

(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
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/005098 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 263/00 (2006.01) C07C 267/00 (2006.01)
C07C 265/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/023065

(22) 国際出願日: 2024年6月25日(25.06.2024)

(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 2023-106074 2023年6月28日(28.06.2023) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP). 公立大学法人大阪 (UNIVERSITY PUBLIC CORPORATION OSAKA) [JP/JP]; 〒5450051 大阪府大阪市阿倍野区旭町一丁目2番7-601号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 森内 敏之 (MORIUCHI Toshiyuki); 〒5588585 大阪府大阪市住吉区杉本3丁目3番138号 公立大学法人大阪 大阪公立大学内 Osaka (JP). 土中 陽介 (DONAKA Yosuke); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電工株式会社内 Osaka (JP). 平野 誠人 (HIRANO Makoto); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電工株式会社内 Osaka (JP). 松田 広和 (MATSUDA Hirokazu); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電工株式会社内 Osaka (JP). 井口 穂南 (IGUCHI Honami); 〒5678680

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人青藍国際特許事務所 (SEIRAN IP FIRM); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満四丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 Osaka (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ISOCYANATE

(54) 発明の名称: イソシアネートの製造方法

(57) Abstract: This method for producing an isocyanate comprises: a step (1) for reacting a compound A having an element M-oxygen double bond with a compound B having an amino group to obtain a product C; and a step (2) for reacting the product C with at least one selected from the group consisting of carbon dioxide, a carbonate, and a hydrogen carbonate to obtain an isocyanate. The element M is a metal element or P. In the step (1), the ratio of the number of the element M-oxygen double bonds of the compound A to the number of moles of the amino group of the compound B is 0.5 or more.

(57) 要約: 本発明のイソシアネートの製造方法は、元素M-酸素二重結合を有する化合物Aと、アミノ基を有する化合物Bとを反応させて、生成物Cを得る工程(1)と、生成物Cと、二酸化炭素、炭酸塩、及び炭酸水素塩からなる群より選択される少なくとも1つとを反応させて、イソシアネートを得る工程(2)と、を含み、元素Mは、金属元素、又はPであり、工程(1)において、化合物Bのアミノ基のモル数に対する化合物Aの元素M-酸素二重結合の数の比が0.5以上である。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： イソシアネートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、イソシアネートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、イソシアネートの主な工業的製造方法として、アミンとホスゲンとを反応させるホスゲン法が用いられている。しかし、ホスゲンは極めて毒性が高いこと、及び副生成物として塩化水素が発生することなど、ホスゲン法には環境負荷及び安全性の観点から多くの問題がある。

[0003] そこで、近年、ホスゲンを使用しないイソシアネートの製造方法が検討されている。例えば、特許文献1及び2には、多段階の反応によってアミンと二酸化炭素とアルコールとからカルバメートを製造した後、カルバメートの熱分解反応によりイソシアネートを製造する方法が記載されている。特許文献3には、アミンとN-無置換カルバメートとアルコールとを用いてカルバメートを製造した後、カルバメートの熱分解反応によりイソシアネートを製造する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2022-078234号公報

特許文献2：特開2021-095357号公報

特許文献3：特開2016-117674号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記のイソシアネートの製造方法は、製造工程が煩雑である。

[0006] そこで、本発明は、簡便なプロセスでイソシアネートを製造する新たな方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明は、
- 元素M－酸素二重結合を有する化合物Aと、アミノ基を有する化合物Bとを反応させて、生成物Cを得る工程（１）と、
- 前記生成物Cと、二酸化炭素、炭酸塩、及び炭酸水素塩からなる群より選択される少なくとも１つとを反応させて、イソシアネートを得る工程（２）と、
- を含み、
- 前記元素Mは、金属元素、又はPであり、
- 前記工程（１）において、前記化合物Bの前記アミノ基のモル数に対する前記化合物Aの前記二重結合の数の比が0.5以上である、イソシアネートの製造方法を提供する。

発明の効果

- [0008] 本発明によれば、簡便なプロセスでイソシアネートを製造できる。

発明を実施するための形態

- [0009] 本発明の第１態様に係るイソシアネートの製造方法は、
- 元素M－酸素二重結合を有する化合物Aと、アミノ基を有する化合物Bとを反応させて、生成物Cを得る工程（１）と、
- 前記生成物Cと、二酸化炭素、炭酸塩、及び炭酸水素塩からなる群より選択される少なくとも１つとを反応させて、イソシアネートを得る工程（２）と、
- を含み、
- 前記元素Mは、金属元素、又はPであり、
- 前記工程（１）において、前記化合物Bの前記アミノ基のモル数に対する前記化合物Aの前記二重結合の数の比が0.5以上である。
- [0010] 本発明の第２態様において、例えば、第１態様に係るイソシアネートの製造方法では、前記比が1.0以上である。
- [0011] 本発明の第３態様において、例えば、第１又は第２態様に係るイソシアネートの製造方法では、前記工程（２）において、反応温度が100℃以下で

ある。

[0012] 本発明の第4態様において、例えば、第1～第3態様のいずれか1つに係るイソシアネートの製造方法では、前記工程(1)及び前記工程(2)はフンポットで行われる。

[0013] 本発明の第5態様において、例えば、第1～第4態様のいずれか1つに係るイソシアネートの製造方法では、前記元素Mは、V、Fe、Mo、Ta、Nb、Ti、W、又はPである。

[0014] 本発明の第6態様において、例えば、第1～第5態様のいずれか1つに係るイソシアネートの製造方法では、前記化合物Bは、1級アミンである。

[0015] 本発明の第7態様において、例えば、第1～第6態様のいずれか1つに係るイソシアネートの製造方法では、前記化合物Bは、下記の一般式(B)で表される化合物である。



一般式(B)において、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、

2つのXは、互いに独立して、水素原子、又は保護基を表す。

[0016] 本発明の第8態様において、例えば、第7態様に係るイソシアネートの製造方法では、前記炭化水素基が、脂肪族環及び芳香環からなる群より選択される少なくとも1つを含む。

[0017] 本発明の第9態様において、例えば、第1～第8態様のいずれか1つに係るイソシアネートの製造方法では、前記生成物Cが元素M-窒素二重結合を有する。

[0018] 本発明の第10態様において、例えば、第1～第9態様のいずれか1つに係るイソシアネートの製造方法では、前記工程(2)において、前記反応によって前記化合物Aがさらに得られる。

[0019] 本発明の第11態様において、例えば、第1～第10態様のいずれか1つに係るイソシアネートの製造方法では、前記工程(1)において、前記反応は不活性雰囲気下で行われる。

[0020] 本発明の第12態様において、例えば、第1～第11態様のいずれか1つに係るイソシアネートの製造方法では、前記工程(2)において、前記反応は溶媒下で行われ、前記溶媒は、トルエン、1,4-ジオキサン、及びアセトニトリルからなる群より選択される少なくとも1つを含む。

[0021] 本発明の第13態様において、例えば、第1～第12態様のいずれか1つに係るイソシアネートの製造方法は、前記工程(1)において、前記反応は塩基の存在下で行われる。

[0022] 本発明の第14態様に係るイソシアネート誘導体の製造方法は、第1から第13態様のいずれか1つに係るイソシアネートの製造方法によって得られたイソシアネートをイソシアネート誘導体に変換する工程(3)、を含む。

[0023] 以下、本発明の詳細を説明するが、以下の説明は、本発明を特定の実施形態に制限する趣旨ではない。

[0024] [イソシアネートの製造方法]

本発明の第1実施形態に係るイソシアネートの製造方法は、元素M-酸素二重結合を有する化合物Aと、アミノ基を有する化合物Bとを反応させて、生成物Cを得る工程(1)と、工程(1)で得られた生成物Cと、二酸化炭素、炭酸塩、及び炭酸水素塩からなる群より選択される少なくとも1つとを反応させて、イソシアネートを得る工程(2)とを含む。元素Mは、金属元素、又はPである。工程(1)において、化合物Bのアミノ基のモル数に対する化合物Aの元素M-酸素二重結合の数の比が0.5以上である。

[0025] 工程(1)及び工程(2)の反応は、バッチ式の反応器を用いて行われてもよいし、フローリアクター(例えば、PFR: plug flow reactor、CSTR: continuous stirred tank reactor)を用いて行われてもよい。

[0026] 工程(1)及び工程(2)はワンポットで行われてもよい。

[0027] 本明細書において、「工程(1)及び工程(2)がワンポットで行われる」とは、工程(1)及び工程(2)の間に生成物Cを単離精製する工程を含

まずに、工程（１）及び工程（２）の反応が行われることを意味する。生成物Ｃを単離精製する工程を含まない限り、工程（１）及び工程（２）は、同じ反応容器で行われてもよく、異なる反応容器で行われてもよい。工程（１）及び工程（２）をワンポットで行うことで、例えば製造工程の効率化を実現できる。本明細書において、「生成物Ｃを単離精製する工程」とは、溶剤を除いた場合の生成物Ｃの純度を９５％以上とする工程を意味する。

[0028] 工程（１）及び工程（２）は、同じ反応容器で行われてもよい。工程（１）の反応及び工程（２）の反応は、同じ反応容器内で連続的に行われてもよい。

[0029] 以下、各工程について詳細に説明する。

[0030] <工程（１）>

化合物Ａは、元素Ｍ－酸素二重結合を有する化合物である。

[0031] 一分子の化合物Ａにおける元素Ｍ－酸素二重結合の数は１以上であってもよく、例えば１～５である。一分子の化合物Ａにおける元素Ｍ－酸素二重結合の数は、好ましくは１である。ただし、場合によっては、一分子の化合物Ａにおける元素Ｍ－酸素二重結合の数は２以上であってもよい。

[0032] 元素Ｍは、金属元素又はＰである。元素Ｍは、金属元素であってもよい。

[0033] 元素Ｍは、Ｖ、Ｆｅ、Ｍｏ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｔｉ、Ｗ、又はＰであってもよく、Ｖ、Ｆｅ、Ｍｏ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｔｉ、又はＷであってもよく、Ｖ、Ｆｅ、Ｍｏ、又はＮｂであってもよく、Ｖであってもよい。すなわち、化合物Ａは、バナジウム－酸素二重結合を有してもよい。

[0034] 本発明の好ましい一形態では、化合物Ａは、元素Ｍに配位する配位子を有する錯体であってもよい。

[0035] 配位子としては、例えば、置換基を有してもよい炭化水素基、置換基を有してもよいオキシ炭化水素基、及びハロゲンが挙げられる。

[0036] 炭化水素基の炭素数は、１以上であれば特に限定されない。炭化水素基の炭素数は、例えば２０以下であってもよく、１５以下であってもよく、１０以下であってもよく、５以下であってもよく、３以下であってもよい。

[0037] 炭化水素基は、直鎖状又は分岐鎖状の鎖式炭化水素基であってもよい。炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基であってもよい。アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、である。アルケニル基は、例えば、ビニル基、アリル基、である。アルキニル基は、例えば、エチニル基である。

[0038] 炭化水素基の置換基としては、例えば、ハロゲン、アミノ基、アルコキシ基、アルキルエステル基、カルボキシル基、水酸基、が挙げられる。

[0039] オキシ炭化水素基に含まれる炭化水素基としては、上述したものが挙げられる。オキシ炭化水素基は、アルコキシ基であってもよい。アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基が挙げられる。オキシ炭化水素基の置換基としては、炭化水素基について上述したものが挙げられる。置換基を有するオキシ炭化水素基は、例えば、トリエタノールアミン由来の基（TEA）が挙げられる。

[0040] ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、例えば塩素である。

[0041] 配位子は、好ましくは、イソプロポキシ基、エチル基、エトキシ基、塩素、又はTEAである。

[0042] 配位子の数は、元素Mの種類などに応じて適宜調整することができる。配位子の数は、1以上であってもよく、例えば1～5である。配位子の数は、3又は4であってもよい。配位子の数は、好ましくは3である。

[0043] 化合物Aは、下記の一般式（A）で表される化合物であってもよい。



一般式（A）において、Lは、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいオキシ炭化水素基、又はハロゲンを表し、nは1～5の自然数である。nが2以上であるとき、複数のLは、互いに独立している。複数のLより選ばれる少なくとも2つは、互いに連結していてもよい。

[0044] 置換基を有していてもよい炭化水素基及び置換基を有していてもよいオキ

シ炭化水素基の例は、上述したものが挙げられる。

[0045] 一般式 (A) において、 n は 3 又は 4 であってもよい。 n は、好ましくは 3 である。

[0046] 一般式 (A) において、 L は、好ましくはアルコキシ基であり、より好ましくはイソプロポキシ基である。

[0047] 化合物 A は、バナジウム (V) オキシトリイソプロポキシド ($\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$)、 $\text{VO}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{VO}(\text{OEt})\text{Cl}_2$ 、 VOCl_3 、又は $\text{VO}(\text{TEA})$ であってもよい。

[0048] 化合物 A は、上述の錯体に限定されない。本発明の別の好ましい一形態では、化合物 A は、元素 M の酸化物、又は元素 M を含む無機塩であってもよい。化合物 A は、例えば V_2O_5 、 NH_4VO_3 、 Na_3VO_4 、 TiO_2 、 WO_3 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 NbO_2 、 Nb_2O_5 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ が挙げられる。

[0049] 本発明のさらに別の好ましい一形態では、化合物 A としての上記の元素 M の酸化物又は元素 M を含む無機塩は、担体に担持されていてもよい。すなわち、工程 (1) において、元素 M-酸素二重結合を有する化合物 A および当該化合物 A を担持する担体の複合体と、アミノ基を有する化合物 B とを反応させることで生成物 C を得てもよい。担体は、化合物 A を担持することが可能な固体であることが好ましい。なお、本明細書において、「固体」は、大気圧下、 20°C で固体状態の物質を意味する。

[0050] 担体は、イオン半径が 60.5 pm より大きいカチオン D1 を有する化合物 S を含んでいてもよい。なお、複合体において、化合物 S は、上述の化合物 A とは異なるものであることが好ましい。本明細書において、「イオン半径」は、Shannon et al., Acta Cryst. A 32(1976) 751. に記載された定義に基づく値である。イオン半径は、通常、カチオンの種類、カチオンの価数、及び、カチオンの配位数によって定まる。

[0051] カチオン D1 のイオン半径は、 60.5 pm より大きく、 61 pm 以上、 63 pm 以上、 65 pm 以上、 68 pm 以上、 70 pm 以上、 75 pm 以上、 80 pm 以上、 85 pm 以上、 90 pm 以上、 95 pm 以上、さらには 1

00 pm以上であってもよい。カチオンD1のイオン半径の上限は、特に限定されず、例えば200 pm以下であり、150 pm以下であってもよい。カチオンD1のイオン半径は、場合によっては100 pm以下であってもよい。

[0052] カチオンD1の価数は、例えば1～6であり、1～4であることが好ましい。カチオンD1の価数は、場合によっては3以下であってもよく、2以下であってもよい。

[0053] カチオンD1は、金属カチオンであることが好ましい。金属カチオンは、マグネシウムイオン、セリウムイオン、ジルコニウムイオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、マンガンイオン、コバルトイオン、ランタンイオン、亜鉛イオン、カリウムイオン、インジウムイオン、ニオブイオン、バリウムイオン、ストロンチウムイオン、鉄イオン及びイットリウムイオンからなる群より選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましく、マグネシウムイオン及びセリウムイオンからなる群より選ばれる少なくとも1つを含むことがより好ましく、マグネシウムイオンを含むことが特に好ましい。

[0054] 化合物Sは、典型的には、カチオンD1と結合しているアニオンD2をさらに有する。アニオンD2としては、酸化物イオン、水酸化物イオン、炭酸イオン、リン酸イオンなどが挙げられ、好ましくは酸化物イオンである。

[0055] 化合物Sは、カチオンD1として金属カチオンを有し、アニオンD2として酸化物イオンを有していることが好ましい。すなわち、化合物Sは、金属カチオンを有する金属酸化物であることが好ましい。

[0056] 金属酸化物の具体例としては、MgO（マグネシウムイオンのイオン半径：72 pm）、CeO₂（セリウムイオンのイオン半径：97 pm）、ZrO₂（ジルコニウムイオンのイオン半径：78 pm）、CaO（カルシウムイオンのイオン半径：100 pm）、MnO（マンガンイオンのイオン半径：67～83 pm）、CoO（コバルトイオンのイオン半径：65～74.5 pm）、Fe₂O₃（鉄イオンのイオン半径：78 pm）、Y₂O₃（イットリウムイオンのイオン半径：90 pm）などが挙げられる。化合物Sは、MgO及

び CeO_2 からなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含むことが好ましく、 MgO を含むことが特に好ましい。

[0057] 化合物 S は、金属酸化物以外の他の化合物であってもよい。他の化合物としては、 NaOH （ナトリウムイオンのイオン半径：102 pm）などの水酸化物塩； CaCO_3 （カルシウムイオンのイオン半径：112 pm）などの炭酸塩； $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ （カルシウムイオンのイオン半径：118 pm）などの水酸化リン酸塩などが挙げられる。

[0058] 担体は、化合物 S を主成分として含んでいてもよい。本明細書において、「主成分」は、担体に重量比で最も多く含まれた成分を意味する。担体において、化合物 S の含有率は、例えば 80 wt % 以上であり、90 wt % 以上、95 wt % 以上、さらには 99 wt % 以上であってもよい。担体は、実質的に化合物 S から構成されていてもよい。

[0059] 複合体において、担体の含有率は、例えば 99.9 wt % 以下であり、99.5 wt % 以下、99 wt % 以下、97 wt % 以下、95 wt % 以下、92 wt % 以下、さらには 90 wt % 以下であってもよい。担体の含有率の下限は、例えば 50 wt % 以上であり、70 wt % 以上、さらには 80 wt % 以上であってもよい。

[0060] 担体の形状は、特に限定されず、例えば粒子状である。本明細書において、粒子状は、球状、楕円体状、鱗片状、繊維状などを含む。

[0061] 化合物 B は、アミノ基を有する化合物である。

[0062] 化合物 B は、好ましくは 1 級アミンである。

[0063] 一分子の化合物 B におけるアミノ基の数は 1 個であってもよいし、2 個以上であってもよい。

[0064] 化合物 B は、環状構造を含んでもよい。化合物 B は、1 の環状構造を含んでもよいし、2 以上の環状構造を含んでもよい。環状構造はヘテロ原子を有していてもよいし、ヘテロ原子を有していなくてもよい。環状構造は、脂肪族環又は芳香環であってもよい。ヘテロ原子を有する環状構造を含む化合物 B は、例えば、テトラヒドロフラナミンである。

[0065] 脂肪族環は、例えばシクロヘキサン、シクロペンタン、アダマンタン、である。芳香環は、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、である。

[0066] 化合物Bにおいて、環状構造と窒素とが直接結合していてもよいし、直接結合していなくてもよい。化合物Bにおいて、脂肪族環と窒素とが直接結合していてもよい。化合物Bは、アミノ基と脂肪族環とが直接結合した1級アミンであってもよい。

[0067] 化合物Bは、下記の一般式(B)で表される化合物であってもよい。



式(B)において、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、2つのXは、互いに独立して、水素原子、又は保護基を表す。

[0068] 保護基としては、例えば、シリル系保護基、カルバメート系保護基、が挙げられる。シリル系保護基としては、例えば、トリメチルシリル基(TMS基)、トリエチルシリル基(TESS基)、トリイソプロピルシリル基(TIPSS基)、tert-ブチルジメチルシリル基(TBDMS基)、tert-ブチルジフェニルシリル基(TBDPS基)、が挙げられる。カルバメート系保護基としては、例えば、tert-ブトキシカルボニル基(Boc基)、ベンジルオキシカルボニル基(Cbz基)、が挙げられる。

[0069] 一般式(B)において、Xは好ましくは水素原子である。

[0070] 一般式(B)において、炭化水素基の炭素数は、1以上であれば特に限定されない。炭化水素基の炭素数は、例えば20以下であってもよく、15以下であってもよく、12以下であってもよく、10以下であってもよい。

[0071] 本発明の好ましい一形態では、一般式(B)において、炭化水素基は、環状構造を含む。一般式(B)において、上記の炭化水素基が、脂肪族環及び芳香環からなる群より選択される少なくとも1つを含んでもよい。

[0072] 環状構造を含む炭化水素基は、例えば脂環式炭化水素基又は芳香環式炭化水素基である。本明細書において、「脂環式炭化水素基」とは、環状構造としては脂肪族環のみを含み、芳香環を含まない炭化水素基を意味し、単環の脂環式炭化水素基及び多環の脂環式炭化水素基の両方を含む。ここで、脂環

式炭化水素基は、脂肪族環のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を含んでいてもよい。「芳香環式炭化水素基」とは、環状構造として芳香環を含む炭化水素基を意味する。ここで、芳香環式炭化水素基は、芳香環のみで構成されている必要はなく、その一部に脂肪族環や鎖状構造を含んでいてもよい。

[0073] 脂環式炭化水素基は、例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基、アダマンチル基、である。脂環式炭化水素基は、好ましくはシクロヘキシル基である。

[0074] 芳香環式炭化水素基は、ベンゼン環を含んでいてもよい。芳香環式炭化水素基は、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、ベンジル基などを含んでいてもよい。

[0075] 本発明の別の好ましい一形態では、一般式（B）において、炭化水素基は、直鎖状又は分岐鎖状の鎖式炭化水素基であってもよい。炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基であってもよい。

[0076] アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、である。アルケニル基は、例えば、ビニル基、アリル基、である。アルキニル基は、例えば、エチニル基である。

[0077] 置換基は任意の置換基であってもよく、例えば、化合物Aについて上述したものが挙げられる。

[0078] 化合物Bは、例えば、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロペンチルアミン、2-フェニルメチルアミン、2-フェニルエチルアミン（フェネチルアミン）、1-フェニルエチルアミン、2-フェニルプロピルアミン、3-フェニルプロピルアミン、3,3-ジフェニルプロピルアミン、2-（4-メチルフェニル）エチルアミン、2-（4-ブロモフェニル）エチルアミン、2-（

4-トリフルオロメチルフェニル)エチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、1-アダマンタンアミン、4-メトキシアニリン、テトラヒドロフラン-2-メタンアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,5-ペンタメチレンジアミン、トルエンジアミン、トルエンジアミン、4,4'-メチレンジアニン、2,4,6-トリメチルアニリンなどが挙げられる。上記例示した化合物に構造異性体が存在する場合は、その構造異性体も例示に含まれる。化合物Bは、好ましくはシクロヘキシルアミンである。

[0079] 第1実施形態に係るイソシアネートの製造方法では、化合物Bの選択によってさまざまな種類のイソシアネートを製造することができる。

[0080] 上述の通り、工程(1)では、化合物Aと化合物Bとを反応させて、生成物Cを得る。工程(1)において、化合物Bのアミノ基のモル数に対する化合物Aの元素M-酸素二重結合の数の比が0.5以上である。本明細書において、「工程(1)における化合物Bのアミノ基のモル数に対する化合物Aの元素M-酸素二重結合の数の比」は、計算式：(化合物A一分子に含まれる元素M-酸素二重結合の数に工程(1)で用いる化合物Aの物質質量を乗じた値) / (化合物B一分子に含まれるアミノ基の数に工程(1)で用いる化合物Bの物質質量を乗じた値)で算出される値である。

[0081] 工程(1)において、化合物Bのアミノ基のモル数に対する化合物Aの元素M-酸素二重結合の数の比は、0.8以上であってもよく、好ましくは1.0以上である。工程(1)において、化合物Bのアミノ基のモル数に対する化合物Aの元素M-酸素二重結合の数の比は、10.0以下であってもよく、7.0以下、5.0以下、3.0以下、さらには2.0以下であってもよい。工程(1)において、化合物Bのアミノ基のモル数に対する化合物Aの元素M-酸素二重結合の数の比は、例えば0.5以上かつ10.0以下であってもよく、0.8以上かつ3.0以下であってもよく、1.0以上かつ1.5以下であってもよく、1.0以上かつ1.2以下であってもよく、1.0以上かつ1.1以下であってもよい。工程(1)において、化合物Bのアミノ基のモル数に対する化合物Aの元素M-酸素二重結合の数の比が1.

0であってもよい。

[0082] 工程（１）において、化合物Ｂの物質質量に対する化合物Ａの物質質量の比は、０．８以上であってもよく、好ましくは１．０以上である。工程（１）において、化合物Ｂの物質質量に対する化合物Ａの物質質量の比は、１０．０以下であってもよく、７．０以下、５．０以下、３．０以下、さらには２．０以下であってもよい。工程（１）において、化合物Ｂの物質質量に対する化合物Ａの物質質量の比が１．０以上かつ２．０以下であってもよく、１．０以上かつ１．５以下であってもよく、１．０以上かつ１．２以下であってもよく、１．０以上かつ１．１以下であってもよい。工程（１）において、化合物Ｂの物質質量に対する化合物Ａの物質質量の比が１．０であってもよい。

[0083] 化合物Ａと化合物Ｂとを反応させて得られる生成物Ｃは、元素Ｍ－窒素二重結合を有してもよい。生成物Ｃに含まれる元素Ｍは、化合物Ａに由来している。

[0084] 一分子の生成物Ｃにおける元素Ｍ－窒素二重結合の数は１以上であってもよく、例えば１～５である。一分子の生成物Ｃにおける元素Ｍ－窒素二重結合の数は、好ましくは１である。ただし、場合によっては、一分子の生成物Ｃにおける元素Ｍ－窒素二重結合の数は２以上であってもよい。

[0085] 生成物Ｃは、環状構造を含んでもよい。化合物Ｂは、１の環状構造を含んでもよいし、２以上の環状構造を含んでもよい。環状構造は、化合物Ｂについて上述したとおりである。

[0086] 生成物Ｃにおいて、環状構造と窒素とが直接結合していてもよいし、直接結合していなくてもよい。生成物Ｃにおいて、脂肪族環と窒素とが直接結合していてもよい。

[0087] 本発明の好ましい一形態では、生成物Ｃは、元素Ｍに配位する配位子を有していてもよい。

[0088] 配位子の例は、化合物Ａについて上述したものが挙げられる。

[0089] 生成物Ｃは、下記の一般式（Ｃ）で表される化合物であってもよい。



一般式 (C) において、R は、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、L は、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換基を有していてもよいオキシ炭化水素基、又はハロゲンを表し、n は 1～5 の自然数である。n が 2 以上であるとき、複数の L は、互いに独立している。複数の L より選ばれる少なくとも 2 つは、互いに連結していてもよい。すなわち、R は上記一般式 (B) のものと同じであり、L は上記一般式 (A) のものと同じである。一般式 (C) において、N は V 及び R と結合し、L は V に配位している。一般式 (C) において、n は 3 又は 4 であってもよい。n は、好ましくは 3 である。

[0090] 生成物 C は、上述のものに限定されない。本発明の別の好ましい一形態では、生成物 C は、元素 M に配位する配位子を有していなくてもよい。

[0091] 工程 (1) において、化合物 A と化合物 B との反応は、不活性雰囲気下で行われてもよい。不活性雰囲気は、窒素雰囲気であってもよい。

[0092] 工程 (1) において、化合物 A と化合物 B との反応は塩基の存在下で行われてもよい。塩基は特に限定されず、無機塩基又は有機塩基であってもよい。無機塩基の例は、水素化ナトリウム、及び水素化リチウムなどの水素化物塩類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、及び水酸化バリウムなどの水酸化物類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸バリウム、炭酸水素ナトリウム、及び炭酸水素カリウムなどの炭酸塩類、アンモニアなどが挙げられる。有機塩基の例は、アミン、含窒素芳香族化合物、尿素などが挙げられる。これらの塩基を単独又は混合して用いてもよい。塩基は、好ましくは、水素化ナトリウム、N, N-ジイソプロピルエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン (DBU)、又は 1, 8-ビス (ジメチルアミノ) ナフタレン (DMAN) である。

[0093] 塩基は、脱水剤として機能できるものであってもよい。例えば、工程 (1) の塩基として水素化ナトリウムを使用した場合、反応により水酸化ナトリウムに変換され、後述する脱水剤として用いることができる。

[0094] 塩基の使用量は特に限定されない。例えば、化合物 B のアミノ基のモル数

に対する塩基の使用量の比は、0.20以上、0.50以上、0.70以上、0.80以上、0.90以上、さらには1.0以上である。なお、化合物Bのアミノ基のモル数に対する塩基の使用量の比は、塩基の物質質量(mol) / (化合物B一分子に含まれるアミノ基の数×化合物Bの物質質量)(mol) である。

[0095] 工程(1)において、反応温度は、例えば150℃以下、130℃以下、120℃以下、100℃以下、90℃以下、80℃以下、好ましくは70℃以下である。反応温度は、例えば20℃以上、25℃以上、さらには30℃以上である。反応温度は、20℃以上130℃以下であってもよく、20℃以上かつ70℃以下であってもよい。本明細書では、反応温度は反応系の温度を意味する。

[0096] 工程(1)において、反応時間は、特に限定されない。生成物Cを十分に得る観点から、例えば10分間以上、1時間以上、さらには2時間以上である。また、反応時間は、例えば、48時間以下、24時間以下、12時間以下、6時間以下、さらには2時間以下である。

[0097] 工程(1)において、化合物Aと化合物Bとの反応は溶媒下で行われてもよい。溶媒は、極性溶媒及び非極性溶媒を用いることができる。本明細書において、非極性溶媒は、25℃での比誘電率が8.0以下の溶媒である。本明細書において、極性溶媒は、25℃での比誘電率が8.0より大きい溶媒である。

[0098] 非極性溶媒は、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、ヘキサン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、シクロペンチルメチルエーテル、及びこれらの混合溶媒などが挙げられる。非極性溶媒は、好ましくはトルエンである。

[0099] 極性溶媒は、例えば、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジクロロメタン、プロピレンカーボネート、メタノール、エタノール、ジメチルアセトアミド(DMA)、及びこれらの混合溶媒などが挙げられる。極性溶媒は、好ましくはDMA、アセトニトリル又はジクロロメタンである。

[0100] 効率の観点から、溶媒は非極性溶媒であることが好ましい。これにより、続く工程（２）で同じ溶媒を使用することで、本発明の製造方法を効率化し得る。溶媒が極性溶媒である場合も、続く工程（２）で同じ溶媒を使用することで、本発明の製造方法を効率化し得る。

[0101] 工程（１）において、さらに脱水剤を使用してもよい。これにより、生成物Ｃの分解を抑制することができる。脱水剤としては、例えばモレキュラーシーブ、 N, N' -ジシクロヘキシルカルボジイミド（ＤＣＣ）、硫酸ナトリウム、酸化マグネシウムのような公知の脱水剤が使用できる。また、塩基について上述したように、脱水剤としても機能できる塩基を用いてもよい。

[0102] 工程（１）において、さらに添加剤を使用してもよい。添加剤としては、酸化防止剤、反応促進剤等が挙げられる。

[0103] <工程（２）>

上述の通り、工程（２）では、工程（１）で得られた生成物Ｃと、二酸化炭素、炭酸塩、及び炭酸水素塩からなる群より選択される少なくとも１つとを反応させて、イソシアネートを得る。

[0104] 出発原料である化合物Ｂの物質質量に対する二酸化炭素、炭酸塩、及び炭酸水素塩の物質質量の合計の比は、１以上であってもよい。二酸化炭素、炭酸塩、及び炭酸水素塩は、出発原料である化合物Ｂに対して過剰量であることが好ましい。工程（２）において、生成物Ｃの物質質量に対する二酸化炭素、炭酸塩、及び炭酸水素塩の物質質量の合計との比は、１以上であってもよい。

[0105] 炭酸塩及び炭酸水素塩としては、例えば、アルカリ金属やアルカリ土類金属の炭酸塩又は炭酸水素塩が挙げられる。炭酸水素塩としては、例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどが挙げられる。炭酸塩としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カリウムナトリウム、セスキ炭酸ナトリウムなどが挙げられる。

[0106] 炭酸塩及び炭酸水素塩は、二酸化炭素と塩基との反応により生成することが可能である。例えば、塩基性溶液中に二酸化炭素を導入することにより炭酸塩及び炭酸水素塩を生成してもよい。

- [0107] 工程（２）では、生成物Ｃと二酸化炭素とを反応させて、イソシアネートを得てもよい。
- [0108] 工程（２）は、二酸化炭素を含む雰囲気下で行われてもよく、二酸化炭素雰囲気下で行われてもよい。
- [0109] 二酸化炭素を含む雰囲気は、工程（１）で得られた生成物Ｃを含む反応容器内の雰囲気の全体を二酸化炭素に置換することで得られてもよいし、工程（１）で得られた生成物Ｃを含む溶液に二酸化炭素をバブリングすることで得られてもよい。すなわち、工程（２）における生成物Ｃと二酸化炭素との反応は、工程（１）で得られた生成物Ｃを含む反応容器内の雰囲気を二酸化炭素に置換してから行われてもよいし、工程（１）で得られた生成物Ｃを含む溶液に二酸化炭素をバブリングしながら行われてもよい。
- [0110] 工程（２）において、反応温度は、例えば１３０℃未満であってもよく、１００℃以下であってもよい。反応温度は、例えば、９０℃以下、８０℃以下、好ましくは７０℃以下、さらに好ましくは３０℃以下である。反応温度は、例えば２０℃以上、さらには２５℃以上である。反応温度は、２０℃以上かつ７０℃以下であってもよい。反応温度は、２５℃以上かつ５０℃以下であってもよく、３０℃以上かつ５０℃以下であってもよい。以上の構成により、イソシアネートの収率を向上し得る。
- [0111] 工程（２）において、反応時間は特に限定されない。反応時間は、例えば、３分間以上、１０分間以上、１時間以上、さらには２時間以上である。また、反応時間は、例えば、２４時間以下、１２時間以下、７時間以下、さらには２時間以下である。
- [0112] 工程（２）において、生成物Ｃと、二酸化炭素、炭酸塩、及び炭酸水素塩からなる群より選択される少なくとも１つとの反応は溶媒下で行われてもよい。溶媒は、例えば、工程（１）について上述したものが挙げられる。
- [0113] 工程（２）において、溶媒は非極性溶媒であってもよい。以上の構成により、副反応が抑制されて、イソシアネートの収率を向上できると推測される。例えば、非極性溶媒を用いた場合は、化合物Ａ同士の凝集により、イソシ

アネートが化合物Aの元素Mへ配位することが抑制されるので、副反応が抑制されると推測される。または、溶媒は、極性溶媒であってもよい。

[0114] 工程（２）において、溶媒は、トルエン、１，４－ジオキサン、及びアセトニトリルからなる群より選択される少なくとも１つを含んでもよい。溶媒は、好ましくはトルエンである。または、溶媒は、好ましくはDMAである。

[0115] 工程（１）における溶媒と工程（２）における溶媒とは、互いに同じであってもよい。以上の構成により、本発明の製造方法を効率化し得る。

[0116] 以上によって、イソシアネートを製造できる。本発明の第１実施形態に係るイソシアネートの製造方法では、例えば下記の一般式（１）で示されるイソシアネートを製造できる。



一般式（１）において、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。すなわち、Rは上記一般式（B）のものと同一である。

[0117] 工程（２）において、生成物Cと、二酸化炭素、炭酸塩、及び炭酸水素塩からなる群より選択される少なくとも１つとの反応によってさらに化合物Aが得られてもよい。すなわち、工程（２）において、生成物Cと、二酸化炭素、炭酸塩、及び炭酸水素塩からなる群より選択される少なくとも１つとを反応させて、イソシアネートと化合物Aとを得てもよい。これにより、出発原料である化合物Aを回収し、再利用することにより、イソシアネートの生産性を高め得る。

[0118] 工程（２）において、さらに脱水剤を使用してもよい。これにより、生成物Cの分解を抑制することができる。脱水剤としては、工程（１）において上述したものが挙げられる。

[0119] 工程（２）において、さらに添加剤を使用してもよい。添加剤としては、酸化防止剤、反応促進剤等が挙げられる。添加剤の具体例としては、トリエタノールアミン（TEA）、トリス（２－ヒドロキシフェニル）アミンなどが挙げられる。これにより、イソシアネートの収率を向上し得る。添加剤は

、二酸化炭素、炭酸塩、及び炭酸水素塩からなる群より選択される少なくとも1つを供給する前に、生成物Cを含む系中に添加されてもよい。工程（2）では、例えば、添加剤を加えて攪拌した後に、生成物Cと二酸化炭素、炭酸塩、及び炭酸水素塩からなる群より選択される少なくとも1つとの反応が行われてもよい。攪拌時間は例えば5分～30分である。

[0120] 第1実施形態に係るイソシアネートの製造方法において、得られたイソシアネートの収率は、例えば工程（2）における反応溶液をガスクロマトグラフィーに供して測定できる。これにより、反応溶液にさらなる処理をすることなくイソシアネートの収率を測定することができる。

[0121] 本発明の第1実施形態に係るイソシアネートの製造方法は、工程（1）と工程（2）とが連続して行われてもよい。本発明の第1実施形態に係るイソシアネートの製造方法は、工程（1）と工程（2）との間に他の工程を含んでもよい。

[0122] 工程（1）と工程（2）との間の他の工程の一例は、工程（1）で用いた溶媒を除去する工程である。溶媒を除去する方法としては、例えば、減圧乾燥、真空乾燥などが挙げられる。これにより、工程（1）と工程（2）とで互いに異なる溶媒を使用できる。

[0123] 本発明の第1実施形態に係るイソシアネートの製造方法は、工程（1）と工程（2）との間に、工程（1）で用いた溶媒を除去する工程を含まなくてもよい。例えば、工程（1）で用いる溶媒と工程（2）で用いる溶媒とが互いに同じである場合は、工程（1）で用いた溶媒を除去する工程を省略でき、簡便にイソシアネートを製造できる。

[0124] 工程（1）と工程（2）との間の他の工程の別の例は、工程（2）においては不要である物質を除去する工程である。除去する方法としては、例えば、ろ過が挙げられる。例えば、工程（1）の後、ろ過により脱水剤を除去し、ろ液を工程（2）に用いてもよい。

[0125] なお、本発明の第1実施形態に係るイソシアネートの製造方法は、工程（1）及び工程（2）の間に生成物Cを単離精製する工程を含んでいてもよい。

。

[0126] 以上のとおり、本実施形態の製造方法では、化合物A及びBを用いて、工程（１）及び（２）を行うことによって、イソシアネートを合成することができる。なお、二酸化炭素の雰囲気下で、触媒量の化合物Aを化合物Bと反応させた場合には、イソシアネートではなく、尿素化合物が合成されることが知られている（T. Moriuchi et al., “Oxovanadium (V) -catalyzed amination of carbon dioxide under ambient pressure for the synthesis of ureas” RSC Adv., 2021, 11, 27121-27125）。

[0127] [イソシアネート誘導体の製造方法]

本発明の第２実施形態に係るイソシアネート誘導体の製造方法は、第１実施形態に係るイソシアネートの製造方法によって得られたイソシアネートをイソシアネート誘導体に変換する工程（３）を含む。

[0128] イソシアネート誘導体は、例えば、カルボジイミド、イソシアヌレート、ウレタン、ウレア及びウレア誘導体である。

[0129] 工程（３）において、例えばイソシアネートを加熱処理することによって、カルボジイミドが得られる。

[0130] 加熱処理の温度は、例えば、５０℃以上、７０℃以上、１００℃以上、さらには１３０℃以上である。

[0131] 加熱処理の時間は、特に限定されず、例えば１時間以上、２時間以上さらには５時間以上である。

[0132] または、工程（３）において、例えばアルコールを添加して反応させることによって、ウレタンが得られる。アルコールは、イソプロピルアルコール（IPA）であってもよい。

[0133] 工程（１）、工程（２）及び工程（３）はワンポットで行われてもよいし、工程（１）及び工程（２）のみがワンポットで行われてもよい。工程（３）は、工程（１）及び工程（２）とは異なる容器内で行われてもよい。「工

程（１）、工程（２）及び工程（３）がワンポットで行われる」とは、工程（１）及び工程（２）の間に生成物Ｃを単離精製する工程を含まず、かつ、工程（２）及び工程（３）の間にイソシアネートを単離精製する工程を含まずに、工程（１）、工程（２）及び工程（３）の反応が行われることを意味する。例えば、本発明の第２実施形態に係るイソシアネート誘導体の製造方法は、生成物Ｃ及びイソシアネートを系外に留去する操作を経ず、工程（１）、工程（２）及び工程（３）の反応を行う。

[0134] 工程（２）で用いる溶媒と工程（３）で用いる溶媒とは互いに同じであってもよい。

実施例

[0135] 以下に、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0136] （実施例１）

〔工程（１）〕

グローブボックス内で、 0.60 mmol の化合物Ａ、 0.60 mmol の化合物Ｂ、 0.60 mmol の塩基、及び工程（１）の溶媒を反応容器に投入した。化合物Ａとしては、バナジウム（Ｖ）オキシトリイソプロポキシド（ $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ ） $142\text{ }\mu\text{L}$ を用いた。化合物Ｂとしては、シクロヘキシルアミン（Ｃｙアミン） $69\text{ }\mu\text{L}$ を用いた。塩基としては、水素化ナトリウム（ NaH 、 60% オイルディスパーション） 14.4 mg を用いた。工程（１）の溶媒としては、ジクロロメタン 5 mL を用いた。これらを、窒素雰囲気下、 25°C で 24 時間攪拌することで反応させた。

[0137] 減圧下にてジクロロメタンを除去した後、真空乾燥を 1.5 時間行った。真空乾燥後、反応容器内に黄色のオイル状液体が得られた。

[0138] 〔工程（２）〕

グローブボックス内で、上記反応容器内の黄色のオイル状液体に、工程（２）の溶媒としてトルエン 1 mL を添加して、反応容器を密閉した。液体窒素を用いて反応容器内の溶液を凍結させた。その後、二酸化炭素を充填した

風船とポンプとを用いて反応容器内の雰囲気を二酸化炭素に置換した。反応容器に風船を接続したまま、30℃で2時間反応させた。すなわち、工程（1）と工程（2）とはワンポットで行われた。

[0139] 反応終了後、反応容器内の反応溶液についてガスクロマトグラフィーを用いて分析を実施した。あらかじめ標品にて作成した検量線を用いて、得られたイソシアネート（実施例1及び以下の実施例2～8ではイソシアン酸シクロヘキシル、実施例9～10ではイソシアン酸フェネチル、実施例11～16ではイソシアン酸1-アダマンチル）の物質質量 X （mmol）を算出した。得られたイソシアネートの物質質量 X と、反応に用いた化合物Bの物質質量 Y （実施例1及び以下の実施例2～8では0.60mmol、実施例9～10では0.15mmol、実施例11～16では0.24mmol）とに基づいて、下記式（1）により、イソシアネートの収率（%）を算出した。

$$\text{イソシアネートの収率（\%）} = 100 \times X / Y \quad (1)$$

[0140] （実施例2）

工程（2）の溶媒を1,4-ジオキサンに変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、イソシアネートを製造した。

[0141] （実施例3）

工程（2）の溶媒をアセトニトリルに変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、イソシアネートを製造した。

[0142] （実施例4）

[工程（1）]

グローブボックス内で、0.60mmolの化合物A、0.60mmolの化合物B、0.60mmolの塩基、及び工程（1）の溶媒を反応容器に投入した。化合物Aとしては、バナジウム（V）オキシトリイソプロポキシド（ $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ）142 μL を用いた。化合物Bとしては、シクロヘキシルアミン（Cyアミン）69 μL を用いた。塩基としては、水素化ナトリウム（NaH、60%オイルディスパーション）14.4mgを用いた。工程（1）の溶媒としては、トルエン5mLを用いた。これらを、窒素雰囲気

下、25℃で6時間攪拌することで反応させた。

[0143] [工程(2)]

上記反応終了後、液体窒素を用いて反応容器内の溶液を凍結させた。その後、二酸化炭素を充填した風船とポンプとを用いて反応容器内の雰囲気を二酸化炭素に置換した。反応容器に風船を接続したまま、30℃で2時間反応させた。

[0144] 反応終了後、実施例1と同様にして、イソシアネートの収率を算出した。

[0145] (実施例5)

工程(1)の反応温度を70℃としたこと以外は実施例4と同様の操作を行い、イソシアネートを製造した。

[0146] (実施例6)

工程(2)の反応温度を50℃としたこと以外は実施例5と同様の操作を行い、イソシアネートを製造した。

[0147] (実施例7)

工程(2)の反応温度を70℃としたこと以外は実施例5と同様の操作を行い、イソシアネートを製造した。

[0148] (実施例8)

[工程(1)]

グローブボックス内で、0.60mmolの化合物A、0.60mmolの化合物B、0.60mmolの塩基、及び工程(1)の溶媒を反応容器に投入した。化合物Aとしては、バナジウム(V)オキシトリイソプロポキシド($\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$) 142 μL を用いた。化合物Bとしては、シクロヘキシルアミン(69 μL)を用いた。塩基としては、水素化ナトリウム(NaH 、60%オイルディスパーション) 14.4 mgを用いた。工程(1)の溶媒としては、ジクロロメタン5 mLを用いた。これらを、窒素雰囲気下、70℃で2時間攪拌することで反応させた。

[0149] [工程(2)]

上記反応終了後、反応容器内の溶液を25℃まで冷却した。その後、当該

溶液に二酸化炭素ボンベに接続したチューブを浸し、二酸化炭素を 100 mL/min の流量で 3 分間バブリングした。

[0150] 反応終了後、反応容器内の反応溶液について、実施例 1 と同様にしてイソシアネートの収率を算出した。

[0151] (実施例 9)

[工程 (1)]

グローブボックス内で、0.15 mmol の化合物 A、0.15 mmol の化合物 B、0.15 mmol の塩基、及び工程 (1) の溶媒を反応容器に投入した。化合物 A としては、バナジウム (V) オキシトリイソプロポキシド ($\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$) を用いた。化合物 B としては、フェネチルアミンを用いた。塩基としては、水素化ナトリウム (NaH 、60% オイルディスパーション) を用いた。工程 (1) の溶媒としては、トルエン 2 mL を用いた。これらを、アルゴン雰囲気下、70°C で 2 時間攪拌することで反応させた。

[0152] [工程 (2)]

上記反応終了後、反応容器内の温度が 25°C のなるまで反応容器を冷却後、アルゴン雰囲気グローブボックス内で反応容器に 0.15 mmol のトリエタノールアミン (TEA) を添加した。このとき、TEA を少量のトルエンで希釈したものを添加した。TEA の添加後、25°C で 10 分間攪拌した。その後、液体窒素を用いて反応容器内の溶液を凍結させた。その後、二酸化炭素を充填した風船とポンプとを用いて反応容器内の雰囲気を二酸化炭素に置換した。反応容器に風船を接続したまま、25°C で 10 分間反応させた。

[0153] 反応終了後、反応容器内の反応溶液について、実施例 1 と同様にしてイソシアネートの収率を算出した。

[0154] (実施例 10)

[工程 (1)]

グローブボックス内で、0.15 mmol の化合物 A、0.15 mmol の化合物 B、0.15 mmol の塩基、脱水剤、及び工程 (1) の溶媒を反

応容器に投入した。化合物Aとしては、バナジウム（V）オキシトリイソプロポキシド（VO（OiPr）₃）を用いた。化合物Bとしては、フェネチルアミンを用いた。塩基としては、ジアザビスクロウンデセン（DBU）を用いた。脱水剤としては、モレキュラーシーブ（MS3A）2gを用いた。工程（1）の溶媒としては、ジメチルアセトアミド（DMA）2mLを用いた。これらを、アルゴン雰囲気下、130℃で2時間攪拌することで反応させた。

[0155] [工程（2）]

上記反応終了後、反応容器内の溶液を25℃まで冷却後、アルゴン雰囲気グローブボックス内で反応容器に0.15mmolのTEAを添加した。このとき、TEAを少量のDMAで希釈したものを添加した。TEAの添加後、25℃で10分間攪拌した。その後、液体窒素を用いて反応容器内の溶液を凍結させた。その後、二酸化炭素を充填した風船とポンプとを用いて反応容器内の雰囲気を二酸化炭素に置換した。反応容器に風船を接続したまま、25℃で10分間反応させた。

[0156] 反応終了後、反応容器内の反応溶液について、実施例1と同様にしてイソシアネートの収率を算出した。

[0157] （実施例11）

[工程（1）]

グローブボックス内で、0.24mmolの化合物A、0.24mmolの化合物B、0.24mmolの塩基、0.24mmolの脱水剤、及び工程（1）の溶媒を反応容器に投入した。化合物Aとしては、バナジウム（V）オキシトリイソプロポキシド（VO（OiPr）₃）を用いた。化合物Bとしては、1-アダマンタンアミン（Adアミン）を用いた。塩基としては、1,8-ビス（ジメチルアミノ）ナフタレン（DMAN）を用いた。脱水剤としては、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）を用いた。工程（1）の溶媒としては、ジメチルアセトアミド（DMA）5mLを用いた。これらを、アルゴン雰囲気下、130℃で3時間攪拌することで反応さ

せた。

[0158] [工程 (2)]

次に、反応容器内の温度が30℃になるまで反応容器を冷却した。反応容器内に二酸化炭素を0.6MPaまで導入し、0.1MPaまで開放する作業を3回行い、反応管内を二酸化炭素に置換した。その後、二酸化炭素を0.5MPaの加圧雰囲気とした。この状態で反応容器内を攪拌し、30℃で1時間反応させた。

[0159] 反応終了後、反応容器内の反応溶液について、実施例1と同様にしてイソシアネートの収率を算出した。

[0160] (実施例12)

化合物Aの配合量を0.48mmolに変更したこと以外は実施例11と同様の操作を行い、イソシアネートを製造した。

[0161] (実施例13)

化合物Aとして Na_3VO_4 を使用したこと、及び工程(1)の反応時間を24時間としたこと以外は実施例12と同様の操作を行い、イソシアネートを製造した。

[0162] (実施例14)

まず、MgO粒子(富士フィルム和光純薬社製、131-00282)を450mg準備した。次に、この粒子(担体)をマッフル炉にセットし、700℃で5時間焼成した。

[0163] 次に、化合物Aとして NH_4VO_3 を50mg準備した。 NH_4VO_3 と蒸留水10mLとを混合し、超音波を使用して、 NH_4VO_3 を蒸留水に溶解させた。次に、得られた溶液に担体を浸漬させ、これらを混合することにより、 NH_4VO_3 を担体と接触させた。エバポレーターを用いて、得られた混合物から水を取り除くことにより、混合物を乾燥させた。これにより、担体に担持された NH_4VO_3 を作製した。マッフル炉を用いて、500℃で5時間の焼成をさらにを行い、焼成後に乳鉢ですりつぶすことにより、化合物Aと担体との複合体を得た。

[0164] 化合物Aに代えて上記の複合体を使用したこと以外は実施例13と同様の操作を行い、イソシアネートを製造した。なお、複合体の配合量は、反応容器内に存在する NH_4VO_3 の物質量が 0.48 mmol となるように調整した。

[0165] (実施例15)

NH_4VO_3 に代えて Na_3VO_4 を使用したこと以外は実施例14と同様にし、イソシアネートを製造した。なお、複合体の配合量は、反応容器内に存在する Na_3VO_4 の物質量が 0.48 mmol となるように調整した。

[0166] (実施例16)

[工程(1)]

筒状の容器(以下、「フローリアクター」と記載する)に、 0.23 mmol の化合物Aおよび 1365 mg のモレキュラーシーブ(MS4A、富士フイルム和光純薬社製 合成ゼオライト, A-4, 球状(8~12 mesh))を充填した。次いで、フローリアクターに 0.24 mmol の化合物B、 0.24 mmol の塩基、脱水剤、及び工程(1)の溶媒の混合物を 0.2 mL/min の流速で供給し、かつ、窒素を 2 mL/min の流速で供給した。このとき、フローリアクター内の温度が 130°C になるようにフローリアクターが加熱されていた。化合物Aとしては、 Na_3VO_4 を用いた。化合物Bとしては、1-アダマンタンアミンを用いた。塩基としては、DMANを用いた。脱水剤としては、 0.24 mmol のDCCを用いた。工程(1)の溶媒としては、DMA 5 mL を用いた。

[0167] [工程(2)]

すべての液体が出口から排出された後、窒素の供給を止め、DMA 2 mL を 0.2 mL/min の流速で供給し、かつ、 CO_2 を 2 mL/min の流速でフローリアクターに供給した。フローリアクターの出口から排出された反応溶液を回収し、実施例1と同様にしてイソシアネートの収率を算出した。

[0168] 表1に、実施例1~8のイソシアネートの収率を示す。表2に、実施例9~12のイソシアネートの収率を示す。表3に、実施例13~16のイソシ

アネートの収率を示す。

[0169] [表1]

化合物 A	種類 配合量 [mmol]	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	
		VO(O ⁱ Pr) ₃ 0.6	VO(O ⁱ Pr) ₃ 0.6	VO(O ⁱ Pr) ₃ 0.6	VO(O ⁱ Pr) ₃ 0.6	VO(O ⁱ Pr) ₃ 0.6	VO(O ⁱ Pr) ₃ 0.6	VO(O ⁱ Pr) ₃ 0.6	VO(O ⁱ Pr) ₃ 0.6	
化合物 B	種類 配合量 [mmol]	Cy アミン 0.6	Cy アミン 0.6	Cy アミン 0.6	Cy アミン 0.6	Cy アミン 0.6	Cy アミン 0.6	Cy アミン 0.6	Cy アミン 0.6	
		NaH 0.6	NaH 0.6	NaH 0.6	NaH 0.6	NaH 0.6	NaH 0.6	NaH 0.6	NaH 0.6	
塩基	種類 配合量 [mmol]	N ₂ 雰囲気 0.6	N ₂ 雰囲気 0.6	N ₂ 雰囲気 0.6	N ₂ 雰囲気 0.6	N ₂ 雰囲気 0.6	N ₂ 雰囲気 0.6	N ₂ 雰囲気 0.6	N ₂ 雰囲気 0.6	
		雰囲気	雰囲気	雰囲気	雰囲気	雰囲気	雰囲気	雰囲気	雰囲気	
工程(1)	溶媒 種類 配合量 [mL]	ジクロロメタン 5	ジクロロメタン 5	ジクロロメタン 5	トルエン 5	トルエン 5	トルエン 5	トルエン 5	トルエン 5	
		反応温度 [°C]	25	25	25	25	70	70	70	70
	反応時間	24 h	24 h	24 h	6 h	2 h	2 h	2 h	2 h	
	雰囲気	CO ₂ 雰囲気 CO ₂ 雰囲気	CO ₂ 雰囲気 CO ₂ 雰囲気	CO ₂ 雰囲気 CO ₂ 雰囲気	CO ₂ 雰囲気 CO ₂ 雰囲気	CO ₂ 雰囲気 CO ₂ 雰囲気	CO ₂ 雰囲気 CO ₂ 雰囲気	CO ₂ 雰囲気 CO ₂ 雰囲気	CO ₂ 雰囲気 CO ₂ 雰囲気	CO ₂ バブリング 100mL/min
工程(2)	溶媒 種類 配合量 [mL]	トルエン 1	1,4-ジオキサン 1	アセトニトリル 1	トルエン 5	トルエン 5	トルエン 5	トルエン 5	トルエン 5	
		反応温度 [°C]	30	30	30	30	30	50	70	25
	反応時間	2 h	2 h	2 h	2 h	2 h	2 h	2 h	2 h	3 min
	収率 [%]	16	5	4	16	10	8	5	8	

[0170] [表2]

			実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
化合物 A	種類		VO(O'Pr) ₃	VO(O'Pr) ₃	VO(O'Pr) ₃	VO(O'Pr) ₃
	配合量 [mmol]		0.15	0.15	0.24	0.48
化合物 B	種類		フェネチルアミン	フェネチルアミン	Ad アミン	Ad アミン
	配合量 [mmol]		0.15	0.15	0.24	0.24
塩基	種類		NaH	DBU	DMAN	DMAN
	配合量 [mmol]		0.15	0.15	0.24	0.24
脱水剤	種類		-	3AMS	DCC	DCC
	配合量		-	2g	0.24mmol	0.24mmol
工程(1)	雰囲気		Ar 雰囲気	Ar 雰囲気	Ar 雰囲気	Ar 雰囲気
	溶媒	種類	トルエン	DMA	DMA	DMA
		配合量 [mL]	2	2	5	5
	反応温度 [°C]		70	130	130	130
	反応時間		2 h	2 h	3 h	3 h
工程(2)	雰囲気		CO ₂ 雰囲気	CO ₂ 雰囲気	CO ₂ (0.5MPa)	CO ₂ (0.5MPa)
	溶媒	種類	トルエン	DMA	DMA	DMA
		配合量 [mL]	2	2	5	5
	添加剤	種類	TEA	TEA	-	-
		配合量 [mmol]	0.15	0.15	-	-
	反応温度 [°C]		25	25	30	30
	反応時間		10 min	10 min	1 h	1 h
収率 [%]			1	2	5	7

[0171]

[表3]

			実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
化合物 A	種類		Na ₃ VO ₄	NH ₄ VO ₃ -MgO	Na ₃ VO ₄ -MgO	Na ₃ VO ₄
	配合量 [mmol]		0.48	0.48	0.48	0.23
化合物 B	種類		Ad アミン	Ad アミン	Ad アミン	Ad アミン
	配合量 [mmol]		0.24	0.24	0.24	0.24
塩基	種類		DMAN	DMAN	DMAN	DMAN
	配合量 [mmol]		0.24	0.24	0.24	0.24
脱水剤	種類		DCC	DCC	DCC	DCC+MS4A
	配合量		0.24mmol	0.24mmol	0.24mmol	0.24mmol +1365mg
工程(1)	雰囲気気		Ar 雰囲気気	Ar 雰囲気気	Ar 雰囲気気	N ₂ フロー 2mL/min
	溶媒	種類	DMA	DMA	DMA	DMA
		配合量 [mL]	5	5	5	5
	反応温度 [°C]		130	130	130	130
	反応時間		24 h	24 h	24 h	0.2mL/min フロー
工程(2)	雰囲気気		CO ₂ (0.5MPa)	CO ₂ (0.5MPa)	CO ₂ (0.5MPa)	CO ₂ フロー 2mL/min
	溶媒	種類	DMA	DMA	DMA	DMA
		配合量 [mL]	5	5	5	2
	添加剤	種類	-	-	-	-
		配合量 [mmol]	-	-	-	-
	反応温度 [°C]		30	30	30	130
	反応時間		1 h	1 h	1 h	0.2mL/min フロー
収率 [%]			0.1	1	0.4	0.03

[0172] 実施例 1 ～ 16 の製造方法によって、イソシアネートを製造することができた。実施例 1 ～ 3 の結果から、実施例の製造条件においては、工程（2）の溶媒がトルエンであるときに最も収率が高くなることがわかる。また、実施例 4 ～ 7 の結果から、工程（2）の反応温度が低くなるにつれ、収率が高くなる傾向があることがわかる。

[0173] [イソシアネート誘導体の製造]

(実施例 17)

[工程 (1)]

グローブボックス内で、0.60 mmol の化合物 A、0.60 mmol の化合物 B、1.8 mmol の塩基、1.8 mmol の脱水剤、及び工程 (1) の溶媒を反応容器に投入した。化合物 A としては、バナジウム (V) オキシトリイソプロポキシド ($\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$) を用いた。化合物 B としては、4-メトキシアニリンを用いた。塩基としては、DBU を用いた。脱水剤としては、DCC を用いた。工程 (1) の溶媒としては、DMA 5 mL を用いた。これらを、アルゴン雰囲気下、130℃で24時間攪拌することで反応させた。

[0174] [工程 (2)]

上記反応終了後、液体窒素を用いて反応容器内の溶液を凍結させた。また、反応容器内の温度が25℃になるまで反応容器を冷却した。その後、二酸化炭素を充填した風船とポンプとを用いて反応容器内の雰囲気を二酸化炭素に置換した。反応容器に風船を接続したまま、25℃で2時間反応させた。反応終了後、イソシアネートの生成を確認した。

[0175] [工程 (3)]

上記の反応終了後、上記反応容器にイソプロピルアルコール (IPA) 1 mL を添加し、アルゴン雰囲気下、25℃で10分間攪拌することで反応させた。

[0176] 反応終了後、溶液をフィルターでろ過、濃縮後、 $^1\text{H-NMR}$ を用いて分析を実施した。あらかじめ標品にて作成した検量線を用いて、得られたイソシアネート誘導体 (ウレタン) の物質質量 Z (mol) を算出した。得られたウレタンの物質質量 Z と、反応に用いた化合物 B の物質質量 Y とに基づいて、下記式 (2) により、ウレタンの収率 (%) を算出した。

$$\text{ウレタンの収率 (\%)} = 100 \times Z / Y \quad (2)$$

[0177] (実施例 18)

脱水剤を硫酸ナトリウムに変更したこと以外は実施例 17 と同様の操作を行い、ウレタンの製造を行った。

[0178] (実施例 19)

[工程 (1)]

グローブボックス内で、0.60 mmol の化合物 A、0.60 mmol の化合物 B、1.8 mmol の塩基、0.60 mmol の脱水剤、及び工程 (1) の溶媒を反応容器に投入した。化合物 A としては、バナジウム (V) オキシトリイソプロポキシド ($\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$) を用いた。化合物 B としては、4-メトキシアニリンを用いた。塩基としては、DBU を用いた。脱水剤としては、酸化マグネシウムを用いた。工程 (1) の溶媒としては、DMA 5 mL を用いた。これらを、窒素雰囲気下、130℃で24時間攪拌することで反応させた。

[0179] [工程 (2)]

上記反応終了後、液体窒素を用いて反応容器内の溶液を凍結させた。また、反応容器内の温度が25℃になるまで反応容器を冷却した。その後、二酸化炭素を充填した風船とポンプとを用いて反応容器内の雰囲気を二酸化炭素に置換した。反応容器に風船を接続したまま、25℃で2時間反応させた。反応終了後、イソシアネートの生成を確認した。

[0180] [工程 (3)]

上記反応終了後、反応容器にイソプロピルアルコール (IPA) 1 mL を添加し、窒素雰囲気下、25℃で10分間攪拌することで反応させた。

[0181] 反応終了後、反応容器内の反応溶液について、実施例 17 と同様にしてウレタンの収率を算出した。

[0182] (実施例 20)

[工程 (1)]

グローブボックス内で、0.24 mmol の化合物 A、0.24 mmol の化合物 B、0.72 mmol の塩基、0.72 mmol の脱水剤、酸化防止剤、及び工程 (1) の溶媒を反応容器に投入した。化合物 A としては、バ

ナジウム（V）オキシトリイソプロポキシド（VO（OiPr）₃）を用いた。化合物Bとしては、4-メトキシアニリンを用いた。塩基としては、DBUを用いた。脱水剤としては、酸化マグネシウムを用いた。酸化防止剤としては、1.3mgのジブチルヒドロキソトルエン（BHT）を用いた。工程（1）の溶媒としては、DMA 5 mLを用いた。これらを、アルゴン雰囲気下、130℃で3時間攪拌することで反応させた。

[0183] [工程（2）]

上記反応終了後、反応容器内の温度が30℃になるまで反応容器を冷却した。反応容器内に二酸化炭素を0.6MPaまで導入し、0.1MPaまで開放する作業を3回行い、反応管内を二酸化炭素に置換した。その後、二酸化炭素を0.5MPaの加圧雰囲気とした。この状態で反応容器内を攪拌し、30℃で2時間反応させた。反応終了後、イソシアネートの生成を確認した。

[0184] [工程（3）]

上記反応終了後、反応容器内の温度が25℃になるまで反応容器を冷却した。反応容器にイソプロピルアルコール（IPA）1 mLを添加し、アルゴン雰囲気下、25℃で10分間攪拌することで反応させた。

[0185] 反応終了後、反応容器内の反応溶液について、実施例17と同様にしてウレタンの収率を算出した。

[0186] （実施例21）

脱水剤を0.4gのモレキュラーシーブ（MS3A）に変更したこと、及び溶媒をトルエンに変更したこと以外は、実施例20と同様の操作を行い、ウレタンの製造を行った。

[0187] （実施例22）

酸化防止剤を使用しなかったこと以外は実施例21と同様の操作を行い、ウレタンの製造を行った。

[0188] （実施例23）

[工程（1）]

グローブボックス内で、1.2 mmolの化合物A、1.2 mmolの化合物B、3.6 mmolの塩基、及び工程（1）の溶媒を反応容器に投入した。化合物Aとしては、バナジウム（V）オキシトリイソプロポキシド（ $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ）を用いた。化合物Bとしては、2,4,6-トリメチルアニリンを用いた。塩基としては、DBUを用いた。工程（1）の溶媒としては、トルエン10 mLを用いた。反応容器は、脱水剤としてのモレキュラーシーブ（MS3A）2 gを、反応により発生する蒸気をトラップできるように、反応溶液に接しない状態で備えていた。これらを、アルゴン雰囲気下、125℃で7時間攪拌することで反応させた。

[0189] [工程（2）]

上記反応終了後、液体窒素を用いて反応容器内の溶液を凍結させた。また、反応容器内の温度が25℃になるまで反応容器を冷却した。その後、二酸化炭素を充填した風船とポンプとを用いて反応容器内の雰囲気を二酸化炭素に置換した。反応容器に風船を接続したまま、25℃で2時間反応させた。反応終了後、イソシアネートの生成を確認した。

[0190] [工程（3）]

上記反応終了後、反応容器にイソプロピルアルコール（IPA）2 mLを添加し、アルゴン雰囲気下、25℃で30分間攪拌することで反応させた。

[0191] 反応終了後、反応容器内の反応溶液について、実施例17と同様にしてウレタンの収率を算出した。

[0192] 表4に、実施例17～19のイソシアネート誘導体（ウレタン）の収率を示す。表5に、実施例20～23のウレタンの収率を示す。

[0193]

[表4]

			実施例 17	実施例 18	実施例 19
化合物 A	種類		VO(O ⁱ Pr) ₃	VO(O ⁱ Pr) ₃	VO(O ⁱ Pr) ₃
	配合量 [mmol]		0.6	0.6	0.6
化合物 B	種類		4-メトキシアニリン	4-メトキシアニリン	4-メトキシアニリン
	配合量 [mmol]		0.6	0.6	0.6
塩基	種類		DBU	DBU	DBU
	配合量 [mmol]		1.8	1.8	1.8
脱水剤	種類		DCC	Na ₂ SO ₄	MgO
	配合量		1.8 mmol	1.8 mmol	0.6 mmol
工程(1)	雰囲気		Ar 雰囲気	Ar 雰囲気	N ₂ 雰囲気
	溶媒	種類	DMA	DMA	DMA
		配合量 [mL]	5	5	5
	添加剤	種類	-	-	-
		配合量	-	-	-
	反応温度 [°C]		130	130	130
	反応時間		24 h	24 h	24 h
工程(2)	雰囲気		CO ₂ 雰囲気	CO ₂ 雰囲気	CO ₂ 雰囲気
	溶媒	種類	DMA	DMA	DMA
		配合量 [mL]	5	5	5
	反応温度 [°C]		25	25	25
	反応時間		2 h	2 h	2 h
工程(3)	溶媒	種類	DMA	DMA	DMA
		配合量 [mL]	5	5	5
	添加剤	種類	IPA	IPA	IPA
		配合量	1 mL	1 mL	1 mL
	反応温度 [°C]		25	25	25
	反応時間		10 min	10 min	10 min
ウレタン収率 [%]			20	26	6

[0194]

[表5]

			実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23
化合物 A	種類		VO(O ⁱ Pr) ₃	VO(O ⁱ Pr) ₃	VO(O ⁱ Pr) ₃	VO(O ⁱ Pr) ₃
	配合量 [mmol]		0.24	0.24	0.24	1.2
化合物 B	種類		4-メトキシ アニリン	4-メトキシ アニリン	4-メトキシ アニリン	2,4,6-トリメチ ルアニリン
	配合量 [mmol]		0.24	0.24	0.24	1.2
塩基	種類		DBU	DBU	DBU	DBU
	配合量 [mmol]		0.72	0.72	0.72	3.6
脱水剤	種類		MgO	3AMS	3AMS	3AMS
	配合量		0.72 mmol	0.4 g	0.4 g	2 g
工程(1)	雰囲気		Ar 雰囲気	Ar 雰囲気	Ar 雰囲気	Ar 雰囲気
	溶媒	種類	DMA	トルエン	トルエン	トルエン
		配合量 [mL]	5	5	5	10
	添加剤	種類	BHT	BHT	-	-
		配合量	1.3 mg	1.3 mg	-	-
	反応温度 [°C]		130	130	130	125
	反応時間		3 h	3 h	3 h	7 h
工程(2)	雰囲気		CO ₂ (0.5MPa)	CO ₂ (0.5MPa)	CO ₂ (0.5MPa)	CO ₂ 雰囲気
	溶媒	種類	DMA	トルエン	トルエン	トルエン
		配合量 [mL]	5	5	5	10
	反応温度 [°C]		30	30	30	25
	反応時間		2 h	2 h	2 h	2 h
工程(3)	溶媒	種類	DMA	トルエン	トルエン	トルエン
		配合量 [mL]	5	5	5	10
	添加剤	種類	IPA	IPA	IPA	IPA
		配合量	1 mL	1 mL	1 mL	2 mL
	反応温度 [°C]		25	25	25	25
	反応時間		10 min	10 min	10 min	30 min
ウレタン収率 [%]			7	2	1	5

[0195] 実施例 1 7 ～ 2 3 の製造方法によって、イソシアネート誘導体であるウレタンを製造することができた。

産業上の利用可能性

[0196] 本実施形態のイソシアネートの製造方法によれば、例えば、イソシアネートを効率的に製造できる。

請求の範囲

- [請求項1] 元素M－酸素二重結合を有する化合物Aと、アミノ基を有する化合物Bとを反応させて、生成物Cを得る工程（1）と、
前記生成物Cと、二酸化炭素、炭酸塩、及び炭酸水素塩からなる群より選択される少なくとも1つとを反応させて、イソシアネートを得る工程（2）と、
を含み、
前記元素Mは、金属元素、又はPであり、
前記工程（1）において、前記化合物Bの前記アミノ基のモル数に対する前記化合物Aの前記二重結合の数の比が0.5以上である、イソシアネートの製造方法。
- [請求項2] 前記比が1.0以上である、請求項1に記載のイソシアネートの製造方法。
- [請求項3] 前記工程（2）において、反応温度が100℃以下である、請求項1に記載のイソシアネートの製造方法。
- [請求項4] 前記工程（1）及び前記工程（2）はワンポットで行われる、請求項1に記載のイソシアネートの製造方法。
- [請求項5] 前記元素Mは、V、Fe、Mo、Ta、Nb、Ti、W、又はPである、請求項1に記載のイソシアネートの製造方法。
- [請求項6] 前記化合物Bは、1級アミンである、請求項1に記載のイソシアネートの製造方法。
- [請求項7] 前記化合物Bは、下記の一般式（B）で表される化合物である、請求項1に記載のイソシアネートの製造方法。
$$R-NX_2 \quad (B)$$

一般式（B）において、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、
2つのXは、互いに独立して、水素原子、又は保護基を表す。
- [請求項8] 前記炭化水素基が、脂肪族環及び芳香環からなる群より選択される

少なくとも1つを含む、請求項7に記載のイソシアネートの製造方法。

[請求項9] 前記生成物Cが元素M-窒素二重結合を有する、請求項1に記載のイソシアネートの製造方法。

[請求項10] 前記工程(2)において、前記反応によって前記化合物Aがさらに得られる、請求項1に記載のイソシアネートの製造方法。

[請求項11] 前記工程(1)において、前記反応は不活性雰囲気下で行われる、請求項1に記載のイソシアネートの製造方法。

[請求項12] 前記工程(2)において、前記反応は溶媒下で行われ、
前記溶媒は、トルエン、1,4-ジオキサン、及びアセトニトリルからなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項1に記載のイソシアネートの製造方法。

[請求項13] 前記工程(1)において、前記反応は塩基の存在下で行われる、請求項1に記載のイソシアネートの製造方法。

[請求項14] 請求項1から13のいずれか1項に記載のイソシアネートの製造方法によって得られたイソシアネートをイソシアネート誘導体に変換する工程(3)、
を含む、イソシアネート誘導体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023065

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C07C 263/00**(2006.01)i; **C07C 265/10**(2006.01)i; **C07C 267/00**(2006.01)i

FI: C07C263/00; C07C265/10; C07C267/00

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)

C07C263/00; C07C265/10; C07C267/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MORIUCHI, T. et al. Oxovanadium(v)-catalyzed amination of carbon dioxide under ambient pressure for the synthesis of ureas. RSC Advances. 2021, vol. 11, no. 44, pp. 27121-27125, DOI: 10.1039/d1ra04125h schemes 1-4, tables 1-3	1-14
Y		1-14
Y	MATSUTANI, T. et al. Oxovanadium(V)-Catalyzed Synthesis of Ureas from Disilylamines and Carbon Dioxide under Ambient Pressure. ACS Omega. 2022, vol. 7, no. 12, pp. 10476-10482, DOI: 10.1021/acsomega.1c07367 tables 1-4	1-14
A	JP 2023-008318 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 19 January 2023 (2023-01-19) claims, paragraphs [0074]-[0127]	1-14



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

02 September 2024

Date of mailing of the international search report

10 September 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/023065

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2023-008318 A	19 January 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C07C 263/00(2006.01)i; C07C 265/10(2006.01)i; C07C 267/00(2006.01)i
FI: C07C263/00; C07C265/10; C07C267/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
C07C263/00; C07C265/10; C07C267/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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	MORIUCHI, T. et al., Oxovanadium(v)-catalyzed amination of carbon dioxide under ambient pressure for the synthesis of ureas, RSC Advances, 2021, Vol. 11, No. 44, pp. 27121-27125, DOI: 10.1039/d1ra04125h Schemes 1-4, Tables 1-3	1-14
Y		1-14
Y	MATSUTANI, T. et al., Oxovanadium(V)-Catalyzed Synthesis of Ureas from Disilylamines and Carbon Dioxide under Ambient Pressure, ACS Omega, 2022, Vol. 7, No. 12, pp. 10476-10482, DOI: 10.1021/acsomega.1c07367 Tables 1-4	1-14
A	JP 2023-008318 A (出光興産株式会社) 19.01.2023 (2023 - 01 - 19) 特許請求の範囲、[0074]-[0127]	1-14

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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 02.09.2024	国際調査報告の発送日 10.09.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 中村 政彦 4H 2587 電話番号 03-3581-1101 内線 3492

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/023065

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2023-008318 A	19.01.2023	(ファミリーなし)	