カルバメート化合物に対して収率89質量%で生成していた。また、この留分には、式(I-1-1)で表されるカルボニル化合物(高沸点生成物)が、生成した1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートに対して5質量%相当で副生した。

【1116】

【化104】



(I-1-1)

【1117】

4. 工程(3): イソシアネート化合物濃縮工程

図4に示す装置を用いて、イソシアネート化合物の濃縮を行った。貯槽B105に回収した反応液を塔頂圧20kPa、塔頂温度130℃とした蒸留塔C101に供給した。蒸留塔C101にて炭酸ジブチルを含む気相成分を蒸留分離し、得られた1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを含む液相分はラインC12を通じて貯槽C105へ回収した。蒸留塔C101で生じた気相成分はラインC13を通して凝縮器C103に導入し、炭酸ジブチルを含む溶液として凝縮した後に、槽C104に拔出し、当該溶液の一部はラインC14より還流した。槽C104に回収した凝縮液を工程(2)の原料として再利用した。

【1118】

5. 工程(4): イソシアネート化合物単離工程(精製工程)

図5に示す装置を用いて、イソシアネート化合物の単離(精製)を行った。貯槽C105に回収した1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを含む留分をラインD11から圧力1kPa、150℃とした蒸発機D102で蒸発し、気相成分を蒸発機内部(凝縮部)D104で凝縮しラインD14から抜き出した。ラインD14を通して排出された反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、回収した1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートは純度が99質量%であり、式(I-1-1)で表される成分含有量は0.01質量%であった。高沸点成分は、蒸発機底部D103に回収後、ラインD13から抜き出した。ラインD13を通して排出された当該式(I-1-1)で表されるカルボニル化合物(高沸点生成物)を含む液相成分を分析したところ、液相成分の総質量に対して、6.8質量%の1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、25質量%の式(I-1-1)で表されるカルボニル化合物、68質量%のその他高沸点成分という組成であった。

【1119】

6. 工程(5): 第一級アミン化合物及びヒドロキシ化合物再生工程

図 6 に示す装置を用いて、工程（５）を実施した。

回収した式（Ⅰ－１－１）で表されるカルボニル化合物（高沸点生成物）を含む液相成分 5 kg と n-ブタノール 5 kg とを 180℃ に保持した状態で、ライン F 10 から反応器 F 101 に供給した。当該液相成分には、式（Ⅰ－１－１）で表されるカルボニル化合物以外に、1, 6-ヘキサメチレンジアミン骨格、n-ブチル骨格が含まれていた。次いで、水 10 kg と 30 質量％水酸化ナトリウム水溶液 0.6 kg を追添し、250℃ で 3 時間加熱処理を行った。反応液をガスクロマトグラフィーにて分析したところ、1, 6-ヘキサメチレンジアミンが含まれており、回収した反応液を、減圧蒸留器 F 102 で減圧蒸留し、1, 6-ヘキサメチレンジアミン及び n-ブタノールをそれぞれ収率 90 質量％（対供給液相成分中に含まれる 1, 6-ヘキサメチレンジアミン骨格、n-ブチル骨格成分）で回収した。回収した 1, 6-ヘキサメチレンジアミン及び n-ブタノールはいずれも工程（１）（N-置換カルバメート化合物製造工程）に再利用した。

【1120】

7. 工程（６）：溶媒回収工程（溶媒再利用工程）

図 7 に示す装置を用いて、工程（６）を実施した。

工程（１a）（N-置換カルバメート化合物濃縮工程）、工程（２）（イソシアネート化合物製造工程、熱分解工程）、及び工程（３）（イソシアネート化合物濃縮工程）の各工程から気相として留去された成分を、ライン E 12 から塔頂温度 95℃、塔頂圧 40 kPa とした蒸留塔 E 102 に 1.3 kg/時間の速度で供給し、蒸留分離を行った。塔頂から n-ブタノールを 0.6 kg/時間の速度で、中段成分（サイドカット留分）として炭酸ジブチルを 0.54 kg/時間の速度で、塔底から高沸点成分を 0.16 kg/時間の速度で抽出した。n-ブタノールは工程（１）（N-置換カルバメート化合物製造工程）に、炭酸ジブチルは工程（１a）（N-置換カルバメート化合物濃縮工程）及び工程（２）（イソシアネート化合物製造工程、熱分解工程）に用いられる溶媒として再利用し、塔底成分は高沸点成分として抽出した。

【1121】

【実施例 1-2】

実施例 1-1 の工程（１）の n-ブタノールの代わりにイソプロパノール、工程（２）の炭酸ジブチルの代わりに炭酸ジイソプロピルを用いたこと以外は、実施例 1-1 に記載の条件で反応および精製を行った。なお、工程（１）～（３）の運転条件は、イソプロパノールならびに炭酸ジイソプロピルの蒸気圧に相当する下記表に記載の条件で運転を行った。

【1122】

【実施例 1-3】

実施例 1-1 の工程（５）について、実施例 1-1 に記載の方法に代わり、以下の通り運転を行った。

【1123】

1. 工程（５-１）：カルボニル化合物（Ⅰ）再生工程

回収した上記式（Ⅰ-2）で表されるカルボニル化合物（高沸点生成物）を含む液相成分 5 kg と n-ブタノール 5 kg とを 180℃ に保持した状態で、水 10 kg と 30 質量％水酸化ナトリウム水溶液 0.6 kg を追添し、図 8 に示すライン E 20 から平均滞留時間 30 分となる様な容積を有する攪拌翼つき反応器 E 201 に供給し、250℃ で加温した。連続的に反応槽外に抽出したのち、反応器 E 202 に供給し、反応器 E 201 と同温度にて 3 時間加熱処理を行った。反応液をガスクロマトグラフィーにて分析したところ、1, 6-ヘキサメチレンジアミンが含まれており、回収した反応液を、減圧蒸留器 E 203 で減圧蒸留し、1, 6-ヘキサメチレンジアミン及び n-ブタノールをそれぞれ収率 98 質量％で回収した。回収した 1, 6-ヘキサメチレンジアミン及び n-ブタノールはいずれも工程（１）（N-置換カルバメート化合物製造工程）に再利用した。

【1124】

【実施例 1-4】

実施例 1-1 の工程 (2) で使用した炭酸ジブチルの代わりに、炭酸ジブチル：m-キシレン＝9：1（質量比）となる混合溶媒に変えたこと以外は、実施例 1-1 に記載の方法で運転を行った。なお、工程 (3) の運転条件は、炭酸ジブチル及び m-キシレンの蒸気圧に相当する下記表に記載の条件で運転を行った。

【1125】

〔実施例 1-5〕

実施例 1-1 の工程 (1) で使用した尿素の代わりに、N-ブチル尿素を用いたこと以外は、実施例 1-1 に記載の方法並びに下記表に記載の条件で運転を行った。なお、蒸留塔 A201 で生じた気相成分は N-ブチル尿素由来のアンモニアと n-ブチルアミンであった。

【1126】

〔実施例 1-6〕

実施例 1-1 の工程 (1) で使用した尿素の代わりに、N, N-ジブチル尿素を用いたこと以外は、実施例 1-1 に記載の方法並びに下記表に記載の条件で運転を行った。なお、蒸留塔 A201 で生じた気相成分は N, N-ジブチル尿素由来の n-ブチルアミンであった。

【1127】

〔実施例 1-7〕

実施例 1-1 の工程 (2) について、実施例 1-1 に記載の方法に代わり、以下の通り運転を行った。

【1128】

図 9 に示す装置を用い、熱分解反応を行った。

実施例 1-1 の工程 (1a) で得られた N-置換カルバメート濃縮液に予め炭酸ジブチルを混合し、ライン B20 から 260℃、0.8 MPa に保持した管型熱分解反応器 B201 に 0.2 kg/時間で供給し、熱分解反応を行ったところ、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートが、式 (V-1) で表される N-置換カルバメート化合物に対して収率 86 質量%で生成していた。熱分解で得られたイソシアネートを含有成分を回収し、蒸留塔 B202 に供給した。

【1129】

工程 (3) 及び工程 (4) で蒸留分離したところ、製品である 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートが純度 95 質量%で得られた。

【1130】

〔実施例 1-8〕

実施例 1-1 の工程 (2) について、実施例 1-1 に記載の方法に代わり、以下の通り運転を行った。

【1131】

図 10 に示す装置を使用して、熱分解工程をおこなった。熱分解反応器 B301、B302 は共にフォーリングフィルム型蒸発器であり、内部圧力を 0.6 MPa とし、ジャケット温度を 250℃ とした。分離塔 B303 の塔頂圧力を 0.5 kPa とし、ヘキサデカンの全還流状態とし、ライン B30a より貯槽に回収した反応液を約 2.1 kg/時間で供給し、ライン B30b よりヘキサデカンを約 1 kg/時間で供給した。熱分解反応器 B301 の液相成分はライン B31b を経て連続的に熱分解反応器 B302 に供給した。熱分解反応器 B302 の底部から回収される液相成分をライン B32b より回収し、分離塔 B303 に供給した。熱分解反応器で生成した気相成分は、ライン B31a 及び B32a より熱分解反応器より抜き出した。

【1132】

分離塔 B303 にはセラミック製ラシヒリングを充填し、蒸留分離に必要な熱量はリボイラー B305 より供給し、塔底成分をライン B33 より回収した。分離塔 B303 の中段よりヘキサメチレンジイソシアネートを含有成分を回収し、ライン B34 を経て分離塔 B307 に供給した。蒸留分離に必要な熱量をリボイラー B308 より供給して、分離塔

10

20

30

40

50

B 3 0 7にてヘキサメチレンジイソシアネートの蒸留分離をおこない、分離塔B 3 0 7の中段に具備するラインB 3 6よりヘキサメチレンジイソシアネートを回収した。分離塔B 3 0 7の塔頂より回収した気相成分は凝縮器B 3 0 6にて凝縮した後、ラインB 3 5より回収した。分離塔B 3 0 7の塔底より回収されるヘキサデカンを含む成分はラインB 3 7を経て貯槽B 3 0 9に回収し、ラインB 3 0 bを経てリサイクルした。

【1 1 3 3】

〔実施例1－9〕

実施例1－1の工程（1）及び工程（2）について、実施例1－1に記載の方法に代わり、以下の通り運転を行った。

【1 1 3 4】

1. 工程（1）：N－置換カルバメート化合物製造工程

図1 1に示す装置を使用し、カルバメート化工程をおこなった。尿素2. 3 k g、n－ブタノール2 8. 4 k gをそれぞれラインA 4 0、A 4 1より攪拌槽A 4 0 1に供給した。1 3 0℃に加熱して均一な溶液としたのち、ヘキサメチレンジアミン1. 5 k gをラインA 4 2より攪拌槽A 4 0 1に約0. 3 k g／時間で供給した。ヘキサメチレンジアミンを全量供給後2時間攪拌したのち反応液を分析したところ、1, 6－ヘキサメチレンジウレアがヘキサメチレンジアミンに対して収率約9 5質量％で生成していた。ラインA 4 3とラインA 4 5を経て多段蒸留塔A 4 0 3に供給した。途中、気液分離器A 4 0 2にてアンモニアを分離しラインA 4 4より抜き出した。

【1 1 3 5】

多段蒸留塔A 4 0 3は、カスケードミニリング（登録商標）を充填材とする蒸留塔であり、予め、塔底にn－ブタノールを約3. 0 k g／時間、貯槽A 4 0 5に尿素とn－ブタノールを約3. 0 k g／時間の混合液（尿素濃度：約6. 8重量％）を仕込み、塔底温度を2 5 0℃として塔内を全還流状態とした。ここに、ラインA 4 5より気液分離後の反応液を約1. 5 k g／時間で投入し、塔底部のラインA 4 6よりn－ブタノールを約2. 5 k g／時間で供給した。ラインA 4 8より、凝縮器A 4 0 4で得られたn－ブタノールと尿素との混合液を供給した。余剰の混合液は貯槽A 4 0 6に回収した。多段蒸留塔A 4 0 3の底部より反応液を抜き出し、ラインA 4 9を経て貯槽A 4 0 7に回収した後、n－ブタノールを留去し、N－置換カルバメートを5倍に濃縮する操作を行った。

【1 1 3 6】

2. 工程（2）：イソシアネート化合物製造工程（熱分解工程）

図1 2に示す装置を使用して、熱分解工程をおこなった。熱分解反応器B 4 0 1、B 4 0 2は共にフォーリングフィルム型蒸発器であり、内部圧力を0. 8 M P aとし、ジャケット温度を2 6 0℃とした。分離塔B 4 0 3の塔頂圧力を0. 5 k P aとして、デカンの全還流状態とし、ラインB 4 0よりN－置換カルバメートと炭酸ジブチルを予混合した原料を約2. 1 k g／時間で供給し、ラインB 4 1よりデカンを約1 k g／時間で供給した。熱分解反応器B 4 0 1の液相成分はラインB 4 2を経て連続的に熱分解反応器B 4 0 2に供給した。熱分解反応器B 4 0 2底部の液相成分はラインB 4 3より回収した。

【1 1 3 7】

熱分解反応器で生成した液相成分は、ラインB 4 2、B 4 3より熱分解反応器より抜き出して分離塔B 4 0 3に供給した。分離塔B 4 0 3にはセラミック製ラシヒリングを充填し、リボイラーB 4 0 5より蒸留分離に必要な熱量を供給した。

【1 1 3 8】

分離塔B 4 0 3の塔底よりヘキサメチレンジイソシアネートを含む成分を回収し、ラインB 4 4を経て、分離塔B 4 0 7に供給した。分離塔B 4 0 7にてヘキサメチレンジイソシアネートの蒸留分離をおこなった。蒸留分離に必要な熱量はリボイラーB 4 0 8より供給し、分離塔B 4 0 7の中段に具備するラインB 4 6よりヘキサメチレンジイソシアネートを回収した。

【1 1 3 9】

〔実施例1－1 0及び1－1 1〕

10

20

30

40

50

実施例 1-10 及び 1-11 では、それぞれ実施例 1-7 及び 1-8 の工程 (1) で使用の *n*-ブタノールの代わりにフェノール、工程 (2) で使用の炭酸ジブチルの代わりに炭酸ジフェニル：*m*-キシレン＝95：5（質量比）としたこと、工程 (2) でガス成分としてイソシアネート、フェノール、*m*-キシレン、炭酸ジフェニルを含む留分を回収し、工程 (3) で塔頂成分としてフェノール、*m*-キシレン、塔底成分としてイソシアネート、炭酸ジフェニル、その他高沸点成分を含む成分を抽出したこと以外は、実施例 1-7 及び 1-8 に記載の条件で運転を行った。なお、工程 (3) については、非ヒドロキシ化合物を含む低沸点成分が留去可能な蒸気圧に相当する下記表に記載の条件で運転を行った。また、工程 (2) で副生するカルボニル化合物（高沸点生成物）は式 (I-1-1) で表される構造の *n*-ブチル基に代わり、フェニル基の構造を有する化合物が副生していた。

10

【1140】

[実施例 1-12]

実施例 1-1 の工程 (1) の代わりに、下記工程により、*N*-置換カルバメートの製造を行った。

攪拌槽に炭酸ジフェニル 8.9 kg をアセトニトリル 17.8 kg に溶解し、1,6-ヘキサメチレンジアミン 1.05 kg のアセトニトリル 4.2 kg を混合し、50℃で3時間攪拌を行った。アセトニトリルを公知の手法で予め留去した混合物を塔底温度 110℃、塔頂圧力 5 kPa とした蒸留塔 A201 に 2 kg/時間の速度でライン A21 から供給し、カルバメート化反応液を、ライン A22 を経て貯槽 A205 に回収した。蒸留塔 A201 で生じた気相成分はライン A23 を通して凝縮器 A203 に導入し、フェノールと微量のアセトニトリルの混合物として凝縮した後に、槽 A204 に抽出し、当該混合液の一部はライン A24 より 3 kg/時間の速度で還流した。

20

【1141】

実施例 1-1 の工程 (2) で使用する熱分解溶媒を炭酸ジブチルから炭酸ジブチル：*m*-キシレン＝95：5（質量比）となる混合溶媒に変えたこと以外は実施例 1-1 に記載の方法で運転を行った。

【1142】

[実施例 1-13]

実施例 1-12 の工程 (1) で用いた蒸留塔の代わりに、攪拌混合槽を用いたこと以外は実施例 1-12 に記載の条件で運転を行った。

30

【1143】

[比較例 1-1]

実施例 1-1 の工程 (1) において、運転圧力を 2 MPa G にしたこと以外は実施例 1-1 に記載の条件で運転を行ったところ、工程 (1) の塔頂に低沸成分が殆ど得られず、*N*-置換カルバメートの収率は 3 質量%であった。

【1144】

[比較例 1-2]

実施例 1-1 の工程 (2) において、運転圧力を 12 MPa G にしたこと以外は実施例 1-1 に記載の条件で運転を行ったところ、工程 (2) の塔頂に低沸成分が得られず、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの収率は 13 質量%であった。

40

【1145】

[実施例 1-14]

実施例 1-1 の工程 (2) において、滞留時間を 90 分に変更したこと以外は、実施例 1-1 に記載の条件で運転を行ったところ、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの収率は 90 質量%となった。

【1146】

[実施例 1-15]

実施例 1-1 の工程 (2) において、蒸留塔の代わりに薄膜蒸発器を用いたこと以外は、実施例 1-1 に記載の条件で運転を行ったところ、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートの収率は 89 質量%となった。

50

【1147】

【実施例1-16】

実施例1-1の工程(2)までの工程について、国際公開第2019/131855号(参考文献2)の実施例1-4を参考に、下記運転を行った。

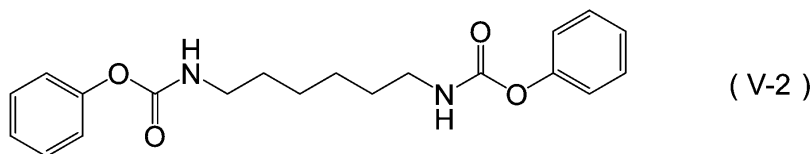
【1148】

1. 工程(1)：N-置換カルバメート化合物製造工程

図13に示す装置を使用し、ラインA50を通じて、フェノール50kgを攪拌槽A501に供給し、次いで、炭酸ジフェニル38kgを供給し均一な溶液とした。攪拌槽A501を50℃に保持した状態で1,6-ヘキサメチレンジアミン8.2kgをゆっくりと添加した。添加終了後3時間攪拌を継続したのち、ラインA51を通じて貯槽A502に反応液を移送した。該反応液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、下記式(V-2)で表されるN-置換カルバメートが1,6-ヘキサメチレンジアミンに対して収率95質量%で生成していた。

【1149】

【化105】



【1150】

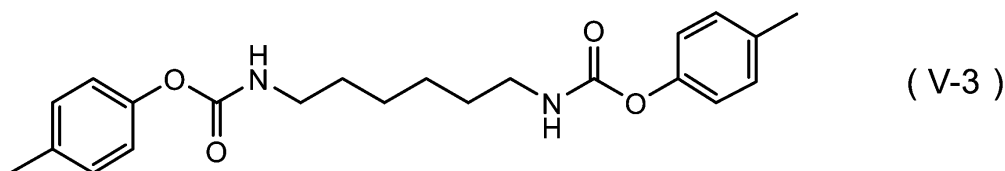
2. 工程(1b)：N-置換カルバメートのエステル交換工程

図14に示す装置を使用し、多段蒸留塔A601にラインA65を通じてp-クレゾールを供給し、リボイラーA602で加熱して多段蒸留塔A601を全還流状態とした。ここにラインA61を通じて上記工程(1)で得た反応液を供給し、上記式(V-2)で表される化合物のエステル交換反応をおこなった。エステル交換反応で生じたフェノールを含む気相成分をラインA63に通して凝縮器A703に供給した。凝縮器A603にて100℃に冷却して得た凝縮液の一部をラインA64を通じて多段蒸留塔A601に供給し、残りの凝縮液を貯槽A604に回収した。得られた反応液はラインA62を通じて貯槽A605に回収した。

反応液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、下記式(V-3)で表される化合物が、式(V-2)に対して収率95質量%で生成していた。

【1151】

【化106】



【1152】

3. 工程(2)：イソシアネート化合物製造工程(熱分解工程)

図15に示す装置を使用し、熱分解を行った。ラインB50を経て熱分解装置B501に原料となるN-置換カルバメート液と炭酸ジフェニルを質量比で4:1となる様な組成で供給した。熱分解装置B501は、カルバメートの熱分解反応によってイソシアネートを生成するための装置であり、フォーリングフィルム型管型反応器と、イソシアネートを含む液相成分と気相成分を分離する分離槽からなるものであった。内部圧力を250kPaとし、外部加熱により250℃に加熱した。

【1153】

熱分解装置 B 5 0 1 にて生成した液相成分をライン B 5 2 からセラミック製ラシヒリングを充填した分離塔 B 5 0 2 に供給した。

炭酸ジフェニルと 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの分離を行った。蒸留分離に必要な熱量はリボイラー B 5 0 5 より供給し、分離塔 B 5 0 2 の塔底より塔底成分をライン B 5 3 から回収した。

分離塔 B 5 0 2 の塔頂から回収した 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを含む成分は、凝縮器 B 5 0 4 及びライン B 5 5 を経てセラミック製ラシヒリングを充填した精製塔 B 5 0 3 に供給し、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの蒸留精製を行った。蒸留精製に必要な熱量はリボイラー B 5 0 7 より供給した。

精製塔 B 5 0 3 の塔頂より、凝縮器 B 5 0 6 及びライン B 5 6 を経て 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートが 2. 4 k g / 時間で回収された。精製塔 B 5 0 3 の塔底成分はライン B 5 4 より抜き出した。

【1 1 5 4】

〔比較例 1-3〕

実施例 1-1 の工程 (2) で 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを含む留分を得た後、工程 (3) を実施しなかったこと以外は実施例 1-1 に記載の条件で運転を行ったところ、工程 (4) で回収される 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート留分に低沸分である炭酸ジブチルが同伴し、製品イソシアネート純度が低下した。また、工程 (4) に供給される液レートに対する高沸留分が少なく、液枯れが発生し、運転が困難となった。

【1 1 5 5】

〔比較例 1-4〕

実施例 1-1 の工程 (3) で 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを含む留分を得た後、工程 (4) を実施しなかったこと以外は実施例 1-1 に記載の条件で運転を行ったところ、得られた当該イソシアネート留分には、一般式 (I) で表されるカルボニル化合物が 9 w t %、高沸点副生物が 8 w t % 相当含まれていた。

【1 1 5 6】

〔比較例 1-5〕

実施例 1-1 の工程 (2) において、熱分解溶媒として炭酸ジブチルからフェノールに変え、運転圧力を 0. 4 M P a としたこと以外は実施例 1-1 に記載の条件で運転を行ったところ、工程 (2) の塔頂に低沸成分が殆ど得られず、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの収率は 5 w t % であった。また、該イソシアネートを含む留分中には式 (I-1-1) で表されるカルボニル化合物 (高沸点生成物) が副生せず、工程 (3) 及び工程 (4) で 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの単離を試みたが、当該イソシアネート化合物の変性及び高分子量化が進行し、運転困難となり運転停止した。

【1 1 5 7】

〔比較例 1-6〕

国際公開第 2 0 1 4 - 1 5 7 6 3 6 号 (参考文献 3) の実施例 1-1 3 を参考に、下記運転を行った。

【1 1 5 8】

1. 工程 (1) : N-置換カルバメート化合物製造工程

尿素 1. 6 k g、フェノール 2 3 k g をそれぞれ図 1 1 のライン A 4 0、A 4 1 より攪拌槽 A 4 0 1 に供給した。1 3 0 °C に加熱して均一な溶液としたのち、ヘキサメチレンジアミン 1. 4 k g をライン A 4 2 より攪拌槽 A 4 0 1 に約 0. 3 k g / 時間で供給した。ヘキサメチレンジアミンを全量供給後 2 時間攪拌したのち反応液を分析したところ、1, 6-ヘキサメチレンジウレアがヘキサメチレンジアミンに対して収率約 9 5 質量% で生成していた。1, 6-ヘキサメチレンジウレアを含む当該反応液をライン A 4 3 とライン A 4 5 を経て多段蒸留塔 A 5 0 3 に供給した。途中、気液分離器 A 4 0 2 にてアンモニアを分離しライン A 4 4 より抜き出した。

【1 1 5 9】

多段蒸留塔 A 4 0 3 は、カスケードミニリング (登録商標) を充填材とする蒸留塔であ

10

20

30

40

50

り、予め、塔底にフェノール、貯槽 A 4 0 5 に尿素とフェノールの混合液（尿素濃度：約 1 5 重量%）を仕込み、塔底温度を 2 5 0 °C として塔内を全還流状態とした。ここに、ライン A 4 5 より気液分離後の反応液を約 1 . 5 k g / 時間で投入し、塔底部のライン A 4 6 よりフェノールを 1 . 5 k g / 時間で供給した。ライン A 4 8 より、凝縮器 A 4 0 4 で得られたフェノールと尿素との混合液を供給した。余剰の混合液は貯槽 A 4 0 6 に回収した。多段蒸留塔 A 4 0 3 の底部より反応液を 2 . 3 k g / 時間で抜き出し、ライン A 4 9 を経て貯槽 A 4 0 7 に回収した。

【1 1 6 0】

2 . 工程（1 a）：N－置換カルバメート化合物濃縮工程

次に図 1 6 に示す装置を使用して、予備濃縮をおこなった。予備濃縮器 A 7 0 1 はフォーリングフィルム型蒸発器であり、ジャケット温度を 2 5 0 °C、内部の圧力を 3 k P a とした。カルバメート化工程で貯槽 A 4 0 7 に回収した反応液を、ライン A 7 1 を通して約 1 0 k g / 時間で予備濃縮器 A 7 0 1 に供給した。生成した気相成分はライン A 7 3 より抜き出した。回収物はフェノールであった。一方、予備濃縮器 A 7 0 1 の液相成分は、ライン A 7 2 を経て貯槽 A 7 0 2 に約 2 . 5 k g / 時間で回収した。1 , 6－ヘキサンジイルー（カルバミン酸フェニル）がヘキサメチレンジアミンに対して収率 9 6 質量% で得られた。

【1 1 6 1】

3 . 工程（1 b）：N－置換カルバメートのエステル交換工程

図 1 7 に示す装置を使用し、エステル交換をおこなった。連続多段蒸留塔 A 8 0 1 はラシヒリングを充填した充填塔であり、予め、塔底部に 4－（ α , α －ジメチルベンジル）フェノールを供給して、塔内を 4－（ α , α －ジメチルベンジル）フェノールの全還流状態とした。必要な熱量はリボイラー A 8 0 2 より供給した。塔底温度は 2 5 0 °C であった。予備濃縮工程で貯槽 A 7 0 2 に回収した液をライン A 8 1 より約 1 k g / 時間で供給し、ライン A 8 5 より 4－（ α , α －ジメチルベンジル）フェノールを約 4 . 2 k g / 時間で供給した。ライン A 8 4 はライン A 8 1 からの反応液供給が開始すると同時に閉止した。塔頂よりフェノールを主成分とする気相成分を抜き出し、ライン A 8 3 を経て、凝縮器 A 8 0 3 で凝縮して貯槽 A 8 0 4 に回収した。一方、塔底部より反応液を抜き出し、ライン A 8 2 を経て貯槽 A 8 0 5 に約 2 . 1 k g / 時間で回収した。貯槽 A 8 0 5 に回収した液を分析したところ、1 , 6－ヘキサンジイルー（カルバミン酸（4－（ α , α －ジメチルベンジル）フェニル））が 1 , 6－ヘキサンジイルー（カルバミン酸フェニル）に対して収率 9 3 質量% で生成していた。

【1 1 6 2】

4 . 工程（2）：イソシアネート化合物製造工程（熱分解工程）

図 1 8 に示す装置を使用して、熱分解をおこなった。熱分解反応器 B 6 0 1、B 6 0 2 は共にフォーリングフィルム型蒸発器であり、内部圧力を 1 k P a とし、ジャケット温度を 2 5 0 °C とした。分離塔 B 6 0 3 の塔頂圧力を 0 . 5 k P a とし、ベンジルトルエンの全還流状態とし、ライン B 6 0 より前工程で得られた非プロトン性溶媒を含まない N－置換カルバメートの 4－（ α , α －ジメチルベンジル）フェノール溶液を約 2 . 1 k g / 時間で供給した。熱分解反応器 B 6 0 1 の液相成分はライン B 6 1 b を経て連続的に熱分解反応器 B 6 0 2 に供給した。熱分解反応器 B 6 0 2 の底部から回収される液相成分をライン B 6 3 より回収した。熱分解反応器で生成した気相成分は、ライン B 6 1 a 及び B 6 2 より熱分解反応器より抜き出して、分離塔 B 6 0 3 に供給した。ライン B 6 1 a 及び B 6 2 に含まれるガス成分をサンプリングして分析したところ、対応する 1 , 6－ヘキサメチレンジイソシアネートが原料 N－置換カルバメートに対して収率 8 8 質量% で得られた。B 6 3 の払い出し液は高沸成分を含んでおり、式（I－1）で示されるカルボニル化合物が副生していなかったことから、高濃縮条件で運転すると B 6 3 流路に部分的にスケールリングが発生した。また、低沸抜き出し成分が多く、低圧での運転で圧力損失を低減するため、ライン B 6 1 a 及び B 6 2 の配管径を大きく取る必要があった。

【1 1 6 3】

5. 工程(3): イソシアネート化合物濃縮工程

分離塔B603にはセラミック製ラシヒリングを充填し、蒸留分離に必要な熱量はリボイラーB605より供給した。

【1164】

6. 工程(4): イソシアネート化合物単離工程(精製工程)

分離塔B603の塔頂よりヘキサメチレンジイソシアネートを含む成分を回収し、凝縮器B604で凝縮した後、ラインB64を経て分離塔B607に供給した。蒸留分離に必要な熱量をリボイラーB608より供給して、分離塔B607にてヘキサメチレンジイソシアネートの蒸留分離を行い、分離塔B607の中段に具備するラインB67より1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートを回収した。

【1165】

分離塔B607の塔頂より回収した気相成分は凝縮器B606にて凝縮した後、ラインB66より回収し、分離塔B607の塔底より回収されるベンジルトルエン及び炭酸ジイソプロピルを含む成分はラインB68を経て分離塔B603にリサイクルした。

【1166】

[実施例1-17~1-20]

実施例1-10~1-12、及び1-14で使用した原料ヘキサメチレンジアミンの量を変えたこと以外は実施例1-10~1-12、及び1-14に記載の方法で製造した。

【1167】

[実施例1-21~1-22]

実施例1-12、及び1-14で使用した各工程の蒸留塔をSUS304製シーブトレイ塔に変えたこと以外は実施例1-12、及び1-14に記載の方法で製造した。

【1168】

[実施例1-23~1-24]

実施例1-12、及び1-14で使用した各工程の充填物をラシヒリングからSUS304製メラパック(スルザー社製)に変えたこと以外は実施例1-12、及び1-14に記載の方法で製造した。

【1169】

[実施例1-25~1-26]

実施例1-12、及び1-14の工程(4)の薄膜蒸発器に代わり、セラミックス製ラシヒリングを充填した充填塔で製造したこと以外は、実施例1-12、及び1-14に記載の方法で製造した。

【1170】

[実施例1-27~1-28]

実施例1-12、及び1-14の工程(5)で使用した30質量%水酸化ナトリウム水溶液の代わりに、30質量%水酸化カリウム水溶液を使用したこと以外は、実施例1-12、及び1-14に記載の方法で製造した。

【1171】

[実施例1-29]

(イソシアネート化合物の製造)

1. 工程(1): N-置換カルバメート化合物製造工程

図1に示す装置を用いて、4-アミノメチルー1, 8-オクタンジアミン3.1kg、尿素3.7kg、及びn-ブタノール88.2kgの混合物を槽A101で予混合し、槽A102で170℃まで加温した後、塔底温度240℃、塔頂圧力0.4MPaとした蒸留塔A201に1.0kg/時間の速度でラインA21から供給し、カルバメート化反応液を、ラインA22を経て貯槽A205に回収した。蒸留塔A201で生じた気相成分はラインA23を通して凝縮器A203に導入し、n-ブタノールとアンモニアの混合物として凝縮した後に、槽A204に抜き出し、当該混合液の一部はラインA24より1.3kg/時間の速度で還流した。

【1172】

10

20

30

40

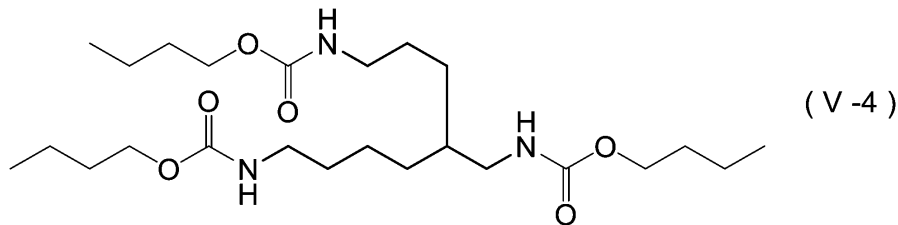
50

2. 工程（1a）：N-置換カルバメート化合物濃縮工程

図2に示す装置を用いて、貯槽A205に回収した、工程（1）で得られたカルバメート化反応液に、炭酸ジブチルを0.50kg/時間の速度にてラインA31上で予混合し、温度150℃、内圧30kPaとした薄膜蒸発器A301に2.1kg/時間で供給し、カルバメート成分を濃縮した反応液を、ラインA32を経て貯槽A303に0.2kg/時間の速度で回収した。回収された反応液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、下記式（V-1）で表されるN-置換カルバメート化合物が、4-アミノメチル-1,8-オクタジアミンに対して収率95質量%で生成していた。

【1173】

【化107】



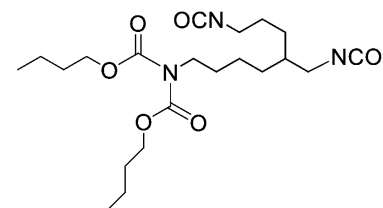
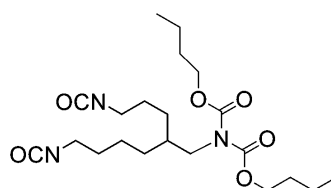
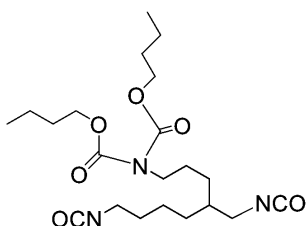
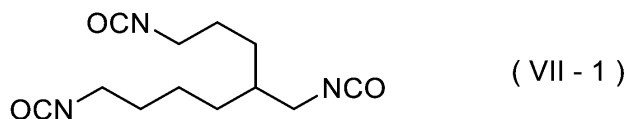
【1174】

3. 工程（2）：イソシアネート化合物製造工程（熱分解工程）

図3に示す装置を用いて、熱分解反応を行った。ラインB15から炭酸ジフェニルを供給し250℃、25kPaの条件で全還流状態とした蒸留塔B101に、ラインB11から貯槽A303に回収された反応液を供給した。熱分解反応で生じたフェノールを含む気相成分をラインB13に通して凝縮器B103に通じ、凝縮器B103で100℃に冷却して得た凝縮液の一部を、ラインB14を通じて蒸留塔B101に還流し、残りの凝縮液を槽B104に回収した。槽B104に回収した凝縮液を工程（1）の原料として再利用した。一方、イソシアネート化合物を含む反応液を、ラインB12を経て貯槽B105に回収した。回収された反応液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、式（VIE-1）で表されるイソシアネート化合物（4-イソシアナトメチル-1,8-オクタメチレンジイソシアネート）が、式（V-4）で表されるN-置換カルバメート化合物に対して収率92質量%で生成していた。また、この留分には、式（I-5a-1）～（I-5c-1）で表されるカルボニル化合物の混合物（高沸点生成物）が、生成した式（VIE-1）で表されるイソシアネート化合物に対して5質量%相当で副生した。

【1175】

【化108】



【1176】

4. 工程（3）：イソシアネート化合物濃縮工程

図4に示す装置を用いて、イソシアネート化合物の濃縮を行った。貯槽B105に回収

10

20

30

40

50

した反応液を塔頂圧2 kPa、塔頂温度170℃とした蒸留塔C101に供給した。蒸留塔C101にて炭酸ジフェニルを含む気相成分を蒸留分離し、得られた4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネートを含む液相分はラインC12を通じて貯槽C105へ回収した。蒸留塔C101で生じた気相成分はラインC13を通して凝縮器C103に導入し、炭酸ジフェニルを含む溶液として凝縮した後に、槽C104に拔出し、当該溶液の一部はラインC14より還流した。槽C104に回収した凝縮液を工程(2)の原料として再利用した。

【1177】

5. 工程(4): イソシアネート化合物単離工程(精製工程)

図5に示す装置を用いて、イソシアネート化合物の単離(精製)を行った。貯槽C105に回収した4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネートを含む留分をラインD11から圧力100Pa、200℃とした蒸発機D102で蒸発し、気相成分を蒸発機内部(凝縮部)D104で凝縮しラインD14から抜き出した。ラインD14を通して排出された反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、回収した4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネートは純度が99.1質量%であった。高沸点成分は、蒸発機底部D103に回収後、ラインD13から抜き出した。ラインD13を通して排出された当該式(I-5a-1)~(I-5c-1)で表されるカルボニル化合物(高沸点生成物)を含む液相成分を分析したところ、液相成分の総質量に対して、6.8質量%の4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネートを、25.0質量%の式(I-1)で表されるカルボニル化合物、68.2質量%のその他高沸点成分という組成であった。

【1178】

6. 工程(5): 第一級アミン化合物及びヒドロキシ化合物再生工程

図6に示す装置を用いて、工程(5)を行った。

回収した式(I-5a-1)~(I-5c-1)で表されるカルボニル化合物(高沸点生成物)を含む液相成分5kgとフェノール5kgとを180℃に保持した状態で、ラインF10から反応器F101に供給した。当該液相成分には、式(I-5a-1)~(I-5c-1)で表されるカルボニル化合物以外に4-アミノメチル-1, 8-オクタジアミン骨格、n-ブチル骨格が含まれていた。次いで、水10kgと30質量%水酸化ナトリウム水溶液0.6kgを追添し、240℃で3時間加熱処理を行った。反応液をガスクロマトグラフィーにて分析したところ、4-アミノメチル-1, 8-オクタジアミンが含まれており、回収した反応液を、減圧蒸留器F102で減圧蒸留し、4-アミノメチル-1, 8-オクタジアミン及びn-ブタノールをそれぞれ収率90質量%で回収した。回収した4-アミノメチル-1, 8-オクタジアミン及びn-ブタノールはいずれも工程(1)(N-置換カルバメート化合物製造工程)に再利用した。

【1179】

7. 工程(6): 溶媒回収工程(溶媒再利用工程)

図7に示す装置を用いて、工程(6)を実施した。

工程(1a)(N-置換カルバメート化合物濃縮工程)、工程(2)(イソシアネート化合物製造工程、熱分解工程)、及び工程(3)(イソシアネート化合物濃縮工程)の各工程から気相として留去された成分を、ラインE12から塔頂温度95℃、塔頂圧40kPaとした蒸留塔E101に1.3kg/時間の速度で供給し、蒸留分離を行った。塔頂からn-ブタノールを0.6kg/時間の速度で、中段成分(サイドカット留分)として炭酸ジブチルを0.54kg/時間の速度で、塔底から高沸点成分を0.16kg/時間の速度で拔出した。n-ブタノールは工程(1)(N-置換カルバメート化合物製造工程)に、炭酸ジブチルは工程(1a)(N-置換カルバメート化合物濃縮工程)及び工程(2)(イソシアネート化合物製造工程、熱分解工程)に用いられる溶媒として再利用し、塔底成分は高沸点成分として拔出した。

【1180】

[実施例1-30~1-267]

10

20

30

40

50

下記表に記載の通り、工程（１）～工程（５）の条件を種々変更して、各種イソシアネートの製造を行った。

【１１８１】

なお、各表において、化合物の略称は以下の化合物を表す。また、工程（４）において、カルバメート化合物（Ｉ）の含有率は、イソシアネート化合物の質量に対する百分率である。また、工程（５）において、対供給液相成分中工程（４）までに含まれる（工程（１）で使用する）第一級アミン骨格及びヒドロキシ化合物骨格に由来する骨格成分を定量し、回収した各骨格成分をそれぞれアミンの回収率、ヒドロキシ化合物の回収率とした。加えて、工程（６）については、各実施例及び比較例で使用される各成分の蒸気圧に相当する運転条件とした。

10

【１１８２】

（第一級アミン化合物）

HDA：ジアミノヘキサン

TAN：４－アミノメチル－１，８－オクタンジアミン

TAH：トリアミノヘキサン

TAU：トリアミノウンデカン

IPDA：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

HMDA：４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）

XDA：ジアミノキシレン

MDA：４，４’－メチレンジアニリン

20

TAB：トリアミノベンゼン

TAMBトリアミノメチルベンゼン

TAPMB：トリス（アミノプロパン－イル）－メチルベンゼン

LTA：２，６－ジアミノヘキサン酸２－アミノエチル

ODA：オルニチンエチルエステルジアミン

LDA：リジンエチルエステルジアミン

【１１８３】

（炭酸誘導体）

DEC：炭酸ジエチル

DPC：炭酸ジフェニル

30

【１１８４】

（工程（１）における溶媒）

n-BuOH：n－ブタノール

iPrOH：イソプロパノール

PhOH：フェノール

MeCN：アセトニトリル

【１１８５】

（ヒドロキシ化合物）

p-cresol：p－クレゾール

PCP：４－（α，α－ジメチルベンジル）フェノール

40

【１１８６】

（工程（１）における低沸点化合物）

NH₃：アンモニア

PhOH：フェノール

EtOH：エタノール

【１１８７】

（工程（２）における溶媒）

DBC：炭酸ジブチル

DiPrC：炭酸ジイソプロピル

m-Xy：m－キシレン

50

D E C : 炭酸ジエチル

D P C : 炭酸ジフェニル

P C P : 4 - (α , α - ジメチルベンジル) フェノール

【 1 1 8 8 】

(工程 (2) における反応形式)

F F : フォーリングフィルム型蒸発器

F F $\times$ 2 : 2 器のフォーリングフィルム型蒸発器を直列に接続

【 1 1 8 9 】

(工程 (2) における低沸点化合物)

n - B u O H : n - ブタノール

P h O H : フェノール

E t O H : エタノール

【 1 1 9 0 】

(工程 (3) における抜出する非プロトン性溶媒)

D B C : 炭酸ジブチル

D i P r C : 炭酸ジイソプロピル

m - X y : m - キシレン

D E C : 炭酸ジエチル

D P C : 炭酸ジフェニル

【 1 1 9 1 】

(工程 (4) における抜出する液相成分)

h e a v y : イソシアネート化合物よりも沸点の高い副生物

D P C : 炭酸ジフェニル

【 1 1 9 2 】

(工程 (5) における有機溶媒)

n - B u O H : n - ブタノール

i P r O H : イソプロパノール

P h O H : フェノール

【 1 1 9 3 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 1】

	工程(1)											工程(1b)
	第一級アミン化合物	炭酸誘導体		溶媒		温度	圧力	平均滞留時間	反応形式	副生低沸点化合物	収率	生成化合物
	種類	量 kg	種類	種類	量 kg	℃	MPaG	min			%	
実施例1-1	HDA	1.05	尿素	n-BuOH	28.4	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
実施例1-2	HDA	1.05	尿素	iPrOH	28.4	220	0.45	30	蒸留塔	NH3	89	—
実施例1-3	HDA	1.05	尿素	n-BuOH	28.4	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
実施例1-4	HDA	1.05	尿素	n-BuOH	28.4	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
実施例1-5	HDA	1.05	N-ブチル尿素	n-BuOH	26.1	220	1.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン・NH3	90	—
実施例1-6	HDA	1.05	N、N'-ブチル尿素	n-BuOH	23.7	220	1.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン	88	—
実施例1-7	HDA	1.05	尿素	n-BuOH	28.4	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
実施例1-8	HDA	1.05	尿素	n-BuOH	28.4	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
実施例1-9	HDA	1.05	尿素	n-BuOH	28.4	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
実施例1-10	HDA	1.05	尿素	PhOH	28.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	93	—
実施例1-11	HDA	1.05	尿素	PhOH	28.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	93	—
実施例1-12	HDA	1.05	DPC	MeCN	22.0	50	0.01	40	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-13	HDA	1.05	DPC	MeCN	22.0	50	0.01	40	攪拌槽	PhOH	94	—
実施例1-14	HDA	1.05	尿素	PhOH	28.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
実施例1-15	HDA	1.05	尿素	n-BuOH	28.4	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
実施例1-16	HDA	8.20	DPC	PhOH	50.0	50	0.01	180	攪拌槽	PhOH	91	p-cresol
実施例1-17	HDA	0.70	尿素	PhOH	29.6	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-18	HDA	0.70	尿素	PhOH	29.6	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-19	HDA	0.70	DPC	MeCN	25.3	50	0.01	40	蒸留塔	PhOH	96	—
実施例1-20	HDA	0.70	尿素	PhOH	29.6	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	92	—
実施例1-21	HDA	1.05	DPC	MeCN	22.0	50	0.01	40	蒸留塔(シフトレ)	PhOH	95	—
実施例1-22	HDA	1.05	尿素	PhOH	28.4	240	0.3	30	蒸留塔(シフトレ)	NH3	91	—
実施例1-23	HDA	0.70	DPC	MeCN	25.3	50	0.01	40	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	95	—
実施例1-24	HDA	0.70	尿素	PhOH	29.6	240	0.3	30	蒸留塔(規則充填物)	NH3	91	—
実施例1-25	HDA	0.70	DPC	MeCN	25.3	50	0.01	40	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-26	HDA	0.70	尿素	PhOH	29.6	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
実施例1-27	HDA	1.05	DPC	MeCN	22.0	50	0.01	40	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-28	HDA	1.05	尿素	PhOH	28.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
比較例1-1	HDA	1.05	尿素	n-BuOH	28.4	220	2	30	蒸留塔	NH3	3	—
比較例1-2	HDA	1.05	尿素	n-BuOH	28.4	220	1.3	120	蒸留塔	NH3	91	—
比較例1-3	HDA	1.05	尿素	n-BuOH	28.4	220	1.3	120	蒸留塔	NH3	91	—
比較例1-4	HDA	1.05	尿素	n-BuOH	28.4	220	1.3	120	蒸留塔	NH3	91	—
比較例1-5	HDA	1.05	尿素	n-BuOH	28.4	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
比較例1-6	HDA	1.05	尿素	PhOH	28.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	93	PhOH→PCP
実施例1-29	TAN	1.04	尿素	n-BuOH	26.9	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	92	—
実施例1-30	TAN	1.04	尿素	PhOH	26.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-31	TAN	1.04	尿素	PhOH	26.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-32	TAN	1.04	尿素	PhOH	26.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-33	TAN	1.04	尿素	PhOH	26.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-34	TAN	1.04	N-ブチル尿素	PhOH	23.4	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン・NH3	90	—
実施例1-35	TAN	1.04	N、N'-ブチル尿素	PhOH	19.9	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン	89	—
実施例1-36	TAN	1.04	DPC	MeCN	17.3	90	0.13	40	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-37	TAN	1.04	DPC	MeCN	17.3	90	0.13	120	攪拌槽	PhOH	95	—
実施例1-38	TAN	1.04	DEC	MeCN	23.3	90	0.13	80	攪拌槽	EtOH	93	—
実施例1-39	TAN	0.69	尿素	n-BuOH	26.9	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	92	—
実施例1-40	TAN	0.69	尿素	PhOH	26.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-41	TAN	0.69	尿素	PhOH	26.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-42	TAN	0.69	DPC	MeCN	26.9	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-43	TAN	0.69	尿素	PhOH	26.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-44	TAN	1.04	DPC	MeCN	23.4	50	0.01	30	蒸留塔(シフトレ)	PhOH	95	—
実施例1-45	TAN	1.04	尿素	PhOH	19.9	240	0.3	30	蒸留塔(シフトレ)	NH3	95	—
実施例1-46	TAN	1.04	DPC	MeCN	17.3	50	0.01	30	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	95	—
実施例1-47	TAN	1.04	尿素	PhOH	17.3	240	0.3	30	蒸留塔(規則充填物)	NH3	95	—
実施例1-48	TAN	1.56	DPC	MeCN	60.9	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-49	TAN	1.56	尿素	PhOH	67.3	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
実施例1-50	TAN	1.04	DPC	MeCN	26.9	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-51	TAN	1.04	尿素	PhOH	26.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-52	XDA	1.23	尿素	n-BuOH	33.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	92	—
実施例1-53	XDA	1.23	尿素	PhOH	33.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-54	XDA	1.23	尿素	PhOH	33.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-55	XDA	1.23	尿素	PhOH	33.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-56	XDA	1.23	尿素	PhOH	33.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-57	XDA	1.23	N-ブチル尿素	PhOH	31.4	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン・NH3	92	—
実施例1-58	XDA	1.23	N、N'-ブチル尿素	PhOH	29.1	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン	91	—
実施例1-59	XDA	1.23	DPC	MeCN	27.3	90	0.13	40	蒸留塔	PhOH	94	—
実施例1-60	XDA	1.23	DPC	MeCN	31.3	90	0.13	120	攪拌槽	PhOH	94	—
実施例1-61	XDA	1.23	DEC	MeCN	33.7	90	0.13	80	攪拌槽	EtOH	92	—
実施例1-62	XDA	0.82	尿素	n-BuOH	33.7	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	92	—
実施例1-63	XDA	0.82	尿素	PhOH	33.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-64	XDA	0.82	尿素	PhOH	33.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-65	XDA	0.82	DPC	MeCN	33.7	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—

【 1 1 9 4 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

	工程(1)												工程(1b) 抽出化合物
	第一級アミン化合物	炭酸誘導体		溶媒		温度 ℃	圧力 MPaG	平均滞留時間 min	反応形式	副生低沸点化合物	収率 %		
		種類	量 kg	種類	種類							量 kg	
実施例 1-66	XDA	0.82	尿素	PhOH	33.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例 1-67	XDA	1.23	DPC	MeCN	33.7	50	0.01	30	蒸留塔(ｼｰﾌﾄﾚｲ)	PhOH	95	—	
実施例 1-68	XDA	1.23	尿素	PhOH	33.7	240	0.3	30	蒸留塔(ｼｰﾌﾄﾚｲ)	NH3	95	—	
実施例 1-69	XDA	1.23	DPC	MeCN	33.7	50	0.01	30	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	95	—	
実施例 1-70	XDA	1.23	尿素	PhOH	33.7	240	0.3	30	蒸留塔(規則充填物)	NH3	95	—	
実施例 1-71	XDA	1.23	DPC	MeCN	33.7	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例 1-72	XDA	1.23	尿素	PhOH	33.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	91	—	
実施例 1-73	XDA	1.23	DPC	MeCN	33.7	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例 1-74	XDA	1.23	尿素	PhOH	33.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例 1-75	MDA	1.79	尿素	n-BuOH	50.2	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	91	—	
実施例 1-76	MDA	1.79	尿素	PhOH	50.2	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—	
実施例 1-77	MDA	1.79	尿素	PhOH	50.2	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—	
実施例 1-78	MDA	1.79	尿素	PhOH	50.2	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—	
実施例 1-79	MDA	1.79	尿素	PhOH	50.2	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—	
実施例 1-80	MDA	1.79	N-ブチル尿素	PhOH	47.9	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン・NH3	92	—	
実施例 1-81	MDA	1.79	N、N'-ブチル尿素	PhOH	45.5	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン	91	—	
実施例 1-82	MDA	1.79	DPC	MeCN	43.8	90	0.13	40	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例 1-83	MDA	1.79	DPC	MeCN	47.8	90	0.13	120	攪拌槽	PhOH	95	—	
実施例 1-84	MDA	1.79	DEC	MeCN	50.2	90	0.13	80	攪拌槽	EtOH	92	—	
実施例 1-85	MDA	1.19	尿素	n-BuOH	50.2	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	92	—	
実施例 1-86	MDA	1.19	尿素	PhOH	50.2	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例 1-87	MDA	1.19	尿素	PhOH	50.2	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例 1-88	MDA	1.19	DPC	MeCN	50.2	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例 1-89	MDA	1.19	尿素	PhOH	50.2	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例 1-90	MDA	1.79	DPC	MeCN	50.2	50	0.01	30	蒸留塔(ｼｰﾌﾄﾚｲ)	PhOH	95	—	
実施例 1-91	MDA	1.79	尿素	PhOH	50.2	240	0.3	30	蒸留塔(ｼｰﾌﾄﾚｲ)	NH3	95	—	
実施例 1-92	MDA	1.79	DPC	MeCN	50.2	50	0.01	30	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	95	—	
実施例 1-93	MDA	1.79	尿素	PhOH	50.2	240	0.3	30	蒸留塔(規則充填物)	NH3	95	—	
実施例 1-94	MDA	1.79	DPC	MeCN	50.2	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例 1-95	MDA	1.79	尿素	PhOH	50.2	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	91	—	
実施例 1-96	MDA	1.79	DPC	MeCN	50.2	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例 1-97	MDA	1.79	尿素	PhOH	50.2	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例 1-98	HMDA	1.90	尿素	n-BuOH	53.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	92	—	
実施例 1-99	HMDA	1.90	尿素	PhOH	53.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—	
実施例 1-100	HMDA	1.90	尿素	PhOH	53.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—	
実施例 1-101	HMDA	1.90	尿素	PhOH	53.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—	
実施例 1-102	HMDA	1.90	尿素	PhOH	53.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—	
実施例 1-103	HMDA	1.90	N-ブチル尿素	PhOH	51.1	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン・NH3	92	—	
実施例 1-104	HMDA	1.90	N、N'-ブチル尿素	PhOH	48.8	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン	91	—	
実施例 1-105	HMDA	1.90	DPC	MeCN	47.0	90	0.13	40	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例 1-106	HMDA	1.90	DPC	MeCN	51.0	90	0.13	120	攪拌槽	PhOH	94	—	
実施例 1-107	HMDA	1.90	DPC	MeCN	53.4	90	0.13	120	攪拌槽	PhOH	92	—	
実施例 1-108	HMDA	1.27	尿素	n-BuOH	53.4	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	92	—	
実施例 1-109	HMDA	1.27	尿素	PhOH	53.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例 1-110	HMDA	1.27	尿素	PhOH	53.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例 1-111	HMDA	1.27	DPC	MeCN	53.4	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例 1-112	HMDA	1.27	尿素	PhOH	53.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例 1-113	HMDA	1.90	DPC	MeCN	53.4	50	0.01	30	蒸留塔(ｼｰﾌﾄﾚｲ)	PhOH	95	—	
実施例 1-114	HMDA	1.90	尿素	PhOH	53.4	240	0.3	30	蒸留塔(ｼｰﾌﾄﾚｲ)	NH3	95	—	
実施例 1-115	HMDA	1.90	DPC	MeCN	53.4	50	0.01	30	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	95	—	
実施例 1-116	HMDA	1.90	尿素	PhOH	53.4	240	0.3	30	蒸留塔(規則充填物)	NH3	95	—	
実施例 1-117	HMDA	1.90	DPC	MeCN	53.4	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例 1-118	HMDA	1.90	尿素	PhOH	53.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	91	—	
実施例 1-119	HMDA	1.90	DPC	MeCN	53.4	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例 1-120	HMDA	1.90	尿素	PhOH	53.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例 1-121	IPDA	1.54	尿素	n-BuOH	42.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	91	—	
実施例 1-122	IPDA	1.54	尿素	PhOH	42.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	93	—	
実施例 1-123	IPDA	1.54	尿素	PhOH	42.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	93	—	
実施例 1-124	IPDA	1.54	尿素	PhOH	42.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	93	—	
実施例 1-125	IPDA	1.54	尿素	PhOH	42.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	93	—	
実施例 1-126	IPDA	1.54	N-ブチル尿素	PhOH	40.4	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン・NH3	92	—	
実施例 1-127	IPDA	1.54	N、N'-ブチル尿素	PhOH	38.0	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン	91	—	
実施例 1-128	IPDA	1.54	DPC	MeCN	36.3	90	0.13	40	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例 1-129	IPDA	1.54	DPC	MeCN	40.3	90	0.13	120	攪拌槽	PhOH	94	—	
実施例 1-130	IPDA	1.54	DPC	MeCN	42.7	90	0.13	120	攪拌槽	PhOH	92	—	
実施例 1-131	IPDA	1.02	尿素	n-BuOH	42.7	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	92	—	
実施例 1-132	IPDA	1.02	尿素	PhOH	42.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例 1-133	IPDA	1.02	尿素	PhOH	42.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例 1-134	IPDA	1.02	DPC	MeCN	42.7	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例 1-135	IPDA	1.02	尿素	PhOH	42.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例 1-136	IPDA	1.54	DPC	MeCN	42.7	50	0.01	30	蒸留塔(ｼｰﾌﾄﾚｲ)	PhOH	95	—	

【 1 1 9 5 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 3】

	工程(1)											工程(1b) t ₁ /t ₂ の 化合物
	第一級メ ン化合物	炭酸誘導体		溶媒		温度 ℃	圧力 MPaG	平均滞 留時間 min	反応 形式	副生低沸点 化合物	収率 %	
		種類	量 kg	種類	種類							
実施例1-137	IPDA	1.54	尿素	PhOH	42.7	240	0.3	30	蒸留塔(シフトI)	NH3	95	—
実施例1-138	IPDA	1.54	DPC	MeCN	42.7	50	0.01	30	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	95	—
実施例1-139	IPDA	1.54	尿素	PhOH	42.7	240	0.3	30	蒸留塔(規則充填物)	NH3	95	—
実施例1-140	IPDA	1.54	DPC	MeCN	42.7	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-141	IPDA	1.54	尿素	PhOH	42.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
実施例1-142	IPDA	1.54	DPC	MeCN	42.7	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-143	IPDA	1.54	尿素	PhOH	42.7	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-144	TAH	0.79	尿素	n-BuOH	19.5	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	92	—
実施例1-145	TAH	0.79	尿素	PhOH	19.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-146	TAH	0.79	尿素	PhOH	19.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-147	TAH	0.79	尿素	PhOH	19.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-148	TAH	0.79	尿素	PhOH	19.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-149	TAH	0.79	N-ブチル尿素	PhOH	16.0	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン・NH3	92	—
実施例1-150	TAH	0.79	N, N'-ブチル尿素	PhOH	12.5	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン	92	—
実施例1-151	TAH	0.79	DPC	MeCN	9.9	90	0.13	40	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-152	TAH	0.79	DPC	MeCN	9.9	90	0.13	120	攪拌槽	PhOH	94	—
実施例1-153	TAH	0.79	DEC	MeCN	15.9	90	0.13	80	攪拌槽	EtOH	92	—
実施例1-154	TAH	0.53	尿素	n-BuOH	19.5	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	92	—
実施例1-155	TAH	0.53	尿素	PhOH	19.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-156	TAH	0.53	尿素	PhOH	19.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-157	TAH	0.53	DPC	MeCN	19.5	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-158	TAH	0.53	尿素	PhOH	19.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-159	TAH	0.79	DPC	MeCN	19.5	50	0.01	30	蒸留塔(シフトI)	PhOH	95	—
実施例1-160	TAH	0.79	尿素	PhOH	19.5	240	0.3	30	蒸留塔(シフトI)	NH3	95	—
実施例1-161	TAH	0.79	DPC	MeCN	19.5	50	0.01	30	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	95	—
実施例1-162	TAH	0.79	尿素	PhOH	19.5	240	0.3	30	蒸留塔(規則充填物)	NH3	95	—
実施例1-163	TAH	0.79	DPC	MeCN	19.5	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-164	TAH	0.79	尿素	PhOH	19.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
実施例1-165	TAH	0.79	DPC	MeCN	19.5	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-166	TAH	0.79	尿素	PhOH	19.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-167	TAU	1.21	尿素	n-BuOH	31.9	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	92	—
実施例1-168	TAU	1.21	尿素	PhOH	31.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-169	TAU	1.21	尿素	PhOH	31.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-170	TAU	1.21	尿素	PhOH	31.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-171	TAU	1.21	尿素	PhOH	31.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-172	TAU	1.21	N-ブチル尿素	PhOH	28.4	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン・NH3	92	—
実施例1-173	TAU	1.21	N, N'-ブチル尿素	PhOH	24.9	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン	92	—
実施例1-174	TAU	1.21	DPC	MeCN	22.3	90	0.13	40	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-175	TAU	1.21	DPC	MeCN	22.3	90	0.13	120	攪拌槽	PhOH	94	—
実施例1-176	TAU	1.21	DEC	MeCN	28.3	90	0.13	80	攪拌槽	EtOH	92	—
実施例1-177	TAU	0.81	尿素	n-BuOH	31.9	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	92	—
実施例1-178	TAU	0.81	尿素	PhOH	31.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-179	TAU	0.81	尿素	PhOH	31.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-180	TAU	0.81	DPC	MeCN	31.9	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-181	TAU	0.81	尿素	PhOH	31.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-182	TAU	1.21	DPC	MeCN	31.9	50	0.01	30	蒸留塔(シフトI)	PhOH	95	—
実施例1-183	TAU	1.21	尿素	PhOH	31.9	240	0.3	30	蒸留塔(シフトI)	NH3	95	—
実施例1-184	TAU	1.21	DPC	MeCN	31.9	50	0.01	30	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	95	—
実施例1-185	TAU	1.21	尿素	PhOH	31.9	240	0.3	30	蒸留塔(規則充填物)	NH3	95	—
実施例1-186	TAU	1.21	DPC	MeCN	31.9	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-187	TAU	1.21	尿素	PhOH	31.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
実施例1-188	TAU	1.21	DPC	MeCN	31.9	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-189	TAU	1.21	尿素	PhOH	31.9	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-190	TAB	0.74	尿素	n-BuOH	18.1	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	91	—
実施例1-191	TAB	0.74	尿素	PhOH	18.1	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-192	TAB	0.74	尿素	PhOH	18.1	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-193	TAB	0.74	尿素	PhOH	18.1	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-194	TAB	0.74	尿素	PhOH	18.1	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—
実施例1-195	TAB	0.74	N-ブチル尿素	PhOH	14.6	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン・NH3	92	—
実施例1-196	TAB	0.74	N, N'-ブチル尿素	PhOH	11.1	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン	91	—
実施例1-197	TAB	0.74	DPC	MeCN	8.5	90	0.13	40	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-198	TAB	0.74	DPC	MeCN	8.5	90	0.13	120	攪拌槽	PhOH	94	—
実施例1-199	TAB	0.74	DEC	MeCN	14.4	90	0.13	80	攪拌槽	EtOH	92	—
実施例1-200	TAB	0.49	尿素	n-BuOH	18.1	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	92	—
実施例1-201	TAB	0.49	尿素	PhOH	18.1	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-202	TAB	0.49	尿素	PhOH	18.1	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-203	TAB	0.49	DPC	MeCN	18.1	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—
実施例1-204	TAB	0.49	尿素	PhOH	18.1	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—
実施例1-205	TAB	0.74	DPC	MeCN	18.1	50	0.01	30	蒸留塔(シフトI)	PhOH	95	—
実施例1-206	TAB	0.74	尿素	PhOH	18.1	240	0.3	30	蒸留塔(シフトI)	NH3	95	—
実施例1-207	TAB	0.74	DPC	MeCN	18.1	50	0.01	30	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	95	—

【 1 1 9 6 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 4】

	工程(1)												工程(1b)
	第一級アミン 化合物	炭酸誘導体		溶媒		温度	圧力	平均滞留時間	反応形式	副生低沸点化合物	収率	ヒドロキシ化合物	
		種類	量 kg	種類	種類	量 kg	℃	MPaG	min				%
実施例1-208	TAB	0.74	尿素	PhOH	18.1	240	0.3	30	蒸留塔(規則充填物)	NH3	95	—	
実施例1-209	TAB	0.74	DPC	MeCN	18.1	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例1-210	TAB	0.74	尿素	PhOH	18.1	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	91	—	
実施例1-211	TAB	0.74	DPC	MeCN	18.1	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例1-212	TAB	0.74	尿素	PhOH	18.1	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例1-213	TAMB	0.83	尿素	n-BuOH	20.5	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	91	—	
実施例1-214	TAMB	0.83	尿素	PhOH	20.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—	
実施例1-215	TAMB	0.83	尿素	PhOH	20.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—	
実施例1-216	TAMB	0.83	尿素	PhOH	20.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—	
実施例1-217	TAMB	0.83	尿素	PhOH	20.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—	
実施例1-218	TAMB	0.83	N-ブチル尿素	PhOH	17.1	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン・NH3	92	—	
実施例1-219	TAMB	0.83	N、N'-ブチル尿素	PhOH	13.6	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン	91	—	
実施例1-220	TAMB	0.83	DPC	MeCN	10.9	90	0.13	40	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例1-221	TAMB	0.83	DPC	MeCN	10.9	90	0.13	120	攪拌槽	PhOH	94	—	
実施例1-222	TAMB	0.83	DEC	MeCN	16.9	90	0.13	80	攪拌槽	EtOH	92	—	
実施例1-223	TAMB	0.55	尿素	n-BuOH	20.5	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	92	—	
実施例1-224	TAMB	0.55	尿素	PhOH	20.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例1-225	TAMB	0.55	尿素	PhOH	20.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例1-226	TAMB	0.55	DPC	MeCN	20.5	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例1-227	TAMB	0.55	尿素	PhOH	20.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例1-228	TAMB	0.83	DPC	MeCN	20.5	50	0.01	30	蒸留塔(ジ-ブトリー)	PhOH	95	—	
実施例1-229	TAMB	0.83	尿素	PhOH	20.5	240	0.3	30	蒸留塔(ジ-ブトリー)	NH3	95	—	
実施例1-230	TAMB	0.83	DPC	MeCN	20.5	50	0.01	30	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	95	—	
実施例1-231	TAMB	0.83	尿素	PhOH	20.5	240	0.3	30	蒸留塔(規則充填物)	NH3	95	—	
実施例1-232	TAMB	0.83	DPC	MeCN	20.5	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例1-233	TAMB	0.83	尿素	PhOH	20.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	91	—	
実施例1-234	TAMB	0.83	DPC	MeCN	20.5	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例1-235	TAMB	0.83	尿素	PhOH	20.5	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例1-236	TAPMB	1.50	尿素	n-BuOH	40.4	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	92	—	
実施例1-237	TAPMB	1.50	尿素	PhOH	40.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	94	—	
実施例1-238	TAPMB	1.50	尿素	PhOH	40.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例1-239	TAPMB	1.50	尿素	PhOH	40.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例1-240	TAPMB	1.50	尿素	PhOH	40.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例1-241	TAPMB	1.50	N-ブチル尿素	PhOH	36.9	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン・NH3	93	—	
実施例1-242	TAPMB	1.50	N、N'-ブチル尿素	PhOH	33.4	240	0.3	30	蒸留塔	N-ブチルアミン	91	—	
実施例1-243	TAPMB	1.50	DPC	MeCN	30.8	90	0.13	40	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例1-244	TAPMB	1.50	DPC	MeCN	30.8	90	0.13	120	攪拌槽	PhOH	94	—	
実施例1-245	TAPMB	1.50	DEC	MeCN	36.8	90	0.13	80	攪拌槽	EtOH	92	—	
実施例1-246	TAPMB	1.00	尿素	n-BuOH	40.4	220	1.3	30	蒸留塔	NH3	92	—	
実施例1-247	TAPMB	1.00	尿素	PhOH	40.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例1-248	TAPMB	1.00	尿素	PhOH	40.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例1-249	TAPMB	1.00	DPC	MeCN	40.4	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例1-250	TAPMB	1.00	尿素	PhOH	40.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例1-251	TAPMB	1.50	DPC	MeCN	40.4	50	0.01	30	蒸留塔(ジ-ブトリー)	PhOH	95	—	
実施例1-252	TAPMB	1.50	尿素	PhOH	40.4	240	0.3	30	蒸留塔(ジ-ブトリー)	NH3	95	—	
実施例1-253	TAPMB	1.50	DPC	MeCN	40.4	50	0.01	30	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	95	—	
実施例1-254	TAPMB	1.50	尿素	PhOH	40.4	240	0.3	30	蒸留塔(規則充填物)	NH3	95	—	
実施例1-255	TAPMB	1.50	DPC	MeCN	40.4	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例1-256	TAPMB	1.50	尿素	PhOH	40.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	91	—	
実施例1-257	TAPMB	1.50	DPC	MeCN	40.4	50	0.01	30	蒸留塔	PhOH	95	—	
実施例1-258	TAPMB	1.50	尿素	PhOH	40.4	240	0.3	30	蒸留塔	NH3	95	—	
実施例1-259	LTA	0.88	DPC	MeCN	12.6	90	0.13	40	蒸留塔	PhOH	94	—	
実施例1-260	LTA	0.88	DPC	MeCN	12.6	90	0.13	120	攪拌槽	PhOH	94	—	
実施例1-261	LTA	0.88	DEC	MeCN	18.5	90	0.13	120	攪拌槽	EtOH	92	—	
実施例1-262	ODA	1.45	DPC	MeCN	33.7	90	0.13	40	蒸留塔	PhOH	94	—	
実施例1-263	ODA	1.45	DPC	MeCN	33.7	90	0.13	120	攪拌槽	PhOH	94	—	
実施例1-264	ODA	1.45	DEC	MeCN	37.7	90	0.13	120	攪拌槽	EtOH	93	—	
実施例1-265	LDA	1.57	DPC	MeCN	37.4	90	0.13	40	蒸留塔	PhOH	94	—	
実施例1-266	LDA	1.57	DPC	MeCN	37.4	90	0.13	120	攪拌槽	PhOH	94	—	
実施例1-267	LDA	1.57	DEC	MeCN	41.4	90	0.13	120	攪拌槽	EtOH	92	—	

【 1 1 9 7 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 5】

	工程(2)							工程(3)				
	溶媒	温度 ℃	圧力 kPa	平均滞留時間 min	反応形式	副生低沸点化合物	収率 %	温度 ℃	圧力 kPa	平均滞留時間 min	抜出す非プロトン性溶媒	
実施例1-1	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	89	130	20	25	DBC	
実施例1-2	DiPrC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	89	100	20	25	DiPrC	
実施例1-3	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	88	130	20	25	DBC	
実施例1-4	DBC・m-Xy	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	90	130	20	25	DBC・m-Xy	
実施例1-5	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	89	130	20	25	DBC	
実施例1-6	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	89	130	20	25	DBC	
実施例1-7	DBC	260	800	10	FF	n-BuOH	86	130	20	25	DBC	
実施例1-8	DBC	260	800	15	FF× 2	n-BuOH	92	130	20	25	DBC	
実施例1-9	DBC	260	800	15	FF× 2	n-BuOH	94	130	20	25	DBC	
実施例1-10	DPC・m-Xy	245	20	10	FF	PhOH	87	250	20	25	DPC・m-Xy	
実施例1-11	DPC・m-Xy	245	20	15	FF× 2	PhOH	95	250	20	25	DPC・m-Xy	
実施例1-12	DBC・m-Xy	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DBC・m-Xy	
実施例1-13	DBC・m-Xy	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DBC・m-Xy	
実施例1-14	DBC	245	600	90	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DBC	
実施例1-15	DBC	260	800	10	薄膜	n-BuOH	89	130	20	25	DBC	
実施例1-16	DPC	250	1	15	FF	PhOH	91	250	20	25	DPC	
実施例1-17	DPC・m-Xy	245	20	10	FF	PhOH	87	250	20	25	DPC・m-Xy	
実施例1-18	DPC・m-Xy	245	20	15	FF× 2	PhOH	95	250	20	25	DPC・m-Xy	
実施例1-19	DBC・m-Xy	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DBC・m-Xy	
実施例1-20	DBC	245	600	90	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DBC	
実施例1-21	DBC・m-Xy	245	20	15	蒸留塔(ｼﾞﾌﾞﾄｲ)	PhOH	89	250	20	25	DBC・m-Xy	
実施例1-22	DBC	245	600	90	蒸留塔(ｼﾞﾌﾞﾄｲ)	PhOH	88	130	20	25	DBC	
実施例1-23	DBC・m-Xy	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	89	250	20	25	DBC・m-Xy	
実施例1-24	DBC	245	600	90	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	88	130	20	25	DBC	
実施例1-25	DBC・m-Xy	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DBC・m-Xy	
実施例1-26	DBC	245	600	90	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DBC	
実施例1-27	DBC・m-Xy	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DBC・m-Xy	
実施例1-28	DBC	245	600	90	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DBC	
比較例1-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
比較例1-2	DBC	260	1200	15	蒸留塔	n-BuOH	13	-	-	-	-	
比較例1-3	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	88	-	-	-	-	
比較例1-4	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	88	130	20	25	DBC	
比較例1-5	PhOH	245	400	15	蒸留塔	PhOH	5	-	-	-	-	
比較例1-6	PCP	250	1	15	FF× 2	HDI・PCP・BT	86	250	20	25	(BT)	
実施例1-29	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	86	130	20	25	DBC	
実施例1-30	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-31	DPC	245	20	10	FF	PhOH	86	130	20	25	DPC	
実施例1-32	DPC	245	20	15	FF× 2	PhOH	94	130	20	25	DPC	
実施例1-33	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-34	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	245	20	25	DPC	
実施例1-35	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	245	20	25	DPC	
実施例1-36	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	245	20	25	DPC	
実施例1-37	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	245	20	25	DPC	
実施例1-38	DEC	260	1000	15	蒸留塔	EtOH	84	245	20	25	DEC	
実施例1-39	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	86	130	20	25	DBC	
実施例1-40	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-41	DPC	245	20	10	FF	PhOH	86	130	20	25	DPC	
実施例1-42	DPC	245	20	15	FF× 2	PhOH	94	130	20	25	DPC	
実施例1-43	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-44	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼﾞﾌﾞﾄｲ)	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-45	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼﾞﾌﾞﾄｲ)	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-46	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-47	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-48	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DPC	
実施例1-49	DPC	245	600	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-50	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-51	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-52	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	89	245	20	25	DBC	
実施例1-53	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	92	250	20	25	DPC	
実施例1-54	DPC	245	20	10	FF	PhOH	90	130	20	25	DPC	
実施例1-55	DPC	245	20	15	FF× 2	PhOH	97	130	20	25	DPC	
実施例1-56	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-57	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	89	245	20	25	DPC	
実施例1-58	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	89	245	20	25	DPC	
実施例1-59	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	89	245	20	25	DPC	
実施例1-60	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	89	245	20	25	DPC	
実施例1-61	DEC	260	1000	15	蒸留塔	EtOH	87	245	20	25	DEC	
実施例1-62	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	86	130	20	25	DBC	
実施例1-63	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-64	DPC	245	20	10	FF	PhOH	86	130	20	25	DPC	
実施例1-65	DPC	245	20	15	FF× 2	PhOH	94	130	20	25	DPC	

【 1 1 9 8 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 6】

	工程(2)						工程(3)					
	溶媒	温度	圧力	平均滞留時間	反応形式	副生低沸点化合物	収率	温度	圧力	平均滞留時間	抜出す非フロン性溶媒	
		℃	kPa	min				℃	kPa	min		
実施例1-66	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-67	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-68	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-69	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-70	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-71	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DPC	
実施例1-72	DPC	245	600	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-73	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-74	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-75	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	88	245	20	25	DBC	
実施例1-76	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DPC	
実施例1-77	DPC	245	20	10	FF	PhOH	88	130	20	25	DPC	
実施例1-78	DPC	245	20	15	FF× 2	PhOH	95	130	20	25	DPC	
実施例1-79	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	89	130	20	25	DPC	
実施例1-80	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	88	245	20	25	DPC	
実施例1-81	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	88	245	20	25	DPC	
実施例1-82	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	88	245	20	25	DPC	
実施例1-83	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	88	245	20	25	DPC	
実施例1-84	DEC	260	1000	15	蒸留塔	EtOH	86	245	20	25	DEC	
実施例1-85	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	86	130	20	25	DBC	
実施例1-86	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-87	DPC	245	20	10	FF	PhOH	86	130	20	25	DPC	
実施例1-88	DPC	245	20	15	FF× 2	PhOH	94	130	20	25	DPC	
実施例1-89	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-90	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-91	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-92	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-93	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-94	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DPC	
実施例1-95	DPC	245	600	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-96	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-97	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-98	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	87	245	20	25	DBC	
実施例1-99	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	93	250	20	25	DPC	
実施例1-100	DPC	245	20	10	FF	PhOH	87	130	20	25	DPC	
実施例1-101	DPC	245	20	15	FF× 2	PhOH	93	130	20	25	DPC	
実施例1-102	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	90	130	20	25	DPC	
実施例1-103	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	93	245	20	25	DPC	
実施例1-104	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	93	245	20	25	DPC	
実施例1-105	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	93	245	20	25	DPC	
実施例1-106	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	93	245	20	25	DPC	
実施例1-107	DEC	260	1000	15	蒸留塔	EtOH	87	245	20	25	DEC	
実施例1-108	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	86	130	20	25	DBC	
実施例1-109	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-110	DPC	245	20	10	FF	PhOH	86	130	20	25	DPC	
実施例1-111	DPC	245	20	15	FF× 2	PhOH	94	130	20	25	DPC	
実施例1-112	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-113	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-114	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-115	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-116	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-117	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DPC	
実施例1-118	DPC	245	600	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-119	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-120	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-121	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	87	170	20	25	DBC	
実施例1-122	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	94	170	20	25	DPC	
実施例1-123	DPC	245	20	10	FF	PhOH	87	170	20	25	DPC	
実施例1-124	DPC	245	20	15	FF× 2	PhOH	93	170	20	25	DPC	
実施例1-125	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	90	170	20	25	DPC	
実施例1-126	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	94	170	20	25	DPC	
実施例1-127	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	94	170	20	25	DPC	
実施例1-128	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	94	170	20	25	DPC	
実施例1-129	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	94	170	20	25	DPC	
実施例1-130	DEC	260	1000	15	蒸留塔	EtOH	87	170	20	25	DEC	
実施例1-131	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	86	130	20	25	DBC	
実施例1-132	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-133	DPC	245	20	10	FF	PhOH	86	130	20	25	DPC	
実施例1-134	DPC	245	20	15	FF× 2	PhOH	94	130	20	25	DPC	
実施例1-135	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-136	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	96	250	20	25	DPC	

【 1 1 9 9 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 7】

	工程(2)						工程(3)				
	溶媒	温度	圧力	平均滞留時間	反応形式	副生低沸点化合物	収率	温度	圧力	平均滞留時間	抜出す非プロトン性溶媒
		℃	kPa	min			%	℃	kPa	min	
実施例1-137	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-138	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	96	250	20	25	DPC
実施例1-139	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-140	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DPC
実施例1-141	DPC	245	600	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-142	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC
実施例1-143	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-144	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	88	130	20	25	DBC
実施例1-145	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	250	20	25	DPC
実施例1-146	DPC	245	20	10	FF	PhOH	85	130	20	25	DPC
実施例1-147	DPC	245	20	15	FF×2	PhOH	84	130	20	25	DPC
実施例1-148	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	91	130	20	25	DPC
実施例1-149	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC
実施例1-150	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC
実施例1-151	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC
実施例1-152	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC
実施例1-153	DEC	260	1000	15	蒸留塔	EtOH	87	245	20	25	DEC
実施例1-154	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	86	130	20	25	DBC
実施例1-155	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC
実施例1-156	DPC	245	20	10	FF	PhOH	86	130	20	25	DPC
実施例1-157	DPC	245	20	15	FF×2	PhOH	94	130	20	25	DPC
実施例1-158	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-159	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	96	250	20	25	DPC
実施例1-160	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-161	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	96	250	20	25	DPC
実施例1-162	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-163	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DPC
実施例1-164	DPC	245	600	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-165	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC
実施例1-166	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-167	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	88	130	20	25	DBC
実施例1-168	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	250	20	25	DPC
実施例1-169	DPC	245	20	10	FF	PhOH	85	130	20	25	DPC
実施例1-170	DPC	245	20	15	FF×2	PhOH	93	130	20	25	DPC
実施例1-171	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-172	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC
実施例1-173	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC
実施例1-174	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC
実施例1-175	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC
実施例1-176	DEC	260	1000	15	蒸留塔	EtOH	87	245	20	25	DEC
実施例1-177	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	86	130	20	25	DBC
実施例1-178	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC
実施例1-179	DPC	245	20	10	FF	PhOH	86	130	20	25	DPC
実施例1-180	DPC	245	20	15	FF×2	PhOH	94	130	20	25	DPC
実施例1-181	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-182	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	96	250	20	25	DPC
実施例1-183	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-184	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	96	250	20	25	DPC
実施例1-185	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-186	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DPC
実施例1-187	DPC	245	600	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-188	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC
実施例1-189	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-190	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	89	130	20	25	DBC
実施例1-191	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	250	20	25	DPC
実施例1-192	DPC	245	20	10	FF	PhOH	85	130	20	25	DPC
実施例1-193	DPC	245	20	15	FF×2	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-194	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	89	130	20	25	DPC
実施例1-195	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC
実施例1-196	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC
実施例1-197	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC
実施例1-198	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC
実施例1-199	DEC	260	1000	15	蒸留塔	EtOH	87	245	20	25	DEC
実施例1-200	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	86	130	20	25	DBC
実施例1-201	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC
実施例1-202	DPC	245	20	10	FF	PhOH	86	130	20	25	DPC
実施例1-203	DPC	245	20	15	FF×2	PhOH	94	130	20	25	DPC
実施例1-204	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-205	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	96	250	20	25	DPC
実施例1-206	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	92	130	20	25	DPC
実施例1-207	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	96	250	20	25	DPC

【1 2 0 0】

10

20

30

40

50

【表 1 - 8】

	工程(2)							工程(3)				
	溶媒	温度	圧力	平均滯留時間	反応形式	副生低沸点化合物	収率	温度	圧力	平均滯留時間	拔出す非プロトン性溶媒	
		℃	kPa	min			%	℃	kPa	min		
実施例1-208	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-209	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DPC	
実施例1-210	DPC	245	600	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-211	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-212	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-213	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	88	130	20	25	DBC	
実施例1-214	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	250	20	25	DPC	
実施例1-215	DPC	245	20	10	FF	PhOH	86	130	20	25	DPC	
実施例1-216	DPC	245	20	15	FF× 2	PhOH	93	130	20	25	DPC	
実施例1-217	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	91	130	20	25	DPC	
実施例1-218	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC	
実施例1-219	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC	
実施例1-220	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC	
実施例1-221	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	95	245	20	25	DPC	
実施例1-222	DEC	260	1000	15	蒸留塔	EtOH	87	245	20	25	DEC	
実施例1-223	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	86	130	20	25	DBC	
実施例1-224	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-225	DPC	245	20	10	FF	PhOH	86	130	20	25	DPC	
実施例1-226	DPC	245	20	15	FF× 2	PhOH	94	130	20	25	DPC	
実施例1-227	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-228	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-229	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-230	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-231	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-232	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DPC	
実施例1-233	DPC	245	600	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-234	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-235	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-236	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	87	130	20	25	DBC	
実施例1-237	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-238	DPC	245	20	10	FF	PhOH	85	130	20	25	DPC	
実施例1-239	DPC	245	20	15	FF× 2	PhOH	94	130	20	25	DPC	
実施例1-240	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-241	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	245	20	25	DPC	
実施例1-242	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	245	20	25	DPC	
実施例1-243	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	245	20	25	DPC	
実施例1-244	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	245	20	25	DPC	
実施例1-245	DEC	260	1000	15	蒸留塔	EtOH	96	245	20	25	DEC	
実施例1-246	DBC	260	800	15	蒸留塔	n-BuOH	86	130	20	25	DBC	
実施例1-247	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-248	DPC	245	20	10	FF	PhOH	86	130	20	25	DPC	
実施例1-249	DPC	245	20	15	FF× 2	PhOH	94	130	20	25	DPC	
実施例1-250	DPC	245	20	10	薄膜	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-251	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-252	DPC	245	20	15	蒸留塔(ｼｰﾌﾞﾄﾚｲ)	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-253	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-254	DPC	245	20	15	蒸留塔(規則充填物)	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-255	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	90	250	20	25	DPC	
実施例1-256	DPC	245	600	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-257	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	250	20	25	DPC	
実施例1-258	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	92	130	20	25	DPC	
実施例1-259	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	245	20	25	DPC	
実施例1-260	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	245	20	25	DPC	
実施例1-261	DEC	260	1000	15	蒸留塔	EtOH	96	245	20	25	DEC	
実施例1-262	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	245	20	25	DPC	
実施例1-263	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	245	20	25	DPC	
実施例1-264	DEC	260	1000	15	蒸留塔	EtOH	96	245	20	25	DEC	
実施例1-265	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	245	20	25	DPC	
実施例1-266	DPC	245	20	15	蒸留塔	PhOH	96	245	20	25	DPC	
実施例1-267	DEC	260	1000	15	蒸留塔	EtOH	96	245	20	25	DEC	

【 1 2 0 1 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 9】

	工程(4)						
	工程(4)運転前の 化合物(I)含有率 (質量%)	温度 ℃	圧力 kPa	平均滞留 時間 min	蒸留 形式	抜出する液相成分	製品中の化合物(I)含 有率 (質量%)
実施例1-1	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-2	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-3	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-4	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-5	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-6	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-7	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-8	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-9	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-10	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy・DPC	0.01
実施例1-11	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy・DPC	0.01
実施例1-12	6	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-13	6	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-14	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-15	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.1
実施例1-16	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy・DPC	0.01
実施例1-17	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy・DPC	0.01
実施例1-18	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy・DPC	0.01
実施例1-19	6	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-20	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-21	6	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-22	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-23	6	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-24	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-25	6	150	1	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-26	5	150	1	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-27	6	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-28	5	150	1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
比較例1-1	-	-	-	-	-	-	-
比較例1-2	-	-	-	-	-	-	0.01
比較例1-3	-	-	-	-	-	-	0.1
比較例1-4	-	製品 NGO 純度低下	-	-	-	-	9
比較例1-5	-	-	-	-	-	-	0.01
比較例1-6	5	150	1	3	薄膜	-	0.01
実施例1-29	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-30	9	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-31	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-32	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-33	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-34	9	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-35	9	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-36	9	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-37	9	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-38	9	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-39	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-40	9	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-41	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-42	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-43	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-44	9	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-45	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-46	9	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-47	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-48	9	150	0.1	8	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-49	5	150	0.1	8	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-50	9	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-51	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-52	9	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-53	9	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-54	5	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-55	5	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-56	5	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-57	10	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-58	10	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-59	10	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-60	10	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-61	10	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-62	9	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-63	9	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-64	5	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-65	5	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03

【1 2 0 2】

10

20

30

40

50

【表 1 - 1 0】

	工程(4)						
	工程(4)運転前の 化合物(1)含有率 (質量%)	温度 ℃	圧力 kPa	平均滞留 時間 min	蒸留 形式	抜出する液相成分	製品中の化合物(1)含 有率 (質量%)
実施例1-66	5	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-67	9	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-68	9	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-69	9	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-70	9	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-71	9	130	0.1	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-72	9	130	0.1	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-73	9	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-74	9	130	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-75	10	160	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-76	10	160	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-77	5	160	2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-78	5	160	2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-79	5	160	2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-80	10	160	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-81	10	160	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-82	10	160	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-83	10	160	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-84	10	160	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-85	10	160	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-86	10	160	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-87	5	160	2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-88	5	160	2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-89	5	160	2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-90	10	160	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-91	10	160	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-92	10	160	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-93	10	160	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-94	10	160	0.2	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-95	10	160	0.2	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-96	10	160	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-97	10	160	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-98	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-99	10	180	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-100	5	150	2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-101	5	150	2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-102	5	150	2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-103	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-104	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-105	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-106	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-107	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-108	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-109	10	180	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-110	5	150	2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-111	5	150	2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-112	5	150	2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-113	10	180	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-114	10	180	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-115	10	180	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-116	10	180	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-117	10	180	0.2	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-118	10	180	0.2	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-119	10	180	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-120	10	180	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-121	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-122	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-123	5	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-124	5	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-125	5	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-126	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-127	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-128	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-129	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-130	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.01
実施例1-131	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-132	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-133	5	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-134	5	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-135	5	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-136	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03

【1 2 0 3】

10

20

30

40

50

【表 1 - 1 1】

	工程(4) 工程(4)運転前の 化合物(I)含有率 (質量%)	温度 ℃	圧力 kPa	平均滞留 時間 min	蒸留 形式	抜出する液相成分	製品中の化合物(I)含 有率 (質量%)
実施例1-137	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-138	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-139	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-140	10	170	0.2	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-141	10	170	0.2	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-142	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-143	10	170	0.2	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-144	5	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-145	10	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-146	5	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-147	5	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-148	5	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-149	10	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-150	10	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-151	10	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-152	10	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-153	10	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-154	5	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-155	10	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-156	5	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-157	5	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-158	5	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-159	10	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-160	10	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-161	10	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-162	10	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-163	10	165	0.1	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-164	10	165	0.1	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-165	10	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-166	10	165	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-167	5	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-168	10	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-169	5	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-170	5	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-171	5	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-172	10	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-173	10	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-174	10	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-175	10	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-176	10	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-177	5	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-178	10	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-179	5	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-180	5	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-181	5	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-182	10	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-183	10	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-184	10	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-185	10	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-186	10	180	0.05	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-187	10	180	0.05	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-188	10	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-189	10	180	0.05	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-190	5	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-191	10	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-192	5	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-193	5	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-194	5	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-195	10	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-196	10	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-197	10	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-198	10	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-199	10	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-200	5	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-201	10	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-202	5	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-203	5	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-204	5	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-205	10	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-206	10	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-207	10	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03

【1 2 0 4】

10

20

30

40

50

【表 1 - 1 2】

	工程(4)				蒸留 形式	抜出する液相成分	製品中の化合物(I)含 有率 (質量%)
	工程(4)運転前の 化合物(I)含有率 (質量%)	温度 ℃	圧力 kPa	平均滞留 時間 min			
実施例1-208	10	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-209	10	170	0.1	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-210	10	170	0.1	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-211	10	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-212	10	170	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-213	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.04
実施例1-214	10	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.04
実施例1-215	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.04
実施例1-216	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.04
実施例1-217	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.04
実施例1-218	10	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.04
実施例1-219	10	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.04
実施例1-220	10	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.04
実施例1-221	10	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.04
実施例1-222	10	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.04
実施例1-223	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-224	10	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-225	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-226	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-227	5	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-228	10	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-229	10	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-230	10	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-231	10	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-232	10	180	0.1	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-233	10	180	0.1	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-234	10	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-235	10	180	0.1	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-236	5	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.07
実施例1-237	10	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.07
実施例1-238	5	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.07
実施例1-239	5	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.07
実施例1-240	5	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.07
実施例1-241	10	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.07
実施例1-242	10	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.07
実施例1-243	10	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.07
実施例1-244	10	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.07
実施例1-245	10	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.07
実施例1-246	5	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-247	10	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-248	5	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-249	5	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-250	5	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-251	10	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-252	10	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-253	10	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-254	10	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-255	10	180	0.02	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-256	10	180	0.02	3	蒸留塔(充填塔)	式(I)・heavy	0.008
実施例1-257	10	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-258	10	180	0.02	3	薄膜	式(I)・heavy	0.03
実施例1-259	10	160	0.01	3	薄膜	式(I)・heavy	0.08
実施例1-260	10	160	0.01	3	薄膜	式(I)・heavy	0.08
実施例1-261	10	160	0.01	3	薄膜	式(I)・heavy	0.08
実施例1-262	10	160	0.03	3	薄膜	式(I)・heavy	0.06
実施例1-263	10	160	0.03	3	薄膜	式(I)・heavy	0.06
実施例1-264	10	160	0.03	3	薄膜	式(I)・heavy	0.06
実施例1-265	10	150	0.01	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-266	10	180	0.01	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02
実施例1-267	10	180	0.01	3	薄膜	式(I)・heavy	0.02

【1 2 0 5】

10

20

30

40

50

【表 1 - 1 3】

	工程(5)							
	液相成分		有機溶媒		水		アルカリ	
	kg	種類	配合量kg	配合量kg	種類	配合量kg	反応形式	アミン回 収率
実施例1-1	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-2	5.0	iPrOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	88
実施例1-3	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽 + PFR	91
実施例1-4	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-5	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-6	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-7	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-8	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-9	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-10	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-11	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-12	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-13	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-14	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-15	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-16	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-17	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-18	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-19	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-20	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-21	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-22	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-23	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-24	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-25	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-26	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-27	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	89
実施例1-28	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	89
比較例1-1	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例1-2	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例1-3	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例1-4	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例1-5	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例1-6	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽 + PFR	95
実施例1-29	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-30	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-31	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-32	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-33	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-34	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-35	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-36	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-37	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-38	5.0	EtOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	88
実施例1-39	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-40	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-41	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-42	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-43	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-44	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-45	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-46	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-47	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-48	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-49	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-50	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-51	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-52	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-53	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-54	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-55	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-56	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-57	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-58	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-59	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-60	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-61	5.0	EtOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	88
実施例1-62	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-63	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-64	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-65	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93

【1 2 0 6】

10

20

30

40

50

【表 1 - 1 4】

	工程(5)							反応形式	アミン回 収率	ヒドロキシ化 合物回収率	
	液相成分		有機溶媒		水		アルカリ				
	kg	種類	配合量kg	配合量kg	種類	配合量kg					
実施例1-66	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-67	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-68	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-69	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-70	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-71	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		90	90	
実施例1-72	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		90	90	
実施例1-73	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-74	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-75	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		90	90	
実施例1-76	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-77	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-78	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-79	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-80	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-81	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-82	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-83	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-84	5.0	EtOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		88	88	
実施例1-85	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		90	90	
実施例1-86	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-87	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-88	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-89	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-90	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-91	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-92	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-93	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-94	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		90	90	
実施例1-95	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		90	90	
実施例1-96	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-97	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-98	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		90	90	
実施例1-99	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-100	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-101	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-102	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-103	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-104	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-105	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-106	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-107	5.0	EtOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		88	88	
実施例1-108	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		90	90	
実施例1-109	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-110	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-111	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-112	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-113	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-114	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-115	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-116	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-117	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		90	90	
実施例1-118	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		90	90	
実施例1-119	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-120	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-121	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		90	90	
実施例1-122	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-123	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-124	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-125	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-126	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-127	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-128	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-129	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-130	5.0	EtOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		88	88	
実施例1-131	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		90	90	
実施例1-132	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-133	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-134	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-135	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	
実施例1-136	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽		93	93	

【1 2 0 7】

10

20

30

40

50

【表 1 - 1 5】

	工程(5)							
	液相成分		有機溶媒		水		アルカリ	
	kg	種類	配合量kg	配合量kg	種類	配合量kg	反応形式	アミン回 収率
								%
実施例1-137	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-138	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-139	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-140	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-141	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-142	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-143	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-144	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-145	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-146	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-147	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-148	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-149	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-150	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-151	5.0	MeCN	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-152	5.0	MeCN	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-153	5.0	MeCN	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	88
実施例1-154	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-155	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-156	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-157	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-158	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-159	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-160	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-161	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-162	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-163	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-164	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-165	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-166	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-167	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-168	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-169	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-170	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-171	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-172	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-173	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-174	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-175	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-176	5.0	EtOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	88
実施例1-177	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-178	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-179	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-180	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-181	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-182	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-183	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-184	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-185	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-186	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-187	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-188	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-189	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-190	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-191	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-192	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-193	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-194	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-195	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-196	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-197	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-198	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-199	5.0	EtOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	88
実施例1-200	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90
実施例1-201	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-202	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-203	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-204	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-205	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-206	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93
実施例1-207	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93

【1 2 0 8】

10

20

30

40

50

【表 1 - 1 6】

	工程(5)										
	液相成分		有機溶媒		水		アルカリ		反応形式	アミン回 収率	ヒドロキシ化 合物回収率
	kg	種類	配合量kg	配合量kg	種類	配合量kg		%	%		
実施例1-208	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-209	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90	90		
実施例1-210	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90	90		
実施例1-211	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-212	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-213	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90	90		
実施例1-214	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-215	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-216	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-217	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-218	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-219	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-220	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-221	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-222	5.0	EtOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	88	88		
実施例1-223	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90	90		
実施例1-224	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-225	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-226	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-227	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-228	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-229	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-230	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-231	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-232	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90	90		
実施例1-233	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90	90		
実施例1-234	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-235	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-236	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90	90		
実施例1-237	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-238	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-239	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-240	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-241	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-242	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-243	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-244	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-245	5.0	EtOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	88	88		
実施例1-246	5.0	n-BuOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90	90		
実施例1-247	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-248	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-249	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-250	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-251	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-252	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-253	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-254	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-255	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90	90		
実施例1-256	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	90	90		
実施例1-257	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-258	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. KOH	0.6	攪拌槽	93	93		
実施例1-259	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	48	93		
実施例1-260	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	48	93		
実施例1-261	5.0	EtOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	48	93		
実施例1-262	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	48	93		
実施例1-263	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	48	93		
実施例1-264	5.0	EtOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	48	93		
実施例1-265	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	48	93		
実施例1-266	5.0	PhOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	48	93		
実施例1-267	5.0	EtOH	5.0	5.0	30wt%-aq. NaOH	0.6	攪拌槽	48	93		

【1 2 0 9】

10

20

30

40

50

【表 1 - 1 7】

	工程(6)						
	温度	圧力	平均滞留時間	供給速度	ヒドロキシ化合物回収速度	炭酸エステル等非アロマト性溶媒回収速度	高沸点成分抽出速度
	℃	kPa	min	kg/hr	kg/hr	kg/hr	kg/hr
実施例1-1	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-2	95	165	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-3	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-4	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-5	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-6	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-7	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-8	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-9	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-10	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-11	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-12	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-13	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-14	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-15	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-16	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-17	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-18	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-19	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-20	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-21	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-22	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-23	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-24	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-25	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-26	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-27	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-28	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
比較例1-1	-	-	-	-	-	-	-
比較例1-2	-	-	-	-	-	-	-
比較例1-3	-	-	-	-	-	-	-
比較例1-4	-	-	-	-	-	-	-
比較例1-5	-	-	-	-	-	-	-
比較例1-6	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-29	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-30	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-31	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-32	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-33	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-34	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-35	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-36	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-37	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-38	95	190	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-39	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-40	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-41	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-42	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-43	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-44	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-45	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-46	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-47	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-48	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-49	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-50	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-51	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-52	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-53	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-54	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-55	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-56	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-57	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-58	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-59	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-60	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-61	95	190	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-62	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-63	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-64	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-65	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16

【1 2 1 0】

10

20

30

40

50

【表 1 - 1 8】

	工程(6)						
	温度	圧力	平均滞留時間	供給速度	ヒドロキシ化合物回収速度	炭酸エステル等非プロピレン性溶媒回収速度	高沸点成分抽出速度
	℃	kPa	min	kg/hr	kg/hr	kg/hr	kg/hr
実施例1-66	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-67	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-68	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-69	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-70	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-71	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-72	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-73	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-74	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-75	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-76	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-77	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-78	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-79	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-80	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-81	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-82	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-83	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-84	95	190	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-85	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-86	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-87	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-88	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-89	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-90	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-91	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-92	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-93	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-94	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-95	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-96	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-97	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-98	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-99	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-100	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-101	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-102	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-103	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-104	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-105	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-106	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-107	95	190	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-108	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-109	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-110	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-111	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-112	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-113	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-114	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-115	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-116	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-117	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-118	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-119	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-120	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-121	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-122	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-123	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-124	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-125	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-126	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-127	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-128	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-129	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-130	95	190	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-131	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-132	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-133	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-134	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-135	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-136	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16

【1 2 1 1】

10

20

30

40

50

【表 1 - 1 9】

	工程(6)						
	温度	圧力	平均滞留時間	供給速度	ヒドロキシ化合物回収速度	炭酸エステル等非アロマト性溶媒回収速度	高沸点成分拔出速度
	℃	kPa	min	kg/hr	kg/hr	kg/hr	kg/hr
実施例1-137	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-138	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-139	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-140	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-141	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-142	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-143	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-144	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-145	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-146	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-147	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-148	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-149	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-150	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-151	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-152	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-153	95	190	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-154	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-155	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-156	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-157	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-158	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-159	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-160	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-161	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-162	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-163	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-164	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-165	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-166	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-167	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-168	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-169	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-170	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-171	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-172	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-173	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-174	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-175	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-176	95	190	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-177	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-178	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-179	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-180	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-181	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-182	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-183	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-184	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-185	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-186	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-187	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-188	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-189	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-190	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-191	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-192	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-193	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-194	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-195	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-196	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-197	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-198	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-199	95	190	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-200	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-201	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-202	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-203	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-204	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-205	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-206	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-207	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16

【1 2 1 2】

10

20

30

40

50

【表 1 - 2 0】

	工程(6)						
	温度	圧力	平均滞留時間	供給速度	ヒドロキシ化合物回収速度	炭酸エステル等非アロマト性溶媒回収速度	高沸点成分拔出速度
	℃	kPa	min	kg/hr	kg/hr	kg/hr	kg/hr
実施例1-208	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-209	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-210	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-211	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-212	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-213	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-214	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-215	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-216	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-217	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-218	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-219	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-220	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-221	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-222	95	190	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-223	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-224	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-225	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-226	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-227	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-228	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-229	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-230	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-231	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-232	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-233	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-234	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-235	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-236	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-237	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-238	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-239	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-240	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-241	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-242	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-243	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-244	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-245	95	190	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-246	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-247	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-248	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-249	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-250	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-251	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-252	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-253	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-254	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-255	95	40	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-256	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-257	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-258	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-259	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-260	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-261	95	190	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-262	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-263	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-264	95	190	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-265	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-266	95	4	20	1.3	0.6	0.54	0.16
実施例1-267	95	190	20	1.3	0.6	0.54	0.16

【1 2 1 3】

10

20

30

40

50

【表 1 - 2 1】

	工程 (2) 以降で生成が認められたカルボニル化合物 (I)	
	主骨格成分	置換基 R'
実施例 1-1, 1-3~1-9, 1-12~1-15, 比較例 1-2~1-4	一般式 (I-1) で表される化合物の混合物	n-ブチル基
実施例 1-10, 1-11, 1-16		フェニル基
実施例 1-17	一般式 (I-5a) ~ (I-5c) で表される化合物の混合物	n-ブチル基
実施例 1-18~1-25		フェニル基
実施例 1-26		エチル基
実施例 1-27	一般式 (I-9) で表される化合物	n-ブチル基
実施例 1-28~1-35		フェニル基
実施例 1-36		エチル基
実施例 1-37	一般式 (I-10) で表される化合物	n-ブチル基
実施例 1-38~1-45		フェニル基
実施例 1-46		エチル基
実施例 1-47	一般式 (I-2) で表される化合物	n-ブチル基
実施例 1-48~1-55		フェニル基
実施例 1-56		エチル基
実施例 1-57	一般式 (I-8a) ~ (I-8b) で表される化合物の混合物	n-ブチル基
実施例 1-58~1-65		フェニル基
実施例 1-66		エチル基
実施例 1-67	一般式 (I-12a) ~ (I-12c) で表される化合物の混合物	n-ブチル基
実施例 1-68~1-75		フェニル基
実施例 1-76		エチル基
実施例 1-77	一般式 (I-13a) ~ (I-13b) で表される化合物の混合物	n-ブチル基
実施例 1-78~1-85		フェニル基
実施例 1-86		エチル基
実施例 1-87	一般式 (I-14) で表される化合物	n-ブチル基
実施例 1-88~1-95		フェニル基
実施例 1-96		エチル基
実施例 1-97	一般式 (I-15a) ~ (I-15b) で表される化合物の混合物	n-ブチル基
実施例 1-98~1-105		フェニル基
実施例 1-106		エチル基
実施例 1-107	一般式 (I-16) で表される化合物	n-ブチル基
実施例 1-108~1-115		フェニル基
実施例 1-116		エチル基
実施例 1-117~1-118	一般式 (I-8a) ~ (I-8b) で表される化合物の混合物	フェニル基
実施例 1-119		エチル基
実施例 1-120~1-121	一般式 (I-17a) ~ (I-17b) で表される化合物の混合物	フェニル基
実施例 1-122		エチル基
実施例 1-123~1-124	一般式 (I-7a) ~ (I-7b) で表される化合物の混合物	フェニル基
実施例 1-125		エチル基

【1 2 1 4】

以上のことから、本実施形態の製造方法を用いることで、イソシアネート化合物を 99.1 質量%という高い収率で得られることが明らかとなった。また、工程 (6) において、工程 (1a) (N-置換カルバメート化合物濃縮工程)、工程 (2) (イソシアネート化合物製造工程、熱分解工程)、及び工程 (3) (イソシアネート化合物濃縮工程) の各工程において気相分として留去された成分からヒドロキシ化合物及び非プロトン性溶媒を分離し、さらに、工程 (5) において、高沸点生成物から加水分解して第一級アミン化合物及びヒドロキシ化合物を得て、得られた第一級アミン化合物、ヒドロキシ化合物、及び非プロトン性溶媒は、それぞれ工程 (1) (N-置換カルバメート化合物製造工程)、工

程（１ａ）（Ｎ－置換カルバメート化合物濃縮工程）、又は工程（２）（イソシアネート化合物製造工程、熱分解工程）に再利用した。これら原料成分の再利用により、原料コストを抑えながら、イソシアネート化合物を製造できることが確かめられた。

【１２１５】

≪第２の試験≫

＜分析方法＞

（１） ^1H -NMR分析方法

装置として、日本電子（株）社製JNM-A400 FT-NMRシステムを用いて、 ^1H -NMR分析を実施した。

【１２１６】

（１－１） ^1H -NMR分析サンプルの調製

サンプル溶液を０．３ｇ秤量し、重クロロホルムを０．７ｇと内部標準物質としてジメチルジフェニルシラン０．０５ｇを加えて均一に混合した溶液をNMR分析サンプルとした。

【１２１７】

（１－２）定量分析法

各標準物質について分析を実施し、作成した検量線を基に、分析サンプル溶液の定量分析を実施した。

【１２１８】

（２）ガスクロマトグラフィー分析方法

以下の条件で分析を行った。

【１２１９】

（測定条件）

装置：島津製作所社製、GC-2010

カラム：DB-1

直径０．２５mm、長さ30m、膜厚１．０μm

カラム温度：60℃～300℃

注入口温度：300℃

キャリアガス：ヘリウム

キャリアガス流量：40mL/min

検出器：FID（水素炎イオン化型検出器）

【１２２０】

（２－１）ガスクロマトグラフィー分析サンプルの調製

サンプル溶液を１．０ｇ秤量し、アセトニトリルを１０ｇと内部標準物質としてアニソールを０．１ｇ加えて均一に混合した溶液をガスクロマトグラフィー分析サンプルとした。

【１２２１】

（３）液体クロマトグラフィー分析方法

以下の条件で分析を行った。

【１２２２】

（測定条件）

装置：島津製作所社製、LC-10AT

カラム：Inertsil ODS

粒子径5μm、内径2．１mm、長さ250mm

カラム温度：40℃

展開溶媒：水／アセトニトリル＝90／10

展開溶媒流量：1mL/min

検出器：フォトダイオードアレイ検出器

【１２２３】

（３－１）液体クロマトグラフィー分析サンプルの調製

サンプル溶液を１．０ｇ秤量し、酢酸１０ｇを加えて均一に混合した溶液を液体クロマ

10

20

30

40

50

トグラフィー分析サンプルとした。

【1224】

(3-2) 定量分析法

各標準物質について分析を実施し、作成した検量線を基に、分析サンプル溶液の定量分析を実施した。

【1225】

【実施例2-1】

コンデンサーを取り付けた2L四ツ口フラスコに尿素13.2g、クレゾール500g、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン0.3gを投入し、攪拌しながら135℃に昇温した。これに、180℃に保温した配管から窒素ガスを吹き込み、大気圧(101.325kPa、以降同様)下にてマスフローメータにより流量を300cc/分に制御した。吹き込んだ窒素ガスはコンデンサーの上部より抜き出し、硫酸水溶液に通した後に系外へ放出した。次いで、滴下漏斗を用いてヘキサメチレンジアミン11.6gをクレゾール60gに溶解した溶液を投入し、大気圧下、180℃にて1時間攪拌した。反応液の一部を抜き出して液体クロマトグラフィーで分析したところ、N,N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸クレゾイルエステル)がヘキサメチレンジアミンに対して収率72.6質量%で生成していた。

【1226】

【実施例2-2~2-40及び比較例2-1~2-8】

実施例2-1で使用した第1級アミン化合物、尿素、ヒドロキシ化合物、触媒を以下の表に記載の種類及び使用量に変更したこと以外は、同じ方法で対応するカルバメートを得た。得られたカルバメートの第1級アミン化合物に対する収率は以下の表に記載のとおりであった。なお、各表中のpKa値は、CAS SciFinder[®]に収録された予測値である。

【1227】

また、表中、略語は以下の化合物を表す。これ以降の表においても同様である。

【1228】

(第1級アミン化合物)

HDA:ヘキサメチレンジアミン

PDA:ペンタメチレンジアミン

TTA:4-(アミノメチル)オクタン-1,8-ジアミン

IPDA:イソホロンジアミン

HMDA:4,4'-メチレンビス(シクロヘキサンアミン)

TDA:ジアミノトルエン

【1229】

10

20

30

40

50

【表 2 - 1】

	第 1 級 アミン化合物		尿素	ヒドロキシ化合物		触媒			反応 時間	収率
	種類	配合量 (g)		種類	配合量 (g)	種類	pKa	配合量 (g)	時間	質量%
実施例 2-1	HDA	11.6	13.2	クレゾール	560	7-メチル-1, 5, 7- トリアザビシクロ [4. 4. 0]デカ-5-エン	14.4	0.3	3	72.6
実施例 2-2	HDA	11.6	13.2	クレゾール	560	ペンタメチルアニジン	13.8	0.26	3	71.4
実施例 2-3	HDA	11.6	13.2	クレゾール	560	ピリジン	1.2	16	3	29.5
実施例 2-4	HDA	11.6	13.2	クレゾール	560	ピリミジン	1.8	17	3	30.9
実施例 2-5	HDA	11.6	13.2	クレゾール	560	テトラメチル- p-フェニレンジアミン	5.9	10	3	41.2
実施例 2-6	HDA	11.6	13.2	クレゾール	560	ジアザビシクロ [2. 2. 2]オクタン	8.2	7	3	42.5
実施例 2-7	HDA	11.6	13.2	クレゾール	560	1, 5-ジアザビシクロ- [4. 3. 0]ノナ-5-エン	13.4	0.26	3	69.9
実施例 2-8	HDA	11.6	13.2	クレゾール	560	ピリジン	5.23	16	3	56.6
実施例 2-9	HDA	11.6	13.2	クレゾール	560	エチルジイソ プロピルアミン	11	7.5	3	48.7
実施例 2-10	HDA	11.6	13.2	クレゾール	560	メチルピス (N, N'-ジメチルアニリン)	5.6	30	3	41.2
比較例 2-1	HDA	11.6	13.2	クレゾール	560	-	-	-	3	25.1
比較例 2-2	HDA	11.6	13.2	クレゾール	560	ジブチルアミン	10.7	7.8	3	20.3
実施例 2-11	PDA	11.6	15	フェノール	560	ピリジン	5.23	18	3	57.8
実施例 2-12	PDA	11.6	15	フェノール	560	1, 5-ジアザビシクロ- [4. 3. 0]ノナ-5-エン	13.4	0.27	3	71.1
比較例 2-3	PDA	11.6	15	フェノール	560	-	-	-	3	27
実施例 2-13	TTA	4.5	6.9	フェノール	560	キヌクリジン	10.9	3.5	5	33.4
実施例 2-14	TTA	4.5	6.9	フェノール	560	1-メチルピロリジン	10.6	2.7	5	30.6
実施例 2-15	TTA	4.5	6.9	フェノール	560	ピス(モルホリノエチル) エーテル	6.92	7.5	5	42.5
実施例 2-16	TTA	4.5	6.9	フェノール	560	1-フェニルピロリジン	5.7	4.6	5	43.7
実施例 2-17	TTA	4.5	6.9	フェノール	560	1-メチルイミダゾール	7	8.6	5	34.4
実施例 2-18	TTA	4.5	6.9	フェノール	560	2-ピコリン	6	13	5	51
実施例 2-19	TTA	4.5	6.9	フェノール	560	4-メチルキノリン	5.7	15	5	32.6
実施例 2-20	TTA	4.5	6.9	フェノール	560	ジメチルアニリン	5.1	3.8	5	33.9
実施例 2-21	TTA	4.5	6.9	フェノール	560	1, 5-ジアザビシクロ- [4. 3. 0]ノナ-5-エン	13.4	0.13	5	73.4
比較例 2-4	TTA	4.5	6.9	フェノール	560	-	-	-	5	21.3

【1 2 3 0】

10

20

30

40

50

【表 2 - 2】

	第 1 級 アミン化合物		尿素	ヒドロキシ化合物		触媒			反応 時間	収率
	種類	配合 量 (g)	配合 量 (g)	種類	配合 量 (g)	種類	pKa	配合 量 (g)	時間	質量%
実施例 2-22	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	560	1-メチルピラゾール	2.3	11	3	42.1
実施例 2-23	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	560	1-メチルピペリジン	9.6	4	3	48.6
実施例 2-24	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	560	N, N-ジメチル アミノピリジン	9.5	4.8	3	56.7
実施例 2-25	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	560	4-メチルモルホリン	7.6	4	3	49.3
実施例 2-26	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	560	1, 8- ジアザビシクロ- [5. 4. 0] ウンデカ-7-エン	13.3	0.2	3	72.4
実施例 2-27	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	560	ヘキサヒドロ- 1, 3, 5- トリス(3-ジメチル アミノプロピル)- -1, 3, 5-トリアジン	10	13	3	49.8
実施例 2-28	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	560	イソキノリン	5.4	17	3	35.9
比較例 2-5	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	560	-	-	-	3	24
実施例 2-29	HMDA	10	6.5	4-エチル フェノール	560	ジメチルピペラジン	8	3.3	3	42.4
実施例 2-30	HMDA	10	6.5	4-エチル フェノール	560	トリブチルアミン	10	5.3	3	55.8
実施例 2-31	HMDA	10	6.5	4-エチル フェノール	560	2, 6-ルチジン	6.6	10.2	3	63.7
実施例 2-32	HMDA	10	6.5	4-エチル フェノール	560	1-エチルピロリジン	10.6	2.8	3	56.6
実施例 2-33	HMDA	10	6.5	4-エチル フェノール	560	ピリダジン	3.1	7.6	3	41.5
実施例 2-34	HMDA	10	6.5	4-エチル フェノール	560	N, N, N', N'- テトラメチルエチレン ジアミン	8.9	3.3	3	56.4
実施例 2-35	HMDA	10	6.5	4-エチル フェノール	560	1, 8- ジアザビシクロ- [5. 4. 0] ウンデカ-7-エン	13.3	0.15	3	71.9
比較例 2-6	HMDA	10	6.5	4-エチル フェノール	560	-	-	-	3	22.9

【1 2 3 1】

10

20

30

40

50

【表 2 - 3】

	第 1 級 アミン化合物		尿素	ヒドロキシ化合物		触媒			反応 時間	収率
	種類	配合 量 (g)	配合 量 (g)	種類	配合 量 (g)	種類	pKa	配合 量 (g)	時間	質量%
実施例 2-36	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	キノリン	5	13.3	3	35.5
実施例 2-37	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	ヘキサメチレンテトラミン	5.3	4.4	3	56.1
実施例 2-38	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	ジエチルアニリン	6.7	4.6	3	42.6
実施例 2-39	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	7-メチル-1, 5, 7- トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカ-5-エン	14.4	0.16	3	71.7
実施例 2-40	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	1, 8- ジアザビシクロ- [5. 4. 0] ウンデカ-7-エン	13.3	0.15	3	71.9
比較例 2-7	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	-	-	-	3	20.3
比較例 2-8	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	N-メチルアニリン	4.7	3.3	3	12.2

【1 2 3 2】

【実施例 2 - 4 1】

図 1 9 に示す装置を使用し、カルバメート化工程を実施した。ヘキサメチレンジアミン 6.3 kg、尿素 7.2 kg、クレゾール 180 kg、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ-5-エン 0.13 kg の混合物を約 3.0 kg/時間でライン 11 よりヘリパック No. 4 を充填した蒸留塔 101 (理論段数 39 段) に供給した。ライン 14 より、凝縮器 103 で得られたクレゾールと尿素との混合液を約 3.5 kg/時間で供給した。余剰の凝縮成分は貯槽 104 に回収した。蒸留塔 101 は、カルバメート合成工程を行うための装置であり、リボイラー 102 で加熱することにより塔底温度を 240℃とし、塔頂圧力 0.15 MPa とした。濃度調整のために、塔底のライン 15 よりクレゾールを供給した。塔底より反応液を抜き出し、ライン 12 を経て貯槽 105 に回収した。貯槽 105 より回収した液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、N, N'-ヘキサンジール-ジ (カルバミン酸クレゾイルエステル) がヘキサメチレンジアミンに対して収率 90.4 質量% で生成していた。

【1 2 3 3】

【実施例 2 - 4 2 ~ 2 - 1 2 2、比較例 2 - 9 ~ 2 - 2 1】

実施例 2 - 4 1 で使用した第 1 級アミン化合物、尿素、ヒドロキシ化合物、触媒を以下の表に記載の種類及び使用量に変更し、塔底温度を以下の表に記載の値に変更したこと以外は、同じ方法で対応するカルバメートを得た。得られたカルバメートの第 1 級アミン化合物に対する収率は以下の表に記載のとおりであった。

【1 2 3 4】

10

20

30

40

50

【表 2 - 4】

	第 1 級 アミン化合物		尿素	ヒドロキシ化合物		触媒		塔 底 温 度	反応 時間	収率
	種類	配合 量 (g)	配合 量 (g)	種類	配合 量 (g)	種類	pKa	°C	時間	質量%
実施例 2-41	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	1,5-ジアザビシクロ [4.3.0]ナ-5-エン	0.13	240	0.15	90.4
実施例 2-42	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	1,5-ジアザビシクロ [4.3.0]ナ-5-エン	0.65	240	0.15	86.9
実施例 2-43	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	1,5-ジアザビシクロ [4.3.0]ナ-5-エン	1.3	240	0.15	81.4
実施例 2-44	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	7-メチル-1,5,7- トリアザビシクロ [4.4.0] デカ-5-エン	0.15	240	0.15	91.3
実施例 2-45	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ピリジン	0.09	240	0.15	36.2
実施例 2-46	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ピリジン	0.9	240	0.15	38.6
実施例 2-47	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ピリジン	4.5	240	0.15	42.3
実施例 2-48	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ピリジン	9	240	0.15	56.7
実施例 2-49	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ピリジン	27	240	0.15	86.9
実施例 2-50	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ピリジン	45	240	0.15	88
実施例 2-51	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ジイソプロピルエチルアミン	0.14	240	0.15	36.6
実施例 2-52	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ジイソプロピルエチルアミン	1.4	240	0.15	42.6
実施例 2-53	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ジイソプロピルエチルアミン	7	240	0.15	49.3
実施例 2-54	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ジイソプロピルエチルアミン	14	240	0.15	64.8
実施例 2-55	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ジイソプロピルエチルアミン	42	240	0.15	72.8
比較例 2-9	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	—	—	240	0.15	36
比較例 2-10	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ジブチルアミン	4.2	240	0.15	25.9
実施例 2-56	PDA	5.6	7.3	フェノール	180	ピリジン	8.7	240	0.3	66.4
実施例 2-57	PDA	5.6	7.3	フェノール	180	ピリジン	26.1	240	0.3	75.7
実施例 2-58	PDA	5.6	7.3	フェノール	180	1,5-ジアザビシクロ [4.3.0]ナ-5-エン	0.14	240	0.3	92.2
比較例 2-11	PDA	5.6	7.3	フェノール	180	1,5-ジアザビシクロ [4.3.0]ナ-5-エン	—	240	0.3	38.3

【1 2 3 5】

10

20

30

40

50

【表 2 - 5】

	第 1 級 アミン化合物		尿素	ヒト 吡シ化合物		触媒		塔 底 温 度	反応 時間	収率
	種類	配合 量 (g)		種類	配合 量 (g)	種類	pKa			
実施例 2-59	TTA	4.5	5.2	フェノール	160	2-ピコリン	0.076	240	0.3	22.1
実施例 2-60	TTA	4.5	5.2	フェノール	160	2-ピコリン	0.76	240	0.3	23.8
実施例 2-61	TTA	4.5	5.2	フェノール	160	2-ピコリン	3.8	240	0.3	28.1
実施例 2-62	TTA	4.5	5.2	フェノール	160	2-ピコリン	7.6	240	0.3	51.2
実施例 2-63	TTA	4.5	5.2	フェノール	160	2-ピコリン	22.8	240	0.3	81.5
実施例 2-64	TTA	4.5	5.2	フェノール	160	N, N-ジメチルアニリン	0.09	240	0.3	22
実施例 2-65	TTA	4.5	5.2	フェノール	160	N, N-ジメチルアニリン	0.9	240	0.3	25.1
実施例 2-66	TTA	4.5	5.2	フェノール	160	N, N-ジメチルアニリン	4.5	240	0.3	27.1
実施例 2-67	TTA	4.5	5.2	フェノール	160	N, N-ジメチルアニリン	9	240	0.3	37.3
実施例 2-68	TTA	4.5	5.2	フェノール	160	N, N-ジメチルアニリン	27	240	0.3	42.5
実施例 2-69	TTA	4.5	5.2	フェノール	160	1, 5- ジ アザ ビシクロ- [4. 3. 0] ノナ 5-イン	0.1	240	0.3	86.3
実施例 2-70	TTA	4.5	5.2	フェノール	160	1, 5- ジ アザ ビシクロ- [4. 3. 0] ノナ 5-イン	0.5	240	0.3	80.7
実施例 2-71	TTA	4.5	5.2	フェノール	160	1, 5- ジ アザ ビシクロ- [4. 3. 0] ノナ 5-イン	1	240	0.3	73.4
比較例 2-12	TTA	4.5	5.2	フェノール	160	-	-	240	0.3	21.7

【 1 2 3 6 】

10

20

30

40

50

【表 2 - 6】

	第 1 級 アミン化合物		尿素	ヒドロキシ化合物		触媒		塔底 温度	反応 時間	収率
	種類	配合量 (g)	配合量 (g)	種類	配合量 (g)	種類	pKa	°C	時間	質量%
実施例 2-72	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	N, N-ジメチル アミノピリジン	0.16	240	0.05	37
実施例 2-73	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	N, N-ジメチル アミノピリジン	1.6	240	0.05	42.1
実施例 2-74	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	N, N-ジメチル アミノピリジン	8	240	0.05	49
実施例 2-75	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	N, N-ジメチル アミノピリジン	16	240	0.05	63.8
実施例 2-76	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	N, N-ジメチル アミノピリジン	48	240	0.05	71.7
実施例 2-77	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	4-メチルモルホリン	0.13	240	0.05	36.6
実施例 2-78	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	4-メチルモルホリン	1.3	240	0.05	39.8
実施例 2-79	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	4-メチルモルホリン	6.5	240	0.05	42.5
実施例 2-80	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	4-メチルモルホリン	13	240	0.05	56
実施例 2-81	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	4-メチルモルホリン	39	240	0.05	53.7
実施例 2-82	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	1, 8- ジアザビシクロ- [5. 4. 0] ウンデカ-7-エン	0.2	240	0.05	89.9
実施例 2-83	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	1, 8- ジアザビシクロ- [5. 4. 0] ウンデカ-7-エン	1	240	0.05	86.5
実施例 2-84	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	1, 8- ジアザビシクロ- [5. 4. 0] ウンデカ-7-エン	2	240	0.05	80.8
比較例 2-13	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	-	-	240	0.05	35.5

【1 2 3 7】

10

20

30

40

50

【表 2 - 7】

	第 1 級 アミン化合物		尿素	ヒドロキシ化合物		触媒		塔底 温度	反応 時間	収率
	種類	配合量 (g)	配合量 (g)	種類	配合量 (g)	種類	pKa	℃	時間	質量%
実施例 2-85	HMDA	5	3.25	4-エチル フェノール	100	2,6-ルチジン	0.05	240	0.05	36.1
実施例 2-86	HMDA	5	3.25	4-エチル フェノール	100	2,6-ルチジン	0.5	240	0.05	38.9
実施例 2-87	HMDA	5	3.25	4-エチル フェノール	100	2,6-ルチジン	2.5	240	0.05	42.8
実施例 2-88	HMDA	5	3.25	4-エチル フェノール	100	2,6-ルチジン	5	240	0.05	64
実施例 2-89	HMDA	5	3.25	4-エチル フェノール	100	2,6-ルチジン	15	240	0.05	72.6
実施例 2-90	HMDA	5	3.25	4-エチル フェノール	100	1,8- ジアザビシクロ- [5.4.0] ウンデカ-7-エン	0.075	240	0.05	89.7
実施例 2-91	HMDA	5	3.25	4-エチル フェノール	100	1,8- ジアザビシクロ- [5.4.0] ウンデカ-7-エン	0.375	240	0.05	86.3
実施例 2-92	HMDA	5	3.25	4-エチル フェノール	100	1,8- ジアザビシクロ- [5.4.0] ウンデカ-7-エン	0.75	240	0.05	80.5
比較例 2-14	HMDA	5	3.25	4-エチル フェノール	100	-	-	240	0.05	34.8

【 1 2 3 8 】

10

20

30

40

50

【表 2 - 8】

	第 1 級 アミン化合物		尿素	ヒドロキシ化合物		触媒		塔底 温度	反応 時間	収率
	種類	配合 量 (g)	配合 量 (g)	種類	配合 量 (g)	種類	pKa	°C	時間	質量%
実施例 2-93	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	ジエチルアニリン	0.15	240	0.15	42
実施例 2-94	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	ジエチルアニリン	1.5	240	0.15	49.6
実施例 2-95	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	ジエチルアニリン	7.5	240	0.15	58.5
実施例 2-96	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	ジエチルアニリン	15	240	0.15	64.3
実施例 2-97	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	ジエチルアニリン	45	240	0.15	73.6
実施例 2-98	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	1,8- ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ-7-エン	0.15	240	0.15	88.9
実施例 2-99	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	1,8- ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ-7-エン	0.75	240	0.15	85.2
実施例 2-100	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	1,8- ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ-7-エン	1.5	240	0.15	80.1
実施例 2-101	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	7-メチル- 1,5,7- トリアザビシクロ [4.4.0] デカ-5-エン	0.16	240	0.15	89.7
比較例 2-15	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	—	—	240	0.15	39.4
比較例 2-16	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	N-メチルアニリン	3.3	240	0.15	17.6

【1 2 3 9】

10

20

30

40

50

【表 2 - 9】

	第 1 級 アミン化合物		尿素	ヒド°ロキシ化合物		触媒		塔 底 温 度	反 応 時 間	収 率
	種類	配合 量 (g)	配合 量 (g)	種類	配合 量 (g)	種類	pKa	°C	時間	質量%
実施例 2-102	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	1, 5- ジ アザ ビ シクロ [4. 3. 0] ナ-5-エン	0.13	230	0.1	72.8
実施例 2-103	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ピリジン	9	230	0.1	56.4
実施例 2-104	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ピリジン	27	230	0.1	72.6
実施例 2-105	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ジ イソ プ ロピ ル エチルアミン	14	230	0.1	49.6
実施例 2-106	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	ジ イソ プ ロピ ル エチルアミン	42	230	0.1	64.8
比較例 2-17	HDA	6.3	7.2	クレゾール	180	—	—	230	0.1	20.3
実施例 2-107	TTA	4.5	6.9	フェノール	160	2-ピコリン	7.6	230	0.2	42.7
実施例 2-108	TTA	4.5	6.9	フェノール	160	2-ピコリン	22.8	230	0.2	61.4
実施例 2-109	TTA	4.5	6.9	フェノール	160	N, N-ジ メチル アニリン	9	230	0.2	34.2
実施例 2-110	TTA	4.5	6.9	フェノール	160	N, N-ジ メチル アニリン	27	230	0.2	51.4
実施例 2-111	TTA	4.5	6.9	フェノール	160	1, 5- ジ アザ ビ シクロ [4. 3. 0] ナ-5-エン	0.1	230	0.2	62.3
比較例 2-18	TTA	4.5	6.9	フェノール	160	—	—	230	0.2	9.7
実施例 2-112	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	N, N-ジ メチル アミノピリジン	16	230	0.03	55.8
実施例 2-113	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	N, N-ジ メチル アミノピリジン	48	230	0.03	71.9
実施例 2-114	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	4-メチルモルホリン	13	230	0.03	48.9
実施例 2-115	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	4-メチルモルホリン	39	230	0.03	63.7
実施例 2-116	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	1, 8- ジ アザ ビ シクロ [5. 4. 0] ウンデカー-7-エン	0.2	230	0.03	72.1
比較例 2-19	IPDA	11.3	8.7	キシレノール	280	—	—	230	0.03	18.5

【1 2 4 0】

10

20

30

40

50

【表 2 - 1 0】

	第 1 級 アミン化合物		尿素	ヒドロキシ化合物		触媒		塔 底 温 度	反応 時間	収率
	種類	配合 量 (g)	配合 量 (g)	種類	配合 量 (g)	種類	pKa	℃	時間	質量%
実施例 2-117	HMDA	5	3.25	4-エチル フェノール	100	2, 6-ルチジン	5	230	0.03	56.7
実施例 2-118	HMDA	5	3.25	4-エチル フェノール	100	2, 6-ルチジン	15	230	0.03	71.4
実施例 2-119	HMDA	5	3.25	4-エチル フェノール	100	1, 8- ジアザビシクロ- [5.4.0]ウンデカ- 7-エン	0.075	230	0.03	70.9
比較例 2-20	HMDA	5	3.25	4-エチル フェノール	100	-	-	230	0.03	18.5
実施例 2-120	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	ジエチルアニリン	15	230	0.1	11.6
実施例 2-121	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	ジエチルアニリン	45	230	0.1	73.1
実施例 2-122	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	1, 8- ジアザビシクロ- [5.4.0]ウンデカ- 7-エン	0.15	230	0.1	78.5
比較例 2-21	TDA	6.3	6.9	1-オクタノール	560	-	-	230	0.1	25.2

【1 2 4 1】

【実施例 2 - 1 2 3】

1. カルバメート合成工程

コンデンサーを取り付けた 2 L 四ツ口フラスコに尿素 13.2 g、フェノール 500 g、2, 4-ルチジン 30.0 g を投入し、攪拌しながら 135℃ に昇温した。これに、180℃ に保温した配管から窒素ガスを吹き込み、大気圧下にてマスフローメータにより流量を 300 cc / 分に制御した。吹き込んだ窒素ガスはコンデンサーの上部より抜き出し、硫酸水溶液に通した後に系外へ放出した。次いで、滴下漏斗を用いてイソホロンジアミン 17.0 g をフェノール 60 g に溶解した溶液を投入し、大気圧下、180℃ にて 12 時間攪拌した。反応液の一部を抜き出して液体クロマトグラフィーで分析したところ、（（3, 3, 5-トリメチル-5-（（フェノキシカルボニル）アミノ））シクロヘキシル）メチルカルバミン酸フェニルがイソホロンジアミンに対して収率 85.6 質量% で生成していた。

【1 2 4 2】

2. カルバメート濃縮工程

上記で得られた溶液を 60℃ にて減圧して大部分のフェノールと 2, 4-ルチジンを除去し、得られた固体 100 g を 80℃ にてベンジルトルエン 50 g に溶解させた。

【1 2 4 3】

3. 熱分解工程

コンデンサーを取り付けた 1 L 四ツ口フラスコにベンジルトルエン 350 g を投入し、攪拌しながら 250℃ に加熱し、内部の圧力を 22 kPa とした。これに、滴下漏斗を用いてカルバメート濃縮工程にて得られたカルバメートのベンジルトルエン溶液の全量を投

入し、熱分解を実施した。熱分解により生成する軽沸化合物をコンデンサーの上部より回収しながら、3時間反応させた。その後、内部を大気圧として室温まで冷却し、四ツ口フラスコに残った反応液の一部を抜き出してガスクロマトグラフィーで分析したところ、イソホロンジイソシアネートが（（3，3，5-トリメチル-5-（（フェノキシカルボニル）アミノ））シクロヘキシル）メチルカルバミン酸フェニルに対して収率90.3質量%で生成していた。カルバメート合成工程で仕込んだイソホロンジアミンに対しての収率は、77.3質量%であった。

【1244】

〔比較例2-22〕

1. カルバメート合成工程

2，4-ールチジンを使用しなかったこと以外は、実施例2-123と同じ方法で対応するジカルバメートを得た。得られたジカルバメートのイソホロンジアミンに対する収率は56.3質量%であった。

【1245】

2. カルバメート濃縮工程

上記で得られた溶液を60℃にて減圧してフェノールの大部分を除去し、得られた固体100gを80℃にてベンジルトルエン50gに溶解させた。

【1246】

3. 熱分解工程

実施例2-123と同じ方法で熱分解を実施し、イソホロンジイソシアネートを得た。得られたジイソシアネートのジカルバメートに対する収率は72.3質量%であった。カルバメート合成工程で仕込んだイソホロンジアミンに対しての収率は、40.6質量%であった。

【1247】

〔比較例2-23〕

1. カルバメート合成工程

2，4-ールチジンの代わりに水酸化ナトリウム12.0gを使用したこと以外は、実施例2-123と同じ方法で対応するジカルバメートを得た。得られたジカルバメートのイソホロンジアミンに対する収率は79.2質量%であった。

【1248】

2. カルバメート濃縮工程

上記で得られた溶液を60℃にて減圧してフェノールの大部分を除去し、得られた固体100gを80℃にてベンジルトルエン50gに溶解させた。

【1249】

3. 熱分解工程

実施例2-123と同じ方法で熱分解を実施し、イソホロンジイソシアネートを得た。得られたジイソシアネートのジカルバメートに対する収率は49.0質量%であった。カルバメート合成工程で仕込んだイソホロンジアミンに対しての収率は、38.8質量%であった。また、反応液をNMRにより分析したところ、イソシアヌレート環が原料アミノ基に対して収率10.3質量%で生成しており、フラスコ表面にゲル状の付着物が析出していた。

【1250】

〔実施例2-124〕

1. カルバメート合成工程

尿素21.0gを使用し、2，4-ールチジンの代わりに4-ピコリン43.5gを使用し、イソホロンジアミンの代わりに4-(アミノメチル)オクタン-1，8-ジアミン18.0gを使用し、反応時間を18時間としたこと以外は、実施例2-123と同じ方法で対応するトリカルバメートを得た。得られたトリカルバメートの4-(アミノメチル)オクタン-1，8-ジアミンに対する収率は88.5質量%であった。

【1251】

2. カルバメート濃縮工程

上記で得られた溶液を60℃にて減圧して大部分のフェノールと4-ピコリンを除去し、得られた固体100gを80℃にてベンジルトルエン50gに溶解させた。

【1252】

3. 熱分解工程

実施例2-123と同じ方法で熱分解を実施し、4-(イソシアナトメチル)オクタン-1, 8-ジイソシアネートを得た。得られたトリイソシアネートのトリカルバメートに対する収率は85.7質量%であった。カルバメート合成工程で仕込んだ4-(アミノメチル)オクタン-1, 8-ジアミンに対しての収率は、75.9質量%であった。

【1253】

[比較例2-24]

1. カルバメート合成工程

4-ピコリンを使用しなかったこと以外は、実施例2-124と同じ方法で対応するトリカルバメートを得た。得られたトリカルバメートの4-(アミノメチル)オクタン-1, 8-ジアミンに対する収率は47.5質量%であった。

【1254】

2. カルバメート濃縮工程

上記で得られた溶液を60℃にて減圧してフェノールの大部分を除去し、得られた固体100gを80℃にてベンジルトルエン50gに溶解させた。

【1255】

3. 熱分解工程

実施例2-123と同じ方法で熱分解を実施し、4-(イソシアナトメチル)オクタン-1, 8-ジイソシアネートを得た。得られたトリイソシアネートのトリカルバメートに対する収率は51.2質量%であった。カルバメート合成工程で仕込んだ4-(アミノメチル)オクタン-1, 8-ジアミンに対しての収率は、24.3質量%であった。

【1256】

[実施例2-125]

1. カルバメート合成工程

尿素14.0gを使用し、フェノールの代わりにクレゾールを使用し、2, 4-ルチジンの代わりにジイソプロピルエチルアミン8.0gを使用し、イソホロンジアミンの代わりに4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)22.0gを使用したこと以外は、実施例2-123と同じ方法で対応するジカルバメートを得た。得られたジカルバメートの4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)に対する収率は90.3質量%であった。

【1257】

2. カルバメート濃縮工程

上記で得られた溶液を60℃にて減圧して大部分のクレゾールとジイソプロピルエチルアミンを除去し、得られた固体100gを80℃にてベンジルトルエン50gに溶解させた。

【1258】

3. 熱分解工程

実施例2-123と同じ方法で熱分解を実施し、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンを得た。得られたジイソシアネートのジカルバメートに対する収率は92.4質量%であった。カルバメート合成工程で仕込んだ4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)に対しての収率は、83.3質量%であった。

【1259】

[比較例2-25]

1. カルバメート合成工程

ジイソプロピルエチルアミンを使用しなかったこと以外は、実施例2-125と同じ方法で対応するトリカルバメートを得た。得られたジカルバメートの4, 4'-メチレンビス

10

20

30

40

50

(シクロヘキシルアミン) に対する収率は 51.8 質量%であった。

【1260】

2. カルバメート濃縮工程

上記で得られた溶液を 60℃にて減圧してクレゾールの大部分を除去し、得られた固体 100 g を 80℃にてベンジルトルエン 50 g に溶解させた。

【1261】

3. 熱分解工程

実施例 2-123 と同じ方法で熱分解を実施し、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンを得た。得られたジイソシアネートのジカルバメートに対する収率は 68.9 質量%であった。カルバメート合成工程で仕込んだ 4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン) に対しての収率は、35.7 質量%であった。

【1262】

[実施例 2-126]

1. カルバメート合成工程

尿素 6.7 g を使用し、フェノールの代わりに p-クミルフェノールを使用し、2, 4-ルチジンの代わりに 1, 5-ジアザビシクロ-[4.3.0]ノナ-5-エン 0.13 g を使用し、イソホロンジアミンの代わりにヘキサメチレンジアミン 5.8 g を使用したこと以外は、実施例 2-123 と同じ方法で対応するジカルバメートを得た。得られたジカルバメートのヘキサメチレンジアミンに対する収率は 92.2 質量%であった。

【1263】

2. 熱分解工程

上記反応混合物を、同じ装置で攪拌しながら 250℃に加熱し、内部の圧力を 85 kPa とした。熱分解により生成する軽沸化合物をコンデンサーの上部より回収しながら、3 時間反応させた。その後、内部を大気圧として室温まで冷却し、コンデンサー上部から回収した溶液の一部をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキサメチレンイソシアネートがヘキサメチレンジアミンに対して収率 88.4 質量%で生成していた。カルバメート合成工程で仕込んだヘキサメチレンジアミンに対しての収率は、81.4 質量%であった。

【1264】

[比較例 2-26]

1. カルバメート合成工程

1, 5-ジアザビシクロ-[4.3.0]ノナ-5-エン 0.13 g を使用なかった以外は、実施例 2-126 と同じ方法で対応するジカルバメートを得た。得られたジカルバメートのヘキサメチレンジアミンに対する収率は 49.0 質量%であった。

【1265】

2. 熱分解工程

実施例 2-123 と同じ方法で熱分解を実施し、ヘキサメチレンイソシアネートを得た。得られたヘキサメチレンイソシアネートのヘキサメチレンジアミンに対する収率は 65.6 質量%であった。カルバメート合成工程で仕込んだヘキサメチレンジアミンに対しての収率は、32.1 質量%であった。

【1266】

≪第3の試験≫

<分析方法>

(1) ^1H -NMR 分析方法

装置として、日本電子(株)社製 JNM-A400 FT-NMR システムを用いて、 ^1H -NMR 分析を実施した。

【1267】

(1-1) ^1H -NMR 分析サンプルの調製

サンプル溶液を 0.3 g 秤量し、重クロロホルムを 0.7 g と内部標準物質としてジメチルジフェニルシラン 0.05 g を加えて均一に混合した溶液を NMR 分析サンプルとし

10

20

30

40

50

た。

【1268】

(1-2) 定量分析法

各標準物質について分析を実施し、作成した検量線を基に、分析サンプル溶液の定量分析を実施した。

【1269】

(2) ガスクロマトグラフィー (GC) 分析方法

(2-1) ガスクロマトグラフィー分析サンプルの調製

サンプル溶液を1.0 g 秤量し、アセトニトリルを10 g と内部標準物質としてアニソールを0.1 g 加えて均一に混合した溶液をガスクロマトグラフィー分析サンプルとした。

【1270】

(2-2) 分析条件

以下の条件で分析を行った。

【1271】

(測定条件)

装置：島津製作所社製、GC-2010

カラム：DB-1

直径0.25 mm、長さ30 m、膜厚1.0 μm

カラム温度：60℃～300℃

注入口温度：300℃

キャリアガス：ヘリウム

キャリアガス流量：40 mL/min

検出器：FID (水素炎イオン化型検出器)

【1272】

(3) 液体クロマトグラフィー (LC) 分析方法

(3-1) 液体クロマトグラフィー分析サンプルの調製

サンプル溶液を1.0 g 秤量し、酢酸10 g を加えて均一に混合した溶液を液体クロマトグラフィー分析サンプルとした。

【1273】

(3-2) 分析条件

以下の条件で分析を行った。

【1274】

(測定条件)

装置：島津製作所社製、LC-10AT

カラム：Inertsil ODS

粒子径5 μm、内径2.1 mm、長さ250 mm

カラム温度：40℃

展開溶媒：水/アセトニトリル=90/10

展開溶媒流量：1 mL/min

検出器：フォトダイオードアレイ検出器

【1275】

(3-3) 定量分析法

各標準物質について分析を実施し、作成した検量線を基に、分析サンプル溶液の定量分析を実施した。

【1276】

なお、¹H-NMRから、イソシアネート化合物の製造後に回収された液相成分中のイソシアネート基、ビウレット基、アロファネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、ウレア基、カルボジイミド基、ウレトニイミン基、イミノトリマー基、フリース転位体、フリース転位体の環化物、及びオキシカルボニルカルバメート基の各官能基に含まれる窒素原子のモル量、及び高沸点化合物が有する炭化水素量、すなわち一般式 (V I I a

10

20

30

40

50

）中の R^{71a} のモル量を算出した。なお、高沸点化合物が有する炭化水素量（ Xa ）は関係式： $Xa = Ya / Za$ でも表すことができる。

【1277】

ここでいう Ya は高沸点化合物が有する各官能基に含まれる窒素総量、 Za は一般式（ $VIIa$ ）中の $n71a$ である。例えば、イソシアネート化合物の製造後に回収された液相成分中のイソシアネート基、ビウレット基、アロファネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、ウレア基、カルボジイミド基、ウレトニイミン基、イミノトリマー基、フリース転位体、フリース転位体の環化物、及びオキシカルボニルカルバメート基からであれば、（イソシアネート基×1＋カルバメート基×1＋フリース転位体×1＋フリース転位体の環化物×1＋オキシカルボニルカルバメート基×1＋ウレア基×2＋カルボジイミド基×2＋アロファネート基×2＋ビウレット基×3＋イソシアヌレート基×3＋ウレトニイミン基×3＋イミノトリマー基×3）で表される総和を、一般式（ $VIIa$ ）中の $n71a$ で割ることで算出できる。

10

【1278】

なお、高沸点化合物が有する官能基である上記式（ $IX-1$ ）～（ $IX-12$ ）において、波線は結合手を示すが、窒素原子にはそれぞれ一般式（ $VIIa$ ）中の R^{71a} が結合した化合物、酸素原子にはそれぞれ一般式（ Vc ）中の R^{52c} が結合した化合物として換算した。

【1279】

また、 LC の測定値から、高沸化合物及びヒドロキシ化合物の含有量を算出した。 GC 及び LC の測定値から、アミン化合物の含有量及び収率を算出した。

20

【1280】

〔実施例3-1〕

1. イソシアネート化合物（ $VIIa$ ）分離後の液相成分の回収

図20に示す装置を使用して、以下に示す工程（ $x1$ ）～工程（ $x4$ ）を実施した。

【1281】

（1）工程（ $x1$ ）：カルバメート化合物の製造工程

2, 4-トルエンジアミン 9.8 kg、尿素 10.3 kg、及び 4-（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）フェノール 261.9 kg の混合物を 90 kg／時間でライン $a1$ より連続多段蒸留塔 $a101$ に供給した。

30

【1282】

連続多段蒸留塔 $a101$ は、カルバメート化合物を製造するための装置であり、リボイラー $a111$ で加熱することで、塔底温度を 250℃とし、塔頂圧力 5 kPa とした。

【1283】

連続多段蒸留塔 $a101$ の底部より反応液を 80 kg／時間で抜き出した。

【1284】

連続多段蒸留塔 $a101$ の塔頂部より気相成分を抜き出し、ライン $a2$ を通して凝縮器（コンデンサー） $a121$ に導入した。凝縮器 $a121$ に導入された気相成分は、凝縮器 $a121$ で 100℃に冷却され、4-（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）フェノールと尿素との混合液を得た。ライン $a3$ より、凝縮器 $a121$ で得られた 4-（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）フェノールと尿素との混合液を 9 kg／時間でライン $a1$ に供給した。

40

【1285】

凝縮器 $a121$ で凝縮されなかった気相成分は、ライン $a8$ を通して、凝縮器 $a121$ から排出した。

【1286】

（2）工程（ $x2$ ）：カルバメート化合物の熱分解工程

連続多段蒸留塔 $a101$ の底部より反応液を、ライン $a4$ を経て熱分解装置 $a102$ に供給した。熱分解装置 $a102$ は管型反応器であり、カルバメート化合物の熱分解反応によってイソシアネート化合物を生成するための装置である。内部圧力を 1 kPa とし、外

50

部加熱により 250℃に加熱した。

【1287】

(3) 工程 (x3) : イソシアネート化合物の精製工程

熱分解装置 a102 にて生成した成分をライン a6 から分離塔 a103 に供給し、ライン a15 によりペンタデカンを供給し、4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノールと 2, 4-トルエンジイソシアネートの分離を行った。蒸留分離に必要な熱量はリボイラー a112 より供給した。

【1288】

分離塔 a103 の塔底より 4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノールをライン a11 から回収した。

10

【1289】

分離塔 a103 の塔頂から回収した 2, 4-トルエンジイソシアネートを含む成分は、凝縮器 a122 及びライン a14 を経て精製塔 a104 に供給し、2, 4-トルエンジイソシアネートの蒸留精製を行った。蒸留精製に必要な熱量はリボイラー a113 より供給した。

【1290】

精製塔 a104 の塔頂より、凝縮器 a123 及びライン a18 を経て 2, 4-トルエンジイソシアネートが 2.4 kg/時間で回収された。精製塔 a104 の塔底成分はライン a20 より抜き出した。

【1291】

20

(4) 工程 (x4) : 液相成分の回収工程

熱分解装置 a102 の底部より回収される液相成分の一部はライン a7 を経て回収し、液温度を 180℃として、続く工程 (a1) に高沸点化合物を含む液相成分として供給した。残りの液相成分はライン a5 を経て、再び熱分解装置 a102 に供給した。

【1292】

ライン a7 より回収した液相成分を $^1\text{H-NMR}$ にて分析したところ、液相成分 1 kg あたり、カルバメート基を 0.98 モル、ウレア基及びカルボジイミド基を合わせて 0.065 モル、ビウレット基、イソシアヌレート基及びウレトニイミン基を合わせて 0.13 モル、アロファネート基を 0.06 モル、フリース転位末端及びフリース環化体を合わせて 0.22 モル含んでいた。

30

【1293】

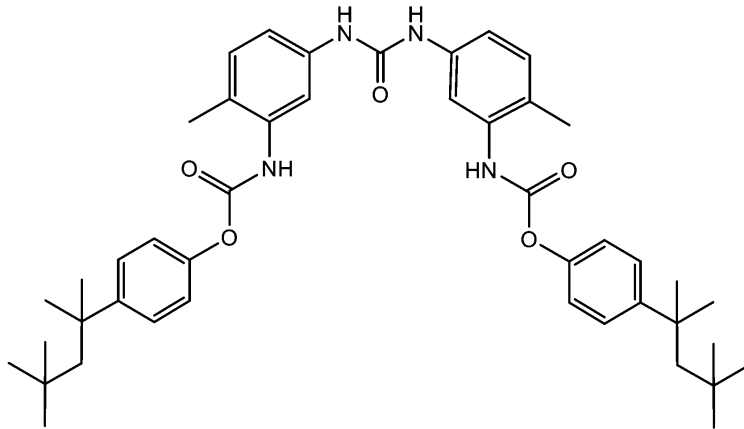
また、液体クロマトグラフィー分析の結果、液相成分は、下記式 (IX-9-1) で表されるウレア基及びウレタン基含有化合物、並びに、下記式 (IX-7-1) で表されるビウレット基及びウレタン基含有化合物を含み、4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノールを 2.82 モル含んでいた。

【1294】

40

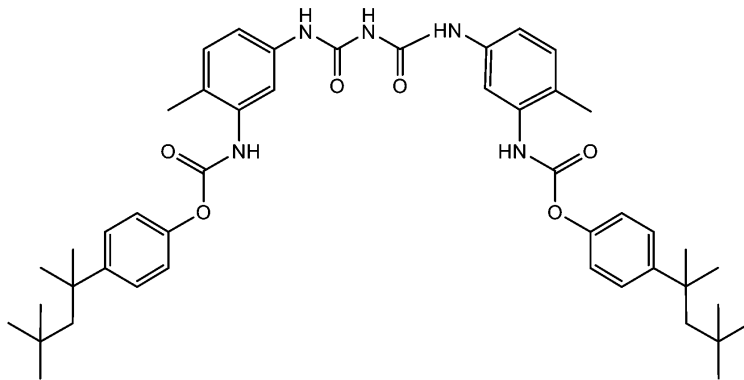
50

【化 1 0 9】



(IX-9-1)

10



(IX-7-1)

20

【1 2 9 5】

2. アミン化合物の回収（再生）

図 2 1 に示す装置を使用して、以下に示す工程（a 1）及び工程（a 2）を実施した。

【1 2 9 6】

（1）工程（a 1）：混合工程

ライン a 7 を経て回収した高沸点化合物を含む液相成分 5 0 k g と 4-（1，1，3，3-テトラメチルブチル）フェノール 5 0 k g を 1 8 0℃ に保持した状態でライン b 1 を通じて耐圧反応器 b 1 0 1 に供給した。

30

【1 2 9 7】

（2）工程（a 2）：反応工程

次いで、水 5 0 k g （基（IX-1）～（IX-12）に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率：3 0 モル倍）と水酸化ナトリウム 1. 5 k g （基（IX-1）～（IX-12）に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率：0. 4 1 モル倍）を耐圧反応器 b 1 0 1 に供給し、混合液とした。該耐圧反応器 b 1 0 1 を 2 8 0℃、圧力 6. 6 M P a で 5 時間加熱した。

【1 2 9 8】

前記工程（a 2）において、耐圧反応器 b 1 0 1 内の気相成分を、ライン b 3 を通じて、凝縮器 b 1 2 1 に導入した。凝縮器 b 1 2 1 に導入された気相成分は、凝縮器 b 1 2 1 で 1 0℃ に冷却されて凝縮液を得た。この凝縮液を、ライン b 2 を通じて、耐圧容器 b 1 0 1 に戻した。前記工程（a 2）を行っている間、この工程を継続して行った。凝縮されなかった気相成分は、保圧弁 b 1 3 1 よりライン b 4 を通じて、ガス成分（分析の結果、二酸化炭素が主成分であった）として抜き出した。前記工程（a 2）を行っている間、この工程を継続しておこなった。

40

【1 2 9 9】

前記工程（a 2）を行い、冷却した後、ライン b 5 を通じて貯槽 b 1 0 2 に反応液を回収した。反応液をガスクロマトグラフィーにて分析したところ、2，4-トルエンジアミ

50

ンが46モル含まれていた。

【1300】

(3) 工程(b)：アミン化合物(IIa)の分離工程

図22に示す装置を使用して、工程(b)を実施した。

【1301】

ラインc1を通じて前記工程(a2)で貯槽b102へ回収した反応液をジャケットが付帯した貯槽c101に供給した。貯槽c101のジャケットに温水を流通させることで内温を80℃へ保持した状態で静置し、ラインc3を通じて下層を貯槽c103へ回収した。一方、ラインc3に付帯した電気伝導度測定計で電気伝導度の変化を感知した時点から、ラインc2を通じて上層を貯槽c102へ回収した。

【1302】

貯槽c102に回収した液相成分は分析の結果、2, 4-トルエンジアミンと4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノールが主成分であった。一方、貯槽c103に回収した液相成分は分析の結果、水が主成分であった。貯槽c102へ回収した反応液を減圧蒸留し、粗2, 4-トルエンジアミン含有液及び粗4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール含有液をそれぞれ回収した。2, 4-トルエンジアミンの収率は88質量%であった。なお、収率は、以下の式により算出した。式中、「工程(x4)で回収した液相成分中の高沸点化合物が有する2, 4-トルエンジアミンに由来する構造単位の質量」は、¹H-NMR分析により高沸点化合物が有する炭化水素量から算出した。

【1303】

(2, 4-トルエンジアミンの収率(質量%))

$$= (\text{工程(b)で回収した2, 4-トルエンジアミンの質量}) \times 100 / (\text{工程(x4)で回収した液相成分中の高沸点化合物が有する2, 4-トルエンジアミンに由来する構造単位の質量})$$

【1304】

(4) 工程(c)：アミン化合物(IIa)の精製工程

前記工程(b)で回収した粗2, 4-トルエンジアミン含有液を蒸留精製した。回収した2, 4-トルエンジアミンの純度は、99質量%以上(ガスクロマトグラフィーの分析誤差を含む)であった。また、2, 4-トルエンジアミンの総質量に対する金属原子含有量は1000質量ppm未満、ハロゲン原子含有量は1000質量ppm未満であった。

【1305】

(5) 工程(e)：ヒドロキシ化合物の分離工程

貯槽c102へ回収した反応液を減圧蒸留し、粗2, 4-トルエンジアミン含有液と粗4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール含有液をそれぞれ回収した。収率は84質量%であった。なお、収率は、以下の式により算出した。式中、「工程(x4)で回収した液相成分中の高沸点化合物が有するヒドロキシ化合物に由来する構造単位の質量」は、カルバメート基、アロファネート基、フリース転位末端、フリース環化体、及びオキシカルボニルカルバメート基×2の合計質量である。

【1306】

(ヒドロキシ化合物の収率(質量%))

$$= (\text{工程(d)で回収したヒドロキシ化合物の質量}) \times 100 / (\text{工程(x4)で回収した液相成分中の高沸点化合物が有するヒドロキシ化合物に由来する構造単位の質量})$$

【1307】

(6) 工程(f)：ヒドロキシ化合物の精製工程

前記工程(e)で回収した粗4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール含有液を蒸留精製した。回収した4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノールの純度は、99質量%以上(ガスクロマトグラフィーの分析誤差を含む)であった。また、4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノールの総質量に対する金属原子含有量は1000質量ppm未満、ハロゲン原子含有量は1000質量ppm未満であった。

【1308】

(7) 工程 (d) 及び工程 (g) : アミン化合物 (I I a) 及びヒドロキシ化合物の再利用によるイソシアネート化合物 (V I I a) の製造工程

図20に示す装置において、工程 (c) で精製した2, 4-トルエンジアミンと工程 (f) で精製した4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェノールを使用し、不足分の2, 4-トルエンジアミンと4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェノールは新たに追加して、ラインa 1より連続多段蒸留塔a 101に供給し、上記工程 (x 1) ~ (x 3) を行ったところ、ラインa 18より2, 4-トルエンジイソシアネートが2. 4 kg / 時間で回収された。

【1309】

(8) 工程 (h) : 前記工程 (b)、前記工程 (c) 及び前記工程 (f) より回収された液相成分の、工程 (a 1) 及び工程 (a 2) への再利用工程

図21に示す装置において、前記工程 (b) で貯槽c 103に回収した液相成分と、前記工程 (c) 及び前記工程 (f) より回収された蒸留残渣を使用し、不足分の水と水酸化ナトリウムと4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェノールは新たに追加して、ラインb 1を通じてこれらの回収した液相成分を耐圧反応器b 101に供給し、前記工程 (a 1) と前記工程 (a 2) を行ったところ、ラインb 5を通じて貯槽b 102に回収した反応液には、2, 4-トルエンジアミンが46モル含まれていた。

【1310】

[実施例3-2]

1. イソシアネート化合物 (V I I a) 分離後の液相成分の回収

(1) 工程 (x 1) : カルバメート化合物の製造工程

図23に示す装置を使用して、以下に示す工程 (x 1) を実施した。

【1311】

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11. 3 kg、尿素15. 1 kg、1-ブタノール220. 3 kgの混合物を20 kg / 時間でラインa 21より連続多段蒸留塔a 201に供給した。ラインa 24からは適宜、1-ブタノールを供給した。

【1312】

連続多段蒸留塔a 201で生じた気相成分は、ラインa 25を通して、凝縮器a 221に導入された。凝縮器a 221に導入された気相成分は、0℃に冷却されて、1-ブタノールと尿素との混合液を得た。当該混合液の一部は、ラインa 27より、3. 5 kg / 時間で連続多段蒸留塔a 201に供給し、残部は、a 26を通して貯槽a 202に回収した。

【1313】

連続多段蒸留塔a 201は、カルバメート化合物を製造するための装置であり、リボイラーa 211で加熱することにより塔底温度を220℃とし、塔頂圧力1. 2 MPaとした。

【1314】

連続多段蒸留塔a 201の底部より反応液を抜き出し、ラインa 22を経て貯槽a 203に回収した。

【1315】

(2) 工程 (x 1-b) : 予備濃縮工程

次に、図24に示す装置を使用して、予備濃縮工程を行った。カルバメート化工程で貯槽a 203に回収した反応液を、ラインa 31を通して21 kg / 時間で薄膜蒸発器a 301に供給した。薄膜蒸発器a 301は加熱蒸発面の温度を130℃、内部の圧力を70 kPaとした。

【1316】

薄膜蒸発器a 301で生成した気相成分はラインa 33を通じて凝縮器a 321で凝縮し、貯槽a 303に回収した。回収物は1-ブタノールであった。

【1317】

一方、薄膜蒸発器 a 3 0 1 で生成した液相成分を、ライン a 3 2 を経て貯槽 a 3 0 2 に 1 0 k g / 時間で回収した。

【1 3 1 8】

(3) 工程 (x 2) : カルバメート化合物の熱分解工程

図 2 5 に示す装置を使用して、工程 (x 2) ~ (x 4) を行った。

【1 3 1 9】

熱分解装置 a 4 0 1 は、N-置換カルバメート化合物の熱分解反応によってイソホロンジイソシアネートを生成するための多段蒸留塔であり、塔頂圧力を 2 5 k P a とし、リボイラー a 4 1 1 で加熱することでジベンジルエーテルの全還流状態とした。ここにライン a 4 0 より予備濃縮工程で貯槽 a 3 0 2 に回収した液相成分を 5 k g / 時間で供給し、ライン a 4 9 よりジベンジルエーテルを供給した。気相成分は塔頂より抜き出し、凝縮器 a 4 2 1 を経てライン a 4 2 b より回収し、液相成分はライン a 4 1 a より回収した。

10

【1 3 2 0】

(4) 工程 (x 3) : イソシアネート化合物の精製工程

熱分解装置 a 4 0 1 の中段に設けたライン a 4 3 よりイソホロンジイソシアネートを含む留分を回収し分離塔 a 4 0 2 に供給した。分離塔 a 4 0 2 にて 1-ブタノールを含む気相成分を蒸留分離し、該気相成分は凝縮器 a 4 2 2 を経てライン a 4 4 b より回収した。蒸留分離に必要な熱量はリボイラー a 4 1 2 より供給した。

【1 3 2 1】

分離塔 a 4 0 2 の塔底部から回収された液相成分を、ライン a 4 5 a を経て精製塔 a 4 0 3 に供給した。精製塔 a 4 0 3 では液相成分を蒸留分離し、ライン a 4 7 a より回収した。精製塔 a 4 0 3 にて蒸留分離に必要な熱量はリボイラー a 4 1 3 より供給した。

20

【1 3 2 2】

精製塔 a 4 0 3 の塔頂より回収した気相成分は、凝縮器 a 4 2 3 で凝縮し、ライン a 4 6 b よりイソホロンジイソシアネートを回収した。

【1 3 2 3】

(5) 工程 (x 4) : 液相成分の回収工程

ライン a 4 1 a より回収した液相成分を本実施形態の高沸点化合物を含む液相成分として使用した。

【1 3 2 4】

当該液相成分を $^1\text{H-NMR}$ にて分析したところ、液相成分 1 k g あたり、カルバメート基を 2.56 モル、ウレア基及びカルボジイミド基を合わせて 0.07 モル、ピウレット基、イソシアヌレート基及びウレトニイミン基を合わせて 0.12 モル、アロファネート基を 0.05 モルと、ジベンジルエーテルを含有する混合物であった。

30

【1 3 2 5】

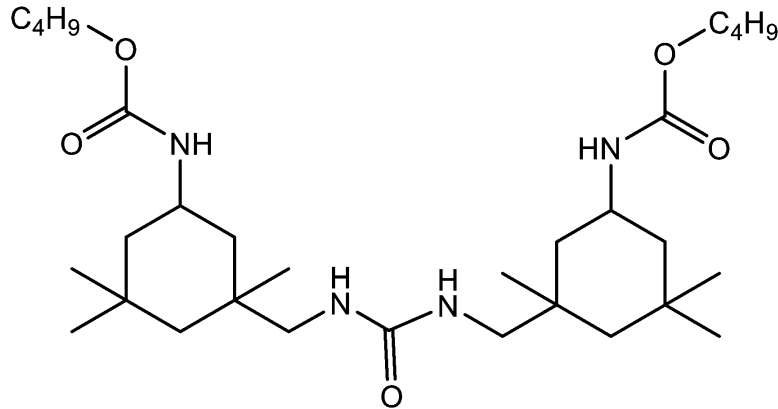
当該液相成分を液体クロマトグラフィーにて分析したところ、下記式 (IX-9-2) で表されるウレア基及びウレタン基含有化合物を含んでいた。

【1 3 2 6】

40

50

【化 1 1 0】



(IX-9-2)

【1327】

2. アミン化合物の回収（再生）

図 26 に示す装置を使用して、以下に示す工程（a1）及び工程（a2）を実施した。

【1328】

（1）工程（a1）：混合工程

ライン a 4 1 a を経て回収した高沸点化合物を含む液相成分 50 kg とフェノール 50 kg を 180℃ に保持した状態でライン b 2 0 を通じて耐圧反応器 b 2 0 1 に供給した。

【1329】

（2）工程（a2）：反応工程

耐圧反応器 b 2 0 1 に水 100 kg（基（IX-1）～（IX-12）に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率：3.5 モル倍）と 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 50 kg（基（IX-1）～（IX-12）に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率：1.9 モル倍）と水酸化カルシウム 3 kg（基（IX-1）～（IX-12）に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率：0.26 モル倍）を添加した後、ポンプ b 2 4 1 により、ライン b 2 1 とライン b 2 2 を経由して液相成分を循環させながら 250℃、4.1 MPa で 5 時間反応を行った。

【1330】

前記工程（a2）において耐圧反応器 b 2 0 1 内の気相成分を、ライン b 2 4 を通じて、凝縮器 b 2 2 1 に導入した。導入された気相成分を、凝縮器 b 2 2 1 で 10℃ に冷却して得た凝縮液を、ライン b 2 3 を通じて耐圧反応器 b 2 0 1 に戻した。工程（a2）を行っている間、この工程を継続して行った。凝縮されなかった気相成分を、保圧弁 b 2 3 1 よりガス成分（分析の結果、二酸化炭素が主成分であった）としてライン b 2 6 を通じて抜き出した。工程（a2）を行っている間、この工程を継続して行った。工程（a2）を行い冷却した後、反応液を、ライン b 2 5 を通じて貯槽 b 2 0 2 に回収した。

【1331】

（3）工程（b）：アミン化合物（IIa）の分離工程

後述する工程（e）で、ヒドロキシ化合物を回収した際の残留液を減圧蒸留し、粗 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含有液を回収した。収率は 90 質量% であった。

【1332】

（4）工程（c）：アミン化合物（IIa）の精製工程

工程（b）で回収した粗 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含有液を蒸留精製した。回収した 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は純度が 99 質量% 以上（ガスクロマトグラフィーの分析誤差を含む）であった。また、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の総質量に対する金属原子含有量は 1000 質量 ppm 未満、ハロゲン原子含有量は 1000 質量 ppm 未満であった。

50

【1343】

(2) 工程(a2)：反応工程

攪拌槽b301に水100kg(基(IX-1)～(IX-12)に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率：24モル倍)と水酸化カリウム3kg(基(IX-1)～(IX-12)に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率：0.23モル倍)を添加して250℃、4.9MPaで均一な溶液とした。該溶液を、ラインb33を通じて、250℃に加熱され、4.1MPaに加圧された充填塔b302に連続的に供給した。

【1344】

充填塔b302で生じた気相成分は、ラインb34を通して、攪拌槽b301に導入した。

【1345】

工程(a2)において攪拌槽b301内の気相成分を、ラインb32を通して凝縮器b321に導入した。導入された気相成分は、凝縮器b321で5℃に冷却し、凝縮液を得た。得られた凝縮液は、ラインb31を通して、攪拌槽b301に戻した。工程(a2)を行っている間、この工程を継続して行った。凝縮されなかった気相成分を保圧弁b331よりガス成分(分析の結果、二酸化炭素が主成分であった)としてラインb36を通して抜き出した。工程(a2)を行っている間、この工程を継続して行った。

【1346】

工程(a2)において、充填塔b302の底部からラインb35を経て反応液を貯槽b303に回収した。平均滞留時間は3時間であった。

【1347】

得られた反応液をガスクロマトグラフィーにて分析したところ、4、4'-ジシクロヘキシルメタンジアミンが含まれていた。

【1348】

(3) 工程(b)：アミン化合物(IIa)の分離工程

後述する工程(e)で、ヒドロキシ化合物を回収した際の残留液を減圧蒸留し、粗4、4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン含有液を回収した。収率は88質量%であった。

【1349】

(4) 工程(c)：アミン化合物(IIa)の精製工程

工程(b)で回収した粗4、4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン含有液を蒸留精製した。

【1350】

回収した4、4'-ジシクロヘキシルメタンジアミンの純度は、99質量%以上(ガスクロマトグラフィーの分析誤差を含む)であった。また、4、4'-ジシクロヘキシルメタンジアミンの総質量に対する金属原子含有量は1000質量ppm未満、ハロゲン原子含有量は1000質量ppm未満であった。

【1351】

(5) 工程(e)：ヒドロキシ化合物の分離工程

貯槽b303に回収した反応液を減圧蒸留し、フェノールを回収した。収率は93質量%であった。

【1352】

(6) 工程(f)：ヒドロキシ化合物の精製工程

前記工程(e)で回収した粗フェノール含有液を蒸留精製した。回収したフェノールの純度は、99質量%以上(ガスクロマトグラフィーの分析誤差を含む)であった。また、フェノールの総質量に対する金属原子含有量は1000質量ppm未満、ハロゲン原子含有量は1000質量ppm未満であった。

【1353】

[実施例3-4]

1. イソシアネート化合物(VIIa)分離後の液相成分の回収

(1) 工程(x1)：カルバメート化合物の製造工程

10

20

30

40

50

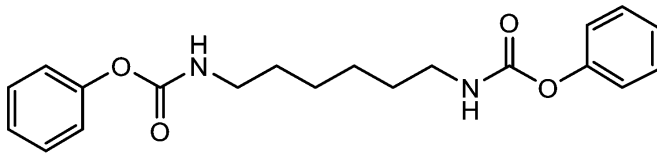
図 27 に示す装置を使用して、工程 (x 1) を実施した。

【1354】

フェノールを 50 kg、炭酸ジフェニルを 38 kg、1, 6-ヘキサメチレンジアミンを 8.2 kg 使用した以外は、実施例 3-3 の「工程 (x 1) : カルバメート化合物の製造工程」と同様の方法を用いて、カルボニル化合物の製造を行い、反応液を得た。該反応液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、下記式 (Vc-1) で表されるカルバメート化合物が 1, 6-ヘキサメチレンジアミンに対して収率 95 質量% で生成していた。

【1355】

【化112】



(Vc-1)

10

【1356】

(2) 工程 (x 1-a) : エステル交換反応工程

図 29 に示す装置を使用し、工程 (x 1-a) を実施した。

【1357】

多段蒸留塔 a 601 にライン a 65 を通じて 4-(α, α-ジメチルベンジル)フェノールを供給し、リボイラー a 611 で加熱して多段蒸留塔 a 601 を全還流状態とした。ここにライン a 61 を通じて、工程 (x 1) (カルバメート化合物の製造工程) で得た反応液を供給し、上記式 (VI-1) で表されるカルバメート化合物のエステル交換反応を行った。エステル交換反応で生じたフェノールを含む気相成分をライン a 63a に通じて凝縮器 a 621 に供給した。凝縮器 a 621 にて 100℃ に冷却して得た凝縮液の一部を、ライン a 64 を通じて多段蒸留塔 a 601 に供給し、残りの凝縮液を、ライン a 63b を通じて貯槽 a 602 に回収した。得られた反応液はライン a 62a を通じて貯槽 a 603 に回収した。

20

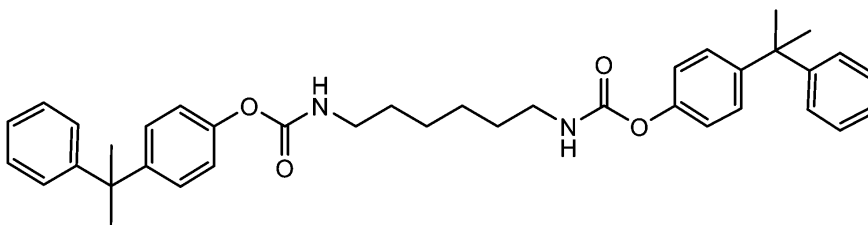
【1358】

反応液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、下記式 (Vc-2) で表されるカルバメート化合物が、上記式 (Vc-1) で表されるカルバメート化合物に対して収率 95 質量% で生成していた。

30

【1359】

【化113】



(Vc-2)

40

【1360】

(3) 工程 (x 2) : カルバメート化合物の熱分解工程

図 30 に示す装置を使用して、工程 (x 2) を実施した。

【1361】

貯槽 a 603 に回収した反応液を、ライン a 71 を経て熱分解装置 a 701 に供給した。ペンタデカンを使用しない以外は実施例 3-1 の工程 (x 2) (カルバメート化合物の熱分解工程) と同様の方法を用いてカルバメート化合物の熱分解反応を行い、ライン a 73 を経て、高沸点化合物を含む液相成分を得た。

50

【1362】

当該高沸点化合物を含む液相成分を¹H-NMRにて分析したところ、液相成分1kgあたり、カルバメート基を1.55モル、ウレア基及びカルボジイミド基を合わせて0.095モル、ビウレット基、イソシアヌレート基及びウレトニイミン基を合わせて0.34モル、アロファネート基を0.24モル、フリース転位体及びフリース転位体の環化物を合わせて0.02モル、イミノトリマー基を0.01モル、オキシカルボニルカルバメート基を0.01モルと、4-(α, α-ジメチルベンジル)フェノール1.02モルを含有する混合物であった。

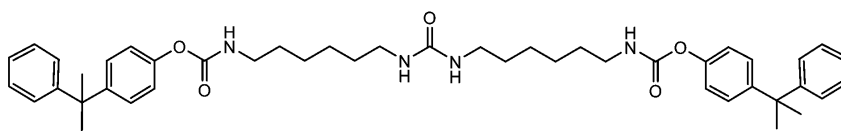
【1363】

当該高沸点化合物を含む液相成分を液体クロマトグラフィーにて分析したところ、該高沸点化合物を含む液相成分は、下記式(IX-9-4)で表されるウレア基及びウレタン基含有化合物を含んでいた。

10

【1364】

【化114】



(IX-9-4)

【1365】

20

2. アミン化合物の回収(再生)

図31に示す装置を使用して、以下に示す工程(a1)及び工程(a2)を実施した。

【1366】

(1) 工程(a1): 混合工程

前記工程(x2)で回収した高沸点化合物を含む液相成分50kgと4-(α, α-ジメチルベンジル)フェノール50kgを180℃に保持した状態でラインb40を通じて280℃に加熱し、6.6MPaに加圧された押出機b401に供給した。

【1367】

(2) 工程(a2): 反応工程

前記工程(a1)と同時にラインb40を通じて、押出機b401に、水100kg(基(IX-1)~(IX-12)に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率:34モル倍)と炭酸セシウム2kg(基(IX-1)~(IX-12)に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率:0.04モル倍)の割合で連続的に添加した。

30

【1368】

工程(a2)において押出機b401の気相成分を押出機b401が具備するベント口b451からラインb41を通じて拔出し、凝縮器b421に導入した。導入された気相成分は、凝縮器b421で冷却され、凝縮液を得た。得られた凝縮液は、ラインb43を通して押出機b401に戻した。工程(a2)を行っている間、この工程を継続して行った。凝縮されなかった気相成分を、ラインb44を通じて、保圧弁b431よりガス成分(分析の結果、二酸化炭素が主成分であった)としてラインb45より抜き出した。工程(a2)を行っている間、この工程を継続して行った。

40

【1369】

工程(a2)において、押出機b401の吐出口からラインb42を経て保圧弁b432より反応液を、ラインb46を通じて貯槽b402に回収した。

【1370】

反応液をガスクロマトグラフィーにて分析したところ、1,6-ヘキサメチレンジアミンが含まれていた。

【1371】

(3) 工程(b): アミン化合物(IIa)の分離工程

回収した反応液を減圧蒸留し、粗1,6-ヘキサメチレンジアミン含有液を回収した。

50

収率は 76 質量%であった。

【1372】

(4) 工程(c)：アミン化合物(IIa)の精製工程

工程(b)で回収した粗1,6-ヘキサメチレンジアミン含有液を蒸留精製した。回収した1,6-ヘキサメチレンジアミンの純度は、99質量%以上(ガスクロマトグラフィーの分析誤差を含む)であった。また、1,6-ヘキサメチレンジアミンの総質量に対する金属原子含有量は1000質量ppm未満、ハロゲン原子含有量は1000質量ppm未満であった。

【1373】

(5) 工程(e)：ヒドロキシ化合物の分離工程

工程(b)で、1,6-ヘキサメチレンジアミンを回収した後の残留液を減圧蒸留し、粗4-(α , α -ジメチルベンジル)フェノール含有液を回収した。収率は74質量%であった。

【1374】

(6) 工程(f)：ヒドロキシ化合物の精製工程

工程(e)で回収した粗4-(α , α -ジメチルベンジル)フェノール含有液を蒸留精製した。4-(α , α -ジメチルベンジル)フェノールの純度は、99質量%以上(ガスクロマトグラフィーの分析誤差を含む)であった。また、4-(α , α -ジメチルベンジル)フェノールの総質量に対する金属原子含有量は1000質量ppm未満、ハロゲン原子含有量は1000質量ppm未満であった。

【1375】

[実施例3-5]

1. イソシアネート化合物(VIIa)分離後の液相成分の回収

(1) 工程(x1)：カルバメート化合物の製造工程、及び、工程(x1-b)：予備濃縮工程

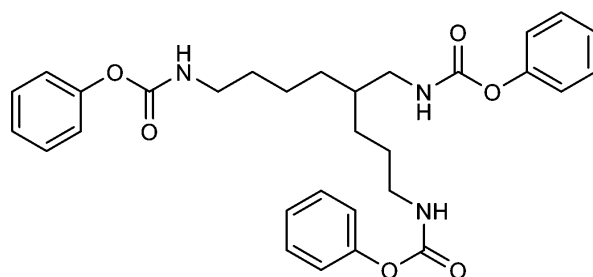
図23及び図24に示す装置を使用して、工程(x1)及び工程(x1-b)を実施した。

【1376】

4-アミノメチル-1,8-オクタジアミン11.3kg、尿素15.1kg、及びフェノール220.3kgを使用した以外は、実施例3-2の工程(x1)(カルバメート化合物の製造工程)と同様の方法を用いて、カルバメート化合物の製造を行い、下記式(Vc-3)で表されるカルバメート化合物を含む反応液を得た。該反応液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、下記式(Vc-3)で表されるカルバメート化合物が4-アミノメチル-1,8-オクタジアミンに対して収率95質量%で生成していた。

【1377】

【化115】



(Vc-3)

【1378】

次いで、得られた反応液を用いて、実施例3-2の工程(1-a)(予備濃縮工程)を用いて、予備濃縮を行った。

【1379】

(2) 工程(x2)：カルボニル化合物の熱分解工程

図 3 2 に示す装置を使用して、工程 (x 2) を行った。

【1380】

熱分解装置 a 8 0 1 は、N-置換カルバメートの熱分解反応によって、4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネートを生成するための多段蒸留塔である。

【1381】

熱分解装置 a 8 0 1 にライン a 8 5 を通じてベンゾフェノンを供給し、リボイラー a 8 1 1 で加熱して熱分解装置 a 8 0 1 を全還流状態とした。ここにライン a 8 1 を通じて上記予備濃縮処理で貯槽 a 3 0 3 に回収した液を供給した。熱分解反応で生じたフェノールを含む気相成分をライン a 8 3 a に通じて凝縮器 a 8 2 1 に供給した。凝縮器 a 8 2 1 にて 1 0 0 °C に冷却して得た凝縮液の一部を、ライン a 8 4 を通じて熱分解装置 a 8 0 1 に供給し、残りの凝縮液を、ライン a 8 3 b を通じて貯槽 a 8 0 2 に回収した。得られた反応液はライン a 8 2 a を通じて貯槽 a 8 0 3 に回収した。

10

【1382】

反応液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネートが、上記式 (V c - 3) で表されるカルバメート化合物に対して収率 9 2 質量% で生成していた。

【1383】

(3) 工程 (x 3) : イソシアネート化合物の精製工程

(3-1) 工程 (x 3-1) : (多段蒸留塔による) 軽沸分離工程

図 3 3 に示す装置を使用して、工程 (x 3-1) を実施した。

20

【1384】

前操作で a 8 0 3 に得た反応液を分離塔 c 2 0 1 に供給した。分離塔 c 2 0 1 にて炭酸ジフェニルを含む気相成分を蒸留分離し、該気相成分はライン c 2 3 a を通じて凝縮器 c 2 2 1 に供給した。凝縮器 c 2 2 1 にて冷却して得た凝縮液の一部を、ライン c 2 4 を通じて分離塔 c 2 0 1 に供給し、残りの凝縮液を、ライン c 2 3 b を通じて貯槽 c 2 0 2 に回収した。得られた粗 4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネートを含む液相分はライン c 2 2 a を通じて貯槽 c 2 0 3 へ回収した。蒸留分離に必要な熱量はリボイラー c 2 1 1 より供給した。

【1385】

(3-2) 工程 (x 3-2) : 高沸分離工程 (薄膜蒸発器による精製工程)

図 3 4 に示す装置を使用して、工程 (x 3-2) を実施した。

30

【1386】

前記工程 (x 3-1) で得た粗 4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネート含有液を 1 0 0 °C に保持した状態で、ライン c 3 1 を通じ薄膜蒸発器 c 3 0 2 に供給した。

【1387】

供給された液は、圧力が 1 0 0 P a で 2 0 0 °C に加熱された加熱蒸発面 c 3 0 1 に薄膜状に展開された。気相成分は凝縮器 c 3 2 1 にて 7 0 °C に冷却し、ライン c 3 4 を通じて凝縮された液を排出した。気化しなかった液相成分は、薄膜蒸発器の底部に設けられた回収部 c 3 0 3 に回収後、ライン c 3 3 を通じて排出した。

40

【1388】

ライン c 3 4 を通じて排出された反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、回収した 4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネートの純度は、9 9 質量% 以上 (ガスクロマトグラフィーの分析誤差を含む) であった。

【1389】

ライン c 3 3 を通じて排出された当該高沸点化合物を含む液相成分を $^1\text{H-NMR}$ にて分析したところ、液相成分 1 k g あたり、イソシアネート基を 4. 5 3 モル、カルバメート基を 0. 0 1 モル、ウレア基及びカルボジイミド基を合わせて 0. 1 モル、ビウレット基、イソシアヌレート基及びウレトニイミン基を合わせて 1. 4 モル、アロファネート基を 0. 0 5 モル、フリース転位体及びフリース転位体の環化物を合わせて 1. 3 5 モル、

50

イミノトリマー基を0.05モル含有する混合物であった。

【1390】

2. アミン化合物の回収（再生）

図26に示す装置を使用して、以下に示す工程（a1）及び工程（a2）を実施した。

【1391】

（1）工程（a1）：混合工程

ラインc33を経て回収した高沸点化合物を含む液相成分50kgとフェノール50kgとを180℃に保持した状態でラインb20を通じて耐圧反応器b201に供給した。

【1392】

（2）工程（a2）：反応工程

次いで、水100kg（基（IX-1）～（IX-12）に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率：1.1モル倍）とトリエチルアミン6kg（基（IX-1）～（IX-12）に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率：0.11モル倍）を使用し、240℃、3.4MPaで3時間反応を行った以外は、実施例3-2の「工程（a2）：反応工程」と同様の方法を用いて、反応を行い、反応液を得た。

【1393】

反応液をガスクロマトグラフィーにて分析したところ、4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミンが含まれていた。

【1394】

（3）工程（b）：アミン化合物（IIa）の分離工程

後述する工程（e）で、ヒドロキシ化合物を回収した際の残留液を減圧蒸留し、粗4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミン含有液を回収した。収率は89質量%であった。

【1395】

（4）工程（c）：アミン化合物（IIa）の精製工程

工程（b）で回収した粗4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミン含有液を蒸留精製した。回収した4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミンの純度は99質量%以上（ガスクロマトグラフィーの分析誤差を含む）であった。また、4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミンの総質量に対する金属原子含有量は1000質量ppm未満、ハロゲン原子含有量は1000質量ppm未満であった。

【1396】

（5）工程（e）：ヒドロキシ化合物の分離工程

工程（a2）で得た反応液を減圧蒸留し、粗フェノール含有液を回収した。工程（a1）及び工程（a2）で添加した量を除いて収率は84質量%であった。

【1397】

（6）工程（f）：ヒドロキシ化合物の精製工程

工程（e）で回収した粗フェノール含有液を蒸留精製した。フェノールの純度は、99質量%以上（ガスクロマトグラフィーの分析誤差を含む）であった。また、フェノールの総質量に対する金属原子含有量は1000質量ppm未満、ハロゲン原子含有量は1000質量ppm未満であった。

【1398】

【実施例3-6】

1. イソシアネート化合物（VIIa）分離後の液相成分の回収

（1）工程（y1）：イソシアネート化合物（VIIa）の製造工程

図27及び図32に示す装置を使用し、反応溶媒としてジクロロベンゼンを用いて、1, 5-ペンタメチレンジアミンとホスゲンとの反応により1, 5-ペンタメチレンジイソシアネートを製造する際に生成する蒸留残渣（溶融物）を得た。これを、高沸点化合物を含有する組成物として使用した。

【1399】

高沸点化合物を含む組成物は、サンプル調製時の不溶成分が多く、フィルターでろ過して可溶成分のみを¹H-NMRで分析した結果、液相成分1kgあたり、イソシアネート

10

20

30

40

50

基を 3.88 モル、ウレア基及びカルボジイミド基を合わせて 0.51 モル、ビウレット基、イソシアヌレート基及びウレトニイミン基を合わせて 2.08 モル含有する混合物であった。

【1400】

2. アミン化合物の回収（再生）

図 35 に示す装置を使用して、以下に示す工程（a1）及び工程（a2）を実施した。

【1401】

（1）工程（a1）：混合工程

工程（y1）で得られた蒸留残渣 50 kg とフェノール 100 kg を 200℃ に保持した状態で混合し、ライン b50 を通じ薄膜蒸発器 b502 に供給した。

【1402】

（2）工程（a2）：反応工程

工程（a2）は前記工程（a1）と同時に実施した。ライン b50 を通じて、水 50 kg（基（IX-1）～（IX-12）に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率：10 モル倍）と酸化亜鉛 9 kg（基（IX-1）～（IX-12）に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率：0.20 モル倍）を薄膜蒸発器 b502 に供給した。

【1403】

供給された混合液は、6.6 MPa で、280℃ に加熱された加熱蒸発面 b501 に、薄膜状に展開された。工程（a2）において、平均滞留時間が 1 時間となるように調整した。

【1404】

工程（a2）において、加熱蒸発面 b501 における分解反応により副生した気相成分は、ライン b54 から抜き出され、凝縮器 b521 に導入された。凝縮器 b521 で 10℃ に冷却されて得られた凝縮液は、ライン b53 を通じて薄膜蒸発器 b502 に戻された。凝縮されなかった気相成分を、ライン b55 を通じて保圧弁 b531 よりガス成分（分析の結果、二酸化炭素が主成分であった）としてライン b51 を通じて抜き出した。工程（a2）を行っている間、この工程を継続して行った。

【1405】

工程（a2）において、加熱蒸発面 b501 における分解反応により生じた反応液は、加熱蒸発面 b501 の表面を伝い、回収部 b503 に回収された。回収部 b503 に回収された成分はライン b52 を経て貯槽 b504 に回収された。

【1406】

回収された反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、1,5-ペンタメチレンジアミンが含まれていた。

【1407】

（3）工程（b）：アミン化合物（IIa）の分離工程

回収した反応液を減圧蒸留し、粗 1,5-ペンタメチレンジアミン含有液を回収した。収率は 68 質量% であった。

【1408】

（4）工程（c）：アミン化合物（IIa）の精製工程

工程（6-3）で回収した粗 1,5-ペンタメチレンジアミン含有液を蒸留精製した。回収した 1,5-ペンタメチレンジアミンの純度は、99 質量% 以上（ガスクロマトグラフィーの分析誤差を含む）であった。また、1,5-ペンタメチレンジアミンの総質量に対する金属原子含有量は 1000 質量 ppm 未満、ハロゲン原子含有量は 1000 質量 ppm 未満であった。

【1409】

〔実施例 3-7〕

1. イソシアネート化合物（VIIa）分離後の液相成分の回収

（1）工程（x1）：カルバメート化合物の製造工程

図 23 に示す装置を使用し、4,4'-メチレンジアニリン 12.7 kg、尿素 15.1

10

20

30

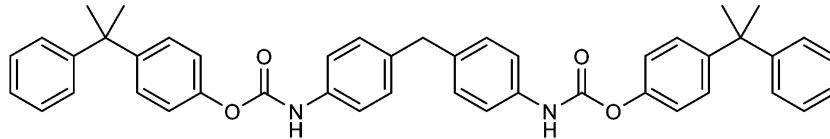
40

50

kg、及び4-(α , α -ジメチルベンジル)フェノール253.3kgを使用した以外は、実施例3-2の「工程(x1):カルバメート化合物の製造工程」と同様の方法を用いて、カルバメート化合物の製造を行い、下記式(Vc-4)で表されるカルバメート化合物を含む反応液を得た。

【1410】

【化116】



(Vc-4)

10

【1411】

(2) 工程(x2):カルボニル化合物の熱分解工程

図36に示す装置を使用して、工程(x2)を行った。

【1412】

工程(x1)で得た反応液とジベンジルトルエンとを、ラインa91を通して7.0kg/時間で薄膜蒸発器a901に供給した。薄膜蒸発器a901は加熱蒸発面の温度を230℃、内部の圧力を2.6kPaとした。

【1413】

薄膜蒸発器a901で生成した気相成分は、ラインa93aを通じて凝縮器a921で凝縮し、ラインa93bを通じて貯槽a903に回収した。回収物は4-(α , α -ジメチルベンジル)フェノールとジベンジルトルエンであった。

20

【1414】

一方、薄膜蒸発器a901で生成した液相成分を、ラインa92を経て貯槽a902に5.1kg/時間で回収した。反応液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、ジフェニルメタンジイソシアネートが、上記式(Vc-4)で表されるカルバメート化合物に対して収率88質量%で生成していた。

【1415】

(3) 工程(x3):イソシアネート化合物の精製工程

(3-1) 工程(x3-1):(多段蒸留塔による)軽沸分離工程

図33に示す装置を使用し、実施例3-5の「工程(x3-1):(多段蒸留塔による)軽沸分離工程」と同様の方法を用いて、多段蒸留塔による軽沸分離を行った。

30

【1416】

前操作でa902に得た反応液を分離塔c201に供給した。分離塔c201にてジベンジルトルエンを含む気相成分を蒸留分離し、該気相成分はラインc23aを通じて凝縮器c221に供給した。凝縮器c221にて冷却して得た凝縮液の一部を、ラインc24を通じて分離塔c201に供給し、残りの凝縮液を、ラインc23bを通じて貯槽c202に回収した。得られた粗ジフェニルメタンジイソシアネート含有液はラインc22aを通じて貯槽c203へ回収した。蒸留分離に必要な熱量はリボイラーc211より供給した。

40

【1417】

(3-2) 工程(x3-2):高沸分離工程(薄膜蒸発器による精製工程)

図34に示す装置を使用し、実施例3-5の「工程(x3-2):高沸分離工程(薄膜蒸発器による精製工程)」と同様の方法を用いて、高沸分離を行った。

【1418】

前記工程(x3-1)で得た粗ジフェニルメタンジイソシアネート含有液を100℃に保持した状態で、ラインc31を通じ薄膜蒸発器c302に供給した。

【1419】

供給された液は、圧力が100kPaで200℃に加熱された加熱蒸発面c301に薄膜状に展開された。気相成分は凝縮器c321にて80℃に冷却し、ラインc34を通して

50

凝縮された液を排出した。気化しなかった液相成分は、薄膜蒸発器の底部に設けられた回収部 c 3 0 3 に回収後、ライン c 3 3 を通して排出した。

【1 4 2 0】

ライン c 3 4 を通して排出された反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、回収したジフェニルメタンジイソシアネートの純度は、99 質量%以上（ガスクロマトグラフィーの分析誤差を含む）であった。

【1 4 2 1】

ライン c 3 3 を通して排出された高沸点化合物を含む液相成分を $^1\text{H-NMR}$ にて分析したところ、液相成分 1 k g あたり、イソシアネート基を 1.82 モル、カルバメート基を 0.01 モル、ウレア基及びカルボジイミド基を合わせて 0.02 モル、ビウレット基、イソシアヌレート基及びウレトニイミン基を合わせて 1.4 モル、アロファネート基を 0.08 モル、フリース転位体及びフリース転位体の環化物を合わせて 0.21 モル、イミノトリマー基を 0.04 モル含有する混合物であった。

【1 4 2 2】

2. アミン化合物の回収（再生）

図 2 6 に示す装置を使用して、以下に示す工程（a 1）及び工程（a 2）（工程（a 2-1）及び工程（a 2-2））を実施した。

【1 4 2 3】

（1）工程（a 1）：混合工程

ライン c 3 3 を経て回収した高沸点化合物を含む液相成分 50 k g と 4-（ α , α -ジメチルベンジル）フェノール 50 k g を、ライン b 2 0 を通じて攪拌槽 b 2 0 1 へ導入し 180℃で 0.5 時間反応を行い、反応液を得た。

【1 4 2 4】

（2）工程（a 2）：反応工程

（2-1）工程（a 2-1）：組成物-アミン化合物-触媒混合工程

ライン b 2 0 を通じて 4, 4'-メチレンジアニリン 200 k g（基（IX-1）～（IX-12）に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率：3.1 モル倍）と水酸化ナトリウム 9 k g（基（IX-1）～（IX-12）に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率：0.68 モル倍）を B 2 0 1 へ導入した。供給された混合液は、240℃で 1 時間反応を行い、反応液を得た。

【1 4 2 5】

反応液を $^1\text{H-NMR}$ にて分析したところ、液相成分 1 k g あたり、ウレア基を 7.18 モル、フリース転位基及びフリース転位基の環化体を合わせて 0.21 モル、イソシアヌレート基を 0.01 モル含有する混合物であった。

【1 4 2 6】

（2-2）工程（a 2-2）：工程（a 2-1）で得られた組成物と水の反応工程

工程（a 2-1）で混合された組成物 300 k g と水 200 k g（基（IX-1）～（IX-12）に含まれる窒素原子の合計モル量に対する比率：3.4 モル倍）を使用し、190℃、1.3 MPa で 1.5 時間反応を行った以外は、実施例 3-2 の「工程（a 2）：反応工程」と同様の方法を用いて、工程（a 2-1）で得られた組成物と水の反応を行い、反応液を得た。

【1 4 2 7】

（3）工程（b）：アミン化合物（II a）の分離工程

後述する工程（e）で、ヒドロキシ化合物を回収した際の残留液を減圧蒸留し、粗 4, 4'-メチレンジアニリン含有液を回収した。収率は 77 質量%であった。

【1 4 2 8】

（4）工程（c）：アミン化合物（II a）の精製工程

工程（b）で回収した粗 4, 4'-メチレンジアニリン含有液を蒸留精製した。回収した 4, 4'-メチレンジアニリンの純度は、99 質量%以上（ガスクロマトグラフィーの分析誤差を含む）であった。また、4, 4'-メチレンジアニリンの総質量に対する金属原子含

10

20

30

40

50

有量は1000質量ppm未満、ハロゲン原子含有量は1000質量ppm未満であった。

【1429】

(5) 工程(e)：ヒドロキシ化合物の分離工程

工程(a2-2)で得た反応液を減圧蒸留し、粗4-(α , α -ジメチルベンジル)フェノール含有液を回収した。工程(a1)で添加した量を除いて収率は82質量%であった。

【1430】

(6) 工程(f)：ヒドロキシ化合物の精製工程

工程(e)で回収した粗4-(α , α -ジメチルベンジル)フェノール含有液を蒸留精製した。4-(α , α -ジメチルベンジル)の純度は、99質量%以上(ガスクロマトグラフィーの分析誤差を含む)であった。また、4-(α , α -ジメチルベンジル)の総質量に対する金属原子含有量は1000質量ppm未満、ハロゲン原子含有量は1000質量ppm未満であった。

【1431】

[実施例3-8~3-42]

以下の各表に示す条件にて、イソシアネート化合物(VIIa)の製造で副生する高沸点化合物を含む液相成分を得た後、該液相成分を用いて、アミン化合物(IIa)、及びヒドロキシ化合物を回収した。液相成分の組成及び回収後の結果についても、以下の各表に示す。

【1432】

なお、表中、工程(x1)~工程(x3-2)及び工程(a1)~工程(a2)(工程(a2-1)及び工程(a2-2))において、「方法」の欄に記載の実施例と同様の操作を行って、当該工程を実施した。

【1433】

また、工程(a1)及び工程(a2)の条件において、「割合(質量%)」とは、液相成分の質量に対する添加した芳香族ヒドロキシ化合物の質量の割合(質量%)を意味する。「比率(モル倍)」とは、基(IX-1)~(IX-12)に含まれる窒素原子の合計モル量に対する各原料のモル比率を示す。

【1434】

また、液相成分に添加した芳香族ヒドロキシ化合物は、最終的に回収されたヒドロキシ化合物の収率に含まない。同様に、液相成分に添加したアミン化合物は、最終的に回収されたアミン化合物(IIa)の収率に含まない。

【1435】

なお、以下の各表において、略称された化合物は、以下の化合物を示す。

【1436】

(アミン化合物)

IIa-1: 2, 4-トルエンジアミン

IIa-2: 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン

IIa-3: 4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミン

IIa-4: 1, 6-ヘキサメチレンジアミン

IIa-5: 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

IIa-6: 4, 4', 4'-メタントリアニリン

IIa-7: L-リジンアミノエチルエステル

IIa-8: ベンゼン-1, 3, 5-トリアミン

IIa-9: シクロヘキシル-1, 3-5-トリアミン

IIa-10: 4, 4'-メチレンジアニリン

【1437】

(ヒドロキシ化合物及び芳香族ヒドロキシ化合物)

VIc-1-1a: 4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール

VIc-1-1b: エチルフェノール

V I c - 1 - 1 c : フェノール

V I c - 1 - 1 d : 4 - (α , α - ジメチルベンジル)フェノール

V I c - 1 - 1 e : トリベンジルフェノール

V I c - 1 - 1 f : クレゾール

V I c - 1 - 1 g : p - ドデシルフェノール

V I c - 1 - 1 h : 3 - (3 , 4 , 6 - トリベンジルフェニル) フェノール

V I c - 2 - 1 : エタノール

V I c - 2 - 2 : 1 - ブタノール

【 1 4 3 8 】

【 表 3 - 1 】

	工程 (x1)				工程 (x1-a)		工程 (x1-b)		工程 (x2)			工程 (x3-1)		工程 (x3-2)	
	7シ 化合物	炭酸 誘導 体	ヒドロキ 化合物	装 置	方法	装 置	方法	装 置	溶媒	装 置	方法	装 置	方法	装 置	方法
実施例 3-8	I1a-1	炭酸 誘導 体	Vic-1- 1c	図 23	実施例 3-2	図 29	実施例 3-4	-	ジベンジ ルエーテル	図 20	実施例 3-1	-	-	-	-
実施例 3-9	I1a-2	炭酸 誘導 体	Vic-2- 1	図 27	実施例 3-3	-	-	-	ジベンジ ルエーテル	図 25	実施例 3-2	-	-	-	-
実施例 3-10	I1a-3	炭酸 誘導 体	Vic-1- 1b	図 23	実施例 3-2	-	-	図 24	ジベンジ ルエーテル	図 25	実施例 3-2	-	-	-	-
実施例 3-11	I1a-1	炭酸 誘導 体	Vic-1- 1a	図 20	実施例 3-1	-	-	-	-	図 30	実施例 3-4	-	-	-	-
実施例 3-12	I1a-2	炭酸 誘導 体	Vic-1- 1a	図 23	実施例 3-2	-	-	図 24	ジベンジ ルエーテル	図 36	実施例 3-7	図 33	実施例 3-5	図 34	実施例 3-5
実施例 3-13	I1a-4	炭酸 誘導 体	Vic-1- 1c	図 23	実施例 3-2	図 29	実施例 3-4	-	ベンジ ルエーテル	図 20	実施例 3-1	-	-	-	-
実施例 3-14	I1a-5	炭酸 誘導 体	Vic-1- 1c	図 27	実施例 3-3	-	-	-	ナフタ レン	図 36	実施例 3-7	図 33	実施例 3-5	図 34	実施例 3-5
実施例 3-15	I1a-3	炭酸 誘導 体	Vic-1- 1c	図 27	実施例 3-3	図 29	実施例 3-4	-	ジベンジ ルエーテル	図 20	実施例 3-1	-	-	-	-
実施例 3-16	I1a-4	炭酸 誘導 体	Vic-1- 1c	図 27	実施例 3-3	-	-	-	ジベンジ ルエーテル	図 25	実施例 3-2	-	-	-	-
実施例 3-17	I1a-1	炭酸 誘導 体	Vic-1- 1f	図 23	実施例 3-2	-	-	図 24	ベンジ ルエーテル	図 25	実施例 3-2	-	-	-	-

10

20

30

40

50

【 1 4 3 9 】

【表 3 - 2】

	工程 (x1)				工程 (x1-a)			工程 (x1-b)		工程 (x2)			工程 (x3-1)		工程 (x3-2)	
	7シ 化合物	炭酸 誘導体	ビドキシ 化合物	装 置	方 法	ビドキシ 化合物	装 置	方 法	装 置	方 法	溶媒	装 置	方 法	装 置	方 法	装 置
実施例 3-18	IIa-2	カルバミ 酸誘導体	Vlc-2- 2	図 23	実施例 3-2	Vlc-1- 1e	図 29	実施例 3-4	-	-	ジベンジ ルエー	図 20	-	-	-	-
実施例 3-19	IIa-1	尿素	Vlc-1- 1f	図 23	実施例 3-2	-	-	-	-	-	トデカン	図 32	実施例 3-5	図 33	図 34	実施例 3-5
実施例 3-20	IIa-1	尿素	Vlc-1- 1f	図 23	実施例 3-2	Vlc-1- 1g	図 29	実施例 3-4	-	-	ジベンジ ルエー	図 20	実施例 3-1	-	-	-
実施例 3-21	IIa-3	尿素	Vlc-1- 1c	図 23	実施例 3-2	-	-	-	図 24	実施例 3-2	炭酸 ジフェニル	図 32	実施例 3-5	図 33	図 34	実施例 3-5
実施例 3-22	IIa-4	カルバミ 酸誘導体	Vlc-1- 1b	図 23	実施例 3-2	-	-	-	-	-	トリリン	図 36	実施例 3-7	図 33	図 34	実施例 3-5
実施例 3-23	IIa-5	尿素	Vlc-2- 2	図 20	実施例 3-1	Vlc-1- 1d	図 29	実施例 3-4	-	-	ペンタ リ	図 20	実施例 3-1	-	-	-
実施例 3-24	IIa-6	尿素	Vlc-2- 2	図 23	実施例 3-2	-	-	-	図 24	実施例 3-2	トリリン	図 36	実施例 3-7	図 33	図 34	実施例 3-5
実施例 3-25	IIa-7	炭酸 ジフェニル	Vlc-1- 1c	図 27	-	-	-	-	-	-	炭酸 ジフェニル	図 36	実施例 3-7	図 33	図 34	実施例 3-5
実施例 3-26	IIa-8	尿素	Vlc-2- 2	図 23	実施例 3-2	-	-	-	図 24	実施例 3-2	ペンジ リ	図 25	実施例 3-2	-	-	-
実施例 3-27	IIa-9	尿素	Vlc-1- 1c	図 23	実施例 3-2	Vlc-1- 1h	図 29	実施例 3-4	-	-	ペンジ リ	図 20	実施例 3-1	-	-	-
実施例 3-28	IIa-4	炭酸 ジフェニル	Vlc-1- 1c	図 27	実施例 3-3	Vlc-1- 1d	図 29	実施例 3-4	-	-	-	図 20	実施例 3-1	-	-	-
実施例 3-29	IIa-4	炭酸 ジフェニル	Vlc-1- 1c	図 27	実施例 3-3	Vlc-1- 1d	図 29	実施例 3-4	-	-	-	図 20	実施例 3-1	-	-	-
実施例 3-30	IIa-4	炭酸 ジフェニル	Vlc-1- 1c	図 27	実施例 3-3	Vlc-1- 1d	図 29	実施例 3-4	-	-	-	図 20	実施例 3-1	-	-	-

【 1 4 4 0 】

10

20

30

40

50

【表 3 - 3】

	工程 (x1)				工程 (x1-a)			工程 (x1-b)		工程 (x2)			工程 (x3-1)		工程 (x3-2)	
	7シ 化合物	炭酸 誘導 体	ヒドロキ 化合物	装 置	方法	ヒドロキ 化合物	装 置	方法	装 置	方法	溶媒	装 置	方法	装 置	方法	装 置
実施例 3-31	IIa-1	尿素	Vlc-1- 1a	図 20	実施例 3-1	-	-	-	-	-	ベンジ ン	図 20	実施例 3-1	-	-	-
実施例 3-32	IIa-1	尿素	Vlc-1- 1a	図 20	実施例 3-1	-	-	-	-	-	ベンジ ン	図 20	実施例 3-1	-	-	-
実施例 3-33	IIa-2	炭酸 ジフェ ニル	Vlc-1- 1c	図 27	実施例 3-3	-	-	-	-	-	ベンジ ン メチル	図 25	実施例 3-2	-	-	-
実施例 3-34	IIa-2	炭酸 ジフェ ニル	Vlc-1- 1c	図 27	実施例 3-3	-	-	-	-	-	ベンジ ン メチル	図 25	実施例 3-2	-	-	-
実施例 3-35	IIa-5	尿素	Vlc-2- 2	図 23	実施例 3-2	-	-	-	図 24	実施例 3-2	ベンジ ン メチル	図 25	実施例 3-2	-	-	-
実施例 3-36	IIa-5	尿素	Vlc-2- 2	図 23	実施例 3-2	-	-	-	図 24	実施例 3-2	ベンジ ン メチル	図 25	実施例 3-2	-	-	-
実施例 3-37	IIa-5	尿素	Vlc-2- 2	図 23	実施例 3-2	-	-	-	図 24	実施例 3-2	ベンジ ン メチル	図 25	実施例 3-2	-	-	-
実施例 3-38	IIa-3	尿素	Vlc-1- 1c	図 23	実施例 3-2	-	-	-	図 24	実施例 3-2	ベンジ ン	図 32	実施例 3-5	図 33	実施例 3-5	実施例 3-5
実施例 3-39	IIa-3	尿素	Vlc-1- 1c	図 23	実施例 3-2	-	-	-	図 24	実施例 3-2	ベンジ ン	図 32	実施例 3-5	図 33	実施例 3-5	実施例 3-5
実施例 3-40	IIa-1	尿素	Vlc-1- 1c	図 23	実施例 3-2	Vlc-1- 1a	図 29	実施例 3-4	-	-	ベンジ ン メチル	図 20	実施例 3-1	-	-	-
実施例 3-41	IIa-1	尿素	Vlc-1- 1c	図 23	実施例 3-2	Vlc-1- 1a	図 29	実施例 3-4	-	-	ベンジ ン メチル	図 20	実施例 3-1	-	-	-
実施例 3-42	IIa-6	尿素	Vlc-1- 1d	図 23	実施例 3-2	-	-	-	-	-	ベンジ ン メチル	図 36	実施例 3-7	図 33	実施例 3-5	実施例 3-5

【1 4 4 1】

10

20

30

40

50

【表 3 - 4】

	液相成分の組成										基 (IX-1) ~ (IX-12) の窒素原子のモル量 (mol/kg)	芳香族ビドロキシ化合物量 (mol/kg)	イミド基量 (mol/kg)	オギンカルボニルカルバメート基量 (mol/kg)	ビクレット基+イソシアレート基+カルトシミン基の合計量 (mol/kg)	アロアネート基量 (mol/kg)	カルア基+カルボジイミド基の合計量 (mol/kg)	フリース転移体+フリース転移体の環化物の合計量 (mol/kg)	カルバメート基量 (mol/kg)	イソシアレート基量 (mol/kg)
	イソシアレート基量 (mol/kg)	カルバメート基量 (mol/kg)	フリース転移体+フリース転移体の環化物の合計量 (mol/kg)	カルア基+カルボジイミド基の合計量 (mol/kg)	アロアネート基量 (mol/kg)	ビクレット基+イソシアレート基+カルトシミン基の合計量 (mol/kg)	オギンカルボニルカルバメート基量 (mol/kg)	イミド基量 (mol/kg)	芳香族ビドロキシ化合物量 (mol/kg)	基 (IX-1) ~ (IX-12) の窒素原子のモル量 (mol/kg)										
実施例 3-8	0.00	1.45	0.04	0.04	0.02	0.06	0.00	0.00	1.88	1.81	50									
実施例 3-9	0.00	2.62	0.00	0.01	0.39	0.40	0.00	0.00	0.00	4.64	50									
実施例 3-10	0.00	2.44	0.14	0.31	0.10	0.41	0.00	0.00	0.00	4.64	50									
実施例 3-11	0.00	2.10	0.04	0.28	0.01	0.29	0.00	0.00	1.10	3.57	50									
実施例 3-12	1.23	0.02	0.21	0.20	0.01	1.35	0.00	0.02	0.00	6.00	50									
実施例 3-13	0.00	1.56	0.02	0.10	0.24	0.34	0.00	0.00	1.28	3.26	50									
実施例 3-14	1.56	0.16	0.46	0.01	0.45	1.34	0.00	0.00	0.00	7.19	50									
実施例 3-15	0.00	1.31	0.07	0.13	0.11	0.23	0.00	0.02	0.45	2.56	50									
実施例 3-16	0.00	2.51	0.02	0.09	0.29	0.37	0.00	0.00	0.00	4.39	50									
実施例 3-17	0.00	2.60	0.06	0.24	0.21	0.45	0.00	0.00	0.00	4.93	50									
実施例 3-18	0.00	0.63	0.00	0.12	0.19	0.24	0.00	0.00	0.42	1.96	50									
実施例 3-19	4.54	0.05	0.14	0.04	0.10	0.70	0.00	0.02	0.00	7.19	50									
実施例 3-20	0.00	1.39	0.09	0.15	0.03	0.18	0.00	0.00	1.10	2.37	50									
実施例 3-21	2.77	0.02	0.20	0.24	0.44	1.78	0.02	0.02	0.00	9.81	50									
実施例 3-22	3.83	0.02	0.44	0.24	0.20	0.90	0.00	0.02	0.00	7.97	50									
実施例 3-23	0.00	1.79	0.05	0.01	0.15	0.15	0.00	0.00	1.03	2.61	50									
実施例 3-24	2.57	0.09	0.00	0.03	0.78	1.05	0.00	0.03	0.00	7.54	50									
実施例 3-25	5.45	0.01	0.33	0.01	0.07	1.37	0.02	0.02	0.00	10.17	50									
実施例 3-26	0.00	2.58	0.00	0.05	0.24	0.39	0.00	0.00	0.00	4.32	50									
実施例 3-27	0.00	1.03	0.05	0.11	0.13	0.29	0.00	0.00	0.66	2.41	50									
実施例 3-28	0.00	1.55	0.02	0.10	0.24	0.34	0.01	0.01	1.02	3.30	50									
実施例 3-29	0.00	1.55	0.02	0.10	0.24	0.34	0.01	0.01	1.02	3.30	50									
実施例 3-30	0.00	1.55	0.02	0.10	0.24	0.34	0.01	0.01	1.02	3.30	50									

【 1 4 4 2 】

10

20

30

40

50

【表 3 - 5】

	液相成分の組成										使用量 (kg)
	イソア ネート 基量 (mol /kg)	カルバ メート 基量 (mol /kg)	フリース転移体 +フリース転移体の 環化物の合計量 (mol/kg)	カルア基+ カルボジ イミド基 の合計量 (mol/kg)	アロア ネート 基量 (mol /kg)	ビクレット基+ イソアスレート基+ カルトシミン基の 合計量 (mol/kg)	オギシ カルボニル カルバ メート基量 (mol/kg)	イミ/ トリマー 基量 (mol/kg)	芳香族 ビドロキシ 化合物量 (mol/kg)	基 (IX-1) ～ (IX-12) の窒素原子 のモル量 (mol/kg)	
実施例 3-31	0.00	0.98	0.22	0.07	0.06	0.13	0.00	0.00	2.82	1.84	50
実施例 3-32	0.00	0.98	0.22	0.07	0.06	0.13	0.00	0.00	2.82	1.84	50
実施例 3-33	0.00	2.57	0.00	0.09	0.31	0.40	0.02	0.02	0.00	4.65	50
実施例 3-34	0.00	2.57	0.00	0.09	0.31	0.40	0.02	0.02	0.00	4.65	50
実施例 3-35	0.00	2.56	0.00	0.07	0.05	0.12	0.00	0.00	0.00	3.16	50
実施例 3-36	0.00	2.56	0.00	0.07	0.05	0.12	0.00	0.00	0.00	3.16	50
実施例 3-37	0.00	2.56	0.00	0.07	0.05	0.12	0.00	0.00	0.00	3.16	50
実施例 3-38	4.53	0.01	1.35	0.01	0.05	1.40	0.00	0.05	0.00	10.41	50
実施例 3-39	4.53	0.01	1.35	0.01	0.05	1.40	0.00	0.05	0.00	10.41	50
実施例 3-40	0.00	1.45	0.04	0.04	0.02	0.06	0.00	0.00	1.88	1.81	50
実施例 3-41	0.00	1.45	0.04	0.04	0.02	0.06	0.00	0.00	1.88	1.81	50
実施例 3-42	1.82	0.01	0.21	0.02	0.08	1.40	0.00	0.04	0.00	6.60	50

【 1 4 4 3 】

10

20

30

40

50

【表 3 - 6】

工程(a1)：混合工程 + 工程(a2)：反応工程														
工程(a1)					工程(a2)									
装置	方法	芳香族化合物		活性水素化合物			触媒			温度 (℃)	圧力 (MPa)	時間 (hr)		
		種類	量 (kg)	割合 (質量%)	種類	量 (kg)	比率 (mole倍)	種類	量 (kg)				比率 (mole倍)	
実施例 3-8	図 26	実施例 3-2	VIc-1-1a	50	100	水	50	31	NaOH	1.2	0.33	200	1.5	2
実施例 3-9	図 26	実施例 3-2	VIc-1-1c	150	300	水／II-2	100／50	24／1.0	Ca(OH) ₂	3.4	0.20	220	2.4	2
実施例 3-12	図 26	実施例 3-2	VIc-1-1a	25	50	水	100	19	Na ₂ CO ₃	4.4	0.14	270	5.8	2
実施例 3-13	図 28	実施例 3-3	VIc-1-1d	50	100	水／II-4	100／50	34／2.6	NaOH	0.9	0.14	250	4.1	3
実施例 3-14	図 28	実施例 3-3	VIc-1-1c	50	100	水	100	15	Ca(OH) ₂	2.5	0.09	270	5.8	1.5
実施例 3-15	図 31	実施例 3-4	VIc-1-1e	50	100	水	100	43	KOH	2.3	0.32	220	2.5	2.5
実施例 3-16	図 28	実施例 3-3	VIc-1-1c	50	100	水	100	25	ZnOTs	3.0	0.06	280	6.9	1
実施例 3-17	図 26	実施例 3-2	VIc-1-1f	50	100	水	100	23	KOH	3.0	0.22	190	1.3	4
実施例 3-18	図 35	実施例 3-6	VIc-1-1e	50	100	水	50	28	Na ₂ CO ₃	0.3	0.03	230	2.8	1
実施例 3-19	図 28	実施例 3-3	VIc-1-1f	50	100	水／II-1	100／50	15／1.1	NaOH	2.4	0.17	190	1.3	5
実施例 3-20	図 28	実施例 3-3	VIc-1-1g	50	100	水	100	47	Ca(OH) ₂	2.1	0.24	270	5.8	2
実施例 3-21	図 26	実施例 3-2	VIc-1-1c	50	100	水	100	11	NaOH	0.9	0.05	210	1.8	2
実施例 3-22	図 28	実施例 3-3	VIc-1-1b	50	100	水	100	14	Ca(OH) ₂	0.4	0.01	220	2.5	2
実施例 3-23	図 26	実施例 3-2	VIc-1-1d	50	100	水	100	43	KOH	0.3	0.04	280	6.9	1
実施例 3-24	図 26	実施例 3-2	VIc-1-1i	75	150	水	125	18	Na ₂ CO ₃	4.4	0.11	270	5.8	2
実施例 3-25	図 28	実施例 3-3	VIc-1-1c	75	150	水	125	14	Ca(OH) ₂	2.5	0.07	270	5.8	1.5
実施例 3-26	図 26	実施例 3-2	VIc-1-1c	50	100	水	100	26	NaOH	3.0	0.35	250	4.1	5
実施例 3-27	図 28	実施例 3-3	VIc-1-1h	40	80	水	80	37	KOH	2.1	0.31	270	5.8	2
実施例 3-28	図 31	実施例 3-4	VIc-1-1d	50	100	水	100	34	Cs ₂ CO ₃	2.0	0.04	250	4.1	2
実施例 3-29	図 31	実施例 3-4	VIc-1-1d	50	100	水	100	34	Cs ₂ CO ₃	2.0	0.04	220	2.4	2
実施例 3-30	図 31	実施例 3-4	VIc-1-1d	50	100	水	100	34	Cs ₂ CO ₃	2.0	0.04	190	1.3	2

【 1 4 4 4 】

10

20

30

40

50

【表 3 - 7】

工程(a1)：混合工程 + 工程(a2)：反応工程													
工程(a1)				工程(a2)									
装置	方法	芳香族化合物			活性水素化合物			触媒			温度 (°C)	圧力 (MPa)	時間 (hr)
		種類	量 (kg)	割合 (質量%)	種類	量 (kg)	比率 (mole)	種類	量 (kg)	比率 (mole)			
実施例 3-31	図 20	実施例 3-1	Vlc-1-1a	50	100	水	50	NaOH	1.5	0.41	280	6.6	3
実施例 3-32	図 20	実施例 3-1	Vlc-1-1a	50	100	水	50	NaOH	1.5	0.41	280	6.6	1
実施例 3-33	図 28	実施例 3-3	Vlc-1-1c	25	50	水	100	KOH	9.0	0.71	250	4.1	3
実施例 3-34	図 28	実施例 3-3	Vlc-1-1c	25	50	水	100	KOH	27.0	2.12	250	4.1	3
実施例 3-35	図 26	実施例 3-2	Vlc-1-1c	50	100	水／II-5	100／50	NaOH	3.0	0.47	250	4.1	5
実施例 3-36	図 26	実施例 3-2	Vlc-1-1c	50	100	水／II-5	100／50	ZnO	3.0	0.23	250	4.1	5
実施例 3-37	図 26	実施例 3-2	Vlc-1-1c	50	100	水／II-5	100／50	トリエチル アミン	3.0	0.19	250	4.1	5
実施例 3-38	図 26	実施例 3-2	Vlc-1-1c	50	100	水	50	トリエチル アミン	6.0	0.11	240	3.4	3
実施例 3-39	図 26	実施例 3-2	Vlc-1-1c	50	100	水	200	トリエチル アミン	6.0	0.11	240	3.4	3
実施例 3-40	図 26	実施例 3-2	Vlc-1-1a	15	30	水	50	NaOH	1.2	0.33	200	1.5	2
実施例 3-41	図 26	実施例 3-2	Vlc-1-1a	150	300	水	50	NaOH	1.2	0.33	200	1.5	2

【 1 4 4 5 】

【表 3 - 8】

工程(a1)：混合工程 + 工程(a2)：反応工程																
工程(a1)					工程(a2-1)					工程(a2-2)						
装置	方法	芳香族化合物		割合(質量%)	装置	方法	活性水素化合物			触媒			温度(℃)	压力(MPa)	時間(hr)	時間(hr)
		種類	量(kg)				種類	量(kg)	比率(％)	種類	量(kg)	比率(％)				
実施例 3-10	図 26	Vlc-1-1b	25	50	図 21	実施例 3-1	Ila-3	400	10.0	KOH	0.3	0.02	240	0.1	1	1.5
実施例 3-11	図 26	Vlc-1-1a	25	50	図 21	実施例 3-1	Ila-3	150	6.9	NaOH	0.2	0.03	240	0.1	1	1.5
実施例 3-42	図 26	Vlc-1-1d	50	100	図 21	実施例 3-1	Ila-10	200	3.1	NaOH	9.0	0.68	240	0	1	1.5

【1 4 4 6】

【表 3 - 9】

	工程(b)		工程(c)	回収物					
				アミン化合物 (IIa)			ヒドロキシ化合物		
	装置1	装置2	装置	種類	量 (kg)	収率 (質量%)	種類	量 (kg)	収率 (質量%)
実施例 3-8	液-液 相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-1	4.4	78.5	VIc-1-1a	12.9	82.4
実施例 3-9	液-液 相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-2	16.7	68.3	VIc-2-1	5.9	84.5
実施例 3-10	液-液 相分離槽	-	蒸留塔	IIa-3	11.7	87.2	VIc-1-1b	14.1	86.0
実施例 3-11	液-液 相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-1	10.5	96.0	VIc-1-1a	20.1	90.7
実施例 3-12	蒸留塔	-	蒸留塔	IIa-2	24.9	78.9	VIc-1-1a	2.3	93.4
実施例 3-13	液-液 相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-4	9.1	95.8	VIc-1-1d	18.0	92.9
実施例 3-14	液-液 相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-5	28.0	91.4	VIc-1-1c	4.1	81.1
実施例 3-15	蒸留塔	-	蒸留塔	IIa-3	6.2	83.8	VIc-1-1e	23.3	85.7
実施例 3-16	液-液 相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-4	7.8	60.9	VIc-1-1c	8.0	60.7
実施例 3-17	液-液 相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-1	12.8	85.2	VIc-1-1f	10.4	67.0
実施例 3-18	液-液 相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-2	9.0	87.4	VIc-1-1e	9.5	63.7
実施例 3-19	液-液 相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-1	16.5	75.3	VIc-1-1f	1.2	75.0
実施例 3-20	液-液 相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-1	6.3	87.4	VIc-1-1g	13.3	66.9
実施例 3-21	液-液 相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-3	22.1	78.1	VIc-1-1c	2.4	71.0
実施例 3-22	液-液 相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-4	18.1	78.3	VIc-1-1b	2.2	52.5
実施例 3-23	液-液 相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-5	10.0	90.1	VIc-1-1d	9.8	46.3
実施例 3-24	蒸留塔	-	蒸留塔	IIa-6	22.1	60.8	VIc-2-2	2.4	74.1
実施例 3-25	液-液 相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-7	22.1	69.0	VIc-1-1c	1.6	74.0
実施例 3-26	蒸留塔	-	蒸留塔	IIa-8	8.1	91.4	VIc-2-2	7.7	73.8
実施例 3-27	液-液 相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-9	4.3	83.5	VIc-1-1h	16.7	63.1
実施例 3-28	蒸留塔	-	蒸留塔	IIa-4	7.5	78.9	VIc-1-1d	16.1	82.8
実施例 3-29	蒸留塔	-	蒸留塔	IIa-4	8.0	84.0	VIc-1-1d	17.2	88.6
実施例 3-30	蒸留塔	-	蒸留塔	IIa-4	8.6	89.5	VIc-1-1d	18.6	95.9

【1 4 4 7】

10

20

30

40

50

【表 3 - 1 0】

	工程(b)		工程(c)	回収物					
				アミン化合物 (IIa)			ヒドロキシ化合物		
	装置 1	装置 2	装置	種類	量 (kg)	収率 (質量%)	種類	量 (kg)	収率 (質量%)
実施例 3-31	液-液相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-1	5.1	89.9	VIc-1-1a	11.2	86.4
実施例 3-32	液-液相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-1	5.0	89.1	VIc-1-1a	11.1	85.4
実施例 3-33	蒸留塔	-	蒸留塔	IIa-2	21.6	88.2	VIc-1-1c	12.6	91.4
実施例 3-34	蒸留塔	-	蒸留塔	IIa-2	22.1	90.3	VIc-1-1c	13.3	97.1
実施例 3-35	蒸留塔	-	蒸留塔	IIa-5	12.9	95.9	VIc-2-2	7.9	81.9
実施例 3-36	蒸留塔	-	蒸留塔	IIa-5	11.0	81.9	VIc-2-2	7.5	77.5
実施例 3-37	蒸留塔	-	蒸留塔	IIa-5	10.5	78.0	VIc-2-2	7.6	78.8
実施例 3-38	蒸留塔	-	蒸留塔	IIa-3	25.5	85.0	VIc-1-1c	5.4	80.7
実施例 3-39	蒸留塔	-	蒸留塔	IIa-3	26.0	86.7	VIc-1-1c	5.7	85.9
実施例 3-40	液-液相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-1	4.0	72.9	VIc-1-1a	12.5	80.0
実施例 3-41	液-液相分離槽	蒸留塔	蒸留塔	IIa-1	4.4	79.4	VIc-1-1a	12.9	82.8
実施例 3-42	蒸留塔	-	蒸留塔	IIa-6	24.0	73.4	VIc-1-1d	2.6	80.2

【1 4 4 8】

[比較例 3 - 1]

実施例 3 - 1 の工程 (a 2) に相当する工程で触媒を使用しなかった以外は、実施例 3 - 1 と同様の方法で行い、粗 2, 4 - トルエンジアミン含有液を回収した。その収率は 4 0 質量%であった。また、粗 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) フェノール含有液を回収した。その収率は 3 9 質量%であった。前記成分を蒸留分離した後の蒸留塔内には固着物が発生していた。

【1 4 4 9】

[比較例 3 - 2]

実施例 3 - 2 4 の工程 (a 2) に相当する工程で触媒を使用しなかった以外は、実施例 3 - 2 4 と同様の方法で行った。反応初期に反応器 b 2 0 1 内に閉塞が生じ、反応物を払い出すことができなかった。反応を継続し、さらに 5 時間の反応を実施したところ、閉塞は解消したがスラリー状の液層成分として反応液を回収した。粗 1, 6 - ヘキサメチレンジアミン含有液を回収した。その収率は 1 4 質量%であった。また、粗 1 - ブタノール含有液を回収した。その収率は 3 1 質量%であった。

【1 4 5 0】

[比較例 3 - 3]

実施例 3 - 1 3 の工程 (a 2) に相当する工程で触媒を使用しなかった以外は、実施例 3 - 1 3 と同様の方法で行った。反応初期に攪拌槽 b 3 0 1 及び充填塔 b 3 0 2 内に閉塞が生じ、反応物を払い出すことができなかった。反応を継続し、さらに 5 時間の反応を実施したところ、閉塞が解消し液層成分として反応液を回収した。粗 1, 6 - ヘキサメチレンジアミン含有液を回収した。その収率は 2 7 質量%であった。また、粗 4 - (α , α - ジメチルベンジル) フェノール含有液を回収した。その収率は 4 7 質量%であった。

【1 4 5 1】

[比較例 3 - 4]

実施例 3 - 8 の工程 (a 1) に相当する工程で芳香族ヒドロキシ化合物を使用しなかった以外は、実施例 8 と同様の方法を行ったが、反応器 b 2 0 1 内に閉塞が生じ、反応物を払い出すことができなかった。

【1452】

反応を継続し、さらに3時間の反応を実施したところ、閉塞が解消し液層成分として反応液を回収した。続く液-液相分離工程を実施しようとしたが、液層成分が二層に分離しなかったため、液-液相分離工程を実施せず、液層成分をそのまま蒸留塔へ排出し、蒸留分離を行った。粗2，4-トルエンジアミン含有液及び粗4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール含有液を蒸留塔にて分離することを試みたが、蒸留塔内には固着物が発生し、払い出すことができなかったため運転を中断した。回収できた2，4-トルエンジアミンの収率は35質量%であった。また、回収できた4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノールの収率は36質量%であった。

【1453】

[比較例3-5]

実施例3-5の工程(a2)に相当する工程で水を使用しなかった以外は、実施例3-5と同様の方法を行った。粗4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミン含有液及び粗フェノール含有液を蒸留塔にて分離することを試みたが、蒸留塔内には固着物が発生し、払い出すことができなかったため運転を中断した。

【1454】

[比較例3-6]

実施例3-2の工程(a1)に相当する工程において、芳香族ヒドロキシ化合物の代わりに、1-ブタノールを使用した以外は、実施例3-2と同様の方法を行った。

【1455】

粗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含有液及び粗1-ブタノール含有液を蒸留塔にて分離することを試みたが、蒸留塔内には固着物が発生し、払い出すことができなかったため運転を中断した。回収できた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の収率は47質量%であった。また、回収できた1-ブタノールの収率は33質量%であった。

【1456】

[比較例3-7]

実施例3-7の工程(a1)に相当する工程を実施せず、芳香族ヒドロキシ化合物を用いなかった以外は、実施例3-7と同様の方法を行った。粗4, 4'-メチレンジアニリン含有液及び粗4-(α , α -ジメチルベンジル)フェノール含有液を蒸留塔にて分離することを試みたが、蒸留塔内には固着物が発生し、払い出すことができなかったため運転を中断した。一部回収できた4, 4'-メチレンジアニリンの収率は38質量%であった。また、回収できた4-(α , α -ジメチルベンジル)フェノールの収率は67質量%であった。

【1457】

[比較例3-8]

実施例3-10の工程(a2-1)に相当する工程において、触媒を用いなかった以外は実施例10と同様の方法をおこない、粗4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミン含有液を回収した。その収率は42質量%であった。また、粗エチルフェノール含有液を回収した。その収率は54質量%であった。

【1458】

[比較例3-9]

実施例3-11の工程(a1)に相当する工程において、芳香族ヒドロキシ化合物の代わりに、2-ブタノールを使用した以外は、実施例3-11と同様の方法を行った。粗2, 4-トルエンジアミン含有液及び粗4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール含有液を蒸留塔にて分離することを試みたが、蒸留塔内には固着物が発生し、払い出すことができなかったため運転を中断した。一部回収できた2, 4-トルエンジアミンの収率は62質量%であった。また、回収できた4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノールの収率は37質量%であった。

【1459】

〔比較例 3-10〕

実施例 3-10 の工程 (a2-1) に相当する工程において、活性水素化合物を用いなかった以外は、実施例 3-10 と同様の方法を行い、粗 4-アミノメチル-1,8-オクタジアミン含有液を回収した。その収率は 67 質量%であった。また、粗エチルフェノール含有液を回収した。その収率は 68 質量%であった。

〔1460〕

≪第 4 の試験≫

＜分析方法＞

(1) ^1H -NMR 分析方法

装置として、日本電子(株)社製 JNM-A400 FT-NMR システムを用いて、 ^1H -NMR 分析を実施した。

〔1461〕

(1-1) ^1H -NMR 分析サンプルの調製

サンプル溶液を 0.3 g 秤量し、重クロロホルムを 0.7 g と内部標準物質としてジメチルジフェニルシラン 0.05 g を加えて均一に混合した溶液を NMR 分析サンプルとした。

〔1462〕

(1-2) 定量分析法

各標準物質について分析を実施し、作成した検量線を基に、分析サンプル溶液の定量分析を実施した。

〔1463〕

(2) ガスクロマトグラフィー分析方法

以下の条件で分析を行った。

〔1464〕

(測定条件)

装置：島津製作所社製、GC-2010

カラム：DB-1

直径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 1.0 μm

カラム温度：60 $^{\circ}\text{C}$ ~ 300 $^{\circ}\text{C}$

注入口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

キャリアガス：ヘリウム

キャリアガス流量：40 mL/min

検出器：FID (水素炎イオン化型検出器)

〔1465〕

(2-1) ガスクロマトグラフィー分析サンプルの調製

サンプル溶液を 1.0 g 秤量し、アセトニトリルを 10 g と内部標準物質としてアニソールを 0.1 g 加えて均一に混合した溶液をガスクロマトグラフィー分析サンプルとした。

〔1466〕

(3) 液体クロマトグラフィー分析方法

以下の条件で分析を行った。

〔1467〕

(測定条件)

装置：島津製作所社製、LC-10AT

カラム：Inertsil ODS

粒子径 5 μm 、内径 2.1 mm、長さ 250 mm

カラム温度：40 $^{\circ}\text{C}$

展開溶媒：水/アセトニトリル = 90/10

展開溶媒流量：1 mL/min

検出器：フォトダイオードアレイ検出器

〔1468〕

(3-1) 液体クロマトグラフィー分析サンプルの調製

サンプル溶液を1.0 g 秤量し、酢酸10 gを加えて均一に混合した溶液を液体クロマトグラフィー分析サンプルとした。

【1469】

(3-2) 定量分析法

各標準物質について分析を実施し、作成した検量線を基に、分析サンプル溶液の定量分析を実施した。

【1470】

なお、 $^1\text{H-NMR}$ 、 GC 及び LC の測定値から、生成したイソシアネート化合物の収率、及び、 $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値を算出した。

【1471】

[実施例4-1]

工程(1-1): カルバメート化合物の製造

図37に示す装置を使用して反応を行った。なお、実施例4-1以降のカルバメート化合物の製造においても図37に示す装置を使用した。

【1472】

ライン14aを閉止した状態で、4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミン3.3 kg (19.2 mol)を貯槽101aよりライン11aを経て、バッフル付きSUS製反応容器104aに供給し、フェノール5.50 kg (58.5 mol)を貯槽102aよりライン12aを経て、上記反応容器104aに供給し、攪拌することで均一化した。次に、ライン16を閉止した状態で、フェノール5.50 kg (58.5 mol)を貯槽102aよりライン15aを経て、バッフル付きSUS製反応器105aに供給し、炭酸ジフェニル(DPC) 20.52 kg (95.9 mol)を貯槽103aよりライン13aを経て、上記反応容器105aに供給した。反応容器105aの液温を65℃に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器104aよりライン14aを経て、4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミンとフェノールの混合液を内温が70℃を超えないように供給した。2時間攪拌を継続した後、反応液を120℃まで昇温し、内部の圧力を約1 kPaにすることで、液中のフェノール15.53 kgをライン17及びコンデンサー(凝縮器)X11を通じて貯槽107に抜き出した。

【1473】

反応後の溶液(以下、「反応液(1-1)」と称する)を液体クロマトグラフィーで分析した結果、4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミンに対応するカルバメート化合物が収率99質量%で生成していた。ライン16を開き、上記反応液(1-1)を、ライン16を経て、貯槽106に移送した。反応液(1-1)の質量は19.40 kgであった。

【1474】

工程(1-2): カルバメート化合物の熱分解工程

図38に示す装置を使用して反応を行った。なお、実施例4-1以降のカルバメート化合物の熱分解においても図38に示す装置を使用した。

【1475】

ライン24を閉止した状態で、貯槽202より炭酸ジフェニル19.40 kgをライン22を経て、バッフル付きSUS製反応容器201に供給した。多段蒸留塔203の温度を170℃まで昇温し、反応容器201のジャケット温度を228℃に加熱して、圧力を14 kPaまで減圧した。工程(1-1)で貯槽106に回収した反応液(1-1) 19.40 kgを120℃に加熱し、ライン21を経て、約15分で反応容器201に供給して、カルバメート化合物の熱分解を行った。圧力を8から14 kPaの範囲に調整し、熱分解によって生成するフェノールを蒸留塔203で炭酸ジフェニルや生成物の1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン(TTI)と分離し、ライン25、コン

10

20

30

40

50

デンスーX21、及びライン27を経て貯槽204に回収した。この時の還流比は1.2であった。反応液(1-1)を全て移送後、更に内温220℃でフェノールの抜き出しを継続した。反応液(1-1)を全て移送してから4時間後に反応を終了し、反応液をライン28より抜き出し、貯槽205に移送した。貯槽205に移送した反応液の質量は18.63kgであった。この反応液(以下、「反応液(1-2)」と称する)を¹H-NMR及びガスクロマトグラフィー分析を行った結果、TTIが収率70質量%で生成しており、この時の反応液の{3×(イソシアヌレート基のモル量)+2×(カルボジイミド基のモル量)+3×(ウレトンイミン基のモル量)+2×(アロファネート基のモル量)}÷(カルボニル化合物のモル量)の値は3.7であった。また、反応液(1-2)の総質量に対して、DPCの濃度は58質量%であり、カルボニル化合物(I)の濃度は18質量%であった。

10

【1476】

工程(1-3): 軽沸分離工程

図39に示す装置を使用して反応を行った。なお、実施例4-1以降の軽沸分離においても図39に示す装置を使用した。

【1477】

連続多段蒸留塔301の中段に、貯槽205からライン31を経て、反応液(1-2)を3.73kg/時間で連続的にフィードし、該液相成分の蒸留分離を行った。蒸留分離に必要な熱量は、塔下部液をリボイラーX32とライン33とを経て循環させることにより供給した。連続多段蒸留塔の塔底部の液温度は220℃、塔頂の圧力は1.5kPaであった。連続多段蒸留塔301の登頂から留出するガスを、ライン32を経て、コンデンサー(凝縮器)X31で凝縮し、ライン36を経て貯槽302へ連続的に抜き出した。また、ライン34の定常状態における抜き出し速度は1.49kg/時間であり、貯槽303に連続的に抜き出した。貯槽303に回収した液(以下、「反応液(1-3)」又は、「イソシアネート組成物(1-3)」と称する)は7.45kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液(1-2)に対してTTIが収率82質量%で回収されており、この時の反応液の{3×(イソシアヌレート基のモル量)+2×(カルボジイミド基のモル量)+3×(ウレトンイミン基のモル量)+2×(アロファネート基のモル量)}÷(カルボニル化合物のモル量)の値は4.6であった。また、反応液(1-3)の総質量に対して、DPCの濃度は400質量ppmであり、カルボニル化合物(I)の濃度は44質量%であった。

20

30

【1478】

工程(1-4): 高沸分離工程

図40に示す装置を使用して反応を行った。なお、実施例4-1以降の高沸分離においても図40に示す装置を使用した。

【1479】

薄膜蒸留装置401(日本国、神鋼環境ソリューション社製)を190℃に加熱し、内部の圧力を0.3kPaとした。工程(1-3)で貯槽303に回収した反応液(1-3)を、ライン41を経て約1.0kg/時間で薄膜蒸留装置401の上部に供給して、イソシアネートと高沸成分の分離を行った。生成した気相成分はライン42及びコンデンサー(凝縮器)X41を経て、貯槽402に移送した。貯槽402より回収した液は3.35kgであり、TTIの回収率は121質量%であった。なお、TTI回収率が100質量%を超えているのは、熱分解工程又は軽沸分離工程で生成するイソシアネート変性物の一部がTTIに再生するためである。

40

【1480】

[実施例4-2]

工程(2-2): カルバメート化合物の熱分解工程

実施例4-1の反応液(1-1)を19.4kg、炭酸ジフェニルを19.4kg使用し、反応液(1-1)を約13分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度248℃、内温240℃、還流比0.4、圧力を14から26kPaの範囲で反応を行い

50

、反応液（１－１）を全て移送後３時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例４－１と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽２０５に移送した反応液の質量は２０．９６ｋｇであった。この反応液（以下、「反応液（２－２）」と称する）をＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、ＴＴＩが収率７８質量％で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は４．３であった。また、反応液（２－２）の総質量に対して、ＤＰＣの濃度は６８質量％であり、カルボニル化合物（Ｉ）の濃度は１８質量％であった。

【１４８１】

工程（２－３）：軽沸分離工程

反応液（２－２）を４．１９ｋｇ／時間で連続的にフィードし、ライン３４の定常状態における抜き出し速度が１．２６ｋｇ／時間であること以外は、実施例４－１と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽３０３に回収した液（以下、「反応液（２－３）」又は、「イソシアネート組成物（２－３）」と称する）は６．２９ｋｇであり、ＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（２－２）に対してＴＴＩが収率７７質量％で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は６．３であった。また、反応液（２－３）の総質量に対して、ＤＰＣの濃度は５５０質量ｐｐｍであり、カルボニル化合物（Ｉ）の濃度は３４質量％であった。

【１４８２】

工程（２－４）：高沸分離工程

工程（２－３）で貯槽３０３に回収した液を使用したこと以外は実施例４－１と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽４０２に回収した液は３．３６ｋｇであり、ＴＴＩの回収率は１１６質量％であった。

【１４８３】

〔実施例４－３〕

工程（３－２）：カルバメート化合物の熱分解工程

実施例４－１の反応液（１－１）を１９．４ｋｇ、炭酸ジフェニルを１９．４ｋｇ使用し、反応液（１－１）を約９分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度２５８℃、内温２５０℃、還流比２．０、圧力を２１から３２ｋＰａの範囲で反応を行い、反応液（１－１）を全て移送後２．５時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例４－１と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽２０５に移送した反応液の質量は２２．１２ｋｇであった。この反応液（以下、「反応液（３－２）」と称する）をＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、ＴＴＩが収率７３質量％で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は３．９であった。また、反応液（３－２）の総質量に対して、ＤＰＣの濃度は６７質量％であり、カルボニル化合物（Ｉ）の濃度は１３質量％であった。

【１４８４】

工程（３－３）：軽沸分離工程

反応液（３－２）を４．４２ｋｇ／時間で連続的にフィードし、ライン３４の定常状態における抜き出し速度が１．４２ｋｇ／時間であること以外は、実施例４－１と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽３０３に回収した液（以下、「反応液（３－３）」、又は、「イソシアネート組成物（３－３）」と称する）は７．０８ｋｇであり、ＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（３－２）に対してＴＴＩが収率８０質量％で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times$

(アロファネート基のモル量) } ÷ (カルボニル化合物のモル量) の値は 5.5 であった。また、反応液 (3-3) の総質量に対して、DPC の濃度は 320 質量 ppm であり、カルボニル化合物 (I) の濃度は 40 質量% であった。

【1485】

工程 (3-4) : 高沸分離工程

工程 (3-3) で貯槽 303 に回収した液を使用したこと以外は実施例 4-1 と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽 402 に回収した液は 3.35 kg であり、TTI の回収率は 119 質量% であった。

【1486】

[実施例 4]

工程 (4-2) : カルバメート化合物の熱分解工程

実施例 4-1 の反応液 (1-1) を 19.4 kg、炭酸ジフェニルを 19.4 kg 使用し、反応液 (1-1) を約 14 分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度 238℃、内温 230℃、還流比 1.5、圧力を 8 から 14 kPa の範囲で反応を行い、反応液 (1-1) を全て移送後 3 時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例 4-1 と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽 205 に移送した反応液の重量は 22.12 kg であった。この反応液 (以下、「反応液 (4-2)」と称する) を NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、TTI が収率 79 質量% で生成していた。この時の反応液の {3 × (イソシアヌレート基のモル量) + 2 × (カルボジイミド基のモル量) + 3 × (ウレトニイミン基のモル量) + 2 × (アロファネート基のモル量)} ÷ (カルボニル化合物のモル量) の値は 1.6 であった。また、反応液 (4-2) の総質量に対して、DPC の濃度は 61 質量% であり、カルボニル化合物 (I) の濃度は 19 質量% であった。

【1487】

工程 (4-3) : 軽沸分離工程

反応液 (4-2) を 4.42 kg / 時間で連続的にフィードし、ライン 34 の定常状態における抜き出し速度が 1.68 kg / 時間であること以外は、実施例 4-1 と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽 303 に回収した液 (以下、「反応液 (4-3)」)、又は、「イソシアネート組成物 (4-3)」と称する) は 8.41 kg であり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液 (4-2) に対して TTI が収率 85 質量% で回収されており、この時の反応液の {3 × (イソシアヌレート基のモル量) + 2 × (カルボジイミド基のモル量) + 3 × (ウレトニイミン基のモル量) + 2 × (アロファネート基のモル量)} ÷ (カルボニル化合物のモル量) の値は 2.6 であった。また、反応液 (4-3) の総質量に対して、DPC の濃度は 730 質量 ppm であり、カルボニル化合物 (I) の濃度は 50 質量% であった。

【1488】

工程 (4-4) : 高沸分離工程

工程 (4-3) で貯槽 303 に回収した液を使用したこと以外は実施例 4-1 と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽 402 に回収した液は 4.05 kg であり、TTI の回収率は 125 質量% であった。

【1489】

[実施例 4-5]

工程 (5-1) : カルバメート化合物の製造

炭酸ジフェニルの代わりに尿素 0.23 kg (69.2 mol) を使用し、貯槽 102 に供給したフェノールが 25.87 kg (275.2 mol)、反応器 104 の反応温度を 240℃ にして 30 分攪拌したこと以外は実施例 4-1 と同様の操作でカルバメート合成を行った。貯槽 107 に抜き出したフェノール、及びアンモニア量は 24.14 kg であった。

【1490】

反応後の溶液 (以下、「反応液 (5-1)」と称する) を液体クロマトグラフィーで分

10

20

30

40

50

析した結果、対応するカルバメート化合物が収率 99 質量%で生成していた。ライン 16 を開き、上記反応液 (5-1) を、ライン 16 を経て、貯槽 106 に移送した。反応液 (5-1) の質量は 10.79 kg であった。

【1491】

工程 (5-2) : カルバメート化合物の熱分解工程

反応液 (5-1) を 10.8 kg、炭酸ジフェニルを 28.0 kg 使用し、反応液 (1-1) を約 13 分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度 238℃、内温 230℃、還流比 1.7、圧力を 8 から 14 kPa の範囲で反応を行い、反応液 (5-1) を全て移送後 3 時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例 4-1 と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽 205 に移送した反応液の質量は 21.34 kg であった。この反応液 (以下、「反応液 (5-2)」と称する) を NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、TTI が収率 78 質量%で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は 1.5 であった。また、反応液 (5-2) の総質量に対して、DPC の濃度は 58 質量%であり、カルボニル化合物 (I) の濃度は 21 質量%であった。

【1492】

工程 (5-3) : 軽沸分離工程

反応液 (5-2) を 4.27 kg/時間で連続的にフィードし、ライン 34 の定常状態における抜き出し速度が 1.75 kg/時間であること以外は、実施例 4-1 と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽 303 に回収した液 (以下、「反応液 (5-3)」)、又は、「イソシアネート組成物 (5-3)」と称する) は 8.75 kg であり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液 (5-2) に対して TTI が収率 84 質量%で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は 2.5 であった。また、反応液 (5-3) の総質量に対して、DPC の濃度は 510 質量 ppm であり、カルボニル化合物 (I) の濃度は 52 質量%であった。

【1493】

工程 (5-4) : 高沸分離工程

工程 (5-3) で貯槽 303 に回収した液を使用したこと以外は実施例 4-1 と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽 402 に回収した液は 4.05 kg であり、TTI の回収率は 128 質量%であった。

【1494】

[比較例 4-1]

工程 (1'-2) : カルバメート化合物の熱分解工程

実施例 4-1 の反応液 (1-1) を 19.4 kg、炭酸ジフェニルを 5.45 kg 使用し、反応液 (1-1) を約 14 分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度 238℃、内温 230℃、還流比 1.5、圧力を 5 から 15 kPa の範囲で反応を行い、反応液 (1-1) を全て移送後 1.5 時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例 4-1 と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽 205 に移送した反応液の質量は 5.71 kg であった。この反応液 (以下、「反応液 (1'-2)」と称する) を NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、TTI が収率 16 質量%で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は 64.5 であった。また、反応液 (1'-2) の総質量に対して、DPC の濃度は 5 質量%であり、カルボニル化合物 (I) の濃度は 12 質量%であった。

【1495】

工程 (1'-3) : 軽沸分離工程

反応液（１'－２）を１．１４ｋｇ／時間で連続的にフィードし、ライン３４の定常状態における抜き出し速度が１．０９ｋｇ／時間であること以外は、実施例４－１と同様の操作で軽沸分離を行ったところ運転途中で液が高粘度化し、運転継続が困難であった。

【１４９６】

〔比較例４－２〕

工程（２'－２）：カルバメート化合物の熱分解工程

実施例４－１の反応液（１－１）を１９．４ｋｇ、炭酸ジフェニルを１０．８９ｋｇ使用し、反応液（１－１）を約１３分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度２３８℃、内温２３０℃、還流比０、圧力を１１から１５ｋＰａの範囲で反応を行い、反応液（１－１）を全て移送後４時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例４－１と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽２０５に移送した反応液の質量は９．３９ｋｇであった。この反応液（以下、「反応液（２'－２）」と称する）をＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、ＴＴＩが収率２０質量％で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は１７．７であった。また、反応液（２'－２）の総質量に対して、ＤＰＣの濃度は２７質量％であり、カルボニル化合物（Ｉ）の濃度は２３質量％であった。

【１４９７】

工程（２'－３）：軽沸分離工程

反応液（２'－２）を１．８８ｋｇ／時間で連続的にフィードし、ライン３４の定常状態における抜き出し速度が１．４１ｋｇ／時間であること以外は、実施例４－１と同様の操作で軽沸分離を行ったところ運転途中で液が高粘度化し、運転継続が困難であった。

【１４９８】

〔比較例４－３〕

工程（３'－２）：カルバメート化合物の熱分解工程

実施例４－１の反応液（１－１）を１９．４ｋｇ、炭酸ジフェニルを１０．８９ｋｇ使用し、反応液（１－１）を約１１分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度２４８℃、内温２４０℃、還流比２．５、圧力を３０から３２ｋＰａの範囲で反応を行い、反応液（１－１）を全て移送後４時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例４－１と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽２０５に移送した反応液の質量は２０．０ｋｇであった。この反応液（以下、「反応液（３'－２）」と称する）をＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、ＴＴＩが収率２７質量％で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は１２．０であった。また、反応液（３'－２）の総質量に対して、ＤＰＣの濃度は６３質量％であり、カルボニル化合物（Ｉ）の濃度は１４質量％であった。

【１４９９】

工程（３'－３）：軽沸分離工程

反応液（３'－２）を３．９９ｋｇ／時間で連続的にフィードし、ライン３４の定常状態における抜き出し速度が１．６４ｋｇ／時間であること以外は、実施例４－１と同様の操作で軽沸分離を行ったところ運転途中で液が高粘度化し、運転継続が困難であった。

【１５００】

〔比較例４－４〕

工程（４'－２）：カルバメート化合物の熱分解工程

実施例４－１の反応液（１－１）を１９．４ｋｇ、炭酸ジフェニルを１９．４ｋｇ使用し、反応液（１－１）を約１５分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度２３８℃、内温２３０℃、還流比０、圧力を１４から１８ｋＰａの範囲で反応を行い、反応液（１－１）を全て移送後４時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例

4-1と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽205に移送した反応液の質量は18.2kgであった。この反応液（以下、「反応液（4'-2）」と称する）をNMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、TTIが収率59質量%で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は12.8であった。また、反応液（4'-2）の総質量に対して、DPCの濃度は66質量%であり、カルボニル化合物（I）の濃度は8質量%であった。

【1501】

工程（4'-3）：軽沸分離工程

反応液（4'-2）を3.65kg/時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.46kg/時間であること以外は、実施例4-1と同様の操作で軽沸分離を行ったところ運転途中で液が高粘度化し、運転継続が困難であった。

【1502】

〔比較例4-5〕

工程（5'-2）：カルバメート化合物の熱分解工程

実施例4-1の反応液（1-1）を19.4kg、炭酸ジフェニルを10.89kg使用し、反応液（1-1）を約10分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度258℃、内温250℃、還流比0.5、圧力を18から32kPaの範囲で反応を行い、反応液（1-1）を全て移送後2.5時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例4-1と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽205に移送した反応液の質量は16.1kgであった。この反応液（以下、「反応液（5'-2）」と称する）をNMR、LC、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、TTIが収率71質量%で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は6.4であった。また、反応液（5'-2）の総質量に対して、DPCの濃度は59質量%であり、カルボニル化合物（I）の濃度は13質量%であった。

【1503】

工程（5'-3）：軽沸分離工程

反応液（5'-2）を3.21kg/時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.22kg/時間であること以外は、実施例4-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液は6.10kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（5'-2）に対してTTIが収率74質量%で回収されており、この時の反応液（以下、「反応液（5'-3）」と称する場合がある）の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は8.2であった。また、反応液（5'-3）の総質量に対して、DPCの濃度は850質量ppmであり、カルボニル化合物（I）の濃度は33質量%であった。

【1504】

工程（5'-4）：高沸分離工程

工程（5'-3）で貯槽303に回収した液を使用したこと以外は実施例4-1と同様の操作で高沸分離を行ったが、残渣が高粘度化し運転継続が困難であった。

【1505】

〔比較例4-6〕

工程（6'-2）：カルバメート化合物の熱分解工程

実施例4-1の反応液（1-1）を19.4kg、炭酸ジフェニルを19.4kg使用し、反応液（1-1）を約12分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度238℃、内温230℃、還流比0.2、圧力を11から16kPaの範囲で反応を行い

10

20

30

40

50

、反応液（１－１）を全て移送後３時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例１と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽２０５に移送した反応液の質量は１７．５ｋｇであった。この反応液（以下、「反応液（６’－２）」と称する）をＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、ＴＴＩが収率７９質量％で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は５．５であった。また、反応液（６’－２）の総質量に対して、ＤＰＣの濃度は６４質量％であり、カルボニル化合物（Ｉ）の濃度は９質量％であった。

【１５０６】

工程（６’－３）：軽沸分離工程

反応液（６’－２）を３．４９ｋｇ／時間で連続的にフィードし、ライン３４の定常状態における抜き出し速度が１．１５ｋｇ／時間であること以外は、実施例４－１と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽３０３に回収した液は５．７６ｋｇであり、ＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（６’－２）に対してＴＴＩが収率７４質量％で回収されており、この時の反応液（以下、「反応液（６’－３）」と称する場合がある）の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は８．３であった。また、反応液（６’－３）の総質量に対して、ＤＰＣの濃度は９２０質量ｐｐｍであり、カルボニル化合物（Ｉ）の濃度は２９質量％であった。

【１５０７】

工程（６’－４）：高沸分離工程

工程（６’－３）で貯槽３０３に回収した液を使用したこと以外は実施例４－１と同様の操作で高沸分離を行ったが、残渣が高粘度化し運転継続が困難であった。

【１５０８】

【実施例４－６】

工程（６－１）：カルバメート化合物の製造

ライン１４を閉止した状態で、４，４’－ジアミノジフェニルメタン３．３３ｋｇ（１６．８ｍｏｌ）を貯槽１０１ａよりライン１１ａを経て、バッフル付きＳＵＳ製反応容器１０４ａに供給し、フェノール２．５３ｋｇ（２７．０ｍｏｌ）を貯槽１０２ａよりライン１２ａを経て、上記反応容器１０４ａに供給し、攪拌することで均一化した。次に、ライン１６を閉止した状態で、フェノール２．５３ｋｇ（２７．０ｍｏｌ）を貯槽１０２ａよりライン１５ａを経て、バッフル付きＳＵＳ製反応容器１０５ａに供給し、炭酸ジフェニル１１．９６ｋｇ（５５．６ｍｏｌ）を貯槽１０３ａよりライン１３ａを経て、上記反応容器１０５ａに供給した。上記反応容器１０５ａの液温を６５℃に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器１０４ａよりライン１４ａを経て、４，４’－ジアミノジフェニルメタンとフェノールの混合液を内温が７０℃を超えないように供給した。２時間攪拌を継続した後、反応液を１２０℃まで昇温し、内部の圧力を約１ｋＰａにすることで、液中のフェノール７．５８ｋｇをライン１７及びコンデンサー（凝縮器）Ｘ１１を通じて貯槽１０７に抜き出した。

【１５０９】

反応後の溶液（以下、「反応液（６－１）」と称する）を液体クロマトグラフィーで分析した結果、４，４’－ジアミノジフェニルメタンに対応するカルバメート化合物が収率９５質量％で生成していた。ライン１６を開き、上記反応液（６－１）を、ライン１６を経て貯槽１０６に移送した。反応液（６－１）の質量は１２．７７ｋｇであった。

【１５１０】

工程（６－２）：カルバメート化合物の熱分解工程

反応液（６－１）を１２．７７ｋｇ、炭酸ジフェニルを１２．７７ｋｇ使用し、反応液（６－１）を約１０分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度２３８℃、

10

20

30

40

50

内温 230℃、還流比 0.8、圧力を 11 から 16 kPa の範囲で反応を行い、反応液 (6-1) を全て移送後 3 時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例 4-1 と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽 205 に移送した反応液の質量は 11.75 kg であった。この反応液 (以下、「反応液 (6-2)」と称する) を、NMR、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) が収率 70 質量% で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は 1.3 であった。また、反応液 (6-2) の総質量に対して、DPC の濃度は 15 質量% であり、カルボニル化合物 (I) の濃度は 38 質量% であった。

10

【1511】

工程 (6-3) : 軽沸分離工程

反応液 (6-2) を 2.35 kg / 時間で連続的にフィードし、ライン 34 の定常状態における抜き出し速度が 1.97 kg / 時間であること以外は、実施例 4-1 と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽 303 に回収した液 (以下、「反応液 (6-3)」)、又は、「イソシアネート組成物 (6-3)」と称する) は 9.87 kg であり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液 (6-2) に対して MDI が収率 79 質量% で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は 2.3 であった。また、反応液 (6-3) の総質量に対して、DPC の濃度は 420 質量 ppm であり、カルボニル化合物 (I) の濃度は 45 質量% であった。

20

【1512】

工程 (6-4) : 高沸分離工程

工程 (6-3) で貯槽 303 に回収した液を使用し、運転温度 170℃、内部の圧力を 0.3 kPa としたこと以外は実施例 4-1 と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽 402 に回収した液は 4.54 kg であり、MDI の回収率は 130 質量% であった。

【1513】

【実施例 4-7】

工程 (7-1) : カルバメート化合物の製造

ライン 14a を閉止した状態で、リジンβ-アミノエチルエステル 3 塩酸塩 3.33 kg (16.8 mol) を貯槽 101a よりライン 11a を経て、バッフル付き SUS 製反応容器 104a に供給し、フェノール 2.52 kg (26.7 mol) を貯槽 102a よりライン 12a を経て、上記反応容器 104a に供給し、攪拌することで均一化した。次に、ライン 16 を閉止した状態で、フェノール 2.52 kg (26.7 mol) を貯槽 102a よりライン 15a を経てバッフル付き SUS 製反応容器 105a に供給し、炭酸ジフェニル 11.91 kg (55.6 mol) を貯槽 103a よりライン 13a を経て上記反応容器 105a に供給した。上記反応容器 105a の液温を 65℃ に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器 104a よりライン 14a を経てリジンβ-アミノエチルエステル 3 塩酸塩とフェノールの混合液を内温が 70℃ を超えないように供給した。2 時間攪拌を継続した後、反応液を 120℃ まで昇温し、内部の圧力を約 1 kPa にすることで、液中のフェノール 8.22 kg をライン 17 及びコンデンサー (凝縮器) X11 を通じて貯槽 107 に抜き出した。

30

40

【1514】

反応後の溶液 (以下、「反応液 (7-1)」と称する) を液体クロマトグラフィーで分析した結果、リジンβ-アミノエチルエステルに対応するカルバメート化合物が収率 96 質量% で生成していた。ライン 16 を開き、上記反応液 (7-1) を、ライン 16 を経て貯槽 106 に移送した。反応液 (7-1) の質量は 11.45 kg であった。

【1515】

工程 (7-2) : カルバメート化合物の熱分解工程

50

反応液（７－１）を１１．４５ｋｇ、炭酸ジフェニルを１０．００ｋｇ使用し、反応液（７－１）を約１５分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度２３８℃、内温２３０℃、還流比３．２、圧力を１１から１６ｋＰａの範囲で反応を行い、反応液（７－１）を全て移送後３時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例４－１と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽２０５に移送した反応液の質量は９．０１ｋｇであった。この反応液（以下、「反応液（７－２）」と称する）を、ＮＭＲ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、リジントリイソシアネート（ＬＴＩ）が収率７７質量％で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は１．４であった。また、反応液（７－２）の総質量に対して、ＤＰＣの濃度は３８質量％であり、カルボニル化合物（Ｉ）の濃度は３２質量％であった。

10

【１５１６】

工程（７－３）：軽沸分離工程

反応液（７－２）を１．８０ｋｇ／時間で連続的にフィードし、ライン３４の定常状態における抜き出し速度が１．１０ｋｇ／時間であること以外は、実施例４－１と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽３０３に回収した液（以下、「反応液（７－３）」、又は、「イソシアネート組成物（７－３）」と称する）は５．５０ｋｇであり、ＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（７－２）に対してＬＴＩが収率８３質量％で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は２．４であった。また、反応液（７－３）の総質量に対して、ＤＰＣの濃度は１２０質量ｐｐｍであり、カルボニル化合物（Ｉ）の濃度は５３質量％であった。

20

【１５１７】

工程（７－４）：高沸分離工程

工程（７－３）で貯槽３０３に回収した液を使用し、運転温度１９０℃、内部の圧力を０．１ｋＰａとしたこと以外は実施例４－１と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽４０２に回収した液は２．３８ｋｇであり、ＬＴＩの回収率は１２５質量％であった。

【１５１８】

30

【実施例４－８】

工程（８－１）：カルバメート化合物の製造

ライン１４ａを閉止した状態で、リジンメチルエステル二塩酸塩３．３３ｋｇ（１４．３ｍｏｌ）を貯槽１０１ａよりライン１１ａを経て、バッフル付きＳＵＳ製反応容器１０４ａに供給し、フェノール１．９１ｋｇ（２０．３ｍｏｌ）を貯槽１０２ａよりライン１２ａを経て上記反応容器１０４ａに供給し、攪拌することで均一化した。次に、ライン１６を閉止した状態で、フェノール１．９１ｋｇ（２０．３ｍｏｌ）を貯槽１０２ａよりライン１５ａを経て、バッフル付きＳＵＳ製反応容器１０５ａに供給し、炭酸ジフェニル１０．１７ｋｇ（４７．５ｍｏｌ）を貯槽１０３ａよりライン１３ａを経て上記反応容器１０５ａに供給した。上記反応容器１０５ａの液温を６５℃に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器１０４ａよりライン１４ａを経て、リジンメチルエステル二塩酸塩とフェノールの混合液を内温が７０℃を超えないように供給した。２時間攪拌を継続した後、反応液を１２０℃まで昇温し、内部の圧力を約１ｋＰａにすることで、液中のフェノール５．９３ｋｇをライン１７及びコンデンサー（凝縮器）Ｘ１１を通じて貯槽１０７に抜き出した。

40

【１５１９】

反応後の溶液（以下、「反応液（８－１）」と称する）を液体クロマトグラフィーで分析した結果、リジンメチルエステルに対応するカルバメート化合物が収率９７質量％で生成していた。ライン１６を開き、上記反応液（８－１）を、ライン１６を経て貯槽１０６に移送した。反応液（８－１）の質量は１１．３８ｋｇであった。

50

【1520】

工程（8-2）：カルバメート化合物の熱分解工程

反応液（8-1）を11.38kg、炭酸ジフェニルを11.38kg使用し、反応液（8-1）を約12分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度238℃、内温230℃、還流比0.9、圧力を20から29kPaの範囲で反応を行い、反応液（8-1）を全て移送後3時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例4-1と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽205に移送した反応液の質量は19.35kgであった。この反応液（以下、「反応液（8-2）」と称する）を、NMR、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、リジンジイソシアネート（LDI）が収率81質量%で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は1.4であった。また、反応液（8-2）の総質量に対して、DPCの濃度は61質量%であり、カルボニル化合物（I）の濃度は13質量%であった。

10

【1521】

工程（8-3）：軽沸分離工程

反応液（8-2）を3.87kg/時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.47kg/時間であること以外は、実施例4-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液（以下、「反応液（8-3）」、又は、「イソシアネート組成物（8-3）」と称する）は7.35kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（8-2）に対してLDIが収率86質量%で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は2.5であった。また、反応液（8-3）の総質量に対して、DPCの濃度は630質量ppmであり、カルボニル化合物（I）の濃度は35質量%であった。

20

【1522】

工程（8-4）：高沸分離工程

工程（8-3）で貯槽303に回収した液を使用し、運転温度180℃、内部の圧力を0.1kPaとしたこと以外は実施例4-1と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽402に回収した液は4.57kgであり、LDIの回収率は122質量%であった。

30

【1523】

[実施例4-9]

工程（9-1）：カルバメート化合物の製造

ライン14aを閉止した状態で、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）3.33kg（15.8mol）を貯槽101aよりライン11aを経て、バッフル付きSUS製反応容器104aに供給し、フェノール2.29kg（24.4mol）を貯槽102aよりライン12aを経て、上記反応容器104aに供給し、攪拌することで均一化した。次に、ライン16を閉止した状態で、フェノール2.29kg（24.4mol）を貯槽102aよりライン15aを経て、バッフル付きSUS製反応容器105aに供給し、炭酸ジフェニル11.27kg（52.7mol）を貯槽103aよりライン13aを経て、上記反応容器105aに供給した。上記反応容器105aの液温を65℃に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器104aよりライン14aを経て、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）とフェノールの混合液を内温が70℃を超えないように供給した。2時間攪拌を継続した後、反応液を120℃まで昇温し、内部の圧力を約1kPaにすることで、液中のフェノール6.94kgをライン17及びコンデンサー（凝縮器）X11を通じて貯槽107に抜き出した。

40

【1524】

反応後の溶液（以下、「反応液（9-1）」と称する）を液体クロマトグラフィーで分析した結果、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）に対応するカルバメート化

50

合物が収率 99 質量%で生成していた。ライン 16 を開き、上記反応液 (9-1) を、ライン 16 を経て貯槽 106 に移送した。反応液 (9-1) の質量は 12.24 kg であった。

【1525】

工程 (9-2) : カルバメート化合物の熱分解工程

反応液 (9-1) を 12.24 kg、炭酸ジフェニルを 12.24 kg 使用し、反応液 (9-1) を約 10 分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度 238℃、内温 230℃、還流比 4.5、圧力を 11 から 16 kPa の範囲で反応を行い、反応液 (9-1) を全て移送後 3 時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例 4-1 と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽 205 に移送した反応液の質量は 9.79 kg であった。この反応液 (以下、「反応液 (9-2)」と称する) を、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート) (HMDI) が収率 76 質量%で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は 2.0 であった。また、反応液 (9-2) の総質量に対して、DPC の濃度は 15 質量%であり、カルボニル化合物 (I) の濃度は 27 質量%であった。

【1526】

工程 (9-3) : 軽沸分離工程

反応液 (9-2) を 1.96 kg/時間で連続的にフィードし、ライン 34 の定常状態における抜き出し速度が 1.65 kg/時間であること以外は、実施例 4-1 と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽 303 に回収した液 (以下、「反応液 (9-3)」)、又は、「イソシアネート組成物 (9-3)」と称する) は 8.22 kg であり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液 (9-2) に対して HMDI が収率 82 質量%で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は 3.4 であった。また、反応液 (9-3) の総質量に対して、DPC の濃度は 200 質量 ppm であり、カルボニル化合物 (I) の濃度は 32 質量%であった。

【1527】

工程 (9-4) : 高沸分離工程

工程 (9-3) で貯槽 303 に回収した液を使用し、運転温度 190℃、内部の圧力を 0.3 kPa としたこと以外は実施例 4-1 と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽 402 に回収した液は 4.85 kg であり、HMDI の回収率は 125 質量%であった。

【1528】

【実施例 4-10】

工程 (10-1) : カルバメート化合物の製造

ライン 14a を閉止した状態で、1,3-ジ (アミノメチル) シクロヘキサン 3.33 kg (23.1 mol) を貯槽 101a よりライン 11a を経て、バッフル付き SUS 製反応容器 104a に供給し、フェノール 4.11 kg (43.7 mol) を貯槽 102a よりライン 12a を経て、上記反応容器 104a に供給し、攪拌することで均一化した。次にライン 16 を閉止した状態で、フェノール 4.11 kg (43.7 mol) を貯槽 102a よりライン 15a を経て、バッフル付き SUS 製反応容器 105a に供給し、炭酸ジフェニル 16.44 kg (76.8 mol) を貯槽 103a よりライン 13a を経て、上記反応容器 105a に供給した。上記反応容器 105a の液温を 65℃ に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器 104a よりライン 14a を経て、1,3-ジ (アミノメチル) シクロヘキサンとフェノールの混合液を内温が 70℃ を超えないように供給した。2 時間攪拌を継続した後、反応液を 120℃ まで昇温し、内部の圧力を約 1 kPa にすることで、液中のフェノール 11.74 kg をライン 17 及びコンデンサー (凝縮器) X11 を通じて貯槽 107 に抜き出した。

【1529】

反応後の溶液（以下、「反応液（10-1）」とも称する）を液体クロマトグラフィーで分析した結果、1,3-ジ（アミノメチル）シクロヘキサンに対応するカルバメート化合物が収率99質量%で生成していた。ライン16を開き、上記反応液（10-1）を、ライン16を経て貯槽106に移送した。反応液（10-1）の質量は16.24kgであった。

【1530】

工程（10-2）：カルバメート化合物の熱分解工程

反応液（10-1）を16.24kg、炭酸ジフェニルを16.24kg使用し、反応液（10-1）を約15分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度238℃、内温230℃、還流比4.0、圧力を11から16kPaの範囲で反応を行い、反応液（10-1）を全て移送後3時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例4-1と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽205に移送した反応液の質量は13.97kgであった。この反応液（以下、「反応液（10-2）」と称する）を、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（HXDI）が収率78質量%で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は1.7であった。また、反応液（10-2）の総質量に対して、DPCの濃度は31質量%であり、カルボニル化合物（I）の濃度は25質量%であった。

【1531】

工程（10-3）：軽沸分離工程

反応液（10-2）を2.79kg/時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.90kg/時間であること以外は、実施例4-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液（以下、「反応液（10-3）」、又は、「イソシアネート組成物（10-3）」と称する）は9.50kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（10-2）に対してHXDIが収率77質量%で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は3.6であった。また、反応液（10-3）の総質量に対して、DPCの濃度は450質量ppmであり、カルボニル化合物（I）の濃度は37質量%であった。

【1532】

工程（10-4）：高沸分離工程

工程（10-3）で貯槽303に回収した液を使用し、運転温度190℃、内部の圧力を0.3kPaとしたこと以外は実施例4-1と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽402に回収した液は4.93kgであり、HXDIの回収率は122質量%であった。

【産業上の利用可能性】

【1533】

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法によれば、イソシアネート化合物の収率が良好であり、安定な連続運転が可能であり、且つ、副生成物の混入量を抑制することができる。

【1534】

また、本実施形態のカルバメート化合物の製造方法は、金属触媒を使用せず、安価で、且つ、収率が良好である。

【1535】

また、本実施形態の回収方法によれば、イソシアネート化合物の製造後に残留する液相成分からアミン化合物を含む有用成分を効率良く再生することができる。

【1536】

また、本実施形態のイソシアネート組成物によれば、ホスゲンを使用せずにイソシアネ

ート化合物を製造する際に、副生成物の装置への固着を防ぎ、イソシアネート化合物の収率を向上できるイソシアネート組成物を提供することができる。

【符号の説明】

【1537】

A 2 1, A 2 2, A 2 3, A 2 4, A 2 5, A 3 0, A 3 1, A 3 2, A 3 3, A 4 0
 , A 4 1, A 4 2, A 4 3, A 4 4, A 4 5, A 4 6, A 4 7, A 4 8, A 4 9, A 5 0
 , A 5 1, A 6 1, A 6 2, A 6 3, A 6 4, A 6 5, A 7 1, A 7 2, A 7 3, A 8 1
 , A 8 2, A 8 3, A 8 4, A 8 5, B 1 1, B 1 2, B 1 3, B 1 4, B 1 5, B 2 0
 , B 2 1, B 2 2, B 2 3, B 3 0 a, B 3 0 b, B 3 1 a, B 3 1 b, B 3 2 a, B 3
 2 b, B 3 3, B 3 4, B 3 5, B 3 6, B 3 7, B 4 0, B 4 1, B 4 2, B 4 3, B
 4 4, B 4 5, B 4 6, B 4 7, B 5 0, B 5 2, B 5 3, B 5 4, B 5 5, B 5 6, B
 6 0, B 6 1 a, B 6 1 b, B 6 2, B 6 3, B 6 4, B 6 5, B 6 6, B 6 7, B 6 8
 , C 1 1, C 1 2, C 1 3, C 1 4, D 1 1, D 1 2, D 1 3, D 1 4, E 1 1, E 1 2
 , E 1 3, E 1 4, E 2 0, E 2 1, E 2 2, E 2 3, E 2 4, E 2 5, E 2 6, F 1 0,
 F 1 1, F 1 2, F 1 3, F 1 4, F 1 5, F 1 6 : ライン

10

A 1 0 1, A 1 0 2, A 2 0 4, A 3 0 4, B 1 0 4, C 1 0 4, C 1 0 4, E 1 0 1
 , F 1 0 4 : 槽

A 2 0 1, B 1 0 1, B 2 0 2, B 2 0 4, C 1 0 1, E 1 0 2 : 蒸留塔

A 2 0 2, A 3 0 2, B 1 0 2, B 2 0 3, C 1 0 2 : 圧力計

A 2 0 3, A 4 0 4, A 6 0 3, A 7 0 3, A 8 0 3, B 1 0 3, B 2 0 4, B 3 0 4
 , B 3 0 6, B 4 0 4, B 4 0 6, B 5 0 4, B 5 0 6, B 6 0 4, B 6 0 6, C 1 0 3
 , E 2 0 4, F 1 0 3 : 凝縮器

20

A 2 0 5, A 3 0 3, A 4 0 5, A 4 0 6, A 4 0 7, A 5 0 2, A 6 0 4, A 6 0 5
 , A 7 0 2, A 7 0 3, A 8 0 4, A 8 0 5, B 1 0 5, B 3 0 9, C 1 0 5, E 2 0 6
 , F 1 0 5 : 貯槽

A 3 0 1 : 薄膜蒸発器

E 2 0 1, E 2 0 2, F 1 0 1 : 反応器

E 2 0 3, F 1 0 2 : 減圧蒸留器

E 2 0 5 : 保存弁

A 4 0 1, A 5 0 1 : 攪拌槽

30

A 4 0 2 : 気液分離器

A 4 0 3, A 6 0 1 : 多段蒸留塔

A 7 0 1 : 予備濃縮器

A 8 0 1 : 連続多段蒸留塔

B 2 0 1 : 管型熱分解反応器

B 3 0 1, B 3 0 2, B 4 0 1, B 4 0 2, B 6 0 1, B 6 0 2 : フォーリングフィル
 ム型蒸発器

B 3 0 3, B 3 0 7, B 4 0 3, B 4 0 7, B 5 0 2, B 6 0 3, B 6 0 7 : 分離塔

A 4 0 8, A 6 0 2, A 8 0 2, B 3 0 5, B 3 0 8, B 4 0 5, B 4 0 8, B 5 0 5
 , B 5 0 7, B 6 0 5, B 6 0 8 : リボイラー

40

B 5 0 1 : 熱分解装置

B 5 0 3 : 精製塔

D 1 0 1 : 蒸発機側面部

D 1 0 2 : 蒸発機

D 1 0 3 : 蒸発機底部

D 1 0 4 : 蒸発機内部 (凝縮部)

【1538】

1 1, 1 2, 1 3, 1 4, 1 5 : ライン

1 0 1 : 蒸留塔

1 0 2 : リボイラー

50

103：凝縮器
 104：貯槽
 105：貯槽
 【1539】
 a1, a2, a3, a4, a5, a6, a7, a8, a9, a10, a11, a12,
 a13, a14, a15, a16, a17, a18, a19, a20, a21, a22,
 a23, a24, a25, a26, a27, a31, a32, a33, a40, a41,
 a42a, a42b, a43, a44a, a44b, a45a, a45b, a46a, a
 46b, a47a, a47b, a48, a51, a52, a61, a62a, a62b,
 a63a, a63b, a64, a65, a71, a72, a73, a74, a75a, a
 75b, a76a, a76b, a77a, a77b, a78a, a78b, a81, a8
 2a, a82b, a83a, a83b, a84, a85, a91, a92a, a92b,
 a93a, a93b, b1, b2, b3, b4, b5, b20, b21, b22, b23
 , b24, b25, b26, b30, b31, b32, b33, b34, b35, b36
 , b40, b41, b42, b43, b44, b45, b46, b50, b51, b52
 , b53, b54, b55, c1, c2, c3, c21, c22a, c22b, c23a
 , c23b, c24, c31, c32, c33, c34：ライン
 a101：連続多段蒸留塔
 a102, a401, a701, a801：熱分解装置
 a103, a402, a702：分離塔
 a104, a403, a703：精製塔
 a111, a112, a113, a211, a411, a412, a413, a611
 , a711, a712, a811, c211：リボイラー
 a121, a122, a123, a221, a321, a421, a422, a423
 , a621, a721, a722, a821, a921, b121, b221, b321
 , b421, b521, c221, c321：凝縮器
 a202, a203, a302, a303, a502, a602, a603, a802
 , a803, a902, a903, b102, b202, b303, b402, b504
 , c102, c103, c202, c203：貯槽
 a301, a901, b502, c302：薄膜蒸発器
 a501, b301：攪拌槽
 b101, b201：耐圧反応器
 b131, b231, b331, b431, b432, b531：保存弁
 b241：ポンプ
 b302：充填塔
 b401：押出機
 b451：ベント口
 c101：ジャケットが付帯した貯槽
 c201：分離塔
 b501, c301：加熱蒸発面
 b503, c303：回収部
 【1540】
 11a, 12a, 13a, 14a, 15a, 16, 17, 21, 22, 23, 24, 2
 5, 26, 27, 28, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 41, 42, 43：ライン
 X11, X21, X31, X41：コンデンサー
 X32：リボイラー
 101a, 102a, 103a, 106, 107, 202, 204, 205, 302,
 303, 402, 403：貯槽
 104a, 105a, 201：バッフル付きSUS製反応容器
 203, 301：多段蒸留塔

10

20

30

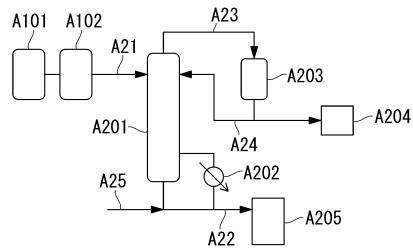
40

50

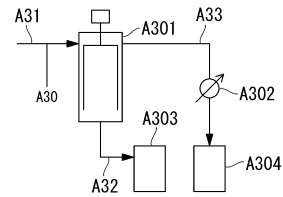
4 0 1：薄膜蒸留装置

【図面】

【図 1】

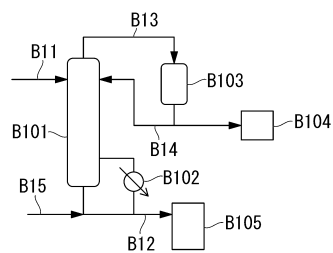


【図 2】

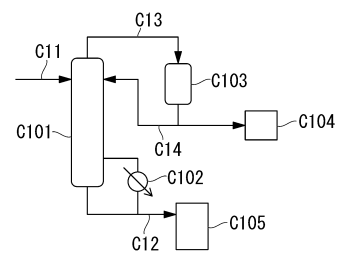


10

【図 3】

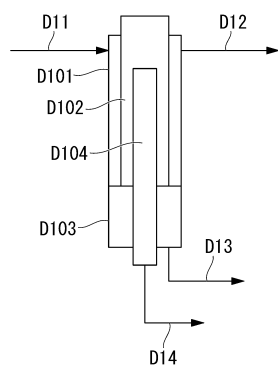


【図 4】

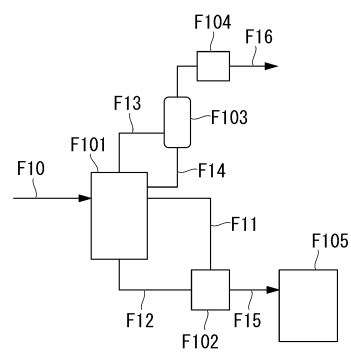


20

【図 5】



【図 6】

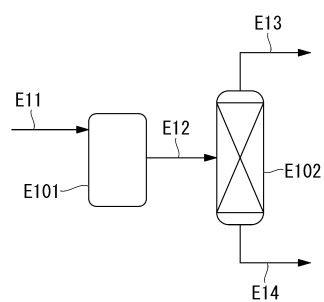


30

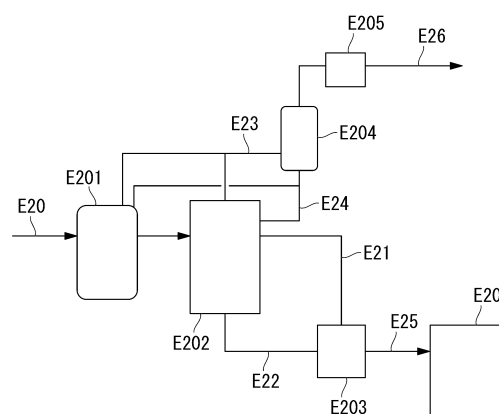
40

50

【圖 7】

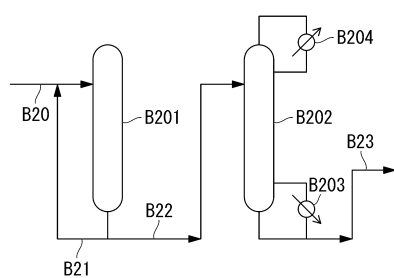


【図 8】

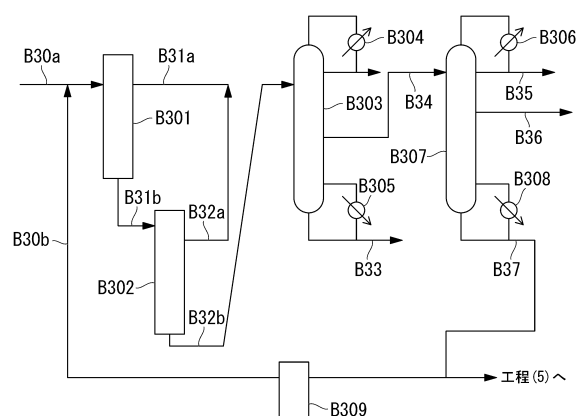


10

【図 9】

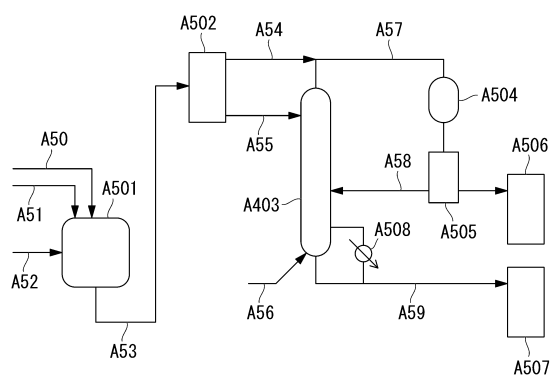


【図 10】

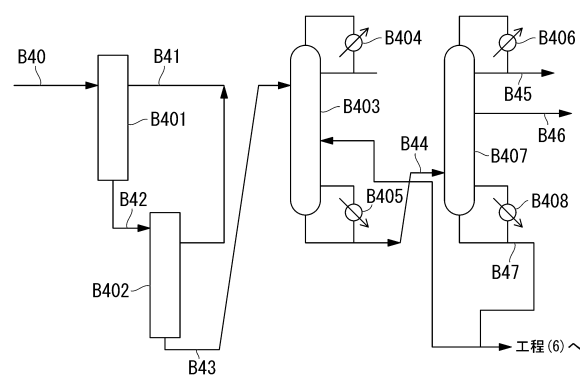


20

【図 1 1】



【図 12】

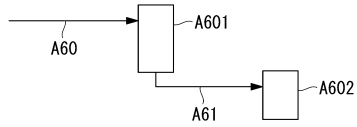


30

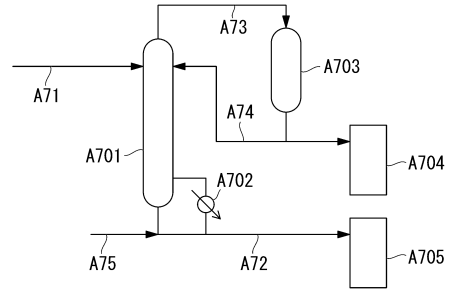
40

50

【図 1 3】

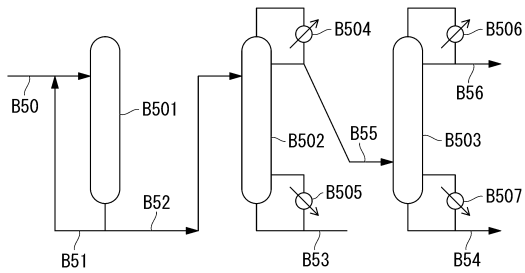


【図 1 4】

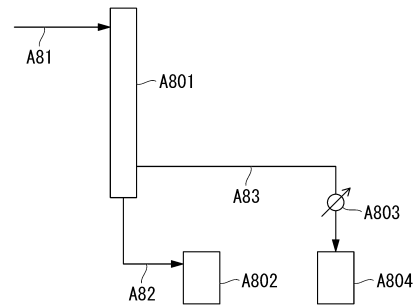


10

【図 1 5】

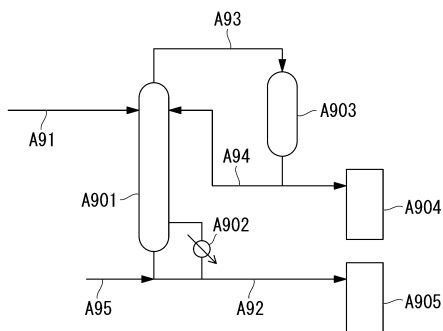


【図 1 6】

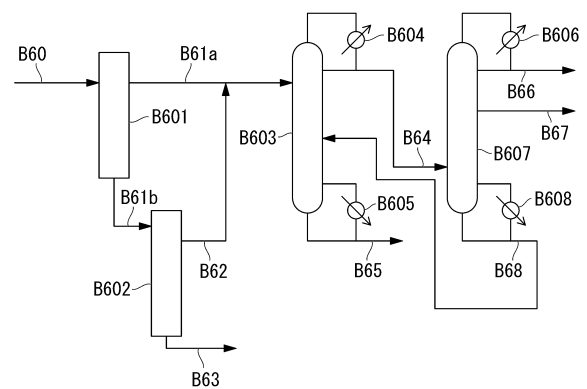


20

【図 1 7】



【図 1 8】

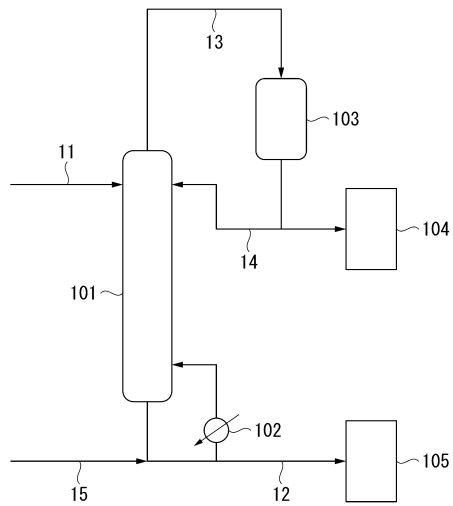


30

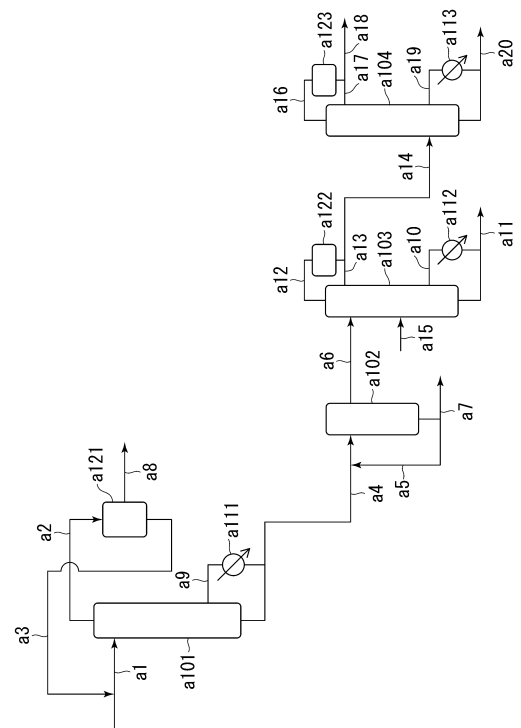
40

50

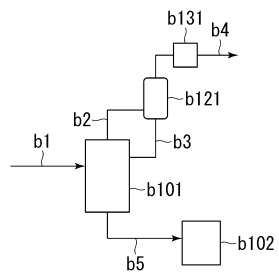
【図 19】



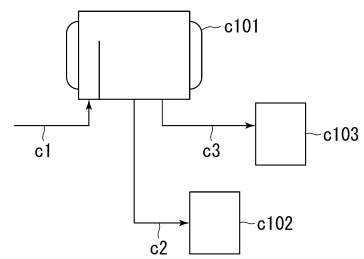
【図 20】



【図 21】



【図 22】



10

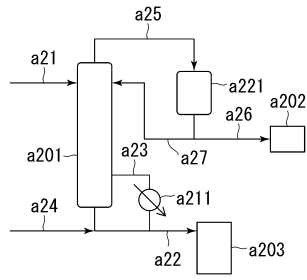
20

30

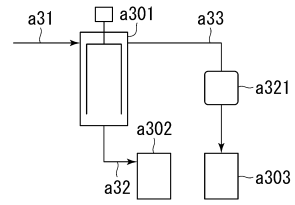
40

50

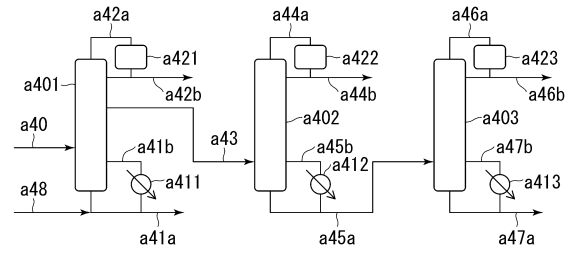
【図 2 3】



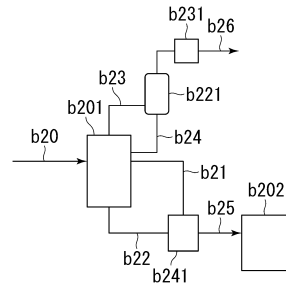
【図 2 4】



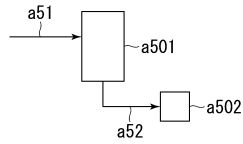
【図 2 5】



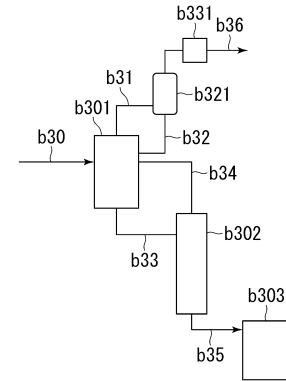
【図 2 6】



【図 2 7】



【図 2 8】



10

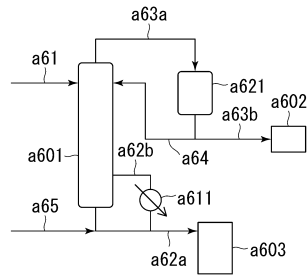
20

30

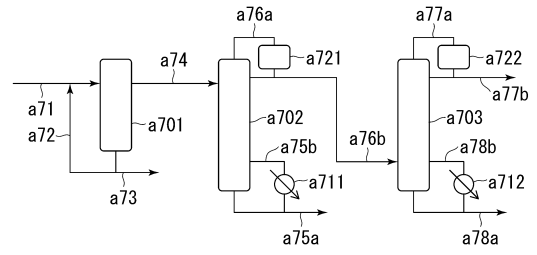
40

50

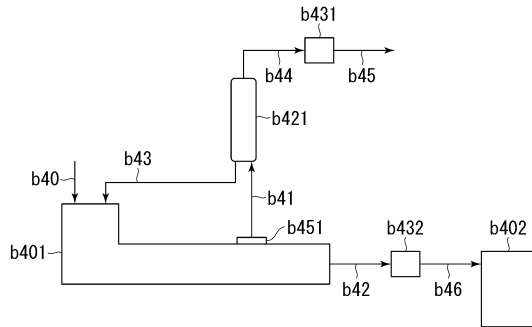
【圖 29】



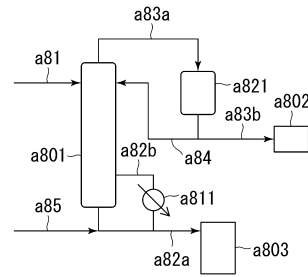
【図 30】



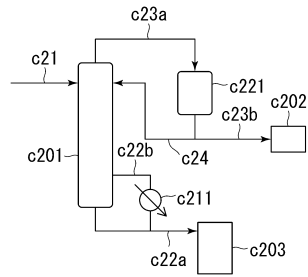
【図 3 1】



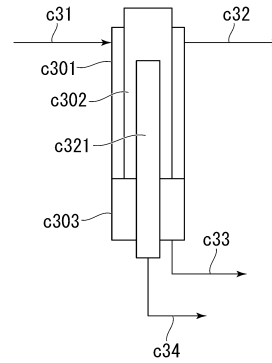
【図 3 2】



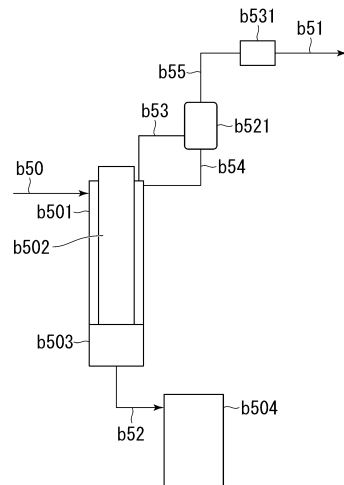
【図 3 3】



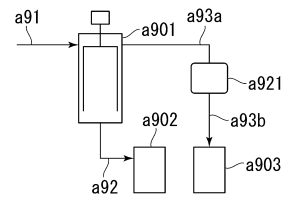
【図 3 4】



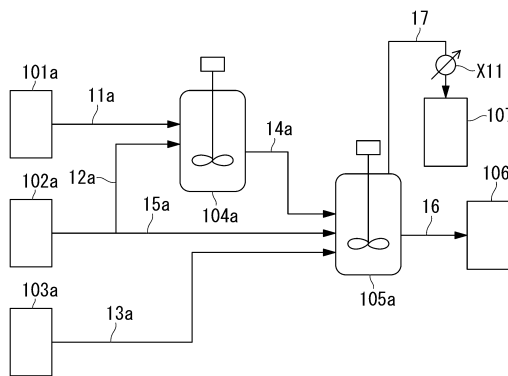
【図 3 5】



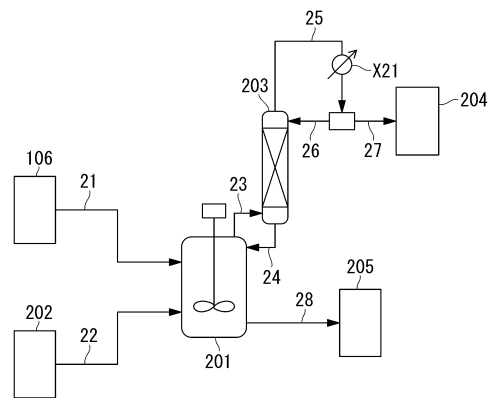
【図 3 6】



【図 3 7】



【図 3 8】



10

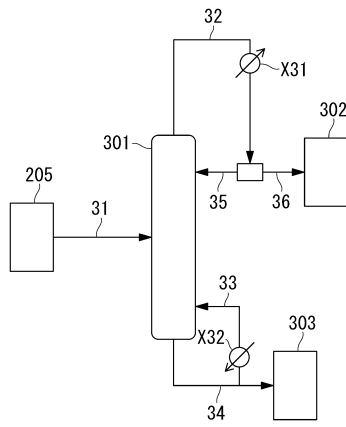
20

30

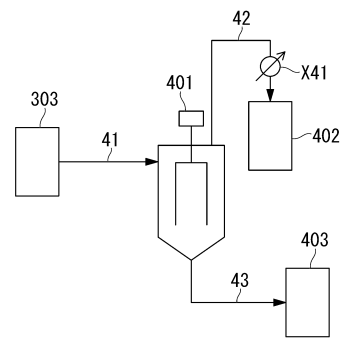
40

50

【図 39】



【図 40】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
C 0 7 C 271/26 (2006.01) C 0 7 C 271/26
C 0 7 C 263/18 (2006.01) C 0 7 C 263/18
C 0 7 C 271/28 (2006.01) C 0 7 C 271/28
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0
- (32)優先日 令和3年11月8日(2021.11.8)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願2021-199645(P2021-199645)
(32)優先日 令和3年12月8日(2021.12.8)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
(72)発明者 中岡 弘一
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
(72)発明者 櫻井 雄介
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
(72)発明者 永本 翠
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
審査官 前田 憲彦
(56)参考文献 国際公開第2018/212208 (WO, A1)
国際公開第2018/212206 (WO, A1)
国際公開第2014/157636 (WO, A1)
国際公開第2012/046734 (WO, A1)
国際公開第2011/021257 (WO, A1)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 0 7 C 2 6 3 /
C 0 7 C 2 6 5 /
C 0 7 C 2 7 1 /
C 0 7 C 2 6 9 /
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)