



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I552982 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 11 日

(21) 申請案號：103111405 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 27 日

(51) Int. Cl. : C07C269/04 (2006.01) C07C269/08 (2006.01)  
 C07C263/04 (2006.01) C07C263/18 (2006.01)  
 C07C265/00 (2006.01) C01C1/02 (2006.01)

(30) 優先權：2013/03/29 日本 2013-072440  
 2013/03/29 日本 2013-072441

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

(72) 發明人：篠畑雅亮 SHINOHATA, MASAOKI (JP)；竹內功次 TAKEUCHI, KOUJI (JP)；藤  
 本直起 FUJIMOTO, NAOKI (JP)；三宅信壽 MIYAKE, NOBUHISA (JP)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：  
 TW 201107278A

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：22 共 352 頁

## (54) 名稱

異氰酸酯的製造方法

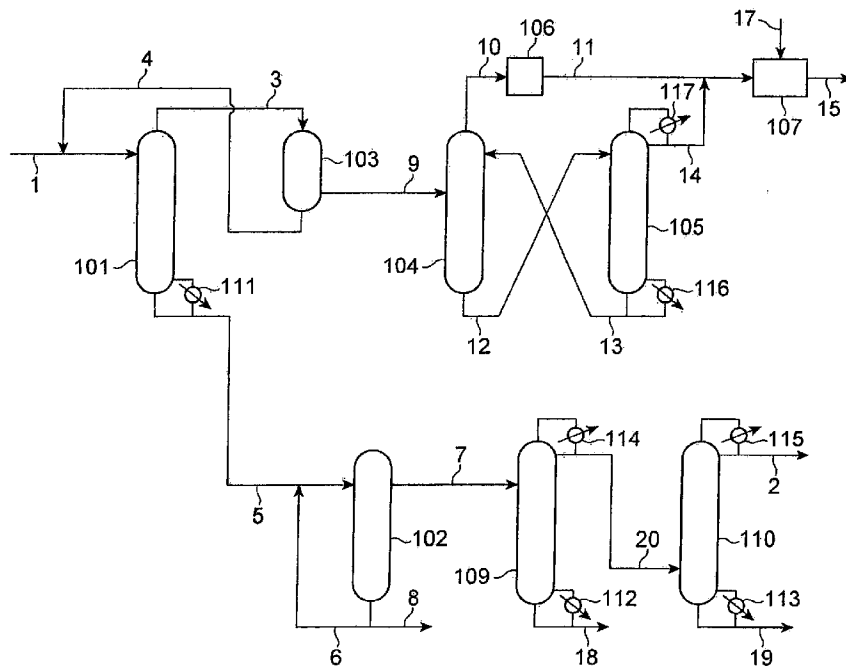
PREPARATION PROCESS OF ISOCYANATE

## (57) 摘要

本發明之異氰酸酯的製造方法，係具備下列製程：胺甲酸酯化製程：係由有機第 1 胺、尿素、及有機羥化合物藉胺甲酸酯化反應生成 N-取代胺甲酸酯，而回收含有尿素及/或具有源自尿素之羰基的化合物、有機羥化合物、及氮的第 1 氣相成分；冷凝製程：係將第 1 氣相成分以冷凝器冷凝；異氰酸酯製造製程：係使 N-取代胺甲酸酯熱分解而製造異氰酸酯；氮吸收製程：係使從冷凝器回收做為氣相成分且以氮為主成分的第 2 氣相成分被吸收水吸收而生成氣體吸收水；氮釋放製程：係將氣體吸收水加熱而由氣體吸收水分離氮。

The present invention provides a process for preparation of isocyanate, which comprises the following steps: a carbamic acid esterification process for producing N-substituted carbamate from primary amide, urea and organic hydroxyl compound via a carbamic acid esterification reaction, and recovering a first gas ingredient containing urea compound containing a carbonyl group derived from urea, organic hydroxyl compound, and amide; a condensing process for condensing the first gas ingredient using a condenser; an isocyanate producing process for thermal-dissociate N-substituted carbamate to produce isocyanate; an ammonia absorbing process for absorbing a second gas ingredient from the condenser as a gas ingredient and mainly consisting of ammonia, with absorbing water which is recovered to produced gas absorption water; and an ammonia release process for heating the gas absorption water so that the ammonia is separated from the gas absorption water.

指定代表圖：



第1圖

符號簡單說明：

- 1、2、3、4、
- 5 . . . 管路
- 6、7、8、9、
- 10 . . . 管路
- 11、12、13、
- 14 . . . 管路
- 15、17、18、
- 19 . . . 管路
- 20 . . . 管路
- 101 . . . 連續多板蒸餾塔
- 102 . . . 熱分解裝置
- 103 . . . 冷凝器
- 104 . . . 氣體吸收塔
- 105 . . . 釋放塔
- 106 . . . 真空裝置
- 107 . . . 尿素製造設備
- 109 . . . 分離塔
- 110 . . . 精製塔
- 111、112、113、
- 116 . . . 再沸器
- 114、115、
- 117 . . . 冷凝器

公告本
-----

## 發明摘要

※申請案號：103111405

※申請日：103.3.27

※IPC分類：

C07C269/04(2006.01)
C07C269/08(2006.01)
C07C263/04(2006.01)
C07C263/18(2006.01)
C07C265/00(2006.01)
C01C1/02(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

異氰酸酯的製造方法

PREPARATION PROCESS OF ISOCYANATE

【中文】

本發明之異氰酸酯的製造方法，係具備下列製程：

胺甲酸酯化製程：係由有機第 1 胺、尿素、及有機羥化合物藉胺甲酸酯化反應生成 N-取代胺甲酸酯，而回收含有尿素及/或具有源自尿素之羰基的化合物、有機羥化合物、及氨的第 1 氣相成分；冷凝製程：係將第 1 氣相成分以冷凝器冷凝；異氰酸酯製造製程：係使 N-取代胺甲酸酯熱分解而製造異氰酸酯；氨吸收製程：係使從冷凝器回收做為氣相成分且以氨為主成分的第 2 氣相成分被吸收水吸收而生成氣體吸收水；氨釋放製程：係將氣體吸收水加熱而由氣體吸收水分離氨。

## 【英文】

The present invention provides a process for preparation of isocyanate, which comprises the following steps: a carbamic acid esterification process for producing N-substituted carbamate from primary amide, urea and organic hydroxyl compound via a carbamic acid esterification reaction, and recovering a first gas ingredient containing urea compound containing a carbonyl group derived from urea, organic hydroxyl compound, and amide; a condensing process for condensing the first gas ingredient using a condenser; an isocyanate producing process for thermal-dissociate N-substituted carbamate to produce isocyanate; an ammonia absorbing process for absorbing a second gas ingredient from the condenser as a gas ingredient and mainly consisting of ammonia, with absorbing water which is recovered to produce gas absorption water; and an ammonia release process for heating the gas absorption water so that the ammonia is separated from the gas absorption water.

## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1、2、3、4、5	管路
6、7、8、9、10	管路
11、12、13、14	管路
15、17、18、19	管路
20	管路
101	連續多板蒸餾塔
102	熱分解裝置
103	冷凝器
104	氣體吸收塔
105	釋放塔
106	真空裝置
107	尿素製造設備
109	分離塔
110	精製塔
111、112、113、116	再沸器
114、115、117	冷凝器

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

異氰酸酯的製造方法

PREPARATION PROCESS OF ISOCYANATE

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於異氰酸酯的製造方法。

## 【先前技術】

【0002】 異氰酸酯在工業上被廣泛使用來作為聚胺甲酸酯、聚脲等的原料。以往，異氰酸酯係在工業上由胺及光氣的反應(光氣法)製造。但，光氣的毒性強，其操作繁瑣，並且因會副生成大量的鹽酸而必須考量到裝置的腐蝕等，有種種的問題。因此，有待開發代替該法的異氰酸酯之工業上的製造方法。

【0003】 就不使用光氣的異氰酸酯之製造方法而言，例如，已知有使胺、尿素及/或 N-無取代胺甲酸酯、及醇反應(胺甲酸酯化反應)所得的胺甲酸酯進行熱分解以製造異氰酸酯的方法(尿素法)。由該方法製造異氰酸酯時，已知會副生成氣體成分的氨，及在回收異氰酸酯後會生成高沸點成分，其回收/處理方法正被研究。

【0004】 在尿素法的胺甲酸酯化反應中，會副生成氨。氨係成為硝酸等基礎化學品及硫酸銨等的氮肥的原料，故在工業上為極重要的物質。氨係以液態氨、氨水的方式被利用。

**【0005】** 就在胺甲酸酯的製造中回收副生成的氨的方法而言，例如，將含有有機物、二氧化碳及氨的廢氣以鹼液(例如，苛性鈉溶液)清洗而除去有機物等，並餾出氨為最高生成物的方法之提案(例如，參照下述專利文獻 1)。又，在專利文獻 2 中，已揭示一種將副生成的氨所含的醇以少量的水清洗而再利用的方法。

**【0006】** 另一方面，關於回收異氰酸酯後的高沸點成分，則在例如專利文獻 3 中，已揭示一種在特定的溫度、壓力條件下由含有二異氰酸酯的有機殘留物分離異氰酸酯，並將殘留物藉強制性搬運而搬出的方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻 1]

**【0007】**

[專利文獻 1]日本國特開平 6-115928 號公報

[專利文獻 2]國際公開第 2011/158598 號

[專利文獻 3]國際公開第 2007/036479 號

**【發明內容】**

[發明要解決的課題]

**【0008】** 就回收副生成氨的方法而言，在上述專利文獻 1 所揭示的方法中，能回收氨的另一方面，必須要繼續地供給鹼液(例如，苛性鈉溶液)，在成本面上有不利的情况。又，腐蝕性高的鹼液之利用對裝置的負荷大，在設備維護方面不利。

**【0009】** 在這一點，專利文獻 2 所揭示的方法係可謂

在使用少量的水之點上為有利者。但，在副生成之氨中，若含有對少量的水不太溶解的成分，難謂提高氨的純度的效果很充分。又，依據所含有的化合物，有時不僅不溶解於水，還會因與水接觸被冷卻而固化，而在系統內產生附著或閉塞。再者，胺甲酸酯化反應在減壓下進行時，從維持胺甲酸酯化反應中的壓力之必要性來者，必須要將在低壓下體積膨脹的副生成氨，使用幫浦等而供給至進行與水接觸的製程，或將與水接觸後的氨以幫浦等排氣。因此，也會有幫浦等設備變龐大之問題。

【0010】 本發明的第 1 目的係在於提供一種具備可以將在胺甲酸酯化反應中生成的氨以高效率且高純度回收氨的回收製程之異氰酸酯的製造方法。

【0011】 另一方面，關於異氰酸酯回收後的高沸點成分的回收，在專利文獻 3 的方法中，將含有二異氰酸酯之有機殘留物搬送到分離二異氰酸酯的裝置時，常有該含有二異氰酸酯的有機殘留物為高黏度之情形，其搬運本身常有困難。

【0012】 本發明的第 2 目的係在於提供一種在回收異氰酸酯後的高沸成分之回收中，可使異氰酸酯的回收後之混和物的搬送及有效成分的回收容易化之方法。

[解決課題的手段]

【0013】 本發明人等對上述問題精心研究的結果，首先對於第 1 目的，係想到了將在胺甲酸酯化製程所得的含氨的氣相成分，通過在進行該製程的反應器所具備的冷

凝器而回收，並使所回收的氣相成分被吸收水吸收而生成氣體吸收水，進一步加熱該氣體吸收水而得到氨的方法。又，對於第 2 目的，係想到了將胺甲酸酯賦予熱分解反應，並將對所生成的異氰酸酯進行分離所得的含有不能再生的副反應物的殘留液予以加熱，而回收該殘留液所含的有機羥化合物、及/或源自有機羥化合物前驅物的有機羥化合物的方法。本發明人等發現，藉由這些方法可解決上述課題，而完成本發明。

【0014】 亦即，本發明如下。

首先，本發明的第 1 個態樣係，提供：

[1] 一種異氰酸酯的製造方法，係以有機第 1 胺、尿素及有機羥化合物作為原料的異氰酸酯的製造方法，並具備：

製程(1)，係由前述有機第 1 胺、前述尿素、及前述有機羥化合物藉胺甲酸酯化反應生成 N-取代胺甲酸酯，回收含有前述尿素及/或具有源自前述尿素的羰基之化合物、前述有機羥化合物及氨的第 1 氣相成分之胺甲酸酯化製程；

製程(2)，係將前述第 1 氣相成分藉由冷凝器冷凝的冷凝製程；

製程(3)，係將前述 N-取代胺甲酸酯加以熱分解而製造異氰酸酯的異氰酸酯製造製程；

製程(4)，係從前述冷凝器回收做為氣相成分之以氨為主成分的第 2 氣相成分被吸收水吸收而生成氣體吸收水的氨吸收製程；

製程(5)，係將前述氣體吸收水加熱而由前述氣體吸收水分離前述氨的氨釋放製程。

[2] 如在[1]所述的方法，其中，使用在前述氨釋放製程中分離前述氨後所得的液相成分，作為前述氨吸收製程中的前述吸收水。

[3] 如在[1]或[2]所述的方法，其中，前述第2氣相成分係含有尿素及/或異氰酸及有機羥化合物，

前述氣體吸收水係含有氨、尿素及/或異氰酸及有機羥化合物。

[4] 如在[3]所述的方法，其中，在前述氨釋放製程中分離前述氨後所得的液相成分含有有機羥化合物及水相，並且前述有機羥化合物及前述水相係相分離，

[5] 如在[3]或[4]所述的方法，進一步係含有有機羥化合物分離製程，該製程係將在其前述氨釋放製程中分離前述氨後所得的液相成分所含的有機羥化合物及水予以分離。

[6] 如在[5]所述的方法，係進一步含有將在前述有機羥化合物分離製程中所得的水溶液的一部分以水取代的液相排除(blow down)製程。

[7] 如在[1]至[6]任一項所述的方法，係進一步使在前述氨釋放製程所得的氨燃燒而進行熱回收，利用該回收熱作為前述胺甲酸酯化製程及/或前述異氰酸酯製造製程的熱源。

[8] 如在[1]至[6]任一項所述的方法，係進一步使在前

述氨釋放製程所得的氨成爲液態氨而予以回收，

[9] 一種異氰酸酯的製造方法，係以有機第 1 胺、尿素、有機羥化合物作爲原料的異氰酸酯的製造方法，該方法具備：

製程(1)，係由前述有機第 1 胺、前述尿素、及前述有機羥化合物藉由胺甲酸酯化反應生成 N-取代胺甲酸酯，將含有前述尿素及/或源自前述尿素的羰基的化合物、前述有機羥化合物、及氨的第 1 氣相成分加以回收的胺甲酸酯化製程；

製程(2)，係將前述第 1 氣相成分藉冷凝器冷凝的冷凝製程；

製程(3)，係將前述 N-取代胺甲酸酯予以熱分解而製造異氰酸酯的異氰酸酯製造製程；及

製程(4)，係將由前述冷凝器抽出之以氨作爲主成分的第 2 氣相成分被硫酸水吸收而生成硫酸銨的氨吸收製程。

【0015】 又，本發明的第 2 態樣係，提供：

[10] 一種異氰酸酯的製造方法，係以有機第 1 胺、尿素及有機羥化合物作爲原料的異氰酸酯的製造方法，該方法具備：

製程(1)，係由前述有機第 1 胺、前述尿素及前述有機羥化合物藉由胺甲酸酯化反應生成 N-取代胺甲酸酯，將含有前述尿素及/或源自前述尿素的羰基之化合物、前述有機羥化合物及氨的第 1 氣相成分予以回收的胺甲酸酯化製程；

製程(2)，係將前述第 1 氣相成分藉由冷凝器冷凝的冷凝製程；

製程(3)，係將前述 N-取代胺甲酸酯予以熱分解而製造異氰酸酯的異氰酸酯製造製程；

製程(6)，係將在前述異氰酸酯製造製程所得的將含有異氰酸酯及有機羥化合物的低沸點成分予以分離後的第 1 殘留液的一部分或全部、尿素及有機羥化合物反應的再生製程；

製程(7)，係在前述再生製程中的反應液賦予熱分解反應，將含有所生成的異氰酸酯及不能再生的副反應物的第 2 殘留液予以分離的分離製程；及

製程(8)，係將加熱第 1 殘留液及/或第 2 殘留液而回收含有有機羥化合物的低沸點成分，將前述低沸點成分再循環於製程(1)、(3)、(6)中的至少 1 個製程，將含有不能再生的副反應物之高沸點成分排除於系統外的排除製程。

[11] 如在[10]所述的方法，其中，係使用

(a) 具備強制性搬運裝置的槳葉式乾燥機 (paddle dryer)，

(b) 具備脫氣體功能的押出機，及，

(c) 具備強制性搬運裝置的垂直薄膜蒸發器

所成的群中選出的至少一種裝置，進行在前述排除製程中之第 1 殘留液及/或第 2 殘留液的加熱。

[12] 如在[11]所述的方法，其中，使用：

(a) 具備強制性搬運裝置的槳葉式乾燥機，或，

(c)具備強制搬運裝置的垂直薄膜蒸發器

中的任一種裝置進行前述排除製程中的第 1 殘留液及/或第 2 殘留液的加熱。

[13] 如在[10]所述的方法，其中，第 1 殘留液及/或第 2 殘留液的黏度為  $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$  以下。

[發明的效果]

【0016】 若依使用本發明，可在異氰酸酯的製造時以高純度且高效率回收從胺甲酸酯化製程所副生成的氨。又，在回收異氰酸酯回收後的高沸點成分之回收時，回收異氰酸酯後的混合物之搬送及有效成分之回收變得容易。

【圖式簡單說明】

【0017】

第 1 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 2 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 3 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 4 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 5 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 6 圖係本實施形態的異氰酸酯的製造方法所用的裝置的簡圖。

第 7 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 8 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 9 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 10 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 11 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 12 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 13 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 14 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 15 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 16 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 17 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 18 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 19 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 20 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 21 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

第 22 圖係本實施形態的異氰酸酯之製造方法所用的裝置的簡圖。

### ● 【實施形態】

【0018】 以下，詳細說明實施本發明的形態(以下，簡稱為「本實施的形態」)。又，本發明不受以下的實施形態所限定，在該要旨的範圍內可進行各種變形而實施。

【0019】 <<本實施形態所用的化合物>>

首先，說明有關本實施形態所用的化合物。

【0020】 <有機第 1 胺>

● 本實施形態中的有機第 1 胺係指以 IUPAC(The International Union of Pure and Applied Chemistry)所規定的命名法(IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry)記載的規則 C-8 所規定的“第 1 胺”(單第 1 胺及聚第 1 胺基)。這種有機胺係以下述式(1)表示。所謂該規則係根據 Recommendations on Organic & Biochemical Nomenclature。以下，在指本申請案中的 IUPAC 規則及其以後所示的 IUPAC 所規定的命名規則(特別係除了引用在其他年度的 IUPAC 勸告等時)時，係引用以

Recommendations 1979 為基礎，1980 年在“化學之領域”的特刊所刊行的有機化學及生物化學的全部規則及包含翻譯成日本語的字譯規則之版本為依據，加上其後全部的改訂/勸告的「有機化學·生化學命名法」(日本國 南江堂出版 1992 年發行的改訂第 2 版)。“有機”係指該書所說明的命名法的對象之化合物群全部。該對象係亦可以在 1993 年所出的勸告所述的對象。但，上述的該命名法的對象之“有機”化合物中也包含有機金屬化合物及金屬錯合物。

● 在本實施的形態中，“有機”及/或“有機基”及/或“取代基”等，又在以下說明在本實施形態所使用的化合物，但如沒有特別註明時，該等化合物係不含金屬原子及/或半金屬的原子所構成。更佳係在本實施形態中使用由 H(氫原子)、C(碳原子)、N(氮原子)、O(氧原子)、S(硫原子)、Cl(氯原子)、Br(溴原子)、I(碘原子)選出的原子所構成的“有機化合物”、“有機基”、“取代基”。

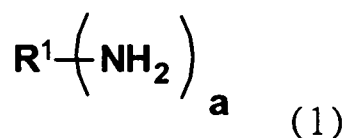
● 【0021】 又，在以下的說明中，常用“脂肪族”及“芳香族”等語。依據上述的 IUPAC 的規則，有機化合物可分類為脂肪族化合物及芳香族化合物。脂肪族化合物係順應 1995 年的 IUPAC 勸告的脂肪族化合物的基礎之定義。該勸告中將脂肪族化合物的定義為“Acyclic or cyclic, saturated or unsaturated carbon compounds, excluding aromatic compounds”。本實施形態說明所使用之脂肪族化合物係指包含飽和及不飽和、鏈狀及環狀的任一種，由上述的 H(氫原子)；C(碳原子)；N(氮原子)；O(氧原子)；S(硫

原子)；Si(矽原子)；由 Cl(氯原子)、Br(溴原子)、及 I(碘原子)選出的鹵原子；選出的原子所構成的“有機化合物”“有機基”“取代基”。

【0022】 又，芳烷基等的芳香族基與脂肪族基鍵結之情形，常常表記為“被芳香族基取代的脂肪族基”或“芳香族基鍵結的脂肪族基所成的基”。此係因為根據本實施形態中的反應性者之故，亦即因為如芳烷基的基之關於反應的性質係，不像芳香族性而是極類似脂肪族的反應性之故。又，常將包含芳烷基、烷基等的非芳香族反應性基，表記為“可被芳香族取代的脂肪族基”“被芳香族取代的脂肪族基”、“芳香族基鍵結的脂肪族基”等。

【0023】 又，在說明本說明書使用的化合物之通式時，係使用順應上述的 IUPAC 所規定的命名法規則的定義，但在具體的基之名稱、例示的化合物名稱係常常使用慣用名。又，本說明書中常常記載原子的數、取代基的數、個數，但該等全部表示整數。

【0024】



(式中、

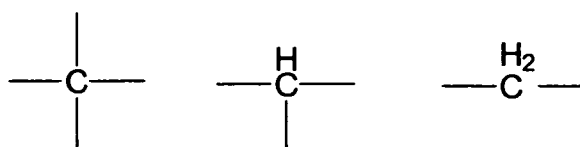
$R^1$  表示碳數 1 至 85 的有機基，且  $a$  個的胺基被取代的有機基，

$a$  係 1 至 10 的整數。)

【0025】 在上述式(1)中， $R^1$  表示脂肪族基、芳香族

基、及由脂肪族及芳香族基鍵結而成的基，且表示非環狀烴基、環狀烴基(例如單環狀烴基、縮合多環狀烴基、交聯環狀烴基、螺烴基、環集合烴基、有分支鏈的環狀烴基、雜環基、雜環狀螺基、雜交聯環基、雜環基)所成的基、前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的基鍵結 1 種以上而成的基、及前述基經由與特定的非金屬原子(碳、氧、氮氣、硫、矽)之共鍵而鍵結的基。又，與上述特定的非金屬原子(碳、氧、氮氣、硫、矽)的共鍵鍵結係例如下述式(2)至(10)表示的基與上述的基以共鍵鍵結的狀態。

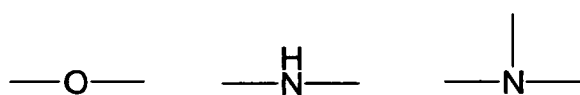
【0026】



(2)

(3)

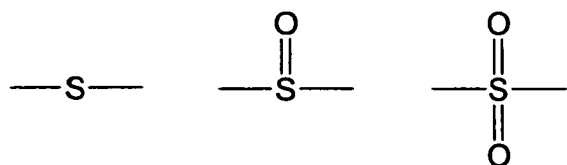
(4)



(5)

(6)

(7)



(8)

(9)

(10)

【0027】 這種 R<sup>1</sup> 基中，在本實施形態較佳可使用的 R<sup>1</sup> 基係如考量產生副反應的不容易度，由脂肪族基、芳香族基、及脂肪族與芳香族基鍵結而成的基所選出的非環狀烴基、環狀烴基(單環狀烴基、縮合多環狀烴基、交聯環狀烴基、螺烴基、環集合烴基、有分支鏈的環狀烴基)所成的

群中選出的基，及由該群選出的至少 1 種的基鍵結而成的基(互相取代的基)，且為碳數 1 至 85 的基。考量流動性等，較佳係碳數 1 至 70 的基。更佳係碳數 1 至 13 的基。

【0028】 以該  $R^1$  基所構成的有機第 1 胺的較佳的例而言，

1)  $R^1$  基係以含有亦可被脂肪族及/或芳香族取代的芳香族環 1 種以上的碳數 6 至 85 的基，且  $NH_2$  基取代  $R^1$  基中的芳香族基， $a$  為 1 之亦可被脂肪族及/或芳香族取代的芳香族有機單第 1 胺；

2)  $R^1$  基係含有亦可被脂肪族及/或芳香族取代的芳香族環 1 以上的碳數 6 至 85 的基，且  $NH_2$  基取代  $R^1$  基中的芳香族基， $a$  為 2 以上的芳香族有機聚第 1 胺，

3)  $R^1$  基係碳數 1 至 85 之亦可被芳香族取代的脂肪族基，且  $a$  為 2 或 3 的脂肪族有機聚第 1 胺。

【0029】 在上述中， $NH_2$  基鍵結的原子(較佳係碳原子)係包含在芳香族環中者表記為芳香族有機胺，鍵結在並非芳香族環的原子(主要係碳)時表記為脂肪族有機胺。該更佳的脂肪族基係碳數 6 至 70，且為鏈狀烴基、環狀烴基、及由前述鏈狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種之基鍵結的基(例如，意指被鏈狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取代的鏈狀烴基等)。

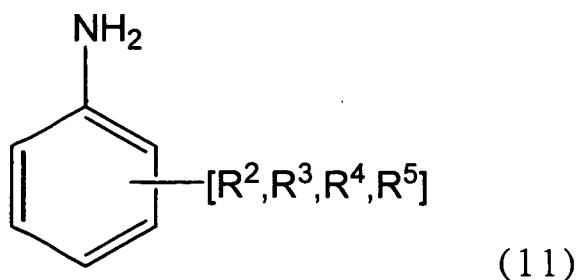
【0030】 以下表示較佳的有機第 1 胺的具體例。

【0031】 1) 芳香族有機單第 1 胺

較佳的芳香族有機單第 1 胺係  $R^1$  基含有 1 種以上的亦

可被脂肪族及/或芳香族取代的芳香族環之碳數 6 至 85 的基、且  $\text{NH}_2$  基取代  $\text{R}^1$  基中的芳香族基， $a$  為 1 之亦可被脂肪族及/或芳香族取代的芳香族有機單第 1 胺。更佳係  $\text{R}^1$  基為碳數 6 至 70 的基、且  $a$  為 1 的芳香族有機單第 1 胺。考量流動性等較佳係  $\text{R}^1$  基為含有 1 種以上的“被  $\text{NH}_2$  基取代的”芳香族環之碳數 6 至 13 的基，且  $a$  為 1 的芳香族有機單胺，為以下述式(11)表示的芳香族有機單第 1 胺。

【0032】



【0033】 以式(11)表示的芳香族有機單第 1 胺的  $\text{NH}_2$  基的鄰位及/或對位的至少 1 處係無取代， $\text{R}^2$  至  $\text{R}^5$  基表示分別在保持環的芳香族性之任意的位置上取代的基， $\text{R}^2$  至  $\text{R}^5$  基係亦可分別單獨地表示取代芳香環， $\text{R}^2$  至  $\text{R}^5$  基彼此間鍵結而與芳香環一起形成環也可以，由氫原子、或烷基、環烷基、芳香基及該等的基所成的群中選出的基被飽和烴鍵結及/或醚鍵結鍵結之基所構成的基選出的基， $\text{R}^2$  至  $\text{R}^5$  基的碳數係 0 至 7 的範圍之整數個，構成以式(11)表示的芳香族有機單第 1 胺的合計碳數係由 6 至 13 所構成。

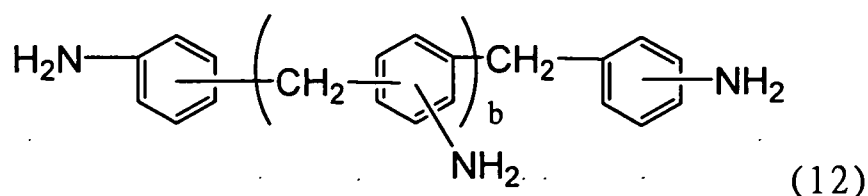
【0034】 如此之以式(11)所示的芳香族有機單第 1 胺的較佳之例，係  $\text{R}^2$  至  $\text{R}^5$  基由氫原子、或甲基、乙基等的烷基選出的基，就如此之芳香族有機單第 1 胺的例而言，

可列舉苯胺、甲苯胺(各異構物)、二甲基苯胺(各異構物)、二乙基苯胺(各異構物)、二丙基苯胺(各異構物)、萘胺(各異構物)、甲基萘胺(aminomethyl naphthalene)(各異構物)、二甲基萘胺(各異構物)、三甲基萘胺(各異構物)等。其中尤以苯胺更宜被使用。

#### 【0035】 2) 芳香族有機聚第 1 胺

較佳的芳香族有機聚第 1 胺係  $R^1$  基為含有 1 以上的亦可被脂肪族及/或芳香族取代的芳香族環的碳數 6 至 85 的基，且  $NH_2$  基取代  $R^1$  基中的芳香族基， $a$  係 2 以上的芳香族有機聚第 1 胺。更佳係  $R^1$  基為碳數 6 至 70 的基，而  $a$  為 2 以上的芳香族有機聚胺。考量流動性等時更佳係  $R^1$  基係含有被 1 種以上的“ $NH_2$  基取代的”芳香族環，該芳香族環進一步亦可被烷基、芳香基、芳烷基取代的碳數 6 至 13 的基，且  $a$  為 2 以上的芳香族有機聚胺。就這種例而言，可列舉二胺基苯(各異構物)、二胺基甲苯(各異構物)、亞甲基二苯胺(各異構物)、二胺基均三甲基苯(各異構物)、二胺基聯苯(各異構物)、二胺基聯苳(各異構物)、雙(胺苯基)丙烷(各異構物)、雙(胺苯基)醚(各異構物)、雙(胺苯氧基乙烷)(各異構物)、二胺基二甲苯(各異構物)、二胺基苯甲基醚(各異構物)、二胺基苯乙基醚(各異構物)、二胺基萘(各異構物)、二胺基-甲基苯(各異構物)、二胺基-甲基吡啶(各異構物)、二胺基-甲基萘(各異構物)、以下述式(12)表示的聚亞甲基聚苯基聚胺。

#### 【0036】



(式中，

b 係 0 至 6 的整數。)

### 【0037】 3) 脂肪族有機聚第 1 胺

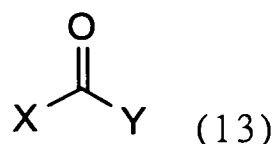
較佳的脂肪族有機聚第 1 胺係以式(1)表示的有機胺的 R<sup>1</sup> 基亦可被碳數 1 至 85 的範圍之整數且亦可被芳香族取代的脂肪族基，而 a 係 2 或 3 的脂肪族有機聚第 1 胺。更佳的脂肪族有機聚第 1 胺係該脂肪族基係由鏈狀烴基、環狀烴基、及前述鏈狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種基鍵結的基(例如，指被鏈狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取代的鏈狀烴基等)的脂肪族有機第 1 胺。更佳係 R<sup>1</sup> 基為脂肪族基、且碳數 1 至 70 的非環狀烴基、環狀烴基、及前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種的基鍵結的基(例如，指被非環狀烴基取代的環狀烴基、被狀烴基取代的非環狀烴基等)，而 a 係 2 或 3 的脂肪族有機聚第 1 胺。考量在工業上大量製造時的流動性等，最佳係 R<sup>1</sup> 基係由碳原子及氫原子所構成的碳數 6 至 13 的非環狀烴基、環狀烴基、及前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種的基鍵結的基(例如，指被非環狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取代的非環狀烴基等)的脂肪族有機聚第 1 胺。即，R<sup>1</sup> 基係直鏈及/或分支鏈狀的烷基、環烷基、及該烷基及該環烷基所構成的基時。就該等的例而言，可列舉乙二胺、

二胺基丙烷(各異構物)、二胺基丁烷(各異構物)、二胺基戊烷(各異構物)、二胺基己烷(各異構物)、二胺基癸烷(各異構物)等的脂肪族二第 1 胺類；三胺基己烷(各異構物)、三胺基壬烷(各異構物)、三胺基癸烷(各異構物)等的脂肪族三胺類；二胺基環丁烷(各異構物)、二胺基環己烷(各異構物)、3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己胺(順式及/或反式體)、亞甲基雙(環己胺基)(各異構物)等被取代的環狀脂肪族聚胺類。

● **【0038】** < 碳酸衍生物 >

本實施形態中的碳酸衍生物就係指以下述式(13)表示的化合物。碳酸衍生物係在製造胺甲酸酯時亦可使用的化合物。其中，尿素、N-無取代胺甲酸酯係與有機第 1 胺、有機羥化合物一起被使用來作為用以製造胺甲酸酯的原料之成分。

● **【0039】**



(式中、

X、Y 係分別單獨地表示碳數 1 至 20 的有機基或於碳數 0 至 20 具有胺基的基。)

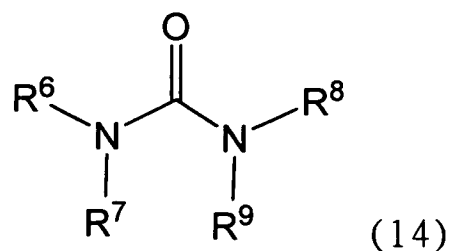
**【0040】** 就以上述式(13)表示的化合物而言，可列舉尿素化合物、N-無取代胺甲酸酯、碳酸酯。

**【0041】** (尿素化合物)

尿素化合物係於分子中至少有 1 個尿素鍵結的化合

物。較佳係具有 1 個尿素鍵結的化合物，且以下述式(14)表示。

【0042】



(式中、

R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及 R<sup>9</sup>係分別單獨地表示碳數 1 至 20 的脂肪族基、碳數 7 至 20 之被芳香族化合物取代的脂肪族基、碳數 6 至 20 的芳香族基、或氫原子，

構成 R<sup>6</sup>及 R<sup>7</sup>的碳原子之數的合計係 0 至 20 的整數，

構成 R<sup>8</sup>及 R<sup>9</sup>的碳原子之數的合計係 0 至 20 的整數。)

【0043】 就 R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及 R<sup>9</sup>而言，可舉例示氫原子、甲基、乙基、丙基(各異構物)、丁基(各異構物)、戊基(各異構物)、己基(各異構物)、庚基(各異構物)、辛基(各異構物)、壬基(各異構物)、癸基(各異構物)、十一基(各異構物)、十二基(各異構物)、十三基(各異構物)、十四基(各異構物)、十五基(各異構物)、十六基(各異構物)、十七基(各異構物)、十八基(各異構物)、十九基(各異構物)的烷基；

苯基、甲苯基(各異構物)、乙基苯基(各異構物)、丙基苯基(各異構物)、丁基苯基(各異構物)、戊基苯基(各異構物)、己基苯基(各異構物)、庚基苯基(各異構物)、辛基苯基(各異構物)、壬基苯基(各異構物)、癸基苯基(各異構物)、聯

苯基(各異構物)、二甲基苯基(各異構物)、二乙基苯基(各異構物)、二丙基苯基(各異構物)、二丁基苯基(各異構物)、二戊基苯基(各異構物)、二己基苯基(各異構物)、二庚基苯基(各異構物)、聯三苯基(各異構物)、三甲基苯基(各異構物)、三乙基苯基(各異構物)、三丙基苯基(各異構物)、三丁基苯基(各異構物)等之構成該基的碳原子之數為 6 至 20 的芳香基；

苯甲基、苯乙基(各異構物)、苯丙基(各異構物)、苯丁基(各異構物)、苯戊基(各異構物)、苯己基(各異構物)、苯庚基(各異構物)、苯辛基(各異構物)、苯壬基(各異構物)等之構成該基的碳原子的數為 7 至 20 的芳烷基等。

【0044】 具體而言，可列舉尿素、甲脲、乙脲、丙脲(各異構物)、丁脲(各異構物)、戊脲(各異構物)、己脲(各異構物)、庚脲(各異構物)、辛脲(各異構物)、壬脲(各異構物)、癸脲(各異構物)、十一脲(各異構物)、十二脲(各異構物)、十三脲(各異構物)、十四脲(各異構物)、十五脲(各異構物)、十六脲(各異構物)、十七脲(各異構物)、十八脲(各異構物)、十九脲(各異構物)、苯脲、N-(甲苯基)脲(各異構物)、N-(乙苯基)脲(各異構物)、N-(丙苯基)脲(各異構物)、N-(丁苯基)脲(各異構物)、N-(戊苯基)脲(各異構物)、N-(己苯基)脲(各異構物)、N-(庚苯基)脲(各異構物)、N-(辛苯基)脲(各異構物)、N-(壬苯基)脲(各異構物)、N-(癸苯基)脲(各異構物)、N-聯苯脲(各異構物)、N-(二甲苯基)脲(各異構物)、N-(二乙苯基)脲(各異構物)、N-(二丙苯基)脲(各異構物)

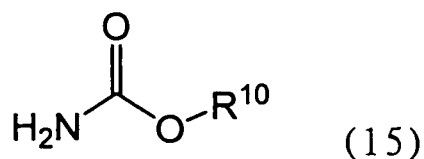
物)、N-(二丁苯基)脲(各異構物)、N-(二戊苯基)脲(各異構物)、N-(二己苯基)脲(各異構物)、N-(二庚苯基)脲(各異構物)、N-聯三苯脲(各異構物)、N-(三甲苯基)脲(各異構物)、N-(三乙苯基)脲(各異構物)、N-(三丙苯基)脲(各異構物)、N-(三丁苯基)脲(各異構物)、N-(苯甲基)脲、N-(苯乙基)脲(各異構物)、N-(苯丙基)脲(各異構物)、N-(苯基丁基)脲(各異構物)、N-(苯基戊基)脲(各異構物)、N-(苯己基)脲(各異構物)、N-(苯庚基)脲(各異構物)、N-(苯辛基)脲(各異構物)、N-(苯壬基)脲(各異構物)、二甲脲(各異構物)、二乙脲(各異構物)、二丙脲(各異構物)、二丁脲(各異構物)、二戊脲(各異構物)、二己脲(各異構物)、二庚脲(各異構物)、二辛脲(各異構物)、二壬脲(各異構物)、二癸脲(各異構物)、二(十一基)脲(各異構物)、二(十二基)脲(各異構物)、二(十三基)脲(各異構物)、二(十四基)脲(各異構物)、二(十五基)脲(各異構物)、二(十六基)脲(各異構物)、二(十七基)脲(各異構物)、二(十八基)脲(各異構物)、二(十九基)(各異構物)、二苯脲、二(甲苯基)脲(各異構物)、二(乙苯基)脲(各異構物)、二(丙苯基)脲(各異構物)、二(丁苯基)脲(各異構物)、二(戊苯基)脲(各異構物)、二(己苯基)脲(各異構物)、二(庚苯基)脲(各異構物)、二(辛苯基)脲(各異構物)、二(壬苯基)脲(各異構物)、二(癸苯基)脲(各異構物)、二(聯苯)脲(各異構物)、二(二甲苯基)脲(各異構物)、二(二乙苯基)脲(各異構物)、二(二丙苯基)脲(各異構物)、二(二丁苯基)脲(各異構物)、二(二戊苯基)脲(各異構物)、二(二己苯基)

脲(各異構物)、二(二庚苯基)脲(各異構物)、二(聯三苯基)脲(各異構物)、二(三甲苯基)脲(各異構物)、二(三乙苯基)脲(各異構物)、二(三丙苯基)脲(各異構物)、二(三丁苯基)脲(各異構物)、二(苯甲基)脲、二(苯乙基)脲(各異構物)、二(苯丙基)脲(各異構物)、二(苯基丁基)脲(各異構物)、二(苯基戊基)脲(各異構物)、二(苯己基)脲(各異構物)、二(苯庚基)脲(各異構物)、二(苯辛基)脲(各異構物)、二(苯壬基)脲(各異構物)等。該等之中，在上述式(14)中， $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及 $R^9$ 係氫原子的尿素較宜使用。尿素中亦可含有縮二脲、縮三脲、三聚氰酸。但，一般而言縮二脲、縮三脲及三聚氰酸對溶劑的溶解性低。原料或反應液的移送時係以均勻溶液為佳，故該等的含有量盡可能低者為佳。又，尿素的融點為  $135^{\circ}\text{C}$ ，且在常溫下的操作時為固體，但其形狀並沒有特別的限定，例如，可使用粉體狀亦可使用顆粒狀。

【0045】 (N-無取代胺甲酸酯)

N-無取代胺甲酸酯係以下述式(15)表示的化合物叫宜被使用。

【0046】



(式中，

$R^{10}$  係表示碳數 1 至 20 的脂肪族基、碳數 7 至 20 的芳烷基、或碳數 6 至 20 的芳香族基。)

【0047】 就如此之  $R^{10}$  而言，可舉例示甲基、乙基、

丙基(各異構物)、丁基(各異構物)、戊基(各異構物)、己基(各異構物)、庚基(各異構物)、辛基(各異構物)、壬基(各異構物)、癸基(各異構物)、十一基(各異構物)、十二基(各異構物)、十三基(各異構物)、十四基(各異構物)、十五基(各異構物)、十六基(各異構物)、十七基(各異構物)、十八基(各異構物)、十九(各異構物)、二十基(各異構物)等，構成該基的碳原子的數為 1 至 20 的烷基；

苯基、甲苯基(各異構物)、乙苯基(各異構物)、丙苯基(各異構物)、丁苯基(各異構物)、戊苯基(各異構物)、己苯基(各異構物)、庚苯基(各異構物)、辛苯基(各異構物)、壬苯基(各異構物)、癸苯基(各異構物)、聯苯基(各異構物)、二甲苯基(各異構物)、二乙苯基(各異構物)、二丙苯基(各異構物)、二丁苯基(各異構物)、二戊苯基(各異構物)、二己苯基(各異構物)、二庚苯基(各異構物)、聯三苯基(各異構物)、三甲苯基(各異構物)、三乙苯基(各異構物)、三丙苯基(各異構物)、三丁苯基(各異構物)等的、構成該基的碳原子的數為 6 至 20 的芳香基；

苯甲基、苯乙基(各異構物)、苯丙基(各異構物)、苯丁基(各異構物)、苯戊基(各異構物)、苯己基(各異構物)、苯庚基(各異構物)、苯辛基(各異構物)、苯壬基(各異構物)等之構成該基的碳原子數為 7 至 20 的芳烷基等。

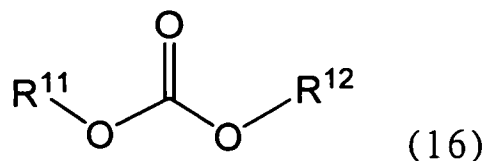
**【0048】** 具體而言，可列舉胺甲酸甲酯、胺甲酸乙酯、胺甲酸丙酯(各異構物)、胺甲酸丁酯(各異構物)、胺甲酸戊酯(各異構物)、胺甲酸己酯(各異構物)、胺甲酸庚酯(各

異構物)、胺甲酸辛酯(各異構物)、胺甲酸壬酯(各異構物)、  
胺甲酸癸酯(各異構物)、胺甲酸十一酯(各異構物)、胺甲酸  
十二酯(各異構物)、胺甲酸十三酯(各異構物)、胺甲酸十四  
酯(各異構物)、胺甲酸十五酯(各異構物)、胺甲酸十六酯(各  
異構物)、胺甲酸十七酯(各異構物)、胺甲酸十八酯(各異構  
物)、胺甲酸十九酯(各異構物)、胺甲酸苯酯、胺甲酸(甲苯  
酯)(各異構物)、胺甲酸(乙苯酯)(各異構物)、胺甲酸(丙苯  
酯)(各異構物)、胺甲酸(丁苯酯)(各異構物)、胺甲酸(戊苯  
酯)(各異構物)、胺甲酸(己苯酯)(各異構物)、胺甲酸(庚苯  
酯)(各異構物)、胺甲酸(辛苯酯)(各異構物)、胺甲酸(壬苯  
酯)(各異構物)、胺甲酸(癸苯酯)(各異構物)、胺甲酸(二苯  
酯)(各異構物)、胺甲酸(二甲苯酯)(各異構物)、胺甲酸(二  
乙苯酯)(各異構物)、胺甲酸(二丙苯酯)(各異構物)、胺甲酸  
(二丁苯酯)(各異構物)、胺甲酸(二戊苯酯)(各異構物)、胺  
甲酸(二己苯酯)(各異構物)、胺甲酸(二庚苯酯)(各異構  
物)、胺甲酸(聯三苯酯)(各異構物)、胺甲酸(三甲苯酯)(各  
異構物)、胺甲酸(三乙苯酯)(各異構物)、胺甲酸(三丙苯  
酯)(各異構物)、胺甲酸(三丁苯酯)(各異構物)、胺甲酸(苯  
甲酯)、胺甲酸(苯乙酯)(各異構物)、胺甲酸(苯丙酯)(各異  
構物)、胺甲酸(苯基丁酯)(各異構物)、胺甲酸(苯基戊酯)(各  
異構物)、胺甲酸(苯己酯)(各異構物)、胺甲酸(苯庚酯)(各  
異構物)、胺甲酸(苯辛酯)(各異構物)、胺甲酸(苯壬酯)(各  
異構物)等。

【0049】 (碳酸酯)

所謂碳酸酯係將碳酸  $\text{CO}(\text{OH})_2$  的 2 個氫原子中其 1 原子或 2 原子以脂肪族基或芳香族基取代的化合物。本實施形態中，以下述式(16)表示的化合物較宜被使用。

【0050】



(式中，

$\text{R}^{11}$  及  $\text{R}^{12}$  係分別單獨地表示碳數 1 至 20 的脂肪族基、碳數 7 至 20 的芳烷基、或碳數 6 至 20 的芳香族基。)

【0051】 就  $\text{R}^{11}$  及  $\text{R}^{12}$  而言，可列舉甲基、乙基、丙基(各異構物)、丁基(各異構物)、戊基(各異構物)、己基(各異構物)、庚基(各異構物)、辛基(各異構物)、壬基(各異構物)、癸基(各異構物)、十一基(各異構物)、十二基(各異構物)、十三基(各異構物)、十四基(各異構物)、十五基(各異構物)、十六基(各異構物)、十七基(各異構物)、十八基(各異構物)、十九(各異構物)、二十基(各異構物)的烷基；

苯基、甲苯基(各異構物)、乙苯基(各異構物)、丙苯基(各異構物)、丁苯基(各異構物)、戊苯基(各異構物)、己苯基(各異構物)、庚苯基(各異構物)、辛苯基(各異構物)、壬苯基(各異構物)、癸苯基(各異構物)、聯苯基(各異構物)、二甲苯基(各異構物)、二乙苯基(各異構物)、二丙苯基(各異構物)、二丁苯基(各異構物)、二戊苯基(各異構物)、二己苯基(各異構物)、二庚苯基(各異構物)、聯三苯基(各異構物)、三甲苯基(各異構物)、三乙苯基(各異構物)、三丙苯

基(各異構物)、三丁苯基(各異構物)等的芳香基；

苯甲基、苯乙基(各異構物)、苯丙基(各異構物)、苯丁基(各異構物)、苯戊基(各異構物)、苯己基(各異構物)、苯庚基(各異構物)、苯辛基(各異構物)、苯壬基(各異構物)等的芳烷基等。

【0052】 具體而言，可列舉碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯(各異構物)、碳酸二丁酯(各異構物)、碳酸二戊酯(各異構物)、碳酸二己酯(各異構物)、碳酸二庚酯(各異構物)、碳酸二辛酯(各異構物)、碳酸二壬酯(各異構物)、碳酸二癸酯(各異構物)、碳酸二(十一酯)(各異構物)、碳酸二(十二酯)(各異構物)、碳酸二(十三酯)(各異構物)、碳酸二(十四酯)(各異構物)、碳酸二(十五酯)(各異構物)、碳酸二(十六酯)(各異構物)、碳酸二(十七酯)(各異構物)、碳酸二(十八酯)(各異構物)、碳酸二(十九酯)(各異構物)、碳酸二苯酯、碳酸二(甲苯酯)(各異構物)、碳酸二(乙苯酯)(各異構物)、碳酸二(丙苯酯)(各異構物)、碳酸二(丁苯酯)(各異構物)、碳酸二(戊苯酯)(各異構物)、碳酸二(己苯酯)(各異構物)、碳酸二(庚苯酯)(各異構物)、碳酸二(辛苯酯)(各異構物)、碳酸二(壬苯酯)(各異構物)、碳酸二(癸苯酯)(各異構物)、碳酸二(二苯酯)(各異構物)、碳酸二(二甲苯酯)(各異構物)、碳酸二(二乙苯酯)(各異構物)、碳酸二(二丙苯酯)(各異構物)、碳酸二(二丁苯酯)(各異構物)、碳酸二(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸二(二己苯酯)(各異構物)、碳酸二(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸二(苯基苯酯)(各異構物)、碳

酸二(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸二(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸二(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸二(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸二(苯甲基)、碳酸二(苯乙酯)(各異構物)、碳酸二(苯丙酯)(各異構物)、碳酸二(苯基丁基)(各異構物)、碳酸二(苯基戊基)(各異構物)、碳酸二(苯己酯)(各異構物)、碳酸二(苯庚酯)(各異構物)、碳酸二(苯辛酯)(各異構物)、碳酸二(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(乙酯)、碳酸(甲酯)(丙酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(丁酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(戊酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(己酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(庚酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(辛酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(壬酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(癸酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(十一酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(十二酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(十三酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(十四酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(十五酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(十六酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(十七酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(十八酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(十九酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(苯酯)、碳酸(甲酯)(甲苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(乙苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(丙苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(丁苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(戊苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(己苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(庚苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(辛苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(壬苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(癸苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(二苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(二甲苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(二乙苯酯)(各異構

物)、碳酸(甲酯)(二丙苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(二丁苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(二己苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(苯基苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(苯甲酯)、碳酸(甲酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(苯基丁酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(苯基戊酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(苯辛酯)(各異構物)、碳酸(甲酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(丙酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(丁酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(戊酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(己酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(庚酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(辛酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(壬酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(癸酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(十一酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(十二酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(十三酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(十四酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(十五酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(十六酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(十七酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(十八酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(十九酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(苯酯)、碳酸(乙酯)(甲苯酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(乙苯酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(丙苯酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(丁苯酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(戊苯酯)(各異構物)、碳酸(乙

酯)(己苯酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(庚苯酯)(各異構物)、  
碳酸(乙酯)(辛苯酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(壬苯酯)(各異  
構物)、碳酸(乙酯)(癸苯酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(二苯  
酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(二甲苯酯)(各異構物)、碳酸(乙  
酯)(二乙苯酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(二丙苯酯)(各異構  
物)、碳酸(乙酯)(二丁苯酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(二戊  
苯酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(二己苯酯)(各異構物)、碳酸  
(乙酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(苯基苯酯)(各異  
構物)、碳酸(乙酯)(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(三  
乙苯酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳  
酸(乙酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(苯甲酯)、碳  
酸(乙酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(苯丙酯)(各異構  
物)、碳酸(乙酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(苯戊  
酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸(乙  
酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(乙酯)(苯辛酯)(各異構物)、  
碳酸(乙酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(丁酯)(各異構  
物)、碳酸(丙酯)(戊酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(己酯)(各異  
構物)、碳酸(丙酯)(庚酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(辛酯)(各  
異構物)、碳酸(丙酯)(壬酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(癸  
酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(十一酯)(各異構物)、碳酸(丙  
酯)(十二酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(十三酯)(各異構物)、  
碳酸(丙酯)(十四酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(十五酯)(各異  
構物)、碳酸(丙酯)(十六酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(十七  
酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(十八酯)(各異構物)、碳酸(丙

酯)(十九酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(甲苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(乙苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(丙苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(丁苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(戊苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(己苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(庚苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(辛苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(壬苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(癸苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(二苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(二甲苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(二乙苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(二丙苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(二丁苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(二己苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(苯基苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(苯甲酯)、碳酸(丙酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(苯戊酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(苯辛酯)(各異構物)、碳酸(丙酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(戊酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(己酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(庚酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(辛酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(壬酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(癸酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(十一酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(十二酯)(各異構物)、碳酸(丁

酯)(十三酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(十四酯)(各異構物)、  
碳酸(丁酯)(十五酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(十六酯)(各異  
構物)、碳酸(丁酯)(十七酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(十八  
酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(十九酯)(各異構物)、碳酸(丁  
酯)(苯酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(甲苯酯)(各異構物)、碳  
酸(丁酯)(乙苯酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(丙苯酯)(各異構  
物)、碳酸(丁酯)(丁苯酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(戊苯  
酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(己苯酯)(各異構物)、碳酸(丁  
酯)(庚苯酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(辛苯酯)(各異構物)、  
碳酸(丁酯)(壬苯酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(癸苯酯)(各異  
構物)、碳酸(丁酯)(二苯酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(二甲  
苯酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(二乙苯酯)(各異構物)、碳酸  
(丁酯)(二丙苯酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(二丁苯酯)(各異  
構物)、碳酸(丁酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(二  
己苯酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳  
酸(丁酯)(苯基苯酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(三甲苯酯)(各  
異構物)、碳酸(丁酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(三  
丙苯酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳  
酸(丁酯)(苯甲酯)、碳酸(丁酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(丁  
酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(苯丁酯)(各異構物)、  
碳酸(丁酯)(苯戊酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(苯己酯)(各異  
構物)、碳酸(丁酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(苯辛  
酯)(各異構物)、碳酸(丁酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(戊  
酯)(己酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(庚酯)(各異構物)、碳酸

(戊酯)(辛酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(壬酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(癸酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(十一酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(十二酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(十三酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(十四酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(十五酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(十六酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(十七酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(十八酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(十九酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(甲苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(乙苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(丙苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(丁苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(戊苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(己苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(庚苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(辛苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(壬苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(癸苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(二苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(二甲苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(二乙苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(二丙苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(二丁苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(二己苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(苯基苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(苯甲酯)、碳酸(戊酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(苯戊酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(苯己酯)(各異構物)、

碳酸(戊酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(苯辛酯)(各異構物)、碳酸(戊酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(庚酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(辛酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(壬酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(癸酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(十一酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(十二酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(十三酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(十四酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(十五酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(十六酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(十七酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(十八酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(十九酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(甲苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(乙苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(丙苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(丁苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(戊苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(己苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(庚苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(辛苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(壬苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(癸苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(二苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(二甲苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(二乙苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(二丙苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(二丁苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(二己苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(苯基苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(苯甲酯)、碳酸(己酯)(苯

乙酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(苯戊酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(苯辛酯)(各異構物)、碳酸(己酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(辛酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(壬酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(癸酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(十一酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(十二酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(十三酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(十四酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(十五酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(十六酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(十七酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(十八酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(十九酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(甲苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(乙苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(丙苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(丁苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(戊苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(己苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(庚苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(辛苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(壬苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(癸苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(二苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(二甲苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(二乙苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(二丙苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(二丁苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(二己苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(苯基苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(三乙苯酯)(各異

構物)、碳酸(庚酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(三  
 丁苯酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(苯甲酯)、碳酸(庚酯)(苯  
 乙酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(庚  
 酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(苯戊酯)(各異構物)、  
 碳酸(庚酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(苯庚酯)(各異  
 構物)、碳酸(庚酯)(苯辛酯)(各異構物)、碳酸(庚酯)(苯壬  
 酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(壬酯)(各異構物)、碳酸(辛  
 酯)(癸酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(十一酯)(各異構物)、碳  
 酸(辛酯)(十二酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(十三酯)(各異構  
 物)、碳酸(辛酯)(十四酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(十五  
 酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(十六酯)(各異構物)、碳酸(辛  
 酯)(十七酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(十八酯)(各異構物)、  
 碳酸(辛酯)(十九酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(苯酯)(各異構  
 物)、碳酸(辛酯)(甲苯酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(乙苯  
 酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(丙苯酯)(各異構物)、碳酸(辛  
 酯)(丁苯酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(戊苯酯)(各異構物)、  
 碳酸(辛酯)(己苯酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(庚苯酯)(各異  
 構物)、碳酸(辛酯)(辛苯酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(壬苯  
 酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(癸苯酯)(各異構物)、碳酸(辛  
 酯)(二苯酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(二甲苯酯)(各異構  
 物)、碳酸(辛酯)(二乙苯酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(二丙  
 苯酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(二丁苯酯)(各異構物)、碳酸  
 (辛酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(二己苯酯)(各異  
 構物)、碳酸(辛酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(苯

基苯酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(苯甲酯)、碳酸(辛酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(苯戊酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(苯辛酯)(各異構物)、碳酸(辛酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(乙苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(丙苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(丁苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(戊苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(己苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(庚苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(辛苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(壬苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(癸苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(二苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(二甲苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(二乙苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(二丙苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(二丁苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(二己苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(苯基苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(苯甲酯)、碳酸(甲苯酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(甲

苯酯)(苯戊酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(苯辛酯)(各異構物)、碳酸(甲苯酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(丙苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(丁苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(戊苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(己苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(庚苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(辛苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(壬苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(癸苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(二苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(二甲苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(二乙苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(二丙苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(二丁苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(二己苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(苯基苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(苯甲酯)、碳酸(乙苯酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(苯戊酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(苯辛酯)(各異構物)、碳酸(乙苯酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(丙苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(丁苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(戊苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(己苯酯)(各異構物)、碳酸

(丙苯酯)(庚苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(辛苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(壬苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(癸苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(二苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(二甲苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(二乙苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(二丙苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(二丁苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(二己苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(苯基苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(苯甲酯)、碳酸(丙苯酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(苯戊酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(苯辛酯)(各異構物)、碳酸(丙苯酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(戊苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(己苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(庚苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(辛苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(壬苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(癸苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(二苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(二甲苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(二乙苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(二丙苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(二丁苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯

酯)(二己苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(苯基苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(苯甲酯)、碳酸(丁苯酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(苯戊酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(苯辛酯)(各異構物)、碳酸(丁苯酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(己苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(庚苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(辛苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(壬苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(癸苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(二苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(二甲苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(二乙苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(二丙苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(二丁苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(二己苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(苯基苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(苯甲酯)、碳酸(戊苯酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(苯

戊酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸  
 (戊苯酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(戊苯酯)(苯辛酯)(各異  
 構物)、碳酸(戊苯酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(庚  
 苯酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(辛苯酯)(各異構物)、碳酸  
 (己苯酯)(壬苯酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(癸苯酯)(各異  
 構物)、碳酸(己苯酯)(二苯酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(二  
 甲苯酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(二乙苯酯)(各異構物)、  
 碳酸(己苯酯)(二丙苯酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(二丁苯  
 酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸  
 (己苯酯)(二己苯酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(二庚苯  
 酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(苯基苯酯)(各異構物)、碳酸  
 (己苯酯)(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(三乙苯  
 酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸  
 (己苯酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(苯甲酯)、  
 碳酸(己苯酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(苯丙  
 酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(己  
 苯酯)(苯戊酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(苯己酯)(各異構  
 物)、碳酸(己苯酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(苯  
 辛酯)(各異構物)、碳酸(己苯酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸  
 (二甲苯酯)(二乙苯酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(二丙苯  
 酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(二丁苯酯)(各異構物)、碳  
 酸(二甲苯酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(二己  
 苯酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(二庚苯酯)(各異構物)、  
 碳酸(二甲苯酯)(苯基苯酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(三

甲苯酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(苯甲酯)、碳酸(二甲苯酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(苯戊酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(苯辛酯)(各異構物)、碳酸(二甲苯酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(二丙苯酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(二丁苯酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(二己苯酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(苯基苯酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(苯甲酯)、碳酸(二乙苯酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(苯戊酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(苯辛酯)(各異構物)、碳酸(二乙苯酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(二丙苯酯)(二丁苯酯)(各異構物)、碳酸(二丙苯酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(二丙苯酯)(二己苯酯)(各異構物)、碳酸(二丙苯酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(二丙苯酯)(苯基

苯酯)(各異構物)、碳酸(二丙苯酯)(三甲苯酯)(各異構物)、  
 碳酸(二丙苯酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(二丙苯酯)(三  
 丙苯酯)(各異構物)、碳酸(二丙苯酯)(三丁苯酯)(各異構  
 物)、碳酸(二丙苯酯)(苯甲酯)、碳酸(二丙苯酯)(苯乙酯)(各  
 異構物)、碳酸(二丙苯酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(二丙  
 苯酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(二丙苯酯)(苯戊酯)(各異  
 構物)、碳酸(二丙苯酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸(二丙苯  
 酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(二丙苯酯)(苯辛酯)(各異構  
 物)、碳酸(二丙苯酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(二丁苯  
 酯)(二戊苯酯)(各異構物)、碳酸(二丁苯酯)(二己苯酯)(各  
 異構物)、碳酸(二丁苯酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(二  
 丁苯酯)(苯基苯酯)(各異構物)、碳酸(二丁苯酯)(三甲苯  
 酯)(各異構物)、碳酸(二丁苯酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳  
 酸(二丁苯酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸(二丁苯酯)(三丁  
 苯酯)(各異構物)、碳酸(二丁苯酯)(苯甲酯)、碳酸(二丁苯  
 酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(二丁苯酯)(苯丙酯)(各異構  
 物)、碳酸(二丁苯酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(二丁苯  
 酯)(苯戊酯)(各異構物)、碳酸(二丁苯酯)(苯己酯)(各異構  
 物)、碳酸(二丁苯酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(二丁苯  
 酯)(苯辛酯)(各異構物)、碳酸(二丁苯酯)(苯壬酯)(各異構  
 物)、碳酸(二戊苯酯)(二己苯酯)(各異構物)、碳酸(二戊苯  
 酯)(二庚苯酯)(各異構物)、碳酸(二戊苯酯)(苯基苯酯)(各  
 異構物)、碳酸(二戊苯酯)(三甲苯酯)(各異構物)、碳酸(二  
 戊苯酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(二戊苯酯)(三丙苯

酯)(各異構物)、碳酸(二戊苯酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(二戊苯酯)(苯甲酯)、碳酸(二戊苯酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(二戊苯酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(二戊苯酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(二戊苯酯)(苯戊酯)(各異構物)、碳酸(二戊苯酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸(二戊苯酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(二戊苯酯)(苯辛酯)(各異構物)、碳酸(二戊苯酯)(苯壬酯)(各異構物)、碳酸(三甲苯酯)(三乙苯酯)(各異構物)、碳酸(三甲苯酯)(三丙苯酯)(各異構物)、碳酸(三甲苯酯)(三丁苯酯)(各異構物)、碳酸(三甲苯酯)(苯甲酯)、碳酸(三甲苯酯)(苯乙酯)(各異構物)、碳酸(三甲苯酯)(苯丙酯)(各異構物)、碳酸(三甲苯酯)(苯丁酯)(各異構物)、碳酸(三甲苯酯)(苯戊酯)(各異構物)、碳酸(三甲苯酯)(苯己酯)(各異構物)、碳酸(三甲苯酯)(苯庚酯)(各異構物)、碳酸(三甲苯酯)(苯辛酯)(各異構物)、碳酸(三甲苯酯)(苯壬酯)(各異構物)等。

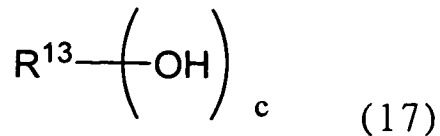
【0053】 <有機羥化合物>

有機羥化合物意指有羥基(-OH 基)的化合物。就該羥化合物而言，係羥基(-OH 基)鍵結於碳原子的化合物之醇及/或芳香族羥化合物較宜被使用。

【0054】 (醇)

依據 IUPAC 的定義(Rule C-201)，醇係「羥基鍵結在飽和碳原子的化合物(Compounds in which a hydroxyl group, -OH, is attached to a saturated carbon atom: R<sub>3</sub>COH)」，係以下述式(17)表示的羥化合物。

【0055】



(式中，

$R^{13}$  係表示被  $c$  個的羥基取代的碳數 1 至 50 的脂肪族基、或由碳數 7 至 50 的芳香族基鍵結的脂肪族基所成的基、

以式(17)表示的醇的 OH 基係沒有鍵結在芳香族基的 OH 基，

$c$  表示 1 至 5 的整數。

但， $R^{13}$  係除羥基以外沒有活性氫的基。)

【0056】 在上述說明中，使用「活性氫」一語，「活性氫」係指與氧原子、硫原子、氮原子、矽原子等鍵結的氫原子(芳香族性羥基除外)，及末端次甲基(methine group)的氫原子。例如在-OH 基、-C(=O)OH 基、-C(=O)H 基、-SH 基、-SO<sub>3</sub>H 基、-SO<sub>2</sub>H 基、-SOH 基、-NH<sub>2</sub> 基、-NH-基、-SiH 基、-C≡CH 基等的原子團所含的氫。羥基(-OH 基)也為活性氫，但羥基係在本實施形態的組成物或反應原料中也含有，不會造成不良影響的基，故如無特別註明時，在含有活性氫的基中，羥基除外。本實施的形態的其他處屢屢記載的「活性氫」，係適用上述的定義。

【0057】 就  $R^{13}$  的脂肪族羥基而言，構成該基的氫原子以外的原子係特定的非金屬原子(碳、氧、氮氣、硫、矽、鹵原子)的脂肪族羥基。就脂肪族基的較佳例而言，脂肪族基係鏈狀羥基、環狀羥基、及前述鏈狀羥基及前述環狀羥

基選出的至少 1 種的基鍵結的基(例如，指被鏈狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取代的鏈狀烴基等)。又，就芳香族基鍵結的脂肪族基的例而言，係鏈狀及/或分支鏈狀的烷基、或、環烷基被芳香族基取代的基，碳數 1 至 44 的該烷基被碳數 6 至 49 的該芳香族基取代的基。該芳香族基係，如上述的說明，較佳係構成該芳香族基的氫原子以外的原子為特定的非金屬原子(碳、氧、氮氣、硫、矽、鹵原子)的芳香族基，而可列舉單環狀芳香族基、縮合多環狀芳香族基、交聯環狀芳香族基、環集合芳香族基、雜環狀芳香族基等，更佳係取代及/或無取代的苯基、取代及/或無取代的萘基、取代及/或無取代的蒽基。

【0058】 就如此之  $R^{13}$  而言，可列舉甲基、乙基、丙基(各異構物)、丁基(各異構物)、戊基(各異構物)、己基(各異構物)、庚基(各異構物)、辛基(各異構物)、壬基(各異構物)、癸基(各異構物)、十二基(各異構物)、十八基(各異構物)、環戊烷基、環己烷基、環庚烷基、環辛烷基、甲基環戊烷(各異構物)、乙基環戊烷(各異構物)、甲基環己烷(各異構物)、乙基環己烷(各異構物)、丙基環己烷(各異構物)、丁基環己烷(各異構物)、戊基環己烷(各異構物)、己基環己烷(各異構物)、二甲基環己烷(各異構物)、二乙基環己烷(各異構物)、二丁基環己烷(各異構物)等的有烷基及/或環烷基及/或烷基取代的環烷基及/或環烷基取代的烷基；

苯甲基、苯乙基(各異構物)、苯丙基(各異構物)、苯丁基(各異構物)、苯戊基(各異構物)、苯己基(各異構物)、苯庚基(各

異構物)、苯辛基(各異構物)、苯壬基(各異構物)等的芳烷基、等。

【0059】 該等的醇中，考量在工業上的使用，則有 1 或 2 個醇性羥基(在構成該羥化合物的芳香族環以外的碳原子直接附加的羥基)的醇係，因一般係低黏度而為佳，更佳係該醇性羥基係 1 個的單醇。

【0060】 具體而言，可列舉甲醇、乙醇、丙醇(各異構物)、丁醇(各異構物)、戊醇(各異構物)、己醇(各異構物)、庚醇(各異構物)、辛醇(各異構物)、壬醇(各異構物)、癸醇(各異構物)、十二醇(各異構物)、十八醇(各異構物)、環戊醇、環己醇、環庚醇、環辛醇、甲基環戊醇(各異構物)、乙基環戊醇(各異構物)、甲基環己醇(各異構物)、乙基環己醇(各異構物)、丙基環己醇(各異構物)、丁基環己醇(各異構物)、戊基環己醇(各異構物)、己基環己醇(各異構物)、二甲基環己醇(各異構物)、二乙基環己醇(各異構物)、二丁基環己醇(各異構物)等之被烷醇及/或環烷醇及/或烷基取代的環烷醇及/或環烷基取代的烷醇；  
 苯基甲醇、苯乙醇(各異構物)、苯基丙醇(各異構物)、苯基丁醇(各異構物)、苯基戊醇(各異構物)、苯基己醇(各異構物)、苯基庚醇(各異構物)、苯基辛醇(各異構物)、苯基壬醇(各異構物)等之被芳香基取代的烷醇等。

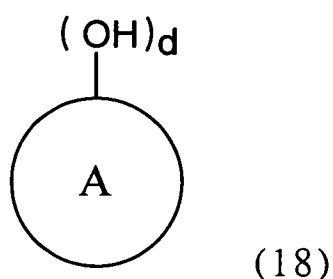
【0061】 該等中，由容易取得性、原料或生成物的溶解性等的觀點，碳數 1 至 20 的烷醇較宜被使用。

【0062】 (芳香族羥化合物)

說明有關有機羥化合物為芳香族羥化合物的情形。此處所謂之芳香族羥化合物係 IUPAC 所定義(Rule C-202)的酚類(phenols)「1 個或更多的羥基鍵結於苯環或其他的芳烴環上的化合物(Compounds having one or more hydroxyl groups attached to a benzene or other arene ring.)」。

【0063】 芳香族羥化合物較佳係以下述式(18)表示的化合物。

【0064】



(式中，

環 A 係表示於保持芳香族性的任意位置上含有 d 個的羥基取代的芳香族基且含有 6 至 50 的碳原子的有機基，可為單環或可為多數環或可為雜環，亦可被其他的取代基取代，d 為 1 至 6 的整數。)

【0065】 就取代上述以式(18)表示的芳香族羥化合物的芳香族基之取代基而言，係由氫原子、鹵原子、脂肪族基、芳香族基、及前述基鍵結的基所選出，且由非環狀烴基、環狀烴基(例如、單環狀烴基、縮合多環狀烴基、交聯環狀烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈的環狀烴基、雜環基、雜環狀螺基、雜交聯環基、雜環基)所成的基、由前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的基鍵結 1 種以上的

基、及前述基經由與特定的非金屬原子(碳、氧、氮氣、硫、矽)的共價鍵而鍵結的基。

【0066】 鍵結在環 A 的芳香族基上的羥基的數係 1 至 6 的整數，較佳係 1 至 3，更佳係 1 至 2，最佳係 1 個(即  $d = 1$ )。

【0067】 若更詳細說明該取代基，以式(18)表示的芳香族羥化合物係鍵結在芳香族基及芳香族基的羥基之外，係具有由以下述所示的取代基群選出的至少 1 個取代基的芳香族羥化合物。

【0068】

(i) 氫原子，

(ii) 由碳原子及氫原子所構成的基(進一步，與環 A 鍵結而形成環構造也可以)，

(iii) 由碳原子及氫原子及氧原子所構成的基(例如表示以脂肪族所構成的醚基、以芳香族所構成的醚基、以脂肪族基及芳香族基所構成的基所成的醚基。(但，除了含有羰基、酯基、末端的次甲基及醇性 OH 基、羧基、 $\text{NH}_2$  基、NH 基、NOH 基、SH 基、 $\text{SO}_3\text{H}$  基、SOH 基等的活性氫之基以外。))

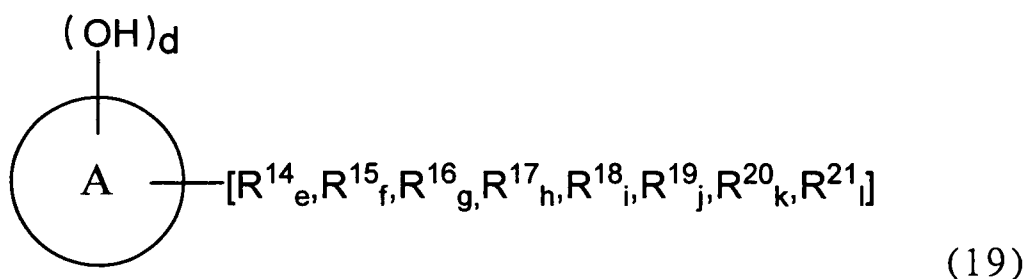
(iv) 鹵原子

(v) 以碳原子、氫原子、氧原子、氮原子、硫原子、鹵原子選出的原子所構成的基(但，除了含有羰基、酯基、末端的次甲基及醇性 OH 基、羧基、 $\text{NH}_2$  基、NH 基、NOH 基、SH 基、 $\text{SO}_3\text{H}$  基、SOH 基等的活性氫之基以外)。

【0069】 活性氫係意指鍵結於氧、氮、硫、氮的氫原子(但，芳香族性羥基係除外)。芳香族性羥基(直接鍵結在芳香族基的 OH 基)也包括在上述的活性氫之定義的基，但該芳香族性羥基係在本實施形態的組成物或反應原料中也包含，且無特別不良影響的基，故如無特別註明時，在含有活性氫的基中不包含芳香族羥基。本發明申請案的其他地方常常提到該“含有活性氫的基”，也都適用上述的定義。

【0070】 作為芳香族羥化合物較佳係以下述式(19)表示的化合物。

【0071】



(式中，

環 A 係以上述式(18)所定義的基，

OH 基、 $\text{R}^{14}$  至  $\text{R}^{21}$  基係分別表示在保持環 A 的芳香族性的任意的位置上取代的基， $\text{R}^{14}$  至  $\text{R}^{21}$  基係亦可分別單獨地取代環 A， $\text{R}^{14}$  至  $\text{R}^{21}$  基彼此間鍵結而形成鄰接於環 A 的環也可以， $\text{R}^{14}$  至  $\text{R}^{21}$  基係分別單獨地由氫原子或鹵原子、或烷基、環烷基、芳香基、具有羥基的芳香基、芳烷基、醚基(取代及/或無取代的烷醚及/或芳香醚及/或芳烷醚)所成的群選出的基，及/或由 1 種以上的該群選出的基鍵結的

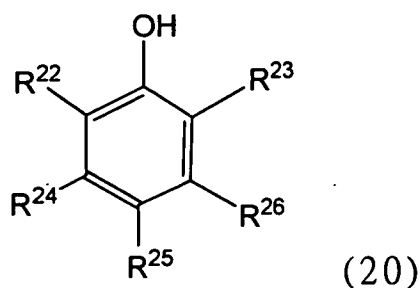
基，及/或由 1 種以上的該群選出的基以飽和脂肪族鍵及/或醚鍵所鍵結的基所構成的基選出的基，環 A 及  $R^{14}$  至  $R^{21}$  係由合計碳數為 6 至 50 的範圍之整數個所構成。

d 表示 1 至 6 的整數，e、f、g、h、i、j、k、l 表示 0 至 5 的整數， $e+f+g+h+i+j+k+l$  的值係環 A 為苯環時，為  $6-d$  的整數，環 A 為萘環時，為  $8-d$  的整數，環 A 為蔥環時，為  $10-d$  的整數。如上所述，由  $R^{14}$  至  $R^{21}$  選出的基係以碳-碳鍵結及/或醚鍵結而在環 A 上鍵結成環狀也可以。)

【0072】 上述的以式(19)表示的芳香族羥化合物中，若考量在工業上的使用，鍵結在環 A 上之 1 或 2 個(即， $d=1$  或  $2$ )芳香族性羥基鍵結的芳香族羥基一般為低黏度，故較佳，更佳係該芳香族性羥基為 1 個的芳香族單羥化合物。

【0073】 環 A 係含有至少 1 個由苯環、萘環、蔥環所成的群選出的構造之構造，較佳係環 A 由苯環、萘環、蔥環所成的群選出的至少 1 個構造，再者，若考量在工業上的使用，以容易取得的苯環作為骨架的芳香族羥化合物為佳。就如此之芳香族羥化合物而言，以下述式(20)表示的芳香族羥化合物為佳。

【0074】



(式中，

$R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$  係分別單獨地由烷基、環烷基、芳香基、芳烷基、醚基(有取代及/或無取代的烷醚及/或芳香醚及/或芳烷醚)所成的群選出的基；由 1 種以上的該群選出的基鍵結的基；由 1 種以上的該群選出的基以飽和脂肪族鍵及/或醚鍵所鍵結的基構成的基選出的基；鹵原子；或氫原子，

構成該  $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$  的碳原子之數的合計係 0 至 44 的整數。)

【0075】 在上述式(20)中，較佳的  $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$  係由下述(i)至(v)所示的基單獨地選出的基。

【0076】

(i) 氫原子，

(ii) 鹵原子，

(iii)  $\alpha$  位的原子為碳原之碳數 1 至 44 的基，且鍵結在該  $\alpha$  位的碳原子之 3 個基係分別單獨地為由碳數 1 至 43 的烷基、碳數 1 至 43 的環烷基、碳數 1 至 43 的烷氧基、碳數 2 至 43 且在末端沒有 OH 基的聚氧伸烷基烷基醚基、碳數 6 至 43 的芳香基、碳數 7 至 43 的芳烷基、碳數 7 至 43 的芳烷氧基、1 種以上的前述基鍵結的基及氫原子選出

的基之基，

(iv) 碳數 1 至 44 的芳香基，且該芳香基係被取代基所取代，該取代基係被以下所示的取代基在 1 至 5 的整數範圍取代的芳香基，該取代基係由氫原子、碳數 1 至 38 的烷基、碳數 4 至 38 的環烷基、碳數 1 至 38 的烷氧基、碳數 2 至 38 而在末端沒有 OH 基的聚氧伸烷基烷醚基、碳數 6 至 38 的芳香基、碳數 7 至 38 的芳烷基、碳數 7 至 38 的芳烷氧基、及 1 種以上的前述的基鍵結之基的基、選出的基，

(v)  $\alpha$  位的原子為氧原子之碳數 1 至 44 的基，且鍵結在該  $\alpha$  位的氧原子的基係由碳數 1 至 44 的烷基、碳數 1 至 44 的環烷基、碳數 1 至 44 的烷氧基、碳數 2 至 44 而在末端沒有 OH 基的聚氧伸烷基烷醚基、碳數 6 至 44 的芳香基、碳數 7 至 44 的芳烷基、碳數 7 至 44 的芳烷氧基、1 種以上的前述的基鍵結的基、選出的基之基。

【0077】 又，在上述式(20)中，使用「 $\alpha$  位的原子」一詞，但「 $\alpha$  位的原子」係指構成該  $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$  的原子中，對於該  $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$  基鍵結的該芳香族烴環上的碳原子鄰接的原子。

【0078】 又，在上述的說明中，使用「芳烷氧基」一詞，但該「芳烷氧基」係表示在上面定義的芳烷基上鍵結有氧原子的基。

【0079】 就如此之  $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$  的例而言，可列舉甲基、乙基、丙基(各異構物)、丁基(各異構物)、戊基(各異構物)、己基(各異構物)、庚基(各異構物)、辛基(各

異構物)、壬基(各異構物)、癸基(各異構物)、十二基(各異構物)、十八基(各異構物)、環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、甲基環戊烷(各異構物)、乙基環戊烷(各異構物)、甲基環己烷(各異構物)、乙基環己烷(各異構物)、丙基環己烷(各異構物)、丁基環己烷(各異構物)、戊基環己烷(各異構物)、己基環己烷(各異構物)、二甲基環己烷(各異構物)、二乙基環己烷(各異構物)、二丁基環己烷(各異構物)等的被烷基及/或環烷基及/或烷基所取代的被環烷基及/或環烷基取代的烷基；

甲氧基、乙氧基、丙氧基(各異構物)、丁氧基(各異構物)、戊氧基(各異構物)、己氧基(各異構物)、庚氧基(各異構物)、辛氧基(各異構物)、壬氧基(各異構物)、癸氧基(各異構物)、十二氧基(各異構物)、十八氧基(各異構物)、環戊氧基、環己氧基、環庚氧基、環辛氧基、甲基環戊氧基(各異構物)、乙基環戊氧基(各異構物)、甲基環己氧基(各異構物)、乙基環己氧基(各異構物)、丙基環己氧基(各異構物)、丁基環己氧基(各異構物)、戊基環己氧基(各異構物)、己基環己氧基(各異構物)、二甲基環己氧基(各異構物)、二乙基環己氧基(各異構物)、二丁基環己氧基(各異構物)等的被烷氧基及/或環烷氧基及/或烷基所取代的被環烷氧基及/或環烷氧基取代的烷氧基；

苯基、甲苯基(各異構物)、乙苯基(各異構物)、丙苯基(各異構物)、丁苯基(各異構物)、戊苯基(各異構物)、己苯基(各異構物)、庚苯基(各異構物)、辛苯基(各異構物)、壬苯基(各

異構物)、癸苯基(各異構物)、聯苯基(各異構物)、二甲苯基(各異構物)、二乙苯基(各異構物)、二丙苯基(各異構物)、二丁苯基(各異構物)、二戊苯基(各異構物)、二己苯基(各異構物)、二庚苯基(各異構物)、聯三苯基(各異構物)、三甲苯基(各異構物)、三乙苯基(各異構物)、三丙苯基(各異構物)、三丁苯基(各異構物)等之取代或無取代的芳香基；

苯氧基、甲基苯氧基(各異構物)、乙基苯氧基(各異構物)、丙苯氧基(各異構物)、丁苯氧基(各異構物)、戊苯氧基(各異構物)、己苯氧基(各異構物)、庚苯氧基(各異構物)、辛苯氧基(各異構物)、壬苯氧基(各異構物)、癸苯氧基(各異構物)、苯基苯氧基(各異構物)、二甲基苯氧基(各異構物)、二乙基苯氧基(各異構物)、二丙基苯氧基(各異構物)、二丁基苯氧基(各異構物)、二戊基苯氧基(各異構物)、二己基苯氧基(各異構物)、二庚基苯氧基(各異構物)、二苯基苯氧基(各異構物)、三甲基苯氧基(各異構物)、三乙基苯氧基(各異構物)、三丙基苯氧基(各異構物)、三丁基苯氧基(各異構物)等的、有取代或無取代的芳香氧基；

苯甲基、苯乙基(各異構物)、苯丙基(各異構物)、苯丁基(各異構物)、苯戊基(各異構物)、苯己基(各異構物)、苯庚基(各異構物)、苯辛基(各異構物)、苯壬基(各異構物)等的芳烷基、苯基甲氧基、苯基乙氧基(各異構物)、苯丙基氧基(各異構物)、苯基丁氧基(各異構物)、苯基戊氧基(各異構物)、苯己基氧基(各異構物)、苯庚基氧基(各異構物)、苯辛基氧

基(各異構物)、苯壬基氧基(各異構物)等的芳烷氧基等。

【0080】 如此之芳香族羥化合物中， $R^{24}$  及  $R^{26}$  為氫原子的芳香族羥化合物較宜被使用。

【0081】 就較佳的上述的以式(19)表示之芳香族羥化合物的例而言，例如可舉列下述，也可列舉以上述式(20)表示的芳香族羥化合物的具體例。

【0082】 氯苯酚(各異構物)、溴苯酚(各異構物)、二氯苯酚(各異構物)、二溴苯酚(各異構物)、三氯苯酚(各異構物)、三溴苯酚(各異構物)、苯酚、甲苯酚(各異構物)、乙苯酚(各異構物)、丙苯酚(各異構物)、丁苯酚(各異構物)、戊苯酚(各異構物)、己苯酚(各異構物)、庚苯酚(各異構物)、辛苯酚(各異構物)、壬苯酚(各異構物)、癸苯酚(各異構物)、十二基苯酚(各異構物)、十八基苯酚(各異構物)、二甲苯酚(各異構物)、二乙苯酚(各異構物)、二丙苯酚(各異構物)、二丁苯酚(各異構物)、二戊苯酚(各異構物)、二己苯酚(各異構物)、二庚苯酚(各異構物)、二辛苯酚(各異構物)、二壬苯酚(各異構物)、二癸苯酚(各異構物)、二(十二基)苯酚(各異構物)、二(十八基)苯酚(各異構物)、三甲苯酚(各異構物)、三乙苯酚(各異構物)、三丙苯酚(各異構物)、三丁苯酚(各異構物)、三戊苯酚(各異構物)、三己苯酚(各異構物)、三庚苯酚(各異構物)、三辛苯酚(各異構物)、三壬苯酚(各異構物)、十三苯酚(各異構物)、三(十二基)苯酚(各異構物)、三(十八基)苯酚(各異構物)、(甲氧甲基)苯酚(各異構物)、(乙氧甲基)苯酚(各異構物)、

(丙氧甲基)苯酚(各異構物)、(丁氧甲基)苯酚(各異構物)、  
(戊氧甲基)苯酚(各異構物)、(己氧甲基)苯酚(各異構物)、  
(庚氧甲基)苯酚(各異構物)、(辛氧甲基)苯酚(各異構物)、  
(壬氧甲基)苯酚(各異構物)、(癸氧甲基)苯酚(各異構物)、  
(十二氧甲基)苯酚(各異構物)、(十八氧甲基)苯酚(各異構  
物)、(環戊氧甲基)苯酚(各異構物)、(環己氧甲基)苯酚(各  
異構物)、(環庚氧甲基)苯酚(各異構物)、(環辛氧甲基)苯酚  
(各異構物)、(甲基環戊氧甲基)苯酚(各異構物)、(乙基環戊  
氧甲基)苯酚(各異構物)、(甲基環己氧甲基)苯酚(各異構  
物)、(乙基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、(丙基環己氧甲基)  
苯酚(各異構物)、(丁基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、(戊基  
環己氧甲基)苯酚(各異構物)、(己基環己氧甲基)苯酚(各異  
構物)、(二甲基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、(二乙基環己  
氧甲基)苯酚(各異構物)、(二丁基環己氧甲基)苯酚(各異構  
物)、(苯氧甲基)苯酚、(甲基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(乙  
基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(丙基苯氧甲基)苯酚(各異構  
物)、(丁基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(戊基苯氧甲基)苯酚(各  
異構物)、(己基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(庚基苯氧甲基)苯酚  
(各異構物)、(辛基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(壬基苯氧甲基)  
苯酚(各異構物)、(癸基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯基苯氧  
甲基)苯酚(各異構物)、(二甲基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、  
(二乙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(二丙基苯氧甲基)苯酚(各  
異構物)、(二丁基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(二戊基苯氧甲  
基)苯酚(各異構物)、(二己基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(二庚基

氧甲基)苯酚(各異構物)、(二苯基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(三甲基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(三乙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(三丙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(三丁基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯基甲氧甲基)苯酚、(苯基乙氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯丙基氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯基丁氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯基戊氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯己基氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯庚基氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯辛基氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯壬基氧甲基)苯酚(各異構物)、二(甲氧甲基)苯酚、二(乙氧甲基)苯酚、二(丙氧甲基)苯酚(各異構物)、二(丁氧甲基)苯酚(各異構物)、二(戊氧甲基)苯酚(各異構物)、二(己氧甲基)苯酚(各異構物)、二(庚氧甲基)苯酚(各異構物)、二(辛氧甲基)苯酚(各異構物)、二(壬氧甲基)苯酚(各異構物)、二(癸氧甲基)苯酚(各異構物)、二(十二氧甲基)苯酚(各異構物)、二(十八氧甲基)苯酚(各異構物)、二(環戊氧甲基)苯酚、二(環己氧甲基)苯酚、二(環庚氧甲基)苯酚、二(環辛氧甲基)苯酚、二(甲基環戊氧甲基)苯酚(各異構物)、二(乙基環戊氧甲基)苯酚(各異構物)、二(甲基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、二(乙基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、二(丙基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、二(丁基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、二(戊基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、二(己基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯氧甲基)苯酚、二(甲基苯氧甲基)苯

酚(各異構物)、二(乙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(丙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(丁基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(戊基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(己基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(庚基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(辛基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(壬基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(癸基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二戊基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二己基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二庚基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二苯基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(三甲基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(三乙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(三丙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(三丁基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯基甲氧甲基)苯酚、二(苯基乙氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯丙基氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基丁氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基戊氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯己基氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯庚基氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯辛基氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯壬基氧甲基)苯酚(各異構物)、三(甲氧甲基)苯酚、三(乙氧甲基)苯酚、三(丙氧甲基)苯酚(各異構物)、三(丁氧甲基)苯酚(各異構物)、三(戊氧甲基)苯酚(各異構物)、三(己氧甲基)苯酚(各異構物)、三(庚氧甲基)苯酚(各異構物)、三(辛氧甲基)苯酚(各異構物)、三(壬氧甲基)苯酚(各異構物)、三(癸氧甲基)苯酚(各異構物)、三(十二氧

甲基)苯酚(各異構物)、三(十八氧甲基)苯酚(各異構物)、三(環戊氧甲基)苯酚、三(環己氧甲基)苯酚、三(環庚氧甲基)苯酚、三(環辛氧甲基)苯酚、三(甲基環戊氧甲基)苯酚(各異構物)、三(乙基環戊氧甲基)苯酚(各異構物)、三(甲基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、三(乙基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、三(丙基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、三(丁基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、三(戊基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、三(己基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、三(苯氧甲基)苯酚、三(甲基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、三(乙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、三(丙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、三(丁基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、三(戊基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、三(己基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、三(庚基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、三(辛基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、三(壬基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、三(癸基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、三(苯基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二戊基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二己基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二庚基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二苯基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、三(三甲基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、三(三乙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、三(三丙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、三(三丁基苯氧甲基)苯酚(各異構物)

物)、三(苯基甲氧甲基)苯酚、三(苯基乙氧甲基)苯酚(各異構物)、三(苯丙基氧甲基)苯酚(各異構物)、三(苯基丁氧甲基)苯酚(各異構物)、三(苯基戊氧甲基)苯酚(各異構物)、三(苯己基氧甲基)苯酚(各異構物)、三(苯庚基氧甲基)苯酚(各異構物)、三(苯辛基氧甲基)苯酚(各異構物)、三(苯壬基氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯甲基)苯酚(各異構物)、((甲苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((乙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((丙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((丁苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((戊苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((己苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((庚苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((辛苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((壬苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((癸苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((聯苯)甲基)苯酚(各異構物)、((二甲苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二乙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二丙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二丁苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二戊苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二己苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二庚苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((聯三苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((三甲苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((三乙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((三丙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((三丁苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二(苯甲基)苯酚(各異構物)、二((甲苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((乙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((丙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((丁苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((戊苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((己苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((庚苯基)甲基)苯酚(各異構物)

物)、二((辛苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((壬苯基)甲基)
 苯酚(各異構物)、二((癸苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((聯
 苯)甲基)苯酚(各異構物)、二((二甲苯基)甲基)苯酚(各異構
 物)、二((二乙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二丙苯基)
 甲基)苯酚(各異構物)、二((二丁苯基)甲基)苯酚(各異構
 物)、二((二戊苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二己苯基)
 甲基)苯酚(各異構物)、二((二庚苯基)甲基)苯酚(各異構
 物)、二((聯三苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((三甲苯基)
 甲基)苯酚(各異構物)、二((三乙苯基)甲基)苯酚(各異構
 物)、二((三丙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((三丁苯基)
 甲基)苯酚(各異構物)、三(苯甲基)苯酚(各異構物)、三((甲
 苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((乙苯基)甲基)苯酚(各異構
 物)、三((丙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((丁苯基)甲基)
 苯酚(各異構物)、三((戊苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((己
 苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((庚苯基)甲基)苯酚(各異構
 物)、三((辛苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((壬苯基)甲基)
 苯酚(各異構物)、三((癸苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((聯
 苯)甲基)苯酚(各異構物)、三((二甲苯基)甲基)苯酚(各異構
 物)、三((二乙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二丙苯基)
 甲基)苯酚(各異構物)、三((二丁苯基)甲基)苯酚(各異構
 物)、三((二戊苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二己苯基)
 甲基)苯酚(各異構物)、三((二庚苯基)甲基)苯酚(各異構
 物)、三((聯三苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((三甲苯基)
 甲基)苯酚(各異構物)、三((三乙苯基)甲基)苯酚(各異構

物)、三((三丙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((三丁苯基)甲基)苯酚(各異構物)、苯乙苯酚(各異構物)、苯基正丙苯酚(各異構物)、苯基正丁苯酚(各異構物)、苯基正戊苯酚(各異構物)、苯基正己苯酚(各異構物)、苯基正庚苯酚(各異構物)、苯基正辛苯酚(各異構物)、苯基正壬苯酚(各異構物)、(甲胺基)苯酚、(乙胺基)苯酚、(丙胺基)苯酚(各異構物)、(丁胺基)苯酚(各異構物)、(戊胺基)苯酚(各異構物)、(己胺基)苯酚(各異構物)、(庚胺基)苯酚(各異構物)、(辛胺基)苯酚(各異構物)、(壬胺基)苯酚(各異構物)、(癸胺基)苯酚(各異構物)、(十二胺基)苯酚(各異構物)、(十八胺基)苯酚(各異構物)、二(甲胺基)苯酚、二(乙胺基)苯酚、二(丙胺基)苯酚(各異構物)、二(丁胺基)苯酚(各異構物)、二(戊胺基)苯酚(各異構物)、二(己胺基)苯酚(各異構物)、二(庚胺基)苯酚(各異構物)、二(辛胺基)苯酚(各異構物)、二(壬胺基)苯酚(各異構物)、二(癸胺基)苯酚(各異構物)、二(十二胺基)苯酚(各異構物)、二(十八胺基)苯酚(各異構物)、三(甲胺基)苯酚、三(乙胺基)苯酚、三(丙胺基)苯酚(各異構物)、三(丁胺基)苯酚(各異構物)、三(戊胺基)苯酚(各異構物)、三(己胺基)苯酚(各異構物)、三(庚胺基)苯酚(各異構物)、三(辛胺基)苯酚(各異構物)、三(壬胺基)苯酚(各異構物)、三(癸胺基)苯酚(各異構物)、三(十二胺基)苯酚(各異構物)、三(十八胺基)苯酚(各異構物)、甲氧苯酚(各異構物)、乙氧苯酚(各異構物)、丙基氧苯酚(各異構物)、丁氧苯酚(各異構物)、戊氧苯酚(各異構物)、己氧苯酚(各異構物)、庚氧苯

酚(各異構物)、辛氧苯酚(各異構物)、壬氧苯酚(各異構物)、癸氧苯酚(各異構物)、十二氧苯酚(各異構物)、十八氧苯酚(各異構物)、環戊氧苯酚(各異構物)、環己氧苯酚(各異構物)、環庚氧苯酚(各異構物)、環辛氧苯酚(各異構物)、(甲基環戊氧基)苯酚(各異構物)、(乙基環戊氧基)苯酚(各異構物)、(甲基環己氧基)苯酚(各異構物)、(乙基環己氧基)苯酚(各異構物)、(丙基環己氧基)苯酚(各異構物)、(丁基環己氧基)苯酚(各異構物)、(戊基環己氧基)苯酚(各異構物)、(己基環己氧基)苯酚(各異構物)、(二甲基環己氧基)苯酚(各異構物)、(二乙基環己氧基)苯酚(各異構物)、(二丁基環己氧基)苯酚(各異構物),

苯氧基苯酚、(甲苯氧基)苯酚(各異構物)、(乙苯氧基)苯酚(各異構物)、(丙苯氧基)苯酚(各異構物)、(丁苯氧基)苯酚(各異構物)、(戊苯氧基)苯酚(各異構物)、(己苯氧基)苯酚(各異構物)、(庚苯氧基)苯酚(各異構物)、(辛苯氧基)苯酚(各異構物)、(壬苯氧基)苯酚(各異構物)、(癸苯氧基)苯酚(各異構物)、聯苯氧基苯酚(各異構物)、(二甲苯氧基)苯酚(各異構物)、(二乙苯氧基)苯酚(各異構物)、(二丙苯氧基)苯酚(各異構物)、(二丁苯氧基)苯酚(各異構物)、(二戊苯氧基)苯酚(各異構物)、(二己苯氧基)苯酚(各異構物)、(二庚苯氧基)苯酚(各異構物)、聯三苯基氧基苯酚(各異構物)、(三甲苯氧基)苯酚(各異構物)、(三乙苯氧基)苯酚(各異構物)、(三丙苯氧基)苯酚(各異構物)、(三丁苯氧基)苯酚(各異構物)、(苯甲氧基)苯酚、(苯乙氧基)苯酚(各異構物)、(苯丙氧基)

苯酚(各異構物)、(苯丁氧基)苯酚(各異構物)、(苯基戊氧基)苯酚(各異構物)、(苯己氧基)苯酚(各異構物)、(苯庚氧基)苯酚(各異構物)、(苯辛氧基)苯酚(各異構物)、(苯壬氧基)苯酚(各異構物)、二甲氧苯酚(各異構物)、二乙氧苯酚(各異構物)、二丙基氧苯酚(各異構物)、二丁氧苯酚(各異構物)、二戊氧苯酚(各異構物)、二己氧苯酚(各異構物)、二庚氧苯酚(各異構物)、二辛氧苯酚(各異構物)、二壬氧苯酚(各異構物)、二癸氧苯酚(各異構物)、二(十二基)氧苯酚(各異構物)、二(十八基)氧苯酚(各異構物)、二環戊氧苯酚(各異構物)、二環己氧苯酚(各異構物)、二環庚氧苯酚(各異構物)、二環辛氧苯酚(各異構物)、二(甲基環戊氧基)苯酚(各異構物)、二(乙基環戊氧基)苯酚(各異構物)、二(甲基環己氧基)苯酚(各異構物)、二(乙基環己氧基)苯酚(各異構物)、二(丙基環己氧基)苯酚(各異構物)、二(丁基環己氧基)苯酚(各異構物)、二(戊基環己氧基)苯酚(各異構物)、二(己基環己氧基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基環己氧基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基環己氧基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基環己氧基)苯酚(各異構物)、苯基氧酚、二(甲苯氧基)苯酚(各異構物)、二(乙苯氧基)苯酚(各異構物)、二(丙苯氧基)苯酚(各異構物)、二(丁苯氧基)苯酚(各異構物)、二(戊苯氧基)苯酚(各異構物)、二(己苯氧基)苯酚(各異構物)、二(庚苯氧基)苯酚(各異構物)、二(辛苯氧基)苯酚(各異構物)、二(壬苯氧基)苯酚(各異構物)、二(癸苯氧基)苯酚(各異構物)、二聯苯氧苯酚(各異構物)、雙(二甲苯氧基)苯酚(各異構物)、雙(二

乙苯氧基)苯酚(各異構物)、雙(二丙苯氧基)苯酚(各異構物)、雙(二丁苯氧基)苯酚(各異構物)、雙(二戊苯氧基)苯酚(各異構物)、雙(二己苯氧基)苯酚(各異構物)、雙(二庚苯氧基)苯酚(各異構物)、二聯三苯基氧苯酚(各異構物)、二(三甲苯氧基)苯酚(各異構物)、二(三乙苯氧基)苯酚(各異構物)、二(三丙苯氧基)苯酚(各異構物)、二(三丁苯氧基)苯酚(各異構物)、(苯甲氧基)苯酚、二(苯乙氧基)苯酚(各異構物)、二(苯丙氧基)苯酚(各異構物)、二(苯丁氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基戊氧基)苯酚(各異構物)、二(苯己氧基)苯酚(各異構物)、二(苯庚氧基)苯酚(各異構物)、二(苯辛氧基)苯酚(各異構物)、二(苯壬氧基)苯酚(各異構物)、三甲氧苯酚(各異構物)、三乙氧苯酚(各異構物)、三丙基氧苯酚(各異構物)、三丁氧苯酚(各異構物)、三戊氧苯酚(各異構物)、三己氧苯酚(各異構物)、三庚氧苯酚(各異構物)、三辛氧苯酚(各異構物)、三壬氧苯酚(各異構物)、十三氧苯酚(各異構物)、三(十二基)氧苯酚(各異構物)、三(十八基)氧苯酚(各異構物)、三環戊氧苯酚(各異構物)、三環己氧苯酚(各異構物)、三環庚氧苯酚(各異構物)、三環辛氧苯酚(各異構物)、三(甲基環戊氧基)苯酚(各異構物)、三(乙基環戊氧基)苯酚(各異構物)、三(甲基環己氧基)苯酚(各異構物)、三(乙基環己氧基)苯酚(各異構物)、三(丙基環己氧基)苯酚(各異構物)、三(丁基環己氧基)苯酚(各異構物)、三(戊基環己氧基)苯酚(各異構物)、三(己基環己氧基)苯酚(各異構物)、三(二甲基環己氧基)苯酚(各異構物)、三(二乙基環己氧基)苯酚

(各異構物)、三(二丁基環己氧基)苯酚(各異構物)、苯基氧酚、三(甲苯氧基)苯酚(各異構物)、三(乙苯氧基)苯酚(各異構物)、三(丙苯氧基)苯酚(各異構物)、三(丁苯氧基)苯酚(各異構物)、三(戊苯氧基)苯酚(各異構物)、三(己苯氧基)苯酚(各異構物)、三(庚苯氧基)苯酚(各異構物)、三(辛苯氧基)苯酚(各異構物)、三(壬苯氧基)苯酚(各異構物)、三(癸苯氧基)苯酚(各異構物)、三聯苯氧基苯酚(各異構物)、三(二甲苯氧基)苯酚(各異構物)、三(二乙苯氧基)苯酚(各異構物)、三(二丙苯氧基)苯酚(各異構物)、三(二丁苯氧基)苯酚(各異構物)、三(二戊苯氧基)苯酚(各異構物)、三(二己苯氧基)苯酚(各異構物)、三(二庚苯氧基)苯酚(各異構物)、三聯三苯基氧基苯酚(各異構物)、三(三甲苯氧基)苯酚(各異構物)、三(三乙苯氧基)苯酚(各異構物)、三(三丙苯氧基)苯酚(各異構物)、三(三丁苯氧基)苯酚(各異構物)、(苯甲氧基)苯酚、三(苯乙氧基)苯酚(各異構物)、三(苯丙氧基)苯酚(各異構物)、三(苯丁氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基戊氧基)苯酚(各異構物)、三(苯己氧基)苯酚(各異構物)、三(苯庚氧基)苯酚(各異構物)、三(苯辛氧基)苯酚(各異構物)、三(苯壬氧基)苯酚(各異構物)、苯酚(各異構物)、羥苯酚(各異構物)、羥苯氧基苯酚(各異構物)、羥苯基-丙苯酚(各異構物)、萘酚(各異構物)等。

【0083】 以上所示的芳香族羥化合物中，就更佳的例而言，因容易移送，故構成該  $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$  的碳數係以 0 至 13 為佳。更佳係  $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$

為碳數 0 至 9 的基，且由氫原子、直鏈狀或分支鏈狀的烷基、環烷基、取代或無取代的芳香基、直鏈狀或分支鏈狀的烷氧基、取代或無取代的芳香氧基、取代或無取代的芳烷基選出的基之芳香族羥化合物。

【0084】 又，該芳香族羥化合物係如後述，形成胺甲酸酯，藉由賦予熱分解反應而生成異氰酸酯。這時所產生的該芳香族羥化合物係若就反應式考量，製造該胺甲酸酯時所使用的芳香族羥化合物。熱分解製程後係依情況而異，但本實施形態之一係以蒸餾而將該芳香族羥化合物及異氰酸酯分離，該被分離的芳香族羥化合物係亦可作為在有機第 1 胺及尿素及芳香族羥化合物的反應中之芳香族羥化合物而再循環。因此，若考量到異氰酸酯的製造製程，必須考量成為該胺甲酸酯的原料之芳香族羥化合物、與由該胺甲酸酯生成的異氰酸酯的分離性。要將分離性通盤下定義很困難，但一般若所分離的 2 成分的標準沸點相差 10℃ 以上，依據在工業上可充分蒸餾分離的見識，定義如下。因此，此定義係受現狀公知的分離手段限定的值，並非成為本實施形態的主幹的定義。

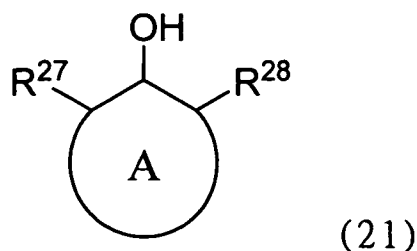
【0085】 其次，說明有關活性的芳香族羥化合物。前述的以式(20)表示之芳香族羥化合物係可適宜使用來作為有機第 1 胺及碳酸衍生物及芳香族羥化合物的反應、或、具有脲基的化合物及芳香族羥化合物的反應而製造胺甲酸酯時使用的芳香族羥化合物。在任一種之胺甲酸酯生成反應中，由容易引起反應的觀點，可較宜使用以下述式

(21)表示的芳香族羥化合物。(爲了表現引起反應的容易度，在本說明書中，將以下述式(21)表示的芳香族羥化合物常常記載爲「活性的芳香族羥化合物」)。

【0086】 本發明人等研究的結果，發現：由有機胺及碳酸衍生物及芳香族羥化合物製造胺甲酸酯中，依所使用的芳香族羥化合物，有時胺甲酸酯的生成速度顯著不同。再精心研究的結果，發現：胺甲酸酯的生成速度係依存於相對於所使用的芳香族羥化合物的羥基爲鄰位的取代基的種類而定，若使用在鄰位具有特定取代基的芳香族羥化合物，胺甲酸酯的生成速度顯著高於使用其他芳香族羥化合物。特定的芳香族羥化合物發揮如此之效果，係以往技術沒有的知識，爲值得讚賞的事。有關呈現這種效果的機制尙不明確，但本發明人等推測，鍵結在該  $\alpha$  位的原子之基的大小爲特定的大小以上時，可能係反應點的羥基產生立體阻礙的緣故。

【0087】 該活性的芳香族羥化合物係以下述式(21)表示的芳香族羥化合物。

【0088】



(式中，

環 A 係表示亦可具有取代基的芳香族羥環，可爲單環

或亦可為多環，

$R^{27}$  及  $R^{28}$  係分別單獨地為以下述 (i) 至 (v) 所定義的任 1 個之基，

構成該芳香族羥化合物的碳原子的數係 6 至 50 的整數，

再者  $R^{27}$  及  $R^{28}$  係亦可基內的其他的部分與 A 鍵結而形成鄰接於 A 的環構造。

**【0089】**

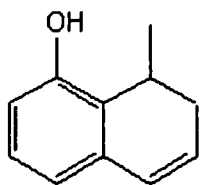
(i) 氫原子，

(ii) 鹵原子，

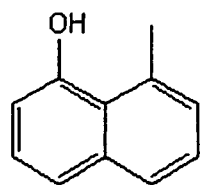
(iii)  $\alpha$  位的原子為氮原子之碳數 1 至 44 的基，且該氮原子為 2 級的氮原子(即，表示形成 -NH- 鍵結的氮原子)，不含活性氫(但，除了鍵結在該  $\alpha$  位的氮原子的氫以外)的基，

(iv)  $\alpha$  位的原子為碳原子的碳數 1 至 44 的基，而該碳原子係 1 級或 2 級的碳原子(即，表示甲基的碳，形成 -CH<sub>2</sub>- 鍵結的碳)，不含活性氫的基。但，該  $R^{27}$  及 / 或  $R^{28}$  與芳香族環 A 形成飽和及 / 或不飽和的縮合環構造，而該縮合環為 6 員環以下時，該  $\alpha$  位的碳原子亦可為 3 級或 4 級。例如為下述式 (22)、式 (23) 時。又， $\alpha$  位的碳與  $\beta$  位(形成該  $R^{27}$  及  $R^{28}$  的原子中，鍵結於環 A 的芳香族環之原子相鄰的原子)形成雙鍵或三鍵時，該  $\alpha$  位的碳原子也可為 3 級或 4 級。

**【0090】**



(22)



(23)

(v)  $\alpha$  位的原子為氧原子之碳數 1 至 44 的基，而不含活性氫的基。)

【0091】 在這裏，在上述式(21)中，使用「 $\alpha$  位的原子」一詞，但「 $\alpha$  位的原子」係指構成該  $R^{27}$ 、 $R^{28}$  的原子中，相對於該  $R^{27}$ 、 $R^{28}$  基鍵結的該芳香族烴環上的碳原子為鄰接的原子。

【0092】 取代上述的以式(21)表示的芳香族烴化合物的芳香族基的取代基(但， $R^{27}$  及  $R^{28}$  係除外)而言，可列舉由氫原子、鹵原子、脂肪族基、芳香族基選出，且由非環狀烴基、環狀烴基(例如單環狀烴基、縮合多環狀烴基、交聯環狀烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈的環狀烴基、雜環基、雜環狀螺基、雜交聯環基、雜環基)所成的基、由前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出之基鍵結 1 種以上的基、及前述基經由與特定的非金屬原子(碳、氧、氮氣、硫、矽)的共鍵鍵結而鍵結的基。

【0093】 在這種取代基之中，在本實施形態可較宜使用的取代基係若考量引起副反應的不容易度，可列舉由非環狀烴基、環狀烴基(單環狀烴基、縮合多環狀烴基、交聯環狀烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈的環狀烴基)所成的群中選出的基、及由該群選出的至少 1 種的基鍵結

的基(互相取代的基)。

【0094】 又，另一方面，使有機第 1 胺及尿素及芳香族羥化合物反應，在高溫進行得到胺甲酸酯的反應時，取代芳香族羥化合物的環 A 之取代基(除了  $R^{27}$  及  $R^{28}$ )係以無活性取代基的芳香族羥化合物為佳。此處所謂之無活性取代基係該無活性取代基不含前述的活性氫之基(但，亦可具芳香族性羥基)。

【0095】 就這種取代環 A 的取代基(除了  $R^{27}$  及  $R^{28}$ )而言，可列舉由烷基、環烷基、芳香基、芳烷基、醚基(取代及/或無取代的烷醚及/或芳香醚及/或芳烷醚)所成的群選出的基；由 1 種以上的該群選出的基所鍵結的基；由 1 種以上的該群選出的基以飽和脂肪族鍵結及/或醚鍵所鍵結的基構成的基選出的基；鹵原子而構成環 A 的碳原子的數、及構成取代該環 A 的所有取代基的碳原子的數之合計係 6 至 50 的整數所成的基。

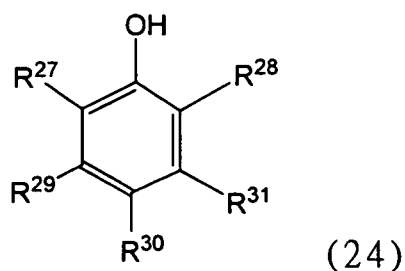
【0096】 在這裏，在上述的定義(iii)中，記載為有時  $R^{27}$ 、 $R^{28}$  的  $\alpha$  位的氮原子係形成-NH-鍵結的氮原子。依據上述的「活性氫」的定義，該-NH-鍵結的氫原子也為活性氫。但，本發明人等研究的結果，獲知鍵結在該  $\alpha$  位的氮原子之氫原子的反應性低，在本實施形態中，幾無不良影響。本發明人等推測，可能係由於羥基造成的立體障礙之緣故。

【0097】 在上述式(21)中，就環 A 而言，可列舉苯環、萘環、蔥環、菲環、稠四苯(naphthacene)環、1,2-苯并

菲(chrysene)環、芘(pyrene)環、聯伸三苯(triphenylene)環、戊搭烯(pentalene)環、萹(azulene)環、庚搭烯(heptalene)環、苯並二茛(indacene)環、伸聯苯(biphenylene)環、乙炔合萘(acenaphthylene)環、乙炔合蔥(aceanthrylene)環、乙炔合菲(acephenanthrylene)環等。更佳係含有由苯環或萘選出的至少 1 種構造的構造。

【0098】 再者，若考量工業上的使用，以取得容易的苯環作為骨架的芳香族羥化合物為佳。就這種芳香族羥化合物而言，以下述式(24)表示的芳香族羥化合物為佳。

【0099】



(式中，

$R^{27}$ 、 $R^{28}$  係上述所定義的基，

$R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$  係分別單獨地由烷基、環烷基、芳香基、芳烷基、醚基(取代及/或無取代的烷醚及/或芳香醚及/或芳烷醚)所成的群選出的基；由 1 種以上的該群選出的基鍵結的基；由 1 種以上的該群選出的基以飽和脂肪族鍵及/或醚鍵所鍵結的基所構成的基選出的基；鹵原子；氫原子，且構成該  $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$  的碳原子之數的合計係 0 至 44 的整數。)

【0100】 較佳的  $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$  係由下述(vi)至(x)所示

的基單獨選出的基。

【0101】

(vi) 氫原子，

(vii) 鹵原子，

(viii)  $\alpha$  位的原子為碳原子之碳數 1 至 44 的基，而鍵結在該  $\alpha$  位的碳原子的 3 個基係分別單獨地為碳數 1 至 43 的烷基、碳數 1 至 43 的環烷基、碳數 1 至 43 的烷氧基、碳數 2 至 43 而在末端沒有 OH 基的聚氧伸烷基烷醚基、碳數 6 至 43 的芳香基、碳數 7 至 43 的芳烷基、碳數 7 至 43 的芳烷氧基、1 種以上的前述的基鍵結的基、及氫原子選出的基之基，

(ix) 碳數 1 至 44 的芳香基，而該芳香基以取代基所取代，該取代基係可以下所示的取代基而在 1 至 5 的整數範圍被取代的芳香基，該取代基係氫原子、碳數 1 至 38 的烷基、碳數 4 至 38 的環烷基、碳數 1 至 38 的烷氧基、碳數 2 至 38 而在末端沒有 OH 基的聚氧伸烷基烷醚基、碳數 6 至 38 的芳香基、碳數 7 至 38 的芳烷基、碳數 7 至 38 的芳烷氧基、及 1 種以上的前述的基鍵結的基之基選出的基、

(x)  $\alpha$  位的原子為氧原子之碳數 1 至 44 的基，鍵結在該  $\alpha$  位的氧原子的基係由碳數 1 至 44 的烷基、碳數 1 至 44 的環烷基、碳數 1 至 44 的烷氧基、碳數 2 至 44 而在末端沒有 OH 基的聚氧伸烷基烷醚基、碳數 6 至 44 的芳香基、碳數 7 至 44 的芳烷基、碳數 7 至 44 的芳烷氧基、1 種以上的前述的基鍵結的基選出的基之基。

【0102】 在這裏，上述式(24)中，使用「 $\alpha$  位的原子」一詞，但「 $\alpha$  位的原子」係構成該  $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$  的原子中，指相對於該  $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$  基鍵結的該芳香族烴環上的碳原子鄰接的原子。

【0103】 這種  $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$  的例而言，可列舉甲基、乙基、丙基(各異構物)、丁基(各異構物)、戊基(各異構物)、己基(各異構物)、庚基(各異構物)、辛基(各異構物)、壬基(各異構物)、癸基(各異構物)、十二基(各異構物)、十八基(各異構物)、環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、甲基環戊烷(各異構物)、乙基環戊烷(各異構物)、甲基環己烷(各異構物)、乙基環己烷(各異構物)、丙基環己烷(各異構物)、丁基環己烷(各異構物)、戊基環己烷(各異構物)、己基環己烷(各異構物)、二甲基環己烷(各異構物)、二乙基環己烷(各異構物)、二丁基環己烷(各異構物)等之被烷基及/或環烷基及/或烷基取代的被環烷基及/或環烷基取代的烷基；  
甲氧基、乙氧基、丙氧基(各異構物)、丁氧基(各異構物)、戊氧基(各異構物)、己氧基(各異構物)、庚氧基(各異構物)、辛氧基(各異構物)、壬氧基(各異構物)、癸氧基(各異構物)、十二氧基(各異構物)、十八氧基(各異構物)、環戊氧基、環己氧基、環庚氧基、環辛氧基、甲基環戊氧基(各異構物)、乙基環戊氧基(各異構物)、甲基環己氧基(各異構物)、乙基環己氧基(各異構物)、丙基環己氧基(各異構物)、丁基環己氧基(各異構物)、戊基環己氧基(各異構物)、己基環己氧基(各異構物)、二甲基環己氧基(各異構物)、二乙基

環己氧基(各異構物)、二丁基環己氧基(各異構物)等的被烷氧基及/或環烷氧基及/或烷基取代之被環烷氧基及/或環烷基取代的烷氧基；

苯基、甲苯基(各異構物)、乙苯基(各異構物)、丙苯基(各異構物)、丁苯基(各異構物)、戊苯基(各異構物)、己苯基(各異構物)、庚苯基(各異構物)、辛苯基(各異構物)、壬苯基(各異構物)、癸苯基(各異構物)、聯苯基(各異構物)、二甲苯基(各異構物)、二乙苯基(各異構物)、二丙苯基(各異構物)、二丁苯基(各異構物)、二戊苯基(各異構物)、二己苯基(各異構物)、二庚苯基(各異構物)、聯三苯基(各異構物)、三甲苯基(各異構物)、三乙苯基(各異構物)、三丙苯基(各異構物)、三丁苯基(各異構物)等的取代或無取代的芳香基；

苯氧基、甲基苯氧基(各異構物)、乙基苯氧基(各異構物)、丙苯氧基(各異構物)、丁苯氧基(各異構物)、戊苯氧基(各異構物)、己苯氧基(各異構物)、庚苯氧基(各異構物)、辛苯氧基(各異構物)、壬苯氧基(各異構物)、癸苯氧基(各異構物)、苯基苯氧基(各異構物)、二甲基苯氧基(各異構物)、二乙基苯氧基(各異構物)、二丙基苯氧基(各異構物)、二丁基苯氧基(各異構物)、二戊基苯氧基(各異構物)、二己基苯氧基(各異構物)、二庚基苯氧基(各異構物)、二苯基苯氧基(各異構物)、三甲基苯氧基(各異構物)、三乙基苯氧基(各異構物)、三丙基苯氧基(各異構物)、三丁基苯氧基(各異構物)等的取代或無取代的芳香氧基；

苯甲基、苯乙基(各異構物)、苯丙基(各異構物)、苯丁基(各異構物)、苯戊基(各異構物)、苯己基(各異構物)、苯庚基(各異構物)、苯辛基(各異構物)、苯壬基(各異構物)等的芳烷基、苯基甲氧基、苯基乙氧基(各異構物)、苯丙基氧基(各異構物)、苯基丁氧基(各異構物)、苯基戊氧基(各異構物)、苯己基氧基(各異構物)、苯庚基氧基(各異構物)、苯辛基氧基(各異構物)、苯壬基氧基(各異構物)等的芳烷氧基等。

【0104】 就較佳的上述的以式(21)表示的芳香族羧化合物的例而言，可列舉例如下述，也可列舉以上述式(24)表示的芳香族羧化合物的具體例。

【0105】 具體而言，可列舉氯苯酚(各異構物)、溴苯酚(各異構物)、二氯苯酚(各異構物)、二溴苯酚(各異構物)、三氯苯酚(各異構物)、三溴苯酚(各異構物)、苯酚、甲苯酚(各異構物)、乙苯酚(各異構物)、2-正丙苯酚(各異構物)、2-正丁苯酚(各異構物)、2-正戊苯酚(各異構物)、2-正己苯酚(各異構物)、2-正庚苯酚(各異構物)、2-正辛苯酚(各異構物)、2-正壬苯酚(各異構物)、2-正癸苯酚(各異構物)、2-正十二基苯酚(各異構物)、2-正十八基苯酚(各異構物)、3-丙苯酚(各異構物)、3-丁苯酚(各異構物)、3-戊苯酚(各異構物)、3-己苯酚(各異構物)、3-庚苯酚(各異構物)、3-辛苯酚(各異構物)、3-壬苯酚(各異構物)、3-癸苯酚(各異構物)、3-十二基苯酚(各異構物)、3-十八基苯酚(各異構物)、4-丙苯酚(各異構物)、4-丁苯酚(各異構物)、4-戊苯酚(各異構物)、4-己苯酚(各異構物)、4-庚苯酚(各異構物)、

4-辛苯酚(各異構物)、4-壬苯酚(各異構物)、4-癸苯酚(各異構物)、4-十二基苯酚(各異構物)、4-十八基苯酚(各異構物)、4-苯基苯酚、二甲苯酚(各異構物)、二乙苯酚(各異構物)、二(正丙基)苯酚(各異構物)、二(正丁基)苯酚(各異構物)、二(正戊基)苯酚(各異構物)、二(正己基)苯酚(各異構物)、二(正庚基)苯酚(各異構物)、二(正辛基)苯酚(各異構物)、二(正壬基)苯酚(各異構物)、二(正癸基)苯酚(各異構物)、二(正十二基)苯酚(各異構物)、二(正十八基)苯酚(各異構物)、三甲苯酚(各異構物)、三乙苯酚(各異構物)、三(正丙基)苯酚(各異構物)、三(正丁基)苯酚(各異構物)、三(正戊基)苯酚(各異構物)、三(正己基)苯酚(各異構物)、三(正庚基)苯酚(各異構物)、三(正辛基)苯酚(各異構物)、三(正壬基)苯酚(各異構物)、三(正癸基)苯酚(各異構物)、三(正十二基)苯酚(各異構物)、三(正十八基)苯酚(各異構物)、(甲氧甲基)苯酚、(乙氧甲基)苯酚、(丙氧甲基)苯酚(各異構物)、(丁氧甲基)苯酚(各異構物)、(戊氧甲基)苯酚(各異構物)、(己氧甲基)苯酚(各異構物)、(庚氧甲基)苯酚(各異構物)、(辛氧甲基)苯酚(各異構物)、(壬氧甲基)苯酚(各異構物)、(癸氧甲基)苯酚(各異構物)、(十二氧甲基)苯酚(各異構物)、(十八氧甲基)苯酚(各異構物)、(環戊氧甲基)苯酚、(環己氧甲基)苯酚、(環庚氧甲基)苯酚、(環辛氧甲基)苯酚、(甲基環戊氧甲基)苯酚(各異構物)、(乙基環戊氧甲基)苯酚(各異構物)、(甲基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、(乙基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、(丙基環己氧甲基)苯酚(各異

構物)、(丁基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、(戊基環己氧甲  
 基)苯酚(各異構物)、(己基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、(二  
 甲基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、(二乙基環己氧甲基)苯  
 酚(各異構物)、(二丁基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯氧  
 甲基)苯酚、(甲基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(乙基苯氧甲  
 基)苯酚(各異構物)、(丙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(丁基  
 苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(戊基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(己  
 基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(庚基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、  
 (辛基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(壬基苯氧甲基)苯酚(各異構  
 物)、(癸基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯基苯氧甲基)苯酚(各  
 異構物)、(二甲基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(二乙基苯氧  
 甲基)苯酚(各異構物)、(二丙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(二  
 丁基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(二戊基苯氧甲基)苯酚(各異構  
 物)、(二己基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(二庚基苯氧甲基)苯酚  
 (各異構物)、(二苯基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(三甲基苯  
 氧甲基)苯酚(各異構物)、(三乙基苯氧甲基)苯酚(各異構  
 物)、(三丙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(三丁基苯氧甲基)苯酚  
 (各異構物)、(苯基甲氧甲基)苯酚、(苯基乙氧甲基)苯酚(各  
 異構物)、(苯基丙氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯基丁氧甲基)  
 苯酚(各異構物)、(苯基戊氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯基己  
 基氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯基庚基氧甲基)苯酚(各異構物)、  
 (苯基辛基氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯基壬基氧甲基)苯酚(各異  
 構物)、二(甲氧甲基)苯酚、二(乙氧甲基)苯酚、二(丙氧甲  
 基)苯酚(各異構物)、二(丁氧甲基)苯酚(各異構物)、二(戊

氧甲基)苯酚(各異構物)、二(己氧甲基)苯酚(各異構物)、二(庚氧甲基)苯酚(各異構物)、二(辛氧甲基)苯酚(各異構物)、二(壬氧甲基)苯酚(各異構物)、二(癸氧甲基)苯酚(各異構物)、二(十二氧甲基)苯酚(各異構物)、二(十八氧甲基)苯酚(各異構物)、二(環戊氧甲基)苯酚、二(環己氧甲基)苯酚、二(環庚氧甲基)苯酚、二(環辛氧甲基)苯酚、二(甲基環戊氧甲基)苯酚(各異構物)、二(乙基環戊氧甲基)苯酚(各異構物)、二(甲基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、二(乙基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、二(丙基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、二(丁基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、二(戊基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、二(己基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯氧甲基)苯酚、二(甲基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(乙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(丙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(丁基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(戊基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(己基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(庚基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(辛基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(壬基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(癸基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二戊基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二己基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二庚基苯氧甲基)

苯酚(各異構物)、雙(二苯基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(三甲基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(三乙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(三丙基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、二(三丁基苯氧甲基)苯酚(各異構物)、(苯基甲氧甲基)苯酚、二(苯基乙氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯丙基氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基丁氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基戊氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯己基氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯庚基氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯辛基氧甲基)苯酚(各異構物)、二(苯壬基氧甲基)苯酚(各異構物)、三(甲氧甲基)苯酚、三(乙氧甲基)苯酚、三(丙氧甲基)苯酚(各異構物)、三(丁氧甲基)苯酚(各異構物)、三(戊氧甲基)苯酚(各異構物)、三(己氧甲基)苯酚(各異構物)、三(庚氧甲基)苯酚(各異構物)、三(辛氧甲基)苯酚(各異構物)、三(壬氧甲基)苯酚(各異構物)、三(癸氧甲基)苯酚(各異構物)、三(十二氧甲基)苯酚(各異構物)、三(十八氧甲基)苯酚(各異構物)、三(環戊氧甲基)苯酚、三(環己氧甲基)苯酚、三(環庚氧甲基)苯酚、三(環辛氧甲基)苯酚、三(甲基環戊氧甲基)苯酚(各異構物)、三(乙基環戊氧甲基)苯酚(各異構物)、三(甲基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、三(乙基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、三(丙基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、三(丁基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、三(戊基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、三(己基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基環己氧甲基)苯酚(各異構物)、三(苯氧甲



基)苯酚(各異構物)、((壬苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((癸  
 苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((聯苯)甲基)苯酚(各異構  
 物)、((二甲苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二乙苯基)甲基)  
 苯酚(各異構物)、((二丙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二  
 丁苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二戊苯基)甲基)苯酚(各異  
 構物)、((二己苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二庚苯基)甲  
 基)苯酚(各異構物)、((聯三苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((三  
 甲苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((三乙苯基)甲基)苯酚(各異  
 構物)、((三丙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((三丁苯基)甲  
 基)苯酚(各異構物)、二(苯甲基)苯酚(各異構物)、二((甲苯  
 基)甲基)苯酚(各異構物)、二((乙苯基)甲基)苯酚(各異構  
 物)、二((丙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((丁苯基)甲基)  
 苯酚(各異構物)、二((戊苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((己  
 苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((庚苯基)甲基)苯酚(各異構  
 物)、二((辛苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((壬苯基)甲基)  
 苯酚(各異構物)、二((癸苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((聯  
 苯)甲基)苯酚(各異構物)、二((二甲苯基)甲基)苯酚(各異構  
 物)、二((二乙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二丙苯基)  
 甲基)苯酚(各異構物)、二((二丁苯基)甲基)苯酚(各異構  
 物)、二((二戊苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二己苯基)  
 甲基)苯酚(各異構物)、二((二庚苯基)甲基)苯酚(各異構  
 物)、二((聯三苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((三甲苯基)  
 甲基)苯酚(各異構物)、二((三乙苯基)甲基)苯酚(各異構  
 物)、二((三丙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((三丁苯基)

甲基)苯酚(各異構物)、三(苯甲基)苯酚(各異構物)、三((甲  
 苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((乙苯基)甲基)苯酚(各異構  
 物)、三((丙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((丁苯基)甲基)  
 苯酚(各異構物)、三((戊苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((己  
 苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((庚苯基)甲基)苯酚(各異構  
 物)、三((辛苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((壬苯基)甲基)  
 苯酚(各異構物)、三((癸苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((聯  
 苯)甲基)苯酚(各異構物)、三((二甲苯基)甲基)苯酚(各異構  
 物)、三((二乙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二丙苯基)  
 甲基)苯酚(各異構物)、三((二丁苯基)甲基)苯酚(各異構  
 物)、三((二戊苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二己苯基)  
 甲基)苯酚(各異構物)、三((二庚苯基)甲基)苯酚(各異構  
 物)、三((聯三苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((三甲苯基)  
 甲基)苯酚(各異構物)、三((三乙苯基)甲基)苯酚(各異構  
 物)、三((三丙苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((三丁苯基)  
 甲基)苯酚(各異構物)、苯乙苯酚(各異構物)、苯基正丙苯  
 酚(各異構物)、苯基正丁苯酚(各異構物)、苯基正戊苯酚(各  
 異構物)、苯基正己苯酚(各異構物)、苯基正庚苯酚(各異構  
 物)、苯基正辛苯酚(各異構物)、苯基正壬苯酚(各異構物)、  
 (甲胺基)苯酚、(乙胺基)苯酚、(丙胺基)苯酚(各異構物)、(丁  
 胺基)苯酚(各異構物)、(戊胺基)苯酚(各異構物)、(己胺基)  
 苯酚(各異構物)、(庚胺基)苯酚(各異構物)、(辛胺基)苯酚  
 (各異構物)、(壬胺基)苯酚(各異構物)、(癸胺基)苯酚(各異  
 構物)、(十二胺基)苯酚(各異構物)、(十八胺基)苯酚(各異

構物)、二(甲胺基)苯酚、二(乙胺基)苯酚、二(丙胺基)苯酚(各異構物)、二(丁胺基)苯酚(各異構物)、二(戊胺基)苯酚(各異構物)、二(己胺基)苯酚(各異構物)、二(庚胺基)苯酚(各異構物)、二(辛胺基)苯酚(各異構物)、二(壬胺基)苯酚(各異構物)、二(癸胺基)苯酚(各異構物)、二(十二胺基)苯酚(各異構物)、二(十八胺基)苯酚(各異構物)、三(甲胺基)苯酚、三(乙胺基)苯酚、三(丙胺基)苯酚(各異構物)、三(丁胺基)苯酚(各異構物)、三(戊胺基)苯酚(各異構物)、三(己胺基)苯酚(各異構物)、三(庚胺基)苯酚(各異構物)、三(辛胺基)苯酚(各異構物)、三(壬胺基)苯酚(各異構物)、三(癸胺基)苯酚(各異構物)、三(十二胺基)苯酚(各異構物)、三(十八胺基)苯酚(各異構物)、甲氧苯酚(各異構物)、乙氧苯酚(各異構物)、丙基氧苯酚(各異構物)、丁氧苯酚(各異構物)、戊氧苯酚(各異構物)、己氧苯酚(各異構物)、庚氧苯酚(各異構物)、辛氧苯酚(各異構物)、壬氧苯酚(各異構物)、癸氧苯酚(各異構物)、十二氧苯酚(各異構物)、十八氧苯酚(各異構物)、環戊氧苯酚(各異構物)、環己氧苯酚(各異構物)、環庚氧苯酚(各異構物)、環辛氧苯酚(各異構物)、(甲基環戊氧基)苯酚(各異構物)、(乙基環戊氧基)苯酚(各異構物)、(甲基環己氧基)苯酚(各異構物)、(乙基環己氧基)苯酚(各異構物)、(丙基環己氧基)苯酚(各異構物)、(丁基環己氧基)苯酚(各異構物)、(戊基環己氧基)苯酚(各異構物)、(己基環己氧基)苯酚(各異構物)、(二甲基環己氧基)苯酚(各異構物)、(二乙基環己氧基)苯酚(各異構物)、(二丁基環己

氧基)苯酚(各異構物)、苯氧基苯酚、(甲苯氧基)苯酚(各異構物)、(乙苯氧基)苯酚(各異構物)、(丙苯氧基)苯酚(各異構物)、(丁苯氧基)苯酚(各異構物)、(戊苯氧基)苯酚(各異構物)、(己苯氧基)苯酚(各異構物)、(庚苯氧基)苯酚(各異構物)、(辛苯氧基)苯酚(各異構物)、(壬苯氧基)苯酚(各異構物)、(癸苯氧基)苯酚(各異構物)、聯苯氧基苯酚(各異構物)、(二甲苯氧基)苯酚(各異構物)、(二乙苯氧基)苯酚(各異構物)、(二丙苯氧基)苯酚(各異構物)、(二丁苯氧基)苯酚(各異構物)、(二戊苯氧基)苯酚(各異構物)、(二己苯氧基)苯酚(各異構物)、(二庚苯氧基)苯酚(各異構物)、聯三苯基氧基苯酚(各異構物)、(三甲苯氧基)苯酚(各異構物)、(三乙苯氧基)苯酚(各異構物)、(三丙苯氧基)苯酚(各異構物)、(三丁苯氧基)苯酚(各異構物)、(苯甲氧基)苯酚、(苯乙氧基)苯酚(各異構物)、(苯丙氧基)苯酚(各異構物)、(苯丁氧基)苯酚(各異構物)、(苯基戊氧基)苯酚(各異構物)、(苯己氧基)苯酚(各異構物)、(苯庚氧基)苯酚(各異構物)、(苯辛氧基)苯酚(各異構物)、(苯壬氧基)苯酚(各異構物)、二甲氧基苯酚(各異構物)、二乙氧基苯酚(各異構物)、二丙基氧基苯酚(各異構物)、二丁氧基苯酚(各異構物)、二戊氧基苯酚(各異構物)、二己氧基苯酚(各異構物)、二庚氧基苯酚(各異構物)、二辛氧基苯酚(各異構物)、二壬氧基苯酚(各異構物)、二癸氧基苯酚(各異構物)、二(十二基)氧基苯酚(各異構物)、二(十八基)氧基苯酚(各異構物)、二環戊氧基苯酚(各異構物)、二環己氧基苯酚(各異構物)、二環庚氧基苯酚(各異構物)、二環辛氧基苯酚(各異構物)、

二(甲基環戊氧基)苯酚(各異構物)、二(乙基環戊氧基)苯酚  
 (各異構物)、二(甲基環己氧基)苯酚(各異構物)、二(乙基環  
 己氧基)苯酚(各異構物)、二(丙基環己氧基)苯酚(各異構  
 物)、二(丁基環己氧基)苯酚(各異構物)、二(戊基環己氧基)  
 苯酚(各異構物)、二(己基環己氧基)苯酚(各異構物)、雙(二  
 甲基環己氧基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基環己氧基)苯酚  
 (各異構物)、雙(二丁基環己氧基)苯酚(各異構物)、苯基氧  
 酚、二(甲苯氧基)苯酚(各異構物)、二(乙苯氧基)苯酚(各異  
 構物)、二(丙苯氧基)苯酚(各異構物)、二(丁苯氧基)苯酚(各  
 異構物)、二(戊苯氧基)苯酚(各異構物)、二(己苯氧基)苯酚  
 (各異構物)、二(庚苯氧基)苯酚(各異構物)、二(辛苯氧基)  
 苯酚(各異構物)、二(壬苯氧基)苯酚(各異構物)、二(癸苯氧  
 基)苯酚(各異構物)、二聯苯氧基苯酚(各異構物)、雙(二甲  
 苯氧基)苯酚(各異構物)、雙(二乙苯氧基)苯酚(各異構物)、雙  
 (二丙苯氧基)苯酚(各異構物)、雙(二丁苯氧基)苯酚(各異構  
 物)、雙(二戊苯氧基)苯酚(各異構物)、雙(二己苯氧基)苯酚  
 (各異構物)、雙(二庚苯氧基)苯酚(各異構物)、二聯三苯基  
 氧基苯酚(各異構物)、二(三甲苯氧基)苯酚(各異構物)、二(三  
 乙苯氧基)苯酚(各異構物)、二(三丙苯氧基)苯酚(各異構  
 物)、二(三丁苯氧基)苯酚(各異構物)、(苯甲氧基)苯酚、二  
 (苯乙氧基)苯酚(各異構物)、二(苯丙氧基)苯酚(各異構  
 物)、二(苯丁氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基戊氧基)苯酚(各  
 異構物)、二(苯己氧基)苯酚(各異構物)、二(苯庚氧基)苯酚  
 (各異構物)、二(苯辛氧基)苯酚(各異構物)、二(苯壬氧基)

苯酚(各異構物)、三甲氧苯酚(各異構物)、三乙氧苯酚(各異構物)、三丙基氧苯酚(各異構物)、三丁氧苯酚(各異構物)、三戊氧苯酚(各異構物)、三己氧苯酚(各異構物)、三庚氧苯酚(各異構物)、三辛氧苯酚(各異構物)、三壬氧苯酚(各異構物)、十三氧苯酚(各異構物)、三(十二基)氧苯酚(各異構物)、三(十八基)氧苯酚(各異構物)、三環戊氧苯酚(各異構物)、三環己氧苯酚(各異構物)、三環庚氧苯酚(各異構物)、三環辛氧苯酚(各異構物)、三(甲基環戊氧基)苯酚(各異構物)、三(乙基環戊氧基)苯酚(各異構物)、三(甲基環己氧基)苯酚(各異構物)、三(乙基環己氧基)苯酚(各異構物)、三(丙基環己氧基)苯酚(各異構物)、三(丁基環己氧基)苯酚(各異構物)、三(戊基環己氧基)苯酚(各異構物)、三(己基環己氧基)苯酚(各異構物)、三(二甲基環己氧基)苯酚(各異構物)、三(二乙基環己氧基)苯酚(各異構物)、三(二丁基環己氧基)苯酚(各異構物)、苯基氧酚、三(甲苯氧基)苯酚(各異構物)、三(乙苯氧基)苯酚(各異構物)、三(丙苯氧基)苯酚(各異構物)、三(丁苯氧基)苯酚(各異構物)、三(戊苯氧基)苯酚(各異構物)、三(己苯氧基)苯酚(各異構物)、三(庚苯氧基)苯酚(各異構物)、三(辛苯氧基)苯酚(各異構物)、三(壬苯氧基)苯酚(各異構物)、三(癸苯氧基)苯酚(各異構物)、三聯苯氧苯酚(各異構物)、三(二甲苯氧基)苯酚(各異構物)、三(二乙苯氧基)苯酚(各異構物)、三(二丙苯氧基)苯酚(各異構物)、三(二丁苯氧基)苯酚(各異構物)、三(二戊苯氧基)苯酚(各異構物)、三(二己苯氧基)苯酚(各異構物)、三(二庚苯氧

基)苯酚(各異構物)、三聯三苯基氧苯酚(各異構物)、三(三甲苯氧基)苯酚(各異構物)、三(三乙苯氧基)苯酚(各異構物)、三(三丙苯氧基)苯酚(各異構物)、三(三丁苯氧基)苯酚(各異構物)、(苯甲氧基)苯酚、三(苯乙氧基)苯酚(各異構物)、三(苯丙氧基)苯酚(各異構物)、三(苯丁氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基戊氧基)苯酚(各異構物)、三(苯己氧基)苯酚(各異構物)、三(苯庚氧基)苯酚(各異構物)、三(苯辛氧基)苯酚(各異構物)、三(苯壬氧基)苯酚(各異構物)、萘酚(各異構物)等。

【0106】 以上所示的芳香族羥化合物中，更佳的例而言，因容易移送，故構成該  $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$  的碳數係以 0 至 13 為佳。更佳係  $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$  為碳數 0 至 9 的基，而由氫原子、直鏈狀或分支鏈狀的烷基、環烷基、取代或無取代的芳香基、直鏈狀或分支鏈狀的烷氧基、取代或無取代的芳香氧基、取代或無取代的芳烷基選出的基之芳香族羥化合物。

【0107】 如上述，從在胺甲酸酯的製造之反應性的觀點，而較佳係使用具有特定構造的芳香族羥化合物。

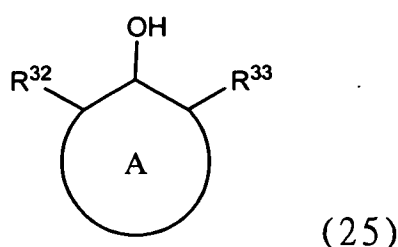
【0108】 與此相反地，鍵結在芳香族羥化合物的至少一個鄰位的取代基的  $\alpha$  位之原子的基係龐大的取代基時，胺甲酸酯的生成速度顯著降低的情形很多。具體而言， $\alpha$  位的原子係 3 級或 4 級的碳原子、3 級的氮原子的取代基為相對於芳香族羥化合物的羥基至少鍵結於一個鄰位的芳香族羥化合物。以下，常常將胺甲酸酯的生成速度低的

芳香族羥化合物稱為低活性的芳香族羥化合物。

【0109】 另一方面，再者，利用依芳香族羥化合物的種類而 N-取代胺甲酸酯的生成速度不同，可實施使活性的芳香族羥化合物及低活性的芳香族羥化合物合併使用的 N-取代胺甲酸酯的製造方法。具體的方法係後述。

【0110】 低活性的芳香族羥化合物係以下述式(25)表示的芳香族羥化合物。

【0111】



(式中，

環 A 係表示亦可具有取代基的芳香族羥環，可為單環亦可為多數環，

$R^{32}$ 、 $R^{33}$  係分別單獨地以下述(i)至(v)所定義的任 1 個基，

構成該芳香族羥化合物的碳原子的數係 6 至 50 的整數，

再者， $R^{32}$ 、 $R^{33}$  係也可以在基內的其他的部分與 A 鍵結而形成鄰接於 A 的環構造。

【0112】

(i) 氫原子，

(ii) 鹵原子，

(iii)  $\alpha$  位的原子為氮原子的碳數 1 至 44 的基，而該氮原子為 3 級的氮原子(即，表示沒有氫原子的氮原子)，且不含活性氫的基，

(iv)  $\alpha$  位的原子為碳原子之碳數 1 至 44 的基，而不含活性氫的基，該  $\alpha$  位的碳原子係 3 級或 4 級的碳原子(即，表示形成 -CH- 鍵結的碳原子、沒有氫鍵結的碳原子)。該  $R^{32}$  及 / 或  $R^{33}$  係與環 A 形成飽和及 / 或不飽和的縮合環構造時，該縮合環為 7 員環以上時，該  $\alpha$  位的碳原子也可以為 1 級或 2 級的碳原子(即，表示甲基、形成 -CH<sub>2</sub>- 鍵結的碳原子)。又， $\alpha$  位的碳與  $\beta$  位的原子形成雙鍵時，該  $\alpha$  位的碳只要為 4 級的碳即可。除了該  $\alpha$  位的碳與  $\beta$  位的原子形成三鍵者以外。

(v)  $\alpha$  位的原子為氧之碳數 1 至 24 的基，而不含活性氫的基。)

【0113】 在這裏，上述式(25)中，使用「 $\alpha$  位的原子」一詞，「 $\alpha$  位的原子」係指構成該  $R^{32}$ 、 $R^{33}$  的原子中，相對於該  $R^{32}$ 、 $R^{33}$  基鍵結的該芳香族烴環上的碳原子鄰接的原子。

【0114】 就取代上述的以式(25)表示的芳香族烴化合物的芳香族基之取代基(但，除了  $R^{32}$  及  $R^{33}$  以外)而言，可列舉由氫原子、鹵原子、脂肪族基、芳香族基選出，由非環狀烴基、環狀烴基(例如，單環狀烴基、縮合多環狀烴基、交聯環狀烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈的環狀烴基、雜環基、雜環狀螺基、雜交聯環基、雜環基)所成

的基，及 1 種以上由前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的基鍵結之基，前述基係經由特定的非金屬原子(碳、氧、氮氣、硫、矽)的共鍵鍵結之基。

【0115】 在這種取代基中，在本實施的形態可較佳使用的取代基，若考量引起副反應的不容易度，由非環狀烴基、環狀烴基(單環狀烴基、縮合多環狀烴基、交聯環狀烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈的環狀烴基)所成的群中選出之基，及由該群選出的至少 1 種之基鍵結的基(互相取代的基)。

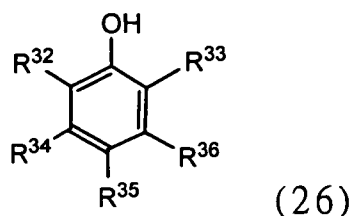
【0116】 使含 N-取代胺甲酸酯的組成物在高溫下移送時，或使有機胺及碳酸衍生物及芳香族羥組成物反應，而使得到 N-取代胺甲酸酯的反應在高溫下進行時，取代芳香族羥化合物的環 A 之取代基(除了  $R^{32}$  及  $R^{33}$  以外)係以無活性取代基的芳香族羥化合物為佳。此處所謂之無活性取代基係該無活性取代基為前述不含活性氫的基(但，亦可具有芳香族性羥基)。

【0117】 就如此之取代環 A 的取代基(除  $R^{32}$  及  $R^{33}$ )而言，可列舉烷基、環烷基、芳香基、芳烷基、醚基(取代及/或無取代的烷醚及/或芳香醚及/或芳烷醚)所成的群選出的基；1 種以上的由該群選出的基鍵結的基；1 種以上的由該群選出的基以飽和脂肪族鍵結及/或醚鍵結鍵結的基所構成的基選出的基；為鹵原子，而構成環 A 的碳原子的數及構成取代該環 A 的所有之取代基的碳原子之數的合計係 6 至 50 的整數之基。

【0118】 在上述式(25)中，就環 A 而言，可舉例示苯環、萘環、蔥環、菲環、稠四苯環、1,2-苯并菲環、芘環、聯伸三苯環、戊搭烯環、萹環、庚搭烯環、苯並二茛環、伸聯苯環、乙烯合萘環、乙烯合蔥環、乙烯合菲環等。更佳係含有至少 1 個由苯環或萘環選出的構造之構造。

【0119】 再者，若考量工業上的使用，以取得容易的苯環作為骨架之芳香族羥化合物為佳。就如此之芳香族羥化合物而言，以下述式(26)表示的芳香族羥化合物為佳。

【0120】



(式中，

$R^{32}$ 、 $R^{33}$  係上述所定義的基，

$R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$  係分別單獨地由烷基、環烷基、芳香基、芳烷基、醚基(取代及/或無取代的烷醚及/或芳香醚及/或芳烷醚)所成的群選出的基；1 種以上的由該群選出的基鍵結的基；1 種以上的由該群選出的基以飽和脂肪族鍵及/或醚鍵鍵結的基所構成之基選出的基；鹵原子；氫原子，而構成該  $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$  的碳原子之數的合計係 0 至 44 的整數。)

【0121】 在上述式(26)中，較佳的  $R^{32}$ 、 $R^{33}$  係由下述(i)至(vi)所示的基單獨選出的基。

【0122】

(i) 氫原子，

(ii) 鹵原子，

(iii)  $\alpha$  位的原子係氮原子之碳數 1 至 44 的基，而該氮原子係 3 級的氮原子(即，表示沒有氫原子的氮原子)，鍵結在該  $\alpha$  位的氮原子的基係分別單獨地碳數 1 至 44 的烷基、碳數 1 至 44 的環烷基、碳數 2 至 44 而在末端沒有 OH 基的聚氧伸烷基烷醚基、碳數 6 至 44 的芳香基、碳數 7 至 44 的芳烷基、及 1 種以上的前述的基鍵結的基選出之基的基，

(iv) 不含活性氫的碳數 6 至 44 之取代或無取代的芳香基。

(v)  $\alpha$  位的原子為碳原子的碳數 1 至 44 的基，而不含活性氫的基。該  $\alpha$  位的碳原子係 3 級或 4 級的碳原子(即，表示形成 -CH- 鍵結之碳原子、沒有氫鍵結的碳原子)。該  $R^{32}$  及 / 或  $R^{33}$  係與環 A 形成飽和及 / 或不飽和的縮合環構造時，該縮合環為 7 員環以上時，該  $\alpha$  位的碳原子為 1 級或 2 級的碳原子(即，表示甲基、形成 -CH<sub>2</sub>- 鍵結的碳原子)也可以。又， $\alpha$  位的碳與  $\beta$  位的原子形成雙鍵時、該  $\alpha$  位的碳係只要為 4 級的碳即可。除了該  $\alpha$  位的碳與  $\beta$  位的原子形成三鍵者以外。再者，鍵結在該  $\alpha$  位的碳原子之氫原子以外的基係分別單獨地碳數 1 至 43 的烷基、碳數 1 至 43 的環烷基、碳數 1 至 43 的烷氧基、碳數 2 至 43 而在末端沒有 OH 基的聚氧伸烷基烷醚基、碳數 6 至 43 的芳香基、碳數 7 至 43 的芳烷基、碳數 7 至 43 的芳烷氧基，及

1 種以上的前述的基鍵結之基選出的基之基。

(vi)  $\alpha$  位的原子為氧原子之碳數 1 至 24 的基，而不含活性氫的基，鍵結於該  $\alpha$  位的氧原子的基係分別單獨地碳數 1 至 44 的烷基、碳數 1 至 44 的環烷基、碳數 2 至 44 而在末端沒有 OH 基的聚氧伸烷基烷醚基、碳數 7 至 44 的芳烷基、，及 1 種以上的前述之基鍵結的基選出之基的基。

【0123】 再者，較佳的  $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$  係由以下述 (vii) 至 (xi) 所示的基單獨選出之基。

【0124】

(vii) 氫原子，

(viii) 鹵原子，

(ix)  $\alpha$  位的原子為碳原子之碳數 1 至 44 的基，而鍵結在該  $\alpha$  位的碳原子的 3 個基係分別單獨地碳數 1 至 43 的烷基、碳數 1 至 43 的環烷基、碳數 1 至 43 的烷氧基、碳數 2 至 43 而在末端沒有 OH 基的聚氧伸烷基烷醚基、碳數 6 至 43 的芳香基、碳數 7 至 43 的芳烷基、碳數 7 至 43 的芳烷氧基、1 種以上的前述之基鍵結的基、及氫原子選出之基的基，

(x) 為碳數 1 至 44 的芳香基，而該芳香基被取代基所取代，該取代基係亦可被以下所示的取代基在 1 至 5 的整數的範圍取代的芳香基，該取代基係由氫原子、碳數 1 至 38 的烷基、碳數 4 至 38 的環烷基、碳數 1 至 38 的烷氧基、碳數 2 至 38 而在末端沒有 OH 基的聚氧伸烷基烷醚基、碳數 6 至 38 的芳香基、碳數 7 至 38 的芳烷基、碳數 7 至 38

的芳烷氧基、及 1 種以上的前述之基所鍵結的基之基選出的基。

(xi)  $\alpha$  位的原子為氧原子的碳數 1 至 44 的基，而鍵結在該  $\alpha$  位的氧原子之基係碳數 1 至 44 的烷基、碳數 1 至 44 的環烷基、碳數 1 至 44 的烷氧基、碳數 2 至 44 而在末端沒有 OH 基的聚氧伸烷基烷醚基、碳數 6 至 44 的芳香基、碳數 7 至 44 的芳烷基、碳數 7 至 44 的芳烷氧基、1 種以上的前述之基鍵結的基選出之基的基。

在這裏，上述式(26)中，使用「 $\alpha$  位的原子」一詞，「 $\alpha$  位的原子」係指構成該  $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$  的原子中，對於該  $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$  基鍵結的該芳香族烴環上的碳原子鄰接的原子。

【0125】 這種  $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$  的例而言，可列舉甲基、乙基、丙基(各異構物)、丁基(各異構物)、戊基(各異構物)、己基(各異構物)、庚基(各異構物)、辛基(各異構物)、壬基(各異構物)、癸基(各異構物)、十二基(各異構物)、十八基(各異構物)、環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、甲基環戊烷(各異構物)、乙基環戊烷(各異構物)、甲基環己烷(各異構物)、乙基環己烷(各異構物)、丙基環己烷(各異構物)、丁基環己烷(各異構物)、戊基環己烷(各異構物)、己基環己烷(各異構物)、二甲基環己烷(各異構物)、二乙基環己烷(各異構物)、二丁基環己烷(各異構物)等的被烷基及/或環烷基及/或烷基取代的環烷基及/或環烷基取代的烷基；  
甲氧基、乙氧基、丙氧基(各異構物)、丁氧基(各異構物)、

戊氧基(各異構物)、己氧基(各異構物)、庚氧基(各異構物)、辛氧基(各異構物)、壬氧基(各異構物)、癸氧基(各異構物)、十二氧基(各異構物)、十八氧基(各異構物)、環戊氧基、環己氧基、環庚氧基、環辛氧基、甲基環戊氧基(各異構物)、乙基環戊氧基(各異構物)、甲基環己氧基(各異構物)、乙基環己氧基(各異構物)、丙基環己氧基(各異構物)、丁基環己氧基(各異構物)、戊基環己氧基(各異構物)、己基環己氧基(各異構物)、二甲基環己氧基(各異構物)、二乙基環己氧基(各異構物)、二丁基環己氧基(各異構物)等的被烷氧基及/或環烷氧基及/或烷基取代的被環烷氧基及/或環烷基取代的烷氧基；

苯基、甲苯基(各異構物)、乙苯基(各異構物)、丙苯基(各異構物)、丁苯基(各異構物)、戊苯基(各異構物)、己苯基(各異構物)、庚苯基(各異構物)、辛苯基(各異構物)、壬苯基(各異構物)、癸苯基(各異構物)、聯苯基(各異構物)、二甲苯基(各異構物)、二乙苯基(各異構物)、二丙苯基(各異構物)、二丁苯基(各異構物)、二戊苯基(各異構物)、二己苯基(各異構物)、二庚苯基(各異構物)、聯三苯基(各異構物)、三甲苯基(各異構物)、三乙苯基(各異構物)、三丙苯基(各異構物)、三丁苯基(各異構物)等的取代或無取代的芳香基；

苯氧基、甲基苯氧基(各異構物)、乙基苯氧基(各異構物)、丙苯氧基(各異構物)、丁苯氧基(各異構物)、戊苯氧基(各異構物)、己苯氧基(各異構物)、庚苯氧基(各異構物)、辛

苯氧基(各異構物)、壬苯氧基(各異構物)、癸苯氧基(各異構物)、苯基苯氧基(各異構物)、二甲基苯氧基(各異構物)、二乙基苯氧基(各異構物)、二丙基苯氧基(各異構物)、二丁基苯氧基(各異構物)、二戊基苯氧基(各異構物)、二己基苯氧基(各異構物)、二庚基苯氧基(各異構物)、二苯基苯氧基(各異構物)、三甲基苯氧基(各異構物)、三乙基苯氧基(各異構物)、三丙基苯氧基(各異構物)、三丁基苯氧基(各異構物)等的取代或無取代的芳香氧基；

● 苯甲基、苯乙基(各異構物)、苯丙基(各異構物)、苯丁基(各異構物)、苯戊基(各異構物)、苯己基(各異構物)、苯庚基(各異構物)、苯辛基(各異構物)、苯壬基(各異構物)等的芳烷基、苯基甲氧基、苯基乙氧基(各異構物)、苯丙基氧基(各異構物)、苯基丁氧基(各異構物)、苯基戊氧基(各異構物)、苯己基氧基(各異構物)、苯庚基氧基(各異構物)、苯辛基氧基(各異構物)、苯壬基氧基(各異構物)等的芳烷基氧基等。

● 【0126】 較佳的上述以式(25)表示的芳香族羧化化合物的例而言，例如可列舉下述，也可列舉以上述式(26)表示的芳香族羧化化合物的具體例。

【0127】 2-異丙基苯酚(各異構物)、2-三級-丁基苯酚(各異構物)、2-三級-戊基苯酚(各異構物)、2-三級-己基苯酚(各異構物)、2-三級-庚基苯酚(各異構物)、2-三級-辛基苯酚(各異構物)、2-三級-壬基苯酚(各異構物)、2-三級-癸基苯酚(各異構物)、2-三級-十二基苯酚(各異構物)、2-三級-十八基苯酚(各異構物)、2-二級-丙基苯酚(各異構物)、2-二級-丁基苯酚(各異構物)

構物)、2-二級-戊苯酚(各異構物)、2-二級-己苯酚(各異構物)、2-二級-庚苯酚(各異構物)、2-二級-辛苯酚(各異構物)、2-二級-壬苯酚(各異構物)、2-二級-癸苯酚(各異構物)、2-二級-十二基苯酚(各異構物)、2-二級-十八基苯酚(各異構物)、2-苯基苯酚、2,4-二-三級-丙苯酚(各異構物)、2,4-二-三級-丁苯酚(各異構物)、2,4-二-三級-戊苯酚(各異構物)、2,4-二-三級-己苯酚(各異構物)、2,4-二-三級-庚苯酚(各異構物)、2,4-二-三級-辛苯酚(各異構物)、2,4-二-三級-壬苯酚(各異構物)、2,4-二-三級-癸苯酚(各異構物)、2,4-二-三級-十二基苯酚(各異構物)、2,4-二-三級-十八基苯酚(各異構物)、2,4-二-二級-丙苯酚(各異構物)、2,4-二-二級-丁苯酚(各異構物)、2,4-二-二級-戊苯酚(各異構物)、2,4-二-二級-己苯酚(各異構物)、2,4-二-二級-庚苯酚(各異構物)、2,4-二-二級-辛苯酚(各異構物)、2,4-二-二級-壬苯酚(各異構物)、2,4-二-二級-癸苯酚(各異構物)、2,4-二-二級-十二基苯酚(各異構物)、2,4-二-二級-十八基苯酚(各異構物)、2,6-二-三級-丙苯酚(各異構物)、2,6-二-三級-丁苯酚(各異構物)、2,6-二-三級-戊苯酚(各異構物)、2,6-二-三級-己苯酚(各異構物)、2,6-二-三級-庚苯酚(各異構物)、2,6-二-三級-辛苯酚(各異構物)、2,6-二-三級-壬苯酚(各異構物)、2,6-二-三級-癸苯酚(各異構物)、2,6-二-三級-十二基苯酚(各異構物)、2,6-二-三級-十八基苯酚(各異構物)、2,6-二-二級-丙苯酚(各異構物)、2,6-二-二級-丁苯酚(各異構物)、2,6-二-二級-戊苯酚(各異構物)、2,6-二-二級-己苯酚

(各異構物)、2,6-二-二級-庚苯酚(各異構物)、2,6-二-二級-辛苯酚(各異構物)、2,6-二-二級-壬苯酚(各異構物)、2,6-二-二級-癸苯酚(各異構物)、2,6-二-二級-十二基苯酚(各異構物)、2,6-二-二級-十八基苯酚(各異構物)、2,4-二苯基苯酚、2,6-二苯基苯酚、2,4,6-三-三級-丙苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級-丁苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級-戊苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級-己苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級-庚苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級-辛苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級-壬苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級-癸苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級-十二基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級-十八基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級-丙苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級-丁苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級-戊苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級-己苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級-庚苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級-辛苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級-壬苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級-癸苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級-十二基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級-十八基苯酚(各異構物)、(2-甲氧-2-甲基乙基)苯酚、(2-乙氧-2-甲基乙基)苯酚、(2-丙氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-丁氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-戊氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-己氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-庚氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-辛氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-壬氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-癸氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-十二氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-十八氧-2-甲基乙基)苯酚(各

異構物)、(2-環戊氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-環己氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-環庚氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-環辛氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(甲基環戊氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(乙基環戊氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(甲基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(乙基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(丙基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(丁基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(戊基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(己基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二甲基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二乙基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二丁基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-苯氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(甲基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(乙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(丙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(丁基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(戊基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(己基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(庚基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(辛基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(壬基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(癸基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二甲基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二乙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二丙

苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二丁苯氧基)-2-  
 甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二戊苯氧基)-2-甲基乙基)  
 苯酚(各異構物)、(2-(二己苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異  
 構物)、(2-(二庚苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、  
 (2-(二苯基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(三甲  
 基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(三乙基苯氧  
 基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(三丙苯氧基)-2-甲基  
 乙基)苯酚(各異構物)、(2-(三丁苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚  
 (各異構物)、(2-(苯基甲氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構  
 物)、(2-(苯基乙氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯  
 丙氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯丁氧基)-2-甲  
 基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基戊氧基)-2-甲基乙基)苯  
 酚(各異構物)、(2-(苯己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構  
 物)、(2-(苯庚氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯辛  
 氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯壬氧基)-2-甲基  
 乙基)苯酚(各異構物)、(2-甲氧-2-甲基丙基)苯酚、(2-乙氧  
 -2-甲基丙基)苯酚、(2-丙氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、  
 (2-丁氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-戊氧-2-甲基丙基)  
 苯酚(各異構物)、(2-己氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-  
 庚氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-辛氧-2-甲基丙基)苯  
 酚(各異構物)、(2-壬氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-  
 癸氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-十二氧-2-甲基丙基)  
 苯酚(各異構物)、(2-十八氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、  
 (2-環戊氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-環己氧-2-甲基

丙基)苯酚(各異構物)、(2-環庚氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-環辛氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(甲基環戊氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(乙基環戊氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(甲基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(乙基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(丙基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(丁基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(戊基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(己基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二甲基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二乙基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二丁基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-苯氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(甲基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(乙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(丙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(丁基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(戊基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(己基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(庚基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(辛基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(壬基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(癸基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二甲基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二乙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二丙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二丁基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚

(各異構物)、(2-(二戊苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二己苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二庚苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二苯基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(三甲基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(三乙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(三丙苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(三丁苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基甲氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基乙氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯丙氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯丁氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基戊氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯庚氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯辛氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯壬氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-甲氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-乙氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-丙氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-丁氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-戊氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-己氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-庚氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-辛氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-壬氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-癸氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-十二氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-十八氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-環戊氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-環己氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)

物)、二(2-環庚氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-環辛氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(甲基環戊氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(乙基環戊氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(甲基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(乙基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(丙基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(丁基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(戊基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(己基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二甲基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二乙基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二丁基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-苯氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(甲基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(乙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(丙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(丁基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(戊基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(己基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(庚基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(辛基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(壬基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(癸基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二甲基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二乙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二丙基苯氧基)-2-甲基乙基)

苯酚(各異構物)、二(2-(二丁苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二戊苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二己苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二庚苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二苯基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三甲基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三乙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三丙苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三丁苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基甲氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基乙氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯丙氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯丁氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基戊氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯庚氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯辛氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯壬氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-甲氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-乙氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-丙氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-丁氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-戊氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-己氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-庚氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-辛氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-壬氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-癸氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-十二氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-十八氧-2-甲基丙基)苯

酚(各異構物)、二(2-環戊氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、  
二(2-環己氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-環庚氧-2-  
甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-環辛氧-2-甲基丙基)苯酚  
(各異構物)、二(2-(甲基環戊氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異  
構物)、二(2-(乙基環戊氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構  
物)、二(2-(甲基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、  
二(2-(乙基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二  
(2-(丙基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(丁  
基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(戊基環己  
氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(己基環己氧  
基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二甲基環己氧  
基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二乙基環己氧  
基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二丁基環己氧  
基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-苯氧-2-甲基丙基)  
苯酚(各異構物)、二(2-(甲基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各  
異構物)、二(2-(乙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構  
物)、二(2-(丙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二  
(2-(丁基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(戊基苯  
氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(己基苯氧基)-2-甲  
基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(庚基苯氧基)-2-甲基丙基)苯  
酚(各異構物)、二(2-(辛基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異  
構物)、二(2-(壬基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二  
(2-(癸基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基  
苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二甲基苯  
氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二甲基苯氧

基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二乙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二丙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二丁基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二戊基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二己基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二庚基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二苯基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三甲基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三乙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三丙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三丁基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基甲氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基乙氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯丙氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯丁氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基戊氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基庚氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基辛氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基壬氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-甲氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-乙氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-丙氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-丁氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-戊氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-己氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-庚氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-辛氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-壬氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)

物)、三(2-癸氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-十二氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-十八氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-環戊氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-環己氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-環庚氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-環辛氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(甲基環戊氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(乙基環戊氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(甲基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(乙基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丙基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丁基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(戊基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(己基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三甲基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三乙基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丁基環己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-苯氧-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(甲基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(乙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丁基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(戊基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(己基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(庚基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(辛基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(壬基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(癸基苯氧基)-2-甲基

乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三甲基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三乙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丁基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三戊基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三己基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三庚基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三苯基苯氧基)-2-甲基乙基)

苯酚(各異構物)、三(2-(三甲基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三乙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丁基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基甲氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基乙氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基丙氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基丁氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基戊氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基己氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基庚氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基辛氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基壬氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-甲氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-乙氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-丙氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-丁氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-戊氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-己氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-庚氧基-2-甲基丙基)苯

酚(各異構物)、三(2-辛氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-壬氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-癸氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-十二氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-十八氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-環戊氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-環己氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-環庚氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-環辛氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(甲基環戊氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(乙基環戊氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(甲基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(乙基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丙基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丁基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(戊基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(己基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三甲基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三乙基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丁基環己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-苯氧-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(甲基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(乙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丁基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(戊基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(己基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(庚基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(辛基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚

(各異構物)、三(2-(壬苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(癸苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三甲基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三乙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丁基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三戊基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三己基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三庚基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三苯基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三甲基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三乙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丁基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基甲氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基乙氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯丙氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯丁氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基戊氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯己氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯庚氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯辛氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯壬氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(二甲胺基)苯酚、(二乙胺基)苯酚、(二丙胺基)苯酚(各異構物)、(二丁胺基)苯酚(各異構物)、(二戊胺基)苯酚(各異構物)、(二己胺基)苯酚(各異構物)、(二庚胺基)苯酚(各異構物)、

(二辛胺基)苯酚(各異構物)、(二壬胺基)苯酚(各異構物)、  
 (二癸胺基)苯酚(各異構物)、(二(十二基)胺基)苯酚(各異構  
 物)、(二(十八基)胺基)苯酚(各異構物)、雙(二甲胺基)苯  
 酚、雙(二乙胺基)苯酚、雙(二丙胺基)苯酚(各異構物)、雙  
 (二丁胺基)苯酚(各異構物)、雙(二戊胺基)苯酚(各異構  
 物)、雙(二己胺基)苯酚(各異構物)、雙(二庚胺基)苯酚(各  
 異構物)、雙(二辛胺基)苯酚(各異構物)、雙(二壬胺基)苯酚  
 (各異構物)、雙(二癸胺基)苯酚(各異構物)、雙(二(十二基)  
 胺基)苯酚(各異構物)、雙(二(十八基)胺基)苯酚(各異構  
 物)、(2-苯基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(甲苯基)-2-  
 甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(乙苯基)-2-甲基乙基)苯酚  
 (各異構物)、(2-(丙苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、  
 (2-(丁苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(戊苯基)-2-  
 甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(己苯基)-2-甲基乙基)苯酚  
 (各異構物)、(2-(庚苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、  
 (2-(辛苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(壬苯基)-2-  
 甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(癸苯基)-2-甲基乙基)苯酚  
 (各異構物)、(2-(聯苯)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二  
 甲苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二乙苯基)-2-甲  
 基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二丙苯基)-2-甲基乙基)苯酚  
 (各異構物)、(2-(二丁苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、  
 (2-(二戊苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二己苯  
 基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二庚苯基)-2-甲基乙  
 基)苯酚(各異構物)、(2-(聯三苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異

構物)、(2-(三甲苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(三乙苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(三丙苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(三丁苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-苯基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(甲苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(乙苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(丙苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(丁苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(戊苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(己苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(庚苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(辛苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(壬苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(癸苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(聯苯)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二甲苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二乙苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二丙苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二丁苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二戊苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二己苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二庚苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(聯三苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三甲苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三乙苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三丙苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三丁苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-苯基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(甲苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(乙

苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丙苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丁苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(戊苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(己苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(庚苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(辛苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(壬苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(癸苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(聯苯)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二甲苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二乙苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二丙苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二丁苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二戊苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二己苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二庚苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(聯三苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三甲苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三乙苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丙苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丁苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-苯基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(甲苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(乙苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(丙苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(丁苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(戊苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(己苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(庚苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(辛苯基)-2-甲基丙基)苯酚

(各異構物)、(2-(壬苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、  
(2-(癸苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(聯苯)-2-甲基  
丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二甲苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各  
異構物)、(2-(二乙苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、  
(2-(二丙苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二丁苯  
基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二戊苯基)-2-甲基丙  
基)苯酚(各異構物)、(2-(二己苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異  
構物)、(2-(二庚苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(聯  
三苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(三甲苯基)-2-甲  
基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(三乙苯基)-2-甲基丙基)苯酚  
(各異構物)、(2-(三丙苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、  
(2-(三丁苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-苯基-2-  
甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(甲苯基)-2-甲基丙基)苯  
酚(各異構物)、二(2-(乙苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構  
物)、二(2-(丙苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(丁  
苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(戊苯基)-2-甲基  
丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(己苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各  
異構物)、二(2-(庚苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二  
(2-(辛苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(壬苯基)-2-  
甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(癸苯基)-2-甲基丙基)苯  
酚(各異構物)、二(2-(聯苯)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、  
二(2-(二甲苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二乙  
苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二丙苯基)-2-甲  
基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二丁苯基)-2-甲基丙基)苯

酚(各異構物)、二(2-(二戊苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二己苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二庚苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(聯三苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三甲苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三乙苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三丙苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三丁苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-苯基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(甲苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(乙苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丙苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丁苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(戊苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(己苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(庚苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(辛苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(壬苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(癸苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(聯苯)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二甲苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二乙苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二丙苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二丁苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二戊苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二己苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二庚苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(聯三苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三甲苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三乙苯基)-2-甲基

丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丙苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丁苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(二丙胺基)苯酚(各異構物)、三(二丁胺基)苯酚(各異構物)、三(二戊胺基)苯酚(各異構物)、三(二己胺基)苯酚(各異構物)、三(二庚胺基)苯酚(各異構物)、三(二辛胺基)苯酚(各異構物)、三(二壬胺基)苯酚(各異構物)、三(二癸胺基)苯酚(各異構物)、三(二(十二基)胺基)苯酚(各異構物)、三(二(十八基)胺基)苯酚(各異構物)、等。

● 【0128】 以上所示的芳香族羥化合物中，更佳的例而言，因容易移送，故構成該  $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$  的碳數以 0 至 13 為較佳。更佳係  $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$  為碳數 0 至 9 的基，而由氫原子、直鏈狀或分支鏈狀的烷基、環烷基、取代或無取代的芳香基、直鏈狀或分支鏈狀的烷氧基、取代或無取代的芳香氧基、取代或無取代的芳烷基選出的基之芳香族羥化合物。

● 【0129】 又，該芳香族羥化合物係形成 N-取代胺甲酸酯，該 N-取代胺甲酸酯係使用來作為異氰酸酯前驅物。由該 N-取代胺甲酸酯製造源自於該 N-取代胺甲酸酯的異氰酸酯的方法係在後面詳細說明，但將該 N-取代胺甲酸酯熱分解，而得源自於該 N-取代胺甲酸酯的芳香族羥化合物及異氰酸酯的方法。這時所產生的該芳香族羥化合物係若就反應式考量，係製造該 N-取代胺甲酸酯時使用的芳香族羥化合物。即，式(25)、較佳係式(26)的芳香族羥化合物，在該 N-取代胺甲酸酯的熱分解時與異氰酸酯一起副生

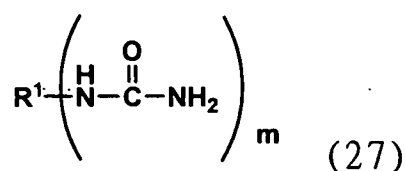
成。熱分解製程後，也視情況而定，但作為本實施的形態之一而言，以蒸餾將該芳香族羥化合物與異氰酸酯分離，該被分離的芳香族羥化合物係也可以在有機胺及碳酸衍生物及芳香族羥化合物的反應中作為芳香族羥化合物而再循環使用。因此，考量至異氰酸酯的製造製程時，必須考量成為該 N-取代胺甲酸酯的原料之芳香族羥化合物及由該 N-取代胺甲酸酯生成的異氰酸酯之分離性。要將分離性通盤下定義很困難，但一般若被分離的 2 成分的標準沸點相差 10°C 以上，依據在工業上可充分蒸餾分離的知識，定義如下。因此，該定義係受現狀公知的分離手段限定的值，並非成為本實施形態的主幹的定義。

**【0130】** < 具有脲基的化合物 >

具有脲基的化合物係由有機胺及尿素及羥化合物製造 N-取代胺甲酸酯之一些方法中的 1 個方法中，為由有機胺及碳酸衍生物的反應而製造的化合物。在該方法中，使具有該脲基的化合物及羥化合物反應，而製造 N-取代胺甲酸酯。

**【0131】** 具有該脲基的化合物，係以下述式(27)表示的化合物。

**【0132】**



(式中，

$R^1$  表示碳數 1 至 85 的有機基，被  $m$  個的脲基取代的有機基，

$m$  表示 1 以上 10 以下的整數。)

【0133】 以上述式(27)表示的具有脲基的化合物係在 IUPAC 規定的命名法規則 C-971 所定的具有“脲基”的化合物。

【0134】 在上述式(27)中， $R^1$  係表示脂肪族基、芳香族基、及脂肪族及芳香族基鍵結而成的基，表示由非環狀烴基、環狀烴基(例如、單環狀烴基、縮合多環狀烴基、交聯環狀烴基、螺烴基、環集合烴基、有分支鏈的環狀烴基、雜環基、雜環狀螺基、雜交聯環基、雜環基)所成的基、由前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的基之 1 種以上鍵結的基、及前述基經由特定的非金屬原子(碳、氧、氮氣、硫、矽)的共價鍵而鍵結的基。

【0135】 這種  $R^1$  基中，在本實施的形態可較宜使用的  $R^1$  基係若考量引起副反應的不容易性，係由脂肪族基、芳香族基選出的非環狀烴基、環狀烴基(單環狀烴基、縮合多環狀烴基、交聯環狀烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈的環狀烴基)所成的群中選出的基、及由該群選出的至少 1 種的基鍵結的基(互相取代的酯)，且為碳數 1 至 85 的基。若考量流動性等，較佳係碳數 1 至 70 的基。更佳係碳數 1 至 13 的基。

【0136】 就具有脲基的化合物之較佳的例而言，

1)  $R^1$  基係含有亦可以脂肪族及/或芳香族取代的芳香

族環 1 種以上的碳數 6 至 85 的基，而脲基取代  $R^1$  基中的芳香族基， $m$  為 1 的 N-取代芳香族有機單脲，

2)  $R^1$  基係含有亦可以脂肪族及/或芳香族取代的芳香族環 1 種以上的碳數 6 至 85 的基，而脲基取代在  $R^1$  基中的芳香族基， $m$  為 2 以上的 N-取代芳香族有機聚脲，

3)  $R^1$  基係碳數 1 至 85 的亦可以芳香族取代的脂肪族基， $m$  為 2 或 3 的 N-取代脂肪族有機聚脲。

上述中，將脲基鍵結的原子(主要係碳)含有於芳香族環的化合物表記為 N-取代芳香族有機脲，鍵結在不為芳香族環的原子(主要係碳)時表記為 N-取代脂肪族有機脲。

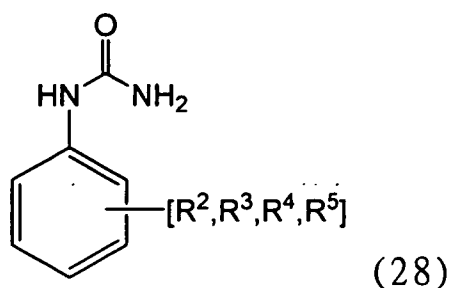
【0137】 又，在上述式(27)中的  $m$  係 1 至 10 的整數，作為起始物質而使用上述式(1)的有機胺時，係不超過以上述式(1)表示的有機胺之  $a$  的整數。

【0138】 以下具有較佳的脲基之化合物的具體例。

【0139】 1) N-取代芳香族有機單脲

較佳的 N-取代芳香族有機單脲係  $R^1$  基為含有亦可以脂肪族及/或芳香族取代的芳香族環 1 種以上的碳數 6 至 85 的基，脲基取代  $R^1$  基中的芳香族基，而  $m$  為 1 的 N-取代芳香族有機單脲。更佳係  $R^1$  基為碳數 6 至 70 的基，而  $m$  為 1 的 N-芳香族有機單脲。考量流動性等而更佳係  $R^1$  基為碳數 6 至 13 的基，而  $m$  為 1 的 N-芳香族有機單脲，為以下述式(28)表示的 N-芳香族有機單脲。

【0140】



【0141】 以式(28)表示的芳香族有機單脲的脲基之鄰位及/或對位的至少 1 處係無取代， $R^2$  至  $R^5$  基係表示分別保持環的芳香族性之任意的位置上取代的基， $R^2$  至  $R^5$  基係亦可分別單獨地取代芳香環也可以，亦可  $R^2$  至  $R^5$  基彼此間鍵結而與芳香環一起形成環，氫原子、或烷基、環烷基、芳香基及具有羥基的芳香基所成的群選出的基、或由該群選出的基以飽和脂肪族鍵結及/或醚鍵結所鍵結的基構成之基選出的基， $R^2$  至  $R^5$  基係碳數 0 至 7 的整數之範圍的基，構成以式(28)表示的 N-芳香族有機單脲的合計碳數係以 6 至 13 所構成。

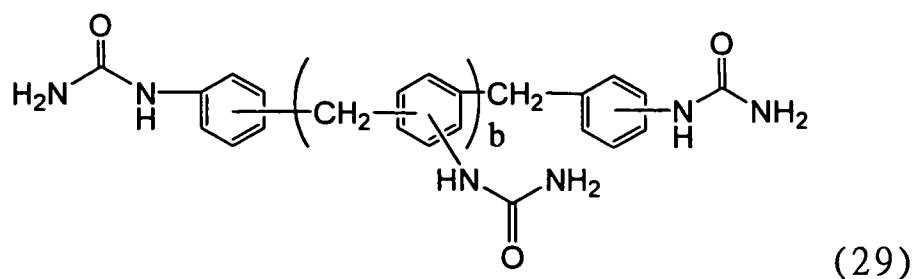
【0142】 這種以式(28)表示的 N-芳香族有機單脲的較佳例而言， $R^2$  至  $R^5$  基係氫原子、或由甲基、乙基等的烷基選出的基，這種 N-芳香族有機單脲的例而言，可列舉 N-苯基脲、N-(甲苯基)脲(各異構物)、N-(二甲苯基)脲(各異構物)、N-(二乙苯基)脲(各異構物)、N-(二丙苯基)脲(各異構物)、N-萘脲(各異構物)、N-(甲萘基)脲(各異構物)、N-二甲基萘脲(各異構物)、N-三甲基萘脲(各異構物)等。其中尤以 N-苯基脲更佳。

【0143】 2) N-取代芳香族有機聚脲

較佳的 N-取代芳香族有機聚脲而言， $R^1$  基係含有亦可

以脂肪族及/或芳香族取代的芳香族環 1 個以上的碳數 6 至 85 的基，而脲基取代  $R^1$  基中的芳香族基， $m$  為 2 以上的 N-取代芳香族有機聚脲。更佳係  $R^1$  基為碳數 6 至 70 的基，而  $m$  為 2 以上的 N-取代芳香族有機聚脲。考量流動性等而更佳係  $R^1$  基含有 1 種以上的芳香族環，該芳香族環係進一步可以烷基、芳香基、芳烷基取代的碳數 6 至 13 的芳香族基，而  $m$  為 2 以上的 N-芳香族有機聚脲。這種例而言，可列舉 N,N'-伸苯基二脲(各異構物)、N,N'-甲基伸苯基二脲(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基二脲(各異構物)、N,N'-均三甲基苯二脲(各異構物)、N,N'-伸聯苯二脲(各異構物)、N,N'-二伸苯基二脲(各異構物)、N,N'-伸丙基二伸苯基二脲(各異構物)、N,N'-氧-二伸苯基二脲(各異構物)、雙(脲基苯氧基乙烷)(各異構物)、N,N'-二甲苯二脲(各異構物)、N,N'-甲氧苯基二脲(各異構物)、N,N'-乙氧苯基二脲(各異構物)、N,N'-萘二脲(各異構物)、N,N'-甲基萘二脲(各異構物)、以下述式(29)表示的聚亞甲基聚苯基聚脲。

【0144】



(式中；

$b$  係 0 至 6 的整數。)

【0145】 3) N-取代脂肪族有機聚脲

較佳的 N-取代脂肪族有機聚脲係具有以式(27)表示的脲基之化合物的 R<sup>1</sup> 基為碳數 1 至 85 的可被芳香族取代的脂肪族基，而 m 為 2 或 3 的 N-取代脂肪族有機聚脲。更佳的 N-脂肪族有機聚脲係該脂肪族基為由鏈狀烴基、環狀烴基、及前述鏈狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種的基鍵結的基(例如，指被鏈狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取代的鏈狀烴基等)的 N-有機聚脲。更佳係 R<sup>1</sup> 基為脂肪族基，而碳數 1 至 70 的非環狀烴基、環狀烴基、及前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種的基鍵結的基(例如，指被非環狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取代的非環狀烴基等)，而 m 為 2 或 3 的 N-脂肪族有機聚脲。考量工業上大量製造時的流動性等，最佳係 R<sup>1</sup> 基為由碳原子及氫原子所構成的碳數 6 至 13 的非環狀烴基、環狀烴基、及由前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種的基鍵結的基(例如，指被非環狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取代的非環狀烴基等)的 N-脂肪族有機聚脲。即，R<sup>1</sup> 基係直鏈及/或分支鏈狀的烷基、環烷基、及由該烷基及該環烷基所構成的基時。該等的例而言，可列舉 N,N'-伸乙基二脲、N,N'-伸丙基二脲(各異構物)、N,N'-伸丁基二脲(各異構物)、N,N'-五亞甲基二脲(各異構物)、N,N'-六亞甲基二脲(各異構物)、N,N'-十亞甲基二脲(各異構物)等的 N-脂肪族二脲；N,N',N''-六亞甲基三脲(各異構物)、N,N',N''-九亞甲基三脲(各異構物)、N,N',N''-十亞甲基三脲(各異構物)等的 N-脂肪族三脲；N,N'-環伸丁基二脲(各異構物)、

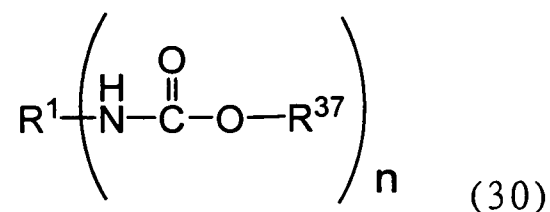
N,N'-亞甲基二環己二脲(各異構物)、3-脲基甲基-3,5,5-三甲基環己脲(順式及/或反式體)、亞甲基雙(環己脲)(各異構物)等之被取代的 N-環狀脂肪族聚脲。

**【0146】** < N-取代胺甲酸酯 >

N-取代胺甲酸酯係依本實施的形態的製造方法，而由有機胺及碳酸衍生物及羥化合物所製造的化合物。

**【0147】** 在有機胺及尿素及有機羥化合物的反應中，使用醇作為有機羥化合物時所得的該 N-取代胺甲酸酯係，以下述式(30)表示。

**【0148】**



(式中，

$R^1$  表示碳數 1 至 85 的有機基，而被  $n$  個胺甲酸酯基取代的有機基，

$R^{37}$  表示源自於醇的基，而由醇除去鍵結於該醇的在飽和碳原子的 1 個羥基之殘基，

$n$  表示 1 以上  $a$  以下的整數或 1 以上  $m$  以下的整數。

$a$  及  $m$  係上述所定義的值。)

**【0149】** 在上述式(30)中， $R^1$  表示脂肪族基、芳香族基及脂肪族及芳香族基鍵結而成的基，表示由非環狀烴基、環狀烴基(例如、單環狀烴基、縮合多環狀烴基、交聯環狀烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈的環狀烴基、

雜環基、雜環狀螺基、雜交聯環基、雜環基)所成的基、由前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的基 1 種以上鍵結的基、及前述基經由與特定的非金屬原子(碳、氧、氮氣、硫、矽)的共價鍵而鍵結的基。

【0150】 這種  $R^1$  基中，在本實施的形態可較宜使用的  $R^1$  基係若考量引起副反應的不容易性，係由脂肪族基、芳香族基選出，而由非環狀烴基、環狀烴基(單環狀烴基、縮合多環狀烴基、交聯環狀烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈的環狀烴基)所成的群中選出的基、及由該群選出的至少 1 種的基鍵結的基(互相取代的基)，而碳數 1 至 85 的基。若考量流動性等，較佳係碳數 1 至 70 的基。更佳係碳數 1 至 13 的基。

【0151】 由該  $R^1$  基所構成的 N-取代胺甲酸酯的佳的例而言，

1)  $R^1$  基為含有 1 種以上的芳香族環的碳數 6 至 85 的基，而  $n$  為 1 的 N-芳香族有機單胺甲酸酯，

2)  $R^1$  基為含有 1 種以上的芳香族環的碳數 6 至 85 的基，而  $n$  為 2 以上的 N-芳香族有機聚胺甲酸酯，

3)  $R^1$  基係碳數 1 至 85 的脂肪族基，而  $n$  為 2 或 3 的 N-脂肪族有機聚胺甲酸酯。

更佳的脂肪族基係碳數 6 至 70，而鏈狀烴基、環狀烴基、及前述鏈狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種的基鍵結的基(例如，指被鏈狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取的鏈狀烴基等)。

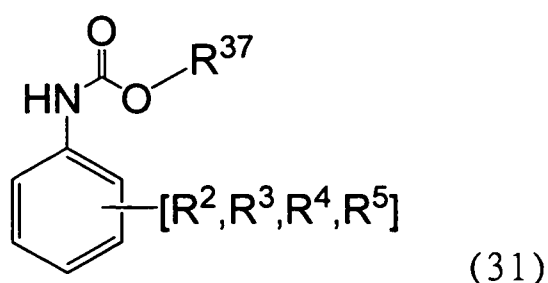
【0152】 又，在上述式(30)中的  $n$  係 1 至 10 的整數，但使用上述式(1)的有機胺作為起始物質時，係不超過以上述式(1)表示的有機胺之  $a$  的整數。

【0153】 以下表示 N-取代胺甲酸酯的具體例。

【0154】 1) N-芳香族有機單胺甲酸酯

較佳的 N-芳香族有機單胺甲酸酯係  $R^1$  基為含有被 1 種以上的“胺甲酸酯基取代的”芳香族環的碳數 6 至 85 的基，而  $n$  為 1 的 N-芳香族有機單胺甲酸酯。更佳係  $R^1$  基含有被 1 種以上的“胺甲酸酯基取代的”芳香族環的碳數 6 至 70 的基，而  $n$  為 1 的 N-芳香族有機單胺甲酸酯。考量流動性等，更佳係  $R^1$  基含有被 1 種以上的“胺甲酸酯基取代的”芳香族環的碳數 6 至 13 的基，而  $n$  為 1 的 N-芳香族有機單胺甲酸酯，係以下述式(31)表示的 N-芳香族有機單胺甲酸酯。

【0155】



【0156】 以上述式(31)表示的 N-芳香族有機單胺甲酸酯的基  $R^1$  係以上述所定義的基。 $R^2$  至  $R^5$  基表示分別保持環的芳香族性之任意的位取代的基， $R^2$  至  $R^5$  基係分別單獨地表示亦可取代芳香環、 $R^2$  至  $R^5$  基彼此間鍵結而與芳香環一起形成環也可以，氫原子、或烷基、環烷基、芳香

基及具有羥基的芳香基所成的群選出的基、或由該群選出的基以飽和脂肪族鍵及/或醚鍵所鍵結的基所構成之基選出的基，構成以式(31)表示的 N-芳香族有機單胺甲酸酯的合計碳數係以 7 至 63 所構成。

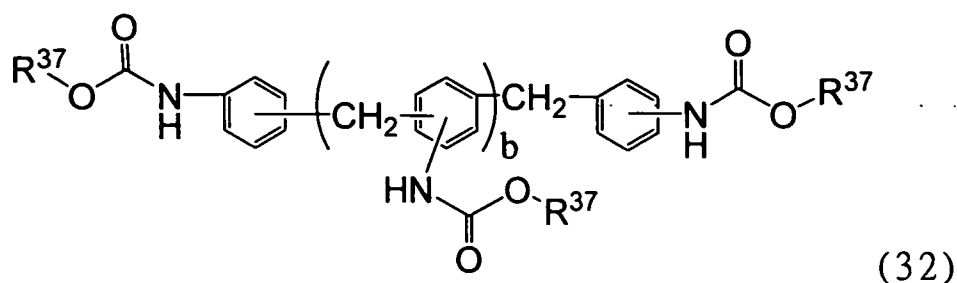
【0157】 這種以式(31)表示的 N-芳香族有機單胺甲酸酯的較佳例而言，係  $R^2$  至  $R^5$  基為氫原子、或由甲基、乙基等的烷基選出的基。

【0158】 2) N-芳香族有機聚胺甲酸酯

較佳的 N-芳香族有機聚胺甲酸酯係  $R^1$  基含有被 1 種以上的“胺甲酸酯基所取代的”芳香族環的碳數 6 至 85 的基，而  $n$  為 2 以上的 N-芳香族有機聚胺甲酸酯。更佳係  $R^1$  基為含有被 1 種以上的“胺甲酸酯基所取代的”芳香族環的碳數 6 至 70 的基，而  $n$  為 2 以上的 N-芳香族有機聚胺甲酸酯。考量流動性等而更佳係  $R^1$  基含有被 1 種以上的“胺甲酸酯基所取代的”芳香族環，該芳香族環進一步亦可以被烷基、芳香基、芳烷基取代的碳數 6 至 13 的基，而  $n$  為 2 以上的 N-芳香族有機聚胺甲酸酯。

【0159】 又、可列舉以下述式(32)表示的聚亞甲基聚苯基聚胺甲酸酯。

【0160】



(式中，

$R^{3'}$  係以上述定義的基，

$b$  係 0 至 6 的整數。)

**【0161】** 3) N-脂肪族有機聚胺甲酸酯

較佳的 N-脂肪族有機聚胺甲酸酯係以式(30)表示的 N-取代胺甲酸酯的  $R^1$  基為碳數 1 至 85 的脂肪族基，而  $n$  為 2 或 3 的 N-脂肪族有機聚胺甲酸酯。更佳的 N-取代胺甲酸酯係該脂肪族基為鏈狀烴基、環狀烴基、及前述鏈狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種的基鍵結之基(例如意指被鏈狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取的鏈狀烴基等)的 N-取代胺甲酸酯。更佳係  $R^1$  基為脂肪族基，且碳數 1 至 70 的非環狀烴基、環狀烴基、及前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種的基鍵結的基(例如，意指被非環狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取代的非環狀烴基等)， $n$  為 2 或 3 的 N-脂肪族有機聚胺甲酸酯。考量工業上大量製造時的流動性等，最佳係  $R^1$  基係由碳原子及氫原子所構成的碳數 6 至 13 的非環狀烴基、環狀烴基、及前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種的基鍵結的基(例如，意指被非環狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取代的非環狀烴基等)的 N-脂肪族有機聚胺甲酸酯。即， $R^1$  基係直鏈及/或分支鏈狀的烷基、環烷基、及該烷基及該環烷基所構成的基的情形。

**【0162】** N-取代胺甲酸酯的具體的構造係依所使用的有機胺及構成烴組成物的醇之種類而定，故無法全部列

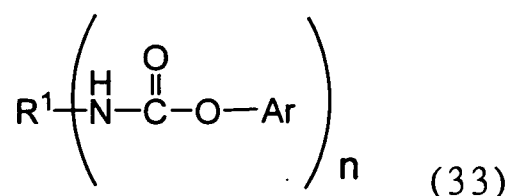
舉，但可列舉 N,N'-己烷二基-二(胺甲酸甲基酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸乙基酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸丙基酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸丁基酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸戊基酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸己基酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸庚基酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸辛基酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸壬基酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸癸基酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸十二基酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸十八基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸甲基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸乙基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸丙基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸丁基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸戊基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸己基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸庚基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸辛基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸壬基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸癸基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸十二基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸十八基酯)(各異構物)、3-(甲氧羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸甲基酯(各異構物)、3-(乙氧羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸乙基酯(各異構物)、3-(丙基氧羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸丙基

酯(各異構物)、3-(丁氧羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲  
 酸丁酯(各異構物)、3-(戊氧羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己  
 胺甲酸戊酯(各異構物)、3-(己氧羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基  
 環己胺甲酸己酯(各異構物)、3-(庚氧羰胺基-甲基)-3,5,5-  
 三甲基環己胺甲酸庚酯(各異構物)、3-(辛氧羰胺基-甲  
 基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸辛酯(各異構物)、3-(壬氧羰胺  
 基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸壬酯(各異構物)、3-(癸氧  
 羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸癸酯(各異構物)、  
 3-(十二氧羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸十二酯(各  
 異構物)、3-(十八氧羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸  
 十八酯(各異構物)、甲苯-二(胺甲酸甲基酯)(各異構物)、甲  
 苯-二(胺甲酸乙基酯)(各異構物)、甲苯-二(胺甲酸丙基  
 酯)(各異構物)、甲苯-二(胺甲酸丁酯)(各異構物)、甲苯-  
 二(胺甲酸戊酯)(各異構物)、甲苯-二(胺甲酸己酯)(各異構  
 物)、甲苯-二(胺甲酸庚酯)(各異構物)、甲苯-二(胺甲酸辛  
 酯)(各異構物)、甲苯-二(胺甲酸壬酯)(各異構物)、甲苯-  
 二(胺甲酸癸酯)(各異構物)、甲苯-二(胺甲酸十二酯)(各異  
 構物)、甲苯-二(胺甲酸十八酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二  
 環己基-二(胺甲酸甲基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己  
 基-二(胺甲酸乙基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-  
 二(胺甲酸丙基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺  
 甲酸丁酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸戊  
 酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸己酯)(各  
 異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸庚酯)(各異構

物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸辛酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸壬酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸癸酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸十二酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸十八酯)(各異構物)、N-苯基胺甲酸甲基酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸乙基酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸丙基酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸丁基酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸戊基酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(己基酯)(各異構物)、N-苯基胺甲酸庚基酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸辛基酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸壬基酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸癸基酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸十二基酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸十八基酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸甲基酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸乙基酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸丙基酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸丁基酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸戊基酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸己基酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸庚基酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸辛基酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸壬基酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸癸基酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸十二基酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸十八基酯(各異構物)。

【0163】 其次，在有機胺及尿素及有機羥化化合物的反應中，使用芳香族羥化合物作為有機羥化合物時所得的N-取代胺甲酸酯係以下述式(33)表示。

【0164】



(式中，

$R^1$  係表示碳數 1 至 85 的有機基，而被  $n$  個胺甲酸酯基取代的有機基，

$\text{Ar}$  係源自於芳香族羥化合物的基，而由芳香族羥化合物除去鍵結在該芳香族羥化合物的芳香環的 1 個羥基的殘基，

$n$  表示 1 以上  $a$  以下的整數或 1 以上  $m$  以下的整數。  
 $a$  及  $m$  係以上述定義的值。)

【0165】 上述式(33)中， $R^1$  係表示脂肪族基或芳香族基，表示由非環狀烴基、環狀烴基(例如單環狀烴基、縮合多環狀烴基、交聯環狀烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈的環狀烴基、雜環基、雜環狀螺基、雜交聯環基、雜環基)所成的基、由前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的基 1 種以上之基、及前述基經由特定的非金屬原子(碳、氧、氮氣、硫、矽)的共價鍵而鍵結的基。

【0166】 這種  $R^1$  基中，在本實施的形態可較宜使用的  $R^1$  基係若考量引起副反應的不容易性、為由脂肪族基或芳香族基選出，且由非環狀烴基、環狀烴基(單環狀烴基、縮合多環狀烴基、交聯環狀烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈的環狀烴基)所成的群中選出的基，及由該群選出的至少 1 種之基鍵結的基(互相取代的基)，且碳數 1 至 85

的基。若考量流動性等，較佳係碳數 1 至 70 的基。更佳係碳數 1 至 13 的基。

【0167】 以該  $R^1$  基所構成的 N-取代胺甲酸酯的較佳例而言，

1)  $R^1$  基含有被 1 種以上的“胺甲酸酯基取代的”芳香族環之碳數 6 至 85 的基，而  $n$  為 1 的 N-芳香族有機單胺甲酸酯，

2)  $R^1$  基含有被 1 種以上的“胺甲酸酯基所取代的”芳香族環之碳數 6 至 85 的基，而  $n$  為 2 以上的 N-芳香族有機聚胺甲酸酯，

3)  $R^1$  基係碳數 1 至 85 的脂肪族基， $n$  為 2 或 3 的 N-脂肪族有機聚胺甲酸酯。更佳的脂肪族基係碳數 6 至 70，為由鏈狀烴基、環狀烴基、及前述鏈狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種之基鍵結的基(例如意指被鏈狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取的鏈狀烴基等)。

【0168】 又，在上述式(33)中的  $n$  係 1 至 10 的整數，但使用上述式(1)的有機胺作為起始物質時，係不超過以上述式(1)表示的有機胺之  $a$  的整數。

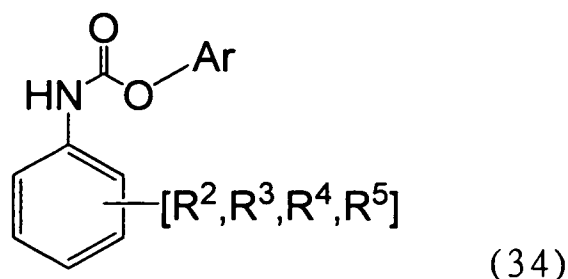
【0169】 以下表示 N-取代胺甲酸酯的具體例。

【0170】 1) N-芳香族有機單胺甲酸酯

較佳的 N-芳香族有機單胺甲酸酯係  $R^1$  基含有有 1 種以上的芳香族環之碳數 6 至 85 的基，而  $n$  為 1 的 N-芳香族有機單胺甲酸酯。更佳係  $R^1$  基含有被 1 種以上的“胺甲酸酯基所取代的”芳香族環之碳數 6 至 70 的基， $n$  為 1 的

N-芳香族有機單胺甲酸酯。考量流動性等，更佳係  $R^1$  基含有被 1 種以上的“胺甲酸酯基所取代的”芳香族環之碳數 6 至 13 的基，而  $n$  為 1 的 N-芳香族有機單胺甲酸酯，係以下述式(34)表示的 N-芳香族有機單胺甲酸酯。

【0171】



【0172】 以上述式(34)表示的 N-芳香族有機單胺甲酸酯的基 Ar 係以上述定義的基。 $R^2$  至  $R^5$  基表示分別保持環的芳香族性之任意位置取代的基， $R^2$  至  $R^5$  基係分別單獨地表示取代芳香環也可以， $R^2$  至  $R^5$  基彼此間鍵結而與芳香環一起形成環也可以，由氫原子、或具有烷基、環烷基、芳香基及羥基的芳香基所成的群選出的基、或由該群選出的基以飽和脂肪族鍵及/或醚鍵所鍵結的基構成之基選出的基，構成以式(34)表示的 N-芳香族有機單胺甲酸酯的合計碳數係以 7 至 63 所構成。

【0173】 這種以式(34)表示的 N-芳香族有機單胺甲酸酯的較佳例，係  $R^2$  至  $R^5$  基為由氫原子、或甲基、乙基等的烷基所選出的基。

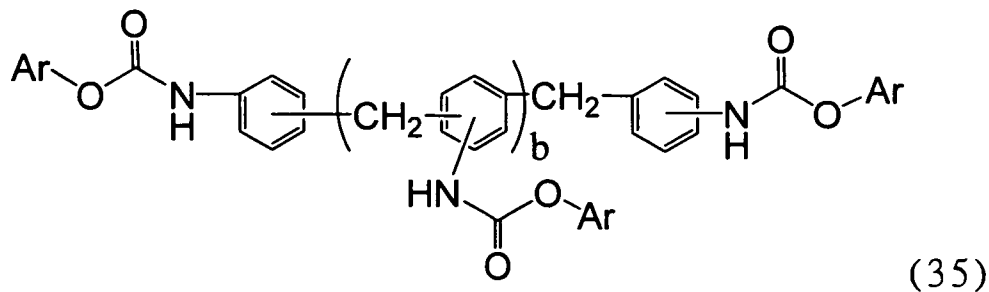
【0174】 2) N-芳香族有機聚胺甲酸酯

較佳的 N-芳香族有機聚胺甲酸酯係  $R^1$  基含有被 1 種以上的“胺甲酸酯基所取代的”芳香族環的碳數 6 至 85

的基、 $n$  為 2 以上的 N-芳香族有機聚胺甲酸酯。更佳係  $R^1$  基含有被 1 種以上的“胺甲酸酯基所取代的”芳香族環之碳數 6 至 70 的基，而  $n$  為 2 以上的 N-芳香族有機聚胺甲酸酯。考量流動性等，更佳係  $R^1$  基含有被 1 種以上的“胺甲酸酯基所取代的”芳香族環，該芳香族環進一步亦可以烷基、芳香基、芳烷基取代的碳數 6 至 13 的基，而  $n$  為 2 以上的 N-芳香族有機聚胺甲酸酯。

【0175】 又，可列舉以下述式(35)表示的聚亞甲基聚苯基聚胺甲酸酯。

【0176】



(式中、

Ar 係以上述定義的基，

b 係 0 至 6 的整數。)

【0177】 3) N-脂肪族有機聚胺甲酸酯

較佳的 N-脂肪族有機聚胺甲酸酯係以式(33)表示的 N-取代胺甲酸酯的  $R^1$  基為碳數 1 至 85 的脂肪族基， $n$  係 2 或 3 的 N-脂肪族有機聚胺甲酸酯。進一步更佳的 N-脂肪族取代有機聚胺甲酸酯係該脂肪族基為鏈狀烴基、環狀烴基、及前述鏈狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種之基鍵結的基(例如意指被鏈狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴

基取的鏈狀烴基等)的 N-取代胺甲酸酯。更佳係 R<sup>1</sup> 基為脂肪族基，係碳數 1 至 70 的非環狀烴基、環狀烴基、及前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種的基鍵結的基(例如，意指被非環狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取代的非環狀烴基等)，而 n 為 2 或 3 的 N-脂肪族有機聚胺甲酸酯。考量工業上大量製造時的流動性等，最佳係 R<sup>1</sup> 基為由碳原子及氫原子所構成的碳數 6 至 13 的非環狀烴基、環狀烴基、及前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種的基鍵結的基(例如，意指被非環狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取代的非環狀烴基等)的 N-脂肪族有機聚胺甲酸酯。即，R<sup>1</sup> 基係直鏈及/或分支鏈狀的烷基、環烷基、及該烷基及該環烷基所構成的基的情形。

【0178】 N-取代胺甲酸酯的具體構造係依所使用的有機胺及構成羥組成物之芳香族羥化合物的種類而定，故無法列舉全部，但可列舉 N,N'-己烷二基-二(胺甲酸苯基酯)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸(甲苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸(乙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸(丙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸(丁苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸(戊苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸(己苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸(庚苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸(辛苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸(壬苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸(癸苯基)酯)(各異構物)、

N,N'-己烷二基-二(胺甲酸(十二苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-二(胺甲酸(十八基苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-雙(胺甲酸(二甲苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-雙(胺甲酸(二乙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-雙(胺甲酸(二丙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-雙(胺甲酸(二丁苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-雙(胺甲酸(二戊苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-雙(胺甲酸(二己苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-雙(胺甲酸(二庚苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-雙(胺甲酸(二辛苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-雙(胺甲酸(二壬苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-雙(胺甲酸(二癸苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-雙(胺甲酸(二(十二基)苯基)酯)(各異構物)、N,N'-己烷二基-雙(胺甲酸(二(十八基)苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸苯酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸(甲苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸(乙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸(丙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸(丁苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸(戊苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸(己苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸(庚苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸(辛苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸(壬苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸(癸苯基)酯)(各異構物)

異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸(十二苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺甲酸(十八基苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺甲酸(二甲苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺甲酸(二乙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺甲酸(二丙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺甲酸(二丁苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺甲酸(二戊苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺甲酸(二己苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺甲酸(二庚苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺甲酸(二辛苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺甲酸(二壬苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺甲酸(二癸苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺甲酸(二(十二基)苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺甲酸(二(十八基)苯基)酯)(各異構物)、3-(苯氧羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸苯酯、3-((甲基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(甲苯基)酯(各異構物)、3-((乙基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(乙苯基)酯(各異構物)、3-((丙基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(丙苯基)酯(各異構物)、3-((丁基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(丁苯基)酯(各異構物)、3-((戊基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(戊苯基)酯(各異構物)、3-((己基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(己苯基)酯(各異構

物)、3-((庚苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(庚苯基)酯(各異構物)、3-((辛苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(辛苯基)酯(各異構物)、3-((壬苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(壬苯基)酯(各異構物)、3-((癸苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(癸苯基)酯(各異構物)、3-((十二苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(十二苯基)酯(各異構物)、3-((十八基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(十八基苯基)酯(各異構物)、3-((二甲基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(二甲基苯氧基)酯(各異構物)、3-((二乙基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(二乙苯基)酯(各異構物)、3-((二丙基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(二丙苯基)酯(各異構物)、3-((二丁基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(二丁苯基)酯(各異構物)、3-((二戊基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(二戊苯基)酯(各異構物)、3-((二己基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(二己苯基)酯(各異構物)、3-((二庚基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(二庚苯基)酯(各異構物)、3-((二辛基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(二辛苯基)酯(各異構物)、3-((二壬基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(二壬苯基)酯(各異構物)、3-((二癸基苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(二癸苯基)酯(各異構物)、3-((二(十二基)苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己胺甲酸(二(十二基)苯基)酯

(各異構物)、3-((二(十八基)苯氧基)羰胺基-甲基)-3,5,5-三  
甲基環己胺甲酸(二(十八基)苯基)酯(各異構物)、甲苯-二  
(胺甲酸苯酯)(各異構物)、甲苯-二(胺甲酸(甲苯基)酯)(各  
異構物)、甲苯-二(胺甲酸(乙苯基)酯)(各異構物)、甲苯-  
二(胺甲酸(丙苯基)酯)(各異構物)、甲苯-二(胺甲酸(丁苯基)  
酯)(各異構物)、甲苯-二(胺甲酸(戊苯基)酯)(各異構物)、  
甲苯-二(胺甲酸(己苯基)酯)(各異構物)、甲苯-二(胺甲酸  
(庚苯基)酯)(各異構物)、甲苯-二(胺甲酸(辛苯基)酯)(各異  
構物)、甲苯-二(胺甲酸(壬苯基)酯)(各異構物)、甲苯-二(胺  
甲酸(癸苯基)酯)(各異構物)、甲苯-二(胺甲酸(十二苯基)  
酯)(各異構物)、甲苯-二(胺甲酸(十八基苯基)酯)(各異構  
物)、甲苯-雙(胺甲酸(二甲苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺  
甲酸(二乙苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺甲酸(二丙苯基)  
酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺甲酸(二丁苯基)酯)(各異構  
物)、甲苯-雙(胺甲酸(二戊苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺  
甲酸(二己苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺甲酸(二庚苯基)  
酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺甲酸(二辛苯基)酯)(各異構  
物)、甲苯-雙(胺甲酸(二壬苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺  
甲酸(二癸苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺甲酸(二(十二基)  
苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺甲酸(二(十八基)苯基)  
酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸苯酯)(各  
異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸(甲苯基)酯)(各  
異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸(乙苯基)酯)(各  
異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸(丙苯基)酯)(各

異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸(丁苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸(戊苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸(己苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸(庚苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸(辛苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸(壬苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸(癸苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸(十二苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺甲酸(十八基苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺甲酸(二甲苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺甲酸(二乙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺甲酸(二丙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺甲酸(二丁苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺甲酸(二戊苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺甲酸(二己苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺甲酸(二庚苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺甲酸(二辛苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺甲酸(二壬苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺甲酸(二癸苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺甲酸(二(十二基)苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺甲酸(二(十八基)苯基)酯)(各異構物)、N-苯基胺甲酸苯酯、N-苯基胺甲酸(甲苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(乙苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸

(丙苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(丁苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(戊苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(己苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(庚苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(辛苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(壬苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(癸苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(十二苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(十八基苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二甲苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二乙苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二丙苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二丁苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二戊苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二己苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二庚苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二辛苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二壬苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二癸苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二(十二基)苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二(十八基)苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸苯酯、N-苯基胺甲酸(甲苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(乙苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(丙苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(丁苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(戊苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(己苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(庚苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(辛苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(壬苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(癸苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(十二苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(十八基苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二甲苯基)酯

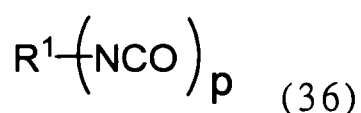
(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二乙苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二丙苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二丁苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二戊苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二己苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二庚苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二辛苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二壬苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二癸苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二(十二基)苯基)酯(各異構物)、N-苯基胺甲酸(二(十八基)苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸苯酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(甲苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(乙苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(丙苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(丁苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(戊苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(己苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(庚苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(辛苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(壬苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(癸苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(十二苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(十八基苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(二甲苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(二乙苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(二丙苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(二丁苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(二戊苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(二己苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(二庚苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(二辛苯基)酯(各異構物)、N-二甲

苯基胺甲酸(二壬苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(二癸苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(二(十二基)苯基)酯(各異構物)、N-二甲苯基胺甲酸(二(十八基)苯基)酯(各異構物)等。

【0179】 < 異氰酸酯 >

異氰酸酯係本實施形態的方法作為目的之化合物，以下述式(36)表示的化合物。

【0180】



(式中，

$R^1$  表示碳數 1 至 85 的有機基，而被  $p$  個的脲基取代的有機基，

$p$  表示 1 以上 10 以下的整數。)

【0181】 以上述式(36)表示的具有脲基的化合物係在 IUPAC 所定的命名法規則 C-971 所定的具有“異氰酸酯基”的化合物。

【0182】 上述式(36)中， $R^1$  表示脂肪族基、芳香族基及脂肪族及芳香族基鍵結而成的基，並表示非環狀烴基、環狀烴基(例如單環狀烴基、縮合多環狀烴基、交聯環狀烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈的環狀烴基、雜環基、雜環狀螺基、雜交聯環基、雜環基)所成的基、由前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的基 1 種以上鍵結的基、及前述基經由特定的非金屬原子(碳、氧、氮氣、硫、矽)的共

價鍵鍵結的基。

【0183】 這種  $R^1$  基中，在本實施的形態可較宜使用的  $R^1$  基係若考量引起副反應的不容易性，由脂肪族基、芳香族基選出，且由非環狀烴基、環狀烴基(單環狀烴基、縮合多環狀烴基、交聯環狀烴基、螺烴基、環集合烴基、具有側鏈的環狀烴基)所成的群中選出的基、及由該群選出的至少 1 種的基鍵結的基(互相取代的基)，而為碳數 1 至 85 的基。若考量流動性等，較佳係碳數 1 至 70 的基。更佳係碳數 1 至 13 的基。

【0184】 就異氰酸酯的較佳的例而言，

1)  $R^1$  基係含有亦可以脂肪族及/或芳香族取代的芳香族環 1 種以上之碳數 6 至 85 的基，而異氰酸酯基取代  $R^1$  基中的芳香族基， $p$  為 1 的芳香族單異氰酸酯，

2)  $R^1$  基係含有亦可以脂肪族及/或芳香族取代的芳香族環 1 個以上之碳數 6 至 85 的基，而異氰酸酯基取代  $R^1$  基中的芳香族基， $p$  為 2 以上的芳香族有機聚異氰酸酯，

3)  $R^1$  基係碳數 1 至 85 的亦可以芳香族取代的脂肪族基，而  $p$  為 2 或 3 的脂肪族有機聚異氰酸酯。

上述中，異氰酸酯基鍵結的原子(主要係碳)含在芳香族環中的化合物表記為芳香族有機異氰酸酯，鍵結在並非芳香族環的原子(主要係碳)時表記為脂肪族有機異氰酸酯。

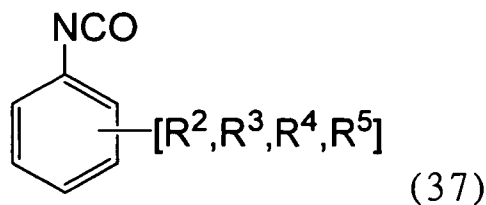
【0185】 又、上述式(36)中的  $p$  係 1 至 10 的整數，但使用上述以式(1)的有機胺作為起始物質時，係不超過以上述式(1)表示的有機胺之  $a$  的整數。

【0186】 以下表示具有較佳的異氰酸酯基之化合物的具體例。

【0187】 1) 芳香族有機單異氰酸酯

較佳的芳香族有機單異氰酸酯係  $R^1$  基含有亦可以脂肪族及/或芳香族取代的芳香族環 1 種以上的碳數 6 至 85 的基，且異氰酸酯基取代  $R^1$  基中的芳香族基，係  $p$  為 1 的取代芳香族有機單異氰酸酯。更佳係  $R^1$  基為碳數 6 至 70 的基，而  $p$  為 1 的芳香族有機單異氰酸酯。考量流動性等而更佳係  $R^1$  基為碳數 6 至 13 的基，而  $p$  為 1 的芳香族有機單異氰酸酯，為以下述式(37)表示的芳香族有機單異氰酸酯。

【0188】



【0189】 以式(37)表示的芳香族有機單異氰酸酯的異氰酸酯基之鄰位及/或對位的至少 1 處係無取代，而  $R^2$  至  $R^5$  基表示分別保持環的芳香族性之任意位置取代的基， $R^2$  至  $R^5$  基係分別單獨地表示取代芳香環也可以， $R^2$  至  $R^5$  基互相鍵結而與芳香環一起形成環也可以，氫原子、或烷基、環烷基、芳香基及具有羥基的芳香基所成的群選出的基，或由該群選出的基以飽和脂肪族鍵結及/或醚鍵結所鍵結的基構成之基選出的基， $R^2$  至  $R^5$  基係碳數 0 至 7 的整數範圍的基，構成以式(37)表示的芳香族有機單異氰酸

酯的合計碳數係以 6 至 13 所構成。

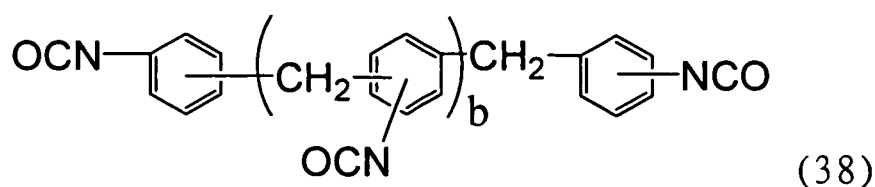
【0190】 就這種以式(37)表示的芳香族有機單異氰酸酯的較佳例而言， $R^2$ 至 $R^3$ 基係氫原子、或由甲基、乙基等的烷基選出的基，就這種芳香族有機單異氰酸酯的例而言，可列舉苯基異氰酸酯、(甲苯基)異氰酸酯(各異構物)、(二甲苯基)異氰酸酯(各異構物)、(二乙苯基)異氰酸酯(各異構物)、(二丙苯基)異氰酸酯(各異構物)、萘異氰酸酯(各異構物)、(甲萘基)異氰酸酯(各異構物)、二甲基萘異氰酸酯(各異構物)、三甲基萘異氰酸酯(各異構物)等。其中尤以苯基異氰酸酯為更佳。

#### 【0191】 2) 芳香族有機聚異氰酸酯

較佳的芳香族有機聚異氰酸酯係就芳香族有機聚異氰酸酯而言， $R^1$ 基含有亦可以脂肪族及/或芳香族取代的芳香族環 1 個以上之碳數 6 至 85 的基，異氰酸酯基取代  $R^1$  基中的芳香族基， $p$  為 2 以上的芳香族有機聚異氰酸酯。更佳係  $R^1$  基為碳數 6 至 70 的基，而  $p$  為 2 以上的芳香族有機聚異氰酸酯。考量流動性等而更佳係  $R^1$  基含有 1 種以上的芳香族環，該芳香族環係進一步亦可以烷基、芳香基、芳烷基取代的碳數 6 至 13 的芳香族基，而  $p$  為 2 以上的芳香族有機聚異氰酸酯。就這種例而言，可列舉伸苯基二異氰酸酯(各異構物)、甲基伸苯基二異氰酸酯(各異構物)、亞甲基二伸苯基二異氰酸酯(各異構物)、均三甲基苯二異氰酸酯(各異構物)、伸聯苯二異氰酸酯(各異構物)、二伸苯基二異氰酸酯(各異構物)、伸丙基二伸苯基二異氰酸酯(各異

構物)、二伸苯基二異氰酸酯(各異構物)、雙(異氰酸酯苯氧基乙烷)(各異構物)、二甲苯二異氰酸酯(各異構物)、甲氧苯基二異氰酸酯(各異構物)、乙氧苯基二異氰酸酯(各異構物)、萘二異氰酸酯(各異構物)、甲基萘二異氰酸酯(各異構物)、以下述式(38)表示的聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯。

【0192】



(式中，

b 係 0 至 6 的整數。)

【0193】 3) 脂肪族有機聚異氰酸酯

較佳的脂肪族有機聚異氰酸酯係具有以式(36)表示的異氰酸酯基之化合物的 R<sup>1</sup> 基為碳數 1 至 85 的亦可以芳香族取代的脂肪族基，而 p 為 2 或 3 的脂肪族有機聚異氰酸酯。更佳的脂肪族有機聚異氰酸酯係該脂肪族基為由鏈狀烴基、環狀烴基、及前述鏈狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種之基鍵結的基(例如意指被鏈狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取代的鏈狀烴基等)的有機聚異氰酸酯。更佳係 R<sup>1</sup> 基為脂肪族基，碳數 1 至 70 的非環狀烴基、環狀烴基、及前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種之基鍵結的基(例如，指被非環狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取代的非環狀烴基等)，p 為 2 或 3 的脂肪族有機聚異氰酸酯。考量工業上大量製造時的流動性等，最佳

係 R<sup>1</sup> 基為由碳原子及氫原子所構成的碳數 6 至 13 的非環狀烴基、環狀烴基、及前述非環狀烴基及前述環狀烴基選出的至少 1 種之基鍵結的基(例如，意指被非環狀烴基取代的環狀烴基、被環狀烴基取代的非環狀烴基等)的脂肪族有機聚異氰酸酯。即，R<sup>1</sup> 基為直鏈及/或分支鏈狀的烷基、環烷基、及該烷基及該環烷基所構成的基之情形。該等的例而言，可列舉伸乙基二異氰酸酯、伸丙基二異氰酸酯(各異構物)、伸丁基二異氰酸酯(各異構物)、五亞甲基二異氰酸酯(各異構物)、六亞甲基二異氰酸酯(各異構物)、十亞甲基二異氰酸酯(各異構物)等的脂肪族二異氰酸酯；六亞甲基三異氰酸酯(各異構物)、九亞甲基三異氰酸酯(各異構物)、十亞甲基三異氰酸酯(各異構物)等的脂肪族三異氰酸酯；環伸丁基二異氰酸酯(各異構物)、亞甲基二環己二異氰酸酯(各異構物)、3-異氰酸酯甲基-3,5,5-三甲基環己異氰酸酯(順式及/或反式體)、亞甲基雙(環己異氰酸酯)(各異構物)等所取代的環狀脂肪族聚異氰酸酯。

**【0194】** <<較佳的異氰酸酯的製造方法-1>>

本實施的形態之異氰酸酯的製造方法係以有機第 1 胺及尿素及有機羥化合物作為原料，具備以下述製程(1)至製程(3)，進一步具備製程(4)至製程(5)。

**【0195】** 製程(1)：由有機第 1 胺、及尿素、及有機羥化合物藉胺甲酸酯化反應生成 N-取代胺甲酸酯，回收具有尿素及/或源自於尿素羰基的化合物、及有機羥化合物、及氨的第 1 氣相成分之胺甲酸酯化製程

製程(2)：使該第 1 氣相成分藉冷凝器冷凝的冷凝製程

製程(3)：將 N-取代胺甲酸酯予以熱分解而製造異氰酸酯的異氰酸酯製造製程

製程(4)：使從該冷凝器回收氣相成分之以氨為主成分的第 2 氣相成分被吸收水吸收而生成氣體吸收水之氨吸收製程

製程(5)：加熱該氣體吸收水而從氣體吸收水分離氨之氨釋放製程

【0196】 以下，說明該等的各製程。

【0197】 <製程(1)：胺甲酸酯化製程>

製程(1)係以有機第 1 胺及尿素及有機羥化合物作為原料，而藉由胺甲酸酯化反應生成胺甲酸酯，回收含有尿素及/或異氰酸、有機羥化合物、氨之氣相成分(第 1 氣相成分)的胺甲酸酯化製程。

【0198】 本實施的形態的製程(1)係可大致區分為 2 種方法：

(1)'：實施製程(A)的方法，將有機第 1 胺及尿素及有機羥化合物“同時”反應而製造 N-取代胺甲酸酯的方法，及

(1)''：由有機第 1 胺及尿素及有機羥化合物分階段製造 N-取代胺甲酸酯的製程，在製程(a)中，使有機第 1 胺及尿素及反應而製造具有脲基的化合物，繼而，在製程(b)中，使具有該脲基的化合物及有機羥化合物反應而製造 N-取代胺甲酸酯的方法，

【0199】 本實施的形態的製造方法中，也可組合(1)'及(1)''的方法。

【0200】 (製程(A):使有機第 1 胺及碳酸衍生物及有機羥化合物一次反應的胺甲酸酯的製造製程)

(1)'的方法之“同時”係(1)''的方法中製造 N-取代胺甲酸酯的製程被分段成 2 個製程，然而在(1)'的方法中製程沒有被分段之意義，而並不一定意指有機第 1 胺及尿素及有機羥化合物完全同時地反應。

【0201】 使有機第 1 胺及尿素及有機羥化合物反應而製造 N-取代胺甲酸酯的反應條件係視反應的化合物而不同，但有機羥化合物的量係相對於所使用的有機第 1 胺的胺基以化學量論比為 1 倍至 500 倍的範圍。若有機羥化合物的使用量少，容易生成取代複雜的羰化合物等，故使用大過剩量的有機羥化合物為佳，若考量反應器的大小，較佳係 1 倍至 200 倍的範圍，較佳係 1.5 倍至 100 倍的範圍，更佳係 2 倍至 50 倍。

【0202】 尿素的量係相對於有機第 1 胺的胺基以化學量論比為 1 倍至 100 倍的範圍。尿素的使用量少時也容易生成取代複雜的羰化合物等，故使用過剩量的尿素為佳，但若使用太過剩的尿素，反而，容易生成取代複雜的羰化合物，或未反應的尿素殘留，對尿素的分離回收(後述)產生龐大勞力的情形。因此，較佳係 1.1 倍至 10 倍，更佳係 1.5 倍至 5 倍的範圍。

【0203】 反應溫度係也視所使用的有機第 1 胺及尿

素及有機羥化合物的反應性而定，但在 100°C 至 350°C 的範圍為佳。比 100°C 低的溫度時，有機羥化合物及副生成的氨會牢固地鍵結，因而反應緩慢，或幾無反應，或，增加取代複雜的羰化合物，故不佳。另一方面，比 350°C 高的溫度時，尿素的分解及伴隨的副反應很顯著，或有機羥化合物產生脫氫改質，或，容易產生生成物的 N-取代胺甲酸酯的分解反應及改質反應等，故不佳。由這種觀點，較佳的溫度係 120°C 至 320°C 的範圍、更佳係 140°C 至 300°C 的範圍。

【0204】 反應壓力係視反應系的組成、反應溫度、氨的除去方法、反應裝置等而不同，可在減壓、常壓、加壓下實施，但一般係在 0.01kPa 至 10MPa(絕對壓)的範圍實施為佳。若考量工業上實施的容易性，以減壓、常壓為佳，以 0.1kPa 至 1.5MPa(絕對壓)的範圍為佳。

【0205】 在該製程(A)中，生成 N-取代胺甲酸酯的反應主要係常在液相中進行。因此，有機羥化合物係以在反應條件下成為液相成分而存在為佳。另一方面，如在後述，該有機羥化合物及具有源自於尿素的羰基之化合物(詳細在後述)係形成氣相成分而被導入於冷凝器，在冷凝器被冷凝，有機羥化合物在反應條件下也成為氣相成分而存在為佳。因此，該反應條件係設定為有機羥化合物的一部分成為液相成分而存在，一部分成為氣相成分而存在。使用由多數的有機羥化合物所構成的有機羥組成物時，係設定反應條件以使至少 1 種有機羥化合物成為液相成分而存在。

這種反應條件(反應溫度、壓力)係於所使用的有機羥化合物的性質，特別係溫度及蒸氣壓的相關有密切的關係，故預先測定或調查所使用的有機羥化合物的性質(溫度及蒸氣壓的相關)，作為用以決定反應條件的指標，順便一下，溫度及物質的蒸氣壓之相關，係依該物質的純度、共存的化合物或其量亦有很大的差異，對於熟悉此技術領域者而言為常識，在設定反應條件時，不僅要考量上述的有機羥化合物的性質(溫度及蒸氣壓的相關)，也要考量共存的化合物及其量係很明顯的事。

【0206】 本發明人等精心研究的結果，由有機第 1 胺及尿素及有機羥化合物生成 N-取代胺甲酸酯的反應係一種平衡反應，反應大幅地偏向原系統。因此，為提高 N-取代胺甲酸酯的收率，必須盡可能地使副生成的氨向系統外排除同時進行反應。較佳係排除胺使反應液中的氨濃度成為 1000ppm 以下，較佳係 300ppm 以下，更佳係 100ppm 以下，最佳係 10ppm 以下。其方法係可實施反應蒸餾法、以惰性氣體的方法、膜分離、吸附分離等的方法。例如，該反應蒸餾法係將在反應下逐次生成的氨藉蒸餾以氣體狀進行分離的方法。為提高氨的蒸餾效率，也可在溶劑或有機羥化合物的沸騰下實施。又，以惰性氣體方法係使在反應下逐次生成的氨以氣體狀伴隨惰性氣體而從反應系分離的方法。就惰性氣體而言，可將例如氮氣、氬氣、氫氣、二氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷等單獨、或混合而使用，以將該惰性氣體導入於反應系中的方法為佳。吸附分離的方

法中所使用的吸附劑而言，例如，可列舉氧化矽、氧化鋁、各種沸石類、矽藻土類等的在實施該反應的溫度條件下可使用的吸附劑。將該等的氨除去至系統外的方法係可單獨實施亦可多數種方法組合實施。

【0207】 該反應中，例如，爲了提高反應速度之目的，可使用觸媒。這種觸媒而言，例如可較宜使用鋰、鈉、鉀、鈣、鋇的甲醇化物、乙醇化物、丁醇化物(各異構物)等的鹼性觸媒、稀土類元素、銻、鉍的單體及該等元素的氧化物、硫化物及鹽類、硼單體及硼化合物、周期表的銅族、鋅族、鋁族、碳族、鈦族的金屬及該等的金屬氧化物及硫化物、周期表的除碳以外的碳族、鈦族、釩族、鉻族元素的碳化物及氮化物。使用觸媒時，其使用量沒有特別的限制，但相對於有機第 1 胺的胺基以化學量論比可使用 0.0001 至 100 倍的範圍。若添加觸媒，常必須除去該觸媒，故較佳係不添加觸媒而實施。使用觸媒時，在反應後除去觸媒也可以。亦有時對在本實施的形態中的製程中所生成的化合物有不良影響，故將 N-取代胺甲酸酯予以熱分解而得到異氰酸酯，於精製該異氰酸酯的過程之際分離或除去爲佳。若異氰酸酯及上述觸媒在共存的狀態下保存，也有時產生變色等的不佳現象。除去觸媒的方法，可使用公知的方法，可較宜使用膜分離、蒸餾分離、晶析等的方法。關於觸媒，不限於製程(A)，而以上述理由除去爲佳。更佳係在每次使用觸媒的製程的終止後除去。除去觸媒的方法係可較佳使用如上述的公知方法。

【0208】 反應時間(連續反應時係滯留時間)係視反應系的組成、反應溫度、氨的除去方法、反應裝置、反應壓力等而不同，一般係 0.01 至 100 小時。反應時間係也可視目的化合物的 N-取代胺甲酸酯的生成量而決定。例如將反應液取樣，定量該反應液中的 N-取代胺甲酸酯的含量，確認出相對於所使用的有機胺以 10% 以上的收率生成後停止反應，或確認出該收率為 90% 以上後停止反應都可以。

【0209】 在該反應中，不一定要使用反應溶劑，但為了使反應操作容易等的目的而可使用適當的溶劑，例如，將：戊烷(各異構物)、己烷(各異構物)、庚烷(各異構物)、辛烷(各異構物)、壬烷(各異構物)、癸烷(各異構物)等的烷類；

苯、甲苯、二甲苯(各異構物)、乙基苯、二異丙苯(各異構物)、二丁苯(各異構物)、萘等的芳香族烴及烷基取代芳香族烴類；

乙腈、苯甲腈等的腈化合物；

氯苯、二氯苯(各異構物)、溴苯、二溴苯(各異構物)、乙氯萘、溴萘、硝化苯、硝化萘等的鹵或硝基取代的芳香族化合物類；

二苯基、取代二苯基、二苯基甲烷、聯三苯基、蔥、聯苳甲苯(各異構物)等的多環烴化合物類；

環己烷、環戊烷、環辛烷、乙基環己烷等的脂肪族烴類；

甲基乙基酮、苯乙酮等的酮類；酞酸二丁酯、酞酸二己酯、酞酸二辛酯、酞酸苯甲酯丁酯等的酯類；

四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧乙烷、二苯基醚、二苯硫醚等的醚類及硫醚類；丙酮、甲基乙基酮等的酮化合物；乙酸乙酯、安息香酸乙酯等的酯化合物；二甲基亞砷、二苯基亞砷等的亞砷類等，可適宜使用來作為反應溶劑。當然，在該反應中過剩量使用的有機羥化合物，也可適宜使用來作為反應溶劑。

【0210】 該反應係在含有有機羥化合物及源自尿素之羰基的化合物、及在反應中副生成的氨之氣體相、及具有實施該反應的液相的系統中實施。藉由反應條件係有時即使在氣相中亦進行該反應，但該反應的許多部份係在液相中進行。此時，進行該反應的反應器中之液相容積含量係以 50%以下為佳。在長時間連續實施該反應時，由於運轉條件(溫度、壓力等)的變動等，有時產生聚合物狀的副生成物，但反應器中的液相容積含量多時，可以避免這種聚合物狀的副生成物在反應器的附著/蓄積。但，液相容積含量過多時，有時副生成之氨的除去效率變差而降低 N-取代胺甲酸酯的收率，故對氣相的液相容積含量較佳係 50%以下，更佳係 30%以下，最佳係 20%以下(該液相容積含有量係在槽型反應器時表示反應槽部、塔型反應器時係進料層板以下的層板(不含塔底部及再沸器部分)、在薄膜蒸餾器時係對薄膜蒸餾器容積的液相容積比。)

【0211】 在實施該反應時所使用的反應器，若具備冷凝器的反應器，沒有特別限制，可使用公知的反應器，但可較宜使用具備冷凝器的槽型及/或塔型的反應器。反應

器的材質也沒有特別限制，可使用公知的材質。例如玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、赫史特合金製或在基材施加玻璃內襯的材質者、或在基材施加鐵氟龍(登錄商標)塗覆者也可使用。SUS304 及 SUS316、SUS316L 等廉價，可較宜使用。亦可視需要而附加流量計、溫度計等的測試機器、再沸器、幫浦、冷凝器等公知操作裝置，加熱係可使用蒸汽、加熱器等公知方法，冷卻也可使用自然冷卻、冷卻水、鹽水等公知的方法。亦可視需要而附加製程。例如，可以附加：除去所生成的氨的製程、精製有機第 1 胺的製程、將尿素溶解於有機羥化合物的製程、溶解有機羥化合物的製程、將有機羥化合物分離及/或精製的製程、由所生成的反應液精製 N-取代胺甲酸酯的製程、燒掉副生成物等或廢棄的製程等，熟悉此技術領域者或該工程師可想到的範圍之製程或裝置。

【0212】 (製程(a)至製程(b)：使具有脲基的化合物及有機羥化合物反應的 N-取代胺甲酸酯的製造方法)

如上所述，將本實施的形態之 N-取代胺甲酸酯的製造方法係可大致區分為 2 種方法，即：

(1)'：使有機第 1 胺及尿素及有機羥化合物“同時”反應而製造 N-取代胺甲酸酯的方法，及

(1)''：使有機第 1 胺及尿素及有機羥化合物反應而製造 N-取代胺甲酸酯的製程分段，在第 1 製程(製程(a))中，使有機第 1 胺及尿素反應而製造具有脲基的化合物，繼而，在第 2 製程(製程(b))中，使有該脲基的化合物及有機

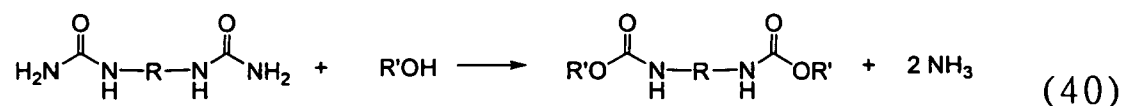
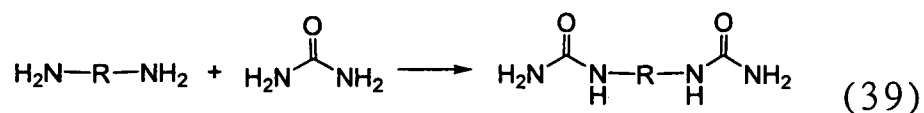
羥化合物反應而製造 N-取代胺甲酸酯的方法。

【0213】 以下說明(1)''的方法。

【0214】 本發明人等認為在製程(A)生成 N-取代胺甲酸酯的反應係如以下的各種反應組合而成立。又，以下的說明中爲了簡化說明，使用具有 2 個胺基的有機第 1 胺作爲有機第 1 胺而例示。當然，使用此處所例示的以外之有機第 1 胺的情形也同樣。

【0215】 由有機第 1 胺及尿素生成具有脲基的化合物之反應(例如，下述式(39))、由具有該脲基的化合物及有機羥化合物生成 N-生成取代胺甲酸酯的反應(例如，下述式(40))所成。

【0216】

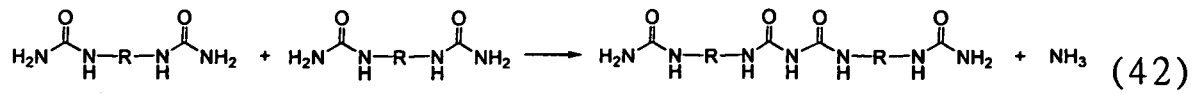
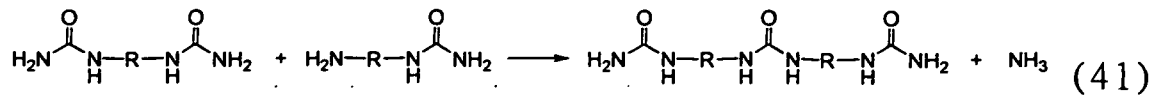


(式中，

R 係分別單獨地表示被 2 個取代基取代的有機基。  
R'OH 係表示 1 價的羥化合物。)

【0217】 在生成上述式(39)的具有脲基的化合物之反應中，就副反應而言，有時併發例如由以下述式(41)表示的具有脲基的化合物及有機第 1 胺生成具有伸脲基的化合物之反應；又例如以下述式(42)表示的具有脲基的化合物縮合而生成具有縮二脲基的化合物之反應。

## 【0218】

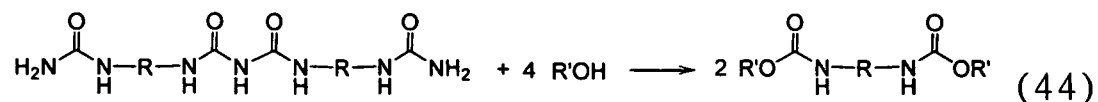
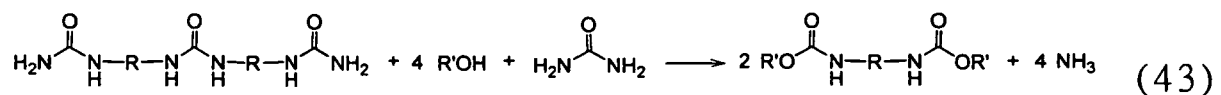


(式中；

R 係分別單獨地表示被 2 個取代基取代的有機基。)

【0219】 具有該伸脲基的化合物係如下述式(43)，推斷由尿素及有機羥化合物反應而生成 N-取代胺甲酸酯，例如，具有縮二脲基的化合物及有機羥化合物係如下述式(44)般反應而生成 N-取代胺甲酸酯。

## 【0220】



(式中；

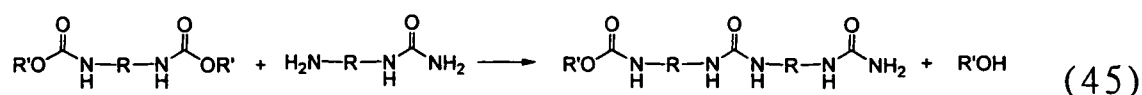
R 係分別單獨地表示被 2 個取代基取代的有機基，

R'OH 表示 1 價的羥化合物。)

【0221】 如此，上述的(1)'的方法係經由各種的中間體而製造 N-取代胺甲酸酯。本發明人等經研究的結果，特別係發現以上述式(43)、(44)的反應之 N-取代胺甲酸酯的生成速度係比以上述式(40)的 N-取代胺甲酸酯的生成速度更慢。即，若欲使 N-取代胺甲酸酯以某水準以上的收率得

到，意指上述式(43)、(44)的反應慢，故反應時間變長，若反應時間變長，有時使先生成的 N-取代胺甲酸酯在反應溫度條件下保持長時間，而產生 N-取代胺甲酸酯的熱改質反應而降低 N-取代胺甲酸酯的收率降低。又，爲了避免 N-取代胺甲酸酯的熱改質反應而以短時間完成反應時，生成爲中間體之具有伸脲基的化合物(例如上述式(41)的右邊的化合物)或具有縮二脲鍵結的化合物(例如上述式(42)的右邊的化合物)殘留許多的狀態，常有 N-取代胺甲酸酯的收率降低的情形。又，也有由反應比較快的上述式(40)的反應而生成的 N-取代胺甲酸酯與未反應的有機第 1 胺的胺末端(-NH<sub>2</sub>基)反應，而生成具有伸脲基的化合物的情形(例如，下述式(45)的反應)。

【0222】



(式中，

R 係分別單獨地表示被 2 個取代基取代的有機基，

R'OH 表示羧化合物。)

【0223】 如此，使有機第 1 胺及尿素及有機羧化合物“同時”反應而製造 N-取代胺甲酸酯的方法，係亦有時依反應條件或在反應所使用化合物等而無法以充分的收率得到 N-取代胺甲酸酯。

【0224】 這種課題係常藉由上述的(1)''的方法，即，使有機第 1 胺及尿素及有機羧化合物反應而製造 N-取代胺

甲酸酯的製程予以分段，在第 1 製程(製程(a))中，使有機第 1 胺及尿素反應而製造具有脲基的化合物，繼而，在第 2 製程(製程(b))中，使具有該脲基的化合物及有機羥化合物反應而製造 N-取代胺甲酸酯的方法而解決。在該方法中很重要的係，當然為製程(a)，但製程(a)中，可驚訝的係，在有機第 1 胺及尿素及有機羥化合物共存的系統中，使有機胺及尿素的比設定在特定的範圍，使上述式(39)的反應較佳開始而可選擇性的製造具有脲基的化合物。

● 本實施的形態方法中可較宜實施之相當於上述(1)''的方法係依序進行下述製程(a)至製程(b)而成的製程以製造 N-取代胺甲酸酯的方法。

【0225】 製程(a)：使有機第 1 胺及尿素反應，而得到含有具有脲基的化合物之反應混合物的製程，

製程(b)：使在該製程(a)所得的具有脲基的化合物及有機羥化合物反應而製造 N-取代胺甲酸酯的製程。

● 【0226】 以下，說明製程(a)及製程(b)。

【0227】 (製程(a))

製程(a)係使有機第 1 胺及尿素反應，而得到含有具有脲基的化合物之反應混合物。

【0228】 實施有機第 1 胺及尿素的反應之反應條件係依反應的化合物而不同，但尿素的數對該有機第 1 胺的胺基之數係在 1 至 100 倍的範圍。尿素的使用量少時，容易生成推斷為起因於上述式(41)之具有伸脲基的化合物等取代複雜之羧化合物等。因此，以使用過剩量的尿素為佳。

【0229】 又，推斷在製程(a)的反應系中過剩量存在的尿素具有使生成的具有脲基之化合物安定化的效果。視反應條件而在製造具有該脲基的化合物之過程中生成具有縮二脲鍵結的化合物(例如下述式(42)的右邊的化合物)或具有縮二脲末端的化合物。爲了以高選擇率生成作爲目的之具有脲基的化合物，必須抑制這種化合物的生成。反應系中的尿素及這種化合物的生成量有密切的關係，尿素愈多，愈有降低這種化合物的傾向。

● 【0230】 如此，使用過剩量尿素較佳係以高選擇率生成具有脲基的化合物。但，若使用太過剩的尿素，有時反應器的大小變大而在工業上的實施變困難，或在後述的尿素的分離、回收造成障礙。因此，尿素的數對該有機第1胺的胺基的數較佳係1.1至10倍的範圍，更佳係在1.5至5倍的範圍。

● 【0231】 又，考量如上述的尿素的角色，必須在實施反應時的操作亦需要小心。即，爲了使反應系中的尿素的數對有機第1胺的胺基的數經常維持在過剩的狀態(可能的話，成爲大過剩的狀態)，例如，可較宜實施將所使用的尿素的全量預先溶解於反應溶劑(詳細在後述)而成爲混合液，在該混合液中添加有機第1胺的方法。

【0232】 其次說明有關係統中的氨濃度。又，此處說明的氨濃度之適當的範圍係具有脲基的化合物生成某種程度(例如對有機胺的收率達5%以上)後之以反應液中的氨濃度作爲對象，且反應初期不成爲對象。

【0233】 生成 N-取代胺甲酸酯的反應(例如，上述式(40)的反應)係平衡反應，該平衡係大幅地偏向原系統。但，生成具有脲基的化合物的反應(上述式(39)的反應)係平衡大幅地偏向生成側之反應，或係不可逆反應，幾與系統中的氨濃度無關。因此，製程(a)的反應液中之氨濃度保持在某種程度的水準以上，可抑制由所生成的具有脲基之化合物及芳香族羥化合物的反應所生成之 N-取代胺甲酸酯(上述式(40)的反應)，並可選擇性生成具有脲基的化合物，進一步藉由將氨保持在某種程度以上而可抑制副反應，並以選擇率佳地得到具有脲基的化合物。發揮這種效果的較佳氨濃度係高於 10ppm，較佳係高於 100ppm，更佳係高於 300ppm，最佳係高於 1000ppm 的濃度。

【0234】 製程(a)的反應溫度係可在 30°C 至 250°C 的範圍實施。爲了提高反應速度，以高溫爲佳，但另一方面，在高溫下會產生不佳的反應(例如，尿素的分解反應或起因於其的複雜副反應等)，而取代複雜。有時生成尿素化合物或羰化合物，故較佳係 50°C 至 200°C，更佳係在 70°C 至 180°C 的範圍。爲了保持一定的反應溫度，亦可在實施製程(a)的反應器設置公知的冷卻裝置、加熱裝置。

【0235】 反應壓力係因所使用的化合物之種類、反應系的組成、反應溫度、反應裝置等而不同，但一般係在 0.01kPa 至 10MPa(絕對壓)的範圍實施爲佳，若考量在工業上實施的容易性，在 0.1kPa 至 5MPa(絕對壓)的範圍爲佳。

【0236】 在反應時間(連續法時係滯留時間)上沒有

特別的限制，一般係 0.001 至 100 小時，較佳係 0.01 至 80 小時，更佳係 0.1 至 50 小時。又，採取反應液，例如亦可使用液體層析法確認具有脲基的化合物生成所希望的量而結束反應。製程(a)係製造具有脲基的化合物的製程，但該製程(a)中，若源自於未反應的有機第 1 胺的胺基大量存在，在製程(a)之後實施的製程(b)中，生成具有伸脲基的化合物等，不僅 N-取代胺甲酸酯的生成量降低，常在反應器上產生附著、固化。因此，在製程(a)中，儘可能地先以高收率生成具有脲基的化合物，減低源自於有機第 1 胺的胺基之量為佳。具體而言，較佳係持續反應至源自於有機胺的胺基之數對構成具有脲基的化合物之脲基的數之比，較佳係 0.25 以下，更佳係 0.1 以下，最佳係 0.05 以下。

【0237】 本實施的形態中，可視需要而使用觸媒，例如，可使用錫、鉛、銅、鈦等的有機金屬化合物或無機金屬化合物、鹼金屬、鹼土類金屬的醇化物，鋰、鈉、鉀、鈣、鋇的甲醇化物，乙醇化物、丁醇化物(各異構物)等的鹼性觸媒等。

【0238】 該製程(a)的反應係由使降低反應液的黏度及/或使反應液成為均勻的系統之觀點，較佳係在溶劑的存在下實施。就溶劑而言，例如，將：戊烷(各異構物)、己烷(各異構物)、庚烷(各異構物)、辛烷(各異構物)、壬烷(各異構物)、癸烷(各異構物)等的烷類；苯、甲苯、二甲苯(各異構物)、乙基苯、二異丙苯(各異構物)、二丁苯(各異構物)、萘等的芳香族烴及烷取代芳香族

烴類；

乙腈、苯甲腈等的腈化合物；

氯苯、二氯苯(各異構物)、溴苯、二溴苯(各異構物)、氯萘、溴萘、硝化苯、硝化萘等的被鹵或硝基取代的芳香族化合物類；

二苯基、取代二苯基、二苯基甲烷、聯三苯基、蔥、聯苸甲苯(各異構物)等的多環烴化合物類；

環己烷、環戊烷、環辛烷、乙基環己烷等的脂肪族烴類；

甲基乙基酮、苯乙酮等的酮類；酞酸二丁酯、酞酸二己酯、酞酸二辛酯、酞酸苯甲酯丁酯等的酯類；

四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧乙烷、二苯基醚、二苯硫醚等的醚類及硫醚類；

丙酮、甲基乙基酮等的酮化合物；乙酸乙酯、安息香酸乙酯等的酯化合物；

二甲基亞砷、二苯基亞砷等的亞砷類、水、醇及芳香族烴化合物等的烴化合物等；

作為適當的反應溶劑而使用，但由生成物之具有脲基的化合物之溶解性的觀點，較佳係水、有機烴化合物(醇、芳香族烴化合物)。又，該等的溶劑係單獨或 2 種以上的混合物都可使用。

【0239】 可為有機烴化合物、在製程(b)使用的有機烴化合物完全相同，亦可一部分相同，亦可不相同，但因操作容易，有機烴化合物係與在製程(b)使用的有機烴化合物相同為佳。在以下說明，但使製程(a)的反應在芳香族烴

化合物的存在下實施，或使製程(a)的反應在醇或芳香族羥化合物存在下實施後，添加芳香族羥化合物為更佳。

【0240】 此處所示的反應溶劑係，可使用任意的量，但使用醇作為反應溶劑時，相對於該有機第 1 胺的胺基以化學量論比以多於 1 倍而少於 100 倍的範圍使用。為为了提高反應液的流動性並能使反應有效率地進行，較佳係相對於該有機第 1 胺的胺基使用過剩的醇，但若使用過多的醇，也有反應器變大等的缺點，故較佳係相對於該有機第 1 胺的胺基，以化學量論比多於 5 倍而少於 50 倍的範圍使用，更佳係可在多於 8 倍而少於 20 倍的範圍使用。

【0241】 又，使用芳香族羥化合物作為製程(a)的反應溶劑時，相對於該有機第 1 胺的胺基，以化學量論比可在多於 1 倍而少於 100 倍的範圍使用。為为了提高反應液的流動性並使反應有效率地進行，相對於該有機第 1 胺的胺基而使用過剩的芳香族羥化合物為佳，但若使用過多的芳香族羥化合物，也有反應器變大等的缺點，較佳係相對於該有機第 1 胺的胺基，以化學量論比可在多於 2 倍而少於 50 倍的範圍使用，更佳係可在多於 3 倍而少於 20 倍的範圍使用。

【0242】 在上述式(17)表示的醇及上述式(18)表示的芳香族羥化合物所示的有機羥化合物中，若考量生成的具有脲基的化合物之溶解性，較佳使用芳香族羥化合物。例如，在日本國特開平 6-41045 號公報中，有記載藉由尿素及六亞甲基二胺的反應而生成的聚六亞甲基-尿素難溶於

正丁醇之要旨，這一點，芳香族羥化合物係以具有脲基的化合物爲首的種種的反應生成物有優異的溶解性情形很多。再者，芳香族羥化合物也發揮促進有機第 1 胺及尿素的反應之效果。呈現這種效果的機制尚不明，但一般而言，尿素由氫鍵結而採取締合狀態 (association state) 的傾向大，但本發明者等推測有可能芳香族羥化合物具有酸性的羥基，該羥基抑制尿素分子間的締合，使胺容易接近尿素的反應點 (推定係構成尿素的羰基之碳)。

● 【0243】 使用芳香族羥化合物作爲反應溶劑時，可單獨使用芳香族羥化合物，或亦可與其他的溶劑混合而使用，但芳香族羥化合物的使用量係設爲上述值的範圍。使製程 (a) 在醇的存在下實施後，添加芳香族羥化合物時，也在上述的範圍使用芳香族羥化合物。這時，在製程 (a) 的反應時使用的醇量，也相對於有機第 1 胺而使用以上述的芳香族羥化合物所示的化學量論比的醇。在製程 (a) 使用水時，芳香族羥組成物及 / 或醇一起使用爲佳。僅使用水作爲溶劑也可以，但在製程 (a) 終了後，有時必須除去水。又，在製程 (a) 終了後添加上述的量之芳香族羥化合物，分離成水相及有機相，或有時芳香族羥化合物或具有脲基的化合物固化，在實施製程 (b) 時有時無法使液體均勻地送液，或移送用的幫浦或配管阻塞。因此，在製程 (a) 中僅使用水作爲溶劑時，在添加芳香族羥化合物之前，或在添加後除去水。除去的量係亦與使用的化合物或組成有關，但除去水至在除去後的反應液 (或混合液) 中，達到 10ppm 至 10wt%，

較佳係 10ppm 至 5%，更佳係 10ppm 至 2% 的範圍為止。除去的方法係可使用公知除去水的方法。例如，可較宜使用在減壓或常壓下蒸餾除去的方法、使用沸石等的吸附劑的方法、添加縮醛等的水解性化合物而以水解反應除去的方法、以 N,N-二(環己亞胺)甲烷(N,N-cyclohexyl carbodiimide) 等的與水反應的化合物除去的方法。較佳係以蒸餾的方法。在製程(a)中，將芳香族羥組成物及/或醇一起與水使用來作為溶劑時，該反應中的水分量在 10ppm 至 10wt%，較佳係 10ppm 至 5%，更佳係 10ppm 至 2% 的範圍而使用。製程(a)的反應可驚訝的係本發明人等發現因水的存在而反應速度會提高。因此，反應中有水共存係較佳的方法。此效果的詳細尚未解明，但推斷為可能水可顯現提高有機第 1 胺的親核性之效果。

【0244】 在實施該反應時使用的反應裝置係沒有特別的限制，可使用公知的反應器。例如，攪拌槽、加壓式攪拌槽、減壓式攪拌槽、塔型反應器、蒸餾塔、充填塔、薄膜蒸餾器、管狀反應器等，依反應方法及條件，可將以往公知的反應器適當組合而使用。又，反應係可為批次式，亦可為連續流通式，只要符合個別的反应形式而選擇反應裝置即可。從有效率地實施反應的觀點，以連續流通式為佳，使原料溶液在內徑小的管狀之流路(配管)中流通而進行反應，效率佳的情形很多。其時，流路的粗細及長度係很重要，但可依照具有脲基的化合物之製造量及相對於中空內部的容積之熱傳導面的面積、需要的滯留時間(反應時

間)而可適宜決定。一條流路係亦可使其前部為供給製程，後部為反應製程而共用。這時，在流路中流動的溶液達到目的之溫度的部分可視為反應製程用，其以外的部分可視為供給製程用。

【0245】 反應器的材質也沒有特別限制，可使用公知的材質。例如玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、赫史特合金製、或在基材施加玻璃內襯的材質、或鐵氟龍(登錄商標)塗覆者也可使用。SUS304 或 SUS316、SUS316L 等係價廉，可較宜使用。視需要而可附加流量計、溫度計等的測試機器、保持壓力的機制、再沸器、幫浦、冷凝器等的公知的操作裝置，加熱可以係蒸汽、加熱器等公知的方法，冷卻也可使用自然冷卻、冷卻水、鹽水等公知的方法。亦可視需要而附加製程。例如，除去所生成的氨的製程、精製有機第 1 胺的製程、將尿素溶解於芳香族羥化合物的製程、溶解芳香族羥化合物的製程、分離醇的製程、將芳香族羥化合物分離及/或精製的製程、由所生成的反應液精製具有脲基的化合物的製程、將副生成物等燒掉或廢棄的製程等，可熟悉此技術領域者、該工程師可想到的範圍之製程或裝置。

【0246】 如上所述，由該製程(a)中選擇性製造具有脲基的化合物的觀點，反應液中有某種程度的氨溶存為佳，但另一方面，在後述的製程(b)中，以氨被除去為佳。因此，使用在製程(a)製造具有脲基的化合物後的反應液作為製程(b)的原料時，預先由該反應液將氨分離也較佳的方法

法。分離方法沒有特別限定，但例如，可將反應液送進被減壓容器中以迅速分離氣相部及液相部，回收含有具有脲基的化合物的液相部而使用。

【0247】 由以上的反應所得的具有脲基的化合物係以上述式(27)表示的化合物。

【0248】 在製程(a)使用反應溶劑時，在實施製程(b)之前，由製程(a)的反應液除去該反應溶劑也可以，亦可不除去而直接實施製程(b)。特別佳係可直接使用製程(a)之反應溶劑所使用的羥化合物，作為製程(b)的羥化合物的一部分。

【0249】 (製程(b))

製程(b)係使在製程(a)得到的具有脲基的化合物及有機羥化合物反應而製造 N-取代胺甲酸酯的製程。

【0250】 在製程(a)使用有機羥化合物作為反應溶劑，該有機羥化合物與製程(b)的有機羥化合物相同時，使用製程(a)所得的反應液，可直接實施製程(b)。

【0251】 製程(a)的反應溶劑與製程(b)的羥組成物不同時，在製程(a)所得的反應液，重新添加羥化合物而實施製程(b)也可以。又，在製程(a)所得的反應液，重新添加 1 種或多數種的有機羥化合物，繼而，分離製程(a)的反應溶劑的一部分或全部後實施製程(b)也可以。在除去製程(a)的反應溶劑的一部分或全部後，重新添加有機羥化合物後實施製程(b)也可以。此處所添加的有機羥化合物係含有以上述式(17)表示的醇、以上述式(18)表示的芳香族羥化合物

的至少 1 種。有機羥化合物中，尤以上述式(25)所示的活性的芳香族羥化合物為較佳，更佳係以上述式(26)表示的活性的芳香族羥化合物。分離在製程(a)使用的反應溶劑的方法係沒有特別的限制，可使用蒸餾分離、膜分離、萃取分離等的公知的方法，但較佳係蒸餾分離。

【0252】 在製程(b)使用的有機羥化合物係以上述式(18)表示的芳香族羥化合物為佳，更佳係上述式(25)、上述式(26)表示的活性的芳香族羥化合物。

● 【0253】 在製程(b)之具有脲基的化合物及有機羥化合物的反應而製造 N-取代胺甲酸酯的反應條件係亦依反應的化合物而不同，但有機羥化合物的量係該有機羥化合物的數相對於所使用的具有脲基的化合物之脲基的數，以化學量論比為 1 倍至 500 倍的範圍。少於 1 倍的量時，容易生成取代複雜的羰化合物或在分子內具有羰鍵結的高分子量化合物，故使用大過剩的有機羥化合物為佳，但若考量反應器的大小，較佳係 1 倍至 100 倍的範圍，更佳係 2 倍至 50 倍的範圍，最佳係 3 至 20 倍的範圍。

● 【0254】 反應溫度係亦依所使用的化合物而定，但以 100°C 至 350°C 的範圍為佳。低於 100°C 的溫度時，有機羥化合物及副生成的氨鍵結強，故反應緩慢，或幾不產生反應，或，取代複雜的羰化合物增加等，故不佳。另一方面，高於 350°C 的溫度時，具有脲基的化合物會分解，或有機羥化合物進行脫氫改質，或容易產生生成物的 N-取代胺甲酸酯的分解反應或改質反應等，故不佳。由這種觀點，

較佳的溫度係 120°C 至 320°C 的範圍，更佳係 140°C 至 300°C 的範圍。

【0255】 反應壓力係依反應系的組成、反應溫度、氨的除去方法、反應裝置等而不同，但一般在 0.01Pa 至 10MPa(絕對壓)的範圍實施為佳，若考量工業上實施的容易性，以 0.1Pa 至 5MPa(絕對壓)的範圍為佳，若考量將氣體的氨排除到系統外，在 0.1Pa 至 1.5MPa(絕對壓)為較佳。

【0256】 該製程(b)中，生成 N-取代胺甲酸酯的反應主要係常以液相實施。因此，有機羥化合物係在反應條件下成為液相成分而存在為佳。另一方面，如在後述，在製程(2)中，該有機羥化合物及尿素及/或源自於具有脲基的化合物之羰基的化合物(詳細將後述)係成為氣相成分而被導入於冷凝器，以冷凝器冷凝，故有機羥化合物係在反應條件下成為氣相成分而存在為佳。因此，該反應條件係設定為有機羥化合物的一部分成為液相成分而存在，一部分成為氣相成分而存在。使用多數的有機羥化合物時，設定反應條件成為使至少 1 種的有機羥化合物成為液相成分而存在。這種反應條件(反應溫度、壓力)係與所使用的有機羥化合物的性質、特別係溫度及蒸氣壓的相關有密切關係，故預先測定或調查所使用的羥組成物的性質(溫度及蒸氣壓的相關)，作為用以決定反應條件的指標。附帶一提，溫度及物質的蒸氣壓的相關亦依該物質的純度、共存的化合物或其的量而有很大的差異，係對熟悉此技術領域者而言為常識，在設定反應條件時，不僅要考量上述的有機

羥化合物的性質(溫度及蒸氣壓的相關)，也要考量共存的化合物及其量係很明顯的事。

【0257】 如上所述，生成 N-取代胺甲酸酯的反應係平衡反應，反應大幅地偏向原系統，因此儘可能地，將副生成的氨排除至系統外同時並實施反應為佳。較佳係排除氨以使反應液中的氨濃度成為 1000ppm 以下，較佳係 300ppm 以下，更佳係 100ppm 以下，最佳係 10ppm 以下。就該方法而言，可實施反應蒸餾法、以惰性氣體的方法、膜分離、以吸附分離的方法等。例如，該反應蒸餾法係在反應下逐次生成的氨藉蒸餾以氣體狀分離的方法。為了提高氨的蒸餾效率，在溶劑或有機羥化合物的沸騰下實施也可以。又，以惰性氣體的方法係在反應下逐次生成的氨以氣體狀伴隨惰性氣體而由反應系分離的方法。就惰性氣體而言、例如可將氮氣、氦氣、氬氣、二氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷等單獨或混合而使用，將該惰性氣體導入於反應系中的方法為佳。將該等的氨排除至系統外的方法係單獨實施或組合多數種的方法而實施也可以。

【0258】 該反應中，例如，提高反應速度之目的，可使用觸媒。這種觸媒而言，例如，可較宜使用鋰、鈉、鉀、鈣、鋇的甲醇化物、乙醇化物、丁醇化物(各異構物)等的鹼性觸媒、稀土類元素、銻、鉍的單體及該等的元素的氧化物、硫化物及鹽類、硼單體及硼化合物、周期表的銅族、鋅族、鋁族、碳族、鈦族的金屬及該等的金屬氧化物及硫化物、除周期表的碳之碳族、鈦族、釩族、鉻族元

素的碳化物及氮化物。使用觸媒時，其使用量沒有特別的限制，但對於具有脲基的化合物之脲基以化學量論比可在 0.0001 至 100 倍的範圍使用。

【0259】 反應時間(連續反應時係滯留時間)係依反應系的組成、反應溫度、氨的除去方法、反應裝置、反應壓力等而不同，但一般係 0.01 至 100 小時。反應時間係亦依目的化合物之 N-取代胺甲酸酯的生成量而決定。例如，將反應液取樣，定量該反應液中的 N-取代胺甲酸酯的含有量，亦可確認相對於具有脲基的化合物以 10% 以上的收率生成後停止反應，或亦可確認該收率為 90% 以上後停止反應。該收率佳係 50% 以上，較佳係 80% 以上，更佳係 90% 以上。

【0260】 該反應中，不一定需要使用反應溶劑，但以使反應操作容易等的目的而可適宜使用適當溶劑，例如，戊烷(各異構物)、己烷(各異構物)、庚烷(各異構物)、辛烷(各異構物)、壬烷(各異構物)、癸烷(各異構物)等的烷類；

乙腈、苯甲腈等的腈化合物；

氯苯、二氯苯(各異構物)、溴苯、二溴苯(各異構物)、氯萘、溴萘、硝化苯、硝化萘等的被鹵或硝基取代的芳香族化合物類；

二苯基、取代二苯基、二苯基甲烷、聯三苯基、蔥、聯苸

甲苯(各異構物)等的多環烴化合物類；

環己烷、環戊烷、環辛烷、乙基環己烷等的脂肪族烴類；

甲基乙基酮、苯乙酮等的酮類；酞酸二丁酯、酞酸二己酯、酞酸二辛酯、酞酸苯甲酯丁酯等的酯類；

四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧乙烷、二苯基醚、二苯硫醚等的醚類及硫醚類；丙酮、甲基乙基酮等的酮化合物；

乙酸乙酯、安息香酸乙酯等的酯化合物；

二甲基亞砷、二苯基亞砷等的亞砷類等；

作為反應溶劑。該等的溶劑單獨或 2 種類以上的混合物都可使用。當然，在該反應中使用過剩量的有機烴化合物也可合適使用作為反應溶劑。

【0261】 該反應係含有有機烴化合物、源自於尿素之羰基的化合物、及在反應副生成的氨之氣體相、及實施該反應的液相之系統中實施。該反應的大部分係在液相中實施，但亦有時視反應條件而在氣相中實施該反應。其時，實施該反應的反應器中的液相容積含量係在 50% 以下為佳。在長期間連續實施該反應時，依運轉條件(溫度、壓力等)的變動，有時產生聚合物狀的副生成物，但若反應器中的液相容積含量多，可避免這種聚合物狀的副生成物在反應器的附著/蓄積。但，若液相容積含量太多，副生成的氨之除去效率變差而有時降低 N-取代胺甲酸酯的收率，故對於氣相的液相容積含量較佳係 50% 以下，更佳係 30% 以下，最佳係 20% 以下(該液相容積含有量係表示在槽型反應器時係反應槽部，塔型反應器時係進料層板以下的層板(不

含塔底部及再沸器部分)、在薄膜蒸餾器時係表示對薄膜蒸餾器容積的液相容積比。 )。

【0262】 實施該反應時使用的反應裝置係只要具備冷凝器的反應器即可，沒有特別的限制，可使用公知的反應器，但可較宜使用具備冷凝器的槽型及/或塔型的反應器。

【0263】 如上所述，該反應係在含有有機羥化合物、源自於尿素之羰基的化合物、及在反應副生成的氨之氣體相、及實施有許多該反應的液相之系統中，實施該反應的反應器中之液相容積含量係以 50%以下的條件實施為佳，實施該反應的反應器，也選擇符合該條件者。

【0264】 具體而言，可將攪拌槽、加壓式攪拌槽、減壓式攪拌槽、塔型反應器、蒸餾塔、充填塔、薄膜蒸餾器等以往公知的反應器適當組合而使用。在該反應器所具備的冷凝器之種類係沒有特別的限制，可使用公知的冷凝器。例如，可將多管圓筒型冷凝器、雙重管式冷凝器、單管式冷凝器、空冷式冷凝器等以往公知的冷凝器適當組合而使用。冷凝器係具備於該反應器的內部，或具備於該反應器的外部，而以配管連接於該反應器也可以，可考量反應器或冷凝器的形式、冷凝液的操作方法等而採用各種各樣的形態。

【0265】 反應器及冷凝器的材質也沒有特別限制，可使用公知的材質。例如玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、赫史特合金製，或在基材上施加玻璃內襯的材質、在基材施

加鐵氟龍(登錄商標)塗覆的材質也可使用。SUS304 或 SUS316、SUS316L 等廉價，可較宜使用。視需要而可附加流量計、溫度計等的測試機器、再沸器、幫浦、冷凝器等公知的操作裝置，加熱係可為蒸汽、加熱器等公知的方法，冷卻也可使用自然冷卻、冷卻水、鹽水等公知的方法。視需要而附加製程也可以。例如，除去所生成的氨之製程、精製有機第 1 胺的製程、將尿素溶解於有機羥化合物的製程、將有機羥化合物分離及/或精製的製程、由生成的反應液精製 N-取代胺甲酸酯的製程、將副生成物等燒掉或廢棄的製程等，此技術領域者、該工程師可想到的範圍的製程及裝置也可以。

【0266】 由以上的反應所得的 N-取代胺甲酸酯係使用醇作為有機羥化合物時，為以上述式(30)表示的 N-取代胺甲酸酯。又，使用芳香族羥化合物作為有機羥化合物時，為以上述式(33)表示的 N-取代胺甲酸酯。

【0267】 (製程(c)：N-無取代胺甲酸酯的製造)

在製程(a)中，或在上述說明的製程(A)中，可使用 N-無取代胺甲酸酯代替尿素。該 N-無取代胺甲酸酯係以上述式(15)表示的化合物，可以下述製程(c)製造。因此，亦可將下述製程(c)組合，而作為本實施的形態的 N-取代胺甲酸酯的製造法。

【0268】 製程(c)：使有機羥化合物及尿素反應而製造 N-無取代胺甲酸酯的製程。

【0269】 以下，說明製程(c)。

【0270】 在製程(c)使用的有機羥化合物係可為 1 種或多數種的有機羥化合物。該有機羥化合物係可使用醇及/或芳香族羥化合物。該有機羥化合物係亦可與製程(a)的有機羥化合物相同亦可不相同，可與製程(b)的有機羥化合物相同亦可不相同，亦可與製程(A)的有機羥化合物相同亦可不相同。

【0271】 該有機羥化合物為醇時，以上述式(17)表示的醇為佳，該有機羥化合物為芳香族羥化合物時，以上述式(18)表示的芳香族羥化合物為佳。此處使用的有機羥化合物係在製程(c)中有作為反應溶劑的角色及與尿素反應而生成 N-無取代胺甲酸酯的角色。特別係芳香族羥化合物時，與 N-取代胺甲酸酯的生成反應同樣，在該 N-無取代胺甲酸酯的生成反應中的反應速度係有依存於芳香族羥化合物的構造的傾向，若考量尿素的反應性，以上述式(25)表示的芳香族羥化合物為佳，較佳係以上述式(26)表示的芳香族羥化合物。

【0272】 製程(c)的反應條件係可參考公知的方法(例如，參照日本國特開平 5-310677 號公報)。

【0273】 在製程(c)的反應使用的尿素及有機羥化合物的量比係依所使用的化合物而不同，但較佳係使有機羥化合物對尿素的量以化學量論比設定為 5 以上。有機羥化合物對尿素的量以化學量論比少於 5 時，N-無取代胺甲酸酯的收率變差，或反應需要長時間的情形很多。有機羥化合物對尿素的量沒有上限，但若使用太過剩的有機羥化合

物，會有關於 N-無取代胺甲酸酯的製造效率的降低，故一般係以上述化學量論比為 100 以下。

【0274】 有機羥化合物及尿素的反應係因平衡偏向原系統，依反應而副生成的氨係排除至系統外為佳。可舉反應蒸餾之方法作為較佳的實施形態之一。為了提高氨的除去效率，在有機羥化合物的沸騰下實施反應也可以。以同樣的目的，而使用比使用的有機羥化合物的標準沸點較低的溶劑，在溶劑的沸點下實施也可以。沸騰的有機羥化合物或溶劑係可由蒸餾等的公知方法而與氨分離，將氨排除至系統外。就這種溶劑的例而言，可舉例示戊烷、己烷、環己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等的烴類、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳等的鹵化烴類，丙酮、甲基乙基酮等的酮類，四氫呋喃、二噁烷等的醚類等。

【0275】 作為除去在反應系副生成的氨之較佳的形態係也可舉使用惰性氣體的方法。即，將反應下逐次生成的氨，以氣體狀伴隨惰性氣體，由反應系分離的方法。就這種惰性氣體的例而言，可列舉氮氣、氬氣、氫氣、二氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷等。

【0276】 除去在反應系副生成的氨之較佳的實施形態的其他例而言，有將氨吸附於吸附劑而分離的方法。就所使用的吸附劑而言，只要在所使用的溫度、條件下具有氨的吸附能力者即可，可列舉氧化矽、氧化鋁、沸石、矽藻土等。

【0277】 製程(c)的反應溫度，較佳係 120°C 至 250°C

的範圍，更佳係 130°C 至 240°C 的範圍。低於上述範圍的溫度時，反應速度緩慢，為得到高收率，需要長時間，故不適於在工業的上實施。另一方面，高於上述範圍的溫度時，由於副反應而收率降低的情形很多，而不佳。

【0278】 反應壓力係亦依反應系的組成、反應溫度、氨的除去方法、反應裝置等的條件而不同，一般係在 0.01kPa 至 5MPa(絕對壓力)的範圍實施。

【0279】 實施該反應時使用的反應裝置係沒有特別的制限，可使用公知的反應器。例如，可適宜組合攪拌槽、加壓式攪拌槽、減壓式攪拌槽、塔型反應器、蒸餾塔、充填塔、薄膜蒸餾器等以往公知的反應器而使用。反應器的材質也沒有特別制限，可使用公知的材質。例如玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、赫史特合金製及在基材施加玻璃內襯的材質、在基材施加鐵氟龍(登錄商標)塗覆的材質也可使用。SUS304 或 SUS316、SUS316L 等廉價，可較宜使用。視需要而可附加、流量計、溫度計等的測試機器、再沸器、幫浦、冷凝器等公知的操作裝置，加熱係可為蒸汽、加熱器等公知的方法，冷卻也可使用自然冷卻、冷卻水、鹽水等公知的方法。視需要而附加製程而也可以。例如，除去所生成的氨之製程、將尿素溶解於芳香族羥化合物的製程、溶解芳香族羥化合物的製程、分離醇的製程、將芳香族羥化合物分離及/或精製的製程、將副生成物等燒掉或廢棄的製程等熟悉此技術領域者、該工程師可想到的範圍的製程或裝置也可以。再者，設置蒸餾塔或部分冷凝器等

而將氨與有機羥化合物或溶劑分離，將有機羥化合物或溶劑送回反應系的裝置也可較宜使用。

【0280】 在製程(c)的反應中，不需要使用觸媒，但以降低反應溫度，提高反應速度之目的，也可使用觸媒。這種觸媒而言，可較宜使用稀土類元素、銻、鉍的單體，及，該等的元素的氧化物、硫化物及氯化物；硼單體及硼化合物；周期表的銅族、鋅族、鋁族、碳族、鈦族的金屬，及，該等的金屬的氧化物及硫化物；除去周期表的碳之碳族、鈦族、釩族、鉻族元素的碳化物及氮化物等。使用觸媒時，該等的觸媒及尿素的量比可以有任何值，但相對於尿素以重量比一般使用 0.0001 至 0.1 倍的觸媒。

【0281】 在該製程(c)的反應中，降低反應液的黏度、及/或、使反應液為均勻的系統之目的而使用反應溶劑也可以。就溶劑而言，可適宜使用例如戊烷(各異構物)、己烷(各異構物)、庚烷(各異構物)、辛烷(各異構物)、壬烷(各異構物)、癸烷(各異構物)等的烷烴類；苯、甲苯、二甲苯(各異構物)、乙基苯、二異丙苯(各異構物)、二丁苯(各異構物)、萘等的芳香族烴及烷取代芳香族烴類；乙腈、苯甲腈等的腈化合物；氯苯、二氯苯(各異構物)、溴苯、二溴苯(各異構物)、氯萘、溴萘、硝化苯、硝化萘等的被鹵或硝基取代的芳香族化合物類；二苯基、取代二苯基、二苯基甲烷、聯三苯基、蔥、聯苳甲苯(各異構物)等的多環烴化合物類；環己烷、環戊烷、環辛烷、乙基環己烷等的脂肪族烴類；甲基乙基酮、苯乙酮等的酮類；

酞酸二丁酯、酞酸二己酯、酞酸二辛酯、酞酸苯甲酯丁酯等的酯類；四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧乙烷、二苯基醚、二苯硫醚等的醚類及硫醚類；丙酮、甲基乙基酮等的酮化合物；乙酸乙酯、安息香酸乙酯等的酯化合物；二甲基亞砷、二苯基亞砷等的亞砷類等；作為反應溶劑。當然，在製程(c)使用的過剩有機羥化合物也可適宜使用來作為反應溶劑。

【0282】 如此製造之含有 N-無取代胺甲酸酯的製程(c)的反應液係直接可使用於製程(a)的反應或製程(A)的反應，將 N-無取代胺甲酸酯分離而將該 N-無取代胺甲酸酯使用在製程(a)的反應或製程(A)的反應也可以。又，從在製程(c)的反應液，添加在製程(a)使用的反應溶劑等後，由製程(c)的反應液將在製程(c)使用的反應溶劑、過剩的或未反應的有機羥化合物、過剩的或未反應的尿素等的一部分或全部抽出，在製程(a)使用也可以。該 N-無取代胺甲酸酯、反應溶劑、有機羥化合物、尿素等的分離係可以使用蒸餾分離、晶析、膜分離等公知的方法。

【0283】 (使用含有活性的芳香族羥化合物及低活性的芳香族羥化合物的芳香族羥組成物的 N-取代胺甲酸酯的製造方法)

作為有機羥化合物，係說明有關使用含有活性的芳香族羥化合物及低活性的芳香族羥化合物之芳香族羥組成物的 N-取代胺甲酸酯的製造方法。該方法可在上述的製程(A)、製程(b)適宜適用。

【0284】 如在後述的製程(2)，以本實施的形態之芳香族羥化合物作為的原料之 N-取代胺甲酸酯的製造方法係為了使源自於碳酸衍生物的具有羰基的化合物成為均勻的溶液而回收，故將含有芳香族羥化合物及、具有源自於尿素之羰基的化合物之氣體以冷凝器冷凝。因此，芳香族羥組成物係在反應條件中，含有有某種程度的容易氣化的芳香族羥化合物為佳。另一方面，有機第 1 胺及尿素及芳香族羥化合物，主要係以液相反應而生成 N-取代胺甲酸酯，故該芳香族羥化合物在反應條件中成為液體而存在為佳。因此，該芳香族羥化合物係如上所述，在該反應條件下成可為液相成分亦可為氣相成分而存在為佳，但使用含有標準沸點不同的多數種的芳香族羥化合物之芳香族羥組成物，使在氣相中成為主成分的芳香族羥化合物及液相中成為主成分的芳香族羥化合物為不同種類也可以。

【0285】 這時，標準沸點不同的多數種之芳香族羥化合物的任一種，若有機第 1 胺及尿素反應而生成 N-取代胺甲酸酯，藉由該 N-取代胺甲酸酯的熱分解而製造異氰酸酯時，與異氰酸酯一起生成多數種的芳香族羥化合物，該芳香族羥化合物的分離變複雜的情形很多。因此，組合活性的芳香族羥化合物及低活性的芳香族羥化合物而使用，較宜實施具有源自於活性的芳香族羥化合物的酯基的 N-取代胺甲酸酯以高選擇率製造的方法。再者，若在該芳香族羥組成物中選擇芳香族羥化合物以使該活性的芳香族羥化合物的標準沸點成為最高的，主要係產生 N-取代胺甲酸

酯的生成反應的液相中，該活性的芳香族羥化合物的濃度變高，可以更高選擇率，生成源自於活性的芳香族羥化合物的 N-取代胺甲酸酯。比該活性的芳香族羥化合物的標準沸點低的低活性芳香族羥化合物，較佳係在製程(2)成爲氣相成分而被導入於冷凝器，與具有源自於碳酸衍生物的羰基之化合物一起在該冷凝器被冷凝。如此，組合標準沸點不同的芳香族羥化合物時，主要存在於液相的芳香族羥化合物、及主要爲氣相成分之具有源自於碳酸衍生物的羰基之化合物一起以冷凝器被冷凝的芳香族羥化合物之標準沸點的差，較佳係 5°C 以上，較佳係 10°C 以上。特別係組合芳香族羥化合物以使活性的芳香族羥化合物的標準沸點比低活性的芳香族羥化合物的標準沸點較佳係高 5°C 以上，更佳係高 10°C 以上，則有效果。

【0286】 如此使用含有多數種的芳香族羥化合物之芳香族羥組成物時，於該芳香族羥組成物中活性的芳香族羥化合物對低活性的芳香族羥化合物的量係以化學量論比較佳係 0.01 倍至 100 倍，較佳係 0.05 至 20 倍，更佳係 0.1 倍至 10 倍。

【0287】 (製程(d)：具有伸脲基的化合物與碳酸衍生物反應的製程)

在本實施的形態之 N-取代胺甲酸酯的製造方法中，在製程(1)之外，可再實施下述製程(d)。

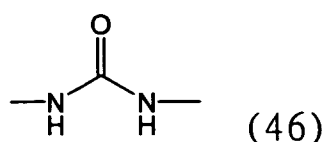
【0288】 製程(d)：具有伸脲基及/或縮二脲鍵結的化合物與碳酸衍生物反應的製程。

【0289】 如上所述，在 N-取代胺甲酸酯的製造中，例如有時產生以式(41)、(42)表示的反應。如上所述，有時該等的化合物係例如，藉由以上述式(43)、(44)表示的反應而變換成爲 N-取代胺甲酸酯，但視 N-取代胺甲酸酯的製造之反應條件係有藉由上述式(41)、(42)表示的反應而生成聚合物狀的化合物而由反應液析出，或再者，產生附著在反應器。製程(d)係使這種反應所生成的具有伸脲基的化合物(例如上述式(41)的右邊的化合物)或具有縮二脲基的化合物(例如，式(42)的右邊的化合物)與碳酸衍生物(以上述式(13)表示的化合物)反應而得到 N-取代胺甲酸酯的製程。較佳係在伸脲基及/或縮二脲基的熱解離溫度以上的加熱下，與具有羰基(-C(=O)-)的碳酸衍生物反應而得到羰化合物。

【0290】 該製程(d)係在有機羥化合物的共存下進行爲佳。就有機羥化合物而言，以上述式(17)表示的醇，或以上述式(18)表示的芳香族羥化合物也可以。

【0291】 以具有伸脲基的化合物爲例說明製程(d)的反應。

【0292】

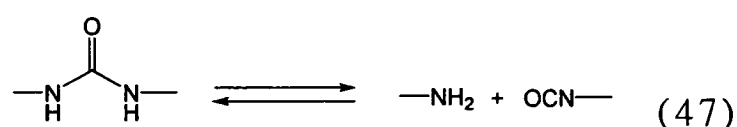


【0293】 在製程(d)中，係使以上述式(46)表示的具有伸脲基的化合物，在該化合物的伸脲基之熱解離溫度以上的加熱下與碳酸衍生物反應。對於該反應的反應機制尙不

明，但本發明人等推定如下。又，在本說明書中爲了簡化反應的說明，僅記述伸脲基部分的反應式。

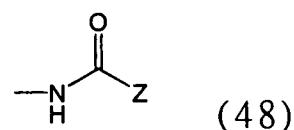
【0294】 首先，將以上述式(46)表示的具有伸脲基的化合物，加熱至該化合物的伸脲基之熱解離溫度以上，俾以上述式(46)表示的伸脲基產生熱解離反應，解離成爲具有異氰酸酯基(-NCO 基)的化合物及具有胺基(-NH<sub>2</sub> 基)的化合物(下述式(47))。

【0295】



【0296】 具有該胺基(-NH<sub>2</sub> 基)的化合物係與具有羰基(-C(=O)-)的碳酸衍生物反應，而得到含有以下述式(48)表示的基之羰化合物。

【0297】



(式中，

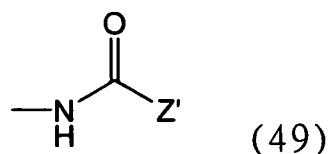
Z 表示鍵結在碳酸衍生物的羰基(-C(=O)-)之碳原子的基。)

【0298】 另一方面，具有該異氰酸酯基(-NCO 基)的化合物係與上述具有胺基(-NH<sub>2</sub> 基)的化合物與碳酸衍生物的反應所生成的碳酸衍生物來源的化合物反應，得到含有以上述式(48)表示的基之羰化合物。

【0299】 又，在該製程(d)的反應係在有機羥化合物

的共存下實施時，具有該異氰酸酯基(-NCO 基)的化合物係與有機羥化合物反應，而得到含有以下述式(49)表示的基之羰化合物。

【0300】



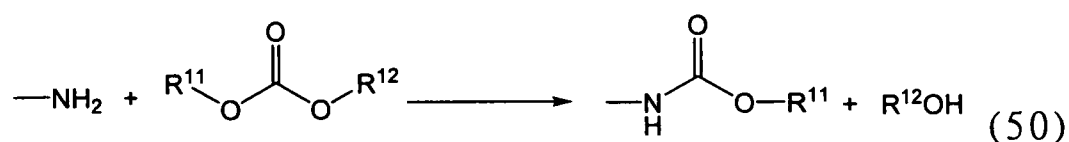
(式中，

Z'表示除去有機羥化合物的1個羥基(-OH)之氫原子的殘基。)

【0301】 以下，說明有關該反應的具體的反應機制。

【0302】 碳酸衍生物係例如，以上述式(16)表示的碳酸酯時，該碳酸酯及具有胺基的化合物係藉由以下述式(50)表示的反應而生成相當於上述式(48)的羰化合物。

【0303】

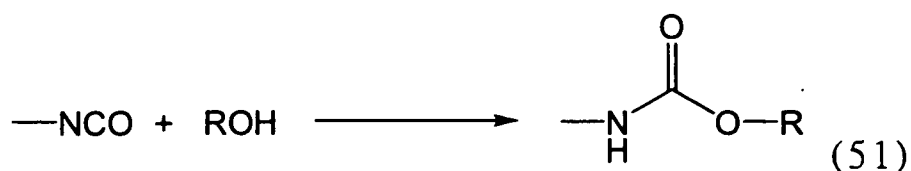


(式中，

R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>表示以上述式(16)定義的基。)

【0304】 另一方面，具有異氰酸酯基(-NCO 基)的化合物係藉由上述式(52)的反應生成的羥化合物(上述式(50)的右邊第2項的R<sup>12</sup>OH)，及/或，該反應在有機羥化合物的共存下實施時係藉由該有機羥化合物、及以下述式(51)表示的反應生成相當於上述式(48)及/或上述式(49)的羰化合物。

【0305】

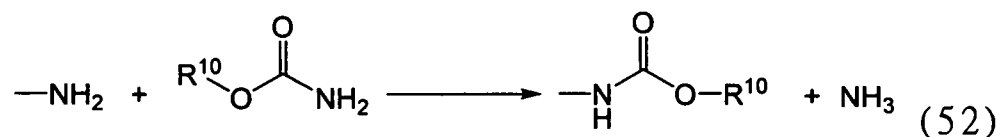


(式中，

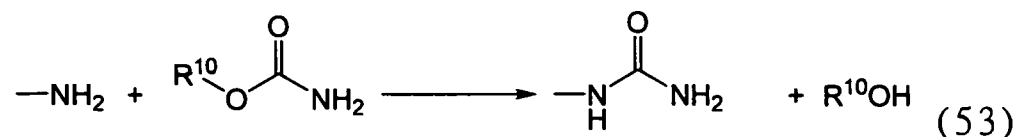
ROH 係表示由上述式(52)的反應生成的羥化合物 ( $\text{R}^{10}\text{OH}$ )、及/或、該反應在有機羥化合物的共存下實施時係表示該有機羥化合物。)

● 【0306】 又，碳酸衍生物為例如，以上述式(15)表示的 N-無取代胺甲酸酯時，該 N-無取代胺甲酸酯及具有胺基的化合物係藉由以下述式(52)及/或下述式(53)表示的反應而生成相當於上述式(48)羰化合物。

【0307】



【0308】

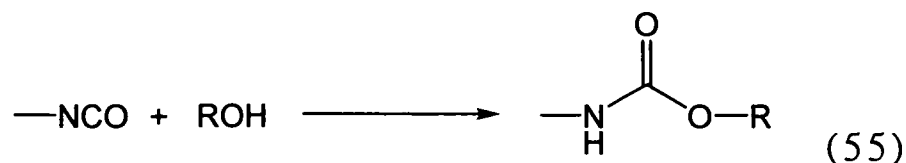


● 【0309】 另一方面，具有異氰酸酯基(-NCO 基)的化合物係藉由上述式(52)的反應而生成的氨( $\text{NH}_3$ )、及/或、藉由上述式(53)的反應而生成的有機羥化合物( $\text{R}^{10}\text{OH}$ )、及/或、該反應在有機羥化合物的共存下實施時係與該有機羥化合物反應，生成相當於上述式(48)及/或上述式(49)的羰化合物(下述式(54)、(55))。

【0310】



【0311】

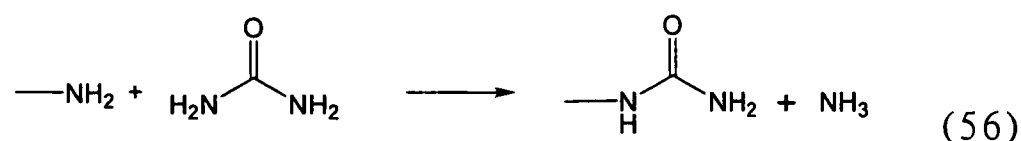


(式中，

ROH 係表示藉由上述式(53)的反應而生成的有機羥化合物( $\text{R}^{10}\text{OH}$ )、及/或、該反應在有機羥化合物的共存下實施時係表示該有機羥化合物。)

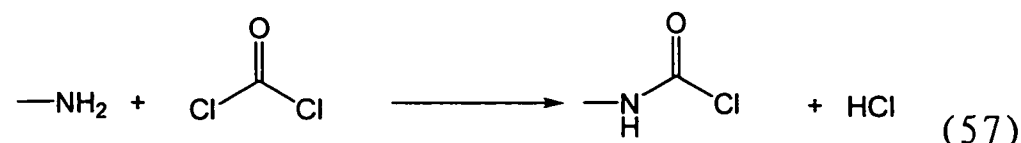
【0312】 又，碳酸衍生物為尿素時，藉由以下述式(56)表示的反應而生成相當於上述式(48)的羰化合物。

【0313】



【0314】 又，碳酸衍生物係光氣時，藉由以下述式(57)表示的反應而生成相當於上述式(48)的羰化合物。

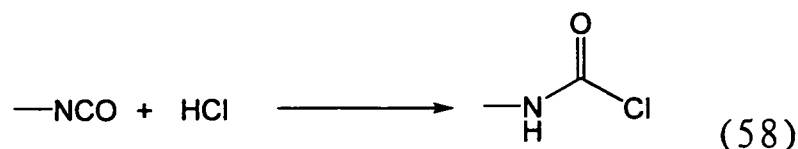
【0315】



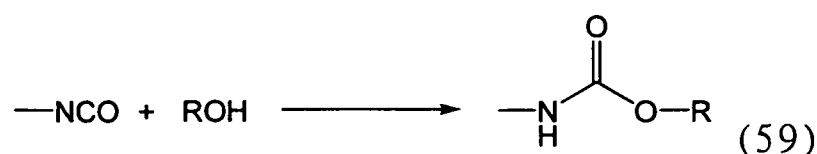
【0316】 另一方面，具有異氰酸酯基( $\text{—NCO}$  基)的化合物係藉由上述式(57)的反應而生成的氯化氫( $\text{HCl}$ )、及/或、該反應在羥化合物的共存下實施時係與該羥化合物反

應，生成相當於上述式(48)及/或上述式(49)之羰化合物(下述式(58)、(59))。

【0317】



【0318】



(式中，

ROH係表示該反應在羥化合物的共存下實施時的該羥化合物。)

【0319】 如上所述，本實施的形態之羰化合物的製造方法係認為由1個具有伸脛基的化合物製造2種類(視反應物係1種類)的以上述式(48)表示的具有羰基的化合物。若依本實施的形態的製造方法，認為藉由將具有該伸脛基的化合物加熱至熱解離溫度以上而引起伸脛基的熱解離反應而生成具有胺基的化合物，使具有該胺基的化合物與碳酸衍生物反應而得到具有羰基的化合物。

【0320】 又，在上述的碳酸衍生物與具有伸脛基的化合物的反應中，藉由適當的選擇碳酸衍生物或使用來作為溶劑的有機羥化合物，亦可製造N-取代胺甲酸酯。

【0321】 本實施的形態中所謂的「伸脛基的熱解離溫度」係意指以上述式(46)表示的具有伸脛基的化合物之熱解離進行的溫度。一般係一邊使試料的溫度依一定的程

式變化或保持，一邊測定試料的重量作為溫度的函數之方法中，可觀測引起該化合物的重量減少的溫度。在氮氣、氫氣、氬氣等的惰性氣體的氣流下，以每分鐘  $10^{\circ}\text{C}$  的昇溫速度加熱，對於裝填的重量，使引起重量減少 3%，更明確較佳係 5% 的溫度，作為熱解離溫度。

【0322】 此時，依所用的化合物之種類，係上述的「重量減少」有時不僅係起因於構成以上述式(46)表示的化合物之伸脲基(-NHCONH-)的熱解離的重量減少，也有時係起因於構成該化合物的伸脲基以外之官能基的熱解離的重量減少，但若考量本實施的形態的旨意，採用起因於伸脲基的熱解離的重量減少為佳。此時，判斷可能係產生伸脲基、構成該化合物的伸脲基以外的官能基之任一熱解離的方法，例如，可使用將源自熱重量測定裝置排出的氣體導入於質量分析裝置而分析該排出氣體所含有的成分之方法。又，視所用的化合物的種類，亦有時產生該伸脲基的熱解離，也因熱解離生成物的分子量大(多數情形，熱解離生成物的沸點高之故)，觀測不到熱解離反應的重量減少。如此之情形，也可藉由示差熱分析、示差掃描熱量分析等的方法，以觀測隨該熱解離反應的吸熱之溫度，作為熱解離溫度。為了要確保更高的正確性，可使用示差熱分析或組合示差掃描熱量分析與熱重量測定裝置的方法。又，將加熱時的該尿素鍵結的熱解離反應，以(近)紅外分光光度計、拉曼分光光度計等觀測而定量該尿素鍵結，相對於裝填的量為產生減少 3%，為了更明確較佳係減少 5% 的溫度

作為熱解離溫度。

【0323】 以上述式(46)表示的具有伸脲基的化合物與碳酸衍生物之反應係在加熱到以上述式(46)表示的具有伸脲基的化合物之伸脲基的熱解離溫度以上之狀態下實施。「熱解離溫度」係如上述般所定義的溫度，較佳係在100°C以上350°C以下。在低溫度下熱解離反應速度小，反應的效率不佳，另一方面，太高溫，會引起熱解離反應而生成的異氰酸酯基或胺基的改質反應，故較佳係在120°C以上330°C以下，更佳係在140°C以上300°C以下實施。

【0324】 所使用的碳酸衍生物的量係亦依該碳酸衍生物的種類或反應條件而定，但相對於具有該伸脲基的化合物之伸脲基的數，碳酸衍生物的數為5以下為佳的情形很多。為提高反應速度，且使反應的效率良好，碳酸衍生物的量多者為佳，但若使用太過剩的碳酸衍生物，有時引起N-烷基化等的副反應。因此，相對於具有該伸脲基的化合物之伸脲基的數，碳酸衍生物的數係較佳設定為3以下、更佳係2以下。

【0325】 具有該伸脲基的化合物與碳酸衍生物的反應較佳係在溶劑的存在下實施。就溶劑而言，只要為能溶解具有該伸脲基的化合物及該碳酸衍生物，在該反應溫度下安定的化合物即可，沒有特別限制，亦可使用與在〈製程(1)〉的項目所述同樣的溶劑，及在〈有機羥化合物〉的項目所述的醇或芳香族羥化合物。特別係芳香族羥化合物從具有該伸脲基的化合物的溶解性高之點、使藉由該伸脲

基的熱解離反應而生成的具有胺基之化合物安定化的效果高之點，可較宜使用。

【0326】 該製程(d)係在上述的製程(1)中，由有機第1胺及尿素及有機羥化合物製造 N-取代胺甲酸酯後，使用在該製程(1)所得的反應液中所含的(在製程(1)副生成)具有伸脲基的化合物而實施也可以，如後述，與藉由有機第1胺及尿素及有機羥化合物的反應而製造 N-取代胺甲酸酯同時實施，藉由所副生成的具有伸脲基的化合物與碳酸衍生物的反應而製造 N-取代胺甲酸酯也可以。這種情形，亦可使用有機第1胺與尿素的反應中所使用的溶劑或過剩使用的有機羥化合物作為溶劑。

【0327】 該反應係在加壓、常壓、減壓的任一條件實施也可以。又，該反應係在氮氣、氫氣、氬氣、氦等的惰性氣體環境下實施為佳。

【0328】 反應裝置係可適宜組合攪拌槽、加壓式攪拌槽、減壓式攪拌槽、塔型反應器、蒸餾塔、充填塔、薄膜蒸餾器等以往公知的反應器而使用。為了維持一定的反應溫度，亦可設置公知的冷卻裝置、加熱裝置。又，對於材質係沒有特別限制，可使用公知的材質。例如玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、赫史特合金製及在基材施加玻璃內襯的材質、在基材施加鐵氟龍(登錄商標)塗覆的材質也可使用。

【0329】 本實施的形態的羧化合物的製造方法係由提高反應效率之觀點，將該製程(d)在蒸餾塔實施為佳。

【0330】 就蒸餾塔的形式而言，可為充填塔，亦可為層板塔，可視反應形式及反應條件而選擇。

【0331】 又，本實施的形態之羰化合物的製造方法係將該製程(d)使用後述的具備供給口 A、供給口 B 及抽出口 C 的蒸餾塔而實施為佳。

【0332】 蒸餾塔係除了本體的塔部分之外，具備預熱蒸餾的原料等而使之氣化的再沸器或冷卻餾出物而使之冷凝回收的冷凝器為佳，具備冷凝器更佳。在蒸餾塔所具備的冷凝器的種類沒有特別的限制，可使用公知的冷凝器。例如，可適宜組合多管圓筒型冷凝器、雙重管式冷凝器、單管式冷凝器、空冷式冷凝器等以往公知的冷凝器而使用。冷凝器係可在該蒸餾塔的內部具備、或在該蒸餾塔的外部具備，亦可與該蒸餾塔以配管連接，考量蒸餾塔或冷凝器的形式、冷凝液的操作方法等，而可採用各種各樣的形態。

【0333】 蒸餾塔及冷凝器的材質也沒有特別限制，可使用公知的材質。例如玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、赫史特合金製及在基材施加玻璃內襯的材質、在基材施加鐵氟龍(登錄商標)塗覆的材質也可使用。SUS304 或 SUS316、SUS316L 等廉價，可較宜使用。視需要而可附加流量計、溫度計等的測試機器、再沸器、幫浦、冷凝器等公知的操作裝置，加熱係可使用蒸汽、加熱器等公知的方法，冷卻也可使用自然冷卻、冷卻水、鹽水等公知的方法。本實施的形態之羰化合物的製造方法係視需要而附加製程也可

以。也可以附加例如除去所生成的氨之製程、將碳酸衍生物溶解於有機羥化合物的製程、將有機羥化合物熔融的製程等在熟悉此技術領域者可想到的範圍的製程及裝置。

【0334】 本實施的形態的方法中，如以上述式(50)、(52)、(53)所表示，在反應系內常生成可成爲低沸點成分的化合物(氨、有機羥化合物)，爲使反應有利地進行，一邊除去該等的低沸點成分一邊實施反應也較佳的方法。因此，較佳採用使用蒸餾塔(也記載爲反應蒸餾塔)而實施製程(d)的方法。

【0335】 以下，表示使用反應蒸餾塔，由具有伸脲基的化合物製造羰化合物的方法之例。

【0336】 本實施的形態中，較佳使用的反應蒸餾塔係具備供給口 A、供給口 B 及抽出口 C 的蒸餾塔。

【0337】 此處，供給口 A 係用於供給含有具有伸脲基的化合物的原料成分、及/或、含有用以製造具有伸脲基的化合物之原料(具有伸脲基的化合物之前驅物)的原料成分之供給口爲佳。具有該伸脲基的化合物之前驅物的有機第 1 胺及尿素也較佳，以上述式(27)表示的具有脲基的化合物也較佳。

【0338】 由該供給口 A 供給的原料成分係進一步含有有機羥化合物爲佳。

【0339】 該供給口 B 係用以供給用於與具有該尿素鍵結的化合物反應之碳酸衍生物的供給口爲佳。由該供給口 B 進一步將羥化合物供給至該蒸餾塔爲佳。

【0340】 該抽出口 C 係含有用於將具有該尿素鍵結的化合物在該尿素鍵結的熱解離溫度以上之加熱下，與碳酸衍生物反應而生成的羰化合物之混合物抽出的抽出口為佳。

【0341】 本實施的形態的製程(d)係由該供給口 A 供給的原料成分為下述組合(i)至(iii)，且由該抽出口 C 回收的混合物含有 N-取代胺甲酸酯及有機羥化合物為佳。

【0342】

- 組合(i)：有機第 1 胺、尿素與有機羥化合物、
- 組合(ii)：有機羥化合物與具有脲基的化合物、
- 組合(iii)：含有具有伸脲基的化合物之製程(1)的反應液。

【0343】 上述組合(i)的原料成分係可形成有機第 1 胺及尿素及有機羥化合物的混合物而由 1 個供給口 A 供給，亦可先形成有機第 1 胺與有機羥化合物的混合物、及尿素與有機羥化合物的混合物的 2 種類的混合物，由 2 個以上的供給口 A 供給。

【0344】 將上述組合(i)的原料成分由供給口 A 供給至蒸餾塔時，由供給口 B 供給的碳酸衍生物係亦可使用上述的尿素、碳酸酯、N-無取代胺甲酸酯、光氣的任一種，但較佳係由尿素、碳酸酯、N-無取代胺甲酸酯選出的至少 1 個化合物，若考量在工業上實施時取得的容易性，或在製程(2)的冷凝器回收後的再利用容易性，與上述組合(i)的原料成分所含的尿素相同的尿素為佳。又，該碳酸衍生

物較佳係形成有機羥化合物的混合物而由供給口 B 供給。這時使用的有機羥化合物係若考量在製程(2)的冷凝器回收後的再利用的容易性，與上述組合(i)的原料成分所含的有機羥化合物同種的有機羥化合物為佳。

【0345】 上述組合(ii)的原料成分中，具有脲基的化合物較佳係藉由含有上述的製程(a)、或、製程(a)及製程(c)的製程所製造的具有脲基的化合物。在上面也說明過，但在上述製程(a)中，也有時生成具有伸脲基的化合物，但在原料成分含有具有該伸脲基的化合物係沒有任何問題。

【0346】 將上述組合(ii)的原料成分由供給口 A 供給至蒸餾塔時，由供給口 B 供給的碳酸衍生物係亦可使用上述的尿素、碳酸酯、N-無取代胺甲酸酯、光氣的任一種，但較佳係由尿素、碳酸酯、N-無取代胺甲酸酯選出的至少 1 個化合物，若考量在工業上實施時取得的容易度，在該蒸餾塔具備的冷凝器回收後的再利用的容易性，與在上述組合(i)的原料成分所含的尿素相同的尿素為佳。又，該碳酸衍生物較佳係形成有機羥化合物的混合物而由供給口 B 供給。這時使用的有機羥化合物係若考量在製程(2)的冷凝器回收後的再利用的容易性，與在上述組合(i)的原料成分所含的有機羥化合物同種的有機羥化合物為佳。

【0347】 將上述組合(iii)的原料成分之含有具有伸脲基的化合物之製程(1)的反應液由供給口 A 供給至蒸餾塔時，由供給口 B 供給的碳酸衍生物係亦可使用上述的尿素、碳酸酯、N-無取代胺甲酸酯、光氣的任一種，較佳係

由尿素、碳酸酯、N-無取代胺甲酸酯選出的至少 1 個化合物，若考量在工業上實施時取得的容易性、或在該蒸餾塔具備的冷凝器回收後的再利用的容易性，與在上述組合(i)的原料成分所含的尿素相同的尿素為佳。又，該碳酸衍生物較佳係形成有機羥化合物的混合物而由供給口 B 供給。這時使用的有機羥化合物係若考量在製程(2)的冷凝器回收後的再利用的容易性，與在上述組合(i)的原料成分所含的有機羥化合物同種的有機羥化合物為佳。

● 【0348】 說明有關含有具有伸脲基的化合物之混合物由供給口 A 供給的情形(即，在製程(1)後實施製程(d)的情形)。

● 【0349】 由供給口 A 供給至蒸餾塔之具有伸脲基的化合物較佳係形成與溶劑的混合物而供給。亦可採用將具有伸脲基的化合物熔融，以液體的狀態由供給口 A 供給的方法。但，多數情形下，具有伸脲基的化合物的融點高，如此之情形，為了溶融具有伸脲基的化合物，必須保持高溫。在如此高溫下保持具有伸脲基的化合物時，有時引起未預期的副反應。因此，具有伸脲基的化合物係以形成與溶劑的混合物而供給為佳。就使用的溶劑而言，沒有特別限制，可舉例如：

己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷等的烷類；

苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、二異丙苯、二丁苯、萘等的芳香族烴類；

氯苯、二氯苯、溴苯、二溴苯、氯萘、溴萘、硝化苯、硝

化萘等的被鹵或硝基取代的芳香族化合物類；

二苯基、取代二苯基、二苯基甲烷、聯三苯基、蔥、聯苄  
 甲苯等的多環烴化合物類；

環己烷、環戊烷、環辛烷、乙基環己烷等的脂肪族烴類；

環己醇、環戊醇、環辛醇等的脂環族醇類；

甲基乙基酮、苯乙酮等的酮類；

酞酸二丁酯、酞酸二己酯、酞酸二辛酯、酞酸苯甲酯丁酯  
 等的酯類；

二苯基醚、二苯硫醚等的醚類及硫醚類；

二甲基亞砷、二苯基亞砷等的亞砷類等；

可視所用的化合物(具有伸脲基的化合物或碳酸衍生物等)  
 或反應條件而使用。

【0350】 又，作為該有伸脲基的化合物的溶劑，較佳可使用上述的有機烴化合物(醇、芳香族烴化合物)。該等的化合物可驚訝的係可發揮使具有伸脲基的化合物的伸脲基適度安定化的效果。這個效果的顯現係常在芳香族烴化合物有加強的傾向。可發揮這種效果的理由係尚未明瞭，但本發明人推測可能係藉由氫鍵結而有機烴化合物配位在該尿素鍵結的附近，以抑制具有伸脲基的化合物彼此間互相接近，以抑制具有伸脲基的化合物彼此間之副反應。

【0351】 溶劑的使用量係依所用的化合物或反應條件而不同，但若考量所使用的化合物的溶解性，相對於具有伸脲基的化合物的伸脲基的數，以化學量論比在 1 倍以上，較佳係 5 倍以上。另一方面，若考量反應器的大小，

以化學量論比為 500 倍以下，較佳係 300 倍以下。

【0352】 由供給口 B 供給至蒸餾塔的碳酸衍生物較佳係形成與溶劑的混合物而供給。以可採用將碳酸衍生物溶融，以液體的狀態由供給口 B 供給的方法，多數之情形，碳酸衍生物融點高，又，在融點附近有引起熱分解反應的傾向，有時為了融化碳酸衍生物而保持高溫時藉由熱分解反應以使用有碳酸衍生物消失。因此，使用適當的溶劑而使碳酸衍生物為溶液而供給至反應蒸餾塔為佳。所使用的溶劑沒有特別限制，可同樣地使用上述由供給口 A 供給具有尿素鍵結的化合物時所使用之溶劑例示者，但其中，以有機羥化合物為較宜使用。有機羥化合物係不僅碳酸衍生物的溶解度高的情形很多，可驚訝的係發揮使碳酸衍生物適度安定化的效果。該效果的顯現係在芳香族羥化合物中常有加強的傾向。有這種效果的理由尚未明瞭，但本發明人等推測可能係藉由氫鍵結而有機羥化合物配位在碳酸衍生物的羰基的附近，以抑制碳酸衍生物互相的接近，抑制碳酸衍生物互相間的副反應所致。溶劑的使用量係依所用的化合物或反應條件而不同，但相對於碳酸衍生物，以化學量論比為 1 倍以上，較佳係 2 倍以上。

【0353】 該蒸餾塔中，供給碳酸衍生物的供給口 B 所具備的高度(在層板塔時係同一個層板，在充填塔時係同一理論板)的溫度，較佳係以上述式(46)表示的伸脲基的熱解離溫度以上，更佳係比以上述式(46)表示的伸脲基的熱解離溫度高 5°C 以上的溫度，最佳係比以上述式(1)表示的

化合物的伸脛基的熱解離溫度高 10°C 以上的溫度。推斷藉由供給口 B 所具備的高度，即供給碳酸衍生物的高度之溫度，為比該伸脛基的熱解離溫度高的溫度，如上所述，可使具有伸脛基的化合物的伸脛基熱解離，而可使生成的具有胺基的化合物與碳酸衍生物反應。本反應係如上所述，伸脛基熱解離的系統使碳酸衍生物共存為很重要，在反應蒸餾塔中供給口 B 所具備的高度之溫度，先為比伸脛基的熱解離溫度高的溫度，由供給口 B 供給碳酸衍生物的方法係用以滿足如此之條件的方法之一。

【0354】 在蒸餾塔的反應壓力係依反應系的組成、溫度、氨的除去方法、反應裝置等而不同，可設定為減壓、常壓、加壓，但一般係 0.01kPa 至 10MPa(絕對壓)的範圍為佳。若考量工業上實施的容易性，以減壓、常壓為佳，0.01kPa 至 100kPa(絕對壓)，較佳係 0.03kPa 至 80kPa，更佳係 0.05kPa 至 50kPa 的範圍為佳。

【0355】 在蒸餾塔的反應中，例如以提高反應速度之目的，而可使用觸媒。就這種觸媒而言，例如，較宜使用鋰、鈉、鉀、鈣、鋇的甲醇化物、乙醇化物、丁醇化物等的鹼性觸媒；稀土類元素、銻、鉍的單體及該等的元素的氧化物、硫化物及鹽類、硼單體及硼化合物、周期表的銅族、鋅族、鋁族、碳族、鈦族的金屬及該等的金屬氧化物及硫化物、除了周期表的碳之碳族、鈦族、釩族、鉻族元素的碳化物及氮化物。若添加觸媒，常必須除去該觸媒，故較佳係不添加觸媒而實施。使用觸媒時，在反應後亦可

除去觸媒。除去的方法係可使用公知的方法，較宜使用膜分離、蒸餾分離、晶析等的方法。

【0356】 在蒸餾塔的反應時間(連續反應時係滯留時間)係依反應系的組成、反應溫度、反應裝置、反應壓力等而不同、一般為 0.01 至 100 小時。反應時間係也可以依目的化合物的 N-取代胺甲酸酯的生成量而決定。例如，將反應液取樣，確認出作為目的之 N-取代胺甲酸酯為預期的收率，例如 90%以上後停止反應也可以。又，正因只由 1 處供給口 B 供給碳酸衍生物而反應，目的化合物的收率無法達到充分的水準時，亦可採用：在該反應蒸餾塔的多數處設供給口 B，在該反應蒸餾塔的多數處引起具有尿素鍵結的化合物之尿素鍵結的熱解離反應及所生成的胺基與碳酸衍生物之反應的方法。

【0357】 如以上述式(52)、(56)所示，使用 N-無取代胺甲酸酯及/或尿素作為碳酸衍生物時，會有氨生成。該氨係常與目的化合物反應而降低目的化合物的收率，故應儘量迅速向系統外排除以免滯留於反應蒸餾塔內為佳。如上所述，表示出較佳的壓力範圍，但由這種觀點也以減壓、常壓為佳。

【0358】 爲了提高氨的蒸餾效率，在溶劑的沸騰下實施該反應為佳，但亦可採用將惰性氣體導入於該反應蒸餾塔，使在反應下逐次生成的氨，以氣體狀伴隨惰性氣體而從反應系分離的方法。就惰性氣體而言，係例如，可將氮氣、氫氣、氬氣、二氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷等單獨

或混合而使用。

【0359】 就吸附分離的方法中所使用的吸附劑而言，可列舉如氧化矽、氧化鋁、各種沸石類、矽藻土類等之在該反應所實施的溫度條件下可使用的吸附劑。將該等之氨排除至系統外的方法係亦可單獨實施或將多數種的方法組合而實施。

【0360】 供給口 A 係每 1 個蒸餾塔，可至少具備 1 個，亦可具備多數個供給口 A。

【0361】 具備供給口 A 的位置係比該蒸餾塔的最下層板高 1 層板以上的上層板(在充填塔係就理論板為 1 層板以上的上層板)，較佳係比最下層板高 3 層板以上的上層板(在充填塔係就理論板為 3 層板以上的上層板)，更佳係比最下層板高 5 層板以上的上層板(在充填塔係就理論板為 5 層板以上的上層板)。

【0362】 供給口 B 係每 1 塔蒸餾塔，只要至少具備 1 個即可。可具備多數的供給口 B，亦可由多數的供給口 B 供給碳酸衍生物。由該多數的供給口 B，將碳酸衍生物及有機羥化合物的混合物供給至該蒸餾塔為佳。

【0363】 在蒸餾塔中，至少 1 個供給口 B 係與具備供給口 A 的位置相同的高度、或、比供給口 A 低的位置(層板塔中係與具備供給口 A 的層板相同的層板、或、比具備供給口 A 的層板低的層板，在充填塔中係與具備供給口 A 的層板相同的理論板、或、比具備供給口 A 的層板低的理論板)。較佳係比供給口 A 低 1 板以上在下面的板(在充填

塔時係比理論板低 1 板以上在下面的板)，更佳係比供給口 A 低 3 板以上在下面的板(充填塔時係理論板的低 3 板以上在下面的板)，最佳係比供給口 A 低 5 板以上在下面的板(充填塔時係理論板的 5 板以上在下面的板)。

【0364】 具備抽出口 C 的位置係與具備供給口 B 之位置相同的高度、或、比供給口 B 低的位置(在層板塔中係具備供給口 B 的層板相同的層板、或、比具備供給口 B 的層板低的層板，充填塔中時係與具備供給口 B 的板相同的理論板、或、比具備供給口 B 的板低的理論板)。較佳係比供給口 B 低 1 板以上在下面的板(充填塔時係就理論板的 1 板以上在下面的板)，較佳係比供給口 B 低 3 板以上在下面的板(充填塔時係就理論板低 3 板以上在下面的板)，更佳係比供給口 B 低 5 板以上在下面的板(充填塔時係就理論板低 5 板以上在下面的板)。

【0365】 即使組合(i)、(ii)時，也可實施與上述同樣的方法。

【0366】 (製程(e)：酯交換製程)

藉由以上的方法(製程(A)、及/或、製程(a)及製程(b))製造的 N-取代胺甲酸酯係可合適使用於以 N-取代胺甲酸酯的熱分解製造異氰酸酯，但在該異氰酸酯的製造中較宜使用的 N-取代胺甲酸酯係胺甲酸酯基為源自於芳香族羥化合物之基的 N-取代胺甲酸酯。此處，為了說明，將胺甲酸酯基為源自於芳香族羥化合物的基之 N-取代胺甲酸酯稱呼為「N-取代芳香族胺甲酸酯」，將胺甲酸酯基為源自於

醇的基之 N-取代胺甲酸酯稱呼為「N-取代脂肪族胺甲酸酯」。因 N-取代芳香族胺甲酸酯比 N-取代脂肪族胺甲酸酯容易引起熱分解反應，容易分解成對應的異氰酸酯及芳香族羥化化合物的傾向很大之緣故。

【0367】 在上述的製造方法所得的 N-取代胺甲酸酯係也可以依所使用的有機羥化化合物的種類而製造 N-取代芳香族胺甲酸酯，亦可製造 N-取代脂肪族胺甲酸酯，但依上述的製造方法而得到 N-取代脂肪族胺甲酸酯時，可依下述製程(e)，而變換成容易熱分解的 N-取代芳香族胺甲酸酯後，可使用於異氰酸酯的反應。又，該製程係變換 N-取代脂肪族胺甲酸酯的酯基的製程，故在本實施的形態中也稱為「酯交換製程」。

【0368】 製程(e)：使 N-取代脂肪族胺甲酸酯與芳香族羥化合物反應，而製造具有源自於該芳香族羥化合物之酯基的 N-取代芳香族胺甲酸酯的製程。

【0369】 又，在該製程(e)中，生成源自於 N-取代脂肪族胺甲酸酯的醇。以下，說明有關該製程(e)。

【0370】 該製程(e)係參考公知的方法(例如，參照 W O2008/059953)，可依所使用的化合物等而可實施各式各樣的方法。

【0371】 製程(e)的反應條件係依反應的化合物而不同，相對於構成原料的 N-取代脂肪族胺甲酸酯的酯基，使芳香族羥化合物以化學量論比表示，在 2 至 1000 倍的範圍使用。為使反應早期結束，該芳香族羥化合物係對於構成

原料的 N-取代脂肪族胺甲酸酯的酯基以過剩量為佳，但若考量反應器的大小，較佳係 2 至 100 倍的範圍，更佳係 5 至 50 倍的範圍。

【0372】 反應溫度一般係在 100°C 至 300°C 的範圍，為了提高反應速度，以高溫為佳，但另一方面，在高溫係有時容易產生副反應，故較佳係 150°C 至 250°C 的範圍。為了保持一定反應溫度，在上述反應器亦可設置公知的冷卻裝置、加熱裝置。又，反應壓力係依所用的化合物的種類或反應溫度而不同，亦可為減壓、常壓、加壓的任一種，一般係在 20 至  $1 \times 10^6$  Pa 的範圍實施。反應時間(連續法時係滯留時間)沒有特別限制，一般係 0.001 至 100 小時，較佳係 0.01 至 50 小時，較佳係 0.1 至 30 小時。又，採取反應液，例如亦可藉液體層析法而確認目的之 N-取代芳香族胺甲酸酯的生成達預期量而結束反應。

【0373】 在該製程(e)中，觸媒並不一定需要，但為了降低反應溫度或在早期結束反應，使用觸媒係沒有任何問題。觸媒係相對於 N-取代脂肪族胺甲酸酯的重量可以 0.01 至 30 重量%，較佳係 0.5 至 20 重量%使用。就觸媒而言，可列舉如魯易士酸及生成魯易士酸的過渡金屬化合物、有機錫化合物、銅族金屬、鋅、鐵族金屬的化合物，具體而言，可列舉生成以  $AlX_3$ 、 $TiX_3$ 、 $TiX_4$ 、 $VOX_3$ 、 $VX_5$ 、 $ZnX_2$ 、 $FeX_3$ 、 $SnX_4$ (此處，X 表示鹵素、乙醯氧基、烷氧基、芳氧基)表示的魯易士酸及魯易士酸的過渡金屬化合物；  
 $(CH_3)_3SnOCOCH_3$ 、 $(C_2H_5)SnOCOC_6H_5$ 、 $Bu_3SnOCOCH_3$ 、

$\text{Ph}_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ 、  
 $\text{Ph}_3\text{SnOCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOPh}$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、  
 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPh})_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ 、 $\text{PhSnOH}$ 、 $\text{Bu}_2\text{SnO}$ 、  
 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$ 、 $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ 、 $\text{BuSnO}(\text{OH})$ 等表示的有機錫化合物；  
 $\text{CuCl}$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{CuBr}_2$ 、 $\text{CuI}$ 、 $\text{CuI}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、  
 烯烴酸銅、 $\text{Bu}_2\text{Cu}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Cu}$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{AgBr}$ 、苦味酸銀、  
 $\text{AgC}_6\text{H}_6\text{ClO}_4$ 等的銅族金屬的化合物；

$\text{Zn}(\text{acac})_2$ 等的鋅的化合物；

$\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3$ 、 $\text{Co}$ (均三甲基苯)<sub>2</sub>  
 $(\text{PEt}_2\text{Ph}_2)$ 、 $\text{CoC}_5\text{F}_5(\text{CO})_7$ 、二茂鐵等的鐵族金屬的化合物等。  
 (Bu 表示丁基、Ph 表示苯基、acac 表示乙醯丙酮螯合配位  
 子。)、1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、三乙二胺、三乙胺等  
 的胺類適合於使用，其中可列舉二丁基錫二月桂酸  
 (*dibutyltin di laurate*)、辛酸鉛、辛酸亞錫(*stannous octoate*)  
 等的有機金屬觸媒。該等的化合物係可單獨或亦可形成二  
 種類以上的混合物而使用。

**【0374】** 本實施的形態中，不一定需要使用反應溶  
 劑，但就使反應操作容易等的目的可使用適當的惰性溶  
 劑，使用例如：

己烷(各異構物)、庚烷(各異構物)、辛烷(各異構物)、壬烷  
 (各異構物)、癸烷(各異構物)等的烷類；

苯、甲苯、二甲苯(各異構物)、乙基苯、二異丙苯(各異構  
 物)、二丁苯(各異構物)、萘等的芳香族烴及烷取代芳香族  
 烴類；

氯苯、二氯苯(各異構物)、溴苯、二溴苯(各異構物)、氯萘、溴萘、硝化苯、硝化萘等的被鹵或硝基取代的芳香族化合物類；

二苯基、取代二苯基、二苯基甲烷、聯三苯基、蔥、聯苳甲苯(各異構物)等的多環烴化合物類；

環己烷、環戊烷、環辛烷、乙基環己烷等的脂肪族烴類；

甲基乙基酮、苯乙酮等的酮類；

酞酸二丁酯、酞酸二己酯、酞酸二辛酯、酞酸苯甲酯丁酯等的酯類；

二苯基醚、二苯硫醚等的醚及硫醚類；

二甲基亞砷、二苯基亞砷等的亞砷類；

矽油等；

作為反應溶劑，該等的溶劑可單獨或亦可形成 2 種類以上的混合物而使用。

**【0375】** 在本實施的形態中酯交換的反應係平衡反應。因此，為了有效率實施酯交換，一邊由反應系除去生成物的醇(源自於原料的 N-取代脂肪族胺甲酸酯的醇)，一邊進行反應為佳。因此，先選擇在酯交換使用的芳香族羥化合物的標準沸點比源自於原料的 N-取代脂肪族胺甲酸酯的醇之標準沸點更高的芳香族羥化合物，在反應系中標準沸點最低的化合物成為源自於原料的 N-取代脂肪族胺甲酸酯的醇，而容易除去源自反應系之生成物。

**【0376】** 又，為了使酯交換有效率進行，較佳係將酯交換以連續法實施。即，將原料的 N-取代脂肪族胺甲酸

酯及芳香族羥化合物連續地供給至反應器而進行酯交換，將生成之源自於原料的 N-取代脂肪族胺甲酸酯的醇作為氣體成分而從反應器取出，將含有所生成的 N-取代脂肪族胺甲酸酯及芳香族羥化合物的反應液，從反應器底部連續地取出。

【0377】 進行酯交換的反應器及管路的材質係只要對起始物質及反應物質沒有不良影響，公知的任何一種都可以，但 SUS304 及 SUS316、SUS316L 等廉價，可較宜使用。反應器的形式係沒有特別限制，可使用公知的槽狀、塔狀的反應器。例如可使用含有攪拌槽、多板攪拌槽、蒸餾塔、多板蒸餾塔、多管式反應器、連續多板蒸餾塔、充填塔、薄膜蒸發器、內部具備支持物的反應器、強制循環反應器、流下液膜蒸發器(falling film evaporator)、落滴蒸發器、細流相反應器(滴流床反應器?)、氣泡塔的任一種之反應器的方式，及組合該等的方式等公知的各種方法。由將平衡有效率移向生成系的觀點，使用薄膜蒸發器、塔狀的反應器的方法為佳，又，能將所生成的原料之源自於 N-取代脂肪族胺甲酸酯的醇迅速移向氣相之氣-液接觸面積大的構造為佳。

【0378】 多板蒸餾塔係只要具有蒸餾的理論板數在 2 板以上的多板的蒸餾塔，且亦可為連續蒸餾者，任何一種都可以。就如此之多板蒸餾塔而言，例如可列舉使用泡罩板(bubble cap tray)、篩板(sieve tray)、閘板(valve tray)、逆流托板(counter flow tray)等的板的層板塔方式的蒸餾

塔、拉西環 (Raschig ring)、勒辛陶圈 (Lessing ring)、鮑爾環 (Pall Ring)、貝爾鞍 (Berl saddle)、英特洛克斯鞍 (Intalox saddle)、狄克遜填料 (Dixon packing)、麥克馬洪填料 (McMahon packing)、海利-帕克填料 (Heli-pack packing)、祖爾策填料 (Sulzer packing)、板波紋填充料 (mellapack) 等之充填各種填充料的填充塔方式者等，只要一般可使用來作為多板蒸餾塔者，都可使用。填充塔係只要塔內填充上述的公知填充劑的填充塔，任何填充塔都可使用。再者，層板部分及填充料被填充的部分併有的層板-填充混合塔方式的蒸餾塔也可較宜使用。

【0379】 將惰性氣體及/或液體狀的惰性溶劑由該反應器下方供給的管路另外附加也可以，含有目的 N-取代芳香族胺甲酸酯及芳香族羥化合物的混合液為含有原料的 N-取代脂肪族胺甲酸酯時，亦可安裝該混合液的一部分或全部再度循環於該反應器的管路。又，使用前述的惰性溶劑時，也可該惰性溶劑係氣體狀及/或液體狀。

從反應器抽出的含有源自於原料的 N-取代脂肪族胺甲酸酯的醇的氣體成分，較佳係使用蒸餾塔等公知的方法而精製，可形成製程(A)及/或製程(a)及/或製程(b)及/或製程(c)的醇而再利用。

【0380】 <製程(2)：氣相成分的冷凝製程>

製程(2)係將在製程(1)回收的含有尿素及/或具有源自於尿素之羰基的化合物、有機羥化合物、及氨的氣相成分(第 1 氣相成分)，以在實施胺甲酸酯化製程的反應器具備

的冷凝器進行冷凝之冷凝製程。

【0381】 該冷凝器的種類係沒有特別的限制，可使用公知的冷凝器。例如，可適宜組合多管圓筒型冷凝器、雙重管式冷凝器、單管式冷凝器、空冷式冷凝器等以往公知的冷凝器而使用。冷凝器係可在該反應器的內部具備，亦可在該反應器的外部具備，亦可與該反應器以配管連接，若考量反應器及冷凝器的形式、冷凝液的操作方法等，可採用各式各樣的方式。

● 【0382】 反應器及冷凝器的材質也沒有特別限制，可使用公知的材質。例如玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、赫史特合金製及在基材施加玻璃內襯的材質、在基材施加鐵氟龍(登錄商標)塗覆的材質也可使用。SUS304 及 SUS316、SUS316L 等廉價，可較宜使用。可視需要而附加流量計、溫度計等的測試機器、再沸器、幫浦、冷凝器等的公知的操作裝置，加熱係可以蒸汽、加熱器等公知的方法，冷卻也可使用自然冷卻、冷卻水、鹽水等公知的方法。亦可視需要而附加此技術領域者、本行業工程師可想到的範圍之製程或裝置。

● 【0383】 本實施的形態的 N-取代胺甲酸酯的製造方法係使用具備冷凝器的反應器而使有機第 1 胺、尿素、及有機羥化合物反應，以製造 N-取代胺甲酸酯的方法，但在該反應中，會生成含有尿素及/或具有源自於尿素之羰基的化合物、有機羥化合物及在反應副生成的氨之氣相成分。在製程(2)中，將該氣相成分導入於實施胺甲酸酯化製程

(製程(1))的反應器具備的冷凝器，將該有機羥化合物的一部分或全部、及尿素及/或具有源自於尿素之羰基的化合物之一部分或全部予以冷凝。此時，該被冷凝的有機羥化合物相對於該被冷凝的具有源自於尿素之羰基的化合物，以化學量論比為 1 以上，由冷凝器在回收氣體的氨中被含有且具有源自於尿素之羰基的化合物所含有的羰基(-C(=O)-)之數、與氨分子之數的比，在 1 以下為佳。

【0384】 在本實施的形態中，在冷凝器被冷凝的成分所舉出的「具有源自於尿素之羰基的化合物」係包含：在有機第 1 胺及尿素及有機羥化合物的反應中使用的具有源自於尿素之羰基的化合物，且使用來作為原料的尿素本身(未反應物、及/或、相對於有機第 1 胺為過剩使用時的過剩部分)、尿素與有機羥化合物反應的化合物、尿素反應的化合物。有關具有源自於尿素之羰基的化合物，要全部鑑定係很困難，但就具體的化合物而言，可列舉使用來作為原料的尿素、N-無取代胺甲酸酯、或副生成的異氰酸、縮二脲、三聚異氰酸酯、尿素的多聚物等的尿素化合物、胺甲酸酯基為源自於有機羥化合物之基的 N-無取代胺甲酸酯、酯基為源自於有機羥化合物之基的碳酸酯等。具有源自於尿素之羰基的化合物係可藉由紅外分光法、近紅外分光法、拉曼分光法、紫外分光法等的方法而檢測該化合物所含有的羰基的方法而定量，藉由氣體層析法、液體層析法、NMR 等的方法而具體地分析生成的化合物之方法而定量也可以。該等的具有源自於尿素之羰基的化合物係常為

融點高者，且有容易析出的傾向。上述的該等具有源自於尿素之羰基的化合物中，特別係尿素其生成量(被檢出的量)很多，融點為 135°C，故最需要注意。

【0385】 該冷凝操作中，將被冷凝的有機羥化合物，相對於該被冷凝的具有源自於尿素之羰基的化合物，以化學量論比為 1 以上，在冷凝器中，可使該等的混合物成為均勻的液體混合物。因此，不僅該混合物的操作變容易，亦可避免固體成分在該冷凝器附著/蓄積等的問題的發生。又，如在後述，爲了要將由該冷凝器回收的氨所含有之具有源自於尿素之羰基的化合物成為特定量以下也有效。被冷凝的有機羥化合物對於該被冷凝的具有源自於尿素之羰基的化合物的量，較佳係以化學量論比為 2 以上，更佳係以化學量論比為 3 以上。爲了將被冷凝的有機羥化合物對於該被冷凝的具有源自於尿素之羰基的化合物的量成為在上述的範圍，將該冷凝器較佳係保持在比該有機羥化合物的標準沸點低 90°C 以上的溫度，且該有機羥化合物不會固化的溫度。

【0386】 被上述的該冷凝器冷凝的有機羥化合物、及具有源自於尿素體的羰基之化合物的混合物係亦可循環於反應器的內部，而再利用於有機第 1 胺及尿素及有機羥化合物的反應，也可回收該混合物，而將羥化合物及/或具有源自於尿素之羰基的化合物再利用於有機第 1 胺及尿素及有機羥化合物的反應，亦可再利用於製造 N-無取代胺甲酸酯的製程(指上述的製程(c))。

【0387】 冷凝成分的再利用時，在有機羥化合物、及具有源自於尿素之羰基的化合物所含有的氮量，以成爲 5000ppm 以下爲佳。即使含有多於 5000ppm 的氮，也可再利用於有機第 1 胺及尿素與有機羥化合物的反應，但如上所述，該有機第 1 胺及尿素及有機羥化合物的反應係平衡反應，爲了有效率進行該反應，必須將生成物的氮排除至系統外。再利用的有機羥化合物及具有源自於尿素之羰基的化合物所含有的氮太多時，在該反應中抽出的氮量變多，超過在單位時間可抽出的氮量(依存於該胺甲酸乙酯製造反應器的能力或反應條件等)而導入氮，無法使反應液中的氮濃度降低至較佳的範圍(上述的範圍)，有時 N-取代胺甲酸酯的收率降低。因此，再利用於該反應的有機羥化合物及具有源自於尿素之羰基的化合物所含有的氮量係少者爲佳，但要使該氮量減少到極限需要很大的勞力。由這種觀點，有機羥化合物、及具有源自於尿素之羰基的化合物所含有的氮量，較佳係 3000ppm 以下，更佳係 2000ppm 以下。

【0388】 如上所述，就具有源自於碳酸衍生物之羰基的化合物而言，有時可回收各式各樣的化合物，但亦可有機羥化合物、及具有源自於尿素之羰基的化合物的混合物含有該等的化合物，對該冷凝成分的再利用也沒有妨礙。

【0389】 <製程(3)：以 N-取代胺甲酸酯的熱分解反應之異氰酸酯的製造製程>

製程(3)係將 N-取代胺甲酸酯賦予至熱分解反應，以製

造異氰酸酯的製程。在製造異氰酸酯後，若分離含有異氰酸酯及有機羥化合物的低沸點成分，後述的殘留液(第 1 殘留液)會殘留。

【0390】 如上所述，在 N-取代胺甲酸酯之中，N-取代芳香族胺甲酸酯的熱分解溫度可設定為比 N-取代脂肪族胺甲酸酯更低，故在製程(3)中使用 N-取代芳香族胺甲酸酯為佳。

【0391】 實施 N-取代胺甲酸酯的熱分解之反應溫度，一般係 100°C 至 300°C 的範圍，為为了提高反應速度，以高溫為佳，但另一方面，在高溫時，藉由 N-取代胺甲酸酯及/或生成物的異氰酸酯，有時引起如上述的副反應，故較佳係 150°C 至 250°C 的範圍。為維持一定的反應溫度，也可以在上述反應器設置公知的冷卻裝置、加熱裝置。又，反應壓力係依所用的化合物的種類及反應溫度而不同，但亦可為減壓、常壓、加壓的任一種，一般係在 20 至  $1 \times 10^6$  Pa 的範圍實施。於反應時間(連續法時係滯留時間)沒有特別限制，一般係 0.001 至 100 小時，較佳係 0.005 至 50 小時，更佳係 0.01 至 10 小時。

【0392】 在本實施的形態中，觸媒並不一定需要，但為降低反應溫度或在早期結束反應，使用觸媒係沒有任何問題。觸媒係相對於 N-取代胺甲酸酯的重量以 0.01 至 30 重量%，較佳係 0.5 至 20 重量%使用。就觸媒而言，例如，可列舉魯易士酸及生成魯易士酸的過渡金屬化合物、有機錫化合物、銅族金屬、鋅、鐵族金屬的化合物，

具體而言，以  $AlX_3$ 、 $TiX_3$ 、 $TiX_4$ 、 $VOX_3$ 、 $VX_5$ 、 $ZnX_2$ 、 $FeX_3$ 、 $SnX_4$ (此處，X 係鹵素、乙醯氧基、烷氧基、芳氧基)表示的魯易士酸及生成魯易士酸的過渡金屬化合物；

$(CH_3)_3SnOCOCH_3$ 、 $(C_2H_5)_3SnOCOC_6H_5$ 、 $Bu_3SnOCOCH_3$ 、 $Ph_3SnOCOCH_3$ 、 $Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $Ph_3SnOCH_3$ 、 $(C_2H_5)_3SnOPh$ 、 $Bu_2Sn(OCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$ 、 $Bu_2Sn(OPh)_2$ 、 $Ph_2Sn(CH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)_3SnOH$ 、 $PhSnOH$ 、 $Bu_2SnO$ 、 $(C_8H_{17})_2SnO$ 、 $Bu_2SnCl_2$ 、 $BuSnO(OH)$ 等表示的有機錫化合物；  
 $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr$ 、 $CuBr_2$ 、 $CuI$ 、 $CuI_2$ 、 $Cu(OAc)_2$ 、 $Cu(acac)_2$ 、烯烴酸銅、 $Bu_2Cu$ 、 $(CH_3O)_2Cu$ 、 $AgNO_3$ 、 $AgBr$ 、苦味酸銀、 $AgC_6H_6ClO_4$ 等的銅族金屬的化合物；

$Zn(acac)_2$  等的鋅的化合物；

$Fe(C_{10}H_8)(CO)_5$ 、 $Fe(CO)_5$ 、 $Fe(C_4H_6)(CO)_3$ 、 $Co$ (均三甲基苯)<sub>2</sub> ( $PEt_2Ph_2$ )、 $CoC_5F_5(CO)_7$ 、二茂鐵等的鐵族金屬的化合物等。  
 (Bu 表示丁基、Ph 表示苯基、acac 表示乙醯丙酮螯合配位基。)、1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、三乙二胺、三乙胺等的胺類適於使用，其中，可列舉二丁基錫二月桂酸、辛酸鉛、辛酸亞錫等的有機金屬觸媒。將該等的化合物可單獨亦可形成二種類以上的混合物而使用。

【0393】 又，在製造該 N-取代胺甲酸酯時，在任一個製程使用觸媒時，有時該觸媒殘渣被供給至該熱分解製程，但即使存在如此之觸媒殘渣等，在多數情形也無礙。

【0394】 在製程(3)中，芳香族羥化合物以外，不一定需要使用反應溶劑，但以使反應操作容易等的目的而可

使用適當的惰性溶劑，例如

己烷(各異構物)、庚烷(各異構物)、辛烷(各異構物)、壬烷(各異構物)、癸烷(各異構物)等的烷烴類；苯、甲苯、二甲苯(各異構物)、乙基苯、二異丙苯(各異構物)、二丁苯(各異構物)、萘等的芳香族烴及烷取代芳香族烴類；氯苯、二氯苯(各異構物)、溴苯、二溴苯(各異構物)、氯萘、溴萘、硝化苯、硝化萘等的被鹵素或硝基取代的芳香族化合物類；二苯基、取代二苯基、二苯基甲烷、聯三苯基、蔥、聯苳甲苯(各異構物)等的多環烴化合物類；環己烷、環戊烷、環辛烷、乙基環己烷等的脂肪族烴類；甲基乙基酮、苯乙酮等的酮類；酞酸二丁酯、酞酸二己酯、酞酸二辛酯、酞酸苯甲酯丁酯等的酯類；二苯基醚、二苯硫醚等的醚及硫醚類；二甲基亞砷、二苯基亞砷等的亞砷類；矽油等作為反應溶劑，將該等的溶劑可單獨亦可形成 2 種類以上的混合物而使用。

【0395】 N-取代胺甲酸酯係在高溫下保持長時間時，例如，有時引起藉由源自 2 分子的 N-取代胺甲酸酯的脫碳酸酯反應而生成含有伸脲基的化合物之反應、或藉由與被 N-取代胺甲酸酯的熱分解而生成的異氰酸酯基的反應以生成胺甲酸酯基(allophanate group)的反應等之副反應。因此，將該 N-取代胺甲酸酯及該異氰酸酯保持在高溫下的時間係以儘可能地短時間為佳。因此，該熱分解反應較佳係以連續法實施。所謂連續法係將含有該 N-取代胺甲酸酯的混合物，連續供給至反應器而賦予至熱分解反應，

將所生成的異氰酸酯及有機羥化合物從該熱分解反應器連續抽出的方法。在該連續法中，藉由 N-取代胺甲酸酯的熱分解反應而生成的低沸點成分，較佳係從該熱分解反應器的上部回收氣相成分，其餘係從該熱分解反應器的底部回收液相成分。存在於熱分解反應器中的全部化合物形成氣相成分而回收也可以，但藉由使液相成分存在於該熱分解反應器中，而使受 N-取代胺甲酸酯及/或異氰酸酯所引起的副反應生成的聚合物狀化合物溶解，而有防止該聚合物狀化合物附著/蓄積在該熱分解反應器的效果。藉由 N-取代胺甲酸酯的熱分解反應，生成異氰酸酯及有機羥化合物，但使該等的化合物中的至少一者的化合物形成氣相成分而回收。要使哪一種化合物形成氣相成分而回收，視熱分解反應條件等而定。

【0396】 此處，本實施的形態所用的用語「藉由 N-取代胺甲酸酯的熱分解反應而生成的低沸點成分」係相當於藉由該 N-取代胺甲酸酯的熱分解反應生成的芳香族羥化合物及/或異氰酸酯，但特別係指在該熱分解反應實施之條件下，能成爲氣體而存在的化合物。

【0397】 例如，可採用藉由熱分解反應而生成的異氰酸酯及有機羥化合物形成氣相成分而回收，將含有 N-取代胺甲酸酯之液相成分回收的方法。在該方法中，也可以熱分解反應器分別回收異氰酸酯及有機羥化合物。含有被回收的異氰酸酯的氣相成分，較佳係以氣相供給至用以精製分離該異氰酸酯的蒸餾裝置。將含有被回收的異氰酸

酯之氣相成分，藉冷凝器等而成爲液相後，亦可供給至蒸餾裝置，但常有裝置變繁瑣，或使用的能量變大之情形，故不佳。該液相成分含有 N-取代胺甲酸酯時，較佳係將該液相成分的一部分或全部供給至該熱分解反應器的上部，將該 N-取代胺甲酸酯再度賦予至熱分解反應。此處所謂之熱分解反應器的上部係例如，該熱分解反應器爲蒸餾塔時，指由塔底以理論板數第 2 板以上在上面的板，該熱分解反應器爲薄膜蒸餾器時，係指比被加熱的傳面部分更上面的部分。將該液相成分的一部分或全部供給至熱分解反應器的上部時，將該液相成分較佳係保持於 50°C 至 180°C，較佳係保持於 70°C 至 170°C，更佳係保持於 100°C 至 150°C 而移送。

【0398】 又，例如，可採用：藉由熱分解反應生成的異氰酸酯及有機羥化合物中，使有機羥化合物成爲氣相成分而回收，含有該異氰酸酯的混合物成爲液相成分，從該熱分解反應器的底部回收的方法。此時，將該液相成分供給至蒸餾裝置，回收異氰酸酯。該液相成分中含有 N-取代胺甲酸酯時，較佳係將含有該 N-取代胺甲酸酯的混合物的一部分或全部，供給至該熱分解反應器的上部，將該 N-取代胺甲酸酯再度賦予至熱分解反應。將該液相成分的一部分或全部供給至熱分解反應器的上部時，將該液相成分較佳係保持在 50°C 至 180°C，較佳係 70°C 至 170°C，更佳係 100°C 至 150°C 而移送。

【0399】 先前也敘述過，但在該熱分解反應中將液

相成分由該熱分解反應器的底部回收為較佳。其係藉由使液相成分存在於該熱分解反應器中，而如上述的藉由 N-取代胺甲酸酯及/或異氰酸酯引起的副反應所生成的聚合物狀副生成物予以溶解，成為液相成分而從熱分解反應器排出，據此，有降低該聚合物狀化合物附著/蓄積在該熱分解反應器的效果之緣故。

【0400】 在液相成分含有 N-取代胺甲酸酯時，將該液相成分的一部分或全部供給至該熱分解反應器的上部，將該 N-取代胺甲酸酯再度賦予至熱分解反應也可以。若反覆該製程，有時在液相成分中蓄積聚合物狀副生成物。其時，可將該液相成分的一部分或全部從反應系除去，減少聚合物狀副生成物的蓄積，或，保持在一定的濃度。從反應系被除去的液相成分，多數情形下含有有機羥化合物，但由該液相成分藉用蒸餾等的方法而回收有機羥化合物，可使用於製程(1)中。又，亦可將該液相成分再利用於製程(1)中。

【0401】 該熱分解反應器的形式沒有特別的限制，但為了有效率地回收氣相成分，較佳係使用公知的蒸餾裝置。例如，可使用含有蒸餾塔、多板蒸餾塔、多管式反應器、連續多板蒸餾塔、填充塔、薄膜蒸發器、內部具備支持物的反應器、強制循環反應器、流下液膜蒸發器、液滴蒸發器的任一種之反應器的方式，及組合該等的方式等公知的各種方法。使低沸點成分迅速由反應系除去的觀點，較佳係使用管狀反應器、更佳係管狀薄膜蒸發器、管狀流

下膜蒸發器等之反應器之方法，但使所生成之低沸點成分迅速移動至氣相中之氣-液接觸面積大之構造為佳。

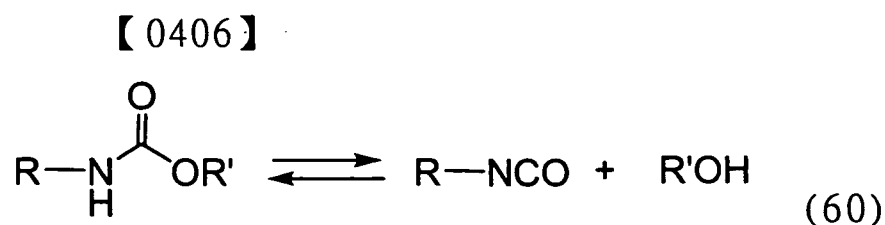
【0402】 熱分解反應器及管路的材質係對該 N-取代胺甲酸酯及生成物之有機羥化合物、異氰酸酯等無不良影響，亦可為公知之任何材質，但 SUS304 或 SUS316、SUS316L 等廉價，可較宜使用。

【0403】 所回收之異氰酸酯係視反應條件或回收該異氰酸酯之條件、反應裝置等，有時含有有機羥化合物等。如此情形，係進一步實施蒸餾等之操作，而可得到所預期之純度之異氰酸酯。

【0404】 一般而言，有機羥化合物及異氰酸酯係反應性高，將兩者蒸餾分離時，常藉由反應而生成 N-取代胺甲酸酯之情形。因此，在如此之情形，係可以使用將該蒸餾分離以多板蒸餾塔實施，在該蒸餾塔內部所形成之惰性的部位供給含有該有機羥化合物及異氰酸酯之混合物之方法。

【0405】 < 製程 (f)：預備濃縮製程 >

在製程(3)中將 N-取代胺甲酸酯付之於熱分解反應而製造異氰酸酯，但異氰酸酯與活性氫(例如，醇之羥基、芳香族羥化合物之羥基)之反應性高，成為下述式(60)表示之平衡狀態。



(式中，

R、R'表示有機基。)

【0407】 在這裏，在上述式(60)係表示單官能的 N-取代胺甲酸酯的熱分解反應，但如係多官能的 N-取代胺甲酸酯也會有同樣的反應進行，係本行業者容易理解的事。

【0408】 將在上述的製程(1)所得的含有 N-取代胺甲酸酯及有機羥化合物的反應液直接作為製程(3)的原料而使用時，由於在製程(1)使用的過剩的有機羥化合物存在，故上述式(60)表示的平衡偏左，有熱分解反應不容易進行的傾向。因此，分離該反應液中的有機羥化合物為佳。但係，有機羥化合物係，有作為溶劑而將 N-取代胺甲酸酯作為溶液的狀態保持，使其容易移送等的操作的一面，視該反應液的組成，不一定能說分離所有的有機羥化合物為佳。

【0409】 由以上的觀點，由製程(1)所得的反應液將有機羥化合物適度分離而在製程(3)使用為佳。

【0410】 在製程(f)中，分離有機羥化合物的溫度係也與所用的反應液的組成有關，但較佳係 100°C 至 300°C 的範圍，壓力較佳係減壓，在 20 至  $1 \times 10^6$  Pa 的範圍實施。過高的溫度時會引起 N-取代胺甲酸酯的熱分解反應而不佳，但如上所述在有機羥化合物大過剩地存在之系統中，N-取代胺甲酸酯的熱分解反應不容易進行，故也可作為某種程度的高溫條件。但，必須考量 N-取代胺甲酸酯的改質反應，在過高的高溫狀態保持長時間係不佳。因此，必須以短時間餾去有機羥化合物。

【0411】 就其時的有機羥化合物的分離方法而言，沒有特別的限定，可採用公知的方法，例如，可實施蒸餾法、膜分離、吸附分離的方法等。其中，尤其佳係蒸餾法。

【0412】 實施蒸餾法的裝置可使用公知的裝置，槽型及/或塔型的反應器的任一種都可使用，例如，使用含有蒸餾塔、多板蒸餾塔、連續多板蒸餾塔、填充塔、薄膜蒸發器、流下液膜蒸發器、滴下蒸發器的任一種的蒸餾器之方式，及將該等組合的方式等公知的各種方法。從迅速除去有機羥化合物的觀點，較佳係使用管狀蒸餾器，較佳係使用管狀薄膜蒸發器、管狀流下膜蒸發器等反應器之方法，將氣化的有機羥化合物迅速移動至氣相的氣-液接觸面積大的構造為佳。

【0413】 蒸餾器及管路的材質係只要對反應液所含的 N-取代胺甲酸酯或有機羥化合物等沒有惡影響，可為公知的任何材質，例如，玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、赫史特合金製或在基材施加玻璃內襯的材質、在基材施加鐵氟龍(登錄商標)塗覆的材質也可使用。SUS304 及 SUS316、SUS316L 等廉價，可較宜使用。視需要而可附加流量計、溫度計等的測試機器、再沸器、幫浦、冷凝器等公知的操作裝置，加熱係可以蒸汽、加熱器等公知的方法，冷卻也可使用自然冷卻、冷卻水、鹽水等公知的方法。亦可視需要而附加製程。又，可較佳實施具備熱交換器，將在該預備濃縮製程所得的有機羥化合物的蒸氣導入於該熱交換器，實施熱媒或水(水蒸氣)的熱交換反應，而實施熱的

回收・利用。

**【0414】** <製程(4)：氨吸收製程>

製程(4)係將在製程(2)由冷凝器為氣相成分所回收的氨作為主成分的氣相成分(第2氣相成分)被吸收水吸收而生成氣體吸收水的製程。

**【0415】** 此處所謂的以氨作為主成分的氣相成分係在製程(2)的項目所示的，含有尿素及/或源自於尿素之羰基的化合物、有機羥化合物、氨的氣相成分，以在實施胺甲酸酯化製程的反應器具備的冷凝器予以冷凝後所回收的氣相成分，較佳係作為氣體所回收的氨中含有的且在源自於尿素之羰基的化合物所含的羰基(-C(=O)-)之數、與氨分子的數之比為1以下的氣相成分。於該氣相成分所含的化合物係在上述<製程(2)>的項目所述的化合物。

**【0416】** 又，在製程(4)中被吸收水吸收的氣相成分係亦可含有上述的製程(a)、製程(c)所生成的氨。

**【0417】** 氣體吸收水的生成係藉由以上述氨作為主成分的氣相成分與水接觸而實施。

**【0418】** 就水而言，沒有特別的限制，亦可使用例如純水、離子交換水等任何一種的水。在後述的製程(5)中，亦可使用由氣體吸收水分離氨後所得的水之一部分或全部。又，如後述，該水亦可含有氨。該水係亦可含有起因於本實施形態的異氰酸酯的製造方法之副反應生成物或所使用的原料本身等。也就是說，「吸收水」可為純水，亦可為一些物質溶解的水溶液。

【0419】 例如，在氣相成分中含有由使用來作為原料的尿素之熱分解而生成的二氧化碳時，視條件而在該製程(4)中二氧化碳會被水吸收。將這種氣體吸收水移送至後述的製程(5)中，在分離氨後，在液相成分含有源自於二氧化碳的碳酸鹽時，可將該水使用來作為製程(4)的水。其時，碳酸鹽係含有碳酸離子( $\text{CO}_3^{2-}$ )的化合物，而沒有特別的限制，但認為以無機碳酸鹽、有機碳酸鹽等的形態存在。就無機碳酸鹽而言，例如可列舉鹼金屬的碳酸鹽(例如碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀)、鹼土類金屬的碳酸鹽(例如碳酸鎂、碳酸鈣)、過渡金屬的碳酸鹽(例如碳酸銅、碳酸鐵、碳酸銀)。就有機碳酸鹽而言，例如，可列舉烷醇胺鹽等的胺鹽。就烷醇胺鹽而言，例如，可列舉單乙醇胺的碳酸鹽、二乙醇胺的碳酸鹽、三乙醇胺的碳酸鹽、N-甲基乙醇胺的碳酸鹽、N-甲基二乙醇胺的碳酸鹽、N-乙基二乙醇胺的碳酸鹽、N,N-二甲基乙醇胺的碳酸鹽、N,N-二乙基乙醇胺的碳酸鹽、2-胺基-2-甲基-1-丙醇的碳酸鹽、二異丙醇胺的碳酸鹽。使用無機碳酸鹽作為碳酸鹽時，例如，可列舉無機氫氧化物(例如鹼金屬的氫氧化物(例如，氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀)、鹼土族金屬的氫氧化物(例如，氫氧化鎂、氫氧化鈣))。

【0420】 又，與上述所示的二氧化碳同樣，成為起因於本實施形態的異氰酸酯的製造方法之副反應生成物或使用的原料本身等，而在水中含有有機第1胺、羥化合物、N-無取代胺甲酸酯等係沒有任何妨礙。

【0421】 以氨作為主成分的氣相成分與水的配合比率係與該製程(4)的條件或氣相成分的組成也有關，但相對於氣相成分 1kg，水較佳係 1.2kg 至 200kg 的範圍。使用大量的水，可從以氨作為主成分的氣相成分有效率的除去較多量的氨，故藉由減少剩下的氣相成分的量以減低調整壓力設備(減壓下時係真空幫浦等的減壓設備，高壓下時係壓縮機及保壓瓣等的高壓設備)的負荷。但，另一方面，若使用過多量的水時，也有用以生成氣體吸收水的設備變大的問題。由這種觀點，較佳係 2kg 至 150kg 的範圍，更佳係 5kg 至 100kg 的範圍。

【0422】 用以生成氣體吸收水的溫度，只要為可作為液體操作的(有一部分固形物也可以)溫度即可，沒有特別的限制，但若考量在後述的製程(5)中加熱氣體吸收水而分離氨，至少製程(4)係比製程(5)更低溫為佳，較佳係低 1℃ 至 60℃，更佳係 3℃ 至 40℃，最佳係 5℃ 至 30℃。

【0423】 生成氣體吸收水時的壓力係沒有特別的限制，可選擇加壓、常壓、減壓的任意條件。與製程(2)的操作壓力同等的壓力為佳。實際上，常伴隨因配管中長流動時的壓力損失，或因於在其中間具備的壓力計等的測試機器等的壓力損失，嚴謹地係難謂相同的壓力，但，不特別實施昇壓及降壓的操作的意義。

【0424】 以氨作為主成分的氣相成分與水接觸用的裝置係沒有特別的限制，任何方式的裝置都可以。具體而言，可將攪拌槽、加壓式攪拌槽、減壓式攪拌槽、塔型反

應器、層板塔、填充塔等的以往公知的反應器適宜組合而使用。材質也沒有特別限制，可使用公知的材質。例如，可使用玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、赫史特合金製、在基材實施玻璃內襯的材質、實施鐵氟龍(登錄商標)塗覆的材質使用。SUS304、SUS316、SUS316L等廉價可較佳使用。視需要而附加流量計、溫度計等的測試機器、再沸器、幫浦、冷凝器等公知的操作製程裝置也可以。加熱係可以使用蒸汽、加熱器等公知的方法。冷卻係可使用自然冷卻、冷卻水、鹽水等公知的方法。又，亦可視需要而追加固-液分離器、液-液分離器、過濾器等的設備。

【0425】 在製程(4)所得的氣體吸收水係使用在製程(5)回收氨後的液作為吸收水時，含有被該吸收水所含有的成分也可以，再者，亦可含有從製程(2)的冷凝器作為氣相成分而回收的以氨作為主成分的氣相成分所含有的化合物。具體而言、較佳係含有氨、尿素及/或異氰酸、有機羥化合物及水。亦可含有本實施形態的異氰酸酯的製造方法中使用來作為原料的有機第1胺、或製造該異氰酸酯時生成的N-無取代胺甲酸酯、碳酸酯等的碳酸衍生物、具有脲基的化合物及N-取代胺甲酸酯、源自於尿素的縮二脲、縮三脲、二氧化碳(碳酸鹽)、胺甲酸銨等。

【0426】 <製程(5)：氨釋放製程>

製程(5)係加熱在製程(4)生成的氣體吸收水而分離氣體吸收水的氨釋放製程。

【0427】 氣體吸收水係移送至實施氨釋放製程的裝

置。由氣體吸收水分離氣體的氨用的溫度係沒有特別的  
限制，但氣體吸收水中有氨溶存，且為使該氨成為氣體成分，  
溫度係以盡可能高為佳，較佳係 60°C 至 110°C 的範圍。又，  
至少比製程(4)的溫度更高為佳。將氣體吸收水加熱至氣體  
吸收水的沸點(或接近沸點的溫度)，而得到氣體的氨。這  
時，壓力係可為加壓、亦可為常壓、亦可為減壓，但在不  
需要用於保持常壓、或壓力的設備之範圍以常壓或加壓為  
佳。

● **【0428】** 該吸收水的加熱係在該製程(5)中的任何部  
分實施都可以，以後述的用以產生氣體氨的裝置之一部分  
或全部實施加熱也可以，在該裝置供給氣體吸收水的配管  
之該裝置附近設置加熱裝置，在供給該裝置之前將氣體吸  
收水加熱也可以。

● **【0429】** 氨釋放製程的操作壓力係沒有特別的限  
制。由氣體吸收水依氣液平衡產生氨，故將變成氣體的氨  
迅速抽出的目的在於形成減壓系也佳。又，與上述的溫度  
也有關連，但設在比氣體吸收水在常壓下的沸點更高的溫  
度，設在加壓(或微加壓)下產生氣體的氨也佳。

**【0430】** 用於產生氣體的氨的裝置係沒有特別的限  
制，任何樣的裝置都可以。具體而言，可將攪拌槽、加壓  
式攪拌槽、減壓式攪拌槽、塔型反應器、層板塔、填充塔  
等的以往公知的反應器適宜組合而使用。材質係沒有特別  
限制、可使用公知的材質。例如、玻璃製、不鏽鋼製、碳  
鋼製、赫史特合金製、基材施加玻璃內襯的材質、鐵氟龍(登

錄商標)施加塗覆的材質。SUS304、SUS316、SUS316L 等既廉價可較佳使用。視需要而附加流量計、溫度計等的測試機器、再沸器、幫浦、冷凝器等的公知的製程裝置也可以。加熱係可以使用蒸汽、加熱器等公知的方法。冷卻係可使用自然冷卻、冷卻水、鹽水等公知的方法。又、視需要而追加固-液分離器、液-液分離器、過濾器等的設備也可以。

● **【0431】** 用於產生氣體的氨的裝置係必須具備用於回收氣體的氨的取出口。取出口係若為不會沉入於液相中的部分即可，在裝置的任何部分具備都可以，但較佳係在高度方向裝置的最高部分(例如蒸餾塔時係塔頂部，攪拌槽時係槽頂部)具備。

● **【0432】** 如上所述，在製程(4)生成氣體吸收水時，常含有起因於該異氰酸酯的製造方法且源自於原料或副生成物的各種化合物。具體而言，亦可含有在本實施形態的異氰酸酯的製造方法中使用來作為原料的有機第 1 胺、尿素、有機羥化合物、或在該異氰酸酯的製造時生成的 N-無取代胺甲酸酯、碳酸酯等的碳酸衍生物、具有脲基的化合物及 N-取代胺甲酸酯、源自於尿素的縮二脲、縮三脲、二氧化碳(碳酸鹽)、胺甲酸銨等也可以。又，亦可在液相殘留氨。

**【0433】** 於該等的氣體吸收水所含的化合物係在該製程(5)中，與氨一起成為氣相成分而回收也可以，成為液相成分也可以。成為氣相成分而回收或成為液相成分而回

收，係可藉由上述的裝置、條件(溫度、壓力等)而控制，可考量氣體吸收水所含有的成分的性狀而任意決定。

【0434】 另一方面，在製程(5)回收高純度的氨為目的時，在製程(4)所得的氣體吸收水所含的氨以外的成分係盡可能不在氣相回收為佳。

【0435】 產生氨後的水係直接廢棄也可以，回收該水中所含的有效成分後廢棄也可以，作為製程(4)的吸收水而直接再利用也可以，回收該水中所含的有效成分後作為製程(4)的吸收水而再利用也可以。

【0436】 將製程(4)的吸收水的一部分或全部直接使用時，為避免該水中所含的化合物在系內蓄積、析出，視含有的化合物的性狀而可進一步設有以下所示的製程。

【0437】 <有機羥化合物分離製程>

如上所述，在該氨釋放製程分離氨後所得的液相成分係有時含有有機羥化合物。就有機羥化合物而言，可舉出在製造 N-取代胺甲酸酯用的醇、芳香族羥化合物，但該等的有機羥化合物不一定會溶解於水。就醇而言，甲醇、乙醇、丙醇容易溶於水，但例如，1-丁醇時，對於 20℃ 的水 100mL 只有 7.7g 左右的溶解度，碳數愈多的醇對水的溶解度有愈低的傾向。又，芳香族羥化合物係苯酚很容易溶於水，但例如，對甲苯酚時，對 25℃ 的水 100mL 只有 1.9g 左右的溶解度，碳數愈多的芳香族羥化合物對水的溶解度有愈低的傾向。考量本實施形態的 N-取代胺甲酸酯的製造時，為了生成 N-取代胺甲酸酯，必須將反應溫度設定為高

溫(例如 200°C 以上),在某種程度係使用沸點高的有機羥化合物為佳。沸點係化合物固有的值,並非容易推定其化合物的構造,但一般而言,碳數多的有機羥化合物係有沸點高的傾向。因此,在本實施形態的 N-取代胺甲酸酯的製造方法中,常使用碳數多的有機羥化合物,在該氨釋放製程分離氨後所得的液相成分含有有機羥化合物時,該液相成分係含有水,常該有機羥化合物與水進行相分離,又以這種系為較佳。再言之,進行相分離時,選擇兩相都成為液體存在的有機羥化合物及該氨釋放製程的運轉條件(溫度、壓力)為佳。

【0438】 在氨釋放製程分離氨後所得的液相成分含有有機羥化合物時,如上所述,使用該液相成分作為製程(4)的吸收水也可以,但若繼續直接使用,在該液相成分進行蓄積有機羥化合物,有時製程(4)、製程(5)的效率顯著降低。因此,進一步含有將於該液相成分所含有的有機羥化合物與水溶液(水相)分離的有機羥化合物分離製程為佳。

實施該有機羥化合物分離製程的方法係沒有特別的限制,可適宜使用蒸餾分離、分液、膜分離、抽出分離等的公知的方法。

【0439】 如上所述,在氨釋放製程分離氨後所得的液相成分中,有機羥化合物與水溶液相分離時,可較佳使用分液的方法。分液的方法係只要在不違反本實施的形態的旨意的範圍即可,沒有特別限制,例如,在液液分離器放入該液相成分而靜置,將相分離的一方的、或、雙方的

相由該液液分離器排出。液液分離器沒有特別的限制，可使用公知的分離器，視需要而可在內部具備液面計或分隔板等、或爲了保持該液相成分在一定溫度而具備加熱器或冷卻器都可以。一般而言，有機羥化合物與水係溶解度雖低，但幾乎全部有互相溶解的情況。一般而言，溫度愈低液體互相的溶解度愈低，故爲了將兩者有效率的分離，在有機羥化合物、水都成爲液體而存在的範圍內，將液液分離時的溫度儘可能地設低爲佳。

● 【0440】 又，在氨釋放製程分離氨後所得的液相成分中，有機羥化合物及水溶液沒有相分離時，可較佳使用蒸餾分離的方法。以蒸餾分離的方法係在不違反本實施形態的旨意的範圍，沒有特別限制，例如，在蒸餾塔供給該液相成分，可任意設定將有機羥化合物與水可蒸餾分離的溫度、壓力的運轉條件而將二者分離。

● 【0441】 <液相排除製程>

如在上述<製程(4)>的項目或<製程(5)>的項目所示，製程(4)、製程(5)的液相成分係常含有源自於本實施形態的異氰酸酯的製造方法之各種化合物。若重複使用製程(5)的分離氨後的液相成分、或經過上述的<有機羥化合物分離製程>的水相作爲製程(4)的吸收水，源自於本實施形態的異氰酸酯的製造方法之各種化合物蓄積在該液相成分或該水相，有時產生在系統內析出等的問題。爲了不產生如此之問題，將該液相成分或該水相的一部分由本實施形態的系適宜抽出爲佳。又，爲了使系統內的該液相成分或

該水相成分的量維持一定，也可較佳實施添加適當水等。被抽出的液相成分係在回收有效成分後廢棄也可以，直接廢棄也可以。實施該液相成分及該水相的抽出的系統內之處或實施抽出量/頻率係考量運轉狀況而可任意設定。

【0442】 <吸收水再利用前處理製程>

吸收水再利用前處理製程係使製程(5)的氨分離後的液相成分、或上述的經過<有機羥化合物分離製程>的水相，作為在製程(4)的吸收水的一部分或全部而使用的前處理製程。具體而言，係配合製程(4)的操作條件而將該水相冷卻，或視需要而添加氨的製程。

【0443】 製程(5)的分離氨後的液相成分、或上述的經過<有機羥化合物分離製程>的水相較佳係作為上述的製程(4)的吸收水而使用，但雖經過<有機羥化合物分離製程>的水相，也有時含有有機羥化合物。例如，有機羥化合物的分離以液液分離器實施時，如上所述，一般而言，有機羥化合物及水係溶解度雖低，但幾乎為互相溶解的情形，故將該分離在低溫下實施時，在該水相常有少量的有機羥化合物殘留。如製程(4)的項目所述，為了提高氨的吸收效率，必須將吸收水的溫度設低，但該水在製程(4)的作為吸收水的使用時將溫度設低，則也有所含的少量有機羥化合物凝固而析出的情況。這種情況時，在該水含有少量的氨則可提高有機羥化合物的溶解度。少量的氨會有這種效果的理由尚不明確，但本發明者等推定：特別係有機羥化合物為芳香族羥化合物時，該芳香族羥化合物常呈現酸

性的情況，由於含有氨以形成銨鹽，可發揮提高對水的溶解度的效果。添加氨的量係可視含有的有機羥化化合物的種類、或在製程(4)的操作條件(溫度、壓力等)而適宜決定。又，這時所使用的氨係可為在製程(5)所回收的氨的一部分，也可添加氣體的氨或也可添加氨水。

#### 【0444】 <回收氨的利用>

在本實施的形態中，在上述的製程(5)分離的氨係純度高。一般而言，氨係以哈柏法(Haber-Bosch method)由氮及氫產生。氫係由烴的水蒸氣改質等所生產的情況為多，因此，在氨中含有在原料的氫所含有的烴時。特別係甲烷為沸點最低的烴化合物，有時會經由原料氫而在氨中含有例如 1000ppm 至 5000ppm 的甲烷。又，原料的氮係使用空氣中的氮氣，故有時在氨中含有在空氣中所含有的成分。有時在氨中含有例如 1000ppm 至 5000ppm 的氫氣。另一方面，由本實施的方法所回收的氨係沒有使用氫作為原料，因而實質上不含以甲烷為首的烴化合物或氫氣等的稀有氣體成分。由本實施形態的方法所回收的氨係可使該氨所含的甲烷及氫氣在 0.05wt%以下。由本實施形態的方法所回收的氨係可以各種的方式回收，但成為液體氨回收為佳。又，氨係也可以使用於以吸收式冷凍機的冷媒、毛織物的油分清洗劑、生橡膠的凝固材、各種銨鹽的製造、火力發電所等產生的 NO<sub>x</sub> 的處理，照相乳劑的製造等，也可以使用於以深冷分離法等方法成為液體氨、氮肥的原料、合成纖維的原料(己內醯胺(caprolactam)、丙烯腈)、尿素的原

料、火力發電所等產生的 NO<sub>x</sub> 的處理、冷凍冷媒等。又，將所回收的氨燃燒而回收熱，將該回收熱作為胺甲酸酯化製程及/或異氰酸酯製造製程的熱源而利用也可以。可為任一種之利用方法，沒有特別的限制，可適宜使用公知的方法。

【0445】 製造尿素時，工業上而言，例如，首先，如下述式(61)所示，使氨與二氧化碳反應，製造胺甲酸銨。

【0446】



【0447】 氨及二氧化碳的反應係可為公知的方法，其反應條件(配合處方、溫度、壓力等)係視目的及用途而可適宜設定。

【0448】 其次，在此方法中，如下述式(60)所示，將所得的胺甲酸銨加以脫水反應，分解為尿素及水。

【0449】



【0450】 胺甲酸銨的脫水反應係可為公知的方法，其反應條件(溫度、壓力等)係視目的及用途而可適宜設定。

【0451】 在這裏，在上述脫水反應中副生成的(所排出的)水係在氣體吸收水的製造中可作為用於吸收氨的水而使用。

由以上的方法所製造的尿素係可合適作為胺甲酸酯化製程的原料的一部分或全部而使用。

【0452】 <<較佳的異氰酸酯的製造方法-2>>

作為實施上述的製程(1)至製程(5)的異氰酸酯之製造方法的別法，也可較佳實施具備製程(1)至製程(3)及製程(4)'的異氰酸酯之製造方法。

**【0453】** <製程(4)'：硫酸銨的製造>

製程(4)'係在製程(2)中由冷凝器抽出的、將以氨作為主成分之氣相成分(第2氣相成分)被硫酸水吸收而生成硫酸銨的氨吸收製程。

**【0454】** 這裏所說的以氨作為主成分的氣相成分係將含有在製程(2)的項目所示的、尿素及/或具有源自於尿素之羰基的化合物、有機羥化合物、氨的氣相成分，以在實施胺甲酸酯化製程的反應器所具備的冷凝器冷凝後回收的氣相成分，較佳係成為氣體回收的氨所含有的、具有源自於尿素之羰基的化合物所含的羰基(-C(=O)-)的數、與氨分子的數之比為1以下的氣相成分。在該氣相成分所含的化合物係在上述<製程(2)>的項目所述的化合物。

**【0455】** 在這裏，在製程(4)'被硫酸水吸收的氣相成分係含有上述的製程(a)、製程(c)生成的氨也可以。

**【0456】** 硫酸銨的生成係將上述的以氨作為主成分的氣相成分與硫酸水(硫酸水溶液)接觸而實施。

**【0457】** 以氨作為主成分的氣相成分及硫酸水的配合比率係與該製程(4)'的條件及氣相成分的組成也有關，但可考量該硫酸水的濃度、或生成的硫酸銨的溶解度而決定：對氣相成分所含有的氨，以化學量論比較佳係0.5倍至10倍，更佳係0.7倍至7倍，最佳係1倍至5倍的硫酸

(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。

【0458】 實施製程(4)'時的壓力係沒有特別的限制，可任意選擇加壓/常壓/減壓的條件。與製程(2)的操作壓力同等的壓力為佳。實際上係常伴隨因在配管中長流動時的壓力損失，或因在其中間具備的壓力計等的測試機器等的壓力損失，嚴密地難謂「與製程(2)的操作壓力相同的壓力」，，但不特別實施昇壓及降壓的操作的意義。

【0459】 用於將以氨作為主成分的氣相成分與硫酸水接觸的裝置係沒有特別的制限，任何樣的裝置都可以。具體而言，可將攪拌槽、加壓式攪拌槽、減壓式攪拌槽、塔型反應器、層板塔、填充塔等的以往公知的反應器適宜組合而使用。材質係只要充分保有對該硫酸水的耐蝕性的材質即可，沒有特別制限，例如、玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、赫史特合金製及在基材施加玻璃內襯的材質、在基材施加鐵氟龍(登錄商標)塗覆的、施加聚伸乙基塗覆的、施加聚伸丙基塗覆的材質也可使用。SUS304、SUS316、SUS316L等廉價，可較佳使用。視需要而附加流量計、溫度計等的測試機器、再沸器、幫浦、冷凝器等的公知的操作裝置也可以。加熱係可以使用蒸汽、加熱器等公知的方法。冷卻係可使用自然冷卻、冷卻水、鹽水等公知的方法。又、視需要而追加固-液分離器、液-液分離器、過濾器等的設備也可以。

【0460】 在製程(4)'所得的硫酸銨係可作為氮肥而使用、或作為合成肥料的原料而使用。

**【0461】** <<較佳的異氰酸酯製造方法-3>>

作為實施上述的製程(1)至製程(5)的異氰酸酯的製造方法的別法，也可較佳實施具備製程(1)至製程(3)及製程(6)至製程(8)的異氰酸酯的製造方法。

**【0462】** 製程(1)：從有機第 1 胺、及尿素、及有機羥化合物藉由胺甲酸酯化反應生成 N-取代胺甲酸酯，回收含有尿素及/或具有源自於尿素的羰基的化合物、及有機羥化合物、及氨的第 1 個氣相成分之胺甲酸酯化製程

製程(2)：將該第 1 氣相成分以冷凝器冷凝的冷凝製程

製程(3)：將 N-取代胺甲酸酯熱分解而製造異氰酸酯的異氰酸酯製造製程

製程(6)：將在異氰酸酯製造製程所得的含有異氰酸酯及有機羥化合物的低沸點成分經分離之第 1 殘留液的一部分或全部、與碳酸衍生物及有機羥化合物反應的再生製程

製程(7)：將在再生製程中的反應液賦予至熱分解反應，將含有所生成的異氰酸酯、及不能再生的副反應物的第 2 殘留液分離的分離製程

製程(8)：將第 1 殘留液及/或第 2 殘留液加熱而回收含有有機羥化合物的低沸點成分，將該低沸點成分再循環於製程(1)、(3)、(6)的至少 1 個製程，將含有不能再生的副反應物的高沸點成分向系統外除去的排除製程。

**【0463】** 以下、分別說明有關製程(6)、(7)、(8)。

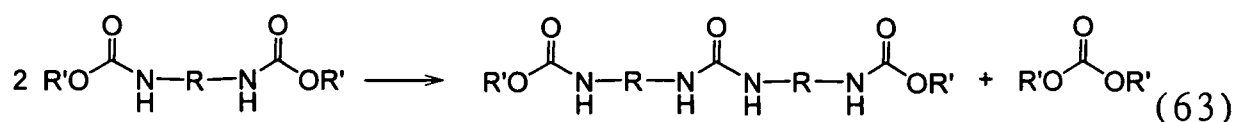
**【0464】** <製程(6)：再生製程>

製程(6)係將在製程(3)所得的含有異氰酸酯及有機羥

化合物的低沸點成分經分離的殘留液(第 1 殘留液)的一部分或全部、與碳酸衍生物(例如尿素)及有機羥化合物反應的製程。

【0465】 製程(3)中，常在回收將 N-取代胺甲酸酯賦予至熱分解反應而生成的異氰酸酯後的液相成分中，含有藉由 N-取代胺甲酸酯及/或異氰酸酯所引起的副反應而生成的聚合物狀副生成物。該聚合物狀副生成物係有時例如依以下述式(63)表示的反應生成等具有伸脲基的化合物。

【0466】



(式中；

R、R'各分別單獨地表示被 2 個取代基取代的有機基。)

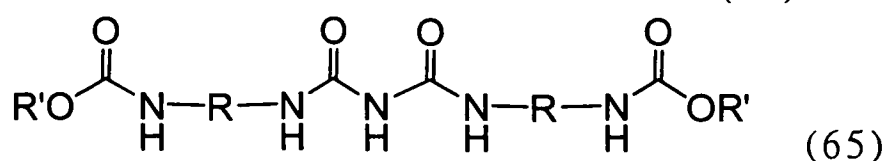
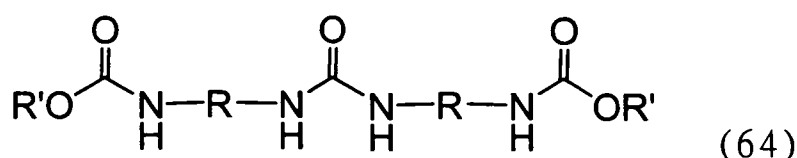
【0467】 在製程(3)所回收的液相成分係供給至該熱分解反應器的上部，將所含有的 N-取代胺甲酸酯再度賦予至熱分解反應也可以，由該液相成分以蒸餾等的方法回收有機羥化合物，在製程(A)及/或製程(a)及/或製程(b)及/或製程(c)及/或製程(e)再利用也可以，也可實施該兩個方法，但將太多的液相成分再利用時，再利用的製程的反應裝置等會變大，或反應系的組成不安定而有時需要頻繁操作反應條件而成爲適當的反應條件。因此，較佳也可將該液相成分的再利用以另外的製程(即製程(6))實施。

【0468】 在製程(6)中，將在製程(3)所得的含有異氰酸酯及有機羥化合物的低沸點成分經分離的殘留液的一部

分或全部、與尿素及有機羥化合物反應，但該製程(6)的反應係可實施與上述的製程(d)同樣的方法。

【0469】 如上所述，在製程(3)所得的液相成分係常含有具有伸脲基的化合物或具有縮二脲基的化合物。製程(6)係將這種反應生成的具有伸脲基的化合物(例如下述式(64)的化合物)或具有縮二脲基的化合物(例如式(65)的化合物)與尿素反應而得到 N-取代胺甲酸酯的製程。較佳係在伸脲基及/或縮二脲基的熱解離溫度以上的加熱下，與具有羰基(-C(=O)-)的尿素反應而得到 N-取代胺甲酸酯。

【0470】



(式中；

R、R'各分別單獨地表示有機基。)

【0471】 該製程(6)係在有機羥化合物的共存下實施為佳。在製程(3)回收的液相成分含有足夠在製程(6)使用的量的有機羥化合物時，可將該液相成分直接使用。另一方面，該液相成分沒有含充分的有機羥化合物時，可重新添加需要的量。有機羥化合物而言，係以上述式(17)表示的醇，或亦可以上述式(18)表示的芳香族羥化合物。又，視需要而在製程(3)回收液相成分中，添加尿素等的碳酸衍生物及有機第 1 胺後，在製程(6)使用也可以。

【0472】 該製程(6)的反應係與製程(d)同樣，亦可實施同樣的方法。以上述式(46)表示的具有伸脲基的化合物與碳酸衍生物的反應係加熱至以上述式(46)表示的具有伸脲基的化合物的伸脲基的熱解離溫度以上的狀態下實施。

「熱解離溫度」係如在上述的定義的溫度，較佳係 100°C 以上 350°C 以下。在低溫度時，熱解離反應速度小，反應的效率差，另一方面，在太高溫時，會引起因熱解離反應生成的異氰酸酯基或胺基的改質反應，故在較佳係 120°C 以上 330°C 以下，更佳係 140°C 以上 300°C 以下實施。

【0473】 所使用的碳酸衍生物的量係也與該碳酸衍生物的種類及反應條件有關，但相對於該具有伸脲基的化合物的伸脲基的數而碳酸衍生物的數常以在 5 以下為佳。為了提高反應速度，並提高反應的效率者，碳酸衍生物的量愈多愈佳，但使用太過剩的碳酸衍生物時，有時引起 N-烷化等的副反應。因此，相對於該具有伸脲基的化合物的伸脲基的數，碳酸衍生物的數係較佳係設定為 3 以下，更佳係 2 以下。

【0474】 該具有伸脲基的化合物與碳酸衍生物的反應較佳係在溶劑的存在下實施。就溶劑而言，係能溶解具有該伸脲基的化合物及該碳酸衍生物，而在該反應溫度下安定的化合物即可，沒有特別限制，可使用在 <製程(1)> 的項目所述的同樣的溶劑，或在 <有機羥化合物> 的項目所述的醇及芳香族羥化合物。特別芳香族羥化合物係從該具有伸脲基的化合物的溶解性高的點，藉由該伸脲基的

熱解離反應而生成的具有胺基的化合物安定化的效果高的點，可較佳使用。

【0475】 該反應係以加壓、常壓、減壓的任一條件實施都可以。又、該反應係在氮氣、氫氣、氬氣、氦等的惰性氣體環境下實施為佳。

【0476】 反應裝置係可將攪拌槽、加壓式攪拌槽、減壓式攪拌槽、塔型反應器、蒸餾塔、填充塔、薄膜蒸餾器等以往公知的反應器適宜組合而使用。爲了維持一定的反應溫度，設置公知的冷卻裝置、加熱裝置也可以。又，材質係沒有特別限制，可使用公知的材質。例如、玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、赫史特合金製及在基材施加玻璃內襯的材質、在基材施加鐵氟龍(登錄商標)塗覆的材質也可使用。

在本實施的形態中，從提高反應的效率的觀點，將該製程(6)以蒸餾塔實施為佳。使用蒸餾塔而實施的方法係可採用與上述的製程(d)同樣的方法。

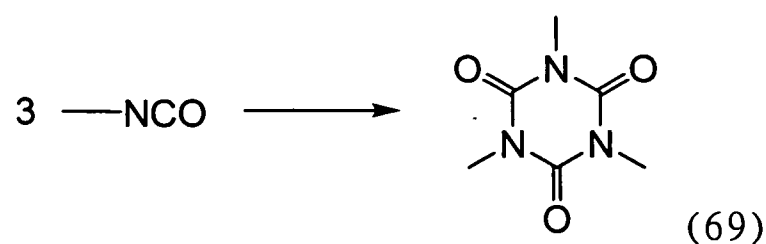
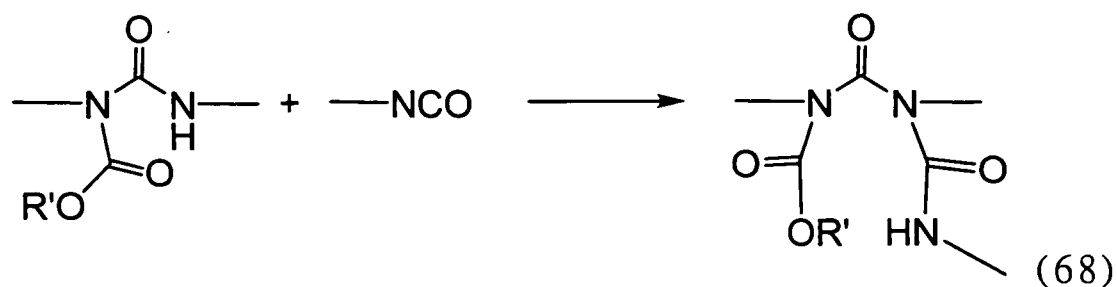
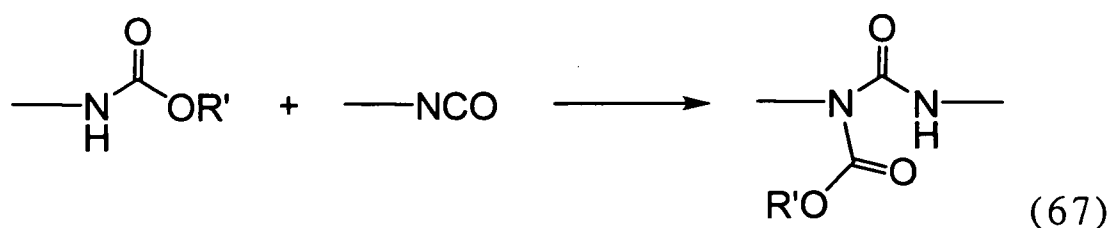
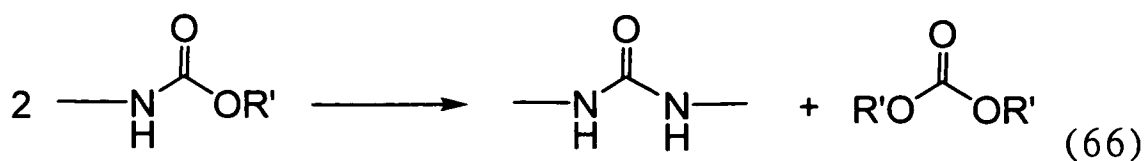
【0477】 <製程(7)：含有不能再生之副生成物的殘留液的分離>

製程(7)係將製程(6)的反應液賦予至熱分解反應，而生成的異氰酸酯、與含有不能再生的副產物的殘留液(第2殘留液)分離的製程。具體而言，係將上述的製程(6)中再生的N-取代胺甲酸酯賦予至熱分解反應而生成異氰酸酯及有機羥化合物，將該異氰酸酯與含有不能再生的副產物的殘留液分離。該製程(7)係可以使用與上述的製程(3)同樣的

方法。

【0478】 在製程(7)回收的殘留液中，含有例如推定為以下述式(66)至(69)表示的反應(在這裏僅記述官能基部分)複雜組合而生成的各種的副反應生成物。

【0479】



(式中，

R'表示有機基。)

【0480】 在上述式(66)至(69)中僅記述官能基部分，但具有2官能基以上的有機第1胺作為原料而使用時，各別的末端官能基會單獨引起上述式(66)至(69)的反應，故副反應生成物含各種各樣的鍵結樣式，分子量也分布於廣範圍。上述式(66)至(68)的各別的右邊所示的鍵結本身係在實

施製程(7)的反應條件下有可能熱解離，但多數個的分子以各種的鍵結樣式鍵結的化合物時，以熱解離生成的分子的分子量本身大且為沸點高，故有時成為不能再生的成分被回收。式(69)的右邊表示的鍵結係多數情形下，熱解離溫度非常高(例如 350°C 以上)，不能再生。

【0481】 這種含有不能再生的副產物的液相成分係在製程(7)的熱分解反應進行中係在充分加熱的狀態，故可以比較低黏度的液相成分操作，但由該進行熱分解反應的反應器所排出而被冷卻時有時高黏度化。因此，製程(7)的液相成分係要在表現充分低的黏度的溫度範圍操作為佳。又，冷卻時也添加溶劑等至表現非常低的黏度的程度，也可較佳實施。這時所用的溶劑而言，較佳係有機羥化合物，尤其係芳香族羥化合物。同樣的操作也可對於在製程(3)回收的液相成分實施。

【0482】 在製程(7)回收的殘留液，亦可再度賦予至製程(7)之熱分解反應，亦可賦予至下面所示的製程(8)。移送至製程(8)時的該殘留液的黏度較佳係 1000mPa·s 以下。此處所謂的黏度係該殘留液被移送的條件下的黏度，在移送該殘留液的配管設置黏度計而實測也可以，將該殘留液取樣而在移送條件下的黏度另外測定也可以。這時，亦可使用 B 型黏度計等的可簡便測定的黏度計也可以。又，在製程(3)回收的殘留液，賦予至製程(8)時的黏度以 1000mPa·s 以下為佳。

【0483】 < 製程(8)：源自殘留液的有機羥化合物的

## 回收及排除 &gt;

製程(8)係將在製程(3)及/或製程(7)所得的殘留液加熱而回收含有有機羥化合物的低沸點成分，將該低沸點成分再循環於製程(1)、(3)、(6)的至少 1 個製程，將含有不能再生的副產物的高沸點成分向系統外除去之排除製程。

【0484】 在製程(3)及/或製程(7)所得的殘留液係由實施製程(3)及/或製程(7)的反應器排出的時點，亦有時含有有機羥化合物，也如上所述，為了降低液相成分的低黏度，亦有時添加有機羥化合物。又，上述式(67)、(68)的右邊表示的鍵結中含有有機羥化合物的殘基(上述式(67)、(68)中係-OR')，該等係有可能藉由加熱至高溫而作為有機羥化合物(R'OH)回收。不能再生的成分係為了防止在系統內蓄積，必須從反應系除去(排除)，但若與有機羥化合物一起除去，會有關廢棄物的增加及資源的浪費，故該等的有機羥化合物較佳係回收。

【0485】 具體而言，製程(3)及/或製程(7)的殘留液的加熱係使用由：

- (a)具備強制性搬運裝置的槳葉式乾燥機，
- (b)具備脫氣體功能的押出機，及，
- (c)具備強制性搬運裝置的垂直薄膜蒸發器

所成的群選出的至少一種裝置而實施。

【0486】 具備強制性搬出機關的無冷卻帶域之槳葉式乾燥機係無需分離為加熱帶域及冷卻帶域中，例如美國專利 5962728 所述的在遠超過 100°C 的溫度不會急速減低

的機器。但，經由裝置的殘留物之通過過程中殘留物的溫度係上昇，經由裝置的殘留物的通過過程中的溫度梯度係不會有超過 50°C 而變化，較佳係經由裝置的殘留物的通過過程中本質上沒有溫度變化。這種槳葉式乾燥機係本質上構成爲水平，這時，殘留物的搬運，一般而言，經由裝置內部的 1 個或 2 個的混合軸及捏揉軸而實施。該等的裝置係意指粒子床反應器、捏揉乾燥器或捏揉反應器。

【0487】 加熱係經由裝置壁而實施，並可以任意的的方法實施。較佳係加熱不僅經由裝置的外壁，而可進一步經由內部構造物例如清潔鉤(cleaning hook)、段板(segment plate)及捏揉軸實施。

【0488】 供給至槳葉式乾燥機的殘留物被加熱的區間係槳葉式乾燥機的全長較佳係 10%以上、70%以下，更佳係 20%以上、60%以下，特別佳係 30%以上、50%以下。

【0489】 在本實施形態中，作爲用於減少有機羥化合物後的殘留物之強制性搬出的搬出裝置，可使用例如螺桿，較佳係雙螺桿。

【0490】 再者，槳葉式乾燥機較佳係與冷凝有機羥化合物的蒸氣的裝置一起運轉，藉此，可回收被分離的有機羥化合物。

【0491】 在本實施形態中，較佳係將槳葉式乾燥機的有效體積以殘留物填充 25 至 90%，較佳係 30 至 80%，更佳係 40 至 75%，特別係佳係 50 至 70%。

【0492】 在具備脫氣體功能的押出機中，製程(3)及/

或(7)的殘留液在減壓下，對孔口板(orifice plate)或溝板(slot plate)擠壓。在押出機內部的捏揉，殘留物被混合，有機羥化合物會被分離。有機羥化合物被適當冷凝，可再利用。

【0493】 在具備強制性搬出裝置之垂直薄膜蒸發器中，將被加熱的表面的殘留物塗布成爲薄膜，展開，結果，可將易揮發性的有機羥化合物分離。又，視需要而可在分離條件下通過惰性氣體，例如氮氣。有機羥化合物分離後的殘留物係在達到該薄膜蒸發器的下末端的時點有時高黏度化，這種情況時，可使用適合的強制性搬出系，例如螺桿或使用軸在塔底實施搬出等。

#### 【0494】 < 裝置的清洗 >

在本實施形態的異氰酸酯的製造中，生成聚合物狀的副反應生成物等，反應裝置的運轉條件產生變動，或實施長時間的運轉時，有時聚合物狀的副反應生成物附著。

【0495】 這種情況時，將該裝置的內部(特別係壁面)以聚合物狀的副反應生成物的良溶劑之酸清洗，而可保持反應器的內部的清淨。

【0496】 就清洗的酸而言，只要可溶解該聚合物狀的副生成物即可，沒有特別的限制，而亦可使用有機酸、無機酸的任何酸，較佳係使用有機酸。就有機酸而言，可列舉羧酸、磺酸、亞磺酸、芳香族羥化合物、烯醇類、硫酚類、亞胺類、肟(oxime)類、芳香族磺醯胺類等，但較佳係使用羧酸、芳香族羥化合物。羧酸而言，可列舉甲酸、

乙酸、丙酸、正酪酸、異酪酸、吉草酸、異吉草酸、2-甲基丁烷酸、三甲基乙酸(pivalic acid)、己烷酸、異癸酸(isocapric acid)、2-乙基丁烷酸、2,2-二甲基丁烷酸、庚烷酸(各異構物)、辛烷酸(各異構物)、壬烷酸(各異構物)、癸烷酸(各異構物)、十一烷酸(各異構物)、十二烷酸(各異構物)、十四烷酸(各異構物)、十六烷酸(各異構物)、丙烯酸、巴豆酸、異巴豆酸、乙烯乙酸、甲基丙烯酸、當歸酸(angelic acid)、甘菊花酸(tiglic acid)、烯丙基乙酸、十一烯酸(各異構物)等的飽和或不飽和脂肪族單羧氧化合物，草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚烷二酸(各異構物)、辛烷二酸(各異構物)、壬烷二酸(各異構物)、癸烷二酸(各異構物)、順丁烯二酸、反丁烯二酸、甲基順丁烯二酸、甲基反丁烯二酸、戊烯二酸(各異構物)、亞甲基丁二酸、烯丙基丙二酸等的飽和或不飽和脂肪族二羧酸、1,2,3-丙烷三羧酸、1,2,3-丙烯三羧酸、2,3-二甲基丁烷-1,2,3-三羧酸等的飽和或不飽和脂肪族三羧氧化合物、安息香酸、甲基安息香酸(各異構物)、乙基安息香酸(各異構物)、丙基安息香酸(各異構物)、二甲基安息香酸(各異構物)、三甲基安息香酸(各異構物)等的芳香族羧氧化合物、酞酸、異酞酸、對酞酸、甲基異酞酸(各異構物)等的芳香族二羧氧化合物、1,2,3-苯三甲酸(hemimellitic acid)、1,2,4-苯三甲酸(trimellitic acid)、1,3,5-苯三甲酸(trimesic acid)等的芳香族三羧氧化合物。芳香族羧化合物而言，可使用上述「芳香族羧化合物」的項目所舉的化合物。

【0497】 在這裏，使用芳香族羥化合物作為清洗的酸時，該芳香族羥化合物的標準沸點係由清洗效果的觀點，與所生成的異氰酸酯的標準沸點具有 $10^{\circ}\text{C}$ 以上的沸點差為佳。

[實施例]

【0498】 [實施例 1]

使用如第 1 圖所示的裝置。第 1 圖所示的裝置係實施胺甲酸酯化製程、分離以氨為主成分的氣相成分的製程、製造氣體吸收液的製程、氨分離製程、尿素製造製程、異氰酸酯製造製程的裝置。

【0499】 將六亞甲基二胺 7.2kg、尿素 7.5kg(尿素 7.5kg 中、5.3kg 係在後述的尿素製造設備 107 製造的尿素)、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 261.9kg 的混合物以約 92.2kg/Hr 由管路 1 供給至連續多板蒸餾塔 101。由管路 4，將在冷凝器 103 所得的 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚及尿素的混合液以約 9.56kg/Hr 供給。連續多板蒸餾塔 101 係用於實施胺甲酸酯化製程的裝置，以再沸器 111 加熱而使塔底溫度成為 $250^{\circ}\text{C}$ ，塔頂壓力成為 5kPa。由連續多板蒸餾塔 101 的底部將反應液以約 90.7kg/Hr 抽出，經由管路 5 供給至熱分解裝置 102。熱分解裝置 102 係用於藉由胺甲酸酯的熱分解反應而生成六亞甲基二異氰酸酯的薄膜蒸發器，使內部壓力為 1kPa，以外部加熱到 $250^{\circ}\text{C}$ 。將在熱分解裝置 102 生成的氣相成分由管路 7 供給至分離塔 109，實施 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚與六亞甲基二異氰酸酯的分

離。蒸餾分離所需要的熱量係由再沸器 112 供給。由分離塔 109 的塔底將 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚經由管路 18 回收。由分離塔 109 的塔頂回收的成分係經由冷凝器 114 及管路 20 而供給至精製塔 110，實施六亞甲基二異氰酸酯的蒸餾精製。蒸餾精製所需的熱量係由再沸器 113 供給。由精製塔 110 的塔頂，經由冷凝器 115 及管路 2 而將六亞甲基二異氰酸酯以約 2.4kg/Hr 回收。精製塔 110 的塔底成分係由管路 19 抽出。由熱分解裝置 102 的底部回收的液相成分的一部分係經由管路 8 而排除於系統外，其以外的液相成分係經由管路 6 再度供給至熱分解裝置 102。

【0500】 另一方面，將由連續多板蒸餾塔 101 的塔頂回收的氣相成分，經由管路 3 而供給至冷凝器 103。分析該氣相成分的結果，係 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 103 係用於回收尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器(shell and tube condenser)，在殼側供給 90°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚及尿素的混合物(含有氨 2100ppm)，而將該混合物如上所述，經由管路 4 再度供給至連續多板蒸餾塔。

【0501】 未冷凝的氣相成分係以氨為主成分的氣相成分，將該氣相成分經由管路 9 供給至氣體吸收塔 104。氣體吸收塔 104 係填充海利-帕克填料 No.5 的填充塔，設定內部壓力為 3kPa、由管路 13 以 40.0kg/Hr 供給 10°C 的水

而實施氨的吸收。由氣體吸收塔 104 的塔頂，將微量的氨(相對於由氣體吸收塔 104 底部回收的氨為未達 0.5%)及水作為氣相成分而由管路 10 回收，經由真空裝置(水封式真空幫浦)106、管路 11 而供給設定為常壓的尿素製造設備 107。

【0502】 另一方面，由氣體吸收塔 104 的底部以 41.26kg/Hr 回收水及氨的混合液，經由管路 12 供給釋放塔 105(實施將氣體吸收液加熱而分離氨)。釋放塔 105 係填充海利-帕克填料 No.5 的填充塔，內部壓力為常壓，由釋放塔 105 具備的再沸器 116 調整塔底部的溫度至 100°C。將所產生的氨由塔頂抽出，以冷凝器 117 將一起存在的水等的成分冷凝後，經由管路 14 供給至尿素製造設備 107。由管路 17 供給二氧化碳，在尿素製造設備 107 製造尿素。所製造的尿素係約 1.75kg/Hr。

【0503】 [實施例 2]

(胺甲酸酯化製程)

使用第 2 圖所示的裝置，實施胺甲酸酯化製程。將 1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷 11.3kg、尿素 15.1kg、1-丁醇 220.3kg 的混合物以約 20kg/Hr 由管路 21 供給至連續多板蒸餾塔 201。由管路 24，將在冷凝器 203 所得的 1-丁醇及尿素的混合液以約 3.5kg/Hr 供給。將過剩的冷凝成分回收至儲槽 204。連續多板蒸餾塔 201 係用以實施胺甲酸酯化製程的裝置，藉由在再沸器 202 加熱，使塔底溫度成為 220°C，塔頂壓力成為 1.2MPa。由連續多板蒸餾塔 201

的底部抽出反應液，經由管路 22 回收至儲槽 205。

#### 【0504】（預備濃縮製程）

其次使用第 3 圖所示的裝置，實施預備濃縮製程。將在胺甲酸酯化製程回收至儲槽 205 的反應液，通過管路 31 以約 21kg/Hr 供給至薄膜蒸發器 301。薄膜蒸發器 301 係使夾套溫度設定為 130°C、內部的壓力設定為 70kPa。在薄膜蒸發器 301 生成的氣相成分係在冷凝器 302 冷凝，回收至儲槽 304。回收物係 1-丁醇。另一方面，將薄膜蒸發器 301 的液相成分經由管路 32 以約 10kg/Hr 回收至儲槽 303。

#### 【0505】（熱分解製程）

使用第 4 圖所示的裝置，實施熱分解製程。熱分解裝置 401 係用以藉由 N-取代胺甲酸酯的熱分解反應而生成異佛爾酮二異氰酸酯 (isophorone diisocyanate) 的多板蒸餾塔，設定塔頂壓力為 25kPa，在再沸器 403 加熱而成為聯苯醚的全回流狀態。在這裏由管路 40 將在預備濃縮製程回收至儲槽 303 的液體以約 5kg/Hr 供給，由管路 49 供給聯苯醚。將輕沸成分由塔頂抽出，經由冷凝器 402 而由管路 42 回收，將高沸成分由管路 41 回收。由在熱分解裝置 401 的中段所設的管路 43 將含有異佛爾酮二異氰酸酯之餾分回收而供給至分離塔 404，在分離塔 404 將含有 1-丁醇的輕沸成分蒸餾分離，該輕沸成分係經由冷凝器 405 而由管路 44 回收。蒸餾分離所需要的熱量係由再沸器 406 供給。將塔底回收液經由管路 45 及管路 46 供給至分離塔 407，在分離塔 407 將高沸成分蒸餾分離，由管路 48 回收。在分

離塔 407 蒸餾分離所需要的熱量係由再沸器 409 供給。由塔頂所回收的氣相成分係以冷凝器 408 冷凝，由管路 47 回收異佛爾酮二異氰酸酯。

**【0506】** (氣相成分的回收)

另一方面，由第 2 圖的連續多板蒸餾塔 201 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 23 供給至冷凝器 203。分析該氣相成分的結果，係 1-丁醇及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 203 係用以實施回收 1-丁醇及尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分之製程的裝置，且為直立型的殼管式冷凝器，且對殼體側供給約 0°C 的冷媒而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 1-丁醇及尿素的混合物，且該混合物係如上所述，經由管路再度供給至連續多板蒸餾塔 201。

**【0507】** (吸收製程、釋放製程)

使用第 5 圖所示的裝置。未冷凝的氣相成分係以氨為主成分的氣相成分，將該氣相成分經由管路 50 而供給至氣體吸收塔 501。氣體吸收塔 501 係填充塔，且由管路 54 將 5°C 的氨水以約 20kg/Hr 供給，實施氨的吸收。由氣體吸收塔 501 的塔頂，將微量的氨(相對於由氣體吸收塔 501 底部所回收的氨為未達 0.5%)及水成為氣相成分而由管路 51 回收，經由調整壓力用的幫浦 502 而由管路 52 抽出。

**【0508】** 另一方面，由氣體吸收塔 501 的底部，回收含有水及氨及 1-丁醇的混合液，經由管路 53 供給至釋放塔 503(以實施氣體吸收液的加熱進行氨之分離)。中途，以

預熱器 510 實施該氣體吸收液的加熱。釋放塔 503 係填充海利-帕克填料的填充塔，內部壓力係常壓，藉由釋放塔 503 具備的再沸器 505 將塔底部的溫度調整為 105°C。所產生的氨係由冷凝器 504 冷凝水等一起存在的成分後，由管路 55 回收。將該氨以氣體層析法分析的結果，該氨所含的甲烷及氫氣係檢測的下限 (0.05wt%) 以下。

#### 【0509】 (1-丁醇的分離)

繼而，使用第 5 圖的裝置。釋放塔 503 的塔底液係含有 1-丁醇及水及少量的氨之混合物，將該混合物通過管路 56 供給至蒸餾塔 506，實施 1-丁醇及水的蒸餾分離。蒸餾分離所需要的熱量係由再沸器 508 供給。由蒸餾塔 506 的塔頂回收的氣相成分以冷凝器 507 冷凝，回收水(含少量的氨)。該水係經由管路 57、54，中途，添加由管路 59 回收至氣液分離器 511 的氨水，實施氨濃度的調整，以冷卻器 509 調整溫度為 5°C 後，於吸收塔 501 循環。

#### 【0510】 [實施例 3]

(胺甲酸酯化製程)

使用 4,4'-二環己甲烷二胺 21kg 代替 1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷，使用尿素 16.5kg，使用 2,4-二甲苯酚 250kg 代替 1-丁醇，使塔底溫度設定為 240°C 以外，係實施與實施例 2 的胺甲酸酯化製程同樣的方法。由第 2 圖的連續多板蒸餾塔 201 的底部抽出反應液，經由管路 22 回收至儲槽 205。

#### 【0511】 (預備濃縮製程)

將第 3 圖的薄膜蒸發器 301 的夾套溫度設定為 150°C，內部的壓力設定為 10kPa 以外，係實施與實施例 2 的預備濃縮製程同樣的方法，由薄膜蒸發器 301 的底部將液相成分以約 10kg/Hr 回收。

**【0512】** (熱分解製程)

使用第 4 圖所示的裝置，實施熱分解製程。熱分解裝置 401 係用以藉由 N-取代胺甲酸酯的熱分解反應生成 4,4'-二環己甲烷二異氰酸酯的多板蒸餾塔，設定內部壓力為 15kPa，使用芴(flourene) 代替聯苳醚以外，係實施與實施例 2 的熱分解製程同樣的方法。在分離塔 404 將含有 2,4-二甲苯酚的輕沸成分蒸餾分離，在分離塔 407 係將高沸成分蒸餾分離，由管路 47 回收 4,4'-二環己甲烷二異氰酸酯。

**【0513】** (氣相成分的回收)

另一方面，由第 2 圖的連續多板蒸餾塔 201 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 23 供給至冷凝器 203。分析該氣相成分的結果，係以 2,4-二甲苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 203 係用以實施回收 2,4-二甲苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 80°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 2,4-二甲苯酚及尿素的混合物，該混合物係如上所述，經由管路 24 而再度供給至連續多板蒸餾塔 201。

**【0514】** (吸收製程、2,4-二甲苯酚的分離製程、釋放製程)

使用第 6 圖所示的裝置。未冷凝的氣相成分係以氨為主成分的氣相成分，將該氣相成分經由管路 60 供給氣體吸收/液液分離裝置 601。氣體吸收/液液分離裝置 601 係傾析器(decanter)，由管路 64 以約 22kg/Hr 供給 5°C 的水，將管路 60 的先端浸漬於水相的狀態實施氨的吸收。另一方面，由管路 66 以約 11kg/Hr 供給甲苯，實施抽出未冷凝的氣相成分所含有的 2,4-二甲苯酚。以甲苯為主成分的有機相係由管路 67 回收，在蒸餾塔實施甲苯與 2,6-二甲苯酚的分離，將甲苯及 2,6-二甲苯酚各分別再利用。由氣體吸收/液液分離裝置 601 的塔頂，將微量的氨(相對於由氣體吸收·液液分離裝置 601 底部回收的氨為未達 0.5%)及水及甲苯成為氣相成分而由管路 61 回收，經由用以調整壓力的幫浦 602 而由管路 62 抽出。

【0515】 另一方面，由氣體吸收/液液分離裝置 601 的底部，回收含有水及氨的混合液，經由管路 63 供給至釋放塔 603(實施將氣體吸收液加熱而分離氨)。中途，以預熱器 607 實施該氣體吸收水的加熱。釋放塔 603 係填充海利-帕克填料的填充塔，內部壓力係常壓，由釋放塔 603 具備的再沸器 605 將塔底部的溫度調整為 105°C。所產生的氨係以冷凝器 604 將水等的在一起的成分冷凝後，由管路 65 回收。將該氨以氣體層析法分析的結果，該氨所含的甲烷及氫氣係在檢測下限(0.05wt%)以下。

【0516】 由釋放塔 603 的底部所回收的水係，一部分由管路 68 抽出，同時將同量的水由管路 69 供給，實施吸

收液的排除後，以冷卻器 606 冷卻至 5°C，經由管路 64 循環於氣體吸收/液液分離裝置 601。由管路 68 回收的水係含有尿素。

**【0517】 [實施例 4]**

(胺甲酸酯化製程)

使用苯胺 8.5kg 代替 1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷，使用尿素 13.2kg，使用 2,4-二-三級-戊苯酚 180kg 代替 1-丁醇，將塔底溫度設定為 250°C 以外，係實施與實施例 2 的胺甲酸酯化製程同樣的方法。由第 2 圖的連續多板蒸餾塔 201 的底部抽出反應液，經由管路 22 回收於儲槽 205。回收的液係不實施預備濃縮製程，直接供給至熱分解製程。

**【0518】 (熱分解製程)**

使用第 7 圖所示的裝置，實施熱分解製程。熱分解裝置 701 係用以藉由 N-取代胺甲酸酯的熱分解反應而生成苯基異氰酸酯的流下液膜型(falling film type)反應器，設定內部壓力為 1kPa，夾套溫度設定為 250°C，分離塔 703 的塔頂壓力設定為 0.5kPa 而成為十二烷的全回流狀態。需要的熱量係由再沸器 704 供給。由管路 71 將胺甲酸酯化製程的反應液以約 10kg/Hr 供給，將生成的氣相成分通過管路 74 供給至分離塔 703。由熱分解裝置 701 的底部回收的液相成分係約一半經由管路 72 而再供給至熱分解裝置 701，剩下的液相成分係由管路 73 回收。在分離塔 703 係由管路 74 供給以熱分解所產生的氣相成分，並通過管路 78 以

1kg/Hr 供給十二烷。將由分離塔 703 的塔頂回收的氣相成分以冷凝器 702 冷凝而成爲苯基異氰酸酯及十二烷的混合液，經由管路 76 供給至分離塔 706。由分離塔 703 的塔底將含有 2,4-二-三級-戊苯酚的高沸成分由管路 75 回收。在分離塔 706 實施苯基異氰酸酯的蒸餾。蒸餾分離所需要的熱量係由再沸器 707 供給。將氣相成分由塔頂回收，以冷凝器 705 冷凝，由管路 77 回收苯基異氰酸酯。

**【0519】** (氣相成分的回收)

另一方面，由第 2 圖的連續多板蒸餾塔 201 的塔頂回收的氣相成分係經由管路 23 供給至冷凝器 203。分析該氣相成分的結果，係 2,4-二-三級-戊苯酚及氨及尿素爲主成分的混合物。冷凝器 203 係用以實施回收 2,4-二-三級-戊苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨爲主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 25°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 2,4-二-三級-戊苯酚及尿素的混合物，該混合物係如上所述，經由管路再度供給至連續多板蒸餾塔 201。

**【0520】** (吸收製程、2,4-二-三級-戊苯酚的分離製程、釋放製程)

使用第 6 圖所示的裝置。將由管路 64 供給的水設定爲 25°C，沒有實施由管路 66 的甲苯的供給以外，係實施與實施例 3 同樣的方法。以 2,4-二-三級-戊苯酚爲主成的有機相係由管路 67 回收，除去含有微量的水，作爲 2,4-二-三級-戊苯酚而再利用。由氣體吸收/液液分離裝置 601 的塔

頂，將微量的氨(相對於由氣體吸收·液液分離裝置 601 底部回收的氨為未達 0.5%)及水成爲氣相成分由管路 61 回收。

【0521】 將在釋放塔 603 產生的氨由管路 65 回收。

【0522】 由釋放塔 603 的底部回收的水，係將一部分由管路 68 抽出同時將同量的水由管路 69 供給而實施吸收液的排除後，經由管路 64 循環於氣體吸收液液分離裝置 601。由管路 68 回收的水係含有尿素。

【0523】 [實施例 5]

(胺甲酸酯化製程)

使用 2,4-甲苯二胺 9.8kg 代替 1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷，使用尿素 10.3kg，使用苯酚 80kg 代替 1-丁醇，將塔底溫度設定爲 230°C，塔頂壓力設定爲 0.2Mpa，由塔底的管路 25 爲了濃度調整而供給苯酚以外，係實施與實施例 2 的胺甲酸酯化製程同樣的方法。由第 2 圖的連續多板蒸餾塔 201 的底部抽出反應液，經由管路 22 回收於儲槽 205。

【0524】 (預備濃縮製程)

將第 3 圖的薄膜蒸發器 301 的夾套溫度設定爲 150°C，內部的壓力設定爲 10kPa 以外，係實施與實施例 2 的預備濃縮製程同樣的方法，由薄膜蒸發器 301 的底部以約 10kg/Hr 回收液相成分。

【0525】 (熱分解製程)

使用第 4 圖所示的裝置，實施熱分解製程。熱分解裝置 401 係用以將 N-取代胺甲酸酯的熱分解反應而生成 2,4-

甲苯二異氰酸酯的多板蒸餾塔，將內部壓力設定為 15kPa，代替聯苳醚，而使用二苯基醚以外，係實施與實施例 2 的熱分解製程同樣的方法。在分離塔 404 將含有苯酚的輕沸成分蒸餾分離，在分離塔 407 將高沸成分蒸餾分離，由管路 47 回收 2,4-甲苯二異氰酸酯。

【0526】（氣相成分的回收）

另一方面，由第 2 圖的連續多板蒸餾塔 201 的塔頂回收的氣相成分係經由管路 23 供給至冷凝器。分析該氣相成分的結果，係苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 203 係用以實施回收苯酚及尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 40℃ 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係苯酚及尿素的混合物，該混合物係如上所述，經由管路 24 再度供給至連續多板蒸餾塔 201。

【0527】（吸收製程、釋放製程）

使用第 5 圖所示的裝置，由管路 54 將 10℃ 的水以約 30kg/Hr 供給以外，係實施與實施例 2 的吸收製程、釋放製程同樣的方法，將所產生的氨由管路 55 回收。

【0528】（苯酚的分離）

繼而，使用第 5 圖的裝置，實施與實施例 2 同樣的方法。由蒸餾塔 506 的塔頂回收水(含少量的氨)。該水係經由管路 57、54，循環於吸收塔 501。由蒸餾塔 506 底經由管路 58 回收苯酚，作為胺甲酸酯化製程的原料而再利用。

【0529】 [實施例 6]

## (胺甲酸酯化製程)

使用六亞甲基二胺 12.7kg 代替 1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷，使用尿素 13.8kg，使用苯酚 220kg 代替 1-丁醇，將塔底溫度設定為 230°C，塔頂壓力設定為 0.2Mpa，由塔底的管路 25 爲了濃度調整而供給苯酚以外，係實施與實施例 2 的胺甲酸酯化製程同樣的方法。由第 2 圖的連續多板蒸餾塔 201 的底部抽出反應液，經由管路 22 回收於儲槽 205。

## 【0530】 (預備濃縮製程)

將第 3 圖的薄膜蒸發器 301 的夾套溫度設定為 150°C，內部的壓力設定為 5kPa 以外，係實施與實施例 2 的預備濃縮製程同樣的方法，由薄膜蒸發器 301 的底部將液相成分以約 11kg/Hr 回收。

## 【0531】 (熱分解製程)

使用第 4 圖所示的裝置，實施熱分解製程。熱分解裝置 401 係用以將 N-取代胺甲酸酯的熱分解反應而生成六亞甲基二異氰酸酯的多板蒸餾塔，將內部壓力設定為 10kPa，使用酞酸苯甲酯丁酯代替聯苳醚以外，係實施與實施例 2 的熱分解製程同樣的方法。在分離塔 404 將含有苯酚的輕沸成分蒸餾分離，在分離塔 407 將高沸成分蒸餾分離，由管路 47 回收六亞甲基二異氰酸酯。

## 【0532】 (氣相成分的回收)

另一方面，由第 2 圖的連續多板蒸餾塔 201 的塔頂回收的氣相成分係經由管路 23 供給至冷凝器 203。分析該氣

相成分的結果，係以苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 203 係用以實施回收苯酚及尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 40°C 的溫水實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係苯酚及尿素的混合物，該混合物係如上所述，經由管路 24 再度供給至連續多板蒸餾塔 201。

【0533】 (吸收製程、釋放製程)

使用第 8 圖所示的裝置。未冷凝的氣相成分係以氨為主成分的氣相成分，將該氣相成分經由管路 80 供給至氣體吸收塔 801。氣體吸收塔 801 係填充塔，由管路 84 將 10°C 的水以約 25kg/Hr 供給，實施氨的吸收。由氣體吸收塔 801 的塔頂，將微量的氨(相對於氣體吸收塔 801 底部回收的氨為未達 0.5%)及水成爲氣相成分而由管路 81 回收，經由用於調整壓力的幫浦 802 而由管路 82 抽出。

【0534】 另一方面，由氣體吸收塔 801 的底部，回收含有水及氨及苯酚混合液，經由管路 83A、83B 供給至釋放塔 803(由氣體吸收液的加熱實施氨的分離)。中途，在熱交換器 806 中，藉管路 86 將由釋放塔 803 的塔底所回收的混合液與藉管路 83 由吸收塔 801 的塔底所回收的吸收液之間進行熱交換，在預熱器 808 實施氣體吸收水的加熱。釋放塔 803 係填充海利-帕克填料的填充塔，內部壓力係常壓，由釋放塔 803 具備的再沸器 805 將塔底部的溫度調整爲 105°C。所產生的氨係在冷凝器 804 將在一起的成分冷凝後，由管路 85 回收。

【0535】 另一方面，由釋放塔 803 的底部回收的水係含有苯酚及尿素，將該水的一部分由管路 87 抽出同時將同量的水供給至管路 88，實施吸收液的排除後，在冷卻器 807 冷卻至 10°C 後，經由管路 84 循環於吸收塔 801。由管路 87 回收的含有苯酚及尿素的水，係以蒸餾分離分離為含有尿素的苯酚及水，使各別作為胺甲酸酯化的原料及吸收水而再利用。

【0536】 [實施例 7]

(胺甲酸酯化製程)

使用第 9 圖所示的裝置，實施胺甲酸酯化製程。將尿素 2.85kg、2-異丙苯酚 26.0kg 分別由管路 90、91 供給至攪拌槽 901。加熱至 130°C 而成為均勻的溶液後，將六亞甲基二胺 1.05kg 由管路 92 以約 0.3kg/Hr 供給至攪拌槽 901。將六亞甲基二胺全量供給後攪拌 2 小時後分析反應液的結果，以相對於六亞甲基二胺的收率約 95% 有 1,6-六亞甲基二脛的生成。經由管路 93 及管路 95 供給至多板蒸餾塔 903。中途，在氣液分離器 902 分離氨而由管路 94 抽出。

【0537】 多板蒸餾塔 903 係以階梯環(cascade mini ring)(登錄商標)作為填充材的蒸餾塔，預先，在塔底裝填 4-苯基苯酚，在儲槽 905 裝填尿素及 2-異丙苯酚的混合液(尿素濃度：約 6.8 重量%)，塔底溫度設定為 250°C 而使塔內成為全回流狀態。在這裏，由管路 95 將氣液分離後的反應液以約 1.5kg/Hr 投，由塔底部的管路 96 將 4-苯基苯酚以約 2.5kg/Hr 供給。由管路 98 供給在冷凝器 904 所得的

2-異丙苯酚及尿素的混合液。過剩的混合液回收於儲槽 906。由多板蒸餾塔 903 的底部抽出反應液，經由管路 99 回收於儲槽 907。

**【0538】** (預備濃縮製程)

其次使用第 3 圖所示的裝置，實施預備濃縮製程。將在胺甲酸酯化製程回收於儲槽 907 的反應液，通過管路 31 以約 15kg/Hr 供給薄膜蒸發器 301。薄膜蒸發器 301 係將夾套溫度設定為 180°C，內部的壓力設定為 2kPa。在薄膜蒸發器 301 生成的氣相成分係在冷凝器 302 冷凝，回收於儲槽 304。回收物係 4-苯基苯酚。另一方面，薄膜蒸發器 301 的液相成分係經由管路 32 以約 3kg/Hr 回收於儲槽 303。

**【0539】** (熱分解製程)

使用第 7 圖所示的裝置，實施熱分解製程，將內部壓力設定為 1kPa，夾套溫度設定為 250°C，分離塔 703 的塔頂壓力設定為 0.5kPa，使用十六烷代替十二烷以成為全回流狀態，將由管路 71 回收於儲槽 303 的反應液以約 3kg/Hr 供給，由管路 78 以約 0.5kg/Hr 供給十六烷代替十二烷以外，係實施與實施例 4 的熱分解製程同樣的方法。將在分離塔 703 的塔頂回收液供給至分離塔 706，由分離塔 706 中板具備的管路 79 回收六亞甲基二異氰酸酯。

**【0540】** (氣相成分的回收)

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂回收的氣相成分係經由管路 97 而供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以 2-異丙苯酚及氨及尿素為主成分的混合

物。冷凝器 904 係用以實施回收 2-異丙苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 15°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 2-異丙苯酚及尿素的混合物，混合物係如上所述，經由管路 98 再度供給至多板蒸餾塔 903。

【0541】（吸收製程、2-異丙苯酚的分離製程、釋放製程）

使用第 10 圖所示的裝置。未冷凝的氣相成分係以氨為主成分的氣相成分，將該氣相成分經由管路 A0 供給至氣體吸收塔 1001。氣體吸收塔 1001 係填充塔，由管路 A9 將 15°C 的水以約 10kg/Hr 供給。由氣體吸收塔 1001 的塔頂，將微量的氨（相對於由氣體吸收塔 1001 底部回收的氨為未達 0.5%）及水成為氣相成分由管路 A1 回收，經由用以調整壓力的幫浦 1003 由管路 A2 抽出。吸收氨的液係由氣體吸收塔 1001 的底部經由管路 A3 回收，供給至液液分離器 1002。液液分離器 1002 係傾析器，將以該 1002 吸收氨的液體所含的 2-異丙苯酚予以分離，將該 2-異丙苯酚所成的有機相由管路 A4 回收。該 2-異丙苯酚係作為胺甲酸酯化製程的原料而再利用。另一者的水相係由管路 A5 抽出，經由管路 A8 的熱交換器 1008、預熱器 1007、管路 A6 而供給至釋放塔 1004。釋放塔 1004 係填充海利-帕克填料的填充塔，內部壓力係常壓，藉由釋放塔 1004 具備的再沸器 1006 將塔底部的溫度調整為 105°C。所產生的氨係在冷凝

器 1705 將水等的在一起的成分冷凝後，由管路 A7 回收。將該氨以氣體層析法分析的結果，氨所含的甲烷及氫氣係檢測下限(0.05wt%)以下。

【0542】 由釋放塔 1004 的底部回收的水係經由管路 A8、熱交換器 1008、冷卻器 1009 而由管路 A 供給至吸收塔 1001。一部分係由管路 A11 抽出同時將同量的水由管路 A10 供給，實施吸收液的排除。由管路 A11 回收的水係含有尿素。

● 【0543】 [實施例 8]

(胺甲酸酯化製程)

使用第 9 圖所示的裝置，實施胺甲酸酯化製程。將尿素 5.3kg、使用 4-十二基苯酚 43.0kg 代替 2-異丙苯酚，使用 1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷 3.5kg 代替六亞甲基二胺以外，係實施與實施例 7 同樣的方法，得到含有 1-脲基-(3-胺羰基胺甲基)-3,5,5-三甲基環己烷的反應液。

● 【0544】 預先，在多板蒸餾塔 903 的塔底裝填 4-十二基苯酚，將塔底溫度設定為 250℃ 而將塔內成為 4-十二基苯酚的全回流狀態。在這裏，由管路 95 將氣液分離後的反應液以約 2.0kg/Hr 投入，關閉管路 98，由塔底部的管路 96 以約 2.5kg/Hr 供給 4-十二基苯酚。在冷凝器 904 得到 4-十二基苯酚及尿素的混合液。由多板蒸餾塔 903 的底部抽出反應液，經由管路 99 回收於儲槽 907。在該反應液中，在該製程的目的化合物的 N-取代胺甲酸酯之外，係含有具有尿素鍵結的多聚物，N-取代胺甲酸酯的收率係相對於 1-

胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷為約 53%。

**【0545】** (胺甲酸酯再生製程)

使用第 11 圖所示的裝置。在攪拌槽 1101 投入尿素 2.7kg，將在儲槽 907 所回收的反應液由管路 B0 供給。將攪拌槽 1101 加熱到 220°C，將內部減壓成爲 10kPa。將所生成的氣相成分由管路 B1 抽出，以冷凝器 1102 冷凝，將所得的冷凝液經由管路 B2 再度供給至攪拌槽 1101。實施反應 5 小時後，由管路 B3 在儲槽 1103 回收反應液。在該反應液所含的 N-取代胺甲酸酯的收率係相對於 1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷為約 92%。

**【0546】** (預備濃縮製程)

其次使用第 3 圖所示的裝置，實施預備濃縮製程。將在上述製程在儲槽 1103 回收的反應液，通過管路 31 以約 15kg/Hr 供給至薄膜蒸發器 301。薄膜蒸發器 301 係將夾套溫度設定爲 190°C，內部的壓力設定爲 2kPa。在薄膜蒸發器 301 生成的氣相成分係以冷凝器 302 冷凝，回收於儲槽 304。回收物係 4-十二基苯酚。另一方面，薄膜蒸發器 301 的液相成分係經由管路 32 以約 3kg/Hr 回收於儲槽 303。

**【0547】** (熱分解製程)

使用第 12 圖所示的裝置，實施熱分解製程。將薄膜蒸發器 1201 的內部壓力設定爲 1kPa，夾套溫度設定爲 250°C。將分離塔 1203 的塔頂壓力設定爲 0.5kPa，使用 NeoSK-OIL1300 成爲全回流狀態。由管路 C1 在儲槽 303 回收的反應液以約 3kg/Hr 供給，由管路 C2 將 NeoSK-OIL1300 以約

1kg/Hr 供給，以薄膜蒸發器 1201 實施 N-取代胺甲酸酯的熱分解。液相成分係由管路 C3 回收，將另一者的含有異佛爾酮二異氰酸酯的氣相成分由管路 C4 回收，供給至分離塔 1203。以分離塔 1203 蒸餾分離所需要的熱量係由再沸器 1204 供給，將塔底成分由管路 C5 回收。將在分離塔 1203 由塔頂回收的氣相成分以冷凝器 1202 冷凝而回收異佛爾酮二異氰酸酯及 NeoSK-OIL1300，經由管路 C6 供給至分離塔 1206，以該分離塔 1206 實施蒸餾分離。蒸餾分離所需要的熱量係由再沸器 1207 供給。由於分離塔 1206 之中板具備的管路 C9 回收異佛爾酮二異氰酸酯。在分離塔 1206 的塔底部所分離的 NeoSK-OIL1300 係經由管路 C8 回收於儲槽 1208，經由管路 C2 再度供給至薄膜蒸發器 1201。由分離塔 1206 的塔頂回收的氣相成分係在冷凝器 1205 冷凝，由管路 C7 回收。

#### 【0548】（氣相成分的回收）

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以 4-十二基苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收 4-十二基苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 15°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 4-十二基苯酚及尿素的混合物。

#### 【0549】（吸收製程、4-十二基苯酚的分離製程、釋

放製程)

使用第 10 圖所示的裝置，實施與實施例 7 同樣的方法。由管路 A4 回收由 4-十二基苯酚所成的有機相，作為胺甲酸酯化製程的原料而再利用。又，由管路 A7 回收氨。

【0550】 由釋放塔 1004 的底部回收的水係經由管路 A8、熱交換器 1008 等而由管路 A9 供給至吸收塔 1001。一部分係由管路 A11 抽出同時將同量的水由管路 A10 供給，實施吸收液的排除。由管路 A11 回收的水係含有尿素。

【0551】 [實施例 9]

(N-無取代胺甲酸酯的製造)

使用第 13 圖所示的裝置，製造 N-無取代胺甲酸酯。在攪拌槽 1301，由管路 D0 投入尿素 3.1kg，由管路 D1 投入苯酚 48.6kg。將該攪拌槽 1301 加熱到 200°C，在攪拌下實施反應。由管路 D2 抽出氣相成分，以冷凝器 1302 冷凝，將該冷凝液經由氣液分離器 1303 供給至攪拌槽 1301。在氣液分離器 1303 所分離的以氨為主成分的氣相成分係由管路 D4 抽出，在後述的吸收製程使用。實施反應約 5 小時後，將反應液由管路 D3 抽出，回收於儲槽 1304。該反應液係含有胺甲酸苯酯，對尿素的收率係約 70%。

【0552】 (胺甲酸酯化製程)

使用第 9 圖所示的裝置，實施胺甲酸酯化製程。使用在上述製程在儲槽 1304 回收的反應液代替尿素及 2-異丙苯酚，使用 1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷 2.2kg 代替六亞甲基二胺以外，係實施與實施例 7 同樣的方法，而

得含有 1-脲基-(3-胺羰基胺甲基)-3,5,5-三甲基環己烷的反應液。

【0553】 預先，在多板蒸餾塔 903 的塔底裝填苯酚，將塔底溫度設定為 220℃ 而將塔內成為苯酚的全回流狀態。在塔頂的壓力係約 0.2MPa。在這裏，由管路 95 以約 2.0kg/Hr 投入氣液分離後的反應液，使用苯酚代替 4-十二基苯酚，實施與實施例 7 同樣的方法，經由管路 99 回收於儲槽 907。該反應液中，該製程的目的化合物的 N-取代胺甲酸酯之外，係含有具有尿素鍵結的多聚物，N-取代胺甲酸酯的收率係對 1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷為約 72%。

【0554】 (胺甲酸酯再生製程)

使用第 11 圖所示的裝置，投入碳酸二苯酯 2.8kg 代替尿素，將攪拌槽 1101 加熱到 220℃，內部設定為 0.2MPa 以外，實施與實施例 8 的胺甲酸酯再生製程同樣的方法。實施反應 3 小時後，由管路 B3 將反應液回收於儲槽 1103。在該反應液所含有的 N-取代胺甲酸酯的收率係對 1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷為約 97%。

【0555】 (預備濃縮製程)

使用第 3 圖所示的裝置，實施與實施例 8 的預備濃縮製程同樣的方法。

【0556】 (熱分解製程)

使用第 4 圖所示的裝置，實施與實施例 6 同樣的方法，由管路 47 回收異佛爾酮二異氰酸酯。

**【0557】** (氣相成分的回收)

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收苯酚、尿素及/或異氰酸，用以分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 40°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係苯酚及尿素的混合物。

**【0558】** (吸收製程、苯酚的分離製程、釋放製程)

使用第 10 圖所示的裝置，由管路 A12 以約 1kg/Hr 供給甲苯以外，實施與實施例 7 同樣的方法。由管路 A4 回收含有苯酚及甲苯的混合液，以蒸餾塔實施蒸餾分離所得的苯酚及甲苯係分別作為胺甲酸酯化製程的原料、管路 A12 的進料液而再利用。又，由管路 A7 將氨回收。

**【0559】** 由釋放塔 1004 的底部回收的水係經由管路 A8、熱交換器 1008 等而由管路 A9 供給至吸收塔 1001。一部分係由管路 A11 抽出同時將同量的水由管路 A10 供給，實施吸收液的排除，由管路 A11 回收的水係含有尿素。

**【0560】** [實施例 10]

(胺甲酸酯化製程)

使用第 9 圖所示的裝置，實施胺甲酸酯化製程。使用尿素 1.8kg，使用 3-甲基-1-丁醇 39.0kg 代替 2-異丙苯酚，使用六亞甲基二胺 1.1kg 以外，實施與實施例 7 同樣的方法，而得含有 1,6-六亞甲基二脲的反應液。

【0561】 其次，在多板蒸餾塔 903 的塔底，預先，裝填 3-甲基-1-丁醇，將塔底溫度設定為 200°C，塔頂壓力設定為 1.3MPa，於塔內以 3-甲基-1-丁醇成爲全回流狀態。在這裏，由管路 95 將氣液分離後的反應液以約 1.0kg/Hr 供給，由塔底部的管路 96 以約 3.1kg/Hr 供給 3-甲基-1-丁醇。由管路 98 供給以冷凝器 904 所得的 3-甲基-1-丁醇及尿素的混合液。由多板蒸餾塔 903 的底部將反應液抽出，經由管路 99 而回收於儲槽 907。

● 【0562】 (預備濃縮製程)

其次使用第 14 圖所示的裝置，實施預備濃縮製程。將在胺甲酸酯化製程在儲槽 907 回收的反應液，通過管路 D11 以約 10kg/Hr 供給至預備濃縮器 1401。預備濃縮器 1401 係流下液膜型蒸發器，將夾套溫度設定為 150°C，內部的壓力設定為 80kPa。在預備濃縮器 1401 生成的氣相成分係經由管路 D13 以冷凝器 1403 冷凝，回收於儲槽 1404。回收物係 3-甲基-1-丁醇及胺甲酸(3-甲基丁酯)的混合物。另一方面，在預備濃縮器 1401 的液相成分係經由管路 D12 以約 1kg/Hr 回收於儲槽 1402。將儲槽 1402 的回收液分析的結果，相對於六亞甲基二胺，以收率 95%生成 1,6-己烷二基-二(胺甲酸(3-甲基丁酯))。

● 【0563】 (酯交換製程)

使用第 15 圖所示的裝置，實施酯交換製程。連續多板蒸餾塔 1501 係填充拉西環的填充塔，預先，在塔底部供給 4-壬苯酚，將塔內成爲 4-壬苯酚的全回流狀態。需要的熱

量係由再沸器 1502 供給。塔底溫度係 220°C。將在預備濃縮製程回收於儲槽 1402 的液由管路 E1 以約 1kg/Hr 供給，由管路 E5 以約 2kg/Hr 供給 4-壬苯酚。管路 E4 係與源自管路 E1 之反應液開始同時地關閉。由塔頂將以 3-甲基-1-丁醇為主成分的氣相成分抽出，經由管路 E3，以冷凝器 1503 冷凝而回收於儲槽 1504。另一方面，由塔底部抽出反應液，經由管路 E2 以約 2.1kg/Hr 回收於儲槽 1505。將儲槽 1505 回收液分析的結果，相對於 1,6-己烷二基-二(胺甲酸(3-甲基丁酯))，以收率 95% 生成 1,6-己烷二基-二(胺甲酸(4-壬苯酯))。

#### 【0564】 (熱分解製程)

使用第 16 圖所示的裝置，實施熱分解製程。熱分解反應器 1601、1602 均為薄膜蒸發器，將內部壓力設定為 1kPa，夾套溫度設定為 250°C。將分離塔 1603 的塔頂壓力設定為 0.5kPa，成為十六烷的全回流狀態，由管路 F0 在儲槽 1505 回收的反應液以約 2.1kg/Hr 供給，由管路 F1 以約 1kg/Hr 供給十六烷。熱分解反應器 1601 的液相成分係經由管路 F3 連續供給至熱分解反應器 1602。將由熱分解反應器 1602 的底部所回收的液相成分由管路 F5 回收。以熱分解反應器生成的氣相成分係由管路 F2、F3 從熱分解反應器抽出，經由管路 F6、F4 供給至分離塔 1603。蒸餾分離所需要的熱量係由再沸器 1605 供給，將塔底成分由管路 F8 回收。由分離塔 1603 的塔頂將含有六亞甲基二異氰酸酯的成分回收，以冷凝器 1604 冷凝後，經由管路 F7 供給至分

離塔 1607。將蒸餾分離所需要的熱量由再沸器 1608 供給，以分離塔 1607 實施六亞甲基二異氰酸酯的蒸餾分離，由於分離塔 1607 之中板具備的管路 F10 回收六亞甲基二異氰酸酯。由分離塔 1607 的塔頂回收的氣相成分係以冷凝器 1606 冷凝後，由管路 F9 回收。由分離塔 1607 的塔底所回收的含有十六烷的成分係經由管路 F11 回收於儲槽 1609，經由管路 F1 再循環。

**【0565】** (氣相成分的回收)

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分，係經由管路 97 供給至冷凝器 904。將該氣相成分分析的結果，係 3-甲基-1-丁醇及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收 3-甲基-1-丁醇、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 -5°C 的冷媒而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係含有 3-甲基-1-丁醇及尿素的混合物。

**【0566】** (吸收製程、3-甲基-1-丙醇的分離製程、釋放製程)

使用第 17 圖所示的裝置。未冷凝的氣相成分係以氨為主成分的氣相成分，將該氣相成分經由管路 G0 供給至氣體吸收塔 1701。氣體吸收塔 1701 係填充塔，由管路 G4 將 10°C 的氨水以約 10kg/Hr 供給。由氣體吸收塔 1701 的塔頂，將微量的氨(相對於由氣體吸收塔 1701 底部回收的氨為未達 0.5%)及水成爲氣相成分由管路 G1 回收，經由用以

調整壓力的幫浦 1702 由管路 G2 抽出。吸收氨的液係由氣體吸收塔 1701 的底部經由管路 G3 回收，中途，經由熱交換器 1704 及加熱器 1707 及管路 G6 供給至釋放塔 1706。釋放塔 1706 係填充海利-帕克填料的填充塔，內部壓力設定為微加壓(約 0.12MPa)，塔底部的溫度設定為 110°C。需要的熱量係由再沸器 1708 供給。所產生的氨係以冷凝器 1705 將水等的在一起的成分冷凝後，由管路 G7 抽出回收。將該氨以氣體層析法分析的結果，該氨所含有的甲烷及氫氣係檢測下限(0.05wt%)以下。

【0567】 由釋放塔 1706 的底部所回收的水係經由管路 G8，供給至液液分離器 1709。在液液分離器 1709 將含有 3-甲基-1-丙醇的有機相與水相分離，將水相由管路 G5 抽出。有機相係由管路 G14 抽出，將所回收的 3-甲基-1-丁醇再循環於胺甲酸酯化製程。

【0568】 由在管路 G5 的中途具備的管路 G12 將吸收液的一部分抽出同時將同量的 1wt%氨水由管路 G13 供給，實施吸收液的排除。由管路 G13 供給的氨水係藉由氣液分離器 1710 的液及管路 G11 所供給的水實施濃度調整。由管路 G12 回收的水係含有尿素。

【0569】 管路 G5 的吸收液係經由熱交換器 1704、1703 及管路 G4 供給至吸收塔 1701。

【0570】 [實施例 11]  
(胺甲酸酯化製程)

尿素 2.3kg、使用 4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯酚 26.0kg 代

替 2-異丙苯酚、六亞甲基二胺 1.5kg 以外，係實施與實施例 7 同樣的方法，而得到含有 1,6-六亞甲基二脲的反應液。繼而，使用 4-( $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基)苯酚代替 4-苯基苯酚以約 3.0kg/Hr 由管路 96 供給(第 9 圖)，在儲槽 905 裝填尿素及 4-( $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基)苯酚的混合液(尿素濃度：約 10 重量%)以外，係實施與實施例 7 的胺甲酸酯化製程同樣的方法，將反應液回收於儲槽 907。

【0571】 (預備濃縮製程)

其次使用第 14 圖所示的裝置，實施預備濃縮製程。該預備濃縮器 1401 係流下液膜型蒸發器，將夾套溫度設定為 250°C，內部的壓力設定為 3kPa。將胺甲酸酯化製程在儲槽 907 回收的反應液，通過管路 D11 以約 10kg/Hr 供給至預備濃縮器 1401。所生成的氣相成分係由管路 D13 抽出，與在後述的熱分解製程所得的氣相成分一起以蒸餾塔冷凝，回收於第 3 圖的儲槽 304。回收物係 4-苯基苯酚。另一方面，在薄膜蒸發器 301 的液相成分係經由管路 32 以約 3.5kg/Hr 回收於儲槽 303。

【0572】 (熱分解製程)

使用第 18 圖所示的裝置，實施熱分解製程。熱分解反應器 1801、1802 均為流下液膜型蒸發器，將內部壓力設定為 1kPa，夾套溫度設定為 250°C。將分離塔 1803 的塔頂壓力設定為 0.5kPa，成為苄基甲苯的全回流狀態，由管路 H0 在儲槽回收的反應液以約 2.1kg/Hr 供給，由管路 H11 將苄基甲苯以約 1kg/Hr 供給。熱分解反應器 1801 的液相成分

係經由管路 H3 連續供給至熱分解反應器 1802。熱分解反應器 1802 底部的液相成分係由管路 H5 回收。在熱分解反應器生成的氣相成分係由管路 H2、H3 從熱分解反應器抽出，經由管路 H6、H4 供給至分離塔 1803。由再沸器 1805 供給蒸餾分離所需要的熱量，由分離塔 1803 的塔頂回收含有六亞甲基二異氰酸酯的成分，以冷凝器 1804 冷凝後，經由管路 H7 供給至分離塔 1807。在分離塔 1803 的塔底成分係由管路 H8 回收。在分離塔 1807 實施六亞甲基二異氰酸酯的蒸餾分離。蒸餾分離所需要的熱量係由再沸器 1808 供給，由在分離塔 1807 之中板具備的管路 H10 回收六亞甲基二異氰酸酯。塔頂的氣相成分係以冷凝器 1806 冷凝後，由管路 H9 回收。

【0573】（氣相成分的回收）

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分，經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係 4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施將 4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯酚、尿素及/或異氰酸回收，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 15°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯酚及尿素的混合物，該混合物係如上所述，經由管路 98 再度供給多板蒸餾塔 903。

【0574】（吸收製程、4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯酚的分離製程、釋放製程)

使用第 17 圖所示的裝置以外，係實施與實施例 10 同樣的方法，將生成的氨由管路 G7 抽出回收。由釋放塔 1706 的底部回收的水係經由管路 G8，供給至液液分離器 1709。以液液分離器 1709 將含有 4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯酚的有機相與水相分離，將水相由管路 G5 抽出。有機相係由管路 G12 抽出，使所回收之 4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯酚再循環於胺甲酸酯化製程。

【0575】 由在管路 G5 的中途具備的管路 G12 將吸收液的一部分抽出同時將同量的 1wt% 氨水由 G11 供給，實施吸收液的排除。由管路 G12 回收的水係含有尿素。

【0576】 管路 G5 的吸收液係經由熱交換器 1704、1703 供給至吸收塔 1701。

【0577】 [實施例 12]  
(胺甲酸酯化製程)

使用第 2 圖所示的裝置，實施胺甲酸酯化製程。使用 2,4-甲苯二胺 1.6kg 代替 1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷、尿素 1.8kg、1-丁醇 29.0kg 以外，係實施與實施例 2 的胺甲酸酯化製程同樣的方法，在儲槽 205 回收反應液。

【0578】 (預備濃縮製程)

使用第 3 圖所示的裝置，實施與實施例 2 的預備濃縮製程同樣的方法。

【0579】 (熱分解製程)

使用第 4 圖所示的裝置，使用苄基甲苯代替聯苄醚以外，係實施與實施例 2 的熱分解製程同樣的方法，由管路

47 回收 2,4-甲苯二異氰酸酯。

**【0580】** (氣相成分的回收)

另一方面，由第 2 圖的連續多板蒸餾塔 201 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 23 供給至冷凝器 203。分析該氣相成分的結果，係以 1-丁醇及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 203 係用以實施回收 1-丁醇及尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 0°C 的冷媒而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 1-丁醇及尿素的混合物，該混合物係如上所述，經由管路 24 再度供給至連續多板蒸餾塔 201。

**【0581】** (吸收製程、釋放製程)

使用第 5 圖所示的裝置，實施與實施例 2 的吸收製程、釋放製程同樣的方法，將生成的氨由管路 55 回收。

**【0582】** (1-丁醇的分離)

繼而，使用第 5 圖的裝置。釋放塔 503 的塔底液係含有 1-丁醇及水及少量的氨的混合物，將該混合物通過管路 56 供給至蒸餾塔 506，實施 1-丁醇與水的蒸餾分離。由蒸餾塔 506 的塔頂將水(含有少量的氨)回收。該水係經由管路 57、54，中途，由管路 59 添加由氣液分離器 511 回收的氨水，實施氨濃度的調整後，循環於吸收塔 501。

**【0583】** [實施例 13]

(胺甲酸酯化製程)

尿素 1.6kg、使用苯酚 23.0kg 代替 2-異丙苯酚、使用

六亞甲基二胺 1.4kg 以外，係實施與實施例 7 同樣的方法，而得含有 1,6-六亞甲基二脲的反應液。

【0584】 將該反應液由第 9 圖的管路 95 以約 2.0kg/Hr 供給至多板蒸餾塔 903，使用苯酚代替 4-苯基苯酚以約 1.5kg/Hr 由管路 96 供給，在儲槽 905 裝填尿素及苯酚的混合液(尿素濃度：約 15 重量%)以外，係實施與實施例 7 的胺甲酸酯化製程同樣的方法，而將反應液以約 2.3kg/Hr 回收於儲槽 907。

● 【0585】 (預備濃縮製程)

其次使用第 14 圖所示的裝置，實施預備濃縮製程。該預備濃縮器 1401 係流下液膜型蒸發器，將夾套溫度設定為 250°C，內部的壓力設定為 3kPa。將在胺甲酸酯化製程回收於儲槽 907 反應液，通過管路 D11 以約 10kg/Hr 供給至預備濃縮器 1401。生成的氣相成分係由管路 D13 抽出，與在後述的熱分解製程所得的氣相成分一起以蒸餾塔冷凝，回收於第 3 圖的儲槽 304。回收物係苯酚。另一方面，在薄膜蒸發器 301 的液相成分係經由管路 32 以約 2.5kg/Hr 回收於儲槽 303。1,6-己烷二基-二(胺甲酸苯酯)係相對於六亞甲基二胺以收率 96% 得到。

● 【0586】 (酯交換製程)

使用第 15 圖所示的裝置，使用 2,4-二( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯酚代替 4-壬苯酚，將塔底溫度設定為 250°C，由管路 E5 以約 4.2kg/Hr 供給 2,4-二( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯酚以外，係實施與實施例 7 的酯交換製程同樣的方法。分析儲

槽 1505 的回收液的結果，1,6-己烷二基-二(胺甲酸(2,4-二( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯酯))相對於 1,6-己烷二基-二(胺甲酸苯酯)以收率 93% 生成。

**【0587】** (熱分解製程)

使用第 16 圖所示的裝置，將熱分解反應器 1601、1602 的內部壓力設定為 0.5kPa，夾套溫度設定為 250°C，分離塔 1603 的塔頂壓力設定為 0.2kPa 以外，係實施與實施例 10 的熱分解製程同樣的方法，由分離塔 1607 之中板具備的管路 F10 回收六亞甲基二異氰酸酯。

**【0588】** (氣相成分的回收)

由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 40°C 的冷媒而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係含有苯酚及尿素的混合物。

**【0589】** (吸收製程、釋放製程)

使用第 5 圖所示的裝置，由管路 54 將 10°C 的水以約 30kg/Hr 供給以外，係實施與實施例 2 的吸收製程、釋放製程同樣的方法，將所產生的氨由管路 55 回收。

**【0590】** (苯酚的分離)

繼而，使用第 5 圖的裝置，實施與實施例 2 同樣的方法。由蒸餾塔 506 的塔頂將水(含有少量的氨)回收。該水

係經由管路 57、54，循環於吸收塔 501。由蒸餾塔 506 的塔底經由管路 58 回收苯酚，作為胺甲酸酯化製程的原料而再利用。

**【0591】 [實施例 14]**

(胺甲酸酯化製程)

使用第 2 圖所示的裝置，實施胺甲酸酯化製程。使用六亞甲基二胺 1.5kg 代替 1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷、尿素 2.9kg、使用對十二基苯酚 32.0kg 代替 1-丁醇以外，係實施與實施例 2 的胺甲酸酯化製程同樣的方法，將反應液回收於儲槽 205。

**【0592】 (預備濃縮製程)**

使用第 3 圖所示的裝置，實施與實施例 2 的預備濃縮製程同樣的方法。

**【0593】 (熱分解製程)**

使用第 4 圖所示的裝置，使用十六烷代替聯苳醚以外，係實施與實施例 2 的熱分解製程同樣的方法，由管路 47 回收六亞甲基二異氰酸酯。

**【0594】 (氣相成分的回收)**

另一方面，由第 2 圖的連續多板蒸餾塔 201 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 23 供給至冷凝器 203。分析該氣相成分的結果，係以對十二基苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 203 係用於實施回收對十二基苯酚及尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 10°C 的

冷卻水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係對十二基苯酚及尿素的混合物，該混合物係如上所述，經由管路 24 再度供給至連續多板蒸餾塔 201。

**【0595】** (吸收製程、釋放製程)

使用第 5 圖所示的裝置，實施與實施例 2 的吸收製程、釋放製程同樣的方法，將生成的氨由管路 55 回收。

**【0596】** (對十二基苯酚的分離)

繼而，使用第 5 圖的裝置。釋放塔 503 的塔底液係含有對十二基苯酚及水及少量的氨的混合物，將該混合物通過管路 56 而供給至蒸餾塔 506，實施對十二基苯酚及水的蒸餾分離。由蒸餾塔 506 的塔頂將水(含有少量的氨)回收。該水係經由管路 57、54，中途，由管路 59 添加回收於氣液分離器 511 的氨水，實施氨濃度的調整後，循環於吸收塔 501。

**【0597】** [實施例 15]

(胺甲酸酯化製程)

使用第 2 圖所示的裝置，實施胺甲酸酯化製程。使用六亞甲基二胺 1.9kg 代替 1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷、尿素 3.2kg、使用 2,4-二-三級-戊苯酚 53.0kg 代替 1-丁醇以外，係實施與實施例 2 的胺甲酸酯化製程同樣的方法，將反應液回收於儲槽 205。

**【0598】** (預備濃縮製程)

使用第 3 圖所示的裝置，實施與實施例 2 的預備濃縮製程同樣的方法。

**【0599】 (熱分解製程)**

使用第 4 圖所示的裝置，使用十五烷代替聯苳醚以外，係實施與實施例 2 的熱分解製程同樣的方法，由管路 47 回收六亞甲基二異氰酸酯。

**【0600】 (氣相成分的回收)**

另一方面，由第 2 圖的連續多板蒸餾塔 201 的塔頂回收的氣相成分係經由管路 23 供給至冷凝器 203。分析該氣相成分的結果，係以 2,4-二-三級-戊苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 203 係用以實施回收 2,4-二-三級-戊苯酚及、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 25°C 的冷卻水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 2,4-二-三級-戊苯酚及尿素的混合物，該混合物係如上所述，經由管路 24 再度供給至連續多板蒸餾塔 201。

**【0601】 (吸收製程、釋放製程)**

使用第 5 圖所示的裝置，實施與實施例 2 的吸收製程、釋放製程同樣的方法，將生成的氨由管路 55 回收。

**【0602】 (2,4-二-三級-戊苯酚的分離)**

繼而，使用第 5 圖的裝置。釋放塔 503 的塔底液係含有 2,4-二-三級-戊苯酚及水及少量的氨的混合物，將該混合物通過管路 56 供給至蒸餾塔 506，實施 2,4-二-三級-戊苯酚及水的蒸餾分離。由蒸餾塔 506 的塔頂將水(含有少量的氨)回收。該水係經由管路 57、54，中途，由管路 59 添加在氣液分離器 511 回收的氨水，實施氨濃度的調整後，

循環於吸收塔 501。

【0603】 [實施例 16]

(胺甲酸酯化製程)

使用第 2 圖所示的裝置，實施胺甲酸酯化製程。使用六亞甲基二胺 1.7kg 代替 1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷、尿素 1.8kg、使用氫醌 20.0kg 代替 1-丁醇以外，係與實施例 2 的胺甲酸酯化製程同樣的方法，將反應液回收於儲槽 205。

● 【0604】 (預備濃縮製程)

使用第 3 圖所示的裝置，實施與實施例 2 的預備濃縮製程同樣的方法。

【0605】 (熱分解製程)

使用第 4 圖所示的裝置，使用十五烷代替聯苳醚以外，係實施與實施例 2 的熱分解製程同樣的方法，由管路 47 回收六亞甲基二異氰酸酯。

● 【0606】 (氣相成分的回收)

另一方面，由第 2 圖的連續多板蒸餾塔 201 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 23 供給至冷凝器 203。分析該氣相成分的結果，係以氫醌及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 203 係用以實施回收氫醌及尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 175℃ 的蒸氣實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係氫醌及尿素的混合物，該混合物係如上所述，經由管路 24 再度供給連續多板蒸餾塔

201。

**【0607】** (吸收製程、釋放製程)

使用第 5 圖所示的裝置，實施與實施例 2 的吸收製程、釋放製程同樣的方法，將生成的氨回收於管路 55。

**【0608】** (氫醌的分離)

繼而，使用第 5 圖的裝置。釋放塔 503 的塔底液係含有氫醌及水及少量的氨的混合物，將該混合物，通過管路 56 供給蒸餾塔 506，實施氫醌及水的蒸餾分離。由蒸餾塔 506 的塔頂將水(含有少量的氨)回收。該水係，經由管路 57、54，中途，由管路 59 添加在氣液分離器 511 回收的氨水，實施氨濃度的調整後，循環於吸收塔 501。

**【0609】** [實施例 17]

(胺甲酸酯化製程)

使用第 2 圖所示的裝置，實施胺甲酸酯化製程。使用六亞甲基二胺 1.7kg 代替 1-胺基-3-胺甲基-3,5,5-三甲基環己烷、尿素 1.8kg、使用 2-異丙苯酚 10.0kg 代替 1-丁醇及使用 4-苯基苯酚 10.0kg 以外係，實施與實施例 2 的胺甲酸酯化製程同樣的方法，將反應液回收於儲槽 205。

**【0610】** (預備濃縮製程)

使用第 3 圖所示的裝置，實施與實施例 2 的預備濃縮製程同樣的方法。

**【0611】** (熱分解製程)

使用第 4 圖所示的裝置，實施與實施例 2 的熱分解製程同樣的方法，由管路 47 回收六亞甲基二異氰酸酯。

**【0612】** (氣相成分的回收)

另一方面，由連續多板蒸餾塔 201 的塔頂所回收的氣相成分，經由管路 23 供給至冷凝器 203。分析該氣相成分的結果，係以 2-異丙苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 203 係用以實施回收 2-異丙苯酚及尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 10°C 的冷卻水實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 2-異丙苯酚及尿素的混合物，該混合物係如上所述，經由管路 24 再度供給至連續多板蒸餾塔 201。

**【0613】** (吸收製程、釋放製程)

使用第 5 圖所示的裝置，實施與實施例 2 的吸收製程、釋放製程同樣的方法，將生成的氨由管路 55 回收。

**【0614】** (2-異丙苯酚的分離)

繼而，使用第 5 圖的裝置。釋放塔 503 的塔底液係含有 2-異丙苯酚及水及少量的氨的混合物，將該混合物通過管路 56 供給至蒸餾塔 506，實施 2-異丙苯酚及水的蒸餾分離。由蒸餾塔 506 的塔頂將水(含有少量的氨)回收。該水係經由管路 57、54，中途，由管路 59 添加在氣液分離器 511 回收的氨水，實施氨濃度的調整後，循環於吸收塔 501。

**【0615】** [實施例 18]

(胺甲酸酯化製程)

尿素 2.1kg、使用對庚苯酚 45.0kg 代替 2-異丙苯酚，使用六亞甲基二胺 2.1kg 以外，係實施與實施例 8 同樣的

方法，將反應液回收於儲槽 907。相對於六亞甲基二胺，以約 60%的收率生成 N-取代胺甲酸酯。

**【0616】** (胺甲酸酯再生製程)

使用碳酸二丁 4.9kg 代替尿素以外，係實施與實施例 8 同樣的方法，將反應回收於液儲槽 1103。該反應液所含的 N-取代胺甲酸酯的收率係相對於六亞甲基二胺為約 90%。

**【0617】** (預備濃縮製程)

實施與實施例 8 同樣的方法。

**【0618】** (熱分解製程)

使用十五烷代替 NeoSK-OIL1300 以外，係實施與實施例 8 同樣的方法，由管路 C9 回收六亞甲基二異氰酸酯。

**【0619】** (氣相成分的回收)

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以對庚苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收對庚苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 15°C 的冷卻水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係對庚苯酚及尿素的混合物。

**【0620】** (吸收製程、對庚苯酚的分離製程、釋放製程)

使用第 10 圖所示的裝置，實施與實施例 7 同樣的方法。由管路 A4 回收由對庚苯酚所成的有機相，作為胺甲

酸酯化製程的原料而再利用。又，由管路 A7 回收氨。由釋放塔 1004 的底部回收的水係經由管路 A8、熱交換器 1008 等而由管路 A9 供給吸收塔 1001。一部分係由管路 A11 抽出同時將同量的水由管路 A10 供給，實施吸收液的排除。由管路 A11 回收的水係含有尿素。

**【0621】 [實施例 19]**

(胺甲酸酯化製程)

尿素 2.7kg、使用 2-萘酚 38.0kg 代替 2-異丙苯酚，使用六亞甲基二胺 1.6kg 以外，係實施與實施例 8 同樣的方法，將反應液回收於儲槽 907。相對於六亞甲基二胺，以約 66% 的收率生成 N-取代胺甲酸酯。

**【0622】 (胺甲酸酯再生製程)**

使用胺甲酸苯酯 6.2kg 代替尿素以外，係實施與實施例 8 同樣的方法，在儲槽 1103 回收反應液。該反應液所含的 N-取代胺甲酸酯的收率係相對於六亞甲基二胺為約 90%。

**【0623】 (預備濃縮製程)**

實施與實施例 8 同樣的方法。

**【0624】 (熱分解製程)**

使用十五烷代替 NeoSK-OIL1300 以外，係實施與實施例 8 同樣的方法，由管路 C9 回收六亞甲基二異氰酸酯。

**【0625】 (氣相成分的回收)**

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相

成分的結果，係以 2-萘酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收 2-萘酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 120°C 的蒸氣而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 2-萘酚及尿素的混合物。

【0626】 (吸收製程、釋放製程)

實施與實施例 2(吸收製程、釋放製程)同樣的方法，由管路 55 回收氨。

● 【0627】 (2-萘酚的分離)

繼而，使用第 5 圖的裝置。釋放塔 503 的塔底液係含有 2-萘酚及水及少量的氨的混合物，將該混合物通過管路 56 供給至蒸餾塔 506，實施 2-萘酚及水的蒸餾分離。由蒸餾塔 506 的塔頂將水(含有少量的氨)回收。該水係經由管路 57、54，中途，由管路 59 添加在氣液分離器 511 回收的氨水，實施氨濃度的調整後，循環於吸收塔 501。

● 【0628】 [實施例 20]

(胺甲酸酯化製程)

尿素 1.0kg、使用 2-苯基苯酚 32.0kg 代替 2-異丙苯酚，使用六亞甲基二胺 1.0kg 以外，係實施與實施例 8 同樣的方法，將反應液回收於儲槽 907。相對於六亞甲基二胺以約 68%的收率生成 N-取代胺甲酸酯。

【0629】 (胺甲酸酯再生製程)

使用尿素 0.5kg 以外係實施與實施例 8 同樣的方法，在儲槽 1103 回收反應液。該反應液所含的 N-取代胺甲酸

酯的收率係相對於六亞甲基二胺為約 90%。

**【0630】** (預備濃縮製程)

實施與實施例 8 同樣的方法。

**【0631】** (熱分解製程)

使用十五烷代替 NeoSK-OIL1300 以外，係實施與實施例 8 同樣的方法，由管路 C9 回收六亞甲基二異氰酸酯。

**【0632】** (氣相成分的回收)

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以 2-苯基苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收 2-苯基苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立分離型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 60°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 2-苯基苯酚及尿素的混合物。

**【0633】** (吸收製程、釋放製程)

實施與實施例 2 的(吸收製程、釋放製程)同樣的方法，將氨由管路 55 回收。

**【0634】** (2-苯基苯酚的分離)

繼而，使用第 5 圖的裝置。釋放塔 503 的塔底液係含有 2-苯基苯酚及水及少量的氨的混合物，將該混合物通過管路 56 供給至蒸餾塔 506，實施 2-苯基苯酚及水的蒸餾分離。由蒸餾塔 506 的塔頂將水(含有少量的氨)回收。該水係經由管路 57、54，中途，由管路 59 添加在氣液分離器

511 回收的氨水，實施氨濃度的調整後，循環於吸收塔 501。

【0635】 [實施例 21]

(胺甲酸酯化製程)

尿素 1.5kg、使用 4-乙氧苯酚 10.0kg 代替 2-異丙苯酚、使用六亞甲基二胺 1.0kg 以外，係實施與實施例 8 同樣的方法，將反應液回收於儲槽 907。相對於六亞甲基二胺以約 77% 的收率生成 N-取代胺甲酸酯。

【0636】 (胺甲酸酯再生製程)

使用碳酸二苯酯 2.9kg 代替尿素以外，係實施與實施例 8 同樣的方法，在儲槽 1103 回收反應液。該反應液所含的 N-取代胺甲酸酯的收率係相對於六亞甲基二胺為約 95%。

【0637】 (預備濃縮製程)

實施由實施例 8 同樣的方法。

【0638】 (熱分解製程)

使用在上述預備濃縮製程所得的反應液以外，係實施與實施例 2 同樣的方法，由管路 47 回收六亞甲基二異氰酸酯。

【0639】 (氣相成分的回收)

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以 4-乙氧苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收 4-乙氧苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係

直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 50°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 4-乙氧苯酚及尿素的混合物。

**【0640】** (吸收製程、4-乙氧苯酚的分離製程、釋放製程)

使用第 6 圖所示的裝置，由管路 64 供給的水設定為 10°C，使用二甲苯代替甲苯以外，係實施與實施例 3 同樣的方法。以 4-乙氧苯酚為主成分的有機相係由管路 67 回收，將二甲苯與 4-乙氧酚蒸餾分離後，分別再利用。由氣體吸收/液液分離裝置 601 的塔頂，將微量的氨(相對於在氣體吸收/液液分離裝置 601 底部所回收的氨為未達 0.5%)及水成為氣相成分而由管路 61 回收。將在釋放塔 603 產生的氨由管路 65 回收。由釋放塔 603 的底部回收的水係一部分由管路 68 抽出同時將同量的水由管路 69 供給，實施吸收液的排除後，經由管路 64 循環於氣體吸收/液液分離裝置 601。由管路 68 回收的水係含有尿素。

**【0641】** [實施例 22]

(胺甲酸酯化製程)

尿素 1.5kg、使用氫醌 11.0kg 代替 2-異丙苯酚、使用六亞甲基二胺 1.2kg 以外，係實施與實施例 8 同樣的方法，將反應液回收於儲槽 907。相對於六亞甲基二胺以約 58% 的收率生成 N-取代胺甲酸酯。

**【0642】** (胺甲酸酯再生製程)

使用碳酸二苯酯 1.9kg 代替尿素以外，係實施與實施

例 8 同樣的方法，在儲槽 1103 回收反應液。在該反應液所含的 N-取代胺甲酸酯的收率係相對於六亞甲基二胺為約 92%。

**【0643】** (預備濃縮製程)

實施與實施例 8 同樣的方法。

**【0644】** (熱分解製程)

使用十五烷代替 NeoSK-OIL1300 以外，係實施與實施例 8 同樣的方法，由管路 C9 回收六亞甲基二異氰酸酯。

**【0645】** (氣相成分的回收)

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以氫醃及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收氫醃、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 170°C 的蒸氣而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係氫醃及尿素的混合物。

**【0646】** (吸收製程、釋放製程)

實施與實施例 2(吸收製程、釋放製程)同樣的方法，將氨由管路 55 回收。

**【0647】** (氫醃的分離)

繼而，使用第 5 圖的裝置。在釋放塔 503 的塔底液係含有氫醃及水及少量的氨的混合物，將該混合物通過管路 56 供給蒸餾塔 506，實施氫醃與水的蒸餾分離。由蒸餾塔 506 的塔頂將水(含有少量的氨)回收。該水係經由管路 57、

54，中途，由管路 59 添加在氣液分離器 511 回收的氨水，實施氨濃度的調整後，循環於吸收塔 501。

【0648】 [實施例 23]

(胺甲酸酯化製程)

尿素 1.6kg、使用 2,4-二-三級-戊苯酚 55.0kg 代替 2-異丙苯酚，使用六亞甲基二胺 1.5kg 以外，係實施與實施例 7 同樣的方法，將反應液回收於儲槽 907。相對於六亞甲基二胺以 89%的收率生成 N-取代胺甲酸酯。

【0649】 (預備濃縮製程)

實施與實施例 8 同樣的方法。

【0650】 (熱分解製程)

使用十六烷代替 NeoSK-OIL1300 以外，係實施與實施例 8 同樣的方法，由管路 C9 回收六亞甲基二異氰酸酯。

【0651】 (氣相成分的回收)

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以 2,4-二-三級-戊苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用於實施回收 2,4-二-三級-戊苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 170℃ 的蒸氣而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 2,4-二-三級-戊苯酚及尿素的混合物。

【0652】 (吸收製程、2,4-二-三級-戊苯酚的分離製程、釋放製程)

使用第 10 圖所示的裝置，實施與實施例 7 同樣的方法。由管路 A4 回收由 2,4-二-三級-戊苯酚所成的有機相，作為胺甲酸酯化製程的原料而再利用。又，由管路 A7 回收氨。由釋放塔 1004 的底部回收的水係經由管路 A8、熱交換器 1008 等而由管路 A9 供給至吸收塔 1001。一部分係由管路 A11 抽出同時將同量的水由管路 A10 供給，實施吸收液的排除。由管路 A11 回收的水係含有尿素。

【0653】 [實施例 24]

(胺甲酸酯化製程)

尿素 2.2kg、使用 2,4-二-( $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基)苯酚 100kg 代替 2-異丙苯酚，使用六亞甲基二胺 1.8kg 以外，係實施與實施例 7 同樣的方法，將反應液回收於儲槽 907。相對於六亞甲基二胺，以約 91% 的收率生成 N-取代胺甲酸酯。

【0654】 (預備濃縮製程)

實施與實施例 8 同樣的方法。

【0655】 (熱分解製程)

使用十七烷代替 NeoSK-OIL1300 以外，係實施與實施例 8 同樣的方法，由管路 C9 回收六亞甲基二異氰酸酯。

【0656】 (氣相成分的回收)

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以 2,4-二-( $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基)苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收 2,4-二-( $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基)苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨

爲主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 70°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 2,4-二-( $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基)苯酚及尿素的混合物。

【0657】 (吸收製程、2,4-二-( $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基)苯酚的分離製程、釋放製程)

使用第 17 圖所示的裝置以外，係實施與實施例 10 同樣的方法，將生成的氨由管路 G7 抽出回收。

【0658】 在釋放塔 1706 的底部回收的水係經由管路 G8，供給至液液分離器 1709。以液液分離器 1709 分離含有 2,4-( $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基)苯酚的有機相及水相，將水相由管路 G5 抽出。有機相係由管路 G12 抽出，將回收的 2,4-( $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基)苯酚再循環於胺甲酸酯化製程。由管路 G5 的中途具備的管路 G12 將吸收液的一部分抽出同時將同量的 1wt% 氨水由 G11 供給，實施吸收液的排除。由管路 G12 回收的水係含有尿素。管路 G5 的吸收液係經由熱交換器 1704、1703 供給吸收塔 1701。

【0659】 [實施例 25]  
(胺甲酸酯化製程)

尿素 1.5kg、使用 2-苯基苯酚 320kg 代替 2-異丙苯酚，使用六亞甲基二胺 1.0kg 以外，係實施與實施例 7 同樣的方法，將反應液回收於儲槽 907。相對於六亞甲基二胺以約 84% 的收率生成 N-取代胺甲酸酯。

【0660】 (預備濃縮製程)

實施與實施例 8 同樣的方法。

【0661】 (熱分解製程)

使用十七烷代替 NeoSK-OIL1300 以外，係實施與實施例 8 同樣的方法，由管路 C9 回收六亞甲基二異氰酸酯。

【0662】 (氣相成分的回收)

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以 2-苯基苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用於實施回收 2-苯基苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 70°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 2-苯基苯酚及尿素的混合物。

【0663】 (吸收製程、2-苯基苯酚的分離製程、釋放製程)

使用第 17 圖所示的裝置以外，係實施與實施例 10 同樣的方法，將生成的氨由管路 G7 抽出回收。由釋放塔 1706 的底部回收的水係經由管路 G8，供給至液液分離器 1709。以液液分離器 1709 分離含有 2-苯基苯酚的有機相及水相，將水相由管路 G5 抽出。有機相係由管路 G12 抽出，將回收的 2-苯基苯酚再循環於胺甲酸酯化製程。由在管路 G5 的中途具備的管路 G12 將吸收液的一部分抽出同時將同量的 1wt% 氨水由 G11 供給，實施吸收液的排除。由管路 G12 回收的水係含有尿素。由管路 G5 的吸收液係經由熱交

換器 1704、1703 供給至吸收塔 1701。

**【0664】 [實施例 26]**

(胺甲酸酯化製程)

使用第 9 圖所示的裝置，尿素 4.1kg、使用 2-苯乙醇 33.0kg 代替 2-異丙苯酚，使用六亞甲基二胺 2.1kg 以外，係實施與實施例 7 的胺甲酸酯化製程同樣的方法，相對於六亞甲基二胺，以收率約 90% 得到 1,6-六亞甲基二脲。

**【0665】** 其次，使用 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚代替 4-苯基苯酚，在儲槽 905 裝填尿素及 2-苯乙醇的混合液(尿素濃度：約 5.8 重量%)，由塔底部的管路 96 使用 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚代替 4-苯基苯酚以約 2.9kg/Hr 供給以外，係實施與實施例 7 同樣的方法。由多板蒸餾塔 903 的底部將反應液抽出，經由管路 99 回收於儲槽 907。

**【0666】 (預備濃縮製程)**

實施與實施例 7 同樣的方法預備濃縮製程。

**【0667】 (熱分解製程)**

使用十五烷代替十二烷以外，係實施與實施例 7 的熱分解製程同樣的方法，由管路 79 回收六亞甲基二異氰酸酯。

**【0668】 (氣相成分的回收)**

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以 2-苯乙醇及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收 2-苯乙醇、尿素及/或異氰

酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 15°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 2-苯乙醇及尿素的混合物、該混合物係如上所述，經由管路 98 再度供給至多板蒸餾塔 903。

【0669】 (吸收製程、釋放製程)

實施與實施例 6 同樣的方法，將氨由管路 85 回收。

【0670】 由釋放塔 803 的底部所回收的水係含有 2-苯乙醇及尿素，將該水的一部分由管路 87 抽出同時將同量的水由管路 88 供給，實施吸收液的排除後，經由管路 84 而循環於吸收塔 801。由管路 87 回收的含有 2-苯乙醇及尿素的水，係以蒸餾分離而分離成含有尿素的 2-苯乙醇及水，分別作為胺甲酸酯化的原料、吸收水而再利用。

【0671】 [實施例 27]

(胺甲酸酯化製程)

使用第 9 圖所示的裝置，尿素 2.4kg、使用異癸醇 19.0kg 代替 2-異丙苯酚、六亞甲基二胺 1.3kg 以外，係實施與實施例 7 的胺甲酸酯化製程同樣的方法，相對於六亞甲基二胺，以收率約 88% 得到 1,6-六亞甲基二脲。

【0672】 其次，使用 2-萘酚代替 4-苯基苯酚，在儲槽 905 裝填尿素及異癸醇的混合液(尿素濃度：約 5.6 重量%)，由塔底部的管路 96 使用 2-萘酚代替 4-苯基苯酚以約 2.1kg/Hr 供給以外，係實施與實施例 7 同樣的方法。由多板蒸餾塔 903 的底部將反應液抽出，經由管路 99 而回收於

儲槽 907。

**【0673】** (預備濃縮製程)

與實施例 7 同樣的方法實施預備濃縮製程。

**【0674】** (熱分解製程)

使用十五烷代替十二烷以外，係實施與實施例 7 的熱分解製程同樣的方法，由管路 79 回收六亞甲基二異氰酸酯。

**【0675】** (氣相成分的回收)

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以異癸醇及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收異癸醇、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 15°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係異癸醇及尿素的混合物，該混合物係如上所述，經由管路 98 而再度供給至多板蒸餾塔 903。

**【0676】** (吸收製程、釋放製程)

實施與實施例 6 同樣的方法，將氨由管路 85 回收。

**【0677】** 由釋放塔 803 的底部回收的水係含有異癸醇及尿素，將該水的一部分由管路 87 抽出同時將同量的水由管路 88 供給，實施吸收液的排除後，經由管路 84 循環於吸收塔 801。由管路 87 回收的、含有異癸醇及尿素的水係以蒸餾分離，分離成含有尿素的異癸醇及水，分別作為

胺甲酸酯化的原料、吸收水而再利用。

**【0678】 [實施例 28]**

(胺甲酸酯化製程)

使用第 9 圖所示的裝置，尿素 2.4kg、使用異癸醇 19.0kg 代替 2-異丙苯酚、六亞甲基二胺 1.3kg 以外係實施與實施例 7 的胺甲酸酯化製程同樣的方法，相對於六亞甲基二胺，以收率約 88% 得到 1,6-六亞甲基二脲。

**【0679】** 其次，使用 2-萘酚代替 4-苯基苯酚，在儲槽 905 裝填尿素及異癸醇的混合液(尿素濃度：約 5.6 重量%)，由塔底部的管路 96 使用 2-萘酚代替 4-苯基苯酚以約 2.1kg/Hr 供給以外，係，實施與實施例 7 同樣的方法。由多板蒸餾塔 903 的底部將反應液抽出，經由管路 99 回收於儲槽 907。

**【0680】 (預備濃縮製程)**

與實施例 7 同樣的方法實施預備濃縮製程。

**【0681】 (熱分解製程)**

使用十五烷代替十二烷以外，係實施與實施例 7 的熱分解製程同樣的方法，由管路 79 回收六亞甲基二異氰酸酯。

**【0682】 (氣相成分的回收)**

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以異癸醇及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收異癸醇、尿素及/或異氰酸，分

離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 15°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係異癸醇及尿素的混合物，該混合物係如上所述，經由管路 98 而再度供給至多板蒸餾塔 903。

【0683】 (吸收製程、釋放製程)

實施與實施例 6 同樣的方法，將氨由管路 85 回收。

【0684】 由釋放塔 803 的底部回收的水係含有異癸醇及尿素，將該水的一部分由管路 87 抽出同時將同量的水由管路 88 供給，實施吸收液的排除後，經由管路 84 循環於吸收塔 801。由管路 87 回收的含有異癸醇及尿素的水係以蒸餾分離而分離成含有尿素的異癸醇及水，分別作為胺甲酸酯化的原料、吸收水而再利用。

【0685】 [實施例 29]

(胺甲酸酯化製程)

使用第 9 圖所示的裝置，實施胺甲酸酯化製程。將尿素 3.9kg 供給至攪拌槽 901，將該攪拌槽 901 加熱到 150°C 而將尿素融化。將六亞甲基二胺 1.0kg 由管路 92 以約 0.1kg/Hr 供給至攪拌槽 901。將六亞甲基二胺全量供給後攪拌 2 小時後，將反應液分析的結果，相對於六亞甲基二胺以收率約 85% 生成 1,6-六亞甲基二脲。將該反應液經由管路 93 及管路 95 供給至多板蒸餾塔 903。中途，以氣液分離器 902 將氨分離而由管路 94 抽出。

【0686】 多板蒸餾塔 903 係將階梯環(登錄商標)作為

填充材的蒸餾塔，預先，在塔底裝填 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚，將塔底溫度設定為 250°C 而將塔內成爲全回流狀態。在這裏，由管路 95 將氣液分離後的反應液以約 0.5kg/Hr 投入，由塔底部的管路 96 將 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚以約 3.2kg/Hr 供給。由管路 98 供給在冷凝器 904 所得的 2-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚及尿素的混合液。由多板蒸餾塔 903 的底部將反應液抽出，經由管路 99 回收於儲槽 907。

【0687】 (預備濃縮製程)

與實施例 7 同樣的方法實施預備濃縮製程。

【0688】 (熱分解製程)

使用十五烷代替十二烷以外，係實施與實施例 7 的熱分解製程同樣的方法，由管路 79 回收六亞甲基二異氰酸酯。

【0689】 (氣相成分的回收)

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚及氨及尿素爲主成分的混合物。冷凝器 90 係用以實施回收 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨爲主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 15°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚及尿素的混合物，該混合物係如上所述，經由管路 98 再度供給至多板蒸餾塔 903。

**【0690】** (吸收製程、釋放製程)

實施與實施例 2(吸收製程、釋放製程)同樣的方法，將氨由管路 55 回收。

**【0691】** (4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚的分離)

繼而，使用第 5 圖的裝置。在釋放塔 503 的塔底液係含有 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚及水及少量的氨的混合物，將該混合物通過管路 56 供給至蒸餾塔 506，實施 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚及水的蒸餾分離。由蒸餾塔 506 的塔頂將水(含有少量的氨)回收。該水係經由管路 57、54，中途，添加由管路 59 在氣液分離器 511 回收的氨水，實施氨濃度的調整後、循環於吸收塔 501。

**【0692】** [實施例 30]

(胺甲酸酯化製程)

使用六亞甲基二胺 1.1kg、尿素 11kg 以外，係實施與實施例 29 的胺甲酸酯化製程同樣的方法，相對於六亞甲基二胺，以收率約 88% 得到 1,6-六亞甲基二脲。

**【0693】** 繼而，使用 4-乙氧苯酚代替 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚，由管路 951，將含有 6-六亞甲基二脲的反應液以約 0.3kg/Hr 投入，由塔底部的管路 96 將 4-乙氧苯酚以約 2.5kg/Hr 供給以外，係實施與實施例 29 的胺甲酸酯化製程同樣的方法，將反應液回收於儲槽 907。

**【0694】** (預備濃縮製程)

與實施例 7 同樣的方法實施預備濃縮製程。

**【0695】** (熱分解製程)

使用在上述預備濃縮製程所得的反應液以外，係實施與實施例 2 同樣的方法，由管路 47 回收六亞甲基二異氰酸酯。

**【0696】** (氣相成分的回收)

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以 4-乙氧苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收 4-乙氧苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 50℃ 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 4-乙氧苯酚及尿素的混合物。

**【0697】** (吸收製程、4-乙氧酚的分離製程、釋放製程)

使用第 6 圖所示的裝置，由管路 64 供給的水設定為 10℃，使用二甲苯代替甲苯以外，係實施與實施例 3 同樣的方法。

**【0698】** 以 4-乙氧苯酚為主成分的有機相係由管路 67 回收，蒸餾分離二甲苯及 4-乙氧苯酚後，分別再利用。由氣體吸收/液液分離裝置 601 的塔頂，將微量的氨(相對於由氣體吸收/液液分離裝置 601 底部回收的氨為未達 0.5%)及水成爲氣相成分而由管路 61 回收。

**【0699】** 在釋放塔 603 產生的氨由管路 65 回收。由釋放塔 603 的底部回收的水係一部分由管路 68 抽出同時將

同量的水由管路 69 供給，實施吸收液的排除後，經由管路 64 循環於氣體吸收/液液分離裝置 601。由管路 68 回收的水係含有尿素。

**【0700】 [實施例 31]**

(胺甲酸酯化製程)

使用六亞甲基二胺 1.1kg、尿素 9.2kg 以外，係實施與實施例 29 的胺甲酸酯化製程同樣的方法，相對於六亞甲基二胺，以約 80% 的收率得 1,6-六亞甲基二脲。

**【0701】** 繼而，使用 4-( $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基)苯酚代替 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚，由管路 95 將含有 1,6-六亞甲基二脲的反應液以約 0.3kg/Hr 投入，由塔底部的管路 96 將 4-( $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基)苯酚以約 4.2kg/Hr 供給以外，係實施與實施例 29 的胺甲酸酯化製程同樣的方法，將反應液回收於儲槽 907。

**【0702】 (預備濃縮製程)**

與實施例 7 同樣的方法實施預備濃縮製程。

**【0703】 (熱分解製程)**

使用十五烷代替十二烷以外，係實施與實施例 7 的熱分解製程同樣的方法，由管路 79 將六亞甲基二異氰酸酯回收。

**【0704】 (氣相成分的回收)**

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以 4-( $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基)苯酚及氨及尿素為

主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收 4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 15°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯酚及尿素的混合物，該混合物係如上所述，經由管路 98 再度供給至多板蒸餾塔 903。

【0705】 (吸收製程、4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯酚的分離製程、釋放製程)

使用第 17 圖所示的裝置以外，係實施與實施例 10 同樣的方法，將生成的氨由管路 G7 抽出回收。

【0706】 由釋放塔 1706 的底部回收的水係經由管路 G8，供給至液液分離器 1709，以液液分離器 1709 將含有 4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯酚的有機相及水相分離，將水相由管路 G5 抽出。有機相係由管路 G12 抽出，將回收的 4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄基)苯酚再循環於胺甲酸酯化製程。由在管路 G5 的中途具備的管路 G12 將吸收液的一部分抽出同時將同量的 1wt% 氨水由 G11 供給，實施吸收液的排除。由管路 G12 回收的水係含有尿素。管路 G5 的吸收液係經由熱交換器 1704、1703 而供給至吸收塔 1701。

【0707】 [實施例 32]  
(N-無取代胺甲酸酯的製造)

使用尿素 3.1kg，使用 4-苯基苯酚 35.0kg 代替苯酚以外，係實施與實施例 9 的 N-無取代胺甲酸酯的製造同樣的方法。在儲槽 1304 回收的反應液係含有胺甲酸(4-苯基苯

酯)。相對於尿素的收率係約 68%。

**【0708】** (胺甲酸酯化製程)

代替尿素及 2-異丙苯酚而使用上述製程在儲槽 1304 回收的反應液，使用六亞甲基二胺 1.8kg 以外，係實施與實施例 7 同樣的方法，得到含有 1,6-六亞甲基二脲的反應液。

**【0709】** 由管路 95 將氣液分離後的反應液以約 1.8kg/Hr 投入，使用 4-苯基苯酚代替 4-十二基苯酚以外，係實施與實施例 7 同樣的方法，經由管路 99 回收於儲槽 907。該反應液中，該製程的目的化合物的 N-取代胺甲酸酯之外，含有具有尿素鍵結的多聚物，N-取代胺甲酸酯的收率係相對於六亞甲基二胺為約 70%。

**【0710】** (胺甲酸酯再生製程)

使用第 11 圖所示的裝置，投入碳酸二苯酯 6.4kg 代替尿素，將攪拌槽 1101 加熱到 220°C，內部設定為 0.2MPa 以外，係實施與實施例 8 的胺甲酸酯再生製程同樣的方法。實施反應 3 小時後，由管路 B3 在儲槽 1103 回收反應液。該反應液所含的 N-取代胺甲酸酯的收率係相對於六亞甲基二胺為約 97%。

**【0711】** (預備濃縮製程)

使用第 3 圖所示的裝置，實施與實施例 8 的預備濃縮製程同樣的方法。

**【0712】** (熱分解製程)

使用第 4 圖所示的裝置，實施與實施例 6 同樣的方法，

由管路 47 回收六亞甲基二異氰酸酯。

**【0713】** (氣相成分的回收)

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以 4-苯基苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收 4-苯基苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 40°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 4-苯基苯酚及尿素的混合物。

**【0714】** (吸收製程、4-苯基苯酚的分離製程、釋放製程)

使用第 17 圖所示的裝置以外，係實施與實施例 10 同樣的方法，將生成的氨由管路 G7 抽出回收。

**【0715】** 由釋放塔 1706 的底部回收的水係經由管路 G8，供給至液液分離器 1709。以液液分離器 1709 將含有 4-苯基苯酚的有機相及水相分離，將水相由管路 G5 抽出。有機相係由管路 G12 抽出，將回收的 2-苯基苯酚再循環於胺甲酸酯化製程。

**【0716】** 由在管路 G5 的中途具備的管路 G12 將吸收液的一部分抽出同時將同量的 1wt% 氨水由 G11 供給，實施吸收液的排除。由管路 G12 回收的水係含有尿素。

**【0717】** 由管路 G5 的吸收液係經由熱交換器 1704、1703 供給吸收塔 1701。

**【0718】 [實施例 33]**

(N-無取代胺甲酸酯的製造)

使用尿素 2.4kg，使用 4-庚苯酚 39.0kg 代替苯酚以外，係實施與實施例 9 的 N-無取代胺甲酸酯的製造同樣的方法。在儲槽 1304 回收的反應液係含有胺甲酸(4-庚苯酯)。相對於尿素的收率係約 71%。

**【0719】 (胺甲酸酯化製程)**

使用上述製程中在儲槽 1304 回收的反應液代替尿素及 2-異丙苯酚，並使用六亞甲基二胺 1.2kg 以外，係實施與實施例 7 同樣的方法，而得含有 1,6-六亞甲基二脲的反應液。

**【0720】** 由管路 95 將氣液分離後的反應液以約 1.0kg/Hr 投入，使用 4-庚苯酚代替 4-苯基苯酚以外，係實施與實施例 7 同樣的方法，經由管路 99 回收於儲槽 907。該反應液中，該製程的目的化合物的 N-取代胺甲酸酯之外，含有具有尿素鍵結的多聚物，N-取代胺甲酸酯的收率係相對於六亞甲基二胺為約 78%。

**【0721】 (預備濃縮製程)**

使用第 3 圖所示的裝置，實施與實施例 8 的預備濃縮製程同樣的方法。

**【0722】 (熱分解製程)**

使用第 4 圖所示的裝置，實施與實施例 6 同樣的方法，由管路 47 將六亞甲基二異氰酸酯回收。該六亞甲基二異氰酸酯係相對於六亞甲基二胺為收率 71%。

**【0723】** (氣相成分的回收)

另一方面，由第 9 圖的多板蒸餾塔 903 的塔頂所回收的氣相成分係經由管路 97 供給至冷凝器 904。分析該氣相成分的結果，係以 4-庚苯酚及氨及尿素為主成分的混合物。冷凝器 904 係用以實施回收 4-庚苯酚、尿素及/或異氰酸，分離以氨為主成分的氣相成分的製程的裝置，且係直立型的殼管式冷凝器，對殼體側供給約 40°C 的溫水而實施氣相成分的冷凝。被冷凝的成分係 4-庚苯酚及尿素的混合物。

**【0724】** (吸收製程、4-庚苯酚的分離製程、釋放製程)

使用第 17 圖所示的裝置以外，係實施與實施例 10 同樣的方法，將生成的氨由管路 G7 抽出回收。

**【0725】** 由釋放塔 1706 的底部所回收的水係經由管路 G8，供給至液液分離器 1709。在液液分離器 1709 將含有 4-庚苯酚的有機相及水相分離，將水相由管路 G5 抽出。有機相係由管路 G12 抽出，將回收的 2-庚苯酚再循環於胺甲酸酯化製程。

**【0726】** 由在管路 G5 的中途具備的管路 G12 將吸收液的一部分抽出同時將同量的 1wt% 氨水由 G11 供給，實施吸收液的排除。由管路 G12 回收的水係含有尿素。

**【0727】** 管路 G5 的吸收液係經由熱交換器 1704、1703 供給至吸收塔 1701。

**【0728】** [實施例 34]

## (硫酸銨的製造)

使用第 19 圖所示的裝置。在塞流型(plug flow type)反應器 1901 由管路 J3 將水以約 7.5kg/Hr 供給，由管路 J1，供給從實施例 2 的管路 55 所回收的氨，生成氨水。繼而，將該氨水以管路 J2 供給至塞流型反應器 1902，由管路 J4 供給約 70%濃硫酸而實施反應，由管路 J5 將反應液回收於儲槽 1903。該回收液係含有硫酸銨。

【0729】 [實施例 35]

## (硫酸銨的製造)

使用第 20 圖所示的裝置。將冷卻塔 2001 以約 0°C 的冷媒冷卻。在這裏，將在實施例 13 由冷凝器 904 回收的氣相成分由管路 K0 供給。在冷卻塔 2001 的內部附著已凝固的苯酚，以管路 K1 抽出的氣相成分所含的苯酚係在檢測下限(1ppm)。適宜停止運轉，以水清洗在冷卻塔 2001 內部附著的苯酚，將清洗液由管路 K2 回收。

【0730】 藉由管路 K1 將被抽出的氣相成分供給至塞流型反應器 2002，由管路 K3 供給 30%硫酸而實施反應，由管路 K4 將反應液回收於儲槽 2003。該回收液係含有硫酸銨。

【0731】 [參考例 1]

## (液體氨的製造)

使用第 21 圖所示的裝置。由管路 L0，供給在實施例 3 由管路 65 回收的氨，以冷卻器 2101 冷卻到約 5°C。將該氨所含的水冷凝，經由管路 L3 回收於儲槽 2102。由冷卻

器 2101 以管路 L1 將被抽出的氨供給至壓縮器 2103，昇壓到約 0.6MPa，繼而，經由管路 L2 以冷卻器 2104 冷卻到約 10°C，將氨冷凝。生成的液體氨係經由管路 L4 回收於儲槽 2105。

**【0732】 [實施例 36]**

(以氨的燃燒進行熱回收)

使用第 22 圖所示的裝置。將在實施例 8，由管路 A7 回收的氨藉由管路 M0 供給至燃燒鍋爐 2201，實施氨的燃燒。藉燃燒所產生的熱量使熱媒管路 M4 的熱媒加熱，使該熱媒循環於熱交換器 2203。將該熱交換器 2203 連接於第 9 圖的再沸器 908，作為胺甲酸酯化製程的熱源而使用。又，同樣地，也作為第 12 圖的薄膜蒸發器 1201 的熱源而使用。燃燒鍋爐 2201 的廢氣係經由管路 M1 供給至脫硝設備 2202。在脫硝設備 2202 藉由管路 M3 供給氨而減低廢氣中的氮氧化物濃度後，由管路 M2 排氣。

**【0733】 [實施例 37]**

(以氨的燃燒進行熱回收)

將在實施例 8 由管路 A7 回收的氨，藉由管路 M0 供給至燃燒鍋爐 2201，實施氨的燃燒。以燃燒所產生的熱量將熱媒管路 M4 的熱媒加熱，將該熱媒循環於熱交換器 2203。將該熱交換器 2203 連接於在第 12 圖的薄膜蒸發器 1201 之夾套流通的熱媒，作為熱分解製程的熱源而使用。

**【0734】 [實施例 38]**

(有機羥化合物回收製程、不能再生的高沸點成分的排除製

程)

將實施例 7 中由管路 73 回收的液相成分，供給至押出機，該押出機係在從該押出機的吐出口至螺桿的長度方向的 1/3 之位置具備排氣口，L/D = 45、螺桿徑：20mm 之具備脫氣功能的押出機。該押出機的加熱器溫度設定為 280 °C，以 0.2kPa 實施減壓的結果，由該排氣口得到氣相成分。將該氣相成分冷凝並分析的結果，為 4-苯基苯酚。該 4-苯基苯酚係作為胺甲酸酯化製程的原料而再利用。由該押出機的吐出口所得的成分係進行廢棄。

**【0735】 [實施例 39]**

(有機羥化合物回收製程、不能再生的高沸點成分的排除製程)

在實施例 10 中由管路 F5 回收的液相成分中以約 0.20kg/Hr 添加 4-壬苯酚，供給至直立型離心薄膜蒸發器。該直立型離心薄膜蒸發器係具有將濃縮脫氣的液體以押出作用排出的機制，以熱媒夾套加熱到 290°C，內部係被減壓成 0.2kPa。由該直立型離心薄膜蒸發器的氣相回收口得到氣相成分，將該氣相成分冷凝並分析的結果，係以約 0.23kg/Hr 回收 4-壬苯酚。該 4-壬苯酚係作為酯交換製程的原料而再利用。由該直立型離心薄膜蒸發器的吐出口所得的成分係進行廢棄。

**【0736】 [實施例 40]**

(再生製程)

在從實施例 33 的管路 41 回收的液相成分約 3.0kg 中

添加尿素約 0.6kg、4-庚苯酚約 15kg，在約 80°C 下加熱攪拌而成爲均勻的溶液。實施該溶液的分析的結果，N-取代胺甲酸酯的濃度係 0.52wt%。將該溶液由第 9 圖的管路 95 供給至連續多板蒸餾塔 903，實施與實施例 33 的胺甲酸酯化製程同樣的方法，將反應液回收至儲槽 907。該反應液係含有 N-取代胺甲酸酯 8wt%。

【0737】（預備濃縮製程）

使用在上述再生製程得到的反應液，實施與實施例 33 的預備濃縮製程同樣的方法。

【0738】（分離製程）

使用在上述預備濃縮製程得到的反應液，實施與實施例 11 的熱分解製程同樣的方法，由管路 H10 回收六亞甲基二異氰酸酯。該六亞甲基二異氰酸酯係相對於實施例 33 的裝填所使用的六亞甲基二胺，爲收率 18%。

【0739】（有機羥化合物回收製程、不能再生的高沸點成分的排除製程）

將在上述分離製程中由管路 H5 回收的液相成分，供給至押出機，該押出機係在從該押出機的吐出口至螺桿的長度方向的 1/3 之位置具備排氣口，L/D = 45、螺桿徑：20mm 的具備脫氣功能的押出機。該押出機的加熱器溫度設定爲 280°C，以 0.2kPa 實施減壓的結果，由該排氣口得到氣相成分。將該氣相成分冷凝並分析的結果，爲 4-庚苯酚。該 4-庚苯酚係作爲胺甲酸酯化製程的原料而再利用，由該押出機的吐出口所得的成分係進行廢棄。

[產業上的利用可能性]

【0740】 依本發明，當製造異氰酸酯時，不需要將氨作為排出氣體而進行處理。因此，本發明係在產業上非常有用且商業價值高。

【符號說明】

【0741】

1、2、3、4、5	管路
6、7、8、9、10	管路
11、12、13、14	管路
15、17、18、19	管路
20、21、22、23	管路
24、25、31、32	管路
40、41、42、43	管路
44、45、46、47	管路
48、49、50、51	管路
52、53、54、55	管路
56、57、58、59	管路
60、61、62、63	管路
64、65、66、67	管路
68、69、71、72	管路
73、74、75、76	管路
77、78、79、80	管路
81、82、83A、83B	管路
84、85、86、87	管路

88、90、91、92	管路
93、94、95、96	管路
97、98、99	管路
101	連續多板蒸餾塔
102	熱分解裝置
103	冷凝器
104	氣體吸收塔
105	釋放塔
106	真空裝置
107	尿素製造設備
109	分離塔
110	精製塔
111、112、113、116	再沸器
114、115、117	冷凝器
201	連續多板蒸餾塔
203	冷凝器
204、205	儲槽
301	薄膜蒸發器
302	冷凝器
303、304	儲槽
401	熱分解裝置
404、407	分離塔
402、405、408	冷凝器
403、406、409	再沸器

501	氣體吸收塔
502	幫浦
503	釋放塔
504、507	冷凝器
505、508	再沸器
506	蒸餾塔
509	冷卻器
510	預熱器
● 601	氣體吸收/液液分離裝置
602	幫浦
603	釋放塔
604	冷凝器
605	再沸器
606	冷卻器
607	預熱器
● 701	熱分解裝置
702、705	冷凝器
703、706	分離塔
704、707	再沸器
801	氣體吸收塔
802	幫浦
803	釋放塔
804	冷凝器
805	再沸器

806	熱交換器
807	冷卻器
808	預熱器
901	攪拌槽
902	氣液分離器
903	多板蒸餾塔
904	冷凝器
905、906、907	儲槽
1001	氣體吸收塔
1002	液液分離器
1003	幫浦
1004	釋放塔
1005	冷凝器
1006	再沸器
1007	預熱器
1008	熱交換器
1009	冷卻器
1101	攪拌槽
1102	冷凝器
1103	儲槽；
1201	薄膜蒸發器
1202、1205	冷凝器
1203、1206	分離塔
1204、1207	再沸器

1208	儲槽
1301	攪拌槽
1302	冷凝器
1303	氣液分離器
1304	儲槽
1401	預備濃縮器
1402、1404	儲槽
1403	冷凝器
1501	連續多板蒸餾塔
1502	再沸器
1503	冷凝器
1504、1505	儲槽
1601、1602	熱分解反應器
1603、1607	分離塔
1604、1606	冷凝器
1605、1608	再沸器
1609	儲槽
1701	氣體吸收塔
1702	幫浦
1703、1704	熱交換器
1705	冷凝器
1706	釋放塔
1707	加熱器
1708	再沸器

1709	液液分離器
1710	氣液分離器
1801、1802	熱分解反應器
1803、1807	分離塔
1804、1806	冷凝器
1805、1808	再沸器
1901、1902	塞流型反應器
1903	儲槽
2001	冷卻塔
2002	塞流型反應器
2003	儲槽
2101、2104	冷卻器
2103	壓縮器
2102、2105	儲槽
2201	燃燒鍋爐
2202	脫硝設備
2203	熱交換器
A0、A1、A2、A3	管路
A4、A5、A6、A7	管路
A8、A9、A10	管路
A11、A12	管路
B0、B1、B2、B3	管路
C1、C2、C3、C4	管路
C5、C6、C7、C8、C9	管路

D0、D1、D2、D3、D4	管路
D11、D12、D13	管路
E1、E2、E3、E4、E5	管路
F0、F1、F2、F3、F4	管路
F5、F6、F7、F8、F9	管路
F10、F11	管路
G0、G1、G2、G3	管路
G4、G5、G6、G7	管路
G8、G11、G12	管路
G13、G14	管路
H0、H2、H3、H4	管路
H5、H6、H7、H8	管路
H9、H10、H11	管路
J1、J2、J3、J4、J5	管路
K0、K1、K2、K3、K4	管路
L0、L1、L2、L3、L4	管路
M0、M1、M2、M3	管路
M4	熱媒管路

## 申請專利範圍

1. 一種異氰酸酯的製造方法，係以有機第 1 胺、尿素、及有機羥化合物作為原料，並具備下列製程：

胺甲酸酯化製程：係由前述有機第 1 胺、前述尿素、及前述有機羥化合物藉胺甲酸酯化反應生成 N-取代胺甲酸酯，而回收含有前述尿素及/或具有源自前述尿素之羰基的化合物、前述有機羥化合物、及氨的第 1 氣相成分；

冷凝製程：係將前述第 1 氣相成分以冷凝器冷凝；

異氰酸酯製造製程：係將前述 N-取代胺甲酸酯熱分解而製造異氰酸酯；

氨吸收製程：係使從前述冷凝器回收做為氣相成分之以氨為主成分的第 2 氣相成分被吸收水吸收而生成氣體吸收水；及

氨釋放製程：將前述氣體吸收水加熱而由前述氣體吸收水分離前述氨，其中

在前述氨釋放製程中分離前述氨後所得的液相成分係含有氨、尿素及/或異氰酸、有機羥化合物及水，且被使用作為前述氨吸收製程中的前述吸收水。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的異氰酸酯的製造方法，其中，前述第 2 氣相成分係含有尿素及/或異氰酸、及有機羥化合物，

前述氣體吸收水係含有氨、尿素及/或異氰酸、及有機羥化合物。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述的異氰酸酯的製造方法，其中，在前述氨釋放製程分離前述氨後所得的液相成分係含有有機羥化合物及水相，並且前述有機羥化合物及前述水相係相分離。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述的異氰酸酯的製造方法，其係進一步含有有機羥化合物分離製程，該有機羥化合物分離製程係分離在前述氨釋放製程分離前述氨後所得的液相成分中所含有的有機羥化合物及水相。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述的異氰酸酯的製造方法，其係進一步含有液相排除(blow down)製程，該液相排除製程係將在前述有機羥化合物分離製程所得的水溶液之一部分以水取代。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的異氰酸酯的製造方法，其中，進一步使前述氨釋放製程所得的氨燃燒而回收熱，利用該回收熱作為前述胺甲酸酯化製程及/或前述異氰酸酯製造製程的熱源。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的異氰酸酯的製造方法，其中，進一步使在前述氨釋放製程所得的氨成為液體氨而予以回收。
8. 一種異氰酸酯的製造方法，係以有機第 1 胺、尿素、及有機羥化合物作為原料，並具備下列製程：

胺甲酸酯化製程：係由前述有機第 1 胺、前述尿素、及前述有機羥化合物藉胺甲酸酯化反應生成 N-取代胺甲酸酯，而回收含有前述尿素及/或具有源自前述

尿素之羰基的化合物、前述有機羥化合物、及氨的第 1 氣相成分；

冷凝製程：係將前述第 1 氣相成分以冷凝器冷凝；

異氰酸酯製造製程：係將前述 N-取代胺甲酸酯熱分解而製造異氰酸酯；

再生製程：係使前述異氰酸酯製造製程所得的分離含有異氰酸酯及有機羥化合物的低沸點成分後之第 1 殘留液的一部分或全部、與尿素及有機羥化合物反應；

分離製程：係將前述再生製程中的反應液賦予熱分解反應，將生成的異氰酸酯、及含有不能再生的副產物的第 2 殘留液予以分離；及

排除製程：係加熱第 1 殘留液及/或第 2 殘留液而回收含有有機羥化合物的低沸點成分，將前述低沸點成分再循環於前述胺甲酸酯化製程、前述異氰酸酯製造製程、及前述再生製程中的至少 1 個製程，將含有不能再生的副產物之高沸點成分向系統外除去。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述的異氰酸酯的製造方法，其中，使用由：

(a) 具備強制性搬運裝置的槳葉式乾燥機，

(b) 具備脫氣體功能的押出機，及

(c) 具備強制性搬運裝置的垂直薄膜蒸發器

所成的群中選出的至少一種裝置而實施前述排除製程中的第 1 殘留液及/或第 2 殘留液的加熱。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述的異氰酸酯的製造方法，  
其中，使用：

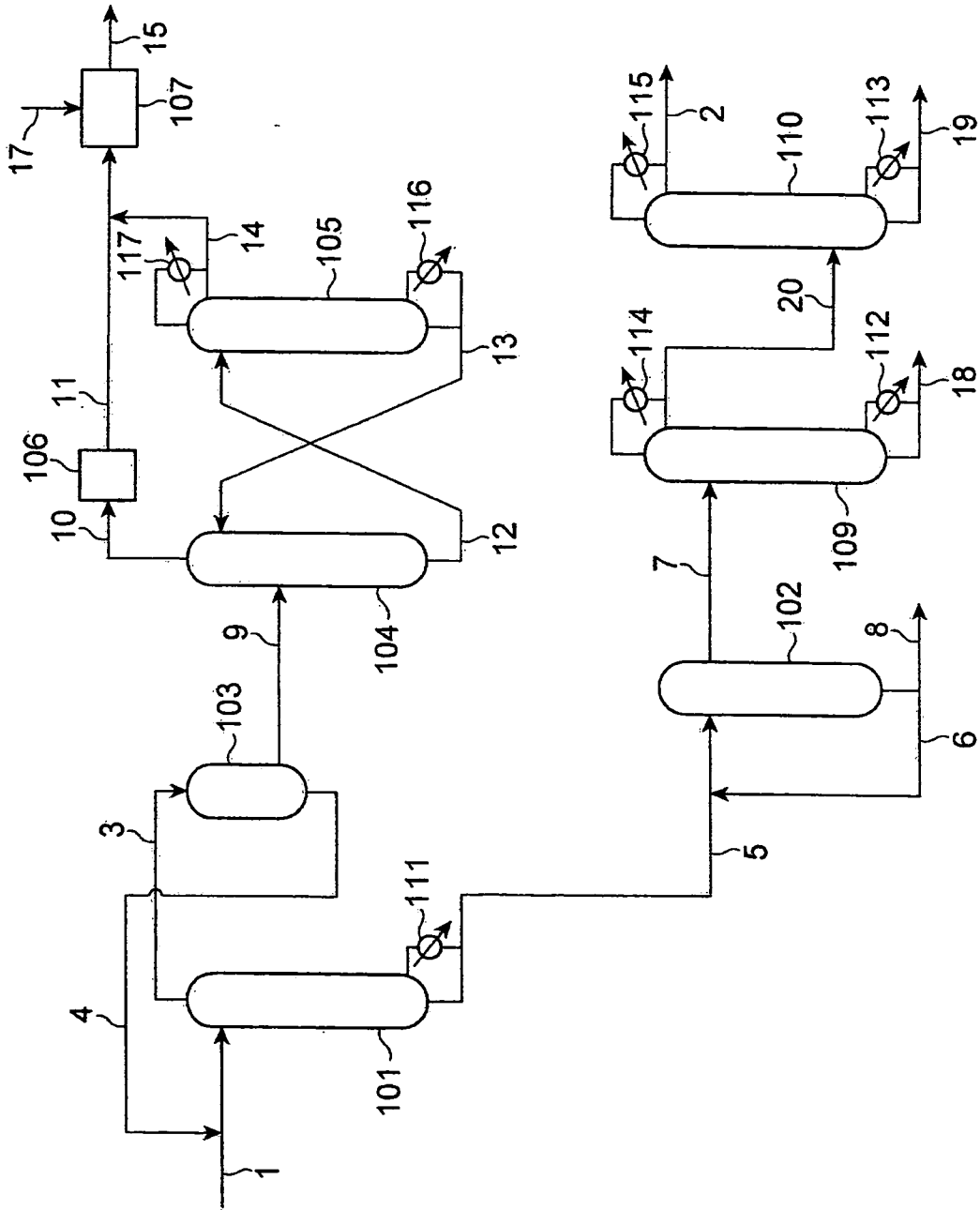
(a) 具備強制性搬運裝置之槳葉式乾燥機，或，

(c) 具備強制性搬運裝置之垂直薄膜蒸發器

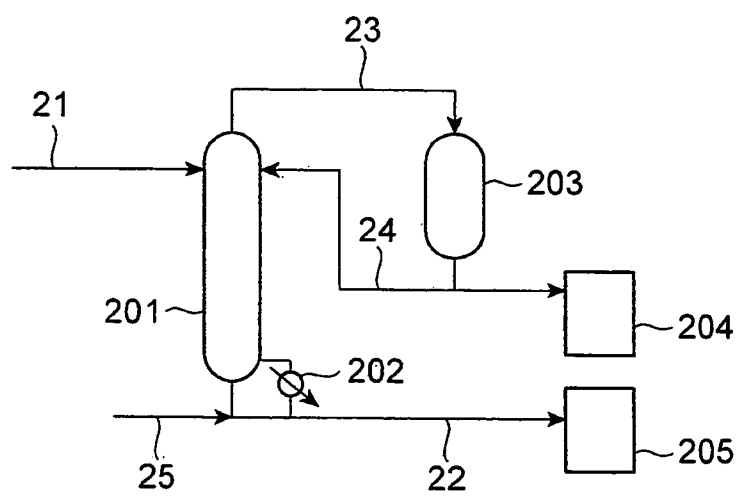
的任一種裝置而實施前述排除製程中的第 1 殘留液及/  
或第 2 殘留液的加熱。

11. 如申請專利範圍第 8 項所述的異氰酸酯的製造方法，  
其中，第 1 殘留液及/或第 2 殘留液的粘度為 1000mPa·  
s 以下。

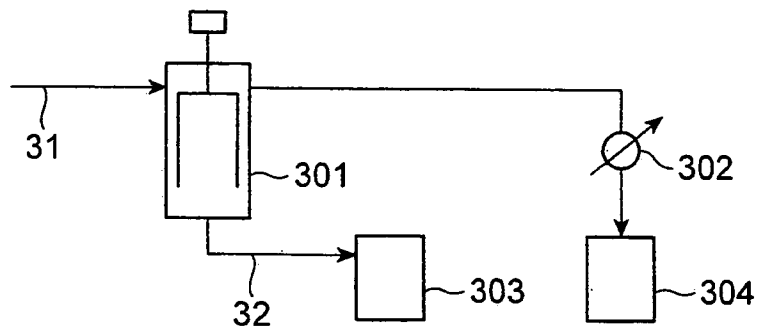
圖式



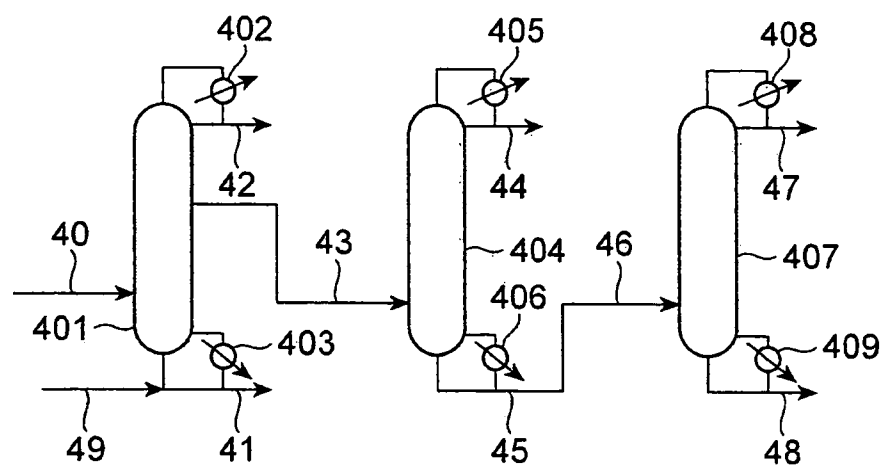
第1圖



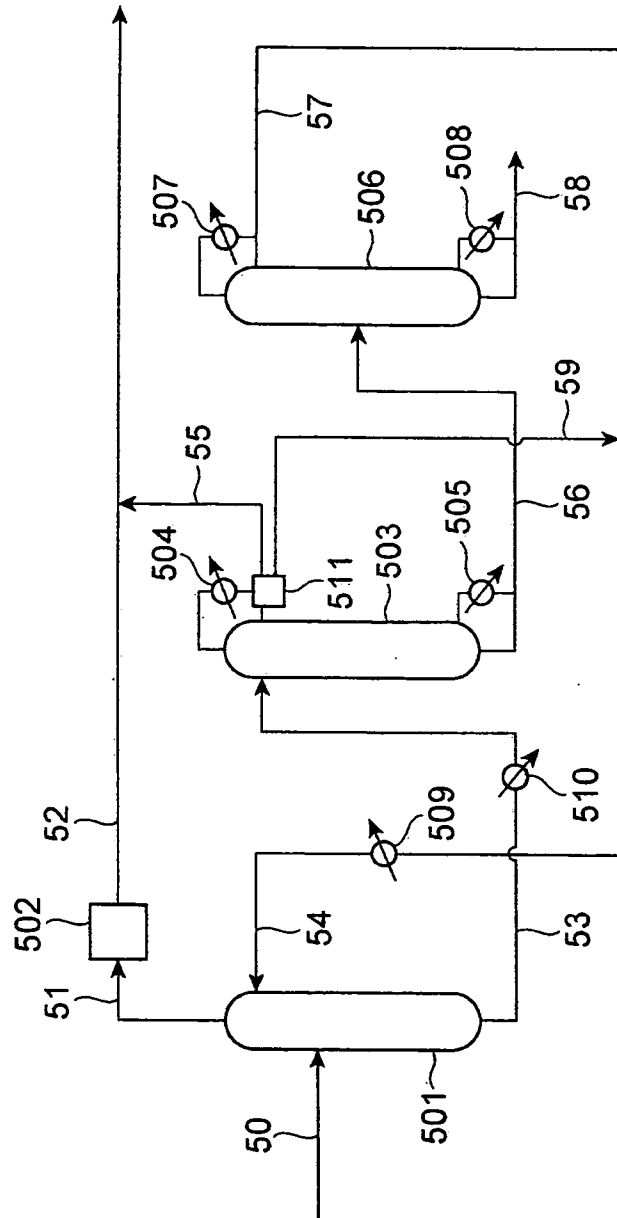
第2圖



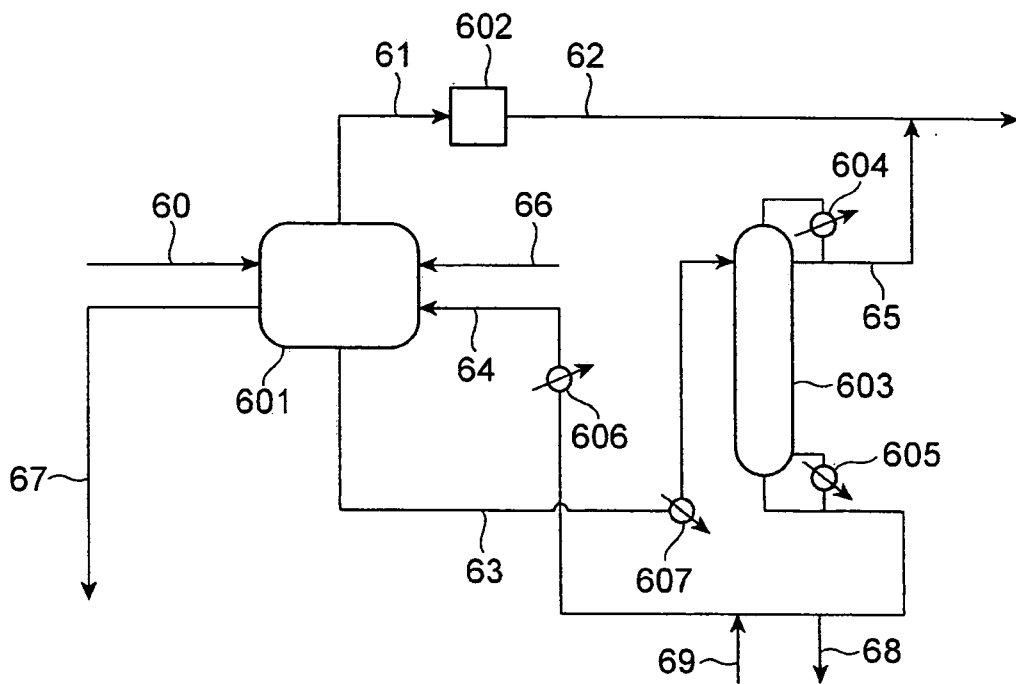
第3圖



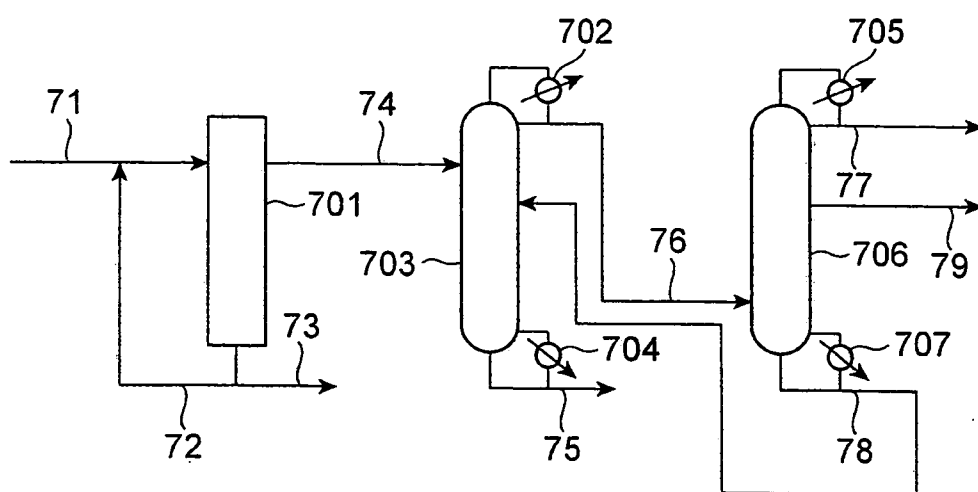
第4圖



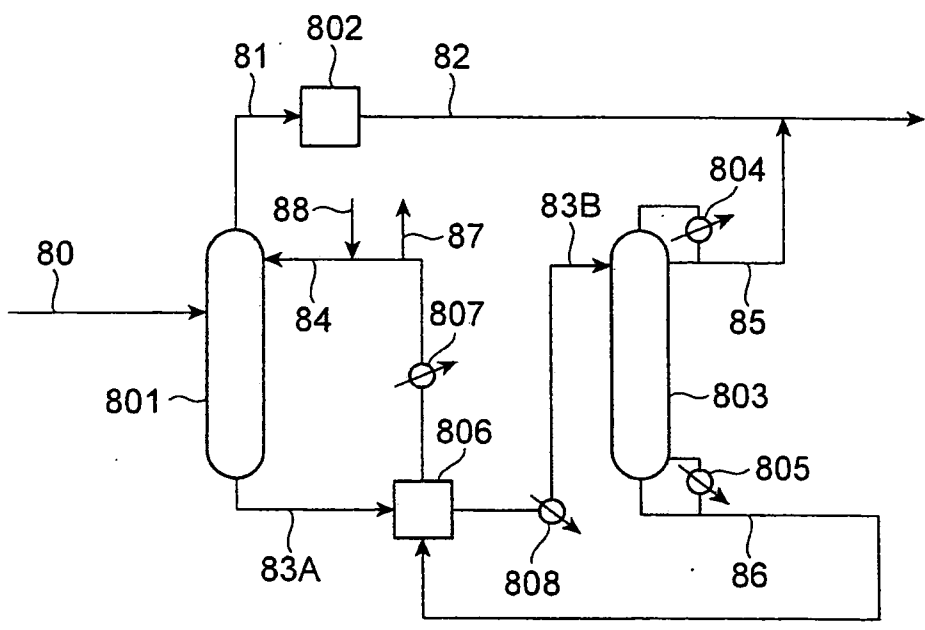
第5圖



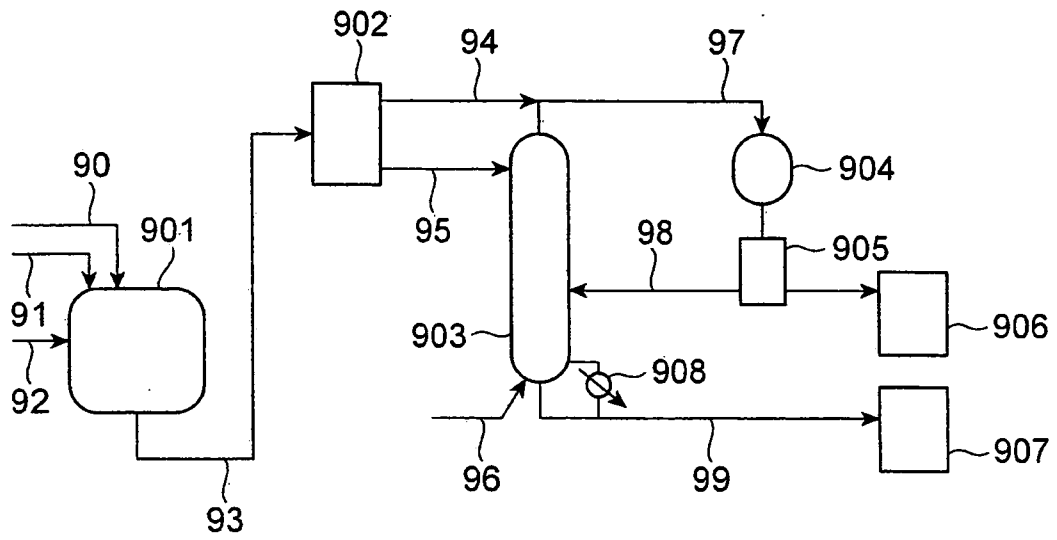
第6圖



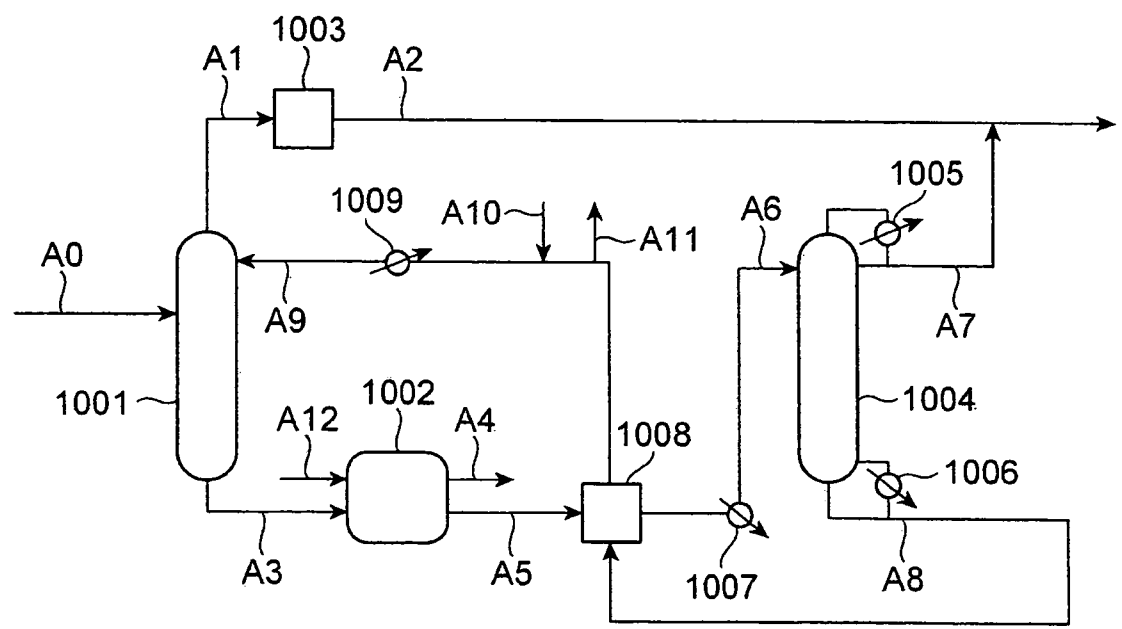
第7圖



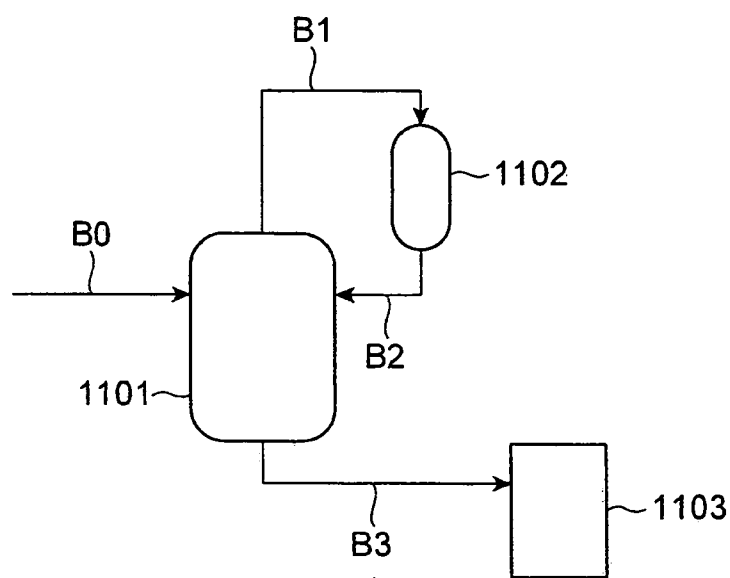
第8圖



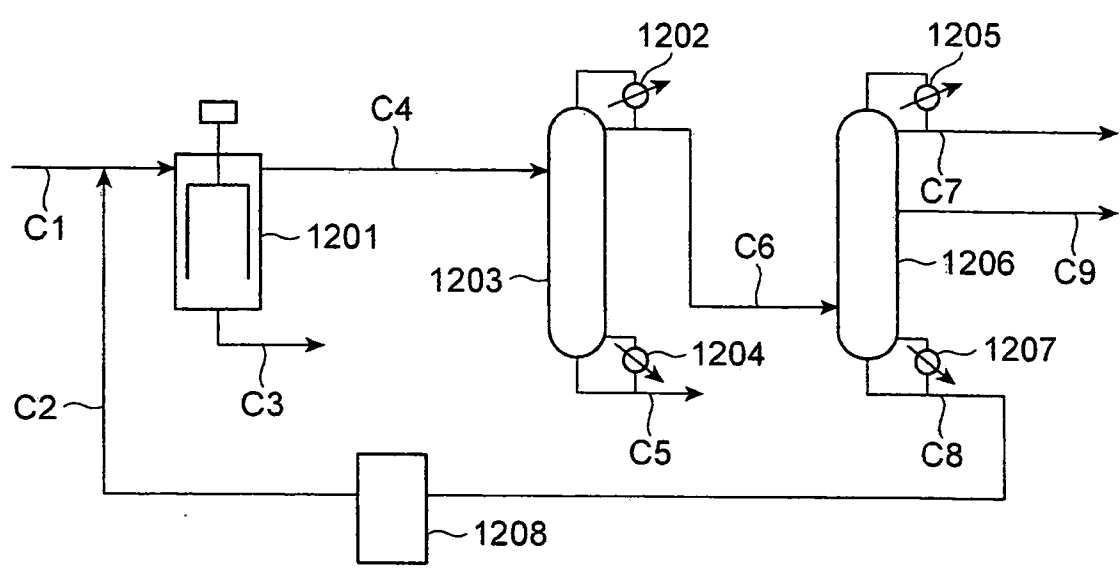
第9圖



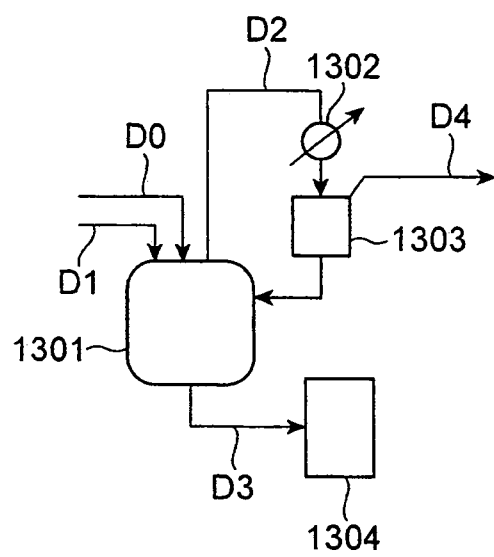
第10圖



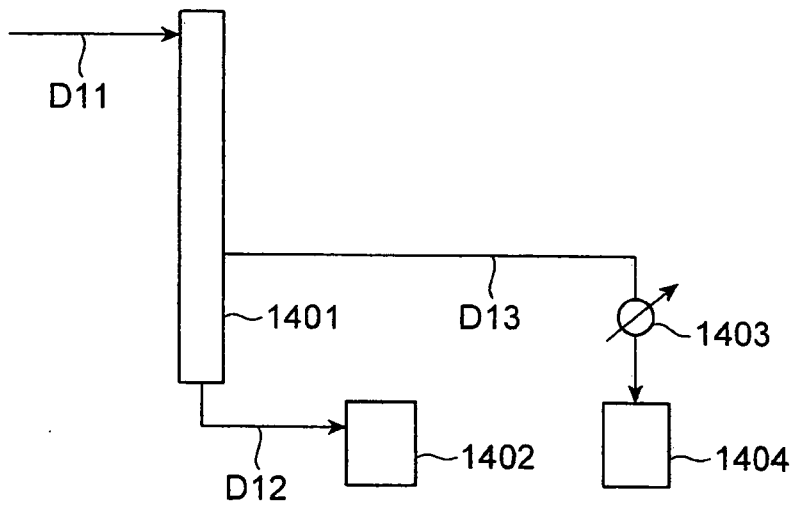
第11圖



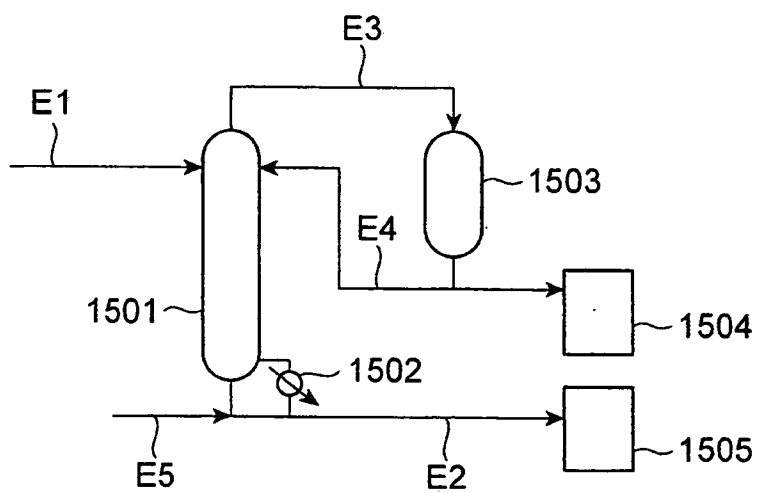
第12圖



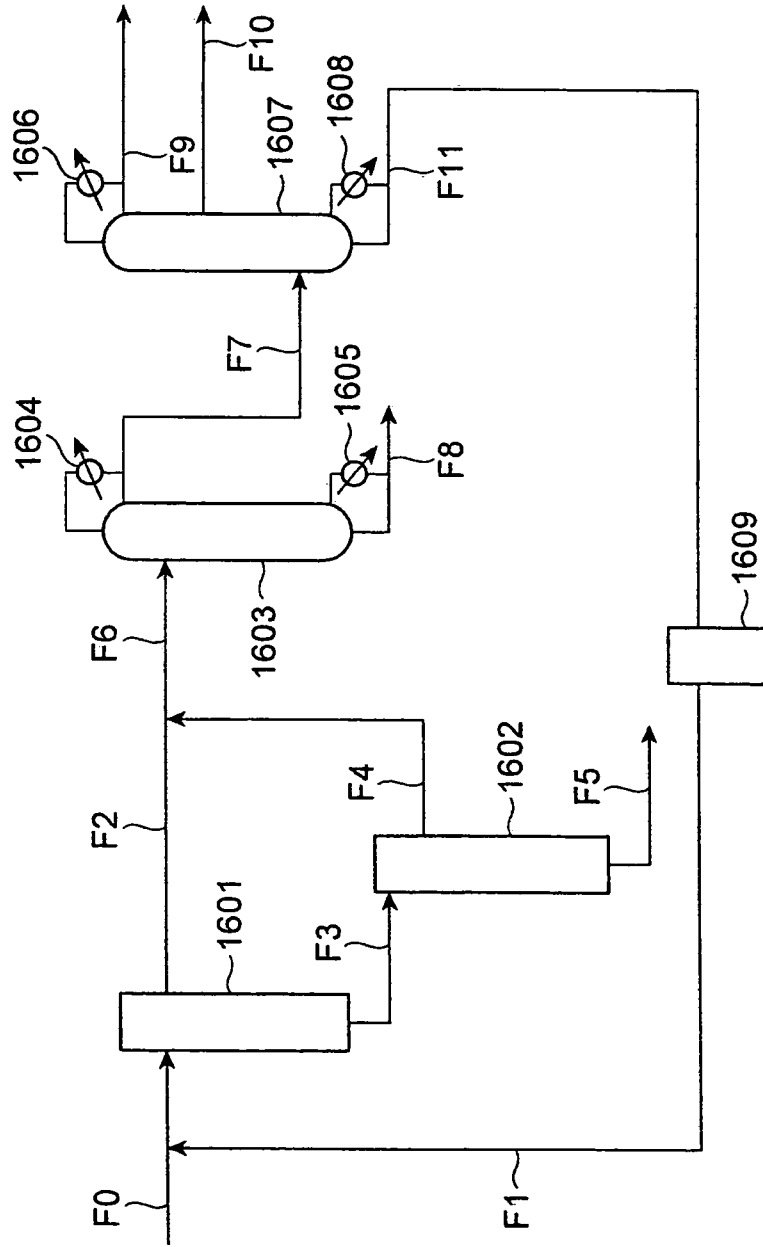
第13圖



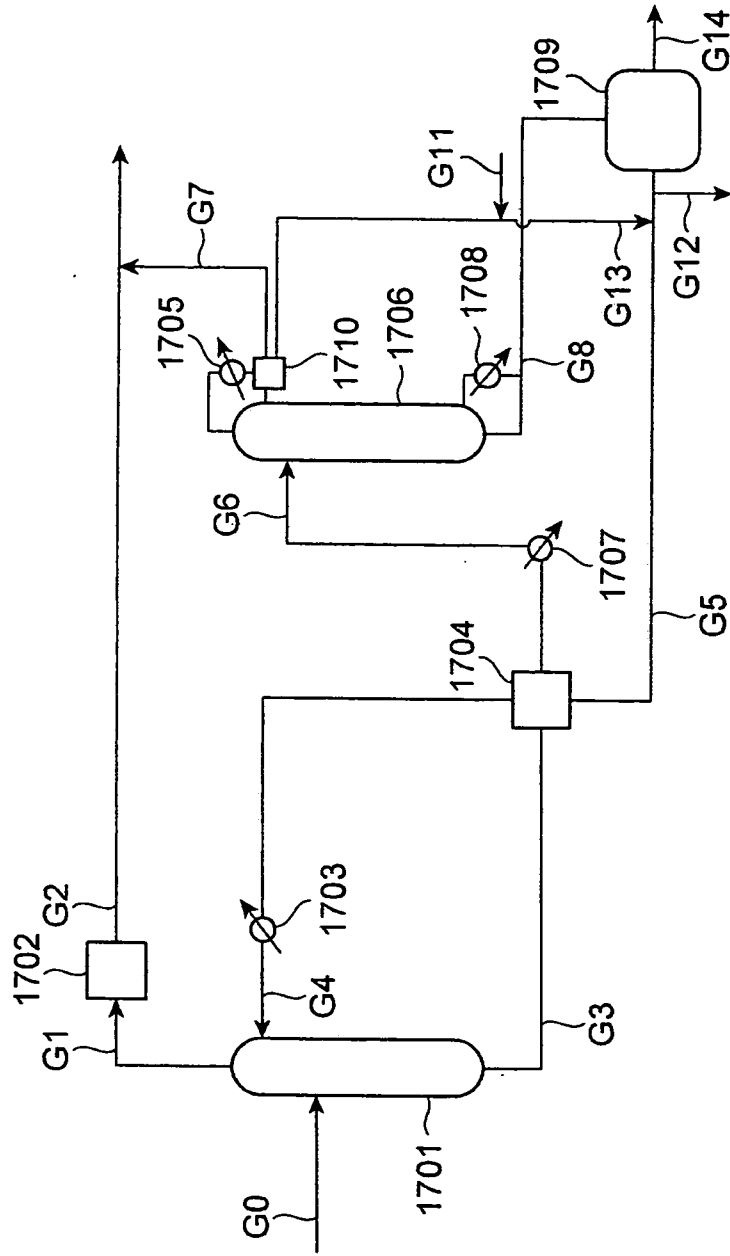
第14圖



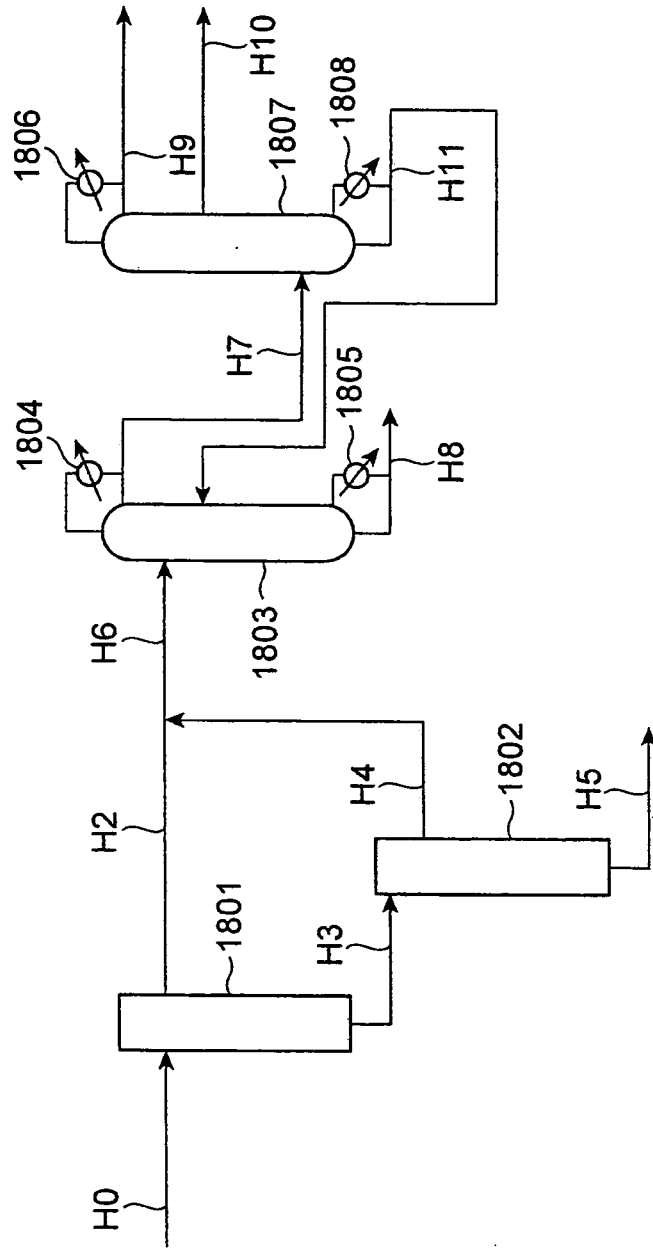
第15圖



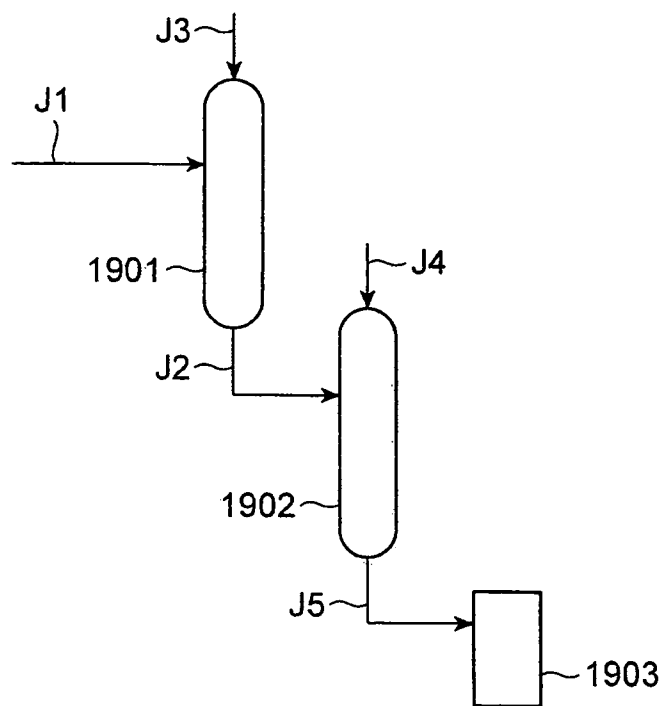
第16圖



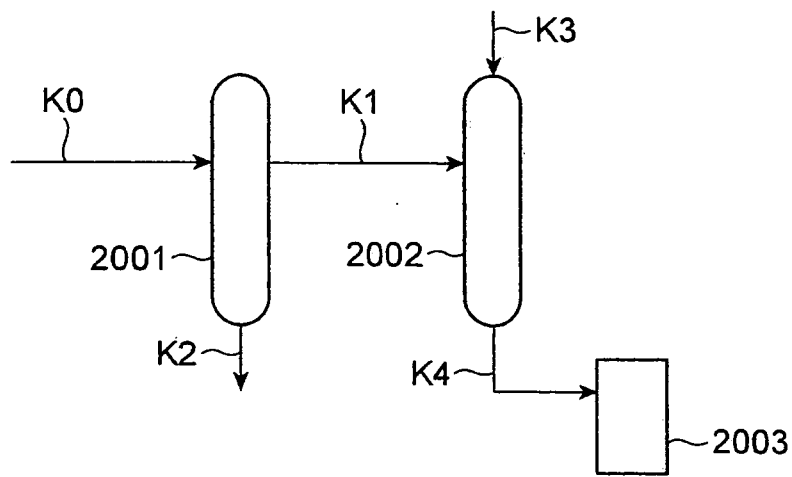
第17圖



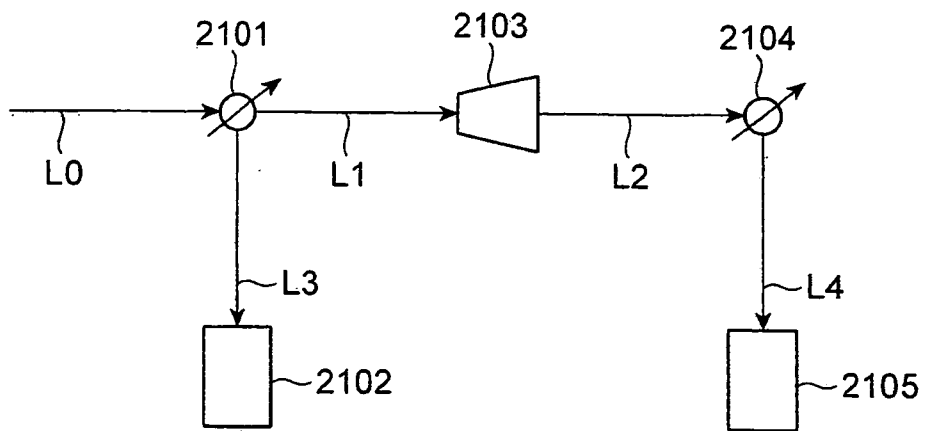
第18圖



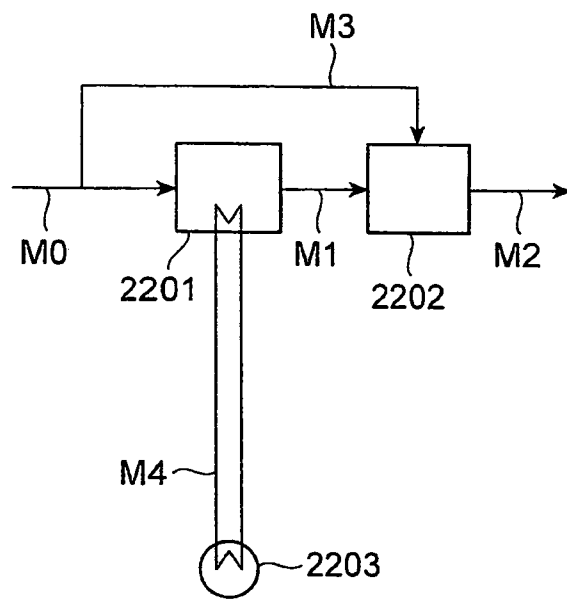
第19圖



第20圖



第21圖



第22圖