

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 15 日(15.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/153509 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 45/49 (2006.01) C07C 253/30 (2006.01)
C07C 47/347 (2006.01) C07C 255/47 (2006.01)
C07C 209/26 (2006.01) C07C 263/10 (2006.01)
C07C 209/48 (2006.01) C07C 265/14 (2006.01)
C07C 211/19 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/002987
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 7 日(07.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-104401 2011 年 5 月 9 日(09.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 隈 茂教(KUMA, Shigetoshi) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 坂田 歩治(SAKATA, Michiharu) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 徳永 幸一(TOKUN-

AGA, Kouichi) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 島川 千年(SHIMAKAWA, Chitoshi) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 柿沼 直志(KAKIN-UMA, Naoyuki) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 古屋 政幸(FURUYA, Masayuki) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 田中 守(TANAKA, Mamoru) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI, Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田 7-9-2 五反田 T G ビル 9 階 Tokyo (JP).

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

[続葉有]

(54) Title: ALDEHYDE COMPOUND PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: アルデヒド化合物の製造方法



(57) Abstract: This aldehyde compound production method is characterized by including a step of synthesizing an aldehyde compound by reacting a compound represented by general formula (a1) or (a2) with hydrogen and carbon monoxide in the presence of a group 8-10 metal compound and a phosphorus compound so as to satisfy conditions (1) and (2). (1) The quantity of metal contained in the group 8-10 metal compound is 0.01 to 300 ppm mol relative to 1 mol of the compound represented by the general formula (a1) or (a2). (2) The molar ratio represented by the phosphorus compound (mol) / metal (mol) is 100 or higher.

(57) 要約: 本発明のアルデヒド化合物の製造方法は、下記一般式 (a1) または (a2) で表される化合物を、下記条件 (1) および (2) を満たすように、第 8~10 族金属化合物とリン化合物の存在下で、水素および一酸化炭素と反応させてアルデヒド化合物を合成させる工程を含む、ことを特徴とする。(1) 前記一般式 (a1) または (a2) で表される前記化合物 1 mol に対して、第 8~10 族金属化合物に含まれる金属が 0.01~300 ppm mol である。(2) 前記リン化合物 (mol) / 前記

金属 (mol) で表されるモル比が 100 以上である。



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

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：アルデヒド化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルデヒド化合物の製造方法、この製造方法により得られたアルデヒド化合物を用いた、アミン化合物の製造方法およびイソシアネート化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ノルボルネン化合物を用いたアルデヒド化合物の製造方法としては、例えば特許文献１～３に記載の方法が知られている。

特許文献１～３には、触媒存在下で、 H_2/CO 混合ガスを用いてシアンノルボルネンをヒドロホルミル化させ、ホルミルシアンノルボルナンを製造する方法が開示されている。特許文献１および２には、触媒として金属化合物を用いた例が開示されている。なお、目的化合物を高選択的に得ることができ、反応圧力を低く抑制することができることから、触媒としてロジウム錯体が好ましく用いられている。

[0003] 特許文献１には、触媒をシアンノルボルネンに対し０．１～１０重量％とすることができると記載されている。特許文献２には、触媒濃度を０．５～１０mmol/lとし、トリアリールホスフィンとロジウム１モルに対して３～３００モルの範囲で用いることができると記載されている。

特許文献４には、遷移金属触媒と三価のリン化合物の存在下で、 H_2/CO 混合ガスを用いてオレフィン系化合物をヒドロホルミル化する方法が開示されている。そして、金属触媒の含量は、触媒組成物の重さまたは体積を基準に、遊離金属含量が１０～１０００ppmであると記載されている。

[0004] 特許文献５には、金属リガンド錯体触媒に関して記載されており、金属としてロジウム、リガンドとして有機燐リガンドが挙げられている。これらの使用量としては、遊離の金属として計算した場合、約１ppm～１０，０００ppmの範囲の金属濃度、およびリガンド：金属のモル比が１：１～２０

0 : 1 と記載されている。

[0005] また、特許文献6、7には、鎖状のオレフィン化合物をヒドロホルミル化させ、アルデヒド化合物を製造する方法が開示されている。

特許文献6の実施例には、ロジウム触媒およびビスホスファイトの存在下で、7-オクテナールをヒドロホルミル化させた例が記載されている。7-オクテナール 1 mol に対しロジウムは3 ppm程度で用いられており、ロジウム原子／リン原子はモル比で1／20であると記載されている。一方、特許文献6の0084段落には、金属1モルに対してリン原子換算で2～1000モルが好ましく、1000モルを超える場合は、反応速度が極めて小さくなる傾向があると記載されている。

また、特許文献7の実施例には、シクロヘキセンを、3 ppmのロジウムの存在下でヒドロホルミル化させた例が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭57-193438号公報

特許文献2：特開昭60-72844号公報

特許文献3：米国特許3, 143, 570号公報

特許文献4：特表2010-538818号公報

特許文献5：特表2003-505438号公報

特許文献6：特開2008-031125号公報

特許文献7：特表2011-503018号公報

発明の概要

[0007] 近年、技術の発達に伴い希少金属の使用量が増加しており、希少金属資源の枯渇や価格の上昇が問題となってきた。したがって、いわゆるレアメタルの使用量を低減し、有効活用することが広く求められてきている。

[0008] しかしながら、ノルボルネン化合物、例えば、シアノノルボルネンのヒドロホルミル化反応において、触媒である金属化合物に含まれる金属の基質に対する量を低減すると、反応速度が低下したり、または反応自体が進まなく

なり収率が低下するなど、生産性に問題が生じる。つまり、触媒である金属化合物に含まれる金属の量の低減と、生産性の向上はトレードオフの関係にあり、現在まで、ノルボルネン化合物のヒドロホルミル化反応において金属の量を低減する方法は確立されていない。

なお、シアノノルボルネン化合物のヒドロホルミル化反応における従来の技術水準としては、特許文献 1 の実施例 5 に記載のように、基質に対する金属の量が 55 ppm である。しかしながら、選択率が 87.2% と低く改善の余地があった。

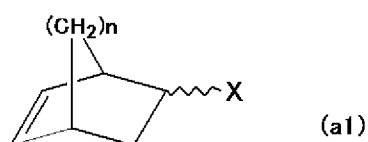
すなわち、本発明の課題は、従来の使用量で金属を用いた場合と同等の生産性を維持しつつ、レアメタルである希少金属の使用量を低減し、有効活用する技術を確立することを課題とする。

[0009] 本願発明者は、上述の課題を解決するため、金属化合物に含まれる金属の量を低減する方法を鋭意検討したところ、金属錯体を形成する配位子として用いることができるリン化合物を大過剰に加えた場合、驚くべきことに金属の量を低減させたとしても、反応速度が低下せず、アルデヒド化合物を高収率で得ることができ、生産性が低下しないことを見出した。

[0010] 本発明は以下に示すことができる。

[1] 下記一般式 (a1)

[化1]



または、下記一般式 (a2)

[化2]



(式 (a1) 中、X は水素原子、シアノ基、アルデヒド基、 $-CH=NR$ 基

を示し、Rは、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基を示す。

式(a1)および式(a2)中、nは、0、1または2を示す。）

で表される化合物を、下記条件(1)および(2)を満たすように、第8～10族金属化合物とリン化合物の存在下で、水素および一酸化炭素と反応させる工程を含む、ことを特徴とするアルデヒド化合物の製造方法；

(1) 前記一般式(a1)または(a2)で表される前記化合物1molに対して、前記第8～10族金属化合物に含まれる金属が0.01～300ppmmol、

(2) 前記リン化合物(mol)／前記金属(mol)で表されるモル比が100以上。

[0011] [2] 前記第8～10族金属化合物が、ロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物または鉄化合物であることを特徴とする[1]に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[0012] [3] 前記第8～10族金属化合物が、ロジウム化合物であることを特徴とする[1]または[2]に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[0013] [4] 前記一般式(a1)で表される化合物を用い、当該化合物が下記一般式(1)

[化3]



(式(1)中、Xは一般式(a1)と同義である。)

で表される化合物であることを特徴とする[1]乃至[3]のいずれかに記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[0014] [5] 前記リン化合物は、三価のリン化合物であることを特徴とする[1]乃至[4]のいずれかに記載のアルデヒド化合物の製造方法。

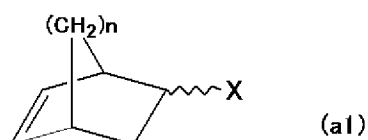
[0015] [6] 前記工程は、無溶剤中で行うことを特徴とする[1]乃至[5]のいずれかに記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[0016] [7] [1] 乃至 [6] のいずれかに記載の製造方法により得られたアルデヒド化合物を、アンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させる工程を含むことを特徴とするアミン化合物の製造方法。

[0017] [8] [7] に記載の製造方法により得られたアミン化合物を、カルボニル化剤と反応させる工程を含むことを特徴とするイソシアネート化合物の製造方法。

[0018] [9] 下記一般式 (a 1)

[化4]



または、下記一般式 (a 2)

[化5]



(式 (a 1) 中、 X は水素原子、シアノ基、アルデヒド基、 $-CH=NR$ 基を示し、 R は、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、アリール基を示す。式 (a 1) および式 (a 2) 中、 n は、0、1 または 2 を示す。)

で表される化合物を、下記条件 (1) および (2) を満たすように、第 8～10 族金属化合物とリン化合物の存在下で、水素および一酸化炭素と反応させてアルデヒド化合物を合成する工程と、

前記アルデヒド化合物をアンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させる工程と、を含むことを特徴とするアミン化合物の製造方法；

(1) 前記一般式 (a 1) または (a 2) で表される前記化合物 1 mol に対して、前記第 8～10 族金属化合物に含まれる金属が 0.01～300 ppmol、

(2) 前記リン化合物 (mol) / 前記金属 (mol) で表されるモル比が 100 以上。

[0019] [10] 前記第 8 ～ 10 族金属化合物が、ロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物または鉄化合物であることを特徴とする [9] に記載のアミン化合物の製造方法。

[0020] [11] 前記第 8 ～ 10 族金属化合物が、ロジウム化合物であることを特徴とする [9] または [10] に記載のアミン化合物の製造方法。

[0021] [12] 前記一般式 (a1) で表される化合物を用い、当該化合物が下記一般式 (1)

[化6]

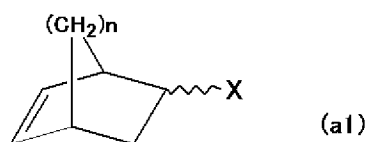


(式 (1) 中、X は一般式 (a1) と同義である。)

で表される化合物であることを特徴とする [9] 乃至 [11] のいずれかに記載のアミン化合物の製造方法。

[0022] [13] 下記一般式 (a1)

[化7]



または、下記一般式 (a2)

[化8]



(式 (a1) 中、X は水素原子、シアノ基、アルデヒド基、 $-CH=NR$ 基を示し、R は、水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、アリール基を示す。

式 (a 1) および式 (a 2) 中、 n は、0、1 または 2 を示す。)

で表される化合物を、下記条件 (1) および (2) を満たすように、第 8 ～ 10 族金属化合物とリン化合物の存在下で、水素および一酸化炭素と反応させてアルデヒド化合物を合成する工程と、

前記アルデヒド化合物をアンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させてアミン化合物を合成する工程と、

前記アミン化合物を、カルボニル化剤と反応させる工程と、

を含むことを特徴とするイソシアネート化合物の製造方法；

(1) 前記一般式 (a 1) または (a 2) で表される前記化合物 1 mol に対して、前記第 8 ～ 10 族金属化合物に含まれる金属が 0.01 ～ 300 ppmol、

(2) 前記リン化合物 (mol) / 前記金属 (mol) で表されるモル比が 100 以上。

[0023] [14] 前記第 8 ～ 10 族金属化合物が、ロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物または鉄化合物であることを特徴とする [13] に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

[0024] [15] 前記第 8 ～ 10 族金属化合物が、ロジウム化合物であることを特徴とする [13] または [14] に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

[0025] [16] 前記一般式 (a 1) で表される化合物を用い、当該化合物が下記一般式 (1)

[化9]



(式 (1) 中、 X は一般式 (a 1) と同義である。)

で表される化合物であることを特徴とする [13] 乃至 [15] のいずれかに記載のイソシアネート化合物の製造方法。

[0026] なお、本発明における「リン化合物」は、金属化合物と錯体を形成することができるリン化合物を意味し、金属化合物と錯体を形成しているリン化合物、および遊離しているリン化合物、のいずれをも含む。

また、本発明において、物質A 1 mol に対して、物質Bを 1×10^{-6} mol の量で用いる場合、物質Bの量を1 ppm mol と表記する。

[0027] 本発明のアルデヒド化合物の製造方法によれば、金属の量を低減することができ、さらに、反応速度が低下しないため生産性に優れ、さらにアルデヒド化合物を高収率で得ることができる。本発明のアミン化合物の製造方法、およびイソシアネート化合物の製造方法は、アルデヒド化合物の製造方法を一工程として含むので、金属の量を低減することができ、さらにアルデヒド化合物の生産性および収率に優れることから、ひいては目的化合物の生産性および収率にも優れる。このように、本発明によれば、レアメタルである希少金属の使用量を低減し、有効活用する技術を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0028] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0029] [図1]実施例1で得られた化合物の $^1\text{H-NMR}$ チャートである。

[図2]実施例2で得られた化合物の $^1\text{H-NMR}$ チャートである。

[図3]実施例3で得られた化合物の $^1\text{H-NMR}$ チャートである。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、本実施形態のアルデヒド化合物の製造方法について説明し、アミン化合物の製造方法、次いでイソシアネート化合物の製造方法について説明する。

[0031] <アルデヒド化合物の製造方法>

本実施形態のアルデヒド化合物の製造方法は、下記一般式(a1)または下記一般式(a2)で表される化合物を、第8～10族金属化合物とリン化合物の存在下で、水素および一酸化炭素と反応させる工程を含む。

[0032] [化10]



[0033] [化11]



[0034] 式 (a 1) 中、 X は水素原子、シアノ基、アルデヒド基、 $-CH=NR$ 基を示し、 R は、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基を示す。 X としては、シアノ基、アルデヒド基が好ましく、シアノ基がより好ましい。式 (a 1) および式 (a 2) 中、 n は、0、1 または 2 を示し、0 または 1 が好ましく、1 がより好ましい。

なお、一般式 (a 1) で表される化合物は、エンド体またはエキソ体の何れかであってもよく、これらを任意の割合で含む混合物であってもよい。

[0035] 一般式 (a 1) で表される化合物として、具体的には以下の化合物を挙げることができる。

(1) $n : 0$ の化合物として、

シクロヘキセン、4-シアノ-1-シクロヘキセン、3-シクロヘキセン-1-カルボキシアルデヒド、(4-イミノメチル-1-シクロヘキサンを挙げることができる。

(2) $n : 1$ の化合物として、

ビスクロ [2, 2, 1] -5-ヘプテン、ビスクロ [2, 2, 1] -5-ヘプテン-2-カルボニトリル、ビスクロ [2, 2, 1] -5-ヘプテン-2-カルボキシアルデヒド、(ビスクロ [2, 2, 1] -5-ヘプテン-2-イルメタンアミンを挙げることができる。

(3) $n : 2$ の化合物として、

ビスクロ [2, 2, 2] -5-オクテン、ビスクロ [2, 2, 2] -5-

オクテンー２－カルボニトリル、ビスクロ〔２、２、２〕－５－オクテンー２－カルボキシアルデヒド、ビスクロ〔２、２、２〕－５－ヘプテンー２－イルメタンアミンを挙げることができる。

[0036] 一般式（a 2）で表される化合物として、以下の化合物を挙げることができる。

（１） $n : 0$ の化合物として、

１，３－シクロヘキサジエンを挙げることができる。

（２） $n : 1$ の化合物として、

ビスクロ〔２．２．１〕ヘプター２，５－ジエンを挙げることができる。

（３） $n : 2$ の化合物として、

ビスクロ〔２、２、２〕オクター２，５－ジエンを挙げることができる。

[0037] 本実施形態においては、一般式（a 1）で表される化合物を用いることが好ましく、 n が１であることがより好ましい。当該化合物としては、具体的に、下記一般式（１）で表される化合物を好ましく用いることができる。

[0038] [化12]



[0039] 式（１）中、 X は一般式（a 1）と同義であり、シアノ基またはアルデヒド基であることが好ましく、シアノ基がより好ましい。

なお、一般式（１）で表される化合物は、エンド体またはエキソ体の何れかであってもよく、これらを任意の割合で含む混合物であってもよい。

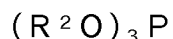
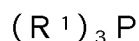
[0040] 本実施形態の反応に用いられる第８～１０族金属化合物は、ロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物または鉄化合物である。

[0041] ロジウム化合物としては、例えば $Rh(acac)(CO)_2$ 、 $Rh(acac)_3$ 、 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhBr(CO)(PPh_3)_2$ 、 $Rh_2(CO)_8$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$ などが挙げられる。コバルト化合物としては、例えば $HCo(CO)_3$ 、 H

$\text{Co}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{HCo}_3(\text{CO})_9$ などが挙げられる。ルテニウム化合物としては、例えば $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ などが挙げられる。また、鉄化合物としては、例えば $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ などが挙げられる。なお、「acac」はアセチルアセトナトを意味する。

[0042] 本実施形態の反応に用いられるロジウム化合物としては、1価のロジウム金属を含む化合物であれば特に制限されないが、ジカルボニルアセチルアセトナトロジウム($\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$)、ドデカカルボニルテトラロジウム($\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$)、ヘキサデカカルボニルヘキサロジウム($\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$)、オクタカルボニルジロジウム($\text{Rh}_2(\text{CO})_8$)等のロジウムカルボニル触媒；塩化ロジウム等を挙げることができる。

[0043] 本実施形態の反応に用いられるリン化合物としては、三価のリン化合物であれば特に制限されないが、下記式で表される化合物を用いることが好ましい。



上記式中、 R^1 、 R^2 は同一又は異なってもよく、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～16のアルキル基または炭素数6～16のアリール基を示す。

[0044] リン化合物として、具体的には、トリフェニルホスファイト、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリ(メチルベンゼン)ホスフィン、トリ(エチルベンゼン)ホスフィン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エチレン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、2,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1-ビナフチル、トリメトキシホスファイト、トリエトキシホスファイト、トリプロポキシホスファイト、トリイソプロポキシホスファイト、トリメチルフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジターシャルブチルフ

エニル) ホスファイト等の三価のリン化合物を挙げることができる。

これらの原料等を用いたヒドロホルミル化反応は、下記に示される条件(1)と、条件(2)および／または条件(3)と、を満たすように行うことができる。本実施形態においては、条件(1)と条件(2)の2条件を満たすことが好ましい。

[0045] (1) 前記一般式(a1)または(a2)で表される前記化合物1molに対して、第8～10族金属化合物に含まれる第8～10族金属が、0.01～300ppmmol、好ましくは0.15～100ppmmol、より好ましくは0.5～100ppmmol、特に好ましくは1～100ppmmolである。

(2) リン化合物(mol)／第8～10族金属化合物に含まれる第8～10族金属(mol)で表されるモル比は、100以上、好ましくは150以上、より好ましくは200以上である。上限は、特に限定されないが、上記効果の観点から100万以下、好ましくは10万以下、より好ましくは5万以下、特に好ましくは1万以下である。これら下限値および上限値は任意に組み合わせることができる。

(3) リン化合物(mol)／前記一般式(a1)または(a2)で表される前記化合物(mol)で表されるモル比が、0.003～0.05、好ましくは0.003～0.03、さらに好ましくは0.003～0.02である。

なお、上記(1)～(3)の数値範囲は任意に組み合わせることができる。

[0046] このような条件を満たす方法は、第8～10族金属の量を低減した場合であっても、アルデヒド化合物の生産性に優れかつ高収率で得ることができる。このような効果が得られる理由は、リン化合物の使用量を多くすることで、第8～10族金属化合物の活性が予測を超えて向上するためであると推測される。また、一般式(a1)または(a2)で表される化合物が、立体的又は電子的な影響が高いことも想定される。

[0047] アルデヒド化合物の合成は、具体的には、以下のようにして行うことができる。

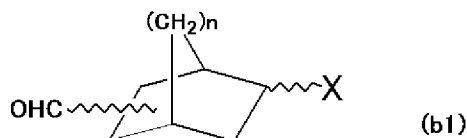
まず、容器内に、ロジウム化合物と、リン化合物と、原料の一般式 (a 1) または (a 2) で表される化合物を挿入する。そこに、水素および一酸化炭素ガスを供給しながら、温度 30～120℃、圧力 0.1～1.0 MPa、反応時間 1～8 時間で行うことができる。なお、油相のみの均一反応系または水層および油層からなる二層反応系を適宜選択してヒドロホルミル化反応を行うことができる。

これにより、一般式 (a 1) または (a 2) で表される化合物をヒドロホルミル化し、アルデヒド化合物が合成される。

[0048] なお、ヒドロホルミル化反応は、無溶剤中で行うこともでき、置換又は無置換の芳香族化合物、置換又は無置換の脂肪族炭化水素化合物、アルコールを用いることができ、例えばトルエン、ベンゼン、ヘキサン、オクタン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、オルソジクロルベンゼン、エタノール、ペンタノール、オクタノール等の溶剤中に行うこともできる。本実施形態におけるヒドロホルミル化反応は、高濃度における反応性にも優れるため、無溶剤中でヒドロホルミル化反応を行うことができる。これにより、溶媒を留去する工程等が必要でなくなるため、工程が簡便なものとなり、また容積効率も向上し、生産効率にも優れる。

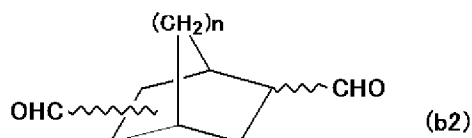
[0049] 本実施形態の製造方法により、一般式 (a 1) の化合物から下記一般式 (b 1) で表されるアルデヒド化合物が合成される。一般式 (a 2) の化合物から下記一般式 (b 2) で表されるアルデヒド化合物が合成される。

[0050] [化13]



[0051]

[化14]



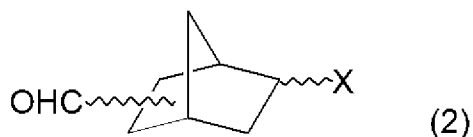
[0052] n が 1 または 2 であり X が水素原子以外の場合、一般式 (b 1) または (b 2) で表される化合物は、「2 位と 5 位が所定の基で置換された化合物 (以下、2, 5 体)」、または「2 位と 6 位が所定の基で置換された化合物 (以下、2, 6 体)」の何れか、またはこれらを任意の割合で含む混合物として得ることができる。また、2, 5 体および 2, 6 体は、各々、置換基の立体配置により、エンドーエンド体、エンドーエキソ体、エキソーエキソ体の何れかとして得ることができ、またはこれらの少なくとも 2 種を任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

なお、 n が 0 であり X が水素原子以外の場合、一般式 (b 1) または (b 2) で表される化合物は、シス型、トランス型の何れかとして得ることができ、これらを任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

一般式 (b 1) または (b 2) 中、 X および n は、一般式 (a 1) または (a 2) と同義である。

[0053] 本実施形態においては、一般式 (b 1) で表される化合物が好ましく得られ、当該化合物としては、下記一般式 (2) で表される化合物を挙げることができる。

[0054] [化15]



[0055] 式 (2) 中、 X は式 (1) と同義である。

なお、一般式 (2) で表されるアルデヒド化合物は、「ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタンの 2 位が置換基 X で置換され、5 位がアルデヒド基で置換された化合物 (以下、2, 5 体)」、または「2 位が置換基 X で置換され、6

位がアルデヒド基で置換された化合物（以下、2，6体）」の何れか、またはこれらを任意の割合で含む混合物として得ることができる。また、2，5体および2，6体は、各々、置換基の立体配置により、エンドーエンド体、エンドーエキソ体、エキソーエキソ体の何れかとして得ることができ、またはこれらの少なくとも2種を任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

ヒドロホルミル化反応終了後、所定の精製工程を行い、目的とするアルデヒド化合物を得ることができる。

[0056] <アミン化合物の製造方法>

本実施形態のアミン化合物の製造方法は、以下の工程を含む。

工程（a）：第8～10族金属化合物とリン化合物の存在下で、前記一般式（a1）または（a2）で表される化合物を水素および一酸化炭素と反応させる。

工程（b）：工程（a）で得られたアルデヒド化合物をアンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させる。

[0057] 本実施形態のアミン化合物の製造方法は、上述のアルデヒド化合物の製造方法を工程（a）として含む。そのため、工程（a）において、第8～10族金属の量を低減することができ、さらにアルデヒド化合物の生産性および収率に優れることから、ひいては目的化合物であるアミン化合物の生産性および収率にも優れることとなる。

なお、工程（a）は、上記「アルデヒド化合物の製造方法」における工程と同一であるので、説明を省略する。

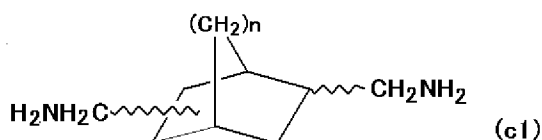
[0058] 工程（b）では、工程（a）で得られた前記一般式（b1）または下記一般式（b2）で表されるアルデヒド化合物を、アンモニアと反応させてイミノ化するとともに、触媒の存在下で水素添加することにより、アミン化合物を合成する。

[0059] 触媒としては、ニッケル、白金、パラジウム、ルテニウムなどの金属触媒等を用いることができる。アルデヒド化合物が置換基としてシアノ基を有す

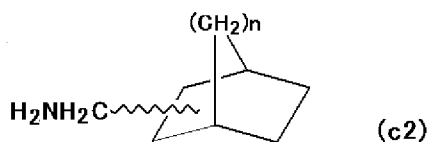
る場合、水素還元により $-CH_2-NH_2$ 基が生成される。

このように、工程 (b) において、前記アルデヒド化合物が有するアルデヒド基がイミノ化によりアミノ基となり、シアノ基も水素還元によりアミノ基となるため、2つのアミノ基を有する下記一般式 (c 1) で表されるアミン化合物が合成される。なお、Xが水素原子の場合は、下記一般式 (c 2) で表されるアミン化合物が合成される。

[0060] [化16]



[0061] [化17]



[0062] 一般式 (c 1) または (c 2) 中、nは一般式 (a 1) または (a 2) と同義である。

nが1または2の場合、一般式 (c 1) で表される化合物は、「2位と5位が所定の基で置換された化合物 (以下、2, 5体)」、または「2位と6位が所定の基で置換された化合物 (以下、2, 6体)」の何れか、またはこれらを任意の割合で含む混合物として得ることができる。また、2, 5体および2, 6体は、各々、置換基の立体配置により、エンドーエンド体、エンドーエキソ体、エキソーエキソ体の何れかとして得ることができ、またはこれらの少なくとも2種を任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

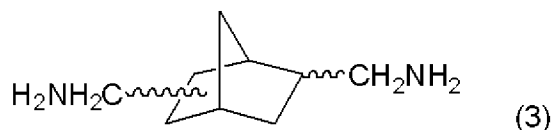
なお、nが0の場合、一般式 (c 1) で表される化合物は、シス型、トランス型の何れかとして得ることができ、これらを任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

nが1または2の場合、一般式 (c 2) で表される化合物は、エンド体またはエキソ体として得ることができ、これらを任意の割合で含む混合物とし

て得ることもできる。

[0063] 一般式 (c 1) の化合物を好ましく得られ、当該化合物としては、 n が 1 である、以下の化学式 (3) の化合物を挙げることができる。

[0064] [化18]



[0065] なお、化学式 (3) で表されるアミン化合物は、「ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンの 2 位および 5 位がアミノメチル基で置換された化合物 (以下、2, 5 体)」、または「2 位および 6 位がアミノメチル基で置換された化合物 (以下、2, 6 体)」の何れか、またはこれらを任意の割合で含む混合物として得ることができる。また、2, 5 体および 2, 6 体は、各々、置換基の立体配置により、エンドーエンド体、エンドーエキソ体、エキソーエキソ体の何れかとして得ることができ、またはこれらの少なくとも 2 種を任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

[0066] 上記のイミノ化および水素添加反応は、具体的には、以下のようにして行うことができる。まず、反応容器内に、アルデヒド化合物、溶剤、触媒を仕込み、アンモニアガスを吹き込む。そして、1 MPa 程度の圧力まで水素を圧入し、100℃程度まで昇温し、水素を供給しながら当該温度および圧力下で、1～10 時間程度反応させる。溶媒としては、例えば、炭素数 1～8 のアルコール、水等が好適に用いられる。

さらに、反応終了後、通常の触媒ろ過、脱溶媒、精製工程等を行い、目的とするアミン化合物を得ることができる。

[0067] <イソシアネート化合物の製造方法>

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法は、以下の工程を含む。

工程 (a) : 第 8～10 族金属化合物とリン化合物の存在下で、前記一般式 (a 1) または (a 2) で表される化合物を水素および一酸化炭素と反応させる。

工程（b）：工程（a）で得られたアルデヒド化合物をアンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させる。

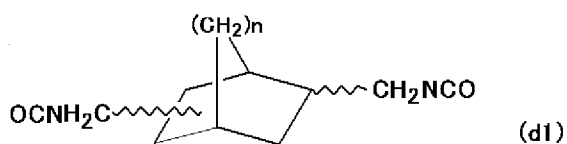
工程（c）：工程（b）で得られたアミン化合物を、カルボニル化剤と反応させる。

[0068] 本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法は、上述のアルデヒド化合物の製造方法を工程（a）として含む。そのため、工程（a）において、第8～10族金属化合物の量を低減することができ、さらにアルデヒド化合物の生産性および収率に優れることから、ひいては目的化合物であるイソシアネート化合物の生産性および収率にも優れることとなる。

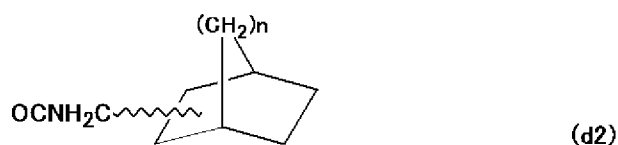
[0069] なお、工程（a）は、上記「アルデヒド化合物の製造方法」における工程と同一であり、工程（b）は、上記「アミン化合物の製造方法」における工程と同一であるので、説明を省略する。

[0070] 工程（c）では、工程（b）で得られた一般式（c1）または（c2）で表されるアミン化合物を、所定の条件でカルボニル化剤と反応させることにより、下記一般式（d1）または（d2）で表されるイソシアネート化合物が合成される。カルボニル化剤としてはホスゲン、尿素誘導体、カーボネート誘導体、一酸化炭素等を用いることができる。

[0071] [化19]



[0072] [化20]



[0073] 一般式（d1）または一般式（d2）中、nは一般式（a1）または（a2）と同義である。

nが1または2の場合、一般式（d1）で表される化合物は、「2位と5

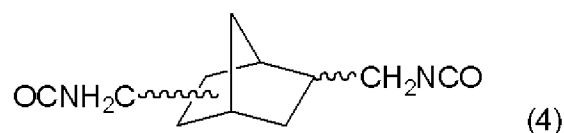
位が所定の基で置換された化合物（以下、2，5体）」、または「2位と6位が所定の基で置換された化合物（以下、2，6体）」の何れか、またはこれらを任意の割合で含む混合物として得ることができる。また、2，5体および2，6体は、各々、置換基の立体配置により、エンドーエンド体、エンドーエキソ体、エキソーエキソ体の何れかとして得ることができ、またはこれらの少なくとも2種を任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

なお、 n が0の場合、一般式（d1）で表される化合物は、シス型、トランス型の何れかとして得ることができ、これらを任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

n が1または2の場合、一般式（d2）で表される化合物は、エンド体またはエキソ体として得ることができ、これらを任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

一般式（d1）の化合物を好ましく得られ、当該化合物としては、 n が1である、以下の化学式（4）の化合物を挙げることができる。

[0074] [化21]



[0075] なお、化学式（4）で表されるイソシアネート化合物は、「ビシクロ[2.2.1]ヘプタンの2位および5位がイソシアナトメチル基で置換された化合物（以下、2，5体）」、または「2位および6位がイソシアナトメチル基で置換された化合物（以下、2，6体）」の何れか、またはこれらを任意の割合で含む混合物として得ることができる。また、2，5体および2，6体は、各々、置換基の立体配置により、エンドーエンド体、エンドーエキソ体、エキソーエキソ体の何れかとして得ることができ、またはこれらの少なくとも2種を任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

[0076] 工程（c）は、カルボニル化剤としてホスゲンを用いる場合、具体的には、まず、反応容器内に、アミン化合物と溶媒を装入し、塩酸により塩酸塩化

させた後にホスゲンと反応させる方法や、直接ホスゲンと反応させ、カルバモイルクロライド化合物を得た後に、熱分解させる方法等を挙げることができる。さらに、反応終了後、通常の精製工程等を行い、目的とするイソシアネート化合物を得ることができる。

[0077] なお、カルボニル化剤としてホスゲンを用いる場合の反応溶媒としては、特に制限はされないが、造塩反応時には塩酸の溶解度が大きく、ホスゲン化反応時にはホスゲンの溶解度が大きく、かつ塩酸溶解度が小さい、高沸点有機芳香族化合物またはエステル化合物を用いることが好ましい。高沸点有機芳香族化合物としては、1, 2-ジエチルベンゼン、1, 3-ジエチルベンゼン、1, 4-ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、アミルベンゼン、ジアミルベンゼン、トリアミルベンゼン、ドデシルベンゼン、p-シメン、クメンメチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ジイソアミルエーテル、n-ヘキシルエーテル、オルソジクロロベンゼン、パラクロロトルエン、ブロムベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン等を挙げることができる。また、エステル化合物としては、特に制限されないが、酢酸イソアミル、酢酸イソオクチル等の酢酸エステルが好ましい。これら例示溶媒の中で、本発明を実施するのに特に好ましい溶媒は、芳香族ハロゲン化合物である。

[0078] 本実施形態により得られるイソシアネート化合物は、光学材料の原料、塗料として用いることができる。なお、本実施形態により得られるアミン化合物は、塗料、硬化剤の原料として用いることもできる。

実施例

[0079] 以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

[0080] [参考例]

[ビスクロ [2, 2, 1]-5-ヘプテン-2-カルボニトリルの合成]

1000 ml オートクレーブに、純度95%ジシクロペンタジエン195.0 g (1.40モル) と、N-ニトロソジフェニルアミン0.36 g (1

、 8 ミリモル) を添加したアクリロニトリル 163.6 g (3.08 モル) を装入し、攪拌下、160℃で5時間反応後、さらに昇温して180℃で2時間反応し終了した。得られたビシクロ [2. 2. 1] -5-ヘプテン-2-カルボニトリルを含む反応液は、355.6 g であり、分析したところビシクロ [2. 2. 1] -5-ヘプテン-2-カルボニトリルを 331.2 g (2.78 モル) 含有していた。得られたビシクロ [2. 2. 1] -5-ヘプテン-2-カルボニトリル 328.2 g (2.75 モル) を含む反応液 352.4 g を、500 ミリリットルのフラスコに装入し、減圧下、蒸留を行い、主留分としてビシクロ [2. 2. 1] -5-ヘプテン-2-カルボニトリル 300.7 g (2.52 モル) を得た。

[0081] [実施例 1]

[2-シアノー-5-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび2-シアノー-6-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンの合成]

内容積 0.5 リットルの SUS 316 L 製電磁攪拌式オートクレーブに、ロジウムアセチルアセトナトジカルボニル 3.7 mg (0.014 mmol)、参考例で得られたビシクロ [2. 2. 1] -5-ヘプテン-2-カルボニトリル 168.73 g (1.4 mmol)、トリフェニルホスファイト 4.45 g (14.3 mmol)、トルエン 59.0 g を装入し、25℃で攪拌し、Rh 触媒調整液 232.2 g を得た。なお、条件 (1) ~ (3) は以下のとおりであった。

・ロジウム使用量 (条件 (1)) : ビシクロ [2. 2. 1] -5-ヘプテン-2-カルボニトリル 1 mmol に対して、ロジウムアセチルアセトナトジカルボニルに含まれるロジウムが 10 ppm mol

・リン化合物量 (a) (条件 (2)) : トリフェニルホスファイト (mmol) / ロジウムアセチルアセトナトジカルボニルに含まれるロジウム (mmol) : 1000

・リン化合物量 (b) (条件 (3)) : トリフェニルホスファイト (mmol) / ビシクロ [2. 2. 1] -5-ヘプテン-2-カルボニトリル (mmol) :

0. 0 1

[0082] 次いで、窒素にて充分置換した後、一酸化炭素／水素＝体積比 5 0／5 0 の混合ガスで十分に置換した。同ガスにて、オートクレーブ内の圧力が 0. 6 MP a G となるまで圧入した後、攪拌下、1 0 0℃に昇温してヒドロホルミル化反応を開始した。反応の進行と共にオートクレーブ内の圧力が低下するため、圧力が 0. 6 MP a G を保つように、連続的に混合ガスを供給し、かつ液温が 1 0 0℃を保つように調整して、6 時間反応を実施した。反応終了後、窒素にて系内の混合ガスをパージし、2-シアノー5, (6)-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンを含む反応液を 2 4 1. 0 g 得た。その反応液を分析したところ、2-シアノー5-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび2-シアノー6-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンを 2 0 8. 8 g (1. 4 m o l) 含有していた。

[0083] 還流冷却管、攪拌翼、温度計が付属した内容積 2 リットルの 4 つ口反応フラスコに、2-シアノー5, (6)-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン 2 5 5. 1 g (1. 7 1 m o l)、トリフェニルホスファイト 4. 7 g (0. 0 2 m o l) を含んだ反応液 2 6 3. 8 g、水 1 4. 0 g を装入、攪拌し 8 0℃まで昇温し、2 時間加水分解した。得られた溶液を分析したところ、2-シアノー5-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび2-シアノー6-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンを 2 5 2. 1 g (1. 6 9 m o l) 含有しており、トリフェニルホスファイトは、検出されなかった。

加水分解溶液に 2 0 重量%の炭酸水素カリウム水溶液を 6. 4 g (0. 0 1 2 m o l) を、2 5℃で p H 7. 0 になるまで滴下した。

次いで、減圧下、蒸留を行い、2-シアノー5-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび2-シアノー6-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンを 2 5 0. 6 g (1. 6 8 m o l) 含んだ溶液 2 6 4 g を得た。その溶液を、減圧下蒸留精製を行い、2-シアノー5-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび2-シアノー6-ホルミルビシクロ [2. 2. 1]

] ヘプタンの混合物 244.7 g (1.64 mol) を得た。¹H-NMR チャートを図 1 に示す。

[0084] [実施例 2]

[2, 5-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2, 6-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンの合成]

内容積 0.5 リットルのステンレス製電磁攪拌式オートクレーブに、実施例 1 で得られた 2-シアノー-5-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2-シアノー-6-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン 89.5 g (0.6 mol)、メタノール 89.5 g、およびマンガンを含むコバルト-アルミニウム合金を展開して得たラネーコバルト触媒 (コバルト 94 質量%、アルミニウム 3.5 質量%、マンガン 2.1 質量%) 4.5 g (乾燥質量) を仕込み、アンモニアガス 24.5 g (1.44 mol) を吹き込んだ。

[0085] 次いで、窒素にて充分置換した後、続いて水素で置換した。そして、オートクレーブ内の圧力が、1.2 MPa G となるまで水素を圧入した後、攪拌下、100℃に昇温して反応を開始した。反応の進行と共にオートクレーブ内の圧力が低下するため、圧力が 1.2 MPa G を保つように連続的に水素を供給し、かつ液温が 100℃を保つように調整して、6 時間水素化反応を実施した。

室温まで冷却を行い、濾過で触媒ラネーコバルトを除いた後にアンモニア、メタノールを 4 kPa、60℃で留去し、2, 5-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2, 6-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンを含む溶液 102.0 g を得た。

得られた 2, 5-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2, 6-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンを含む溶液 102.0 を 200 ml フラスコに装入し、減圧下、蒸留を行い、精製された 2, 5-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2, 6-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンの混合物を 79

。 0 g 得た。¹H-NMR チャートを図 2 に示す。

[0086] [実施例 3]

[2, 5-ビスイソシアナトメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2, 6-ビスイソシアナトメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンの合成]

還流冷却管、攪拌翼、温度計、ガス吹込み管、原料装入管が付属した内容積 2 リットルの 5 つ口反応フラスコにオルソジクロロベンゼン 958 g を装入し、原料槽に実施例 2 で得られた 2, 5-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2, 6-ビスアミノメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタン 154.2 g (1.0 モル) 及び、オルソジクロロベンゼン 702 g を仕込んだ。次に、0.1 MPa 下にて、反応容器を 120℃ に昇温後、塩酸吹き込み管より塩酸ガスを 43.8 g/h r の速度で、原料槽より溶媒で希釈したアミンを、原料装入ポンプにて 428.1 g/h r の速度で、同時に装入を始め、2 時間掛けて全量を装入した。更に塩酸ガスを 20 g/h r で装入しながら、1 時間熟成を行った。反応終了後、次に、塩酸塩反応マスを 160℃ に昇温後、ホスゲン吹き込み管より、ホスゲンを 100 g/h r (1.0 モル/h r) で吹き込み、温度を保ちながら 6 時間反応した。反応終了後、窒素にて系内の未反応ホスゲン及び、塩酸ガスをパージ、脱溶媒して、2, 5-ビスイソシアナトメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2, 6-ビスイソシアナトメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンを含む溶液 200.9 g を得た。更に、減圧下蒸留を行い、純度 99.0% の 2, 5-ビスイソシアナトメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2, 6-ビスイソシアナトメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプタンの混合物 175.7 g を得た。¹H-NMR チャートを図 3 に示す。

[0087] [実施例 4]

[2-シアノー 5-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2-シアノー 6-ホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンの合成]

内容積 0.5 リットルの SUS 316 L 製電磁攪拌式オートクレーブに、

ロジウムアセチルアセトナトジカルボニル 4.64 mg (0.018 mmol)、参考例で得られたビスクロ [2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボニトリル 215.3 g (1.8 mmol)、トリフェニルホスファイト 5.59 g (18.0 mmol)、25℃で攪拌し、Rh触媒調整液 220.9 gを得た。なお、条件(1)～(3)は以下のとおりであった。

・ロジウム使用量(条件(1))：ビスクロ [2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボニトリル 1 mmol に対して、ロジウムアセチルアセトナトジカルボニルに含まれるロジウムが 10 ppm mol

・リン化合物量(a)(条件(2))：トリフェニルホスファイト (mol) / ロジウムアセチルアセトナトジカルボニルに含まれるロジウム (mol) : 1000

・リン化合物量(b)(条件(3))：トリフェニルホスファイト (mol) / ビスクロ [2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボニトリル (mol) : 0.01

[0088] 次いで、窒素にて充分置換した後、一酸化炭素／水素＝体積比 50／50 の混合ガスで十分に置換した。同ガスにて、オートクレーブ内の圧力が、0.6 MPa G となるまで圧入した後、攪拌下、100℃に昇温してヒドロホルミル化反応を開始した。反応の進行と共にオートクレーブ内の圧力が低下するため、圧力が 0.6 MPa G を保つように、連続的に混合ガスを供給し、かつ液温が 100℃を保つように調整して、6時間ヒドロホルミル化反応を実施した。反応終了後、窒素にて系内の混合ガスをパージし、2-シアノー-5-ホルミルビスクロ [2.2.1] ヘプタンおよび 2-シアノー-6-ホルミルビスクロ [2.2.1] ヘプタンを含む反応液を 276.7 g の量で得た。その反応液を分析したところ、当該化合物を 261.8 g (1.76 mol) を含有していた。

[0089] [実施例 5]

実施例 2 にしたがって、実施例 4 で得られた「2-シアノー-5-ホルミルビスクロ [2.2.1] ヘプタンおよび 2-シアノー-6-ホルミルビスクロ

〔2. 2. 1〕ヘプタンの混合物」から、「2, 5-ビスアミノメチルービシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンおよび2, 6-ビスアミノメチルービシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンの混合物」を合成した。収率は85. 6%であった。

[0090] 〔実施例6〕

実施例3にしたがって、実施例5で得られた「2, 5-ビスアミノメチルービシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンおよび2, 6-ビスアミノメチルービシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンの混合物」から、「2, 5-ビスイソシアナトメチルービシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンおよび2, 6-ビスイソシアナトメチルービシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンの混合物」を合成した。蒸留後の収率は85. 6%であった。

[0091] 〔実施例7～21、比較例1～3〕

溶媒を用いる場合は実施例1の方法に準じ、溶媒を用いない場合は実施例3方法に準じて、表1に示す量および反応圧力となるようにアルデヒド化合物を合成した。結果を表1に示す。

[0092] 〔実施例22〕

〔2, 5-ビスホルミルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン、および、2, 6-ビスホルミルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタンの合成〕

内容積0. 5リットルのSUS316L製電磁攪拌式オートクレーブに、ロジウムアセチルアセトナトジカルボニル4. 64mg (0. 018mmol)、ビシクロ〔2. 2. 1〕-5-ヘプテン-2-カルボキシアルデヒド219. 9g (1. 8mmol)、トリフェニルホスファイト5. 59g (18. 0mmol)、25℃で攪拌し、Rh触媒調整液225. 5gを得た。なお、条件(1)～(3)は以下のとおりであった。

・ロジウム使用量(条件(1))：ビシクロ〔2. 2. 1〕-5-ヘプテン-2-カルボキシアルデヒド1mmolに対して、ロジウムアセチルアセトナトジカルボニルに含まれるロジウムが10ppmmol

・リン化合物量(a)(条件(2))：トリフェニルホスファイト(mol

) / ロジウムアセチルアセトナトジカルボニルに含まれるロジウム (mol)
): 1000
・リン化合物量 (b) (条件 (3)) : トリフェニルホスファイト (mol)
)/ ビシクロ [2. 2. 1] -5-ヘプテン-2-カルボキシアルデヒド (mol)
): 0.01

[0093] 次いで、窒素にて充分置換した後、一酸化炭素／水素＝体積比 50／50 の混合ガスで十分に置換した。同ガスにて、オートクレーブ内の圧力が、0.6 MPa G となるまで圧入した後、攪拌下、100℃に昇温してヒドロホルミル化反応を開始した。反応の進行と共にオートクレーブ内の圧力が低下するため、圧力が 0.6 MPa G を保つように、連続的に混合ガスを供給し、かつ液温が 100℃を保つように調整して、6 時間ヒドロホルミル化反応を実施した。反応終了後、窒素にて系内の混合ガスをパージし、2、5-ビスホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンおよび 2、6-ビスホルミルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンを含む反応液を 280.1 g の量で得た。その反応液を分析したところ、当該化合物を 266.1 g (1.76 mol) を含有していた。

[0094] なお、上記実施例においては、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンの 2 位および 5 位が置換された化合物 (2, 5 体) および 2 位および 6 位が置換された化合物 (2, 6 体) の混合物が得られる例を挙げたが、反応条件により 2, 5 体または 2, 6 体の何れかを得ることもできる。また、2, 5 体は、置換基の立体配置により、エンドーエンド体、エンドーエキソ体、エキソーエキソ体の何れかとして得ることができ、またはこれらの少なくとも 2 種を任意の割合で含む混合物として得ることもできる。2, 6 体においても同様に、エンドーエンド体、エンドーエキソ体、エキソーエキソ体の何れかとして得ることができ、またはこれらの少なくとも 2 種を任意の割合で含む混合物として得ることもできる。

[0095]

[表1]

表 1

No.	ロジウム使用量	リン化合物量(a)	リン化合物量(b)	収率	トルエン	反応圧力
	ppmmol/原料	mol/Rh(mol)	mol/原料(mol)	mol%/原料	溶媒	Mpa
実施例	1	10	1000	0.010	100.0	有
	4	10	1000	0.010	96.7	無
	7	100	187	0.019	100.0	有
	8	38	264	0.010	98.2	有
	9	20	506	0.010	98.3	有
	10	10	800	0.008	98.4	有
	11	10	1200	0.012	100.0	有
	12	5	1500	0.008	100.0	無
	13	5	2000	0.010	100.0	無
	14	5	2000	0.010	98.0	有
	15	2.5	2000	0.005	97.1	無
	16	2.5	4000	0.010	100.0	無
	17	1	10000	0.010	100.0	有
	18	5	1000	0.005	92.1	無
	19	5	500	0.003	88.4	無
	20	5	2000	0.010	97.5	無
	21	0.12	10155	0.001	38.6	無
	22	10	2000	0.020	60.0	有
比較例	1	1160	16	0.019	99.5	有
	2	100	16	0.002	82.5	有
	3	20	16	0.00008	0	有

[0096] この出願は、2011年5月9日に出願された日本出願特願2011-104401号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

[0097] 本発明は以下の内容を含む。

[a] 下記一般式(1)

[化22]



(式(1)中、Xはシアノ基またはアルデヒド基を示す。)

で表される化合物を、下記条件(1)および(2)を満たすように、ロジウム化合物とリン化合物の存在下で、水素および一酸化炭素と反応させる工程を含む、ことを特徴とするアルデヒド化合物の製造方法；

(1) 前記一般式(1)で表される前記化合物1molに対して、前記ロジウム化合物に含まれるロジウムが0.01~300ppmmol、

(2) 前記リン化合物 (mol) / 前記ロジウム (mol) で表されるモル比が100以上。

[0098] [b] 前記リン化合物は、三価のリン化合物であることを特徴とする [a] に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[c] 前記工程は、無溶剤中で行うことを特徴とする [a] または [b] に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[0099] [d] [a] 乃至 [c] のいずれかに記載の製造方法により得られたアルデヒド化合物を、アンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させる工程を含むことを特徴とするアミン化合物の製造方法。

[0100] [e] [d] に記載の製造方法により得られたアミン化合物を、カルボニル化剤と反応させる工程を含むことを特徴とするイソシアネート化合物の製造方法。

[0101] [f] 下記一般式 (1)

[化23]



(式 (1) 中、Xはシアノ基またはアルデヒド基を示す。)

で表される化合物を、下記条件 (1) および (2) を満たすように、ロジウム化合物とリン化合物の存在下で、水素および一酸化炭素と反応させてアルデヒド化合物を合成する工程と、

前記アルデヒド化合物をアンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させる工程と、を含むことを特徴とするアミン化合物の製造方法；

(1) 前記一般式 (1) で表される前記化合物 1 mol に対して、前記ロジウム化合物に含まれるロジウムが0.01～300 ppm mol、

(2) 前記リン化合物 (mol) / 前記ロジウム (mol) で表されるモル比が100以上。

[0102] [g] 下記一般式(1)

[化24]



(式(1)中、Xはシアノ基またはアルデヒド基を示す。)

で表される化合物を、下記条件(1)および(2)を満たすように、ロジウム化合物とリン化合物の存在下で、水素および一酸化炭素と反応させてアルデヒド化合物を合成する工程と、

前記アルデヒド化合物をアンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させてアミン化合物を合成する工程と、

前記アミン化合物を、カルボニル化剤と反応させる工程と、

を含むことを特徴とするイソシアネート化合物の製造方法；

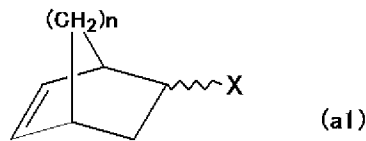
(1) 前記一般式(1)で表される前記化合物1molに対して、前記ロジウム化合物に含まれるロジウムが0.01～300ppmol、

(2) 前記リン化合物(mol)／前記ロジウム(mol)で表されるモル比が100以上。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 (a 1)

[化1]



または、下記一般式 (a 2)

[化2]



(式 (a 1) 中、 X は水素原子、シアノ基、アルデヒド基、 $-CH=N$ 基を示し、 R は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基を示す。式 (a 1) および式 (a 2) 中、 n は、0、1または2を示す。)

で表される化合物を、下記条件 (1) および (2) を満たすように、第8～10族金属化合物とリン化合物の存在下で、水素および一酸化炭素と反応させる工程を含む、ことを特徴とするアルデヒド化合物の製造方法；

(1) 前記一般式 (a 1) または (a 2) で表される前記化合物 1 mol に対して、前記第8～10族金属化合物に含まれる金属が0.01～300 ppm mol、

(2) 前記リン化合物 (mol) / 前記金属 (mol) で表されるモル比が100以上。

[請求項2] 前記第8～10族金属化合物が、ロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物または鉄化合物であることを特徴とする請求項1に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[請求項3] 前記第8～10族金属化合物が、ロジウム化合物であることを特徴

とする請求項 1 または 2 に記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[請求項4] 前記一般式 (a 1) で表される化合物を用い、当該化合物が下記一般式 (1)

[化3]



(式 (1) 中、Xは一般式 (a 1) と同義である。)

で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[請求項5] 前記リン化合物は、三価のリン化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のアルデヒド化合物の製造方法。

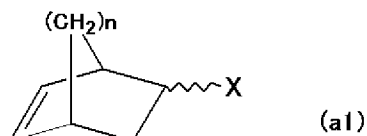
[請求項6] 前記工程は、無溶剤中で行うことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のアルデヒド化合物の製造方法。

[請求項7] 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の製造方法により得られたアルデヒド化合物を、アンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させる工程を含むことを特徴とするアミン化合物の製造方法。

[請求項8] 請求項 7 に記載の製造方法により得られたアミン化合物を、カルボニル化剤と反応させる工程を含むことを特徴とするイソシアネート化合物の製造方法。

[請求項9] 下記一般式 (a 1)

[化4]



または、下記一般式 (a 2)

[化5]



(式 (a 1) 中、Xは水素原子、シアノ基、アルデヒド基、 $-\text{CH}=\text{NR}$ 基を示し、Rは、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基を示す。式 (a 1) および式 (a 2) 中、nは、0、1または2を示す。)

で表される化合物を、下記条件 (1) および (2) を満たすように、第8～10族金属化合物とリン化合物の存在下で、水素および一酸化炭素と反応させてアルデヒド化合物を合成する工程と、

前記アルデヒド化合物をアンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させる工程と、を含むことを特徴とするアミン化合物の製造方法；

(1) 前記一般式 (a 1) または (a 2) で表される前記化合物 1 mol に対して、前記第8～10族金属化合物に含まれる金属が0.01～300 ppm mol、

(2) 前記リン化合物 (mol) / 前記金属 (mol) で表されるモル比が100以上。

[請求項10] 前記第8～10族金属化合物が、ロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物または鉄化合物であることを特徴とする請求項9に記載のアミン化合物の製造方法。

[請求項11] 前記第8～10族金属化合物が、ロジウム化合物であることを特徴とする請求項9または10に記載のアミン化合物の製造方法。

[請求項12] 前記一般式 (a 1) で表される化合物を用い、当該化合物が下記一般式 (1)

[化6]



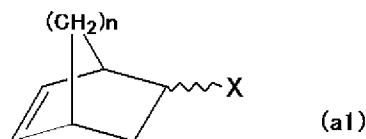
(式 (1) 中、Xは一般式 (a 1) と同義である。)

で表される化合物であることを特徴とする請求項9乃至11のいずれかに記載のアミン化合物の製造方法。

[請求項13]

下記一般式 (a 1)

[化7]



または、下記一般式 (a 2)

[化8]



(式 (a 1) 中、Xは水素原子、シアノ基、アルデヒド基、 $-CH=N$ 基を示し、Rは、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基を示す。式 (a 1) および式 (a 2) 中、nは、0、1または2を示す。)

で表される化合物を、下記条件 (1) および (2) を満たすように、第8～10族金属化合物とリン化合物の存在下で、水素および一酸化炭素と反応させてアルデヒド化合物を合成する工程と、

前記アルデヒド化合物をアンモニアと反応させるとともに、触媒の存在下で水素と反応させてアミン化合物を合成する工程と、

前記アミン化合物を、カルボニル化剤と反応させる工程と、

を含むことを特徴とするイソシアネート化合物の製造方法；

(1) 前記一般式 (a 1) または (a 2) で表される前記化合物 1 m o l に対して、前記第 8 ～ 1 0 族金属化合物に含まれる金属が 0. 0 1 ～ 3 0 0 p p m m o l 、

(2) 前記リン化合物 (m o l) ／前記金属 (m o l) で表されるモル比が 1 0 0 以上。

[請求項14] 前記第 8 ～ 1 0 族金属化合物が、ロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物または鉄化合物であることを特徴とする請求項 1 3 に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

[請求項15] 前記第 8 ～ 1 0 族金属化合物が、ロジウム化合物であることを特徴とする請求項 1 3 または 1 4 に記載のイソシアネート化合物の製造方法。

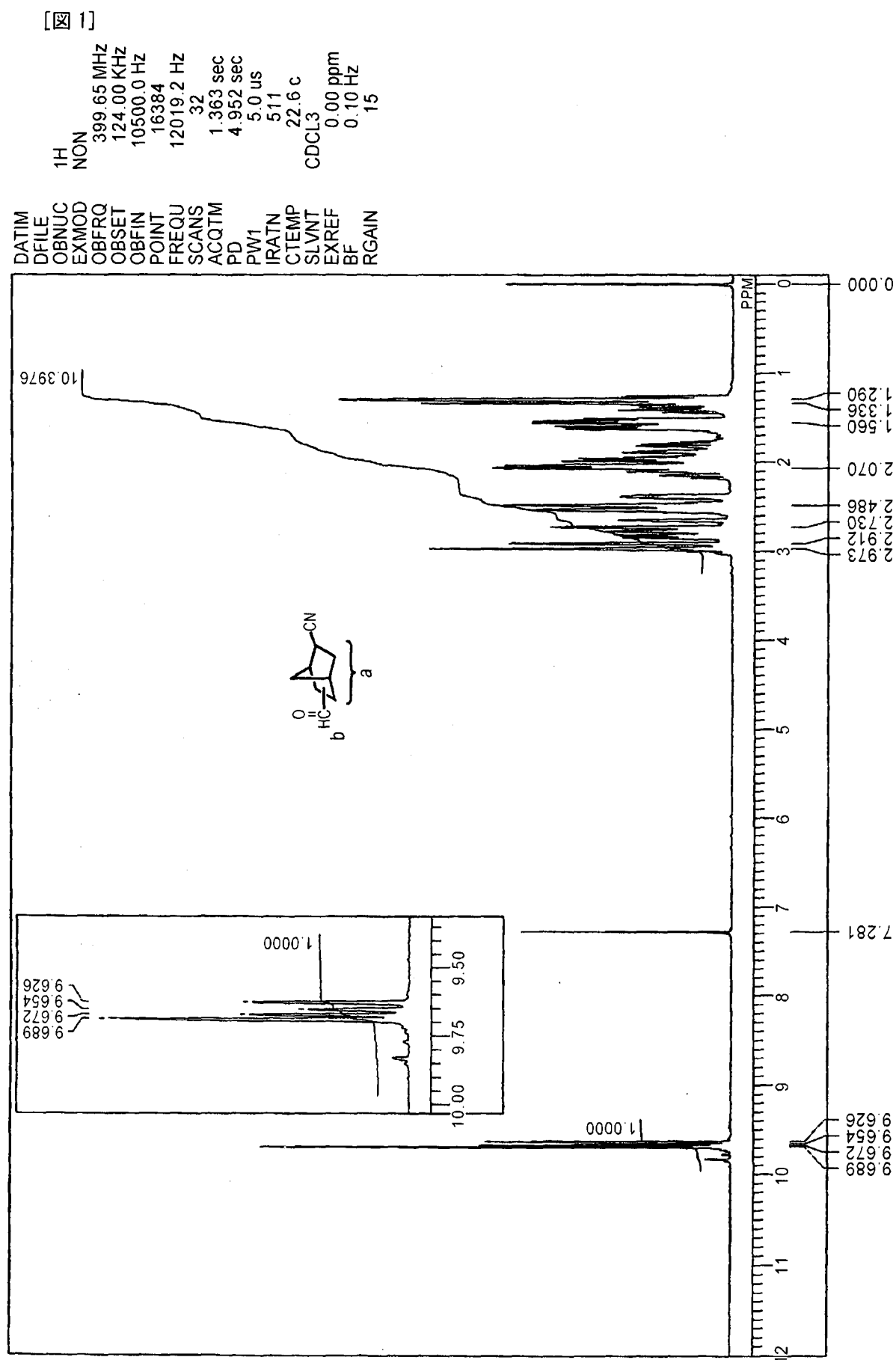
[請求項16] 前記一般式 (a 1) で表される化合物を用い、当該化合物が下記一般式 (1)

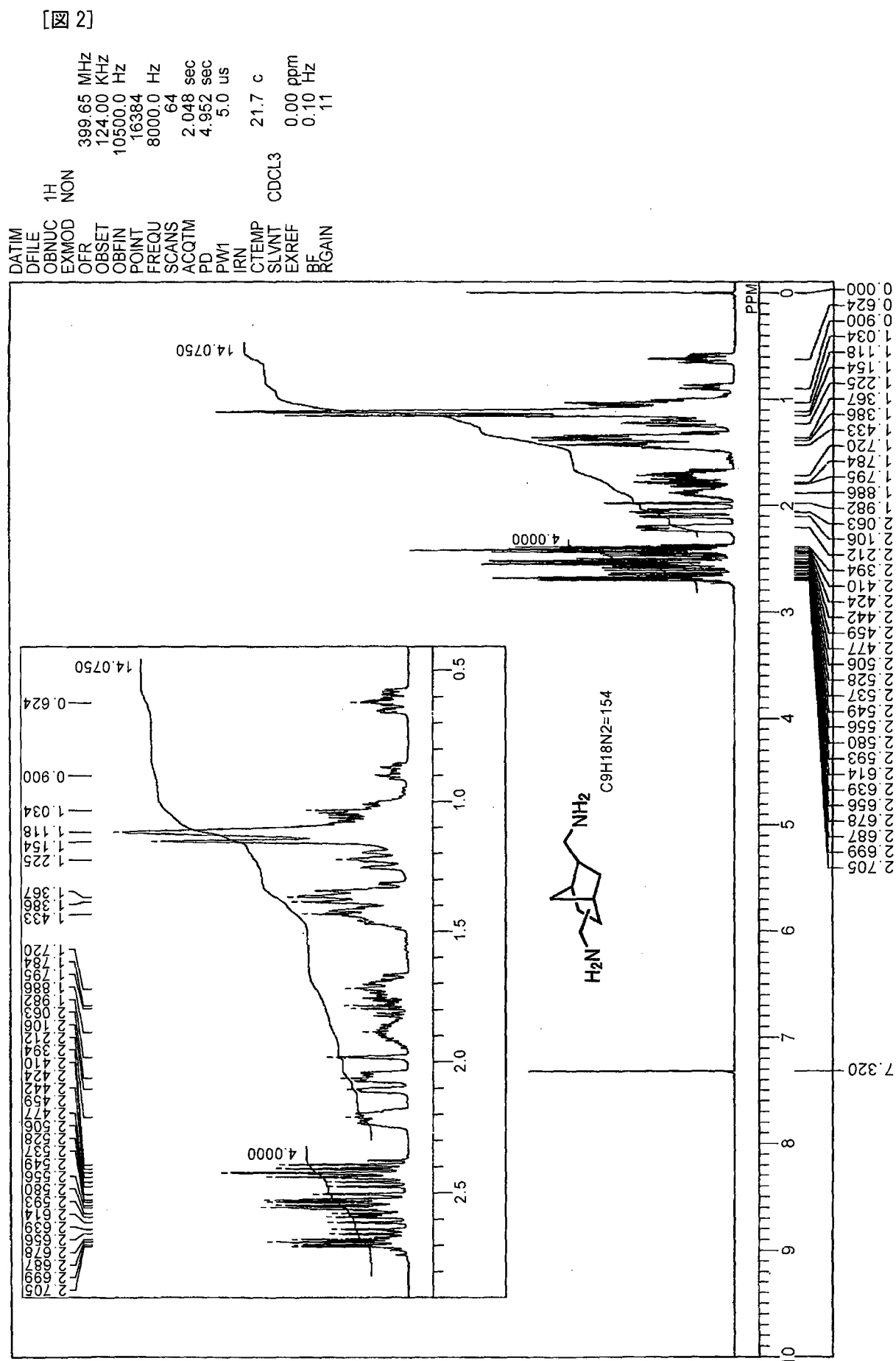
[化9]



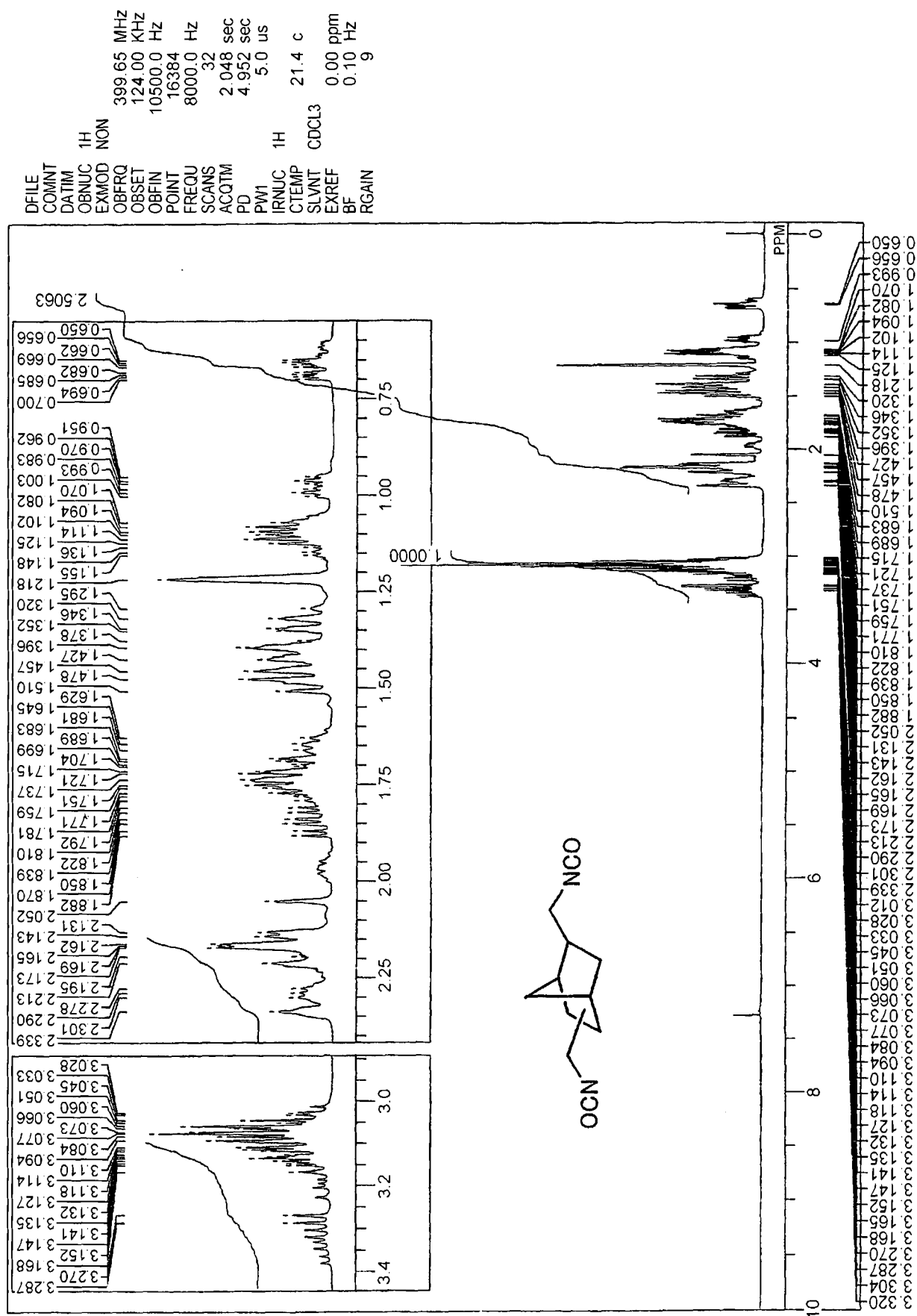
(式 (1) 中、X は一般式 (a 1) と同義である。)

で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 3 乃至 1 5 のいずれかに記載のイソシアネート化合物の製造方法。





[図 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C45/49(2006.01)i, C07C47/347(2006.01)i, C07C209/26(2006.01)i, C07C209/48(2006.01)i, C07C211/19(2006.01)i, C07C253/30(2006.01)i, C07C255/47(2006.01)i, C07C263/10(2006.01)i, C07C265/14(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C45/49, C07C47/347, C07C209/26, C07C209/48, C07C211/19, C07C253/30, C07C255/47, C07C263/10, C07C265/14, C07B61/00

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

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

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

CAPLUS/CASREACT/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2010-180142 A (Kuraray Co., Ltd.), 19 August 2010 (19.08.2010), paragraphs [0036], [0040]; examples (Family: none)	1-3, 5, 6 7-11, 13-15 4, 12, 16
X Y	JP 2003-505438 A (Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corp.), 12 February 2003 (12.02.2003), paragraphs [0067], [0068], [0093], [0095], [0097], [0098], [0115] to [0119], [0133] to [0135] & US 6252121 B1 & EP 1764353 A1	1-7, 9-12 7-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 July, 2012 (19.07.12)

Date of mailing of the international search report
07 August, 2012 (07.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/002987

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-502488 A (Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corp.), 16 March 1995 (16.03.1995), page 17, upper left column, lines 3 to 24; example 29 & US 5360938 A & EP 600020 A1	1-6 7-16
Y A	JP 4-33969 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 05 February 1992 (05.02.1992), referential example 2 (Family: none)	8,13-16 1-7,9-12
Y A	JP 2006-282640 A (Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.), 19 October 2006 (19.10.2006), claims; paragraph [0029] & US 2009/0081086 A1 & EP 1867632 A1	8,13-16 1-7,9-12
Y A	JP 2003-286241 A (Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), 10 October 2003 (10.10.2003), claims; examples (Family: none)	8,13-16 1-7,9-12
A	JP 2002-511055 A (Celanese Chemicals Europe GmbH), 09 April 2002 (09.04.2002), claims; page 12, lines 6 to 9; page 15, line 15 to page 16, line 13; examples & US 6274774 B1 & EP 958270 A1	1-16
A	JP 58-21638 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 08 February 1983 (08.02.1983), page 4, upper right column, lines 1 to 2; page 5, upper left column, lines 16 to 20; examples (Family: none)	1-16
A	JP 55-89238 A (Henkel KGaA), 05 July 1980 (05.07.1980), claims; page 2, lower left column, lines 16 to 18; examples & US 4334100 A & EP 11272 A2	1-16
A	JP 11-80067 A (Kuraray Co., Ltd.), 23 March 1999 (23.03.1999), paragraphs [0010], [0014], [0016]; examples (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C45/49(2006.01)i, C07C47/347(2006.01)i, C07C209/26(2006.01)i, C07C209/48(2006.01)i,
C07C211/19(2006.01)i, C07C253/30(2006.01)i, C07C255/47(2006.01)i, C07C263/10(2006.01)i,
C07C265/14(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C45/49, C07C47/347, C07C209/26, C07C209/48, C07C211/19, C07C253/30, C07C255/47, C07C263/10,
C07C265/14, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/CASREACT/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A X Y	JP 2010-180142 A (株式会社クラレ) 2010.08.19, 段落【0036】、 【0040】、実施例 (ファミリーなし) JP 2003-505438 A (ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・ プラスティックス・テクノロジー・コーポレーション) 2003.02.12, 段落【0067】、【0068】、【0093】、【0095】、【0097】、 【0098】、【0115】～【0119】、【0133】～【0135】 & US 6252121 B1 & EP 1764353 A1	1-3, 5, 6 7-11, 13-15 4, 12, 16 1-7, 9-12 7-16

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

品川 陽子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

3 5 5 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 7-502488 A (ユニオン カーバイド ケミカルズ アンド プラ スティックス テクノロジー コーポレイション) 1995.03.16, 第 1 7 頁左上欄第 3 行～第 2 4 行、実施例 2 9 & US 5360938 A & EP 600020 A1	1-6 7-16
Y A	JP 4-33969 A (三井東圧化学株式会社) 1992.02.05, 参考例 2 (フ ァミリーなし)	8, 13-16 1-7, 9-12
Y A	JP 2006-282640 A (三井化学ポリウレタン株式会社) 2006.10.19, 特 許請求の範囲、段落【0 0 2 9】 & US 2009/0081086 A1 & EP 1867632 A1	8, 13-16 1-7, 9-12
Y A	JP 2003-286241 A (三井武田ケミカル株式会社) 2003.10.10, 特許 請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	8, 13-16 1-7, 9-12
A	JP 2002-511055 A (セラニーズ・ケミカルズ・ヨーロッパ・ゲゼル シャフト・ミト・ペシユレンクテル・ハフツング) 2002.04.09, 特 許請求の範囲、第 1 2 頁第 6 行～第 9 行、第 1 5 頁 1 5 行～第 1 6 頁第 1 3 行、実施例 & US 6274774 B1 & EP 958270 A1	1-16
A	JP 58-21638 A (三菱油化株式会社) 1983.02.08, 第 4 頁右上欄第 1 行～第 2 行、第 5 頁左上欄第 1 6 行～第 2 0 行、実施例 (ファミリ ーなし)	1-16
A	JP 55-89238 A (ヘンケル・コマンデイツトゲゼルシャフト・アウフ・ アクチエン) 1980.07.05, 特許請求の範囲、第 2 頁左下欄第 1 6 行 ～第 1 8 行、実施例 & US 4334100 A & EP 11272 A2	1-16
A	JP 11-80067 A (株式会社クラレ) 1999.03.23, 段落【0 0 1 0】、【0 0 1 4】、【0 0 1 6】、実施例 (ファミリーなし)	1-16