

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年5月27日(27.05.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/100131 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 263/04 (2006.01) C07C 265/14 (2006.01)

C07C 265/04 (2006.01) C07C 323/57 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/045351

(22) 国際出願日: 2019年11月20日(20.11.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高垣 和弘 (TAKAGAKI Kazuhiro); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番

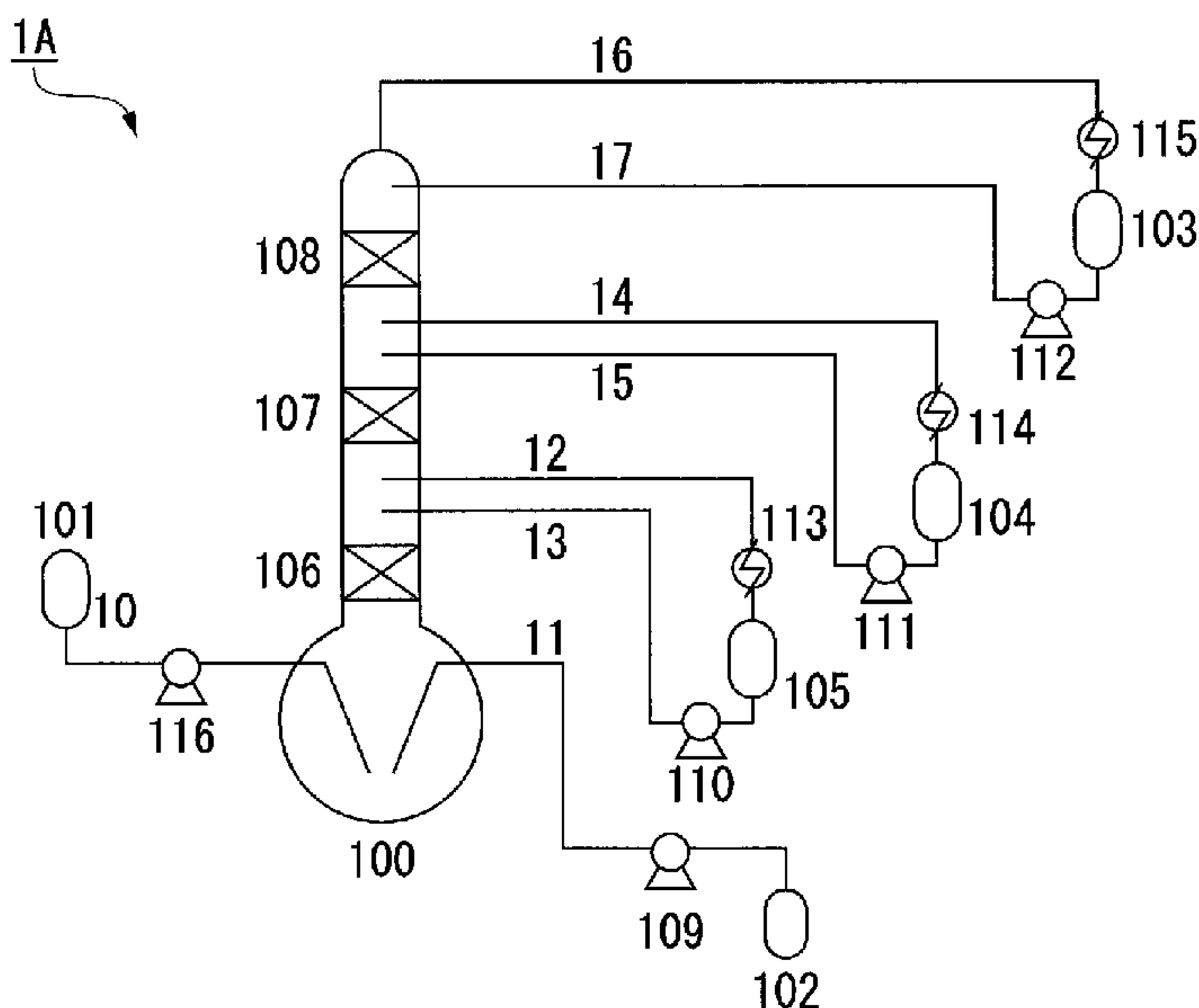
2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 岩田 佑介 (IWATA Yusuke); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 篠畑 雅亮 (SHINOHATA Masaaki); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 中岡 弘一 (NAKAOKA Koichi); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 櫻井 雄介 (SAKURAI Yusuke); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ISOCYANATE

(54) 発明の名称: イソシアネートの製造方法

[図1]



(57) Abstract: This isocyanate production method, for continuously producing an isocyanate while suppressing side reactions, is a method for producing an isocyanate through the thermal decomposition of carbamate, and comprises: a thermal decomposition step in which a mixed solution containing carbamate and a compound (A) having a specific structure is continuously put into a pyrolysis reactor and carry out a pyrolysis reaction of carbamate; a low-boiling-point decomposition product recovery step in which a low-boiling-point decomposition product having a lower standard boiling point than the compound (A) is continuously extracted in a gaseous form from the pyrolysis reactor; and a high-boiling-point component recovery step in which a liquid phase component, which is not recovered in a gaseous form in the low-boil-

[続葉有]

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

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

ing-point decomposition product recovery step, is continuously extracted as a high-boiling-point component from the pyrolysis reactor.

(57) 要約: 副反応を抑制し、連続的にイソシアネートを製造するイソシアネートの製造方法は、カルバメートの熱分解によってイソシアネートを製造する方法は、カルバメートと、特定の構造を有する化合物(A)とを含む混合液を、熱分解反応器に連続的に導入して、カルバメートの熱分解反応を行う熱分解工程と、前記化合物(A)よりも標準沸点が低い低沸点分解生成物を、前記熱分解反応器から気体状で連続的に抜き出す低沸点分解生成物回収工程と、前記低沸点分解生成物回収工程で気体状で回収されなかった液相成分を高沸点成分として前記熱分解反応器から連続的に抜き出す高沸点成分回収工程とを含む。

明 細 書

発明の名称： イソシアネートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、イソシアネートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] イソシアネートは、ポリウレタンフォーム、塗料、接着剤等の製造原料として広く用いられている。イソシアネートの主な工業的製造方法は、アミン化合物とホスゲンとの反応（ホスゲン法）であり、全世界の生産量のほぼ全量がホスゲン法により生産されている。しかしながら、ホスゲン法には多くの問題がある。

[0003] 第1に、原料としてホスゲンを大量に使用することである。ホスゲンは極めて毒性が高く、従業者への暴露を防ぐためにその取扱いには特別の注意を要し、廃棄物を除去するための特別の装置が必要である。

第2に、ホスゲン法においては、腐食性の高い塩化水素が大量に副生するため、塩化水素を除去するためのプロセスが必要となる。さらに、製造されたイソシアネートには多くの場合、加水分解性塩素が含有されることになる。このため、ホスゲン法で製造されたイソシアネートを使用すると、ポリウレタン製品の耐候性、耐熱性に悪影響を及ぼす場合がある。

[0004] このような背景から、ホスゲンを使用しないイソシアネート化合物の製造方法が望まれている。ホスゲンを使用しないイソシアネート化合物の製造方法の一つとして、カルバミン酸エステルの熱分解による方法が提案されている。カルバミン酸エステルの熱分解によってイソシアネートとヒドロキシ化合物とが得られることは公知である（例えば、非特許文献1参照）。その基本反応は下記一般式（1）によって例示される。

[0005] [化1]



[0006] 一般式（1）中、Rは、a価の有機残基である。R'は、1価の有機残基

である。aは、1以上の整数である。

[0007] 特許文献1には、フラスコ中、不活性溶媒存在下でカルバメートを熱分解してイソシアネートを製造する方法が開示されている。また、特許文献2には、芳香族ヒドロキシ化合物と炭酸誘導体との存在下でカルバメートを熱分解し、イソシアネートを製造する方法が開示されている。

[0008] 一方、カルバミン酸エステルの熱分解反応において、カルバミン酸エステルの好ましくない熱変性反応や、該熱分解によって生成するイソシアネートの縮合反応等、種々の不可逆な副反応を併発しやすい（例えば、非特許文献1、2参照）。

[0009] これらの副反応は、目的とするイソシアネートの収率や選択率の低下を招くばかりでなく、特にポリイソシアネートの製造においては、ポリマー状固形物が析出し、反応器を閉塞させる等、長期操業が困難となる場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2003-252846号公報

特許文献2：特開2012-233014号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献1：Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 第3巻, 653頁, 1870年.

非特許文献2：Journal of American Chemical Society, 第81巻, 2138頁, 1959年.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 上記特許文献1の方法では、反応器にカルバメートを供給して、生成するイソシアネートを抽出しながら熱分解を行う方法を開示しているが、副反応によって生成する高沸点成分を抜き出す機構がないために、長時間に亘って

連続的にイソシアネートを製造することは困難である。

また、上記特許文献2の方法では、カルバメートの熱分解によって生成するイソシアネートを低沸点分解生成物として連続的に抜き出すものの、生成するイソシアネートとヒドロキシ化合物との反応によって生じるカルバメートは反応器底部に落下し、反応器底部にて副反応によって高沸点成分を生じるために、イソシアネートの収率が低下する傾向がある。

[0013] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、副反応を抑制し、連続的にイソシアネートを製造するイソシアネートの製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0014] すなわち、本発明は、以下の態様を含む。

(1) カルバメートの熱分解によってイソシアネートを製造する方法であって、

カルバメートと、少なくとも1種の化合物(A)とを含む混合液を、熱分解反応器に連続的に導入して、カルバメートの熱分解反応を行う熱分解工程と、

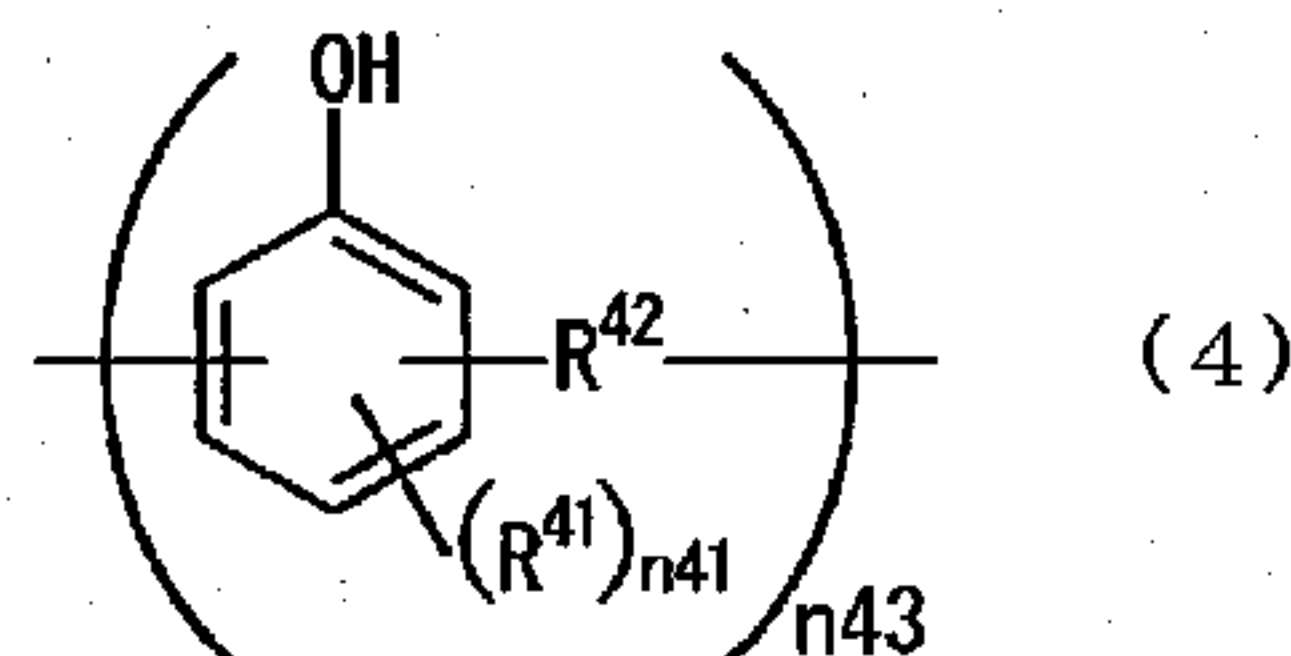
前記化合物(A)よりも標準沸点が低い低沸点分解生成物を、前記熱分解反応器から気体状で連続的に抜き出す低沸点分解生成物回収工程と、

前記低沸点分解生成物回収工程で気体状で回収されなかった液相成分を高沸点成分として前記熱分解反応器から連続的に抜き出す高沸点成分回収工程と、

を含むイソシアネートの製造方法において、

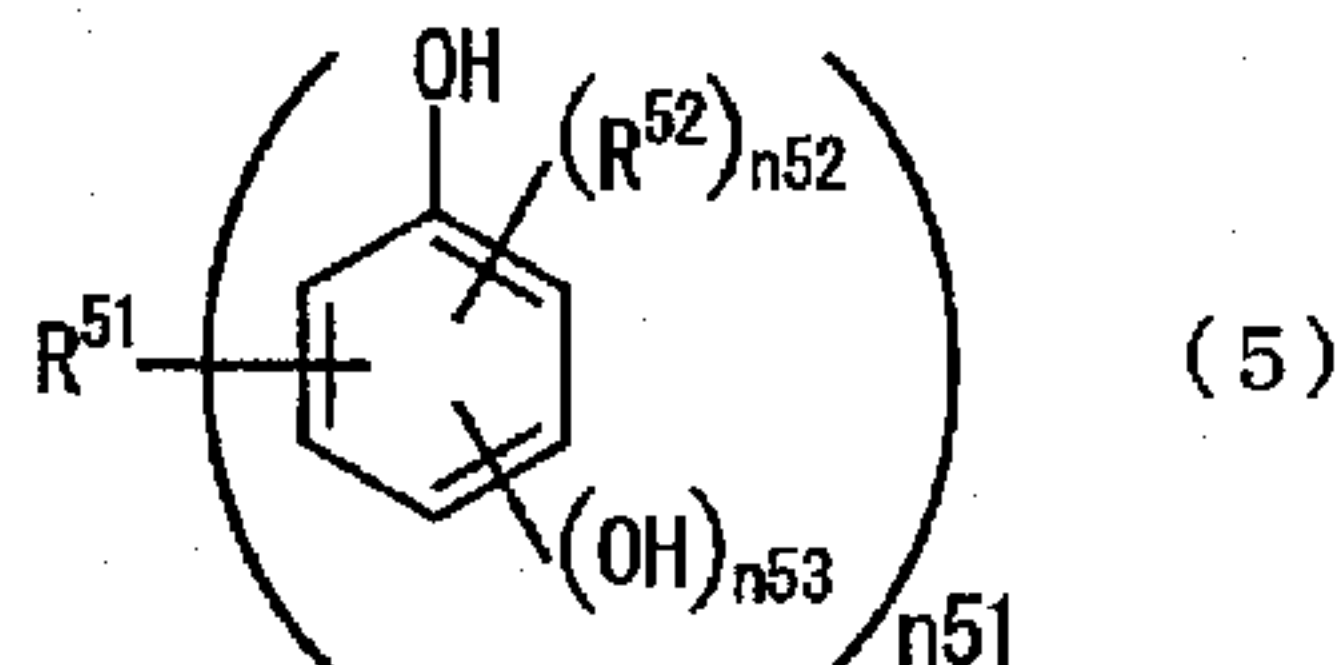
前記化合物(A)は、下記一般式(4)で表される繰り返し単位を有する重合体、下記一般式(5)で表される化合物、下記一般式(6)で表される化合物、下記一般式(7)で表される化合物、下記一般式(S1)で表される化合物、下記一般式(S2)で表される化合物、下記一般式(S3)で表される化合物、下記一般式(9)で表される化合物、下記一般式(10)で表される化合物、及び炭素数9以上35以下の鎖状又は環式の脂肪族炭化水素からなる群より選ばれる。

[0015] [化2]

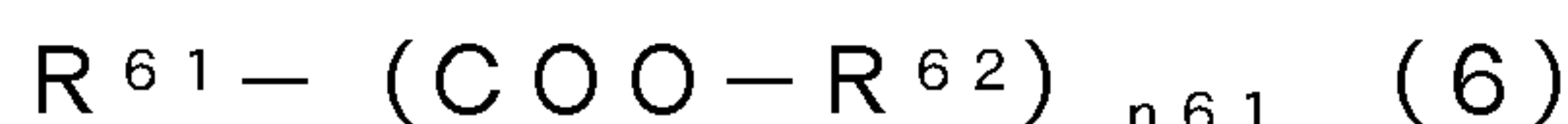


[0016] 前記一般式(4)中、 R^{41} は1価の炭化水素基である。前記炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 n_{41} は0又は1～3の整数である。 R^{42} は2価の有機基である。 n_{43} は2～50の整数を表す。

[0017] [化3]



[0018] 前記一般式(5)中、 n_{51} は1～4の整数である。 R^{51} は水素原子又は n_{51} 価の有機基である。 R^{52} は1価の炭化水素基である。前記炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 n_{52} は0又は1～4の整数である。 n_{53} は0又は1である。



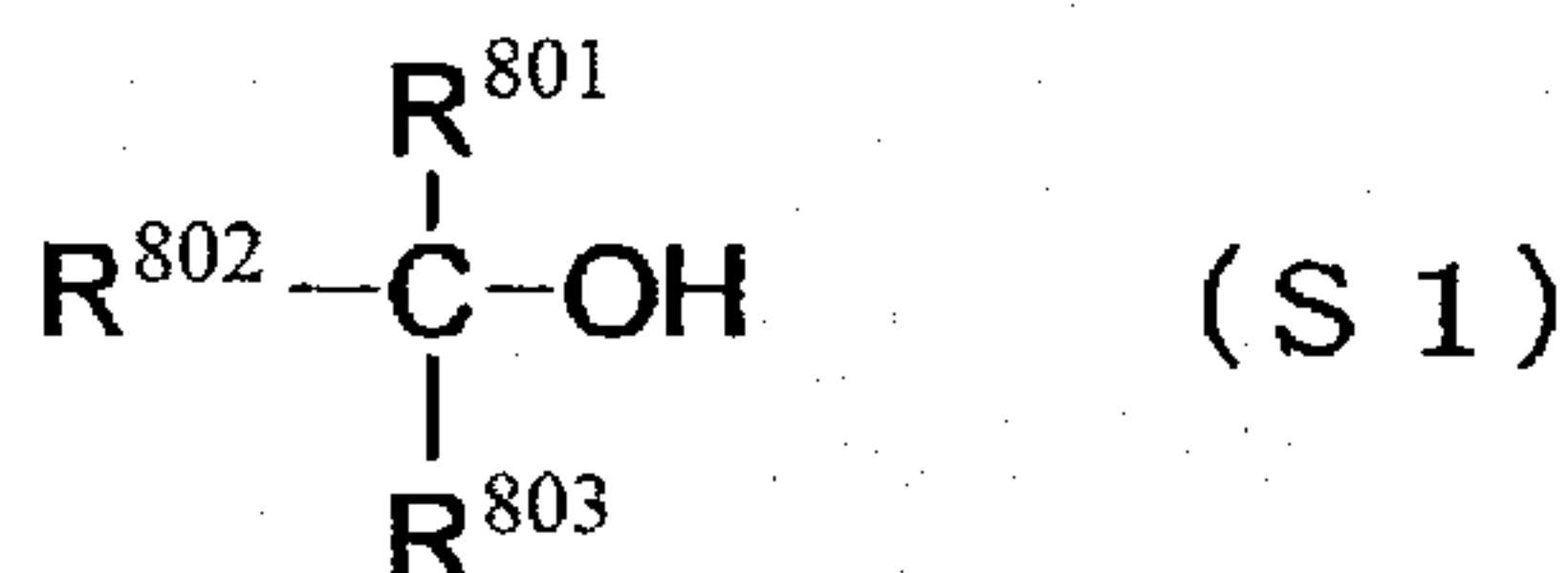
前記一般式(6)中、 n_{61} は1～3の整数である。 R^{61} は n_{61} 価の炭素数1以上60以下の炭化水素基である。前記炭素数1以上60以下の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 R^{62} は炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基である。



前記一般式(7)中、 n_{71} は2又は3である。 R^{71} は n_{71} 価の炭素数1以上60以下の炭化水素基である。前記炭素数1以上60以下の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 R^{72} は炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳

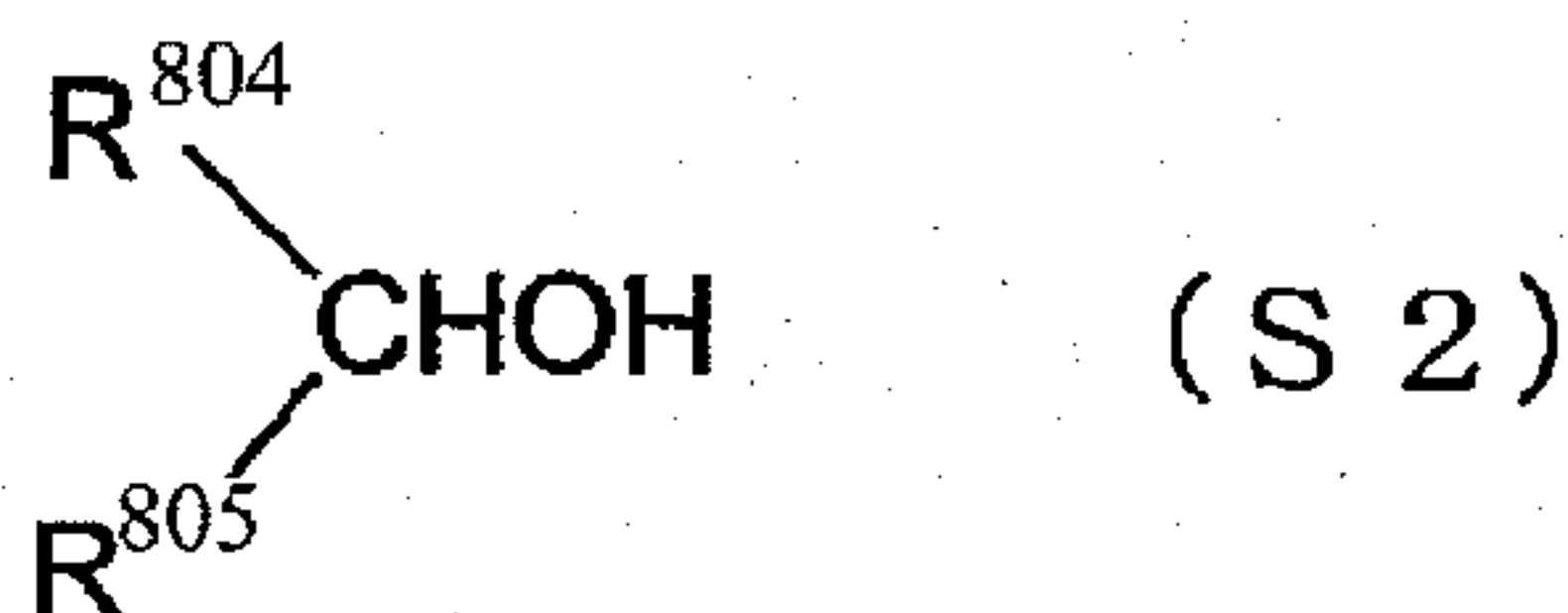
香族炭化水素基である。

[0019] [化4]



[0020] 前記一般式 (S 1) 中、 R^{801} 、 R^{802} 、及び R^{803} はそれぞれ独立に、炭素数 1 以上 60 以下で飽和又は不飽和の直鎖状若しくは分岐鎖状の炭化水素基であり、 R^{801} 、 R^{802} 又は R^{803} がメチレン基を有する場合、前記メチレン基は、酸素原子、アリーレン基、シクロアルキレン基又はNH基で置換されていてもよく、 R^{801} 、 R^{802} 又は R^{803} を構成する少なくとも1つのCH基は窒素原子で置換されていてもよく、 R^{801} 、 R^{802} 又は R^{803} を構成する少なくとも1つの水素原子はハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、 R^{801} 、 R^{802} 又は R^{803} は互いに結合して単環又は多環を形成していてもよい。

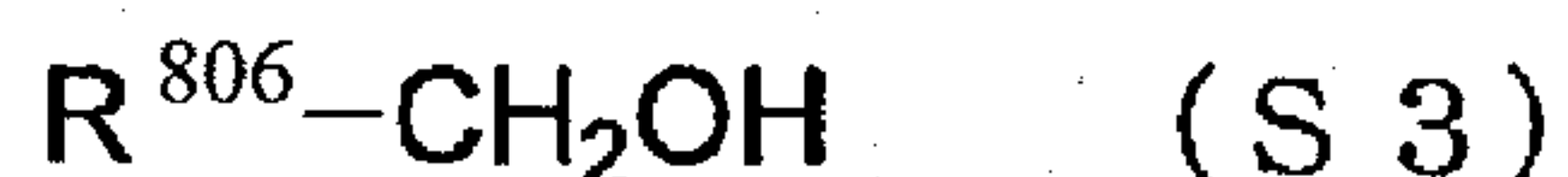
[0021] [化5]



[0022] 前記一般式 (S 2) 中、 R^{804} 及び R^{805} はそれぞれ独立に、炭素数 1 以上 60 以下で飽和又は不飽和の直鎖状若しくは分岐鎖状の炭化水素基であり、 R^{804} 又は R^{805} がメチレン基を有する場合、前記メチレン基は、酸素原子、アリーレン基、シクロアルキレン基又はNH基で置換されていてもよく、 R^{804} 又は R^{805} を構成する少なくとも1つのCH基は窒素原子で置換されていてもよく、 R^{804} 又は R^{805} を構成する少なくとも1つの水素原子はハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、 R^{804} 又は R^{805} は互いに結合して単環又は多環を形成していてもよい。

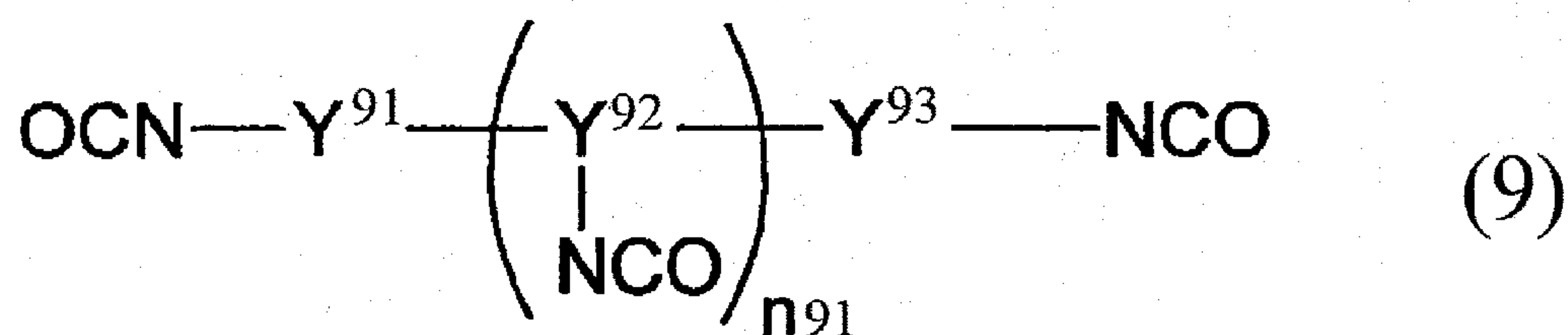
[0023]

[化6]



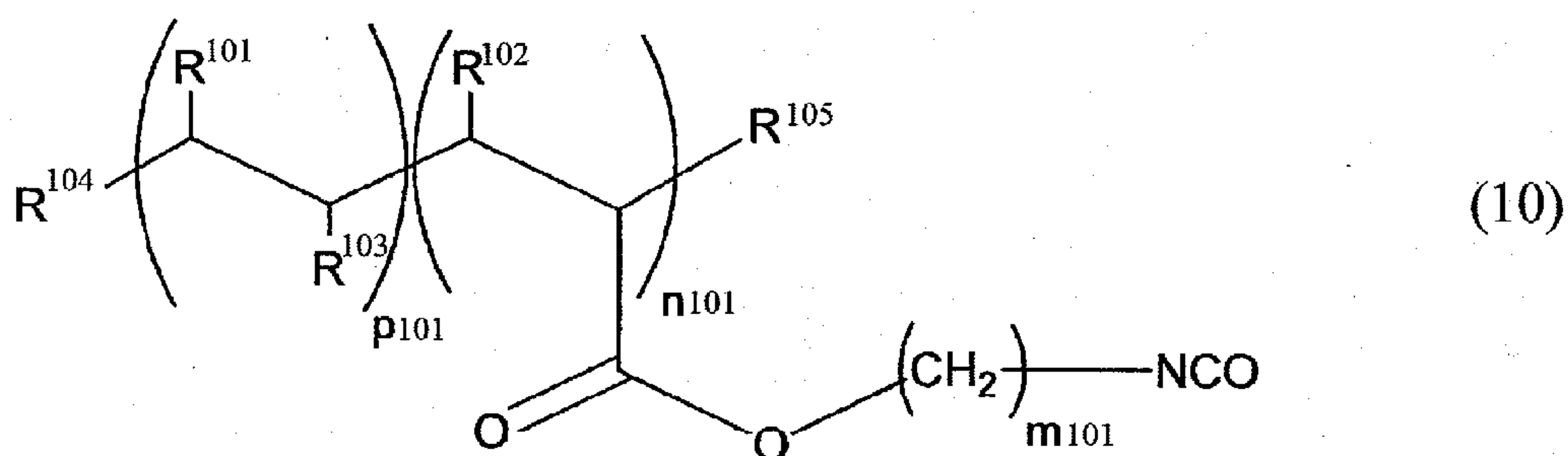
[0024] 前記一般式 (S 3) 中、 R^{806} は、炭素数 1 以上 60 以下で飽和又は不飽和の直鎖状若しくは分岐鎖状の炭化水素基であり、 R^{806} がメチレン基を有する場合、前記メチレン基は酸素原子、アリーレン基、シクロアルキレン基又は NH 基で置換されていてもよく、 R^{806} を構成する少なくとも一つの CH 基は窒素原子で置換されていてもよく、 R^{806} を構成する少なくとも一つの水素原子はハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、前記分岐鎖は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0025] [化7]



[0026] 前記一般式 (9) 中、 Y^{91} 及び Y^{93} はそれぞれ独立に、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基を有する炭素数 4 以上 10 以下の 2 価の炭化水素基である。 Y^{92} は脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基を有する炭素数 4 以上 10 以下の 3 価の炭化水素基であり、前記芳香族炭化水素基を構成する少なくとも一つの CH 基は窒素原子またはカルボニル基で置換されていてもよい。 n_{91} は 0 以上 5 以下の整数である。

[0027] [化8]

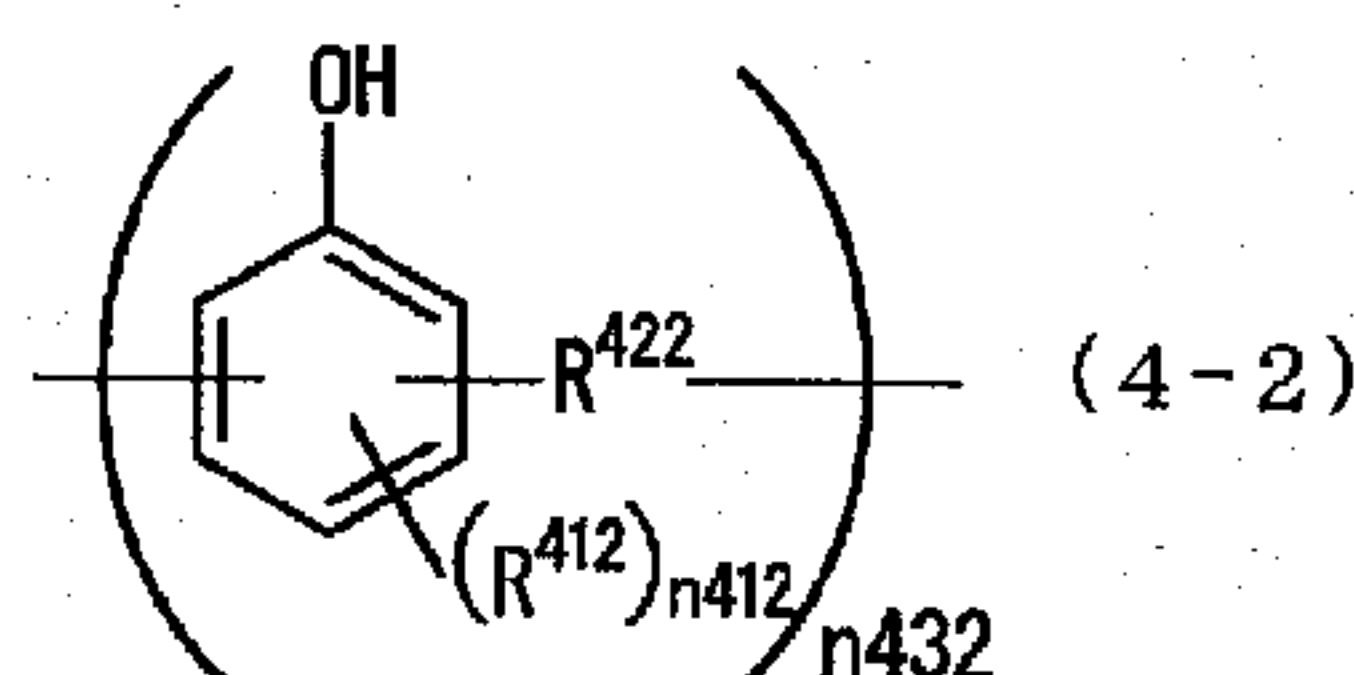
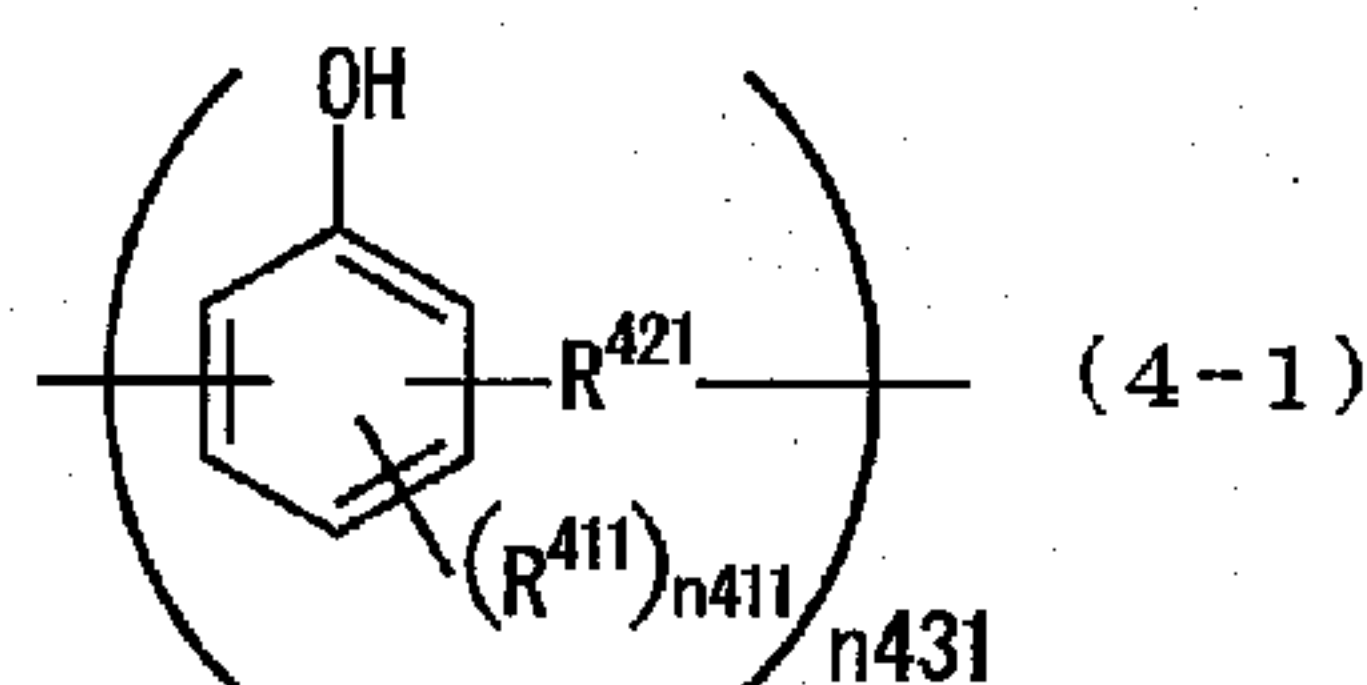


[0028] 前記一般式(10)中、 p_{101} は0以上90以下の整数である。 n_{101} は1以上100以下の整数である。 $p_{101} + n_{101}$ は10以上100以下の整数である。 m_{101} は1以上5以下の整数である。 R^{101} 及び R^{102} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1以上5以下の1価の炭化水素基である。 R^{103} は炭素数1以上5以下のアルコキシカルボニル基又は炭素数1以上12以下の1価の炭化水素基である。 R^{104} 及び R^{105} はそれぞれ独立に、1価の有機基である。

[0029] (2) 前記化合物(A)は、前記一般式(4)で表される繰り返し単位を有する重合体及び前記一般式(5)で表される化合物からなる群から選択される前記(1)に記載のイソシアネートの製造方法。

(3) 前記化合物(A)は下記一般式(4-1)で表される繰り返し単位又は下記一般式(4-2)で表される繰り返し単位を有する重合体、下記一般式(5-1)で表される化合物及び下記一般式(5-2)で表される化合物からなる群から選択される前記(2)に記載のイソシアネートの製造方法。

[0030] [化9]

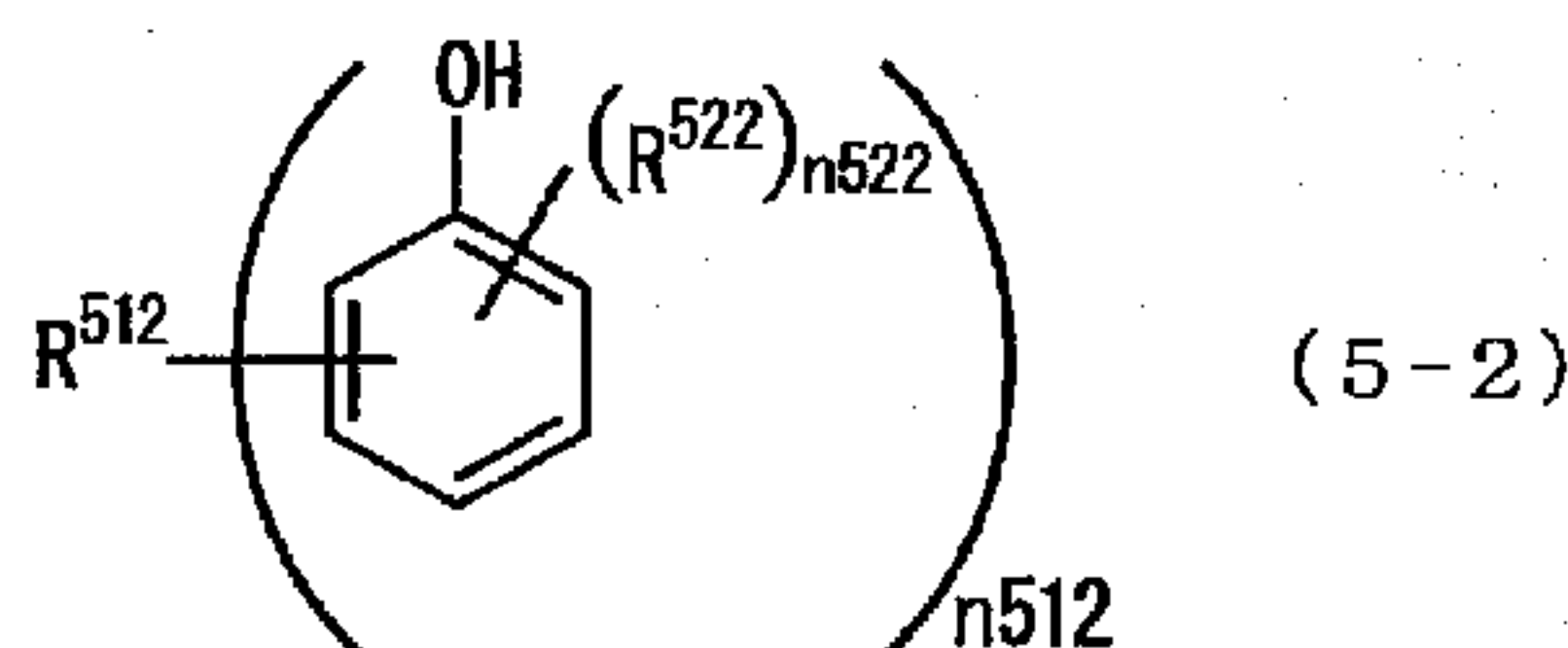
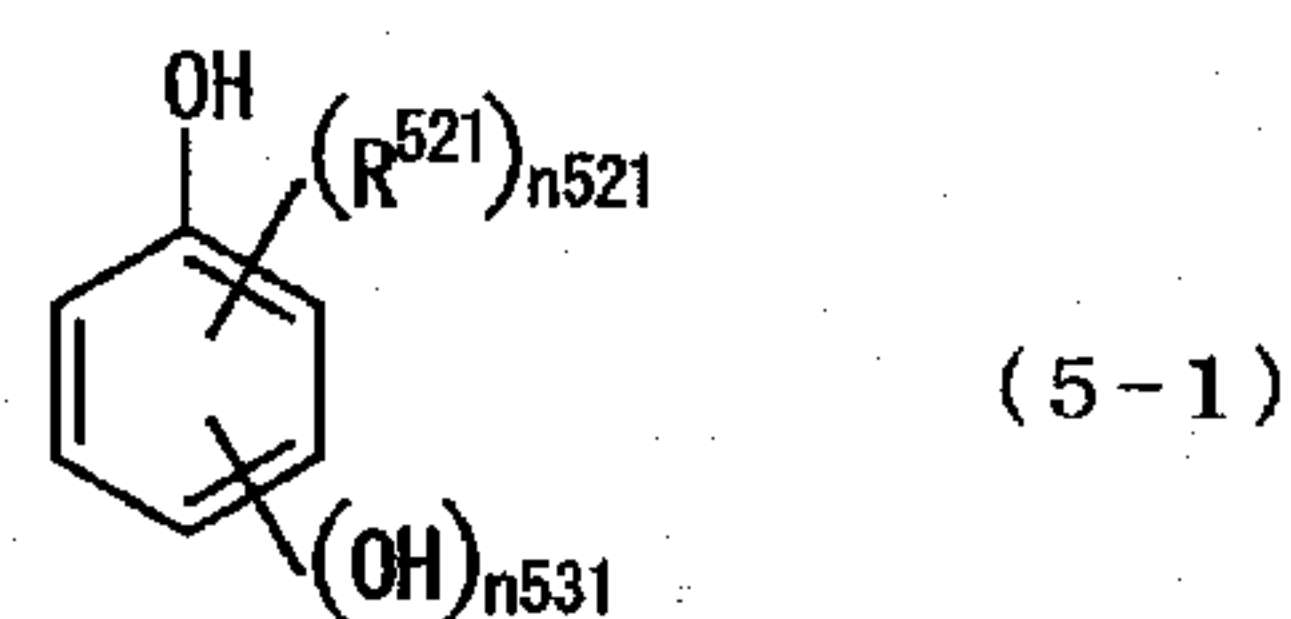


[0031] 前記一般式(4-1)中、 R^{411} は1価の炭化水素基である。前記1価の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよく、水酸基で置換されていてもよい。 n_{411} は0又は1～3の整数である。 n_{411} が2又は3である時、 R^{411} は同一であっても異なってもよい。 R^{421} は2価の脂肪族炭化水素基である。前記2価の脂肪族炭化水素基はエ

ーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 n_{431} は2～50の整数を表す。

前記一般式(4-2)中、 R^{412} は1価の炭化水素基である。前記1価の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 n_{412} は0又は1～3の整数である。 R^{422} は2価の、芳香族炭化水素基、又は、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基である。前記脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 n_{432} は2～50の整数を表す。

[0032] [化10]



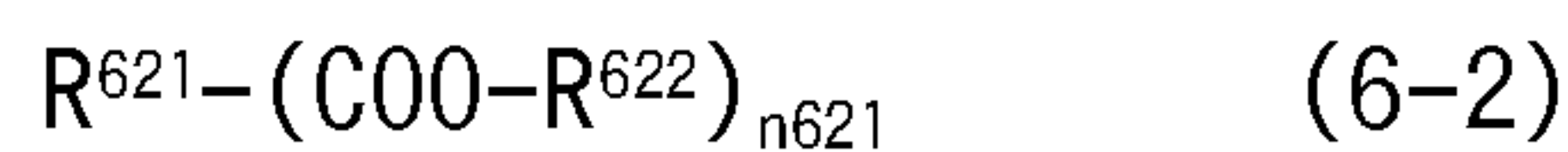
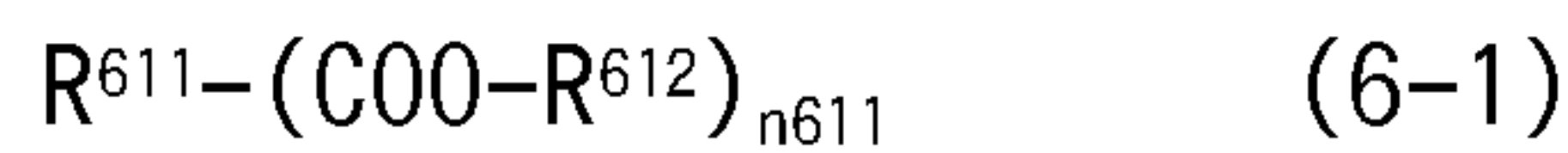
[0033] 前記一般式(5-1)中、 R^{521} は炭素数6以上12以下のアリール基で置換されていてもよい炭素数1以上20以下のアルキル基、又は、炭素数6以上12以下のアリール基で置換されていてもよい炭素数1以上20以下のアルコキシカルボニル基である。 n_{521} は0又は1～4の整数である。 n_{531} は0又1である。

前記一般式(5-2)中、 n_{512} は2～4の整数である。 R^{512} は n_{512} 価の炭化水素基である。前記 n_{512} 価の炭化水素基はエーテル結合、エステル結合又はカルボニル基を有していてもよく、ヘテロ環を含んでもよい。 R^{522} は1価の炭化水素基である。前記1価の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 n_{522} は0又は1～4の整数である。

[0034] (4) 前記化合物(A)は、前記一般式(6)で表される化合物及び前記一般式(7)で表される化合物からなる群から選択される前記(1)に記載の

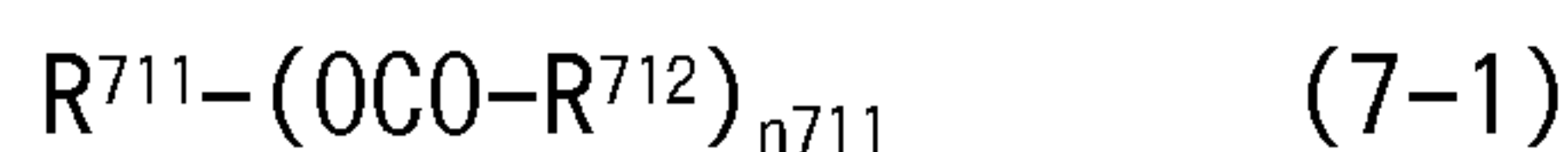
イソシアネートの製造方法。

(5) 前記化合物 (A) は、下記一般式 (6-1) で表される化合物、下記一般式 (6-2) で表される化合物、及び下記一般式 (7-1) で表される化合物からなる群から選択される前記 (4) に記載のイソシアネートの製造方法。



前記一般式 (6-1) 中、 $n611$ は 2 又は 3 である。 R^{611} は $n611$ 個の炭素数 1 以上 60 以下の脂肪族炭化水素基である。前記炭素数 1 以上 60 以下の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 R^{612} は炭素数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素基である。

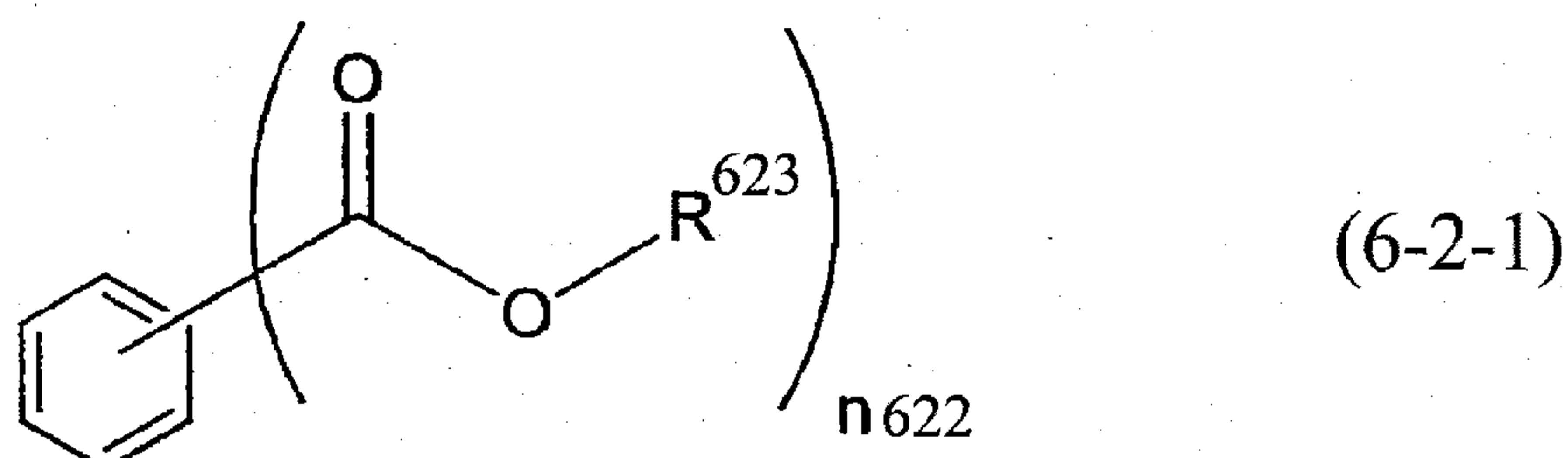
前記一般式 (6-2) 中、 $n621$ は 2 又は 3 である。 R^{621} は $n621$ 個の炭素数 6 以上 60 以下の芳香族炭化水素基である。前記炭素数 6 以上 60 以下の芳香族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 R^{622} は炭素数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素基である。



前記一般式 (7-1) 中、 $n711$ は 2 又は 3 である。 R^{711} は $n711$ 個の炭素数 1 以上 60 以下の脂肪族炭化水素基である。前記炭素数 1 以上 60 以下の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 R^{712} は炭素数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素基である。

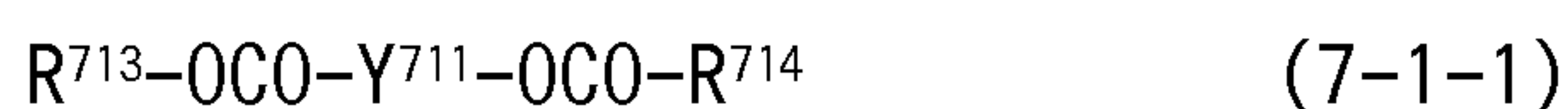
(6) 前記化合物 (A) は、下記一般式 (6-1-1) で表される化合物、下記一般式 (6-2-1) で表される化合物、及び、下記一般式 (7-1-1) で表される化合物からなる群から選択される前記 (5) に記載のイソシアネートの製造方法。

[化11]



[0036] 前記一般式（6-1-1）中、 R^{613} 及び R^{614} はそれぞれ独立に、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基である。 Y^{611} は2価の炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基である。前記炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。

前記一般式（6-2-1）中、 R^{623} は炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基である。 n^{622} は2又は3である。



前記一般式（7-1-1）中、 R^{713} 及び R^{714} はそれぞれ独立に、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基である。 Y^{711} は2価の炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基である。前記炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。

[0037] （7）前記化合物（A）は、前記一般式（S1）で表される化合物、前記一般式（S2）で表される化合物、前記一般式（S3）で表される化合物からなる群より選ばれる前記（1）に記載のイソシアネートの製造方法。

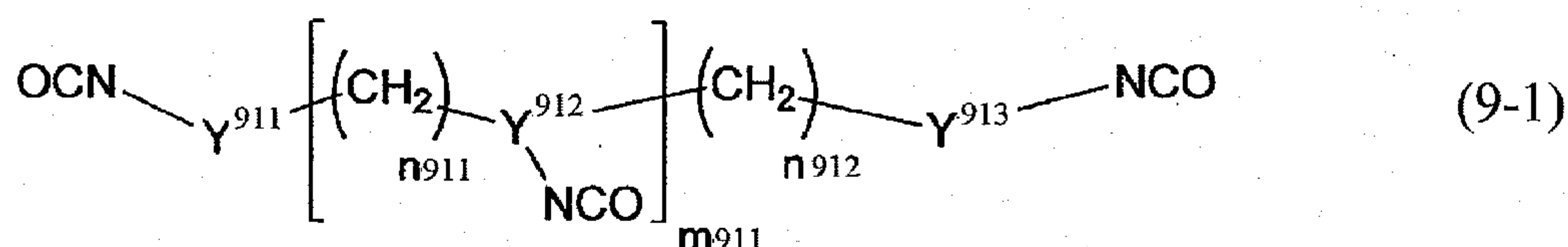
（8）前記化合物（A）が、前記一般式（S1）で表される化合物である前記（7）に記載のイソシアネートの製造方法。

（9）前記化合物（A）は、前記一般式（9）で表される化合物及び前記一

般式（１０）で表される化合物からなる群から選択され前記（１）に記載のイソシアネートの製造方法。

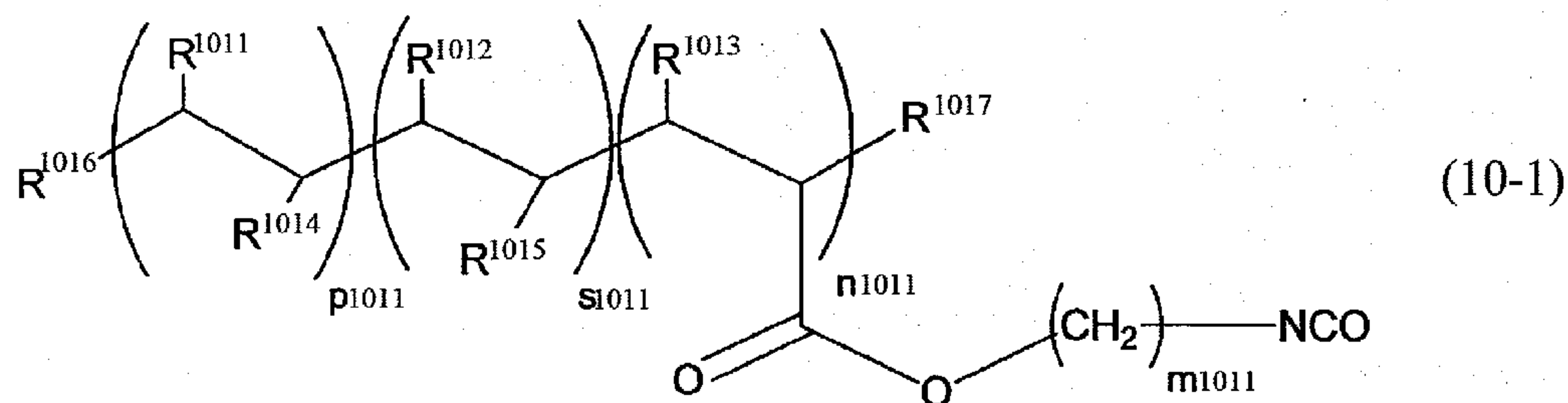
（１０）前記化合物（Ａ）は、下記一般式（９－１）で表される化合物、及び、下記一般式（１０－１）で表される化合物からなる群から選択される前記（９）に記載のイソシアネートの製造方法。

[0038] [化12]



[0039] 前記一般式（９－１）中、 Y^{911} 及び Y^{913} はそれぞれ独立に、炭素数４以上１０以下の２価の脂環式炭化水素基又は炭素数６以上１０以下の２価の芳香族炭化水素基であり、 Y^{912} は炭素数４以上１０以下位の３価の脂環式炭化水素基又は炭素数６以上１０以下の２価の芳香族炭化水素基であり、 $n911$ 及び $n912$ はそれぞれ独立に、１以上５以下の整数であり、 $m911$ は０以上５以下の整数である。

[0040] [化13]

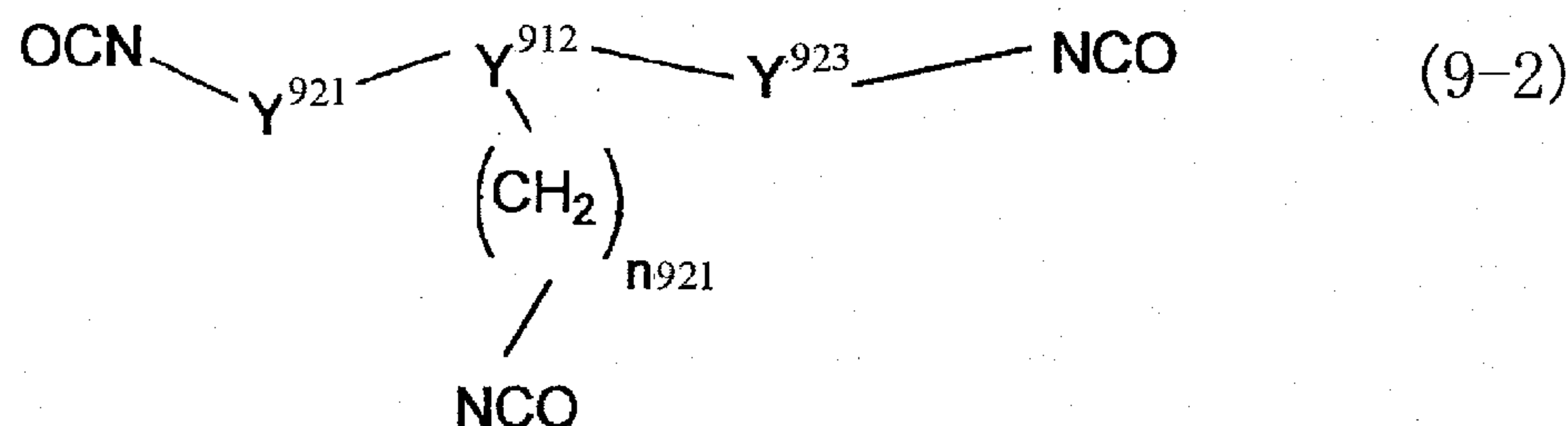


[0041] 前記一般式（１０－１）中、 $p1011$ は０以上５０以下の整数であり、 $s1011$ は０以上５０以下の整数であり、 $n1011$ は１以上１００以下の整数であり、 $p1011 + s1011 + n1011$ は１０以上１００以下の整数であり、 $m1011$ は１以上５以下の整数であり、 R^{1011} 、 R^{1012} 及び R^{1013} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数１以上５以下の１価の炭化水素基であり、 R^{1014} 及び R^{1015} はそれぞれ独立に、炭素数１以上５以下の

アルコキシカルボニル基又は炭素数 1 以上 12 以下の 1 価の炭化水素基であり、 R^{1016} 及び R^{1017} はそれぞれ独立に、1 価の有機基である。

(11) 前記化合物 (A) は、下記式 (9-2) で表される化合物である前記 (9) に記載のイソシアネートの製造方法。

[0042] [化14]



[0043] 前記一般式 (9-2) 中、 Y^{921} 及び Y^{923} はそれぞれ独立に炭素数 4 以上 10 以下のアルキレン基を示し、 Y^{912} は 2, 4, 6-トリオキソヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-1, 3, 5-トリイドニル基を示し、 $n921$ は 1 以上 6 以下の整数を示す。

[0044] (12) 前記化合物 (A) は、炭素数 9 以上 35 以下の鎖状または環式の脂肪族炭化水素からなる群から選択される前記 (1) に記載のイソシアネートの製造方法。

(13) 前記鎖状脂肪族炭化水素が、炭素数 1 以上 3 以下の直鎖状脂肪族炭化水素基からなる分岐鎖を有する鎖状脂肪族炭化水素である前記 (12) に記載のイソシアネートの製造方法。

(14) 前記鎖状脂肪族炭化水素の炭素数が、12 以上 30 以下である前記 (12) または (13) に記載のイソシアネートの製造方法。

(15) 前記混合液が不活性溶媒を更に含み、

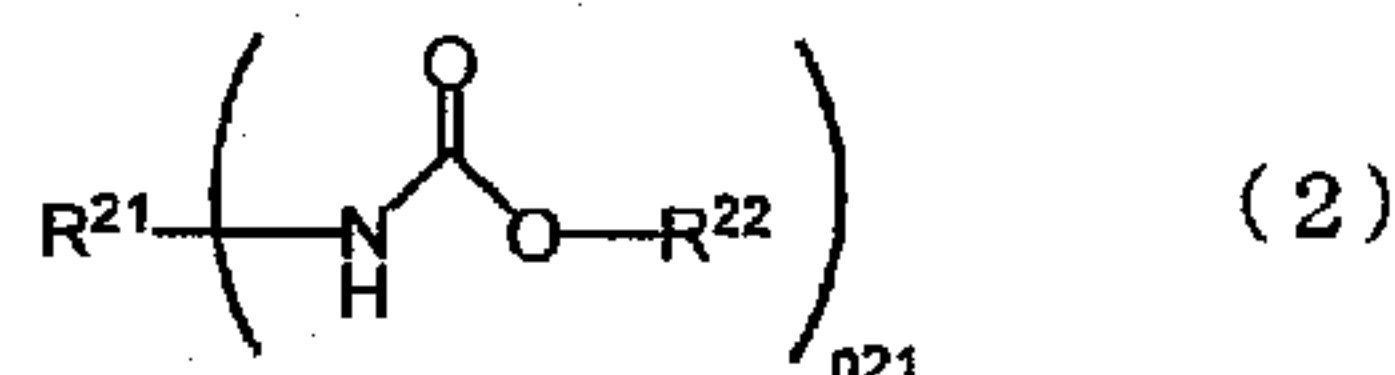
前記低沸点分解生成物回収工程において、前記低沸点分解生成物と前記不活性溶媒とを、前記熱分解反応器から気体状で連続的に抜き出し、

前記不活性溶媒は、熱分解反応条件下において実質的に不活性であり、且つ、その標準沸点が、前記化合物 (A) の標準沸点よりも低く、熱分解によって生成するイソシアネート及びヒドロキシ化合物の標準沸点の間にある前

記（１）～（１４）のいずれか一項に記載のイソシアネートの製造方法。

（１６）前記カルバメートが、下記一般式（２）で表される化合物である前記（１）～（１５）のいずれか一項に記載のイソシアネートの製造方法。

[0045] [化15]



[0046] 前記一般式（２）中、 $n21$ は、１以上の整数である。 R^{21} は $n21$ 価の有機基である。 R^{22} はヒドロキシ化合物から１つのヒドロキシ基を除いた残基である。

（１７）前記一般式（２）中、 $n21$ は、２又は３であり、 R^{22} は炭素数６～２０の芳香族基を示す、前記（１６）に記載のイソシアネートの製造方法。

（１８）前記熱分解反応器が管型反応器である前記（１）～（１７）のいずれか一項に記載のイソシアネートの製造方法。

（１９）前記低沸点分解生成物が前記イソシアネートを含み、前記低沸点分解生成物が気体状で蒸留塔に供給され、前記蒸留塔にて前記イソシアネートを分離する分離工程を更に含む前記（１）～（１８）のいずれか一項に記載のイソシアネートの製造方法。

（２０）熱分解反応条件下で、実質的に不活性であり、且つ、気体状態の搬送剤を前記熱分解反応器に導入し、気体状成分を前記熱分解反応器より搬出させる前記（１）～（１９）のいずれか一項に記載のイソシアネートの製造方法。

発明の効果

[0047] 上記態様のイソシアネートの製造方法によれば、副反応を抑制し、連続的にイソシアネートを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0048] [図1]実施例１－１等で用いたイソシアネートの製造装置の構造を示す模式図

である。

[図2]実施例1－2等で用いたイソシアネートの製造装置の構造を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0049] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の本実施形態に限定するものではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜変形して実施できる。

[0050] 《イソシアネートの製造方法》

本実施形態のイソシアネートの製造方法は、カルバメートを熱分解して、イソシアネートを製造する方法である。

本実施形態のイソシアネートの製造方法は、熱分解工程と、低沸点分解生成物回収工程と、高沸点成分回収工程とを含む方法である。

熱分解工程では、カルバメートと、後述の少なくとも1種の化合物（A）とを含む混合液を、熱分解反応器に連続的に導入して、カルバメートの熱分解反応を行う。

低沸点分解生成物回収工程では、前記化合物（A）よりも標準沸点が低い低沸点分解生成物を、前記熱分解反応器から気体状で連続的に抜き出す。

高沸点成分回収工程では、前記低沸点分解生成物回収工程で気体状で回収されなかった液相成分を高沸点成分として前記熱分解反応器から連続的に抜き出す。

[0051] 本実施形態の製造方法によれば、副反応を抑制し、連続的にイソシアネートを製造することができる。

以下、各工程について、それぞれ説明する。

[0052] [熱分解工程]

本工程は、カルバメートと、化合物（A）とを含む混合液を熱分解反応器に連続的に導入して熱分解反応を付することによって、イソシアネートを得る工程である。この熱分解反応は、カルバメートからイソシアネートとヒド

ロキシ化合物（好ましくは、芳香族ヒドロキシ化合物）とを生成させる反応である。本工程は、液相で行うことが好ましい。

また、混合液は、不活性溶媒を更に含んでもよい。不活性溶媒は、熱分解反応条件下において実質的に不活性であり、且つ、その標準沸点が、化合物（A）の標準沸点よりも低く、熱分解によって生成するイソシアネート及びヒドロキシ化合物の標準沸点の間にある。すなわち、混合液中において、各成分の標準沸点は、ヒドロキシ化合物、不活性溶媒、イソシアネート、及び化合物（A）の順に高くなる。

なお、本明細書において、「実質的に不活性」とは、カルバメートの熱分解が行われる条件下において、カルバメート、及び、熱分解生成物であるイソシアネート、ヒドロキシ化合物と反応しない、若しくは、反応した場合でもカルバメートの熱分解に対して大きな影響を及ぼさないという意味である。

本工程で使用されるカルバメートは、後述する製造方法により得られるカルバメートであることが好ましい。

また、本工程で使用される不活性溶媒及び化合物（A）についても後述する。

[0053] 混合液中におけるカルバメートの含有量は、混合液の総質量に対して、通常、1質量%以上50質量%以下であり、3質量%以上40質量%以下が好ましく、5質量%以上30質量%以下がより好ましい。

カルバメートの含有量が上記下限値以上であることにより、イソシアネートの空時収率がより向上し、工業的に実施する場合には有利となる傾向がある。また、上記上限値以下であることにより、熱分解時に副反応がより抑制される傾向にある。

[0054] 反応温度は、通常100℃以上300℃以下の範囲であり、反応速度を高めるためには高温が好ましいが、カルバメート及び生成物であるイソシアネートのうち少なくともいずれか一方の化合物による副反応をより抑制する観点から、120℃以上270℃以下が好ましく、150℃以上250℃以下

の範囲がより好ましい。

反応温度を一定にするために、上記熱分解反応器に公知の冷却装置及び加熱装置を設置してもよい。

[0055] また、反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧及び加圧のいずれであってもよく、通常 1 Pa 以上 $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の範囲で行われる。

反応時間（滞留時間）に、特に制限はなく、通常 0.001 時間以上 100 時間以下が好ましく、 0.005 時間以上 50 時間以下がより好ましく、 0.01 時間以上 10 時間以下がさらに好ましい。

[0056] 熱分解反応器の形式に、特に制限はないが、気相成分を効率よく回収するために、公知の蒸留装置を使用することが好ましく、蒸発缶、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器及び流下膜蒸発器からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応器から構成されることがより好ましい。

これらの他にも、例えば、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器及び落滴蒸発器のいずれかを含む反応器を用いる方式、並びに、これらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。

化合物（A）よりも低い標準沸点を有する低沸点分解生成物を素早く反応系から除去する観点からは、充填塔又は管型反応器が好ましく、管型反応器がより好ましく、管型薄膜蒸発器、管型流下膜蒸発器等の管型反応器を用いる方法がさらに好ましい。また、これら反応器の内部構造としては、生成する低沸点分解生成物を気相にすみやかに移動させられる気-液接触面積の大きな構造が好ましい。

[0057] 充填塔を用いる場合、充填塔が備える固体充填材としては、蒸留塔や吸収塔に一般的に使用されている充填材を適宜使用できる。好ましい固体充填材として具体的には、例えば、ラシヒリング、レッシングリング、スパイラルリング、ボールリング、インターロックスサドル、ステッドマンパッキング、マクマホンパッキング、ディクソンパッキング、ヘリックスパッキング、

コイルパッキング、ヒートパイプパッキング等が挙げられる。

固体充填材の材質は、磁製、金属製等特に限定されない。中でも、固体充填材の材質としては、熱伝導性の高い材質が好ましい。

[0058] 熱分解反応器及びラインの材質は、カルバメートやその生成物であるヒドロキシ化合物、イソシアネート等に悪影響を及ぼさない公知のものを適宜選択して用いることができるが、例えば、SUS304、SUS316、SUS316L等が安価であり、好ましく使用できる。

[0059] 本工程において、触媒は必ずしも必要ではないが、反応温度を低下させる目的や、反応を早期に完結させるために、触媒を使用することができる。

触媒の使用量は、カルバメートの質量に対して0.01質量%以上30質量%以下が好ましく、0.5質量%以上20質量%以下がより好ましい。

触媒としては、例えば、ルイス酸及びルイス酸を生成する遷移金属化合物、有機スズ化合物、銅族金属を含む化合物、鉛を含む化合物、亜鉛を含む化合物、鉄族金属を含む化合物、アミン類等が挙げられる。

ルイス酸及びルイス酸を生成する遷移金属化合物として具体的には、例えば、 AlX_3 、 TiX_3 、 TiX_4 、 VOX_3 、 VX_5 、 ZnX_2 、 FeX_3 、 SnX_4 等が挙げられる。ここで、「X」は、ハロゲン、アセトキシ基、アルコキシ基又はアリーロキシ基である。

有機スズ化合物として具体的には、例えば、 $(CH_3)_3SnOCOCH_3$ 、 $(C_2H_5)SnOCOC_6H_5$ 、 $Bu_3SnOCOCH_3$ 、 $Ph_3SnOCOC_6H_5$ 、 $Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ （ジラウリン酸ジブチルスズ）、 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 、 $BuSnO(OH)$ 、オクチル酸スズ等が挙げられる。ここで、「Bu」はブチル基、「Ph」はフェニル基である。

銅族金属を含む化合物として具体的には、例えば、 $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、

CuBr 、 CuBr_2 、 CuI 、 CuI_2 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、オレフィン酸銅、 Bu_2Cu 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Cu}$ 、 AgNO_3 、 AgBr 、ピクリン酸銀、 $\text{AgC}_6\text{H}_6\text{ClO}_4$ 等が挙げられる。ここで、「acac」はアセチルアセトンキレート配位子である。

鉛を含む化合物として具体的には、例えば、オクチル酸鉛等が挙げられる。

亜鉛を含む化合物として具体的には、例えば、 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 等が挙げられる。

鉄族金属を含む化合物として具体的には、例えば、 $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3$ 、 $\text{Co}(\text{メシチレン})_2(\text{PEt}_2\text{Ph}_2)$ 、 $\text{CoC}_5\text{F}_5(\text{CO})_7$ 、フェロセン等が挙げられる。

アミン類として具体的には、例えば、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。

中でも、触媒としては、ジラウリン酸ジブチルスズ、オクチル酸鉛又はオクチル酸スズが好ましい。これらの触媒は1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0060] [低沸点分解生成物回収工程]

本工程は、カルバメートの熱分解反応によって生成する低沸点分解生成物を熱分解反応器から気体状で連続的に抜き出す工程である。ここでいう「低沸点分解生成物」とは、カルバメートの熱分解反応によって生成するイソシアネート及びヒドロキシ化合物のうち、化合物(A)よりも標準沸点が低い化合物を指す。低沸点分解生成物としては、ヒドロキシ化合物及びイソシアネートのうち少なくとも一方が好ましく、ヒドロキシ化合物及びイソシアネートが好ましい。また、混合液が不活性溶媒を含む場合には、本工程において、低沸点分解生成物と不活性溶媒とを熱分解反応器から気体状で連続的に抜き出す。

[0061] これらの成分を気体状態で回収するために、使用する化合物やカルバメートの熱分解反応によって生成する化合物に応じて、該工程をおこなうための

温度、圧力等の条件を設定することが好ましい。

[0062] また、低沸点分解生成物の回収を速やかに行うために、熱分解反応器に搬送剤を導入し、搬送剤を含む気体状成分を熱分解反応器より搬出させることもできる。ここでいう「搬送剤」とは、熱分解反応条件下で、実質的に不活性であり、且つ、気体状態であるものを指す。

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

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

これらの搬送剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、これらの搬送剤は、予め加熱して用いることが好ましい。

[0063] 熱分解反応器より回収された気体状の低沸点分解生成物、又は、低沸点分解生成物及び不活性溶媒は、そのままの状態で冷却器に導入し、一部又は全部を液状で回収してもよい。また、気体状態で、又は、冷却器に導入して液状とした状態で、蒸留塔に供給して精製分離を行ってもよい。

[0064] [高沸点成分回収工程]

本工程では、前記低沸点分解生成物回収工程で気体状で回収されなかった液相成分を高沸点成分として反応器から連続的に抜き出し回収する。上記低沸点分解生成物回収工程で、熱分解反応器に供給される化合物（A）よりも標準沸点が低い低沸点分解生成物、又は、低沸点分解生成物及び不活性溶媒が気体状で回収される。そのため、本工程で回収される高沸点成分は、前記

低沸点分解生成物回収工程で気体状で回収されなかった液相成分であり、熱分解反応に供給される化合物（A）と標準沸点が同じか、化合物（A）よりも標準沸点が高い成分であると解される。高沸点成分には、カルバメートの熱分解によって生成するイソシアネートとカルバメートとによる副反応生成物、イソシアネートによる副反応生成物、カルバメートによる副反応生成物、これらの副反応生成物がさらに反応して生成する化合物等が含まれる場合が多い。これらの化合物は上記低沸点分解生成物回収工程で気体状で回収されない場合が多い一方、反応器の表面に付着して閉塞等を引き起こす原因となる場合が多い。そのため、熱分解反応に供給される化合物（A）とともに熱分解反応器から液相成分として連続的に回収することによって、反応器表面への付着を防止する効果を奏する。

[0065] 以上に示した、熱分解工程、低沸点分解生成物回収工程及び高沸点成分回収工程は、複数の装置を用いて各工程を個別に行ってもよく、1つの装置を用いて同時に行ってもよい。

[0066] [その他工程]

本実施形態のイソシアネートの製造方法は、上記熱分解工程、上記低沸点分解生成物回収工程及び上記高沸点成分回収工程に加えて、例えば、分離工程、カルバメート製造工程等を更に含んでもよい。

[0067] (分離工程)

分離工程では、上記低沸点分解生成物回収工程で回収された低沸点分解生成物に含まれるイソシアネートを分離精製する。具体的には、上記低沸点分解生成物回収工程で回収された低沸点分解生成物を気体状で、蒸留塔に供給し、イソシアネートと、ヒドロキシ化合物とを分離し、高精製度のイソシアネートを得る。蒸留条件、蒸留装置等は、イソシアネート及びヒドロキシ化合物等の種類等に応じて、公知の条件及び装置から適宜選択することができる。

[0068] (カルバメート製造工程)

熱分解工程で使用されるカルバメートは、以下に示す方法を用いて製造す

ることが好ましい。また、得られるイソシアネートの品質や収率の観点から、低沸点分解生成物としてヒドロキシ化合物を、高沸点分解生成物としてイソシアネートを与えるアミノ酸エステル由来のカルバメートであることが好ましい。

[0069] 本工程では、炭酸エステルと、アミン化合物とを反応させて、炭酸エステル及びアミン化合物の反応生成物であるカルバメートと、炭酸エステルの反応副生成物であるヒドロキシ化合物と、炭酸エステルとを含有する反応混合物を得る。

[0070] 炭酸エステルとアミン化合物との反応は、反応溶媒中で行ってもよい。また、アミン化合物のアミノ基のモル量に対して過剰量使用される炭酸エステルは、該反応における溶媒として好適に使用される。

[0071] 炭酸エステルとアミン化合物との反応条件は、反応させる化合物によって異なるが、アミン化合物のアミノ基のモル量に対する炭酸エステルのモル量は、化学量論比で、1倍以上とすることができ、反応速度を高め、反応を早期に完結させる観点から、アミン化合物のアミノ基のモル量に対する炭酸エステルのモル量は過剰量が好ましく、1倍以上1000倍以下の範囲がより好ましく、反応器の大きさを考慮すると、1.1倍以上50倍以下の範囲がさらに好ましく、1.5倍以上10倍以下の範囲が特に好ましい。

[0072] 反応温度は、通常、0℃以上150℃以下の範囲とすることができ、反応速度を高めるためには高温が好ましいが、一方で、高温では好ましくない反応も起こる場合があるので、10℃以上100℃以下の範囲が好ましい。反応温度を一定にするために、上記反応器に公知の冷却装置及び加熱装置を設置してもよい。

[0073] また、反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧及び加圧のいずれであってもよく、通常20Pa以上 1×10^6 Pa以下の範囲で行われる。反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく通常0.001時間以上50時間以下が好ましく、0.01時間以上20時間以下がより好ましく、0.1時間以上10時間以下がさらに好まし

い。また、反応液を採取し、例えば、液体クロマトグラフィーによって所望する量のカルバメートが生成していることを確認して反応を終了することができる。

[0074] 炭酸エステルとアミン化合物との反応において、触媒を使用してもよく、使用しなくてもよい。触媒を使用しない場合には、触媒に由来する金属成分の影響によるカルバメートの熱変性を防止できる。

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

[0075] 特に、使用する化合物が無機酸又は有機酸との塩を形成している場合には、塩基性化合物を用いることができる。

塩基性化合物としては、無機塩基であってもよく、有機塩基であってもよい。無機塩基としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア等が挙げられる。有機塩基としては、例えば、アミン、フォスファゼン等が挙げられる。中でも、塩基性化合物としては、アミンが好ましく、脂肪族アミンがより好ましく、第2級脂肪族アミン又は第3級脂肪族アミンがさらに好ましい。

[0076] 塩基性化合物の使用量は、使用する化合物によって適宜選択されるが、塩を形成しているアミン化合物のアミノ基のモル量に対する塩基性化合物のモル量が化学量論比で、0.001倍以上が好ましく、0.01倍以上100倍以下の範囲がより好ましい。

[0077] 炭酸エステルとアミン化合物との反応において使用される反応器は、公知の槽型反応器、塔型反応器、蒸留塔が使用できる。反応器及びラインの材質は、出発物質や反応物質に悪影響を及ぼさなければ、公知のものを適宜選択して使用することができるが、SUS304、SUS316、SUS316L等が安価であり、好ましく使用できる。

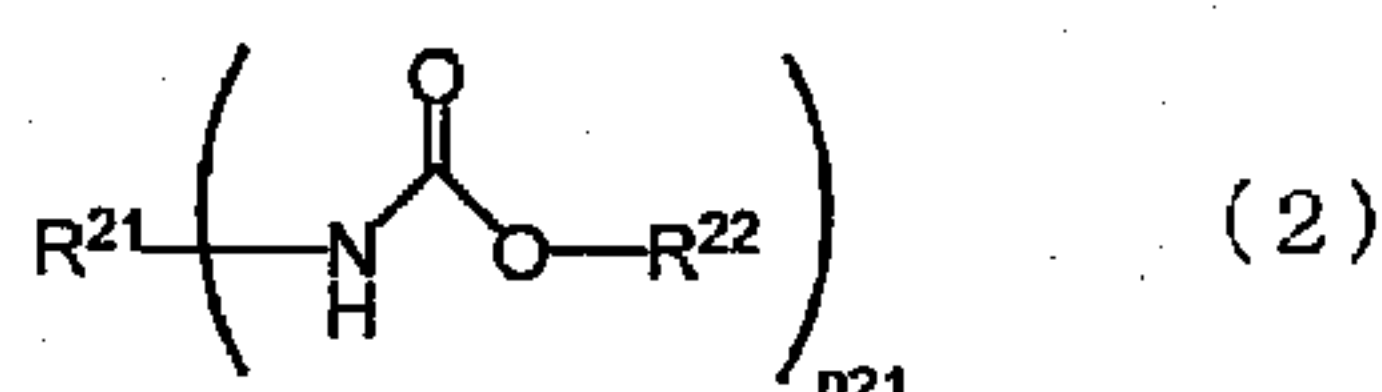
[0078] <各原料及び反応生成物>

以下、本実施形態の製造方法において用いられる各原料及び反応生成物について説明する。

[0079] [カルバメート]

本実施形態の製造方法で用いられるカルバメートは、下記一般式（２）で表されるカルバメート（以下、「カルバメート（２）」と称する場合がある）が好ましい。なお、ここでいう「カルバメート」は、上記「カルバメート製造工程」により得られるカルバメートに限定されず、本実施形態の製造方法に使用することができる、あらゆるカルバメートを包含する。

[0080] [化16]



[0081] 一般式（２）中、 $n21$ は、１以上の整数である。 R^{21} は $n21$ 価の有機基である。 R^{22} はヒドロキシ化合物から１つのヒドロキシ基を除いた残基である。

[0082] ($n21$)

一般式（２）中、製造の容易性や取り扱いの容易性を考慮すると、 $n21$ は、１以上５以下の整数が好ましく、２以上がより好ましく、３以上がより更に好ましい。 $n21$ は、２又は３がより好ましく、３がさらに好ましい。

[0083] (R^{21})

一般式（２）中、 R^{21} としては、炭素数３以上８５以下の有機基が好ましく、炭素数３以上３０以下の有機基がより好ましい。 R^{21} における有機基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基である。具体的な R^{21} としては、例えば、環式炭化水素基、非環式炭化水素基、非環式炭化水素基と１種以上の環式基とが結合した基、及び、これらの基が特定の非金属原子と共有結合している基等が挙げられる。前記環式基としては、例えば、環式炭化水素基、ヘテロ環基、ヘテロ環式スピロ基、ヘテロ架橋環基等が挙げられる。前記環式炭化水素基としては、例えば、単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基等が挙げられる。前記非金属原子としては、例えば、炭素、酸

素、窒素、硫黄、ケイ素等が挙げられる。

[0084] R^{21} における好ましい非環式脂肪族炭化水素基として、炭素数3以上15以下、より好ましくは炭素数5以上10以下のアルキレン基又はアルケニレン基が挙げられる。

R^{21} における好ましい環式脂肪族炭化水素基としては、炭素数3以上15以下のシクロアルキレン基、より好ましくはシクロヘキシレン基が挙げられる。

また、 R^{21} における脂肪族炭化水素基として、非環式脂肪族炭化水素基（例えば、炭素数1以上10以下のアルキレン基）と少なくとも1つ（好ましくは1又は2つ）の炭素数3以上15以下の環状の脂肪族炭化水素基（好ましくはシクロヘキシレン基）とが結合してなる基も好ましい。

また、 R^{21} における非環式脂肪族炭化水素基は、1～4個（好ましくは1又は2個）のエステル基を含んでいてもよい。

また、 R^{21} における非環式脂肪族炭化水素基を構成する水素原子が、炭素数1以上3以下のアルキルチオ基、イミダゾリル基、又はインドリル基で置換されていてもよい。

[0085] また、 R^{21} における好ましい芳香族炭化水素基としては、炭素数6以上20以下、炭素数6以上12以下のアリーレン基が好ましく、フェニレン基がより好ましい。当該フェニレン基は、炭素数1以上6以下のアルキル基で置換されていてもよい。

また、 R^{21} における脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基としては、炭素数1以上6以下のアルキレン基と1または2つのフェニレン基が連結してなる基が好ましい。

[0086] (R^{22})

一般式(2)中、 R^{22} としては、ヒドロキシ化合物から1つのヒドロキシ基を除いた残基であり、炭素数1以上20以下の1価の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数6以上20以下の1価の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数6以上20以下の1価の芳香族炭化水素基が好ましい。炭素数1以上20以

下の 1 価の脂肪族炭化水素基及び炭素数 6 以上 20 以下の 1 価の芳香族炭化水素基は置換基を有してもよい。

[0087] R^{22} における炭素数 1 以上 20 以下の 1 価の脂肪族炭化水素基は、鎖状でもよく、環状であってもよい。

鎖状の脂肪族炭化水素基としては、例えば、直鎖状のアルキル基、分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。直鎖状のアルキル基の炭素数は 1 以上 5 以下が好ましく、1 以上 4 以下がより好ましく、1 又は 2 がさらに好ましい。直鎖状のアルキル基として具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。分岐鎖状のアルキル基の炭素数は 3 以上 10 以下が好ましく、3 以上 5 以下がより好ましい。分岐鎖状のアルキル基として具体的には、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、2, 2-ジメチルブチル基等が挙げられる。

環状の脂肪族炭化水素基（すなわち、脂環式炭化水素基）としては、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環式炭化水素基として具体的には、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン等が挙げられる。多環式の脂環式炭化水素基として具体的には、例えば、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等が挙げられる。

[0088] また、 R^{22} における芳香族炭化水素基としては、炭素数 6 以上 20 以下が好ましく、炭素数 6 以上 12 以下がより好ましい。 R^{22} を炭素数 21 以上の芳香族炭化水素基とすることもできるが、カルバメートの熱分解反応によって生成するイソシアネートとの分離を容易にするという観点から、 R^{22} を構成する炭素数は 20 以下が好ましい。

[0089] R^{22} における芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性

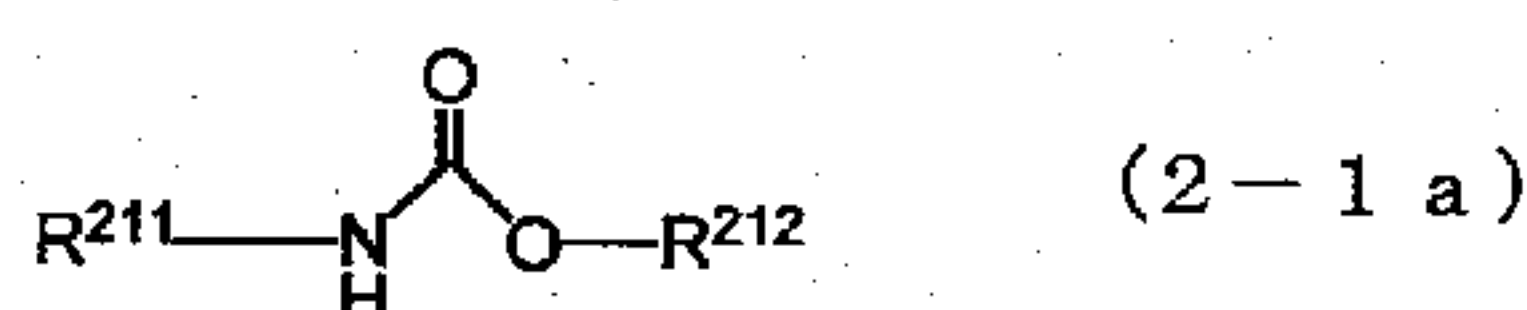
体)、メチルエチルフェニル基(各異性体)、メチルプロピルフェニル基(各異性体)、メチルブチルフェニル基(各異性体)、メチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジエチルフェニル基(各異性体)、エチルプロピルフェニル基(各異性体)、エチルブチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルフェニル基(各異性体)、トリメチルフェニル基(各異性体)、トリエチルフェニル基(各異性体)、ナフチル基(各異性体)等が挙げられる。

[0090] これらの中でも、 R^{22} としては、フェニル基又は炭素数1以上5以下のアルキル基が好ましい。

[0091] 1. 1官能のカルバメート

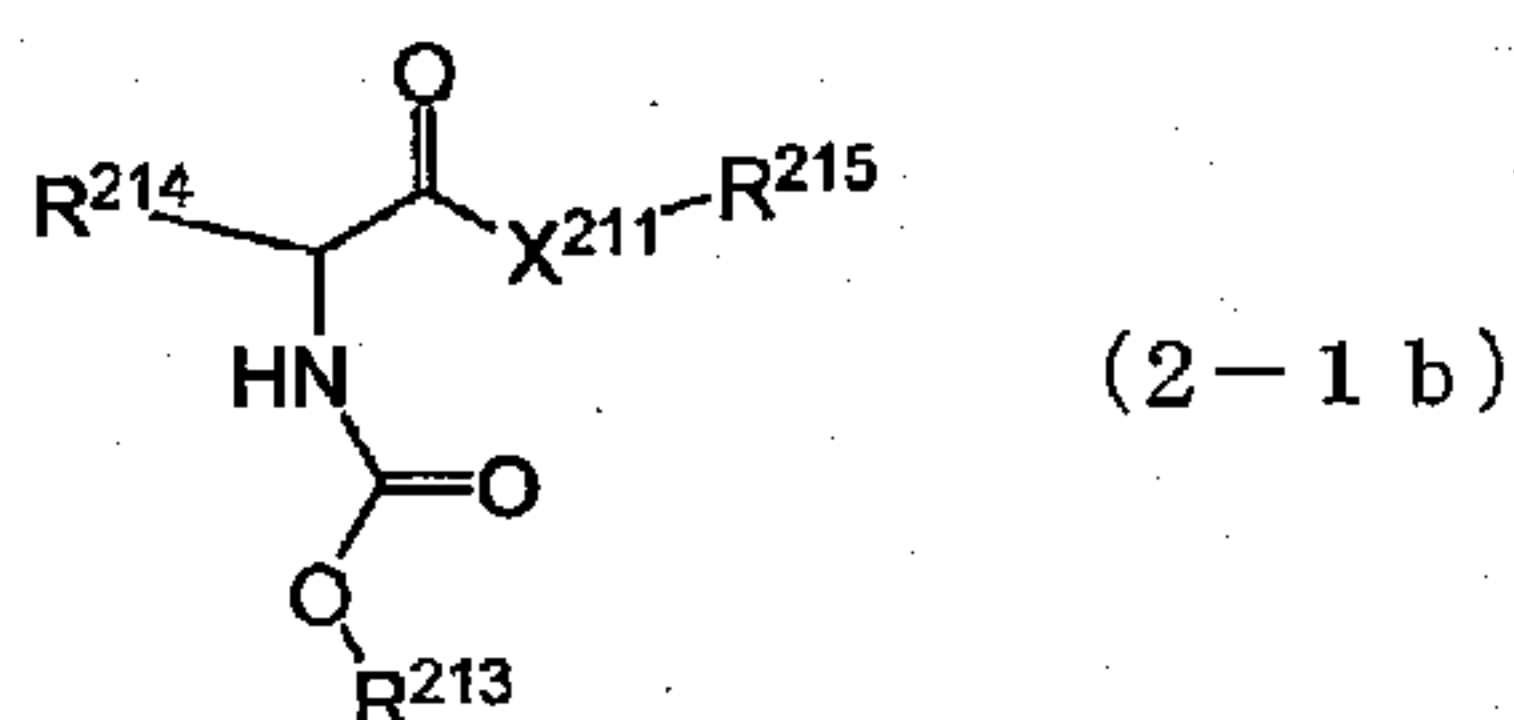
カルバメート(2)において、 n_{21} が1である1官能のカルバメート(すなわち、一分子中に1個のカルバメート基を有する化合物)である場合、好ましいカルバメート(2)としては、例えば、下記一般式(2-1a)で表されるカルバメート(以下、「カルバメート(2-1a)」と称する場合がある)、下記一般式(2-1b)で表されるカルバメート(以下、「カルバメート(2-1b)」と称する場合がある)が挙げられる。

[0092] [化17]



[0093] 一般式(2-1a)中、 R^{211} は炭素数3以上85以下の炭化水素基であるが、好ましくは、1個のエステル結合を含んでいてもよい、炭素数5以上10以下のアルキレン基又はアルケニレン基を示し、より好ましくは、1個のエステル結合を含む、炭素数5以上10以下のアルケニレン基を示す。 R^{212} は上記 R^{22} と同じであるが、フェニル基が好ましい。

[0094] [化18]



[0095] 一般式 (2-1 b) 中、 X^{211} は、酸素原子又は第2級アミノ基 ($-NH-$) である。 R^{213} は上記 R^{22} と同じである。 R^{214} は水素原子、炭素数1以上10以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上10以下の芳香族炭化水素基である。前記炭素数1以上10以下の脂肪族炭化水素基及び前記炭素数6以上10以下の芳香族炭化水素基は、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。 R^{215} は炭素数1以上10以下の1価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上10以下の1価の芳香族炭化水素基である。

[0096] なお、上記カルバメート (2-1 b) は、 α -アミノ酸骨格を有するカルバメートである。

α -アミノ酸では、 α 炭素へのアミノ基やカルボキシル基等の結合様式が立体的に2通り可能で、それぞれ、D型、L型の光学異性体として区別される。上記カルバメート (3-1 b) の製造に使用されるアミノ酸 (及びアミノ酸骨格を有する化合物) は、D型でもよく、L型でもよく、その混合物やラセミ体であってもよい。工業的に安価に入手できる多くのアミノ酸は、発酵で生産されるアミノ酸で、L型であることがほとんどであるが、それらは好ましく使用できる。本明細書中では、立体配置を示していないが、D型及びL型のいずれかを示している。

[0097] (R^{211})

R^{211} は炭素数3以上85以下の炭化水素基である。 R^{211} における炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基であってもよく、炭素数6以上60以下の芳香族炭化水素基であってもよい。 R^{211} における炭化水素基としては、上記 R^{21} において例示された炭化水素基と同様のものが挙げられる。これらの中でも、 R^{211} は、好ましくは、1つのエステル結合を含んでいてもよい、炭素数5以上10以下のアルキレン基又はアルケニレン基を示し、より好ましくは、1つのエステル結合を含む、炭素数5以上10以下のアルケニレン基を示す。

[0098] (R^{214} 及び R^{215})

R^{214} 及び R^{215} における炭素数 1 以上 10 以下の 1 価の脂肪族炭化水素基として具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基等が挙げられる。 R^{214} 及び R^{215} における炭素数 6 以上 10 以下の 1 価の芳香族炭化水素基として具体的には、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基等が挙げられる。また、 R^{214} における炭素数 1 以上 10 以下の脂肪族炭化水素基及び炭素数 6 以上 10 以下の芳香族炭化水素基は、硫黄原子、酸素原子及びハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含んでもよい。なお、硫黄原子又は酸素原子を含む場合には、炭素数 1 以上 10 以下の脂肪族炭化水素基及び炭素数 6 以上 10 以下の芳香族炭化水素基を構成する炭素原子が酸素原子又は酸素原子に置換されている。

[0099] (X^{211})

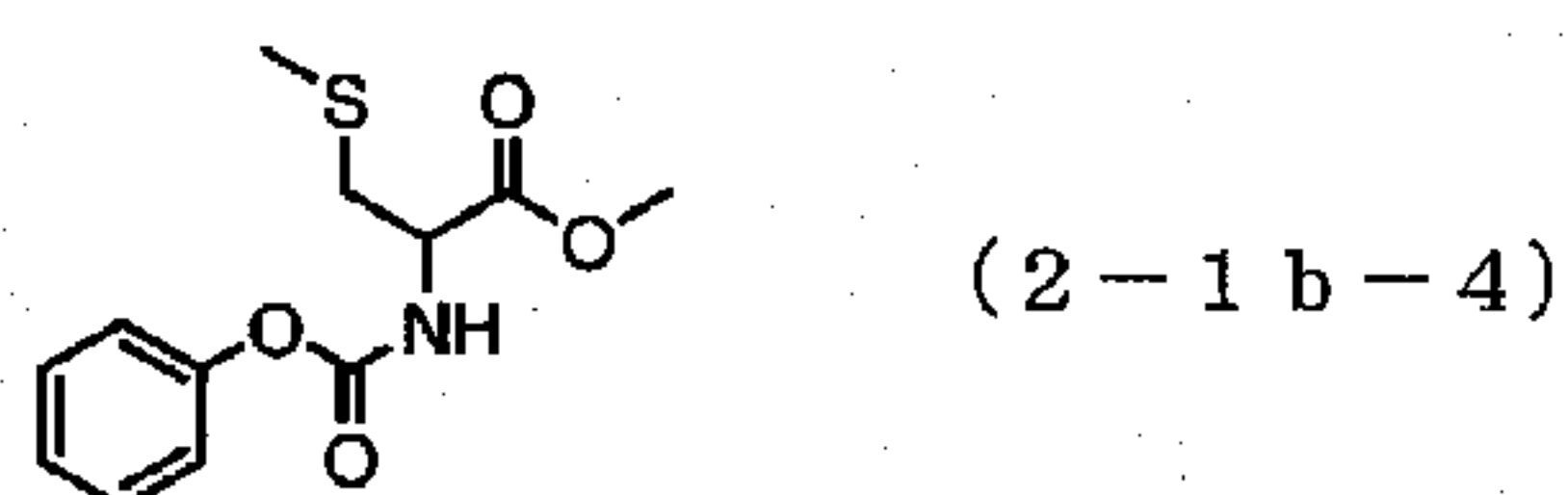
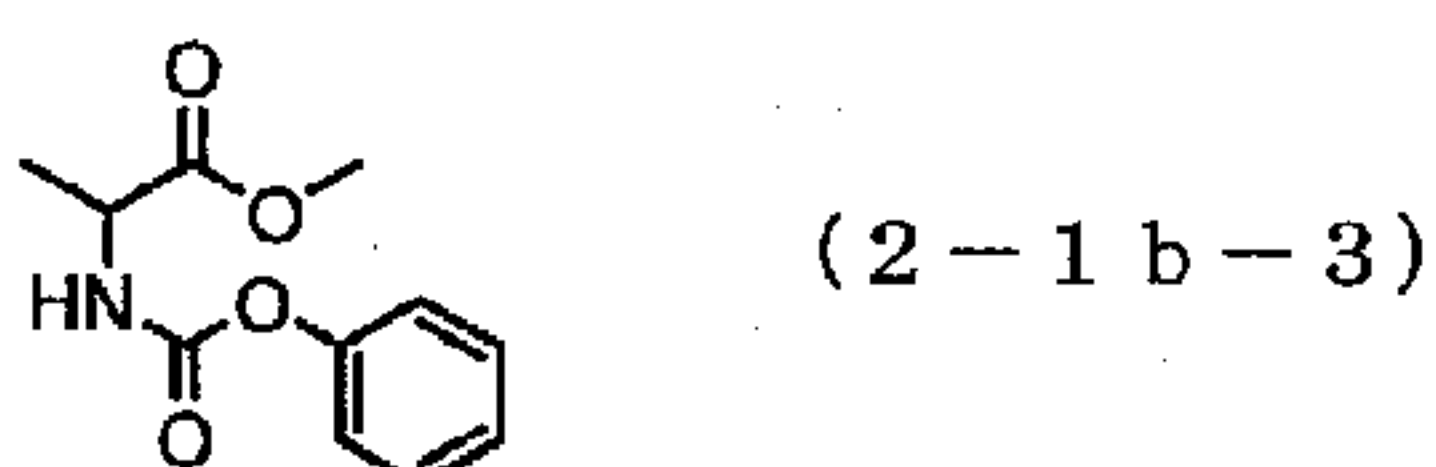
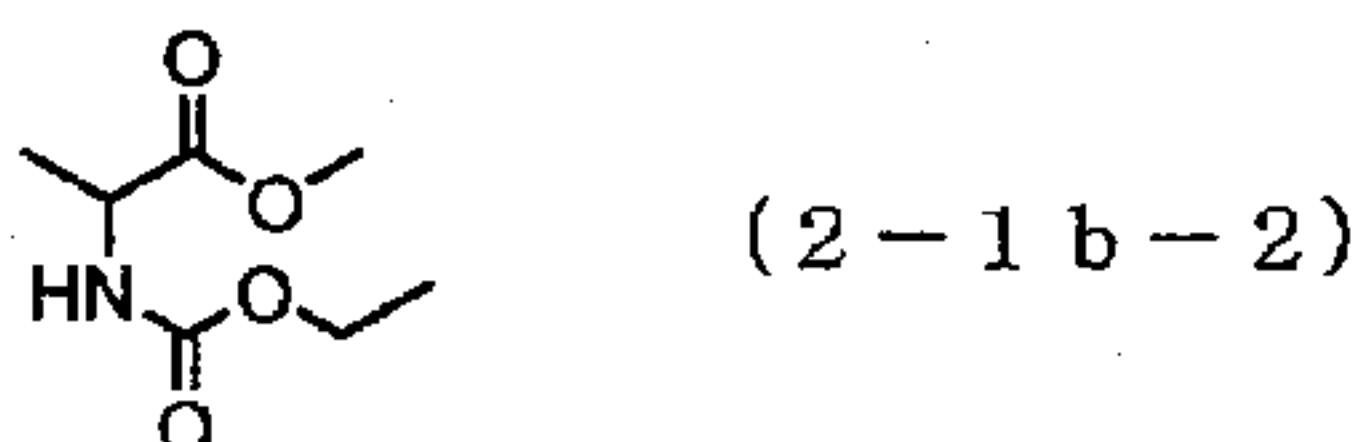
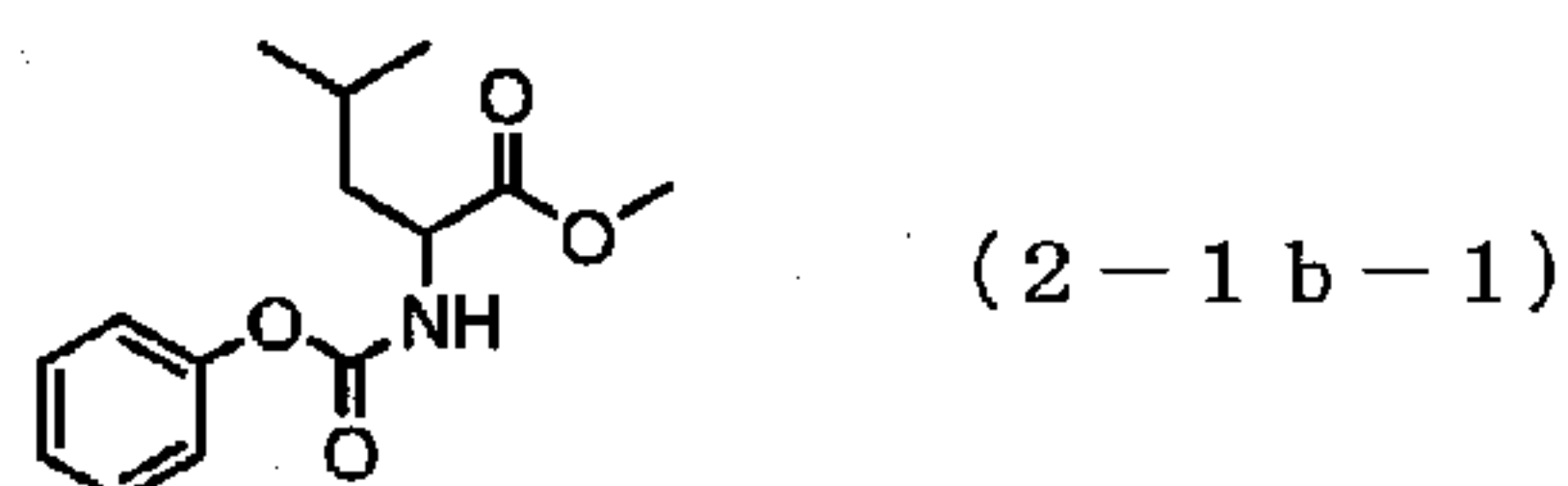
X^{211} は酸素原子又は第 2 級アミノ基 ($-NH-$) である。 X^{211} が酸素原子である場合、隣り合うカルボニル基とエステル結合を形成する。また、 X^{211} が第 2 級アミノ基 ($-NH-$) である場合、隣り合うカルボニル基とアミド結合を形成する。

[0100] 中でも、1 官能のカルバメートとしては、カルバメート (2-1b) が好ましい。

好ましいカルバメート (2-1b) としては、例えば、下記式 (2-1b-1)、下記式 (2-1b-2) で表される化合物、下記式 (2-1b-3) で表される化合物、下記式 (2-1b-4) で表される化合物で表される化合物等が挙げられる。

[0101]

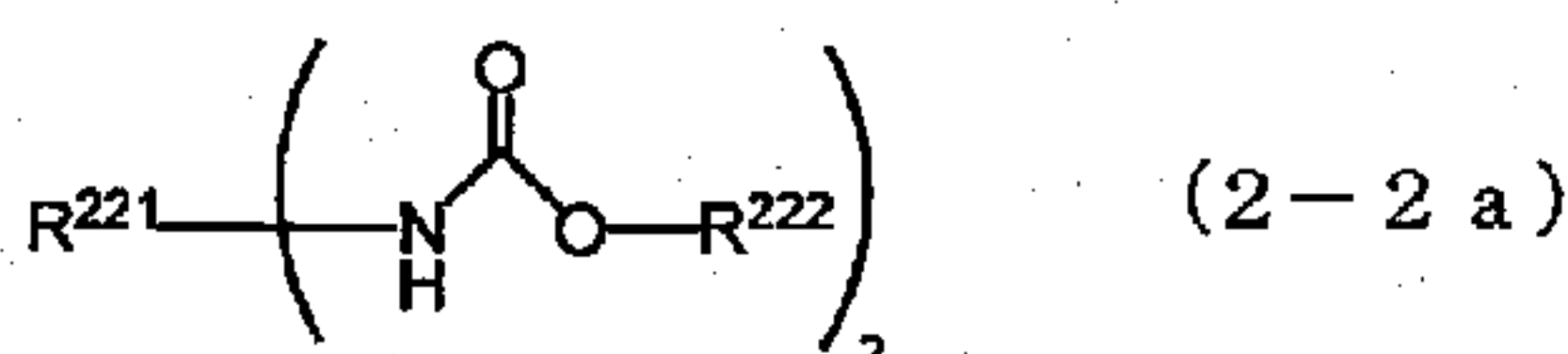
[化19]



[0102] 2. 2官能のカルバメート

カルバメート (2) において、 n_{21} が 2 である 2 官能のカルバメート (すなわち、一分子中に 2 個のカルバメート基を有する化合物) である場合、好ましいカルバメート (2) としては、例えば、下記一般式 (2-2a) で表されるカルバメート (以下、「カルバメート (2-2a)」と称する場合がある)、下記一般式 (2-2b) で表されるカルバメート (以下、「カルバメート (2-2b)」と称する場合がある)、下記一般式 (2-2c) で表されるカルバメート (以下、「カルバメート (2-2c)」と称する場合がある)、下記一般式 (2-2d) で表されるカルバメート (以下、「カルバメート (2-2d)」と称する場合がある)、下記一般式 (2-2e) で表されるカルバメート (以下、「カルバメート (2-2e)」と称する場合がある) 等が挙げられる。

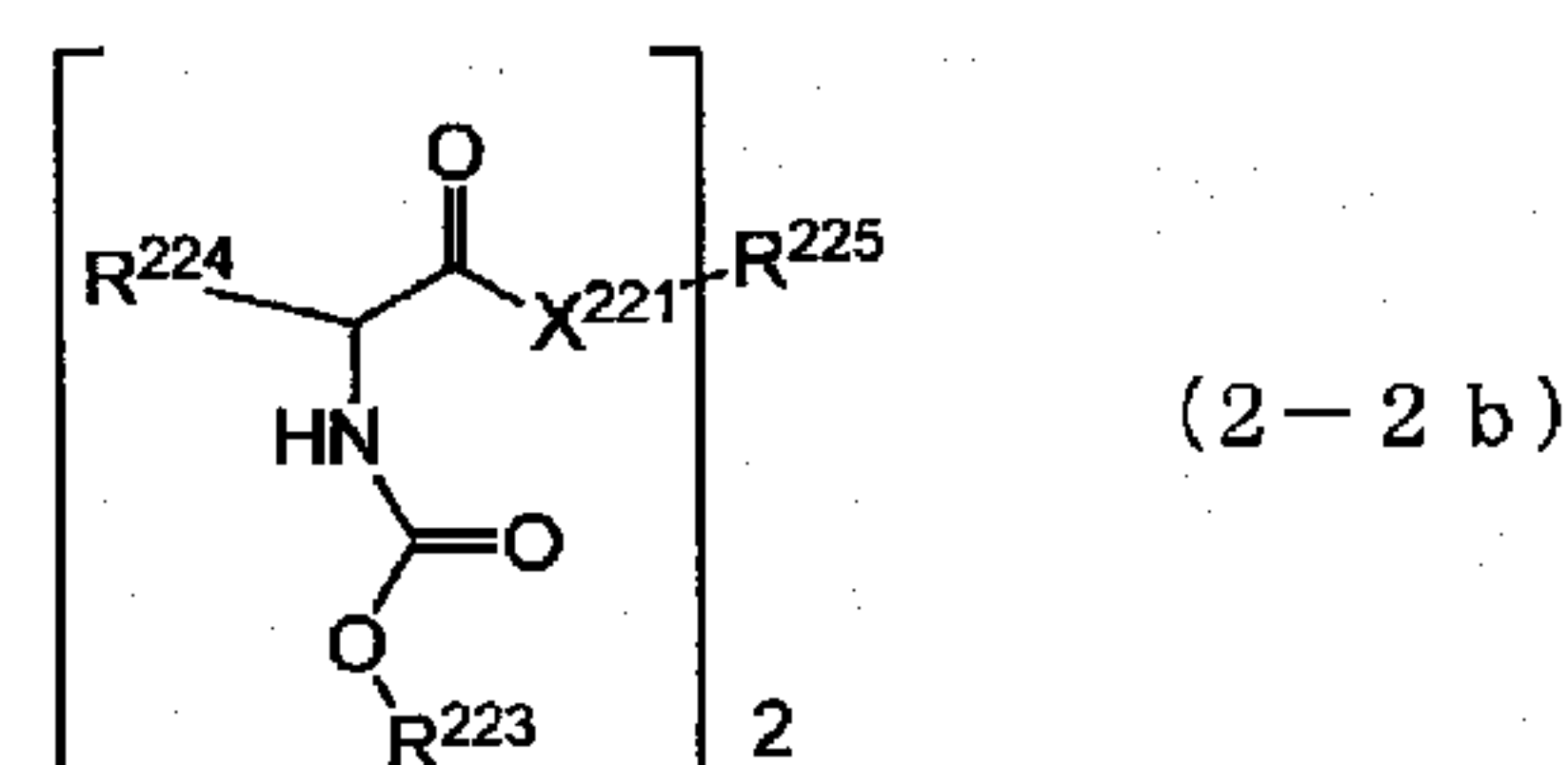
[0103] [化20]



[0104] 一般式 (2-2 a) 中、 R^{221} は上記 R^{21} と同じであるが、好ましくは、炭素数 3 以上 10 以下のアルキレン基、炭素数 3 以上 10 以下のシクロアルキレン基（より好ましくはシクロヘキシレン基）、炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基で置換されていても炭素数 3 以上 10 以下のシクロアルキレン基（好ましくはシクロヘキシレン基）と炭素数 1 以上 6 以下のアルキレン基とが結合してなる基、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基で置換されていてもよいフェニレン基、又は、炭素数 1 以上 6 以下のアルキレン基と 1 または 2 つのフェニレン基が連結してなる基を表す。

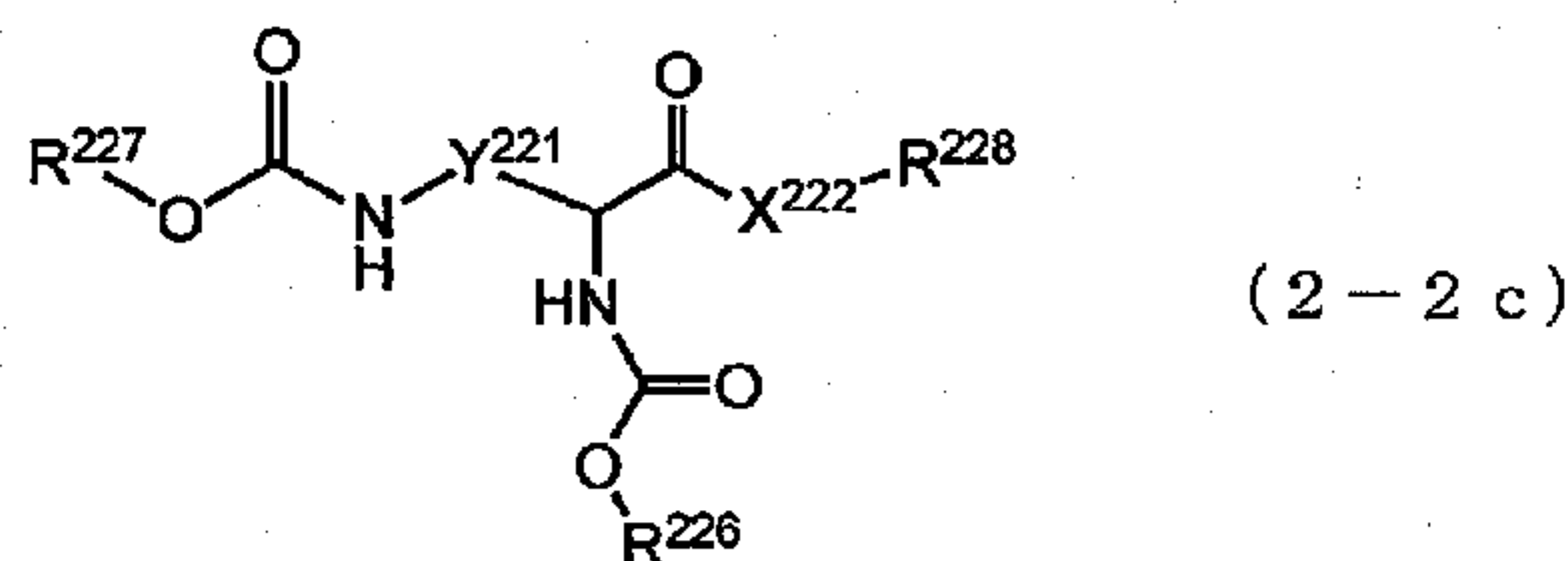
R^{222} は上記 R^{22} と同じであるが、好ましくは、フェニル基又は炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基を表す。

[0105] [化21]



[0106] 一般式 (2-2 b) 中、 X^{221} は上記 X^{211} と同じである。 R^{223} は上記 R^{22} と同じである。 R^{224} は上記 R^{214} と同じである。 R^{225} は炭素数 1 以上 10 以下の 2 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 10 以下の 2 価の芳香族炭化水素基である。

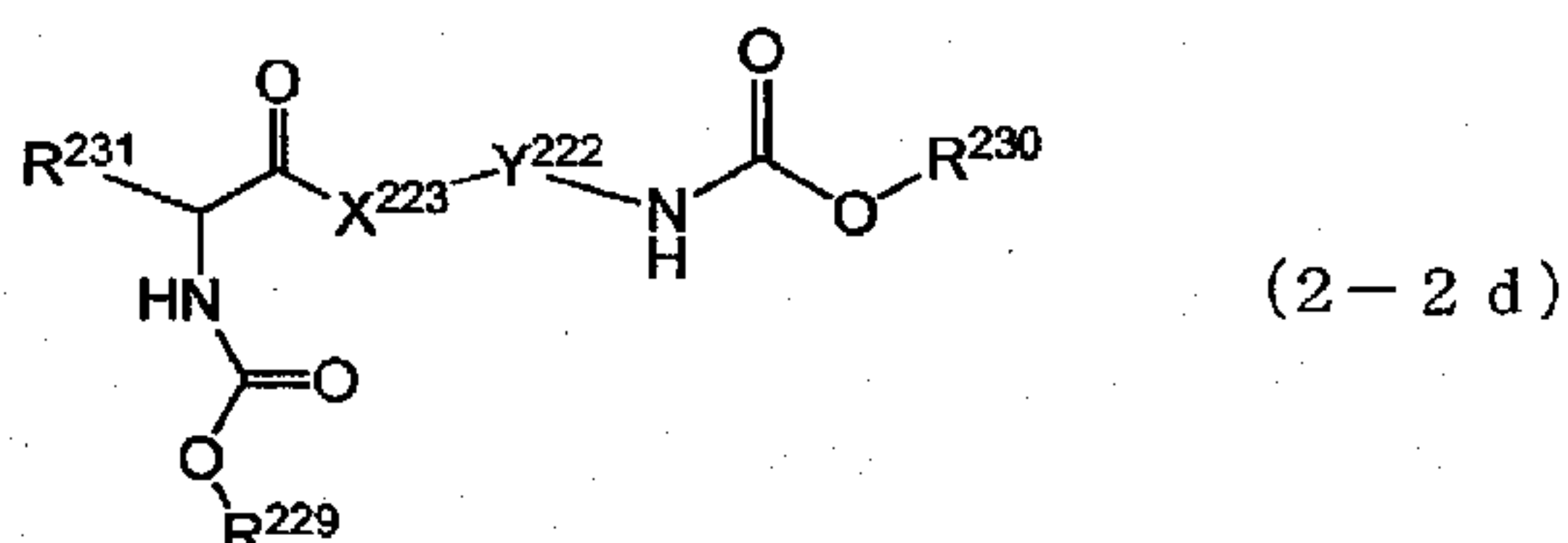
[0107] [化22]



[0108] 一般式 (2-2 c) 中、 X^{222} は上記 X^{211} と同じであるが、酸素原子であることが好ましい。 R^{226} 及び R^{227} はそれぞれ、上記 R^{22} と同じであるが、フェニル基であることが好ましい。 Y^{221} は炭素数 1 以上 5 以下のアルキレン鎖である。 R^{228} は上記 R^{215} と同じであるが、炭素数 1 以上 6 以下のアルキ

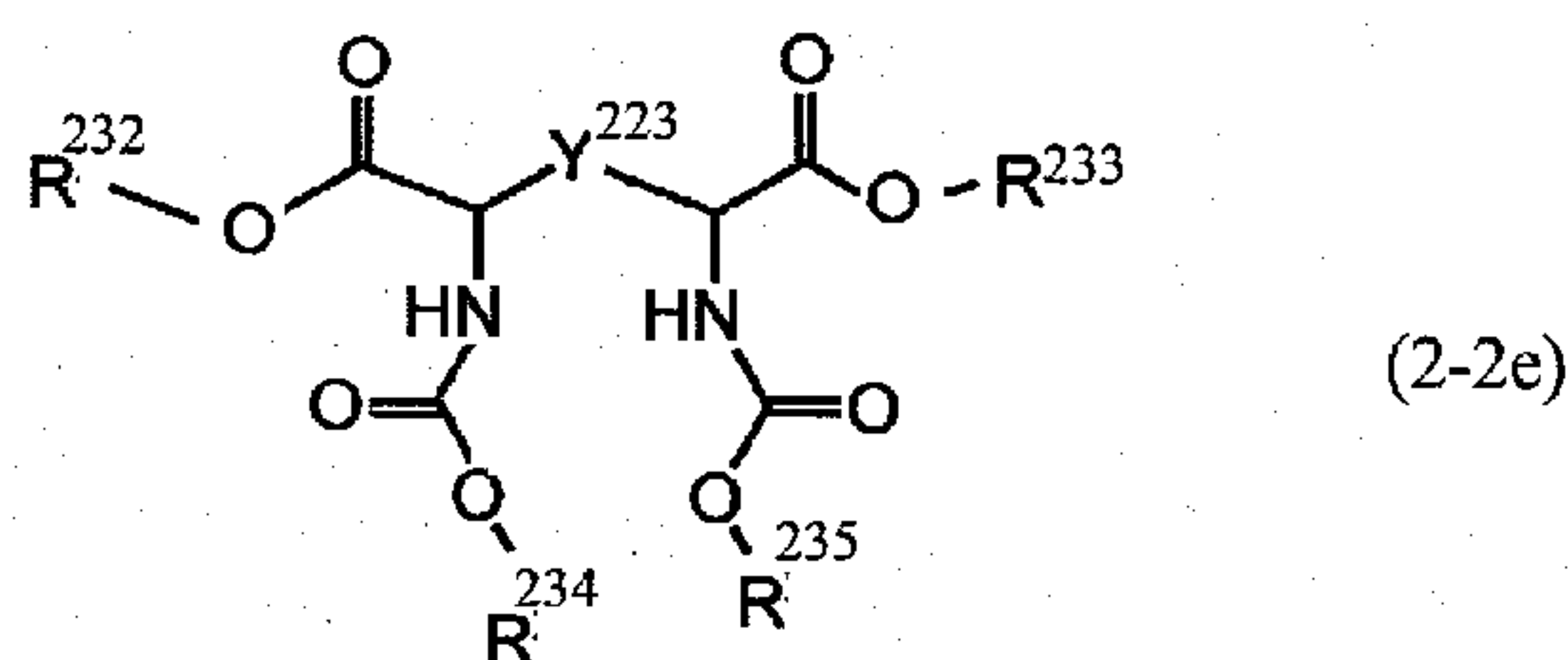
ル基であることが好ましい。

[0109] [化23]



[0110] 一般式 (2-2 d) 中、 X^{223} は上記 X^{211} と同じであるが、酸素原子であることが好ましい。 R^{229} 及び R^{230} はそれぞれ、上記 R^{22} と同じであるが、フェニル基であることが好ましい。 Y^{222} は上記 Y^{221} と同じである。 R^{231} は上記 R^{214} と同じであるが、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基又はアルキルチオ基が好ましく、炭素数 1 以上 6 以下のアルキルチオ基がより好ましい。

[0111] [化24]



[0112] 一般式 (2-e) 中 R^{234} 及び R^{235} はそれぞれ、上記 R^{22} と同じであるが、フェニル基であることが好ましい。 Y^{222} は上記 Y^{221} と同じである。 R^{232} 及び R^{233} は上記 R^{214} と同じであるが、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基が好ましい。

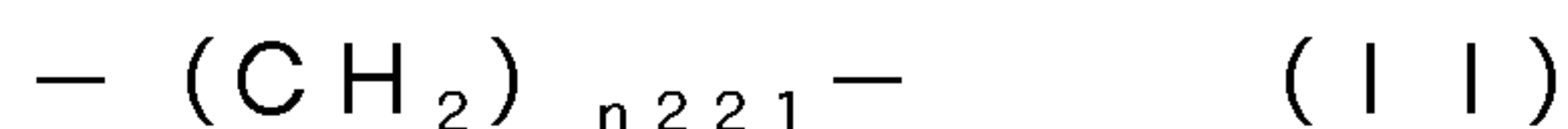
[0113] (R^{225})

R^{225} における炭素数 1 以上 10 以下の 2 価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。 R^{225} における炭素数 6 以上 10 以下の 2 価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、ナフタレンージイル基等が挙げられる。

[0114] (Y^{221})

Y^{221} 及び Y^{222} はそれぞれ独立に、炭素数 1 以上 5 以下のポリアルキレン

鎖である。すなわち、 Y^{221} 及び Y^{222} は、下記一般式(11)で表される2価の基である。



[0115] 一般式(11)中、 $n221$ は1以上5以下の整数である。

[0116] 炭素数1以上5以下のポリアルキレン鎖としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基等が挙げられる。

[0117] 好ましいカルバメート(2-2a)、カルバメート(2-2b)、カルバメート(2-2c)及びカルバメート(2-2d)として具体的には、例えば、炭素数4以上30以下の脂肪族ジカルバメート、炭素数8以上30以下の脂環族ジカルバメート、炭素数8以上30以下の芳香族基を含有するジカルバメート等が挙げられる。

[0118] 炭素数4以上30以下の脂肪族ジカルバメートとして具体的には、例えば、1, 5-ペンタメチレンジ(カルバミン酸メチルエステル)、1, 6-ヘキサメチレンジ(カルバミン酸メチルエステル)、リジンエチルエステルジ(カルバミン酸メチルエステル)、1, 5-ペンタメチレンジ(カルバミン酸エチルエステル)、1, 6-ヘキサメチレンジ(カルバミン酸エチルエステル)、リジンエチルエステルジ(カルバミン酸エチルエステル)、1, 5-ペンタメチレンジ(カルバミン酸フェニルエステル)、1, 6-ヘキサメチレンジ(カルバミン酸フェニルエステル)、リジンエチルエステルジ(カルバミン酸フェニルエステル)、エチル-2, 6-ビス((フェノキシカルボニル)アミノ)ヘキソネート等が挙げられる。これらの中でも、1, 6-ヘキサメチレンジ(カルバミン酸フェニルエステル)が好ましい。

[0119] 炭素数8以上30以下の脂環族ジカルバメートとして具体的には、例えば、イソホロンジ(カルバミン酸メチルエステル)、1, 3-ビス((カルバミン酸メチルエステル)メチル)-シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジ(カルバミン酸メチルエステル)、水添テトラメチルキシリレンジ(カルバミン酸メチルエステル)、ノルボルネンジ(カルバミン酸メ

チルエステル)、イソホロンジ(カルバミン酸エチルエステル)、1, 3-ビス((カルバミン酸エチルエステル)エチル)-シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジ(カルバミン酸エチルエステル)、水添テトラエチルキシリレンジ(カルバミン酸エチルエステル)、ノルボルネンジ(カルバミン酸エチルエステル)、イソホロンジ(カルバミン酸フェニルエステル)、1, 3-ビス((カルバミン酸フェニルエステル)フェニル)-シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジ(カルバミン酸フェニルエステル)、水添テトラフェニルキシリレンジ(カルバミン酸フェニルエステル)、ノルボルネンジ(カルバミン酸フェニルエステル)、3-(フェノキシカルボニルアミノ-メチル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸フェニルエステル等が挙げられる。これらの中でも、3-(フェノキシカルボニルアミノ-メチル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸フェニルエステルが好ましい。

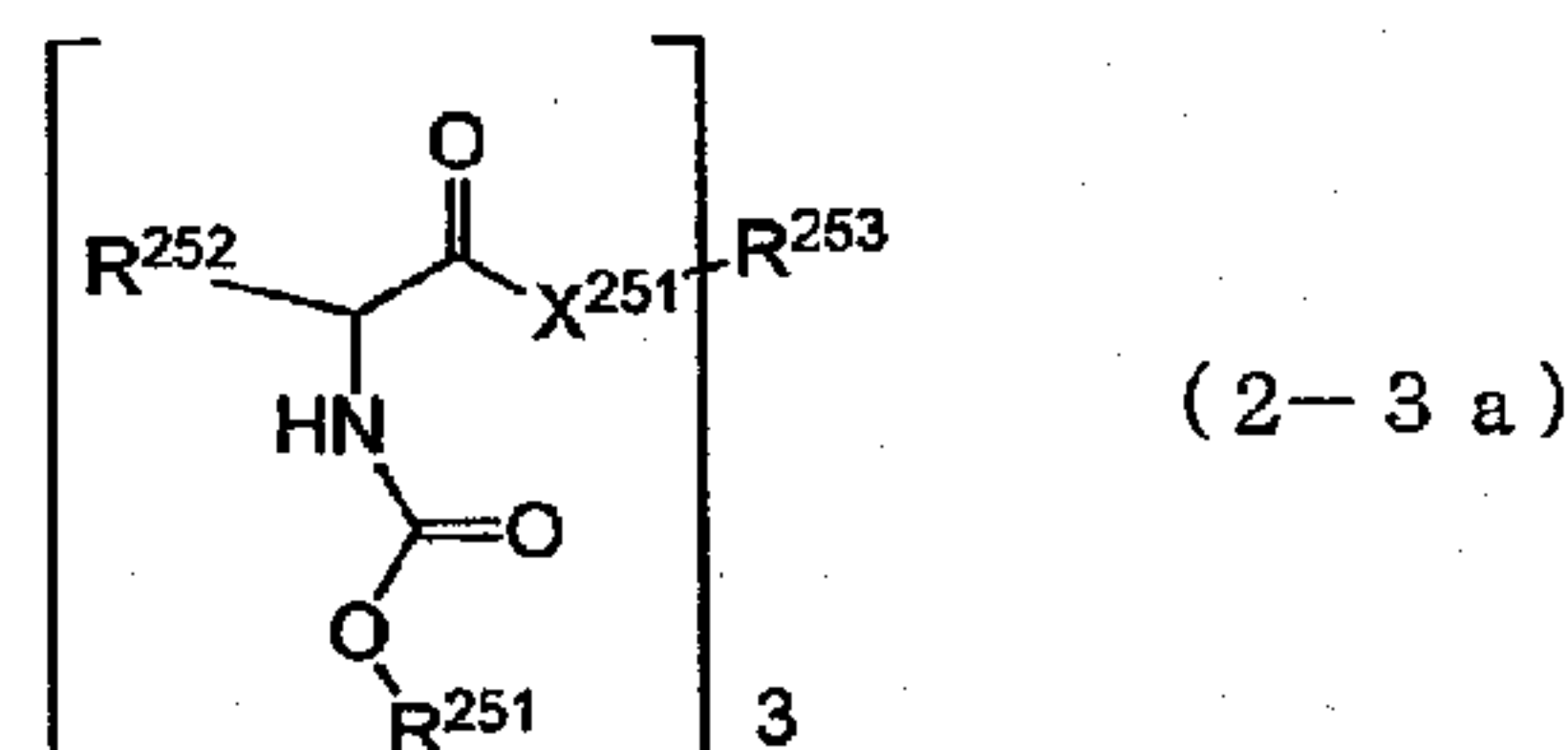
[0120] 炭素数8以上30以下の芳香族基を含有するジカルバメートとして具体的には、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジ(カルバミン酸メチルエステル)、2, 6-トリレンジ(カルバミン酸メチルエステル)、キシリレンジ(カルバミン酸メチルエステル)、テトラメチルキシリレンジ(カルバミン酸メチルエステル)、ナフタレンジ(カルバミン酸メチルエステル)、4, 4'-ジフェニルメタンジ(カルバミン酸エチルエステル)、2, 6-トリレンジ(カルバミン酸エチルエステル)、キシリレンジ(カルバミン酸エチルエステル)、テトラエチルキシリレンジ(カルバミン酸エチルエステル)、ナフタレンジ(カルバミン酸エチルエステル)、4, 4'-ジフェニルメタンジ(カルバミン酸フェニルエステル)、2, 6-トリレンジ(カルバミン酸フェニルエステル)、キシリレンジ(カルバミン酸フェニルエステル)、テトラフェニルキシリレンジ(カルバミン酸フェニルエステル)、ナフタレンジ(カルバミン酸ジメチルフェニルエステル)等が挙げられる。

[0121] なお、上記例示した化合物に構造異性体が存在する場合は、その構造異性体も好ましいカルバメート(2)の例示に含まれる。

[0122] 3. 3官能以上のカルバメート

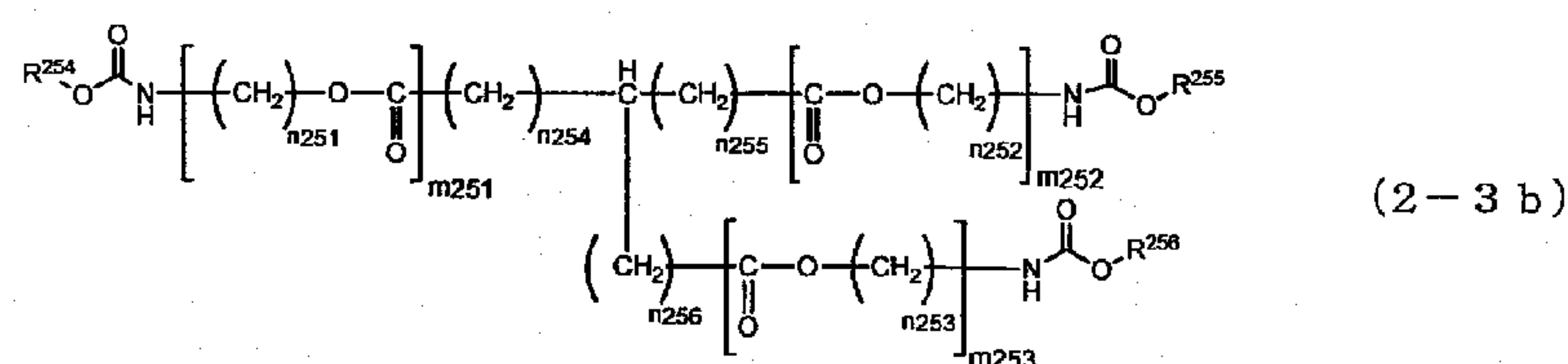
カルバメート (2) において、 n_{31} が 3 である 3 官能のカルバメート (すなわち、一分子中に 3 個のカルバメート基を有する化合物) である場合、好ましいカルバメート (2) としては、例えば、下記一般式 (2-3 a) で表されるカルバメート (以下、「カルバメート (2-3 a)」と称する場合がある)、下記一般式 (2-3 b) で表されるカルバメート (以下、「カルバメート (2-3 b)」と称する場合がある)、下記一般式 (2-3 c) で表されるカルバメート (以下、「カルバメート (2-3 c)」と称する場合がある) 等が挙げられる。

[0123] [化25]



[0124] 一般式 (2-3 a) 中、 X^{251} は上記 X^{211} と同じである。 R^{251} は上記 R^2 と同じである。 R^{252} は上記 R^{214} と同じである。 R^{253} は炭素数 1 以上 10 以下の 3 価の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 10 以下の 3 価の芳香族炭化水素基である。

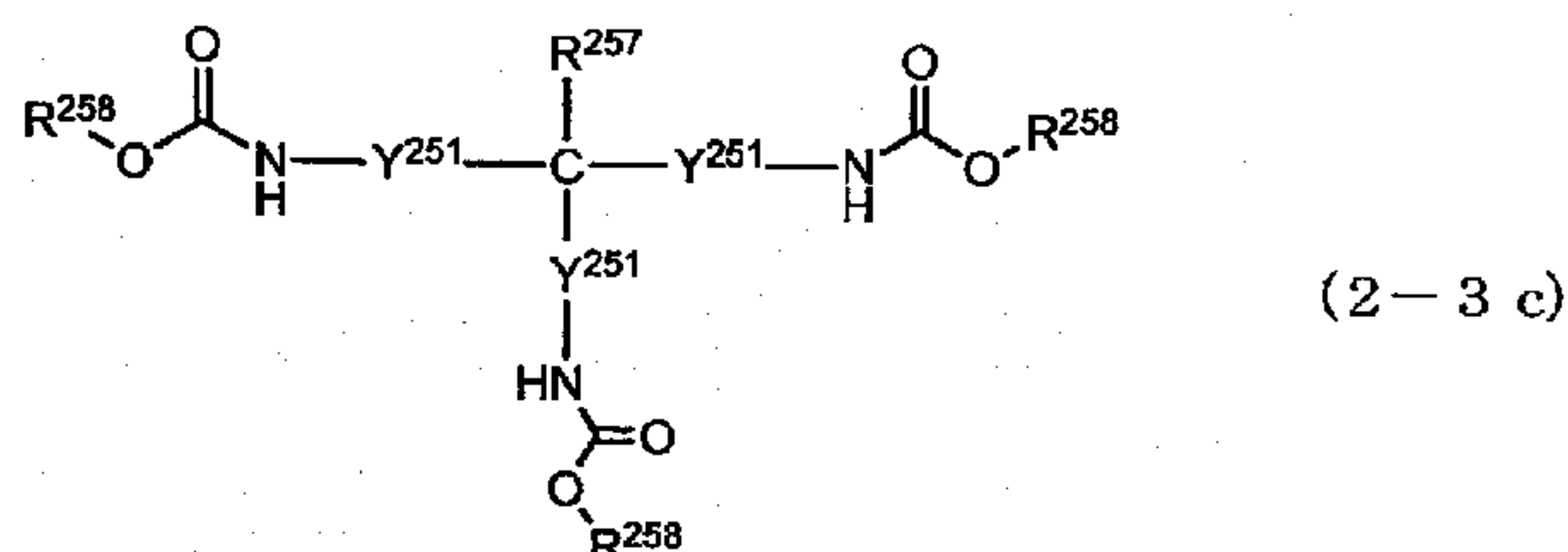
[0125] [化26]



[0126] 一般式 (2-3 b) 中、 n_{251} 、 n_{252} 及び n_{253} はそれぞれ独立に、1 以上 4 以下の整数である。 n_{254} 、 n_{255} 及び n_{256} はそれぞれ独立に、0 以上 5 以下の整数である。 n_{254} 、 n_{255} 及び n_{256} の少なくとも一つが 0 であることが好ましい。 m_{251} 、 m_{252} 及び m_{253} はそれぞれ独立に、0 又は 1 であるが、 m_{251} 、 m_{252} 及び m_{253}

の少なくとも一つが1である。 m_{251} 、 m_{255} 及び m_{253} の少なくとも一つが0であることが好ましい。 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} はそれぞれ独立に、上記 R^{22} と同じであり、好ましくはフェニル基である。

[0127] [化27]



[0128] 一般式(2-3c)中、複数存在する Y^{251} はそれぞれ独立に、単結合、又は、エステル基及びエーテル基からなる群より選択される1種以上を含んでもよい炭素数1以上20以下の2価の炭化水素基であり、好ましくは、炭素数1以上6以下のアルキレン基である。複数存在する R^{258} は上記 R^{22} と同じであり、好ましくはフェニル基である。複数存在する Y^{251} 及び R^{258} は、それぞれ同一であってもよく異なってもよい。 R^{257} は、水素原子又は炭素数1以上12以下の1価の炭化水素基であり、好ましくは水素原子である。炭素数1以上20以下の2価の炭化水素基及び炭素数1以上20以下の炭化水素基は置換基を有してもよい。

[0129] (R^{253})

R^{253} は炭素数1以上10以下の3価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上10以下の3価の芳香族炭化水素基である。

R^{253} における炭素数1以上10以下の3価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メタントリイル基、エタントリイル、プロパントリイル基等が挙げられる。 R^{253} における炭素数6以上10以下の3価の芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基等が挙げられる。

[0130] (Y^{251})

好ましい Y^{251} としては、例えば、炭素数1以上20以下の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数6以上20以下の2価の芳香族炭化水素基、炭素数2以上

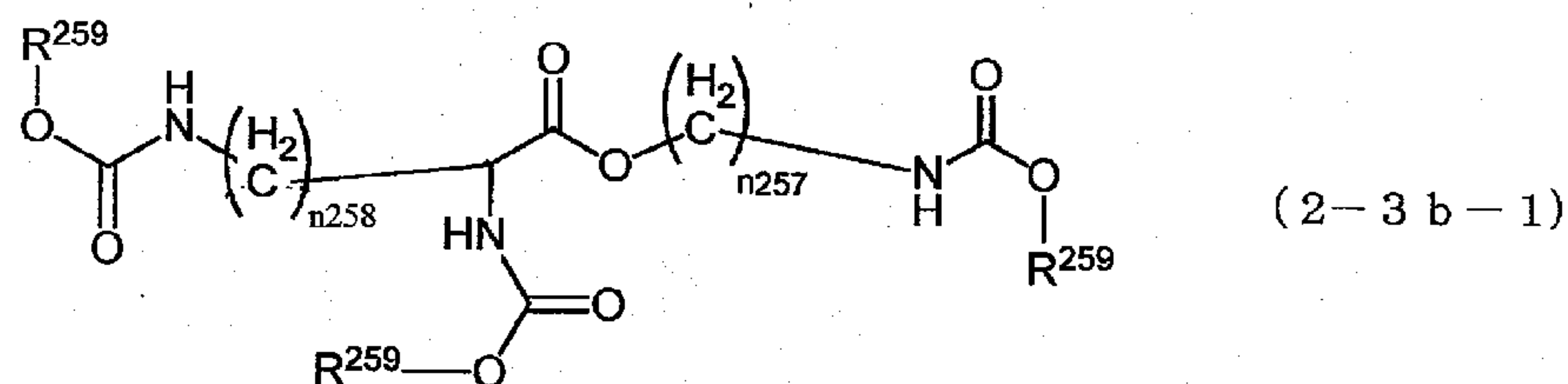
20以下であって脂肪族炭化水素基と脂肪族炭化水素基とがエステル基を介して結合した2価の基、炭素数2以上20以下であって脂肪族炭化水素基と脂肪族炭化水素基とがエーテル基を介して結合した2価の基、炭素数7以上20以下であって脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とがエステル基を介して結合した2価の基、炭素数7以上20以下であって脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とがエーテル基を介して結合した2価の基、炭素数14以上20以下であって芳香族炭化水素基と芳香族炭化水素基とがエステル基を介して結合した2価の基、炭素数14以上20以下であって芳香族炭化水素基と芳香族炭化水素基とがエーテル基を介して結合した2価の基が挙げられる。

[0131] (R^{257})

R^{257} としては、炭素数1以上10以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数6以上10以下の芳香族炭化水素基が好ましい。 R^{257} における炭素数1以上10以下の脂肪族炭化水素基及び炭素数6以上10以下の芳香族炭化水素基としては、上記 R^{214} 及び R^{215} において例示されたものと同様のものが挙げられる。

[0132] 好ましいカルバメート(2-3b)としては、例えば、下記一般式(2-3b-1)で表される化合物(以下、「化合物(2-3b-1)」と称する場合がある)等が挙げられる。

[0133] [化28]



[0134] 一般式(2-3b-1)中、複数存在する R^{259} は上記 R^{22} と同じであり、好ましくはフェニル基である。 n_{257} 及び n_{258} は各々独立して2以上4以下の整数である。

[0135] 好ましい化合物(2-3b-1)としては、例えば、以下に示すもの等が

挙げられる。

・ 一般式 (2-3b-1) 中、 $n_{257} = 2$ 、 $n_{258} = 4$

2、2- (カルバミン酸メチルエステル) エチル-2, 6-ジ (カルバミン酸メチルエステル) ヘキサノエート (一般式 (2-3b-1) 中、 R_{259} がメチル基)

2- (カルバミン酸エチルエステル) エチル-2, 6-ジ (カルバミン酸エチルエステル) ヘキサノエート (一般式 (2-3b-1) 中、 R_{259} がエチル基)

2- (カルバミン酸ブチルエステル) エチル-2, 6-ジ (カルバミン酸ブチルエステル) ヘキサノエート (一般式 (2-3b-1) 中、 R_{259} がブチル基)

2- (カルバミン酸フェニルエステル) エチル-2, 6-ジ (カルバミン酸フェニルエステル) ヘキサノエート (一般式 (2-3b-1) 中、 R_{259} がフェニル基)

2- (カルバミン酸ジメチルフェニルエステル) エチル-2, 6-ジ (カルバミン酸ジメチルフェニルエステル) ヘキサノエート (一般式 (2-3b-1) 中、 R_{259} がジメチルフェニル基)

[0136] 好ましいカルバメート (2-3c) としては、例えば、 Y_{251} が炭素数 1 以上 20 以下の 2 価の脂肪族炭化水素基である化合物、 Y_{251} が炭素数 6 以上 20 以下の 2 価の芳香族炭化水素基である化合物等が挙げられる。

[0137] Y_{251} が炭素数 1 以上 20 以下の 2 価の脂肪族炭化水素基である化合物として具体的には、例えば、1, 8-ジ (カルバミン酸メチルエステル) -4- (カルバミン酸メチルエステル) メチルオクタン、1, 8-ジ (カルバミン酸エチルエステル) 4- (カルバミン酸エチルエステル) メチルオクタン、2- (カルバミン酸エチルエステル) エチル-2, 5-ジ (カルバミン酸エチルエステル) ペンタノエート、2- (カルバミン酸メチルエステル) エチル-2, 5-ジ (カルバミン酸メチルエステル) ペンタノエート、2- (カルバミン酸メチルエステル) エチル-2, 6-ジ (カルバミン酸メチルエステル)

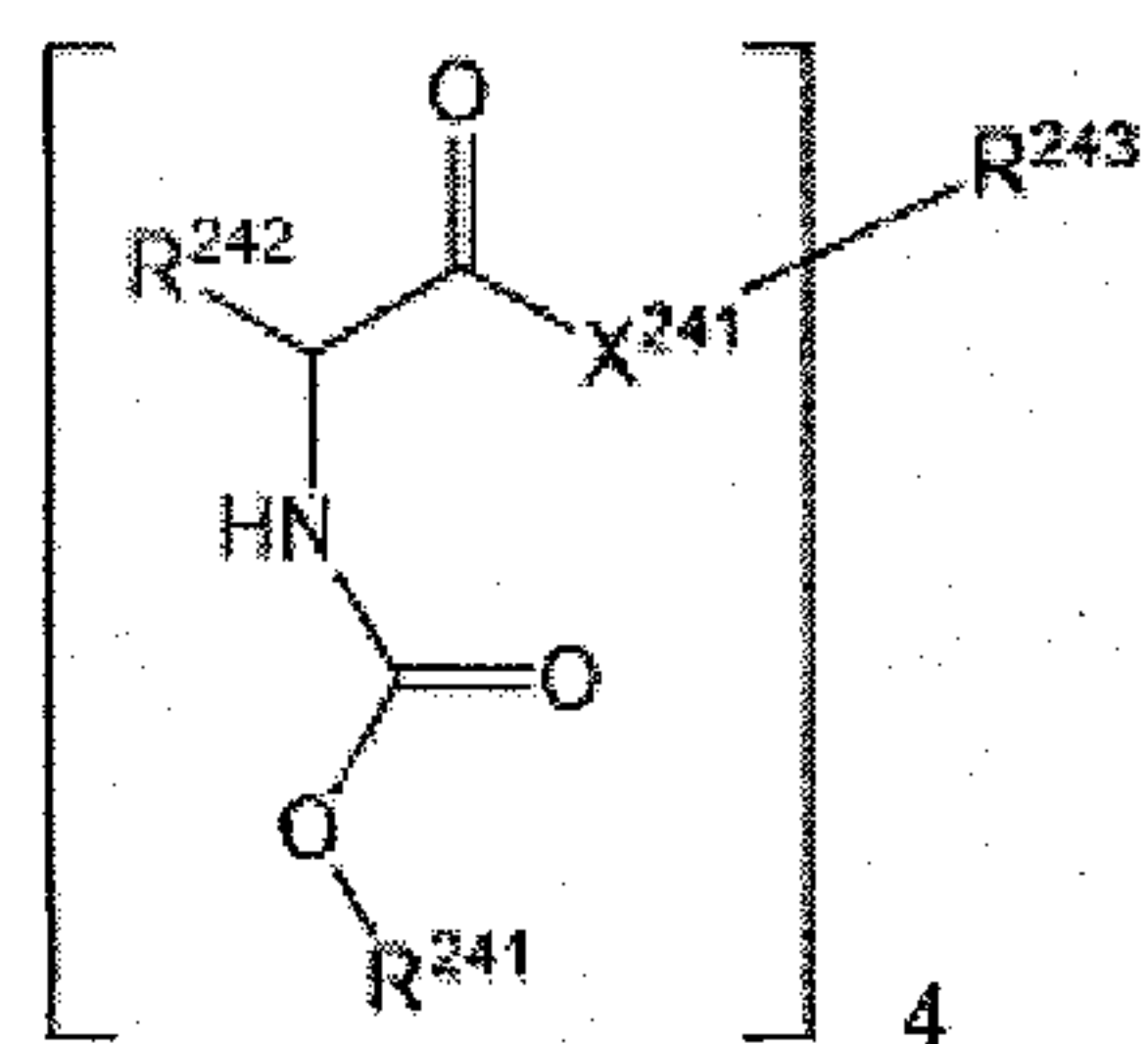
テル) ヘキサノエート、2-(カルバミン酸エチルエステル) エチル-2, 6-ジ(カルバミン酸エチルエステル) ヘキサノエート、ビス(2-(カルバミン酸エチルエステル) エチル)-2-(カルバミン酸エチルエステル) ペンタンジオエート、ビス(2-(カルバミン酸メチルエステル) エチル)-2-(カルバミン酸メチルエステル) ペンタンジオエート、ビス(2-(カルバミン酸ブチルエステル) エチル)-2-(カルバミン酸ブチルエステル) ペンタンジオエート、1, 3, 5-トリ(カルバミン酸メチルエステル) ベンゼン、1, 3, 5-トリ(カルバミン酸エチルエステル) ベンゼン等が挙げられる。

[0138] Y^{251} が炭素数6以上20以下の2価の芳香族炭化水素基である化合物として具体的には、例えば、1, 8-ジ(カルバミン酸フェニルエステル) 4-(カルバミン酸フェニルエステル) メチルオクタン、2-(カルバミン酸フェニルエステル) エチル-2, 5-ジ(カルバミン酸フェニルエステル) ペンタノエート、2-(カルバミン酸フェニルエステル) エチル-2, 6-ジ(カルバミン酸フェニルエステル) ヘキサノエート、ビス(2-(カルバミン酸フェニル) エチル)-2-(カルバミン酸フェニル) ペンタンジオエート、1, 3, 5-トリ(カルバミン酸フェニルエステル) ベンゼン等が挙げられる。

[0139] カルバメート(2)において、 n_{31} が4である多官能のカルバメート(すなわち、一分子中に4個のカルバメート基を有する化合物)である場合、好ましいカルバメート(2)としては、例えば、下記一般式(2-4a)で表されるカルバメート(以下、「カルバメート(2-4a)」と称する場合がある)、下記一般式(2-4b)で表されるカルバメート(以下、「カルバメート(2-4b)」と称する場合がある)等が挙げられる。

[0140]

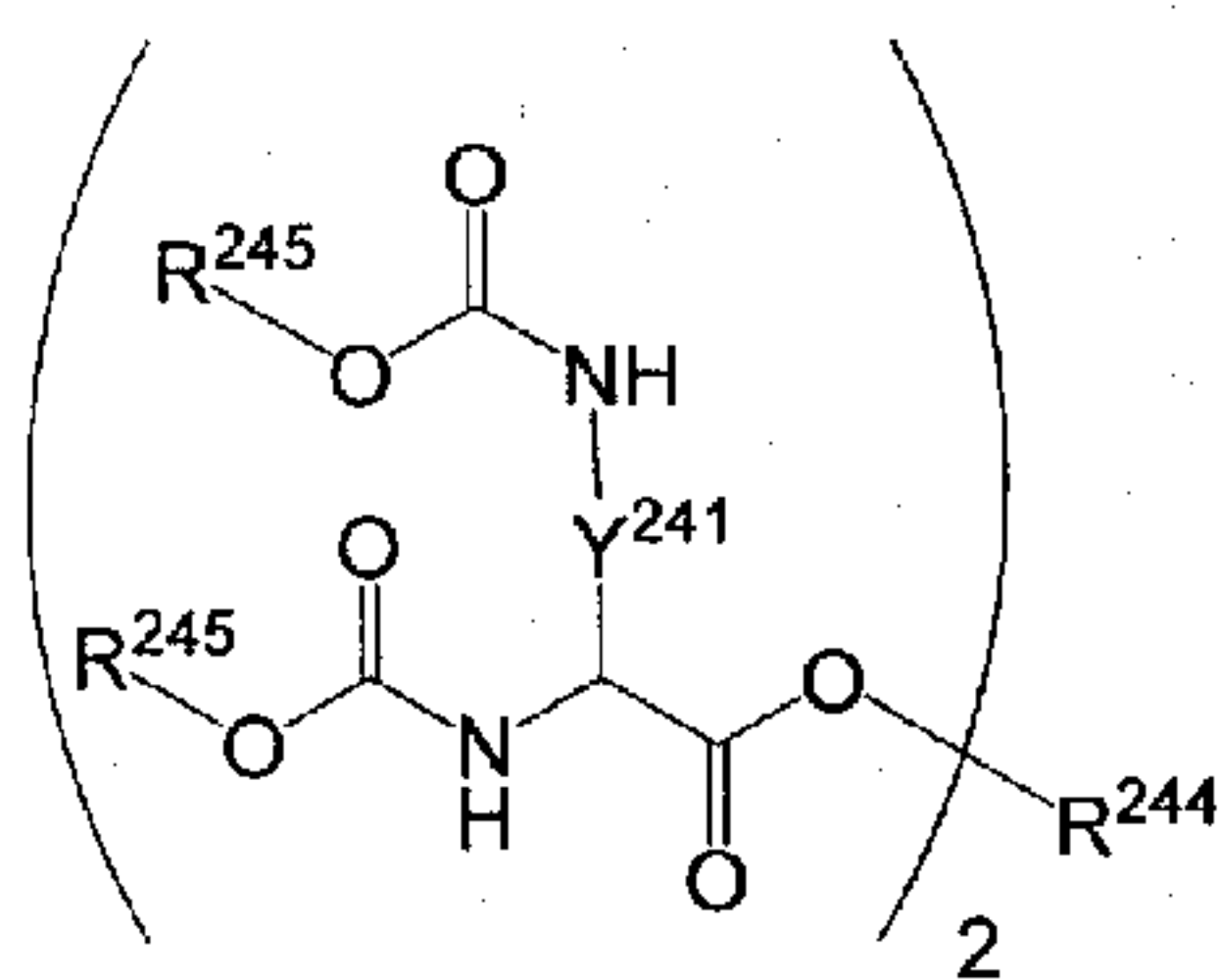
[化29]



(2-4a)

[0141] 一般式（2－4 a）中、 X^{241} は上記 X^{211} と同じである。 R^{241} は上記 R^2 と同じである。 R^{242} は上記 R^{214} と同じである。 R^{243} は炭素数1以上10以下の4価の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上10以下の4価の芳香族炭化水素基である。

[0142] [化30]



(2-4b)

[0143] 一般式（2－4 b）中、 Y^{241} は、単結合、又は、エステル基及びエーテル基からなる群より選択される1種以上を含んでもよい炭素数1以上20以下の2価の炭化水素基である。 R^{244} は、単結合、又は、エステル基及びエーテル基からなる群より選択される1種以上を含んでもよい炭素数1以上20以下の2価の炭化水素基であり、好ましくは炭素数2以上6以下のアルキレン基である。複数存在する R^{245} は上記 R^{22} と同じであり、好ましくはフェニル基である。

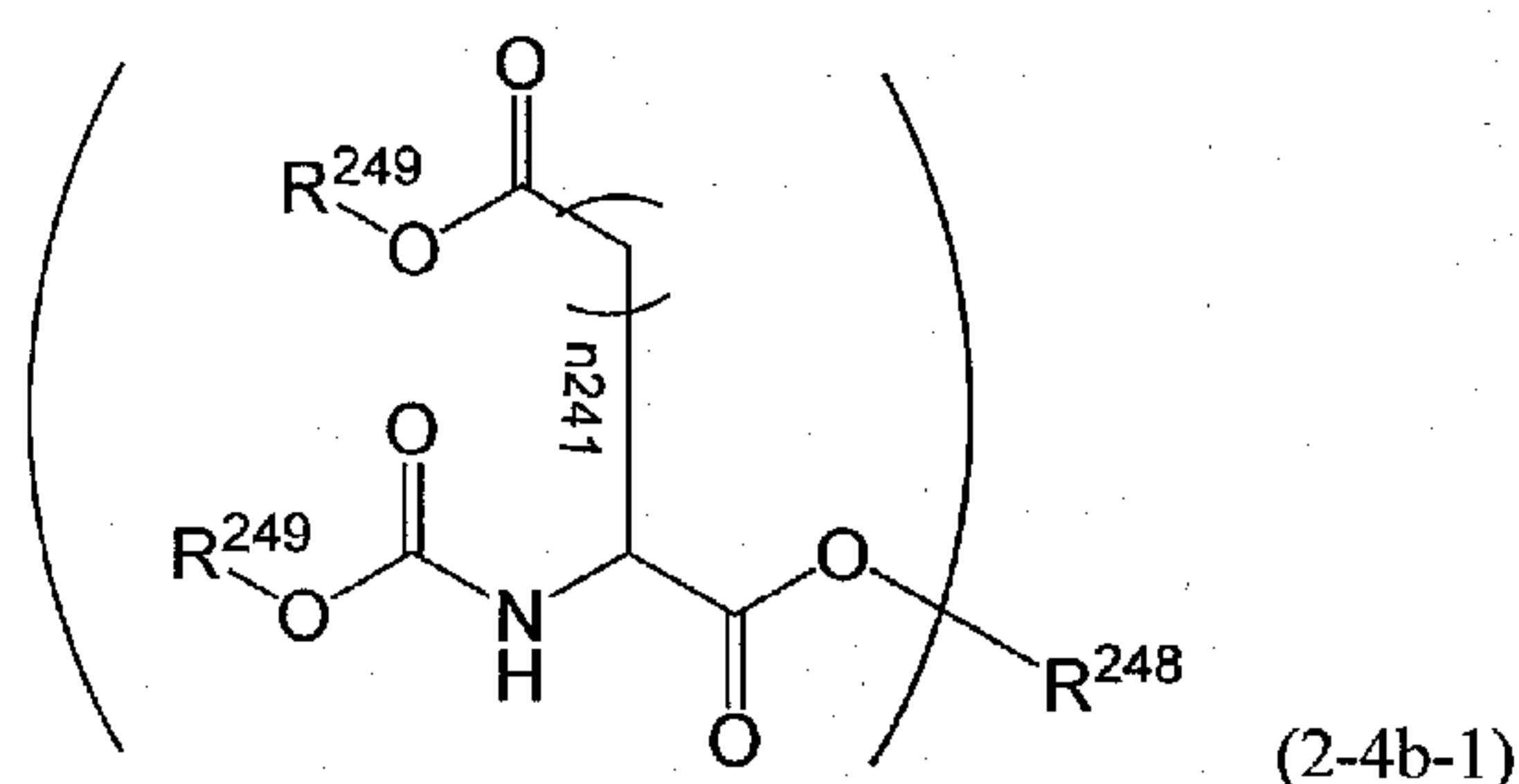
[0144] (Y^{241})

好ましい Y^{241} としては、例えば、炭素数1以上20以下の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数6以上20以下の2価の芳香族炭化水素基、炭素数2以上20以下であって脂肪族炭化水素基と脂肪族炭化水素基とがエステル基を介して結合した2価の基、炭素数2以上20以下であって脂肪族炭化水素基と

脂肪族炭化水素基とがエーテル基を介して結合した2価の基、炭素数7以上20以下であって脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とがエステル基を介して結合した2価の基、炭素数7以上20以下であって脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とがエーテル基を介して結合した2価の基、炭素数14以上20以下であって芳香族炭化水素基と芳香族炭化水素基とがエステル基を介して結合した2価の基、炭素数14以上20以下であって芳香族炭化水素基と芳香族炭化水素基とがエーテル基を介して結合した2価の基が挙げられる。これらの中でも、 Y^{241} は、炭素数2以上6以下のアルキレン基であることがより好ましい。

[0145] 好ましいカルバメート(2-4b)としては、例えば、下記一般式(2-4b-1)で表される化合物(以下、「化合物(2-4b-1)」と称する場合がある)等が挙げられる。

[0146] [化31]

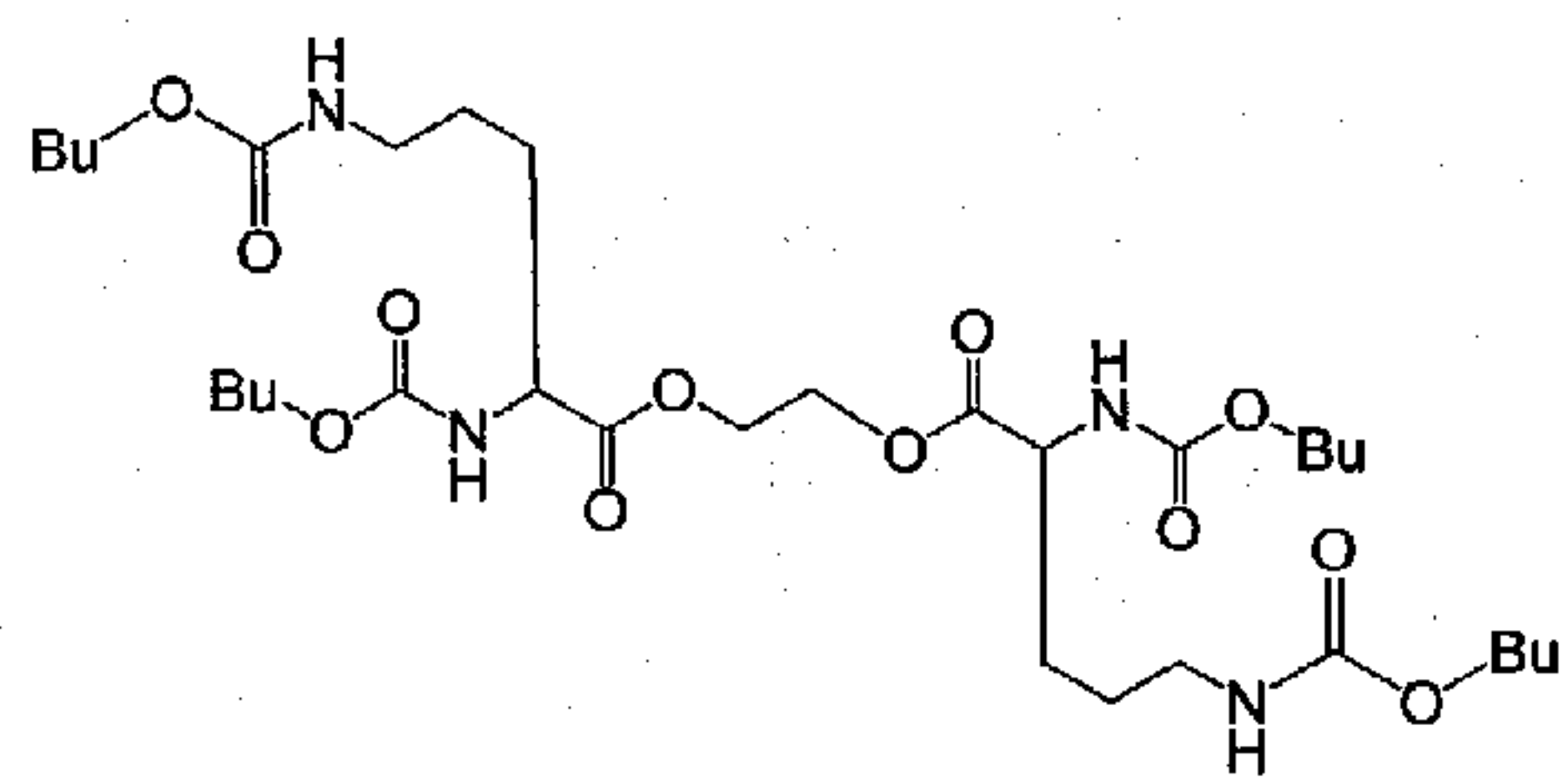


[0147] 一般式(2-4b-1)中、 R^{248} は R^{244} と同じである。複数存在する R^{249} は上記 R^{22} と同じである。 n^{241} は3又は4である。

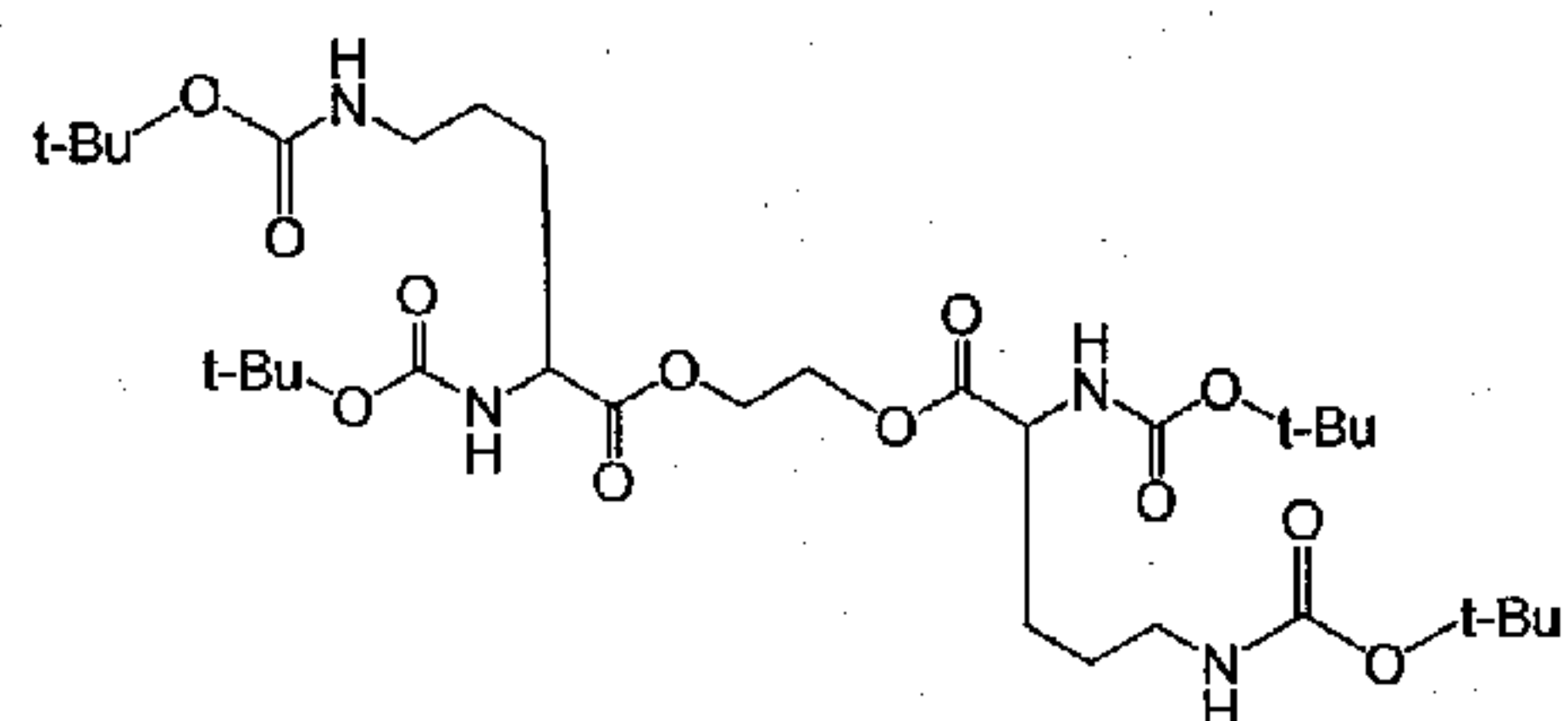
好ましい化合物(2-4b-1)としては、例えば、以下に示すもの等が挙げられる。

[0148]

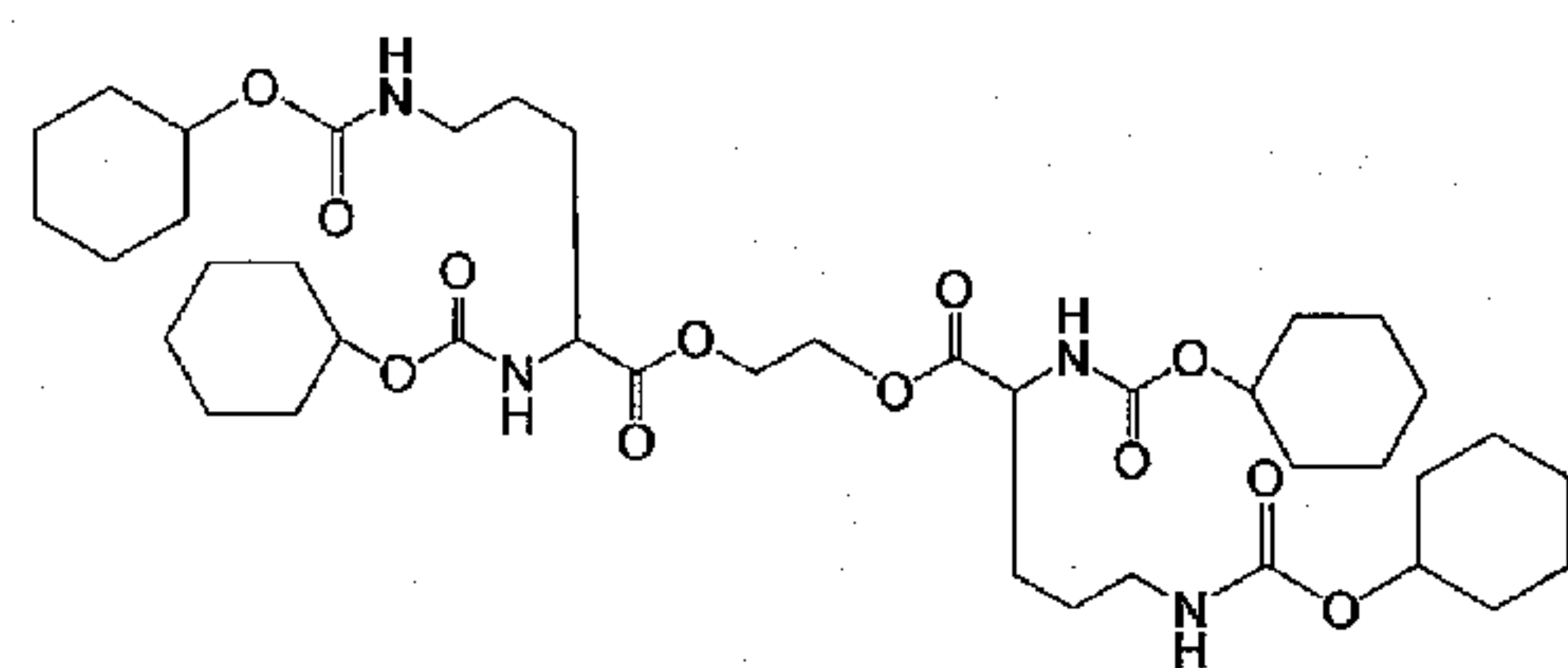
[化32]



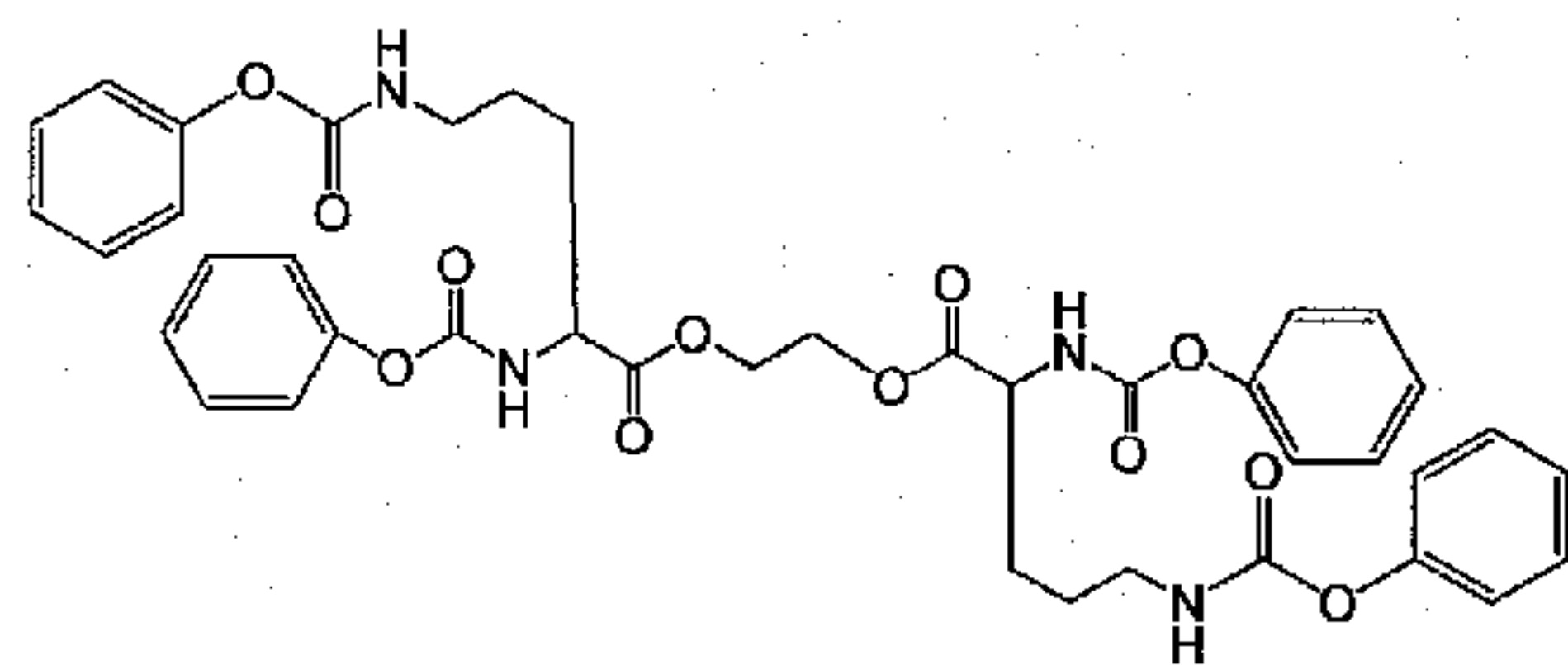
(2-4b-1a)



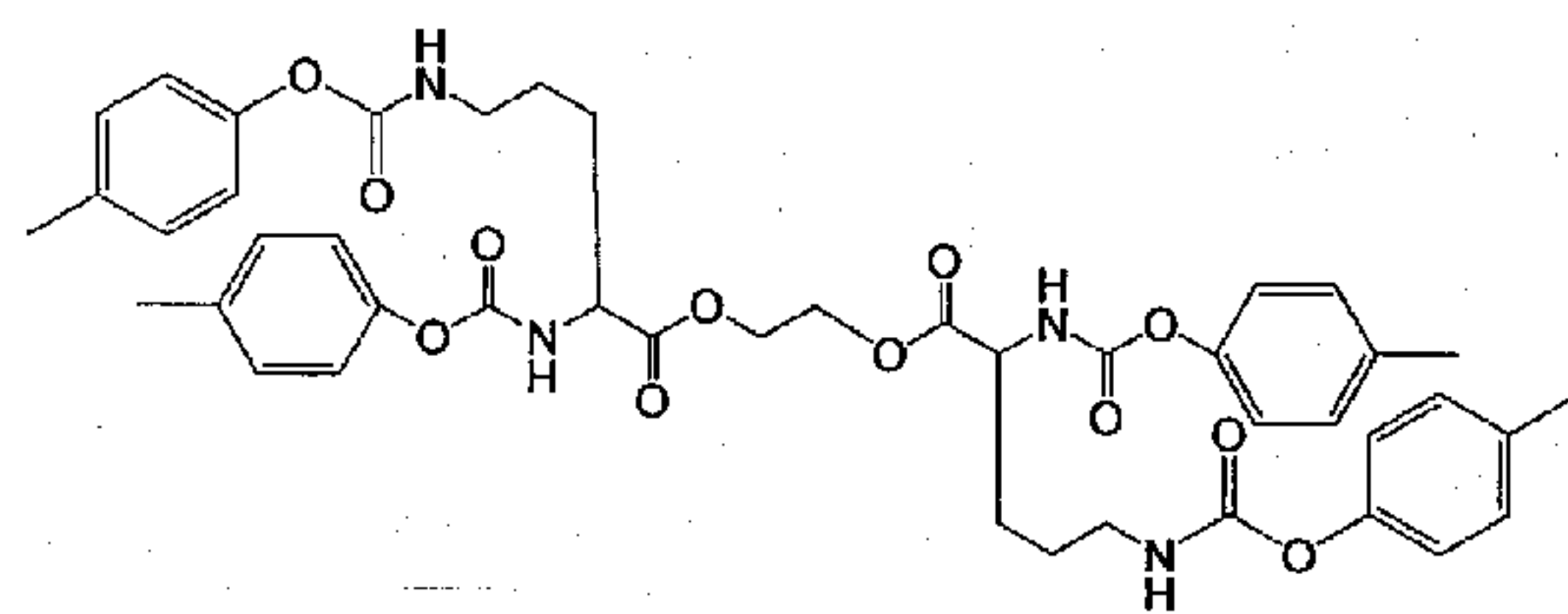
(2-4b-1b)



(2-4b-1c)



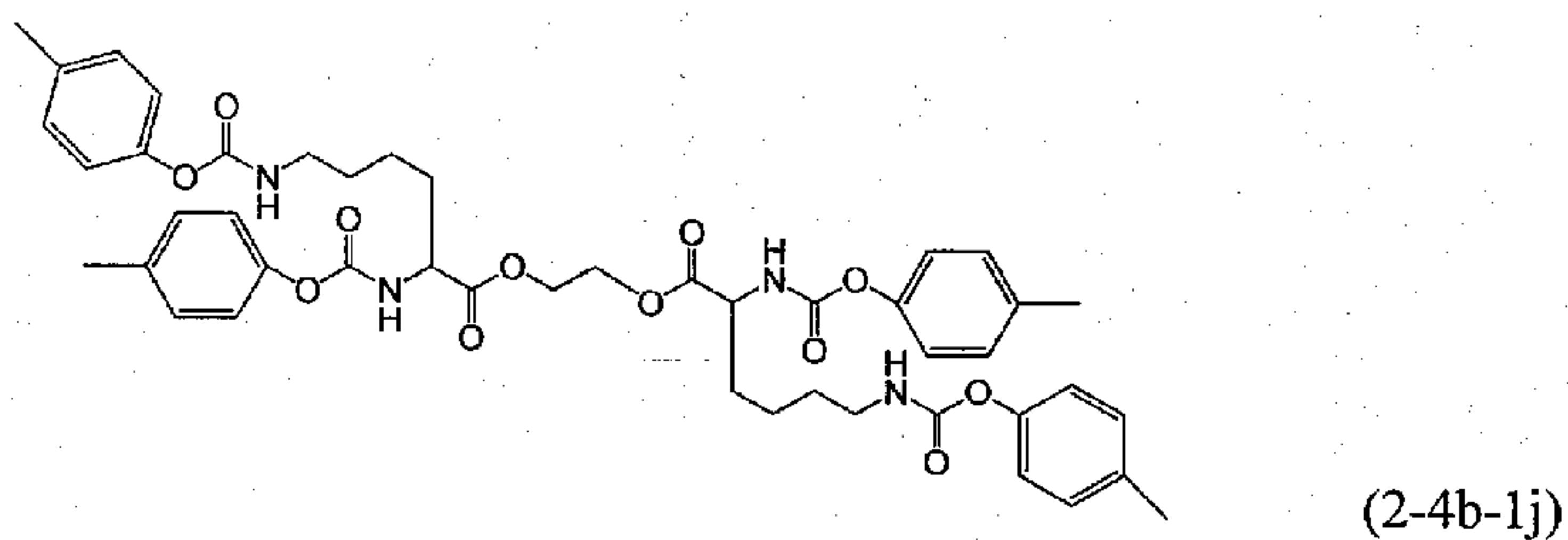
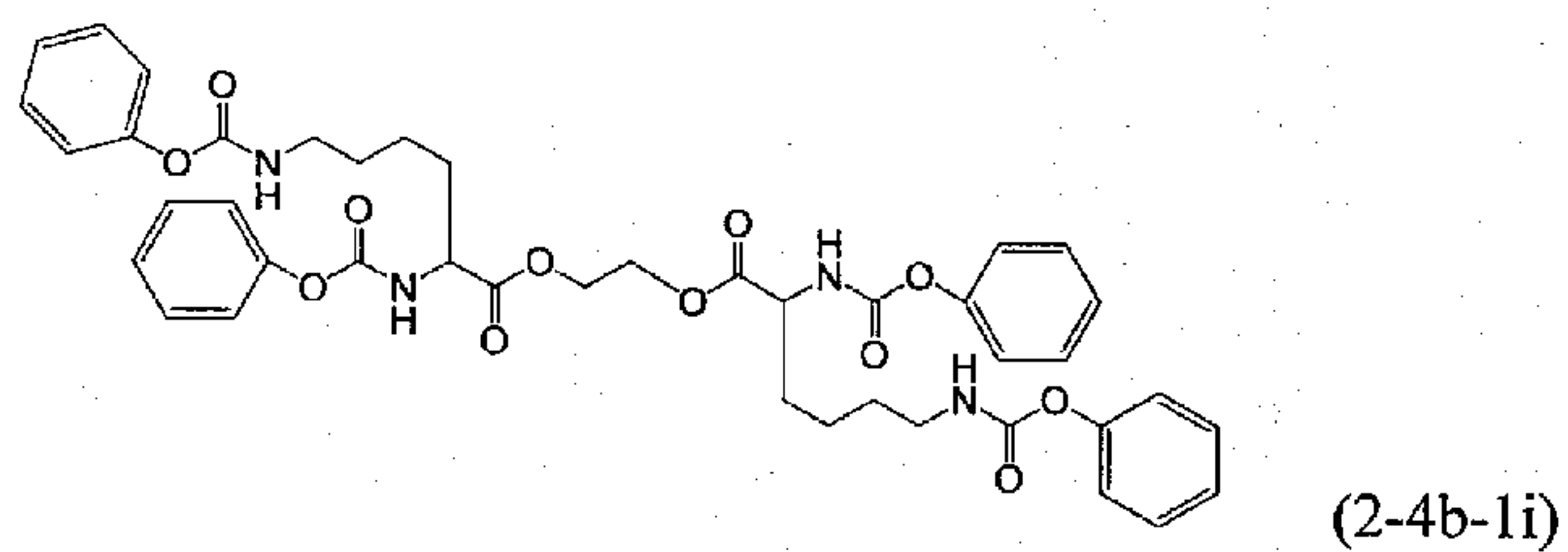
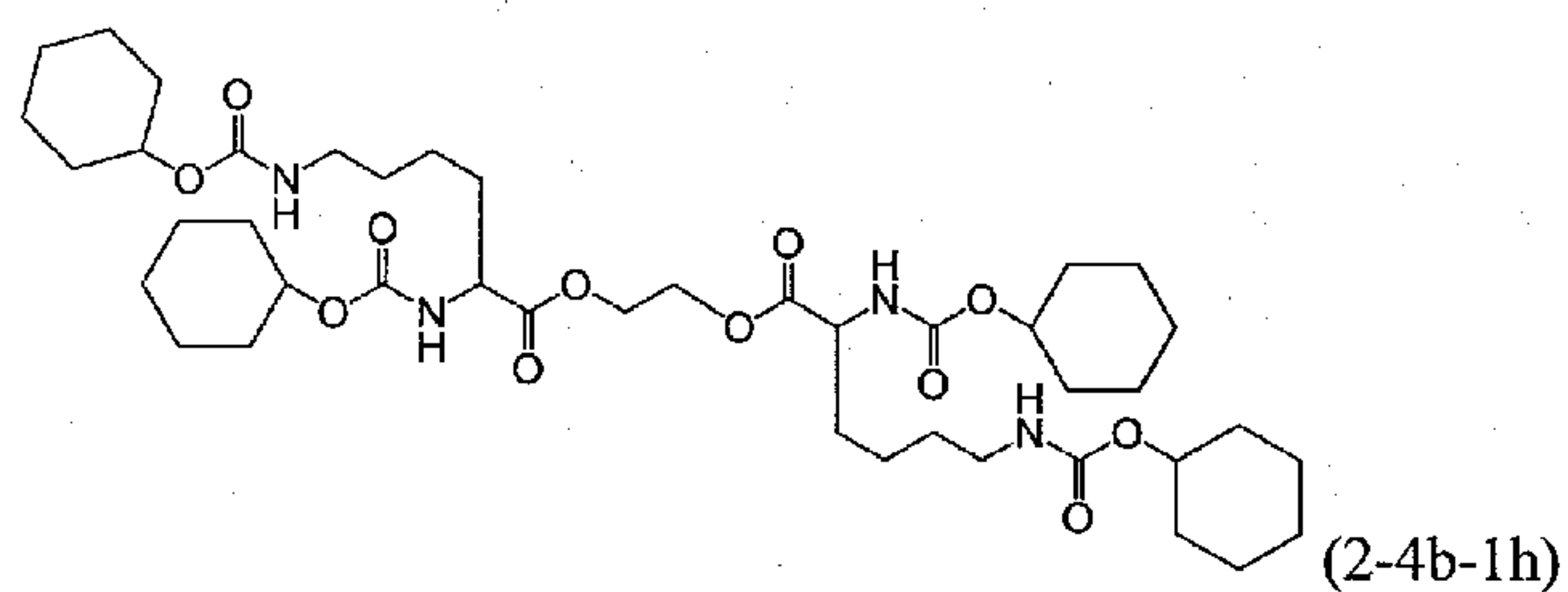
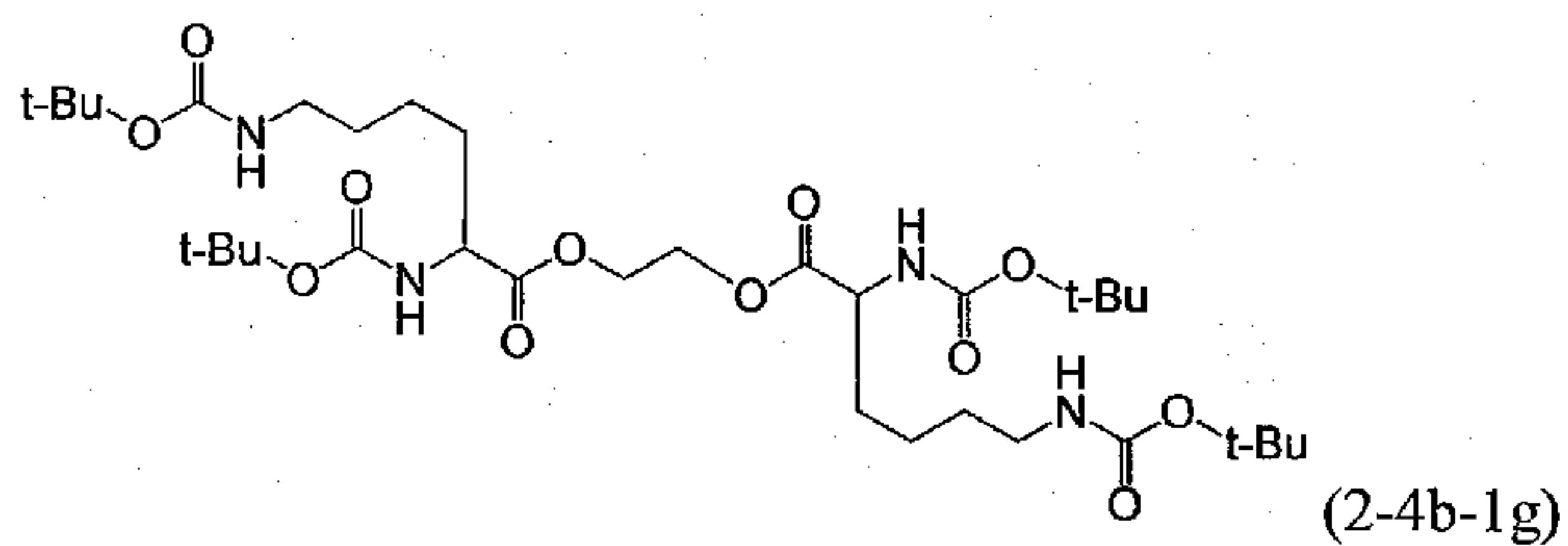
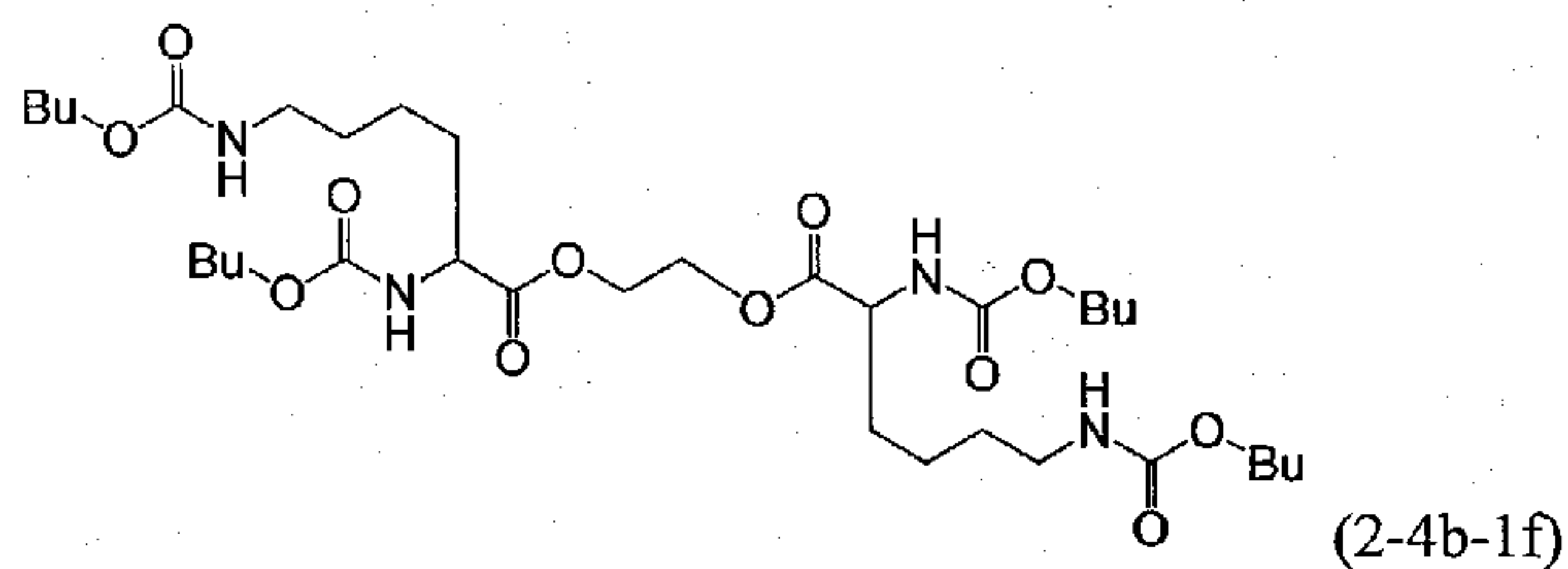
(2-4b-1d)



(2-4b-1e)

[0149]

[化33]



[0150] これらの中でも、カルバメート（2）は、前記カルバメート（2-1 a）、前記カルバメート（2-1 b）、前記カルバメート（2-2 a）、前記カルバメート（2-2 c）、前記カルバメート（2-2 d）、前記カルバメート（2-2 e）、前記カルバメート（2-3 b）、前記カルバメート（2-3 c）、又は前記カルバメート（2-4 b）であることが好ましい。

[0151] [不活性溶媒]

本実施形態の製造方法において用いられる不活性溶媒は、反応条件下にお

いて実施的に不活性であり、標準沸点が化合物（A）よりも低く、且つ、生成するイソシアネート及びヒドロキシル化合物の標準沸点の間にあるものであれば特に限定されない。

このような不活性溶媒としては、例えば、脂肪族類、脂環族類、置換基を有していてもよい芳香族類、非置換の炭化水素類又はこれらの混合物類等が挙げられる。

また、エーテル、ケトン、エステル等の酸素原子を有していてもよい化合物類であってもよく、チオエーテル、スルホキシド、スルホン等の硫黄原子を有していてもよい化合物類であってもよい。

[0152] 不活性溶媒として具体的には、例えば、アルカン類、芳香族炭化水素及びアルキル置換芳香族炭化水素類、ニトロ基又はハロゲンによって置換された芳香族化合物類、多環炭化水素化合物類、脂環族炭化水素類、ケトン類、エステル類、エーテル及びチオエーテル類、スルホキシド類、スルホン類、シリコン油等が挙げられる。

アルカン類としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、*n*-ドデカン、*n*-ヘキサデカン、*n*-オクタデカン、エイコサン、スクアラン等が挙げられる。

芳香族炭化水素及びアルキル置換芳香族炭化水素類としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、クメン、ジイソプロピルベンゼン、ジブチルベンゼン、ナフタレン、低級アルキル置換ナフタレン、ドデシルベンゼン等が挙げられ、キシレン、トリメチルベンゼン又はトリエチルベンゼンが好ましい。

ニトロ基又はハロゲンによって置換された芳香族化合物類としては、例えば、クロルベンゼン、4-メチルベンジルクロリド、ジクロルベンゼン、ブロムベンゼン、ジブロムベンゼン、クロルナフタレン、ブロムナフタレン、ニトロベンゼン、ニトロナフタレン等が挙げられ、4-メチルベンジルクロリドが好ましい。

多環炭化水素化合物類としては、例えば、ジフェニル、置換ジフェニル、

ジフェニルメタン、ターフェニル、アントラセン、フェナントレン、ベンジルトルエン、ベンジルトルエンの異性体、トリフェニルメタン等が挙げられ、ベンジルトルエンが好ましい。

脂環族炭化水素類としては、例えば、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等が挙げられる。

ケトン類としては、例えば、メチルエチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等が挙げられ、ベンゾフェノンが好ましい。

エステル類としては、例えば、ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート等が挙げられる。

エーテル及びチオエーテル類としては、例えば、ジフェニルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブともいう）、ジフェニルスルフィド等が挙げられ、エチレングリコールモノブチルエーテルが好ましい。

スルホキシド類としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等 スルホン類としては、例えば、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホラン等が挙げられる。

中でも、不活性溶媒としては、芳香族炭化水素、アルキル置換芳香族炭化水素類、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ブロムベンゼン、ジブロムベンゼン、クロルナフタレン、ブロムナフタレン、ニトロベンゼン、ニトロナフタレン等のニトロ基又はハロゲンによって置換された芳香族化合物類が好ましく、アルキル置換芳香族炭化水素類又はクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等ハロゲンによって置換された芳香族化合物類（好ましくはベンゼン）がより好ましく、トリエチルベンゼン又は4-メチルベンジルクロリドがより好ましい。

[0153] [化合物（A）]

本実施形態の製造方法で用いられる化合物（A）は、下記一般式（4）で表される繰返し単位（繰返し単位（4））を有する重合体（重合体（4））、下記一般式（5）で表される化合物（化合物（5））、下記一般式（

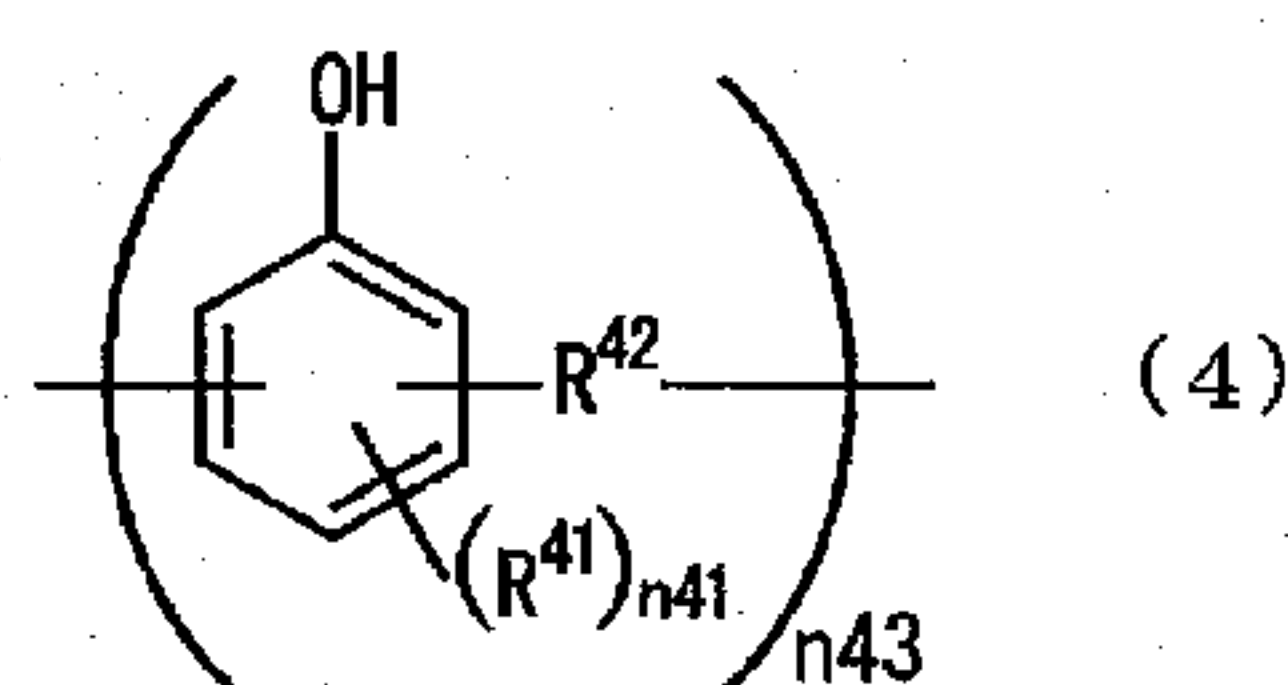
6) で表される化合物 (化合物 (6))、下記一般式 (7) で表される化合物 (化合物 (7))、下記一般式 (S 1) で表される化合物 (化合物 (S 1))、下記一般式 (S 2) で表される化合物 (化合物 (S 2))、及び下記一般式 (S 3) で表される化合物 (化合物 (S 3))、下記一般式 (9) で表される化合物 (化合物 (9))、下記一般式 (10) で表される化合物 (化合物 (10))、及び、炭素数 9 以上 35 以下の鎖状または環式の脂肪族炭化水素からなる群から選択される少なくとも一種である。

[0154] 化合物 (A) は、溶解性を担保するための適切な極性を付与する観点から、極性基を有することが好ましい。極性とは、分子内に存在する電氣的な偏りのことで、電気双極子モーメントによって生まれる。通常、有機分子に極性を付与する際は、炭素原子以外のヘテロ原子を分子構造内に有することで付与する。極性基としては、上記観点を満足するものであれば基数や種類については特に限定しない。

[0155] 化合物 (A) は基質や製造工程で生成する成分との分子間相互作用が適当である分子構造を有し、分子自体が安定で相溶する成分であることが好ましい。例えば、相溶するに足る分子の極性や構造から、芳香環を有する分子構造が好ましく、その中でも同一分子構造内に複数個有することも好ましい態様の一つである。芳香環は無置換でもよく、置換基を有していても良い。同一分子構造内の芳香環の個数は特に限定しないが、3つ以上が好ましく、4つ以上がより好ましい。好ましい分子構造である化合物 (A) を用いることにより、熱分解における目的物を高収率で得られ、長期安定的に運転することが可能となる。

[0156] 前記化合物 (A) は、前記重合体 (4) 及び前記化合物 (5) からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0157] [化34]



[0158] 一般式(4)中、 R^{41} は1価の炭化水素基である。前記炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよく、水酸基で置換されていてもよい。 n_{41} は0又は1～3の整数である。 R^{42} は2価の有機基である。 n_{43} は繰り返し数を表し、2～50が好ましい。

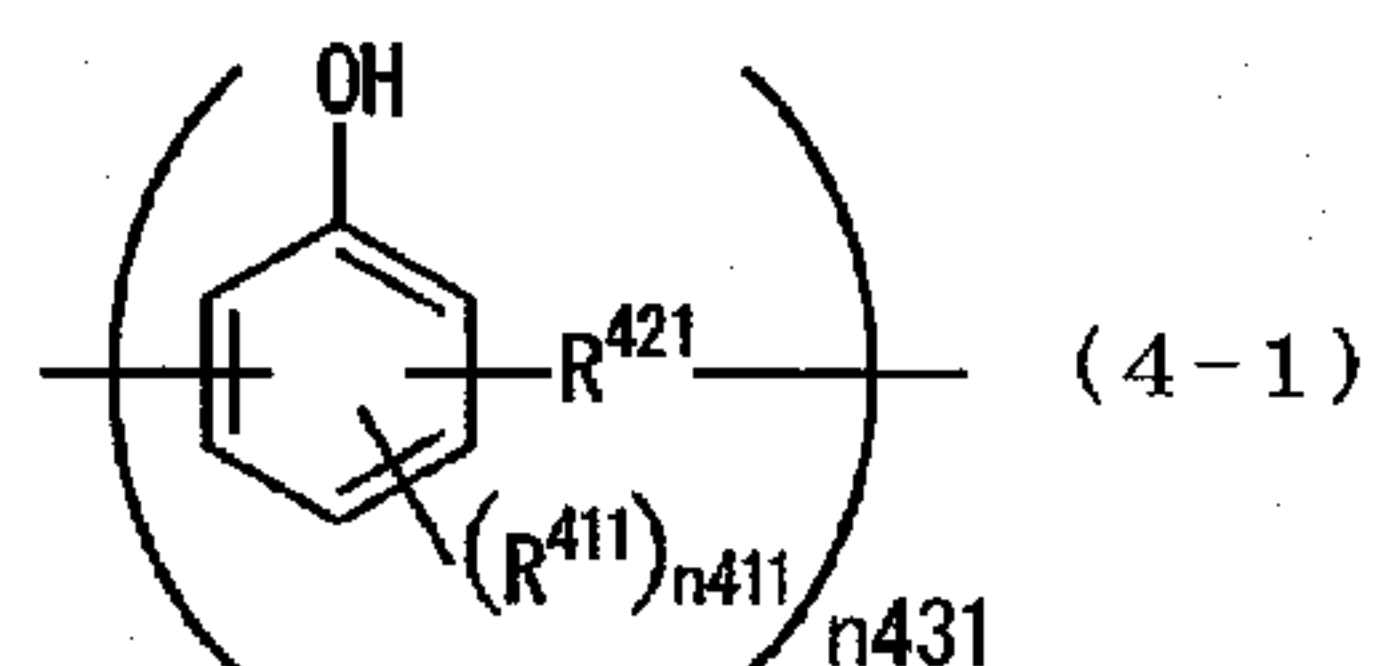
[0159] R^{41} としての炭化水素基は、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基であってもよい。

脂肪族炭化水素基は、鎖状でもよく、環状であってもよい。鎖状の脂肪族炭化水素基としては、例えば、直鎖状のアルキル基、分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。直鎖状のアルキル基の炭素数は1以上5以下が好ましい。分岐鎖状のアルキル基の炭素数は3以上10以下が好ましい。環状の脂肪族炭化水素基（すなわち、脂環式炭化水素基）としては、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

[0160] R^{42} としての有機基は、炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基、炭素数6以上50以下の芳香族炭化水素基、又は、炭素数7以上60以下の脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基であってもよい。脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基は置換基を有してもよい。脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。

[0161] 繰り返し単位(4)は下記一般式(4-1)で表される繰り返し単位（繰り返し単位(4-1)）又は下記一般式(4-2)で表される繰り返し単位（繰り返し単位(4-2)）が好ましく、下記一般式(4-1-1)で表される繰り返し単位（繰り返し単位(4-1-1)）又は下記一般式(4-2-1)で表される繰り返し単位（繰り返し単位(4-1-2)）がより好ましい。

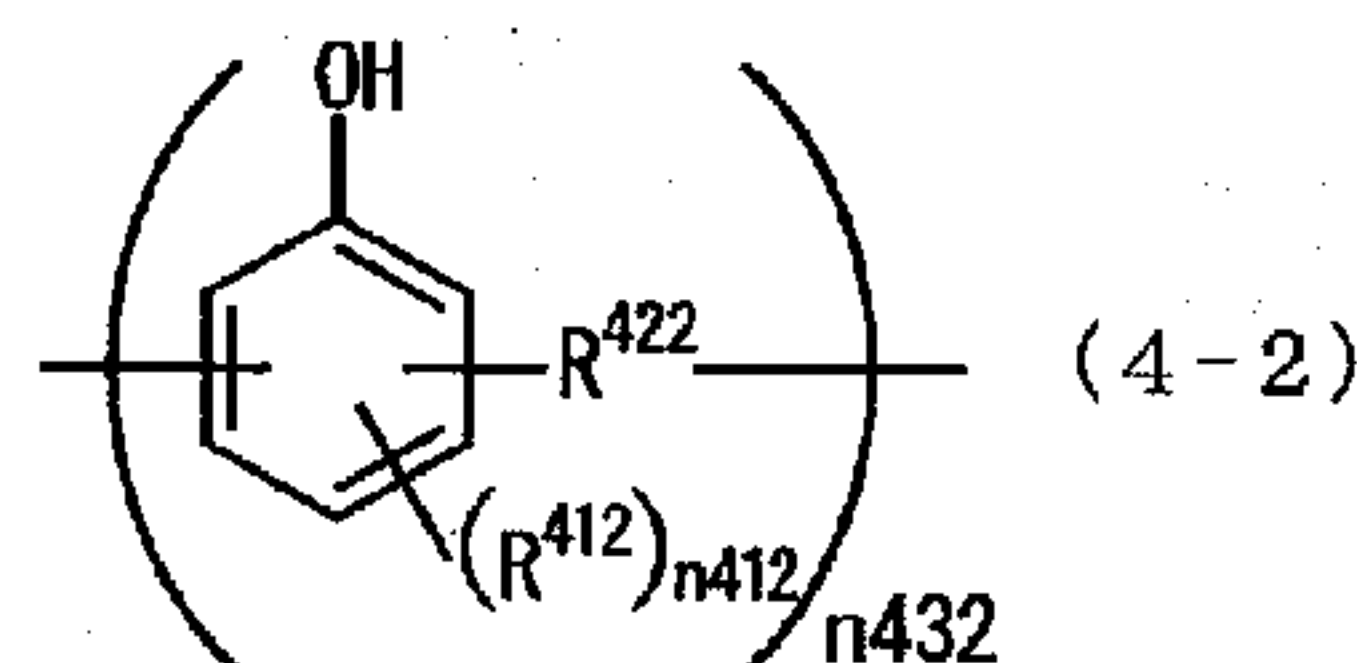
[0162] [化35]



[0163] 一般式 (4-1) 中、 R^{411} は 1 価の炭化水素基である。前記 1 価の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよく、水酸基で置換されていてもよい。 n_{411} は 0 又は 1～3 の整数である。 n_{411} が 2 又は 3 である時、 R^{411} は同一であっても異なってもよい。 R^{421} は 2 価の脂肪族炭化水素基である。前記 2 価の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。

n_{431} は繰り返し数を表し、 n_{43} と同様である。

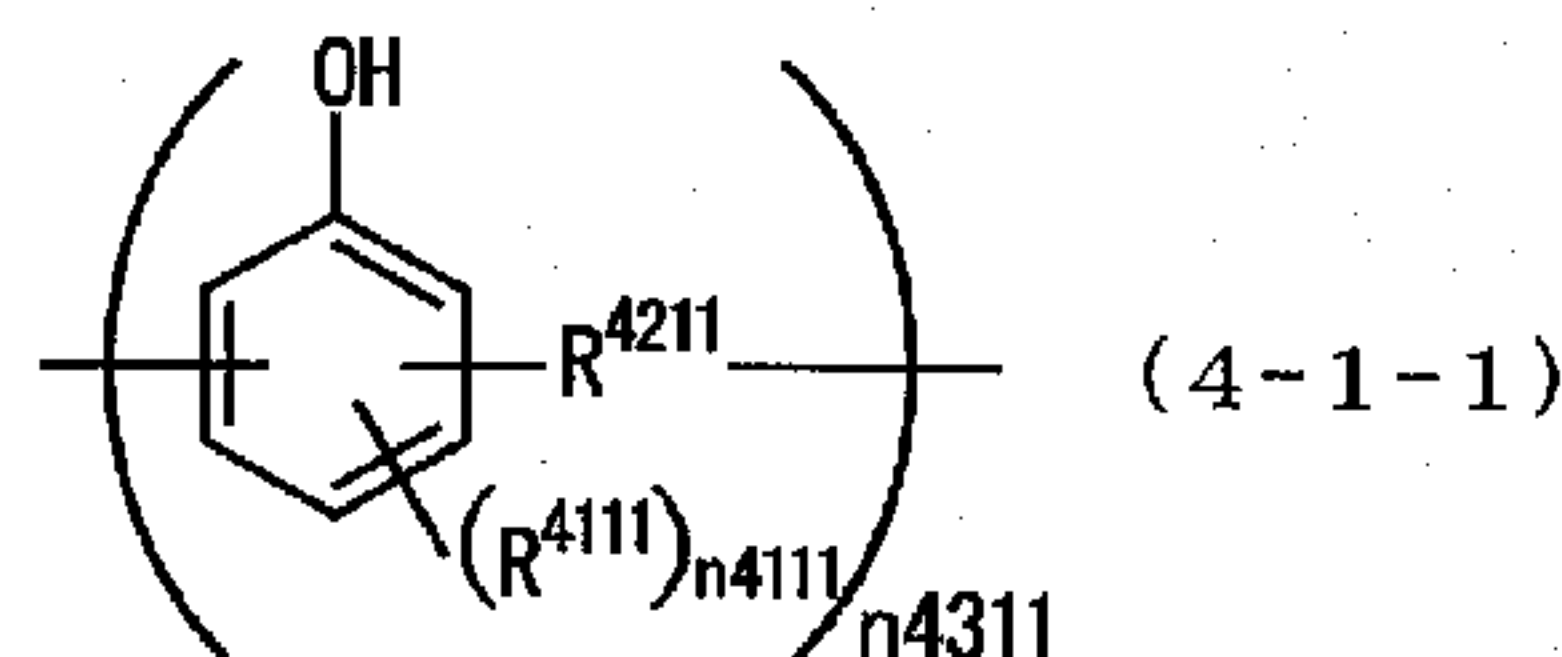
[0164] [化36]



[0165] 一般式 (4-2) 中、 R^{412} は 1 価の炭化水素基である。前記 1 価の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 n_{412} は 0 又は 1～3 の整数である。 R^{422} は 2 価の、芳香族炭化水素基、又は、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基である。前記脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。

n_{432} は繰り返し数を表し、 n_{43} と同様である。

[0166] [化37]

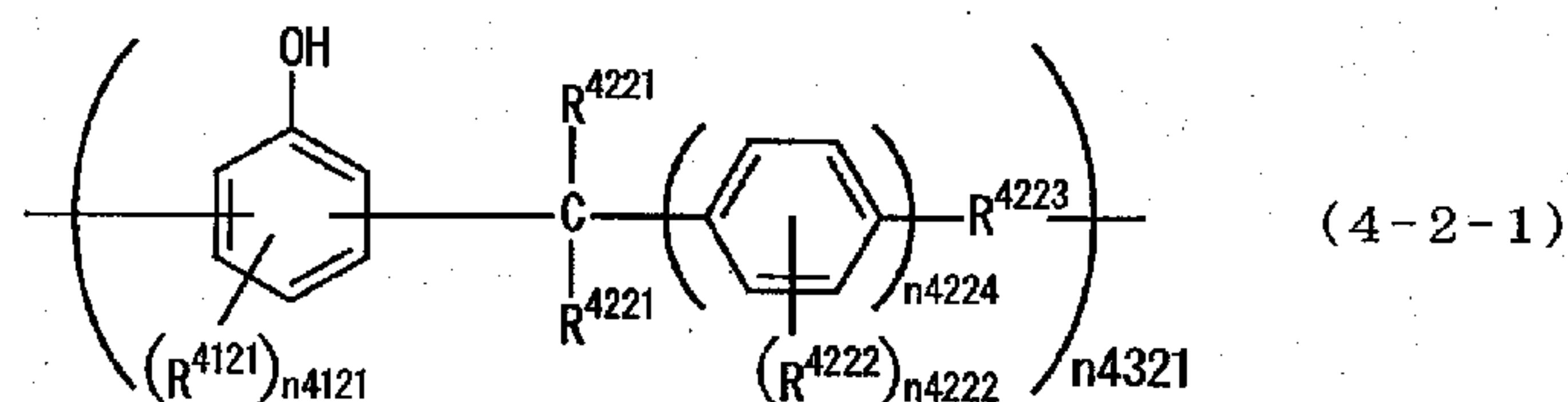


[0167] 一般式 (4-1-1) 中、 R^{4111} は、水酸基で置換されていてもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、又は、炭素数 6 以上 20 以下のアリール基である。 n_{4111} は 0 又は 1～3 の整数である。 n_{4111} が 2 又は 3 である時、 R^{4111} は同一であっても異なってもよい。 R^{4211} は 2 価の炭素数 1 以上 20 以下のアルキレン基である。前記炭素数 1 以上 20 以下のアル

キレン基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。

n_{4311} は繰り返し数を表し、 n_{43} と同様である。

[0168] [化38]



[0169] 一般式 (4-2-1) 中、 R^{4121} は、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基又は炭素数 6 以上 20 以下のアリール基である。前記炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 n_{4121} は 0 又は 1～3 の整数である。

複数の R^{4221} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基である。

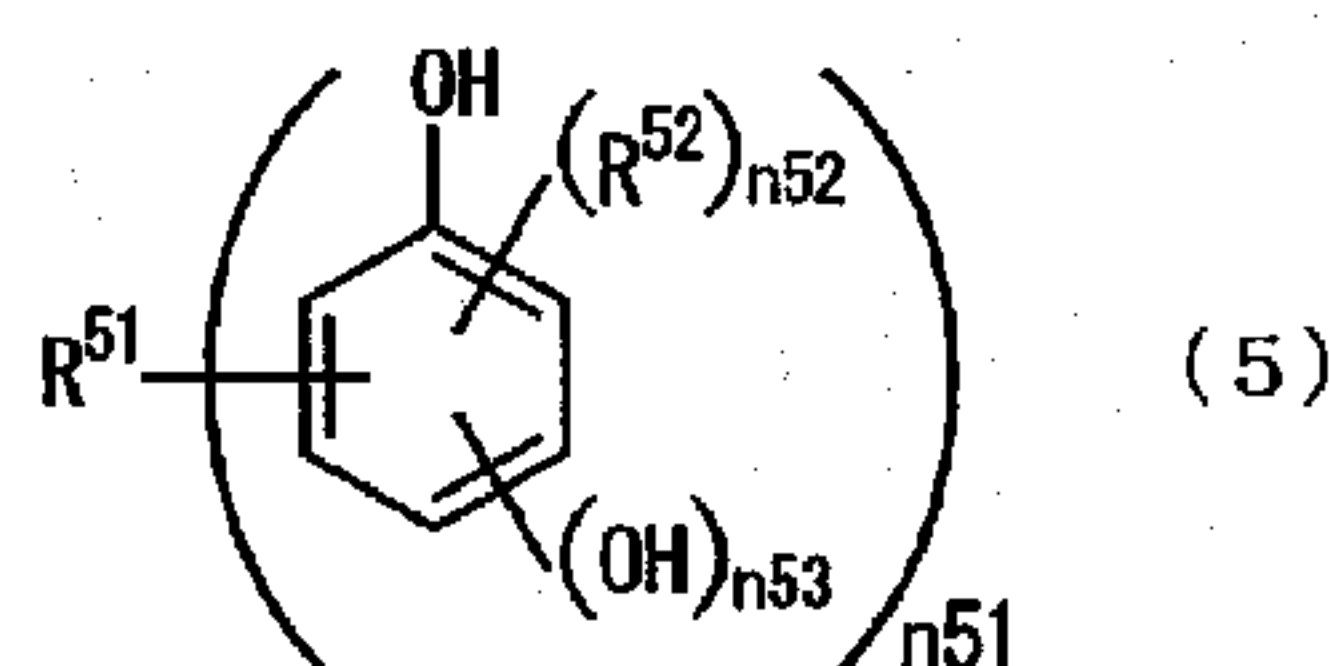
R^{4222} は炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基又は炭素数 6 以上 20 以下のアリール基である。前記炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 n_{4222} は 0 又は 1～4 の整数である。

n_{4224} は 1 又は 2 の整数である。

R^{4223} は単結合又 2 価の炭素数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基である。前記炭素数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。

n_{4321} は繰り返し数を表し、 n_{43} と同様である。

[0170] [化39]



[0171] 一般式 (5) 中、 n_{51} は 1～4 の整数である。 R^{51} は水素原子又は n_5

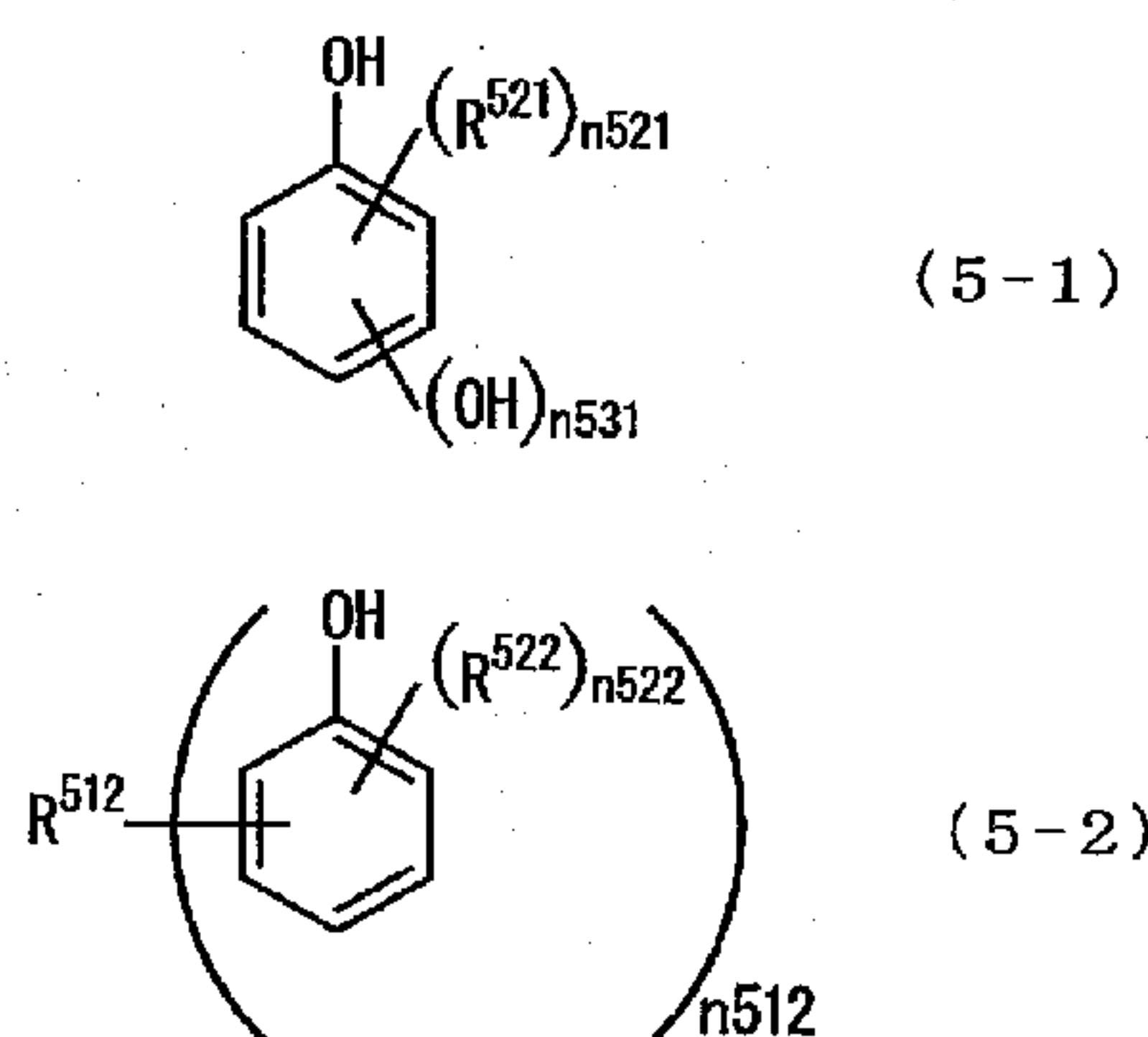
1 価の有機基である。R⁵²は 1 価の炭化水素基である。前記炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。n⁵²は 0 又は 1 ～ 4 の整数である。n⁵³は 0 又は 1 である。

[0172] R⁵¹としての有機基は、炭素数 1 以上 60 以下の炭化水素基であってもよい。炭化水素基としては脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基が挙げられる。

R⁵¹としての炭化水素基はエーテル結合、エステル結合又はカルボニル基を有してもよく、ヘテロ環を含んでもよい。置換基を有してもよい。

[0173] 化合物 (5) は下記一般式 (5-1) で表される化合物 (化合物 (5-1)) 又は下記一般式 (5-2) で表される化合物 (化合物 (5-2)) が好ましく、下記一般式 (5-1-1) で表される化合物 (化合物 (5-1-1))、下記一般式 (5-1-2) で表される化合物 (化合物 (5-1-2))、下記一般式 (5-1-3) で表される化合物 (化合物 (5-1-3))、下記一般式 (5-2-1) で表される化合物 (化合物 (5-2-1))、下記一般式 (5-2-2) で表される化合物 (化合物 (5-2-2))、又は下記一般式 (5-2-3) で表される化合物 (化合物 (5-2-3)) がより好ましく、化合物 (5-1-3) がより好ましい。

[0174] [化40]

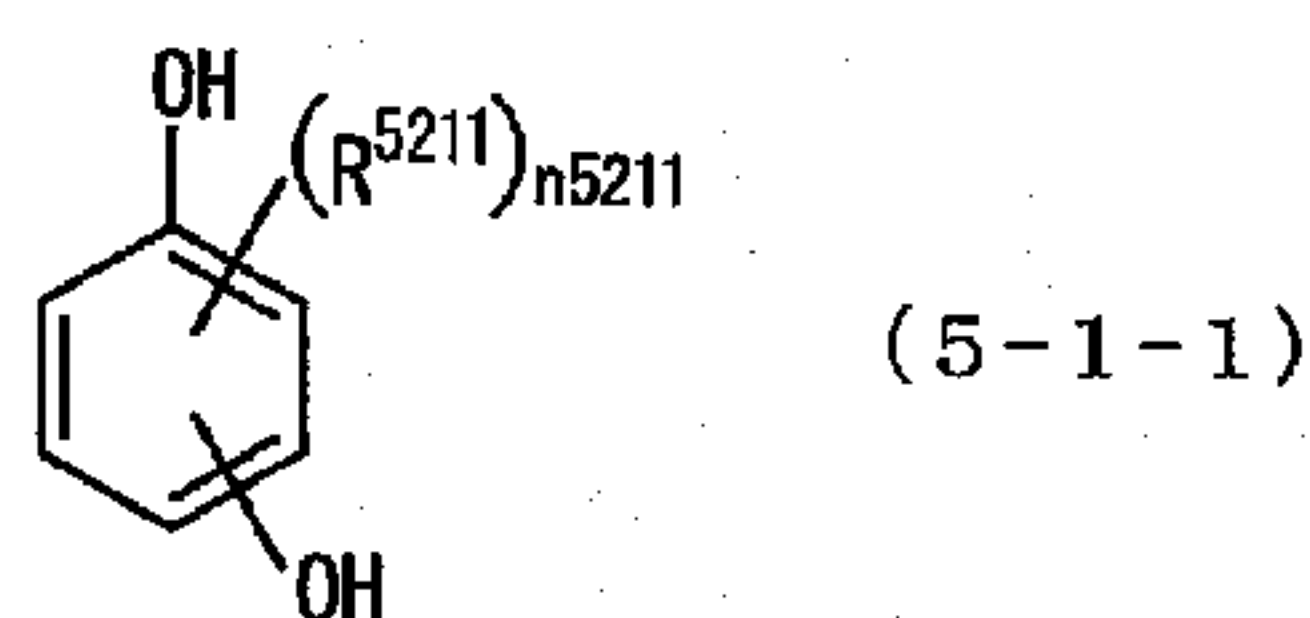


[0175] 前記一般式 (5-1) 中、R⁵²¹は、炭素数 6 以上 12 以下のアリール基 (好ましくはフェニル基) で置換されていてもよい炭素数 1 以上 20 以下 (好ましくは炭素数 1 以上 10 以下) のアルキル基、又は、炭素数 6 以上 12 以下のアリール基 (好ましくはフェニル基) で置換されていてもよい炭素数 1

以上20以下（好ましくは炭素数1以上6以下）のアルコキシカルボニル基である。 n_{521} は0又は1～4の整数である。 n_{531} は0又1であり、より更に好ましくは0である。

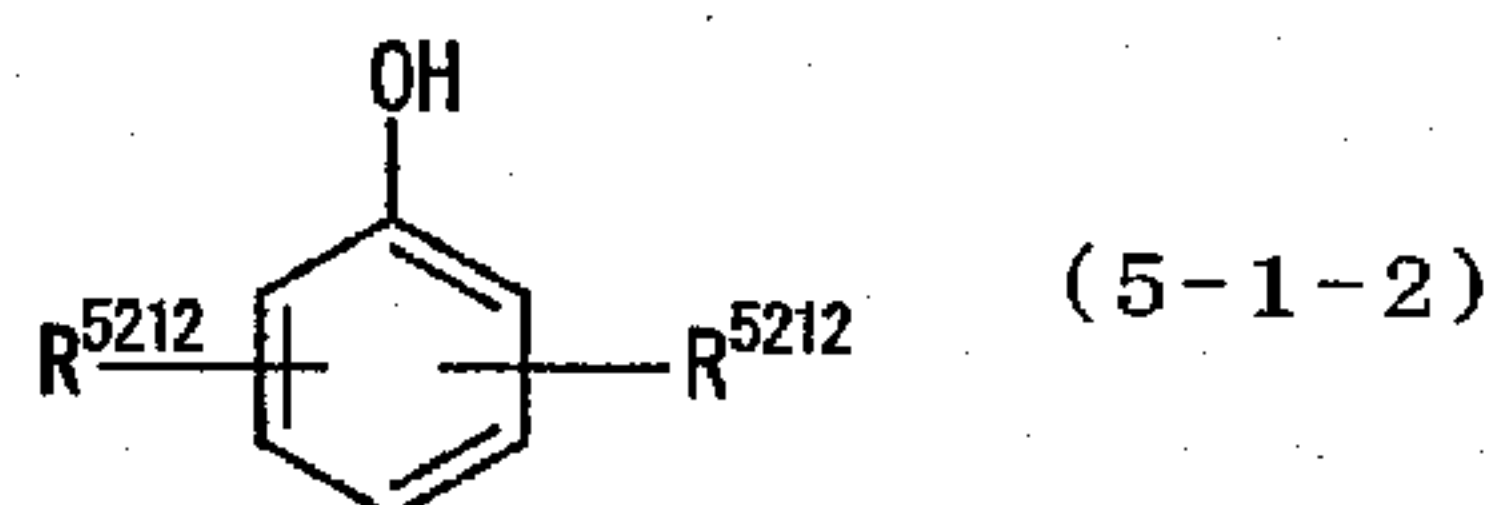
前記一般式（5-2）中、 n_{512} は2～4の整数である。 R^{512} は n_{512} 個の炭化水素基である。前記 n_{512} 個の炭化水素基は、エーテル結合、エステル結合又はカルボニル基を有していてもよく、ヘテロ環を含んでもよいが、炭素数1以上6以下のアルキレン基が好ましい。 R^{522} は1個の炭化水素基である。前記1個の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 n_{522} は0又は1～4の整数であり、0が好ましい。

[0176] [化41]



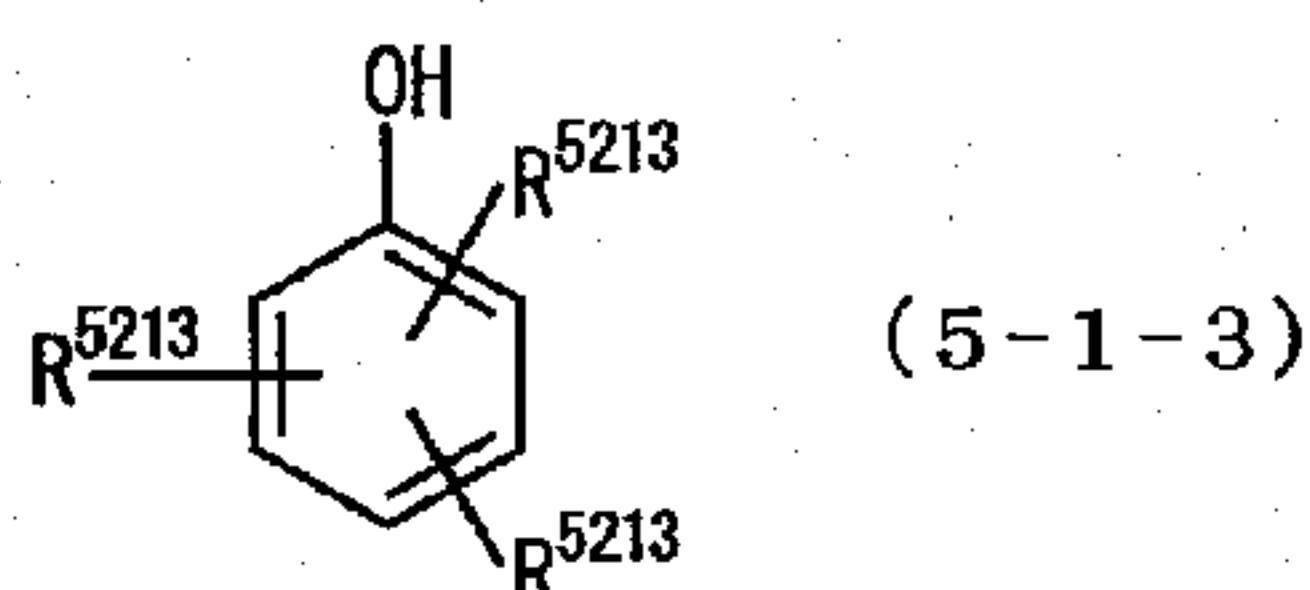
[0177] 一般式（5-1-1）中、 R^{5211} は炭素数6以上12以下のアリール基で置換されていてもよい炭素数1以上20以下のアルキル基である。 n_{5211} は0又は1～4の整数である。

[0178] [化42]



[0179] 一般式（5-1-2）中、複数の R^{5212} はそれぞれ独立に炭素数6以上12以下のアリール基（好ましくはフェニル基）で置換されていてもよい炭素数1以上20以下のアルキル基である。

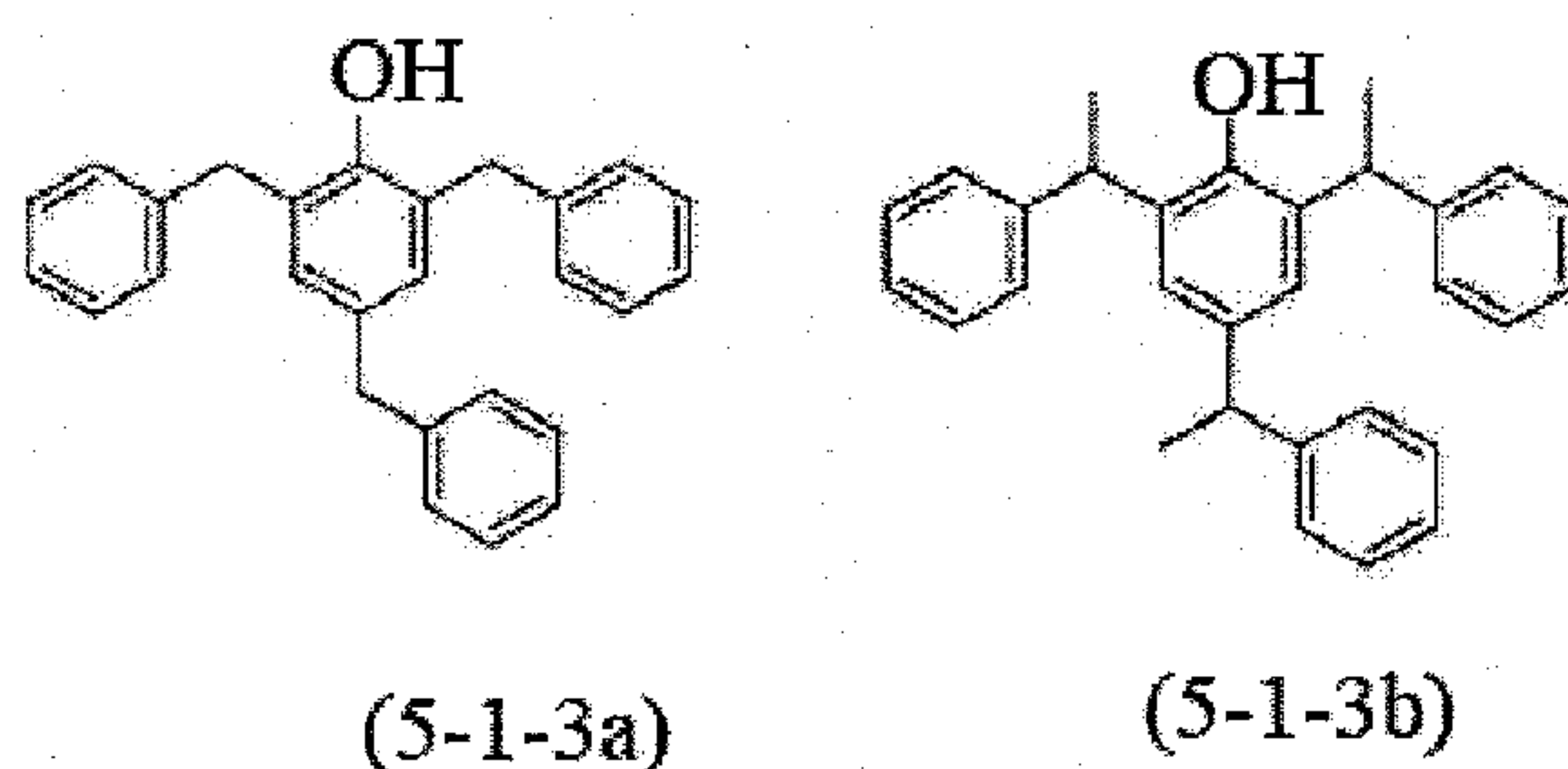
[0180] [化43]



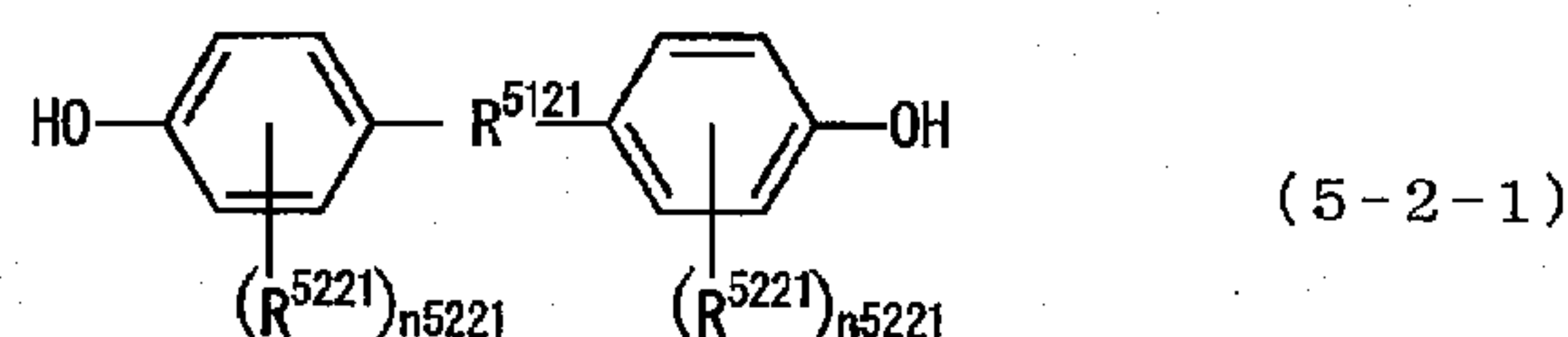
[0181] 一般式 (5-1-3) 中、複数の R^{5213} はそれぞれ独立に炭素数 6 以上 12 以下のアリール基（好ましくはフェニル基）で置換されていてもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基であり、ベンジル基や α メチルベンジル基であることが好ましい。

前記一般式 (5-1-3) で示される化合物としては、下記式 (5-1-3a) または (5-1-3b) で示される化合物であることが好ましい。

[0182] [化44]

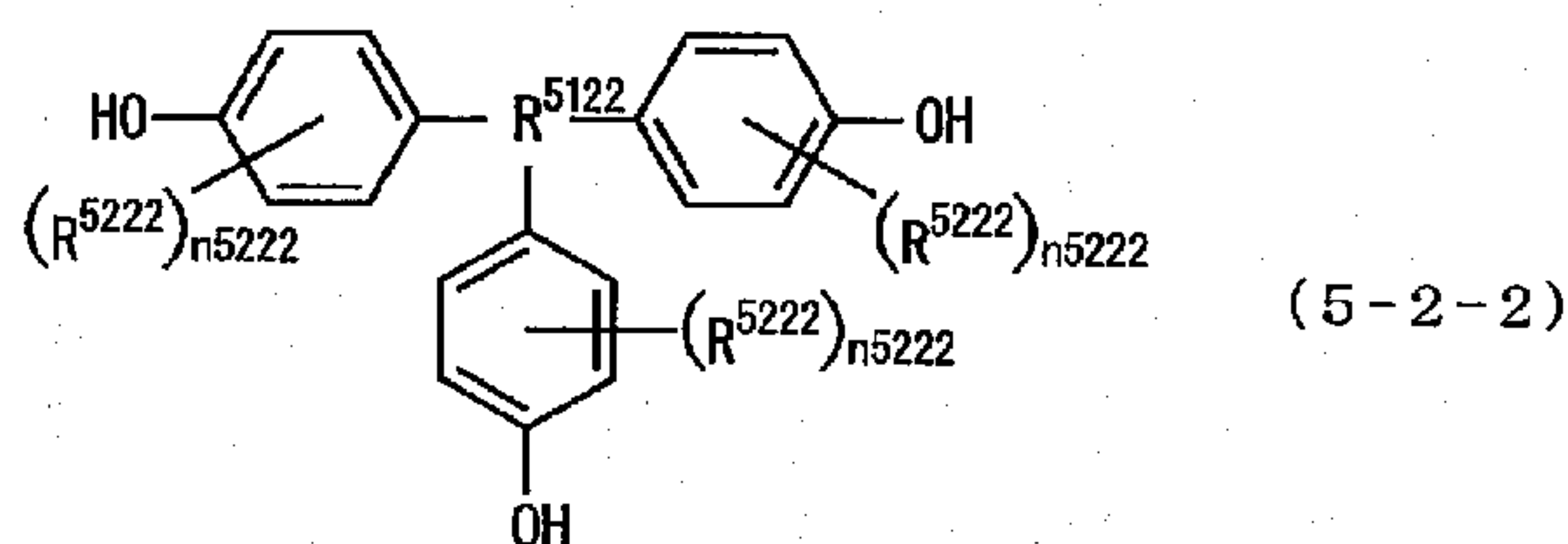


[0183] [化45]



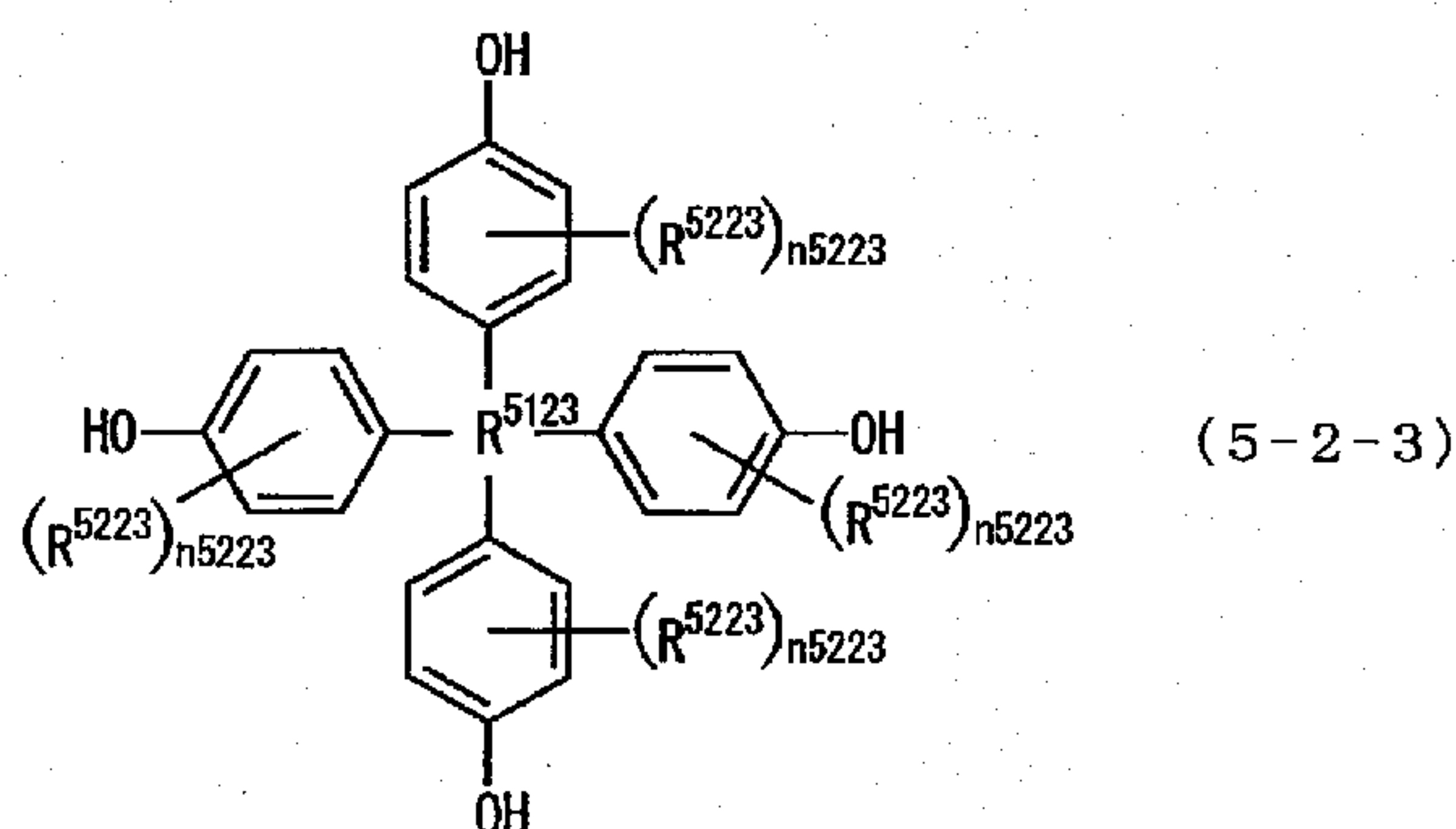
[0184] 一般式 (5-2-1) 中、 R^{5121} は 2 価の炭化水素基（好ましくは炭素数 1 以上 20 以下のアルキリデン基）である。複数の R^{5221} は、それぞれ独立に炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基である。複数の $n5221$ はそれぞれ独立に 0 又は 1 ~ 4 の整数である。

[0185] [化46]



[0186] 一般式 (5-2-2) 中、 R^{5122} は 3 価の炭化水素基である。複数の R^{5222} はそれぞれ独立に炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基である。複数の $n5222$ はそれぞれ独立に 0 又は 1 ~ 4 の整数である。

[0187] [化47]



[0188] 一般式 (5-2-3) 中、 R^{5123} はアルカンの 4 価基である。複数の R^{5223} はそれぞれ独立に炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基である。複数の n^{5223} はそれぞれ独立に 0 又は 1 ~ 4 の整数である。

R^{5121} 、 R^{5122} 又は R^{5123} は、エーテル結合、エステル結合又はカルボニル基を有していてもよく、ヘテロ環を含んでもよい。環式炭化水素基、非環式炭化水素基、又は非環式炭化水素基と 1 種以上の環式基とが結合した基でもよい。前記環式基はヘテロ環構造を有していてもよく、オキソ基を有していてもよい。ヘテロ環のヘテロ原子としては窒素、硫黄、酸素が挙げられる。

R^{5221} 、 R^{5222} 、 R^{5223} は直鎖状または分岐鎖状である。

[0189] 繰り返し単位 (4-1-1) を有する好ましい重合体としては、例えばフェノール型ノボラック樹脂、オルトクレゾール型ノボラック樹脂、フェノール型レゾール樹脂、クレゾール型レゾール樹脂等が挙げられ、フェノール型ノボラック樹脂、フェノール型レゾール樹脂又はクレゾール型レゾール樹脂がより好ましい。

繰り返し単位 (4-2-1) を有する好ましい重合体としては、例えばフェノールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキル樹脂等が挙げられる。

好ましい化合物 (5-1-1) としては、2, 5-ジ-*tert*-ブチルヒドロキノン等が挙げられる。

好ましい化合物 (5-1-2) としては、2, 4-ジヘプチルフェノール、2, 4-ジドデシルフェノール、2, 4-ジペンタフェノール等が挙げら

れる。

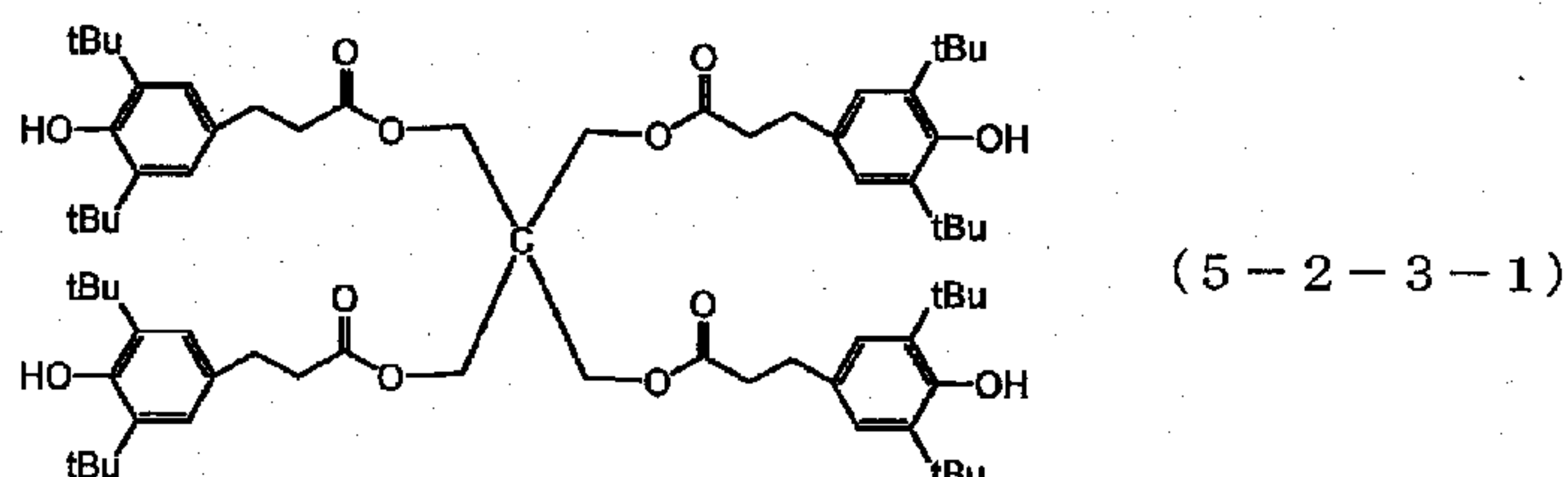
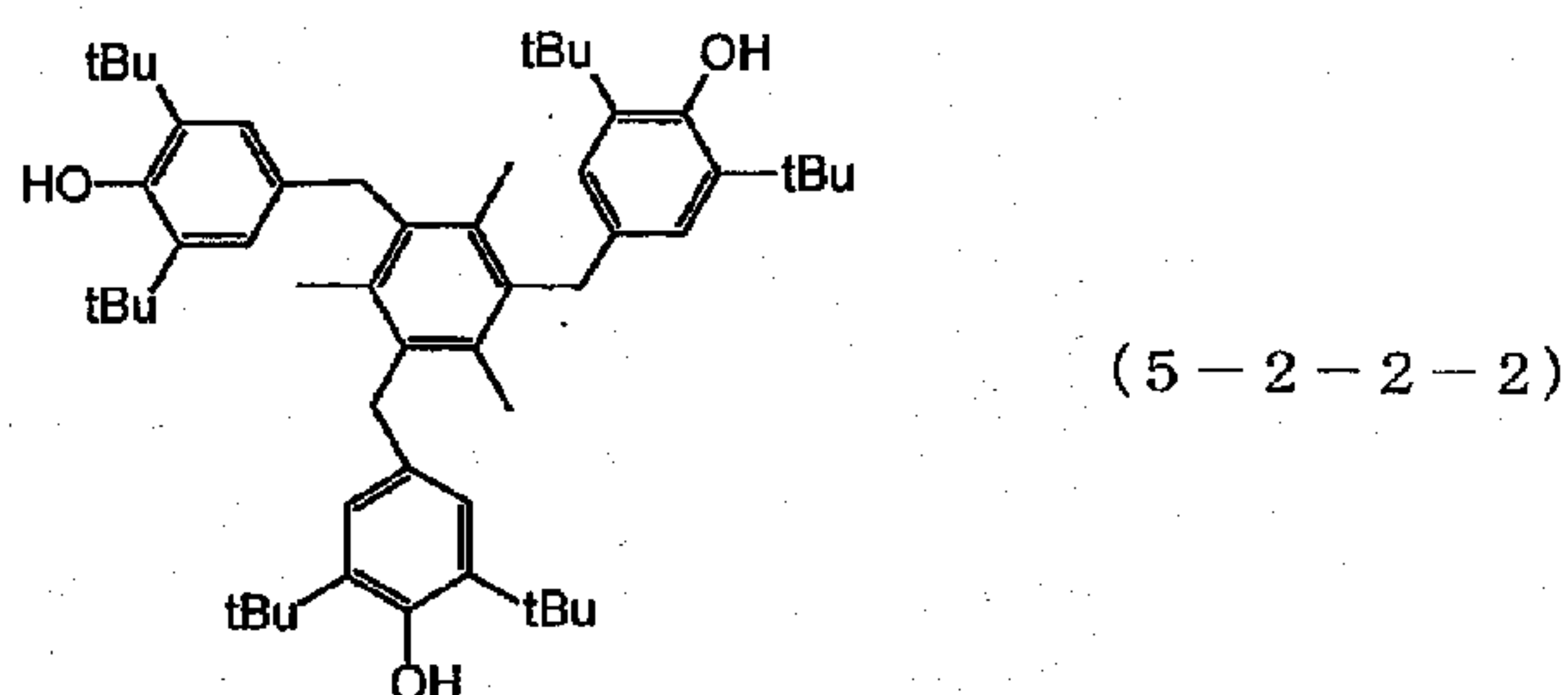
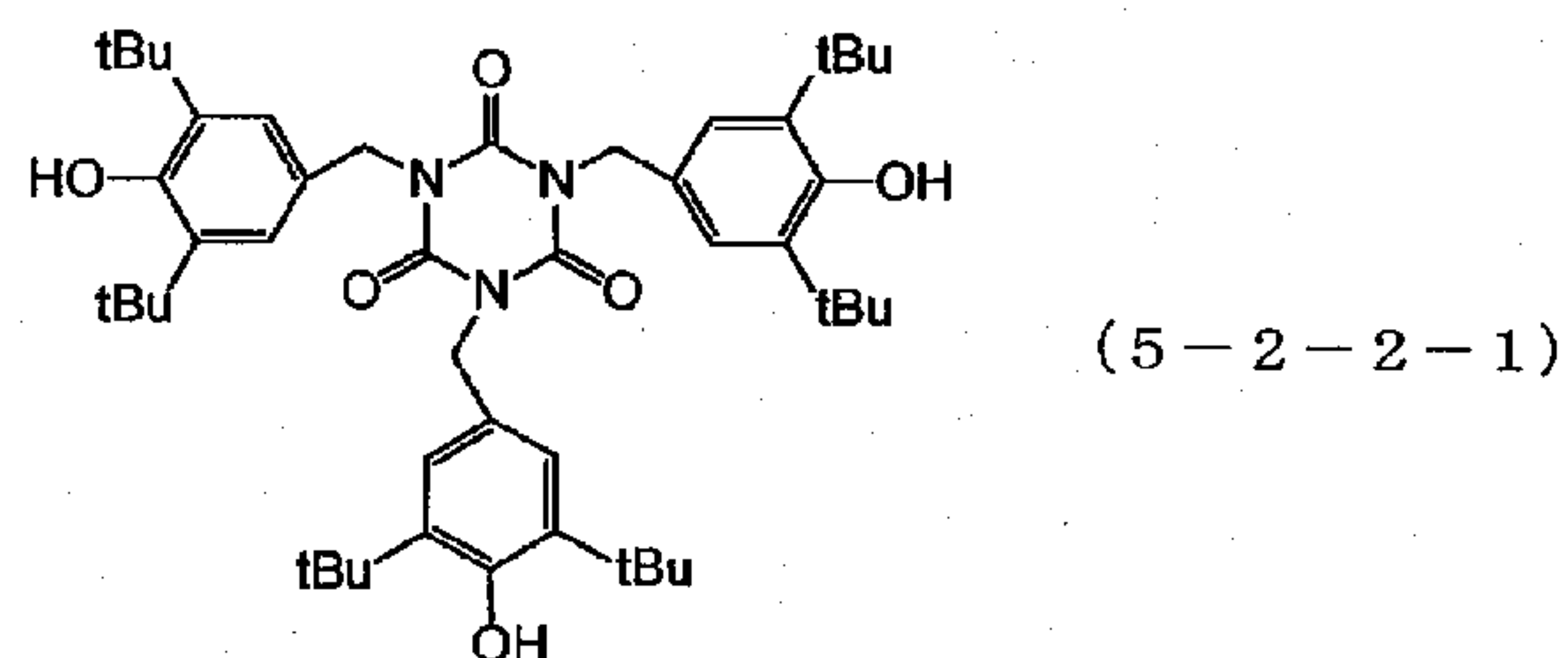
好ましい化合物（５－１－３）としては、３－（３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸ステアリル（イルガノックス１０７６）等が挙げられる。

好ましい化合物（５－２－１）としては、４，４’－（３，３，５－トリメチルシクロヘキシリデン）ビスフェノール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ等が挙げられる。

好ましい化合物（５－２－２）としては、 α ， α －ビス（４－ヒドロキシフェニル）－４－（４－ヒドロキシ－ α ， α －ジメチルベンジル）エチルベンゼン、下記式（５－２－２－１）で表される化合物、下記式（５－２－２－２）で表される化合物等が挙げられる。

好ましい化合物（５－２－３）としては、下記式（５－２－３－１）で表される化合物（イルガノックス１０１０）等が挙げられる。

[0190] [化48]



[0191] あるいは、前記化合物（A）は、前記化合物（6）及び前記化合物（7）からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0192] $R^{61} - (COO - R^{62})_{n61}$ (6)

前記一般式（6）中、 $n61$ は1～3の整数で、 R^{61} は $n61$ 価の炭素数1以上60以下の炭化水素基である。前記炭素数1以上60以下の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 R^{62} は炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基である。

[0193] $R^{71} - (OCO - R^{72})_{n71}$ (7)

一般式（7）中、 $n71$ は2又は3である。 R^{71} は $n71$ 価の炭素数1以上60以下の炭化水素基である。前記炭素数1以上60以下の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 R^{72} は炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基である。

[0194] ($n61$)

$n61$ は、1～3の整数であり、好ましくは2又は3であり、より好ましくは3が好ましい。 $n61$ が1である場合、 R^{61} は1価の炭素数1以上60以下の炭化水素基である。 $n61$ が2である場合、 R^{61} は2価の炭素数1以上60以下の炭化水素基である。また、 $n61$ が3である場合、 R^{61} は3価の炭素数1以上60以下の炭化水素基である。

[0195] ($n71$)

$n71$ は、2又は3であり、2が好ましい。 $n71$ が2である場合、 R^{71} は2価の炭素数1以上60以下の炭化水素基である。また、 $n71$ が3である場合、 R^{71} は3価の炭素数1以上60以下の炭化水素基である。

[0196] (R^{61} 及び R^{71})

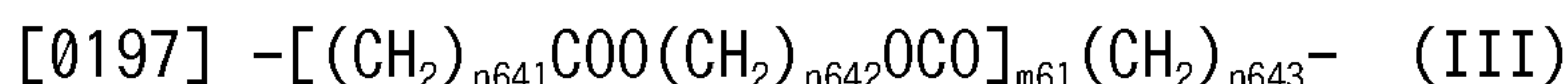
R^{61} は、 $n61$ 価の炭素数1以上60以下の炭化水素基である。 R^{71} は、 $n71$ 価の炭素数1以上60以下の炭化水素基である。 R^{61} 及び R^{71} における炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素

基であってもよい。炭化水素基の炭素数は、1以上60以下であり、2以上60以下が好ましく、3以上60以下がより好ましく、3以上56以下がさらに好ましい。

R^{61} 及び R^{71} における炭化水素基としては、上記 R^{21} において例示されたものと同様のものが挙げられる。

また、前記炭素数1以上60以下の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。すなわち、上記 R^{21} において例示された炭化水素基を構成する炭素結合がエーテル結合又はエステル結合に置換されていてもよい。

中でも、 R^{61} として、 $n_{61} = 1$ である場合、すなわち、1価である場合には、置換基として炭素数1以上6以下のアルキル基又は炭素数1以上6以下のアルコキシ基を有していてもよいフェニル基であることが好ましい。また、 R^{61} 及び R^{71} としては、 $n_{61} = 2$ 又は $n_{71} = 2$ である場合、すなわち、2価である場合には、炭素数3以上10以下のアルキレン基（トリメチレン基）、オキシビスエチレン基、1,2-ベンゼンジイル基又は下記一般式（III）で表される基が好ましく、炭素数3以上10以下のアルキレン基又は1,2-ベンゼンジイル基がより好ましい。また、 R^{61} 及び R^{71} としては、 $n_{61} = 3$ 又は $n_{71} = 3$ である場合、すなわち、3価である場合には、1,2,4-ベンゼントリイル基が好ましい。



前記一般式（III）中、 n_{641} 、 n_{642} 及び n_{643} はそれぞれ独立に、1以上20以下の整数である。 m_{61} は1以上4以下の整数である。



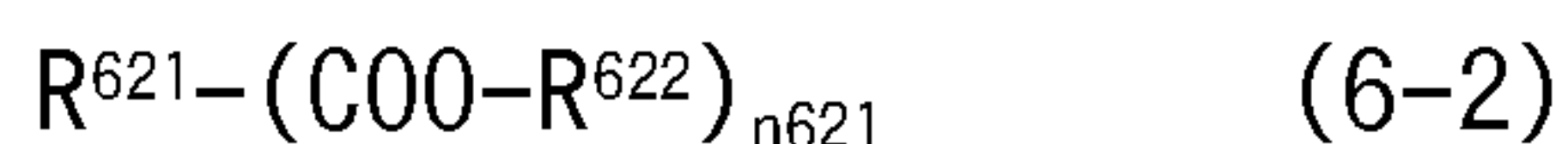
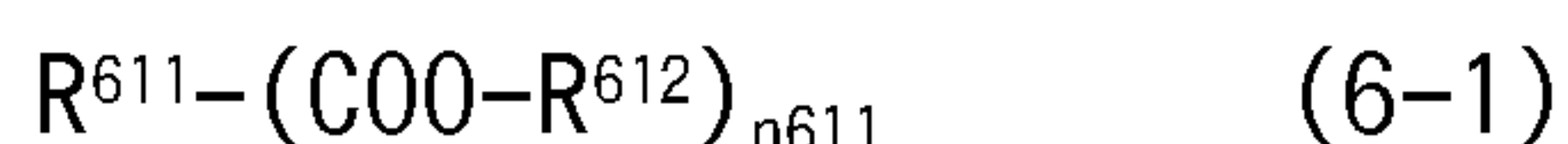
R^{62} 及び R^{72} はそれぞれ独立に、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基（好ましくはアルキル基）又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基（好ましくはフェニル基）である。

R^{62} として、 $n_{61} = 1$ である場合、炭素数1以上20以下、より好ましくは炭素数1以上6以下の脂肪族炭化水素基（好ましくはアルキル基）であ

ることが好ましい。

また、 R^{62} 及び R^{72} としては、 $n_{61} = 2$ 又は $n_{71} = 2$ である場合、 R^{62} 及び R^{72} における脂肪族炭化水素基の炭素数は、1以上20以下であり、2以上18以下が好ましく、4以上15以下がより好ましく、6以上12以下がさらに好ましい。また、 R^{62} 及び R^{72} における芳香族炭化水素基の炭素数は、6以上20以下であり、6以上12以下が好ましい。 R^{62} 及び R^{72} における脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基としては上記 R^{22} において例示されたものと同様のものが挙げられる。中でも、 R^{62} 及び R^{72} としては、炭素数6以上12以下のアルキル基（オクチル基、7-メチルオクチル基、イソノニル基、イソデシル基、ウンデシル基、ドデシル基）又はフェニル基が好ましい。

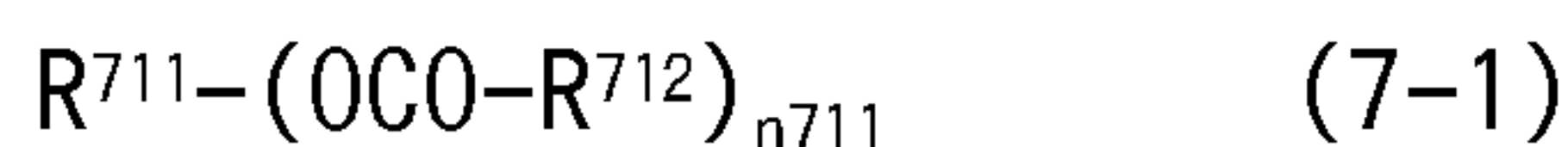
[0199] 好ましい化合物（6）としては、例えば、下記一般式（6-1）で表される化合物（以下、「化合物（6-1）」と称する場合がある）、下記一般式（6-2）で表される化合物（以下、「化合物（6-2）」と称する場合がある）等が挙げられる。



前記一般式（6-1）中、 n_{611} は2又は3である。 R^{611} は n_{611} 個の炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基である。前記炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 R^{612} は上記 R^{62} と同じである。

前記一般式（6-2）中、 n_{621} は2又は3である。 R^{621} は n_{621} 個の炭素数6以上60以下の芳香族炭化水素基である。前記炭素数1以上60以下の芳香族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 R^{622} は上記 R^{62} と同じである。

[0200] 好ましい化合物（7）としては、例えば、下記一般式（7-1）で表される化合物（以下、「化合物（7-1）」と称する場合がある）等が挙げられる。



前記一般式（7-1）中、 $n711$ は上記 $n71$ と同じである。 R^{711} は $n711$ 価の炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基である。前記炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 R^{712} は上記 R^{72} と同じである。

[0201] (R^{611} 及び R^{711})

R^{611} は、 $n611$ 価の炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基である。 R^{711} は、 $n711$ 価の炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基である。脂肪族炭化水素基の炭素数は、1以上60以下であり、2以上60以下が好ましく、3以上60以下がより好ましく、3以上56以下がさらに好ましい。

R^{611} 及び R^{711} における脂肪族炭化水素基としては、上記 R^{21} において例示されたものと同様のものが挙げられる。

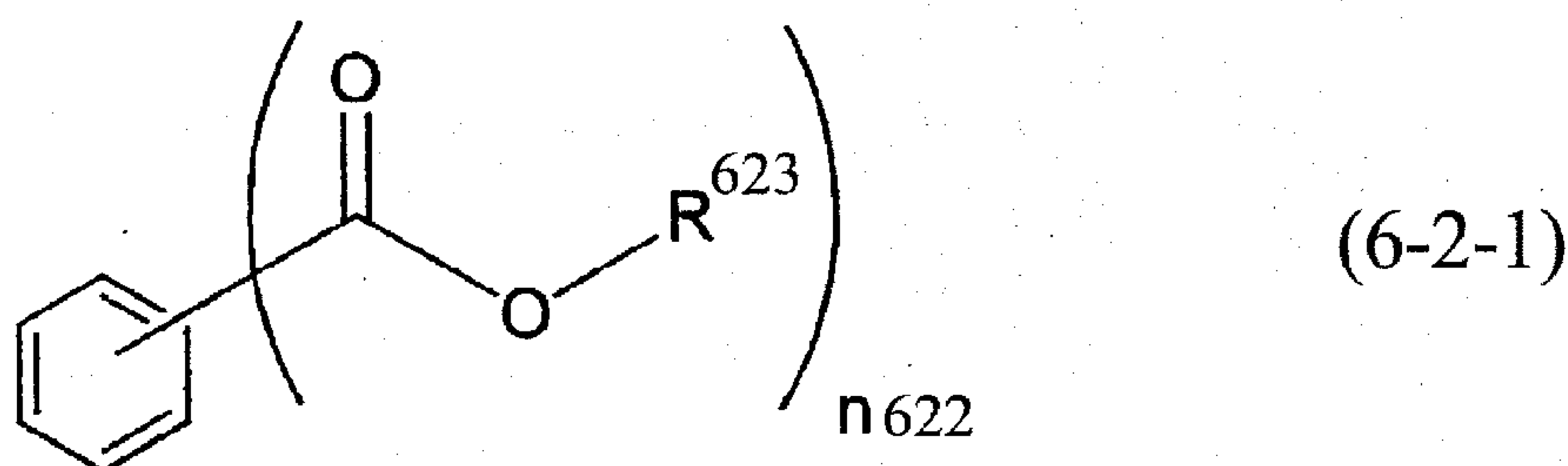
また、前記炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。すなわち、上記 R^{21} において例示された脂肪族炭化水素基を構成する炭素結合がエーテル結合又はエステル結合に置換されていてもよい。

中でも、 R^{611} 及び R^{711} としては、 $n611=2$ 又は $n711=2$ である場合、すなわち、2価である場合には、炭素数3以上10以下のアルキレン基（トリメチレン基）、オキシビスエチレン基、1,2-ベンゼンジイル基又は上記一般式（111）で表される基が好ましく、炭素数3以上10以下のアルキレン基又は1,2-ベンゼンジイル基がより好ましい。また、 R^{611} 及び R^{711} としては、 $n611=3$ 又は $n711=3$ である場合、すなわち、3価である場合には、1,2,4-ベンゼントリイル基が好ましい。

[0202] 好ましい化合物（6-1）としては、例えば、下記一般式（6-1-1）で表される化合物（以下、「化合物（6-1-1）」と称する場合がある）が挙げられる。好ましい化合物（6-2）としては、下記一般式（6-2-1）で表される化合物（以下、「化合物（6-2-1）」と称する場合がある）等が挙げられる。これらの中でも、化合物（6-2-1）がより好まし

い。

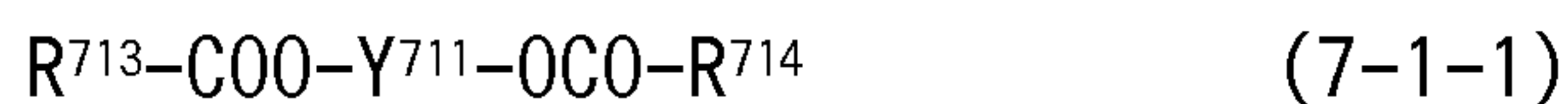
[0203] [化49]



[0204] 前記一般式（６－１－１）中、 R^{613} 及び R^{614} は同一であっても、異なってもよく、それぞれ上記 R^{612} と同じである。 Y^{611} は２価の炭素数１以上６０以下の脂肪族炭化水素基である。前記炭素数１以上６０以下の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。

前記一般式（６－２－１）中、 R^{623} 及び $n622$ はそれぞれ上記 R^{622} 及び $n621$ と同じである。また、ベンゼン環に結合しているエステル結合含有基（ $-COOR^{623}$ ）の数が２個である場合（すなわち、 $n622=2$ である場合）、オルト位（ベンゼン環の１位と２位の炭素原子に結合している）、メタ位（ベンゼン環の１位と３位の炭素原子に結合している）及びパラ位（ベンゼン環の１位と４位の炭素原子に結合している）のいずれの位置に結合していてもよく、中でも、オルト位に結合していることが好ましい。また、ベンゼン環に結合しているエステル結合含有基（ $-COOR^{623}$ ）の数が３個である場合（すなわち、 $n622=3$ である場合）、１位と２位と３位、１位と２位と４位、１位と３位と５位のいずれの位置に結合していてもよいが、中でも、１位と２位と４位に結合していることが好ましい。

[0205] 好ましい化合物（７－１）としては、例えば、下記一般式（７－１－１）で表される化合物（以下、「化合物（７－１－１）」と称する場合がある）等が挙げられる。



前記一般式（7-1-1）中、 R^{713} 及び R^{714} は同一であっても、異なってもよく、それぞれ上記 R^{72} と同じである。 Y^{711} は2価の炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基である。前記炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。

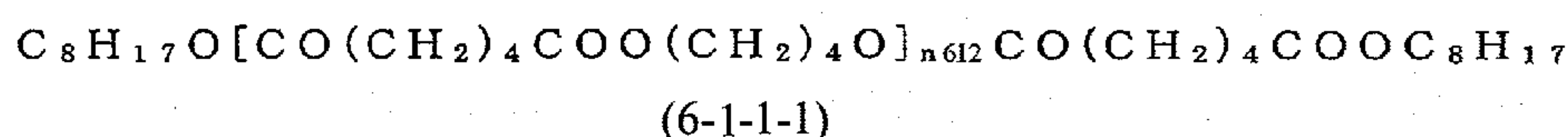
[0206] (Y^{611} 及び Y^{711})

Y^{611} 及び Y^{711} における2価の炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基としては、鎖状であってもよく、環状であってもよいが、鎖状が好ましい。鎖状の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよいが直鎖状が好ましい。

直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等が挙げられる。また、これら直鎖状の脂肪族炭化水素基を構成する炭素結合がエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方に置換されていてもよい。中でも、 Y^{611} 及び Y^{711} としては、炭素数3以上10以下のアルキレン基（トリメチレン基）、オキシビスエチレン基、1,2-ベンゼンジイル基が好ましく、炭素数3以上10以下のアルキレン基又は1,2-ベンゼンジイル基がより好ましい。エーテル結合で置換されている場合、 Y^{611} 及び Y^{711} はオキシエチレン基、オキシテトラメチレン基又はそれらの繰り返しであることが好ましい。エステル結合で置換されている場合、 Y^{611} 及び Y^{711} は上記一般式（111）で表される基が好ましい。

[0207] 好ましい化合物（6-1-1）としては、例えば、アジピン酸ジイソノニル、下記一般式（6-1-1-1）で表される化合物（アジピン酸系ポリエステル）等が挙げられ、アジピン酸ジイソノニルが好ましい。

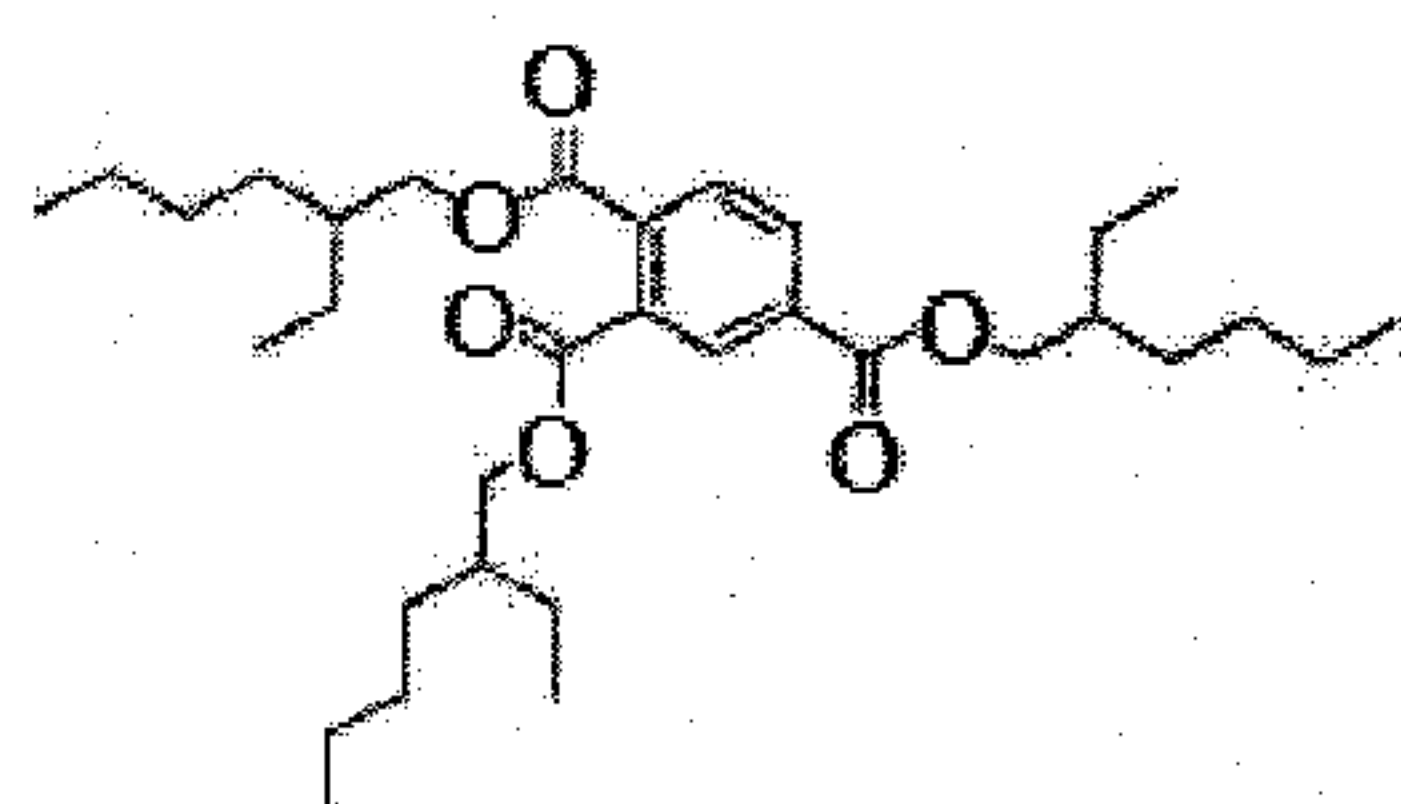
[0208] [化50]



[0209] 前記一般式（6-1-1-1）において、 n_{612} は1以上4以下の整数である。

[0210] 好ましい化合物（6-2-1）としては、例えば、フタル酸ジエチル、フタル酸ジー n -オクチル、フタル酸ビス（7-メチルオクチル）、フタル酸ビス（2-エチルヘキシル）、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル酸ジフェニル、下記式（6-2-1a）で示されるトリメリット酸トリス（2-エチルヘキシル）等が挙げられ、フタル酸ジエチル、フタル酸ジフェニル、フタル酸ジー n -オクチル、又はトリメリット酸トリス（2-エチルヘキシル）が好ましく、トリメリット酸トリス（2-エチルヘキシル）がより好ましい。

[0211] [化51]

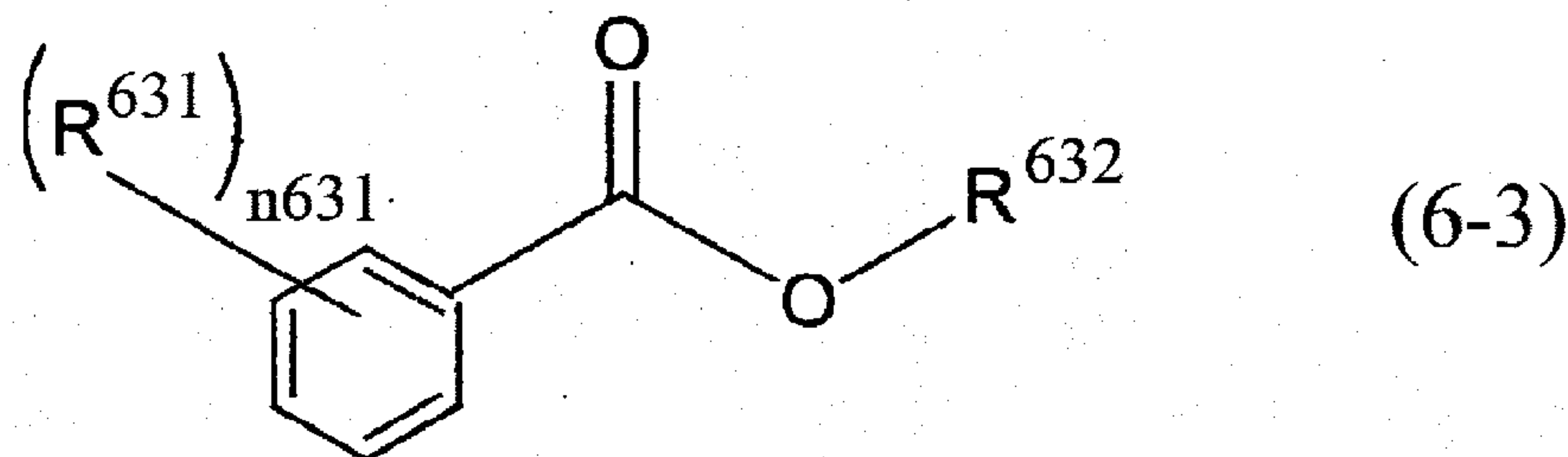


(6-2-1a)

[0212] また、好ましい化合物（7-1-1）としては、例えば、ジエチレングリコールジベンゾアート（二安息香酸オキシビスエチレン）等が挙げられる。

[0213] あるいは、化合物（6）として、下記一般式（6-3）で表される化合物（以下、「化合物（6-3）」と称する場合がある）が挙げられる。

[0214] [化52]



[0215] 前記一般式（6-3）中、 R^{631} は炭素数1以上6以下のアルキル基又は炭素数1以上6以下のアルコキシ基を表し、好ましくは、炭素数1以上6以下

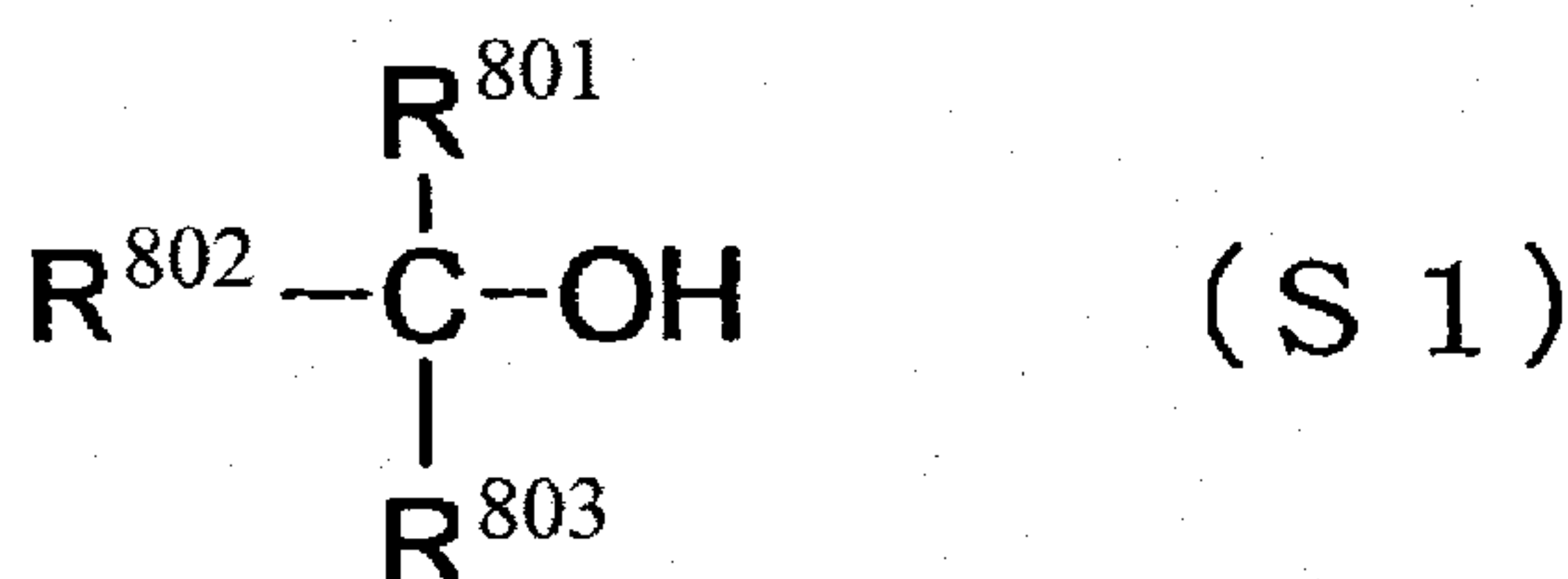
のアルコキシ基を表す。n 6 3 1 は 1 又は 2 を表し、好ましくは 2 を表す。

R⁶³²は炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基を表す。

[0216] 中でも、好ましい化合物 (A) としては、化合物 (6-2) が好ましく、化合物 (6-2-1) がより好ましく、フタル酸ジエチル、フタル酸ジフェニル、フタル酸ジ-n-オクチル、又はトリメリット酸トリス (2-エチルヘキシル) がさらに好ましく、トリメリット酸トリス (2-エチルヘキシル) がよりさらに好ましい。

[0217] あるいは、前記化合物 (A) は、下記一般式 (S 1) で表される化合物 (以下、「化合物 (S 1)」という場合がある。)、下記一般式 (S 2) で表される化合物 (以下、「化合物 (S 2)」という場合がある。)、及び下記一般式 (S 3) で表される化合物 (以下、「化合物 (S 3)」という場合がある。) からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0218] [化53]

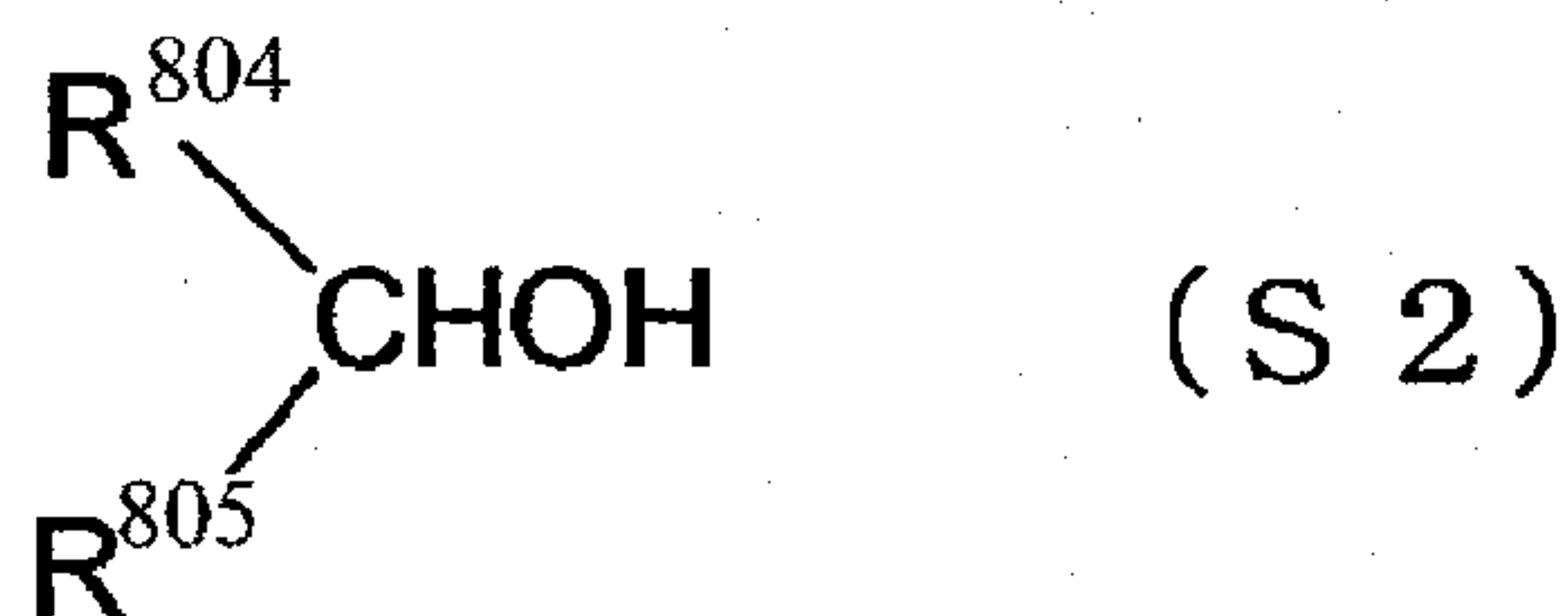


[0219] 一般式 (S 1) 中、R⁸⁰¹、R⁸⁰²、R⁸⁰³はそれぞれ独立に、炭素数 1 以上 6 0 以下で飽和又は不飽和の直鎖状若しくは分岐鎖状の炭化水素基であり、R⁸⁰¹、R⁸⁰²又はR⁸⁰³がメチレン基を有する場合、前記メチレン基は、酸素原子、アリーレン基、シクロアルキレン基又はNH基で置換されていてもよく、R⁸⁰¹、R⁸⁰²又はR⁸⁰³を構成する少なくとも 1 つのCH基は窒素原子で置換されていてもよく、R⁸⁰¹、R⁸⁰²又はR⁸⁰³を構成する少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、R⁸⁰¹、R⁸⁰²又はR⁸⁰³は互いに結合して単環又は多環を形成していてもよい。

これらの中でも、R⁸⁰¹、R⁸⁰²、R⁸⁰³は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基で置換されてい

てもよいフェニル基、又は、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基を示す。

[0220] [化54]



[0221] 前記一般式 (S 2) 中、 R^{804} 、 R^{805} はそれぞれ独立に、炭素数 1 以上 6 0 以下で飽和又は不飽和の直鎖状若しくは分岐鎖状の炭化水素基であり、 R^{804} 又は R^{805} がメチレン基を有する場合、前記メチレン基は、酸素原子、アリーレン基、シクロアルキレン基又はNH基で置換されていてもよく、 R^{804} 又は R^{805} を構成する少なくとも 1 つのCH基は窒素原子で置換されていてもよく、 R^{804} 又は R^{805} を構成する少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、 R^{804} 又は R^{805} は互いに結合して単環又は多環を形成していてもよい。

これらの中でも、 R^{804} 、 R^{805} はそれぞれ独立に、炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基を示し、当該アルキル基はエーテル結合を有していてもよく、また、フェニル基で置換されていてもよい。

[0222] [化55]



[0223] 前記一般式 (S 3) 中、 R^{806} は、炭素数 1 以上 6 0 以下で飽和又は不飽和の直鎖状若しくは分岐鎖状の炭化水素基であり、 R^{806} がメチレン基を有する場合、前記メチレン基は酸素原子、アリーレン基、シクロアルキレン基又はNH基で置換されていてもよく、 R^{806} を構成する少なくとも 1 つのCH基は窒素原子で置換されていてもよく、 R^{806} を構成する少なくとも 1 つの水素原子はハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、前記分岐鎖は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0224] 化合物 (S 1) は第三級アルコールであり、化合物 (S 2) は第二級アルコールであり、化合物 (S 3) は第一級アルコールであるといえる。

[0225] 本実施形態の製造方法で用いられる化合物（A）は、1分子中にヒドロキシ基が結合している炭素原子に結合している炭素原子の数が1個であるヒドロキシ基、ヒドロキシ基が結合している炭素原子に結合している炭素原子の数が2個であるヒドロキシ基、ヒドロキシ基が結合している炭素原子に結合している炭素原子の数が3個であるヒドロキシ基のいずれか1種を少なくとも1個有していてもよいし、2種以上を少なくとも1個有していてもよい。

[0226] 本明細書において、化合物（A）が1分子中に複数個のヒドロキシ基を有している場合、ヒドロキシ基が結合している炭素原子に結合している炭素原子の数が最も多いヒドロキシ基に基づいて、当該化合物（A）を第一級アルコール、第二級アルコール、第三級アルコールのいずれかに分類するものとする。例えば、化合物（A）が1分子中にヒドロキシ基が結合している炭素原子に結合している炭素原子の数が1個であるヒドロキシ基とヒドロキシ基が結合している炭素原子に結合している炭素原子の数が2個であるヒドロキシ基を有している場合、当該化合物（A）は第二級アルコールであるものとする。

[0227] 化合物（A）の標準沸点は、カルバメートの熱分解によって生成するイソシアネートの標準沸点よりも高い必要がある。化合物（A）は、沸点が高くなる傾向があることから、1級アルコールよりも2級アルコール又は3級アルコールであることが好ましく、3級アルコールであることが更に好ましい。

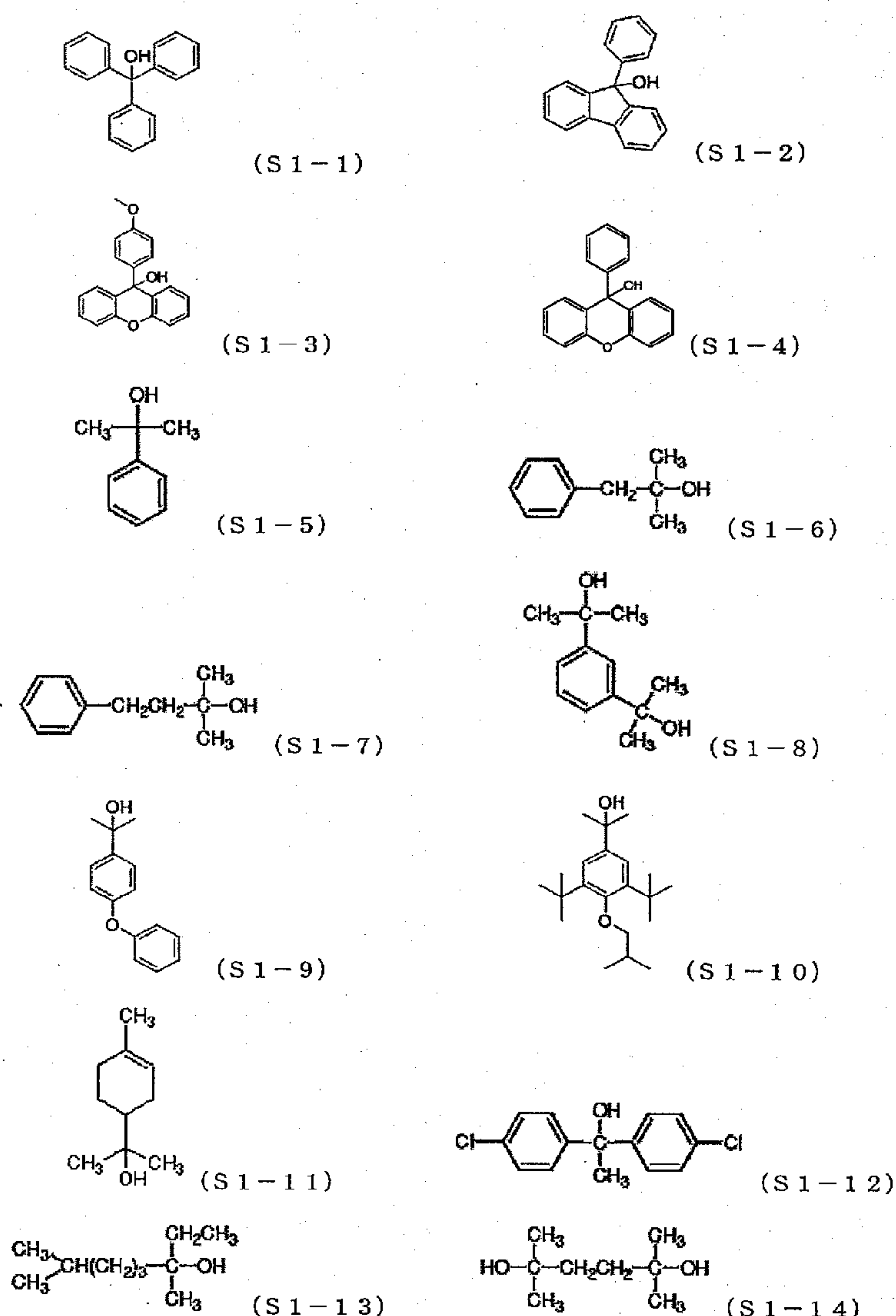
[0228] 本実施形態の製造方法において、カルバメートの熱分解によってイソシアネート及びヒドロキシ化合物が生成される。化合物（A）もヒドロキシ化合物であるということが出来る。しかしながら、化合物（A）は、少なくとも、標準沸点が、カルバメートの熱分解によって生成するイソシアネートの標準沸点よりも高い点において、カルバメートの熱分解によって生成されるヒドロキシ化合物とは異なる。

[0229] 化合物（A）の標準沸点は、カルバメートの熱分解によって生成するヒドロキシ化合物の標準沸点に対して、例えば10℃以上高く、30℃以上高い

ことがより好ましく、50℃以上高いことが更に好ましい。また、化合物（A）の標準沸点は、カルバメートの熱分解によって生成するイソシアネートの標準沸点に対して、例えば10℃以上高く、30℃以上高いことがより好ましく、50℃以上高いことが更に好ましい。化合物（A）の標準沸点が上記範囲にあることにより、副反応により生成する高沸点成分を効率よく抜き出し、長時間に亘って連続的にイソシアネートを製造することができる。

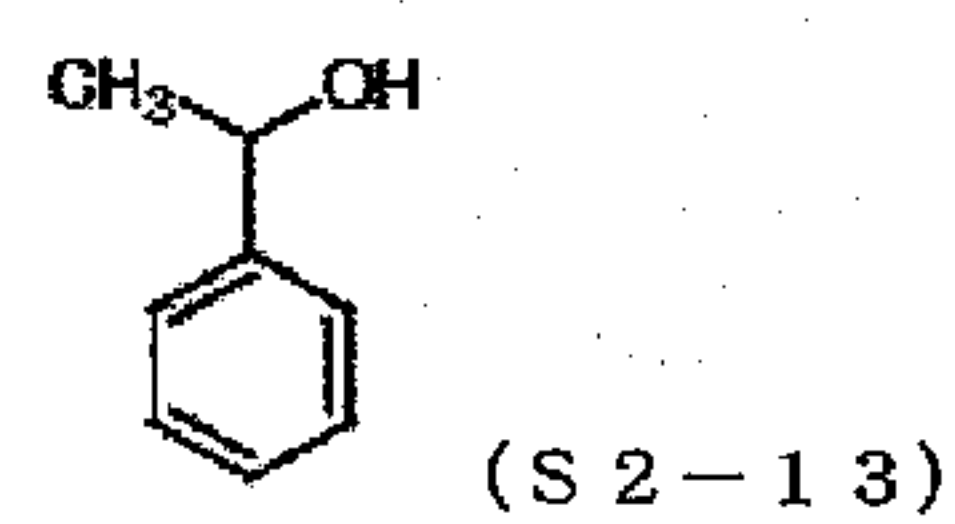
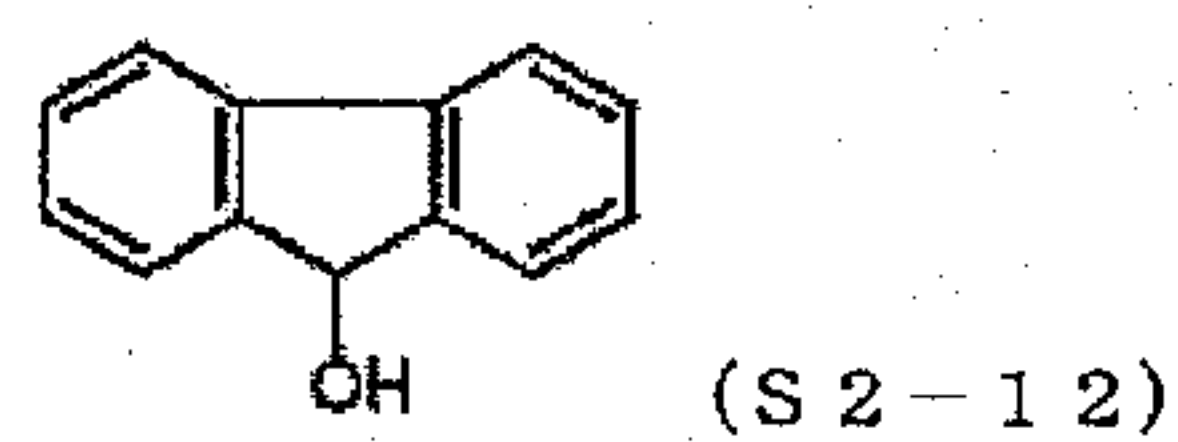
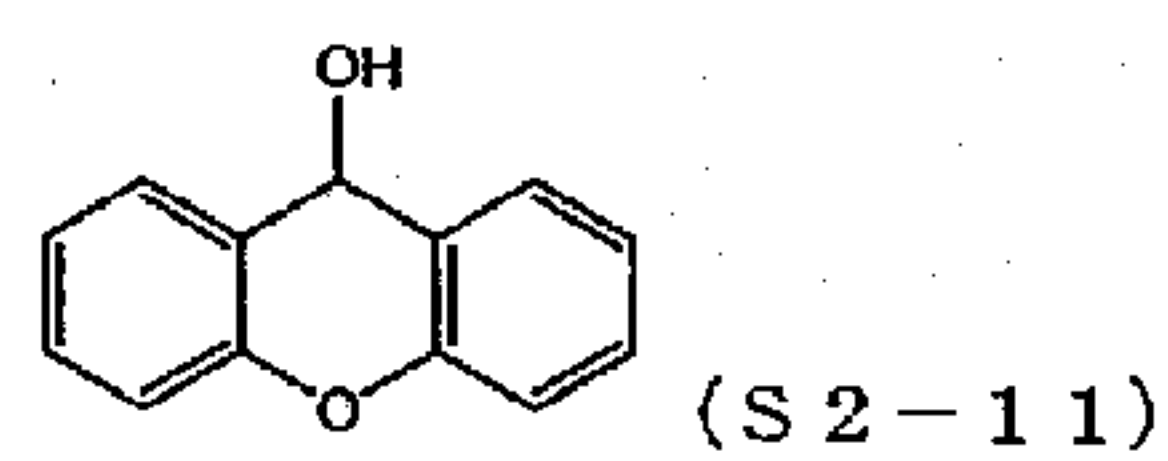
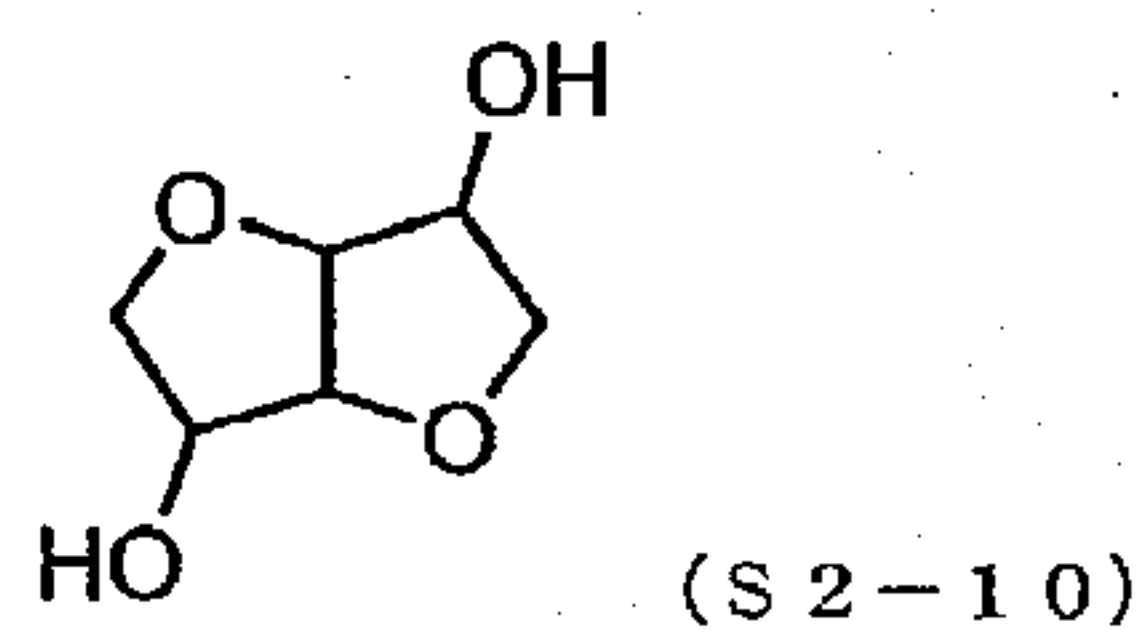
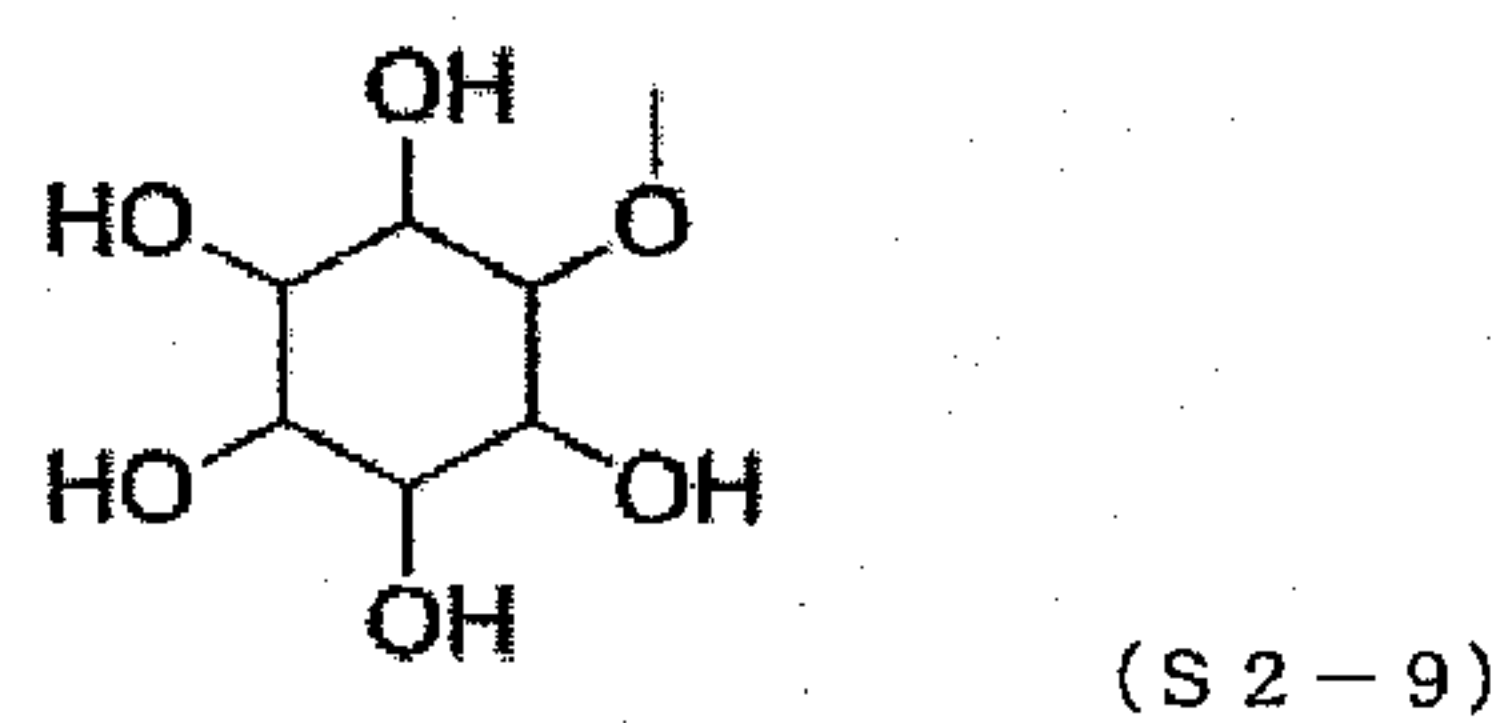
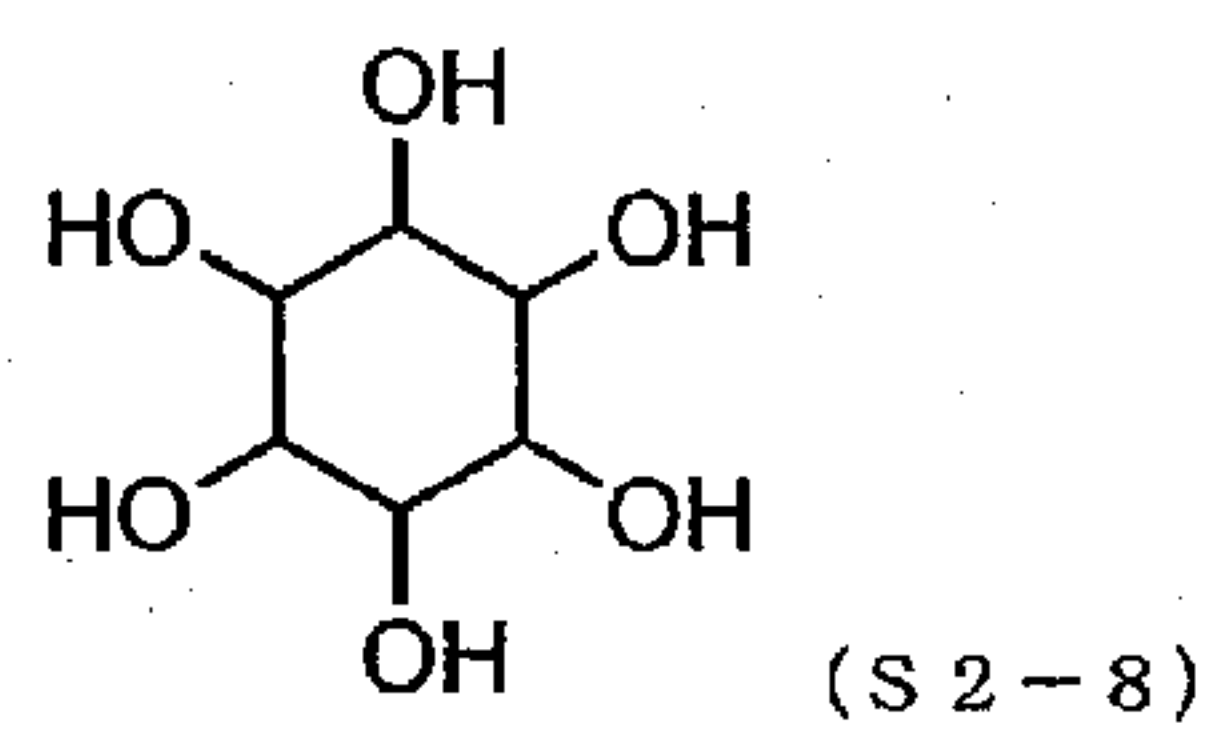
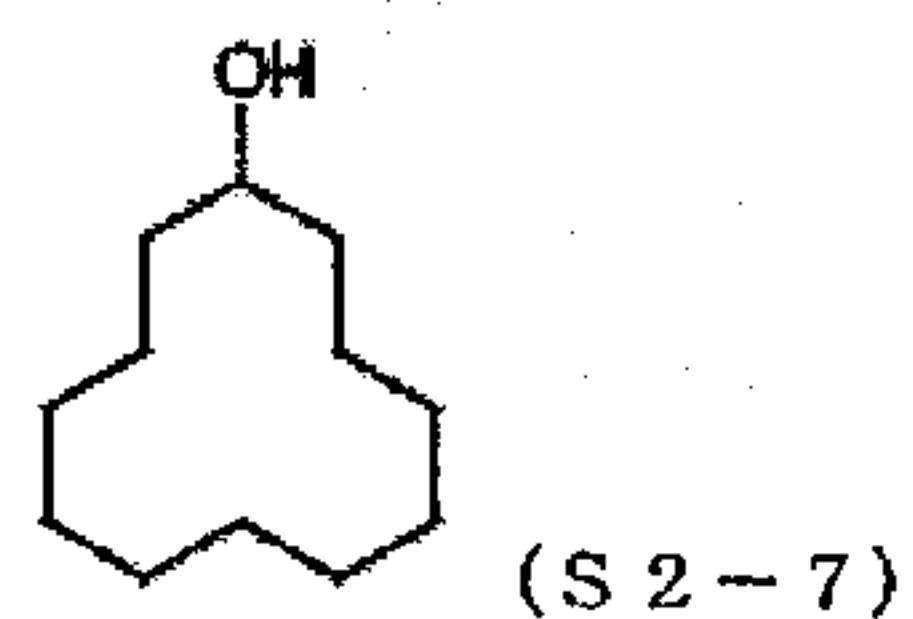
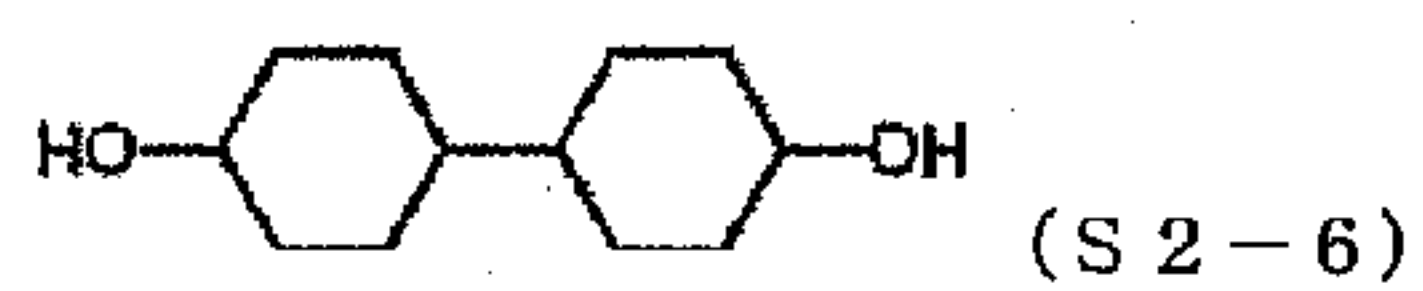
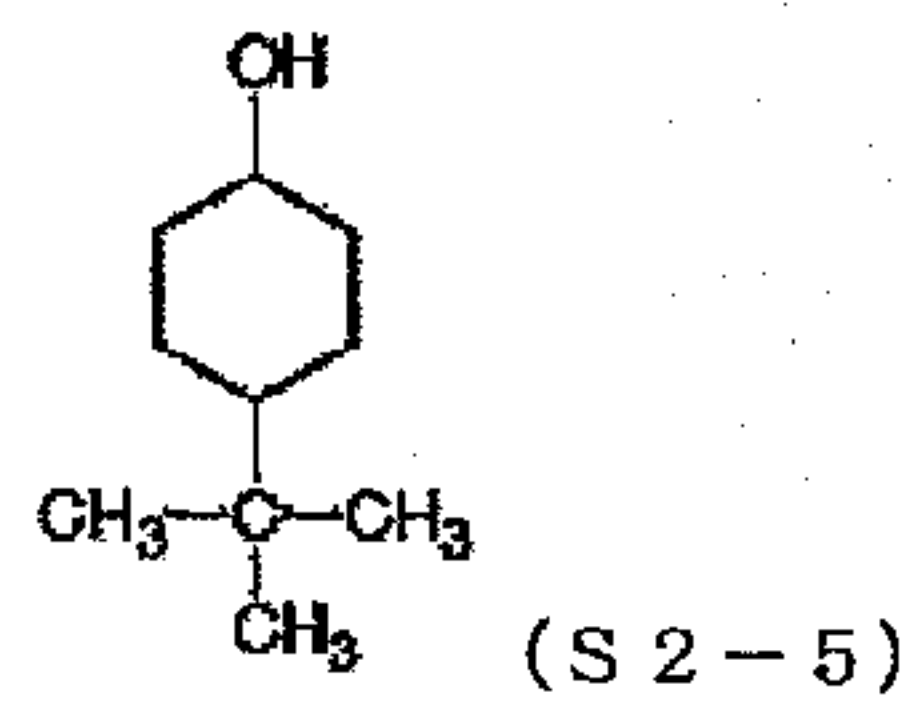
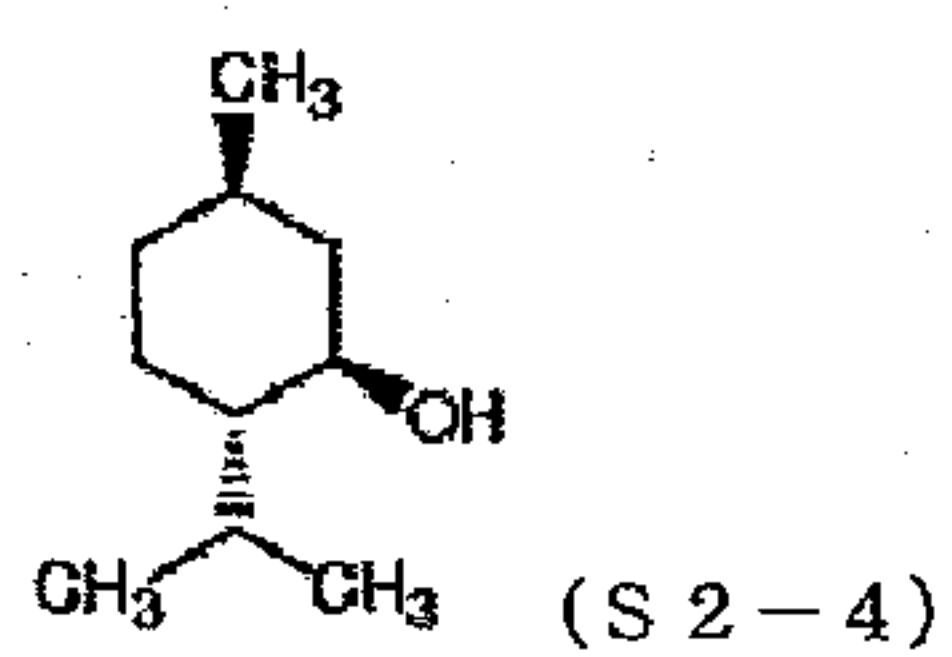
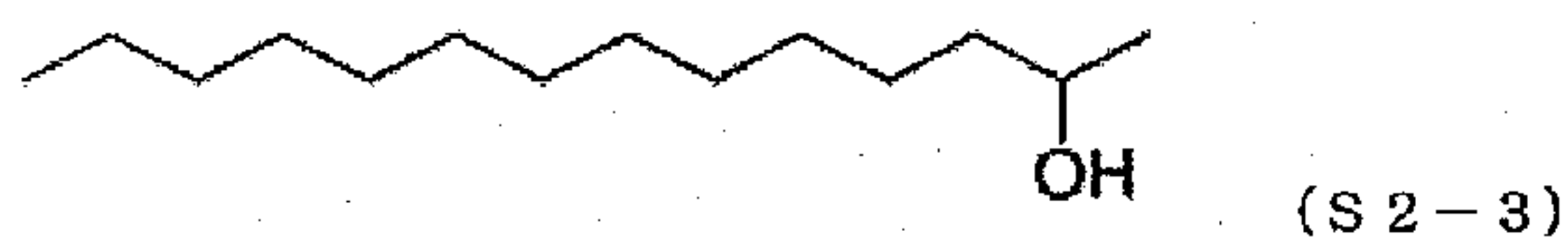
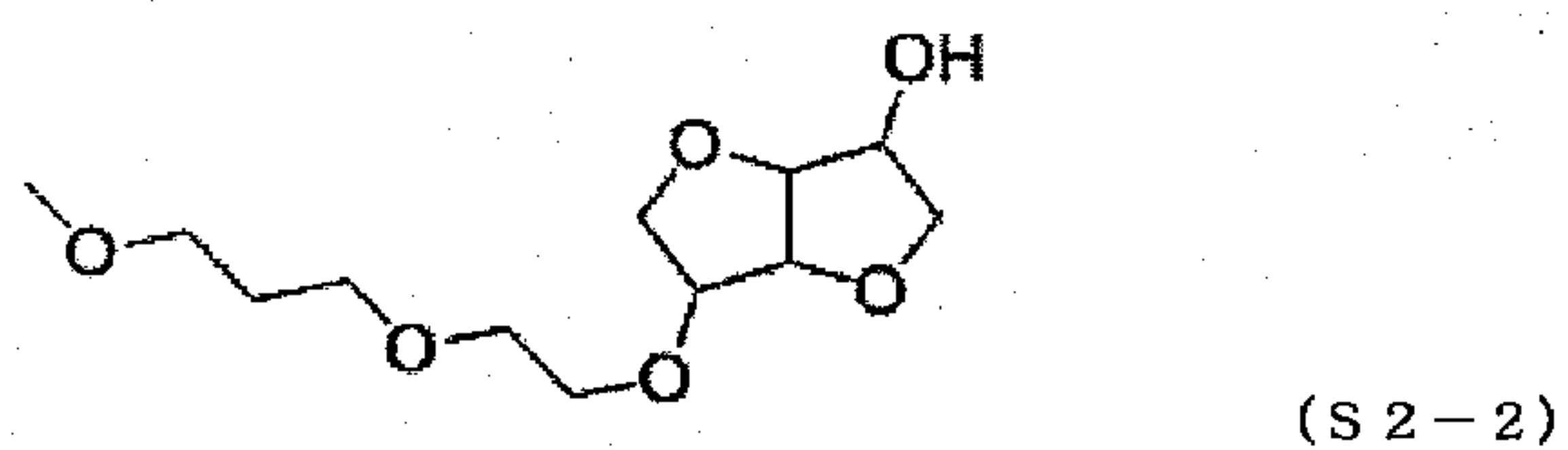
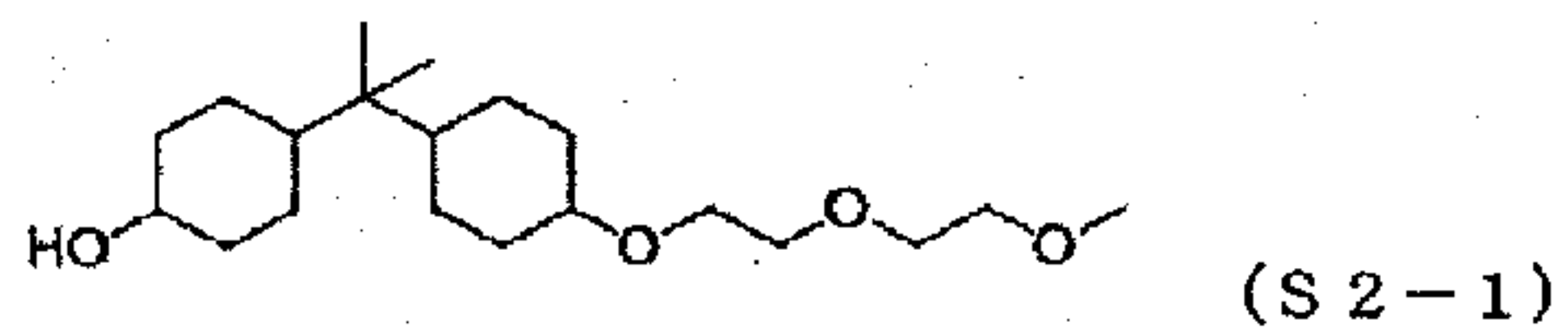
[0230] 上記一般式（S1）で表される具体的な化合物としては、例えば、下記化学式（S1-1）～（S1-14）で表される化合物等が挙げられ、下記式（S1-1）で表される化合物又は下記式（S1-8）で表される化合物が好ましい。

[0231] [化56]



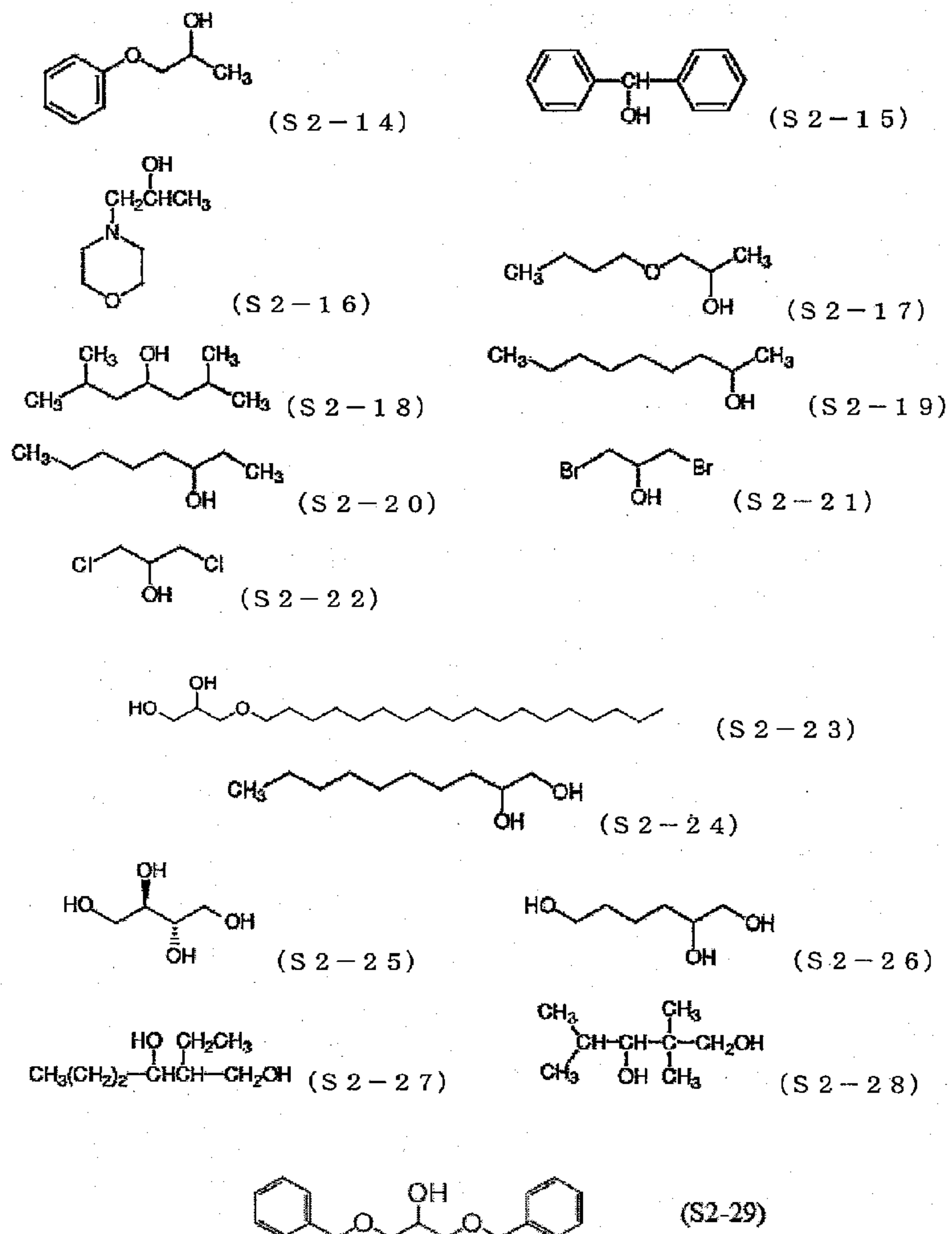
[0232] 上記一般式 (S 2) で表される具体的な化合物としては、例えば、下記化学式 (S 2-1) ~ (S 2-29) で表される化合物等が挙げられ、化学式 (S 2-29) で表される化合物が好ましい。

[0233] [化57]



[0234]

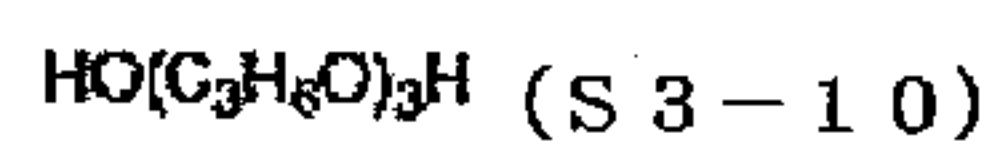
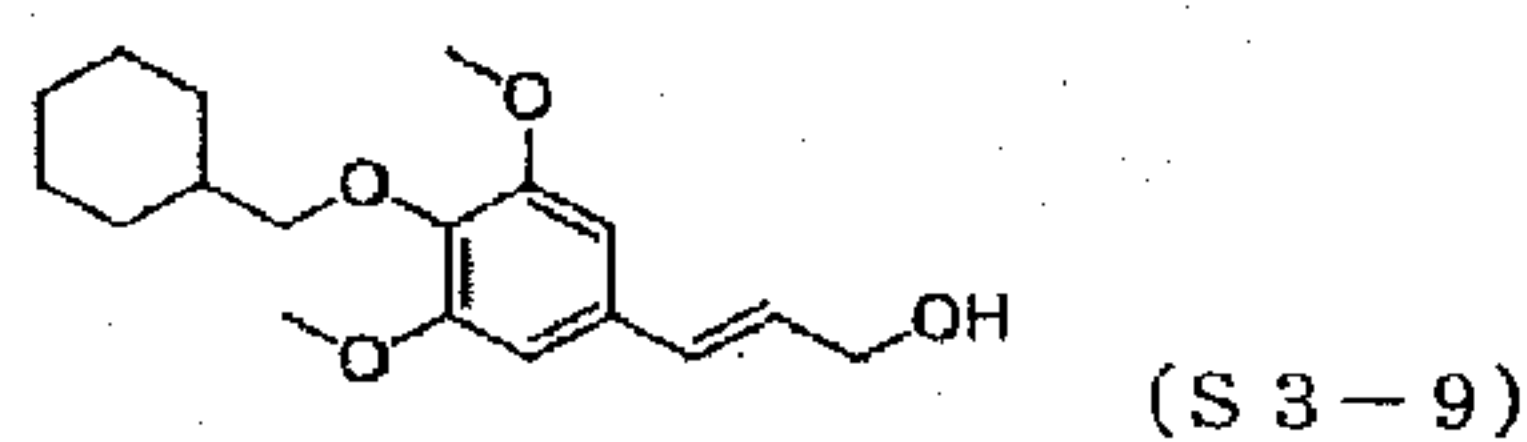
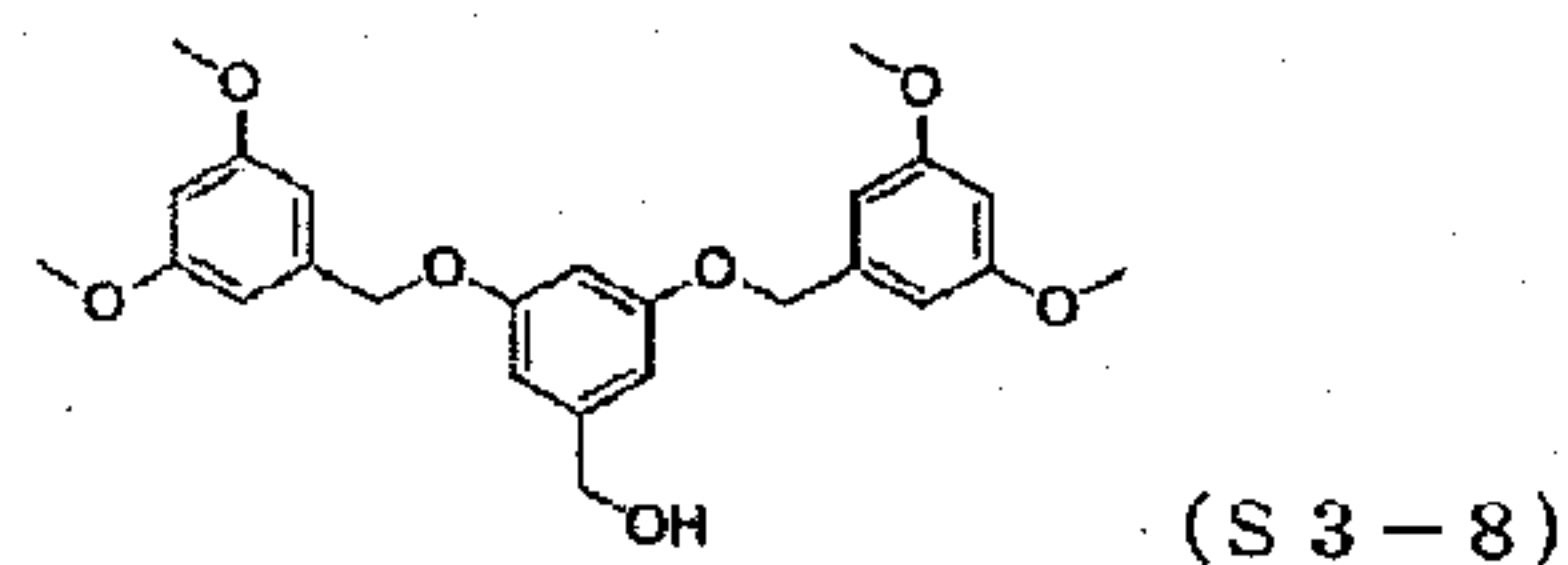
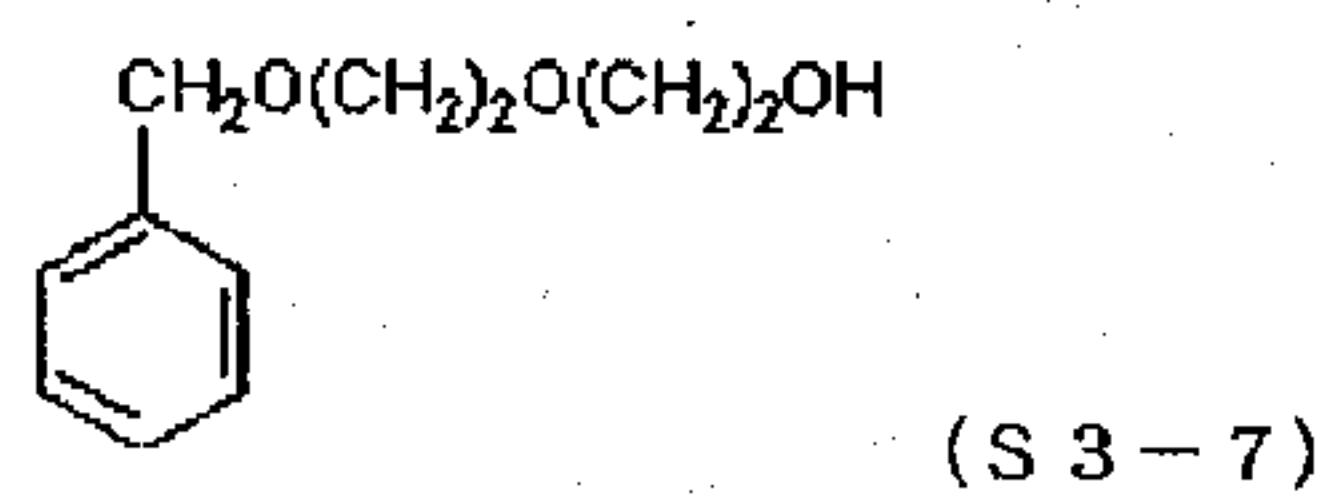
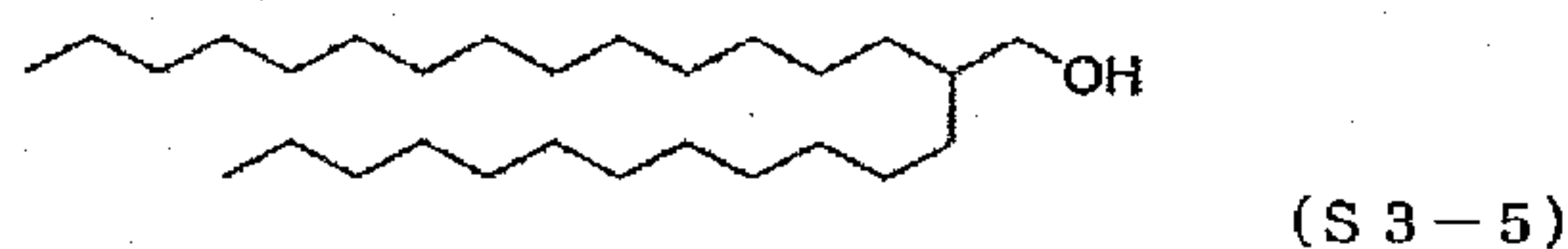
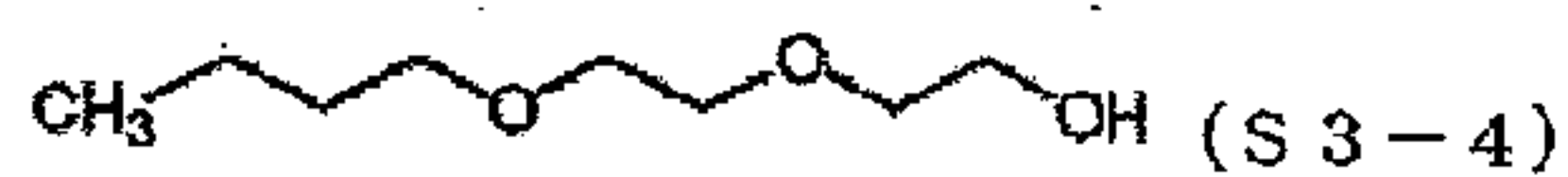
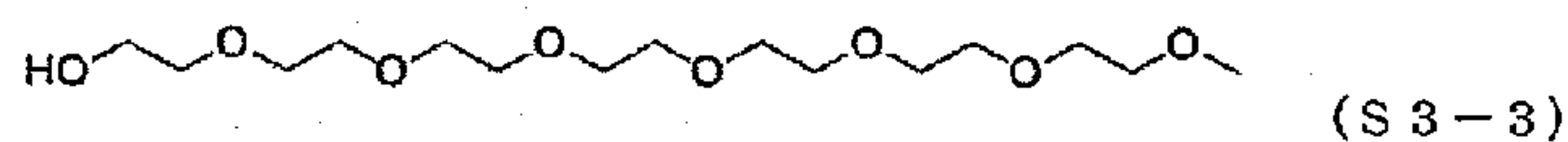
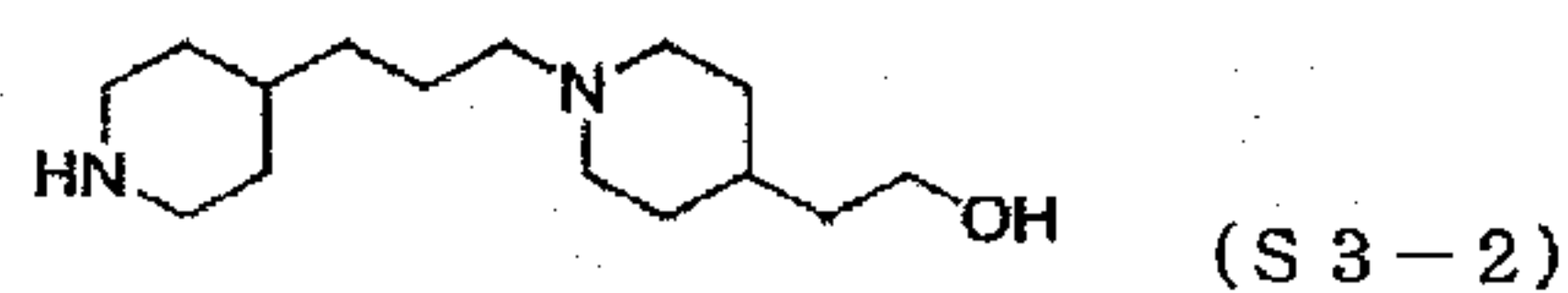
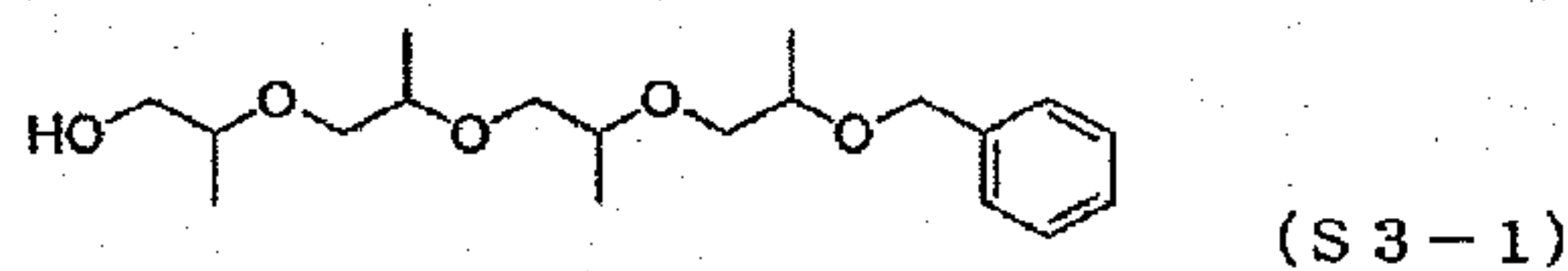
[化58]



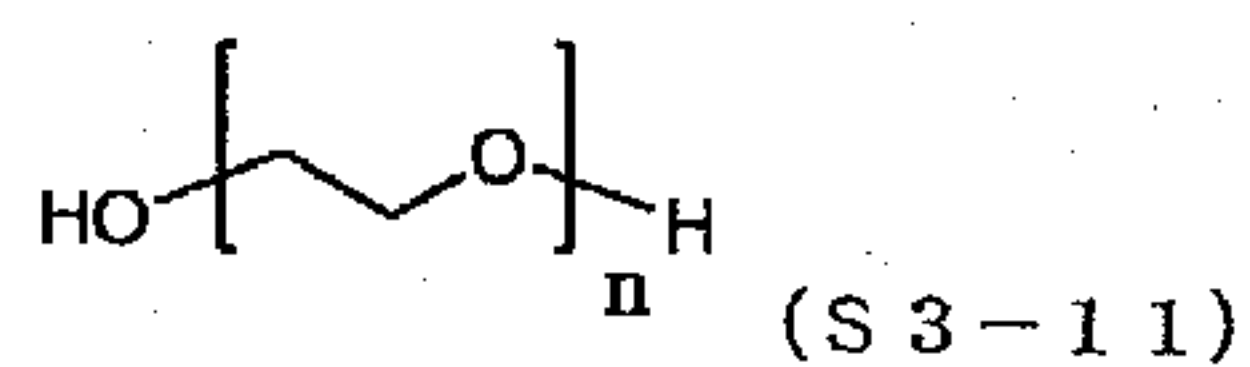
[0235] 上記一般式（S 3）で表される具体的な化合物としては、例えば、下記化学式（S 3－1）～（S 3－13）で表される化合物等が挙げられる。

[0236]

[化59]

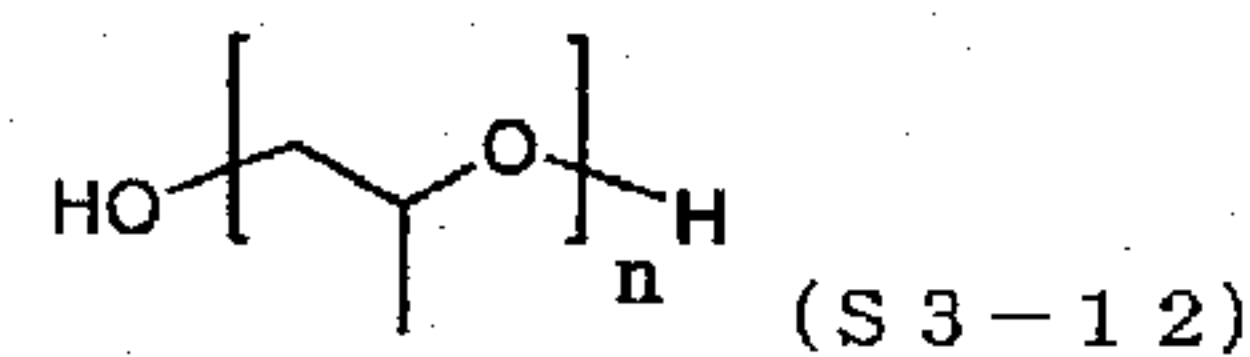


[0237] [化60]



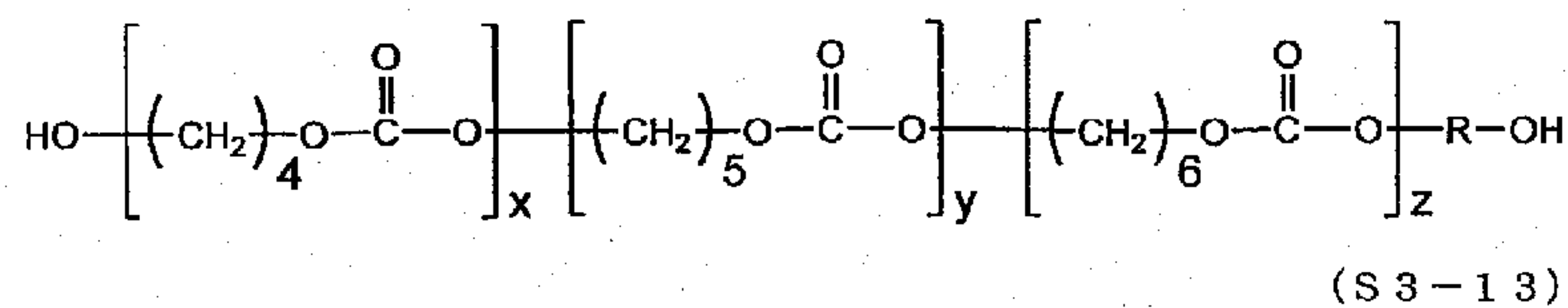
[0238] 前記一般式 (S 3-11) 中、n は 1 以上 20 以下の整数を表す。

[0239] [化61]



[0240] 前記一般式 (S 3-12) 中、n は 1 以上 20 以下の整数を表す。

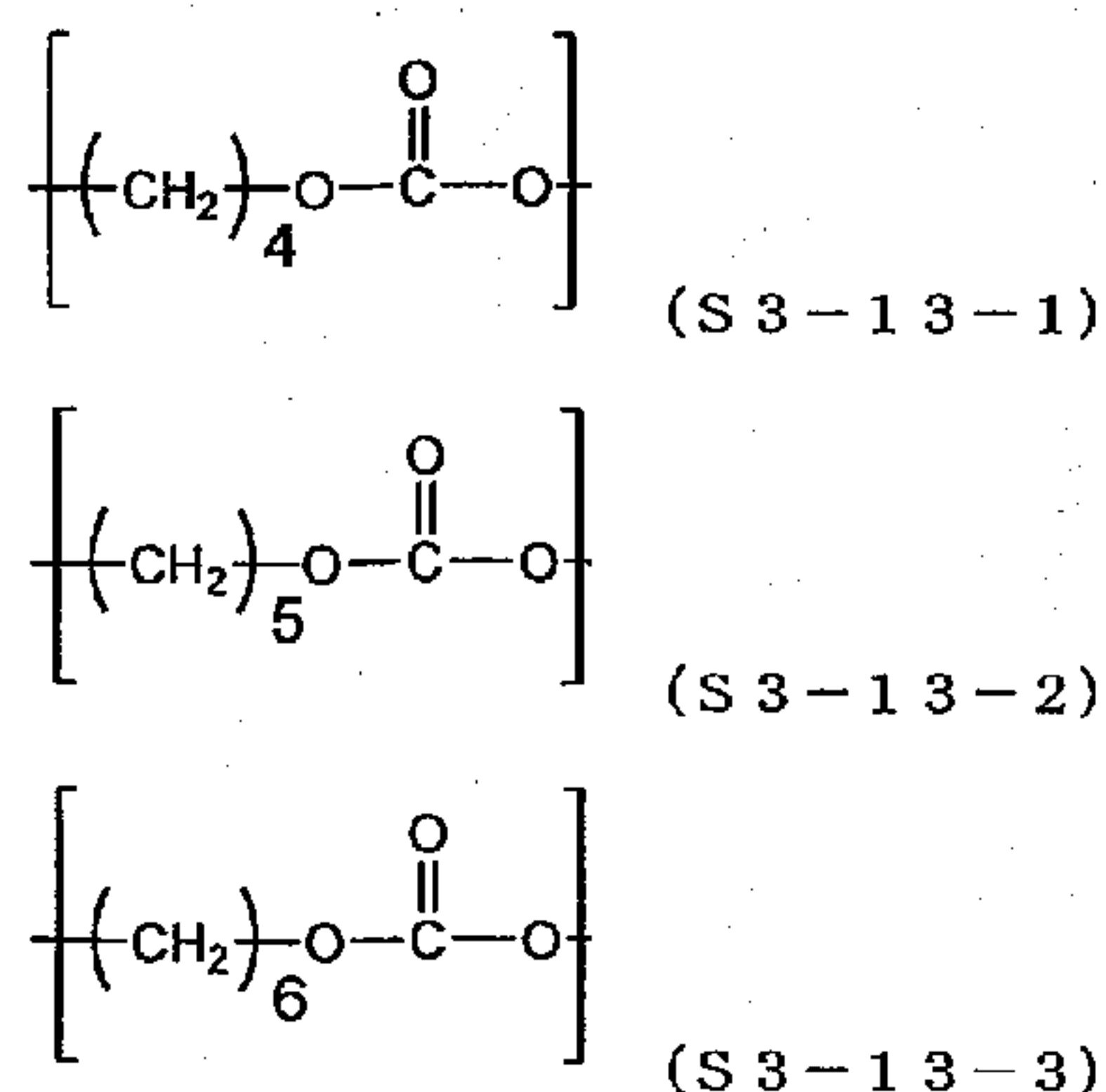
[0241] [化62]



[0242] 前記一般式 (S 3-13) 中、x、y、z はそれぞれ独立に 0 以上 20 以

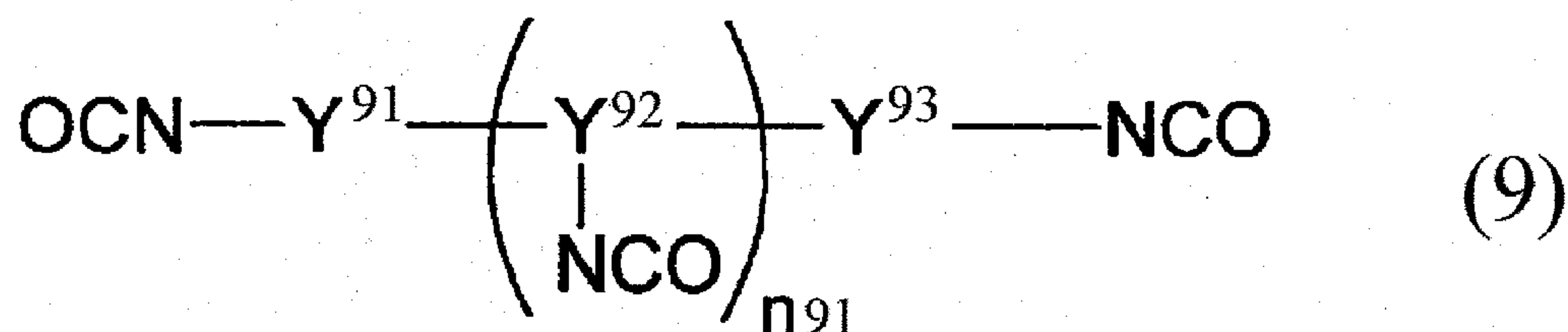
下の整数を表し、 $x + y + z$ は0以上20以下の整数であり、Rは $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ のいずれかを表す。下記化学式(S3-13-1)で表される繰り返し単位、下記化学式(S3-13-2)で表される繰り返し単位及び下記化学式(S3-13-3)で表される繰り返し単位は、それぞれランダムに含まれていてもブロック状に含まれていてもよく、下記化学式(S3-13-1)で表される繰り返し単位の合計が x であり、下記化学式(S3-13-2)で表される繰り返し単位の合計が y であり、下記化学式(S3-13-3)で表される繰り返し単位の合計が z である。

[0243] [化63]



[0244] あるいは、前記化合物(A)は、前記化合物(9)及び前記化合物(10)からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

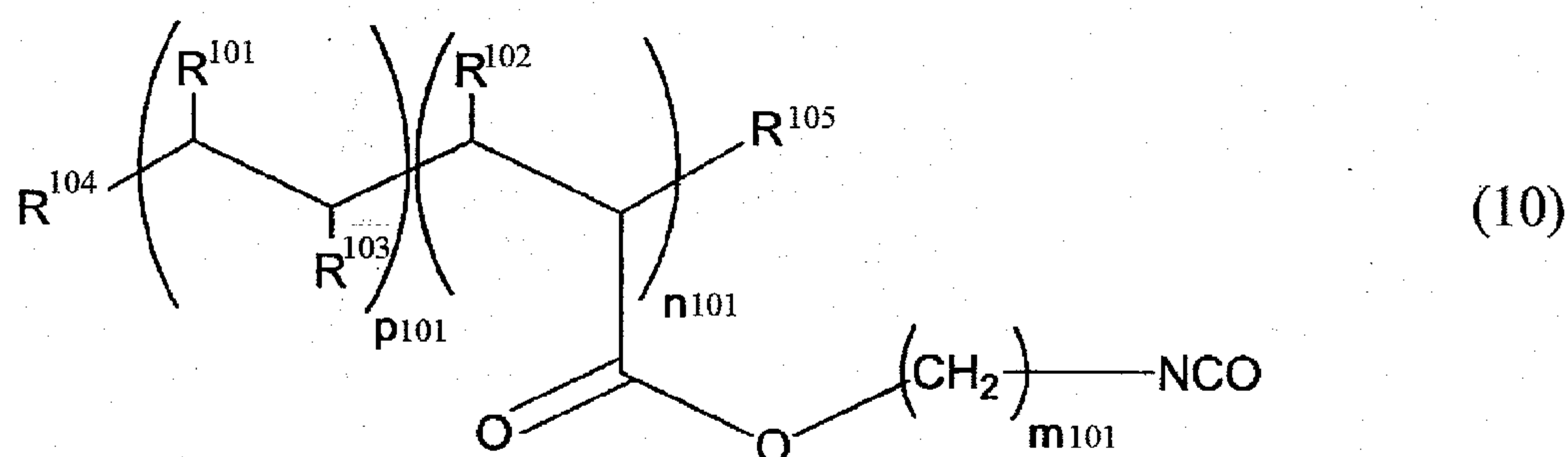
[0245] [化64]



[0246] 前記一般式(9)中、 Y^{91} 及び Y^{93} はそれぞれ独立に、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基を有する炭素数4以上10以下の2価の炭化水素基である。 Y^{91} 及び Y^{93} はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよいが、同一であることが好ましい。 Y^{92} は脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素

基を有する炭素数4以上10以下の3価の炭化水素基であり、前記芳香族炭化水素基を構成する少なくとも1つのCH基は窒素原子またはカルボニル基で置換されていてもよい。 n_{91} は0以上5以下の整数である。 n_{91} が0である場合、「 $-(Y^{92}(-NCO))-$ 」は単結合となり、化合物(9)は「 $OCN-Y^{91}-Y^{93}-NCO$ 」となる。

[0247] [化65]



[0248] 前記一般式(10)中、 p_{101} は0以上90以下の整数である。 n_{101} は1以上100以下の整数である。 $p_{101} + n_{101}$ は10以上100以下の整数である。 m_{101} は1以上5以下の整数である。 R^{101} 及び R^{102} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1以上5以下の1価の炭化水素基である。 R^{103} は炭素数1以上5以下のアルコキシカルボニル基又は炭素数1以上12以下の1価の炭化水素基である。 R^{104} 及び R^{105} はそれぞれ独立に、1価の有機基である。

[0249] (Y^{91} 及び Y^{93})

Y^{91} 及び Y^{93} における2価の炭化水素基としては、鎖状脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、又は芳香族炭化水素基のみからなってもよく、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基と鎖状脂肪族炭化水素基とが結合してなる基であってもよく、脂環式炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基であってもよく、これらの基の繰り返しであってもよい。

Y^{91} 及び Y^{93} における2価の鎖状脂肪族炭化水素基としては、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよいが、直鎖状であることが好ましい。直鎖状脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプ

タメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基等が挙げられ、炭素数1以上10以下のアルキレン基が好ましい。

Y^{91} 及び Y^{93} における2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピレン基、シクロテトラメチレン基、シクロペンタメチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘキサメチレン基、シクロヘプタメチレン基、シクロオクタメチレン基、シクロノナメチレン基、シクロデカメチレン基等が挙げられる、シクロヘキシレン基が好ましい。

Y^{91} 及び Y^{93} における2価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、ナフタレンジイル基等が挙げられ、フェニレン基が好ましい。

中でも、 Y^{91} としては、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基と鎖状脂肪族炭化水素基とが結合してなる基又はその繰り返しからなる基、又は鎖状脂肪族炭化水素基が好ましい。

[0250] 中でも、 Y^{91} 及び Y^{93} は、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基と鎖状脂肪族炭化水素基とが結合してなる基であることが好ましく、 Y^{91} が脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基であり、 Y^{93} が脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基と鎖状脂肪族炭化水素基とが結合してなる基であることがより好ましい。あるいは、 Y^{91} 及び Y^{93} は、鎖状脂肪族炭化水素基（好ましくは炭素数4以上10以下のアルキレン基）であることが好ましい。

[0251] 好ましい Y^{91} 及び Y^{93} としては、例えば、下記一般式(IV)で表される基（基(IV)）等が挙げられる。



[0252] 一般式(IV)中、 n_{92} は、0以上5以下の整数である。 n_{92} が0である場合、「 $-(CH_2)_{n_{92}}-$ 」は単結合となり、基(IV)は「 $-Y^{94}-$ 」となる。また、 Y^{94} は、炭素数4以上10以下の2価の脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基である。

[0253] n_{92} は、0以上5以下の整数であり、0以上4以下の整数が好ましく、0以上3以下の整数がより好ましく、0以上2以下の整数がさらに好ましい。

。すなわち、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基と鎖状脂肪族炭化水素基とが結合してなる基を構成する鎖状脂肪族炭化水素基（アルキレン基）としては、単結合又は炭素数 1 以上 4 以下の鎖状アルキレン基が好ましく、単結合又は炭素数 1 以上 3 以下の鎖状アルキレン基がより好ましく、単結合、メチレン基又はエチレン基がさらに好ましい。

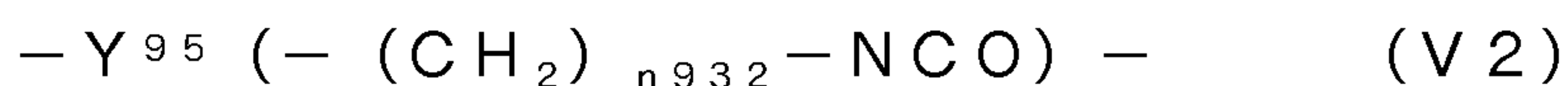
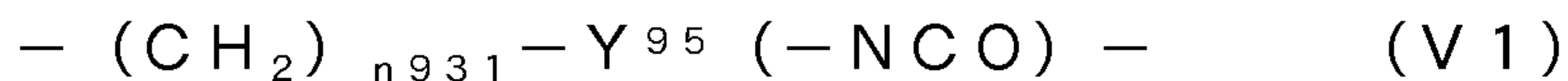
[0254] Y^{94} は、炭素数 4 以上 10 以下の 2 価の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 以上 10 以下の 2 価の芳香族炭化水素基である。 Y^{94} における炭素数 4 以上 10 以下の 2 価の脂環式炭化水素基及び炭素数 6 以上 10 以下の 2 価の芳香族炭化水素基としては、上記 Y^{91} 及び Y^{93} において例示されたものと同様のものが挙げられる。中でも、 Y^{94} としては、シクロペンタメチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘキサメチレン基、シクロヘプタメチレン基、シクロオクタメチレン基、フェニレン基又はナフタレンジイル基が好ましく、シクロペンタメチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘキサメチレン基又はフェニレン基がより好ましく、シクロヘキシレン基又はフェニレン基がより更に好ましい。

[0255] (Y^{92})

Y^{92} は脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基を有する炭素数 4 以上 10 以下の 3 価の炭化水素基である。 Y^{92} における 3 価の炭化水素基としては、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基のみからなってもよく、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基と鎖状脂肪族炭化水素基とが結合してなる基であってもよく、脂環式炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基であってもよい。また、前記芳香族炭化水素基を構成する少なくとも 1 個の C H 基は窒素原子またはカルボニル基に置換されていてもよく、より具体的には、1 ～ 6 個の C H 基が窒素原子及び／又はカルボニル基で置換されていてもよい。中でも、 Y^{92} としては、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基と鎖状脂肪族炭化水素基とが結合してなる基であることが好ましい。

[0256] 好ましい「 $-Y^{92}(-NCO)-$ 」としては、例えば、下記一般式 (V 1) または (V 2) で表される基（基 (V 1) または基 (V 2)）等が挙げら

れる。



[0257] 前記一般式 (V1) 及び (V2) 中、 n_{931} は、0 以上 5 以下の整数を表し、 n_{932} は 1 以上 6 以下の整数を表す。例えば、 n_{931} が 0 である場合、「 $-(\text{CH}_2)_{n_{931}}-$ 」は単結合となり、基 (V1) は「 $-Y^{95}(-\text{NCO})-$ 」となる。また、 Y^{95} は、炭素数 4 以上 10 以下の 2 価の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 以上 10 以下の 2 価の芳香族炭化水素基である。前記芳香族炭化水素基を構成する少なくとも 1 個の CH 基は窒素原子及び／又はカルボニル基に置換されていてもよい。

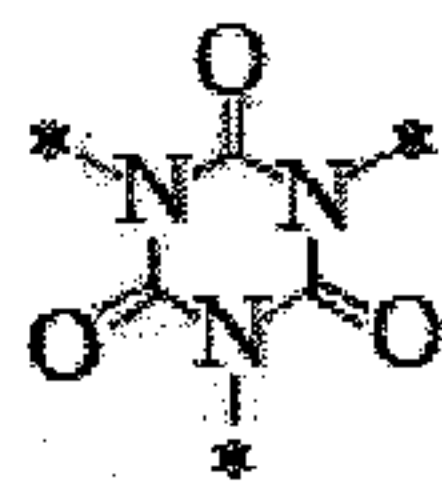
[0258] n_{931} は、0 以上 4 以下の整数が好ましく、0 以上 3 以下の整数がより好ましく、0 以上 2 以下の整数がさらに好ましい。すなわち、基 (V1) において、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基と鎖状脂肪族炭化水素基とが結合してなる基を構成する鎖状脂肪族炭化水素基としては、単結合又は炭素数 1 以上 4 以下の鎖状アルキレン基が好ましく、単結合又は炭素数 1 以上 3 以下の鎖状アルキレン基がより好ましく、単結合、メチレン基又はエチレン基がさらに好ましい。

一方、 n_{932} は、1 以上 6 以下の整数が好ましく、4 以上 6 以下の整数がより好ましく、6 が更に好ましい。

[0259] Y^{95} は、炭素数 4 以上 10 以下の 3 価の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 以上 10 以下の 3 価の芳香族炭化水素基である。 Y^{95} における 3 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブタントリイル基、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基、シクロヘプタントリイル基、シクロオクタントリイル基、シクロデカントリイル基等が挙げられる。 Y^{98} における 3 価の芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基等が挙げられる。また、前記芳香族炭化水素基を構成する少なくとも 1 個の CH 基は窒素原子及び／又はカルボニル基に置換されてなる基として、下記式で示される 2, 4, 6-トリオキソヘキサヒドロ

－1，3，5－トリアジン－1，3，5－トリイニル基が挙げられる。

[0260] [化66]



[0261] 前記式中、*は、上記 Y^{91} 、 Y^{93} 、又は炭素原子との結合位置を示す。

[0262] 中でも、 Y^{95} としては、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基、シクロヘプタントリイル基、シクロオクタントリイル基、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基又は2，4，6－トリオキソヘキサヒドロ－1，3，5－トリアジン－1，3，5－トリイニル基が好ましく、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基、ベンゼントリイル基又は2，4，6－トリオキソヘキサヒドロ－1，3，5－トリアジン－1，3，5－トリイニル基がより好ましい。

[0263] また、 Y^{91} 、 Y^{92} 及び Y^{93} に含まれる脂肪族環又は芳香族環の種類は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

また、 Y^{92} が基(V2)である時、 Y^{91} 及び Y^{93} は各々独立して鎖状脂肪族炭化水素基(炭素数4以上10以下のアルキレン基)であることが好ましい。

[0264] (R^{101} 及び R^{102})

R^{101} 及び R^{102} はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1以上5以下の1価の炭化水素基である。 R^{101} 及び R^{102} はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

R^{101} 及び R^{102} における炭素数1以上5以下の1価の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基である。脂肪族炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状であってもよいが、直鎖状であることが好ましい。直鎖状脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*－ブチル基、*n*－ペンチル基等が挙げられる。

中でも、 R^{101} 及び R^{102} としては、水素原子、メチル基又はエチル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。

[0265] (R^{103})

R^{103} は炭素数1以上5以下のアルコキシカルボニル基又は炭素数1以上12以下の1価の炭化水素基である。

R^{103} における炭素数1以上5以下のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、ペントキシカルボニル基、ネオペントキシカルボニル基等が挙げられる。

R^{103} における炭素数1以上12以下の1価の炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよく、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基であってもよい。

脂肪族炭化水素基としては、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、環状であってもよい。直鎖状脂肪族炭化水素基としては、上記 R^{101} 及び R^{102} において例示されたものと同様のものが挙げられる。分岐鎖状脂肪族炭化水素基としては、例えば、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基等が挙げられる。環状脂肪族炭化水素基（脂環式炭化水素基）としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基としては、例えば、ベンジル基、フェニルメチレン基等が挙げられる。

中でも、 R^{103} としては、炭素数1以上3以下のアルコキシカルボニル基又は芳香族炭化水素基が好ましく、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基又はフェニル基が好ましい。

[0266] (R^{104} 及び R^{105})

R^{104} 及び R^{105} はそれぞれ独立に、1 価の有機基である。 R^{104} 及び R^{105} はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

R^{104} 及び R^{105} における 1 価の有機基としては、 R^{21} において例示されたもののうち、1 価であるもの等が挙げられる。中でも、炭素数 1 以上 20 以下の 1 価の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数 6 以上 20 以下の 1 価の芳香族炭化水素基が好ましい。炭素数 1 以上 20 以下の 1 価の脂肪族炭化水素基及び炭素数 6 以上 20 以下の 1 価の芳香族炭化水素基は置換基を有してもよい。炭素数 1 以上 20 以下の 1 価の脂肪族炭化水素基及び炭素数 6 以上 20 以下の 1 価の芳香族炭化水素基としては、上記 R^{21} において例示されたものと同様のものが挙げられる。

[0267] (p_{101} 及び n_{101})

p_{101} は 0 以上 90 以下の整数であり、0 以上 80 以下の整数が好ましく、0 以上 60 以下の整数がより好ましく、0 以上 40 以下の整数がさらに好ましい。

n_{101} は 1 以上 100 以下の整数であり、1 以上 90 以下の整数が好ましく、1 以上 80 以下の整数がより好ましい。

また、 $p_{101} + n_{101}$ は 10 以上 100 以下の整数であり、10 以上 90 以下の整数が好ましく、20 以上 80 以下の整数がより好ましく、30 以上 70 以下の整数がさらに好ましい。

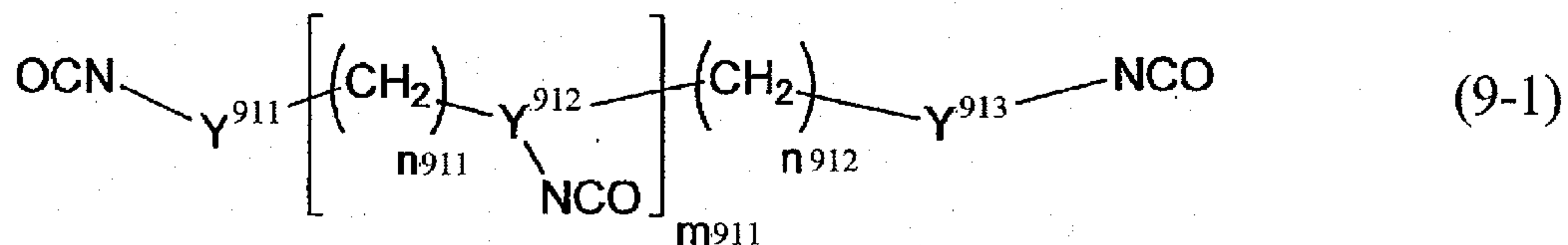
[0268] (m_{101})

m_{101} は 1 以上 5 以下の整数であり、1 以上 3 以下の整数が好ましく、1 又は 2 がより好ましい。

[0269] 好ましい化合物 (9) としては、例えば、下記一般式 (9-1) で表される化合物 (以下、「化合物 (9-1)」と称する場合がある) 等が挙げられる。

[0270]

[化67]



[0271] 前記一般式(9-1)中、 Y^{911} 及び Y^{913} はそれぞれ独立に、上記 Y^{94} と同じである。 Y^{912} は上記 Y^{95} と同じである。 $\text{n}911$ 及び $\text{n}912$ はそれぞれ独立に、1以上5以下の整数であり、好ましくは1である。 $\text{n}911$ 及び $\text{n}912$ はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよいが、同一であることが好ましい。 $\text{m}911$ は0以上5以下の整数である。 $\text{m}911$ が0である場合、「 $-(\text{CH}_2)_{\text{n}911}-(\text{Y}^{912}(-\text{NCO}))-$ 」は単結合となり、化合物(9-1)は「 $\text{OCN}-\text{Y}^{911}-(\text{CH}_2)_{\text{n}912}-\text{Y}^{913}-\text{NCO}$ 」となる。

[0272] (Y^{911} 及び Y^{913})

Y^{911} 及び Y^{913} としては、シクロペンタメチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘキサメチレン基、シクロヘプタメチレン基、シクロオクタメチレン基、フェニレン基又はナフタレンジイル基が好ましく、シクロペンタメチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘキサメチレン基又はフェニレン基がより好ましく、シクロヘキシレン基又はフェニレン基がより更に好ましい。

[0273] (Y^{912})

Y^{912} としては、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基、シクロヘプタントリイル基、シクロオクタントリイル基、ベンゼントリイル基又はナフタレントリイル基が好ましく、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基又はベンゼントリイル基がより好ましい。

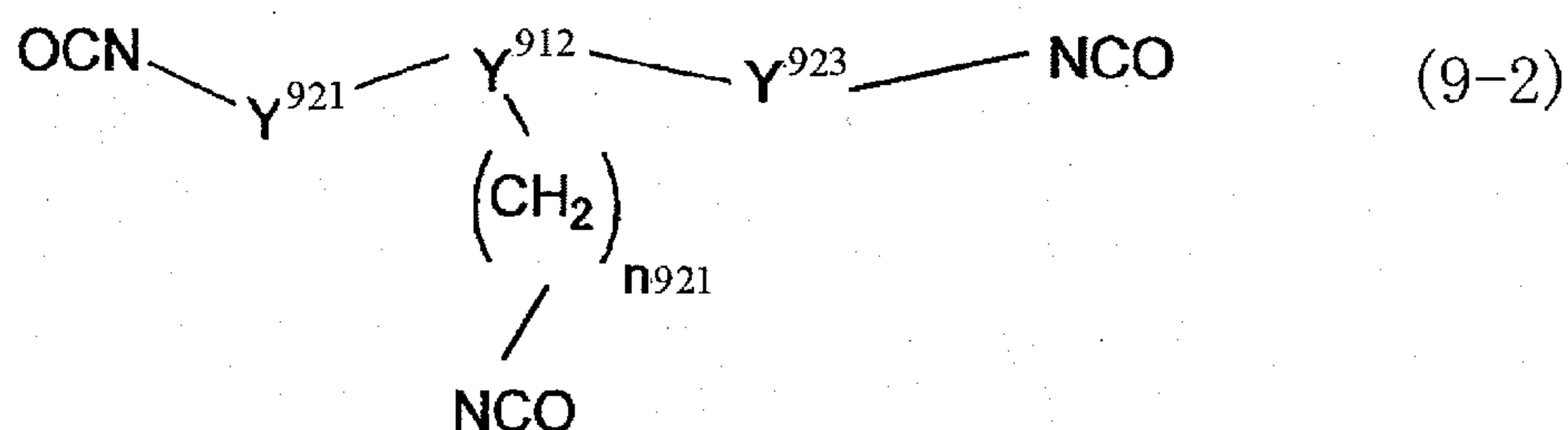
[0274] また、 Y^{911} 、 Y^{912} 及び Y^{913} に含まれる脂肪族環又は芳香族環の種類は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

[0275] ($\text{n}911$ 及び $\text{n}912$)

n 9 1 1 及び n 9 1 2 はそれぞれ独立に、1 以上 5 以下の整数であり、1 以上 4 以下の整数が好ましく、1 以上 3 以下の整数がより好ましく、1 又は 2 がさらに好ましい。すなわち、Y^{9 1 1}、Y^{9 1 2} 及び Y^{9 1 3} のそれぞれの間を連結するアルキレン基としては、炭素数 1 以上 4 以下の鎖状アルキレン基が好ましく、炭素数 1 以上 3 以下の鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基又はエチレン基がさらに好ましい。

[0276] あるいは、好ましい化合物（９）としては、例えば、下記式（９－２）で表される化合物（以下、「化合物（９－２）」と称する場合がある）が挙げられる。

[0277] [1768]



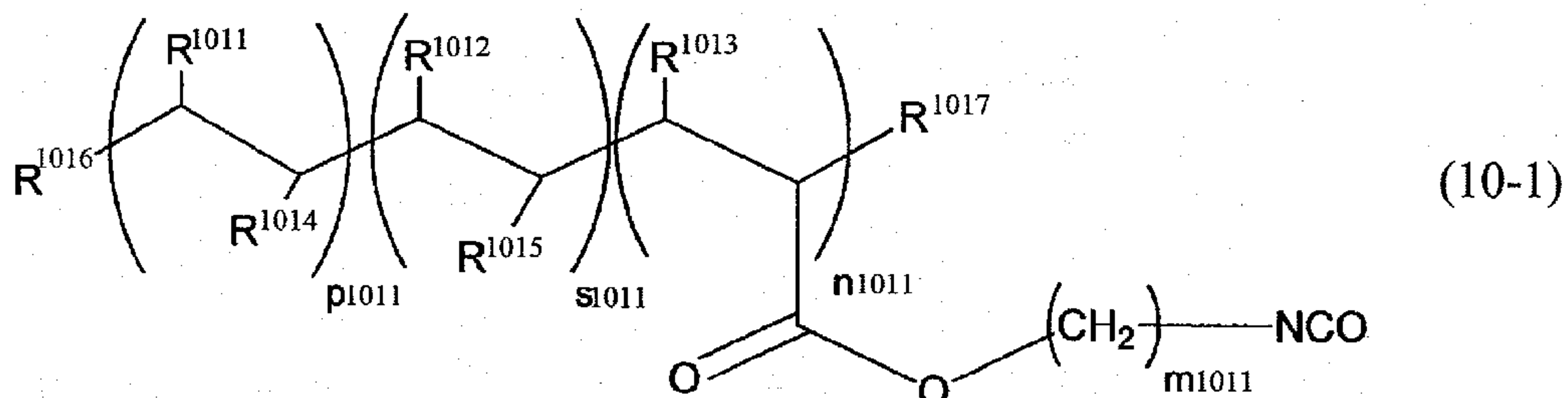
[0278] 前記一般式（9-2）中、 Y^{921} 及び Y^{923} はそれぞれ独立に炭素数4以上10以下のアルキレン基を示す。

Y⁹¹²は2, 4, 6-トリオキソヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-1, 3, 5-トリイドニル基を示す。

$n \geq 2$ は 1 以上 6 以下の整数であり、好ましくは 6 である。

[0279] 好ましい化合物（10）としては、例えば、下記一般式（10-1）で表される化合物（化合物（10-1））等が挙げられる。

[0280] [1769]



[0281] 前記一般式 (10-1) 中、 p_{1011} は 0 以上 50 以下の整数であり、0 以上 40 以下の整数が好ましく、0 以上 30 以下の整数がより好ましく、0 以上 25 以下の整数がさらに好ましい。また、 p_{1011} が 0 である場合、側鎖として R^{1011} 及び R^{1014} を有するエチレン基は単結合となる。

s_{1011} は 0 以上 50 以下の整数であり、0 以上 40 以下の整数が好ましく、0 以上 30 以下の整数がより好ましく、0 以上 25 以下の整数がさらに好ましい。また、 s_{1011} が 0 である場合、側鎖として R^{1012} 及び R^{1015} を有するエチレン基は単結合となる。

n_{1011} は上記 n_{101} と同じであり、1 以上 90 以下の整数が好ましく、1 以上 80 以下の整数がより好ましく、1 以上 60 以下の整数がさらに好ましい。

$p_{1011} + s_{1011} + n_{1011}$ は 10 以上 100 以下の整数であり、10 以上 90 以下の整数が好ましく、20 以上 80 以下の整数がより好ましく、30 以上 70 以下の整数がさらに好ましい。

m_{1011} は上記 m_{101} と同じであり、1 以上 3 以下の整数が好ましく、1 又は 2 がより好ましい。

R^{1011} 、 R^{1012} 及び R^{1013} はそれぞれ上記 R^{101} 及び上記 R^{102} と同じであり、水素原子、メチル基又はエチル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。 R^{1011} 、 R^{1012} 及び R^{1013} はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

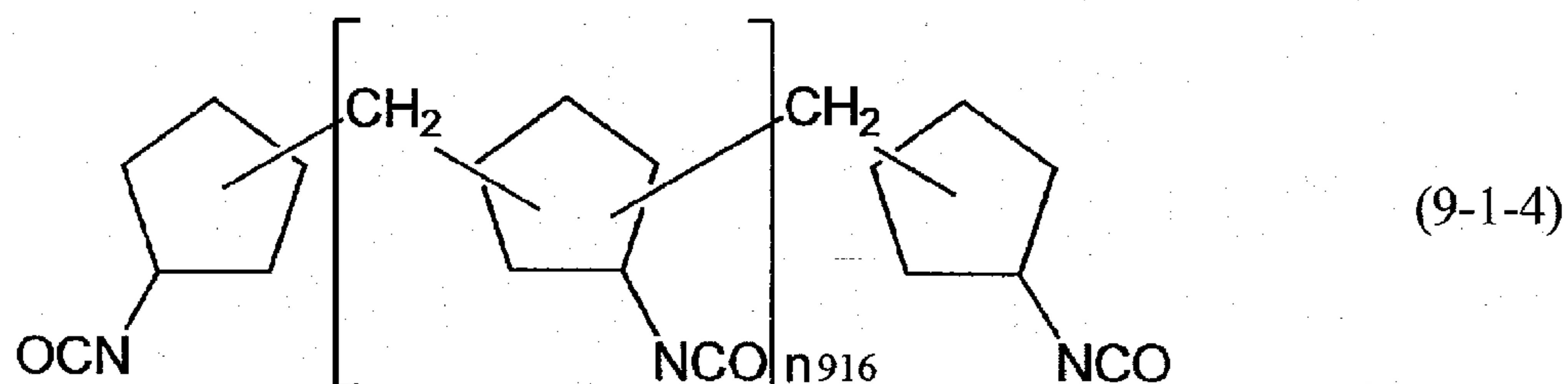
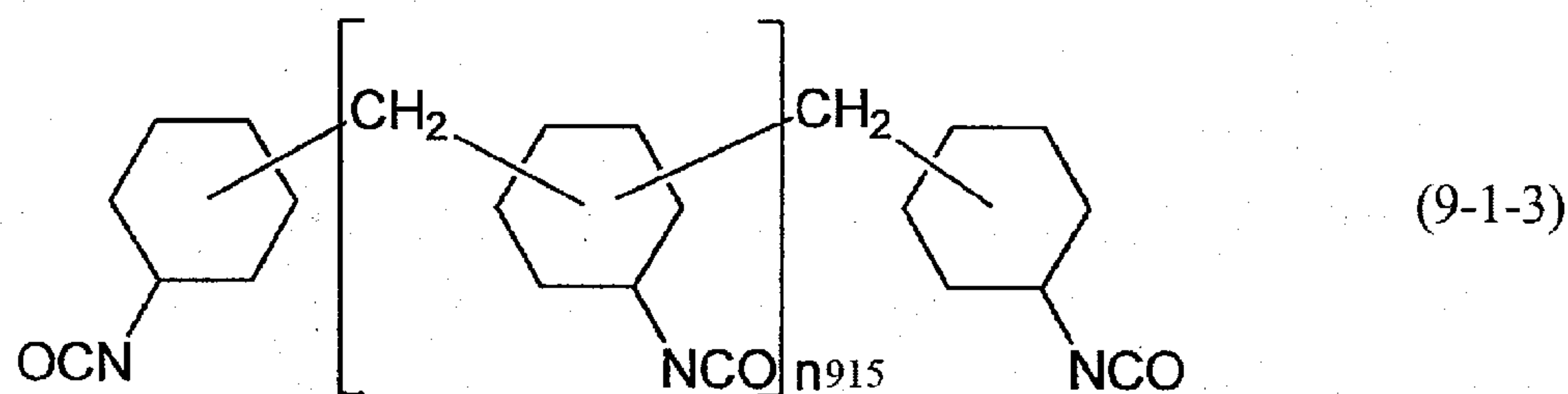
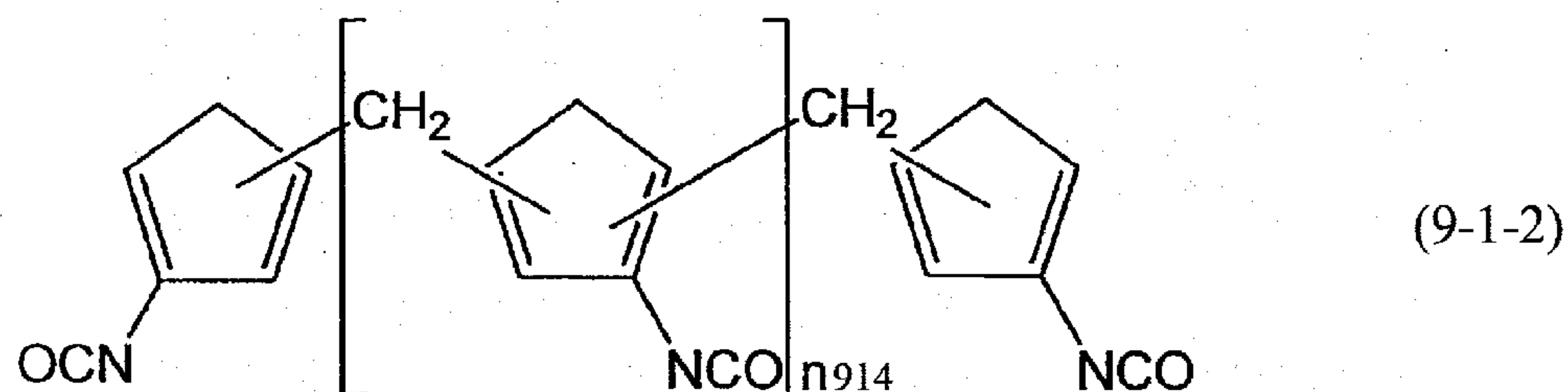
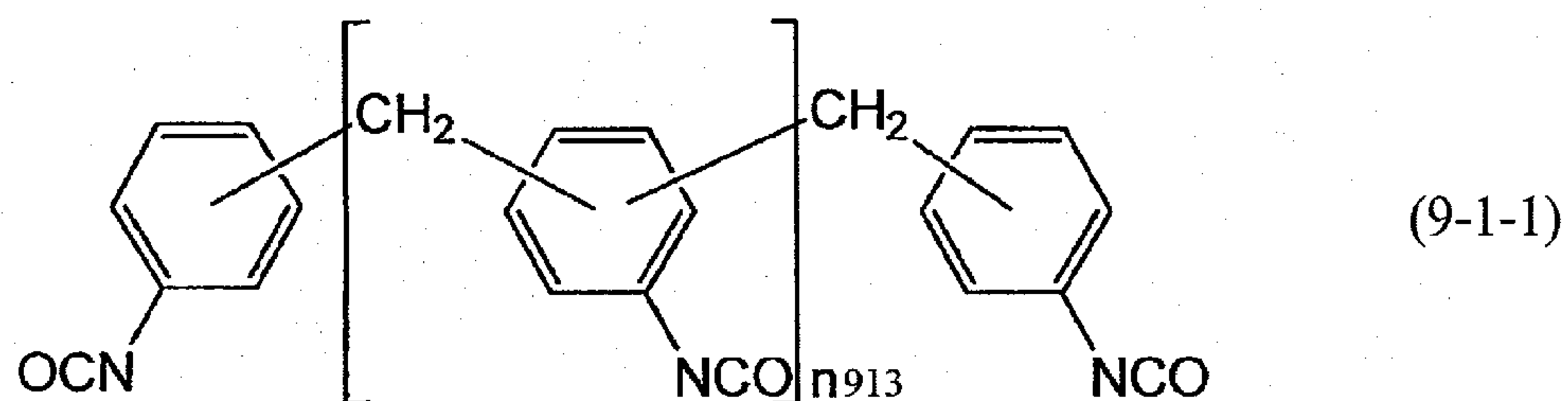
R^{1014} 及び R^{1015} はそれぞれ上記 R^{103} と同じであり、炭素数 1 以上 3 以下のアルコキシカルボニル基又は芳香族炭化水素基が好ましく、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基又はフェニル基が好ましい。 R^{1014} 及び R^{1015} はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

R^{1016} 及び R^{1017} はそれぞれ上記 R^{104} 及び上記 R^{105} と同じである。

[0282] 好ましい化合物 (9-1) として具体的は、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、下記一般式 (9-1-1) で表される化合物 (ポリメチレンポリフ

エニルポリイソシアネート（ポリメリックMDI））、下記一般式（9-1-2）で表される化合物、下記一般式（9-1-3）で表される化合物（ポリメリック水添MDI）、下記一般式（9-1-4）で表される化合物等が挙げられ、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート又は4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートがより好ましい。

[0283] [化70]



[0284] 前記一般式（9-1-1）中、n913は1以上5以下の整数である。

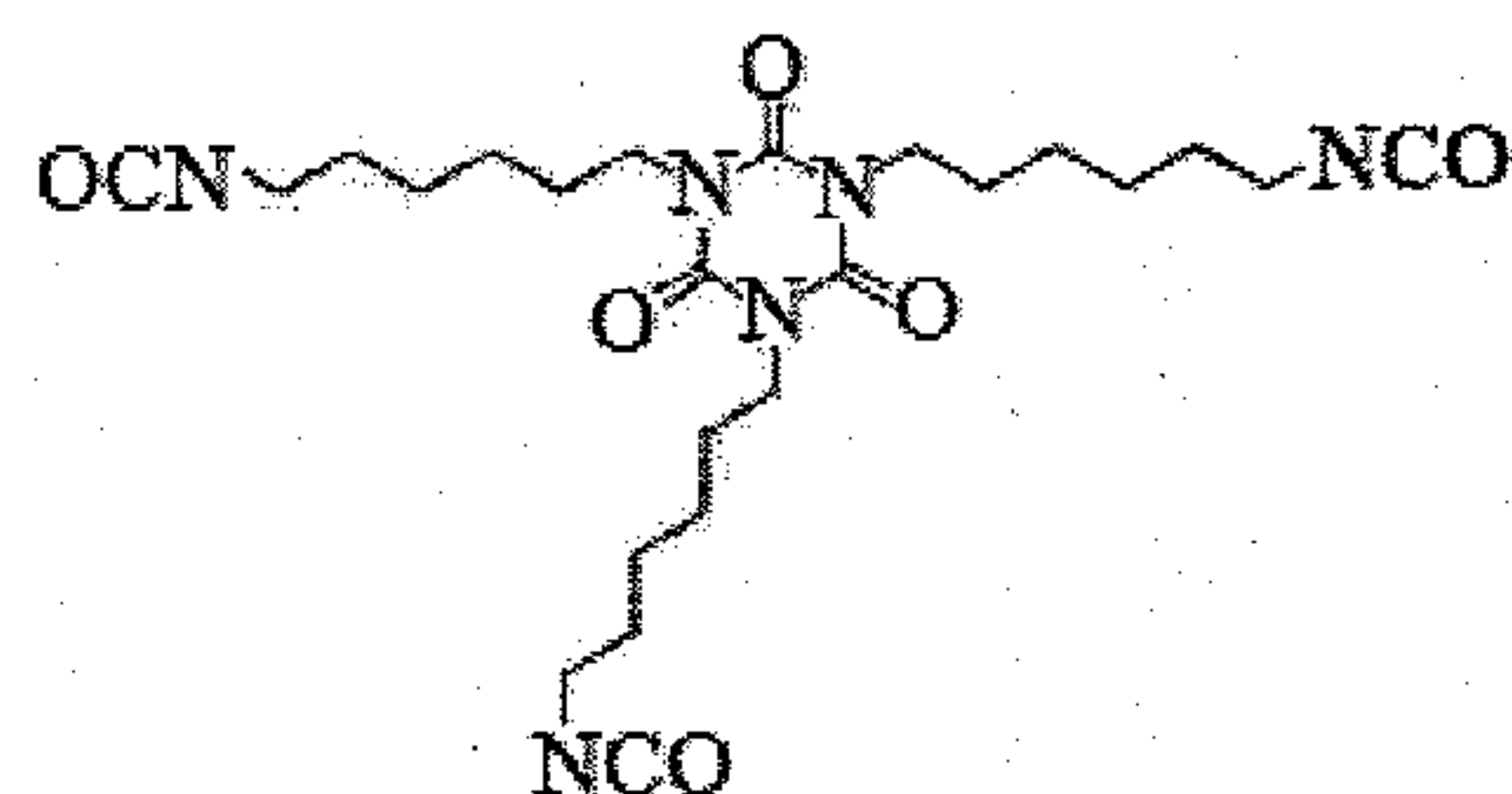
前記一般式（9-1-2）中、n914は1以上5以下の整数である。

前記一般式（9-1-3）中、 n_{915} は1以上5以下の整数である。

前記一般式（9-1-4）中、 n_{916} は1以上5以下の整数である。

[0285] 好ましい化合物（9-2）としては、下記式（9-2a）で示される化合物が挙げられる。

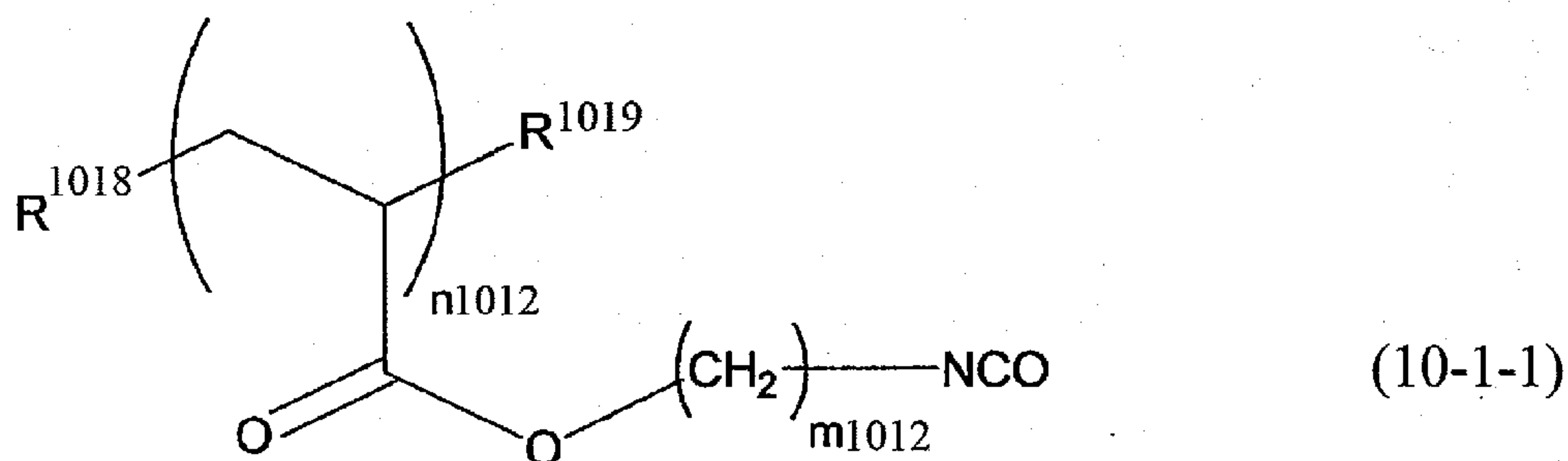
[0286] [化71]



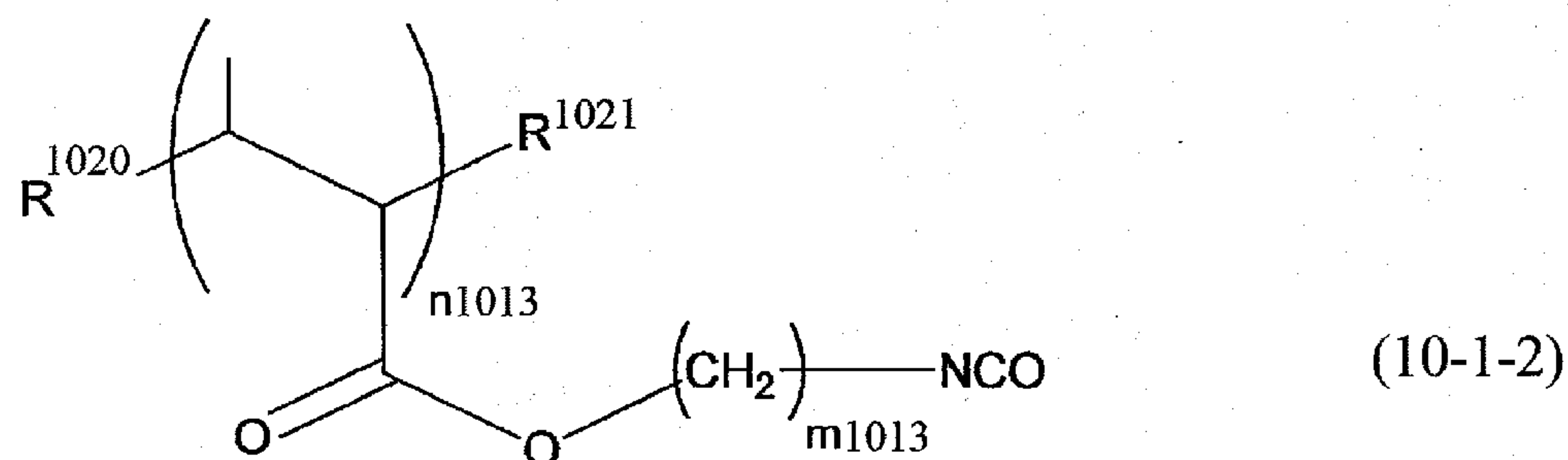
(9-2a)

[0287] 好ましい化合物（10-1）としては、上記 $p_{1011} = s_{1011} = 0$ である場合、例えば、下記一般式（10-1-1）で表される化合物、下記一般式（10-1-2）で表される化合物等が挙げられる。

[0288] [化72]



(10-1-1)



(10-1-2)

[0289] 前記一般式（10-1-1）中、 n_{1012} は10以上100以下の整数であり、10以上90以下の整数が好ましく、20以上80以下の整数がより好ましく、30以上70以下の整数がさらに好ましい。 m_{1012} は上記

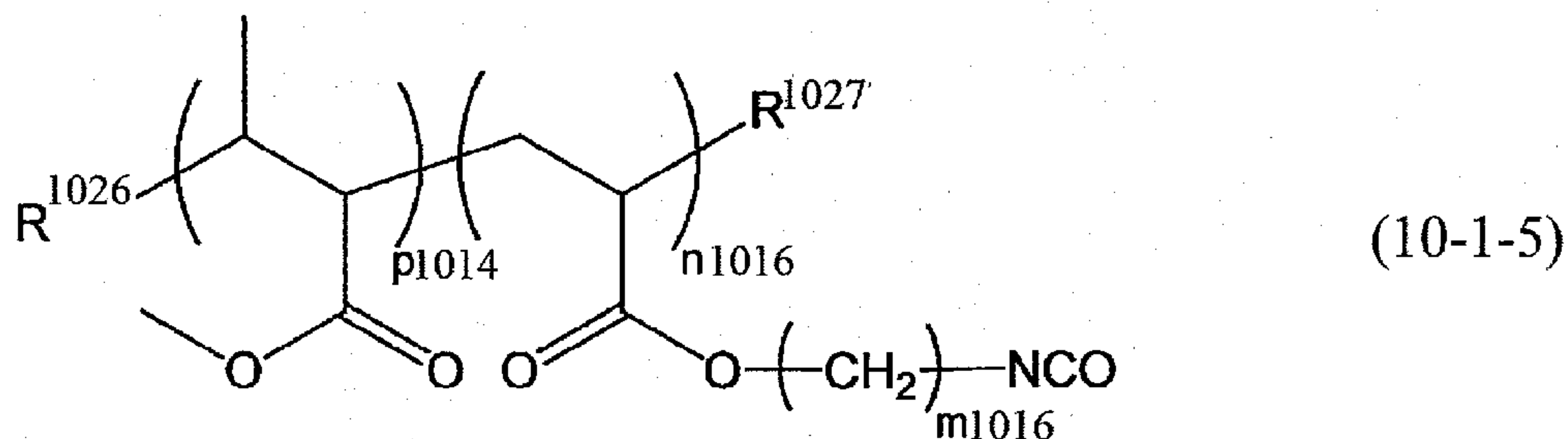
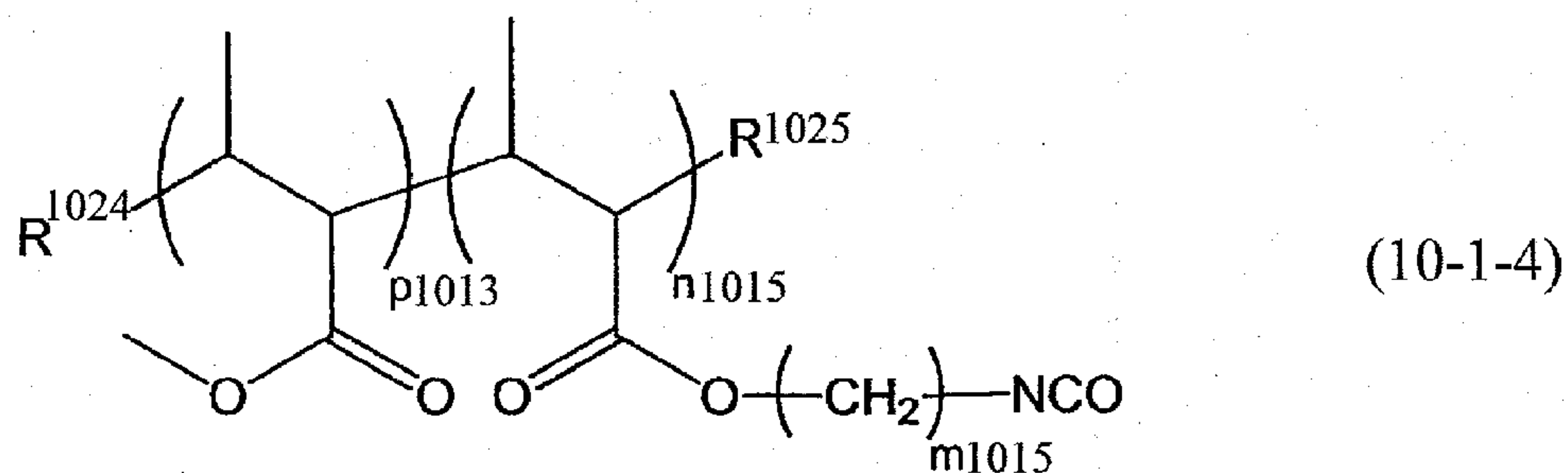
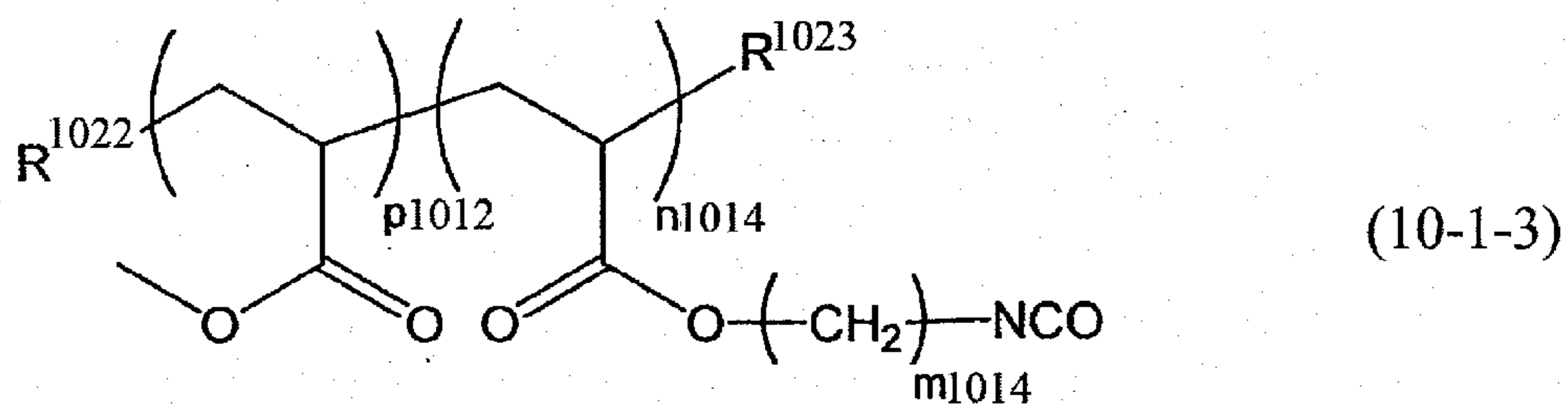
m_{101} と同じであり、1以上3以下の整数が好ましく、1又は2がより好ましい。 R^{1018} 及び R^{1019} はそれぞれ上記 R^{104} 及び上記 R^{105} と同じである。

一般式(10-1-2)中、 n_{1013} は10以上100以下の整数であり、10以上90以下の整数が好ましく、20以上80以下の整数がより好ましく、30以上70以下の整数がさらに好ましい。 m_{1013} は上記 m_{101} と同じであり、1以上3以下の整数が好ましく、1又は2がより好ましい。 R^{1020} 及び R^{1021} はそれぞれ上記 R^{104} 及び上記 R^{105} と同じである。

[0290] また、好ましい化合物(10-1)としては、上記 R^{1014} がメトキシカルボニル基であり、上記 $s_{1011}=0$ である場合、例えば、下記一般式(10-1-3)で表される化合物、下記一般式(10-1-4)で表される化合物、下記一般式(10-1-5)で表される化合物等が挙げられる。

[0291]

[化73]



[0292] 前記一般式（10-1-3）中、 p_{1012} は1以上90以下の整数である。 n_{1014} は1以上99以下の整数である。 $p_{1012}+n_{1014}$ は10以上100以下の整数である。 m_{1014} は1以上5以下の整数である。 R^{1022} 及び R^{1023} はそれぞれ上記 R^{104} 及び上記 R^{105} と同じである。

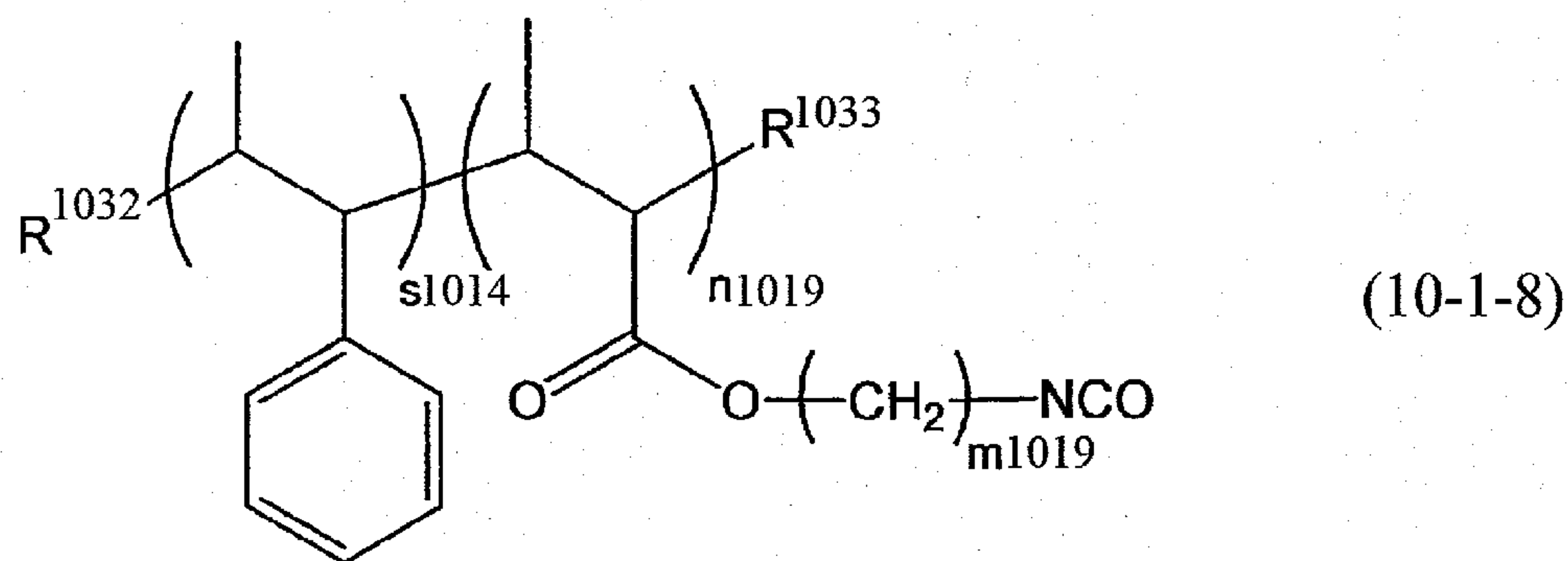
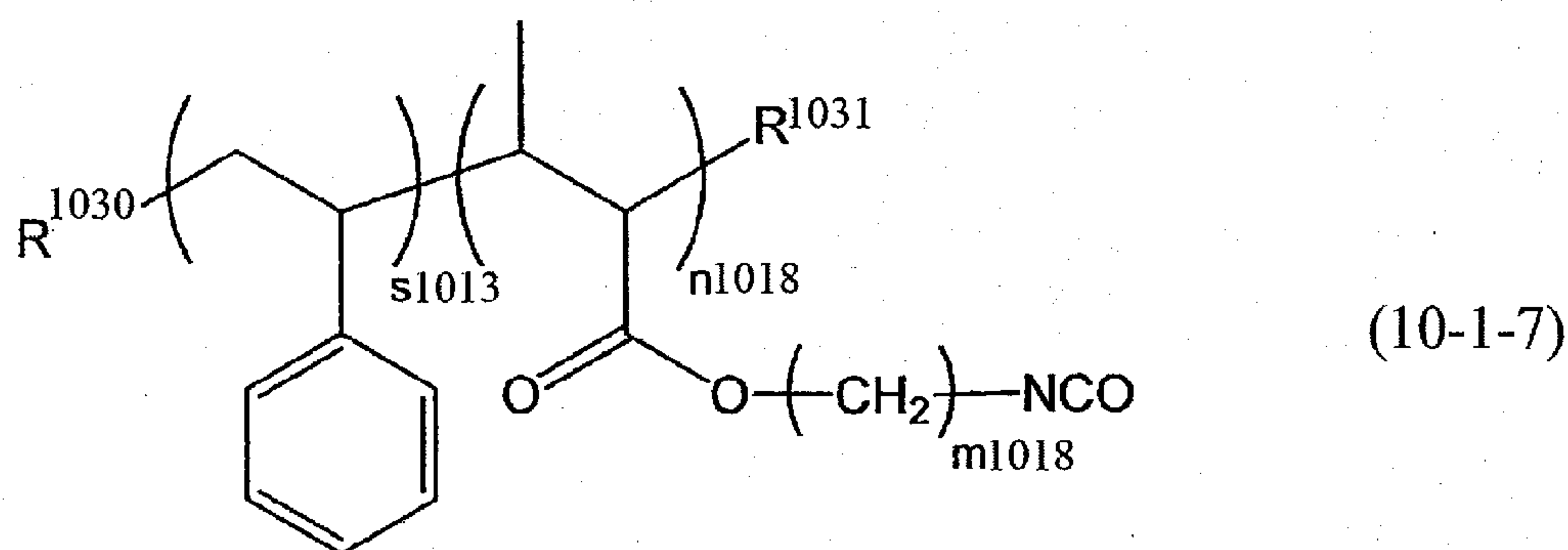
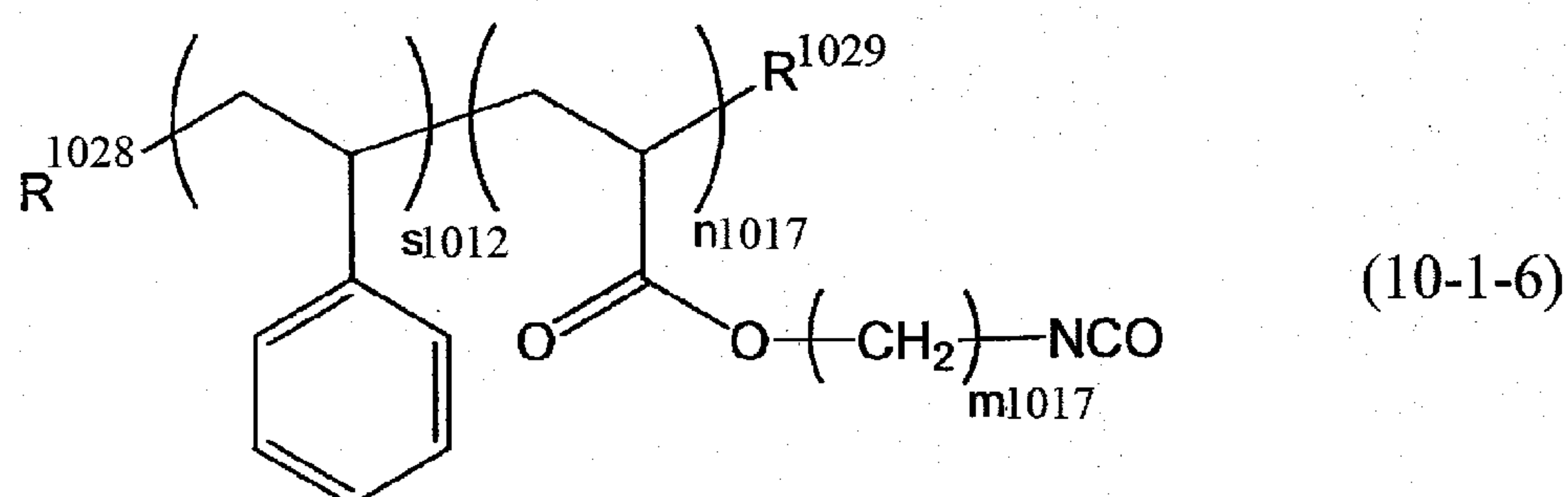
前記一般式 (10-1-4) 中、 p_{1013} は 1 以上 90 以下の整数である。 n_{1015} は 1 以上 99 以下の整数である。 $p_{1013} + n_{1015}$ は 10 以上 100 以下の整数である。 m_{1015} は 1 以上 5 以下の整数である。 R^{1024} 及び R^{1025} はそれぞれ上記 R^{104} 及び上記 R^{105} と同じである。

前記一般式（１０－１－５）中、 p_{1014} は１以上９０以下の整数である。 n_{1016} は１以上９９以下の整数である。 $p_{1014} + n_{1016}$ は

10以上100以下の整数である。m1016は1以上5以下の整数である。
。R¹⁰²⁶及びR¹⁰²⁷はそれぞれ上記R¹⁰⁴及び上記R¹⁰⁵と同じである。

[0293] また、好ましい化合物(10-1)としては、上記R¹⁰¹⁵がフェニル基であり、上記p1011=0である場合、例えば、下記一般式(10-1-6)で表される化合物、下記一般式(10-1-7)で表される化合物、下記一般式(10-1-8)で表される化合物等が挙げられる。

[0294] [化74]



[0295] 前記一般式(10-1-6)中、s1012は1以上90以下の整数であ

る。 n_{1017} は 1 以上 99 以下の整数である。 $s_{1012} + n_{1017}$ は 10 以上 100 以下の整数である。 m_{1017} は 1 以上 5 以下の整数である。 R^{1028} 及び R^{1029} はそれぞれ上記 R^{104} 及び上記 R^{105} と同じである。

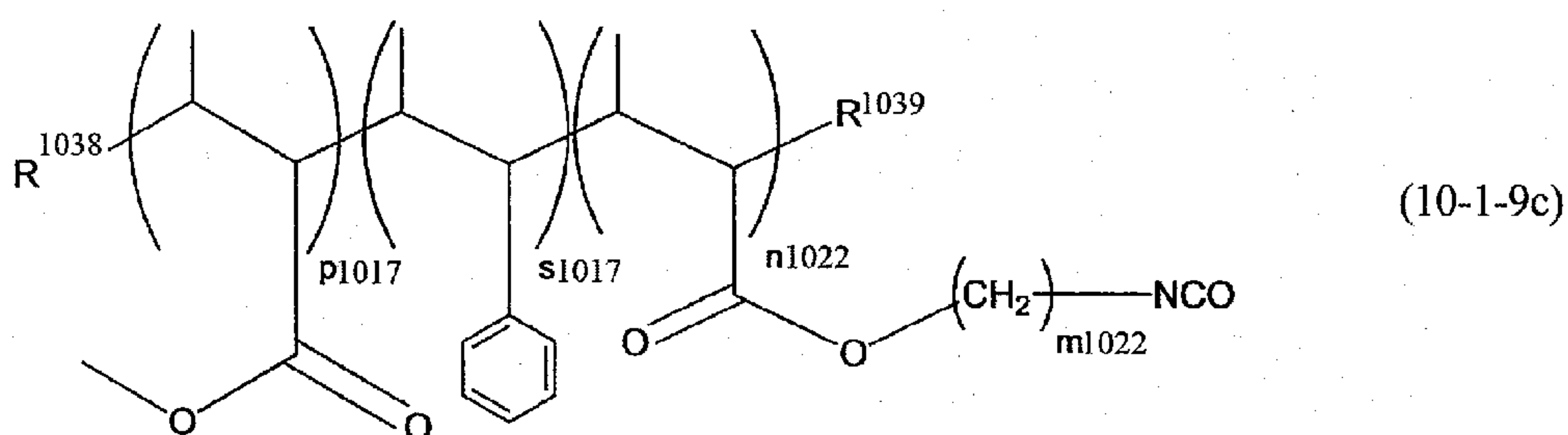
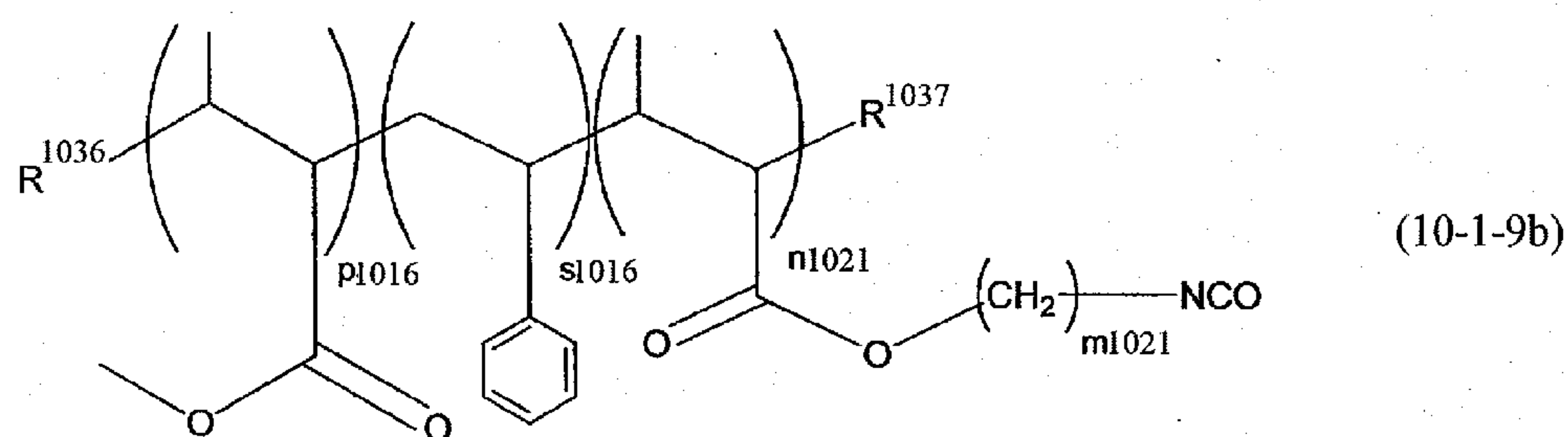
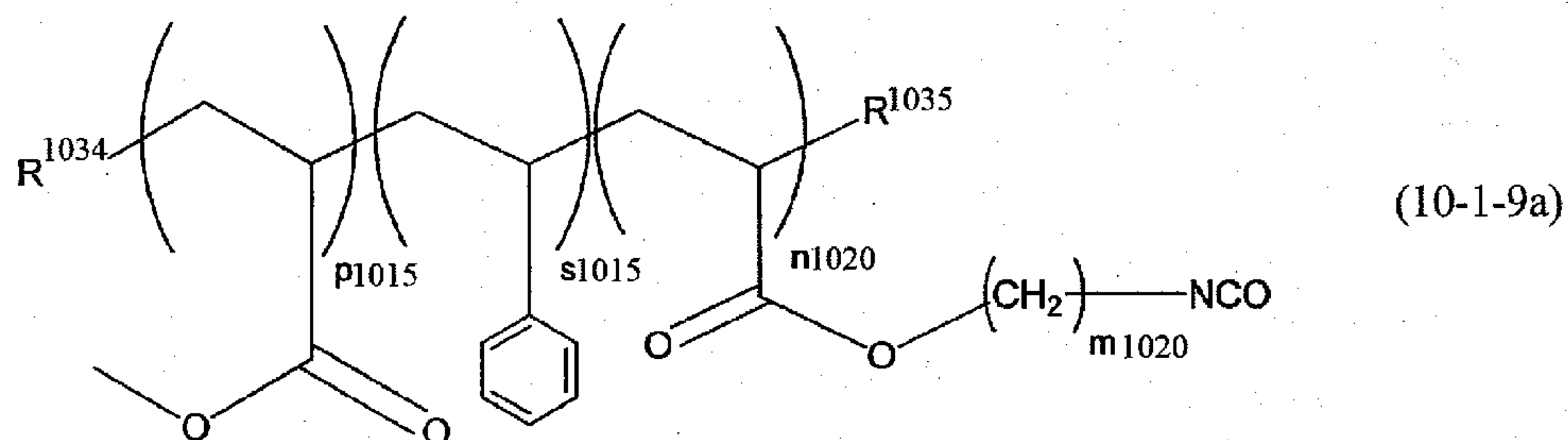
前記一般式 (10-1-7) 中、 s_{1013} は 1 以上 90 以下の整数である。 n_{1018} は 1 以上 99 以下の整数である。 $s_{1013} + n_{1018}$ は 10 以上 100 以下の整数である。 m_{1018} は 1 以上 5 以下の整数である。 R^{1030} 及び R^{1031} はそれぞれ上記 R^{104} 及び上記 R^{105} と同じである。

前記一般式 (10-1-8) 中、 s_{1014} は 1 以上 90 以下の整数である。 n_{1019} は 1 以上 99 以下の整数である。 $s_{1014} + n_{1019}$ は 10 以上 100 以下の整数である。 m_{1019} は 1 以上 5 以下の整数である。 R^{1032} 及び R^{1033} はそれぞれ上記 R^{104} 及び上記 R^{105} と同じである。

[0296] また、好ましい化合物 (10-1) としては、上記 R^{1014} がメトキシカルボニル基であり、上記 R^{1015} がフェニル基である場合、例えば、下記一般式 (10-1-9a) で表される化合物、下記一般式 (10-1-9b) で表される化合物、下記一般式 (10-1-9c) で表される化合物等が挙げられる。

[0297]

[化75]



[0298] 前記一般式(10-1-9a)中、p1015は1以上50以下の整数である。s1015は1以上50以下の整数である。n1020は1以上98以下の整数である。p1015+s1015+n1020は10以上100以下の整数である。m1020は1以上5以下の整数である。R¹⁰³⁴及びR¹⁰³⁵はそれぞれ上記R¹⁰⁴及び上記R¹⁰⁵と同じである。

前記一般式(10-1-9b)中、p1016は1以上50以下の整数である。s1016は1以上50以下の整数である。n1021は1以上98以下の整数である。p1016+s1016+n1021は10以上100以下の整数である。m1021は1以上5以下の整数である。R¹⁰³⁶及びR¹⁰³⁷はそれぞれ上記R¹⁰⁴及び上記R¹⁰⁵と同じである。

前記一般式(10-1-9c)中、p1017は1以上50以下の整数で

ある。s 1 0 1 7は1以上50以下の整数である。n 1 0 2 2は1以上98以下の整数である。p 1 0 1 7 + s 1 0 1 7 + n 1 0 2 2は10以上100以下の整数である。m 1 0 2 2は1以上5以下の整数である。R¹⁰³⁸及びR¹⁰³⁹はそれぞれ上記R¹⁰⁴及び上記R¹⁰⁵と同じである。

[0299] あるいは、前記化合物（A）は、炭素数9以上35以下の鎖状または環式の脂肪族炭化水素から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0300] 前記鎖状脂肪族炭化水素の炭素数は、12以上35以下が好ましく、12以上30以下がより好ましく、14以上30以下がより好ましい。鎖状脂肪族炭化水素としては、飽和脂肪族炭化水素であっても、不飽和脂肪族炭化水素であってもよい。また、鎖状脂肪族炭化水素は、直鎖状であっても、分岐鎖を有するものであってもよいが、分岐鎖を有するものが好ましく、炭素数1以上3以下の直鎖状脂肪族炭化水素基からなる分岐鎖を有するものがより好ましい。炭素数1以上3以下の直鎖状脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

鎖状脂肪族炭化水素として具体的には、例えば、2, 2, 4, 4, 6-ペンタメチルヘプタン、2-メチルー1-ウンデセン、ドデカン、1-トリデセン、トリデカン、1-テトラデセン、テトラデカン、1-ペンタデセン、ペンタデカン、1-ヘキサデセン、ヘキサデカン、2, 2, 4, 4, 6, 8, 8-ペンタメチルノナン、1-ヘプタデセン、ヘプタデカン、1-オクタデセン、オクタデカン、1-ノナデセン、2, 6, 10, 1, 4-テトラメチルペンタデカン、1-エイコセン、エイコサン、ヘネイコサン、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、ペンタコサン、ヘキサコサン、ヘプタコサン、オクタコサン、ノナコサン、スクアレン、スクアラン等が挙げられ、スクアランが好ましい。

[0301] 前記環式の脂肪族炭化水素（すなわち、脂環式炭化水素）としては、単環式であっても多環式であっても縮合多環式であってもよい。脂環式炭化水素の炭素数は、9以上20以下が好ましく、9以上16以下がより好ましい。脂環式炭化水素は、環に鎖状脂肪族炭化水素基が結合したものであってもよ

く、環に結合する鎖状脂肪族炭化水素基としては、炭素数 1 以上 6 以下の直鎖状脂肪族炭化水素基が好ましい。炭素数 1 以上 6 以下の直鎖状脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

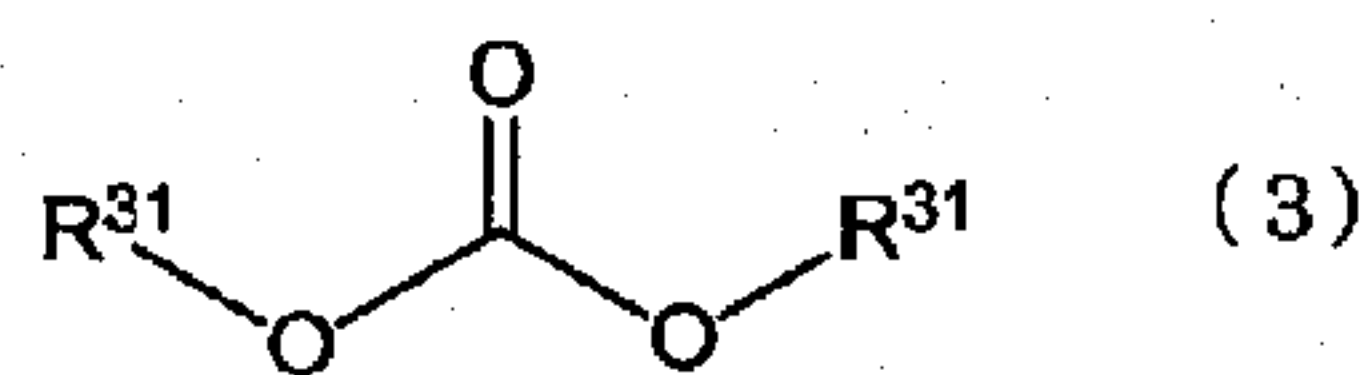
脂環式炭化水素として具体的には、例えば、ブチルシクロヘキサン、1, 2, 4-トリメチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、アダマンタン、トリシクロデカン、メチルデカリン、トリシクロ[6. 2. 1. 0^{2,7}]ウンデカー-4-エン、テトラシクロドデカン、ビスシクロヘキシル、ジシクロペンタジエン、 α -ピネン、 β -ピネン等が挙げられる。

[0302] これらの中でも、化合物 (A) としては、前記式 (5-1-3 a) で示される化合物、前記式 (5-1-3 b) で示される化合物、前記式 (6-2-1 a) で示される化合物、及び前記式 (9-2 a) で示される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、前記前記式 (5-1-3 a) で示される化合物又は前記式 (5-1-3 b) で示される化合物であることがより好ましく、前記式 (5-1-3 a) で示される化合物であることがより更に好ましい。

[0303] [炭酸エステル]

カルバメートの製造に用いられる炭酸エステルとしては、下記一般式 (3) で表わされる化合物（以下、「化合物 (3)」と称する場合がある）が好ましい。

[0304] [化76]



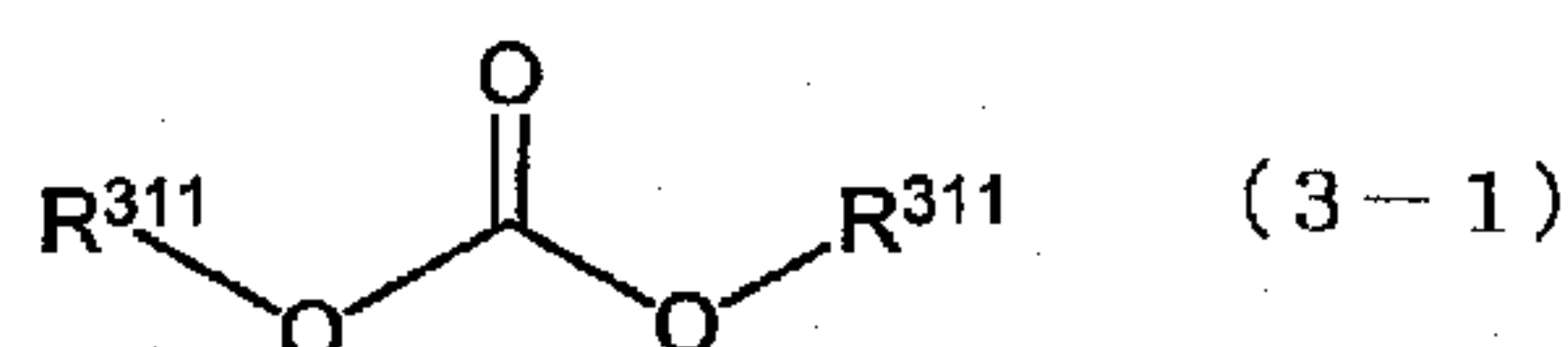
[0305] 一般式 (3) 中、複数存在する R^{31} は、それぞれ独立に、炭素数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素基である。複数存在する R^{31} は互いに同一であってもよく、異なってもよい。中でも、複数存在する R^{31} は、同一であることが好ましい。

[0306] (R^{31})

R^{31} における炭素数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基及び炭素数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素基としては、上記 R^{22} において例示されたものと同様のものが挙げられる。

[0307] 化合物 (3) として好ましいものとしては、例えば、下記一般式 (3-1) で表される炭酸ジアリール (以下、「炭酸ジアリール (3-1)」と称する場合がある) 等が挙げられる。

[0308] [化77]



[0309] 一般式 (3-1) 中、複数存在する R^{311} はそれぞれ独立に、炭素数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素基である。

[0310] (R^{311})

一般式 (3-1) 中、 R^{311} としては、炭素数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素基であり、炭素数 6 以上 12 以下の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数 6 以上 8 以下の芳香族炭化水素基がより好ましい。このような R^{311} として具体的には、上記 R^{22} において炭素数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素基として例示されたものと同様のものが挙げられる。

[0311] 炭酸ジアリール (3-1) で好ましいものとしては、 R^{311} が炭素数 6 以上 8 以下の芳香族炭化水素基である炭酸ジアリール等が挙げられる。このような炭酸ジアリール (3-1) として具体的には、例えば、炭酸ジフェニル、炭酸ジ (メチルフェニル) (各異性体)、炭酸ジ (ジエチルフェニル) (各異性体)、炭酸ジ (メチルエチルフェニル) (各異性体) 等が挙げられる。

[0312] また、炭酸エステルは、金属原子を含有していてもよい。炭酸エステルの質量に対する金属原子の含有量は、0.001 質量 ppm 以上 100,000 質量 ppm 以下の範囲が好ましく、0.001 質量 ppm 以上 50,000 質量 ppm 以下の範囲がより好ましく、0.002 質量 ppm 以上 30,000 質量 ppm 以下の範囲がさらに好ましい。

また、該金属原子は、金属イオンとして存在していてもよく、金属原子単

体として存在していてもよい。中でも、金属原子としては、2価以上4価以下の原子価をとりうる金属原子が好ましく、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、スズ、銅及びチタンからなる群より選ばれる1種以上の金属がより好ましい。

[0313] 炭酸エステルの製造方法としては、公知の方法を用いることができる。中でも、国際公開第2009/139061号（参考文献1）に記載されている、スズー酸素－炭素結合を有する有機スズ化合物と二酸化炭素とを反応させて脂肪族炭酸エステルを製造し、該脂肪族炭酸エステルと芳香族ヒドロキシ化合物とから芳香族炭酸エステル（すなわち、炭酸ジアリール）を製造する方法が好ましい。また、上記炭酸エステルは、例えば国際公開第2009/139061号（参考文献1）に記載の製造装置を用いて製造できる。

[0314] [アミン化合物]

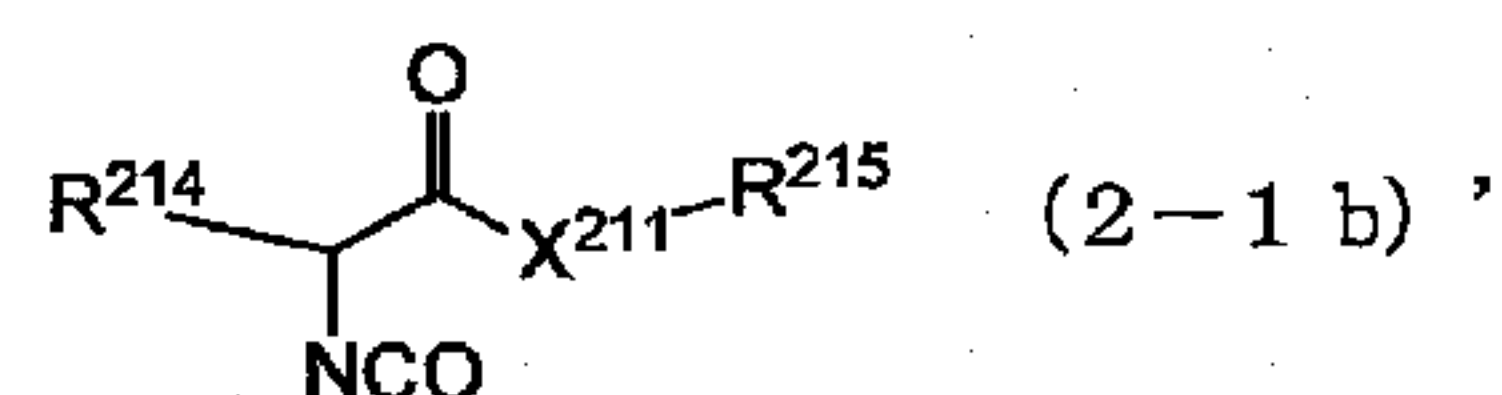
カルバメートの製造に用いられるアミン化合物としては、熱分解に供される上記カルバメートのカルバメート基がアミノ基に置換されたものが用いられる。すなわち、上記一般式（2）で表されるカルバメート、上記一般式（2-1a）で表されるカルバメート、上記一般式（2-1b）で表されるカルバメート、上記一般式（2-2a）で表されるカルバメート、上記一般式（2-2b）で表されるカルバメート、上記一般式（2-2c）で表されるカルバメート、上記一般式（2-2d）で表されるカルバメート、上記一般式（2-2e）で表されるカルバメート、上記一般式（2-3a）で表されるカルバメート、上記一般式（2-3b）で表されるカルバメート、上記一般式（2-3c）で表されるカルバメート、上記一般式（2-4a）で表されるカルバメート、又は、上記一般式（2-4b）で表されるカルバメートにおいて、カルバメート基がアミノ基（ $-NH_2$ ）に置換されたものが好ましい。

[0315] [イソシアネート]

本実施形態の製造方法により得られるイソシアネートは、熱分解に供される上記カルバメートのカルバメート基がイソシアネート基に置換されたもの

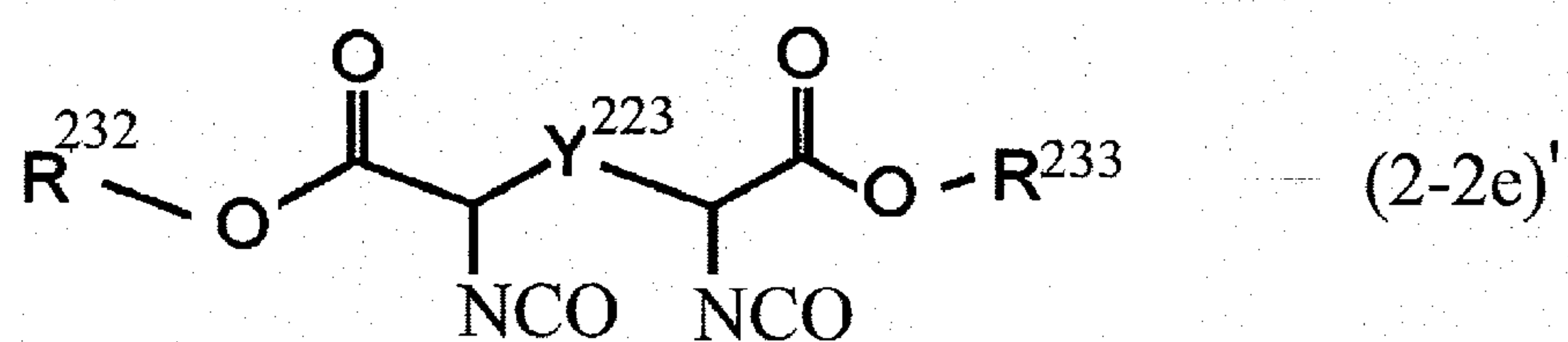
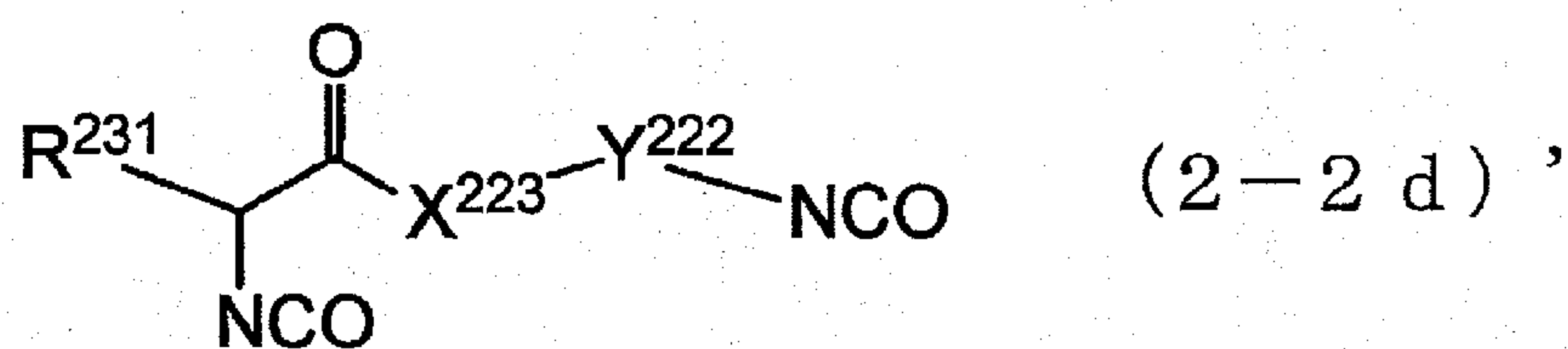
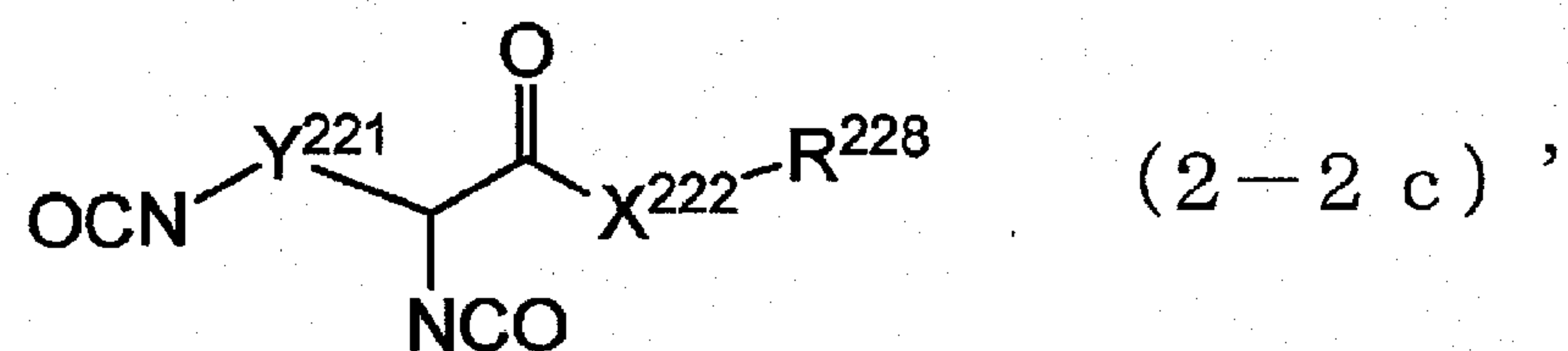
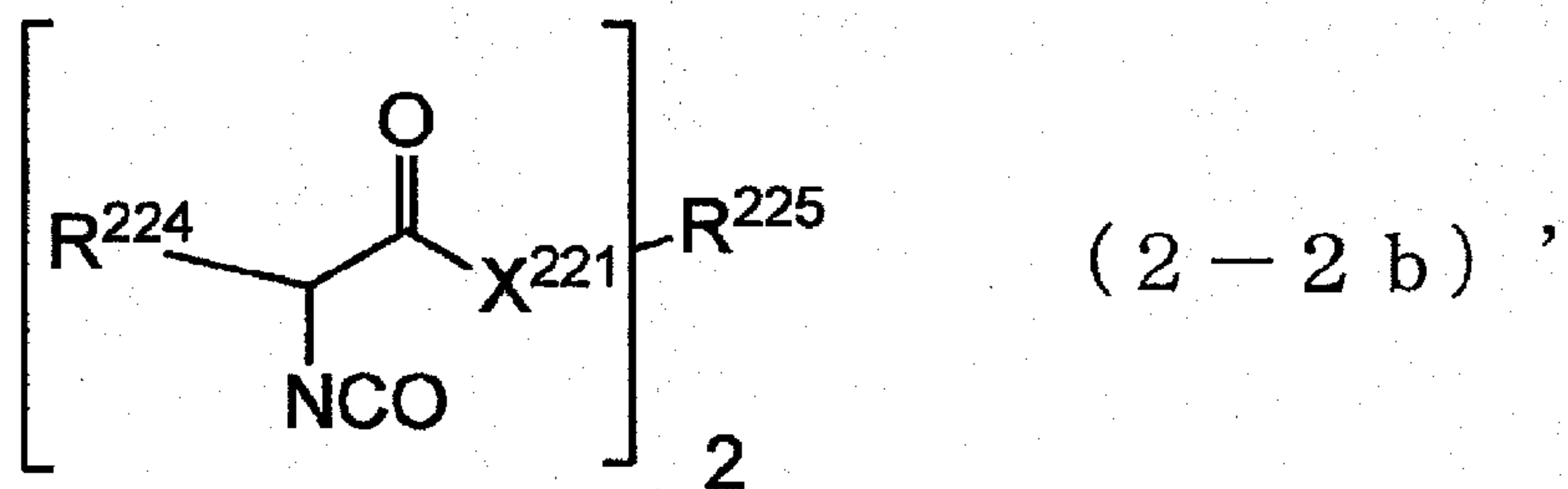
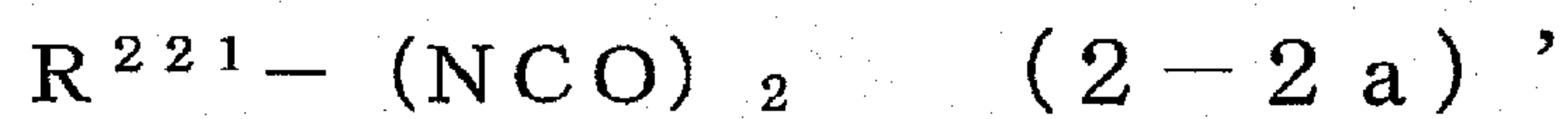
である。中でも、上記一般式（２）で表されるカルバメート、上記一般式（２－１ a）で表されるカルバメート、上記一般式（２－１ b）で表されるカルバメート、上記一般式（２－２ a）で表されるカルバメート、上記一般式（２－２ b）で表されるカルバメート、上記一般式（２－２ c）で表されるカルバメート、上記一般式（２－２ d）で表されるカルバメート、上記一般式（２－２ e）で表されるカルバメート、上記一般式（２－３ a）で表されるカルバメート、上記一般式（２－３ b）で表されるカルバメート、上記一般式（２－３ c）で表されるカルバメート、上記一般式（２－４ a）で表されるカルバメート、又は、上記一般式（２－４ b）で表されるカルバメートにおいて、カルバメート基がイソシアネート基（－NCO）に置換されたものが好ましい。すなわち、下記一般式（２）' で表される化合物、下記一般式（２－１ a）' で表される化合物、下記一般式（２－１ b）' で表される化合物、下記一般式（２－２ a）' で表される化合物、下記一般式（２－２ b）' で表される化合物、下記一般式（２－２ c）' で表される化合物、下記一般式（２－２ d）' で表される化合物、下記一般式（２－２ e）' で表される化合物、下記一般式（２－３ a）' で表される化合物、下記一般式（２－３ b）' で表される化合物、下記一般式（２－３ c）' で表される化合物、下記一般式（２－４ a）' で表される化合物、又は、下記一般式（２－４ b）' で表される化合物が好ましい。

[0316] [化78]



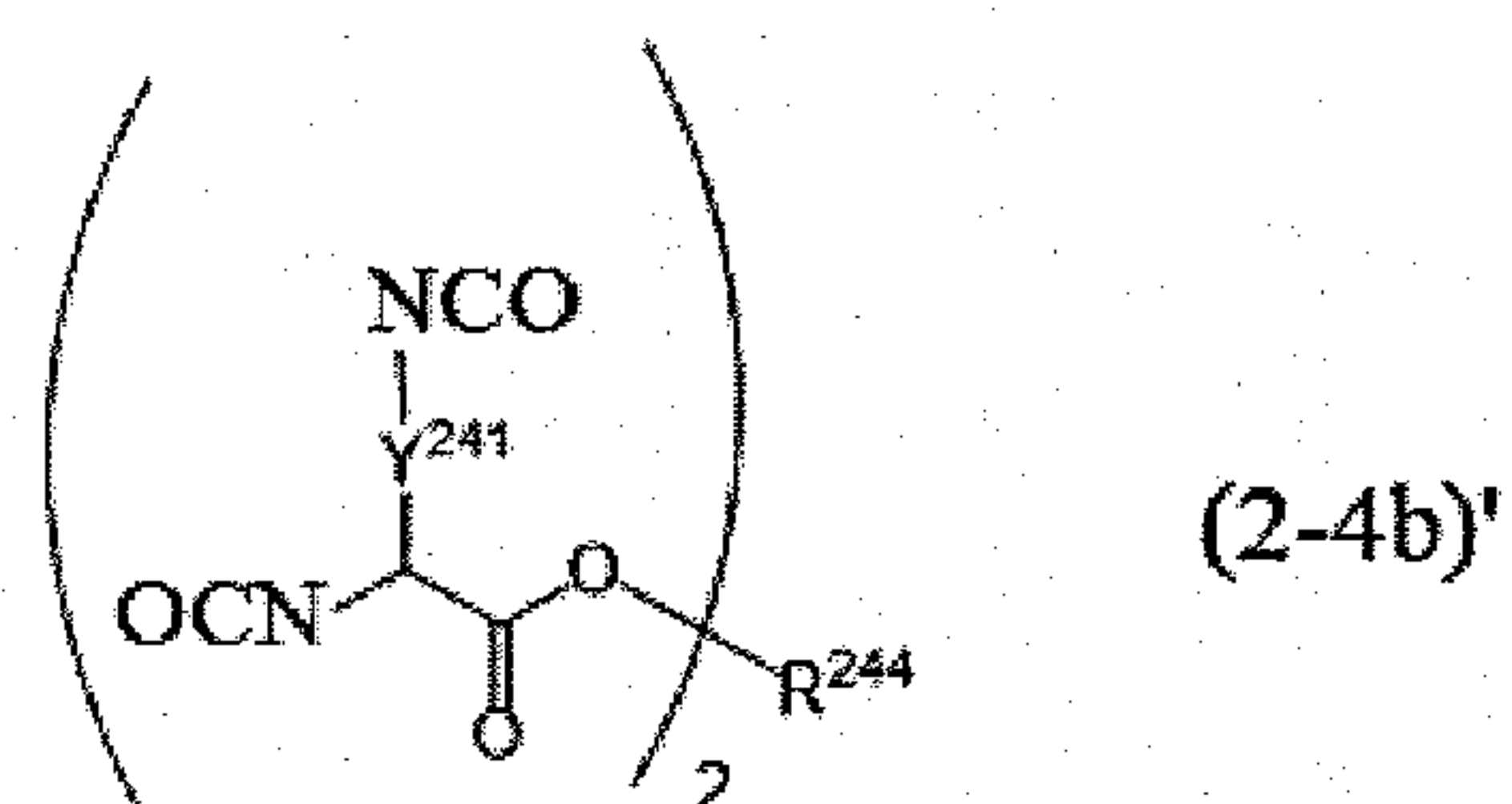
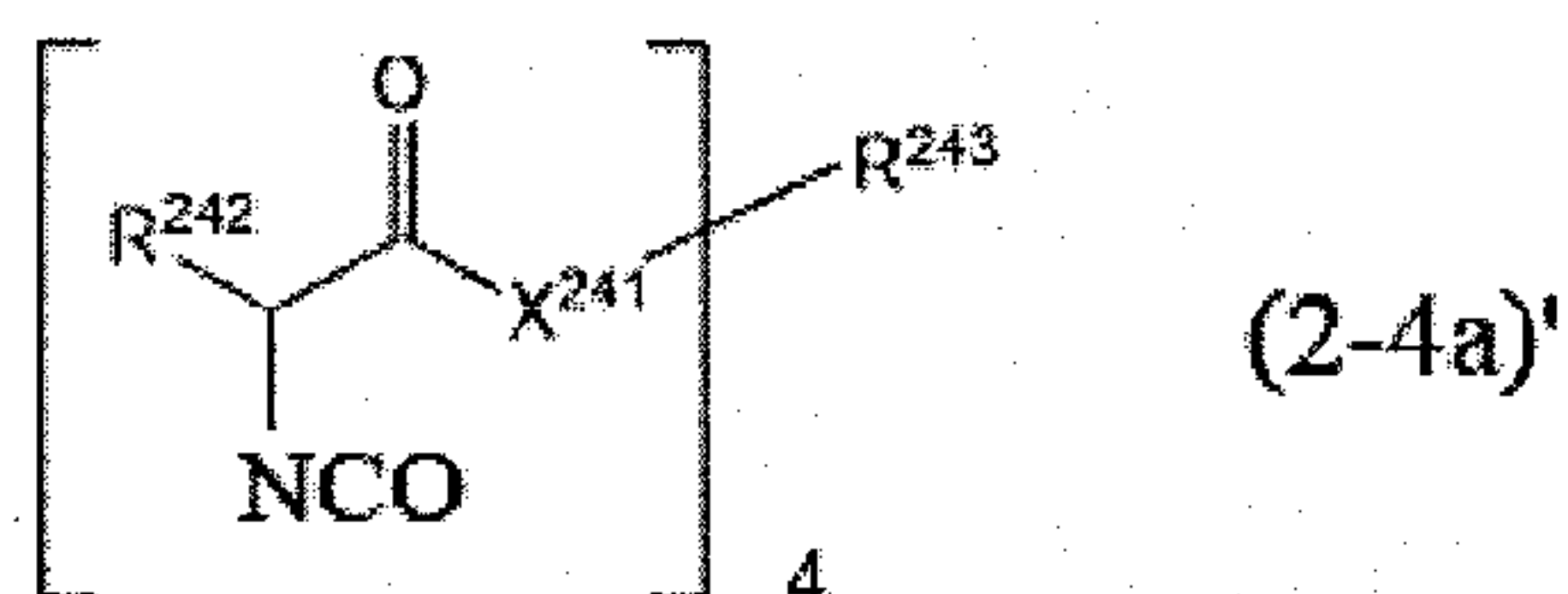
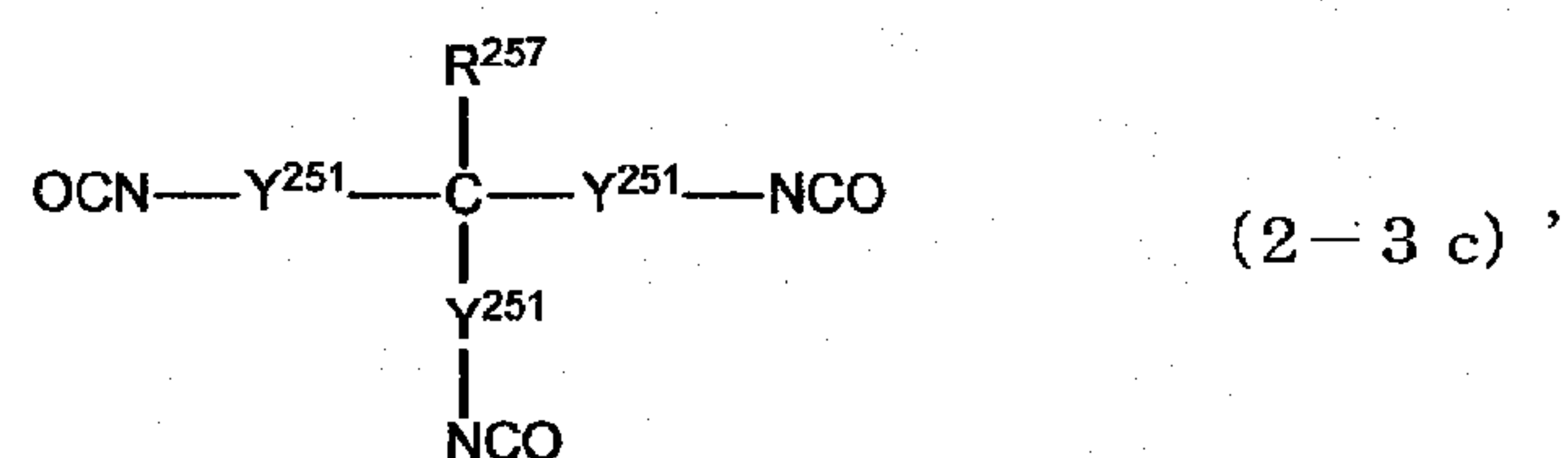
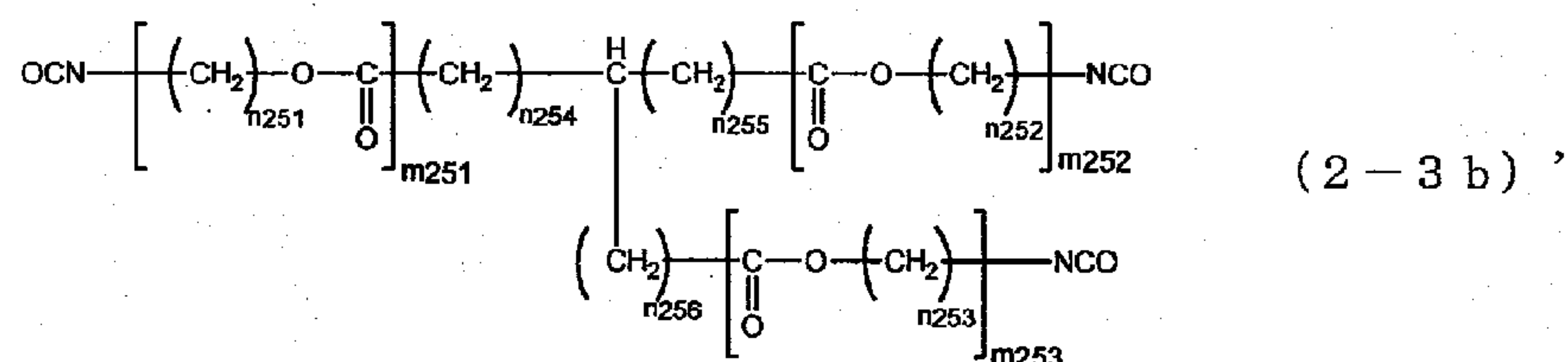
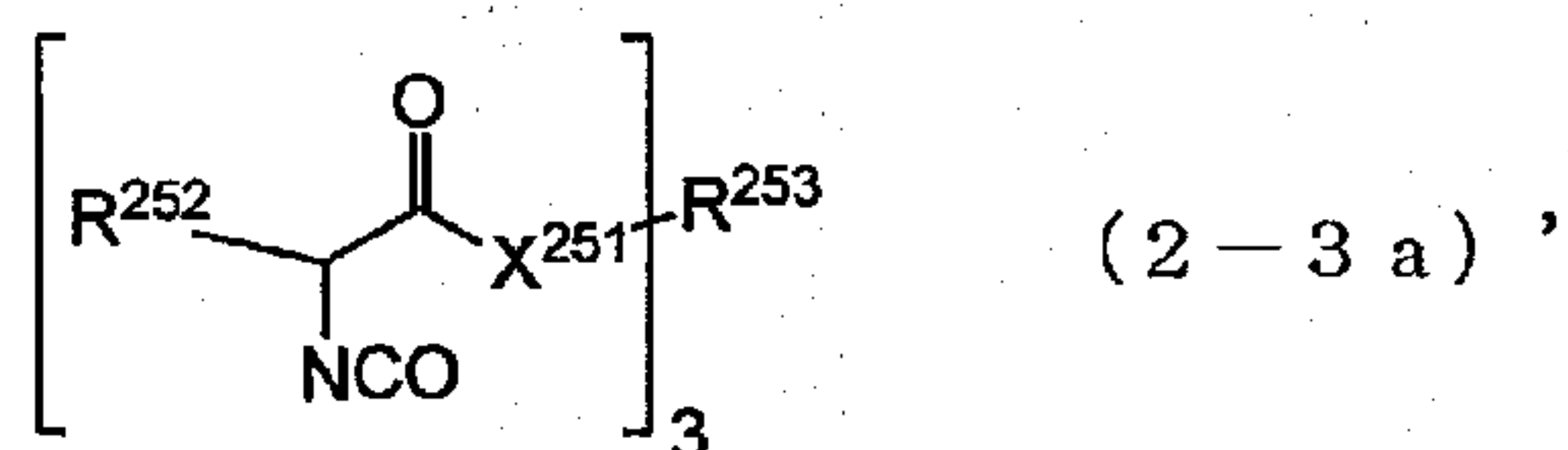
[0317]

[化79]



[0318]

[化80]



[0319] 一般式(2)'中、 n_{21} 及び R^{21} はそれぞれ、上記一般式(2)における n_{21} 及び R^{21} と同じである。

一般式(2-1a)'中、 R^{211} は、上記一般式(2-1a)における R^{21} と同じである。

一般式(2-1b)'中、 X^{211} 、 R^{214} 及び R^{215} はそれぞれ、上記一般式(2-1b)における X^{211} 、 R^{214} 及び R^{215} と同じである。

一般式(2-2a)'中、 R^{221} は、上記一般式(2-2a)における R^{22}

¹と同じである。

一般式 (2-2 b)' 中、 X^{221} 、 R^{224} 及び R^{225} はそれぞれ、一般式 (2-2 b) における X^{221} 、 R^{224} 及び R^{225} と同じである。

一般式 (2-2 c)' 中、 X^{222} 、 Y^{221} 及び R^{228} はそれぞれ、一般式 (2-2 c) における X^{222} 、 Y^{221} 及び R^{228} と同じである。

一般式 (2-2 d)' 中、 X^{223} 、 Y^{222} 及び R^{231} はそれぞれ、一般式 (2-2 d) における X^{223} 、 Y^{222} 及び R^{231} と同じである。

一般式 (2-2 e)' 中、 Y^{223} 、 R^{232} 及び R^{233} はそれぞれ、一般式 (2-2 e) における X^{223} 、 Y^{223} 、 R^{232} 及び R^{233} と同じである。

一般式 (2-3 a)' 中、 X^{251} 、 R^{252} 及び R^{253} はそれぞれ、一般式 (2-3 a) における X^{251} 、 R^{252} 及び R^{253} と同じである。

一般式 (2-3 b)' 中、 n^{251} 、 n^{252} 、 n^{253} 、 n^{254} 、 n^{255} 、 n^{256} 、 m^{251} 、 m^{252} 及び m^{253} はそれぞれ、一般式 (2-3 b) における n^{251} 、 n^{252} 、 n^{253} 、 n^{254} 、 n^{255} 、 n^{256} 、 m^{251} 、 m^{252} 及び m^{253} と同じである。

一般式 (2-3 c)' 中、 R^{257} 及び複数存在する Y^{251} はそれぞれ、上記一般式 (2-3 c) における R^{257} 及び Y^{251} と同じである。

一般式 (2-4 a)' 中、 X^{241} 、 R^{242} 及び R^{243} はそれぞれ、一般式 (2-4 a) における X^{241} 、 R^{242} 及び R^{243} と同じである。

一般式 (2-4 b)' 中、 Y^{241} 及び R^{244} はそれぞれ、一般式 (2-4 b) における Y^{241} 及び R^{244} と同じである。

実施例

[0320] 以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて本実施形態をより具体的に説明するが、本実施形態はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0321] [実施例 1-1]

1. 混合液の調製

3- (フェノキシカルボニルアミノ-メチル) -3, 5, 5-トリメチル

シクロヘキシルカルバミン酸フェニルエステル 30 kg と、ベンゾフェノン 40 kg とフェノール型ノボラック樹脂 30 kg とを、大気圧窒素下で、120℃に加熱した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0322] 2. カルバメートの熱分解

「1.」で調製した混合液を図1に示すイソシアネートの製造装置1Aの貯槽101に投入した。熱媒ジャケットを具備する反応器100にフェノール型ノボラック樹脂とベンゾフェノンの混合液を投入し、熱媒ジャケットを通過する熱媒の温度を270℃とし、内部の圧力を調整しながら、充填層108の上部に具備するライン16、凝縮器115、貯槽103、送液ポンプ112、及びライン17を経由してベンゾフェノンが還流する状態を形成させた。

ここに、貯槽101からライン10及び送液ポンプ116を経由して反応器100に上記混合液を1 kg/h rで供給し、3-（フェノキシカルボニルアミノメチル）-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸フェニルエステルの熱分解を行った。熱分解で生成したフェノールとベンゾフェノンとを含む混合液を、充填層108の上部に具備するライン16及び凝縮器115を経由して貯槽103に回収した。一方、熱分解で生成したイソホロンジイソシアネートとベンゾフェノンとフェノール型ノボラック樹脂を含む混合液とを含む混合液を、充填層107の上部に具備するライン14及び凝縮器114を経由して貯槽104に回収し、送液ポンプ111、ライン15を経由して還流状態を形成した。また、運転と共にベンゾフェノンが主成分となる混合液を、充填層106の上部に具備するライン12及び凝縮器113を経由して貯槽105に回収し、ポンプ110、ライン13を経由して還流状態を形成した。さらに、反応器100内部における液面が一定となるように、ライン11を経由して反応器100の底部より反応液を抜き出し、送液ポンプ109を経由して、貯槽102に回収した。貯槽104に回収したイソホロンジイソシアネートの収率は69%であった。また、上記運転を200時間継続して行うことができた。

[0323] [実施例 1 - 2]

1. 混合液の調製

前記式 (2-1b-2) で表される化合物 (化合物 (2-1b-2)) 20kg と p-キシレン 30kg と 2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン 50kg とを、大気圧窒素下で、120℃に加温した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0324] 2. カルバメートの熱分解

「1.」で調製した混合液を図2に示すイソシアネートの製造装置2Aの貯槽201に投入した。蒸留塔210にp-キシレンを投入しリボイラー206の温度を200℃とし、内部の圧力を調整しながら、蒸留塔210の上部に具備するライン23、凝縮器205、貯槽203、送液ポンプ209、及びライン24を経由してp-キシレンが還流する状態を形成させた。

ここに、貯槽201からライン20及び送液ポンプ207を経由して、あらかじめ250℃に加熱したフォーリングフィルム型反応器200に上記混合液を1kg/hで供給し、化合物(2-1b-2)の熱分解を行った。熱分解で生成したエタノールと2-イソシアナトプロピオン酸メチルとp-キシレンとを含む気体状成分を、ライン22を経由して蒸留塔210に供給した。一方、副生物を含む2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンをフォーリングフィルム型反応器底部からライン21を経由して貯槽202に回収した。ライン22を経て回収した気体状成分は蒸留塔210で蒸留分離し、ライン23及び凝縮器205を経由して、エタノールとp-キシレンとを含む混合液を貯槽203に回収した。一方、2-イソシアナトプロピオン酸メチルとp-キシレンと少量の2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンとを含む混合液を、蒸留塔210の底部より、ライン26、送液ポンプ208、及びライン27を経由して貯槽204に回収し、塔底から抜き出した液の一部をリボイラー206で与熱し、ライン25を介して塔底に戻した。貯槽204に回収し2-イソシアナトプロピオン酸メチルの収率は92%であった。また、上記運転を200時間継続して行うことができた。

[0325] [比較例 1 - 1]

1. 混合液の調製

3 - (フェノキシカルボニルアミノメチル) - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸フェニルエステル 60 kg とベンゾフェノン 80 kg とを、大気圧窒素下で、120℃に加温した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0326] 2. カルバメートの熱分解

「1.」で調製した混合液を図1に示すイソシアネートの製造装置1Aの貯槽101に投入し、熱媒ジャケットを具備する反応器100にベンゾフェノンを投入してベンゾフェノンが還流する状態を形成させ、貯槽101からライン10を経由して反応器100に上記混合液を0.4 kg/h rで供給した以外は、実施例1-1の「2. カルバメートの熱分解」と同様の方法で熱分解を行い、熱分解で生成したイソホロンジイソシアネートとベンゾフェノンとを含む混合液を貯槽104に回収した。貯槽104に回収したイソホロンジイソシアネートの収率は15%であった。また、上記運転を2日間継続したところ、ライン11が閉塞し運転継続が困難となった。

[0327] [比較例 1 - 2]

1. 混合液の調製

化合物(2-1b-2) 40 kg とp-キシレン60 kg とを、大気圧窒素下で、120℃に加温した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0328] 2. カルバメートの熱分解

「1.」で調製した混合液を図2に示すイソシアネートの製造装置2Aの貯槽201に投入し、蒸留塔210にp-キシレンを投入してp-キシレンが還流する状態を形成させ、貯槽201からライン20を経由して、あらかじめ250℃に加熱したフォーリングフィルム型反応器200に上記混合液を0.3 kg/h rで供給し、化合物(2-1b-2)の熱分解を行った以外は実施例1-2の「2. カルバメートの熱分解」と同様の方法で熱分解を行い、2-イソシアナトプロピオン酸メチルとp-キシレンとを含む混合液

を、ライン 27 を経由して貯槽 204 に回収した。貯槽 204 に回収した 2-イソシアナトプロピオン酸メチルの収率は 28% であった。また、上記運転を 2 日間継続したところ、ライン 21 が閉塞し運転継続が困難となった。

[0329] [実施例 2-1]

1. 混合液の調製

1, 6-ヘキサメチレンジ（カルバミン酸フェニルエステル）30kg（カルバメート）と、n-ドデカン10kg（不活性溶媒）とフタル酸ジエチル60kg（化合物A）とを、大気圧窒素下で、120℃に加温した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0330] 2. カルバメートの熱分解

「1.」で調製した混合液を図1に示すイソシアネートの製造装置1Aの貯槽101に投入した。熱媒ジャケットを具備する反応器100にフタル酸ジエチル及びn-ドデカン投入し、熱媒ジャケットを通過する熱媒の温度を270℃とし、内部の圧力を調整しながら、充填層108の上部に具備するライン16、凝縮器115、貯槽103及びライン17を経由してn-ドデカンが還流する状態を形成させた。

ここに、貯槽101からライン10を経由して反応器100に上記混合液を1kg/hで供給し、1, 6-ヘキサメチレンジ（カルバミン酸フェニルエステル）の熱分解を行った。熱分解で生成したフェノールとn-ドデカンを含む混合液を、充填層108の上部に具備するライン16及び凝縮器115を経由して貯槽103に回収した。一方、熱分解で生成したヘキサメチレンジイソシアネートとn-ドデカンとフタル酸ジエチルを含む混合液を、充填層107の上部に具備するライン14及び凝縮器114を経由して貯槽104に回収した。さらに、反応器100内部における液面が一定となるように、ライン11を経由して反応器100の底部より反応液を抜き出し、貯槽102に回収した。貯槽104に回収したヘキサメチレンジイソシアネートの収率は58%であった。また、上記運転を200時間継続して行うことができた。

[0331] [実施例 2 - 2]

1. 混合液の調製

1, 6-ヘキサメチレンジ（カルバミン酸フェニルエステル）10kg（カルバメート）とトリエチルベンゼン20kg（不活性溶媒）とトリメリット酸トリス（2-エチルヘキシル）70kg（化合物A）とを、大気圧窒素下で、120℃に加温した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0332] 2. カルバメートの熱分解

「1.」で調製した混合液を図2に示すイソシアネートの製造装置2Aの貯槽201に投入した。蒸留塔210にトリエチルベンゼンを投入しリボイラー206の温度を200℃とし、内部の圧力を調整しながら、蒸留塔210の上部に具備するライン23、凝縮器205、貯槽203及びライン24を経由してトリエチルベンゼンが還流する状態を形成させた。

ここに、貯槽201からライン20を経由して、あらかじめ250℃に加熱したフォーリングフィルム型反応器200に上記混合液を1kg/hで供給し、1, 6-ヘキサメチレンジ（カルバミン酸フェニルエステル）の熱分解を行った。熱分解で生成したフェノールとヘキサメチレンジイソシアネートとトリエチルベンゼンとを含む気体状成分を、ライン22を経由して蒸留塔210に供給した。一方、副生物を含むトリメリット酸トリス（2-エチルヘキシル）をフォーリングフィルム型反応器底部からライン21を経由して貯槽202に回収した。ライン22を経て回収した気体状成分は蒸留塔210で蒸留分離し、ライン23及び凝縮器205を経由して、フェノールとトリエチルベンゼンとを含む混合液を貯槽203に回収した。一方、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリエチルベンゼンと少量のトリメリット酸トリス（2-エチルヘキシル）とを含む混合液を、ライン27を経由して貯槽204に回収した。貯槽204に回収したヘキサメチレンジイソシアネートの収率は88%であった。また、上記運転を200時間継続して行うことができた。

[0333] [実施例 2 - 3]

1. 混合液の調製

化合物（2-1b-2）10kgと（カルバメート）トリエチルベンゼン20kg（不活性溶媒）とトリメリット酸トリス（2-エチルヘキシル）70kg（化合物A）とを、大気圧窒素下で、120℃に加温した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0334] 2. カルバメートの熱分解

「1.」で調製した混合液を図2に示すイソシアネートの製造装置2Aの貯槽201に投入した。蒸留塔210にトリエチルベンゼンを投入しリボイラー206の温度を200℃とし、内部の圧力を調整しながら、充填塔210の上部に具備するライン23、凝縮器205、貯槽203及びライン24を経由してトリエチルベンゼンが還流する状態を形成させた。

ここに、貯槽201からライン20を経由して、あらかじめ250℃に加熱したフォーリングフィルム型反応器200に上記混合液を1kg/hrで供給し、前記化合物（2-1b-2）の熱分解を行った。熱分解で生成したフェノールと2-イソシアナトプロピオン酸メチルとトリエチルベンゼンとを含む気体状成分を、ライン22を経由して充填塔210に供給した。一方、副生物を含むトリメリット酸トリス（2-エチルヘキシル）をフォーリングフィルム型反応器底部からライン21を経由して貯槽202に回収した。ライン22を経て回収した気体状成分は充填塔210で蒸留分離し、ライン23及び凝縮器205を経由して、フェノールとトリエチルベンゼンとを含む混合液を貯槽203に回収した。一方、2-イソシアナトプロピオン酸メチルとトリエチルベンゼンと少量のトリメリット酸トリス（2-エチルヘキシル）とを含む混合液を、ライン27を経由して貯槽204に回収した。貯槽204に回収した2-イソシアナトプロピオン酸メチルの収率は88%であった。また、上記運転を200時間継続して行うことができた。

[0335] [比較例2-1]

1. 混合液の調製

1, 6-ヘキサメチレンジ（カルバミン酸フェニルエステル）60kg

とn-ドデカン30kgとを、大気圧窒素下で、120℃に加温した撹拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0336] 2. カルバメートの熱分解

「1.」で調製した混合液を図1に示すイソシアネートの製造装置1Aの貯槽101に投入し、熱媒ジャケットを具備する反応器100にn-ドデカンを投入してn-ドデカンが還流する状態を形成させ、貯槽101からライン10を経由して反応器100に上記混合液を0.4kg/hで供給した以外は、実施例2-1の「2. カルバメートの熱分解」と同様の方法で熱分解を行い、熱分解で生成したヘキサメチレンジイソシアネートとn-ドデカンとを含む混合液を貯槽104に回収した。貯槽104に回収したヘキサメチレンジイソシアネートの収率は18%であった。また、上記運転を2日間継続したところ、ライン11が閉塞し運転継続が困難となった。

[0337] [比較例2-2]

1. 混合液の調製

1,6-ヘキサメチレンジ（カルバミン酸フェニルエステル）10kgとトリエチルベンゼン20kgとを、大気圧窒素下で、120℃に加温した撹拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0338] 2. カルバメートの熱分解

「1.」で調製した混合液を図2に示すイソシアネートの製造装置2Aの貯槽201に投入し、蒸留塔210にトリエチルベンゼンを投入してトリエチルベンゼンが還流する状態を形成させ、貯槽201からライン20を経由して、あらかじめ250℃に加熱したフォーリングフィルム型反応器200に上記混合液を0.3kg/hで供給し、1,6-ヘキサメチレンジ（カルバミン酸フェニルエステル）の熱分解を行った以外は実施例2-2の「2. カルバメートの熱分解」と同様の方法で熱分解を行い、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリエチルベンゼンとを含む混合液を、ライン27を経由して貯槽204に回収した。貯槽204に回収したヘキサメチレンジイソシアネートの収率は23%であった。また、上記運転を2日間継続したとこ

ろ、ライン 2 1 が閉塞し運転継続が困難となった。

[0339] [比較例 2 - 3]

1. 混合液の調製

化合物 (2 - 1 b - 2) 3 0 k g とトリエチルベンゼン 6 0 k g とを、大気圧窒素下で、1 2 0 °C に加温した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0340] 2. カルバメートの熱分解

「1.」で調製した混合液を図 2 に示すイソシアネートの製造装置 2 A の貯槽 2 0 1 に投入し、蒸留塔 2 1 0 にトリエチルベンゼンを投入してトリエチルベンゼンが還流する状態を形成させ、貯槽 2 0 1 からライン 2 0 を経由して、あらかじめ 2 5 0 °C に加熱したフォーリングフィルム型反応器 2 0 0 に上記混合液を 0. 3 k g / h r で供給し、上記式 (E - 3) で表される化合物の熱分解を行った以外は実施例 2 - 2 の「2. カルバメートの熱分解」と同様の方法で熱分解を行い、2 - イソシアナトプロピオン酸メチルとトリエチルベンゼンとを含む混合液を、ライン 2 7 を経由して貯槽 2 0 4 に回収した。貯槽 2 0 4 に回収した 2 - イソシアナトプロピオン酸メチルの収率は 2 0 % であった。また、上記運転を 2 日間継続したところ、ライン 2 1 が閉塞し運転継続が困難となった。

[0341] [実施例 3 - 1]

(混合液を調製する工程)

3 - (フェノキシカルボニルアミノ - メチル) - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸フェニルエステル 2 0 k g (カルバメート) とトリエチルベンゼン 2 0 k g (不活性溶媒) と 1, 3 - ビス(α - ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン 6 0 k g (化合物 A) を、大気圧窒素下で、1 2 0 °C に加温した攪拌槽で混合し、均一溶液とした。

[0342] (カルバメートの熱分解)

上述の「混合液を調製する工程」で得た混合液を、図 1 に示すイソシアネートの製造装置 1 A の貯槽 1 0 1 に投入した。熱媒ジャケットを具備する反応器 1 0 0 に 1, 3 - ビス(α - ヒドロキシイソプロピル)ベンゼンとトリエ

チルベンゼンを投入し、熱媒ジャケットを通過する熱媒の温度を270℃とし、内部の圧力を調整しながら、充填層108の上部に具備するライン16、凝縮器115、貯槽103、ライン17を経由してトリエチルベンゼンが還流する状態を形成させた。

[0343] ここに、貯槽101からライン10を経由して反応器100に上記混合液を1kg/hで供給し、3-(フェノキシカルボニルアミノメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸フェニルエステルの熱分解をおこなった。熱分解で生成したフェノールとトリエチルベンゼンを含む混合液を、充填層108の上部に具備するライン16、凝縮器115を経由して貯槽103に回収し、熱分解で生成したイソホロンジイソシアネートとトリエチルベンゼンを含む混合液を、充填層107の上部に具備するライン14、凝縮器114を経由して貯槽104に回収した。一方、反応器100内部における液面が一定となるように、ライン11を経由して反応器100の底部より反応液を抽出し、貯槽102に回収した。貯槽104に回収したイソホロンジイソシアネートの収率80%であった。また、上記運転を200時間継続しておこなうことができた。

[0344] [実施例3-2]

(混合液を調製する工程)

N, N'-(4, 4'-メタンジイルージフェニル)-ジカルバミン酸ジフェニルエステル30kg(カルバメート)とベンジルトルエン30kg(不活性溶媒)とトリフェニルメタノール40kg(化合物A)を、大気圧窒素下で、150℃に加温した攪拌槽で混合し、均一溶液とした。

[0345] (カルバメートの熱分解)

上述の「混合液を調製する工程」で得た混合液を、図2に示すイソシアネートの製造装置2Aの貯槽201に投入した。蒸留塔210にベンジルトルエンを投入しリボイラー206の温度を200℃とし、内部の圧力を調整しながら、蒸留塔210の上部に具備するライン23、凝縮器205、貯槽203、ライン24を経由してベンジルトルエンが還流する状態を形成させた。

。

[0346] ここに、貯槽 201 からライン 20 を経由して、あらかじめ 250℃ に加熱したフォーリングフィルム型反応器 200 に上記混合液を 1 kg/h r で供給し、N, N' - (4, 4' -メタンジイルージフェニル) -ジカルバミン酸ジフェニルエステルの熱分解をおこなった。熱分解で生成したフェノールと 4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネートとベンジルトルエンを含む気体を、ライン 22 を経由して蒸留塔 210 に供給した。一方、副生物を含むトリフェニルメタノールをフォーリングフィルム型反応器底部からライン 21 を経由して貯槽 202 に回収した。ライン 22 を経て回収した気体成分は蒸留塔 210 で蒸留分離し、ライン 23、凝縮器 205 を経由して、フェノールとベンジルトルエンを含む混合液を貯槽 203 に回収した。一方、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネートとベンジルトルエンを含む混合液を、ライン 27 を経由して貯槽 204 に回収した。貯槽 204 に回収した 4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネートの収率は 79% であった。また、上記運転を 200 時間継続しておこなうことができた。

[0347] [実施例 3 - 3]

(混合液を調製する工程)

前記式 (2 - 1 b - 3) で表される化合物 (化合物 (2 - 1 b - 3)) 20 kg (カルバメート) とトリエチルベンゼン 20 kg (不活性溶媒) とトリフェニルメタノール 60 kg (化合物 A) を、大気圧窒素下で、150℃ に加温した攪拌槽で混合し、均一溶液とした。

[0348] (カルバメートの熱分解)

上述の「混合液を調製する工程」で得た混合液を、図 2 に示すイソシアネートの製造装置 2A の貯槽 201 に投入した。蒸留塔 210 にトリエチルベンゼンを投入しリボイラー 206 の温度を 200℃ とし、内部の圧力を調整しながら、蒸留塔 210 の上部に具備するライン 23、凝縮器 205、貯槽 203、ライン 24 を経由してトリエチルベンゼンが還流する状態を形成させた。

[0349] ここに、貯槽 201 からライン 20 を経由して、あらかじめ 250℃ に加熱したフォーリングフィルム型反応器 200 に上記混合液を 1 kg/h r で供給し、化合物 (2-1b-3) の熱分解をおこなった。熱分解で生成した 2-イソシアナトプロピオン酸メチルとトリエチルベンゼンを含む気体を、ライン 22 を経由して蒸留塔 210 に供給した。一方、副生物を含むトリフェニルメタノールをフォーリングフィルム型反応器底部からライン 21 を経由して貯槽 202 に回収した。ライン 22 を経て回収した気体成分は蒸留塔 210 で蒸留分離し、ライン 23、凝縮器 205 を経由して、フェノールとトリエチルベンゼンを含む混合液を貯槽 203 に回収した。一方、2-イソシアナトプロピオン酸メチルとトリエチルベンゼンを含む混合液を、ライン 27 を経由して貯槽 204 に回収した。貯槽 204 に回収した 2-イソシアナトプロピオン酸メチルの収率は 75% であった。また、上記運転を 200 時間継続しておこなうことができた。

[0350] [比較例 3-1]

(混合液を調製する工程)

3-(フェノキシカルボニルアミノメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸フェニルエステル 50 kg とトリエチルベンゼン 50 kg を、大気圧窒素下で、120℃ に加温した攪拌槽で混合し、均一溶液とした。

[0351] (カルバメートの熱分解)

上述の「混合液を調製する工程」で得た混合液を、図 1 に示すイソシアネートの製造装置 1A の貯槽 101 に投入し、熱媒ジャケットを具備する反応器 100 にトリエチルベンゼンを投入してトリエチルベンゼンが還流する状態を形成させ、貯槽 101 からライン 10 を経由して反応器 100 に上記混合液を 0.4 kg/h r で供給した以外は実施例 3-1 の「カルバメートの熱分解」と同様の方法をおこない、熱分解で生成したイソホロンジイソシアネートとトリエチルベンゼンとを含む混合液を貯槽 104 に回収した。貯槽 104 に回収したイソホロンジイソシアネートの収率は 15% であった。ま

た、上記運転を2日間継続したところ、ライン11が閉塞し運転継続が困難となった。

[0352] [比較例3-2]

(混合液を調製する工程)

N, N' - (4, 4' - メタンジイルージフェニル) - ジカルバミン酸ジフェニルエステル 30 kg とベンジルトルエン 30 kg を、大気圧窒素下で、150℃に加温した攪拌槽で混合し、均一溶液とした。

[0353] (カルバメートの熱分解)

上述の「混合液を調製する工程」で得た混合液を、図2に示すイソシアネートの製造装置2Aの貯槽201に投入し、蒸留塔210にベンジルトルエンを投入してベンジルトルエンが還流する状態を形成させ、貯槽201からライン20を經由して、あらかじめ250℃に加熱したフォーリングフィルム型反応器200に上記混合液を0.3 kg/h rで供給し、N, N' - (4, 4' - メタンジイルージフェニル) - ジカルバミン酸ジフェニルエステルの熱分解をおこなった以外は実施例3-2の「カルバメートの熱分解」と同様の方法をおこない、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートとベンジルトルエンとを含む混合液を、ライン27を經由して貯槽204に回収した。貯槽204に回収した4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートの収率は15%であった。また、上記運転を2日間継続したところ、ライン21が閉塞し運転継続が困難となった。

[0354] [比較例3-3]

(混合液を調製する工程)

化合物(2-1b-3) 50 kg とトリエチルベンゼン 50 kg を、大気圧窒素下で、150℃に加温した攪拌槽で混合し、均一溶液とした。

[0355] (カルバメートの熱分解)

上述の「混合液を調製する工程」で得た混合液を、図2に示すイソシアネートの製造装置2Aの貯槽201に投入し、蒸留塔210にトリエチルベンゼンを投入してトリエチルベンゼンが還流する状態を形成させ、貯槽201

からライン20を經由して、あらかじめ250℃に加熱したフォーリングフィルム型反応器200に上記混合液を0.3kg/hで供給し、化合物(2-1b-3)の熱分解をおこなった以外は実施例3-3の「カルバメートの熱分解」と同様の方法をおこない、2-イソシアナトプロピオン酸メチルとトリエチルベンゼンとを含む混合液を、ライン27を經由して貯槽204に回収した。貯槽204に回収した2-イソシアナトプロピオン酸メチルの収率は15%であった。また、上記運転を2日間継続したところ、ライン21が閉塞し運転継続が困難となった。

[0356] [実施例4-1]

1. 混合液の調製

1, 6-ヘキサメチレンジ(カルバミン酸フェニルエステル)30kg(カルバメート)と、4-メチルベンジルクロリド10kg(不活性溶媒)と4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート60kg(化合物A)とを、大気圧窒素下で、120℃に加熱した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0357] 2. カルバメートの熱分解

「1.」で調製した混合液を図1に示すイソシアネートの製造装置1Aの貯槽101に投入した。熱媒ジャケットを具備する反応器100に4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び4-メチルベンジルクロリドを投入し、熱媒ジャケットを通過する熱媒の温度を270℃とし、内部の圧力を調整しながら、充填層108の上部に具備するライン16、凝縮器115、貯槽103及びライン17を經由して4-メチルベンジルクロリドが還流する状態を形成させた。

ここに、貯槽101からライン10を經由して反応器100に上記混合液を1kg/hで供給し、1, 6-ヘキサメチレンジ(カルバミン酸フェニルエステル)の熱分解を行った。熱分解で生成したフェノールと4-メチルベンジルクロリドとを含む混合液を、充填層108の上部に具備するライン16及び凝縮器115を經由して貯槽103に回収した。一方、熱分解で

生成したヘキサメチレンジイソシアネートと4-メチルベンジルクロリドとを含む混合液を、充填層107の上部に具備するライン14及び凝縮器114を経由して貯槽104に回収した。さらに、反応器100内部における液面が一定となるように、ライン11を経由して反応器100の底部より反応液を抜き出し、貯槽102に回収した。貯槽104に回収したヘキサメチレンジイソシアネートの収率は88%であった。また、上記運転を200時間継続して行うことができた。

[0358] [実施例4-2]

1. 混合液の調製

前記式(2-1b-1)で表される化合物(化合物(2-1b-1))20kg(カルバメート)とトリメチルベンゼン20kg(不活性溶媒)と4、4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート60kg(化合物A)とを、大気圧窒素下で、120℃に加熱した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0359] 2. カルバメートの熱分解

「1.」で調製した混合液を図2に示すイソシアネートの製造装置2Aの貯槽201に投入した。蒸留塔210にトリエチルベンゼンを投入しリボイラー206の温度を200℃とし、内部の圧力を調整しながら、充填塔210の上部に具備するライン23、凝縮器205、貯槽203及びライン24を経由してトリエチルベンゼンが還流する状態を形成させた。

ここに、貯槽201からライン20を経由して、あらかじめ250℃に加熱したフォーリングフィルム型反応器200に上記混合液を1kg/hで供給し、化合物(2-1b-1)の熱分解を行った。熱分解で生成したフェノールと2-イソシアナト-4-メチル吉草酸メチルとトリエチルベンゼンとを含む気体状成分を、ライン22を経由して充填塔210に供給した。一方、副生物を含む4、4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートをフォーリングフィルム型反応器底部からライン21を経由して貯槽202に回収した。ライン22を経て回収した気体状成分は充填塔210で蒸留分離し

、ライン 23 及び凝縮器 205 を経由して、フェノールとトリエチルベンゼンとを含む混合液を貯槽 203 に回収した。一方、2-イソシアナト-4-メチル吉草酸メチルとトリエチルベンゼンと少量の4、4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートとを含む混合液を、ライン 27 を経由して貯槽 204 に回収した。貯槽 204 に回収した2-イソシアナト-4-メチル吉草酸メチルの収率は88%であった。また、上記運転を200時間継続して行うことができた。

[0360] [比較例 4-1]

1. 混合液の調製

1, 6-ヘキサメチレンジ（カルバミン酸フェニルエステル）60kgと4-メチルベンジルクロリド20kgとを、大気圧窒素下で、120℃に加温した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0361] 2. カルバメートの熱分解

「1.」で調製した混合液を図1に示すイソシアネートの製造装置1Aの貯槽101に投入し、熱媒ジャケットを具備する反応器100に4-メチルベンジルクロリドを投入して4-メチルベンジルクロリドが還流する状態を形成させ、貯槽101からライン10を経由して反応器100に上記混合液を0.4kg/hで供給した以外は、実施例4-1の「2. カルバメートの熱分解」と同様の方法で熱分解を行い、熱分解で生成したヘキサメチレンジイソシアネートと4-メチルベンジルクロリドとを含む混合液を貯槽104に回収した。貯槽104に回収したヘキサメチレンジイソシアネートの収率は20%であった。また、上記運転を2日間継続したところ、ライン11が閉塞し運転継続が困難となった。

[0362] [比較例 4-2]

1. 混合液の調製

化合物（2-1b-1）30kgとトリエチルベンゼン60kgとを、大気圧窒素下で、120℃に加温した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0363] 2. カルバメートの熱分解

「１．」で調製した混合液を図２に示すイソシアネートの製造装置２Ａの貯槽２０１に投入し、蒸留塔２１０にトリエチルベンゼンを投入してトリエチルベンゼンが還流する状態を形成させ、貯槽２０１からライン２０を經由して、あらかじめ２５０℃に加熱したフォーリングフィルム型反応器２００に上記混合液を０．３ｋｇ／ｈｒで供給し、前記化合物（２－１ｂ－１）の熱分解を行った以外は実施例４－２の「２．カルバメートの熱分解」と同様の方法で熱分解を行い、２－イソシアナト－４－メチル吉草酸メチルとトリエチルベンゼンとを含む混合液を、ライン２７を經由して貯槽２０４に回収した。貯槽２０４に回収した２－イソシアナト－４－メチル吉草酸メチルの収率は２０％であった。また、上記運転を２日間継続したところ、ライン２１が閉塞し運転継続が困難となった。

[0364] [実施例５－１]

１．混合液の調製

前記式（２－１ｂ－４）で表されるカルバメート（カルバメート（２－１ｂ－４））１０ｋｇと、ブチルセロソルブ５０ｋｇ（不活性溶媒）と、スクアラン４０ｋｇ（化合物Ａ）とを、大気圧窒素下で、１２０℃に加熱した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0365] ２．カルバメートの熱分解

「１．」で調製した混合液を図１に示すイソシアネートの製造装置１Ａの貯槽１０１に投入した。熱媒ジャケットを具備する反応器１００にスクアラン及びブチルセロソルブを投入し、熱媒ジャケットを通過する熱媒の温度を２７０℃とし、内部の圧力を調整しながら、充填層１０８の上部に具備するライン１６、凝縮器１１５、貯槽１０３及びライン１７を經由してブチルセロソルブが還流する状態を形成させた。

ここに、貯槽１０１からライン１０を經由して反応器１００に上記混合液を１ｋｇ／ｈｒで供給し、カルバメート（２－１ｂ－４）の熱分解を行った。熱分解で生成したフェノールとブチルセロソルブとを含む混合液を、充填層１０８の上部に具備するライン１６及び凝縮器１１５を經由して貯槽１０

3に回収した。一方、熱分解で生成した2-イソシアナト-4-(メチルチオ)酪酸メチルとブチルセロソルブとを含む混合液を、充填層107の上部に具備するライン14及び凝縮器114を経由して貯槽104に回収した。さらに、反応器100内部における液面が一定となるように、ライン11を経由して反応器100の底部より反応液を抜き出し、貯槽102に回収した。貯槽104に回収した2-イソシアナト-4-(メチルチオ)酪酸メチルの収率は62%であった。また、上記運転を200時間継続して行うことができた。

[0366] [実施例5-2]

1. 混合液の調製

1, 6-ヘキサメチレンジ (カルバミン酸フェニルエステル) 20kg (カルバメート) とトリエチルベンゼン50kg (不活性溶媒) とスクアレン30kg (化合物A) とを、大気圧窒素下で、120℃に加温した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0367] 2. カルバメートの熱分解

「1.」で調製した混合液を図2に示すイソシアネートの製造装置2Aの貯槽201に投入した。蒸留塔210にトリエチルベンゼンを投入しリボイラー206の温度を200℃とし、内部の圧力を調整しながら、蒸留塔210の上部に具備するライン23、凝縮器205、貯槽203及びライン24を経由してトリエチルベンゼンが還流する状態を形成させた。

ここに、貯槽201からライン20を経由して、あらかじめ250℃に加熱したフォーリングフィルム型反応器200に上記混合液を1kg/hで供給し、1, 6-ヘキサメチレンジ (カルバミン酸フェニルエステル) の熱分解を行った。熱分解で生成したフェノールとヘキサメチレンジイソシアネートとトリエチルベンゼンとを含む気体状成分を、ライン22を経由して蒸留塔210に供給した。一方、副生物を含むスクアレンをフォーリングフィルム型反応器底部からライン21を経由して貯槽202に回収した。ライン22を経て回収した気体状成分は蒸留塔210で蒸留分離し、ライン23

及び凝縮器 205 を経由して、フェノールとトリエチルベンゼンとを含む混合液を貯槽 203 に回収した。一方、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリエチルベンゼンと少量のスクアレンとを含む混合液を、ライン 27 を経由して貯槽 204 に回収した。貯槽 204 に回収したヘキサメチレンジイソシアネートの収率は 74% であった。また、上記運転を 200 時間継続して行うことができた。

[0368] [比較例 5-1]

1. 混合液の調製

カルバメート (2-1b-4) 20 kg とブチルセロソルブ 100 kg とを、大気圧窒素下で、120℃ に加温した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0369] 2. カルバメートの熱分解

「1.」で調製した混合液を図 1 に示すイソシアネートの製造装置 1A の貯槽 101 に投入し、熱媒ジャケットを具備する反応器 100 にブチルセロソルブを投入してブチルセロソルブが還流する状態を形成させ、貯槽 101 からライン 10 を経由して反応器 100 に上記混合液を 0.4 kg/h r で供給した以外は、実施例 5-1 の「2. カルバメートの熱分解」と同様の方法で熱分解を行い、熱分解で生成した 2-イソシアナト-4- (メチルチオ) 酪酸メチルとブチルセロソルブとを含む混合液を貯槽 104 に回収した。貯槽 104 に回収した 2-イソシアナト-4- (メチルチオ) 酪酸メチルの収率は 32% であった。また、上記運転を 2 日間継続したところ、ライン 11 が閉塞し運転継続が困難となった。

[0370] [比較例 5-2]

1. 混合液の調製

1, 6-ヘキサメチレンジ (カルバミン酸フェニルエステル) 20 kg とトリエチルベンゼン 50 kg とを、大気圧窒素下で、120℃ に加温した攪拌槽で混合し、均一な混合液とした。

[0371] 2. カルバメートの熱分解

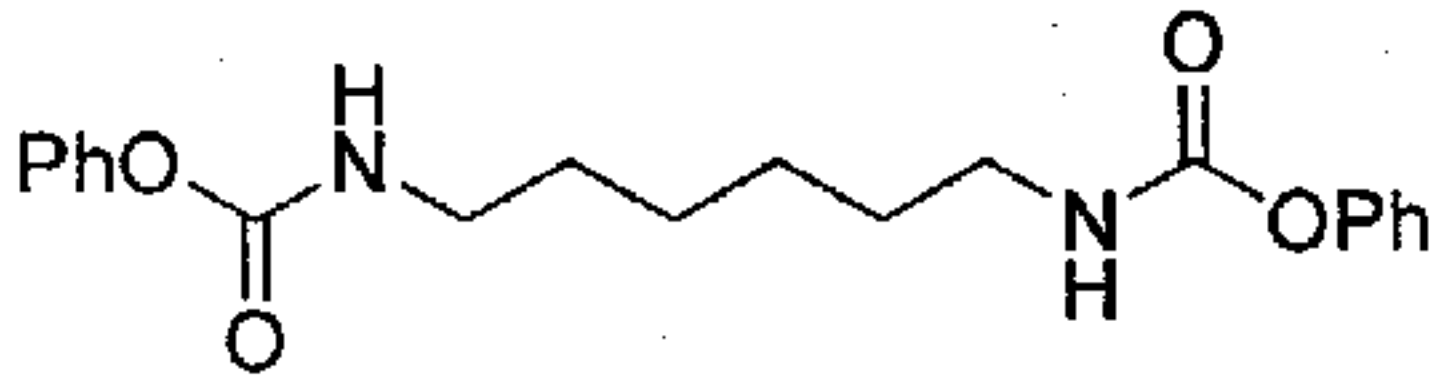
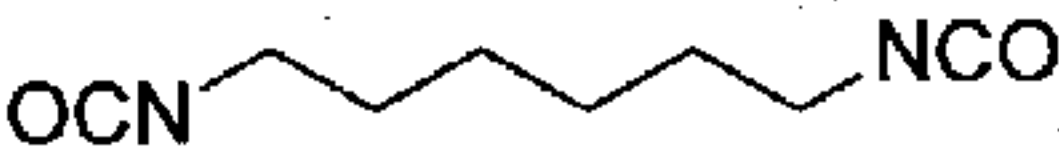
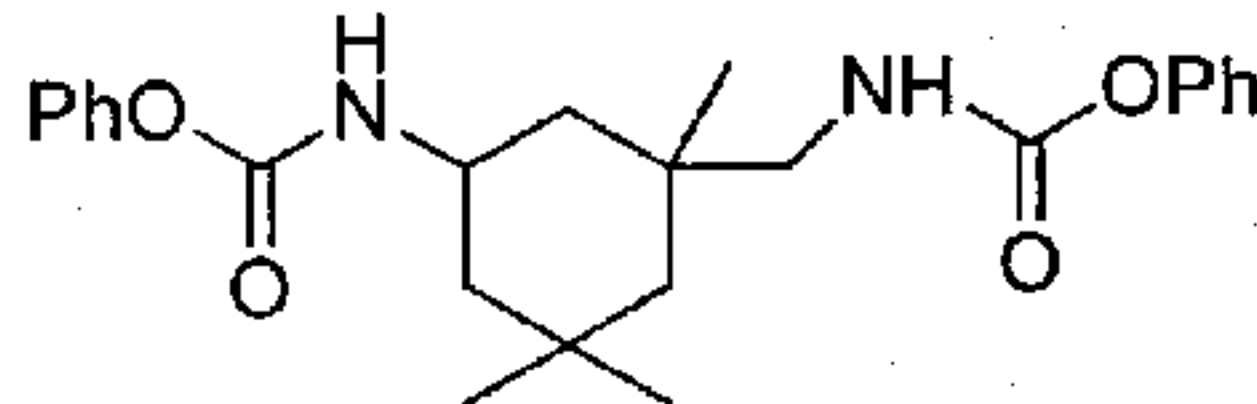
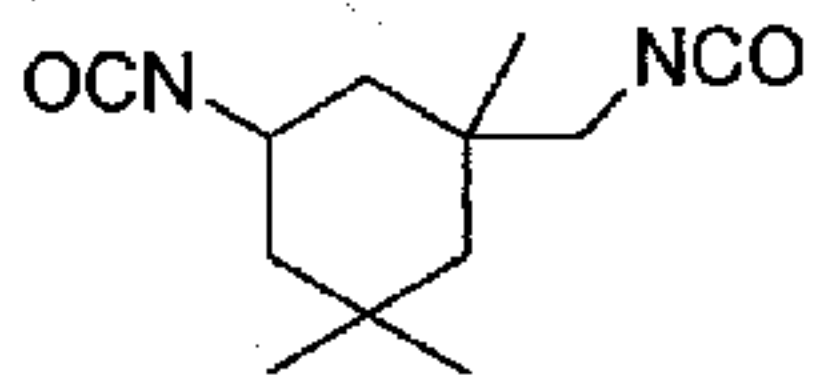
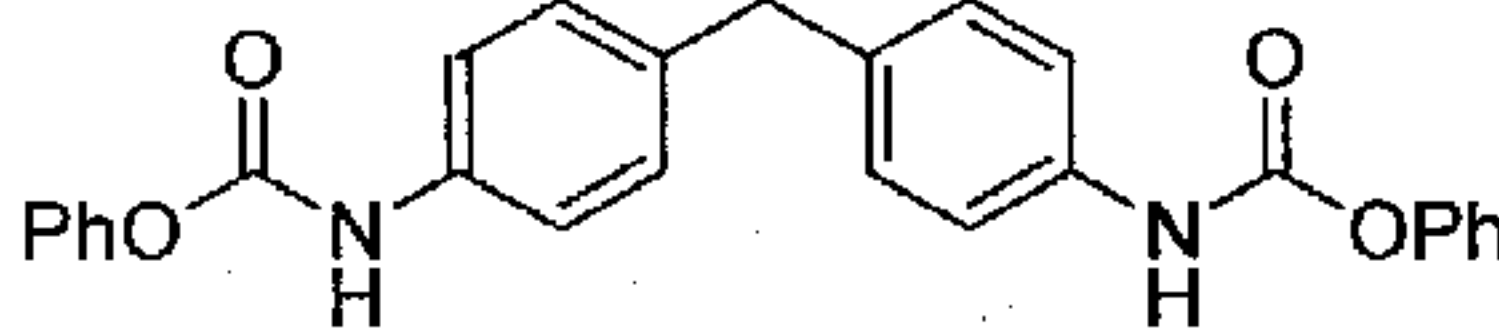
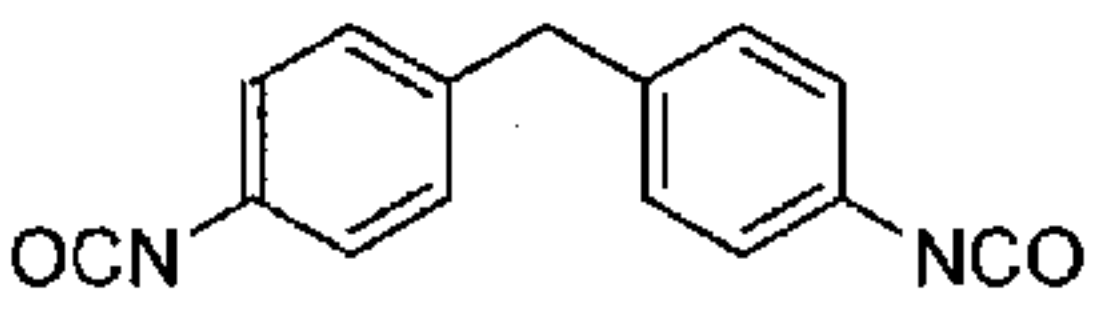
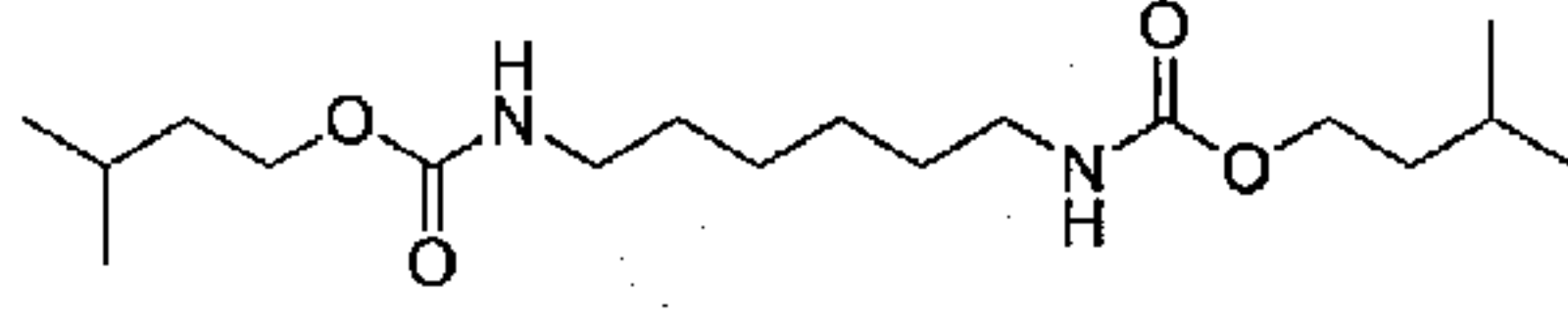
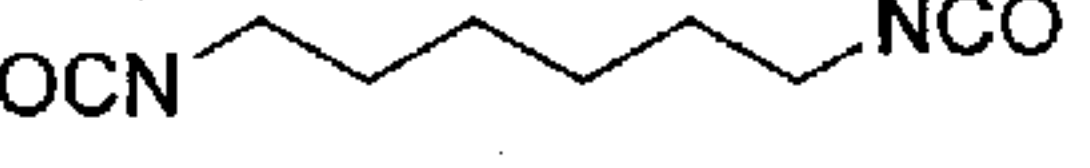
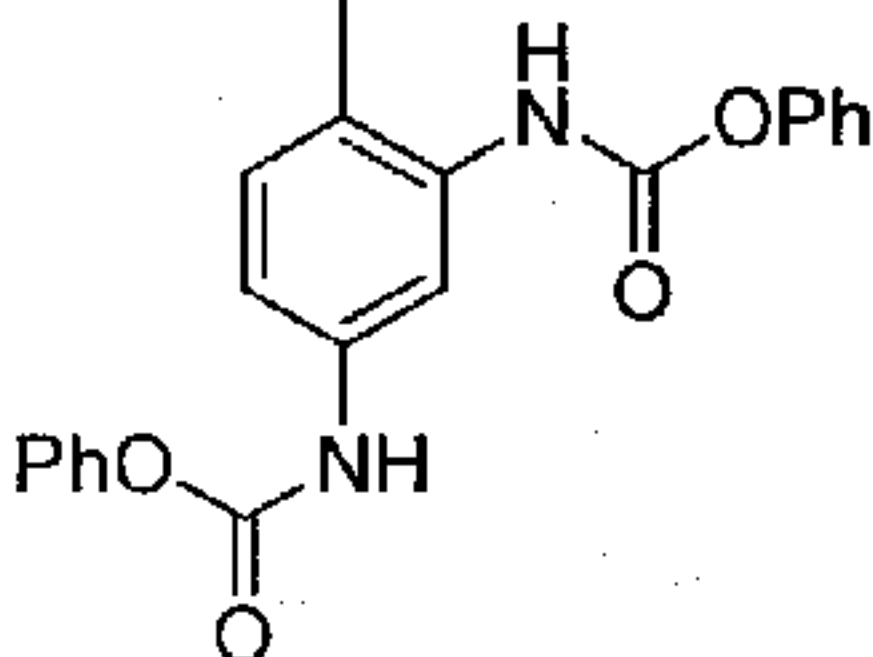
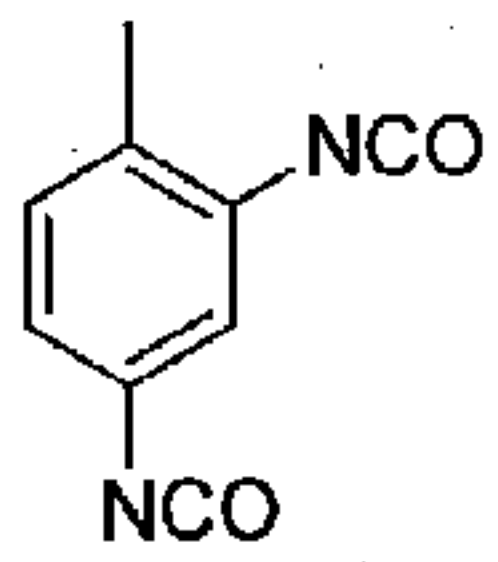
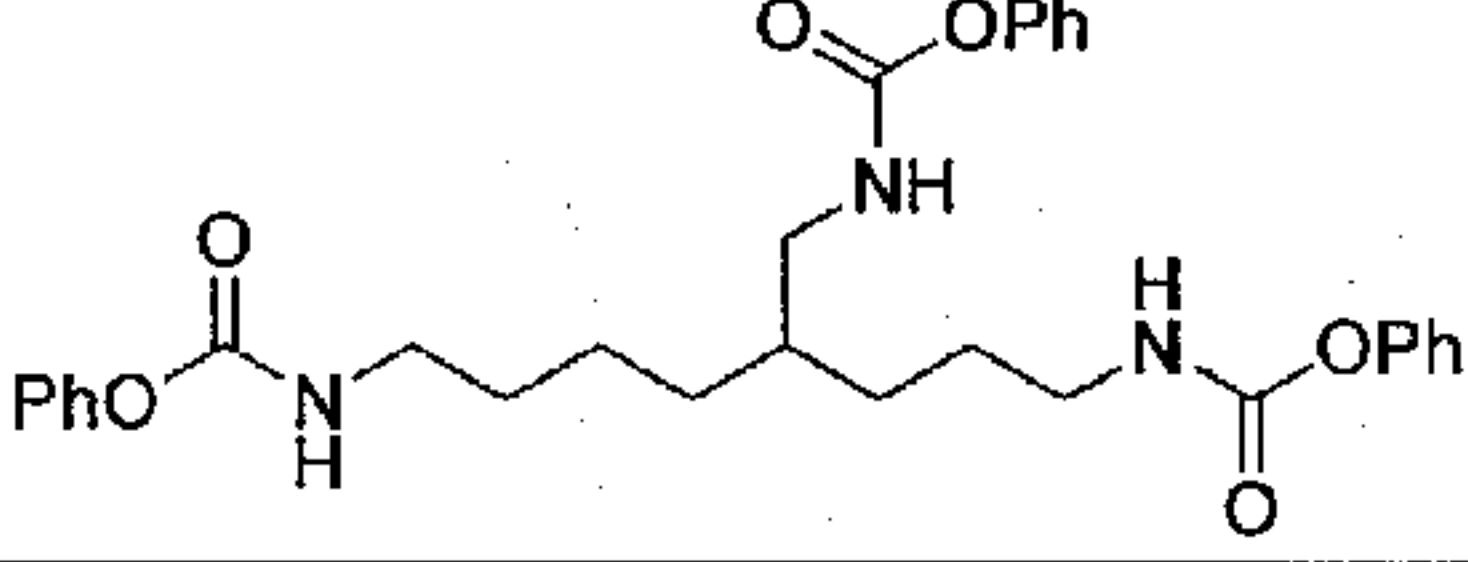
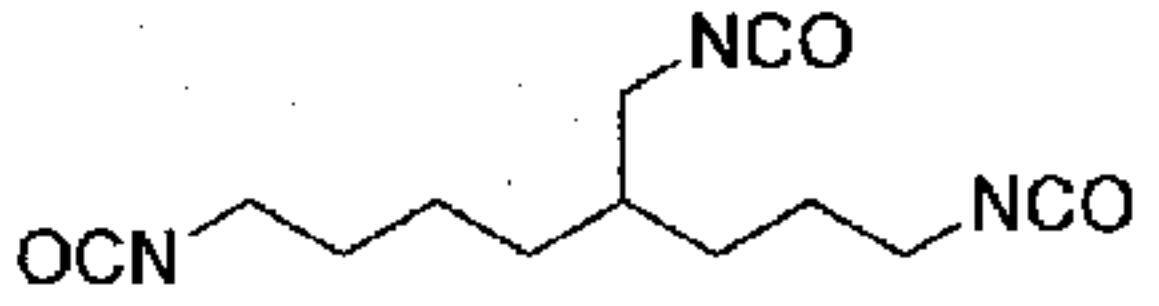
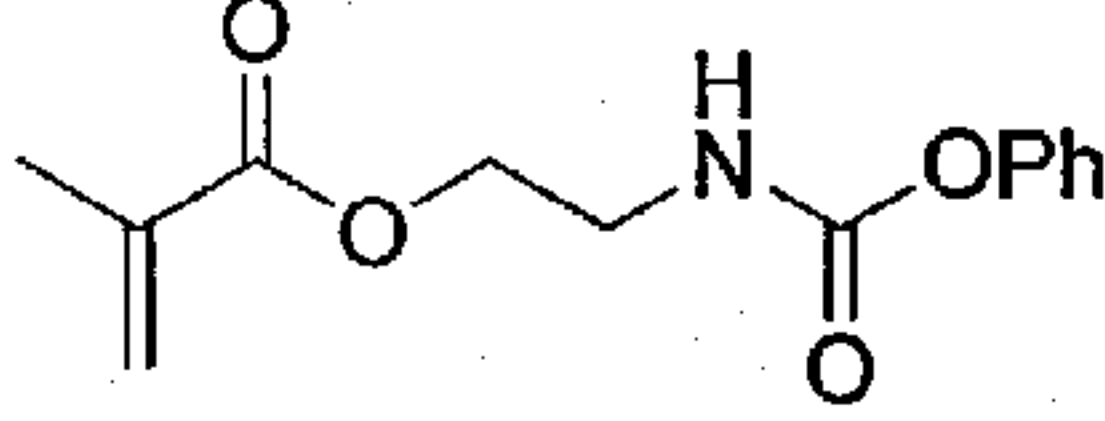
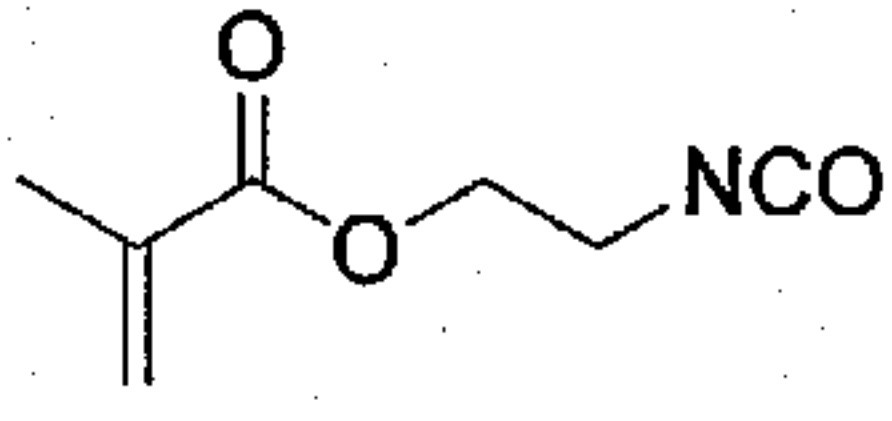
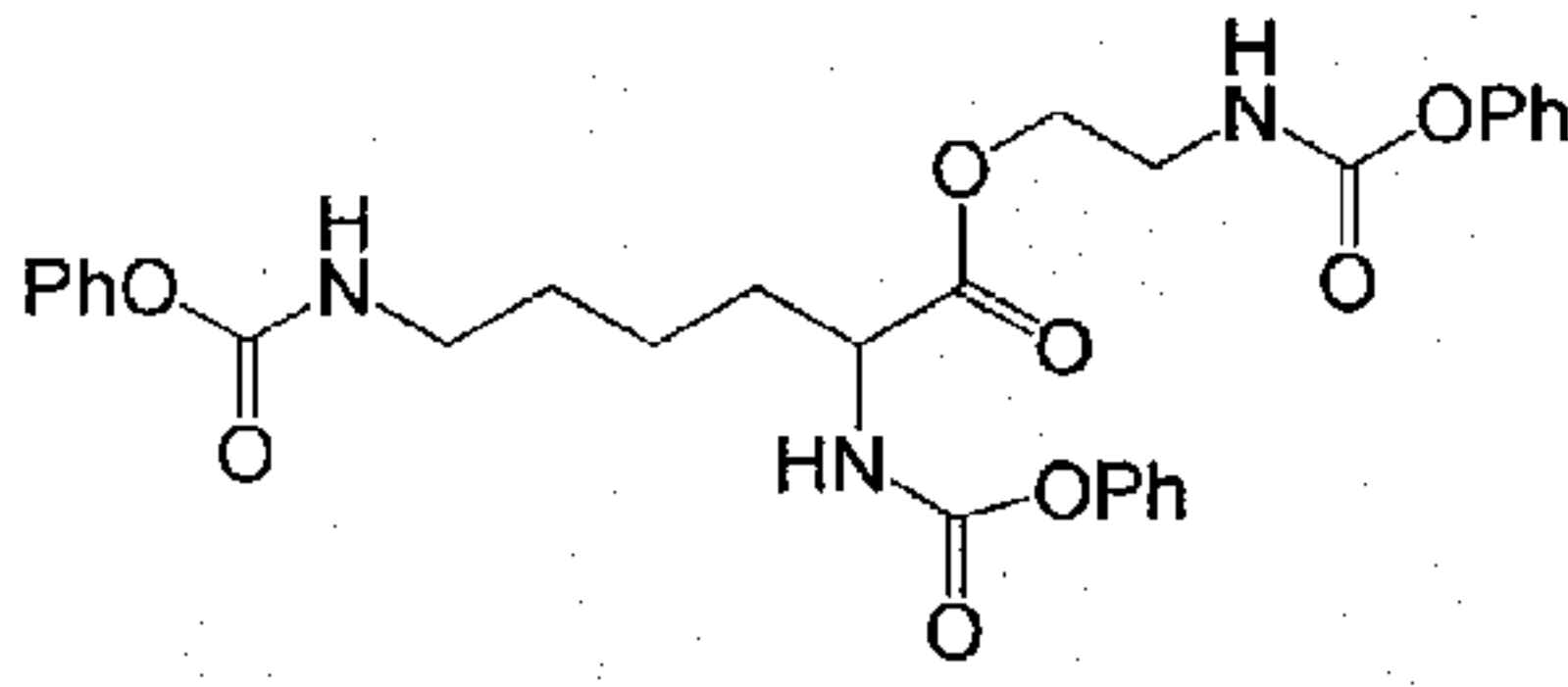
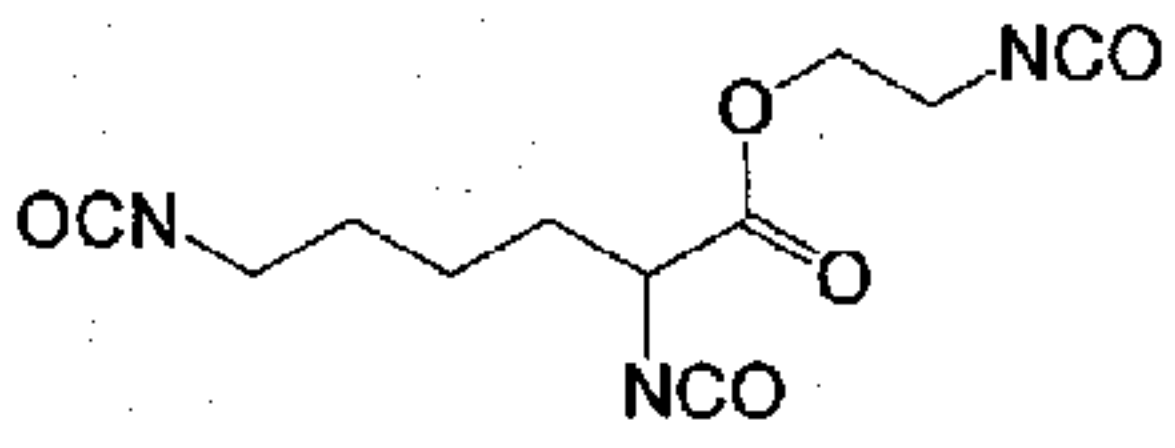
「１．」で調製した混合液を図２に示すイソシアネートの製造装置２Ａの貯槽２０１に投入し、蒸留塔２１０にトリエチルベンゼンを投入してトリエチルベンゼンが還流する状態を形成させ、貯槽２０１からライン２０を經由して、あらかじめ２５０℃に加熱したフォーリングフィルム型反応器２００に上記混合液を０．３ｋｇ／ｈｒで供給し、１，６－ヘキサメチレンジ（カルバミン酸フェニルエステル）の熱分解を行った以外は実施例５－２の「２．カルバメートの熱分解」と同様の方法で熱分解を行い、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリエチルベンゼンとを含む混合液を、ライン２７を經由して貯槽２０４に回収した。貯槽２０４に回収したヘキサメチレンジイソシアネートの収率は３５％であった。また、上記運転を２日間継続したところ、ライン２１が閉塞し運転継続が困難となった。

[0372] [実施例１Ａ～１５Ａ]

下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例１－１と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

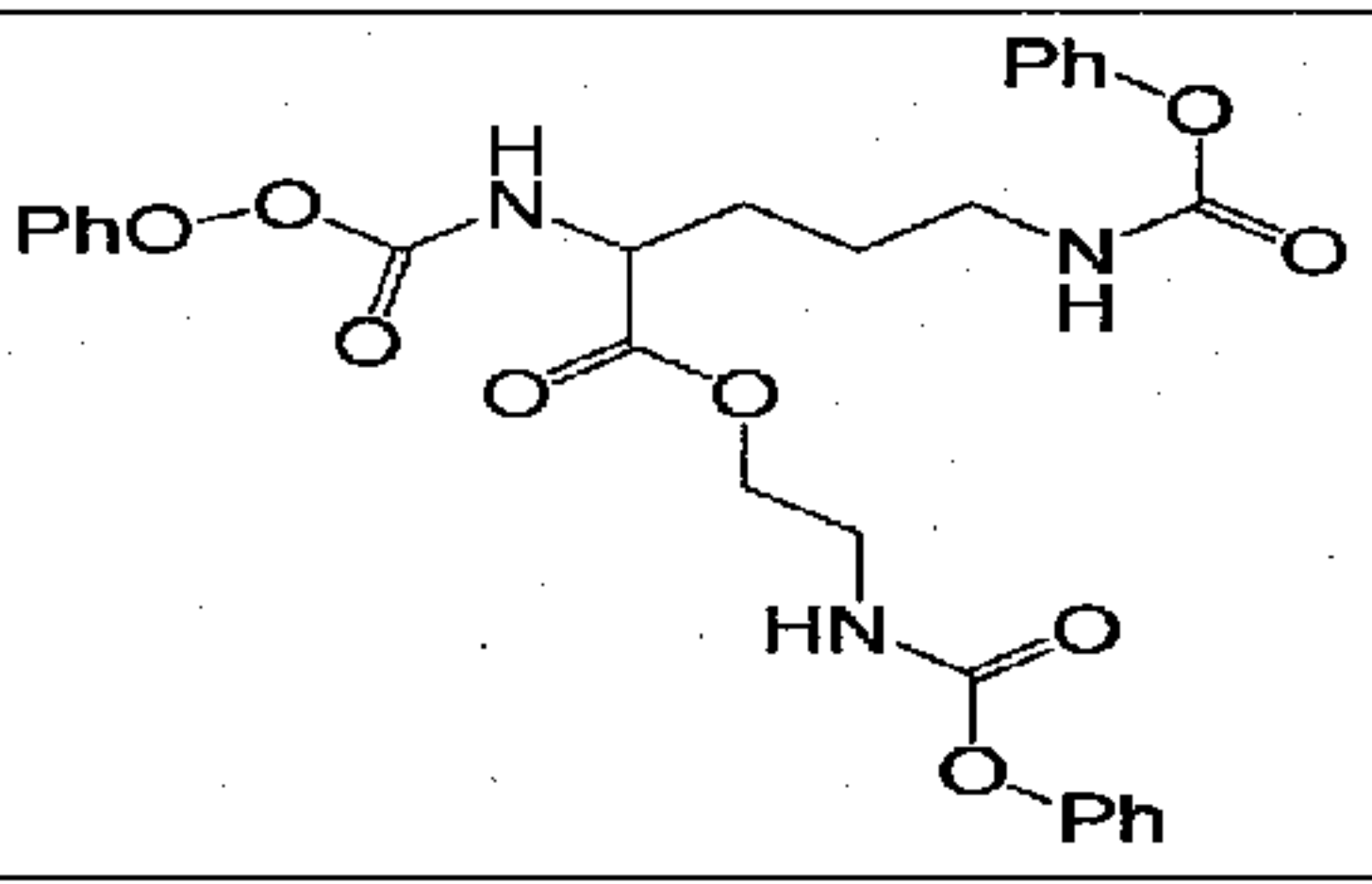
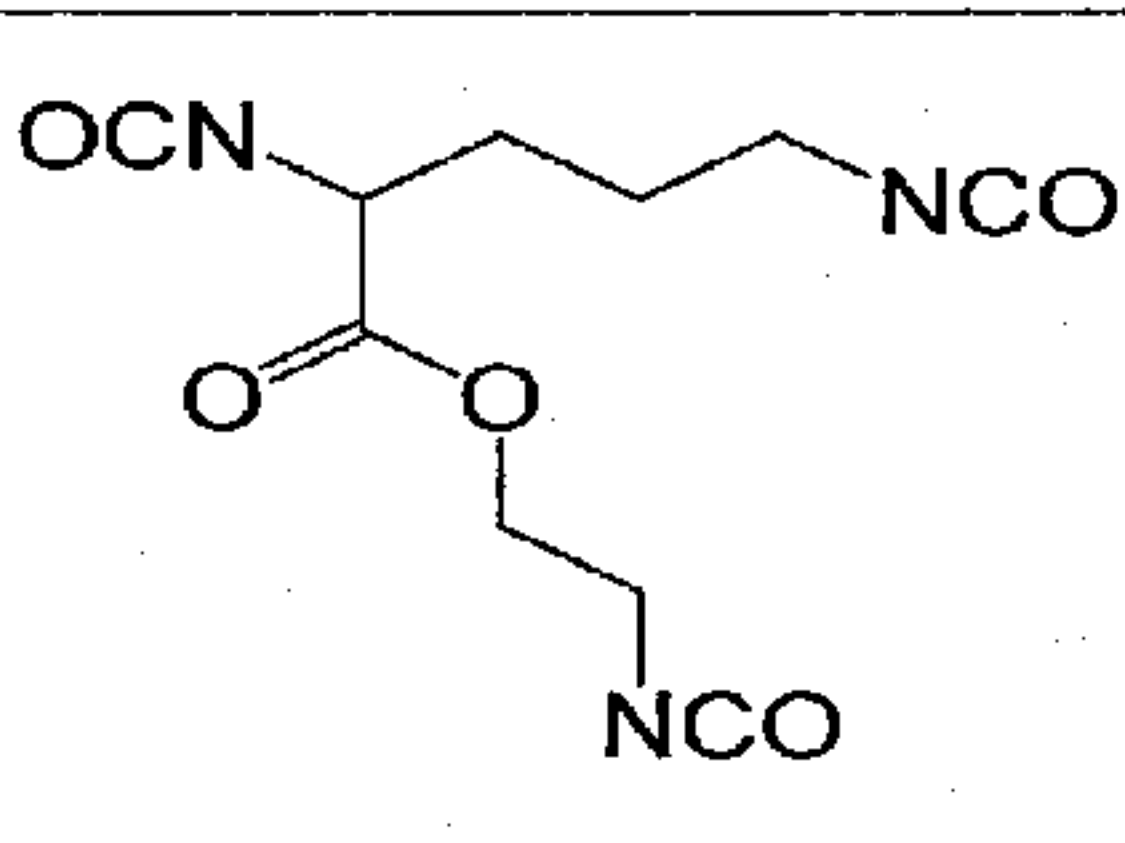
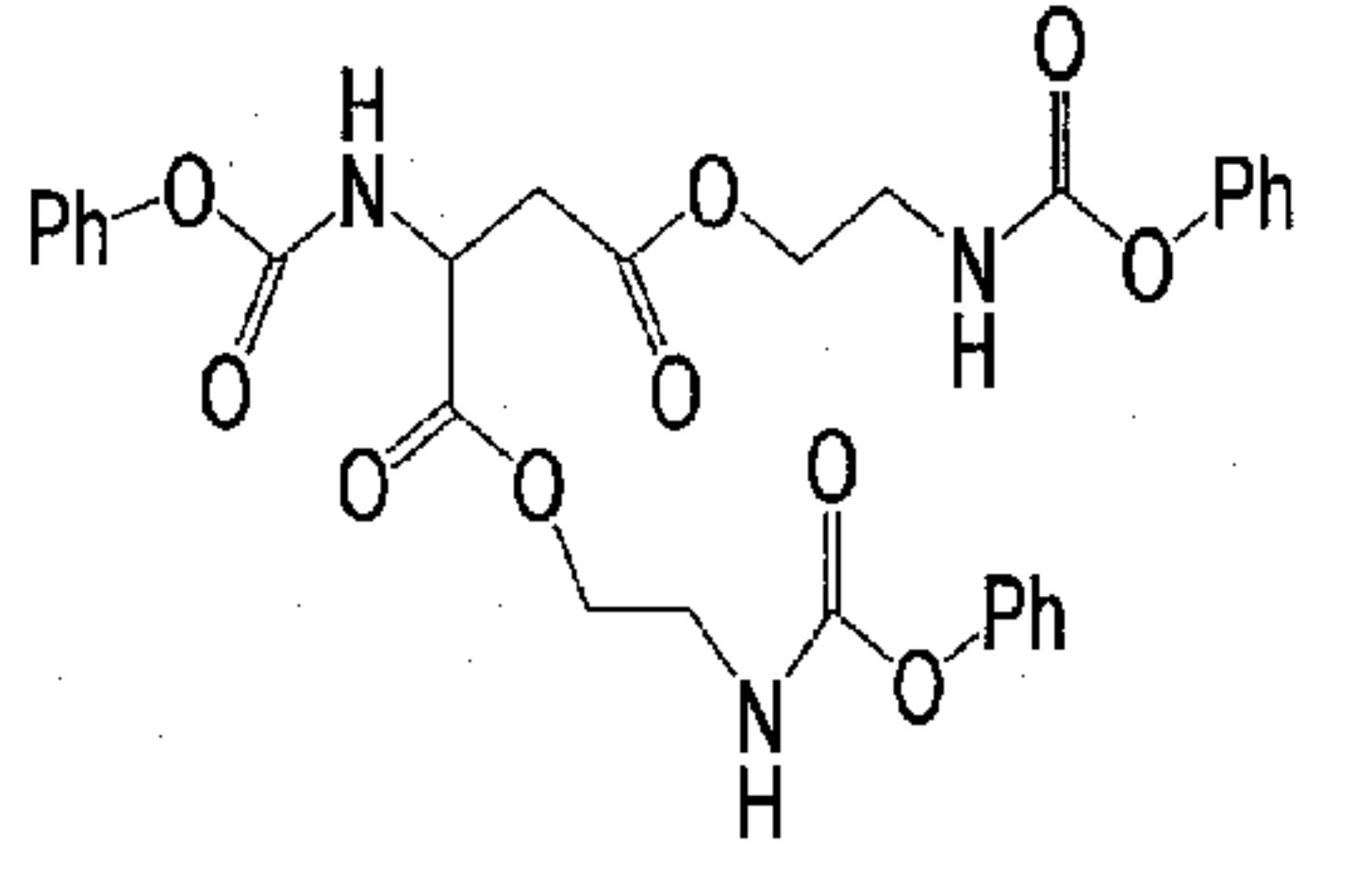
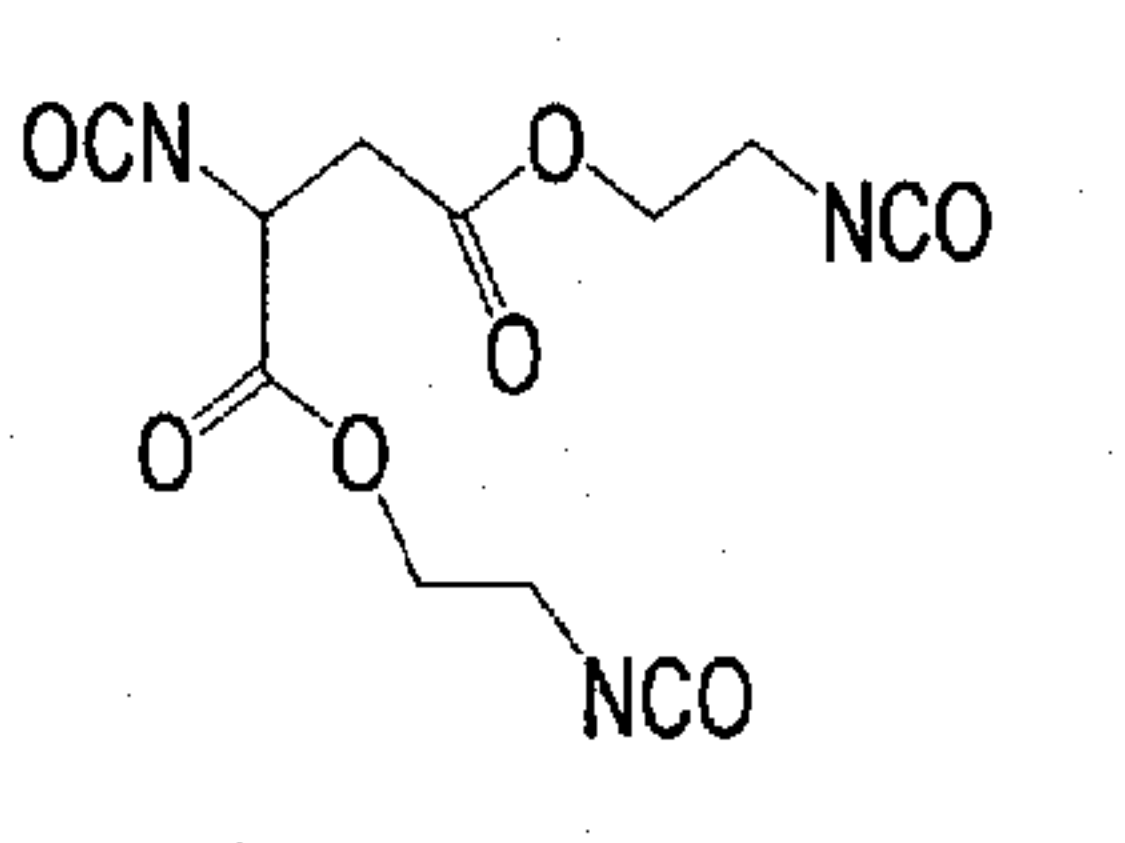
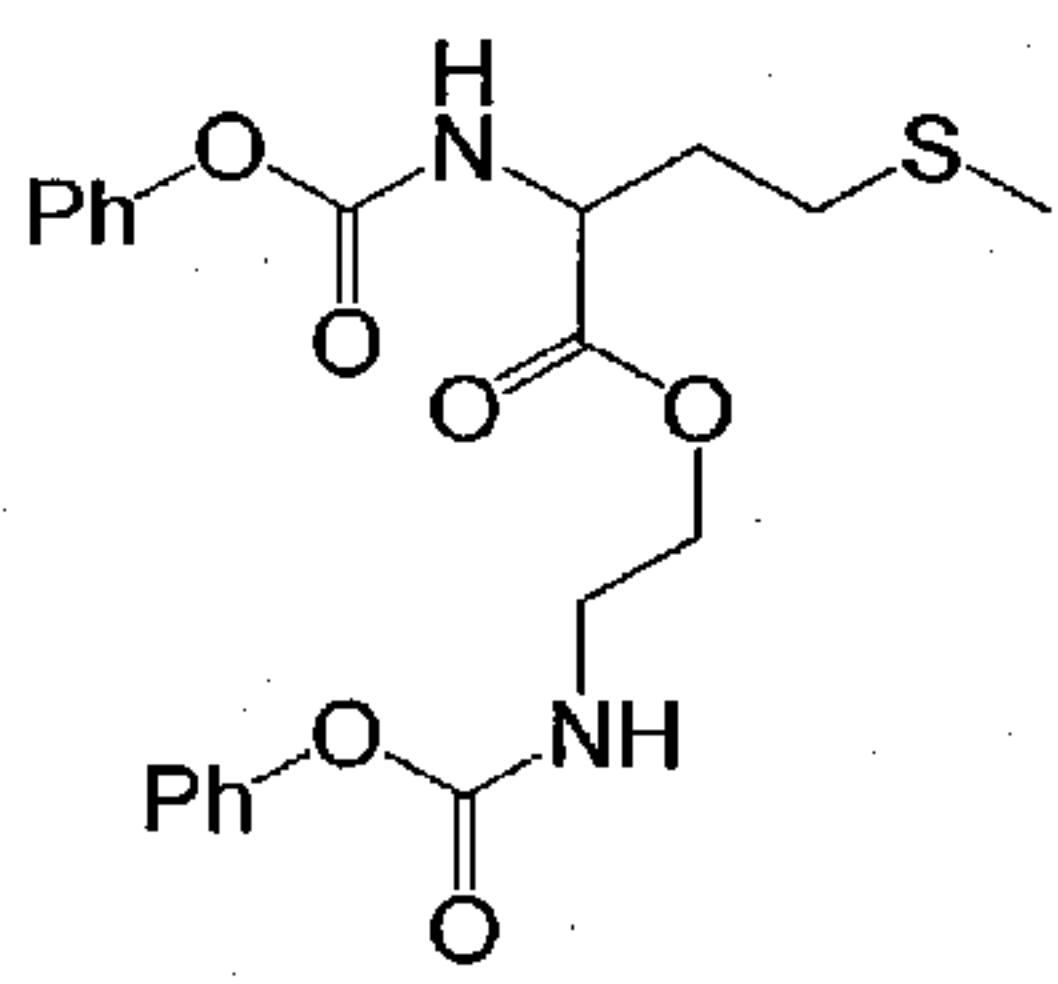
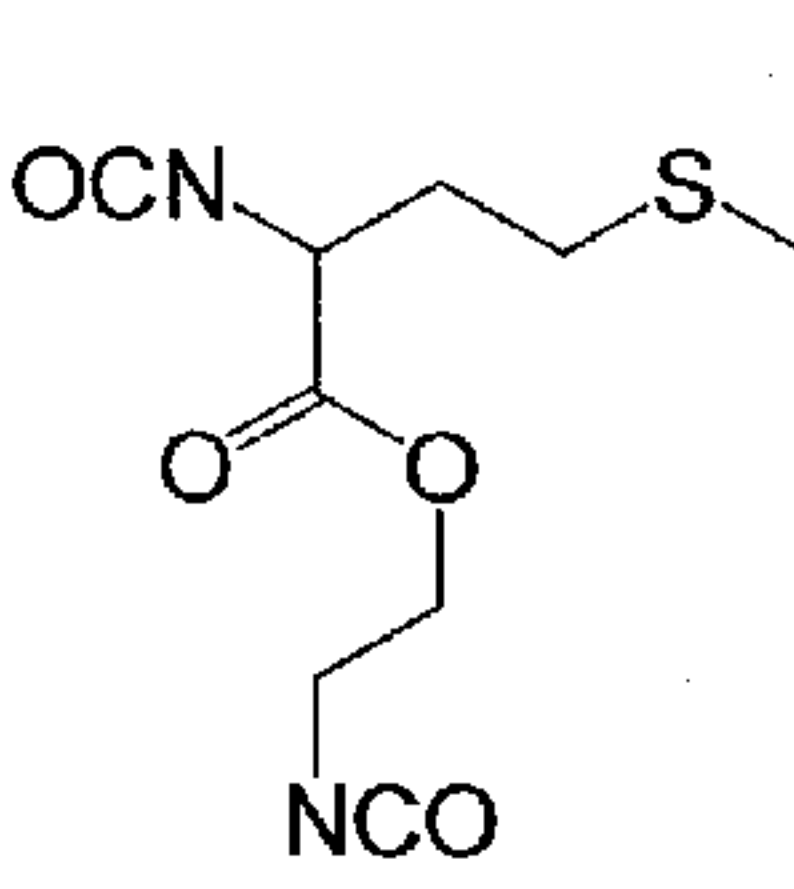
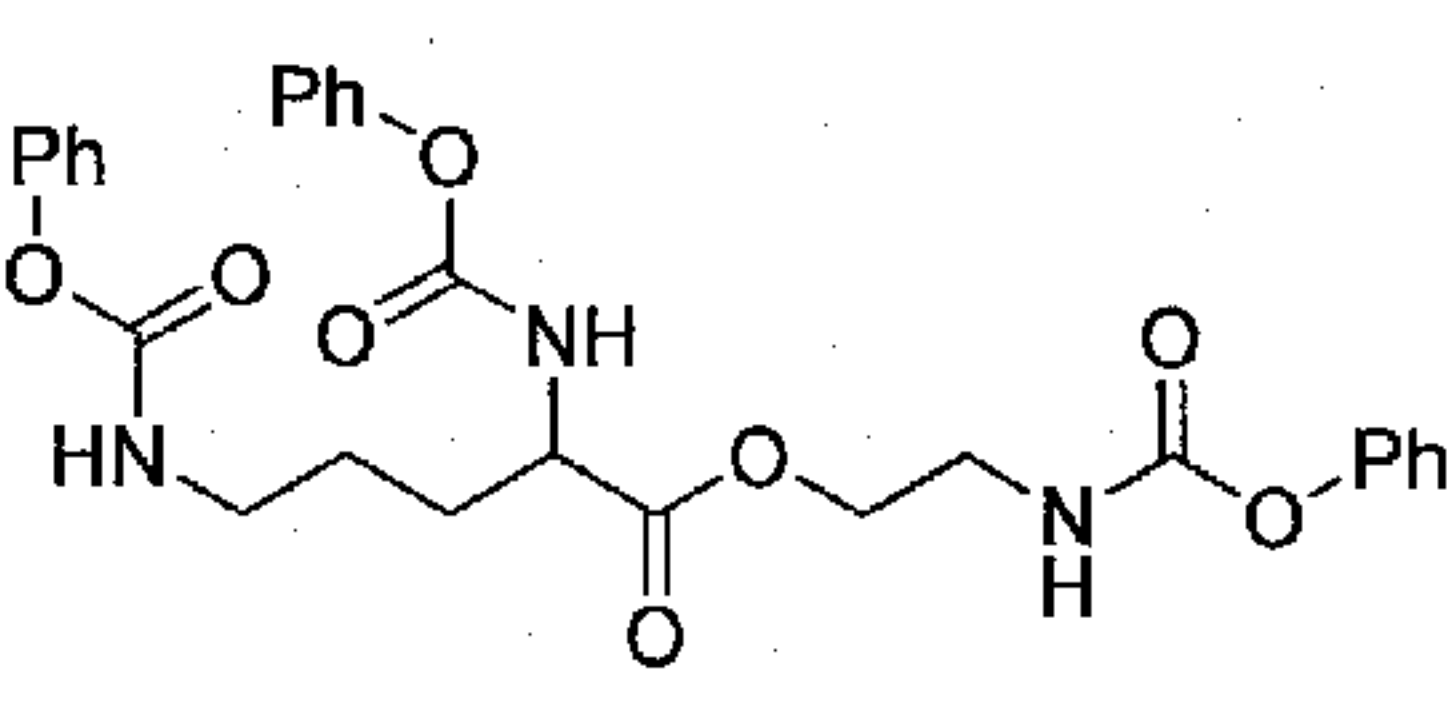
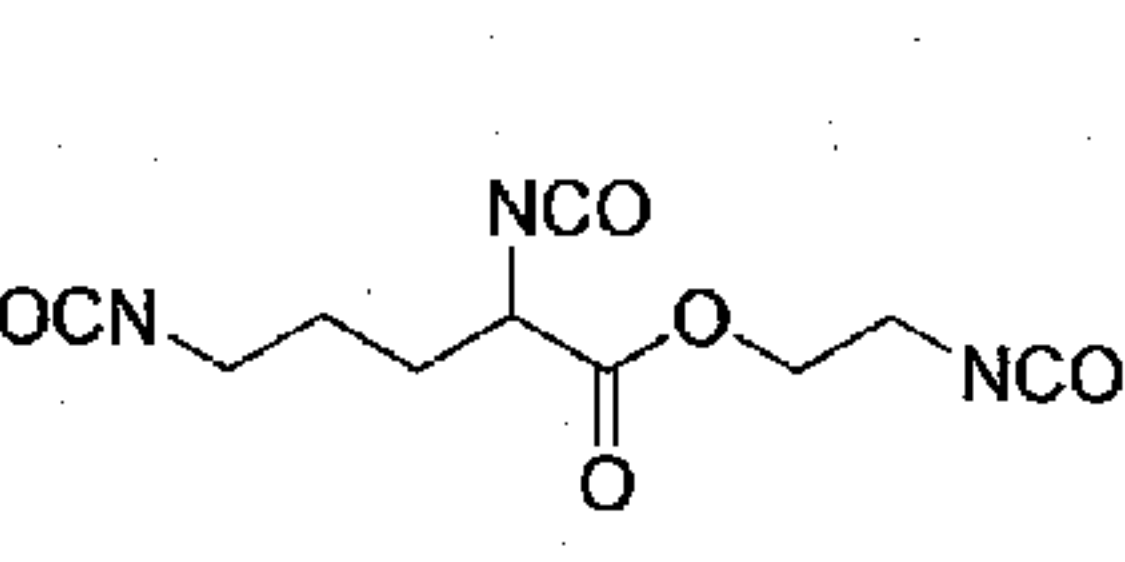
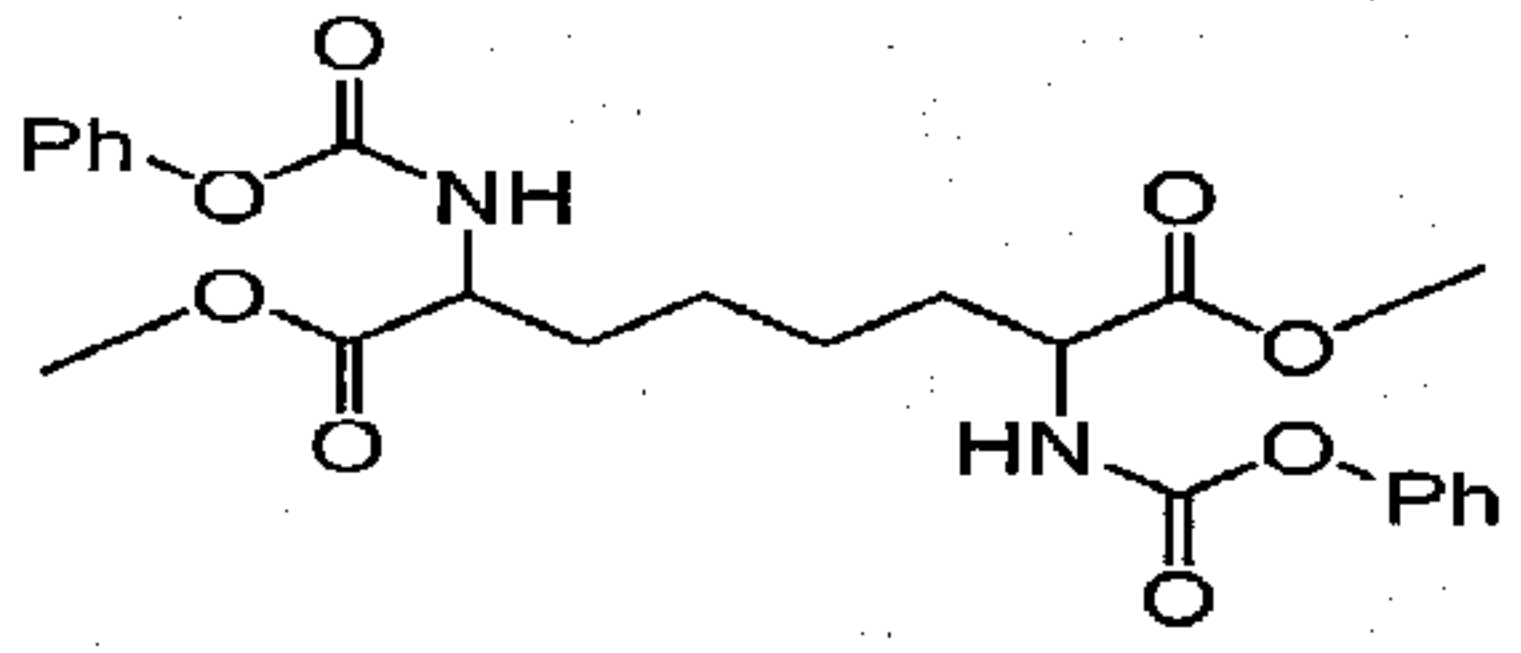
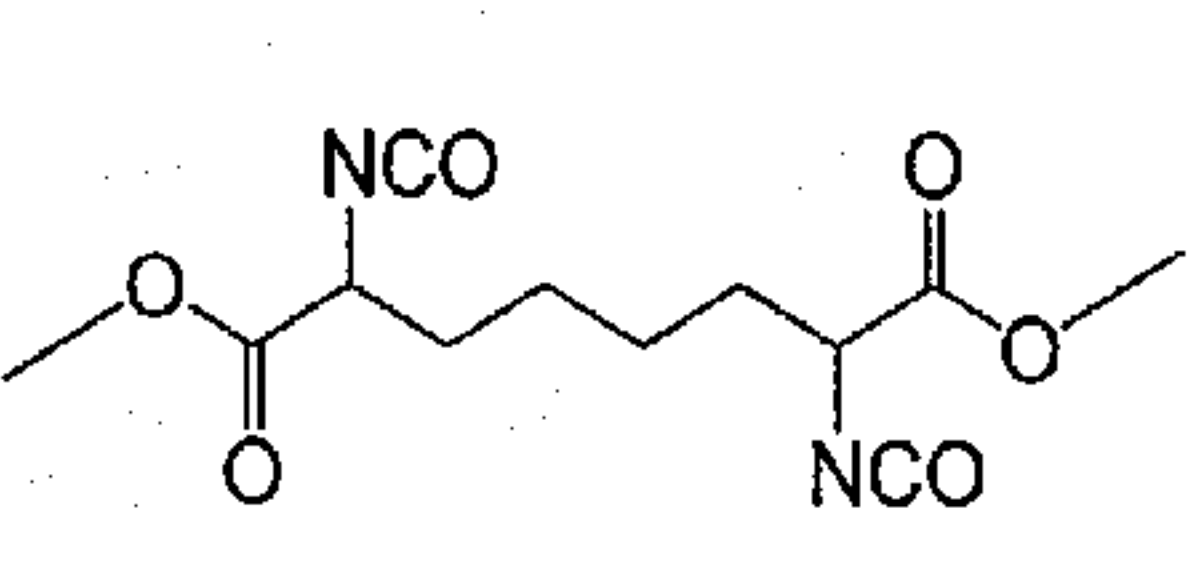
[0373]

[表1]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
1A			76
2A			69
3A			74
4A			70
5A			75
6A			70
7A			71
8A			70

[0374]

[表2]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
9A			73
10A			68
11A			73
12A			71
13A			74

[0375]

[表3]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
14A			73
15A			57

[0376] [実施例 1 B ～ 1 5 B]

化合物 A としてフェノール型ノボラック樹脂を使用し、不活性溶媒としてベンゾフェノンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1 － 2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

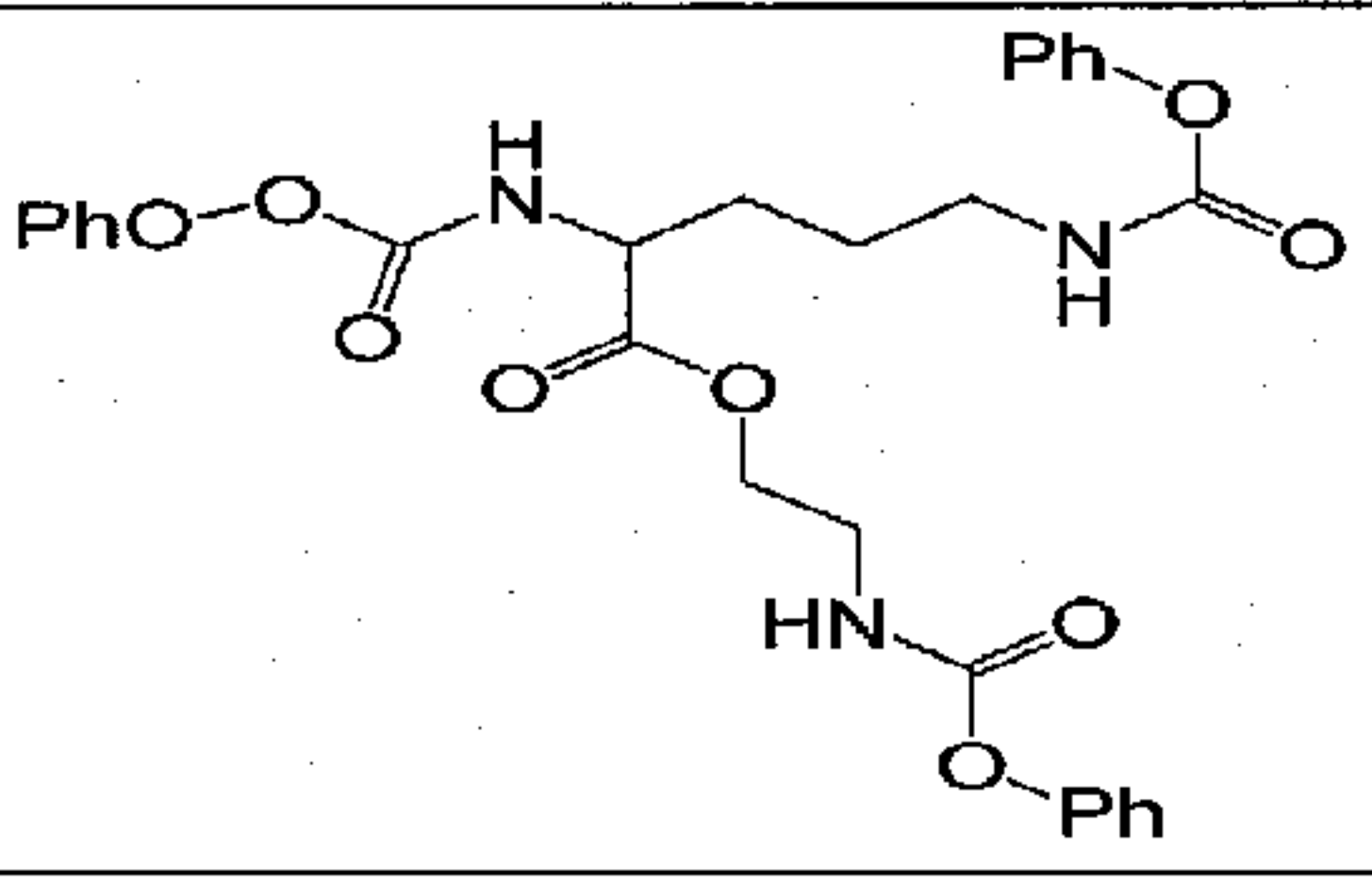
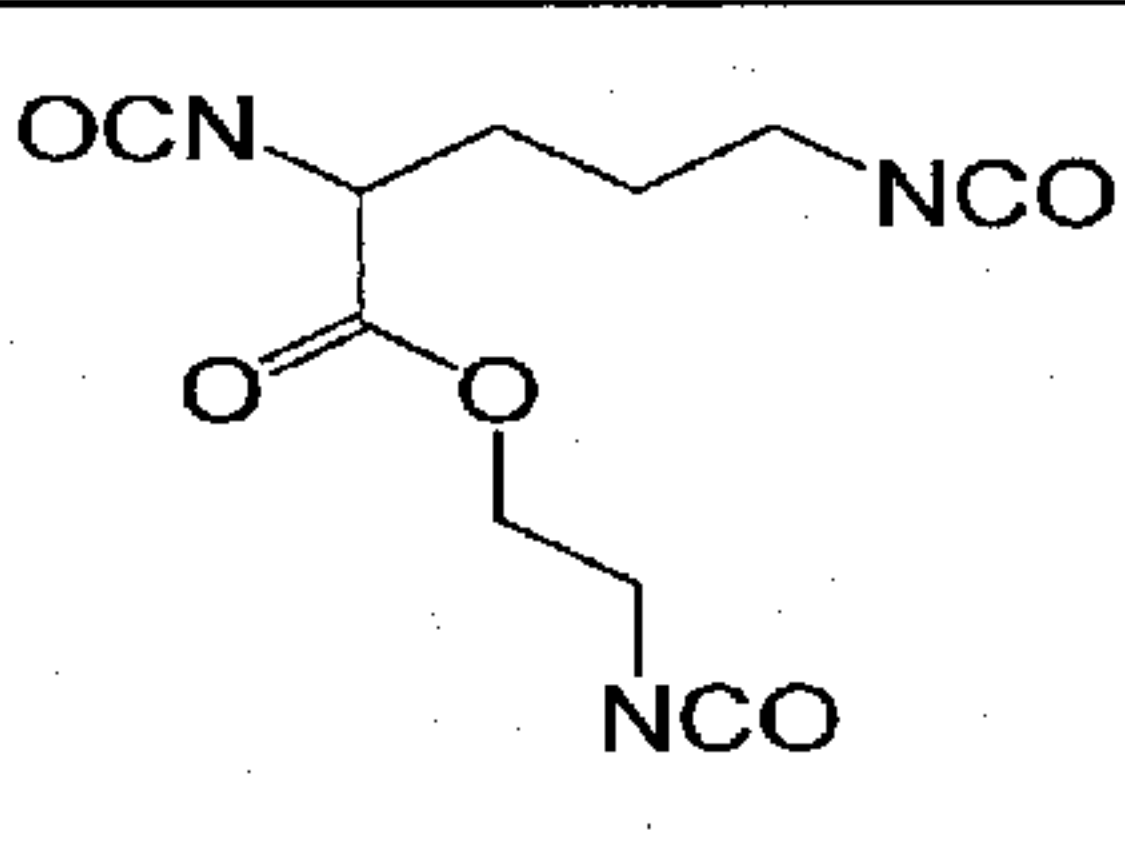
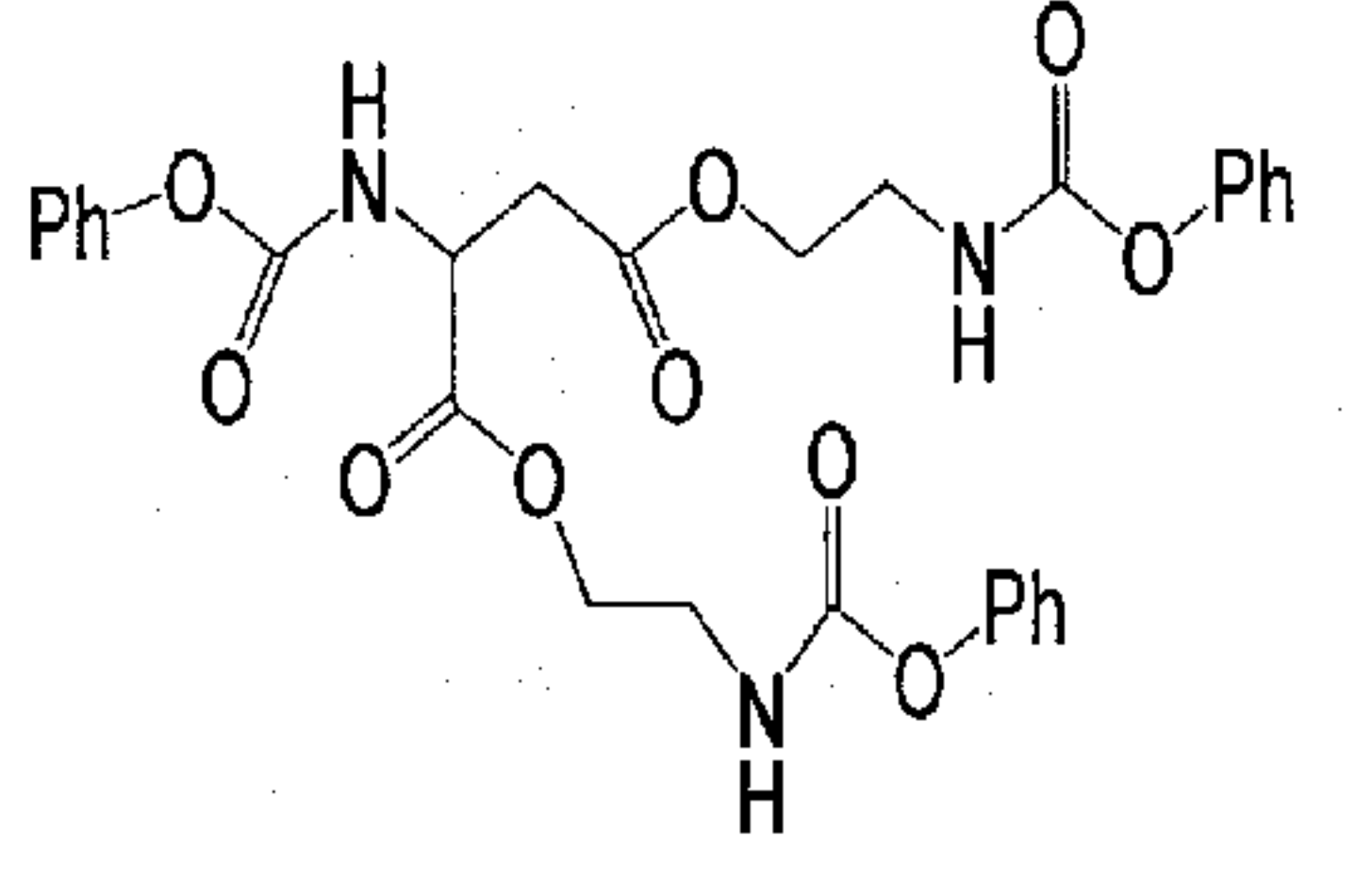
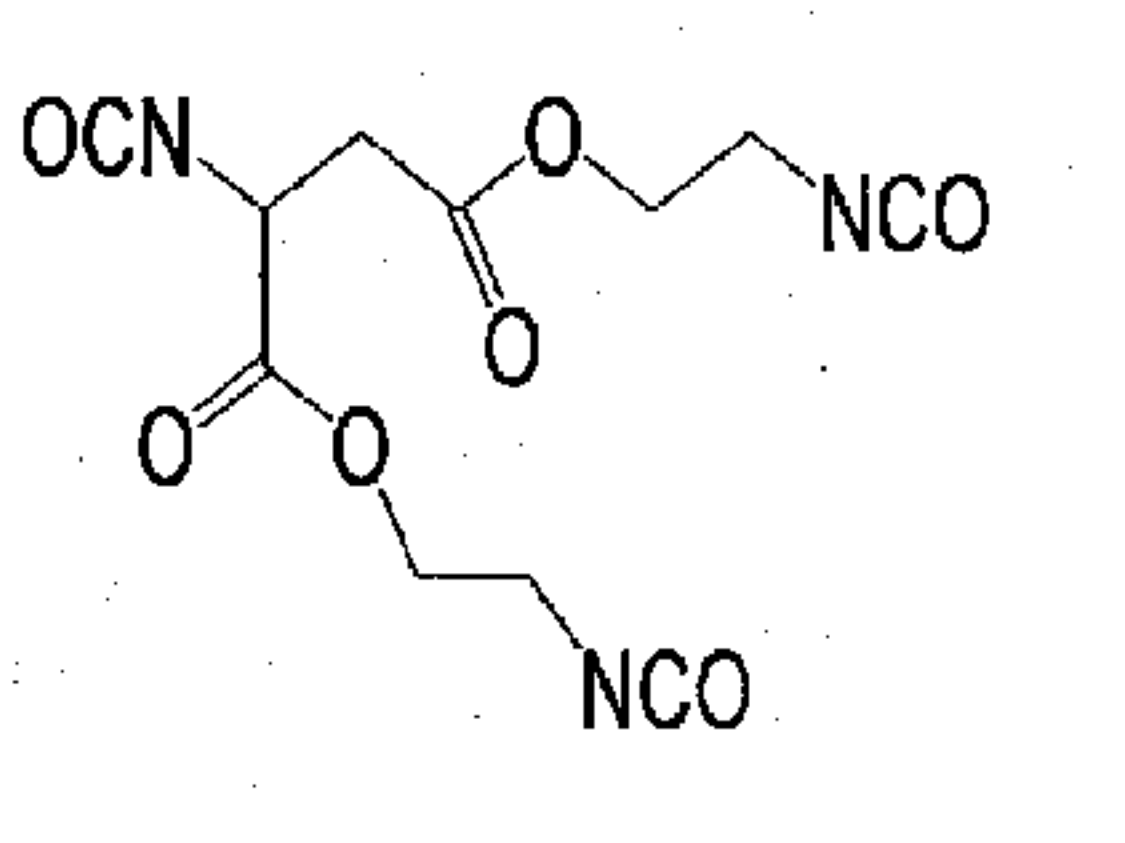
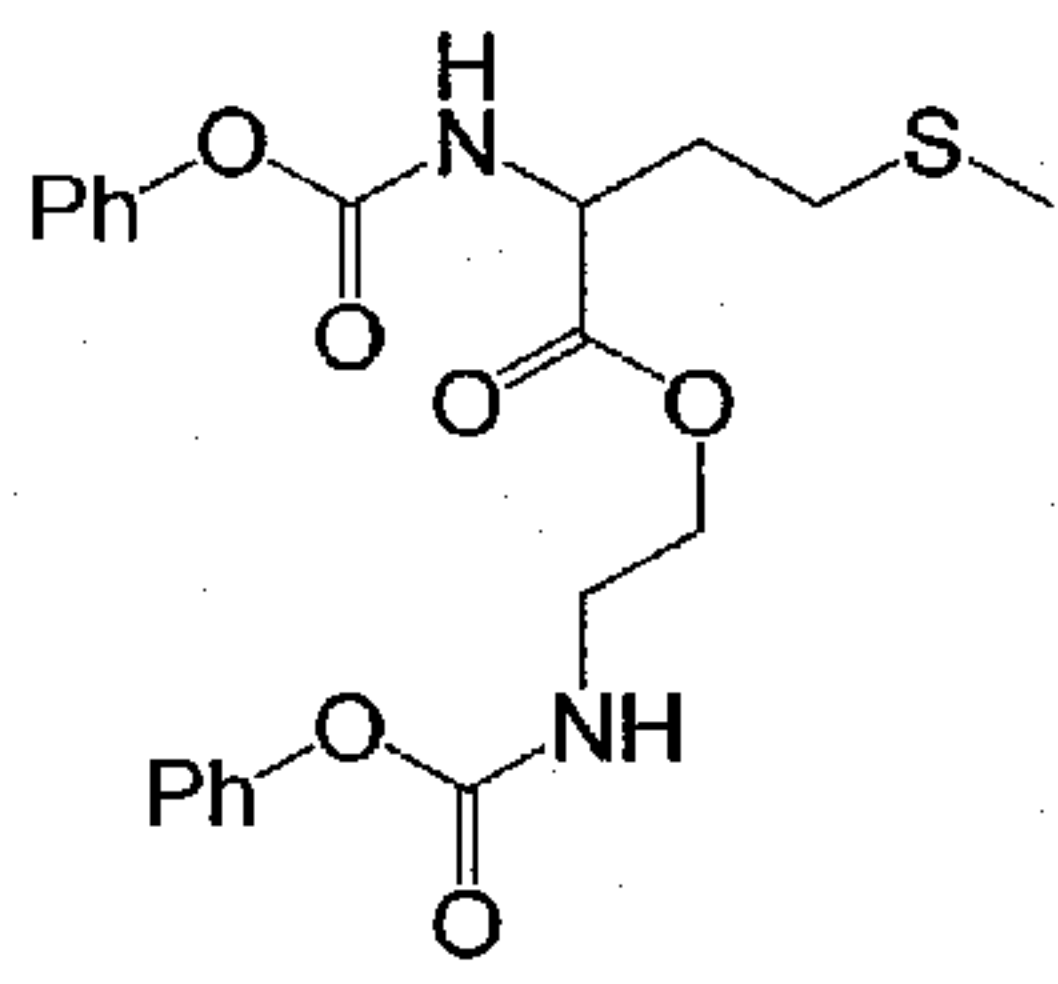
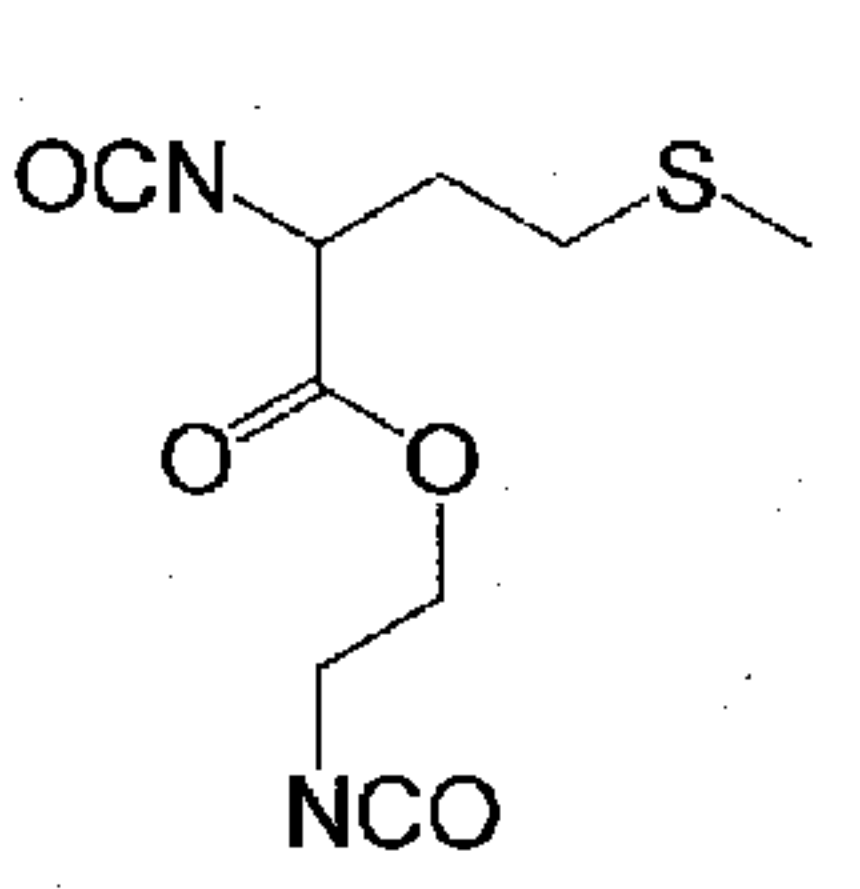
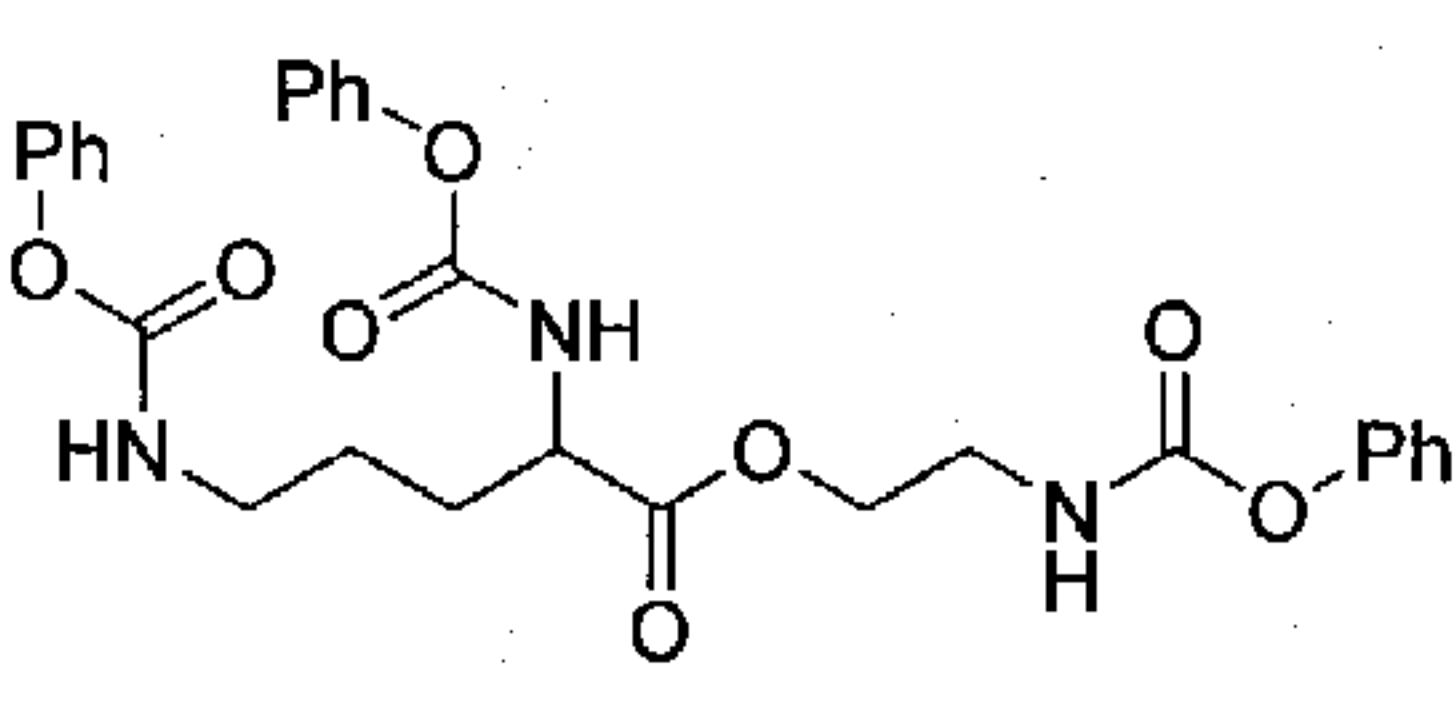
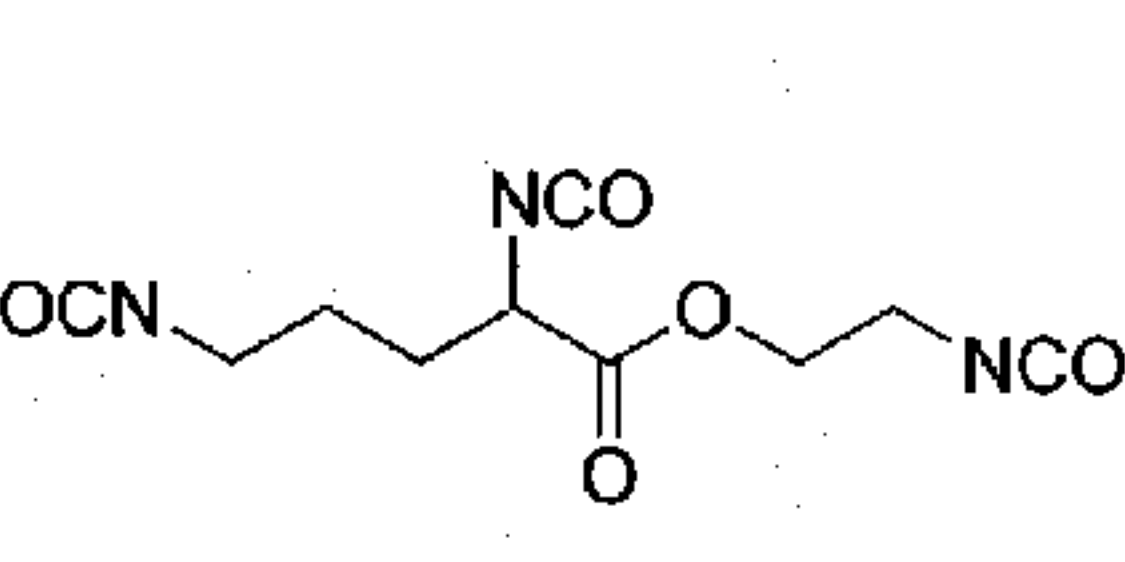
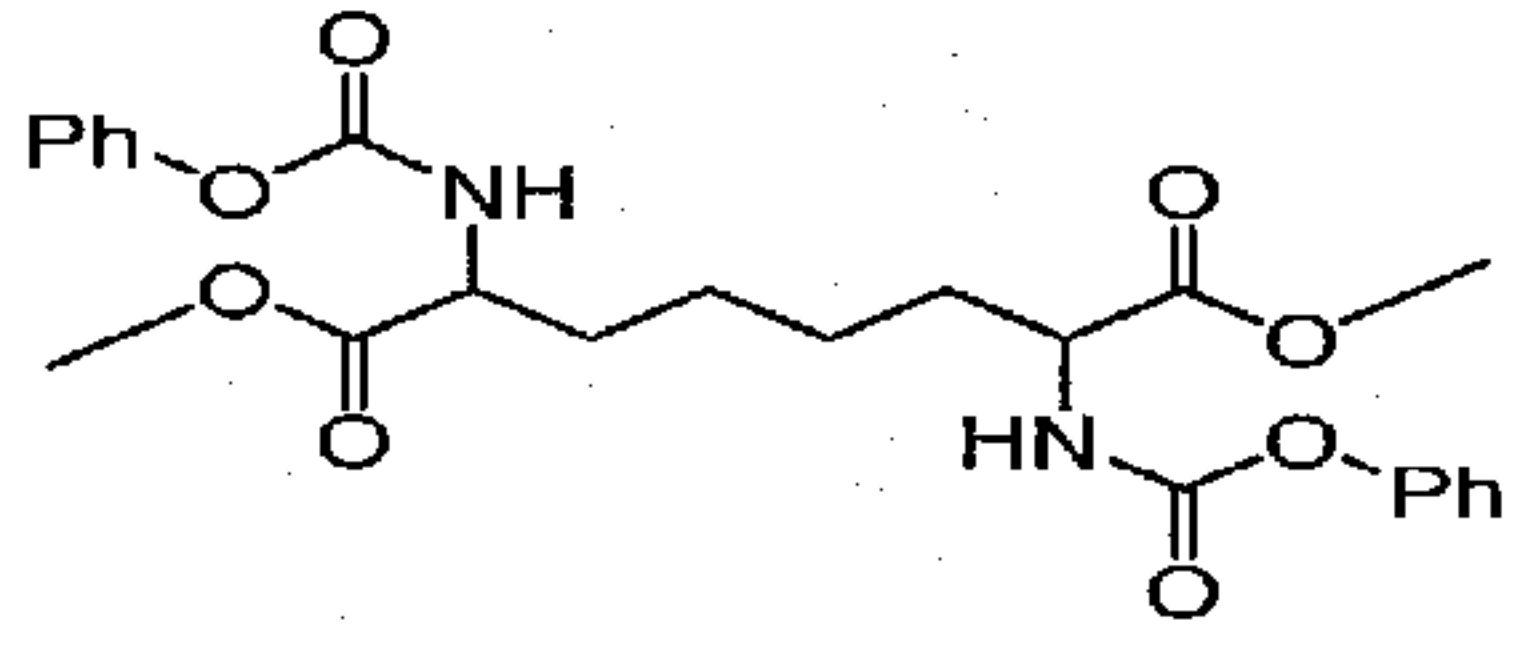
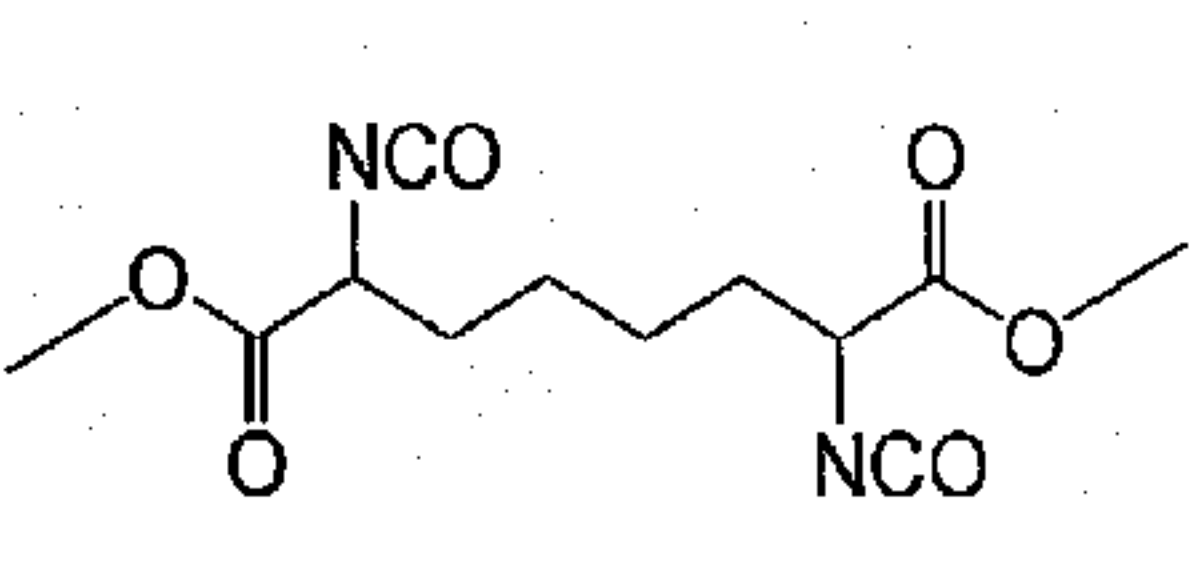
[0377]

[表4]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
1B			88
2B			81
3B			86
4B			84
5B			86
6B			84
7B			82
8B			83

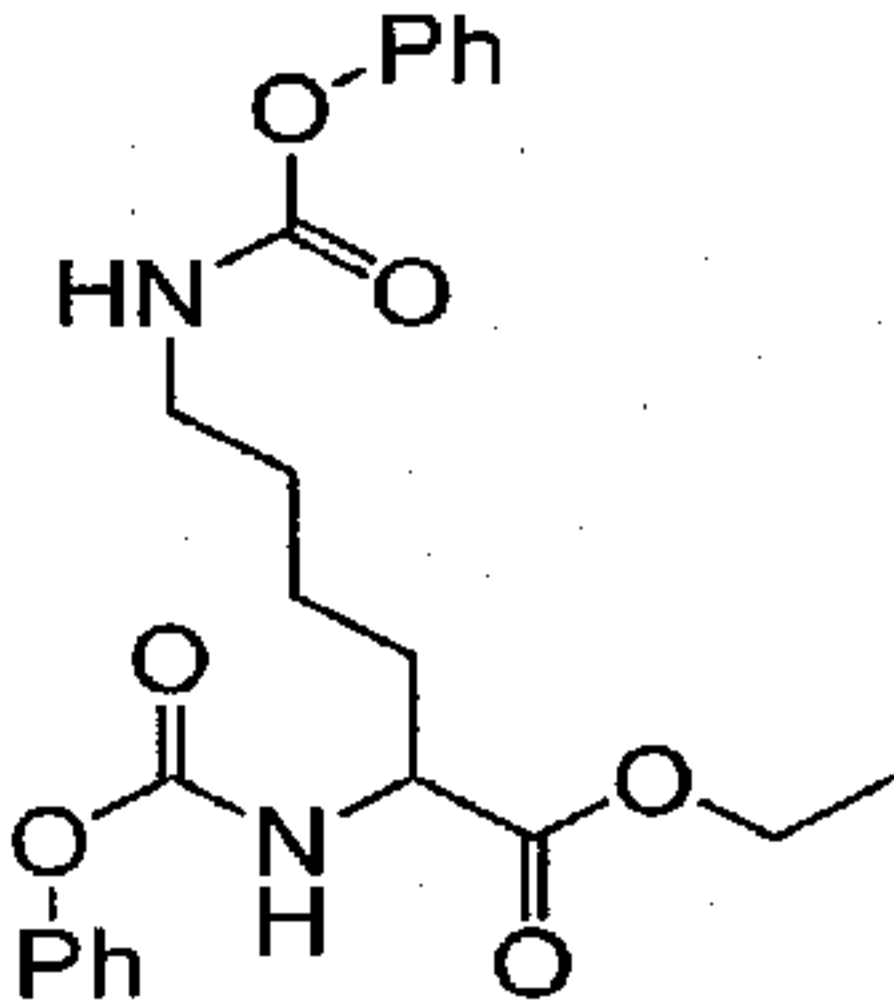
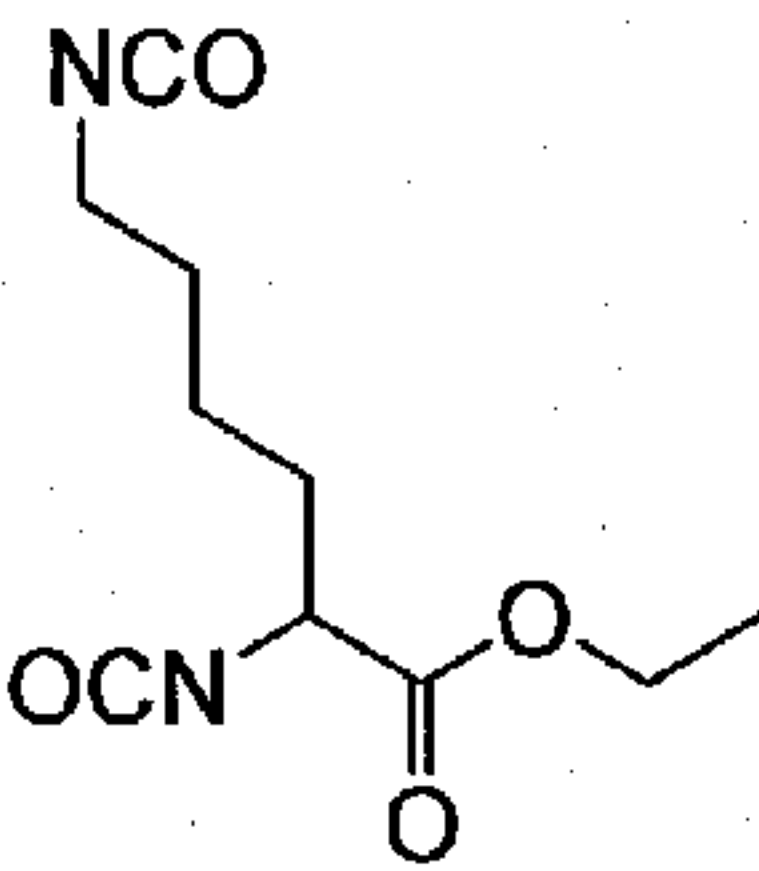
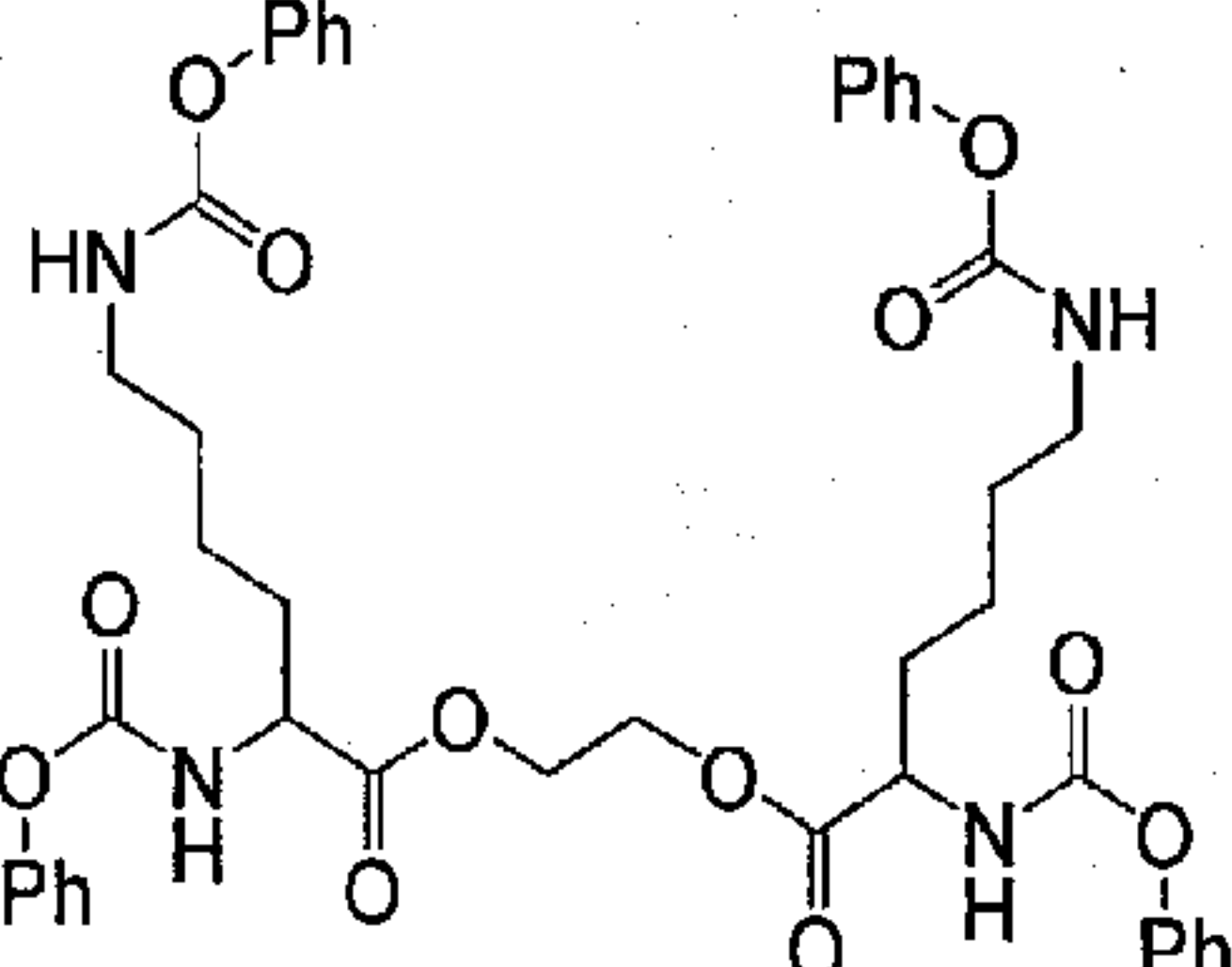
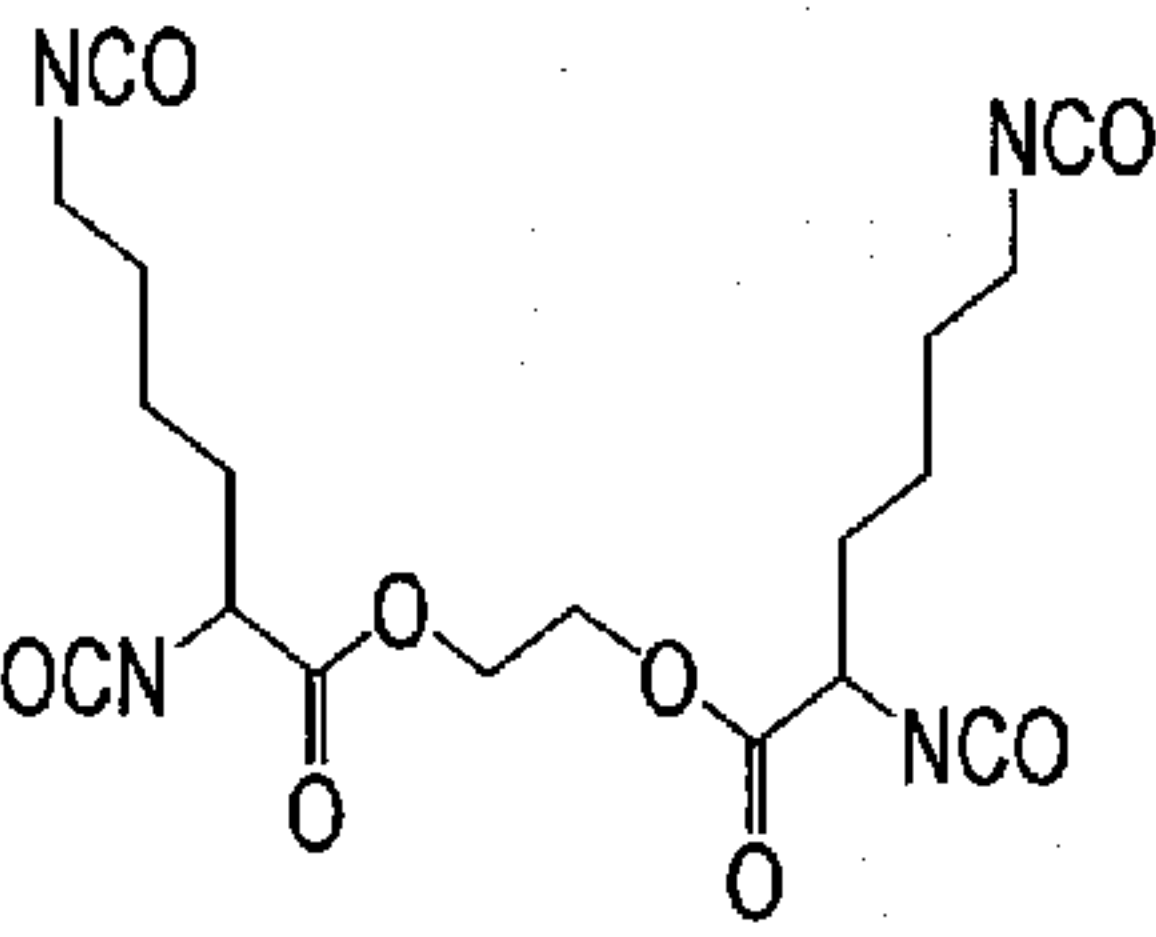
[0378]

[表5]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
9B			84
10B			79
11B			85
12B			84
13B			86

[0379]

[表6]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
14B			84
15B			68

[0380] [実施例 1 7 A ～ 3 1 A]

化合物 A としてフェノール性レゾール樹脂を使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1 - 1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0381]

[表7]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
17 A			77
18 A			68
19 A			73
20 A			71
21 A			74
22 A			71
23 A			72
24 A			71

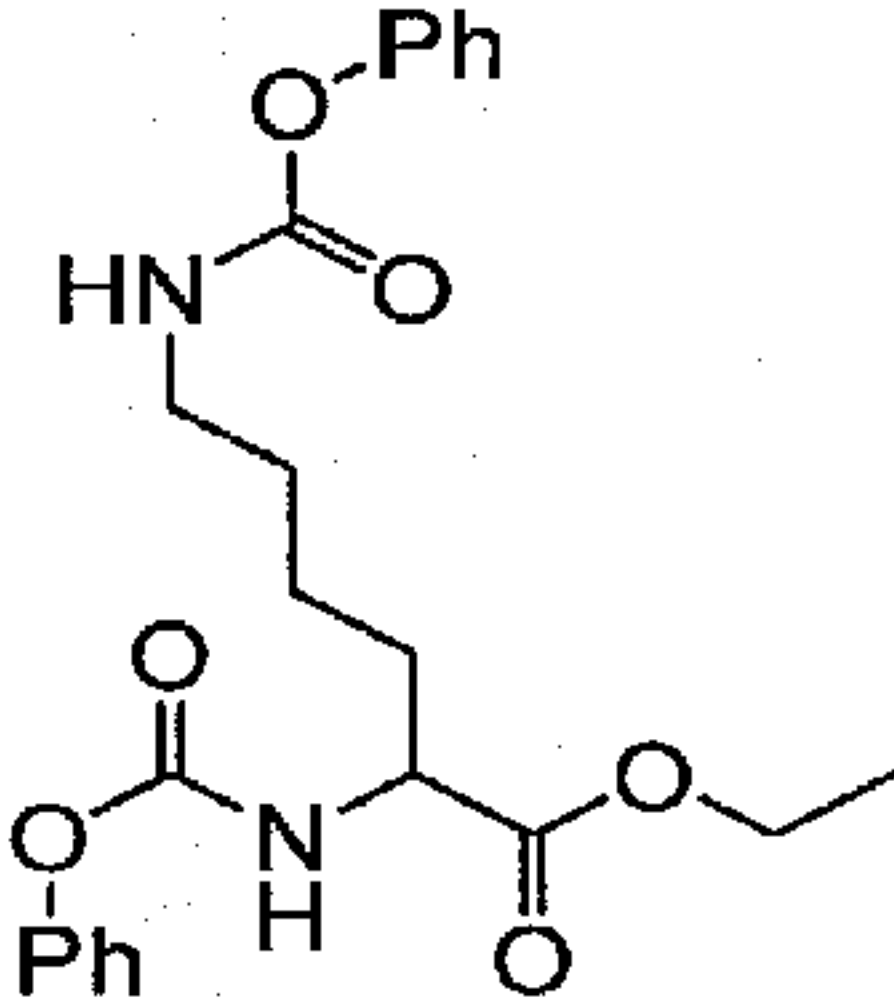
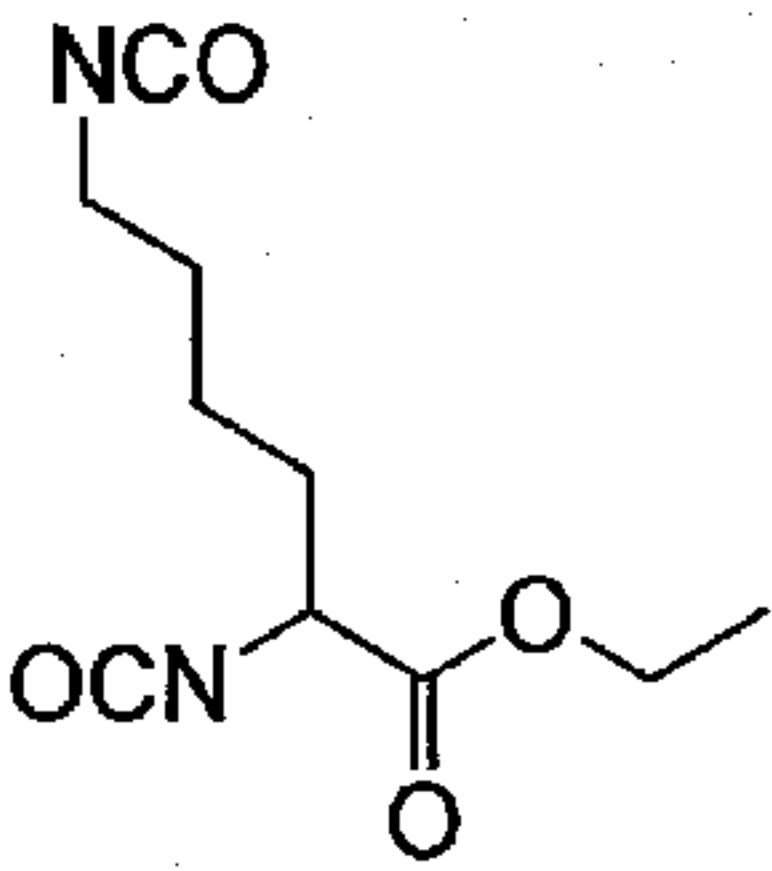
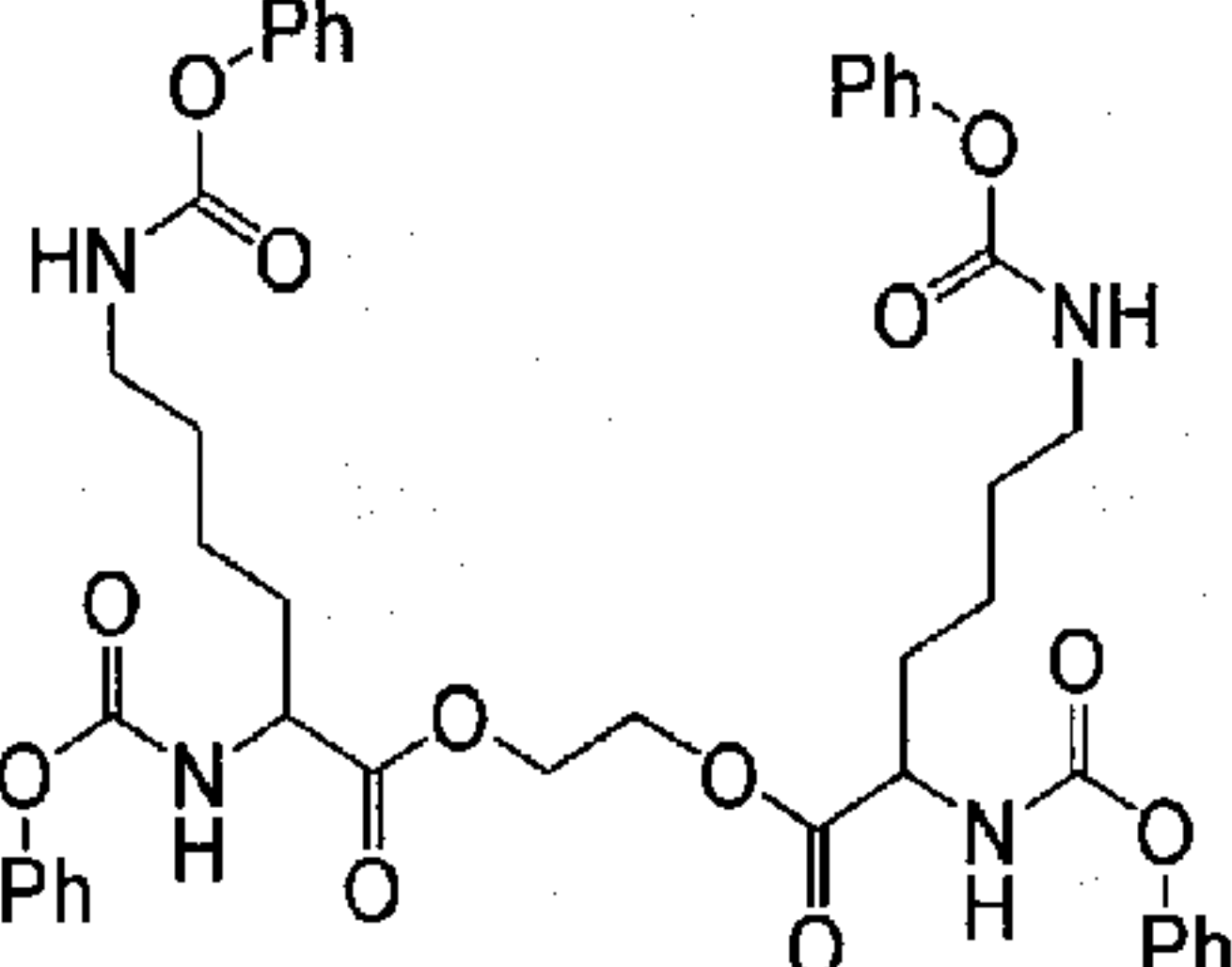
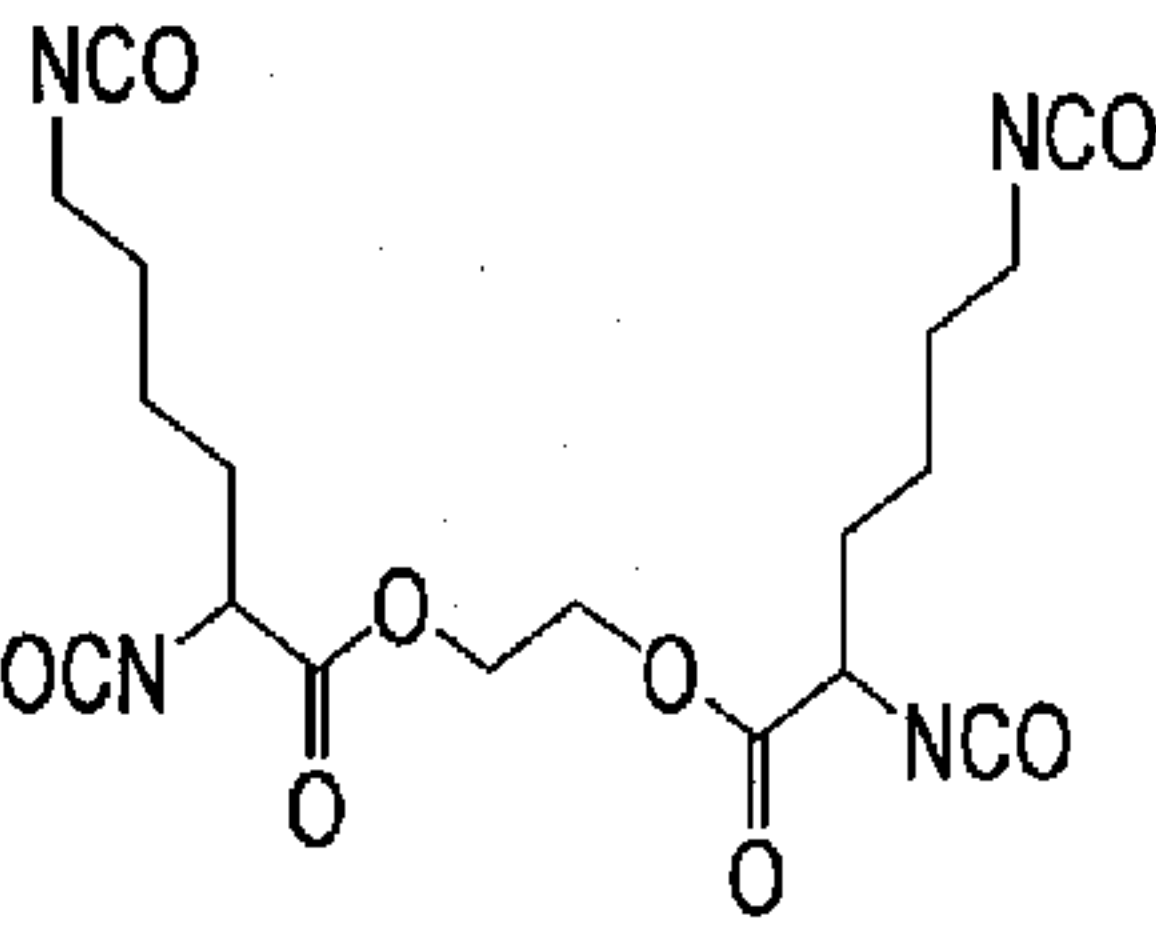
[0382]

[表8]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
25 A			72
26 A			69
27 A			73
28 A			72
29 A			73

[0383]

[表9]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
30 A			74
31 A			57

[0384] [実施例 1 7 B ～ 3 1 B]

化合物 A としてフェノール型レゾール樹脂を使用し、不活性溶媒としてベンゾフェノンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1 – 2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0385]

[表10]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
17 B			89
18 B			83
19 B			87
20 B			84
21 B			87
22 B			85
23 B			83
24 B			84

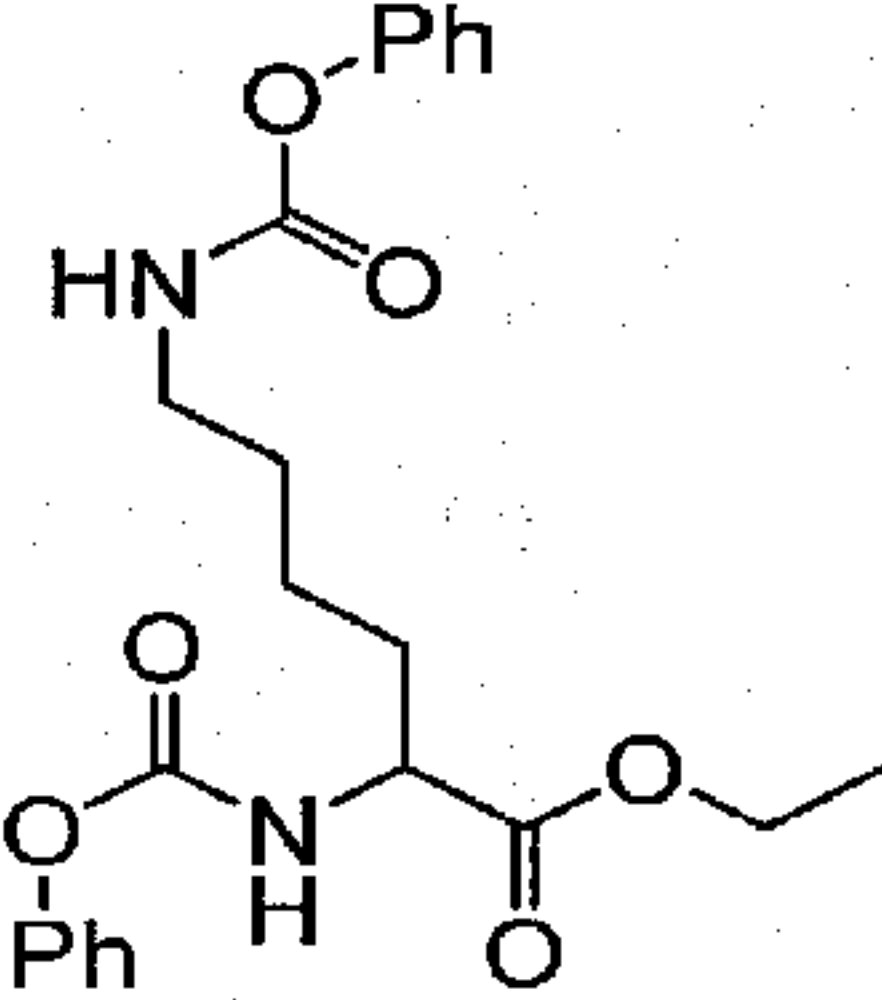
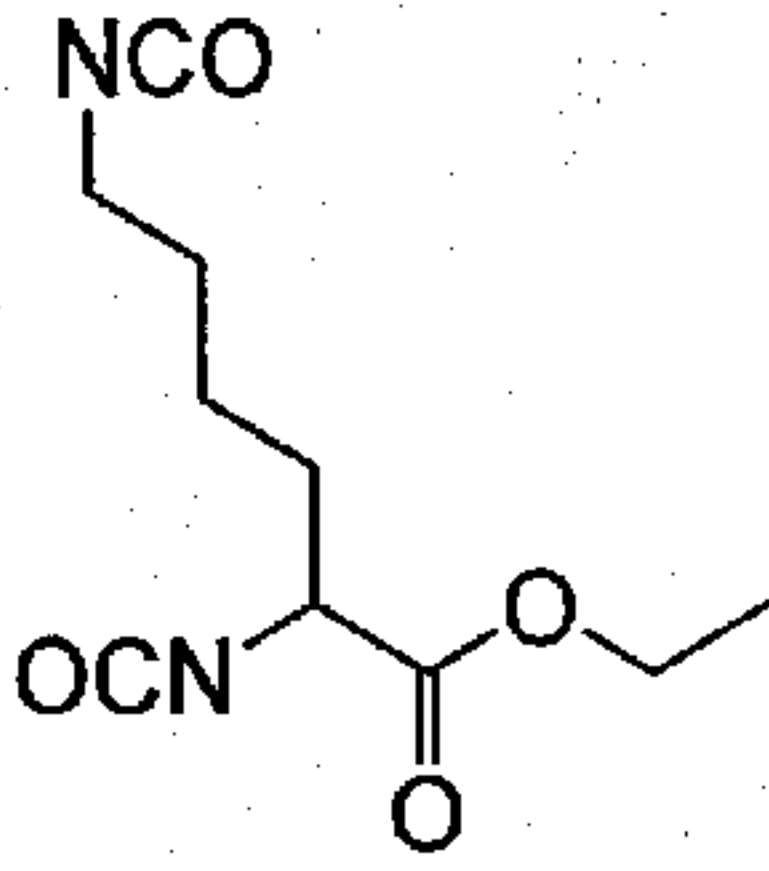
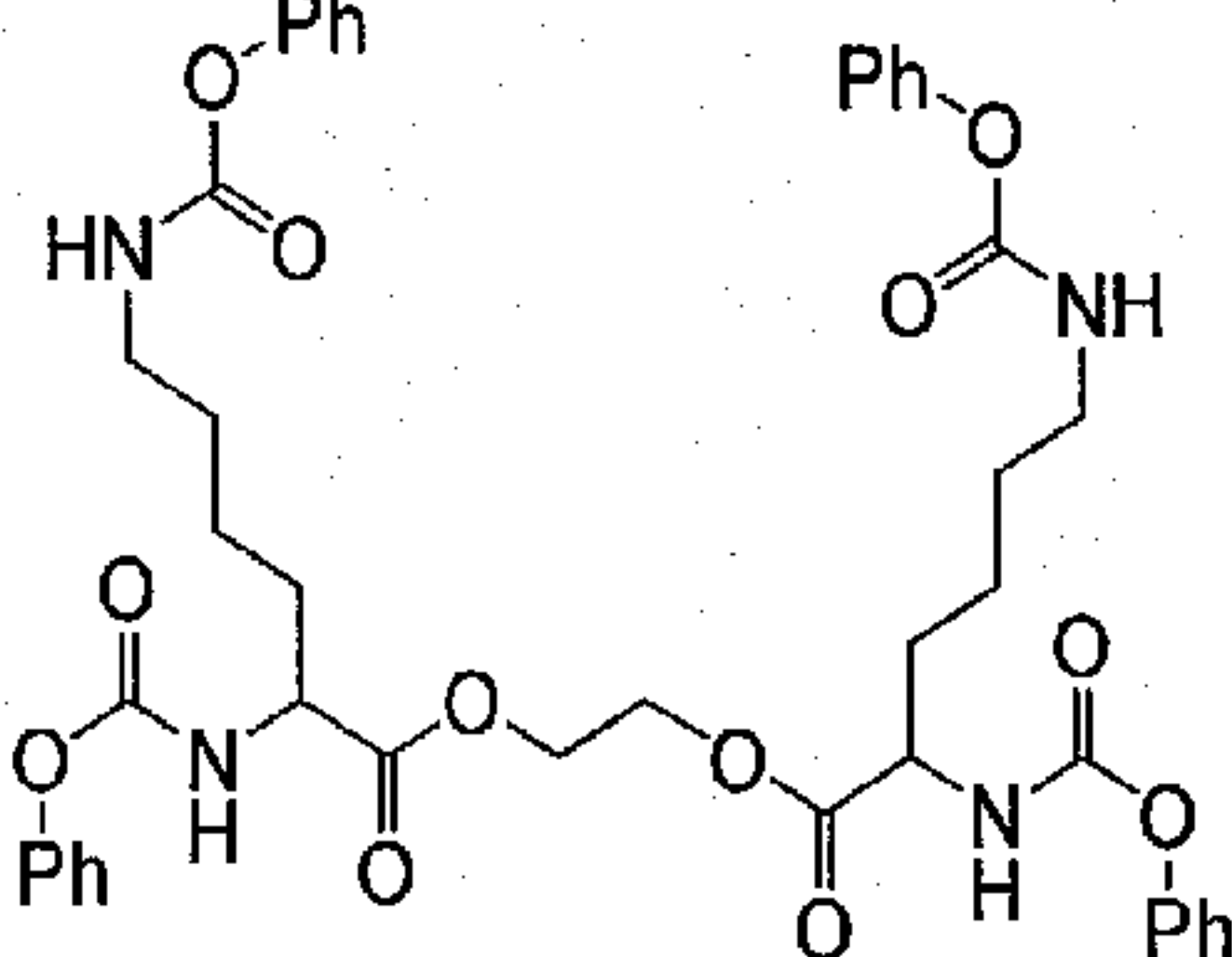
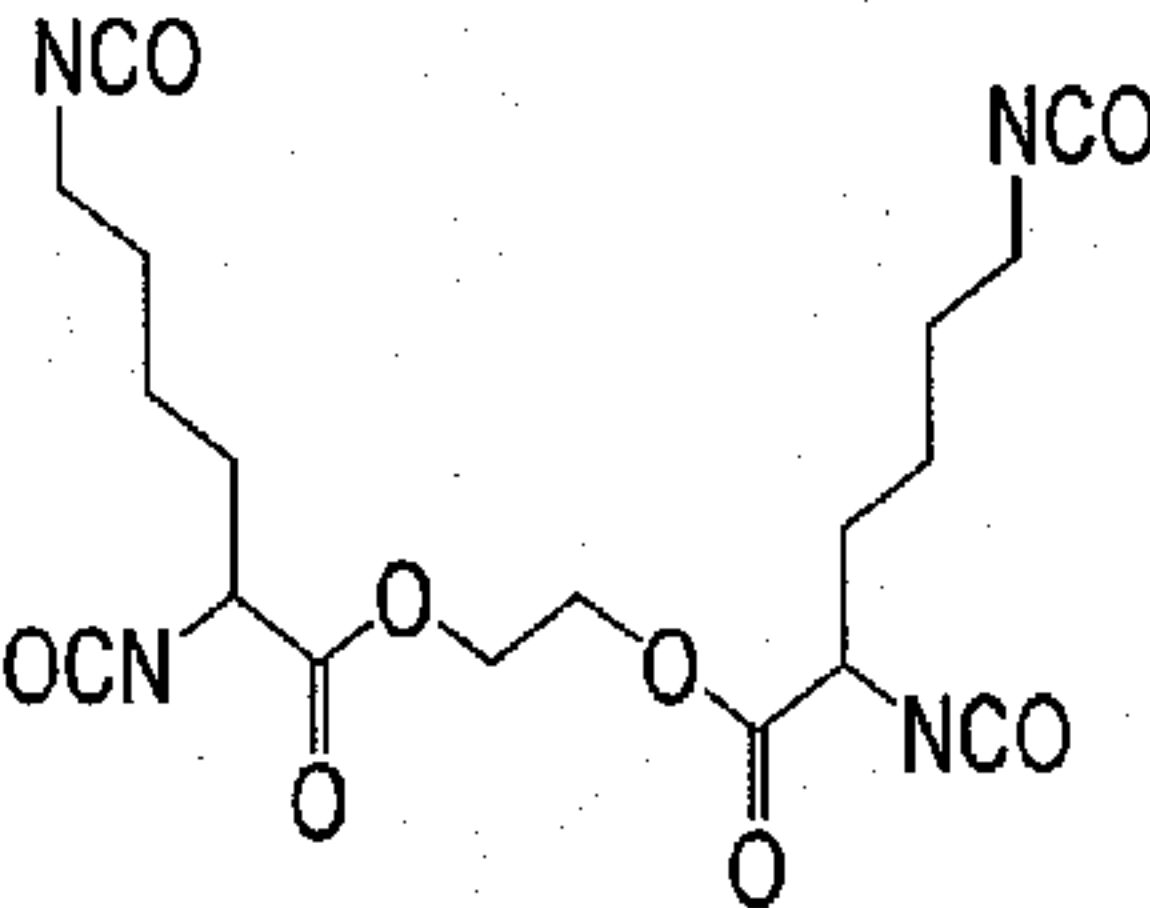
[0386]

[表11]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
25 B			85
26 B			80
27 B			87
28 B			87
29 B			87

[0387]

[表12]

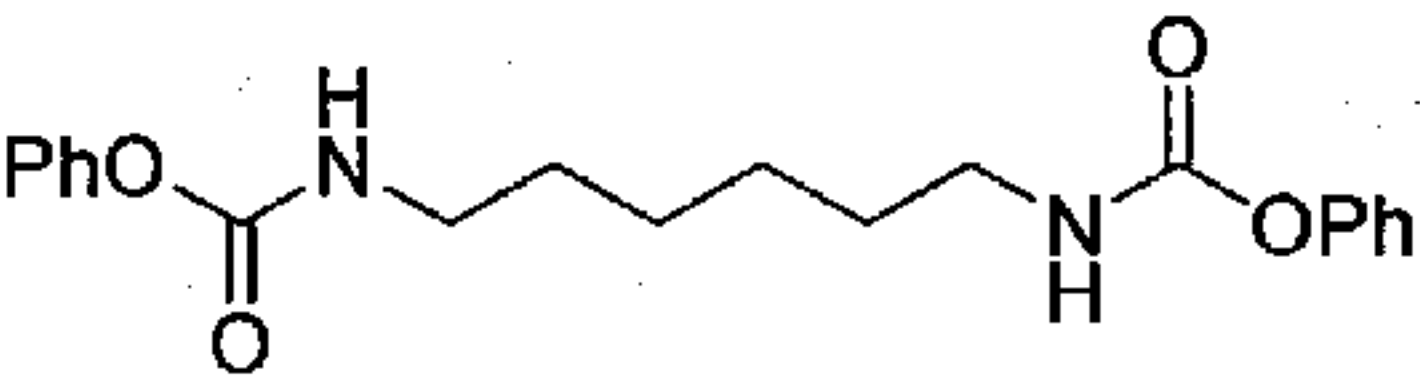
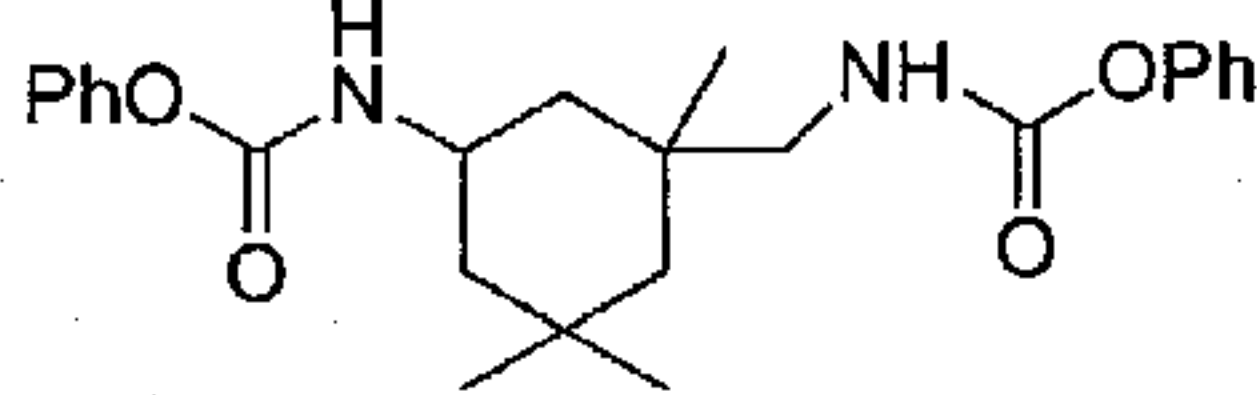
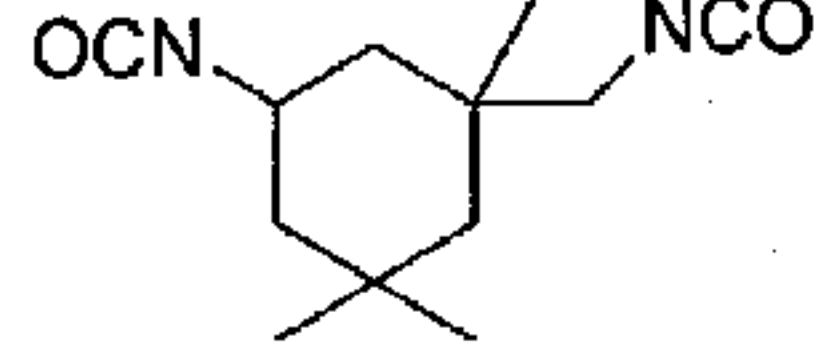
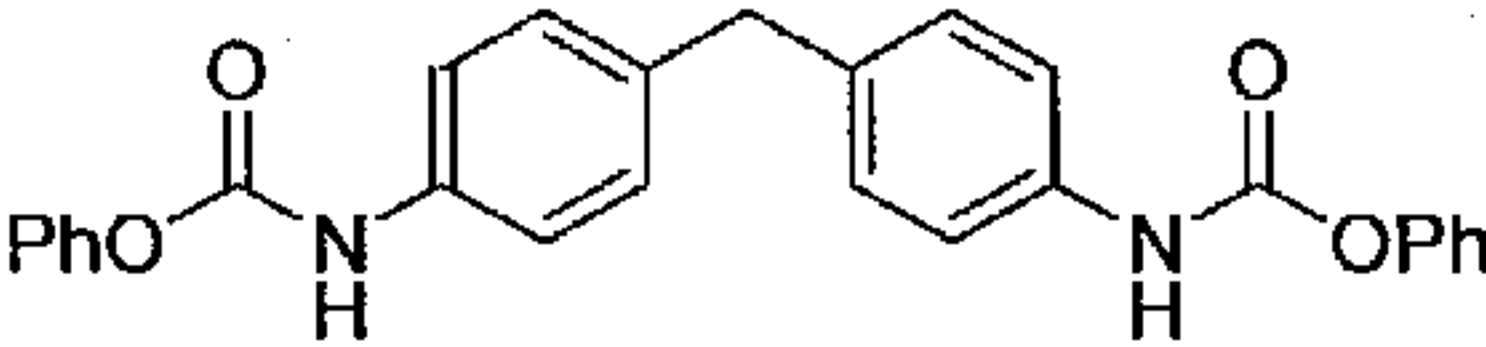
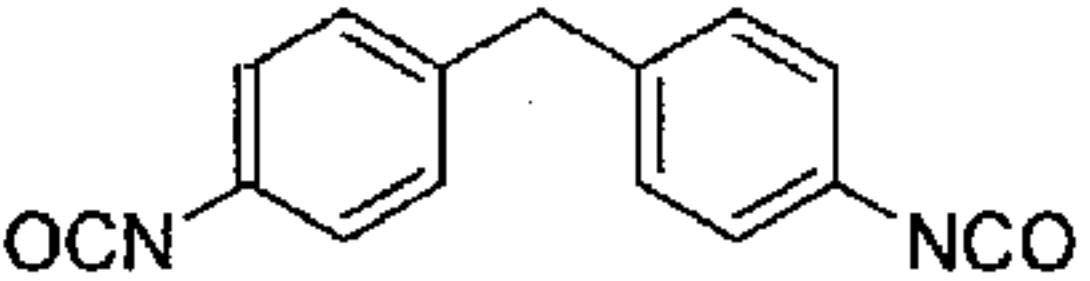
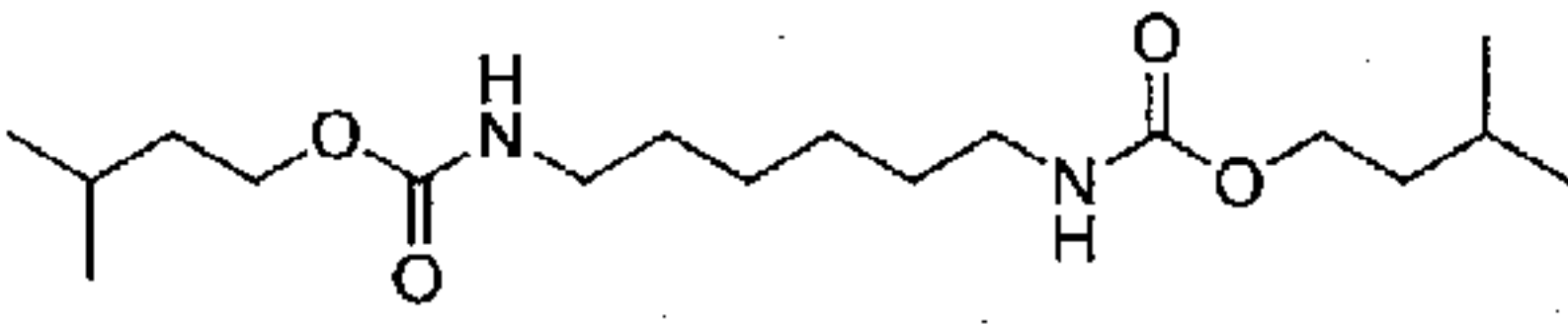
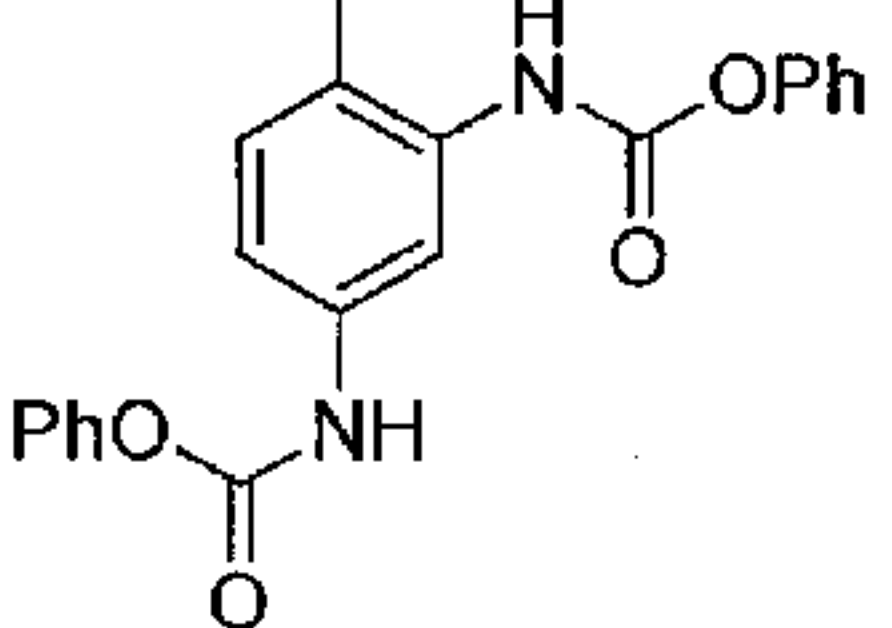
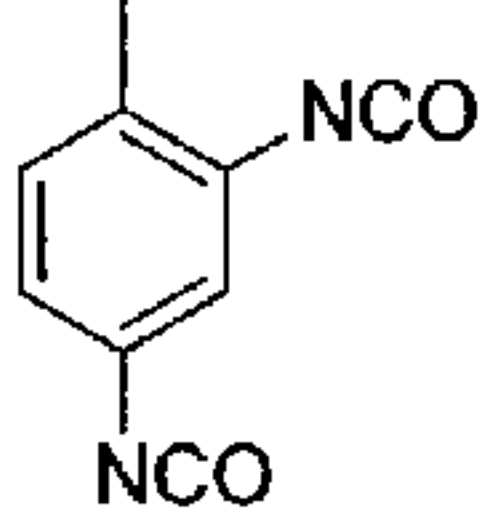
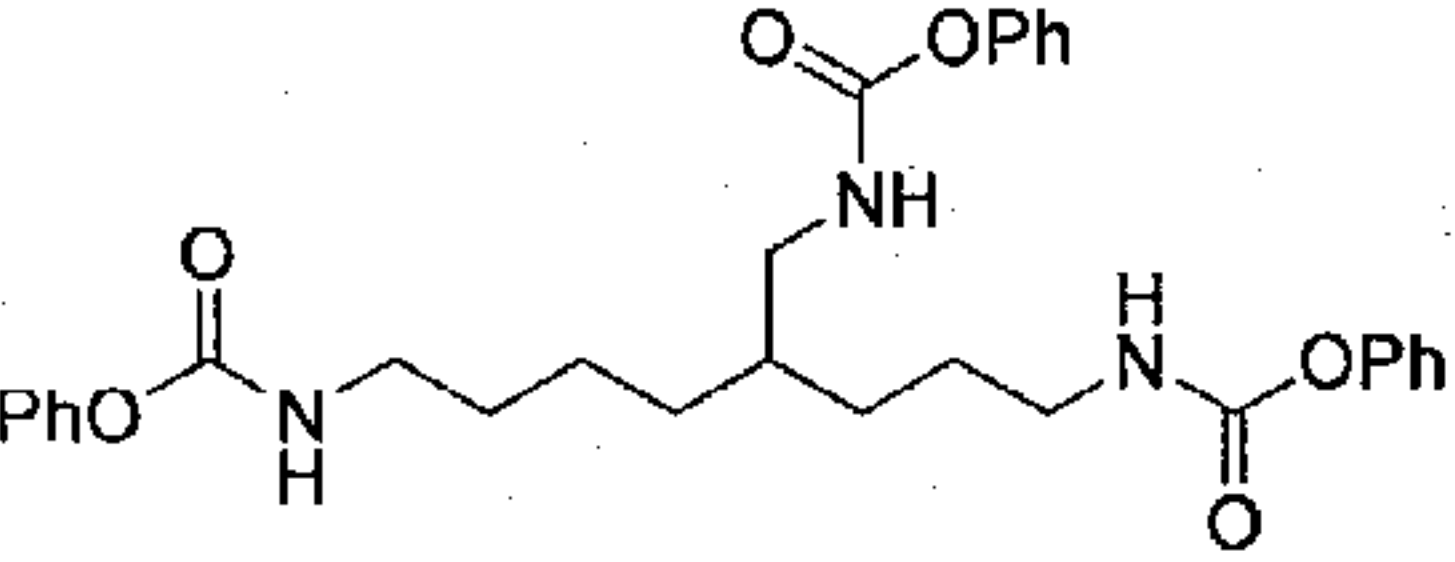
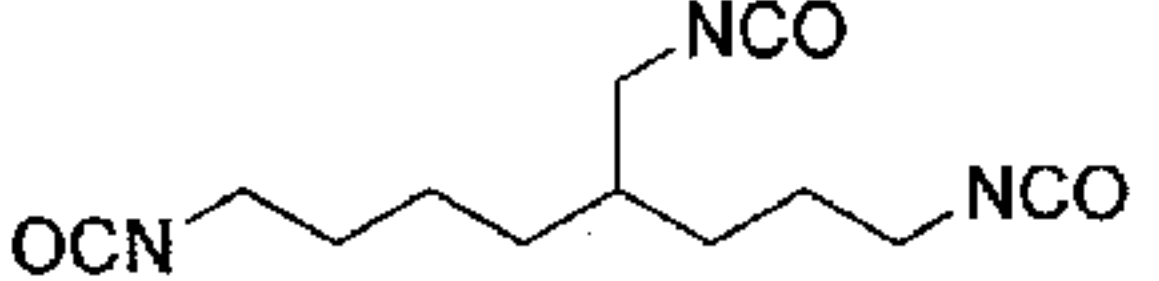
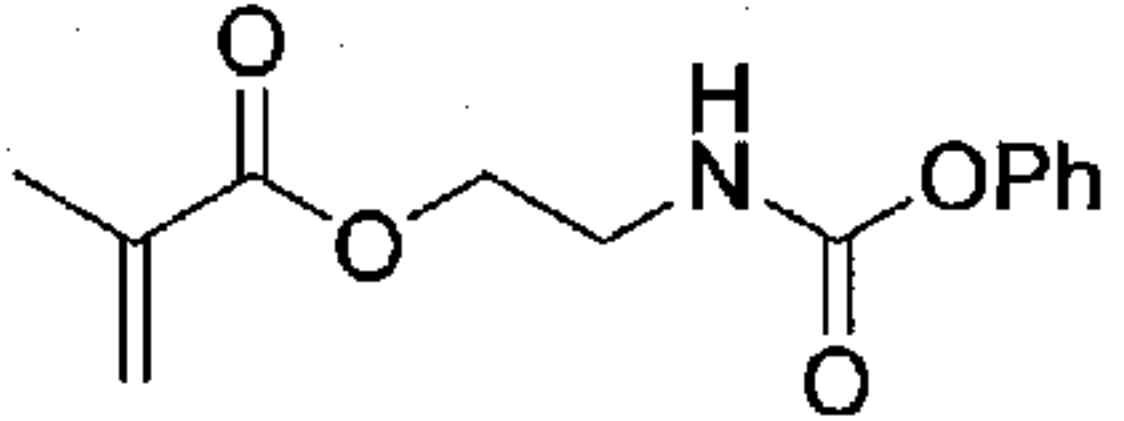
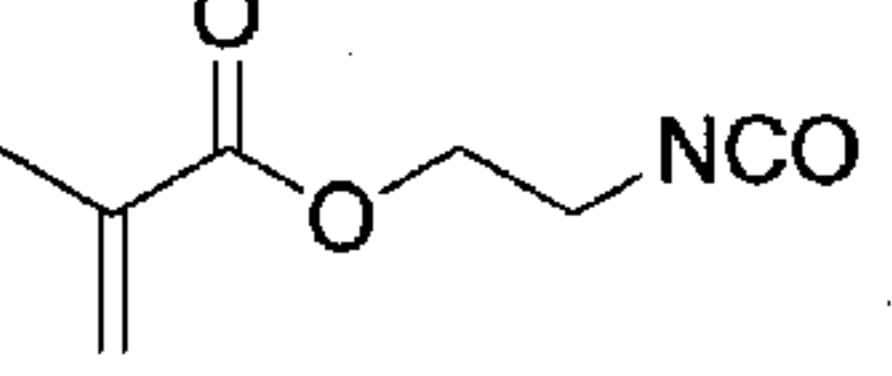
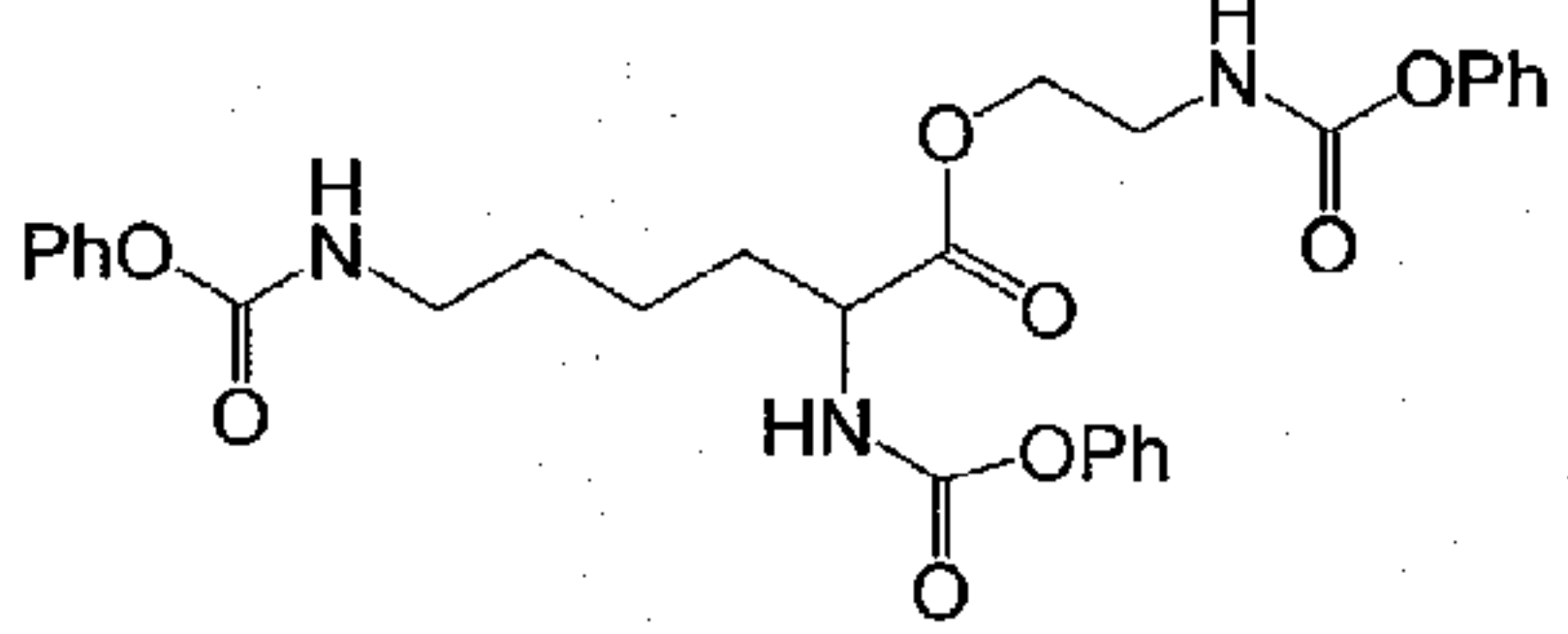
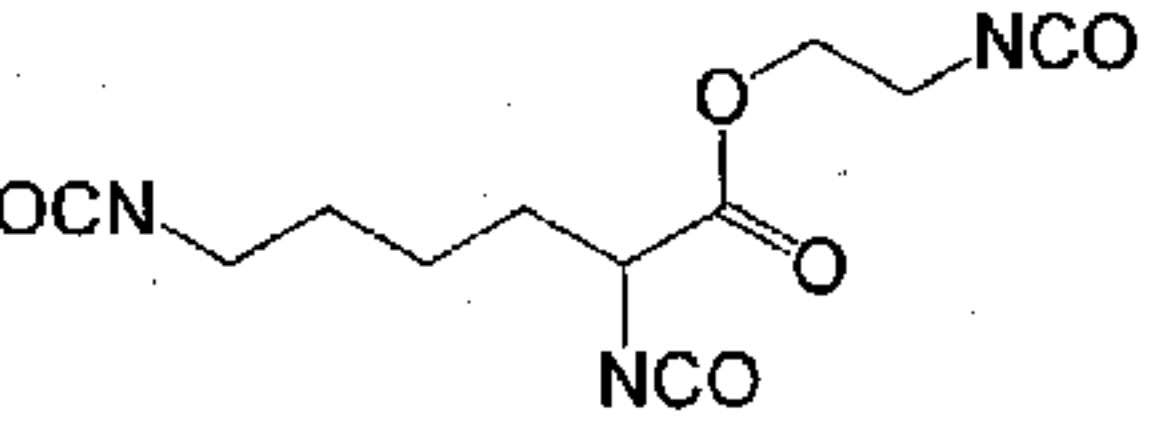
実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
30 B			85
31 B			69

[0388] [実施例 3 3 A ~ 4 7 A]

化合物 A としてクレゾール性レゾール樹脂を使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1 - 1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0389]

[表13]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
33 A			78
34 A			69
35 A			73
36 A			72
37 A			74
38 A			72
39 A			73
40 A			71

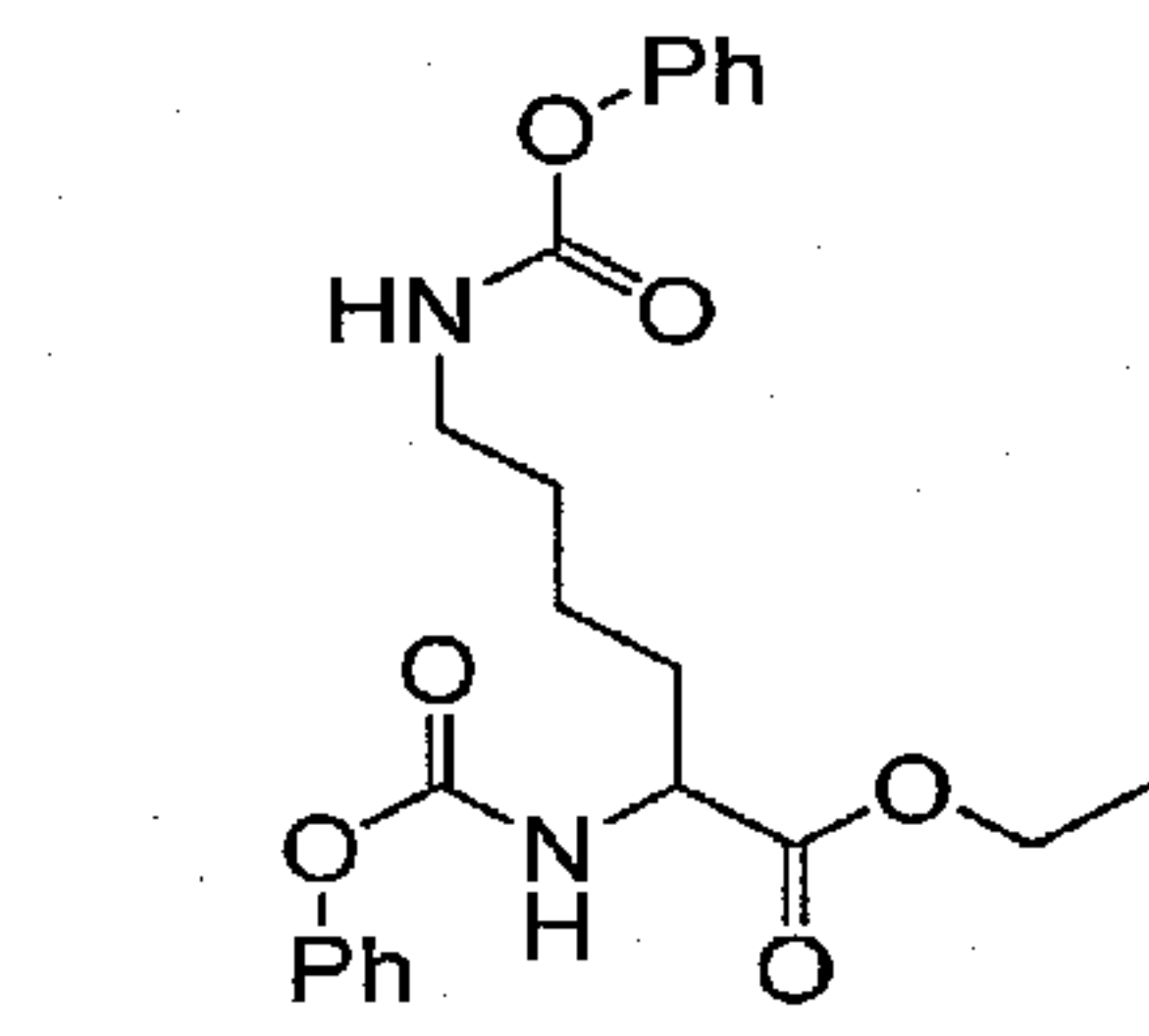
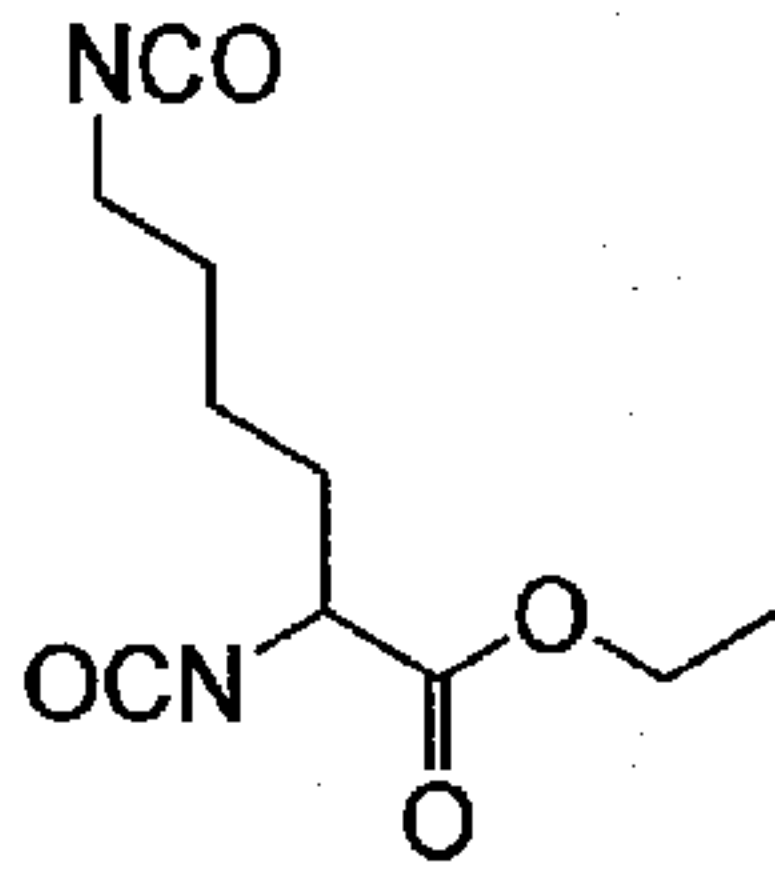
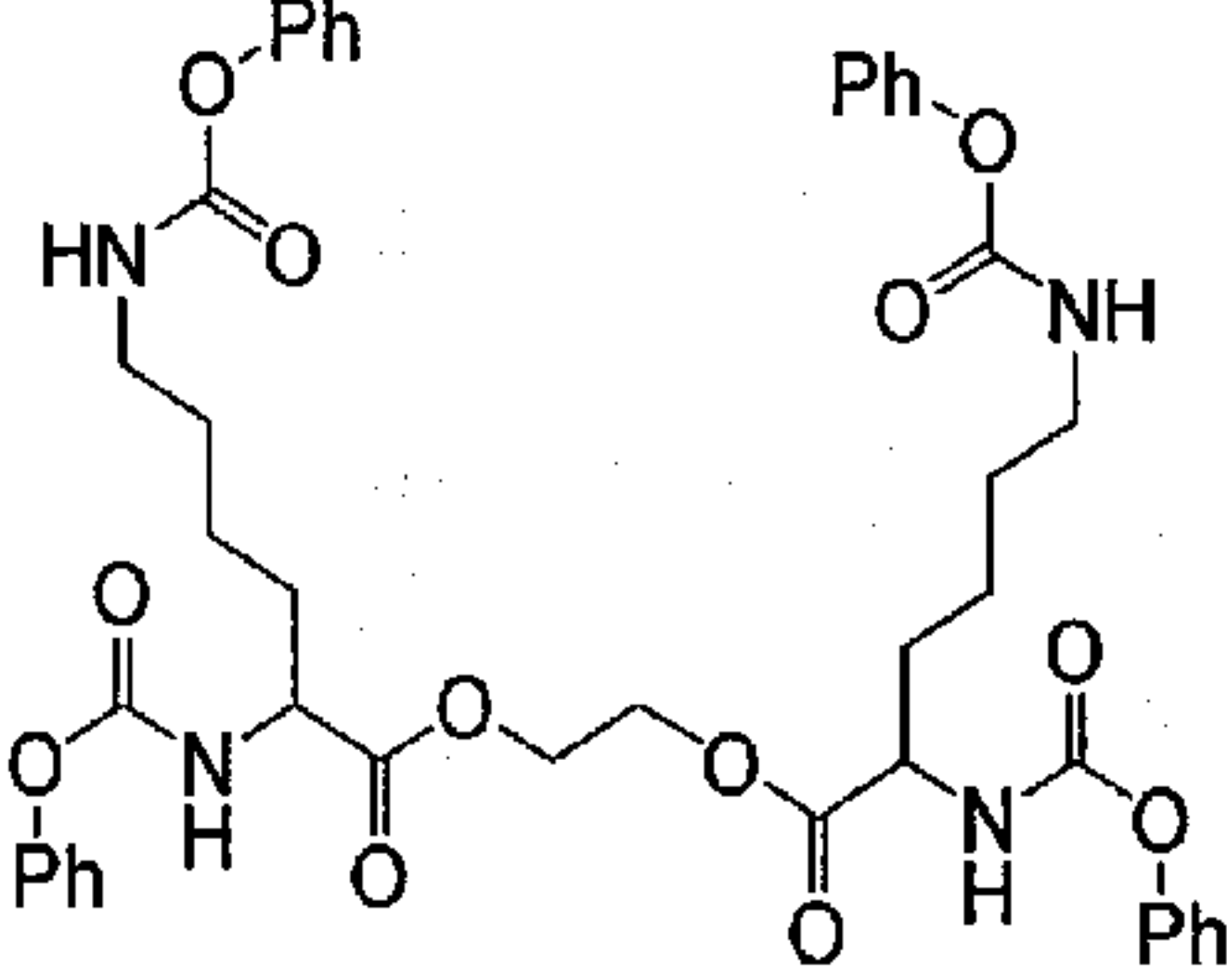
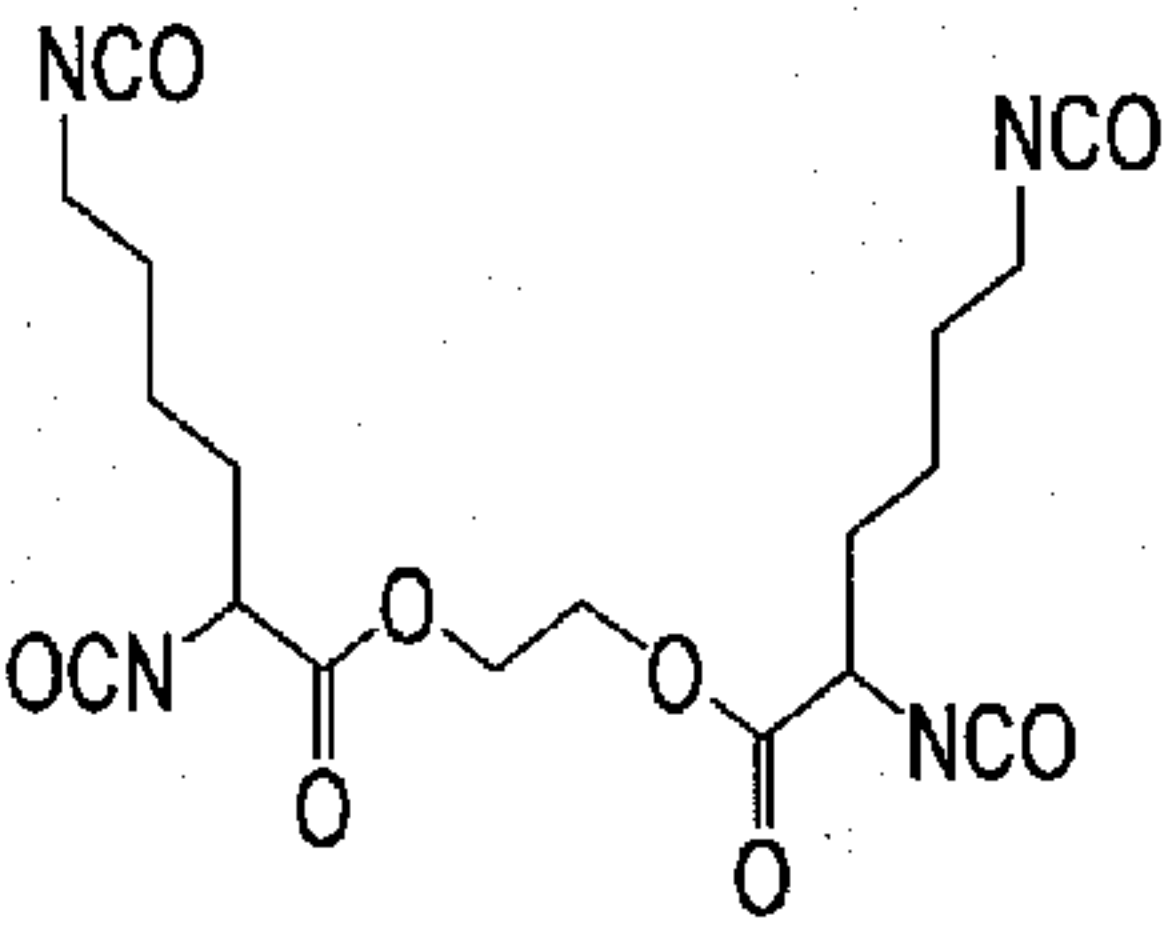
[0390]

[表14]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
41 A			72
42 A			70
43 A			73
44 A			73
45 A			73

[0391]

[表15]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
46 A			74
47 A			58

[0392] [実施例 3 3 B ~ 4 7 B]

化合物 A としてクレゾール型レゾール樹脂を使用し、不活性溶媒としてベンゾフェノンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1 - 2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

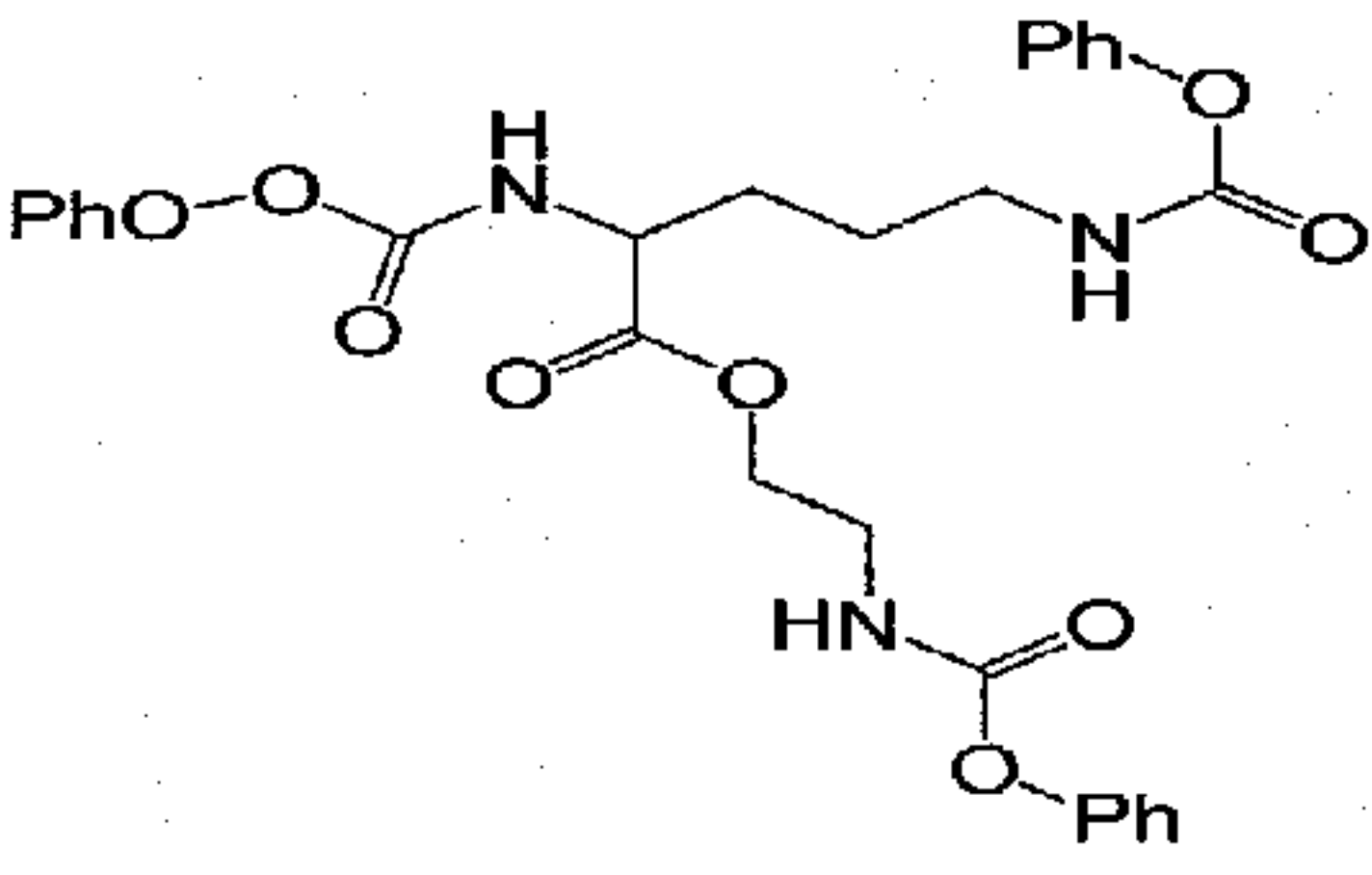
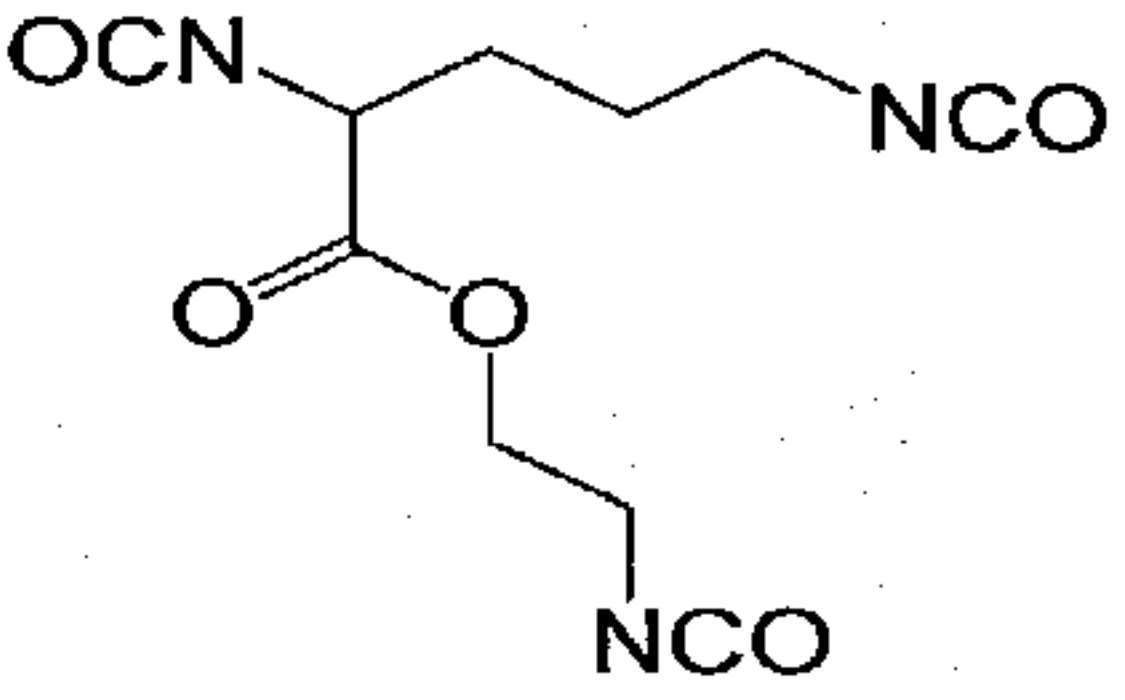
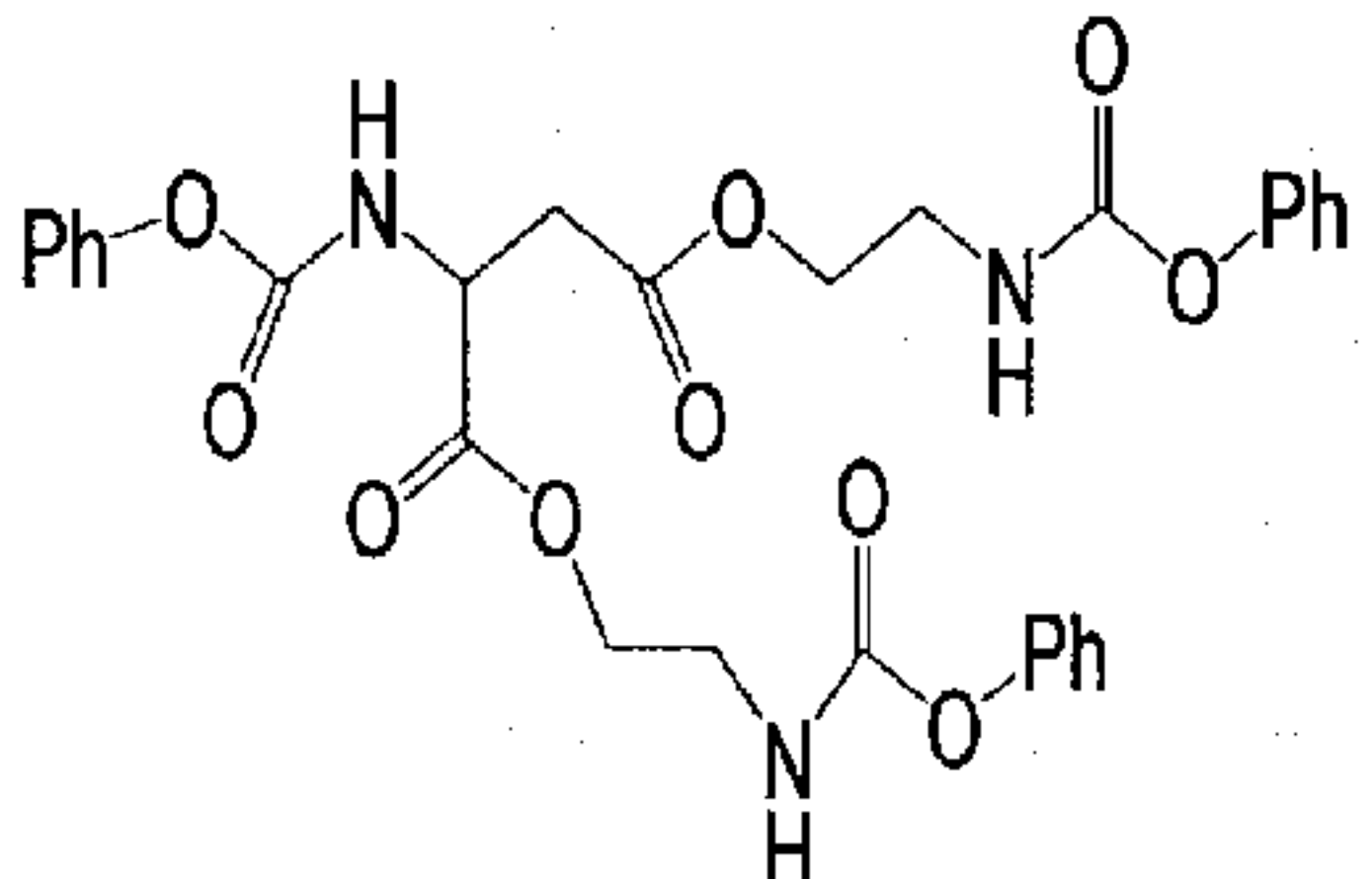
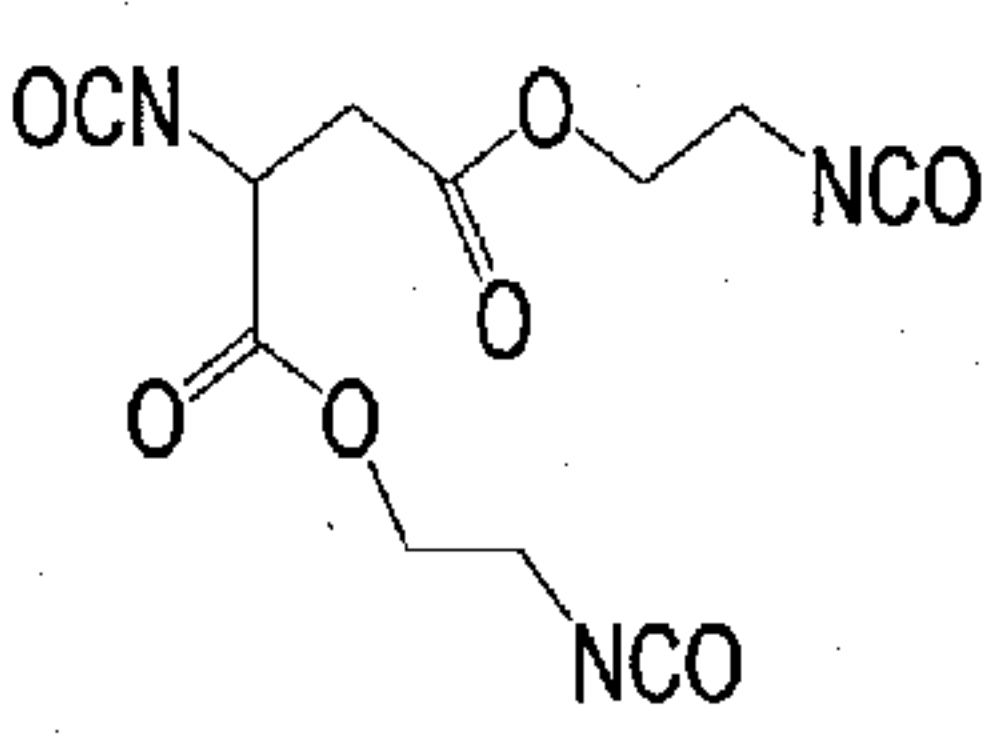
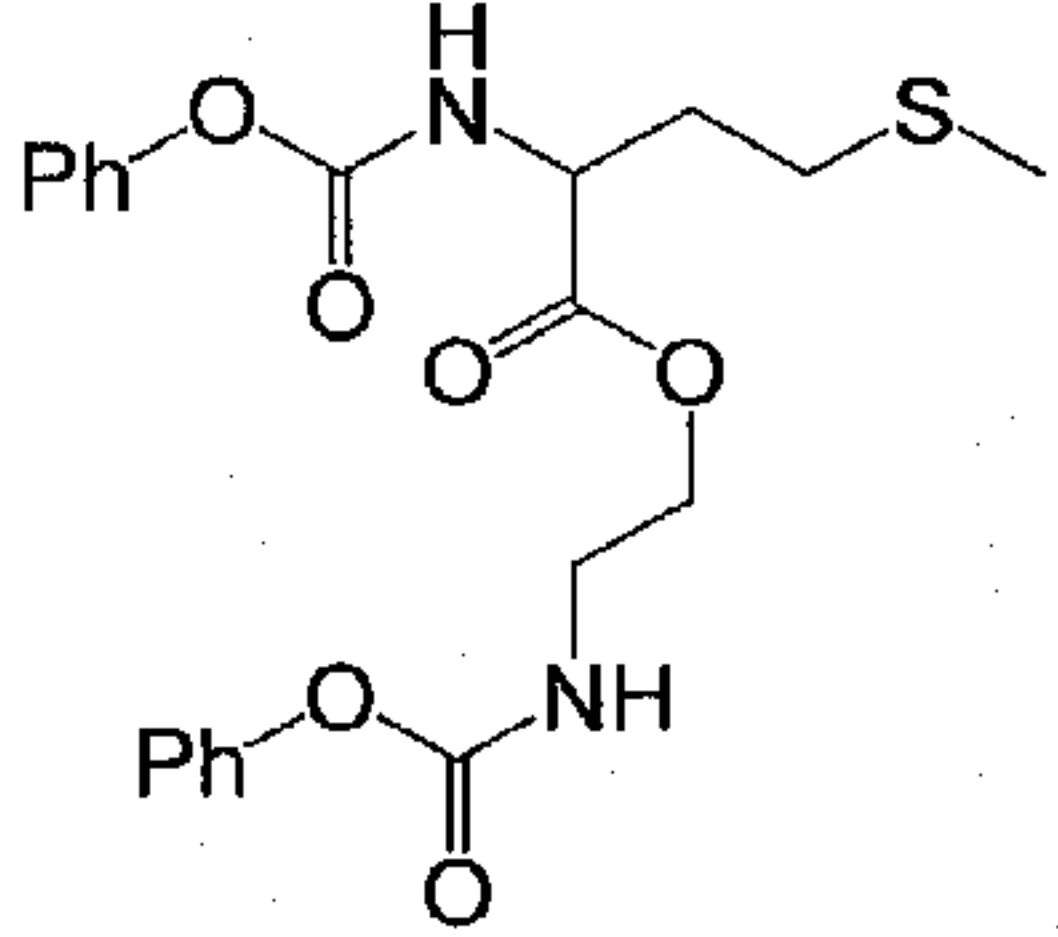
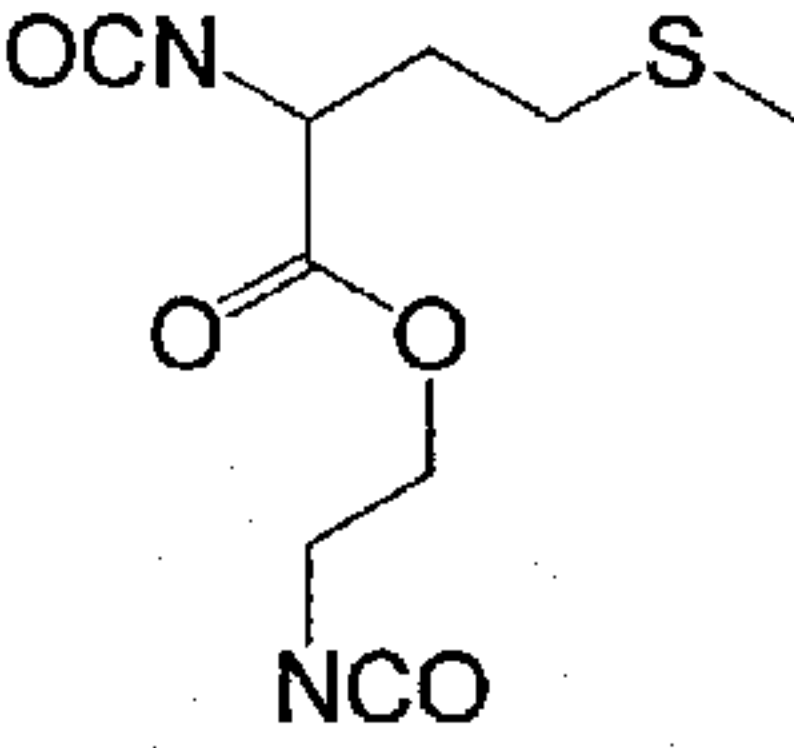
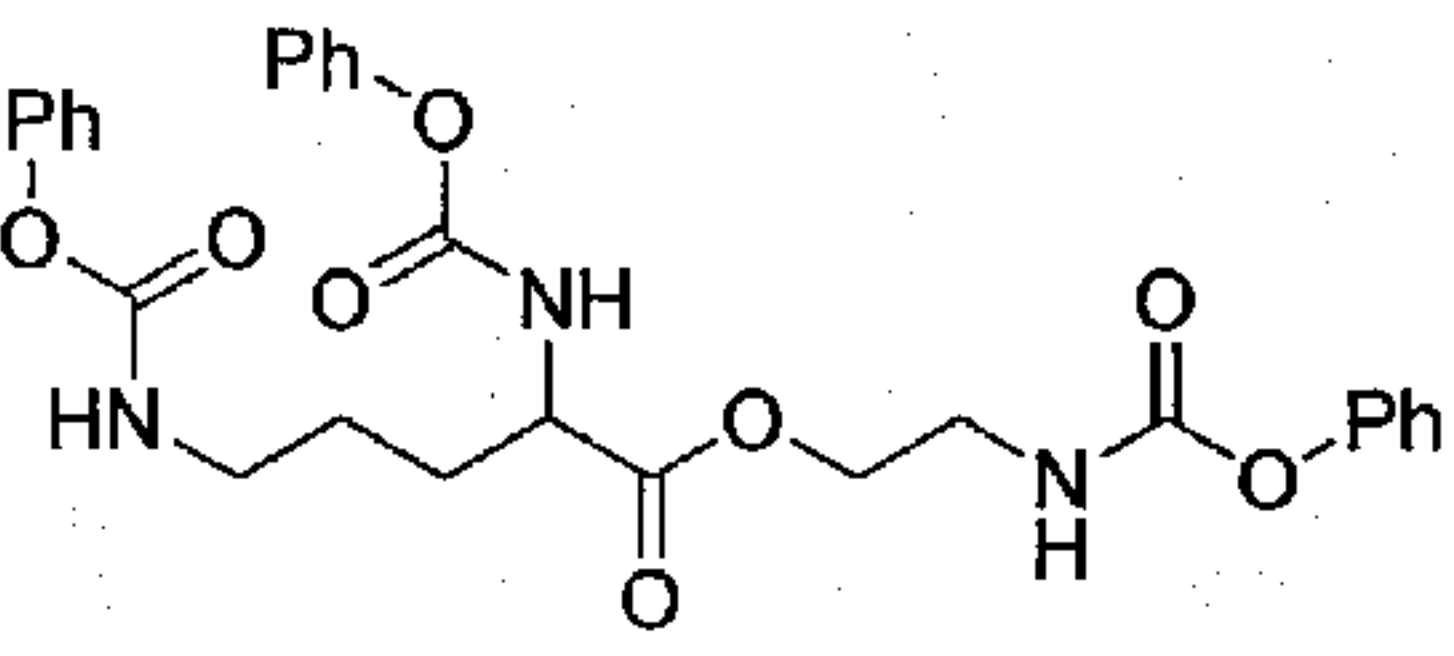
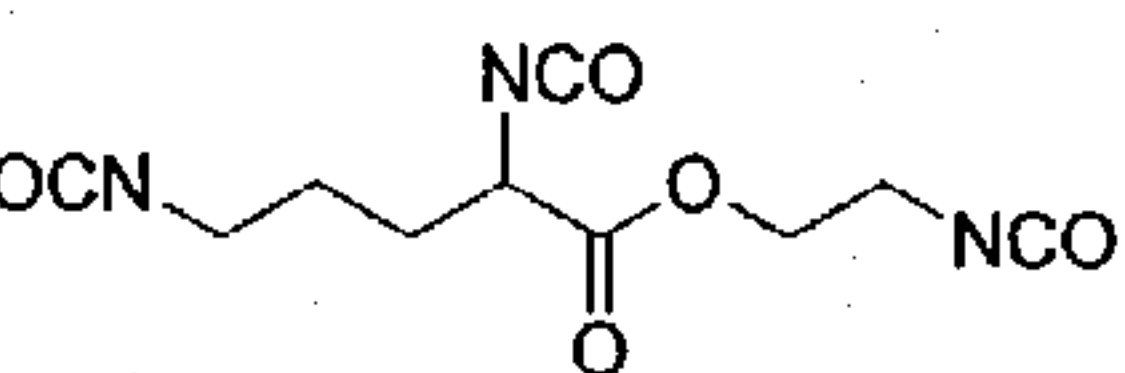
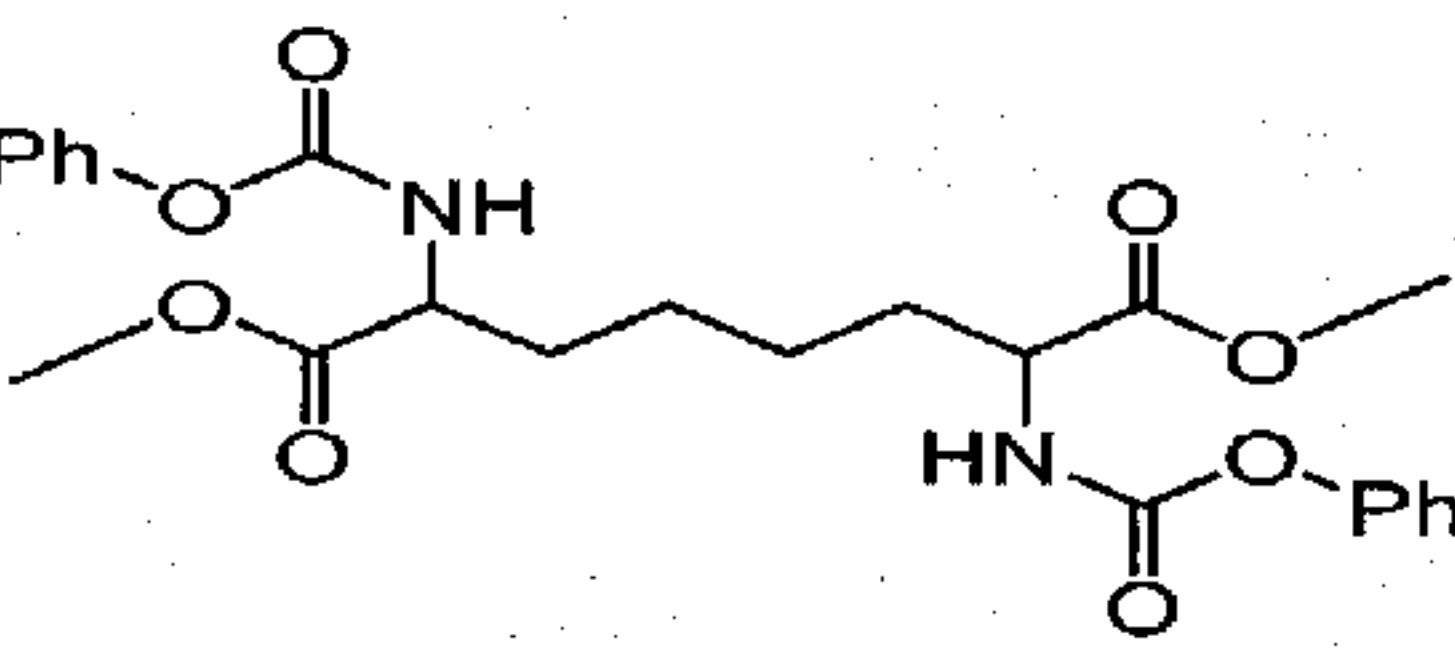
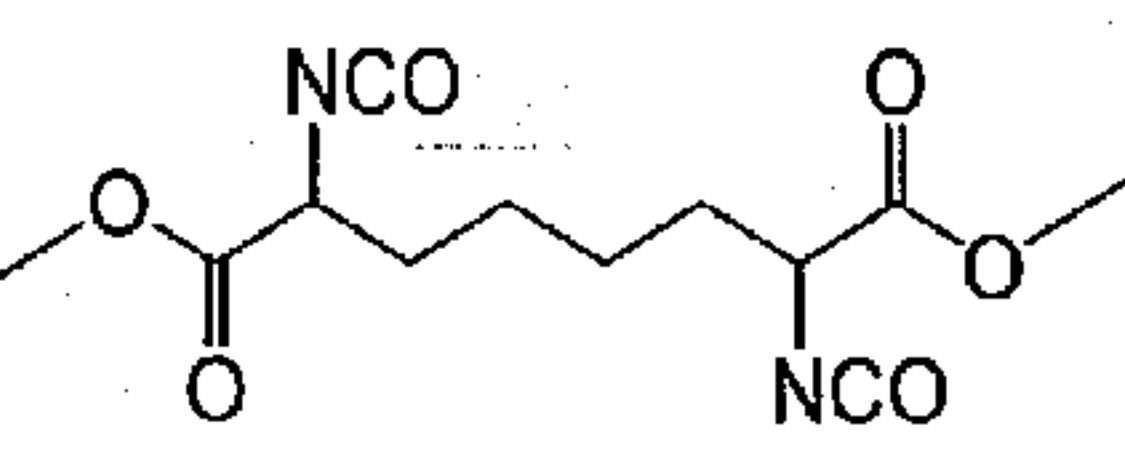
[0393]

[表16]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
33 B			88
34 B			83
35 B			86
36 B			83
37 B			86
38 B			84
39 B			83
40 B			83

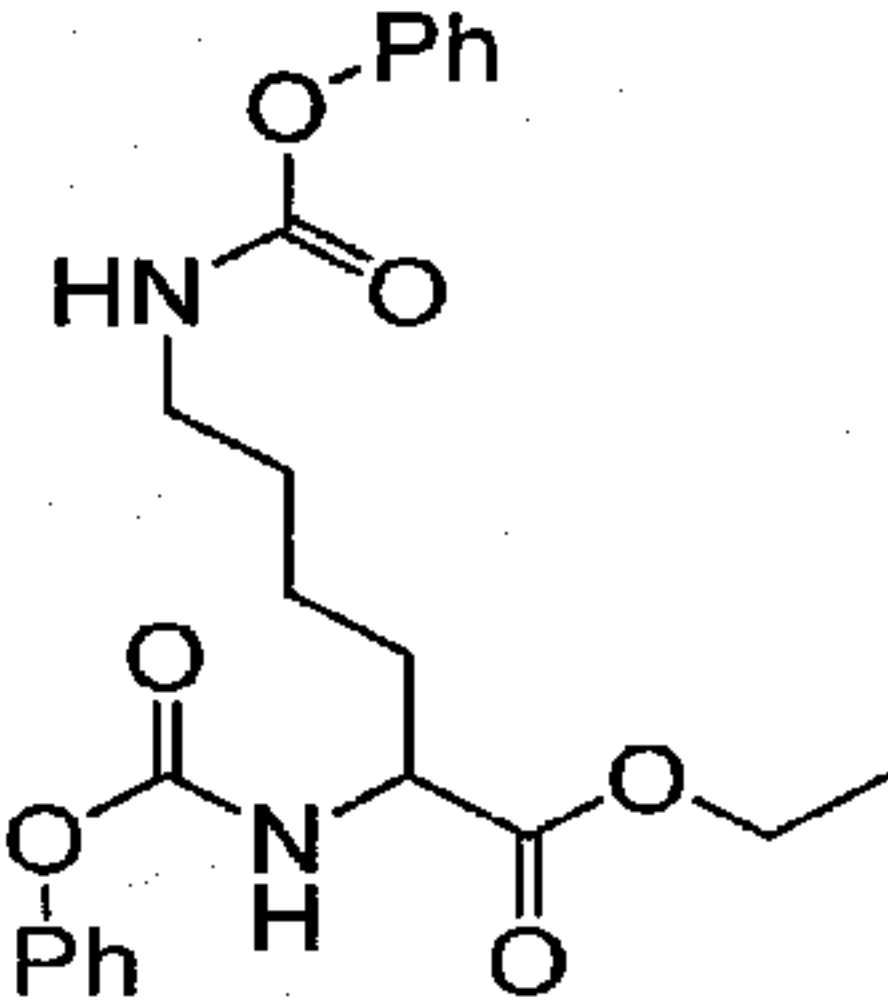
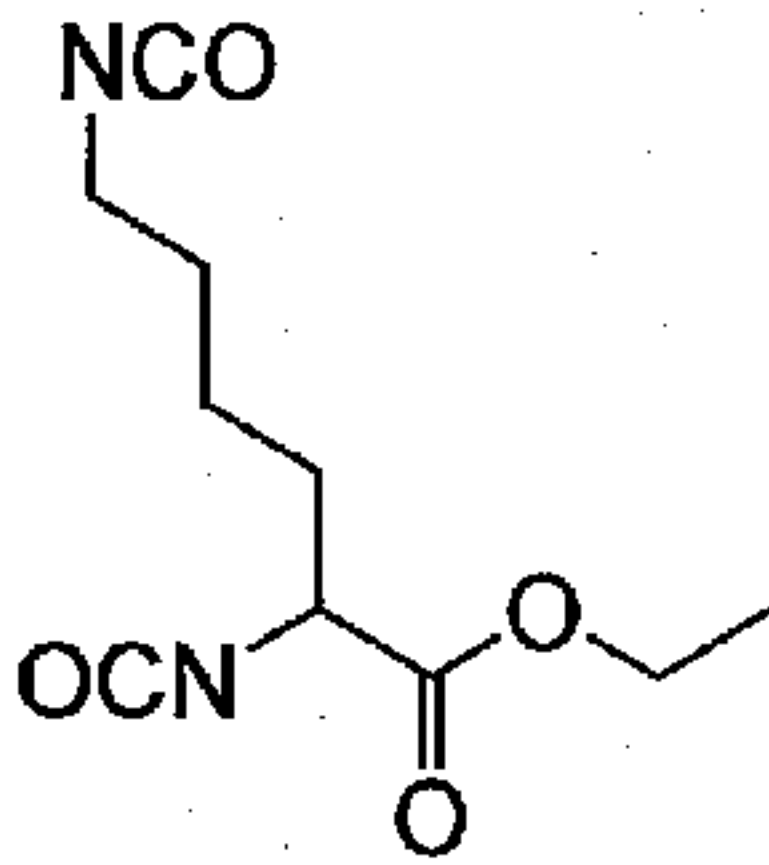
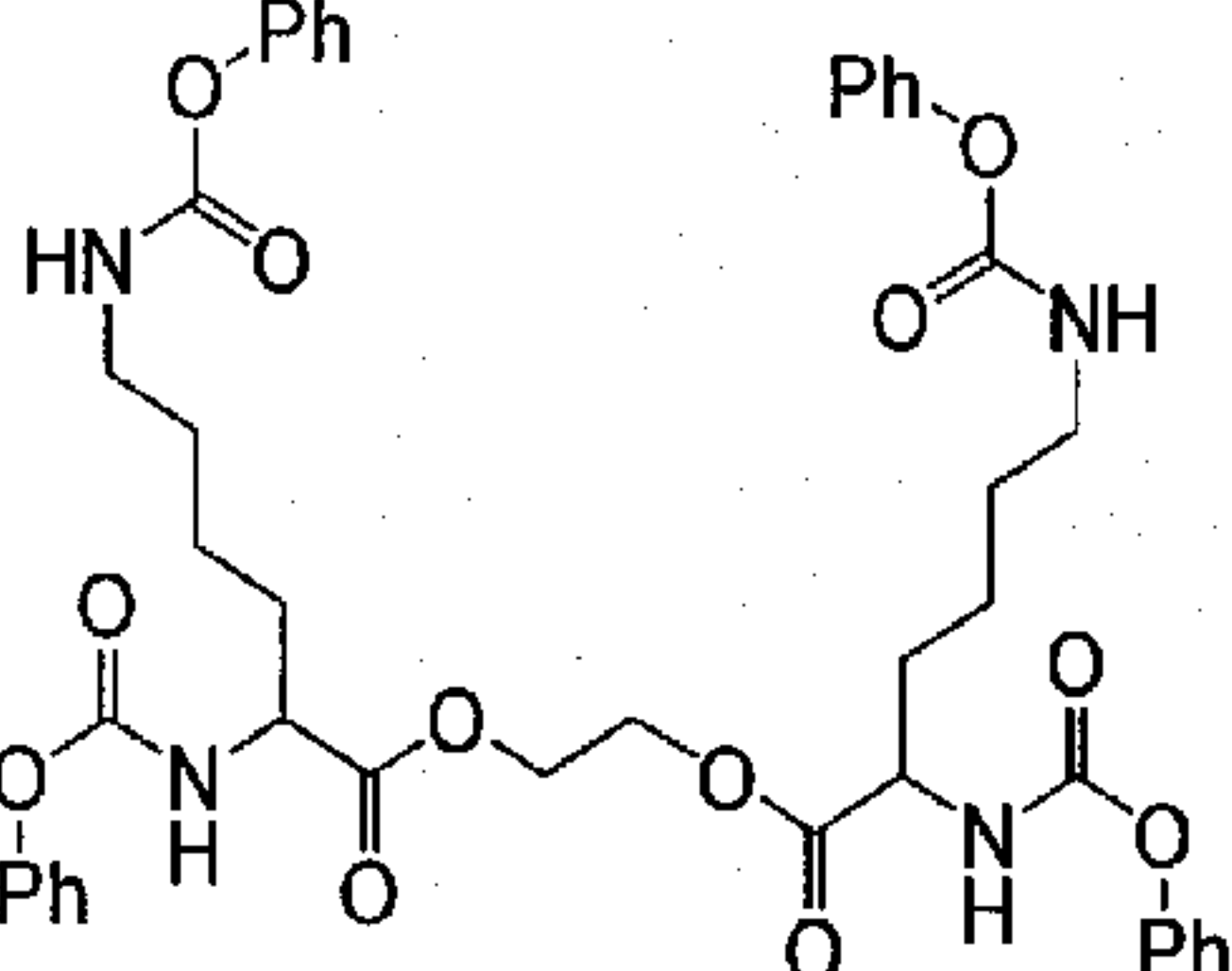
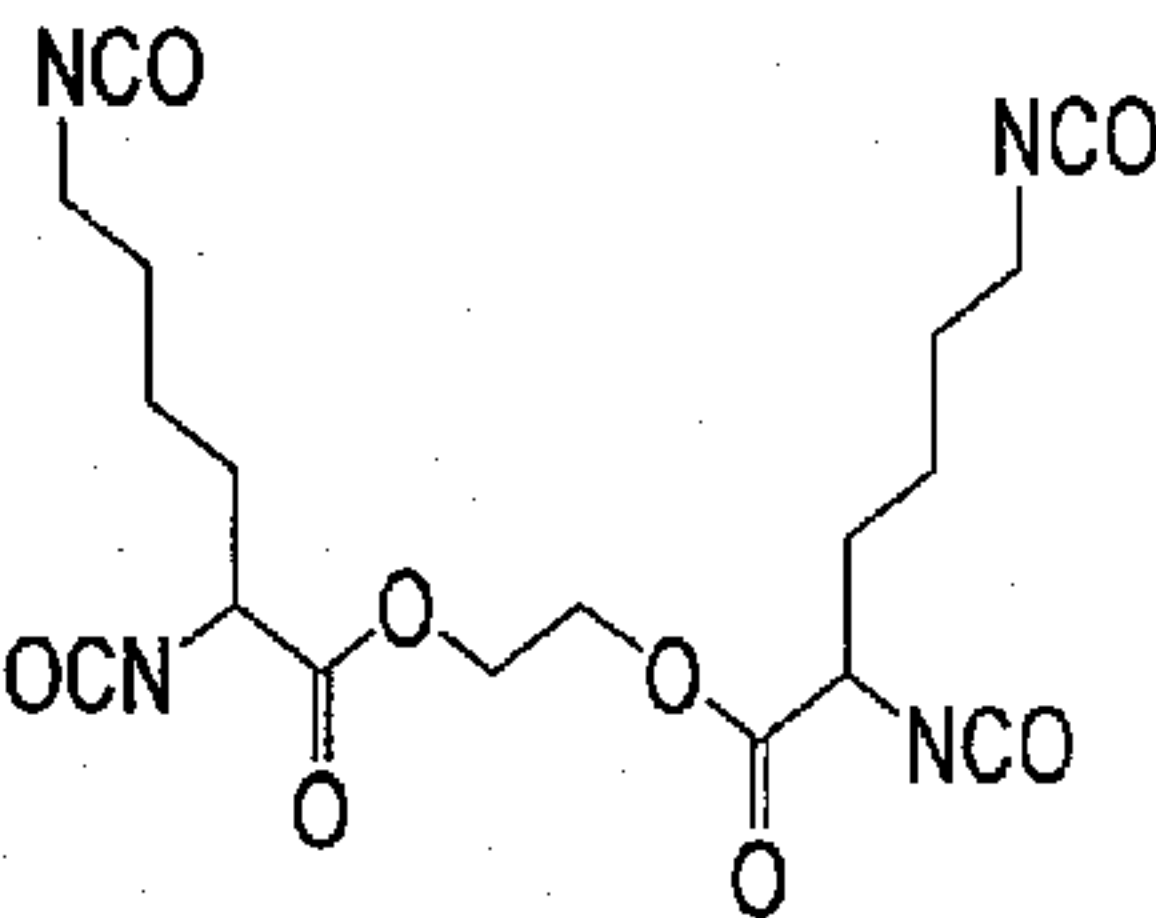
[0394]

[表17]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
41 B			84
42 B			84
43 B			86
44 B			85
45 B			84

[0395]

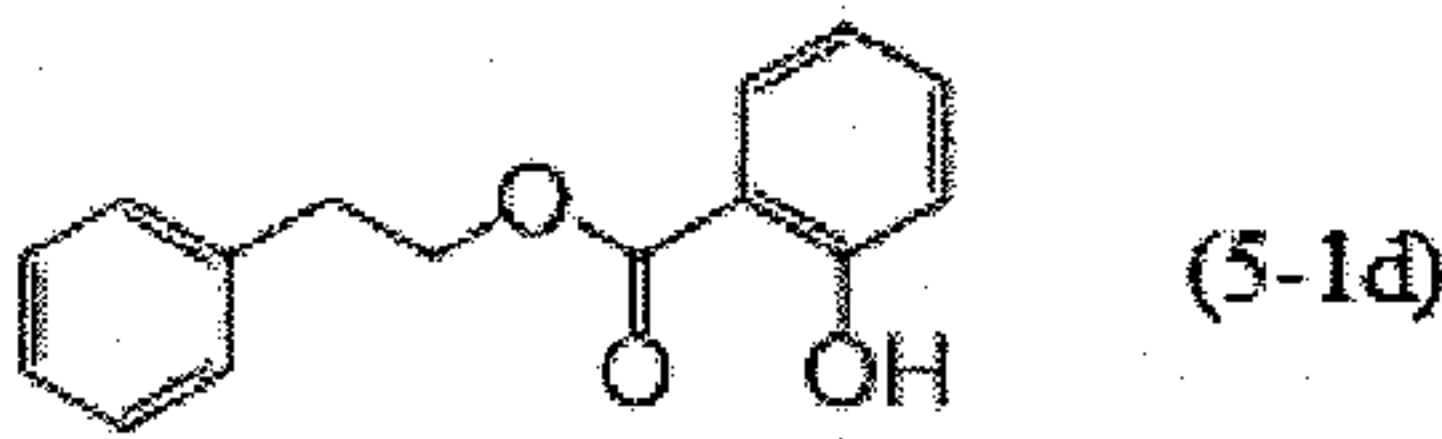
[表18]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
46 B			84
47 B			67

[0396] [実施例 4 9 A ～ 6 2 A]

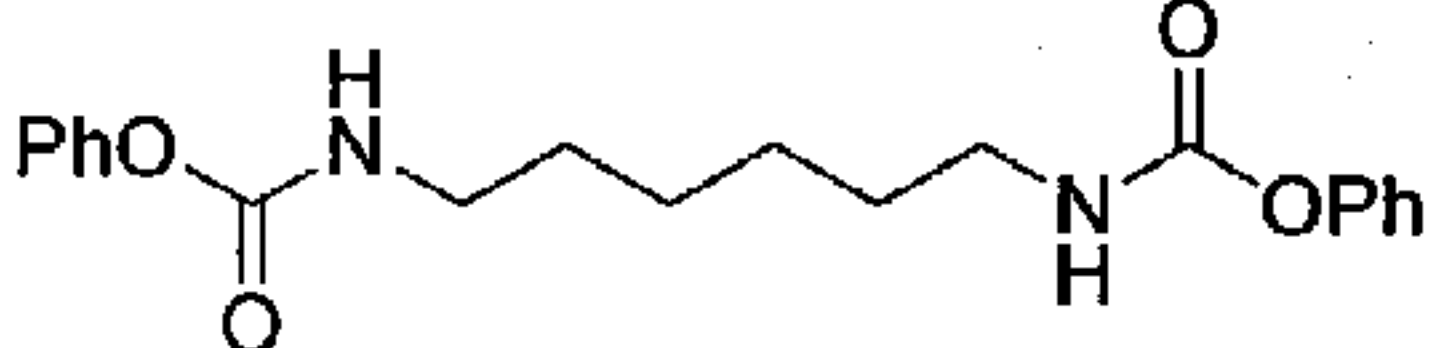
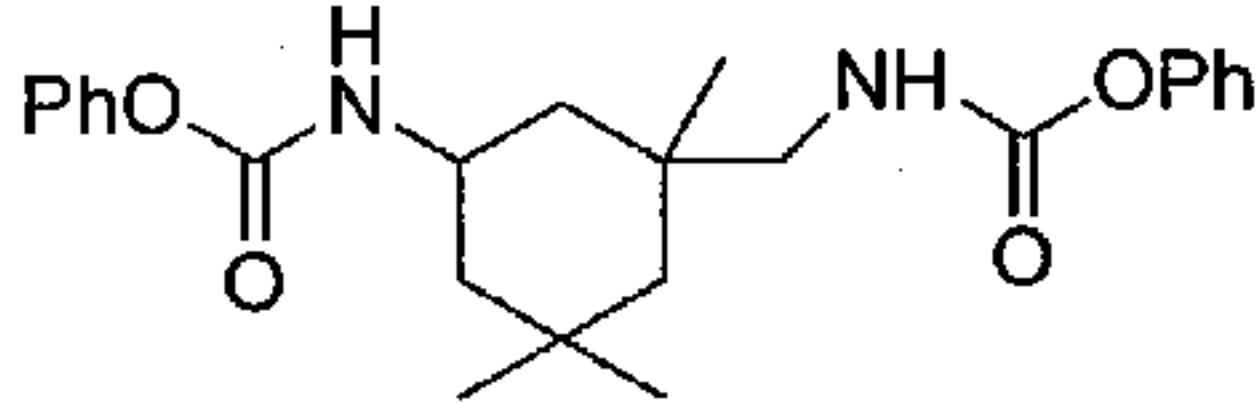
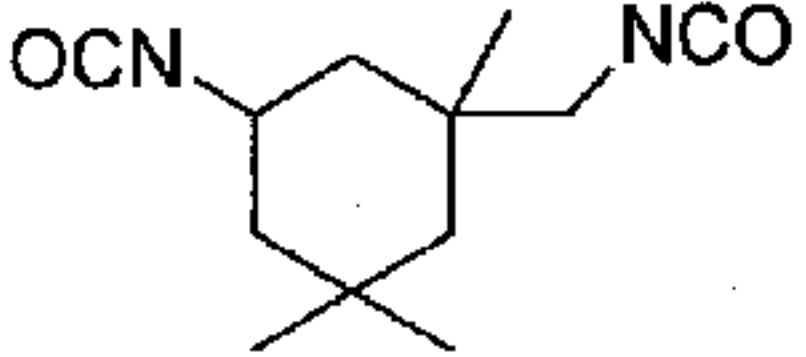
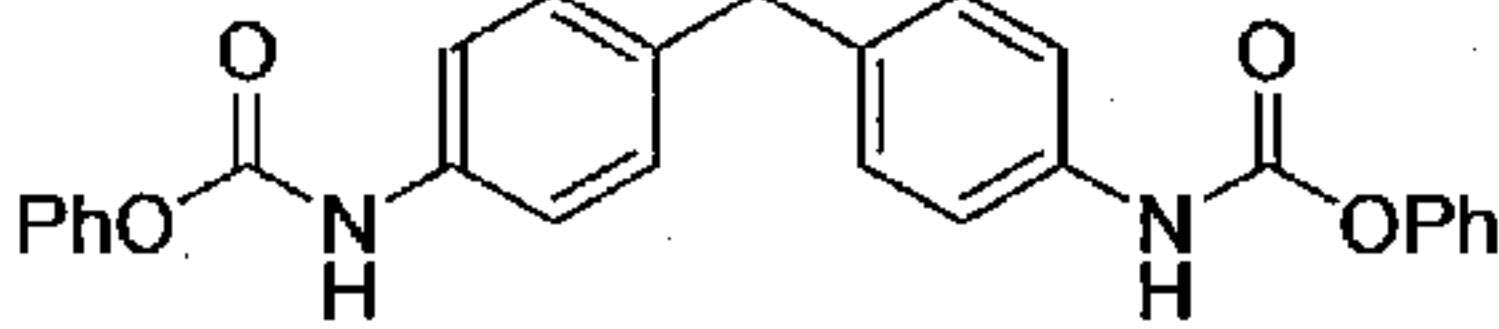
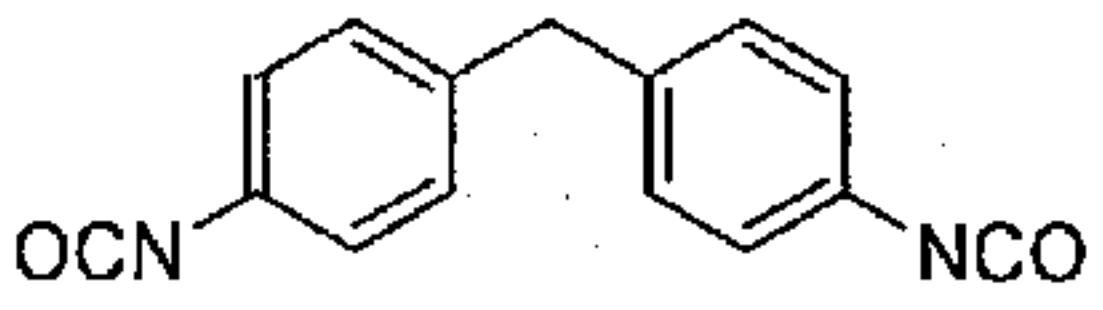
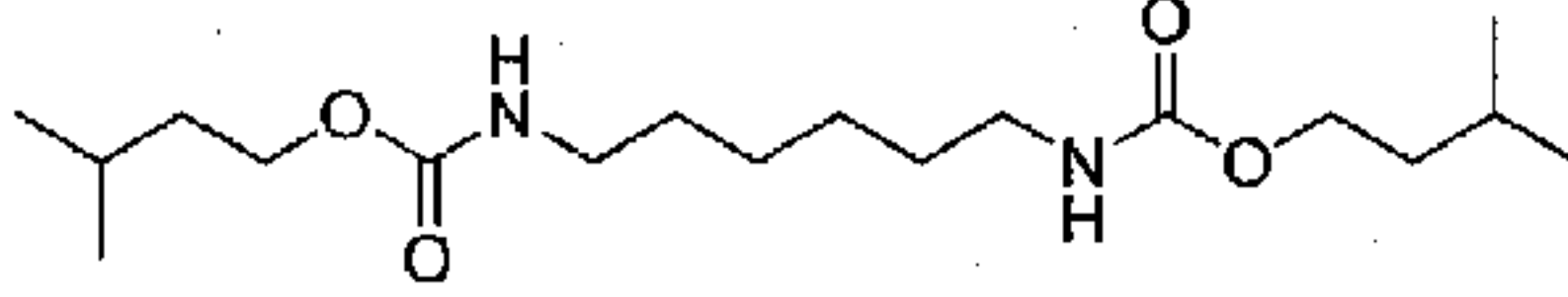
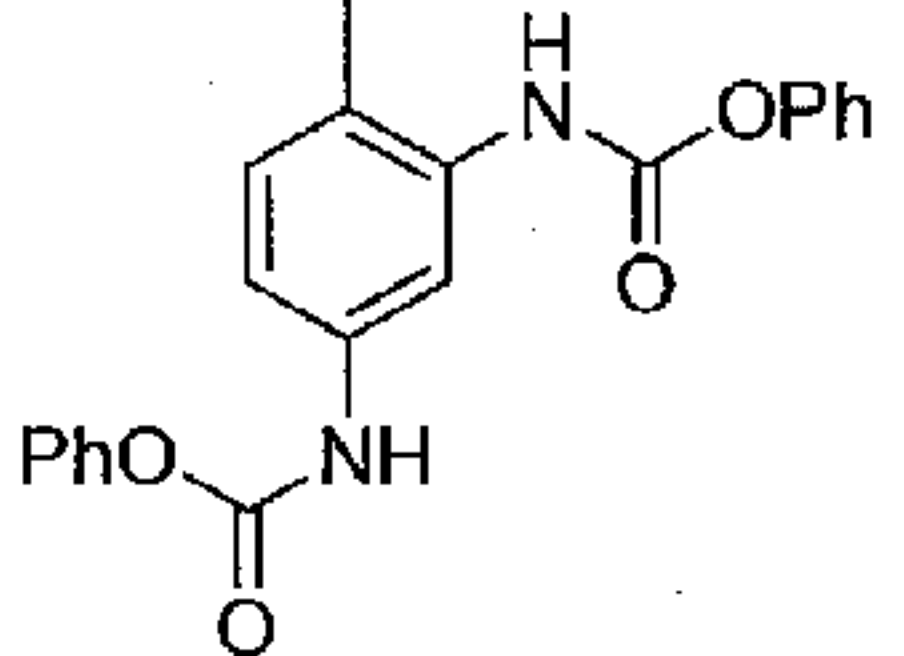
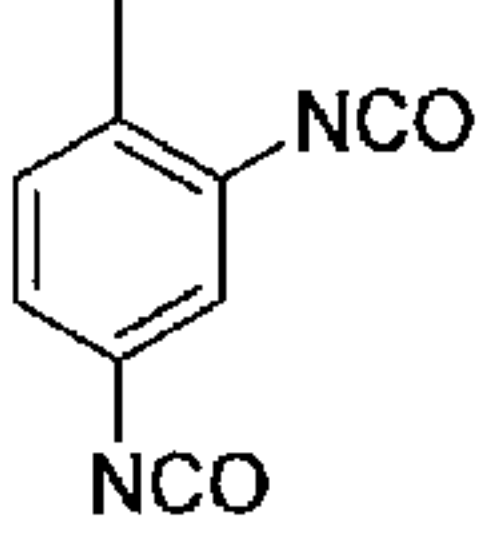
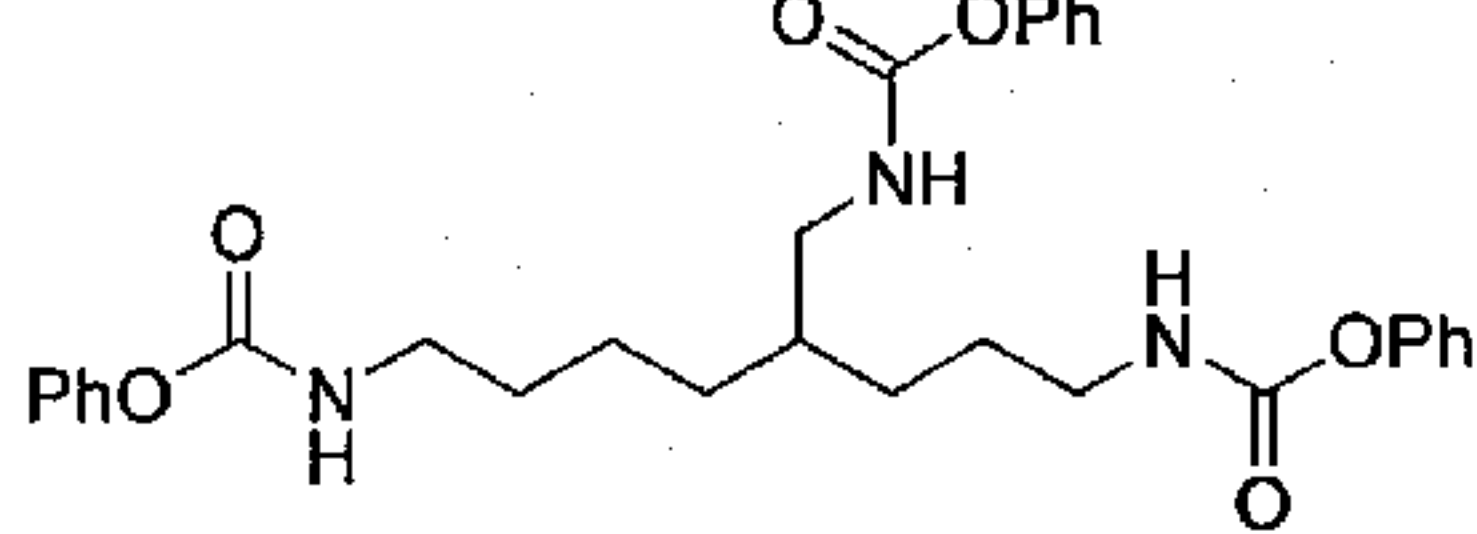
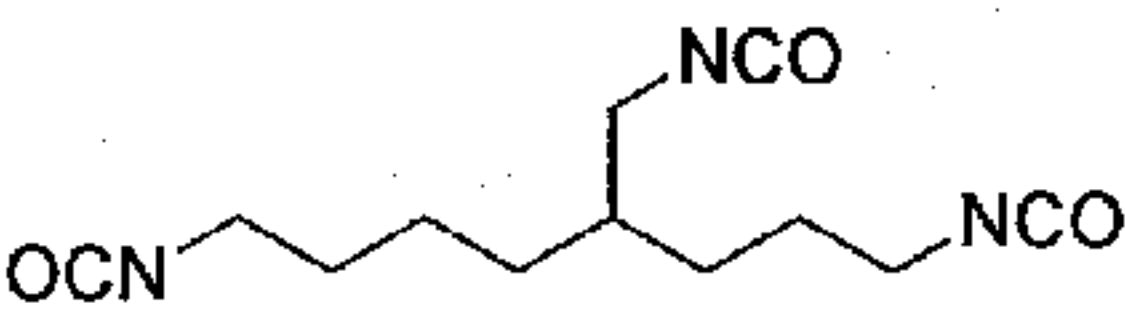
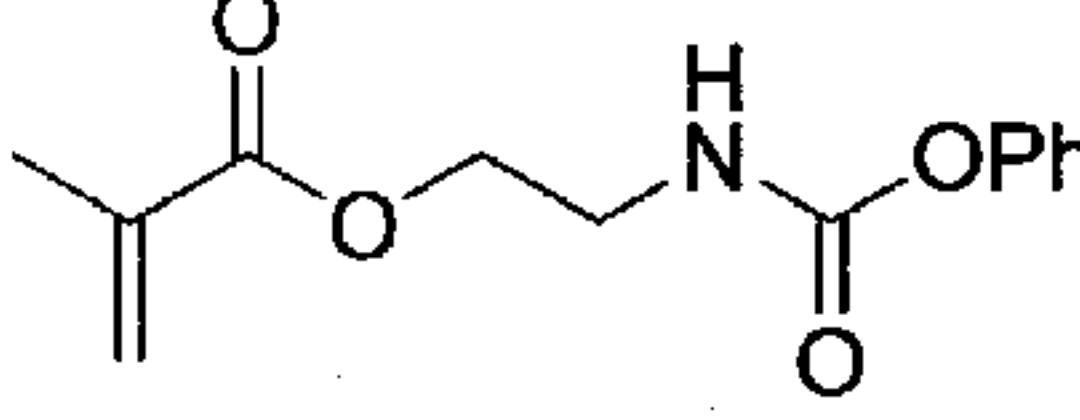
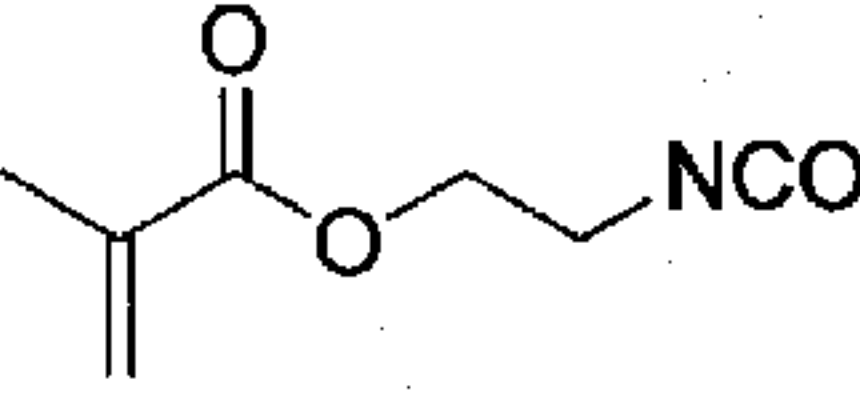
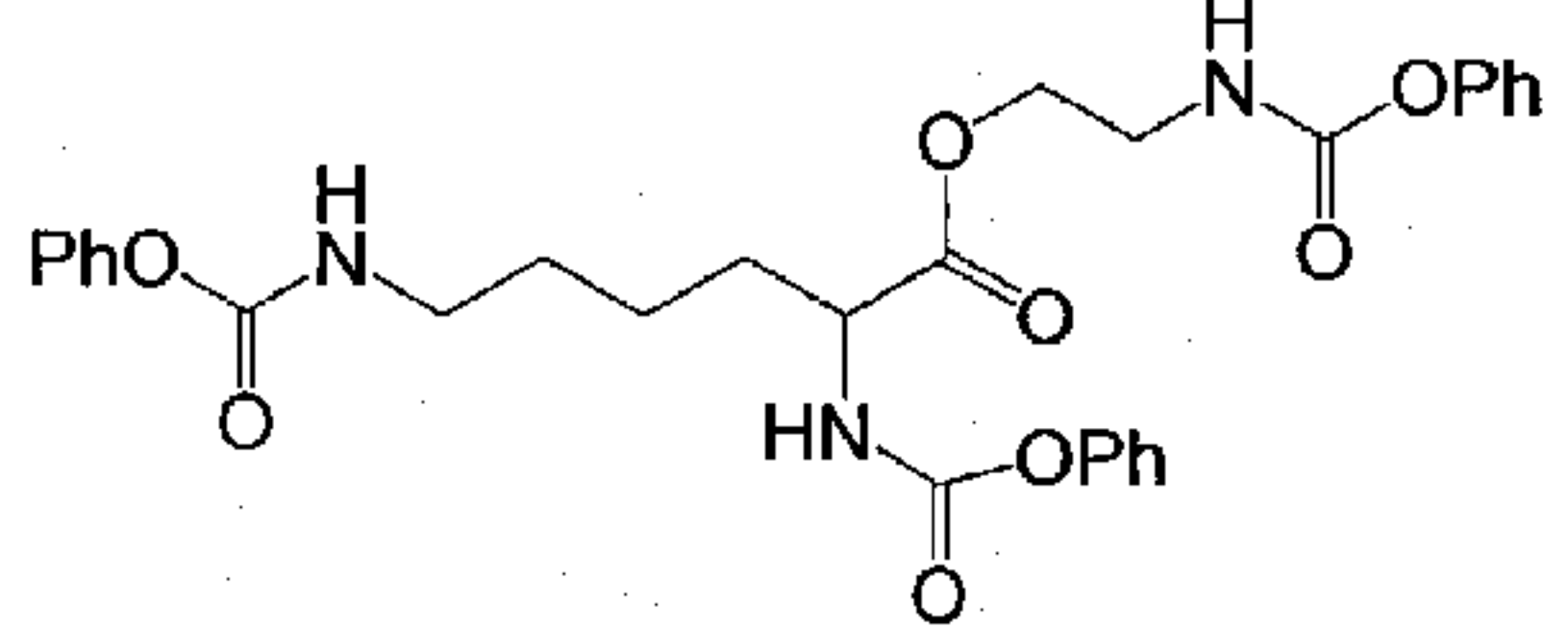
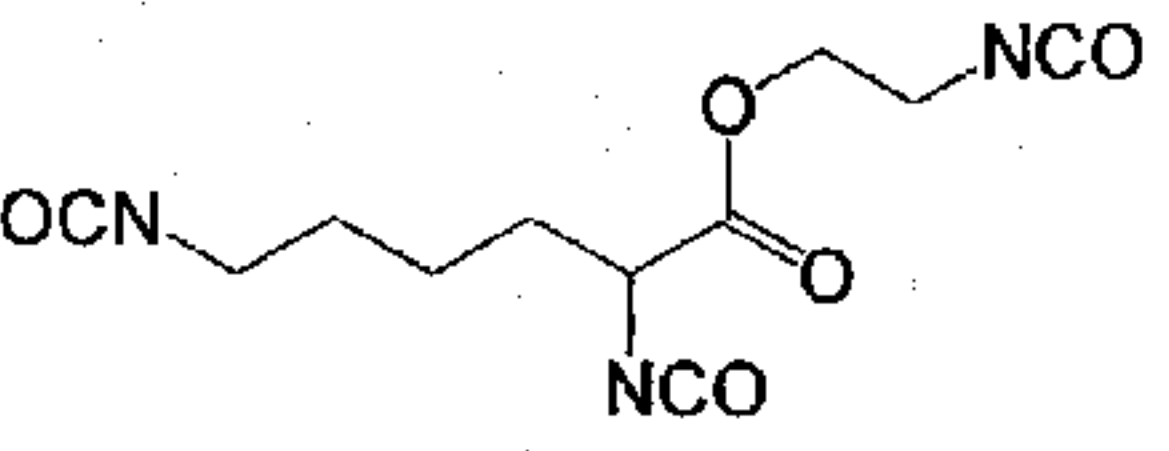
化合物 A として下記式 (5-1 d) で示される化合物を使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1-1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0397] [化81]



[0398]

[表19]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
49 A			77
50 A			68
51 A			73
52 A			71
53 A			73
54 A			72
55 A			71
56 A			71

[0399]

[表20]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
57 A			71
58 A			68
59 A			74
60 A			73
61 A			72

[0400]

[表21]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
62 A			73

[0401] [実施例 4 9 B ～ 6 2 B]

化合物 A として前記式（5－1 d）で示される化合物を使用し、不活性溶媒としてベンゾフェノンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1－2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0402]

[表22]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
49 B			86
50 B			81
51 B			85
52 B			83
53 B			85
54 B			84
55 B			82
56 B			85

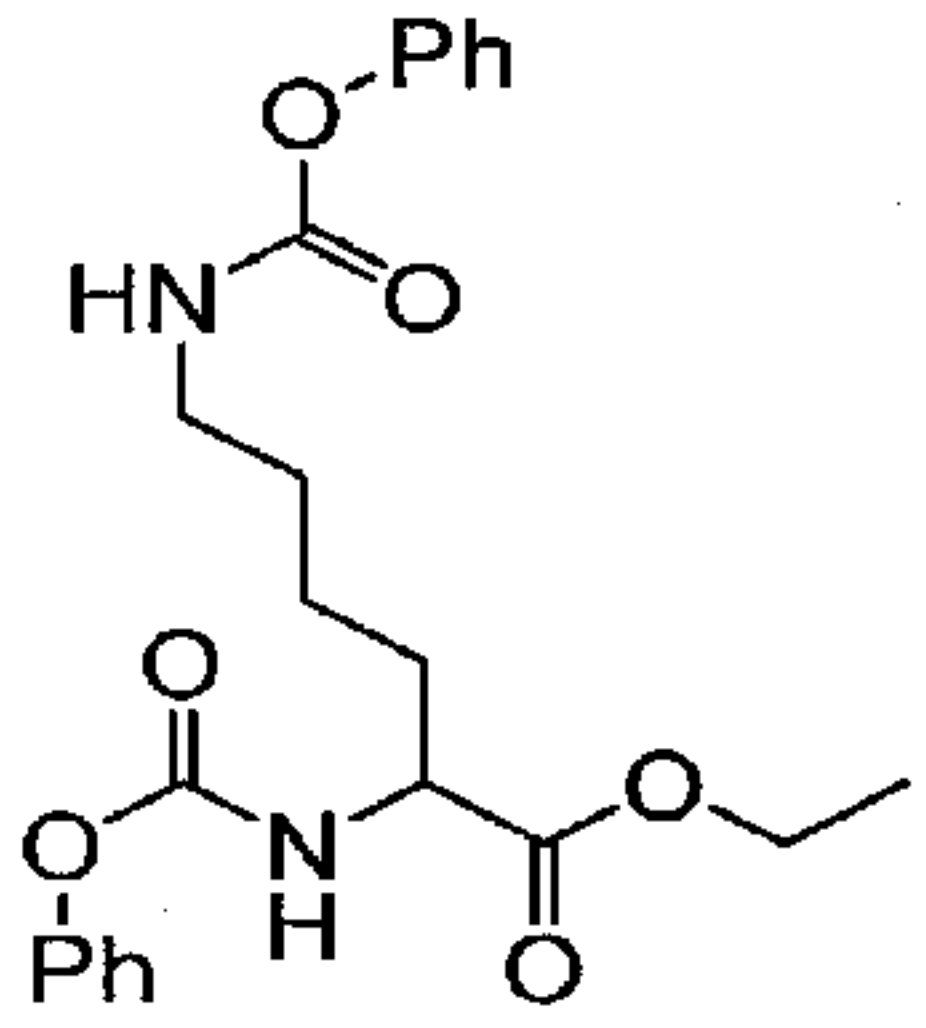
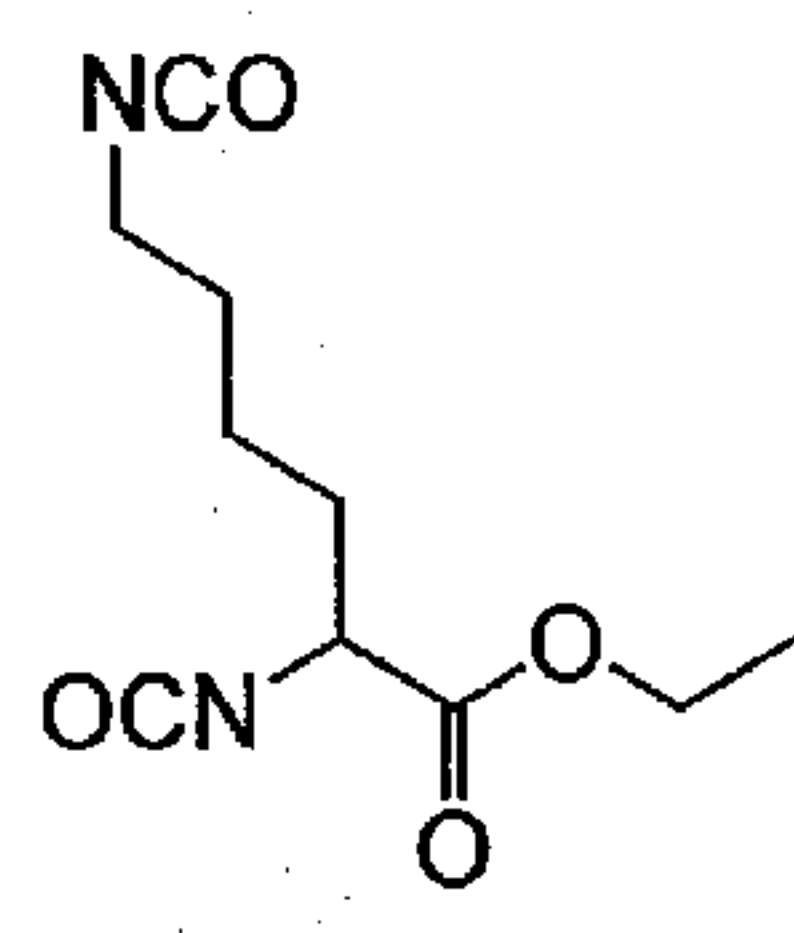
[0403]

[表23]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
57 B			84
58 B			84
59 B			86
60 B			85
61 B			86

[0404]

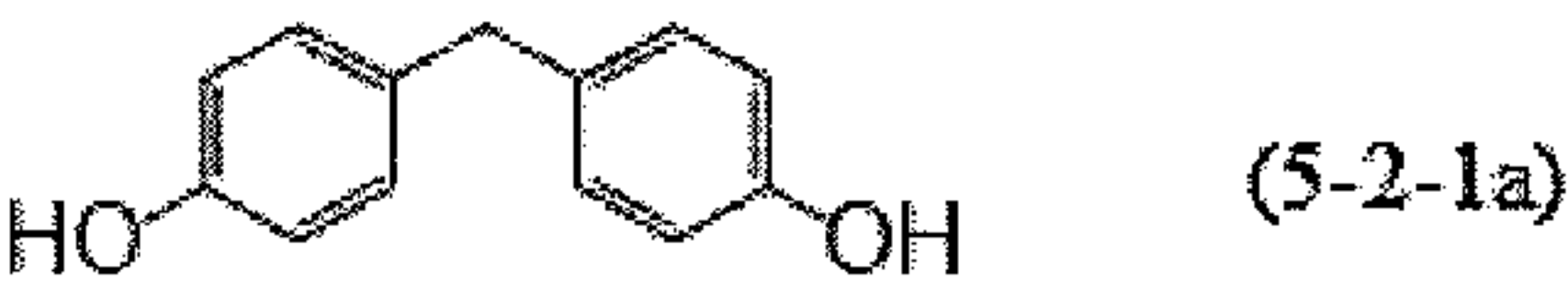
[表24]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
62 B			84

[0405] [実施例 6 3 A ～ 7 6 A]

化合物 A として下記式（5－2－1 a）で示される化合物を使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1－1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0406] [化82]



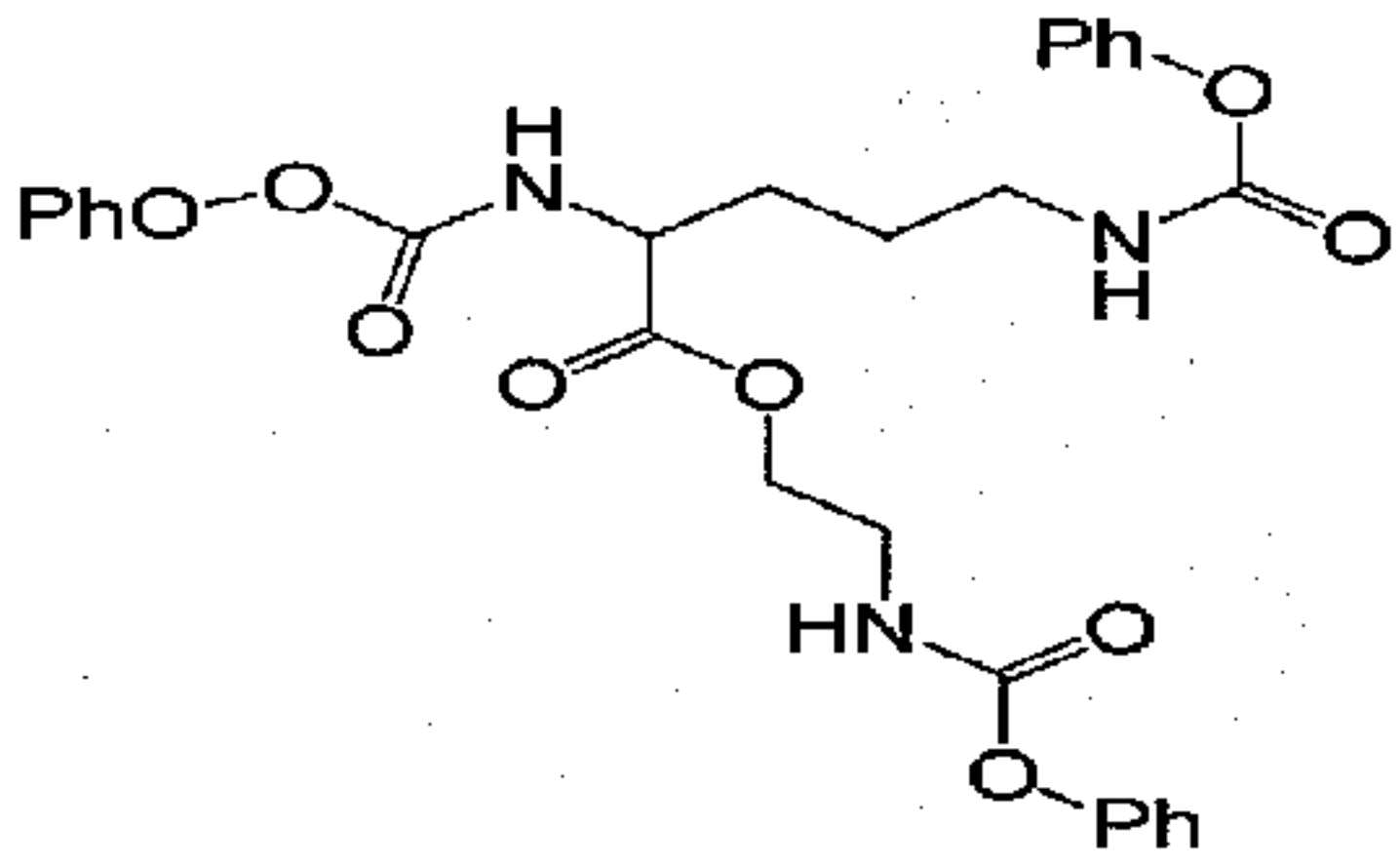
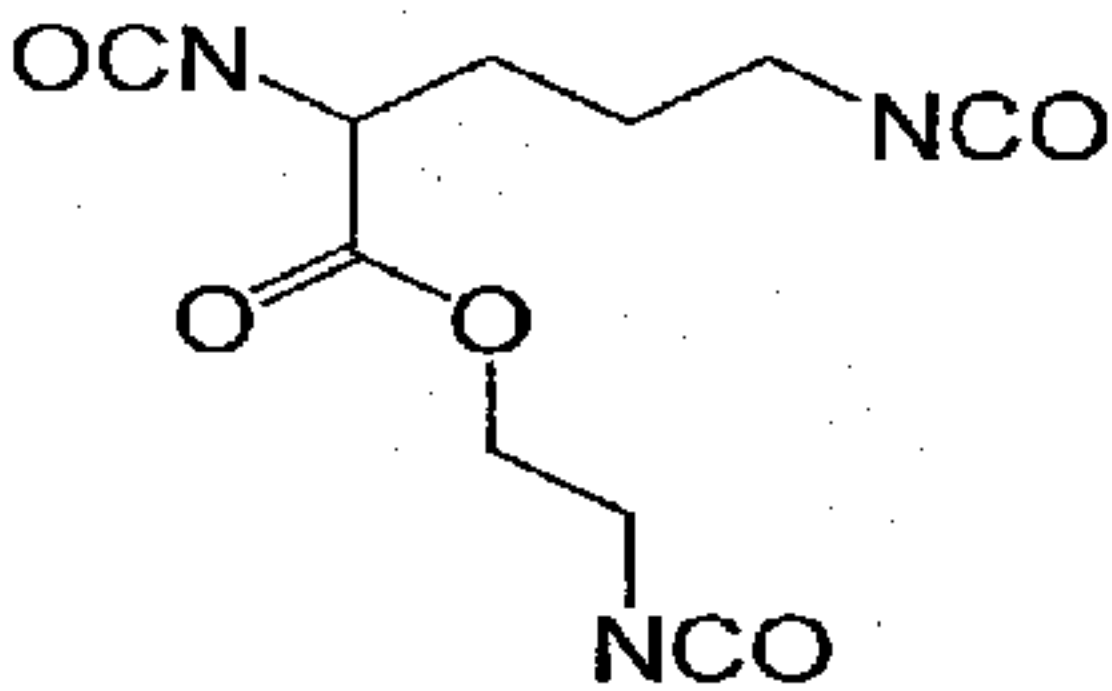
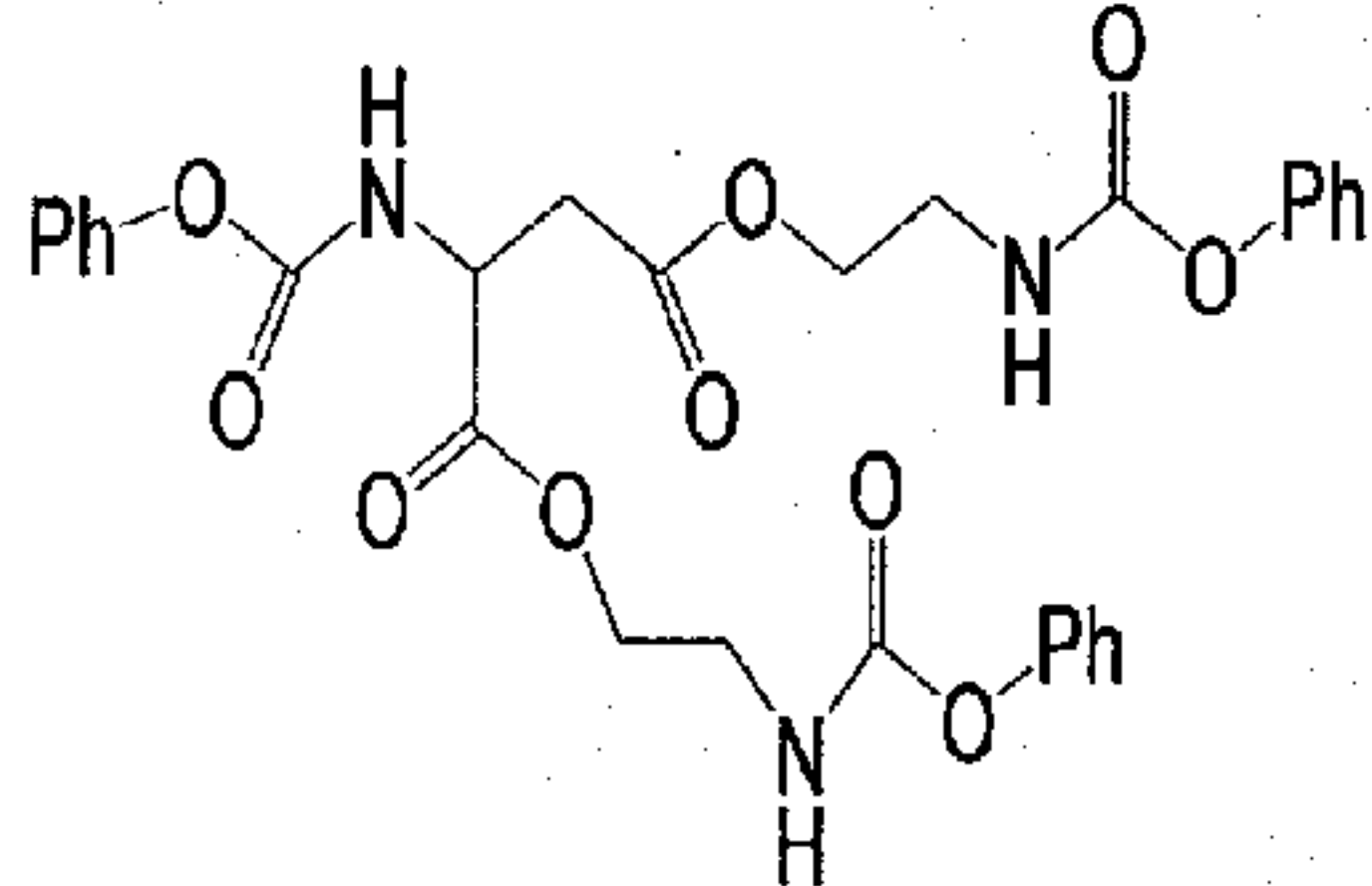
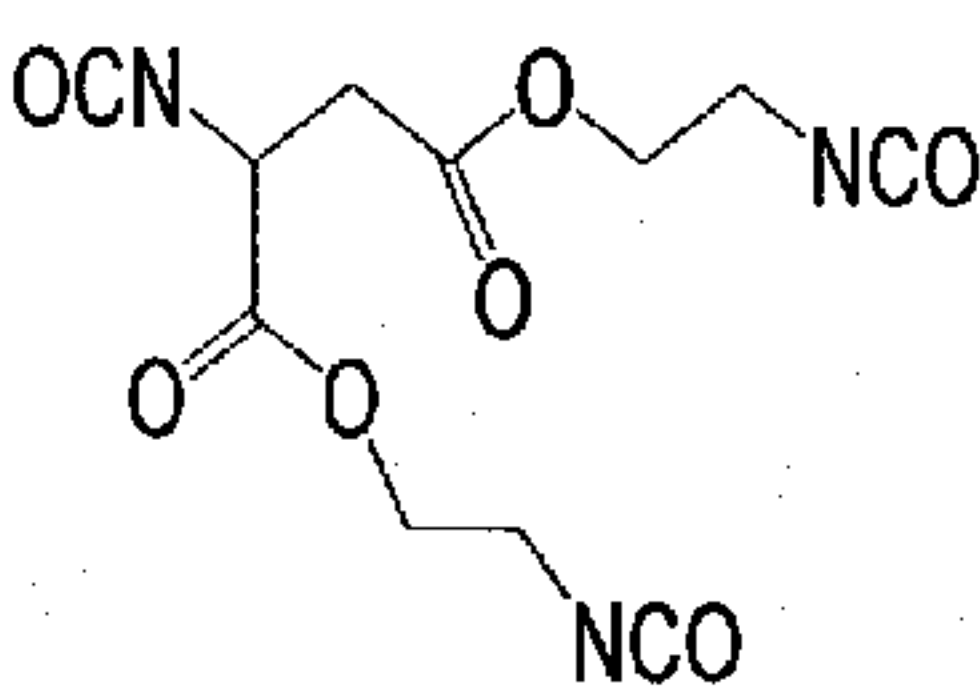
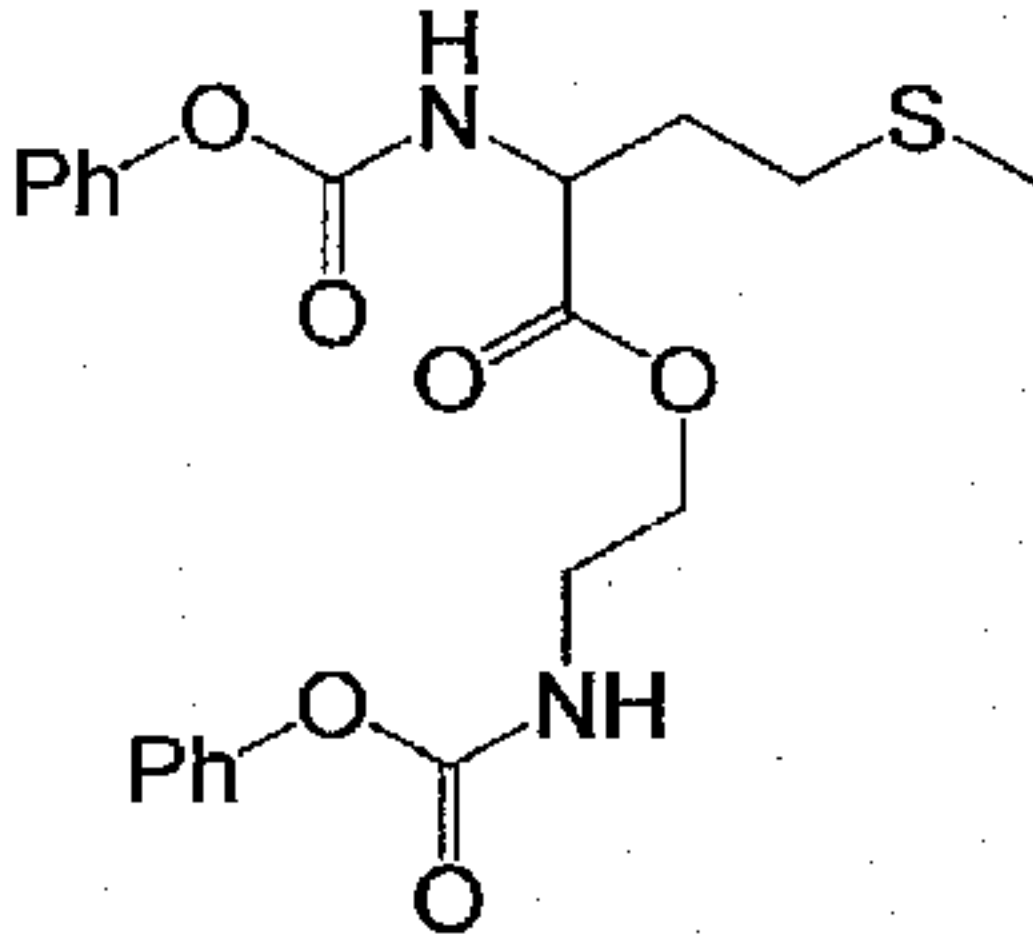
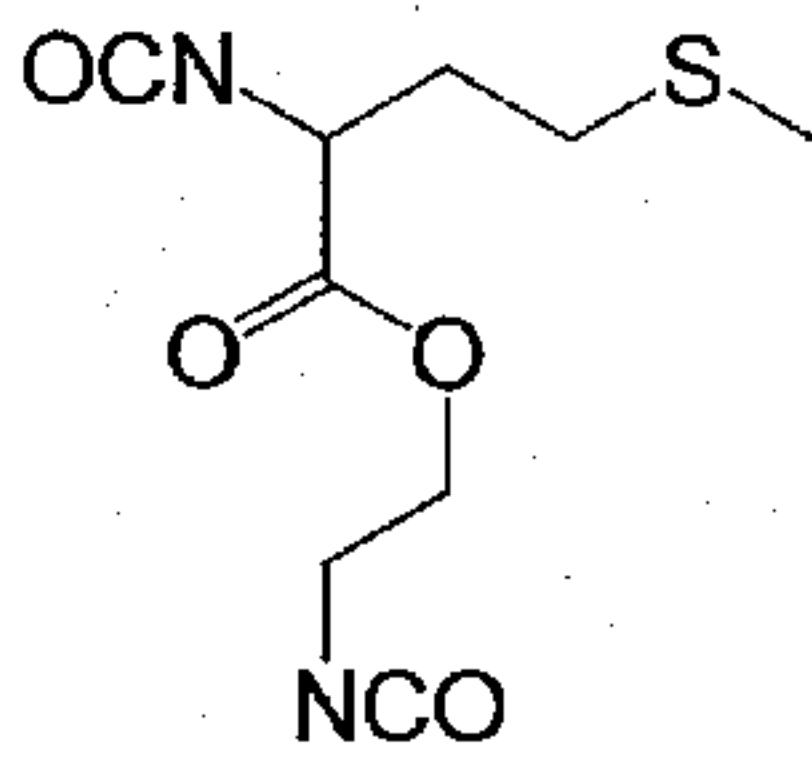
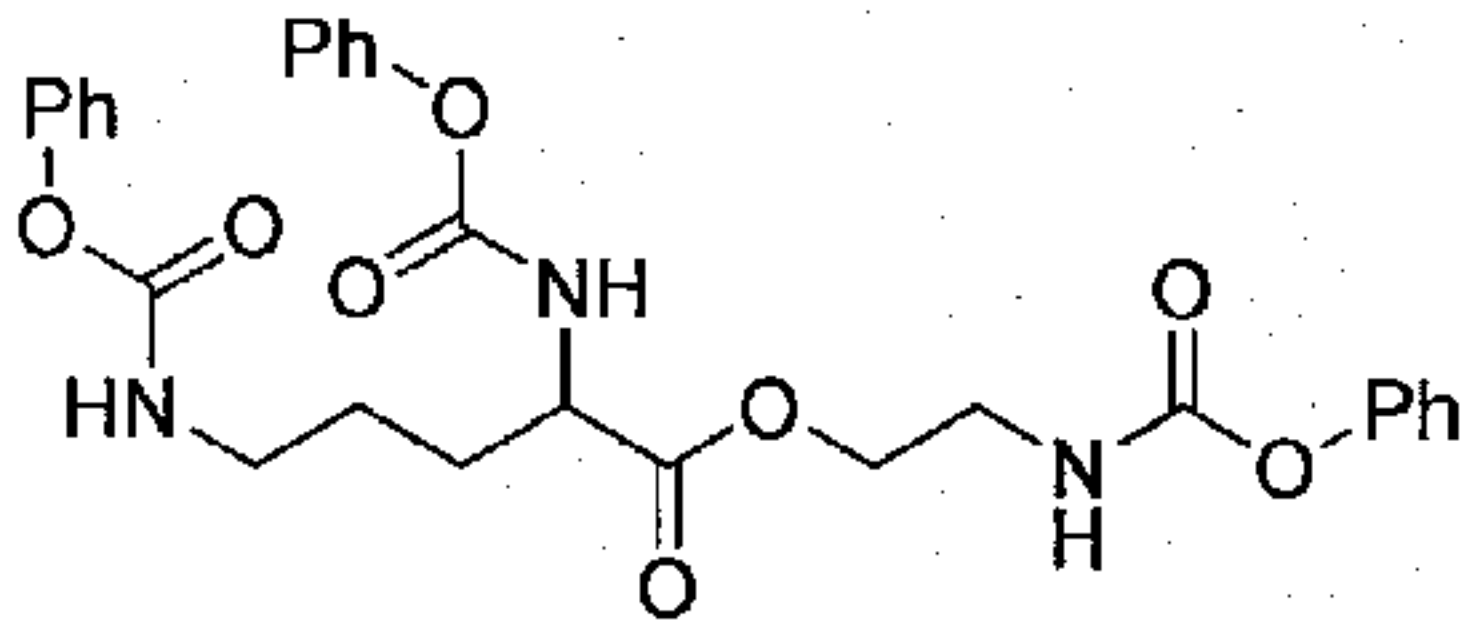
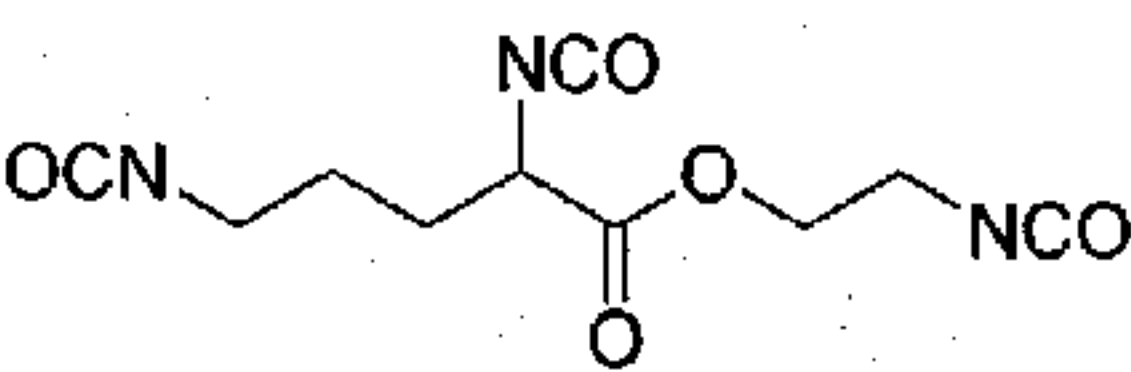
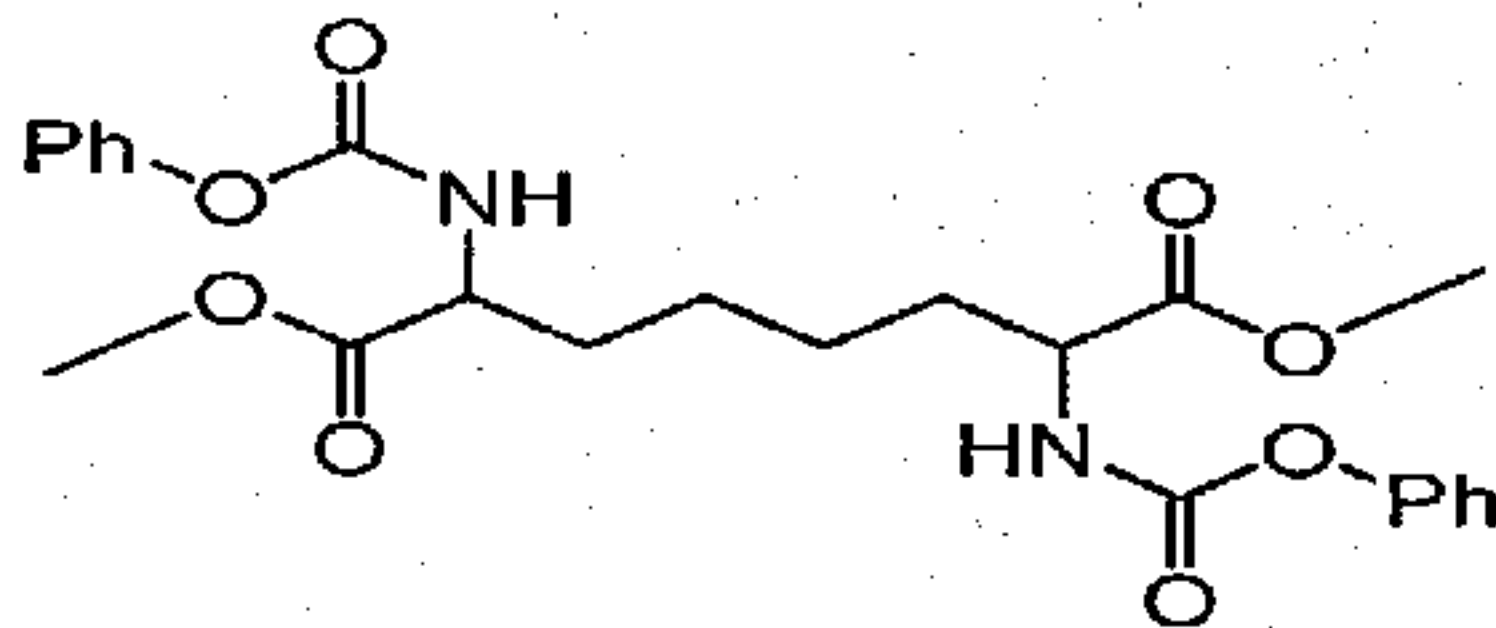
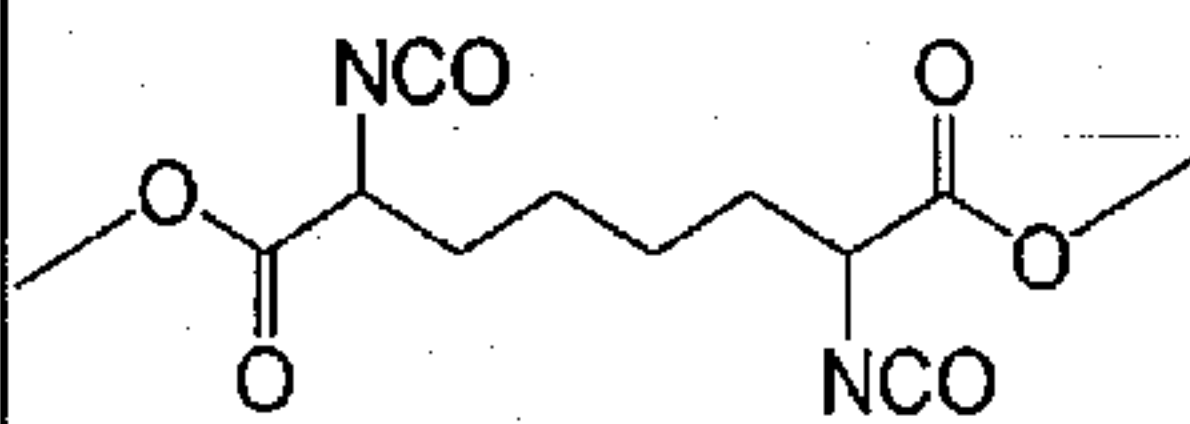
[0407]

[表25]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
63 A			77
64 A			69
65 A			74
66 A			72
67 A			74
68 A			73
69 A			72
70 A			72

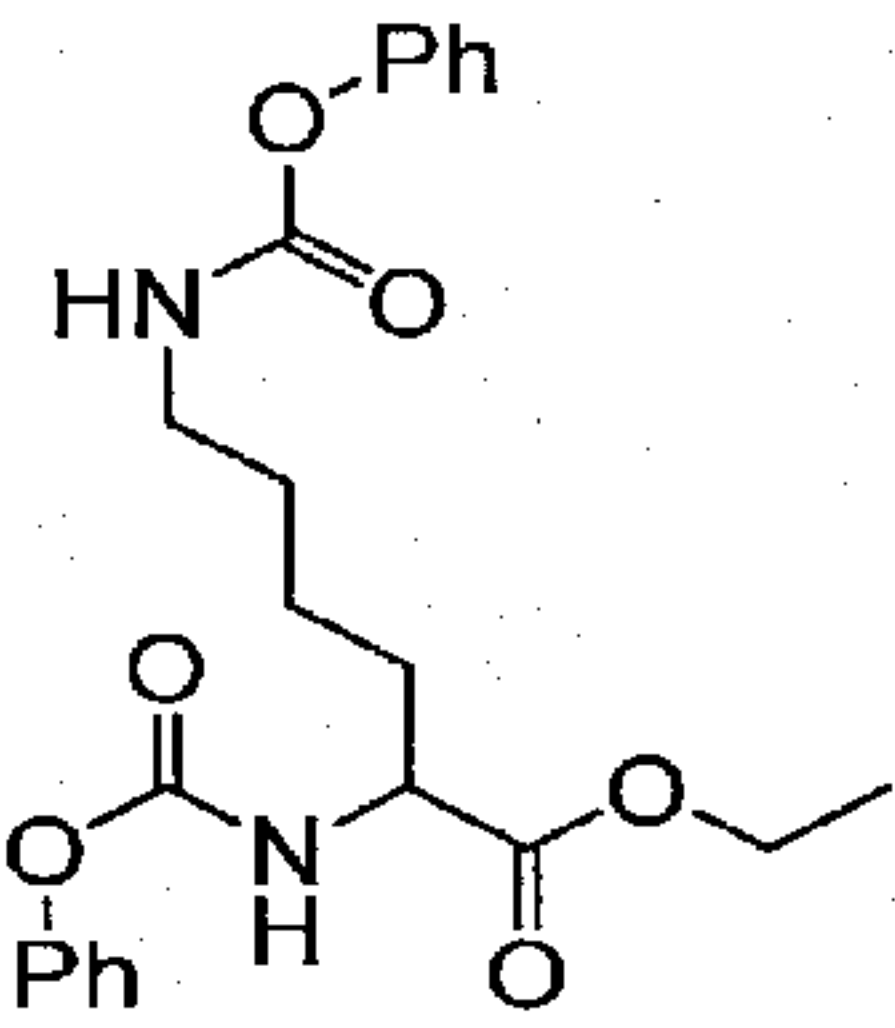
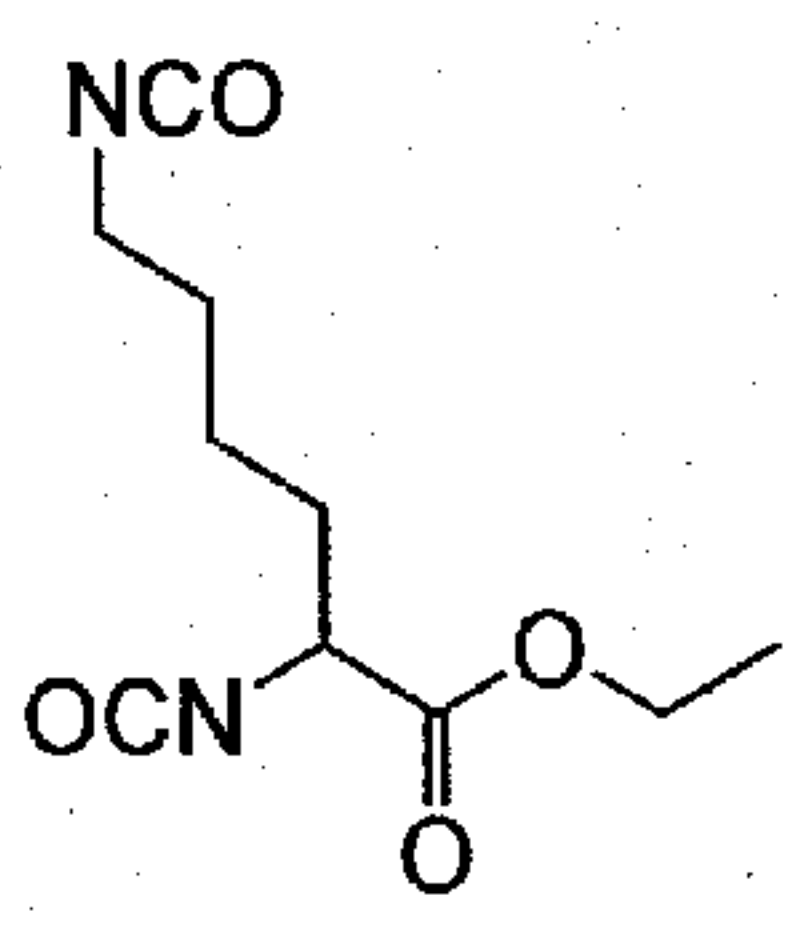
[0408]

[表26]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
71 A			71
72 A			69
73 A			73
74 A			72
75 A			73

[0409]

[表27]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
76 A			73

[0410] [実施例 6 3 B ～ 7 6 B]

化合物 A として前記式（5－2－1 a）で示される化合物を使用し、不活性溶媒としてベンゾフェノンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1－2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

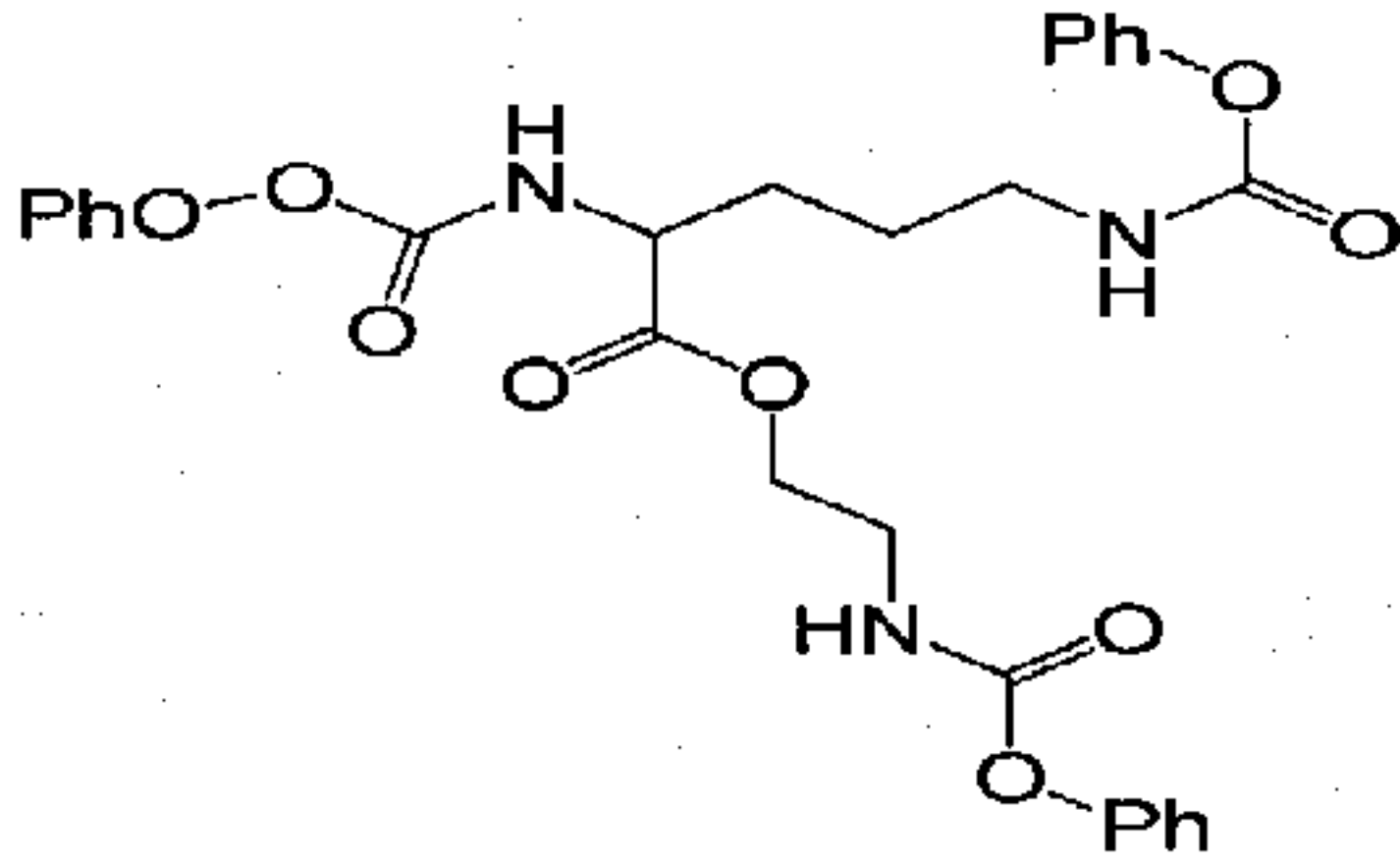
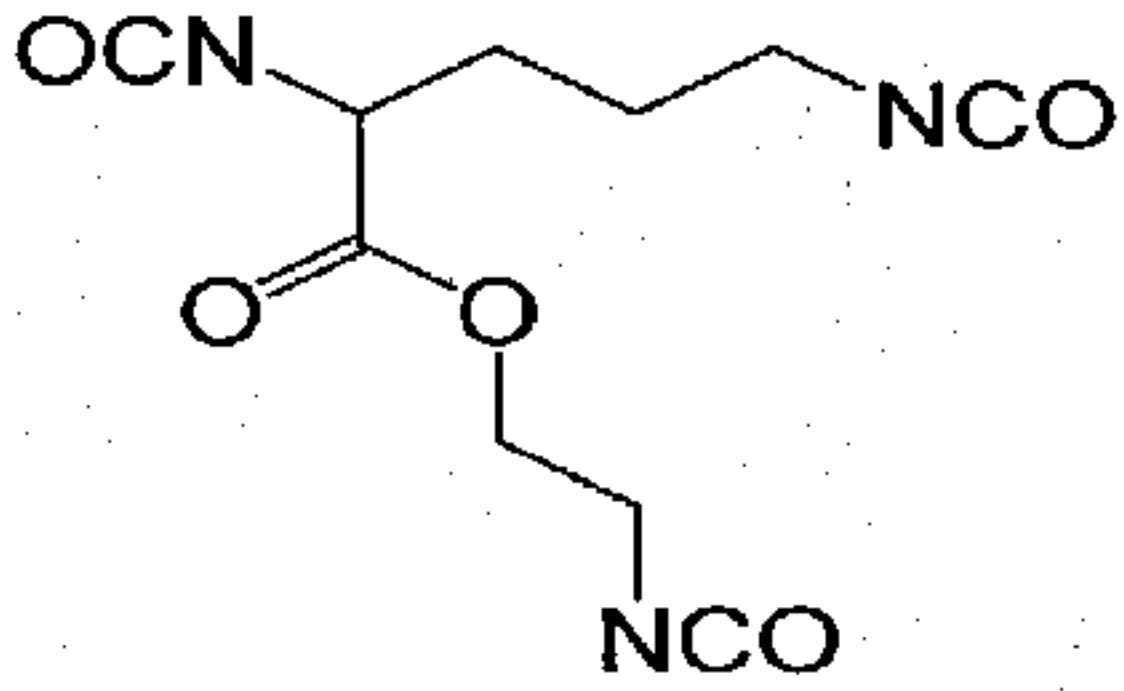
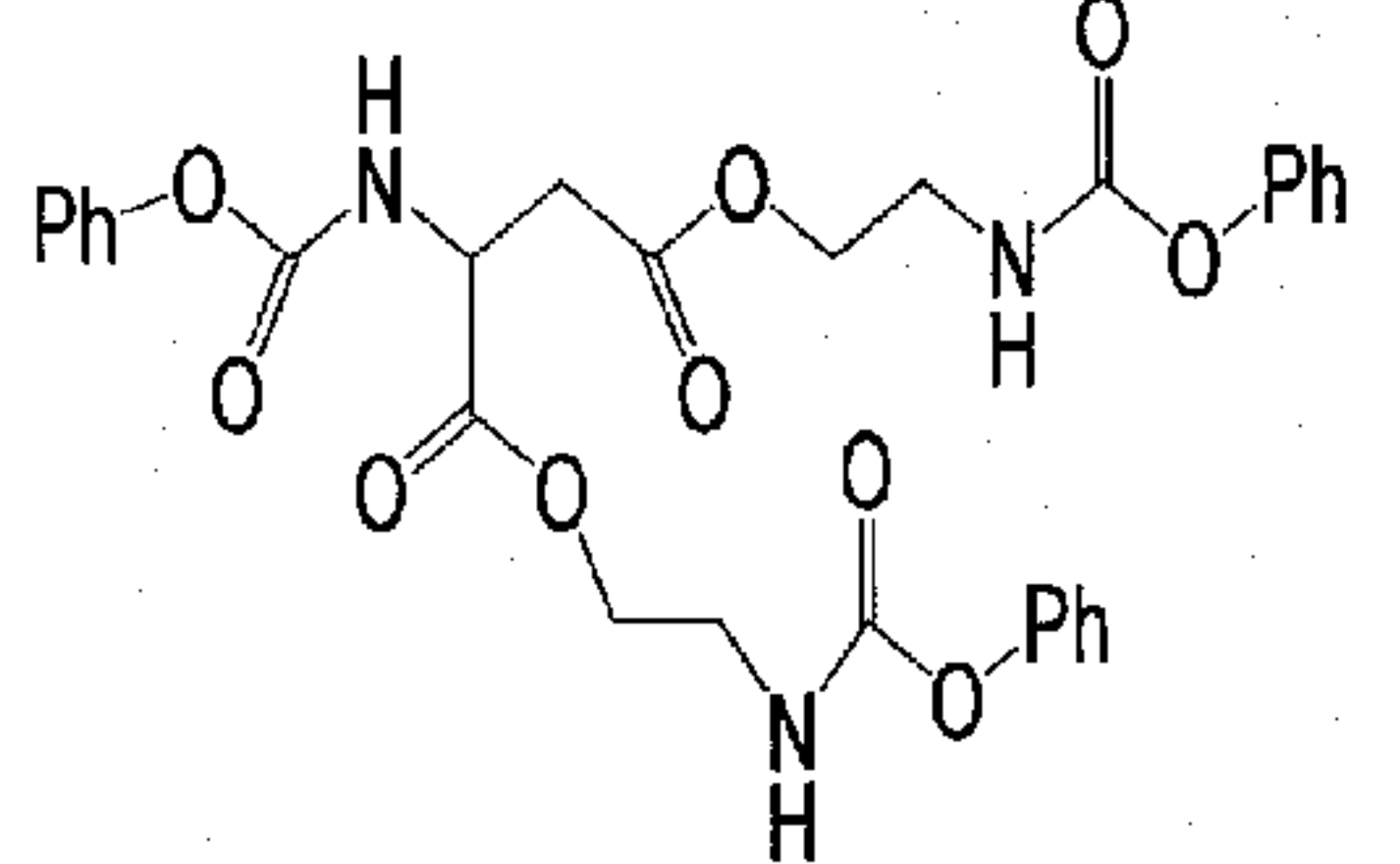
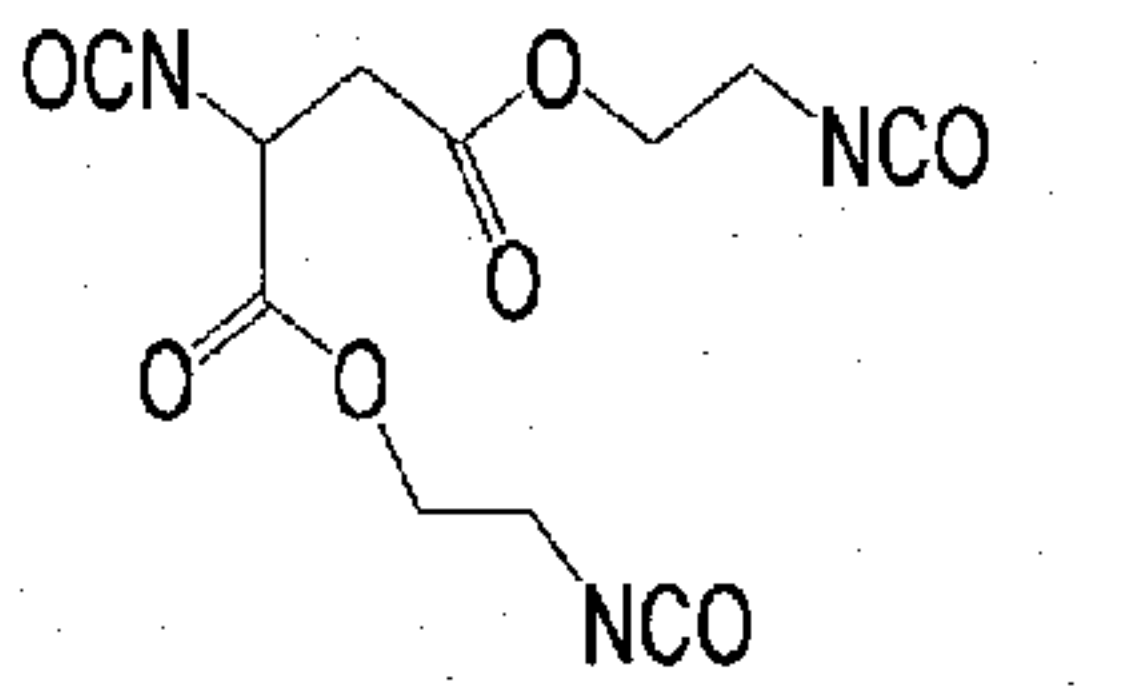
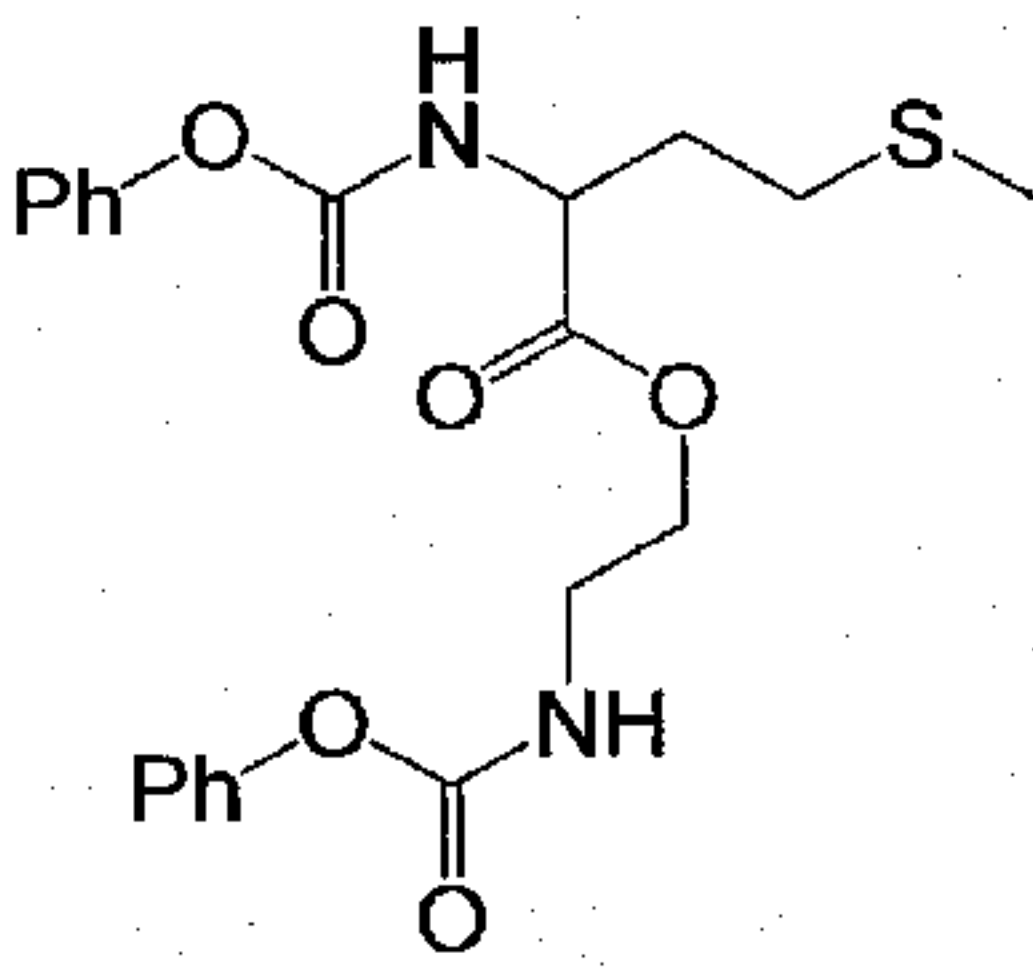
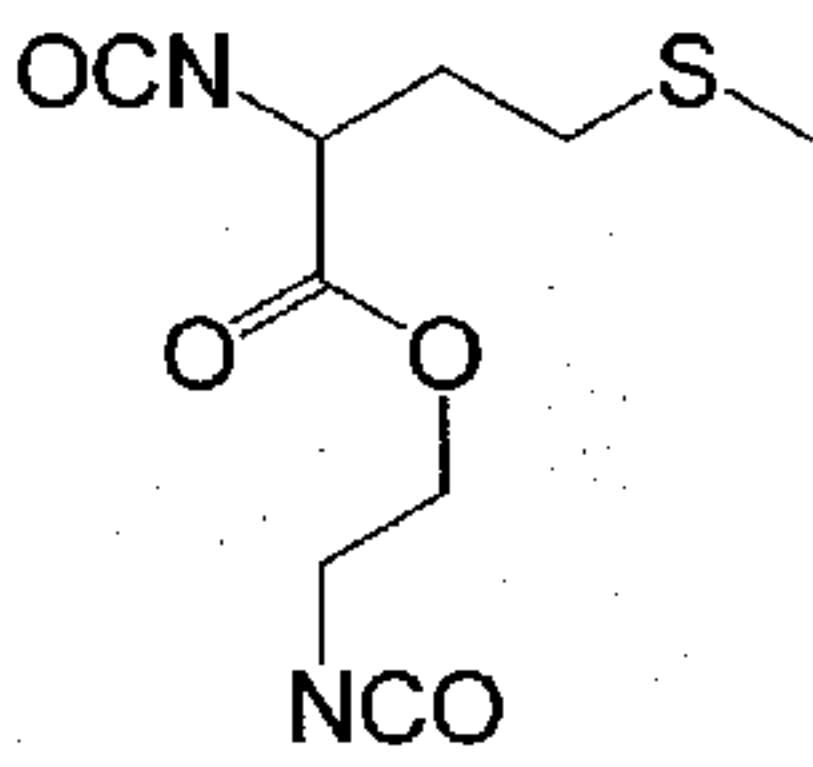
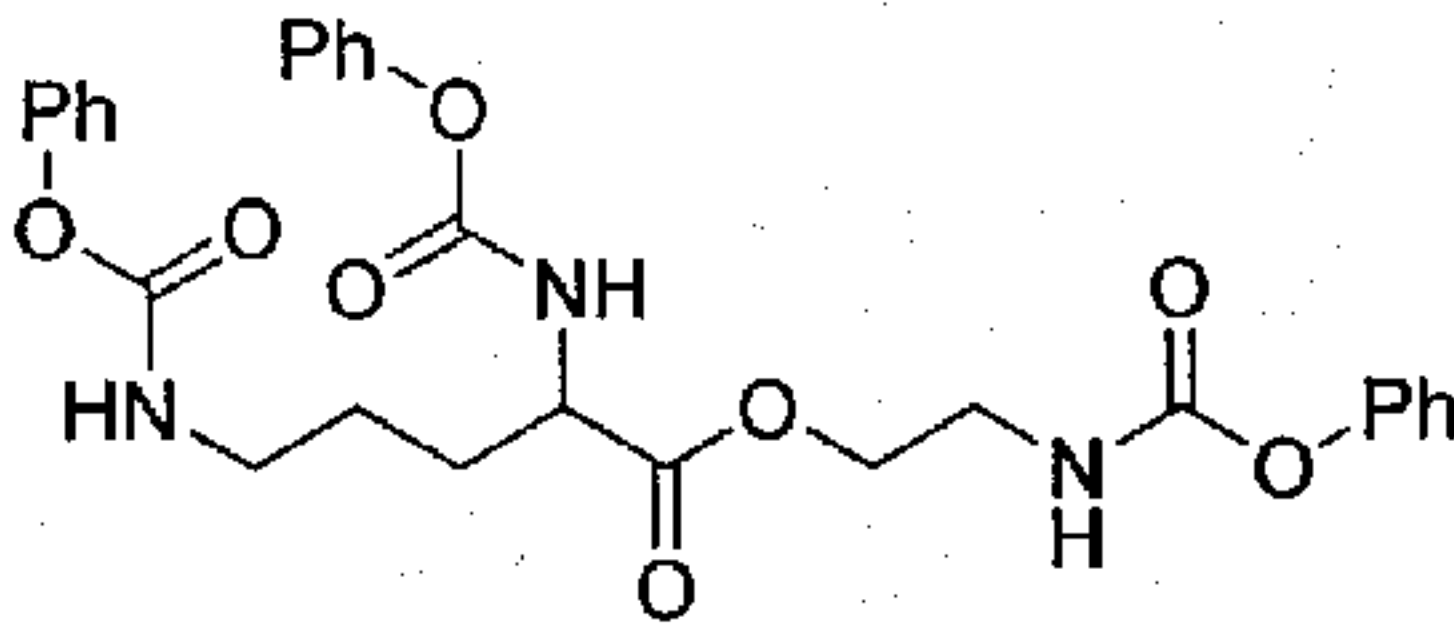
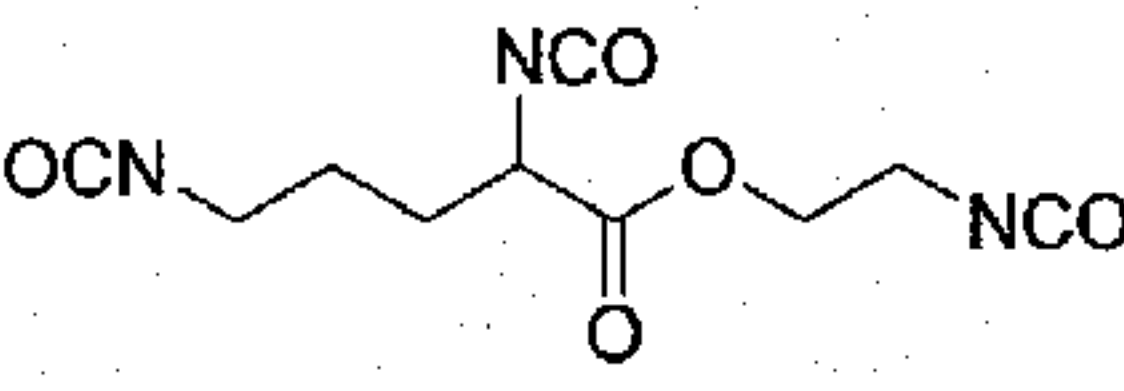
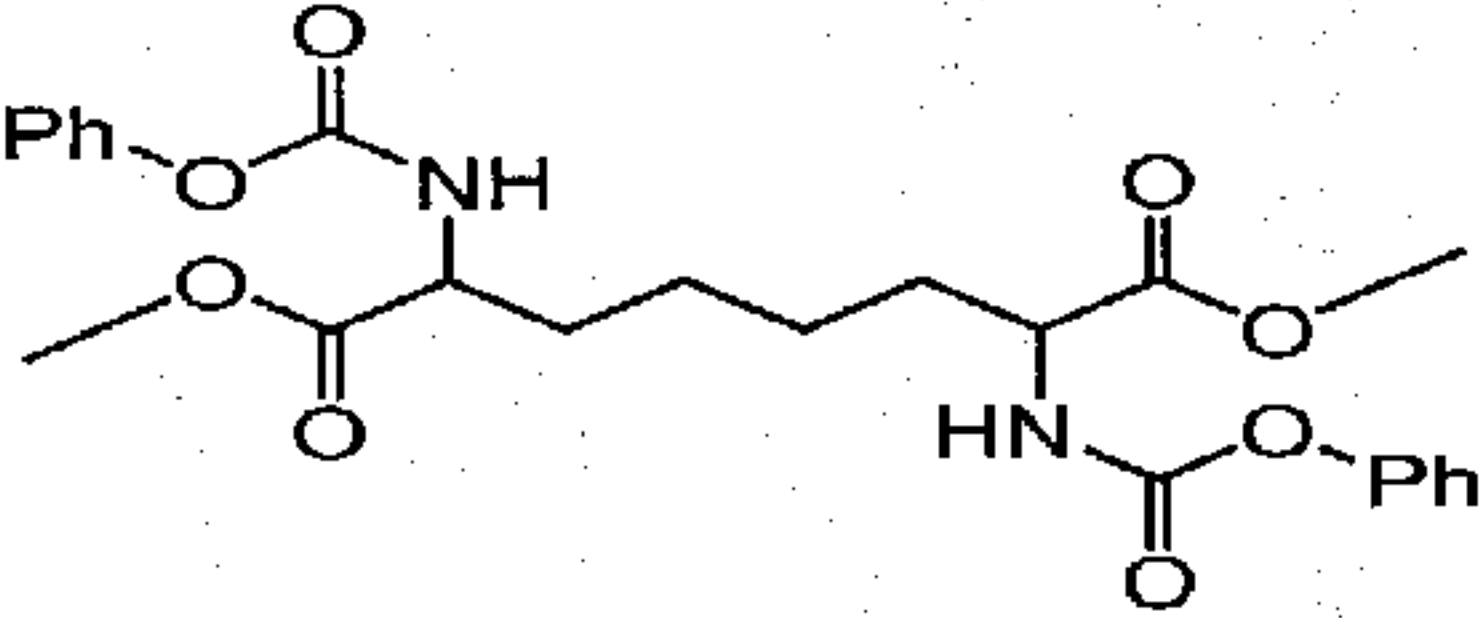
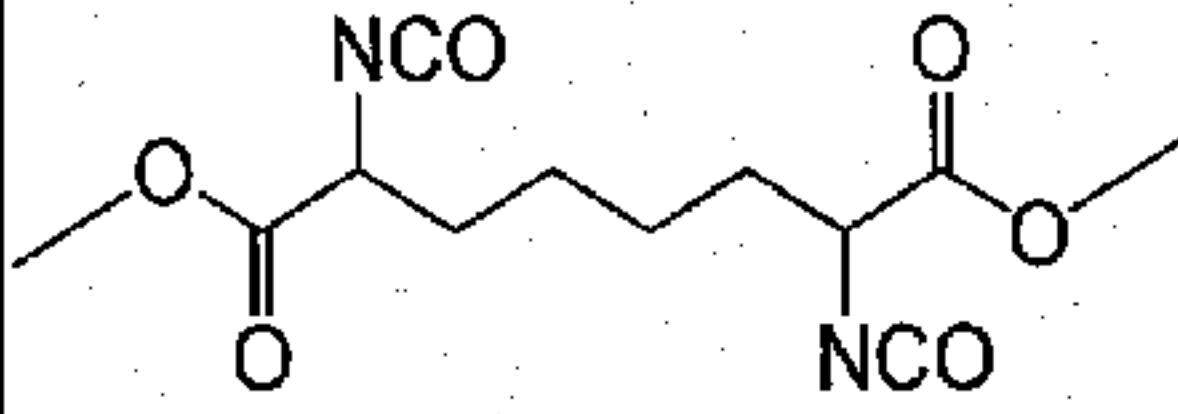
[0411]

[表28]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
63 B			85
64 B			80
65 B			85
66 B			83
67 B			83
68 B			84
69 B			82
70 B			83

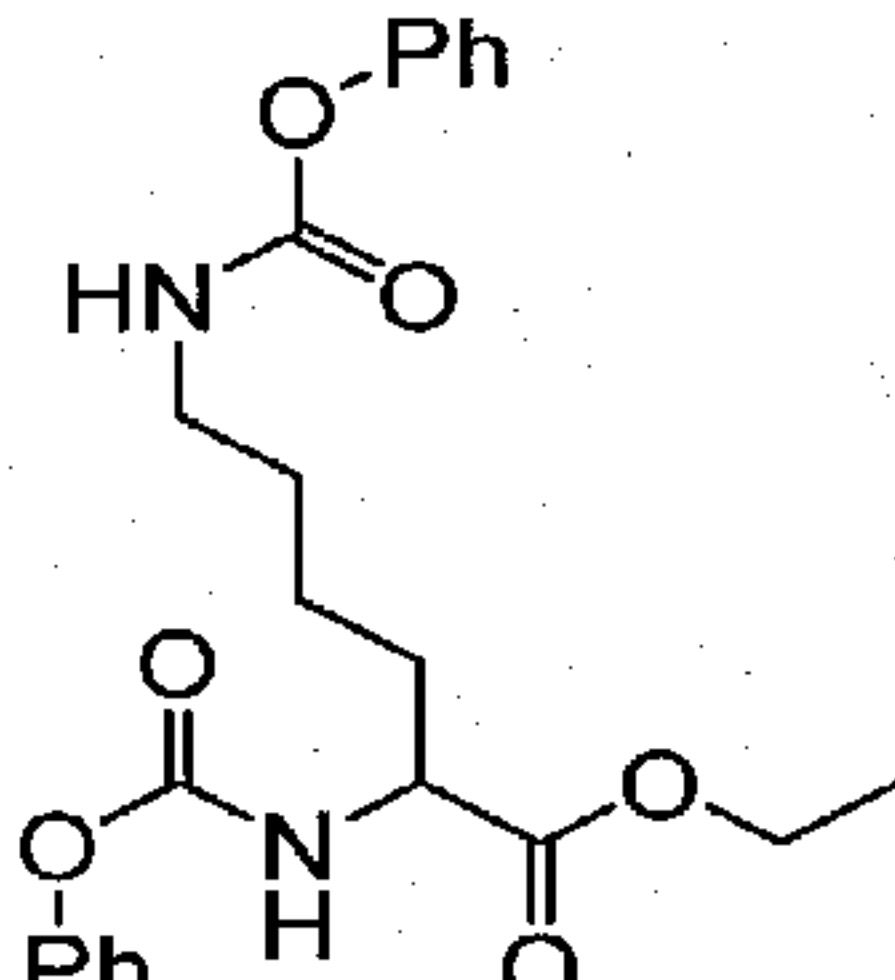
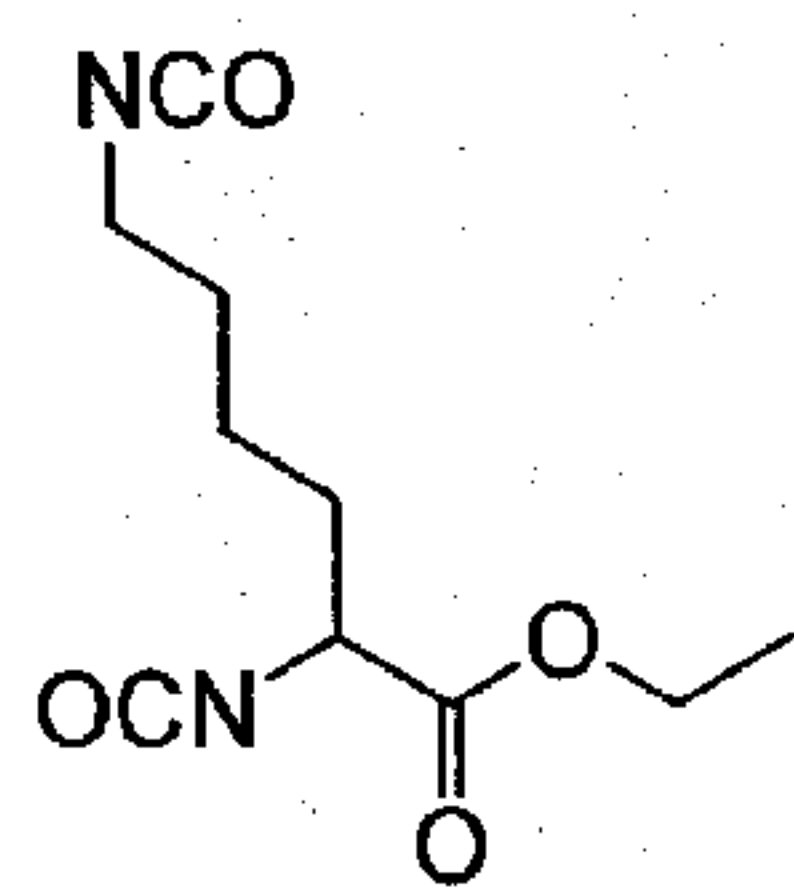
[0412]

[表29]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
71 B			82
72 B			82
73 B			85
74 B			84
75 B			84

[0413]

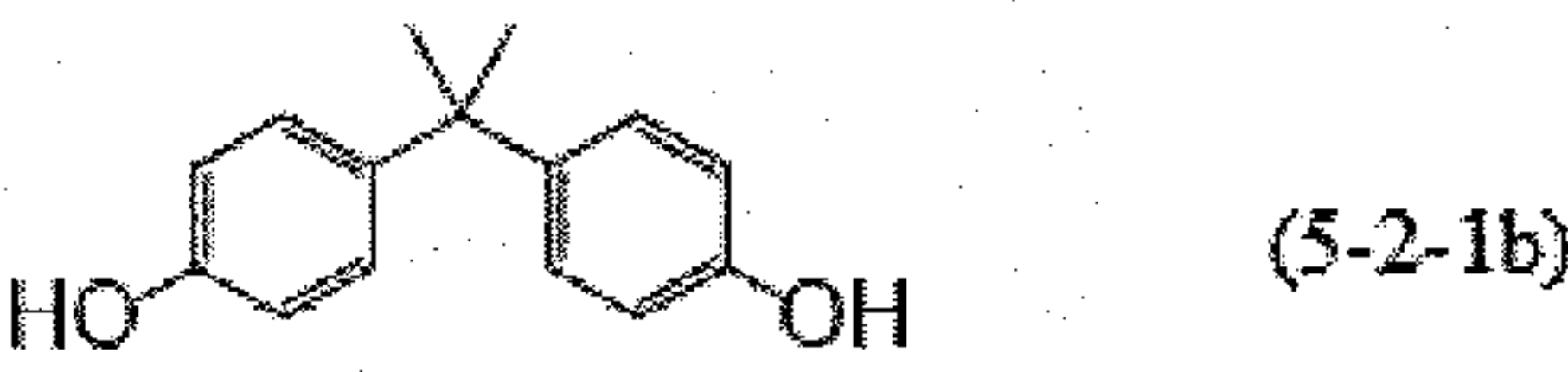
[表30]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
76 B			85

[0414] [実施例 7 7 A ～ 9 0 A]

化合物 A として下記式（5－2－1 b）で示される化合物を使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1－1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0415] [化83]



[0416]

[表31]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
77 A			78
78 A			70
79 A			73
80 A			73
81 A			73
82 A			74
83 A			73
84 A			71

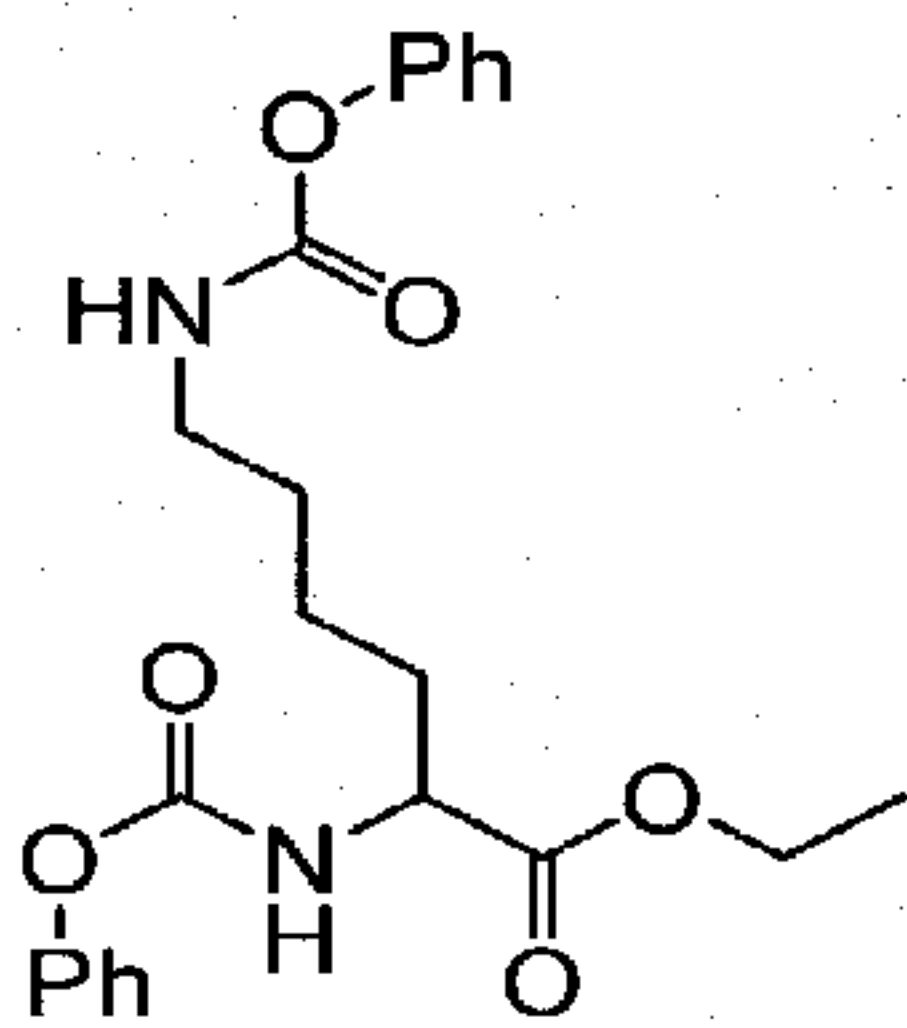
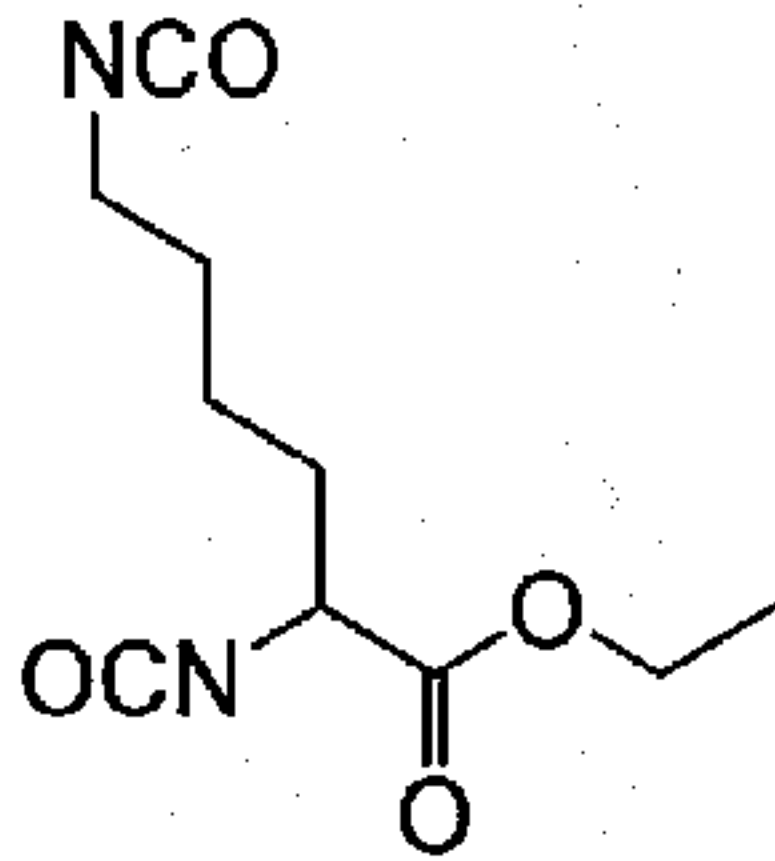
[0417]

[表32]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
85 A			71
86 A			68
87 A			72
88 A			71
89 A			72

[0418]

[表33]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
90 A			73

[0419] [実施例 7 7 B ～ 9 0 B]

化合物 A として前記式（5－2－1 b）で示される化合物を使用し、不活性溶媒としてベンゾフェノンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1－2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

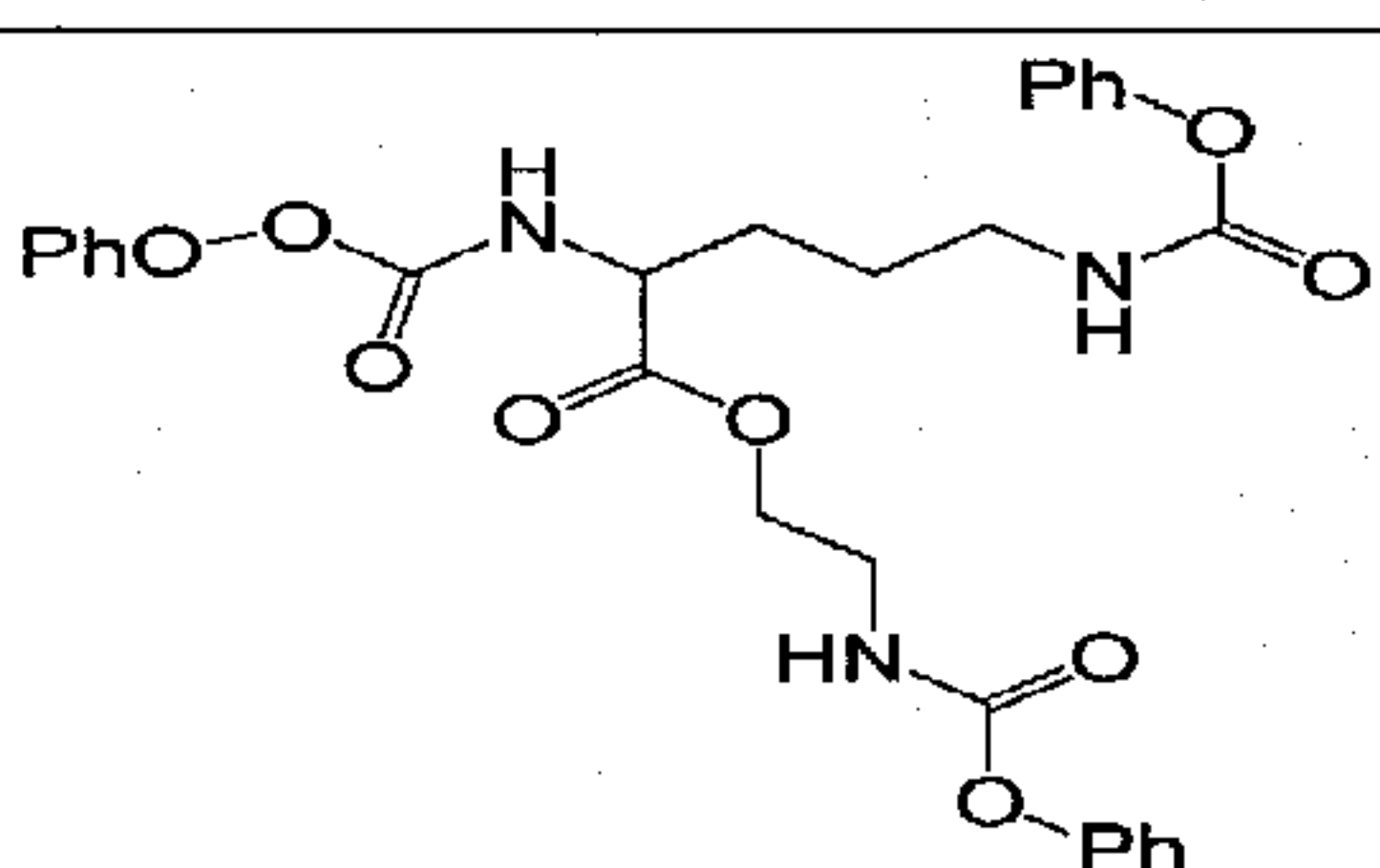
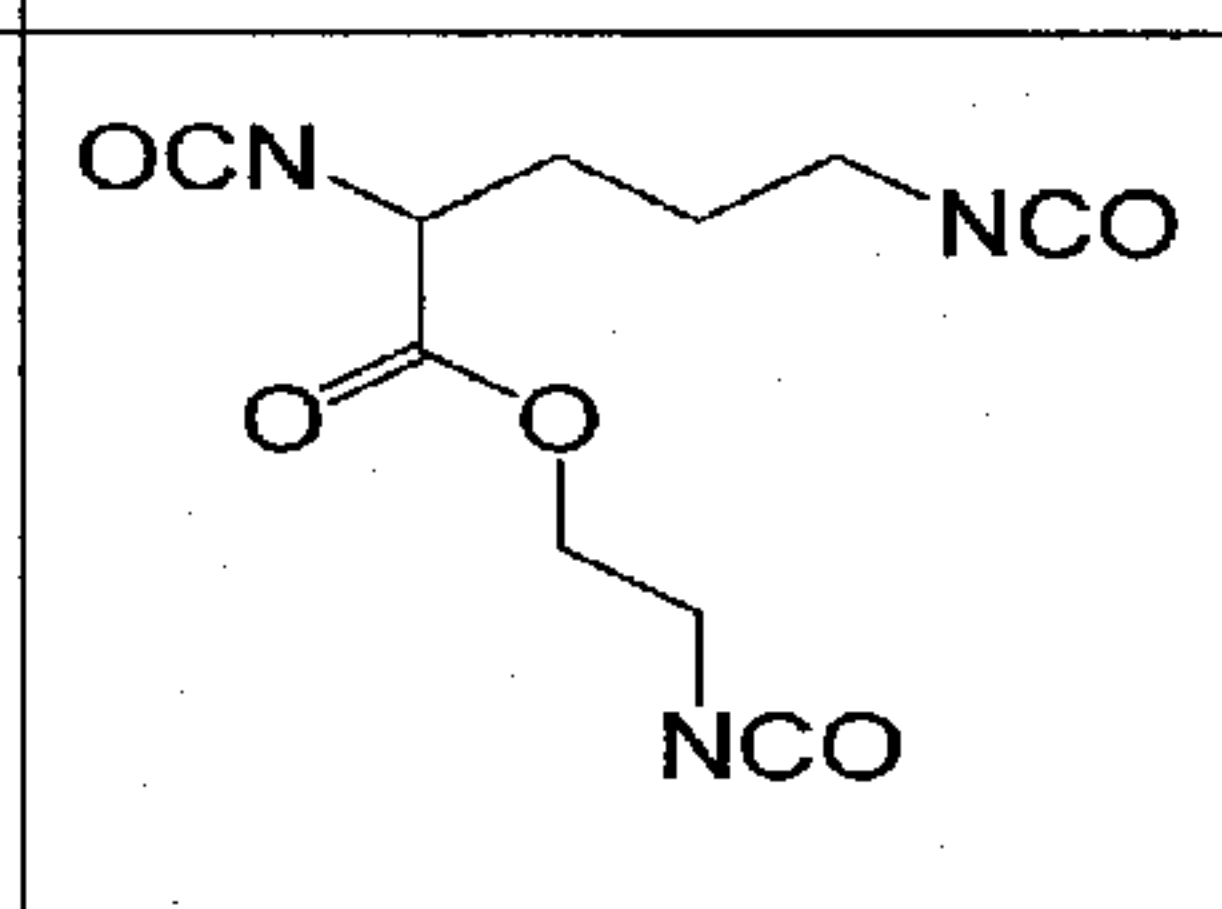
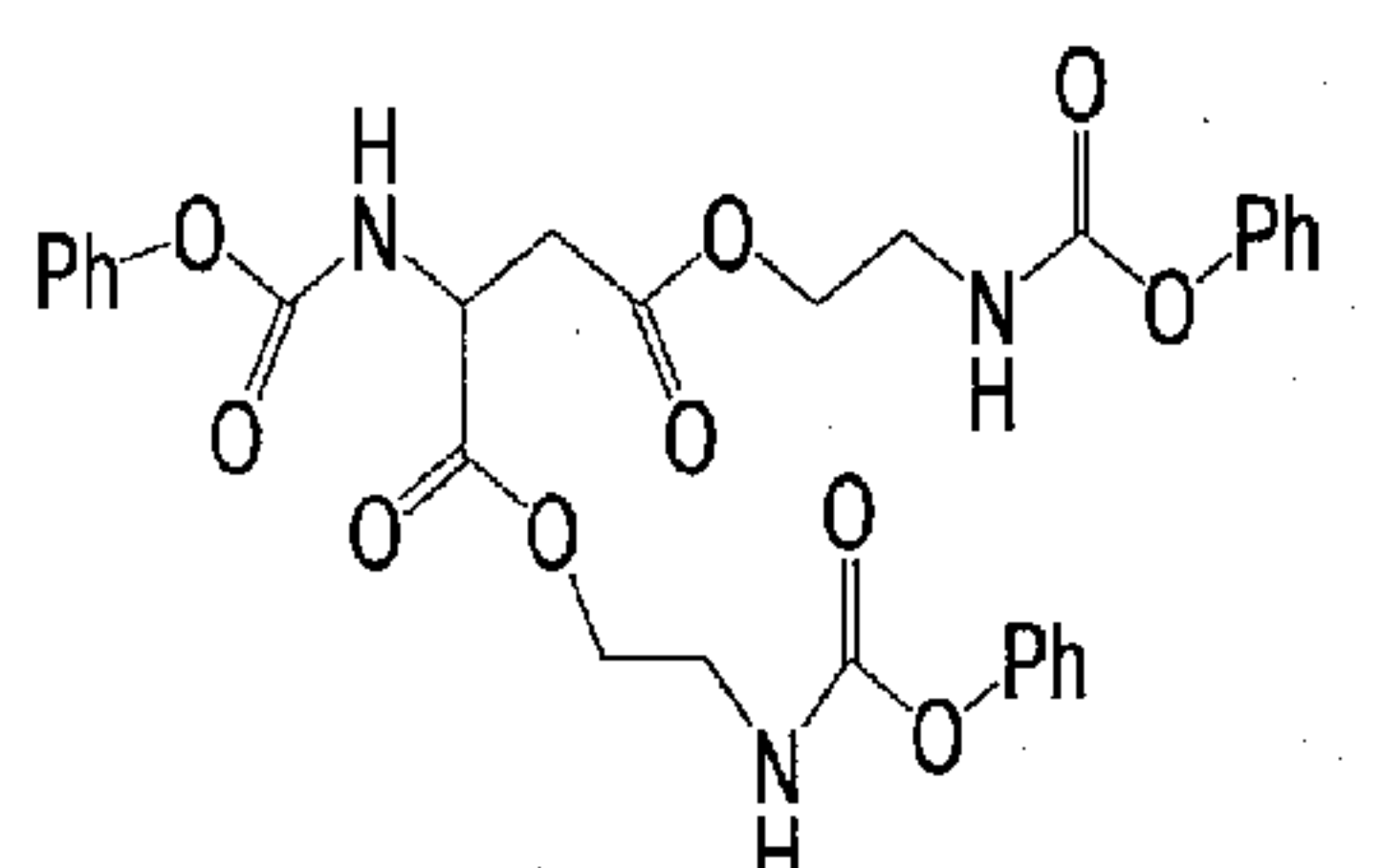
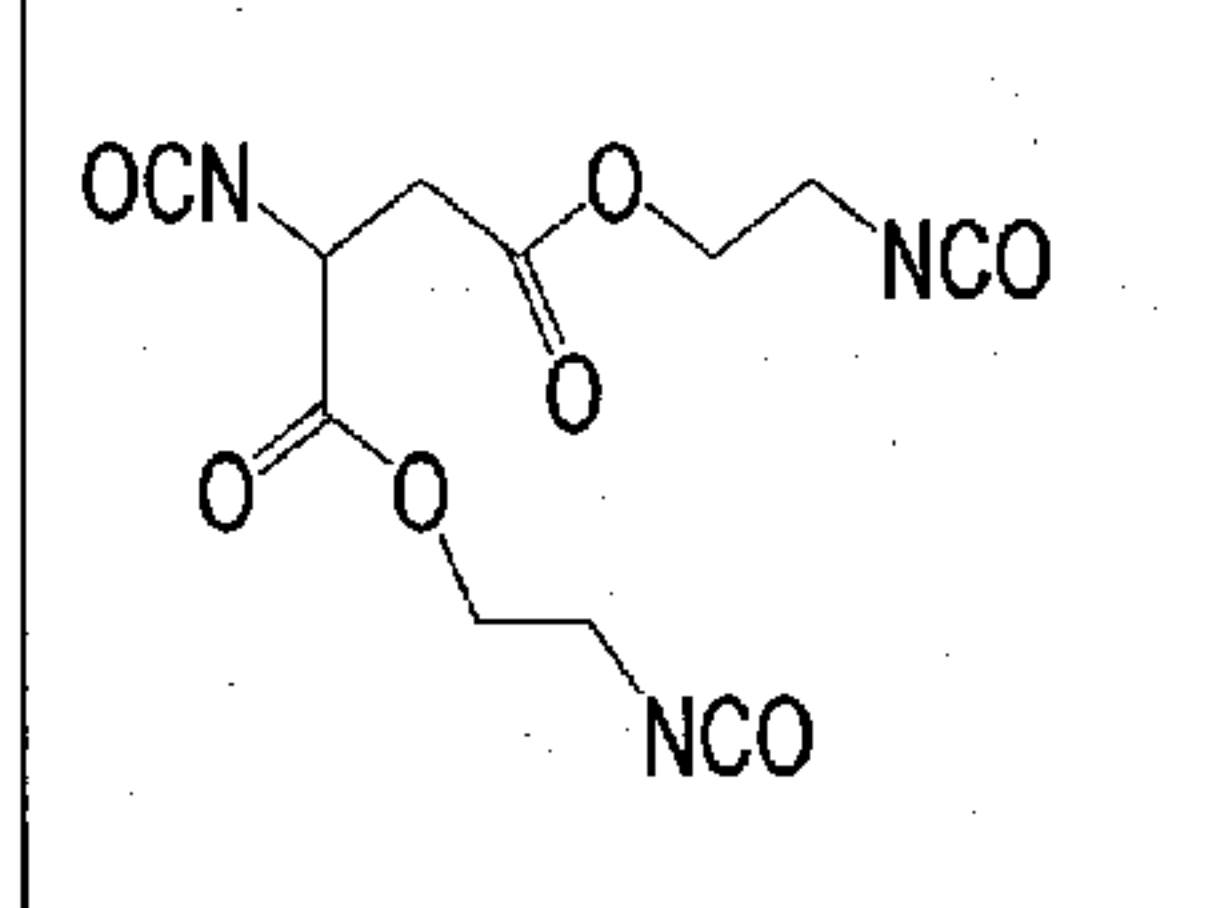
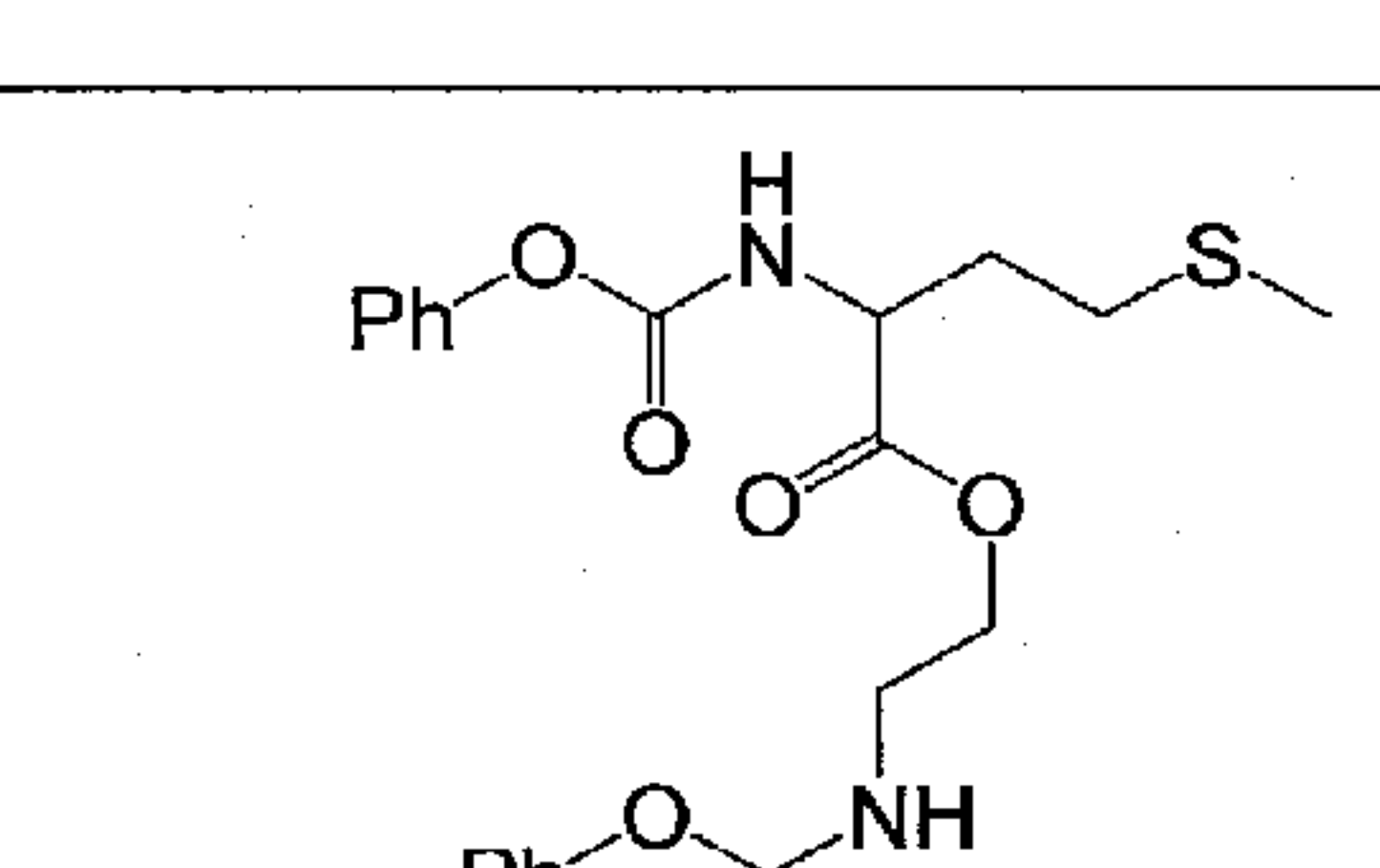
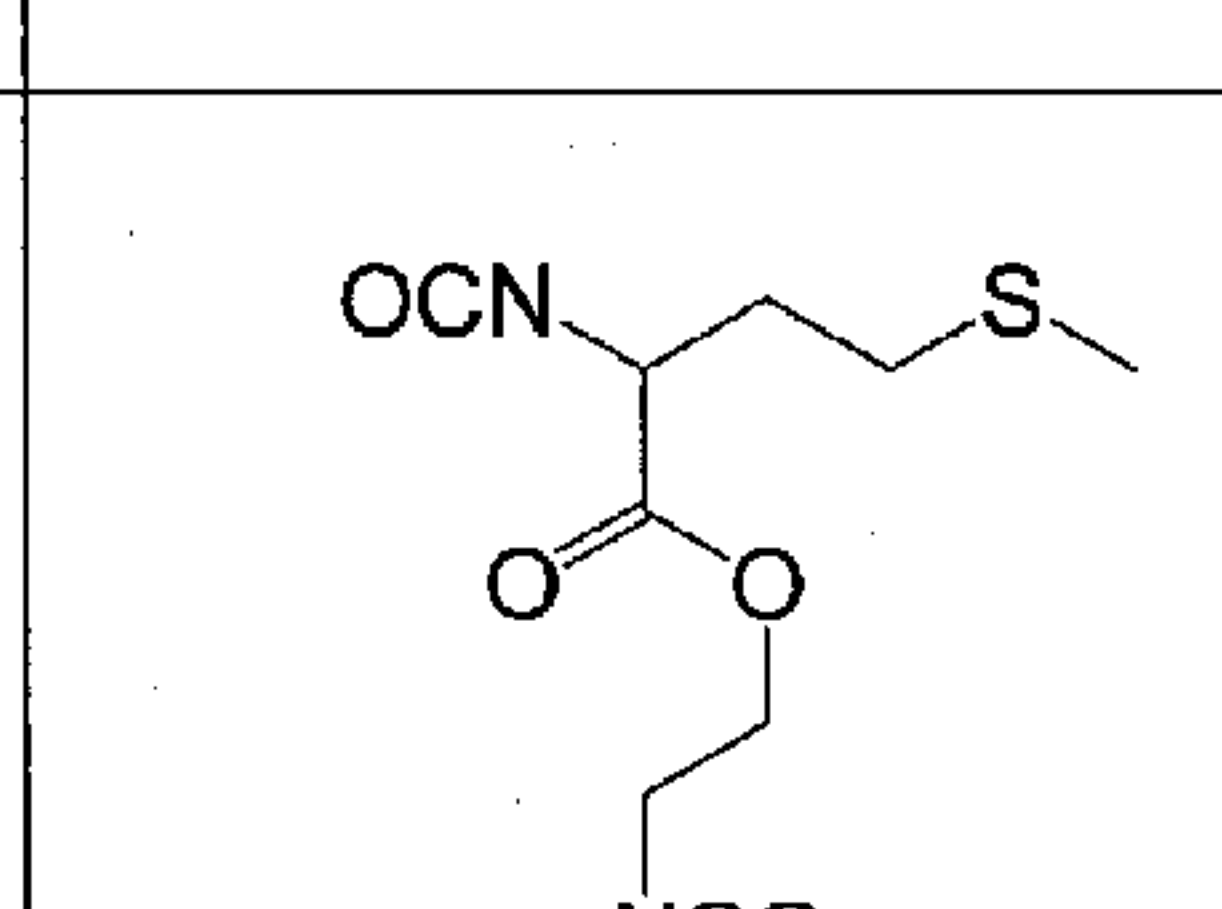
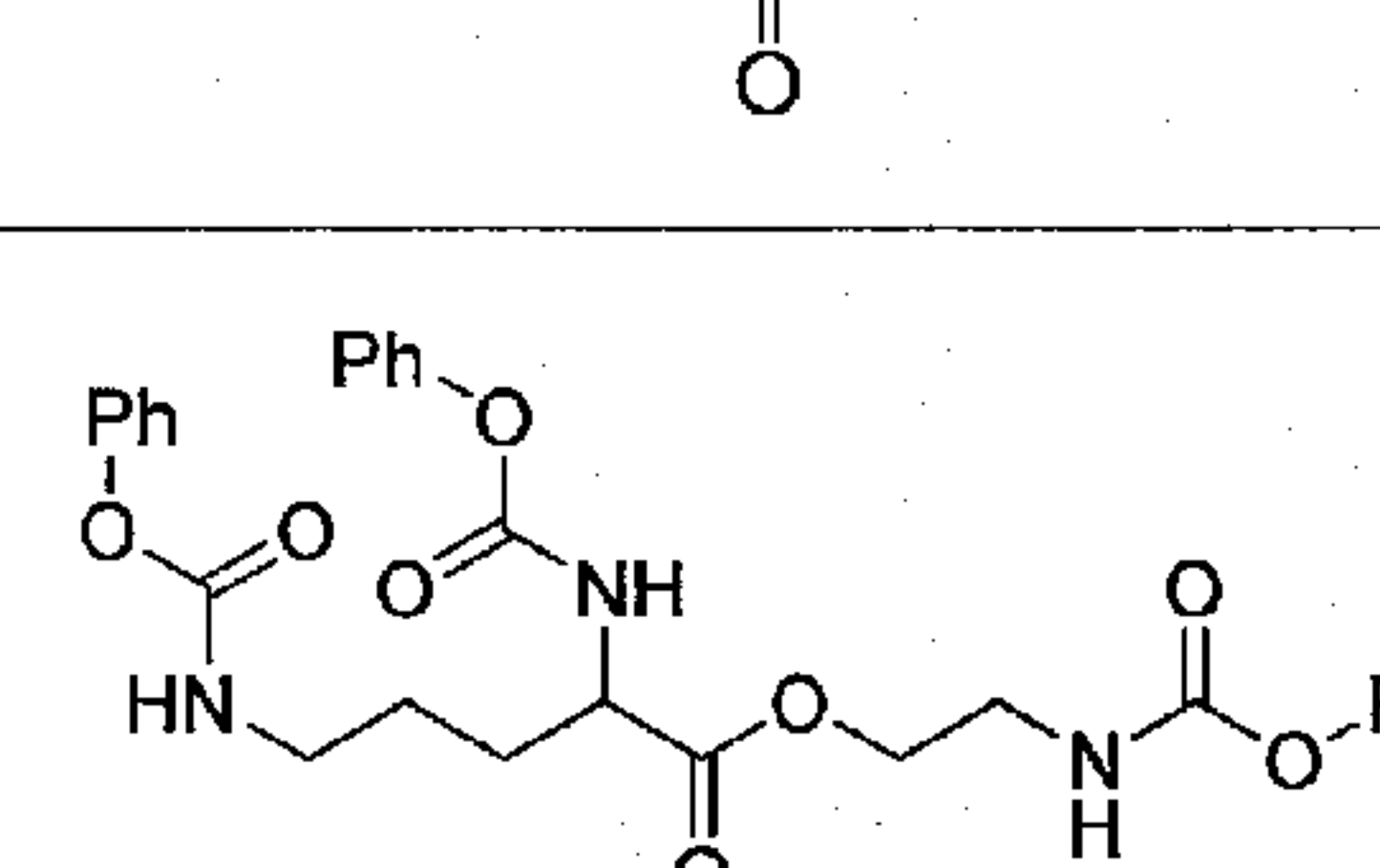
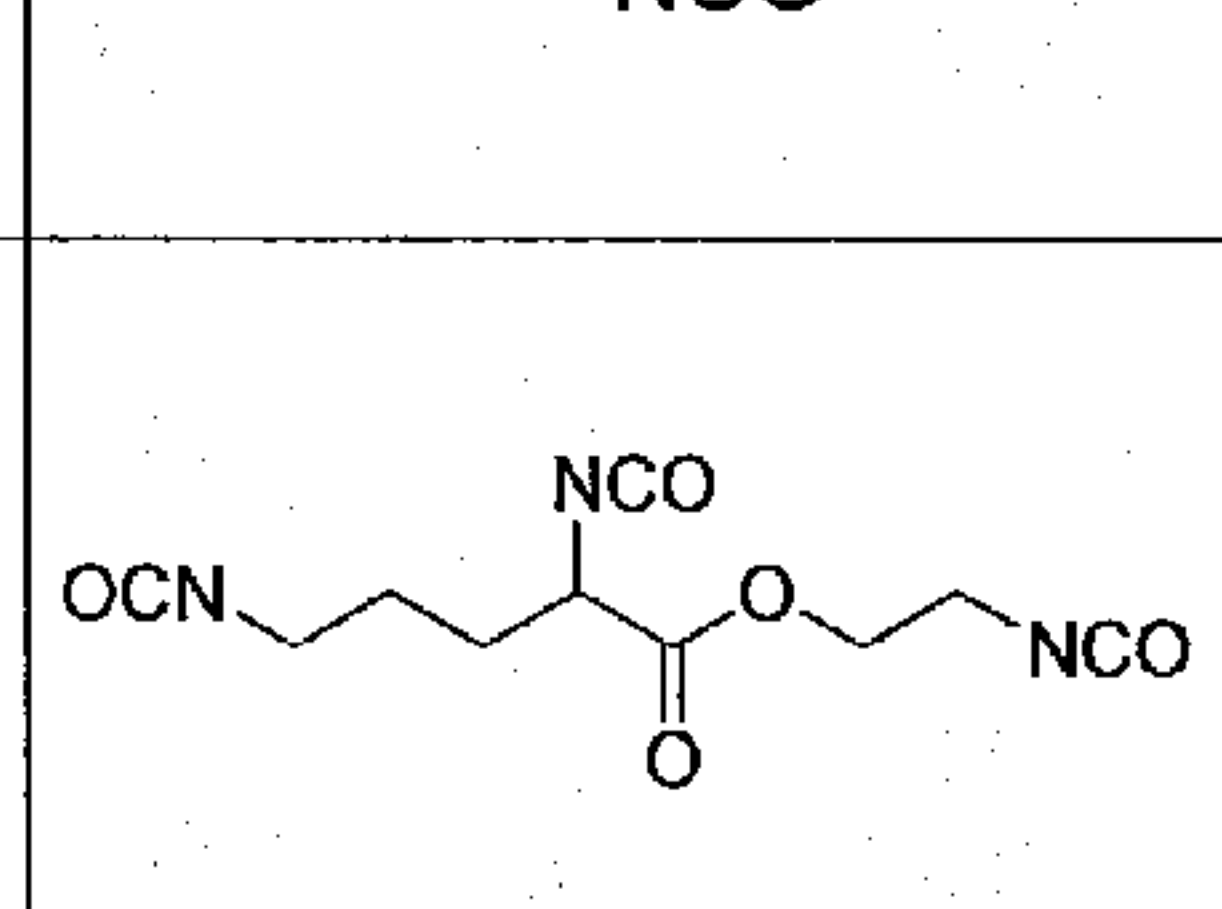
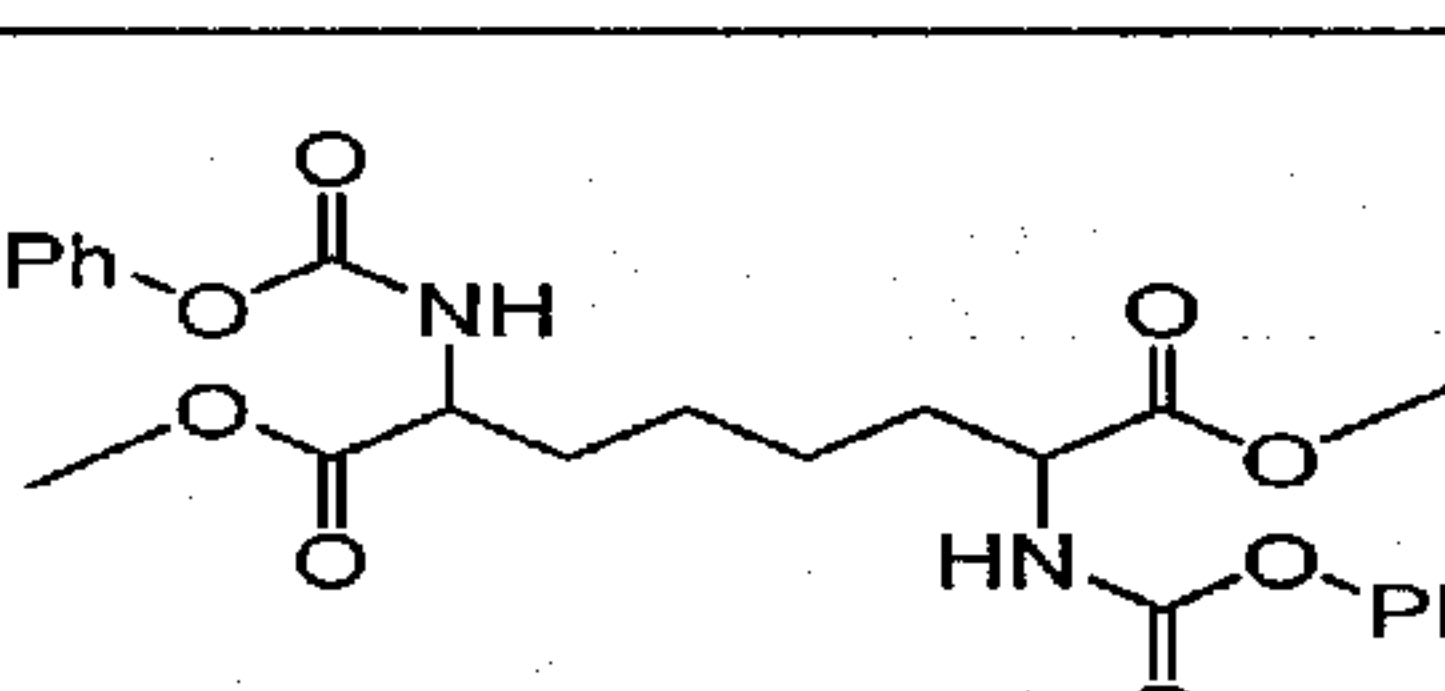
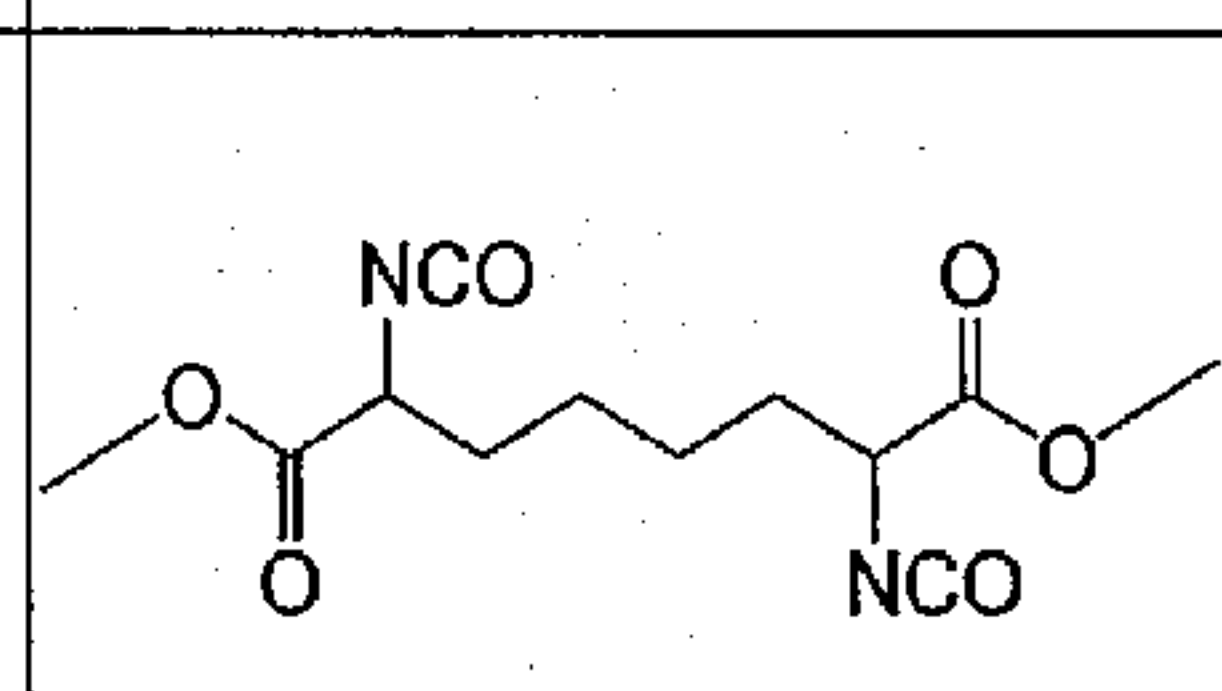
[0420]

[表34]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
77 B			85
78 B			80
79 B			85
80 B			83
81 B			83
82 B			84
83 B			82
84 B			83

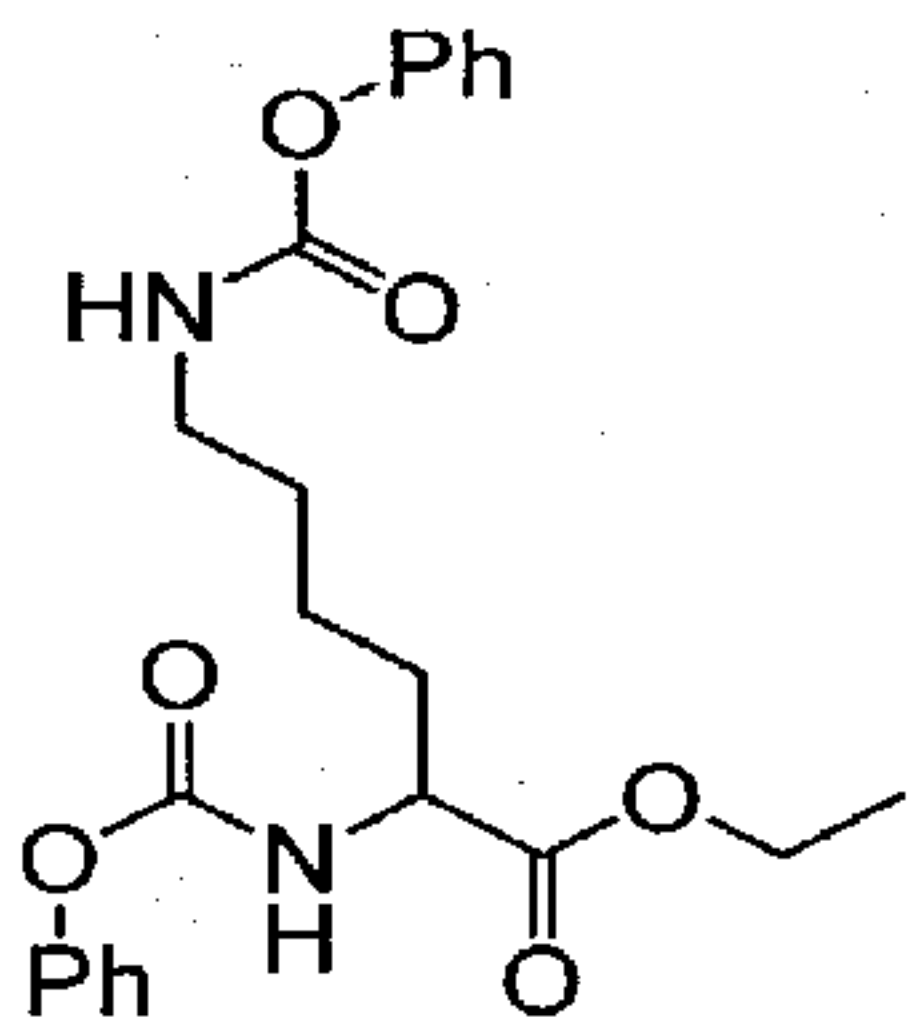
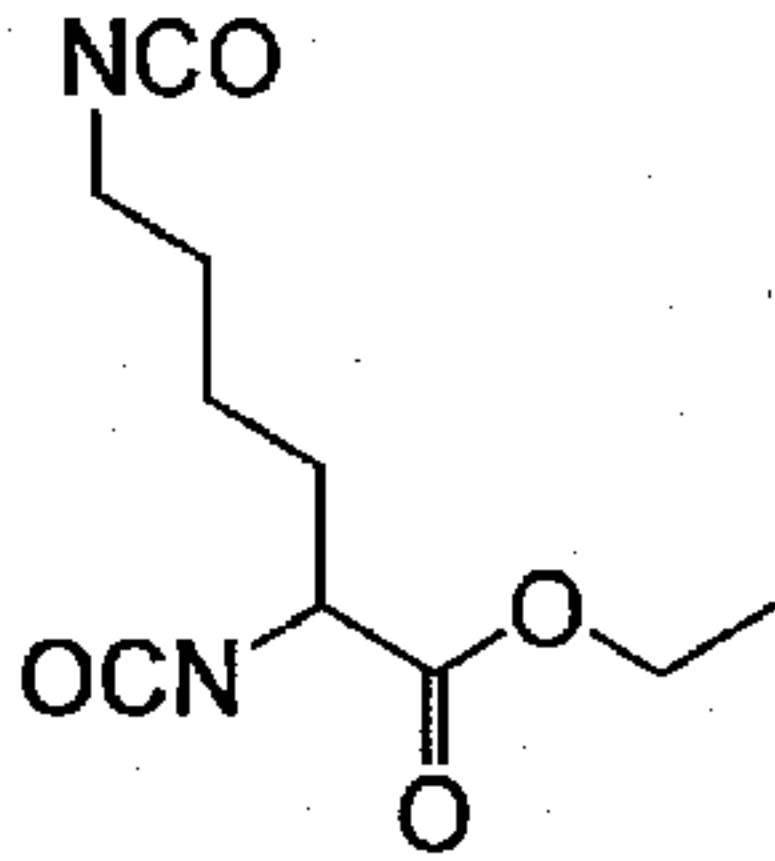
[0421]

[表35]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
85 B			82
86 B			82
87 B			85
88 B			84
89 B			84

[0422]

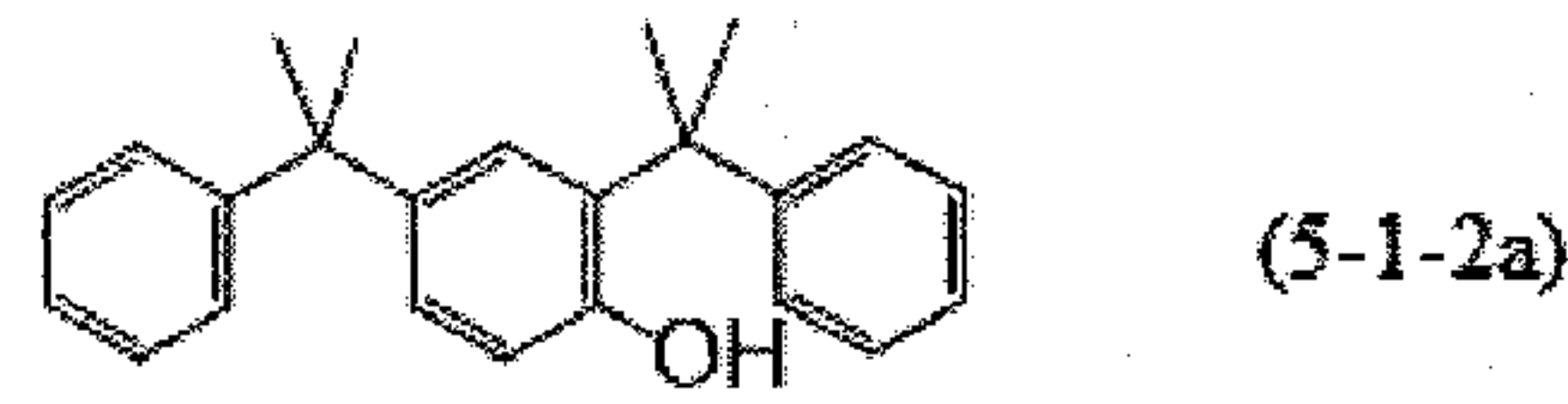
[表36]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
90 B			85

[0423] [実施例 9 1 A ～ 1 0 4 A]

化合物 A として下記式（5－1－2 a）で示される化合物を使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1－1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0424] [化84]



[0425]

[表37]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
91 A			77
92 A			69
93 A			72
94 A			73
95 A			73
96 A			72
97 A			71
98 A			71

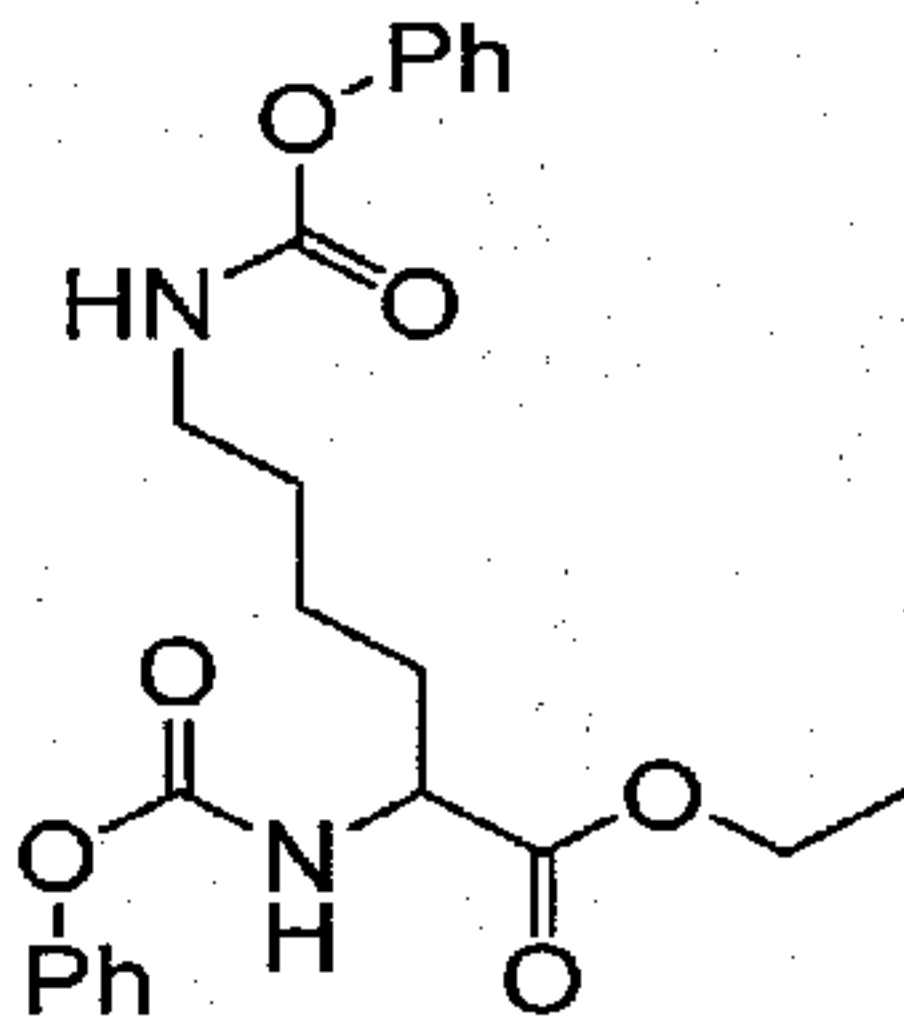
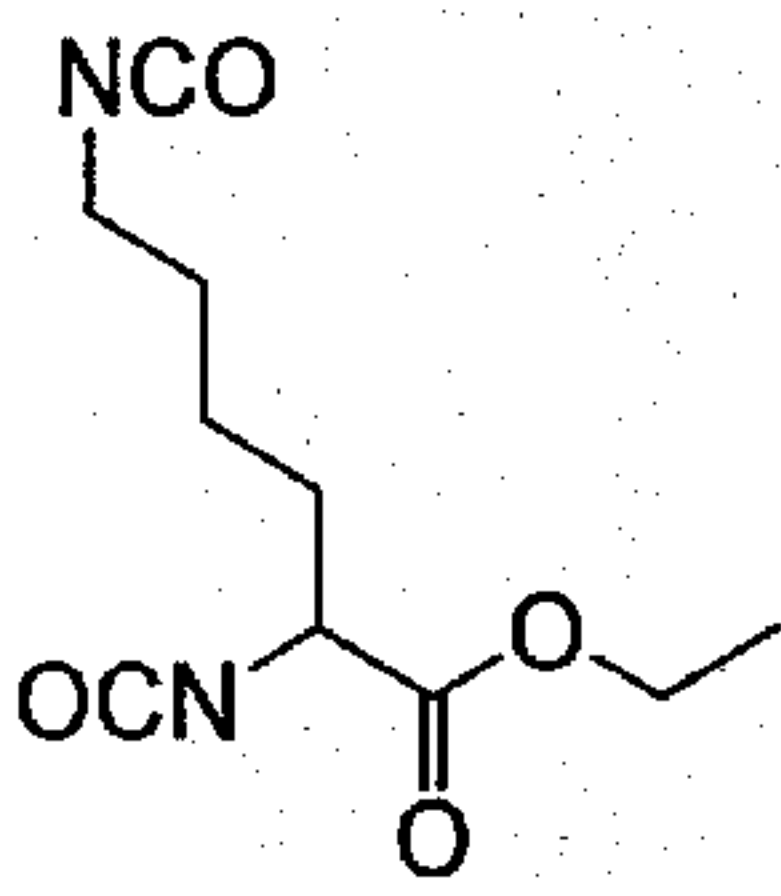
[0426]

[表38]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
99 A			72
100 A			69
101 A			72
102 A			70
103 A			71

[0427]

[表39]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
104 A			73

[0428] [実施例 9 1 B ～ 1 0 4 B]

化合物 A として前記式（5－1－2 a）で示される化合物を使用し、不活性溶媒としてベンゾフェノンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1－2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0429]

[表40]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
91 B			86
92 B			80
93 B			86
94 B			83
95 B			84
96 B			85
97 B			83
98 B			84

[0430]

[表41]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
99 B			82
100 B			83
101 B			85
102 B			85
103 B			84

[0431]

[表42]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
104 B			86

[0432] [実施例 105A~118A]

化合物 A として下記式 (5-1 a) で示される化合物群を使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1-1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0433] [化85]



[0434]

[表43]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
105 A			78
106 A			70
107 A			73
108 A			74
109 A			73
110 A			73
111 A			72
112 A			72

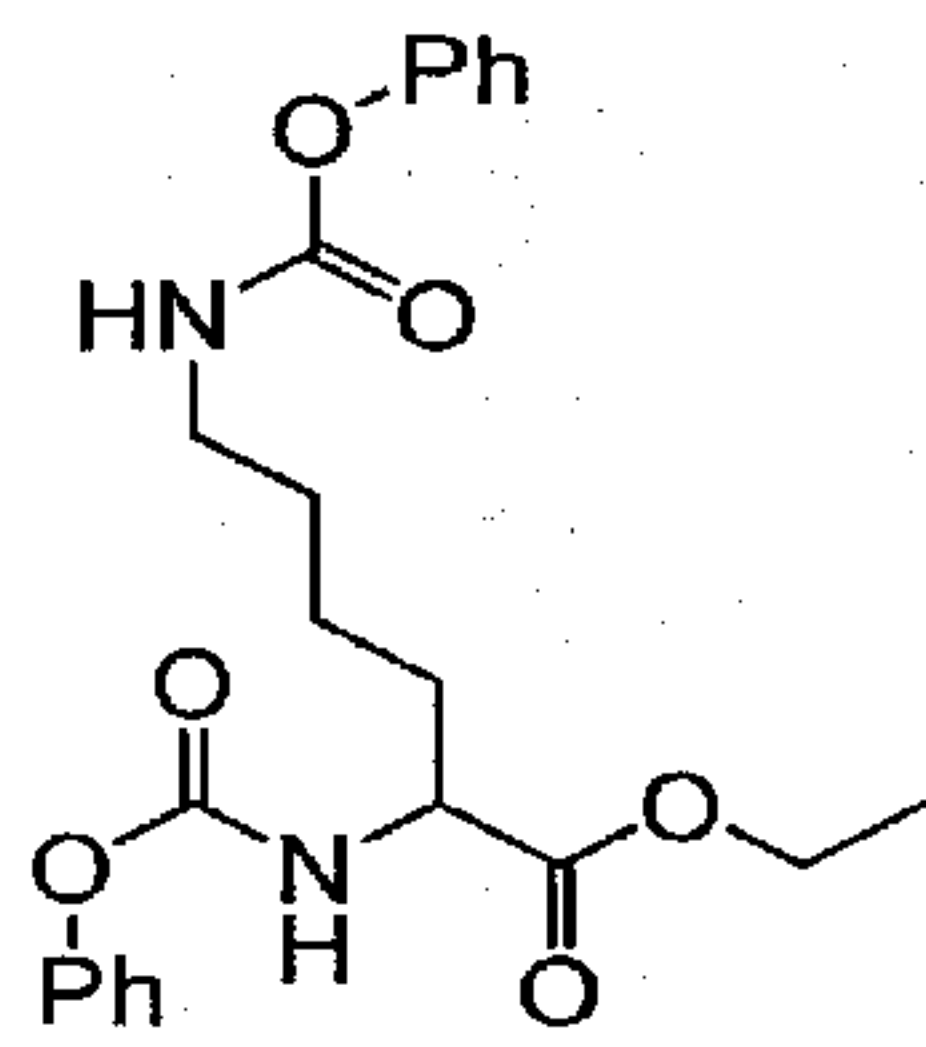
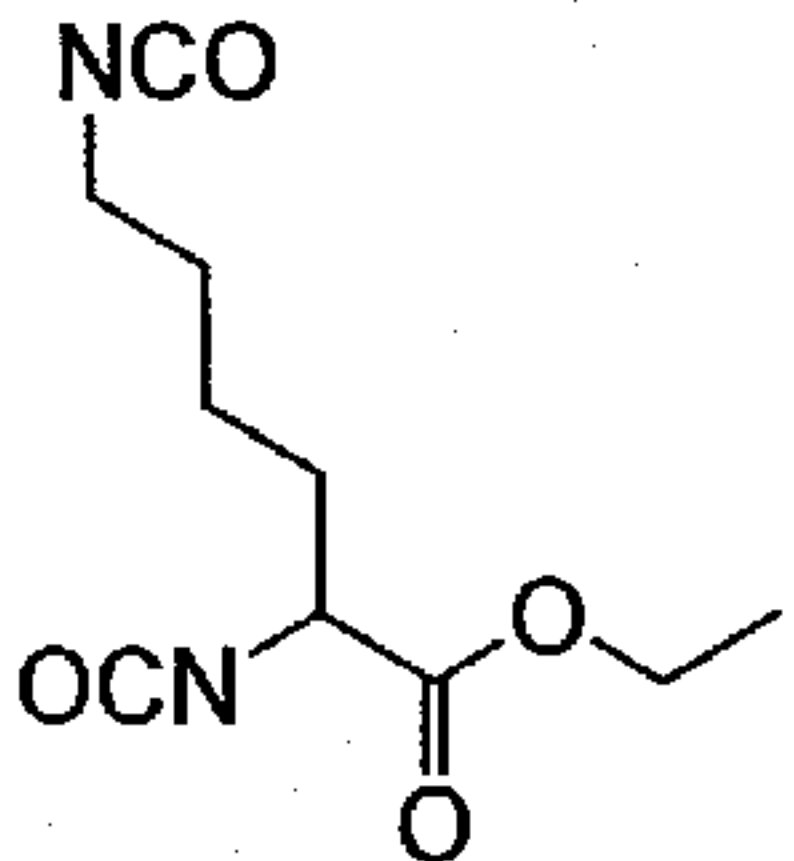
[0435]

[表44]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
113 A			73
114 A			69
115 A			72
116 A			71
117 A			71

[0436]

[表45]

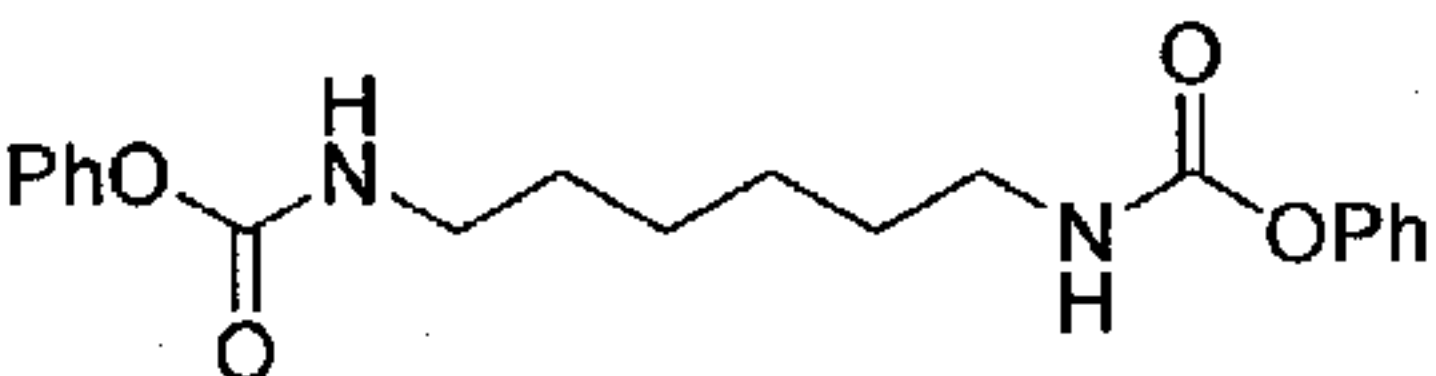
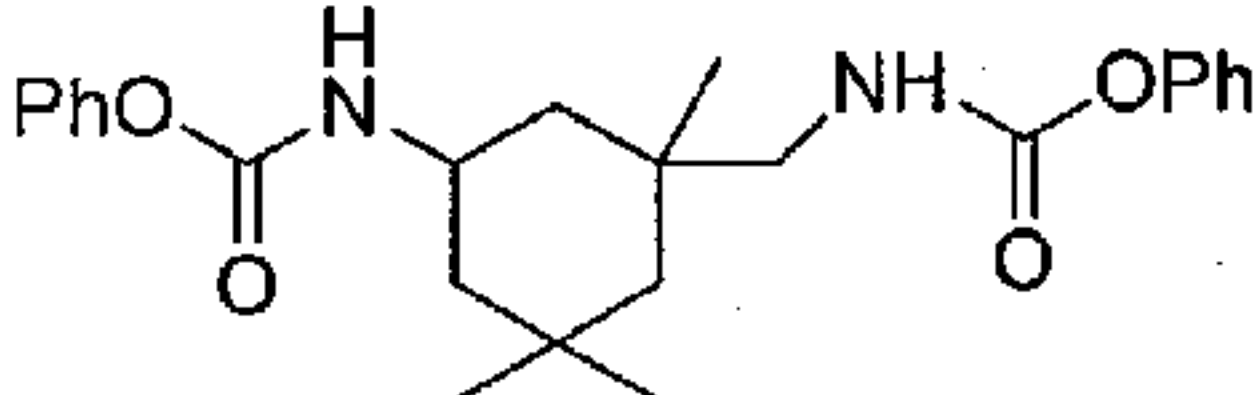
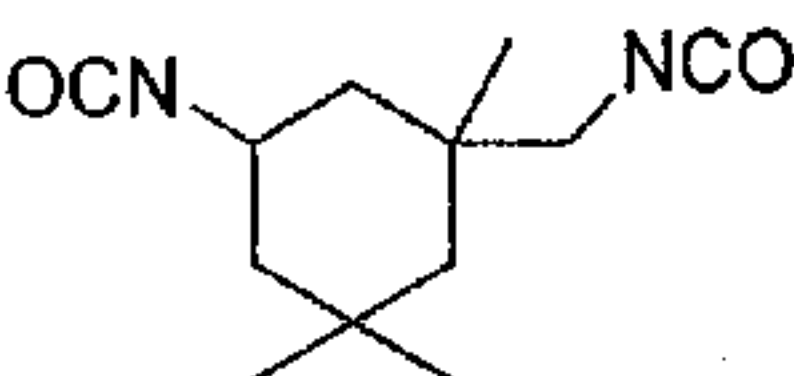
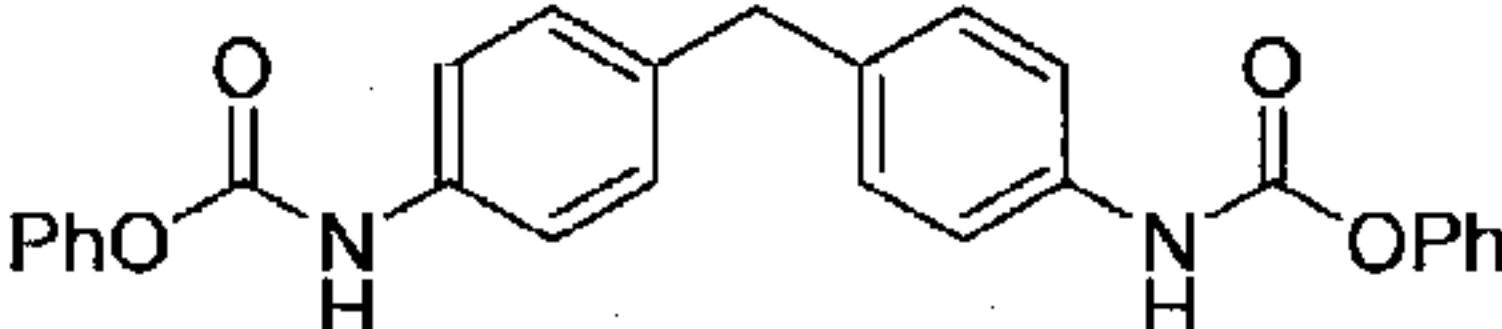
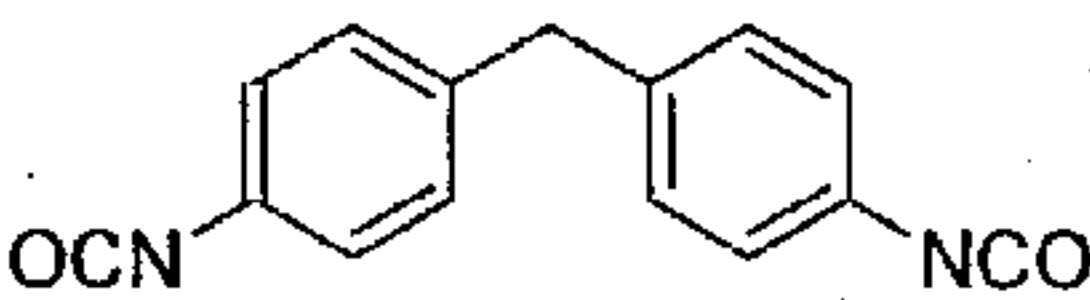
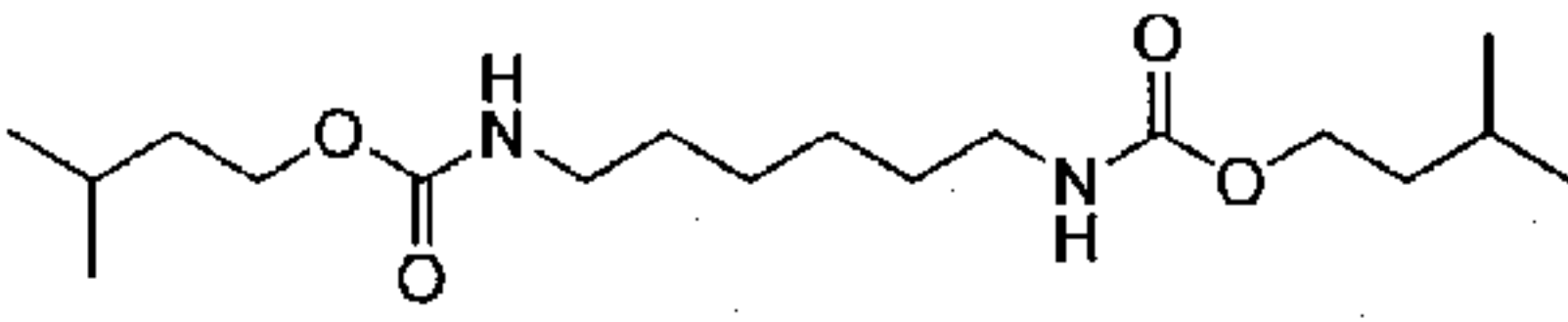
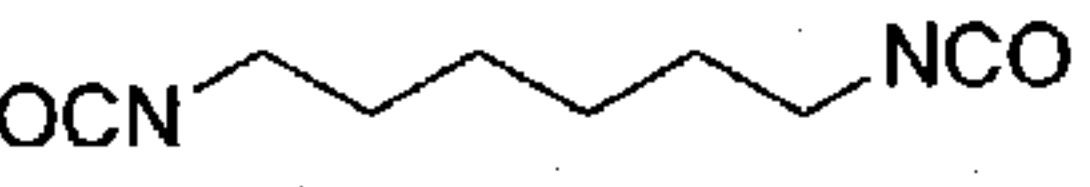
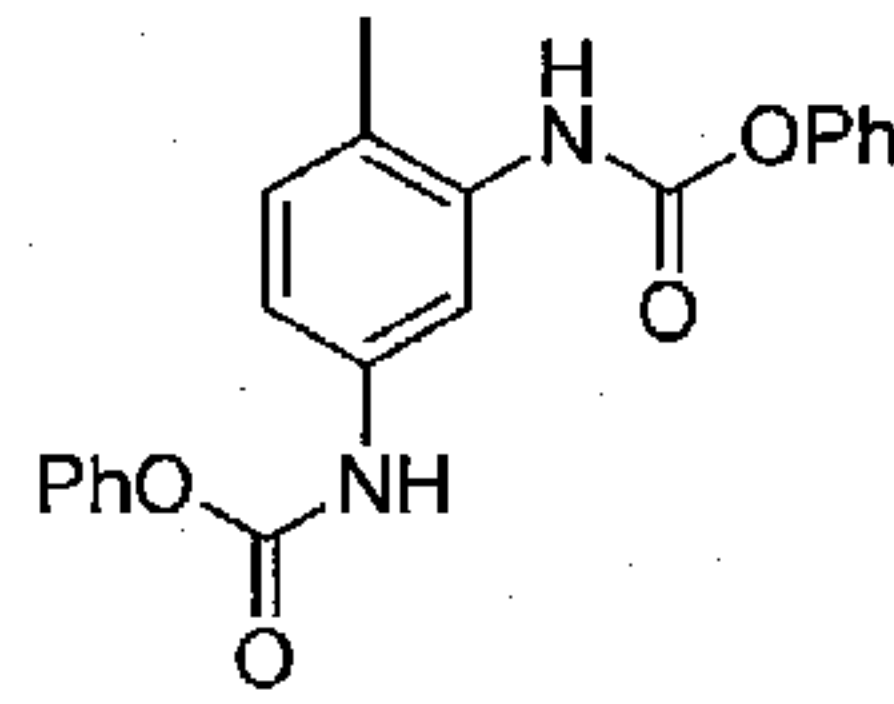
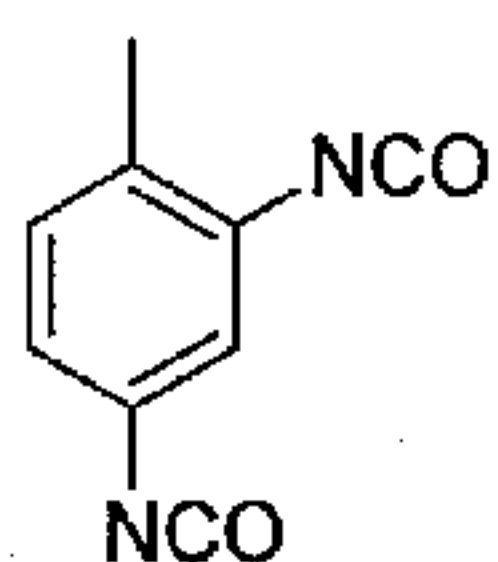
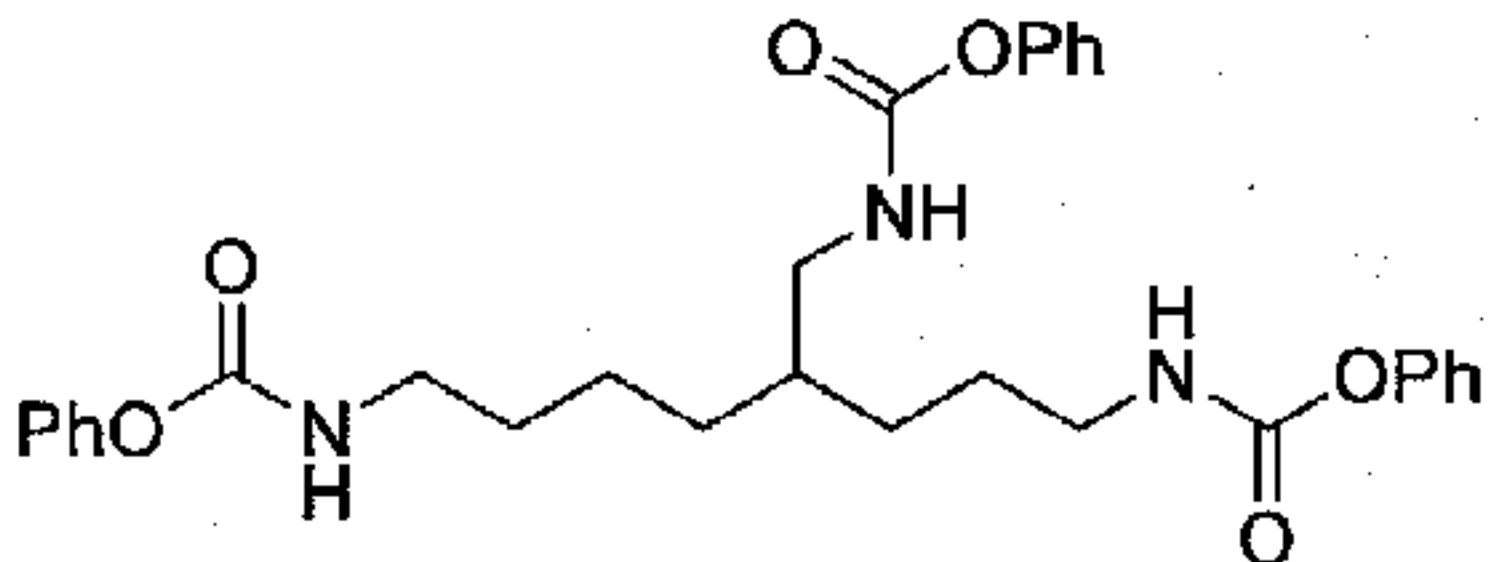
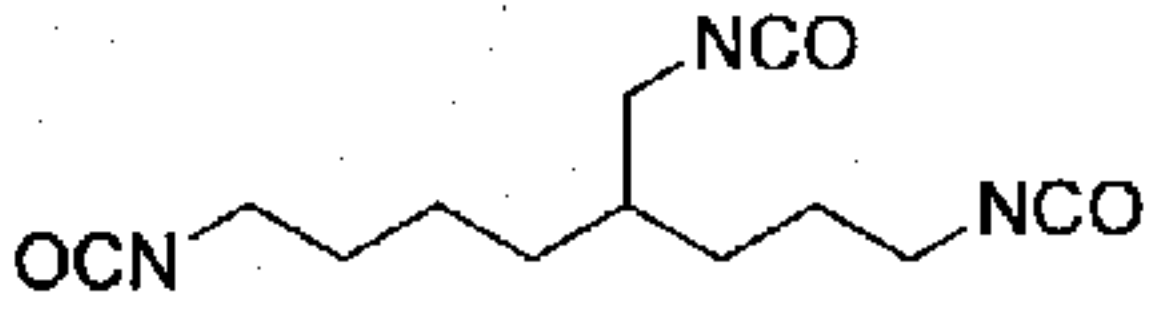
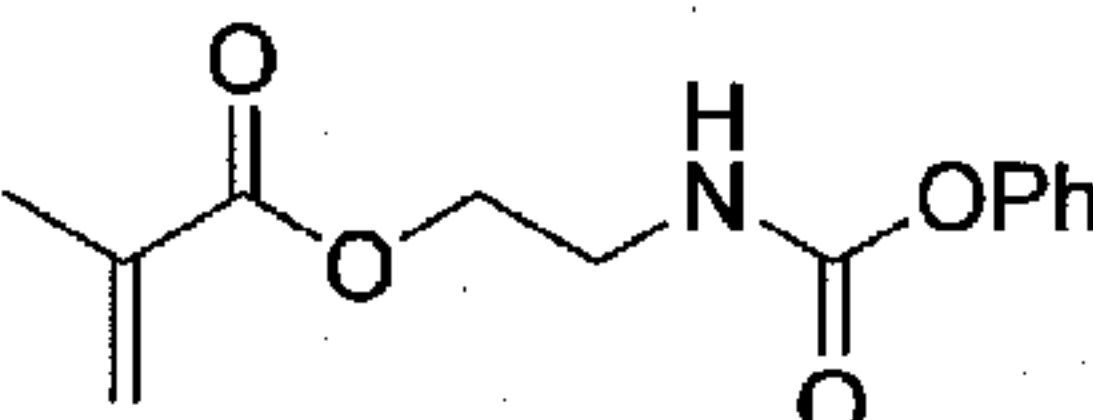
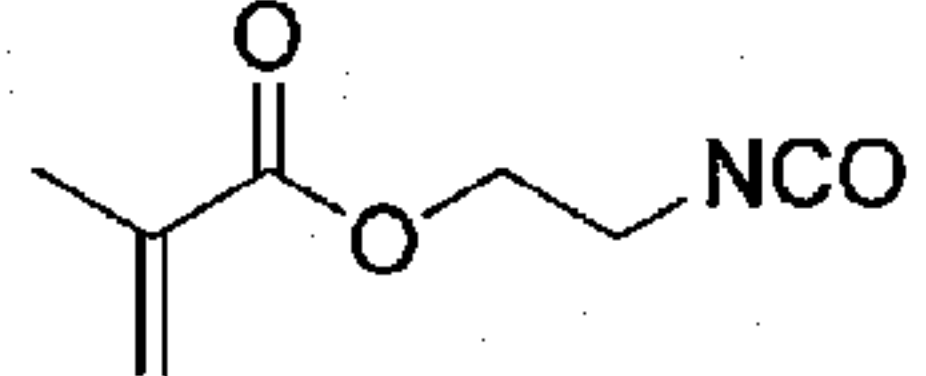
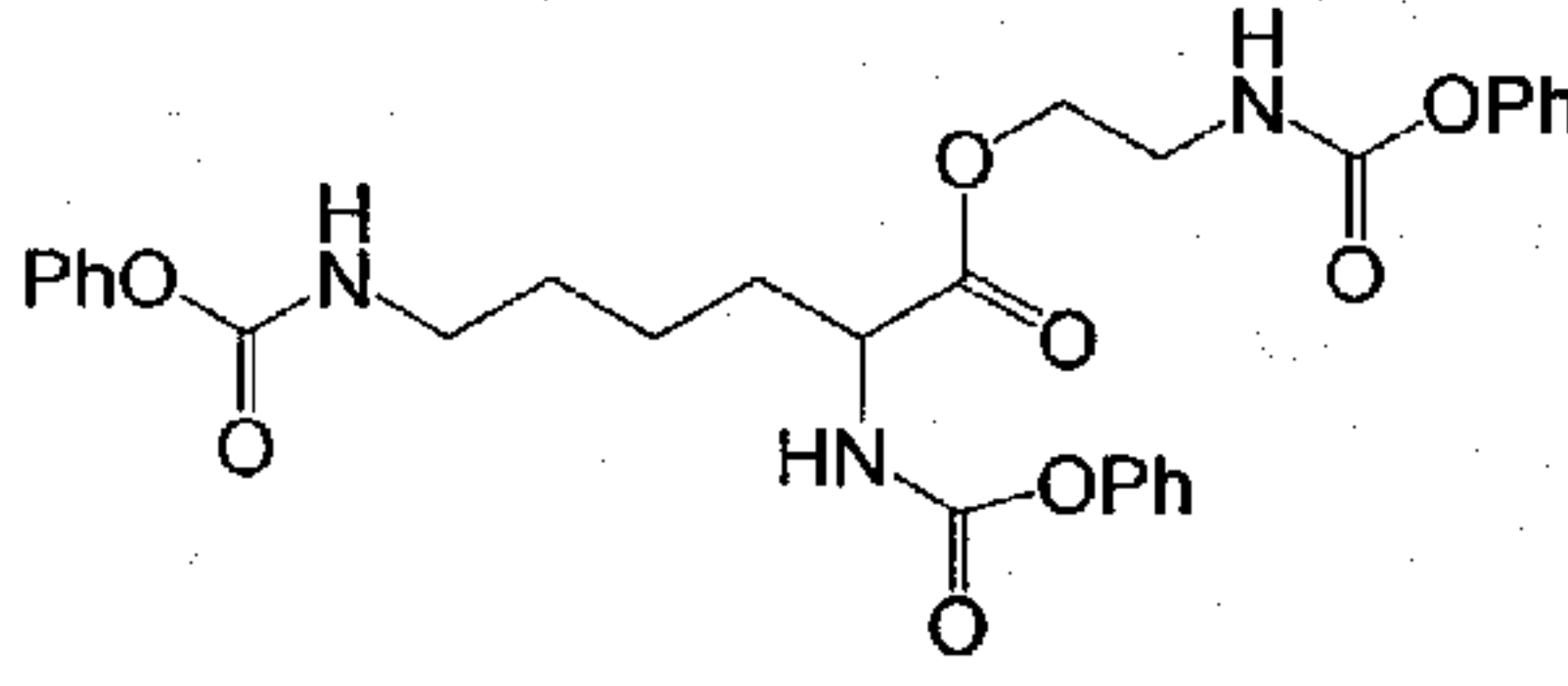
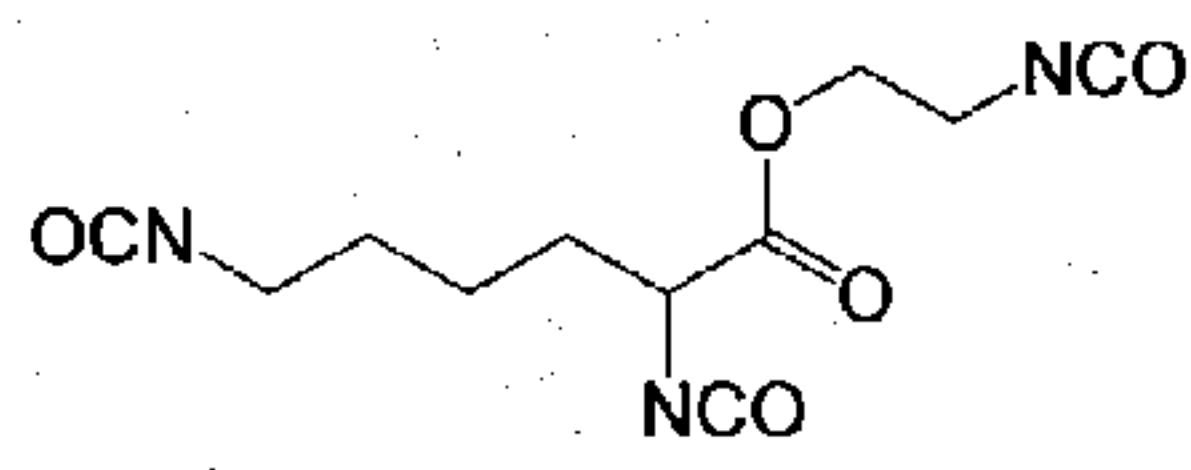
実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
118 A			74

[0437] [実施例 1 0 5 B ~ 1 1 8 B]

化合物 A として前記式 (5 - 1 a) で示される化合物群を使用し、不活性溶媒としてベンゾフェノンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1 - 2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0438]

[表46]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
105 B			83
106 B			79
107 B			83
108 B			82
109 B			82
110 B			83
111 B			81
112 B			82

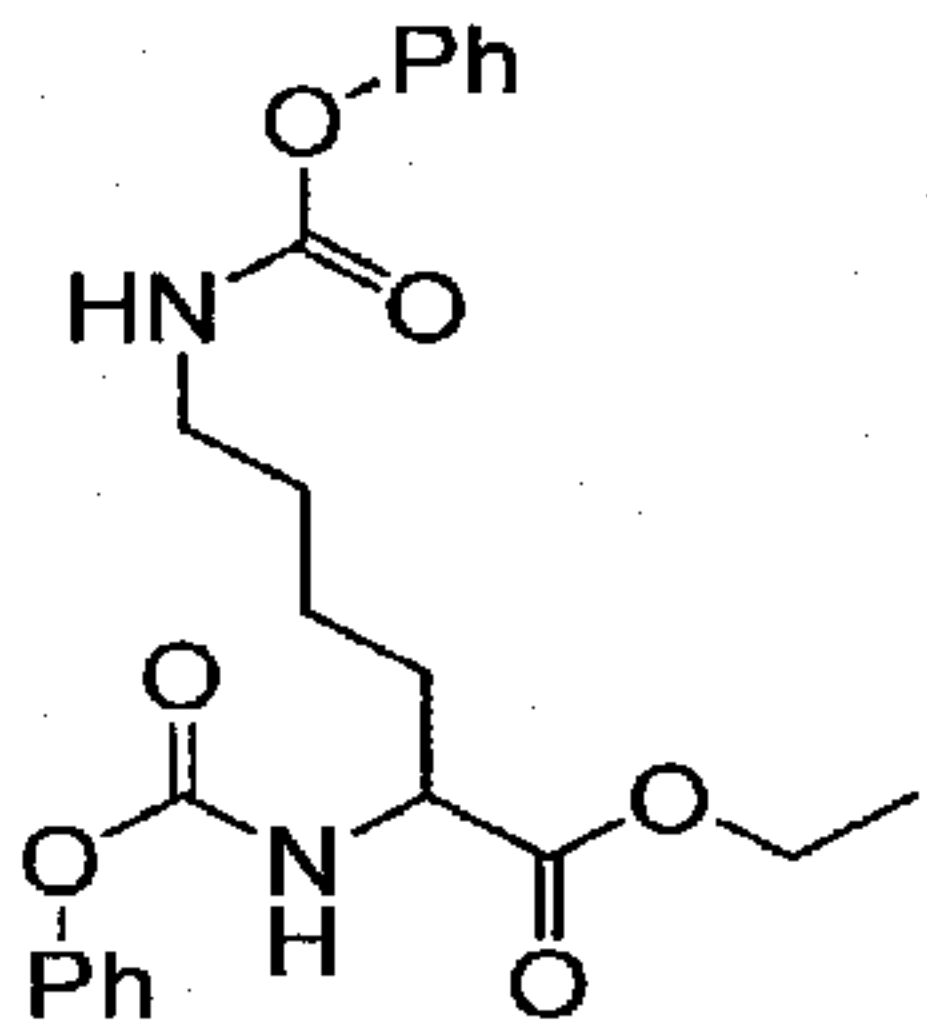
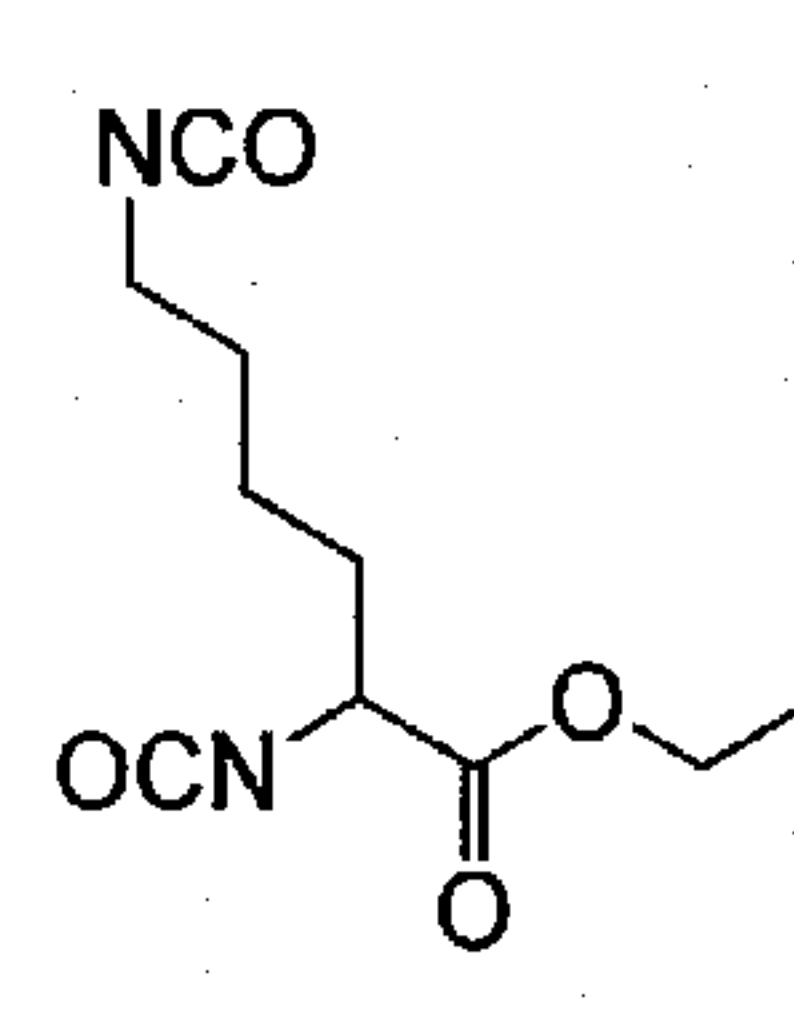
[0439]

[表47]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
113 B			82
114 B			81
115 B			84
116 B			84
117 B			84

[0440]

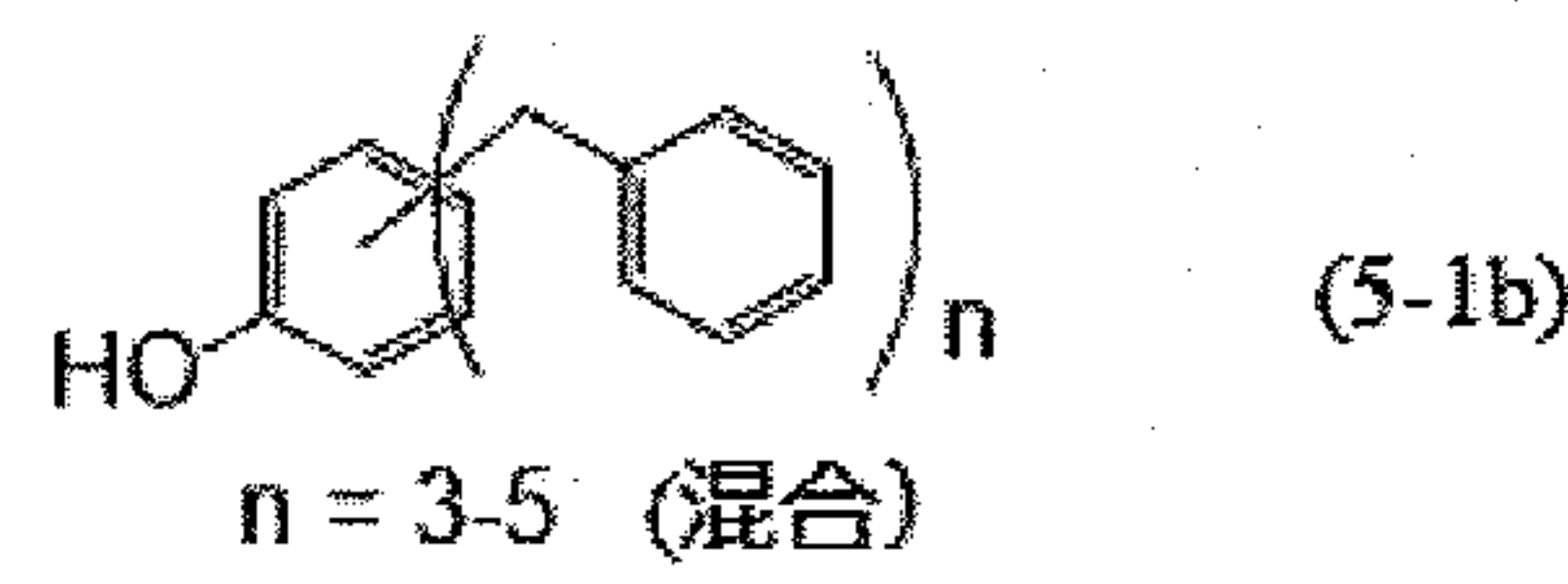
[表48]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
118 B			84

[0441] [実施例 1 1 9 A ~ 1 3 2 A]

化合物 A として下記式 (5 - 1 b) で示される化合物群を使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1 - 1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0442] [化86]



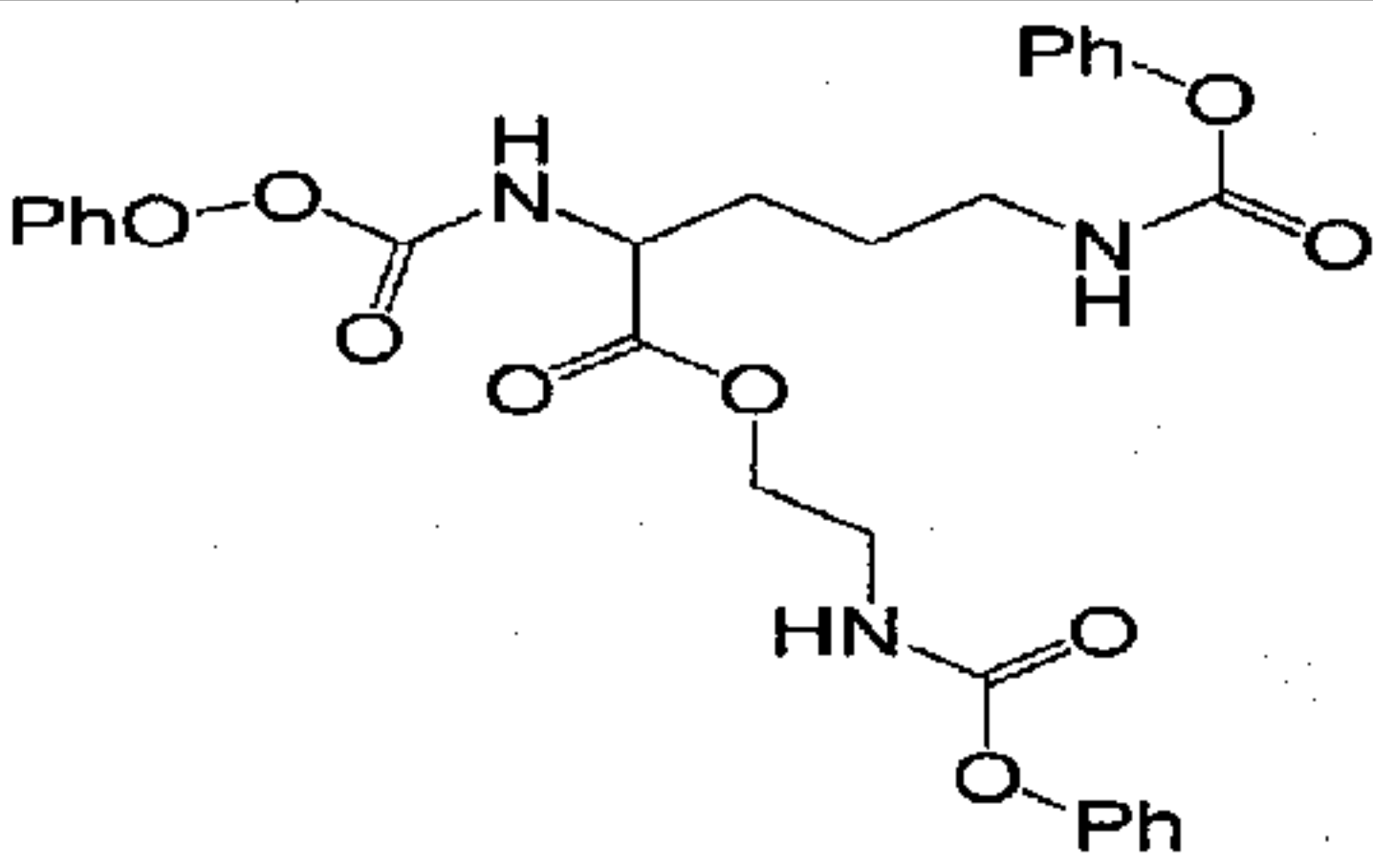
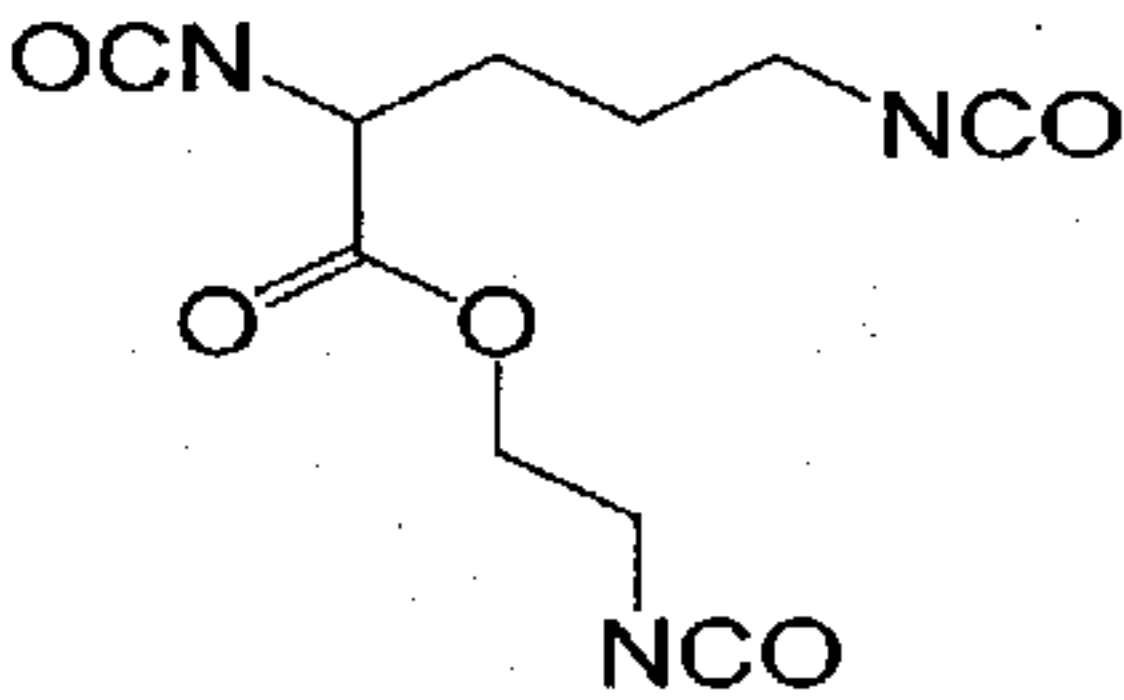
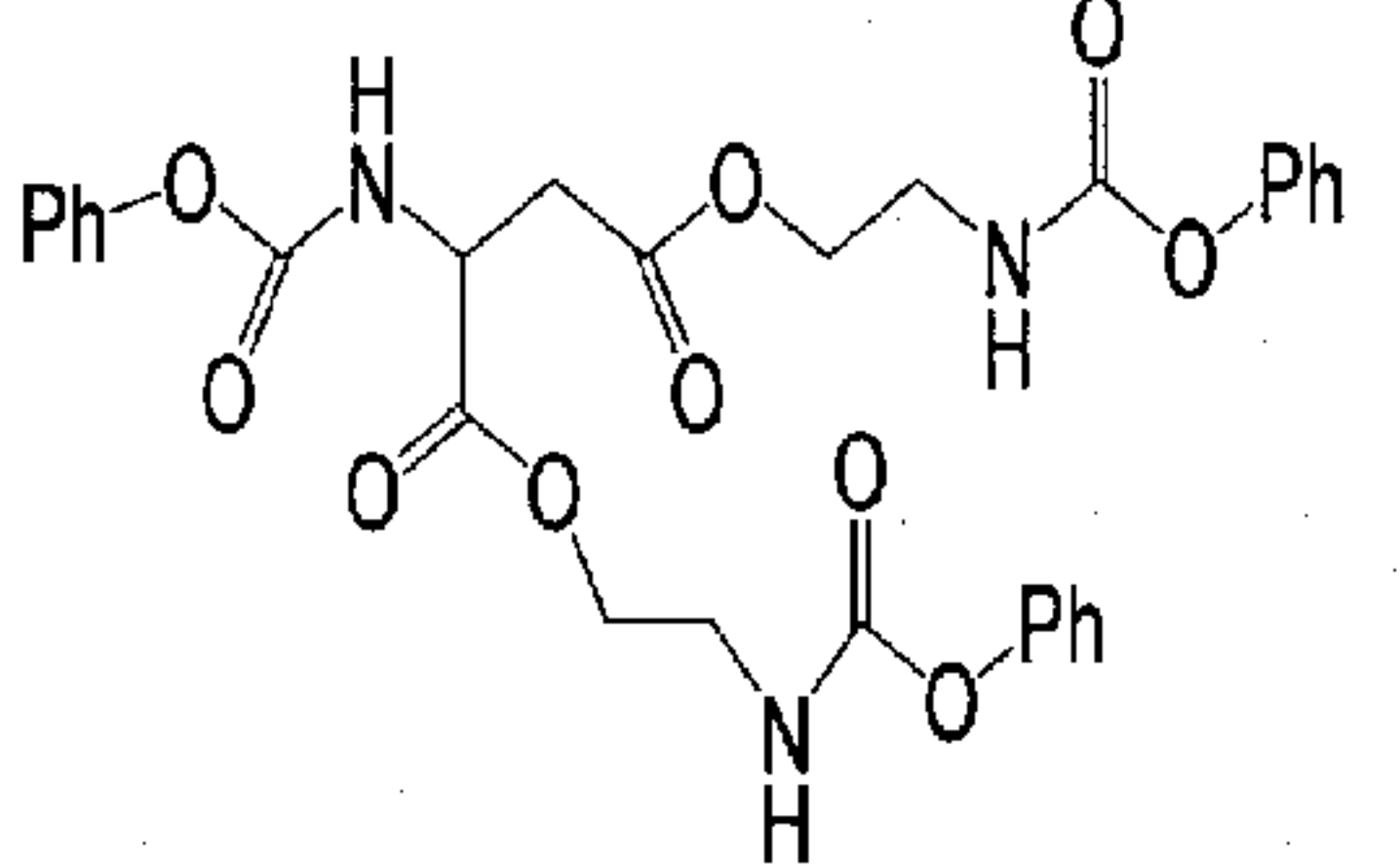
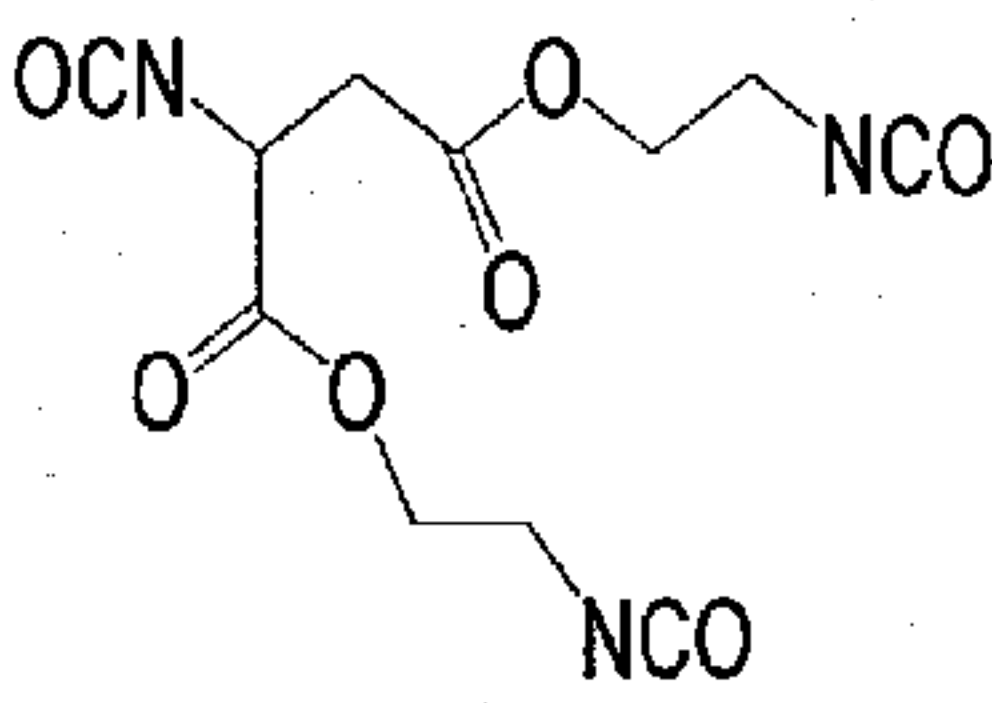
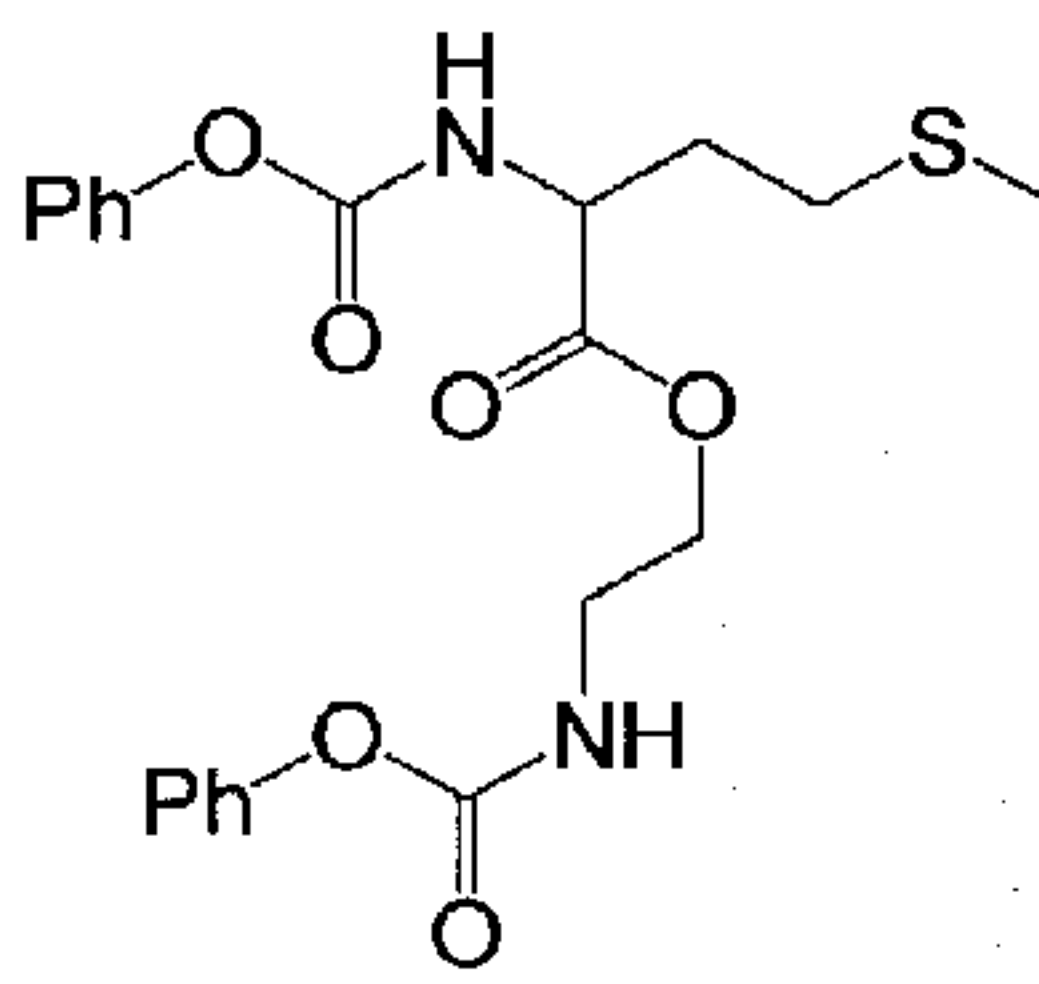
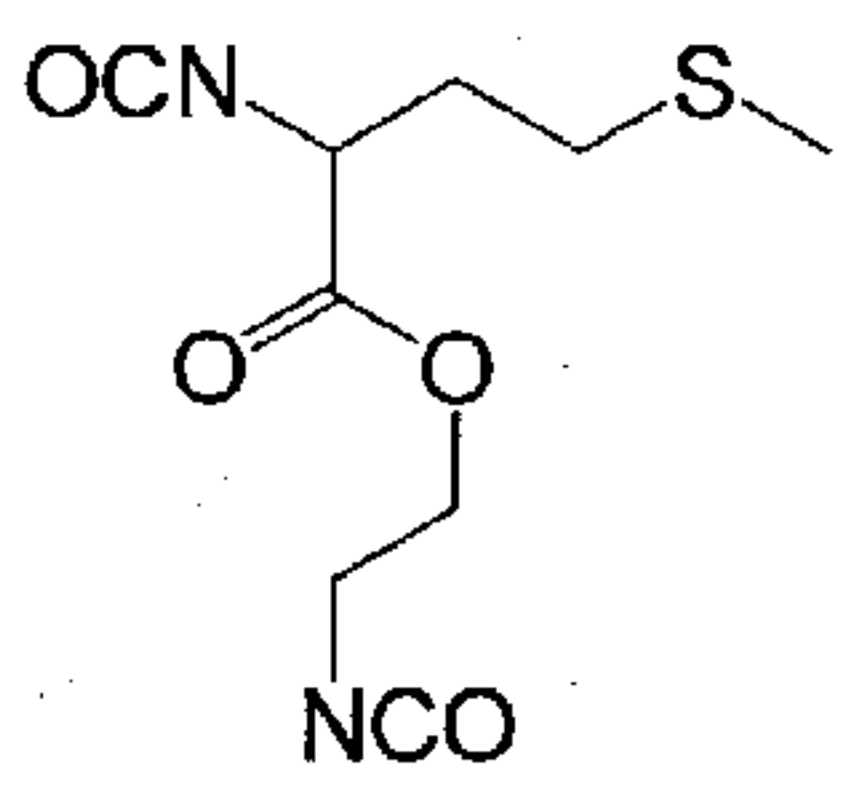
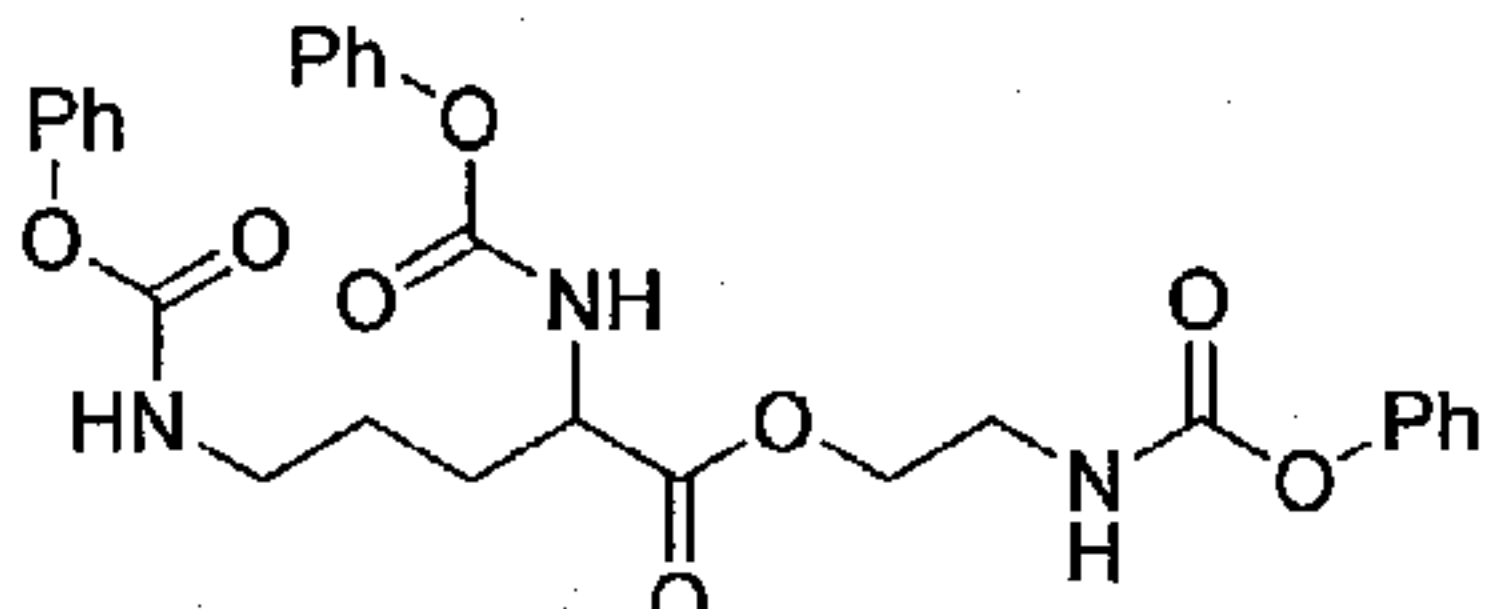
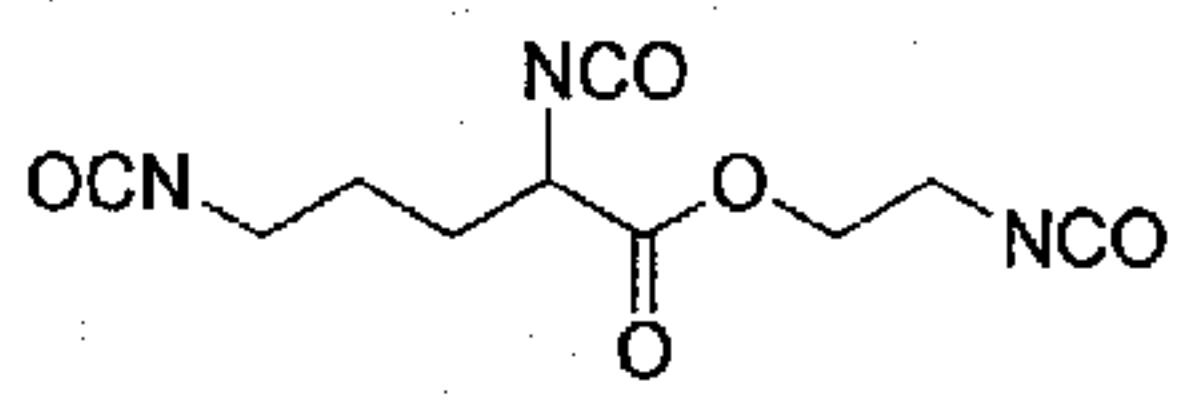
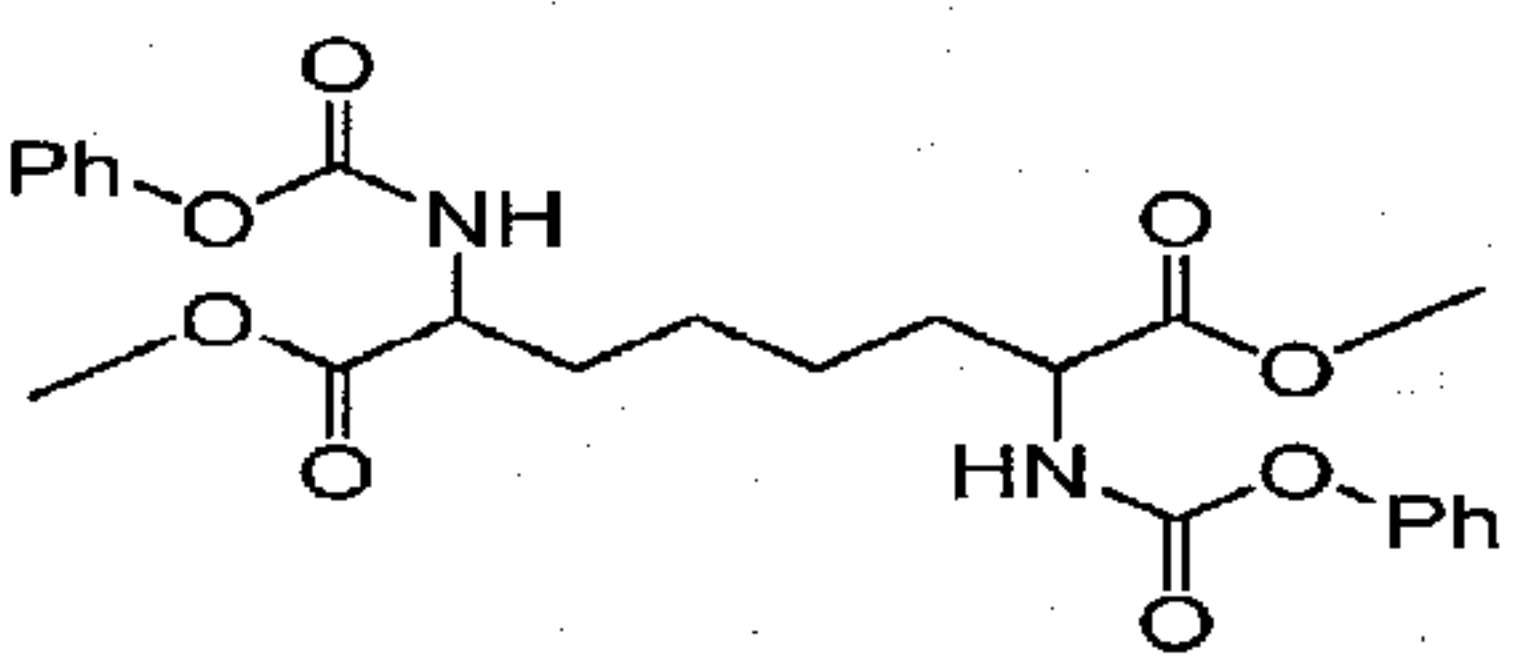
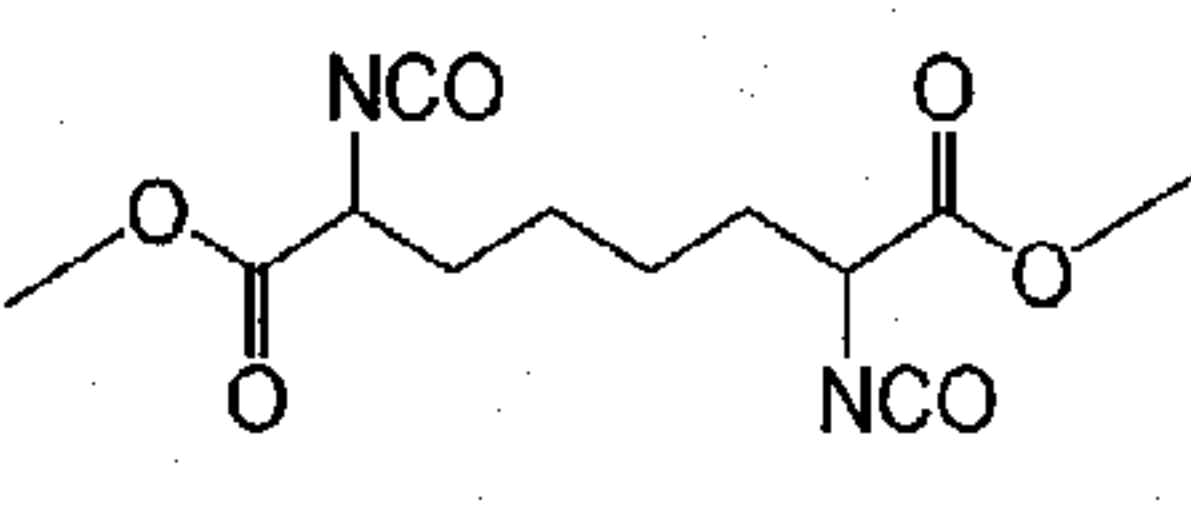
[0443]

[表49]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
119 A			76
120 A			69
121 A			71
122 A			72
123 A			73
124 A			71
125 A			70
126 A			71

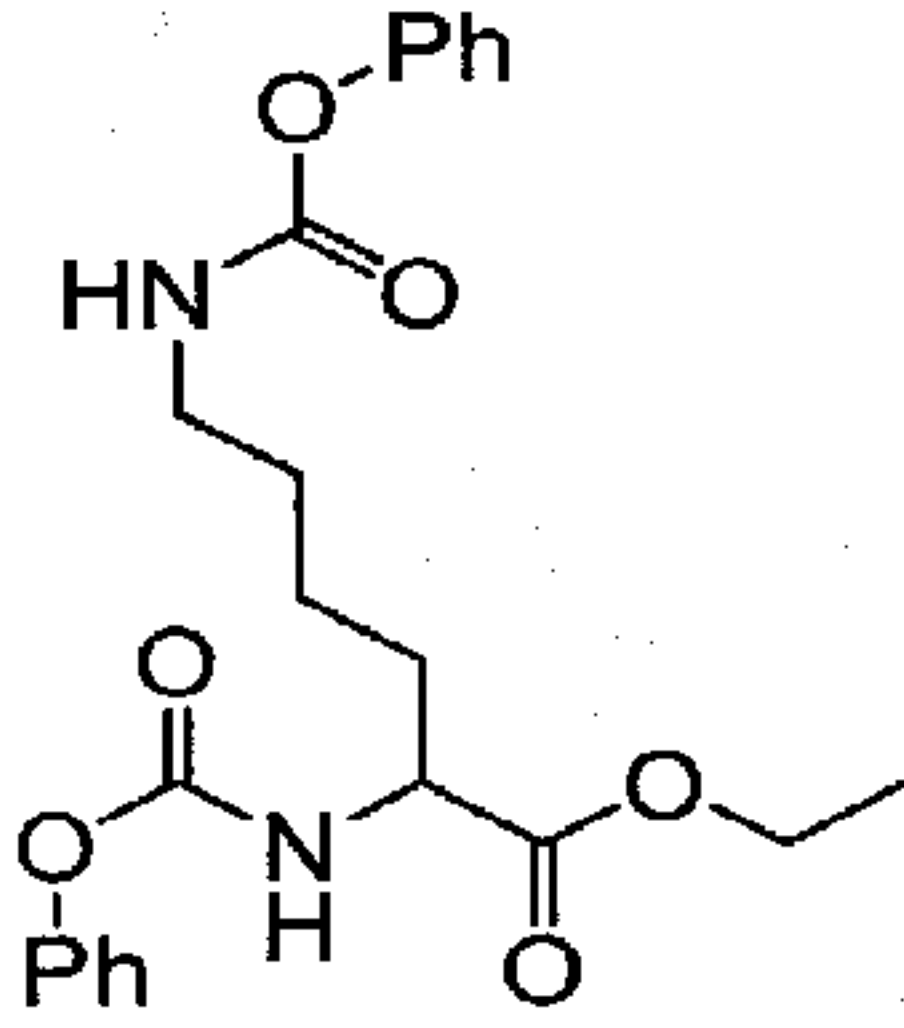
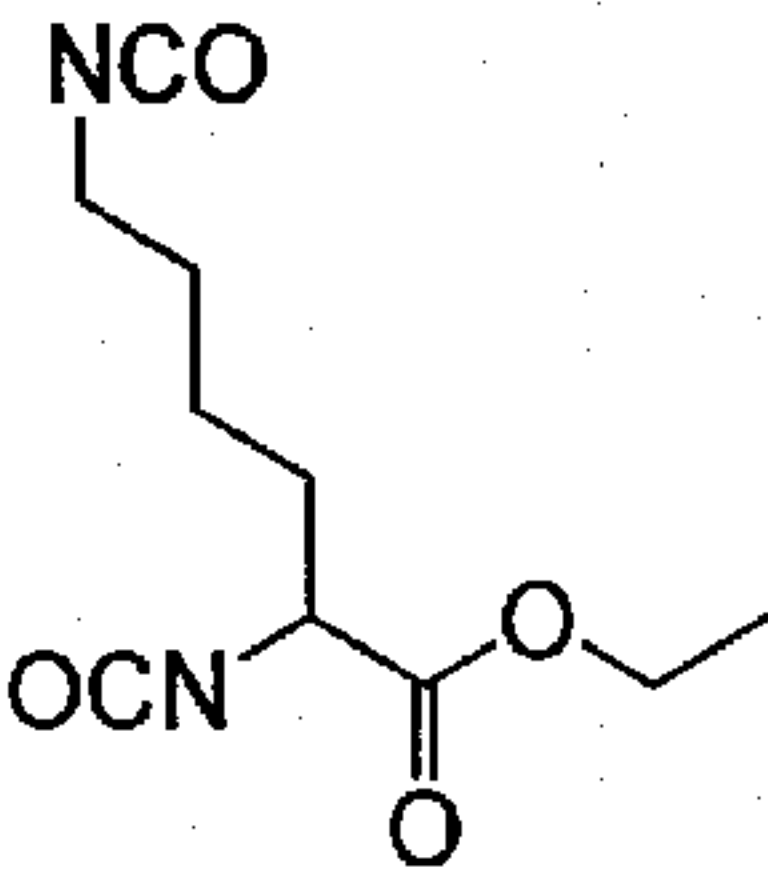
[0444]

[表50]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
127 A			71
128 A			67
129 A			70
130 A			70
131 A			70

[0445]

[表51]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
132 A			71

[0446] [実施例 1 1 9 B ~ 1 3 2 B]

化合物 A として前記式 (5 - 1 b) で示される化合物群を使用し、不活性溶媒としてベンゾフェノンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1 - 2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

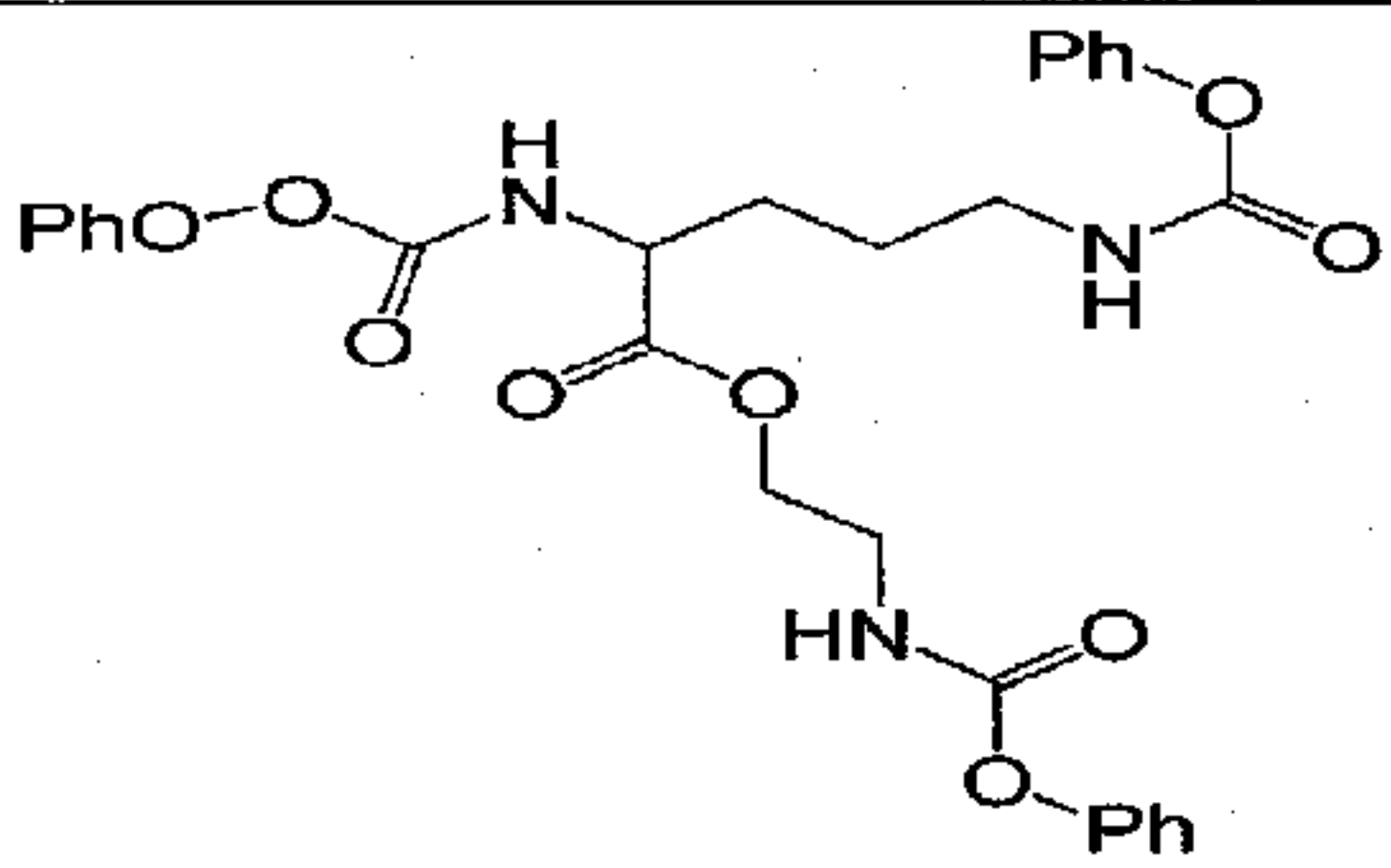
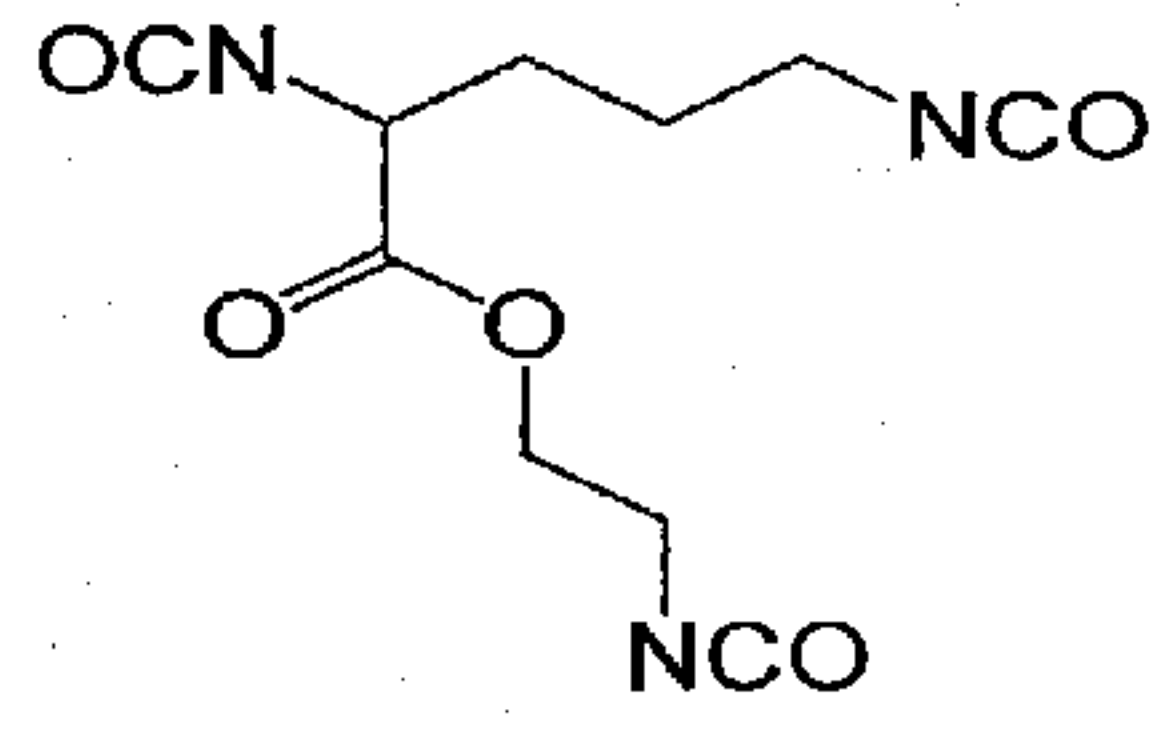
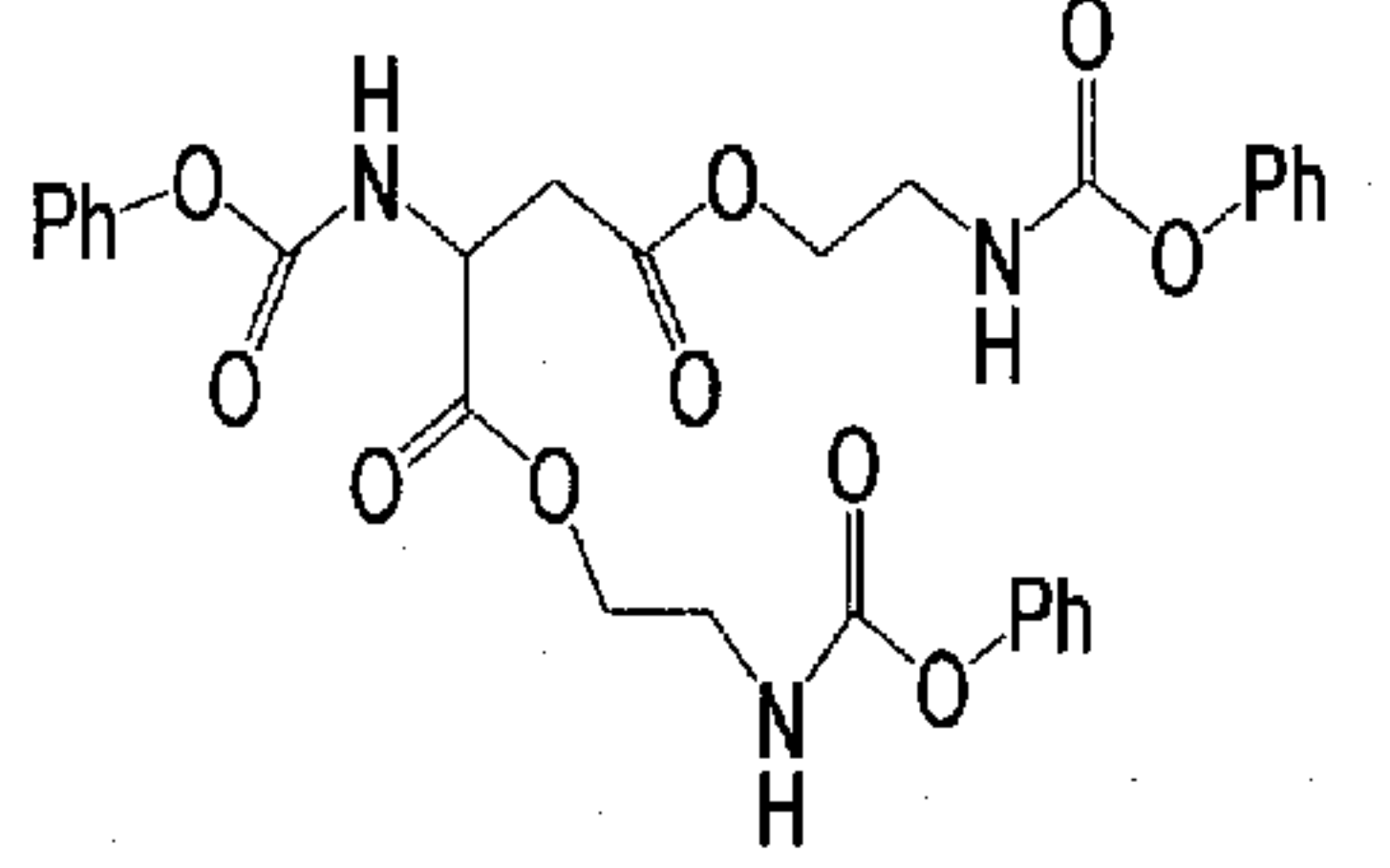
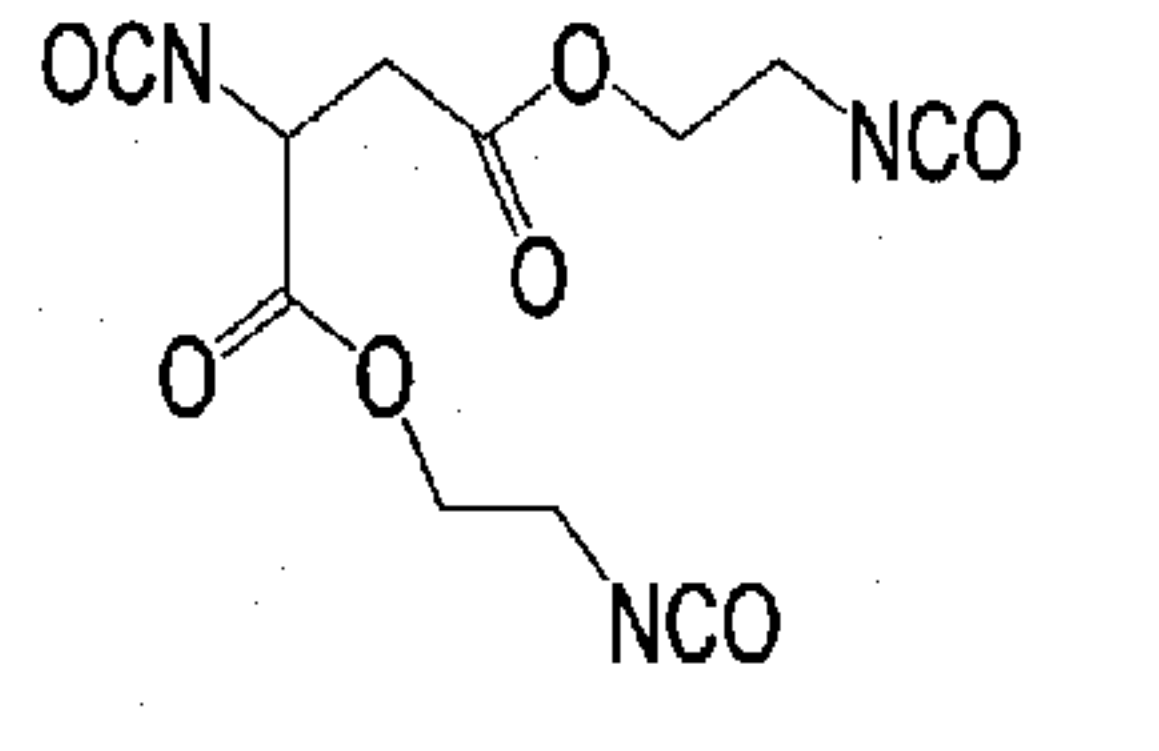
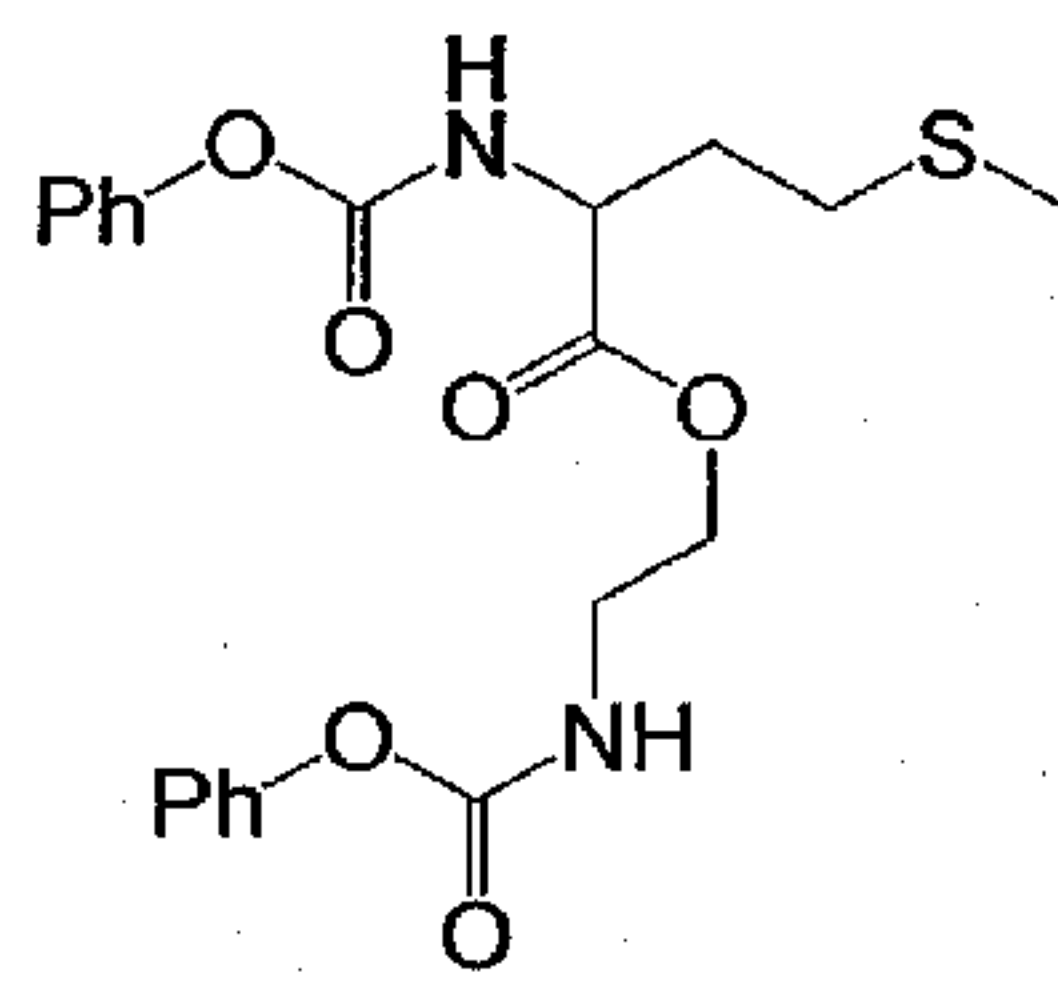
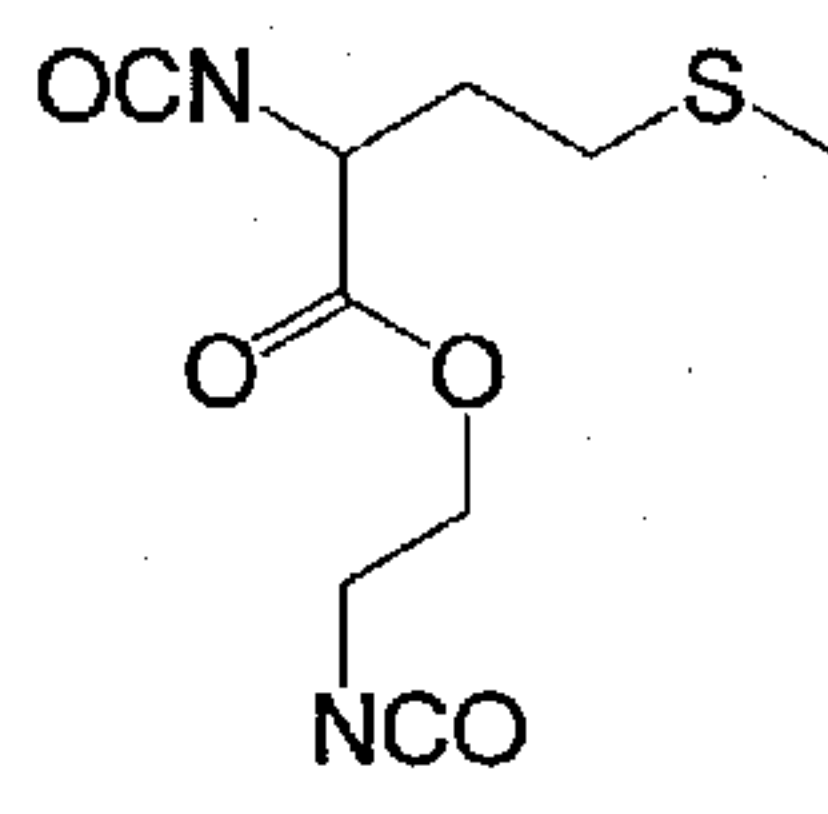
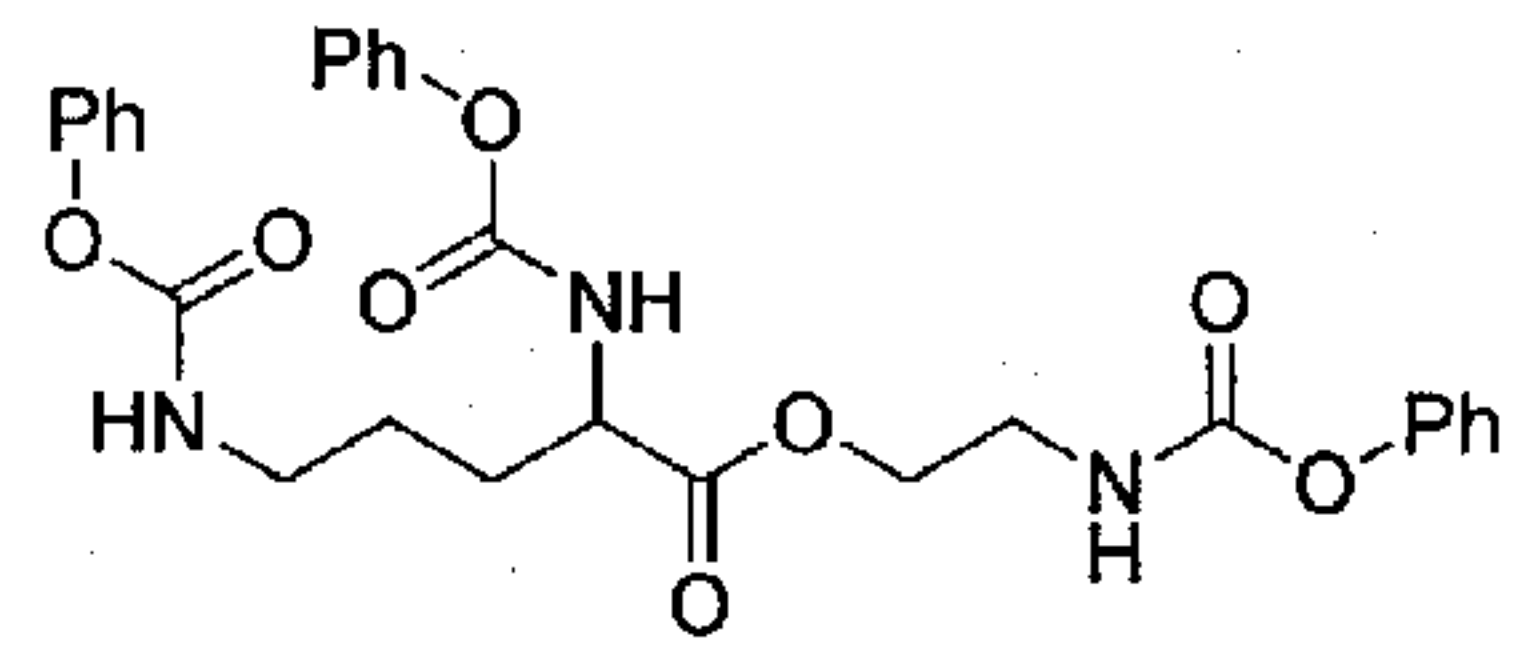
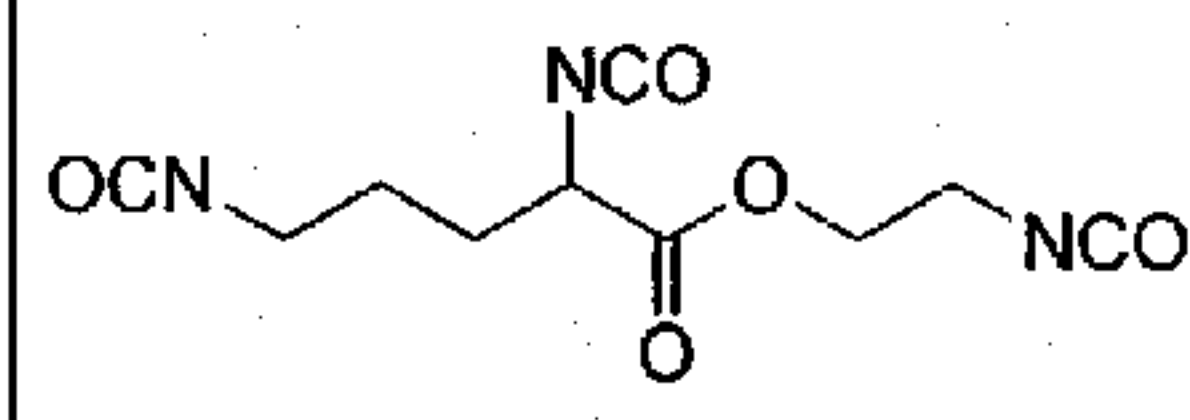
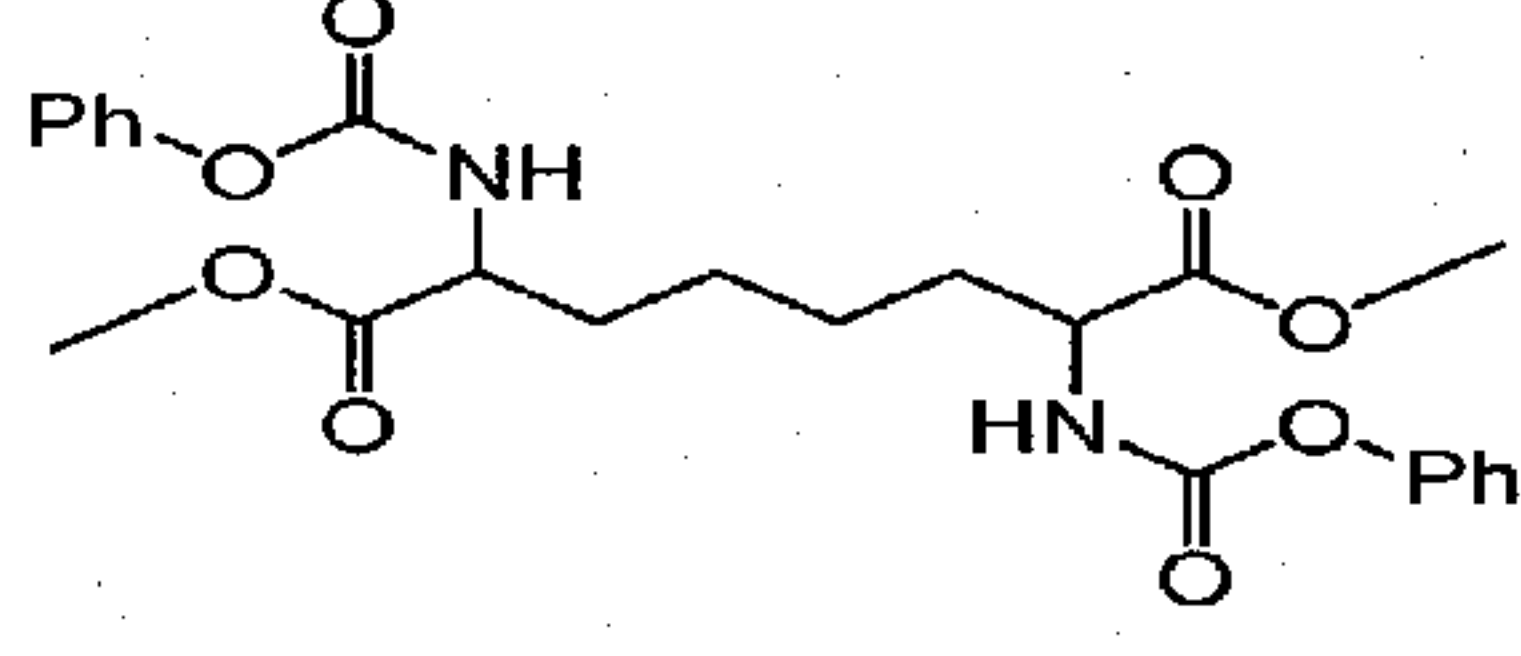
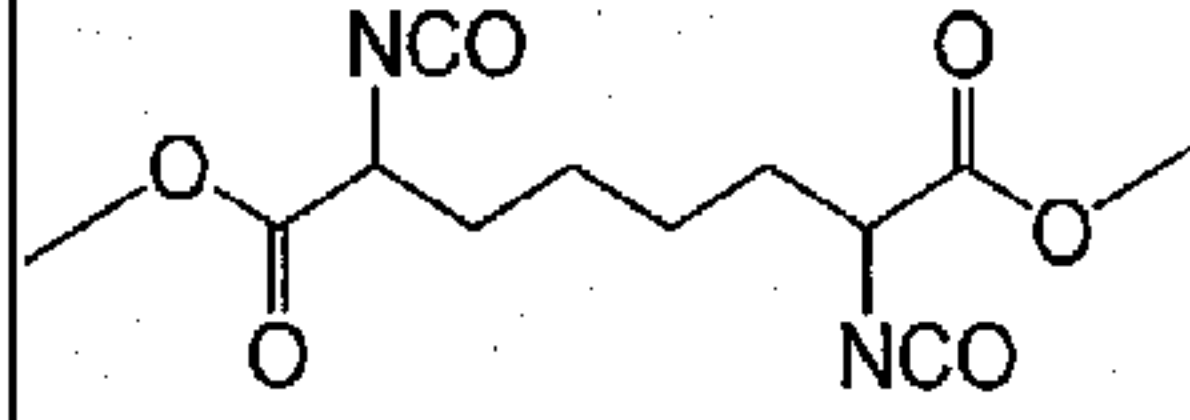
[0447]

[表52]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
119 B			82
120 B			79
121 B			82
122 B			82
123 B			81
124 B			82
125 B			82
126 B			81

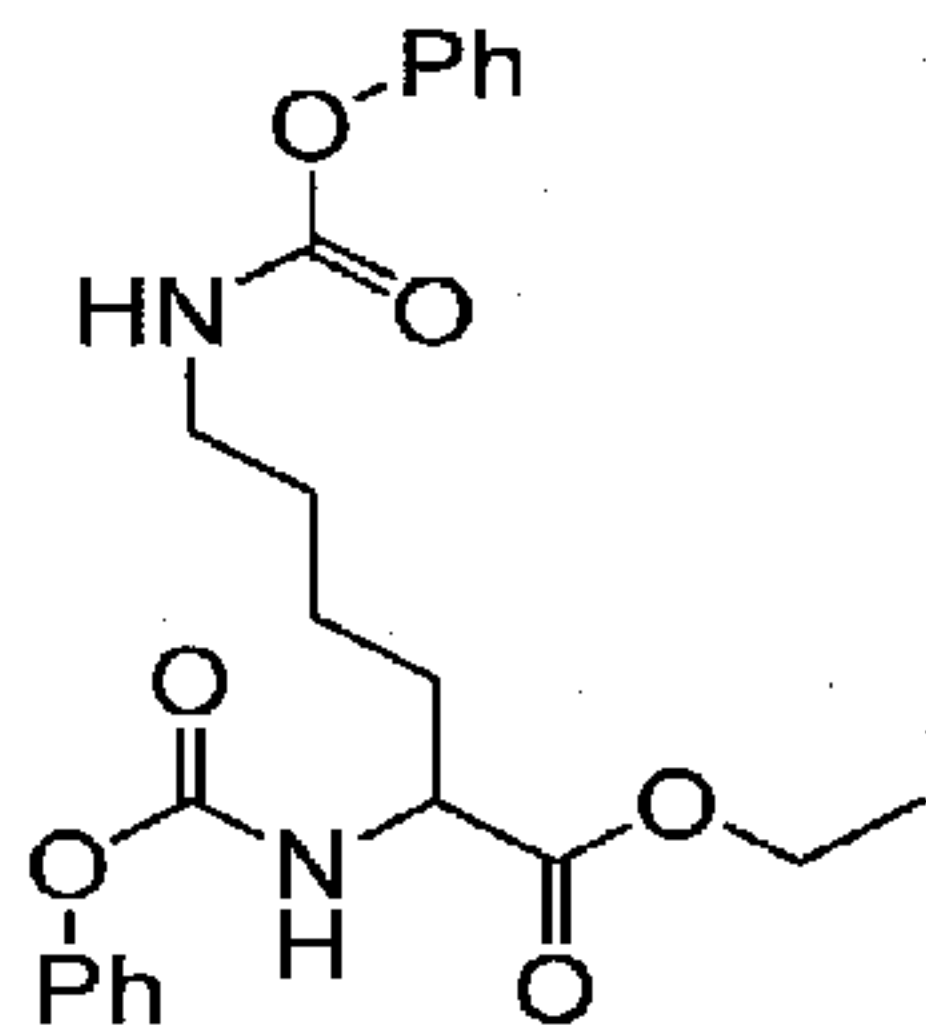
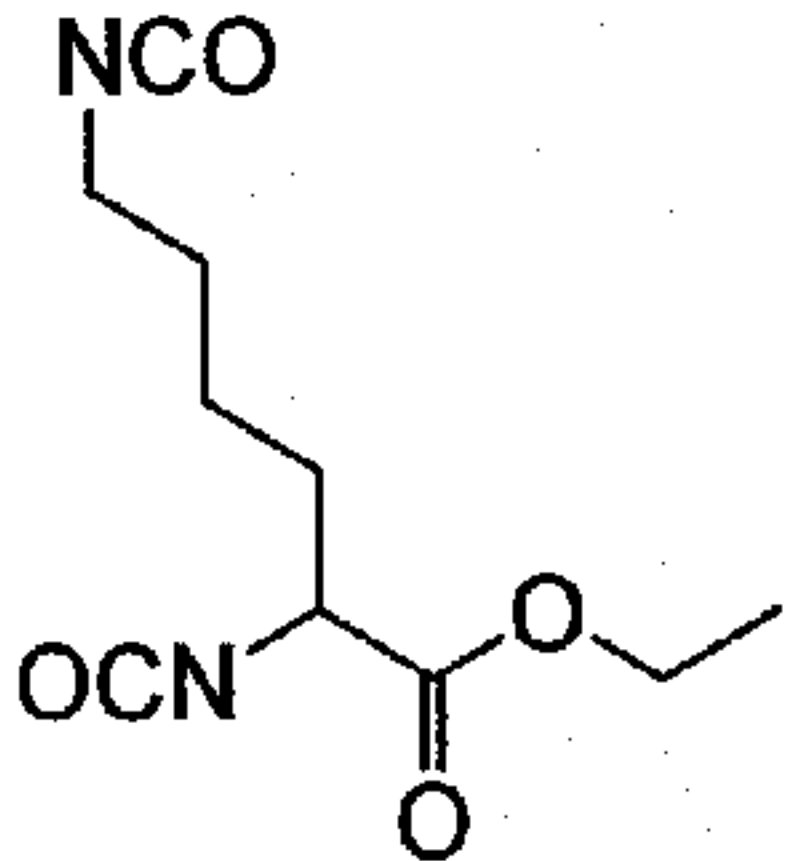
[0448]

[表53]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
127 B			82
128 B			79
129 B			83
130 B			82
131 B			83

[0449]

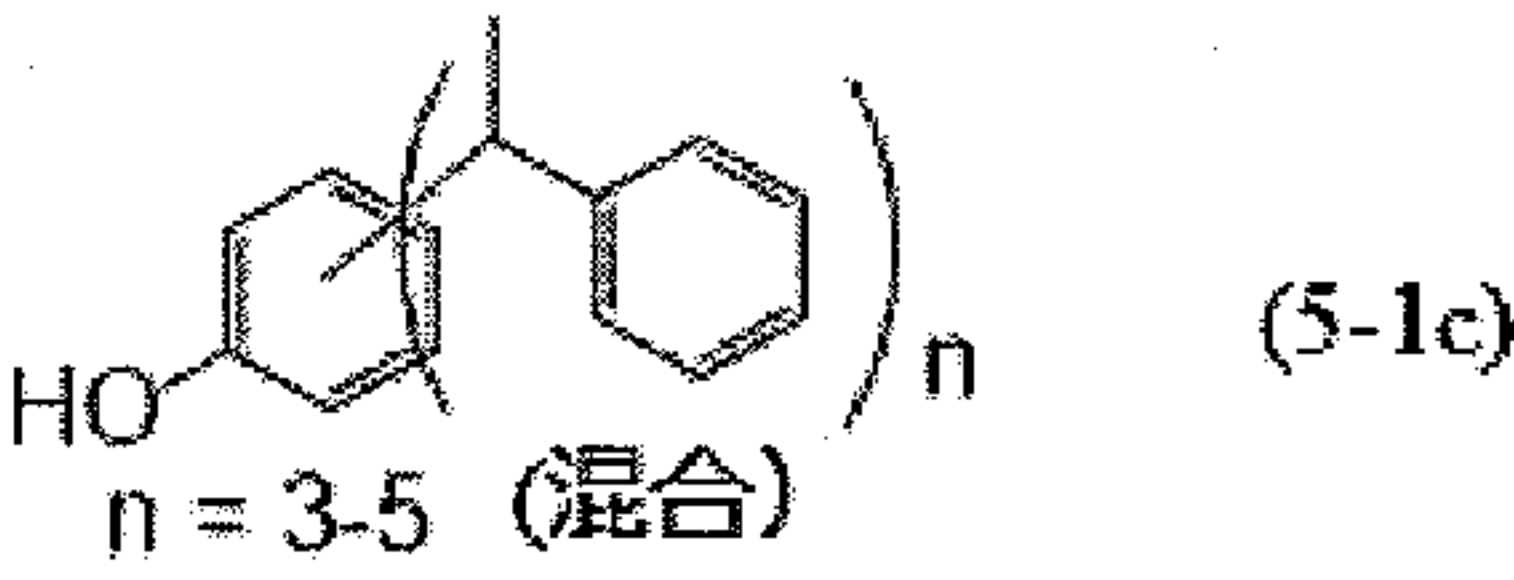
[表54]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
132 B			83

[0450] [実施例 1 3 3 A ~ 1 4 6 A]

化合物 A として下記式 (5 - 1 c) で示される化合物群を使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1 - 1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0451] [化87]



[0452]

[表55]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
133 A			76
134 A			68
135 A			71
136 A			71
137 A			72
138 A			70
139 A			70
140 A			70

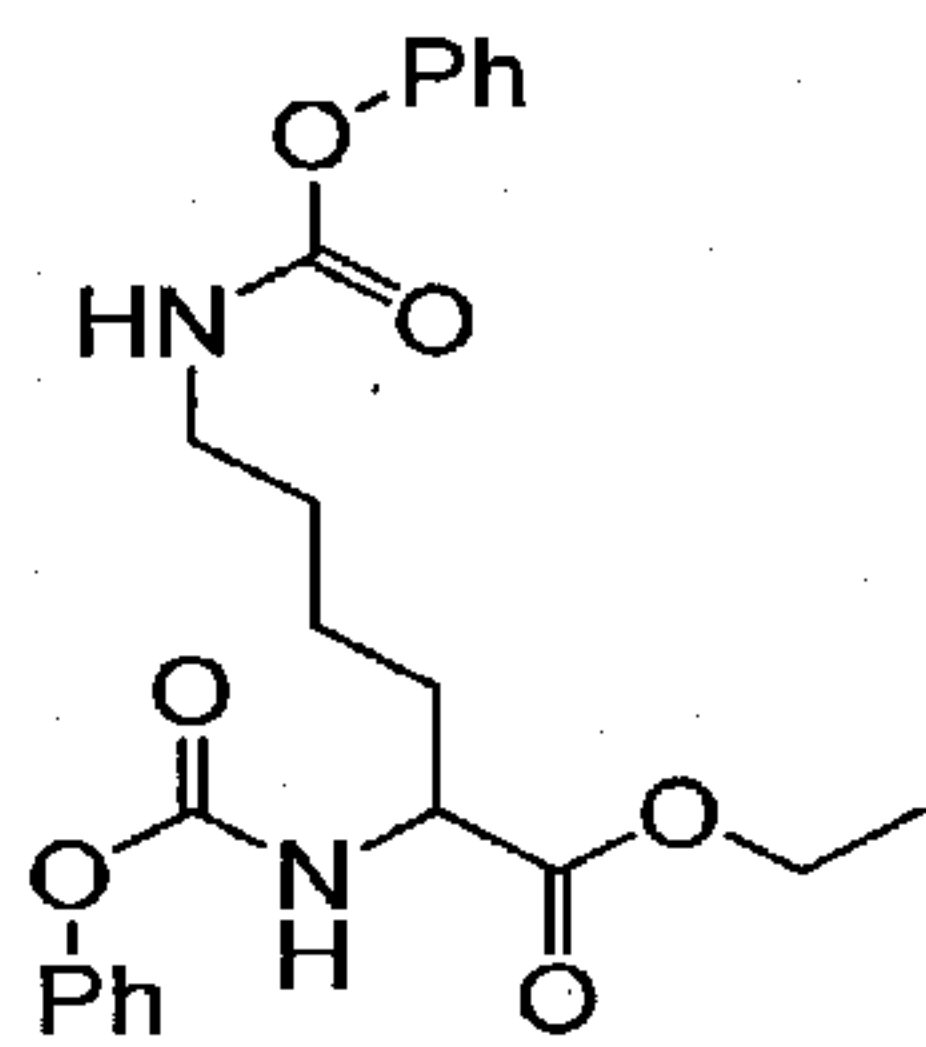
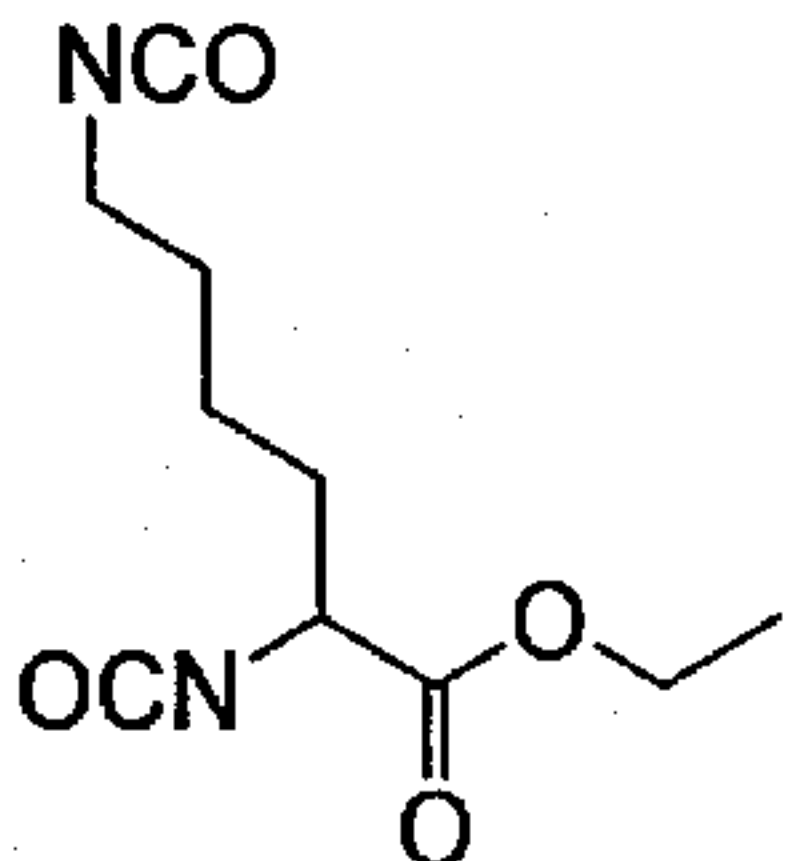
[0453]

[表56]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
141 A			71
142 A			68
143 A			70
144 A			71
145 A			70

[0454]

[表57]

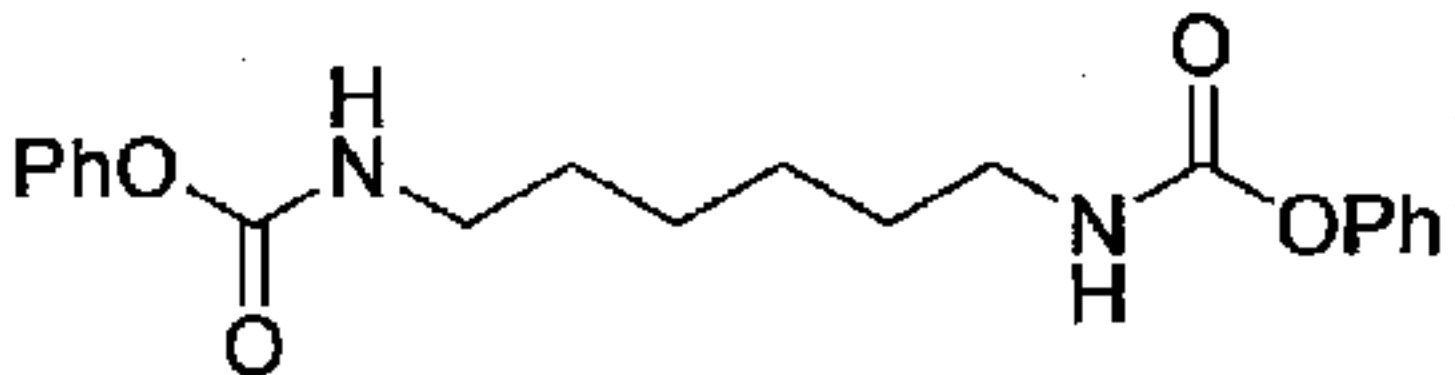
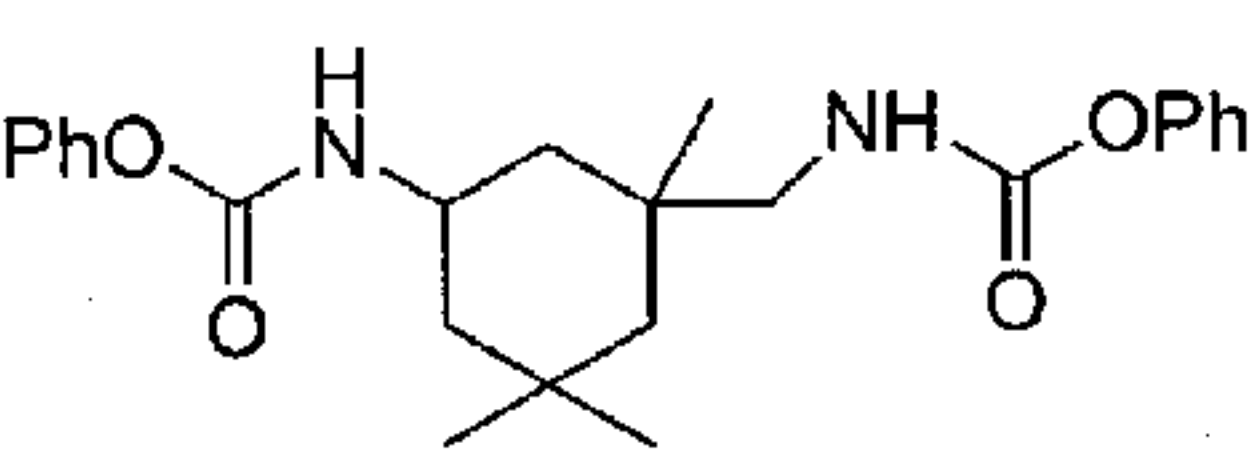
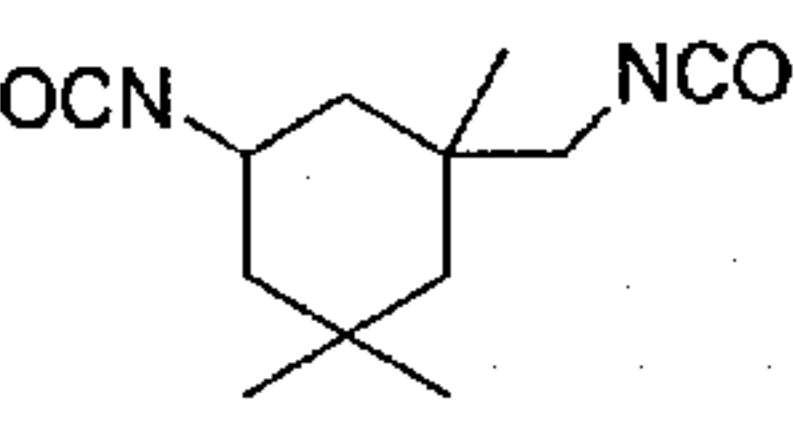
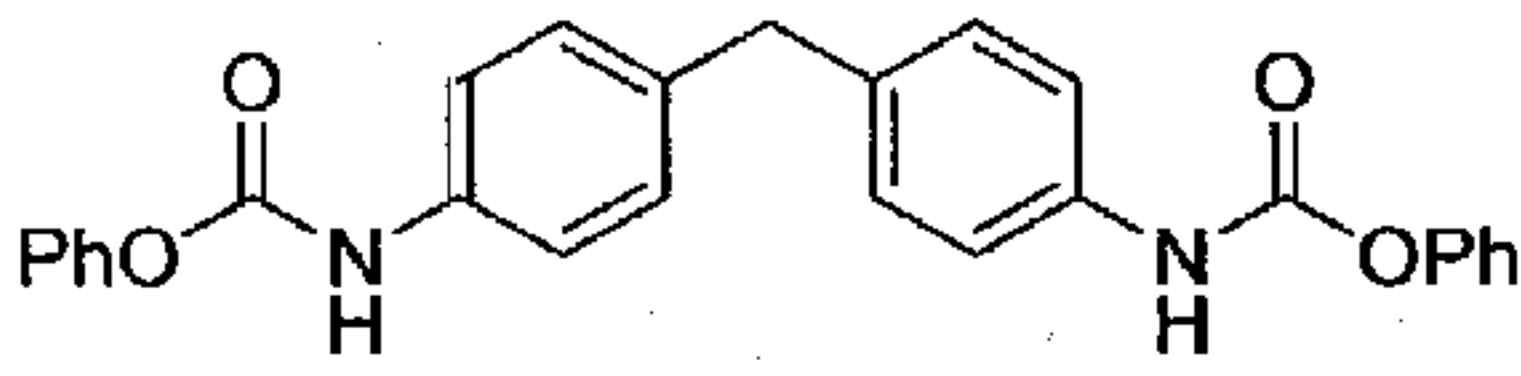
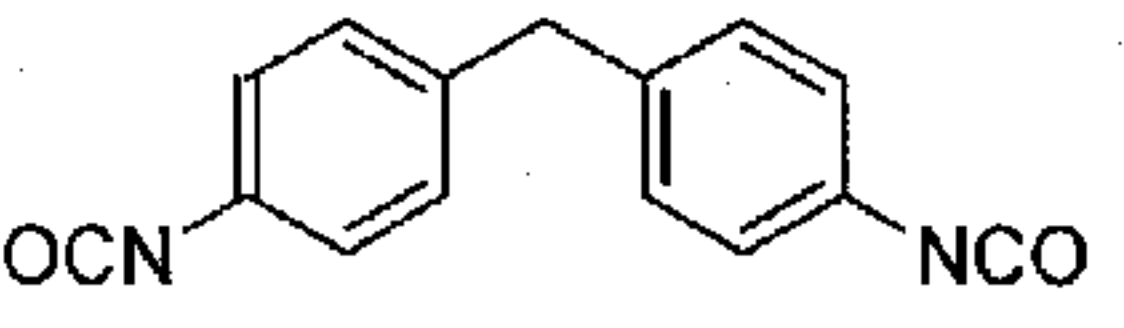
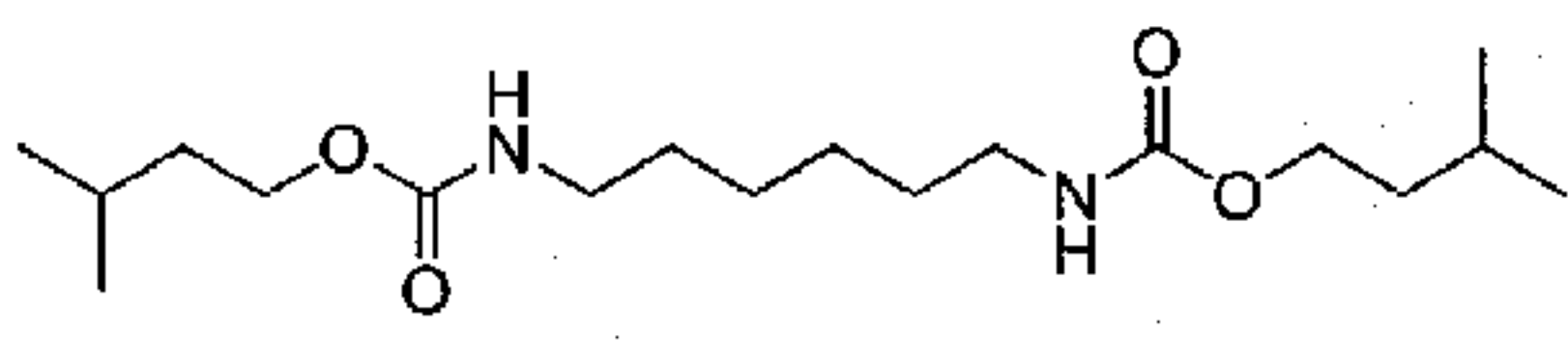
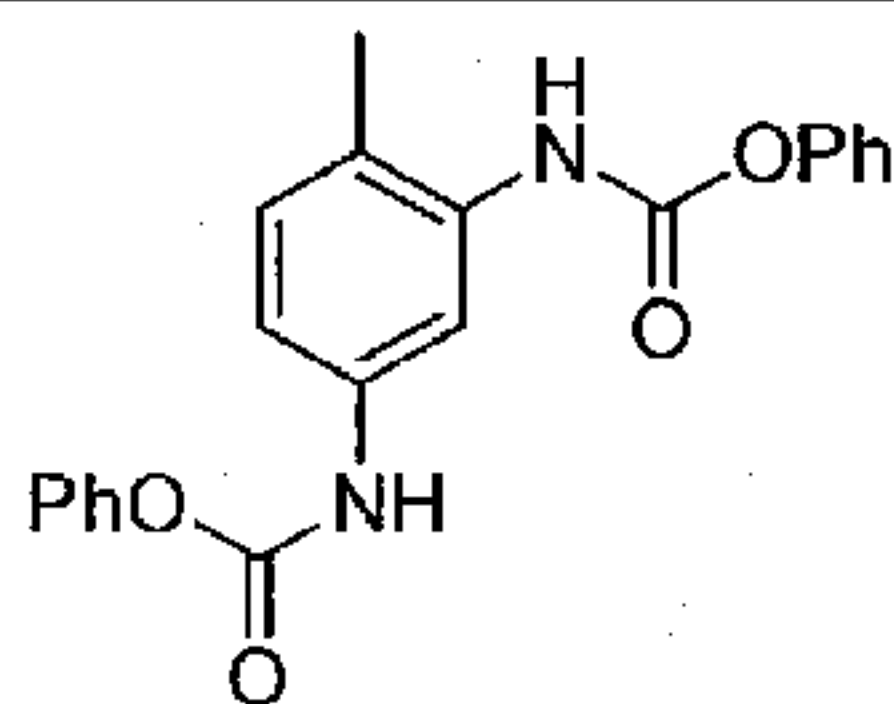
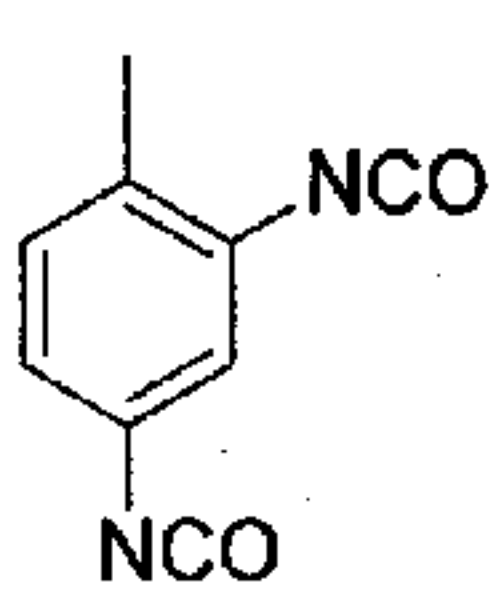
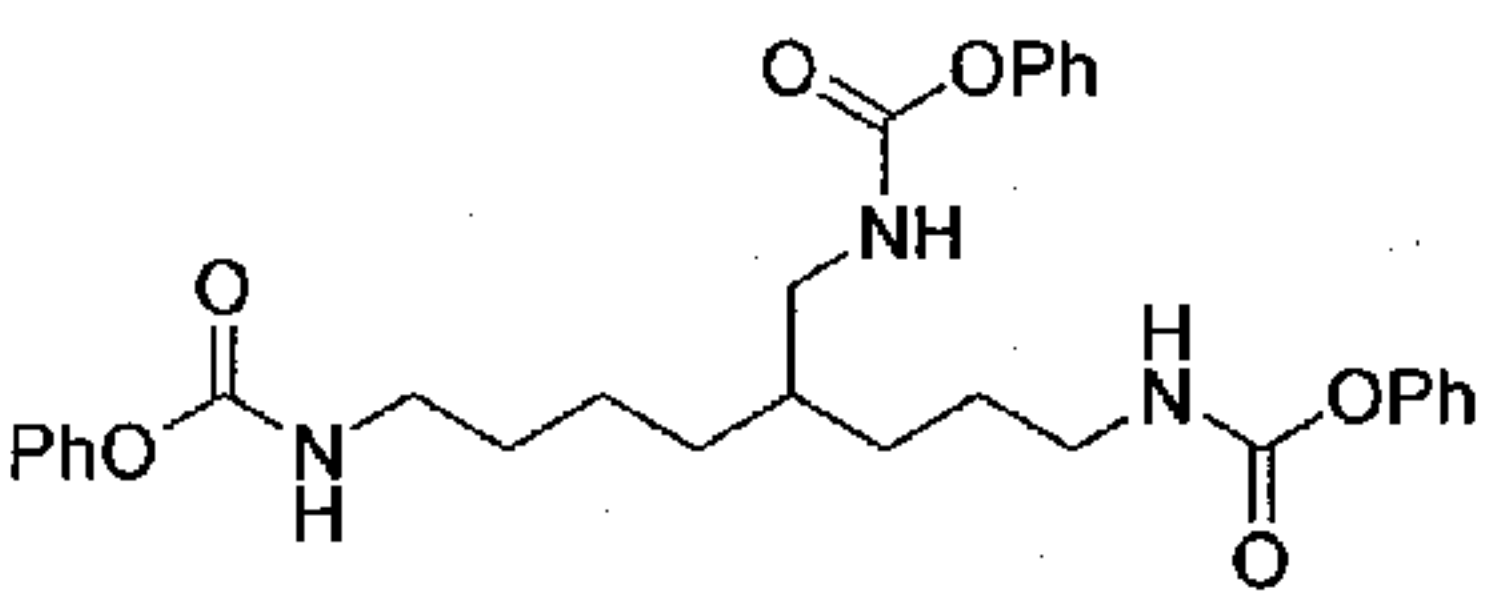
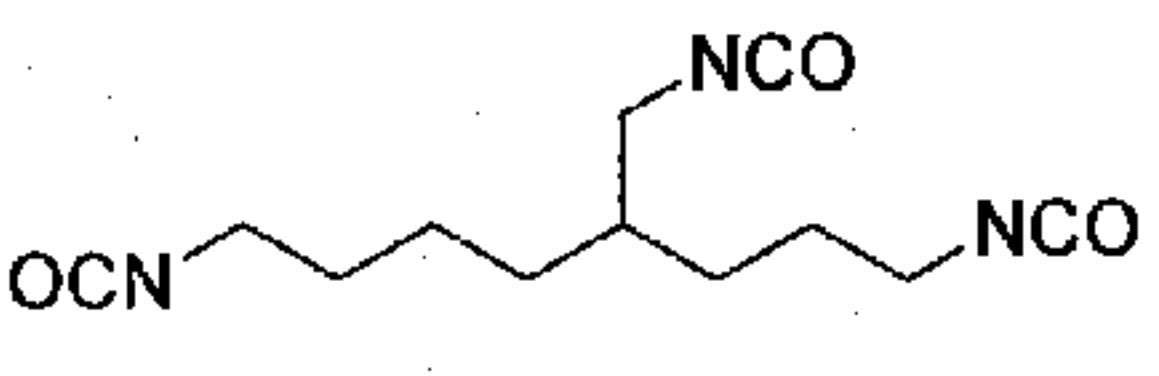
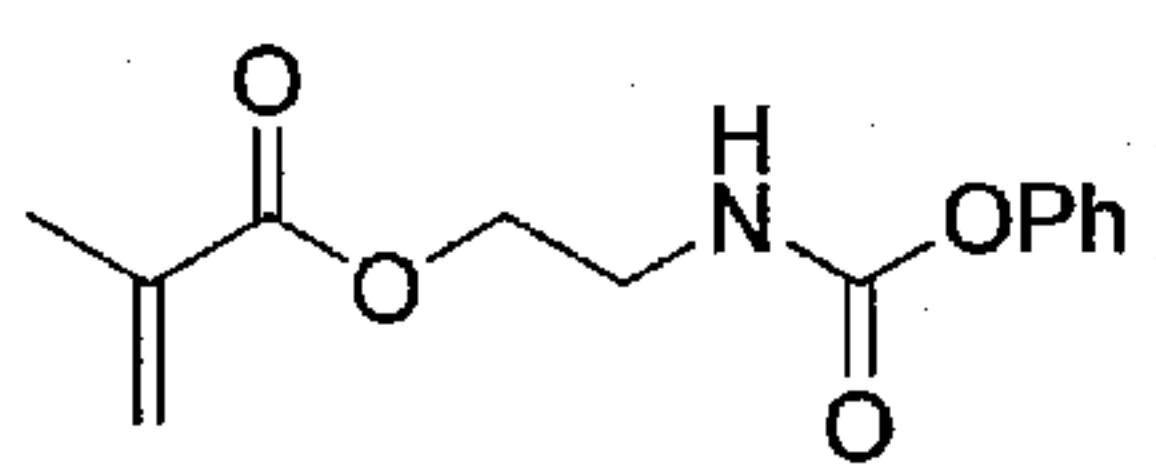
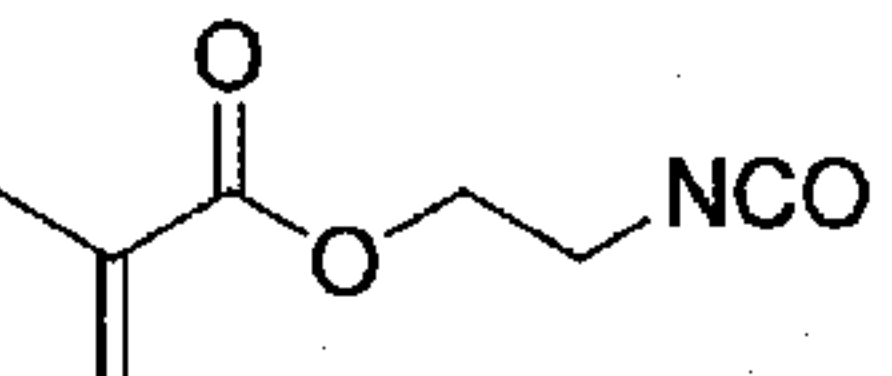
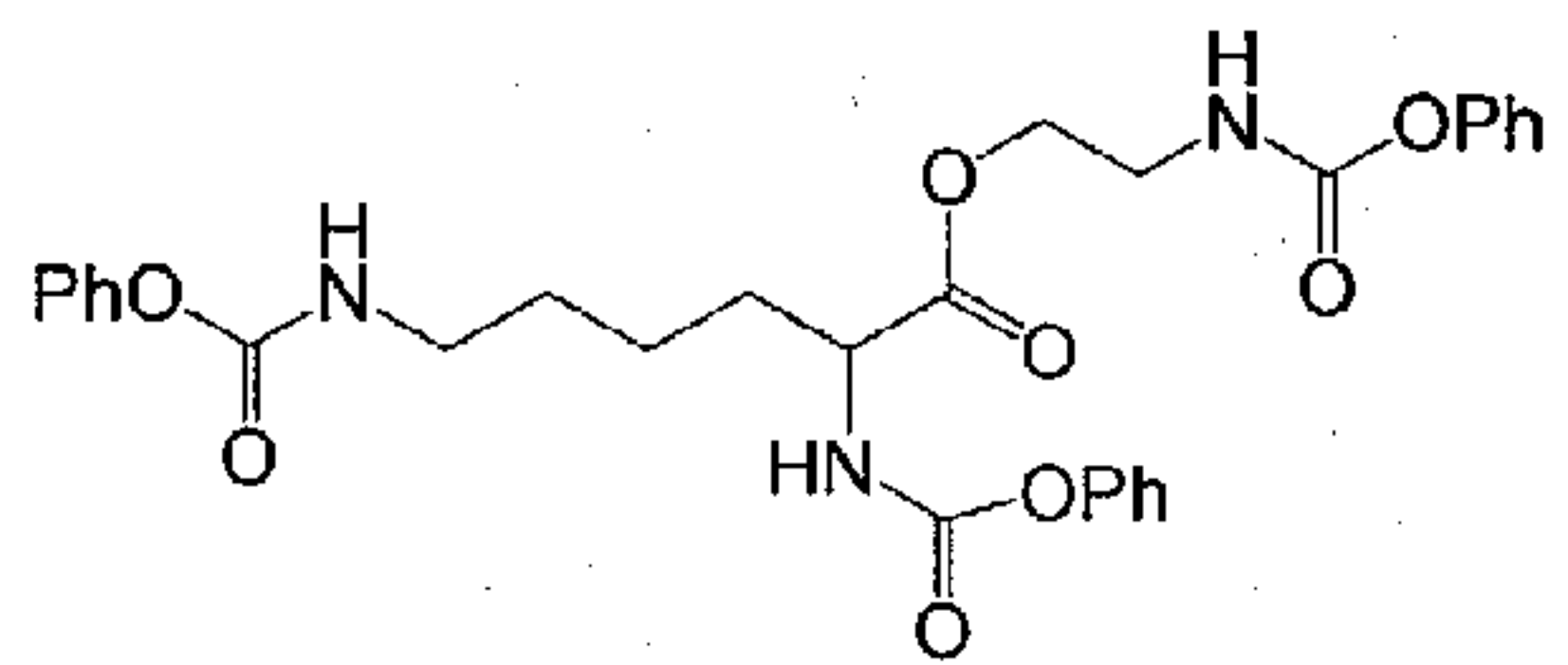
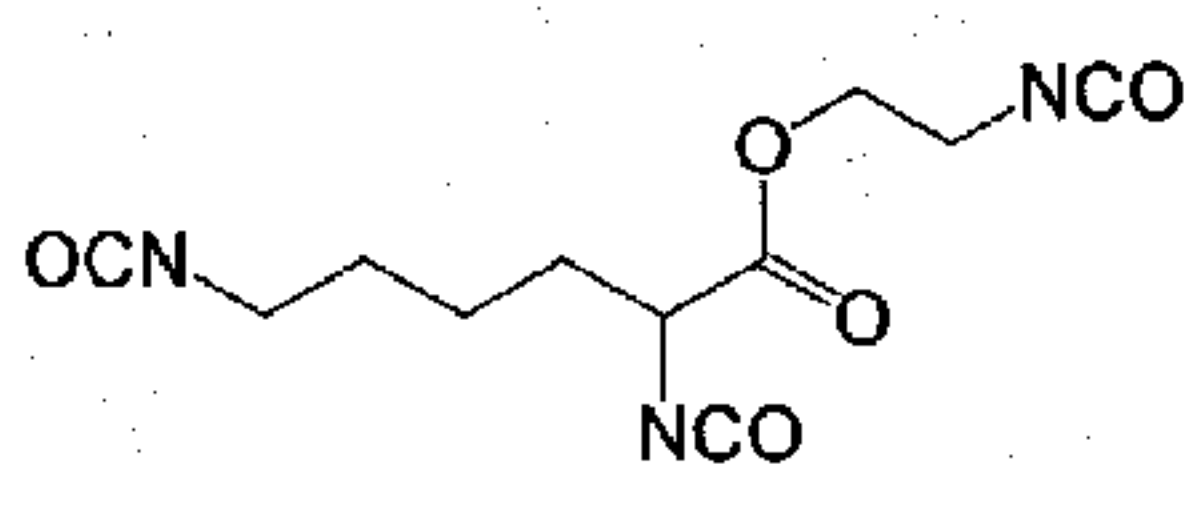
実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
146 A			71

[0455] [実施例 1 3 3 B ~ 1 4 6 B]

化合物 A として前記式 (5 - 1 c) で示される化合物群を使用し、不活性溶媒としてベンゾフェノンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 1 - 2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

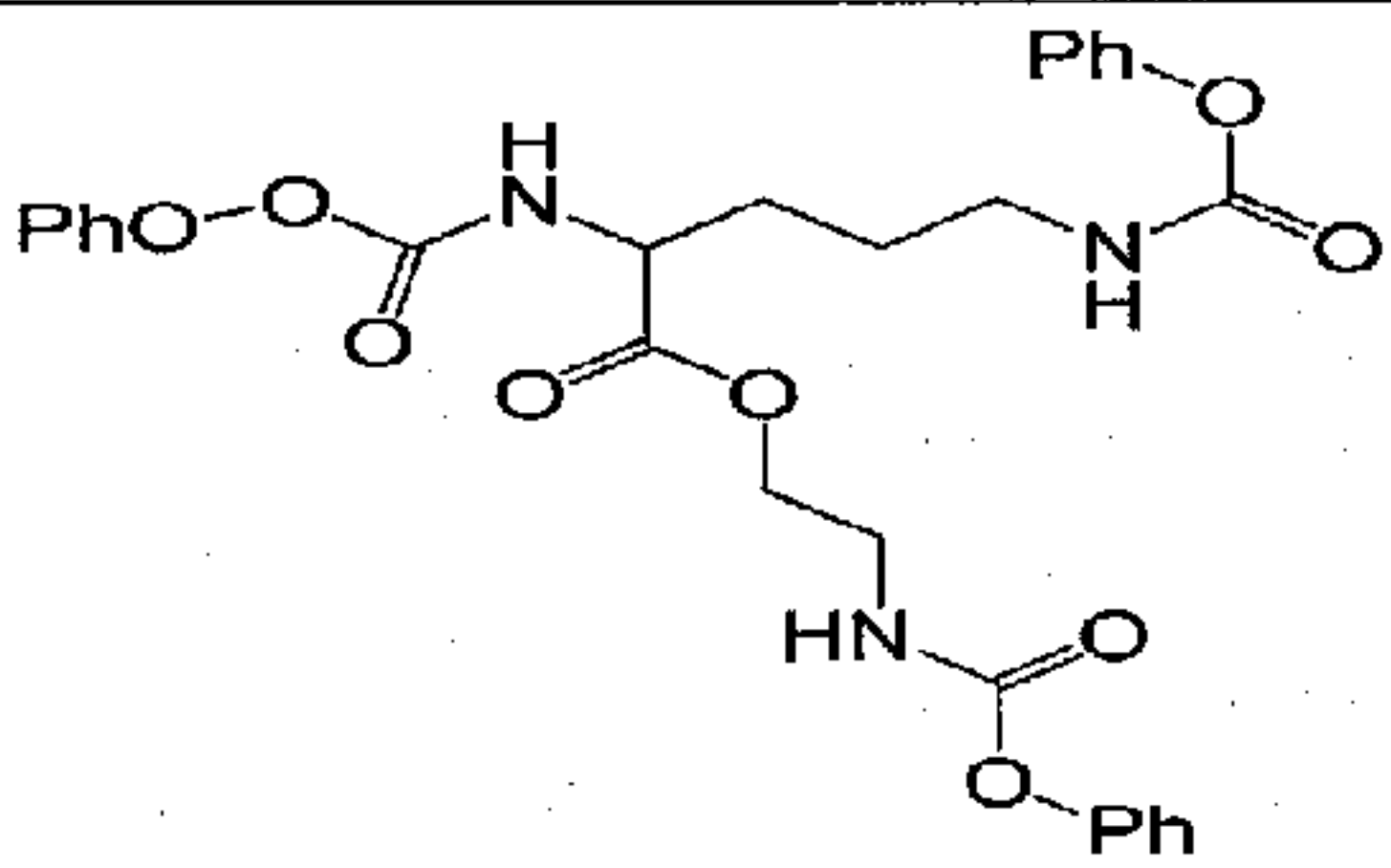
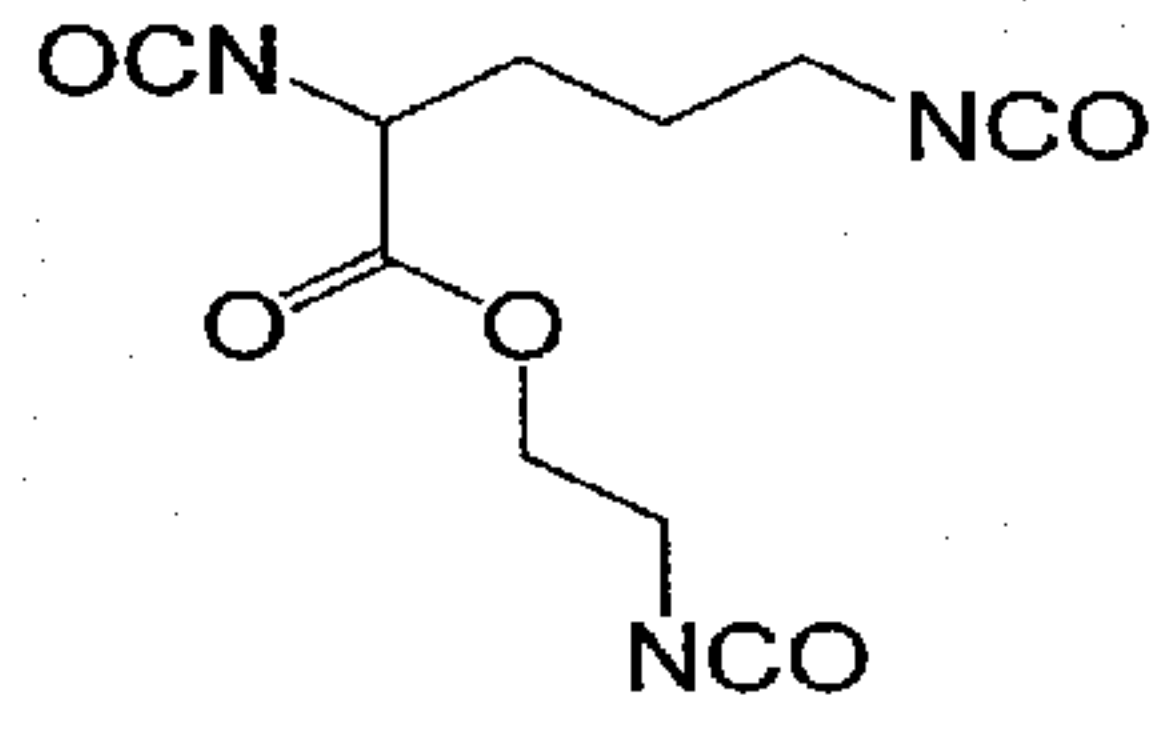
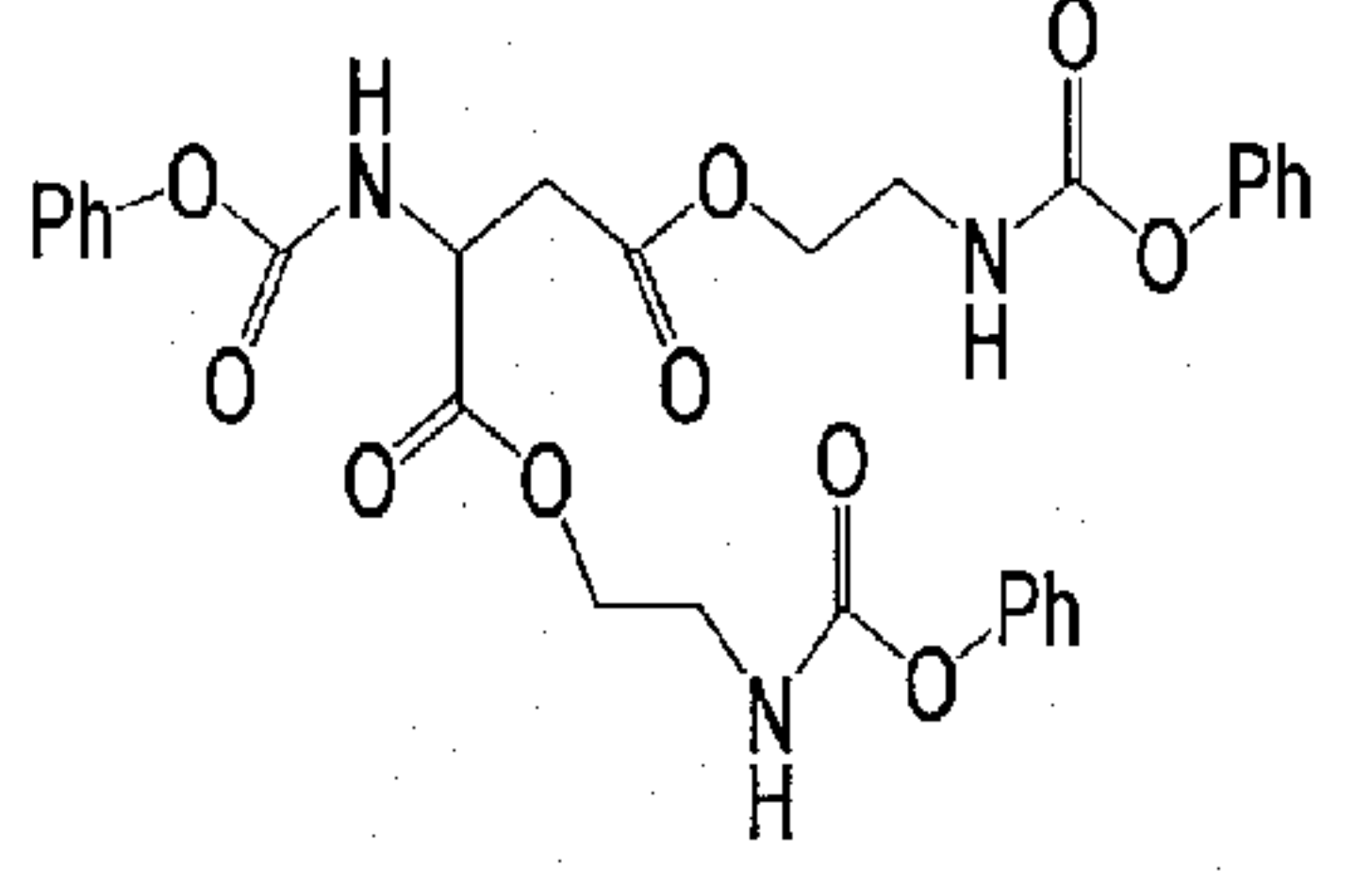
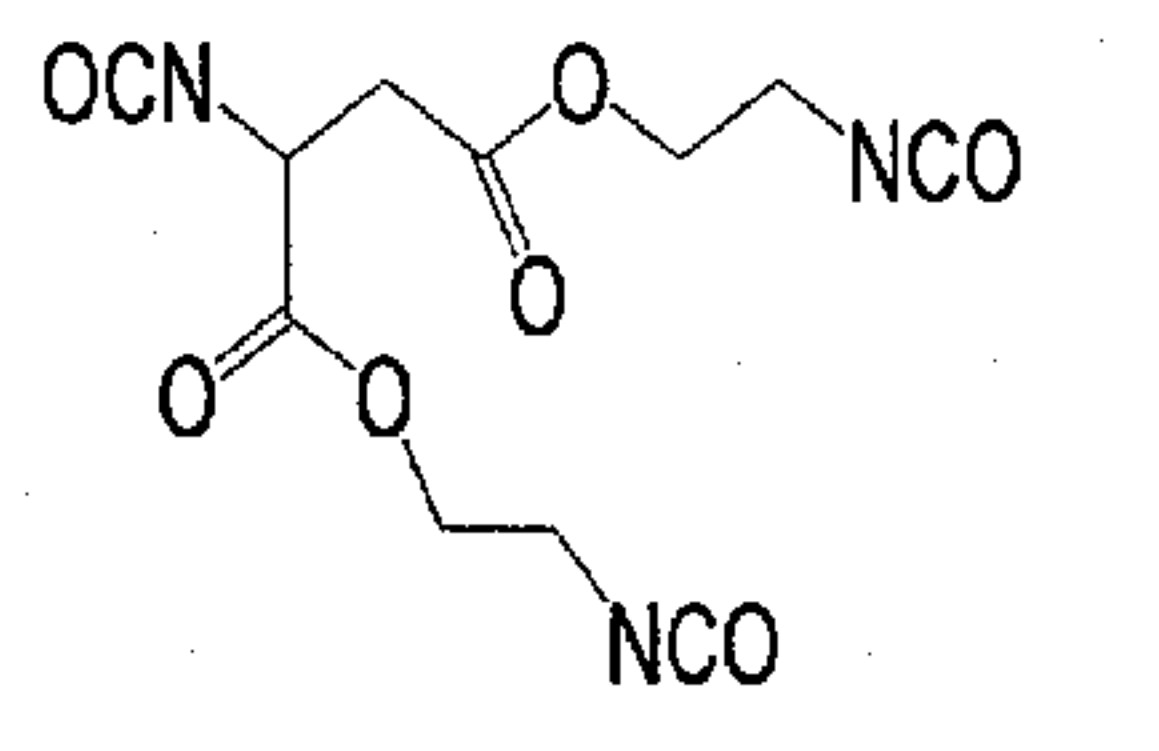
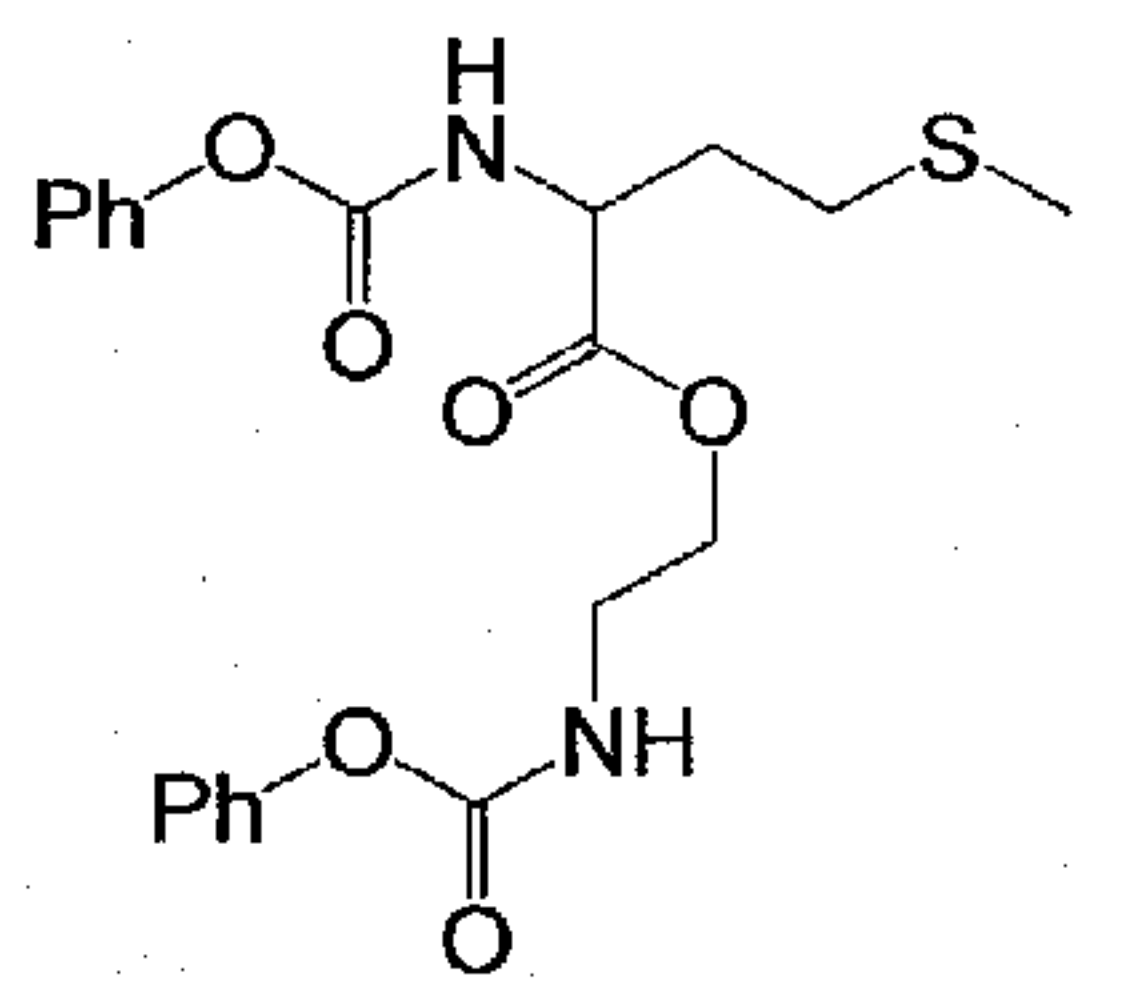
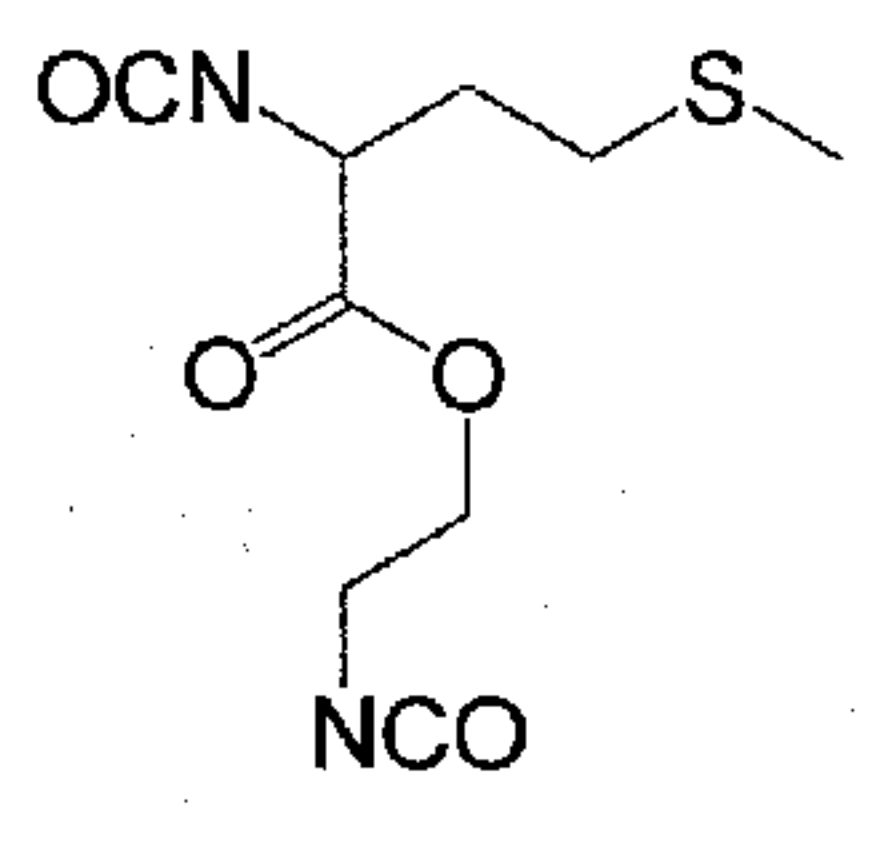
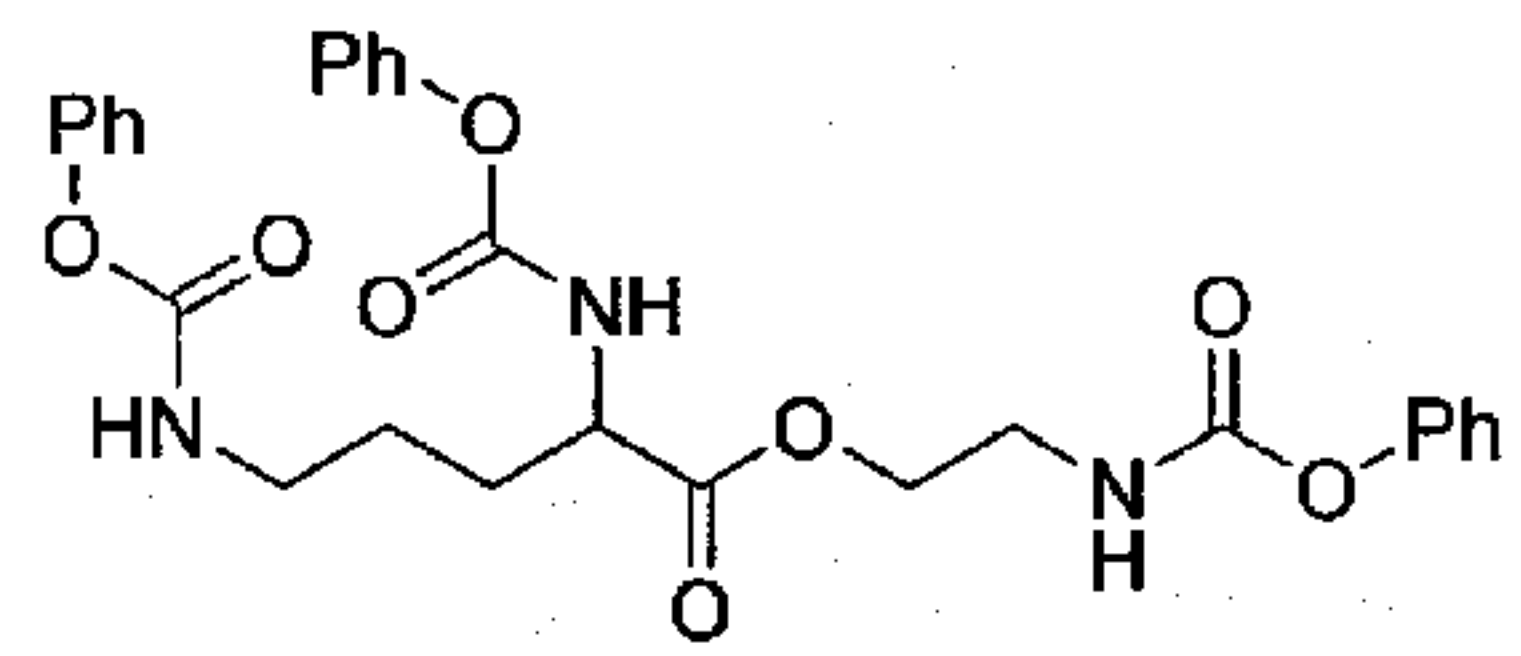
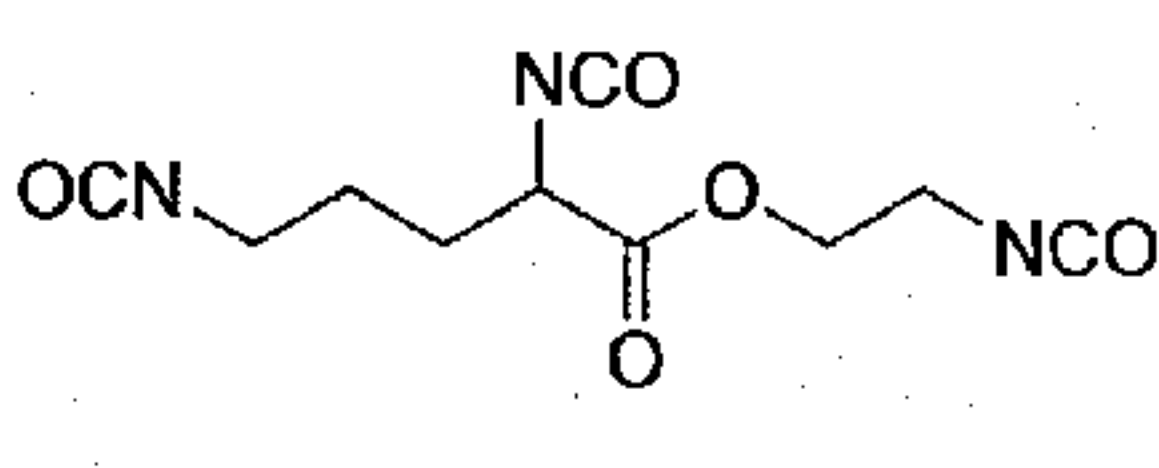
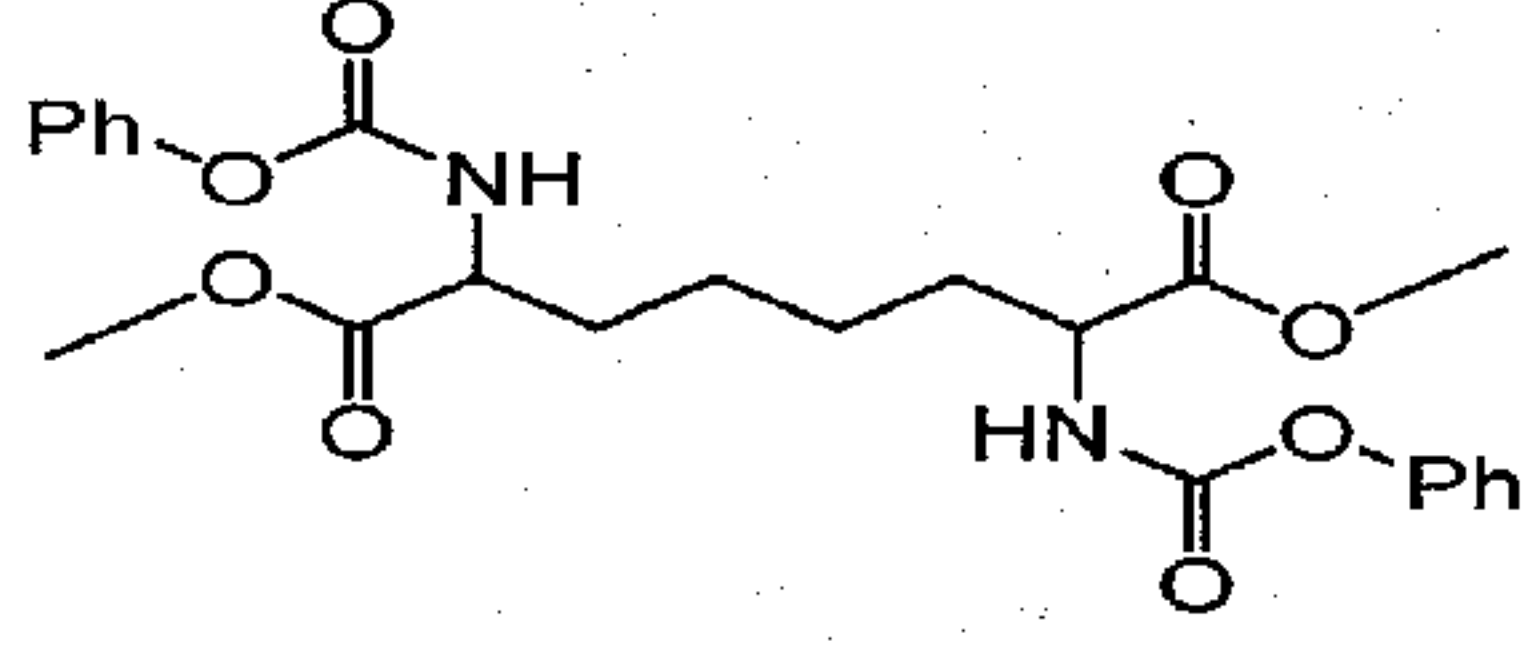
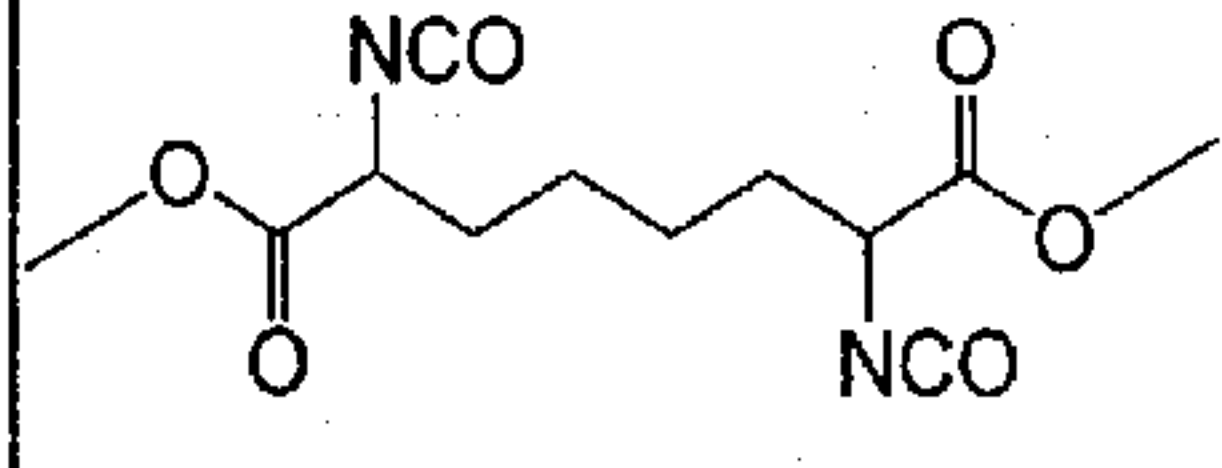
[0456]

[表58]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
133 B			81
134 B			78
135 B			82
136 B			81
137 B			81
138 B			81
139 B			81
140 B			80

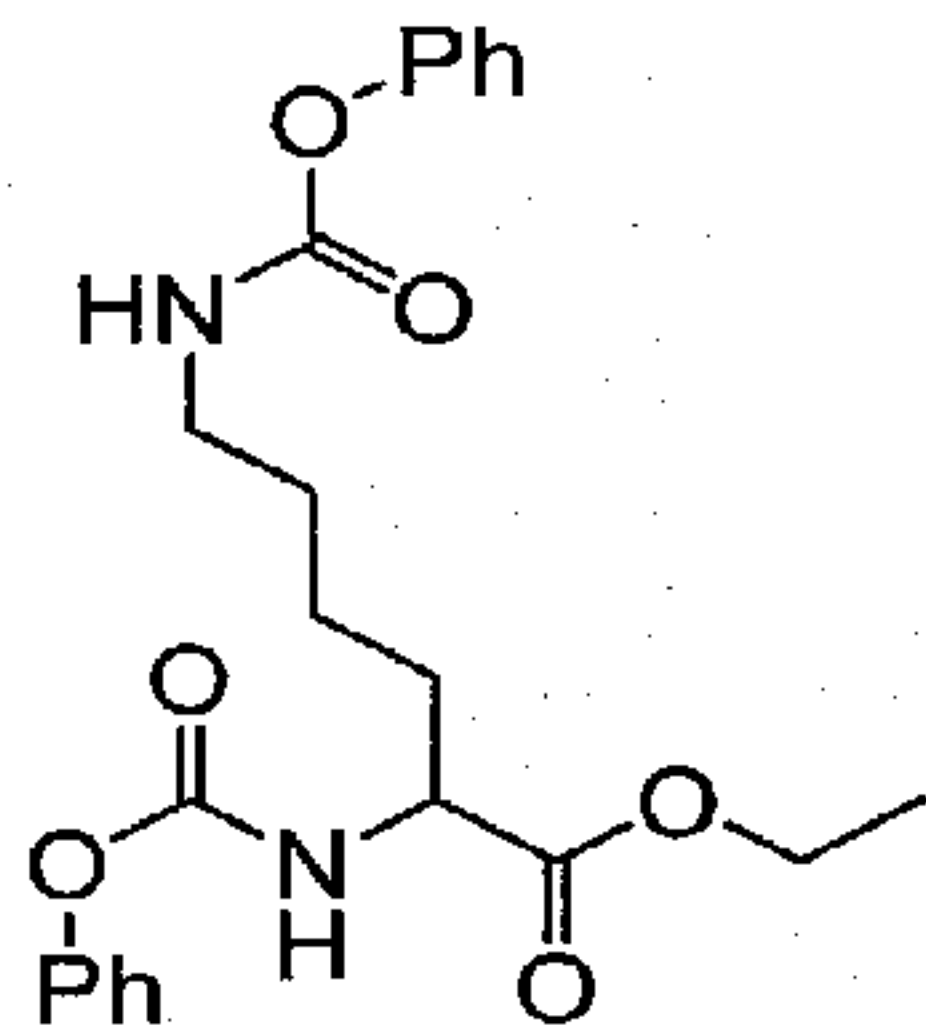
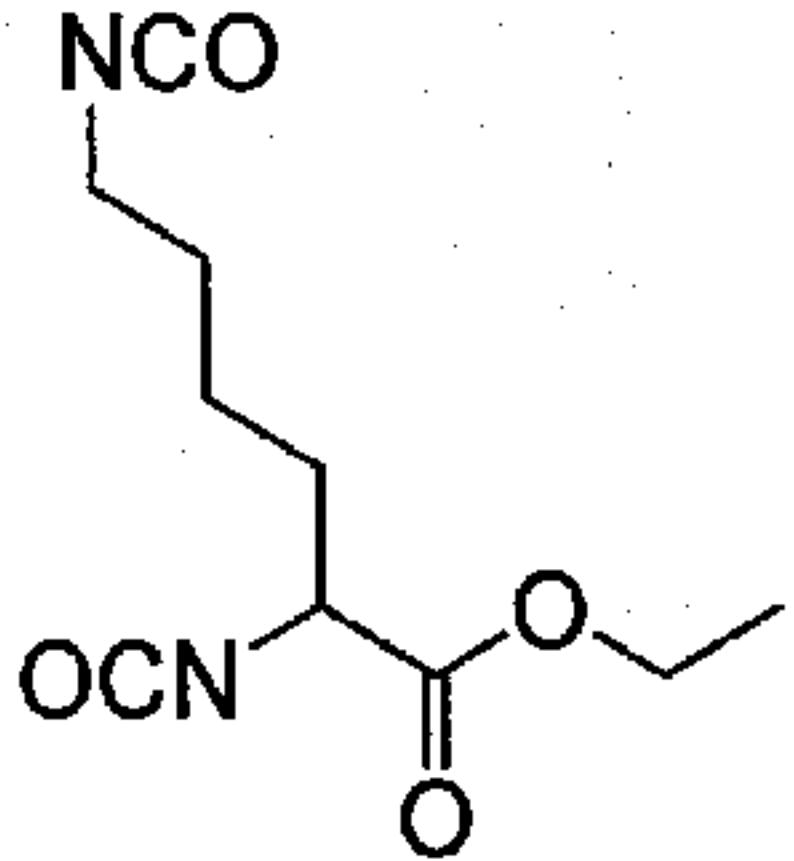
[0457]

[表59]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
141 B			81
142 B			78
143 B			82
144 B			81
145 B			82

[0458]

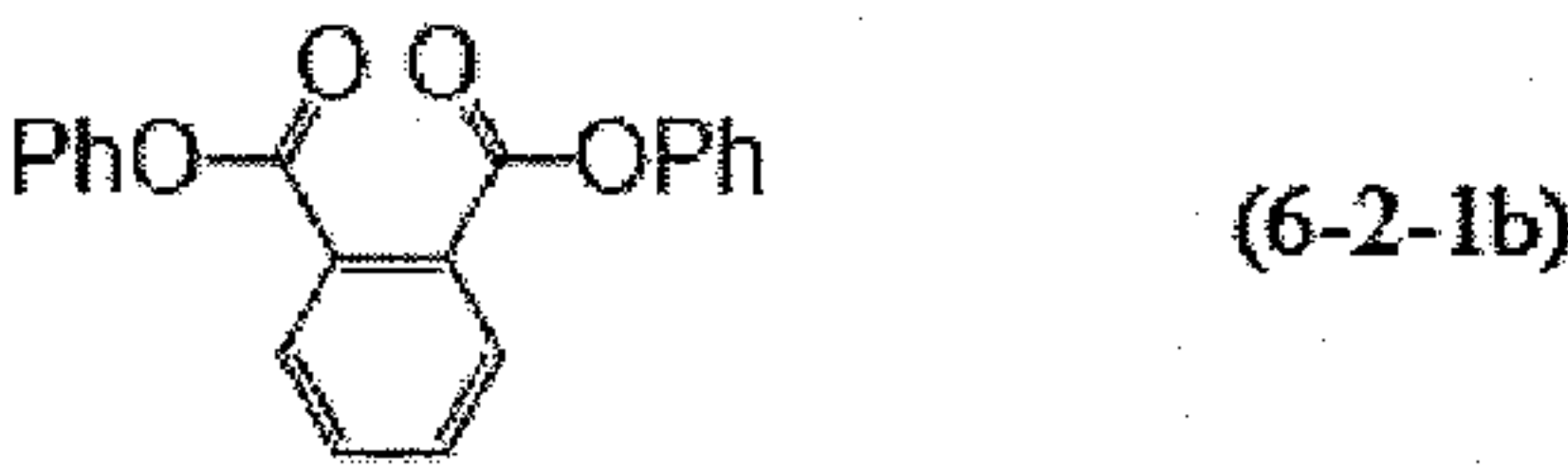
[表60]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
146 B			82

[0459] [実施例 1 4 7 A ~ 1 6 0 A]

化合物 A として下記式 (6-2-1 b) で示される化合物を使用し、不活性溶媒としてベンゾフェノンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 2-1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0460] [化88]



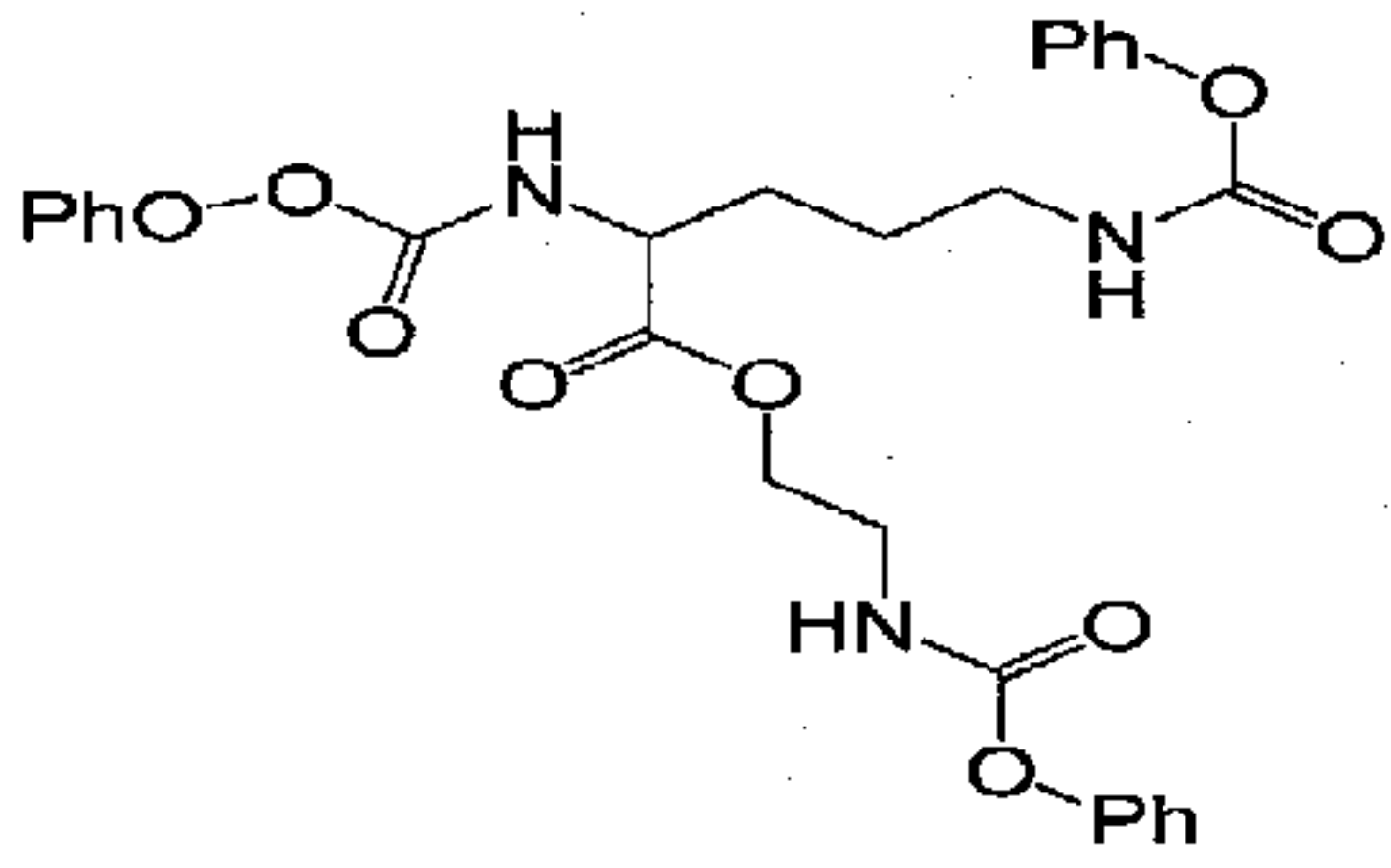
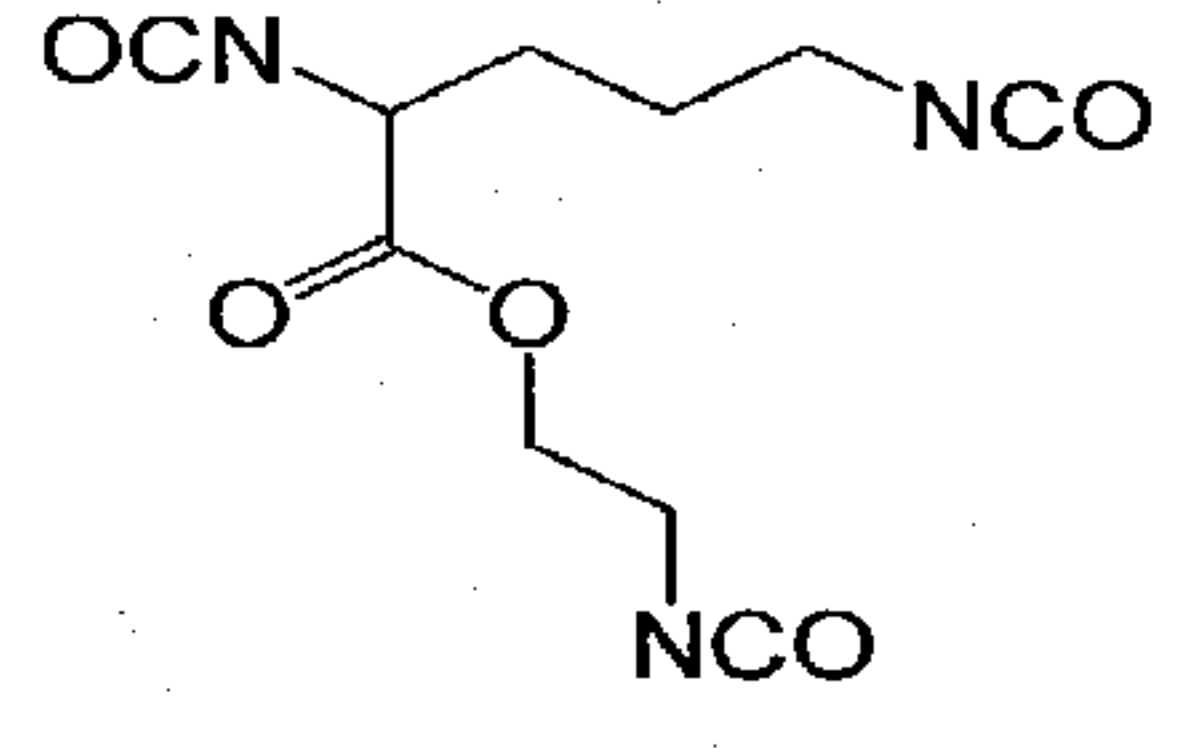
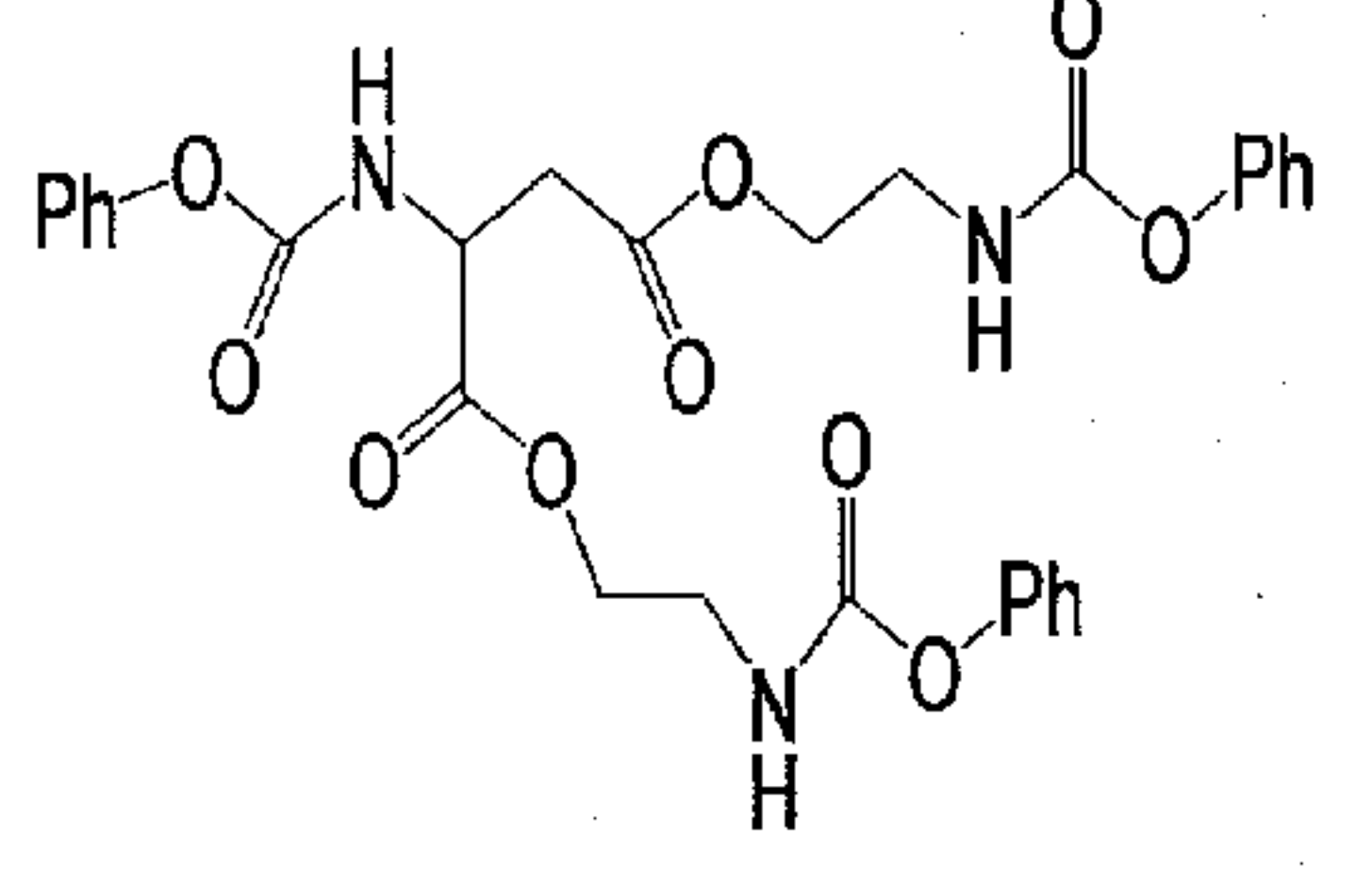
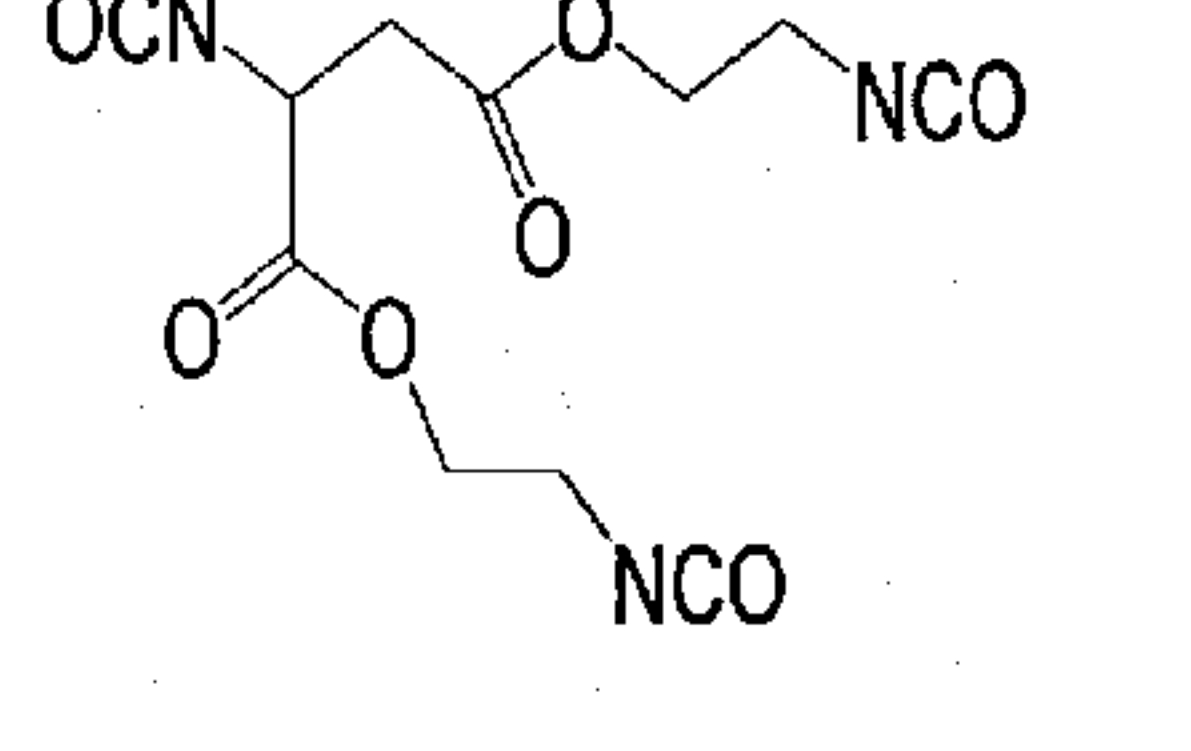
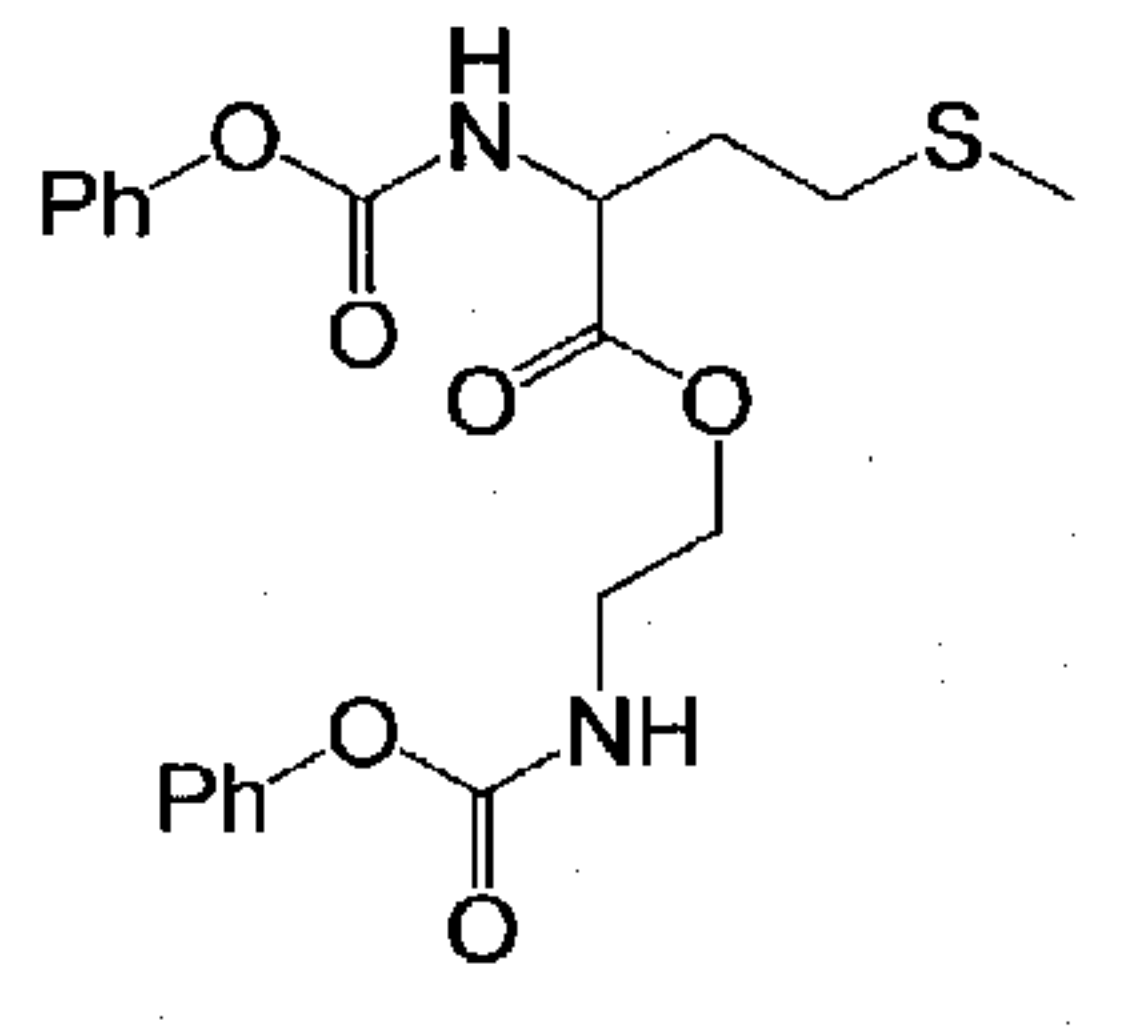
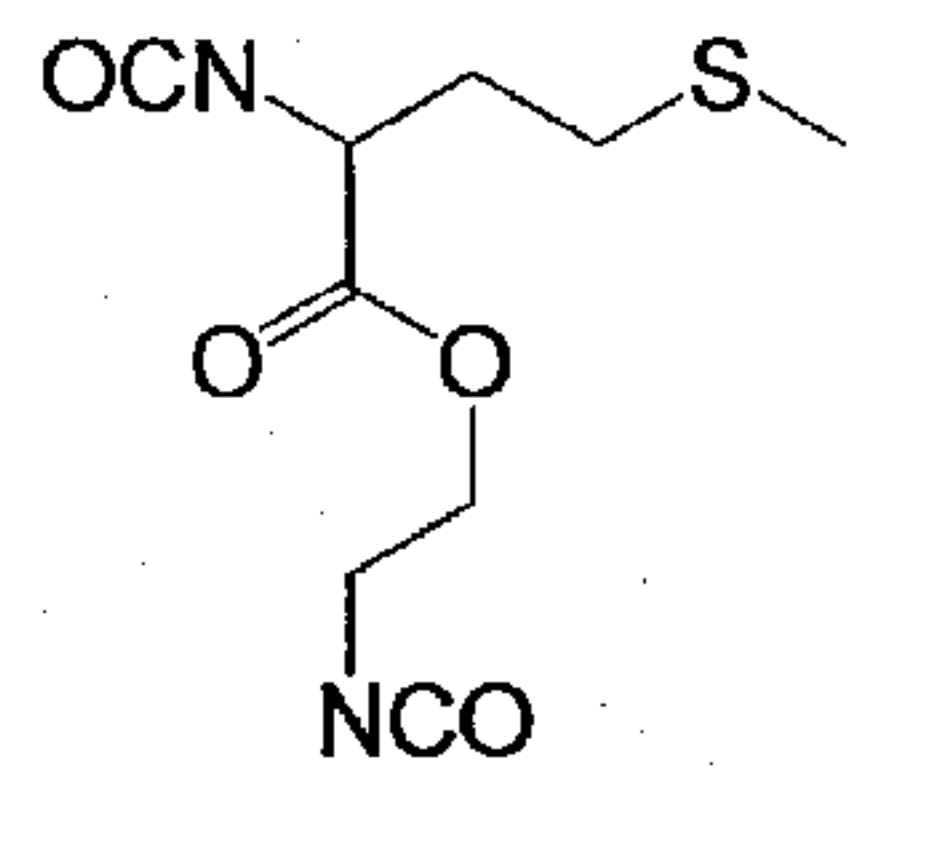
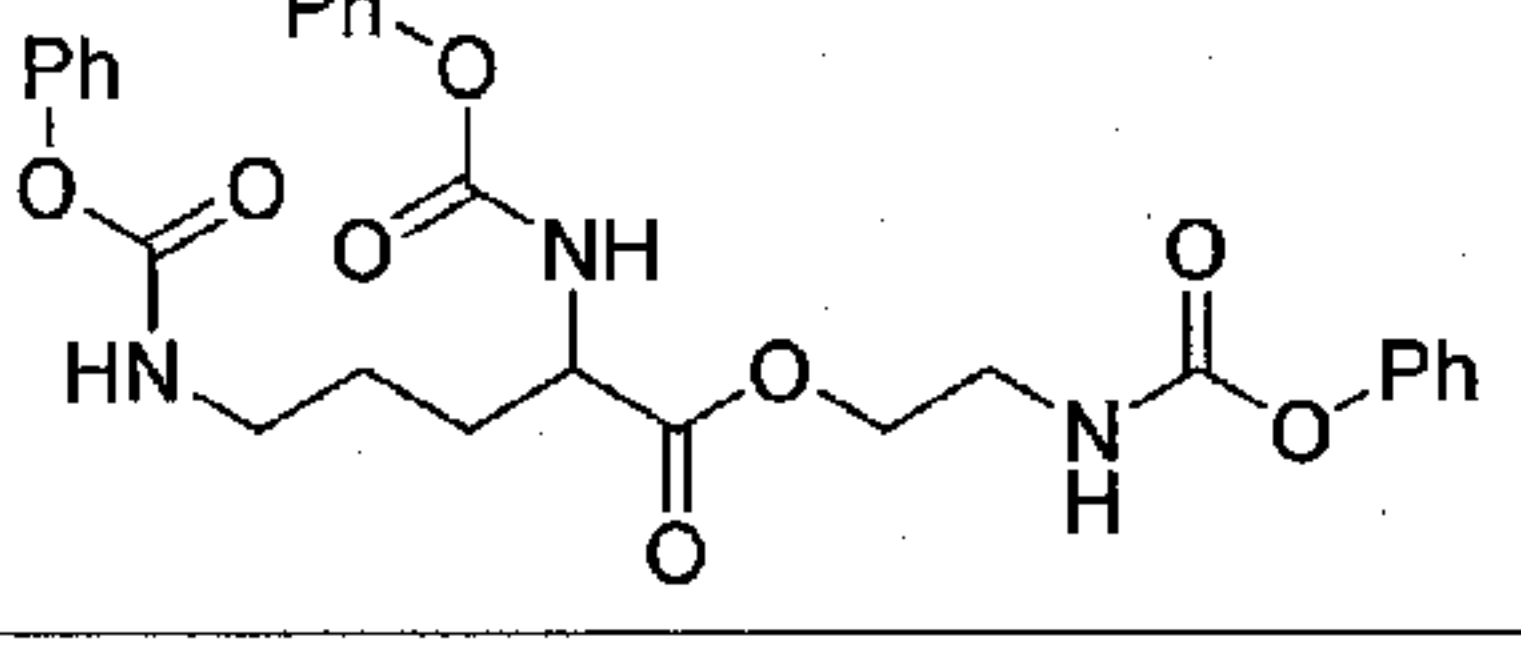
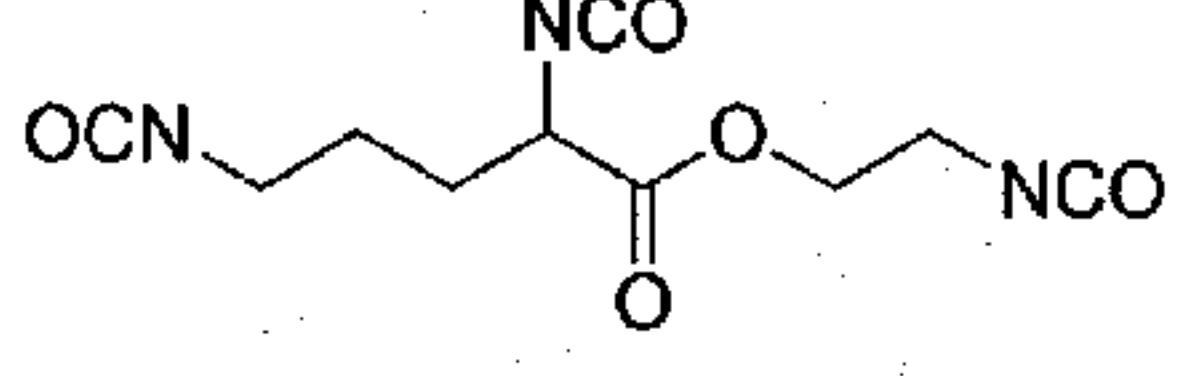
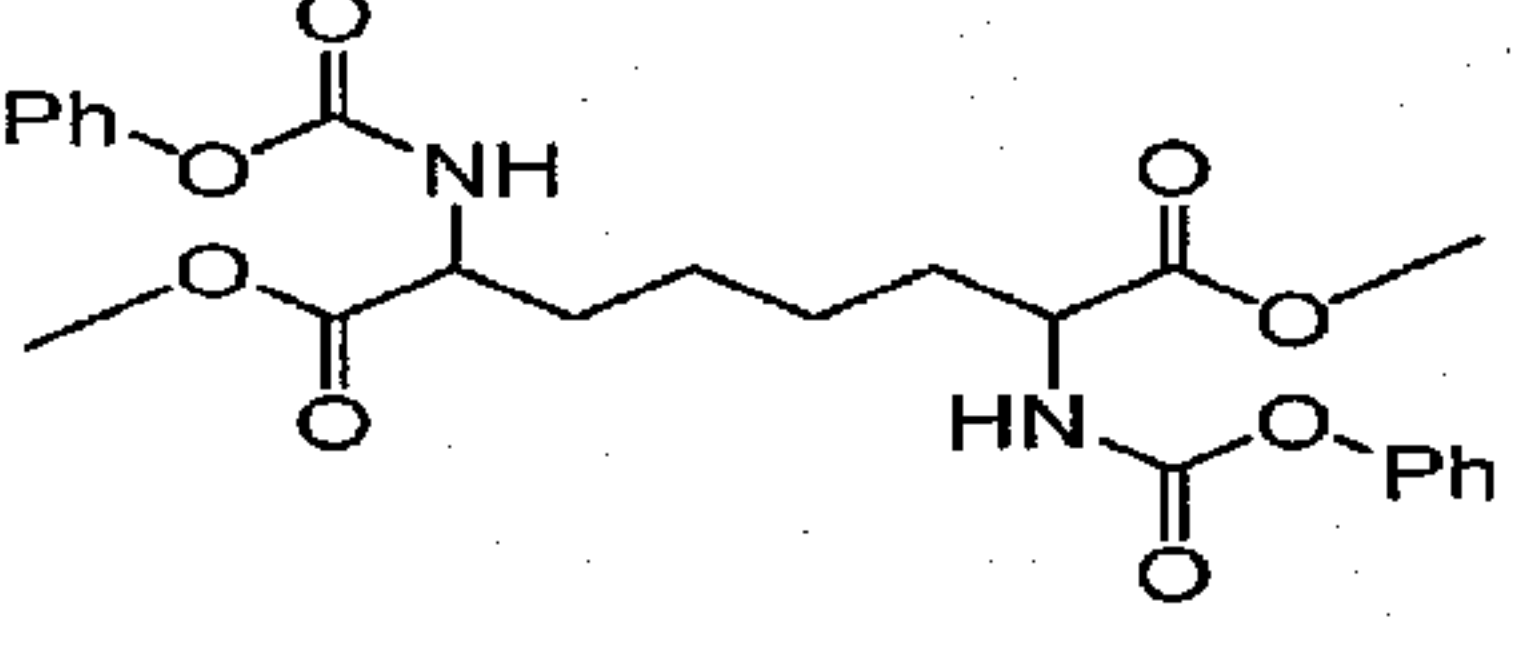
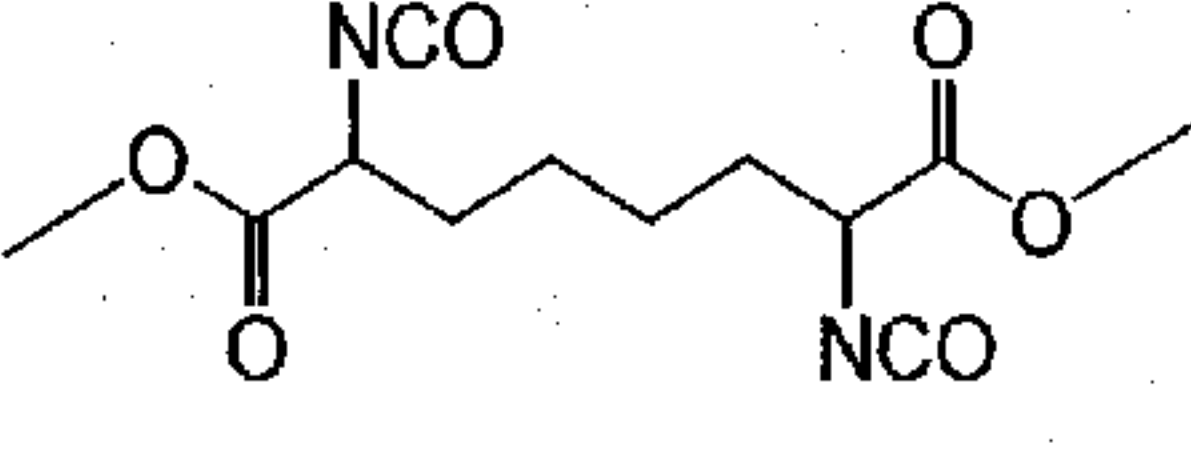
[0461]

[表61]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
147 A			79
148 A			71
149 A			74
150 A			74
151 A			75
152 A			74
153 A			73
154 A			72

[0462]

[表62]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
155 A			71
156 A			70
157 A			71
158 A			72
159 A			73

[0463]

[表63]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
160 A			73

[0464] [実施例 1 4 7 B ~ 1 6 0 B]

化合物 A として前記式 (6 - 2 - 1 b) で示される化合物群を使用し、不活性溶媒としてベンゾフェノンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 2 - 2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0465]

[表64]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
147 B			89
148 B			84
149 B			87
150 B			85
151 B			86
152 B			85
153 B			83
154 B			84

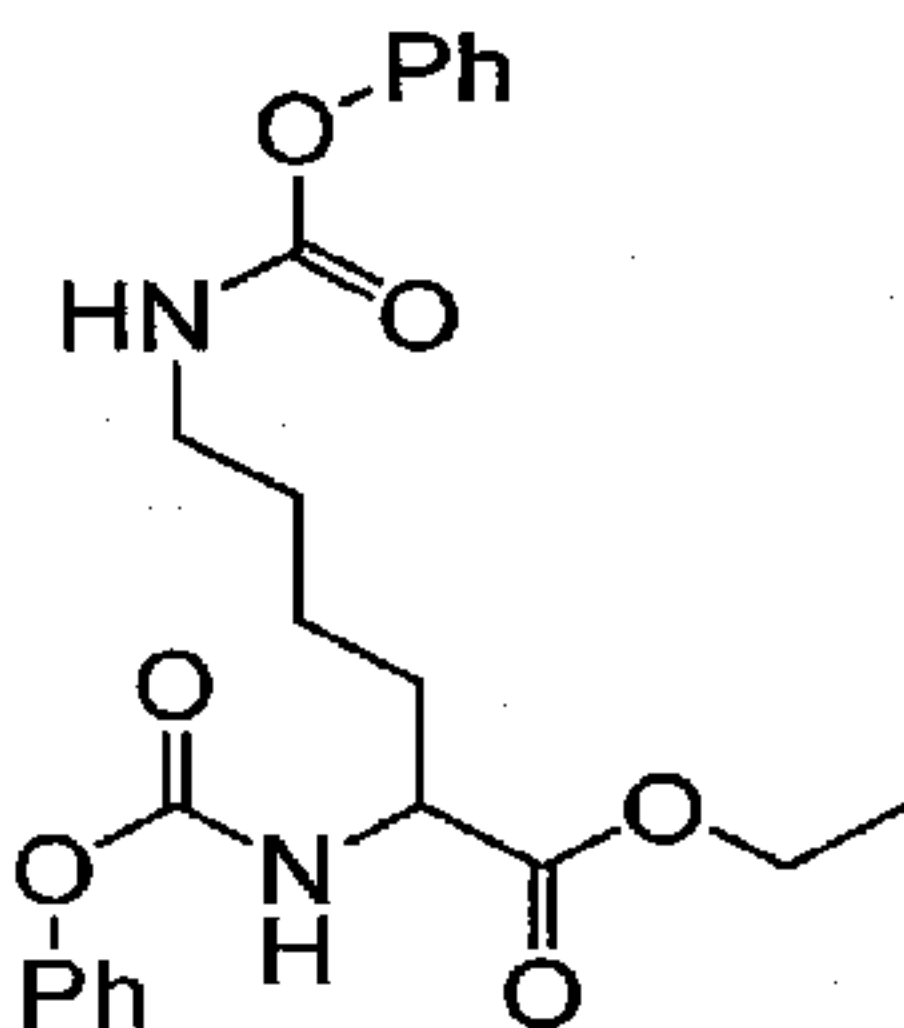
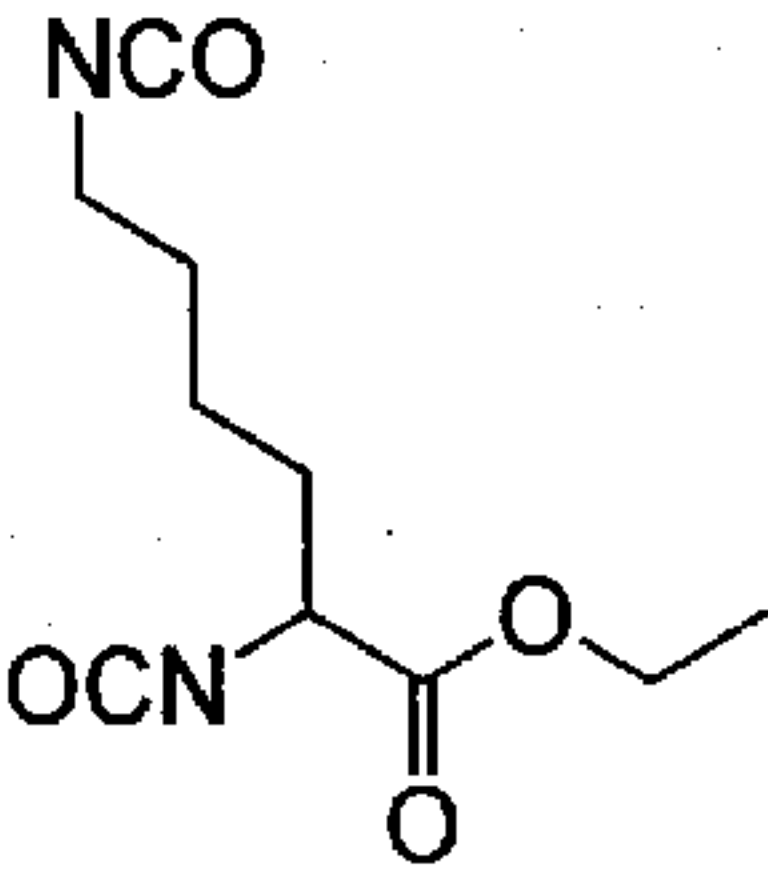
[0466]

[表65]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
155 B			84
156 B			81
157 B			86
158 B			86
159 B			85

[0467]

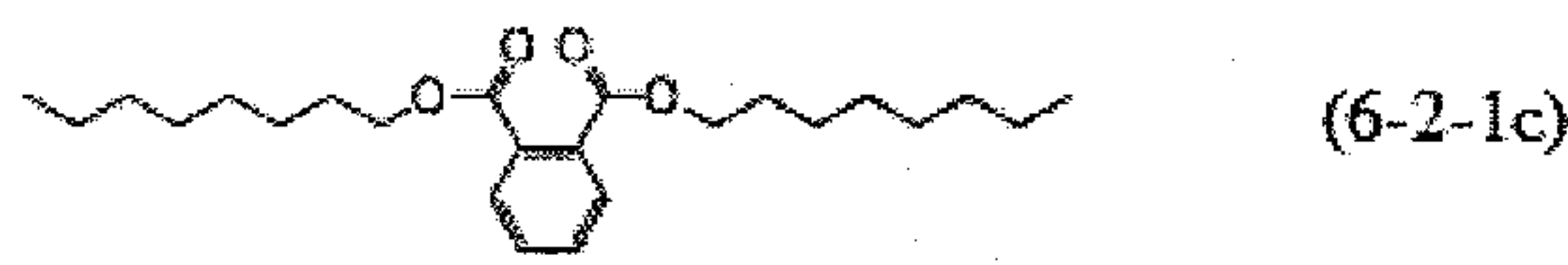
[表66]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
160 B			84

[0468] [実施例 1 6 1 A ~ 1 7 4 A]

化合物 A として下記式 (6-2-1 c) で示される化合物を使用し、不活性溶媒としてベンゾフェノンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 2-1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0469] [化89]



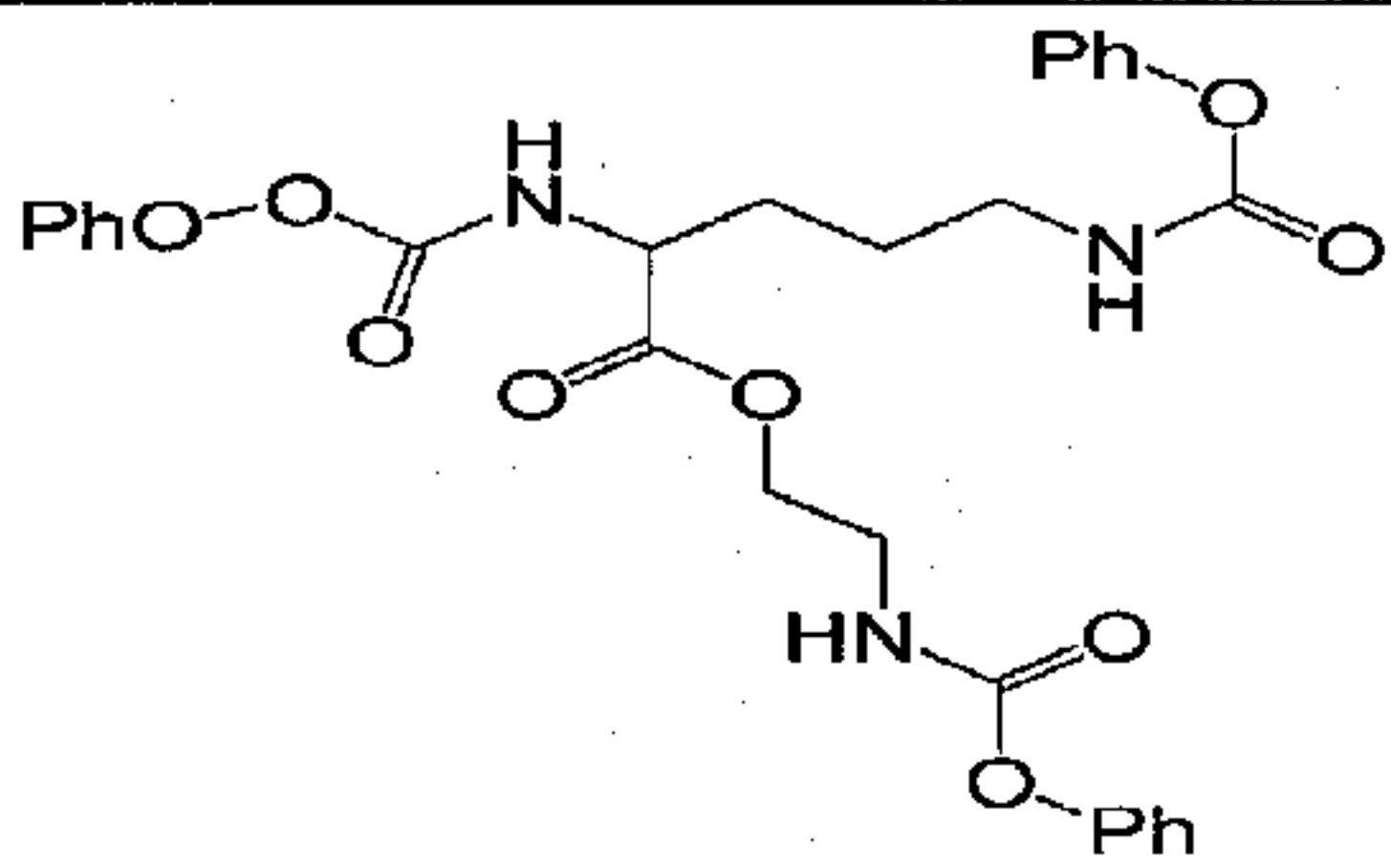
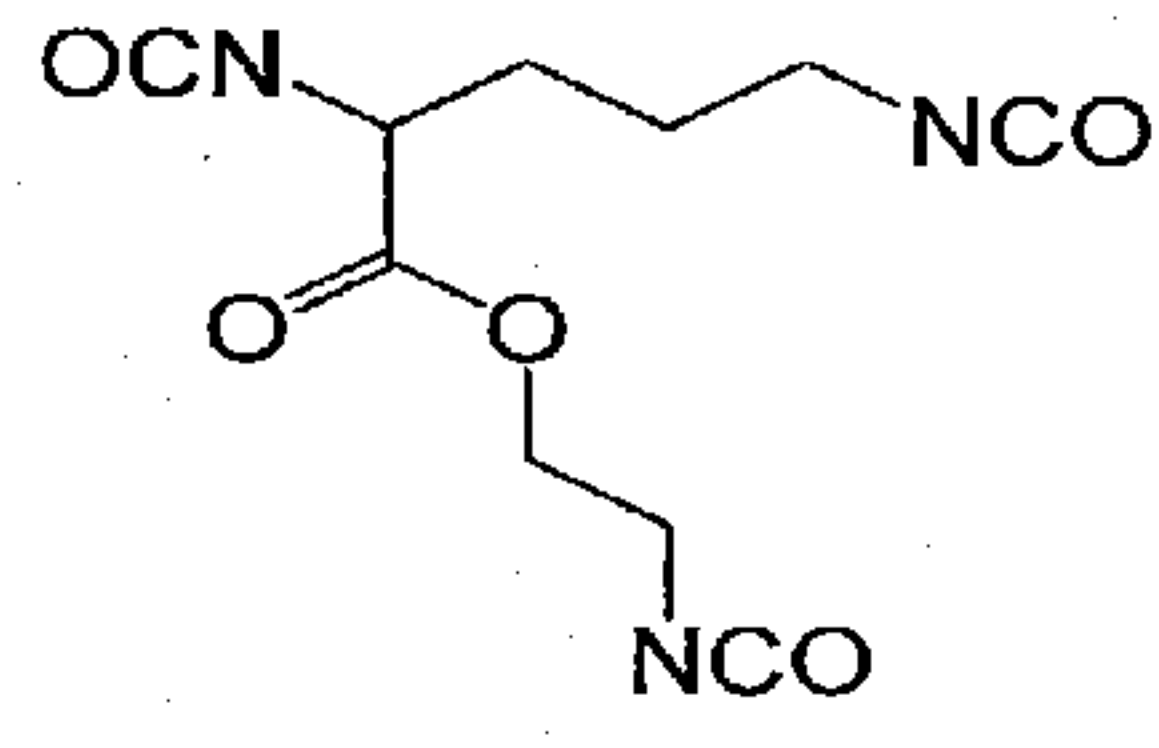
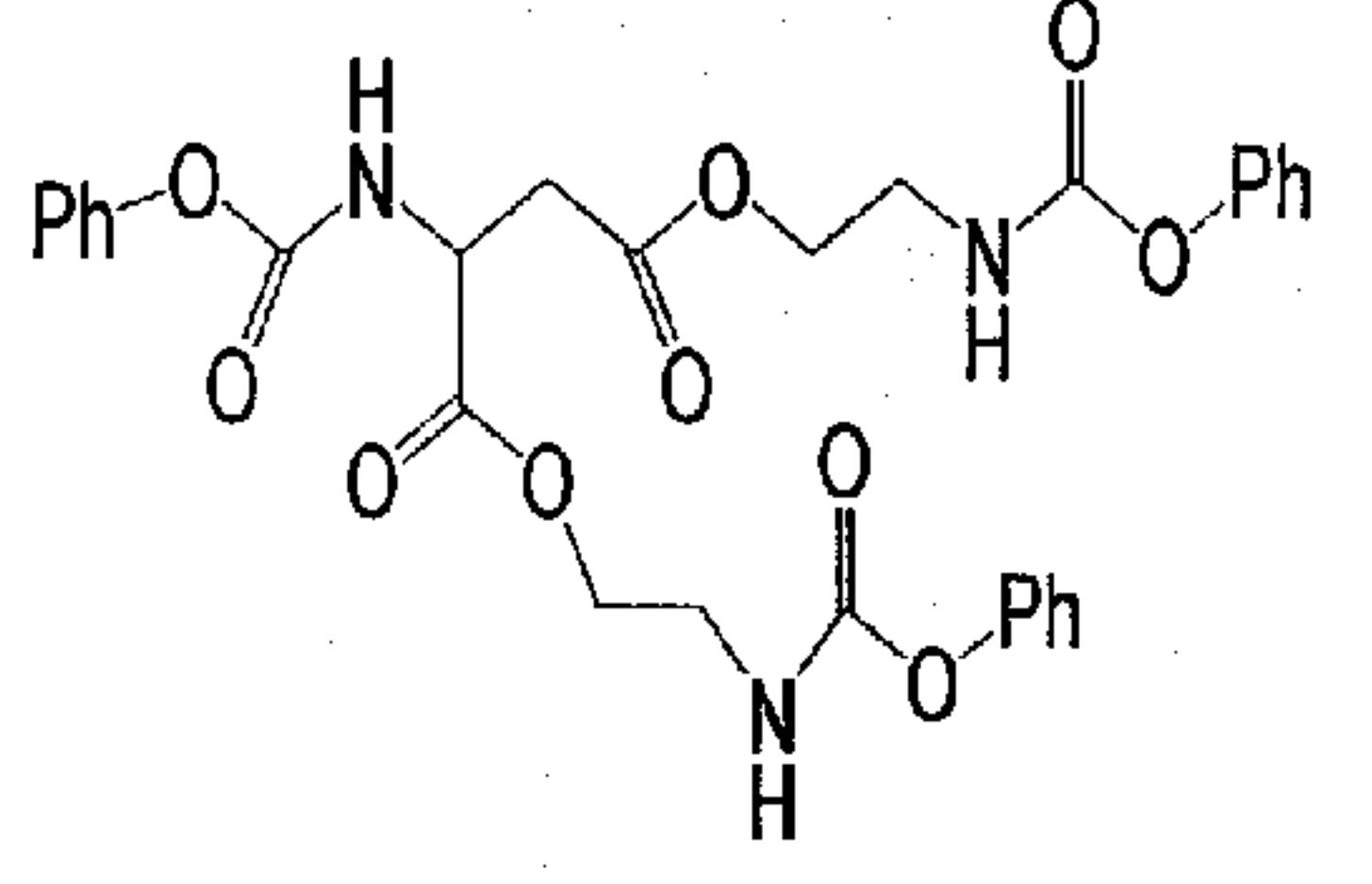
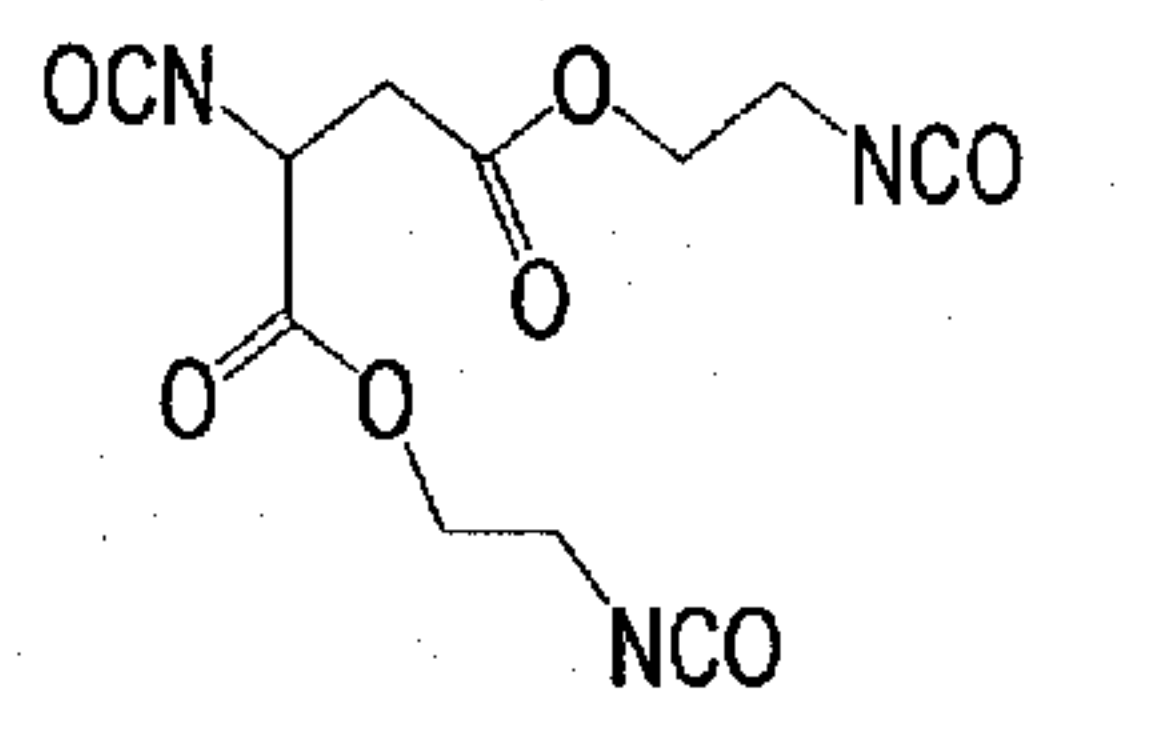
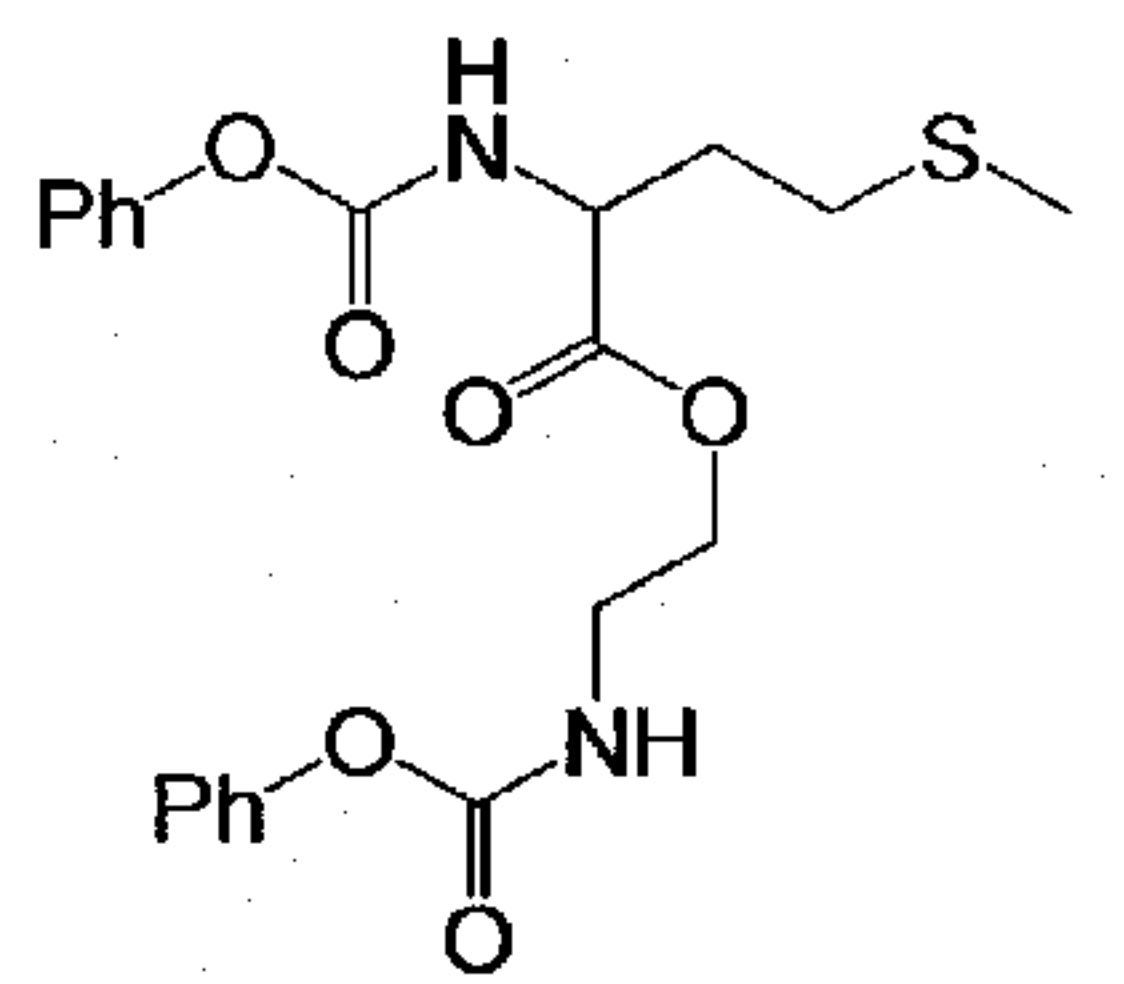
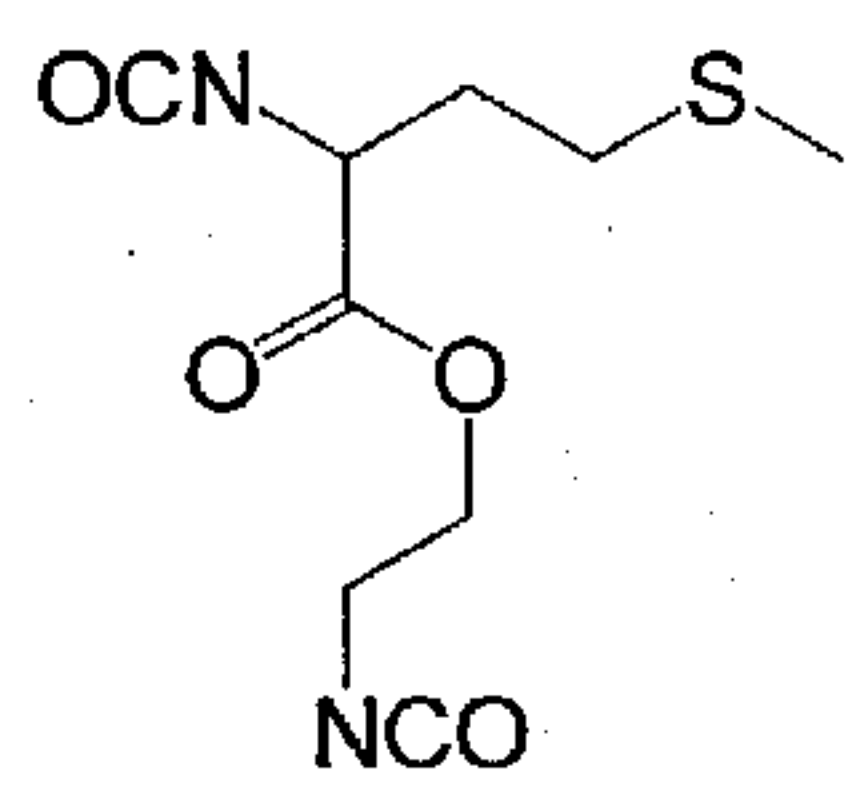
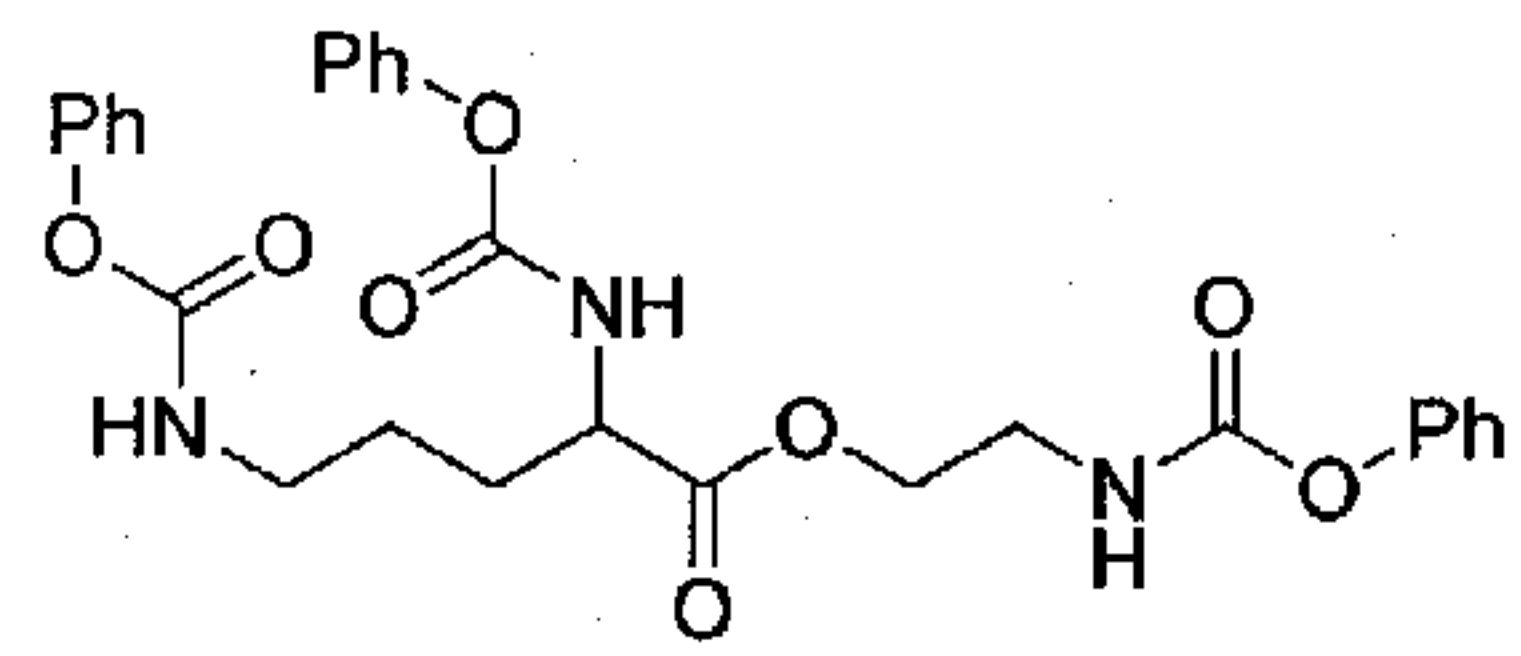
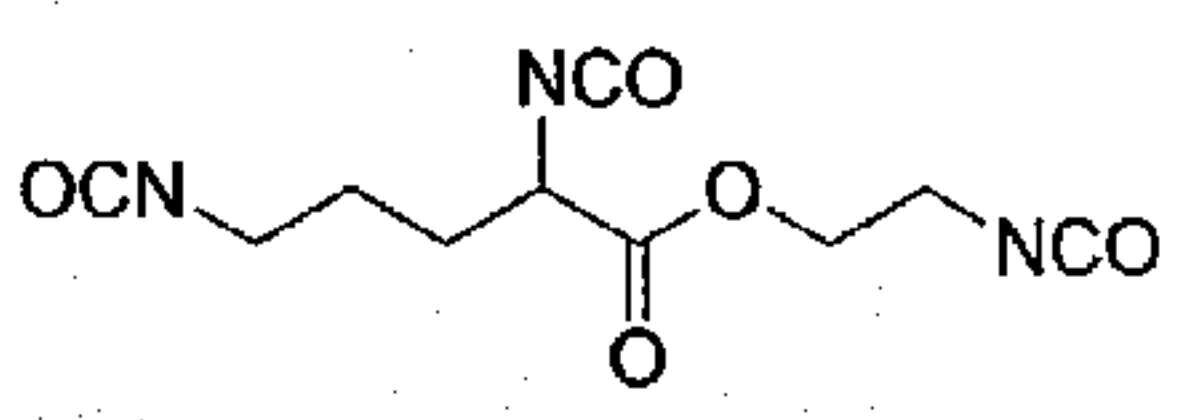
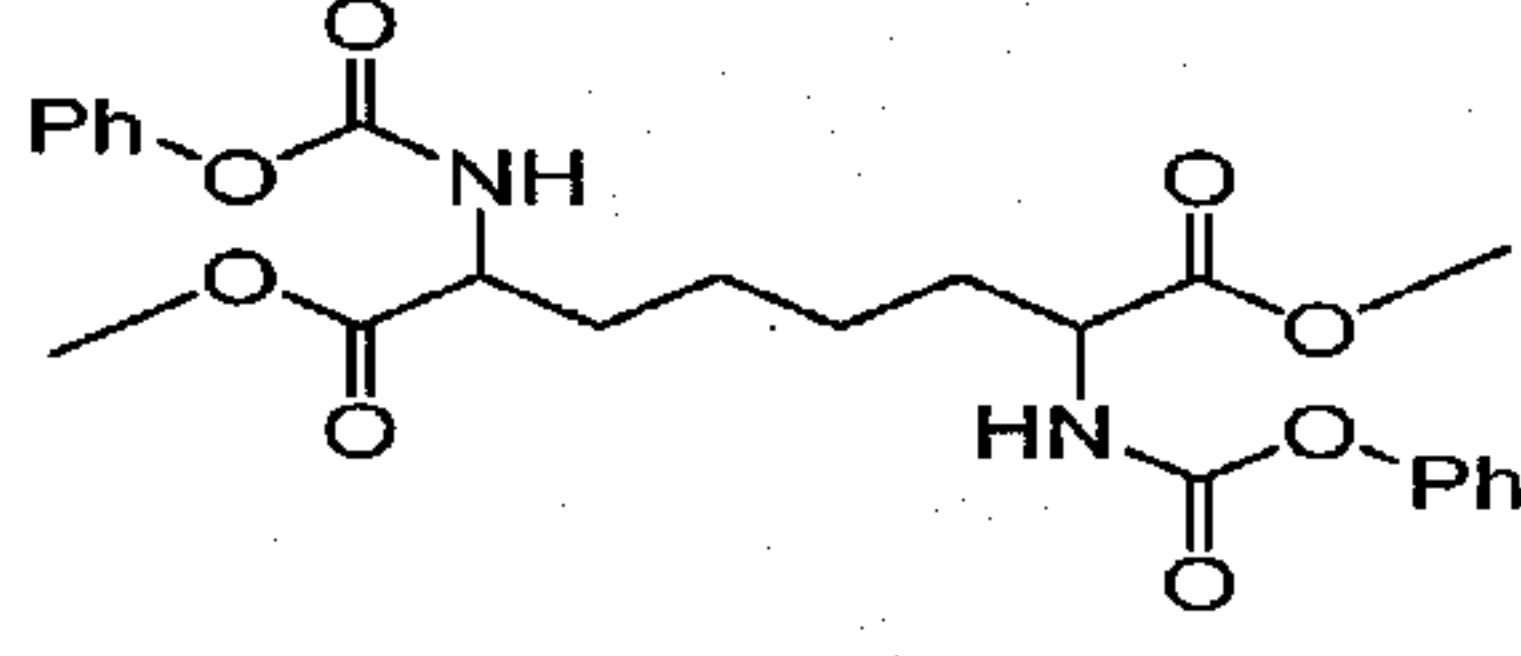
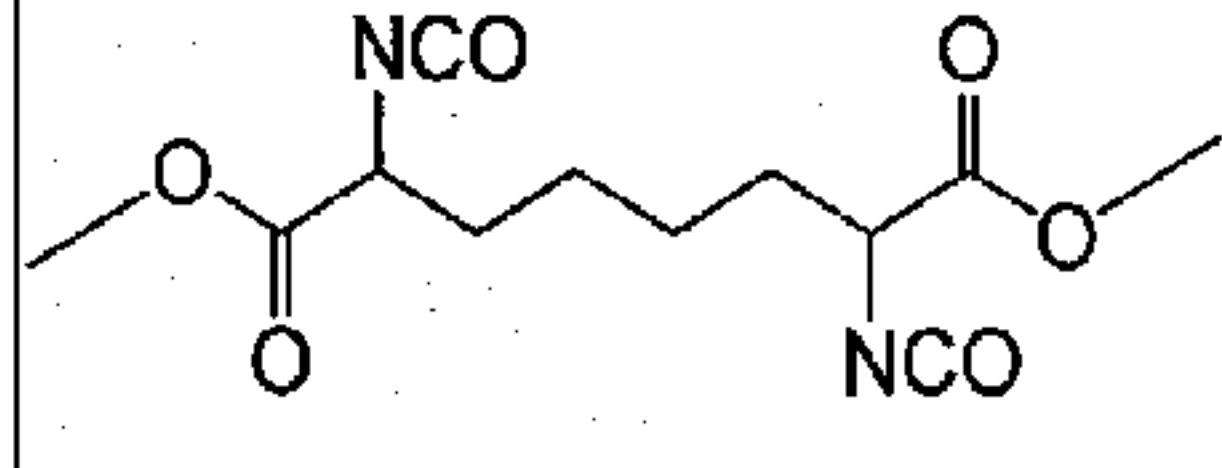
[0470]

[表67]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
161 A			78
162 A			72
163 A			73
164 A			72
165 A			76
166 A			73
167 A			73
168 A			72

[0471]

[表68]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
169 A			71
170 A			71
171 A			72
172 A			73
173 A			72

[0472]

[表70]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
161 B			89
162 B			85
163 B			86
164 B			85
165 B			85
166 B			86
167 B			84
168 B			85

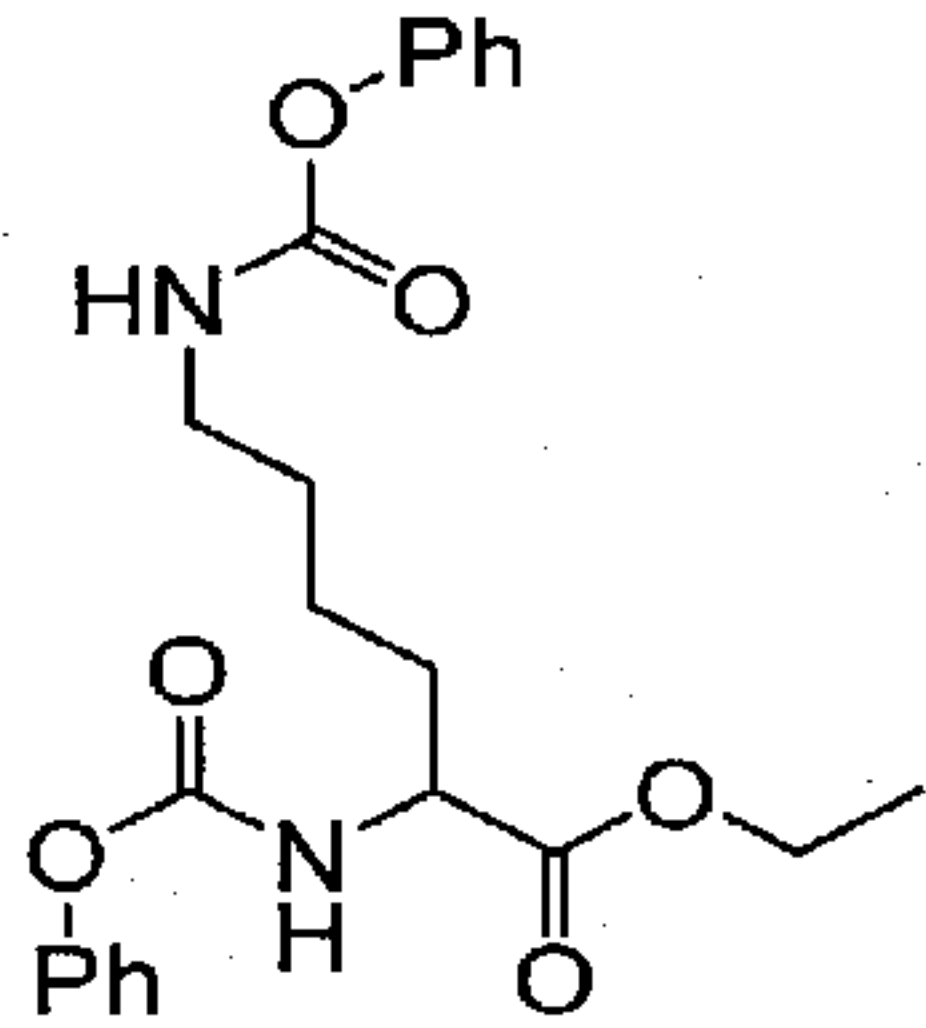
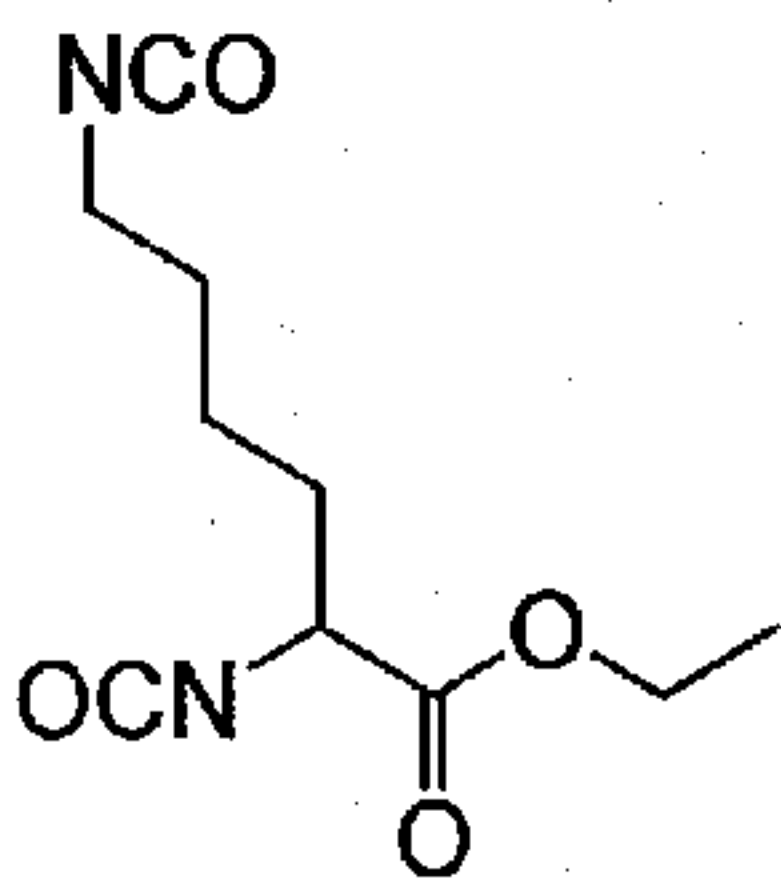
[0475]

[表71]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
169 B			85
170 B			82
171 B			86
172 B			85
173 B			85

[0476]

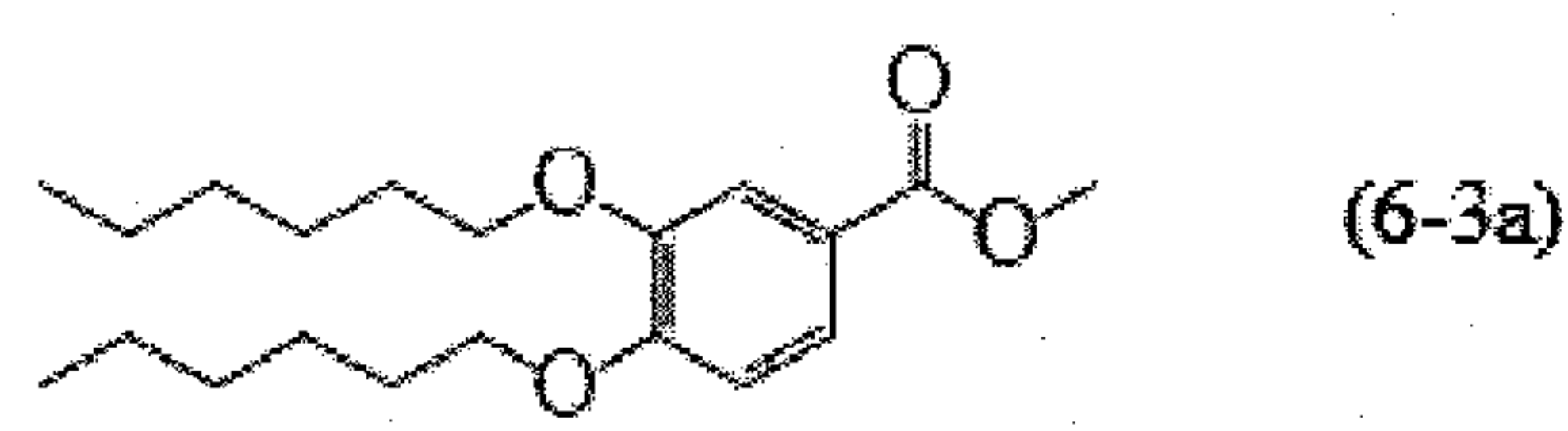
[表72]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
174 B			84

[0477] [実施例 1 7 5 A ~ 1 8 8 A]

化合物 A として下記式 (6-3 a) で示される化合物を使用し、不活性溶媒としてベンゾフェノンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 2-1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0478] [化90]



[0479]

[表73]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
175 A			79
176 A			72
177 A			72
178 A			73
179 A			75
180 A			72
181 A			72
182 A			71

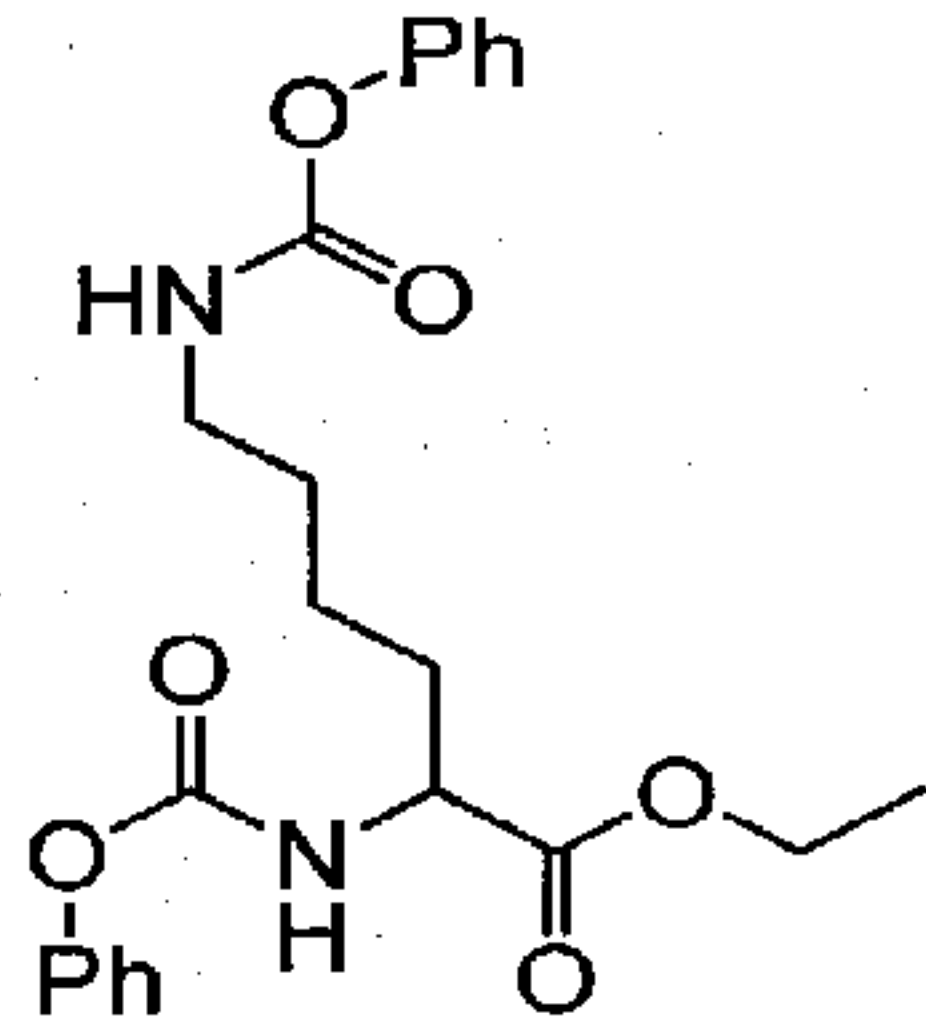
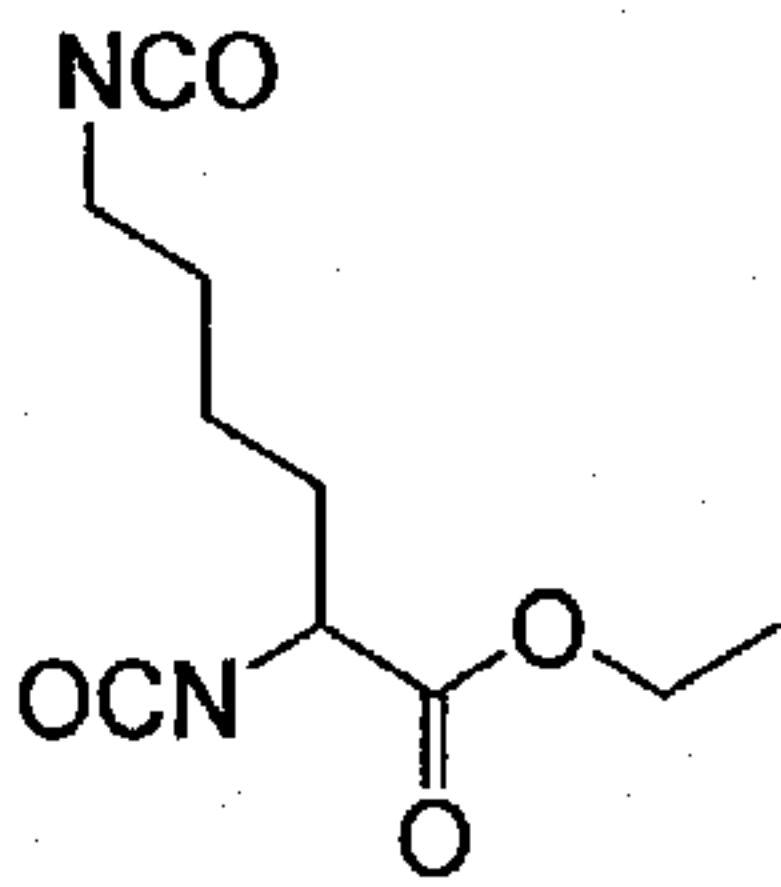
[0480]

[表74]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
183 A			72
184 A			73
185 A			72
186 A			72
187 A			73

[0481]

[表75]

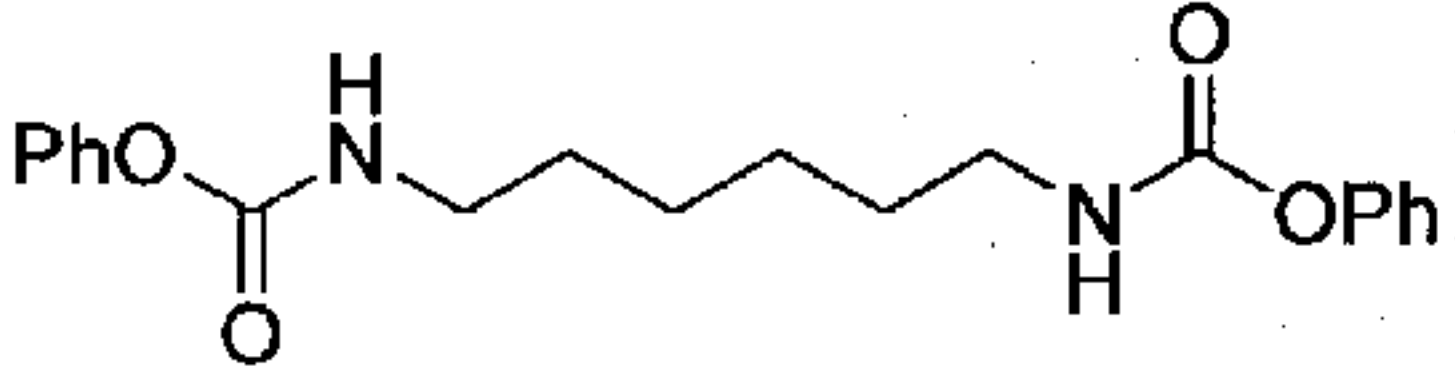
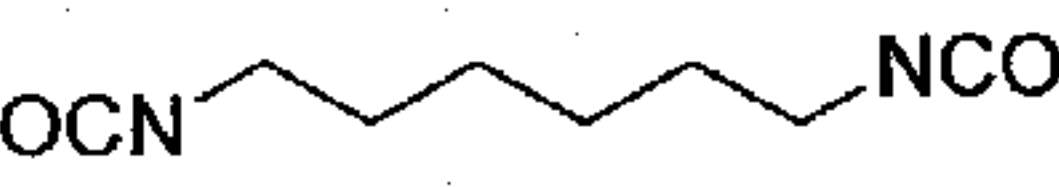
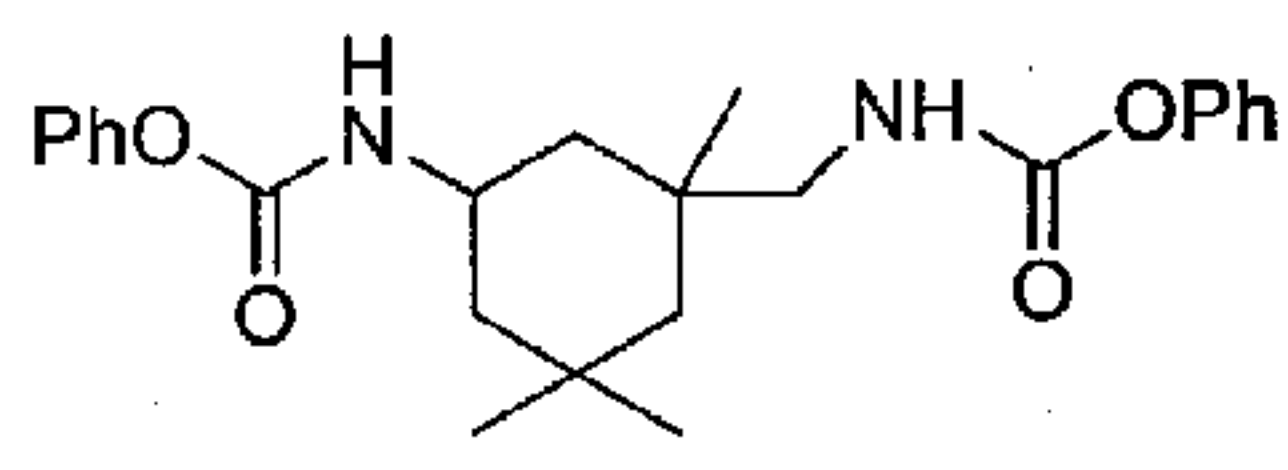
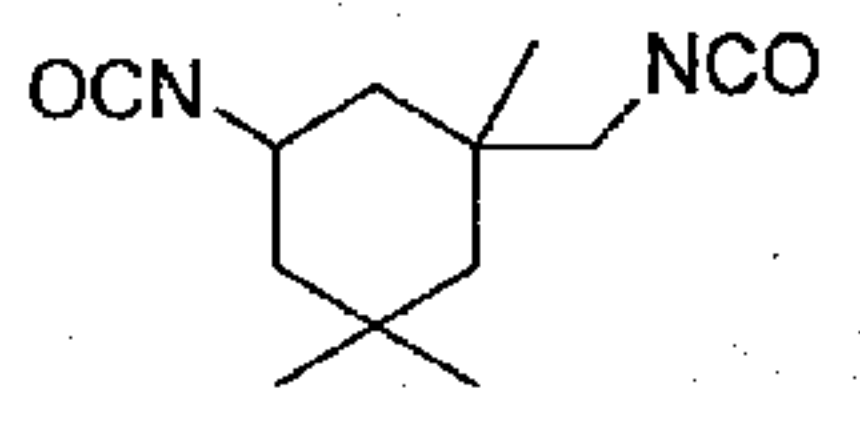
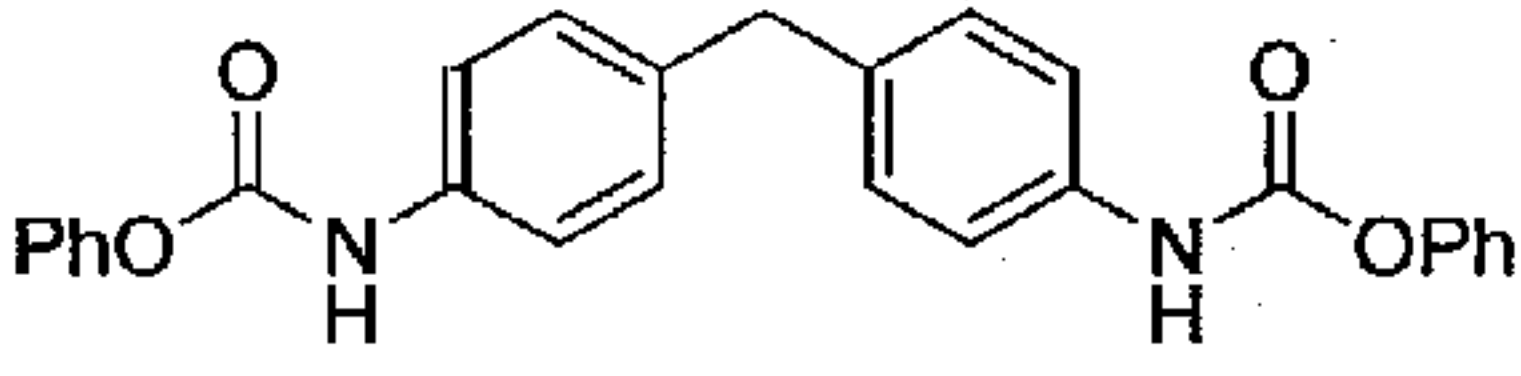
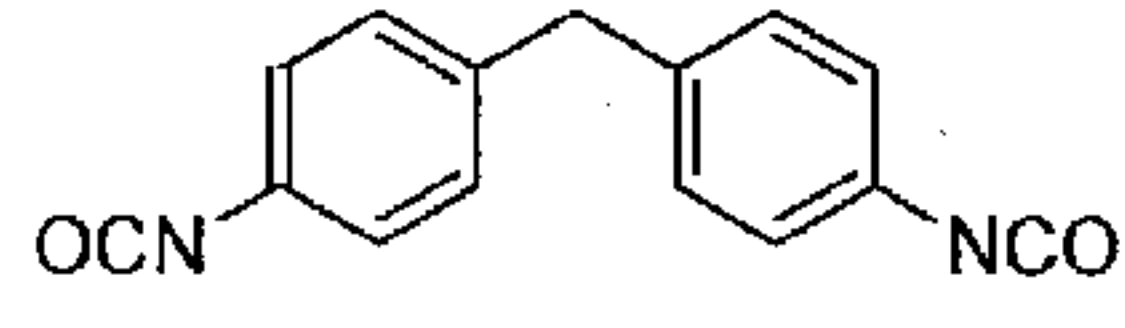
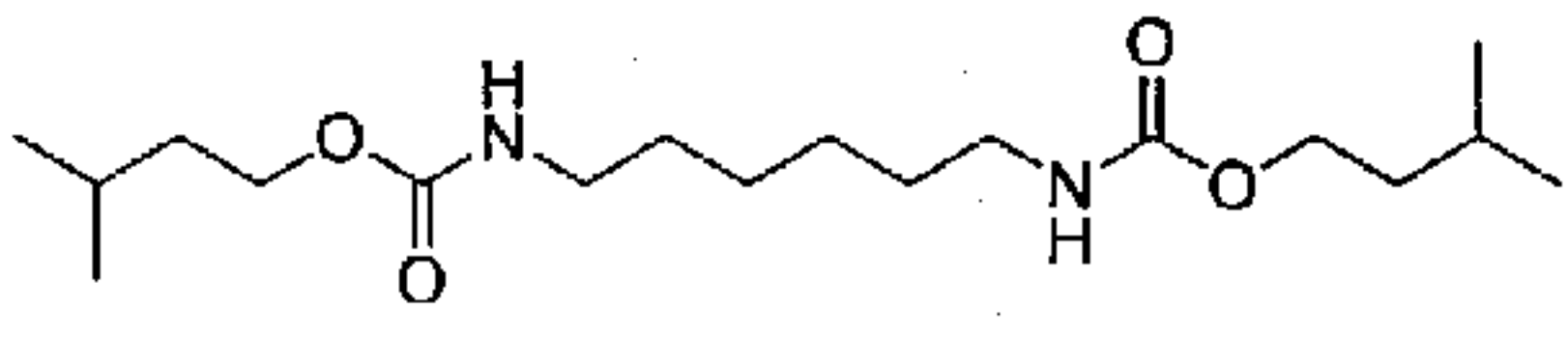
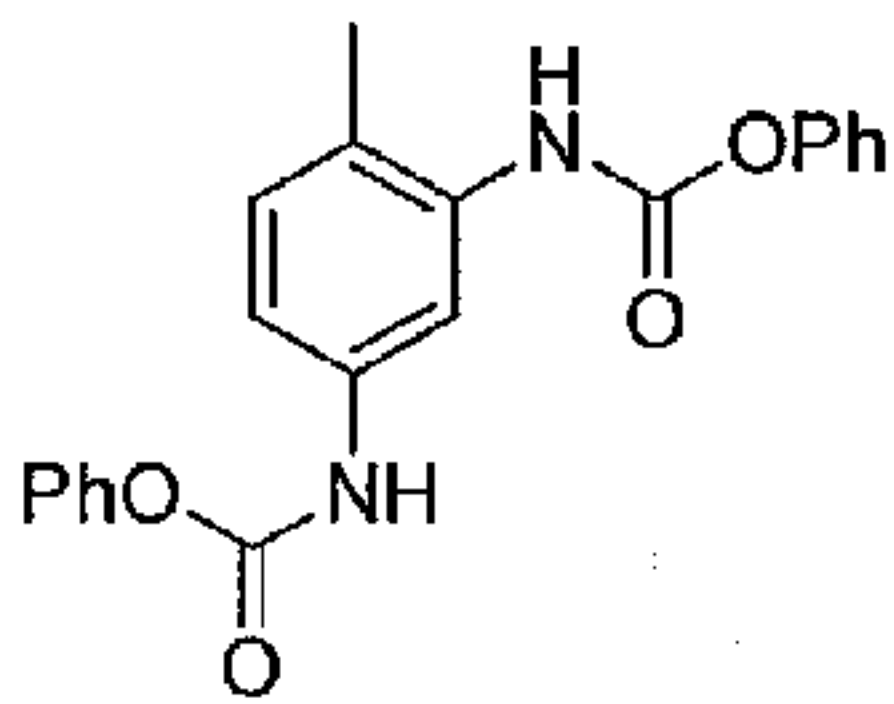
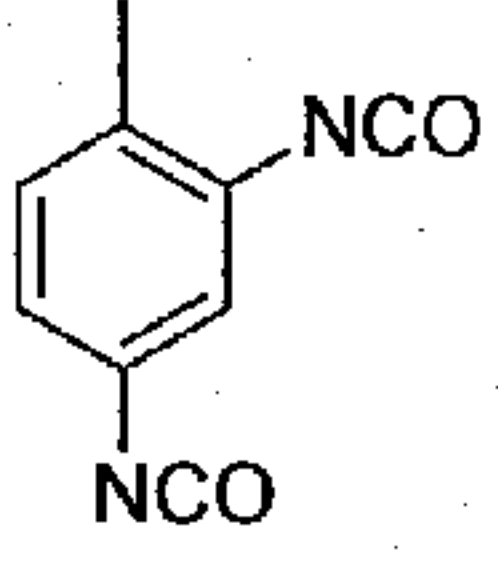
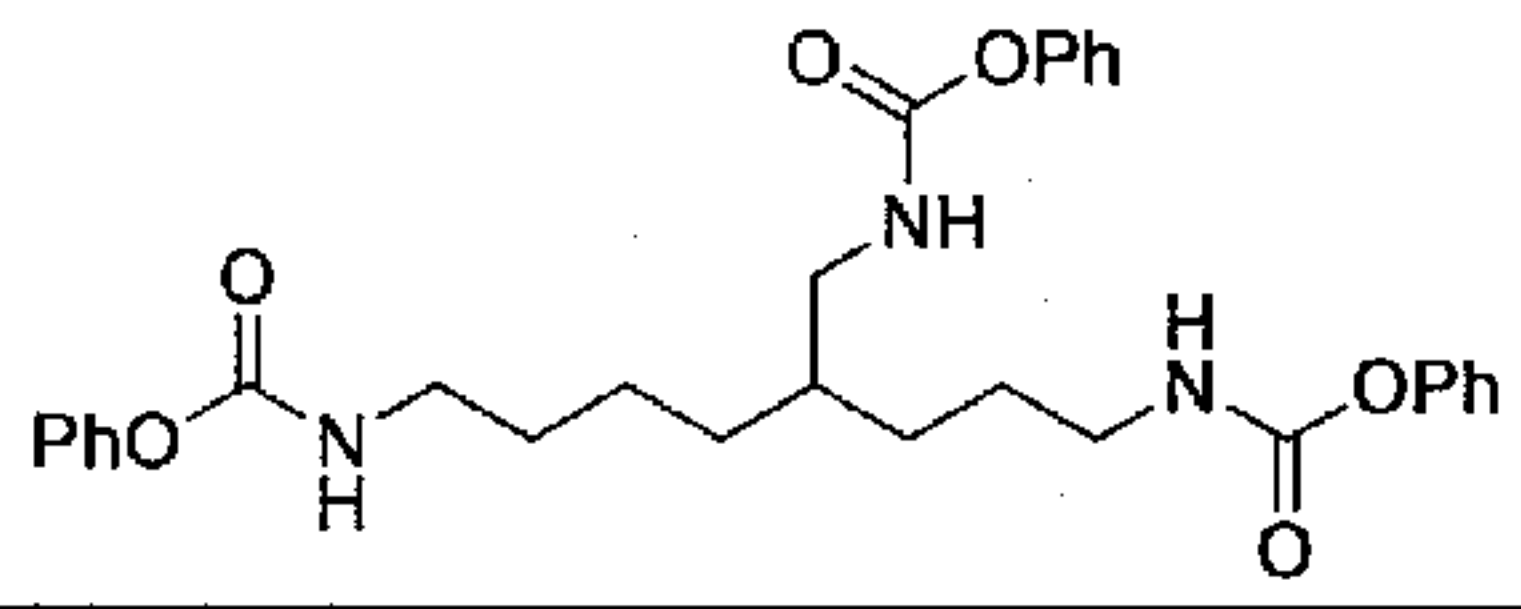
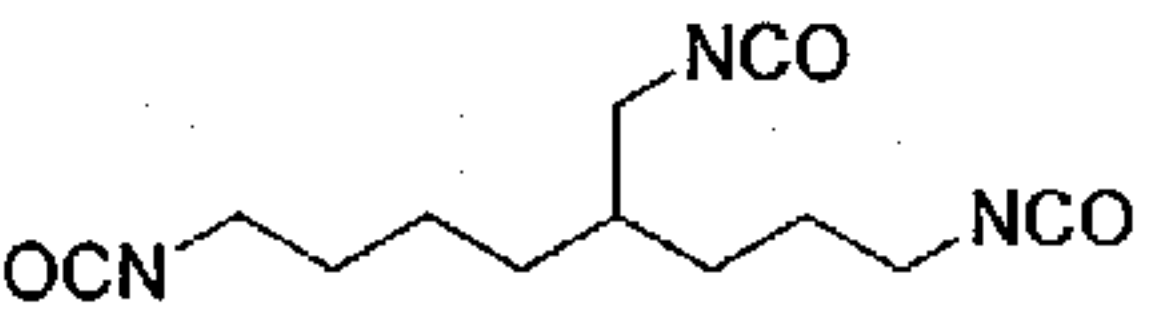
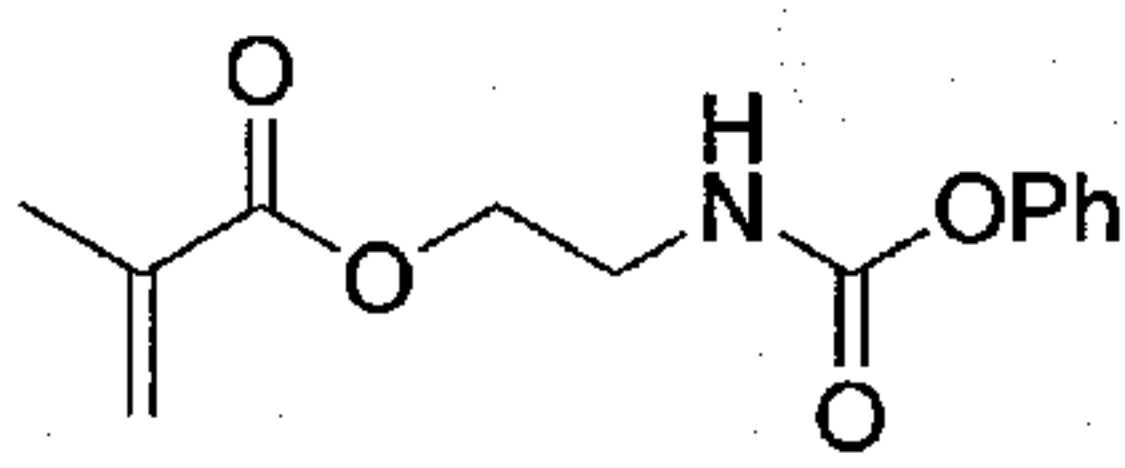
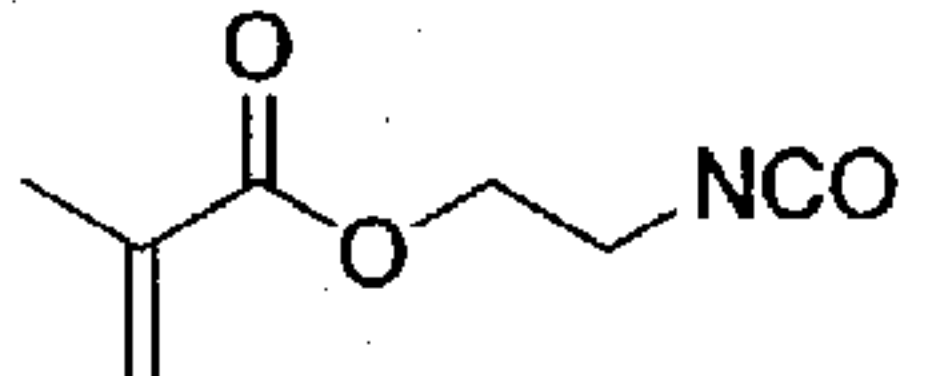
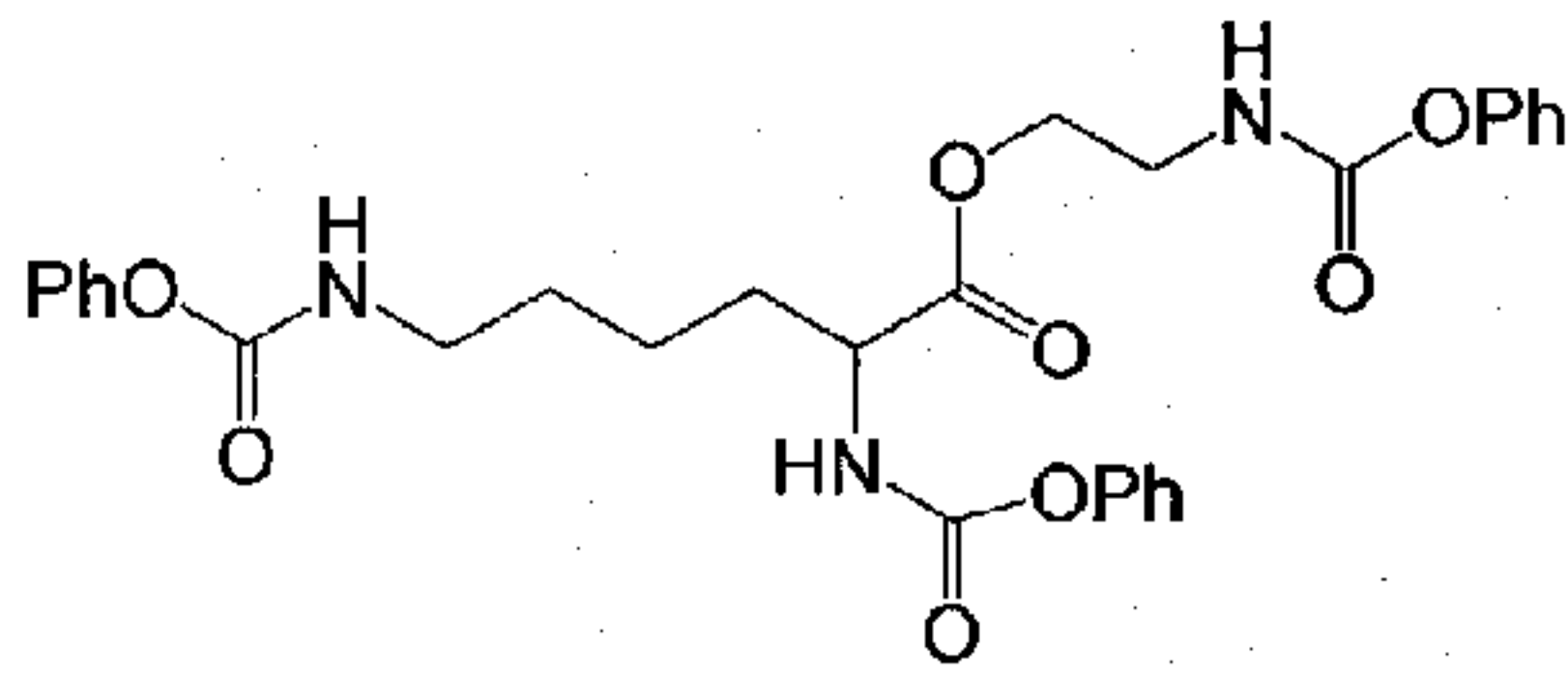
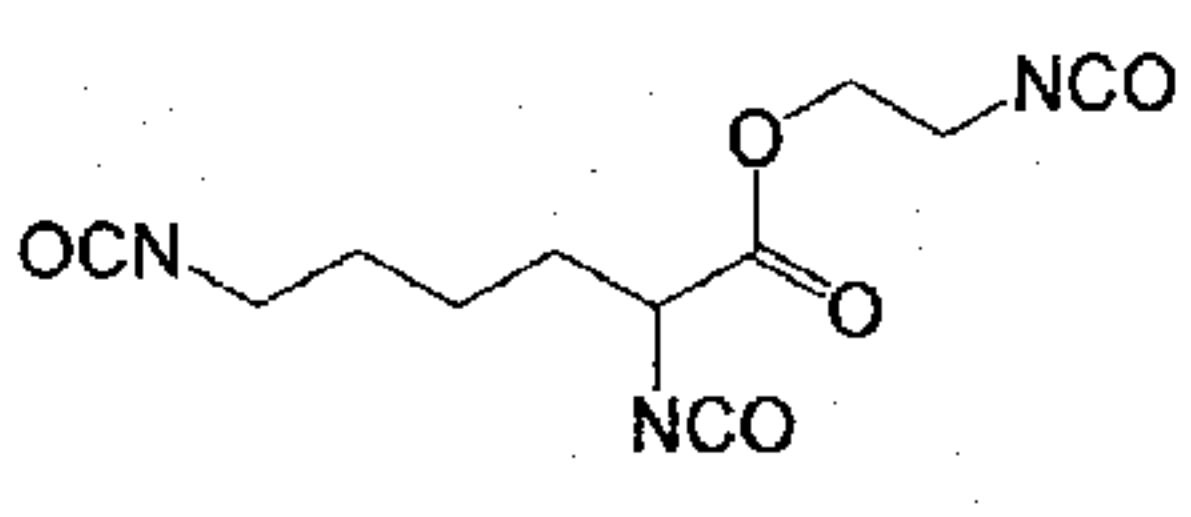
実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
188 A			73

[0482] [実施例 1 7 5 B ~ 1 8 8 B]

化合物 A として前記式 (6 - 3 a) で示される化合物を使用し、不活性溶媒としてベンゾフェノンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 2 - 2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0483]

[表76]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
175 B			88
176 B			84
177 B			86
178 B			85
179 B			86
180 B			85
181 B			83
182 B			84

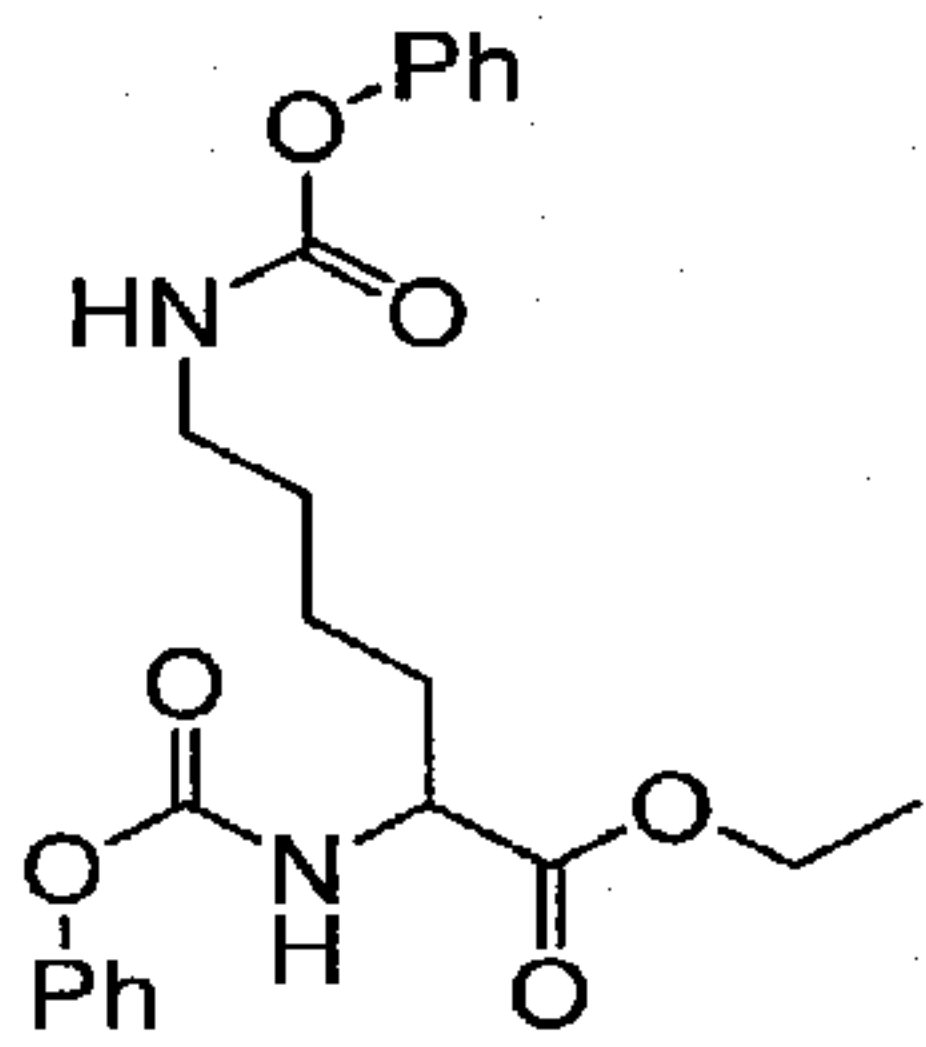
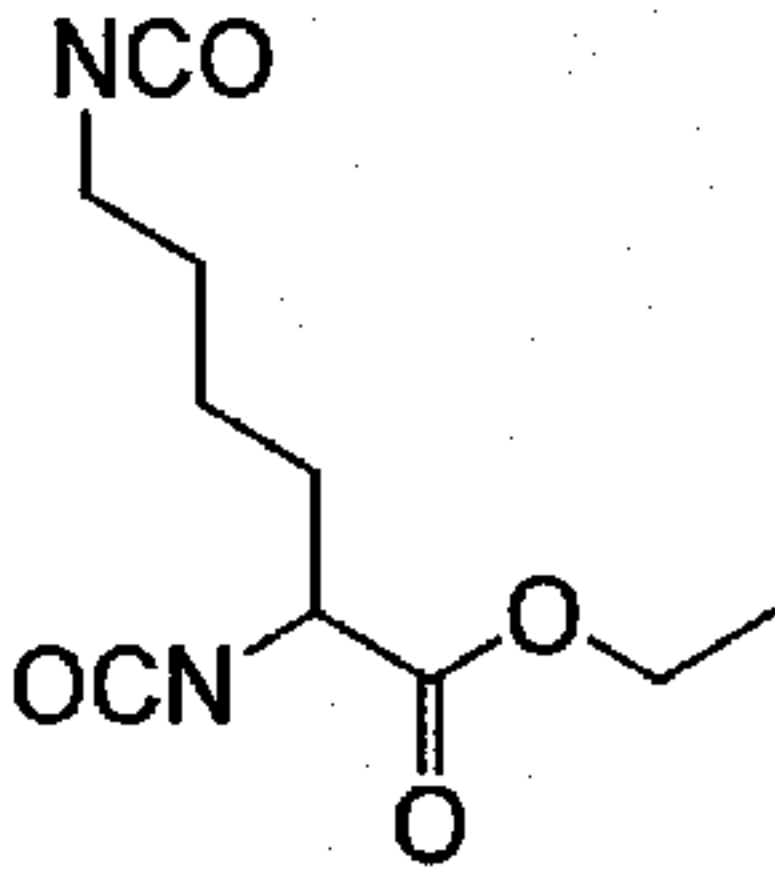
[0484]

[表77]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
183 B			84
184 B			81
185 B			86
186 B			86
187 B			85

[0485]

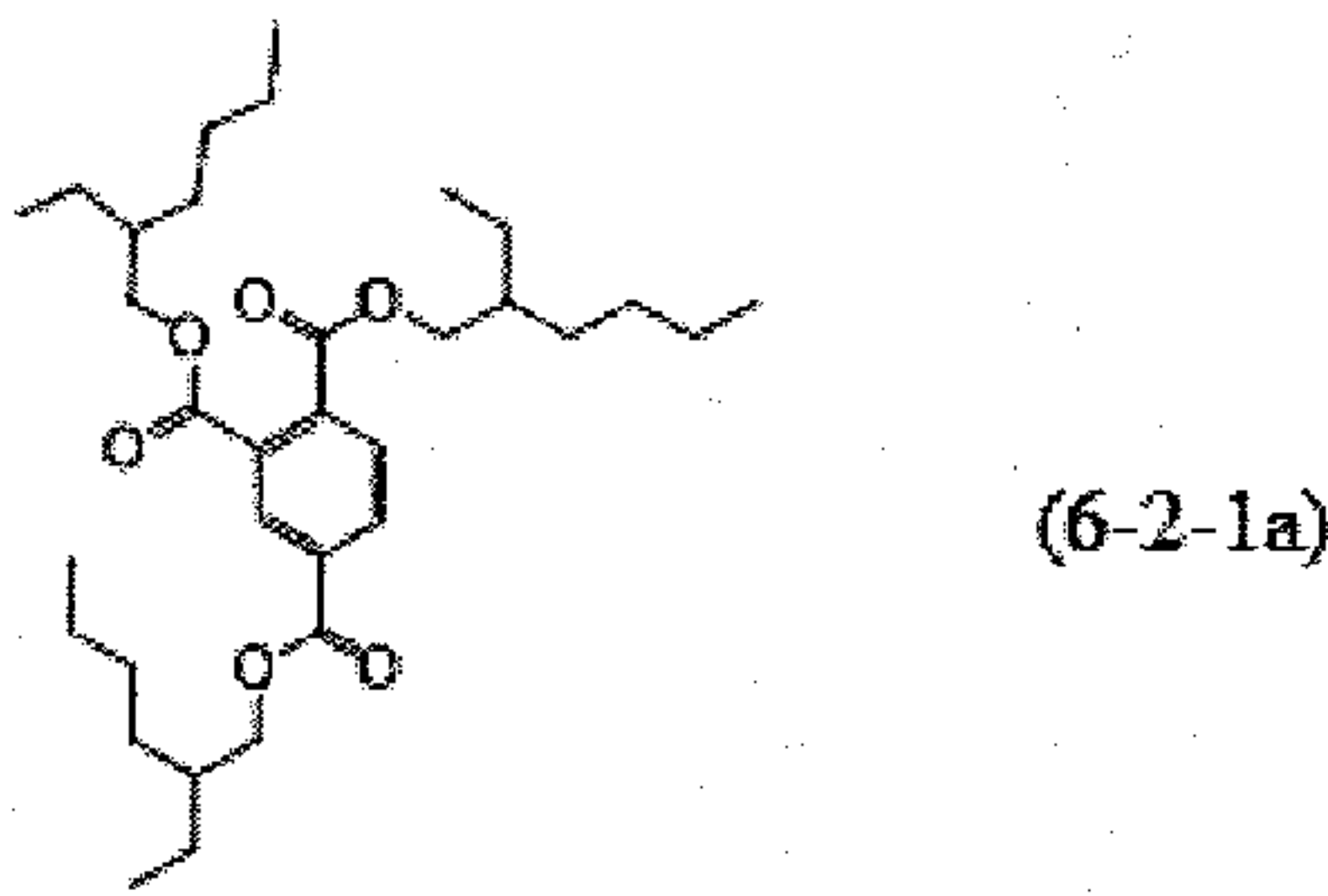
[表78]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
188 B			84

[0486] [実施例 1 8 9 A ~ 2 0 2 A]

化合物 A として下記式 (6-2-1 a) で示されるトリメリット酸トリス (2-エチルヘキシル) を使用し、不活性溶媒としてトリエチルベンゼンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 2-1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0487] [化91]



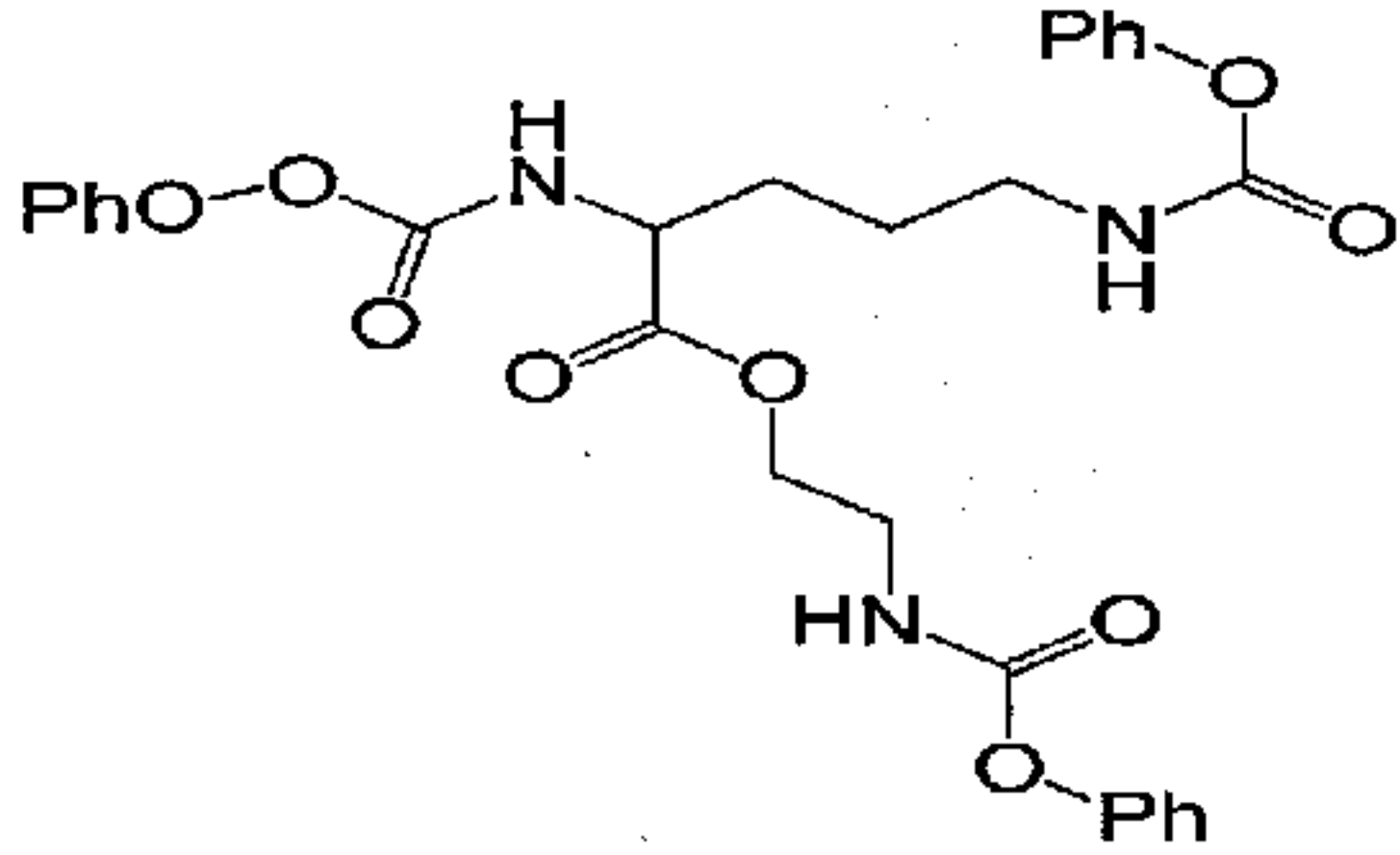
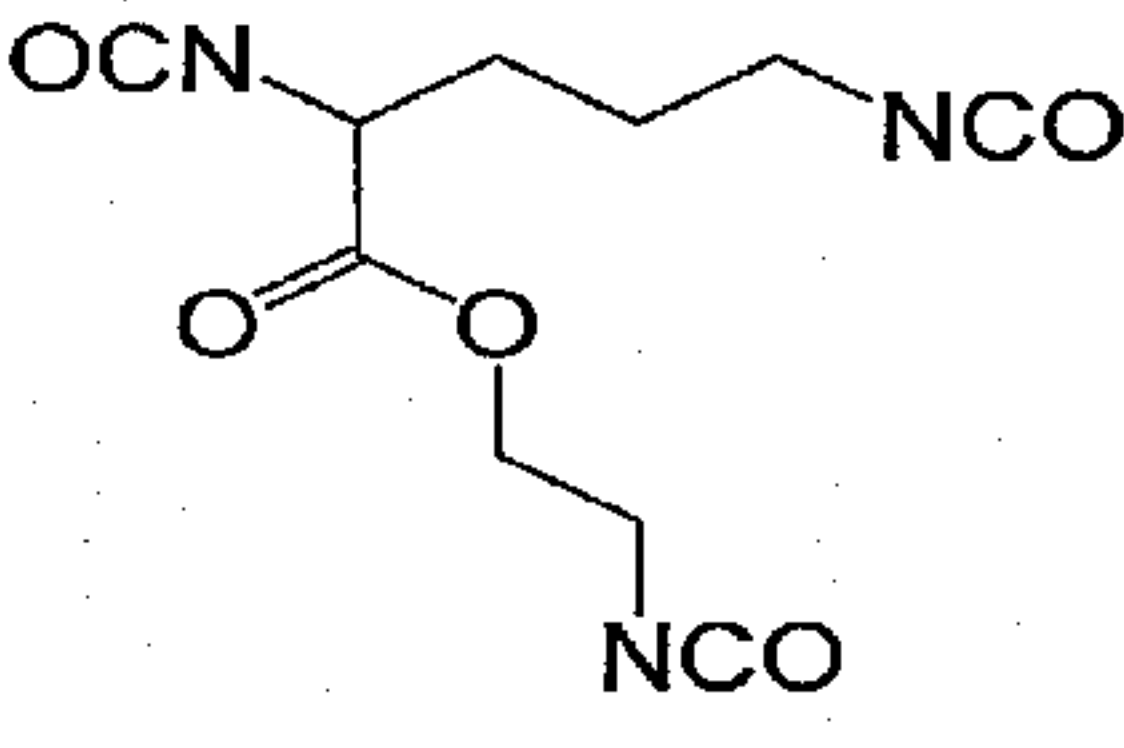
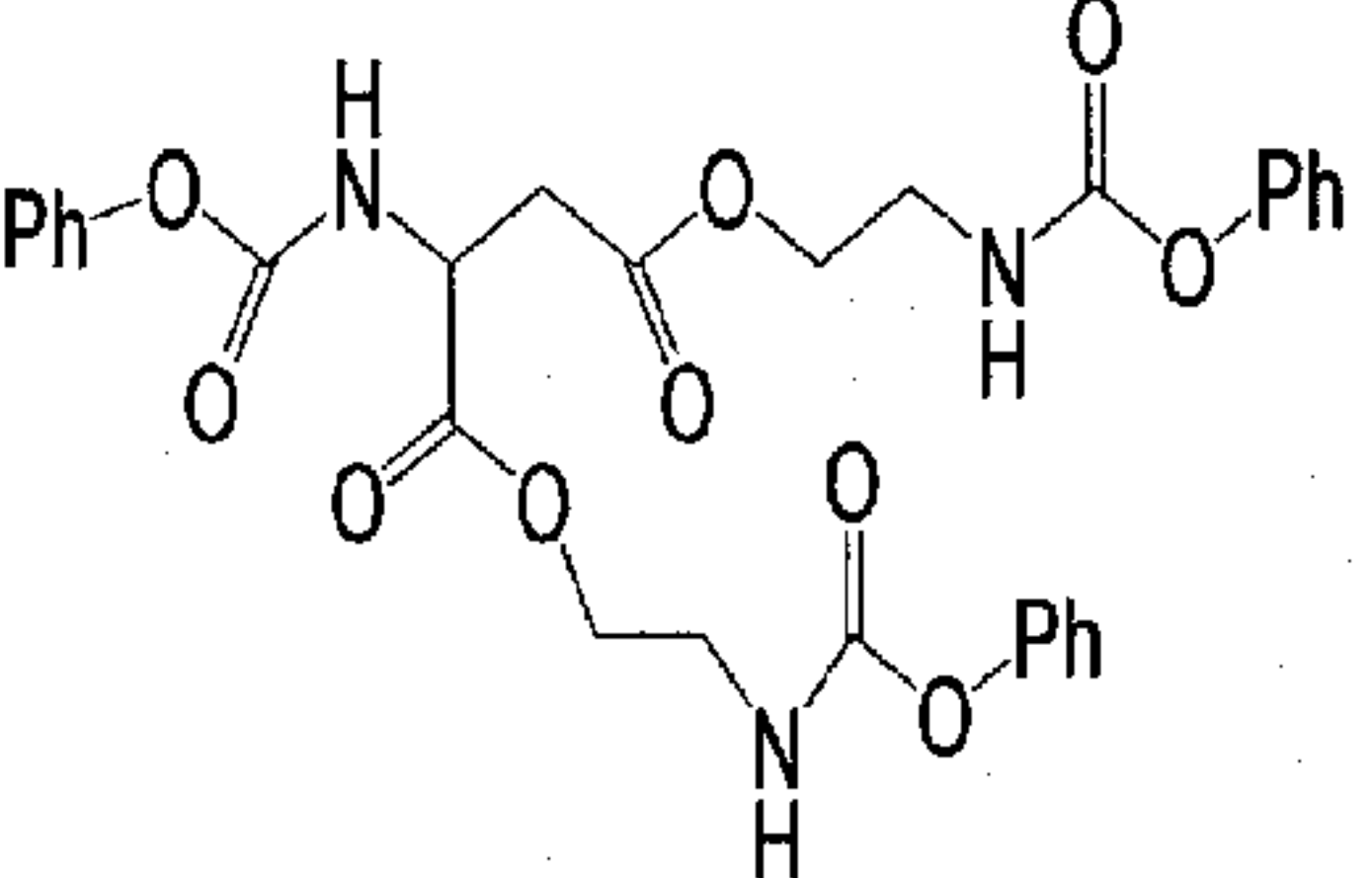
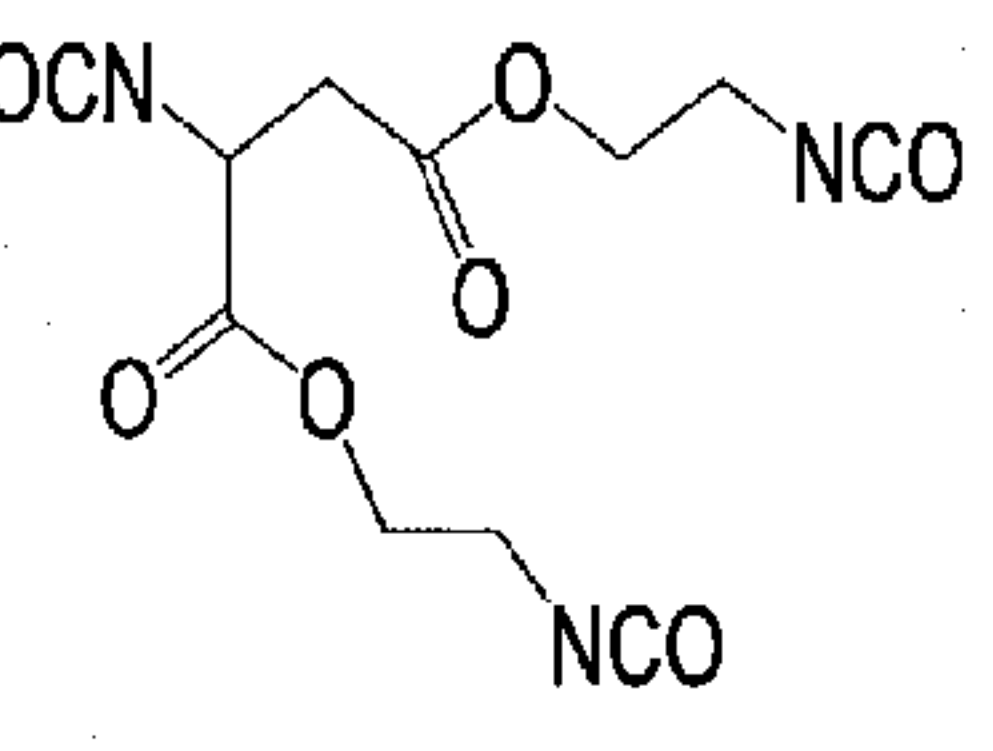
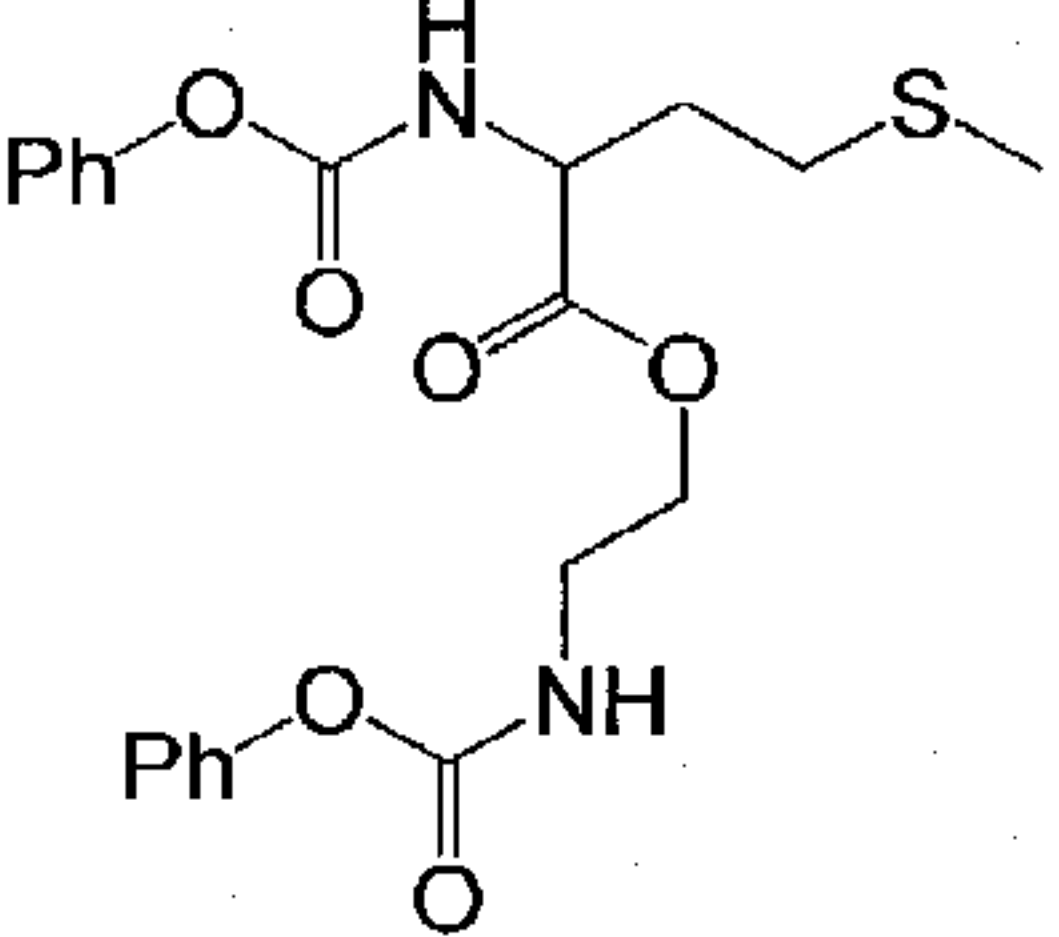
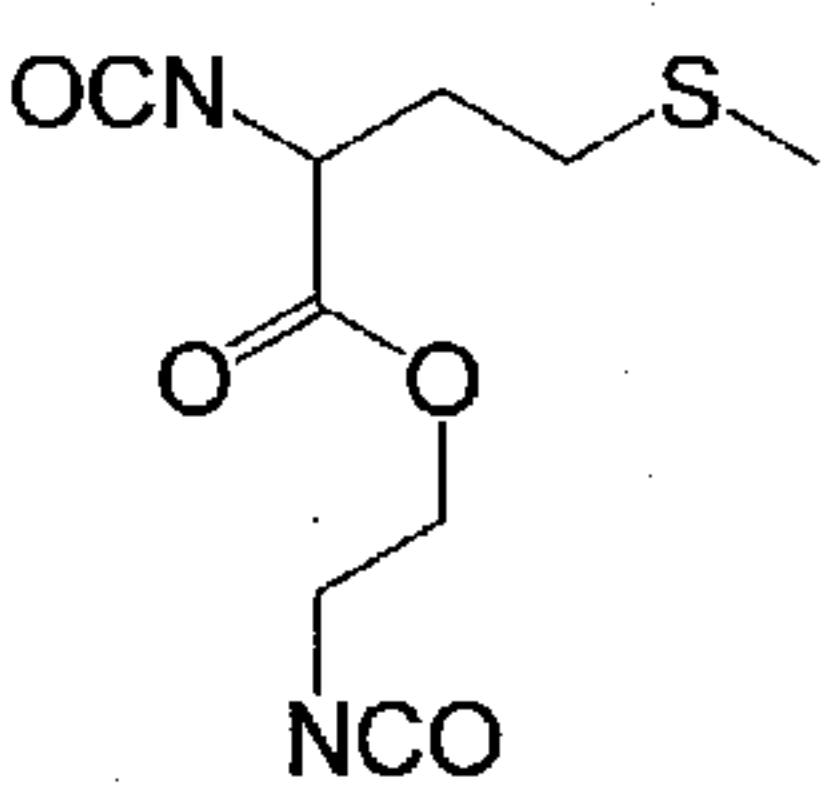
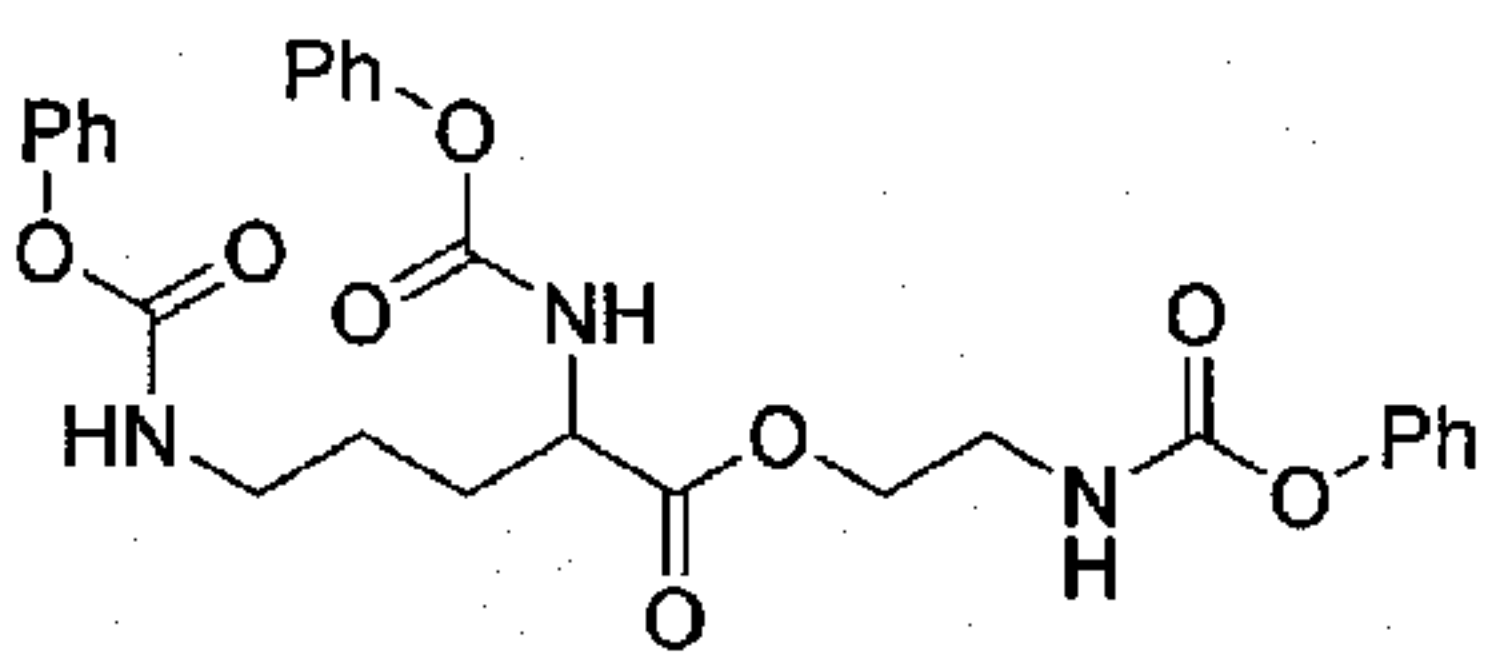
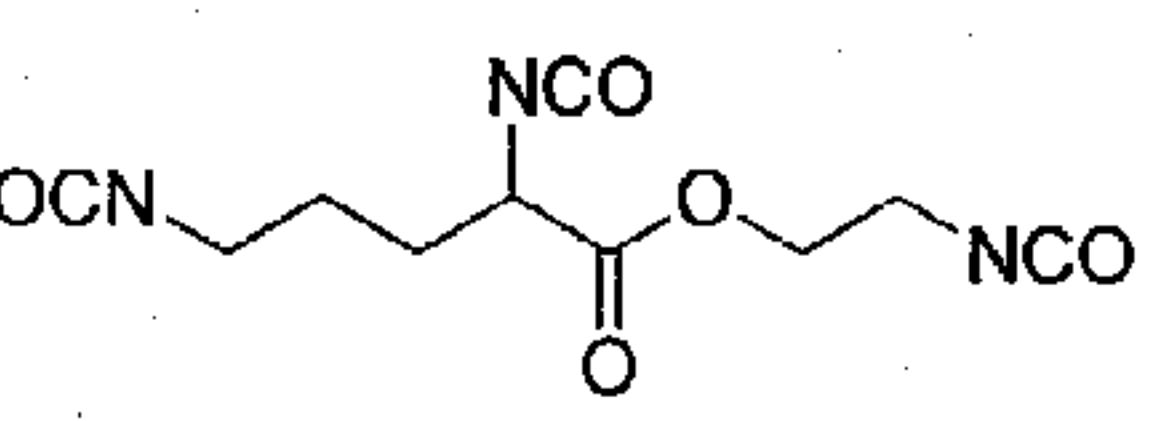
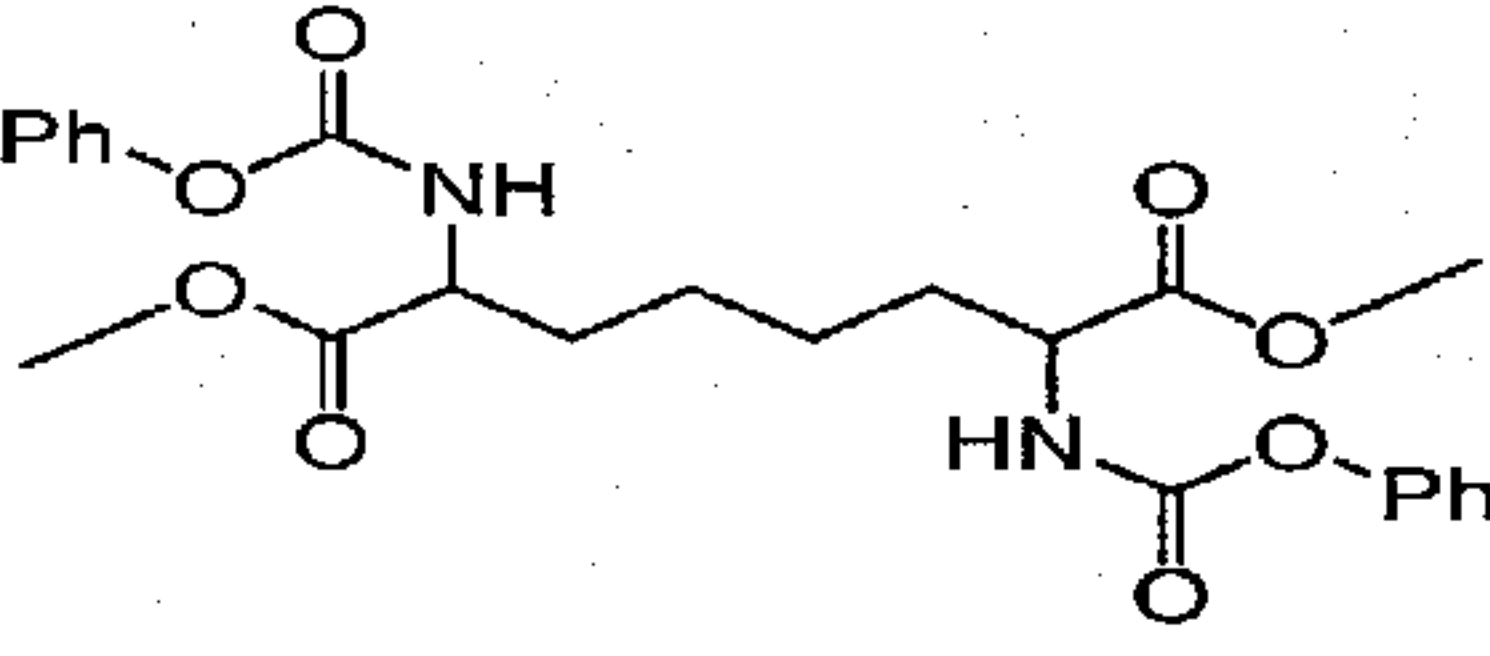
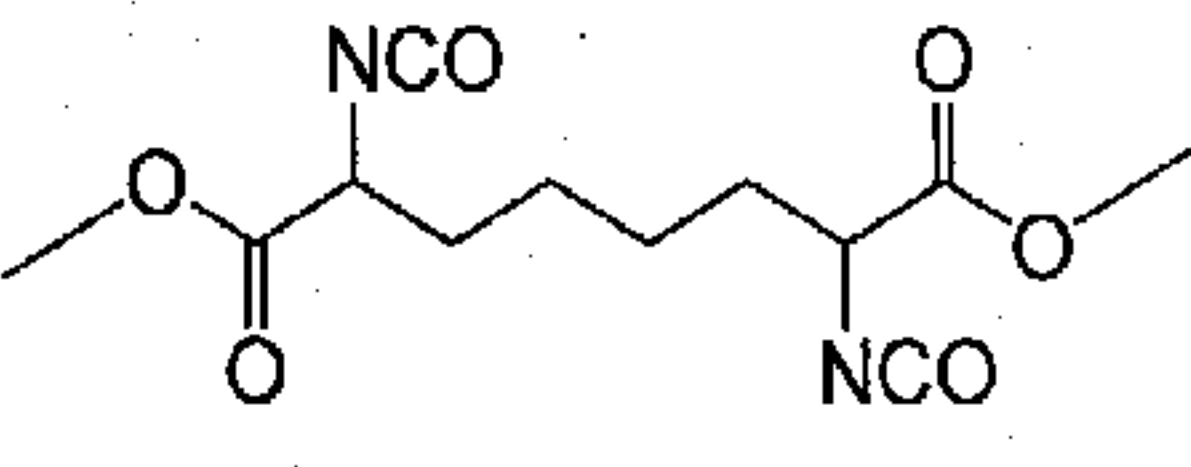
[0488]

[表79]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
189 A			78
190 A			71
191 A			72
192 A			73
193 A			74
194 A			72
195 A			72
196 A			72

[0489]

[表80]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
197 A			71
198 A			72
199 A			72
200 A			71
201 A			72

[0490]

[表81]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
202 A			73

[0491] [実施例 1 8 9 B ～ 2 0 2 B]

下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 2 - 2 と同様に
して、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

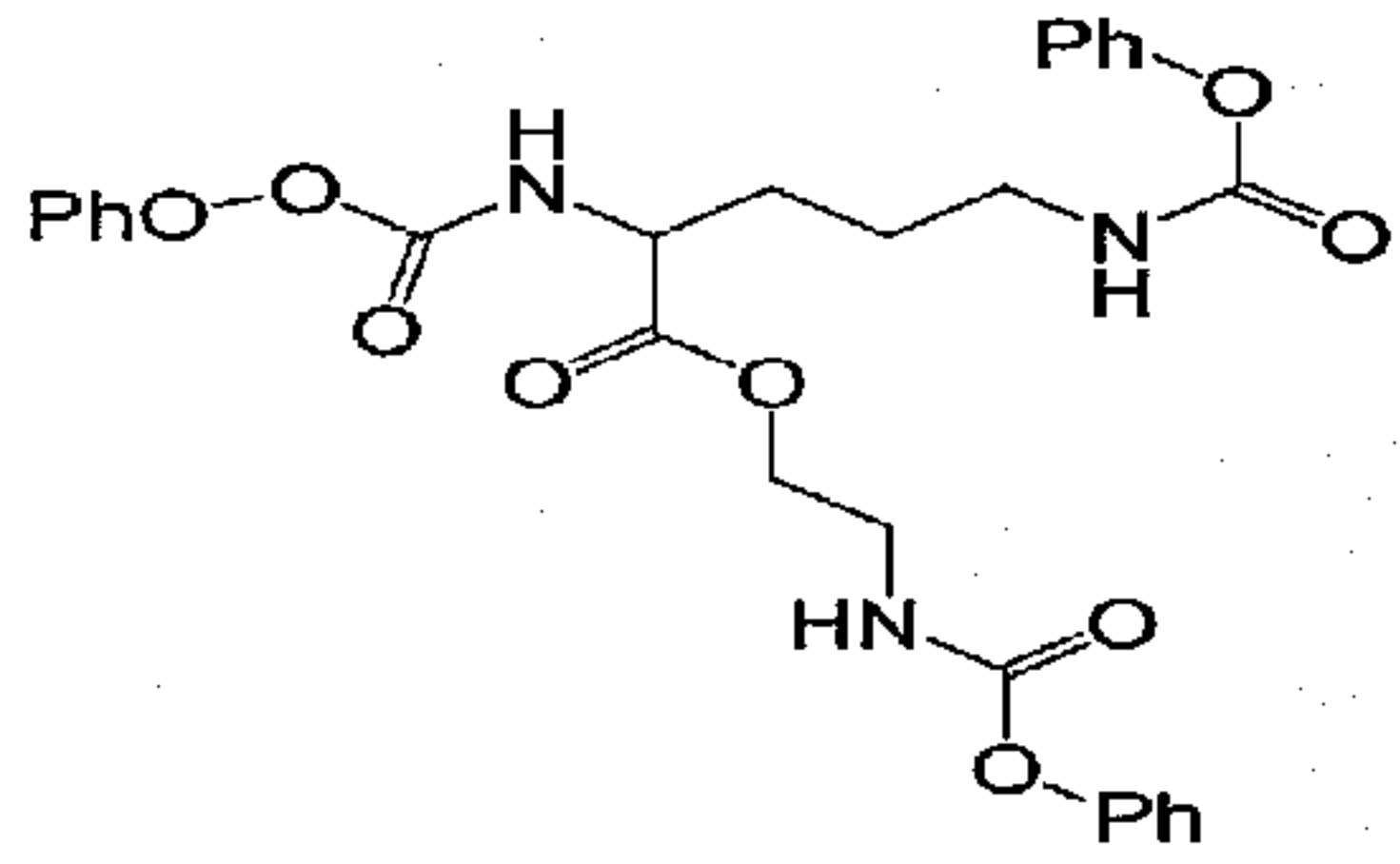
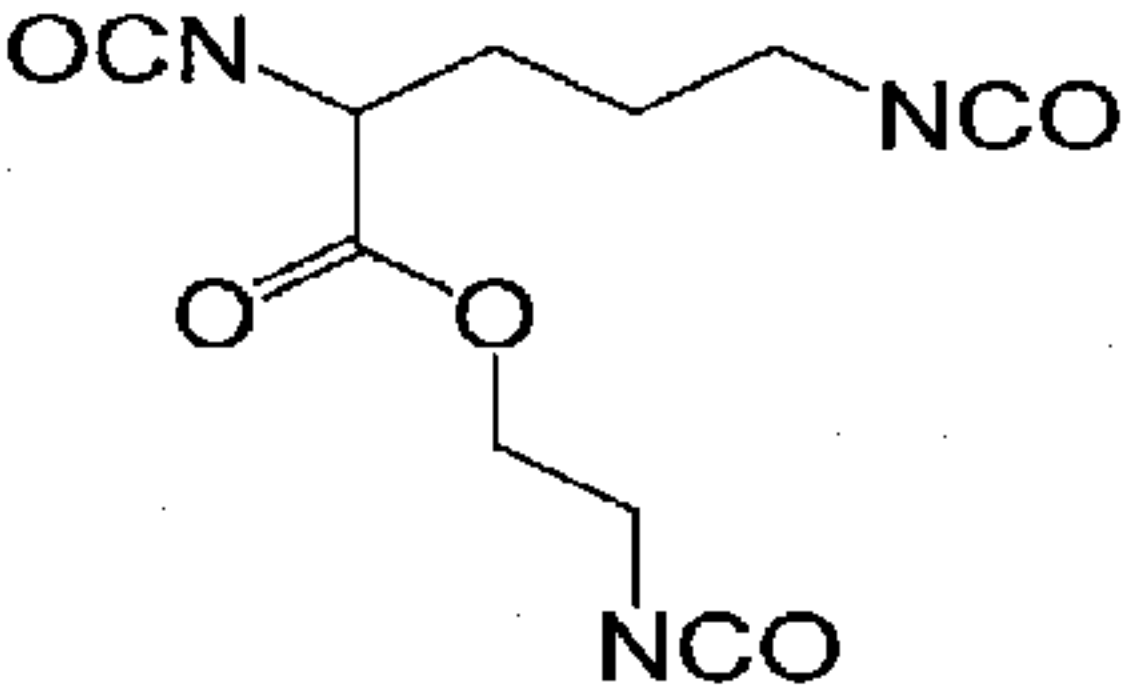
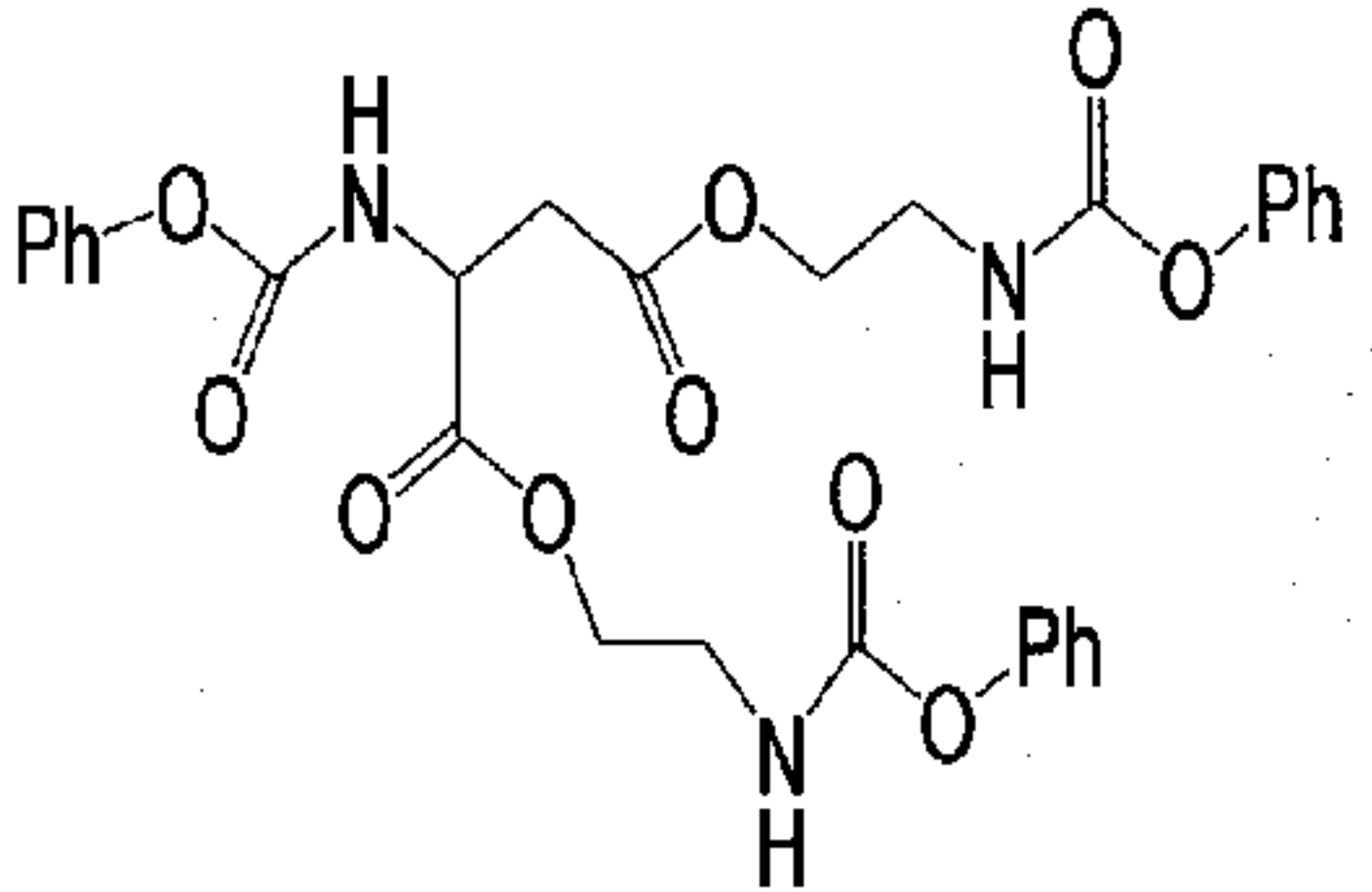
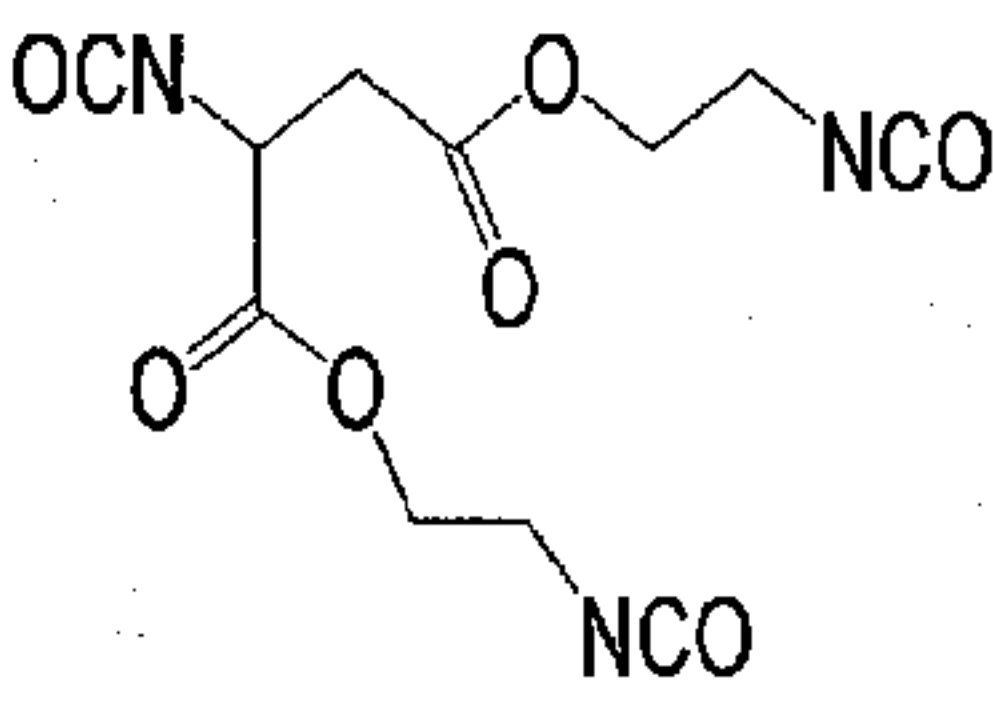
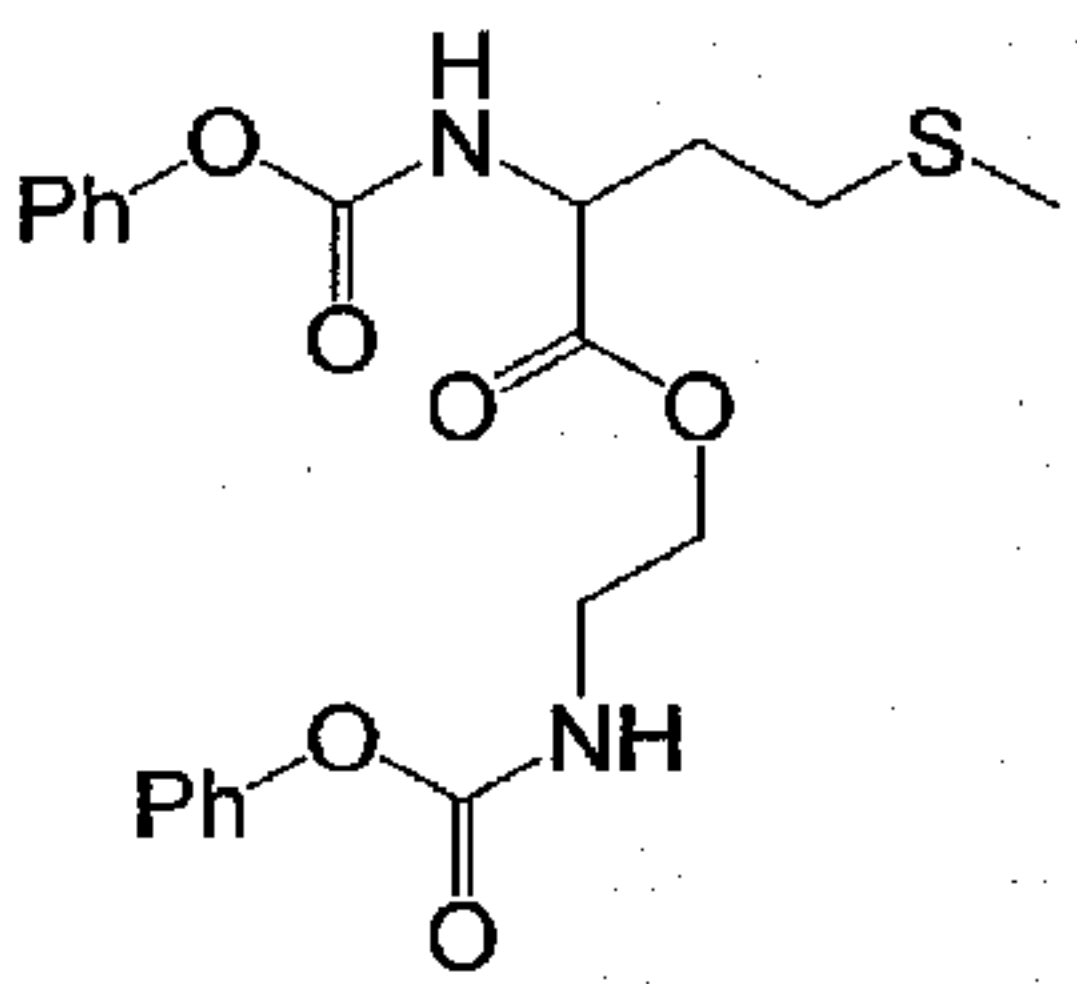
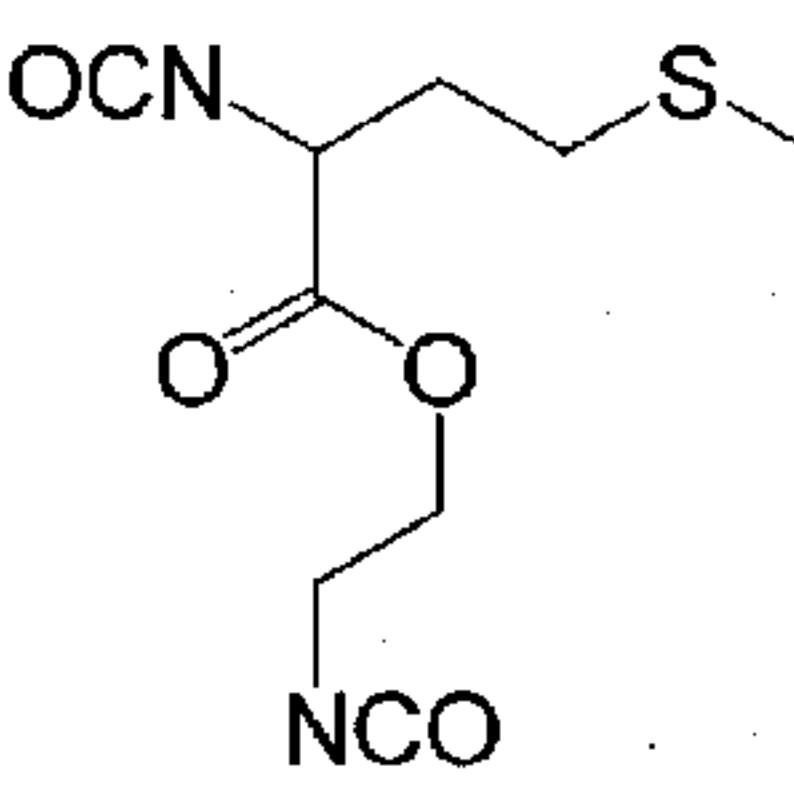
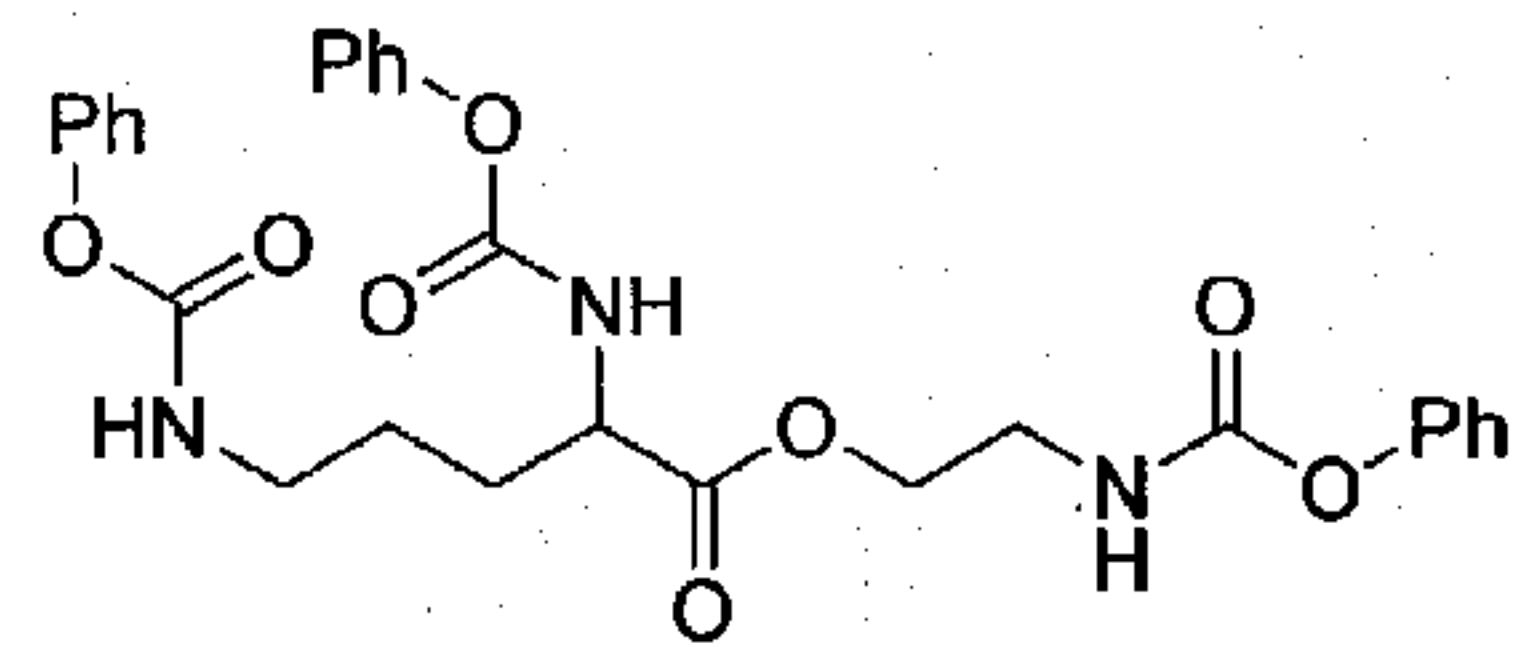
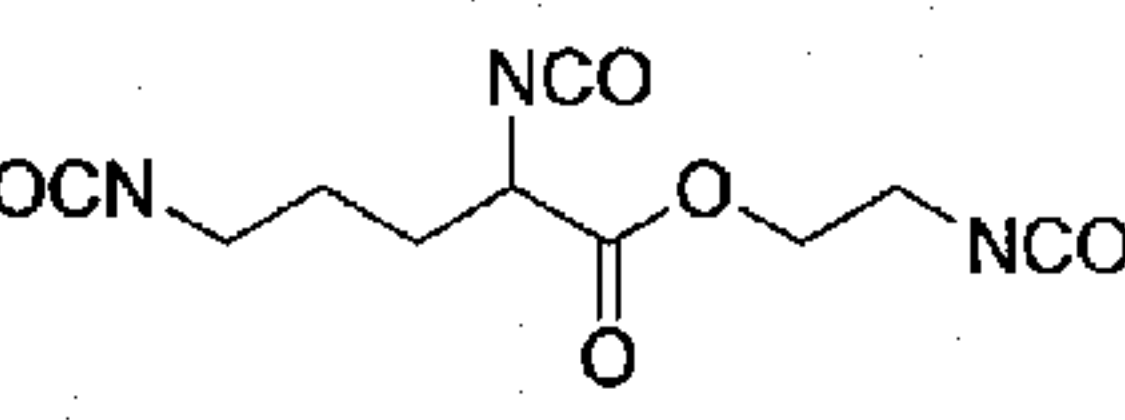
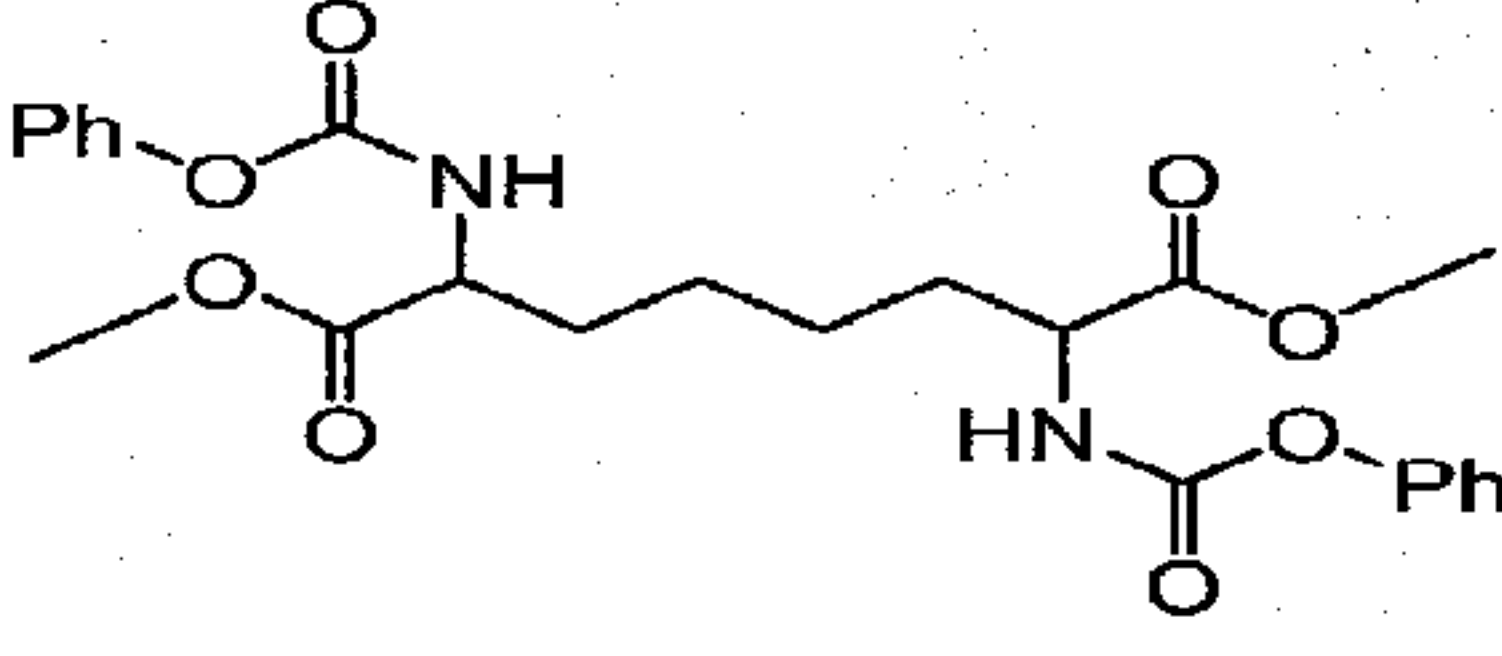
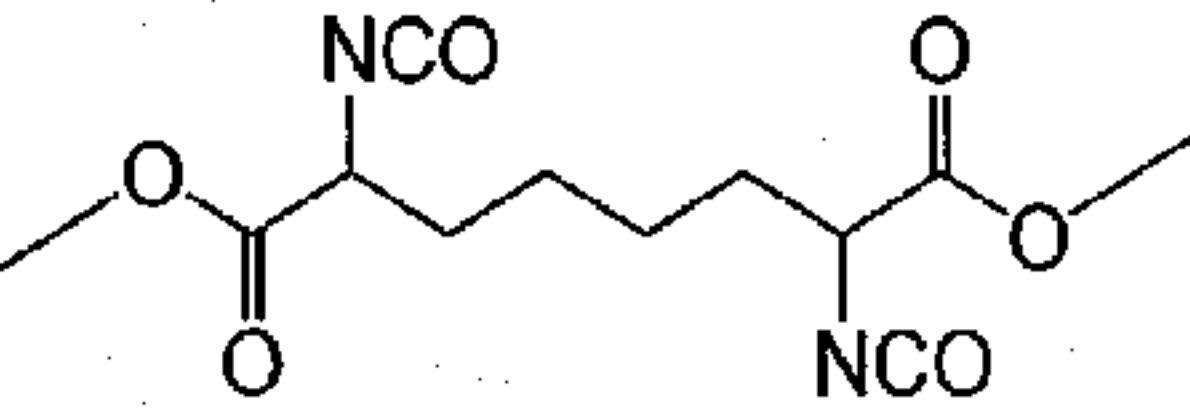
[0492]

[表82]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
189 B			89
190 B			85
191 B			86
192 B			85
193 B			87
194 B			86
195 B			84
196 B			85

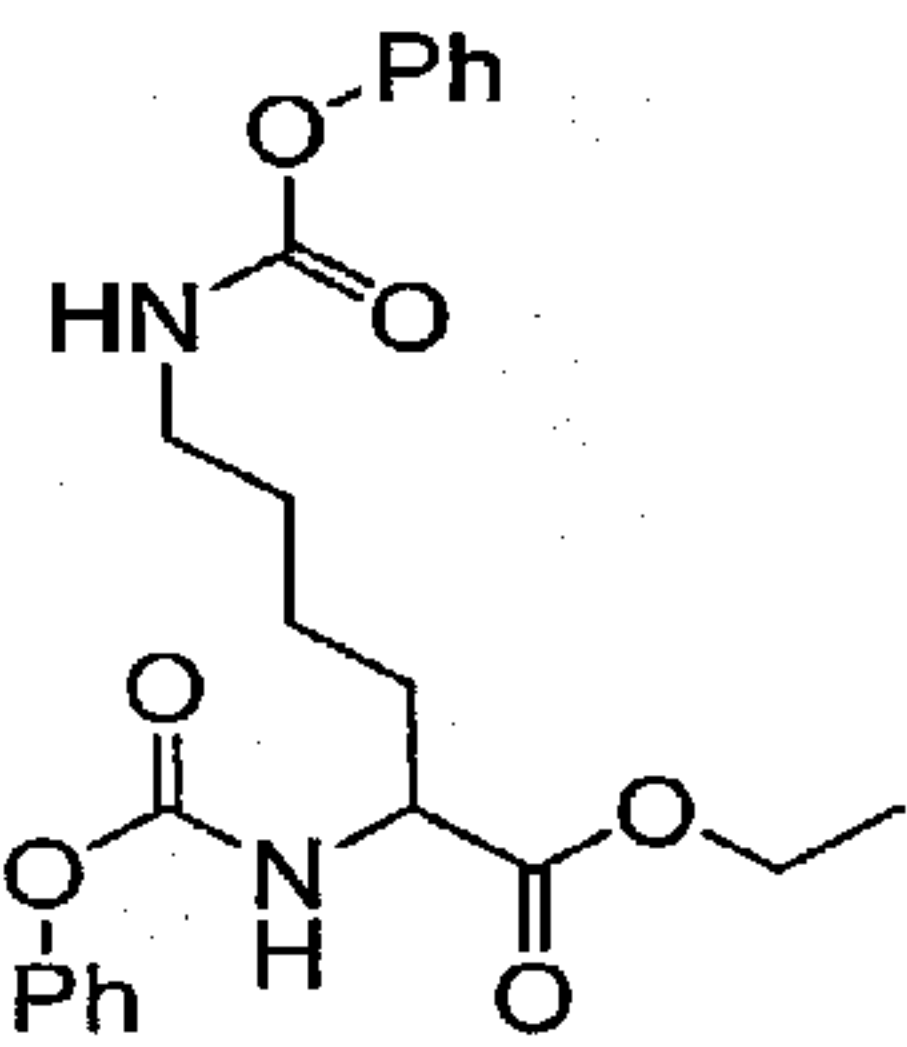
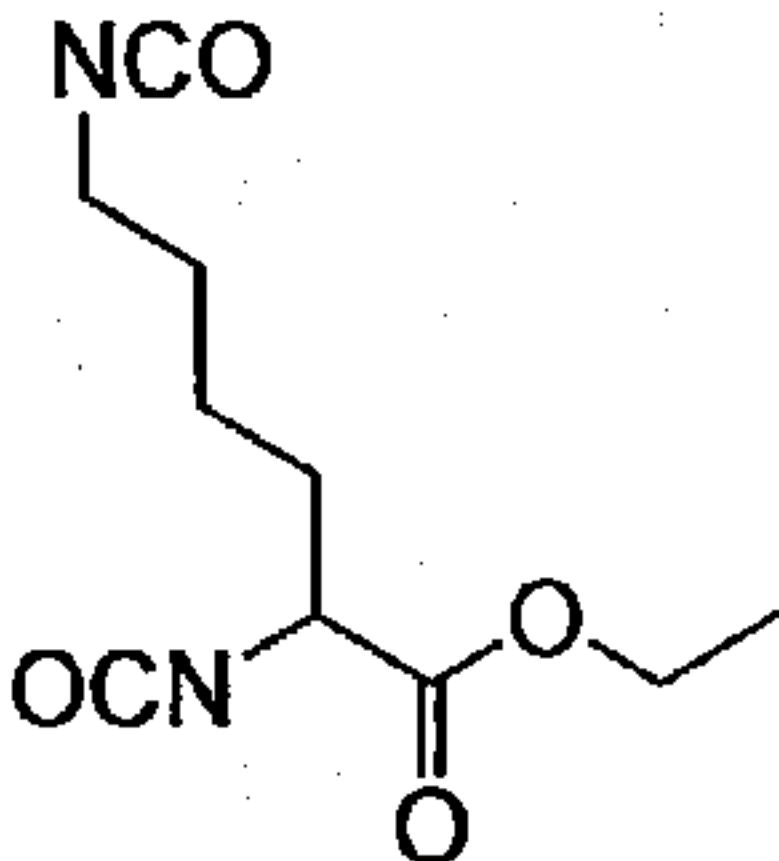
[0493]

[表83]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
197 B			84
198 B			83
199 B			86
200 B			86
201 B			85

[0494]

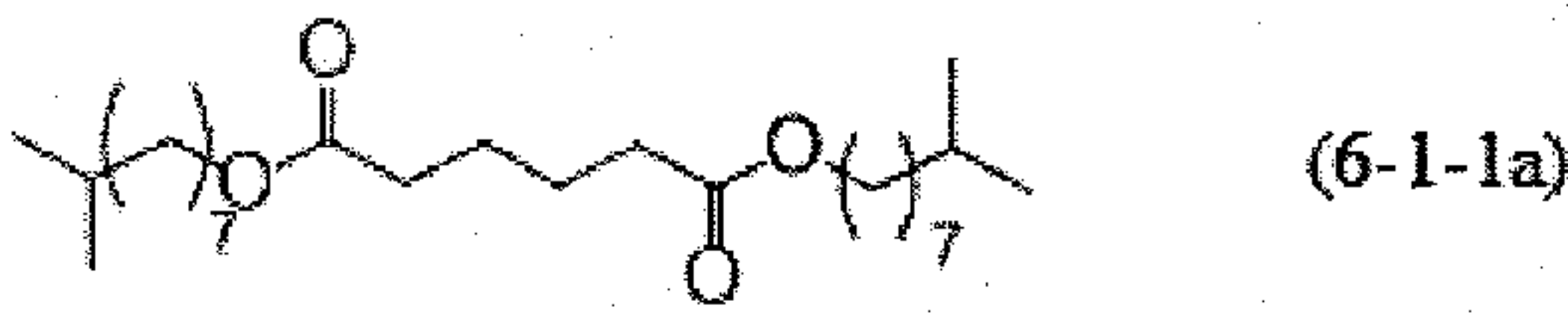
[表84]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
202 B			84

[0495] [実施例 2 0 3 A ~ 2 1 4 A]

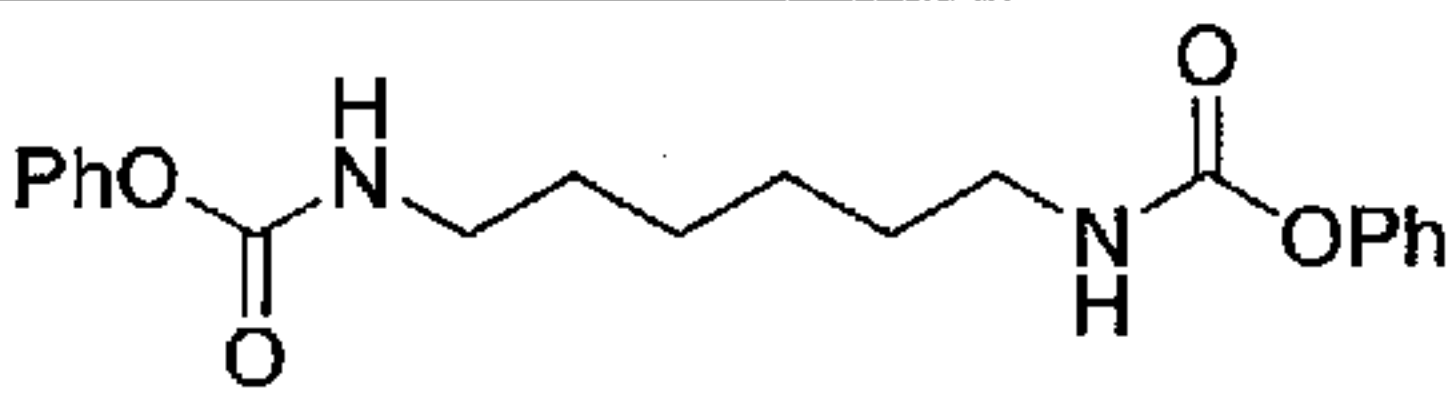
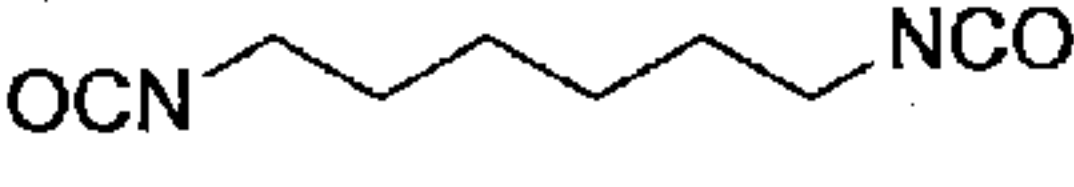
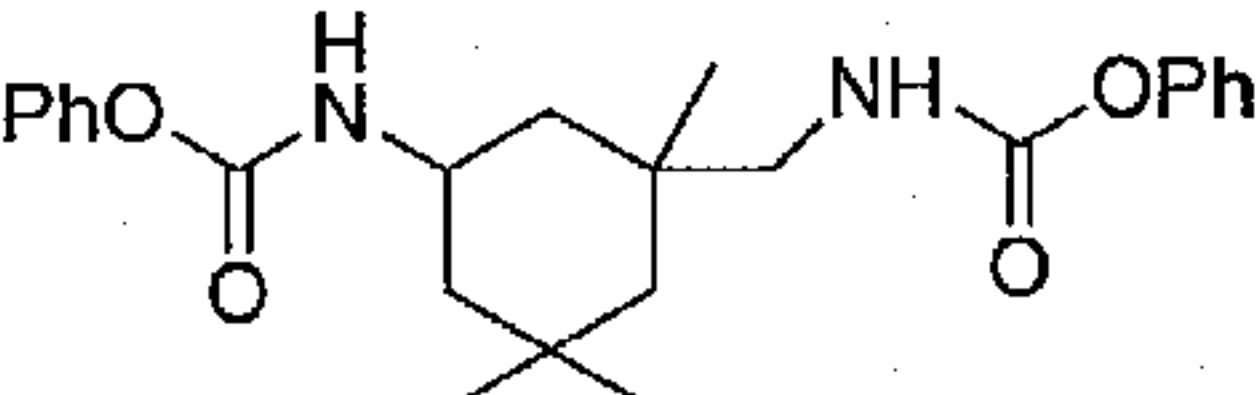
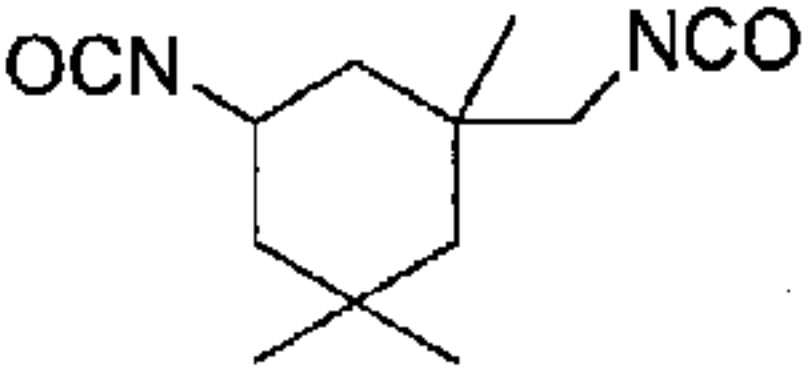
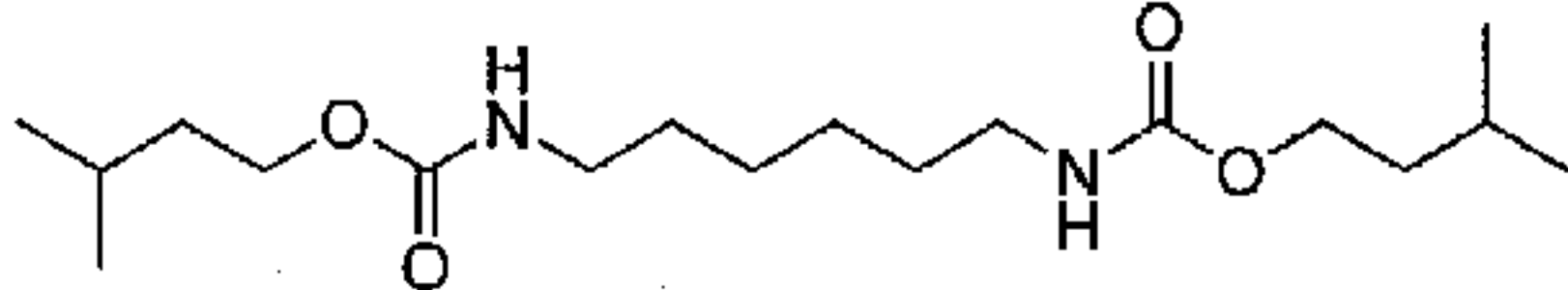
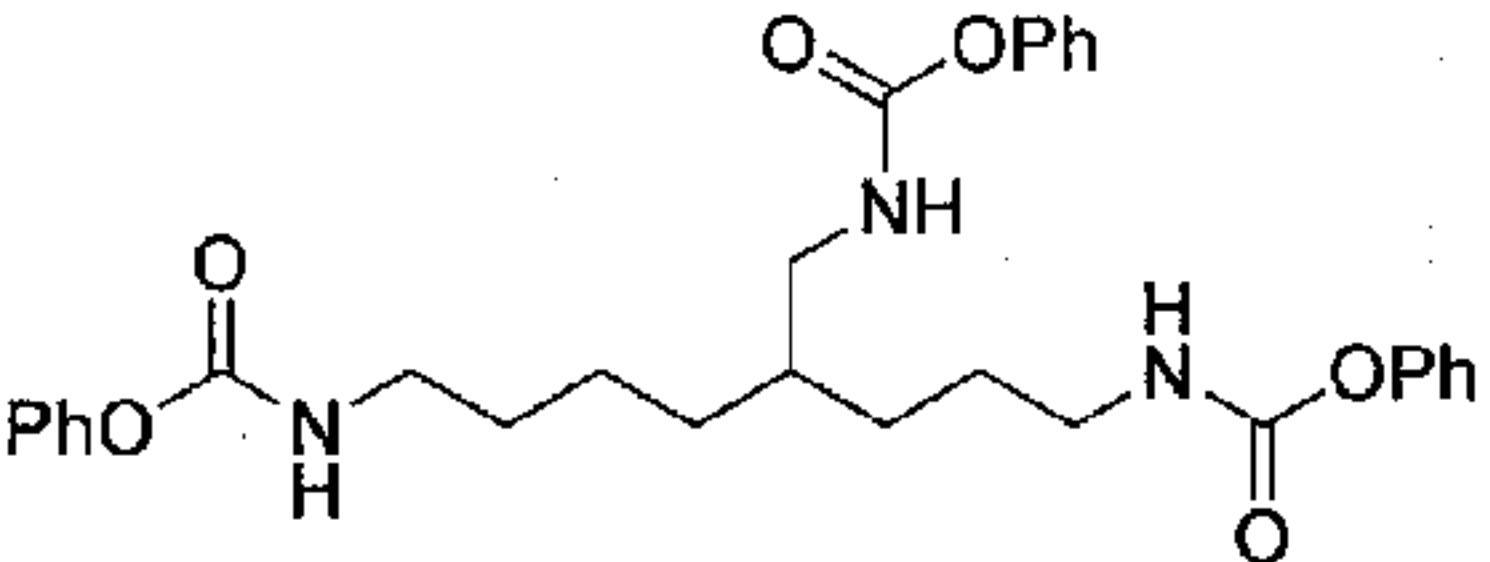
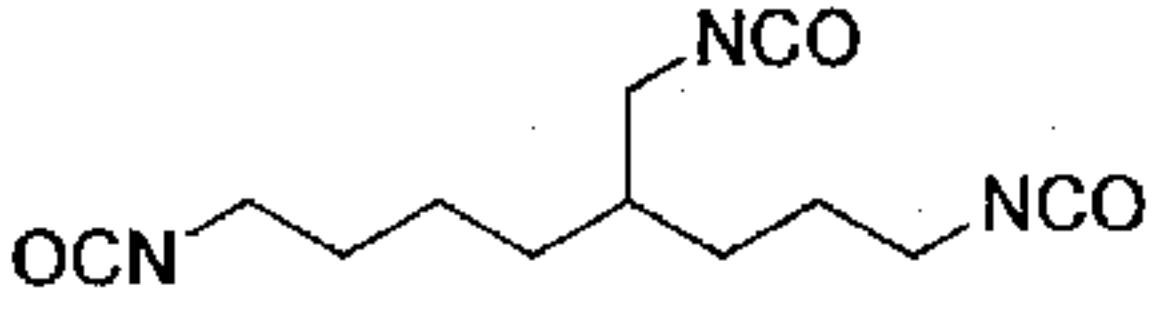
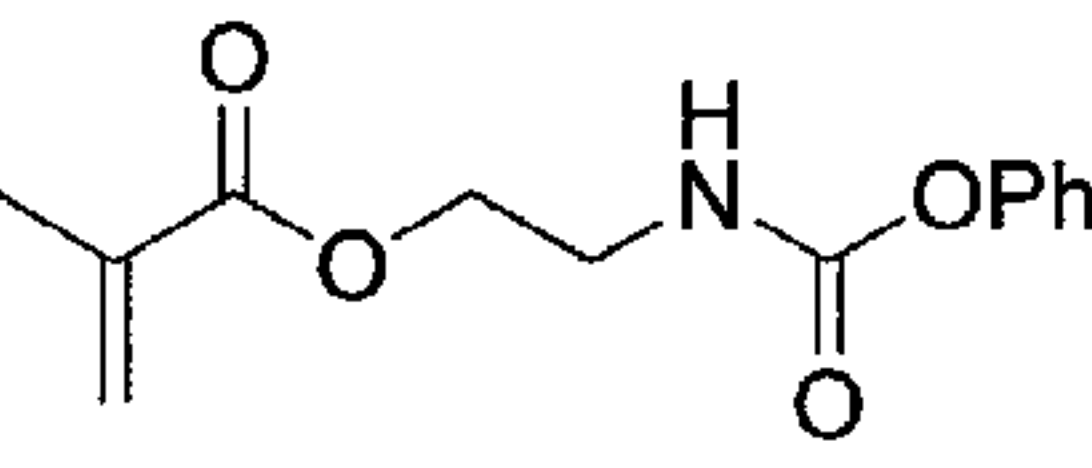
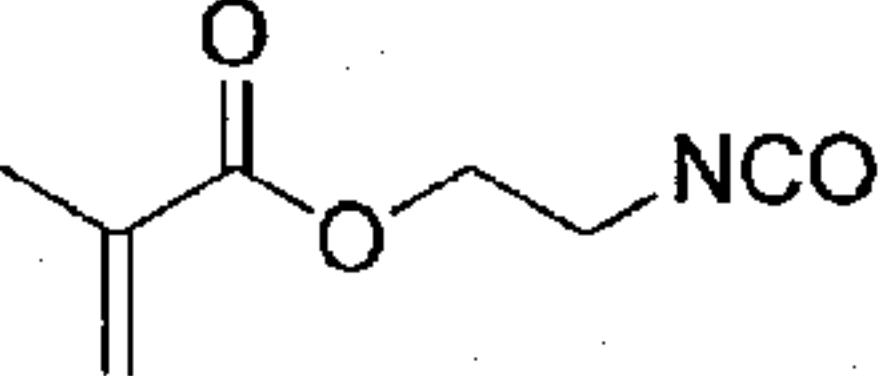
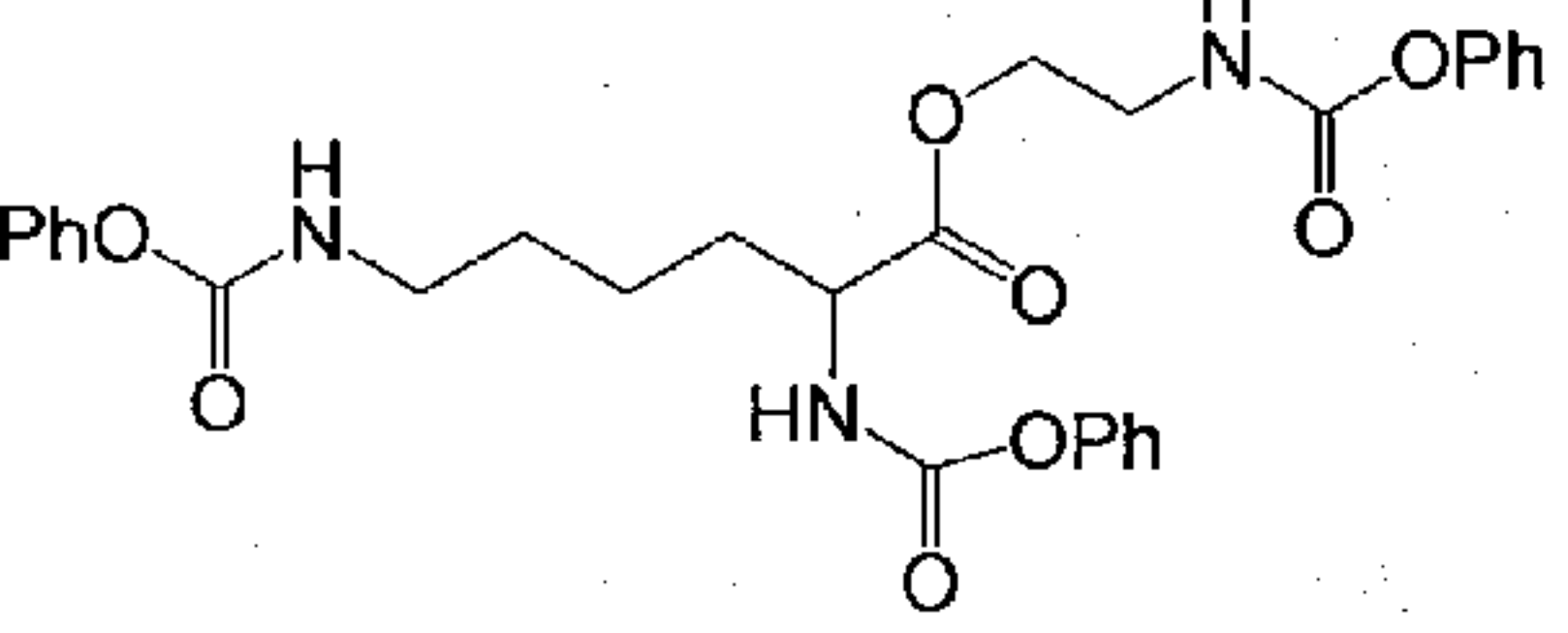
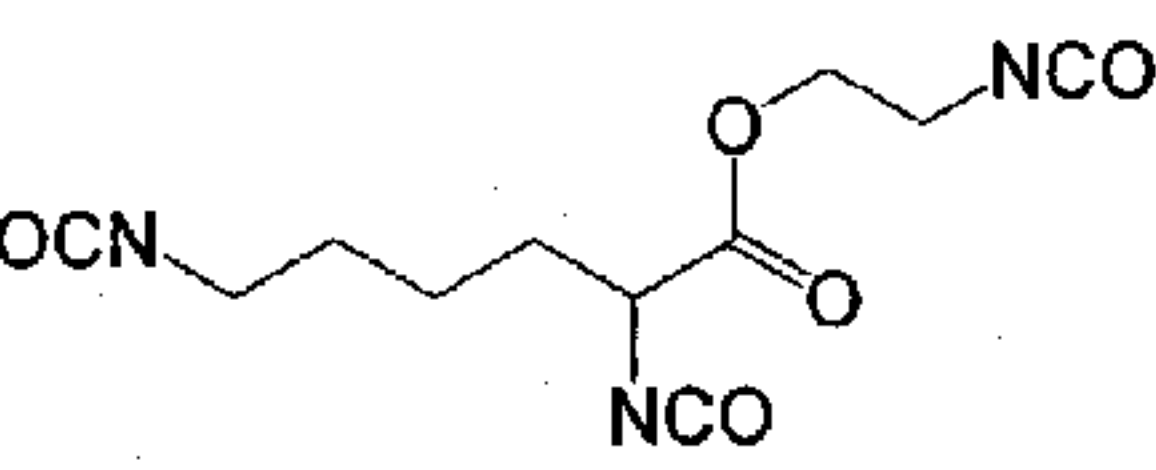
化合物 A として下記式 (6-1-1 a) で示されるアジピン酸ジイソノニルを使用し、不活性溶媒としてトリエチルベンゼンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 2-1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0496] [化92]



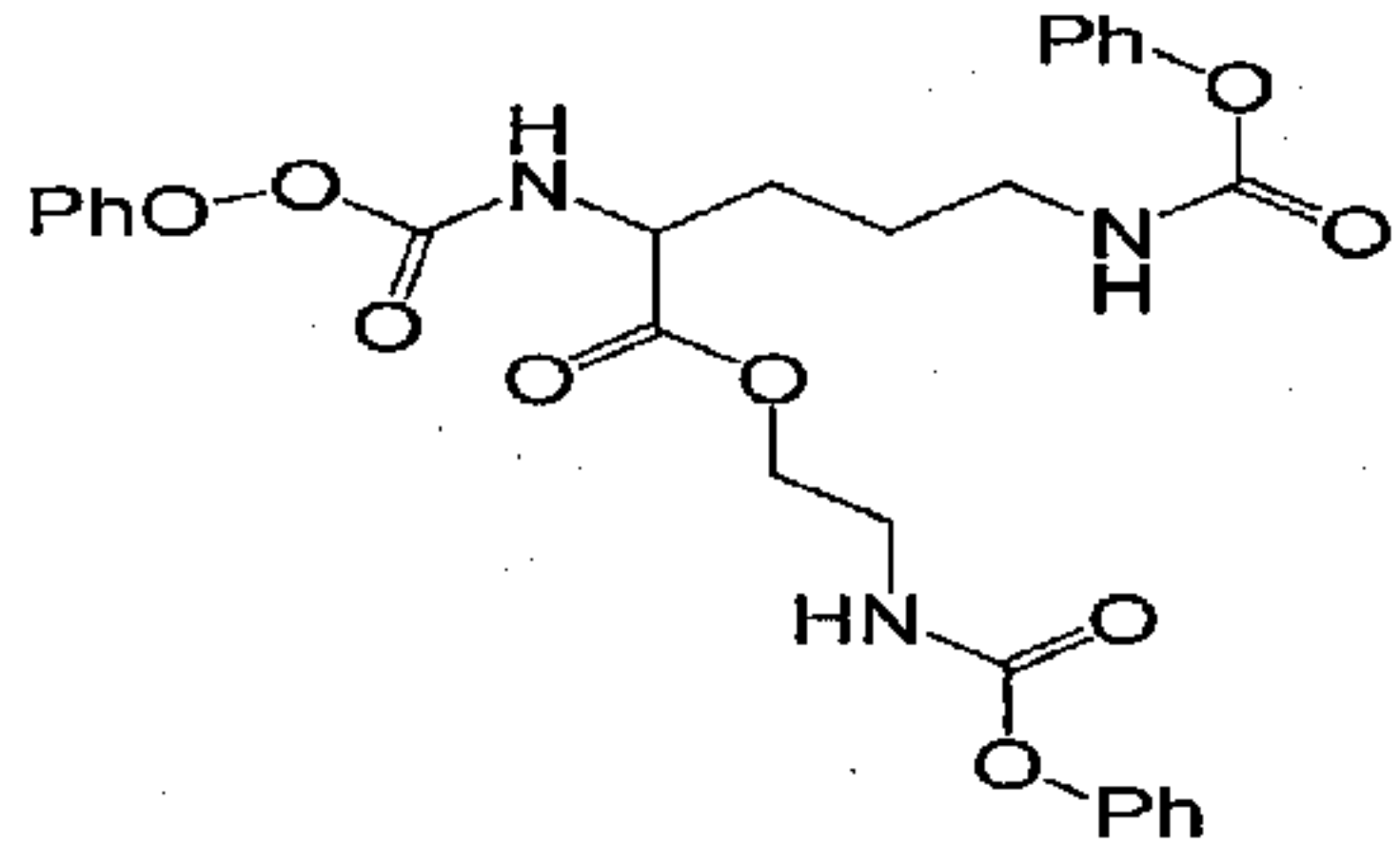
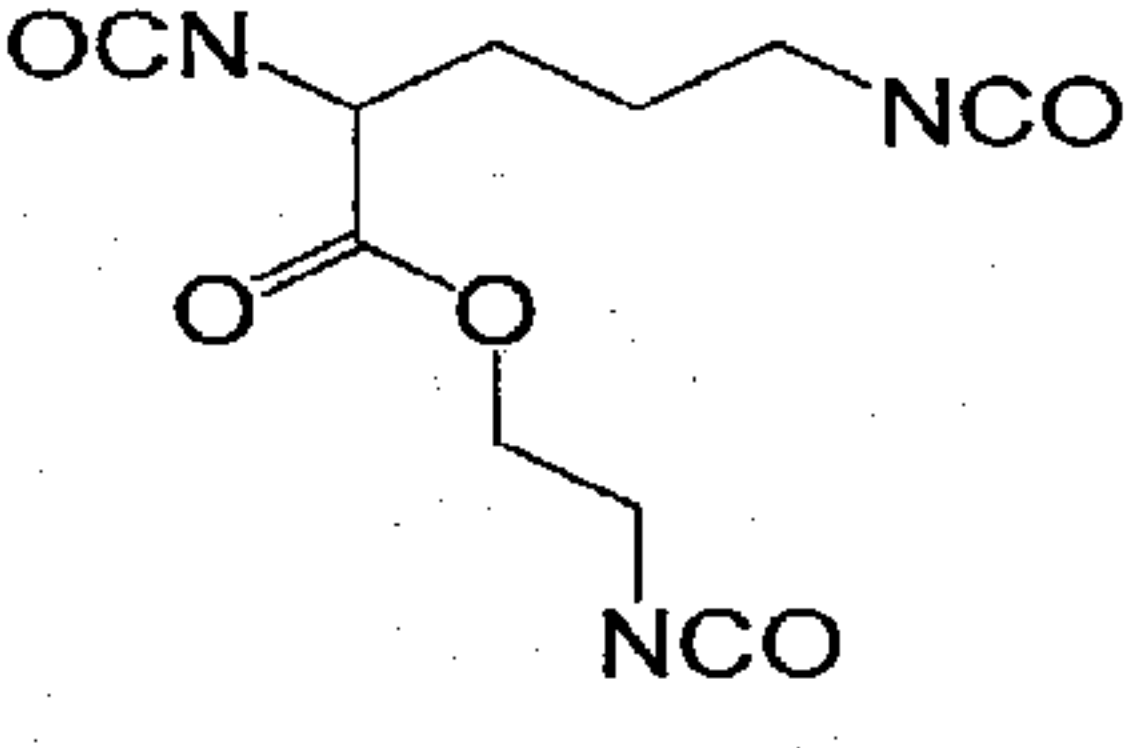
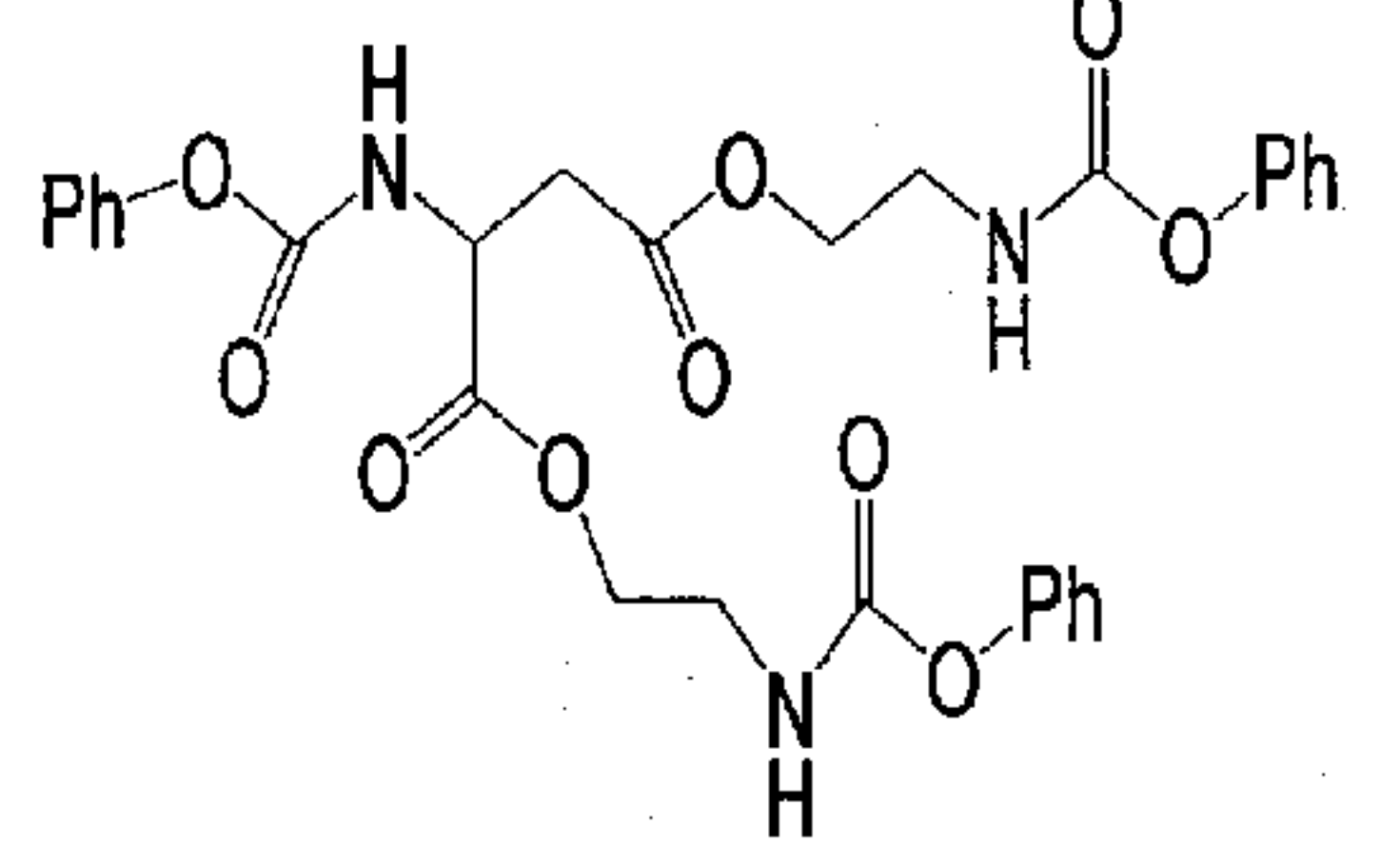
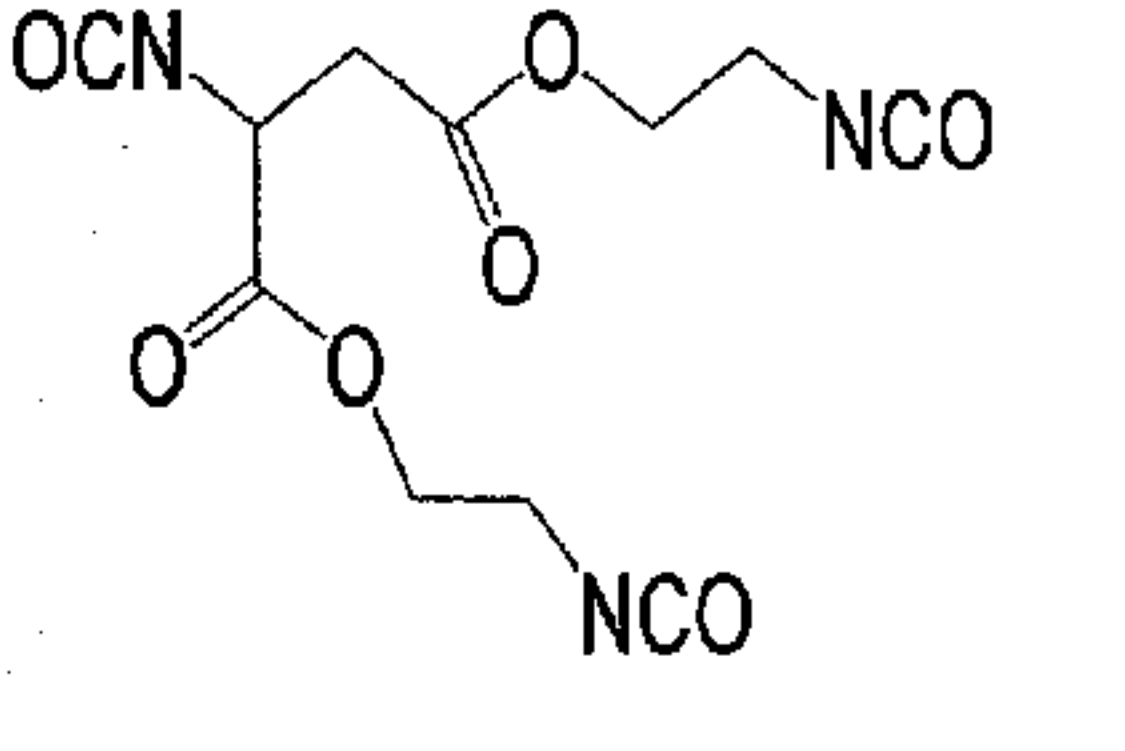
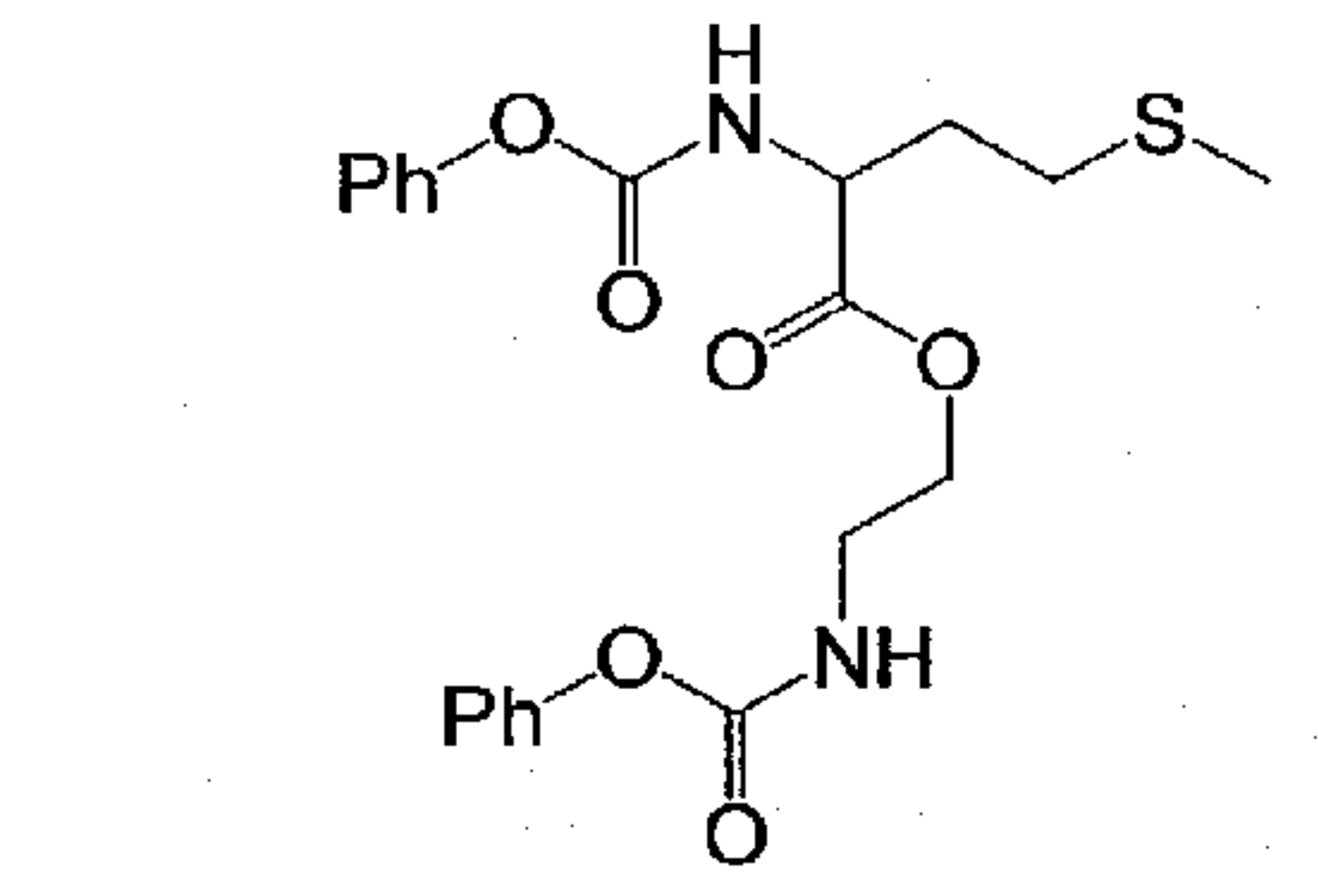
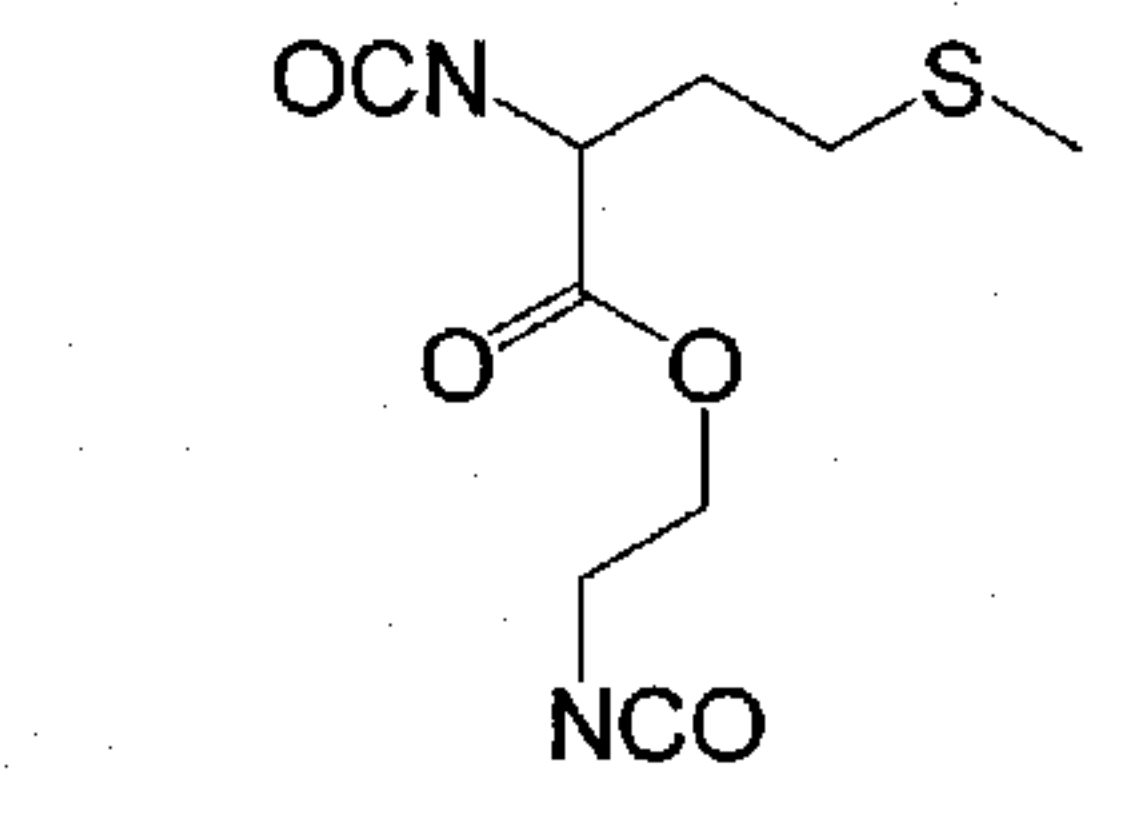
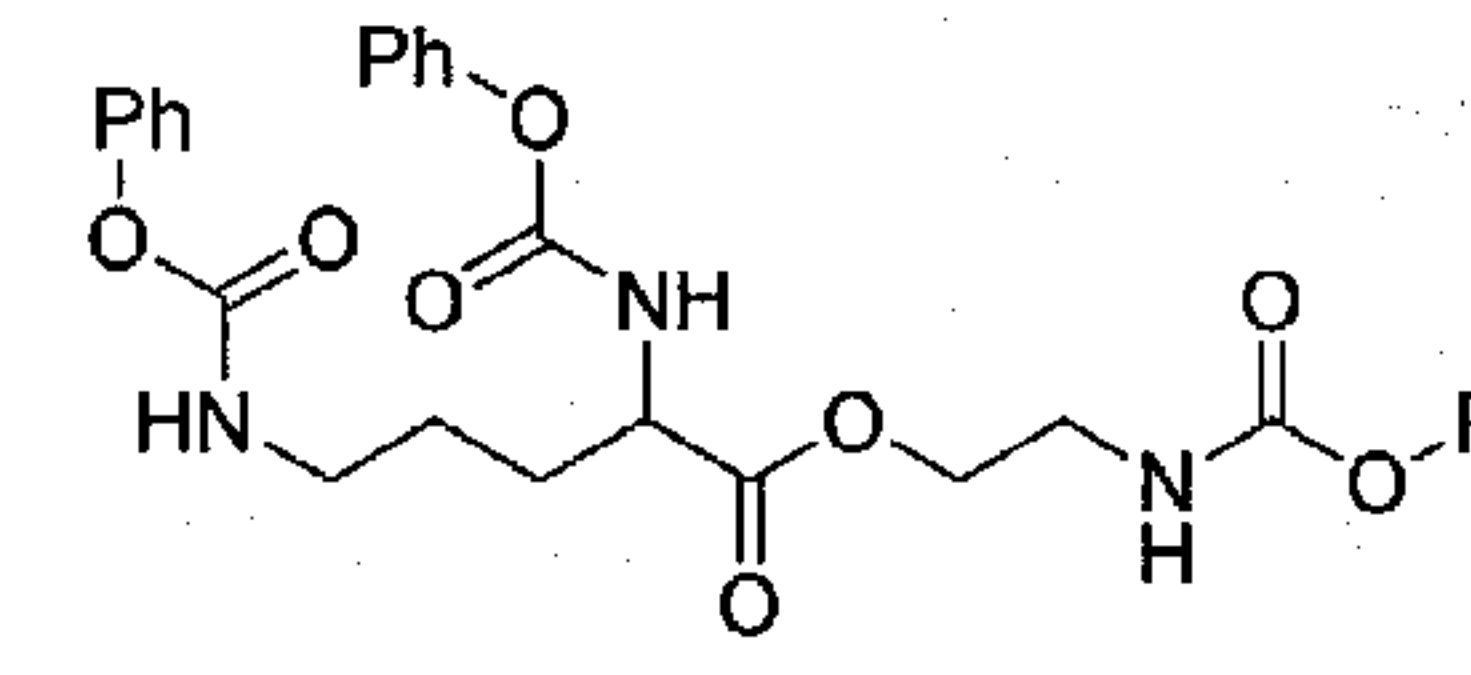
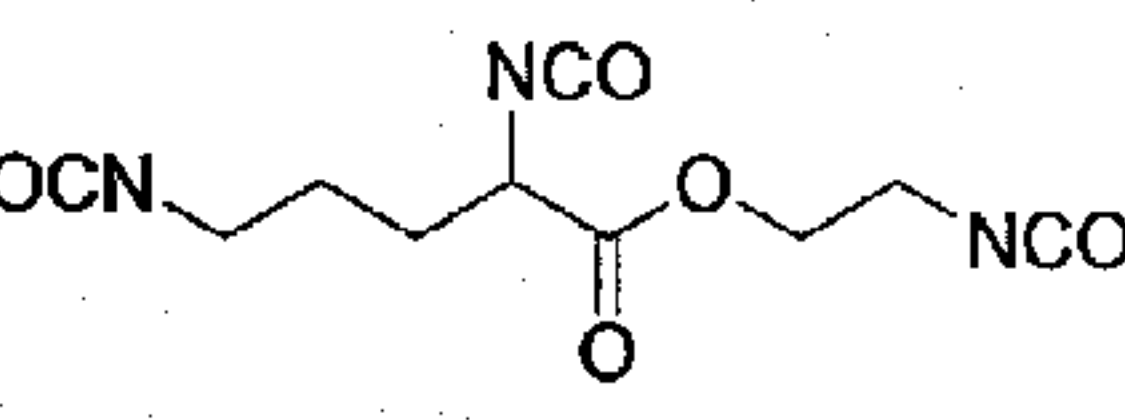
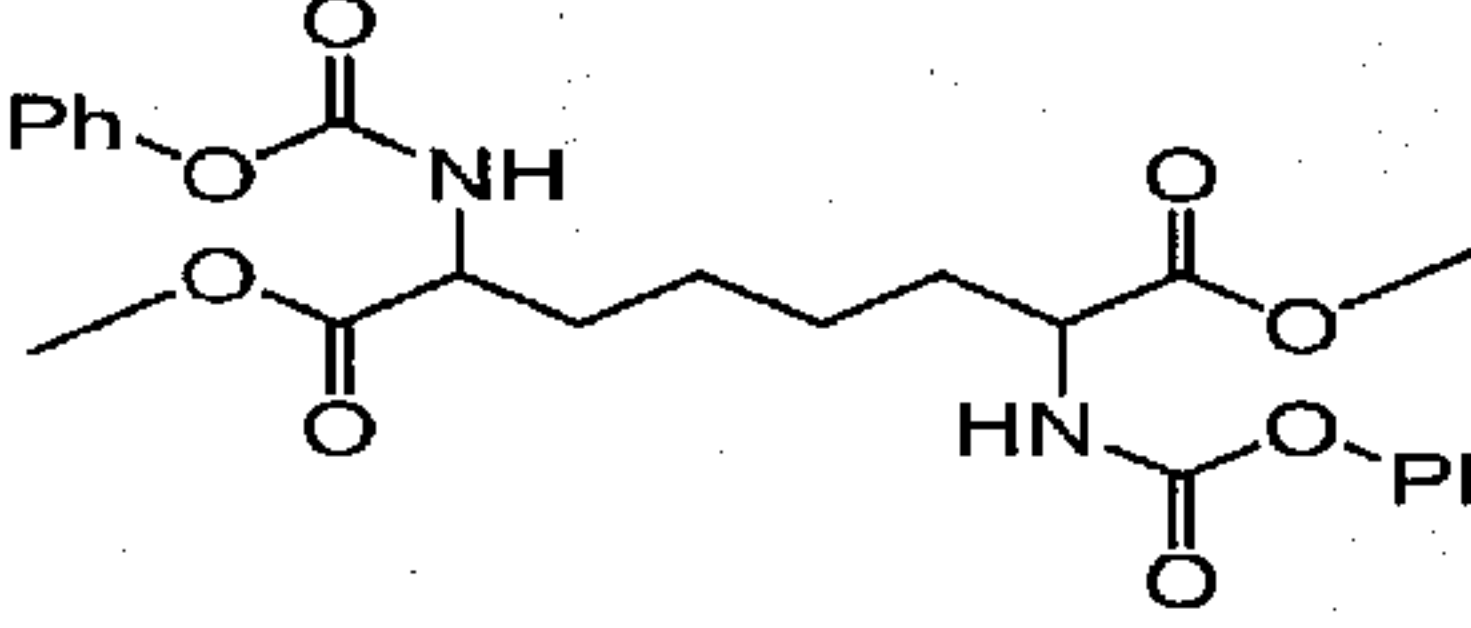
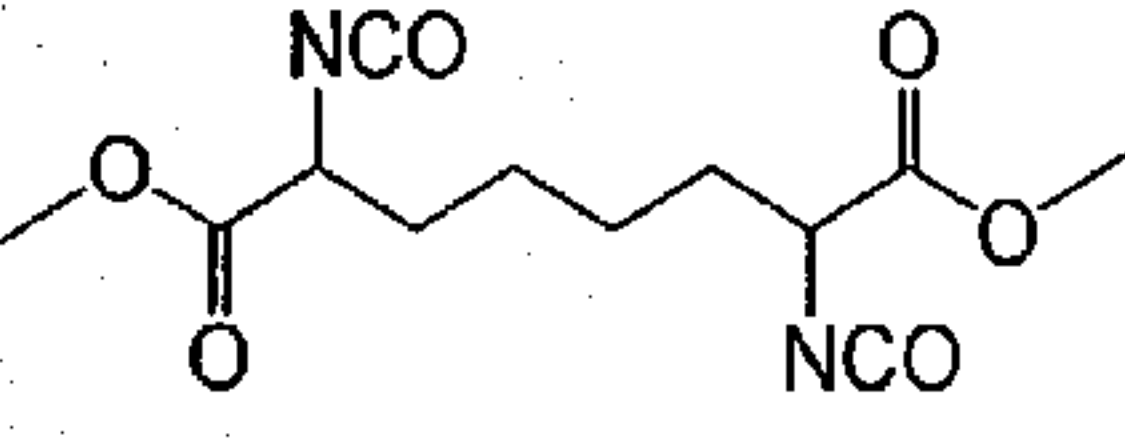
[0497]

[表85]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
203 A			77
204 A			71
205 A			73
206 A			71
207 A			71
208 A			71

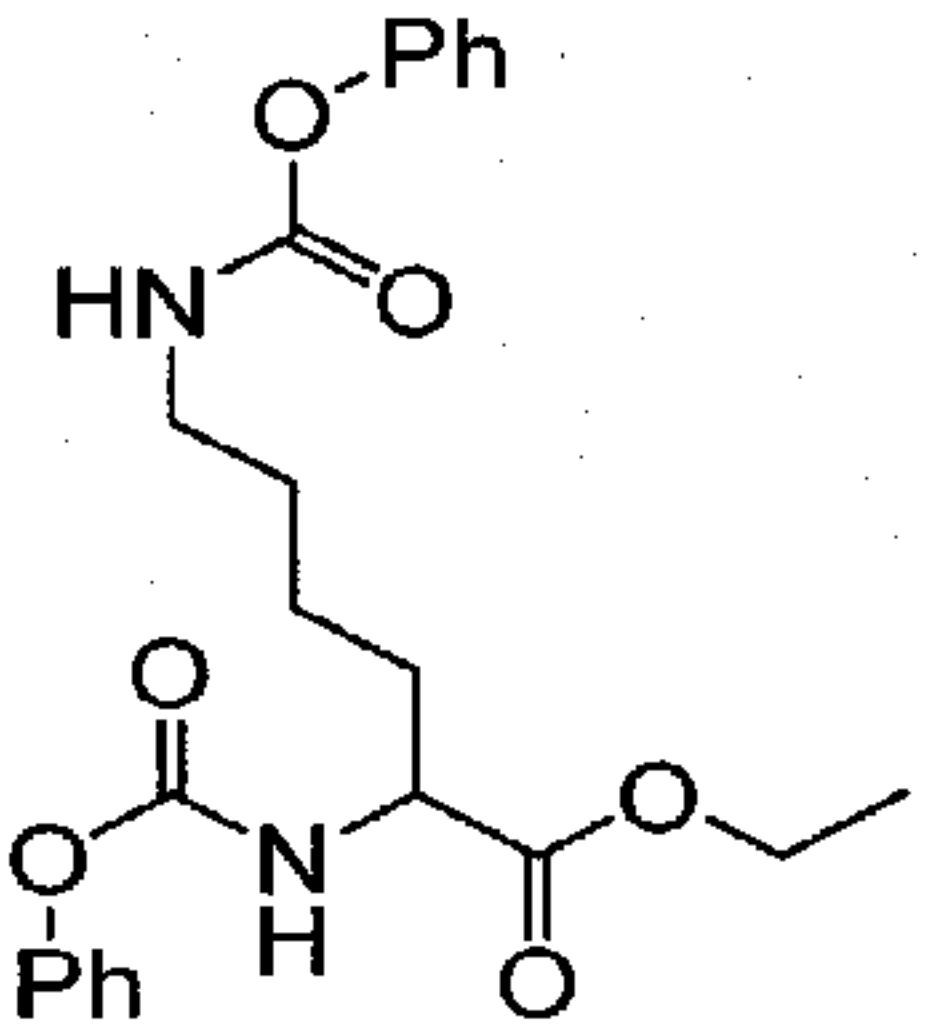
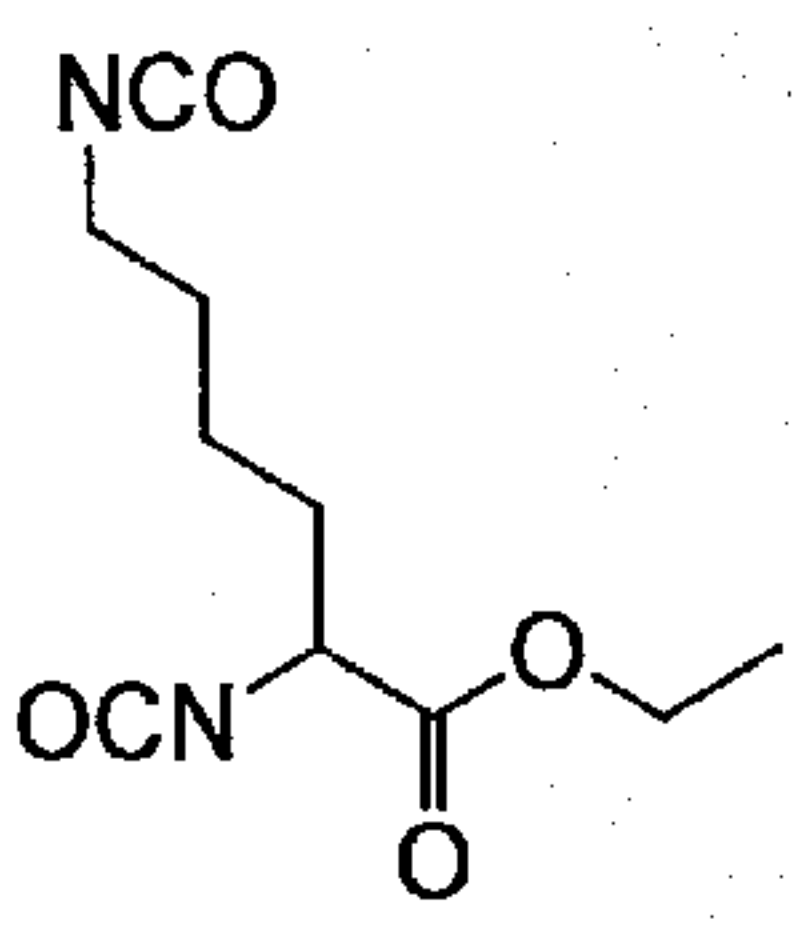
[0498]

[表86]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
209 A			72
210 A			72
211 A			72
212 A			72
213 A			73

[0499]

[表87]

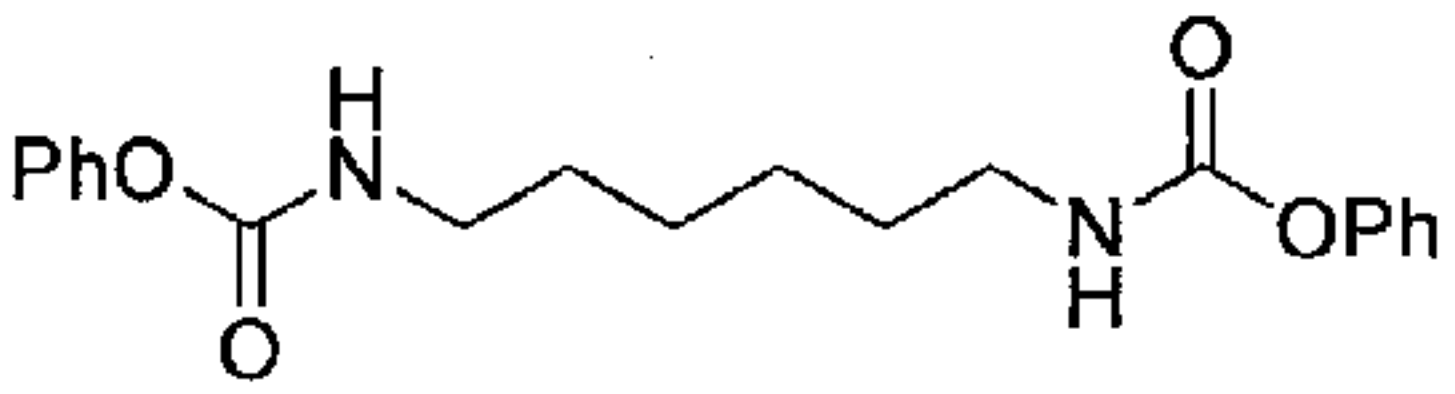
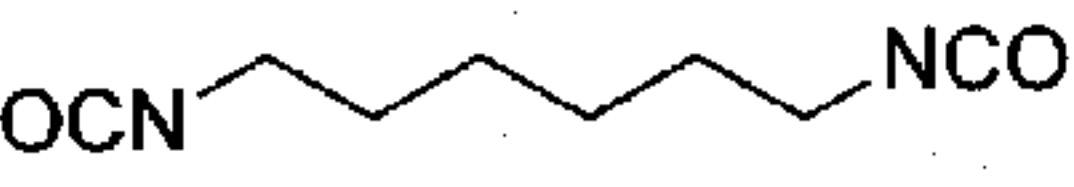
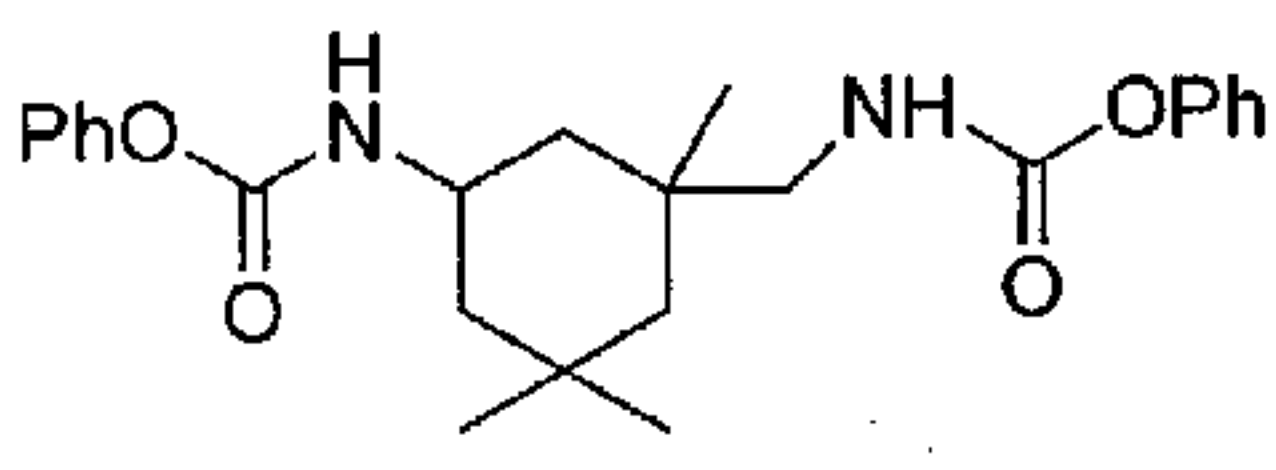
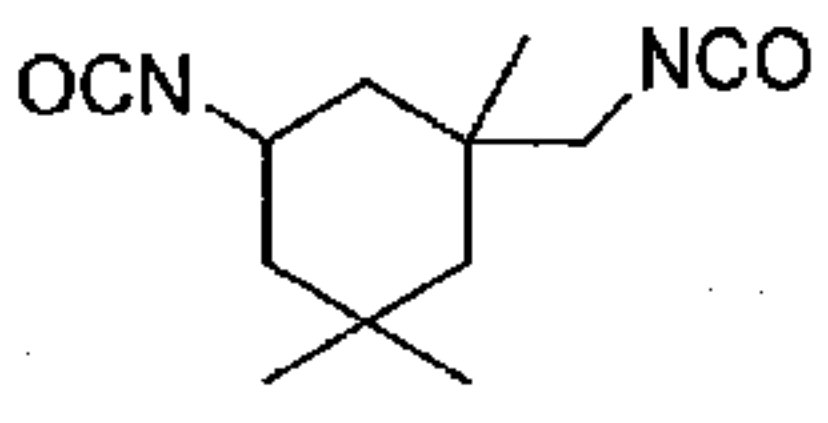
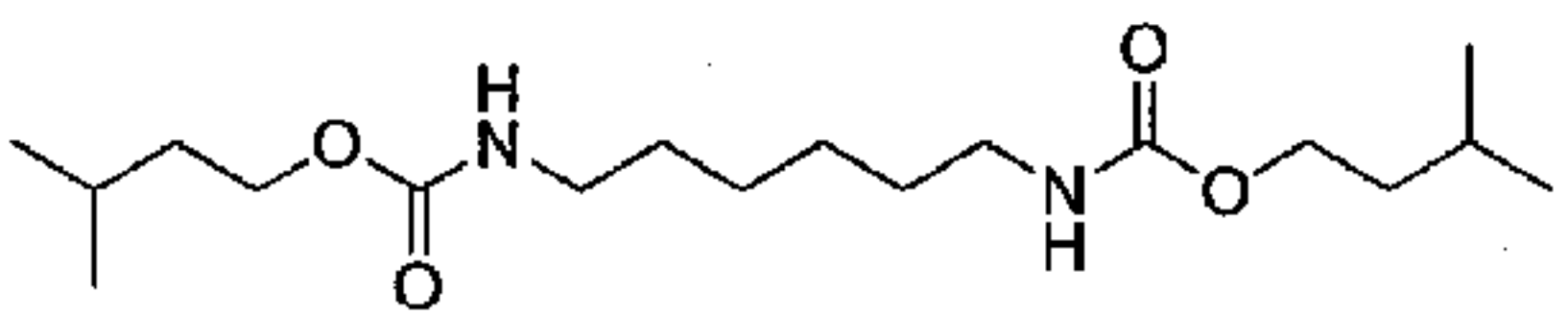
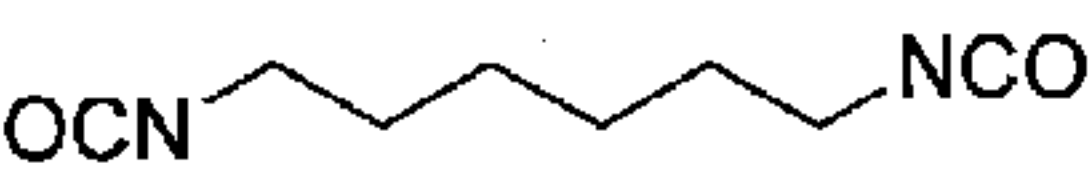
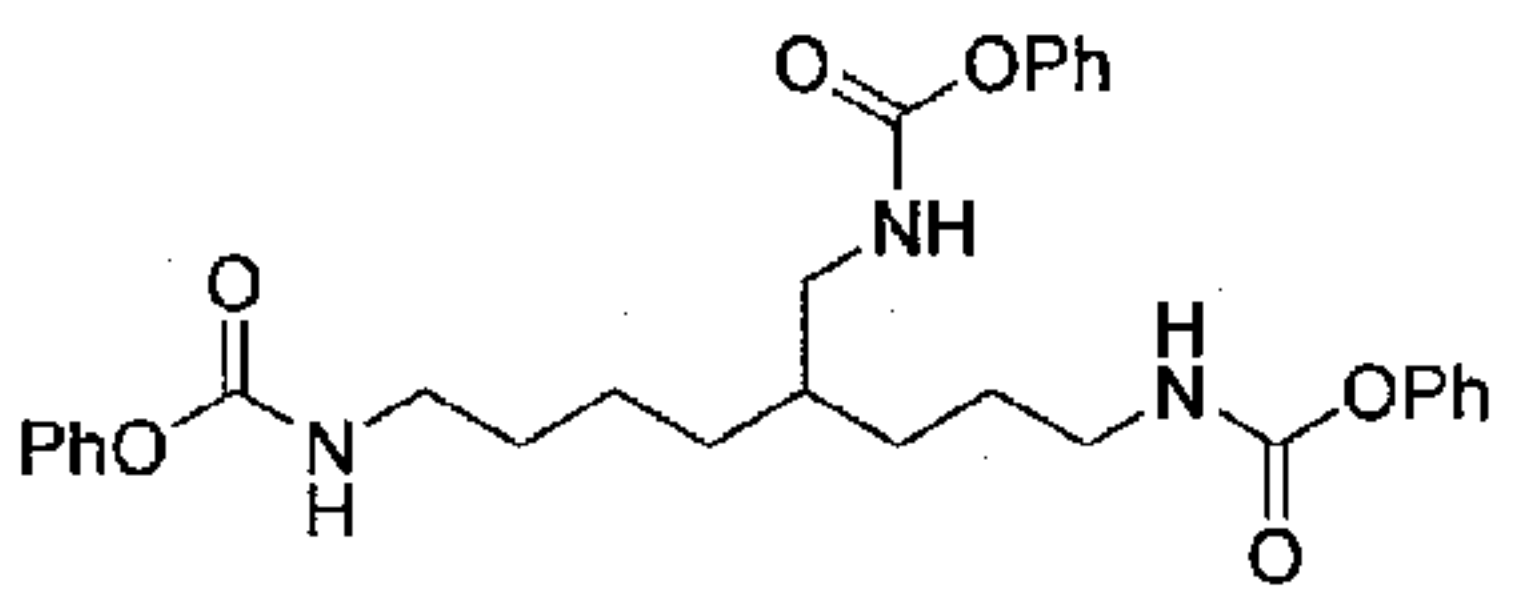
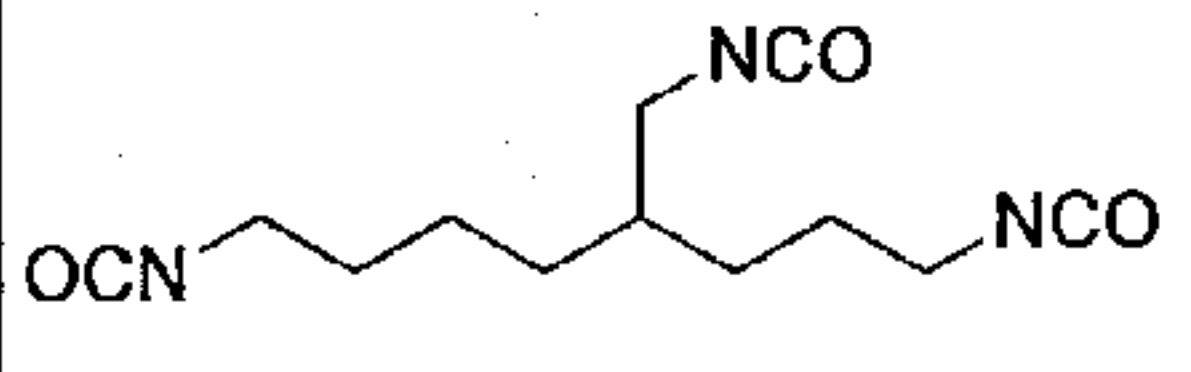
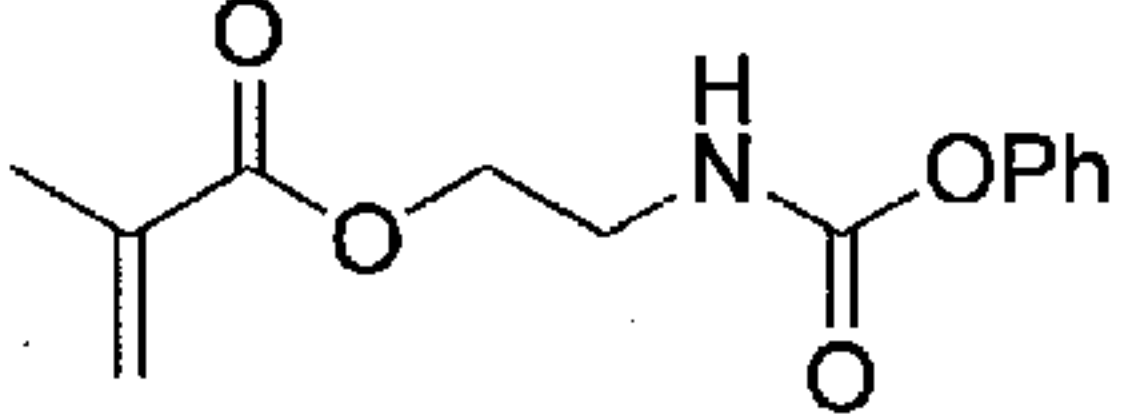
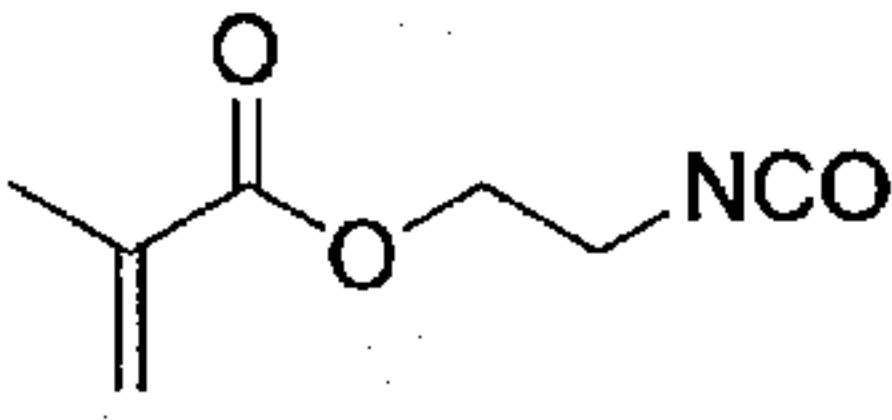
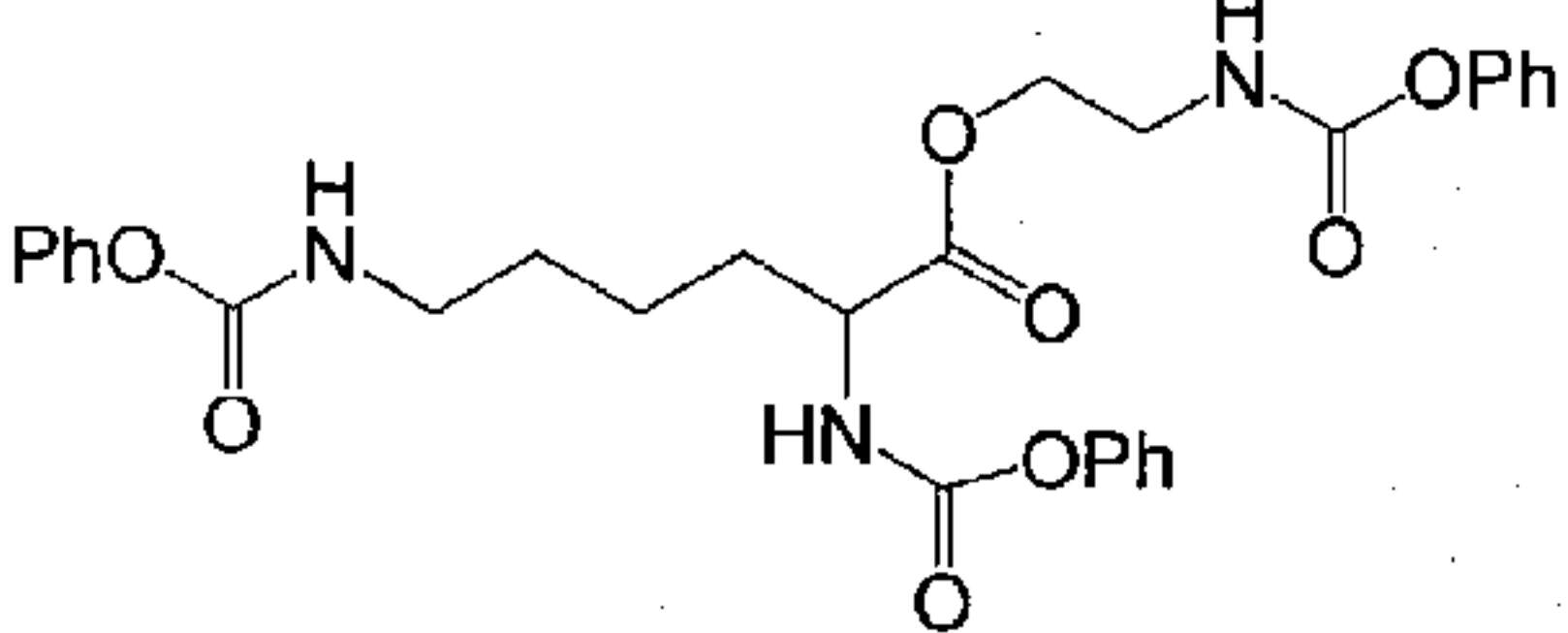
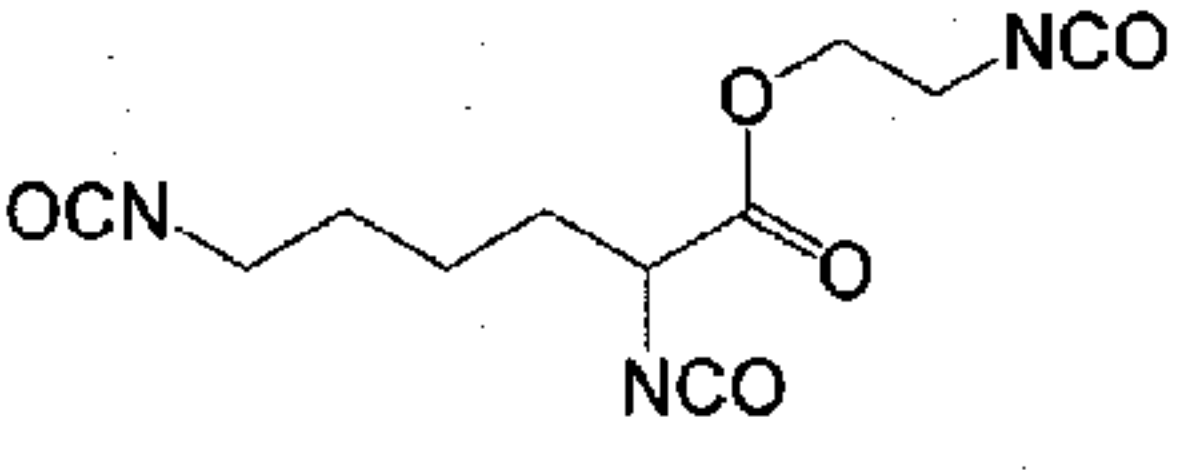
実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
214 A			73

[0500] [実施例 2 0 3 B ~ 2 1 4 B]

化合物 A として前記式 (6 - 1 - 1 a) で示されるアジピン酸ジイソノニルを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 2 - 2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

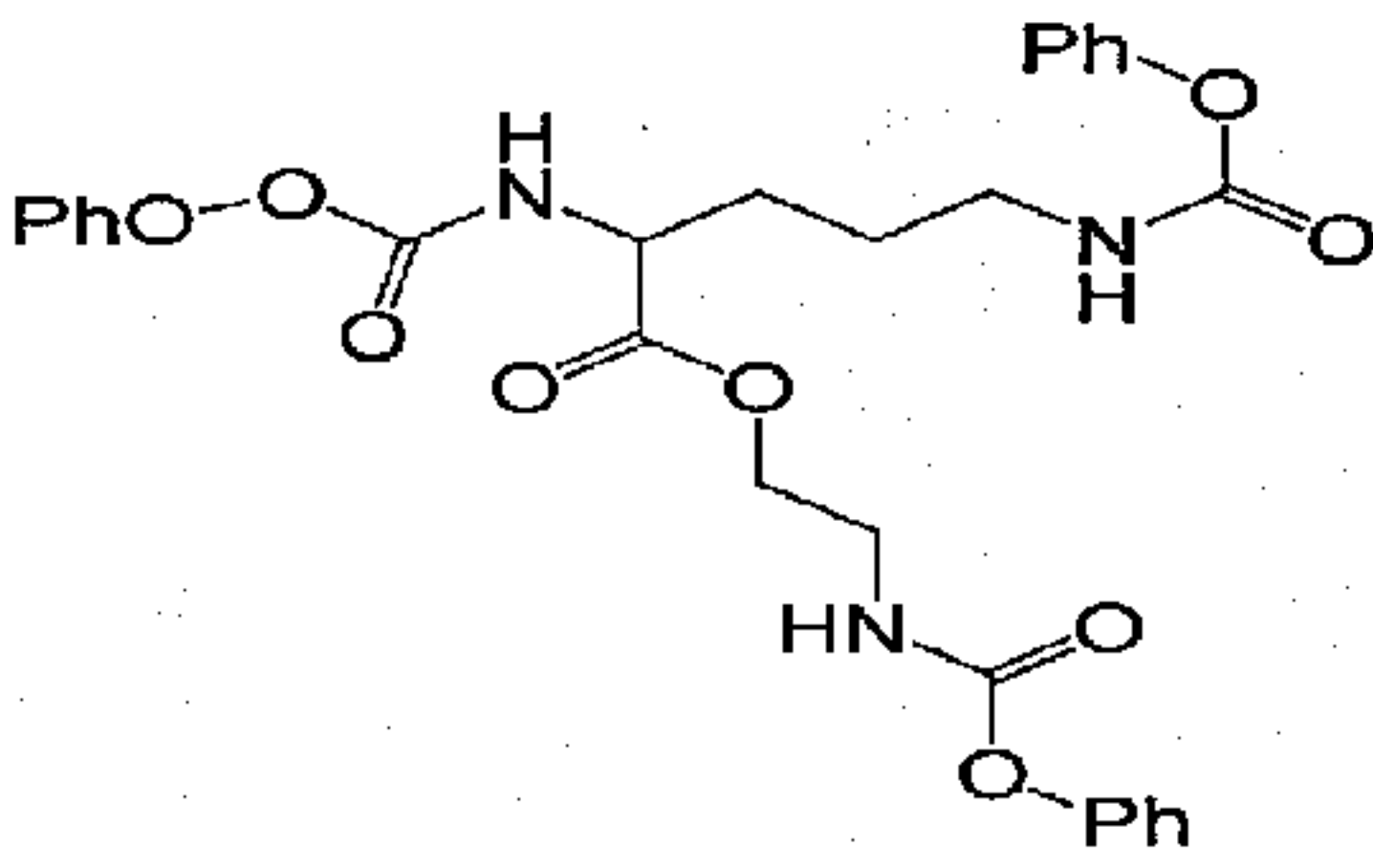
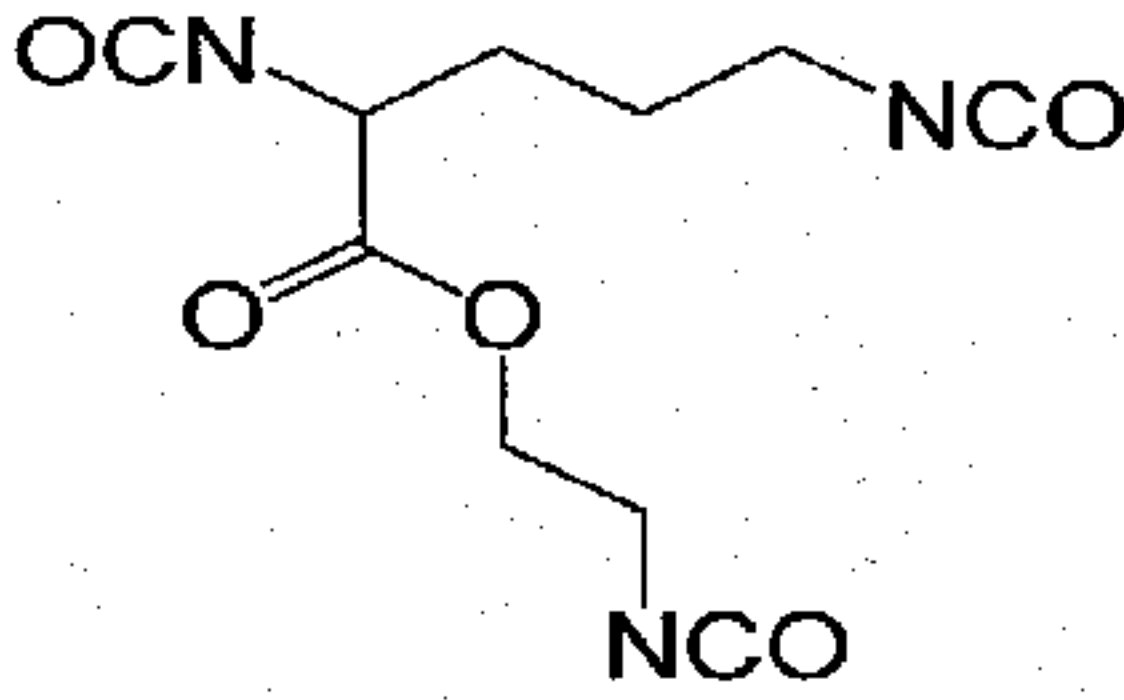
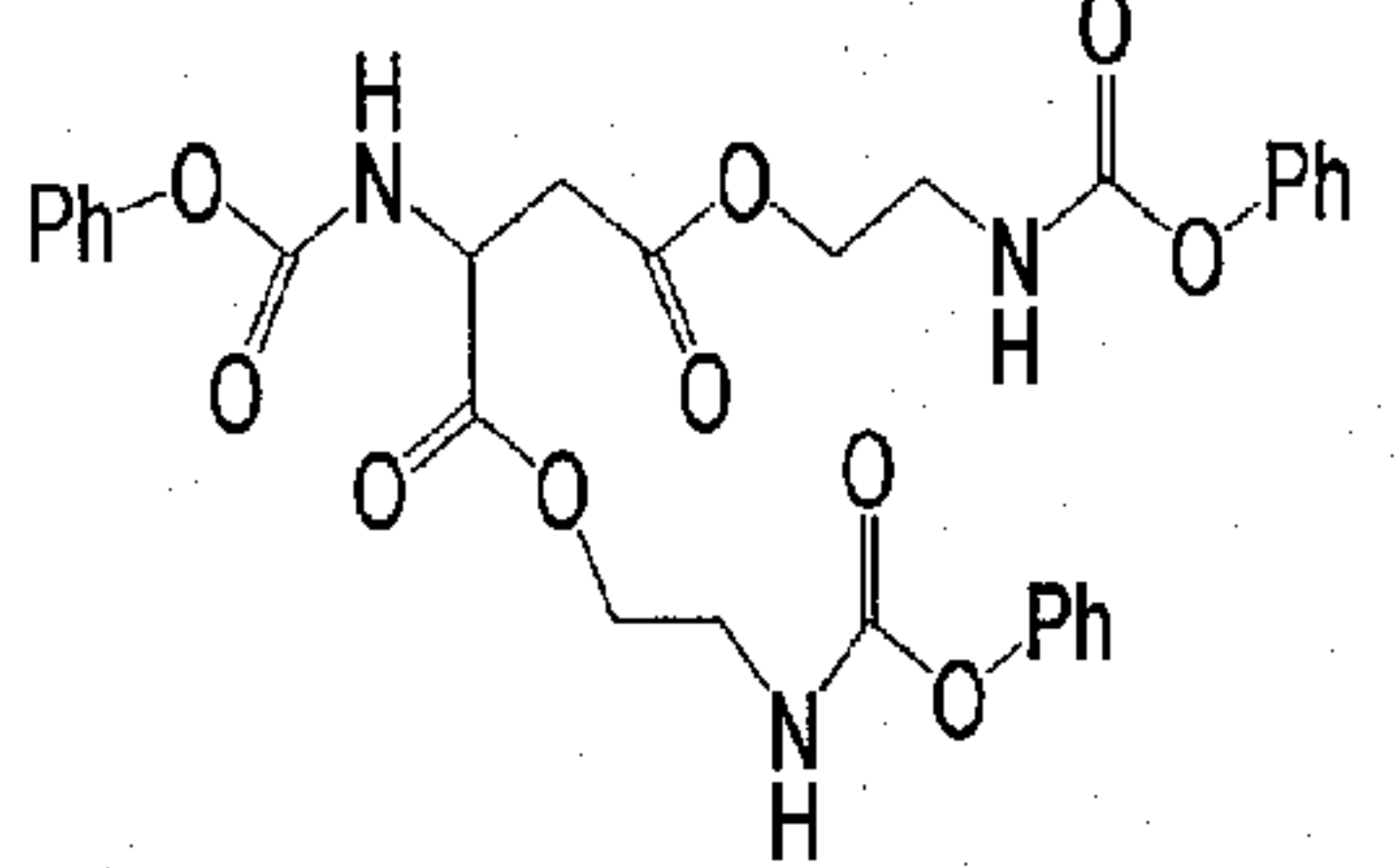
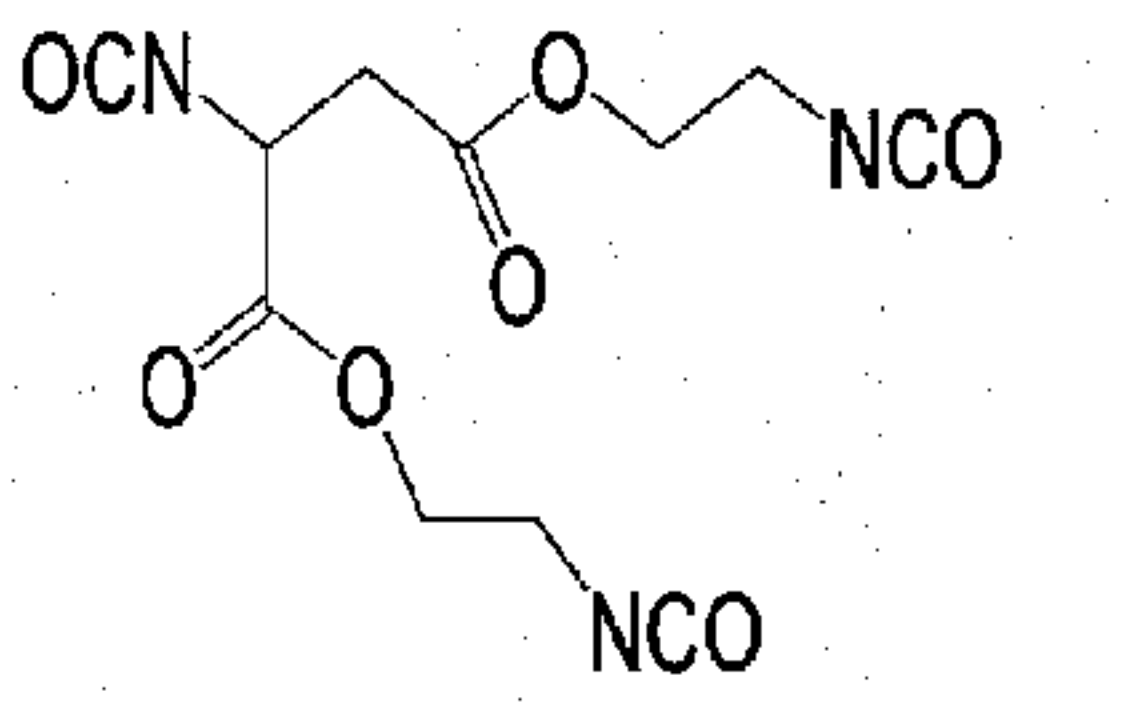
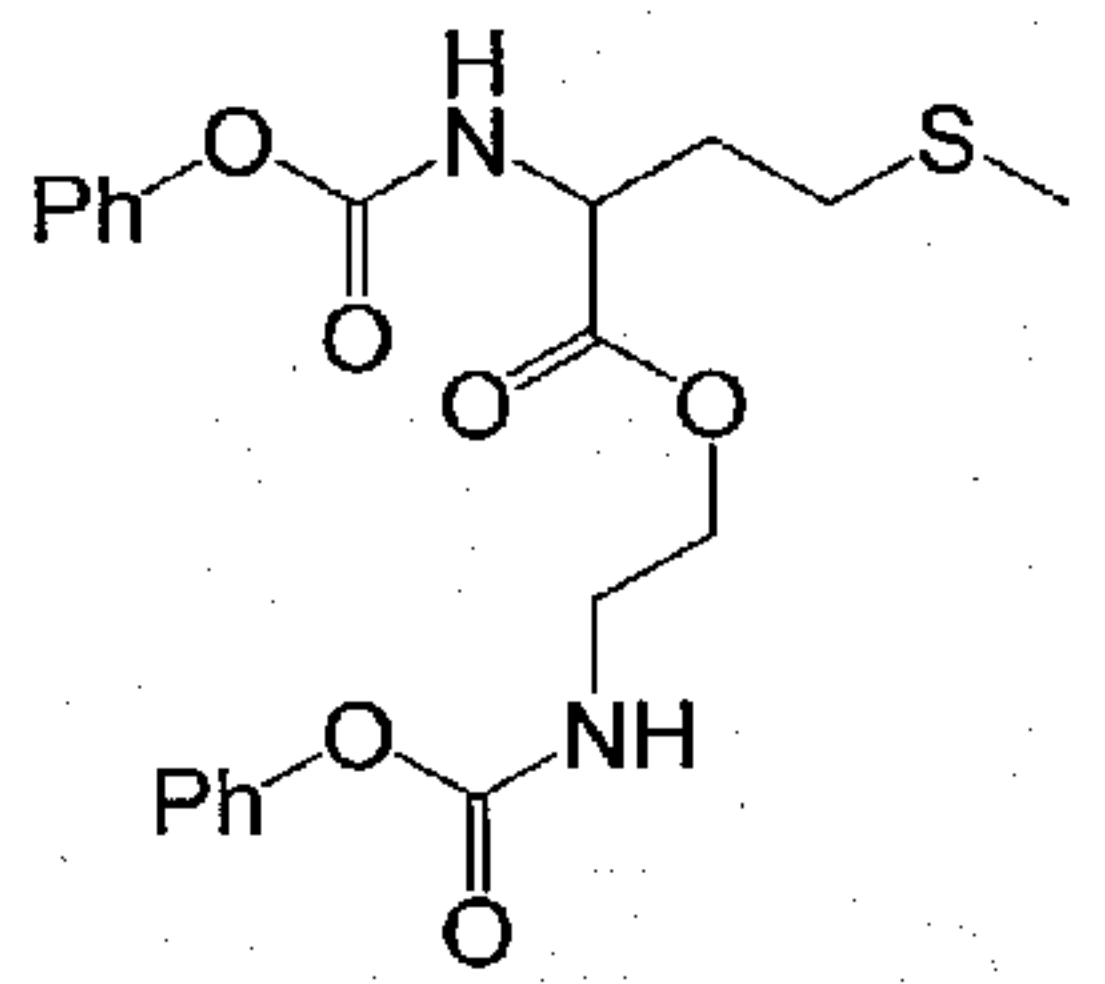
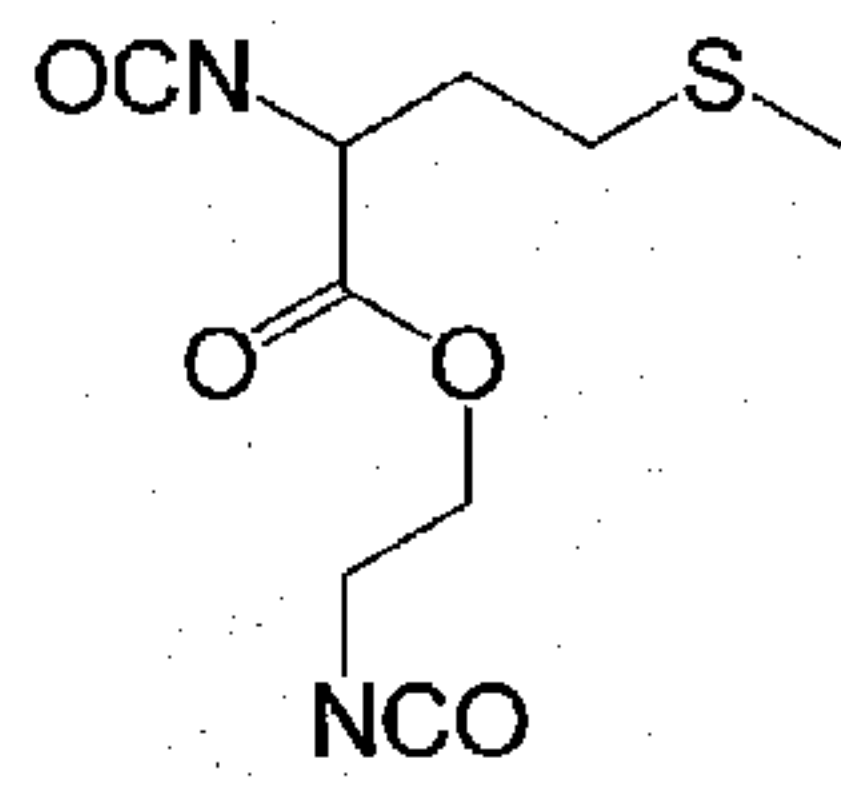
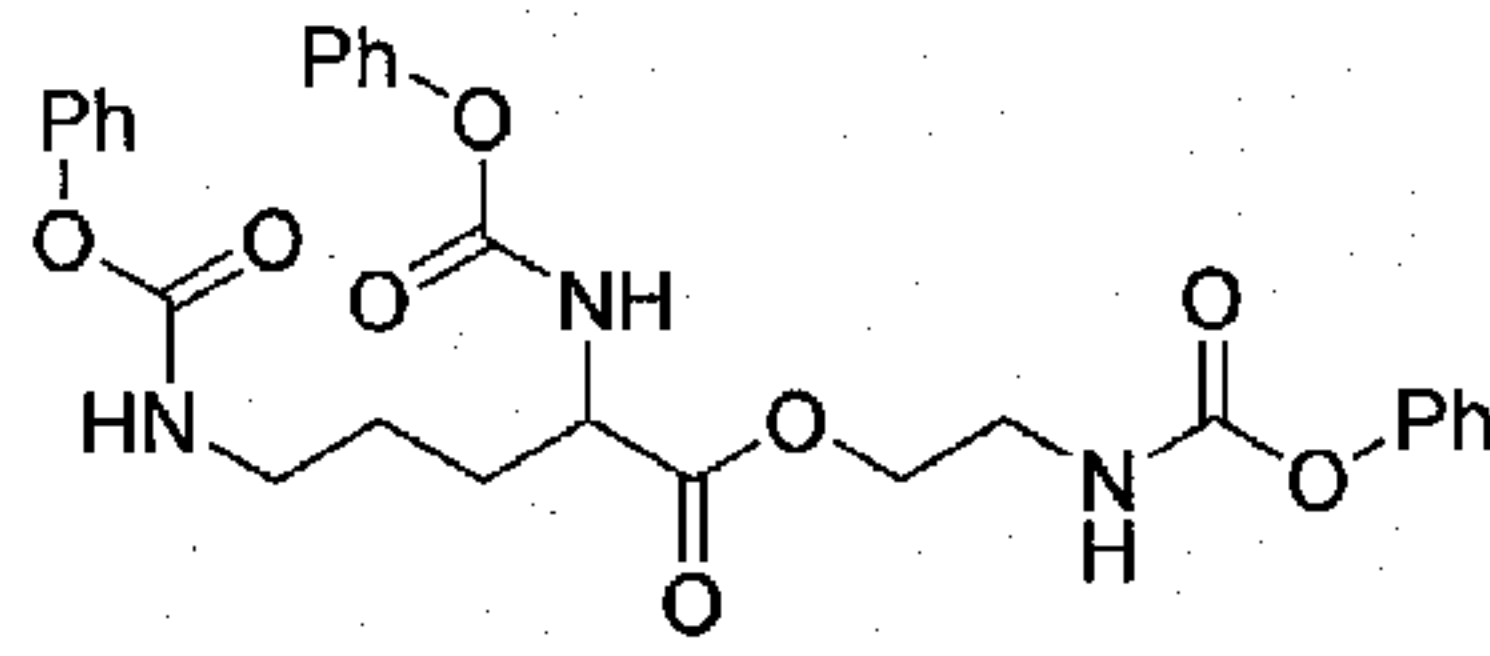
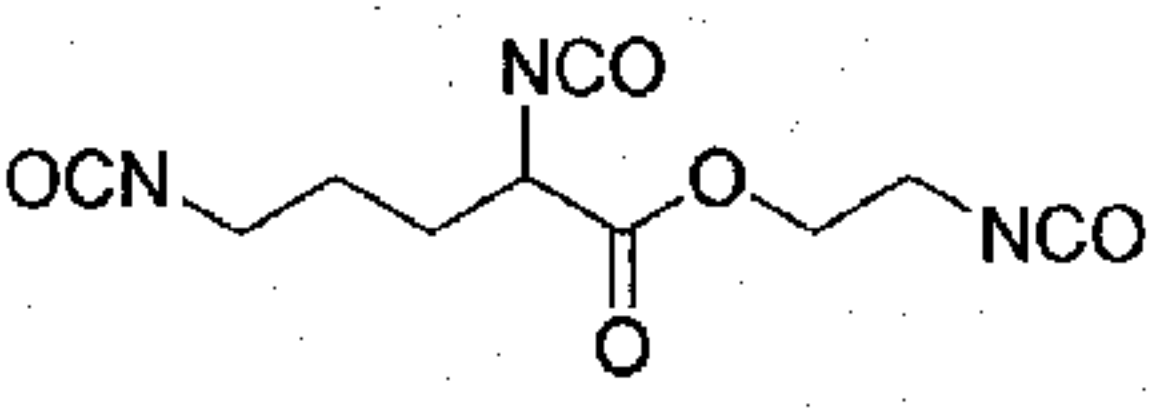
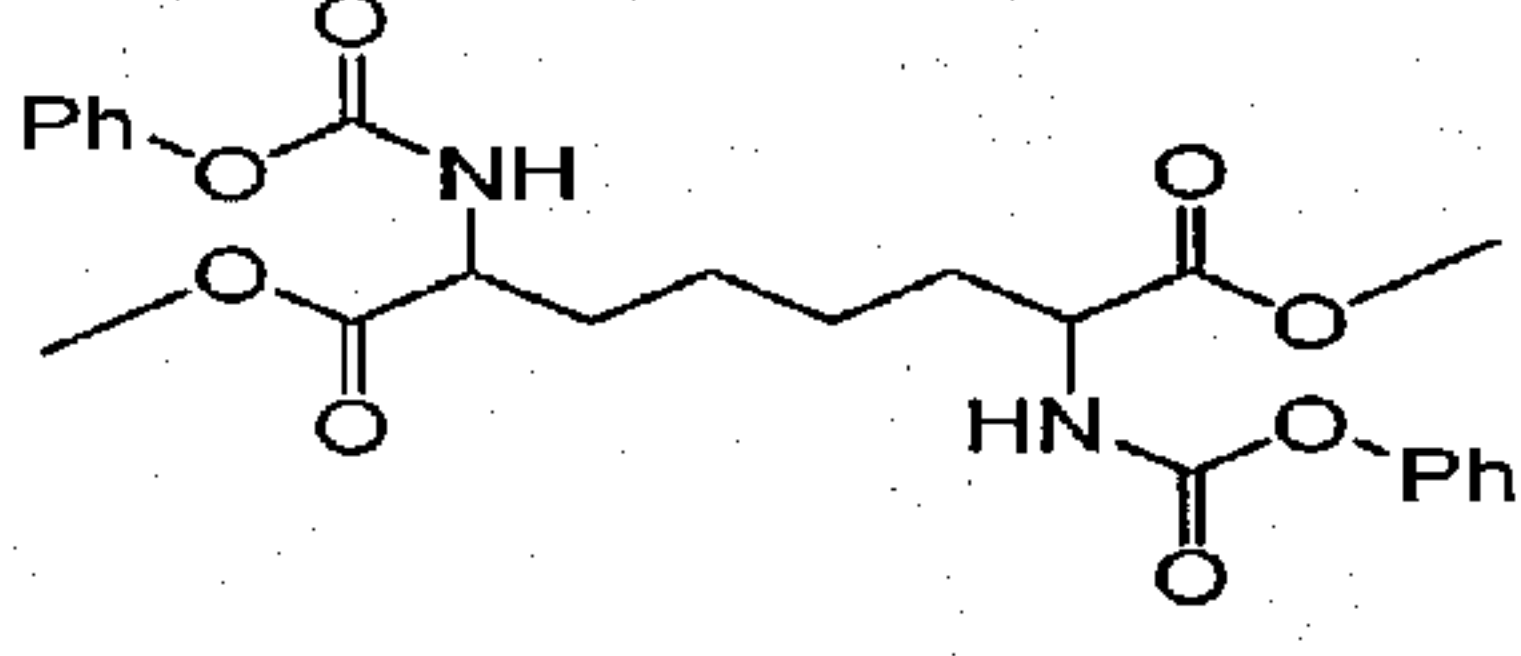
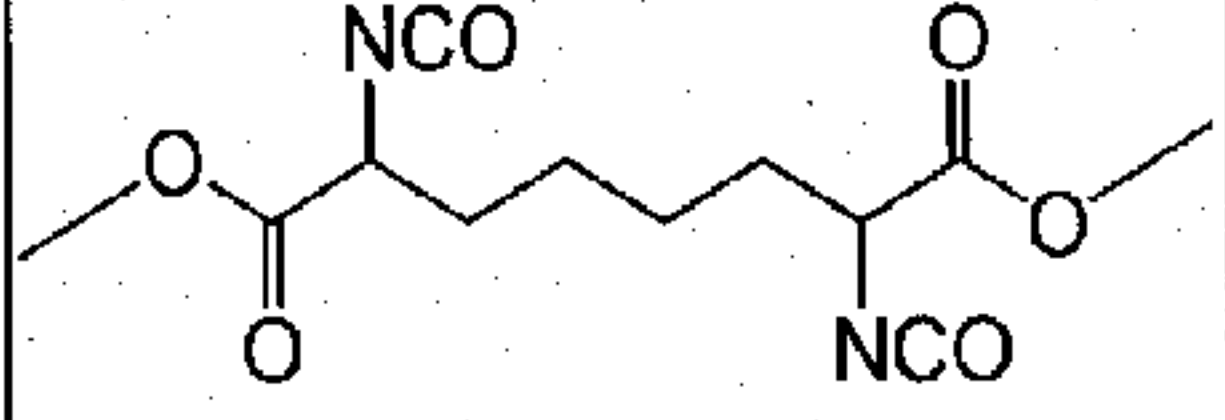
[0501]

[表88]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
203 B			82
204 B			79
205 B			80
206 B			81
207 B			80
208 B			80

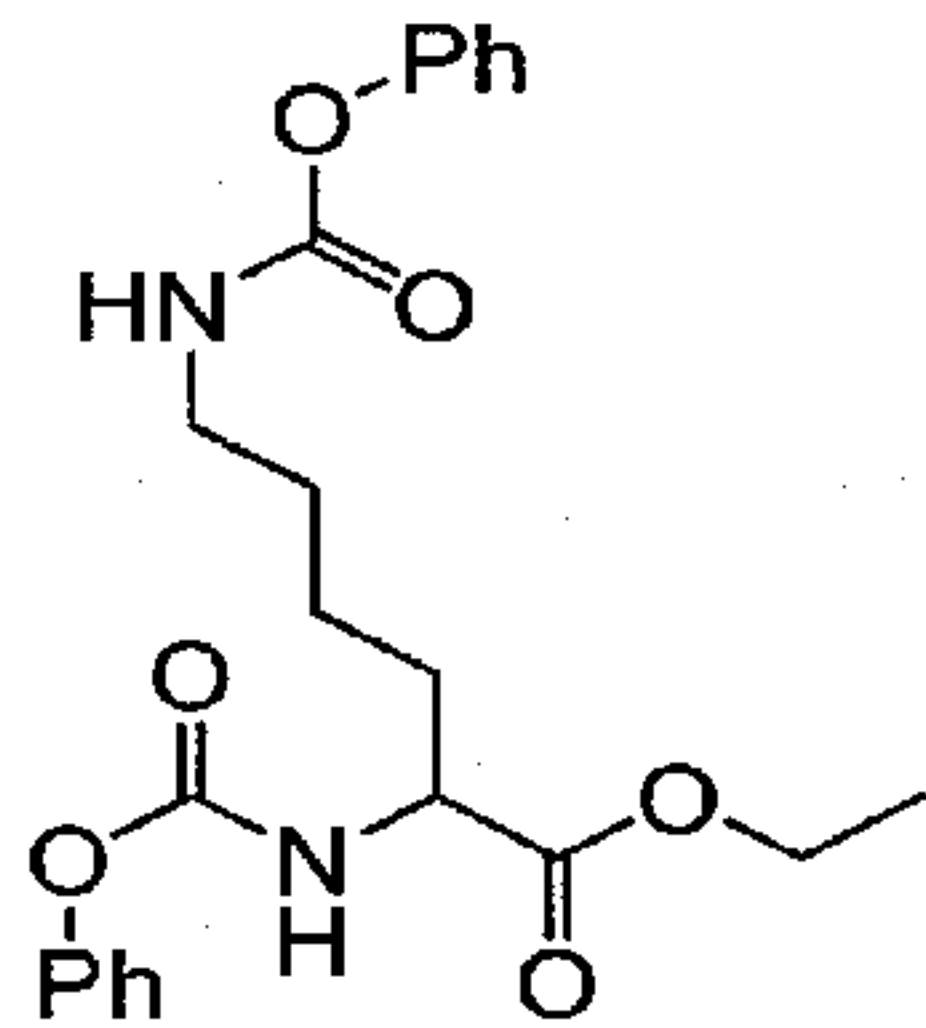
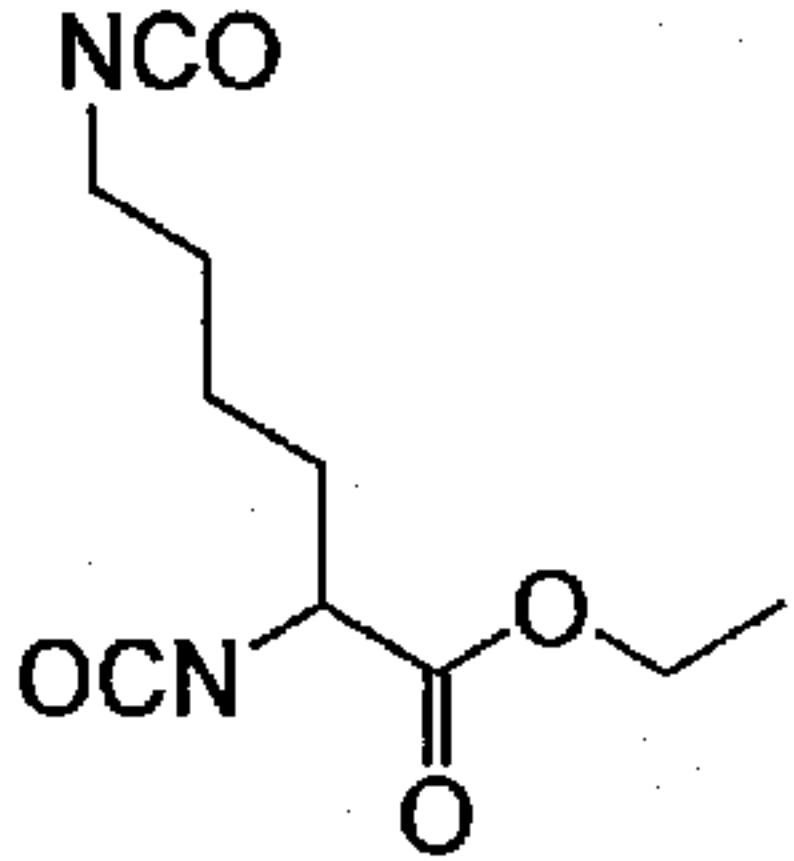
[0502]

[表89]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
209 B			80
210 B			78
211 B			81
212 B			80
213 B			81

[0503]

[表90]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
214 B			82

[0504] [実施例 2 1 5 A ～ 2 2 8 A]

化合物 A としてトリフェニルメタノールを使用し、不活性溶媒としてベンジルトルエンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 3 - 1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0505]

[表91]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
215 A			78
216 A			73
217 A			72
218 A			72
219 A			74
220 A			73
221 A			72
222 A			72

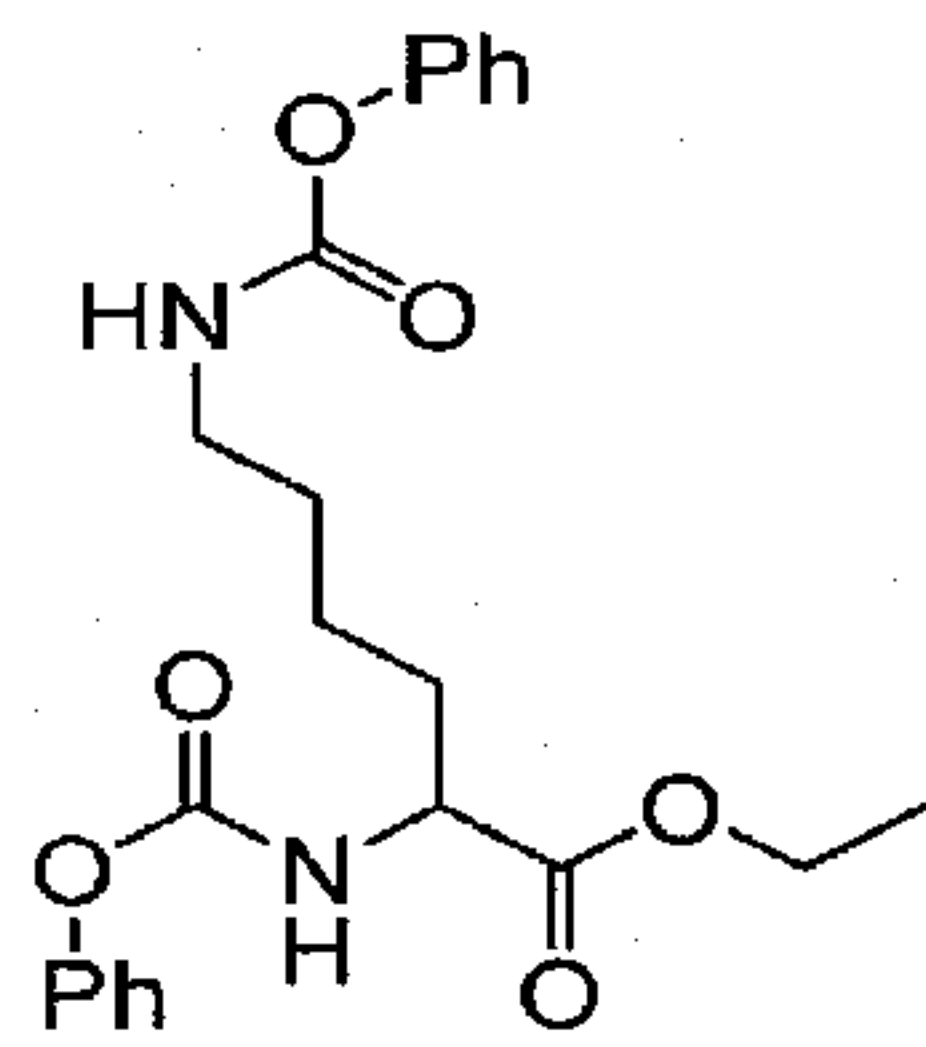
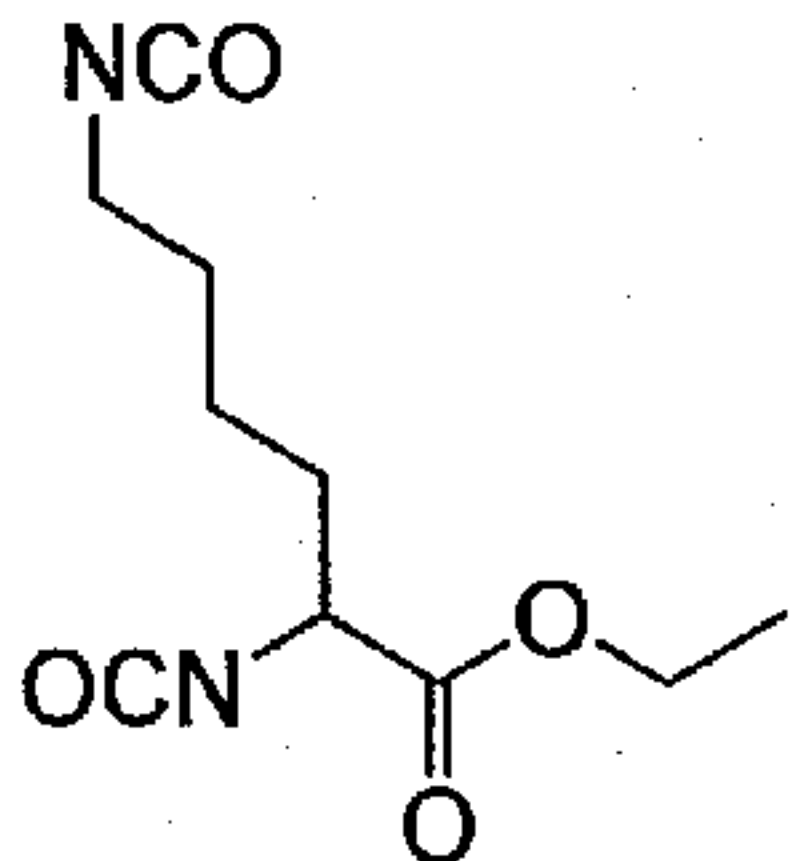
[0506]

[表92]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
223 A			71
224 A			72
225 A			72
226 A			72
227 A			72

[0507]

[表93]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
228 A			73

[0508] [実施例 2 1 5 B ~ 2 2 8 B]

下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 3 - 2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0509]

[表94]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
215 B			84
216 B			80
217 B			84
218 B			83
219 B			83
220 B			84
221 B			82
222 B			83

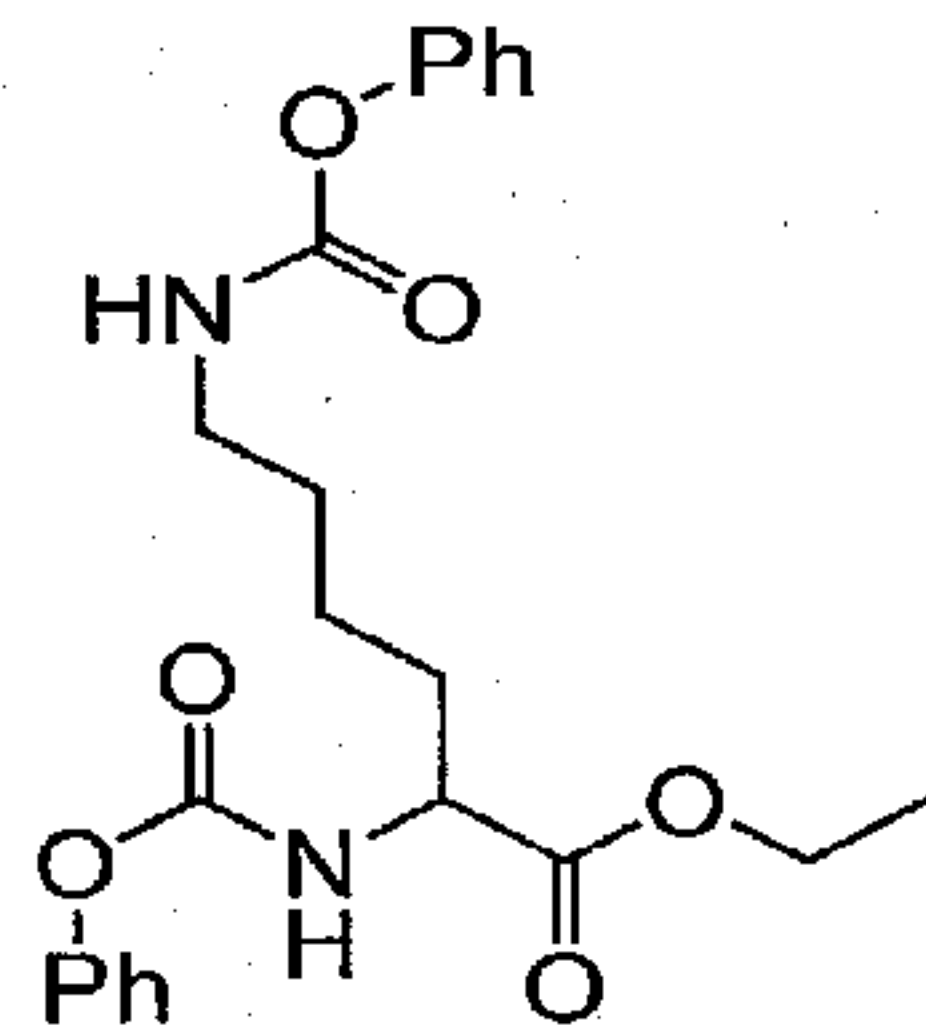
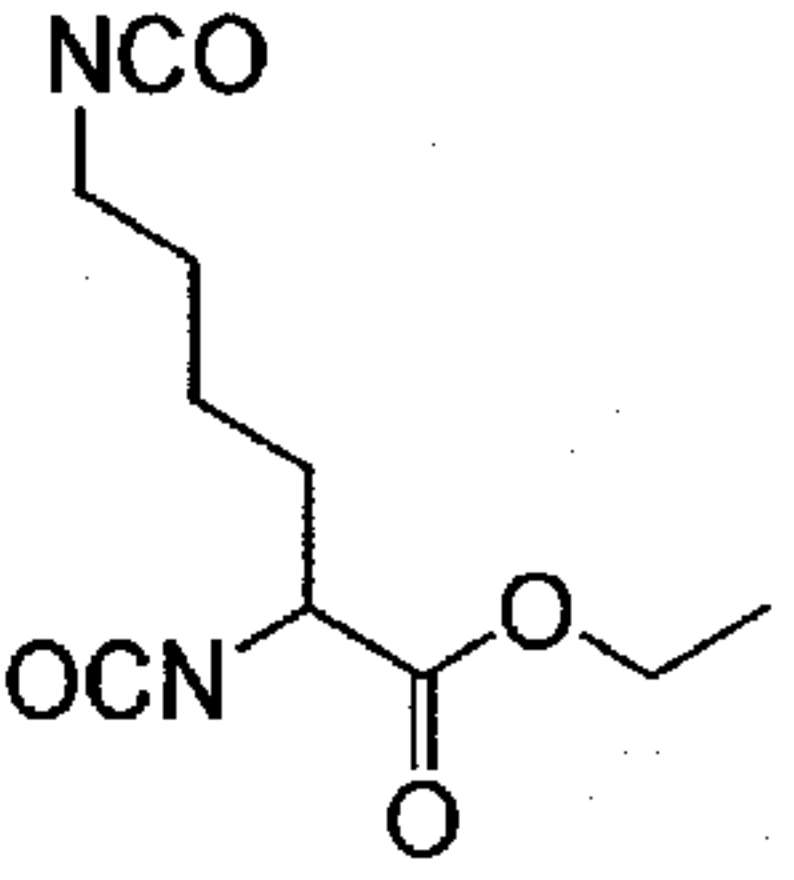
[0510]

[表95]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
223 B			83
224 B			82
225 B			85
226 B			84
227 B			85

[0511]

[表96]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
228 B			84

[0512] [実施例 2 2 9 A ~ 2 4 2 A]

化合物 A として、下記式 (S 2 - 2 9) で示される化合物を使用し、不活性溶媒としてベンジルトルエンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 3 - 1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0513] [化93]



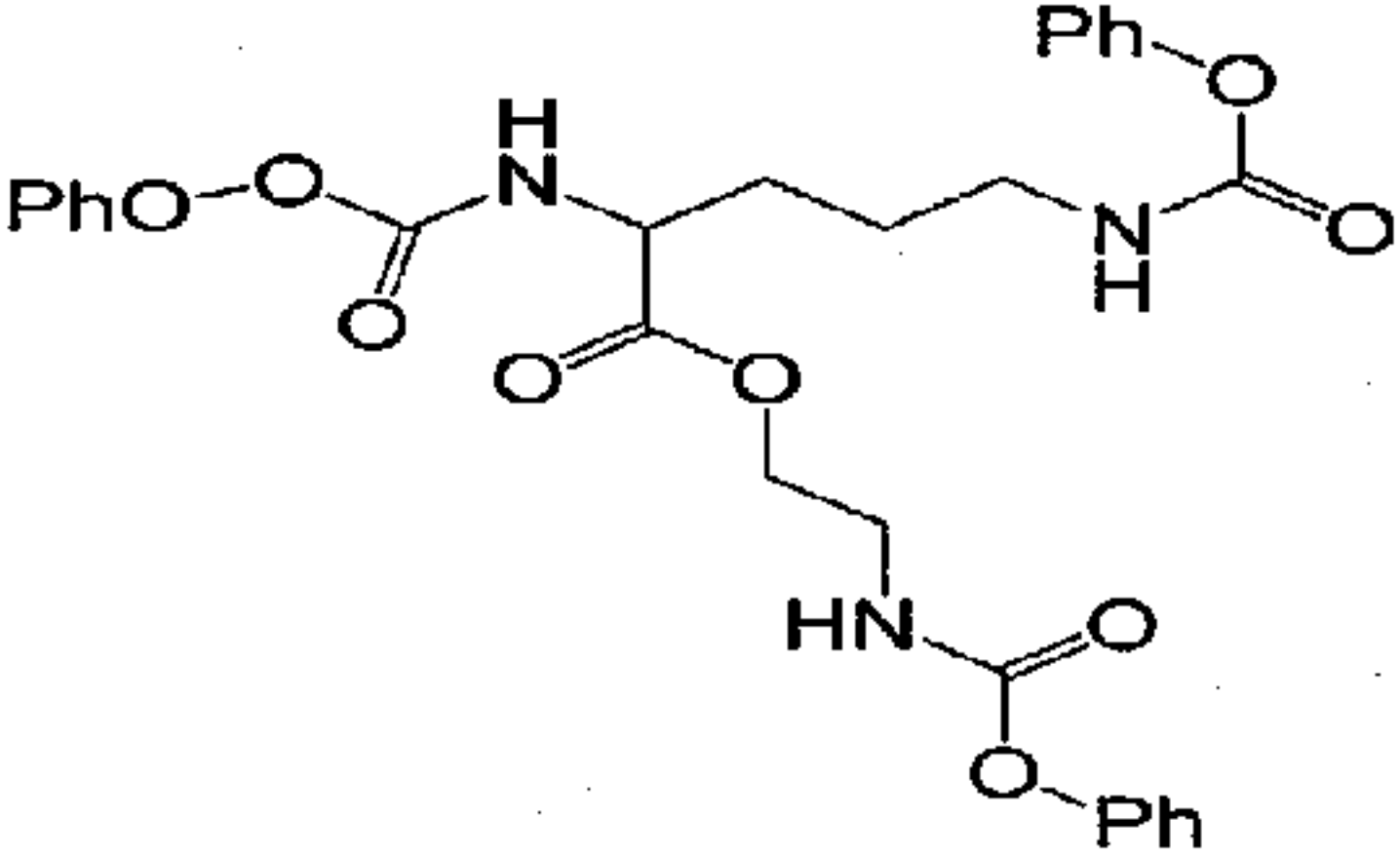
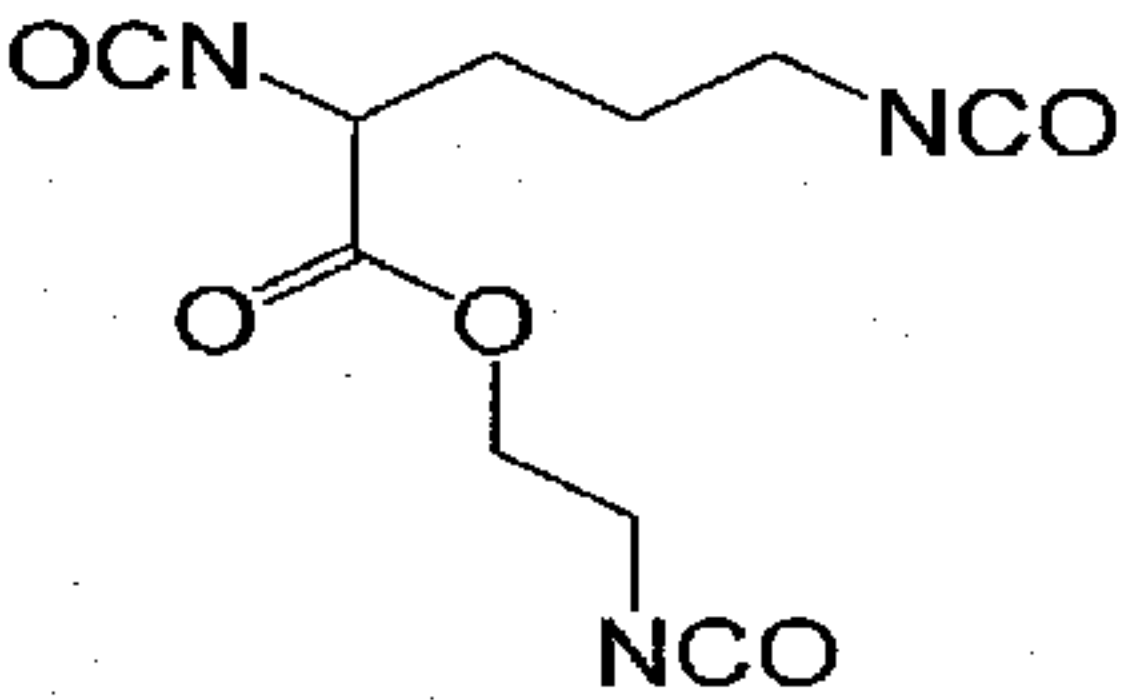
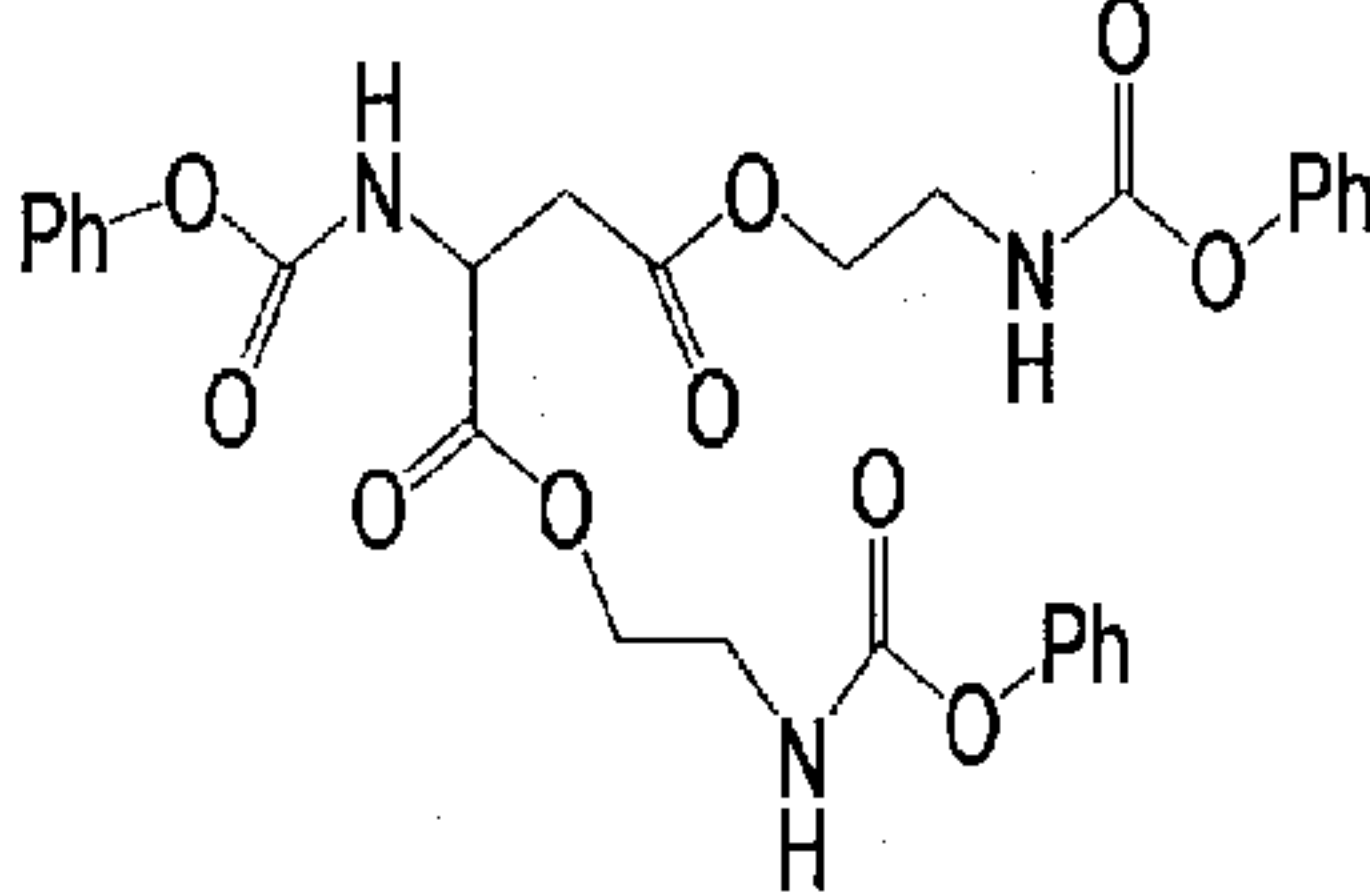
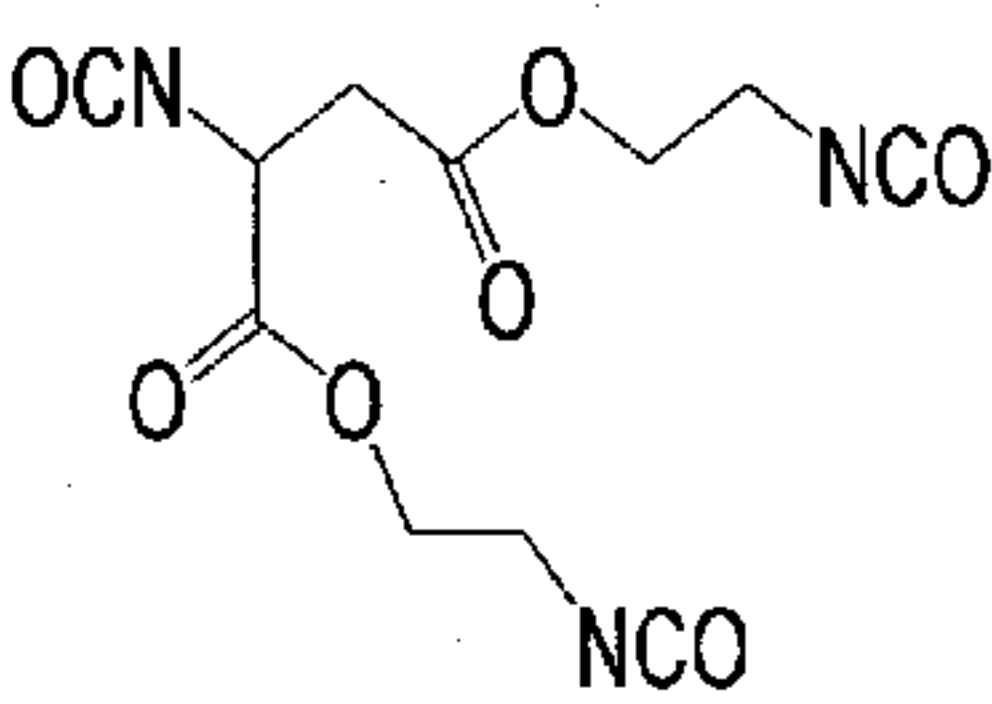
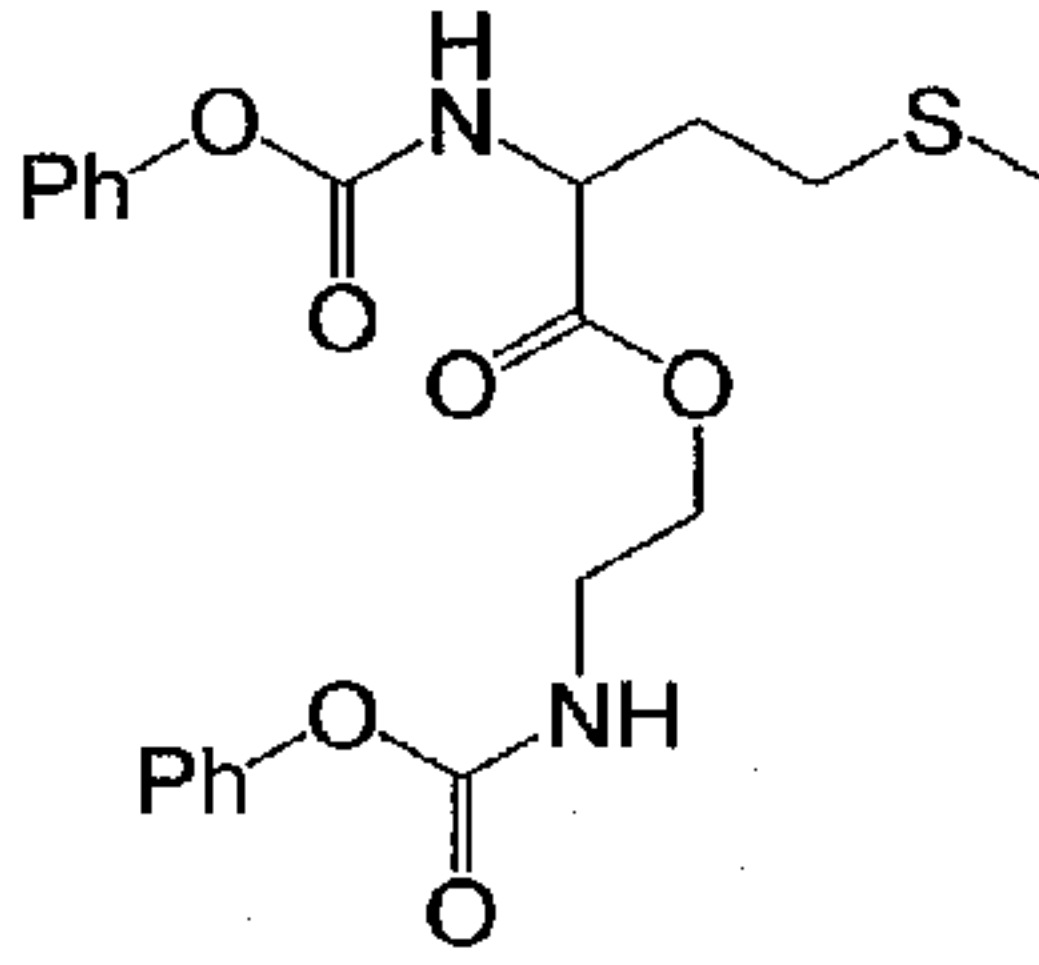
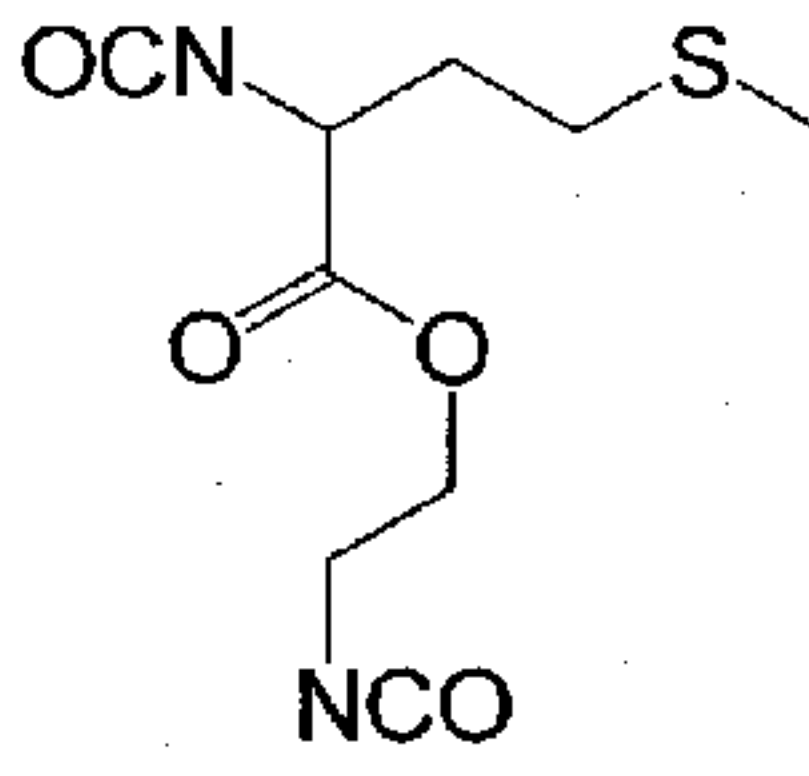
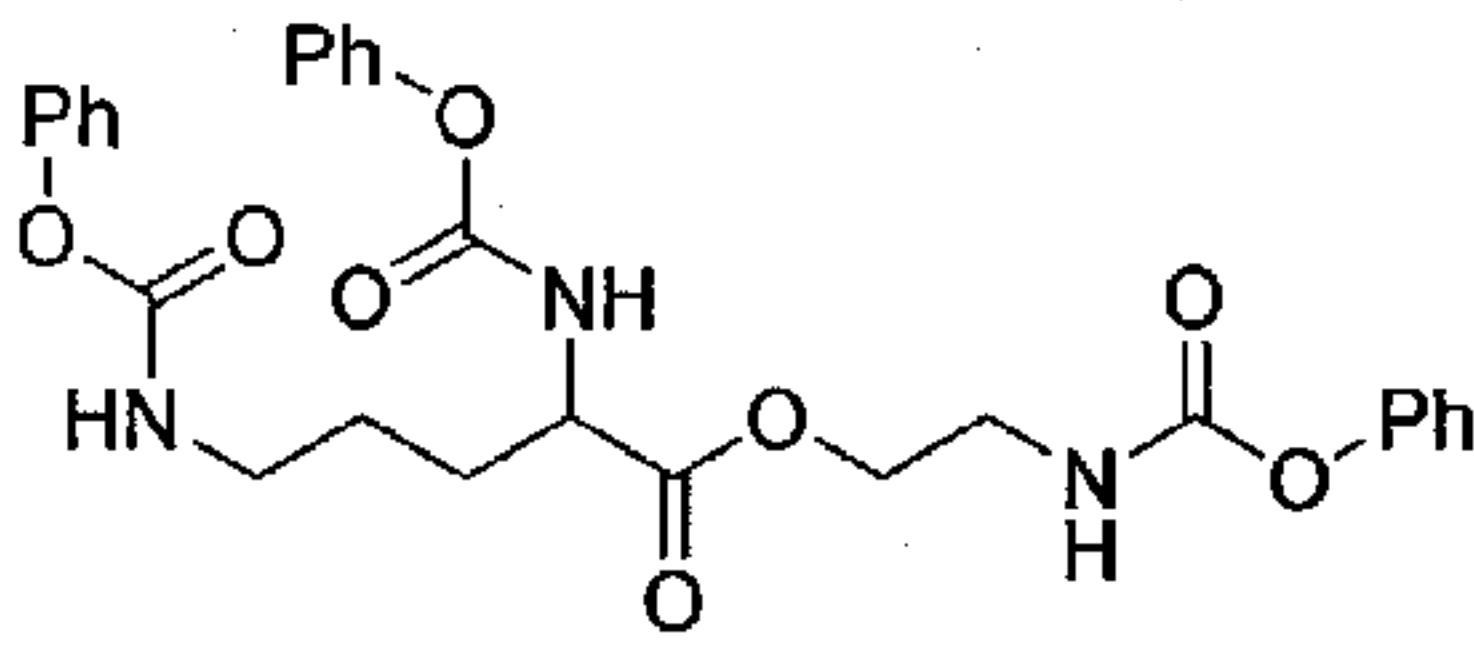
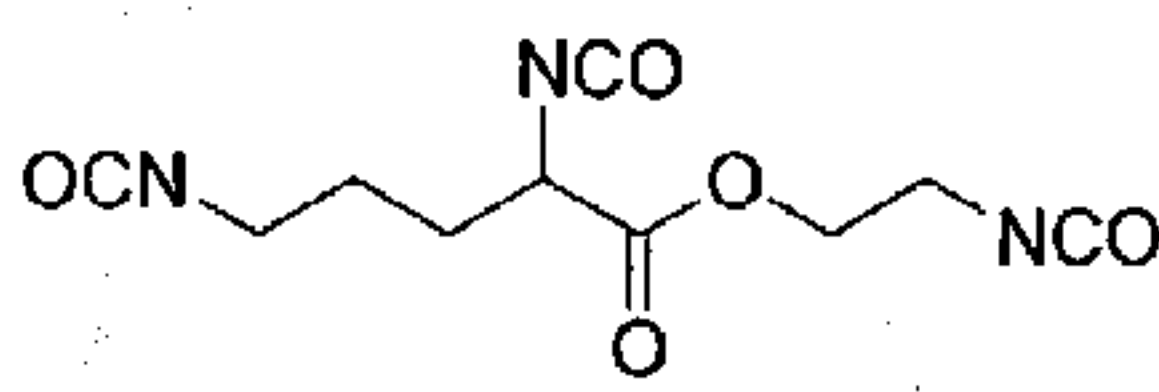
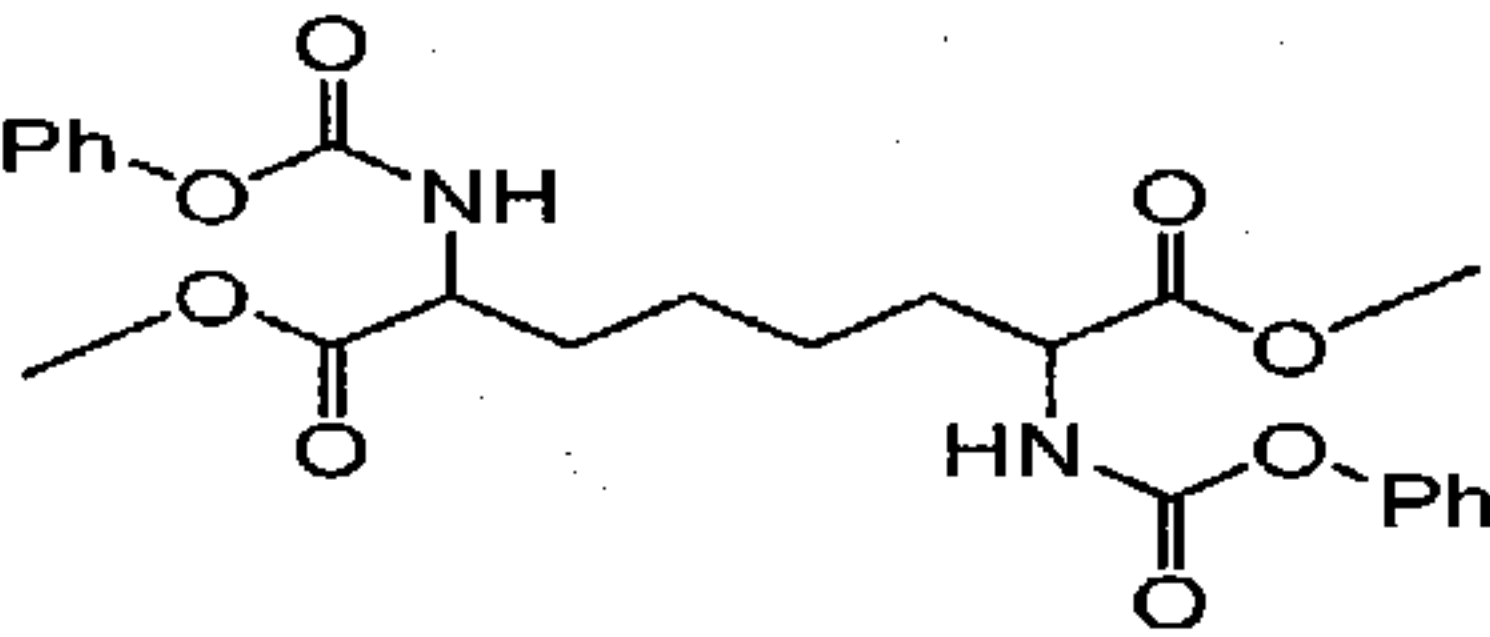
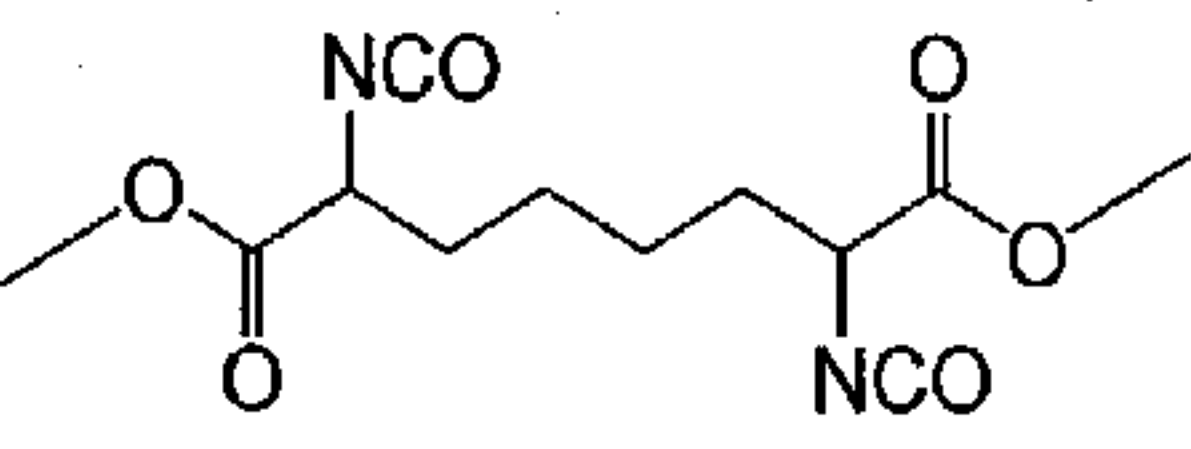
[0514]

[表97]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
229 A			77
230 A			73
231 A			72
232 A			71
233 A			73
234 A			72
235 A			72
236 A			72

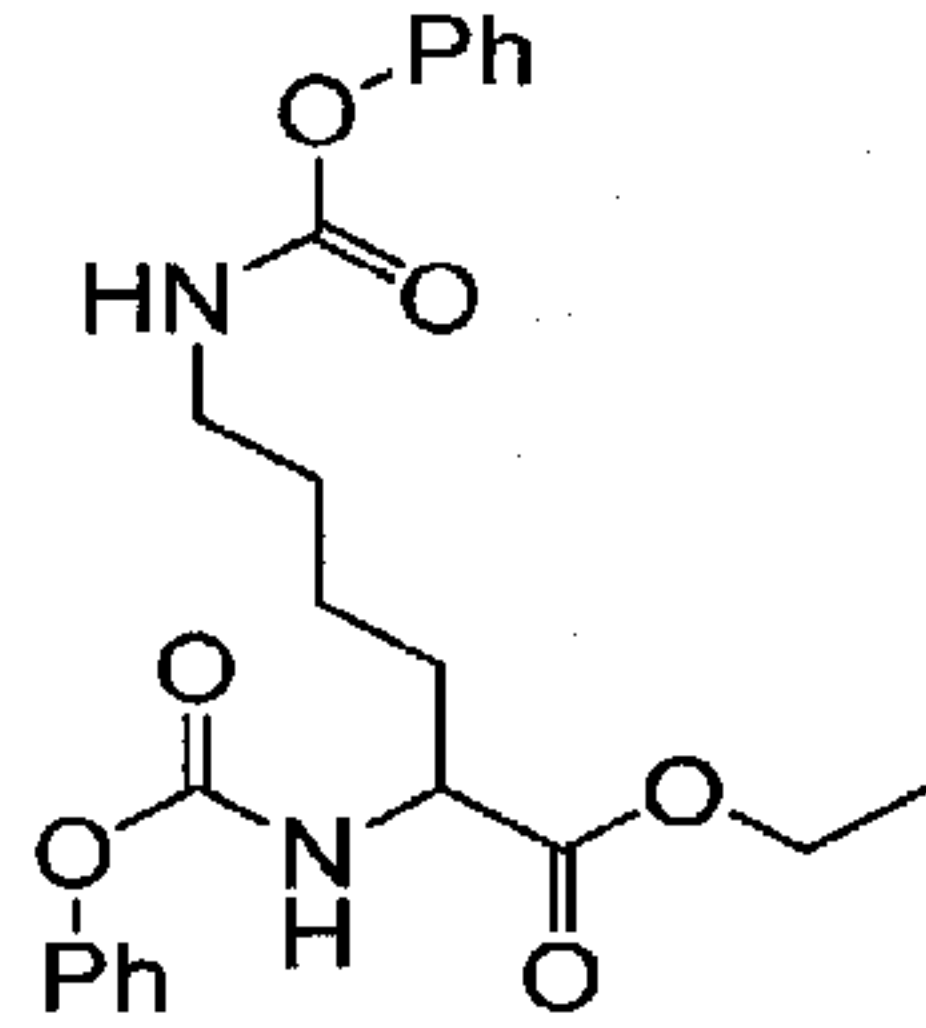
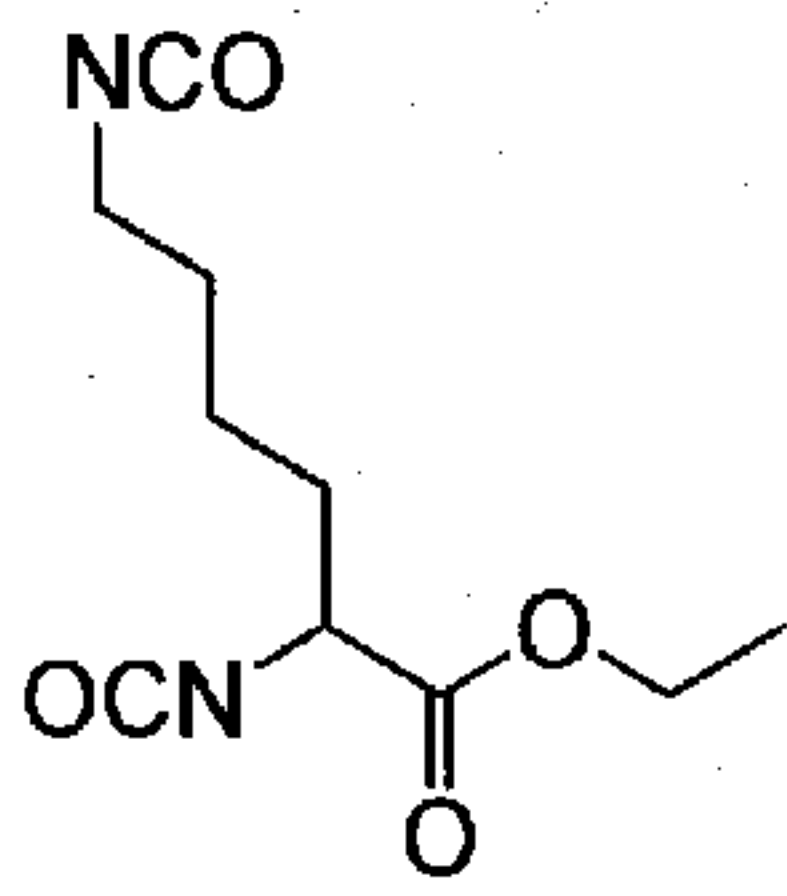
[0515]

[表98]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
237 A			71
238 A			71
239 A			72
240 A			71
241 A			71

[0516]

[表99]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
242 A			72

[0517] [実施例 2 2 9 B ~ 2 4 2 B]

化合物 A として、前記式 (S 2 - 2 9) で示される化合物を使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 3 - 2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0518]

[表100]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
229 B			84
230 B			80
231 B			84
232 B			82
233 B			83
234 B			84
235 B			82
236 B			83

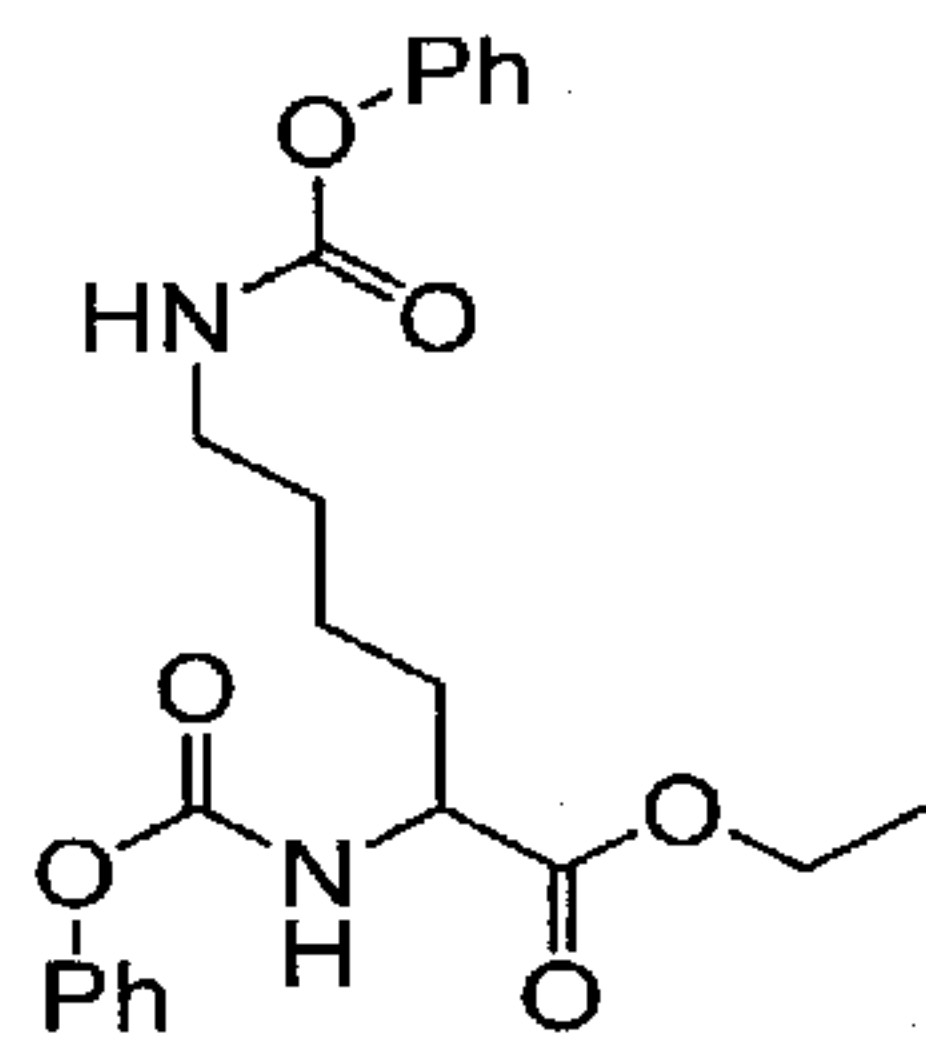
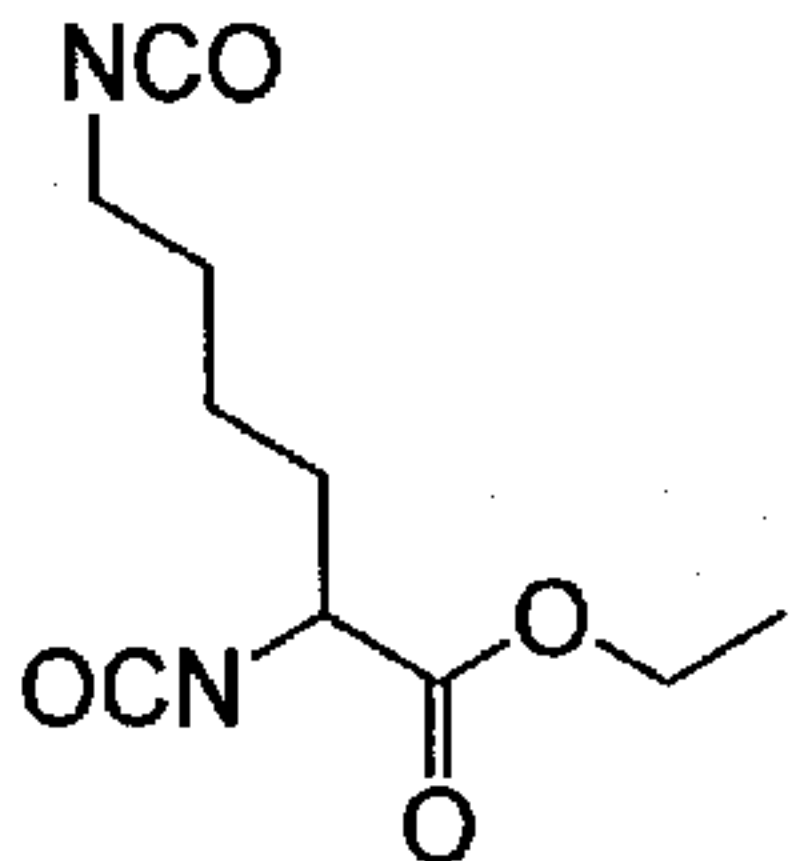
[0519]

[表101]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
237 B			82
238 B			82
239 B			84
240 B			84
241 B			85

[0520]

[表102]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
242 B			83

[0521] [実施例 2 4 3 A ～ 2 5 6 A]

化合物 A として、4，4’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを使用し、不活性溶媒としてベンジルトルエンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 4－1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0522]

[表103]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
243 A			77
244 A			74
245 A			73
246 A			72
247 A			73
248 A			73
249 A			71
250 A			72

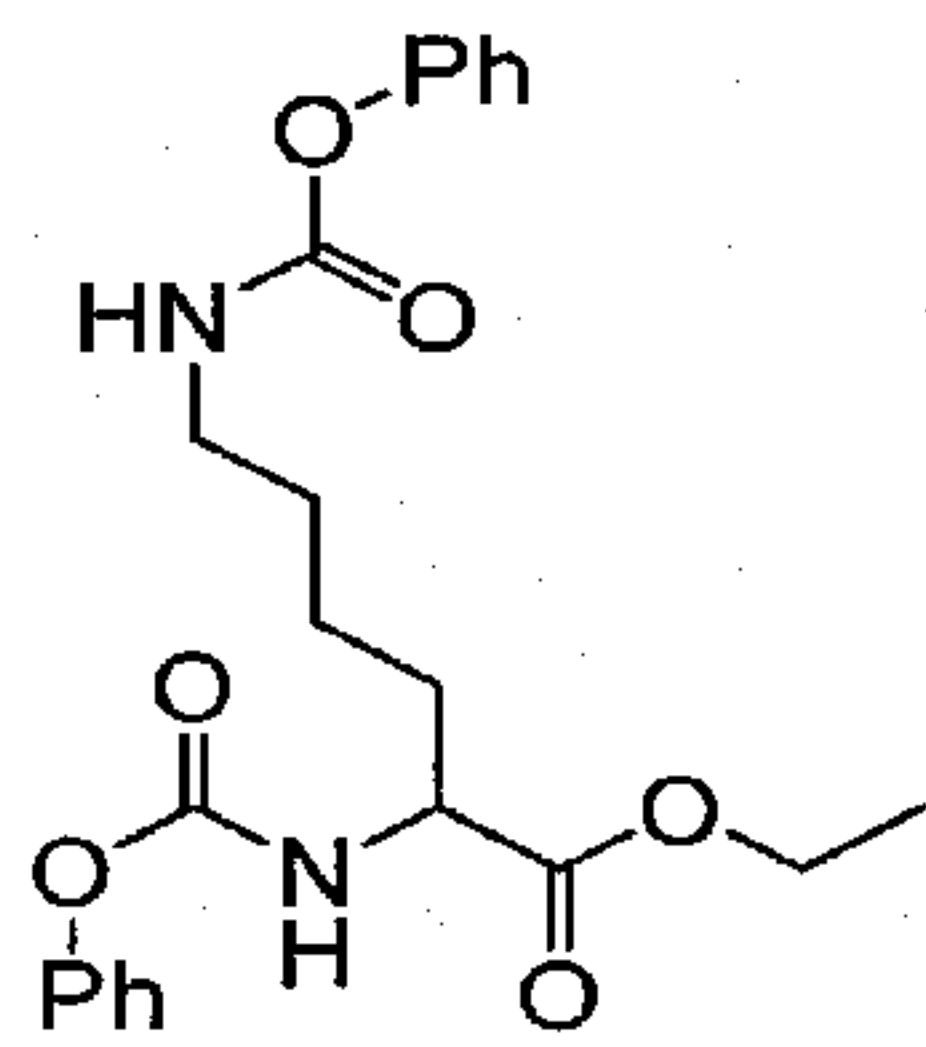
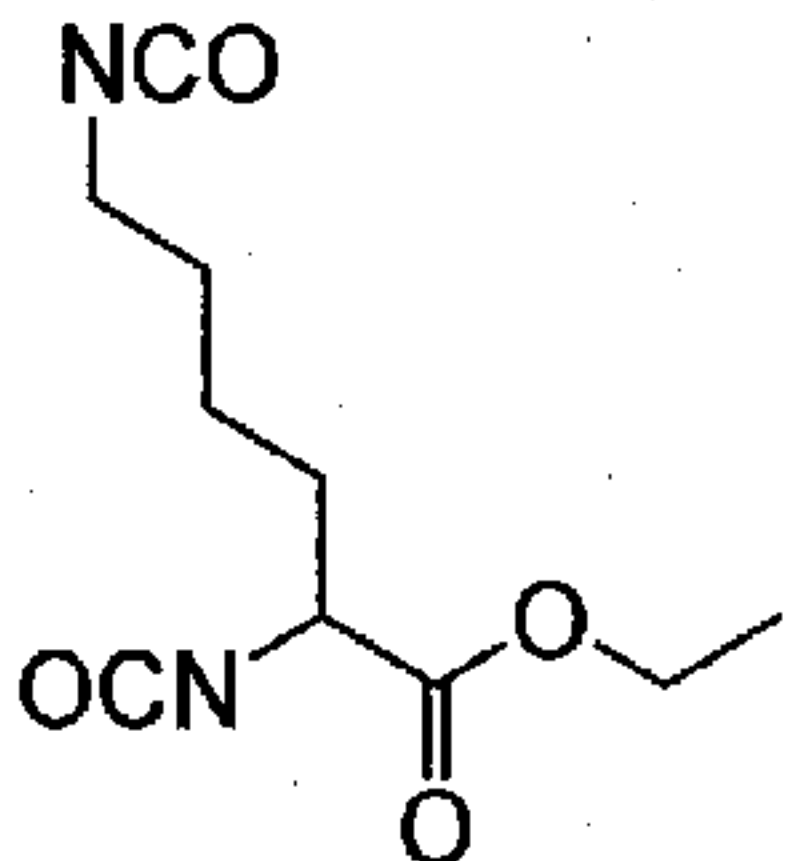
[0523]

[表104]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
251 A			72
252 A			72
253 A			72
254 A			71
255 A			72

[0524]

[表105]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
256 A			72

[0525] [実施例 2 4 3 B ～ 2 5 6 B]

不活性溶媒としてベンジルトルエンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 4 － 2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

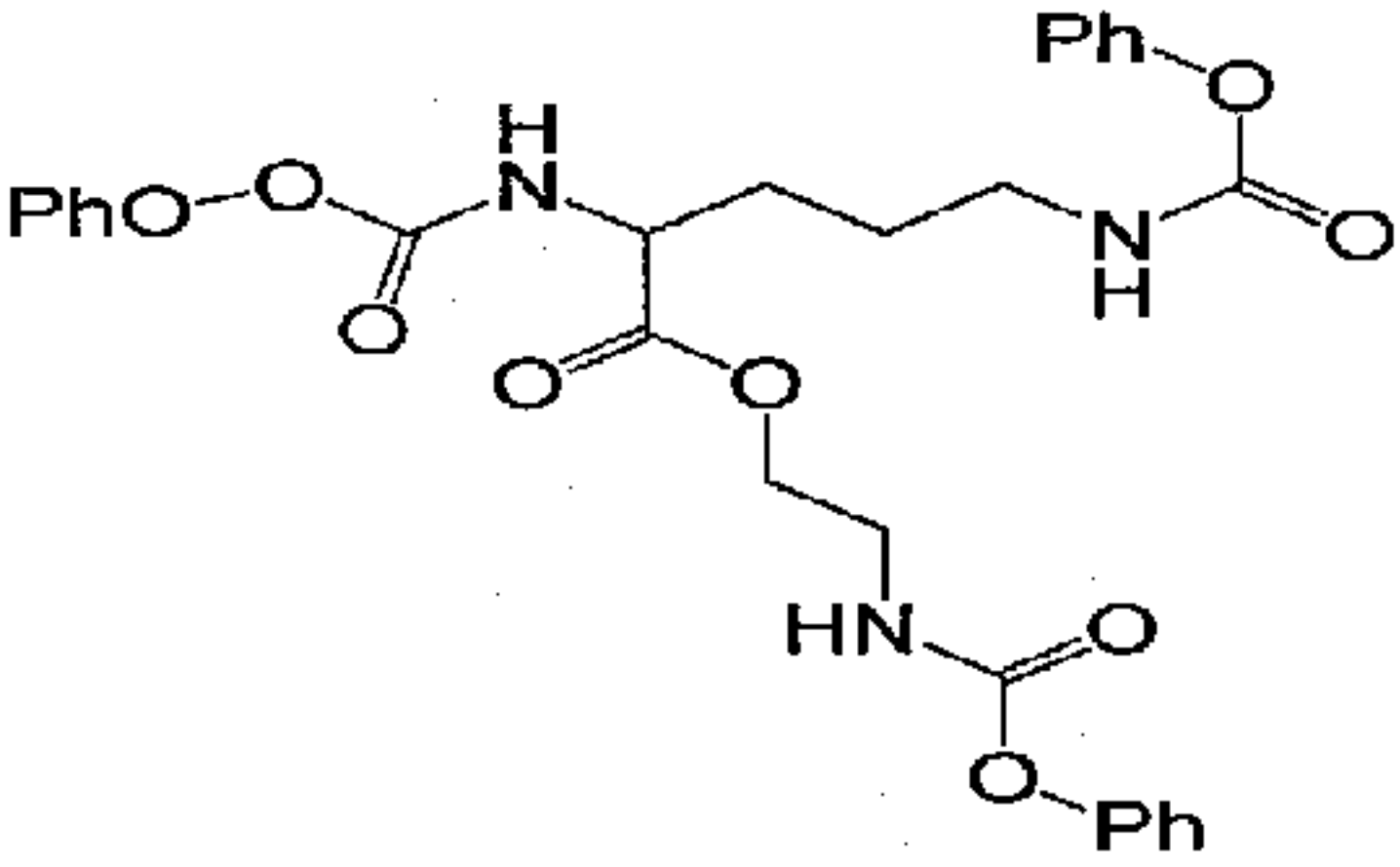
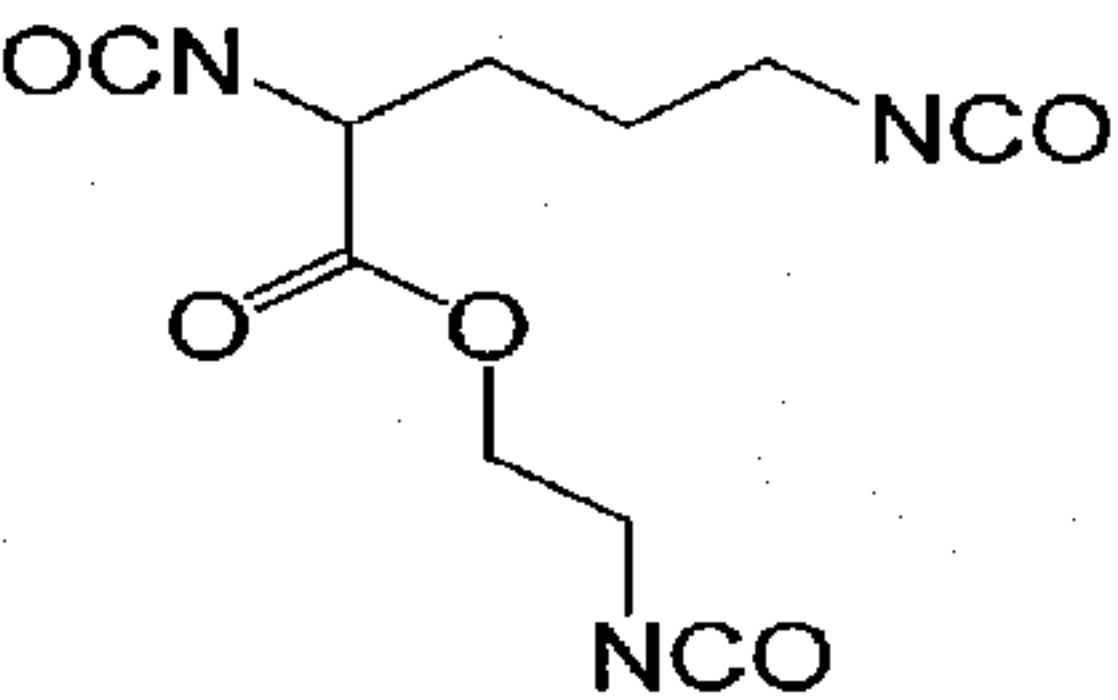
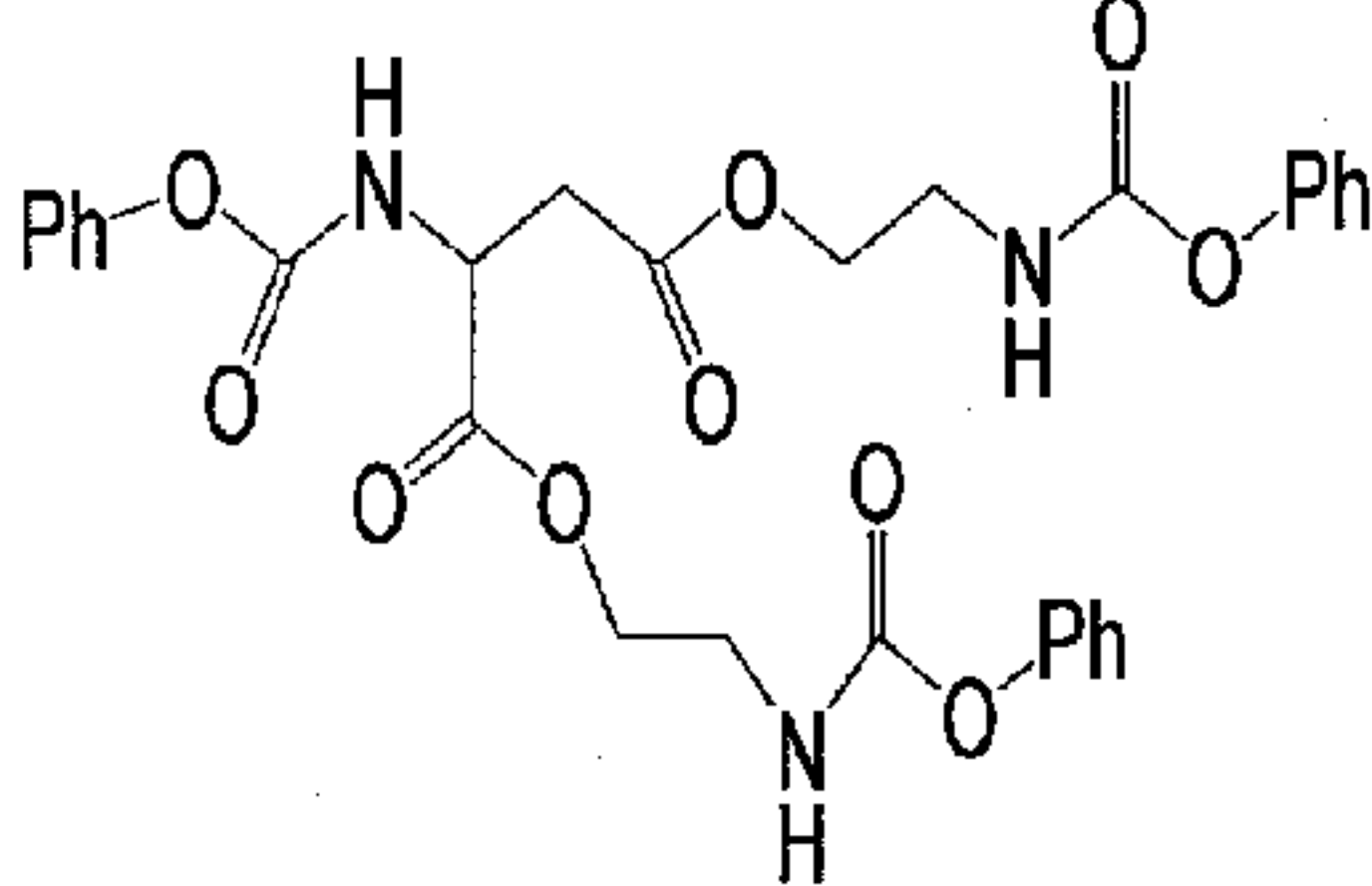
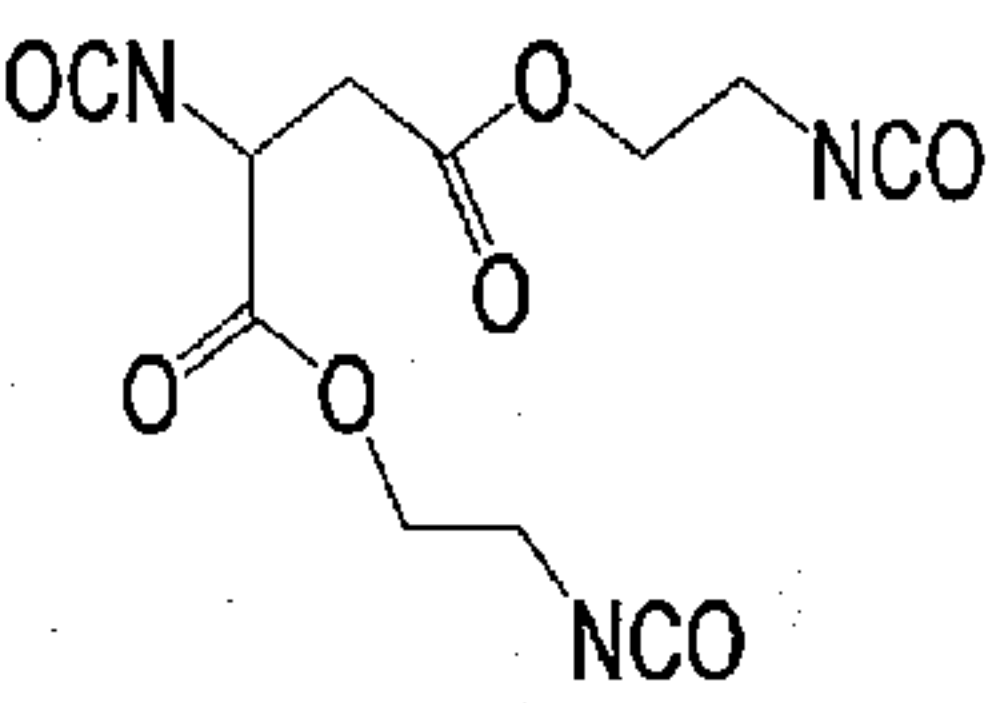
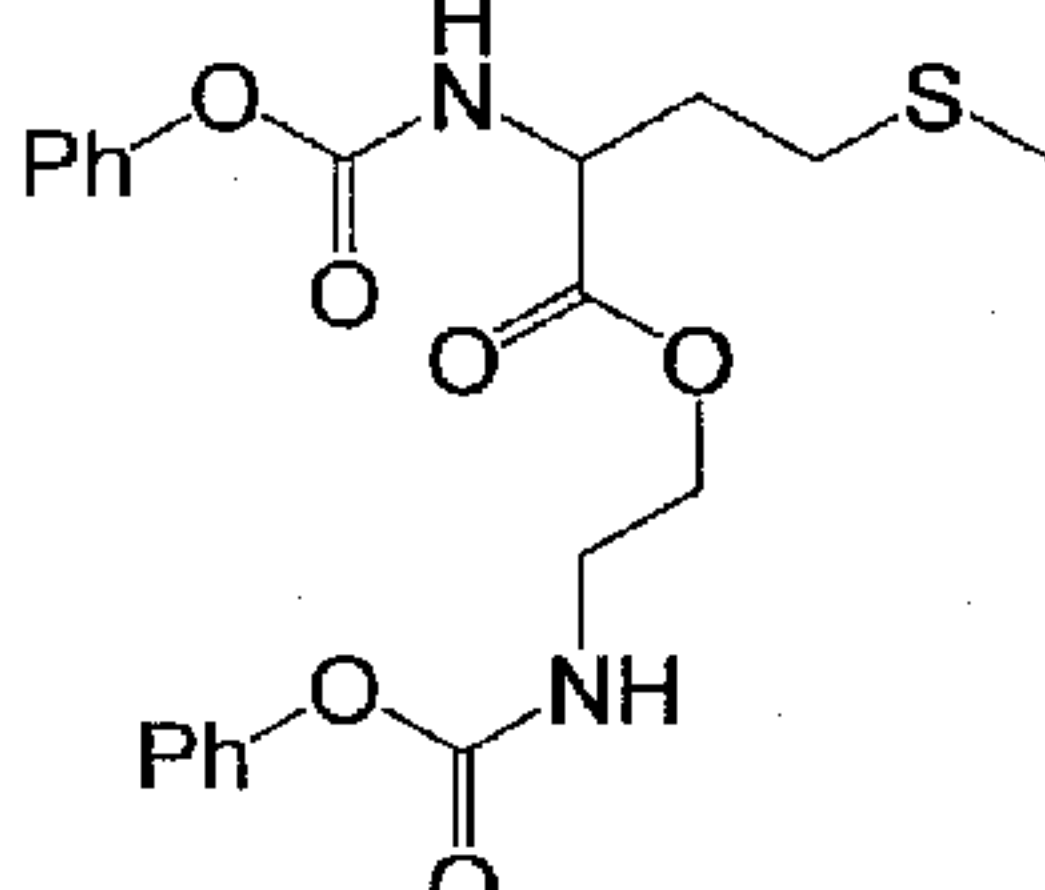
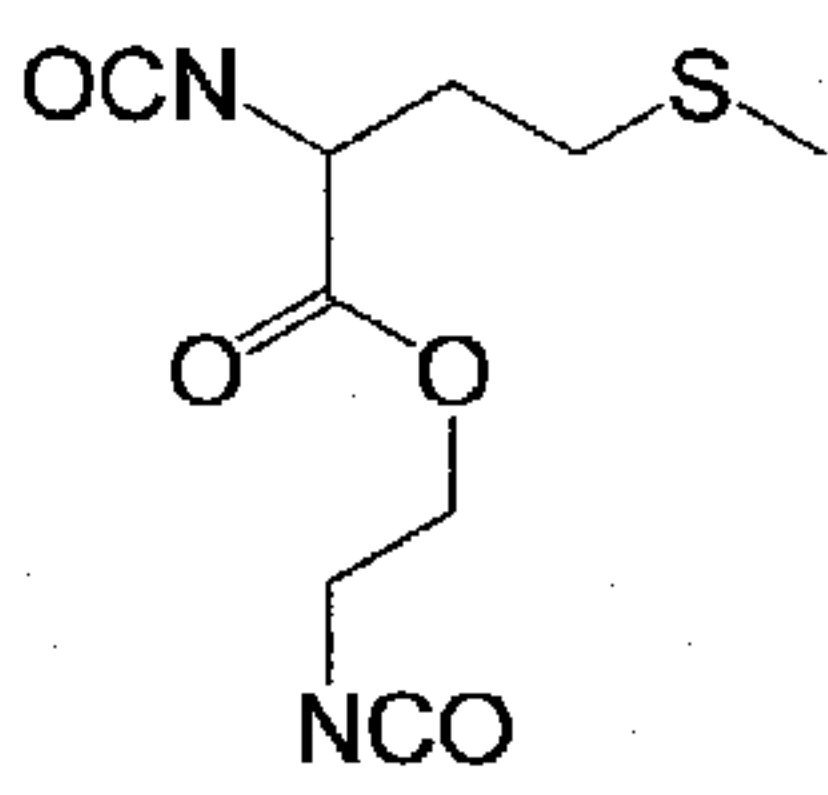
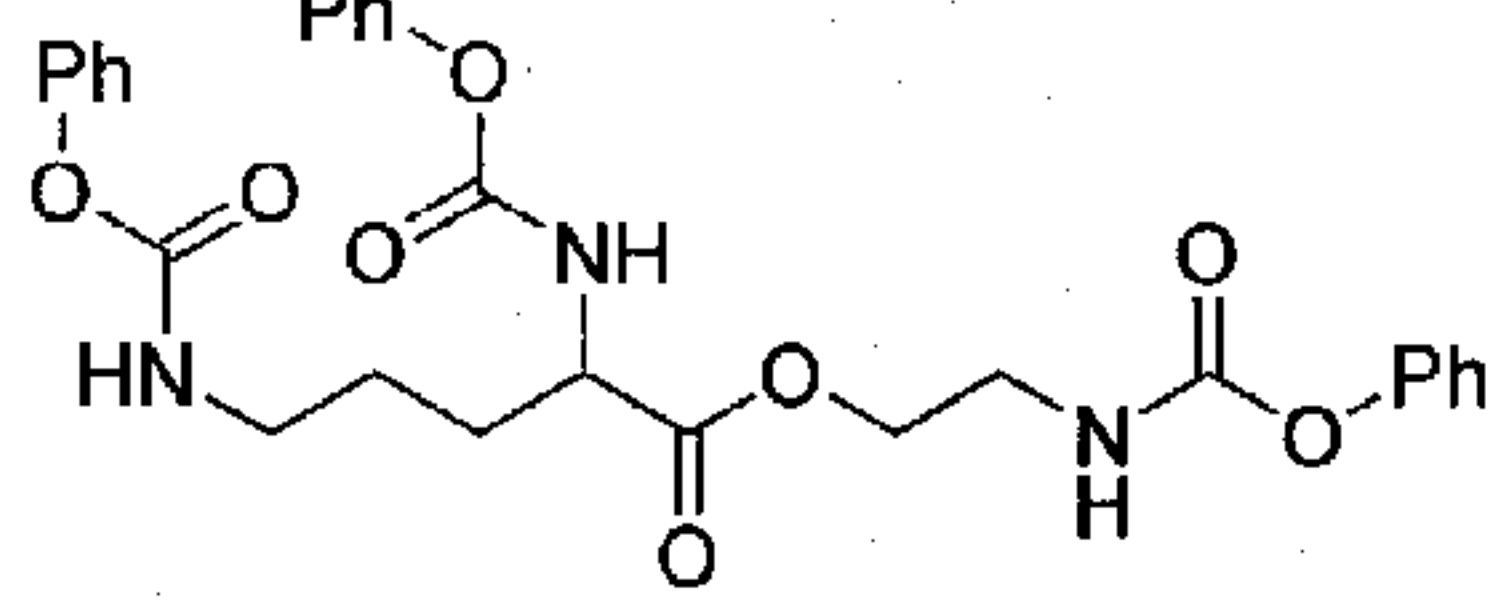
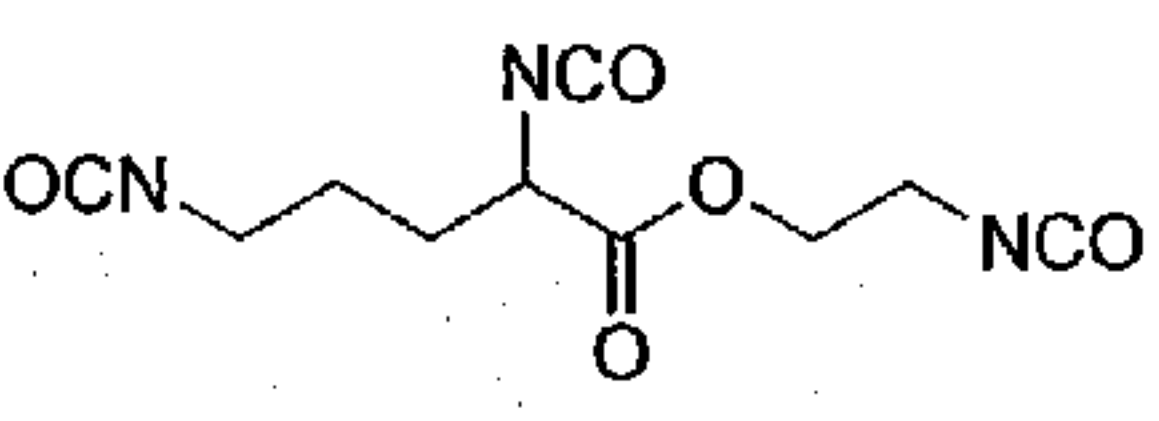
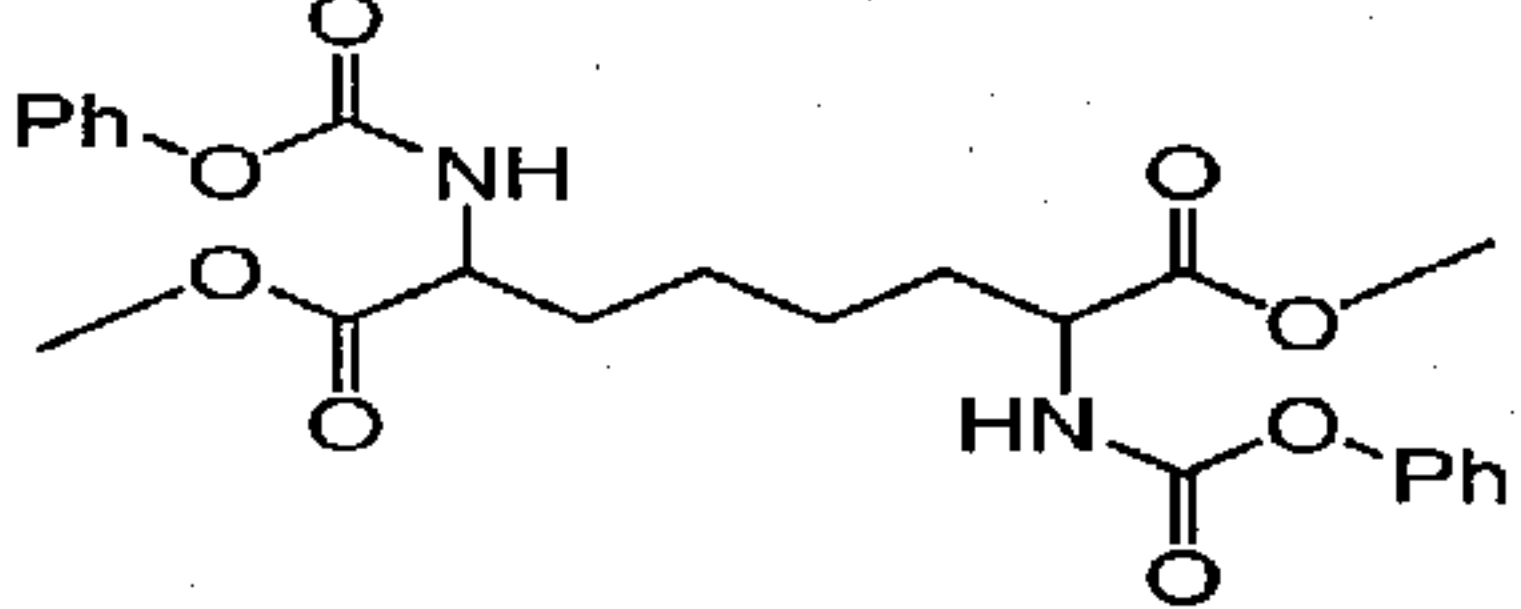
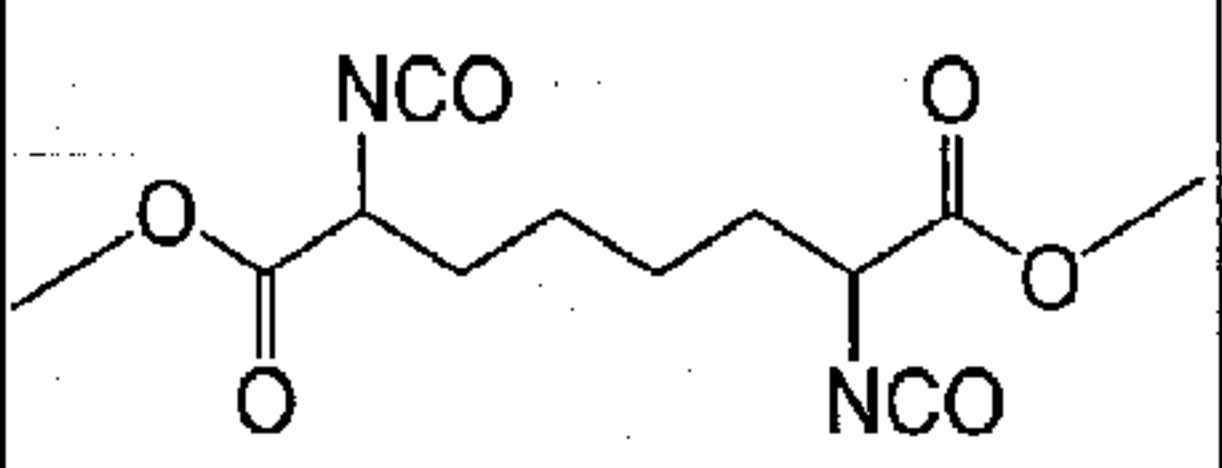
[0526]

[表106]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
243 B			84
244 B			81
245 B			85
246 B			83
247 B			84
248 B			85
249 B			82
250 B			84

[0527]

[表107]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
251 B			83
252 B			83
253 B			84
254 B			83
255 B			85

[0528]

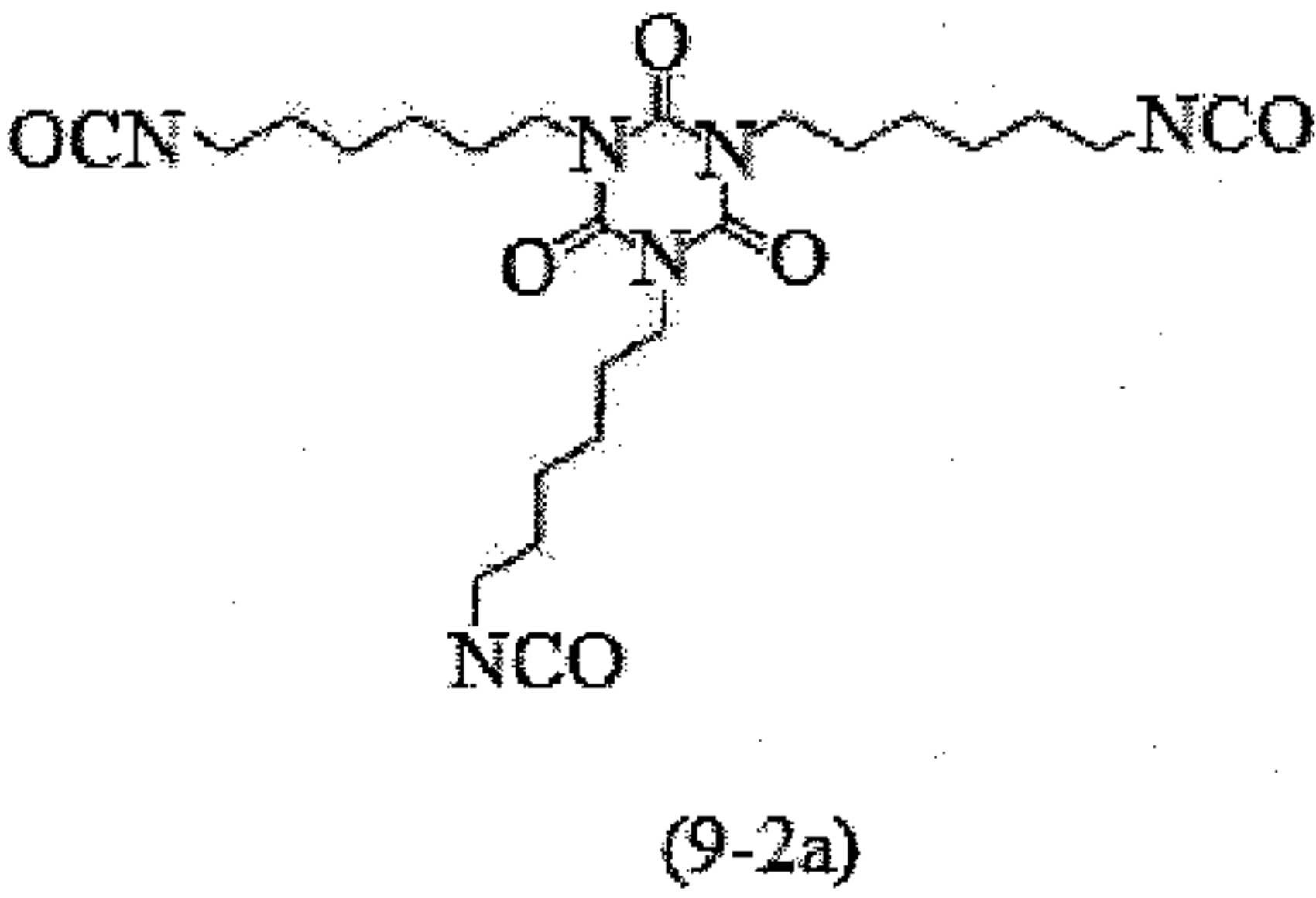
[表108]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
256 B			84

[0529] [実施例 2 5 7 A ～ 2 7 1 A]

化合物 A として下記式（9－2 a）で示される化合物を使用し、不活性溶媒としてベンジルトルエンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 4－1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0530] [化94]



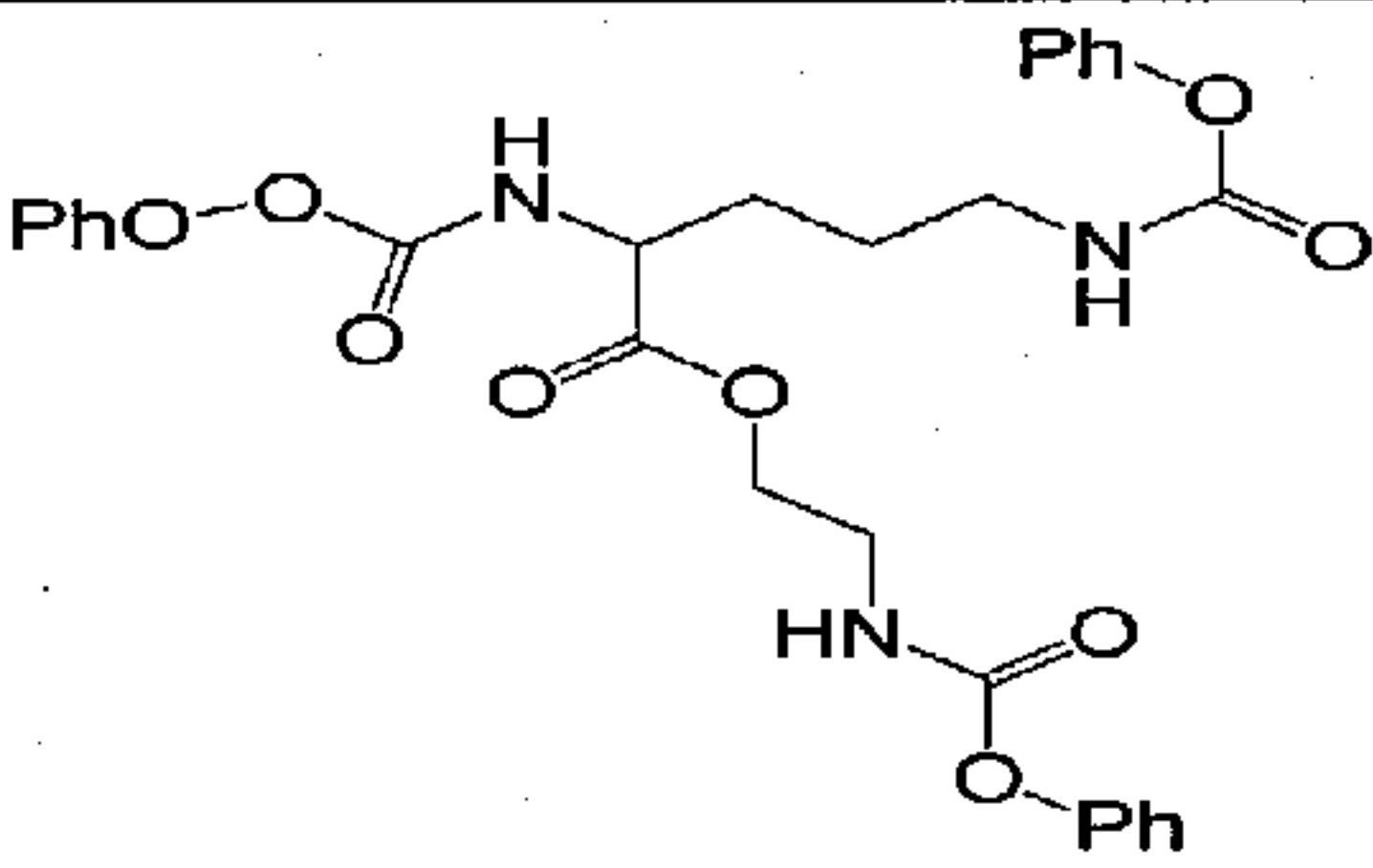
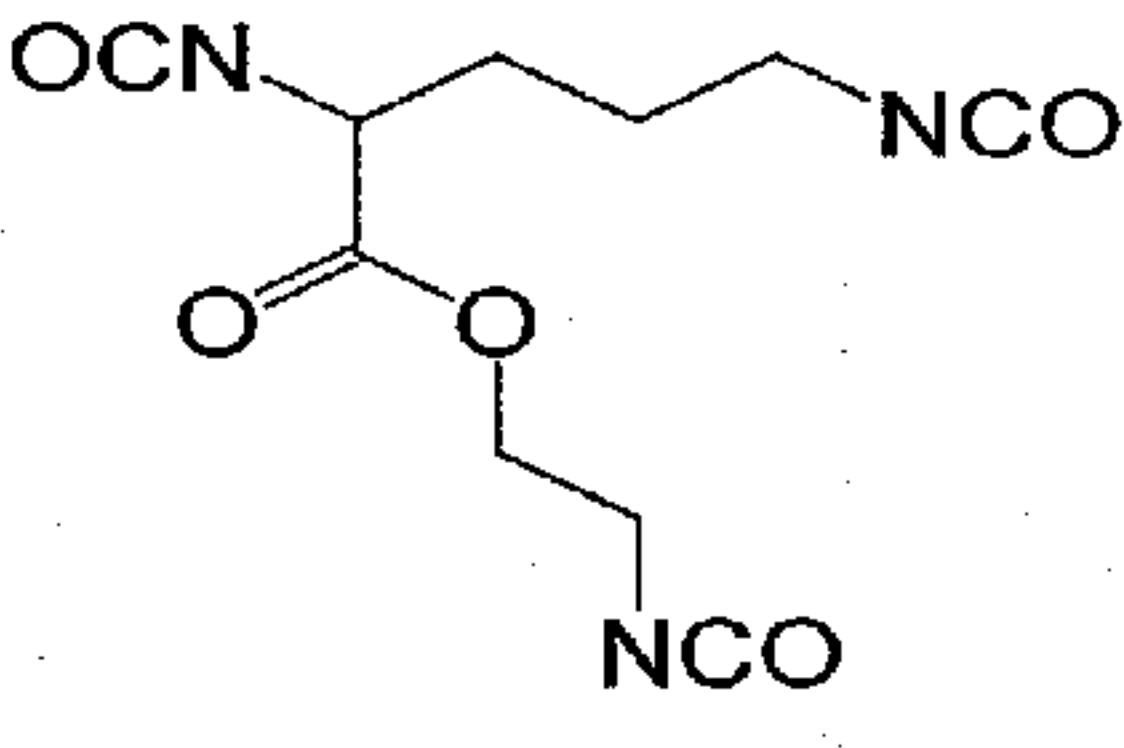
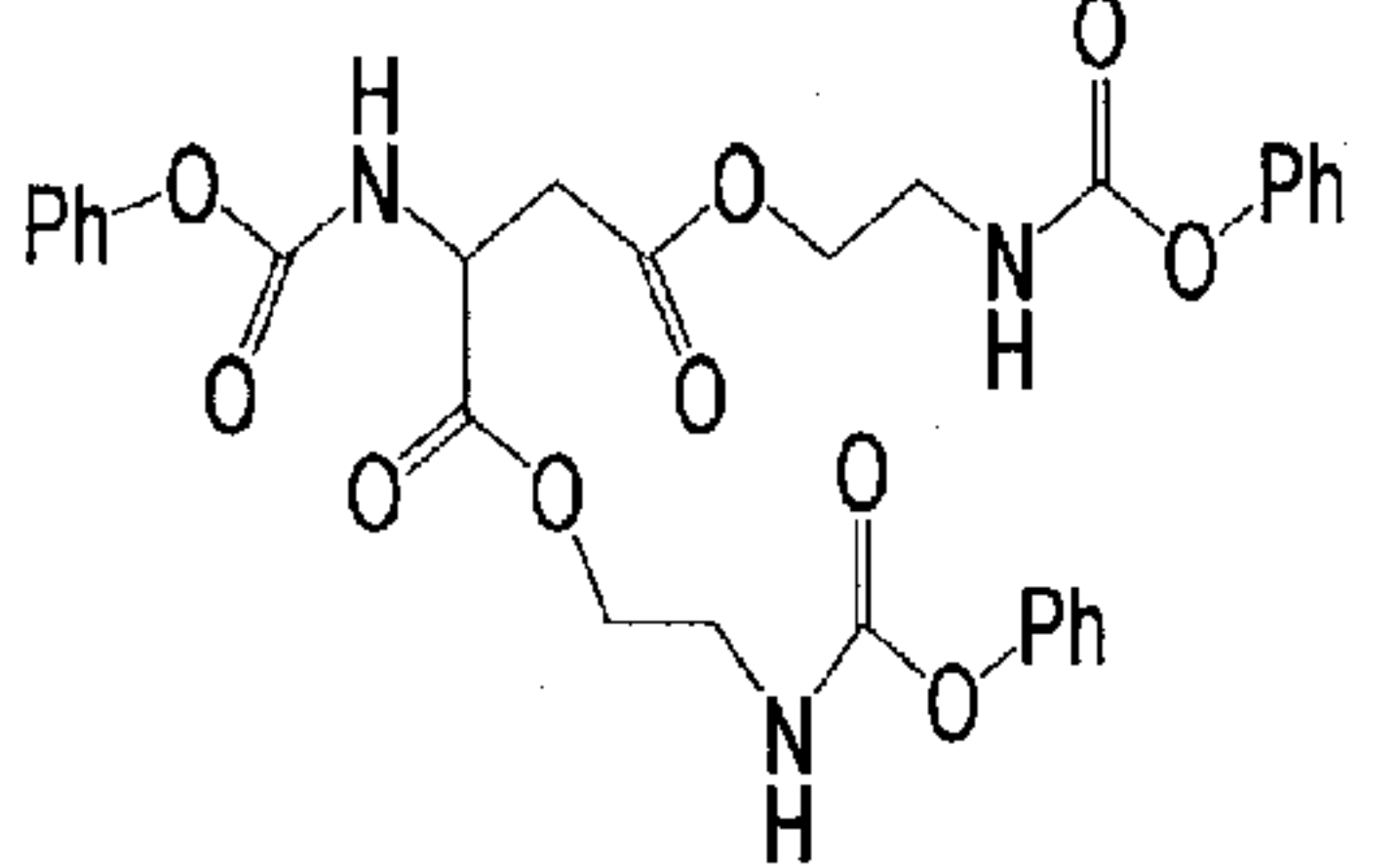
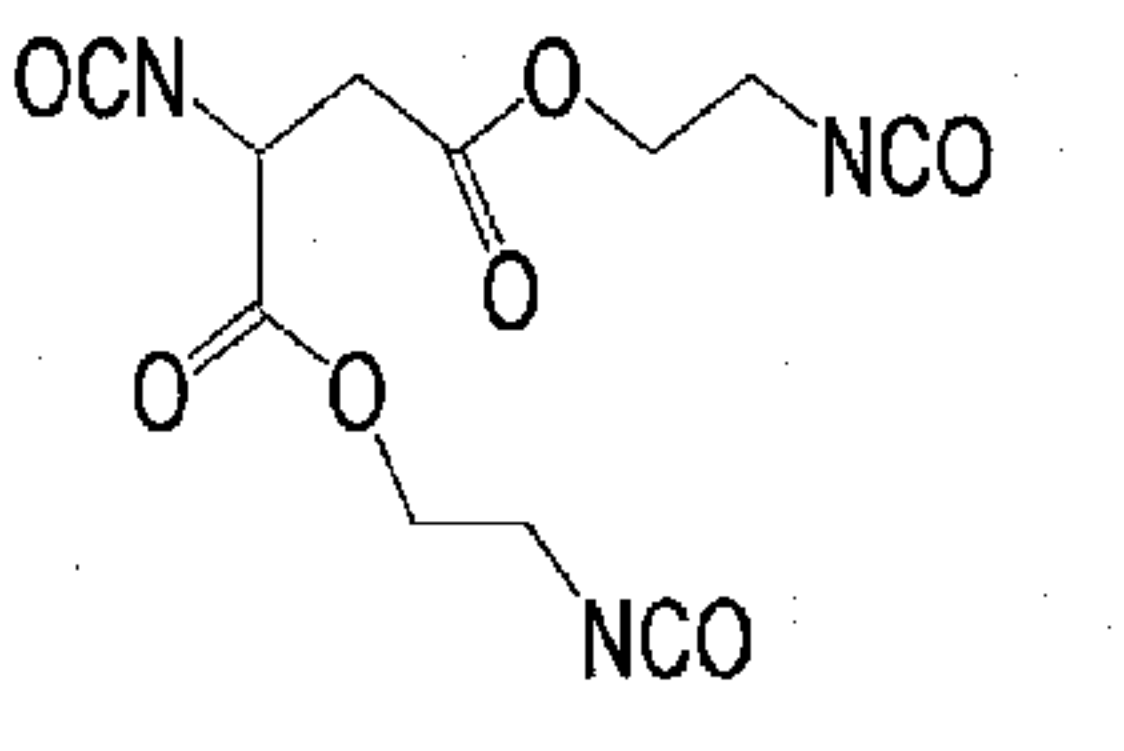
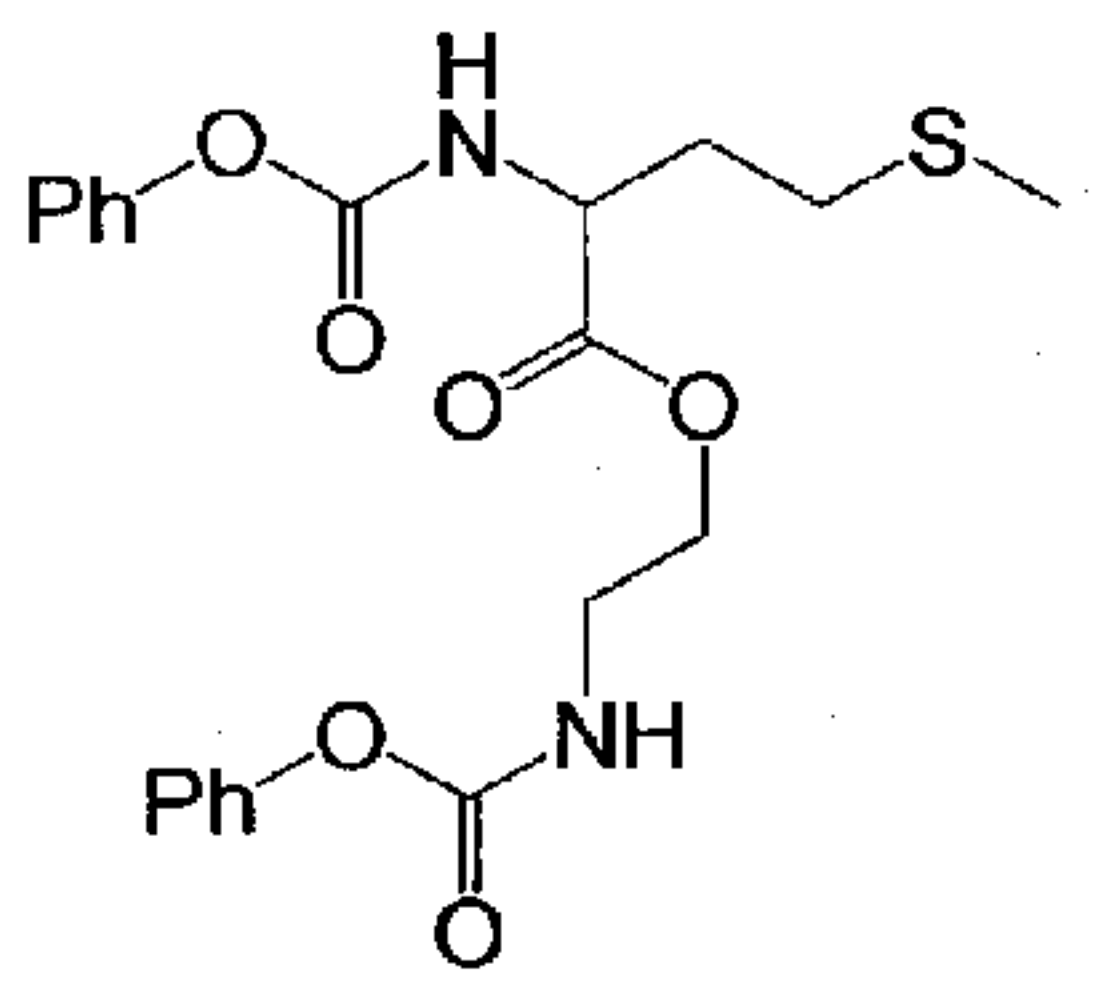
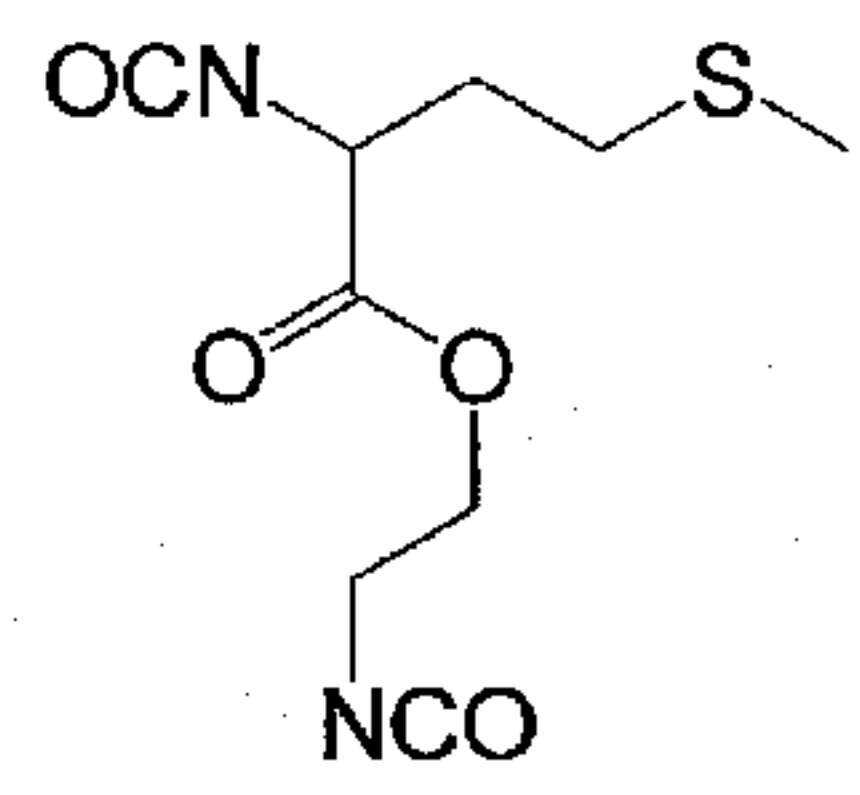
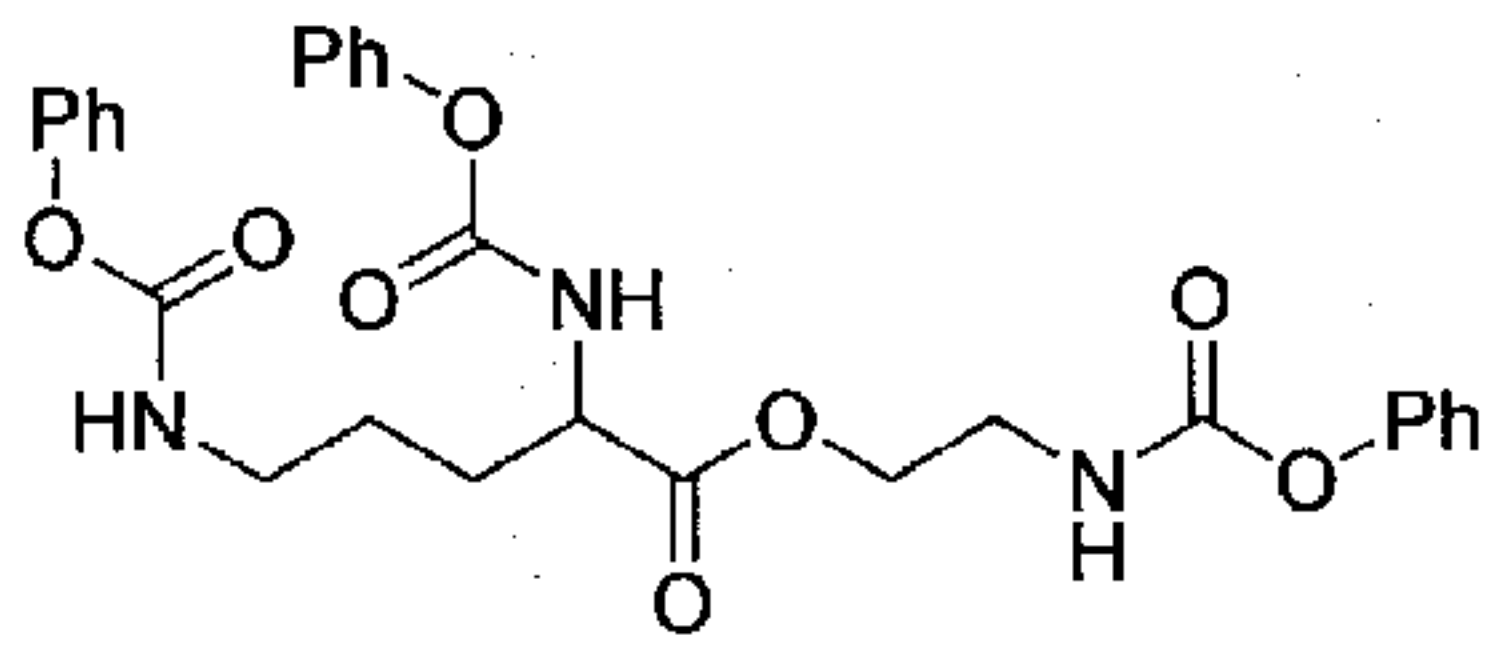
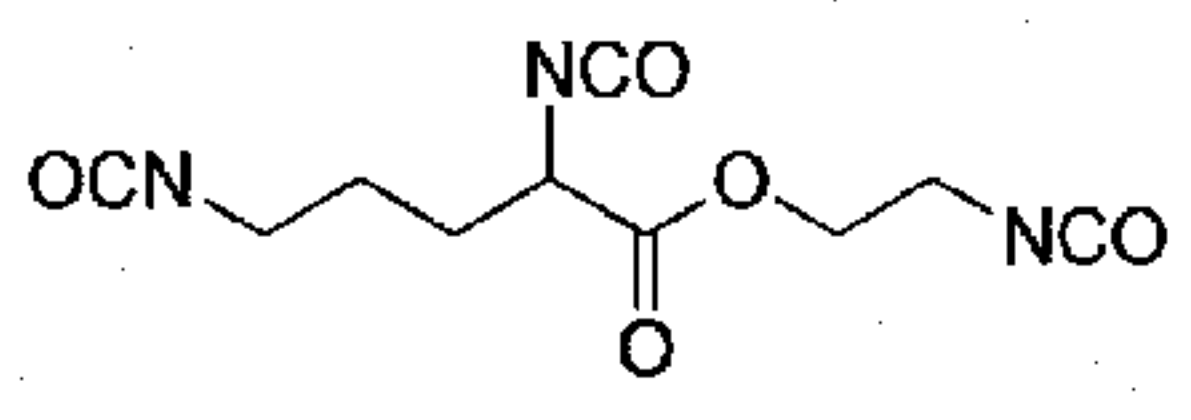
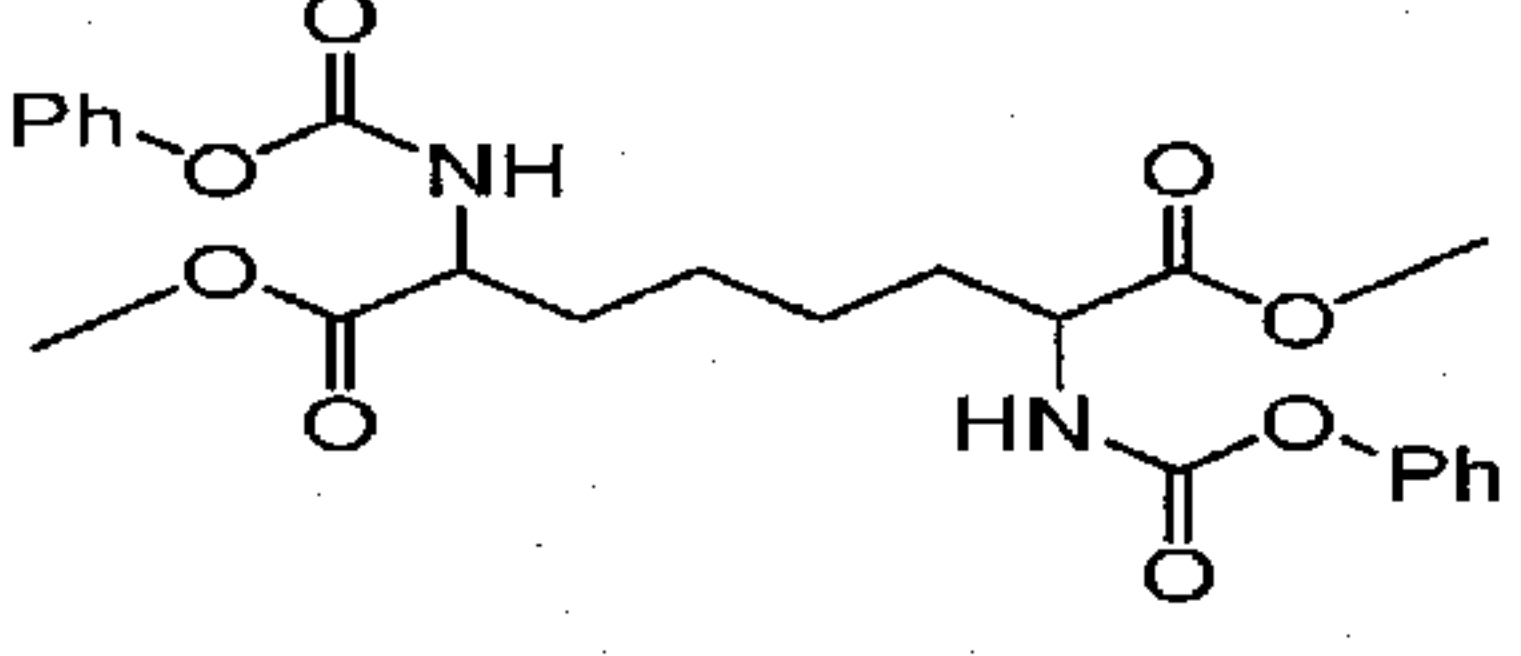
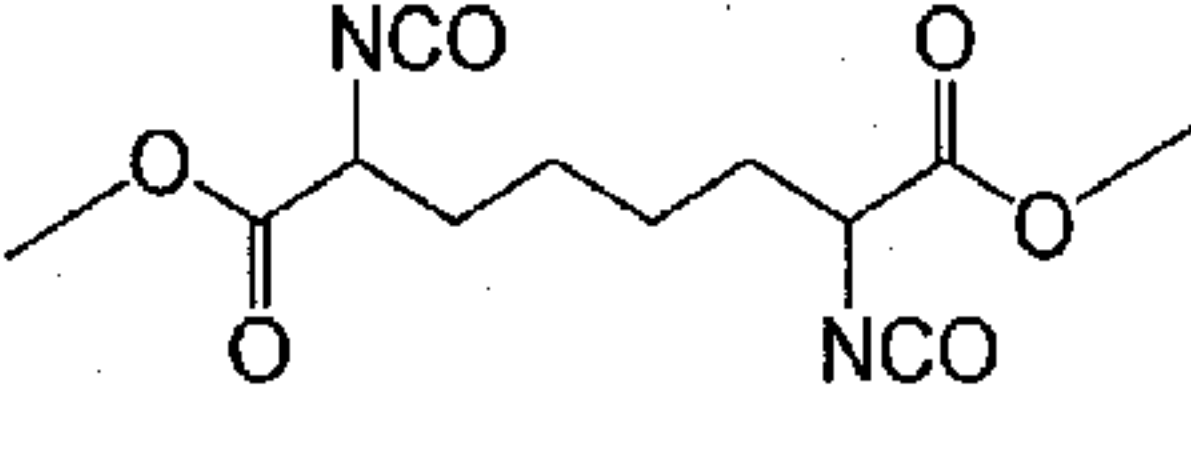
[0531]

[表109]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
257 A			78
258 A			75
259 A			74
260 A			73
261 A			73
262 A			73
263 A			72
264 A			72

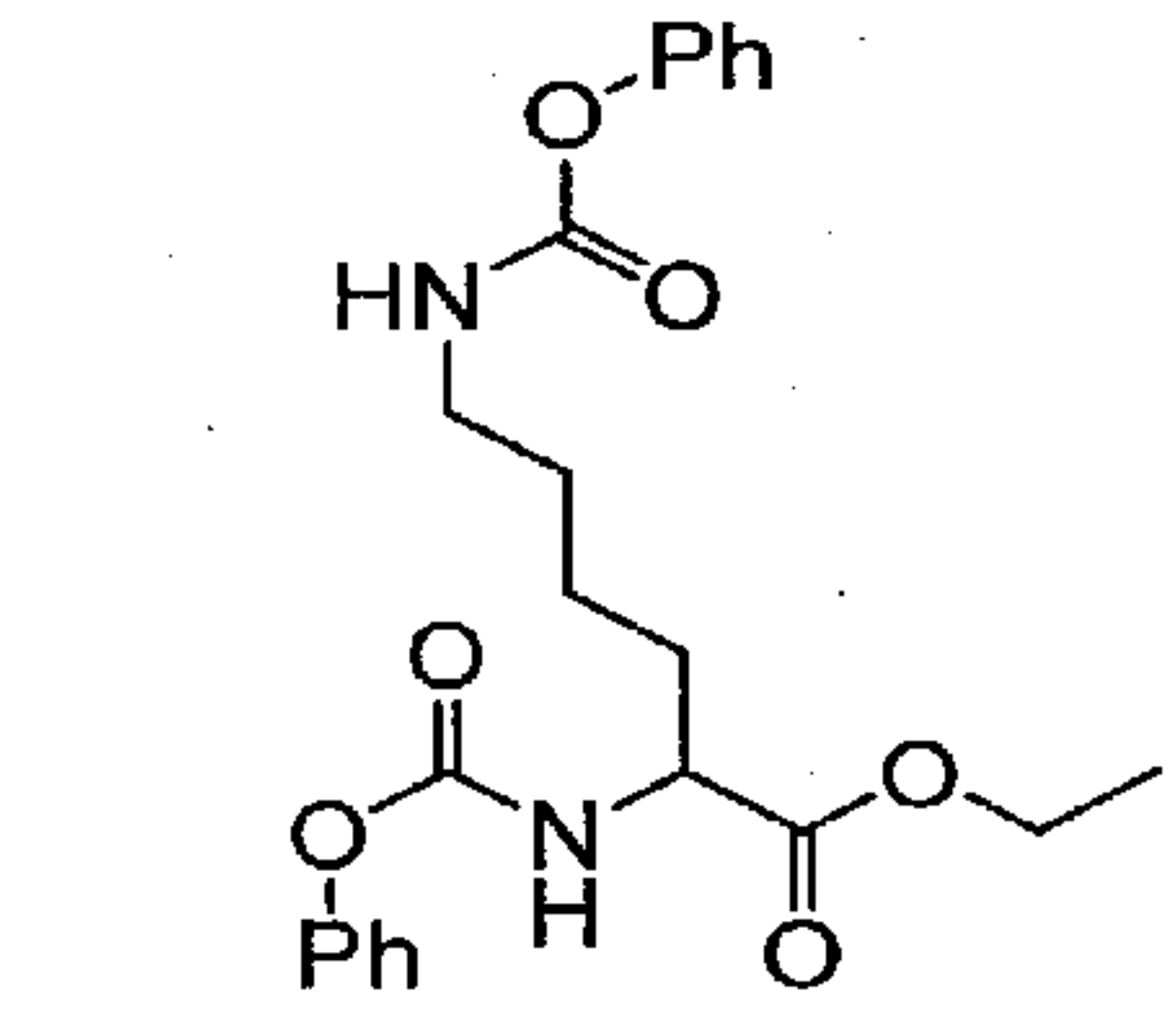
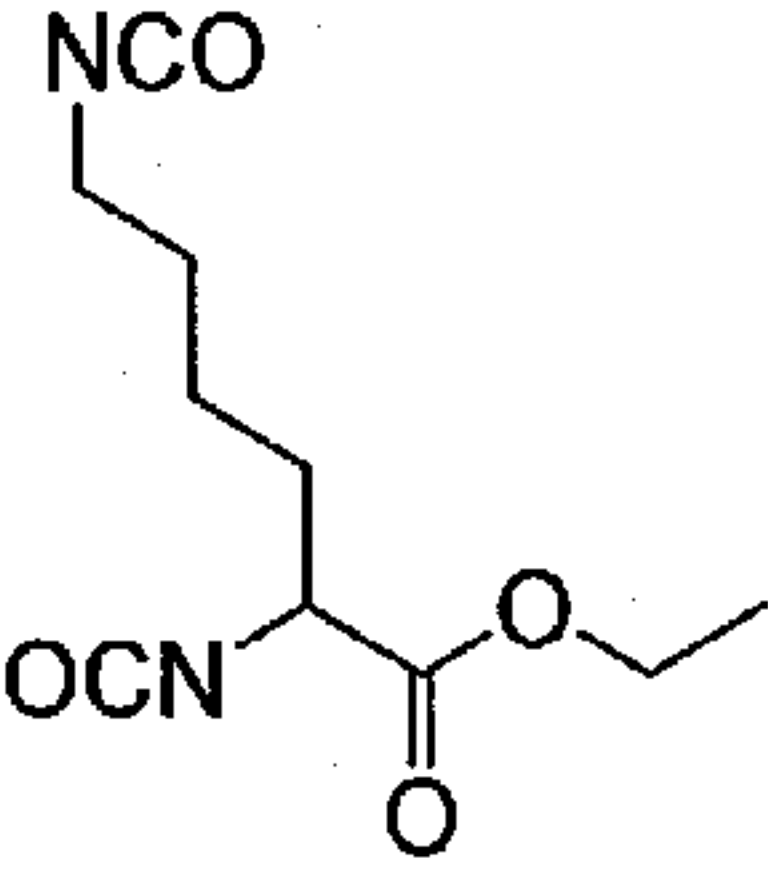
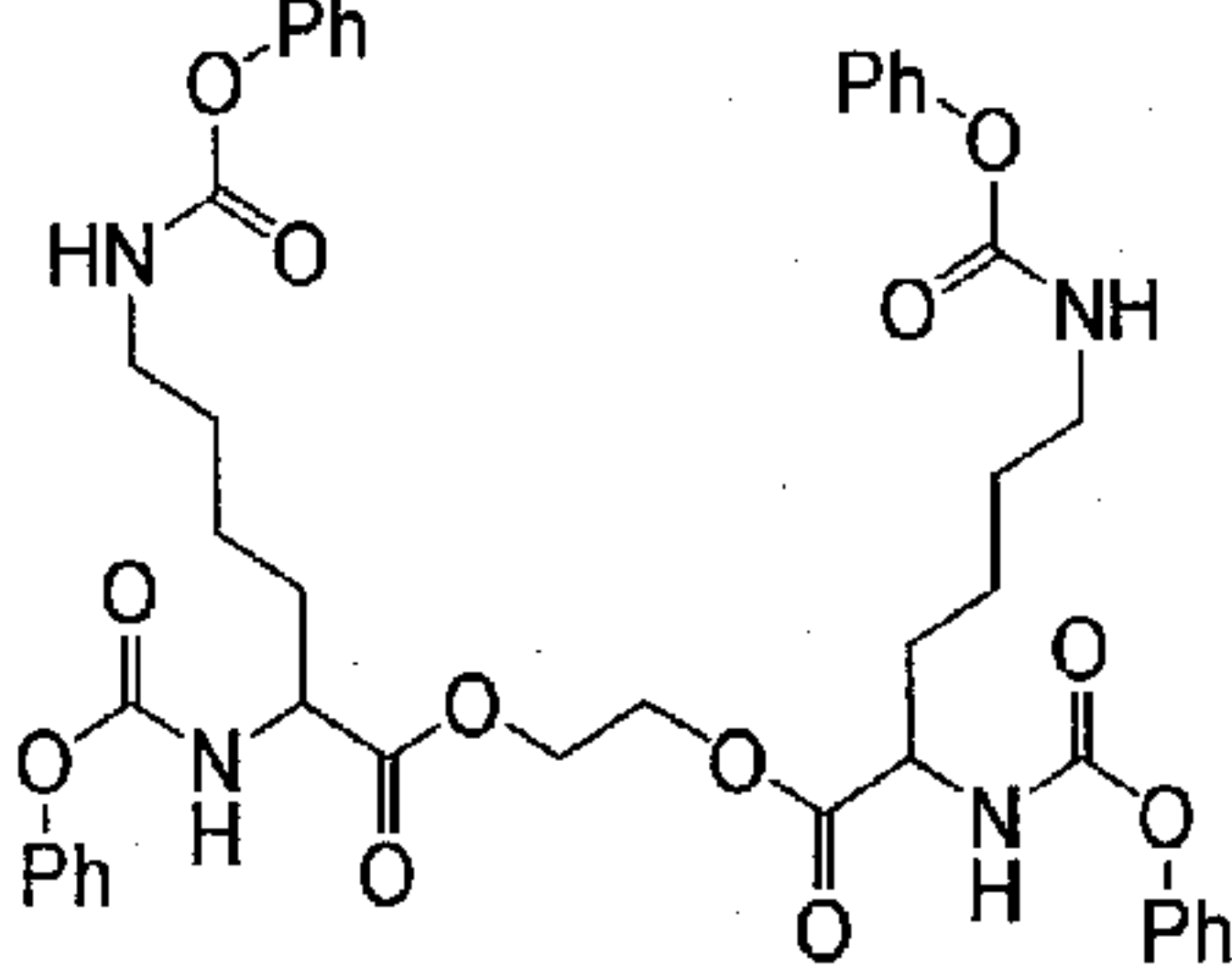
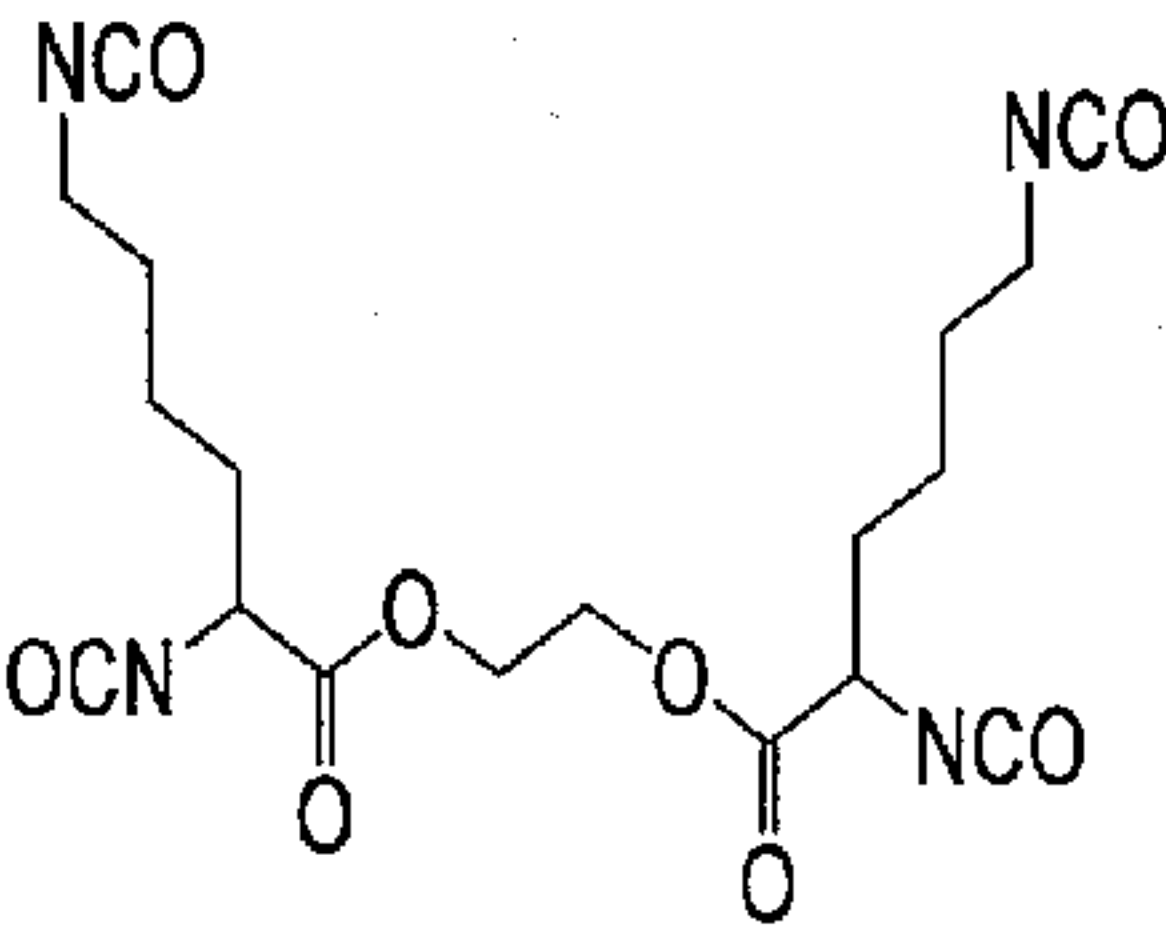
[0532]

[表110]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
265 A			72
266 A			73
267 A			73
268 A			72
269 A			73

[0533]

[表111]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
270 A			72
271 A			56

[0534] [実施例 2 5 7 B ～ 2 7 1 B]

化合物 A として前記式 (9 - 2 a) で示される化合物を使用し、不活性溶媒としてベンジルトルエンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 4 - 2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

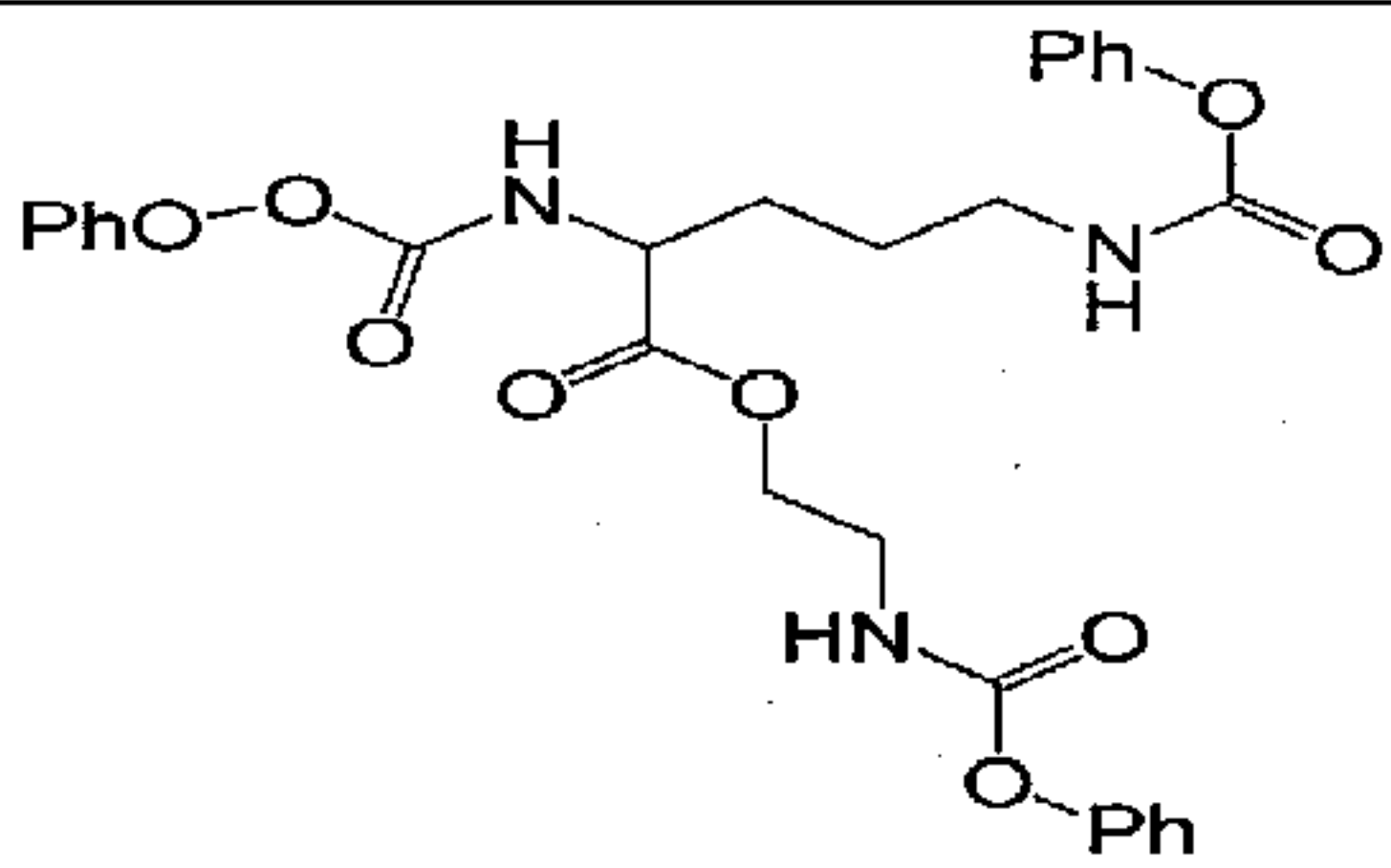
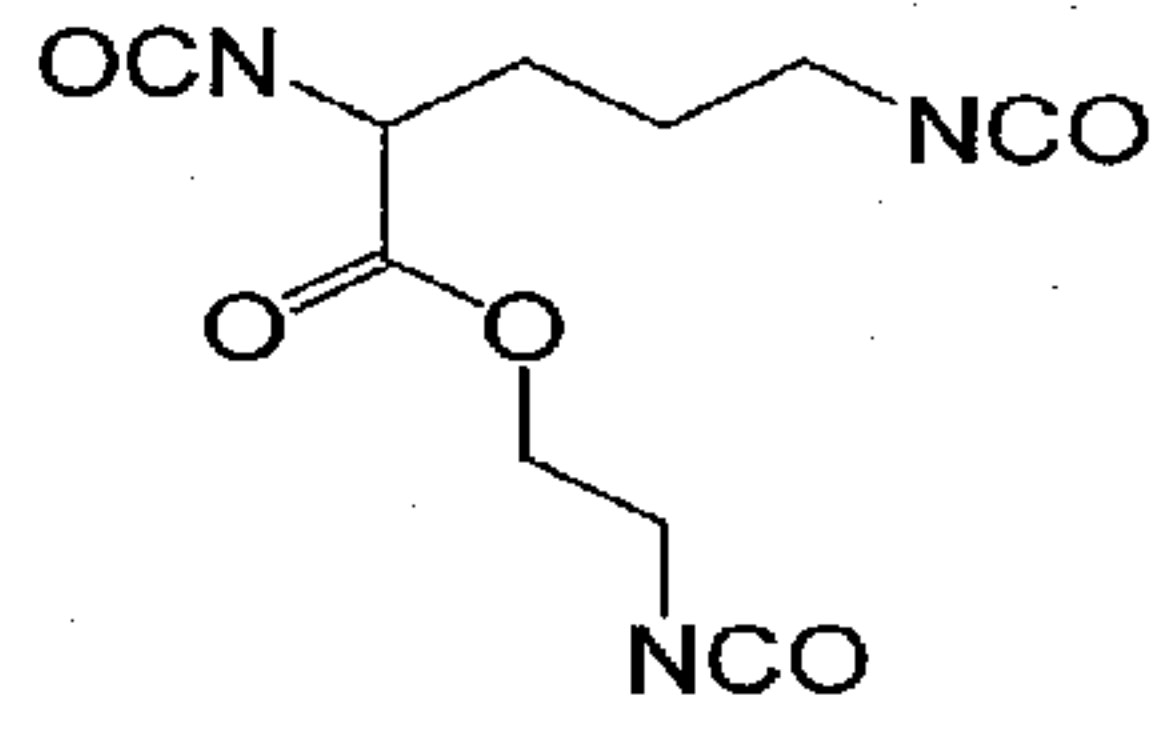
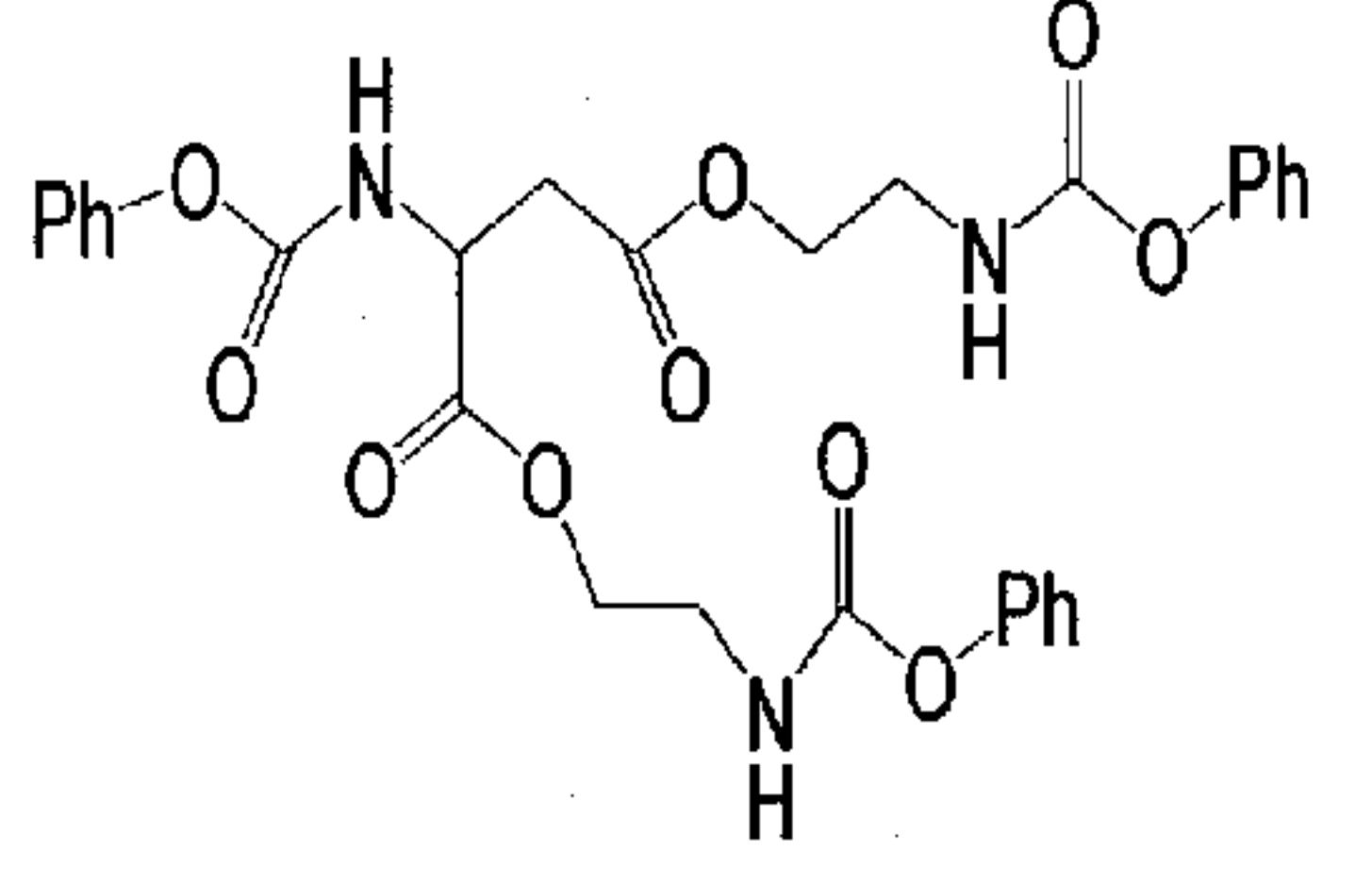
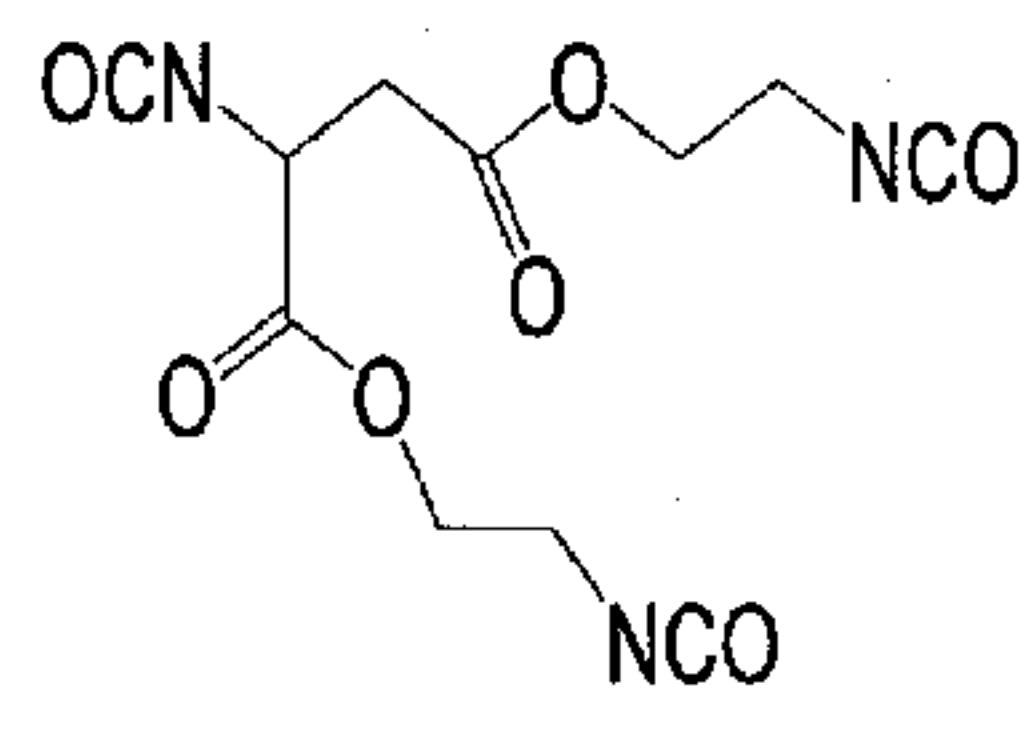
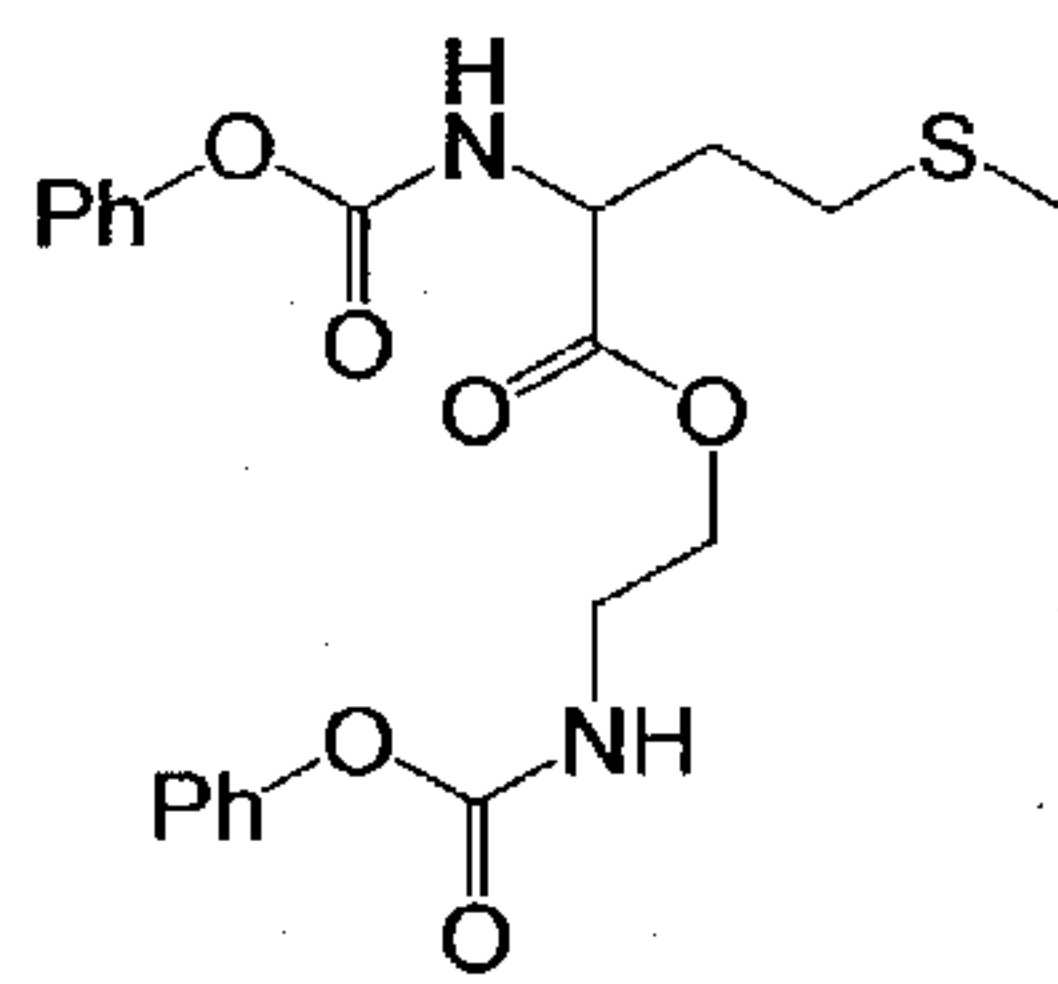
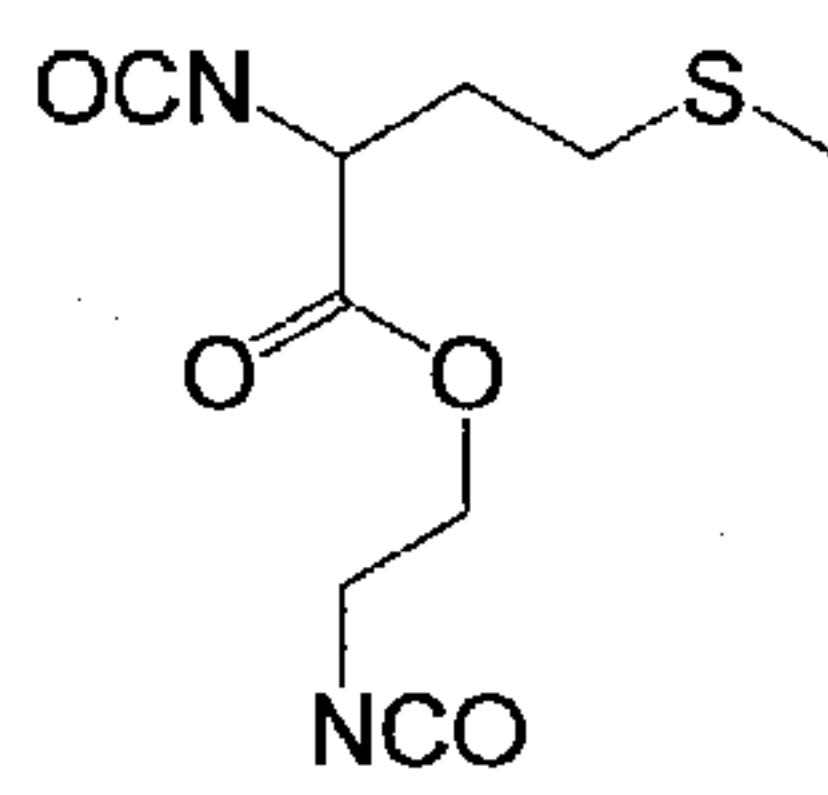
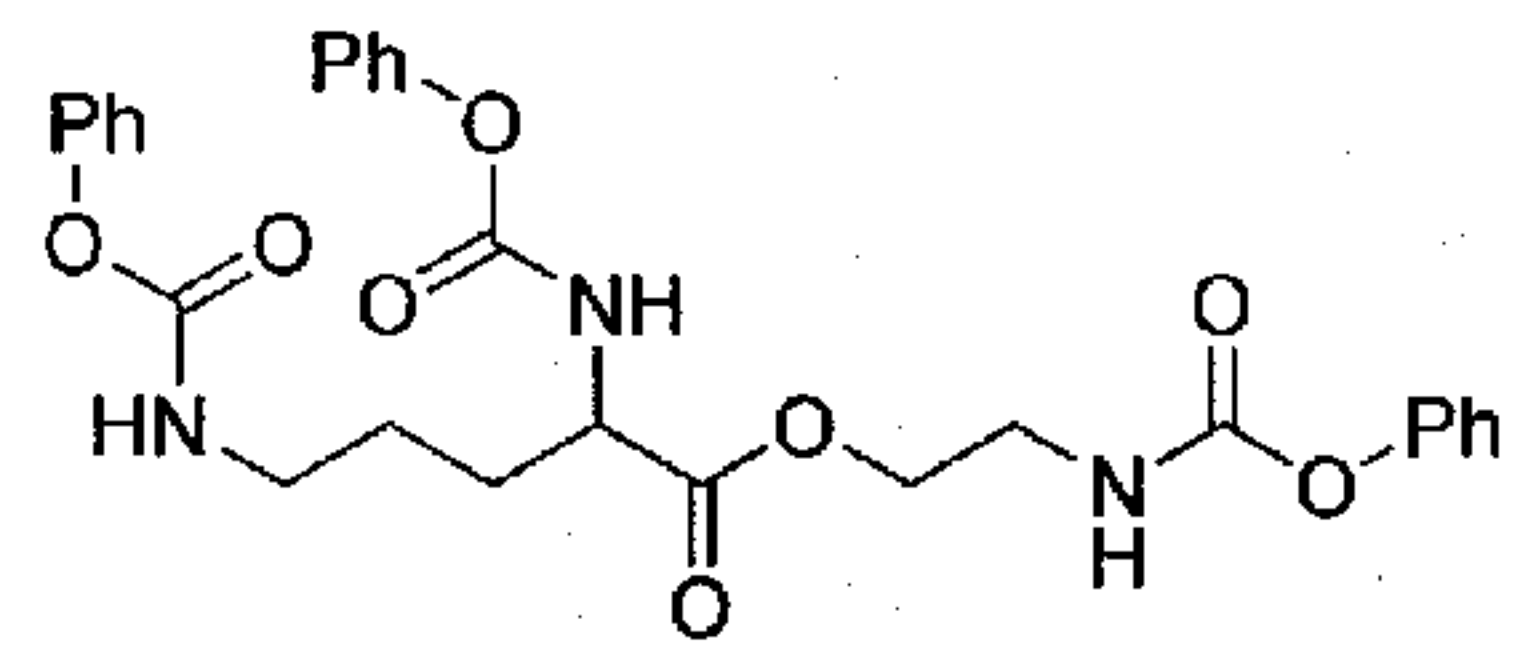
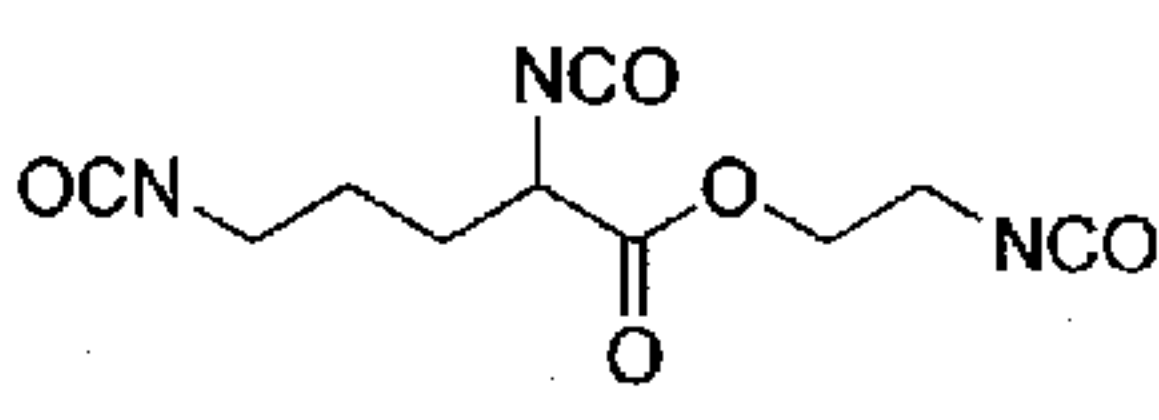
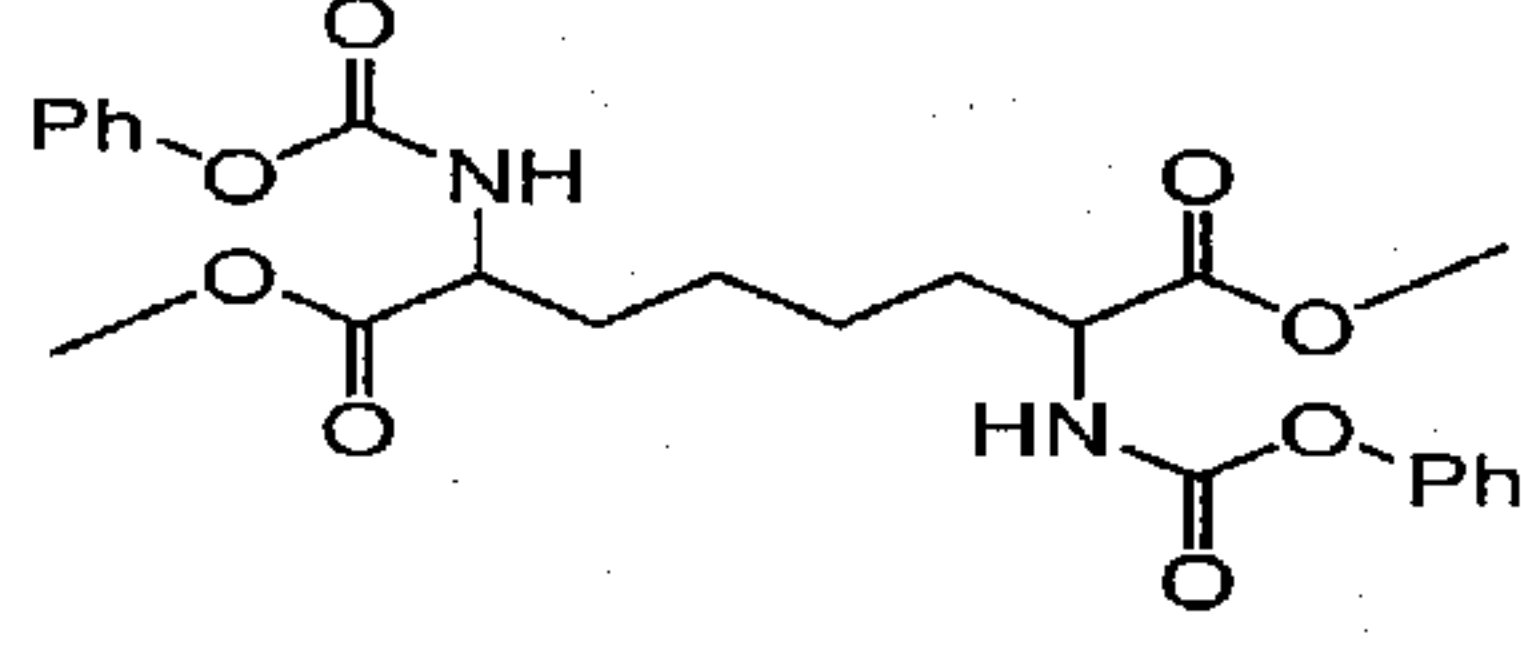
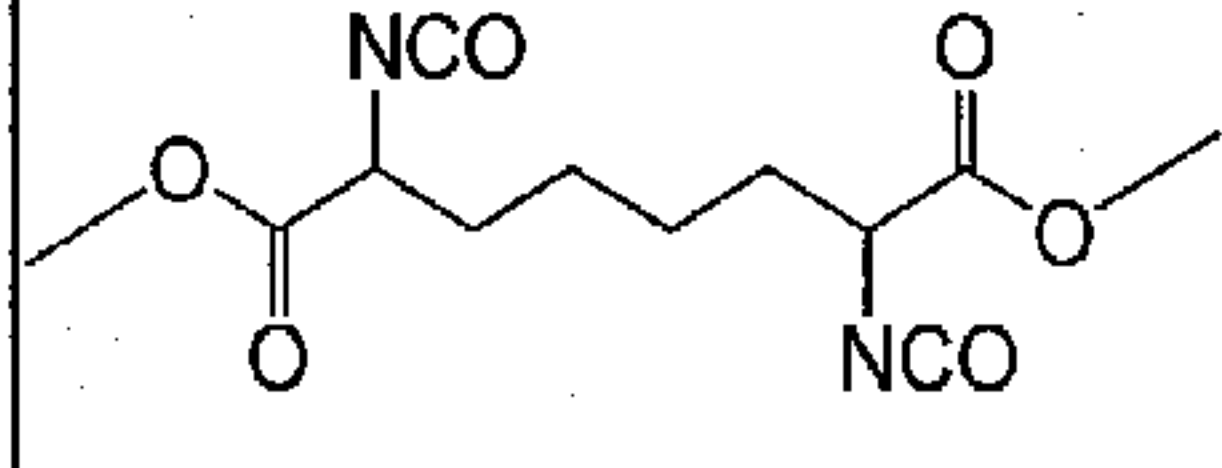
[0535]

[表112]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
257 B			86
258 B			84
259 B			85
260 B			84
261 B			84
262 B			86
263 B			85
264 B			83

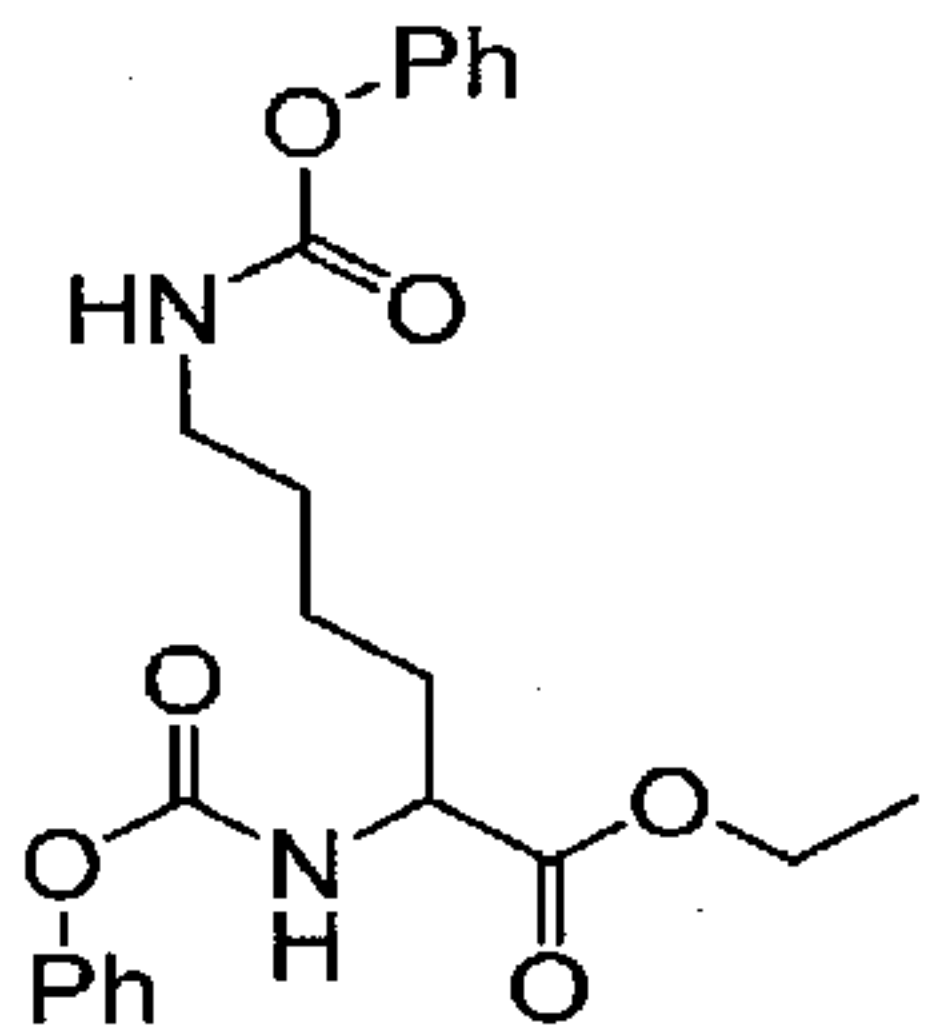
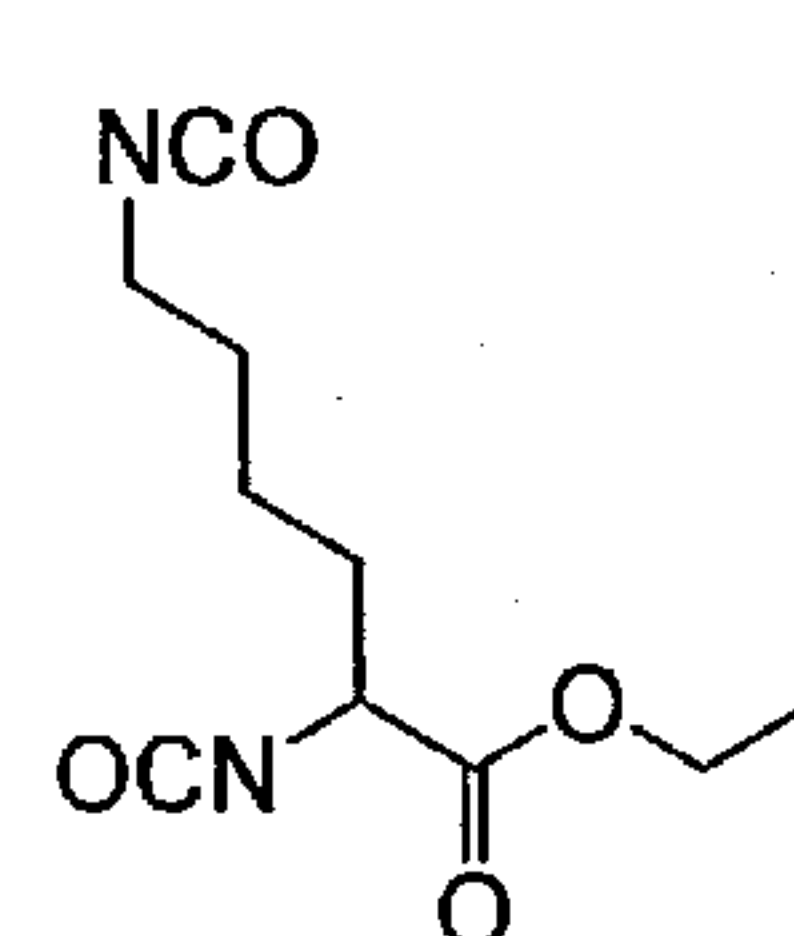
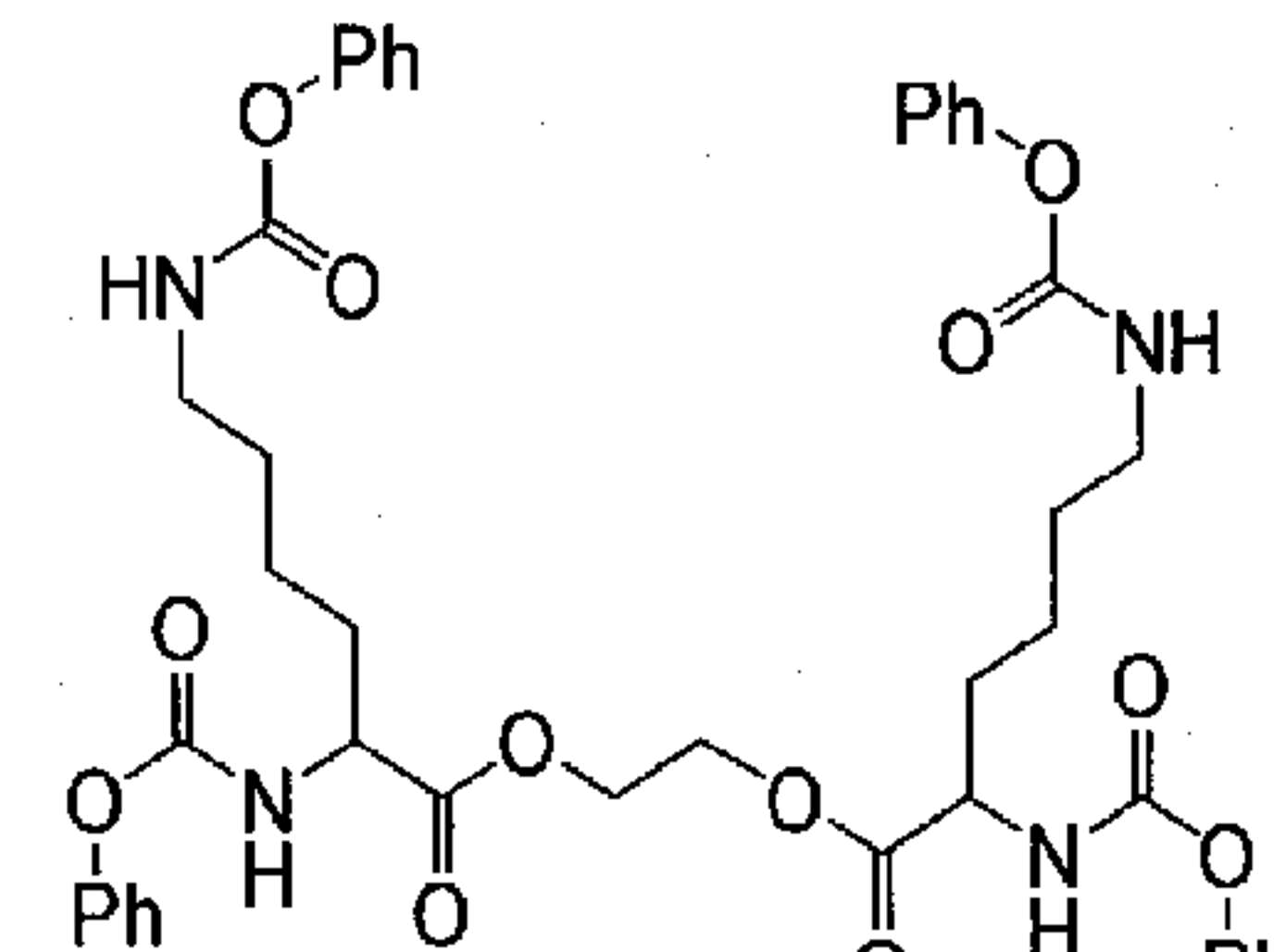
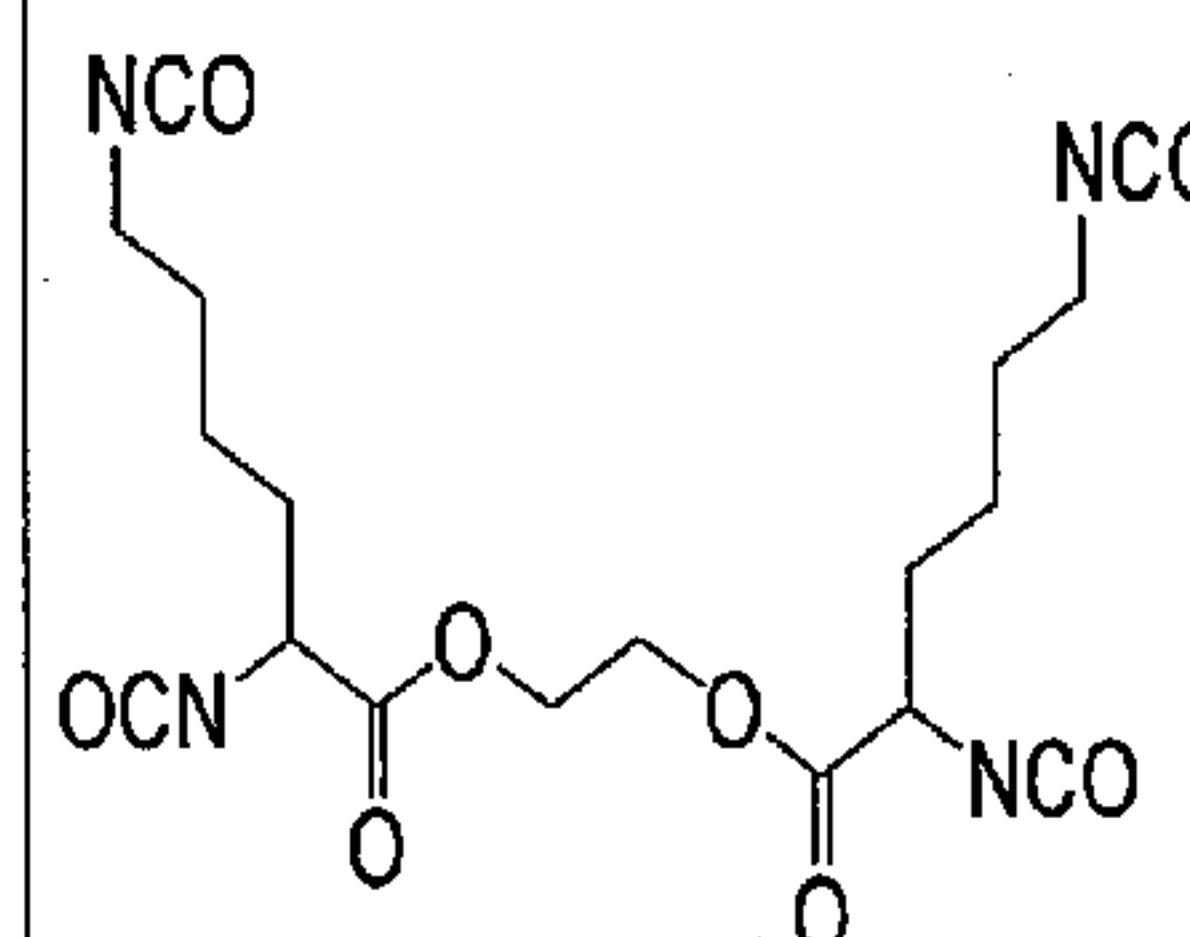
[0536]

[表113]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
265 B			84
266 B			84
267 B			83
268 B			84
269 B			86

[0537]

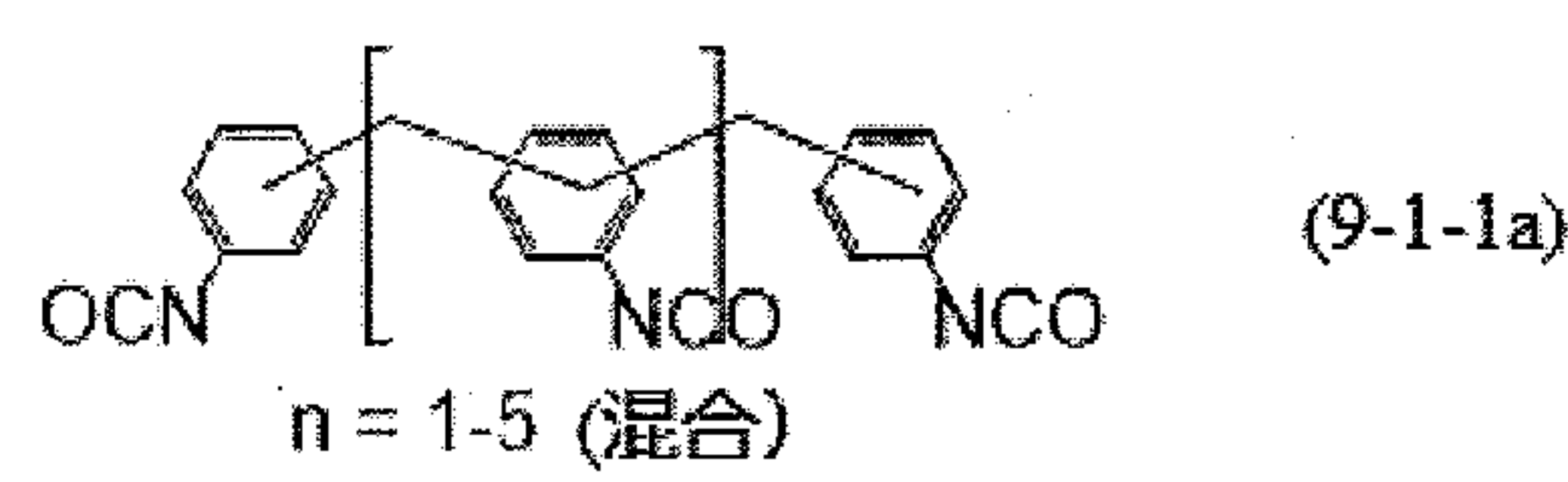
[表114]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
270 B			84
271 B			60

[0538] [実施例 2 7 3 A ~ 2 8 7 A]

化合物 A として下記式 (9 - 1 - 1 a) で示される化合物群を使用し、不活性溶媒としてベンジルトルエンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 4 - 1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0539] [化95]



[0540]

[表115]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
273 A			79
274 A			76
275 A			73
276 A			72
277 A			73
278 A			74
279 A			73
280 A			72

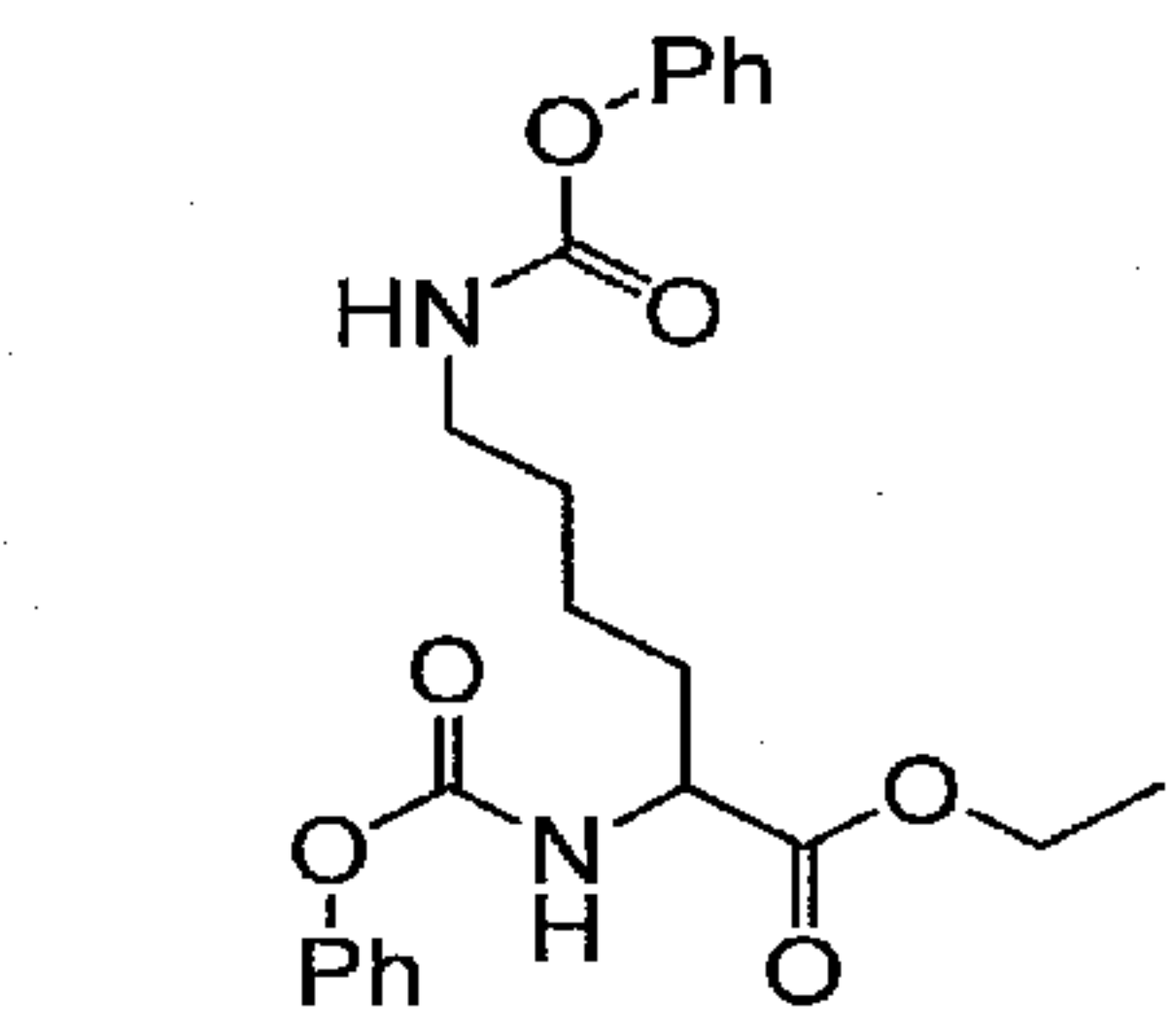
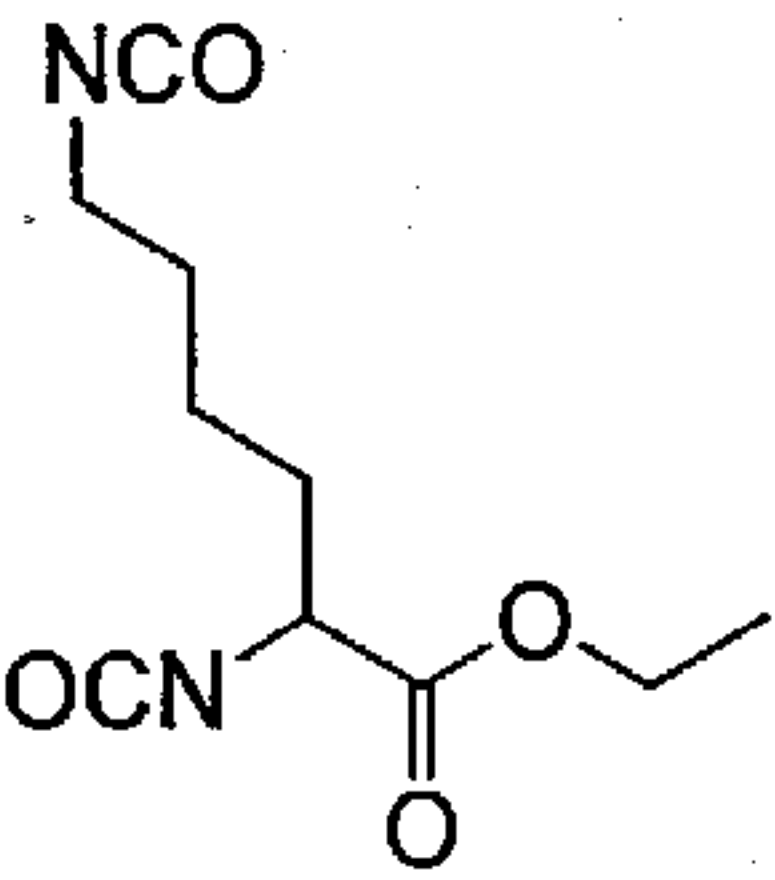
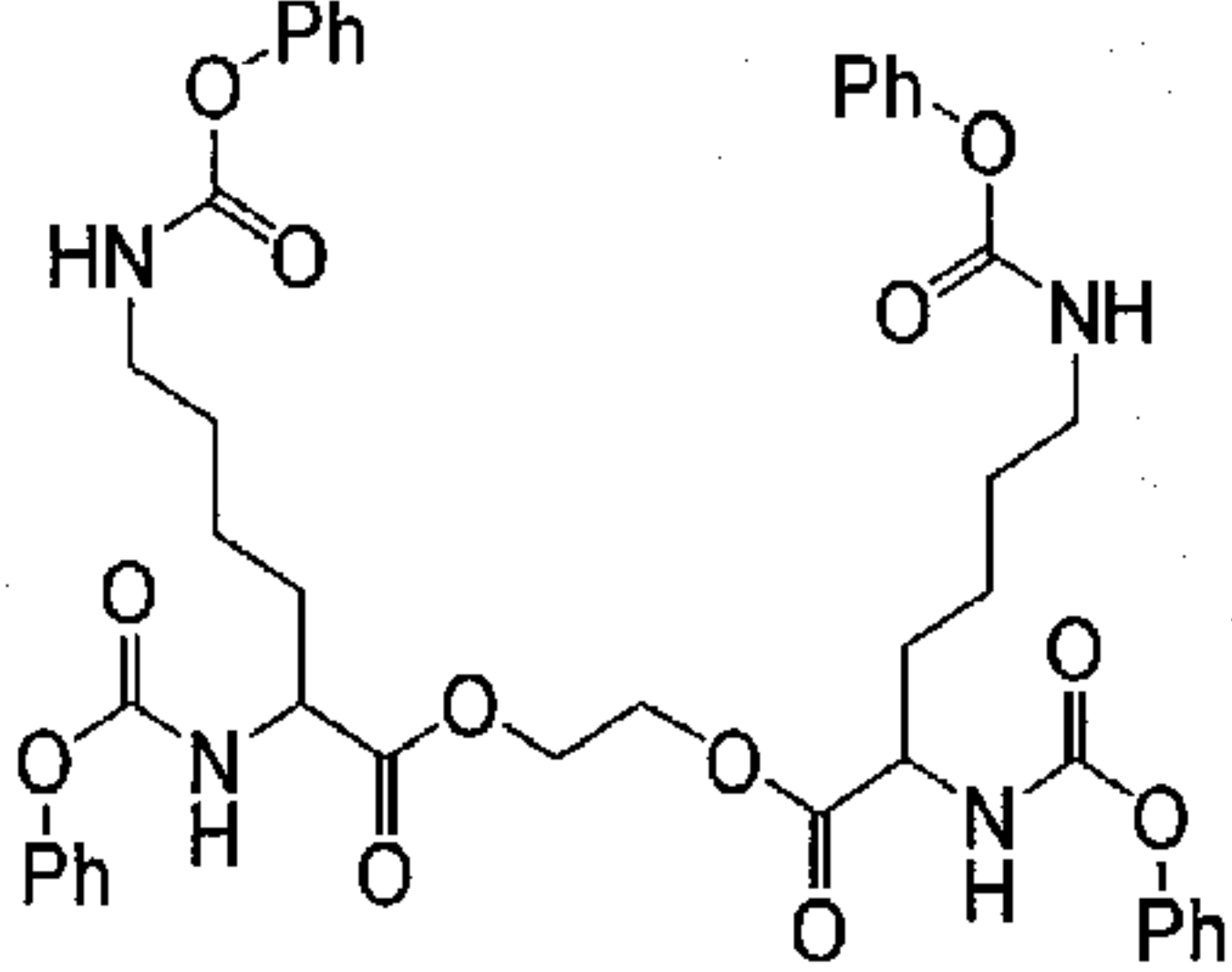
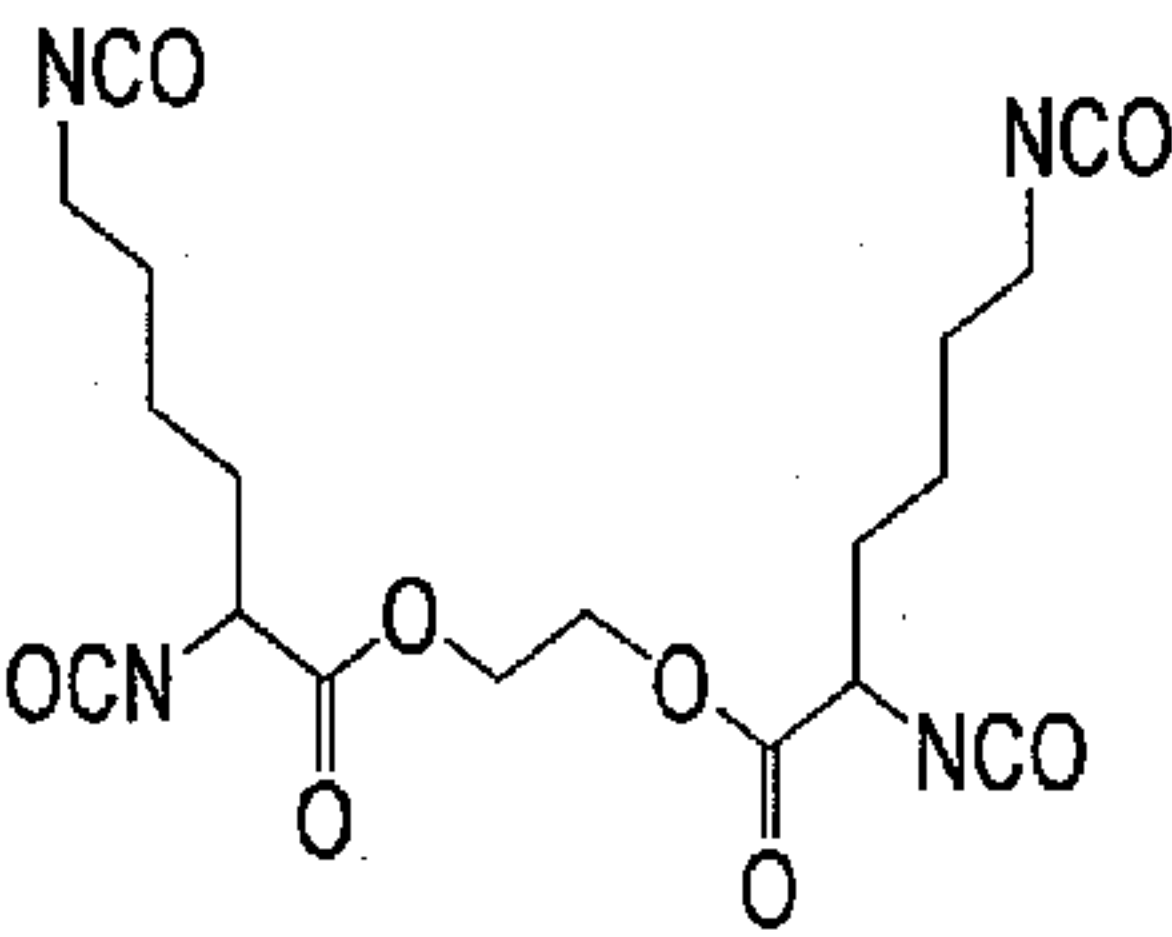
[0541]

[表116]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
281 A			72
282 A			74
283 A			73
284 A			72
285 A			73

[0542]

[表117]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
286 A			72
287 A			48

[0543] [実施例 2 7 3 B ~ 2 8 7 B]

化合物 A として上記式 (9 - 1 - 1 a) で示される化合物群を使用し、不活性溶媒としてベンジルトルエンを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 4 - 2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

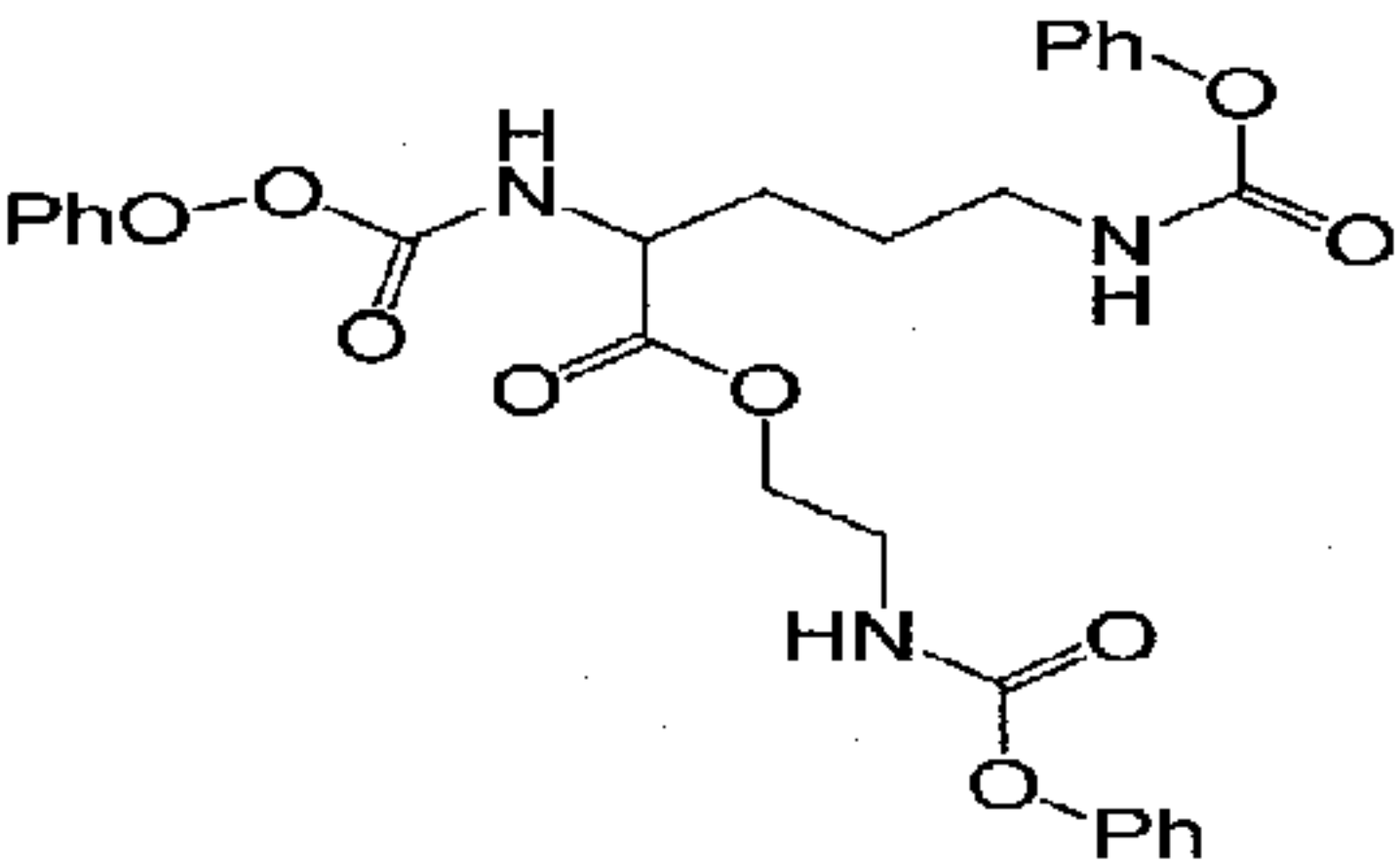
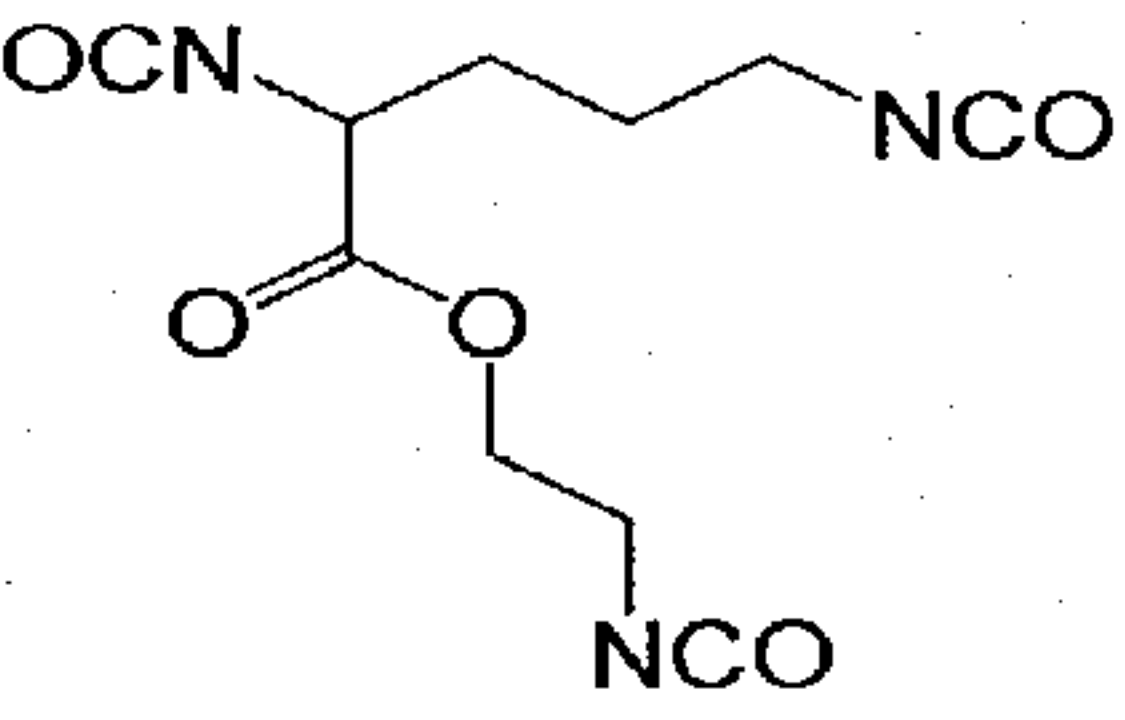
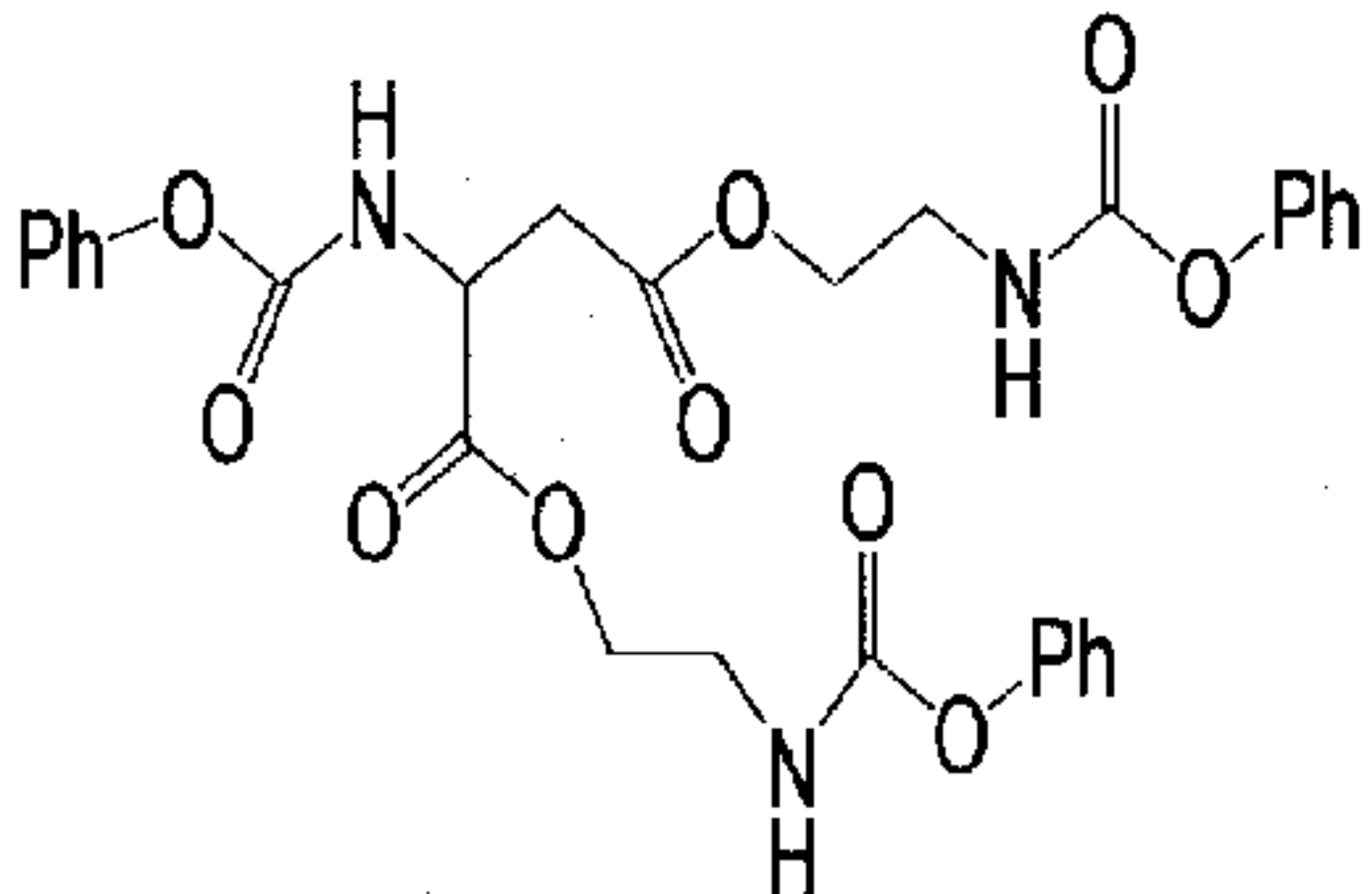
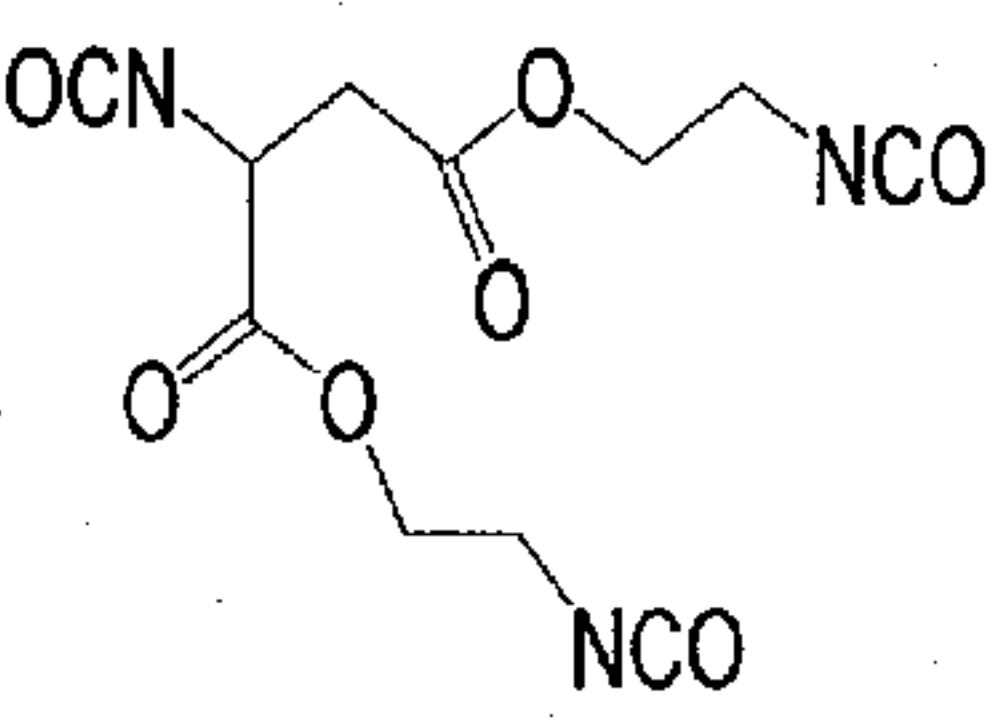
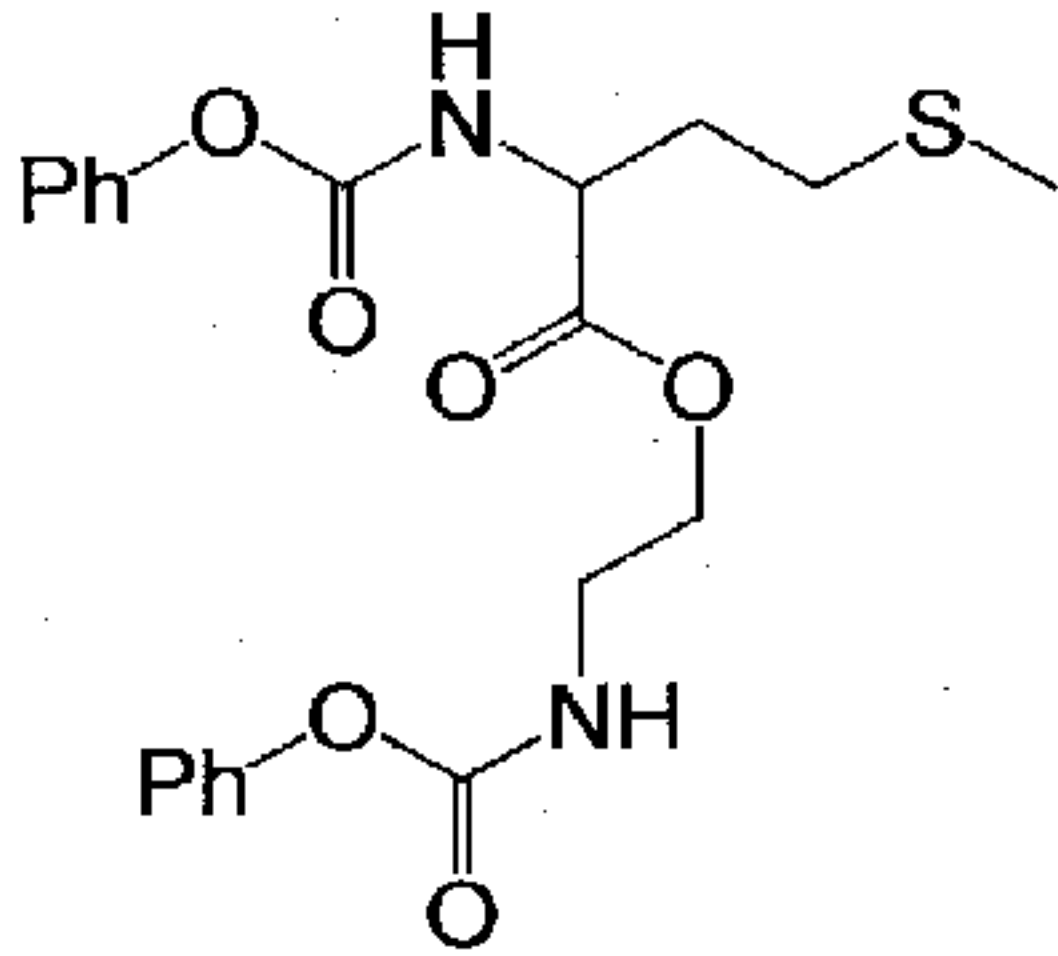
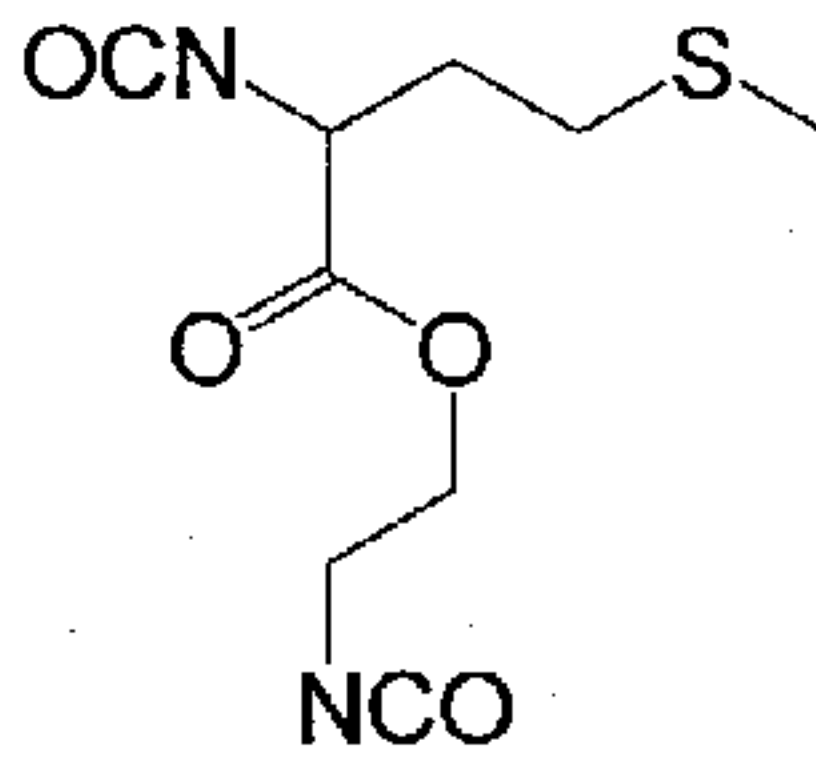
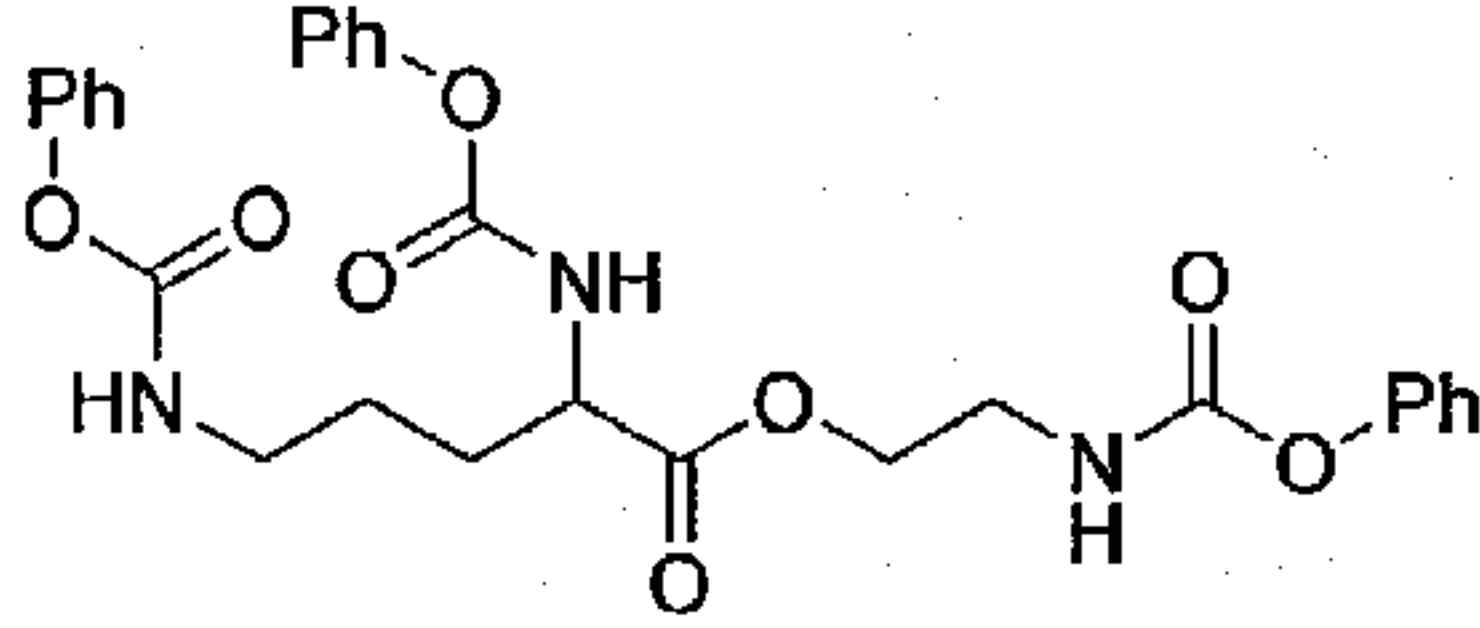
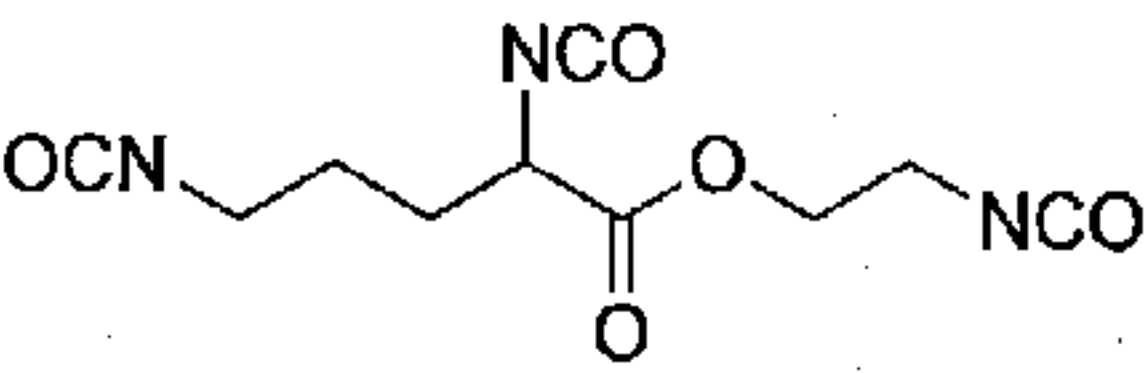
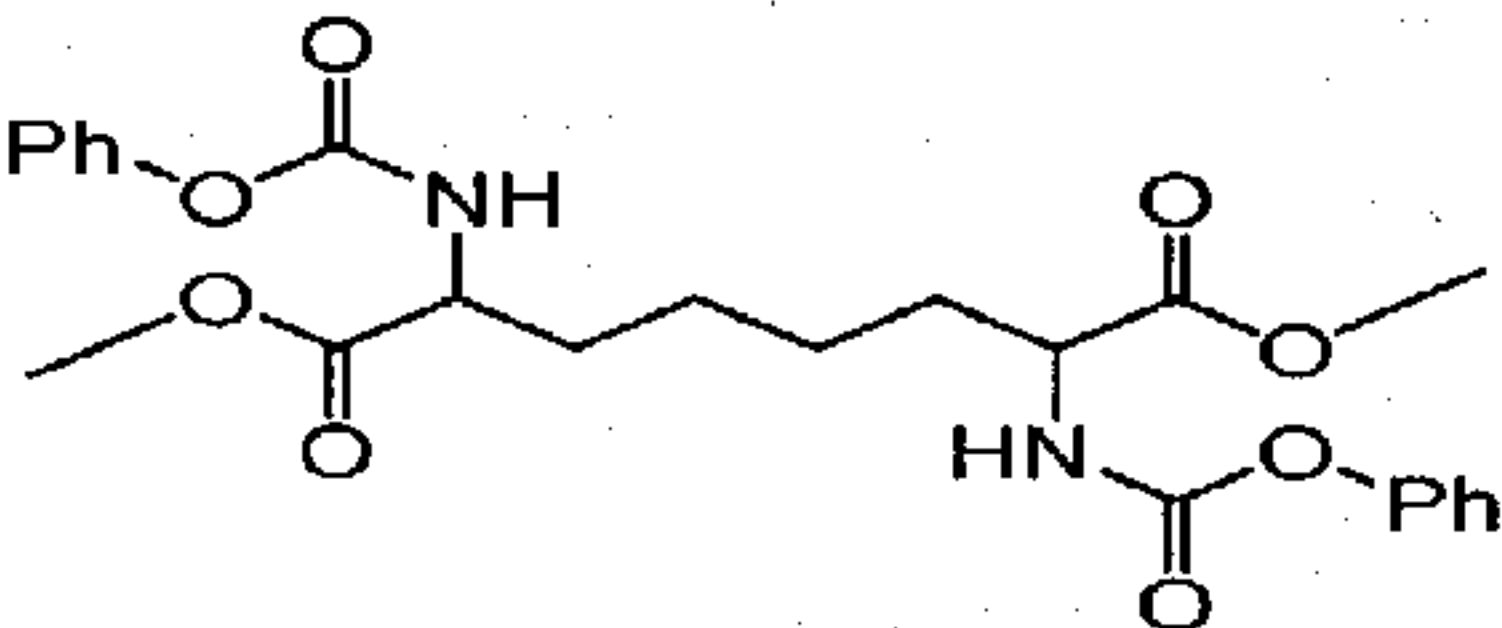
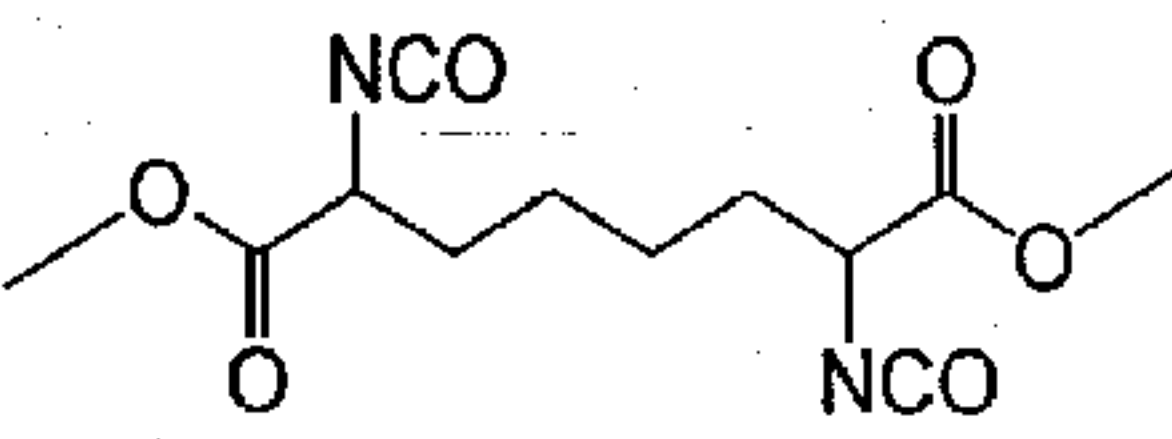
[0544]

[表118]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
273 B			87
274 B			85
275 B			85
276 B			86
277 B			85
278 B			86
279 B			85
280 B			83

[0545]

[表119]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
281 B			84
282 B			84
283 B			83
284 B			84
285 B			85

[0546]

[表120]

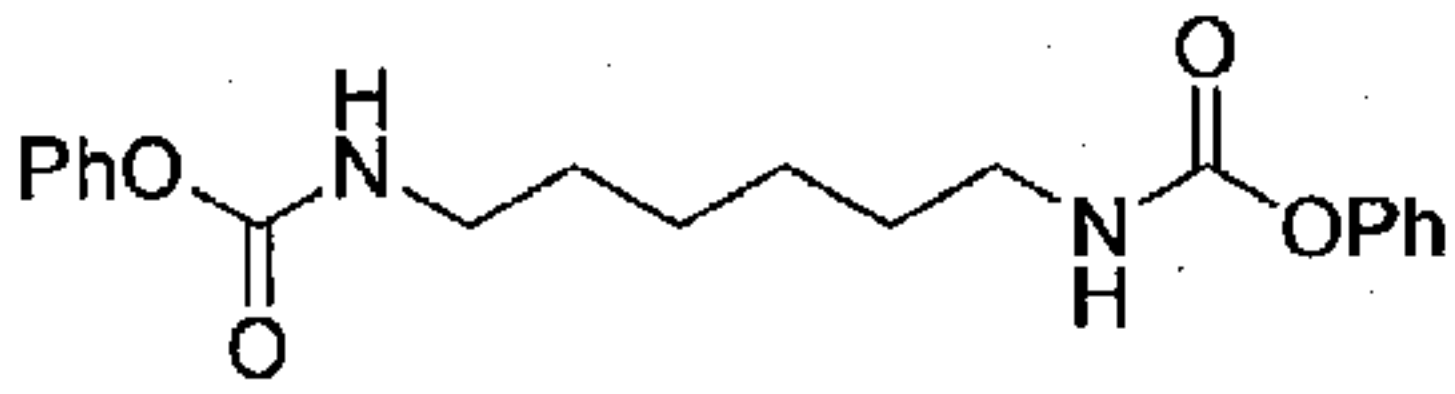
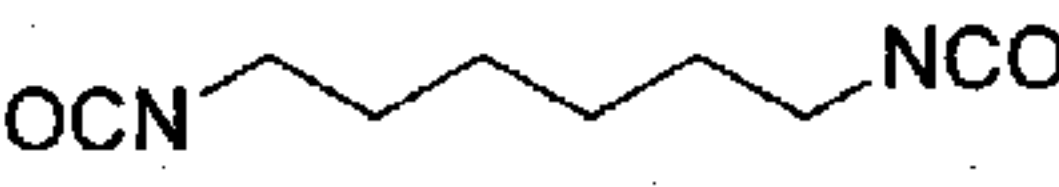
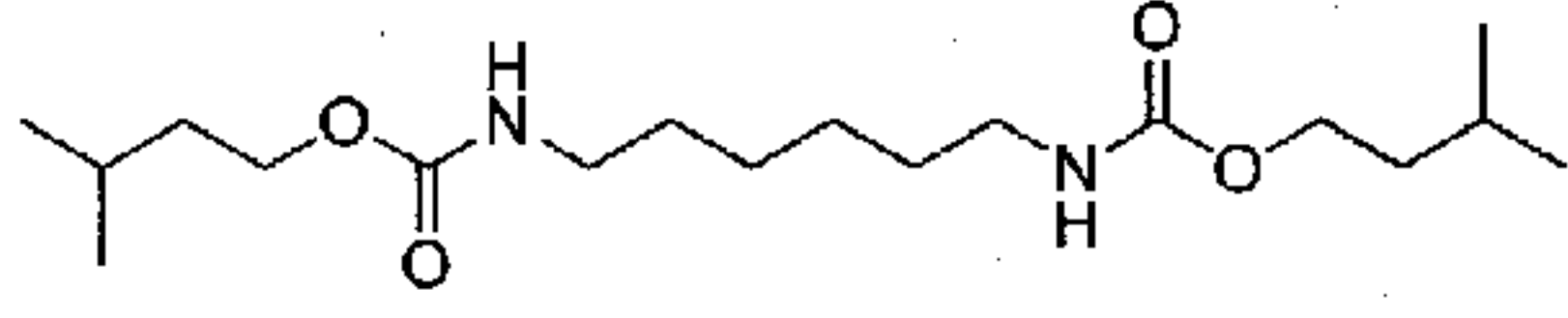
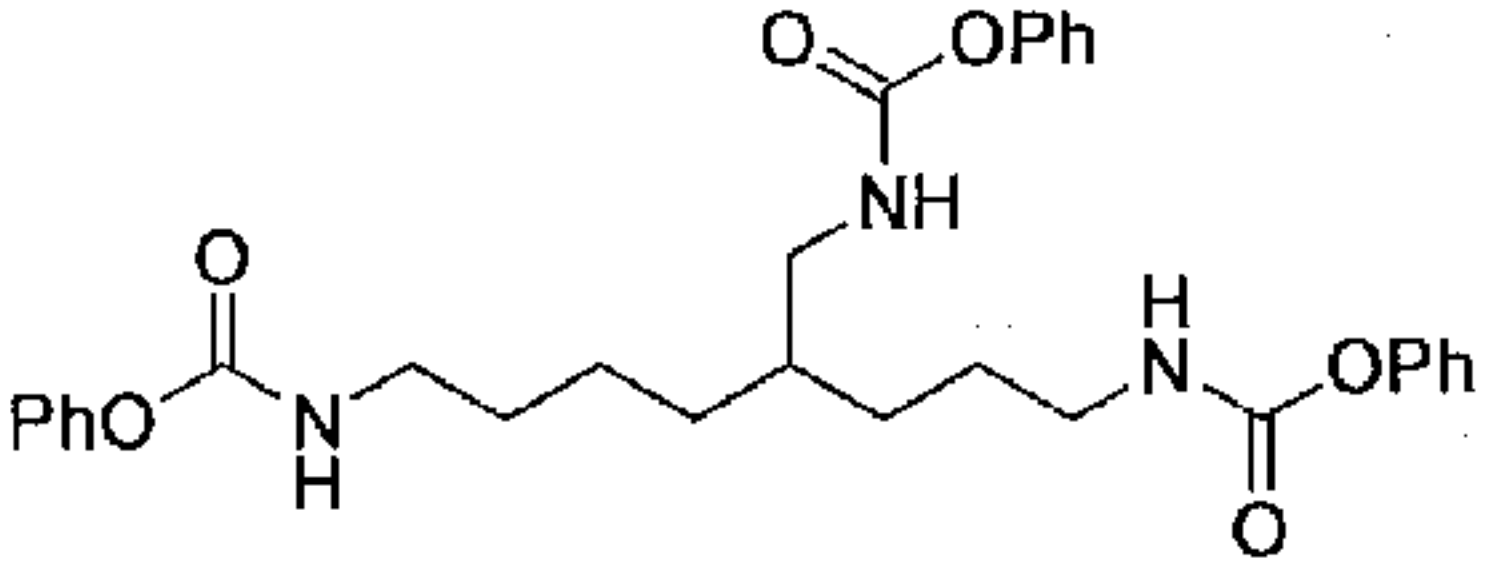
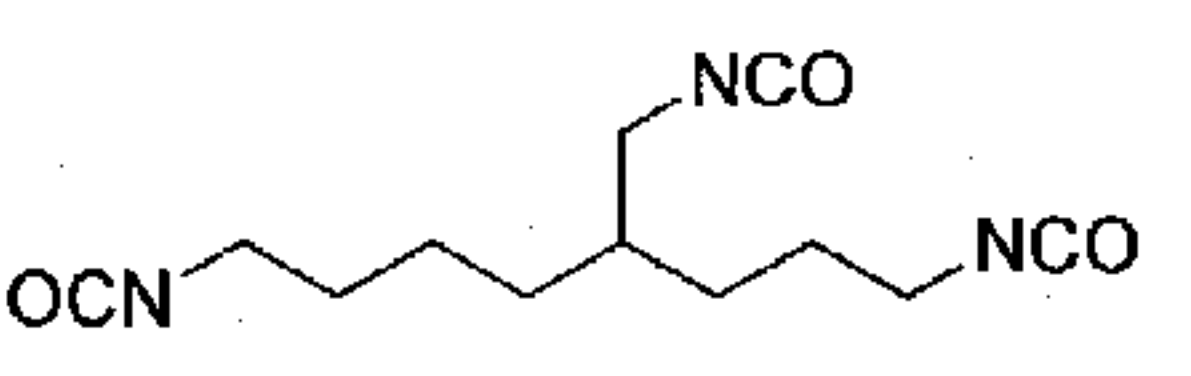
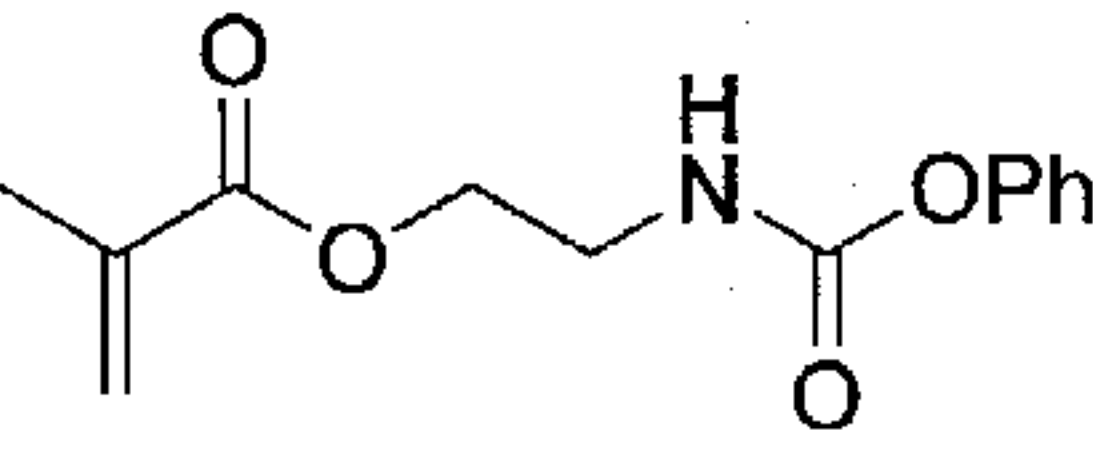
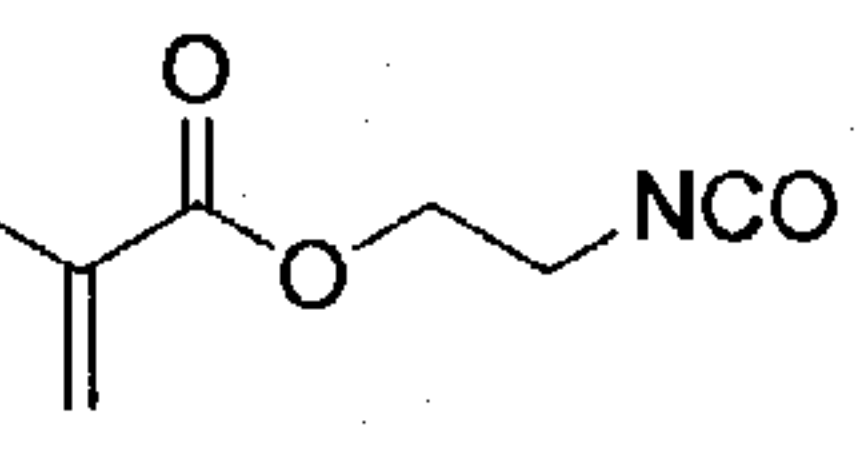
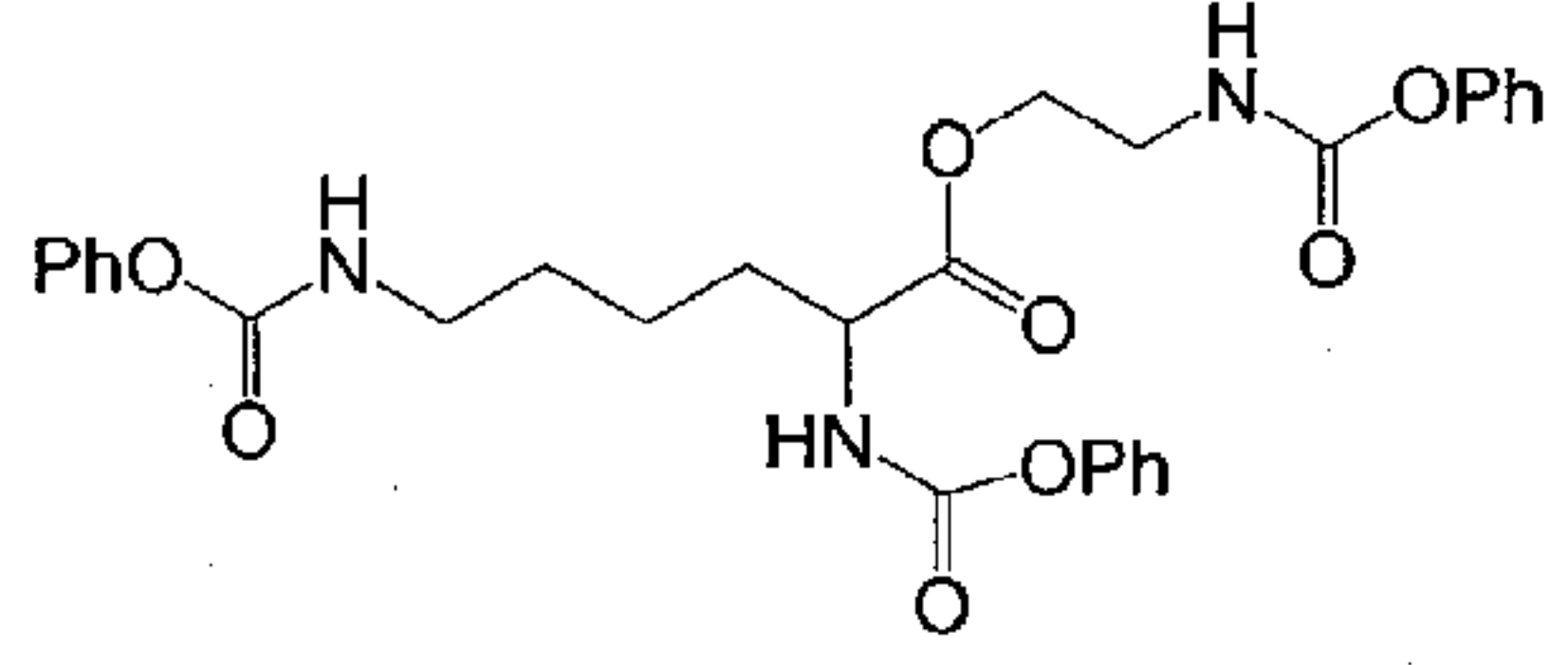
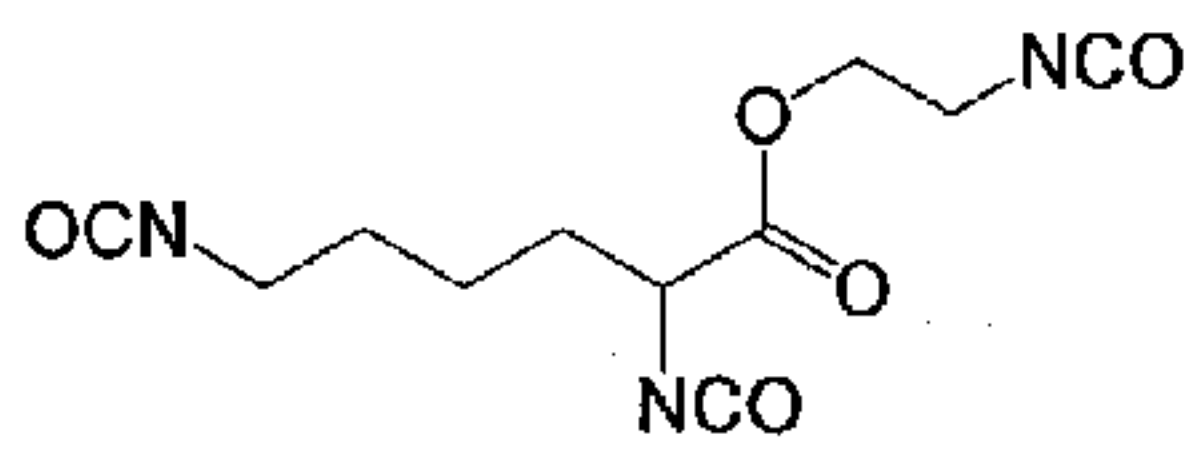
実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
286 B			84
287 B			60

[0547] [実施例 289 A ～ 297 A]

下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 5 – 1 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

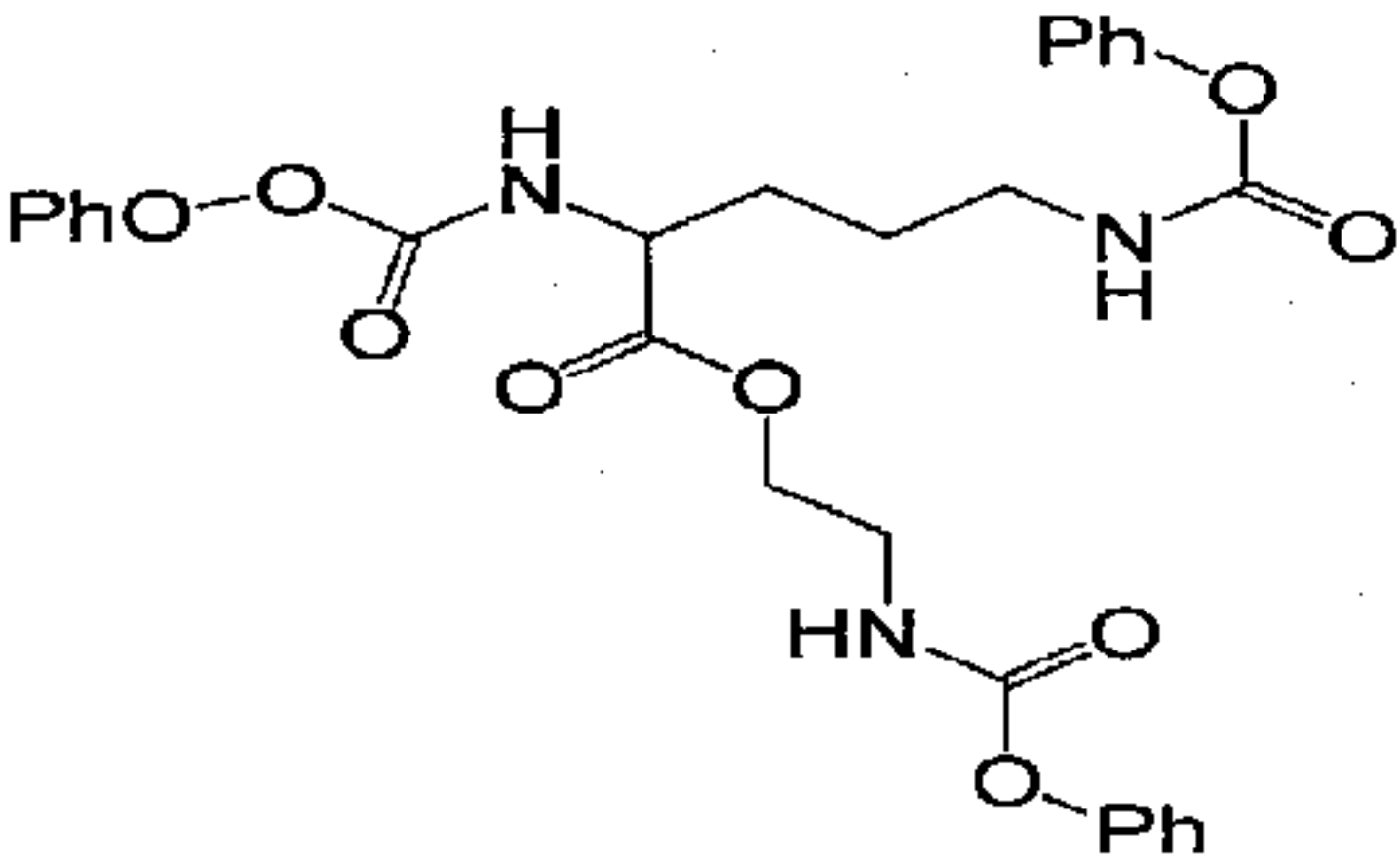
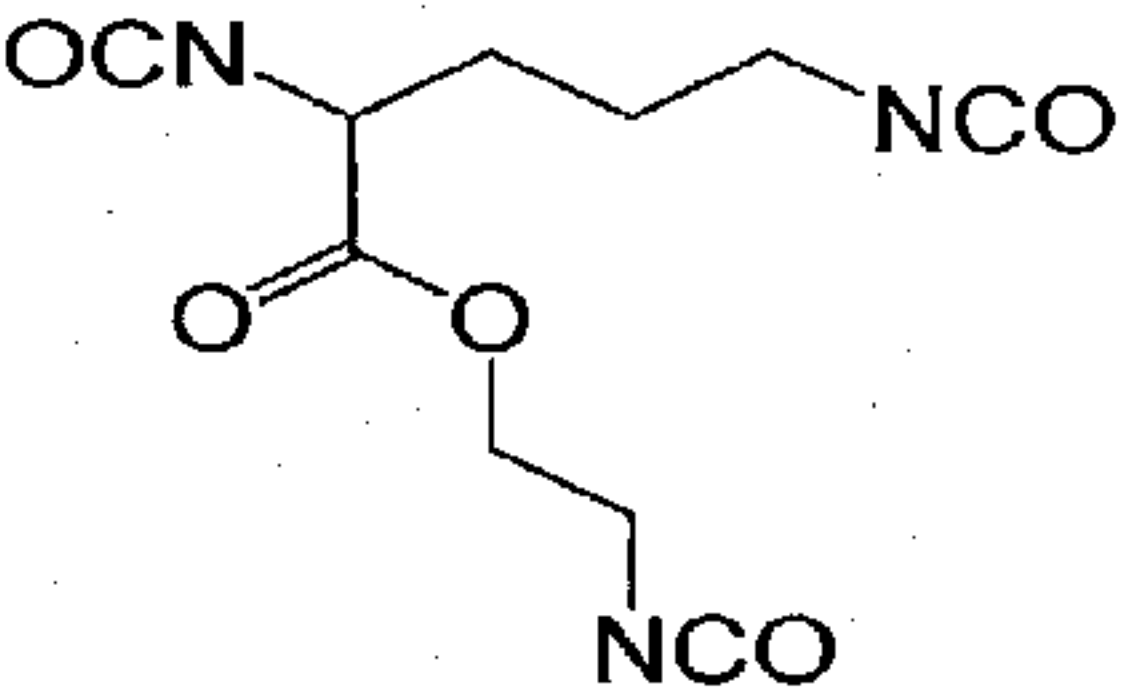
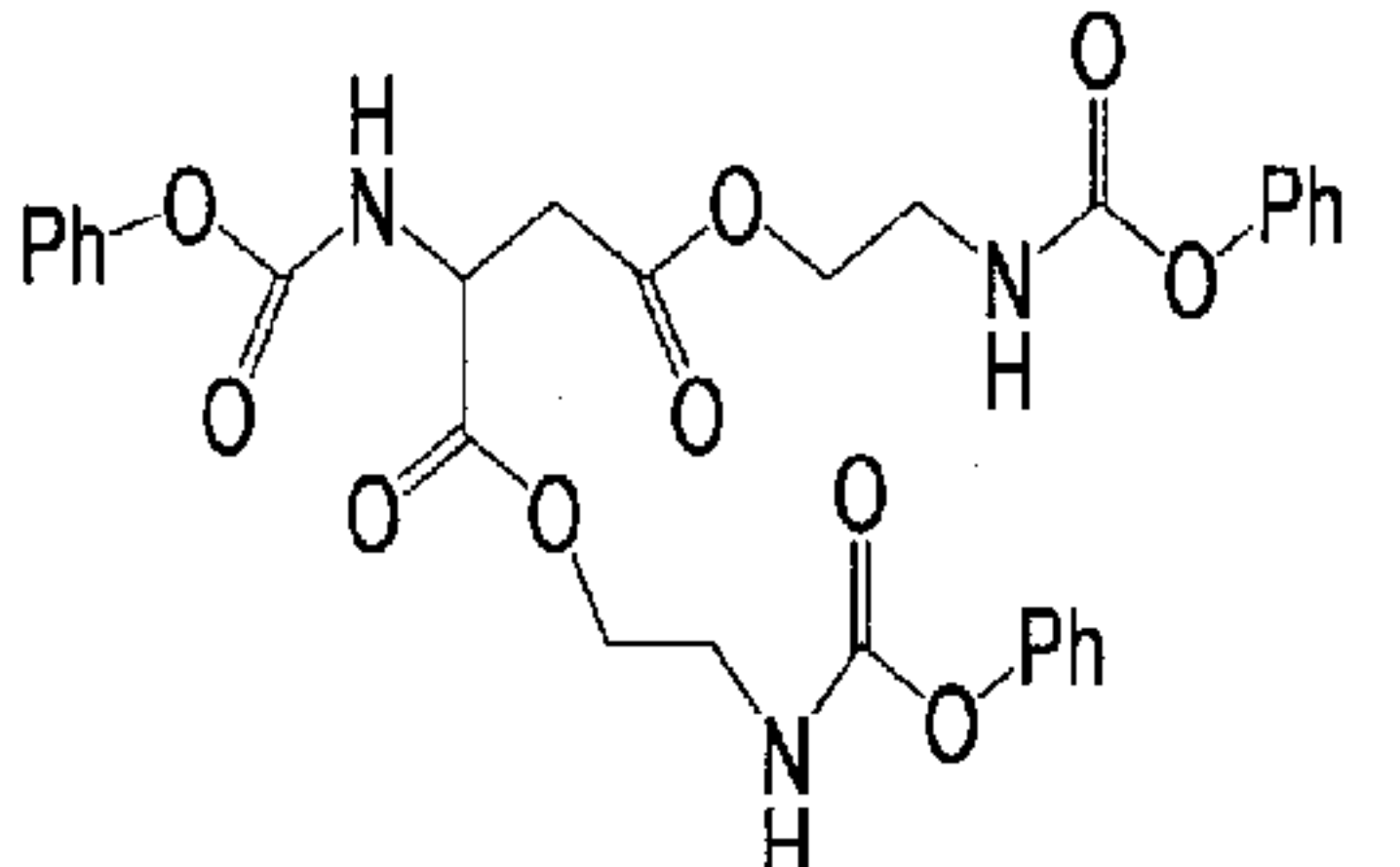
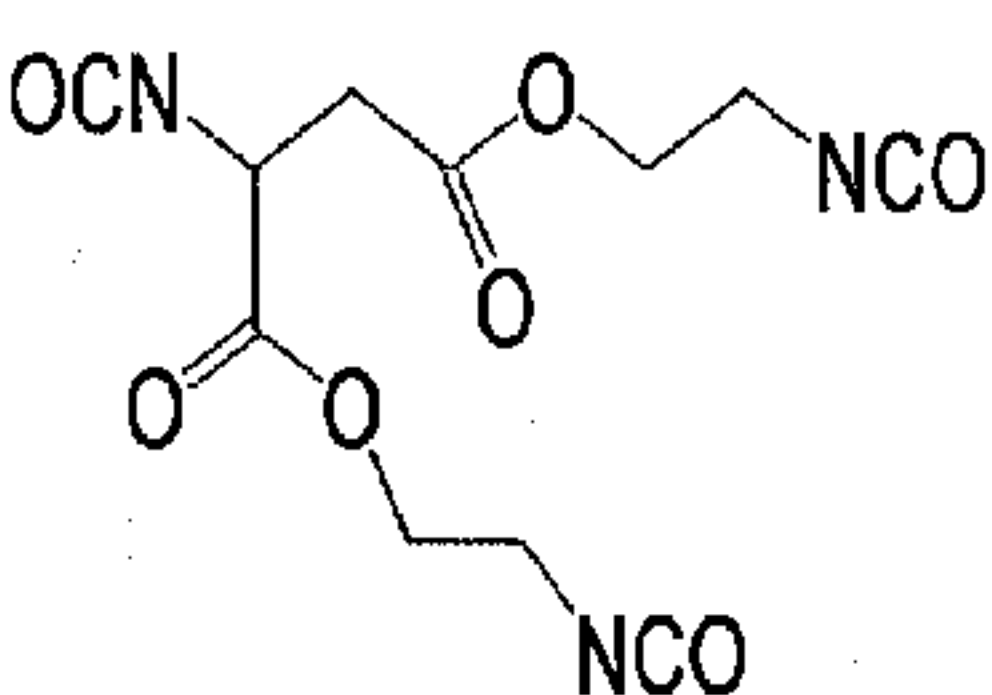
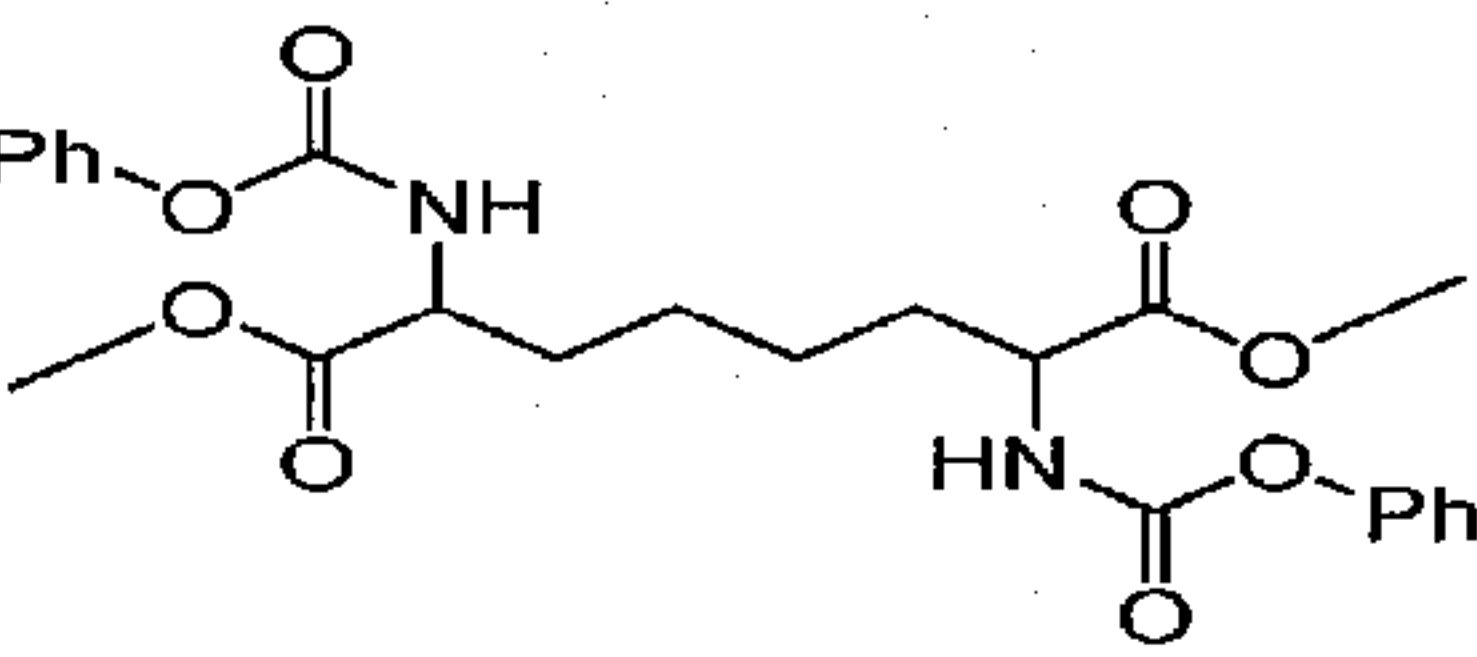
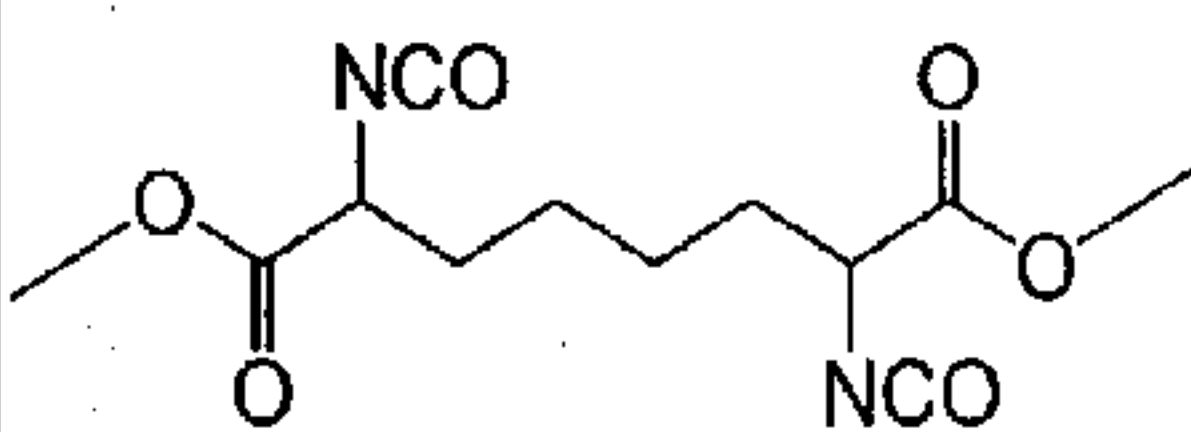
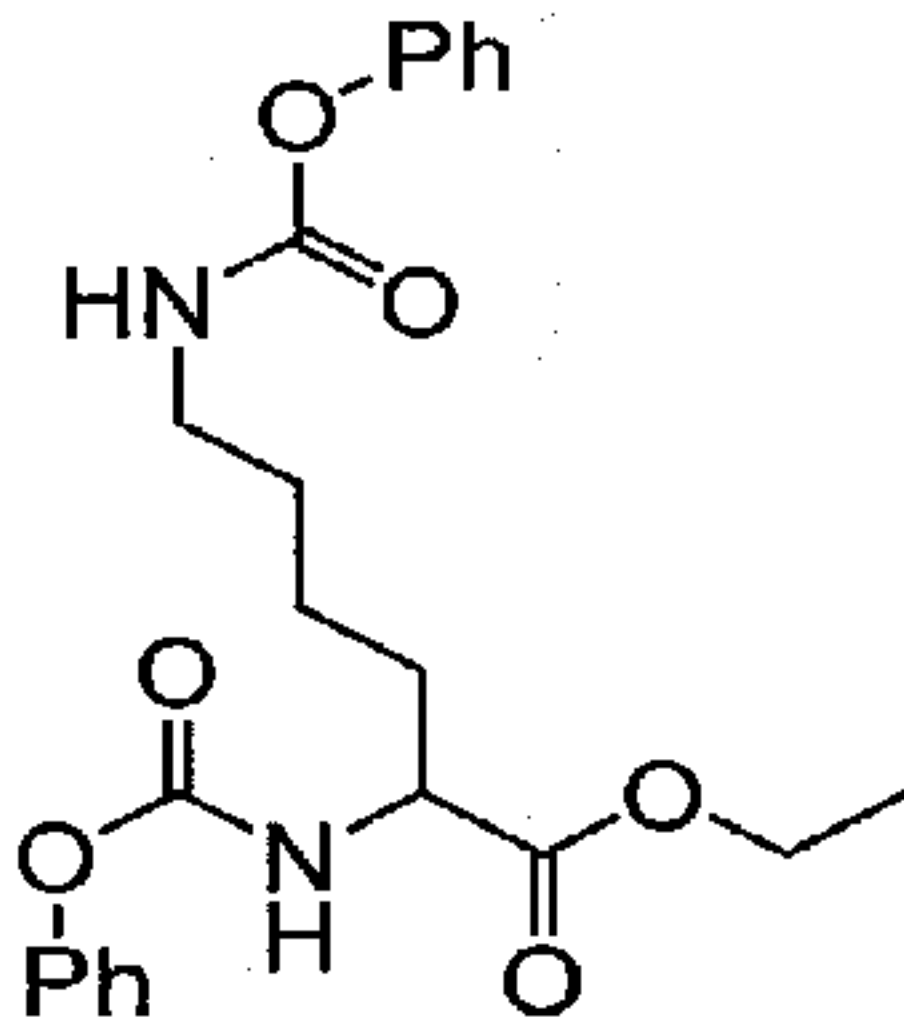
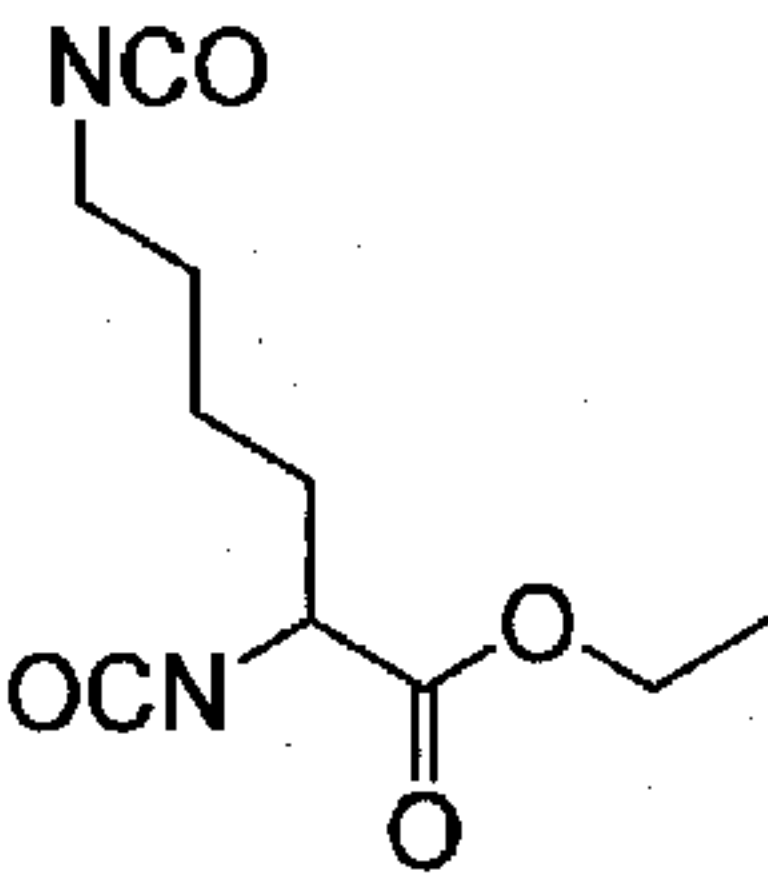
[0548]

[表121]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
289 A			72
290 A			66
291 A			67
292 A			66
293 A			64

[0549]

[表122]

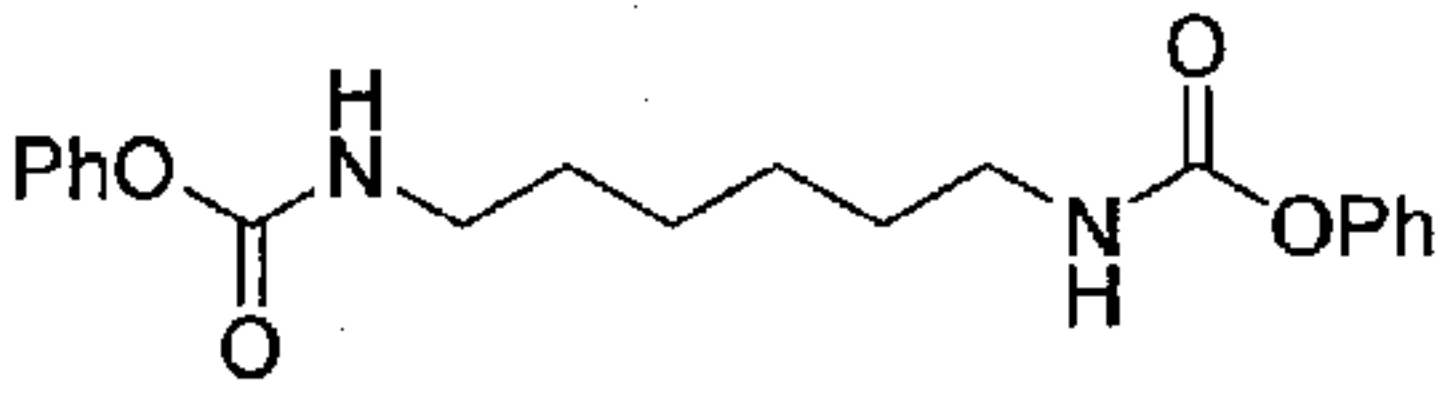
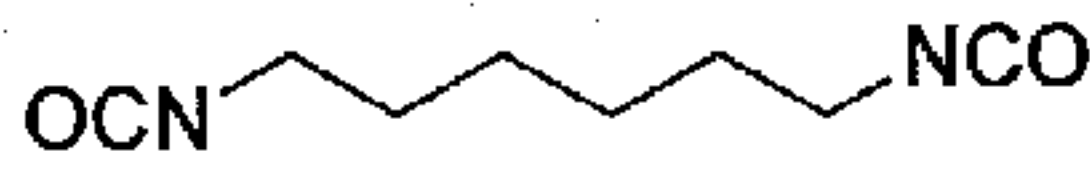
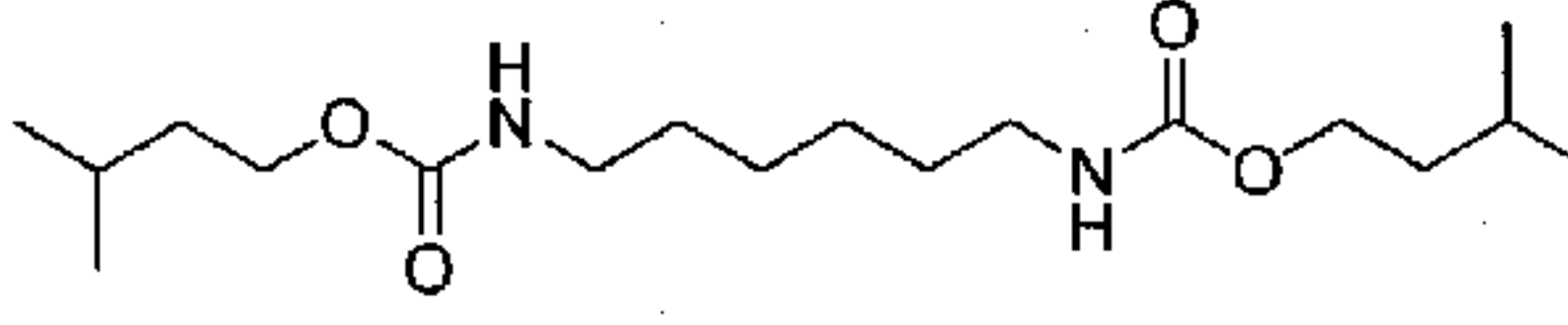
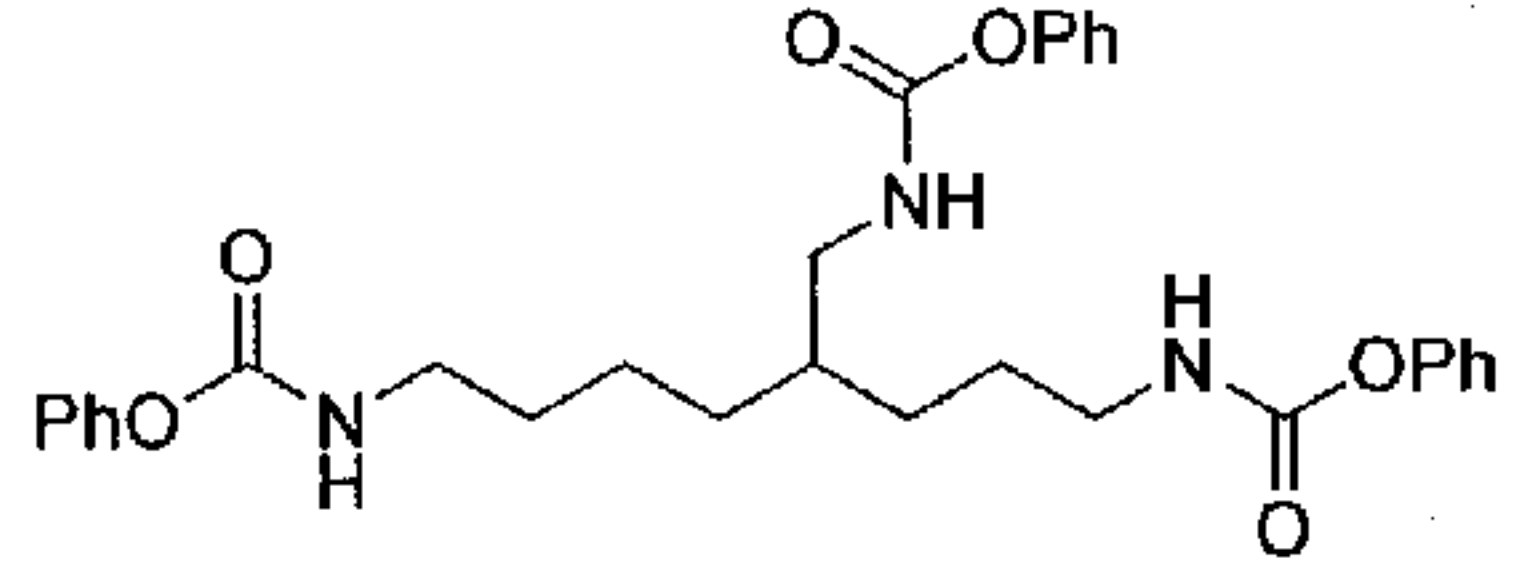
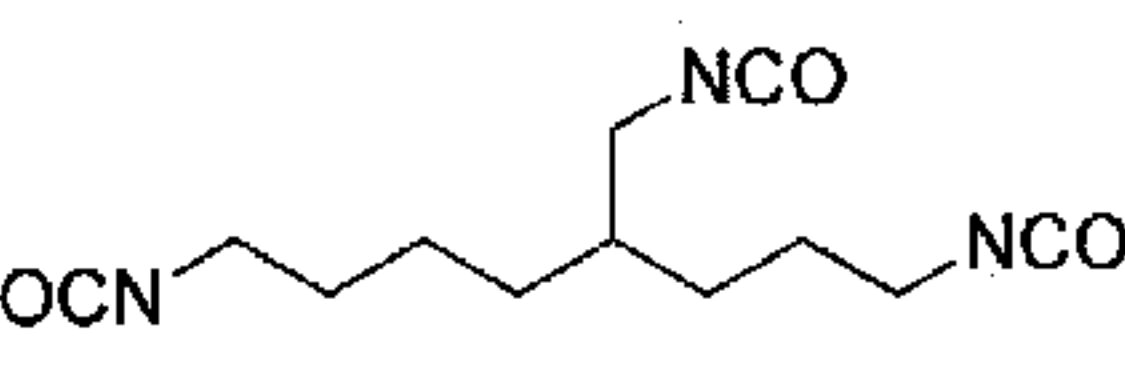
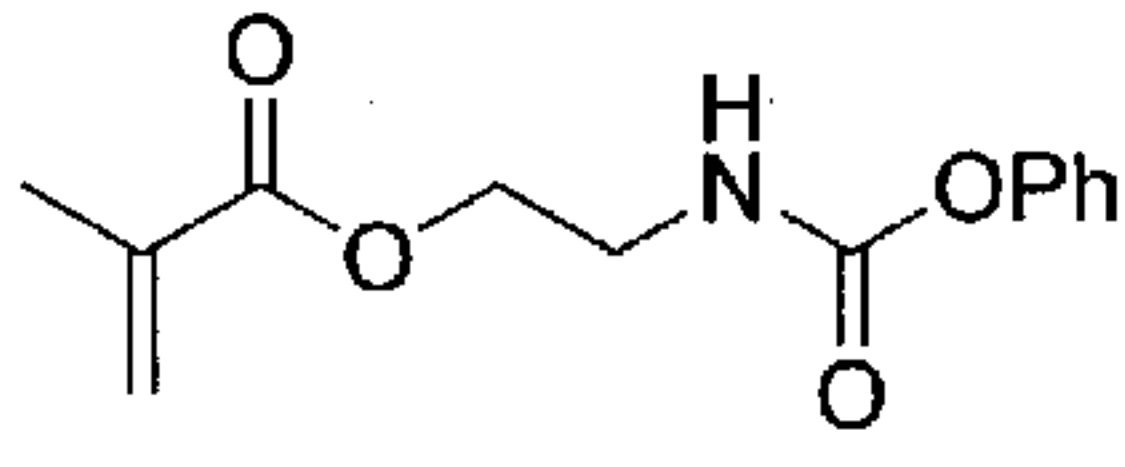
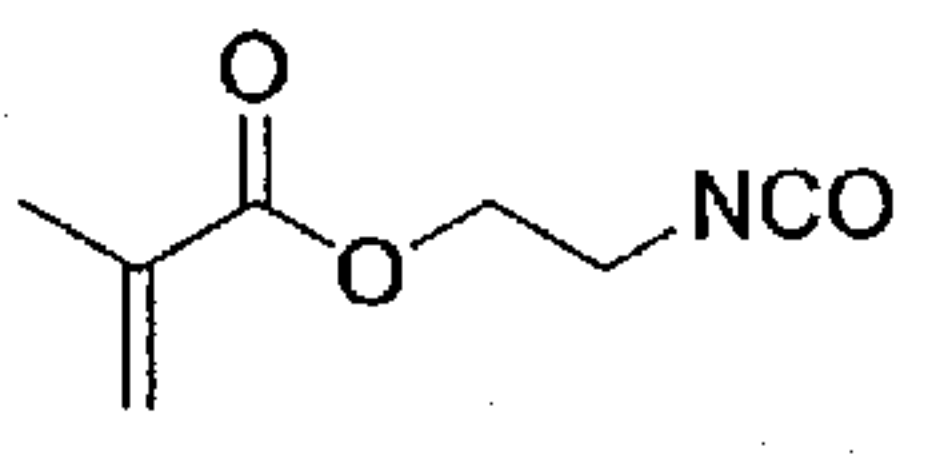
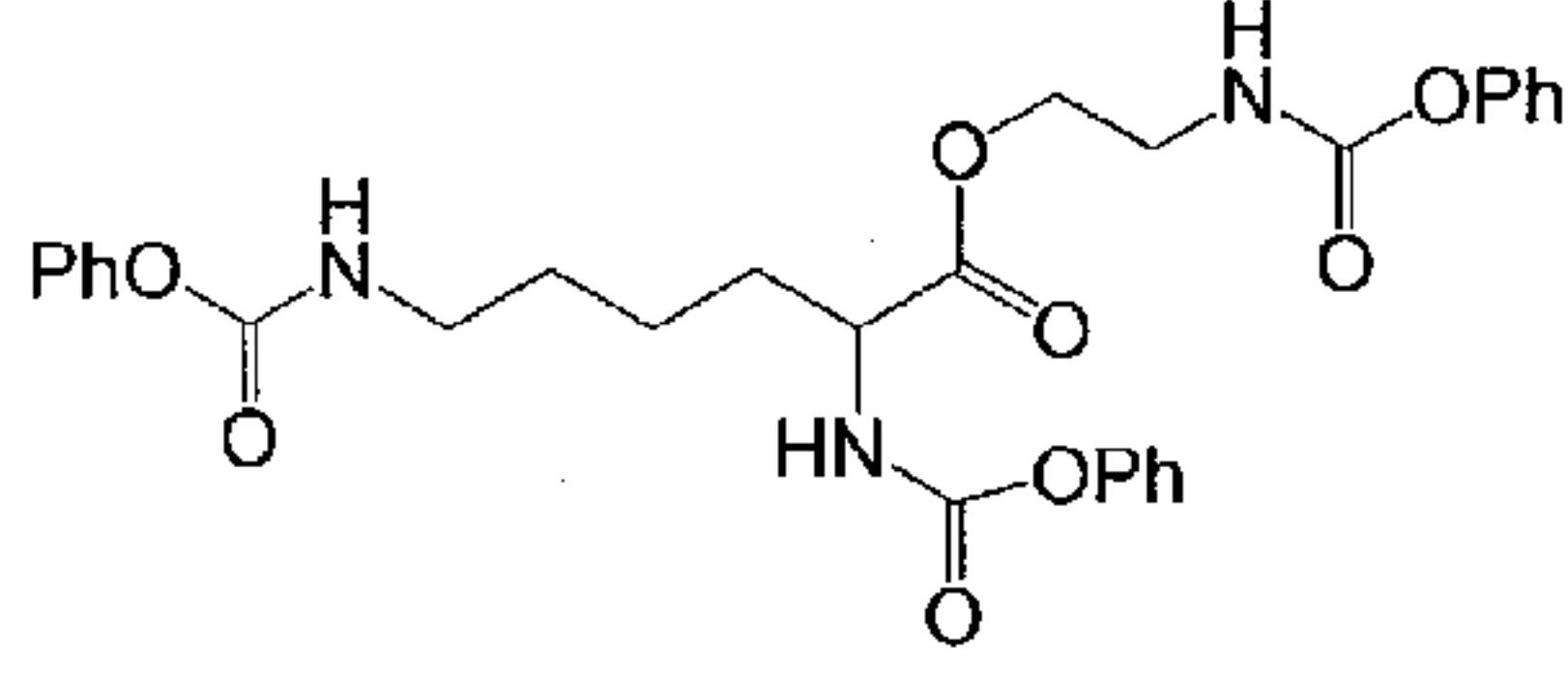
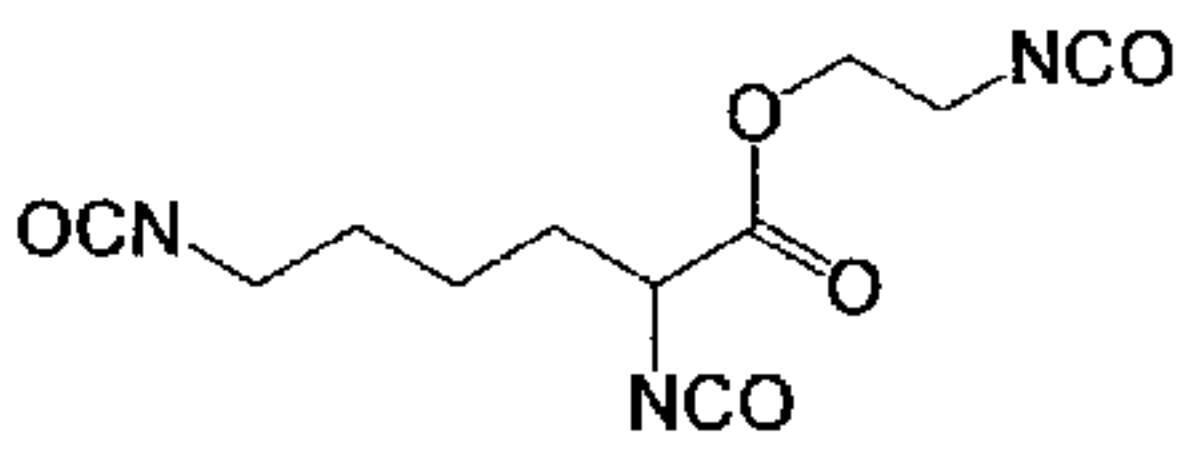
実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
294 A			64
295 A			63
296 A			66
297 A			66

[0550] [実施例 2 8 9 B ～ 2 9 7 B]

不活性溶媒としてブチルセロソルブを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例 5 - 2 と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

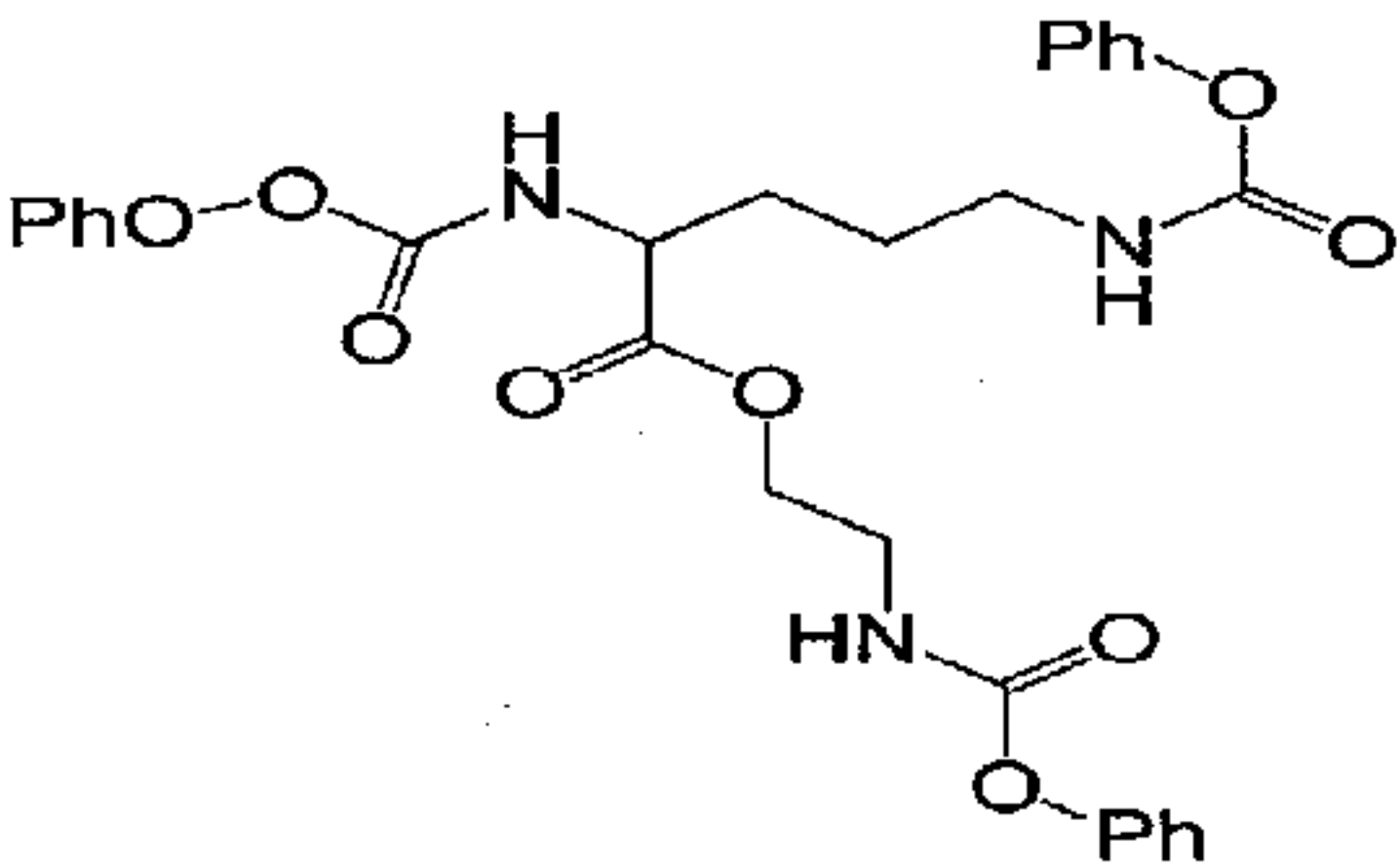
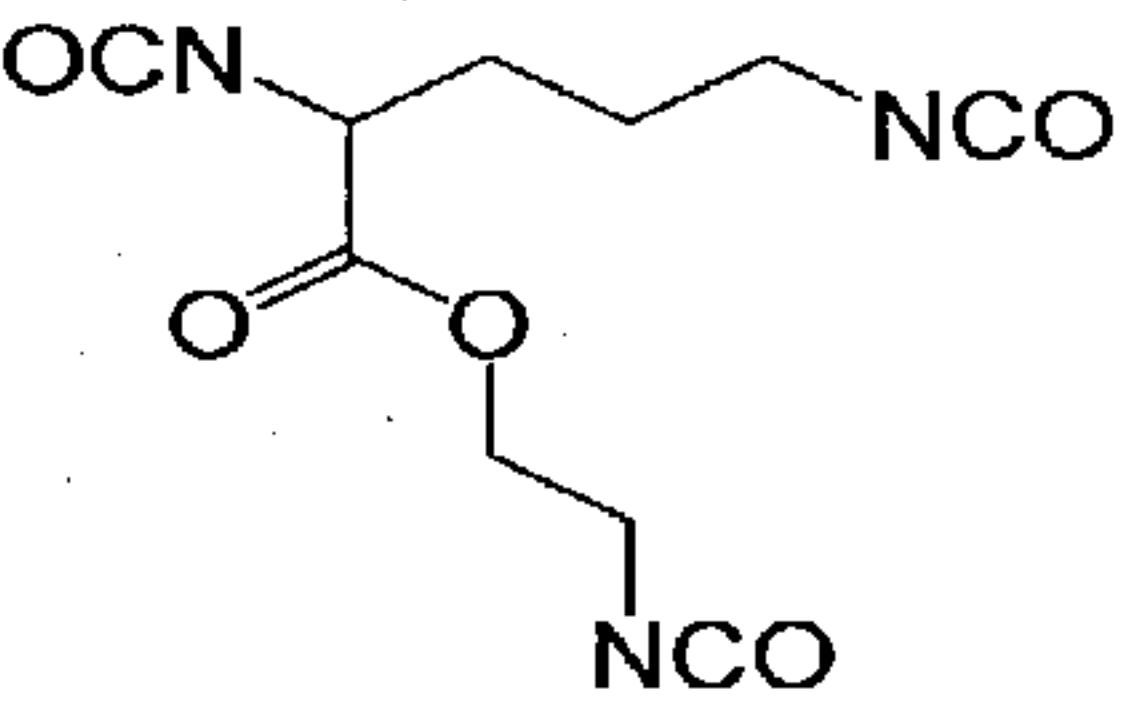
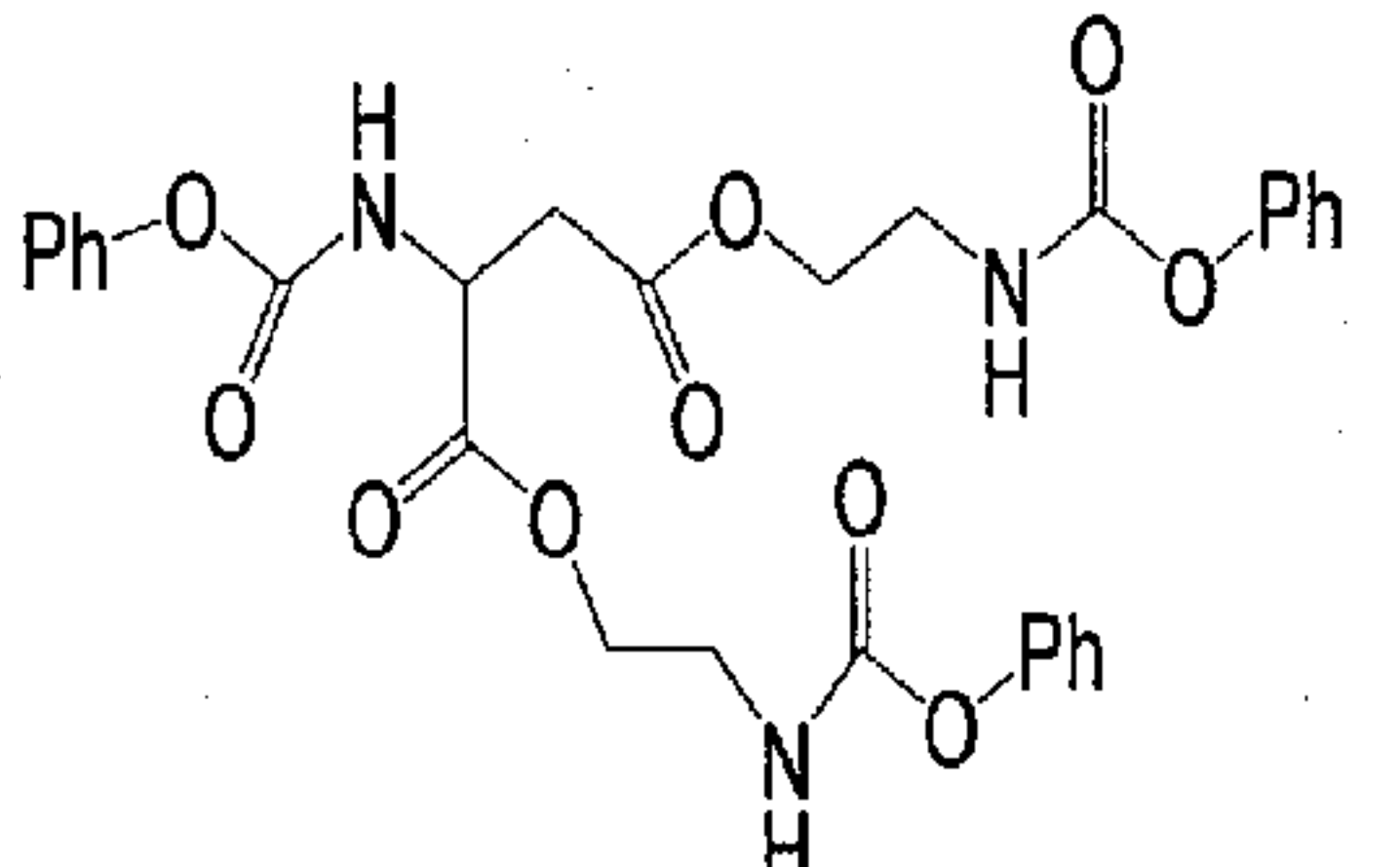
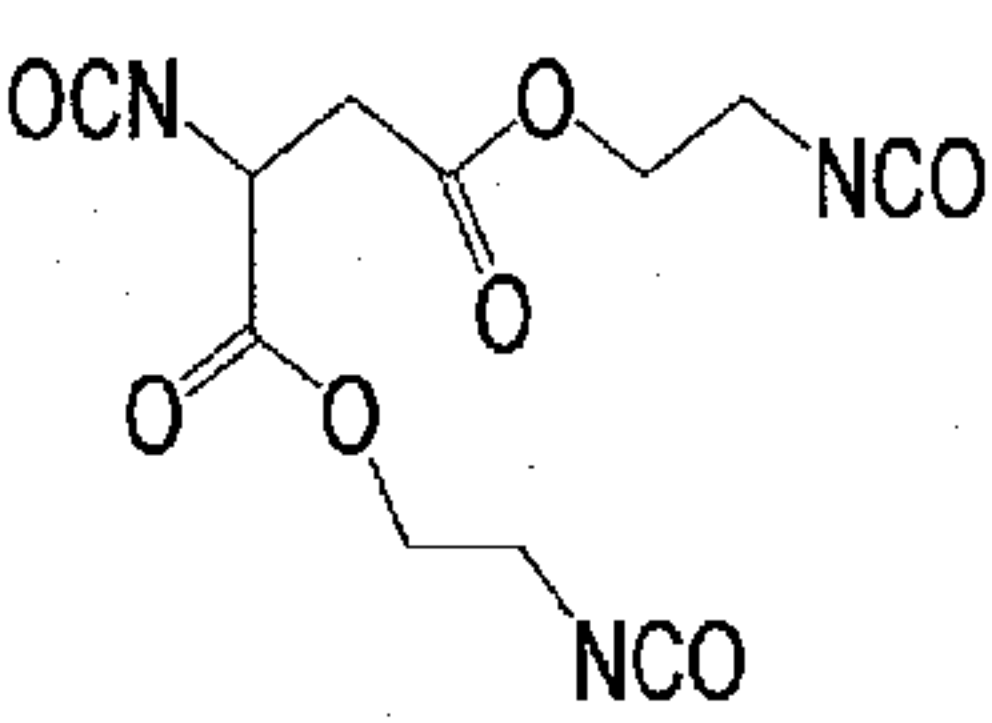
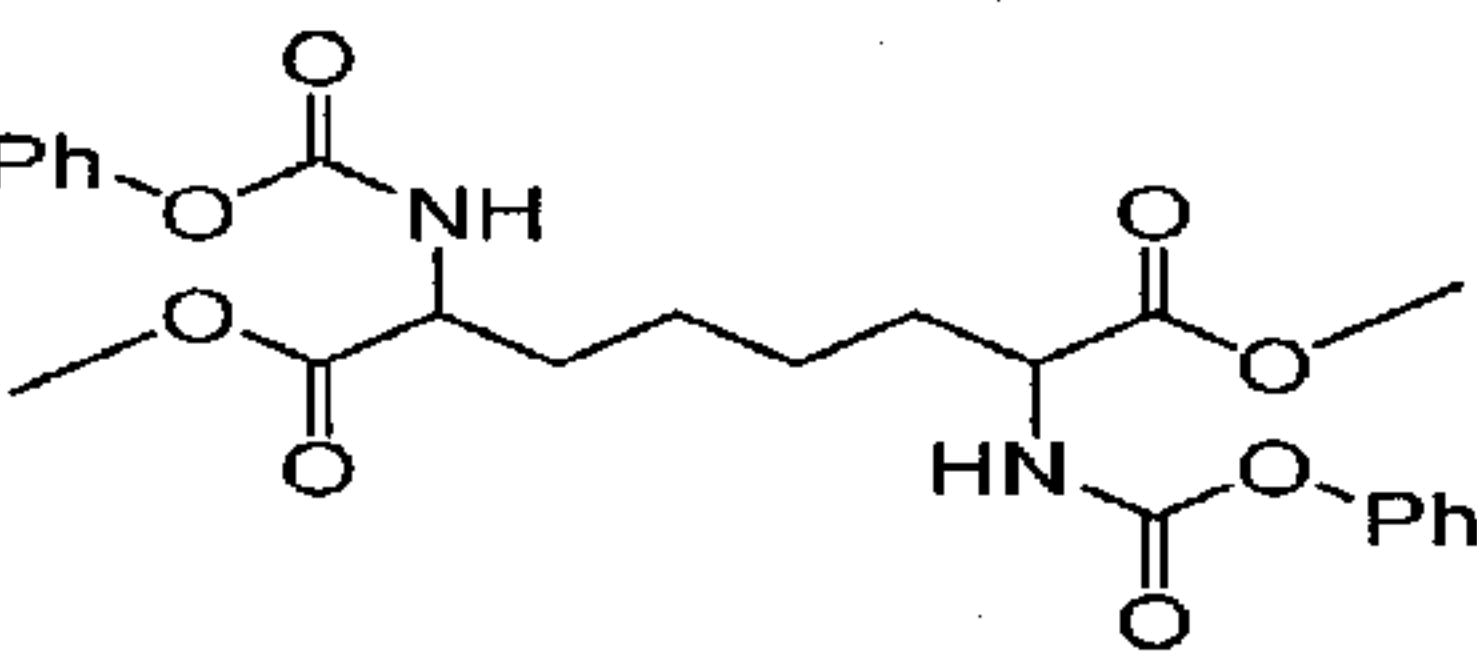
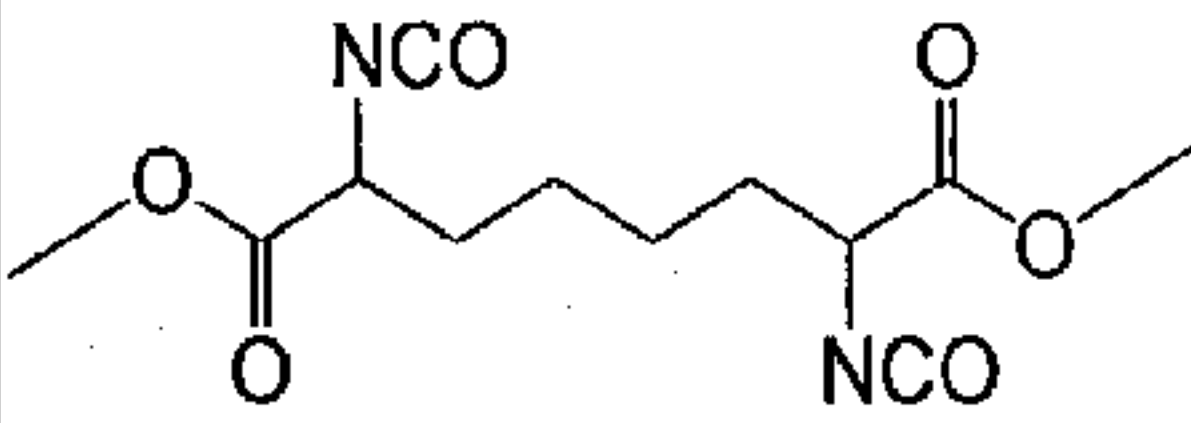
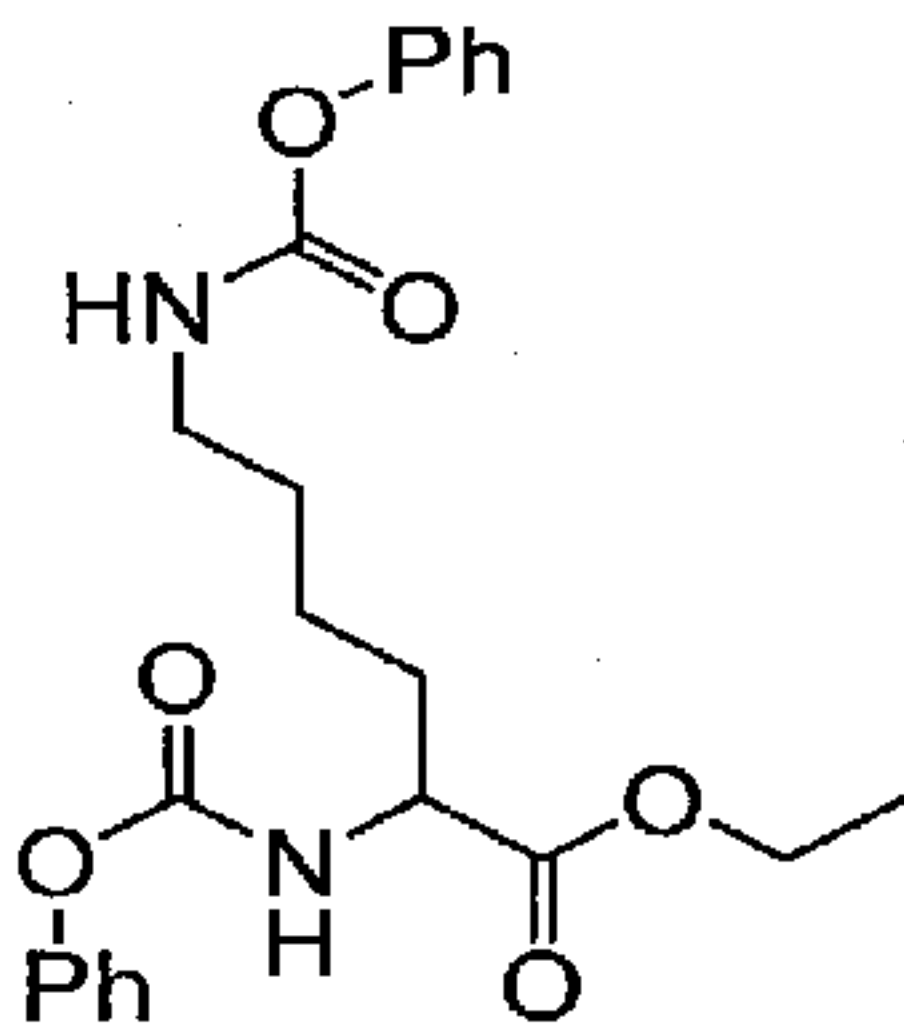
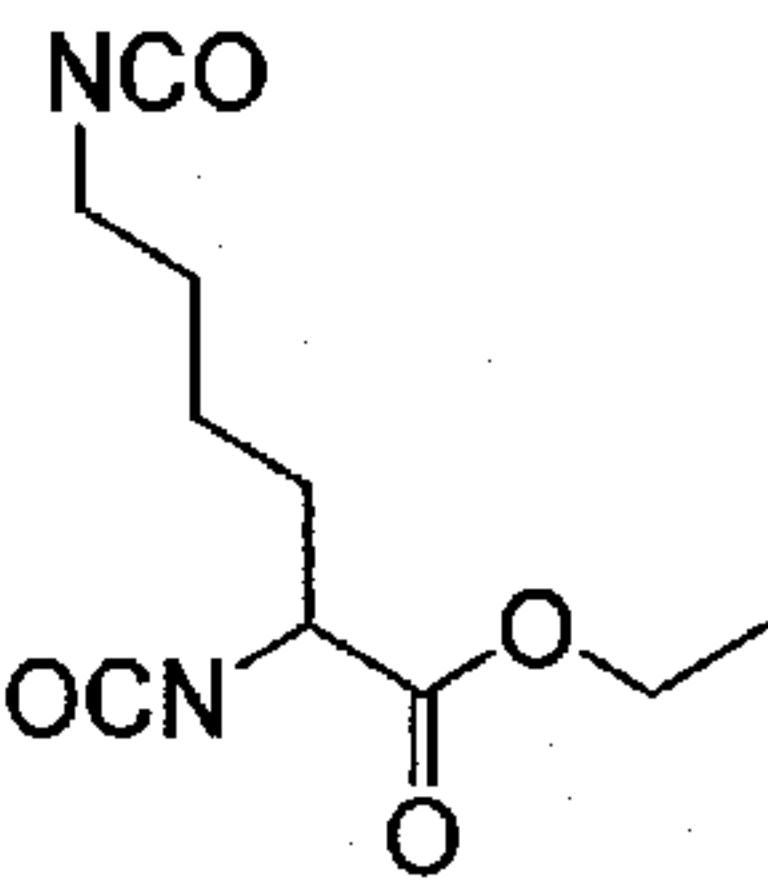
[0551]

[表123]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
289 B			80
290 B			76
291 B			77
292 B			75
293 B			73

[0552]

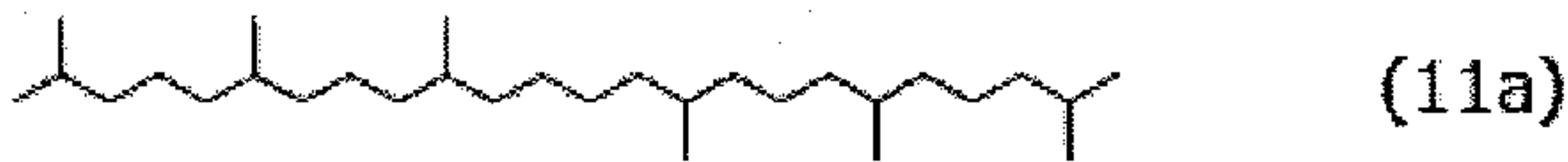
[表124]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
294 B			72
295 B			72
296 B			73
297 B			74

[0553] [実施例 298A～306A]

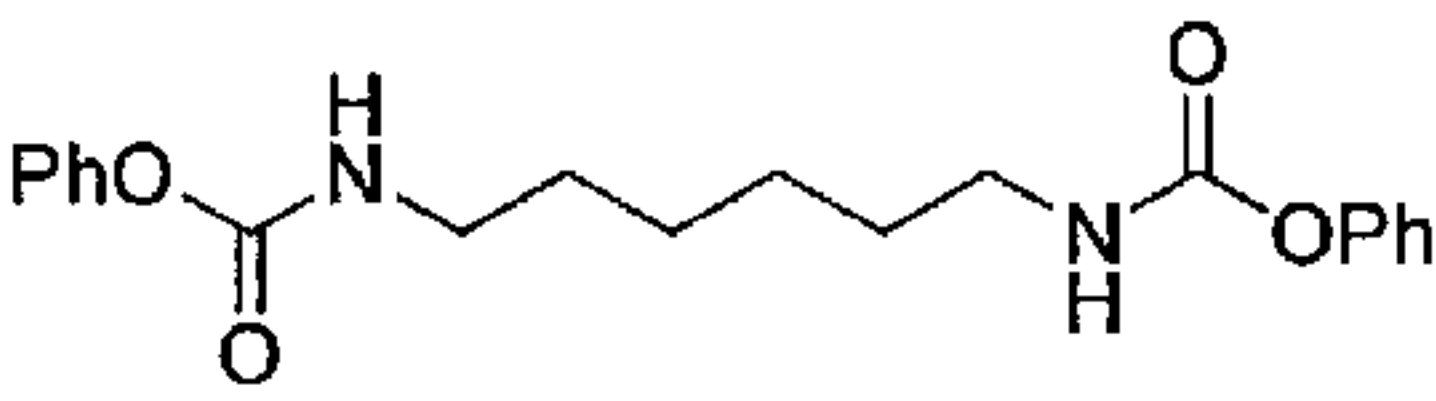
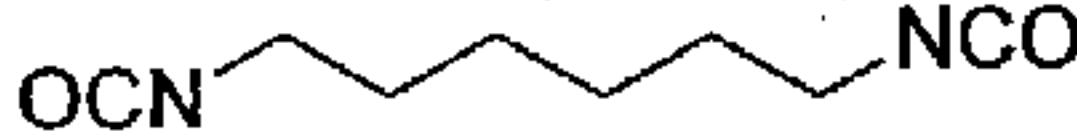
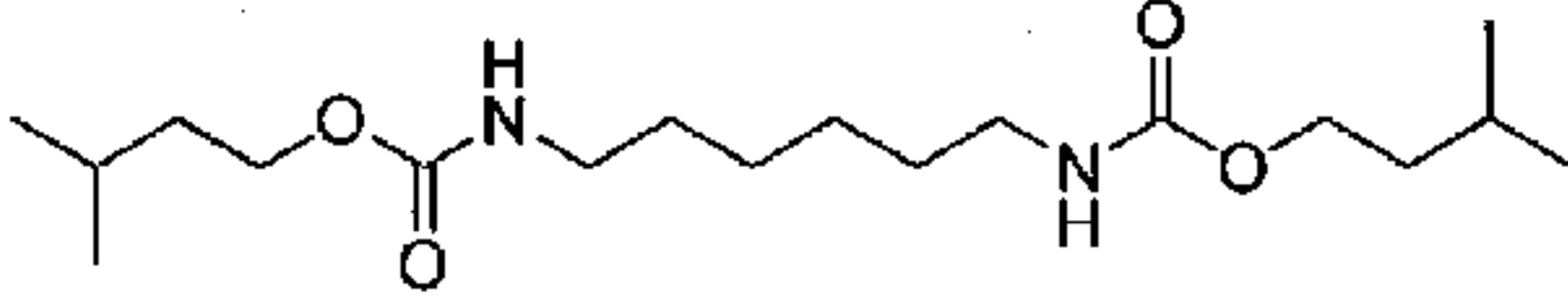
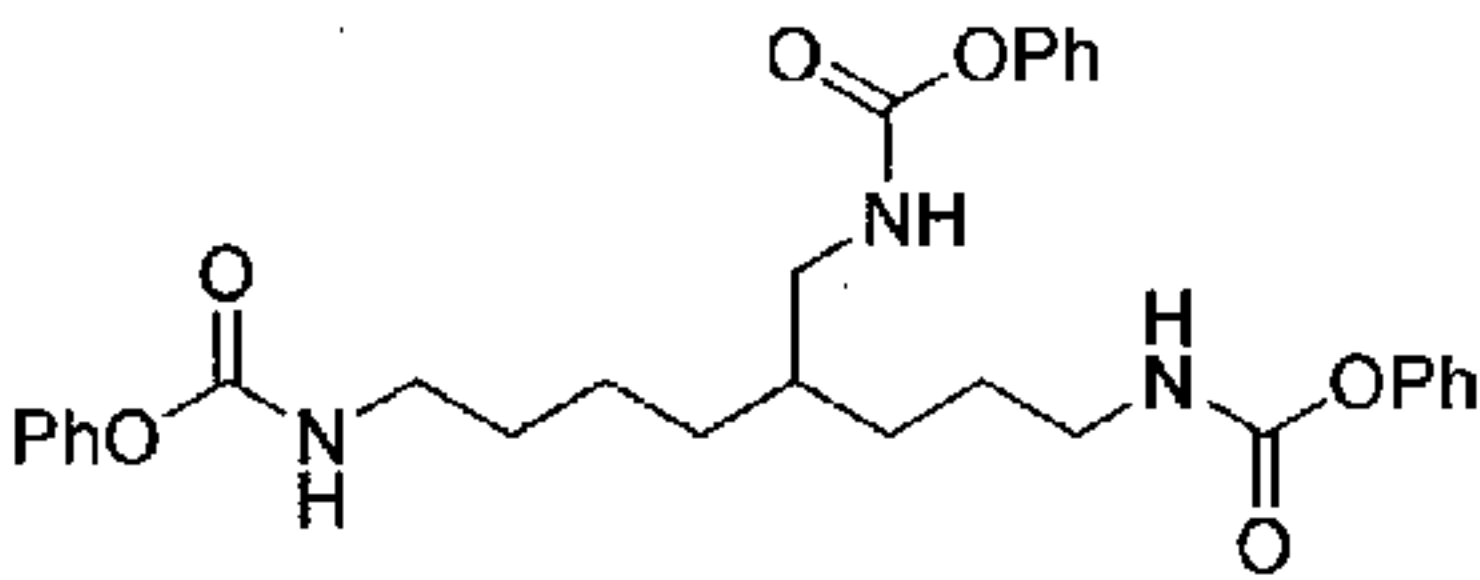
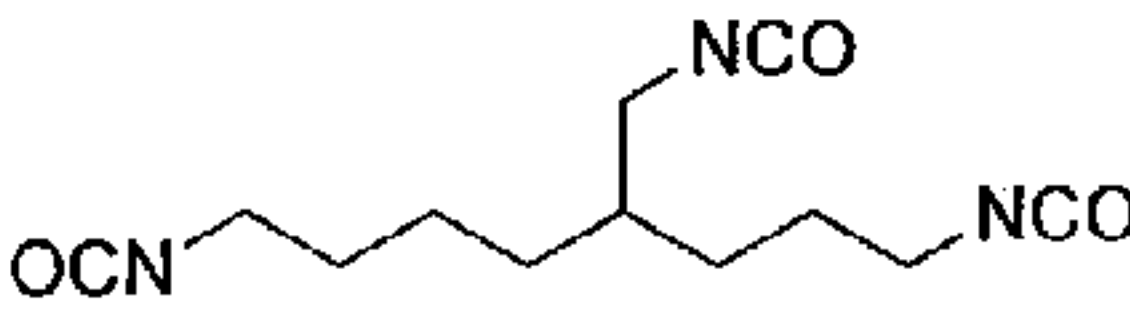
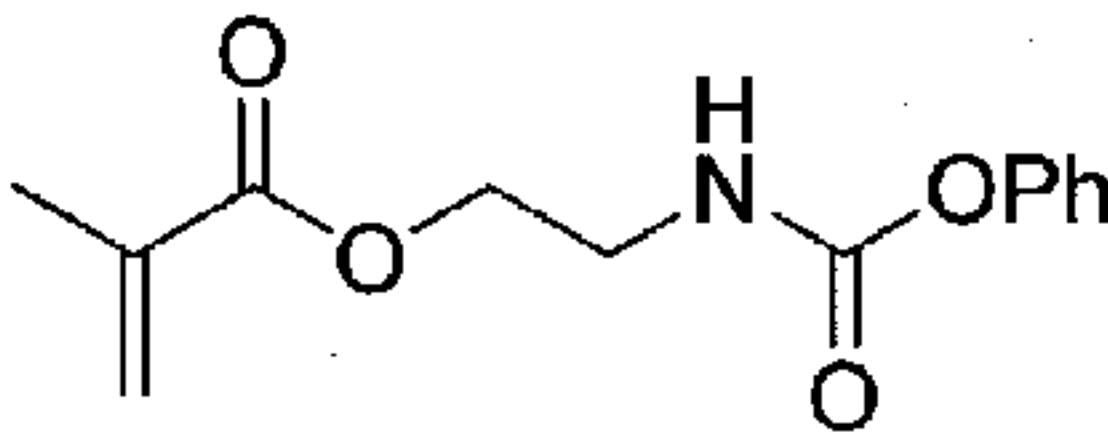
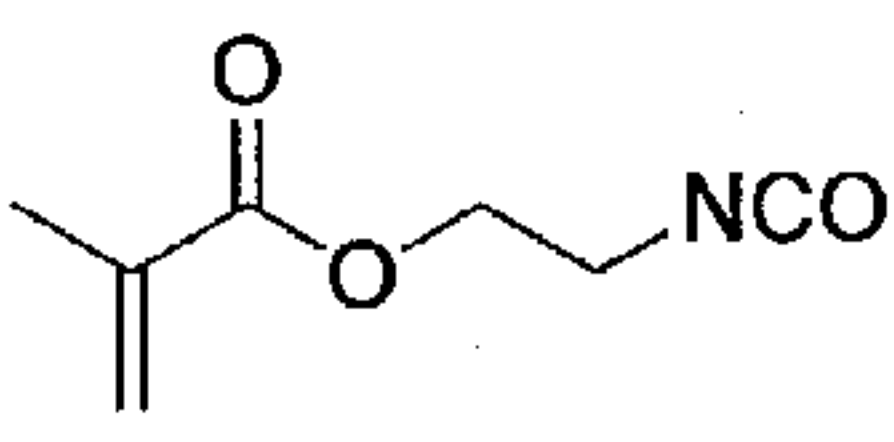
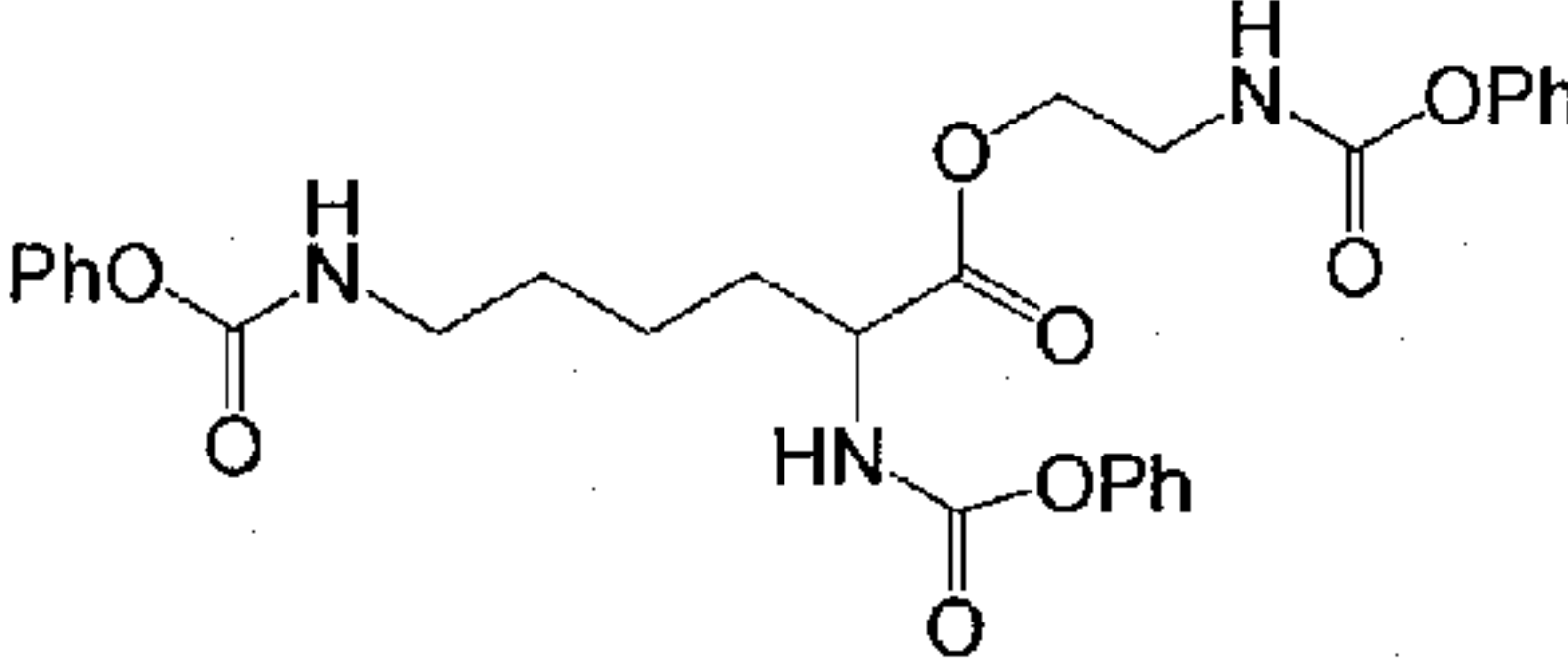
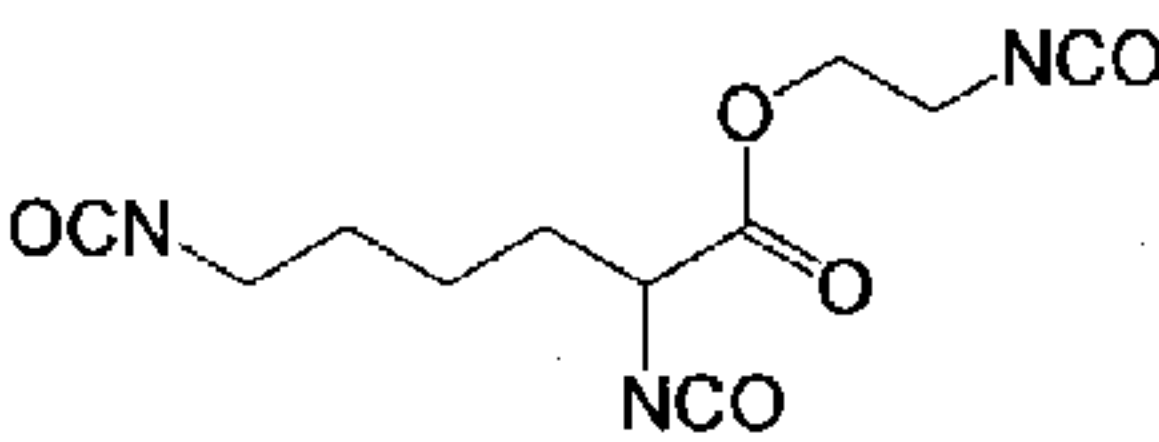
化合物Aとして下記式（11a）で示される化合物を使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例5－1と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

[0554] [化96]



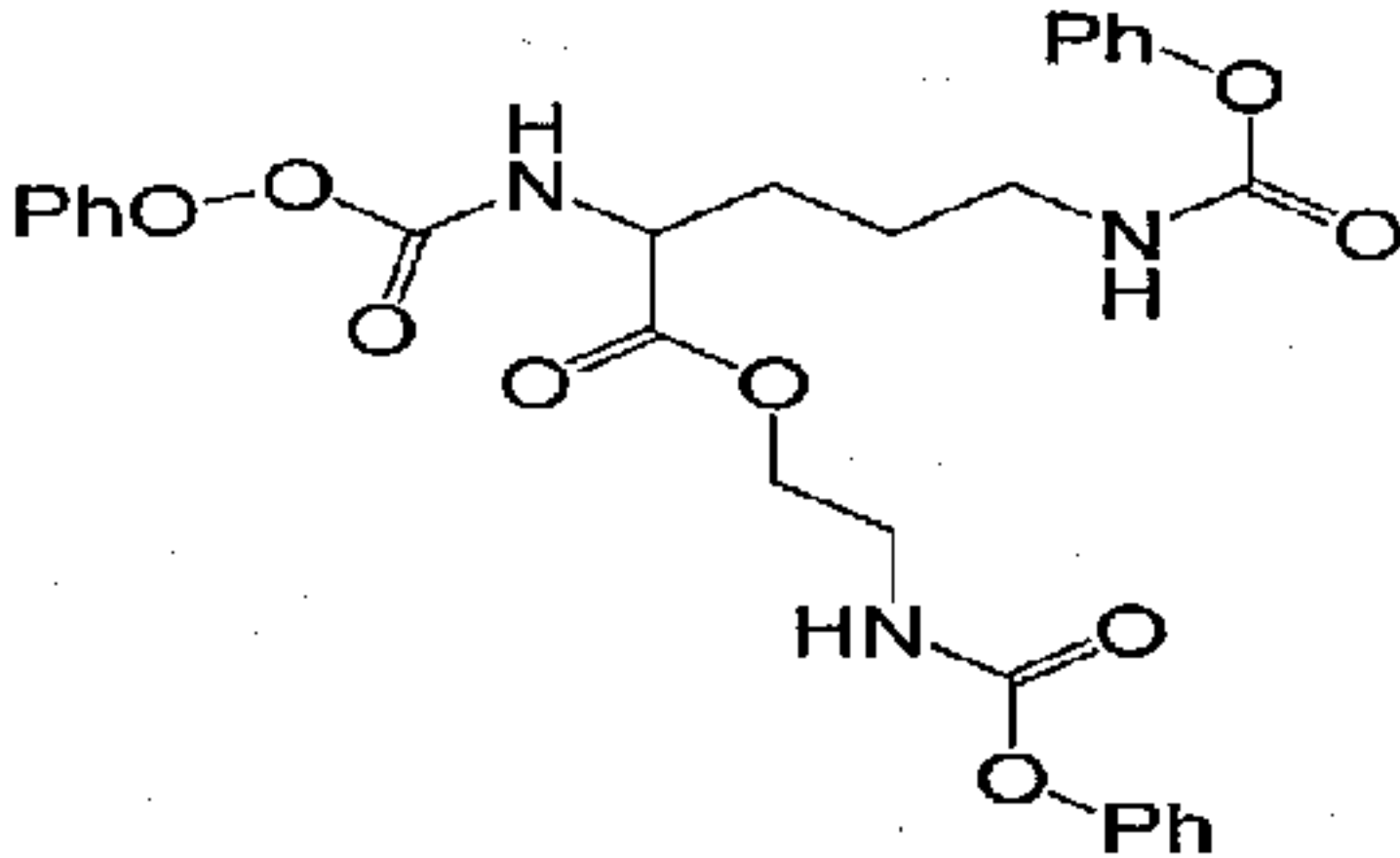
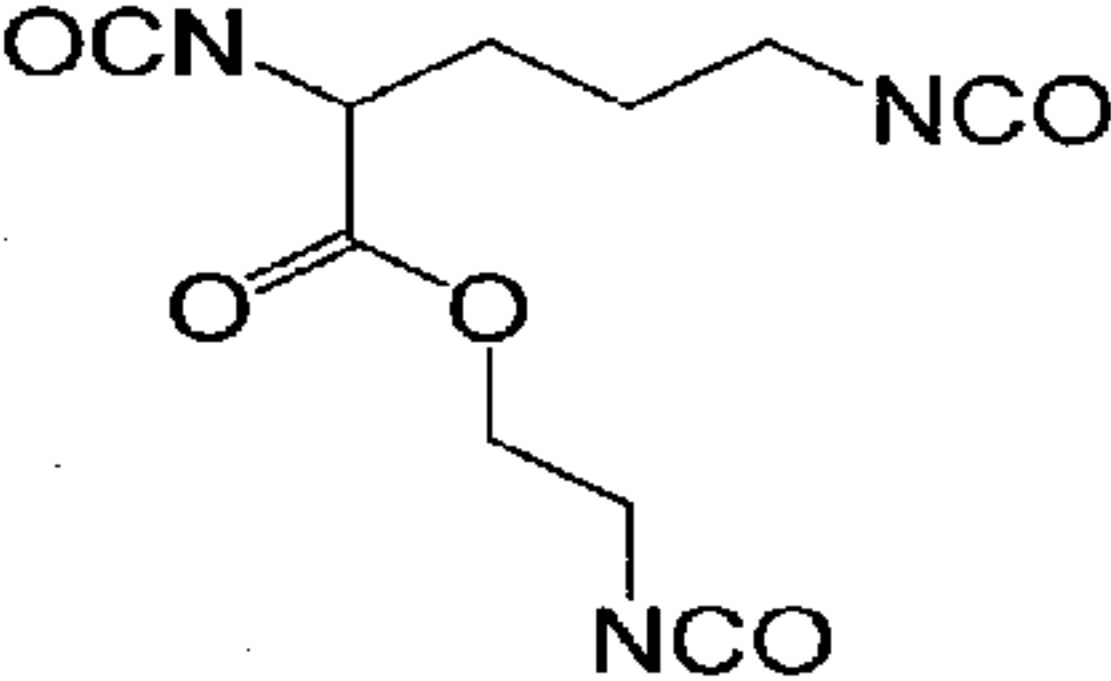
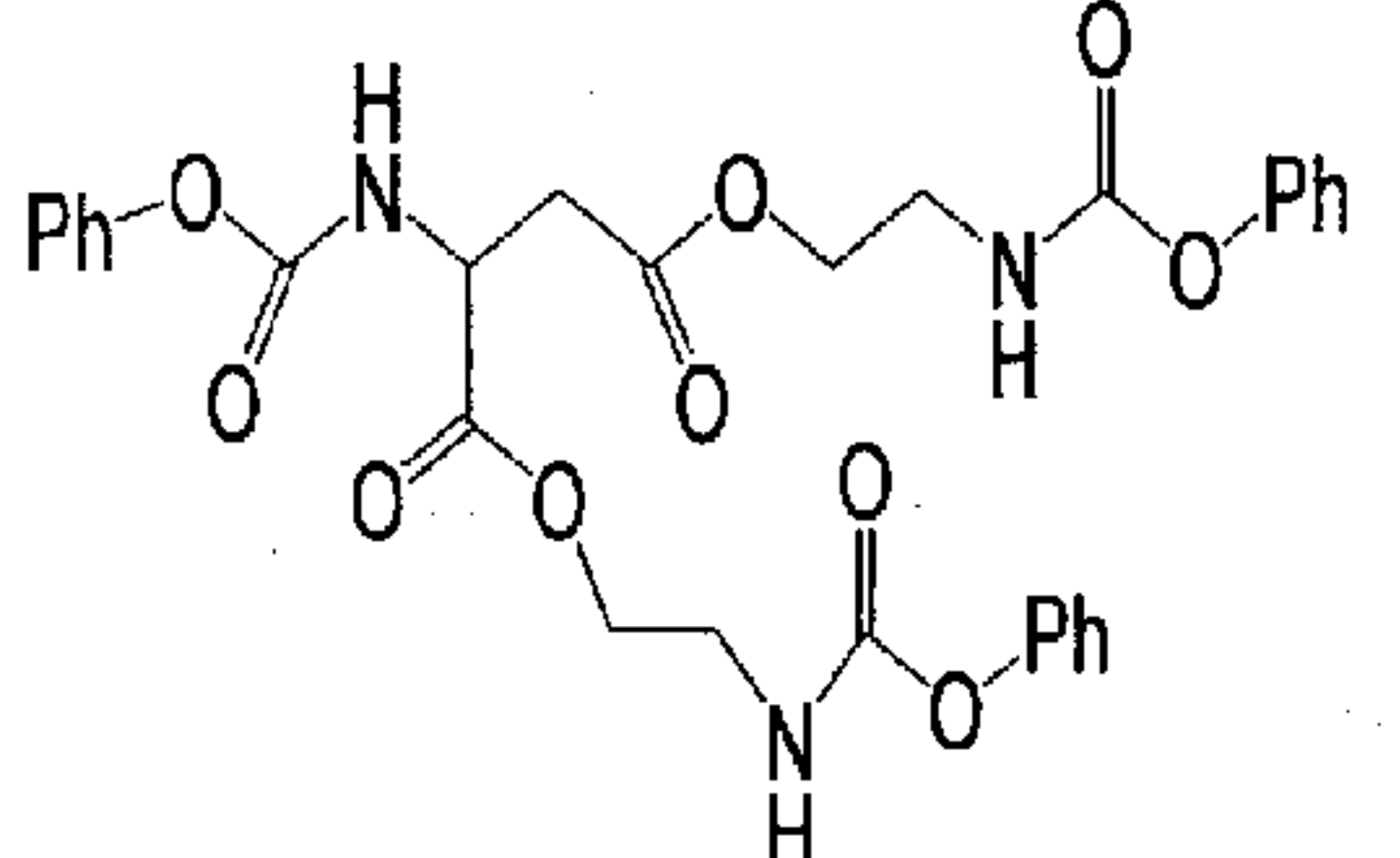
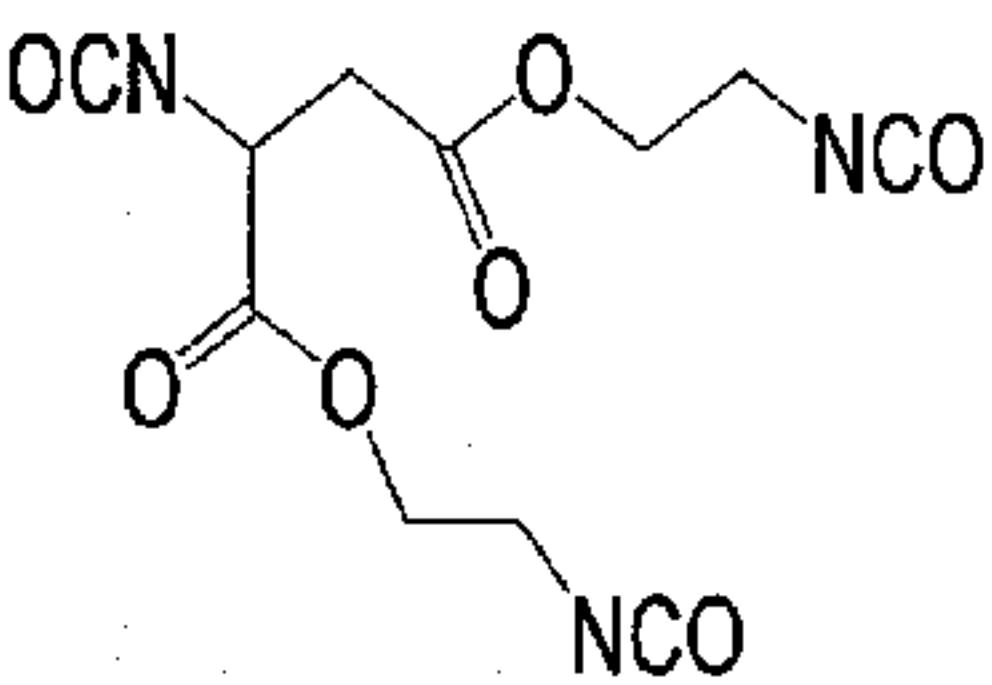
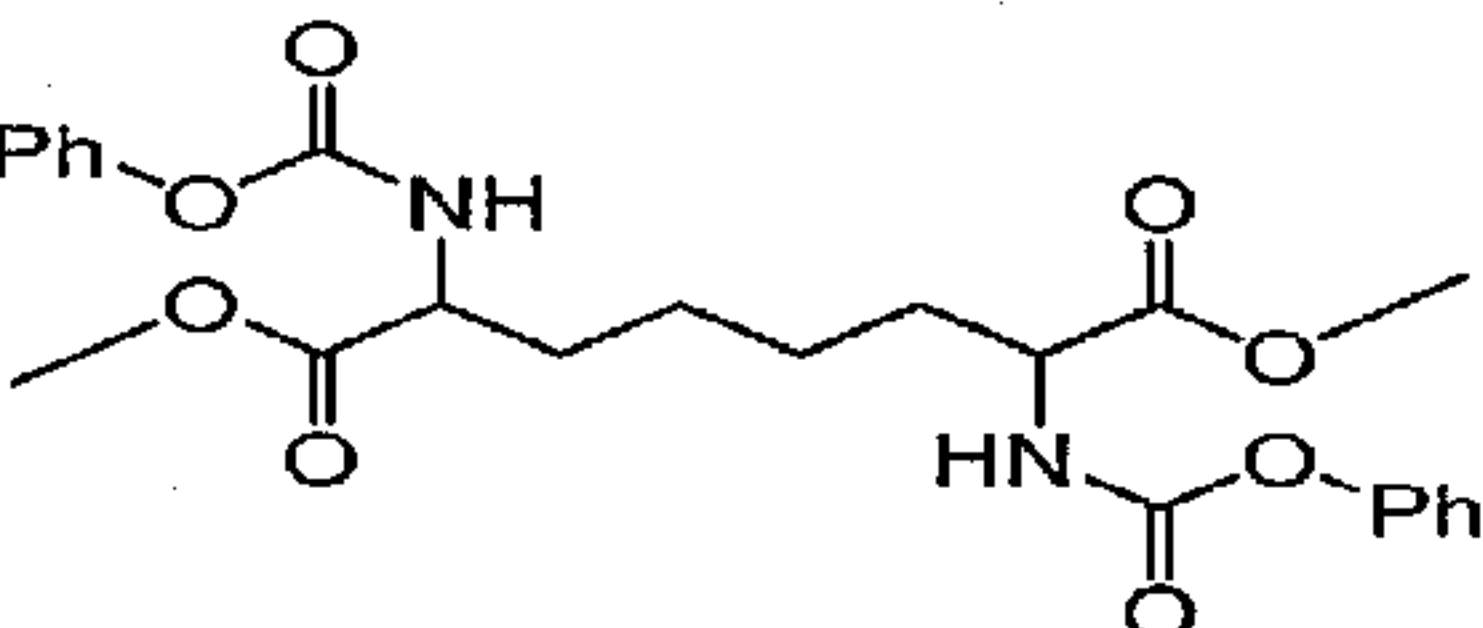
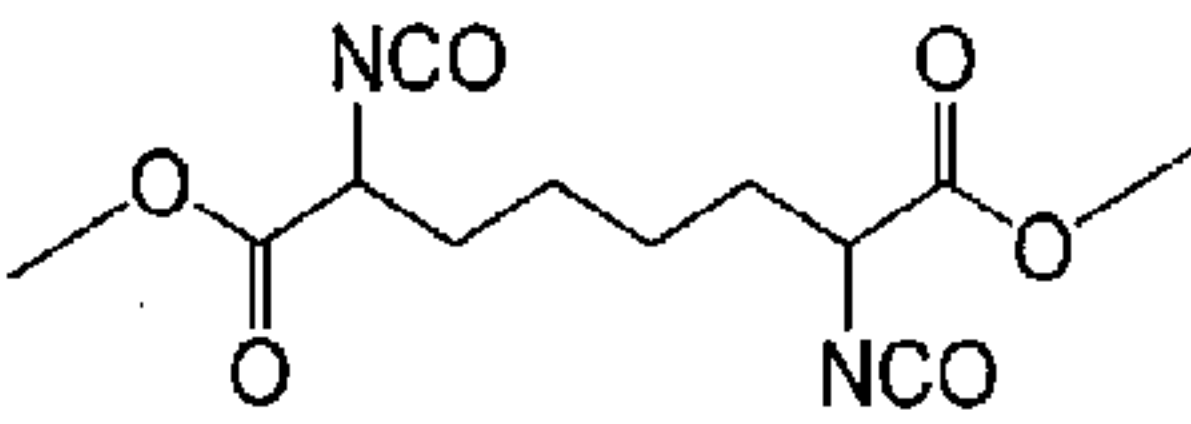
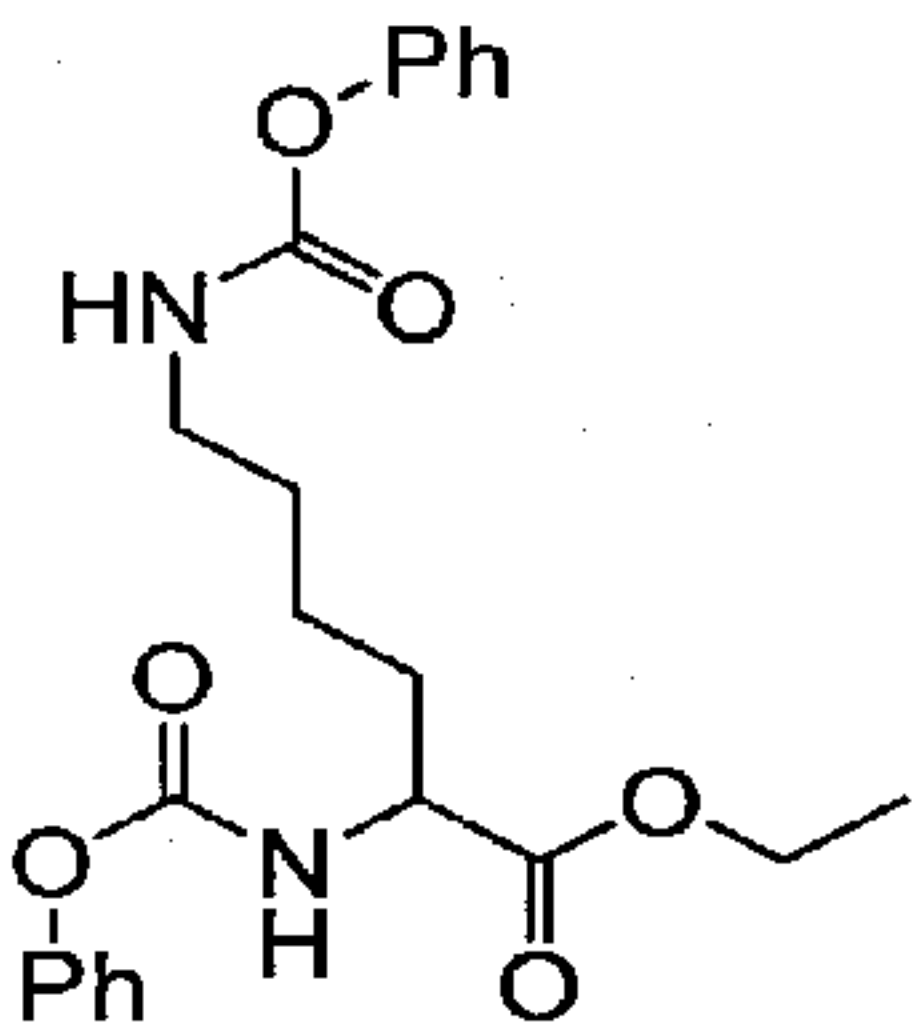
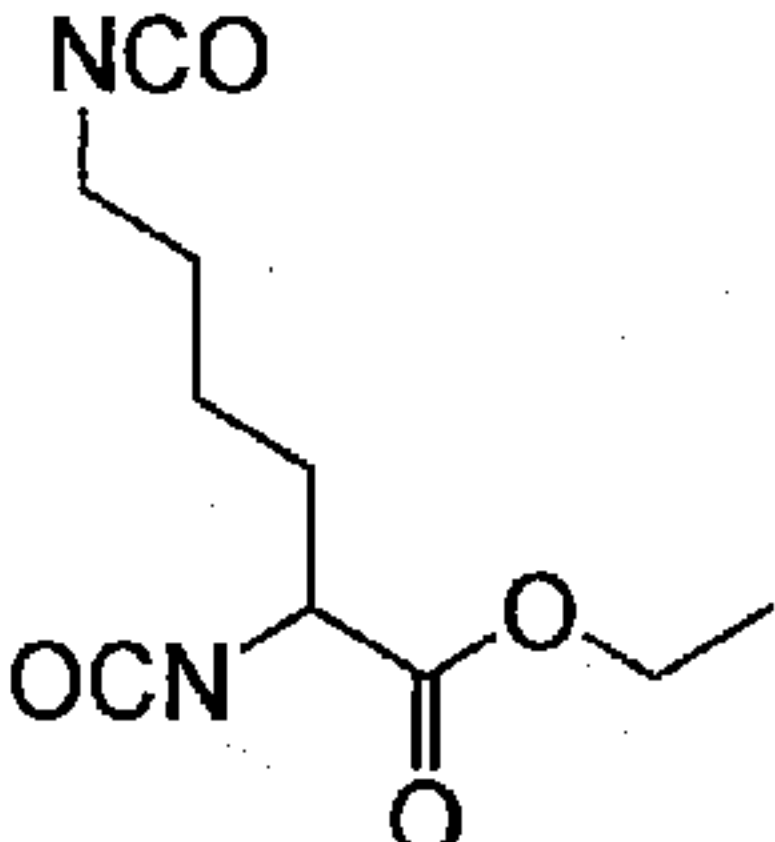
[0555]

[表125]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
298 A			72
299 A			66
300 A			67
301 A			66
302 A			64

[0556]

[表126]

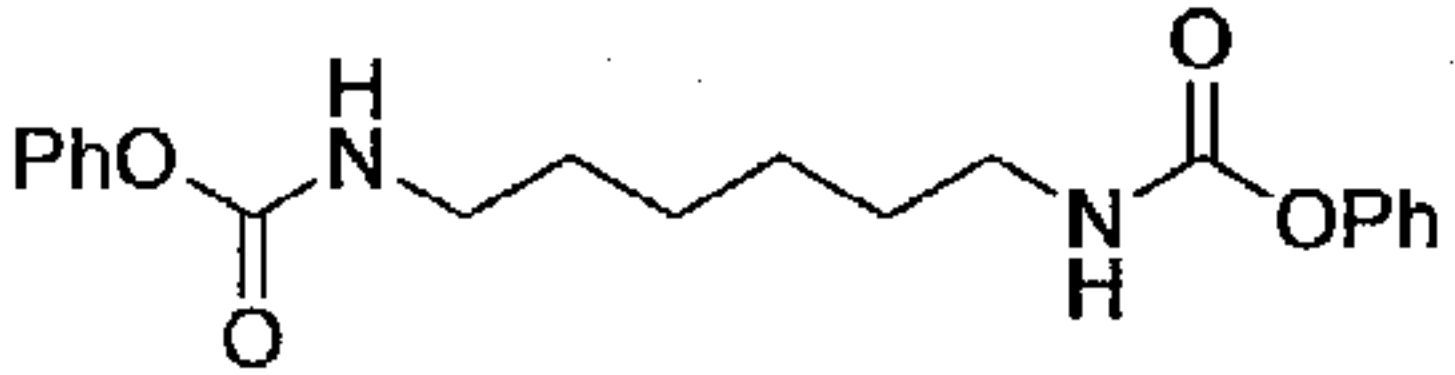
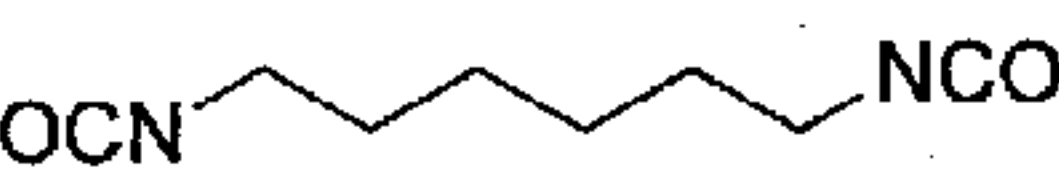
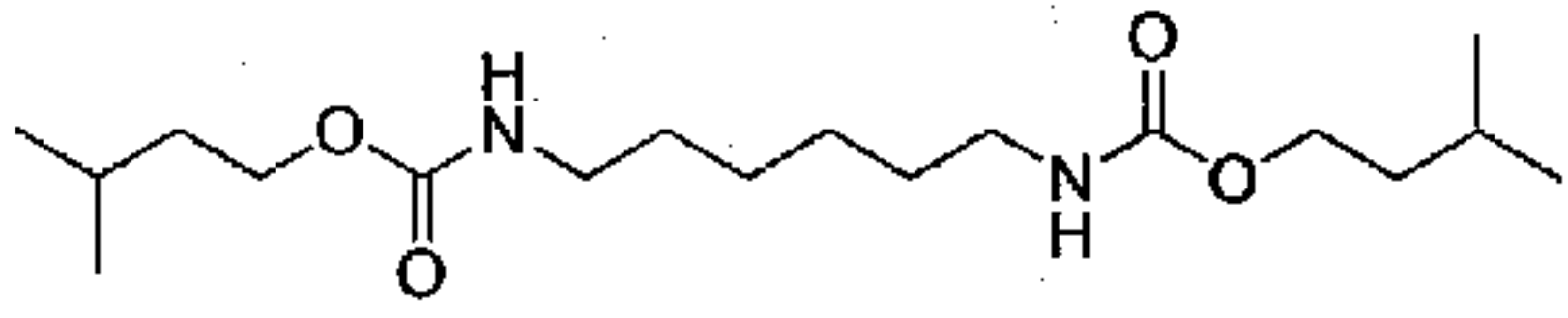
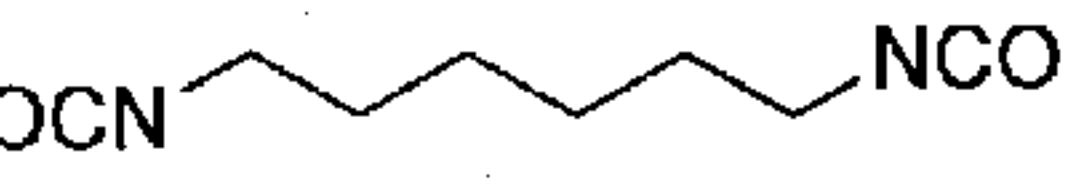
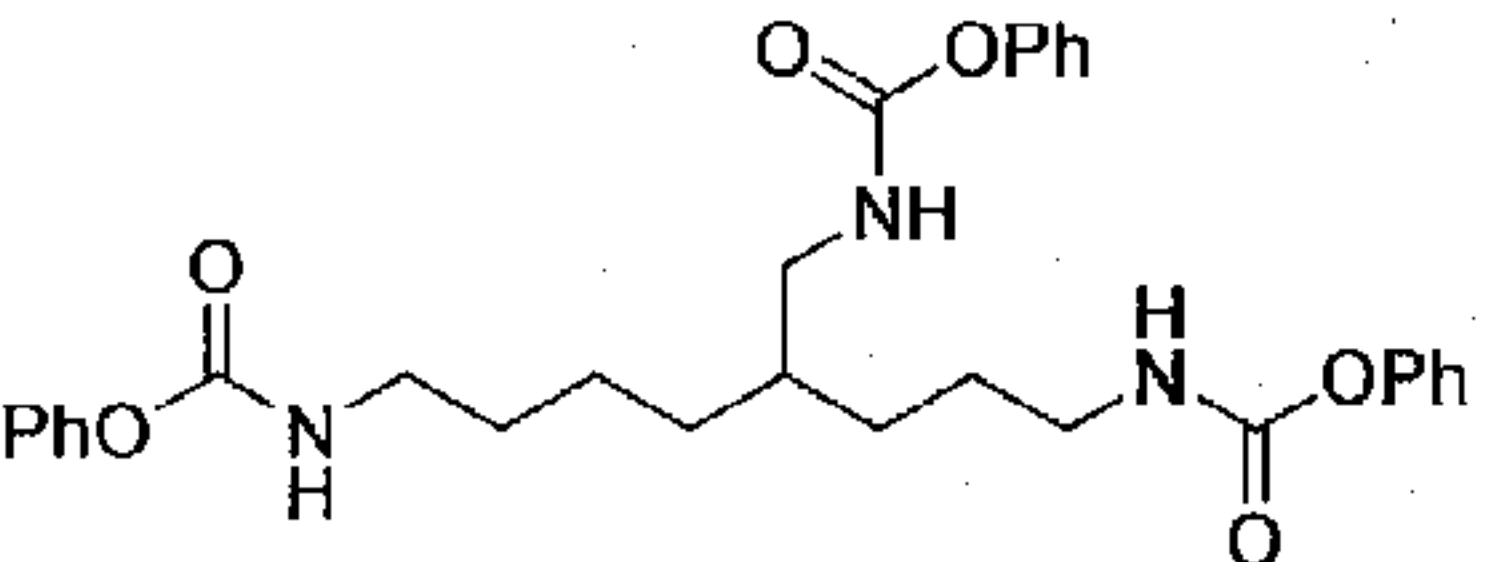
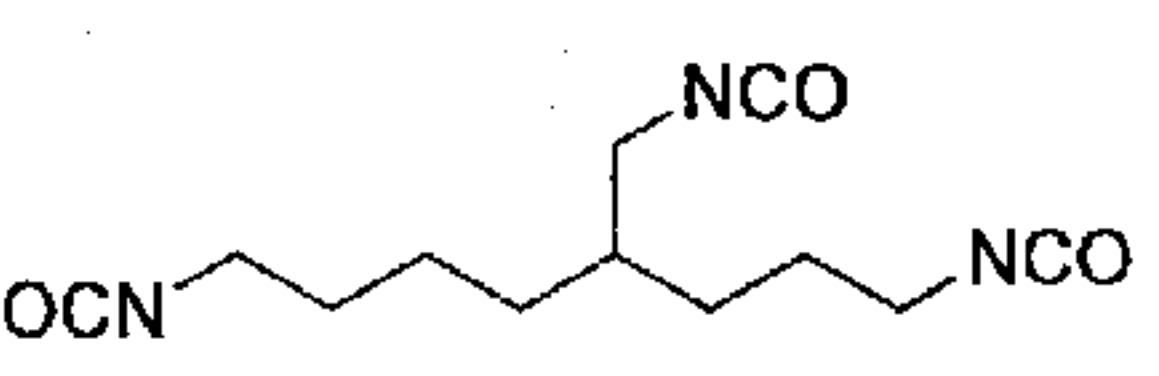
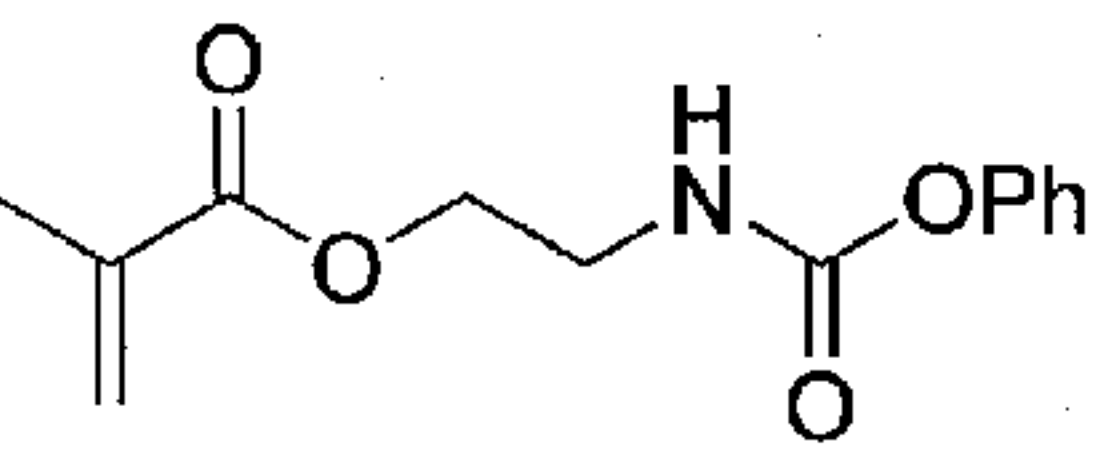
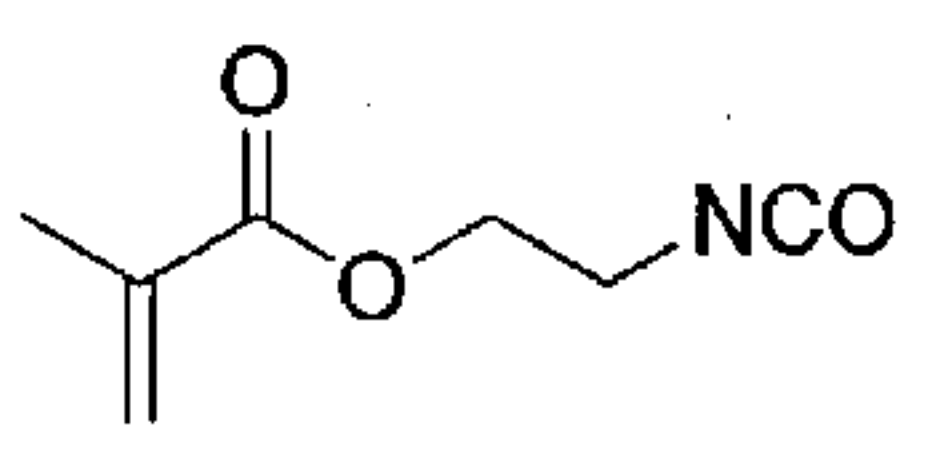
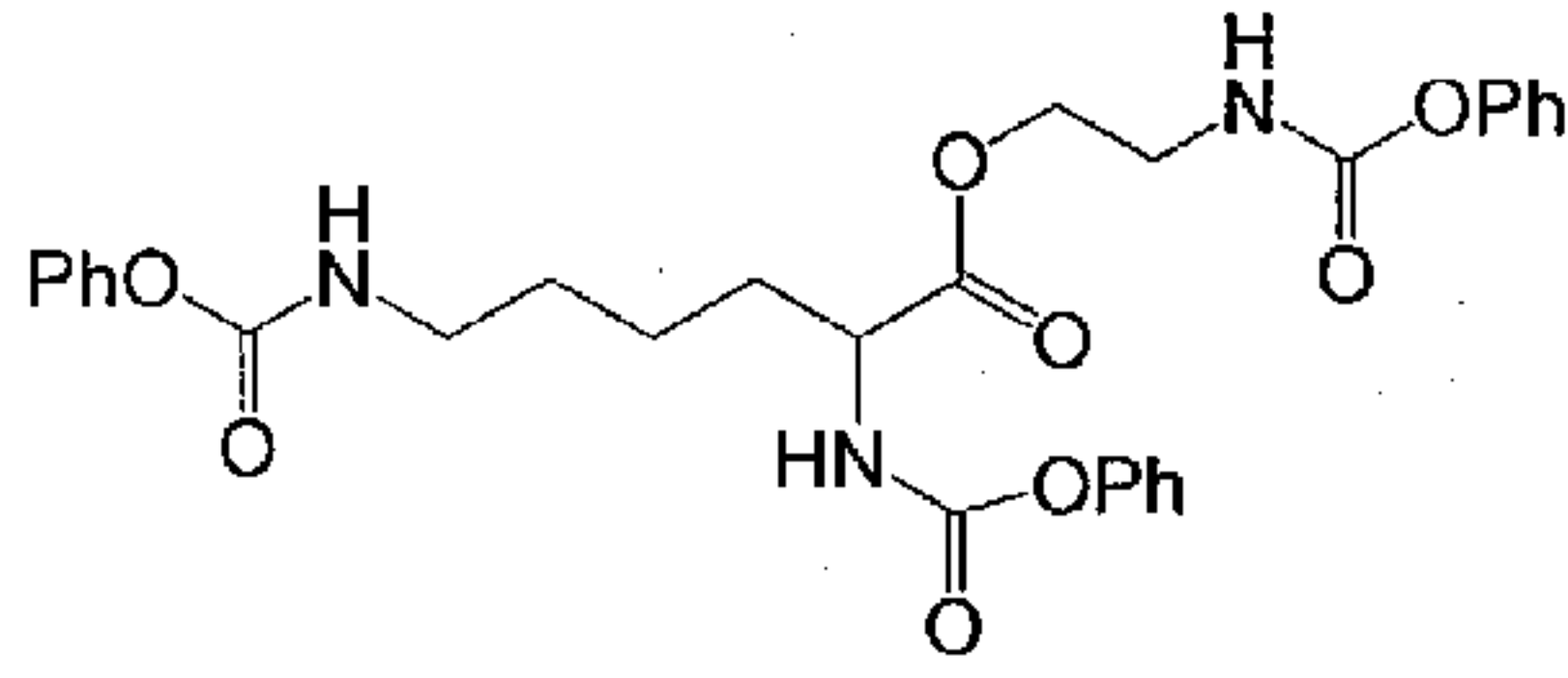
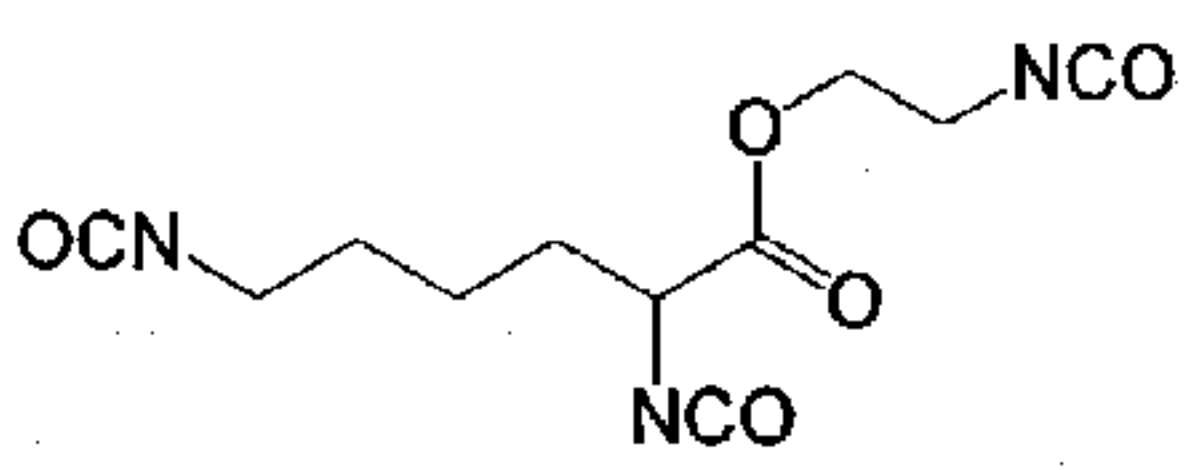
実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
303 A			64
304 A			63
305 A			66
306 A			66

[0557] [実施例 298B～306B]

化合物Aとして前記式(11a)で示される化合物を使用し、不活性溶媒としてブチルセロソルブを使用し、下記表に示すカルバメートを使用した以外は、前記実施例5-2と同様にして、カルバメートの熱分解を行い、イソシアネートを調製した。

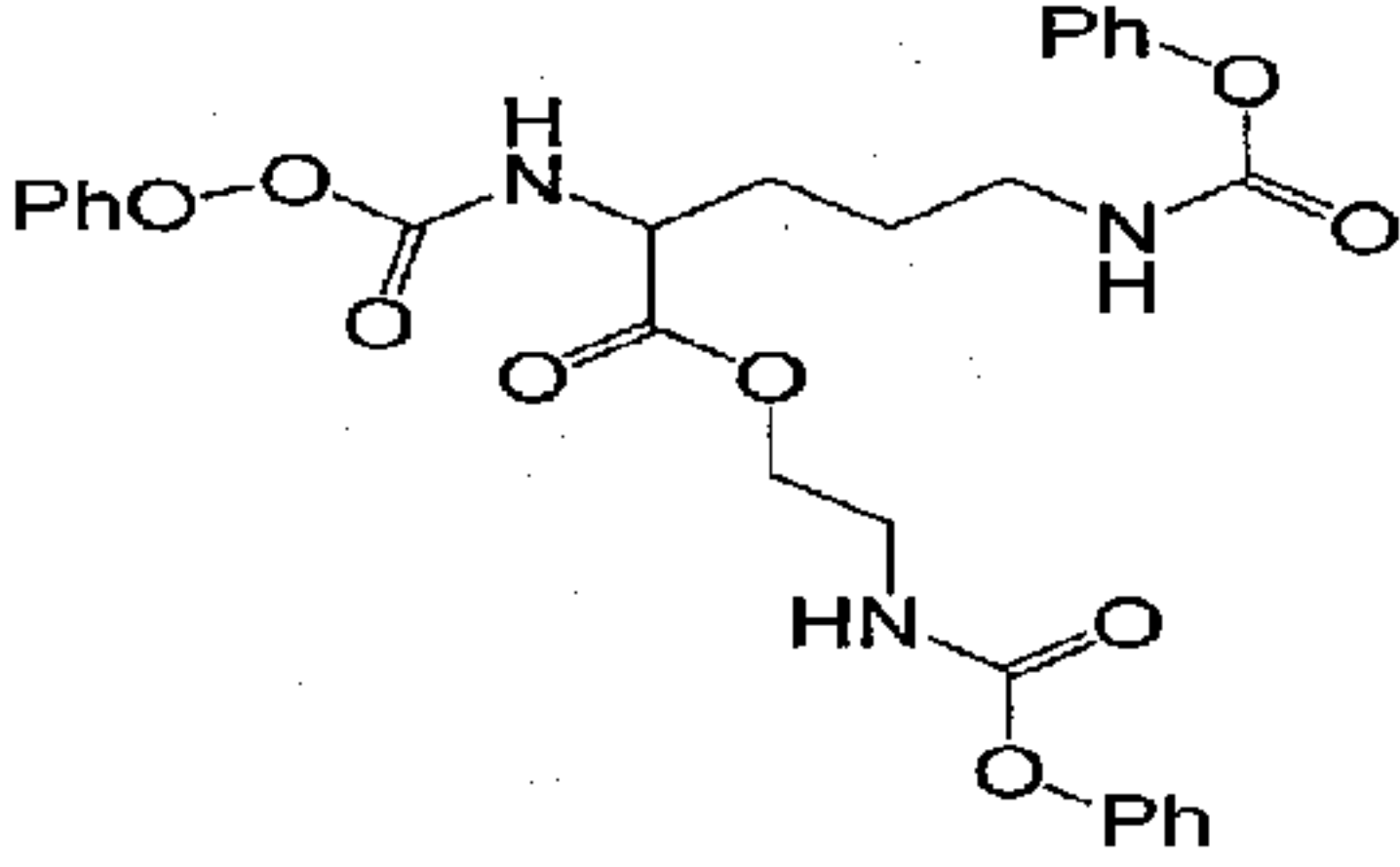
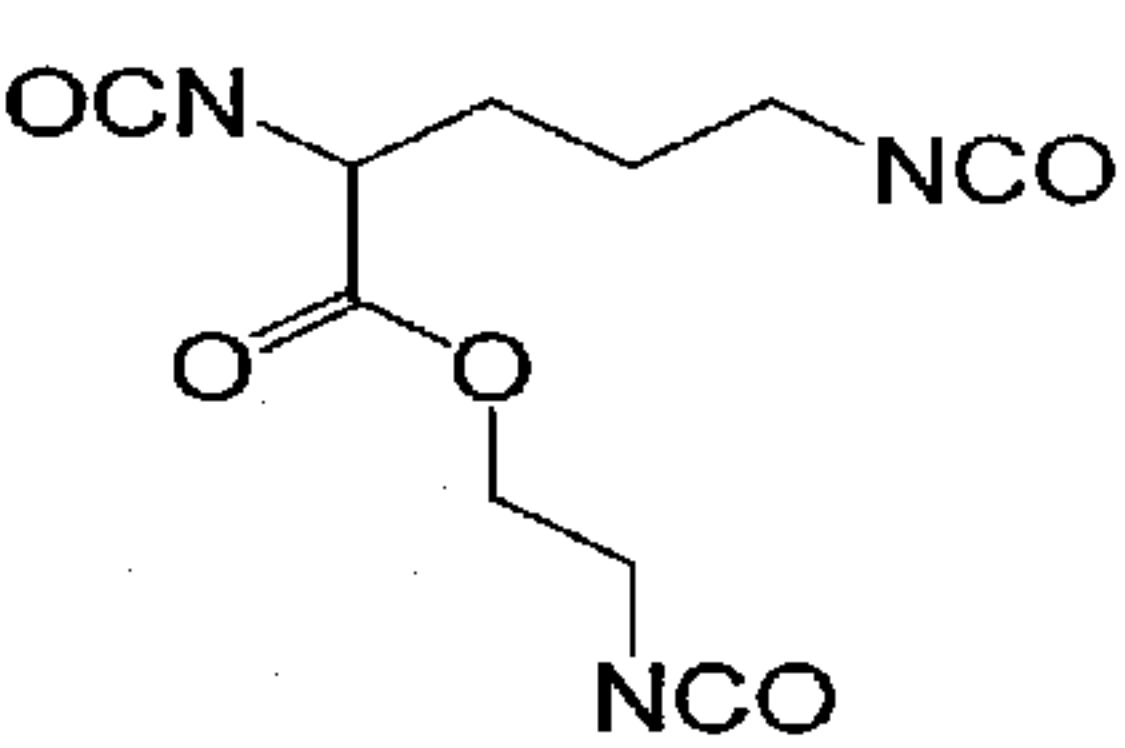
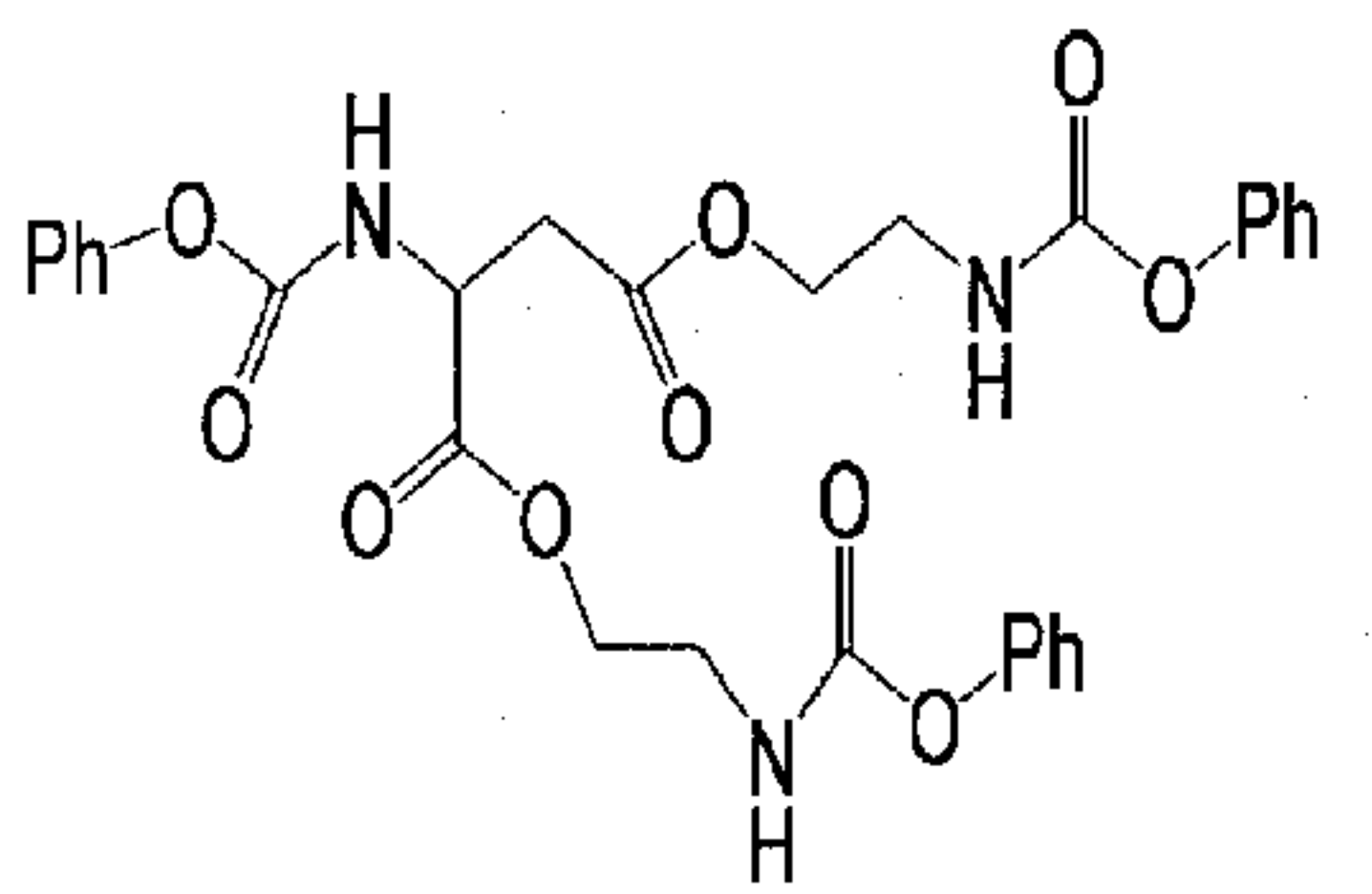
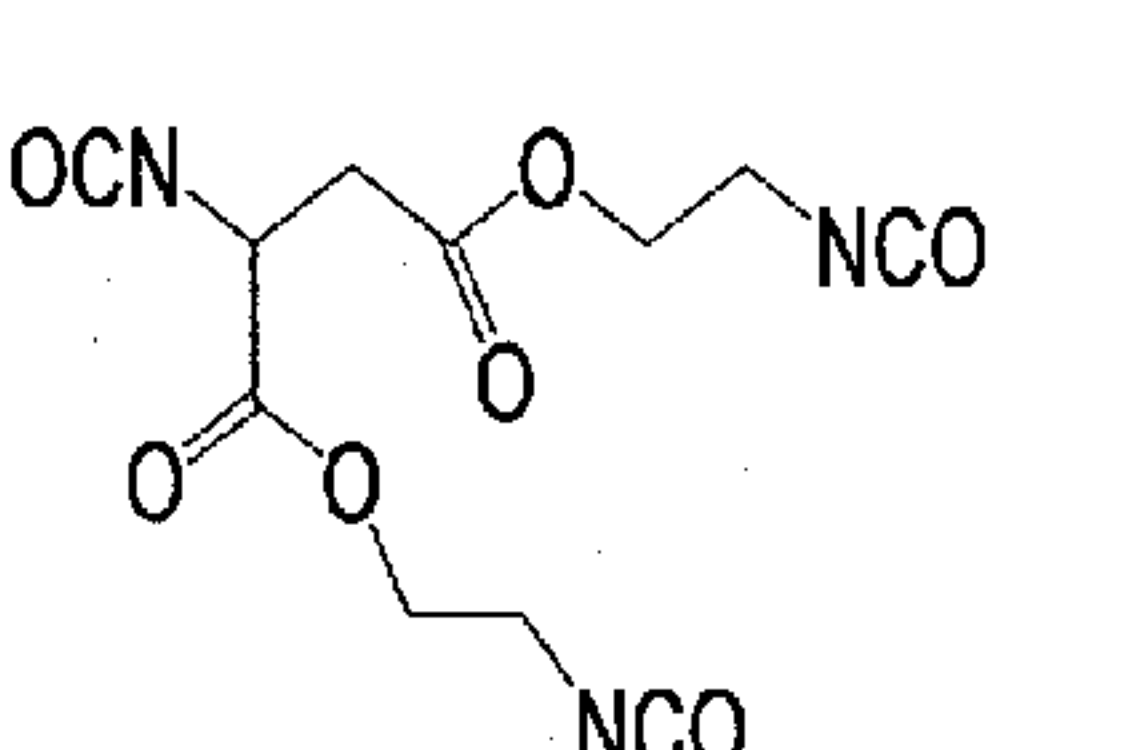
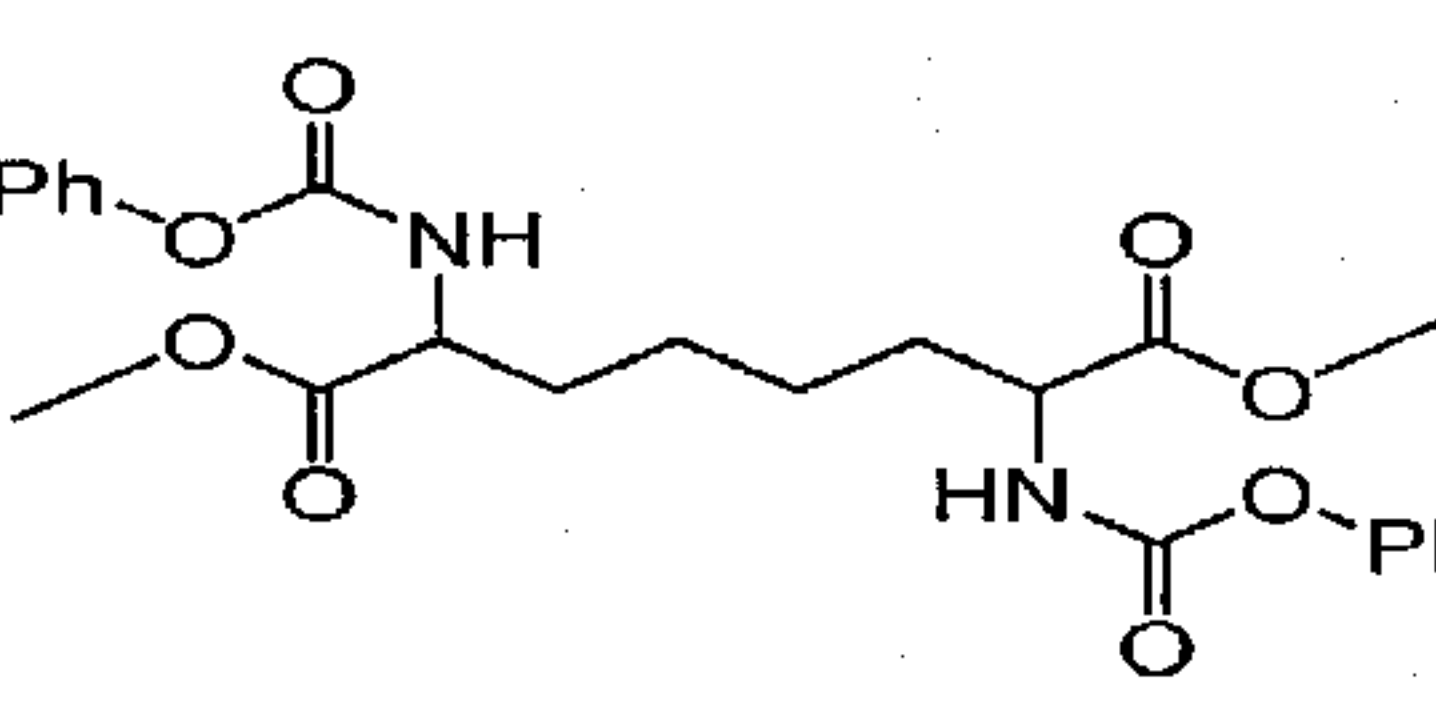
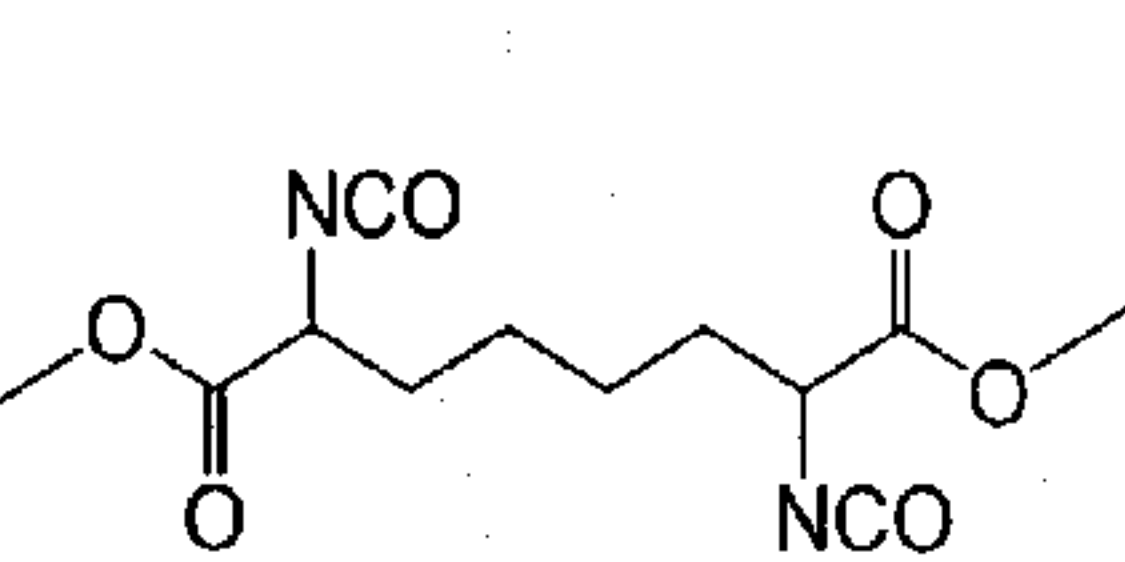
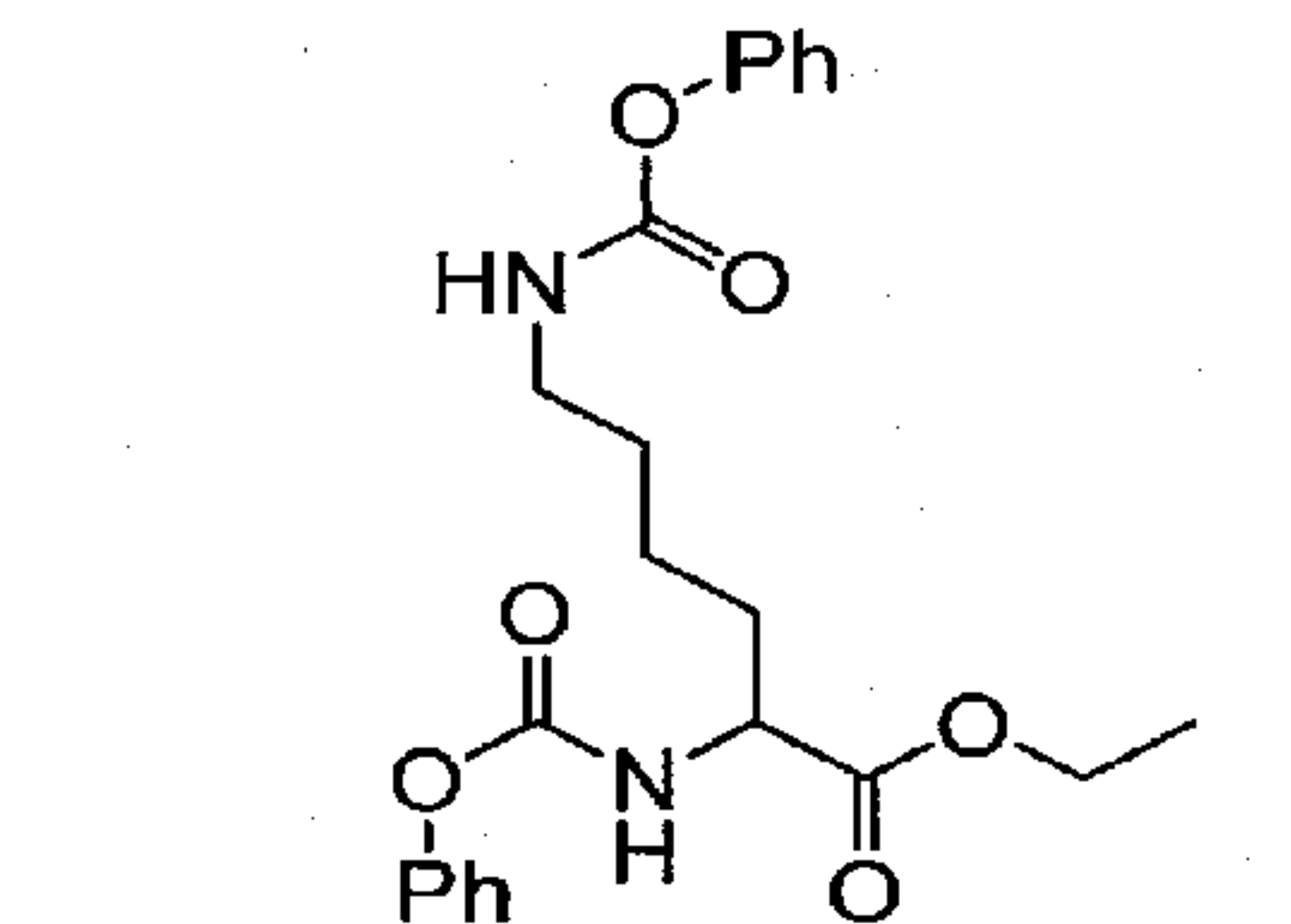
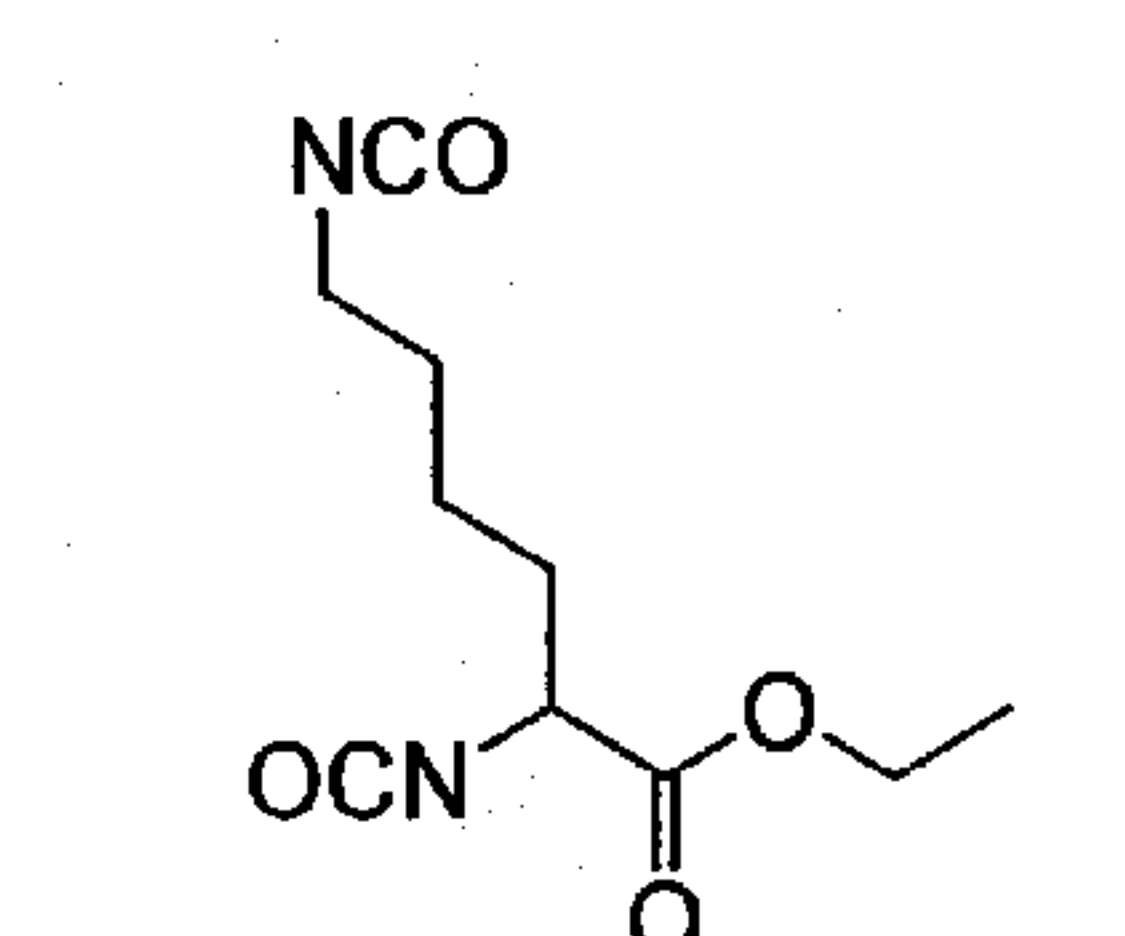
[0558]

[表127]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
298 B			79
299 B			75
300 B			76
301 B			70
302 B			70

[0559]

[表128]

実施例	カルバメート	生成イソシアネート	熱分解収率 (%)
303 B			68
304 B			67
305 B			70
306 B			71

産業上の利用可能性

[0560] 上記態様のイソシアネートの製造方法によれば、副反応を抑制し、連続的にイソシアネートを製造することができる。

符号の説明

- [0561] 100：反応器、
101、102、103、104、105：貯槽
106、107、108：充填層
109、110、111、112、116：送液ポンプ
113、114、115：凝縮器

10、11、12、13、14、15、16、17：ライン

1A：イソシアネートの製造装置

200：フォーリングフィルム型反応器

201、202、203、204：貯槽

205：凝縮器

206：リボイラー

207、208、209：送液ポンプ

210：蒸留塔

20、21、22、23、24、25、26、27：ライン

2A：イソシアネートの製造装置

請求の範囲

[請求項1] カルバメートの熱分解によってイソシアネートを製造する方法であって、

カルバメートと、少なくとも1種の化合物(A)とを含む混合液を、熱分解反応器に連続的に導入して、カルバメートの熱分解反応を行う熱分解工程と、

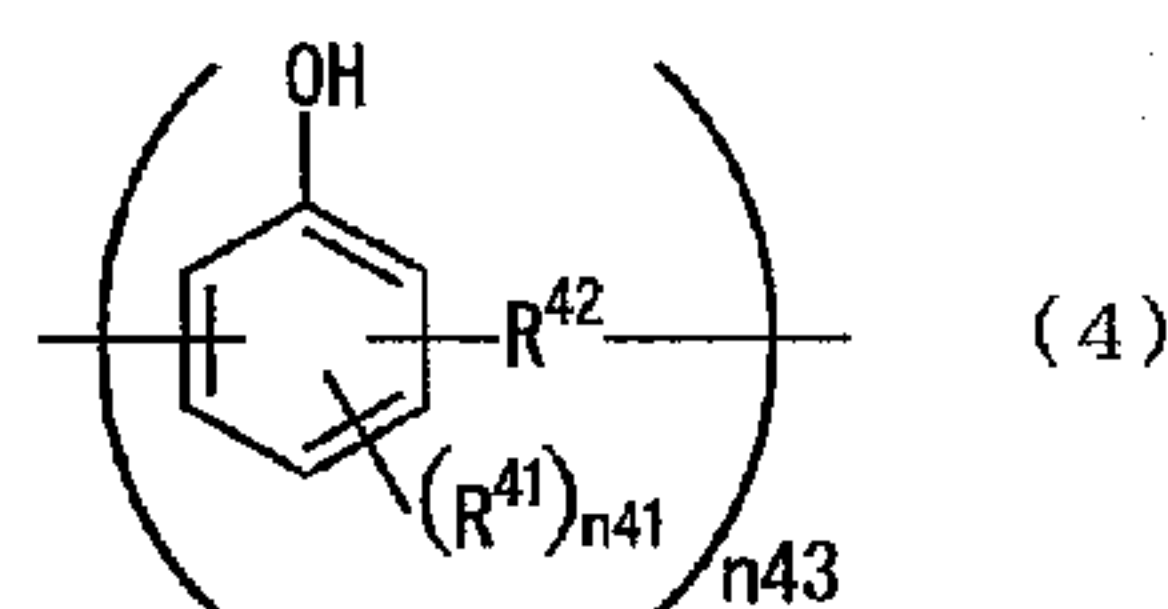
前記化合物(A)よりも標準沸点が低い低沸点分解生成物を、前記熱分解反応器から気体状で連続的に抜き出す低沸点分解生成物回収工程と、

前記低沸点分解生成物回収工程で気体状で回収されなかった液相成分を高沸点成分として前記熱分解反応器から連続的に抜き出す高沸点成分回収工程と、

を含むイソシアネートの製造方法において、

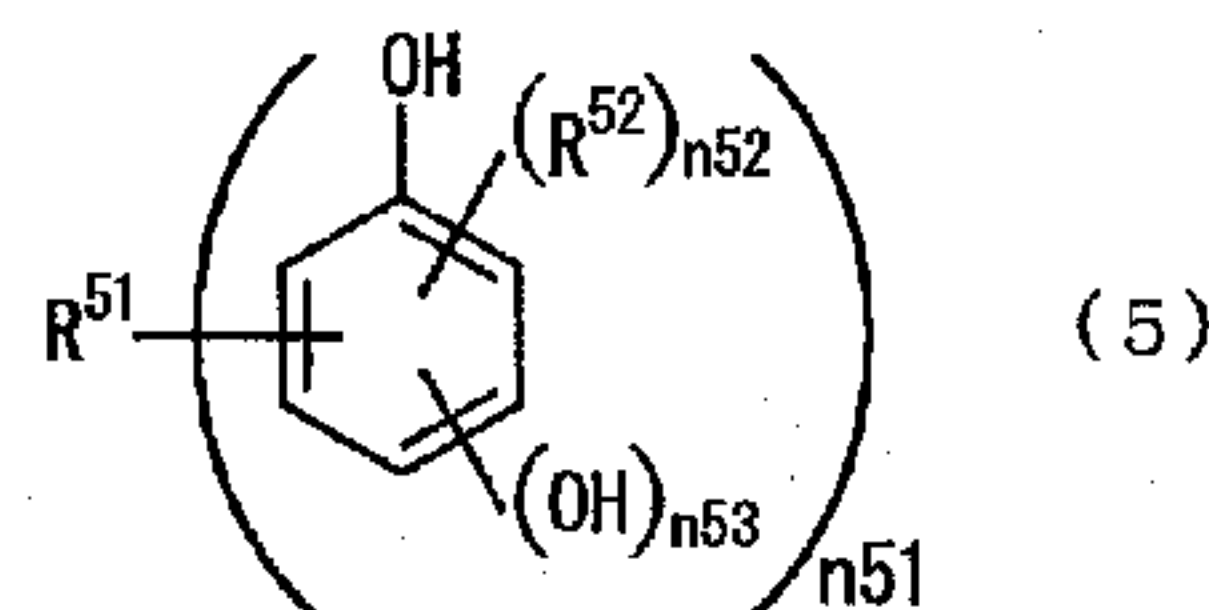
前記化合物(A)は、下記一般式(4)で表される繰り返し単位を有する重合体、下記一般式(5)で表される化合物、下記一般式(6)で表される化合物、下記一般式(7)で表される化合物、下記一般式(S1)で表される化合物、下記一般式(S2)で表される化合物、下記一般式(S3)で表される化合物、下記一般式(9)で表される化合物、下記一般式(10)で表される化合物、及び炭素数9以上35以下の鎖状又は環式の脂肪族炭化水素からなる群より選ばれる。

[化1]

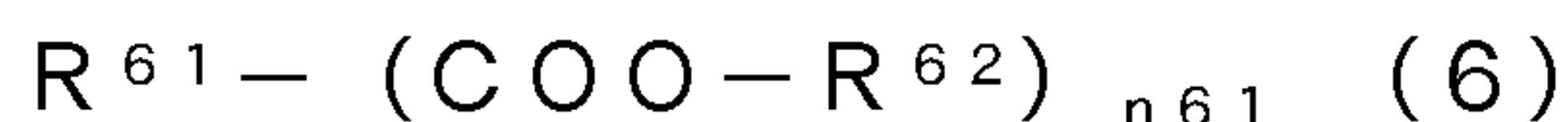


前記一般式(4)中、 R^{41} は1価の炭化水素基であり、前記炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよく、 $n41$ は0又は1～3の整数であり、 R^{42} は2価の有機基であり、 $n43$ は2～50の整数を表す。

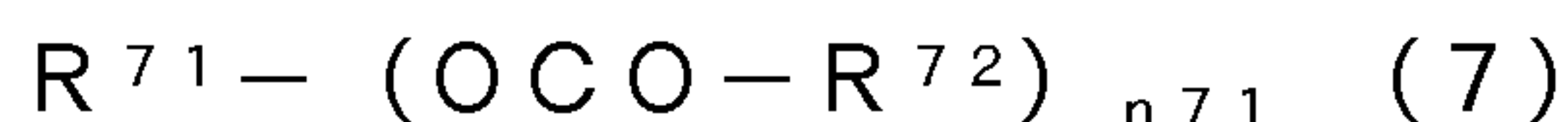
[化2]



前記一般式 (5) 中、 $n51$ は 1 ～ 4 の整数であり、 R^{51} は水素原子又は $n51$ 価の有機基であり、 R^{52} は 1 価の炭化水素基であり、前記炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよく、 $n52$ は 0 又は 1 ～ 4 の整数であり、 $n53$ は 0 又は 1 である。

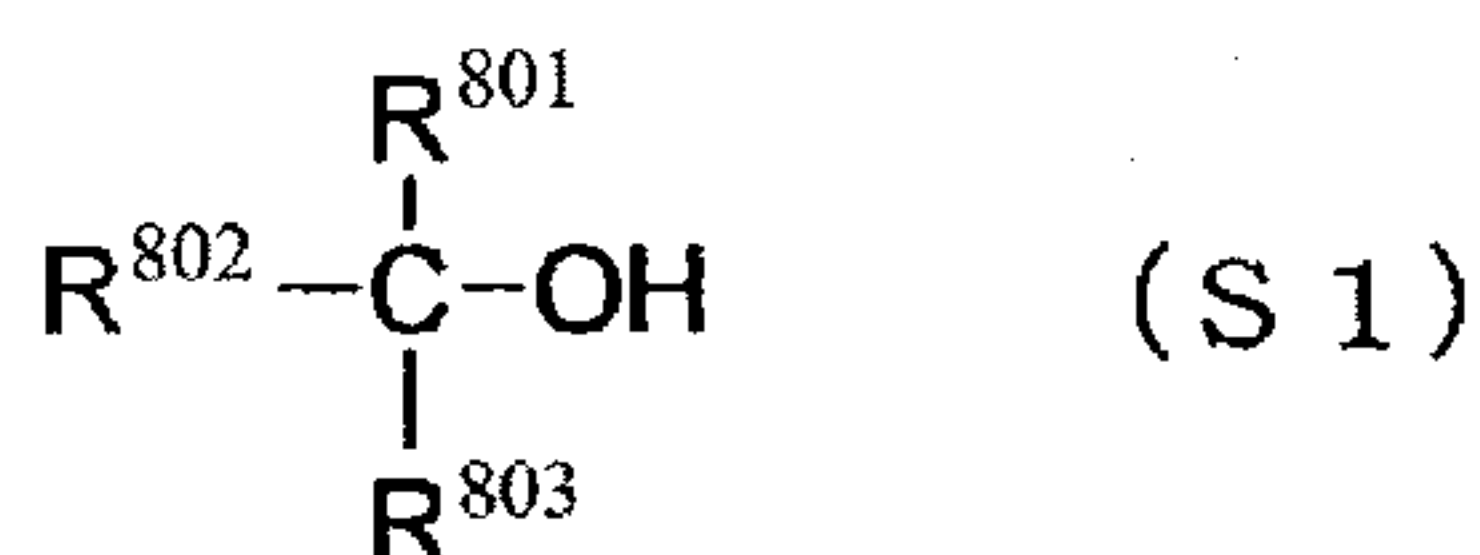


前記一般式 (6) 中、 $n61$ は 1 ～ 3 の整数であり、 R^{61} は $n61$ 価の炭素数 1 以上 60 以下の炭化水素基であり、前記炭素数 1 以上 60 以下の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよく、 R^{62} は炭素数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素基である。



前記一般式 (7) 中、 $n71$ は 2 又は 3 であり、 R^{71} は $n71$ 価の炭素数 1 以上 60 以下の炭化水素基であり、前記炭素数 1 以上 60 以下の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよく、 R^{72} は炭素数 1 以上 20 以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素基である。

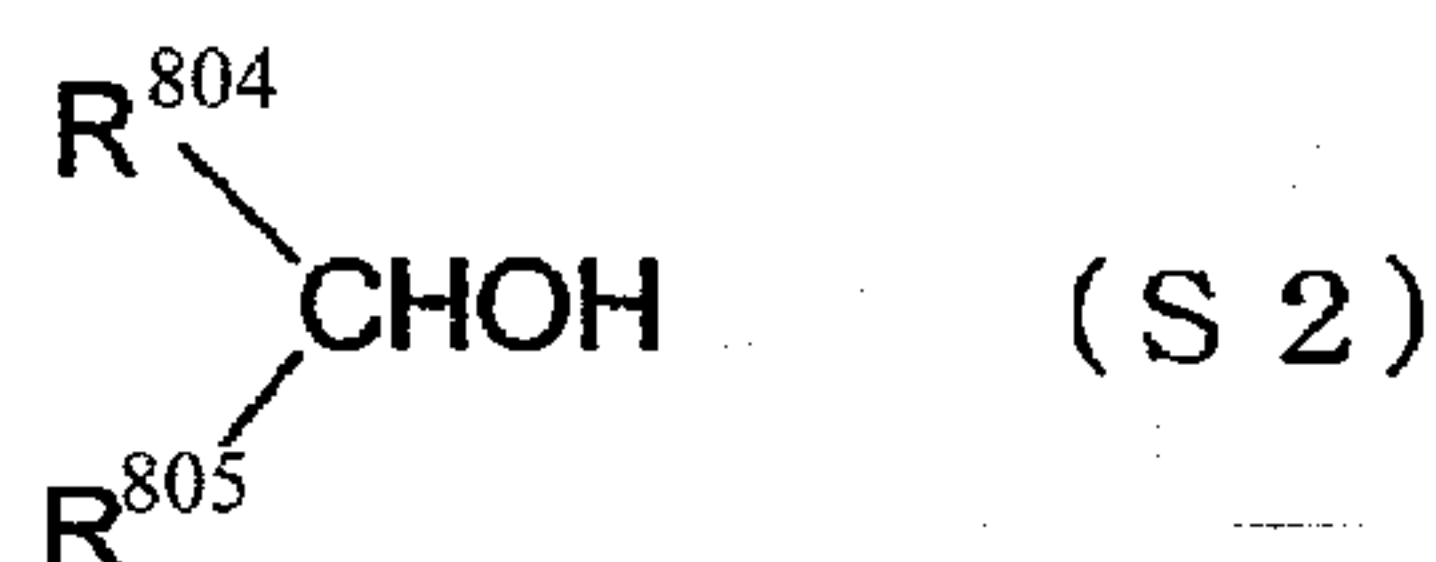
[化3]



前記一般式 (S1) 中、 R^{801} 、 R^{802} 、及び R^{803} はそれぞれ独立に、炭素数 1 以上 60 以下で飽和又は不飽和の直鎖状若しくは分岐鎖状の炭化水素基であり、 R^{801} 、 R^{802} 又は R^{803} がメチレン基を

有する場合、前記メチレン基は、酸素原子、アリーレン基、シクロアルキレン基又はNH基で置換されていてもよく、 R^{801} 、 R^{802} 又は R^{803} を構成する少なくとも1つのCH基は窒素原子で置換されていてもよく、 R^{801} 、 R^{802} 又は R^{803} を構成する少なくとも1つの水素原子はハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、 R^{801} 、 R^{802} 又は R^{803} は互いに結合して単環又は多環を形成していてもよい。

[化4]



前記一般式(S 2)中、 R^{804} 及び R^{805} はそれぞれ独立に、炭素数1以上60以下で飽和又は不飽和の直鎖状若しくは分岐鎖状の炭化水素基であり、 R^{804} 又は R^{805} がメチレン基を有する場合、前記メチレン基は、酸素原子、アリーレン基、シクロアルキレン基又はNH基で置換されていてもよく、 R^{804} 又は R^{805} を構成する少なくとも1つのCH基は窒素原子で置換されていてもよく、 R^{804} 又は R^{805} を構成する少なくとも1つの水素原子はハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、 R^{804} 又は R^{805} は互いに結合して単環又は多環を形成していてもよい。

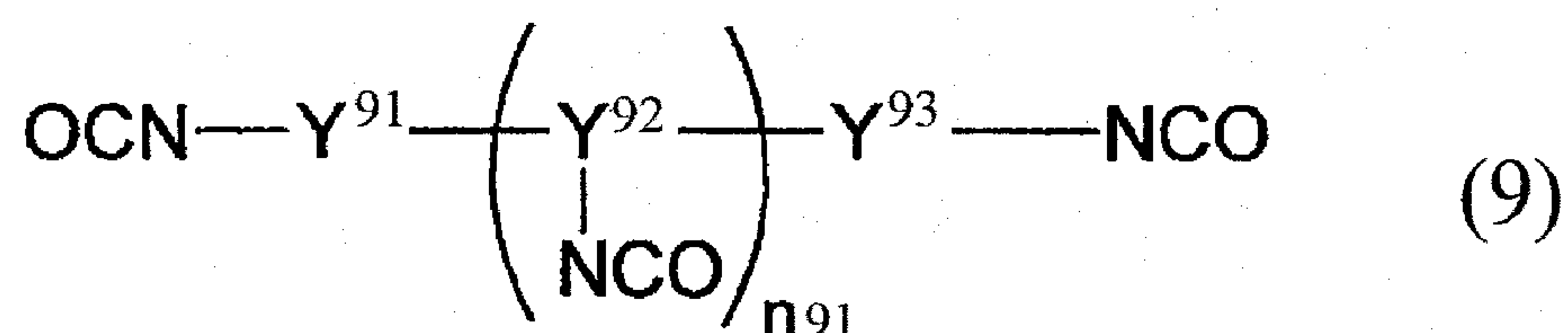
[化5]



前記一般式(S 3)中、 R^{806} は、炭素数1以上60以下で飽和又は不飽和の直鎖状若しくは分岐鎖状の炭化水素基であり、 R^{806} がメチレン基を有する場合、前記メチレン基は酸素原子、アリーレン基、シクロアルキレン基又はNH基で置換されていてもよく、 R^{806} を構成する少なくとも1つのCH基は窒素原子で置換されていてもよく、

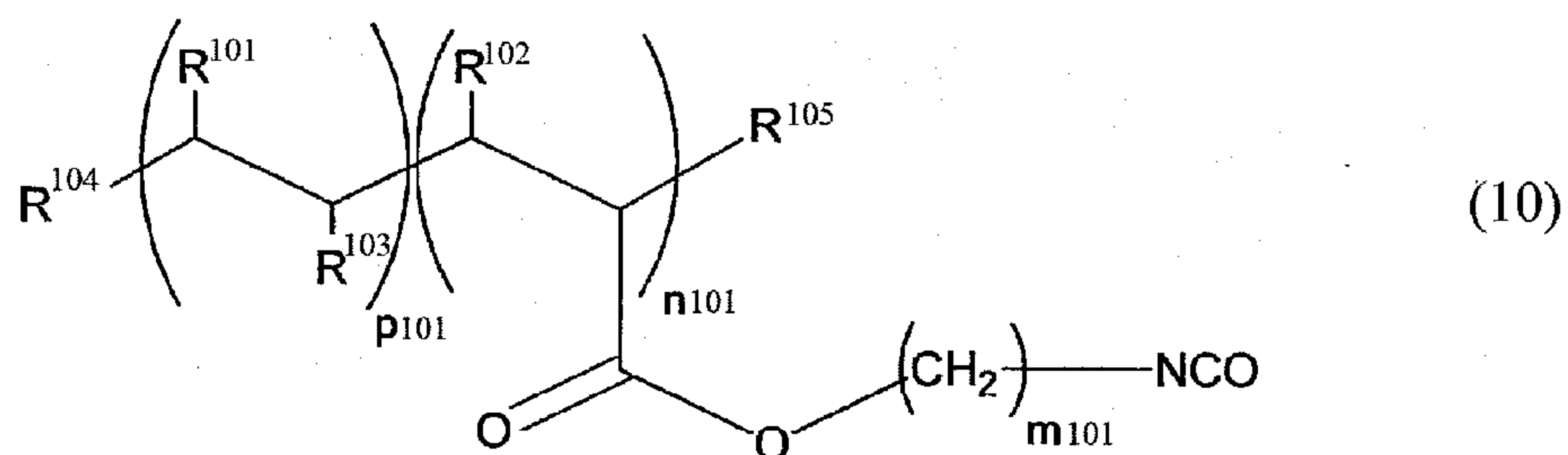
R⁸⁰⁶を構成する少なくとも1つの水素原子はハロゲン原子又はヒドロキシ基で置換されていてもよく、前記分岐鎖は互いに結合して環を形成していてもよい。

[化6]



前記一般式(9)中、Y⁹¹及びY⁹³はそれぞれ独立に、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基を有する炭素数4以上10以下の2価の炭化水素基であり、Y⁹²は脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基を有する炭素数4以上10以下の3価の炭化水素基であり、n₉₁は0以上5以下の整数である。

[化7]



前記一般式(10)中、p₁₀₁は0以上90以下の整数であり、n₁₀₁は1以上100以下の整数であり、p₁₀₁+n₁₀₁は10以上100以下の整数であり、m₁₀₁は1以上5以下の整数であり、R¹⁰¹及びR¹⁰²はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1以上5以下の1価の炭化水素基であり、R¹⁰³は炭素数1以上5以下のアルコキシカルボニル基又は炭素数1以上12以下の1価の炭化水素基であり、R¹⁰⁴及びR¹⁰⁵はそれぞれ独立に1価の有機基である。

[請求項2]

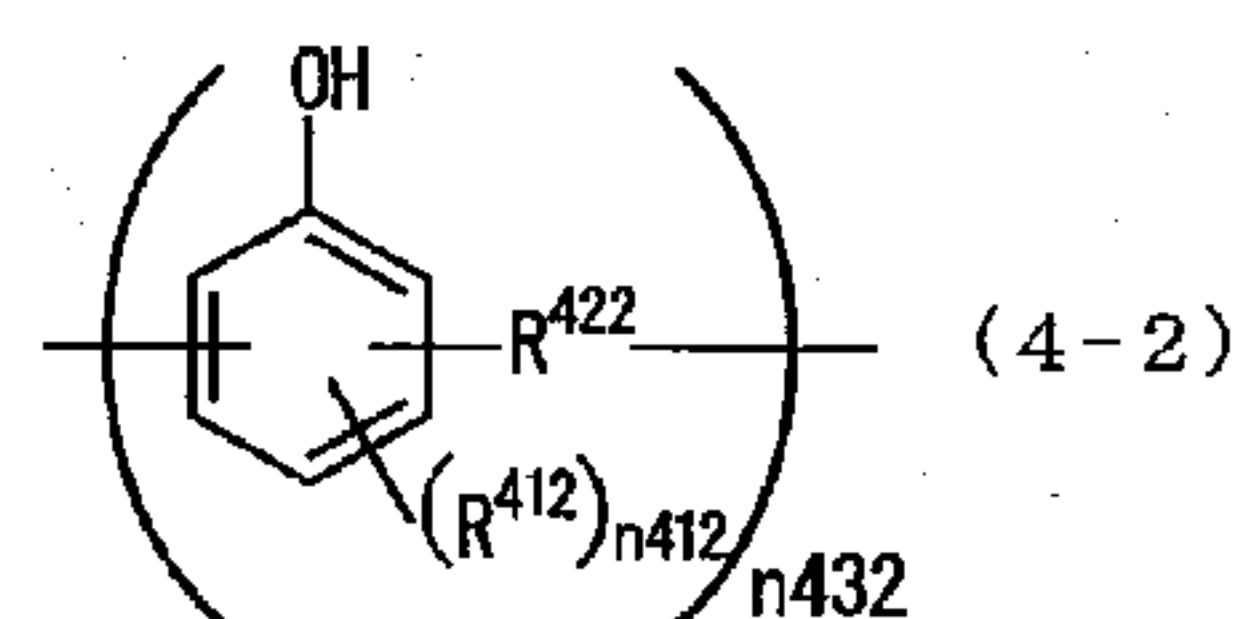
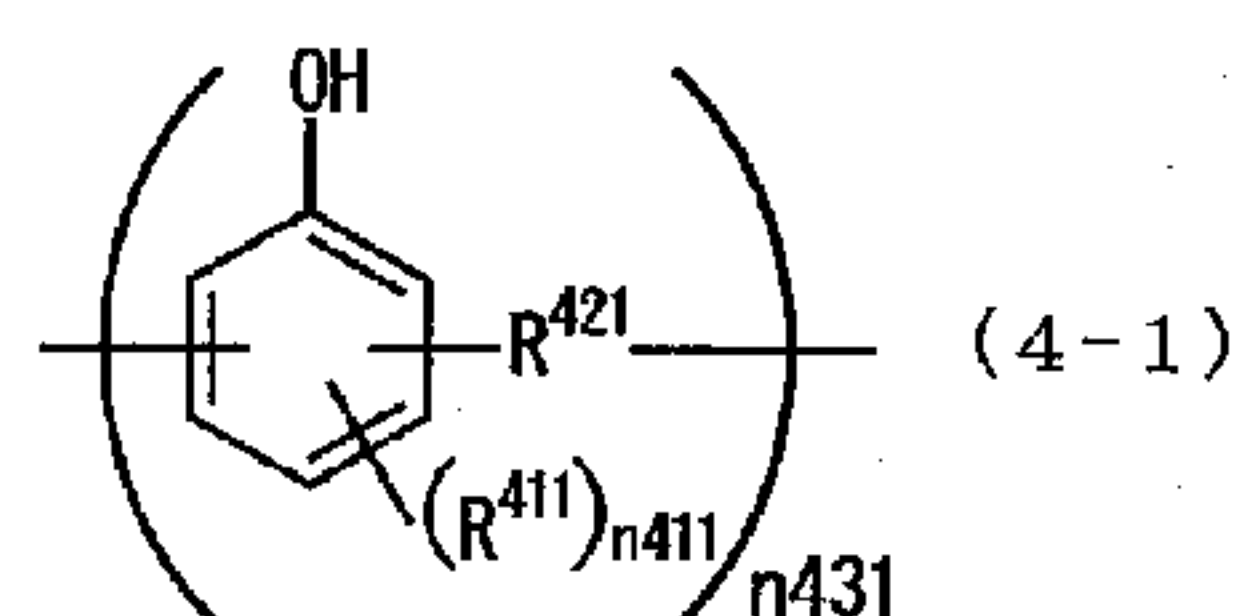
前記化合物(A)は、前記一般式(4)で表される繰り返し単位を有する重合体及び前記一般式(5)で表される化合物からなる群から

選択される請求項 1 に記載のイソシアネートの製造方法。

[請求項 3]

前記化合物 (A) は下記一般式 (4-1) で表される繰り返し単位又は下記一般式 (4-2) で表される繰り返し単位を有する重合体、下記一般式 (5-1) で表される化合物及び下記一般式 (5-2) で表される化合物からなる群から選択される請求項 2 に記載のイソシアネートの製造方法。

[化 8]

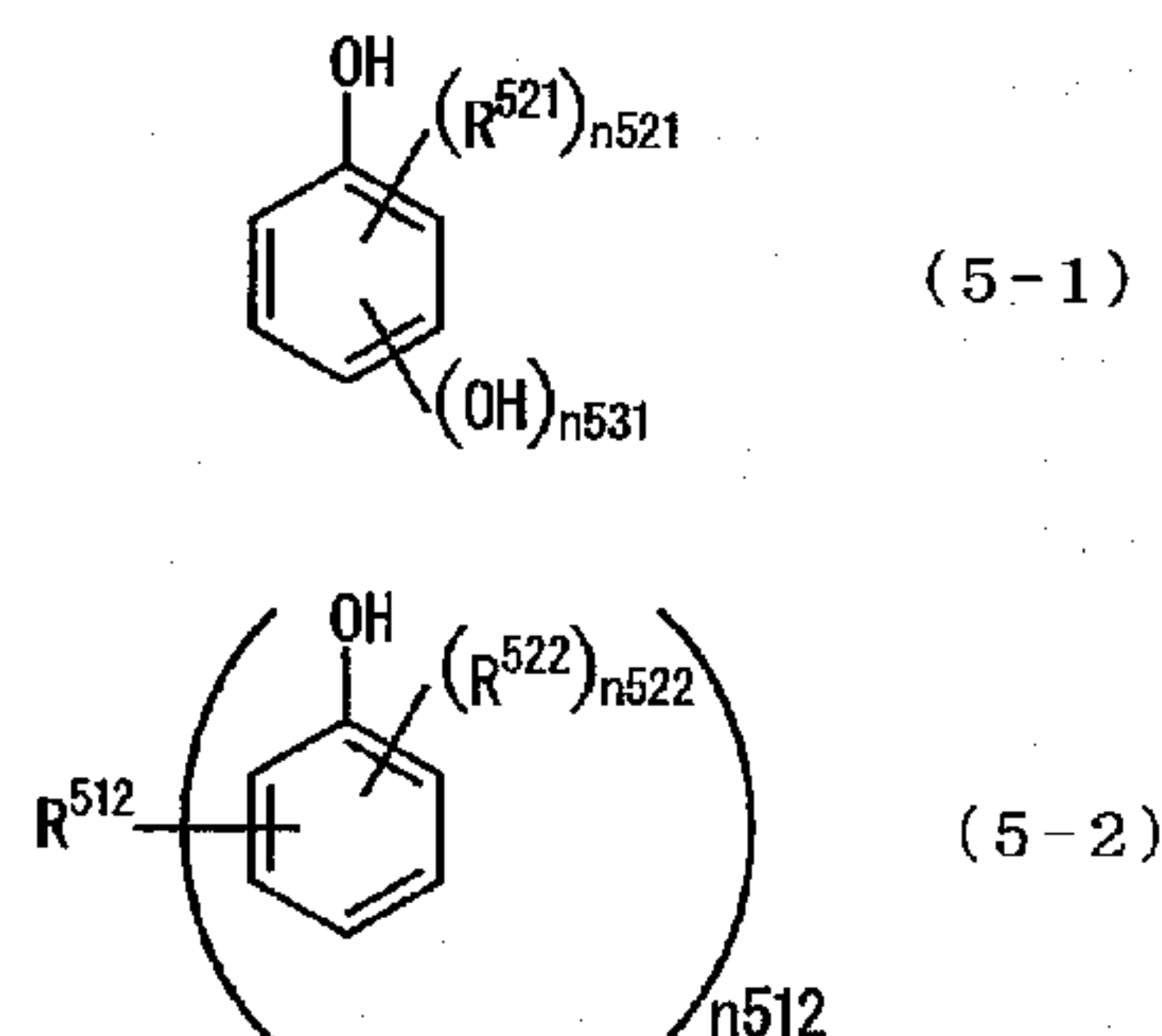


前記一般式 (4-1) 中、 R^{411} は 1 価の炭化水素基である。前記 1 価の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよく、水酸基で置換されていてもよい。 n_{411} は 0 又は 1 ～ 3 の整数である。 n_{411} が 2 又は 3 である時、 R^{411} は同一であっても異なってもよい。 R^{421} は 2 価の脂肪族炭化水素基である。前記 2 価の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 n_{431} は 2 ～ 50 の整数を表す。

前記一般式 (4-2) 中、 R^{412} は 1 価の炭化水素基である。前記 1 価の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 n_{412} は 0 又は 1 ～ 3 の整数である。 R^{422} は 2 価の、芳香族炭化水素基、又は、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基である。前記脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 n_{432} は

2 ～ 50 の整数を表す。

[化9]



前記一般式 (5-1) 中、 R^{521} は炭素数 6 以上 12 以下のアリール基で置換されていてもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、又は、炭素数 6 以上 12 以下のアリール基で置換されていてもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルコキシカルボニル基である。 n_{521} は 0 又は 1 ～ 4 の整数である。 n_{531} は 0 又は 1 である。

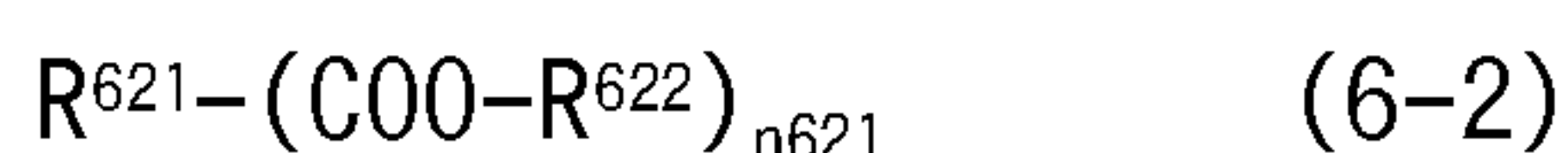
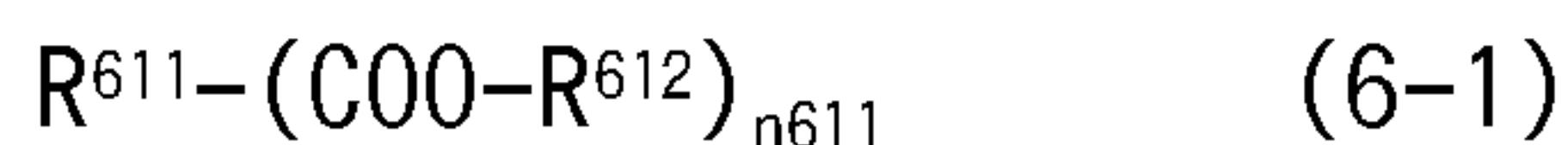
前記一般式 (5-2) 中、 n_{512} は 2 ～ 4 の整数である。 R^{512} は n_{512} 価の炭化水素基である。前記 n_{512} 価の炭化水素基はエーテル結合、エステル結合又はカルボニル基を有していてもよく、ヘテロ環を含んでもよい。 R^{522} は 1 価の炭化水素基である。前記 1 価の炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 n_{522} は 0 又は 1 ～ 4 の整数である。

[請求項4]

前記化合物 (A) は、前記一般式 (6) で表される化合物及び前記一般式 (7) で表される化合物からなる群から選択される請求項 1 に記載のイソシアネートの製造方法。

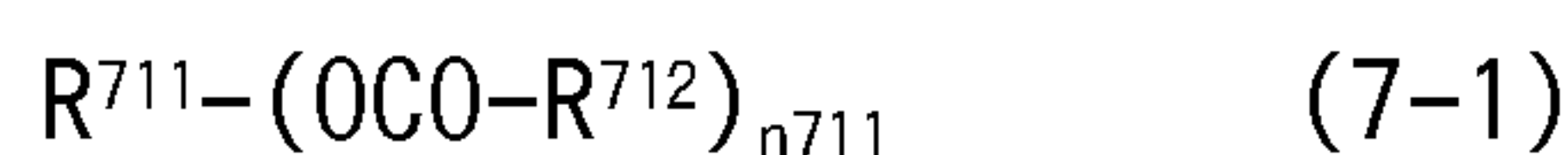
[請求項5]

前記化合物 (A) は、下記一般式 (6-1) で表される化合物、下記一般式 (6-2) で表される化合物、及び下記一般式 (7-1) で表される化合物からなる群から選択される請求項 7 に記載のイソシアネートの製造方法。



前記一般式（6-1）中、 n_{611} は2又は3である。 R^{611} は n_{611} 価の炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基である。前記炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 R^{612} は炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基である。

前記一般式（6-2）中、 n_{621} は2又は3である。 R^{621} は n_{621} 価の炭素数6以上60以下の芳香族炭化水素基である。前記炭素数6以上60以下の芳香族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 R^{622} は炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基である。

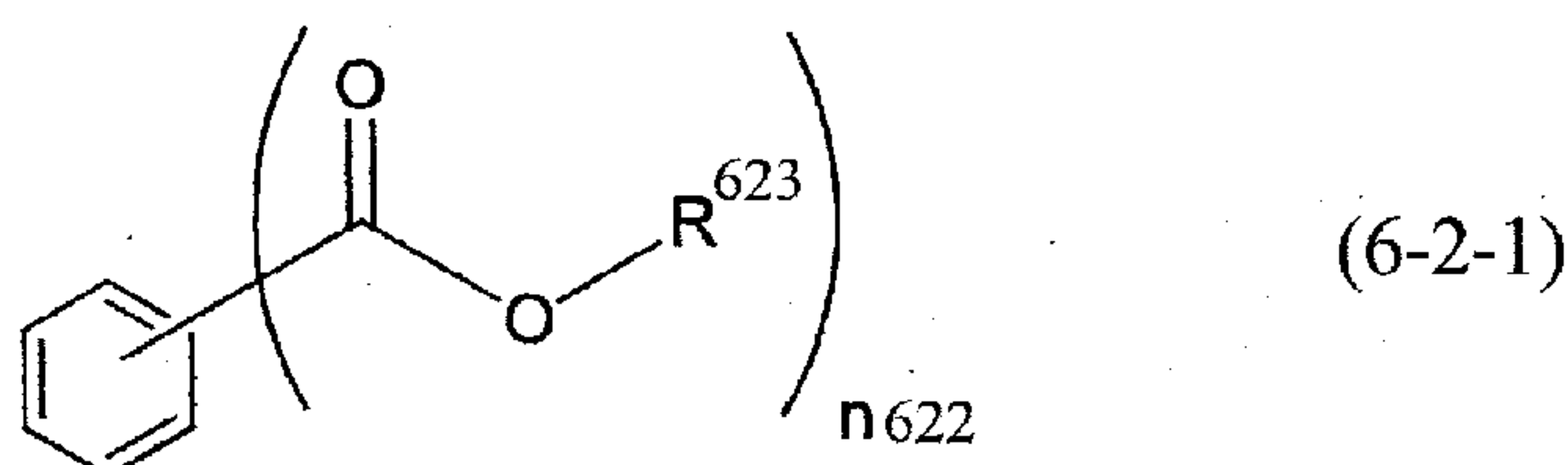


前記一般式（7-1）中、 n_{711} は2又は3である。 R^{711} は n_{711} 価の炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基である。前記炭素数1以上60以下の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。 R^{712} は炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基である。

〔請求項6〕

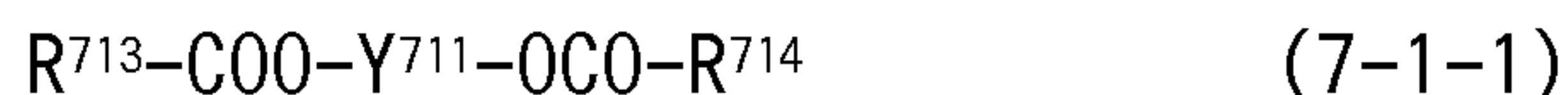
前記化合物（A）は、下記一般式（6-1-1）で表される化合物、下記一般式（6-2-1）で表される化合物、及び、下記一般式（7-1-1）で表される化合物からなる群から選択される請求項8に記載のイソシアネートの製造方法。

[化10]



前記一般式（６－１－１）中、 R^{613} 及び R^{614} はそれぞれ独立に、炭素数１以上２０以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数６以上２０以下の芳香族炭化水素基である。 Y^{611} は２価の炭素数１以上６０以下の脂肪族炭化水素基である。前記炭素数１以上６０以下の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。

前記一般式（６－２－１）中、 R^{623} は炭素数１以上２０以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数６以上２０以下の芳香族炭化水素基である。 n_{622} は２又は３である。



前記一般式（７－１－１）中、 R^{713} 及び R^{714} はそれぞれ独立に、炭素数１以上２０以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数６以上２０以下の芳香族炭化水素基である。 Y^{711} は２価の炭素数１以上６０以下の脂肪族炭化水素基である。前記炭素数１以上２０以下の脂肪族炭化水素基はエーテル結合及びエステル結合のうちいずれか一方を含んでもよい。

[請求項7]

前記化合物（Ａ）は、前記一般式（Ｓ１）で表される化合物、前記一般式（Ｓ２）で表される化合物、前記一般式（Ｓ３）で表される化合物からなる群より選ばれる請求項１に記載のイソシアネートの製造方法。

[請求項8]

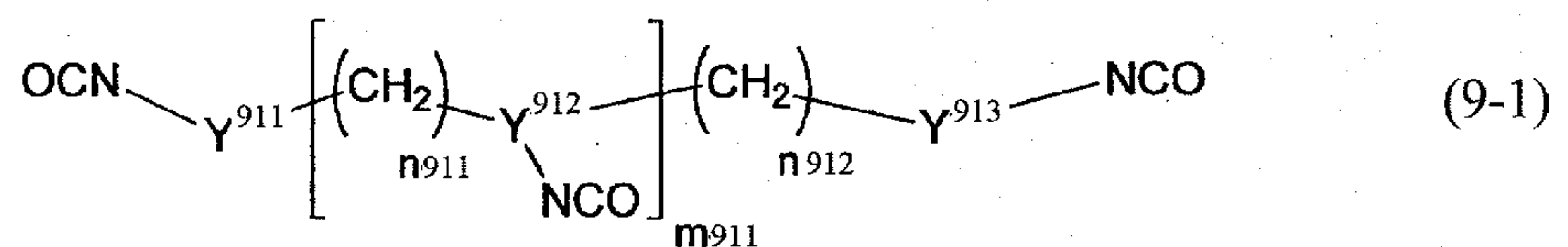
前記化合物（Ａ）が、前記一般式（Ｓ１）で表される化合物である

請求項 7 に記載のイソシアネートの製造方法。

[請求項9] 前記化合物 (A) は、前記一般式 (9) で表される化合物及び前記一般式 (10) で表される化合物からなる群から選択される請求項 1 に記載のイソシアネートの製造方法。

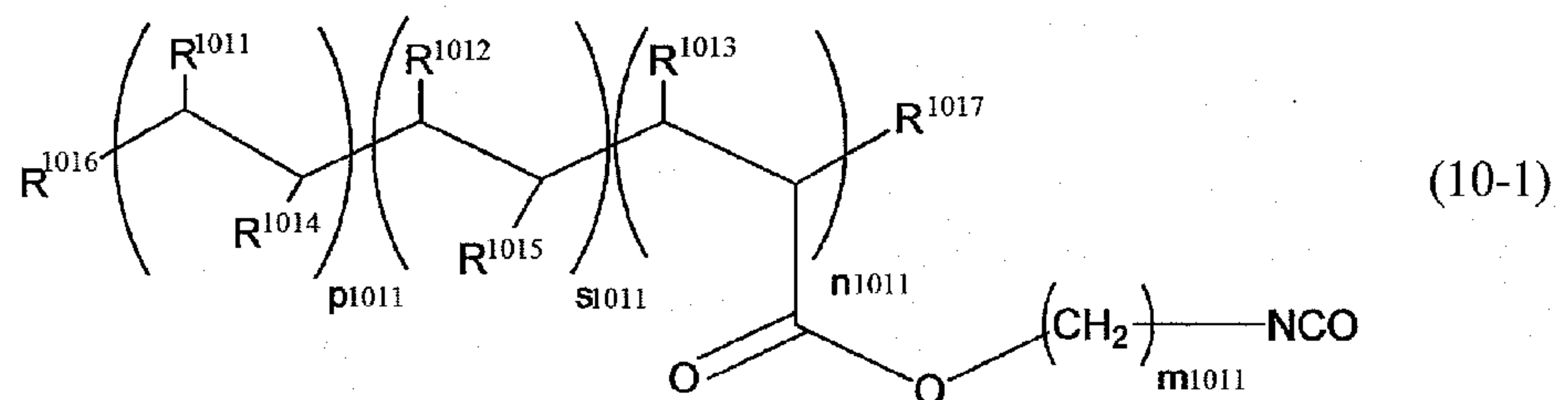
[請求項10] 前記化合物 (A) は、下記一般式 (9-1) で表される化合物、及び、下記一般式 (10-1) で表される化合物からなる群から選択される請求項 9 に記載のイソシアネートの製造方法。

[化11]



前記一般式 (9-1) 中、 Y^{911} 及び Y^{913} はそれぞれ独立に、炭素数 4 以上 10 以下の 2 価の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 以上 10 以下の 2 価の芳香族炭化水素基であり、 Y^{912} は炭素数 4 以上 10 以下の 3 価の脂環式炭化水素基又は炭素数 6 以上 10 以下の 2 価の芳香族炭化水素基であり、 n^{911} 及び n^{912} はそれぞれ独立に、1 以上 5 以下の整数であり、 m^{911} は 0 以上 5 以下の整数である。

[化12]

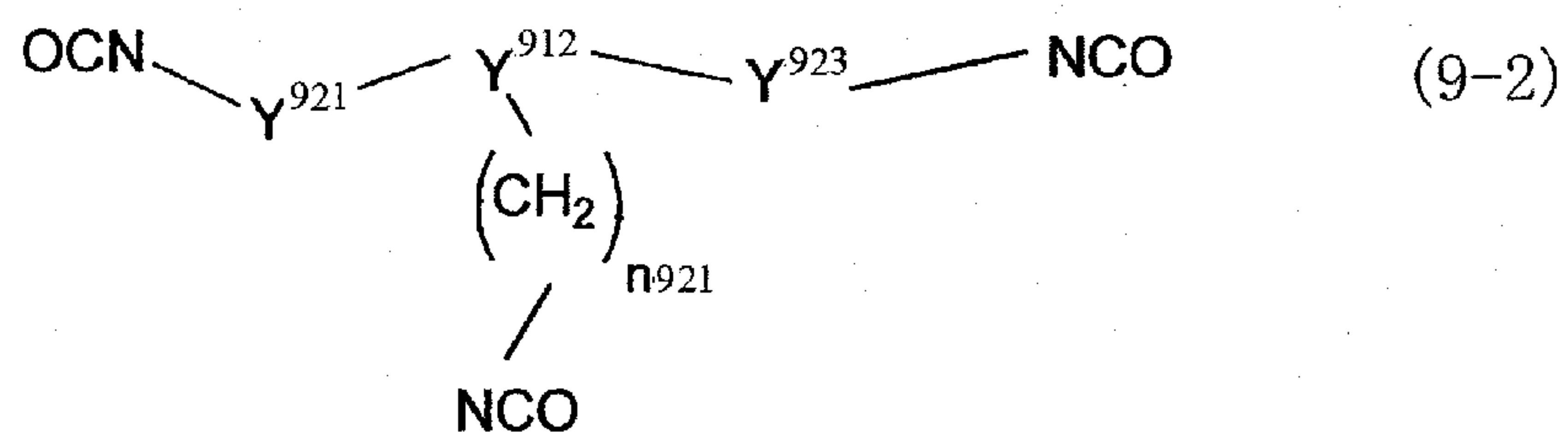


前記一般式 (10-1) 中、 p^{1011} は 0 以上 50 以下の整数であり、 s^{1011} は 0 以上 50 以下の整数であり、 n^{1011} は 1 以上 100 以下の整数であり、 $p^{1011} + s^{1011} + n^{1011}$ は 10 以上 100 以下の整数であり、 m^{1011} は 1 以上 5 以下の整数であり、 R^{1011} 、 R^{1012} 及び R^{1013} はそれぞれ独立に、水素原子又

は炭素数 1 以上 5 以下の 1 価の炭化水素基であり、 R^{1014} 及び R^{1015} はそれぞれ独立に、炭素数 1 以上 5 以下のアルコキシカルボニル基又は炭素数 1 以上 12 以下の 1 価の炭化水素基であり、 R^{1016} 及び R^{1017} はそれぞれ独立に、1 価の有機基である。

[請求項11] 前記化合物（A）は、下記式（9-2）で表される化合物である請求項9に記載のイソシアネートの製造方法。

[化13]



前記一般式（9-2）中、 Y^{921} 及び Y^{923} はそれぞれ独立に炭素数4以上10以下のアルキレン基を示し、 Y^{912} は2，4，6-トリオキソヘキサヒドロ-1，3，5-トリアジン-1，3，5-トリイドニル基を示し、 n_{921} は1以上6以下の整数を示す。

【請求項12】 前記化合物（A）は、炭素数9以上35以下の鎖状または環式の脂肪族炭化水素からなる群から選択される請求項1に記載のイソシアネートの製造方法。

【請求項13】 前記鎖状脂肪族炭化水素が、炭素数 1 以上 3 以下の直鎖状脂肪族炭化水素基からなる分岐鎖を有する鎖状脂肪族炭化水素である請求項 1 2 に記載のイソシアネートの製造方法。

【請求項14】 前記鎖状脂肪族炭化水素の炭素数が、12以上30以下である請求項12または13に記載のイソシアネートの製造方法。

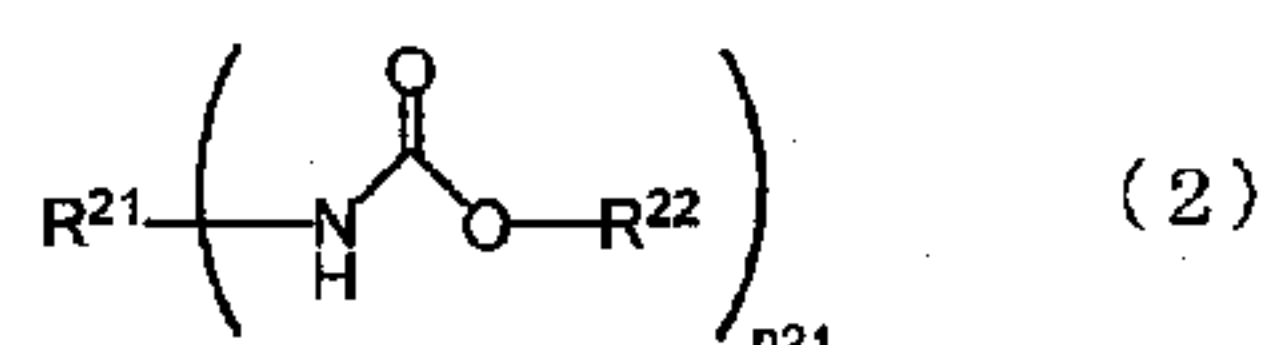
〔請求項15〕 前記混合液が不活性溶媒を更に含み、

前記低沸点分解生成物回収工程において、前記低沸点分解生成物と前記不活性溶媒とを、前記熱分解反応器から気体状で連続的に抜き出し、

前記不活性溶媒は、熱分解反応条件下において実質的に不活性であり、且つ、その標準沸点が、前記化合物（A）の標準沸点よりも低く、熱分解によって生成するイソシアネート及びヒドロキシ化合物の標準沸点の間にある請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載のイソシアネートの製造方法。

[請求項16] 前記カルバメートが、下記一般式（2）で表される化合物である請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載のイソシアネートの製造方法。

[化14]



前記一般式（2）中、 $n21$ は、1 以上の整数である。 R^{21} は $n21$ 価の有機基である。 R^{22} はヒドロキシ化合物から 1 つのヒドロキシ基を除いた残基である。

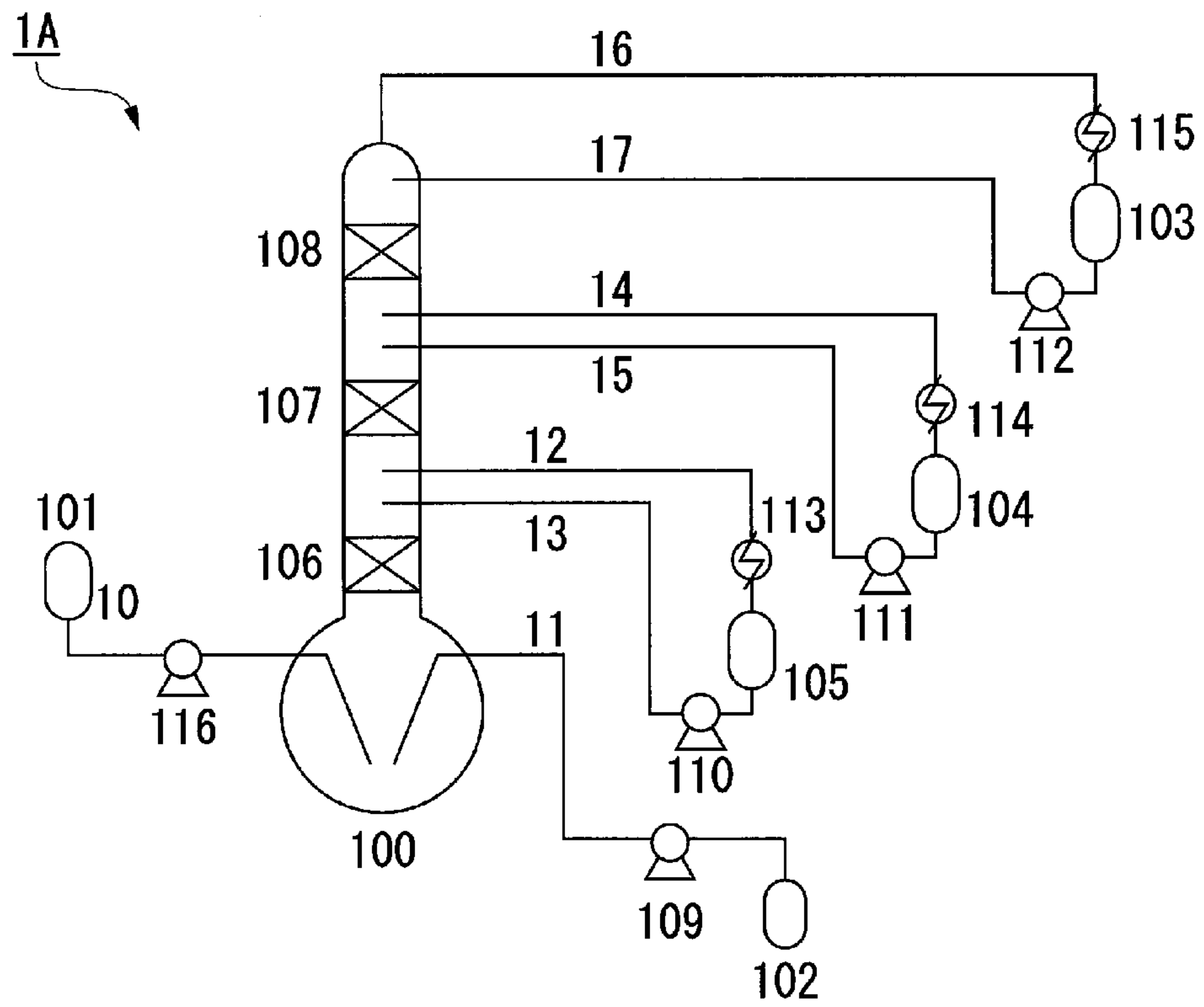
[請求項17] 前記一般式（2）中、 $n21$ は、2 又は 3 であり、 R^{22} は炭素数 6 ～ 20 の芳香族基を示す、請求項 16 に記載のイソシアネートの製造方法。

[請求項18] 前記熱分解反応器が管型反応器である請求項 1 ～ 17 のいずれか一項に記載のイソシアネートの製造方法。

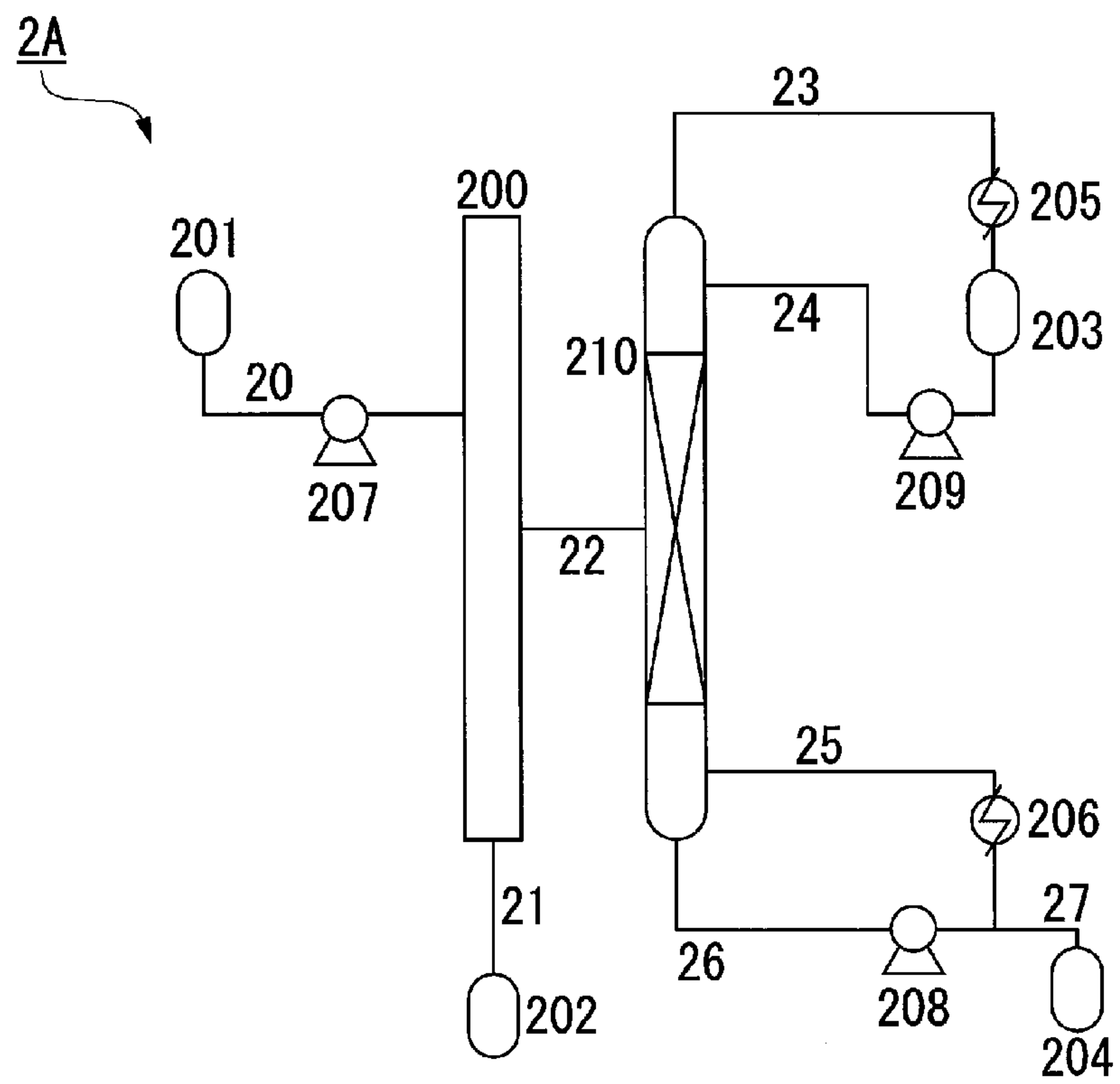
[請求項19] 前記低沸点分解生成物が前記イソシアネートを含み、前記低沸点分解生成物が気体状で蒸留塔に供給され、前記蒸留塔にて前記イソシアネートを分離する分離工程を更に含む請求項 1 ～ 18 のいずれか一項に記載のイソシアネートの製造方法。

[請求項20] 熱分解反応条件下で、実質的に不活性であり、且つ、気体状態の搬送剤を前記熱分解反応器に導入し、気体状成分を前記熱分解反応器より搬出させる請求項 1 ～ 19 のいずれか一項に記載のイソシアネートの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/045351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl. C07C263/04(2006.01) i, C07C265/04(2006.01) i, C07C265/14(2006.01) i, C07C323/57(2006.01) i		
FI: C07C263/04, C07C265/14, C07C265/04, C07C323/57		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int. Cl. G07C263/00, C07C265/00, C07C323/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996		
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020		
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020		
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2019-199431 A (ASAHI KASEI CORP.) 21 November 2019, claims 1-8, paragraphs [0108], [0109]	1, 12-20
P, X	JP 2019-199418 A (ASAHI KASEI CORP.) 21 November 2019, claims 1-8, paragraphs [0126]-[0153]	1, 4-6, 15-20
P, X	JP 2019-199420 A (ASAHI KASEI CORP.) 21 November 2019, claims 1-7, paragraphs [0119]-[0152]	1-3, 15-20
P, X	JP 2019-199422 A (ASAHI KASEI CORP.) 21 November 2019, claims 1-7, paragraphs [0110]-[0131]	1, 7-8, 15-20
X Y	WO 2018/212208 A1 (ASAHI KASEI CORP.) 22 November 2018, claims 1-13, paragraphs [0229]-[0239], claims 1-13, paragraphs [0229]-[0239]	1, 4-6, 9-20 2-3
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
"&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
07.02.2020		18.02.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/045351

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/084824 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 17 July 2008, claims 1-22, paragraphs [0032], [0033], [0039]-[0041]	2-3
A	JP 2-212465 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 23 August 1990, claims, page 4, lower right column	1-20
A	JP 60-231640 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 18 November 1985, claim 1, page 8, lower right column to page 9, upper right column	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/045351

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-199431 A	21.11.2019	(Family: none)	
JP 2019-199418 A	21.11.2019	(Family: none)	
JP 2019-199420 A	21.11.2019	(Family: none)	
JP 2019-199422 A	21.11.2019	(Family: none)	
WO 2018/212208 A1	22.11.2018	TW 201900605 A claims 1-13, paragraphs [0229]- [0239]	
WO 2008/084824 A1	17.07.2008	US 2010/0069665 A1 claims 1, 5-22, paragraphs [0068], [0069], [0077]-[0080] EP 2088138 A1 KR 10-2009-0088450 A CN 101600684 A	
JP 2-212465 A	23.08.1990	(Family: none)	
JP 60-231640 A	18.11.1985	(Family: none)	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2019/045351
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 263/04(2006.01)i; C07C 265/04(2006.01)i; C07C 265/14(2006.01)i; C07C 323/57(2006.01)i FI: C07C263/04; C07C265/14; C07C265/04; C07C323/57		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07C263/00; C07C265/00; C07C323/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	JP 2019-199431 A (旭化成株式会社) 21.11.2019 (2019 - 11 - 21) 請求項1-8、[0108]-[0109]	1, 12-20
P, X	JP 2019-199418 A (旭化成株式会社) 21.11.2019 (2019 - 11 - 21) 請求項1-8、[0126]-[0153]	1, 4-6, 15-20
P, X	JP 2019-199420 A (旭化成株式会社) 21.11.2019 (2019 - 11 - 21) 請求項1-7、[0119]-[0152]	1-3, 15-20
P, X	JP 2019-199422 A (旭化成株式会社) 21.11.2019 (2019 - 11 - 21) 請求項1-7、[0110]-[0131]	1, 7-8, 15-20
X	WO 2018/212208 A1 (旭化成株式会社) 22.11.2018 (2018 - 11 - 22) 請求項1-13、[0229]-[0239]	1, 4-6, 9-20
Y	請求項1-13、[0229]-[0239]	2-3
Y	WO 2008/084824 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 17.07.2008 (2008 - 07 - 17) 請求項1-22、[0032]-[0033]、[0039]-[0041]	2-3
A	JP 2-212465 A (住友金属工業株式会社) 23.08.1990 (1990 - 08 - 23) 特許請求の範囲、第4頁の右下欄	1-20
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07.02.2020		国際調査報告の発送日 18.02.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 前田 憲彦 4H 8318 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 60-231640 A（旭化成工業株式会社）18.11.1985（1985 - 11 - 18） 特許請求の範囲第1項、第8頁の右下欄～第9頁の右上欄	1-20

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-199431	A	21.11.2019	(ファミリーなし)	
JP	2019-199418	A	21.11.2019	(ファミリーなし)	
JP	2019-199420	A	21.11.2019	(ファミリーなし)	
JP	2019-199422	A	21.11.2019	(ファミリーなし)	
WO	2018/212208	A1	22.11.2018	TW 201900605 A クレーム1-13、[0229]-[0239]	
WO	2008/084824	A1	17.07.2008	US 2010/0069665 A1 クレーム1, 5-22、[0068]-[0069]、[0077]-[0080] EP 2088138 A1 KR 10-2009-0088450 A CN 101600684 A	
JP	2-212465	A	23.08.1990	(ファミリーなし)	
JP	60-231640	A	18.11.1985	(ファミリーなし)	