I415828

(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 I415828 B

(45)公告日： 中華民國 102 (2013) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：098134457 (22)申請日： 中華民國 98 (2009) 年 10 月 12 日

(51)Int. Cl.： *C07C263/04 (2006.01)* *C07C265/14 (2006.01)*
C07C269/04 (2006.01) *C07C269/08 (2006.01)*
C07C271/40 (2006.01)

(30)優先權：2009/08/21 日本 2009-192250
2009/08/21 日本 2009-192268

(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, MASAAKI (JP) ；三宅信壽 MIYAKE, NOBUHISA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200909397 JP 5-310677A

審查人員：黃智詮

申請專利範圍項數：46 項 圖式數：34 共 0 頁

(54)名稱

Ｎ－取代胺基甲酸酯的製造方法、使用該Ｎ－取代胺基甲酸酯的異氰酸酯的製造方法，及含有Ｎ－取代胺基甲酸酯與芳香族羥基化合物之Ｎ－取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物

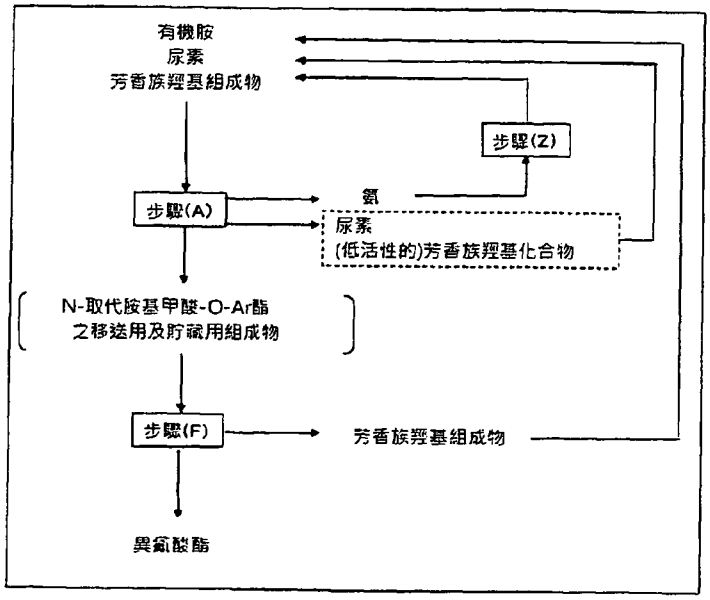
METHOD FOR PRODUCING N-SUBSTITUTED CARBAMATE ESTER, METHOD FOR PRODUCING ISOCYANATE USING THE N-SUBSTITUTED CARBAMATE ESTER, AND A COMPOSITION COMPRISING N-SUBSTITUTED CARBAMATE ESTER AND ARYL HYDROXY COMPOUND FOR TRANSFERRING AND STORING N-SUBSTITUTED CARBAMATE ESTER

(57)摘要

本發明提供一種 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其係從有機胺、碳酸衍生物、及含有 1 種或複數種羥基化合物之羥基組成物製造源自有機胺之 N-取代胺基甲酸酯之方法，該製造方法係使用具備冷凝器之胺酯製造反應器使該有機胺、該碳酸衍生物、及該羥基組成物反應後，將含有該羥基組成物、該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物、及該反應中副生成之氨之氣體導入該胺酯製造反應器中所具備之冷凝器中，而將該羥基組成物及該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物冷凝者，其中，相對於該冷凝之具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物，該冷凝之羥基組成物中所含之羥基化合物係以化學計量比計為 1 以上，且 由該冷凝器做為氣體回收之氨中所含之具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物中所含之羰基(-C(=O)-)數與氨分子數之比係 1 以下。

Provided is a method for producing N-substituted carbamate ester, which is a method for producing N-substituted carbamate ester originate from organic amine, by reacting organic amine, carbonic acid derivative and hydroxyl composition containing one or more hydroxyl compounds in a urethane producing reactor having a condenser; wherein the hydroxyl composition is condensed by introducing the hydroxyl composition, the carbonic acid derivative - originated compound having carbonyl group, and the gas byproduct of the reaction containing ammonia into the urethane producing reactor having condenser; the

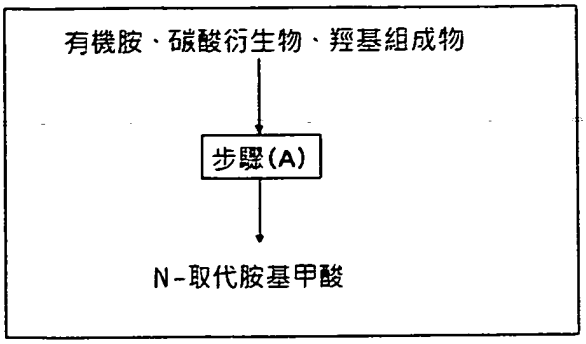
chemical stoichiometric ratio of the condensed hydroxyl compound contained in the hydroxyl composition to the condensed carbonic acid derivative - originated compound having carbonyl group is more than 1; the ratio of carbonyl group (-C(=O)-) numbers and ammonia molecular numbers contained in the carbonic acid derivative - originated compound having carbonyl group and being contained in the ammonia recycled from the condenser as a gas, is less than 1.



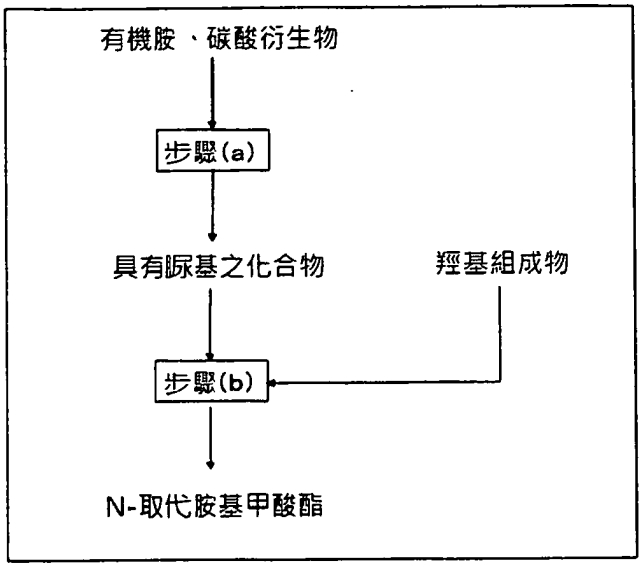
第13圖

公告本

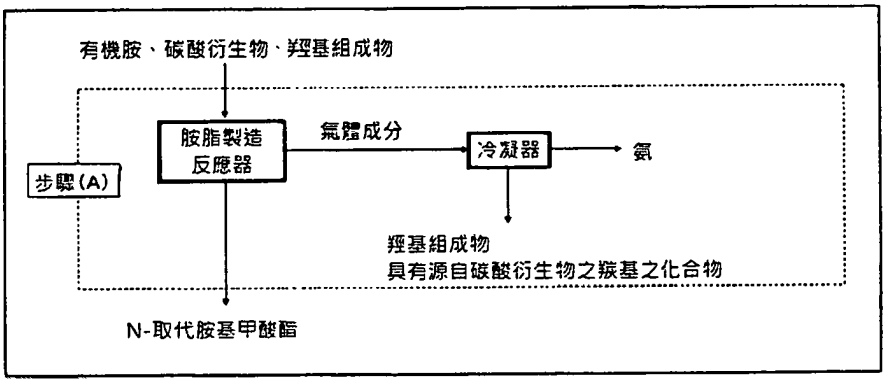
八、圖式：



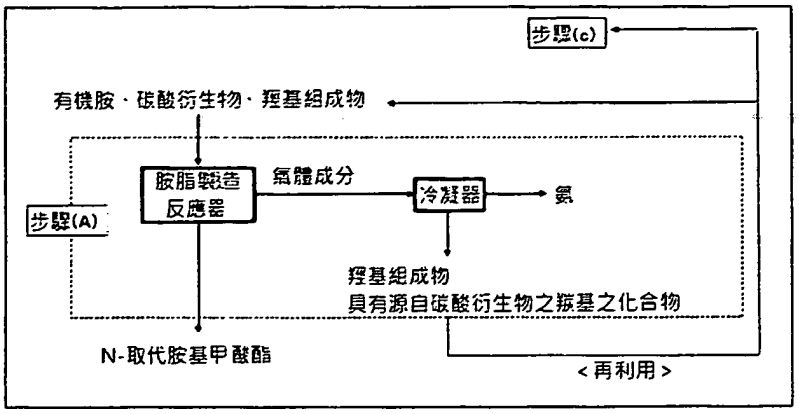
第1圖



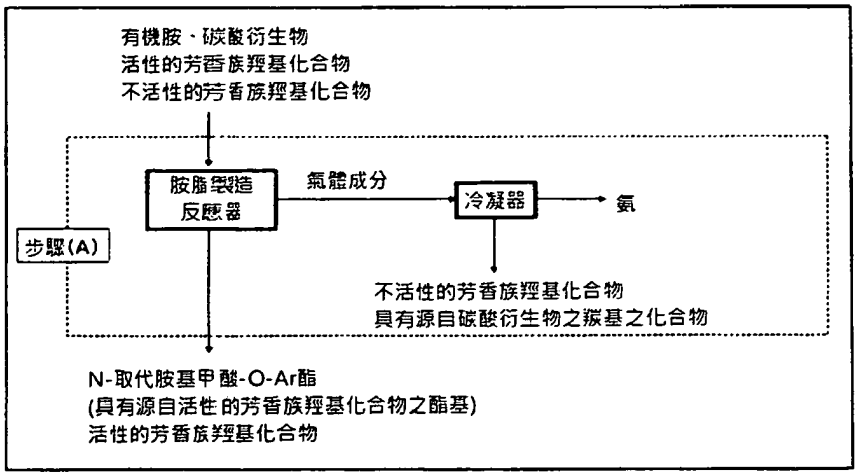
第2圖



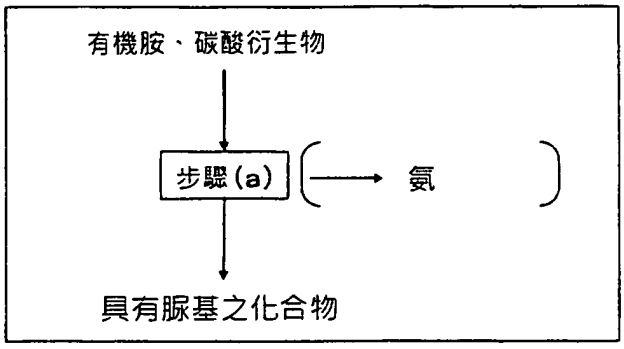
第3圖



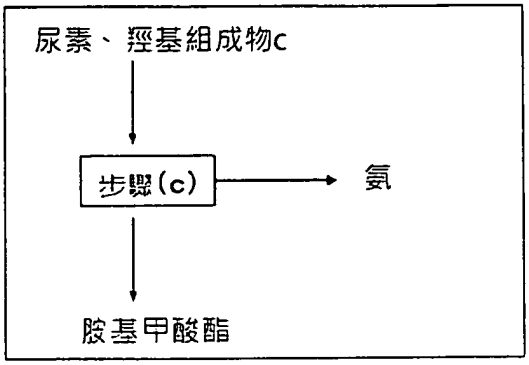
第4圖



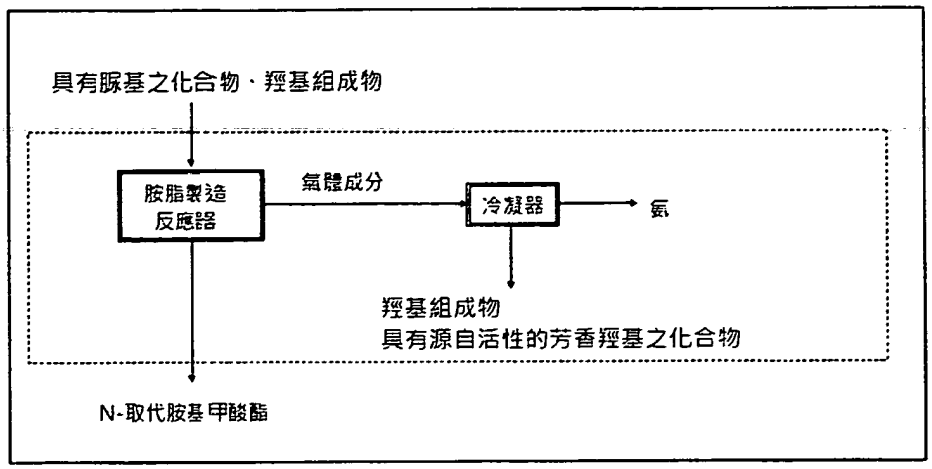
第5圖



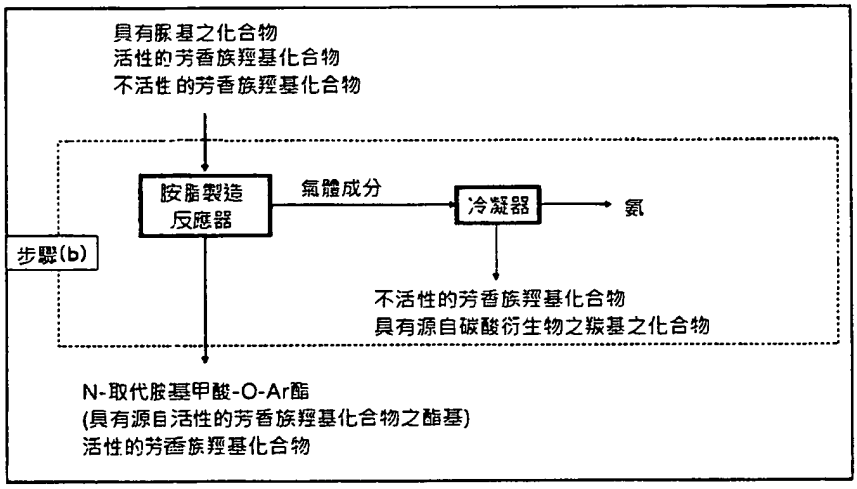
第6圖



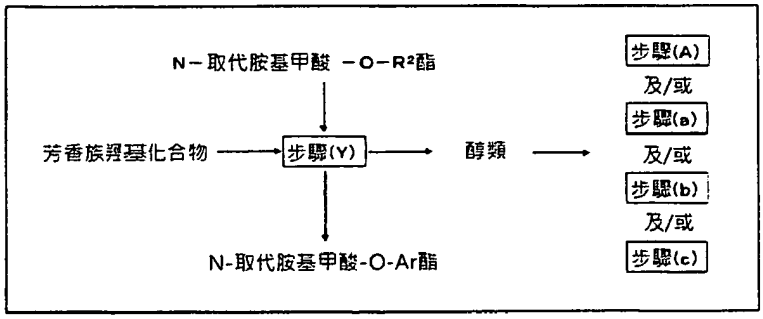
第7圖



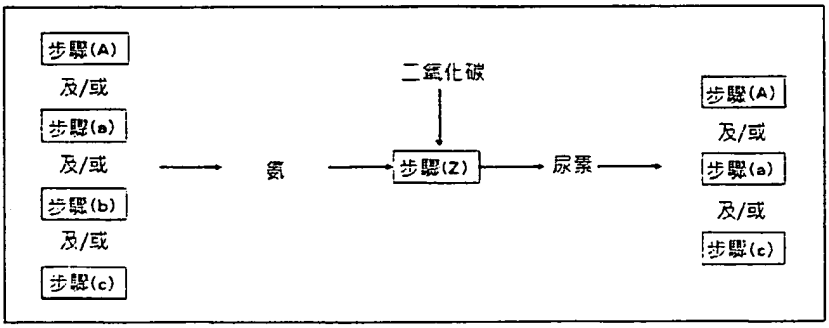
第8圖



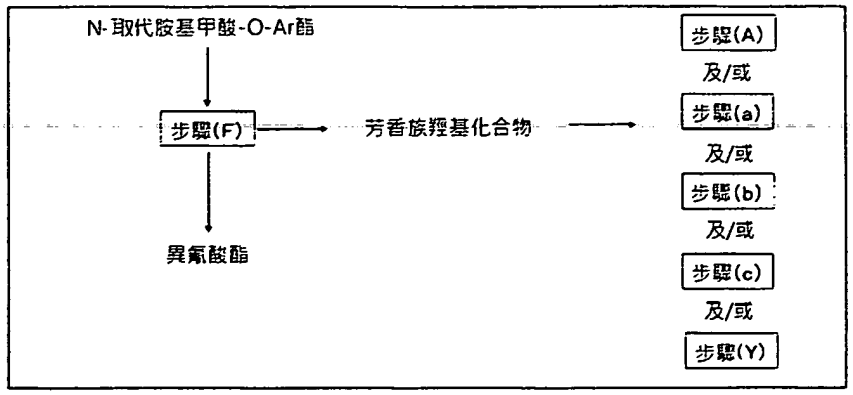
第9圖



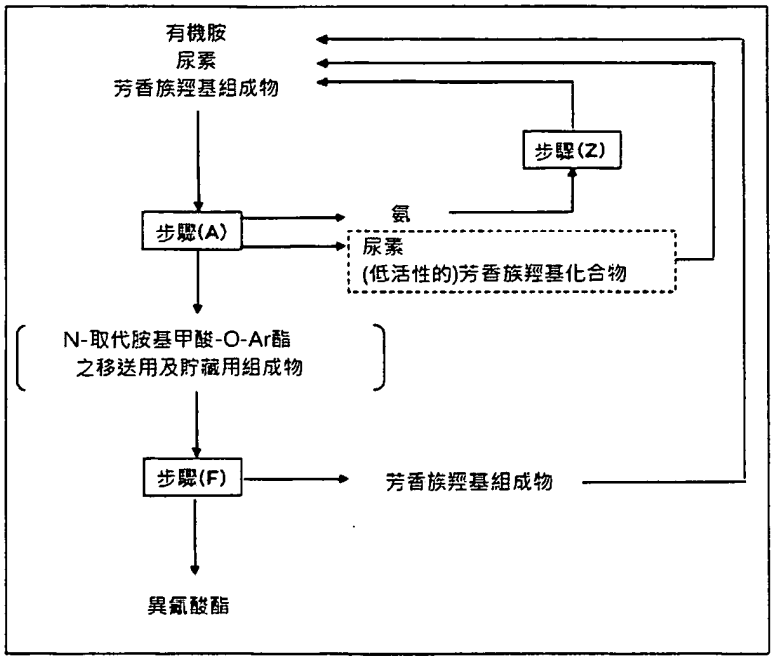
第10圖



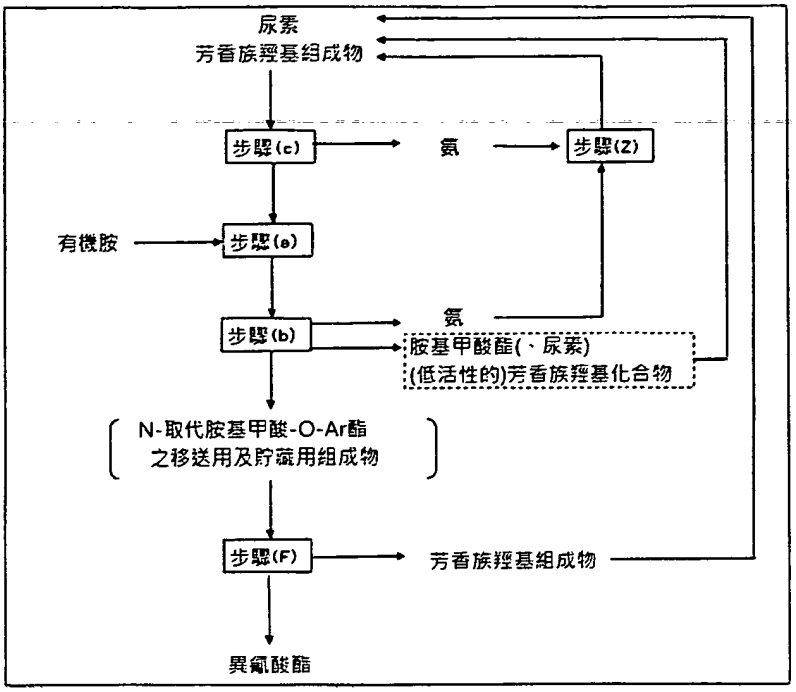
第11圖


N-取代胺基甲酸-O-Ar酯
步驟(F)
芳香族羥基化合物
異氰酸酯
步驟(A)
及/或
步驟(a)
及/或
步驟(b)
及/或
步驟(c)
及/或
步驟(Y)

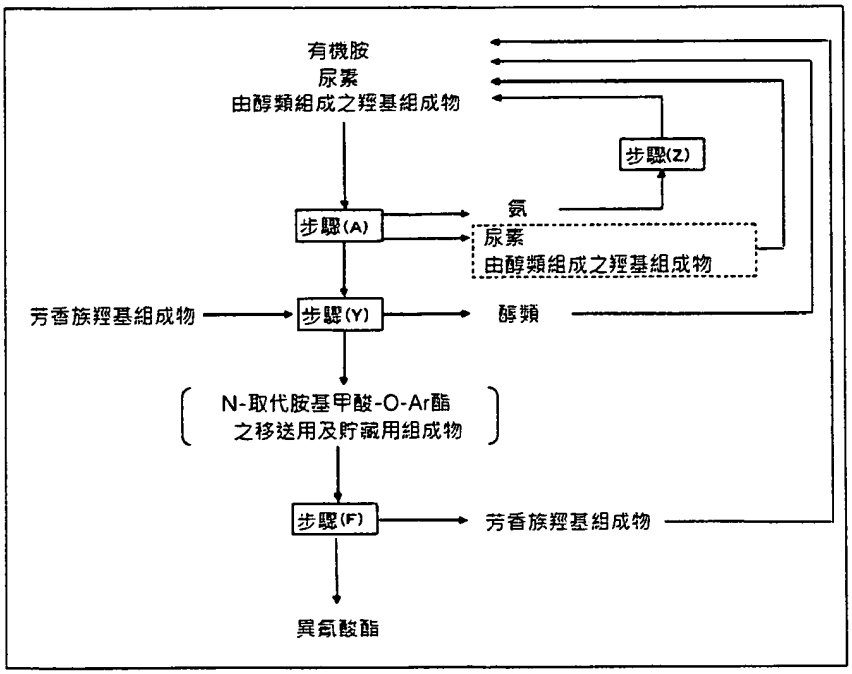
第12圖


有機胺
尿素
芳香族羥基組成物
步驟(Z)
步驟(A)
氨
尿素
(低活性的)芳香族羥基化合物
N-取代胺基甲酸-O-Ar酯
之移送用及貯藏用組成物
步驟(F)
芳香族羥基組成物
異氰酸酯

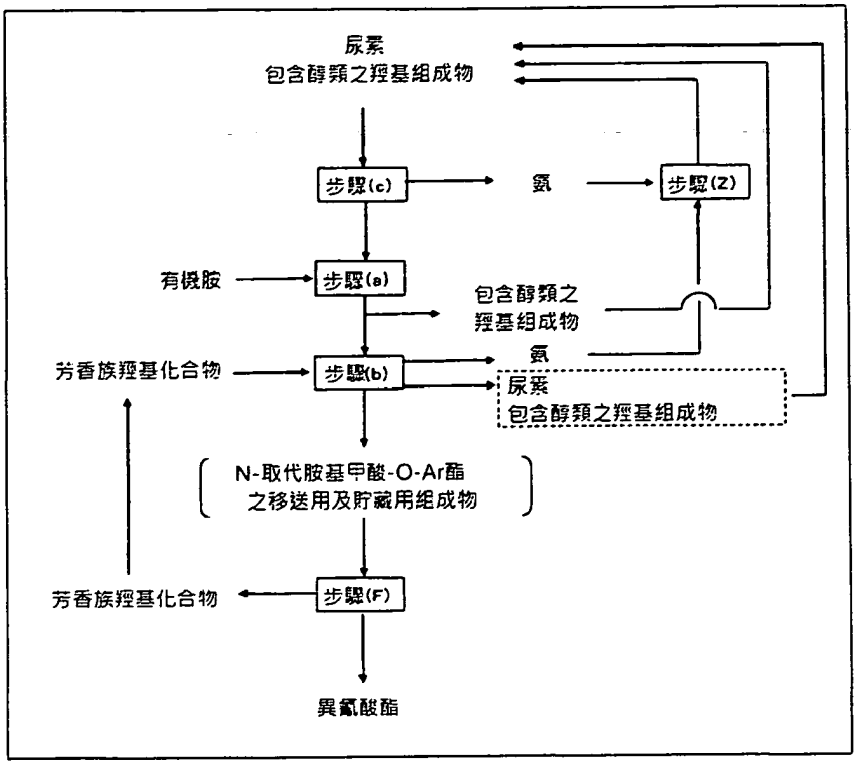
第13圖


尿素
芳香族羥基組成物
步驟(c)
氨
步驟(Z)
有機胺
步驟(e)
步驟(b)
氨
胺基甲酸酯(、尿素)
(低活性的)芳香族羥基化合物
N-取代胺基甲酸-O-Ar酯
之移送用及貯藏用組成物
步驟(F)
芳香族羥基組成物
異氰酸酯

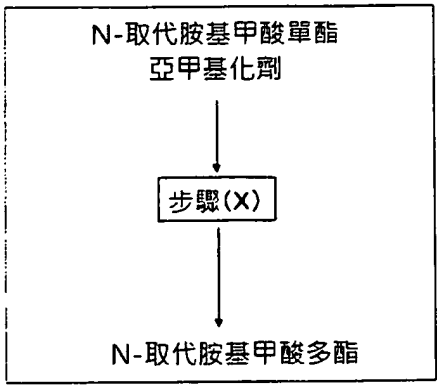
第14圖


有機胺
尿素
由醇類組成之羥基組成物
步驟(Z)
步驟(A)
氨
尿素
由醇類組成之羥基組成物
芳香族羥基組成物
步驟(Y)
醇類
N-取代胺基甲酸-O-Ar酯
之移送用及貯藏用組成物
步驟(F)
芳香族羥基組成物
異氰酸酯

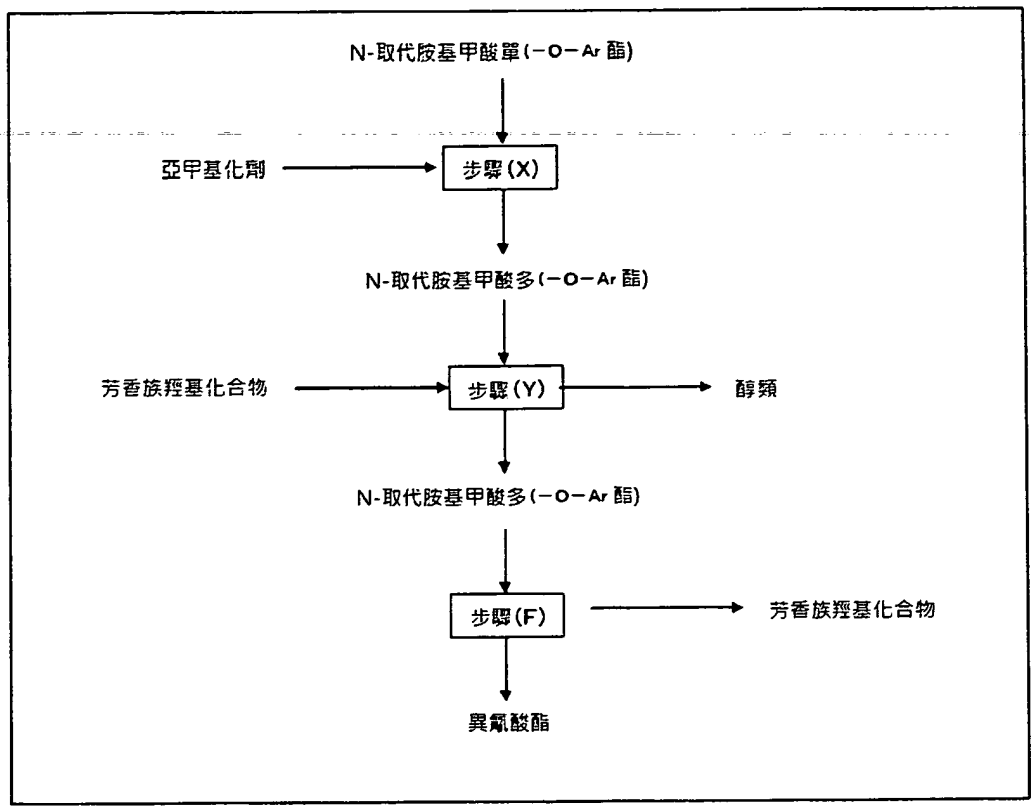
第15圖


尿素
包含醇類之羥基組成物
步驟(c)
氨
步驟(Z)
有機胺
步驟(a)
包含醇類之
羥基組成物
氨
芳香族羥基化合物
步驟(b)
尿素
包含醇類之羥基組成物
N-取代胺基甲酸-O-Ar酯
之移送用及貯藏用組成物
芳香族羥基化合物
步驟(F)
異氰酸酯

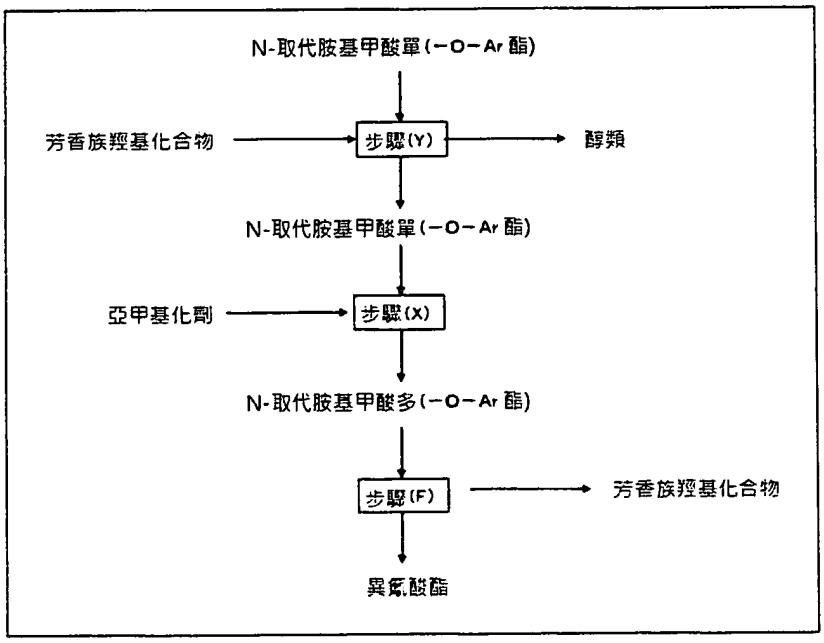
第16圖


N-取代胺基甲酸單酯
亞甲基化劑
步驟(X)
N-取代胺基甲酸多酯

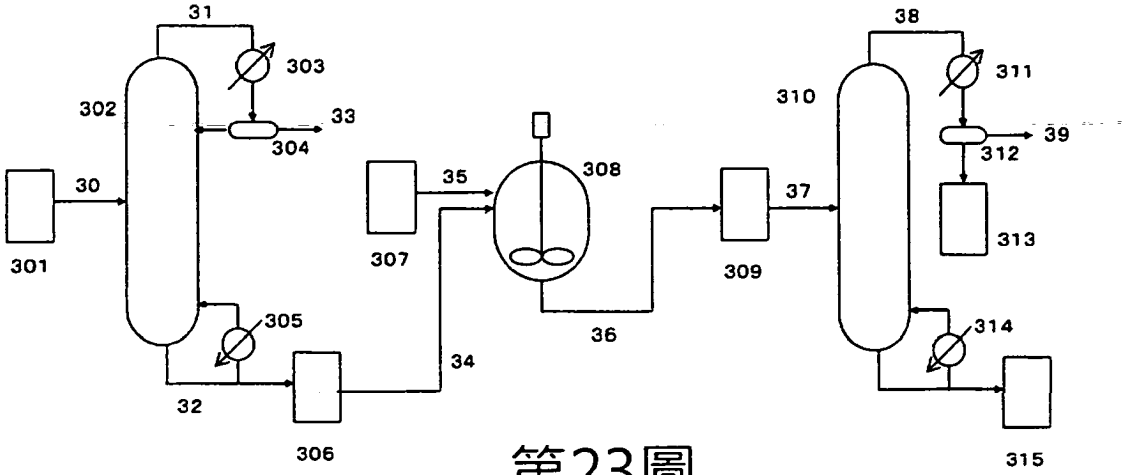
第17圖


N-取代胺基甲酸單(-O-Ar 酯)
亞甲基化劑
步驟(X)
N-取代胺基甲酸多(-O-Ar 酯)
芳香族羥基化合物
步驟(Y)
醇類
N-取代胺基甲酸多(-O-Ar 酯)
步驟(F)
芳香族羥基化合物
異氰酸酯

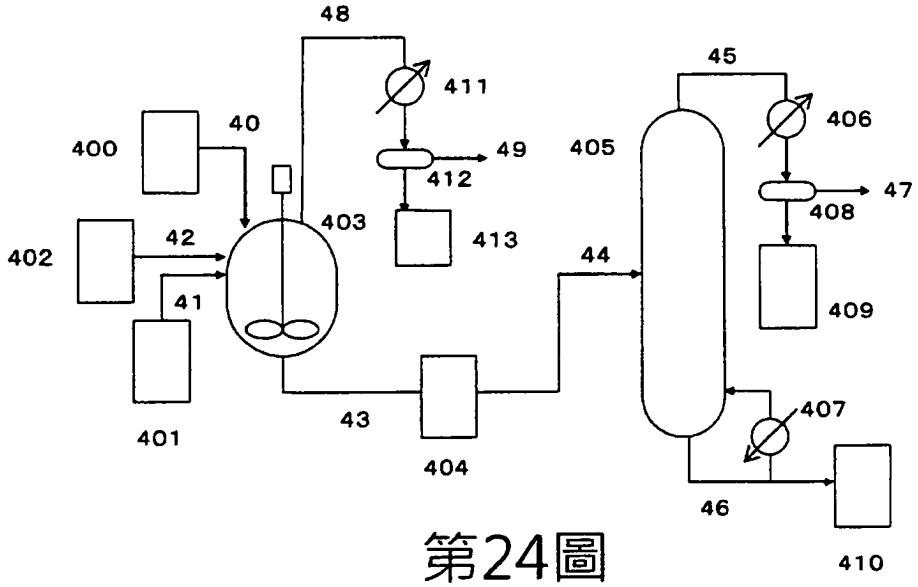
第18圖


N-取代胺基甲酸單(-O-Ar 酯)
芳香族羥基化合物
步驟(Y)
醇類
N-取代胺基甲酸單(-O-Ar 酯)
亞甲基化劑
步驟(X)
N-取代胺基甲酸多(-O-Ar 酯)
步驟(F)
芳香族羥基化合物
異氰酸酯

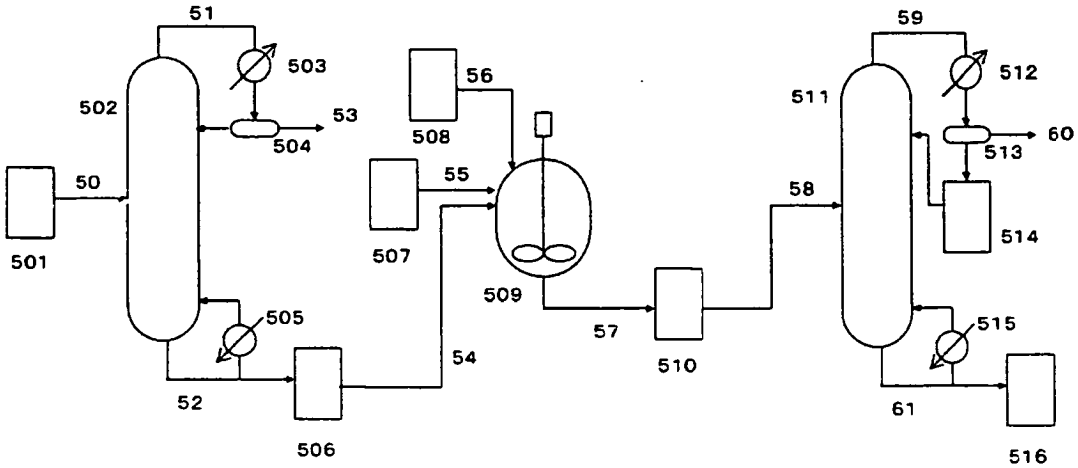
第19圖



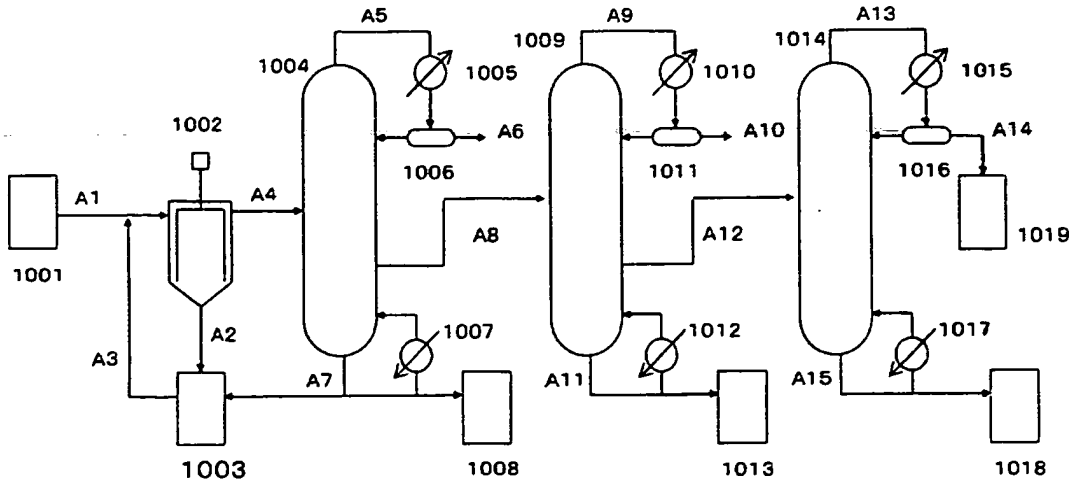
第23圖



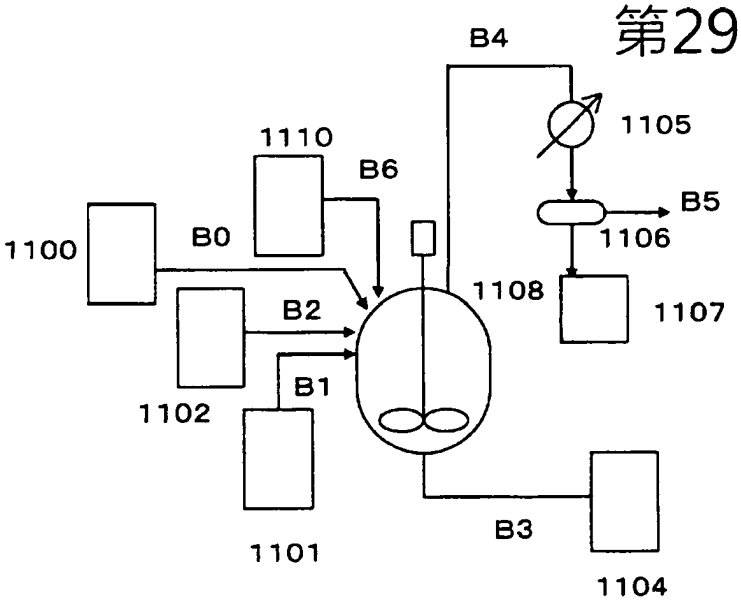
第24圖



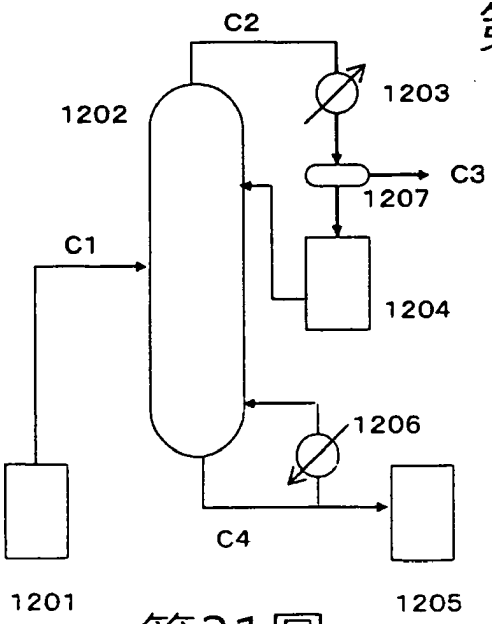
第25圖



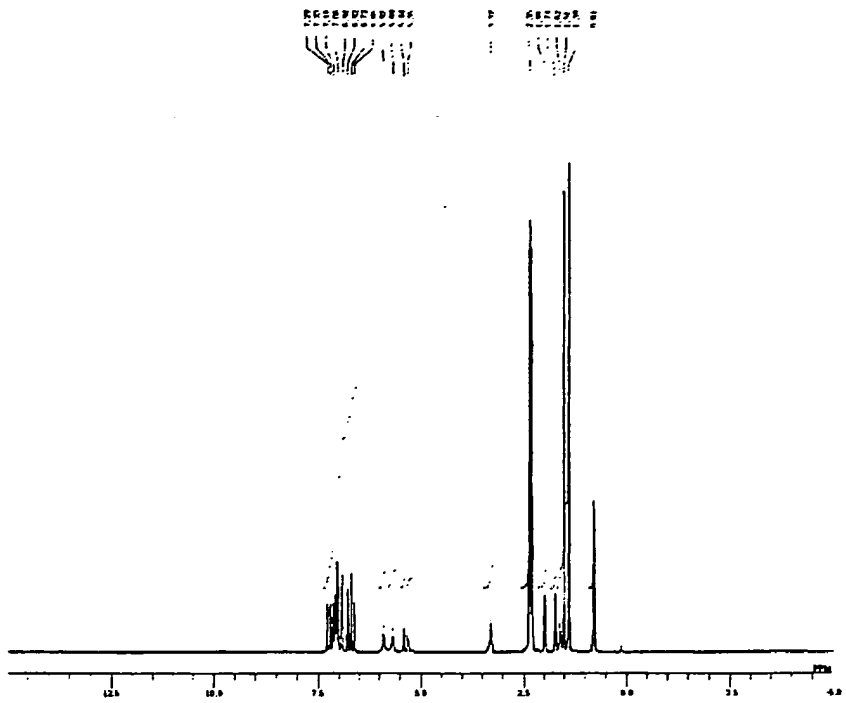
第29圖



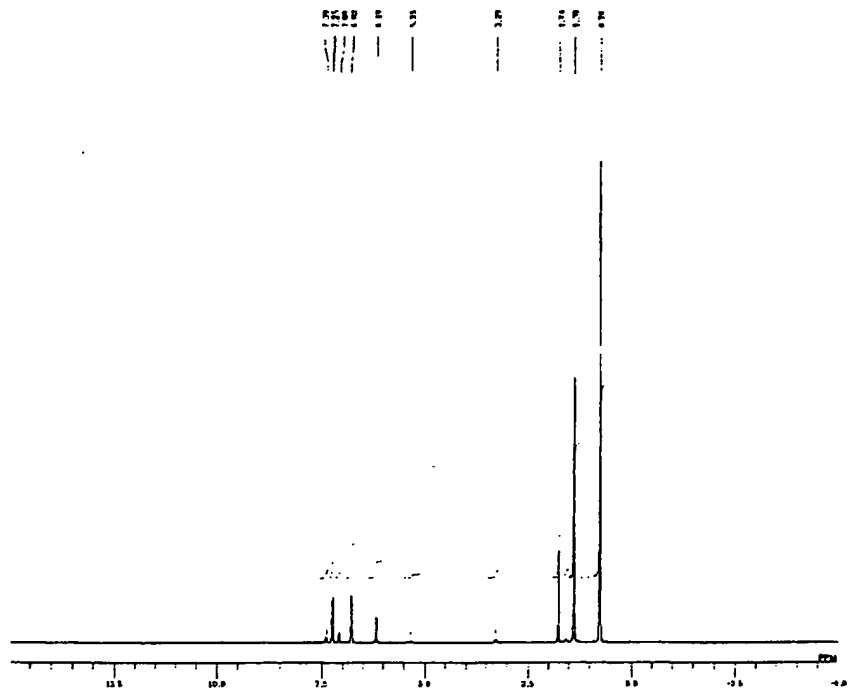
第30圖



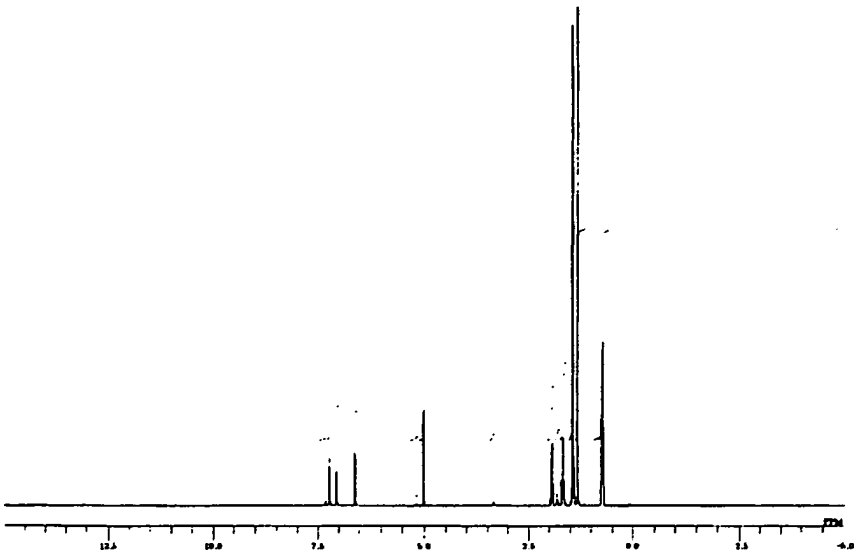
第31圖



第32圖



第33圖



第34圖

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關 N-取代胺基甲酸酯的製造方法、使用該 N-取代胺基甲酸酯的異氰酸酯的製造方法，及含有 N-取代胺基甲酸酯與芳香族羥基化合物之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物。

【先前技術】

異氰酸酯廣泛被作為聚胺酯發泡體、塗料、接著劑等之製造原料使用。異氰酸酯的主要工業製造法為胺與光氣的反應(光氣法)，全世界的生產量幾乎全都是經由光氣法生產。惟，光氣法有許多問題存在。

第 1，大量使用光氣作為原料。光氣的毒性很高，為了防止作業員曝露在光氣下，在操作上需要特別注意，亦需有廢棄物除害用的特別裝置。

第 2，在光氣法中，由於大量副生成腐蝕性高的氯化氫，除了需要去除該氯化氫的步驟之外，在製造的異氰酸酯中大多情形會含有水解性氯，且使用以光氣法製造的異氰酸酯時，對於聚胺酯製品的耐氣候性、耐熱性有惡影響。

從該背景，期待不使用光氣的異氰酸酯化合物的製造方法。

例如，已知有從脂肪族硝基化合物與一氧化碳合成脂肪族異氰酸酯的方法、將脂肪族醯胺化合物經由霍夫曼(Hoffmann)分解，轉換為異氰酸酯的方法，惟，任何一種方法的收率均差，在工業實施上為不充分的方法。

[S]

經由 N-取代胺基甲酸酯的熱分解，獲得異氰酸酯及羥基化合物自古就知道有例如 A.W.Hoffmann(參照非專利文獻 1)等之方法。該方法與上述的方法相比，可比較容易的達到高收率，其基本反應以下述式例示。

$$R(NHCOOR')n \rightarrow R(NCO)n+nR'OH \qquad (A)$$

$$(R'NHCOO)nR \rightarrow nR'NCO+R(OH)n \qquad (B)$$

(上式中，R 表示 n 價的有機殘基，R' 表示一價的有機殘基，n 表示 1 以上的整數)

上述通式表示的熱分解反應為可逆，該平衡在低溫時偏向左邊的 N-取代胺基甲酸酯，在高溫時則異氰酸酯與羥基化合物側變有利。

如此，N-取代胺基甲酸酯之熱分解反應係在高溫等反應條件嚴苛下進行，而併發種種不可逆的副反應。

副反應如 H. Schiff 的文獻(參照非專利文獻 2)或 E. Dyer 及 G. C. Wright 的研究(參照非專利文獻 3)等所示，可列舉例如生成經取代之尿素類、縮二脲(biuret)類、脲二酮類、碳二亞胺類、異氰脲酸酯類等。

由於該等副反應，不僅導致目的物異氰酸酯的收率、選擇率降低，尤其在製造聚異氰酸酯中，引起高分子量物的生成，依情形，因聚合物狀固體物的析出，會導致反應器阻塞等而使長期操作變困難。

不佳的副反應大部分在高溫側，又由於反應時間長，生成的異氰酸酯與反應混合物的各成分接觸時間變長，連帶的副反應有增大的傾向。

[S]

關於抑制在N-取代胺基甲酸酯的熱分解中不要的副生物生成，獲得良好異氰酸酯收率，至今亦有種種方法的提案。

首先，關於作為中間體之N-取代胺基甲酸酯的製造方法，揭示有數個未使用光氣之N-取代胺基甲酸酯的製造方法。例如，在專利文獻 1 記載從 1 級胺、一氧化碳及脂肪族醇類或芳香族羥基化合物，使用貴金屬觸媒氧化的胺酯化之方法。惟，該方法由於使用毒性強的一氧化碳及使用高價位的貴金屬觸媒，在從作為生成物之N-取代胺基甲酸酯回收觸媒方面有操作煩雜，需要很大費用等的問題。

於專利文獻 2 記載將 N-烷基-N,N'-二烷基尿素、芳香族羥基化合物及氯化氫氣體進行反應，製造 N-取代胺基甲酸 O-芳基酯的方法。惟，該方法係具有使用腐蝕性的氯化氫氣體、消耗高價位的特殊尿素化合物及從副生成之N,N'-二烷基胺之鹽酸鹽回收 N-取代胺基甲酸 O-芳基酯需要煩雜操作及很大費用的問題。

揭示有以使用尿素或碳酸衍生物(例如碳酸酯、胺基甲酸酯等)取代該等使用高價位原料或觸媒等之方法作為 N-取代胺基甲酸酯之製造方法。

於專利文獻 3，未使用光氣之脂肪族 N-取代胺基甲酸酯的製造方法記載有在第 1 階段從 1 級胺及尿素製造 1,3-二取代尿素，在第 2 階段將該 1,3-二取代尿素與羥基化合物進行反應，製造 N-取代胺基甲酸酯，分離回收副生成的 1 級胺，回到第 1 階段的方法。惟，該方法不僅生成之 N-

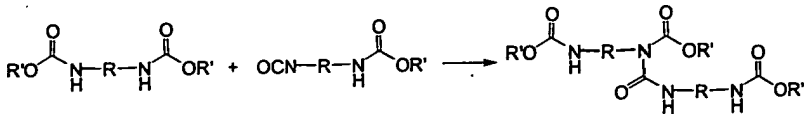
[S]

取代胺基甲酸酯之收率低，由於需要 1 級胺的再利用設備，步驟非常複雜，在工業上之實施不能獲得滿足。

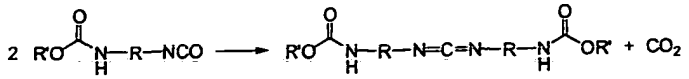
使用尿素或碳酸衍生物之 N-取代胺基甲酸-O-烷基酯的製造方法，在專利文獻 4 揭示有將二胺、醇類及尿素進行反應，轉換為 N-取代胺基甲酸 O-烷基酯的方法。於專利文獻 5 揭示從脂肪族 1 級多胺、尿素及醇類製造二脲後製造 N-取代胺基甲酸 O-烷基酯的方法，又，於專利文獻 6 揭示在第 1 步驟將尿素及醇類部分地進行反應，接著在第 2 步驟供給二胺，製造 N-取代胺基甲酸 O-烷基酯的方法。

惟，用該等方法製造之 N-取代胺基甲酸-O-烷基酯對熱極為安定，從該等 N-取代胺基甲酸 O-烷基酯製造異氰酸酯的熱分解反應需要高溫，引起不佳的因副反應生成高分子量物(例如下述式(C)至下述式(E))。又，通常為了以高收率獲得 N-(脂肪族)取代-O-烷基胺酯，加入過剩量的尿素，殘留之過剩尿素本身亦會在 130℃以上引起熱分解反應，發生異氰酸及氨氣(例如下述式(F))，該異氰酸更在 200℃以上引起熱分解，生成縮二脲(例如下述式(G)至(H))，有助於高分子量物的生成(例如下述式(I)至下述式(L))。該等高分子量物等對溶劑等之溶解度非常低，常引起該高分子量物等附著於反應器，固化等，在工業上為不能獲得滿足的方法。又，對於過剩使用之尿素或碳酸衍生物之回收並無記載，不可避免地尿素或碳酸衍生物的使用量會增加。

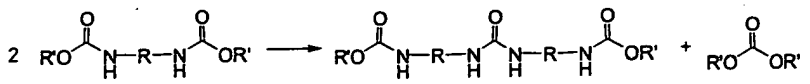
[S]



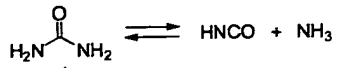
(C)



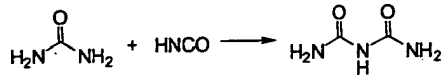
(D)



(E)

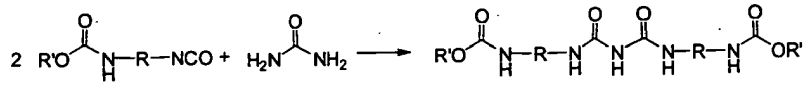


(F)

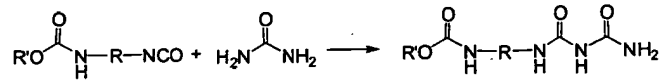


(G)

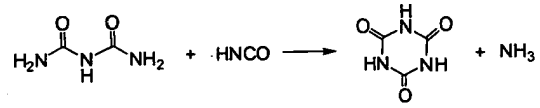
(H)



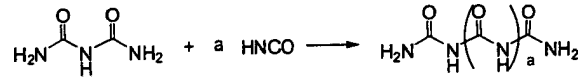
(I)



(J)



(K)



(L)

(上述式中：

R表示有機殘基、

R'表示脂肪族基

a表示0以上的整數)

為了容易說明上述式表示R為2價有機殘基、R'為1價有機殘基時的反應，但可容易地推測R、R'為2價以上時亦進行相同的反應。

該點已知N-取代胺基甲酸O-芳基酯容易分解為對應之異氰酸酯及芳香族羥基化合物(參照例如非專利文獻4)，揭示有數個製造N-取代胺基甲酸O-芳基酯的方法。

於專利文獻7揭示經由尿素、芳香族羥基化合物與脂

[S]

肪族 1 級胺的 1 段反應，製造脂肪族 N-取代胺基甲酸 O-芳基酯的方法。於專利文獻 8 揭示在第 1 步驟將尿素及芳香族羥基化合物進行反應，接著在第 2 步驟與 1 級胺進行反應，製造 N-取代胺基甲酸 O-芳基酯的方法。

該等方法，為了提昇以較高價的脂肪族胺為基準的收率，也必需使用相對於脂肪族胺的胺基為過剩的尿素或碳酸衍生物。惟，在該等專利公報，對於過剩使用的尿素或碳酸衍生物的回收無記載，不可避免地尿素或碳酸衍生物的使用量會增加。

於專利文獻 9 揭示在從脂肪族 1 級多胺、芳香族羥基化合物、尿素及／或 N-未取代胺基甲酸 O-芳基酯製造脂肪族 N-取代胺基甲酸 O-芳基酯的方法中，從獲得之胺酯化反應反應液中回收 N-未取代胺基甲酸 O-芳基酯，再利用作為胺酯化反應的原料之方法。藉由該方法謀求抑制尿素或 N-未取代胺基甲酸 O-芳基酯原單位的增加。該方法為將胺酯化反應液中含有的 N-未取代胺基甲酸 O-芳基酯進行熱分解作成芳香族羥基化合物及異氰酸，將由分解生成的異氰酸再吸收於芳香族羥基化合物與芳香族羥基化合物進行反應，藉此將 N-未取代胺基甲酸 O-芳基酯回收的方法。惟，除了操作煩雜之外，N-未取代胺基甲酸 O-芳基酯的回收率亦不能獲得充分的滿足。

上述記載的任何一種方法皆有在定量地得到將尿素或 N-未取代胺基甲酸酯作為原料之 N-取代胺基甲酸 O-芳基酯有困難，不僅會生成種種構造的高分子量體(大多情形為

[S]

無法鑑定構造的高分子量體)，且該等高分子量體會附著於反應器、或因生成該等化合物，使尿素或胺化合物的使用量變多的問題。又，將 N-取代胺基甲酸 O-芳基酯進行熱分解反應，製造異氰酸酯時，亦有引起該等高分子量體會與由熱分解生成的異氰酸酯進行反應，生成其他的高分子量體，附著於反應器或固化的情形。

為了避免高分子量體附著於反應器或固化的問題，揭示例如在 N-取代胺基甲酸 O-芳基酯、N-取代胺基甲酸 O-烷基酯熱分解時將溶劑共存的方法。

例如，根據專利文獻 10 的記載，脂肪族、脂環式或芳香族聚胺基甲酸酯的熱分解在 150 至 350℃及 0.001 至 20 巴(bar)，在不活性溶劑存在下，在觸媒及作為助劑的氯化氫、有機酸氯化物、烷基化劑或有機錫氯化物存在下或不存在下實施。生成之副生成物例如可與反應溶液一起從反應器中連續除去，同時加入對應量的新溶劑或經回收的溶劑。惟，該方法具有例如由於使用回流之溶劑，聚異氰酸酯的製造效率降低的缺點，亦具有例如包含溶劑的回收，需要大量能量的缺點。又，使用之助劑在反應條件下具揮發性，會污染分解生成物。相對於生成之聚異氰酸酯，殘餘的量多，在經濟效率及工業方法的信賴性值得懷疑。

於專利文獻 11 記載有在高沸點溶劑存在下，將以液狀之形態沿著管狀反應器的內面供給之胺基甲酸酯(例如脂環式二胺酯之 5-(乙氧基羰基胺基)-1-(乙氧基羰基胺基甲基)-1,3,3-三甲基環己烷)連續進行熱分解的 1 個方法。該

[S]

方法在製造(環式)脂肪族二異氰酸酯時有收率低、選擇性低的缺點。又，對於伴隨經再結合或部分經分解的胺基甲酸酯回收的連續方法無任何的記載，對於副生成物及含有觸媒的溶劑的後處理亦無敘述。

另一方面，作為未使用溶劑進行將 N-取代胺基甲酸酯熱分解的方法於例如專利文獻 12 係關於用以經由將對應的二胺轉換為 N-取代胺基甲酸-O-烷基酯且將該 N-取代胺基甲酸-O-烷基酯熱分解，製造(環式)脂肪族二異氰酸酯的循環方法。該方法係經由在與醇類反應後將源自 N-取代胺基甲酸酯分解步驟的生成物在 N-取代胺基甲酸-O-烷基酯生成步驟進行再循環，使收率的減少最小化。無法再循環的副生成物係經由將 N-取代胺基甲酸-O-烷基酯步驟的反應混合物蒸餾分離除去。此時，無價值的殘餘分係生成為底部生成物，並且含有 N-取代胺基甲酸-O-烷基酯且較低沸點的全成分從管柱的塔頂部除去。惟，該方法有需使用大量能量的缺點。其原因也為，必須在觸媒存在下將所有 N-取代胺基甲酸-O-烷基酯蒸發，除此之外，該 N-取代胺基甲酸-O-烷基酯必需在 N-取代胺基甲酸-O-烷基酯的分解溫度範圍內之溫度水準蒸發。在有用的生成物中形成之異氰酸酯基係與殘餘分的胺基甲酸酯基進行反應，形成使收率減少的較高分子量的副生成物的情形多，仍未解決高分子量體附著於反應器或固化的問題。

根據專利文獻 13 的記載，揭示在進行 N-取代胺基甲酸酯的熱分解之前除去部分無價值的副生成物的方法。該

[S]

方法的缺點為由於在部分除去的副生成物中含有 N-取代胺基甲酸酯，導致異氰酸酯的收率降低。又，由於未從反應器排出，停留在反應器中的副生成物經由加熱形成聚合物狀的化合物，該化合物附著於反應器，該方法仍不能解決高分子量體附著於反應器或固化的問題，要長期連續運轉有困難。

為了解決該課題，開發如上所述之將 N-取代胺基甲酸酯製造步驟之反應液中含有的 N-未取代胺基甲酸 O-芳基酯進行熱分解作成芳香族羥基化合物及異氰酸，將由分解生成之異氰酸再吸收於芳香族羥基化合物與芳香族羥基化合物進行反應，藉此將 N-未取代胺基甲酸 O-芳基酯回收的方法(參照專利文獻 9)或用晶析精製的方法(參照專利文獻 14)。惟，前者的方法，要將 N-取代胺基甲酸酯製造步驟的反應液中之 N-未取代胺基甲酸 O-芳基酯的量降低至充分的程度也不容易。又，後者之由晶析的方法，要將構造類似的化合物以選擇性的高收率晶析也不容易，另一方面，固體的分離或晶析溶劑的回收需要花費能量，亦成為課題。又，將尿素或碳酸衍生物更簡便地經由 N-取代胺基甲酸酯製造步驟的反應液除去的方法揭示有將由胺化合物、尿素及醇類進行反應獲得之 N-取代胺基甲酸 O-烷基酯的溶液導入蒸餾塔，從塔頂回收尿素或碳酸酯的方法(參照專利文獻 15)。惟，因為使用之醇類沸點低，該蒸餾塔溫度的設定、壓力的設定受到限制。減少 N-取代胺基甲酸 O-烷基酯溶液中之尿素量，抑制副生成物生成的效果不一定

[S]

明顯。

例如於專利文獻 16 記載有若將由碳酸酯與有機胺進行反應獲得之 O-烷基胺酯在芳香族羥基化合物存在下進行熱分解時，有微量的碳酸衍生物共存。此處的碳酸衍生物的效果為提昇芳香族羥基化合物的熱安定性，而不是以對於 N-取代胺基甲酸 O-烷基酯或熱分解時生成之異氰酸酯的效果為目的。除此之外，關於 N-取代胺基甲酸 O-芳基酯的效果亦無記載。在專利文獻 15 雖記載有抑制 N-取代胺基甲酸 O-烷基酯的熱改質反應而將 N-取代胺基甲酸 O-芳基酯安定地保持之移送用及貯藏用組成物及使用該組成物製造異氰酸酯的製造方法，但未提及關於在該組成物中如上述之殘留尿素或源自尿素的化合物，對於 N-取代胺基甲酸 O-芳基酯亦未敘述。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：美國專利第 4297501 號說明書

專利文獻 2：美國專利第 3873553 號說明書

專利文獻 3：美國專利第 2677698 號說明書

專利文獻 4：美國專利第 4713476 號說明書

專利文獻 5：歐洲專利申請案第 0568782 號說明書

專利文獻 6：歐洲專利申請案第 0657420 號說明書

專利文獻 7：美國專利第 4925971 號說明書

專利文獻 8：日本專利申請案公開平 4-164060 號公報

專利文獻 9：日本專利申請案公開平 7-157463 號公報

[S]

專利文獻 10：美國專利第 4388246 號說明書

專利文獻 11：美國專利第 4692550 號說明書

專利文獻 12：歐洲專利申請案第 0355443 號說明書

專利文獻 13：日本專利第 3382289 號公報

專利文獻 14：日本專利第 2804232 號公報

專利文獻 15：國際專利申請案公開 WO2008／120645

專利文獻 16：國際專利申請案公開 WO2008／084824

[非專利文獻]

非專利文獻 1：Berchte der Deutechen Chemischen Gesellschaft, 第 3 卷, 653 頁, 1870 年

非專利文獻 2：Berchte der Deutechen Chemischen Gesellschaft, 第 3 卷, 649 頁, 1870 年

非專利文獻 3：Journal of American Chemical Society, 第 81 卷, 2138 頁, 1959 年

非專利文獻 4：O. Bayer, Das Diisocyanat-Polyaditions Verfahren, 12 頁, 1963

非專利文獻 5：有機合成化學協會雜誌, 第 20 卷, 11 號, 1003 頁, 1962 年

【發明內容】

(發明欲解決的課題)

在如此經由 N-取代胺基甲酸酯，尤其是 N-取代胺基甲酸 O-芳基酯的熱分解製造異氰酸酯中，由殘留尿素或源自尿素的化合物生成之高分子量體、該高分子量體附著於反應器的問題未獲得解決。

[S]

另一方面，已知製造 N-取代胺基甲酸酯時過剩量使用之尿素或碳酸衍生物亦會引起其他的問題。

使用尿素或碳酸衍生物製造 N-取代胺基甲酸 O-烷基酯、N-取代胺基甲酸 O-芳基酯的方法，為了提高 N-取代胺基甲酸酯的收率，必需將副生成之氨抽出到反應系統外(例如，參照專利文獻 7)。大多情形係在製造 N-取代胺基甲酸酯的反應器中設置排出氨的管線，將副生成之氨排到反應系外而除去。過剩量使用的尿素或碳酸衍生物如上所述，本身引起熱分解反應，生成異氰酸，而該異氰酸生成縮二脲，參予高分子量物的生成。該等源自尿素或碳酸衍生物的化合物有大部分與醇類或芳香族羥基化合物一同冷凝，回到反應系，一部分與副生成的氨一同作為氣體成分排出的情形。若長時間持續實施運轉，則有該等化合物會附著・蓄積在氨排出管線的內壁，阻塞氨排出管線的情形。

惟，在上述之習知技術對於解決該氨排出管線阻塞的方法並無研究的例子，很難說 N-取代胺基甲酸酯製造設備長時間持續運轉的技術已確立。

如此，留下許多關於製造作為異氰酸酯前驅物的 N-取代胺基甲酸酯及製造異氰酸酯的課題，且對於取代光氣法的方法未確立，很期待可獲得解決。

如上所述，使用尿素或碳酸衍生物製造 N-取代胺基甲酸 O-烷基酯或 N-取代胺基甲酸 O-芳基酯的方法至今提案有種種方法。該等方法係為了以高收率獲得 N-取代胺基甲酸酯而加入過剩量的尿素或碳酸衍生物，生成如上所述的

[S]

高分子量體物等，引起附著在反應器、固化等的情形多。

源自副反應的高分子量體物、過剩的尿素或碳酸衍生物係在經由 N-取代胺基甲酸 O-烷基酯、N-取代胺基甲酸 O-芳基酯的熱分解反應製造異氰酸酯中，如上所述，經由與異氰酸酯的副反應等，生成別種的高分子量體物等，引起附著於反應器、固化問題的情形多。亦有因生成該等高分子量體本身，而尿素或碳酸衍生物、胺的使用量變多的問題。惟，對於過剩的尿素或碳酸衍生物有效率的回收、再利用的方法並無記載，不可避免地尿素或碳酸衍生物的使用量會增加。

使用尿素或碳酸衍生物製造 N-取代胺基甲酸 O-烷基酯或 N-取代胺基甲酸 O-芳基酯時副生成氨，該氨的排出亦是個課題。為了提高 N-取代胺基甲酸 O-烷基酯或 N-取代胺基甲酸 O-芳基酯的收率，大多情形在用以製造 N-取代胺基甲酸酯的反應器設置用以將氨排出的管線，將副生成的氨排出，惟，該氨中含有的源自尿素或碳酸衍生物的副生成物等在該氨的排出管線內壁以固體物附著、固化，妨礙長期連續運轉的情形多。

本發明的目的為提供無上述種種問題點的 N-取代胺基甲酸酯的製造方法、經由該 N-取代胺基甲酸酯的熱分解製造異氰酸酯的方法，及適合該 N-取代胺基甲酸酯，尤其是 N-取代胺基甲酸-O-芳基酯的移送或貯藏，更適合製造異氰酸酯的含有 N-取代胺基甲酸酯與芳香族羥基化合物之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物。

[S]

(解決課題的方法)

本發明人們對於上述課題進行深入研究的結果，發現可經由一種 N-取代胺基甲酸酯的製造方法、及藉由由該製造方法製造的 N-取代胺基甲酸酯的熱分解反應製造異氰酸酯的方法、以及含有 N-取代胺基甲酸酯與芳香族羥基組成物特定組成的組成物解決，因而完成本發明，該 N-取代胺基甲酸酯的製造方法為從有機胺、碳酸衍生物、及羥基組成物製造 N-取代胺基甲酸酯的方法，該製造方法係使用具備冷凝器的反應器進行有機胺、碳酸衍生物及羥基組成物的反應，令由該冷凝器作為氣體回收的氨中所含的具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中所含的羰基為特定的數量以下，並且將經回收的碳酸衍生物再利用於製造 N-取代胺基甲酸酯。

亦即，本發明的第 1 態樣提供：

[1]一種 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其係從有機胺、碳酸衍生物、及含有 1 種或複數種羥基化合物之羥基組成物製造源自有機胺之 N-取代胺基甲酸酯的方法，

該製造方法係使用具備冷凝器之胺酯(urethane)製造反應器使該有機胺、該碳酸衍生物、及該羥基組成物反應後，將含有該羥基組成物、具有源自該碳酸衍生物之羰基之化合物、及該反應中副生成之氨之氣體導入該胺酯製造反應器中所具備之冷凝器中，而將該羥基組成物及該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物冷凝者，其中，

相對於該冷凝之具有源自碳酸衍生物之羰基之化合

[S]

物，該冷凝之羥基組成物中所含之羥基化合物係以化學計量比計為1以上，且

由該冷凝器做為氣體回收之氨中所含之具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物中所含之羰基(-C(=O)-)數與氨分子數之比係1以下。

[2]如前項[1]之N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該羥基化合物係醇類或芳香族羥基化合物。

[3]如前項[1]之N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，將該經冷凝器冷凝之羥基組成物及／或具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物再利用於該反應者。

[4]如前項[1]之N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，使該經冷凝器冷凝之羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物在該胺酯製造反應器之內部循環者。

[5]如前項[1]之N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該碳酸衍生物係尿素及／或胺基甲酸酯。

[6]如前項[1]之N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其係藉由包含下述步驟(a)及步驟(b)之步驟製造 N-取代胺基甲酸酯：

步驟(a)：使該有機胺與該碳酸衍生物反應而得到含有具有脲基之化合物之反應混合物之步驟；

步驟(b)：使用該具備冷凝器之胺酯製造反應器使該步驟(a)中所得之該具有脲基之化合物與該羥基組成物反應而製造N-取代胺基甲酸酯之步驟，

其中，

[S]

將含有該羥基組成物、該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物、及該反應中副生成之氨之氣體導入該胺酯製造反應器中所具備之冷凝器中，而將該羥基組成物及該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物冷凝者。

[7]如前項[6]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該羥基化合物係醇類或芳香族羥基化合物。

[8]如前項[6]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該步驟(a)之該碳酸衍生物係尿素及／或胺基甲酸酯。

[9]如前項[6]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，係在從水、醇類、芳香族羥基化合物所成群組中選出之至少一種化合物共存下進行該步驟(a)之反應。

[10]如前項[6]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，係在該步驟(b)中將該經冷凝器冷凝之該羥基組成物及／或該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物再利用於步驟(a)之反應者。

[11]如前項[5]或[8]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該胺基甲酸酯係藉由步驟(c)所製得者：

步驟(c)：使羥基組成物 c(該羥基組成物 c 係由 1 種或複數種羥基化合物組成之組成物)與尿素反應而製造胺基甲酸酯之步驟。

[12]如前項[11]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，構成該羥基組成物 c 之羥基化合物係醇類及／或芳香族羥基化合物。

[S]

[13]如前項[1]或[6]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，將該經冷凝之該羥基組成物及／或該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物再利用於步驟(c)者。

又，根據本發明的第 2 態樣提供：

[14]一種 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其係從有機胺、碳酸衍生物、及含有 1 種或複數種羥基化合物之羥基組成物製造 N-取代胺基甲酸酯之方法，該製造方法係包含步驟(a)及步驟(b)：

步驟(a)：使該有機胺與該碳酸衍生物反應而得到含有具有脲基之化合物之反應混合物之步驟；

步驟(b)：使用具備冷凝器之胺酯製造反應器使該步驟(a)中所得之該具有脲基之化合物與該羥基組成物反應而製造 N-取代胺基甲酸酯之步驟，

其中，

將含有該羥基組成物、該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物、及該反應中副生成之氨之氣體導入該胺酯製造反應器中所具備之冷凝器中，而將芳香族羥基組成物及具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物冷凝者。

[15]如前項[14]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該羥基化合物係醇類及／或芳香族羥基化合物。

[16]如前項[14]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該步驟(a)之該碳酸衍生物係尿素及／或胺基甲酸酯。

[17]如前項[14]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，係在從由水、醇類、芳香族羥基化合物所成群組中選出之

[S]

至少一種化合物共存下進行該步驟(a)之反應。

[18]如前項[14]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，係在該步驟(b)中將該經冷凝器冷凝之該羥基組成物及／或該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物再利用於步驟(a)之反應者。

[19]如前項[16]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該胺基甲酸酯係藉由步驟(c)製得者：

步驟(c)：使羥基組成物 c 與尿素反應而製造胺基甲酸酯之步驟。

[20]如前項[19]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，構成該羥基組成物 c 之羥基化合物係醇類及／或芳香族羥基化合物。

[21]如前項[19]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，將該經冷凝之羥基組成物及／或具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物再利用於步驟(c)者。

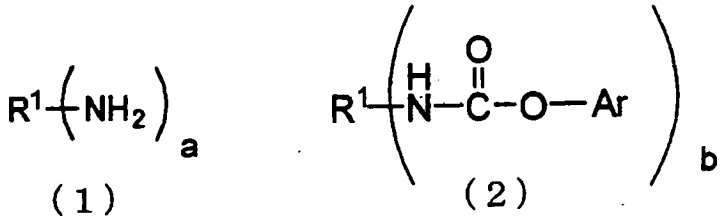
[22]如前項[1]或[14]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該胺酯製造反應器係具備冷凝器之槽型及／或塔型之反應器。

[23]如前項[1]或[14]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，具有含有該羥基組成物、該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物、及該反應中副生成之氨之氣相、與進行該反應之液相，並且該胺酯製造反應器中之液相容量含量係 50%以下者。

[24]如前項[2]、[7]及[15]中任一項之 N-取代胺基甲酸酯

[S]

的製造方法，其中，該羥基化合物係芳香族羥基化合物，該有機胺係下述式(1)所示之化合物，所製得之該 N-取代胺基甲酸酯係下述式(2)所示之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯：



(1)　　(2)

(式中，

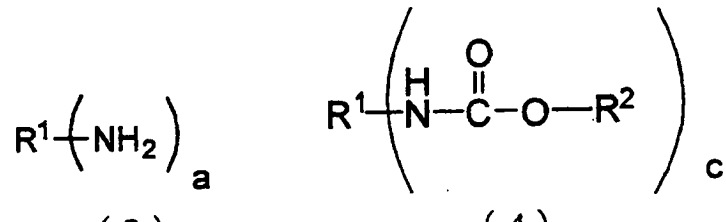
R^1 為碳數 1 至 85 且經 a 個胺基取代之有機基；

Ar 為源自芳香族羥基化合物之基，係將該芳香族羥基化合物之芳香環上所鍵結之 1 個羥基去除而成之殘基；

a 表示 1 至 10 之整數；

b 表示 1 至 a 之整數)。

[25]如前項[2]、[7]及[15]中任一項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該羥基化合物係醇類，該有機胺係下述式(3)所示之化合物，所製得之該 N-取代胺基甲酸酯係下述式(4)所示之 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯：



(3)　　(4)

(式中，

R^1 為碳數 1 至 85 且經 a 個胺基取代之有機基；

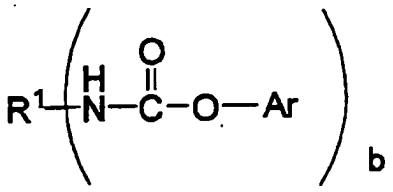
R^2 為源自醇類之基，且為從醇類將該醇類之飽和碳原子上所鍵結之 1 個羥基去除而成之殘基；

[S]

a 表示 1 至 10 之整數；

c 表示 1 至 a 之整數)。

[26]如前項[25]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，使上述式(4)所示之 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯與芳香族羥基化合物反應，而製造下述式(5)所示之具有源自該芳香族羥基化合物之酯基之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯：



(5)

(式中，

R^1 為碳數 1 至 85 且經 a 個胺基取代之有機基；

Ar 為源自芳香族羥基化合物之基，且為從芳香族羥基化合物將該芳香族羥基化合物之芳香環上所鍵結之 1 個羥基去除而成之殘基；

b 表示 1 至 a 之整數(該 a 為上述式(3)中所定義之 a，表示 1 至 10 之整數))。

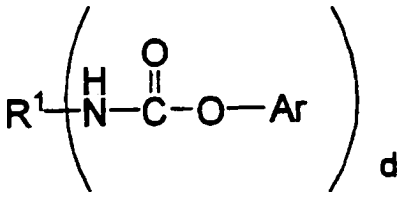
另，根據本發明之第 3 態樣提供：

[27]一種 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，係包含下述式(6)所示之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯、及含有 1 種或複數種芳香族羥基化合物之芳香族羥基組成物之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物，其中，

該組成物中構成該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之酯基數 A、及構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物之分子

[S]

數 B，相對於 A 之 B 之比例係在 1 至 100 之範圍：



(6)

(式中，

R^1 為碳數 1 至 85 且經 a 個胺基取代之有機基；

Ar 為從芳香族羥基化合物(該芳香族羥基化合物可與構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物相同或不同)將該芳香族羥基化合物之芳香環上所鍵結之 1 個羥基去除而成之殘基；

d 表示 1 至 10 之整數)。

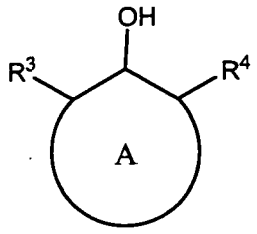
[28]如前項[27]之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，其中，該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯係由該有機胺、碳酸衍生物、及芳香族羥基組成物所製得者，該移送用及貯藏用組成物係含有尿素及／或胺基甲酸酯、及／或縮二脲(biuret)、及／或在該有機胺、該碳酸衍生物、及該芳香族羥基組成物之反應中生成之源自有機胺且有末端縮二脲基(-NH-(C=O)-NH-(C=O)-NH_2)之化合物中之至少一種之組成物。

[29]如前項[27]之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，其中，該移送用及貯藏用組成物係含有源自該芳香族羥基組成物之碳酸酯。

本發明之較佳態樣為

[30]如前項[24]或[26]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該芳香族羥基化合物係 1 至 3 價(亦即芳香環所鍵結之羥基為 1 個至 3 個之整數個)之芳香族羥基化合物。

[31]如前項[30]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該芳香族羥基化合物係下述式(7)所示之芳香族羥基化合物：



(7)

(式中，

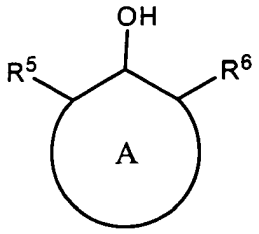
環 A 表示可具有取代基之芳香族烴環，可為單環或複數環；

R^3 及 R^4 分別獨立地表示氫原子、有機基；

構成該芳香族羥基化合物之碳原子數為 6 至 50 之整數；

並且 R^3 及 R^4 也可與 A 鍵結而形成環構造)。

[32]如前項[31]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物中，至少 1 個芳香族羥基化合物係下述式(8)所示之芳香族羥基化合物：



(8)

[S]

(式中，

環 A 表示可具有取代基之芳香族烴環，可為單環或複數環；

R^5 及 R^6 分別獨立地為下述(i)至(v)中所定義之任一者之基；

構成該芳香族羥基化合物之碳原子數為 6 至 50 之整數；

並且 R^5 及 R^6 也可與 A 鍵結而形成環構造；

(i)氫原子、

(ii)鹵素原子、

(iii)α位之原子為氮原子之碳數 1 至 44 之基，並且該氮原子為 2 級之氮原子(亦即表示形成-NH-鍵之氮原子)且不含活性氫(惟，與該α位之氮原子鍵結之氫除外)之基、

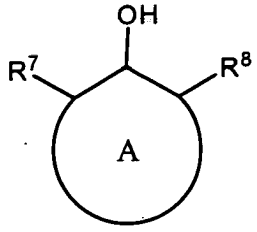
(iv)α位之原子為碳原子之碳數 1 至 44 之基，並且該碳原子為 1 級或 2 級之碳原子(亦即表示甲基之碳、形成$-CH_2-$鍵之碳)且不含活性氫之基；惟，當該 R^5 及／或 R^6 與芳香環 A 形成飽和及／或不飽和之縮合環構造且該縮合環為 6 員環以下時，該α位之碳原子可為 3 級或 4 級；此外，當α位之碳與β位之原子(形成該 R^5 及 R^6 之原子中，與環 A 之芳香環所鍵結之原子鄰接的原子)形成雙鍵或三鍵時，該α位之碳原子也可為 3 級或 4 級、

(v)α位之原子為氧原子之碳數 1 至 44 之基，且為不含活性氫之基)。

[33]如前項[32]之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，

[S]

該羥基組成物係含有上述式(8)所示之芳香族羥基化合物、及下述式(9)所示之芳香族羥基化合物：



(9)

(式中，

環A表示可具有取代基之芳香族烴環，可為單環或複數環；

R^7及R^8分別獨立地為下述(i)至(v)中所定義之任一者之基；

構成該芳香族羥基化合物之碳原子數為6至50之整數；

並且R^7及R^8也可與A鍵結而形成環構造；

(i)氫原子、

(ii)鹵素原子、

(iii)α位之原子為氮原子之碳數1至44之基，該氮原子為3級之氮原子(亦即表示不具有氫原子之氮原子)，且為不含活性氫之基、

(iv)α位之原子為碳原子之碳數1至44之基，且為不含活性氫之基；該α位之碳原子為3級或4級之碳原子(亦即表示形成-CH-鍵之碳原子、未結合有氫之碳原子)；當該R^7及／或R^8與環A形成飽和及／或不飽和之縮合環構造且該縮合環為7員環以上時，該α位之碳原子可為1級或2級

[S]

之碳原子(亦即形成甲基、$-CH_2-$鍵之碳原子)；此外，當α位之碳與β位之原子形成雙鍵時，該α位之碳原子只要為4級之碳即可；惟該α位之碳與β位之原子形成三鍵者除外、

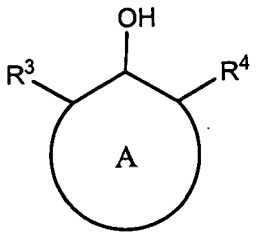
(v)α位之原子為氧之碳數1至24之基，且為不含活性氫之基)。

[34]如前項[31]至[33]中任一項之N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該式(7)、該式(8)、該式(9)所示之芳香族羥基化合物之標準沸點係與該有機胺之胺基全部經異氰酸酯基(-NCO 基)取代而成之異氰酸酯之標準沸點相差 10℃以上。

另，本發明之較佳態樣提供

[35]如前項[27]之N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，其中，構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物係1至3價(亦即芳香環所鍵結之羥基為1個至3個之整數個)之芳香族羥基化合物。

[36]如前項[35]之N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，其中，構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物係下述式(7)所示之芳香族羥基化合物：



(7)

(式中，

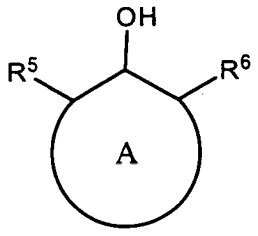
環 A 表示可具有取代基之芳香族烴環，可為單環或複數環；

R^3及 R^4分別獨立地表示氫原子、有機基；

構成該芳香族羥基化合物之碳原子數為 6 至 50 之整數；

並且 R^3及 R^4也可與 A 鍵結而形成環構造)。

[37]如前項[36]之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，其中，構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物中，至少 1 個芳香族羥基化合物係下述式(8)所示之芳香族羥基化合物：



(8)

(式中，

環 A 表示可具有取代基之芳香族烴環，可為單環或複數環；

R^5及 R^6分別獨立地為下述(i)至(v)中所定義之任一者之基；

構成該芳香族羥基化合物之碳原子數為 6 至 50 之整數；

並且 R^5及 R^6也可與 A 鍵結而形成環構造；

(i)氫原子、

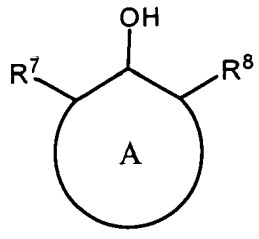
(ii)鹵素原子、

(iii)α位之原子為氮原子之碳數 1 至 44 之基，該氮原子為 2 級之氮原子(亦即表示形成-NH-鍵之氮原子)，且為不含活性氫(惟，該α位之氮原子上所鍵結之氫除外)之基、

(iv)α位之原子為碳原子之碳數 1 至 44 之基，該碳原子為 1 級或 2 級之碳原子(亦即表示甲基之碳、形成-CH_2-鍵之碳)，且為不含活性氫之基；惟，當該 R^5 及／或 R^6 與芳香環 A 形成飽和及／或不飽和之縮合環構造且該縮合環為 6 員環以下時，該α位之碳原子可為 3 級或 4 級；此外，當α位之碳與β位之原子(形成該 R^5 及 R^6 之原子中，與環 A 之芳香環所鍵結之原子鄰接的原子)形成雙鍵或三鍵時，該α位之碳原子也可為 3 級或 4 級、

(v)α位之原子為氧原子之碳數 1 至 44 之基，且為不含活性氫之基)。

[38]如前項[37]之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，其中，該芳香族羥基組成物係含有上述式(8)所示之芳香族羥基化合物、及下述式(9)所示之芳香族羥基化合物：



(9)

(式中，

環 A 表示可具有取代基之芳香族烴環，可為單環或複數環；

R^7及 R^8分別獨立地為下述(i)至(v)中所定義之任一者之基；

構成該芳香族羥基化合物之碳原子數為 6 至 50 之整數；

並且 R^7及 R^8也可與 A 鍵結而形成環構造；

(i)氫原子、

(ii)鹵素原子、

(iii)α位之原子為氮原子之碳數 1 至 44 之基，該氮原子為 3 級之氮原子(亦即表示不具有氫原子之氮原子)，且為不含活性氫之基、

(iv)α位之原子為碳原子之碳數 1 至 44 之基，且為不含活性氫之基；該α位之碳原子為 3 級或 4 級之碳原子(亦即表示形成-CH-鍵之碳原子、未結合有氫之碳原子)；當該 R^7及／或 R^8與環 A 形成飽和及／或不飽和之縮合環構造且該縮合環為 7 員環以上時，該α位之碳原子可為 1 級或 2 級之碳原子(亦即形成甲基、$-CH_2-$鍵之碳原子)；此外，當α位之碳與β位之原子形成雙鍵時，該α位之碳原子只要為 4 級之碳即可；惟，該α位之碳與β位之原子形成三鍵者除外、

(v)α位之原子為氧之碳數 1 至 24 之基，且為不含活性氫之基)。

[39]如前項[36]至[38]中任一項之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，其中，該式(7)、該式(8)、該式(9)所示之芳香族羥基化合物之標準沸點係與該有機胺之胺基

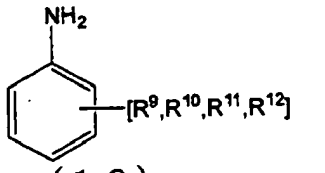
[S]

全部經異氰酸酯基(-NCO基)取代而成之異氰酸酯之標準沸點相差10℃以上。

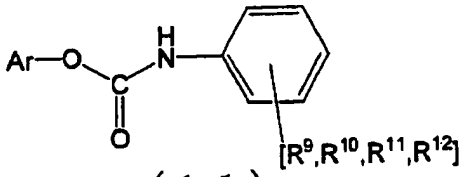
又，本發明之較佳態樣提供：

[40]如前項[24]或[26]之N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該有機胺係下述式(10)所示之有機單胺，並且在得到下述式(11)所示之N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯後，使用該N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯進行下述步驟(X)，而得到下述式(12)所示之N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯：

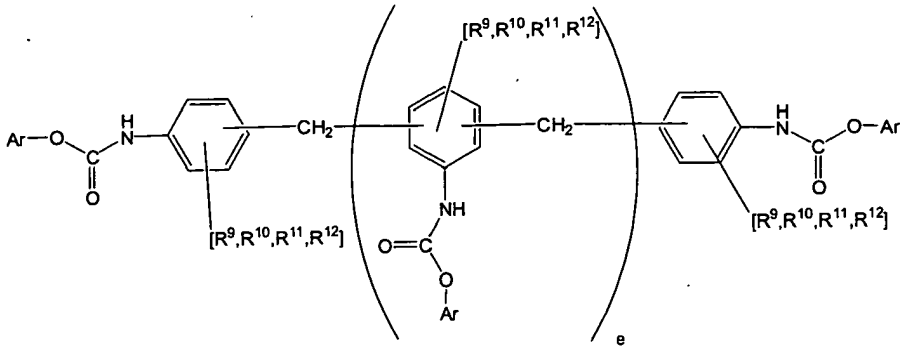
步驟(X)：使該N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯與亞甲基化劑反應，以亞甲基(-CH_2-)將該N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯中所含之源自有機單胺之芳香族基交聯，而得到下述式(12)所示之N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯之步驟：



(10)



(11)



(12)

(式中，

Ar為源自芳香族羥基化合物之基，係將該芳香族羥基化合物之芳香環所鍵結之1個羥基去除而成之殘基；

R^9至R^{12}基可分別獨立地取代芳香環，R^9至R^{12}基彼此 [S]

亦可互相鍵結而與芳香環一起形成環，且表示從下述中選出之基：氫原子、或由烷基、環烷基、芳基、及由此等基所成群組中選出之基經飽和烴鍵及／或醚鍵鍵結而成之基所構成之基；

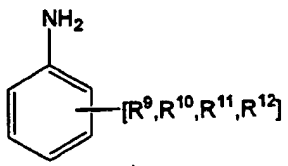
e表示0或正整數；

構成式(10)所示之有機單胺之合計碳數為6至50之整數)。

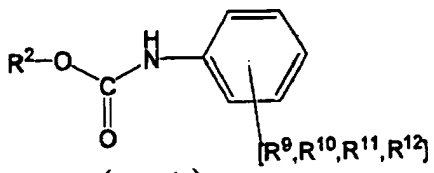
[41]如前項[25]之N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該有機胺係下述式(13)所示之有機單胺，並且在得到下述式(14)所示之N-取代胺基甲酸單($-O-R^2$)酯後，使用該N-取代胺基甲酸單($-O-R^2$)酯進行下述步驟(X)及步驟(Y)，而得到下述式(16)所示之N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯：

步驟(X)：使該N-取代胺基甲酸$-O-R^2$酯與亞甲基化劑反應，以亞甲基($-CH_2-$)將該N-取代胺基甲酸$-O-R^2$酯中所含之源自有機單胺之芳香族基交聯，而得到下述式(15)所示之N-取代胺基甲酸多($-O-R^2$)酯之步驟；

步驟(Y)：使步驟(X)中製得之N-取代胺基甲酸多($-O-R^2$)酯與芳香族羥基化合物反應，而製造下述式(16)所示之具有源自該芳香族羥基化合物之酯基之N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯之步驟：

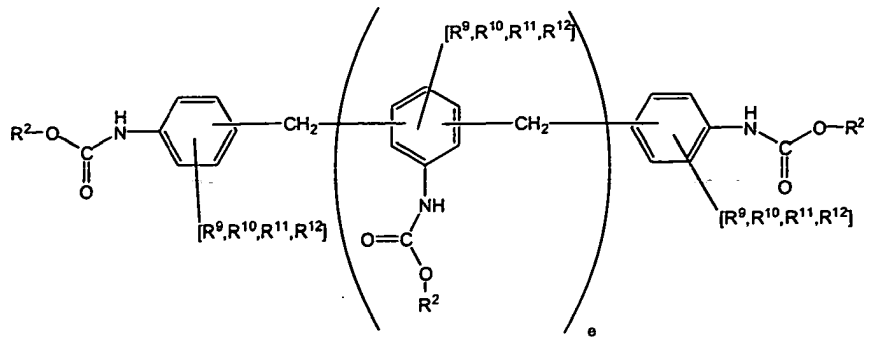


(13)

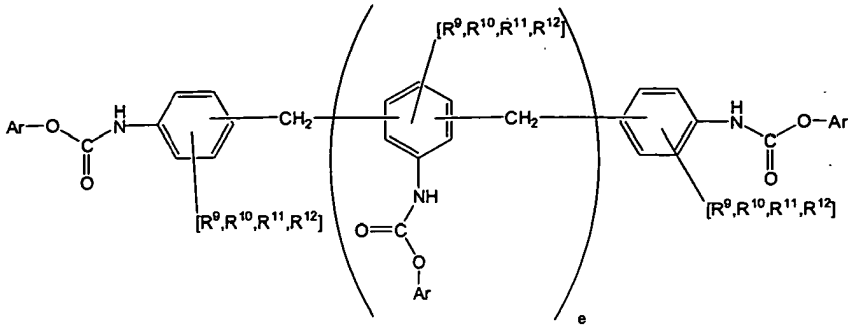


(14)

[S]



(15)



(16)

(式中，

R^9 至 R^{12} 基可分別獨立地取代芳香環，R^9 至 R^{12} 基彼此亦可互相鍵結而與芳香環一起形成環，且表示從下述中選出之基：氫原子、或由烷基、環烷基、芳基、及由此等基所成群組中選出之基經飽和烴鍵及／或醚鍵鍵結而成之基所構成之基；

R^2 為源自醇類之基，係從醇類將該醇類之飽和碳原子上所鍵結之 1 個羥基去除而成之殘基；

Ar 為源自芳香族羥基化合物之基，係從芳香族羥基化合物將該芳香族羥基化合物之芳香環上所鍵結之 1 個羥基去除而成之殘基；

e 表示 0 或正整數；

構成式(13)所示之有機單胺之合計碳數為 6 至 50 之整

[S]

數)。

本發明之第 4 態樣為提供：

[42]一種異氰酸酯的製造方法，係將如前項[24]、[26]、[40]及[41]中任一項中所記載之該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯進行熱分解反應後，將反應所生成之異氰酸酯與芳香族羥基化合物回收者。

[43]一種異氰酸酯的製造方法，係將如前項[27]至[29]中任一項中所記載之該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物移送至熱分解反應器中，而將該 N-取代胺基甲酸酯進行熱分解反應後，將反應所生成之異氰酸酯與芳香族羥基化合物回收者。

[44]如前項[42]或[43]之異氰酸酯的製造方法，其中，將前項[32]或[43]中所回收之芳香族羥基化合物，再利用做為前項[2]中所記載之芳香族羥基化合物、及／或前項[7]中所記載之芳香族羥基化合物、及／或前項[9]中所記載之芳香族羥基化合物、及／或前項[12]中所記載之芳香族羥基化合物、及／或前項[15]中所記載之芳香族羥基化合物、及／或前項[17]中所記載之芳香族羥基化合物、及／或前項[20]中所記載之芳香族羥基化合物。

[45]如前項[42]或[43]之異氰酸酯的製造方法，其中，將從該熱分解反應器之底部回收之含有未反應 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之殘留液再次移送至熱分解反應器中，而使 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯進行熱分解反應者。

[46]如前項[42]或[43]之異氰酸酯的製造方法，其中，相

[S]

對於異氰酸酯，前項[42]或[43]之製造方法所製得之異氰酸酯係含有芳香族羥基化合物 1ppm 至 1000ppm。

[47]如前項[1]、[11]、[14]及[19]中任一項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，使做為氣體回收之氨與二氧化碳反應而製造尿素，並將該尿素再利用者。

(發明的效果)

根據本發明可將尿素之原單位有利地製造 N-取代胺基甲酸酯。又，該 N-取代胺基甲酸酯可適當作為異氰酸酯的製造原料使用。

除此之外，根據本發明可避免在製造 N-取代胺基甲酸酯時，聚合物狀之副生成物附著／蓄積在反應器及將製造 N-取代胺基甲酸酯時副生成之氨排出之管線的阻塞，而實現長期製造 N-取代胺基甲酸酯。

【實施方式】

以下，對於用以實施本發明之形態(以下稱為「本實施形態」)加以詳細說明。又，本發明不只限於以下之實施形態，可在其要點之範圍內作種種變形實施。

首先，對於實施形態之製造方法使用之化合物、構成本實施形態之移送用及貯藏用組成物之化合物等加以說明。

＜有機胺＞

在本實施形態中，有機胺較好使用有機一級胺。所謂的有機一級胺為以 IUPAC(The International Union of Pure and Applied Chemistry)定義之 Nomenclature(IUPAC

[S]

Nomenclature of Organic Chemistry)記載之規則 C-8 定義之“一級胺”(單一級胺及多一級胺)。該有機胺以下述式(29)表示。該規則為以 Recommendations on Organic & Biochemical Nomenclature 為基準之規則。以下，為本申請案中之 IUPAC 規則及以後所示之以 IUPAC 定義之 Nomenclature 規則(尤其是引用其他年度之 IUPAC 勸告等時除外)時，引用以 Recommendations 1979 為基礎之“”包含於 1980 年作為“化學之領域”之附冊發行之將有機化學及生化學之規則全翻譯為日文之字譯規則之為基礎，加入之後所有修正／勸告之“”「有機化學／生化學命名法」(日本 南江堂出版 1992 年發行之修正第 2 版)。“有機”通常為以該書所揭示命名法之對象之化合物群。該對象亦可為於 1993 年發行之勸告中記載的對象。惟，作為上述之該 Nomenclature 之對象之“有機”化合物亦包含有機金屬化合物和金屬錯合物。於本實施形態，將“有機”及／或“有機基”及／或“取代基”等或本實施形態使用之化合物在以下說明，未說明時，該等為用不含金屬原子及／或半金屬之原子構成。本實施形態中，較好使用由選自 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)之原子構成之“有機化合物”“有機基”“取代基”。

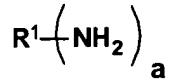
在以下之說明常用“脂肪族”及“芳香族”等語。根據上述之 IUPAC 規則，記載有機化合物分類為脂肪族化合物及芳香族化合物。脂肪族化合物為按照以 1995 年之

[S]

IUPAC 勸告為基礎之脂肪族化合物之基之定義。在該勸告，將脂肪族化合物定義為“非環狀或環狀、飽和或不飽和碳化合物，芳香族化合物除外(Acyclic or cyclic, saturated or unsaturated carbon compounds, excluding aromatic compounds)”。本實施形態之說明使用之脂肪族化合物含有飽和及不飽和、鏈狀及環狀中之任何一種，且為由選自下述原子構成之“有機化合物”“有機基”“取代基”：上述之 H(氫原子)、C(碳原子)、N(氮原子)、O(氧原子)、S(硫原子)、Si(矽原子)；選自 Cl(氯原子)、Br(溴原子)及 I(碘原子)之鹵素原子。

又，芳烷基等芳香族基結合於脂肪族基時，常以“經芳香族基取代之脂肪族基”或“由結合有芳香族基之脂肪族基形成之基”表示。此乃因以本實施形態中之反應性為基礎，如芳烷基之基的反應性質與不是芳香族性，為脂肪族之反應性非常類似。包含芳烷基、烷基等之非芳香族反應性基常以“可經芳香族取代之脂肪族基”“經芳香族取代之脂肪族基”“結合有芳香族基之脂肪族基”等表示。

對本說明書中使用之化合物之通式加以說明時使用按照上述 IUPAC 規定之 Nomenclature 規則之定義，具體而言，基之名稱、例示化合物之名稱常使用慣用名。本說明書中常記載原子數、取代基數、個數，該等都為整數。

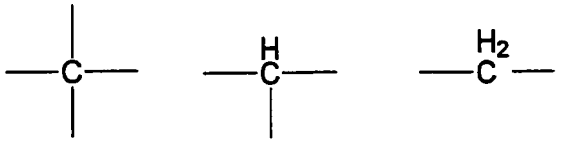


(29)

(式中：

R^1為碳數1至85之有機基，經n個胺基取代之有機基，a為1至10之整數)。

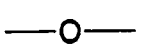
於上述式(29)，R^1表示脂肪族基、芳香族基、及脂肪族基與芳香族基結合形成之基，表示非環式烴基、由環式烴基(例如單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺旋烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基、雜環基、雜環式螺旋基、雜交聯環基、雜環基)形成之基、鍵結有1種以上選自上述非環式烴基及上述環式烴基之基、及上述基經由與特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子)之共價鍵結合之基。又，與上述特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子)之共價鍵為例如下述式(30)至(38)表示之基與上述之基以共價鍵結合之狀態。



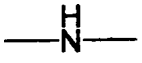
(30)

(31)

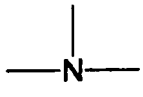
(32)



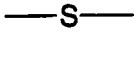
(33)



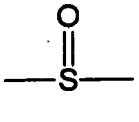
(34)



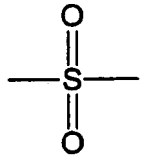
(35)



(36)



(37)



(38)

該R^1基中在本實施形態可理想使用之R^1基，若考慮到不易引起副反應，為選自脂肪族基、芳香族基、及脂肪族基與芳香族基結合形成之基之下述基：選自由非環式烴 [5]

基、環式烴基(單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺旋烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基)所成組群中之基、及鍵結有至少 1 種選自該組群之基之基(互相取代之基),且碳數 1 至 85 之基。若考慮到流動性等,則較好為碳數 1 至 70 之基。更好為碳數 1 至 13 之基。

以該 R^1 基構成之有機胺之理想例為:

1) R^1 基為含有 1 種以上可經脂肪族及/或芳香族取代之芳香族環之碳數 6 至 85 之基,R^1 基中之芳香族基以 NH_2 基取代,a 為 1 之可經脂肪族及/或芳香族取代之芳香族有機單一級胺、

2) R^1 基為含有 1 種以上可經脂肪族及/或芳香族取代之芳香族環之碳數 6 至 85 之基,R^1 基中之芳香族基以 NH_2 基取代,a 為 2 以上之芳香族有機多一級胺、

3) R^1 基為碳數 1 至 85 之可經芳香族取代之脂肪族基,a 為 2 或 3 之脂肪族有機多一級胺。

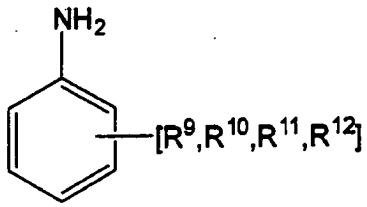
上述中,NH_2 基所結合之原子(較好為碳原子)係,將在芳香族環中含有者標示為芳香族有機胺,將結合於非芳香族環之原子(主要是碳原子)之情形標示為脂肪族有機胺。另,較佳之脂肪族基為碳數 6 至 70 且鏈狀烴基、環狀烴基、及結合有至少 1 種選自上述鏈狀烴基及上述環狀烴基之基之基(例如,經鏈狀烴基取代之環狀烴基、經環狀烴基取代之鏈狀烴基等)。

以下,例示較佳之有機一級胺之具體例。

1)芳香族有機單胺

[S]

R^1基為含有 1 種以上可經脂肪族及／或芳香族取代之芳香族環之碳數 6 至 85 之基，將 R^1基中之芳香族基以 NH_2 基取代，a 為 1 之可經脂肪族及／或芳香族取代之芳香族有機單一級胺，較好 R^1為碳數 6 至 70 之基、a 為 1 之芳香族有機單胺，考慮到流動性等，則更好 R^1基為含有 1 種以上“經 NH_2基取代”之芳香族環，碳數為 6 至 13 之基，a 為 1 之芳香族有機單胺之下述式(39)表示之芳香族有機單胺。



(39)

式(39)表示之芳香族有機單一級胺之 NH_2 基之鄰位及／或對位至少有 1 個地方為非取代，R^9至 R^{12}基表示確保各個環之芳香族性之在任意位置取代之基，R^9至 R^{12}基分別獨立地可將芳環取代、R^9至 R^{12}基之間可結合而與芳環一同形成環，氫原子或烷基、環烷基、芳基及選自由該等基所成組群之基為選自由飽和烴鍵及／或以醚鍵結合之基構成之基之基、R^9至 R^{12}基之碳數為在 0 至 7 範圍的整數個，構成式(39)表示之芳香族有機單一級胺之合計碳數以 6 至 13 構成。

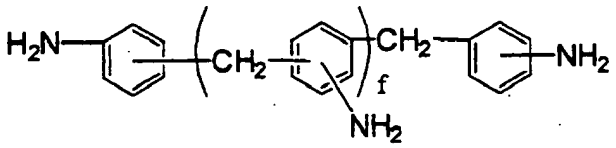
該式(39)表示之芳香族有機單一級胺之較佳例以 R^9至 R^{12}基為氫原子或選自甲基、乙基等烷基之基，該芳香族有機單一級胺之例列舉苯胺、胺基甲苯(各異構物)、二甲基苯胺(各異構物)、二乙基苯胺(各異構物)、二丙基苯胺(各

[S]

異構物)、胺基萘(各異構物)、胺基甲基萘(各異構物)、二甲基萘基胺(各異構物)、三甲基萘基胺(各異構物)等。其中，更好使用苯胺。

2)芳香族有機多一級胺

R^1基為含有 1 種以上可經脂肪族及／或芳香族取代之芳香族環之碳數 6 至 85 之基，將R^1基中之芳香族基以NH_2基取代，a 為 2 以上之芳香族有機多一級胺，較好R^1基為碳數 6 至 70 之基、a 為 2 以上之芳香族有機多胺，考慮到流動性等，則更好R^1基為含有經 1 種以上“經NH_2基取代”之芳香族環，該芳香族環更為可經烷基、芳基、芳烷基取代之碳數 6 至 13 之基，a 為 2 以上之芳香族有機多胺。該例可列舉二胺基苯(各異構物)、二胺基甲苯(各異構物)、亞甲基二苯胺(各異構物)、二胺基三甲苯(各異構物)、二胺基聯苯(各異構物)、二胺基聯苄(各異構物)、雙(胺基苯基)丙烷(各異構物)、雙(胺基苯基)醚(各異構物)、雙(胺基苯氧基乙烷)(各異構物)、二胺基(二甲苯)(各異構物)、二胺基苯甲醚(各異構物)、二胺基苯乙醚(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)、下述式(40)表示之聚亞甲基聚苯基多胺。



(40)

[S]

(式中：

f 為 0 至 6 之整數)。

3)脂肪族有機多胺

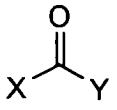
式(29)表示之有機胺之 R^1 基為碳數在 1 至 85 範圍之整數個之可經芳香族取代之脂肪族基，n 為 2 或 3 之脂肪族有機多胺。另，較佳之有機胺為該脂肪族基為鏈狀烴基、環狀烴基、及結合有至少 1 種選自上述鏈狀烴基與上述環狀烴基之基之基(例如經鏈狀烴基取代之環狀烴基、經環狀烴基取代之鏈狀烴基等)之脂肪族有機一級胺。更好 R^1 基為脂肪族基，碳數為 1 至 70 之非環狀烴基、環狀烴基、及結合有至少 1 種選自上述非環式烴基及上述環式烴基之基之基(例如經非環狀烴基取代之環式烴基、經環式烴基取代之非環式烴基等)，a 為 2 或 3 之脂肪族有機多胺。考慮到在工業上大量製造時之流動性等，更好 R^1 基為由碳原子及氫原子構成之碳數 6 至 13 之非環式烴基、環式烴基、及結合有至少 1 種選自上述非環式烴基及上述環式烴基之基之基(例如經非環式烴基取代之環式烴基、經環式烴基取代之非環式烴基等)之脂肪族有機多一級胺。亦即，R^1 基有直鏈及／或支鏈狀之烷基、環烷基、及由該烷基與該環烷基構成之基之情形。該等例列舉乙二胺(各異構物)、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)等脂肪族二一級胺類；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)等脂肪族三胺類；二胺基

[S]

環丁烷(各異構物)、二胺基環己烷(各異構物)、3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺(順式及／或反式體)、亞甲基雙(環己基胺)(各異構物)等經取代之環式脂肪族多胺類。

＜碳酸衍生物＞

本實施形態中之碳酸衍生物為下述式(41)表示之化合物。為與有機胺、芳香族羥基組成物一同作為用以製造 N-取代胺基甲酸酯的原料使用之成分。又，亦可為含於 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物之成分。



(41)

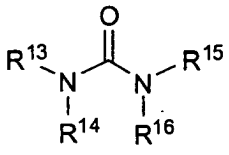
(式中：

X 表示碳數 0 至 20 之胺基、

Y 表示碳數 1 至 20 之有機基或碳數 0 至 20 之胺基)。

上述式(41)表示之化合物列舉尿素化合物、胺基甲酸酯。

尿素化合物為在分子中具有至少 1 個脲鍵之化合物。較好為具有 1 個脲鍵之化合物，以下述式(42)表示。



(42)

(式中：

R^{13}、R^{14}、R^{15}及 R^{16}分別獨立地表示碳數 1 至 20 之脂肪族基、經碳數 7 至 20 之芳香族化合物取代之脂肪族基、碳數 6 至 20 之芳香族基或氫原子、

[S]

構成 R^{13} 及 R^{14} 之碳數合計為 0 至 20 之整數、

構成 R^{15} 及 R^{16} 之碳數合計為 0 至 20 之整數)。

R^{13}、R^{14}、R^{15} 及 R^{16} 可列示氫原子、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)、十一烷基(各異構物)、十二烷基(各異構物)、十三烷基(各異構物)、十四烷基(各異構物)、十五烷基(各異構物)、十六烷基(各異構物)、十七烷基(各異構物)、十八烷基(各異構物)、十九烷基(各異構物)之烷基;苯基、甲基苯基(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)等構成該基之碳數為 6 至 20 之芳基;苯基甲基、苯基乙基(各異構物)、苯基丙基(各異構物)、苯基丁基(各異構物)、苯基戊基(各異構物)、苯基己基(各異構物)、苯基庚基(各異構物)、苯基辛基(各異構物)、苯基壬基(各異構物)等構成該基之碳數為 7 至 20 之芳烷基等。

[S]

具體而言，列舉尿素、甲基脲、乙基脲、丙基脲(各異構物)、丁基脲(各異構物)、戊基脲(各異構物)、己基脲(各異構物)、庚基脲(各異構物)、辛基脲(各異構物)、壬基脲(各異構物)、癸基脲(各異構物)、十一烷基脲(各異構物)、十二烷基脲(各異構物)、十三烷基脲(各異構物)、十四烷基脲(各異構物)、十五烷基脲(各異構物)、十六烷基脲(各異構物)、十七烷基脲(各異構物)、十八烷基脲(各異構物)、十九烷基脲(各異構物)、苯基脲、N-(甲基苯基)脲(各異構物)、N-(乙基苯基)脲(各異構物)、N-(丙基苯基)脲(各異構物)、N-(丁基苯基)脲(各異構物)、N-(戊基苯基)脲(各異構物)、N-(己基苯基)脲(各異構物)、N-(庚基苯基)脲(各異構物)、N-(辛基苯基)脲(各異構物)、N-(壬基苯基)脲(各異構物)、N-(癸基苯基)脲(各異構物)、N-聯苯基脲(各異構物)、N-(二甲基苯基)脲(各異構物)、N-(二乙基苯基)脲(各異構物)、N-(二丙基苯基)脲(各異構物)、N-(二丁基苯基)脲(各異構物)、N-(二戊基苯基)脲(各異構物)、N-(二己基苯基)脲(各異構物)、N-(二庚基苯基)脲(各異構物)、N-聯三苯基脲(各異構物)、N-(三甲基苯基)脲(各異構物)、N-(三乙基苯基)脲(各異構物)、N-(三丙基苯基)脲(各異構物)、N-(三丁基苯基)脲(各異構物)、N-(苯基甲基)脲、N-(苯基乙基)脲(各異構物)、N-(苯基丙基)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-(苯基己基)脲(各異構物)、N-(苯基庚基)脲(各異構物)、N-(苯基辛基)脲(各異構物)、N-(苯基壬基)脲(各

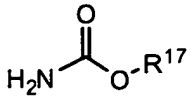
[S]

異構物)、二甲基脲(各異構物)、二乙基脲(各異構物)、二丙基脲(各異構物)、二丁基脲(各異構物)、二戊基脲(各異構物)、二己基脲(各異構物)、二庚基脲(各異構物)、二辛基脲(各異構物)、二壬基脲(各異構物)、二癸基脲(各異構物)、二-十一烷基脲、二-十二烷基脲(各異構物)、二-十三烷基脲(各異構物)、二-十四烷基脲(各異構物)、二-十五烷基脲(各異構物)、二-十六烷基脲(各異構物)、二-十七烷基脲(各異構物)、二-十八烷基脲(各異構物)、二-十九烷基脲(各異構物)、二苯基脲、二(甲基苯基)脲(各異構物)、二(乙基苯基)脲(各異構物)、二(丙基苯基)脲(各異構物)、二(丁基苯基)脲(各異構物)、二(戊基苯基)脲(各異構物)、二(己基苯基)脲(各異構物)、二(庚基苯基)脲(各異構物)、二(辛基苯基)脲(各異構物)、二(壬基苯基)脲(各異構物)、二(癸基苯基)脲(各異構物)、二(聯苯基)脲(各異構物)、二(二甲基苯基)脲(各異構物)、二(二乙基苯基)脲(各異構物)、二(二丙基苯基)脲(各異構物)、二(二丁基苯基)脲(各異構物)、二(二戊基苯基)脲(各異構物)、二(二己基苯基)脲(各異構物)、二(二庚基苯基)脲(各異構物)、二(聯三苯基)脲(各異構物)、二(三甲基苯基)脲(各異構物)、二(三乙基苯基)脲(各異構物)、二(三丙基苯基)脲(各異構物)、二(三丁基苯基)脲(各異構物)、二(苯基甲基)脲、二(苯基乙基)脲(各異構物)、二(苯基丙基)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(苯基己基)脲(各異構物)、二(苯基庚基)脲(各

[S]

異構物)、二(苯基辛基)脲(各異構物)、二(苯基壬基)脲(各異構物)等。該等中，於上述式(42)，較好使用 R^{13}、R^{14}、R^{15}及R^{16}為氫原子之尿素。

胺基甲酸酯較好使用下述式(43)表示之N-未取代胺基甲酸酯。



(43)

(式中；

R^{17}表示碳數1至50之脂肪族基、碳數7至50之芳烷基或碳數6至50之芳香族基)。

R^{17}之脂肪族基之例為用特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子、鹵素原子)構成之基。脂肪族基之較佳例為脂肪族基為鏈狀烴基、環狀烴基、及結合有至少1種選自上述鏈狀烴基與上述環狀烴基之基之基(例如經鏈狀烴基取代之環狀烴基、經環狀烴基取代之鏈狀烴基等)。又，為芳烷基時之例，指鏈狀及／或支鏈狀之烷基經芳香族基取代之基，表示碳數為1至44之該烷基以碳數6至49之該芳香族基取代之基。該芳香族基如上述之說明，較好為以特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子、鹵素原子)構成之基，列舉單環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、交聯環式芳香族基、環集合芳香族基、雜環式芳香族基等，更好為取代及／或未取代之苯基、取代及／或未取代之萘基、取代及／或未取代之蒽基。

[S]

R^{17}之芳香族基之例為以特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子、鹵素原子)構成之基，列舉單環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、交聯環式芳香族基、環集合芳香族基、雜環式芳香族基等，更好為取代及／或未取代之苯基、取代及／或未取代之萘基、取代及／或未取代之蒽基。取代基為氫原子、脂肪族基(鏈狀烴基、環狀烴基、及結合有至少 1 種選自上述鏈狀烴基及上述環狀烴基之基之基(例如經鏈狀烴基取代之環狀烴基、經環狀烴基取代之鏈狀烴基等)、可經上述之芳香族基取代且以上述脂肪族基及芳香族基構成之基。

該 R^{17}可列示甲基、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)、十一烷基(各異構物)、十二烷基(各異構物)、十三烷基(各異構物)、十四烷基(各異構物)、十五烷基(各異構物)、十六烷基(各異構物)、十七烷基(各異構物)、十八烷基(各異構物)、十九烷基(各異構物)、二十烷基(各異構物)等構成該基之碳數為 1 至 50 之烷基；苯基、甲基苯基(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

[S]

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)等構成該基之碳數為6至50之芳基;苯基甲基、苯基乙基(各異構物)、苯基丙基(各異構物)、苯基丁基(各異構物)、苯基戊基(各異構物)、苯基己基(各異構物)、苯基庚基(各異構物)、苯基辛基(各異構物)、苯基壬基(各異構物)等構成該基之碳數為7至50之芳烷基等。

具體而言,可列舉胺基甲酸甲酯、胺基甲酸乙酯、胺基甲酸丙酯(各異構物)、胺基甲酸丁酯(各異構物)、胺基甲酸戊酯(各異構物)、胺基甲酸己酯(各異構物)、胺基甲酸庚酯(各異構物)、胺基甲酸辛酯(各異構物)、胺基甲酸壬酯(各異構物)、胺基甲酸癸酯(各異構物)、胺基甲酸十一烷酯(各異構物)、胺基甲酸十二烷酯(各異構物)、胺基甲酸十三烷酯(各異構物)、胺基甲酸十四烷酯(各異構物)、胺基甲酸十五烷酯(各異構物)、胺基甲酸十六烷酯(各異構物)、胺基甲酸十七烷酯(各異構物)、胺基甲酸十八烷酯(各異構物)、胺基甲酸十九烷酯(各異構物)、胺基甲酸苯酯、胺基甲酸(甲基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(乙基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(丙基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(丁基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(戊基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(己基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(庚基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(辛基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(壬基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(癸

[S]

基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(聯苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(二甲基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(二乙基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(二丙基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(二丁基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(二戊基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(二己基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(二庚基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(聯三苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(三甲基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(三乙基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(三丙基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(三丁基苯基)酯(各異構物)、胺基甲酸(苯基甲基)酯、胺基甲酸(苯基乙基)酯(各異構物)、胺基甲酸(苯基丙基)酯(各異構物)、胺基甲酸(苯基丁基)酯(各異構物)、胺基甲酸(苯基戊基)酯(各異構物)、胺基甲酸(苯基己基)酯(各異構物)、胺基甲酸(苯基庚基)酯(各異構物)、胺基甲酸(苯基辛基)酯(各異構物)、胺基甲酸(苯基壬基)酯(各異構物)等。

本實施形態之移送用及貯藏用組成物中含有之N-取代胺基甲酸酯較好為從有機胺、碳酸衍生物及芳香族羥基組成物製造。此時，該移送用及貯藏用組成物中含有之N-未取代胺基甲酸酯為該N-未取代胺基甲酸酯之酯基為源自該芳香族羥基組成物之基之N-未取代胺基甲酸酯之情形多。

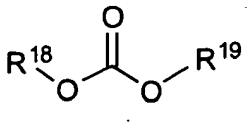
＜碳酸酯＞

碳酸酯為本實施形態之移送用及貯藏用組成物中較好含有特定量之成分。

碳酸酯為碳酸($CO(OH)_2$)之2個氫原子中之1個原子或2

[S]

個原子以脂肪族基或芳香族基取代之化合物。於本實施形態中，較好使用下述式(44)表示之化合物。



(44)

(式中；

R^{18}及R^{19}分別獨立地表示碳數 1 至 20 之脂肪族基、碳數 7 至 50 之芳烷基或碳數 6 至 50 之芳香族基)。

R^{18}及R^{19}之脂肪族基之例為以特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子、鹵素原子)構成之基。脂肪族基之較佳例為脂肪族基為鏈狀烴基、環狀烴基、及結合有至少 1 種選自上述鏈狀烴基與上述環狀烴基之基之基(例如經鏈狀烴基取代之環狀烴基、經環狀烴基取代之鏈狀烴基等)。又，為芳烷基時之例，指鏈狀及／或支鏈狀之烷基經芳香族基取代之基，表示碳數為 1 至 44 之該烷基以碳數為 6 至 49 之該芳香族基取代之基。該芳香族基如上述之說明，較好為以特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子、鹵素原子)構成之基，列舉單環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、交聯環式芳香族基、環集合芳香族基、雜環式芳香族基等，更好為取代及／或未取代之苯基、取代及／或未取代之萘基、取代及／或未取代之蒽基。

R^{18}及R^{19}之芳香族基之例為以特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子、鹵素原子)構成之基，列舉單環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、交聯環

[S]

式芳香族基、環集合芳香族基、雜環式芳香族基等，更好為取代及／或未取代之苯基、取代及／或未取代之萘基、取代及／或未取代之蒽基。取代基為氫原子、脂肪族基(鏈狀烴基、環狀烴基、及結合有至少1種選自上述鏈狀烴基及上述環狀烴基之基之基(例如經鏈狀烴基取代之環狀烴基、經環狀烴基取代之鏈狀烴基等))、可經上述之芳香族基取代且由上述脂肪族基及芳香族基構成之基。

該R^{18}及R^{19}可列示甲基、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)、十一烷基(各異構物)、十二烷基(各異構物)、十三烷基(各異構物)、十四烷基(各異構物)、十五烷基(各異構物)、十六烷基(各異構物)、十七烷基(各異構物)、十八烷基(各異構物)、十九烷基(各異構物)、二十烷基(各異構物)等烷基；苯基、甲基苯基(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)等芳基；苯

[S]

基甲基、苯基乙基(各異構物)、苯基丙基(各異構物)、苯基丁基(各異構物)、苯基戊基(各異構物)、苯基己基(各異構物)、苯基庚基(各異構物)、苯基辛基(各異構物)、苯基壬基(各異構物)等芳烷基等。

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)、碳酸二-十一烷基酯(各異構物)、碳酸二-十二烷基酯(各異構物)、碳酸二-十三烷基酯(各異構物)、碳酸二-十四烷基酯(各異構物)、碳酸二-十五烷基酯(各異構物)、碳酸二-十六烷基酯(各異構物)、碳酸二-十七烷基酯(各異構物)、碳酸二-十八烷基酯(各異構物)、碳酸二-十九烷基酯(各異構物)、碳酸二苯酯、碳酸二(甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(己基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(辛基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(壬基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(癸基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(聯苯基)酯(各異構物)、碳酸二(二甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(二乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(二丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(二己基苯基)酯(各異構

[S]

物)、碳酸二(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸二(苯基甲基)酯、碳酸二(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸二(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸二(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸二(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸二(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸二(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸二(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸二(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(乙基)酯、碳酸(甲基)(丙基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(丁基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(戊基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(己基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(庚基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(辛基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(壬基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(癸基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(十一烷基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(十二烷基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(十三烷基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(十四烷基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(十五烷基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(十六烷基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(十七烷基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(十八烷基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(十九烷基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(苯基)酯、碳酸(甲基)(甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(戊基苯基)酯(各異構物)、

[S]

碳酸(甲基)(己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(辛基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(壬基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(癸基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(聯苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(二甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(二乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(二丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(苯基甲基)酯、碳酸(甲基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(甲基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(丙基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(丁基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(戊基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(己基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(庚基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(辛基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(壬基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(癸基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(十一烷基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(十

[S]

二烷基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(十三烷基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(十四烷基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(十五烷基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(十六烷基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(十七烷基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(十八烷基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(十九烷基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(苯基)酯、碳酸(乙基)(甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(辛基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(壬基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(癸基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(聯苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(二甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(二乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(二丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(苯基甲基)酯、碳酸(乙基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(苯基丁基)酯(各異構物)、

[S]

碳酸(乙基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(乙基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(丁基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(戊基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(己基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(庚基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(辛基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(壬基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(癸基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(十一烷基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(十二烷基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(十三烷基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(十四烷基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(十五烷基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(十六烷基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(十七烷基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(十八烷基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(十九烷基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(辛基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(壬基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(癸基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(聯苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(二甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(二乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(二丁

[S]

基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(苯基甲基)酯、碳酸(丙基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(丙基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(戊基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(己基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(庚基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(辛基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(壬基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(癸基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(十一烷基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(十二烷基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(十三烷基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(十四烷基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(十五烷基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(十六烷基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(十七烷基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(十八烷基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(十九烷基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(丙基苯基)

[S]

酯(各異構物)、碳酸(丁基)(丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(辛基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(壬基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(癸基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(聯苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(二甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(二乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(二丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(苯基甲基)酯、碳酸(丁基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(丁基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(己基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(庚基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(辛基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(壬基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(癸基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(十一烷基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(十二烷基)

[S]

酯(各異構物)、碳酸(戊基)(十三烷基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(十四烷基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(十五烷基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(十六烷基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(十七烷基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(十八烷基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(十九烷基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(辛基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(壬基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(癸基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(聯苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(二甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(二乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(二丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(苯基甲基)酯、碳酸(戊基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(苯基丁基)酯(各異構物)、

[S]

碳酸(戊基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(戊基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(庚基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(辛基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(壬基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(癸基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(十一烷基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(十二烷基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(十三烷基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(十四烷基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(十五烷基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(十六烷基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(十七烷基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(十八烷基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(十九烷基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(辛基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(壬基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(癸基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(聯苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(二甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(二乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(二丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳

[S]

酸(己基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(苯基甲基)酯、碳酸(己基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(己基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(辛基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(壬基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(癸基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(十一烷基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(十二烷基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(十三烷基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(十四烷基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(十五烷基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(十六烷基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(十七烷基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(十八烷基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(十九烷基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(辛基苯基)酯(各異構物)、碳

[S]

酸(庚基)(壬基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(癸基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(聯苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(二甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(二乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(二丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(苯基甲基)酯、碳酸(庚基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(庚基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(壬基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(癸基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(十一烷基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(十二烷基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(十三烷基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(十四烷基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(十五烷基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(十六烷基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(十七烷基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(十八烷基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(十九烷基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(苯基)酯

[S]

(各異構物)、碳酸(辛基)(甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(辛基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(壬基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(癸基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(聯苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(二甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(二乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(二丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(苯基甲基)酯、碳酸(辛基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(辛基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(丁基苯基)酯

[S]

(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(辛基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(壬基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(癸基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(聯苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(二甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(二乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(二丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(苯基甲基)酯、碳酸(甲基苯基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(甲基苯基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸

[S]

(乙基苯基)(己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(辛基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(壬基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(癸基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(聯苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(二甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(二乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(二丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(苯基甲基)酯、碳酸(乙基苯基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(乙基苯基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(庚基苯基)酯(各

[S]

異構物)、碳酸(丙基苯基)(辛基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(壬基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(癸基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(聯苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(二甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(二乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(二丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(苯基甲基)酯、碳酸(丙基苯基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(丙基苯基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(辛基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(壬基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(癸基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁

[S]

基苯基)(聯苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(二甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(二乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(二丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(苯基甲基)酯、碳酸(丁基苯基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(丁基苯基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(戊基苯基)(己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基苯基)(庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基苯基)(辛基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基苯基)(壬基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基苯基)(癸基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基苯基)(聯苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基苯基)(二甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基苯基)(二乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基苯基)(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(戊基苯基)(二丁基苯基)

[S]

酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（二戊基苯基）酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（二己基苯基）酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（二庚基苯基）酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（苯基苯基）酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（三甲基苯基）酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（三乙基苯基）酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（三丙基苯基）酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（三丁基苯基）酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（苯基甲基）酯、碳酸（戊基苯基）（苯基乙基）酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（苯基丙基）酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（苯基丁基）酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（苯基戊基）酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（苯基己基）酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（苯基庚基）酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（苯基辛基）酯（各異構物）、碳酸（戊基苯基）（苯基壬基）酯（各異構物）、碳酸（己基苯基）（庚基苯基）酯（各異構物）、碳酸（己基苯基）（辛基苯基）酯（各異構物）、碳酸（己基苯基）（壬基苯基）酯（各異構物）、碳酸（己基苯基）（癸基苯基）酯（各異構物）、碳酸（己基苯基）（聯苯基）酯（各異構物）、碳酸（己基苯基）（二甲基苯基）酯（各異構物）、碳酸（己基苯基）（二乙基苯基）酯（各異構物）、碳酸（己基苯基）（二丙基苯基）酯（各異構物）、碳酸（己基苯基）（二丁基苯基）酯（各異構物）、碳酸（己基苯基）（二戊基苯基）酯（各異構物）、碳酸（己基苯基）（二己基苯基）酯（各異構物）、碳酸（己基苯基）（二庚基苯基）酯（各異構物）、碳酸（己基苯基）（苯基苯基）酯（各異構物）、碳酸（己基苯基）（三甲基苯基）酯（各異構

[S]

物)、碳酸(己基苯基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基苯基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基苯基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(己基苯基)(苯基甲基)酯、碳酸(己基苯基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(己基苯基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(己基苯基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(己基苯基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(己基苯基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(己基苯基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(己基苯基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(己基苯基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(二乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(二丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(苯基甲基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)

[S]

(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(二甲基苯基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(二丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(二丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(苯基甲基)酯、碳酸(二乙基苯基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(二乙基苯基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(二丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸

[S]

(二丙基苯基)(苯基甲基)酯、碳酸(二丙基苯基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(二丙基苯基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(二戊基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(苯基甲基)酯、碳酸(二丁基苯基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(二丁基苯基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(二戊基苯基)(二己基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二戊基苯基)(二庚基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二戊基苯基)(苯基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二戊基苯基)(三甲基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二戊基苯基)

[S]

(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二戊基苯基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二戊基苯基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(二戊基苯基)(苯基甲基)酯、碳酸(二戊基苯基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(二戊基苯基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(二戊基苯基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(二戊基苯基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(二戊基苯基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(二戊基苯基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(二戊基苯基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(二戊基苯基)(苯基壬基)酯(各異構物)、碳酸(三甲基苯基)(三乙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(三甲基苯基)(三丙基苯基)酯(各異構物)、碳酸(三甲基苯基)(三丁基苯基)酯(各異構物)、碳酸(三甲基苯基)(苯基甲基)酯、碳酸(三甲基苯基)(苯基乙基)酯(各異構物)、碳酸(三甲基苯基)(苯基丙基)酯(各異構物)、碳酸(三甲基苯基)(苯基丁基)酯(各異構物)、碳酸(三甲基苯基)(苯基戊基)酯(各異構物)、碳酸(三甲基苯基)(苯基己基)酯(各異構物)、碳酸(三甲基苯基)(苯基庚基)酯(各異構物)、碳酸(三甲基苯基)(苯基辛基)酯(各異構物)、碳酸(三甲基苯基)(苯基壬基)酯(各異構物)等。

本實施形態之移送用及貯藏用組成物中含有之N-取代胺基甲酸酯較好由將有機胺、碳酸衍生物及芳香族羥基組成物進行反應製造。該情形，該移送用及貯藏用組成物中含有之碳酸酯為該碳酸酯之酯基為源自該芳香族羥基組成物之基之碳酸酯。

[S]

上述之碳酸酯除了含於本實施形態之移送用及貯藏用組成物之外，亦有在製造 N-取代胺基甲酸酯時回收，含於具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物中之情形。此時之碳酸酯為該碳酸酯之酯基為源自製造 N-取代胺基甲酸酯時使用之芳香族羥基化合物之酯基之碳酸酯。

經回收之具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物可作為用以製造 N-取代胺基甲酸酯之原料再利用。此時，具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物，除了上述之尿素化合物、胺基甲酸酯、碳酸酯之外，亦有含有複雜取代之單體或多聚物之尿素化合物、縮二脲、異氰脲酸酯等之情形，含有該等化合物亦無防礙。

＜羥基組成物＞

本實施形態中之羥基組成物為含有 1 種羥基化合物或複數種羥基化合物之組成物。羥基化合物為具有羥基(-OH 基)之化合物，構成該羥基組成物之羥基化合物為羥基(-OH 基)結合於碳原子而成之化合物，較好使用醇類及／或芳香族羥基化合物。

＜羥基組成物：醇類＞

根據 IUPAC 的定義(Rule C-201)，醇類為「羥基結合於飽和碳原子而成之化合物(Compounds in which a hydroxyl group, -OH, is attached to a saturated carbon atom：R_3COH)」，為下述式(45)表示之羥基化合物。

$$R^{20}(-OH)_g \qquad (45)$$

(式中：

[S]

R^{20}表示經 g 個羥基取代且由碳數 1 至 50 之脂肪族基或碳數 7 至 50 之結合有芳香族基之脂肪族基形成之基、

式(45)表示之醇類之 OH 基為未結合於芳香族基之 OH 基、

g 表示 1 至 5 之整數。

惟，R^{20}為除了羥基以外未具有活性氫之基)。

於上述之說明，使用「活性氫」之用語，「活性氫」為與氧原子、硫原子、氮原子、矽原子等結合之氫原子(芳香族性羥基除外)及末端次甲基之氫原子。例如，為含於-OH 基、-C(=O)OH 基、-C(=O)H 基、-SH 基、$-SO_3H$ 基、$-SO_2H$ 基、-SOH 基、$-NH_2$ 基、-NH-基、-SiH 基、-C≡CH 基等原子團中之氫原子。羥基(-OH 基)雖亦為活性氫，惟，羥基亦含於本實施形態之組成物或反應原料中，為沒有惡影響的基，所以在未特別記載時，在含有活性氫之基，羥基除外。在本實施形態的其他地方常常以「活性氫」記載，適用上述之定義。

R^{20}之脂肪族烴基為構成該基之氫原子以外的原子為特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子、鹵素原子)之脂肪族烴基。脂肪族基之較佳例為脂肪族基為鏈狀烴基、環狀烴基、及結合有至少 1 種選自上述鏈狀烴基與上述環狀烴基之基之基(例如經鏈狀烴基取代之環狀烴基、經環狀烴基取代之鏈狀烴基等)。結合芳香族基之脂肪族基之例列舉鏈狀及／或支鏈狀之烷基或環烷基經芳香族基取代之基，碳數為 1 至 44 之該烷基經碳數 6 至

[S]

49 之該芳香族基取代之基。該芳香族基如上述之說明，較好為構成該芳香族基之氫原子以外之原子為特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子、鹵素原子)之芳香族基，列舉單環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、交聯環式芳香族基、環集合芳香族基、雜環式芳香族基等，更好為取代及／或未取代之苯基、取代及／或未取代之萘基、取代及／或未取代之蒽基。

該 R^{20} 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)、十二烷基(各異構物)、十八烷基(各異構物)、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、甲基環戊基(各異構物)、乙基環戊基(各異構物)、甲基環己基(各異構物)、乙基環己基(各異構物)、丙基環己基(各異構物)、丁基環己基(各異構物)、戊基環己基(各異構物)、己基環己基(各異構物)、二甲基環己基(各異構物)、二乙基環己基(各異構物)、二丁基環己基(各異構物)等烷基及／或環烷基及／或經烷基取代之環烷基及／或經環烷基取代之烷基；苯基甲基、苯基乙基(各異構物)、苯基丙基(各異構物)、苯基丁基(各異構物)、苯基戊基(各異構物)、苯基己基(各異構物)、苯基庚基(各異構物)、苯基辛基(各異構物)、苯基壬基(各異構物)等芳烷基等。

該等醇類中，若考慮到工業上的使用，由於具有 1 或 2 個醇性羥基(直接附加於構成該羥基化合物之芳香族環以外的碳原子之羥基)之醇類通常為低黏度，較佳，更好該醇

[S]

性羥基為 1 個之一元醇。

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)、十二烷醇(各異構物)、十八烷醇(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)等烷基醇及／或環烷基醇及／或經烷基取代之環烷基醇及／或經環烷基取代之烷基醇；苯基甲醇、苯基乙醇(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)等經芳基取代之烷基醇等。

該等中，從容易取得、原料或生成物之溶解性等觀點而言，較好使用碳數 1 至 20 之烷基醇。

＜羥基組成物：芳香族羥基化合物＞

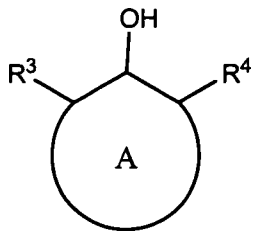
對於構成該羥基組成物之羥基化合物為芳香族羥基化合物時加以說明。此情形，常常將該羥基組成物表示為芳香族羥基組成物。所謂之芳香族羥基化合物為 IUPAC 定義(Rule C-202)之酚類(phenols)「1 個或 1 個以上之羥基結合於苯環或其他芳烴環之化合物(Compounds having one

[S]

or more hydroxy groups attached to a benzene or other arene ring)」。

芳香族羥基化合物若考慮到工業上的使用，以 1 至 3 價(亦即，結合於芳香族環之羥基為 1 個至 3 個之整數個)之芳香族羥基化合物，由於通常為低黏度，較佳，更好為 1 價(亦即，結合於芳香族環之羥基為 1 個)之芳香族羥基化合物。

構成(含於)該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物至少 1 種為下述式(46)表示之芳香族羥基化合物。



(46)

(式中：

環 A 表示可具有取代基之芳香族烴環，可為單環亦可為複數環、

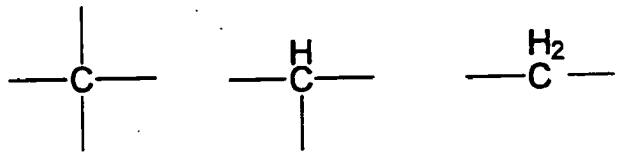
R^3及R^4分別獨立地表示氫原子、有機基、

構成該芳香族羥基化合物之碳數為 6 至 50 之整數、

另，R^3及R^4可與 A 結合形成環構造)。

將上述式(46)表示之芳香族羥基化合物之芳香族基取代之取代基可列舉選自氫原子、鹵素原子、脂肪族基及芳香族基，由非環式烴基、環式烴基(例如單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺旋烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基、雜環基、雜環式螺旋基、雜交聯環基、

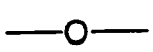
雜環基)形成之基、鍵結有1種以上選自上述非環式烴基及上述環式烴基之基之基、上述之基經由與特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子)之共價鍵結合之基。又,與上述特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子)之共價鍵為例如下述式(47)至(54)表示之基與上述之基以共價鍵結合之狀態。



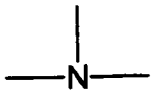
(47)

(48)

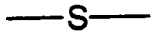
(49)



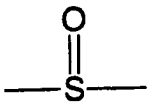
(50)



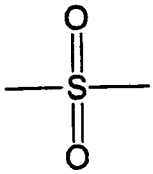
(51)



(52)



(53)



(54)

該等取代基中,在本實施形態可理想使用之取代基,若考慮到不易引起副反應,為選自由非環式烴基、環式烴基(單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺旋烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基)所成組群中之基、及鍵結有至少1種選自該組群之基之基(互相取代之基)。

於上述式(46),R^3、R^4較好為下述(i)至(v)定義之基。

(i)氫原子、

(ii)鹵素原子、

(iii)α位的原子為氮原子之基,該氮原子為2級或3級之

氮原子(亦即，表示形成-NH-鍵之氮原子、未結合氫原子之氮原子)且不含活性氫原子(惟，結合於該α位氮原子之氫原子除外)之基、

(iv)α位的原子為碳原子且不含活性氫之基、

(v)α位的原子為氧原子且不含活性氫之基。

於上述之說明中使用「α位的原子」之用語，「α位的原子」為構成該 R^1 及 R^2 之原子中之對於該 R^1 及 R^2 基所結合之該芳香族烴環上之碳原子為鄰接之原子。

上述說明之「活性氫」為結合氧原子、硫原子、氮原子、矽原子等之氫原子(芳香族性羥基除外)及末端次甲基之氫原子。例如，為含於-OH 基、-C(=O)OH 基、-C(=O)H 基、-SH 基、$-SO_3H$ 基、$-SO_2H$ 基、-SOH 基、$-NH_2$ 基、-NH-基、-SiH 基、-C≡CH 基等原子團中之氫原子。芳香族性羥基(直接結合於芳環之-OH 基)雖亦為活性氫，惟，芳香族性羥基亦含於本實施形態之組成物或反應原料中，為幾乎沒有惡影響的基，所以含有活性氫之基芳香族性羥基除外。

將含有 N-取代胺基甲酸酯之組成物在高溫移送時、或將有機胺、碳酸衍生物及芳香族羥基組成物進行反應獲得 N-取代胺基甲酸-O-芳基酯之反應在高溫進行時，取代芳香族羥基化合物之環 A 之取代基(R^3 及 R^4 除外)較好為不活性取代基之芳香族羥基化合物。此處之不活性取代基為該不活性取代基為不含上述活性氫之基(惟，具有芳香族性羥基亦沒關係)。

該等將環 A 取代之取代基(R^3 及 R^4 除外)為選自由烷

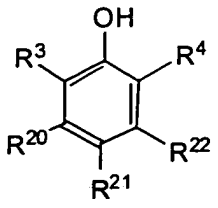
[S]

基、環烷基、芳基、芳烷基、醚基(取代及／或未取代之烷基醚及／或芳基醚及／或芳烷基醚)所成組群之基；鍵結有1種以上選自該組群之基之基；1種以上選自該組群之基為選自以飽和烴鍵及／或醚鍵結合之基構成之基之基；或為鹵素原子，構成環A之碳數與構成取代該環A之所有取代基之碳數合計為6至50整數形成之基。

又，於上述之定義(iii)中記載有R^3及R^4之α位之氮原子為形成-NH-鍵之氮原子之情形。根據上述「活性氫」之定義，該-NH-鍵之氫原子亦為活性氫。惟，本發明人等研究之結果得知結合於該α位氮原子之氫原子之反應性低，於本實施形態，幾乎無惡影響。本發明人等推測應是因羥基之立體障礙。

於上述式(46)中，環A可列舉苯環、萘環、蒽環、菲環、丁省環、稠二萘(chrysene)環、芘環、三鄰亞苯環、戊搭烯(pentalene)環、薁(azulene)環、庚搭烯(heptalene)環、二環戊二烯并苯(indacene)環、聯苯撐環、苊烯(acenaphthylene)環、醋蒽烯(aceanthrylene)環、醋菲烯(acephanathrylene)環等。更好為含有至少1個選自苯環或萘環構造之構造。

另，若考慮到工業上的使用，較好為以容易取得之苯環為骨架之芳香族羥基化合物。該等芳香族羥基化合物較好為下述式(55)表示之芳香族羥基化合物。



(55)

(式中：

R^3、R^4、R^{20}、R^{21}、R^{22} 分別獨立地為選自由烷基、環烷基、芳基、芳烷基、醚基(取代及／或未取代之烷基醚及／或芳基醚及／或芳烷基醚)所成組群之基；鍵結有 1 種以上選自該組群之基之基；1 種以上選自該組群之基為選自以飽和脂肪族結合及／或醚鍵結合之基構成之基之基；鹵素原子；或氫原子、

構成該 R^3、R^4、R^{20}、R^{21}、R^{22} 之碳數合計為 0 至 44 之整數)。

於上述式(55)中，較好 R^3、R^4、R^{20}、R^{21}、R^{22} 為獨立選自下述(i)至(v)表示之基之基。

(i)氫原子、

(ii)鹵素原子、

(iii)α 位的原子為碳原子之碳數 1 至 44 之基，結合於該 α 位之碳原子之 3 個基分別獨立地為選自碳數 1 至 43 之烷基、碳數 1 至 43 之環烷基、碳數 1 至 43 之烷氧基、碳數 2 至 43 且在末端未具有 OH 基之聚氧伸烷基烷基醚基、碳數 6 至 43 之芳基、碳數 7 至 43 之芳烷基、碳數 7 至 43 之芳烷基氧基、鍵結有 1 種以上上述基之基、及氫原子之基之基。

[S]

(iv)為碳數1至44之芳基，該芳基經由取代基取代，該取代基為可經以下表示之取代基在1至5個整數之範圍取代之芳基，該取代基為選自氫原子、碳數1至38之烷基、碳數4至38之環烷基、碳數1至38之烷氧基、碳數2至38且在末端未具有OH基之聚氧伸烷基烷基醚基、碳數6至38之芳基、碳數7至38之芳烷基、碳數7至38之芳烷基氧基、及鍵結有1種以上上述基之基之基之基。

(v)α位的原子為氧原子之碳數1至44之基，結合於該α位氧原子之基為選自碳數1至44之烷基、碳數1至44之環烷基、碳數1至44之烷氧基、碳數2至44且在末端未具有OH基之聚氧伸烷基烷基醚基、碳數6至44之芳基、碳數7至44之芳烷基、碳數7至44之芳烷基氧基、鍵結有1種以上上述基之基之基之基。

於上述式(55)中使用「α位的原子」之用語，「α位的原子」為構成R^3、R^4、R^{20}、R^{21}、R^{22}之原子中之對於該R^3、R^4、R^{20}、R^{21}、R^{22}基所結合之該芳香族烴環上之碳原子為鄰接之原子。

在上述之說明使用「芳烷基氧基」之用語，該「芳烷基氧基」表示在上述定義之芳烷基結合氧原子之基。

該R^3、R^4、R^{20}、R^{21}、R^{22}之例可列舉甲基、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)、十二烷基(各異構物)、十八烷基(各異構物)、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、甲基環戊基

[S]

(各異構物)、乙基環戊基(各異構物)、甲基環己基(各異構物)、乙基環己基(各異構物)、丙基環己基(各異構物)、丁基環己基(各異構物)、戊基環己基(各異構物)、己基環己基(各異構物)、二甲基環己基(各異構物)、二乙基環己基(各異構物)、二丁基環己基(各異構物)等烷基及／或環烷基及／或經烷基取代之環烷基及／或經環烷基取代之烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基(各異構物)、丁基氧基(各異構物)、戊基氧基(各異構物)、己基氧基(各異構物)、庚基氧基(各異構物)、辛基氧基(各異構物)、壬基氧基(各異構物)、癸基氧基(各異構物)、十二烷基氧基(各異構物)、十八烷基氧基(各異構物)、環戊基氧基、環己基氧基、環庚基氧基、環辛基氧基、甲基環戊基氧基(各異構物)、乙基環戊基氧基(各異構物)、甲基環己基氧基(各異構物)、乙基環己基氧基(各異構物)、丙基環己基氧基(各異構物)、丁基環己基氧基(各異構物)、戊基環己基氧基(各異構物)、己基環己基氧基(各異構物)、二甲基環己基氧基(各異構物)、二乙基環己基氧基(各異構物)、二丁基環己基氧基(各異構物)等烷氧基及／或環烷氧基及／或經烷基取代之環烷氧基及／或經環烷基取代之烷氧基；苯基、甲基苯基(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

[S]

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)等取代或未取代之芳基；苯氧基、甲基苯氧基(各異構物)、乙基苯氧基(各異構物)、丙基苯氧基(各異構物)、丁基苯氧基(各異構物)、戊基苯氧基(各異構物)、己基苯氧基(各異構物)、庚基苯氧基(各異構物)、辛基苯氧基(各異構物)、壬基苯氧基(各異構物)、癸基苯氧基(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)等取代或未取代之芳基氧基；苯基甲基、苯基乙基(各異構物)、苯基丙基(各異構物)、苯基丁基(各異構物)、苯基戊基(各異構物)、苯基己基(各異構物)、苯基庚基(各異構物)、苯基辛基(各異構物)、苯基壬基(各異構物)等芳烷基；苯基甲氧基、苯基乙氧基(各異構物)、苯基丙基氧基(各異構物)、苯基丁基氧基(各異構物)、苯基戊基氧基(各異構物)、苯基己基氧基(各異構物)、苯基庚基氧基(各異構物)、苯基辛基氧基(各異構物)、苯基壬基氧基(各異構物)等芳烷基氧基等。

[S]

該等芳香族羥基化合物中，較好使用 R^{20} 及 R^{22} 為氫原子之芳香族羥基化合物。

較佳之上述式(46)表示之芳香族羥基化合物之例可列舉例如下述之例，亦可列舉上述式(55)表示之芳香族羥基化合物之具體例。

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、甲基苯酚(各異構物)、乙基苯酚(各異構物)、丙基苯酚(各異構物)、丁基苯酚(各異構物)、戊基苯酚(各異構物)、己基苯酚(各異構物)、庚基苯酚(各異構物)、辛基苯酚(各異構物)、壬基苯酚(各異構物)、癸基苯酚(各異構物)、十二烷基苯酚(各異構物)、十八烷基苯酚(各異構物)、二甲基苯酚(各異構物)、二乙基苯酚(各異構物)、二丙基苯酚(各異構物)、二丁基苯酚(各異構物)、二戊基苯酚(各異構物)、二己基苯酚(各異構物)、二庚基苯酚(各異構物)、二辛基苯酚(各異構物)、二壬基苯酚(各異構物)、二癸基苯酚(各異構物)、二-十二烷基苯酚(各異構物)、二-十八烷基苯酚(各異構物)、三甲基苯酚(各異構物)、三乙基苯酚(各異構物)、三丙基苯酚(各異構物)、三丁基苯酚(各異構物)、三戊基苯酚(各異構物)、三己基苯酚(各異構物)、三庚基苯酚(各異構物)、三辛基苯酚(各異構物)、三壬基苯酚(各異構物)、三癸基苯酚(各異構物)、三-十二烷基苯酚(各異構物)、三-十八烷基苯酚(各異構物)、(甲氧基甲基)苯酚(各異構物)、(乙氧

[S]

基甲基)苯酚(各異構物)、(丙氧基甲基)苯酚(各異構物)、(丁基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(庚基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(辛基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(壬基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(癸基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(十二烷基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(十八烷基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(環戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(環庚基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(環辛基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(甲基環戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(乙基環戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(甲基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(乙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(丙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(丁基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(戊基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(己基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二甲基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二乙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二丁基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯氧基甲基)苯酚、(甲基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(乙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(丙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(丁基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(戊基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(己基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(庚基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(辛基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(壬基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(癸基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基苯氧

[S]

基甲基)苯酚(各異構物)、(二甲基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二乙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二丙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二丁基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二戊基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二己基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二庚基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二苯基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(三甲基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(三乙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(三丙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(三丁基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基甲氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基乙氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基丙基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基丁基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基庚基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基辛基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基壬基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(甲氧基甲基)苯酚、二(乙氧基甲基)苯酚、二(丙氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(丁基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(庚基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(辛基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(壬基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(癸基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(十二烷基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(十八烷基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(環戊基氧基甲基)苯酚、二(環己基氧基甲基)苯酚、二(環庚基氧基甲基)苯酚、二(環辛基氧基甲基)苯酚、二(甲基環戊

[S]

基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(乙基環戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(甲基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(乙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(丙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(丁基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(戊基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(己基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯氧基甲基)苯酚、二(甲基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(乙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(丙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(丁基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(戊基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(己基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(庚基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(辛基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(壬基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(癸基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二戊基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二己基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二庚基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二苯基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(三甲基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(三乙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(三丙基苯氧基甲基)苯酚(各異構

[S]

物)、二(三丁基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基甲氧基甲基)苯酚、二(苯基乙氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基丙基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基丁基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基庚基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基辛基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基壬基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(甲氧基甲基)苯酚、三(乙氧基甲基)苯酚、三(丙氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(丁基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(庚基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(辛基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(壬基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(癸基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(十二烷基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(十八烷基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(環戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(環庚基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(環辛基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(甲基環戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(乙基環戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(甲基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(乙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(丙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(丁基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(戊基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(己基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基環己基

[S]

氧基甲基）苯酚（各異構物）、雙（二丁基環己基氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（苯氧基甲基）苯酚、三（甲基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（乙基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（丙基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（丁基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（戊基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（己基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（庚基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（辛基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（壬基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（癸基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（苯基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、雙（二甲基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、雙（二乙基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、雙（二丙基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、雙（二丁基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、雙（二戊基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、雙（二己基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、雙（二庚基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、雙（二苯基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（三甲基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（三乙基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（三丙基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（三丁基苯氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（苯基甲氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（苯基乙氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（苯基丙基氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（苯基丁基氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（苯基戊基氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（苯基己基氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（苯基庚基氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（苯基辛基氧基甲基）苯酚（各異構物）、三（苯基壬基氧基甲基）苯酚

[S]

(各異構物)、(苯基甲基)苯酚(各異構物)、((甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((戊基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((己基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((庚基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((辛基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((壬基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((癸基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((聯苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二戊基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二己基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二庚基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((聯三苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((三甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((三乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((三丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((三丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基甲基)苯酚(各異構物)、二((甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((戊基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((己基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((庚基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((辛基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((壬基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((癸基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((聯苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二甲基苯基)甲基)

[S]

苯酚(各異構物)、二((二乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二戊基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二己基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二庚基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((聯三苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((三甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((三乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((三丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((三丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三(苯基甲基)苯酚(各異構物)、三((甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((戊基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((己基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((庚基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((辛基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((壬基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((癸基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((聯苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二戊基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二己基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二庚基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((聯三苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((三甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((三乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((三丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三

[S]

((三丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、苯基乙基苯酚(各異構物)、苯基-正丙基苯酚(各異構物)、苯基-正丁基苯酚(各異構物)、苯基-正戊基苯酚(各異構物)、苯基-正己基苯酚(各異構物)、苯基-正庚基苯酚(各異構物)、苯基-正辛基苯酚(各異構物)、苯基-正壬基苯酚(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)、(十二烷胺基)苯酚(各異構物)、(十八烷胺基)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(十二烷胺基)苯酚(各異構物)、二(十八烷胺基)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(十二烷胺基)苯酚(各異構物)、三(十八烷胺基)苯酚(各異構物)、甲氧基苯酚(各異構物)、乙氧基苯酚(各異構物)、丙基氧基苯酚(各異構物)、丁基氧基苯酚(各異構物)、戊基氧基

[S]

苯酚(各異構物)、己基氧基苯酚(各異構物)、庚基氧基苯酚(各異構物)、辛基氧基苯酚(各異構物)、壬基氧基苯酚(各異構物)、癸基氧基苯酚(各異構物)、十二烷基氧基苯酚(各異構物)、十八烷基氧基苯酚(各異構物)、環戊基氧基苯酚(各異構物)、環己基氧基苯酚(各異構物)、環庚基氧基苯酚(各異構物)、環辛基氧基苯酚(各異構物)、(甲基環戊基氧基)苯酚(各異構物)、(乙基環戊基氧基)苯酚(各異構物)、(甲基環己基氧基)苯酚(各異構物)、(乙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、(丙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、(丁基環己基氧基)苯酚(各異構物)、(戊基環己基氧基)苯酚(各異構物)、(己基環己基氧基)苯酚(各異構物)、(二甲基環己基氧基)苯酚(各異構物)、(二乙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、(二丁基環己基氧基)苯酚(各異構物)、苯氧基苯酚、(甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(戊基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(己基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(庚基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(辛基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(壬基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(癸基苯基氧基)苯酚(各異構物)、聯苯基氧基苯酚(各異構物)、(二甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(二乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(二丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(二丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(二戊基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(二己基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(二庚基苯基氧基)苯酚(各異

[S]

構物)、聯三苯基氧基苯酚(各異構物)、(三甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(三乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(三丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(三丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基甲基氧基)苯酚、(苯基乙基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基丙基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基丁基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基戊基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基己基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基庚基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基辛基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基壬基氧基)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)、二丁基氧基苯酚(各異構物)、二戊基氧基苯酚(各異構物)、二己基氧基苯酚(各異構物)、二庚基氧基苯酚(各異構物)、二辛基氧基苯酚(各異構物)、二壬基氧基苯酚(各異構物)、二癸基氧基苯酚(各異構物)、二-十二烷基氧基苯酚(各異構物)、二-十八烷基氧基苯酚(各異構物)、二環戊基氧基苯酚(各異構物)、二環己基氧基苯酚(各異構物)、二環庚基氧基苯酚(各異構物)、二環辛基氧基苯酚(各異構物)、二(甲基環戊基氧基)苯酚(各異構物)、二(乙基環戊基氧基)苯酚(各異構物)、二(甲基環己基氧基)苯酚(各異構物)、二(乙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、二(丙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、二(丁基環己基氧基)苯酚(各異構物)、二(戊基環己基氧基)苯酚(各異構物)、二(己基環己基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基環己基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基

[S]

環己基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基氧基)苯酚、二(甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(戊基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(己基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(庚基己基氧基)苯酚(各異構物)、二(辛基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(壬基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(癸基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二聯苯基氧基苯酚(各異構物)、雙(二甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二戊基氧基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二己基苯基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二庚基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二聯三苯基氧基苯酚(各異構物)、二(三甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(三乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(三丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(三丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基甲基氧基)苯酚、二(苯基乙基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基丙基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基丁基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基戊基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基己基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基庚基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基辛基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基壬基氧基)苯酚(各異構物)、三甲氧基苯酚(各異構物)、三乙氧基苯酚(各異構物)、三丙基氧基苯酚(各異構物)、三丁基氧基苯酚(各異構物)、三戊基氧基苯酚(各異構物)、三己

[51]

基氧基苯酚(各異構物)、三庚基氧基苯酚(各異構物)、三辛基氧基苯酚(各異構物)、三壬基氧基苯酚(各異構物)、三癸基氧基苯酚(各異構物)、三-十二烷基氧基苯酚(各異構物)、三-十八烷基氧基苯酚(各異構物)、三環戊基氧基苯酚(各異構物)、三環己基氧基苯酚(各異構物)、三環庚基氧基苯酚(各異構物)、三環辛基氧基苯酚(各異構物)、三(甲基環戊基氧基)苯酚(各異構物)、三(乙基環戊基氧基)苯酚(各異構物)、三(甲基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(乙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(丙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(丁基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(戊基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(己基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(二甲基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(二乙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(二丁基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基氧基)苯酚、三(甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(戊基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(己基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(庚基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(辛基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(壬基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(癸基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三聯苯基氧基苯酚(各異構物)、三(二甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(二乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(二丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(二丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(二戊基苯基氧基)苯酚

[S]

(各異構物)、三(二己基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(二庚基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三聯三苯基氧基苯酚(各異構物)、三(三甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(三乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(三丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(三丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基甲基氧基)苯酚、三(苯基乙基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基丙基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基丁基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基戊基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基己基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基庚基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基辛基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基壬基氧基)苯酚(各異構物)、苯基苯酚(各異構物)、羥基苯基苯酚(各異構物)、羥基苯氧基苯酚(各異構物)、羥基苯基-丙基苯酚(各異構物)、萘酚(各異構物)等。

以上表示之芳香族羥基化合物中，更好之例由於容易移送，構成該 R^3、R^4、R^{20}、R^{21}、R^{22}之碳數較好為 0 至 13。更好為該 R^3、R^4、R^{20}、R^{21}、R^{22}為碳數 0 至 9 之基且選自氫原子、直鏈或支鏈狀烷基、環烷基、取代或未取代芳基、直鏈或支鏈狀之烷氧基、取代或未取代之芳基氧基、取代或未取代之芳烷基之基之芳香族羥基化合物。

又，該芳香族羥基化合物形成 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯(之後詳細敘述)，該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯作為異氰酸酯前驅物使用。對於從該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯製造源自該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之異氰酸酯的方法於後詳細說明，該方法為將該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯進行熱分

[S]

解獲得源自該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之芳香族羥基化合物與異氰酸酯的方法。此時產生之該芳香族羥基化合物若考慮到反應式，為含於在製造該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯時使用之芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物。亦即，式(46)、較好為式(55)之芳香族羥基化合物在該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯進行熱分解時與異氰酸酯一同副生成。熱分解步驟後，依情形，作為本實施形態之一之經由蒸餾將該芳香族羥基化合物與異氰酸酯分離，該經分離之芳香族羥基化合物可再利用作為在與有機胺、碳酸衍生物及芳香族羥基化合物反應中之芳香族羥基組成物使用。因此，若考慮到直到異氰酸酯的製造步驟，必需考慮成為該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之原料之芳香族羥基化合物與從該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯生成之異氰酸酯之分離性。分離性一般很難定義，通常以經分離之 2 成分之標準沸點差距若在 10℃以上，則在工業上可充分蒸餾分離之見解為基礎作以下之定義。該定義為現今公知之分離方法限定之值，不是本實施形態根本之定義。

下述表(1)表示芳香族羥基化合物的標準沸點或在常壓測定困難時減壓時的沸點。構成於本實施形態使用之芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物為與具有脲基之化合物及／或 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯(該 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯於後詳細說明)及／或尿素等之反應性為重要的一方，關於與各成分之分離，標準沸點成為重要的選擇指標。芳香族羥基化合物的沸點如下述表(1)所示，取代基的種類

[S]

或數、取代基的位置等的影響很大。沸點為視分子間力而定的物理性性質，不能只根據 1 分子的構造來規定，為業者的常識。因此，藉由上述本發明重要形態之標準沸點選擇芳香族羥基化合物為由測定或研究所期待之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯(對於 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯於後詳細說明)及／或異氰酸酯的構造或性質(標準沸點)來選擇。標準沸點之測定可以公知的方法測定，只要是該領域的研究者，通常都可實施。如上所述，關於本發明使用之芳香族羥基化合物的分離，要以通式等之構造規定有困難，又，本實施形態意圖的方法並排預測芳香族羥基化合物的標準沸點。因此，如上所述，只要是該業者，可對應使用之化合物，參照或測定標準沸點，實施本發明的態樣。

[表1]

芳香族羥基化合物	沸點℃(括號內為測定時之壓力，未記載者為常壓)
苯酚	182
2-甲基苯酚	191
3-甲基苯酚	203
4-甲基苯酚	202
2,4-二甲基苯酚	211
2,6-二甲基苯酚	203
2,5-二甲基苯酚	212
3,4-二甲基苯酚	227
3,5-二甲基苯酚	222
2,4,6-三甲基苯酚	220
4-丙基苯酚	232
2-丙基苯酚	225
2-(丙烷-2-基)苯酚	212
4-(丙烷-2-基)苯酚	212
3-(丙烷-2-基)苯酚	228
2,6-二甲基苯酚	219
4-丁基苯酚	138-139(2.40kPa)
4-戊基苯酚	250
2-(2-甲基丁烷-2-基)苯酚	92(0.53kPa)
2,4-雙(丙烷-2-基)苯酚	249
2,6-雙(丙烷-2-基)苯酚	256
2-(苯基甲基)苯酚	312
3,5-二甲氧基苯酚	172(2.27kPa)
2,6-二甲氧基苯酚	167(1.33kPa)
2-乙氧基苯酚	216
4-庚基苯酚	156(1.20kPa)

[S]

4-辛基苯酚	150(0.53kPa)(lit.)
4-丁氧基苯酚	278
4-(2,4,4-三甲基戊烷-2-基)苯酚	175(4.00kPa)
2,4-雙(2-甲基丁烷-2-基)苯酚	170(0.267kPa)
萘-2-酚	285
萘-1-酚	278
鄰苯二酚	245
間苯二酚	178(2.13kPa)
對苯二酚	285
焦棓酚	309
2-溴苯酚	195
3-溴苯酚	236
4-溴苯酚	235-236
2-氯苯酚	175-176
3-氯苯酚	214
4-氯苯酚	220
4-氯-2-甲基苯酚	220-225
2-氯-4-甲基苯酚	195-196

接著，對於活性的芳香族羥基化合物加以說明。上述式(46)及／或式(55)表示之芳香族羥基化合物可理想使用作為構成 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物中使用之芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物。又，亦可理想使用作為構成在藉由與有機胺、碳酸衍生物及芳香族羥基組成物之反應或具有脲基之化合物與芳香族羥基組成物之反應，製造 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯時使用之芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物。於後者，構成製造

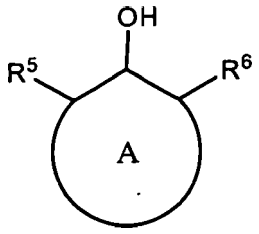
[S]

N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯使用之芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物包含於上述式(46)及／或式(55)，尤其較好為包含下述式(56)表示之芳香族羥基化合物(為了表現反應引起之容易度，於本說明書中將下述式(56)表示之芳香族羥基化合物常常以「活性的芳香族羥基化合物」記載)。下述式(56)表示之該活性的芳香族羥基化合物不僅用於製造 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯，亦可單獨使用作為構成 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物中使用之芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物，亦可使用作為構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物之1種。

本發明人等研究之結果得知在從有機胺、碳酸衍生物及芳香族羥基組成物製造 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中依使用之芳香族羥基化合物，有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之生成速度顯著不同的情形。在更深入研究後發現 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之生成速度視相對於使用之芳香族羥基化合物之羥基為鄰位的取代基之種類而定，若使用在鄰位具有特定取代基之芳香族羥基化合物，則與使用其他芳香族羥基化合物時相比，N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之生成速度顯著的高。特定之芳香族羥基化合物發揮該等效果在以往技術亦無見解，非常驚奇。對於表現該等效果之機構尚不明，本發明人等推測結合於該α位原子之基之大小在特定大小以上時，不會阻礙作為反應點之羥基的立體性。

該活性的芳香族羥基化合物為下述式(55)表示之芳香族羥基化合物。

[S]



(56)

(式中：

環A表示可具有取代基之芳香族烴環，可為單環或複數環，

R^5及R^6分別獨立地表示下述(i)至(v)定義的任何一個基、

構成該芳香族羥基化合物之碳數為6至50之整數，

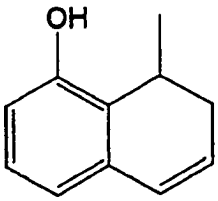
另，R^5及R^6可與A結合，形成環構造

(i)氫原子、

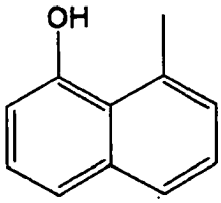
(ii)鹵素原子、

(iii)α位的原子為氮原子之碳數1至44之基，該氮原子為2級氮原子(亦即，表示形成-NH-鍵之氮原子)、不含活性氫(惟，結合於該α位氮原子之氫原子除外)之基、

(iv)α位的原子為碳原子之碳數1至44之基，該碳原子為1級或2級碳原子(亦即，表示甲基之碳、形成$-CH_2-$鍵之碳)，為不含活性氫之基。該R^5及／或R^6可與芳香族環A形成飽和及／或不飽和之縮合環構造，該縮合環為6員環以下時，該α位的碳原子可為3級或4級。例如為下述式(57)、式(58)時。又，α位之碳與β位(結合於形成該R^5及R^6的原子中環A之芳香族環之原子旁邊之原子)形成雙鍵或參鍵時，該α位之碳原子可為3級或4級。



(57)

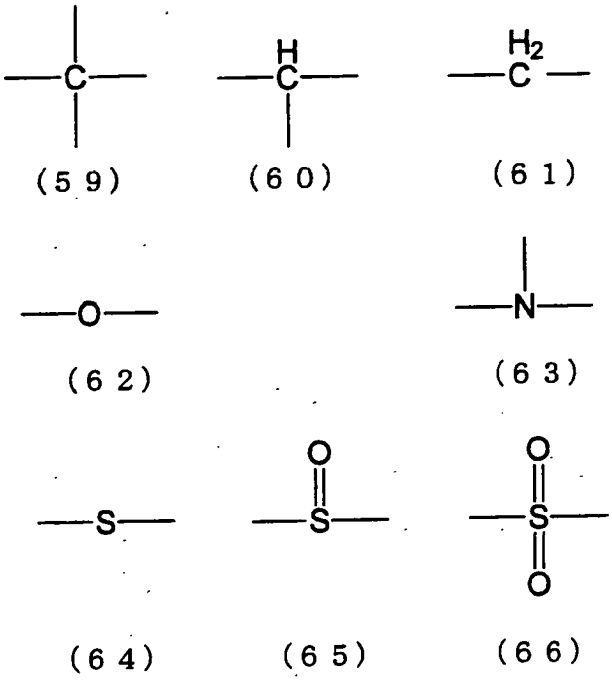


(58)

(v)α位的原子為氧原子之碳數 1 至 44 之基，不含活性氫之基)。

於上述式(56)使用「α位的原子」之用語，「α位的原子」為構成該 R^5、R^6之原子中之對於該 R^5及 R^6基所結合之該芳香族烴環上之碳原子為鄰接之原子。

取代上述式(56)表示之芳香族羥基化合物之芳香族基之取代基(惟，R^5及 R^6除外)可列舉選自氫原子、鹵素原子、脂肪族基、芳香族基，由非環式烴基、環式烴基(例如單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺旋烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基、雜環基、雜環式螺旋基、雜交聯環基、雜環基)形成之基、鍵結有 1 種以上選自上述非環式烴基及上述環式烴基之基、及上述之基經由與特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子)之共價鍵結合之基。與上述特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子)之共價鍵為例如下述式(59)至(66)表示之基與上述之基以共價鍵結合之狀態。



(59) (60) (61)

(62) (63)

(64) (65) (66)

該等取代基中，在本實施形態可理想使用之取代基，若考慮到不易引起副反應，可列舉選自由非環式烴基、環式烴基(單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺旋烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基)所成組群中之基、及鍵結有至少 1 種選自該組群之基之基(互相取代之基)。

將含有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之組成物在高溫移送時、或將有機胺與碳酸衍生物及芳香族羥基組成物進行反應獲得 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之反應在高溫進行時，取代芳香族羥基化合物之環 A 之取代基(R^5及 R^6除外)較好為不活性取代基之芳香族羥基化合物。此處之不活性取代基為該不活性取代基不含上述活性氫之基(惟，具有芳香族性羥基亦沒關係)。

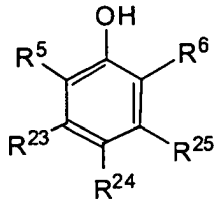
該等將環 A 取代之取代基(R^5及 R^6除外)為選自由烷基、環烷基、芳基、芳烷基、醚基(取代及／或未取代之烷

基醚及／或芳基醚及／或芳烷基醚)所成組群之基；鍵結有1種以上選自該組群之基之基；1種以上選自該組群之基為由選自以飽和烴鍵及／或醚鍵結合之基構成之基之基；為鹵素原子，構成環A之碳數與構成取代該環A之所有取代基之碳數合計為6至50整數形成之基。

又，於上述之定義(iii)中記載有 R^5 及 R^6 之α位氮原子為形成-NH-鍵之氮原子之情形。根據上述「活性氫」之定義，該-NH-鍵之氫原子亦為活性氫。惟，本發明人等研究之結果得知結合於該α位氮原子之氫原子之反應性低，於本實施形態，幾乎無惡影響。本發明人等推測應是因羥基之立體障礙。

於上述式(56)中，環A可列舉苯環、萘環、蒽環、菲環、丁省環、稠二萘環、芘環、三鄰亞苯環、戊搭烯環、奠環、庚搭烯環、二環戊二烯并苯環、聯苯撐環、苊烯環、醋蒽烯環、醋菲烯環等。更好為含有至少1個選自苯環或萘環構造之構造。

另，若考慮到工業上的使用，較好為以容易取得之苯環為骨架之芳香族羥基化合物。該等芳香族羥基化合物較好為下述式(67)表示之芳香族羥基化合物。



(67)

(式中：

R^5、R^6為上述定義之基、

R^{23}、R^{24}、R^{25}分別獨立地為選自由烷基、環烷基、芳基、芳烷基、醚基(取代及／或未取代之烷基醚及／或芳基醚及／或芳烷基醚)所成組群之基；鍵結有 1 種以上選自該組群之基之基；1 種以上選自該組群之基為選自以飽和脂肪族結合及／或醚鍵結合之基構成之基之基；鹵素原子；氫原子，構成該 R^5、R^6、R^{23}、R^{24}、R^{25}之碳數合計為 0 至 44 之整數)。

於上述式(67)中，較好 R^5、R^6為獨立選自下述(i)至(v)表示之基之基。

(i)氫原子、

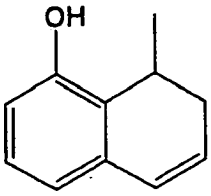
(ii)鹵素原子、

(iii)α位的原子為氮原子之碳數 1 至 44 之基，該氮原子為 2 級之氮原子(亦即，表示形成-NH-鍵之氮原子)，不含活性氫原子(惟，結合於該α位氮原子之氫原子除外)之基，結合於該α位氮原子之基為選自碳數 1 至 44 之烷基、碳數 1 至 44 之環烷基、碳數 6 至 44 之芳基、碳數 7 至 44 之芳烷基、鍵結有 1 種以上上述之基之基。

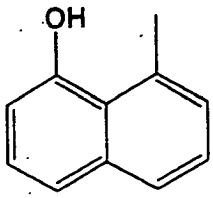
(iv)α位的原子為碳原子之碳數 1 至 44 之基，該碳原子為 1 級或 2 級之碳原子(亦即，表示甲基之碳原子、形成$-CH_2-$鍵的碳原子)，為不含活性氫之基。惟，該 R^5及／或 R^6為與該芳香族環 A 形成飽和及／或不飽和之縮合環構造，該縮合環為 6 員環以下時，該α位之碳原子可為 3 級或 4 級。有例如下述式(68)、式(69)之情形。又，α位之碳原子與β位(形成該 R^5及 R^6之原子中結合於環 A 之芳香族環之原

[S]

子旁邊之原子)形成雙鍵或參鍵時，該α位之碳原子可為3級或4級。



(68)



(69)

結合於該α位碳原子之氫原子以外之基分別獨立地為選自碳數1至43之烷基、碳數1至43之環烷基、碳數1至43之烷氧基、碳數2至43且在末端未具有OH基之聚氧伸烷基烷基醚基、碳數6至43之芳基、碳數7至43之芳烷基、碳數7至43之芳烷基氧基、及鍵結有1種以上上述基之基之基之基。

(v)α位的原子為氧原子之碳數1至20之基，為未含有活性氫之基。結合於該α位氧原子之基為選自碳數1至44之烷基、碳數1至44之環烷基、碳數2至44且在末端未具有OH基之聚氧伸烷基烷基醚基、碳數6至44之芳基、碳數7至44之芳烷基、及鍵結有1種以上上述基之基之基之基。

另，較好R^{23}、R^{24}、R^{25}為獨立選自下述(vi)至(x)表示之基之基。

(vi)氫原子、

(vii)鹵素原子、

(viii)α位的原子為碳原子之碳數1至44之基，結合於該α位碳原子之3個基分別獨立地為選自碳數1至43之烷

基、碳數 1 至 43 之環烷基、碳數 1 至 43 之烷氧基、碳數 2 至 43 且在末端未具有 OH 基之聚氧伸烷基烷基醚基、碳數 6 至 43 之芳基、碳數 7 至 43 之芳烷基、碳數 7 至 43 之芳烷基氧基、鍵結有 1 種以上上述基之基、及氫原子之基之基。

(ix)為碳數 1 至 44 之芳基，該芳基經由取代基取代，該取代基為可經以下表示之取代基在 1 至 5 個整數之範圍取代之芳基，該取代基為選自氫原子、碳數 1 至 38 之烷基、碳數 4 至 38 之環烷基、碳數 1 至 38 之烷氧基、碳數 2 至 38 且在末端未具有 OH 基之聚氧伸烷基烷基醚基、碳數 6 至 38 之芳基、碳數 7 至 38 之芳烷基、碳數 7 至 38 之芳烷基氧基、及鍵結有 1 種以上上述基之基之基之基。

(x)α 位的原子為氧原子之碳數 1 至 44 之基，結合於該 α 位氧原子之基為選自碳數 1 至 44 之烷基、碳數 1 至 44 之環烷基、碳數 1 至 44 之烷氧基、碳數 2 至 44 且在末端未具有 OH 基之聚氧伸烷基烷基醚基、碳數 6 至 44 之芳基、碳數 7 至 44 之芳烷基、碳數 7 至 44 之芳烷基氧基、鍵結有 1 種以上上述基之基之基之基。

於上述式(67)中，使用「α 位的原子」之用語，「α 位的原子」為構成 R^5、R^6、R^{23}、R^{24}、R^{25} 之原子中之對於該 R^5、R^6、R^{23}、R^{24}、R^{25} 基所結合之該芳香族烴環上之碳原子為鄰接之原子。

該 R^{23}、R^{24}、R^{25} 之例可列舉甲基、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)、

[S]

庚基(各異構物)、辛基(各異構物)、壬基(各異構物)、癸基(各異構物)、十二烷基(各異構物)、十八烷基(各異構物)、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、甲基環戊基(各異構物)、乙基環戊基(各異構物)、甲基環己基(各異構物)、乙基環己基(各異構物)、丙基環己基(各異構物)、丁基環己基(各異構物)、戊基環己基(各異構物)、己基環己基(各異構物)、二甲基環己基(各異構物)、二乙基環己基(各異構物)、二丁基環己基(各異構物)等烷基及／或環烷基及／或經烷基取代之環烷基及／或經環烷基取代之烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基(各異構物)、丁基氧基(各異構物)、戊基氧基(各異構物)、己基氧基(各異構物)、庚基氧基(各異構物)、辛基氧基(各異構物)、壬基氧基(各異構物)、癸基氧基(各異構物)、十二烷基氧基(各異構物)、十八烷基氧基(各異構物)、環戊基氧基、環己基氧基、環庚基氧基、環辛基氧基、甲基環戊基氧基(各異構物)、乙基環戊基氧基(各異構物)、甲基環己基氧基(各異構物)、乙基環己基氧基(各異構物)、丙基環己基氧基(各異構物)、丁基環己基氧基(各異構物)、戊基環己基氧基(各異構物)、己基環己基氧基(各異構物)、二甲基環己基氧基(各異構物)、二乙基環己基氧基(各異構物)、二丁基環己基氧基(各異構物)等烷氧基及／或環烷氧基及／或經烷基取代之環烷氧基及／或經環烷基取代之烷氧基；苯基、甲基苯基(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）等取代或未取代之芳基；

苯氧基、甲基苯氧基（各異構物）、乙基苯氧基（各異構物）、丙基苯氧基（各異構物）、丁基苯氧基（各異構物）、戊基苯氧基（各異構物）、己基苯氧基（各異構物）、庚基苯氧基（各異構物）、辛基苯氧基（各異構物）、壬基苯氧基（各異構物）、癸基苯氧基（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）等取代或未取代之芳基氧基；苯基甲基、苯基乙基（各異構物）、苯基丙基（各異構物）、苯基丁基（各異構物）、苯基戊基（各異構物）、苯基己基（各異構物）、苯基庚基（各異構物）、苯基辛基（各異構物）、苯基壬基（各異構物）等芳烷基；苯基甲氧基、苯基乙氧基（各異構物）、苯基丙基氧基（各異構物）、苯基丁基

[5]

氧基(各異構物)、苯基戊基氧基(各異構物)、苯基己基氧基(各異構物)、苯基庚基氧基(各異構物)、苯基辛基氧基(各異構物)、苯基壬基氧基(各異構物)等芳烷基氧基等。

較佳之上述式(56)表示之芳香族羥基化合物之例可列舉例如下述列舉之例，亦可列舉上述式(67)表示之芳香族羥基化合物之具體例。

具體而言，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、甲基苯酚(各異構物)、乙基苯酚(各異構物)、2-正丙基苯酚(各異構物)、2-正丁基苯酚(各異構物)、2-正戊基苯酚(各異構物)、2-正己基苯酚(各異構物)、2-正庚基苯酚(各異構物)、2-正辛基苯酚(各異構物)、2-正壬基苯酚(各異構物)、2-正癸基苯酚(各異構物)、2-正十二烷基苯酚(各異構物)、2-正十八烷基苯酚(各異構物)、3-丙基苯酚(各異構物)、3-丁基苯酚(各異構物)、3-戊基苯酚(各異構物)、3-己基苯酚(各異構物)、3-庚基苯酚(各異構物)、3-辛基苯酚(各異構物)、3-壬基苯酚(各異構物)、3-癸基苯酚(各異構物)、3-十二烷基苯酚(各異構物)、3-十八烷基苯酚(各異構物)、4-丙基苯酚(各異構物)、4-丁基苯酚(各異構物)、4-戊基苯酚(各異構物)、4-己基苯酚(各異構物)、4-庚基苯酚(各異構物)、4-辛基苯酚(各異構物)、4-壬基苯酚(各異構物)、4-癸基苯酚(各異構物)、4-十二烷基苯酚(各異構物)、4-十八烷基苯酚(各異構物)、4-苯基苯酚(各

[S]

異構物)、二甲基苯酚(各異構物)、二乙基苯酚(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(正十二烷基)苯酚(各異構物)、二(正十八烷基)苯酚(各異構物)、三甲基苯酚(各異構物)、三乙基苯酚(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(正十二烷基)苯酚(各異構物)、三(正十八烷基)苯酚(各異構物)、(甲氧基甲基)苯酚、(乙氧基甲基)苯酚、(丙氧基甲基)苯酚(各異構物)、(丁基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(庚基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(辛基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(壬基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(癸基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(十二烷基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(十八烷基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(環戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(環庚基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(環辛基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(甲基環戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(乙基環戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(甲基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(乙

[S]

基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(丙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(丁基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(戊基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(己基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二甲基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二乙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二丁基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯氧基甲基)苯酚、(甲基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(乙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(丙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(丁基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(戊基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(己基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(庚基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(辛基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(壬基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(癸基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二甲基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二乙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二丙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二丁基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二戊基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二己基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二庚基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(二苯基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(三甲基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(三乙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(三丙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(三丁基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基甲氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基乙氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基丙基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基丁基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基

戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基庚基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基辛基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基壬基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(甲氧基甲基)苯酚、二(乙氧基甲基)苯酚、二(丙氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(丁基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(庚基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(辛基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(壬基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(癸基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(十二烷基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(十八烷基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(環戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(環庚基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(環辛基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(甲基環戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(乙基環戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(甲基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(乙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(丙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(丁基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(戊基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(己基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯氧基甲基)苯酚、二(甲基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(乙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(丙基苯氧基甲基)苯酚(各異

[S]

構物)、二(丁基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(戊基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(己基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(庚基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(辛基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(壬基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(癸基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基本氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二戊基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二己基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二庚基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二苯基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(三甲基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(三乙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(三丙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(三丁基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基甲氧基甲基)苯酚、二(苯基乙氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基丙基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基丁基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基庚基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基辛基氧基甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基壬基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(甲氧基甲基)苯酚、三(乙氧基甲基)苯酚、三(丙氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(丁基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(庚基氧基甲

[5]

基)苯酚(各異構物)、三(辛基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(壬基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(癸基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(十二烷基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(十八烷基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(環戊基氧基甲基)苯酚、三(環己基氧基甲基)苯酚、三(環庚基氧基甲基)苯酚、三(環辛基氧基甲基)苯酚、三(甲基環戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(乙基環戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(甲基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(乙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(丙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(丁基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(戊基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(己基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基環己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(苯氧基甲基)苯酚、三(甲基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(乙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(丙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(丁基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(戊基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(己基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(庚基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(辛基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(壬基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(癸基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(苯基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二丙基苯氧基甲基)苯酚(各異構

[S]

物)、雙(二丁基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二戊基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二己基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二庚基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、雙(二苯基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(三甲基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(三乙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(三丙基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(三丁基苯氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(苯基甲氧基甲基)苯酚、三(苯基乙氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(苯基丙基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(苯基丁基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(苯基戊基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(苯基己基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(苯基庚基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(苯基辛基氧基甲基)苯酚(各異構物)、三(苯基壬基氧基甲基)苯酚(各異構物)、(苯基甲基)苯酚(各異構物)、((甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((戊基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((己基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((庚基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((辛基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((壬基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((癸基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((聯苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二戊基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((二己基苯基)甲基)苯酚(各異

[S]

構物)、((二庚基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((聯三苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((三甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((三乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((三丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、((三丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二(苯基甲基)苯酚(各異構物)、二((甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((戊基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((己基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((庚基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((辛基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((壬基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((癸基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((聯苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二戊基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二己基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((二庚基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((聯三苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((三甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((三乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((三丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、二((三丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三(苯基甲基)苯酚(各異構物)、三((甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((戊基苯基)

[S]

甲基)苯酚(各異構物)、三((己基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((庚基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((辛基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((壬基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((癸基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((聯苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二戊基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二己基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((二庚基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((聯三苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((三甲基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((三乙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((三丙基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、三((三丁基苯基)甲基)苯酚(各異構物)、苯基乙基苯酚(各異構物)、苯基-正丙基苯酚(各異構物)、苯基-正丁基苯酚(各異構物)、苯基-正戊基苯酚(各異構物)、苯基-正己基苯酚(各異構物)、苯基-正庚基苯酚(各異構物)、苯基-正辛基苯酚(各異構物)、苯基-正壬基苯酚(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)、(十二烷胺基)苯酚(各異構物)、(十八烷胺基)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(十二烷胺基)苯酚(各異構物)、二(十八烷胺基)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(十二烷胺基)苯酚(各異構物)、三(十八烷胺基)苯酚(各異構物)、甲氧基苯酚(各異構物)、乙氧基苯酚(各異構物)、丙基氧基苯酚(各異構物)、丁基氧基苯酚(各異構物)、戊基氧基苯酚(各異構物)、己基氧基苯酚(各異構物)、庚基氧基苯酚(各異構物)、辛基氧基苯酚(各異構物)、壬基氧基苯酚(各異構物)、癸基氧基苯酚(各異構物)、十二烷基氧基苯酚(各異構物)、十八烷基氧基苯酚(各異構物)、環戊基氧基苯酚(各異構物)、環己基氧基苯酚(各異構物)、環庚基氧基苯酚(各異構物)、環辛基氧基苯酚(各異構物)、(甲基環戊基氧基)苯酚(各異構物)、(乙基環戊基氧基)苯酚(各異構物)、(甲基環己基氧基)苯酚(各異構物)、(乙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、(丙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、(丁基環己基氧基)苯酚(各異構物)、(戊基環己基氧基)苯酚(各異構物)、(己基環己基氧基)苯酚(各異構物)、(二甲基環己基氧基)苯酚(各異

[S]

構物)、(二乙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、(二丁基環己基氧基)苯酚(各異構物)、苯氧基苯酚、(甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(戊基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(己基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(庚基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(辛基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(壬基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(癸基苯基氧基)苯酚(各異構物)、聯苯基氧基苯酚(各異構物)、(二甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(二乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(二丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(二丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(二戊基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(二己基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(二庚基苯基氧基)苯酚(各異構物)、聯三苯基氧基苯酚(各異構物)、(三甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(三乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(三丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(三丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基甲基氧基)苯酚、(苯基乙基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基丙基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基丁基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基戊基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基己基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基庚基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基辛基氧基)苯酚(各異構物)、(苯基壬基氧基)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)、二丁基氧基苯酚(各異構物)、二戊基氧基苯酚(各異構物)、二己基氧基苯酚(各異構物)、二

[S]

庚基氧基苯酚(各異構物)、二辛基氧基苯酚(各異構物)、二壬基氧基苯酚(各異構物)、二癸基氧基苯酚(各異構物)、二-十二烷基氧基苯酚(各異構物)、二-十八烷基氧基苯酚(各異構物)、二環戊基氧基苯酚(各異構物)、二環己基氧基苯酚(各異構物)、二環庚基氧基苯酚(各異構物)、二環辛基氧基苯酚(各異構物)、二(甲基環戊基氧基)苯酚(各異構物)、二(乙基環戊基氧基)苯酚(各異構物)、二(甲基環己基氧基)苯酚(各異構物)、二(乙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、二(丙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、二(丁基環己基氧基)苯酚(各異構物)、二(戊基環己基氧基)苯酚(各異構物)、二(己基環己基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二甲基環己基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基環己基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基氧基)苯酚、二(甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(戊基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(己基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(庚基己基氧基)苯酚(各異構物)、二(辛基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(壬基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(癸基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二聯苯基氧基苯酚(各異構物)、雙(二甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二戊基氧基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二己基

[S]

苯基氧基)苯酚(各異構物)、雙(二庚基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二聯三苯基氧基苯酚(各異構物)、二(三甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(三乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(三丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(三丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基甲基氧基)苯酚、二(苯基乙基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基丙基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基丁基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基戊基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基己基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基庚基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基辛基氧基)苯酚(各異構物)、二(苯基壬基氧基)苯酚(各異構物)、三甲氧基苯酚(各異構物)、三乙氧基苯酚(各異構物)、三丙基氧基苯酚(各異構物)、三丁基氧基苯酚(各異構物)、三戊基氧基苯酚(各異構物)、三己基氧基苯酚(各異構物)、三庚基氧基苯酚(各異構物)、三辛基氧基苯酚(各異構物)、三壬基氧基苯酚(各異構物)、三癸基氧基苯酚(各異構物)、三-十二烷基氧基苯酚(各異構物)、三-十八烷基氧基苯酚(各異構物)、三環戊基氧基苯酚(各異構物)、三環己基氧基苯酚(各異構物)、三環庚基氧基苯酚(各異構物)、三環辛基氧基苯酚(各異構物)、三(甲基環戊基氧基)苯酚(各異構物)、三(乙基環戊基氧基)苯酚(各異構物)、三(甲基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(乙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(丙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(丁基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(戊基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(己基環己基氧基)苯酚(各異構物)、

[S]

三(二甲基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(二乙基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(二丁基環己基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基氧基)苯酚、三(甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(戊基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(己基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(庚基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(辛基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(壬基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(癸基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三聯苯基氧基苯酚(各異構物)、三(二甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(二乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(二丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(二丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(二戊基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(二己基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(二庚基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三聯三苯基氧基苯酚(各異構物)、三(三甲基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(三乙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(三丙基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(三丁基苯基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基甲基氧基)苯酚、三(苯基乙基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基丙基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基丁基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基戊基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基己基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基庚基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基辛基氧基)苯酚(各異構物)、三(苯基壬基氧基)苯酚(各異構物)、萘酚(各異構物)等。

以上表示之芳香族羥基化合物中，更好之例由於容易 [S]

移送，構成該 R^5、R^6、R^{23}、R^{24}、R^{25}之碳數較好為 0 至 13。更好為該 R^3、R^4、R^{23}、R^{24}、R^{25}為碳數 0 至 9 之基且選自氫原子、直鏈或支鏈狀烷基、環烷基、取代或未取代芳基、直鏈或支鏈狀之烷氧基、取代或未取代之芳基氧基、取代或未取代之芳烷基之基之芳香族羥基化合物。

又，該芳香族羥基化合物形成 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯，該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯作為異氰酸酯前驅物使用。對於從該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯製造源自該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之異氰酸酯的方法於後詳細說明，該方法為將該 N-取代胺基甲酸酯進行熱分解獲得源自該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之芳香族羥基化合物與異氰酸酯的方法。此時產生之該芳香族羥基化合物若考慮到反應式，為含於在製造該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯時使用之芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物。亦即，式(56)、較好為式(67)之芳香族羥基化合物在該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯進行熱分解時與異氰酸酯一同副生成。熱分解步驟後，依情形，作為本實施形態之一之經由蒸餾將該芳香族羥基化合物與異氰酸酯分離，該經分離之芳香族羥基化合物可再利用作為在與有機胺、碳酸衍生物及芳香族羥基化合物反應中之芳香族羥基組成物使用。因此，若考慮到直到異氰酸酯的製造步驟，必需考慮成為該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯的原料之芳香族羥基化合物與從該 N-取代胺基甲酸酯生成之異氰酸酯之分離性。分離性一般很難定義，通常以經分離之 2 成分之標準沸點差距若在 10℃以上，則在工業上可

[S]

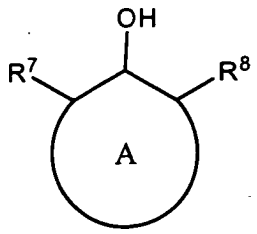
充分蒸餾分離之見解為基礎作以下之定義。該定義為現今公知之分離方法限定之值，不是本實施形態根本之定義。

如上所述，從製造 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之反應性觀點而言，較好使用具有特定構造之芳香族羥基化合物。

相對地，本發明人等亦發現芳香族羥基化合物之至少 1 個鄰位之取代基結合於α位的原子之基為體積大之取代基時，N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之生成速度顯著降低。具體而言，α位的原子為 3 級或 4 級之碳原子、3 級氮原子之取代基為對於芳香族羥基化合物之羥基，至少 1 個結合於鄰位之芳香族羥基化合物。如此之芳香族羥基化合物發揮該等效果在以往亦無見解。以下，N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯生成速度低之芳香族羥基化合物常常稱為低活性的芳香族羥基化合物。

本發明人等著眼於如上所述之依照芳香族羥基化合物的種類而 N-取代胺基甲酸酯之生成速度不同，亦構思並完成使用由複數種芳香族羥基化合物形成之芳香族羥基組成物製造 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之方法。對於該使用由複數種芳香族羥基化合物形成之芳香族羥基組成物製造 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之方法於後述。

由複數種芳香族羥基化合物形成之該芳香族羥基組成物由同時含有上述式(56)及／或(67)表示之芳香族羥基化合物(活性的芳香族羥基化合物)、下述式(70)表示之低活性的芳香族羥基化合物構成。



(70)

(式中：

環 A 表示可具有取代基之芳香族烴環，可為單環或複數環，

R^7及 R^8分別獨立地表示下述(i)至(v)定義的任何一個基、

構成該芳香族羥基化合物之碳數為 6 至 50 之整數，

另，R^7及 R^8可與 A 結合，形成環構造

(i)氫原子、

(ii)鹵素原子、

(iii)α位的原子為氮原子之碳數 1 至 44 之基，該氮原子為 3 級氮原子(亦即，表示未具有氫原子之氮原子)、不含活性氫之基、

(iv)α位的原子為碳原子之碳數 1 至 44 之基，為不含活性氫之基，該α位之碳原子為 3 級或 4 級碳原子(亦即，表示形成-CH-鍵之碳原子，未結合氫原子之碳原子)。該 R^7及／或 R^8與環 A 形成飽和及／或不飽和之縮合環構造時，該縮合環為 7 員環以上時，該α位的碳原子可為 1 級或 2 級之碳原子(亦即，表示甲基、形成-CH_2-鍵之碳原子。又，該α位之碳原子與β位之原子形成雙鍵時，只要該α位之碳原子為 4 級之碳原子即可。該α位之碳原子與β位之原子

[S]

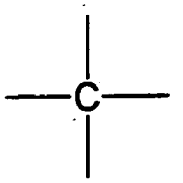
形成參鍵者除外。

(v)α位的原子為氧原子之碳數 1 至 24 之基，不含活性氫之基)。

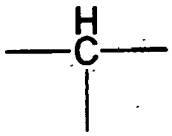
又，於上述式(70)使用「α位的原子」之用語，「α位的原子」為構成該 R^7、R^8之原子中之對於該 R^7、R^8基所結合之該芳香族烴環上之碳原子為鄰接之原子。

取代上述式(70)表示之芳香族羥基化合物之芳香族基之取代基(惟，R^7及 R^8除外)可列舉選自氫原子、鹵素原子、脂肪族基、芳香族基，由非環式烴基、環式烴基(例如單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺旋烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基、雜環基、雜環式螺旋基、雜交聯環基、雜環基)形成之基、鍵結有 1 種以上選自上述非環式烴基及上述環式烴基之基、及上述之基經由與特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子)之共價鍵結合之基。與上述特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子)之共價鍵結合之基。又，與上述特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子)之共價鍵為例如下述式(71)至(78)表示之基與上述之基以共價鍵結合之狀態。

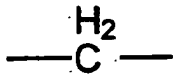
[S]



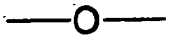
(71)



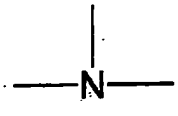
(72)



(73)

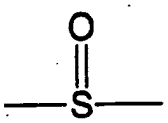


(74)

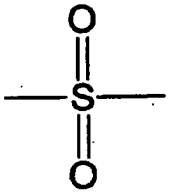


(75)

(76)



(77)



(78)

該等取代基中，在本實施形態可理想使用之取代基若考慮到不易引起副反應，可列舉選自由非環式烴基、環式烴基(單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺旋烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基)所成組群中之基、及鍵結有至少 1 種選自該組群之基之基(互相取代之基)。

將含有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之組成物在高溫移送時、或將有機胺與碳酸衍生物及芳香族羥基組成物進行反應獲得 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之反應在高溫進行時，取代芳香族羥基化合物之環 A 之取代基(R^7及 R^8除外)較好為不活性取代基之芳香族羥基化合物。此處之不活性取代基為該不活性取代基不含上述活性氫之基(惟，亦可具有芳香族性羥基)。

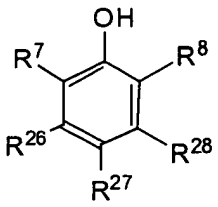
該等取代環 A 之取代基(R^7及 R^8除外)為選自由烷基、

[S]

環烷基、芳基、芳烷基、醚基(取代及／或未取代之烷基醚及／或芳基醚及／或芳烷基醚)所成組群之基；鍵結有 1 種以上選自該組群之基之基；1 種以上選自該組群之基為選自以飽和脂肪族結合及／或醚鍵結合之基構成之基之基；或為鹵素原子，構成環 A 之碳數與構成取代該環 A 之所有取代基之碳數合計為 6 至 50 整數形成之基。

於上述式(70)中，環 A 可列舉苯環、萘環、蒽環、菲環、丁省環、稠二萘環、芘環、三鄰亞苯環、戊搭烯環、茚環、庚搭烯環、二環戊二烯并苯環、聯苯撐環、苊烯環、醋蒽烯環、醋菲烯環等。更好為含有至少 1 個選自苯環或萘環構造之構造。

另，若考慮到工業上的使用，較好為以容易取得之苯環為骨架之芳香族羥基化合物。該等芳香族羥基化合物較好為下述式(79)表示之芳香族羥基化合物。



(79)

(式中：

R^7、R^8為上述定義之基、

R^{26}、R^{27}、R^{28}分別獨立地為選自由烷基、環烷基、芳基、芳烷基、醚基(取代及／或未取代之烷基醚及／或芳基醚及／或芳烷基醚)所成組群之基；鍵結有 1 種以上選自該組群之基之基；1 種以上選自該組群之基為選自以飽和脂肪族結

合及／或醚鍵結合之基構成之基之基；鹵素原子；氫原子，構成該 R^7、R^8、R^{26}、R^{27}、R^{28} 之碳數合計為 0 至 44 之整數)。

於上述式(79)中，較好 R^7、R^8 為獨立選自下述(i)至(vi)表示之基之基。

(i)氫原子、

(ii)鹵素原子、

(iii)α位的原子為氮原子之碳數 1 至 44 之基，該氮原子為 3 級之氮原子(亦即，表示未具有氫原子之氮原子)，結合於該α位氮原子之基分別獨立地為選自碳數 1 至 44 之烷基、碳數 1 至 44 之環烷基、碳數 2 至 44 且末端未具有 OH 基之聚氧伸烷基烷基醚基、碳數 6 至 44 之芳基、碳數 7 至 44 之芳烷基、鍵結有 1 種以上選自上述之基之基。

(iv)未含有活性氫且碳數 6 至 44 之取代或未取代之芳基。

(v)α位的原子為碳原子之碳數 1 至 44 之基，不含活性氫之基。該α位之碳原子為 3 級或 4 級之碳原子(亦即，表示形成-CH-鍵的碳原子、未結合氫原子之碳原子)。該 R^7 及／或 R^8 為與環 A 形成飽和及／或不飽和之縮合環構造時，該縮合環為 7 員環以上時，該α位之碳原子可為 1 級或 2 級之碳原子(亦即，表示甲基、形成-CH_2-鍵之碳原子)。又，該α位之碳原子與β位之原子形成雙鍵時，只要該α位之碳原子為 4 級之碳原子即可。該α位之碳原子與β位之原子形成參鍵者除外。

結合於該α位之碳原子之氫原子以外之基各個獨立，為選自碳數 1 至 43 之烷基、碳數 1 至 43 之環烷基、碳數

[S]

1 至 43 之烷氧基、碳數 2 至 43 且在末端未具有 OH 基之聚氧伸烷基烷基醚基、碳數 6 至 43 之芳基、碳數 7 至 43 之芳烷基、碳數 7 至 43 之芳烷基氧基、及鍵結有 1 種以上之上述基之基之基之基。

(vi)α 位的原子為氧原子之碳數 1 至 24 之基，為未含有活性氫之基，結合於該 α 位氧原子之基分別獨立地為選自碳數 1 至 44 之烷基、碳數 1 至 44 之環烷基、碳數 2 至 44 且在末端未具有 OH 基之聚氧伸烷基烷基醚基、碳數 7 至 44 之芳烷基、及鍵結有 1 種以上上述基之基之基之基。

另，較好 R^{26}、R^{27}、R^{28} 為獨立選自下述(vii)至(xi)表示之基之基。

(vii)氫原子、

(viii)鹵素原子、

(ix)α 位之原子為碳原子之碳數 1 至 44 之基，結合於該 α 位碳原子之 3 個基分別獨立地為選自碳數 1 至 43 之烷基、碳數 1 至 43 之環烷基、碳數 1 至 43 之烷氧基、碳數 2 至 43 且在末端未具有 OH 基之聚氧伸烷基烷基醚基、碳數 6 至 43 之芳基、碳數 7 至 43 之芳烷基、碳數 7 至 43 之芳烷基氧基、鍵結有 1 種以上之上述基之基、及氫原子之基之基。

(x)為碳數 1 至 44 之芳基，該芳基經由取代基取代，該取代基為可經以下表示之取代基在 1 至 5 個整數之範圍取代之芳基，該取代基為選自氫原子、碳數 1 至 38 之烷基、碳數 4 至 38 之環烷基、碳數 1 至 38 之烷氧基、碳數 2 至 38

[S]

且在末端未具有 OH 基之聚氧伸烷基烷基醚基、碳數 6 至 38 之芳基、碳原子 7 至 38 之芳烷基、碳數 7 至 38 之芳烷基氧基、及鍵結有 1 種以上上述基之基之基之基。

(xi)α位的原子為氧原子之碳數 1 至 44 之基，結合於該α位氧原子之基為選自碳數 1 至 44 之烷基、碳數 1 至 44 之環烷基、碳數 1 至 44 之烷氧基、碳數 2 至 44 且在末端未具有 OH 基之聚氧伸烷基烷基醚基、碳數 6 至 44 之芳基、碳數 7 至 44 之芳烷基、碳數 7 至 44 之芳烷基氧基、鍵結有 1 種以上上述基之基之基之基。

於上述式(79)中，使用「α位的原子」之用語，「α位的原子」為構成 R^7、R^8、R^{26}、R^{27}、R^{28} 之原子中之對於該 R^7、R^8、R^{26}、R^{27}、R^{28} 基所結合之該芳香族烴環上之碳原子為鄰接之原子。

該 R^{26}、R^{27}、R^{28} 之例可列舉甲基、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)、十二烷基(各異構物)、十八烷基(各異構物)、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、甲基環戊基(各異構物)、乙基環戊基(各異構物)、甲基環己基(各異構物)、乙基環己基(各異構物)、丙基環己基(各異構物)、丁基環己基(各異構物)、戊基環己基(各異構物)、己基環己基(各異構物)、二甲基環己基(各異構物)、二乙基環己基(各異構物)、二丁基環己基(各異構物)等烷基及／或環烷基及／或經烷基取代之環烷基及／或經環烷基取代之烷

[S]

基；甲氧基、乙氧基、丙氧基(各異構物)、丁基氧基(各異構物)、戊基氧基(各異構物)、己基氧基(各異構物)、庚基氧基(各異構物)、辛基氧基(各異構物)、壬基氧基(各異構物)、癸基氧基(各異構物)、十二烷基氧基(各異構物)、十八烷基氧基(各異構物)、環戊基氧基、環己基氧基、環庚基氧基、環辛基氧基、甲基環戊基氧基(各異構物)、乙基環戊基氧基(各異構物)、甲基環己基氧基(各異構物)、乙基環己基氧基(各異構物)、丙基環己基氧基(各異構物)、丁基環己基氧基(各異構物)、戊基環己基氧基(各異構物)、己基環己基氧基(各異構物)、二甲基環己基氧基(各異構物)、二乙基環己基氧基(各異構物)、二丁基環己基氧基(各異構物)等烷氧基及／或環烷氧基及／或經烷基取代之環烷氧基及／或經環烷基取代之烷氧基；苯基、甲基苯基(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)等取代或未取代之芳基；苯氧基、甲基苯氧基(各異構物)、乙基苯氧基(各異構物)、丙基苯氧

[S]

基(各異構物)、丁基苯氧基(各異構物)、戊基苯氧基(各異構物)、己基苯氧基(各異構物)、庚基苯氧基(各異構物)、辛基苯氧基(各異構物)、壬基苯氧基(各異構物)、癸基苯氧基(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)等取代或未取代之芳基氧基；苯基甲基、苯基乙基(各異構物)、苯基丙基(各異構物)、苯基丁基(各異構物)、苯基戊基(各異構物)、苯基己基(各異構物)、苯基庚基(各異構物)、苯基辛基(各異構物)、苯基壬基(各異構物)等芳烷基；苯基甲氧基、苯基乙氧基(各異構物)、苯基丙基氧基(各異構物)、苯基丁基氧基(各異構物)、苯基戊基氧基(各異構物)、苯基己基氧基(各異構物)、苯基庚基氧基(各異構物)、苯基辛基氧基(各異構物)、苯基壬基氧基(各異構物)等芳烷基氧基等。

較佳之上述式(70)表示之芳香族羥基化合物之例可列舉例如下述之例，亦可列舉上述式(79)表示之芳香族羥基化合物之具體例。

可列舉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

[S]

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-十二烷基苯酚(各異構物)、2-三級-十八烷基苯酚(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)、2-二級戊基苯酚(各異構物)、2-二級己基苯酚(各異構物)、2-二級庚基苯酚(各異構物)、2-二級辛基苯酚(各異構物)、2-二級壬基苯酚(各異構物)、2-二級癸基苯酚(各異構物)、2-二級-十二烷基苯酚(各異構物)、2-二級-十八烷基苯酚(各異構物)、2-苯基苯酚、2,4-二-三級丙基苯酚(各異構物)、2,4-二-三級丁基苯酚(各異構物)、2,4-二-三級戊基苯酚(各異構物)、2,4-二-三級己基苯酚(各異構物)、2,4-二-三級庚基苯酚(各異構物)、2,4-二-三級辛基苯酚(各異構物)、2,4-二-三級壬基苯酚(各異構物)、2,4-二-三級癸基苯酚(各異構物)、2,4-二-三級-十二烷基苯酚(各異構物)、2,4-二-三級-十八烷基苯酚(各異構物)、2,4-二-二級丙基苯酚(各異構物)、2,4-二-二級丁基苯酚(各異構物)、2,4-二-二級戊基苯酚(各異構物)、2,4-二-二級己基苯酚(各異構物)、2,4-二-二級庚基苯酚(各異構物)、2,4-二-二級辛基苯酚(各異構物)、2,4-二-二級壬基苯酚(各異構物)、2,4-二-二級癸基苯酚(各異構物)、2,4-二-二級-十二烷基苯酚(各異構物)、2,4-二-二級-十八烷基苯酚(各異構物)、2,6-二-三級丙基苯酚(各異構物)、2,6-二-三級丁基苯酚(各異構物)、2,6-二-三級戊基苯酚(各異構物)、2,6-二-三級己基苯酚(各異構物)、2,6-二-三級庚基苯酚(各異構物)、2,6-

[S]

二-三級辛基苯酚(各異構物)、2,6-二-三級壬基苯酚(各異構物)、2,6-二-三級癸基苯酚(各異構物)、2,6-二-三級-十二烷基苯酚(各異構物)、2,6-二-三級-十八烷基苯酚(各異構物)、2,6-二-二級丙基苯酚(各異構物)、2,6-二-二級丁基苯酚(各異構物)、2,6-二-二級戊基苯酚(各異構物)、2,6-二-二級己基苯酚(各異構物)、2,6-二-二級庚基苯酚(各異構物)、2,6-二-二級辛基苯酚(各異構物)、2,6-二-二級壬基苯酚(各異構物)、2,6-二-二級癸基苯酚(各異構物)、2,6-二-二級-十二烷基苯酚(各異構物)、2,6-二-二級-十八烷基苯酚(各異構物)、2,4-二苯基苯酚、2,6-二苯基苯酚、2,4,6-三-三級丙基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級丁基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級戊基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級己基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級庚基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級辛基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級壬基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級癸基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級-十二烷基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-三級-十八烷基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級丙基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級丁基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級戊基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級己基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級庚基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級辛基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級壬基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級癸基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級-十二烷基苯酚(各異構物)、2,4,6-三-二級-十八烷基苯酚(各異構物)、(2-甲氧

[S]

基-2-甲基乙基)苯酚、(2-乙氧基-2-甲基乙基)苯酚、(2-丙氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-丁基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-戊基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-己基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-庚基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-辛基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-壬基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-癸基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-十二烷基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-十八烷基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-環戊基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-環己基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-環庚基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-環辛基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(甲基環戊基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(乙基環戊基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(甲基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(乙基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(丙基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(丁基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(戊基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(己基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二甲基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二乙基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二丁基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-苯氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(甲基

[S]

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-(二丙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二丁基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二戊基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二己基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二庚基苯氧基)-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-(三丙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(三丁基苯氧基)-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-(苯基丙基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基丁基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基戊基氧基)-2-

[S]

甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基庚基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基辛基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基壬基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-甲氧基-2-甲基丙基)苯酚、(2-乙氧基-2-甲基丙基)苯酚、(2-丙氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-丁基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-戊基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-己基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-庚基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-辛基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-壬基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-癸基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-十二烷基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-十八烷基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-環戊基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-環己基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-環庚基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-環辛基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(甲基環戊基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(乙基環戊基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(甲基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(乙基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(丙基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(丁基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(戊基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(己基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構

[S]

物)、(2-(二甲基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二乙基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二丁基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-苯氧基-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-(二戊基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二己基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二庚基苯氧基)-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-(三丙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(三丁基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構

[S]

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-(苯基丙基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基丁基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基戊基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基庚基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基辛基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(苯基壬基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-甲氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-乙氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-丙氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-丁基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-戊基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-己基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-庚基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-辛基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-壬基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-癸基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-十二烷基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-十八烷基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-環戊基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-環己基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-環庚基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-環辛基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(甲基環戊基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(甲基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(乙基環己基氧基)-2-甲基乙基)

[S]

苯酚(各異構物)、二(2-(甲基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(乙基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(丙基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(丁基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(戊基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(己基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二甲基環戊基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二甲基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二乙基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二丁基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-苯氧基-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-

[S]

(二丁基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二戊基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二己基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二庚基苯氧基)-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-(三丙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三丁基苯氧基)-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-(苯基丙基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基丁基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基戊基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基庚基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基辛基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基壬基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-甲氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-乙氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-丙氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-丁基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-戊基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-己基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-庚基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-辛基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-壬基氧基-2-甲基丙

[S]

基）苯酚（各異構物）、二（2-癸基氧基-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-十二烷基氧基-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-十八烷基氧基-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-環戊基氧基-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-環己基氧基-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-環庚基氧基-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-環辛基氧基-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-（甲基環戊基氧基）-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-（乙基環戊基氧基）-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-（甲基環己基氧基）-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-（乙基環己基氧基）-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-（丙基環己基氧基）-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-（丁基環己基氧基）-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-（戊基環己基氧基）-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-（己基環己基氧基）-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-（二甲基環己基氧基）-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-（二乙基環己基氧基）-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-（二丁基環己基氧基）-2-甲基丙基）苯酚（各異構物）、二（2-苯氧基-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）

[S]

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-(苯基丙基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基丁基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基戊基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基庚基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基辛基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(苯基壬基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-甲氧基-2-甲基乙基)

[S]

苯酚(各異構物)、三(2-乙氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-丙氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-丁基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-戊基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-己基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-庚基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-辛基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-壬基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-癸基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-十二烷基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-十八烷基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-環戊基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-環己基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-環庚基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-環辛基氧基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(甲基環戊基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(乙基環戊基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(甲基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(乙基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丙基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丁基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(戊基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(己基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三甲基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三乙基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丁基環己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三

[S]

(2-苯氧基-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-(二甲基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二乙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二丙基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二丁基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二戊基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二己基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二庚基苯氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二苯基苯氧基)-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-

[S]

(苯基丙基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基丁基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基戊基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基己基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基庚基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基辛基氧基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基壬基氧基)-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-丁基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-戊基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-己基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-庚基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-辛基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-壬基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-癸基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-十二烷基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-十八烷基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-環戊基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-環己基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-環庚基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-環辛基氧基-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(甲基環戊基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(乙基環戊基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(甲基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(乙基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丙基環己基氧基)

-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丁基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(戊基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(己基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三甲基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三乙基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丁基環己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-苯氧基-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-(壬基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(癸基苯氧基)-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-(二甲基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二乙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二丙基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二丁基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二戊基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二己基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二庚基苯氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構

[S]

物)、三(2-(二苯基苯氧基)-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-(苯基丙基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基丁基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基戊基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基己基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基庚基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基辛基氧基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(苯基壬基氧基)-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)、(二-十二烷胺基)苯酚(各異構物)、(二-十八烷胺基)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

[S]

(二癸胺基)苯酚(各異構物)、雙(二-十二烷胺基)苯酚(各異構物)、雙(二-十八烷胺基)苯酚(各異構物)、(2-苯基-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(甲基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(乙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(丙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(丁基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(戊基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(己基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(庚基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(辛基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(壬基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(癸基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(聯苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二甲基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二乙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二丙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二丁基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二戊基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二己基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(二庚基苯基)-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-(三甲基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(三乙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(三丙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、(2-(三丁基苯基)-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-(甲基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(乙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構

物)、二(2-(丙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(丁基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(戊基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(己基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(庚基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(辛基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(壬基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(癸基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(聯苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二甲基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二乙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二丙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二丁基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二戊基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二己基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二庚基苯基)-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-(三甲基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三乙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三丙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三丁基苯基)-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-(甲基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(乙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丁基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(戊基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(己基苯基)-2-甲基乙基)

[S]

苯酚(各異構物)、三(2-(庚基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(辛基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-壬基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(癸基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(聯苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二甲基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二乙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二丙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二丁基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二戊基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二己基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二庚基苯基)-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-(三甲基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三乙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丙基苯基)-2-甲基乙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丁基苯基)-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-(甲基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(乙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(丙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(丁基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(戊基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(己基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(庚基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(辛基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(壬基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(癸基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異

[S]

構物)、(2-(聯苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二甲基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二乙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二丙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二丁基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二戊基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二己基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(二庚基苯基)-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-(三甲基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(三乙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(三丙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、(2-(三丁基苯基)-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-(甲基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(乙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(丙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(丁基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(戊基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(己基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(庚基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(辛基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(壬基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(癸基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(聯苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二甲基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二乙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二丙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構

[S]

物)、二(2-(二丁基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二戊基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二己基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(二庚基苯基)-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-(三甲基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三乙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三丙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、二(2-(三丁基苯基)-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-(甲基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(乙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(丁基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(戊基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(己基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(庚基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(辛基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(壬基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(癸基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(聯苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二甲基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二乙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二丙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二丁基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二戊基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二己基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(二庚基苯基)

[S]

-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-(三甲基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三乙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丙基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-(三丁基苯基)-2-甲基丙基)苯酚(各異構物)、三(2-丙胺基)苯酚(各異構物)、三(2-丁胺基)苯酚(各異構物)、三(2-戊胺基)苯酚(各異構物)、三(2-己胺基)苯酚(各異構物)、三(2-庚胺基)苯酚(各異構物)、三(2-辛胺基)苯酚(各異構物)、三(2-壬胺基)苯酚(各異構物)、三(2-癸胺基)苯酚(各異構物)、三(2-十二烷胺基)苯酚(各異構物)、三(2-十八烷胺基)苯酚(各異構物)等。

以上表示之芳香族羥基化合物中，更好之例由於容易移送，構成該 R^7、R^8、R^{26}、R^{27}、R^{28}之碳數較好為 0 至 13。更好為該 R^7、R^8、R^{26}、R^{27}、R^{28}為碳數 0 至 9 之基且選自氫原子、直鏈或支鏈狀烷基、環烷基、取代或未取代芳基、直鏈或支鏈狀之烷氧基、取代或未取代之芳基氧基、取代或未取代之芳烷基之基之芳香族羥基化合物。

又，該芳香族羥基化合物形成 N-取代胺基甲酸酯，該 N-取代胺基甲酸酯作為異氰酸酯前驅物使用。對於從該 N-取代胺基甲酸酯製造源自該 N-取代胺基甲酸酯之異氰酸酯的方法於後詳細說明，該方法為將該 N-取代胺基甲酸酯進行熱分解獲得源自該 N-取代胺基甲酸酯之芳香族羥基化合物與異氰酸酯的方法。此時產生之該芳香族羥基化合物若考慮到反應式，為含於在製造該 N-取代胺基甲酸酯時使用

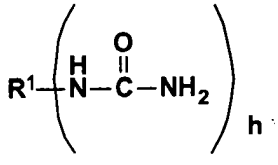
[S]

之芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物。亦即，式(70)、較好為式(79)之芳香族羥基化合物在該 N-取代胺基甲酸酯進行熱分解時與異氰酸酯一同副生成。熱分解步驟後，依情形，作為本實施形態之一之經由蒸餾將該芳香族羥基化合物與異氰酸酯分離，該經分離之芳香族羥基化合物可再利用作為在與有機胺、碳酸衍生物及芳香族羥基化合物反應中之芳香族羥基組成物使用。因此，若考慮到直到異氰酸酯的製造步驟，必需考慮成為該 N-取代胺基甲酸酯之原料之芳香族羥基化合物與從該 N-取代胺基甲酸酯生成之異氰酸酯之分離性。分離性一般很難定義，通常以經分離之 2 成分之標準沸點差距若在 10℃以上，則在工業上可充分蒸餾分離之見解為基礎作以下之定義。該定義為現今公知之分離方法限定之值，不是本實施形態根本之定義。

＜具有脲基之化合物＞

具有脲基之化合物為從有機胺、碳酸組成物及羥基組成物製造 N-取代胺基甲酸酯之數個方法中之一個方法，為經由有機胺及碳酸衍生物的反應製造之化合物。該方法為將該具有脲基之化合物與羥基組成物進行反應，製造 N-取代胺基甲酸酯。

該具有脲基之化合物為下述式(80)表示之化合物。



(80)

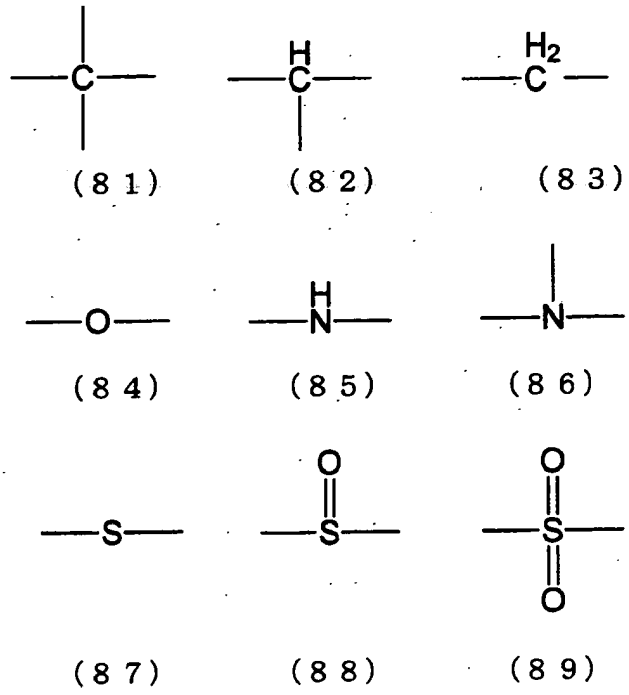
(式中：

R^1表示為碳數 1 至 85 之有機基，經 h 個脲基取代之有機基。

h 表示 1 以上 10 以下之整數)。

上述式(80)表示之具有脲基之化合物為以 IUPAC 定義之 Nomenclature 規則 C-971 定義之具有“脲基”之化合物。

於上述式(80)，R^1表示脂肪族基、芳香族基、及脂肪族基與芳香族基結合形成之基，表示非環式烴基、由環式烴基(例如單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺旋烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基、雜環基、雜環式螺旋基、雜交聯環基、雜環基)形成之基、鍵結有 1 種以上選自上述非環式烴基及上述環式烴基之基、及上述基經由與特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子)之共價鍵結合之基。又，與上述特定之非金屬原子(碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、矽原子)之共價鍵為例如下述式(81)至(89)表示之基與上述之基以共價鍵結合之狀態。



(81) (82) (83)

(84) (85) (86)

(87) (88) (89)

該 R^1 基中在本實施形態可理想使用之 R^1 基若考慮到不易引起副反應，為選自脂肪族基、芳香族基之非環式烴基、環式烴基(單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺旋烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基)所成組群中之基、及鍵結有至少 1 種選自該組群之基之基(互相取代之基)，碳數為 1 至 85 之基。若考慮到流動性，則較好為碳數 1 至 70 之基。更好為碳數 1 至 13 之基。

1) R^1 基為含有 1 種以上可經脂肪族及／或芳香族取代之芳香族環之碳數 6 至 85 之基，R^1 基中之芳香族基以脲基取代，h 為 1 之 N-取代芳香族有機單脲、

2) R^1 基為含有 1 種以上可經脂肪族及／或芳香族取代之芳香族環之碳數 6 至 85 之基，R^1 基中之芳香族基以脲基取代，h 為 2 以上之 N-取代芳香族有機多脲、

3) R^1 基為碳數 1 至 85 之可經芳香族取代之脂肪族基，h 為 2 或 3 之 N-取代脂肪族有機多脲。

[S]

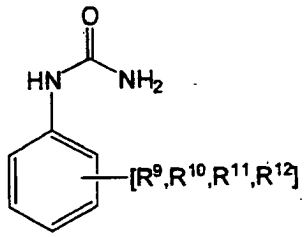
上述中，脲基所結合之原子(主要為碳原子)係，將含於芳香族環者標示為 N-取代芳香族有機脲，結合於非芳香族環之原子(主要為碳原子)時標示為 N-取代脂肪族有機脲。

又，上述式(80)中之 h 為 1 至 10 之整數，使用式(29)之有機胺作為起始物質時，為不超過上述式(29)表示之有機胺之 a 之整數。

以下係呈示具有較佳脲基之化合物的具體例。

1) N-芳香族有機單脲

下述式(90)所示 N-芳香族有機單脲，係 R^1 基為含有一種以上可經脂肪族及/或芳香族取代之芳香族環的碳數 6 至 85 之基，R^1 基中之芳香族基以脲基取代，且 h 為 1 之 N-取代芳香族有機單脲；其中以 R^1 基為碳數 6 至 70 之基且 h 為 1 之 N-芳香族有機單脲者為佳；如考量流動性等，則以 R^1 基為碳數 6 至 13 之基且 h 為 1 之 N-芳香族有機單脲者更佳。



(90)

式(90)所示芳香族有機單一級胺之 NH_2 基的鄰位及/或對位之至少 1 處為未取代，R^9 至 R^{12} 基分別表示在保有環之芳香族性的任意位置上取代之基，R^9 至 R^{12} 基可分別單獨地

取代芳香環，R^9 至 R^{12} 基之間可互相鍵結而與芳香環形成環，表示從氫原子、或以選自由烷基、環烷基、芳基以及具有羥基之芳基所成組群中之基、或選自該組群之基經飽和脂肪族鍵及/或醚鍵鍵結而成之基所構成之基中選擇的基，R^9 至 R^{12} 基為碳數 0 至 7 之整數範圍之基，構成式(90)所示 N-芳香族有機單脲之總碳數為 6 至 13 所構成。

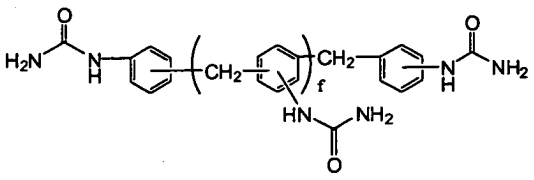
如此之式(90)所示 N-芳香族有機單脲之較佳例係 R^9 至 R^{12} 基為氫原子、或選自甲基、乙基等烷基之基，如此之 N-芳香族有機單脲之例可列舉如：N-苯基脲、N-(甲基苯基)脲(各異構物)、N-(二甲基苯基)脲(各異構物)、N-(二乙基苯基)脲(各異構物)、N-(二丙基苯基)脲(各異構物)、N-萘基脲(各異構物)、N-(甲基萘基)脲(各異構物)、N-二甲基萘基脲(各異構物)、N-三甲基萘基脲(各異構物)等。其中以 N-苯基脲更佳。

2) N-取代芳香族有機多脲

N-取代芳香族有機多脲，係 R^1 基為含有一種以上可經脂肪族及/或芳香族取代之芳香族環的碳數 6 至 85 之基，R^1 基中之芳香族基以脲基取代，且 h 為 2 以上之 N-取代芳香族有機多脲；其中以 R^1 基為碳數 6 至 70 之基且 h 為 2 以上之 N-取代芳香族有機多脲者為佳；如考量流動性等，則以 R^1 基為含有一種以上芳香族環，而該芳香族環更可經烷基、芳基、芳烷基取代之碳數 6 至 13 之芳香族基且 h 為 2 以上之 N-芳香族有機多脲者更佳。如此之例可列舉如：N,N'-苯二脲(各異構物)、N,N'-甲基苯二脲(各異構物)、

[S]

N,N'-亞甲基二苯二脲(各異構物)、N,N'-三甲苯二脲(各異構物)、N,N'-聯苯二脲(各異構物)、N,N'-二苯二脲(各異構物)、N,N'-伸丙基二苯二脲(各異構物)、N,N'-氧基-二苯二脲(各異構物)、雙(脲基丙氧基乙烷)(各異構物)、N,N'-二甲苯二脲(各異構物)、N,N'-甲氧基苯基二脲(各異構物)、N,N'-乙氧基苯基二脲(各異構物)、N,N'-萘基二脲(各異構物)、N,N'-甲基萘基二脲(各異構物)、下述式(91)所示聚亞甲基聚苯基多脲。



(91)

(式中，f 為 0 至 6 之整數)。

3) N-取代脂肪族有機多脲

式(80)所示具有脲基之化合物的 R^1 基係，R^1 基為碳數 1 至 85 之可經芳香族取代之脂肪族基且 h 為 2 或 3 之 N-取代脂肪族有機多脲。更佳之 N-脂肪族有機多脲係，該脂肪族基為鏈狀烴基、環狀烴基、以及選自上述鏈狀烴基與上述環狀烴基之至少一種之基所結合的基(意指例如：經鏈狀烴基取代之環狀烴基、經環狀烴基取代之鏈狀烴基等)之 N-有機多脲。更佳者係 R^1 基為脂肪族基，碳數 1 至 70 之非環式烴基、環式烴基、以及選自上述非環式烴基與上述環式烴基之至少一種之基所結合的基(意指例如：經非環式烴基取代之環式烴基、經環式烴基取代之非環式烴基等)且 h 為 2 或 3 之 N-脂肪族有機多脲。如考量在工業上大量

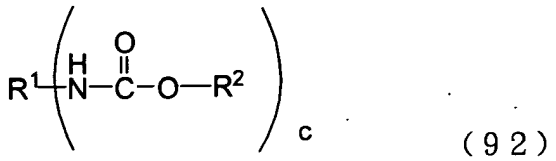
製造時之流動性等，最佳者係 R^1 基為碳原子與氫原子所構成之碳數 6 至 13 之非環式烴基、環式烴基以及選自上述非環式烴基與上述環式烴基之至少一種之基所結合的基(意指例如：經非環式烴基取代之環式烴基、經環式烴基取代之非環式烴基等)之 N-脂肪族有機多脲。亦即，R^1 基為直鏈及/或分支鏈狀之烷基、環烷基以及由該烷基與該環烷基所構成之基的情形。該等之例可列舉如：N,N'-乙二脲、N,N'-丙二脲(各異構物)、N,N'-丁二脲(各異構物)、N,N'-戊二脲(各異構物)、N,N'-己二脲(各異構物)、N,N'-癸二脲(各異構物)等 N-脂肪族二脲；N,N',N''-己三脲(各異構物)、N,N',N''-壬三脲(各異構物)、N,N',N''-癸三脲(各異構物)等 N-脂肪族三脲；N,N'-環丁二脲(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基二脲(各異構物)、3-脲基甲基-3,5,5-三甲基環己基脲(順式及/或反式體)、亞甲基雙(環己基脲)(各異構物)等經取代 N-環式脂肪族多脲。

<N-取代胺基甲酸酯>

N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯以及 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯係，依本實施型態之製造方法，由有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物所製造之化合物。而且，N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯亦為該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物中所含之化合物。而且，N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯、N-取代胺基甲酸-R^2 酯有時僅稱為 N-取代胺基甲酸酯。

首先，對於 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯進行說明。該 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯係在有機胺與碳酸衍生物與羥基組

成物之反應中，當使用醇類作為構成羥基組成物之羥基化合物時所得到之該 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯，係以下述式(92)所示。



(92)

(式中，

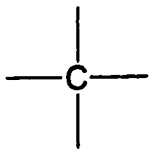
R^1 為碳數 1 至 85 之有機基，表示經 a 個胺基取代之有機基；

R^2 為源自醇類之基，係由醇類去除 1 個鍵結在該醇類之飽和碳原子之羥基的殘基；

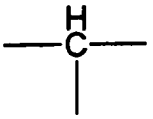
c 表示 1 以上 a 以下之整數或 1 以上 h 以下之整數。

a 以及 h 係上述所定義之值。)

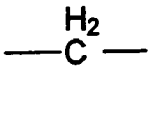
上述式(92)中，R^1 表示脂肪族基、芳香族基以及脂肪族基與芳香族基結合而成之基，表示由非環式烴基、環式烴基(例如：單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺旋式烴基、環集合烴基、具側鏈之環式烴基、雜環基、雜環式螺旋基、雜交聯環基、雜環基)所成之基、鍵結有選自上述非環式烴基與上述環式烴基之 1 種以上之基、以及上述基經由與特定之非金屬離子(碳、氧、氮、硫、矽)的共價鍵而鍵結之基。與上述特定之非金屬離子(碳、氧、氮、硫、矽)的共價鍵係例如下述式(93)至(101)所示之基與上述之基以共價鍵鍵結之狀態者。



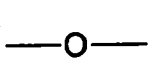
(93)



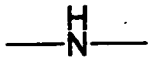
(94)



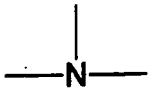
(95)



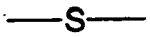
(96)



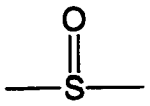
(97)



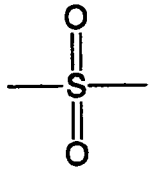
(98)



(99)



(100)



(101)

在如此之 R^1 基中，本實施型態所適用的 R^1 基，如考量不易引發副反應，則為選自脂肪族基、芳香族基；選自由非環式烴基、環式烴基(單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺旋烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基)所成組群中之基；以及選自該組群之至少 1 種之基所結合之基(互相取代之基)，係碳數 1 至 85 之基。如考量流動性等，則以碳數 1 至 70 之基為佳，以碳數 1 至 13 之基更佳。

以該 R^1 基構成之 N-取代胺基甲酸酯之較佳例係：

1) N-芳香族有機單胺基甲酸酯：其係 R^1 基為含有 1 種以上芳香族環之碳數 6 至 85 之基，且 c 為 1 者；

2) N-芳香族有機聚胺基甲酸酯：其係 R^1 基為含有 1 種以上芳香族環之碳數 6 至 85 之基，且 c 為 2 者；

3) N-脂肪族有機聚胺基甲酸酯：其係 R^1 基為碳數 1 至 85 之脂肪族基，且 c 為 2 或 3 者。

[S]

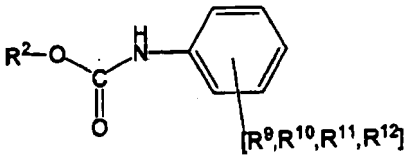
更佳之脂肪族基為碳數 6 至 70 且為鏈狀烴基、環狀烴基、以及選自上述鏈狀烴基與上述環狀烴基之至少 1 種基所結合之基(意指例如：經鏈狀烴基取代之環狀烴基、經環狀烴基取代之鏈狀烴基等)。

上述式(92)中之 c 雖為 1 至 10 之整數，惟在使用上述式(29)之有機胺作為起始物質時，c 為不超出上述式(29)所示有機胺之 a 的整數。

以下呈示 N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之具體例。

1) N-芳香族有機單胺基甲酸酯：

N-芳香族有機單胺基甲酸酯係 R^1 基為含有 1 種以上“經胺基甲酸酯基取代之”芳香族環的碳數 6 至 85 之基，且 c 為 1 者。較佳之 N-芳香族有機單胺基甲酸酯係 R^1 基為含有 1 種以上“經胺基甲酸酯基取代之”芳香族環的碳數 6 至 70 之基，且 c 為 1 者。如考量流動性等，則更佳之 N-芳香族有機單胺基甲酸酯係 R^1 基為含有 1 種以上“經胺基甲酸酯基取代之”芳香族環的碳數 6 至 13 之基，且 c 為 1 者。N-芳香族有機單胺基甲酸酯係由下述式(102)所示者。



(102)

上述式(102)所示 N-芳香族有機單胺基甲酸酯之基 R^1 係上述所定義之基。R^9 至 R^{12} 基分別表示在保有環之芳香族性的任意位置上取代之基，R^9 至 R^{12} 基可分別單獨地取代芳香環，R^9 至 R^{12} 基之間可互相鍵結而與芳香環形成環，表示從氫原子、或以選自由烷基、環烷基、芳基以及具有羥基

[S]

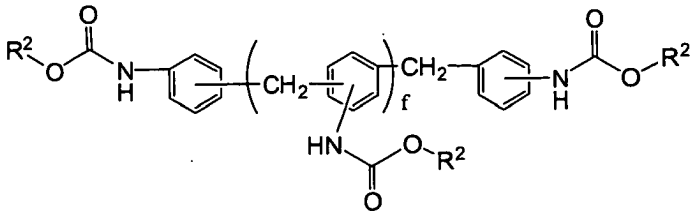
之芳基所成組群中之基、或選自該組群之基經飽和脂肪族鍵及/或醚鍵鍵結而成之基所構成之基中所選擇的基，構成式(102)所示 N-芳香族有機單胺基甲酸酯之總碳數為 7 至 63 之構成。

如此之式(102)所示 N-芳香族有機單胺基甲酸-O-R^2酯之較佳例係 R^9至 R^{12}基為氫原子、或選自甲基、乙基等烷基之基。

2) N-芳香族有機聚胺基甲酸酯：

N-芳香族有機聚胺基甲酸-O-R^2酯係 R^1基為含有 1 種以上“經胺基甲酸酯基取代之”芳香族環的碳數 6 至 85 之基，且 c 為 2 以上者。較佳之 N-芳香族有機聚胺基甲酸-O-R^2酯係 R^1基為含有 1 種以上“經胺基甲酸酯基取代之”芳香族環的碳數 6 至 70 之基，且 c 為 2 以上者。如考量流動性等，則更佳之 N-芳香族有機聚胺基甲酸-O-R^2酯係 R^1基為含有 1 種以上“經胺基甲酸酯基取代之”芳香族環且該芳香族環更可經烷基、芳基、芳烷基所取代之碳數 6 至 13 之基，且 c 為 2 以上者。

可列舉如下述式(103)所示之聚亞甲基聚苯基聚胺基甲酸-O-R^2酯。



(103)

(式中，R^2係上述所定義之基，f 係 0 至 6 之整數。)

3) N-脂肪族有機聚胺基甲酸-O-R^2酯：

N-脂肪族有機聚胺基甲酸-O-R^2酯係式(92)所示 N-取代胺基甲酸酯之 R^1 基為碳數 1 至 85 之脂肪族基且 c 為 2 或 3 者。更佳之 N-取代胺基甲酸-O-R^2酯係該脂肪族基為鏈狀烴基、環狀烴基、以及選自由上述鏈狀烴基與上述環狀烴基之至少 1 種基所結合之基(意指例如：經鏈狀烴基取代之環狀烴基、經環狀烴基取代之鏈狀烴基等)。更佳之 N-脂肪族有機聚胺基甲酸酯係 R^1 基為脂肪族基之碳數 1 至 70 之非環式烴基、環式烴基、以及選自上述非環式烴基與上述環式烴基之至少 1 種基所結合之基(意指例如：經非環式烴基取代之環式烴基、經環式烴基取代之非環式烴基等)，且 c 為 2 或 3 者。如考量工業上大量製造時之流動性等，最佳之N-脂肪族有機聚胺基甲酸酯係 R^1 基為由碳原子與氫原子所構成之碳數 6 至 13 之非環式烴基、環式烴基以及選自上述非環式烴基與上述環式烴基之至少 1 種基所結合之基(意指例如：經非環式烴基取代之環式烴基、經環式烴基取代之非環式烴基等)者。亦即，R^1 基為直鏈及/或分支鏈狀之烷基、環烷基、以及由該烷基與該環烷基所構成之基的情形。

N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯之具體構造係依所使用之有機胺以及構成羥基組成物之醇類的種類而決定，因而無法全部列舉，其例可列舉如：N,N'-伸己基-二(胺基甲酸甲酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸乙酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸丙酯)(各異構物)、N,N'-

[S]

伸己基-二(胺基甲酸丁酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸戊酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸己酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸庚酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸辛酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸壬酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸癸酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸十二烷酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸十八烷酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸甲酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸乙酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸丙酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸丁酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸戊酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸己酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸庚酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸辛酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸壬酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸癸酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸十二烷酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸十八烷酯)(各異構物)、3-(甲氧基羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸甲酯(各異構物)、3-(乙氧基羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸乙酯(各異構物)、3-(丙氧基羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸丙酯(各異構物)、3-(丁氧基羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基

[S]

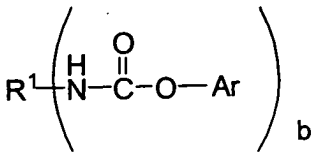
胺基甲酸丁酯(各異構物)、3-(戊氧基羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸戊酯(各異構物)、3-(己氧基羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸己酯(各異構物)、3-(庚氧基羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸庚酯(各異構物)、3-(辛氧基羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸辛酯(各異構物)、3-(壬氧基羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸壬酯(各異構物)、3-(癸氧基羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸癸酯(各異構物)、3-(十二烷氧基羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸十二烷酯(各異構物)、3-(十八烷氧基羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸十八烷酯(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸甲酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸乙酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸丙酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸丁酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸戊酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸己酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸庚酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸辛酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸壬酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸癸酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸十二烷酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸十八烷酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸甲酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸乙酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸丙酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸丁酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸

[S]

戊酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸己酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸庚酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸辛酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸壬酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸癸酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸十二烷酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸十八烷酯)(各異構物)、N-苯基胺基甲酸甲酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸乙酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸丙酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸丁酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸戊酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸己酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸庚酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸辛酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸壬酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸癸酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸十二烷酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸十八烷酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸甲酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸乙酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸丙酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸丁酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸戊酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸己酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸庚酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸辛酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸壬酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸癸酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸十二烷酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸十八烷酯(各異構物)。

[S]

其次，對於 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯進行說明。該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯係，在有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物之反應中，當使用芳香族羥基化合物作為構成羥基組成物之羥基化合物時所得之該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯，其係以下述式(104)表示。



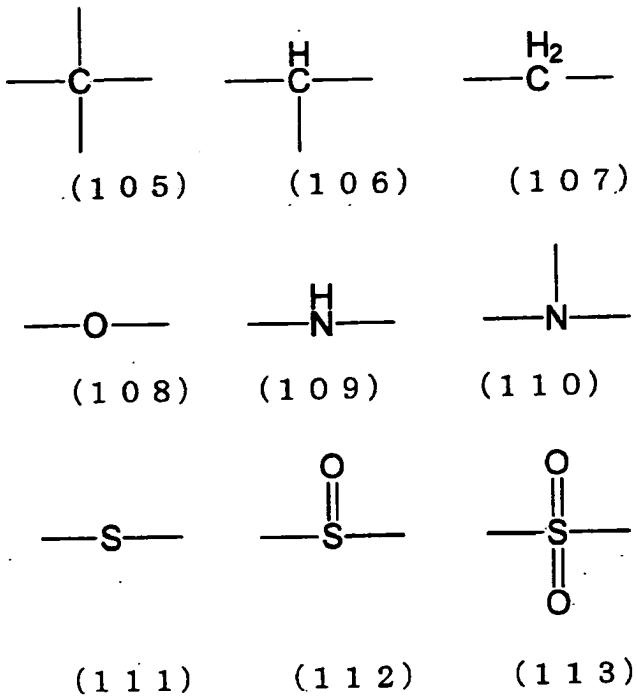
(104)

(式中，R^1 為碳數 1 至 85 之有機基，表示經 a 個胺基取代之有機基；

Ar 為源自芳香族羥基化合物之基，係由芳香族羥基化合物去除 1 個鍵結在該芳香族羥基化合物之芳香環上之羥基的殘基；

b 表示 1 至 10 之整數)。

上述式(104)中，R^1 表示脂肪族基或芳香族基，表示由非環式烴基、環式烴基(例如：單集式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺旋式烴基、環集合烴基、具側鏈之環式烴基、雜環基、雜環式螺旋基、雜交聯環基、雜環基)所成之基、選自上述非環式烴基與上述環式烴基之 1 種以上鍵結之基、以及上述基與特定之非金屬離子(碳、氧、氮、硫、矽)經由共價鍵而鍵結之基。與上述特定之非金屬離子(碳、氧、氮、硫、矽)的共價鍵係例如下述式(105)至(113)所示之基與上述之基以共價鍵鍵結之狀態者。



(105) (106) (107)

(108) (109) (110)

(111) (112) (113)

在如此之 R^1 基中，本實施型態所適用的 R^1 基，如考量不易引發副反應，則為選自脂肪族基、芳香族基；選自由非環式烴基、環式烴基(單環式烴基、縮合多環式烴基、交聯環式烴基、螺旋烴基、環集合烴基、具有側鏈之環式烴基)所成組群中之基；以及選自該組群之至少 1 種之基所結合之基(互相取代之基)，係碳數 1 至 85 之基。如考量流動性等，則以碳數 1 至 70 之基為佳，以碳數 1 至 13 之基更佳。

以該 R^1 基構成之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之較佳例係：

1) N-芳香族有機單胺基甲酸酯：其係 R^1 基為含有 1 種以上“經胺基甲酸酯基取代之”芳香族環的碳數 6 至 85 之基，且 b 為 1 者；

2) N-芳香族有機聚胺基甲酸酯：其係 R^1 基為含有 1 種以上“經胺基甲酸酯基取代之”芳香族環的碳數 6 至 85 之基，

且 b 為 2 以上者；

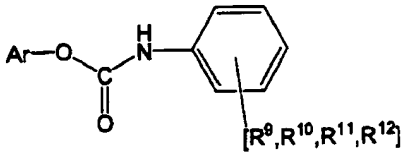
3) N-脂肪族有機聚胺基甲酸酯：其係 R^1 基為碳數 1 至 85 之脂肪族基，且 b 為 2 或 3 者。更佳之脂肪族基為碳數 6 至 70 且為鏈狀烴基、環狀烴基、以及選自上述鏈狀烴基與上述環狀烴基之至少 1 種基所結合之基(意指例如：經鏈狀烴基取代之環狀烴基、經環狀烴基取代之鏈狀烴基等)。

上述式(104)中之 b 雖為 1 至 10 之整數，惟在使用上述式(29)之有機胺作為起始物質時，b 為不超出上述式(29)所示有機胺之 a 的整數。

以下呈示 N-取代胺基甲酸酯之具體例。

1) N-芳香族有機單胺基甲酸酯：

N-芳香族有機單胺基甲酸酯係 R^1 基為含有 1 種以上芳香族環的碳數 6 至 85 之基，且 b 為 1 者。較佳之 N-芳香族有機單胺基甲酸酯係 R^1 基為含有 1 種以上“經胺基甲酸酯基取代之”芳香族環的碳數 6 至 70 之基，且 b 為 1 者。如考量流動性等，則更佳之 N-芳香族有機單胺基甲酸酯係 R^1 基為含有 1 種以上“經胺基甲酸酯基取代之”芳香族環的碳數 6 至 13 之基，且 b 為 1 者。N-芳香族有機單胺基甲酸酯係由下述式(114)所示者。



(114)

上述式(114)所示 N-芳香族有機單胺基甲酸酯之基 R^1 係上述所定義之基。R^9 至 R^{12} 基分別表示在保有環之芳香族性的任意位置上取代之基，R^9 至 R^{12} 基可分別單獨地取代芳

[S]

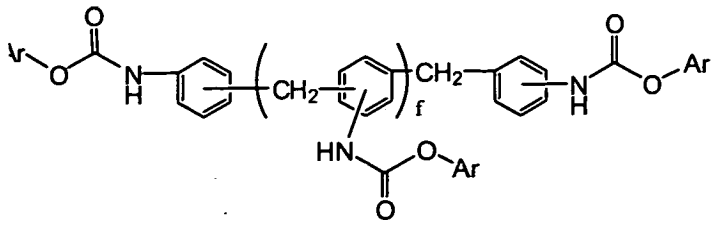
香環，R^9 至 R^{12} 基之間互相鍵結而可與芳香環形成環，表示從氫原子、或以選自由烷基、環烷基、芳基以及具有羥基之芳基所成組群中之基、或選自該組群之基經飽和脂肪族鍵及/或醚鍵鍵結而成之基所構成之基中選擇的基，構成式(114)所示 N-芳香族有機單胺基甲酸酯之總碳數為 7 至 63 之構成。

如此之式(114)所示 N-芳香族有機單胺基甲酸-O-Ar 酯之較佳例係 R^9 至 R^{12} 基為氫原子、或選自甲基、乙基等烷基之基。

2) N-芳香族有機聚胺基甲酸酯：

N-芳香族有機聚胺基甲酸-O-Ar 酯係 R^1 基為含有 1 種以上“經胺基甲酸酯基取代之”芳香族環的碳數 6 至 85 之基，且 b 為 2 以上者。較佳之 N-芳香族有機聚胺基甲酸-O-Ar 酯係 R^1 基為含有 1 種以上“經胺基甲酸酯基取代之”芳香族環的碳數 6 至 70 之基，且 b 為 2 以上者。如考量流動性等，則更佳之 N-芳香族有機聚胺基甲酸-O-Ar 酯係 R^1 基為含有 1 種以上“經胺基甲酸酯基取代之”芳香族環且該芳香族環更可經烷基、芳基、芳烷基所取代之碳數 6 至 13 之基，且 b 為 2 以上者。

可列舉如下述式(115)所示之聚亞甲基聚苯基聚胺基甲酸-O-Ar 酯。



(115)

(式中，Ar 係上述所定義之基，f 係 0 至 6 之整數。)

3) N-脂肪族有機聚胺基甲酸-O-Ar 酯：

N-脂肪族有機聚胺基甲酸-O-Ar 酯係式(29)所示有機胺之 R^1 基為碳數 1 至 85 之脂肪族基且 b 為 2 或 3 者。更佳之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯係該脂肪族基為鏈狀烴基、環狀烴基、以及選自由上述鏈狀烴基與上述環狀烴基之至少 1 種基所結合之基(意指例如：經鏈狀烴基取代之環狀烴基、經環狀烴基取代之鏈狀烴基等)。更佳之 N-脂肪族有機聚胺基甲酸酯係 R^1 基為脂肪族基之碳數 1 至 70 之非環式烴基、環式烴基、以及選自上述非環式烴基與上述環式烴基之至少 1 種基所結合之基(意指例如：經非環式烴基取代之環式烴基、經環式烴基取代之非環式烴基等)，且 b 為 2 或 3 者。如考量工業上大量製造時之流動性等，最佳之 N-脂肪族有機聚胺基甲酸酯係 R^1 基為由碳原子與氫原子所構成之碳數 6 至 13 之非環式烴基、環式烴基以及選自上述非環式烴基與上述環式烴基之至少 1 種基所結合之基(意指例如：經非環式烴基取代之環式烴基、經環式烴基取代之非環式烴基等)者。亦即，R^1 基為直鏈及/或分支鏈狀之烷基、環烷基、以及由該烷基與該環烷基所構成之基的情形。

N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之具體構造係依所使用之有

[S]

機胺以及構成羥基組成物之芳香族羥基化合物的種類而決定，因而無法全部列舉，其例可列舉如：N,N'-伸己基-二(胺基甲酸苯酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸甲苯酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸乙苯酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸丙苯酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸丁苯酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸戊苯酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸己苯酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸庚苯酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸辛苯酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(壬苯酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸癸苯酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸十二苯酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸十八苯酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(二甲苯基)酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(二乙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(二丙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(二丁苯基)酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(二戊苯基)酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(二己苯基)酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(二庚苯基)酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(二辛苯基)酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(二壬苯基)酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(二癸苯基)酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(二(十二烷基)苯基)酯)(各異構物)、N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(二(十八烷

[S]

基)苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸苯基酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸(甲苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸(乙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸(丙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸(丁苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸(戊苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸(己苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸(庚苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸(辛苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸(壬苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸(癸苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸(十二苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-二(胺基甲酸(十八苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺基甲酸(二甲苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺基甲酸(二乙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺基甲酸(二丙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺基甲酸(二丁苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺基甲酸(二戊苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺基甲酸(二己苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺基甲酸(二庚苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺基甲酸(二辛苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺

[S]

基甲酸(二壬苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺基甲酸(二癸苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺基甲酸(二(十二烷基)苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二伸苯基-雙(胺基甲酸(二(十八烷基)苯基)酯)(各異構物)、3-(苯氧羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸苯酯、3-((甲苯氧)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(甲苯)酯(各異構物)、3-((乙苯氧)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(乙苯)酯(各異構物)、3-((丙苯氧)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(丙苯)酯(各異構物)、3-((丁苯氧)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(丁苯)酯(各異構物)、3-((戊苯氧)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(戊苯)酯(各異構物)、3-((己苯氧)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(己苯)酯(各異構物)、3-((庚苯氧)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(庚苯)酯(各異構物)、3-((辛苯氧)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(辛苯)酯(各異構物)、3-((壬苯氧)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(壬苯)酯(各異構物)、3-((癸苯氧)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(癸苯)酯(各異構物)、3-((十二苯氧)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(十二苯)酯(各異構物)、3-((十八苯氧)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(十八苯)酯(各異構物)、3-((二甲苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基

[S]

甲酸(二甲苯基)酯(各異構物)、3-((二乙苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(二乙苯基)酯(各異構物)、3-((二丙苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(二丙苯基)酯(各異構物)、3-((二丁苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(二丁苯基)酯(各異構物)、3-((二戊苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(二戊苯基)酯(各異構物)、3-((二己苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(二己苯基)酯(各異構物)、3-((二庚苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(二庚苯基)酯(各異構物)、3-((二辛苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(二辛苯基)酯(各異構物)、3-((二壬苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(二壬苯基)酯(各異構物)、3-((二癸苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(二癸苯基)酯(各異構物)、3-((二(十二烷基)苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(二(十二烷基)苯基)酯(各異構物)、3-((二(十八烷基)苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(二(十八烷基)苯基)酯(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸苯酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸(甲苯基)酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸(乙苯基)酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸(丙苯基)酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸(丁苯基)酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸(戊苯基)酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸(己苯基)酯)(各異構物)、

[S]

甲苯-二(胺基甲酸(庚苯基)酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸(辛苯基)酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸(壬苯基)酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸(癸苯基)酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸(十二烷基苯基)酯)(各異構物)、甲苯-二(胺基甲酸(十八烷基苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺基甲酸(二甲苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺基甲酸(二乙苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺基甲酸(二丙苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺基甲酸(二丁苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺基甲酸(二戊苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺基甲酸(二己苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺基甲酸(二庚苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺基甲酸(二辛苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺基甲酸(二壬苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺基甲酸(二癸苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺基甲酸(二(十二烷基)苯基)酯)(各異構物)、甲苯-雙(胺基甲酸(二(十八烷基)苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸苯酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸(甲基苯)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸(乙基苯)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸(丙基苯)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸(丁基苯)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸(戊基苯)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸(己基苯)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸(庚基苯)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基

[S]

-二(胺基甲酸(辛基苯)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸(壬基苯)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸(癸基苯)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸(十二烷基苯)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-二(胺基甲酸(十八烷基苯)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺基甲酸(二甲苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺基甲酸(二乙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺基甲酸(二丙苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺基甲酸(二丁苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺基甲酸(二戊苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺基甲酸(二己苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺基甲酸(二庚苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺基甲酸(二辛苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺基甲酸(二壬苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺基甲酸(二癸苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺基甲酸(二(十二烷基)苯基)酯)(各異構物)、N,N'-亞甲基二環己基-雙(胺基甲酸(二(十八烷基)苯基)酯)(各異構物)、N-苯基胺基甲酸苯酯、N-苯基胺基甲酸(甲苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(乙苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(丙苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(丁苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(戊苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(己苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(庚苯)酯(各

[S]

異構物)、N-苯基胺基甲酸(辛苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(壬苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(癸苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(十二烷基苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(十八烷基苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二甲基苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二乙基苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二丙基苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二丁基苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二戊基苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二己基苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二庚基苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二辛基苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二壬基苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二癸基苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二(十二烷基)苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二(十八烷基)苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸苯酯、N-苯基胺基甲酸甲苯酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸乙苯酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸丙苯酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸丁苯酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸戊苯酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸己苯酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸庚苯酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸辛苯酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸壬苯酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸癸苯酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸十二烷基苯酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸十八烷基苯酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二甲苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二乙苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二丙苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二丁苯)

[S]

酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二戊苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二己苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二庚苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二辛苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二壬苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二癸苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二(十二烷基)苯)酯(各異構物)、N-苯基胺基甲酸(二(十八烷基)苯酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸苯酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(甲苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(乙苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(丙苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(丁苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(戊苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(己苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(庚苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(辛苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(壬苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(癸苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(十二烷苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(十八烷苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(二甲基苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(二乙基苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(二丙基苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(二丁基苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(二戊基苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(二己基苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(二庚基苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(二辛基苯)酯(各異構物)、N-二甲基

[S]

苯基胺基甲酸(二壬基苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(二癸基苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(二(十二烷基)苯)酯(各異構物)、N-二甲基苯基胺基甲酸(二(十八烷基)苯)酯(各異構物)等。

<N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物>

其次，對於本實施型態之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物進行說明。在此所謂之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯係上述式(104)所示之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯。

一般而言，N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯係經由構成 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之酯基，容易在分子間形成氫鍵。因此，N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯大多具有高融點。將如此之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯移送時，可採用之方法係如：將經固體之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯粉碎或加工成顆粒狀等賦型化處理者進行移送；或者，加熱至高於 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之融點的溫度而將液體狀之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯進行移送。

在移送經賦型化處理者時，由於 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之形狀大多參差不齊，而有導致移送管線阻塞的情形。因此，為了將一定量之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯穩定地移送而大多須要繁瑣的裝置或使該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之形狀一致至某種範圍的步驟。

另一方面，將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯作為液體狀而移送時，亦考慮到防止移送中之固化，而必須加熱至高於

[S]

該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之融點的溫度。將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯維持在如此高溫下時，大多在不期待之處產生 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之熱分解反應而生成異氰酸酯，或產生 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之熱改質反應。特別是，該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯，例如相較於 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯之時，熱分解溫度較低，因此，該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯易於經熱分解而生成異氰酸酯基。

本實施型態之組成物係解決如上述之問題者，在移送或貯藏該組成物時，可達到抑制該組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯的熱改質反應，而可穩定地維持 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之效果。該組成物可達到抑制 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯的熱改質反應之效果的機構雖不明確，惟本發明人等推測可能是構成該組成物之芳香族羥基化合物藉由形成 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之胺酯鍵(-NHCO-O-)與氫鍵，形成胺酯鍵難以相互接近之狀態，因此，例如：形成具有如下述式(116)之伸脲基的化合物之反應難以發生。

(116)

該移送用及貯藏用組成物尤其可適用在異氰酸酯之製造上。具體上，係將該移送用及貯藏用組成物移送至熱分解反應器中，將該組成物中所含 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯進行熱分解反應而製造異氰酸酯之方法。

本實施型態之移送用及貯藏用組成物中，該組成物中所含 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之較佳者，係使有機胺與碳

[S]

酸衍生物(容後詳述)與芳香族羥基組成物反應而得之N-取代胺基甲酸-O-Ar酯。

一般而言，該移送用及貯藏用組成物在含有尿素、或具有脲基(-$NHCONH_2$)之化合物、縮二脲、具有縮二脲末端(-$NHCONHCONH_2$)之化合物(特別是，該組成物中所含N-取代胺基甲酸-O-Ar酯如為使有機胺與碳酸衍生物與芳香族羥基組成物反應而得之N-取代胺基甲酸-O-Ar酯時，為該有機胺與碳酸衍生物與芳香族羥基組成物之反應中所生成之源自有機胺的化合物)等化合物(以下稱為「含N化合物類」)時，該等化合物因具有活性氫，因而引發與N-取代胺基甲酸酯之熱分解時生成之異氰酸酯反應生成高分子量體而吸附於反應器中或固化之問題之情形為多。而且，該等之含N化合物類亦有會經其本身之熱分解反應而產生氨或異氰酸等熱分解生成物，並經由與異氰酸酯之反應生成不溶性之高分子量體的情形。

然而，本發明人等發現在將含有特定量之含N化合物類的組成物移送以及貯藏之際，該組成物有助於抑制N-取代胺基甲酸-O-Ar酯之改質反應。更且，本發明人等發現在使用該組成物製造異氰酸酯時，有提高異氰酸酯之收率的效果。如此效果為前所未見之驚人效果。呈現如此效果之機構雖不明確，然而本發明人等推測該組成物在移送之際以及貯藏之際，是否因含N化合物類捕集微量混入之水以及氧而抑制N-取代胺基甲酸-O-Ar酯之改質反應。並且，本發明人等推測在使用該組成物而製造異氰酸酯時，

是否含 N 化合物類發揮作為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之熱分解觸媒之作用。

因此，該移送用及貯藏用組成物之較佳者係，該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯為由該有機胺與碳酸衍生物與芳香族羥基組成物所製造之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯，該移送用及貯藏用組成物係含有至少一種在尿素及/或胺基甲酸酯及/或縮二脲及/或該有機胺與該碳酸衍生物與該芳香族羥基組成物之反應中所生成之源自有機胺且具有末端縮二脲基(-NH-(C=O)-NH-(C=O)-NH_2)之化合物的組成物。

構成本實施型態之組成物的成分，以及各成分之構成比係如下所述。

該移送用及貯藏用組成物中，構成芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物之分子數(B)，相對於該移送用及貯藏用組成物中構成 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之酯基數(A)之比以 1 至 100 之範圍為佳。在推斷如上述之機構時，該組成物中所含 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯或含 N 化合物類的濃度宜低，因此，宜為 B 相對於 A 為超量者，然而，在另一方面，使用過多的過剩之芳香族羥基組成物時，會有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送效率低下、或貯藏時之貯存槽過大之情形。而且，如使用該移送用及貯藏用組成物進行異氰酸酯之製造(以下敘述)時，亦有剩餘過多的芳香族羥基化合物與生成之異氰酸酯容易發生之逆反應，而異氰酸酯之生成效率降低的情形。如考慮上述之點，B 對 A 之比以 2 至 50 較佳，以 3 至 20 更佳。該組成物中較佳含有之

[S]

構成芳香族羥基組成物的芳香族羥基化合物，係上述式(46)、式(55)、式(56)、式(67)、式(70)、式(79)所示之芳香族羥基化合物。

含 N 化合物類係具有尿素($H_2N-C(=O)-NH_2$)、胺基甲酸酯之數、縮二脲($H_2N-C(=O)-NH-C(=O)-NH_2$)、有機胺與碳酸衍生物與芳香族羥基組成物之反應中所生成之源自有機胺且具有末端縮二脲基($-NH-(C=O)-NH-(C=O)-NH_2$)之化合物。該組成物中之較佳含量係如下述。

該移送用及貯藏用組成物係，進一步以使 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯與有機胺與碳酸衍生物與芳香族羥基組成物反應所得之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯，在該移送用及貯藏用組成物中，

尿素($H_2N-C(=O)-NH_2$)之分子數：V

胺基甲酸酯之分子數：W

縮二脲($H_2N-C(=O)-NH-C(=O)-NH_2$)之分子數：X

有機胺與碳酸衍生物與芳香族羥基組成物之反應所生成之源自有機胺且具有末端縮二脲基($-NH-(C=O)-NH-(C=O)-NH_2$)之化合物的末端縮二脲基之總數：Y

合計之數(V+W+X+Y)，相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之數，為 0.0001 至 0.05 為佳。

如上所述，為了 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之穩定化以及提高異氰酸酯之收率，該組成物中之 N 取代化合物類以含有某種程度之量為佳。然而，一方面，如含有過多的 N 取代化合物類時，有會經由與熱分解時所產生之異氰酸酯

[S]

的反應生成高分子量體而吸附於反應器中、或固化之情形。因此，上述之合計數(V+W+X+Y)，相對於 N-取代胺基甲酸酯，以 0.0001 至 0.03 為佳，以 0.0001 至 0.01 之範圍更佳。上述之合計數(V+W+X+Y)可依習知方法求取。例如：將該組成物依氣相層析法或液相層析法等方法進行分析，並可將該組成物中所含成分進行同定、定量而求取。同時，範圍之下限設為 0.0001，此係本發明人等將使用氣相層析法或液相層析法而求出上述合計數(V+W+X+Y)時之檢測下限設定為基準。

該移送用及貯藏用組成物之較佳者係，含有源自該芳香族羥基組成物之碳酸酯的組成物。

本發明人等發現，含有特定量之源自該芳香族羥基組成物之碳酸酯的組成物，在該組成物之移送時及該組成物之貯藏時，有助於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之穩定化。如此效果亦是前所未見之驚人效果。呈現如此效果之機構雖不明確，然而本發明人等之推測亦與含 N 化合物類時相同，可能是在將該組成物移送之際以及貯藏之際，因碳酸酯捕集微量混入之水以及氧而抑制 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之改質反應。該碳酸酯之較佳含量係，源自該芳香族羥基組成物之碳酸酯之數相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之數為 0.0001 至 0.05 之範圍。該組成物中之碳酸酯以含有某種程度之量為佳，然而，一方面，如含有過多的碳酸酯時，在熱分解時會有產生副反應之情形，因而以 0.0001 至 0.03 為佳，以 0.0001 至 0.01 之範圍更佳。該組成物中

[S]

所含較佳之碳酸酯係上述式(44)所示之碳酸酯，該碳酸酯係在製造 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之過程中，以經上述之碳酸衍生物與羥基組成物之反應所生成之化合物居多。

該移送用及貯藏用組成物中，亦可含有上述化合物(N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯、芳香族羥基組成物、含 N 化合物類、碳酸酯)以外之成分。如此之成分係分子鏈中具有伸脲基(-NHCONH-)之化合物、或 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之弗萊斯重排(Fries rearrangement)體、或 N-未取代胺基甲酸、具有脲基之化合物、水、醇類、惰性氣體(例如：氮氣、二氧化碳氣體、氬氣、氨氣等)等。

另外，本實施型態之說明中，伸脲基(-NHCONH-)亦有稱為烷脲(ureine)基之情形。

該等成分之含量並無特別限制，如會依貯藏溫度而產生不想要之副反應時，宜隨時調整其量。特別需注意之成分為氧、氨、水、氧化性物質、還原性物質。可見到該移送用及貯藏用組成物含有包含氮原子之化合物，並且芳香族羥基化合物經氧而氧化而改質，著色等現象居多。而且，由於該組成物幾乎會成為著火性組成物，因此，與該技術領域中所進行之一般有機化學物質的保存．貯藏相同，能以習知方法進行氧氣的管控。例如：以氮氣吹淨(nitrogen purging)等方法，將貯存槽之氣相氧氣濃度管控在例如氧濃度為 10%以下，以 1%以下為佳，以 100ppm 以下更佳。氣相部以氮等惰性氣體流通時，將該惰性氣體中之氧濃度管控在 10ppm 以下。

[S]

該組成物之氨含量宜為 1 至 1000ppm，以 1 至 300ppm 較佳，以 1 至 100ppm 更佳，又以 1 至 10ppm 為最佳。

更且，該組成物以不含酯交換觸媒(該酯交換觸媒係下述酯交換步驟之反應中所使用之觸媒)者為佳。本發明人等經檢討之結果發現，易使該酯交換觸媒具有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯產生改質反應之效果。因此，該酯交換觸媒宜為 2000ppm 以下，以 600ppm 以下較佳，以 200ppm 以下更佳，又以 20ppm 以下最佳。

考慮到平衡，如以往技術所知者，氨雖宜少，惟驚人的是發現在少量之存在下，經由組成物中的觸媒成分(例如溶存之金屬離子、酯交換觸媒)等，抑制該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之改質反應的效果。上述氨量係移送以及貯藏開始時之氨量，如上述之說明，在移送以及貯藏中藉由該觸媒成分之抑制效果會有消耗的情形。該移送用及貯藏用組成物在製造時，或調整時，或裝入貯存槽時，或者開始移送時，上述氨量以移送用及組成物為佳。氨量之調整方法係可以在液相中將氮等惰性氣體吹淨等習知方法進行。

更且，如上述，該組成物中所含酯交換觸媒量以上述範圍為佳。上述之酯交換觸媒係路易士(lewis)酸以及生成路易士酸之過渡金屬化合物、有機錫化合物、銅族金屬、鋅、鐵族金屬之化合物。具體上，可列舉如：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)所示路易士酸以及生成路易士酸之過渡金屬化合物；$(CH_3)_3SnOCOCH_3$、$(C_2H_5)SnOCOC_6H_5$、

[S]

$Bu_3SnOCOCH_3$、$Ph_3SnOCOCH_3$、$Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$、$Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$、$Ph_3SnO\,CH_3$、$(C_2H_5)_3SnOPh$、$Bu_2Sn(OCH_3)_2$、$Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$、$Bu_2Sn(OPh)_2$、$Ph_2Sn(CH_3)_2$、$(C_2H_5)_3SnOH$、PhSnOH、$Bu_2SnO$、$(C_8H_{17})_2SnO$、$Bu_2SnCl_2$、BuSnO(OH)等所示有機錫化合物；CuCl、$CuCl_2$、CuBr、$CuBr_2$、CuI、CuI_2、$Cu(OAc)_2$、$Cu(acac)_2$、烯酸銅、Bu_2Cu、$(CH_3O)_2Cu$、$AgNO_3$、AgBr、苦味酸銀(silver picrate)、$AgC_6H_6ClO_4$等銅族金屬化合物；$Zn(acac)_2$等鋅化合物；$Fe(C_{10}H_8)(CO)_5$、$Fe(CO)_5$、$Fe(C_4H_6)(CO)_3$、Co(均三甲苯)$_2(PEt_2Ph_2)$、$CoC_5F_5(CO)_7$、二茂鐵等鐵族金屬化合物等(Bu 表示丁基、Ph 表示苯基、acac 表示乙醯丙酮螯合型配位基)。

水濃度係，水分較多時，由於會引發該組成物無法均一之現象的情形，因此，雖因組成物之組成而異，然在該組成物中管控在 10wt%以下，以 1wt%以下更佳，將該組成物作為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之原料使用時，由於存在的水較多時會有產生源自於水之副反應的情形，因此將水管控在 100ppm 以下更佳。水的管控方法係可使用脫水劑、乾燥劑，或在減壓、加壓、常壓下蒸餾，使惰性氣體在液相中吹淨並與水同時抽出等之習知方法的進行。如存在氧化性物質、還原性物質時，會引起芳香族羥基化合物改質的情形，因此，以習知之芳香族羥基化合物的管控方法將該等物質進行管控。氧化性物質係指有機酸、無機酸等布忍斯特酸(Bronsted acid)、路易士酸，還原性物質係指有機鹼、無機鹼等布忍斯特鹼(Bronsted base)、路易士鹼、

[S]

氫氣。還原性物質不包含上述氨、碳酸衍生物、構成該組成物之化合物等源自該組成物之化合物。

將該組成物貯藏、移送之條件並無特別限制，有成為高溫中會極容易引起 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之熱分解反應的條件之情形。亦依貯藏期間而定，貯藏時係在-40℃以上 280℃以下之範圍，然流動性及穩定性受損時則為 0℃以上 260℃以下，以 40℃以上 260℃以下更佳，可依照該組成物之使用用途及貯藏期間、組成物的處理性而管控。移送時之溫度亦在貯藏時之溫度範圍內進行，由於將該組成物作為異氰酸酯製造用之原料使用而移送到 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之熱分解反應器時，一般預熱至反應溫度後移送到該熱分解反應器，因此只要確認藉由該熱分解反應步驟之條件以及該熱分解反應器所附帶之機器而可安全地移送，即可進行移送。通常在-40℃至 280℃以下之範圍，流動性及穩定性受損時，則為 0℃以上 260℃以下，以 40℃以上 260℃以下更佳。如上述，可依照該組成物之使用用途及移送時間、組成物的處理性而管控。移送時的壓力亦無特別限制，可在減壓條件至加壓條件下貯藏。在減壓下保存時，由於會有芳香族羥基組成物被餾除的情形，因此將組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯與芳香族羥基組成物的比例管控成為上述之範圍。貯藏以及移送時之貯藏容器以及配管等亦無特別限制。考量到可燃性有機物者，需留意欲處理之該組成物之著火點，並依照處理區域之法規而選擇容器。材質亦無特別限制，可使用習知之材質。亦

[S]

可使用例如：玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、哈氏合金(Hastelloy)製、以及基材上施加玻璃襯裏者、施行鐵氟龍(註冊商標)之塗覆者。該組成物之貯存槽或移送用設備可附帶其他之泵類、調溫設備、儀表設備等，以及依所需之習知設備。

以上所述之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯的移送用及貯藏用組成物係可將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯、芳香族羥基組成物、含 N 化合物類以及碳酸酯混合成為上述範圍之組成而調製，亦可以 N-取代胺基甲酸酯之製造中所得含有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之組成物為底材，將芳香族羥基組成物及含 N 化合物類以及碳酸酯進行添加及/或去除而調製成為上述範圍之組成。N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造方法宜依以下所示方法實施。當然，N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造中所得含有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之組成物亦可直接使用。N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造方法可依下述之方法而良好地實施。

＜有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物之反應＞

其次，對於由有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物製造 N-取代胺基甲酸酯之方法進行說明。

本實施型態之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法大致上可進行以下 2 種方法：

(1)進行步驟(A)之方法，將有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物同時反應而製造 N-取代胺基甲酸-O-(Ar 及/或 R^2)酯之方法；

(2)將由有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物製造 N-取代胺基甲酸-O-(Ar 及/或 R^2)酯之步驟分割，步驟(a)中使有機胺與碳酸衍生物反應而製造具有脲基之化合物，接著，步驟(b)中使該具有脲基之化合物與羥基組成物反應而製造 N-取代胺基甲酸-O-(Ar 及/或 R^2)酯之方法。

本實施型態之製造方法中，可組合(1)與(2)之方法。上述之 N-取代胺基甲酸-O-(Ar 及/或 R^2)酯表示 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯及/或 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯。

第 1 圖係呈示經由(1)之步驟(A)的 N-取代胺基甲酸酯之製造方法所表示的概念圖，第 2 圖係呈示由(2)之步驟(a)與步驟(b)所成之 N-取代胺基甲酸酯之製造方法所表示的概念圖。

＜步驟(A)＞

首先，敘述有關(1)之方法(步驟(A))。

(1)之方法中之“同時”係指，相對於(2)之方法中將 N-取代胺基甲酸酯之製造步驟分割成 2 個步驟，而在(1)之方法中並未使步驟分割之意，不一定使有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物全部同時反應之意。

步驟(A)係使用具備冷凝器之胺酯製造反應器，使有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物反應，將包含該羥基組成物與具有源自該碳酸衍生物之羰基之化合物與該反應所副生成之氨的氣體，導入該胺酯製造反應器所具備的冷凝器中，再將該羥基組成物與具有源自該碳酸衍生物之羰基化合物進行冷凝，即為 N-取代胺基甲酸酯之製造步驟。此處

[S]

所指之胺酯製造反應器係指進行胺基甲酸酯之製造的反應器。

使有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物反應而製造 N-取代胺基甲酸酯之反應條件雖依所反應之化合物而異，惟羥基組成物之量，相對於所使用之有機胺的胺基，以化學計量比計為 1 倍至 500 倍之範圍。羥基組成物之使用量少時，因容易生成複雜取代之羰基之化合物等，故宜使用多餘量之羥基組成物，如顧及到反應器的尺寸，則以 1 倍至 200 倍之範圍為佳，1.5 倍至 100 倍之範圍更佳，2 倍至 50 倍之範圍最佳。

碳酸衍生物之量，相對於有機胺的胺基，以化學計量比計為 1 倍至 100 倍之範圍。碳酸衍生物之使用量少時，因容易生成經複雜取代之羰基化合物等，故宜使用過剩量之碳酸衍生物，如使用太多過剩之碳酸衍生物，反而會產生容易生成經複雜取代之羰基化合物或殘存著未反應之碳酸衍生物，而碳酸衍生物之分離回收(於下述)需大費周章之情形。因此，以 1.1 倍至 10 倍之範圍為佳，1.5 倍至 5 倍之範圍更佳。

反應溫度雖亦依所使用之有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物之反應性而異，惟以 100℃ 至 350℃ 之範圍為佳。溫度低於 100℃ 時，由於羥基組成物與副生成之氨強力結合，因此反應遲緩或幾乎不起反應，或者經複雜取代之羰基化合物增加，而不佳。反之，溫度高於 350℃ 時，碳酸衍生物將分解或羥基組成物脫氫改質，或者作為生成物之 N-取

[S]

代胺基甲酸酯容易產生分解反應或改質反應等，而不佳。由如此之觀點而言，溫度以在 120℃至 320℃之範圍為佳，以 140℃至 300℃之範圍更佳。

反應壓力係依反應系之組成、反應溫度、氨之去除方法、反應裝置等而異，可在減壓、常壓或加壓下進行，惟一般宜在 0.01kPa 至 10MPa(絕對壓力)之範圍下實施，如考慮到工業實施之容易性，以減壓、常壓為佳，以在 0.1kPa 至 1.5MPa(絕對壓力)之範圍為佳。

該步驟(A)中，N-取代胺基甲酸酯之生成反應主要在液相下進行時居多，因此，羥基組成物在反應條件下以液相成分存在為佳。一方面，如後述，該羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物(於後詳述)係作為氣相成分而導入冷凝器，並經冷凝器而冷凝，羥基組成物在反應條件下亦以作為氣相成分之存在為佳。因此，該反應條件係設定為使部分羥基組成物作為液相成分而存在，且部分作為氣相成分而存在。在使用由複數之羥基化合物所構成之羥基組成物時，設定反應條件使至少一種羥基化合物作為液相成分而存在。如此之反應條件(反應溫度、壓力)與所使用羥基組成物之性質，特別是與溫度、蒸氣壓有密切關係，因此，事先將所使用羥基組成物之性質(與溫度、蒸氣壓之關係)進行測定或調查，作為用以決定反應條件之指標。另外，溫度與物質之蒸氣壓的關連亦依該物質之純度、共存化合物或其量而大大不同者，對具有該技術領域中之一般知識者為通識，亦明白在設定反應條件時，不僅上述

[S]

羥基組成物之性質(與溫度、蒸氣壓之關係)，共存化合物或其量亦應列入考量。

本發明人等經專心致志檢討之結果，由有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物而生成N-取代胺基甲酸酯之反應係一種平衡反應，而反應大幅偏向原反應系。因此，為了提高N-取代胺基甲酸酯之收率，在可能之範圍內，必須一邊將副生成之氨排出系外一邊進行反應。較佳者係將氨去除使反應液中的氨濃度成為 1000ppm 以下(以 300ppm 以下為佳，100ppm 以下更佳，10ppm 以下最佳)者。該方法而言，可進行反應蒸餾法、依惰性氣體之方法、經由膜分離、吸附分離之方法等。例如：該反應蒸餾法係，將反應下逐漸生成之氨經蒸餾而以氣體狀分離之方法。為了提升氨之蒸餾效率，亦可在溶劑或羥基組成物之沸騰下進行。而且，依惰性氣體之方法係，藉由將反應下逐漸生成之氨以氣體狀伴隨著惰性氣體，從反應系分離之方法。將惰性氣體(例如：氮氣、氦氣、氬氣、二氧化碳氣體、甲烷、乙烷、丙烷等)單獨或混合使用，以將該惰性氣體導入反應系中之方法為佳。吸附分離之方法中所使用的吸附劑可列舉如：氧化矽、氧化鋁、各種沸石類、矽藻土類等在實施該反應之溫度條件下可使用之吸附劑。將該等之氨排出系外之方法可單獨實施，亦可組合複數種方法而實施。

該反應中，例如可以提高反應速度之目的而使用觸媒。作為如此之觸媒，例如宜使用：鋰、鈉、鉀、鈣、鋇之甲醇化物、乙醇化物、丁醇化物(各異構物)等鹼性觸媒；

[S]

稀土元素、銻、鉍之單體以及該等元素之氧化物、硫化物以及鹽類；硼單體以及硼化合物；週期表之銅族、鋅族、鋁族、碳族、鈦族的金屬以及該等金屬之氧化物及硫化物；週期表之碳族(碳除外)、鈦族、釩族、鉻族元素的碳化物及氮化物。使用觸媒時，其使用量並無特別限制，惟可在相對於胺化合物之胺基，以化學計量比計為 0.0001 倍至 100 倍之範圍使用。如添加觸媒，會有必需去除該觸媒之情形居多，宜不添加觸媒而進行。在使用觸媒時，可在反應後去除觸媒。由於對本實施型態之步驟中所生成之化合物會有不良影響的情形，因此宜將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯進行熱分解而得異氰酸酯，並在精製該異氰酸酯之過程之間進行分離或去除者。如將異氰酸酯與上述觸媒在共存的狀態下保存時，亦會有變色等不良現象產生。去除方法可使用習知之方法，可適用膜分離、蒸餾分離、晶析等方法。觸媒方面，並不限於步驟(A)，宜以上述理由而去除。較佳者係在每次使用觸媒之各步驟結束後進行去除。去除方法以如上述之習知方法為適用。

反應時間(連續反應時為滯留時間)雖依反應系之組成、反應溫度、氨之去除方法、反應裝置、反應壓力等而異，惟通常為 0.01 至 100 小時。反應時間亦可依目的化合物之 N-取代胺基甲酸酯之生成量而決定。例如：在反應液中取樣，將反應液中之 N-取代胺基甲酸酯的含量進行定量，相對於所使用之有機胺，可將正在以 10%以上之收率生成者加以確認後停止反應，亦可確認收率為 90%以上者

後停止反應。在使用作為羥基組成物之芳香族羥基組成物時，依製造方法而得含有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之反應液，如上所述，作為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物，可直接、或者將芳香族羥基組成物及含 N 化合物及碳酸酯進行添加及/或去除而調製即可使用，該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物可適用在異氰酸酯之製造上，此時，如 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之含量低(該收率低)時，亦造成異氰酸酯之收量低下。當使用醇類作為羥基組成物時，在步驟(A)之反應中雖可得 N-取代胺基甲酸-O-R^2酯，惟該 N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之較佳者亦為經由後述之各種步驟而作成 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之後，使用在異氰酸酯之製造上。因此，N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之收率低時，亦會造成異氰酸酯之收量低下。

由上述之觀點，該收率宜設在 50%以上，以 80%以上為佳，以 90%以上更佳。

在該反應中，並非一定需要使用反應溶劑，宜以容易進行反應操作等之目的而使用適當的溶劑作為反應溶劑，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)等烷烴類；苯、甲苯、二甲苯(各異構物)、乙苯、二異丙苯(各異構物)、二丁苯(各異構物)、萘等芳香族烴以及烷基取代芳香族烴類；乙腈、苯甲腈等腈化合物；氯苯、二氯苯(各異構物)、溴苯、二溴苯(各異構物)、氯萘、溴萘、

[S]

硝基苯、硝基萘等經鹵素或硝基取代之芳香族化合物類；聯苯、取代聯苯、二苯甲烷、聯三苯、蒽、二苄基甲苯(各異構物)等多環烴化合物類；環己烷、環戊烷、環辛烷、乙基環己烷等脂肪族烴類；甲基乙基酮、苯乙酮等酮類；鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二己酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸苄酯丁酯等酯類；四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧乙烷、二苯醚、二苯硫醚等醚類以及硫醚類；丙酮、甲基乙基酮等酮化合物；乙酸乙酯、苯甲酸乙酯等酯化合物；二甲基亞碸、二苯基亞碸等亞碸類等。當然，該反應中所使用之過剩量的羥基組成物亦適用為反應溶劑。

該反應係在：將包含羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物與反應中所副生成之氨的氣體相、與具有進行該反應之液相的系中實施。依反應條件而在氣相中亦有引起該反應的情形，然而該反應之絕大部分係在液相中進行。此時，進行該反應之反應器中的液相容量含量以50%以下為佳。在經長期間連續地實施該反應時，雖有依運轉條件(溫度、壓力等)之變動等而產生聚合物狀之副生成物的情形，然而，反應器中之液相容量含量多時，即可避免使如此聚合物狀之副生成物對反應器的附著．蓄積。然而，液相容量含量過多時，有副生成之氨的去除效率惡化，使 N-取代胺基甲酸酯之收率降低的情形，因此，相對於氣相，液相容量含量宜為 50%以下，以 30%以下較佳，又以20%以下更佳(該液相容量含量係指，在槽型反應器時為反應槽部、在塔型反應器時為較供給段之下段(不含塔底部以

[5]

及再沸器部分)，於薄膜蒸餾器中，相對於薄膜蒸餾器容量之液相容量比)。

當實施該反應時所使用之反應器(亦即胺酯製造反應器)如為具有冷凝器之反應器時，並無特別限制，可使用習知之反應器，惟以具有冷凝器之槽型及/或塔型的反應器為佳。

如上所述，該反應係在，具有將包含羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物與反應中所副生成之氨的氣體相，與大多進行該反應之液相的系中，以該反應器中之液相容量含量在 50%以下之條件下實施為佳，進行該反應之反應器亦選擇符合該條件者。

具體上可將攪拌槽、加壓式攪拌槽、減壓式攪拌槽、塔型反應器、蒸餾塔、填充塔、薄膜蒸餾器等以往習知的反應器適當地組合使用。

該反應器所具備之冷凝器種類並無特別限制，可使用習知之冷凝器。可將例如：多管圓筒型冷凝器、雙管式冷凝器、單管式冷凝器、氣冷式冷凝器等以往習知的冷凝器適當地組合使用。冷凝器可具備於該反應器之內部，亦可具備於該反應器之外部，或使該反應器與配管連接，斟酌反應器及冷凝器之形式、冷凝液之操作方法等，而採用各種型態。

反應器及冷凝器之材質並無特別限制，可使用習知之材質。例如可使用：玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、哈氏合金製、以及基材上施加玻璃襯裏者、施行鐵氟龍(註冊商標)

[S]

之塗覆者。SUS304、SUS316、SUS316L 等因價廉而適用。可依所需而附加流量計、溫度計等儀表機器；再沸器、泵、冷凝器等習知的流程裝置，加熱可使用蒸氣、加熱器等習知方法，冷卻亦可使用自然冷卻、冷卻水、鹽水等習知方法。可依所需而附加步驟，例如：將所生成之氨去除的步驟、將有機一級胺精製之步驟、將尿素溶解於芳香族羥基化合物之步驟、將芳香族羥基化合物溶解之步驟、將醇類分離之步驟、將芳香族羥基化合物分離及/或精製之步驟、從所生成之反應液將具有脲基之化合物精製之步驟、將副生成物等焚燒、廢棄之步驟等，可附加該同業者、該工程人員所可想像之範圍的步驟及裝置。

經由以上反應所得之 N-取代胺基甲酸酯，當使用醇類作為構成羥基組成物之羥基化合物時，係上述式(92)所示之 N-取代胺基甲酸-O-R^2酯。而且，當使用芳香族羥基化合物作為構成羥基組成物之羥基化合物時，係上述式(104)所示之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯。

本實施型態之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法係將有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物以具備冷凝器之反應器使之反應而製造 N-取代胺基甲酸酯之方法，對於包含該反應中所生成之羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物與反應所副生成之氨的氣體成分之操作進行說明。

本實施型態之方法中，將包含羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物與反應所副生成之氨的氣體，導入該反應器中所具備之冷凝器，將該羥基組成物之一部

[S]

分或全部與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之一部分或全部冷凝，使經冷凝之羥基組成物所含的羥基化合物，相對於該經冷凝之具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物，以化學計量比計為 1 以上，經冷凝器作為回收氣體之氨所含氨分子之數，與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中所含羰基-C(=O)-)之數的比設為 1 以下。

第 3 圖係呈示本實施型態之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法的該氣體成分之操作所表示的概念圖。

＜氣相成分之冷凝＞

該反應中，將包含羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物與反應所副生成之氨的氣體導入冷凝器中，使羥基組成物之一部分或全部與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物冷凝(參照第 3 圖)。此時，該經冷凝之羥基組成物所含的羥基化合物相對於該經冷凝之具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物，以化學計量比計為 1 以上。

本實施型態中，以冷凝器冷凝之「具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物」係在有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物之反應中所使用具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物，包含做為原料使用之該碳酸衍生物本身(未反應物，及/或相對於有機胺之過剩使用時的過剩份)、該碳酸衍生物與羥基組成物經反應之化合物、相同或不同種類之碳酸衍生物經反應之化合物。對於具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物，雖難以將其全部進行同定，惟具體之化合物可列舉如：作為原料使用之尿素、胺基甲酸酯、或副生成之異氰酸、

[S]

尿素、縮二脲(上述式(G)之右邊的化合物)、異氰脲酸酯(上述式(K)之右邊第 1 項的化合物)、尿素之多聚物(上述式(L)之右邊的化合物)等尿素化合物；酯基為源自羥基組成物之基的胺基甲酸酯；酯基為源自羥基組成物之基的碳酸酯等。具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物，可依紅外線分光法、近紅外線分光法、拉曼(Raman)分光法、紫外線分光法等方法，並經由檢測該化合物中所含羰基之方法而定量，亦可依氣相層析法、液相層析法、NMR 等方法，將所生成之化合物經由具體分析之方法而定量。該等之具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物以高融點者居多，有易於析出之傾向。上述之該等具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中，特別是尿素，由於其生成量(經檢測出之量)多且融點為 135℃，因此需要特別留意。

該冷凝操作中，經由將經冷凝之羥基組成物所含的羥基化合物，相對於該經冷凝之具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物，以化學計量比計為 1 以上，即可在冷凝器中，將該等之混合物作成均勻的液體混合物。因此，不僅該混合物之操作變的容易，還可避免固體成分對該冷凝器的附著．蓄積等之問題的發生。而且，如後述，用以將由該冷凝器回收之氨所含的具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物設在特定量以下亦為有效。經冷凝之羥基組成物中所含的羥基化合物，相對於該經冷凝之具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之量，以化學計量比計為 2 以上為佳，3 以上更佳。為了將經冷凝之羥基組成物中所含的羥基化合物，

[S]

相對於該經冷凝之具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之量，設在上述範圍，該冷凝器宜維持在比該羥基組成物之標準沸點低90℃以上之溫度，且不使該羥基組成物固化之溫度。

＜氨中之羰基化合物含量＞

雖經由該冷凝器而回收氨之氣體，惟該氨中所含具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物設在特定量以下。具體而言，該氨中所含氨分子之數，與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中所含羰基(-C(=O)-)之數的比設為1以下，而以0.5以下為佳，以0.1以下更佳，又以0.02以下更佳。使該氨中所含具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之量設在特定範圍之理由係，為了避免由冷凝器移送該氨所用之管線中被固體成分所附著以及蓄積。

移送氨之管線中所附著以及蓄積之固體成分雖無法全部進行同定，然本發明人等進行檢討之結果而判明，其多數為具有羰基之化合物。作為避免如此固體成分之附著以及蓄積的方法亦想到，將移送氨之管線進行加熱並分解具有羰基之化合物的方法，然而在本發明人等之檢討下可知，在只加熱的情況下，會有分解生成物(例如異氰酸)聚合，或該分解生成物與其他具有羰基之化合物進行反應的情形居多，因而難以完全避免固體成分之附著以及蓄積。而且，僅將管線加熱時，特別是在移送氨之管線的出口(接觸大氣等之部分)，該氨中所含具有羰基之化合物或該等之分解生成物急驟地冷卻而固化，固體成分之附著以及蓄積

[S]

更臻明顯的情形居多。本發明人等對此課題專心致志進行檢討之結果發現驚人地，將該氨中所含具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物設在上述特定之量以下時，即可解決固體成分的附著以及蓄積之問題，遂而完成本發明。達成如此效果之機制雖未明確，然本發明人等推測，對管線的附著及蓄積係由具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物本身、或具有源自該碳酸衍生物之羰基的化合物之分解及/或聚合生成物所引起者，而可認為是，將具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中所含羰基設在特定之濃度以下的情形下，具有源自該碳酸衍生物之羰基的化合物本身之附著、或該化合物之分解及/或聚合的反應速度明顯降低之故。

「具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物」係在有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物之反應中所使用具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物，包含作為原料使用之該碳酸衍生物本身(未反應物，及/或相對於有機胺之過剩使用時的過剩份)、該碳酸衍生物與羥基組成物經反應之化合物、相同或不同種類之碳酸衍生物經反應之化合物。對於具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物，雖難以將其全部進行同定，惟具體化合物可列舉如：作為原料使用之尿素、胺基甲酸酯、或副生成之異氰酸、尿素、縮二脲(上述式(G)之右邊的化合物)、異氰脲酸酯(上述式(K)之右邊第 1 項的化合物)、尿素之多聚物(上述式(L)之右邊的化合物)等尿素化合物；酯基為源自羥基組成物之基的胺基甲酸酯；酯基為源自羥基組成物之基的碳酸酯等。雖依 N-取代胺基甲酸酯

[S]

之製造條件而異，然在上述之化合物中，尿素、異氰酸、胺基甲酸酯、碳酸酯含在氨中之情形居多，其量亦多，因而必須留意。本發明人等經檢討後，如將氨中之該等化合物之量控制在上述的較佳範圍內，幾乎避免了固體成分對移送氨之管線的附著以及蓄積之問題。

將氨中之具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物進行定量之方法係，可進行習知之各種方法，可使用氣相層析法、液相層析法、NMR、(近)紅外線分光法、紫外線分光法等方法。具體上係例如：可在氣相層析儀中直接導入該氣體氨並進行測定(可將移送氨之管線直接連接氣相層析儀並測定，例如可將捕集在採樣袋(Tedlar bag)等用以捕集氣體之袋或容器中的氨氣以例如氣密式注射針筒(Gas Tight Syringe)等注入氣相層析儀而測定)，例如：亦可將該氨中所含具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物在吸收水、有機溶劑等之後，經由氣相層析法、液相層析法、NMR、(近)紅外線分光法、紫外線分光法等方法測定。該等之方法中之較佳實施方法係，將該氣體氨直接導入具備有質量分析裝置之氣相層析儀中，並將具有羰基之化合物進行同定，以該具有羰基之化合物之量與該具有羰基之化合物中所含羰基之數的積之總和，作為該氨中所含具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之量。

此處之例示方法的定量極限以下之量所含具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物係，由於氨中之濃度極低，因此對固體成分對移送該氨之管線的附著以及蓄積幾乎毫無影

[5]

響，也因此即使不將該「具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之量」算入亦無影響，而可略過。

＜冷凝成分之再利用＞

上述經由該冷凝器所冷凝之羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之混合物，可在反應器之內部循環，而於有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物之反應中再利用；可回收該混合物，使羥基組成物及/或具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物於有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物之反應中再利用；亦可在 N-未取代胺基甲酸酯之製造步驟(係指後述之步驟(c)。該步驟(c)在使用 N-未取代胺基甲酸酯作為碳酸衍生物時，係作為用以製造 N-未取代胺基甲酸酯之步驟的較佳實施步驟)中再利用。

第 4 圖係呈示本實施型態之一的冷凝成分之再利用所表示的概念圖。當冷凝成分之再利用時，羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中所含的氨量以設在 5000ppm 以下為佳。即使含有多於 5000ppm 之氨，亦可再利用於有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物之反應中，然如上述，該有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物之反應係平衡反應，而為了有效地進展該反應，必須將生成物之氨排出系外。再利用之羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中所含的氨較多時，該反應中之氨的抽出量變多，而超過每單位時間所可抽出之氨量(視該胺酯製造反應器之能力及反應條件而定)，氨經導入使得反應液中之氨濃度無法降至較佳範圍(上述之範圍)，而有 N-取代胺基甲酸

[S]

酯之收率降低的情形。因此，再利用於該反應中之羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中所含的氨量宜少，然而，該氨量減至極限需耗費龐大勞力。由如此之觀點，羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中所含的氨量，以3000ppm以下為佳，以2000ppm以下更佳。

如上述，作為具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物雖有各種化合物回收的情形，然羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之混合物，即使包含該等化合物亦無妨於該冷凝成分的再利用。

＜使用含有複數種之芳香族羥基化合物的芳香族羥基組成物之N-取代胺基甲酸酯的製造方法＞

對於使用作為羥基組成物之含有活性的芳香族羥基化合物與非活性的芳香族羥基化合物的芳香族羥基組成物之N-取代胺基甲酸酯的製造方法進行說明。

如上述，本實施型態之N-取代胺基甲酸酯的製造方法中，為了將具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物作為均勻溶液回收，將含有芳香族羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之氣體以冷凝器冷凝。因此，該芳香族羥基組成物在反應條件中，以含有有某種程度易於氣化之芳香族羥基化合物為佳。一方面，由於有機胺與碳酸衍生物與芳香族羥基組成物主要在液相反應而生成N-取代胺基甲酸酯，因此，該芳香族羥基組成物在反應條件中，以含有作為液體而存在之芳香族羥基化合物為佳。因此，該芳

[S]

香族羥基組成物宜使用標準沸點相異之複數種的芳香族羥基化合物。

此時，標準沸點相異之複數種的芳香族羥基化合物之任一者，如與有機胺及碳酸衍生物反應而生成 N-取代胺基甲酸酯，則在該 N-取代胺基甲酸酯經熱分解而製造異氰酸酯時，同時生成異氰酸酯與複數種之芳香族羥基化合物，該芳香族羥基化合物之分離變的複雜之情形居多。其中，較佳之實施方法係將活性的芳香族羥基化合物與非活性的芳香族羥基化合物組合使用，以高選擇率製造具有源自活性的芳香族羥基化合物之酯基的 N-取代胺基甲酸酯者。更且，該活性的芳香族羥基化合物之標準沸點係，在該芳香族羥基組成物之中，如選擇成為最高者之芳香族羥基化合物時，在產生主要之 N-取代胺基甲酸酯的生成反應之液相中，該活性的芳香族羥基化合物之濃度變高，能以更高選擇率生成源自該活性的芳香族羥基化合物之 N-取代胺基甲酸酯者。標準沸點低於該活性的芳香族羥基化合物之非活性的芳香族羥基化合物，較佳者係作為氣相成分而導入冷凝器中，使與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物同時以冷凝器冷凝。如此，在組合標準沸點相異之芳香族羥基化合物時，主要以液相存在之芳香族羥基化合物，與主要作為氣相成分之與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物同時以冷凝器冷凝之芳香族羥基化合物的標準沸點差以 5℃以上為佳，以 10℃以上更佳。特別是，有效地為組合芳香族羥基化合物使活性的芳香族羥基化合物之標準沸點比低活

[S]

性的芳香族羥基化合物之標準沸點以高出 5℃以上為佳，以高出 10℃以上更佳。

第 5 圖係呈示上述使用由複數種之芳香族羥基化合物所成的芳香族羥基組成物(其中，為了簡單說明，將含有活性的芳香族羥基化合物與非活性的芳香族羥基化合物之 2 種芳香族羥基化合物作為芳香族羥基組成物)之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法之概念圖。

如此使用含有複數種之芳香族羥基化合物的芳香族羥基組成物時，該芳香族羥基組成物中之活性的芳香族羥基化合物相對於非活性的芳香族羥基化合物之量，宜以化學計量比計為 0.01 倍至 100 倍，以 0.05 倍至 20 倍為佳，又以 0.1 倍至 10 倍更佳。

＜經由具有脲基之化合物的胺酯製造方法＞

如上述，本實施型態之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法大致上可分為以下 2 種方法進行：

(1)使有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物“同時地”反應而製造 N-取代胺基甲酸酯之方法、

(2)將使有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物反應而製造 N-取代胺基甲酸酯之步驟進行分割，在第 1 步驟(步驟(a))中使有機胺與碳酸衍生物反應而製造具有脲基之化合物，接著在第 2 步驟(步驟(b))中使該具有脲基之化合物與羥基化合物反應而製造 N-取代胺基甲酸酯之方法。

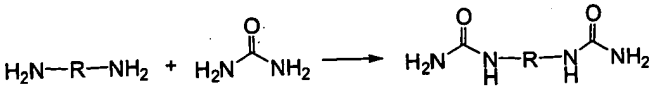
以下，對於(2)之方法進行說明。

本發明人等認為，在步驟(A)之 N-取代胺基甲酸酯所

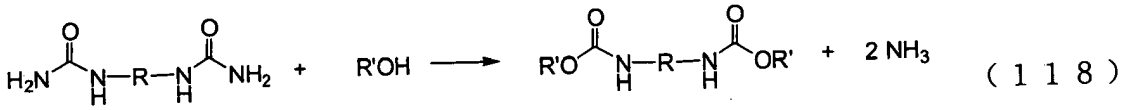
[S]

生成之反應係組合如下之各種反應而成立。同時，在以下之說明中，為了方便說明而使用作為有機胺之具有 2 個胺基的有機胺作為例示。當然，在使用此處所例示以外的有機胺之時亦同。

該組合係包含：由有機胺與碳酸衍生物之具有脲基的化合物之生成反應(如下述式(117))、由該具有脲基之化合物與羥基化合物之 N-取代胺基甲酸酯的生成反應(如下式(118))。



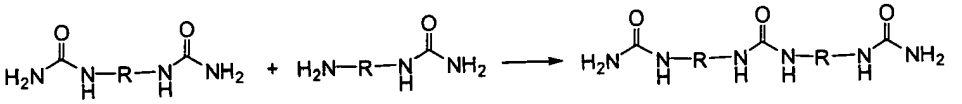
(117)



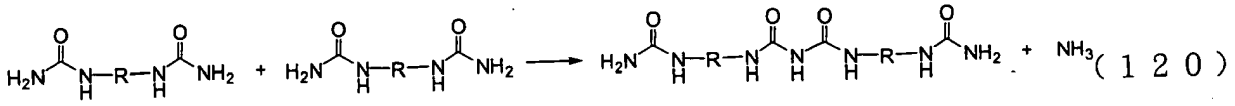
(118)

(式中，R 分別獨立地表示經 2 個取代基取代之有機基。)

在上述式(117)之生成具有脲基的化合物之反應中，副反應係例如：由下述式(119)所示之具有脲基的化合物與有機胺之具有伸脲基的化合物之生成反應，而且，例如：下述式(120)所示之具有脲基的化合物經縮合會有併發具有縮二脲基之化合物的生成反應之情形。



(119)



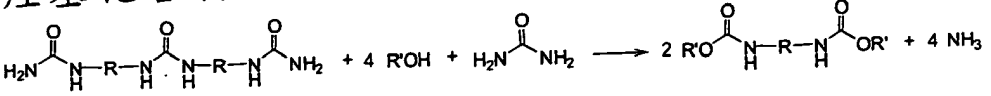
(120)

(式中，R 分別獨立地表示經 2 個取代基取代之有機基。)

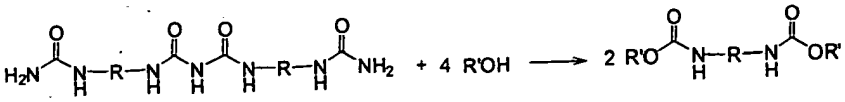
推斷該具有伸脲基之化合物如下述式(121)，係碳酸衍生物與羥基化合物反應而生成 N-取代胺基甲酸酯，例如：具有縮二脲基之化合物與羥基化合物如下述式(122)，係與

[S]

羥基化合物反應而生成N-取代胺基甲酸酯。



(121)



(122)

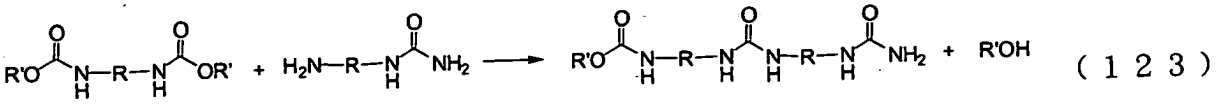
(式中，R分別獨立地表示經2個取代基取代之有機基；R'OH表示1價之羥基化合物。)

另外，上述式中係例示：有機胺為具有2個胺基之有機胺，且碳酸衍生物為尿素的情形。

如此，在上述(1)之方法中，各式各樣經由中間生成物而製造N-取代胺基甲酸酯。本發明人等經檢討之結果而判明，特別是由上述式(121)、(122)反應之N-取代胺基甲酸酯的生成速度，較由上述式(118)之 N-取代胺基甲酸酯的生成速度緩慢。亦即，意味著為了得到有某種程度以上之收率的N-取代胺基甲酸酯時，則會因上述式(121)、(122)之反應遲緩而拉長反應時間，如拉長反應時間，即在反應溫度條件下長時間地保持較早生成之N-取代胺基甲酸酯，並發生 N-取代胺基甲酸酯之熱改質反應，而會有帶來 N-取代胺基甲酸酯之收率降低的情形。而且，為了避免N-取代胺基甲酸酯之熱改質反應而在短時間內結束反應時，所生成作為中間生成物之具有伸脲基的化合物(如上述式(119)右邊之化合物)或具有縮二脲鍵之化合物(如上述式(120)右邊之化合物)大多成為殘存狀態，N-取代胺基甲酸酯之收率降低的情形居多。而且，反應較快之由上述式(118)之反應所生成的N-取代胺基甲酸酯，與未反應之有機胺的

[S]

胺末端(-NH_2 基)反應，亦會有生成具有伸脲基之化合物的情形(如下述式(123)之反應)。



(123)

(式中，R 分別獨立地表示經 2 個取代基取代之有機基；R'OH 表示羥基化合物。)

如此，使有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物“同時地”反應而製造 N-取代胺基甲酸酯之方法係，依反應條件或反應中所使用之化合物等亦會有無法以充分收率獲得 N-取代胺基甲酸酯的情形。

本發明人等經專心致志檢討之結果發現，如此之課題可經由，上述(2)之方法，亦即，將使有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物反應而製造 N-取代胺基甲酸酯之步驟進行分割，在第 1 步驟(步驟(a))中使有機胺與碳酸衍生物反應而製造具有脲基之化合物，接著在第 2 步驟(步驟(b))中使該具有脲基之化合物與羥基化合物反應而製造 N-取代胺基甲酸酯之方法而解決。該方法係，首先，在第 1 步驟(步驟(a))中，抑制如上述式(119)、(120)之副反應，使選擇性地發生上述式(117)之反應，且抑制由上述式(117)之反應所生成具有脲基的化合物與羥基化合物之反應而生成 N-取代胺基甲酸酯的反應(上述式(118)之反應)，並避免 N-取代胺基甲酸酯與未反應之有機胺的共存狀態，接著，在第 2 步驟(步驟(b))中，係使該具有脲基之化合物與羥基化合物之反應(上述式(118)之反應)發生而製造 N-取代胺基甲酸酯

[S]

者。如依此方法即可解決上述(1)之方法中的課題。

在該方法中成為重要者當然首推步驟(a)，由於在該步驟(a)中，本發明人等發現驚人地，在有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物共存之系中，將有機胺與碳酸衍生物之比設在特定範圍的情況下，可優先地發生上述式(117)之反應，而選擇性地製造具有脲基之化合物。對於具體之較佳範圍與該較佳理由，以及各步驟之反應條件，於下同時說明。

本實施型態之方法中，較佳實施之相當於上述(2)的方法係依包含依序進行下述步驟(a)至步驟(b)之步驟而製造N-取代胺基甲酸酯的方法。

步驟(a)：係使有機胺與碳酸衍生物反應而得到包含具有脲基之化合物的反應混合物之步驟。

步驟(b)：係將該步驟(a)中所得具有脲基之化合物與羥基組成物，以具備冷凝器之胺酯製造反應器使之反應而製造 N-取代胺基甲酸酯之步驟，以及將該羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物與含有反應所副生成之氨的氣體，導入該胺酯製造反應器所具備之冷凝器中並將羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物進行凝縮之步驟。

以下，對於步驟(a)至步驟(b)進行說明。

＜步驟(a)＞

步驟(a)係使有機胺與碳酸衍生物反應而得到包含具有脲基之化合物的反應混合物之步驟。第 6 圖係呈示該步驟(a)所表示之概念圖。同時，由作為碳酸衍生物而使用之

[S]

化合物(特別是在使用尿素時)係在步驟(a)中生成氨。

進行有機胺與碳酸衍生物之反應的反應條件雖依反應之化合物而異，然相對於該有機胺之胺基數，碳酸衍生物之數在 1 至 100 倍之範圍。該碳酸衍生物之使用量少時，推斷起因為上述式(119)而使具有伸脲基的化合物等經複雜取代的羰基化合物等容易生成。因此，以使用過剩之碳酸衍生物為佳。

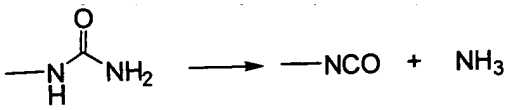
而且，步驟(a)之反應系中有過剩存在之碳酸衍生物係推斷為具有使所生成之具有脲基的化合物安定化之效果。本發明人等經檢討後判明，依反應條件而在製造該具有脲基之化合物的過程中，會生成具有縮二脲鍵之化合物(如下述式(125)右邊之化合物)或具有縮二脲末端之化合物(如下述式(126)右邊之化合物)。目的係為了使具有脲基之化合物以高選擇率生成，而有必要抑制如此化合物之生成。本發明人等經專心致志進行檢討之結果發現驚人地，反應系中之碳酸衍生物量與如此之化合物的生成量有密切的關係，碳酸衍生物量愈多愈使如此之化合物降低。存在於反應系中之碳酸衍生物達到如此效果之機制雖未明確，然本發明人等之思考如下。

此處，設想例如經使用具有 2 個一級胺基之有機胺時的反應。當然，使用此處所例示之外的有機胺或碳酸衍生物時亦可同樣認為。

首先，設想具有縮二脲鍵之化合物或具有縮二脲末端之化合物的生成機構。具有脲基之化合物係依反應條件使

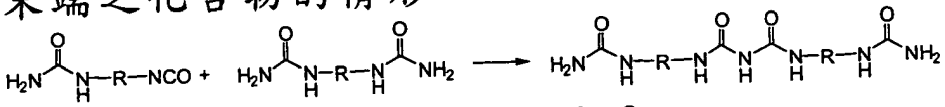
[S]

該脲基熱分解而生成具有異氰酸酯末端(-NCO基)之化合物與氨(如下述式(124))。

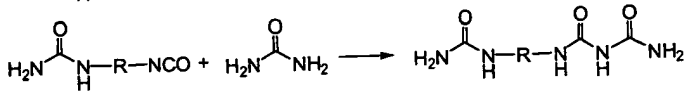


(124)

該具有異氰酸酯末端之化合物經由與脲基反應(如下述式(125))、或系中有尿素存在時與尿素之反應(如下述式(126))而推測有生成具有縮二脲鍵之化合物或具有縮二脲末端之化合物的情形。



(125)



(126)

(式中，R分別獨立地表示經2個取代基取代之有機基。)

碳酸衍生物在反應液中，經氫鍵配位在脲基上並使該脲基穩定化，而推測是否對如此一連串反應中尤為特別之最初反應(亦即上述式(124)所示反應)具有抑制效果。

而且，本發明人等亦發現，存在於反應液中之碳酸衍生物抑制該具有脲基的化合物與羥基化合物之反應，而具有妨礙N-取代胺基甲酸酯之生成的效果。如此之效果亦可認為是由碳酸衍生物而使脲基穩定化之故。

如此，碳酸衍生物之過剩使用會使具有脲基的化合物以高選擇率生成，因而為佳。然而，如使用太多過剩之碳酸衍生物時，反應器之尺寸變大而使工業實施變難，或者，會有妨礙後述碳酸衍生物之分離、回收之情形。因此，相對於該有機胺之胺基數，碳酸衍生物之數以1.1至10倍之範圍為佳，以1.5至5倍之範圍更佳。

[S]

而且，考慮如上所述之碳酸衍生物的角色，進行反應時之操作亦須予以留意。亦即，相對於有機胺之胺基數，使反應系中之碳酸衍生物之數經常維持在過剩的狀態（儘可能地成為超過剩之狀態），例如：將所使用之碳酸衍生物總量預先溶於反應溶劑（內容於後說明）中作成混合液，並在該混合液中添加有機胺之方法為較佳實施。

其次，對於系中之氨濃度進行說明。同時，此處所說明之氨濃度的較佳範圍係，具有脲基之化合物在生成某種程度（例如對有機胺之收率為 5%以上）後，將反應液中之氨濃度作為對象，而不將反應初期者作為對象。

生成 N-取代胺基甲酸-O-(R^2及/或 Ar)酯之反應（如上述式(118)之反應）為平衡反應，該平衡大幅地偏向原反應系。然而，本發明人等經檢討之結果而判明，生成具有脲基之化合物的反應（上述式(117)之反應）為平衡大幅地偏向生成側之反應、或加成逆反應，而幾乎不視系中之氨濃度而定。此為前所未知之驚人見解。因此，發現經由將步驟(a)之反應液中之氨濃度維持在某種程度之水準以上，即抑制由所生成之具有脲基的化合物與芳香族羥基化合物之反應生成 N-取代胺基甲酸酯（上述式(118)之反應），而可選擇性地生成具有脲基之化合物，更且，經由將氨維持在某種程度以上，即抑制副反應，而可選擇率優異地得到具有脲基之化合物。在目前所揭示具有脲基之化合物的製造方法中，經由上述反應而得到具有脲基之化合物時，容易生成副生成物，且包含依上述式(118)所生成之 N-取代胺

[S]

基甲酸酯同時大量生成之範圍，亦併發由N-取代胺基甲酸酯所引起之副反應，係為重大課題。為了解決該課題，則將上述尿素及/或N-取代胺基甲酸酯之使用量、及/或氨濃度進行控制。達到如此效果之較佳氨濃度為高於10ppm，以高於100ppm較佳，以高於300ppm更佳，又以高於1000ppm為最佳濃度。

步驟(a)之反應溫度可在30℃至250℃之範圍中實施。為了提高反應速度雖以高溫為佳，而一方面，在高溫中產生不佳反應(如碳酸衍生物之分解反應等)而會有生成經複雜取代之尿素化合物或羰基化合物的情形，因此，以50℃至200℃之範圍為佳，以70℃至180℃之範圍更佳。為了固定反應溫度，可在進行步驟(a)之反應器中設置習知之冷卻裝置、加熱裝置。

反應壓力係依所使用化合物之種類、反應系之組成、反應溫度、反應裝置等而異，通常宜在0.01kPa至10MPa(絕對壓力)之範圍下實施，如考量工業上實施之容易性，以0.1kPa至5MPa(絕對壓力)之範圍為佳。

在反應時間(連續法時，為滯留時間)方面並無特別限制，通常為0.001至100小時，以0.01至80小時為佳，以0.1至50小時更佳。並且，採取反應液，例如：經由液相層析儀確認具有脲基之化合物生成所要之量而可結束反應。步驟(a)雖為具有脲基之化合物的製造步驟，惟在該步驟(a)中，源自未反應之有機胺的胺基大量存在時，在步驟(a)之後所進行的步驟(b)中，生成具有伸脲基之化合物

[S]

等，不僅N-取代胺基甲酸酯之生成量降低，對反應器的附著、引起固化之情形居多。因此，最好在步驟(a)中，先儘可能地以高收率生成具有脲基之化合物，再減低源自有機胺之胺基的量。具體而言，宜持續反應使相對於構成具有脲基之化合物的脲基數，源自有機胺之胺基數的比宜成為0.25以下，以0.1以下為佳，以0.05以下更佳。

本實施型態中，可因應必要而使用觸媒，例如錫、鉛、銅、鈦等有機金屬化合物或無機金屬化合物、鹼金屬、鹼土金屬之醇鹽，可使用鋰、鈉、鉀、鈣、鋇之甲醇化物、乙醇化物、丁醇化物(各異構物)等鹼性觸媒等。

該步驟(a)之反應係，由使反應液之黏度降低，及/或將反應液作成均勻之系的觀點而言，宜在溶劑的存在下實施。溶劑之例係例如使用作為反應溶劑之戊烷(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)等烷烴類；苯、甲苯、二甲苯(各異構物)、乙苯、二異丙苯(各異構物)、二丁苯(各異構物)、萘等芳香族烴以及烷基取代芳香族烴類；乙腈、苯甲腈等腈化合物；氯苯、二氯苯(各異構物)、溴苯、二溴苯(各異構物)、氯萘、溴萘、硝基苯、硝基萘等經鹵素或硝基取代之芳香族化合物類；聯苯、取代聯苯、二苯甲烷、聯三苯、蒽、二苄基甲苯(各異構物)等多環烴化合物類；環己烷、環戊烷、環辛烷、乙基環己烷等脂肪族烴類；甲基乙基酮、苯乙酮等酮類；鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二己酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸苄酯丁酯等

[S]

酯類；四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧乙烷、二苯醚、二苯硫醚等醚類以及硫醚類；丙酮、甲基乙基酮等酮化合物；乙酸乙酯、苯甲酸乙酯等酯化合物；二甲基亞碸、二苯基亞碸等亞碸類；水；醇類或芳香族羥基化合物等羥基化合物等。由作為生成物之具有脲基的化合物之溶解性的觀點而言，以水、羥基組成物(醇類、芳香族羥基化合物)為佳，以羥基組成物更佳(該羥基組成物係由 1 種或複數種羥基化合物所構成者，該步驟(a)中適用為反應溶劑之羥基組成物於下稱為「羥基組成物 a」)。另外，該等溶劑可單獨使用亦可使用 2 種以上之混合物。

構成該羥基組成物 a 之羥基化合物可與步驟(b)中所使用構成羥基組成物之羥基化合物完全相同，或部分相同且部分相異，為了使操作容易，該羥基組成物 a 以與步驟(b)中所使用之羥基組成物相同者、或為構成該羥基組成物之組成物者為佳。以下雖有說明，惟將步驟(a)之反應在芳香族羥基組成物(至少 1 種含有上述式(46)所示芳香族羥基化合物之組成物)的存在下進行、或將步驟(a)之反應在醇類或芳香族羥基組成物之存在下進行後，再添加芳香族羥基組成物(至少 1 種含有上述式(46)所示芳香族羥基化合物之組成物)者更佳。

此處所示之反應溶劑雖可使用任意之量，惟在使用醇類作為反應溶劑時，可在相對於該有機一級胺之胺基，以化學計量比計多於 1 倍少於 100 倍之範圍內使用。為了有效地使提高反應液之流動性的反應進行，相對於該有機一

[S]

級胺之胺基，宜使用過剩之醇類，惟使用太多過剩的醇類時，亦會有反應器變大等的弊害，因此，較佳者係可在相對於該有機一級胺之胺基，以化學計量比計多於 5 倍少於 50 倍之範圍內使用，以在多於 8 倍少於 20 倍之範圍內使用更佳。

而且，作為步驟(A)之反應溶劑而使用芳香族羥基組成物時，可在相對於該有機一級胺之胺基，以化學計量比計多於 1 倍少於 100 倍之範圍內使用。為了有效地使提高反應液之流動性的反應進行，相對於該有機一級胺之胺基，宜使用過剩之醇類，惟使用太多過剩的醇類時，亦會有反應器變大等的弊害，因此，較佳者係可在相對於該有機一級胺之胺基，以化學計量比計多於 2 倍少於 50 倍之範圍內使用，以在多於 3 倍少於 20 倍之範圍內使用更佳。

在上述式(45)所示之醇類以及上述式(46)所示之芳香族羥基化合物所示羥基化合物中，如顧及所生成之具有脲基之化合物的溶解性，以 R^{29} 為芳香族基的芳香族羥基化合物為適用。例如：在日本國特開平 6-41045 號公報中雖有以由尿素與己二胺之反應所生成的聚伸己基-尿素難溶於正丁醇者為主要記載，惟此點，芳香族羥基化合物係，以具有脲基之化合物為首之各種反應生成物的溶解性優異者居多。更且，芳香族羥基化合物亦可達成促進有機胺與碳酸衍生物之反應的效果。呈現如此效果之機構尚未明確，本發明人等推測可能是，一般碳酸衍生物形成由氫鍵而聚集狀態之傾向雖大，惟芳香族羥基化合物具有酸性之羥

[S]

基，而該羥基會抑制碳酸衍生物間之聚集，而使得胺易於接近碳酸衍生物之反應點(推斷為構成碳酸衍生物之羰基的碳)。

當使用芳香族羥基組成物作為反應溶劑時，可單獨使用芳香族羥基化合物，亦可與其他溶劑混合使用，惟芳香族羥基化合物之使用量設為上述值之範圍。將步驟(a)在醇類的存在下進行之後，在添加芳香族羥基組成物(至少 1 種含有上述式(46)所示芳香族羥基化合物之組成物)時，亦可使用上述範圍之芳香族羥基組成物。此時，步驟(a)之反應時所使用的醇類量，相對於有機胺，亦可使用上述芳香族羥基化合物所示以化學計量比計之醇類。當步驟(a)中使用水時，宜同時使用芳香族羥基組成物及/或醇類。亦可單使用水作為溶劑，惟在步驟(a)結束後，會有必需將水去除的情形。而且，步驟(a)結束後，加入上述量之芳香族羥基化合物時，會有水相與有機相分離、或芳香族羥基組成物及具有脲基之化合物固化之情形，而在實施步驟(b)時會有無法移送均勻液體、或者移送用泵或配管阻塞之情形。因此，步驟(a)中單使用水作為溶劑時，在加入芳香族羥基化合物之前或後，將水去除。去除量雖依所使用之化合物或組成而異，然使去除後之反應液(或混合液)中成為 10ppm 至 10wt%(以 10ppm 至 5wt%為佳，以 10ppm 至 2wt%更佳)之範圍之方式而去除。去除方法可使用習知之去除水的方法。適用之方法係如：以減壓或常壓蒸餾去除之方法、使用沸石等吸附劑的方法、添加縮醛等水解性化合物並以水解反

[S]

應去除之方法、以如 N,N-二環己基碳二醯亞胺之與水反應的化合物去除之方法。更佳者為經蒸餾之方法。步驟(a)中，將芳香族羥基組成物及/或醇類與水一起使用作為溶劑時，該反應中之水份量在 10ppm 至 10wt%之範圍使用，以 10ppm 至 5wt%之範圍為佳，以 10ppm 至 2wt%之範圍更佳。本發明人等發現，步驟(a)之反應令人驚訝的是經由水的存在而提高反應速度。因此，反應中有水的共存者為較佳方法。該功效之內容雖未明確，惟推斷可能是水顯現提高有機胺之親核性的效果。

在實施該反應時所使用的反應裝置並無特別限制，可使用習知之反應器。可將例如：攪拌槽、加壓式攪拌槽、減壓式攪拌槽、塔型反應器、蒸餾塔、填充塔、薄膜蒸餾器等以往習知之反應器適當地組合使用。反應器之材質亦無特別限制，可使用習知之材質。可使用例如：玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、哈氏合金製、以及基材上施加玻璃襯裏者、以及施行鐵氟龍(註冊商標)之塗覆者。SUS304、SUS316、SUS316L 等因價廉而適用。可依所需而附加流量計、溫度計等儀表機器；再沸器、泵、冷凝器等習知的流程裝置，加熱可使用蒸氣、加熱器等習知方法，冷卻亦可使用自然冷卻、冷卻水、鹽水等習知方法。可依所需而附加步驟，例如：將所生成之氨去除的步驟、將有機一級胺精製之步驟、將尿素溶解於芳香族羥基化合物之步驟、將芳香族羥基化合物溶解之步驟、將醇類分離之步驟、將芳香族羥基化合物分離及/或精製之步驟、從所生成之反應液

[S]

將具有脲基之化合物精製之步驟、將副生成物等焚燒、廢棄之步驟等，可附加該同業者、該工程人員所可想像之範圍的步驟及裝置。

經以上反應而得具有脲基之化合物係上述式(80)所示之化合物。

在步驟(a)中使用反應溶劑時，於進行步驟(b)前，可從步驟(a)之反應液將反應溶劑去除，或不去除而直接進行步驟(b)。特別是，以將作為步驟(a)中之反應溶劑使用的羥基化合物，直接作為步驟(b)之羥基組成物的一部分而使用者為佳。

＜步驟(c)＞

步驟(a)中，或上述所說明之步驟(A)中，當使用胺基甲酸酯作為碳酸衍生物時，該胺基甲酸酯以經由下述步驟(c)製造之胺基甲酸酯為佳。

步驟(c)：使羥基組成物 c(該羥基組成物 c 包含 1 種或複數種之羥基化合物，可與步驟(a)之羥基組成物 a 相同或相異，亦可與步驟(b)之羥基組成物相同或相異，亦可與步驟(A)之羥基組成物相同或相異)與尿素反應而製造胺基甲酸酯之步驟。

第 7 圖係呈示本實施型態之一的步驟(c)所表示之概念圖。

以下，對步驟(c)進行說明。

步驟(c)中所使用之羥基組成物 c 係包含 1 種或複數種羥基化合物的羥基組成物。作為該羥基化合物係可使用醇

[S]

類及/或芳香族羥基化合物。該羥基化合物為醇類時，以上述式(45)所示之醇類為佳，該羥基化合物為芳香族羥基化合物時，則以上述式(46)所示之芳香族羥基化合物為佳。其中所使用之羥基組成物具有作為步驟(c)中之反應溶劑的角色，以及與尿素反應而生成胺基甲酸酯之角色。本發明人等發現，特別是，為芳香族羥基化合物時，即與 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之生成反應相同，在該胺基甲酸酯之生成反應中的反應速度係視芳香族羥基化合物之構造而定者。因此，如顧及與尿素之反應性時，則以上述式(56)所示之芳香族羥基化合物為佳，以上述式(67)所示之芳香族羥基化合物更佳。

該羥基組成物 c 可與步驟(a)之羥基組成物 a 相同或相異，亦可與步驟(b)之羥基組成物相同或相異，亦可與步驟(A)之羥基組成物相同或相異。

步驟(c)之反應條件可參考習知之方法(參照例如：日本國特開平 5-310677 號公報)。

步驟(c)之反應中所使用之尿素與羥基組成物的量比係依使用之化合物而異，較佳者係相對於尿素之羥基組成物的量，以化學計量比計為 5 以上。相對於尿素之羥基組成物的量，以化學計量比計少於 5 時，胺基甲酸酯之收率變差或需延長反應時間的情形變多。相對於尿素之羥基組成物的量雖無上限，惟如使用過剩之羥基組成物時，因會連帶地使胺基甲酸酯之製造效率降低，因此，通常以化學計量比計為 100 以下。

[S]

由於羥基組成物與尿素之反應的平衡偏向原反應系，因此，由反應所副生成之氨最好排出系外。一較佳態樣可列舉經反應蒸餾的方法。為了提高氨之去除效率，亦可在羥基組成物之沸騰下進行反應。以相同目的，亦可使用標準沸點低於所使用羥基組成物之標準沸點的溶劑，而在溶劑之沸點下實施。沸騰之羥基組成物或溶劑係以蒸餾等習知方法與氨分離並將氨排出系外。如此溶劑之例可列舉如：戊烷、己烷、環己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯等烴類；二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等鹵化烴類；丙酮、甲基乙基酮等酮類；四氫呋喃、二噁烷等醚類等。

去除反應系中所副生成之氨的較佳態樣，亦可列舉如使用惰性氣體之方法。亦即，經由將反應下逐次生成之氨以氣體狀伴隨著惰性氣體，藉此而從反應系中分離的方法。如此惰性氣體之例可列舉如：氮氣、氦氣、氬氣、二氧化碳氣體、甲烷、乙烷、丙烷等。

去除反應系中所副生成之氨的較佳態樣之其他例係有：使氨吸附於吸附劑而分離之方法。所使用之吸附劑在使用之溫度、條件中具有氨之吸附能力者即可，可列舉如：氧化矽、氧化鋁、沸石、矽藻土等。

步驟(c)之反應溫度以 120℃至 250℃之範圍為佳，以 130℃至 240℃之範圍更佳。如在低於上述範圍之溫度中，由於反應速度慢且為了得到高收率而需要長時間，因此並不適用於工業實施。反之，如在高於上述範圍之溫度中，因副反應而降低收率之情形居多而不佳。

[S]

反應壓力亦依反應系之組成、反應溫度、氨之去除方法、反應裝置等條件而異，通常係在 0.01kPa 至 5MPa(絕對壓力)之範圍下進行。

當實施該反應時所使用之反應裝置並無特別限制，可使用習知之反應器。可將例如：攪拌槽、加壓式攪拌槽、減壓式攪拌槽、塔型反應器、蒸餾塔、填充塔、薄膜蒸餾器等以往習知的反應器適當地組合使用。反應器之材質並無特別限制，可使用習知之材質。例如可使用：玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、哈氏合金製、以及基材上施加玻璃襯裏者、施行鐵氟龍(註冊商標)之塗覆者。SUS304、SUS316、SUS316L 等因價廉而適用。可依所需而附加流量計、溫度計等儀表機器；再沸器、泵、冷凝器等習知的流程裝置，加熱可使用蒸氣、加熱器等習知方法，冷卻亦可使用自然冷卻、冷卻水、鹽水等習知方法。可依所需而附加步驟，例如：將所生成之氨去除的步驟、將有機一級胺精製之步驟、將尿素溶解於芳香族羥基化合物之步驟、將芳香族羥基化合物溶解之步驟、將醇類分離之步驟、將芳香族羥基化合物分離及/或精製之步驟、從所生成之反應液將具有脲基之化合物精製之步驟、將副生成物等焚燒、廢棄之步驟等，可附加該同業者、該工程人員所可想像之範圍的步驟及裝置。更且，裝設蒸餾塔或部分冷凝器等而分離氨與羥基組成物或溶劑，並使羥基組成物或溶劑回到反應系中之裝置亦適用。

步驟(c)之反應中，雖然不一定需要使用觸媒，然而在

[S]

降低反應溫度並提高反應速度之目的下，亦可使用觸媒。如此觸媒係以稀土元素、銻、鉍之單體以及該等元素之氧化物、硫化物以及氯化物；硼單體以及硼化合物；週期表之銅族、鋅族、鋁族、碳族、鈦族的金屬以及該等金屬之氧化物及硫化物；週期表之碳族(碳除外)、鈦族、釩族、鉻族元素的碳化物及氮化物等為適用。使用觸媒時，該等之觸媒與尿素的量比可任意取得，惟相對於尿素，可使用觸媒之重量比通常為0.0001至0.1倍。

步驟(c)之反應中，在使反應液之黏度降低及/或將反應液作成均勻系之目的下，亦可使用觸媒。作為適用之反應溶劑的溶劑係例如：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)等烷烴類；苯、甲苯、二甲苯(各異構物)、乙苯、二異丙苯(各異構物)、二丁苯(各異構物)、萘等芳香族烴以及烷基取代芳香族烴類；乙腈、苯甲腈等腈化合物；氯苯、二氯苯(各異構物)、溴苯、二溴苯(各異構物)、氯萘、溴萘、硝基苯、硝基萘等經鹵素或硝基取代之芳香族化合物類；聯苯、取代聯苯、二苯甲烷、聯三苯、蒽、二苄基甲苯(各異構物)等多環烴化合物類；環己烷、環戊烷、環辛烷、乙基環己烷等脂肪族烴類；甲基乙基酮、苯乙酮等酮類；鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二己酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸苄酯丁酯等酯類；四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧乙烷、二苯醚、二苯硫醚等醚類以及硫醚類；丙酮、甲基乙基酮等酮化合物；乙酸乙酯、

[S]

苯甲酸乙酯等酯化合物；二甲基亞碸、二苯基亞碸等亞碸類等。當然，步驟(c)中所使用之過剩的羥基組成物c亦適用為反應溶劑。

如此所製造之含有胺基甲酸酯之步驟(c)的反應液，可直接使用在步驟(a)之反應或步驟(A)之反應，亦可分離胺基甲酸酯並將該胺基甲酸酯使用在步驟(a)之反應或步驟(A)之反應。而且，亦可在步驟(c)之反應液中添加步驟(a)所使用的反應溶劑等之後，從步驟(c)之反應液中，將步驟(c)所使用的反應溶劑、剩餘或未反應之羥基組成物、剩餘或未反應之尿素等之部分或全部抽出後再於步驟(a)中使用。該胺基甲酸酯、反應溶劑、羥基組成物、尿素等之分離可使用蒸餾分離、晶析、膜分離等習知方法。

＜步驟(b)＞

步驟(b)係使步驟(a)中所得之具有脲基的化合物與羥基組成物反應而製造N-取代胺基甲酸酯的步驟。第8圖係表示該步驟(b)之概念圖。

作為步驟(a)之反應溶劑係使用羥基組成物a，如該羥基組成物a與步驟(b)之羥基組成物相同時，可使用步驟(a)中所得反應液而直接進行步驟(b)。步驟(a)之反應溶劑與步驟(b)之羥基組成物相異時，可在步驟(a)中所得反應液中重新添加羥基化合物並進行步驟(b)。並可在步驟(a)中所得反應液中重新添加1種或複數種之羥基化合物，接著，將步驟(a)之反應溶劑的部分或全部分離之後再進行步驟(b)。亦可在去除步驟(a)之反應溶劑的部分或全部後，

[S]

重新添加羥基組成物並進行步驟(b)。其中所添加之羥基組成物係包含上述式(45)所示之醇類、上述式(46)所示之芳香族羥基化合物中至少一種的組成物。羥基組成物之中，以包含至少一種上述式(46)所示之芳香族羥基化合物的芳香族羥基組成物為佳，以包含上述式(56)所示之活性的芳香族羥基化合物的芳香族羥基組成物更佳，尤以包含上述式(67)所示之活性的芳香族羥基化合物的芳香族羥基組成物最佳。分離步驟(a)中使用之反應溶劑的方法並無特別限制，可使用蒸餾分離、膜分離、萃取分離等習知方法，惟以蒸餾分離較佳。

步驟(b)中所使用之羥基組成物以含有上述式(46)所示之芳香族羥基化合物的芳香族羥基組成物為佳，以包含上述式(56)、上述式(67)所示之活性的芳香族羥基化合物的芳香族羥基組成物更佳。

步驟(b)中經由具有脲基的化合物與羥基組成物之反應而製造N-取代胺基甲酸酯的反應條件雖依反應化合物之不同而異，惟羥基組成物之量係，相對於所使用之具有脲基之化合物的脲基數，構成該羥基組成物之羥基化合物之數，以化學計量比計為 1 倍至 500 倍之範圍。在低於 1 倍之量時，由於容易生成經複雜取代之羰基化合物或分子內具有羰鍵之高分子量化合物，因此，以使用太多過剩之羥基化合物為佳，惟顧及反應器之尺寸時，以 1 倍至 100 倍之範圍為佳，以 2 倍至 50 倍之範圍更佳，尤以 3 倍至 20 倍之範圍最佳。

[S]

反應溫度亦依所使用化合物而異，惟以 100℃至 350℃之範圍為佳。如溫度低於 100℃時，由於羥基組成物與副生成之氨的強力結合，使得反應變慢、或幾乎不起反應，或者經複雜取代之羰基化合物增加，因而不佳。反之，如溫度高於 350℃時，由於容易發生碳酸衍生物分解、或羥基組成物脫氫改質，或者作為生成物之 N-取代胺基甲酸酯的分解反應或改質反應等，因而不佳。由上述之觀點，較佳溫度為 120℃至 320℃，以 140℃至 300℃更佳。

反應壓力雖依反應系之組成、反應溫度、氨之去除方法、反應裝置等而異，惟通常宜在 0.01Pa 至 10MPa(絕對壓力)之範圍下實施，如考量工業實施之容易性，則以 0.1Pa 至 5MPa(絕對壓力)之範圍為佳，如考量將氨氣排出系外，則以 0.1Pa 至 1.5MPa(絕對壓力)之範圍更佳。

該步驟(b)中，N-取代胺基甲酸酯之生成反應，主要在液相中進行者居多。因此，羥基組成物於反應條件下，宜作為液相成分存在。另一方面，如後所述，該羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物(內容於後說明)，作為氣相成分而導入冷凝器並經冷凝器而冷凝，因此羥基組成物在反應條件下，亦宜作為氣相成分存在。因而設定該反應條件使部分之羥基組成物存在為液相成分，並使部分之羥基組成物存在為氣相成分。在使用由複數羥基化合物所構成之羥基組成物時，將反應條件設定成至少一種羥基化合物作為液相成分存在。由於如此之反應條件(反應溫度、壓力)與所使用羥基組成物之性質，尤其是溫度與蒸氣

[S]

壓之相關有密切關係，因此，將所使用羥基組成物之性質(溫度與蒸氣壓之相關)預先進行測定或調查，作成用以決定反應條件之指標。附帶一提，溫度與物質之蒸氣壓之關連亦隨著該物質之純度、共存之化合物或其量而增大者，係對該相同領域之技術者而言為一般知識，而明顯地在設定反應條件時，不僅應考慮到上述之羥基組成物的性質(溫度與蒸氣壓之相關)，亦應考慮到所共存之化合物或其量。

如上述，生成N-取代胺基甲酸酯之反應為平衡反應，由於反應偏向原反應系，因而在儘可能之範圍內，以一邊將副生成之氨去除於系外且同時進行反應者為佳。去除氨使反應液中之氨濃度成為1000ppm以下者為宜，以300ppm以下為佳，以100ppm以下更佳，以10ppm以下最佳。作為該方法係可進行反應蒸餾法、經由惰性氣體之方法、經由膜分離、吸附分離之方法等。例如：該反應蒸餾法係反應下逐次生成之氨經蒸餾而以氣體狀分離之方法。為了提高氨之蒸餾效率，亦可在溶劑或羥基組成物之沸騰下進行。而且，經由惰性氣體之方法係使反應下逐次生成之氨以氣體狀伴隨著惰性氣體從反應系分離之方法。可將惰性氣體係如：氮氣、氦氣、氬氣、二氧化碳氣體、甲烷、乙烷、丙烷等單獨或混合使用，以將該惰性氣體導入反應系中之方法為佳。將該等之氨排出系外之方法可單獨實施，亦可組合複數種方法而實施。

該反應中，例如可以提高反應速度之目的而使用觸媒。作為如此之觸媒，例如宜使用：鋰、鈉、鉀、鈣、鋇

[S]

之甲醇化物、乙醇化物、丁醇化物(各異構物)等鹼性觸媒；稀土元素、銻、鉍之單體以及該等元素之氧化物、硫化物以及鹽類；硼單體以及硼化合物；週期表之銅族、鋅族、鋁族、碳族、鈦族的金屬以及該等金屬之氧化物及硫化物；週期表之碳族(碳除外)、鈦族、釩族、鉻族元素的碳化物及氮化物。使用觸媒時，其使用量並無特別限制，惟可在相對於具有脲基之化合物的脲基，以化學計量比計為 0.0001 倍至 100 倍之範圍使用。

反應時間(連續反應時為滯留時間)雖依反應系之組成、反應溫度、氨之去除方法、反應裝置、反應壓力等而異，惟通常為 0.01 至 100 小時。反應時間亦可依目的化合物之 N-取代胺基甲酸酯之生成量而決定。例如：在反應液中取樣，將反應液中之 N-取代胺基甲酸酯的含量進行定量，相對於具有脲基之化合物，可將正在以 10%以上之收率生成者加以確認後停止反應，亦可將收率為 90%以上者加以確認後停止反應。在使用作為羥基組成物之芳香族羥基組成物時，依步驟(b)之反應而得含有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之反應液，如上所述，作為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物，可直接、或者將芳香族羥基組成物及含 N 化合物及碳酸酯進行添加及/或去除而調製即可使用，該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物可適用在異氰酸酯之製造上，此時，如 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之含量低(該收率低)時，亦造成異氰酸酯之收量低下。當使用醇類作為羥基組成物時，在步驟(b)之反

[S]

應中雖可得N-取代胺基甲酸-O-R^2酯，惟該N-取代胺基甲酸-O-R^2酯，較佳者亦為經由後述之各種步驟而作成N-取代胺基甲酸-O-Ar酯之後，使用在異氰酸酯之製造上。因此，N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之收率低時，亦會造成異氰酸酯之收量低下。

由上述之觀點，該收率宜設在50%以上，以80%以上為佳，以90%以上更佳。

在該反應中，並非一定需要使用反應溶劑，宜以容易進行反應操作等之目的，而使用適當的溶劑作為反應溶劑，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)等烷烴類；苯、甲苯、二甲苯(各異構物)、乙苯、二異丙苯(各異構物)、二丁苯(各異構物)、萘等芳香族烴以及烷基取代芳香族烴類；乙腈、苯甲腈等腈化合物；氯苯、二氯苯(各異構物)、溴苯、二溴苯(各異構物)、氯萘、溴萘、硝基苯、硝基萘等經鹵素或硝基取代之芳香族化合物類；聯苯、取代聯苯、二苯甲烷、聯三苯、蒽、二苄基甲苯(各異構物)等多環烴化合物類；環己烷、環戊烷、環辛烷、乙基環己烷等脂肪族烴類；甲基乙基酮、苯乙酮等酮類；鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二己酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸苄酯丁酯等酯類；四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧乙烷、二苯醚、二苯硫醚等醚類以及硫醚類；丙酮、甲基乙基酮等酮化合物；乙酸乙酯、苯甲酸乙酯等酯化合物；二甲基亞碸、二苯基亞碸等亞碸類等。

[S]

該等溶劑可單獨使用亦可使用 2 種以上之混合物。當然，該反應中所使用之過剩量的羥基組成物亦適用為反應溶劑。特別是，該步驟(b)係以在上述式(46)所示芳香族羥基化合物之存在下進行者為佳。該芳香族羥基化合物可為，當構成步驟(b)中使用之羥基組成物的羥基化合物為芳香族羥基化合物時之芳香族羥基化合物，亦可為添加之與步驟(b)中使用之羥基組成物不同的芳香族羥基化合物。

該反應係在：將包含羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物與反應中所副生成之氨的氣體相、與具有進行該反應之液相的系中實施。該反應之絕大部分係在液相中進行，而依反應條件在氣相中亦有引起該反應的情形。此時，進行該反應之反應器中的液相容量含量以 50% 以下為佳。在經長期間連續地實施該反應時，雖有依運轉條件(溫度、壓力等)之變動等而產生聚合物狀之副生成物的情形，然而，反應器中之液相容量含量多時，即可避免使如此聚合物狀之副生成物對反應器的附著・蓄積。然而，液相容量含量過多時，有副生成之氨的去除效率惡化，使 N-取代胺基甲酸酯之收率降低的情形，因此，相對於氣相，液相容量含量宜為 50%以下，以 30%以下較佳，又以 20%以下更佳(該液相容量含量係指，在槽型反應器時為反應槽部、在塔型反應器時為較供給段之下段(不含塔底部以及再沸器部分)，於薄膜蒸餾器中，相對於薄膜蒸餾器容量之液相容量比)。

當實施該反應時所使用之反應裝置如為具有冷凝器之

[S]

反應器時，並無特別限制，可使用習知之反應器，惟以具有冷凝器之槽型及/或塔型的反應器為佳。

如上所述，該反應係在，具有將包含羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物與反應中所副生成之氨的氣體相，與大多進行該反應之液相的系中，以該反應所進行之反應器中之液相容量含量在 50%以下之條件下實施為佳，進行該反應之反應器亦選擇符合該條件者。具體上可將攪拌槽、加壓式攪拌槽、減壓式攪拌槽、塔型反應器、蒸餾塔、填充塔、薄膜蒸餾器等以往習知的反應器適當地組合使用。

該反應器所具備之冷凝器種類並無特別限制，可使用習知之冷凝器。可將例如：多管圓筒型冷凝器、雙管式冷凝器、單管式冷凝器、氣冷式冷凝器等以往習知的冷凝器適當地組合使用。冷凝器可具備於該反應器之內部，亦可具備於該反應器之外部，或使該反應器與配管連接，斟酌反應器及冷凝器之形式、冷凝液之操作方法等，而採用各種型態。

反應器及冷凝器之材質並無特別限制，可使用習知之材質。例如可使用：玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、哈氏合金製、以及基材上施加玻璃襯裏者、施行鐵氟龍(註冊商標)之塗覆者。SUS304、SUS316、SUS316L 等因價廉而適用。可依所需而附加流量計、溫度計等儀表機器；再沸器、泵、冷凝器等習知的流程裝置，加熱可使用蒸氣、加熱器等習知方法，冷卻亦可使用自然冷卻、冷卻水、鹽水等習知方

[S]

法。可依所需而附加步驟，例如：將所生成之氨去除的步驟、將有機一級胺精製之步驟、將尿素溶解於芳香族羥基化合物之步驟、將芳香族羥基化合物溶解之步驟、將醇類分離之步驟、將芳香族羥基化合物分離及/或精製之步驟、從所生成之反應液將具有脲基之化合物精製之步驟、將副生成物等焚燒、廢棄之步驟等，可附加該同業者、該工程人員所可想像之範圍的步驟及裝置。

經由以上反應所得之N-取代胺基甲酸酯，當使用醇類作為構成羥基組成物之羥基化合物時，係上述式(92)所示之N-取代胺基甲酸-O-R^2酯。而且，當使用芳香族羥基化合物作為構成羥基組成物之羥基化合物時，係上述式(104)所示之N-取代胺基甲酸-O-Ar酯。

＜氣相成分之冷凝＞

該反應中，將包含羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物與反應所副生成之氨的氣體導入冷凝器中，使羥基組成物之一部分或全部與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物冷凝(參照上述之第8圖)。此時，該經冷凝之羥基組成物所含的羥基化合物相對於該經冷凝之具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物，以化學計量比計為1以上。

本實施型態中，以冷凝器冷凝之「具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物」係在有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物之反應中所使用具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物，包含做為原料使用之該碳酸衍生物本身(未反應物，及/或

[S]

相對於有機胺之過剩使用時的過剩份)、該碳酸衍生物與羥基組成物經反應之化合物、相同或不同種類之碳酸衍生物經反應之化合物。對於具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物，雖難以將其全部進行同定，惟具體化合物可列舉如：異氰酸、尿素、縮二脲、異氰脲酸酯等尿素化合物；酯基為源自羥基組成物之基的胺基甲酸酯；酯基為源自羥基組成物之基的碳酸酯等。具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物，可依紅外線分光法、近紅外線分光法、拉曼分光法、紫外線分光法等方法，並經由檢測該化合物中所含羰基之方法而定量，亦可依氣相層析法、液相層析法、NMR 等方法，將所生成之化合物經由具體分析之方法而定量。該等之具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物以高融點者居多，有易於析出之傾向。上述之該等具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中，特別是尿素，由於其生成量(經檢測出之量)多且融點為 135℃，因此需要特別留意。

該冷凝操作中，經由將經冷凝之羥基組成物所含的羥基化合物，相對於該經冷凝之具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物，以化學計量比計為 1 以上，即可在冷凝器中，將該等之混合物作成均勻的液體混合物。因此，不僅該混合物之操作變的容易，還可避免固體成分對該冷凝器的附著．蓄積等之問題的發生。而且，如後述，為了將由該冷凝器回收之氨所含的具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物設在特定量以下亦為有效。經冷凝之羥基組成物中所含的羥基化合物，相對於該經冷凝之具有源自碳酸衍生物之羰

[S]

基的化合物之量，以以化學計量比計為以 2 以上為佳，3 以上更佳。為了將經冷凝之羥基組成物中所含的羥基化合物，相對於該經冷凝之具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之量，設在上述範圍，該冷凝器宜維持在比該羥基組成物之標準沸點低 90℃ 以上之溫度。

＜氨中之羰基化合物含量＞

雖經由該冷凝器而回收氨之氣體，惟該氨中所含具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物設在特定量以下。具體而言，該氨中所含氨分子之數，與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中所含羰基(-C(=O)-)之數的比設為 1 以下，而以 0.5 以下為佳，以 0.1 以下更佳，又以 0.02 以下更佳。使該氨中所含具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之量設在特定範圍之理由係，為了避免由冷凝器移送該氨所用之管線中被固體成分所附著以及蓄積。

移送氨之管線中所附著以及蓄積之固體成分雖無法全部進行同定，然本發明人等進行檢討之結果而判明，其多數為具有羰基之化合物。作為避免如此固體成分之附著以及蓄積的方法亦想到，將移送氨之管線進行加熱並分解具有羰基之化合物的方法，然而在本發明人等之檢討下可知，在只加熱的情況下，會有分解生成物(例如異氰酸)聚合，或該分解生成物與其他具有羰基之化合物進行反應的情形居多，因而難以完全避免固體成分之附著以及蓄積。而且，只加熱管線時，特別是在移送氨之管線的出口(接觸大氣等之部分)，該氨中所含具有羰基之化合物或該等之分

[S]

解生成物急驟地冷卻而固化，固體成分之附著以及蓄積更臻明顯的情形居多。本發明人等對此課題專心致志進行檢討之結果發現驚人地，將該氨中所含具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物設在上述特定之量以下時，即可解決固體成分的附著以及蓄積之問題，遂而完成本發明。達成如此效果之機制雖未明確，然本發明人等推測，對管線的附著及蓄積係由具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物本身、或具有源自該碳酸衍生物之羰基的化合物之分解及/或聚合生成物所引起者，而可認為是，將具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中所含羰基設在特定之濃度以下的情形下，具有源自該碳酸衍生物之羰基的化合物本身之附著、或該化合物之分解及/或聚合的反應速度明顯降低之故。

具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物可列舉如：上述碳酸衍生物所定義之尿素與胺基甲酸酯等化合物、該碳酸衍生物經熱分解而生成的異氰酸者與碳酸衍生物者之反應物的縮二脲、縮三脲等化合物(上述式(L)之右邊的化合物)、異氰脲酸酯(上述式(K)之右邊的化合物)、碳酸衍生物與芳香族羥基化合物之反應物的碳酸酯等化合物。雖依N-取代胺基甲酸酯之製造條件而異，然在上述之化合物中，尿素、異氰酸、胺基甲酸酯、碳酸酯含在氨中之情形居多，其量亦多，因而必須留意。本發明人等經檢討後，如將氨中之該等化合物之量控制在上述的較佳範圍內，幾乎避免了固體成分對移送氨之管線的附著以及蓄積之問題。

[S]

將氨中之具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物進行定量之方法係，可進行習知之各種方法，可使用氣相層析法、液相層析法、NMR、(近)紅外線分光法、紫外線分光法等方法。具體上係例如：可在氣相層析儀中直接導入該氣體氨並進行測定(可將移送氨之管線直接連接氣相層析儀並測定，例如可將捕集在採樣袋等用以捕集氣體之袋或容器中的氨氣以例如氣密式注射針筒等注入氣相層析儀而測定)，例如：亦可將該氨中所含具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物在吸收水、有機溶劑等之後，經由氣相層析法、液相層析法、NMR、(近)紅外線分光法、紫外線分光法等方法測定。該等之方法中之較佳實施方法係，將該氣體氨直接導入具備有質量分析裝置之氣相層析儀中，並將具有羰基之化合物進行同定，以該具有羰基之化合物之量與該具有羰基之化合物中所含羰基之數的積之總和，作為該氨中所含具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之量的方法。

此處之例示方法的定量極限以下之量所含具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物係，由於氨中之濃度極低，因此對固體成分對移送該氨之管線的附著以及蓄積幾乎毫無影響，也因此即使不將該「具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之量」算入亦無影響，而可略過。

＜冷凝成分之再利用＞

上述經由該冷凝器所冷凝之芳香族羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之混合物，可在反應器之內部循環，而於具有脲基之化合物與羥基組成物之反應中

[S]

再利用；亦可回收該混合物，使羥基組成物及/或具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物於步驟(a)之反應中再利用；亦可在步驟(c)之胺基甲酸酯之製造步驟中再利用。

此時，羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中所含的氨量以設在5000ppm以下為佳。即使含有多於5000ppm之氨，亦可再利用於有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物之反應中，然如上述，該有機胺與碳酸衍生物與羥基組成物之反應係平衡反應，而為了有效地進展該反應，必須將生成物之氨排出系外。再利用之羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中所含的氨較多時，該反應中之氨的抽出量變多，而超過每單位時間所可抽出之氨量(視該胺酯製造反應器之能力而定)，氨經導入使得反應液中之氨濃度無法降至較佳範圍(上述之範圍)，而有N-取代胺基甲酸酯之收率降低的情形。因此，再利用於該反應中之羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中所含的氨量宜少，然而，該氨量減至極限需耗費龐大勞力。由如此之觀點，羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中所含的氨量，以3000ppm以下為佳，以2000ppm以下更佳。

如上述，作為具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物雖有各種化合物經回收的情形，然羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之混合物，即使包含該等化合物亦無妨。

附帶一提，在上述步驟(c)中，而且依情況(特別是，

在使用尿素作為碳酸衍生物時)而在上述步驟(a)中，均會副生成氨。在排出該氨時，亦與步驟(b)相同，由防止排出該氨之管線的阻塞之觀點，較佳者係該氨中所含具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物中含有的羰基(-C(=O)-)之數與氨分子之比設為 1 以下，以 0.5 以下為佳，以 0.1 更佳，又以 0.02 以下最佳。

並且，在步驟(a)及/或步驟(c)中，雖依反應條件而有部分之反應溶劑、碳酸衍生物、步驟(c)中之羥基組成物 c 等由反應系抽出而回收的情形，惟該等化合物亦可於步驟(a)及/或步驟(c)中再利用。

＜使用含有複數種之芳香族羥基化合物的羥基組成物之 N-取代胺基甲酸酯之製造方法＞

於上述步驟(A)中，雖說明有關經使用含有複數種之芳香族羥基化合物(特別是 1 種或複數種之活性的芳香族羥基化合物與 1 種或複數種之非活性的芳香族羥基化合物)的芳香族羥基組成物之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯的製造方法，然在該步驟(b)中，亦可使用含有複數種之芳香族羥基化合物的芳香族羥基組成物而製造 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯。

如上述，在本實施型態之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法中，為了將具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物作成均一溶液回收，則將含有芳香族羥基組成物與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物之氣體以冷凝器冷凝。因此，芳香族羥基組成物在反應條件中，以含有具一定程度以上之容

[S]

易氣化的芳香族羥基化合物為佳。另一方面，具有脲基之化合物與碳酸衍生物與芳香族羥基組成物由於主要以液相反應而生成 N-取代胺基甲酸酯，因此，該 N-取代胺基甲酸酯在反應條件中，以含有作為液體而存在之芳香族羥基化合物為佳。因此，該芳香族羥基組成物可適用包含標準沸點相異之複數種芳香族羥基化合物。

在此情況下，標準沸點相異之複數種的芳香族羥基化合物之任一者，如將具有脲基之化合物與碳酸衍生物反應而生成 N-取代胺基甲酸酯，該 N-取代胺基甲酸酯經熱分解而製造異氰酸酯時，與異氰酸酯同時生成複數種之芳香族羥基化合物，而該複數種之芳香族羥基化合物的分離大多變的複雜。其中，將活性的芳香族羥基化合物與非活性的芳香族羥基化合物組合使用，並以高選擇率製造具有源自活性的芳香族羥基化合物之酯基的 N-取代胺基甲酸酯的方法可良好實施。進一步，如選擇芳香族羥基化合物使該活性的芳香族羥基化合物之標準沸點成為該芳香族羥基組成物中之最高者，則在主要為產生 N-取代胺基甲酸酯之生成反應的液相中，該活性的芳香族羥基化合物之濃度增高，能以更高選擇率生成源自該活性的芳香族羥基化合物之 N-取代胺基甲酸酯。標準沸點低於該活性的芳香族羥基化合物者之非活性的芳香族羥基化合物之較佳者係，作為氣相成分而導入冷凝器，並與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物以該冷凝器冷凝。如此，在組合標準沸點相異之芳香族羥基化合物時，主要以液相存在之芳香族羥基化合物，

[S]

與主要作為氣相成分之與具有源自碳酸衍生物之羰基的化合物同時以冷凝器冷凝之芳香族羥基化合物的標準沸點差以 5℃以上為佳，以 10℃以上更佳。特別是，可有效地組合芳香族羥基化合物使活性的芳香族羥基化合物之標準沸點比低活性的芳香族羥基化合物之標準沸點以高出 5℃以上為佳，以高出 10℃以上更佳。

第 9 圖係使用上述含有複數種之芳香族羥基化合物的芳香族羥基組成物(此處，為了簡單說明，係作成含有活性的芳香族羥基化合物與非活性的芳香族羥基化合物之 2 種芳香族羥基化合物的芳香族羥基組成物)之 N-取代胺基甲酸酯之製造方法的概念圖。

在如此使用含有複數種之芳香族羥基化合物的芳香族羥基組成物時，在該芳香族羥基組成物中，宜相對於非活性的芳香族羥基化合物之活性的芳香族羥基化合物的量，以化學計量比計為 0.01 倍至 100 倍，以 0.05 倍至 20 倍為佳，以 0.1 倍至 10 倍更佳。

＜步驟(Y)：酯交換步驟＞

經以上方法(步驟(A)、及/或步驟(a)與步驟(b))所製造之 N-取代胺基甲酸酯雖適用於 N-取代胺基甲酸酯經熱分解之異氰酸酯的製造上，惟在該異氰酸酯的製造中，更適用之 N-取代胺基甲酸酯為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯。相較於 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯，N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯容易產生熱分解反應，其係所對應之異氰酸酯與芳香族羥基化合物易於分解之傾向大之故。

以上述製造方法而得之 N-取代胺基甲酸酯，亦可依所使用之羥基組成物的種類而製造 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯，亦可製造 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯，惟經由上述製造方法而得 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯時，經由下述步驟(Y)而轉換成易於熱分解的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之後，即可使用在異氰酸酯之反應。另外，由於該步驟係轉換 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯之酯基的步驟，因此，本實施型態亦稱為「酯交換步驟」。

步驟(Y)：係使 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯與芳香族羥基化合物反應，製造具有源自該芳香族羥基化合物之酯基的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯的步驟。

而且，該步驟(Y)中，生成源自 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯之醇類。以下，對於該步驟(Y)進行說明。

其中作為對象之 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯係上述式(92)所示之 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯、後述之下述式(120)所示之 N-取代胺基甲酸單(-O-R^2)酯、後述之下述式(130)所示之 N-取代聚胺基甲酸多(-O-R^2)酯。

反應之芳香族羥基化合物可使用上述式(46)、式(55)、式(56)、式(67)、式(70)、式(79)所示芳香族羥基化合物中之任一者。並且，該芳香族羥基化合物可單獨使用亦可將複數種組合使用。

該步驟(Y)可參考習知之方法(如參照 WO2008/059953)並依據所使用之化合物等而進行各式各樣之方法。

步驟(Y)之反應條件雖依反應之化合物而異，惟相對於

[S1]

構成原料之 N-取代胺基甲酸-O-R^2酯的酯基，而將芳香族羥基化合物在以化學計量比計為 2 至 1000 倍之範圍使用。為了使反應提前結束，相對於構成原料之 N-取代胺基甲酸-O-R^2酯的酯基，該芳香族羥基化合物以過剩量為佳，如顧及到反應器之尺寸，則以 2 倍至 100 倍之範圍為佳，以 5 倍至 50 倍之範圍更佳。

反應溫度通常在 100℃至 300℃之範圍，為了提高反應速度而以高溫為佳，然一方面，高溫中會有易於產生副反應之情形，故以 150℃至 250℃之範圍為佳。如將反應溫度固定時，可在上述反應器中裝設習知之冷卻裝置、加熱裝置。而且，反應壓力雖依所使用之化合物種類及反應溫度而異，然可為減壓、常壓或加壓之任一者，通常在 20 至 1 $\times 10^6$Pa 之範圍下進行。反應時間(連續法時，為滯留時間)並無特別限制，通常為 0.001 至 100 小時，以 0.01 至 50 小時為佳，以 0.1 至 30 小時更佳。並且，採取反應液，例如：經由液相層析儀確認出目的之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯生成所期待之量後，即可結束反應。

該步驟(Y)中，觸媒雖非為必要，然而為了使反應溫度降低或使反應提前結束，則在使用觸媒上即無任何問題。相對於 N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之重量，觸媒之使用量為 0.01 至 30 重量%，以 0.5 至 20 重量%為佳。觸媒之例可列舉如：路易士酸以及生成路易士酸之過渡金屬化合物；有機錫化合物；銅族金屬、鋅、鐵族金屬之化合物，具體上可列舉如：AlX_3、TiX_3、TiX_4、VOX_3、VX_5、ZnX_2、FeX_3、SnX_4(此

[S]

處，X係鹵素、乙醯氧基、烷氧基、芳氧基)所示路易士酸以及生成路易士酸之過渡金屬化合物；$(CH_3)_3SnOCOCH_3$、$(C_2H_5)SnOCOC_6H_5$、$Bu_3SnOCOCH_3$、$Ph_3SnOCOCH_3$、$Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$、$Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$、$Ph_3SnOCH_3$、$(C_2H_5)_3SnOPh$、$Bu_2Sn(OCH_3)_2$、$Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$、$Bu_2Sn(OPh)_2$、$Ph_2Sn(CH_3)_2$、$(C_2H_5)_3SnOH$、PhSnOH、$Bu_2SnO$、$(C_8H_{17})_2SnO$、$Bu_2SnCl_2$、BuSnO(OH)等所示有機錫化合物；CuCl、$CuCl_2$、CuBr、$CuBr_2$、CuI、CuI_2、$Cu(OAc)_2$、$Cu(acac)_2$、烯酸銅、Bu_2Cu、$(CH_3O)_2Cu$、$AgNO_3$、AgBr、苦味酸銀、$AgC_6H_6ClO_4$等銅族金屬化合物；$Zn(acac)_2$等鋅化合物；$Fe(C_{10}H_8)(CO)_5$、$Fe(CO)_5$、$Fe(C_4H_6)(CO)_3$、Co(均三甲苯)$_2$(PEt_2Ph_2)、$CoC_5F_5(CO)_7$、二茂鐵等鐵族金屬化合物等(Bu表示丁基、Ph表示苯基、acac表示乙醯丙酮螯合型配位基)；1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、三伸乙二胺、三乙胺等胺類為適用，其中亦可列舉如：二月桂酸二丁錫、辛酸鉛、辛酸亞錫等有機金屬觸媒。該等之化合物可單獨使用亦可使用2種以上之混合物。

本實施型態而言，並非一定需要使用反應溶劑，可以易於操作反應等之目的，將適當之惰性溶劑作為反應溶劑使用，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)等烷烴類；苯、甲苯、二甲苯(各異構物)、乙苯、二異丙苯(各異構物)、二丁苯(各異構物)、萘等芳香族烴以及烷基取代芳香族烴類；氯苯、二氯苯(各異構物)、溴苯、二溴苯(各異構物)、氯萘、溴萘、硝基苯、硝基萘等經鹵素或硝基取代之芳香

[S]

族化合物類；聯苯、取代聯苯、二苯甲烷、聯三苯、蒽、二苄基甲苯(各異構物)等多環烴化合物類；環己烷、環戊烷、環辛烷、乙基環己烷等脂肪族烴類；甲基乙基酮、苯乙酮等酮類；鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二己酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸苄酯丁酯等酯類；二苯醚、二苯硫醚等醚類以及硫醚類；二甲基亞碸、二苯基亞碸等亞碸類；矽油等。該等之溶劑可單獨使用亦可使用2種以上之混合物。

本實施型態中之酯交換反應為平衡反應。因而為了有效地進行酯交換，以一邊將生成物之醇類(源自原料之N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之醇類)從反應系中去除一邊進行反應者為佳。因此，如預先選擇芳香族羥基化合物，使酯交換所使用之芳香族羥基化合物的標準沸點較高於源自原料之N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之醇類的標準沸點，在反應系中，標準沸點最低之化合物成為源自原料之N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之醇類，而使生成物容易從反應系中去除。

而且，為了有效地進行酯交換，而宜以連續法進行酯交換。亦即，將原料之N-取代胺基甲酸-O-R^2酯與芳香族羥基化合物連續地供給反應器而進行原料酯交換，並將所生成之源自原料之N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之醇類作為氣體成分從反應器中取出，將含有生成之N-取代胺基甲酸-O-Ar酯與芳香族羥基化合物的反應液連續地從反應器底部取出。

進行酯交換之反應器以及管線之材質，對起始物質或

[S]

反應物質如無不良影響，可為習知之任一者，惟以 SUS304、SUS316、SUS316L 等因價廉而適用。反應器之形式並無特別限制，可使用習知之槽狀、塔狀的反應器。並可使用習知之使用如下之反應器的方式、以及組合該等反應器之方式等的各種方法。上述反應器之例可列舉如：攪拌槽、多段式攪拌槽、蒸餾塔、多段蒸餾塔、多管式反應器、連續式多段蒸餾塔、填充塔、薄膜蒸發器、內部具有支撐體的反應器、強制循環型反應器、降膜式蒸發器(fallingfilm evaporator)、落滴式蒸發器(falling-drop evaporator)、滴流相反應器(Trickle phase Reactor)、氣泡塔之任一者。由平衡有效地移往生成系側之觀點，以使用薄膜蒸發器、塔狀之反應器的方法為佳，而且，以所生成之源自原料的 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯之醇類可迅速地移往氣相之大的氣-液接觸面積構造為佳。

多段蒸餾塔係指蒸餾之理論段數具 2 段以上之多段的蒸餾塔，無論為何物，只要可連續蒸餾者即可。如此之多段蒸餾塔係如：泡罩板(bubble cap tray)、多孔板盤、閥孔板(Valve Tray)、逆流盤(countercurrent tray)等使用板盤的棚段塔方式者；或填充有拉西環(Raschig ring)、雷西環(Lessing Ring)、波爾環(Pall Ring)、弧鞍(Berl saddle)、矩鞍形(Intalox saddle)、狄克松填料(Dixon Packing)、麥克馬洪填料(Mcmahon Packing)、海利-帕克(Heli-Pack)、甦爾壽填料(Sulzer packing)、孔板波紋填料(Mellapak)等各種填充物的填充塔方式人等，只要是一

[S]

般多段蒸餾塔可使用者均可使用。填充塔只要是塔內填充有習知之填充劑的填充塔者均可使用。更且，具有棚段部分與填充有填充物之部分之組合的棚段-填充混合塔方式者亦為適用。

由該反應器下方供給惰性氣體及/或液體狀之惰性溶劑的管線可另外裝設，當含有目的之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯與芳香族羥基化合物之混合液包含有原料的 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯時，可裝設使該混合液之部分或全部於該反應器中再度循環之管線。另外，當使用上述之惰性溶劑時，該惰性溶劑可為氣體狀及/或液體狀。

由反應器中抽出之含有源自原料的 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯之醇類的氣體成分宜使用蒸餾塔等習知方法精製，即可作為步驟(A)及/或步驟(a)及/或步驟(b)及/或步驟(c)之醇類再予以利用。

第 10 圖係呈示該步驟(Y)以及該步驟(Y)所生成之醇類的再利用所表示之概念圖。

＜步驟(Z)：所回收之氨在尿素合成的利用＞

本實施型態中，在上述步驟(A)、步驟(a)及/或步驟(b)及/或步驟(c)中，經冷凝器所排出之氨經水吸收作成氨水，亦可使用在吸收式冷凍機之冷媒、毛織物之油分清洗劑、生膠之凝固材、各種銨鹽之製造，以及火力發電廠等產生之 NOx 的處理、照片乳劑之製造等，作為經低溫分離法(Cryogenic separation)等方法之液體氨亦可使用在氮肥料之原料、合纖原料(己內醯胺、丙烯腈)、火力發電廠

[S]

等產生之 NOx 的處理、冷凍冷媒等之中，較佳者為利用在尿素的合成中。對於該尿素合成步驟(以下稱為步驟(Z))進行說明。

使氨與二氧化碳反應而製造尿素之方法可採用以往之習知方法，例如：將氨與二氧化碳在 20MPa 至 40MPa 之壓力下，於 190℃至 200℃之溫度範圍，以氨對二氧化碳之比在以化學計量比計為 3 至 5 之範圍下使其反應而製造尿素。

以如此方法所製造之尿素可利用在步驟(a)之反應中，亦可利用作為步驟(c)之尿素。

第 11 圖係該尿素合成步驟與以該尿素合成步驟所製造之尿素的再利用所表示之概念圖。

＜步驟(F)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯經熱分解反應之異氰酸酯的製造步驟＞

對於步驟(F)進行說明。

該步驟(F)係將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯進行熱分解反應之異氰酸酯的製造步驟。

以上述方法所製造之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯係適用在異氰酸酯之製造上，該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之較佳者係，作為上述之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯的移送用及貯藏用組成物而供給至熱分解反應器(此處所謂的「熱分解反應器」係指進行步驟(F)之反應器)。將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯作為移送用及貯藏用組成物之供給，不僅可抑制 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之熱改質反應等，且可提高異氰酸酯之收率。

[S]

反應溫度通常在 100℃至 300℃之範圍，為了提高反應速度而以高溫為佳，然一方面，高溫中有會因 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯及/或生成物之異氰酸酯而產生如上述之副反應的情形，故以 150℃至 250℃之範圍為佳。如將反應溫度固定時，可在上述反應器中裝設習知之冷卻裝置、加熱裝置。而且，反應壓力雖依所使用之化合物種類及反應溫度而異，然可為減壓、常壓或加壓之任一者，通常在 20 至 1 $\times 10^6$Pa 之範圍下進行。反應時間(連續法時，為滯留時間)並無特別限制，通常為 0.001 至 100 小時，以 0.005 至 50 小時為佳，以 0.01 至 10 小時更佳。

本實施型態中，觸媒雖非為必要，然而為了使反應溫度降低或使反應提前結束，則在使用觸媒上即無任何問題。相對於 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之重量，觸媒之使用量為 0.01 至 30 重量%，以 0.5 至 20 重量%為佳。觸媒之例可列舉如：路易士酸以及生成路易士酸之過渡金屬化合物；有機錫化合物；銅族金屬、鋅、鐵族金屬之化合物，具體上可列舉如：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)所示路易士酸以及生成路易士酸之過渡金屬化合物；$(CH_3)_3SnOCOCH_3$、$(C_2H_5)SnOCOC_6H_5$、$Bu_3SnOCOCH_3$、$Ph_3SnOCOCH_3$、$Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$、$Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$、$Ph_3SnOCH_3$、$(C_2H_5)_3SnOPh$、$Bu_2Sn(OCH_3)_2$、$Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$、$Bu_2Sn(OPh)_2$、$Ph_2Sn(CH_3)_2$、$(C_2H_5)_3SnOH$、PhSnOH、$Bu_2SnO$、$(C_8H_{17})_2SnO$、$Bu_2SnCl_2$、BuSnO(OH)等所示有機錫化合物；CuCl、$CuCl_2$、CuBr、$CuBr_2$、CuI、

[S]

CuI_2、$Cu(OAc)_2$、$Cu(acac)_2$、烯酸銅、Bu_2Cu、$(CH_3O)_2Cu$、$AgNO_3$、AgBr、苦味酸銀、$AgC_6H_6ClO_4$ 等銅族金屬化合物；$Zn(acac)_2$ 等鋅化合物；$Fe(C_{10}H_8)(CO)_5$、$Fe(CO)_5$、$Fe(C_4H_6)(CO)_3$、Co(均三甲苯)$_2(PEt_2Ph_2)$、$CoC_5F_5(CO)_7$、二茂鐵等鐵族金屬化合物等(Bu 表示丁基、Ph 表示苯基、acac 表示乙醯丙酮螯合型配位基)；1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、三伸乙二胺、三乙胺等胺類為適用，其中亦可列舉如：二月桂酸二丁錫、辛酸鉛、辛酸亞錫等有機金屬觸媒。該等之化合物可單獨使用亦可使用 2 種以上之混合物。

而且，當製造該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之際，在任一步驟中使用觸媒時，該觸媒殘渣等會有供給至該熱分解步驟之情形，惟如此之觸媒殘渣等的存在大多無妨。

在步驟(F)中，除了芳香族羥基化合物之外，並非一定需要使用反應溶劑，可以易於操作反應等之目的，將適當之惰性溶劑作為反應溶劑使用，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)等烷烴類；苯、甲苯、二甲苯(各異構物)、乙苯、二異丙苯(各異構物)、二丁苯(各異構物)、萘等之芳香族烴以及烷基取代芳香族烴類；氯苯、二氯苯(各異構物)、溴苯、二溴苯(各異構物)、氯萘、溴萘、硝基苯、硝基萘等經鹵素或硝基取代之芳香族化合物類；聯苯、取代聯苯、二苯甲烷、聯三苯、蒽、二苄基甲苯(各異構物)等多環烴化合物類；環己烷、環戊烷、環辛烷、乙基環己烷等脂肪族烴類；甲基乙基酮、苯乙酮等酮類；鄰苯二甲酸

[S]

二丁酯、鄰苯二甲酸二己酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸苄酯丁酯等酯類；二苯醚、二苯硫醚等醚以及硫醚類；二甲基亞碸、二苯基亞碸等亞碸類；矽油等。該等之溶劑可單獨使用亦可使用 2 種以上之混合物。

N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯經長時間維持在高溫中時，會引起例如：從 2 分子之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯經脫碳酸酯反應而生成含有脲鍵之化合物的反應、或與 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯經熱分解而生成之異氰酸酯基的反應所生成之脲基甲酸酯(allophanate)基的反應等副反應的情形。因此，該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯以及該異氰酸酯維持在高溫中的時間，儘可能地以短時間為佳。因而該熱分解反應以連續法進行者為佳。連續法係指，將含有該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之混合物連續地供給至反應器中，進行熱分解反應，並將所生成之異氰酸酯以及芳香族羥基化合物連續地從該熱分解反應器中抽出的方法。該連續法中，胺酯經熱分解反應所生成之低沸點成分，較佳者係作為氣相成分而由該熱分解反應器之上部回收，其餘之液相成分係由該熱分解反應器之底部回收。亦可將存在於熱分解反應器中之所有化合物作為氣相成分回收，惟經由使液相成分存在於該熱分解反應器中，將經 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯及/或異氰酸酯而引起的副反應所生成的聚合物狀化合物進行溶解，即有防止該聚合物狀化合物對該熱分解反應器之附著・蓄積的效果。雖然，N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯經熱分解反應而生成異氰酸酯與芳香族羥基化合物，惟 [S]

在該等化合物中，至少一者化合物係作為氣相成分回收。何種化合物作為氣相成分回收者係視熱分解反應條件等而定。

此處，本實施型態中所使用之用語「N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯經熱分解反應而生成之低沸點成分」係符合該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯經熱分解反應而生成之芳香族羥基化合物及/或異氰酸酯，特別是指，該熱分解反應於實施條件下，可存在為氣體之化合物。

例如：可採用將經熱分解反應而生成之異氰酸酯與芳香族羥基化合物作為氣相成分回收，並回收含有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之液相成分的方法。該方法中，亦可分別將異氰酸酯與芳香族羥基化合物以熱分解反應器回收。所回收之含有異氰酸酯的氣相成分宜以氣相供給至用以將該異氰酸酯精製分離的蒸餾裝置。亦可將所回收之含有異氰酸酯的氣相成分經由冷凝器等作成液相之後供給至蒸餾裝置，惟裝置變的繁雜或者所消耗之能源增大的情形居多，因而不佳。該液相成分含有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯時，較佳者係，將該液相成分之部分或全部供給至該熱分解反應器之上部，並將該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯再度進行熱分解反應。此處所指之熱分解反應器之上部，例如：該熱分解反應器為蒸餾塔時，係指以理論段數而由塔底起第 2 段以上之段，且該熱分解反應器為薄膜蒸餾器時，係指比正加熱之導面部分更上面的部分。將該液相成分之部分或全部供給至熱分解反應器之上部時，宜將該液相成分維持 [S]

在 50℃至 180℃中移送，以 70℃至 170℃為佳，以 100℃至 150℃更佳。

而且，可採用將經熱分解反應而生成之異氰酸酯與芳香族羥基化合物作為氣相成分回收，並由熱分解反應器之底部回收含有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之液相成分的方法。在該方法中，所回收之含有異氰酸酯的氣相成分亦宜以氣相供給至用以將該異氰酸酯精製分離的蒸餾裝置。一方面，將含有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之液相成分之部分或全部供給至該熱分解反應器之上部，並將該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯再度進行熱分解反應。將該液相成分之部分或全部供給至熱分解反應器之上部時，宜將該液相成分維持在 50℃至 180℃中移送，以 70℃至 170℃為佳，以 100℃至 150℃更佳。

更且，可採用例如：在經熱分解反應生成之異氰酸酯與芳香族羥基化合物中，將芳香族羥基化合物作為氣相成分回收，並將含有該異氰酸酯之混合物作為液相成分而經該熱分解反應器之底部回收的方法。此時，將該液相成分供給至蒸餾裝置並回收異氰酸酯。該液相成分中含有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯時，較佳者係，將含有該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之混合物的部分或全部供給至該熱分解反應器之上部，並將該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯再度進行熱分解反應。將該液相成分之部分或全部供給至熱分解反應器之上部時，宜將該液相成分維持在 50℃至 180℃中移送，以 70℃至 170℃為佳，以 100℃至 150℃更佳。

[S]

在之前亦有敘述，該熱分解反應中，宜將液相成分由該熱分解反應器之底部回收。此係由於經由使液相成分存在於該熱分解反應器中，如上所述，將經N-取代胺基甲酸-O-Ar酯及/或異氰酸酯而引起的副反應所生成的聚合物狀副生成物進行溶解，即可作為液相成分而由熱分解反應器中排出，藉此減低該聚合物狀化合物對該熱分解反應器之附著・蓄積的效果。

液相成分中含有N-取代胺基甲酸-O-Ar酯時，雖將液相成分之部分或全部供給至該熱分解反應器之上部，並將該N-取代胺基甲酸-O-Ar酯再度進行熱分解反應，然而，當反覆進行此步驟時，液相成分中會有聚合物狀副生成物蓄積的情形。在此情況下，將液相成分之部分或全部從反應系中去除，即可減少聚合物狀副生成物的蓄積，或者保持一定濃度。從反應系中所去除的液相成分大多含有芳香族羥基化合物，惟可由該液相成分，依蒸餾等方法而回收芳香族羥基化合物，並可在步驟(A)及/或步驟(a)及/或步驟(b)及/或步驟(c)及/或步驟(Y)中再利用。

經回收之異氰酸酯依反應條件、或回收該異氰酸酯之條件、反應裝置等而會有包含芳香族羥基化合物等的情形。在如此之情況下，亦可進一步進行蒸餾等操作而得到所期待純度的異氰酸酯。

使熱分解反應器中與如此所製造之異氰酸酯共存的芳香族羥基化合物，相對於異氰酸酯，以含有1ppm至1000ppm為佳。

[S]

一般而言，異氰酸酯有易於黃變之性質，而大多添加作為安定劑之芳香族羥基化合物，特別是在芳香族性羥基的雙方鄰位上，持有具立體位阻效應之取代基的 2,6-二-三級丁基對甲酚(BHT)。以往之安定劑係在製造異氰酸酯之後添加成為異氰酸酯組成物。本發明人等發現，在以上述方法製造異氰酸酯時，將異氰酸酯之回收條件、反應條件、反應裝置等進行調整，並以上述範圍之量，將含有與熱分解反應器之異氰酸酯共存的芳香族羥基化合物，特別是含有上述式(56)所示之芳香族羥基化合物的異氰酸酯，特別對防止著色為有效。以往作為安定劑之在芳香族性羥基的雙方鄰位上，持有具立體位阻效應之取代基的芳香族羥基化合物視為有效，而驚訝本實施型態之異氰酸酯的製造步驟中所生成之芳香族羥基化合物(上述式(56)所示之在芳香族性羥基的雙方鄰位上，並無具立體位阻效應之取代基的芳香族羥基化合物)會呈現如此之效果。而亦驚訝僅在異氰酸酯中添加上述式(56)所示之芳香族羥基化合物，則無法獲得如此之效果的情形居多。

該熱分解反應器之形式雖無特別限制，而為了有效地回收氣相成分，以使用習知之蒸餾裝置為佳。可使用例如：使用包含蒸餾塔、多段蒸餾塔、多管式反應器、連續式多段蒸餾塔、填充塔、薄膜蒸發器、內部具有支撐體的反應器、強制循環型反應器、降膜式蒸發器、落滴式蒸發器之任一者的反應器之方式，以及組合該等之方式等的習知方法。由快速地將低沸點成分從反應系去除之觀點，宜使用

[S]

管狀反應器之方法，以使用管狀薄膜蒸發器、管式降膜蒸發器等反應器的方法更佳，以使生成之低沸點成分迅速地移往氣相之大的氣-液接觸面積構造為佳。

熱分解反應器以及管線之材質，只要對該胺酯及生成物之芳香族羥基化合物、異氰酸酯等無不良影響，可為任意之習知者，惟 SUS304、SUS316、SUS316L 等因價廉而適用。

在以上熱分解反應中得到之氣相成分及/或液相成分中所含的芳香族羥基化合物可各自分離回收之後予以再利用。具體上，芳香族羥基化合物可作為步驟(A)及/或步驟(a)及/或步驟(b)及/或步驟(c)及/或步驟(Y)中使用之芳香族羥基化合物而進行再利用。

第 12 圖係呈示該步驟(F)以及該步驟(F)所生成之芳香族羥基化合物之再利用所表示的概念圖。

＜反應器之清洗＞

本實施型態之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造、以及使用該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之異氰酸酯的製造中，雖為少數，會有生成聚合物狀之副反應生成物等的情形。由於該聚合物狀之副反應生成物相對於本實施型態中所使用之芳香族羥基化合物的溶解度高，因而作為芳香族羥基化合物之溶液而由反應器中取出。然而，在反應裝置之運轉條件變動時或進行長時間之運轉時，會有聚合物狀之副反應生成物附著的情形。

在如此之情形下，將該反應器之內部(特別是壁面)以

[S]

作為聚合物狀之副反應生成物的良溶劑之酸清洗，即可保持反應器內部的乾淨。

清洗之酸，只要為溶解該聚合物狀之副生成物者即可，而無特別限定，可使用有機酸、無機酸之任一者，而以使用有機酸為佳。有機酸之例可列舉如：羧酸、磺酸、亞磺酸、酚類、烯醇類、硫酚類、醯亞胺類、肟類、芳香族磺胺類等，其中以羧酸、酚類為佳。如此之化合物可列舉如：甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、異丁酸、戊酸、異戊酸、2-甲基丁酸、新戊酸、己酸、異己酸、2-乙基丁酸、2,2-二甲基丁酸、庚酸(各異構物)、辛酸(各異構物)、壬酸(各異構物)、癸酸(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、順芷酸、烯丙基乙酸、十一烯酸(各異構物)等飽和或不飽和脂肪族單羧酸化合物；乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸(各異構物)、辛二酸(各異構物)、壬二酸(各異構物)、癸二酸(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)、依康酸、烯丙基丙二酸等飽和或不飽和脂肪族二羧酸化合物；1,2,3-丙烷三羧酸、1,2,3-丙烯三羧酸、2,3-二甲基丁烷-1,2,3-三羧酸等飽和或不飽和脂肪族三羧酸化合物；苯甲酸、甲基苯甲酸(各異構物)、乙基苯甲酸(各異構物)、丙基苯甲酸(各異構物)、二甲基苯甲酸(各異構物)、三甲基苯甲酸(各異構物)等芳香族單

[S]

羧酸化合物；鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、甲基間苯二甲酸(各異構物)等芳香族二羧酸化合物；連苯三甲酸、偏苯三甲酸、均苯三甲酸等芳香族三羧酸化合物；苯酚、甲基苯酚(各異構物)、乙基苯酚(各異構物)、丙基苯酚(各異構物)、丁基苯酚(各異構物)、戊基苯酚(各異構物)、己基苯酚(各異構物)、庚基苯酚(各異構物)、辛基苯酚(各異構物)、壬基苯酚(各異構物)、癸基苯酚(各異構物)、十二烷基苯酚(各異構物)、苯基苯酚(各異構物)、苯氧基苯酚(各異構物)、異丙苯基苯酚(各異構物)等單取代酚類；二甲基苯酚(各異構物)、二乙基苯酚(各異構物)、二丙基苯酚(各異構物)、二丁基苯酚(各異構物)、二戊基苯酚(各異構物)、二己基苯酚(各異構物)、二庚基苯酚(各異構物)、二辛基苯酚(各異構物)、二壬基苯酚(各異構物)、二癸基苯酚(各異構物)、二-十二烷基苯酚(各異構物)、二苯基苯酚(各異構物)、二苯氧基苯酚(各異構物)、二異丙苯基苯酚(各異構物)等二取代苯酚類。在該等之有機酸中，考慮到該熱分解反應器在清洗操作後殘留著該清洗溶劑時之影響，較佳者為芳香族羥基化合物，更佳者為與以本實施型態之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造方法及/或 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯經熱分解反應所生成之芳香族羥基化合物為同種類之化合物。

另外，在使用芳香族羥基化合物作為清洗之酸時，該芳香族羥基化合物之標準沸點，由清洗效果之觀點而言，與上述 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯經熱分解反應所生成之異 [S]

氰酸酯的標準沸點之差宜為 10℃以上者。

使用上述清洗溶劑清洗反應器之方法而言，可使用：由反應器上部導入清洗溶劑而清洗反應器之方法；或將清洗溶劑導入反應器底部，在反應器內將清洗溶劑煮沸以清洗內部之方法等各種方法。

該清洗操作不須在每次的反應實施時進行，可依使用之化合物、運轉率而任意決定，可進行清洗操作之運轉時間的頻度以 1 小時至 20000 小時 1 次為佳，以 1 日至 1 年 1 次更佳，又以 1 個月至 1 年 1 次之頻度最佳。該反應器可具備導入清洗溶劑之管線。

＜較佳態樣之例示＞

以上係說明 N-取代胺基甲酸酯之製造方法、N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，以及使用該 N-取代胺基甲酸酯之異氰酸酯的製造方法。如上所述，該 N-取代胺基甲酸酯之製造方法分佈廣泛，可將上述步驟做各種組合而實施。此處，在各種組合中，對特佳之態樣大略說明。同時，本實施型態之 N-取代胺基甲酸酯之製造方法、N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，以及使用該 N-取代胺基甲酸酯之異氰酸酯的製造方法並不僅限於此處所說明之方法。

＜較佳態樣(I)＞

首先，作為較佳態樣(I)係呈示一種異氰酸酯之製造方法，其係使用尿素作為碳酸衍生物，並使用含有活性的芳香族羥基化合物與低活性的(且其標準沸點低於活性的芳

[S]

香族羥基化合物)芳香族羥基化合物的芳香族羥基組成物，經由源自有機胺與尿素與芳香族羥基組成物之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯而製造異氰酸酯者。第 13 圖係表示較佳態樣(I)之概念圖。

首先，在步驟(A)中，使有機胺與尿素與芳香族羥基組成物反應而得 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯。步驟(A)中，將有機胺與尿素與芳香族羥基組成物之混合物導入進行步驟(A)之反應的胺酯製造反應器中使之反應。將經反應所副生成之氨，與未反應或過剩之尿素、低活性的芳香族羥基化合物(亦可含有活性的芳香族羥基化合物)等一起導入具備該胺酯製造反應器之冷凝器中，以該冷凝器將尿素與低活性的芳香族羥基化合物(亦可含有活性的芳香族羥基化合物)等進行冷凝，並抽出氣體之氨。經冷凝器冷凝之尿素與低活性的芳香族羥基化合物(亦可含有活性的芳香族羥基化合物)可再利用作為用以進行步驟(A)之原料。另一方面，將抽出之氣體氨使用在步驟(Z)中，則經步驟(Z)所製造之尿素再利用作為用以進行步驟(A)之原料。經由胺酯製造反應器而回收作為液相成分之含有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯與芳香族羥基組成物的混合物。依據所使用之原料、原料之組成比、反應條件等，該混合物在本實施型態中亦有作為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物的情形。

使用步驟(A)中所得之該混合物，進行其次之步驟(F)。步驟(F)係 N-取代胺基甲酸酯經由熱分解反應而製造

[S]

所對應之異氰酸酯與芳香族羥基化合物的步驟，在該步驟(F)中得到異氰酸酯。步驟(F)中與異氰酸酯分離之芳香族羥基化合物可再利用作為用以進行步驟(A)之原料。

＜較佳態樣(II)＞

其次，作為較佳態樣(II)係呈示一種異氰酸酯之製造方法，其係使用含有活性的芳香族羥基化合物與低活性的(且其標準沸點低於活性的芳香族羥基化合物)芳香族羥基化合物的芳香族羥基組成物以及尿素，而製造胺基甲酸酯，並將該胺基甲酸酯作為碳酸衍生物經由源自有機胺與碳酸衍生物與芳香族羥基組成物之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯而製造異氰酸酯者。第 14 圖係表示較佳態樣(II)之概念圖。

首先，在步驟(c)中，使尿素與芳香族羥基組成物反應而製造 N-未取代之胺基甲酸酯。該尿素與芳香族羥基組成物經反應所副生成之氨使用在步驟(Z)中。步驟(c)中，當使用太多過剩之芳香族羥基組成物時，該步驟(c)所得之反應液為包含芳香族羥基組成物與胺基甲酸酯(亦會有包含未反應之尿素的情形)之混合液，可直接使用在步驟(a)之反應。以下係例示特別在步驟(c)中使用太多過剩之芳香族羥基組成物的情形。

步驟(a)中，使步驟(c)中所得之胺基甲酸酯與有機胺反應而得到具有脲基之化合物。步驟(c)中，相對於尿素使用太多過剩之芳香族羥基組成物而得到作為步驟(c)之反應液的包含芳香族羥基組成物與胺基甲酸酯之混合液(亦

[S]

會有包含未反應之尿素的情形)時，以在該反應液中添加有機胺之方法，即可實施步驟(a)，可得到包含具有脲基之化合物與芳香族羥基組成物與未反應之胺基甲酸酯等的反應液。

接著，將步驟(a)中所得之反應液導入進行步驟(b)之反應的胺酯製造反應器中，使具有脲基之化合物與芳香族羥基組成物反應。經反應所副生成之氨與未反應或過剩之胺基甲酸酯、低活性的芳香族羥基化合物(亦可含有活性的芳香族羥基化合物)等一起，導入該胺酯製造反應器所具備之冷凝器中，在該冷凝器將胺基甲酸酯與低活性的芳香族羥基化合物(亦可含有活性的芳香族羥基化合物)等進行冷凝，並抽出氣體氨。經冷凝器冷凝之胺基甲酸酯與低活性的芳香族羥基化合物(亦可含有活性的芳香族羥基化合物)等再利用作為用以進行步驟(c)之原料。另一方面，作為氣體而抽出之氨可與步驟(c)中所得之氨一起於步驟(Z)中使用。步驟(Z)中所製造之尿素係再利用作為用以進行步驟(c)之原料。經由胺酯製造反應器而回收作為液相成分之由N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯與芳香族羥基組成物所成的混合物。依據所使用之原料、原料之組成比、反應條件等，該混合物在本實施型態中亦有作為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物的情形。

使用步驟(b)中所得之該混合物，進行其次之步驟(F)。步驟(F)係 N-取代胺基甲酸酯經由熱分解反應而製造所對應之異氰酸酯與芳香族羥基化合物的步驟，在該步驟 [S]

(F)中得到異氰酸酯。步驟(F)中與異氰酸酯分離之芳香族羥基化合物可再利用作為用以進行步驟(c)之原料。

＜較佳態樣(III)＞

其次，作為較佳態樣(III)係呈示一種異氰酸酯之製造方法，其係從由醇類所成之羥基組成物與尿素與有機胺經由 N-取代胺基甲酸-O-R^2酯、N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯而製造異氰酸酯者。第 15 圖係表示較佳態樣(III)之概念圖。

首先，在步驟(A)中，將包含有機胺與尿素與醇類之羥基組成物導入進行步驟(a)之反應的胺酯製造反應器中，製造 N-取代胺基甲酸-O-R^2酯。經反應而副生成之氨與未反應或過剩之尿素、醇類等一起導入該胺酯製造反應器所具備之冷凝器中，在該冷凝器將尿素與醇類等進行冷凝，並抽出氣體氨。經冷凝器冷凝之尿素與醇類等再利用作為步驟(A)之原料。另一方面，作為氣體而抽出之氨於步驟(Z)中使用。步驟(Z)中所製造之尿素係再利用作為步驟(A)之原料。經由胺酯製造反應器而得到包含 N-取代胺基甲酸-O-R^2酯與醇類之混合物。在該混合物中添加芳香族羥基組成物作為步驟(Y)之原料液。

步驟(Y)中，使 N-取代胺基甲酸-O-R^2酯與芳香族羥基組成物反應而製造 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯。該反應中所生成之醇類與步驟(Y)之原料液中所含之醇類一起，與 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯分離並經回收，再利用作為步驟(A)之原料。另外，作為生成物之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯作為與芳香族羥基組成物之混合物而回收。依據所使用之原 [S]

料、原料之組成比、反應條件等，該混合物在本實施型態中亦有作為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物的情形。

使用步驟(Y)中所得之該混合物，進行其次之步驟(F)。步驟(F)係 N-取代胺基甲酸酯經由熱分解反應而製造所對應之異氰酸酯與芳香族羥基化合物的步驟，在該步驟(F)中得到異氰酸酯。步驟(F)中與異氰酸酯分離之芳香族羥基化合物可再利用作為步驟(A)之原料。

＜較佳態樣(IV)＞

其次，作為較佳態樣(IV)而呈示由含有醇類之羥基組成物與尿素製造胺基甲酸酯，並將該胺基甲酸酯作為碳酸衍生物，由有機胺與碳酸衍生物與芳香族羥基組成物經由具有脲基之化合物以及 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯而製造異氰酸酯之方法。第16圖係表示較佳態樣(IV)之概念圖。

首先，在步驟(c)中，使尿素與含有醇類之羥基組成物反應而製造 N-未取代之胺基甲酸酯。經由該尿素與含有醇類之羥基組成物反應而副生成之氨係使用在步驟(Z)中。步驟(c)中使用太多過剩之羥基組成物時，該步驟(c)中所得反應液為含有該羥基組成物與胺基甲酸酯之混合物(亦有包含未反應之尿素的情形)，可直接使用在步驟(a)之反應。

步驟(a)中，使步驟(c)中所得胺基甲酸酯與有機胺反應而得到具有脲基之化合物。步驟(c)中，相對於尿素使用太多過剩之羥基組成物，作為步驟(c)之反應液而得到含有羥基組成物與胺基甲酸酯之混合液(亦有包含未反應之尿 [S]

素的情形)時，以在該反應液中添加有機胺之方法即可實施步驟(a)，而可得到包含具有脲基之化合物與醇類與未反應之胺基甲酸酯等的反應液。

接著，在步驟(a)中所得反應液中添加芳香族羥基化合物(較佳者係標準沸點高於該醇類之活性的芳香族羥基化合物)作成混合液，並將該混合液導入進行步驟(b)之反應的胺酯製造反應器中，使具有脲基之化合物與芳香族羥基化合物反應。經反應而副生成之氨與未反應或過剩之胺基甲酸酯、含有醇類之羥基化合物(亦可包含芳香族羥基化合物)等一起導入該胺酯製造反應器所具備之冷凝器中，在該冷凝器中將胺基甲酸酯與含有醇類之羥基化合物(亦可包含芳香族羥基化合物)等進行冷凝，並抽出氣體之氨。經冷凝器冷凝之胺基甲酸酯與含有醇類之羥基化合物等再利用作為步驟(c)之原料。另一方面，抽出之氣體氨與步驟(c)中所得之氨一起使用在步驟(Z)中。步驟(Z)所製造之尿素再利用作為步驟(c)之原料。經由胺酯製造反應器而回收作為液相成分之含有 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯與芳香族羥基化合物的混合物。依據所使用之原料、原料之組成比、反應條件等，該混合物在本實施型態中亦有作為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物的情形。

使用步驟(b)中所得之該混合物，進行其次之步驟(F)。步驟(F)係 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯經由熱分解反應而製造所對應之異氰酸酯與芳香族羥基化合物的步驟，在該步驟(F)中得到異氰酸酯。步驟(F)中與異氰酸酯分離之

[S]

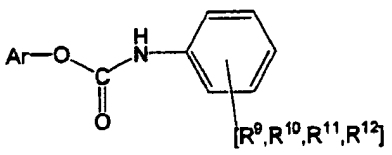
芳香族羥基化合物再利用作為步驟(a)中所得反應液中所添加之芳香族羥基化合物。

＜在使用有機單胺時＞

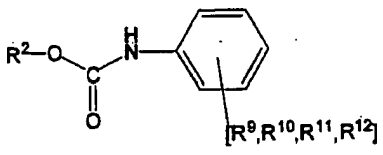
＜步驟(X)：N-取代胺基甲酸單(-O-(Ar 及/或 R^2))酯之縮合＞

此處，特別是，對於作為有機胺而使用上述式(39)所示之有機單胺時進行說明。N-取代胺基甲酸單(-O-(Ar 及/或 R^2))酯表示 N-取代胺基甲酸單-O-Ar 酯及/或 N-取代胺基甲酸-O-R^2酯，係分別表示分子內具有 1 個胺基甲酸-O-Ar 酯基及/或胺基甲酸-O-R^2酯基之 N-取代胺基甲酸-O-酯。

與其他之有機胺相同，使用上述式(39)所示之有機單胺即可進行上述(A)、或上述(a)以及上述(b)。構成與該有機單胺反應所使用之羥基組成物的羥基化合物為芳香族羥基化合物時，製造下述式(127)所示之 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯，而構成該羥基組成物的羥基化合物為芳香族羥基化合物時，製造下述式(128)所示之 N-取代胺基甲酸單(-O-R^2)酯。



(１２７)



(１２８)

(式中，R^9至R^{12}基可分別獨立地取代芳香環，R^9至R^{12}基之間可互相鍵結而與芳香環形成環，表示氫原子、或以選自烷基、環烷基、芳基以及選自該等之基所成組群之基經飽

[S]

和烴鍵及/或醚鍵鍵結而成之基所構成之基的基；

R^2 為源自醇類之基，係由醇類去除 1 個鍵結在該醇類之飽和碳原子之羥基的殘基；

Ar 為源自芳香族羥基化合物之基，係由芳香族羥基化合物去除 1 個鍵結在該芳香族羥基化合物之芳香環上之羥基的殘基)。

而且，此處雖使用 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯之用詞，然此係表示在 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之中，具有 1 個胺基甲酸酯基的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯。以下之說明中，不僅 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯之用詞，亦有使用 N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯之用詞的情形，此係表示在 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之中，具有 2 個以上整數個之胺基甲酸酯基的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯。

N-取代胺基甲酸單(-O-R^2)酯之用詞亦同，係表示在 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯之中，具有 1 個胺基甲酸酯基的 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯，N-取代胺基甲酸多(-O-R^2)酯係表示在 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯之中，具有 2 個以上整數個之胺基甲酸酯基的 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯。

而且，有綜合 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯與 N-取代胺基甲酸單(-O-R^2)酯單稱為 N-取代胺基甲酸單酯的情形。同樣地，有綜合 N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯與 N-取代胺基甲酸多(-O-R^2)酯單稱為 N-取代胺基甲酸多酯的情形。

接下來，上述式(127)、上述式(128)所示之 N-取代胺

[S]

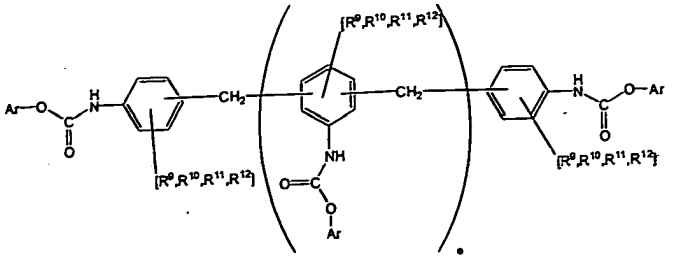
基甲酸單酯亦可直接進行熱分解反應而製造單異氰酸酯，如顧慮到一般的異氰酸酯之用途為塗料用途或聚胺酯用途時，異氰酸酯以多官能異氰酸酯為佳。因此，由 N-取代胺基甲酸單酯而製造多官能異氰酸酯之較佳實施方法係使該 N-取代胺基甲酸單酯預先多聚化(multimerization)而作成 N-取代胺基甲酸多酯之後，將該 N-取代胺基甲酸多酯進行熱分解反應而得到多官能異氰酸酯之方法。

將該 N-取代胺基甲酸單酯多聚化之方法，可進行下述之步驟(X)。

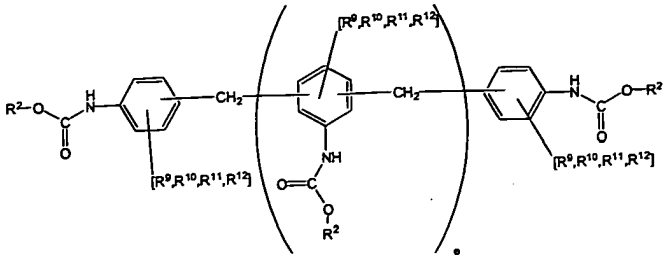
步驟(X)：係將該 N-取代胺基甲酸單酯與亞甲基化劑反應，使得該 N-取代胺基甲酸單酯中所含源自有機單胺之的芳香族基以亞甲基($-CH_2-$)交聯而得到 N-取代胺基甲酸多酯之步驟。

第 17 圖係表示該步驟(X)之概念圖。

該步驟(X)係該 N-取代胺基甲酸單酯為 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯、或為 N-取代胺基甲酸單($-O-R^2$)酯時，亦可同樣地進行實施。由上述式(127)所示之 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯可得到下述式(129)所示之 N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯，由上述式(128)所示之 N-取代胺基甲酸單($-O-R^2$)酯可得到下述式(130)所示之 N-取代胺基甲酸多($-O-R^2$)酯。



(129)



(130)

(式中，R^9 至 R^{12} 基可分別獨立地取代芳香環，R^9 至 R^{12} 基之間可互相鍵結而與芳香環形成環，表示氫原子、或以選自烷基、環烷基、芳基以及選自該等之基所成組群之基經飽和烴鍵及/或醚鍵鍵結而成之基所構成之基的基；

R^2 為源自醇類之基，係由醇類去除 1 個鍵結在該醇類之飽和碳原子之羥基的殘基；

Ar 為源自芳香族羥基化合物之基，係由芳香族羥基化合物去除 1 個鍵結在該芳香族羥基化合物之芳香環上之羥基的殘基；

e 表示 0 或正整數。)

以下，對於該步驟(X)進行說明。

該步驟(X)可進行習知之方法(例如參照德國專利第 1042891 號說明書)。

該步驟(X)所適用之亞甲基化劑，可列舉如：甲醛、聚甲醛、三噁烷、具有碳數 1 至 6 之低級烷基的二烷氧甲烷(例如：二甲氧甲烷、二乙氧甲烷、二丙氧甲烷、二戊氧甲烷、

[S]

二己氧甲烷)；二乙醯氧基甲烷、二丙醯氧基甲烷等具有低級醯基的二醯氧基甲烷等。該等可單獨使用，亦可將 2 種以上混合使用。該等亞甲基化劑中，在工業實施時、或考量到該亞甲基化劑的操作容易度時，尤以甲醛之水溶液為特佳。

在實施該步驟(X)之反應時，N-取代胺基甲酸單酯與亞甲基化劑之比並無特別限制，相對於亞甲基化劑，該 N-取代胺基甲酸單酯之使用量，以以化學計量比計為 2 至 20 倍者為佳。N-取代胺基甲酸單酯之使用量愈多雖可抑制多核體(此處所謂的多核體係指 3 個以上芳香族環經由亞甲基交聯構造而結合之 N-取代胺基甲酸單酯。亦即，上述式(129)或上述式(130)中之 e 為 1 以上之整數的化合物)之生成，然在另一方面，當 N-取代胺基甲酸單酯使用過多時，原料之 N-取代胺基甲酸單酯之殘餘量會有增多的情形。因此，相對於亞甲基化劑，N-取代胺基甲酸單酯之使用量以以化學計量比計為 3 至 15 倍之範圍為佳，以 5 至 10 倍之範圍更佳。

該縮合反應中，觸媒以使用酸觸媒為佳。該酸觸媒可列舉如：鹽酸、硫酸、磷酸、硼酸等無機酸；甲酸、乙酸、乙二酸、甲苯磺酸等有機酸。而且，如氫溴酸、過氯酸、氯磺酸、三氟甲烷磺酸等稱為超強酸之酸亦為有效。而且，具有羧基或磺酸基等酸性基之離子交換樹脂、所謂路易士酸之酸，例如：三氟硼酸、氯化鐵、氯化鋁、氯化鋅、氯化鈦等亦為有效。

[S]

該等酸之使用量係，如為上述之無機酸、有機酸、超強酸等質子酸時，以相對於原料之 N-取代胺基甲酸單酯，以化學計量比計為 0.001 至 10 之範圍為佳，以 0.01 至 5 之範圍更佳。而且，該等之酸作為水溶液使用時，相對於反應系內之水，可使用之濃度在 10 至 95wt%之範圍，以 20 至 80wt%之範圍更佳。低於 10wt%之濃度時，該縮合反應之反應速度變的極為緩慢，且在高於 95wt%之濃度時，會有產生原料水解等不佳的副反應之情形。

縮合反應可在無溶劑或溶劑之存在下實施。較適用之溶劑可列舉如：戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十六烷、環戊烷、環己烷等直鏈狀、分支鏈狀、環狀的烴類；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴類，以及該等之烷基、鹵素、硝基取代體；氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烷等鹵化烴類；乙酸甲酯、乙酸乙酯等脂肪族烷酯；二乙醚、二異丙醚、二噁烷、四氫呋喃等醚類。並且，由於硫縮醛、縮醛或縮羰基酯(acylal)在反應條件下不會生成游離甲醛，且與反應中副生成之水反應而不生成實質之水，因而為佳。特別是以縮醛或縮羰基酯之使用為佳。而且，上述酸本身亦適用作為溶劑。該等溶劑可單獨使用亦可將 2 種以上混合使用。

該等溶劑相對於原料之 N-取代胺基甲酸單酯，可在重量比為 0.1 至 100 倍之範圍使用，以 0.2 至 50 倍之範圍為佳。

該步驟(X)中所使用之 N-取代胺基甲酸單酯，係使用

[S]

有機單胺，並依步驟(A)、及/或步驟(a)以及步驟(b)之方法而得之 N-取代胺基甲酸單酯。在任一方法中，N-取代胺基甲酸單酯以步驟(A)及/或步驟(b)之反應液的型態而得的情形居多。該反應液中，步驟(A)及/或步驟(b)中使用的羥基組成物會依情況而包含觸媒或反應溶劑，因此，在添加步驟(X)中使用之亞甲基化劑或觸媒或反應溶劑時，即會產生無預期的反應、或溶液之相分離或者該 N-取代胺基甲酸單酯固化的情形，在此情況下會有步驟(X)難以實施的情形。因此，在添加步驟(X)中使用之亞甲基化劑或觸媒或反應溶劑之前或後，以將步驟(A)及/或步驟(b)中使用的羥基組成物之部分或全部去除者為佳。去除量可為任意，雖考量所使用之化合物或組成而決定，惟相對於 N-取代胺基甲酸單酯，羥基化合物的去除量以以化學計量比計為 1 倍以下為佳，以 0.1 倍以下更佳。去除方法可使用習知之去除方法，可使用例如：蒸餾分離、膜分離等方法，而以蒸餾分離之方法為佳。

反應溫度以 10℃至 160℃為佳，以 20℃至 140℃更佳，又以 50℃至 120℃最佳。為了提高反應速度而使反應加快結束，雖以在高溫中實施者為有利，惟在過高的溫度下會有產生水解等不良的副反應之情形。

反應時間雖依反應方法、所使用之化合物、反應條件而異，惟可在 1 分鐘至 20 小時之範圍內實施。而且，將反應液取樣，例如：使用液相層析法等習知之分析方法，可在原料之 N-取代胺基甲酸單酯的減少量達到某種程度之時

[S]

點而停止反應，或者，例如：使用凝膠滲透層析法等習知之分析方法，可在生成物之 N-取代胺基甲酸多酯的平均分子量達到某種程度之時點而停止反應。實施該反應時所使用之反應裝置並無特別限制，可使用習知之反應器，惟以具備冷凝器之槽型及/或塔型之反應器為適用。

具體上可將攪拌槽、加壓式攪拌槽、減壓式攪拌槽、塔型反應器、蒸餾塔、填充塔、薄膜蒸餾器等以往習知的反應器適當地組合使用。

該反應器所具備之冷凝器種類並無特別限制，可使用習知之冷凝器。可將例如：多管圓筒型冷凝器、雙管式冷凝器、單管式冷凝器、氣冷式冷凝器等以往習知的冷凝器適當地組合使用。冷凝器可具備於該反應器之內部，亦可具備於該反應器之外部，使該反應器與配管連接，斟酌反應器及冷凝器之形式、冷凝液之操作方法等，而採用各種型態。

由於在步驟(X)中使用酸，因此對於反應器以及冷凝器之材質需要加以留意，只要沒有產生步驟(X)使用之化合物所引起的腐蝕等之問題，則無特別限制，可使用習知之材質。例如可使用：玻璃製、不鏽鋼製、碳鋼製、哈氏合金製、以及基材上施加玻璃襯裏者、或施行鐵氟龍(註冊商標)之塗覆者。可依所需而附加流量計、溫度計等儀表機器；再沸器、泵、冷凝器等習知的流程裝置，加熱可使用蒸氣、加熱器等習知方法，冷卻亦可使用自然冷卻、冷卻水、鹽水等習知方法。可依所需而附加步驟，亦可附加該同業者、

[S]

該工程人員所可想像之範圍的步驟及裝置。

經由以上方法而得之N-取代胺基甲酸多酯，當N-取代胺基甲酸單酯為上述式(127)所示之N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯時，即為上述式(129)所示之N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯；當N-取代胺基甲酸單酯為上述式(128)所示之N-取代胺基甲酸單(-O-R^2)酯時，即為上述式(130)所示之N-取代胺基甲酸多(-O-R^2)酯。該等之N-取代胺基甲酸多酯之中，如考量到操作的容易性，特別是溶液黏度等，在上述之化合物中，以e為0至3之整數的化合物為佳，又以e為0者更佳，惟即使包含6核體以及6核體以上之多核體(亦即，上述式(129)、式(130)中之e為4以上之化合物)時，在不違反本實施型態之主旨的範圍內並無任何問題。

經由以上所示之步驟(X)，即可由N-取代胺基甲酸單酯製造N-取代胺基甲酸多酯，然在該步驟(X)中得到上述式(130)所示之該N-取代胺基甲酸多(-O-R^2)酯[亦即，使用上述式(130)所示之N-取代胺基甲酸單(-O-R^2)酯而進行步驟(X)]時，在步驟(X)後，再進行上述之步驟(Y)的情況下，即可轉換為適於異氰酸酯之製造之N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯，可使用該N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯製造異氰酸酯。

在步驟(X)之後進行步驟(Y)時，步驟(X)中所得反應液不僅包含N-取代胺基甲酸多(-O-R^2)酯，亦包含未反應或過剩之亞甲基化劑、觸媒、反應溶劑等。步驟(X)所得反應液中，添加步驟(Y)中使用之芳香族羥基化合物時(亦有添加

[S]

觸媒或反應溶劑之情形)，即會產生無預期的反應、或溶液之相分離或者該 N-取代胺基甲酸聚-O-Ar 酯固化的情形，在此情況下會有步驟(Y)難以實施的情形。如此之情況下，在添加步驟(Y)中使用之芳香族羥基化合物或觸媒或反應溶劑之前或後，將步驟(X)之反應液中所含的上述化合物之部分或全部去除。去除量可為任意，係經考量所使用之化合物或組成而決定。去除方法可使用習知之去除方法，可使用例如：蒸餾分離、膜分離等方法，而以蒸餾分離之方法為佳。

第 18 圖係組合步驟(X)與步驟(Y)與步驟(F)而由 N-取代胺基甲酸單($-O-R^2$)酯製造多官能異氰酸酯之方法的一較佳態樣所示之概念圖。

而且，由 N-取代胺基甲酸單($-O-R^2$)酯製造多官能異氰酸酯之方法而言，作為上述較佳態樣之另外方法，亦有將 N-取代胺基甲酸單($-O-R^2$)酯先經由步驟(Y)而轉換成 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯，接著，經由步驟(X)進行多聚化而作成 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯，並將該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯在步驟(F)中進行熱分解而得到多官能異氰酸酯之方法。

在步驟(X)之後進行步驟(F)時亦同，步驟(X)中所得反應液不僅包含 N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯，亦包含未反應或過剩之亞甲基化劑、觸媒、反應溶劑等。如上述，在將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯供給步驟(F)時，係以作為上述之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物而供

[S]

給步驟(F)者為佳。因此，將步驟(F)所使用之芳香族羥基化合物添加在步驟(X)所得反應液中作成混合液，惟將該混合液直接使用在步驟(F)時，即會產生無預期的反應、或溶液之相分離或者該 N-取代胺基甲酸聚(-O-Ar)酯固化的情形。如此之情況下，在添加步驟(F)中使用之芳香族羥基化合物或觸媒或反應溶劑之前或後，宜將步驟(X)之反應液中所含的上述化合物之部分或全部去除。去除量可為任意，係經考量所使用之化合物或組成而決定。去除方法可使用習知之去除方法，可使用例如：蒸餾分離、膜分離等方法，而以蒸餾分離之方法為佳。當然，步驟(X)之反應液中所含的未反應或過剩之亞甲基化劑、觸媒、反應溶劑等不影響步驟(F)之情形下，亦可不進行上述之操作。

第 19 圖係組合步驟(X)與步驟(Y)與步驟(F)而由 N-取代胺基甲酸單($-O-R^2$)酯製造多官能異氰酸酯之方法的另一較佳態樣所示之概念圖。

另外，在使用 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯進行步驟(X)而得 N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯時，可將該 N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯在步驟(F)中進行熱分解而得到多官能異氰酸酯。此時亦以與上述相同之理由，在添加步驟(F)中使用之芳香族羥基化合物或觸媒或反應溶劑之前或後，宜將步驟(X)之反應液中所含的上述化合物之部分或全部去除。去除量可為任意，係經考量所使用之化合物或組成而決定。去除方法可使用習知之去除方法，可使用例如：蒸餾分離、膜分離等方法，而以蒸餾分離之方法為佳。

[S]

第 20 圖係由 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯製造多官能異氰酸酯之方法的較佳態樣所例示之概念圖。

本實施型態之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法在有效地回收反應中過剩使用之碳酸衍生物等並予以再利用之情形下，可在無損及碳酸衍生物之原單位下而製造 N-取代胺基甲酸酯。而且，由於可抑制 N-取代胺基甲酸酯之製造中所副生成的氨之排出管線的阻塞，因而可長時間地運轉。更且，N-取代胺基甲酸酯與該 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物可適用作為異氰酸酯之製造用原料。因此，本發明在產業上極為重要。

[實施例]

以下，依據實施例而具體地說明本發明，然本發明之範圍並不受該等實施例所限定。

＜分析方法＞

1) NMR 分析方法

裝置：日本國日本電子(股)公司製造；JNM-A400 FT-NMR 系統

(1) ^{1}H 以及 ^{13}C-NMR 分析試樣之調製

秤取試樣溶液約 0.3g，並添加重氫氯仿(美國西格瑪奧瑞奇(Sigma-Aldrich)公司製造；99.8%)約 0.7g 與作為內部標準物質之四甲基錫(日本國和光純藥工業公司製造；和光一級)0.05g 混合成均勻溶液，將此作為 NMR 分析試樣。

(2) 定量分析法

[S]

對於各標準物質實施分析，以作成之校正曲線(calibration curve)為基準，實施分析試樣溶液之定量分析。

2) 液相層析分析方法

裝置：日本國島津製作所(股)公司製造；LC-10AT 系統

管柱：2 支日本國 GL 科技公司製造 Inertsil-ODS 管柱串聯

展開溶劑：5mmol/L 乙酸銨水溶液(A 液)與乙腈(B 液)之混合液

展開溶劑流量：2mL/min

管柱溫度：35℃

檢測器：R.I.檢測器(折射率計)以及 PDA 檢測器(光二極體陣列檢測器；測定波長範圍：200nm 至 300nm)

(1)液相層析分析試樣

秤取試樣約 0.1g，並添加四氫呋喃(日本國和光純藥工業公司製造；脫水)約 1g 與作為內部標準物質之 1,1-二乙脲(日本國東京化成公司製造)約 0.02g 混合成均勻溶液，將此作為液相層析之分析試樣。

(2)定量分析法

對於各標準物質實施分析，以作成之校正曲線為基準，實施分析試樣溶液之定量分析。

3) 氣相層析分析方法

裝置：日本國島津製作所公司製造；GC-14B

[S]

管柱：Porapack N

直徑 3mm、長度 3m、SUS 製造

管柱溫度：60℃

注入口溫度：120℃

載氣：氦氣

載氣流量：40mL/min

檢測器：TCD(熱導檢測器)

(1)氣相層析分析試樣

將捕集在採樣袋之氣體試樣以氣密式注射針筒採取而注入。

(2)定量分析法

對於各標準物質實施分析，以作成之校正曲線為基準，實施分析試樣溶液之定量分析。

4) GC-MS 分析方法

裝置：日本國島津製作所公司製造；GC17A 與 GCMS-QP5050A 連接之裝置

管柱：美國安捷倫科技(Agilent Technologies)公司製造；DB-1

長度 30m、內徑 0.250mm、膜厚 1.00μm

管柱溫度：在 50℃中保持 5 分鐘後，以 10℃/分鐘之升溫速度升溫至 200℃；在 200℃中保持 5 分鐘後，以 10℃/分鐘之升溫速度升溫至 300℃；

注入口溫度：300℃

界面溫度：300℃

[S]

(1) GC-MS 之分析試樣

將捕集在採樣袋之氣體試樣以氣密式注射針筒採取而注入。

(2)定量分析法

對於各標準物質實施分析，以作成之校正曲線為基準，實施分析試樣溶液之定量分析。另外，檢測下限值換算成試樣中之濃度約為 1ppm。

下文中，使用「含 N 化合物」之用詞，並提及該含 N 化合物的量，而含 N 化合物的量係下述總數(V+W+X+Y)，以相對於 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之數的量(倍數)表示，其中，

V：尿素(H_2N-C(=O)-NH_2)之分子數；

W：胺基甲酸酯之分子數；

X：縮二脲(H_2N-C(=O)-NH-C(=O)-NH_2)之分子數；

Y：有機胺與碳酸衍生物與芳香族羥基組成物之反應中所生成之源自有機胺且具有末端縮二脲基(-NH-(C=O)-NH-(C=O)-NH_2)之化合物的末端縮二脲基之總數。

下文中，雖提及「氨中所含之具有羰基之化合物中所含的羰基」之量，惟該量係依以下之順序所算出之量。

i) 對於含有該氨之氣體，以上述方法進行 GC-MS 分析。

ii) 求取經 GC-MS 所檢測之化合物 1 分子中所含羰基之個數。

iii) 經 GC-MS 所檢測之各個化合物之量(以 mmol 為單位)與該化合物中所含羰基數之積所算出之總和(以 mmol 為單

[S]

位)，將該總和作為「氨中所含之具有羰基之化合物中所含的羰基」之量。因此，該量中，不計算在 GC-MS 中之檢測下限值以下之量的具有羰基之化合物中所含的羰基量，但由於該等不計算之羰基之總量的量少，對於本實施例中之「氨中所含之具有羰基之化合物中所含的羰基」與氨之量比之爭議並未造成任何阻礙。

5) 試料中之水的分析方法

裝置：日本國三菱化學分析公司製造；微量水分測定裝置 CA-21 型

(1)定量分析法

秤取試料約 1g 注入微量水分測定裝置，並將該試料之含水量進行定量。

[實施例 1]

步驟(1-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

使用如第 21 圖所示之反應器進行胺酯之製造。

混合己二胺(美國 Aldrich 公司製造)240g 與 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚(日本國東京化成公司製造)8510g 與尿素(日本國和光純藥工業公司製造；特級)496g 調製成原料溶液。將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內徑 20mm 的填充塔 102 加熱至 240℃，並將內部壓力設為約 20kPa。經由填充塔 102 之上部所具備之管線 1，導入與原料溶液相同組成之混合液，在運轉條件穩定後，將原料溶液以約 1.0g/min 導入，將反應液經由填充塔 102 之最底部所具備之管線 4 回收至貯存槽 105。經由填充塔 102 之最上部所

[S]

具備之管線 2 回收氣相成分，將以保持在約 85℃之冷凝器冷凝而得之成分回收至貯存槽 104。回收至貯存槽 105 之反應液為 4.69kg。該反應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)，含有以化學計量比計為 8.8 倍之 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、與以化學計量比計為 0.0008 倍之碳酸二(4-(1,1, 3,3-四甲基丁基)苯基)酯；及相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)之數為 0.0023 倍之含 N 化合物；以及 8.0ppm 之氨。而且，相對於己二胺，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)之收率約為 92%。

另一方面，在對回收至貯存槽 104 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚與尿素之混合物，尿素之含量約為 286g(4.77mol)、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之含量約為 4.25kg(20.7mol)。而且，經由貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 排出含有氨之氣體。將該氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.162g(9.56mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.0025mmol。

步驟(1-2)：冷凝器中所得混合物之再利用

步驟(1-1)中，使用回收至貯存槽 104 之混合物而進行

[S]

N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造。

在步驟(1-1)中，回收至貯存槽 104 之混合物中的氨濃度為 580ppm。該混合物中添加己二胺 225g、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 5680g、尿素 179g 作成原料溶液。使用該原料溶液進行與步驟(1-1)之相同方法並將反應液 6228g 回收至貯存槽 105。回收至貯存槽 105 之反應液含有 N,N'-伸己基-二胺基甲酸-雙(4-三級辛基苯)酯，相對於己二胺，N,N'-伸己基-二胺基甲酸-雙(4-三級辛基苯)酯之收率約為 92%。

在持續進行上述步驟(1-1)之後，即使運轉時間超過 380 日亦無觀測到氨排出管線之阻塞。同時，此處所謂的運轉時間係指使用上述裝置進行步驟(1-1)之反應的實際時間的累積，係排除進行上述裝置之運轉用的準備時間等無進行反應之時間。

步驟(1-3)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯的製造

使用第 26 圖所示裝置進行異氰酸酯之製造。

將導熱面積 0.2m^2 之薄膜蒸餾裝置 702(日本國，神鋼環境 SOLUTIONS 公司製)加熱至 220℃，並將該薄膜蒸餾裝置內之壓力設為約 1.3kPa。將實施例 1 中回收至貯存槽 105 的反應液投入貯存槽 701 中，經由管線 70 而以約 1800g/hr 提供至該薄膜蒸餾裝置。經由該薄膜蒸餾裝置 702 底部所具備之管線 72 抽出液體成分，後回收至貯存槽 703。回收至貯存槽 703 之液體成分經由管線 73 而再度供給至薄膜蒸

[S]

餾裝置 702。經由薄膜蒸餾裝置 702 上部所具備之管線 71 而抽出含有伸己基二異氰酸酯與 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之氣體成分。將該氣體成分導入蒸餾塔 704 而蒸餾分離伸己基二異氰酸酯與 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚。含有 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之高沸點成分的一部分經由蒸餾塔 704 底部所具備之管線 76 送回貯存槽 703，一部分經再沸器 708 再度供給至蒸餾塔 704，剩餘者回收至貯存槽 709。由蒸餾塔 704 之塔頂部經由管線 74 而抽出含有伸己基二異氰酸酯之氣體成分，以冷凝器 705 冷凝，而部分之該冷凝液送回蒸餾塔 704。貯存槽 707 中以約 83g/hr 得到冷凝液。

將回收至貯存槽 707 之冷凝液經由 ^{1}H-NMR 以及氣相層析儀分析後，該冷凝液為含有 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 200ppm 之伸己基二異氰酸酯。

該伸己基二異氰酸酯在氮氣環境下，以常溫保存 630 日後，未觀測到變色。

[實施例 2]

步驟(2-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了混合 4,4'-亞甲基二苯胺(美國 Aldrich 公司製造) 255g 與對十二烷基苯酚(日本國東京化成公司製造)5063g 與尿素 193g 調製成原料溶液，將填充塔 102 加熱至 240℃，內部壓力設為約 20kPa，使冷凝器保持在約 60℃，以及原料溶液以約 1.0g/min 導入之外，進行與實施例 1 相同之方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 4564g。該反應液經由

[S]

液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)，含有以化學計量比計為 11.5 倍之對十二烷基苯酚、與以化學計量比計為 0.0010 倍之碳酸二(對十二烷基苯基)酯；及相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)之數為 0.013 倍之含 N 化合物。而且，相對於 4,4'-亞甲基二苯胺，N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)之收率約為 92%。而且，該反應液中含有之氨為 6.0ppm。另一方面，在對回收至貯存槽 104 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係對十二烷基苯酚與尿素之混合物，尿素之含量約為 62.4g(1.04mol)、對十二烷基苯酚之含量為 861g(3.28mol)。而且，經由貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 排出含有氨之氣體。將該氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.16g(9.6 mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.015mmol。

在持續進行上述步驟(2-1)之後，即使運轉時間超過 380 日亦無觀測到氨排出管線之阻塞。

步驟(2-2)：冷凝器中所得混合物之再利用

步驟(2-1)中，使用回收至貯存槽 104 之混合物而進行 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造。

在步驟(2-1)中，回收至貯存槽 104 之混合物中的氨濃

[S]

度為 630ppm。該混合物中添加 4,4'-亞甲基二苯胺 260g、對十二烷基苯酚 4300g、尿素 134g 作成原料溶液。使用該原料溶液進行與步驟(2-1)之相同方法而將反應液 4660g 回收至貯存槽 105。回收至貯存槽 105 之反應液含有 N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)，相對於 4,4'-亞甲基二苯胺，N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)之收率約為 91%。

步驟(2-3)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯的製造

除了薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，該薄膜蒸餾裝置內之壓力設為約 1.3kPa，將實施例 1 中回收至貯存槽 105 的反應液以實施例 2 中回收至貯存槽 105 的反應液取代，並以約 2250g/hr 提供至該薄膜蒸餾裝置之外，進行與實施例 1 相同之方法。貯存槽 707 中約以 82g/hr 得到冷凝液，將回收至貯存槽 707 之冷凝液經由 ^{1}H-NMR 以及氣相層析儀分析後，該冷凝液為含有對十二烷基苯酚 100ppm 之 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯。

該異氰酸酯在氮氣環境下，以常溫保存 630 日後，未觀測到變色。

[實施例 3]

步驟(3-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了混合 2,4-甲苯二胺(美國 Aldrich 公司製造)220g 與 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 9274g 與尿素 541g 調製成原料溶液，將填充塔 102 加熱至 240℃，內部壓力設為

[S]

約 52kPa，使冷凝器保持在 120℃，以及原料溶液以約 1.0g/min 導入之外，進行與實施例 1 之步驟(1-1)相同之方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 5512g。該反應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)，含有以化學計量比計為 13.0 倍之 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、與以化學計量比計為 0.022 倍之碳酸二(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯；及相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)之數為 0.028 倍之含 N 化合物。而且，相對於 2,4-甲苯二胺，甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)之收率約為 91%。該反應液中含有之氨為 8.3ppm。另一方面，在對回收至貯存槽 104 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚與尿素之混合物，尿素之含量約為 361g(6.02mol)、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之含量為 4173g(20.3mol)。而且，經由貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 排出含有氨之氣體。將該氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.134g(7.9mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.0237 mmol。

在持續進行上述步驟(3-1)之後，即使運轉時間超過 380 日亦無觀測到氨排出管線之阻塞。

[S]

步驟(3-2)：冷凝器中所得混合物之再利用

步驟(3-1)中，使用回收至貯存槽 104 之混合物而進行 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造。

在步驟(3-1)中，回收至貯存槽 104 之混合物中的氨濃度為 2100ppm。該混合物中添加 2,4-甲苯二胺 310g、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 8895g、尿素 400g 作成原料溶液。使用該原料溶液進行與步驟(2-1)之相同方法而將反應液 10624g 回收至貯存槽 105。回收至貯存槽 105 之反應液含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)，相對於 2,4-甲苯二胺，甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)之收率約為 81%。

[實施例 4]

步驟(4-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了混合 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺(美國 Aldrich 公司製造)321g 與 4-苯基苯酚(日本國東京化成公司製造)3518g 與尿素 339g 調製成原料溶液，將填充塔 102 加熱至 240℃，並將內部壓力設為約 26kPa，使冷凝器保持在約 150℃，以及原料溶液以約 1.2g/min 導入之外，進行與實施例 1 之步驟(1-1)相同之方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 1971g。該反應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於 3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-苯基苯基)酯，含有以化學計量比計為 2.7 倍之 4-苯基苯酚、與以化學計量比計為 0.0009 倍之碳酸二(4-苯基苯

[S]

基)酯；及相對於 3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之數為 0.008 倍之含 N 化合物。而且，檢測出相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺之 3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-苯基苯基)酯的收率約為 93%。該反應液中所含之氨為 7.7ppm。另一方面，在對回收至貯存槽 104 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係 4-苯基苯酚與尿素之混合物，尿素之含量約為 143g(2.39 mol)、4-苯基苯酚之含量為 2111g(12.4mol)。而且，經由貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 排出含有氨之氣體。將該氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.36g(21.2mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.263 mmol。

在持續進行上述步驟(4-1)之後，即使運轉時間超過 380 日亦無觀測到氨排出管線之阻塞。

步驟(4-2)：冷凝器中所得混合物之再利用

步驟(4-1)中，使用回收至貯存槽 104 之混合物而進行 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造。

在步驟(4-1)中，回收至貯存槽 104 之混合物中的氨濃度為 3200ppm。該混合物中添加 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺 310g、4-苯基苯酚 2451g、尿素 178g 作成原料溶液。使用該原料溶液進行與步驟(2-1)之相同方法而將反應液

[S]

2913g回收至貯存槽105。回收至貯存槽105之反應液含有3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-苯基苯基)酯，相對於3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺，3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之收率約為74%。

步驟(4-3)：經由將N-取代胺基甲酸-O-Ar酯熱分解之異氰酸酯的製造

除了薄膜蒸餾裝置702加熱至220℃，該薄膜蒸餾裝置內之壓力設為約1.3kPa，將實施例1中回收至貯存槽105的反應液以實施例4中回收至貯存槽105的反應液取代，並以約660g/hr提供至該薄膜蒸餾裝置之外，進行與實施例1相同之方法。

貯存槽707中以約104g/hr得到冷凝液，將回收至貯存槽707之冷凝液經由^{1}H-NMR以及氣相層析儀分析後，該冷凝液為含有4-苯基苯酚130ppm之異佛酮二異氰酸酯。

該異氰酸酯在氮氣環境下，以常溫保存630日後，未觀測到變色。

[實施例5]

步驟(5-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar酯之製造

除了混合4,4'-亞甲基雙(環己胺)(美國Aldrich公司製造)315g與對十二烷基苯酚7074g與尿素216g調製成原料溶液，將填充塔102加熱至240℃，內部壓力設為約26kPa，使冷凝器保持在約60℃，以及原料溶液以約1.5g/min導入之外，進行與實施例1之步驟(1-1)相同之方法。

[S]

回收至貯存槽105之反應液為6655g。該反應液經由液相層析儀以及^{1}H-NMR分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)，含有以化學計量比計為15.0倍之對十二烷基苯酚、與以化學計量比計為0.016倍之碳酸二(對十二烷基苯基)酯；及相對於N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)之數為0.008倍之含N化合物。而且，相對於4,4'-亞甲基雙(環己胺)，N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)之收率約為93%。而且，該反應液中含有之氨為6.9ppm。另一方面，在對回收至貯存槽104之成分進行^{1}H-NMR以及^{13}C-NMR之測定後，係對十二烷基苯酚與尿素之混合物，尿素之含量約為60.3g(1.00mol)、對十二烷基苯酚之含量為848g(3.23mol)。而且，經由貯存槽104之上部所具備之管線5排出含有氨之氣體。將該氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每10分鐘之氨的回收量為0.20g(12.0mmol)。將該氣體以GC-MS分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為0.011mmol。

在持續進行上述步驟(5-1)之後，即使運轉時間超過380日亦無觀測到氨排出管線之阻塞。

步驟(5-2)：冷凝器中所得混合物之再利用

步驟(5-1)中，使用回收至貯存槽104之混合物而進行N-取代胺基甲酸-O-Ar酯之製造。

[S]

在步驟(5-1)中，回收至貯存槽 104 之混合物中的氨濃度為 1910ppm。該混合物中添加 4,4'-亞甲基雙(環己胺) 290g、對十二烷基苯酚 5663g、尿素 134g 作成原料溶液。使用該原料溶液進行與步驟(5-1)之相同方法後，將反應液 2913g 回收至貯存槽 105。回收至貯存槽 105 之反應液含有 N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)，相對於 4,4'-亞甲基雙(環己胺)，N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)之收率約為 93%。

步驟(5-3)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯的製造

使用第 28 圖所示裝置進行異氰酸酯之製造。

將導熱面積 0.2m^2 之薄膜蒸餾裝置 802(日本國，神鋼環境 SOLUTIONS 公司製)加熱至 220℃，並將該薄膜蒸餾裝置內之壓力設為約 1.3kPa。將實施例 5 中回收至貯存槽 105 的反應液投入貯存槽 801 中，經由管線 80 而以約 1690g/hr 提供至該薄膜蒸餾裝置。經由該薄膜蒸餾裝置 802 底部所具備之管線 82 抽出液體成分後，回收至貯存槽 803。回收至貯存槽 803 之液體成分經由管線 83 而再度供給至薄膜蒸餾裝置 802。經由薄膜蒸餾裝置 802 上部所具備之管線 81 而抽出含有 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯與對十二烷基苯酚之氣體成分。將該氣體成分導入蒸餾塔 804 而蒸餾分離對十二烷基苯酚，經由該蒸餾塔 804 之供給部的下部所具備之管線 88 而將液相供給蒸餾塔 809。在蒸餾塔 809 中，

[S]

抽出含有 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯之氣相成分，並以冷凝器 810 冷凝，而部分之該冷凝液送回蒸餾塔 809。貯存槽 812 中以約 85g/hr 得到冷凝液。

將回收至貯存槽 812 之冷凝液經由 ^{1}H-NMR 以及氣相層析儀分析後，該冷凝液為含有對十二烷基苯酚 720ppm 之 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯。該異氰酸酯在氮氣環境下，以常溫保存 630 日後，未觀測到變色。

[實施例 6]

步驟(6-1)：胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之製造

在備有溫度計、攪拌器、回流器以及氣體導入管之容積 12L 的高壓釜(日本國東洋高壓公司製造)中饋入 4-苯基苯酚 6298g 與尿素 444g，一邊使用毛細管使氮氣以 100L/hr 起泡，一邊於常壓下攪拌，並於 140℃ 中進行反應。10 小時後，將部分之反應液取出並經由液相層析儀分析後確認出胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之生成。相對於所饋入之尿素量，收率約為 90%。

步驟(6-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

在步驟(6-1)所得溶液中加入己二胺 215g 並攪拌，調製成原料溶液。除了使用該原料溶液，將填充塔 102 加熱至 240℃，內部壓力設為 26kPa，並使冷凝器保持在 150℃，以及原料溶液以約 1.0g/min 導入之外，進行與實施例 1 之步驟(1-1)相同之方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 2688g。該反應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於 N,N'-伸己基-二(胺

[S]

基甲酸(4-苯基苯基)酯)，含有以化學計量比計為 6.1 倍之 4-苯基苯酚、與以化學計量比計為 0.0010 倍之碳酸二(對十二烷基苯基)酯；及相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)之酯基數為 0.044 倍之含 N 化合物。而且，相對於己二胺，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)之收率約為 90%。該反應液中含有之氨為 10ppm。另一方面，在對回收至貯存槽 104 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係 4-苯基苯酚與尿素與胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之混合物，尿素之含量約為 31g (0.52mol)、胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之含量為 828g (3.89mol)、4-苯基苯酚之含量為 2840g(16.7mol)。而且，經由貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 排出含有氨之氣體。將該氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.094g(5.5mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.025 mmol。

在持續進行上述步驟(6-1)至步驟(6-2)之後，即使運轉時間超過 380 日亦無觀測到氨排出管線之阻塞。

步驟(6-3)：經由將冷凝器中所得混合物再利用的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

在步驟(6-2)中，回收至貯存槽 104 之混合物中的氨濃度為 5200ppm。在該混合物中添加 4-苯基苯酚 5225g 與尿素 170g 後進行與步驟(6-1)之相同方法。在所得反應液中

[S]

添加己二胺 210g 作成原料溶液，進行與步驟(6-2)之相同方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 4408g。該反應液含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)，相對於己二胺，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)之收率約為 63%。

步驟(6-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯的製造

除了薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，該薄膜蒸餾裝置內之壓力設為約 1.3kPa，將實施例 1 中回收至貯存槽 105 之反應液以實施例 6 之步驟(6-2)中回收至貯存槽 105 的反應液取代，並以約 1410g/hr 提供至該薄膜蒸餾裝置之外，進行與實施例 1 相同之方法。貯存槽 707 中以約 84g/hr 得到冷凝液，將回收至貯存槽 707 之冷凝液經由 ^{1}H-NMR 以及氣相層析儀分析後，該冷凝液為含有 4-苯基苯酚 130ppm 之伸己基二異氰酸酯。該異氰酸酯在氮氣環境下，以常溫保存 630 日後，未觀測到變色。

[實施例 7]

步驟(7-1)：胺基甲酸(4-壬基苯基)酯之製造

除了使用 4-壬基苯酚(日本國東京化成公司製造) 11003g 取代 4-苯基苯酚，並使用尿素 499g，以及進行 15 小時之反應以外，進行與實施例 6 之步驟(6-1)相同之方法。將部分之反應液取出並經由液相層析儀分析後確認出胺基甲酸(4-壬基苯基)酯之生成。相對於所饋入之尿素量，收率約為 85%。

[S]

步驟(7-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

在步驟(7-1)所得溶液中加入 4,4'-亞甲基二苯胺 330g 並攪拌，調製成原料溶液。除了使用原料溶液，將填充塔 102 加熱至 240℃，內部壓力設為 26kPa，並使冷凝器保持在 60℃，以及原料溶液以約 2.0g/min 導入之外，進行與實施例 1 之步驟(1-1)相同之方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 8078g。該反應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)，含有以化學計量比計為 22.1 倍之 4-壬基苯酚、與以化學計量比計為 0.0039 倍之碳酸二(4-壬基苯基)酯；及相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)之數為 0.036 倍之含 N 化合物。而且，相對於 4,4'-亞甲基二苯胺，N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)之收率約為 85%。該反應液中含有之氨為 7.3ppm。另一方面，在對回收至貯存槽 104 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係 4-壬基苯酚與尿素與胺基甲酸(4-壬基苯基)酯之混合物，尿素之含量約為 52g (0.87mol)、胺基甲酸(4-壬基苯基)酯之含量為 1328g (5.04mol)、4-壬基苯酚之含量為 1889g(8.57mol)。而且，經由貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 排出含有氨之氣體。將該氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.101g(5.9mmol)。將該氣體以

[S]

GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 2.42mmol。

在持續進行上述步驟(7-1)至步驟(7-2)之後，運轉時間超過 220 日之時，管線 5 阻塞。

步驟(7-3)：經由將冷凝器中所得混合物再利用的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

在步驟(7-2)中，回收至貯存槽 104 之混合物中的氨濃度為 2200ppm。將該混合物加熱至 120℃，於 50kPa 保持 3 小時後，該混合物中之氨濃度變成 150ppm。在該混合物中添加 4-壬基苯酚 9280g 與尿素 152g，進行與步驟(7-1)之相同方法。並在所得反應液中添加 4,4'-亞甲基二苯胺 335g 作成原料溶液，進行與步驟(7-2)之相同方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 8125g。該反應液含有 N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)，相對於 4,4'-亞甲基二苯胺，N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)之收率約為 88%。

步驟(7-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯的製造

使用第 28 圖所示之裝置。

除了薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，該薄膜蒸餾裝置內之壓力設為約 1.3kPa，將實施例 5 中回收至貯存槽 105 之反應液以實施例 7 中回收至貯存槽 105 的反應液取代，投入至貯存槽 801，經由管線 80 以約 1910g/hr 提供至該薄膜蒸餾裝置之外，進行與實施例 5 相同之方法。貯存槽

[S]

812 中以約 75g/hr 得到冷凝液，將回收至貯存槽 812 之冷凝液經由 ^{1}H-NMR 以及氣相層析儀分析後，該冷凝液為含有 4-壬基苯酚 220ppm 之 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯。該異氰酸酯在氮氣環境下，以常溫保存 630 日後，未觀測到變色。

[實施例 8]

步驟(8-1)：胺基甲酸(4-乙基苯基)酯之製造

除了使用 4-乙基苯酚(日本國東京化成公司製造) 39.0kg 取代 4-苯基苯酚，並使用尿素 1057g，以及進行 12 小時之反應以外，進行與實施例 6 之步驟(6-1)相同之方法。將部分之反應液取出並經由液相層析儀分析後確認出胺基甲酸(4-乙基苯基)酯之生成。相對於所饋入之尿素量，收率約為 88%。

步驟(8-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

在步驟(8-1)所得溶液中加入 2,4-甲苯二胺 215g 並攪拌，調製成原料溶液。除了使用該原料溶液，將填充塔 102 加熱至 240℃，內部壓力設為大氣壓(氮氣環境)，並使冷凝器保持在 60℃，以及原料溶液以約 2.8g/min 導入之外，進行與實施例 1 之步驟(1-1)相同之方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 20.8kg。該反應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-乙基苯基)酯)，含有以化學計量比計為 105 倍之 4-乙基苯酚、與以化學計量比計為 0.0026 倍之碳酸二(4-乙基苯基)酯；及相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-乙基苯基)酯)之數為 0.015 倍之含 N 化合物。而

[S]

且，相對於 2,4-甲苯二胺，甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-乙基苯基)酯)之收率約為 84%。該反應液中含有之氨為 3.2 ppm。另一方面，在對回收至貯存槽 104 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係 4-乙基苯酚與尿素與胺基甲酸(4-乙基苯基)酯之混合物，尿素之含量約為 88g(1.48mol)、胺基甲酸(4-乙基苯基)酯之含量為 2253g(13.6mol)、4-乙基苯酚之含量為 19.5kg(159mol)。而且，經由貯存槽 105 之上部所具備之管線 5 排出含有氨之氣體。將該氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.0986g(5.80mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.0055 mmol。

在持續進行上述步驟(8-1)至步驟(8-2)之後，即使運轉時間超過 380 日亦無觀測到氨排出管線之阻塞。

步驟(8-3)：經由將冷凝器中所得混合物再利用的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

在步驟(8-2)中，回收至貯存槽 104 之混合物中的氨濃度為 80ppm。在該混合物中添加 4-乙基苯酚 19.5kg 與尿素 237g，進行與步驟(8-1)之相同方法。並在所得反應液中添加 2,4-甲苯二胺 215g 作成原料溶液，進行與步驟(8-2)之相同方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 2230g。該反應液含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-乙基苯基)酯)，相對於 2,4-甲苯二胺，甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-乙基苯基)酯)

[S]

之收率約為 85%。

步驟(8-4):經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯的製造

除了薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，該薄膜蒸餾裝置內之壓力設為約 1.3kPa，將實施例 5 中回收至貯存槽 105 之反應液以實施例 8 中回收至貯存槽 105 的反應液取代，投入至貯存槽 801，經由管線 80 以約 2580g/hr 提供至該薄膜蒸餾裝置之外，進行與實施例 5 相同之方法。

貯存槽 812 中以約 19g/hr 得到冷凝液，將回收至貯存槽 812 之冷凝液經由 ^{1}H-NMR 以及氣相層析儀分析後，該冷凝液為含有 4-乙基苯酚 20ppm 之 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯。該異氰酸酯在氮氣環境下，以常溫保存 630 日後，未觀測到變色。

[實施例 9]

步驟(9-1):胺基甲酸(對庚基苯基)酯之製造

除了使用對庚基苯酚 8040g 取代 4-苯基苯酚，並使用尿素 378g，以及進行 16 小時之反應以外，進行與實施例 6 之步驟(6-1)相同之方法。將部分之反應液取出並經由液相層析儀分析後確認出胺基甲酸(對庚基苯基)酯之生成。相對於所饋入之尿素量，收率約為 90%。

步驟(9-2):N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

在步驟(9-1)所得溶液中加入 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺 356g 並攪拌，調製成原料溶液。除了使用該原料溶液，將填充塔 102 加熱至 240℃，內部壓力設為 26kPa，

[S]

並使冷凝器保持在 60℃，以及原料溶液以約 1.4g/min 導入之外，進行與實施例 1 之步驟(1-1)相同之方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 6134g。該反應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於 3-((對庚基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對庚基苯基)酯，含有以化學計量比計為 13.3 倍之對庚基苯酚、與以化學計量比計為 0.013 倍之碳酸二(對庚基苯基)酯；及相對於 3-((對庚基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對庚基苯基)酯之數為 0.022 倍之含 N 化合物。而且，相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺，3-((對庚基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對庚基苯基)酯之收率約為 90%。該反應液中含有之氨為 4.9ppm。另一方面，在對回收至貯存槽 104 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係對庚基苯酚與尿素與胺基甲酸(對庚基苯基)酯之混合物，尿素之含量約為 26.4g(0.44mol)、胺基甲酸(對庚基苯基)酯之含量為 575g(2.45mol)、4-庚基苯酚之含量為 1390g(7.23mol)。而且，經由貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 排出含有氨之氣體。將該氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.121g(7.10mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.056mmol。

在持續進行上述步驟(9-1)至步驟(9-2)之後，運轉時

[S]

間超過 380 日時，管線 5 阻塞。

步驟(9-3)：經由將冷凝器中所得混合物再利用的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

在步驟(9-2)中，回收至貯存槽 104 之混合物中的氨濃度為 120ppm。在該混合物中添加對庚基苯酚 6287g 與尿素 186g，進行與步驟(9-1)之相同方法。並在所得反應液中添加 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺 340g 作成原料溶液，進行與步驟(9-2)之相同方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 5850g。該反應液含有 3-((對庚基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對庚基苯基)酯，相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺，3-((對庚基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對庚基苯基)酯之收率約為 89%。

[實施例 10]

步驟(10-1)：胺基甲酸(2,6-二甲氧基苯基苯基)酯之製造

除了使用 2,6-二甲氧基苯酚(美國 Aldrich 公司製造) 6155g 取代 4-苯基苯酚，並使用尿素 420g，以及進行 13 小時之反應以外，進行與實施例 6 之步驟(6-1)相同之方法。將部分之反應液取出並經由液相層析儀分析後確認出胺基甲酸(2,6-二甲氧基苯基)酯之生成。相對於所饋入之尿素量，收率約為 81%。

步驟(10-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

在步驟(10-1)所得溶液中加入 4,4'-亞甲基雙(環己胺) 420g 並攪拌，調製成原料溶液。除了使用該原料溶液，將

[S]

填充塔 102 加熱至 240℃，內部壓力設為 26kPa，並使冷凝器之溫度保持在 60℃，以及原料溶液以約 1.4g/min 導入之外，進行與實施例 1 之步驟(1-1)相同之方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 2364g。該反應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基-二環己基)-二(胺基甲酸(2,6-二甲氧苯基)酯)，含有以化學計量比計為 4.46 倍之 2,6-二甲氧基苯酚、與以化學計量比計為 0.0002 倍之碳酸二(2,6-二甲氧苯基)酯；及相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(2,6-二甲氧苯基)酯)之數為 0.0081 倍之含有 N 化合物。而且，相對於 4,4'-亞甲基雙(環己胺)，N,N'-(4,4'-亞甲基-二環己基)-二(胺基甲酸(2,6-二甲氧苯基)酯)之收率約為 86%。該反應液中含有之氨為 9.3ppm。另一方面，在對回收至貯存槽 104 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係 2,6-二甲氧基苯酚與尿素與胺基甲酸(2,6-二甲氧苯基)酯之混合物，尿素之含量約為 56g (0.93 mol)、胺基甲酸(2,6-二甲氧苯基)酯之含量為 69g (4.05 mol)、2,6-二甲氧基苯酚之含量為 3539g(23.0mol)。而且，經由貯存槽 105 之上部所具備之管線 5 排出含有氨之氣體。將該氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.149g(8.81 mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.0078mmol。

[S]

在持續進行上述步驟(10-1)至步驟(10-2)之後，即使運轉時間超過 380 日亦無觀測到氨排出管線之阻塞。

步驟(10-3)：經由將冷凝器中所得混合物再利用的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

在步驟(10-2)中，在回收至貯存槽 104 之混合物中添加 2,6-二甲氧基苯酚 2616g 與尿素 177g，進行與步驟(10-1)之相同方法。並在所得反應液中添加 4,4'-亞甲基雙(環己胺)423g 作成原料溶液，進行與步驟(10-2)之相同方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 2328g。該反應液含有 N,N'-(4,4'-亞甲基-二環己基)-二(胺基甲酸(2,6-二甲氧苯基)酯)，相對於 4,4'-亞甲基雙(環己胺)，N,N'-(4,4'-亞甲基-二環己基)-二(胺基甲酸(2,6-二甲氧苯基)酯)之收率約為 85%。

步驟(10-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯的製造

除了薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，該薄膜蒸餾裝置內之壓力設為約 1.3kPa，將實施例 5 中回收至貯存槽 105 之反應液以實施例 10 中回收至貯存槽 105 的反應液取代，投入至貯存槽 801，並經由管線 80 以約 680g/hr 提供至該薄膜蒸餾裝置之外，進行與實施例 5 相同之方法。

貯存槽 812 中約以 114g/hr 得到冷凝液，將回收至貯存槽 812 之冷凝液經由 ^{1}H-NMR 以及氣相層析儀分析後，該冷凝液為含有 2,6-二甲氧基苯酚 29ppm 之 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯。該異氰酸酯在氮氣環境下，以常溫保存

[S]

630 日後，未觀測到變色。

[實施例 11]

步驟(11-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了混合己二胺 273g 與 2,4-二-三級戊基苯酚(日本國東京化成公司製造)13766g 與尿素 381g 調製成原料溶液，將填充塔 102 加熱至 240℃，內部壓力設為 26kPa，冷凝器之溫度設在 85℃，以及原料溶液以約 1.4g/min 導入之外，進行與實施例 1 之步驟(1-1)相同之方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 11599g。該反應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(2,4-二-三級戊基苯基)酯)，含有以化學計量比計為 35.9 倍之 2,4-二-三級戊基苯酚；及相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(2,4-二-三級戊基苯基)酯)之數為 0.0058 倍之含 N 化合物。碳酸雙(2,4-二-三級戊基苯基)酯為檢測下限值以下。而且，相對於己二胺，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯)之收率約為 53%。該反應液中含有之氨為 8.8ppm。另一方面，在對回收至貯存槽 104 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係 4-三級戊基苯酚與尿素之混合物，尿素之含量約為 261g(4.36mol)、4-三級戊基苯酚之含量為 2615g(11.2mol)。而且，經由貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 排出含有氨之氣體。將該氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.14g(8.0mmol)。 [S]

將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.76mmol。

在持續進行上述步驟(11-1)之後，運轉時間超過 310 日之時，管線 5 阻塞。

步驟(11-2)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯的製造

除了薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，該薄膜蒸餾裝置內之壓力設為約 1.3kPa，將實施例 1 中回收至貯存槽 105 之反應液以實施例 11 之步驟(11-1)中回收至貯存槽 105 的反應液取代，以約 1230g/hr 提供至該薄膜蒸餾裝置之外，進行與實施例 1 相同之方法。

貯存槽 707 中以約 25g/hr 得到冷凝液，將回收至貯存槽 707 之冷凝液經由 ^{1}H-NMR 以及氣相層析儀分析後，該冷凝液為含有 4-苯基苯酚 3ppm 之異佛酮二異氰酸酯。該異氰酸酯在氮氣環境下，以常溫保存 630 日後，未觀測到變色。

[實施例 12]

步驟(12-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了混合 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺 287g 與 2,6-二異丙基苯酚(日本國東京化成公司製造)9013g 與尿素 354g 調製成原料溶液，將填充塔 102 加熱至 240℃，內部壓力設為 26kPa，冷凝器之溫度保持在 60℃，以及原料溶液以約 1.7g/min 導入之外，進行與實施例 1 之步驟(1-1)相同之方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 2393g。該反

[S]

應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於 3-((2,6-二異丙基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(2,6-二異丙基苯基)酯，含有以化學計量比計為 10.2 倍之 2,6-二異丙基苯酚；及相對於 3-((2,6-二異丙基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(2,6-二異丙基苯基)酯之數為 0.028 倍之含 N 化合物。碳酸雙(2,6-二異丙基苯基)酯為檢測下限值以下。而且，相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺，3-((2,6-二異丙基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(2,6-二異丙基苯基)酯之收率約為 55%。該反應液中含有之氨為 9.8ppm。另一方面，在對回收至貯存槽 104 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係 2,6-二異丙基苯酚與尿素之混合物，尿素之含量約為 293g(4.88mol)、2,6-二異丙基苯酚之含量為 6940g(38.9mol)。而且，經由貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 排出含有氨之氣體。將該氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.17g(9.7mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.008mmol。

在持續進行上述步驟(12-1)之後，即使運轉時間超過 380 日亦無觀測到氨排出管線之阻塞。

[實施例 13]

步驟(13-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

[S]

除了混合己二胺 255g 與對苯二酚(日本國和光純藥工業公司製造)14015g 與尿素 527g 調製成原料溶液，將填充塔 102 加熱至 240℃，內部壓力設為 26kPa，冷凝器之溫度保持在 180℃，以及原料溶液以約 1.7g/min 導入之外，進行與實施例 1 之步驟(1-1)相同之方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 9757g。該反應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(羥基苯基)酯)，含有以化學計量比計為 57.3 倍之對苯二酚；及相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(羥基苯基)酯)之數為 0.027 倍之含 N 化合物。未檢測出源自對苯二酚之碳酸酯。而且，相對於己二胺，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(羥基苯基)酯)之收率約為 63%。該反應液中含有之氨為 7.9ppm。另一方面，在對回收至貯存槽 104 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係對苯二酚與尿素之混合物，尿素之含量約為 422g(7.04mol)、對苯二酚之含量為 4905g(44.6mol)。而且，經由貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 排出含有氨之氣體。將該氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.20g(11.6mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.0489mmol。

在持續進行上述步驟(13-1)之後，即使運轉時間超過 380 日亦無觀測到氨排出管線之阻塞。

[實施例 14]

[S]

步驟(14-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了混合 4,4'-亞甲基雙(環己胺)210g 與雙酚 A(日本國和光純藥工業公司製造)11395g 與尿素 210g 調製成原料溶液，將填充塔 102 加熱至 240℃，內部壓力設為 26kPa，冷凝器之溫度保持在 165℃，以及原料溶液以約 1.7g/min 導入之外，進行與實施例 1 之步驟(1-1)相同之方法。回收至貯存槽 105 之反應液為 9520g。該反應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基-二環己基)-二(胺基甲酸(4-羥基苯基-異丙基)苯基酯)，含有以化學計量比計為 66.4 倍之雙酚 A；及相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基-二環己基)-二(胺基甲酸(4-羥基苯基-異丙基)苯基酯)之數為 0.037 倍之含 N 化合物。未檢測出源自雙酚 A 之碳酸酯。而且，相對於己二胺，N,N'-(4,4'-亞甲基-二環己基)-二(胺基甲酸(4-羥基苯基-異丙基)苯基酯)之收率約為 58%。該反應液中含有之氨為 4.9ppm。另一方面，在對回收至貯存槽 104 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係雙酚 A 與尿素之混合物，尿素之含量約為 169.5g(2.82mol)、雙酚 A 之含量為 2280g(10.0mol)。而且，經由貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 排出含有氨之氣體。將該氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.10g(5.9mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.057mmol。

[S]

在持續進行上述步驟(14-1)之後，即使運轉時間超過380日亦無觀測到氨排出管線之阻塞。

[實施例 15]

步驟(15-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

使用如第 22 圖所示裝置進行胺酯之製造。

混合 4,4'-亞甲基雙(環己胺)422g 與 4-三級戊基苯酚(美國 Aldrich 公司製造)4942g 與尿素 337g 調製成原料溶液。將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內部有冷凝器的內徑 20mm、高度 2000mm 的填充塔 202 加熱至 240℃，並將內部壓力設為 26kPa。經由填充塔 202 之上部(惟在該填充塔 202 內部所具備之冷凝器之下部)所具備之管線 20，導入與原料溶液相同組成之混合液，在運轉條件穩定後，將原料溶液以約 1.5g/min 導入，將反應液經由填充塔 202 之最底部所具備之管線 23 回收至貯存槽 204。填充塔 202 內部之氣相成分，係將以保持在約 100℃之冷凝器 203 冷凝而得之成分經由管線 21 而回收至貯存槽 205。回收至貯存槽 204 之反應液為 3588g。該反應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯)，含有以化學計量比計為 7.9 倍之 4-三級戊基苯酚、與以化學計量比計為 0.013 倍之碳酸二(4-三級戊基苯基)酯；及相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯)之數為 0.038 倍之含 N 化合物。而且，相對於 4,4'-亞甲基雙(環己胺)，N,N'-(4,4'-亞甲基

[S]

-二苯基)-二(胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯)之收率約為 90%。另一方面，在對回收至貯存槽 205 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係 4-三級戊基苯酚與尿素之混合物，尿素之含量約為 142g(2.37mol)、4-三級戊基苯酚之含量為 1977g(12.0mol)。而且，將經由填充塔 202 之最上部所具備之管線 22 排出含有氨之氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.42g (24.7mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.003mmol。

在持續進行上述步驟(15-1)之後，即使運轉時間超過 380 日亦無觀測到氨排出管線之阻塞。

步驟(15-2)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯的製造

除了薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，該薄膜蒸餾裝置內之壓力設為約 1.3kPa，將實施例 5 中回收至貯存槽 105 之反應液以實施例 15 中回收至貯存槽 105 的反應液取代，並將該反應液投入貯存槽 801 中，經由管線 80 以約 860g/hr 提供至該薄膜蒸餾裝置之外，進行與實施例 5 相同之方法。

貯存槽 812 中約以 99g/hr 得到冷凝液，將回收至貯存槽 812 之冷凝液經由 ^{1}H-NMR 以及氣相層析儀分析後，該冷凝液為含有 4-三級戊基苯酚 30ppm 之 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯。該異氰酸酯在氮氣環境下，以常溫保存 630 日後，未觀測到變色。

[S]

[實施例 16]

步驟(16-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

混合 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺 445g 與 4-三級戊基苯酚 5579g 與尿素 502g 調製成原料溶液。除了將填充塔 202 加熱至 240℃，內部壓力設為 13kPa，冷凝器保持在 100℃，以及原料溶液以約 1.5g/min 導入之外，進行與實施例 15 相同之方法。回收至貯存槽 204 之反應液為 4025g。該反應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於 3-((4-三級戊基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯，含有以化學計量比計為 6.39 倍之 4-三級戊基苯酚、與以化學計量比計為 0.011 倍之碳酸二(4-三級戊基苯基)酯；及相對於 3-((4-三級戊基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯之數為 0.040 倍之含 N 化合物。而且，相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺，3-((4-三級戊基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯之收率約為 92%。該反應液中含有之氨為 4.9ppm。另一方面，在對回收至貯存槽 205 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係 4-三級戊基苯酚與尿素之混合物，尿素之含量約為 236g(3.94mol)、4-三級戊基苯酚之含量為 2231g(13.6mol)。而且，將經由填充塔 202 之最上部所具備之管線 22 排出含有氨之氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。 [S]

其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.42g(24.9mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.01mmol。

在持續進行上述步驟(16-1)之後，即使運轉時間超過 380 日亦無觀測到氨排出管線之阻塞。

步驟(16-2)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯的製造

除了薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，該薄膜蒸餾裝置內之壓力設為約 1.3kPa，將實施例 5 中回收至貯存槽 105 之反應液以實施例 16 中回收至貯存槽 105 的反應液取代，並將該反應液投入貯存槽 801 中，經由管線 80 以約 910g/hr 提供至該薄膜蒸餾裝置之外，進行與實施例 5 相同之方法。

貯存槽 812 中以約 106g/hr 得到冷凝液，將回收至貯存槽 812 之冷凝液經由 ^{1}H-NMR 以及氣相層析儀分析後，該冷凝液為含有 4-三級戊基苯酚 1100ppm 之 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯。該異氰酸酯在氮氣環境下，以常溫保存 630 日後，有觀測到變色。

[實施例 17]

步驟(17-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了混合 4,4'-亞甲基二苯胺 397g 與 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 8250g 與尿素 601g 調製成原料溶液，將填充塔 202 加熱至 260℃，內部壓力設為 13kPa，冷凝器保持在 90℃，以及原料溶液以約 1.3g/min 導入之外，進行與實施例 15 相同之方法。回收至貯存槽 204 之反應液為

[S]

4025g。該反應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)，含有以化學計量比計為 12.2 倍之 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、與以化學計量比計為 0.0083 倍之碳酸二(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯；及相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)之數為 0.046 倍之含 N 化合物。而且，相對於 4,4'-亞甲基二苯胺，N,N'-(4,4'-亞甲基-二苯基)-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)之收率約為 91%。另一方面，在對回收至貯存槽 205 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚與尿素之混合物，尿素之含量約為 402g(6.70mol)、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之含量為 2887g(14.0mol)。而且，將經由填充塔 202 之最上部所具備之管線 22 排出含有氨之氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.24g(14.2mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 5.68 mmol。

在持續進行上述步驟(17-1)之後，運轉時間超過 202 日時，管線 5 阻塞。

步驟(17-3)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯的製造

[S]

除了薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，該薄膜蒸餾裝置內之壓力設為約 1.3kPa，將實施例 5 中回收至貯存槽 105 之反應液以實施例 17 中回收至貯存槽 105 的反應液取代，將該反應液投入至貯存槽 801，並經由管線 80 以約 1480g/hr 提供至該薄膜蒸餾裝置之外，進行與實施例 5 相同之方法。

貯存槽 812 中以約 92g/hr 得到冷凝液，將回收至貯存槽 812 之冷凝液經由 ^{1}H-NMR 以及氣相層析儀分析後，該冷凝液為含有 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 40ppm 之 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯。該異氰酸酯在氮氣環境下，以常溫保存 630 日後，未觀測到變色。

[實施例 18]

步驟(18-1)：胺基甲酸(對庚基苯基)酯之製造

除了使用對庚基苯酚 14629g 取代 4-苯基苯酚，並使用尿素 959g，以及進行 17 小時之反應以外，進行與實施例 6 之步驟(6-1)相同之方法。將部分之反應液取出並經由液相層析儀分析後確認出胺基甲酸(對庚基苯基)酯之生成。相對於所饋入之尿素量，收率約為 78%。

步驟(18-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

在步驟(18-1)所得溶液中加入己二胺 442g 並攪拌，調製成原料溶液。除了將填充塔 202 加熱至 220℃，內部壓力設為 10kPa，並使冷凝器保持在 60℃，以及原料溶液以約 1.5g/min 導入之外，進行與實施例 15 之相同之方法。回收至貯存槽 204 之反應液為 8953g。該反應液經由液相

[S]

層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)，含有以化學計量比計為 10.9 倍之對庚基苯酚、與以化學計量比計為 0.0076 倍之碳酸二(對庚基苯基)酯；及相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)之數為 0.310 倍之含 N 化合物。而且，相對於己二胺，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)之收率約為 86%。該反應液中含有之氨為 9.7ppm。另一方面，在對回收至貯存槽 205 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係對庚基苯酚與尿素之混合物，尿素之含量約為 147g(2.46 mol)、對庚基苯酚之含量為 4036g(21.0mol)。而且，將經由填充塔 202 之最上部所具備之管線 22 排出含有氨之氣體回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.12g(7.3mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.66mmol。

在持續進行上述步驟(18-1)以及步驟(18-2)之後，運轉時間超過 298 日時，管線 5 阻塞。

[實施例 19]

步驟(19-1)：胺基甲酸(對庚基苯基)酯之製造

使用如第 23 圖所示裝置。

將混有尿素 3.29kg 與對庚基苯酚 54.2kg 之混合液投入貯存槽 401 中。將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內徑 20mm、高度 1500mm 的填充塔 302 加熱至 150℃，並將內

[S]

部壓力設為 50kPa。經由貯存槽 401 而將尿素與對庚基苯酚之混合物供給填充塔 302，並將反應液經由填充塔 302 之最底部所具備之管線 32 回收至貯存槽 306。由填充塔 302 之塔頂部經由管線 31 將氣相成分導入冷凝器 303，使冷凝液回流至填充塔 402，並由管線 43 排出氣體氨。將回收至貯存槽 306 之反應液經由液相層析儀分析後，該反應液為含有胺基甲酸(對庚基苯基)酯 22.8wt%之混合物。

步驟(19-2)：具有脲基之化合物的製造

接著使用第 23 圖所示之裝置。

以封閉管線 36 之狀態，將貯存槽 306 之混合物投入加熱至 120℃之攪拌槽 308 中。在將攪拌槽 308 攪拌之狀態下，將己二胺 1.82kg 由貯存槽 307 經由管線 35 以約 20g/min 之速度供給至攪拌槽 308。己二胺之供給結束後，大約攪拌 2 小時，將反應液作成試樣。該反應液經液相層析儀分析之結果，係含有 1,6-己二脲 5.3wt%者。

開啟管線 36，將反應液經由管線 36 移送至貯存槽 309。

步驟(19-3)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

接著使用第 23 圖所示之裝置。

將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內徑 40mm、高度 4000mm 的填充塔 310 加熱至 240℃，並將內部壓力設為 26kPa，使冷凝器保持在 60℃。經由填充塔 310 所具備之管線 37，將步驟(19-2)所得反應液以約 2.0g/min 供給。由於反應初期為非穩定狀態，因而將試樣捨棄。在成為穩定狀態後所供給之反應液約為 55.5kg。經由填充塔 310 之

[S]

最底部所具備之管線320回收至貯存槽315。將氣相成分經由填充塔310之最上部所具備之管線38，以保持在約85℃之冷凝器311冷凝，所得之液相成分經由氣液分離器312回收至貯存槽313。回收至貯存槽313之反應液為12.0kg。將回收至貯存槽315之反應液經由液相層析儀以及^{1}H-NMR分析後，該反應液為包含下述者之組成物：N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)、與相對於N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)含有以化學計量比計為13.8倍之對庚基苯酚、與以化學計量比計為0.0021倍之碳酸二(對庚基苯基)酯；及相對於N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)之數為0.0089倍之含N化合物。而且，相對於己二胺，N,N'-伸己基-二胺基甲酸-雙(對庚基苯基)酯之收率約為97%。該反應液含有氨6.7ppm。另一方面，在對回收至貯存槽313之成分進行^{1}H-NMR以及^{13}C-NMR之測定後，係對庚基苯酚與尿素與胺基甲酸(對庚基苯基)酯之混合物，對庚基苯酚之含量為6.82kg(35.5mol)、尿素之含量約為108g(1.80mol)、胺基甲酸(對庚基苯基)酯之含量為5.13kg(21.8mol)。

將從氣液分離器312經由管線39所排出之氨回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每10分鐘之氨的回收量為0.176g(10.3mmol)。將該氣體以GC-MS分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為2.06mmol。

在持續進行上述步驟(19-1)至步驟(19-3)之後，運轉

[S]

時間超過 241 日之時，管線 5 阻塞。

步驟(19-4)：經由將冷凝器中所得混合物再利用的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

在步驟(19-3)中，回收至貯存槽 313 之混合物中的氨濃度為 120ppm。在該混合物中添加對庚基苯酚 2.65kg 與尿素 0.64kg，進行與步驟(19-1)之相同方法。並在所得反應液中添加己二胺 1.12kg，進行與步驟(19-2)之相同方法，得到含有己二脲 5.3wt%之溶液。並使用該溶液以取代步驟(19-2)之溶液，進行與步驟(19-3)之相同方法。回收至貯存槽 315 之反應液含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)，相對於己二胺，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)之收率約為 97%。

步驟(19-5)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯的製造

除了薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，該薄膜蒸餾裝置內之壓力設為約 1.3kPa，將實施例 1 中回收至貯存槽 105 的反應液以實施例 19 中回收至貯存槽 105 的反應液取代，並以約 1770g/hr 提供至該薄膜蒸餾裝置之外，進行與實施例 1 相同之方法。貯存槽 707 中以約 104g/hr 得到冷凝液，將回收至貯存槽 707 之冷凝液經由 ^{1}H-NMR 以及氣相層析儀分析後，該冷凝液為含有 4-庚基苯酚 210ppm 之伸己基二異氰酸酯。該異氰酸酯在氮氣環境下，以常溫保存 630 日後，未觀測到變色。

[實施例 20]

[S]

步驟(20-1)：胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯之製造

使用第 23 圖所示之裝置。

除了使用 4-異丙苯基苯酚 41.9kg 取代對庚基苯酚，並使用尿素 1.85kg 以外，進行與實施例 19 之步驟(19-1)相同之方法。將回收至貯存槽 306 之反應物以液相層析儀分析後，該反應物係含有胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯 18.2wt%之混合物。

步驟(20-2)：具有脲基之化合物的製造

除了使用步驟(20-2)中所得混合物以取代步驟(19-2)中所得混合物，並將 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺 2.10kg 取代己二胺，以約 17g/min 之速度供給之外，進行與實施例 19 之步驟(19-2)相同之方法。

將反應液以液相層析儀分析之結果，係含有 3-(脲基甲基)-3,5,5-三甲基環己脲 6.8wt%者。

步驟(20-3)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了填充塔 310 加熱至 240℃，並將內部壓力設為 26kPa，使冷凝器保持在 120℃，將步驟(20-2)所得反應液取代步驟(19-2)所得反應液並以約 2.2g/min 供給之外，進行與實施例 19 之步驟(19-3)相同之方法。在成為穩定狀態後所供給之反應液約為 34.6kg。回收至貯存槽 315 之反應液為 38.4kg。將回收至貯存槽 315 之反應液經由液相層析儀以及 ^{1}H-NMR 分析後，該反應液為包含下述者之組成物：3-((4-異丙苯基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯、與相對於 3-((4-異丙

[S]

苯基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯含有以化學計量比計為 11.9 倍之 4-異丙苯基苯酚、與以化學計量比計為 0.0015 倍之碳酸二(4-庚基苯基)酯；及相對於 3-((4-異丙苯基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯之數為 0.010 倍之含 N 化合物。而且，相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺，3-((4-異丙苯基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯之收率約為 96%。該反應液含有氨 5.7 ppm。另一方面，在對回收至貯存槽 313 之成分進行 ^{1}H-NMR 以及 ^{13}C-NMR 之測定後，係 4-異丙苯基苯酚與尿素與胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯之混合物，4-異丙苯基苯酚之含量為 5.73kg(27.0 mol)、尿素之含量約為 32g(0.54mol)、胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯之含量為 1.50kg(5.91mol)。

將從氣液分離器 312 經由管線 39 所排出之氨回收至採樣袋，並以氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀後，進行該氣體成分之分析。其結果，每 10 分鐘之氨的回收量為 0.180g(10.6mmol)。將該氣體以 GC-MS 分析後，該氨中所含具有羰基之化合物中含有的羰基之量為 0.0985mmol。

在持續進行上述步驟(20-1)至步驟(20-3)之後，即使運轉時間超過 380 日亦無觀測到氨排出管線之阻塞。

步驟(20-4)：經由將冷凝器中所得混合物再利用的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

上述步驟(20-3)中在貯存槽 313 冷凝之混合物含有氨

[S]

1900ppm。該混合物中使用 4-異丙苯基苯酚 36.2kg 與尿素 1.50kg，進行與步驟(20-1)相同之方法，得到含有胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯之溶液。在該溶液中添加步驟(20-3)中回收至貯存槽 313 之混合物，另添加 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺 2.10kg，進行與步驟(20-2)相同之方法，得到含有 3-(脲基甲基)-3,5,5-三甲基環己基脲 5.3wt%之溶液。使用該溶液以取代步驟(19-2)之溶液，進行與步驟(19-3)相同之方法。回收至貯存槽 315 之反應液含有 3-((4-異丙苯基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯，相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己胺，3-((4-異丙苯基苯氧基)羰基胺基-甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯之收率約為 97%。

步驟(20-5)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯的製造

除了薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，該薄膜蒸餾裝置內之壓力設為約 1.3kPa，將實施例 1 中回收至貯存槽 105 的反應液以實施例 20 中回收至貯存槽 105 的反應液取代，並以約 1430g/hr 提供至該薄膜蒸餾裝置之外，進行與實施例 1 相同之方法。

貯存槽 707 中約以 87g/hr 得到冷凝液，將回收至貯存槽 707 之冷凝液經由 ^{1}H-NMR 以及氣相層析儀分析後，該冷凝液為含有 4-異丙苯基苯酚 90ppm 之異佛酮二異氰酸酯。該異氰酸酯在氮氣環境下，以常溫保存 630 日後，未觀測

[S]

到變色。

[實施例 21]

步驟(21-1)：胺基甲酸(4-十二烷基苯基)酯之製造

使用第 23 圖所示之裝置。

除了使用對十二烷基苯酚 44.0kg 取代 4-庚基苯酚，使用尿素 1.57kg 以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析回收至貯存槽 306 中之反應物之結果，該反應物為含有胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯 17.7wt%之混合物。

步驟(21-2)：具有脲基之化合物之製造

除了使用步驟(21-1)中所得之混合物取代步驟(19-1)中所得之混合物，以約 12g/min 之速度供給 2,4-甲苯二胺 1.28kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-2)同樣的方法。

藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 2,4-甲苯二脲 4.2wt%。

步驟(21-3)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將填充塔 310 加熱至 210℃，令內部之壓力成為 33kPa，將冷凝器保持在 60℃，以約 2.5g/min 供給步驟(21-2)中所得之反應液取代步驟(19-2)中所得之反應液以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-3)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 31.4kg。回收至貯存槽 315 中之反應液為 37.0kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 315 中之反應液之結果，該反應液為含有甲

[S]

苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)、與相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)以化學計量比計為 14.7 倍的對十二烷基苯酚及以化學計量比計為 0.0005 倍的碳酸二(對十二烷基苯基)酯，且相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)數含有 0.020 倍的含 N 化合物之組成物。此外，甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)的相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 81%。該反應液含有氨 5.9ppm。另一方面，對回收至貯存槽 313 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-十二烷基苯酚、尿素與胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯之混合物，且 4-十二烷基苯酚之含量為 7.57kg(28.9mol)、尿素之含量為約 67.5g(1.12mol)、胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯之含量為 1.89kg(6.20mol)。

將從氣液分離器 312 經由管線 39 排出之氨回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.138g(8.10mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0024mmol。

持續進行上述步驟(21-1)至步驟(21-3)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(21-4)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(21-3)中回收至貯存槽 313 中之混合物中之氨濃

[S]

度為 2200ppm。在該混合物中添加對十二烷基苯酚 37.2kg 與尿素 1.16kg，並進行與步驟(21-1)同樣的方法。在所得之反應液中加入 2,4-甲苯二胺 1.30kg，並進行與步驟(21-2)同樣的方法，而得到含有 2,4-甲苯二脲 4.2wt%之溶液。使用該溶液取代步驟(21-2)之溶液，並進行與步驟(21-3)同樣的方法。回收至貯存槽 315 中之反應液含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)，且相對於 2,4-甲苯二胺之甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)的收率為約 73%。

步驟(21-5)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，以約 2350g/hr 將實施例 21 中回收至貯存槽 105 中之反應液取代實施例 1 中回收至貯存槽 105 中之反應液供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。

在貯存槽 707 中係以約 68g/hr 得到冷凝液，藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 707 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有對十二烷基苯酚 25ppm 之 2,4-甲苯二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

重複進行上述步驟(21-1)至步驟(21-3)5 次後，未發生管線 39 阻塞。

[實施例 22]

步驟(22-1)：胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯之製造

使用第 23 圖所示之裝置。

除了使用 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 161.8kg 取代 4-庚基苯酚，使用尿素 1.29kg 以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析回收至貯存槽 306 中之反應物之結果，該反應物為含有胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯 1.90wt%之混合物。

步驟(22-2)：具有脲基之化合物之製造

除了使用步驟(22-1)中所得之混合物取代步驟(19-1)中所得之混合物，以約 17g/min 之速度供給 4,4'-亞甲基二苯胺 1.42kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-2)同樣的方法。

藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 4,4'-亞甲基二苯二脲 0.64wt%。

步驟(22-3)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將填充塔 310 加熱至 210℃，令內部之壓力成為 33kPa，將冷凝器保持在 90℃，以約 25g/min 供給步驟(22-2)中所得之反應液取代步驟(19-2)中所得之反應液以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-3)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 65.2kg。回收至貯存槽 315 中之反應液為 51.1kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 315 中之反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基

[S]

丁基)苯基)酯)、與相對於N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-(1,1, 3,3-四甲基丁基)苯基)酯)以化學計量比計為210倍的4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚及以化學計量比計為0.0011倍的碳酸二(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯，且相對於N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)數含有0.013倍的含N化合物之組成物。此外，N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-(1,1, 3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的相對於4,4'-亞甲基二苯胺之收率為約79%。另一方面，對回收至貯存槽313中之成分進行^{1}H-NMR及^{13}C-NMR測定之結果，為4-(1,1,3,3 -四甲基丁基)苯酚、尿素與胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯之混合物，且4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之含量為13.5kg(65.6mol)、尿素之含量為約61.5g(1.02 mol)、胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯之含量為1.91kg(7.68mol)。

將從氣液分離器312經由管線39排出之氨回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每10分鐘之氨回收量為0.068g(4.02mmol)。此外，藉由GC-MS分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為0.0624mmol。

持續進行上述步驟(22-1)至步驟(22-3)之結果，即使運轉時間超過380天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(22-4)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之N-取

[S]

代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(22-3)中回收至貯存槽 313 中之混合物中之氨濃度為 33ppm。在該混合物中添加 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 148.9kg 與尿素 0.27kg，並進行與步驟(22-1)同樣的方法。在所得之反應液中加入 4,4'-亞甲基二苯胺 1.29 kg，並進行與步驟(22-2)同樣的方法，而得到含有 4,4'-亞甲基二苯二脲 0.064wt%之溶液。使用該溶液取代步驟(22-2)之溶液，並進行與步驟(22-3)同樣的方法。回收至貯存槽 315 中之反應液含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)，且相對於 4,4'-亞甲基二苯胺之 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4- (1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的收率為約 80%。

步驟(22-5)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，將實施例 22 中回收至貯存槽 105 中之反應液取代實施例 5 中回收至貯存槽 105 中之反應液投入貯存槽 801 中後，經由管線 80 以約 6500g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 5 同樣的方法。

在貯存槽 812 中係以約 17g/hr 得到冷凝液，藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 812 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 160

[S]

ppm 之 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 23]

步驟(23-1)：胺基甲酸(4-乙基苯基)酯之製造

使用第 23 圖所示之裝置。

除了使用 4-乙基苯酚 43.3kg 取代 4-庚基苯酚，使用尿素 2.13kg 以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析回收至貯存槽 306 中之反應物之結果，該反應物為含有胺基甲酸(4-乙基苯基)酯 13.0wt%之混合物。

步驟(23-2)：具有脲基之化合物之製造

除了使用步驟(23-1)中所得之混合物取代步驟(19-1)中所得之混合物，以約 10g/min 之速度供給苯胺 2.20kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-2)同樣的方法。

藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 N-苯脲 8.0 wt%。

步驟(23-3)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將填充塔 310 加熱至 210℃，令內部為一大氣壓氮氣，將冷凝器保持在 60℃，以約 1.5g/min 供給步驟(23-2)中所得之反應液取代步驟(19-2)中所得之反應液以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-3)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 45.2kg。回收至貯存槽 315 中之反應液為 29.9kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析回收至

[S]

貯存槽 315 中之反應液之結果，該反應液為含有 N-苯基胺基甲酸(4-乙基苯基)酯、與相對於 N-苯基胺基甲酸(4-乙基苯基)酯以化學計量比計為 11.9 倍的 4-乙基苯酚及以化學計量比計為 11.9 倍的碳酸二(4-乙基苯基)酯，且相對於 N-苯基胺基甲酸(4-乙基苯基)酯數含有 0.0082 倍的含 N 化合物之組成物。此外，N-苯基胺基甲酸(4-乙基苯基)酯的相對於苯胺之收率為約 80%。該反應液含有氨 6.1ppm。另一方面，對回收至貯存槽 313 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-乙基苯酚、尿素與胺基甲酸(4-乙基苯基)酯之混合物，且 4-乙基苯酚之含量為 13.8kg(113 mol)、尿素之含量為約 161g(2.68mol)、胺基甲酸(4-乙基苯基)酯之含量為 2.06kg(12.5mol)。

將從氣液分離器 312 經由管線 39 排出之氨回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.195g(11.5mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0007mmol。

持續進行上述步驟(23-1)至步驟(23-3)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(23-4)：N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯之縮合

使用第 30 圖所示之裝置。

將步驟(23-3)中回收至貯存槽 313 中之反應液投入攪拌槽 1108 中。將攪拌槽 1108 加熱至 160℃，令內部之壓

[S]

力成為 24kPa，進行芳香族羥基化合物之餾去。芳香族羥基化合物之 4-乙基苯酚係經由管線 B4 在冷凝器 1105 中冷凝後，回收至貯存槽 1107 中。接著，在攪拌槽 1108 中，從貯存槽 1100 添加二甲縮醛(methylal)(甲醛二甲基縮醛) 1.14kg，從貯存槽 1101 添加硝苯 4.70kg，從貯存槽 1102 添加硫酸 5.6kg，並將攪拌槽 1108 一邊進行攪拌一邊在 100℃加熱 10 小時。令攪拌槽 1108 之內部成為 100℃，並將內部之壓力減壓至 1kPa，進行溶劑、未反應物之餾去。藉由液相層析法分析所得之化合物之結果，為含有 N,N'-(亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-乙基苯基)酯)約 55wt%之混合物。在該化合物中添加 4-三級戊基苯酚約 5.1kg 並令其成為均勻溶液後，將該溶液移送至貯存槽 1104 中。

步驟(23-5)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 29 圖所示之裝置。

將導熱面積為 0.2m^2 之薄膜蒸餾裝置 1002(日本國，神鋼環境 SOLUTIONS 公司製)加熱至 260℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.5kPa。將步驟(23-4)中回收至貯存槽 1104 中之反應液投入攪拌槽 1001 中，經由管線 A1 以約 1200g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 1002 之底部所具備之管線 A2 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 1003 中。回收至貯存槽 1003 中之液體成分係經由管線 A3 再次供給至薄膜蒸餾裝置 1002 中。從該薄膜蒸餾裝置 1002 之上部所具備之管線 A4 將氣體成分抽出。將該

[S]

氣體成分導入蒸餾塔 1004 中將低沸點成分蒸餾分離。從該蒸餾塔 1004 中較供給管線更下部所具備之管線 A8 將液相成分供給至蒸餾塔 1009 中再進行蒸餾分離。從該蒸餾塔 1009 中較供給管線更下部所具備之管線 A12 將液相成分供給至蒸餾塔 1014 中再進行蒸餾分離。

從該蒸餾塔 1014 之登頂部所具備之管線 A13 將氣體成分抽出，並在冷凝器 1015 中冷凝後，將該冷凝液回收至貯存槽 1019 中。藉由 ^{1}H-NMR 分析該冷凝液之結果，為含有 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)約 99wt%之溶液。其相對於苯胺之收率為約 48%。

[實施例 24]

步驟(24-1)：胺基甲酸(4-壬基苯基)酯之製造

使用第 23 圖所示之裝置。

除了使用 4-壬基苯酚 38.3kg 取代對庚基苯酚，使用尿素 2.19kg 以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析回收至貯存槽 306 中之反應物之結果，該反應物為含有胺基甲酸(4-壬基苯基)酯 24.1wt%之混合物。

步驟(24-2)：具有脲基之化合物之製造

除了使用步驟(24-1)中所得之混合物取代步驟(19-1)中所得之混合物，以約 12g/min 之速度供給 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)1.83kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-2)同樣的方法。

藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 4,4'-亞甲

[S]

基二環己二脲 6.0wt%。

步驟(24-3)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將填充塔 310 加熱至 250℃，令內部成為 20kPa，將冷凝器保持在 60℃，以約 1.9g/min 供給步驟(24-2)中所得之反應液取代步驟(19-2)中所得之反應液以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-3)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 39.8kg。回收至貯存槽 315 中之反應液為 24.8kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 315 中之反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)、與相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)以化學計量比計為 1.6 倍的 4-壬基苯酚及以化學計量比計為 0.005 倍的碳酸二(4-壬基苯基)酯，且相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)數含有 0.011 倍的含 N 化合物之組成物。此外，N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)的相對於 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)之收率為約 94%。該反應液含有氨 9.8ppm。另一方面，對回收至貯存槽 313 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-壬基苯酚、尿素與胺基甲酸(4-壬基苯基)酯之混合物，且 4-壬基苯酚之含量為 9.93kg(45.1mol)、尿素之含量為約 70.8g(1.18 mol)、胺基甲酸(4-壬基苯基)酯之含量為 4.69kg(17.8 mol)。

將從氣液分離器 312 經由管線 39 排出之氨回收至採樣

[S]

袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.119g(7.01mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.070mmol。

步驟(24-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，將實施例 24 中回收至貯存槽 105 中之反應液取代實施例 5 中回收至貯存槽 105 中之反應液投入貯存槽 801 中後，經由管線 80 以約 1330g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 5 同樣的方法。

在貯存槽 812 中係以約 87g/hr 得到冷凝液，藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 812 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有 4-壬基苯酚 160ppm 之 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯。

持續進行上述步驟(24-1)至步驟(24-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

[實施例 25]

步驟(25-1)：具有脲基之化合物之製造

使用第 24 圖所示之裝置。

在將管線 43 及管線 48 關閉之狀態下，從貯存槽 400 將胺基甲酸苯酯(日本國，和光純藥工業公司製)3.00kg 與

[S]

1-己醇(日本國，和光純藥工業公司製)15.3kg 之混合物供給至攪拌槽 403 中。將該攪拌槽 403 加熱至 100℃後開始攪拌。從貯存槽 401 經由管線 41 將 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.38kg 以約 20g/min 之速度供給至攪拌槽 403 中。3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之供給結束後，攪拌約 2 小時，對反應液進行採樣。藉由液相層析法分析該反應液之結果，生成 3-(脲基甲基)-3,5,5-三甲基環己脲。

接著，從貯存槽 402 將 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 33.3kg 供給至攪拌槽 403。將管線 48 打開，從管線 49 將攪拌槽 403 減壓至約 6kPa，進行 1-己醇之減壓餾去。餾去之 1-己醇係經由管線 48 在冷凝器 411 中冷凝後，回收至貯存槽 413 中。

將 1-己醇餾去後，將攪拌槽 403 之溶液移送至貯存槽 404 中。

步驟(25-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

繼續使用第 24 圖所示之裝置。

將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內徑為 40mm 之填充塔 405 加熱至 240℃，令內部之壓力成為 26kPa，將冷凝器保持在 60℃。從填充塔 405 所具備之管線 44 以約 1.8g/min 供給步驟(25-1)中所得之反應液。由於反應初期為非穩定狀態，故將樣品捨棄。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 32.9kg。經由填充塔 405 之最底部所具備之管線 46 回收至貯存槽 410 中。從填充塔 405 之最上部所具備之 [S]

管線 45 將氣相成分在保持在約 85℃之冷凝器 406 中冷凝後，將所得之液相成分經由氣液分離器 408 回收至貯存槽 409 中。回收至貯存槽 410 中之反應液為 19.9kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 410 中之反應液之結果，該反應液為含有 3-((4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯、與相對於 3-((4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯以化學計量比計為 10.0 倍的 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚及以化學計量比計為 0.0015 倍的碳酸二(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯，且相對於 3-((4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯數含有 0.010 倍的含 N 化合物之組成物。此外，3-((4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯的相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 91%。該反應液含有氨 8.2ppm。另一方面，對回收至貯存槽 409 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、尿素、胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯與胺基甲酸苯酯之混合物，且 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之含量為 12.7kg (61.7mol)、尿素之含量為約 32.4g (0.54mol)、胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯之含量為 0.357kg(1.43

[S]

mol)、胺基甲酸苯酯之含量為 0.337kg(2.46mol)。

將從氣液分離器 408 經由管線 47 排出之氨回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.121g(7.10mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0030mmol。

持續進行上述步驟(25-1)至步驟(25-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

[實施例 26]

步驟(26-1)：胺基甲酸酯之製造

使用第 25 圖所示之裝置。

將尿素 2.84kg 與 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 48.7 kg 之混合液投入貯存槽 501 中。將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內徑為 20mm 之填充塔 502 加熱至 150℃，令內部之壓力成為 50kPa。從貯存槽 501 將尿素與 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之混合物供給至填充塔 502 中，將反應液經由填充塔 502 之最底部所具備之管線 52 回收至貯存槽 506 中。從填充塔 502 之塔頂部經由管線 51 將氣相成分導入冷凝器 503 中後，將冷凝液回流至填充塔 502 中，並從管線 53 將氣體之氨排出。藉由液相層析法分析回收至貯存槽 506 中之反應物之結果，該反應物為含有胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯 23.2wt%之混合物。

步驟(26-2)：具有脲基之化合物之製造

[S]

繼續使用第 25 圖所示之裝置。

在將管線 57 關閉之狀態下，將貯存槽 506 之混合物投入加熱至 120℃之攪拌槽 509 中。從貯存槽 508 將 2-異丙基苯酚 6.34kg 經由管線 56 供給至攪拌槽 509 中。在將攪拌槽 509 進行攪拌之狀態下，將己二胺 1.83kg 從貯存槽 507 經由管線 55 以約 20g/min 之速度供給至攪拌槽 509 中。己二胺之供給結束後，攪拌約 2 小時，對反應液進行採樣。藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有 N,N'-己二脲 5.2wt%。

將管線 57 打開，並將該反應液經由管線 57 移送至貯存槽 510 中。

步驟(26-3)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

繼續使用第 25 圖所示之裝置。

將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內徑為 40mm 之填充塔 511 加熱至 240℃，令內部之壓力成為 26kPa，將冷凝器保持在 90℃。從填充塔 511 所具備之管線 58 以約 2.2g/min 供給步驟(26-2)中所得之反應液。由於反應初期為非穩定狀態，故將樣品捨棄。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 39.8kg。經由填充塔 511 之最底部所具備之管線 61 回收至貯存槽 516 中。從填充塔 511 之最上部所具備之管線 59 將氣相成分在保持在約 85℃之冷凝器 513 中冷凝後，將所得之液相成分經由氣液分離器 513 回收至貯存槽 516 中。回收至貯存槽 516 中之反應液為 31.2kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 516 中之反應液之結

[S]

果，該反應液為含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)、與相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)以化學計量比計為 12.5 倍的 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚及以化學計量比計為 0.0033 倍的碳酸二(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯，且相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)數含有 0.0012 倍的含 N 化合物之組成物。此外，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的相對於己二胺之收率為約 94%。該反應液含有氨 6.9ppm。另一方面，對回收至貯存槽 514 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 2-異丙基苯酚、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、尿素與胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯之混合物，且 2-異丙基苯酚之含量為 3.91kg(28.7mol)、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之含量為 1.64kg(7.97mol)、尿素之含量為約 52.4g(0.87 mol)、胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯之含量為 2.67kg(10.7mol)。

將從氣液分離器 513 經由管線 60 排出之氨回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.140g(8.25mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0032mmol。

持續進行上述步驟(26-1)至步驟(26-3)之結果，即使

[S]

運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(26-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 28 圖所示之裝置進行異氰酸酯之製造。

將薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa。將實施例 26 中回收至貯存槽 105 中之反應液投入貯存槽 801 中後，經由管線 80 以約 1770g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 802 之底部所具備之管線 82 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 803 中。回收至貯存槽 803 中之液體成分係經由管線 83 再次供給至薄膜蒸餾裝置 802 中。從薄膜蒸餾裝置 802 之上部所具備之管線 81 將含有伸己基二異氰酸酯、2-異丙基苯酚與 4-庚基苯酚之氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔 804 中將 2-異丙基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 804 之供給部更下部所具備之管線 88 將液相供給至蒸餾塔 809 中。在蒸餾塔 809 中將含有伸己基二異氰酸酯之氣相成分抽出，並在冷凝器 810 中冷凝後，將該冷凝液之一部分送回蒸餾塔 809 中。在貯存槽 812 中係以約 90g/hr 得到冷凝液。

藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 812 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有 4-庚基苯酚 90ppm 之伸己基二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 27]

[S]

步驟(27-1)：胺基甲酸酯之製造

除了使用尿素 2.26kg，使用 4-異丙苯基苯酚 41.1kg 取代 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚以外，其餘進行與實施例 26 之步驟(26-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析回收至貯存槽 506 中之反應物之結果，該反應物為含有胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯 22.5wt%之混合物。

步驟(27-2)：具有脲基之化合物之製造

除了使用步驟(27-1)中所得之反應液取代步驟(26-1)中所得之反應液，使用 2-三級戊基苯酚 8.82kg 取代 2-異丙基苯酚，以約 21g/min 之速度供給 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.84kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 26 之步驟(26-2)同樣的方法。3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之供給結束後，攪拌約 3 小時，對反應液進行採樣。藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有 3-(脲基甲基)-3,5,5-三甲基環己脲 5.1wt%。

將管線 57 打開，並將該反應液經由管線 57 移送至貯存槽 510 中。

步驟(27-3)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將填充塔 511 加熱至 240℃，令內部之壓力成為 26kPa，將冷凝器保持在 60℃，以約 1.9g/min 供給步驟(27-2)中所得之反應液取代步驟(26-2)中所得之反應液以外，其餘進行與實施例 26 之步驟(26-3)同樣的方法。由於反應初期為非穩定狀態，故將樣品捨棄。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 51.1kg。回收至貯存槽 516 中之反應

[S]

液為 38.1kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 516 中之反應液之結果，該反應液為含有 3-((4-異丙苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯、與相對於 3-((4-異丙苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯以化學計量比計為 15.3 倍的 4-異丙苯基苯酚、以化學計量比計為 0.16 倍的 2-三級戊基苯酚及以化學計量比計為 0.0024 倍的碳酸二(4-異丙苯基苯基)酯，且相對於 3-((4-異丙苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯數含有 0.0010 倍的含 N 化合物之組成物。此外，3-((4-異丙苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯的相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 95%。該反應液含有氨 4.9ppm。另一方面，對回收至貯存槽 514 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 2-三級戊基苯酚、4-異丙苯基苯酚、尿素與胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯之混合物，且 2-三級戊基苯酚之含量為 8.20 kg(49.9mol)、4-異丙苯基苯酚之含量為 0.526kg(2.48 mol)、尿素之含量為約 62.3g(1.04mol)、胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯之含量為 3.79kg(14.8mol)。

將從氣液分離器 513 經由管線 60 排出之氨回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.141g(8.31mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結

[S]

果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0025mmol。

持續進行上述步驟(27-1)至步驟(27-3)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(27-4)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(27-3)中回收至貯存槽 514 中之混合物中之氨濃度為 2900ppm。在該混合物中添加 4-異丙苯基苯酚 37.6kg 與尿素 1.14kg，並進行與步驟(27-1)同樣的方法。在所得之反應液中加入 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.70 kg，並進行與步驟(27-2)同樣的方法，而得到含有異佛酮二脲 5.1wt%之溶液。使用該溶液取代步驟(27-2)之溶液，並進行與步驟(27-3)同樣的方法。回收至貯存槽 516 中之反應液含有 3-((4-異丙苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯，且相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之 3-((4-異丙苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯的收率為約 64%。

步驟(27-5)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 28 圖所示之裝置進行異氰酸酯之製造。

將薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa。將實施例 27 中回收至貯存槽 105 中之反應液投入貯存槽 801 中後，經由管線 80 以約

[S]

1830g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 802 之底部所具備之管線 82 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 803 中。回收至貯存槽 803 中之液體成分係經由管線 83 再次供給至薄膜蒸餾裝置 802 中。從該薄膜蒸餾裝置 802 之上部所具備之管線 81 將含有異佛酮二異氰酸酯、2-三級戊基苯酚與 4-異丙苯基苯酚之氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔 804 中將 2-三級戊基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 804 之供給部更下部所具備之管線 88 將液相供給至蒸餾塔 809 中。在蒸餾塔 809 中將含有異佛酮二異氰酸酯之氣相成分抽出，並在冷凝器 810 中冷凝後，將該冷凝液之一部分送回蒸餾塔 809 中。在貯存槽 812 中係以約 90g/hr 得到冷凝液。

藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 812 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有 4-異丙苯基苯酚 1ppm 之異佛酮二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 28]

步驟(28-1)：胺基甲酸酯之製造

除了使用尿素 2.67kg，使用對庚基苯酚 42.7kg 取代 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚以外，其餘進行與實施例 26 之步驟(26-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析回收至貯存槽 506 中之反應物之結果，該反應物為含有胺基甲酸(對庚基苯基)酯 23.4wt%之混合物。

步驟(28-2)：具有脲基之化合物之製造

[S]

除了使用步驟(28-1)中所得之反應液取代步驟(26-1)中所得之反應液，使用 2,6-二異丙基苯酚 19.8kg 取代 2-異丙基苯酚，以約 15g/min 之速度供給 4,4'-亞甲基二苯胺 2.20kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 26 之步驟(26-2)同樣的方法。4,4'-亞甲基二苯胺之供給結束後，攪拌約 1 小時，對反應液進行採樣。藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有 4,4'-二苯基甲烷二脲 4.4wt%。

將管線 57 打開，並將該反應液經由管線 57 移送至貯存槽 510 中。

步驟(28-3)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將填充塔 511 加熱至 240℃，令內部之壓力成為 26kPa，將冷凝器保持在 60℃，以約 3.5g/min 供給步驟(28-2)中所得之反應液取代步驟(26-2)中所得之反應液以外，其餘進行與實施例 26 之步驟(26-3)同樣的方法。由於反應初期為非穩定狀態，故將樣品捨棄。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 63.4kg。回收至貯存槽 516 中之反應液為 38.9kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 516 中之反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)、與相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)以化學計量比計為 21.0 倍的對庚基苯酚、以化學計量比計為 0.39 倍的 2,6-二異丙基苯酚及以化學計量比計為 0.0007 倍的碳酸二(對庚基苯基)酯，且相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)數含有 0.0092

[S]

倍的含 N 化合物之組成物。此外，N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)的相對於 4,4'-亞甲基二苯胺之收率為約 83%。該反應液含有氨 7.6ppm。另一方面，對回收至貯存槽 514 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 2,6-二異丙基苯酚、對庚基苯酚、尿素與胺基甲酸(對庚基苯基)酯之混合物，且 2,6-二異丙基苯酚之含量為 18.3g(103mol)、對庚基苯酚之含量為 0.582kg(3.03mol)、尿素之含量為約 118g(1.97mol)、胺基甲酸(對庚基苯基)酯之含量為 5.10kg(21.7mol)。

將從氣液分離器 513 經由管線 60 排出之氨回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.157g(9.25mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0009mmol。

持續進行上述步驟(28-1)至步驟(28-3)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(28-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 29 圖所示之裝置。

將薄膜蒸餾裝置 1002 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa。將實施例 28 中回收至貯存槽 105 中之反應液投入攪拌槽 1001 中，經由管線 A1 以約 2140g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置

[S]

1002 之底部所具備之管線 A2 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 1003 中。回收至貯存槽 1003 中之液體成分係經由管線 A3 再次供給至薄膜蒸餾裝置 1002 中。從該薄膜蒸餾裝置 1002 之上部所具備之管線 A4 將含有 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,6-二異丙基苯酚與對庚基苯酚之氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔 1004 中將 2,6-二異丙基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 1004 之供給部更下部所具備之管線 A8 將液相供給至蒸餾塔 1009 中。在蒸餾塔 1009 中將對庚基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 1009 之供給部更下部所具備之管線 A12 將液相供給至蒸餾塔 1014 中。在蒸餾塔 1014 中將含有 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯之氣相成分抽出，並在冷凝器 1015 中冷凝後，將該冷凝液之一部分送回蒸餾塔 1014 中。在貯存槽 1019 中係以約 92g/hr 得到冷凝液。

藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 1019 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有 4-庚基苯酚 190ppm 之 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯。

[實施例 29]

步驟(29-1)：胺基甲酸酯之製造

除了使用尿素 2.39kg，使用 4-苯基苯酚 23.7kg 取代 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚以外，其餘進行與實施例 26 之步驟(26-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析回收至貯存槽 506 中之反應物之結果，該反應物為含有胺基甲酸(4-苯基苯基)酯 33.5wt%之混合物。

[S]

步驟(29-2)：具有脲基之化合物之製造

除了使用步驟(29-1)中所得之反應液取代步驟(26-1)中所得之反應液，使用 2,4-二(三級丁基)苯酚 5.74kg 取代 2-異丙基苯酚，以約 20g/min 之速度供給 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)1.95kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 26 之步驟(26-2)同樣的方法。4,4'-亞甲基雙(環己基胺)之供給結束後，攪拌約 2 小時，對反應液進行採樣。藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有 4,4'-亞甲基二環己二脲 7.89wt%。

將管線 57 打開，並將該反應液經由管線 57 移送至貯存槽 510 中。

步驟(29-3)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將填充塔 511 加熱至 240℃，令內部之壓力成為 26kPa，將冷凝器保持在 60℃，以約 1.7g/min 供給步驟(29-2)中所得之反應液取代步驟(26-2)中所得之反應液以外，其餘進行與實施例 26 之步驟(26-3)同樣的方法。由於反應初期為非穩定狀態，故將樣品捨棄。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 30.5kg。回收至貯存槽 516 中之反應液為 38.9kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 516 中之反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)、與相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)以化學計量比計為 12.5 倍的 4-苯基苯酚、以化學計量比計為 0.11 倍的 2,4-二(三級丁基)苯酚及以化學計量比計為

[S]

0.0010倍的碳酸二(4-苯基苯基)酯，且相對於N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)數含有0.011倍的含N化合物之組成物。此外，N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)的相對於4,4'-亞甲基雙(環己基胺)之收率為約90%。該反應液含有氨9.1ppm。另一方面，對回收至貯存槽514中之成分進行^{1}H-NMR及^{13}C-NMR測定之結果，為2,4-二(三級丁基)苯酚、4-苯基苯酚、尿素與胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之混合物，且2,4-二(三級丁基)苯酚之含量為5.13g(24.9mol)、4-苯基苯酚之含量為0.358kg(2.10mol)、尿素之含量為約86g(1.43mol)、胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之含量為4.16kg(19.5mol)。

將從氣液分離器513經由管線60排出之氨回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每10分鐘之氨回收量為0.132g(7.77mmol)。此外，藉由GC-MS分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為5.44mmol。

持續進行上述步驟(29-1)至步驟(29-3)之結果，運轉時間超過183天後，氨排出管線阻塞。

步驟(29-4)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之N-取代胺基甲酸-O-Ar酯之製造

步驟(29-3)中回收至貯存槽514中之混合物中之氨濃度為21ppm。在該混合物中添加4-苯基苯酚42.1kg與尿素 [S]

1.39kg，並進行與步驟(29-1)同樣的方法。在所得之反應液中加入 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)1.90kg，並進行與步驟(29-2)同樣的方法，而得到含有 4,4'-亞甲基二環己二脲 5.1wt%之溶液。使用該溶液取代步驟(29-2)之溶液，並進行與步驟(29-3)同樣的方法。回收至貯存槽 516 中之反應液含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)，且相對於 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)之 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)的收率為約 80%。

步驟(29-5)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 29 圖所示之裝置。

將薄膜蒸餾裝置 1002 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa。將實施例 29 中回收至貯存槽 105 中之反應液投入攪拌槽 1001 中，經由管線 A1 以約 1370g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 1002 之底部所具備之管線 A2 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 1003 中。回收至貯存槽 1003 中之液體成分係經由管線 A3 再次供給至薄膜蒸餾裝置 1002 中。從該薄膜蒸餾裝置 1002 之上部所具備之管線 A4 將含有 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、2,4-二(三級丁基)苯酚與 4-苯基苯酚之氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔 1004 中將 2,4-二(三級丁基)苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 1004 之供給部更下部所具備之管線 A8 將液相供給至蒸餾塔 1009

[S]

中。在蒸餾塔 1009 中將 4-苯基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 1009 之供給部更下部所具備之管線 A12 將液相供給至蒸餾塔 1014 中。在蒸餾塔 1014 中將含有 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯之氣相成分抽出，並在冷凝器 1015 中冷凝後，將該冷凝液之一部分送回蒸餾塔 1014 中。在貯存槽 1019 中係以約 115g/hr 得到冷凝液。

藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 1019 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有 4-苯基苯酚 230ppm 之 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 30]

步驟(30-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將己二胺 2.28kg、對庚基苯酚 75.5kg、2-異丙基苯酚 13.4kg、尿素 4.71g 混合製作成原料溶液，將填充塔 102 加熱至 240℃，令內部之壓力成為 26kPa，將冷凝器保持在 60℃，以約 1.0g/min 導入原料溶液以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。回收至貯存槽 105 中之反應液為 77.6kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)、與相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)以化學計量比計為 19.0 倍的對庚基苯酚、以化學計量比計為 0.109 倍的 2-異丙基苯酚及以化學計量比計為 0.0022 倍的碳酸二(對庚基苯基)酯，且相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)數含有 0.0008 倍的含 N 化合物之

組成物。此外，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)的相對於己二胺之收率為約 92%。該反應液含有氨 9.5 ppm。另一方面，對回收至貯存槽 104 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 2-異丙基苯酚、對庚基苯酚、尿素與胺基甲酸(對庚基苯基)酯之混合物，且 2-異丙基苯酚之含量為 13.1kg(96.1mol)、對庚基苯酚之含量為 2.26kg(11.7mol)、尿素之含量為約 2.66kg(44.4 mol)、胺基甲酸(對庚基苯基)酯之含量為 171g(0.91mol)。此外，從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.16g(9.6mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.480mmol。

持續進行上述步驟(30-1)之結果，運轉時間超過 309 天後，管線 5 阻塞。

步驟(30-2)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(30-1)中回收至貯存槽 104 中之混合物中之氨濃度為 40ppm。在該混合物中加入對庚基苯酚 73.2kg、尿素 1.99kg 與己二胺 2.28kg 製作成原料溶液，並進行與步驟(30-1)同樣的方法。回收至貯存槽 105 中之反應液為 77.6kg。該反應液含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)，且相對於己二胺之 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸

[S]

(對庚基苯基)酯)的收率為約 86%。

步驟(30-3):經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 28 圖所示之裝置進行異氰酸酯之製造。

將薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃,令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa。將實施例 30 中回收至貯存槽 105 中之反應液投入貯存槽 801 中後,經由管線 80 以約 2430g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 802 之底部所具備之管線 82 將液體成分抽出後,回收至貯存槽 803 中。回收至貯存槽 803 中之液體成分係經由管線 83 再次供給至薄膜蒸餾裝置 802 中。從薄膜蒸餾裝置 802 之上部所具備之管線 81 將含有伸己基二異氰酸酯、2-異丙基苯酚與 4-庚基苯酚之氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔 804 中將 2-異丙基苯酚蒸餾分離後,經由較該蒸餾塔 804 之供給部更下部所具備之管線 88 將液相供給至蒸餾塔 809 中。在蒸餾塔 809 中將含有伸己基二異氰酸酯之氣相成分抽出,並在冷凝器 810 中冷凝後,將該冷凝液之一部分送回蒸餾塔 809 中。在貯存槽 812 中係以約 90g/hr 得到冷凝液。

藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 812 中之冷凝液之結果,該冷凝液為含有 4-庚基苯酚 89ppm 之伸己基二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後,未觀測到變色。

[實施例 31]

[S]

步驟(31-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 2.32kg、對十二烷基苯酚 35.8kg、2,6-二異丙基苯酚 12.1kg、尿素 3.27g 混合製作成原料溶液，將填充塔 102 加熱至 270℃，令內部之壓力成為 74kPa，將冷凝器保持在 60℃，以約 1.2g/min 導入原料溶液以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。回收至貯存槽 105 中之反應液為 40.1kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為 3-((對十二烷基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯、與相對於 3-((對十二烷基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯以化學計量比計為 8.4 倍的對十二烷基苯酚、以化學計量比計為 0.968 倍的 2,6-二異丙基苯酚及以化學計量比計為 0.0001 倍的碳酸二(對十二烷基苯基)酯，且相對於 3-((對十二烷基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯數含有 0.0001 倍的含 N 化合物之組成物。此外，3-((對十二烷基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯的相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 93%。該反應液含有氨 8.8ppm。另一方面，對回收至貯存槽 104 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 2,6-二異丙基苯酚、對十二烷基苯酚、尿素與胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯之混合物，且 2,6-二異丙基苯酚之含量為 9.96kg(55.9mol)、對十二烷基苯酚之

[S]

含量為 1.07kg(4.09mol)、尿素之含量為約 1.82kg(30.3 mol)、胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯之含量為 162g(0.62 mol)。此外，從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.209g(12.3mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 9.84mmol。

持續進行上述步驟(31-1)之結果，運轉時間超過 171 天後，管線 5 阻塞。

步驟(31-2)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(31-1)中回收至貯存槽 104 中之混合物中之氨濃度為 4500ppm。在該混合物中加入對十二烷基苯酚 28.4 kg、尿素 0.84kg 與 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.91kg 製作成原料溶液，並進行與步驟(31-1)同樣的方法。回收至貯存槽 105 中之反應液為 33.0kg。該反應液含有 3-((對十二烷基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯，且相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之 3-((對十二烷基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯的收率為約 72%。

步驟(31-3)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

[S]

使用第 28 圖所示之裝置進行異氰酸酯之製造。

將薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa。將實施例 31 中回收至貯存槽 105 中之反應液投入貯存槽 801 中後，經由管線 80 以約 1220g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 802 之底部所具備之管線 82 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 803 中。回收至貯存槽 803 中之液體成分係經由管線 83 再次供給至薄膜蒸餾裝置 802 中。從薄膜蒸餾裝置 802 之上部所具備之管線 81 將含有異佛酮二異氰酸酯、2,6-二異丙基苯酚與對十二烷基苯酚之氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔 804 中將 2,6-二異丙基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 804 之供給部更下部所具備之管線 88 將液相供給至蒸餾塔 809 中。在蒸餾塔 809 中將含有異佛酮二異氰酸酯之氣相成分抽出，並在冷凝器 810 中冷凝後，將該冷凝液之一部分送回蒸餾塔 809 中。在貯存槽 812 中係以約 81g/hr 得到冷凝液。

藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 812 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有對十二烷基苯酚 53ppm 之異佛酮二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 32]

步驟(32-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將 2,4-甲苯二胺 1.22kg、4-異丙苯基苯酚 21.2 kg、2-三級丁基苯酚 7.50kg、尿素 1.56kg 混合製作成原

[S]

料溶液，將填充塔 102 加熱至 240℃，令內部為一大氣壓氮氣，以約 1.3g/min 導入原料溶液以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。回收至貯存槽 105 中之反應液為 23.6kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為甲苯-2,4-二(胺基甲酸(2-三級丁基苯基)酯)、與相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(2-三級丁基苯基)酯)以化學計量比計為 9.8 倍的 4-異丙苯基苯酚、以化學計量比計為 1.10 倍的 2-三級丁基苯酚及以化學計量比計為 0.0009 倍的碳酸二(4-異丙苯基苯基)酯，且相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(2-三級丁基苯基)酯)數含有 0.0022 倍的含 N 化合物之組成物。此外，甲苯-2,4-二(胺基甲酸(2-三級丁基苯基)酯)的相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 82%。該反應液含有氨 7.5ppm。另一方面，對回收至貯存槽 104 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 2-三級丁基苯酚、4-異丙苯基苯酚、尿素與胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯之混合物，且 2-三級丁基苯酚之含量為 6.15kg (40.9mol)、4-異丙苯基苯酚之含量為 0.636kg(3.00mol)、尿素之含量為約 0.738kg(12.3mol)、胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯之含量為 53.2g(0.25mol)。此外，從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.251g(14.8mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 1.33

[S]

mmol。

持續進行上述步驟(32-1)之結果，運轉時間超過 301 天後，管線 5 阻塞。

步驟(32-2)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(32-1)中回收至貯存槽 104 中之混合物中之氨濃度為 63ppm。在該混合物中加入 4-異丙苯基苯酚 19.9kg、尿素 0.76kg 與 2,4-甲苯二胺 1.18kg 製作成原料溶液，並進行與步驟(32-1)同樣的方法。回收至貯存槽 105 中之反應液為 33.0kg。該反應液含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸(2-三級丁基苯基)酯)，且相對於 2,4-甲苯二胺之甲苯-2,4-二(胺基甲酸(2-三級丁基苯基)酯)的收率為約 94%。

步驟(32-3)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 28 圖所示之裝置進行異氰酸酯之製造。

將薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa。將實施例 32 中回收至貯存槽 105 中之反應液投入貯存槽 801 中後，經由管線 80 以約 2190g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 802 之底部所具備之管線 82 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 803 中。回收至貯存槽 803 中之液體成分係經由管線 83 再次供給至薄膜蒸餾裝置 802 中。從薄膜蒸餾裝置 802 之上部所具備之管線 81 將含有 2,4-甲苯二異氰酸酯、2-三級丁基苯酚與 4-異丙苯基苯酚之氣體成分抽出。將該氣

[S]

體成分導入蒸餾塔 804 中將 2-三級丁基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 804 之供給部更下部所具備之管線 88 將液相供給至蒸餾塔 809 中。在蒸餾塔 809 中將含有 2,4-甲苯二異氰酸酯之氣相成分抽出，並在冷凝器 810 中冷凝後，將該冷凝液之一部分送回蒸餾塔 809 中。在貯存槽 812 中係以約 115g/hr 得到冷凝液。

藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 812 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有 4-異丙苯基苯酚 80ppm 之 2,4-甲苯二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 33]

步驟(33-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將 4,4'-亞甲基二苯胺 1.76kg、4-苯基苯酚 15.1 kg、2-三級戊基苯酚 4.37kg、尿素 1.33kg 混合製作成原料溶液，將填充塔 102 加熱至 260℃，令內部之壓力成為 52kPa，以約 2.0g/min 導入原料溶液以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。回收至貯存槽 105 中之反應液為 17.6 kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)、與相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)以化學計量比計為 9.8 倍的 4-苯基苯酚、以化學計量比計為 0.659 倍的 2-三級戊基苯酚及以化學計量比計為 0.0011 倍的碳酸二(4-苯基苯基)酯，且相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯

[S]

基)酯)數含有 0.0039 倍的含 N 化合物之組成物。此外，N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)的相對於 4,4'-亞甲基二苯胺之收率為約 82%。該反應液含有氨 4.6ppm。另一方面，對回收至貯存槽 104 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 2-三級戊基苯酚、4-苯基苯酚、尿素與胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之混合物，且 2-三級戊基苯酚之含量為 3.59kg(21.7mol)、4-苯基苯酚之含量為 0.453kg(2.66mol)、尿素之含量為約 0.603kg(10.0mol)、胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之含量為 34.9g(0.21mol)。此外，從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.479g(21.2mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 4.24mmol。

持續進行上述步驟(33-1)之結果，運轉時間超過 254 天後，管線 5 阻塞。

步驟(33-2)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(33-1)中回收至貯存槽 104 中之混合物中之氨濃度為 710ppm。在該混合物中加入 4-苯基苯酚 11.9kg、尿素 0.47kg 與 4,4'-亞甲基二苯胺 1.44kg 製作成原料溶液，並進行與步驟(33-1)同樣的方法。回收至貯存槽 105 中之反應液為 14.4kg。該反應液含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯

[S]

基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)，且相對於 4,4'-亞甲基二苯胺之 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)的收率為約 93%。

步驟(33-3)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 29 圖所示之裝置。

將薄膜蒸餾裝置 1002 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa。將實施例 33 中回收至貯存槽 105 中之反應液投入攪拌槽 1001 中，經由管線 A1 以約 1140g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 1002 之底部所具備之管線 A2 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 1003 中。回收至貯存槽 1003 中之液體成分係經由管線 A3 再次供給至薄膜蒸餾裝置 1002 中。從薄膜蒸餾裝置 1002 之上部所具備之管線 A4 將含有 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2-三級戊基苯酚與 4-苯基苯酚之氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔 1004 中將 2-三級戊基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 1004 之供給部更下部所具備之管線 A8 將液相供給至蒸餾塔 1009 中。在蒸餾塔 1009 中將 4-苯基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 1009 之供給部更下部所具備之管線 A12 將液相供給至蒸餾塔 1014 中。在蒸餾塔 1014 中將含有 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯之氣相成分抽出，並在冷凝器 1015 中冷凝後，將該冷凝液之一部分送回蒸餾塔 1014 中。在貯存槽 1019 中係以約 100g/hr 得到冷凝液。

[S]

藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 1019 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有 4-苯基苯酚 110ppm 之 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 34]

步驟(34-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)1.11kg、4-壬基苯酚 11.6kg、2-三級丁基苯酚 1.59kg、尿素 0.824kg 混合製作成原料溶液，將填充塔 102 加熱至 280℃，令內部之壓力成為 78kPa，將冷凝器保持在 60℃，以約 1.5g/min 導入原料溶液以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。回收至貯存槽 105 中之反應液為 13.1kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)、與相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)以化學計量比計為 9.2 倍的 4-壬基苯酚、以化學計量比計為 0.227 倍的 2-三級丁基苯酚及以化學計量比計為 0.0035 倍的碳酸二(4-壬基苯基)酯，且相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)數含有 0.0077 倍的含 N 化合物之組成物。此外，N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)的相對於 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)之收率為約 88%。該反應液含有氨 6.3ppm。另一方面，對回收至貯存槽 104 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 2-三級丁基苯酚、4-壬

[S]

基苯酚、尿素與胺基甲酸(4-壬基苯基)酯之混合物，且 2-三級丁基苯酚之含量為 1.42kg(9.50mol)、4-壬基苯酚之含量為 0.116kg(0.53mol)、尿素之含量為約 0.326kg(5.43 mol)、胺基甲酸(4-壬基苯基)酯之含量為 24.4g(0.11 mol)。此外，從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.339g(20.0mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.033mmol。

持續進行上述步驟(34-1)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(34-2)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(34-1)中回收至貯存槽 104 中之混合物中之氨濃度為 510ppm。在該混合物中加入 4-壬基苯酚 10.5kg、尿素 0.41kg 與 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)1.01kg 製作成原料溶液，並進行與步驟(34-1)同樣的方法。回收至貯存槽 105 中之反應液為 11.9kg。該反應液含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)，且相對於 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)之 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)的收率為約 92%。

步驟(34-3)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

[S]

使用第 29 圖所示之裝置。

將薄膜蒸餾裝置 1002 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa。將實施例 34 中回收至貯存槽 105 中之反應液投入攪拌槽 1001 中，經由管線 A1 以約 1240g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 1002 之底部所具備之管線 A2 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 1003 中。回收至貯存槽 1003 中之液體成分係經由管線 A3 再次供給至薄膜蒸餾裝置 1002 中。從薄膜蒸餾裝置 1002 之上部所具備之管線 A4 將含有 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、2-三級丁基苯酚與 4-壬基苯酚之氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔 1004 中將 2-三級丁基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 1004 之供給部更下部所具備之管線 A8 將液相供給至蒸餾塔 1009 中。在蒸餾塔 1009 中將 4-壬基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 1009 之供給部更下部所具備之管線 A12 將液相供給至蒸餾塔 1014 中。在蒸餾塔 1014 中將含有 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯之氣相成分抽出，並在冷凝器 1015 中冷凝後，將該冷凝液之一部分送回蒸餾塔 1014 中。在貯存槽 1019 中係以約 93g/hr 得到冷凝液。

藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 1019 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有 4-壬基苯酚 110ppm 之 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 35]

[S]

步驟(35-1)：具有脲基之化合物之製造

使用第 26 圖所示之裝置。

在將管線 63 關閉之狀態下，將對庚基苯酚 41.84kg 與尿素 3101g 在加熱至 120℃之貯存槽 601 中混合後，將該混合液移送至加熱至 120℃之攪拌槽 603(內溶液 80L，附有擋板)中。在將攪拌槽 603 進行攪拌之狀態下，將己二胺 1.50kg 從貯存槽 602 經由管線 62 以約 20g/min 之速度供給至攪拌槽 603 中。己二胺之供給結束後，攪拌約 2 小時，對反應液進行採樣。藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有 N,N'-己二脲 6.3wt%。

將管線 63 打開，並將該反應液經由管線 63 移送至貯存槽 604 中。

步驟(35-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

繼續使用第 26 圖所示之裝置。

將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之填充塔 605 加熱至 240℃，令內部之壓力成為 26kPa，將冷凝器保持在 60℃。從填充塔 605 所具備之管線 64 以約 1.5g/min 供給步驟(35-1)中所得之反應液。由於反應初期為非穩定狀態，故將樣品捨棄。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 35.1kg。經由填充塔 605 之最底部所具備之管線 66 回收至貯存槽 610 中。從填充塔 605 之最上部所具備之管線 65 將氣相成分在保持在約 85℃之冷凝器 606 中冷凝後，將所得之液相成分經由氣液分離器 608 回收至貯存槽 609 中。回收至貯存槽 610 中之反應液為 23.0kg。藉由液相層析法及

[S]

^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)、與相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)以化學計量比計為 8.4 倍的對庚基苯酚及以化學計量比計為 0.0053 倍的碳酸二(對庚基苯基)酯，且相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)數含有 0.0132 倍的含 N 化合物之組成物。此外，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)的相對於己二胺之收率為約 97%。該反應液含有氨 6.9ppm。另一方面，對回收至貯存槽 409 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為對庚基苯酚、尿素與胺基甲酸(對庚基苯基)酯之混合物，且對庚基苯酚之含量為 10.0kg(52.0mol)、尿素之含量為約 1.19g(19.9mol)、胺基甲酸(對庚基苯基)酯之含量為 0.515kg(2.19mol)。此外，從氣液分離器 608 經由管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.140g(8.5mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.085 mmol。

持續進行上述步驟(35-1)至步驟(35-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(35-3)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(35-2)中回收至貯存槽 609 中之混合物中之氨濃

[S]

度為 70ppm。在該混合物中添加對庚基苯酚 12.8kg 與尿素 0.578kg 並移送至攪拌槽 603 中後，使用己二胺 0.92kg，並進行與步驟(35-1)同樣的方法。得到含有 1,6-己二脲 6.3wt%之溶液。使用該溶液取代步驟(35-1)之溶液，並進行與步驟(35-2)同樣的方法。回收至貯存槽 610 中之反應液含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)，且相對於己二胺之 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)的收率為約 97%。

步驟(35-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 240℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，以約 1790g/hr 將實施例 35 中回收至貯存槽 105 中之反應液取代實施例 1 中回收至貯存槽 105 中之反應液供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。

在貯存槽 707 中係以約 125g/hr 得到冷凝液，藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 707 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有對庚基苯酚 5ppm 之伸己基二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 36]

步驟(36-1)：具有脲基之化合物之製造

在將管線 63 關閉之狀態下，將 4-異丙苯基苯酚 45.4kg 與尿素 2.25kg 在加熱至 110℃之貯存槽 601 中混合後，將

[S]

該混合液移送至加熱至 100℃之攪拌槽 603 中。在將攪拌槽 603 進行攪拌之狀態下，將 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.82kg 從貯存槽 602 經由管線 62 以約 20g/min 之速度供給至攪拌槽 603 中。3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之供給結束後，攪拌約 8 小時，對反應液進行採樣。藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有 3-(脲基甲基)-3,5,5-三甲基環己脲 5.6 wt%。

將管線 63 打開，並將該反應液經由管線 63 移送至貯存槽 604 中。

步驟(36-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將填充塔 605 加熱至 220℃，令內部之壓力成為 8kPa，將冷凝器保持在 80℃，以約 1.7g/min 供給步驟(36-1)中所得之反應液取代步驟(35-1)中所得之反應液以外，其餘實施與實施例 35 之步驟(35-2)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 40.5kg。回收至貯存槽 610 中之反應液為 27.1kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯、與相對於 3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯以化學計量比計為 12.8 倍的 4-異丙苯基苯酚及以化學計量比計為 0.0066 倍的碳酸二(4-異丙苯基苯基)酯，且相對於 3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯數含有 0.0211 倍的含 N 化合物之組

[S]

成物。此外，3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯的相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 90%。該反應液含有氨 10.5ppm。另一方面，對回收至貯存槽 609 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-異丙苯基苯酚、尿素與胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯之混合物，且 4-異丙苯基苯酚之含量為 12.2kg(57.5mol)、尿素之含量為約 0.765g(12.7mol)、胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯之含量為 0.169kg(0.66mol)。此外，從氣液分離器 608 經由管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.092g(5.4 mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0033mmol。

持續進行上述步驟(36-1)至步驟(36-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(36-3)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(36-2)中回收至貯存槽 609 中之混合物中之氨濃度為 59ppm。在該混合物中添加 4-異丙苯基苯酚 10.7kg 與尿素 0.330kg 並移送至攪拌槽 603 中後，使用 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 0.920kg，並進行與步驟(36-1)同樣的方法。得到含有 3-(脲基甲基)-3,5,5-三甲基環己脲 5.6wt%之溶液。使用該溶液取代步驟(36-1)之溶液，並進

[S]

行與步驟(36-2)同樣的方法。回收至貯存槽 610 中之反應液含有 3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯，且相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之 3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯的收率為約 90%。該反應液中之氨濃度為 11ppm。

步驟(36-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 230℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 0.8kPa，以約 1910g/hr 將實施例 36 中回收至貯存槽 105 中之反應液取代實施例 1 中回收至貯存槽 105 中之反應液供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。

在貯存槽 707 中係以約 118g/hr 得到冷凝液，藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 707 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有 4-異丙苯基苯酚 10ppm 之異佛酮二異氰酸酯。

[實施例 37]

步驟(37-1)：具有脲基之化合物之製造

在將管線 63 關閉之狀態下，將對十二烷基苯酚 49.3kg 與尿素 3.38kg 在加熱至 90℃之貯存槽 601 中混合後，將該混合液移送至加熱至 90℃之攪拌槽 603 中。在將攪拌槽 603 進行攪拌之狀態下，將 2,4-甲苯二胺 1.53kg 從貯存槽 602 經由管線 62 以約 15g/min 之速度供給至攪拌槽 603

中。2,4-甲苯二胺之供給結束後，攪拌約 1 小時，對反應液進行採樣。藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有 2,4-甲苯二脲 4.9wt%。

將管線 63 打開，並將該反應液經由管線 63 移送至貯存槽 604 中。

步驟(37-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將填充塔 605 加熱至 210℃，令內部之壓力成為 8kPa，將冷凝器保持在 60℃，以約 2.0g/min 供給步驟(37-1)中所得之反應液取代步驟(35-1)中所得之反應液以外，其餘實施與實施例 35 之步驟(35-2)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 48.2kg。回收至貯存槽 610 中之反應液為 31.6kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)、與相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)以化學計量比計為 9.11 倍的對十二烷基苯酚及以化學計量比計為 0.0035 倍的碳酸二(對十二烷基苯基)酯，且相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)數含有 0.0012 倍的含 N 化合物之組成物。此外，甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)的相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 90%。該反應液含有氨 29ppm。另一方面，對回收至貯存槽 609 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為對十二烷基苯酚、尿素與胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯之混合物，且對十二烷基苯酚之含量為 14.2kg (54.2 mol)、尿素之含量為約 1.62g(27.1mol)、胺基甲酸(對十

[S]

二烷基苯基)酯之含量為 0.428kg(1.40mol)。此外，從氣液分離器 608 經由管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.108g(6.38mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.572mmol。

持續進行上述步驟(37-1)至步驟(37-2)之結果，運轉時間超過 303 天後，氨排出管線阻塞。

步驟(37-3)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(37-2)中回收至貯存槽 609 中之混合物中之氨濃度為 86ppm。在該混合物中添加對十二烷基苯酚 12.2kg 與尿素 0.105kg 並移送至攪拌槽 603 中後，使用 2,4-甲苯二胺 0.820kg，並進行與步驟(37-1)同樣的方法。得到含有 2,4-甲苯二脲 4.9wt%之溶液。使用該溶液取代步驟(37-1)之溶液，並進行與步驟(37-2)同樣的方法。回收至貯存槽 610 中之反應液含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)，且相對於 2,4-甲苯二胺之甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)的收率為約 89%。該反應液中之氨濃度為 27ppm。

重複進行上述步驟(37-1)至步驟(37-2)5 次後，未發生管線 67 阻塞。

步驟(37-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異

[S]

氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 210℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，以約 2020g/hr 將實施例 37 中回收至貯存槽 105 中之反應液取代實施例 1 中回收至貯存槽 105 中之反應液供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。

在貯存槽 707 中係以約 102g/hr 得到冷凝液，藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 707 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有對十二烷基苯酚 15ppm 之 2,4-甲苯二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 38]

步驟(38-1)：具有脲基之化合物之製造

在將管線 63 關閉之狀態下，將 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 110.8kg 與尿素 0.99kg 在加熱至 90℃之貯存槽 601 中混合後，將該混合液移送至加熱至 90℃之攪拌槽 603 中。在將攪拌槽 603 進行攪拌之狀態下，將 4,4'-亞甲基二苯胺 0.820kg 從貯存槽 602 經由管線 62 以約 10g/min 之速度供給至攪拌槽 603 中。4,4'-亞甲基二苯胺之供給結束後，攪拌約 1 小時，對反應液進行採樣。藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有 4,4'-亞甲基二苯二脲 1.05 wt%。

將管線 63 打開，並將該反應液經由管線 63 移送至貯存槽 604 中。

[S]

步驟(38-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將填充塔 605 加熱至 200℃，令內部之壓力成為 8kPa，將冷凝器保持在 90℃，以約 13.2g/min 供給步驟(38-1)中所得之反應液取代步驟(35-1)中所得之反應液以外，其餘實施與實施例 35 之步驟(35-2)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 47.7kg。回收至貯存槽 610 中之反應液為 31.9kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)、與相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)以化學計量比計為 8.4 倍的 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚及以化學計量比計為 0.0046 倍的碳酸二(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯，且相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)數含有 0.0132 倍的含 N 化合物之組成物。此外，N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的相對於 4,4'-亞甲基二苯胺之收率為約 90%。另一方面，對回收至貯存槽 609 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚與尿素之混合物，且 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之含量為 15.5kg(75.8mol)、尿素之含量為約 0.679kg(11.3mol)。此外，從氣液分離器 608 經由管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體

[S]

成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.0667g (3.23 mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.291mmol。

持續進行上述步驟(38-1)至步驟(38-2)之結果，運轉時間超過 300 天後，氨排出管線阻塞。

步驟(38-3)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(38-2)中回收至貯存槽 609 中之混合物中之氨濃度為 50ppm。在該混合物中添加 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 95.2kg 與尿素 0.778kg 並移送至攪拌槽 603 中後，使用 4,4'-亞甲基二苯胺 0.776kg，並進行與步驟(38-1)同樣的方法。得到含有 4,4'-亞甲基二苯二脲 1.1wt%之溶液。使用該溶液取代步驟(38-1)之溶液，並進行與步驟(38-2)同樣的方法。回收至貯存槽 610 中之反應液含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)，且相對於 4,4'-亞甲基二苯胺之 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的收率為約 90%。

步驟(38-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 28 圖所示之裝置。

除了將薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，將實施例 38 中回收至貯存槽 105 中之反應液取代實施例 5 中回收至貯存槽 105 中

[S]

之反應液投入貯存槽 801 中後，經由管線 80 以約 2580g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 5 同樣的方法。

在貯存槽 812 中係以約 23g/hr 得到冷凝液，藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 812 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 120 ppm 之 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 39]

步驟(39-1)：具有脲基之化合物之製造

在將管線 63 關閉之狀態下，將 4-三級戊基苯酚 43.5kg 與尿素 3.61kg 在加熱至 80℃之貯存槽 601 中混合後，將該混合液移送至加熱至 80℃之攪拌槽 603 中。在將攪拌槽 603 進行攪拌之狀態下，將苯胺 1.12kg 從貯存槽 602 經由管線 62 以約 10g/min 之速度供給至攪拌槽 603 中。苯胺之供給結束後，攪拌約 28 小時，對反應液進行採樣。藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有 N-苯脲 4.5wt%。

將管線 63 打開，並將該反應液經由管線 63 移送至貯存槽 604 中。

步驟(39-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將填充塔 605 加熱至 200℃，令內部之壓力成為 8kPa，將冷凝器保持在 100℃，以約 1.6g/min 供給步驟(39-1)中所得之反應液取代步驟(35-1)中所得之反應液以外，其餘實施與實施例 35 之步驟(35-2)同樣的方法。呈現

[S]

穩定狀態後，所供給之反應液為約 42.6kg。回收至貯存槽 610 中之反應液為 27.2kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 N-苯基胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯、與相對於 N-苯基胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯以化學計量比計為 13.8 倍的 4-三級戊基苯酚及以化學計量比計為 0.0046 倍的碳酸二(4-三級戊基苯基)酯，且相對於 N-苯基胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯數含有 0.0189 倍的含 N 化合物之組成物。此外，N-苯基胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯的相對於苯胺之收率為約 93%。該反應液含有氨 4.9ppm。另一方面，對回收至貯存槽 609 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-三級戊基苯酚與尿素之混合物，且 4-三級戊基苯酚之含量為 12.7kg (77.9mol)、尿素之含量為約 1.95kg(32.4mol)。此外，從氣液分離器 608 經由管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.117g(6.87mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.206mmol。

持續進行上述步驟(39-1)至步驟(39-2)之結果，運轉時間超過 308 天後，氨排出管線阻塞。

步驟(39-3)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

在步驟(39-2)中回收至貯存槽 609 中之混合物中添加

[S]

4-三級戊基苯酚 19.0kg 與尿素 0.690kg 並移送至攪拌槽 603 中後，使用苯胺 0.820kg，並進行與步驟(39-1)同樣的方法。得到含有 N-苯脲 4.5wt%之溶液。使用該溶液取代步驟(39-1)之溶液，並進行與步驟(39-2)同樣的方法。回收至貯存槽 610 中之反應液含有 N-苯基胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯，且相對於苯胺之 N-苯基胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯的收率為約 93%。

步驟(39-4)：N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯之縮合

使用第 30 圖所示之裝置。

將步驟(39-3)中回收至貯存槽 610 中之反應液投入攪拌槽 1108 中。將攪拌槽 1108 加熱至 160℃，令內部之壓力成為 24kPa，進行芳香族羥基化合物之餾去。芳香族羥基化合物之 4-三級戊基苯酚係經由管線 B4 在冷凝器 1105 中冷凝後，回收至貯存槽 1107 中。接著，在攪拌槽 1108 中，從貯存槽 1100 添加二甲縮醛(甲醛二甲基縮醛)1.14 kg，從貯存槽 1101 添加硝苯 4.70kg，從貯存槽 1102 添加硫酸 5.6kg，並將攪拌槽 1108 一邊進行攪拌一邊在 100℃加熱 10 小時。令攪拌槽 1108 之內部成為 100℃，並將內部之壓力減壓至 1kPa，進行溶劑、未反應物之餾去。藉由液相層析法分析所得之化合物之結果，為含有 N,N'-(亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯)約 55wt%之混合物。在該化合物中添加芳香族羥基化合物(4-三級戊基苯酚)約 5.1kg 並令其成為均勻溶液後，將該溶液移送至貯存槽 1104 中。

[S]

步驟(39-5)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 29 圖所示之裝置。

將導熱面積為 0.2m^2 之薄膜蒸餾裝置 1002(日本國，神鋼環境 SOLUTIONS 公司製)加熱至 260℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.5kPa。將步驟(39-4)中回收至貯存槽 1104 中之反應液投入攪拌槽 1001 中，經由管線 A1 以約 1200g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 1002 之底部所具備之管線 A2 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 1003 中。回收至貯存槽 1003 中之液體成分係經由管線 A3 再次供給至薄膜蒸餾裝置 1002 中。從該薄膜蒸餾裝置 1002 之上部所具備之管線 A4 將氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔 1004 中將低沸點成分蒸餾分離。從該蒸餾塔 1004 中較供給管線更下部所具備之管線 A8 將液相成分供給至蒸餾塔 1009 中再進行蒸餾分離。從該蒸餾塔 1009 中較供給管線更下部所具備之管線 A12 將液相成分供給至蒸餾塔 1014 中再進行蒸餾分離。

從該蒸餾塔 1014 之登頂部所具備之管線 A13 將氣體成分抽出，並在冷凝器 1015 中冷凝後，將該冷凝液回收至貯存槽 1019 中。藉由 ^{1}H-NMR 分析該冷凝液之結果，為含有 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)約 99wt%之溶液。其相對於苯胺之收率為約 50%。

[實施例 40]

步驟(40-1)：具有脲基之化合物之製造

[S]

在將管線 63 關閉之狀態下，將 4-乙基苯酚 51.1kg 與尿素 0.43kg 在加熱至 110℃之貯存槽 601 中混合後，將該混合液移送至加熱至 100℃之攪拌槽 603 中。在將攪拌槽 603 進行攪拌之狀態下，將 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)0.43 kg 從貯存槽 602 經由管線 62 以約 20g/min 之速度供給至攪拌槽 603 中。4,4'-亞甲基雙(環己基胺)之供給結束後，攪拌約 8 小時，對反應液進行採樣。藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有 4,4'-亞甲基二環己二脲 1.17 wt%。

將管線 63 打開，並將該反應液經由管線 63 移送至貯存槽 604 中。

步驟(40-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將填充塔 605 加熱至 220℃，令內部之壓力成為 13kPa，將冷凝器保持在 60℃，以約 1.4g/min 供給步驟(40-1)中所得之反應液取代步驟(35-1)中所得之反應液以外，其餘實施與實施例 35 之步驟(35-2)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 48.6kg。回收至貯存槽 610 中之反應液為 32.5kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-乙基苯基)酯)、與相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-乙基苯基)酯)以化學計量比計為 149 倍的 4-乙基苯酚及以化學計量比計為 0.0039 倍的碳酸二(4-乙基苯基)酯，且相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-乙基苯基)酯)數含有 0.0155 倍的含 N 化合物之組成物。此外，N,N'-(4,4'-亞

[S]

甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-乙基苯基)酯)的相對於4,4'-亞甲基雙(環己基胺)之收率為約 91%。另一方面，對回收至貯存槽 609 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-乙基苯酚與尿素之混合物，且 4-乙基苯酚之含量為 15.8kg(129mol)、尿素之含量為約 0.168kg(2.81mol)。此外，從氣液分離器 608 經由管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.025g(1.46mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0014mmol。

持續進行上述步驟(40-1)至步驟(40-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(40-3)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(40-2)中回收至貯存槽 609 中之混合物中之氨濃度為 2ppm。在該混合物中添加 4-乙基苯酚 36.7kg 與尿素 0.252kg 並移送至攪拌槽 603 中後，使用 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)0.43kg，並進行與步驟(40-1)同樣的方法。得到含有 4,4'-亞甲基二環己二脲 1.14wt%之溶液。使用該溶液取代步驟(40-1)之溶液，並進行與步驟(40-2)同樣的方法。回收至貯存槽 610 中之反應液含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-乙基苯基)酯)，且相對於 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)之 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二

[S]

(胺基甲酸(4-乙基苯基)酯)的收率為約 91%。

步驟(40-4):經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 28 圖所示之裝置。

除了將薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃,令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa,將實施例 40 中回收至貯存槽 105 中之反應液取代實施例 5 中回收至貯存槽 105 中之反應液投入貯存槽 801 中後,經由管線 80 以約 1880g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中以外,其餘進行與實施例 5 同樣的方法。

在貯存槽 812 中係以約 16g/hr 得到冷凝液,藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 812 中之冷凝液之結果,該冷凝液為含有 4-乙基苯酚 230ppm 之 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後,未觀測到變色。

[實施例 41]

步驟(41-1):具有脲基之化合物之製造

使用第 26 圖所示之裝置。

在將管線 63 關閉之狀態下,將 2-異丙基苯酚 8.44kg 與尿素 7.03g 在加熱至 120℃之貯存槽 601 中混合後,將該混合液移送至加熱至 120℃之攪拌槽 603(內溶液 80L,附有擋板)中。在將攪拌槽 603 進行攪拌之狀態下,將己二胺 1.50kg 從貯存槽 602 經由管線 62 以約 20g/min 之速度供給至攪拌槽 603 中。己二胺之供給結束後,攪拌約 2 小

[S]

時。從貯存槽 600 加入 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 13.3 kg 後，將管線 63 打開，並將該反應液經由管線 63 移送至貯存槽 604 中。藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有 1,6-己二脲 8.1wt%。

步驟(41-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

繼續使用第 26 圖所示之裝置。

將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內徑為 40mm、高度為 4000mm 之填充塔 605 加熱至 240℃，令內部之壓力成為 26kPa。從填充塔 605 所具備之管線 64 以約 1.8g/min 供給步驟(41-1)中所得之反應液。由於反應初期為非穩定狀態，故將樣品捨棄。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 21.3kg。經由填充塔 605 之最底部所具備之管線 66 回收至貯存槽 610 中。從填充塔 605 之最上部所具備之管線 65 將氣相成分在保持在約 60℃之冷凝器 606 中冷凝後，將所得之液相成分經由氣液分離器 608 回收至貯存槽 609 中。回收至貯存槽 610 中之反應液為 11.9kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)、與相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)以化學計量比計為 4.1 倍的 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、以化學計量比計為 0.167 倍的 2-異丙基苯酚及以化學計量比計為 0.039 倍的碳酸二(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯，且相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)數含有

[S]

0.0035 倍的含 N 化合物之組成物。此外，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的相對於己二胺之收率為約 77%。該反應液含有氨 9.3ppm。另一方面，對回收至貯存槽 609 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、2-異丙基苯酚、尿素與胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯之混合物，且 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之含量為 0.11kg(0.51mol)、2-異丙基苯酚之含量為約 6.86kg(50.4mol)、尿素之含量為約 933g(15.5mol)、胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯之含量為約 521g(2.09mol)。此外，從氣液分離器 608 經由管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.225g(13.2mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0013mmol。

持續進行上述步驟(41-1)至步驟(41-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(41-3)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

在步驟(41-2)中回收至貯存槽 609 中之混合物中添加尿素 2.35kg 並移送至攪拌槽 603 中後，使用己二胺 1.650kg 與 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 14.2kg，並進行與步驟(41-1)同樣的方法。得到含有 N,N'-己二脲 8.1wt%之溶

[S]

液。使用該溶液取代步驟(41-1)之溶液，並進行與步驟(41-2)同樣的方法。回收至貯存槽 610 中之反應液含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)，且相對於己二胺之 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的收率為約 77%。

步驟(41-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 28 圖所示之裝置進行異氰酸酯之製造。

將薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa。將實施例 41 中回收至貯存槽 105 中之反應液投入貯存槽 801 中後，經由管線 80 以約 890g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 802 之底部所具備之管線 82 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 803 中。回收至貯存槽 803 中之液體成分係經由管線 83 再次供給至薄膜蒸餾裝置 802 中。從薄膜蒸餾裝置 802 之上部所具備之管線 81 將含有伸己基二異氰酸酯、2-異丙基苯酚與 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔 804 中將 2-異丙基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 804 之供給部更下部所具備之管線 88 將液相供給至蒸餾塔 809 中。在蒸餾塔 809 中將含有伸己基二異氰酸酯之氣相成分抽出，並在冷凝器 810 中冷凝後，將該冷凝液之一部分送回蒸餾塔 809 中。在貯存槽 812 中係以約 86.5g/hr 得到冷凝液。

藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 812 中之

[S]

冷凝液之結果，該冷凝液為含有 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 15ppm 之伸己基二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 42]

步驟(42-1)：具有脲基之化合物之製造

除了使用 2-異丙基苯酚 7.74kg 與尿素 1.71kg，使用 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.21kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 41 之步驟(41-1)同樣的方法。加入 4-苯基苯酚 9.67kg 取代 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚，並藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 3-(脲基甲基)-3,5,5-三甲基環己脲 9.1wt%。

步驟(42-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

將填充塔 605 加熱至 240℃，令內部之壓力成為 26 kPa，將冷凝器保持在 60℃。除了以約 1.6g/min 供給步驟(42-1)中所得之反應液取代步驟(41-1)中所得之反應液以外，其餘實施與實施例 41 之步驟(41-2)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 16.2kg。回收至貯存槽 610 中之反應液為 8.52kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-苯基苯基)酯、與相對於 3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-苯基苯基)酯以化學計量比計為 5.57 倍的 4-苯基苯酚、以化學計量比計為 0.082 倍的 2-異丙基苯酚及以化學計量比計為 0.029 倍的碳酸二(4-苯

[S]

基苯基)酯，且相對於 3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-苯基苯基)酯數含有 0.0011 倍的含 N 化合物之組成物。此外，3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-苯基苯基)酯的相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 97%。該反應液含有氨 8.5ppm。另一方面，對回收至貯存槽 609 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-苯基苯酚、2-異丙基苯酚、尿素與胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之混合物，且 4-苯基苯酚之含量為約 0.43kg(2.52 mol)、2-異丙基苯酚之含量為約 6.18kg(45.4mol)、尿素之含量為約 625g(10.4 mol)、胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之含量為約 244g(1.15 mol)。此外，從氣液分離器 608 經由管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.166g(9.87mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0011 mmol。

持續進行上述步驟(42-1)至步驟(42-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(42-3)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(42-2)中回收至貯存槽 609 中之混合物中之氨濃度為 75ppm。在該混合物中添加尿素 0.788kg 與 2-異丙基

[S]

苯酚0.538kg並移送至攪拌槽603中後，使用3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.05kg，並進行與步驟(42-1)同樣的方法。得到含有異佛酮二脲9.1wt%之溶液。使用該溶液取代步驟(42-1)之溶液，並進行與步驟(42-2)同樣的方法。回收至貯存槽610中之反應液含有3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-苯基苯基)酯，且相對於3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-苯基苯基)酯的收率為約96%。

步驟(42-4)：經由將N-取代胺基甲酸-O-Ar酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第28圖所示之裝置進行異氰酸酯之製造。

將薄膜蒸餾裝置802加熱至220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約1.3kPa。將實施例42中回收至貯存槽105中之反應液投入貯存槽801中後，經由管線80以約790g/hr供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置802之底部所具備之管線82將液體成分抽出後，回收至貯存槽803中。回收至貯存槽803中之液體成分係經由管線83再次供給至薄膜蒸餾裝置802中。從薄膜蒸餾裝置802之上部所具備之管線81將含有異佛酮二異氰酸酯、2-異丙基苯酚與4-苯基苯酚之氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔804中將2-異丙基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔804之供給部更下部所具備之管線88將液相供給至蒸餾塔809中。在蒸餾塔809中將含有異佛酮二異氰酸酯之氣相成分

[S]

抽出，並在冷凝器 810 中冷凝後，將該冷凝液之一部分送回蒸餾塔 809 中。在貯存槽 812 中係以約 94g/hr 得到冷凝液。

藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 812 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有 4-苯基苯酚 11ppm 之異佛酮二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 43]

步驟(43-1)：具有脲基之化合物之製造

除了使用 2-三級丁基苯酚 3.86kg 取代 2-異丙基苯酚，使用尿素 2.30kg，使用 2,4-甲苯二胺 1.04kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 41 之步驟(41-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 2,4-甲苯二脲 5.1wt%。加入對庚基苯酚 16.4kg 取代 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚後，移送至貯存槽 604 中。

步驟(43-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

將填充塔 605 加熱至 280℃，令內部之壓力成為 35 kPa，將冷凝器保持在 60℃。除了以約 2.4g/min 供給步驟(43-1)中所得之反應液取代步驟(41-1)中所得之反應液以外，其餘實施與實施例 41 之步驟(41-2)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 21.4kg。回收至貯存槽 610 中之反應液為 14.8kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)、與相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對庚

[S]

基苯基)酯)以化學計量比計為 13.0 倍的對庚基苯酚、以化學計量比計為 0.054 倍的 2-三級丁基苯酚及以化學計量比計為 0.043 倍的碳酸二(對庚基苯基)酯，且相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)數含有 0.0023 倍的含 N 化合物之組成物。此外，甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)的相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 60%。另一方面，對回收至貯存槽 609 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為對庚基苯酚、2-三級丁基苯酚、尿素與胺基甲酸(對庚基苯基)酯之混合物，且對庚基苯酚之含量為約 0.154kg(0.80mol)、2-三級丁基苯酚之含量為約 3.58kg(23.9mol)、尿素之含量為約 1.14kg(19.0mol)、胺基甲酸(對庚基苯基)酯之含量為約 493g(2.09mol)。此外，從氣液分離器 608 經由管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.210g(12.3mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0023mmol。

持續進行上述步驟(43-1)至步驟(43-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(43-3)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 28 圖所示之裝置進行異氰酸酯之製造。

將薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝

[S]

置內之壓力成為約 1.3kPa。將實施例 43 中回收至貯存槽 105 中之反應液投入貯存槽 801 中後，經由管線 80 以約 1430g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 802 之底部所具備之管線 82 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 803 中。回收至貯存槽 803 中之液體成分係經由管線 83 再次供給至薄膜蒸餾裝置 802 中。從薄膜蒸餾裝置 802 之上部所具備之管線 81 將含有 2,4-甲苯二異氰酸酯、2-三級丁基苯酚與對庚基苯酚之氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔 804 中將 2-三級丁基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 804 之供給部更下部所具備之管線 88 將液相供給至蒸餾塔 809 中。在蒸餾塔 809 中將含有 2,4-甲苯二異氰酸酯之氣相成分抽出，並在冷凝器 810 中冷凝後，將該冷凝液之一部分送回蒸餾塔 809 中。在貯存槽 812 中係以約 73g/hr 得到冷凝液。

藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 812 中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有對庚基苯酚 80ppm 之 2,4-甲苯二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 44]

步驟(44-1)：具有脲基之化合物之製造

除了使用 2,6-二異丙基苯酚 4.19kg 取代 2-異丙基苯酚，使用尿素 1.17kg，使用 4,4'-亞甲基二苯胺 1.33kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 41 之步驟(41-1)同樣的方法。加入對壬基苯酚 16.4kg 取代 4-(1,1,3,3-四甲基丁

[S]

基)苯酚後，移送至貯存槽 604 中。藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 4,4'-亞甲基二苯二脲 10.4wt%。

步驟(44-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

將填充塔 605 加熱至 280℃，令內部之壓力成為 26 kPa，將冷凝器保持在 60℃。除了以約 1.6g/min 供給步驟(44-1)中所得之反應液取代步驟(41-1)中所得之反應液以外，其餘實施與實施例 41 之步驟(41-2)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 17.2kg。回收至貯存槽 610 中之反應液為 12.3kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(對壬基苯基)酯)、與相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(對壬基苯基)酯)以化學計量比計為 6.38 倍的對壬基苯酚、以化學計量比計為 0.40 倍的 2,6-二異丙基苯酚及以化學計量比計為 0.038 倍的碳酸二(對壬基苯基)酯，且相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(對壬基苯基)酯)數含有 0.0078 倍的含 N 化合物之組成物。此外，N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(對壬基苯基)酯)的相對於 4,4'-亞甲基二苯胺之收率為約 88%。該反應液含有氨 4.9ppm。另一方面，對回收至貯存槽 609 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為對壬基苯酚、2,6-二異丙基苯酚、尿素與胺基甲酸(對壬基苯基)酯之混合物，且對壬基苯酚之含量為約 0.240kg(1.05mol)、2,6-二異丙基苯酚之含量為約 3.54kg (19.9mol)、尿素之含量為約 340g(5.66mol)、胺基甲酸(對

[S]

壬基苯基)酯之含量為約 105g(0.40mol)。此外，從氣液分離器 608 經由管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.180g(10.6mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0069mmol。

持續進行上述步驟(44-1)至步驟(44-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(44-3)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(44-2)中回收至貯存槽 609 中之混合物中之氨濃度為 43ppm。在該混合物中添加尿素 0.884kg 與 2,6-二異丙基苯酚 0.925kg 並移送至攪拌槽 603 中後，使用 4,4'-亞甲基二苯胺 1.42kg，並進行與步驟(44-1)同樣的方法。得到含有 4,4'-亞甲基二苯二脲 10.1wt%之溶液。使用該溶液取代步驟(44-1)之溶液，並進行與步驟(44-2)同樣的方法。回收至貯存槽 610 中之反應液含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(對壬基苯基)酯)，且相對於 4,4'-亞甲基二苯胺之 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(對壬基苯基)酯)的收率為約 88%。

步驟(44-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 29 圖所示之裝置。

[S]

將薄膜蒸餾裝置1002加熱至220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約1.3kPa。將實施例44中回收至貯存槽105中之反應液投入攪拌槽1001中，經由管線A1以約1090g/hr供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置1002之底部所具備之管線A2將液體成分抽出後，回收至貯存槽1003中。回收至貯存槽1003中之液體成分係經由管線A3再次供給至薄膜蒸餾裝置1002中。從薄膜蒸餾裝置1002之上部所具備之管線A4將含有4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,6-二異丙基苯酚與4-壬基苯酚之氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔1004中將2,6-二異丙基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔1004之供給部更下部所具備之管線A8將液相供給至蒸餾塔1009中。在蒸餾塔1009中將4-壬基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔1009之供給部更下部所具備之管線A12將液相供給至蒸餾塔1014中。在蒸餾塔1014中將含有4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯之氣相成分抽出，並在冷凝器1015中冷凝後，將該冷凝液之一部分送回蒸餾塔1014中。在貯存槽1019中係以約110g/hr得到冷凝液。

藉由^{1}H-NMR及氣相層析法分析回收至貯存槽1019中之冷凝液之結果，該冷凝液為含有4-壬基苯酚105ppm之4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管630天後，未觀測到變色。

[實施例45]

步驟(45-1)：具有脲基之化合物之製造

[S]

除了使用 2-三級戊基苯酚 6.23kg 取代 2-異丙基苯酚，使用尿素 1.44kg，使用 4,4'-亞甲基雙(環己基胺) 1.33kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 41 之步驟(41-1)同樣的方法。加入 4-苯基苯酚 11.8kg 取代 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚後，移送至貯存槽 604 中。藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 4,4'-亞甲基二環己基二脲 9.0wt%。

步驟(45-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

將填充塔 605 加熱至 270℃，令內部之壓力成為 13 kPa，將冷凝器保持在 60℃。除了以約 1.7g/min 供給步驟(45-1)中所得之反應液取代步驟(41-1)中所得之反應液以外，其餘實施與實施例 41 之步驟(41-2)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 19.1kg。回收至貯存槽 610 中之反應液為 11.8kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)、與相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)以化學計量比計為 9.56 倍的 4-苯基苯酚、以化學計量比計為 0.068 倍的 2-三級戊基苯酚及以化學計量比計為 0.068 倍的碳酸二(4-苯基苯基)酯，且相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)數含有 0.0094 倍的含 N 化合物之組成物。此外，N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)的相對於 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)之收率為約 88%。該反應液含有氨 8.9

ppm。另一方面，對回收至貯存槽 609 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-苯基苯酚、2-三級戊基苯酚、尿素與胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之混合物，且 4-苯基苯酚之含量為約 0.275kg(1.62mol)、2-三級戊基苯酚之含量為約 5.71kg(34.1mol)、尿素之含量為約 590g(9.84mol)、胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之含量為約 180g(0.84mol)。此外，從氣液分離器 608 經由管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.164g(9.67mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0033mmol。

持續進行上述步驟(45-1)至步驟(45-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(45-3)：經由將冷凝器中所得之混合物再利用之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

步驟(45-2)中回收至貯存槽 609 中之混合物中之氨濃度為 42ppm。在該混合物中添加尿素 1.32kg 並移送至攪拌槽 603 中後，使用 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)1.22kg，並進行與步驟(45-1)同樣的方法。得到含有 4,4'-亞甲基二苯二脲 9.2wt%之溶液。使用該溶液取代步驟(45-1)之溶液，並進行與步驟(45-2)同樣的方法。回收至貯存槽 610 中之反應液含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)，且相對於 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)

[S]

之 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)的收率為約 88%。

步驟(45-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 29 圖所示之裝置。

將薄膜蒸餾裝置 1002 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa。將實施例 45 中回收至貯存槽 105 中之反應液投入攪拌槽 1001 中，經由管線 A1 以約 1120g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 1002 之底部所具備之管線 A2 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 1003 中。回收至貯存槽 1003 中之液體成分係經由管線 A3 再次供給至薄膜蒸餾裝置 1002 中。從薄膜蒸餾裝置 1002 之上部所具備之管線 A4 將含有 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、2-三級戊基苯酚與 4-苯基苯酚之氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔 1004 中將 2-三級戊基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 1004 之供給部更下部所具備之管線 A8 將液相供給至蒸餾塔 1009 中。在蒸餾塔 1009 中將 4-苯基苯酚蒸餾分離後，經由較該蒸餾塔 1009 之供給部更下部所具備之管線 A12 將液相供給至蒸餾塔 1014 中。在蒸餾塔 1014 中將含有 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯之氣相成分抽出，並在冷凝器 1015 中冷凝後，將該冷凝液之一部分送回蒸餾塔 1014 中。在貯存槽 1019 中係以約 111g/hr 得到冷凝液。

藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析回收至貯存槽 1019 中

[S]

之冷凝液之結果，該冷凝液為含有 4-苯基苯酚 80ppm 之 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 46]

步驟(46-1)：具有脲基之化合物之製造

使用第 24 圖所示之裝置。

在將管線 43 關閉之狀態下，將溶劑(1-壬醇)16.7kg 與尿素 3.34kg 在加熱至 90℃之貯存槽 401 中混合後，將該混合液移送至加熱至 90℃之攪拌槽 403 中。在將攪拌槽 403 進行攪拌之狀態下，將苯胺 1.08kg 從貯存槽 402 經由管線 42 以約 12g/min 之速度供給至攪拌槽 403 中。苯胺之供給結束後，攪拌約 28 小時，對反應液進行採樣。藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有苯脲 6.8wt%。該反應液中之氨濃度為 7900ppm。未偵測到未反應之胺基。在該反應後，加入做為芳香族羥基化合物之 2-苯基苯酚 25.9kg 製作成混合液。該混合液中之相對於脲基數之芳香族羥基化合物數比為 6.6。將管線 43 打開，並將該混合液經由管線 43 移送至貯存槽 404 中。

步驟(46-2)：N-取代胺基甲酸單($-O-R^2$)酯之製造

將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之填充塔 405 加熱至 210℃，令內部之壓力成為 50kPa。從填充塔 405 所具備之管線 44 以約 1.2g/min 供給步驟(46-1)中所得之反應液。由於反應初期為非穩定狀態，故將樣品捨棄。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 29.6kg。經由填充塔 405

[S]

之最底部所具備之管線 46 回收至貯存槽 410 中。從填充塔 405 之最上部所具備之管線 45 將氣相成分導入冷凝器 406 中後，將所得之液相成分經由氣液分離器 408 回收至貯存槽 409 中。藉由 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 409 中之冷凝成分之結果，該冷凝成分含有尿素與 1-壬醇。相對於尿素之 1-壬醇之比以化學計量比計為 3.4。回收至貯存槽 410 中之反應液為 15.7kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液含有 N-苯基胺基甲酸壬酯，N-苯基胺基甲酸壬酯的相對於苯胺之收率為約 91%。另一方面，從氣液分離器 408 經由管線 47 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.139g(8.2mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0022mmol。

步驟(46-3):藉由酯交換反應之 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯之製造

使用第 31 圖所示之裝置。

將步驟(46-2)中所得之混合物投入貯存槽 1201 中。將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內徑為 20mm、高度為 4000mm 之填充塔 1202 加熱至 260℃，令內部之壓力成為 26kPa。從填充塔 1202 所具備之管線 C1 以約 1.9g/min 供給步驟(46-2)中所得之反應液。經由填充塔 1202 之最底部所具備之管線 C4 回收至貯存槽 1205 中。從填充塔 1202 之

[S]

最上部所具備之管線 C2 將氣相成分導入冷凝器 1203 中後，將所得之液相成分經由氣液分離器 1207 回收至貯存槽 1204 中。回收至貯存槽 1205 中之反應液為 26.8kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 N-苯基胺基甲酸(2-苯基苯基)酯之溶液，N-苯基胺基甲酸(2-苯基苯基)酯的相對於苯胺之收率為約 89%。

持續進行上述步驟(46-1)至步驟(46-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(46-4)：N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯之縮合

使用第 30 圖所示之裝置。

將步驟(46-3)中回收至貯存槽 1205 中之反應液投入攪拌槽 1108 中。將攪拌槽 1108 加熱至 160℃，令內部之壓力成為 1kPa，進行 2-苯基苯酚之蒸餾。2-苯基苯酚係經由管線 B4 在冷凝器 1105 中冷凝後，回收至貯存槽 1107 中。接著，在攪拌槽 1108 中，從貯存槽 1100 添加二甲縮醛 2.04kg，從貯存槽 1101 添加硝苯 1.94kg，從貯存槽 1102 添加硫酸 1.02kg，並將攪拌槽 1108 一邊進行攪拌一邊在 90℃加熱 24 小時。將攪拌槽 1108 之內部減壓，進行溶劑及未反應物之餾去。藉由液相層析法分析所得之化合物之結果，為含有 N,N'-(亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)約 53wt%之混合物。

步驟(46-5)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 29 圖所示之裝置。

將導熱面積為 0.2m^2 之薄膜蒸餾裝置 1002(日本國，神鋼環境 SOLUTIONS 公司製)加熱至 260℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.5kPa。將步驟(46-4)中回收至貯存槽 1104 中之反應液投入攪拌槽 1001 中，經由管線 A1 以約 1200g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 1002 之底部所具備之管線 A2 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 1003 中。回收至貯存槽 1003 中之液體成分係經由管線 A3 再次供給至薄膜蒸餾裝置 1002 中。從該薄膜蒸餾裝置 1002 之上部所具備之管線 A4 將氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔 1004 中將低沸點成分蒸餾分離。從該蒸餾塔 1004 中較供給管線更下部所具備之管線 A8 將液相成分供給至蒸餾塔 1009 中再進行蒸餾分離。從該蒸餾塔 1009 中較供給管線更下部所具備之管線 A12 將液相成分供給至蒸餾塔 1014 中再進行蒸餾分離。

從該蒸餾塔 1014 之登頂部所具備之管線 A13 將氣體成分抽出，並在冷凝器 1015 中冷凝後，將該冷凝液回收至貯存槽 1019 中。藉由 ^{1}H-NMR 分析該冷凝液之結果，為含有 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)約 99wt%之溶液。其相對於苯胺之收率為約 54%。

[實施例 47]

步驟(47-1)：具有脲基之化合物之製造

使用第 24 圖所示之裝置。

在將管線 43 關閉之狀態下，將溶劑(1-庚醇)25.4kg 與尿素 3.50kg 在加熱至 90℃之貯存槽 401 中混合後，將

[S]

該混合液移送至加熱至 90℃之攪拌槽 403 中。在將攪拌槽 403 進行攪拌之狀態下，將苯胺 1.13kg 從貯存槽 402 經由管線 42 以約 18g/min 之速度供給至攪拌槽 403 中。苯胺之供給結束後，攪拌約 28 小時，對反應液進行採樣。藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有苯脲 7.4wt%。該反應液中之氨濃度為 8300ppm。未偵測到未反應之胺基。

將管線 43 打開，並將該混合液經由管線 43 移送至貯存槽 404 中。

步驟(47-2)：N-取代胺基甲酸單($-O-R^2$)酯之製造

將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內徑為 40mm、高度為 4000mm 之填充塔 405 加熱至 190℃，令內部之壓力成為 50kPa。從填充塔 405 所具備之管線 44 以約 1.0g/min 供給步驟(47-1)中所得之反應液。由於反應初期為非穩定狀態，故將樣品捨棄。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 28.0kg。經由填充塔 405 之最底部所具備之管線 46 回收至貯存槽 410 中。從填充塔 405 之最上部所具備之管線 45 將氣相成分在冷凝器 406 中冷凝後，將所得之液相成分經由氣液分離器 408 回收至貯存槽 409 中。藉由 ^1H-NMR 分析回收至貯存槽 409 中之冷凝成分之結果，該冷凝成分含有尿素與 1-庚醇。相對於尿素之 1-庚醇之比以化學計量比計為 4.2。回收至貯存槽 410 中之反應液為 13.8kg。藉由液相層析法及 ^1H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液含有 N-苯基胺基甲酸(1-庚基苯基)酯，N-苯基胺基甲酸(1-庚基)酯的相對於苯胺之收率為約 90%。該反應液含有氨

[S]

9.1ppm。另一方面，從氣液分離器 408 經由管線 47 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.151g(8.9 mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0022mmol。

持續進行上述步驟(47-1)至步驟(47-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(47-3)：N-取代胺基甲酸單($-O-R^2$)酯之縮合

使用第 30 圖所示之裝置。

將步驟(47-2)中回收至貯存槽 410 中之反應液投入攪拌槽 1108 中。將攪拌槽 1108 加熱至 160℃，令內部之壓力成為 10kPa，進行 1-庚醇之蒸餾。1-庚醇係經由管線 B4 在冷凝器 1105 中冷凝後，回收至貯存槽 1107 中。接著，在攪拌槽 1108 中，從貯存槽 1100 添加二甲縮醛 1.30kg，從貯存槽 1101 添加硝苯 7.34kg，從貯存槽 1102 添加硫酸 13.3kg，並將攪拌槽 1108 一邊進行攪拌一邊在 100℃加熱 10 小時。將攪拌槽 1108 之內部減壓，進行溶劑及未反應物之餾去。藉由液相層析法分析所得之化合物之結果，為含有 N,N'-(亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸辛酯)約 63wt%之混合物。

步驟(47-4)：藉由酯交換反應之 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯之製造

使用第 31 圖所示之裝置。

將步驟(47-3)中所得之混合物與 2,4-二(三級戊基)苯酚(日本國，東京化成公司製)24.2kg 投入貯存槽 1201 中。將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內徑為 20mm、高度為 4000mm 之填充塔 1202 加熱至 250℃，令內部之壓力成為 20kPa。從填充塔 1202 所具備之管線 C1 以約 1.3g/min 供給步驟(47-3)中所得之反應液。經由填充塔 1202 之最底部所具備之管線 C4 回收至貯存槽 1205 中。從填充塔 1202 之最上部所具備之管線 C2 將氣相成分導入冷凝器 1203 中後，將所得之液相成分經由氣液分離器 1207 回收至貯存槽 1204 中。回收至貯存槽 1205 中之反應液為 25.0kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-(亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(2,4-二(三級戊基)苯基)酯)之溶液。

步驟(47-5)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 29 圖所示之裝置。

將導熱面積為 0.2m^2 之薄膜蒸餾裝置 1002(日本國，神鋼環境 SOLUTIONS 公司製)加熱至 260℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.5kPa。將步驟(47-4)中回收至貯存槽 1204 中之反應液投入攪拌槽 1001 中，經由管線 A1 以約 1200g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 1002 之底部所具備之管線 A2 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 1003 中。回收至貯存槽 1003 中之液體成分係經由管線 A3 再次供給至薄膜蒸餾裝置 1002 中。從該薄膜蒸餾

[S]

裝置1002之上部所具備之管線A4將氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔1004中將低沸點成分蒸餾分離。從該蒸餾塔1004中較供給管線更下部所具備之管線A8將液相成分供給至蒸餾塔1009中再進行蒸餾分離。從該蒸餾塔1009中較供給管線更下部所具備之管線A12將液相成分供給至蒸餾塔1014中再進行蒸餾分離。

從該蒸餾塔1014之塔頂部所具備之管線A13將氣體成分抽出，並在冷凝器1015中冷凝後，將該冷凝液回收至貯存槽1019中。藉由^{1}H-NMR分析該冷凝液之結果，為含有4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯約99wt%之溶液。其相對於苯胺之收率為約47%。

[實施例48]

步驟(48-1)：尿素再生步驟

重複進行實施例1，並使用液化裝置將步驟(1-1)中從管線5所得之氨做為液體氨回收。

將加壓至17.6MPa且加熱至150℃之該液體氨3.44kg/hr、加壓至17.6MPa之二氧化碳2.20kg/hr、及後述之冷凝液供給至尿素合成管1401中，在190℃使其反應。

將從尿素合成管流出之尿素合成液供給至高壓分解器1402中，同時使其與從管線21所供給之二氧化碳接觸2.20kg/hr，在195℃將未轉化物分解，而將含有氨4.26kg/hr、二氧化碳2.43kg/hr及水0.50kg/hr之氣體狀混合物從含有尿素6.0kg/hr、氨2.88kg/hr、二氧化碳2.34kg/hr及水3.01kg/hr之尿素水溶液分離出。將該尿素水溶液減

壓至 1.76MPa，接著減壓至 0.20MPa 將殘留未轉化物分離出後，進行精加工處理，而得到尿素 6.0kg/hr。使分離出之未轉化物被水吸收，而得到含有氨 2.84kg/hr、二氧化碳 2.34kg/hr 及水 1.21kg/hr 之 1.76MPa 之胺基甲酸銨水溶液。

將上述之氣體狀混合物供給至冷凝器 1403 中，使加壓至 17.6MPa 之上述胺基甲酸銨水溶液吸入並加壓。使所生成之冷凝液在尿素合成管 1401 中再循環。

步驟(48-2)：再生之尿素之再利用

除了使用己二胺 240g、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 8510g 與步驟(48-1)中製得之尿素 501g 以外，其餘進行與實施例 1 之步驟(1-1)同樣的方法。N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的相對於己二胺之收率為約 92%。

[實施例 49]

步驟(49-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

使用如第 21 圖所示之反應器進行胺酯之製造。

將己二胺 1.22kg、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 43.3 kg 與尿素 2.40kg 混合，而調製原料溶液。將填充塔 102 加熱至 240℃，令內部之壓力成為 60kPa。從填充塔 102 之上部所具備之管線 1 將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約 1.5g/min 導入，經由填充塔 102 之最底部所具備之管線 4 將反應液回收至貯存槽 105 中。從填充塔 102 之最上部所具備之管線 2 將氣

[S]

相成分回收，並在保持在約 90℃之冷凝器 103 中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽 104 中。運轉條件安定後超過 10 小時後，採取回收至貯存槽 104 中之成分，並進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚與尿素之混合物，且相對於尿素之 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之含量以化學計量比計為 2.5。從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.253g(14.9mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.447mmol。貯存槽 105 中所得之反應液含有 N,N'-伸己基--二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的相對於己二胺之收率為約 90%。該反應液含有氨 8.8ppm。

持續進行上述步驟之結果，運轉時間超過 330 天後，氨排出管線阻塞。

[實施例 50]

步驟(50-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了使用己二胺 1.33kg、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 47.2kg 與尿素 2.61kg，將冷凝器 103 保持在約 105℃以外，其餘進行與實施例 49 之步驟(49-1)同樣的方法。運轉條件安定後超過 10 小時後，採取回收至貯存槽 104 中之成分，並進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-(1,1,3,3-

[S]

四甲基丁基)苯酚與尿素之混合物，且相對於尿素之 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之含量以化學計量比計為 3.1。從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.251g(14.8mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 1.33mmol。貯存槽 105 中所得之反應液含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的相對於己二胺之收率為約 90%。該反應液含有氨 8.8ppm。

持續進行上述步驟之結果，運轉時間超過 302 天後，氨排出管線阻塞。

[實施例 51]

步驟(51-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了使用己二胺 1.23kg、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 43.6kg 與尿素 2.42kg，將冷凝器 103 保持在約 110℃以外，其餘進行與實施例 49 之步驟(49-1)同樣的方法。運轉條件安定後超過 10 小時後，採取回收至貯存槽 104 中之成分，並進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚與尿素之混合物，且相對於尿素之 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之含量以化學計量比計為 3.2。從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將

51

該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.255g(15.0mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 2.89mmol。

貯存槽 105 中所得之反應液含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的相對於己二胺之收率為約 90%。該反應液含有氨 8.8ppm。

持續進行上述步驟之結果，運轉時間超過 245 天後，氨排出管線阻塞。

[實施例 52]

步驟(52-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

使用如第 21 圖所示之反應器進行胺酯之製造。

將己二胺 1.14kg、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 40.4 kg 與尿素 2.24kg 混合，而調製原料溶液。將填充塔 102 加熱至 240℃，令內部之壓力成為 60kPa。從填充塔 102 之上部所具備之管線 1 將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約 1.5g/min 導入，經由填充塔 102 之最底部所具備之管線 4 將反應液回收至貯存槽 105 中。從填充塔 102 之最上部所具備之管線 2 將氣相成分回收，並在保持在約 125℃之冷凝器 103 中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽 104 中。運轉條件安定後超過 10 小時後，採取回收至貯存槽 104 中之成分，並進行 ^{1}H-NMR

[S]

及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚與尿素之混合物，且相對於尿素之 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之含量以化學計量比計為 2.56。從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.24g(14.4mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 5.76mmol。

貯存槽 105 中所得之反應液含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的相對於己二胺之收率為約 90%。該反應液含有氨 8.8ppm。

持續進行上述步驟之結果，運轉時間超過 221 天後，氨排出管線阻塞。

[實施例 53]

步驟(53-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

使用如第 21 圖所示之反應器進行胺酯之製造。

將 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.38kg、對十二烷基苯酚 42.5kg 與尿素 1.85kg 混合，而調製原料溶液。將填充塔 102 加熱至 255℃，令內部之壓力成為 30kPa。從填充塔 102 之上部所具備之管線 1 將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約 1.5g/min 導入，經由填充塔 102 之最底部所具備之管線 4 將反應液

[S]

回收至貯存槽 105 中。回收至貯存槽 105 中之溶液含有 3-((對十二烷基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯，且相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之 3-((對十二烷基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯之收率為約 91%。該反應液含有氨 8.8ppm。從填充塔 102 之最上部所具備之管線 2 將氣相成分回收，並在保持在約 60℃之冷凝器 103 中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽 104 中。運轉條件安定後超過 10 小時後，採取回收至貯存槽 104 中之成分，並進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為對十二烷基苯酚與尿素之混合物，且相對於尿素之對十二烷基苯酚之含量以化學計量比計為 2.23。從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.24g(13.7mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.34mmol。

持續進行上述步驟之結果，運轉時間超過 311 天後，氨排出管線阻塞。

[實施例 54]

步驟(54-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

使用如第 21 圖所示之反應器進行胺酯之製造。

將 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.22kg、對十

[S]

二烷基苯酚37.6kg與尿素1.64kg混合，而調製原料溶液。將填充塔102加熱至240℃，令內部之壓力成為35kPa。從填充塔102之上部所具備之管線1將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約1.5g/min導入，經由填充塔102之最底部所具備之管線4將反應液回收至貯存槽105中。回收至貯存槽105中之溶液含有3-((對十二烷基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯，且相對於3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之3-((對十二烷基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯之收率為約91%。該反應液含有氨7.9ppm。從填充塔102之最上部所具備之管線2將氣相成分回收，並在保持在約50℃之冷凝器103中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽104中。運轉條件安定後超過10小時後，採取回收至貯存槽104中之成分，並進行^{1}H-NMR及^{13}C-NMR測定之結果，為對十二烷基苯酚與尿素之混合物，且相對於尿素之對十二烷基苯酚之含量以化學計量比計為2.23。從貯存槽104之上部所具備之管線5將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每10分鐘之氨回收量為0.19g(11.3mmol)。此外，藉由GC-MS分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為0.170mmol。

持續進行上述步驟之結果，即使運轉時間超過380

[S]

天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

[實施例55]

步驟(55-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar酯之製造

使用如第21圖所示之反應器進行胺酯之製造。

將己二胺1.10kg、1-壬醇33.0kg與尿素2.10kg混合，而調製原料溶液。將填充塔102加熱至220℃，令內部之壓力成為約50kPa，從填充塔102之上部所具備之管線1將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約1.8g/min導入，經由填充塔102之最底部所具備之管線4將反應液回收至貯存槽105中。從填充塔102之最上部所具備之管線2將氣相成分回收，並在保持在約50℃之冷凝器103中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽104中。回收至貯存槽105中之反應液為31.3kg。藉由液相層析法及^{1}H-NMR分析該反應液之結果，該反應液含有N,N'-伸己基-二(胺基甲酸壬酯)，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸壬酯)的相對於己二胺之收率為約91%。該反應液含有氨7.5ppm。此外，另一方面，對回收至貯存槽104中之成分進行^{1}H-NMR及^{13}C-NMR測定之結果，為1-壬醇與尿素之混合物，尿素之含量為約1.47kg(24.5mol)，1-壬醇之含量為4.13kg(28.6mol)。此外，從貯存槽104之上部所具備之管線5將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每10分鐘之氨回收量為0.42g(23.6mmol)。此外，該氨中所含之具有羰基之化

[S]

合物中所含之羰基量為 22.4mmol。

持續進行上述步驟(55-1)之結果，運轉時間超過 172 天後，氨排出管線阻塞。

步驟(55-2)：冷凝器中所得之混合物之再利用

在步驟(55-1)中，使用回收至貯存槽 104 中之混合物進行 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造。

在步驟(55-1)中回收至貯存槽 104 中之混合物中添加己二胺 1.33kg、1-壬醇 29.0kg 與尿素 1.14kg 製作成原料溶液。使用該原料溶液，並進行與步驟(55-1)同樣的方法。相對於己二胺之 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸壬酯)之收率為約 91%。

步驟(55-3)：酯交換反應

使用第 31 圖所示之裝置。

在步驟(55-2)中所得之混合物中加入 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 21.5kg 並令其成為均勻溶液後，投入貯存槽 1201 中。將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內徑為 20mm、高度為 4000mm 之填充塔 1202 加熱至 260℃，令內部之壓力成為 26kPa。從填充塔 1202 所具備之管線 C1 以約 2.0g/min 供給貯存槽 1201 之溶液。經由填充塔 1202 之最底部所具備之管線 C4 回收至貯存槽 1205 中。從填充塔 1202 之最上部所具備之管線 C2 將氣相成分導入冷凝器 1203 中後，將所得之液相成分經由氣液分離器 1207 回收至貯存槽 1204 中。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸

[S]

(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)之溶液，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的相對於己二胺之收率為約 89%。

步驟(55-4)：異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，以約 1790g/hr 將步驟(55-3)中所得之溶液取代實施例 1 中回收至貯存槽 105 中之反應液供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。在貯存槽 707 中係以約 101g/hr 得到冷凝液。該冷凝液為伸己基二異氰酸酯。將該伸己基二異氰酸酯進一步蒸餾精製，而得到進行氣相層析法分析時未偵測到(在偵測極限以下)4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之伸己基二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 56]

步驟(56-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

使用如第 21 圖所示之反應器進行胺酯之製造。

將己二胺 0.630kg、2-苯基乙醇 53.0kg 與尿素 1.30kg 混合，而調製原料溶液。將填充塔 102 加熱至 220℃，令內部之壓力成為約 50kPa，從填充塔 102 之上部所具備之管線 1 將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約 1.8g/min 導入，經由填充塔 102 之最底部所具備之管線 4 將反應液回收至貯存槽 105 中。從填充塔 102 之最上部所具備之管線 2 將氣相成分回收，並

[S]

在保持在約 40℃之冷凝器 103 中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽 104 中。回收至貯存槽 105 中之反應液為 43.3 kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸 2-苯基乙酯)，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸 2-苯基乙酯)的相對於己二胺之收率為約 91%。該反應液含有氨 5.5ppm。此外，另一方面，對回收至貯存槽 104 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 2-苯基乙醇與尿素之混合物，尿素之含量為約 0.763kg(12.7mol)，2-苯基乙醇之含量為 11.7kg(95.4 mol)。此外，從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.182g(10.7mmol)。此外，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.755mmol。

持續進行上述步驟(56-1)之結果，運轉時間超過 320 天後，氨排出管線阻塞。

步驟(56-2)：冷凝器中所得之混合物之再利用

在步驟(56-1)中，使用回收至貯存槽 104 中之混合物進行 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造。

在步驟(56-1)中回收至貯存槽 104 中之混合物中添加己二胺 0.63kg、2-苯基乙醇 47.1kg 與尿素 1.10kg 製作成原料溶液。使用該原料溶液，並進行與步驟(56-1)同樣的方法。相對於己二胺之 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸 2-苯基

[S]

乙酯)之收率為約 91%。

步驟(56-3)：酯交換反應

使用第 31 圖所示之裝置。

在步驟(56-2)中所得之混合物中加入對十二烷基苯酚 21.0kg 並令其成為均勻溶液後，投入貯存槽 1201 中。將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內徑為 20mm、高度為 4000mm 之填充塔 1202 加熱至 250℃，令內部之壓力成為 26kPa。從填充塔 1202 所具備之管線 C1 以約 2.0g/min 供給貯存槽 1201 之溶液。經由填充塔 1202 之最底部所具備之管線 C4 回收至貯存槽 1205 中。從填充塔 1202 之最上部所具備之管線 C2 將氣相成分導入冷凝器 1203 中後，將所得之液相成分經由氣液分離器 1207 回收至貯存槽 1204 中。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)之溶液，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)的相對於己二胺之收率為約 88%。

步驟(56-4)：異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，以約 1620g/hr 將步驟(56-3)中所得之溶液取代實施例 1 中回收至貯存槽 105 中之反應液供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。在貯存槽 707 中係以約 87g/hr 得到冷凝液。該冷凝液為伸己基二異氰酸酯。將該伸己基二異氰酸酯進一步蒸餾精製，而得到進行氣相層析法分析時未偵測

[S]

到(在偵測極限以下)對十二烷基苯酚之伸己基二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 57]

步驟(57-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

使用如第 21 圖所示之反應器進行胺酯之製造。

將己二胺 1.28kg、2-苯基乙醇 26.9kg 與尿素 2.64kg 混合，而調製原料溶液。將填充塔 102 加熱至 220℃，令內部之壓力成為約 20kPa，從填充塔 102 之上部所具備之管線 1 將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約 1.8g/min 導入，經由填充塔 102 之最底部所具備之管線 4 將反應液回收至貯存槽 105 中。從填充塔 102 之最上部所具備之管線 2 將氣相成分回收，並在保持在約 40℃之冷凝器 103 中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽 104 中。回收至貯存槽 105 中之反應液為 31.3 kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸 2-苯基乙酯)，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸 2-苯基乙酯)的相對於己二胺之收率為約 91%。該反應液含有氨 3.9ppm。此外，另一方面，對回收至貯存槽 104 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 2-苯基乙醇與尿素之混合物，尿素之含量為約 1.55kg(25.8mol)，2-苯基乙醇之含量為 8.07kg(66.1 mol)。此外，從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式

[S]

注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.46g(27.3mmol)。此外，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.041mmol。

持續進行上述步驟(57-1)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(57-2)：冷凝器中所得之混合物之再利用

在步驟(57-1)中，使用回收至貯存槽 104 中之混合物進行 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造。

在步驟(57-1)中回收至貯存槽 104 中之混合物中添加己二胺 1.28kg、2-苯基乙醇 21.0kg 與尿素 1.10kg 製作成原料溶液。使用該原料溶液，並進行與步驟(57-1)同樣的方法。相對於己二胺之 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸 2-苯基乙酯)之收率為約 91%。

步驟(57-3)：酯交換反應

使用第 31 圖所示之裝置。

在步驟(57-2)中所得之混合物中加入對十二烷基苯酚 18.8kg 與尿素 1.10kg 並令其成為均勻溶液後，投入貯存槽 1201 中。將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內徑為 20 mm、高度為 4000mm 之填充塔 1202 加熱至 250℃，令內部之壓力成為 26kPa。從填充塔 1202 所具備之管線 C1 以約 2.0g/min 供給貯存槽 1201 之溶液。經由填充塔 1202 之最底部所具備之管線 C4 回收至貯存槽 1205 中。從填充塔 1202 之最上部所具備之管線 C2 將氣相成分導入冷凝器 1203 中

[S]

後，將所得之液相成分經由氣液分離器 1207 回收至貯存槽 1204 中。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)之溶液，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)的相對於己二胺之收率為約 88%。

步驟(57-4)：異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，以約 1620g/hr 將步驟(57-3)中所得之溶液取代實施例 1 中回收至貯存槽 105 中之反應液供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。在貯存槽 707 中係以約 87g/hr 得到冷凝液。該冷凝液為含有對十二烷基苯酚 5ppm 之伸己基二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 58]

步驟(58-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

將 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.19kg、乙二醇單-2-乙基己基醚 31.5kg 與尿素 1.76kg 混合，而調製原料溶液。將填充塔 102 加熱至 220℃，令內部之壓力成為約 50kPa，從填充塔 102 之上部所具備之管線 1 將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約 2.3g/min 導入，經由填充塔 102 之最底部所具備之管線 4 將反應液回收至貯存槽 105 中。從填充塔 102 之最上部所具備之管線 2 將氣相成分回收，並在保持在約 70℃

[S]

之冷凝器 103 中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽 104 中。回收至貯存槽 105 中之反應液為 26.6kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液含有 3-((2-(2-乙基己氧基)乙氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(2-(2-乙基己氧基)乙基)酯，3-((2-(2-乙基己氧基)乙氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(2-(2-乙基己氧基)乙基)酯的相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 90%。該反應液含有氨 6.9ppm。另一方面，對回收至貯存槽 104 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為乙二醇單-2-乙基己基醚與尿素之混合物，尿素之含量為約 1.08kg(18.0mol)，乙二醇單-2-乙基己基醚之含量為 6.93kg(40.0mol)。此外，從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.35g (20.4mmol)。此外，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.51mmol。

持續進行上述步驟(58-1)之結果，運轉時間超過 355 天後，氨排出管線阻塞。

步驟(58-2)：冷凝器中所得之混合物之再利用

在步驟(58-1)中，使用回收至貯存槽 104 中之混合物進行 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造。

在步驟(58-1)中回收至貯存槽 104 中之混合物中添加 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.19kg、乙二醇單-2-

[5]

乙基己基醚 24.6kg 與尿素 0.68kg 製作成原料溶液。使用該原料溶液，並進行與步驟(58-1)同樣的方法。相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之 3-((2-(2-乙基己氧基)乙氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(2-(2-乙基己氧基)乙基)酯之收率為約 90%。

步驟(58-3)：酯交換反應

使用第 31 圖所示之裝置。

在步驟(58-2)中所得之混合物中加入對十二烷基苯酚 16.5kg 並令其成為均勻溶液後，投入貯存槽 1201 中。將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內徑為 20mm、高度為 4000mm 之填充塔 1202 加熱至 250℃，令內部之壓力成為 26kPa。從填充塔 1202 所具備之管線 C1 以約 2.0g/min 供給貯存槽 1201 之溶液。經由填充塔 1202 之最底部所具備之管線 C4 回收至貯存槽 1205 中。從填充塔 1202 之最上部所具備之管線 C2 將氣相成分導入冷凝器 1203 中後，將所得之液相成分經由氣液分離器 1207 回收至貯存槽 1204 中。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 3-((對十二烷基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯之溶液，3-((對十二烷基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯的相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 86%。

步驟(58-4)：異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，令該薄膜蒸

[S]

餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，以約 1820g/hr 將步驟(58-3)中所得之溶液取代實施例 1 中回收至貯存槽 105 中之反應液供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。在貯存槽 707 中係以約 104g/hr 得到冷凝液。該冷凝液為含有對十二烷基苯酚 10ppm 之異佛酮二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 59]

步驟(59-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

將 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.20kg、癸醇 28.1kg 與尿素 1.79kg 混合，而調製原料溶液。將填充塔 102 加熱至 220℃，令內部之壓力成為約 50kPa，從填充塔 102 之上部所具備之管線 1 將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約 2.3g/min 導入，經由填充塔 102 之最底部所具備之管線 4 將反應液回收至貯存槽 105 中。從填充塔 102 之最上部所具備之管線 2 將氣相成分回收，並在保持在約 70℃之冷凝器 103 中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽 104 中。回收至貯存槽 105 中之反應液為 22.8kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液含有 3-(癸氧基羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸癸酯，3-(癸氧基羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸癸酯的相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 90%。該反應液含有氨 9.0ppm。另一方面，對回收至貯存槽 104 中之成分進

[S]

行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為癸醇與尿素之混合物，尿素之含量為約 1.10kg(18.3 mol)，癸醇之含量為 7.30kg(46.2mol)。此外，從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.39g (22.9mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.229mmol。

持續進行上述步驟(59-1)之結果，即使運轉時間超過 380 天，氨排出管線也未阻塞。

步驟(59-2)：冷凝器中所得之混合物之再利用

在步驟(59-1)中，回收至貯存槽 104 之混合物中之氨濃度為 39ppm。使用該混合物進行 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造。

在步驟(59-1)中回收至貯存槽 104 中之混合物中添加 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.21kg、癸醇 20.6kg 與尿素 0.69kg 製作成原料溶液。使用該原料溶液，並進行與步驟(59-1)同樣的方法。相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之 3-(癸氧基羰基胺基甲基) -3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸癸酯之收率為約 90%。

步驟(59-3)：酯交換反應

使用第 31 圖所示之裝置。

在步驟(59-2)中所得之混合物中加入對十二烷基苯酚 16.5kg 並令其成為均勻溶液後，投入貯存槽 1201 中。將

[S]

填充有填充材(海利-帕克 No.3)之內徑為 20mm、高度為 4000mm 之填充塔 1202 加熱至 250℃，令內部之壓力成為 26kPa。從填充塔 1202 所具備之管線 C1 以約 2.0g/min 供給貯存槽 1201 之溶液。經由填充塔 1202 之最底部所具備之管線 C4 回收至貯存槽 1205 中。從填充塔 1202 之最上部所具備之管線 C2 將氣相成分導入冷凝器 1203 中後，將所得之液相成分經由氣液分離器 1207 回收至貯存槽 1204 中。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 3-((對十二烷基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯之溶液，3-((對十二烷基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯的相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 86%。

步驟(59-4)：異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，以約 1820g/hr 將步驟(59-3)中所得之溶液取代實施例 1 中回收至貯存槽 105 中之反應液供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。在貯存槽 707 中係以約 104g/hr 得到冷凝液。該冷凝液為含有對十二烷基苯酚 13ppm 之異佛酮二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 60]

步驟(60-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

使用如第 21 圖所示之反應器進行胺酯之製造。

將 2,4-甲苯二胺 1050g、1-壬醇 37.2g 與尿素 2.17kg 混合，而調製原料溶液。將填充塔 102 加熱至 200℃，令內部之壓力成為約 50kPa，從填充塔 102 之上部所具備之管線 1 將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約 2.3g/min 導入，經由填充塔 102 之最底部所具備之管線 4 將反應液回收至貯存槽 105 中。從填充塔 102 之最上部所具備之管線 2 將氣相成分回收，並在保持在約 40℃之冷凝器 103 中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽 104 中。回收至貯存槽 105 中之反應液為 29.2kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸壬酯)含有以化學計量比計為 22.2 倍的 1-壬醇及以化學計量比計為 0.011 倍的碳酸二壬酯，且相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸壬酯)數含有 0.035 倍的含 N 化合物，並且含有氨 5.9ppm 之組成物。此外，甲苯-2,4-二(胺基甲酸壬酯)的相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 90%。此外，另一方面，對回收至貯存槽 104 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 1-壬醇與尿素之混合物，尿素之含量為約 1.33kg(22.2mol)，1-壬醇之含量為 10.0kg(69.6mol)。此外，從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.374g(22.0mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣

[S]

體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0044mmol。

持續進行上述步驟(60-1)之結果，即使運轉時間超過 380 天，氨排出管線也未阻塞。

步驟(60-2)：冷凝器中所得之混合物之再利用

在步驟(60-1)中，使用回收至貯存槽 104 中之混合物進行 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造。

在步驟(60-1)中回收至貯存槽 104 中之混合物中添加 2,4-甲苯二胺 1.05kg、1-壬醇 27.2kg 與尿素 0.84kg 製作成原料溶液。使用該原料溶液，並進行與步驟(60-1)同樣的方法。甲苯-2,4-二(胺基甲酸壬酯)的相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 90%。

步驟(60-3)：酯交換反應

使用第 31 圖所示之裝置。

在步驟(60-2)中所得之混合物中加入 2,4-二(三級戊基)苯酚 18.1kg 與二月桂酸二丁錫 2.3kg 並令其成為均勻溶液後，投入貯存槽 1201 中。將填充塔 1202 加熱至 250℃，令內部之壓力成為 26kPa。從填充塔 1202 所具備之管線 C1 以約 2.0g/min 供給貯存槽 1201 之溶液。經由填充塔 1202 之最底部所具備之管線 C4 回收至貯存槽 1205 中。從填充塔 1202 之最上部所具備之管線 C2 將氣相成分導入冷凝器 1203 中後，將所得之液相成分經由氣液分離器 1207 回收至貯存槽 1204 中。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸

[S]

(2,4-二(三級戊基)苯基)酯)之溶液，甲苯-2,4-二(胺基甲酸(2,4-二(三級戊基)苯基)酯)的相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 86%。

步驟(60-4)：異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，以約 1820g/hr 將步驟(60-3)中所得之溶液取代實施例 1 中回收至貯存槽 105 中之反應液供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。在貯存槽 707 中係以約 91g/hr 得到冷凝液。該冷凝液為含有 2,4-二(三級戊基)苯酚 23ppm 之 2,4-甲苯二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 61]

步驟(61-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

使用如第 21 圖所示之反應器進行胺酯之製造。

將 2,4-甲苯二胺 1080g、4-苯基-1-丁醇 39.8kg 與尿素 2.23kg 混合，而調製原料溶液。將填充塔 102 加熱至 200℃，令內部之壓力成為約 50kPa，從填充塔 102 之上部所具備之管線 1 將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約 1.8g/min 導入，經由填充塔 102 之最底部所具備之管線 4 將反應液回收至貯存槽 105 中。從填充塔 102 之最上部所具備之管線 2 將氣相成分回收，並在保持在約 90℃之冷凝器 103 中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽 104 中。回收至貯存槽 105 中之反應液

[S]

為 29.2kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-苯基丁基)酯)含有以化學計量比計為 25.2 倍的 4-苯基-1-丁醇及以化學計量比計為 0.003 倍的碳酸二(4-苯基丁基)酯，且相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-苯基丁基)酯)數含有 0.033 倍的含 N 化合物，並且含有氨 8.4ppm 之組成物。此外，甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-苯基丁基)酯)的相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 90%。此外，另一方面，對回收至貯存槽 104 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-苯基-1-丁醇與尿素之混合物，尿素之含量為約 1.37kg(22.8 mol)，4-苯基-1-丁醇之含量為 7.17kg(47.7mol)。此外，從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.282g(16.6mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 15.2mmol。

持續進行上述步驟(61-1)之結果，運轉時間超過 160 天後，氨排出管線阻塞。

步驟(61-2)：冷凝器中所得之混合物之再利用

在步驟(61-1)中，使用回收至貯存槽 104 中之混合物進行 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造。

在步驟(61-1)中回收至貯存槽 104 中之混合物中之氨濃度為 53ppm。在該混合物中添加 2,4-甲苯二胺 1.08kg、

[S]

4-苯基-1-丁醇 32.7kg 與尿素 0.86kg 製作成原料溶液。使用該原料溶液，並進行與步驟(61-1)同樣的方法。甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-苯基丁基)酯)的相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 90%。

步驟(61-3)：酯交換反應

使用第 31 圖所示之裝置。

在步驟(61-2)中所得之混合物中加入 4-苯基苯酚 20.3kg 與二月桂酸二丁錫 1.3kg 並令其成為均勻溶液後，投入貯存槽 1201 中。將填充塔 1202 加熱至 260℃，令內部之壓力成為 30kPa。從填充塔 1202 所具備之管線 C1 以約 2.0g/min 供給貯存槽 1201 之溶液。經由填充塔 1202 之最底部所具備之管線 C4 回收至貯存槽 1205 中。從填充塔 1202 之最上部所具備之管線 C2 將氣相成分導入冷凝器 1203 中後，將所得之液相成分經由氣液分離器 1207 回收至貯存槽 1204 中。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)之溶液，甲苯-2,4-二(胺基甲酸(4-苯基苯基)酯)的相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 88%。

步驟(61-4)：異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，以約 1620g/hr 將步驟(61-3)中所得之溶液取代實施例 1 中回收至貯存槽 105 中之反應液供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。在貯存槽 707 中係以約 81g/hr 得到冷凝

[S]

液。該冷凝液為含有 4-苯基苯酚 92ppm 之 2,4-甲苯二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 62]

步驟(62-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

使用如第 21 圖所示之反應器進行胺酯之製造。

將己二胺 1340g、2-乙基-1-己醇 42.1kg 與尿素 3.12kg 混合，而調製原料溶液。將填充塔 102 加熱至 200℃，令內部之壓力成為約 50kPa，從填充塔 102 之上部所具備之管線 1 將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約 1.8g/min 導入，經由填充塔 102 之最底部所具備之管線 4 將反應液回收至貯存槽 105 中。從填充塔 102 之最上部所具備之管線 2 將氣相成分回收，並在保持在約 30℃之冷凝器 103 中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽 104 中。回收至貯存槽 105 中之反應液為 15.3kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(2-乙基己基)酯)含有以化學計量比計為 7.0 倍的 2-乙基-1-己醇及以化學計量比計為 0.0022 倍的碳酸二(2-乙基己基)酯，且相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(2-乙基己基)酯)數含有 0.023 倍的含 N 化合物，並且含有氨 8.9ppm 之組成物。此外，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(2-乙基己基)酯)的相對於己二胺之收率為約 90%。此外，另一方面，對回收至貯存槽 104 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 2-

[S]

乙基-1-己醇與尿素之混合物，尿素之含量為約 1.94kg (32.4mol)，2-乙基-1-己醇之含量為 29.4kg (226mol)。此外，從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.342g (20.2mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0033mmol。

持續進行上述步驟(62-1)之結果，即使運轉時間超過 380 天，氨排出管線也未阻塞。

步驟(62-2)：冷凝器中所得之混合物之再利用

在步驟(62-1)中，使用回收至貯存槽 104 中之混合物進行 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造。

在步驟(62-1)中回收至貯存槽 104 中之混合物中之氨濃度為 72ppm。在該混合物中添加己二胺 1.34kg、2-乙基-1-己醇 12.6kg 與尿素 1.17kg 製作成原料溶液。使用該原料溶液，並進行與步驟(62-1)同樣的方法。N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(2-乙基己基)酯)的相對於己二胺之收率為約 92%。

步驟(62-3)：酯交換反應

使用第 31 圖所示之裝置。

在步驟(62-2)中所得之混合物中加入 2-萘酚 12.2kg 與二月桂酸二丁錫 1.2kg 並令其成為均勻溶液後，投入貯存槽 1201 中。將填充塔 1202 加熱至 260℃，令內部之壓

[S]

力成為 30kPa。從填充塔 1202 所具備之管線 C1 以約 2.1g/min 供給貯存槽 1201 之溶液。經由填充塔 1202 之最底部所具備之管線 C4 回收至貯存槽 1205 中。從填充塔 1202 之最上部所具備之管線 C2 將氣相成分導入冷凝器 1203 中後，將所得之液相成分經由氣液分離器 1207 回收至貯存槽 1204 中。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸 2-萘酯)之溶液，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸 2-萘酯)的相對於己二胺之收率為約 89%。

步驟(62-4)：異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，以約 1220g/hr 將步驟(62-3)中所得之溶液取代實施例 1 中回收至貯存槽 105 中之反應液供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。在貯存槽 707 中係以約 113g/hr 得到冷凝液。該冷凝液為含有 2-萘酚 20ppm 之伸己基二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 63]

步驟(63-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

使用如第 21 圖所示之反應器進行胺酯之製造。

將 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1220g、1-辛醇 28.0kg 與尿素 1.76kg 混合，而調製原料溶液。將填充塔 102 加熱至 190℃，令內部之壓力成為約 30kPa，從填充塔

[S]

102 之上部所具備之管線 1 將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約 2.2g/min 導入，經由填充塔 102 之最底部所具備之管線 4 將反應液回收至貯存槽 105 中。從填充塔 102 之最上部所具備之管線 2 將氣相成分回收，並在保持在約 30℃之冷凝器 103 中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽 104 中。回收至貯存槽 105 中之反應液為 21.3kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為相對於 3-((1-辛氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸 1-辛酯含有以化學計量比計為 20.0 倍的 1-辛醇及以化學計量比計為 0.0043 倍的碳酸二辛酯，且相對於 3-((1-辛氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸 1-辛酯數含有 0.039 倍的含 N 化合物，並且含有氨 4.9ppm 之組成物。此外，3-((1-辛氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸 1-辛酯的相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 92%。此外，另一方面，對回收至貯存槽 104 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 1-辛醇與尿素之混合物，尿素之含量為約 1.04kg(17.2mol)，1-辛醇之含量為 8.96kg(68.8mol)。此外，從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.402g(23.3mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為

0.0028mmol。

持續進行上述步驟(63-1)之結果，即使運轉時間超過380 天，氨排出管線也未阻塞。

步驟(63-2)：冷凝器中所得之混合物之再利用

在步驟(63-1)中，使用回收至貯存槽 104 中之混合物進行 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造。

在步驟(63-1)中回收至貯存槽 104 中之混合物中之氨濃度為 59ppm。在該混合物中添加 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.22kg、1-辛醇 19.0kg 與尿素 0.73kg 製作成原料溶液。使用該原料溶液，並進行與步驟(63-1)同樣的方法。3-((1-辛氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸 1-辛酯的相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 92%。

步驟(63-3)：酯交換反應

使用第 31 圖所示之裝置。

在步驟(63-2)中所得之混合物中加入 4-異丙苯基苯酚 11.2kg 與二月桂酸二丁錫 1.3kg 並令其成為均勻溶液後，投入貯存槽 1201 中。將填充塔 1202 加熱至 260℃，令內部之壓力成為 30kPa。從填充塔 1202 所具備之管線 C1 以約 2.2g/min 供給貯存槽 1201 之溶液。經由填充塔 1202 之最底部所具備之管線 C4 回收至貯存槽 1205 中。從填充塔 1202 之最上部所具備之管線 C2 將氣相成分導入冷凝器 1203 中後，將所得之液相成分經由氣液分離器 1207 回收至貯存槽 1204 中。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應

[S]

液之結果，該反應液為含有 3-((4-異丙苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯之溶液，3-((4-異丙苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-異丙苯基苯基)酯的相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 87%。

步驟(63-4)：異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，以約 1380g/hr 將步驟(63-3)中所得之溶液取代實施例 1 中回收至貯存槽 105 中之反應液供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。在貯存槽 707 中係以約 113g/hr 得到冷凝液。該冷凝液為含有 4-異丙苯基苯酚 2ppm 之異佛酮二異氰酸酯。將該異氰酸酯在氮氣環境中、常溫中保管 630 天後，未觀測到變色。

[實施例 64]

步驟(64-1)：具有脲基之化合物之製造

使用第 26 圖所示之裝置。

在將管線 63 關閉之狀態下，將 2-乙基-1-己醇 21.7kg 與尿素 2.50kg 在加熱至 120℃之貯存槽 601 中混合後，將該混合液移送至加熱至 120℃之攪拌槽 603 中。在將攪拌槽 603 進行攪拌之狀態下，將 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.42kg 從貯存槽 602 經由管線 62 以約 10g/min 之速度供給至攪拌槽 603 中。3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之供給結束後，攪拌約 2 小時，對反應液進行採樣。

[S]

藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有 3-(脲基甲基)-3,5,5-三甲基環己脲約 7.9wt%。此外，該溶液中之氨濃度為 6600ppm。從貯存槽 601 加入做為芳香族羥基化合物之對十二烷基苯酚 21.8kg 並令其成為均勻溶液。將管線 63 打開，並將該溶液經由管線 63 移送至貯存槽 604 中。

步驟(64-2)：N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之製造及尿素之回收

將填充塔 605 加熱至 190℃。從填充塔 605 所具備之管線 64，在步驟(64-1)中所得之反應液中相對於該反應液添加二月桂酸二丁錫 0.1wt%製作成混合液。以約 2.2g/min 供給該混合液。經由填充塔 605 之最底部所具備之管線 66 回收至貯存槽 610 中。從填充塔 605 之最上部所具備之管線 65 將氣相成分導入冷凝器 606(保持在約 30℃)中冷凝後，將所得之液相成分經由氣液分離器 608 回收至貯存槽 609 中。藉由 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 609 中之冷凝成分之結果，該冷凝成分含有 2-乙基-1-己醇、尿素與胺基甲酸(2-乙基己基)酯，該冷凝成分含有 2-乙基-1-己醇 11.2kg(86.1mol)、尿素 1.51kg(23.9mol)、胺基甲酸(2-乙基己基)酯 0.24kg(1.26mol)。回收至貯存槽 610 中之反應液為 45.4kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液含有 3-((2-乙基己氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(2-乙基己基)酯，且其相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 83%。此外，該反應液含有氨 10ppm。

此外，從管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收 [S]

至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.111g(6.51mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0022mmol。

持續進行上述步驟(64-1)及步驟(64-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(64-3)：酯交換反應

使用第 31 圖所示之裝置。

將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之填充塔 1202 加熱至 260℃，令內部之壓力成為 26kPa。從填充塔 1202 所具備之管線 C1 以約 1.9g/min 供給貯存槽 1201 之混合液。經由填充塔 1202 之最底部所具備之管線 C4 回收至貯存槽 1205 中。從填充塔 1202 之最上部所具備之管線 C2 將氣相成分導入冷凝器 1203 中後，將所得之液相成分經由氣液分離器 1207 回收至貯存槽 1204 中。回收至貯存槽 1205 中之反應液為 25.0kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 3-((對十二烷基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯之溶液，且其相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 78%。

步驟(64-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 28 圖所示之裝置。

將導熱面積為 0.2m^2 之薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa。將步驟(64-3)中回收至貯存槽 1210 中之反應液投入貯存槽 801 中後，經由管線 80 以約 1790g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 802 之底部所具備之管線 82 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 803 中。回收至貯存槽 803 中之液體成分係經由管線 83 再次供給至薄膜蒸餾裝置 802 中。從薄膜蒸餾裝置 802 之上部所具備之管線 81 將含有異佛酮二異氰酸酯與對十二烷基苯酚之氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔 804 中將低沸點成分蒸餾分離。從該蒸餾塔 804 中較供給管線更下部所具備之管線 88 將液相成分供給至蒸餾塔 809 中再進行蒸餾分離。將氣相成分經由管線 89 在冷凝器 810 中冷凝後，經由氣液分離器 811 回收至貯存槽 812 中。

藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析該冷凝液之結果，該冷凝液含有異佛酮二異氰酸酯約 99wt%。其相對於有機胺(3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺)之收率為約 70%。

[實施例 65]

步驟(65-1)：具有脲基之化合物之製造

除了使用 2-苯基乙醇 15.2kg 取代 2-乙基-1-己醇，使用尿素 2.29kg，使用己二胺 1.11kg 取代 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺，令攪拌槽 603 之溫度為 100℃以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 N,N'-己二脲約 8.0

[S]

wt%。此外，該溶液中之氨濃度為7700ppm。加入4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚19.7kg取代對十二烷基苯酚並令其成為均勻溶液。

步驟(65-2)：N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之製造及尿素之回收

除了使用步驟(65-1)中所得之反應液取代步驟(64-1)中所得之反應液，令填充塔605成為240℃以外，其餘進行與實施例64之步驟(64-2)同樣的方法。藉由液相層析法及^{1}H-NMR分析所得之反應液之結果，該反應液含有N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)，且其相對於己二胺之收率為約73%。此外，該反應液中之氨濃度為9ppm。

藉由^{1}H-NMR分析回收至貯存槽609中之冷凝成分之結果，該冷凝成分含有2-苯基乙醇、尿素與胺基甲酸(2-苯基乙基)酯，該冷凝成分含有2-苯基乙醇7.96kg(65.2mol)、尿素1.19kg(18.8mol)、胺基甲酸(2-苯基乙基)酯0.18kg(0.99mol)。回收至貯存槽610中之反應液為23.8kg。

此外，從管線67將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每10分鐘之氨回收量為0.137g(8.10mmol)。此外，藉由GC-MS分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為0.0013mmol。

持續進行上述步驟(65-1)及步驟(65-2)之結果，即使

[S]

運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(65-3)：酯交換反應

除了將填充塔 1202 加熱至 220℃，令內部之壓力成為 20kPa 以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-3)同樣的方法。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析所得之反應液之結果，該反應液含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)，且其相對於己二胺之收率為約 68%。

步驟(65-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa 以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-4)同樣的方法。在貯存槽 812 中得到伸己基二異氰酸酯，其相對於己二胺之收率為約 65%。

[實施例 66]

步驟(66-1)：具有脲基之化合物之製造

除了使用二乙二醇單丁基醚 18.9kg 取代 2-乙基-1-己醇，使用尿素 2.33kg，令攪拌槽 603 之溫度為 120℃以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 3-(脲基甲基)-3,5,5-三甲基環己脲約 7.0wt%。此外，該溶液中之氨濃度為 5800 ppm。加入 2,4-二(三級戊基)苯酚 18.1kg 取代對十二烷基苯酚並令其成為均勻溶液。

步驟(66-2)：N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯之製造及尿素之回收

除了使用步驟(66-1)中所得之反應液取代步驟(64-1)

[S]

中所得之反應液，令填充塔 605 成為 240℃以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-2)同樣的方法。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析所得之反應液之結果，該反應液含有 3-(((2-(2-丁氧基)乙氧基)乙氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(2-(2-丁氧基)乙氧基乙氧基)酯，且其相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 75%。此外，該反應液中之氨濃度為 6.2ppm。

藉由 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 609 中之冷凝成分之結果，該冷凝成分含有二乙二醇單丁基醚與尿素，該冷凝成分含有二乙二醇單丁基醚 12.8kg(79.0mol)、尿素 1.62kg(25.7mol)。

此外，從管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.109g(6.42mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0018mmol。

持續進行上述步驟(66-1)及步驟(66-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(66-3)：酯交換反應

除了將填充塔 1202 加熱至 240℃，令內部之壓力成為 10kPa 以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-3)同樣的方法。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析所得之反應液之結果，該反應液含有 3-((2,4-二(三級戊基)苯氧基)羰基胺基甲

[S]

基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(2,4-二(三級戊基)苯基)酯，且其相對於3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約71%。

步驟(66-4)：經由將N-取代胺基甲酸-O-Ar酯熱分解之異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置802加熱至230℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約1.5kPa以外，其餘進行與實施例64之步驟(64-4)同樣的方法。在貯存槽812中得到異佛酮二異氰酸酯，其相對於3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約64%。

[實施例67]

步驟(67-1)：具有脲基之化合物之製造

除了使用2-乙基-1-己醇11.3kg，使用尿素3.29kg，使用2,4-甲苯二胺1.33kg取代3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺，令攪拌槽603之溫度為70℃以外，其餘進行與實施例64之步驟(64-1)同樣的方法。所得之反應液為漿液。藉由液相層析法分析反應液之結果，含有2,4-甲苯二脲約8.1wt%。此外，該溶液中之氨濃度為3400ppm。加入對庚基苯酚16.7kg取代對十二烷基苯酚並令其成為均勻溶液。

步驟(67-2)：N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之製造及尿素之回收

除了使用步驟(67-1)中所得之反應液取代步驟(64-1)中所得之反應液，令填充塔605成為210℃以外，其餘進行與實施例64之步驟(64-2)同樣的方法。藉由液相層析法

[S]

及 ^{1}H-NMR 分析所得之反應液之結果，該反應液含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸(2-乙基己基)酯)，且其相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 52%。此外，該反應液中之氨濃度為 8 ppm。

藉由 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 609 中之冷凝成分之結果，該冷凝成分含有 2-乙基-1-己醇與尿素，該冷凝成分含有 2-乙基-1-己醇 6.93kg(53.2mol)、尿素 1.88kg(29.5 mol)。

此外，從管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.134g(7.87mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.701mmol。

持續進行上述步驟(67-1)及步驟(67-2)之結果，運轉時間超過 320 天後，氨排出管線阻塞。

步驟(67-3)：酯交換反應

除了將填充塔 1202 加熱至 220℃，令內部之壓力成為 15kPa 以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-3)同樣的方法。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析所得之反應液之結果，該反應液含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)，且其相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 49%。

步驟(67-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

[S]

除了將薄膜蒸餾裝置802加熱至210℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約0.8kPa以外，其餘進行與實施例64之步驟(64-4)同樣的方法。在貯存槽812中得到2,4-甲苯二異氰酸酯，其相對於2,4-甲苯二胺之收率為約44%。

[實施例68]

步驟(68-1)：具有脲基之化合物之製造

除了使用環己醇31.6kg取代2-乙基-1-己醇，使用尿素6.34kg，使用2,4-甲苯二胺1.29kg取代3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺，令攪拌槽603之溫度為90℃以外，其餘進行與實施例64之步驟(64-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析反應液之結果，含有2,4-甲苯二脲約6.6wt%。此外，該溶液中之氨濃度為7300ppm。加入2-苯基苯酚17.9kg取代對十二烷基苯酚並令其成為均勻溶液。

步驟(68-2)：N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之製造及尿素之回收

除了使用步驟(68-1)中所得之反應液取代步驟(64-1)中所得之反應液，令填充塔605成為220℃以外，其餘進行與實施例64之步驟(64-2)同樣的方法。藉由液相層析法及^{1}H-NMR分析所得之反應液之結果，該反應液含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸環己酯)，且其相對於2,4-甲苯二胺之收率為約82%。此外，該反應液中之氨濃度為5.4ppm。

藉由^{1}H-NMR分析回收至貯存槽609中之冷凝成分之結果，該冷凝成分含有環己醇、尿素與碳酸二環己酯，該冷凝成分含有環己醇13.0kg(129mol)、尿素4.71kg(73.5mol)、碳酸二環己酯0.75kg(3.92mol)。

[S]

此外，從管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.147g(8.64mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.216mmol。

持續進行上述步驟(68-1)及步驟(68-2)之結果，運轉時間超過 340 天後，氨排出管線阻塞。

步驟(68-3)：酯交換反應

除了將填充塔 1202 加熱至 220℃，令內部之壓力成為 25kPa 以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-3)同樣的方法。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析所得之反應液之結果，該反應液含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸(2-苯基苯基)酯)，且其相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 79%。

步驟(68-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 200℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 0.5kPa 以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-4)同樣的方法。在貯存槽 812 中得到 2,4-甲苯二異氰酸酯，其相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 71%。

[實施例 69]

步驟(69-1)：具有脲基之化合物之製造

除了使用 2-苯基乙醇 29.7kg 取代 2-乙基-1-己醇，使用尿素 3.89kg，使用 2,4-甲苯二胺 1.32kg 取代 3-胺基甲

[S]

基-3,5,5-三甲基環己基胺，令攪拌槽 603 之溫度為 90℃以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 2,4-甲苯二脲約 6.1wt%。此外，該溶液中之氨濃度為 2800ppm。加入 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 22.3kg 取代對十二烷基苯酚並令其成為均勻溶液。

步驟(69-2)：N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之製造及尿素之回收

除了使用步驟(69-1)中所得之反應液取代步驟(64-1)中所得之反應液，令填充塔 605 成為 220℃，令冷凝器之溫度為 50℃以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-2)同樣的方法。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析所得之反應液之結果，該反應液含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸(2-苯基乙基)酯)，且其相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 88%。此外，該反應液中之氨濃度為 5ppm。

藉由 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 609 中之冷凝成分之結果，該冷凝成分含有 2-苯基乙醇、尿素與碳酸二(2-苯基乙基)酯，該冷凝成分含有 2-苯基乙醇 13.9kg(114mol)、尿素 2.10kg(33.3mol)、碳酸二(2-苯基乙基)酯 0.32kg(1.75mol)。

此外，從管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.124g(7.31mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量

[S]

為 6.21mmol。

持續進行上述步驟(69-1)至步驟(69-2)之結果，運轉時間超過 162 天後，管線 67 阻塞。

步驟(69-3)：酯交換反應

除了將填充塔 1202 加熱至 220℃，令內部之壓力成為 25kPa 以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-3)同樣的方法。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析所得之反應液之結果，該反應液含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸(2-苯基苯基)酯)，且其相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 79%。

步驟(69-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 200℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 0.5kPa 以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-4)同樣的方法。在貯存槽 812 中得到 2,4-甲苯二異氰酸酯，其相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 74%。

[實施例 70]

步驟(70-1)：具有脲基之化合物之製造

除了使用異癸醇 29.0kg 取代 2-乙基-1-己醇，使用尿素 4.54 kg，使用 2,4-甲苯二胺 1.32kg 取代 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺，令攪拌槽 603 之溫度為 90℃以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 2,4-甲苯二脲約 6.2 wt%。此外，該溶液中之氨濃度為 3200ppm。加入對壬基苯酚 23.8kg 取代對十二烷基苯酚並令其成為均勻溶液。

[S]

步驟(70-2)：N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之製造及尿素之回收

除了使用步驟(70-1)中所得之反應液取代步驟(64-1)中所得之反應液，令填充塔 605 成為 220℃，令冷凝器之溫度為 50℃以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-2)同樣的方法。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析所得之反應液之結果，該反應液含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸異癸酯)，且其相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 88%。此外，該反應液中之氨濃度為 6.4ppm。

藉由 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 609 中之冷凝成分之結果，該冷凝成分含有異癸醇、尿素與碳酸二異癸酯，該冷凝成分含有異癸醇 20.8kg(132mol)、尿素 3.15kg(49.8 mol)、碳酸二異癸酯 0.57kg(2.62mol)。

此外，從管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.122g(7.20mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.061mmol。

持續進行上述步驟(70-1)至步驟(70-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

步驟(70-3)：酯交換反應

除了將填充塔 1202 加熱至 220℃，令內部之壓力成為 25kPa 以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-3)同樣的方法。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析所得之反應液之結果，

[S]

該反應液含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對壬基苯基)酯)，且其相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 83%。

步驟(70-4)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯熱分解之異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 200℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 0.5kPa 以外，其餘進行與實施例 64 之步驟(64-4)同樣的方法。在貯存槽 812 中得到 2,4-甲苯二異氰酸酯，其相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 75%。

[實施例 71]

步驟(71-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將己二胺 0.830kg、對庚基苯酚 27.5kg 與尿素 1.72g 混合製作成原料溶液，將填充塔 102 加熱至 240℃，令內部之壓力成為約 20kPa，將冷凝器保持在 60℃，以約 1.0g/min 導入原料溶液以外，其餘進行與實施例 1 之步驟(1-1)同樣的方法。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 105 中之反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)、與相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)以化學計量比計為 10.8 倍的對庚基苯酚及以化學計量比計為 0.016 倍的碳酸二(對庚基苯基)酯，且相對於 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)數含有 0.035 倍的含 N 化合物之組成物。該組成物中所含之氨量為 15ppm。此外，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)的相對於己二胺之收率為約 85%。另一方面，對回收至貯存槽 104 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及

[S]

^{13}C-NMR測定之結果，為對庚基苯酚與尿素之混合物，且尿素之含量為約1.09kg(18.3mol)、對庚基苯酚之含量為9.06kg(47.1mol)。此外，從貯存槽104之上部所具備之管線5將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每10分鐘之氨回收量為0.162g(9.5mmol)。此外，藉由GC-MS分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為0.075mmol。

持續進行上述步驟(71-1)之結果，即使運轉時間超過380天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

[實施例72]

步驟(72-1)：具有脲基之化合物之製造

在將管線63關閉之狀態下，將4-三級戊基苯酚39.6kg與尿素3.29kg在加熱至80℃之貯存槽601中混合後，將該混合液移送至加熱至80℃之攪拌槽603中。在將攪拌槽603進行攪拌之狀態下，將苯胺1.02kg從貯存槽602經由管線62以約10g/min之速度供給至攪拌槽603中。苯胺之供給結束後，攪拌約28小時，對反應液進行採樣。藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有N-苯脲4.5wt%。

將管線63打開，並將該反應液經由管線63移送至貯存槽604中。

步驟(72-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar酯之製造

除了將填充塔605加熱至200℃，令內部之壓力成為10kPa，將冷凝器保持在100℃，以約1.6g/min供給步驟

[S]

(72-1)中所得之反應液取代步驟(35-1)中所得之反應液以外，其餘實施與實施例35之步驟(35-2)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約41.2kg。回收至貯存槽610中之反應液為26.4kg。藉由液相層析法及^{1}H-NMR分析該反應液之結果，該反應液為含有N-苯基胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯、與相對於N-苯基胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯以化學計量比計為15.9倍的4-三級戊基苯酚及以化學計量比計為0.0044倍的碳酸二(4-三級戊基苯基)酯，且相對於N-苯基胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯數含有0.0191倍的含N化合物之組成物。此外，N-苯基胺基甲酸(4-三級戊基苯基)酯的相對於苯胺之收率為約82%。該反應液含有氨35ppm。另一方面，對回收至貯存槽609中之成分進行^{1}H-NMR及^{13}C-NMR測定之結果，為4-三級戊基苯酚與尿素之混合物，且4-三級戊基苯酚之含量為12.7kg(77.9mol)、尿素之含量為約1.95kg(32.4mol)。此外，從氣液分離器608經由管線67將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每10分鐘之氨回收量為0.117g(6.88mmol)。此外，藉由GC-MS分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為0.106mmol。

持續進行上述步驟(72-1)至步驟(72-2)之結果，即使運轉時間超過380天，氨排出管線也未阻塞。

[實施例73]

[S]

步驟(73-1)：具有脲基之化合物之製造

除了使用 2-異丙基苯酚 6.46kg 與尿素 1.42kg，使用 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.01kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 41 之步驟(41-1)同樣的方法。加入 4-苯基苯酚 8.08kg 取代 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚，並藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 3-(脲基甲基)-3,5,5-三甲基環己脲 9.1wt%。

步驟(73-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

將填充塔 605 加熱至 210℃，令內部之壓力成為 26 kPa，將冷凝器保持在 60℃。除了以約 1.6g/min 供給步驟(73-1)中所得之反應液取代步驟(41-1)中所得之反應液以外，其餘實施與實施例 41 之步驟(41-2)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 15.8kg。回收至貯存槽 610 中之反應液為 8.30kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-苯基苯基)酯、與相對於 3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-苯基苯基)酯以化學計量比計為 7.08 倍的 4-苯基苯酚、以化學計量比計為 0.080 倍的 2-異丙基苯酚及以化學計量比計為 0.023 倍的碳酸二(4-苯基苯基)酯，且相對於 3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-苯基苯基)酯數含有 0.0021 倍的含 N 化合物之組成物。此外，3-((4-苯基苯氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸(4-苯基

苯基)酯的相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 80%。該反應液含有氨 95ppm。另一方面，對回收至貯存槽 609 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-苯基苯酚、2-異丙基苯酚、尿素與胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之混合物，且 4-苯基苯酚之含量為約 0.42kg (2.46mol)、2-異丙基苯酚之含量為約 6.03kg(44.3mol)、尿素之含量為約 637g(10.6mol)、胺基甲酸(4-苯基苯基)酯之含量為約 244g(1.15mol)。此外，從氣液分離器 608 經由管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.179g(10.5mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0011 mmol。

持續進行上述步驟(73-1)至步驟(73-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

[實施例 74]

步驟(74-1)：具有脲基之化合物之製造

除了使用 2,6-二異丙基苯酚 4.44kg 取代 2-異丙基苯酚，使用尿素 1.24kg，使用 4,4'-亞甲基二苯胺 1.41kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 41 之步驟(41-1)同樣的方法。加入對壬基苯酚 12.5kg 取代 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚後，移送至貯存槽 604 中。藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 4,4'-亞甲基二苯二脲 10.4wt%。

[S]

步驟(74-2)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

將填充塔 605 加熱至 200℃，令內部之壓力成為 26 kPa，將冷凝器保持在 60℃。除了以約 1.6g/min 供給步驟(74-1)中所得之反應液取代步驟(41-1)中所得之反應液以外，其餘實施與實施例 41 之步驟(41-2)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 17.2kg。回收至貯存槽 610 中之反應液為 12.9kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(對壬基苯基)酯)、與相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(對壬基苯基)酯)以化學計量比計為 8.83 倍的對壬基苯酚、以化學計量比計為 0.49 倍的 2,6-二異丙基苯酚及以化學計量比計為 0.041 倍的碳酸二(對壬基苯基)酯，且相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(對壬基苯基)酯)數含有 0.0082 倍的含 N 化合物之組成物。此外，N,N'-(4,4'-亞甲基二苯基)-二(胺基甲酸(對壬基苯基)酯)的相對於 4,4'-亞甲基二苯胺之收率為約 71%。該反應液含有氨 110ppm。另一方面，對回收至貯存槽 609 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 2,6-二異丙基苯酚、尿素與胺基甲酸(對壬基苯基)酯之混合物，且 2,6-二異丙基苯酚之含量為約 3.54kg(19.9mol)、尿素之含量為約 370g(6.20mol)、胺基甲酸(對壬基苯基)酯之含量為約 105g(0.40mol)。此外，從氣液分離器 608 經由管線 67 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注

[S]

入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.155g(9.12mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0059mmol。

持續進行上述步驟(74-1)至步驟(74-2)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

[實施例 75]

步驟(75-1)：胺基甲酸(4-十二烷基苯基)酯之製造

使用第 23 圖所示之裝置。

除了使用對十二烷基苯酚 44.0kg 取代 4-庚基苯酚，使用尿素 1.57kg 以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析回收至貯存槽 306 中之反應物之結果，該反應物為含有胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯 17.7wt%之混合物。

步驟(75-2)：具有脲基之化合物之製造

除了使用步驟(75-1)中所得之混合物取代步驟(19-1)中所得之混合物，以約 12g/min 之速度供給 2,4-甲苯二胺 1.28kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-2)同樣的方法。

藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 2,4-甲苯二脲 4.2wt%。

步驟(75-3)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將填充塔 310 加熱至 210℃，令內部之壓力成為 40kPa，將冷凝器保持在 60℃，以約 2.5g/min 供給步驟(75-2)

[S]

中所得之反應液取代步驟(19-2)中所得之反應液以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-3)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 41.3kg。回收至貯存槽 315 中之反應液為 31.4kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 315 中之反應液之結果，該反應液為含有甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)、與相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)以化學計量比計為 24.2 倍的對十二烷基苯酚及以化學計量比計為 0.0002 倍的碳酸二(對十二烷基苯基)酯，且相對於甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)數含有 0.021 倍的含 N 化合物之組成物。此外，甲苯-2,4-二(胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯)的相對於 2,4-甲苯二胺之收率為約 61%。該反應液含有氨 310ppm。另一方面，對回收至貯存槽 313 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-十二烷基苯酚、尿素與胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯之混合物，且 4-十二烷基苯酚之含量為 7.57kg(28.9mol)、尿素之含量為約 67.5g (1.12mol)、胺基甲酸(對十二烷基苯基)酯之含量為 1.89kg (6.20mol)。

將從氣液分離器 312 經由管線 39 排出之氨回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.138g(8.10mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0020mmol。

持續進行上述步驟(75-1)至步驟(75-3)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

[實施例 76]

步驟(76-1)：胺基甲酸(4-乙基苯基)酯之製造

使用第 23 圖所示之裝置。

除了使用 4-乙基苯酚 42.3kg 取代 4-庚基苯酚，使用尿素 2.08kg 以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析回收至貯存槽 306 中之反應物之結果，該反應物為含有胺基甲酸(4-乙基苯基)酯 13.0wt%之混合物。

步驟(76-2)：具有脲基之化合物之製造

除了使用步驟(76-1)中所得之混合物取代步驟(19-1)中所得之混合物，以約 10g/min 之速度供給苯胺 2.15kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-2)同樣的方法。

藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 N-苯脲 8.0 wt%。

步驟(76-3)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將填充塔 310 加熱至 200℃，令內部為一大氣壓氮氣，將冷凝器保持在 60℃，以約 1.5g/min 供給步驟(76-2)中所得之反應液取代步驟(19-2)中所得之反應液以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-3)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 45.2kg。回收至貯存槽 315 中之反應液為 29.9kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析回收至

[S]

貯存槽 315 中之反應液之結果，該反應液為含有 N-苯基胺基甲酸(4-乙基苯基)酯、與相對於 N-苯基胺基甲酸(4-乙基苯基)酯以化學計量比計為 24.7 倍的 4-乙基苯酚及以化學計量比計為 0.0011 倍的碳酸二(4-乙基苯基)酯，且相對於 N-苯基胺基甲酸(4-乙基苯基)酯數含有 0.0052 倍的含 N 化合物之組成物。此外，N-苯基胺基甲酸(4-乙基苯基)酯的相對於苯胺之收率為約 36%。該反應液含有氨 1010ppm。另一方面，對回收至貯存槽 313 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-乙基苯酚、尿素與胺基甲酸(4-乙基苯基)酯之混合物，且 4-乙基苯酚之含量為 13.8kg(113mol)、尿素之含量為約 161g(2.68mol)、胺基甲酸(4-乙基苯基)酯之含量為 2.06kg(12.5mol)。

將從氣液分離器 312 經由管線 39 排出之氨回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.155g(9.14mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.0007mmol。

持續進行上述步驟(76-1)至步驟(76-3)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

[實施例 77]

步驟(77-1)：胺基甲酸(4-壬基苯基)酯之製造

使用第 23 圖所示之裝置。

除了使用 4-壬基苯酚 38.0kg 取代對庚基苯酚，使用

[S]

尿素 2.19kg 以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-1)同樣的方法。藉由液相層析法分析回收至貯存槽 306 中之反應物之結果，該反應物為含有胺基甲酸(4-壬基苯基)酯 23.9wt%之混合物。

步驟(77-2)：具有脲基之化合物之製造

除了使用步驟(77-1)中所得之混合物取代步驟(19-1)中所得之混合物，以約 12g/min 之速度供給 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)1.83kg 取代己二胺以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-2)同樣的方法。

藉由液相層析法分析反應液之結果，含有 4,4'-亞甲基二環己二脲 6.0wt%。

步驟(77-3)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

除了將填充塔 310 加熱至 250℃，令內部成為 20kPa，將冷凝器保持在 60℃，以約 1.9g/min 供給步驟(77-2)中所得之反應液取代步驟(19-2)中所得之反應液以外，其餘進行與實施例 19 之步驟(19-3)同樣的方法。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 39.2kg。回收至貯存槽 315 中之反應液為 24.5kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 315 中之反應液之結果，該反應液為含有 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)、與相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)以化學計量比計為 14.7 倍的 4-壬基苯酚及以化學計量比計為 0.008 倍的碳酸二(4-壬基苯基)酯，且相對於 N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)

[S]

酯)數含有 0.022 倍的含 N 化合物之組成物。此外，N,N'-(4,4'-亞甲基二環己基)-二(胺基甲酸(4-壬基苯基)酯)的相對於 4,4'-亞甲基雙(環己基胺)之收率為約 73%。該反應液含有氨 290ppm。另一方面，對回收至貯存槽 313 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-壬基苯酚、尿素與胺基甲酸(4-壬基苯基)酯之混合物，且 4-壬基苯酚之含量為 9.97kg (44.4mol)、尿素之含量為約 101g (1.68 mol)、胺基甲酸(4-壬基苯基)酯之含量為 4.58kg(17.4 mol)。

將從氣液分離器 312 經由管線 39 排出之氨回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.107g(6.28mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.070mmol。

持續進行上述步驟(77-1)至步驟(77-3)之結果，即使運轉時間超過 380 天，也未觀測到氨排出管線阻塞。

[比較例 1]

步驟(A-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

使用如第 21 圖所示之反應器進行胺酯之製造。

將己二胺 1.21kg、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚 42.9kg 與尿素 2.38kg 混合，而調製原料溶液。將填充塔 102 加熱至 240℃，令內部之壓力成為 40kPa。從填充塔 102 之上部所具備之管線 1 將與原料溶液相同組成之混合液導

[S]

入，運轉條件安定後，將原料溶液以約 1.5g/min 導入，經由填充塔 102 之最底部所具備之管線 4 將反應液回收至貯存槽 105 中。從填充塔 102 之最上部所具備之管線 2 將氣相成分回收，並在保持在約 190℃之冷凝器 103 中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽 104 中。運轉條件安定後超過 10 小時後，採取回收至貯存槽 104 中之成分，並進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚與尿素之混合物，且尿素之含量為約 25.5g(0.42mol)，4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚之含量為 83.1g(0.40mol)。從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.24g(14.4mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 16.2mmol。貯存槽 105 中所得之反應液含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)酯)的相對於己二胺之收率為約 90%。該反應液含有氨 9.1ppm。

持續進行該反應之結果，運轉條件安定後超過 34 天後，管線 5 阻塞，而無法進行 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造。

[比較例 2]

步驟(B-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

使用如第 21 圖所示之反應器進行胺酯之製造。

將己二胺 1.32kg、對庚基苯酚 42.9kg 與尿素 2.38kg 混合，而調製原料溶液。將填充塔 102 加熱至 240℃，令內部之壓力成為 20kPa。從填充塔 102 之上部所具備之管線 1 將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約 1.5g/min 導入，經由填充塔 102 之最底部所具備之管線 4 將反應液回收至貯存槽 105 中。從填充塔 102 之最上部所具備之管線 2 將氣相成分回收，並在保持在約 130℃之冷凝器 103 中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽 104 中。運轉條件安定後超過 10 小時後，採取回收至貯存槽 104 中之成分，並進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為對庚基苯酚與尿素之混合物，且尿素之含量為約 1.71g(28.5mol)，對庚基苯酚之含量為 14.2g(73.8 mol)。從貯存槽 104 之上部所具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.22g(12.8mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 14.8mmol。貯存槽 105 中所得之反應液含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸(對庚基苯基)酯)的相對於己二胺之收率為約 90%。該反應液含有氨 8.8ppm。

持續進行該反應之結果，運轉條件安定後超過 30 天後，管線 5 阻塞，而無法進行 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之

[S]

製造。

[比較例3]

步驟(C-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar酯之製造

使用如第21圖所示之反應器進行胺酯之製造。

將己二胺1.32kg、對十二烷基苯酚64.1kg與尿素3.08kg混合，而調製原料溶液。將填充塔102加熱至250℃，令內部之壓力成為60kPa。從填充塔102之上部所具備之管線1將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約1.5g/min導入，經由填充塔102之最底部所具備之管線4將反應液回收至貯存槽105中。從填充塔102之最上部所具備之管線2將氣相成分回收，並在保持在約50℃之冷凝器103中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽104中。運轉條件安定後超過10小時後，採取回收至貯存槽104中之成分，並進行^{1}H-NMR及^{13}C-NMR測定之結果，為對十二烷基苯酚與尿素之混合物，且尿素之含量為約1.84g(30.6mol)，對十二烷基苯酚之含量為7.69g(29.3mol)。從貯存槽104之上部所具備之管線5將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每10分鐘之氨回收量為0.19g(11.4mmol)。此外，藉由GC-MS分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為15.1mmol。

持續進行該反應之結果，運轉條件安定後超過21天後，管線5阻塞，而無法進行N-取代胺基甲酸-O-Ar酯之

[S]

製造。

[比較例 4]

步驟(D-1)：具有脲基之化合物之製造

使用第 26 圖所示之裝置。

在將管線 63 關閉之狀態下，將 1-辛醇 22.5kg 與尿素 2.27kg 在加熱至 120℃之貯存槽 601 中混合後，將該混合液移送至加熱至 120℃之攪拌槽 603 中。在將攪拌槽 603 進行攪拌之狀態下，將做為有機胺之 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺 1.34kg 從貯存槽 602 經由管線 62 以約 10g/min 之速度供給至攪拌槽 603 中。3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之供給結束後，攪拌約 2 小時，對反應液進行採樣。藉由液相層析法分析該反應液之結果，含有 3-(脲基甲基)-3,5,5-三甲基環己脲 7.8wt%。此外，該溶液中之氨濃度為 6800ppm。將管線 63 打開，並將該反應液經由管線 63 移送至貯存槽 604 中。

步驟(D-2)：N-取代胺基甲酸-O-R^2酯之製造及尿素之回收

繼續使用第 26 圖所示之裝置。

將填充有填充材(海利-帕克 No.3)之填充塔 605 加熱至 190℃。從填充塔 605 所具備之管線 64 以約 1.1g/min 供給步驟(D-1)中所得之反應液。由於反應初期為非穩定狀態，故將樣品捨棄。呈現穩定狀態後，所供給之反應液為約 23.4kg。經由填充塔 605 之最底部所具備之管線 66 回收至貯存槽 610 中。從填充塔 605 之最上部所具備之管線 65 將氣相成分在冷凝器 606 中冷凝後，將所得之液相成分

[S]

經由氣液分離器 608 回收至貯存槽 609 中。藉由 ^{1}H-NMR 分析回收至貯存槽 609 中之冷凝成分之結果，該冷凝成分含有 1-辛醇與尿素。回收至貯存槽 610 中之反應液為 8.80 kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液含有相對於 3-((1-辛氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸 1-辛酯，且其相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 90%。該反應液含有氨 7.1ppm。

步驟(D-3)：經由將 N-取代胺基甲酸-O-R^2酯熱分解之異氰酸酯之製造

使用第 28 圖所示之裝置。

將導熱面積為 0.2m^2 之薄膜蒸餾裝置 802 加熱至 250℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 0.8kPa。將步驟(D-2)中回收至貯存槽 610 中之反應液投入貯存槽 801 中後，經由管線 80 以約 890g/hr 供給至該薄膜蒸餾裝置中。從該薄膜蒸餾裝置 802 之底部所具備之管線 82 將液體成分抽出後，回收至貯存槽 803 中。回收至貯存槽 803 中之液體成分係經由管線 83 再次供給至薄膜蒸餾裝置 802 中。從薄膜蒸餾裝置 802 之上部所具備之管線 81 將含有異佛酮二異氰酸酯與 1-辛醇之氣體成分抽出。將該氣體成分導入蒸餾塔 804 中將低沸點成分蒸餾分離。從該蒸餾塔 804 中較供給管線更下部所具備之管線 88 將液相成分供給至蒸餾塔 809 中再進行蒸餾分離。將氣相成分經由管線 89 在冷凝器 810 中冷凝後，經由氣液分離器 811 回收至貯存槽 812 中。

[S]

藉由 ^{1}H-NMR 及氣相層析法分析該冷凝液之結果，該冷凝液含有異佛酮二異氰酸酯約 93wt%與 3-((1-辛氧基)羰基胺基甲基)-3,5,5-三甲基環己基胺基甲酸 1-辛酯約 4 wt%。相對於 3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己基胺之收率為約 53%。

[比較例 5]

步驟(E-1)：N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之製造

使用如第 21 圖所示之反應器進行胺酯之製造。

將己二胺 1.20kg、1-壬醇 29.8kg 與尿素 2.36kg 混合，而調製原料溶液。將填充塔 102 加熱至 220℃，令內部之壓力成為約 50kPa，從填充塔 102 之上部所具備之管線 1 將與原料溶液相同組成之混合液導入，運轉條件安定後，將原料溶液以約 1.8g/min 導入，經由填充塔 102 之最底部所具備之管線 4 將反應液回收至貯存槽 105 中。從填充塔 102 之最上部所具備之管線 2 將氣相成分回收，並在保持在約 85℃之冷凝器 103 中冷凝後，將所得之成分回收至貯存槽 104 中。回收至貯存槽 105 中之反應液為 28.2kg。藉由液相層析法及 ^{1}H-NMR 分析該反應液之結果，該反應液含有 N,N'-伸己基-二(胺基甲酸壬酯)，N,N'-伸己基-二(胺基甲酸壬酯)的相對於己二胺之收率為約 91%。該反應液含有氨 6.9ppm。此外，另一方面，對回收至貯存槽 104 中之成分進行 ^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 測定之結果，為 1-壬醇與尿素之混合物，尿素之含量為約 1.33kg(22.1mol)，1-壬醇之含量為 3.72kg(25.8mol)。此外，從貯存槽 104 之上部所

[S]

具備之管線 5 將含有氨之氣體排出。將該氣體回收至採樣袋中後，使用氣密式注射針筒將該氣體注入氣相層析儀中，進行該氣體成分之分析。結果，每 10 分鐘之氨回收量為 0.40g(23.6mmol)。此外，藉由 GC-MS 分析該氣體之結果，該氨中所含之具有羰基之化合物中所含之羰基量為 0.039mmol。

步驟(E-2)：異氰酸酯之製造

除了將薄膜蒸餾裝置 702 加熱至 220℃，令該薄膜蒸餾裝置內之壓力成為約 1.3kPa，以約 1790g/hr 將步驟(E-1)中所得之溶液取代實施例 1 中回收至貯存槽 105 中之反應液供給至該薄膜蒸餾裝置中以外，其餘進行與實施例 1 同樣的方法。在貯存槽 707 中係以約 61g/hr 得到冷凝液。該冷凝液為伸己基二異氰酸酯。相對於己二胺之伸己基二異氰酸酯之收率為約 54%。

[實施例 78]

將含有做為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之二胺基甲酸雙(4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)己-1,6-二酯 21.5wt%、做為芳香族羥基組成物之 4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯酚 78wt%、氨 12ppm 之組成物加入 100L 之 SUS 製貯藏容器中容量的約 1/2 左右，並進行氮氣置換後，在日本國岡山縣倉敷市兒島地區之貯藏環境中貯藏 1095 天。在該貯藏期間中，該容器係在 40℃(控制在大約 30℃至 50℃內)之溫水循環套管(jacket)中保溫。在貯藏期間中，常常因斷水或停電、工場用品類之保全等的影響而發生降溫至 0℃左右、

[S]

或升溫至 50℃左右之情形。此外，也有時因故障而升溫至 80℃左右。貯藏後，分析該組成物之結果，與貯藏前相比含有該二胺基甲酸雙(4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)己-1,6-二酯 99mol%。在該貯藏期間後，將該組成物升溫至 180℃，並使用送液泵經由預熱器(將該組成物預熱至 230℃之裝置)移送至薄膜蒸餾器中。在該薄膜蒸餾器中，在 230℃、滯留時間 60 秒至 120 秒之範圍、壓力 0.3KPa 至 1KPa 之範圍一面確認運轉條件一面實施熱分解反應後，將氣相部導入內徑 2.5 英吋、理論段數 40 段之篩盤型蒸餾塔之塔中段附近(該蒸餾塔之操作係在蒸餾塔下部之液相溫度 150℃至 300℃之範圍，將壓力從常壓開始減壓，一面確認運轉條件一面實施。運轉中之最低壓力為 0.3KPa 左右)，從該蒸餾塔上部得到做為源自該二胺基甲酸雙(4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)己-1,6-二酯之異氰酸酯之伸己基二異氰酸酯。從開始運轉直到結束的期間，收率係隨條件變動而變化，但期間中最高的成績係，相對於開始貯藏時之二胺基甲酸雙(4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)己-1,6-二酯，該伸己基二異氰酸酯之收率為 92.9mol%。貯藏時及移送時皆未發生阻塞，且在蒸餾塔內部也無法確認出有固形物生成。

[實施例 79 至 122，比較例 6 至 7]

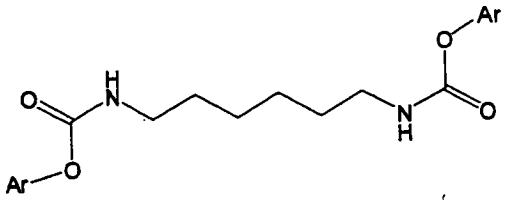
除了 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯、芳香族羥基組成物、氨、及碳酸衍生物等之組成物構成比以外，其餘在與實施例 78 同樣的條件下貯藏、進行熱分解反應、進行蒸餾，結

[S]

果如表 2 至表 8 所示。在芳香族羥基組成物中使用具有低於伸己基二異氰酸酯之標準沸點的標準沸點之芳香族羥基化合物時，係與該蒸餾塔一起設置 2.5 英吋、理論段數 20 段之填充材型蒸餾塔(填充材：SULZER 公司製 METALGAUSE-CY)，將從該篩盤型蒸餾塔之塔上部所抽出之氣相部導入該填充材型蒸餾塔之塔中段附近，進行該伸己基二異氰酸酯與芳香族羥基化合物之分離(伸己基二異氰酸酯之收率係表示分析該篩盤型蒸餾塔之塔上部之氣相部而得之值。該填充材型蒸餾塔係為了進行工業上的精製而設置者)。

表中，所謂 Ar-O 基，係表示構成該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基之 Ar-O 基(亦即下述式(131)中之 Ar-O 基)，ArOH 係表示構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物。組成物中之各組成之含量係，N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯、芳香族羥基組成物及水係以將分析裝置之有效數字以下予以四捨五入而得之重量百分比(wt%)表示，氨及金屬成分係以 ppm 表示，其他成分(碳酸衍生物等)係以相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之胺基甲酸-O-Ar 基之分子數比表示。

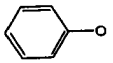
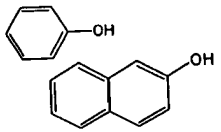
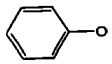
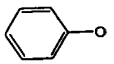
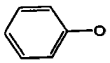
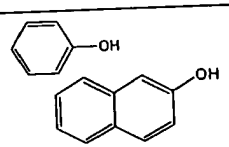
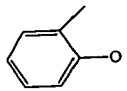
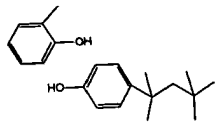
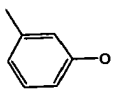
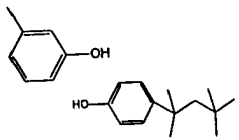
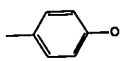
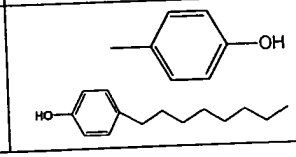
實施例 84、實施例 104、實施例 120 之組成物的 ^{1}H-NMR 光譜分別如第 32 圖、第 33 圖、第 35 圖所示(當無記載時，係在貯藏時或移送時未發生阻塞或固形物生成等現象)。



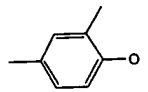
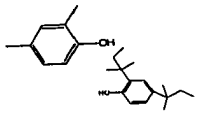
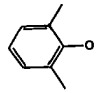
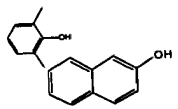
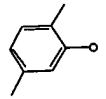
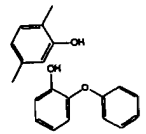
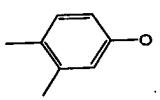
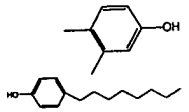
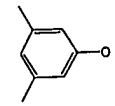
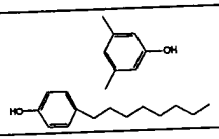
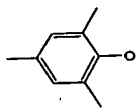
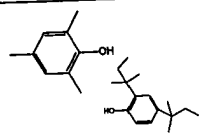
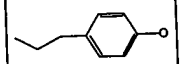
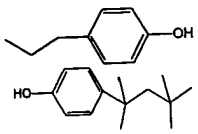
(131)

[S]

[表 2]

	Ar-O 基	組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯量(mol%)	1,6-二異氰酸酯基己烷收率(mol%)(相對於貯藏前的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 之其耳收率)
實施例 79		27.2		42.5 30	5	Fe 離子 20ppm Ni 離子 15ppm	98.5	93.7
比較例 6		99			5		12.6	(產生固形份，且泵阻塞)
比較例 7		25.5			5	甲醇 72.5wt% 二月桂酸二丁錫 2010ppm	12.4	(產生固形份，且泵阻塞)
實施例 80		1.5		86 10	100	Fe 離子 20ppm Ni 離子 15ppm 二月桂酸二丁錫 2010ppm	19.3	2.0
實施例 81		25.5		37 35	80	二月桂酸二丁錫 10ppm 碳酸酯之合計 0.001	85.5	81.4
實施例 82		46		40 13.8	295	水 90ppm	70.6	66.9
實施例 83		26.2		43 30	350	Fe 離子 20ppm Ni 離子 30ppm 二月桂酸二丁錫 300ppm	73.7	65.8

[表 3]

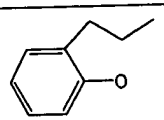
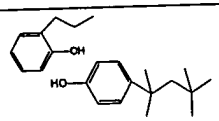
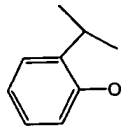
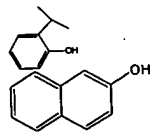
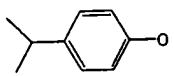
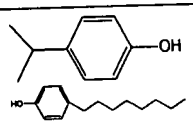
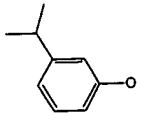
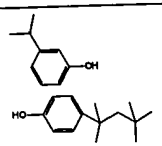
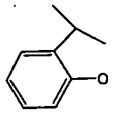
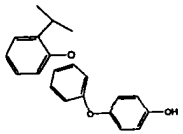
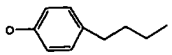
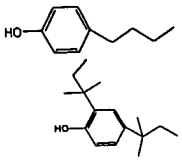
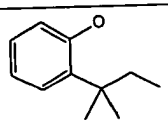
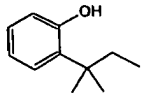
	Ar-O 基	組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氨含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯量(mol%)	1,6-二異氰酸酯基己烷收率(mol%)(相對於貯藏前的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 之其耳收率)
實施例 84		24.8		48 24.8	15	具有縮二脲基之化合物之合計 0.005 Al 離子 40ppm	76.2	71.2
比較例 85		25.2		23 50	11	尿素 0.001 Al 離子 40ppm	94.4	89.7
比較例 86		24.2		33 41.3	950	尿素 0.005 二月桂酸二丁錫 590ppm	76.4	60.5
實施例 87		2.5		31 65	900	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 二月桂酸二丁錫 290ppm	88.4	22.5
實施例 88		5.5		31 62	1050	含有末端縮二脲基之化合物之合計 0.005 二月桂酸二丁錫 60ppm	89.7	45.2
實施例 89		24		23 50	80	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 二月桂酸二丁錫 30ppm 水 0.5wt%	94.7	82.3
實施例 90		24.3		37 35.6	800	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.005 二月桂酸二丁錫 30ppm 水 0.5wt%	73.3	65.4

321534(修正版)

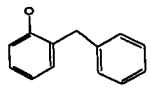
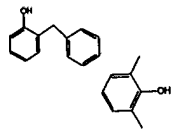
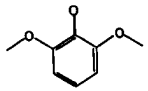
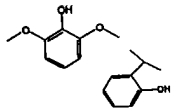
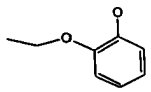
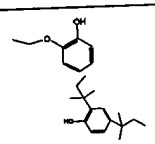
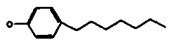
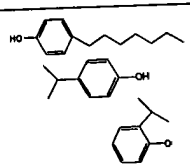
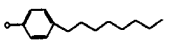
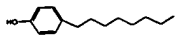
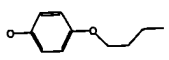
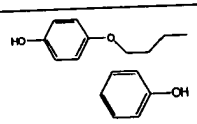
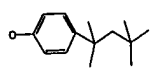
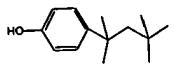
第 98134457 號專利申請案
(99 年 11 月 12 日)

[S]

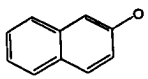
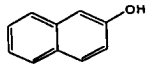
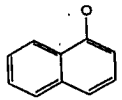
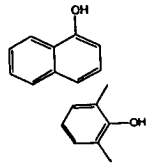
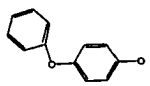
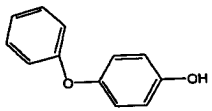
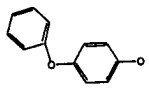
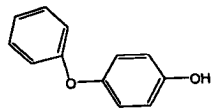
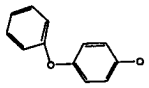
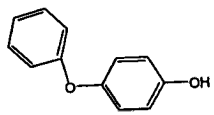
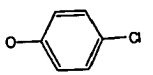
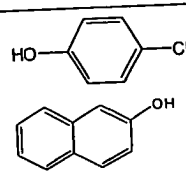
[表 4]

	Ar-O基	組成物中之N-取代胺基甲酸-O-Ar酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的N-取代胺基甲酸-O-Ar酯量(mol%)	1,6-二異氰酸酯基己烷收率(mol%)(相對於貯藏前的N-取代胺基甲酸-O-Ar之其耳收率)
實施例 91		24		14 60	20	含有伸脲基之化合物之合計 0.005	96.0	93.0
實施例 92		40		17 40	10	含有伸脲基之化合物之合計 0.005	80.5	78.4
實施例 93		24.3		23 50	5	尿素 0.005 二月桂酸二丁錫 40ppm 水 0.5wt%	90.5	85.9
實施例 94		24		20 53	15	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	90.6	88.7
實施例 95		22		15 60	5	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	98.5	97.0
實施例 96		20		26 52	10	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.005 二月桂酸二丁錫 60ppm	75.0	71.3
實施例 97		23.2		75.5	15	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	96.1	92.9

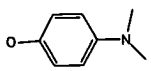
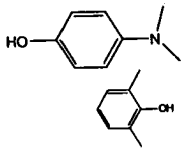
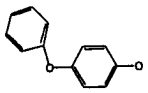
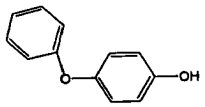
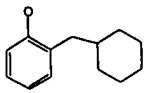
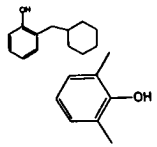
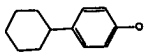
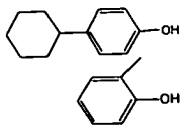
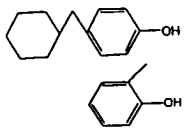
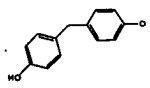
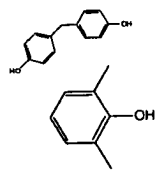
[表 5]

	Ar-O 基	組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氨含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯量(mol%)	1,6-二異氰酸酯基己烷收率(mol%)(相對於貯藏前的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 之其耳收率)
實施例 98		22		68 8	18	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	95.8	93.2
實施例 99		6		22 71	480	含有伸脲基之化合物之合計 0.015 含有末端縮二脲基之化合物 0.015	88.5	32.0
實施例 100		20.5		38.2 40	290	含有伸脲基之化合物之合計 0.020 含有末端縮二脲基之化合物 0.015	91.2	87.5
實施例 101		22.3		64.3 6 6	11	含有伸脲基之化合物之合計 0.002 含有末端縮二脲基之化合物 0.005 尿素 1	88.0	86.0
實施例 102		22		55	11	蒜 20wt% 含有伸脲基之化合物之合計 0.002 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	94.9	88.6
實施例 103		23		65 10	250	含有伸脲基之化合物之合計 0.002 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	97.4	92.6
實施例 104		21		71.5	11	含有伸脲基之化合物之合計 0.002 含有末端縮二脲基之化合物 0.005 尿素 1	99.5	94.8

[表 6]

	Ar-O 基	組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯量(mol%)	1,6-二異氰酸酯基己烷收率(mol%)(相對於貯藏前的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 之其耳收率)
實施例 105		23		75	12	含有伸脲基之化合物之合計 0.002 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	99.2	97.2
實施例 106		23		56 18.7	13	含有伸脲基之化合物之合計 0.002 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	98.8	97.5
實施例 107		1.5		97	25	含有伸脲基之化合物之合計 0.002 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	75.0	15.0
實施例 108		2.5		95	25	含有伸脲基之化合物之合計 0.002 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	94.6	16.0
實施例 109		11.2		87	14	含有伸脲基之化合物之合計 0.002 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	96.4	90.0
實施例 110		24.8		20 53	350	含有伸脲基之化合物之合計 0.022 含有末端縮二脲基之化合物 0.015	78.0	45.5

[表 7]

	Ar-O 基	組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯量(mol%)	1,6-二異氰酸酯基己烷收率(mol%)(相對於貯藏前的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 之其耳收率)
實施例 111		24.4		20 54.5	310	含有伸脲基之化合物之合計 0.022 含有末端縮二脲基之化合物 0.015	76.0	47.3
實施例 112 (從貯藏後之實施例 108 之組成去除部分芳香族羥基化合物)		11.2		87	1	含有伸脲基之化合物之合計 0.002 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	94.5	87.0
實施例 113		22		60 16	13	含有伸脲基之化合物之合計 0.002 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	99.6	92.6
實施例 114		22.8		65 10	14	含有伸脲基之化合物之合計 0.002 含有末端縮二脲基之化合物 0.005 碳酸二(甲苯)酯 0.01	98.7	92.5
實施例 115		22		65 9.8	75	含有伸脲基之化合物之合計 0.002 含有末端縮二脲基之化合物 0.005 碳酸二(甲苯)酯 0.01	96.7	92.8
實施例 116		10		73 14	500	尿素 0.05 含有末端縮二脲基之化合物 0.05 碳酸二(二甲苯)酯 0.06 二月桂酸二丁錫 650ppm	27.0	17.8

第 98134457 號專利申請案
(99 年 11 月 12 日)

[表 8]

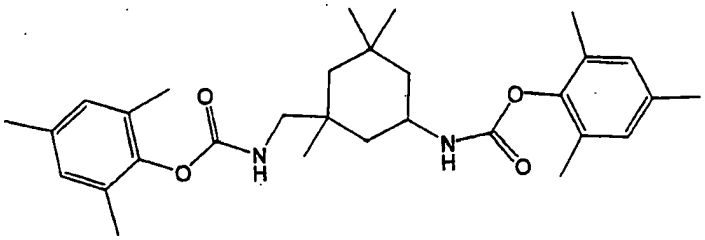
	Ar-O 基	組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯量(mol%)	1,6-二異氰酸酯己烷收率(mol%)(相對於貯藏前的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 之其平收率)
實施例 117		10		15 72	200	尿素 0.05 含有末端烯二胺基之化合物 0.05 碳酸二(二甲苯)酯 0.06	79.0	17.5
實施例 118		24		33 40	600	含有伸胺基之化合物之合計 0.002 含有末端烯二胺基之化合物 0.005	94.1	16.5
實施例 119		13		60 24	12	含有伸胺基之化合物之合計 0.002 含有末端烯二胺基之化合物 0.005	99.3	94.5
實施例 120		6.5		92	310	含有伸胺基之化合物之合計 0.002 含有末端烯二胺基之化合物 0.005 尿素 0.001	90.2	72.5
實施例 121		4		95	250	含有伸胺基之化合物之合計 0.002 含有末端烯二胺基之化合物 0.005 尿素 0.001	93.0	28.7
實施例 122		2.5		94	1050	含有伸胺基之化合物之合計 0.02 含有末端烯二胺基之化合物 0.05 尿素 0.01	92.7	35.6

[實施例 123]

將含有做為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之下述式(132)所示之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯 26wt%、做為芳香族羥基組成物之 2,4,6-三甲基苯酚 72wt%、氨 80ppm、尿素 0.1(相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基數之尿素分子數比)、胺基甲酸(三甲苯)酯 0.001(相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基數之胺基甲酸(三甲苯)酯分子數比)之組成物加入 100L 之 SUS 製貯藏容器中容量的約 1/2 左右，並進行氮氣置換後，在日本國岡山縣倉敷市兒島地區之貯藏環境中貯藏 1095 天。在該貯藏期間中，該容器係在 40℃(控制在大約 30℃至 50℃內)之溫水循環套管中保溫。在貯藏期間中，常常因斷水或停電、工場用品類之保全等的影響而發生降溫至 0℃左右、或升溫至 50℃左右之情形。此外，也有時因故障而升溫至 80℃左右。貯藏後，分析該組成物之結果，與貯藏前相比含有該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯 97mol%。在該貯藏期間後，將該組成物升溫至 180℃，並使用送液泵經由預熱器(將該組成物預熱至 230℃之裝置)移送至薄膜蒸餾器中。在該薄膜蒸餾器中，在 230℃、滯留時間 60 秒至 120 秒之範圍、壓力 0.1KPa 至 1KPa 之範圍一面確認運轉條件一面實施熱分解反應後，將氣相部導入內徑 2.5 英吋、理論段數 40 段之篩盤型蒸餾塔之塔中段附近(該蒸餾塔之操作係在蒸餾塔下部之液相溫度 150℃至 300℃之範圍，將壓力從常壓開始減壓，一面確認運轉條件一面實施。運轉中之最低壓力

[S]

為 0.5KPa 左右)，從該蒸餾塔底部得到做為源自該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之異氰酸酯之 5-異氰酸酯基-1-(異氰酸酯基甲基)-1,3,3-三甲基環己烷(異佛酮二異氰酸酯)。從開始運轉直到結束的期間，收率係隨條件變動而變化，但期間中最高的成績係，相對於開始貯藏時之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯，該異佛酮二異氰酸酯之收率為 90mol%。貯藏時及移送時皆未發生阻塞，且在蒸餾塔內部也無法確認出有固形物生成。



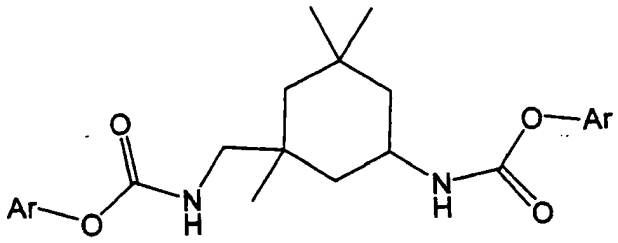
(132)

[實施例 124 至 145，比較例 8]

除了 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯、芳香族羥基組成物、氨、及碳酸衍生物等之組成物構成比以外，其餘在與實施例 123 同樣的條件下貯藏、進行熱分解反應、進行蒸餾，結果如表 9 至表 12 所示。在芳香族羥基組成物中使用具有高於異佛酮二異氰酸酯之標準沸點的標準沸點之芳香族羥基化合物時，係與該蒸餾塔一起設置 2.5 英吋、理論段數 20 段之填充材型蒸餾塔(填充材：SULZER 公司製 METALGAUSE-CY)，將從該篩盤型蒸餾塔之塔底部所抽出之液相部導入該填充材型蒸餾塔之塔中段附近，進行該異佛酮二異氰酸酯與芳香族羥基化合物之分離(異佛酮二異氰酸酯之收率係表示分析該篩盤型蒸餾塔之塔底部之液相部

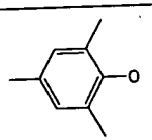
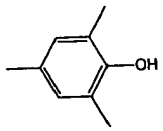
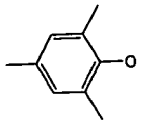
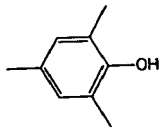
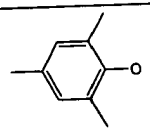
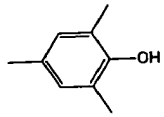
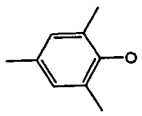
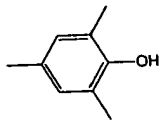
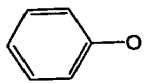
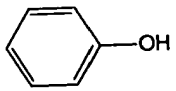
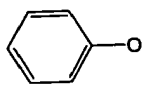
而得之值。該填充材型蒸餾塔係為了進行工業上的精製而設置者)。

表中，所謂 Ar-O 基，係表示構成該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基之 Ar-O 基(亦即下述式(133)中之 Ar-O 基)，ArOH 係表示構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物。組成物中之各組成之含量係，N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯、芳香族羥基組成物及水係以將分析裝置之有效數字以下予以四捨五入而得之重量百分比(wt%)表示，氨及金屬成分係以 ppm 表示，其他成分(碳酸衍生物等)係以相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之胺基甲酸-O-Ar 基之分子數比表示(當無記載時，係在貯藏時或移送時未發生阻塞或固形物生成等現象)。



(133)

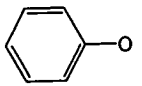
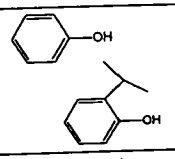
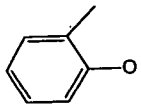
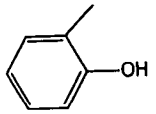
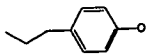
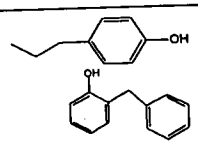
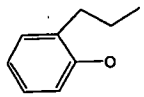
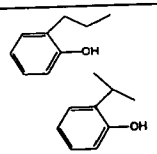
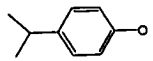
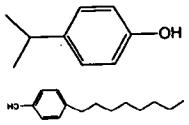
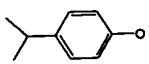
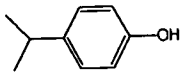
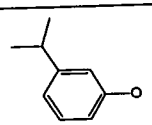
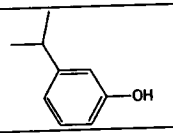
[表 9]

	Ar-O 基	組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯量(mol%)	異氰酸酯收率(mol%)(相對於貯藏前的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 之其耳收率)
實施例 124		26.6		68.0	10	尿素 0.001 胺基甲酸(三甲苯)酯 0.001	98.0	94.2
實施例 125		42.1		55.0	50	尿素 0.001 胺基甲酸(三甲苯)酯 0.001	98.0	94.8
實施例 126		67.0		32.0	60	尿素 0.001 胺基甲酸(三甲苯)酯 0.001 水 100ppm	80.5	85.7
實施例 127		7.0		92.0	80	尿素 0.005 胺基甲酸(三甲苯)酯 0.001 Fe 離子 50ppm Ni 離子 60ppm	54.5	32.0
實施例 128		60.0		35.0	10	尿素 0.001 N-未取代胺基甲酸苯酯 0.001	92.2	87.5
比較例 8		97.3			5	二月桂酸二丁錫 2010ppm	12.4	(產生固形份，且泵阻塞)

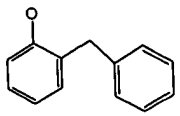
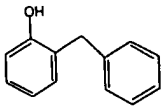
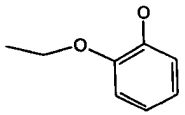
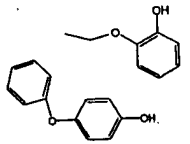
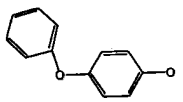
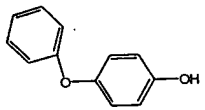
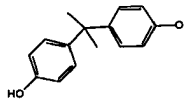
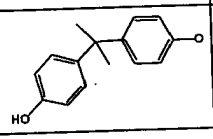
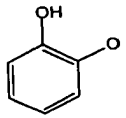
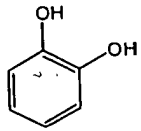
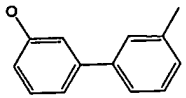
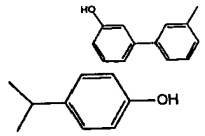
[S]
321534(修正版)

第 98134457 號專利申請案
(99 年 11 月 12 日)

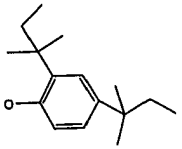
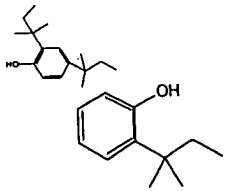
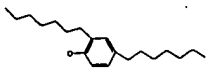
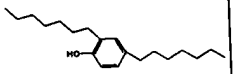
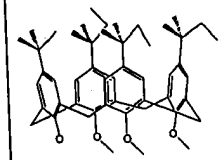
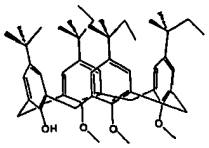
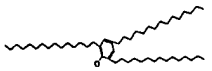
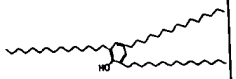
[表 10]

	Ar-O 基	組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯量(mol%)	異氰酸酯收率(mol%)(相對於貯藏前的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 之其耳收率)
實施例 129		30.0		38.0 30.0	50	Fe 離子 20ppm Ni 離子 15ppm	93.5	88.7
實施例 130		28.9		68.0	80	二月桂酸二丁錫 10ppm 碳酸酯之合計 0.001	96.0	91.1
實施例 131		26.2		40.0 31.0	50	N-未取代胺基甲酸(丁基苯基)酯 0.005 二月桂酸二丁錫 20ppm 水 0.5wt%	96.8	92.2
實施例 132		35.0		50.0 10.0	20	N-未取代胺基甲酸(丁基苯基)酯 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.004 氯 5ppm	92.0	88.5
實施例 133		1.3		30.0 68.0	500	含有伸脲基之化合物之合計 0.01 二月桂酸二丁錫 600ppm 水 0.5wt%	60.2	5.6
實施例 134		8.5		91.0	11	含有伸脲基之化合物之合計 0.005	96.0	93.0
實施例 135		2.0		97.0	100	Fe 離子 5ppm Ni 離子 15ppm 氯 50ppm	70.9	16.5

[表 11]

	Ar-O基	組成物中之N-取代胺基甲酸-O-Ar酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氨含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的N-取代胺基甲酸-O-Ar酯量(mol%)	異氰酸酯收率(mol%)（相對於貯藏前的N-取代胺基甲酸-O-Ar之其耳收率）
實施例 136		35.0		65.0	5		99.7	97.0
實施例 137		24.0		53.1 20.0	310	含有仲脲基之化合物之合計 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.005 二月桂酸二丁錫 60ppm	95.8	88.2
實施例 138		24.2		75.6	10		99.6	94.5
實施例 139		5.0		94.0	10	Fe離子 5ppm Ni離子 5ppm 氧 50ppm	97.3	31.2
實施例 140		6.5		92.0	1050	含有仲脲基之化合物之合計 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.005 二月桂酸二丁錫 60ppm	81.1	36.4
實施例 141		4.0		46.0 50.0	20		89.0	32.0

[表 12]

	Ar-O 基	組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯量(mol%)	異氰酸酯收率(mol%)(相對於貯藏前的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 之其耳收率)
實施例 142		7.0		63.0 30.0	20		89.0	40.5
實施例 143		21.7		76.0	2100		91.4	64.3
實施例 144		2.3		96.0	2900	尿素 0.06 含有伸脲基之化合物之合計 0.015 含有末端縮二脲基之化合物 0.01	88.1	29.0
實施例 145		2.2		96.0	3100	尿素 0.06 含有伸脲基之化合物之合計 0.015 含有末端縮二脲基之化合物 0.01	83.2	12.5

321534(修正版)

[S]

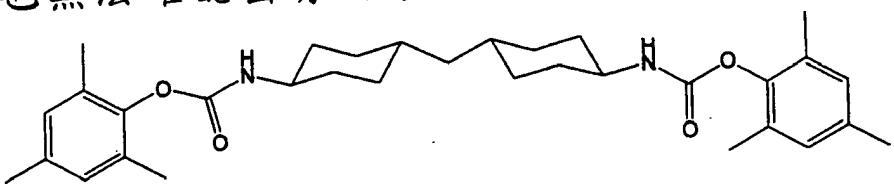
第 98134457 號專利申請案
(99 年 11 月 12 日)

[實施例 146]

將含有做為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之下述式(134)所示之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯 28wt%、做為芳香族羥基組成物之 2,4,6-三甲基苯酚 70wt%、氨 12ppm、尿素 0.1(相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基數之尿素分子數比)、胺基甲酸(三甲苯)酯 0.001(相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基數之胺基甲酸(三甲苯)酯分子數比)之組成物加入 100L 之 SUS 製貯藏容器中，並進行氮氣置換後，在日本國岡山縣倉敷市兒島地區之貯藏環境中貯藏 1095 天。在該貯藏期間中，該容器係在 40℃(控制在大約 30℃至 50℃內)之溫水循環套管中保溫。在貯藏期間中，常常因斷水或停電、工場用品類之保全等的影響而發生降溫至 0℃左右、或升溫至 50℃左右之情形。此外，也有時因故障而升溫至 80℃左右。貯藏後，分析該組成物之結果，與貯藏前相比含有該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯 96mol%。在該貯藏期間後，將該組成物升溫至 180℃，並使用送液泵經由預熱器(將該組成物預熱至 230℃之裝置)移送至薄膜蒸餾器中。在該薄膜蒸餾器中，在 230℃、滯留時間 60 秒至 120 秒之範圍、壓力 0.1KPa 至 1KPa 之範圍一面確認運轉條件一面實施熱分解反應後，將氣相部導入內徑 2.5 英吋、理論段數 40 段之篩盤型蒸餾塔之塔中段附近(該蒸餾塔之操作係在蒸餾塔下部之液相溫度 150℃至 300℃之範圍，將壓力從常壓開始減壓，一面確認運轉條件一面實施。運轉中之最低壓力為 0.5KPa

[S]

左右)，從該蒸餾塔底部得到做為源自該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之異氰酸酯之 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯。從開始運轉直到結束的期間，收率係隨條件變動而變化，但期間中最高的成績係，相對於開始貯藏時之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯，該 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯之收率為 92mol%。貯藏時及移送時皆未發生阻塞，且在蒸餾塔內部也無法確認出有固形物生成。



(134)

[實施例 147 至 164，比較例 9]

除了 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯、芳香族羥基組成物、氨、及碳酸衍生物等之組成物構成比以外，其餘在與實施例 146 同樣的條件下貯藏、進行熱分解反應、進行蒸餾，結果如表 13 至表 15 所示。在芳香族羥基組成物中使用具有高於 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯之標準沸點的標準沸點之芳香族羥基化合物時，係與該蒸餾塔一起設置 2.5 英吋、理論段數 20 段之填充材型蒸餾塔(填充材：SULZER 公司製 METALGAUSE-CY)，將從該篩盤型蒸餾塔之塔底部所抽出之液相部導入該填充材型蒸餾塔之塔中段附近，進行該 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯與芳香族羥基化合物之分離(4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯之收率係表示分析該篩盤型蒸餾塔之塔底部之液相部而得之值。該填充材型蒸餾塔係為了進行工業上的精製而設置者)。

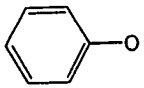
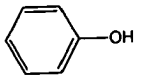
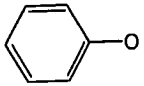
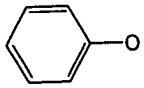
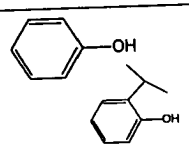
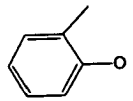
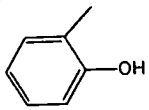
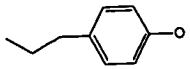
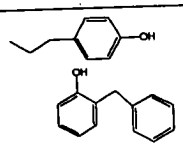
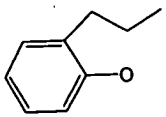
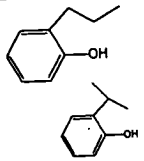
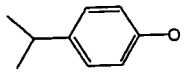
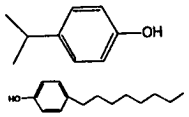
表中，所謂 Ar-O 基，係表示構成該 N-取代胺基甲酸

[S]

-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基之 Ar-O 基(亦即下述式(135)中之 Ar-O 基)，ArOH 係表示構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物。組成物中之各組成之含量係，N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯、芳香族羥基組成物及水係以將分析裝置之有效數字以下予以四捨五入而得之重量百分比(wt%)表示，氯及金屬成分係以 ppm 表示，其他成分(碳酸衍生物等)係以相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之胺基甲酸-O-Ar 基之分子數比表示(當無記載時，係在貯藏時或移送時未發生阻塞或固形物生成等現象)。

(135)

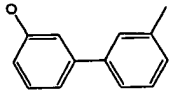
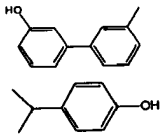
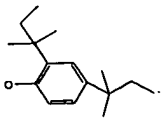
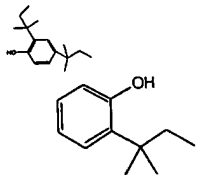
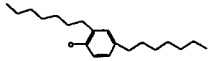
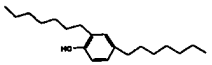
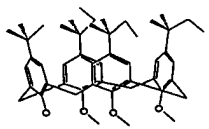
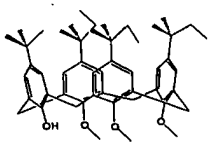
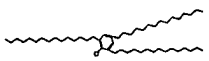
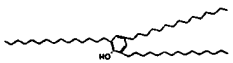
[表 13]

	Ar-O 基	組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯量(mol%)	異氰酸酯收率(mol%)（相對於貯藏前的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 之其耳收率）
實施例 147		32.4		65	8	尿素 0.001 N-未取代胺基甲酸苯酯 0.001	97.0	92.0
比較例 9		31.2			5	甲醇 65wt% 二月桂酸二丁錫 2010ppm	12.5	（產生固形份，且泵阻塞）
實施例 148		52.0		27 20	48	Fe 離子 20ppm Ni 離子 15ppm	88.0	85.0
實施例 149		25.0		65	73	二月桂酸二丁錫 10ppm 碳酸酯之合計 0.001	96.0	91.0
實施例 150		27.0		50 15	35	N-未取代胺基甲酸(丁基苯基)酯 0.005	94.0	90.0
實施例 151		35.0		50 10	18	N-未取代胺基甲酸(丁基苯基)酯 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.04 氯 5ppm	92.0	88.0
實施例 152		1.4		30 68	480	含有伸脲基之化合物之合計 0.01 二月桂酸二丁錫 600ppm 水 0.5wt%	60.0	5.6

[表14]

	Ar-O基	組成物中之N-取代胺基甲酸-O-Ar酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的N-取代胺基甲酸-O-Ar酯量(mol%)	異氰酸酯收率(mol%)（相對於貯藏前的N-取代胺基甲酸-O-Ar之其平收率）
實施例 153		40.0		60	16		91.0	87.0
實施例 154		2.0		97	90	Fe離子 5ppm Ni離子 15ppm 氯 50ppm	70.0	16.5
實施例 155		35.0		65	5		99.6	97.0
實施例 156		25.0		30 40	305	含有伸胺基之化合物之合計 0.005 含有末端烯二胺基之化合物 0.005 二月桂酸二丁錫 60ppm	95.5	90.8
實施例 157		8.0		91.5	12	含有伸胺基之化合物之合計 0.005 含有末端烯二胺基之化合物 0.005	99.5	94.4
實施例 158		5.0		94	11	Fe離子 5ppm Ni離子 15ppm 氯 50ppm	97.3	29.2
實施例 159		6.5		92	1030	含有伸胺基之化合物之合計 0.005 含有末端烯二胺基之化合物 0.005 二月桂酸二丁錫 60ppm	81.0	36.0

[表 15]

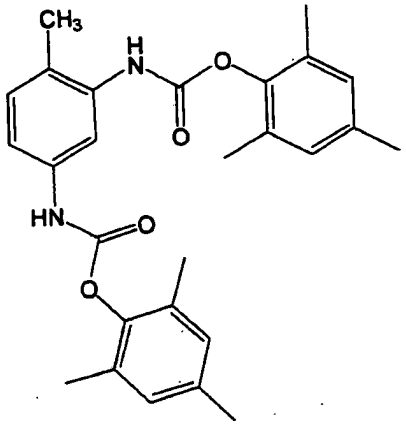
	Ar-O 基	組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯量(mol%)	異氰酸酯收率(mol%)(相對於貯藏前的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 之其耳收率)
實施例 160		4.0		45 50	18	含有仲脲基之化合物之合計 0.015 含有末端縮二脲基之化合物 0.015	89.0	32.0
實施例 161		7.0		63 30	18		89.0	40.0
實施例 162		20.0		65	2050	尿素 0.05 含有仲脲基之化合物之合計 0.015 含有末端縮二脲基之化合物 0.01	91.0	64.3
實施例 163		2.3		96	2800	尿素 0.06 含有仲脲基之化合物之合計 0.015 含有末端縮二脲基之化合物 0.01	88.0	29.0
實施例 164		2.2		96	3050	尿素 0.06 含有仲脲基之化合物之合計 0.015 含有末端縮二脲基之化合物 0.01	83.0	12.5

[實施例 165]

將含有做為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之下述式(136)所示之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯 24wt%、做為芳香族羥基組成物之 2,4,6-三甲基苯酚 74wt%、氨 10ppm、尿素 0.01(相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基數之尿素分子數比)、胺基甲酸(三甲苯)酯 0.001(相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基數之胺基甲酸(三甲苯)酯分子數比)之組成物加入 100L 之 SUS 製貯藏容器中，並進行氮氣置換後，在日本國岡山縣倉敷市兒島地區之貯藏環境中貯藏 1095 天。在該貯藏期間中，該容器係在 40℃(控制在大約 30℃至 50℃內)之溫水循環套管中保溫。在貯藏期間中，常常因斷水或停電、工場用品類之保全等的影響而發生降溫至 0℃左右、或升溫至 50℃左右之情形。此外，也有時因故障而升溫至 80℃左右。貯藏後，分析該組成物之結果，與貯藏前相比含有該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯 96mol%。在該貯藏期間後，將該組成物升溫至 180℃，並使用送液泵經由預熱器(將該組成物預熱至 230℃之裝置)移送至薄膜蒸餾器中。在該薄膜蒸餾器中，在 230℃、滯留時間 60 秒至 120 秒之範圍、壓力 0.3KPa 至 1KPa 之範圍一面確認運轉條件一面實施熱分解反應後，將氣相部導入內徑 2.5 英吋、理論段數 40 段之篩盤型蒸餾塔之塔中段附近(該蒸餾塔之操作係在蒸餾塔下部之液相溫度 150℃至 300℃之範圍，將壓力從常壓開始減壓，一面確認運轉條件一面實施。運轉中之最低壓力為 0.3KPa

[S]

左右)，從該蒸餾塔底部得到做為源自該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之異氰酸酯之 2,4-二異氰酸酯基-1-甲基苯(2,4-TDI)。從開始運轉直到結束的期間，收率係隨條件變動而變化，但期間中最高的成績係，相對於開始貯藏時之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯，該 2,4-TDI 之收率為 93mol%。貯藏時及移送時皆未發生阻塞，且在蒸餾塔內部也無法確認出有固形物生成。



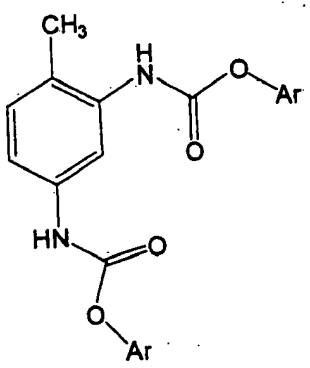
(136)

[實施例 166 至 183，比較例 10]

除了 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯、芳香族羥基組成物、氨、及碳酸衍生物等之組成物構成比以外，其餘在與實施例 165 同樣的條件下貯藏、進行熱分解反應、進行蒸餾，結果如表 16 至表 18 所示。在芳香族羥基組成物中使用具有高於 2,4-TDI 之標準沸點的標準沸點之芳香族羥基化合物時，係與該蒸餾塔一起設置 2.5 英吋、理論段數 20 段之填充材型蒸餾塔(填充材：SULZER 公司製 METALGAUSE-CY)，將從該篩盤型蒸餾塔之塔上部所抽出之液相部導入該填充材型蒸餾塔之塔中段附近，進行該 2,4-TDI 與芳香族羥基化合物之分離(2,4-TDI 之收率係表示分析該篩盤型蒸餾塔

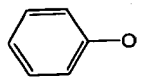
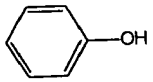
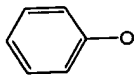
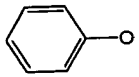
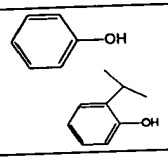
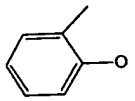
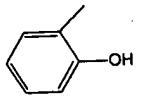
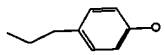
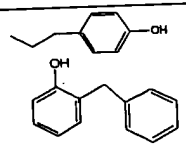
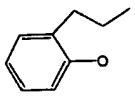
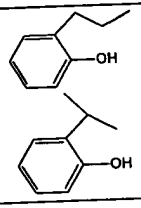
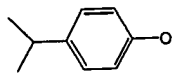
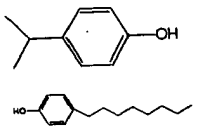
之塔上部之液相部而得之值。該填充材型蒸餾塔係為了進行工業上的精製而設置者)。

表中，所謂 Ar-O 基，係表示構成該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基之 Ar-O 基(亦即下述式(137)中之 Ar-O 基)，ArOH 係表示構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物。組成物中之各組成之含量係，N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯、芳香族羥基組成物及水係以將分析裝置之有效數字以下予以四捨五入而得之重量百分比(wt%)表示，氨及金屬成分係以 ppm 表示，其他成分(碳酸衍生物等)係以相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之胺基甲酸-O-Ar 基之分子數比表示(當無記載時，係在貯藏時或移送時未發生阻塞或固形物生成等現象)。

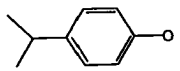
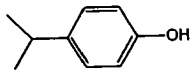
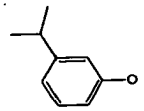
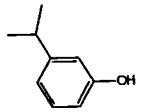
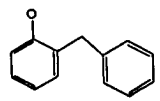
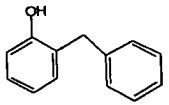
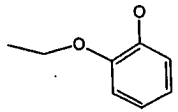
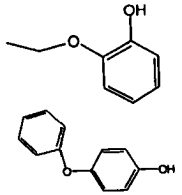
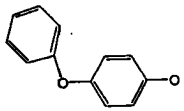
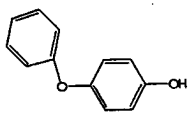
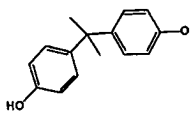
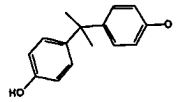


(137)

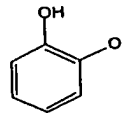
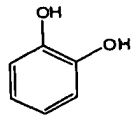
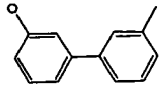
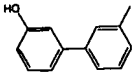
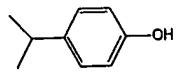
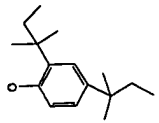
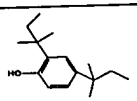
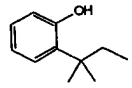
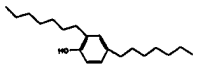
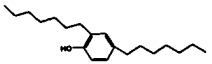
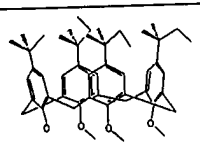
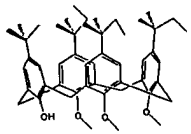
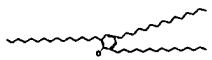
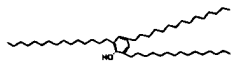
[表 16]

	Ar-O 基	組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯量(mol%)	異氰酸酯收率(mol%)(相對於貯藏前的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 之其耳收率)
實施例 166		27.8		71.0	8	尿素 0.001 N-未取代胺基甲酸苯酯 0.001	92	88
比較例 10		27.8				丁酯 69.5wt% 二月桂酸二丁錫 2010ppm	12	(產生固形份，且泵阻塞)
實施例 167		62.0		10.0 28.0	43	Fe 離子 20ppm Ni 離子 15ppm	75	70
實施例 168		26.0		71.0	73	二月桂酸二丁錫 10ppm 碳酸酯之合計 0.001	86	81
實施例 169		50.0		10.0 40.0	35		90	85
實施例 170		24.0		49.0 22.0	18	N-未取代胺基甲酸(丁基苯基)酯 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.04 氯 5ppm	82	78
實施例 171		23.0		64.3 10.0	480	含有伸脲基之化合物之合計 0.01 二月桂酸二丁錫 600ppm 水 0.5wt%	66	63

[表 17]

	Ar-O基	組成物中之N-取代胺基甲酸-O-Ar酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的N-取代胺基甲酸-O-Ar酯量(mol%)	異氰酸酯收率(mol%)(相對於貯藏前的N-取代胺基甲酸-O-Ar之其耳收率)
實施例 172		24.7		73.0	16	含有伸脲基之化合物之合計 0.005	100	95
實施例 173		24.7		75.0	90	Fe離子 5ppm Ni離子 15ppm 氧 50ppm	97	92
實施例 174		32.0		68.0	5		99	95
實施例 175		24.6		23.0 50.1	305	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 含有末端胲二脲基之化合物 0.005 二月桂酸二丁錫 60ppm	96	91
實施例 176		22.0		75.0	12	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 含有末端胲二脲基之化化合物 0.005	100	94
實施例 177		22.3		76.0	11	Fe離子 5ppm Ni離子 5ppm 氧 50ppm	97	31

[表 18]

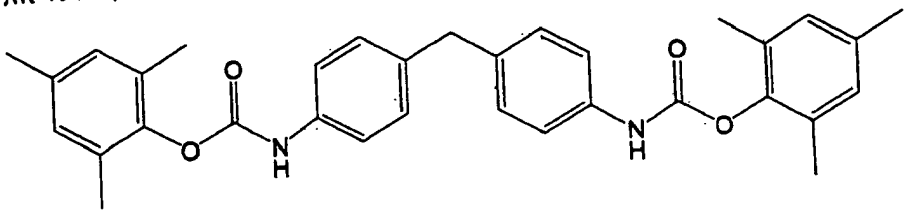
	Ar-O基	組成物中之N-取代胺基甲酸-O-Ar酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的N-取代胺基甲酸-O-Ar酯量(mol%)	異氰酸酯收率(mol%)(相對於貯藏前的N-取代胺基甲酸-O-Ar之其耳收率)
實施例 178		1.5		98.0	1030	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.005 二月桂酸二丁錫 60ppm	75	10
實施例 179		45.0	 	30.0 25.0	18		98	87
實施例 180		2.8	 	70.0 27.0	18	含有伸脲基之化合物之合計 0.015 含有末端縮二脲基之化合物 0.01	80	20
實施例 181		6.0		94.5	10	尿素 0.005 含有伸脲基之化合物之合計 0.0015 含有末端縮二脲基之化合物 0.001	77	40
實施例 182		4.0		95.5	2800	尿素 0.06 含有伸脲基之化合物之合計 0.015 含有末端縮二脲基之化合物 0.01	84	34
實施例 183		1.2		98.0	3050	尿素 0.06 含有伸脲基之化合物之合計 0.015 含有末端縮二脲基之化合物 0.01	78	18

[實施例 184]

將含有做為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之下述式(138)所示之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯 26wt%、做為芳香族羥基組成物之 2,4,6-三甲基苯酚 67wt%、氨 10ppm、尿素 1(相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基數之尿素分子數比)、胺基甲酸(三甲苯)酯 0.001(相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基數之胺基甲酸(三甲苯)酯分子數比)之組成物加入 100L 之 SUS 製貯藏容器中，並進行氮氣置換後，在日本國岡山縣倉敷市兒島地區之貯藏環境中貯藏 1095 天。在該貯藏期間中，該容器係在 40℃(控制在大約 30℃至 50℃內)之溫水循環套管中保溫。在貯藏期間中，常常因斷水或停電、工場用品類之保全等的影響而發生降溫至 0℃左右、或升溫至 50℃左右之情形。此外，也有時因故障而升溫至 80℃左右。貯藏後，分析該組成物之結果，與貯藏前相比含有該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯 98mol%。在該貯藏期間後，將該組成物升溫至 180℃，並使用送液泵經由預熱器(將該組成物預熱至 230℃之裝置)移送至薄膜蒸餾器中。在該薄膜蒸餾器中，在 230℃、滯留時間 60 秒至 120 秒之範圍、壓力 0.1KPa 至 1KPa 之範圍一面確認運轉條件一面實施熱分解反應後，將氣相部導入內徑 2.5 英吋、理論段數 40 段之篩盤型蒸餾塔之塔中段附近(該蒸餾塔之操作係在蒸餾塔下部之液相溫度 150℃至 300℃之範圍，將壓力從常壓開始減壓，一面確認運轉條件一面實施。運轉中之最低壓力為 0.5KPa

[S]

左右)，從該蒸餾塔底部得到做為源自該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之異氰酸酯之 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯。從開始運轉直到結束的期間，收率係隨條件變動而變化，但期間中最高的成績係，相對於開始貯藏時之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯，該 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯之收率為 97 mol%。貯藏時及移送時皆未發生阻塞，且在蒸餾塔內部也無法確認出有固形物生成。



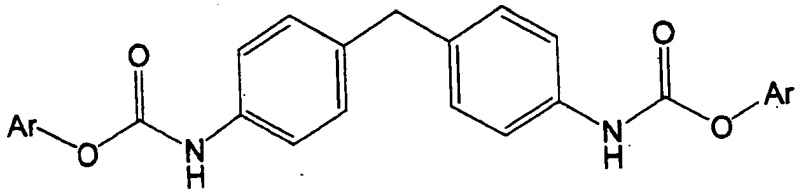
(138)

[實施例 185 至 192，比較例 11]

除了 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯、芳香族羥基組成物、氨、及碳酸衍生物等之組成物構成比以外，其餘在與實施例 184 同樣的條件下貯藏、進行熱分解反應、進行蒸餾，結果如表 19 至表 20 所示。在芳香族羥基組成物中使用具有高於 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯之標準沸點的標準沸點之芳香族羥基化合物時，係與該蒸餾塔一起設置 2.5 英吋、理論段數 20 段之填充材型蒸餾塔(填充材：SULZER 公司製 METALGAUSE-CY)，將從該篩盤型蒸餾塔之塔底部所抽出之液相部導入該填充材型蒸餾塔之塔中段附近，進行該 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯與芳香族羥基化合物之分離(4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯之收率係表示分析該篩盤型蒸餾塔之塔底部之液相部而得之值。該填充材型蒸餾塔係為了進行工業上的精製而設置者)。

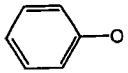
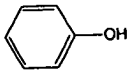
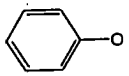
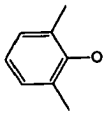
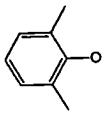
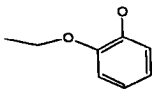
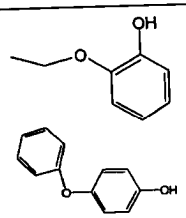
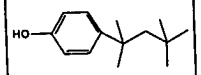
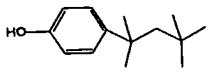
[S]

表中，所謂 Ar-O 基，係表示構成該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基之 Ar-O 基(亦即下述式(139)中之 Ar-O 基)，ArOH 係表示構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物。組成物中之各組成之含量係，N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯、芳香族羥基組成物及水係以將分析裝置之有效數字以下予以四捨五入而得之重量百分比(wt%)表示，氯及金屬成分係以 ppm 表示，其他成分(碳酸衍生物等)係以相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之胺基甲酸-O-Ar 基之分子數比表示(當無記載時，係在貯藏時或移送時未發生阻塞或固形物生成等現象)。

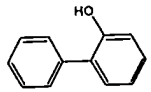
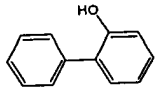
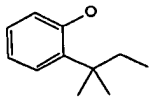
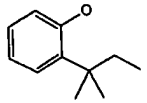
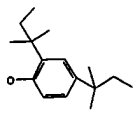
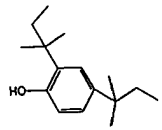
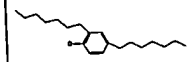
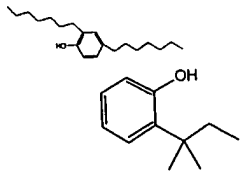


(139)

[表 19]

	Ar-O 基	組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯量(mol%)	異氰酸酯收率(mol%)(相對於貯藏前的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 之其耳收率)
實施例 185		11.0		88.0	8	尿素 0.001 N-未取代胺基甲酸苯酯 0.001	92.2	87.5
比較例 11		97.6			5	二月桂酸二丁錫 2010ppm	12.5	(產生固形份，且泵阻塞)
實施例 186		38.0		61.0	12	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	97.0	94.5
實施例 187		22.0		17.0 55.0	29	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.005 二月桂酸二丁錫 60ppm	96.0	92.2
實施例 188		23.0		74.0	15	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	97.0	93.7

[表 20]

	Ar-O 基	組成物中之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯含量(wt%)	ArOH	組成物中之芳香族羥基化合物含量(wt%)	組成物中之氯含量(ppm)	組成物中之其他成分及該成分之含量(%)	相對於貯藏前之貯藏後的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯量(mol%)	異氰酸酯收率(mol%)(相對於貯藏前的 N-取代胺基甲酸-O-Ar 之莫耳收率)
實施例 189		25.5		72.0	20	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	97.0	93.6
實施例 190		41.0		57.0	18	含有伸脲基之化合物之合計 0.005 含有末端縮二脲基之化合物 0.005	97.0	88.0
實施例 191		23.0		75.0	18	含有伸脲基之化合物之合計 0.015 含有末端縮二脲基之化合物 0.01	78.8	74.9
實施例 192		2.0		47.0 50.0	2050	尿素 0.05 含有伸脲基之化合物之合計 0.015 含有末端縮二脲基之化合物 0.01	74.2	18.0

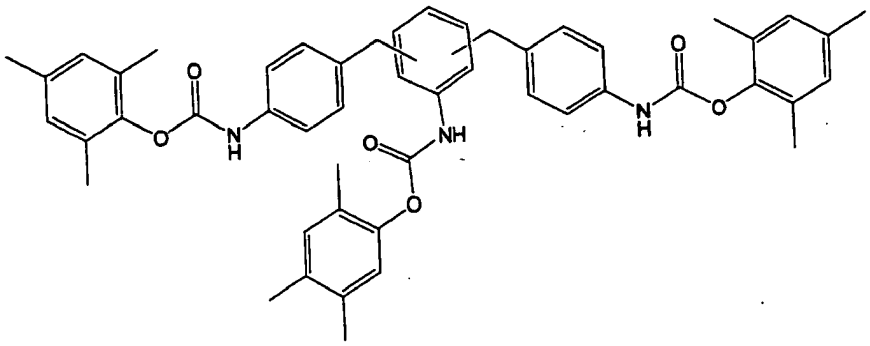
第 98134457 號專利申請案
(99 年 11 月 12 日)

[實施例 193]

將含有做為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之下述式(140)所示之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯(以亞甲基交聯之交聯位置係混在一起，且平均構造為如下式所示之三聚物構造)36wt%、做為芳香族羥基組成物之 2,4,6-三甲基苯酚 61wt%、氨 10ppm、尿素 0.01(相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基數之尿素分子數比)、胺基甲酸(三甲苯)酯 0.001(相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基數之胺基甲酸(三甲苯)酯分子數比)之組成物加入 100L 之 SUS 製貯藏容器中，並進行氮氣置換後，在日本國岡山縣倉敷市兒島地區之貯藏環境中貯藏 1095 天。在該貯藏期間中，該容器係在 40℃(控制在大約 30℃至 50℃內)之溫水循環套管中保溫。在貯藏期間中，常常因斷水或停電、工場用品類之保全等的影響而發生降溫至 0℃左右、或升溫至 50℃左右之情形。此外，也有時因故障而升溫至 80℃左右。貯藏後，分析該組成物之結果，與貯藏前相比含有該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯 99mol%。在該貯藏期間後，將該組成物升溫至 180℃，並使用送液泵經由預熱器(將該組成物預熱至 230℃之裝置)移送至薄膜蒸餾器中。在該薄膜蒸餾器中，在 230℃、滯留時間 60 秒至 120 秒之範圍、壓力 0.1KPa 至 1KPa 之範圍一面確認運轉條件一面實施熱分解反應後，將氣相部導入內徑 2.5 英吋、理論段數 40 段之篩盤型蒸餾塔之塔中段附近(該蒸餾塔之操作係在蒸餾塔下部之液相溫度 150℃至 300℃之範

[S]

圍，將壓力從常壓開始減壓，一面確認運轉條件一面實施。運轉中之最低壓力為 0.5KPa 左右)，從該蒸餾塔底部得到做為源自該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之異氰酸酯(該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸酯基變成異氰酸酯基而得之化合物)。從開始運轉直到結束的期間，收率係隨條件變動而變化，但期間中最高的成績係，相對於開始貯藏時之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯，該異氰酸酯之收率為 95mol%。貯藏時及移送時皆未發生阻塞，且在蒸餾塔內部也無法確認出有固形物生成。



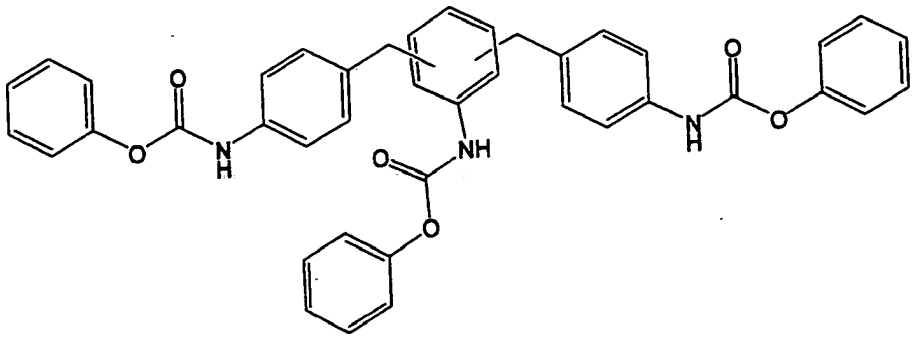
(140)

[實施例 194]

將含有做為 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之下述式(141)所示之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯(以亞甲基交聯之交聯位置係混在一起，且平均構造為如下式所示之三聚物構造)26wt%、做為芳香族羥基組成物之苯酚 72wt%、氨 11ppm、尿素 0.01(相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基數之尿素分子數比)、胺基甲酸苯酯 0.001(相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基數之胺基甲酸苯酯分子數比)、碳酸二苯酯 0.001(相對於該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸-O-Ar 基數之碳酸二

苯酯分子數比)之組成物加入 100L 之 SUS 製貯藏容器中，並進行氮氣置換後，在日本國岡山縣倉敷市兒島地區之貯藏環境中貯藏 1095 天。在該貯藏期間中，該容器係在 40℃(控制在大約 30℃至 50℃內)之溫水循環套管中保溫。在貯藏期間中，常常因斷水或停電、工場用品類之保全等的影響而發生降溫至 0℃左右、或升溫至 50℃左右之情形。此外，也有時因故障而升溫至 80℃左右。貯藏後，分析該組成物之結果，與貯藏前相比含有該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯 97mol%。在該貯藏期間後，將該組成物升溫至 180℃，並使用送液泵經由預熱器(將該組成物預熱至 230℃之裝置)移送至薄膜蒸餾器中。在該薄膜蒸餾器中，在 230℃、滯留時間 60 秒至 120 秒之範圍、壓力 0.1KPa 至 1KPa 之範圍一面確認運轉條件一面實施熱分解反應後，將氣相部導入內徑 2.5 英吋、理論段數 40 段之篩盤型蒸餾塔之塔中段附近(該蒸餾塔之操作係在蒸餾塔下部之液相溫度 150℃至 300℃之範圍，將壓力從常壓開始減壓，一面確認運轉條件一面實施。運轉中之最低壓力為 0.5KPa 左右)，從該蒸餾塔底部得到做為源自該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之異氰酸酯(該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯中之胺基甲酸酯基變成異氰酸酯基而得之化合物)。從開始運轉直到結束的期間，收率係隨條件變動而變化，但期間中最高的成績係，相對於開始貯藏時之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯，該異氰酸酯之收率為 97mol%。貯藏時及移送時皆未發生阻塞，且在蒸餾塔內部也無法確認出有固形物生成。

[S]



(141)

〔相關申請案〕

本申請案係依據 2009 年 8 月 21 日向日本特許廳申請之日本專利申請案(日本特願 2009-192250 及日本特願 2009-192268)者，將其內容援用於此做為參照。

(產業上之可利用性)

本實施形態之製造方法可在不使尿素之原單元惡化之情形下製造 N-取代胺基甲酸酯。此外，由本實施形態中之製造方法所得之 N-取代胺基甲酸酯係，因宜做為用以在不使用劇毒之光氣之情形下製造異氰酸酯之原料，所以本實施形態之製造方法在產業上非常有用。並且，根據本發明，在製造 N-取代胺基甲酸酯時，可避免聚合物狀之副生成物附著/蓄積在反應器，而可實現長時間製造 N-取代胺基甲酸酯，因此其商業上的價值相當高。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為表示本實施形態之一之經由步驟(A)製造 N-取代基甲酸酯之方法之概念圖。

第 2 圖為表示本實施形態之一之包含步驟(a)及步驟(b)之製造 N-取代胺基甲酸酯之方法之概念圖。

第 3 圖為表示本實施形態中之與 N-取代胺基甲酸酯的

製造方法相關之氣體成分之處理之概念圖。

第 4 圖為表示本實施形態之一之將冷凝成分再利用之概念圖。

第 5 圖為表示本實施形態之一之使用含有活性的芳香族羥基化合物及不活性的芳香族羥基化合物之芳香族羥基組成物之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法之概念圖。

第 6 圖為表示本實施形態之一之步驟(a)之概念圖。

第 7 圖為表示本實施形態之一之步驟(c)之概念圖。

第 8 圖為表示本實施形態之一之將步驟(a)中獲得之具有脲基之化合物與羥基組成物進行反應來製造 N-取代胺基甲酸酯之步驟(b)之概念圖。

第 9 圖為表示本實施形態之一之使用含有活性的芳香族羥基化合物及不活性的芳香族羥基化合物之芳香族羥基組成物之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法之概念圖。

第 10 圖為表示本實施形態之一之該步驟(Y)及將該步驟(Y)中生成之醇類再利用之概念圖。

第 11 圖為表示本實施形態之一之尿素合成步驟及將尿素合成步驟中製得之尿素再利用之概念圖。

第 12 圖為表示本實施形態之一之該步驟(F)及將該步驟(F)中生成之芳香族羥基化合物再利用之概念圖。

第 13 圖為表示本實施形態中之較佳態樣(I)之概念圖。

第 14 圖為表示本實施形態中之較佳態樣(II)之概念圖。

[S]

第 15 圖為表示本實施形態中之較佳態樣(III)之概念圖。

第 16 圖為表示本實施形態中之較佳態樣(IV)之概念圖。

第 17 圖為表示本實施形態中之步驟(X)之概念圖。

第 18 圖為表示本實施形態之一之將步驟(X)、步驟(Y)及步驟(F)組合之從 N-取代胺基甲酸單(-O-R^2酯)製造多官能異氰酸酯的方法之概念圖。

第 19 圖為表示本實施形態之一之將步驟(X)、步驟(Y)及步驟(F)組合之從 N-取代胺基甲酸單(-O-R^2酯)製造多官能異氰酸酯的另一方法之概念圖。

第 20 圖為例示本實施形態中之從 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar 酯)製造多官能異氰酸酯之方法之較佳形態之概念圖。

第 21 圖為表示本實施形態之實施例中使用之 N-取代胺基甲酸酯之製造裝置之概念圖。

第 22 圖為表示本實施形態之實施例中使用之 N-取代胺基甲酸酯之製造裝置之概念圖。

第 23 圖為表示本實施形態之實施例中使用之 N-取代胺基甲酸酯之製造裝置之概念圖。

第 24 圖為表示本實施形態之實施例中使用之 N-取代胺基甲酸酯之製造裝置之概念圖。

第 25 圖為表示本實施形態之實施例中使用之 N-取代胺基甲酸酯之製造裝置之概念圖。

第 26 圖為表示本實施形態之實施例中使用之 N-取代胺基甲酸酯之製造裝置之概念圖。

第 27 圖為表示本實施形態之實施例中使用之異氰酸酯之製造裝置之概念圖。

第 28 圖為表示本實施形態之實施例中使用之異氰酸酯之製造裝置之概念圖。

第 29 圖為表示本實施形態之實施例中使用之異氰酸酯之製造裝置之概念圖。

第 30 圖為表示本實施形態之實施例中使用之 N-取代胺基甲酸單酯之縮合反應裝置之概念圖。

第 31 圖為表示本實施形態之實施例中使用之酯交換反應裝置之概念圖。

第 32 圖表示本實施形態之實施例 84 之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物之 ^{1}H-NMR 光譜。

第 33 圖表示本實施形態之實施例 104 之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物之 ^{1}H-NMR 光譜。

第 34 圖表示本實施形態之實施例 120 之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物之 ^{1}H-NMR 光譜。

【主要元件符號說明】

1、2、3、4、5 管線

20、21、22、23 管線

30、31、32、33、34、35、36、37、38、39 管線

40、41、42、43、44、45、46、47、48、49 管線

50、51、52、53、54、55、56、57、58、59 管線

[S]

60、61、62、63、64、65、66、67、68、69	管線
70、71、72、73、74、75、76	管線
80、81、82、83、84、86、87、88、89	管線
90、91	管線
101、104、105	貯存槽
102、202、302、310、405、502、511	填充塔
103、203、303、311、406、411	冷凝器
106、206、305、314、407	再沸器
107、304、312、408、412	氣液分離器
201、204、205	貯存槽
301、306、307、309、313、315	貯存槽
308、403、509、603、1108	攪拌槽
400、401、402、404、409、410、413	貯存槽
501、506、507、508、510、514、516	貯存槽
503、512、606、611、705、805、810	冷凝器
504、513、608、612、706、806、811	氣液分離器
505、515、607、708、807、813	再沸器
600、601、602、604、609、610、613	貯存槽
605、1202	填充塔
701、703、707、709	貯存槽
702、802、1002	薄膜蒸餾裝置
704、804、809、1004、1009、1014	蒸餾塔
801、803、808、812、814	貯存槽
1001、1102、1003、1104、1008	貯存槽

1005、1010、1015、1105、1203、1403	冷凝器
1006、1011、1016、1106、1207	氣液分離器
1007、1012、1017、1206	再沸器
1013、1018、1019	貯存槽
1100、1101、1107、1110	貯存槽
1201、1204、1205	貯存槽
1401	尿素合成管
1402	高壓分解器
A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8、A9	管線
A10、A11、A12、A13、A14、A15	管線
B0、B1、B2、B3、B4、B5、B6	管線
C1、C2、C3、C4	管線

99 年 11 月 12 日修正本

第 98134457 號專利申請案
（99 年 11 月 12 日）

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：98134457

※ 申請日：98.10.12　　※IPC 分類：C07C 269/04 271/44 (2006.01)
291/12 269/08 (2006.01)
263/04 265/14 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

N-取代胺基甲酸酯的製造方法、使用該 N-取代胺基甲酸酯的異氰酸酯的製造方法，及含有 N-取代胺基甲酸酯與芳香族羥基化合物之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物
METHOD FOR PRODUCING N-SUBSTITUTED CARBAMATE ESTER, METHOD FOR PRODUCING ISOCYANATE USING THE N-SUBSTITUTED CARBAMATE ESTER, AND A COMPOSITION COMPRISING N-SUBSTITUTED CARBAMATE ESTER AND ARYL HYDROXY COMPOUND FOR TRANSFERRING AND STORING N-SUBSTITUTED CARBAMATE ESTER

二、中文發明摘要：

本發明提供一種 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其係從有機胺、碳酸衍生物、及含有 1 種或複數種羥基化合物之羥基組成物製造源自有機胺之 N-取代胺基甲酸酯之方法，

該製造方法係使用具備冷凝器之胺酯製造反應器使該有機胺、該碳酸衍生物、及該羥基組成物反應後，將含有該羥基組成物、該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物、及該反應中副生成之氨之氣體導入該胺酯製造反應器中所具備之冷凝器中，而將該羥基組成物及該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物冷凝者，其中，

相對於該冷凝之具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物，該冷凝之羥基組成物中所含之羥基化合物係以化學計量比計為 1 以上，且

[S]

由該冷凝器做為氣體回收之氨中所含之具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物中所含之羰基(-C(=O)-)數與氨分子數之比係 1 以下。

三、英文發明摘要：

Provided is a method for producing N-substituted carbamate ester, which is a method for producing N-substituted carbamate ester originate from organic amine, by reacting organic amine, carbonic acid derivative and hydroxyl composition containing one or more hydroxyl compounds in a urethane producing reactor having a condenser;

wherein the hydroxyl composition is condensed by introducing the hydroxyl composition, the carbonic acid derivative - originated compound having carbonyl group, and the gas byproduct of the reaction containing ammonia into the urethane producing reactor having condenser;

the chemical stoichiometric ratio of the condensed hydroxyl compound contained in the hydroxyl composition to the condensed carbonic acid derivative - originated compound having carbonyl group is more than 1;

the ratio of carbonyl group (-C(=O)-) numbers and ammonia molecular numbers contained in the carbonic acid derivative - originated compound having carbonyl group and being contained in the ammonia recycled from the condenser as a gas, is less than 1.

[S]

第 0981344573 號專利申請案
102 年 5 月 2 日修正替換頁

102年5月2日修正本

公告本

七、申請專利範圍：

1. 一種 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其係從有機胺、碳酸衍生物、及含有 1 種或複數種羥基化合物之羥基組成物製造源自有機胺之 N-取代胺基甲酸酯的方法，

該製造方法係使用具備冷凝器之胺酯(urethane)製造反應器使該有機胺、該碳酸衍生物、及該羥基組成物反應後，將含有該羥基組成物、具有源自該碳酸衍生物之羰基之化合物、及該反應中副生成之氨之氣體導入該胺酯製造反應器中所具備之冷凝器中，而將該羥基組成物及該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物冷凝者，其中，

相對於該冷凝之具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物，該冷凝之羥基組成物中所含之羥基化合物係以化學計量比計為 1 以上，且

由該冷凝器做為氣體回收之氨中所含之具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物中所含之羰基(-C(=O)-)數與氨分子數之比係 1 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該羥基化合物係醇類或芳香族羥基化合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，將該經冷凝器冷凝之羥基組成物及／或具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物再利用於該反應者。

4. 如申請專利範圍第 1 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，使該經冷凝器冷凝之羥基組成物與具有源自

第 0981344573 號專利申請案
102 年 5 月 2 日修正替換頁

碳酸衍生物之羰基之化合物在該胺酯製造反應器之內部循環者。

5. 如申請專利範圍第 1 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該碳酸衍生物係尿素及／或胺基甲酸酯。

6. 如申請專利範圍第 1 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其係藉由包含下述步驟(a)及步驟(b)之步驟製造 N-取代胺基甲酸酯：

步驟(a)：使該有機胺與該碳酸衍生物反應而得到含有具有脲基之化合物之反應混合物之步驟；

步驟(b)：使用該具備冷凝器之胺酯製造反應器使該步驟(a)中所得之該具有脲基之化合物與該羥基組成物反應而製造 N-取代胺基甲酸酯之步驟，

其中，

將含有該羥基組成物、該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物、及該反應中副生成之氨之氣體導入該胺酯製造反應器中所具備之冷凝器中，而將該羥基組成物及該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物冷凝者。

7. 如申請專利範圍第 6 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該羥基化合物係醇類或芳香族羥基化合物。

8. 如申請專利範圍第 6 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該步驟(a)之該碳酸衍生物係尿素及／或胺基甲酸酯。

9. 如申請專利範圍第 6 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，係在從水、醇類、芳香族羥基化合物所成群

第 0981344573 號專利申請案
102 年 5 月 2 日修正替換頁

組中選出之至少一種化合物共存下進行該步驟(a)之反應。

10. 如申請專利範圍第 6 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，係在該步驟(b)中將該經冷凝器冷凝之該羥基組成物及／或該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物再利用於步驟(a)之反應者。

11. 如申請專利範圍第 5 項或第 8 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該胺基甲酸酯係藉由步驟(c)所製得者：

步驟(c)：使羥基組成物 c(該羥基組成物 c 係由 1 種或複數種羥基化合物組成之組成物)與尿素反應而製造胺基甲酸酯之步驟。

12. 如申請專利範圍第 11 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，構成該羥基組成物 c 之羥基化合物係醇類及／或芳香族羥基化合物。

13. 如申請專利範圍第 1 項或第 6 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，將該經冷凝之該羥基組成物及／或該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物再利用於步驟(c)者。

14. 一種 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其係從有機胺、碳酸衍生物、及含有 1 種或複數種羥基化合物之羥基組成物製造 N-取代胺基甲酸酯之方法，該製造方法係包含步驟(a)及步驟(b)：

步驟(a)：使該有機胺與該碳酸衍生物反應而得到

含有具有脲基之化合物之反應混合物之步驟；

步驟(b)：使用具備冷凝器之胺酯製造反應器使該步驟(a)中所得之該具有脲基之化合物與該羥基組成物反應而製造 N-取代胺基甲酸酯之步驟，

其中，

將含有該羥基組成物、該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物、及該反應中副生成之氨之氣體導入該胺酯製造反應器中所具備之冷凝器中，而將羥基組成物及具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物冷凝者。

15. 如申請專利範圍第 14 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該羥基化合物係醇類及／或芳香族羥基化合物。

16. 如申請專利範圍第 14 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該步驟(a)之該碳酸衍生物係尿素及／或胺基甲酸酯。

17. 如申請專利範圍第 14 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，係在從由水、醇類、芳香族羥基化合物所成群組中選出之至少一種化合物共存下進行該步驟(a)之反應。

18. 如申請專利範圍第 14 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，係在該步驟(b)中將該經冷凝器冷凝之該羥基組成物及／或該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物再利用於步驟(a)之反應者。

19. 如申請專利範圍第 16 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方

第 0981344573 號專利申請案
102 年 5 月 2 日修正替換頁

法，其中，該胺基甲酸酯係藉由步驟(c)製得者：

步驟(c)：使羥基組成物 c 與尿素反應而製造胺基甲酸酯之步驟。

20. 如申請專利範圍第 19 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，構成該羥基組成物 c 之羥基化合物係醇類及／或芳香族羥基化合物。

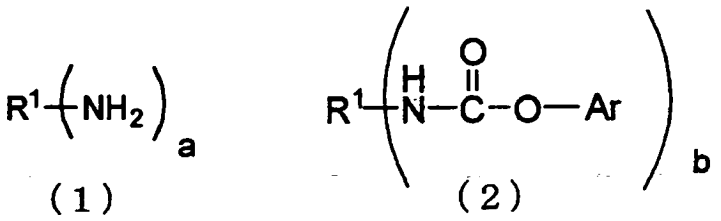
21. 如申請專利範圍第 19 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，將該經冷凝之羥基組成物及／或具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物再利用於步驟(c)者。

22. 如申請專利範圍第 1 項或第 14 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該胺酯製造反應器係具備冷凝器之槽型及／或塔型之反應器。

23. 如申請專利範圍第 1 項或第 14 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，具有含有該羥基組成物、該具有源自碳酸衍生物之羰基之化合物、及該反應中副生成之氨之氣相、與進行該反應之液相，並且該胺酯製造反應器中之液相容量含量係 50% 以下者。

24. 如申請專利範圍第 2 項、第 7 項及第 15 項中任一項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該羥基化合物係芳香族羥基化合物，該有機胺係下述式(1)所示之化合物，所製得之該 N-取代胺基甲酸酯係下述式(2)所示之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯：

第 0981344573 號專利申請案
102 年 5 月 2 日修正替換頁



(1) (2)

(式中，

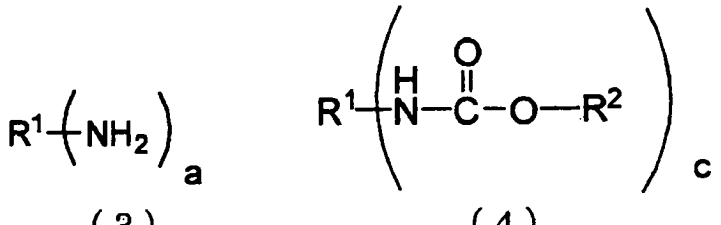
R^1 為碳數 1 至 85 且經 a 個胺基取代之有機基；

Ar 為源自芳香族羥基化合物之基，係將該芳香族羥基化合物之芳香環上所鍵結之 1 個羥基去除而成之殘基；

a 表示 1 至 10 之整數；

b 表示 1 至 a 之整數)。

25. 如申請專利範圍第 2 項、第 7 項及第 15 項中任一項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該羥基化合物係醇類，該有機胺係下述式(3)所示之化合物，所製得之該 N-取代胺基甲酸酯係下述式(4)所示之 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯：



(3) (4)

(式中，

R^1 為碳數 1 至 85 且經 a 個胺基取代之有機基；

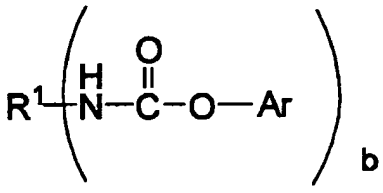
R^2 為源自醇類之基，且為從醇類將該醇類之飽和碳原子上所鍵結之 1 個羥基去除而成之殘基；

a 表示 1 至 10 之整數；

第 0981344573 號專利申請案
102 年 5 月 2 日修正替換頁

c 表示 1 至 a 之整數)。

26. 如申請專利範圍第 25 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，使上述式(4)所示之 N-取代胺基甲酸-O-R^2 酯與芳香族羥基化合物反應，而製造下述式(5)所示之具有源自該芳香族羥基化合物之酯基之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯：



(5)

(式中，

R^1 為碳數 1 至 85 且經 a 個胺基取代之有機基；

Ar 為源自芳香族羥基化合物之基，且為從芳香族羥基化合物將該芳香族羥基化合物之芳香環上所鍵結之 1 個羥基去除而成之殘基；

b 表示 1 至 a 之整數(該 a 為上述式(3)中所定義之 a，表示 1 至 10 之整數))。

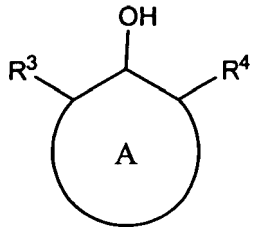
27. 如申請專利範圍第 1 項、第 11 項、第 14 項及第 19 項中任一項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，使做為氣體回收之氨與二氧化碳反應而製造尿素，並將該尿素再利用者。

28. 如申請專利範圍第 24 項或第 26 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該芳香族羥基化合物係 1 至 3 價(亦即芳香環所鍵結之羥基為 1 個至 3 個之整數個)

第 0981344573 號專利申請案
102 年 5 月 2 日修正替換頁

之芳香族羥基化合物。

29. 如申請專利範圍第 28 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該芳香族羥基化合物係下述式(7)所示之芳香族羥基化合物：



(7)

(式中，

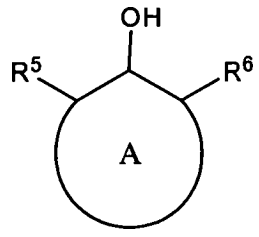
環 A 表示可具有取代基之芳香族烴環，可為單環或複數環；

R^3 及 R^4 分別獨立地表示氫原子、有機基；

構成該芳香族羥基化合物之碳原子數為 6 至 50 之整數；

並且 R^3 及 R^4 也可與 A 鍵結而形成環構造)。

30. 如申請專利範圍第 29 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物中，至少 1 個芳香族羥基化合物係下述式(8)所示之芳香族羥基化合物：



(8)

(式中，

環 A 表示可具有取代基之芳香族烴環，可為單環或

複數環；

R^5 及 R^6 分別獨立地為下述(i)至(v)中所定義之任一者之基；

構成該芳香族羥基化合物之碳原子數為 6 至 50 之整數；

並且 R^5 及 R^6 也可與 A 鍵結而形成環構造；

(i)氫原子、

(ii)鹵素原子、

(iii)α 位之原子為氮原子之碳數 1 至 44 之基，並且該氮原子為 2 級之氮原子(亦即表示形成-NH-鍵之氮原子)且不含活性氫(惟，與該 α 位之氮原子鍵結之氫除外)之基、

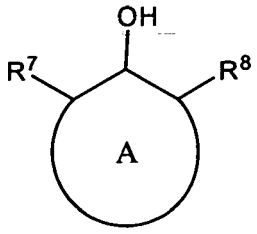
(iv)α 位之原子為碳原子之碳數 1 至 44 之基，並且該碳原子為 1 級或 2 級之碳原子(亦即表示甲基之碳、形成$-CH_2-$鍵之碳)且不含活性氫之基；惟，當該 R^5 及／或 R^6 與芳香環 A 形成飽和及／或不飽和之縮合環構造且該縮合環為 6 員環以下時，該 α 位之碳原子可為 3 級或 4 級；此外，當 α 位之碳與 β 位之原子(形成該 R^5 及 R^6 之原子中，與環 A 之芳香環所鍵結之原子鄰接的原子)形成雙鍵或三鍵時，該 α 位之碳原子也可為 3 級或 4 級、

(v)α 位之原子為氧原子之碳數 1 至 44 之基，且為不含活性氫之基)。

31. 如申請專利範圍第 30 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方

第 0981344573 號專利申請案
102 年 5 月 2 日修正替換頁

法，其中，該羥基組成物係含有上述式(8)所示之芳香族羥基化合物、及下述式(9)所示之芳香族羥基化合物：



(9)

(式中，

環 A 表示可具有取代基之芳香族烴環，可為單環或複數環；

R^7 及 R^8 分別獨立地為下述(i)至(v)中所定義之任一者之基；

構成該芳香族羥基化合物之碳原子數為 6 至 50 之整數；

並且 R^7 及 R^8 也可與 A 鍵結而形成環構造；

(i)氫原子、

(ii)鹵素原子、

(iii)α 位之原子為氮原子之碳數 1 至 44 之基，該氮原子為 3 級之氮原子(亦即表示不具有氫原子之氮原子)，且為不含活性氫之基、

(iv)α 位之原子為碳原子之碳數 1 至 44 之基，且為不含活性氫之基；該 α 位之碳原子為 3 級或 4 級之碳原子(亦即表示形成-CH-鍵之碳原子、未結合有氫之碳原子)；當該 R^7 及／或 R^8 與環 A 形成飽和及／或不飽和之縮合環構造且該縮合環為 7 員環以上時，該 α 位之碳原

子可為 1 級或 2 級之碳原子(亦即形成甲基、-CH_2-鍵之碳原子)；此外，當α位之碳與β位之原子形成雙鍵時，該α位之碳原子只要為 4 級之碳即可；惟該α位之碳與β位之原子形成三鍵者除外、

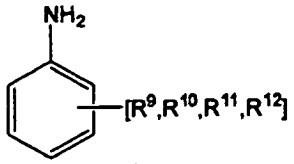
(v)α位之原子為氧之碳數 1 至 24 之基，且為不含活性氫之基)。

32. 如申請專利範圍第 29 項至第 31 項中任一項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該式(7)、該式(8)、該式(9)所示之芳香族羥基化合物之標準沸點係與該有機胺之胺基全部經異氰酸酯基(-NCO 基)取代而成之異氰酸酯之標準沸點相差 10℃以上。

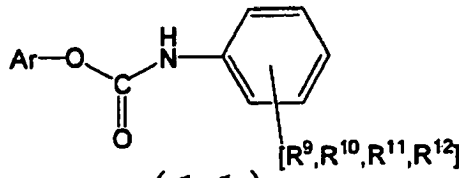
33. 如申請專利範圍第 24 項或第 26 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該有機胺係下述式(10)所示之有機單胺，並且在得到下述式(11)所示之 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯後，使用該 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯進行下述步驟(X)，而得到下述式(12)所示之 N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯：

步驟(X)：使該 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯與亞甲基化劑反應，以亞甲基(-CH_2-)將該 N-取代胺基甲酸單(-O-Ar)酯中所含之源自有機單胺之芳香族基交聯，而得到下述式(12)所示之 N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯之步驟：

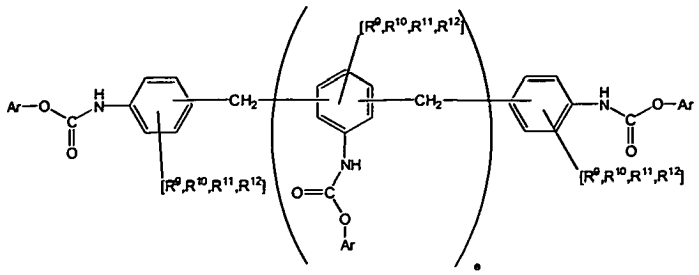
第 0981344573 號專利申請案
102 年 5 月 2 日修正替換頁



(10)



(11)



(12)

(式中，

Ar 為源自芳香族羥基化合物之基，係將該芳香族羥基化合物之芳香環所鍵結之 1 個羥基去除而成之殘基；

R^9 至 R^{12} 基可分別獨立地取代芳香環，R^9 至 R^{12} 基彼此亦可互相鍵結而與芳香環一起形成環，且表示從下述中選出之基：氫原子、或由烷基、環烷基、芳基、及由此等基所成群組中選出之基經飽和烴鍵及／或醚鍵鍵結而成之基所構成之基；

e 表示 0 或正整數；

構成式(10)所示之有機單胺之合計碳數為 6 至 50 之整數)。

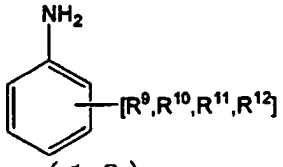
34. 如申請專利範圍第 25 項之 N-取代胺基甲酸酯的製造方法，其中，該有機胺係下述式(13)所示之有機單胺，並且在得到下述式(14)所示之 N-取代胺基甲酸單($-O-R^2$)酯後，使用該 N-取代胺基甲酸單($-O-R^2$)酯進行下述步

第 0981344573 號專利申請案
102 年 5 月 2 日修正替換頁

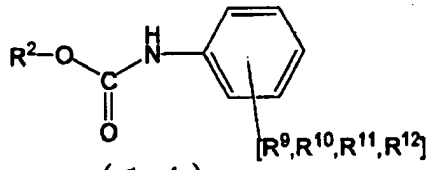
驟(X)及步驟(Y)，而得到下述式(16)所示之 N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯：

步驟(X)：使該 N-取代胺基甲酸單($-O-R^2$)酯與亞甲基化劑反應，以亞甲基($-CH_2-$)將該 N-取代胺基甲酸單($-O-R^2$)酯中所含之源自有機單胺之芳香族基交聯，而得到下述式(15)所示之 N-取代胺基甲酸多($-O-R^2$)酯之步驟；

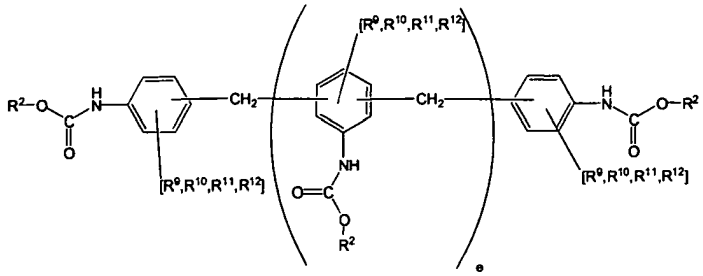
步驟(Y)：使步驟(X)中製得之 N-取代胺基甲酸多($-O-R^2$)酯與芳香族羥基化合物反應，而製造下述式(16)所示之具有源自該芳香族羥基化合物之酯基之 N-取代胺基甲酸多(-O-Ar)酯之步驟：



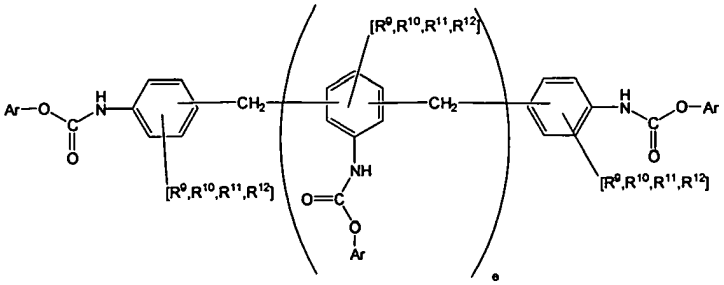
(13)



(14)



(15)



(16)

第 0981344573 號專利申請案
102 年 5 月 2 日修正替換頁

(式中，

R^9 至 R^{12} 基可分別獨立地取代芳香環，R^9 至 R^{12} 基彼此亦可互相鍵結而與芳香環一起形成環，且表示從下述中選出之基：氫原子、或由烷基、環烷基、芳基、及由此等基所成群組中選出之基經飽和烴鍵及／或醚鍵鍵結而成之基所構成之基；

R^2 為源自醇類之基，係從醇類將該醇類之飽和碳原子上所鍵結之 1 個羥基去除而成之殘基；

Ar 為源自芳香族羥基化合物之基，係從芳香族羥基化合物將該芳香族羥基化合物之芳香環上所鍵結之 1 個羥基去除而成之殘基；

e 表示 0 或正整數；

構成式(13)所示之有機單胺之合計碳數為 6 至 50 之整數)。

35. 一種 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，係包含下述式(6)所示之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯、及含有 1 種或複數種芳香族羥基化合物之芳香族羥基組成物之 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物，其中，

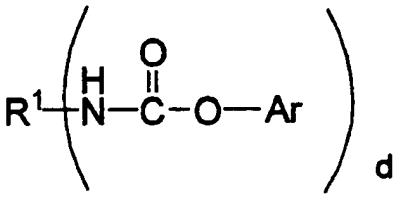
該組成物中構成該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之酯基數 A、及構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物之分子數 B，相對於 A 之 B 之比例係在 1 至 100 之範圍；

該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯係由有機胺、碳酸衍生

第 0981344573 號專利申請案
102 年 5 月 2 日修正替換頁

物、及芳香族羥基組成物所製得者；

該移送用及貯藏用組成物係含有尿素及／或胺基甲酸酯、及／或縮二脲(biuret)、及／或在該有機胺、該碳酸衍生物、及該芳香族羥基組成物之反應中生成之源自有機胺且有末端縮二脲基(-NH-(C=O)-NH-(C=O)-NH_2)之化合物中之至少一種之組成物：



(6)

(式中，

R^1 為碳數 1 至 85 且經 a 個胺基取代之有機基；

Ar 為從芳香族羥基化合物(該芳香族羥基化合物可與構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物相同或不同)將該芳香族羥基化合物之芳香環上所鍵結之 1 個羥基去除而成之殘基；

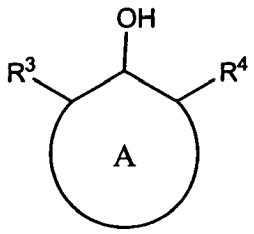
d 表示 1 至 10 之整數)。

36. 如申請專利範圍第 35 項之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，其中，該移送用及貯藏用組成物係含有源自該芳香族羥基組成物之碳酸酯。

37. 如申請專利範圍第 35 項之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，其中，構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物係 1 至 3 價(亦即芳香環所鍵結之羥基為 1 個至 3 個之整數個)之芳香族羥基化合物。

第 0981344573 號專利申請案
102 年 5 月 2 日修正替換頁

38. 如申請專利範圍第 37 項之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，其中，構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物係下述式(7)所示之芳香族羥基化合物：



(7)

(式中，

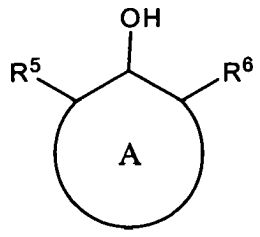
環 A 表示可具有取代基之芳香族烴環，可為單環或複數環；

R^3 及 R^4 分別獨立地表示氫原子、有機基；

構成該芳香族羥基化合物之碳原子數為 6 至 50 之整數；

並且 R^3 及 R^4 也可與 A 鍵結而形成環構造)。

39. 如申請專利範圍第 38 項之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，其中，構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物中，至少 1 個芳香族羥基化合物係下述式(8)所示之芳香族羥基化合物：



(8)

(式中，

環 A 表示可具有取代基之芳香族烴環，可為單環或

複數環；

R^5 及 R^6 分別獨立地為下述(i)至(v)中所定義之任一者之基；

構成該芳香族羥基化合物之碳原子數為 6 至 50 之整數；

並且 R^5 及 R^6 也可與 A 鍵結而形成環構造；

(i)氫原子、

(ii)鹵素原子、

(iii)α 位之原子為氮原子之碳數 1 至 44 之基，該氮原子為 2 級之氮原子(亦即表示形成-NH-鍵之氮原子)，且為不含活性氫(惟，該 α 位之氮原子上所鍵結之氫除外)之基、

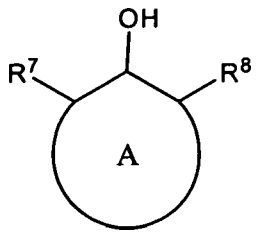
(iv)α 位之原子為碳原子之碳數 1 至 44 之基，該碳原子為 1 級或 2 級之碳原子(亦即表示甲基之碳、形成 $-CH_2-$ 鍵之碳)，且為不含活性氫之基；惟，當該 R^5 及／或 R^6 與芳香環 A 形成飽和及／或不飽和之縮合環構造且該縮合環為 6 員環以下時，該 α 位之碳原子可為 3 級或 4 級；此外，當 α 位之碳與 β 位之原子(形成該 R^5 及 R^6 之原子中，與環 A 之芳香環所鍵結之原子鄰接的原子)形成雙鍵或三鍵時，該 α 位之碳原子也可為 3 級或 4 級、

(v)α 位之原子為氧原子之碳數 1 至 44 之基，且為不含活性氫之基)。

40. 如申請專利範圍第 39 項之 N-取代胺基甲酸酯之移送用

第 0981344573 號專利申請案
102 年 5 月 2 日修正替換頁

及貯藏用組成物，其中，該芳香族羥基組成物係含有上述式(8)所示之芳香族羥基化合物、及下述式(9)所示之芳香族羥基化合物：



(9)

(式中，

環 A 表示可具有取代基之芳香族烴環，可為單環或複數環；

R^7 及 R^8 分別獨立地為下述(i)至(v)中所定義之任一者之基；

構成該芳香族羥基化合物之碳原子數為 6 至 50 之整數；

並且 R^7 及 R^8 也可與 A 鍵結而形成環構造；

(i)氫原子、

(ii)鹵素原子、

(iii)α位之原子為氮原子之碳數 1 至 44 之基，該氮原子為 3 級之氮原子(亦即表示不具有氫原子之氮原子)，且為不含活性氫之基、

(iv)α位之原子為碳原子之碳數 1 至 44 之基，且為不含活性氫之基；該α位之碳原子為 3 級或 4 級之碳原子(亦即表示形成-CH-鍵之碳原子、未結合有氫之碳原子)；當該 R^7 及／或 R^8 與環 A 形成飽和及／或不飽和之

第 0981344573 號專利申請案
102 年 5 月 2 日修正替換頁

縮合環構造且該縮合環為 7 員環以上時，該 α 位之碳原子可為 1 級或 2 級之碳原子(亦即形成甲基、$-CH_2-$鍵之碳原子)；此外，當 α 位之碳與 β 位之原子形成雙鍵時，該 α 位之碳原子只要為 4 級之碳即可；惟，該 α 位之碳與 β 位之原子形成三鍵者除外、

(v) α 位之原子為氧之碳數 1 至 24 之基，且為不含活性氫之基)。

41. 如申請專利範圍第 38 項至第 40 項中任一項之 N-取代胺基甲酸酯之移送用及貯藏用組成物，其中，該式(7)、該式(8)、該式(9)所示之芳香族羥基化合物之標準沸點係與該有機胺之胺基全部經異氰酸酯基(-NCO 基)取代而成之異氰酸酯之標準沸點相差 10℃以上。

42. 一種異氰酸酯的製造方法，係將申請專利範圍第 24 項、第 26 項、第 33 項及第 34 項中任一項中所記載之該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯進行熱分解反應後，將反應所生成之異氰酸酯與芳香族羥基化合物回收者。

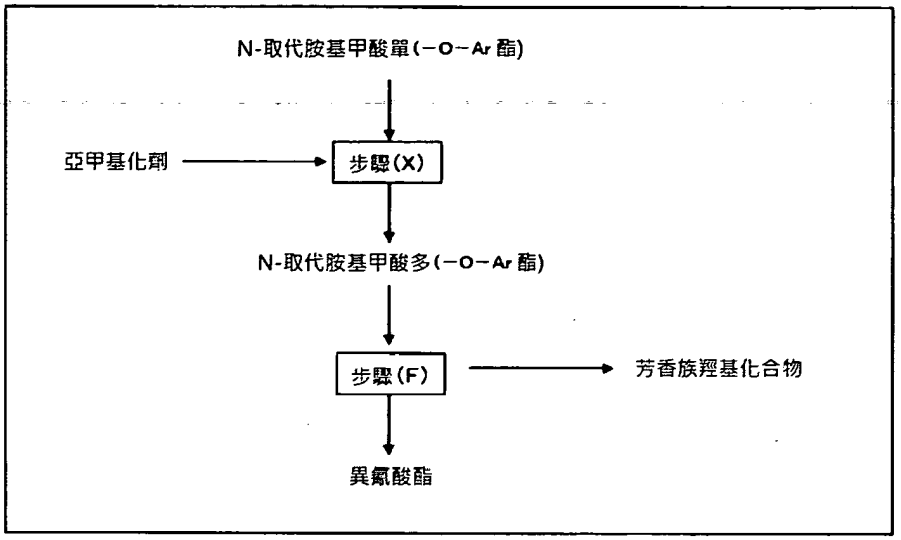
43. 一種異氰酸酯的製造方法，係將申請專利範圍第 35 項或第 36 項所記載之該 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之移送用及貯藏用組成物移送至熱分解反應器中，而將該 N-取代胺基甲酸酯進行熱分解反應後，將反應所生成之異氰酸酯與芳香族羥基化合物回收者。

44. 如申請專利範圍第 42 項或第 43 項之異氰酸酯的製造方法，其中，將申請專利範圍第 42 項或第 43 項中所回收之芳香族羥基化合物，再利用做為申請專利範圍第 2

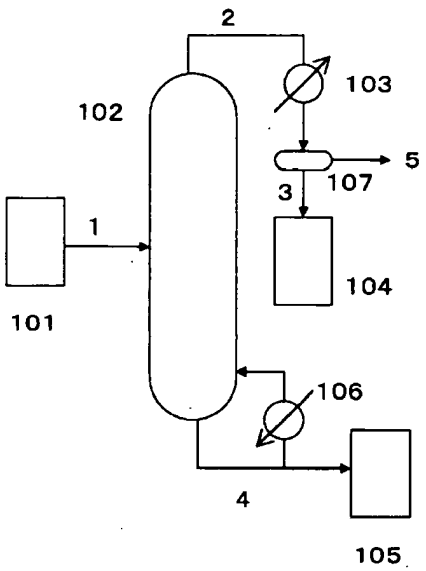
項中所記載之芳香族羥基化合物、及／或申請專利範圍第 7 項中所記載之芳香族羥基化合物、及／或申請專利範圍第 9 項中所記載之芳香族羥基化合物、及／或申請專利範圍第 12 項中所記載之芳香族羥基化合物、及／或申請專利範圍第 15 項中所記載之芳香族羥基化合物、及／或申請專利範圍第 17 項中所記載之芳香族羥基化合物、及／或申請專利範圍第 20 項中所記載之芳香族羥基化合物。

45. 如申請專利範圍第 42 項或第 43 項之異氰酸酯的製造方法，其中，將從該熱分解反應器之底部回收之含有未反應 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯之殘留液再次移送至熱分解反應器中，而使 N-取代胺基甲酸-O-Ar 酯進行熱分解反應者。

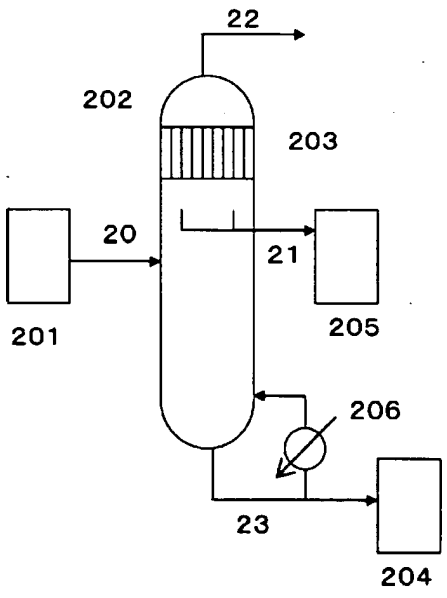
46. 如申請專利範圍第 42 項或第 43 項之異氰酸酯的製造方法，其中，相對於異氰酸酯，申請專利範圍第 42 項或第 43 項之製造方法所製得之異氰酸酯係含有構成該芳香族羥基組成物之芳香族羥基化合物 1ppm 至 1000ppm。



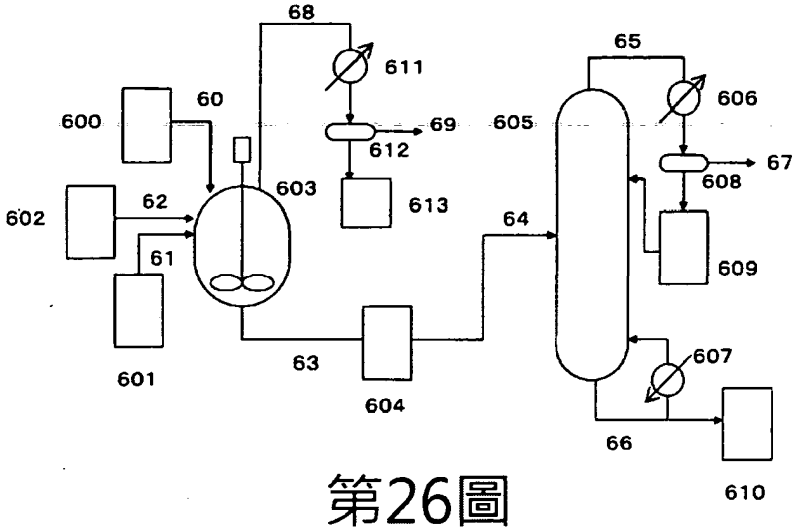
第20圖



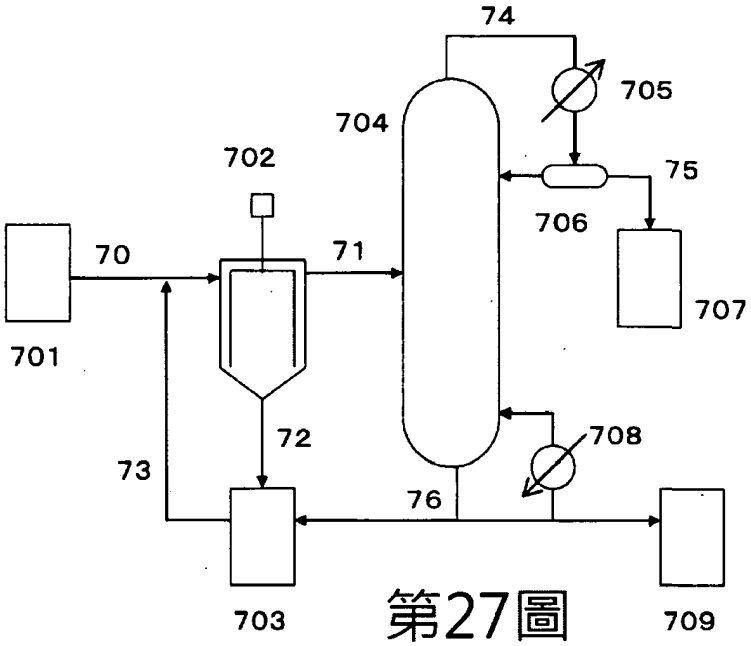
第21圖



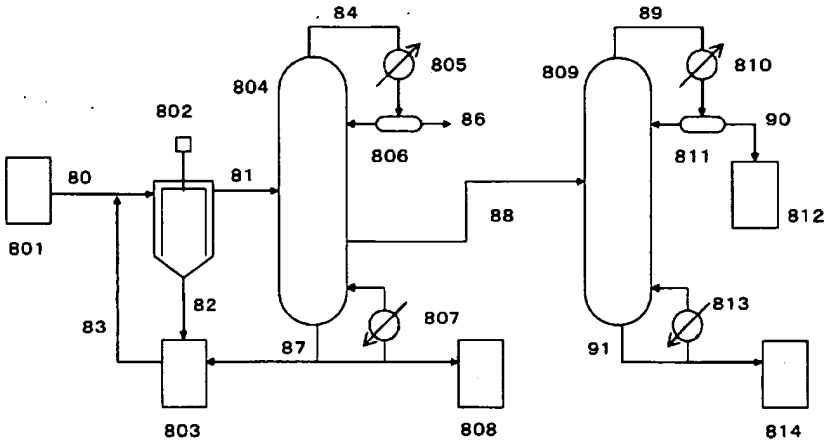
第22圖



第26圖



第27圖



第28圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 13 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

該代表圖無元件符號及其所代表之意義。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表之化學式。