



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098418

(43) 공개일자 2018년09월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 263/04 (2006.01) *C07C 263/18* (2006.01)
C07C 263/20 (2006.01) *C07C 265/14* (2006.01)
C07C 269/04 (2006.01) *C07C 269/08* (2006.01)
C07C 271/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07C 263/04 (2013.01)
C07C 263/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7024178(분할)

(22) 출원일자(국제) 2014년03월28일
 심사청구일자 2018년08월22일

(62) 원출원 특허 10-2017-7023387
 원출원일자(국제) 2014년03월28일
 심사청구일자 2017년08월22일

(85) 번역문제출일자 2018년08월22일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/059187

(87) 국제공개번호 WO 2014/157636
 국제공개일자 2014년10월02일

(30) 우선권주장
 JP-P-2013-072440 2013년03월29일 일본(JP)
 JP-P-2013-072441 2013년03월29일 일본(JP)

(71) 출원인
 아사히 가세이 가부시기가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 간다 진보초 1초메 105반치

(72) 발명자
 시노하타 마사아키
 일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1-105
 다케우치 고우지
 일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1-105
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 김진희, 김태홍

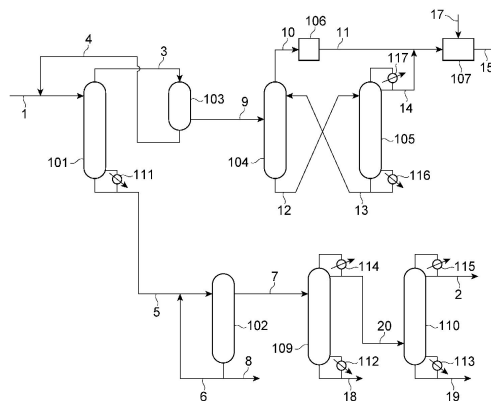
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 이소시아네이트의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 유기 제1 아민과, 요소와, 유기 히드록시 화합물로부터 카르바메이트화 반응에 의해 N-치환 카르바메이트를 생성하고, 요소 및/또는 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물과, 유기 히드록시 화합물과, 암모니아를 포함하는 제1의 기상 성분을 회수하는 카르바메이트화 공정과, 제1의 기상 성분을 응축기에 의해 응축하는 응축 공정과, N-치환 카르바메이트를 열분해하여 이소시아네이트를 제조하는 이소시아네이트 제조 공정과, 응축기로부터 기상 성분으로서 회수되는, 암모니아를 주성분으로 하는 제2의 기상 성분을 흡수수에 흡수시켜 가스 흡수수를 생성하는 암모니아 흡수 공정과, 가스 흡수수를 가열하여 가스 흡수수로부터 암모니아를 분리하는 암모니아 방산 공정을 구비하는 이소시아네이트의 제조 방법을 제공한다.

대표도



(52) CPC특허분류

C07C 263/20 (2013.01)

C07C 265/14 (2013.01)

C07C 269/04 (2013.01)

C07C 269/08 (2013.01)

C07C 271/06 (2013.01)

(72) 발명자

후지모토 나오키

일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1-105

미야케 노부히사

일본 1018101 도쿄도 치요다쿠 간다 진보초 1-105

명세서

청구범위

청구항 1

유기 제1 아민과, 요소와, 유기 히드록시 화합물을 원료로 한 이소시아네이트의 제조 방법으로서,

상기 유기 제1 아민과, 상기 요소와, 상기 유기 히드록시 화합물로부터 카르바메이트화 반응에 의해 N-치환 카르바메이트를 생성하고, 상기 요소 및/또는 상기 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물과, 상기 유기 히드록시 화합물과, 암모니아를 포함하는 제1의 기상 성분을 회수하는 카르바메이트화 공정과,

상기 제1의 기상 성분을 응축기에 의해 응축하는 응축 공정과,

상기 N-치환 카르바메이트를 열분해하여 이소시아네이트를 제조하는 이소시아네이트 제조 공정과,

상기 응축기로부터 기상 성분으로서 회수되는, 암모니아를 주성분으로 하는 제2의 기상 성분을 황산수에 흡수시켜 황산암모늄을 생성하는 암모니아 흡수 공정과,

상기 황산암모늄을 가열하여 상기 황산암모늄으로부터 상기 암모니아를 분리하는 암모니아 방산 공정

을 구비하며,

상기 암모니아 방산 공정에서 상기 암모니아를 분리한 후에 얻어지는 액상 성분에 포함되는 유기 히드록시 화합물과 수상을 분리하는 유기 히드록시 화합물 분리 공정을 더 포함하고,

상기 제2의 기상 성분이 요소 또는 이소시아산 또는 요소 및 이소시아산과 유기 히드록시 화합물을 함유하고,

상기 암모니아 방산 공정에서 암모니아를 분리한 후에 얻은 액상 성분이 유기 히드록시 화합물과 수상을 포함하고, 또한 상기 유기 히드록시 화합물과 상기 수상이 상분리되는 것인 이소시아네이트의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이소시아네이트의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 이소시아네이트는, 폴리우레탄, 폴리요소 등의 원료로서 산업적으로 널리 이용되고 있다. 종래, 이소시아네이트는 아민과 포스겐의 반응(포스겐법)으로부터 산업적으로 제조되고 있다. 그러나, 포스겐은 독성이 강하고, 그 취급이 번잡하고, 게다가 대량의 염산을 부생시키기 때문에 장치의 부식을 염려해야 하는 등 여러가지 과제가 있다. 그 때문에, 이것을 대신하는 이소시아네이트의 산업적인 제조 방법의 개발이 요구되고 있다.
- [0003] 포스겐을 사용하지 않는 이소시아네이트의 제조 방법으로는, 예컨대, 아민과, 요소 및/또는 N-무치환 카르바민 산에스테르와, 알콜을 반응(카르바메이트화 반응)시켜 얻어진 카르바메이트를 열분해함으로써 이소시아네이트를 제조하는 방법(요소법)이 알려져 있다. 그 방법에 의한 이소시아네이트의 제조에서는, 기체 성분으로서 암모니아가 부생되는 것 및 이소시아네이트의 회수후에 고비점 성분이 생성되는 것이 알려져 있고, 그 회수·처리 방법이 검토되고 있다.
- [0004] 요소법에서의 카르바메이트화 반응에서는 암모니아가 부생한다. 암모니아는 질산 등의 기초 화학품 및 황산암모늄 등의 질소 비료의 원료가 되기 때문에, 산업적으로 매우 중요한 물질이다. 암모니아는, 액체 암모니아, 암모니아수의 형태로 이용된다.
- [0005] 카르바메이트의 제조에 있어서 부생되는 암모니아를 회수하는 방법으로는, 예컨대, 유기물, 이산화탄소 및 암모니아를 포함하는 배기가스를 알칼리액(예컨대 가성 소다 용액)으로 세정하여 유기물 등을 제거함과 함께, 담 생성물로서 암모니아를 유출(留出)시키는 방법이 제안되어 있다(예컨대 하기 특허문헌 1 참조). 또한, 특허문헌 2에는, 부생되는 암모니아에 포함되는 알콜을 소량의 물로 세정하여 재이용하는 방법이 개시되어 있다.
- [0006] 한편, 이소시아네이트의 회수후의 고비점 성분에 관해서는, 예컨대 특허문헌 3에, 특정 온도, 압력 조건하에서

디이소시아네이트 함유 유기 잔류물로부터 이소시아네이트를 분리하고, 또한, 잔류물을 강제적인 운반에 의해 반출하는 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 공개 특허 평6-115928호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 국제 공개 제2011/158598호
(특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 국제 공개 제2007/036479호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 부생 암모니아를 회수하는 방법으로서, 상기 특허문헌 1에 개시된 방법에서는, 암모니아를 회수할 수 있는 한편, 계속적으로 알칼리액(예컨대 가성 소다 용액)을 공급할 필요가 있고, 비용면에서 떨어진다고 하는 문제가 있다. 또한, 부식성이 높은 알칼리액의 이용은 장치에 대한 부하가 크고, 설비 보수의 면에서 불리하다.
- [0009] 그런 점에서, 특허문헌 2에 개시된 방법은 소량의 물을 사용하는 점에서 유리하다고 할 수 있다. 그러나, 부생되는 암모니아에, 소량의 물에 그다지 용해되지 않는 성분이 포함되면 암모니아의 순도를 높이는 효과는 충분하다고는 할 수 없다. 또한, 함유되는 화합물에 따라서는 물에 용해되지 않을 뿐만 아니라, 물과의 접촉에 의해 냉각되고 고화하여, 계 내에 대한 부착이나 폐색을 초래하는 경우가 있다. 또한, 카르바메이트화 반응이 감압하에 행해지는 경우에는, 카르바메이트화 반응에서의 압력을 유지할 필요성 때문에, 저압하에 체적이 팽창한 부생 암모니아를, 펌프 등을 이용하여 물과의 접촉을 행하는 공정에 공급하거나, 물과의 접촉후의 암모니아를 펌프 등으로 배기시키거나 할 필요가 있다. 이 때문에, 펌프 등의 설비가 커지는 문제도 있다.
- [0010] 본 발명의 제1 목적은, 카르바메이트화 반응에 있어서 생성되는 암모니아를 효율적으로 고순도로 회수하는 것이 가능한 암모니아 회수 공정을 구비하는 이소시아네이트의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0011] 한편, 이소시아네이트의 회수후의 고비점 성분의 회수에 관해서는, 특허문헌 3의 방법에서는, 디이소시아네이트 함유 유기 잔류물을, 디이소시아네이트를 분리하는 장치에 반송할 때, 그 디이소시아네이트 함유 유기 잔류물이 고점도인 경우가 많아, 그 반송 자체가 어려운 경우가 많다.
- [0012] 본 발명의 제2 목적은, 이소시아네이트의 회수후의 고비 성분의 회수에 있어서, 이소시아네이트의 회수후의 혼합물의 반송 및 유효 성분의 회수를 용이하게 하는 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자들은, 상기 과제에 대하여 예의 검토한 결과, 우선 제1 목적에 대해서는, 카르바메이트화 공정에서 얻어지는 암모니아를 포함하는 기상 성분을, 상기 공정을 행하는 반응기에 구비하는 응축기에 통과시켜 회수되는 기상 성분을 흡수수에 흡수시켜 가스 흡수수를 생성하고, 또한 그 가스 흡수수를 가열한 암모니아를 얻는 방법을 착상했다. 또한, 제2 목적에 대해서는, 카르바메이트를 열분해 반응시켜, 생성되는 이소시아네이트를 분리하여 얻어지는 재생 불가능한 부반응물을 포함하는 잔류액을 가열하여, 그 잔류액에 포함되는 유기 히드록시 화합물, 및/또는, 유기 히드록시 화합물 전구체에 유래하는 유기 히드록시 화합물을 회수하는 방법을 착상했다. 본 발명자들은, 이러한 방법에 의해 상기 과제가 해결되는 것을 발견하여 본 발명을 완성했다.
- [0014] 즉, 본 발명은 이하와 같다.
- [0015] 우선 본 발명의 제1 양태로서,
- [0016] [1] 유기 제1 아민과, 요소와, 유기 히드록시 화합물을 원료로 한 이소시아네이트의 제조 방법으로서,
- [0017] 상기 유기 제1 아민과, 상기 요소와, 상기 유기 히드록시 화합물로부터 카르바메이트화 반응에 의해 N-치환 카르바메이트를 생성하고, 상기 요소 및/또는 상기 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물과, 상기 유기 히드록시 화합물과, 암모니아를 포함하는 제1의 기상 성분을 회수하는 카르바메이트화 공정(공정 (1))과,

- [0018] 상기 제1의 기상 성분을 응축기에 의해 응축하는 응축 공정(공정 (2))과,
- [0019] 상기 N-치환 카르바메이트를 열분해하여 이소시아네이트를 제조하는 이소시아네이트 제조 공정(공정 (3))과,
- [0020] 상기 응축기로부터 기상 성분으로서 회수되는, 암모니아를 주성분으로 하는 제2의 기상 성분을 흡수수에 흡수시켜 가스 흡수수를 생성하는 암모니아 흡수 공정(공정 (4))과,
- [0021] 상기 가스 흡수수를 가열하여 상기 가스 흡수수로부터 상기 암모니아를 분리하는 암모니아 방산 공정(공정 (5))
- [0022] 을 구비하는 이소시아네이트의 제조 방법,
- [0023] [2] 상기 암모니아 방산 공정에서 상기 암모니아를 분리한 후에 얻어지는 액상 성분을, 상기 암모니아 흡수 공정에서의 상기 흡수수로서 사용하는 [1]에 기재된 방법,
- [0024] [3] 상기 제2의 기상 성분이, 요소 및/또는 이소시아나산과, 유기 히드록시 화합물을 함유하고,
- [0025] 상기 가스 흡수수가, 암모니아와, 요소 및/또는 이소시아나산과, 유기 히드록시 화합물을 함유하는 [1] 또는 [2]에 기재된 방법,
- [0026] [4] 상기 암모니아 방산 공정에서 상기 암모니아를 분리한 후에 얻어지는 액상 성분이 유기 히드록시 화합물과 수상을 포함하고, 또한, 상기 유기 히드록시 화합물과 상기 수상이 상분리되어 있는 [3]에 기재된 방법,
- [0027] [5] 상기 암모니아 방산 공정에서 상기 암모니아를 분리한 후에 얻어지는 액상 성분에 포함되는 유기 히드록시 화합물과 수상을 분리하는 유기 히드록시 화합물 분리 공정을 더 포함하는 [3] 또는 [4]에 기재된 방법,
- [0028] [6] 상기 유기 히드록시 화합물 분리 공정에서 얻어지는 수용액의 일부를 물과 치환하는 액상 블로우다운 공정을 더 포함하는 [5]에 기재된 방법,
- [0029] [7] 또한, 상기 암모니아 방산 공정에서 얻어지는 암모니아를 연소시켜 열회수하고, 그 회수열을 상기 카르바메이트화 공정 및/또는 상기 이소시아네이트 제조 공정의 열원으로서 이용하는 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 방법,
- [0030] [8] 또한, 상기 암모니아 방산 공정에서 얻어지는 암모니아를 액체 암모니아로서 회수하는 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 방법,
- [0031] [9] 유기 제1 아민과, 요소와, 유기 히드록시 화합물을 원료로 한 이소시아네이트의 제조 방법으로서,
- [0032] 상기 유기 제1 아민과, 상기 요소와, 상기 유기 히드록시 화합물로부터 카르바메이트화 반응에 의해 N-치환 카르바메이트를 생성하고, 상기 요소 및/또는 상기 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물과, 상기 유기 히드록시 화합물과, 암모니아를 포함하는 제1의 기상 성분을 회수하는 카르바메이트화 공정(공정 (1))과,
- [0033] 상기 제1의 기상 성분을 응축기에 의해 응축하는 응축 공정(공정 (2))과,
- [0034] 상기 N-치환 카르바메이트를 열분해하여 이소시아네이트를 제조하는 이소시아네이트 제조 공정(공정 (3))과,
- [0035] 상기 응축기로부터 배출되는, 암모니아를 주성분으로 하는 제2의 기상 성분을 황산수에 흡수시켜 황산암모늄을 생성시키는 암모니아 흡수 공정(공정 (4))
- [0036] 을 구비하는 이소시아네이트의 제조 방법
- [0037] 을 제공한다.
- [0038] 또한, 본 발명의 제2 양태로서,
- [0039] [10] 유기 제1 아민과, 요소와, 유기 히드록시 화합물을 원료로 한 이소시아네이트의 제조 방법으로서,
- [0040] 상기 유기 제1 아민과, 상기 요소와, 상기 유기 히드록시 화합물로부터 카르바메이트화 반응에 의해 N-치환 카르바메이트를 생성하고, 상기 요소 및/또는 상기 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물과, 상기 유기 히드록시 화합물과, 암모니아를 포함하는 제1의 기상 성분을 회수하는 카르바메이트화 공정(공정 (1))과,
- [0041] 상기 제1의 기상 성분을 응축기에 의해 응축하는 응축 공정(공정 (2))과,
- [0042] 상기 N-치환 카르바메이트를 열분해하여 이소시아네이트를 제조하는 이소시아네이트 제조 공정(공정 (3))과,
- [0043] 상기 이소시아네이트 제조 공정에서 얻어지는, 이소시아네이트 및 유기 히드록시 화합물을 포함하는 저비점 성

분을 분리한 제1의 잔류액의 일부 또는 전부와, 요소와 유기 히드록시 화합물을 반응시키는 재생 공정(공정 (6))과,

[0044] 상기 재생 공정에서의 반응액을 열분해 반응시켜, 생성되는 이소시아네이트와, 재생 불가능한 부반응물을 포함하는 제2의 잔류액을 분리하는 분리 공정(공정 (7))과,

[0045] 제1의 잔류액 및/또는 제2의 잔류액을 가열하여 유기 히드록시 화합물을 포함하는 저비점 성분을 회수하고, 상기 저비점 성분을 공정 (1), (3), (6)의 적어도 하나의 공정으로 리사이클하고, 재생 불가능한 부반응물을 포함하는 고비점 성분을 제외로 제거하는 블로우다운 공정(공정 (8))

[0046] 을 구비하는 이소시아네이트의 제조 방법,

[0047] [11] 상기 블로우다운 공정에서의 제1의 잔류액 및/또는 제2의 잔류액의 가열을

[0048] (a) 강제적 운반 장치를 구비한 패들형 건조기,

[0049] (b) 탈가스 기능을 구비한 압출기, 및

[0050] (c) 강제적 운반 장치를 구비한 수직 박막 증발기

[0051] 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 장치를 이용하여 행하는 [10]에 기재된 방법,

[0052] [12] 상기 블로우다운 공정에서의 제1의 잔류액 및/또는 제2의 잔류액의 가열을

[0053] (a) 강제적 운반 장치를 구비한 패들형 건조기, 또는

[0054] (c) 강제적 운반 장치를 구비한 수직 박막 증발기

[0055] 중 어느 한쪽의 장치를 이용하여 행하는 [11]에 기재된 방법.

[0056] [13] 제1의 잔류액 및/또는 제2의 잔류액의 점도가 $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하인 [10]에 기재된 방법

[0057] 을 제공한다.

발명의 효과

[0058] 본 발명에 의하면, 이소시아네이트의 제조시에 카르바메이트화 공정으로부터 부생되는 암모니아를 효율적으로 고순도로 회수하는 것이 가능하다. 또한, 이소시아네이트를 회수한 후의 고비점 성분의 회수에 있어서, 이소시아네이트를 회수한 후의 혼합물의 반송 및 유효 성분의 회수가 용이해진다.

도면의 간단한 설명

[0059] 도 1은 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.

도 2는 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.

도 3은 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.

도 4는 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.

도 5는 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.

도 6은 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.

도 7은 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.

도 8은 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.

도 9는 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.

도 10은 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.

도 11은 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.

도 12는 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.

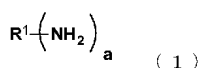
도 13은 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.

도 14는 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.
 도 15는 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.
 도 16은 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.
 도 17은 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.
 도 18은 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.
 도 19는 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.
 도 20은 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.
 도 21은 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.
 도 22는 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 따른 장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0060] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 「본 실시형태」라고 함)에 관해 상세히 설명한다. 또, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것이 아니라, 그 요지의 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.
- [0061] <<본 실시형태에서 이용하는 화합물>>
- [0062] 우선, 본 실시형태에서 이용하는 화합물에 관해 설명한다.
- [0063] <유기 제1 아민>
- [0064] 본 실시형태에서의 유기 제1 아민이란, IUPAC(The International Union of Pure and Applied Chemistry)에서 정해진 Nomenclature(IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry)에 기재된 규칙 C-8에 정해진 "제1 아민"(모노 제1 아민 및 폴리 제1 아민)을 가리킨다. 이러한 유기 아민은 하기 식 (1)로 표시된다. 그 규칙은, Recommendations on Organic & Biochemical Nomenclature에 기초하는 것이다. 이하, 본원에서의 IUPAC 규칙 및 이후에도 나타내는 IUPAC에서 정해진 Nomenclature 규칙(특히 타년도의 IUPAC 권고 등을 인용하는 경우를 제외하고)을 가리키는 경우는, Recommendations 1979를 기초로 한 1980년에 "화학의 영역"의 별책으로서 간행된 유기화학 및 생화학의 규칙 전부와 일본어로의 자역 규칙을 포함하는 판을 바탕으로 하여 그 후의 모든 개정·권고를 추가한 「유기화학·생화학 명명법」(일본 난코도 출판 1992년 발행의 개정 제2판)을 인용하고 있다. "유기"란, 그 서에 개시되어 있는 명명법의 대상이 되는 화합물군 일반을 가리킨다. 그 대상은, 1993년에 나온 권고에 기재된 대상이어도 좋다. 단, 상기 그 Nomenclature의 대상으로 한 "유기" 화합물에는, 유기 금속 화합물이나 금속 착체도 함유된다. 본 실시형태에 있어서는, "유기" 및/또는 "유기기" 및/또는 "치환기" 등, 또한 본 실시형태에서 사용하는 화합물을 이하에 설명하지만, 특별히 설명이 없는 경우, 이들은 금속 원자 및/또는 반금속을 포함하지 않는 원자로 구성된다. 더욱 바람직하게는 H(수소 원자), C(탄소 원자), N(질소 원자), O(산소 원자), S(황원자), Cl(염소 원자), Br(브롬 원자), I(요오드 원자)에서 선택되는 원자로 구성되는 "유기 화합물", "유기기", "치환기"를 본 실시형태에서는 사용한다.
- [0065] 또한, 이하의 설명에 "지방족" 및 "방향족"이라는 말을 많이 사용한다. 상기 IUPAC의 규칙에 따르면, 유기 화합물은 지방족 화합물과 방향족 화합물로 분류되는 것이 기재되어 있다. 지방족 화합물이란, 1995년의 IUPAC 권고에 기초한 지방족 화합물을 따른 기의 정의이다. 그 권고에는, 지방족 화합물을 "Acyclic or cyclic, saturated or unsaturated carbon compounds, excluding aromatic compounds"로 정의하고 있다. 또한, 본 실시형태의 설명에서 이용하는 지방족 화합물은, 포화 및 불포화, 선형 및 환형을 모두 함유하고, 상기 H(수소 원자); C(탄소 원자); N(질소 원자); O(산소 원자); S(황원자); Si(규소 원자); Cl(염소 원자), Br(브롬 원자) 및 I(요오드 원자)에서 선택되는 할로겐 원자에서 선택되는 원자로 구성되는 "유기 화합물", "유기기", "치환기"를 가리킨다.
- [0066] 또한, 아랄킬기 등의 방향족기가 지방족기에 결합하고 있는 경우는, 그와 같이 "방향족기로 치환된 지방족기" 또는 "방향족기가 결합한 지방족기로 이루어진 기"로 종종 표기한다. 이것은, 본 실시형태에서의 반응성에 기초하는 것으로, 아랄킬기와 같은 기의 반응에 관한 성질은, 방향족성이 아니라 지방족의 반응성과 매우 유사하기 때문이다. 또, 아랄킬기, 알킬기 등을 포함한 비방향족 반응성기를, 종종 "방향족으로 치환되어도 좋은 지방족기", "방향족으로 치환된 지방족기", "방향족기가 결합한 지방족기" 등으로 표기한다.
- [0067] 또, 본 명세서에서 사용하는 화합물의 일반식을 설명할 때에는, 상기 IUPAC에서 정해진 Nomenclature 규칙을 따

른 정의를 사용하지만, 구체적인 기의 명칭, 예시하는 화합물 명칭은 종종 관용명을 사용하고 있다. 또한, 본 명세서 중에, 원자의 수, 치환기의 수, 갯수를 종종 기재하지만, 이들은 모두 정수를 나타내고 있다.

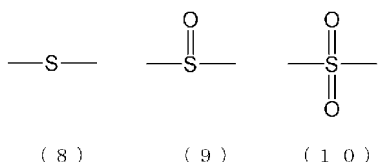
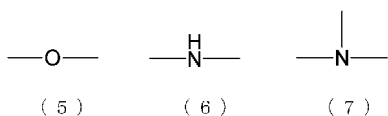
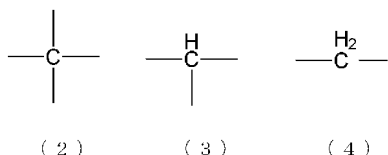


(식 중,

R^1 은, 탄소수 1~85의 유기기로서, a개의 아미노기로 치환된 유기기를 나타내고,

a는, 1~10의 정수이다.)

상기 식 (1)에 있어서, R^1 은, 지방족기, 방향족기, 및 지방족과 방향족기가 결합하여 이루어진 기를 나타내고, 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기(예컨대, 단환식 탄화수소기, 축합 다환식 탄화수소기, 가교 환식 탄화수소기, 스피로 탄화수소기, 환 집합 탄화수소기, 측쇄가 있는 환식 탄화수소기, 헤테로환기, 헤테로환식 스피로기, 헤테로 가교환기, 복소환기)를 포함하는 기, 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소기에서 선택되는 기로부터 1종 이상 결합한 기, 및 상기 기가 특정한 비금속 원자(탄소, 산소, 질소, 황, 규소)와의 공유 결합을 통해 결합하고 있는 기를 나타낸다. 또한, 상기 특정한 비금속 원자(탄소, 산소, 질소, 황, 규소)와의 공유 결합이란, 예컨대 하기 식 (2)~(10)으로 표시되는 기와 상기 기가 공유 결합으로 결합하고 있는 상태이다.



이러한 R^1 기 중에서, 본 실시형태에서 바람직하게 사용할 수 있는 R^1 기는, 부반응이 일어나기 어려운 점을 고려하면, 지방족기, 방향족기, 및 지방족과 방향족기가 결합하여 이루어진 기에서 선택되는 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기(단환식 탄화수소기, 축합 다환식 탄화수소기, 가교 환식 탄화수소기, 스피로 탄화수소기, 환 집합 탄화수소기, 측쇄가 있는 환식 탄화수소기)로 이루어지는 군 중에서 선택되는 기, 및 그 군에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(서로 치환한 기)로서, 탄소수 1~85의 기이다. 유동성 등을 고려하면, 바람직하게는 탄소수 1~70의 기이다. 더욱 바람직하게는 탄소수 1~13의 기이다.

그 R^1 기로 구성되는 유기 제1 아민의 바람직한 예로는,

1) R^1 기가, 지방족 및/또는 방향족 치환되어도 좋은 방향족환을 1종 이상 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, R^1 기 중의 방향족기를 NH_2 기가 치환하고, a가 1인 지방족 및/또는 방향족 치환되어도 좋은 방향족 유기 모노 제1 아민,

2) R^1 기가, 지방족 및/또는 방향족 치환되어도 좋은 방향족환을 1 이상 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, R^1 기 중의 방향족기를 NH_2 기가 치환하고, a가 2 이상인 방향족 유기 폴리 제1 아민,

3) R^1 기가, 탄소수 1~85의 방향족 치환되어도 좋은 지방족기로서, a가 2 또는 3인 지방족 유기 폴리 제1 아민이

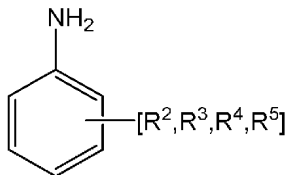
다.

[0079] 상기에서, NH_2 기가 결합하고 있는 원자(바람직하게는 탄소 원자)가, 방향족환에 포함되는 것을 방향족 유기 아민으로 표기하고, 방향족환이 아닌 원자(주로 탄소)에 결합하고 있는 경우를 지방족 유기 아민으로 표기하고 있다. 그 더욱 바람직한 지방족기는, 탄소수 6~70으로서, 쇠형 탄화수소기, 환형 탄화수소기, 및 상기 쇠형 탄화수소기와 상기 환형 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 쇠형 탄화수소기로 치환된 환형 탄화수소기, 환형 탄화수소기로 치환된 쇠형 탄화수소기 등을 가리킴)이다.

[0080] 이하에 바람직한 유기 제1 아민의 구체예를 나타낸다.

[0081] 1) 방향족 유기 모노 제1 아민

[0082] 바람직한 방향족 유기 모노 제1 아민은, R^1 기가, 지방족 및/또는 방향족 치환되어도 좋은 방향족환을 1종 이상 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, R^1 기 중의 방향족기를 NH_2 기가 치환하고, a가 1인, 지방족 및/또는 방향족 치환되어도 좋은 방향족 유기 모노 제1 아민이다. 보다 바람직하게는 R^1 기가 탄소수 6~70의 기로서, a가 1인 방향족 유기 모노 제1 아민이다. 유동성 등을 고려하여, 더욱 바람직하게는 R^1 기가 1종 이상의 " NH_2 기로 치환된" 방향족환을 함유하는 탄소수 6~13의 기로서, a가 1인 방향족 유기 모노아민이며, 하기 식 (11)로 표시되는 방향족 유기 모노 제1 아민이다.



(1 1)

[0083]

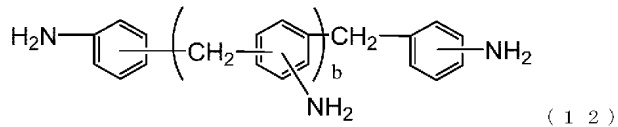
[0084] 식 (11)로 표시되는 방향족 유기 모노 제1 아민의 NH_2 기의 오르토 위치 및/또는 파라 위치의 적어도 1개소는 비치환이며, $\text{R}^2\sim\text{R}^5$ 기는 각각 고리의 방향족성을 유지하는 임의의 위치에 치환하는 기를 나타내고, $\text{R}^2\sim\text{R}^5$ 기는, 각각 독립적으로 방향족환을 치환해도 좋고, $\text{R}^2\sim\text{R}^5$ 기끼리 결합하여 방향족환과 함께 고리를 형성해도 좋고, 수소 원자, 또는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 및 이들 기로 이루어지는 군에서 선택되는 기가 포화 탄화수소 결합 및/또는 에테르 결합으로 결합된 기로 구성되는 기에서 선택되는 기를 나타내고, $\text{R}^2\sim\text{R}^5$ 기의 탄소수는 0~7의 범위의 정수 개이며, 식 (11)로 표시되는 방향족 유기 모노 제1 아민을 구성하는 합계 탄소수는 6~13으로 구성된다.

[0085] 이러한 식 (11)로 표시되는 방향족 유기 모노 제1 아민의 바람직한 예로는, $\text{R}^2\sim\text{R}^5$ 기가, 수소 원자 또는 메틸기, 에틸기 등의 알킬기에서 선택되는 기이며, 그와 같은 방향족 유기 모노 제1 아민의 예로는, 아닐린, 아미노톨루엔(각 이성체), 디메틸아닐린(각 이성체), 디에틸아닐린(각 이성체), 디프로필아닐린(각 이성체), 아미노나프탈렌(각 이성체), 아미노메틸나프탈렌(각 이성체), 디메틸나프틸아민(각 이성체), 트리메틸나프틸아민(각 이성체) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 아닐린이 더욱 바람직하게 이용된다.

[0086] 2) 방향족 유기 폴리 제1 아민

[0087] 바람직한 방향족 유기 폴리 제1 아민은, R^1 기가, 지방족 및/또는 방향족 치환되어도 좋은 방향족환을 1 이상 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, R^1 기 중의 방향족기를 NH_2 기가 치환하고, a가 2 이상인 방향족 유기 폴리 제1 아민이다. 보다 바람직하게는 R^1 기가 탄소수 6~70의 기로서, a가 2 이상인 방향족 유기 폴리아민이다. 유동성 등을 고려하여, 더욱 바람직하게는 R^1 기가, 1종 이상의 " NH_2 기로 치환된" 방향족환을 함유하고, 그 방향족환은 또한 알킬기, 아릴기, 아랄킬기로 치환되어도 좋은 탄소수 6~13의 기로서, a가 2 이상인 방향족 유기 폴리아민이다. 그와 같은 예로는, 디아미노벤젠(각 이성체), 디아미노톨루엔(각 이성체), 메틸렌디아닐린(각 이성체), 디아미노메틸렌(각 이성체), 디아미노비페닐(각 이성체), 디아미노디벤질(각 이성체), 비스(아미노페닐)프로판(각 이성체), 비스(아미노페닐)에테르(각 이성체), 비스(아미노페녹시에탄)(각 이성체), 디아미노크실렌(각 이성체), 디아미노아니솔(각 이성체), 디아미노페넨톨(각 이성체), 디아미노나프탈렌(각 이성체), 디아미노-메틸

벤젠(각 이성체), 디아미노-메틸피리딘(각 이성체), 디아미노-메틸나프탈렌(각 이성체), 하기 식 (12)로 표시되는 폴리메틸렌폴리페닐폴리아민을 들 수 있다.



(식 중,

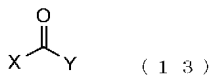
b는, 0~6의 정수이다.)

3) 지방족 유기 폴리 제1 아민

바람직한 지방족 유기 폴리 제1 아민은, 식 (1)로 표시되는 유기 아민의 R¹기가, 탄소수가 1~85의 범위의 정수 개의, 방향족 치환되어 있어도 좋은 지방족기로서, a가 2 또는 3인 지방족 유기 폴리 제1 아민이다. 더욱 바람직한 지방족 유기 폴리 제1 아민은, 그 지방족기가, 설행 탄화수소기, 환형 탄화수소기, 및 상기 설행 탄화수소기와 상기 환형 탄화수소에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 설행 탄화수소기로 치환된 환형 탄화수소기, 환형 탄화수소기로 치환된 설행 탄화수소기 등을 가리킴)인 지방족 유기 제1 아민이다. 보다 바람직하게는 R¹기가 지방족기로서, 탄소수 1~70의 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기, 및 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 비환식 탄화수소기로 치환된 환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기로 치환된 비환식 탄화수소기 등을 가리킴)로서, a가 2 또는 3인 지방족 유기 폴리 제1 아민이다. 공업적으로 대량으로 제조할 때의 유동성 등을 고려하여, 가장 바람직하게는 R¹기가, 탄소 원자와 수소 원자로 구성되는 탄소수 6~13의 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기, 및 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 비환식 탄화수소기로 치환된 환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기로 치환된 비환식 탄화수소기 등을 가리킴)인 지방족 유기 폴리 제1 아민이다. 즉, R¹기가, 직쇄 및/또는 분기쇄형의 알킬기, 시클로알킬기, 및 그 알킬기와 그 시클로알킬기로 구성되는 기인 경우이다. 이들의 예로서, 에틸렌디아민, 디아미노프로판(각 이성체), 디아미노부탄(각 이성체), 디아미노펜탄(각 이성체), 디아미노헥산(각 이성체), 디아미노데칸(각 이성체) 등의 지방족 디 제1 아민류; 트리아미노헥산(각 이성체), 트리아미노노난(각 이성체), 트리아미노데칸(각 이성체) 등의 지방족 트리아민류; 디아미노시클로부탄(각 이성체), 디아미노시클로헥산(각 이성체), 3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실아민(시스 및/또는 트랜스체), 메틸렌비스(시클로헥실아민)(각 이성체) 등의 치환된 환식 지방족 폴리아민류를 들 수 있다.

<탄산 유도체>

본 실시형태에서의 탄산 유도체란, 하기 식 (13)으로 표시되는 화합물을 가리킨다. 탄산 유도체는, 카르바메이트를 제조할 때에 이용해도 좋은 화합물이다. 그 중에서도, 요소, N-무치환 카르바메이트는, 유기 제1 아민, 유기 히드록시 화합물과 함께, 카르바메이트를 제조하기 위한 원료로서 사용되는 성분이다.



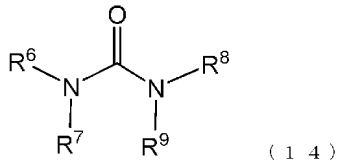
(식 중,

X, Y는, 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 유기기, 또는 탄소수 0~20이며 아미노기를 갖는 기를 나타낸다.)

상기 식 (13)으로 표시되는 화합물로는, 요소 화합물, N-무치환 카르바메이트, 탄산에스테르를 들 수 있다.

(요소 화합물)

요소 화합물이란, 분자 중에 요소 결합을 적어도 1개 갖는 화합물이다. 바람직하게는 요소 결합을 1개 갖는 화합물이며, 하기 식 (14)로 표시된다.



[0101]

[0102]

(식 중,

[0103]

R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는, 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 지방족기, 탄소수 7~20의 방향족 화합물로 치환된 지방족기, 탄소수 6~20의 방향족기, 또는 수소 원자를 나타내고,

[0104]

R^6 과 R^7 을 구성하는 탄소 원자의 수의 합계는 0~20의 정수이고,

[0105]

R^8 과 R^9 를 구성하는 탄소 원자의 수의 합계는 0~20의 정수이다.)

[0106]

R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 로는, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기(각 이성체), 부틸기(각 이성체), 펜틸기(각 이성체), 헥실기(각 이성체), 헵틸기(각 이성체), 옥틸기(각 이성체), 노닐기(각 이성체), 데실기(각 이성체), 운데실기(각 이성체), 도데실기(각 이성체), 트리데실기(각 이성체), 테트라데실기(각 이성체), 펜타데실기(각 이성체), 헥사데실기(각 이성체), 헵타데실기(각 이성체), 옥타데실기(각 이성체), 노나데실(각 이성체)의 알킬기;

[0107]

페닐기, 메틸페닐기(각 이성체), 에틸페닐기(각 이성체), 프로필페닐기(각 이성체), 부틸페닐기(각 이성체), 펜틸페닐기(각 이성체), 헥실페닐기(각 이성체), 헵틸페닐기(각 이성체), 옥틸페닐기(각 이성체), 노닐페닐기(각 이성체), 데실페닐기(각 이성체), 비페닐기(각 이성체), 디메틸페닐기(각 이성체), 디에틸페닐기(각 이성체), 디프로필페닐기(각 이성체), 디부틸페닐기(각 이성체), 디펜틸페닐기(각 이성체), 디헥실페닐기(각 이성체), 디헵틸페닐기(각 이성체), 터페닐기(각 이성체), 트리메틸페닐기(각 이성체), 트리에틸페닐기(각 이성체), 트리프로필페닐기(각 이성체), 트리부틸페닐기(각 이성체) 등의 그 기를 구성하는 탄소 원자의 수가 6~20인 아릴기;

[0108]

페닐메틸기, 페닐에틸기(각 이성체), 페닐프로필기(각 이성체), 페닐부틸기(각 이성체), 페닐펜틸기(각 이성체), 페닐헥실기(각 이성체), 페닐헵틸기(각 이성체), 페닐옥틸기(각 이성체), 페닐노닐기(각 이성체) 등의 그 기를 구성하는 탄소 원자의 수가 7~20인 아릴알킬기 등을 예시할 수 있다.

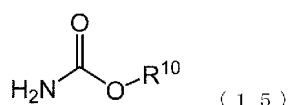
[0109]

구체적으로는, 요소, 메틸요소, 에틸요소, 프로필요소(각 이성체), 부틸요소(각 이성체), 펜틸요소(각 이성체), 헥실요소(각 이성체), 헵틸요소(각 이성체), 옥틸요소(각 이성체), 노닐요소(각 이성체), 데실요소(각 이성체), 운데실요소(각 이성체), 도데실요소(각 이성체), 트리데실요소(각 이성체), 테트라데실요소(각 이성체), 펜타데실요소(각 이성체), 헥사데실요소(각 이성체), 헵타데실요소(각 이성체), 옥타데실요소(각 이성체), 노나데실요소(각 이성체), 페닐요소, N-(메틸페닐)요소(각 이성체), N-(에틸페닐)요소(각 이성체), N-(프로필페닐)요소(각 이성체), N-(부틸페닐)요소(각 이성체), N-(펜틸페닐)요소(각 이성체), N-(헥실페닐)요소(각 이성체), N-(헵틸페닐)요소(각 이성체), N-(옥틸페닐)요소(각 이성체), N-(노닐페닐)요소(각 이성체), N-(데실페닐)요소(각 이성체), N-비페닐요소(각 이성체), N-(디메틸페닐)요소(각 이성체), N-(디에틸페닐)요소(각 이성체), N-(디프로필페닐)요소(각 이성체), N-(디부틸페닐)요소(각 이성체), N-(디펜틸페닐)요소(각 이성체), N-(디헥실페닐)요소(각 이성체), N-(디헵틸페닐)요소(각 이성체), N-터페닐요소(각 이성체), N-(트리메틸페닐)요소(각 이성체), N-(트리에틸페닐)요소(각 이성체), N-(트리프로필페닐)요소(각 이성체), N-(트리부틸페닐)요소(각 이성체), N-(페닐메틸)요소, N-(페닐에틸)요소(각 이성체), N-(페닐프로필)요소(각 이성체), N-(페닐부틸)요소(각 이성체), N-(페닐펜틸)요소(각 이성체), N-(페닐헥실)요소(각 이성체), N-(페닐헵틸)요소(각 이성체), N-(페닐옥틸)요소(각 이성체), N-(페닐노닐)요소(각 이성체), 디메틸요소(각 이성체), 디에틸요소(각 이성체), 디프로필요소(각 이성체), 디부틸요소(각 이성체), 디펜틸요소(각 이성체), 디헥실요소(각 이성체), 디헵틸요소(각 이성체), 디옥틸요소(각 이성체), 디노닐요소(각 이성체), 디데실요소(각 이성체), 디운데실요소(각 이성체), 디도데실요소(각 이성체), 디트리데실요소(각 이성체), 디테트라데실요소(각 이성체), 디펜타데실요소(각 이성체), 디헥사데실요소(각 이성체), 디헵타데실요소(각 이성체), 디옥타데실요소(각 이성체), 디노나데실요소(각 이성체), 디페닐요소, 디(메틸페닐)요소(각 이성체), 디(에틸페닐)요소(각 이성체), 디(프로필페닐)요소(각 이성체), 디(부틸페닐)요소(각 이성체), 디(펜틸페닐)요소(각 이성체), 디(헥실페닐)요소(각 이성체), 디(헵틸페닐)요소(각 이성체), 디(옥틸페닐)요소(각 이성체), 디(노닐페닐)요소(각 이성체), 디(데실페닐)요소(각 이성체), 디(비페닐)요소(각 이성체), 디(디메틸페닐)요소(각 이성체), 디(디에틸페닐)요소(각 이성체), 디(디프로필페닐)

요소(각 이성체), 디(디부틸페닐)요소(각 이성체), 디(디펜틸페닐)요소(각 이성체), 디(디헥실페닐)요소(각 이성체), 디(디헵틸페닐)요소(각 이성체), 디(터페닐)요소(각 이성체), 디(트리메틸페닐)요소(각 이성체), 디(트리에틸페닐)요소(각 이성체), 디(트리프로필페닐)요소(각 이성체), 디(트리부틸페닐)요소(각 이성체), 디(페틸메틸)요소, 디(페닐에틸)요소(각 이성체), 디(페닐프로필)요소(각 이성체), 디(페닐부틸)요소(각 이성체), 디(페닐펜틸)요소(각 이성체), 디(페닐헥실)요소(각 이성체), 디(페닐헵틸)요소(각 이성체), 디(페닐옥틸)요소(각 이성체), 디(페닐노닐)요소(각 이성체) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 상기 식 (14)에 있어서, R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 가 수소 원자인 요소가 바람직하게 사용된다. 요소에는, 뷰렛, 트리뷰렛, 시아놀산이 포함되어 있어도 좋다. 그러나, 일반적으로 뷰렛, 트리뷰렛 및 시아놀산은 용매에 대한 용해성이 낮다. 원료나 반응액의 이송시에는 균일 용액인 것이 바람직하기 때문에, 이들의 함유량은 가능한 한 적은 편이 바람직하다. 또한, 요소의 융점은 135°C 이며 상온의 취급에서는 고체이지만, 그 형상은 특별히 한정되지 않고, 예컨대 분체형이어도 과립형이어도 사용할 수 있다.

(N-무치환 카르바메이트)

N-무치환 카르바메이트는, 하기 식 (15)로 표시되는 화합물이 바람직하게 사용된다.



(식 중,

R^{10} 은, 탄소수 1~20의 지방족기, 탄소수 7~20의 아랄킬기, 또는 탄소수 6~20의 방향족기를 나타낸다.)

이러한 R^{10} 으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기(각 이성체), 부틸기(각 이성체), 펜틸기(각 이성체), 헥실기(각 이성체), 헵틸기(각 이성체), 옥틸기(각 이성체), 노닐기(각 이성체), 데실기(각 이성체), 운테실기(각 이성체), 도데실기(각 이성체), 트리데실기(각 이성체), 테트라데실기(각 이성체), 펜타데실기(각 이성체), 헥사데실기(각 이성체), 헵타데실기(각 이성체), 옥타데실기(각 이성체), 노나데실(각 이성체), 에이코실기(각 이성체) 등의 그 기를 구성하는 탄소 원자의 수가 1~20인 알킬기;

페닐기, 메틸페닐기(각 이성체), 에틸페닐기(각 이성체), 프로필페닐기(각 이성체), 부틸페닐기(각 이성체), 펜틸페닐기(각 이성체), 헥실페닐기(각 이성체), 헵틸페닐기(각 이성체), 옥틸페닐기(각 이성체), 노닐페닐기(각 이성체), 데실페닐기(각 이성체), 비페닐기(각 이성체), 디메틸페닐기(각 이성체), 디에틸페닐기(각 이성체), 디프로필페닐기(각 이성체), 디부틸페닐기(각 이성체), 디펜틸페닐기(각 이성체), 디헥실페닐기(각 이성체), 디헵틸페닐기(각 이성체), 터페닐기(각 이성체), 트리메틸페닐기(각 이성체), 트리에틸페닐기(각 이성체), 트리프로필페닐기(각 이성체), 트리부틸페닐기(각 이성체) 등의 그 기를 구성하는 탄소 원자의 수가 6~20인 아릴기;

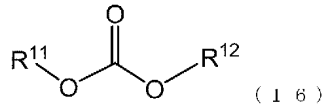
페닐메틸기, 페닐에틸기(각 이성체), 페닐프로필기(각 이성체), 페닐부틸기(각 이성체), 페닐펜틸기(각 이성체), 페닐헥실기(각 이성체), 페닐헵틸기(각 이성체), 페닐옥틸기(각 이성체), 페닐노닐기(각 이성체) 등의 그기를 구성하는 탄소 원자의 수가 7~20인 아랄킬기 등을 예시할 수 있다.

구체적으로는, 카르바민산메틸, 카르바민산에틸, 카르바민산프로필(각 이성체), 카르바민산부틸(각 이성체), 카르바민산펜틸(각 이성체), 카르바민산헥실(각 이성체), 카르바민산헵틸(각 이성체), 카르바민산옥틸(각 이성체), 카르바민산노닐(각 이성체), 카르바민산데실(각 이성체), 카르바민산운데실(각 이성체), 카르바민산도데실(각 이성체), 카르바민산트리데실(각 이성체), 카르바민산테트라데실(각 이성체), 카르바민산펜타데실(각 이성체), 카르바민산헥사데실(각 이성체), 카르바민산헵타데실(각 이성체), 카르바민산옥타데실(각 이성체), 카르바민산노나데실(각 이성체), 카르바민산페닐, 카르바민산(메틸페닐)(각 이성체), 카르바민산(에틸페닐)(각 이성체), 카르바민산(프로필페닐)(각 이성체), 카르바민산(부틸페닐)(각 이성체), 카르바민산(펜틸페닐)(각 이성체), 카르바민산(헥실페닐)(각 이성체), 카르바민산(헵틸페닐)(각 이성체), 카르바민산(옥틸페닐)(각 이성체), 카르바민산(노닐페닐)(각 이성체), 카르바민산(데실페닐)(각 이성체), 카르바민산(비페닐)(각 이성체), 카르바민산(디메틸페닐)(각 이성체), 카르바민산(디에틸페닐)(각 이성체), 카르바민산(디프로필페닐)(각 이성체), 카르바민산(디부틸페닐)(각 이성체), 카르바민산(디펜틸페닐)(각 이성체), 카르바민산(디헥실페닐)(각 이성체), 카르바민산(디헵틸페닐)(각 이성체), 카르바민산(터페닐)(각 이성체), 카르바민산(트리메틸페닐)(각 이성체), 카르바민산(트리에틸페닐)(각 이성체), 카르바민산(트리프로필페닐)(각 이성체), 카르바민산(트리부틸페닐)(각

이성체), 카르바민산(페닐메틸), 카르바민산(페닐에틸)(각 이성체), 카르바민산(페닐프로필)(각 이성체), 카르바민산(페닐부틸)(각 이성체), 카르바민산(페닐펜틸)(각 이성체), 카르바민산(페닐헥실)(각 이성체), 카르바민산(페닐헵틸)(각 이성체), 카르바민산(페닐옥틸)(각 이성체), 카르바민산(페닐노닐)(각 이성체) 등을 들 수 있다.

[0119] (탄산에스테르)

[0120] 탄산에스테르란, 탄산 $\text{CO}(\text{OH})_2$ 의 2개의 수소 원자 중 그 1원자 또는 2원자를, 지방족기 또는 방향족기로 치환한 화합물을 가리킨다. 본 실시형태에 있어서는, 하기 식 (16)으로 표시되는 화합물이 바람직하게 사용된다.



[0121]

[0122] (식 중,

[0123] R^{11} 및 R^{12} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~20의 지방족기, 탄소수 7~20의 아랄킬기, 또는 탄소수 6~20의 방향족기를 나타낸다.)

[0124] R^{11} 및 R^{12} 로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기(각 이성체), 부틸기(각 이성체), 펜틸기(각 이성체), 헥실기(각 이성체), 헵틸기(각 이성체), 옥틸기(각 이성체), 노닐기(각 이성체), 데실기(각 이성체), 운데실기(각 이성체), 도데실기(각 이성체), 트리데실기(각 이성체), 테트라데실기(각 이성체), 펜타데실기(각 이성체), 헥사데실기(각 이성체), 헵타데실기(각 이성체), 옥타데실기(각 이성체), 노나데실(각 이성체), 에이코실기(각 이성체)의 알킬기;

[0125] 페닐기, 메틸페닐기(각 이성체), 에틸페닐기(각 이성체), 프로필페닐기(각 이성체), 부틸페닐기(각 이성체), 펜틸페닐기(각 이성체), 헥실페닐기(각 이성체), 헵틸페닐기(각 이성체), 옥틸페닐기(각 이성체), 노닐페닐기(각 이성체), 데실페닐기(각 이성체), 비페닐기(각 이성체), 디메틸페닐기(각 이성체), 디에틸페닐기(각 이성체), 디프로필페닐기(각 이성체), 디부틸페닐기(각 이성체), 디펜틸페닐기(각 이성체), 디헥실페닐기(각 이성체), 디헵틸페닐기(각 이성체), 터페닐기(각 이성체), 트리메틸페닐기(각 이성체), 트리에틸페닐기(각 이성체), 트리프로필페닐기(각 이성체), 트리부틸페닐기(각 이성체) 등의 아릴기;

[0126] 페닐메틸기, 페닐에틸기(각 이성체), 페닐프로필기(각 이성체), 페닐부틸기(각 이성체), 페닐펜틸기(각 이성체), 페닐헥실기(각 이성체), 페닐헵틸기(각 이성체), 페닐옥틸기(각 이성체), 페닐노닐기(각 이성체) 등의 아랄킬기 등을 들 수 있다.

[0127] 구체적으로는, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산디프로필(각 이성체), 탄산디부틸(각 이성체), 탄산디펜틸(각 이성체), 탄산디헥실(각 이성체), 탄산디헵틸(각 이성체), 탄산디옥틸(각 이성체), 탄산디노닐(각 이성체), 탄산디데실(각 이성체), 탄산디운데실(각 이성체), 탄산디도데실(각 이성체), 탄산디트리데실(각 이성체), 탄산디테트라데실(각 이성체), 탄산디펜타데실(각 이성체), 탄산디헥사데실(각 이성체), 탄산디헵타데실(각 이성체), 탄산디옥타데실(각 이성체), 탄산디노나데실(각 이성체), 탄산디페닐, 탄산디(메틸페닐)(각 이성체), 탄산디(에틸페닐)(각 이성체), 탄산디(프로필페닐)(각 이성체), 탄산디(부틸페닐)(각 이성체), 탄산디(펜틸페닐)(각 이성체), 탄산디(헥실페닐)(각 이성체), 탄산디(헵틸페닐)(각 이성체), 탄산디(옥틸페닐)(각 이성체), 탄산디(노닐페닐)(각 이성체), 탄산디(데실페닐)(각 이성체), 탄산디(비페닐)(각 이성체), 탄산디(디메틸페닐)(각 이성체), 탄산디(디에틸페닐)(각 이성체), 탄산디(디프로필페닐)(각 이성체), 탄산디(디부틸페닐)(각 이성체), 탄산디(디펜틸페닐)(각 이성체), 탄산디(디헥실페닐)(각 이성체), 탄산디(디헵틸페닐)(각 이성체), 탄산디(페닐페닐)(각 이성체), 탄산디(트리메틸페닐)(각 이성체), 탄산디(트리에틸페닐)(각 이성체), 탄산디(트리프로필페닐)(각 이성체), 탄산디(트리부틸페닐)(각 이성체), 탄산디(페닐메틸), 탄산디(페닐에틸)(각 이성체), 탄산디(페닐프로필)(각 이성체), 탄산디(페닐부틸)(각 이성체), 탄산디(페닐펜틸)(각 이성체), 탄산디(페닐헥실)(각 이성체), 탄산디(페닐헵틸)(각 이성체), 탄산디(페닐옥틸)(각 이성체), 탄산디(페닐노닐)(각 이성체), 탄산(메틸)(에틸), 탄산(메틸)(프로필)(각 이성체), 탄산(메틸)(부틸)(각 이성체), 탄산(메틸)(펜틸)(각 이성체), 탄산(메틸)(헥실)(각 이성체), 탄산(메틸)(헵틸)(각 이성체), 탄산(메틸)(옥틸)(각 이성체), 탄산(메틸)(노닐)(각 이성체), 탄산(메틸)(데실)(각 이성체), 탄산(메틸)(운데실)(각 이성체), 탄산(메틸)(도데실)(각 이성체), 탄산(메틸)(트리데실)(각 이성체), 탄산(메틸)(테트라데실)(각 이성체), 탄산(메틸)(펜타데실)(각 이성체), 탄산(메틸)(헥사데

[illegible]

[illegible]

[illegible]

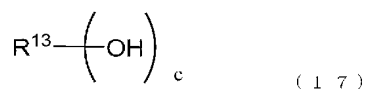
(디프로필페닐)(페닐부틸)(각 이성체), 탄산(디프로필페닐)(페닐펜틸)(각 이성체), 탄산(디프로필페닐)(페닐헥실)(각 이성체), 탄산(디프로필페닐)(페닐헵틸)(각 이성체), 탄산(디프로필페닐)(페닐옥틸)(각 이성체), 탄산(디프로필페닐)(페닐노닐)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(디펜틸페닐)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(디헥실페닐)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(디헵틸페닐)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(페닐페닐)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(트리메틸페닐)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(트리에틸페닐)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(트리프로필페닐)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(트리부틸페닐)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(페닐메틸), 탄산(디부틸페닐)(페닐에틸)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(페닐프로필)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(페닐부틸)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(페닐펜틸)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(페닐헥실)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(페닐헵틸)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(페닐옥틸)(각 이성체), 탄산(디부틸페닐)(페닐노닐)(각 이성체), 탄산(디펜틸페닐)(디헥실페닐)(각 이성체), 탄산(디펜틸페닐)(디헵틸페닐)(각 이성체), 탄산(디펜틸페닐)(페닐페닐)(각 이성체), 탄산(디펜틸페닐)(트리메틸페닐)(각 이성체), 탄산(디펜틸페닐)(트리에틸페닐)(각 이성체), 탄산(디펜틸페닐)(트리프로필페닐)(각 이성체), 탄산(디펜틸페닐)(트리부틸페닐)(각 이성체), 탄산(디펜틸페닐)(페닐메틸), 탄산(디펜틸페닐)(페닐에틸)(각 이성체), 탄산(디펜틸페닐)(페닐프로필)(각 이성체), 탄산(디펜틸페닐)(페닐부틸)(각 이성체), 탄산(디펜틸페닐)(페닐펜틸)(각 이성체), 탄산(디펜틸페닐)(페닐헥실)(각 이성체), 탄산(디펜틸페닐)(페닐헵틸)(각 이성체), 탄산(디펜틸페닐)(페닐옥틸)(각 이성체), 탄산(디펜틸페닐)(페닐노닐)(각 이성체), 탄산(트리메틸페닐)(트리에틸페닐)(각 이성체), 탄산(트리메틸페닐)(트리프로필페닐)(각 이성체), 탄산(트리메틸페닐)(트리부틸페닐)(각 이성체), 탄산(트리메틸페닐)(페닐메틸), 탄산(트리메틸페닐)(페닐에틸)(각 이성체), 탄산(트리메틸페닐)(페닐프로필)(각 이성체), 탄산(트리메틸페닐)(페닐부틸)(각 이성체), 탄산(트리메틸페닐)(페닐펜틸)(각 이성체), 탄산(트리메틸페닐)(페닐헥실)(각 이성체), 탄산(트리메틸페닐)(페닐헵틸)(각 이성체), 탄산(트리메틸페닐)(페닐옥틸)(각 이성체), 탄산(트리메틸페닐)(페닐노닐)(각 이성체) 등을 들 수 있다.

[0128] <유기 히드록시 화합물>

[0129] 유기 히드록시 화합물이란, 히드록시기(-OH기)를 갖는 화합물을 가리킨다. 그 히드록시 화합물로는, 히드록시기(-OH기)가 탄소 원자에 결합한 화합물인 알콜 및/또는 방향족 히드록시 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0130] (알콜)

[0131] IUPAC의 정의(Rule C-201)에 의하면, 알콜은 「히드록시기가 포화 탄소 원자에 결합한 화합물(Compounds in which a hydroxy group, -OH, is attached to a saturated carbon atom : R_3COH)」이며, 하기 식 (17)로 표시되는 히드록시 화합물이다.



[0132]

[0133] (식 중,

[0134] R^{13} 은, c개의 히드록시기로 치환된 탄소수 1~50의 지방족기, 또는 탄소수 7~50의, 방향족기가 결합한 지방족기로 이루어진 기를 나타내고,

[0135] 식 (17)로 표시되는 알콜의 OH기는 방향족기에 결합하지 않은 OH기이고,

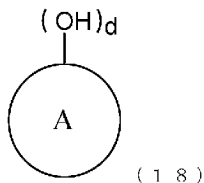
[0136] c는, 1~5의 정수를 나타낸다.

[0137] 단, R^{13} 은, 히드록시기 이외에 활성 수소를 갖지 않는 기이다.)

[0138] 상기 설명에 있어서, 「활성 수소」라는 말을 사용했지만, 「활성 수소」란, 산소 원자, 황원자, 질소 원자, 규소 원자 등과 결합하고 있는 수소 원자(방향족성 히드록시기는 제외함), 및 말단 메탄기의 수소 원자를 가리킨다. 예컨대, -OH기, -C(=O)OH기, -C(=O)H기, -SH기, -SO₂H기, -SO₂H기, -SOH기, -NH₂기, -NH-기, -SiH₃기, -C≡CH기 등의 원자단에 포함되어 있는 수소이다. 히드록시기(-OH기)도 활성 수소이지만, 히드록시기는, 본 실시형태의 조성물이나 반응 원료에도 포함되어 있고, 악영향을 미치는 기가 아니기 때문에, 특별히 기재가 없는 경우는, 활성 수소를 포함하는 기에는, 히드록시기는 제외한다. 본 실시형태의 다른 개소에 「활성 수소」라고 종종 기재하지만, 상기 정의를 적용한다.

- [0139] R^{13} 의 지방족 탄화수소기로는, 그 기를 구성하는 수소 원자 이외의 원자가, 특정한 비금속 원자(탄소, 산소, 질소, 황, 규소, 할로젠 원자)인 지방족 탄화수소기이다. 지방족기의 바람직한 예로는, 지방족기가, 쇠형 탄화수소기, 환형 탄화수소기, 및 상기 쇠형 탄화수소기와 상기 환형 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 쇠형 탄화수소기로 치환된 환형 탄화수소기, 환형 탄화수소기로 치환된 쇠형 탄화수소기 등을 가리킴)이다. 또한, 방향족기가 결합한 지방족기의 예로는, 쇠형 및/또는 분기쇠형의 알킬기, 혹은, 시클로알킬기가 방향족기로 치환된 기, 탄소수 1~44의 그 알킬기가 탄소수 6~49의 그 방향족기로 치환된 기이다. 그 방향족기란, 상기에서 설명한 바와 같이, 바람직하게는 그 방향족기를 구성하는 수소 원자 이외의 원자가 특정한 비금속 원자(탄소, 산소, 질소, 황, 규소, 할로젠 원자)인 방향족기로서, 단환식 방향족기, 축합 다환식 방향족기, 가교 환식 방향족기, 환 집합 방향족기, 헤테로환식 방향족기 등을 들 수 있고, 더욱 바람직하게는 치환 및/또는 무치환의 페닐기, 치환 및/또는 무치환의 나프틸기, 치환 및/또는 무치환의 안트릴기이다.
- [0140] 이러한 R^{13} 으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기(각 이성체), 부틸기(각 이성체), 펜틸기(각 이성체), 헥실기(각 이성체), 헵틸기(각 이성체), 옥틸기(각 이성체), 노닐기(각 이성체), 데실기(각 이성체), 도데실기(각 이성체), 옥타데실기(각 이성체), 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 메틸시클로펜탄(각 이성체), 에틸시클로펜탄(각 이성체), 메틸시클로헥산(각 이성체), 에틸시클로헥산(각 이성체), 프로필시클로헥산(각 이성체), 부틸시클로헥산(각 이성체), 펜틸시클로헥산(각 이성체), 헥실시클로헥산(각 이성체), 디메틸시클로헥산(각 이성체), 디에틸시클로헥산(각 이성체), 디부틸시클로헥산(각 이성체) 등의 알킬기 및/또는 시클로알킬기 및/또는 알킬기로 치환된 시클로알킬기 및/또는 시클로알킬기로 치환된 알킬기;
- [0141] 페닐메틸기, 페닐에틸기(각 이성체), 페닐프로필기(각 이성체), 페닐부틸기(각 이성체), 페닐펜틸기(각 이성체), 페닐헥실기(각 이성체), 페닐헵틸기(각 이성체), 페닐옥틸기(각 이성체), 페닐노닐기(각 이성체) 등의 아랄킬기 등을 들 수 있다.
- [0142] 이들 알콜 중, 상업적인 사용을 고려하면, 알콜성 히드록시기(그 히드록시 화합물을 구성하는 방향족환 이외의 탄소 원자에 직접 부가하는 히드록시기)를 1 또는 2개 갖는 알콜이, 일반적으로 저점도이므로 바람직하고, 더욱 바람직하게는 그 알콜성 히드록시기가 1개인 모노알콜이다.
- [0143] 구체적으로는, 메탄올, 에탄올, 프로판올(각 이성체), 부탄올(각 이성체), 펜탄올(각 이성체), 헥산올(각 이성체), 헵탄올(각 이성체), 옥탄올(각 이성체), 노난올(각 이성체), 데칸올(각 이성체), 도데칸올(각 이성체), 옥타데칸올(각 이성체), 시클로펜탄올, 시클로헥산올, 시클로헵탄올, 시클로옥탄올, 메틸시클로펜탄올(각 이성체), 에틸시클로펜탄올(각 이성체), 메틸시클로헥산올(각 이성체), 에틸시클로헥산올(각 이성체), 프로필시클로헥산올(각 이성체), 부틸시클로헥산올(각 이성체), 펜틸시클로헥산올(각 이성체), 헥실시클로헥산올(각 이성체), 디메틸시클로헥산올(각 이성체), 디에틸시클로헥산올(각 이성체), 디부틸시클로헥산올(각 이성체) 등의 알킬알콜 및/또는 시클로알킬알콜 및/또는 알킬기로 치환된 시클로알킬알콜 및/또는 시클로알킬기로 치환된 알킬알콜;
- [0144] 페닐메탄올, 페닐에탄올(각 이성체), 페닐프로판올(각 이성체), 페닐부탄올(각 이성체), 페닐펜탄올(각 이성체), 페닐헥산올(각 이성체), 페닐헵탄올(각 이성체), 페닐옥탄올(각 이성체), 페닐노난올(각 이성체) 등의 아릴기로 치환된 알킬알콜 등을 들 수 있다.
- [0145] 이들 중에서도, 입수의 용이함, 원료나 생성물의 용해성 등의 관점에서, 탄소수 1~20의 알킬알콜이 바람직하게 사용된다.
- [0146] (방향족 히드록시 화합물)
- [0147] 유기 히드록시 화합물이 방향족 히드록시 화합물인 경우에 관해 설명한다. 여기서 말하는 방향족 히드록시 화합물이란, IUPAC가 정의(Rule C-202)하는 페놀류(phenols) 「1개 혹은 그 이상의 히드록시기가 벤젠환 또는 다른 아렌환에 결합한 화합물(Compounds having one or more hydroxy groups attached to a benzene or other arene ring.)」이다.

[0148] 방향족 히드록시 화합물은, 바람직하게는 하기 식 (18)로 표시되는 화합물이다.



[0149]

[0150] (식 중,

[0151] 고리 A는, 방향족성을 유지하는 임의의 위치에 d개의 히드록시기로 치환된 방향족기를 함유하는 6~50의 탄소 원자를 포함하는 유기기를 나타내고, 단환이어도 좋고 복소환이어도 좋고 복소환이어도 좋고 다른 치환기에 의해 치환되어 있어도 좋으며, d는 1~6의 정수이다.)

[0152] 상기 식 (18)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물의 방향족기를 치환하는 치환기로는, 수소 원자, 할로젠 원자, 지방족기, 방향족기, 및 상기 기가 결합한 기에서 선택되고, 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기(예컨대, 단환식 탄화수소기, 축합 다환식 탄화수소기, 가교 환식 탄화수소기, 스피로 탄화수소기, 환 집합 탄화수소기, 측쇄가 있는 환식 탄화수소기, 헤테로환기, 헤테로환식 스피로기, 헤테로 가교환기, 복소환기)를 포함하는 기, 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소에서 선택되는 기로부터 1종 이상 결합한 기, 및 상기 기가, 특정한 비금속 원자(탄소, 산소, 질소, 황, 규소)와의 공유 결합을 통해 결합하고 있는 기를 나타낸다.

[0153] 고리 A의 방향족기에 결합하는 히드록시기의 수는 1~6의 정수이고, 바람직하게는 1~3, 보다 바람직하게는 1~2, 더욱 바람직한 것은 1개(즉 d=1)이다.

[0154] 그 치환기를 더욱 상세히 설명하면, 식 (18)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물은, 방향족기 및 방향족기에 결합한 히드록시기 외에, 하기에 나타내는 치환기군에서 선택되는 적어도 1개의 치환기를 갖는 방향족 히드록시 화합물이다.

[0155] (i) 수소 원자,

[0156] (ii) 탄소 원자와 수소 원자로 구성되는 기(또한, 고리 A와 결합하여 환 구조를 형성해도 상관없음),

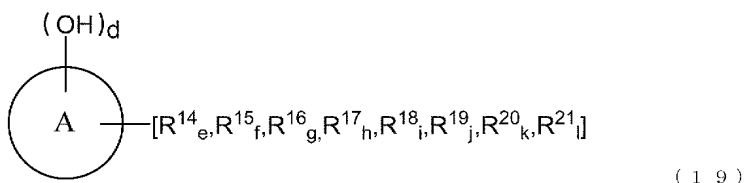
[0157] (iii) 탄소 원자와 수소 원자와 산소 원자로 구성되는 기(예컨대 지방족으로 구성되는 에테르기, 방향족으로 구성되는 에테르기, 지방족기와 방향족기로 구성되는 기로 이루어진 에테르기를 나타낸다. (단, 카르보닐기, 에스테르기, 말단의 메틸기 및 알콜성 OH기, 카르복실기, NH₂기, NH기, NOH기, SH기, SO₃H기, SOH기 등의 활성 수소를 포함하는 기를 제외함))

[0158] (iv) 할로젠 원자

[0159] (v) 탄소 원자, 수소 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황원자, 할로젠 원자에서 선택되는 원자로 구성되는 기(단, 카르보닐기, 에스테르기, 말단의 메틸기 및 알콜성 OH기, 카르복실기, NH₂기, NH기, NOH기, SH기, SO₃H기, SOH기 등의 활성 수소를 포함하는 기를 제외함).

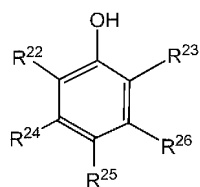
[0160] 활성 수소란, 산소, 질소, 황, 질소에 결합하고 있는 수소 원자를 가리킨다(단, 방향족성 히드록실기는 제외함). 방향족성 히드록실기(방향족기에 직접 결합한 OH기)도 상기 활성 수소의 정의에 포함되는 기이지만, 그 방향족성 히드록실기는, 본 실시형태의 조성물이나 반응 원료에도 포함되어 있고, 특별히 악영향을 미치는 기가 아니기 때문에, 특별히 기재가 없는 경우는, 활성 수소를 포함하는 기에 방향족 히드록실기를 포함하지 않는다. 본원발명의 다른 개소에 그 "활성 수소를 포함하는 기"로 종종 기재하지만, 상기 정의를 적용한다.

[0161] 방향족 히드록시 화합물로서, 바람직하게는 하기 식 (19)로 표시되는 화합물이다.



[0162]

- [0163] (식 중,
- [0164] 고리 A는, 상기 식 (18)로 정의되는 기이고,
- [0165] OH기, $R^{14} \sim R^{21}$ 기는 각각 고리 A의 방향족성을 유지하는 임의의 위치에 치환하는 기를 나타내고, $R^{14} \sim R^{21}$ 기는, 각각 독립적으로 고리 A를 치환해도 좋고, $R^{14} \sim R^{21}$ 기끼리 결합하여 고리 A에 인접하는 고리를 형성해도 좋고, $R^{14} \sim R^{21}$ 기는, 각각 독립적으로, 수소 원자 혹은 할로겐 원자, 또는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 히드록시기를 갖는 아릴기, 아랄킬기, 에테르기(치환 및/또는 무치환의 알킬에테르 및/또는 아릴에테르 및/또는 아랄킬에테르)로 이루어지는 군에서 선택되는 기, 및/또는 1종 이상의 그 군에서 선택되는 기가 결합한 기, 및/또는 1종 이상의 그 군에서 선택되는 기가 포화 지방족 결합 및/또는 에테르 결합으로 결합된 기로 구성되는 기에서 선택되는 기이며, 고리 A와 $R^{14} \sim R^{21}$ 은, 합계 탄소수가 6~50의 범위의 정수개로 구성된다.
- [0166] d는 1~6의 정수를 나타내고, e, f, g, h, i, j, k, l은 0~5의 정수를 나타내고, $e+f+g+h+i+j+k+l$ 의 값은, 고리 A가 벤젠환인 경우는 6-d의 정수이고, 고리 A가 나프탈렌환인 경우는 8-d의 정수이고, 고리 A가 안트라센환인 경우는 10-d의 정수를 나타낸다. 상기와 같이 $R^{14} \sim R^{21}$ 에서 선택되는 기가, 탄소-탄소 결합 및/또는 에테르 결합하여 고리 A에 환형으로 결합해도 좋다.)
- [0167] 상기 식 (19)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물 중, 공업적인 사용을 고려하면, 고리 A에 결합한 방향족성 히드록시기를 1 또는 2개(즉, d=1 또는 2)인 방향족 히드록실기가 일반적으로 저점도이므로 바람직하고, 보다 바람직하게는 그 방향족성 히드록실기가 1개인 방향족 모노히드록시 화합물이다.
- [0168] 고리 A는, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 구조를 함유하는 구조이고, 바람직하게는 고리 A는, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 구조이며, 또한 공업적인 사용을 고려하면, 입수가 용이한 벤젠환을 골격으로 하는 방향족 히드록시 화합물이 바람직하다. 이러한 방향족 히드록시 화합물로는, 하기 식 (20)으로 표시되는 방향족 히드록시 화합물이 바람직하다.



(2 0)

- [0169]
- [0170] (식 중,
- [0171] R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} 은, 각각 독립적으로, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 에테르기(치환 및/또는 무치환의 알킬에테르 및/또는 아릴에테르 및/또는 아랄킬에테르)로 이루어지는 군에서 선택되는 기; 1종 이상의 그 군에서 선택되는 기가 결합한 기; 1종 이상의 그 군에서 선택되는 기가 포화 지방족 결합 및/또는 에테르 결합으로 결합된 기로 구성되는 기에서 선택되는 기; 할로겐 원자; 또는 수소 원자이며,
- [0172] 그 R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} 을 구성하는 탄소 원자의 수의 합계는 0~44의 정수이다.)
- [0173] 상기 식 (20)에 있어서, 바람직한 R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} 은, 하기 (i)~(v)에 나타내는 기에서 독립적으로 선택되는 기이다.
- [0174] (i) 수소 원자,
- [0175] (ii) 할로겐 원자,
- [0176] (iii) α 위치의 원자가 탄소 원자인 탄소수 1~44의 기로서, 그 α 위치의 탄소 원자에 결합하고 있는 3개의 기가, 각각 독립적으로, 탄소수 1~43의 알킬기, 탄소수 1~43의 시클로알킬기, 탄소수 1~43의 알콕시기, 탄소수 2~43이며 말단에 OH기를 갖지 않는 폴리옥시알킬렌알킬에테르기, 탄소수 6~43의 아릴기, 탄소수 7~43의 아랄킬기, 탄소수 7~43의 아랄킬옥시기, 1종 이상의 상기 기가 결합한 기, 및 수소 원자에서 선택되는 기인 기,
- [0177] (iv) 탄소수 1~44의 아릴기로서, 그 아릴기가 치환기에 의해 치환되어 있고, 그 치환기는, 이하에 나타내는 치

환기로 1~5의 정수의 범위에서 치환되어도 좋은 아틸기이며, 그 치환기는, 수소 원자, 탄소수 1~38의 알킬기, 탄소수 4~38의 시클로알킬기, 탄소수 1~38의 알콕시기, 탄소수 2~38이며 말단에 OH기를 갖지 않는 폴리옥시알킬렌알킬에테르기, 탄소수 6~38의 아틸기, 탄소수 7~38의 아랄킬기, 탄소수 7~38의 아랄킬옥시기, 및 1종 이상의 상기 기가 결합한 기인 기에서 선택되는 기,

[0178] (v) α 위치의 원자가 산소 원자인 탄소수 1~44의 기로서, 그 α 위치의 산소 원자에 결합하고 있는 기가, 탄소수 1~44의 알킬기, 탄소수 1~44의 시클로알킬기, 탄소수 1~44의 알콕시기, 탄소수 2~44이며 말단에 OH기를 갖지 않는 폴리옥시알킬렌알킬에테르기, 탄소수 6~44의 아틸기, 탄소수 7~44의 아랄킬기, 탄소수 7~44의 아랄킬옥시기, 1종 이상의 상기 기가 결합한 기에서 선택되는 기인 기.

[0179] 또, 상기 식 (20)에 있어서, 「 α 위치의 원자」라는 말을 사용했지만, 「 α 위치의 원자」란, 그 R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} 을 구성하는 원자 중, 그 R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} 기가 결합하고 있는 그 방향족 탄화수소환 상의 탄소 원자에 대하여 인접하는 원자를 가리킨다.

[0180] 또한, 상기 설명에서 「아랄킬옥시기」라는 말을 사용했지만, 그 「아랄킬옥시기」란, 위에서 정의한 아랄킬기에 산소 원자가 결합한 기를 나타내고 있다.

[0181] 이러한 R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} 의 예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기(각 이성체), 부틸기(각 이성체), 펜틸기(각 이성체), 헥실기(각 이성체), 헵틸기(각 이성체), 옥틸기(각 이성체), 노닐기(각 이성체), 데실기(각 이성체), 도데실기(각 이성체), 옥타데실기(각 이성체), 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 메틸시클로펜탄(각 이성체), 에틸시클로펜탄(각 이성체), 메틸시클로헥산(각 이성체), 에틸시클로헥산(각 이성체), 프로필시클로헥산(각 이성체), 부틸시클로헥산(각 이성체), 펜틸시클로헥산(각 이성체), 헥실시클로헥산(각 이성체), 디메틸시클로헥산(각 이성체), 디에틸시클로헥산(각 이성체), 디부틸시클로헥산(각 이성체) 등의 알킬기 및/또는 시클로알킬기 및/또는 알킬기로 치환된 시클로알킬기 및/또는 시클로알킬기로 치환된 알킬기;

[0182] 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기(각 이성체), 부틸옥시기(각 이성체), 펜틸옥시기(각 이성체), 헥실옥시기(각 이성체), 헵틸옥시기(각 이성체), 옥틸옥시기(각 이성체), 노닐옥시기(각 이성체), 데실옥시기(각 이성체), 도데실옥시기(각 이성체), 옥타데실옥시기(각 이성체), 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기, 시클로헵틸옥시기, 시클로옥틸옥시기, 메틸시클로펜틸옥시기(각 이성체), 에틸시클로펜틸옥시기(각 이성체), 메틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 에틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 프로필시클로헥실옥시기(각 이성체), 부틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 펜틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 헥실시클로헥실옥시기(각 이성체), 디메틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 디에틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 디부틸시클로헥실옥시기(각 이성체) 등의 알콕시기 및/또는 시클로알콕시기 및/또는 알킬기로 치환된 시클로알콕시기 및/또는 시클로알킬기로 치환된 알콕시기;

[0183] 페닐기, 메틸페닐기(각 이성체), 에틸페닐기(각 이성체), 프로필페닐기(각 이성체), 부틸페닐기(각 이성체), 펜틸페닐기(각 이성체), 헥실페닐기(각 이성체), 헵틸페닐기(각 이성체), 옥틸페닐기(각 이성체), 노닐페닐기(각 이성체), 데실페닐기(각 이성체), 비페닐기(각 이성체), 디메틸페닐기(각 이성체), 디에틸페닐기(각 이성체), 디프로필페닐기(각 이성체), 디부틸페닐기(각 이성체), 디펜틸페닐기(각 이성체), 디헥실페닐기(각 이성체), 디헵틸페닐기(각 이성체), 터페닐기(각 이성체), 트리메틸페닐기(각 이성체), 트리에틸페닐기(각 이성체), 트리프로필페닐기(각 이성체), 트리부틸페닐기(각 이성체) 등의 치환 또는 무치환의 아틸기;

[0184] 페녹시기, 메틸페녹시기(각 이성체), 에틸페녹시기(각 이성체), 프로필페녹시기(각 이성체), 부틸페녹시기(각 이성체), 펜틸페녹시기(각 이성체), 헥실페녹시기(각 이성체), 헵틸페녹시기(각 이성체), 옥틸페녹시기(각 이성체), 노닐페녹시기(각 이성체), 데실페녹시기(각 이성체), 페닐페녹시기(각 이성체), 디메틸페녹시기(각 이성체), 디에틸페녹시기(각 이성체), 디프로필페녹시기(각 이성체), 디부틸페녹시기(각 이성체), 디펜틸페녹시기(각 이성체), 디헥실페녹시기(각 이성체), 디헵틸페녹시기(각 이성체), 디페닐페녹시기(각 이성체), 트리메틸페녹시기(각 이성체), 트리에틸페녹시기(각 이성체), 트리프로필페녹시기(각 이성체), 트리부틸페녹시기(각 이성체) 등의 치환 또는 무치환의 아틸옥시기;

[0185] 페닐메틸기, 페닐에틸기(각 이성체), 페닐프로필기(각 이성체), 페닐부틸기(각 이성체), 페닐펜틸기(각 이성체), 페닐헥실기(각 이성체), 페닐헵틸기(각 이성체), 페닐옥틸기(각 이성체), 페닐노닐기(각 이성체) 등의 아랄킬기, 페닐메톡시기, 페닐에톡시기(각 이성체), 페닐프로필옥시기(각 이성체), 페닐부틸옥시기(각 이성체), 페닐펜틸옥시기(각 이성체), 페닐헥실옥시기(각 이성체), 페닐헵틸옥시기(각 이성체), 페닐옥틸옥시기(각 이성체), 페닐노닐옥시기(각 이성체) 등의 아랄킬옥시기 등을 들 수 있다.

- [0186] 이러한 방향족 히드록시 화합물 중에서도, R^{24} 및 R^{26} 이 수소 원자인 방향족 히드록시 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0187] 바람직한 상기 식 (19)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물의 예로서, 예컨대 하기를 들 수 있고, 상기 식 (20)으로 표시되는 방향족 히드록시 화합물의 구체예도 들 수 있다.
- [0188] 클로로페놀(각 이성체), 브로모페놀(각 이성체), 디클로로페놀(각 이성체), 디브로모페놀(각 이성체), 트리클로로페놀(각 이성체), 트리브로모페놀(각 이성체), 페놀, 메틸페놀(각 이성체), 에틸페놀(각 이성체), 프로필페놀(각 이성체), 부틸페놀(각 이성체), 펜틸페놀(각 이성체), 헥실페놀(각 이성체), 헵틸페놀(각 이성체), 옥틸페놀(각 이성체), 노닐페놀(각 이성체), 데실페놀(각 이성체), 도데실페놀(각 이성체), 옥타데실페놀(각 이성체),
- [0189] 디메틸페놀(각 이성체), 디에틸페놀(각 이성체), 디프로필페놀(각 이성체), 디부틸페놀(각 이성체), 디펜틸페놀(각 이성체), 디헥실페놀(각 이성체), 디헵틸페놀(각 이성체), 디옥틸페놀(각 이성체), 디노닐페놀(각 이성체), 디데실페놀(각 이성체), 디도데실페놀(각 이성체), 디옥타데실페놀(각 이성체), 트리메틸페놀(각 이성체), 트리에틸페놀(각 이성체), 트리프로필페놀(각 이성체), 트리부틸페놀(각 이성체), 트리펜틸페놀(각 이성체), 트리헥실페놀(각 이성체), 트리헵틸페놀(각 이성체), 트리옥틸페놀(각 이성체), 트리노닐페놀(각 이성체), 트리데실페놀(각 이성체), 트리도데실페놀(각 이성체), 트리옥타데실페놀(각 이성체),
- [0190] (메톡시메틸)페놀(각 이성체), (에톡시메틸)페놀(각 이성체), (프로폭시메틸)페놀(각 이성체), (부틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (펜틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (헵틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (옥틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (노닐옥시메틸)페놀(각 이성체), (데실옥시메틸)페놀(각 이성체), (도데실옥시메틸)페놀(각 이성체), (옥타데실옥시메틸)페놀(각 이성체), (시클로펜틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (시클로헵틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (시클로옥틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (메틸시클로펜틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (에틸시클로펜틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (메틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (에틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (프로필시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (부틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (펜틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (헥실시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (디메틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (디에틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (디부틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (페녹시메틸)페놀, (메틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (에틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (프로필페녹시메틸)페놀(각 이성체), (부틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (펜틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (헥실페녹시메틸)페놀(각 이성체), (헵틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (옥틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (노닐페녹시메틸)페놀(각 이성체), (데실페녹시메틸)페놀(각 이성체), (페닐페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디메틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디에틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디프로필페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디부틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디펜틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디헥실페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디헵틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디페닐페녹시메틸)페놀(각 이성체), (트리메틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (트리에틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (트리프로필페녹시메틸)페놀(각 이성체), (트리부틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (페닐메톡시메틸)페놀, (페닐에톡시메틸)페놀(각 이성체), (페닐프로필옥시메틸)페놀(각 이성체), (페닐부틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (페닐펜틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (페닐헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (페닐헵틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (페닐옥틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (페닐노닐옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(메톡시메틸)페놀, 디(에톡시메틸)페놀, 디(프로폭시메틸)페놀(각 이성체), 디(부틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(펜틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(헵틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(옥틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(노닐옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(데실옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(도데실옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(옥타데실옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(시클로펜틸옥시메틸)페놀, 디(시클로헥실옥시메틸)페놀, 디(시클로헵틸옥시메틸)페놀, 디(시클로옥틸옥시메틸)페놀, 디(메틸시클로펜틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(에틸시클로펜틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(메틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(에틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(프로필시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(부틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(펜틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(헥실시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디메틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디에틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디부틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(페녹시메틸)페놀, 디(메틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 디(에틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 디(프로필페녹시메틸)페놀(각 이성체), 디(부틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 디(펜틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 디(헥실페녹시메틸)페놀(각 이성체), 디(헵틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 디(옥틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 디(노닐페녹시메틸)페놀(각 이성체), 디(데실페녹시메틸)페놀(각 이성체), 디(페닐페녹시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디메틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디에틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디프로필페녹시메틸)페

놀(각 이성체), 비스(디부틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디펜틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디헥실
 페녹시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디헵틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디페닐페녹시메틸)페놀(각 이성
 체), 디(트리메틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 디(트리에틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 디(트리프로필페녹시메
 틸)페놀(각 이성체), 디(트리부틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (페닐메톡시메틸)페놀, 디(페닐에톡시메틸)페놀
 (각 이성체), 디(페닐프로필옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(페닐부틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(페닐펜틸옥시
 메틸)페놀(각 이성체), 디(페닐헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(페닐헵틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(페닐
 옥틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(페닐노닐옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(메톡시메틸)페놀, 트
 리(에톡시메틸)페놀, 트리(프로폭시메틸)페놀(각 이성체), 트리(부틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(펜틸옥
 시메틸)페놀(각 이성체), 트리(헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(헵틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(옥틸
 옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(노닐옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(데실옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(도
 데실옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(옥타데실옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(시클로펜틸옥시메틸)페놀, 트리
 (시클로헥실옥시메틸)페놀, 트리(시클로헵틸옥시메틸)페놀, 트리(시클로옥틸옥시메틸)페놀, 트리(메틸시클로펜
 틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(에틸시클로펜틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(메틸시클로헥실옥시메틸)페
 놀(각 이성체), 트리(에틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(프로필시클로헥실옥시메틸)페놀(각
 이성체), 트리(부틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(펜틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리
 (헥실시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디메틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디에틸시클
 로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디부틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(페녹시메틸)페놀, 트
 리(메틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 트리(에틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 트리(프로필페녹시메틸)페놀(각 이
 성체), 트리(부틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 트리(펜틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 트리(헥실페녹시메틸)페
 놀(각 이성체), 트리(헵틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 트리(옥틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 트리(노닐페녹시
 메틸)페놀(각 이성체), 트리(데실페녹시메틸)페놀(각 이성체), 트리(페닐페녹시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디
 메틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디에틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디프로필페녹시메틸)페놀(각
 이성체), 비스(디부틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디펜틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디헥실페녹시
 메틸)페놀(각 이성체), 비스(디헵틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 비스(디페닐페녹시메틸)페놀(각 이성체), 트리
 (트리메틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 트리(트리에틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 트리(트리프로필페녹시메
 틸)페놀(각 이성체), 트리(트리부틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), 트리(페닐메톡시메틸)페놀, 트리(페닐에톡시메
 틸)페놀(각 이성체), 트리(페닐프로필옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(페닐부틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리
 (페닐펜틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(페닐헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(페닐헵틸옥시메틸)페놀(각
 이성체), 트리(페닐옥틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 트리(페닐노닐옥시메틸)페놀(각 이성체), (페닐메틸)페놀(각
 이성체), ((메틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((에틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((프로필페닐)메틸)페놀(각 이
 성체), ((부틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((펜틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((헥실페닐)메틸)페놀(각 이성
 체), ((헵틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((옥틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((노닐페닐)메틸)페놀(각 이성체),
 ((데실페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((비페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((디메틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((디
 에틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((디프로필페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((디부틸페닐)메틸)페놀(각 이성체),
 ((디펜틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((디헥실페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((디헵틸페닐)메틸)페놀(각 이성체),
 ((터페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((트리메틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((트리에틸페닐)메틸)페놀(각 이성체),
 ((트리프로필페닐)메틸)페놀(각 이성체), ((트리부틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디(페닐메틸)페놀(각 이성체),
 디((메틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((에틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((프로필페닐)메틸)페놀(각
 이성체), 디((부틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((펜틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((헥실페닐)메틸)페놀(각
 이성체), 디((헵틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((옥틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((노닐페닐)메틸)페놀(각
 이성체), 디((데실페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((비페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((디메틸페닐)메틸)페놀(각
 이성체), 디((디에틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((디프로필페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((디부틸페닐)메틸)페놀(각 이성체),
 디((디펜틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((디헥실페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((디헵틸페닐)메틸)페놀(각 이
 성체), 디((터페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((트리메틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((트리에틸페닐)메틸)페놀
 (각 이성체), 디((트리프로필페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((트리부
 틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리(페닐메틸)페놀(각 이성체), 트리((메틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리
 ((에틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((프로필페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((부틸페닐)메틸)페놀(각 이성
 체), 트리((펜틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((헥실페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((헵틸페닐)메틸)페놀
 (각 이성체), 트리((옥틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((노닐페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((데실페닐)메
 틸)페놀(각 이성체), 트리((비페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((디메틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((디에
 틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((디프로필페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((디부틸페닐)메틸)페놀(각 이성

체), 트리((디펜틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((디헥실페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((디헵틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((터페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((트리메틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((트리에틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((트리프로필페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((트리부틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 페닐에틸페놀(각 이성체), 페닐-n-프로필페놀(각 이성체), 페닐-n-부틸페놀(각 이성체), 페닐-n-펜틸페놀(각 이성체), 페닐-n-헥실페놀(각 이성체), 페닐-n-헵틸페놀(각 이성체), 페닐-n-옥틸페놀(각 이성체), 페닐-n-노닐페놀(각 이성체), (메틸아미노)페놀, (에틸아미노)페놀, (프로필아미노)페놀(각 이성체), (부틸아미노)페놀(각 이성체), (펜틸아미노)페놀(각 이성체), (헥실아미노)페놀(각 이성체), (헵틸아미노)페놀(각 이성체), (옥틸아미노)페놀(각 이성체), (노닐아미노)페놀(각 이성체), (데실아미노)페놀(각 이성체), (도데실아미노)페놀(각 이성체), (옥타데실아미노)페놀(각 이성체), 디(메틸아미노)페놀, 디(에틸아미노)페놀, 디(프로필아미노)페놀(각 이성체), 디(부틸아미노)페놀(각 이성체), 디(펜틸아미노)페놀(각 이성체), 디(헥실아미노)페놀(각 이성체), 디(헵틸아미노)페놀(각 이성체), 디(옥틸아미노)페놀(각 이성체), 디(노닐아미노)페놀(각 이성체), 디(데실아미노)페놀(각 이성체), 디(도데실아미노)페놀(각 이성체), 디(옥타데실아미노)페놀(각 이성체), 트리(메틸아미노)페놀, 트리(에틸아미노)페놀, 트리(프로필아미노)페놀(각 이성체), 트리(부틸아미노)페놀(각 이성체), 트리(펜틸아미노)페놀(각 이성체), 트리(헥실아미노)페놀(각 이성체), 트리(헵틸아미노)페놀(각 이성체), 트리(옥틸아미노)페놀(각 이성체), 트리(노닐아미노)페놀(각 이성체), 트리(데실아미노)페놀(각 이성체), 트리(도데실아미노)페놀(각 이성체), 트리(옥타데실아미노)페놀(각 이성체), 메톡시페놀(각 이성체), 에톡시페놀(각 이성체), 프로필옥시페놀(각 이성체), 부틸옥시페놀(각 이성체), 펜틸옥시페놀(각 이성체), 헥실옥시페놀(각 이성체), 헵틸옥시페놀(각 이성체), 옥틸옥시페놀(각 이성체), 노닐옥시페놀(각 이성체), 데실옥시페놀(각 이성체), 도데실옥시페놀(각 이성체), 옥타데실옥시페놀(각 이성체), 시클로펜틸옥시페놀(각 이성체), 시클로헥실옥시페놀(각 이성체), 시클로헵틸옥시페놀(각 이성체), 시클로옥틸옥시페놀(각 이성체), (메틸시클로펜틸옥시)페놀(각 이성체), (에틸시클로펜틸옥시)페놀(각 이성체), (메틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (에틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (프로필시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (부틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (펜틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (헥실시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (디메틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (디에틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (디부틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 페녹시페놀, (메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), (부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (펜틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (헥실페닐옥시)페놀(각 이성체), (헵틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (옥틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (노닐페닐옥시)페놀(각 이성체), (데실페닐옥시)페놀(각 이성체), 비페닐옥시페놀(각 이성체), (디메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (디에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (디프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), (디부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (디펜틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (디헥실페닐옥시)페놀(각 이성체), (디헵틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 터페닐옥시페놀(각 이성체), (트리메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (트리에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (트리프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), (트리부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (페닐메틸옥시)페놀, (페닐에틸옥시)페놀(각 이성체), (페닐프로필옥시)페놀(각 이성체), (페닐부틸옥시)페놀(각 이성체), (페닐펜틸옥시)페놀(각 이성체), (페닐헥실옥시)페놀(각 이성체), (페닐헵틸옥시)페놀(각 이성체), (페닐옥틸옥시)페놀(각 이성체), (페닐노닐옥시)페놀(각 이성체), 디메톡시페놀(각 이성체), 디에톡시페놀(각 이성체), 디프로필옥시페놀(각 이성체), 디부틸옥시페놀(각 이성체), 디펜틸옥시페놀(각 이성체), 디헥실옥시페놀(각 이성체), 디헵틸옥시페놀(각 이성체), 디옥틸옥시페놀(각 이성체), 디노닐옥시페놀(각 이성체), 디데실옥시페놀(각 이성체), 디도데실옥시페놀(각 이성체), 디옥타데실옥시페놀(각 이성체), 디시클로펜틸옥시페놀(각 이성체), 디시클로헥실옥시페놀(각 이성체), 디시클로헵틸옥시페놀(각 이성체), 디시클로옥틸옥시페놀(각 이성체), 디(메틸시클로펜틸옥시)페놀(각 이성체), 디(에틸시클로펜틸옥시)페놀(각 이성체), 디(메틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 디(에틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 디(프로필시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 디(부틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 디(펜틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 디(헥실시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 비스(디메틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 비스(디에틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 비스(디부틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 페닐옥시페놀, 디(메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(펜틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(헥실페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(헵틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(옥틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(노닐페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(데실페닐옥시)페놀(각 이성체), 디비페닐옥시페놀(각 이성체), 비스(디메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 비스(디에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 비스(디프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), 비스(디부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 비스(디펜틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 비스(디헥실페닐옥시)페놀(각 이성체), 비스(디헵틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디터페닐옥시페놀(각 이성체), 디(트리메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(트리에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(트리프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(트리부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (페닐메틸옥시)

페놀, 디(페닐에틸옥시)페놀(각 이성체), 디(페닐프로필옥시)페놀(각 이성체), 디(페닐부틸옥시)페놀(각 이성체), 디(페닐펜틸옥시)페놀(각 이성체), 디(페닐헥실옥시)페놀(각 이성체), 디(페닐헵틸옥시)페놀(각 이성체), 디(페닐옥틸옥시)페놀(각 이성체), 디(페닐노닐옥시)페놀(각 이성체), 트리메톡시페놀(각 이성체), 트리프로필옥시페놀(각 이성체), 트리부틸옥시페놀(각 이성체), 트리펜틸옥시페놀(각 이성체), 트리헥실옥시페놀(각 이성체), 트리헵틸옥시페놀(각 이성체), 트리옥틸옥시페놀(각 이성체), 트리노닐옥시페놀(각 이성체), 트리데실옥시페놀(각 이성체), 트리도데실옥시페놀(각 이성체), 트리옥타데실옥시페놀(각 이성체), 트리스클로펜틸옥시페놀(각 이성체), 트리스클로헥실옥시페놀(각 이성체), 트리스클로헵틸옥시페놀(각 이성체), 트리스클로옥틸옥시페놀(각 이성체), 트리(메틸시클로펜틸옥시)페놀(각 이성체), 트리(에틸시클로펜틸옥시)페놀(각 이성체), 트리(메틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(에틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(프로필시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(부틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(펜틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(헥실시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(디메틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(디에틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(디부틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 페닐옥시페놀, 트리(메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(펜틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(헥실페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(헵틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(옥틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(노닐페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(데실페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리비페닐옥시페놀(각 이성체), 트리(디메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(디에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(디프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(디부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(디펜틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(디헥실페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(디헵틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리터페닐옥시페놀(각 이성체), 트리(트리메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(트리에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(트리프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(트리부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (페닐메틸옥시)페놀, 트리(페닐에틸옥시)페놀(각 이성체), 트리(페닐프로필옥시)페놀(각 이성체), 트리(페닐부틸옥시)페놀(각 이성체), 트리(페닐펜틸옥시)페놀(각 이성체), 트리(페닐헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(페닐헵틸옥시)페놀(각 이성체), 트리(페닐옥틸옥시)페놀(각 이성체), 트리(페닐노닐옥시)페놀(각 이성체), 페닐페놀(각 이성체), 히드록시페닐페놀(각 이성체), 히드록시페녹시페놀(각 이성체), 히드록시페닐-프로필페놀(각 이성체), 나프톨(각 이성체) 등을 들 수 있다.

[0191] 이상에 나타난 방향족 히드록시 화합물 중에서도 더욱 바람직한 예로는, 이송이 용이해지기 때문에, R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} 을 구성하는 탄소수는 0~13이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} 이 탄소수 0~9의 기로서, 수소 원자, 직쇄형 또는 분기쇄형의 알킬기, 시클로알킬기, 치환 또는 무치환의 아릴기, 직쇄형 또는 분기쇄형의 알콕시기, 치환 또는 무치환의 아릴옥시기, 치환 또는 무치환의 아릴킬기에서 선택되는 기인 방향족 히드록시 화합물이다.

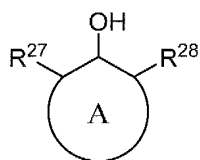
[0192] 또한, 그 방향족 히드록시 화합물은, 후술하는 바와 같이, 카르바메이트를 형성하고, 열분해 반응시킴으로써 이소시아네이트를 생성한다. 그 때 생기는 그 방향족 히드록시 화합물은, 반응식으로 생각하면, 그 카르바메이트를 제조할 때에 사용하는 방향족 히드록시 화합물이다. 열분해 공정후에는, 경우에 따라 다르지만, 본 실시형태의 하나로서, 증류에 의해 그 방향족 히드록시 화합물과 이소시아네이트를 분리하고, 그 분리된 방향족 히드록시 화합물은, 유기 제1 아민과 요소와 방향족 히드록시 화합물의 반응에서의 방향족 히드록시 화합물로서 리사이클 사용해도 좋다. 따라서, 이소시아네이트의 제조 공정까지를 고려하면, 그 카르바메이트의 원료가 되는 방향족 히드록시 화합물과, 그 카르바메이트로부터 생성되는 이소시아네이트의 분리성을 고려할 필요가 있다. 분리성을 일반적으로 정의하는 것은 어렵지만, 통상 분리되는 2성분의 표준 비점이 10℃ 이상 떨어져 있으면, 공업적으로 충분히 증류 분리 가능하다는 지견에 기초하여 이하에 정의한다. 따라서, 이 정의는 현재 공지된 분리수단에 한정되는 값으로서, 본 실시형태의 근간을 이루는 정의가 아니다.

[0193] 다음으로, 활성인 방향족 히드록시 화합물에 관해 설명한다. 상기 식 (20)으로 표시되는 방향족 히드록시 화합물은, 유기 제1 아민과 탄산 유도체와 방향족 히드록시 화합물의 반응, 또는 우레이드기를 갖는 화합물과 방향족 히드록시 화합물의 반응에 의해 카르바메이트를 제조할 때에 사용하는 방향족 히드록시 화합물로서 적합하게 사용할 수 있다. 어느 카르바메이트 생성 반응에 있어서도 반응이 일어나기 쉽다는 관점에서, 하기 식 (21)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물이 바람직하게 사용된다. (반응이 일어나기 쉬운 것을 표현하기 위해, 본 명세서 중에서, 하기 식 (21)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물을 종종 「활성인 방향족 히드록시 화합물」로 기재함).

[0194] 본 발명자들이 검토한 결과, 유기 아민과 탄산 유도체와 방향족 히드록시 화합물로 카르바메이트를 제조함에 있

어서, 사용하는 방향족 히드록시 화합물에 따라, 카르바메이트의 생성 속도가 현저하게 상이한 경우가 있는 것이 판명되었다. 더욱 예의 검토한 바, 카르바메이트의 생성 속도가, 사용하는 방향족 히드록시 화합물의 히드록시기에 대하여 오르토 위치의 치환기의 종류에 따라 상이하며, 오르토 위치에 특정한 치환기를 갖는 방향족 히드록시 화합물을 사용하면, 다른 방향족 히드록시 화합물을 사용하는 경우에 비교해서, 카르바메이트의 생성 속도가 현저하게 높은 것을 발견했다. 특정한 방향족 히드록시 화합물이 이러한 효과를 나타내는 것은, 종래 기술에도 지견이 없고, 놀랄만한 일이다. 이러한 효과를 발현하는 기구에 관해서는 분명하지 않지만, 본 발명자들은 그 α 위치의 원자에 결합하고 있는 기의 크기가 특정한 크기 이상인 경우, 반응점인 히드록시기를 입체적으로 저해하기 때문이 아닌가라고 추측하고 있다.

[0195] 그 활성인 방향족 히드록시 화합물은, 하기 식 (21)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물이다.



(2 1)

[0196]

(식 중,

[0197]

고리 A는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 방향족 탄화수소환을 나타내고, 단환이어도 좋고 복수환이어도 좋으며,

[0198]

R^{27} 및 R^{28} 은, 각각 독립적으로, 하기 (i)~(v)로 정의되는 어느 하나의 기이고,

[0199]

그 방향족 히드록시 화합물을 구성하는 탄소 원자의 수는 6~50의 정수이며,

[0200]

또한 R^{27} 및 R^{28} 은, 기 내의 다른 부분이 A와 결합하여 A에 인접하는 환 구조를 형성해도 좋다.

[0201]

(i) 수소 원자,

[0202]

(ii) 할로젠 원자,

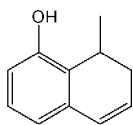
[0203]

(iii) α 위치의 원자가 질소 원자인 탄소수 1~44의 기로서, 그 질소 원자가 2급의 질소 원자(즉, -NH- 결합을 형성하는 질소 원자를 나타냄)이며, 활성 수소(단, 그 α 위치의 질소 원자에 결합하고 있는 수소는 제외함)를 포함하지 않는 기,

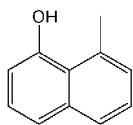
[0204]

(iv) α 위치의 원자가 탄소 원자인 탄소수 1~44의 기로서, 그 탄소 원자는 1급 또는 2급의 탄소 원자(즉, 메틸기의 탄소, -CH₂- 결합을 형성하는 탄소를 나타냄)이며, 활성 수소를 포함하지 않는 기이다. 단, 그 R^{27} 및/또는 R^{28} 이 방향족환 A와, 포화 및/또는 불포화의 축합 환 구조를 형성하고 있고, 그 축합환이 6원환 이하인 경우는, 그 α 위치의 탄소 원자는 3급 또는 4급이어도 좋다. 예컨대 하기 식 (22), 식 (23)과 같은 경우이다. 또한, α 위치의 탄소가 β 위치(그 R^{27} 및 R^{28} 을 형성하고 있는 원자 중, 고리 A의 방향족환에 결합하고 있는 원자의 이웃 원자)와 이중 결합 또는 삼중 결합을 형성하고 있는 경우도, 그 α 위치의 탄소 원자는 3급 또는 4급이어도 좋다.

[0205]



(2 2)



(2 3)

[0206]

(v) α 위치의 원자가 산소 원자인 탄소수 1~44의 기로서, 활성 수소를 포함하지 않는 기.).

[0207]

또, 상기 식 (21)에 있어서, 「 α 위치의 원자」라는 말을 사용했지만, 「 α 위치의 원자」란, 그 R^{27} , R^{28} 을 구성하는 원자 중, 그 R^{27} , R^{28} 기가 결합하고 있는 그 방향족 탄화수소환 상의 탄소 원자에 대하여 인접하는 원자를 가리킨다.

[0208]

[0209] 상기 식 (21)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물의 방향족기를 치환하는 치환기(단, R^{27} 과 R^{28} 은 제외함)로는, 수소 원자, 할로젠 원자, 지방족기, 방향족기에서 선택되고, 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기(예컨대, 단환식 탄화수소기, 축합 다환식 탄화수소기, 가교 환식 탄화수소기, 스피로 탄화수소기, 환 집합 탄화수소기, 측쇄가 있는 환식 탄화수소기, 헤테로환기, 헤테로환식 스피로기, 헤테로 가교환기, 복소환기)를 포함하는 기, 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소기에서 선택되는 기로부터 1종 이상 결합한 기, 및 상기 기가, 특정한 비금속 원자(탄소, 산소, 질소, 황, 규소)와의 공유 결합을 통해 결합하고 있는 기를 들 수 있다.

[0210] 이러한 치환기 중에서, 본 실시형태에서 바람직하게 사용할 수 있는 치환기는, 부반응이 일어나기 어려운 것을 고려하면, 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기(단환식 탄화수소기, 축합 다환식 탄화수소기, 가교 환식 탄화수소기, 스피로 탄화수소기, 환 집합 탄화수소기, 측쇄가 있는 환식 탄화수소기)로 이루어지는 군 중에서 선택되는 기, 및 그 군에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(서로 치환한 기)를 들 수 있다.

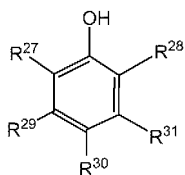
[0211] 또한, 한편, 유기 제1 아민과 요소와 방향족 히드록시 화합물을 반응시켜 카르바메이트를 얻는 반응을 고온에서 행하는 경우는, 방향족 히드록시 화합물의 고리 A를 치환하는 치환기(R^{27} 및 R^{28} 을 제외함)가, 불활성 치환기인 방향족 히드록시 화합물인 것이 바람직하다. 여기서 말하는 불활성 치환기란, 그 불활성 치환기가 상기 활성 수소를 포함하지 않는 기이다(단, 방향족성 히드록시기는 갖고 있어도 좋음).

[0212] 이러한, 고리 A를 치환하는 치환기(R^{27} 및 R^{28} 을 제외함)로는, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 에테르기(치환 및/또는 무치환의 알킬에테르 및/또는 아릴에테르 및/또는 아랄킬에테르)로 이루어지는 군에서 선택되는 기; 1종 이상의 그 군에서 선택되는 기가 결합한 기; 1종 이상의 그 군에서 선택되는 기가 포화 지방족 결합 및/또는 에테르 결합으로 결합된 기로 구성되는 기에서 선택되는 기; 할로젠 원자로서, 고리 A를 구성하는 탄소 원자의 수와, 그 고리 A를 치환하는 모든 치환기를 구성하는 탄소 원자의 수의 합계가 6-50의 정수가 되는 기를 들 수 있다.

[0213] 또, 상기 정의 (iii)에 있어서, R^{27} , R^{28} 의 α 위치의 질소 원자가, -NH- 결합을 형성하는 질소 원자인 경우가 있다고 기재했다. 상기 「활성 수소」의 정의에 의하면, 그 -NH- 결합의 수소 원자도 활성 수소이다. 그러나, 본 발명자들이 검토한 결과, 그 α 위치의 질소 원자에 결합하고 있는 수소 원자는 반응성이 낮고, 본 실시형태에 있어서 거의 악영향을 미치지 않는 것이 판명되었다. 본 발명자들은, 히드록시기에 의하는 입체 장애 때문이 아닌가라고 추측하고 있다.

[0214] 상기 식 (21)에 있어서, 고리 A로는, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 페난트렌환, 나프타센환, 크리센환, 피렌환, 트리페닐렌환, 펜탈렌환, 아줄렌환, 헵탈렌환, 인다센환, 비페닐렌환, 아세나프틸렌환, 아세안트릴렌환, 아세페난트릴렌환 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는 벤젠환 또는 나프탈렌에서 선택되는 적어도 1개의 구조를 함유하는 구조이다.

[0215] 또한, 공업적인 사용을 고려하면, 입수가 용이한 벤젠환을 골격으로 하는 방향족 히드록시 화합물이 바람직하다. 이러한 방향족 히드록시 화합물로는, 하기 식 (24)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물이 바람직하다.



(2 4)

[0216]

[0217] (식 중,

[0218] R^{27} , R^{28} 은, 상기에서 정의한 기이고,

[0219] R^{29} , R^{30} , R^{31} 은, 각각 독립적으로, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 에테르기(치환 및/또는 무치환의 알킬에테르 및/또는 아릴에테르 및/또는 아랄킬에테르)로 이루어지는 군에서 선택되는 기; 1종 이상의 그 군에서 선택되는 기가 결합한 기; 1종 이상의 그 군에서 선택되는 기가 포화 지방족 결합 및/또는 에테르 결합으로 결합된 기로 구성되는 기에서 선택되는 기; 할로젠 원자; 수소 원자로서, 그 R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} 을 구성하는

탄소 원자의 수의 합계는 0~44의 정수이다.)

- [0220] 바람직한 R^{29} , R^{30} , R^{31} 은, 하기 (vi)~(x)에 나타내는 기에서 독립적으로 선택되는 기이다.
- [0221] (vi) 수소 원자,
- [0222] (vii) 할로젠 원자,
- [0223] (viii) α 위치의 원자가 탄소 원자인 탄소수 1~44의 기로서, 그 α 위치의 탄소 원자에 결합하고 있는 3개의 기가, 각각 독립적으로, 탄소수 1~43의 알킬기, 탄소수 1~43의 시클로알킬기, 탄소수 1~43의 알콕시기, 탄소수 2~43이며 말단에 OH기를 갖지 않는 폴리옥시알킬렌알킬에테르기, 탄소수 6~43의 아릴기, 탄소수 7~43의 아랄킬기, 탄소수 7~43의 아랄킬옥시기, 1종 이상의 상기 기가 결합한 기, 및 수소 원자에서 선택되는 기인 기,
- [0224] (ix) 탄소수 1~44의 아릴기로서, 그 아릴기가 치환기에 의해 치환되어 있고, 그 치환기는, 이하에 나타내는 치환기로 1~5의 정수의 범위에서 치환되어도 좋은 아릴기이며, 그 치환기는, 수소 원자, 탄소수 1~38의 알킬기, 탄소수 4~38의 시클로알킬기, 탄소수 1~38의 알콕시기, 탄소수 2~38이며 말단에 OH기를 갖지 않는 폴리옥시알킬렌알킬에테르기, 탄소수 6~38의 아릴기, 탄소수 7~38의 아랄킬기, 탄소수 7~38의 아랄킬옥시기, 및 1종 이상의 상기 기가 결합한 기인 기에서 선택되는 기,
- [0225] (x) α 위치의 원자가 산소 원자인 탄소수 1~44의 기로서, 그 α 위치의 산소 원자에 결합하고 있는 기가, 탄소수 1~44의 알킬기, 탄소수 1~44의 시클로알킬기, 탄소수 1~44의 알콕시기, 탄소수 2~44이며 말단에 OH기를 갖지 않는 폴리옥시알킬렌알킬에테르기, 탄소수 6~44의 아릴기, 탄소수 7~44의 아랄킬기, 탄소수 7~44의 아랄킬옥시기, 1종 이상의 상기 기가 결합한 기에서 선택되는 기인 기.
- [0226] 또, 상기 식 (24)에 있어서, 「 α 위치의 원자」라는 말을 사용했지만, 「 α 위치의 원자」란, 그 R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} 을 구성하는 원자 중, 그 R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} 기가 결합하고 있는 그 방향족 탄화수소환 상의 탄소 원자에 대하여 인접하는 원자를 가리킨다.
- [0227] 이러한 R^{29} , R^{30} , R^{31} 의 예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기(각 이성체), 부틸기(각 이성체), 펜틸기(각 이성체), 헥실기(각 이성체), 헵틸기(각 이성체), 옥틸기(각 이성체), 노닐기(각 이성체), 데실기(각 이성체), 도데실기(각 이성체), 옥타데실기(각 이성체), 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 메틸시클로펜탄(각 이성체), 에틸시클로펜탄(각 이성체), 메틸시클로헥산(각 이성체), 에틸시클로헥산(각 이성체), 프로필시클로헥산(각 이성체), 부틸시클로헥산(각 이성체), 펜틸시클로헥산(각 이성체), 헥실시클로헥산(각 이성체), 디메틸시클로헥산(각 이성체), 디에틸시클로헥산(각 이성체), 디부틸시클로헥산(각 이성체) 등의 알킬기 및/또는 시클로알킬기 및/또는 알킬기로 치환된 시클로알킬기 및/또는 시클로알킬기로 치환된 알킬기;
- [0228] 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기(각 이성체), 부틸옥시기(각 이성체), 펜틸옥시기(각 이성체), 헥실옥시기(각 이성체), 헵틸옥시기(각 이성체), 옥틸옥시기(각 이성체), 노닐옥시기(각 이성체), 데실옥시기(각 이성체), 도데실옥시기(각 이성체), 옥타데실옥시기(각 이성체), 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기, 시클로헵틸옥시기, 시클로옥틸옥시기, 메틸시클로펜틸옥시기(각 이성체), 에틸시클로펜틸옥시기(각 이성체), 메틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 에틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 프로필시클로헥실옥시기(각 이성체), 부틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 펜틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 헥실시클로헥실옥시기(각 이성체), 디메틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 디에틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 디부틸시클로헥실옥시기(각 이성체) 등의 알콕시기 및/또는 알킬기로 치환된 시클로알콕시기 및/또는 시클로알킬기로 치환된 알콕시기;
- [0229] 페닐기, 메틸페닐기(각 이성체), 에틸페닐기(각 이성체), 프로필페닐기(각 이성체), 부틸페닐기(각 이성체), 펜틸페닐기(각 이성체), 헥실페닐기(각 이성체), 헵틸페닐기(각 이성체), 옥틸페닐기(각 이성체), 노닐페닐기(각 이성체), 데실페닐기(각 이성체), 비페닐기(각 이성체), 디메틸페닐기(각 이성체), 디에틸페닐기(각 이성체), 디프로필페닐기(각 이성체), 디부틸페닐기(각 이성체), 디펜틸페닐기(각 이성체), 디헥실페닐기(각 이성체), 디헵틸페닐기(각 이성체), 터페닐기(각 이성체), 트리메틸페닐기(각 이성체), 트리에틸페닐기(각 이성체), 트리프로필페닐기(각 이성체), 트리부틸페닐기(각 이성체) 등의 치환 또는 무치환의 아릴기;
- [0230] 페녹시기, 메틸페녹시기(각 이성체), 에틸페녹시기(각 이성체), 프로필페녹시기(각 이성체), 부틸페녹시기(각 이성체), 펜틸페녹시기(각 이성체), 헥실페녹시기(각 이성체), 헵틸페녹시기(각 이성체), 옥틸페녹시기(각 이성체), 노닐페녹시기(각 이성체), 데실페녹시기(각 이성체), 페닐페녹시기(각 이성체), 디메틸페녹시기(각 이성체), 디에틸페녹시기(각 이성체), 디프로필페녹시기(각 이성체), 디부틸페녹시기(각 이성체), 디펜틸페녹시

기(각 이성체), 디헥실페녹시기(각 이성체), 디헵틸페녹시기(각 이성체), 디페닐페녹시기(각 이성체), 트리메틸페녹시기(각 이성체), 트리에틸페녹시기(각 이성체), 트리프로필페녹시기(각 이성체), 트리부틸페녹시기(각 이성체) 등의 치환 또는 무치환의 아릴옥시기;

[0231] 페닐메틸기, 페닐에틸기(각 이성체), 페닐프로필기(각 이성체), 페닐부틸기(각 이성체), 페닐펜틸기(각 이성체), 페닐헥실기(각 이성체), 페닐헵틸기(각 이성체), 페닐옥틸기(각 이성체), 페닐노닐기(각 이성체) 등의 아랄킬기, 페닐메톡시기, 페닐에톡시기(각 이성체), 페닐프로필옥시기(각 이성체), 페닐부틸옥시기(각 이성체), 페닐펜틸옥시기(각 이성체), 페닐헥실옥시기(각 이성체), 페닐헵틸옥시기(각 이성체), 페닐옥틸옥시기(각 이성체), 페닐노닐옥시기(각 이성체) 등의 아랄킬옥시기 등을 들 수 있다.

[0232] 바람직한 상기 식 (21)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물의 예로서, 예컨대 하기를 들 수 있고, 상기 식 (24)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물의 구체예도 들 수 있다.

[0233] 구체적으로는, 클로로페놀(각 이성체), 브로모페놀(각 이성체), 디클로로페놀(각 이성체), 디브로모페놀(각 이성체), 트리클로로페놀(각 이성체), 트리브로모페놀(각 이성체), 페놀, 메틸페놀(각 이성체), 에틸페놀(각 이성체), 2-n-프로필페놀(각 이성체), 2-n-부틸페놀(각 이성체), 2-n-펜틸페놀(각 이성체), 2-n-헥실페놀(각 이성체), 2-n-헵틸페놀(각 이성체), 2-n-옥틸페놀(각 이성체), 2-n-노닐페놀(각 이성체), 2-n-데실페놀(각 이성체), 2-n-도데실페놀(각 이성체), 2-n-옥타데실페놀(각 이성체), 3-프로필페놀(각 이성체), 3-부틸페놀(각 이성체), 3-펜틸페놀(각 이성체), 3-헥실페놀(각 이성체), 3-헵틸페놀(각 이성체), 3-옥틸페놀(각 이성체), 3-노닐페놀(각 이성체), 3-데실페놀(각 이성체), 3-도데실페놀(각 이성체), 3-옥타데실페놀(각 이성체), 4-프로필페놀(각 이성체), 4-부틸페놀(각 이성체), 4-펜틸페놀(각 이성체), 4-헥실페놀(각 이성체), 4-헵틸페놀(각 이성체), 4-옥틸페놀(각 이성체), 4-노닐페놀(각 이성체), 4-데실페놀(각 이성체), 4-도데실페놀(각 이성체), 4-옥타데실페놀(각 이성체), 4-페닐페놀, 디메틸페놀(각 이성체), 디에틸페놀(각 이성체), 디(n-프로필)페놀(각 이성체), 디(n-부틸)페놀(각 이성체), 디(n-펜틸)페놀(각 이성체), 디(n-헥실)페놀(각 이성체), 디(n-헵틸)페놀(각 이성체), 디(n-옥틸)페놀(각 이성체), 디(n-노닐)페놀(각 이성체), 디(n-데실)페놀(각 이성체), 디(n-도데실)페놀(각 이성체), 디(n-옥타데실)페놀(각 이성체), 트리메틸페놀(각 이성체), 트리에틸페놀(각 이성체), 트리(n-프로필)페놀(각 이성체), 트리(n-부틸)페놀(각 이성체), 트리(n-펜틸)페놀(각 이성체), 트리(n-헥실)페놀(각 이성체), 트리(n-헵틸)페놀(각 이성체), 트리(n-옥틸)페놀(각 이성체), 트리(n-노닐)페놀(각 이성체), 트리(n-데실)페놀(각 이성체), 트리(n-도데실)페놀(각 이성체), 트리(n-옥타데실)페놀(각 이성체), (메톡시메틸)페놀, (에톡시메틸)페놀, (프로폭시메틸)페놀(각 이성체), (부틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (펜틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (헵틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (옥틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (노닐옥시메틸)페놀(각 이성체), (데실옥시메틸)페놀(각 이성체), (도데실옥시메틸)페놀(각 이성체), (옥타데실옥시메틸)페놀(각 이성체), (시클로펜틸옥시메틸)페놀, (시클로헥실옥시메틸)페놀, (시클로헵틸옥시메틸)페놀, (시클로옥틸옥시메틸)페놀, (메틸시클로펜틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (에틸시클로펜틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (메틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (에틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (프로필시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (부틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (펜틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (헥실시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (디메틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (디에틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (디부틸시클로헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (페녹시메틸)페놀, (메틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (에틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (프로필페녹시메틸)페놀(각 이성체), (부틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (펜틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (헥실페녹시메틸)페놀(각 이성체), (헵틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (옥틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (노닐페녹시메틸)페놀(각 이성체), (데실페녹시메틸)페놀(각 이성체), (페닐페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디메틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디에틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디프로필페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디부틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디펜틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디헥실페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디헵틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (디페닐페녹시메틸)페놀(각 이성체), (트리메틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (트리에틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (트리프로필페녹시메틸)페놀(각 이성체), (트리부틸페녹시메틸)페놀(각 이성체), (페닐메톡시메틸)페놀, (페닐에톡시메틸)페놀(각 이성체), (페닐프로필옥시메틸)페놀(각 이성체), (페닐부틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (페닐펜틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (페닐헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), (페닐헵틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (페닐옥틸옥시메틸)페놀(각 이성체), (페닐노닐옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(메톡시메틸)페놀, 디(에톡시메틸)페놀, 디(프로폭시메틸)페놀(각 이성체), 디(부틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(펜틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(헥실옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(헵틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(옥틸옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(노닐옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(데실옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(도데실옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(옥타데실옥시메틸)페놀(각 이성체), 디(시클로펜틸옥시메틸)페놀, 디(시클로헥실옥시메틸)페놀, 디(시클로헵틸

이성체), 디((비페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((디메틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((디에틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((디프로필페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((디부틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((디펜틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((디헥실페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((디헵틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((터페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((트리메틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((트리에틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((트리프로필페닐)메틸)페놀(각 이성체), 디((트리부틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리(페닐메틸)페놀(각 이성체), 트리((메틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((에틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((프로필페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((부틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((펜틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((헥실페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((헵틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((옥틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((노닐페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((데실페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((비페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((디메틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((디에틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((디프로필페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((디부틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((디펜틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((디헥실페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((디헵틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((터페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((트리메틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((트리에틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((트리프로필페닐)메틸)페놀(각 이성체), 트리((트리부틸페닐)메틸)페놀(각 이성체), 페닐에틸페놀(각 이성체), 페닐-n-프로필페놀(각 이성체), 페닐-n-부틸페놀(각 이성체), 페닐-n-펜틸페놀(각 이성체), 페닐-n-헥실페놀(각 이성체), 페닐-n-헵틸페놀(각 이성체), 페닐-n-옥틸페놀(각 이성체), 페닐-n-노닐페놀(각 이성체), (메틸아미노)페놀, (에틸아미노)페놀, (프로필아미노)페놀(각 이성체), (부틸아미노)페놀(각 이성체), (펜틸아미노)페놀(각 이성체), (헥실아미노)페놀(각 이성체), (헵틸아미노)페놀(각 이성체), (옥틸아미노)페놀(각 이성체), (노닐아미노)페놀(각 이성체), (데실아미노)페놀(각 이성체), (도데실아미노)페놀(각 이성체), (옥타데실아미노)페놀(각 이성체), 디(메틸아미노)페놀, 디(에틸아미노)페놀, 디(프로필아미노)페놀(각 이성체), 디(부틸아미노)페놀(각 이성체), 디(펜틸아미노)페놀(각 이성체), 디(헥실아미노)페놀(각 이성체), 디(헵틸아미노)페놀(각 이성체), 디(옥틸아미노)페놀(각 이성체), 디(노닐아미노)페놀(각 이성체), 디(데실아미노)페놀(각 이성체), 디(도데실아미노)페놀(각 이성체), 디(옥타데실아미노)페놀(각 이성체), 트리(메틸아미노)페놀, 트리(에틸아미노)페놀, 트리(프로필아미노)페놀(각 이성체), 트리(부틸아미노)페놀(각 이성체), 트리(펜틸아미노)페놀(각 이성체), 트리(헥실아미노)페놀(각 이성체), 트리(헵틸아미노)페놀(각 이성체), 트리(옥틸아미노)페놀(각 이성체), 트리(노닐아미노)페놀(각 이성체), 트리(데실아미노)페놀(각 이성체), 트리(도데실아미노)페놀(각 이성체), 트리(옥타데실아미노)페놀(각 이성체), 메톡시페놀(각 이성체), 에톡시페놀(각 이성체), 프로필옥시페놀(각 이성체), 부틸옥시페놀(각 이성체), 펜틸옥시페놀(각 이성체), 헥실옥시페놀(각 이성체), 헵틸옥시페놀(각 이성체), 옥틸옥시페놀(각 이성체), 노닐옥시페놀(각 이성체), 데실옥시페놀(각 이성체), 도데실옥시페놀(각 이성체), 옥타데실옥시페놀(각 이성체), 시클로펜틸옥시페놀(각 이성체), 시클로헥실옥시페놀(각 이성체), 시클로헵틸옥시페놀(각 이성체), 시클로옥틸옥시페놀(각 이성체), (메틸시클로펜틸옥시)페놀(각 이성체), (에틸시클로펜틸옥시)페놀(각 이성체), (메틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (에틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (프로필시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (부틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (펜틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (헥실시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (디메틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (디에틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), (디부틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 페녹시페놀, (메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), (부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (펜틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (헥실페닐옥시)페놀(각 이성체), (헵틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (옥틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (노닐페닐옥시)페놀(각 이성체), (데실페닐옥시)페놀(각 이성체), 비페닐옥시페놀(각 이성체), (디메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (디에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (디프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), (디부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (디펜틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (디헥실페닐옥시)페놀(각 이성체), (디헵틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 터페닐옥시페놀(각 이성체), (트리메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (트리에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (트리프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), (트리부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (페닐메틸옥시)페놀, (페닐에틸옥시)페놀(각 이성체), (페닐프로필옥시)페놀(각 이성체), (페닐부틸옥시)페놀(각 이성체), (페닐펜틸옥시)페놀(각 이성체), (페닐헥실옥시)페놀(각 이성체), (페닐헵틸옥시)페놀(각 이성체), (페닐옥틸옥시)페놀(각 이성체), (페닐노닐옥시)페놀(각 이성체), 디메톡시페놀(각 이성체), 디에톡시페놀(각 이성체), 디프로필옥시페놀(각 이성체), 디부틸옥시페놀(각 이성체), 디펜틸옥시페놀(각 이성체), 디헥실옥시페놀(각 이성체), 디헵틸옥시페놀(각 이성체), 디옥틸옥시페놀(각 이성체), 디노닐옥시페놀(각 이성체), 디데실옥시페놀(각 이성체), 디도데실옥시페놀(각 이성체), 디옥타데실옥시페놀(각 이성체), 디시클로펜틸옥시페놀(각 이성체), 디시클로헥실옥시페놀(각 이성체), 디시클로헵틸옥시페놀(각 이성체), 디시클로옥틸옥시페놀(각 이성체), 디(메틸시클로펜틸옥시)페놀(각 이성체), 디(에틸시클로펜틸옥시)페놀(각 이성체), 디(메틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 디(에틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 디(프로필시클로헥실

옥시)페놀(각 이성체), 디(부틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 디(펜틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 디(헥실시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 비스(디메틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 비스(디에틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 비스(디부틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 페닐옥시페놀, 디(메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(펜틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(헥실페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(헵틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(옥틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(노닐페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(데실페닐옥시)페놀(각 이성체), 디비페닐옥시페놀(각 이성체), 비스(디메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 비스(디에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 비스(디프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), 비스(디부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 비스(디펜틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 비스(디헥실페닐옥시)페놀(각 이성체), 비스(디헵틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디터페닐옥시페놀(각 이성체), 디(트리메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(트리에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(트리프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), 디(트리부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (페닐메틸옥시)페놀, 디(페닐에틸옥시)페놀(각 이성체), 디(페닐프로필옥시)페놀(각 이성체), 디(페닐부틸옥시)페놀(각 이성체), 디(페닐펜틸옥시)페놀(각 이성체), 디(페닐헥실옥시)페놀(각 이성체), 디(페닐헵틸옥시)페놀(각 이성체), 디(페닐옥틸옥시)페놀(각 이성체), 디(페닐노닐옥시)페놀(각 이성체), 트리메톡시페놀(각 이성체), 트리에톡시페놀(각 이성체), 트리프로필옥시페놀(각 이성체), 트리부틸옥시페놀(각 이성체), 트리펜틸옥시페놀(각 이성체), 트리헥실옥시페놀(각 이성체), 트리헵틸옥시페놀(각 이성체), 트리옥틸옥시페놀(각 이성체), 트리노닐옥시페놀(각 이성체), 트리데실옥시페놀(각 이성체), 트리도데실옥시페놀(각 이성체), 트리옥타데실옥시페놀(각 이성체), 트리스클로펜틸옥시페놀(각 이성체), 트리스클로헥실옥시페놀(각 이성체), 트리스클로헵틸옥시페놀(각 이성체), 트리스클로옥틸옥시페놀(각 이성체), 트리(메틸시클로펜틸옥시)페놀(각 이성체), 트리(에틸시클로펜틸옥시)페놀(각 이성체), 트리(메틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(에틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(프로필시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(부틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(펜틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(헥실시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(디메틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(디에틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(디부틸시클로헥실옥시)페놀(각 이성체), 페닐옥시페놀, 트리(메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(펜틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(헥실페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(헵틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(옥틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(노닐페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(데실페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리비페닐옥시페놀(각 이성체), 트리(디메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(디에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(디프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(디부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(디펜틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(디헥실페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(디헵틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리터페닐옥시페놀(각 이성체), 트리(트리메틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(트리에틸페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(트리프로필페닐옥시)페놀(각 이성체), 트리(트리부틸페닐옥시)페놀(각 이성체), (페닐메틸옥시)페놀, 트리(페닐에틸옥시)페놀(각 이성체), 트리(페닐프로필옥시)페놀(각 이성체), 트리(페닐부틸옥시)페놀(각 이성체), 트리(페닐펜틸옥시)페놀(각 이성체), 트리(페닐헥실옥시)페놀(각 이성체), 트리(페닐헵틸옥시)페놀(각 이성체), 트리(페닐옥틸옥시)페놀(각 이성체), 트리(페닐노닐옥시)페놀(각 이성체), 나프톨(각 이성체) 등을 들 수 있다.

[0234] 이상에 나타난 방향족 히드록시 화합물 중에서도 더욱 바람직한 예로는, 이송이 용이해지기 때문에, 그 R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} 을 구성하는 탄소수는 0~13이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} 이 탄소수 0~9의 기로서, 수소 원자, 직쇄형 또는 분기쇄형의 알킬기, 시클로알킬기, 치환 또는 무치환의 아릴기, 직쇄형 또는 분기쇄형의 알콕시기, 치환 또는 무치환의 아틸옥시기, 치환 또는 무치환의 아랄킬기에서 선택되는 기인 방향족 히드록시 화합물이다.

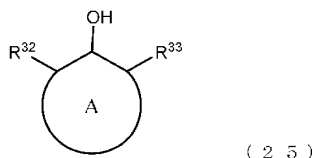
[0235] 상기와 같이, 카르바메이트의 제조에서의 반응성의 관점에서, 특정한 구조를 갖는 방향족 히드록시 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0236] 이것과는 반대로, 방향족 히드록시 화합물의 적어도 1개의 오르토 위치의 치환기의 α 위치의 원자에 결합하고 있는 기가 부피가 큰 치환기인 경우, 카르바메이트의 생성 속도가 현저하게 저하되는 경우가 많다. 구체적으로는, α 위치의 원자가, 3급 또는 4급의 탄소 원자, 3급의 질소 원자인 치환기가, 방향족 히드록시 화합물의 히드록시기에 대하여 적어도 1개의 오르토 위치에 결합하고 있는 방향족 히드록시 화합물이다. 이하, 카르바메이트의 생성 속도가 낮은 방향족 히드록시 화합물을, 종종 저활성인 방향족 히드록시 화합물로 칭한다.

[0237] 한편, 또한 방향족 히드록시 화합물의 종류에 따라 N-치환 카르바메이트의 생성 속도가 상이한 것을 이용하여, 활성인 방향족 히드록시 화합물과 저활성인 방향족 히드록시 화합물을 함께 사용하는 N-치환 카르바메이트의 제

조 방법을 행할 수 있다. 구체적인 방법에 관해서는 후술한다.

[0238] 저활성인 방향족 히드록시 화합물은, 하기 식 (25)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물이다.



[0239]

[0240] (식 중,

[0241] 고리 A는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 방향족 탄화수소환을 나타내고, 단환이어도 좋고 복수환이어도 좋으며,

[0242] R^{32} , R^{33} 은, 각각 독립적으로, 하기 (i)~(v)로 정의되는 어느 하나의 기이고,

[0243] 그 방향족 히드록시 화합물을 구성하는 탄소 원자의 수는 6~50의 정수이며,

[0244] 또한, R^{32} , R^{33} 은, 기 내의 다른 부분이 A와 결합하여 A에 인접하는 환 구조를 형성해도 좋다.

[0245] (i) 수소 원자,

[0246] (ii) 할로겐 원자,

[0247] (iii) α 위치의 원자가 질소 원자인 탄소수 1~44의 기로서, 그 질소 원자가, 3급의 질소 원자(즉, 수소 원자를 갖지 않는 질소 원자를 나타냄)이며, 활성 수소를 포함하지 않는 기,

[0248] (iv) α 위치의 원자가 탄소 원자인 탄소수 1~44의 기로서, 활성 수소를 포함하지 않는 기이며, 그 α 위치의 탄소 원자는 3급 또는 4급의 탄소 원자(즉, $-\text{CH}-$ 결합을 형성하는 탄소 원자, 수소가 결합하지 않은 탄소 원자를 나타냄)이다. 그 R^{32} 및/또는 R^{33} 이, 고리 A와, 포화 및/또는 불포화의 축합 환 구조를 형성하는 경우는, 그 축합환이 7원환 이상인 경우는, 그 α 위치의 탄소 원자가 1급 또는 2급의 탄소 원자(즉, 메틸기, $-\text{CH}_2-$ 결합을 형성하는 탄소 원자를 나타냄)이어도 좋다. 또한, α 위치의 탄소가 β 위치의 원자와 이중 결합을 형성하는 경우는, 그 α 위치의 탄소는 4급의 탄소이면 된다. 그 α 위치의 탄소가 β 위치의 원자와 삼중 결합을 형성하는 것은 제외된다.

[0249] (v) α 위치의 원자가 산소인 탄소수 1~24의 기로서, 활성 수소를 포함하지 않는 기.)

[0250] 또, 상기 식 (25)에 있어서, 「 α 위치의 원자」라는 말을 사용했지만, 「 α 위치의 원자」란, 그 R^{32} , R^{33} 을 구성하는 원자 중, 그 R^{32} , R^{33} 기가 결합하고 있는 그 방향족 탄화수소환 상의 탄소 원자에 대하여 인접하는 원자를 가리킨다.

[0251] 상기 식 (25)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물의 방향족기를 치환하는 치환기(단, R^{32} 와 R^{33} 은 제외함)로는, 수소 원자, 할로겐 원자, 지방족기, 방향족기에서 선택되고, 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기(예컨대, 단환식 탄화수소기, 축합 다환식 탄화수소기, 가교 환식 탄화수소기, 스피로 탄화수소기, 환 집합 탄화수소기, 측쇄가 있는 환식 탄화수소기, 헤테로환기, 헤테로환식 스피로기, 헤테로 가교환기, 복소환기)를 포함하는 기, 및 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소기에서 선택되는 기로부터 1종 이상 결합한 기, 상기 기가, 특정한 비금속 원자(탄소, 산소, 질소, 황, 규소)와의 공유 결합을 통해 결합하고 있는 기를 들 수 있다.

[0252] 이러한 치환기 중에서, 본 실시형태에서 바람직하게 사용할 수 있는 치환기는, 부반응이 일어나기 어려운 것을 고려하면, 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기(단환식 탄화수소기, 축합 다환식 탄화수소기, 가교 환식 탄화수소기, 스피로 탄화수소기, 환 집합 탄화수소기, 측쇄가 있는 환식 탄화수소기)로 이루어지는 군 중에서 선택되는 기, 및 그 군에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(서로 치환한 기)이다.

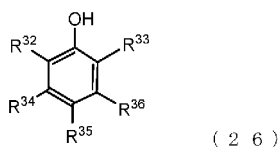
[0253] N-치환 카르바메이트를 포함하는 조성물을 고온일 때에 이송하는 경우나, 유기 아민과 탄산 유도체와 방향족 히드록시 조성물을 반응시켜 N-치환 카르바메이트를 얻는 반응을 고온에서 행하는 경우는, 방향족 히드록시 화합물의 고리 A를 치환하는 치환기(R^{32} 및 R^{33} 을 제외함)가, 불활성 치환기인 방향족 히드록시 화합물인 것이 바람직하다. 여기서 말하는 불활성 치환기란, 그 불활성 치환기가 상기 활성 수소를 포함하지 않는 기이다(단, 방향족

성 히드록시기는 갖고 있어도 좋음).

[0254] 이러한, 고리 A를 치환하는 치환기(R^{32} 및 R^{33} 을 제외함)로는, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 에테르기(치환 및/또는 무치환의 알킬에테르 및/또는 아릴에테르 및/또는 아랄킬에테르)로 이루어지는 군에서 선택되는 기; 1종 이상의 그 군에서 선택되는 기가 결합한 기; 1종 이상의 그 군에서 선택되는 기가 포화 지방족 결합 및/또는 에테르 결합으로 결합된 기로 구성되는 기에서 선택되는 기; 할로젠 원자로서, 고리 A를 구성하는 탄소 원자의 수와, 그 고리 A를 치환하는 모든 치환기를 구성하는 탄소 원자의 수의 합계가 6~50의 정수가 되는 기를 들 수 있다.

[0255] 상기 식 (25)에 있어서, 고리 A로는, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 페난트렌환, 나프타센환, 크리센환, 피렌환, 트리페닐렌환, 펜탈렌환, 아줄렌환, 헵탈렌환, 인다센환, 비페닐렌환, 아세나프틸렌환, 아세안트릴렌환, 아세페난트릴렌환 등을 예시할 수 있다. 보다 바람직하게는, 벤젠환 또는 나프탈렌환에서 선택되는 적어도 1개의 구조를 함유하는 구조이다.

[0256] 또한, 공업적인 사용을 고려하면, 입수가 용이한 벤젠환을 골격으로 하는 방향족 히드록시 화합물이 바람직하다. 이러한 방향족 히드록시 화합물로는, 하기 식 (26)으로 표시되는 방향족 히드록시 화합물이 바람직하다.



[0257]

[0258] (식 중,

[0259] R^{32} , R^{33} 은, 상기에서 정의한 기이고,

[0260] R^{34} , R^{35} , R^{36} 은, 각각 독립적으로, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 에테르기(치환 및/또는 무치환의 알킬에테르 및/또는 아릴에테르 및/또는 아랄킬에테르)로 이루어지는 군에서 선택되는 기; 1종 이상의 그 군에서 선택되는 기가 결합한 기; 1종 이상의 그 군에서 선택되는 기가 포화 지방족 결합 및/또는 에테르 결합으로 결합된 기로 구성되는 기에서 선택되는 기; 할로젠 원자; 수소 원자로서, 그 R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} 을 구성하는 탄소 원자의 수의 합계는 0~44의 정수이다.)

[0261] 상기 식 (26)에 있어서, 바람직한 R^{32} , R^{33} 은, 하기 (i)~(vi)에 나타내는 기에서 독립적으로 선택되는 기이다.

[0262] (i) 수소 원자,

[0263] (ii) 할로젠 원자,

[0264] (iii) α 위치의 원자가 질소 원자인 탄소수 1~44의 기로서, 그 질소 원자가 3급의 질소 원자(즉, 수소 원자를 갖지 않는 질소 원자를 나타냄)이며, 그 α 위치의 질소 원자에 결합하고 있는 기가, 각각 독립적으로, 탄소수 1~44의 알킬기, 탄소수 1~44의 시클로알킬기, 탄소수 2~44이며 말단에 OH기를 갖지 않는 폴리옥시알킬렌알킬에테르기, 탄소수 6~44의 아릴기, 탄소수 7~44의 아랄킬기, 및 1종 이상의 상기 기가 결합한 기에서 선택되는 기인 기,

[0265] (iv) 활성 수소를 포함하지 않는 탄소수 6~44의 치환 또는 무치환의 아릴기.

[0266] (v) α 위치의 원자가 탄소 원자인 탄소수 1~44의 기로서, 활성 수소를 포함하지 않는 기. 그 α 위치의 탄소 원자는 3급 또는 4급의 탄소 원자(즉, -CH- 결합을 형성하는 탄소 원자, 수소가 결합하지 않은 탄소 원자를 나타냄)이다. 그 R^{32} 및/또는 R^{33} 이, 고리 A와, 포화 및/또는 불포화의 축합 환 구조를 형성하는 경우는, 그 축합환이 7원환 이상인 경우는, 그 α 위치의 탄소 원자가 1급 또는 2급의 탄소 원자(즉, 메틸기, -CH₂- 결합을 형성하는 탄소 원자를 나타냄)이어도 좋다. 또한, α 위치의 탄소가 β 위치의 원자와 이중 결합을 형성하는 경우는, 그 α 위치의 탄소는 4급의 탄소이면 된다. 그 α 위치의 탄소가 β 위치의 원자와 삼중 결합을 형성하는 것은 제외된다. 또한, 그 α 위치의 탄소 원자에 결합하고 있는 수소 원자 이외의 기가, 각각 독립적으로, 탄소수 1~43의 알킬기, 탄소수 1~43의 시클로알킬기, 탄소수 1~43의 알콕시기, 탄소수 2~43이며 말단에 OH기를 갖지

않는 폴리옥시알킬렌알킬에테르기, 탄소수 6~43의 아틸기, 탄소수 7~43의 아랄킬기, 탄소수 7~43의 아랄킬옥시기, 및 1종 이상의 상기 기가 결합한 기에서 선택되는 기인 기.

[0267] (vi) α 위치의 원자가 산소 원자인 탄소수 1~24의 기로서, 활성 수소를 포함하지 않는 기이며, 그 α 위치의 산소 원자에 결합하고 있는 기가, 각각 독립적으로, 탄소수 1~44의 알킬기, 탄소수 1~44의 시클로알킬기, 탄소수 2~44이며 말단에 OH기를 갖지 않는 폴리옥시알킬렌알킬에테르기, 탄소수 7~44의 아랄킬기, 및 1종 이상의 상기 기가 결합한 기에서 선택되는 기인 기.

[0268] 또한, 바람직한 R^{34} , R^{35} , R^{36} 은, 하기 (vii)~(xi)에 나타내는 기에서 독립적으로 선택되는 기이다.

[0269] (vii) 수소 원자,

[0270] (viii) 할로젠 원자,

[0271] (ix) α 위치의 원자가 탄소 원자인 탄소수 1~44의 기로서, 그 α 위치의 탄소 원자에 결합하고 있는 3개 기가, 각각 독립적으로, 탄소수 1~43의 알킬기, 탄소수 1~43의 시클로알킬기, 탄소수 1~43의 알콕시기, 탄소수 2~43이며 말단에 OH기를 갖지 않는 폴리옥시알킬렌알킬에테르기, 탄소수 6~43의 아틸기, 탄소수 7~43의 아랄킬기, 탄소수 7~43의 아랄킬옥시기, 1종 이상의 상기 기가 결합한 기, 및 수소 원자에서 선택되는 기인 기,

[0272] (x) 탄소수 1~44의 아틸기로서, 그 아틸기가 치환기에 의해 치환되어 있고, 그 치환기는, 이하에 나타내는 치환기로 1~5의 정수의 범위에서 치환되어도 좋은 아틸기이며, 그 치환기는, 수소 원자, 탄소수 1~38의 알킬기, 탄소수 4~38의 시클로알킬기, 탄소수 1~38의 알콕시기, 탄소수 2~38이며 말단에 OH기를 갖지 않는 폴리옥시알킬렌알킬에테르기, 탄소수 6~38의 아틸기, 탄소수 7~38의 아랄킬기, 탄소수 7~38의 아랄킬옥시기, 및 1종 이상의 상기 기가 결합한 기인 기에서 선택되는 기이다.

[0273] (xi) α 위치의 원자가 산소 원자인 탄소수 1~44의 기로서, 그 α 위치의 산소 원자에 결합하고 있는 기가, 탄소수 1~44의 알킬기, 탄소수 1~44의 시클로알킬기, 탄소수 1~44의 알콕시기, 탄소수 2~44이며 말단에 OH기를 갖지 않는 폴리옥시알킬렌알킬에테르기, 탄소수 6~44의 아틸기, 탄소수 7~44의 아랄킬기, 탄소수 7~44의 아랄킬옥시기, 1종 이상의 상기 기가 결합한 기에서 선택되는 기인 기.

[0274] 또, 상기 식 (26)에 있어서, 「 α 위치의 원자」라는 말을 사용했지만, 「 α 위치의 원자」란, 그 R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} 을 구성하는 원자 중, 그 R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} 기가 결합하고 있는 그 방향족 탄화수소환 상의 탄소 원자에 대하여 인접하는 원자를 가리킨다.

[0275] 이러한 R^{34} , R^{35} , R^{36} 의 예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기(각 이성체), 부틸기(각 이성체), 펜틸기(각 이성체), 헥실기(각 이성체), 헵틸기(각 이성체), 옥틸기(각 이성체), 노닐기(각 이성체), 데실기(각 이성체), 도데실기(각 이성체), 옥타데실기(각 이성체), 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 메틸시클로펜탄(각 이성체), 에틸시클로펜탄(각 이성체), 메틸시클로헥산(각 이성체), 에틸시클로헥산(각 이성체), 프로필시클로헥산(각 이성체), 부틸시클로헥산(각 이성체), 펜틸시클로헥산(각 이성체), 헥실시클로헥산(각 이성체), 디메틸시클로헥산(각 이성체), 디에틸시클로헥산(각 이성체), 디부틸시클로헥산(각 이성체) 등의 알킬기 및/또는 시클로알킬기 및/또는 알킬기로 치환된 시클로알킬기 및/또는 시클로알킬기로 치환된 알킬기;

[0276] 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기(각 이성체), 부틸옥시기(각 이성체), 펜틸옥시기(각 이성체), 헥실옥시기(각 이성체), 헵틸옥시기(각 이성체), 옥틸옥시기(각 이성체), 노닐옥시기(각 이성체), 데실옥시기(각 이성체), 도데실옥시기(각 이성체), 옥타데실옥시기(각 이성체), 시클로펜탄옥시기, 시클로헥실옥시기, 시클로헵틸옥시기, 시클로옥틸옥시기, 메틸시클로펜탄옥시기(각 이성체), 에틸시클로펜탄옥시기(각 이성체), 메틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 에틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 프로필시클로헥실옥시기(각 이성체), 부틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 펜틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 헥실시클로헥실옥시기(각 이성체), 디메틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 디에틸시클로헥실옥시기(각 이성체), 디부틸시클로헥실옥시기(각 이성체) 등의 알콕시기 및/또는 시클로알콕시기 및/또는 알킬기로 치환된 시클로알콕시기 및/또는 시클로알킬기로 치환된 알콕시기;

[0277] 페닐기, 메틸페닐기(각 이성체), 에틸페닐기(각 이성체), 프로필페닐기(각 이성체), 부틸페닐기(각 이성체), 펜틸페닐기(각 이성체), 헥실페닐기(각 이성체), 헵틸페닐기(각 이성체), 옥틸페닐기(각 이성체), 노닐페닐기(각 이성체), 데실페닐기(각 이성체), 비페닐기(각 이성체), 디메틸페닐기(각 이성체), 디에틸페닐기(각 이성체), 디프로필페닐기(각 이성체), 디부틸페닐기(각 이성체), 디펜틸페닐기(각 이성체), 디헥실페닐기(각 이성체), 디헵틸페닐기(각 이성체), 터페닐기(각 이성체), 트리메틸페닐기(각 이성체), 트리에틸페닐기(각 이성체), 트리프

로필페닐기(각 이성체), 트리부틸페닐기(각 이성체) 등의 치환 또는 무치환의 아릴기;

[0278] 페녹시기, 메틸페녹시기(각 이성체), 에틸페녹시기(각 이성체), 프로필페녹시기(각 이성체), 부틸페녹시기(각 이성체), 펜틸페녹시기(각 이성체), 헥실페녹시기(각 이성체), 헵틸페녹시기(각 이성체), 옥틸페녹시기(각 이성체), 노닐페녹시기(각 이성체), 데실페녹시기(각 이성체), 페닐페녹시기(각 이성체), 디메틸페녹시기(각 이성체), 디에틸페녹시기(각 이성체), 디프로필페녹시기(각 이성체), 디부틸페녹시기(각 이성체), 디펜틸페녹시기(각 이성체), 디헥실페녹시기(각 이성체), 디헵틸페녹시기(각 이성체), 디페닐페녹시기(각 이성체), 트리메틸페녹시기(각 이성체), 트리에틸페녹시기(각 이성체), 트리프로필페녹시기(각 이성체), 트리부틸페녹시기(각 이성체) 등의 치환 또는 무치환의 아릴옥시기;

[0279] 페닐메틸기, 페닐에틸기(각 이성체), 페닐프로필기(각 이성체), 페닐부틸기(각 이성체), 페닐펜틸기(각 이성체), 페닐헥실기(각 이성체), 페닐헵틸기(각 이성체), 페닐옥틸기(각 이성체), 페닐노닐기(각 이성체) 등의 아랄킬기, 페닐메톡시기, 페닐에톡시기(각 이성체), 페닐프로필옥시기(각 이성체), 페닐부틸옥시기(각 이성체), 페닐펜틸옥시기(각 이성체), 페닐헥실옥시기(각 이성체), 페닐헵틸옥시기(각 이성체), 페닐옥틸옥시기(각 이성체), 페닐노닐옥시기(각 이성체) 등의 아랄킬옥시기 등을 들 수 있다.

[0280] 바람직한 상기 식 (25)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물의 예로서, 예컨대 하기를 들 수 있고, 상기 식 (26)으로 표시되는 방향족 히드록시 화합물의 구체예도 들 수 있다.

[0281] 2-이소프로필페놀(각 이성체), 2-tert-부틸페놀(각 이성체), 2-tert-펜틸페놀(각 이성체), 2-tert-헥실페놀(각 이성체), 2-tert-헵틸페놀(각 이성체), 2-tert-옥틸페놀(각 이성체), 2-tert-노닐페놀(각 이성체), 2-tert-데실페놀(각 이성체), 2-tert-도데실페놀(각 이성체), 2-tert-옥타데실페놀(각 이성체), 2-sec-프로필페놀(각 이성체), 2-sec-부틸페놀(각 이성체), 2-sec-펜틸페놀(각 이성체), 2-sec-헥실페놀(각 이성체), 2-sec-헵틸페놀(각 이성체), 2-sec-옥틸페놀(각 이성체), 2-sec-노닐페놀(각 이성체), 2-sec-데실페놀(각 이성체), 2-sec-도데실페놀(각 이성체), 2-sec-옥타데실페놀(각 이성체), 2-페닐페놀, 2,4-디-tert-프로필페놀(각 이성체), 2,4-디-tert-부틸페놀(각 이성체), 2,4-디-tert-펜틸페놀(각 이성체), 2,4-디-tert-헥실페놀(각 이성체), 2,4-디-tert-헵틸페놀(각 이성체), 2,4-디-tert-옥틸페놀(각 이성체), 2,4-디-tert-노닐페놀(각 이성체), 2,4-디-tert-데실페놀(각 이성체), 2,4-디-tert-도데실페놀(각 이성체), 2,4-디-tert-옥타데실페놀(각 이성체), 2,4-디-sec-프로필페놀(각 이성체), 2,4-디-sec-부틸페놀(각 이성체), 2,4-디-sec-펜틸페놀(각 이성체), 2,4-디-sec-헥실페놀(각 이성체), 2,4-디-sec-헵틸페놀(각 이성체), 2,4-디-sec-옥틸페놀(각 이성체), 2,4-디-sec-노닐페놀(각 이성체), 2,4-디-sec-데실페놀(각 이성체), 2,4-디-sec-도데실페놀(각 이성체), 2,4-디-sec-옥타데실페놀(각 이성체), 2,6-디-tert-프로필페놀(각 이성체), 2,6-디-tert-부틸페놀(각 이성체), 2,6-디-tert-펜틸페놀(각 이성체), 2,6-디-tert-헥실페놀(각 이성체), 2,6-디-tert-헵틸페놀(각 이성체), 2,6-디-tert-옥틸페놀(각 이성체), 2,6-디-tert-노닐페놀(각 이성체), 2,6-디-tert-데실페놀(각 이성체), 2,6-디-tert-도데실페놀(각 이성체), 2,6-디-tert-옥타데실페놀(각 이성체), 2,6-디-sec-프로필페놀(각 이성체), 2,6-디-sec-부틸페놀(각 이성체), 2,6-디-sec-펜틸페놀(각 이성체), 2,6-디-sec-헥실페놀(각 이성체), 2,6-디-sec-헵틸페놀(각 이성체), 2,6-디-sec-옥틸페놀(각 이성체), 2,6-디-sec-노닐페놀(각 이성체), 2,6-디-sec-데실페놀(각 이성체), 2,6-디-sec-도데실페놀(각 이성체), 2,6-디-sec-옥타데실페놀(각 이성체), 2,4-디페닐페놀, 2,6-디페닐페놀, 2,4,6-트리-tert-프로필페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-tert-부틸페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-tert-펜틸페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-tert-헥실페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-tert-헵틸페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-tert-옥틸페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-tert-노닐페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-tert-데실페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-tert-도데실페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-tert-옥타데실페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-sec-프로필페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-sec-부틸페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-sec-펜틸페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-sec-헥실페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-sec-헵틸페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-sec-옥틸페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-sec-노닐페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-sec-데실페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-sec-도데실페놀(각 이성체), 2,4,6-트리-sec-옥타데실페놀(각 이성체), (2-메톡시-2-메틸에틸)페놀, (2-에톡시-2-메틸에틸)페놀, (2-프로폭시-2-메틸에틸)페놀(각 이성체), (2-부틸옥시-2-메틸에틸)페놀(각 이성체), (2-펜틸옥시-2-메틸에틸)페놀(각 이성체), (2-헥실옥시-2-메틸에틸)페놀(각 이성체), (2-헵틸옥시-2-메틸에틸)페놀(각 이성체), (2-옥틸옥시-2-메틸에틸)페놀(각 이성체), (2-노닐옥시-2-메틸에틸)페놀(각 이성체), (2-데실옥시-2-메틸에틸)페놀(각 이성체), (2-도데실옥시-2-메틸에틸)페놀(각 이성체), (2-옥타데실옥시-2-메틸에틸)페놀(각 이성체), (2-시클로펜틸옥시-2-메틸에틸)페놀(각 이성체), (2-시클로헥실옥시-2-메틸에틸)페놀(각 이성체), (2-시클로헵틸옥시-2-메틸에틸)페놀(각 이성체), (2-시클로옥틸옥시-2-메틸에틸)페놀(각 이성체), (2-(메틸시클로펜틸옥시)-2-메틸에틸)페놀(각 이성체), (2-(메틸시클로헥실옥시)-2-메틸에틸)페놀

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

(부틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(펜틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(헥실페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(헵틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(옥틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(노닐페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(데실페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(비페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(디메틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(디에틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(디프로필페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(디부틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(디펜틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(디헥실페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(디헵틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(터페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(트리메틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(트리에틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(트리프로필페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), (2-(트리부틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-페닐-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(메틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(에틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(프로필페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(부틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(펜틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(헥실페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(헵틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(옥틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(노닐페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(데실페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(비페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(디메틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(디에틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(디프로필페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(디부틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(디펜틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(디헥실페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(디헵틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(터페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(트리메틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(트리에틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(트리프로필페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 디(2-(트리부틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-페닐-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(메틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(에틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(프로필페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(부틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(펜틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(헥실페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(헵틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(옥틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(노닐페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(데실페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(비페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(디메틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(디에틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(디프로필페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(디부틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(디펜틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(디헥실페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(디헵틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(터페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(트리메틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(트리에틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(트리프로필페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(2-(트리부틸페닐)-2-메틸프로필)페놀(각 이성체), 트리(디프로필아미노)페놀(각 이성체), 트리(디부틸아미노)페놀(각 이성체), 트리(디펜틸아미노)페놀(각 이성체), 트리(디헥실아미노)페놀(각 이성체), 트리(디헵틸아미노)페놀(각 이성체), 트리(디옥틸아미노)페놀(각 이성체), 트리(디노닐아미노)페놀(각 이성체), 트리(디데실아미노)페놀(각 이성체), 트리(디도데실아미노)페놀(각 이성체), 트리(디옥타데실아미노)페놀(각 이성체) 등을 들 수 있다.

[0282] 이상에 나타난 방향족 히드록시 화합물 중에서도 더욱 바람직한 예로는, 이송이 용이해지기 때문에, R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} 을 구성하는 탄소수는 0~13이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} 이 탄소수 0~9의 기로서, 수소 원자, 직쇄형 또는 분기쇄형의 알킬기, 시클로알킬기, 치환 또는 무치환의 아릴기, 직쇄형 또는 분기쇄형의 알콕시기, 치환 또는 무치환의 아릴옥시기, 치환 또는 무치환의 아릴알킬기에서 선택되는 기인 방향족 히드록시 화합물이다.

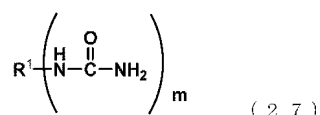
[0283] 또한, 그 방향족 히드록시 화합물은 N-치환 카르바메이트를 형성하고, 그 N-치환 카르바메이트는 이소시아네이트 전구체로서 사용한다. 그 N-치환 카르바메이트로부터 그 N-치환 카르바메이트에 유래하는 이소시아네이트를 제조하는 방법에 관해서는 이후에 상세히 설명하지만, 그 N-치환 카르바메이트를 열분해하여, 그 N-치환 카르바메이트에 유래하는 방향족 히드록시 화합물과, 이소시아네이트를 얻는 방법이다. 그 때 생기는 그 방향족 히드록시 화합물은, 반응식으로 생각하면, 그 N-치환 카르바메이트를 제조할 때에 사용하는 방향족 히드록시 화합물이다. 즉, 식 (25), 바람직하게는 식 (26)의 방향족 히드록시 화합물이, 그 N-치환 카르바메이트의 열분해시에 이소시아네이트와 함께 부생한다. 열분해 공정후에는, 경우에 따라 다르지만, 본 실시형태의 하나로서, 증류에 의해 그 방향족 히드록시 화합물과 이소시아네이트를 분리하고, 그 분리된 방향족 히드록시 화합물은, 유기 아민과 탄산 유도체와 방향족 히드록시 화합물의 반응에서의 방향족 히드록시 화합물로서 리사이클 사용해도

좋다. 따라서, 이소시아네이트의 제조 공정까지를 고려하면, 그 N-치환 카르바메이트의 원료가 되는 방향족 히드록시 화합물과, 그 N-치환 카르바메이트로부터 생성되는 이소시아네이트의 분리성을 고려할 필요가 있다. 분리성을 일반적으로 정의하는 것은 어렵지만, 통상 분리되는 2성분의 표준 비점이 10℃ 이상 떨어져 있으면, 공업적으로 충분히 증류 분리 가능하다는 지면에 기초하여 이하에 정의한다. 따라서, 이 정의는 현재 공지된 분리 수단에 한정되는 값으로서, 본 실시형태의 근간을 이루는 정의가 아니다.

[0284] <우레이드기를 갖는 화합물>

[0285] 우레이드기를 갖는 화합물은, 유기 아민과 요소와 히드록시 화합물로부터 N-치환 카르바메이트를 제조하는 몇가지 방법 중의 하나의 방법에 있어서, 유기 아민과 탄산 유도체의 반응에 의해 제조되는 화합물이다. 그 방법에서는, 그 우레이드기를 갖는 화합물과 히드록시 화합물을 반응시켜, N-치환 카르바메이트를 제조한다.

[0286] 그 우레이드기를 갖는 화합물은, 하기 식 (27)로 표시되는 화합물이다.



[0287]

[0288] (식 중,

[0289] R¹은, 탄소수 1~85의 유기기로서, m개의 우레이드기에 치환된 유기기를 나타내고,

[0290] m은, 1 이상 10 이하의 정수를 나타낸다.)

[0291] 상기 식 (27)로 표시되는 우레이드기를 갖는 화합물이란, IUPAC에서 정해진 Nomenclature 규칙 C-971에서 정해지는 "우레이드기"를 갖는 화합물이다.

[0292] 상기 식 (27)에 있어서, R¹은, 지방족기, 방향족기, 및 지방족과 방향족기가 결합하여 이루어진 기를 나타내고, 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기(예컨대, 단환식 탄화수소기, 축합 다환식 탄화수소기, 가교 환식 탄화수소기, 스피로 탄화수소기, 환 집합 탄화수소기, 측쇄가 있는 환식 탄화수소기, 헤테로환기, 헤테로환식 스피로기, 헤테로 가교환기, 복소환기)를 포함하는 기, 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소기에서 선택되는 기로부터 1종 이상 결합한 기, 및 상기 기가, 특정한 비금속 원자(탄소, 산소, 질소, 황, 규소)와의 공유 결합을 통해 결합하고 있는 기를 나타낸다.

[0293] 이러한 R¹기 중에서, 본 실시형태에서 바람직하게 사용할 수 있는 R¹기는, 부반응이 일어나기 어려운 것을 고려하면, 지방족기, 방향족기에서 선택되는 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기(단환식 탄화수소기, 축합 다환식 탄화수소기, 가교 환식 탄화수소기, 스피로 탄화수소기, 환 집합 탄화수소기, 측쇄가 있는 환식 탄화수소기)로 이루어지는 군 중에서 선택되는 기, 및 그 군에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(서로 치환한 기)로서, 탄소수 1~85의 기이다. 유동성 등을 고려하면, 바람직하게는 탄소수 1~70의 기이다. 더욱 바람직하게는 탄소수 1~13의 기이다.

[0294] 우레이드기를 갖는 화합물의 바람직한 예로는,

[0295] 1) R¹기가, 지방족 및/또는 방향족 치환되어도 좋은 방향족환을 1종 이상 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, R¹기 중의 방향족기를 우레이드기가 치환하고, m이 1인 N-치환 방향족 유기 모노요소,

[0296] 2) R¹기가, 지방족 및/또는 방향족 치환되어도 좋은 방향족환을 1 이상 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, R¹기 중의 방향족기를 우레이드기가 치환하고, m이 2 이상인 N-치환 방향족 유기 폴리요소,

[0297] 3) R¹기가, 탄소수 1~85의 방향족 치환되어도 좋은 지방족기로서, m이 2 또는 3인 N-치환 지방족 유기 폴리요소

[0298] 이다. 상기에서, 우레이드기가 결합하고 있는 원자(주로 탄소)가, 방향족환에 포함되는 것을 N-치환 방향족 유기 요소로 표기하고, 방향족환이 아닌 원자(주로 탄소)에 결합하고 있는 경우를 N-치환 지방족 유기 요소로 표기하고 있다.

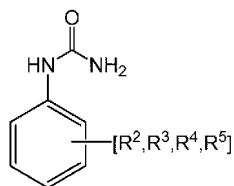
[0299] 또한, 상기 식 (27)에서의 m은 1~10의 정수이지만, 출발 물질로서 상기 식 (1)의 유기 아민을 사용하는 경우는,

상기 식 (1)로 표시되는 유기 아민의 a를 초과하지 않는 정수이다.

[0300] 이하에 바람직한 우레이드기를 갖는 화합물의 구체예를 나타낸다.

[0301] 1) N-치환 방향족 유기 모노요소

[0302] 바람직한 N-치환 방향족 유기 모노요소는, R^1 기가, 지방족 및/또는 방향족 치환되어도 좋은 방향족환을 1종 이상 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, R^1 기 중의 방향족기를 우레이드기가 치환하고, m이 1인 N-치환 방향족 유기 모노요소이다. 보다 바람직하게는 R^1 기가 탄소수 6~70의 기로서, m이 1인 N-방향족 유기 모노요소이다. 유동성 등을 고려하여 더욱 바람직하게는 R^1 기가 탄소수 6~13의 기로서, m이 1인 N-방향족 유기 모노요소이며, 하기 식 (28)로 표시되는 N-방향족 유기 모노요소이다.



(2 8)

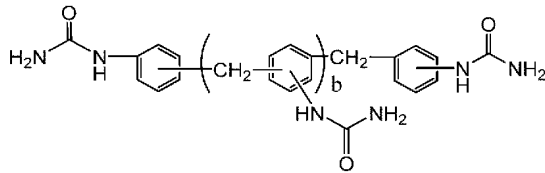
[0303]

[0304] 식 (28)로 표시되는 방향족 유기 모노요소의 우레이드기의 오르토 위치 및/또는 파라 위치의 적어도 1개소는 비치환이며, $R^2 \sim R^5$ 기는 각각 고리의 방향족성을 유지하는 임의의 위치에 치환하는 기를 나타내고, $R^2 \sim R^5$ 기는, 각각 독립적으로 방향족환을 치환해도 좋고, $R^2 \sim R^5$ 기끼리 결합하여 방향족환과 함께 고리를 형성해도 좋고, 수소 원자, 또는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 및 히드록시기를 갖는 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기, 혹은 그 군에서 선택되는 기가 포화 지방족 결합 및/또는 에테르 결합으로 결합된 기로 구성되는 기에서 선택되는 기를 나타내고, $R^2 \sim R^5$ 기는 탄소수 0~7의 정수의 범위의 기이며, 식 (28)로 표시되는 N-방향족 유기 모노요소를 구성하는 합계 탄소수는 6~13으로 구성된다.

[0305] 이러한 식 (28)로 표시되는 N-방향족 유기 모노요소의 바람직한 예로는, $R^2 \sim R^5$ 기가, 수소 원자 또는 메틸기, 에틸기 등의 알킬기에서 선택되는 기로서, 그와 같은 N-방향족 유기 모노요소의 예로는, N-페닐우레아, N-(메틸페닐)우레아(각 이성체), N-(디메틸페닐)우레아(각 이성체), N-(디에틸페닐)우레아(각 이성체), N-(디프로필페닐)우레아(각 이성체), N-나프틸우레아(각 이성체), N-(메틸나프틸)우레아(각 이성체), N-디메틸나프틸우레아(각 이성체), N-트리메틸나프틸우레아(각 이성체) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 N-페닐우레아가 더욱 바람직하다.

[0306] 2) N-치환 방향족 유기 폴리요소

[0307] 바람직한 N-치환 방향족 유기 폴리요소로는, R^1 기가, 지방족 및/또는 방향족 치환되어도 좋은 방향족환을 1 이상 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, R^1 기 중의 방향족기를 우레이드기가 치환하고, m이 2 이상인 N-치환 방향족 유기 폴리요소이다. 보다 바람직하게는 R^1 기가 탄소수 6~70의 기로서, m이 2 이상인 N-치환 방향족 유기 폴리요소이다. 유동성 등을 고려하여 더욱 바람직하게는 R^1 기가, 1종 이상의 방향족환을 함유하고, 그 방향족환은 또한 알킬기, 아릴기, 아탈킬기로 치환되어도 좋은 탄소수 6~13의 방향족기로서, m이 2 이상인 N-방향족 유기 폴리요소이다. 그와 같은 예로는, N,N'-페닐렌디우레아(각 이성체), N,N'-메틸페닐렌디우레아(각 이성체), N,N'-메틸렌디페닐렌디우레아(각 이성체), N,N'-메시틸렌디우레아(각 이성체), N,N'-비페닐렌디우레아(각 이성체), N,N'-디페닐렌디우레아(각 이성체), N,N'-프로필렌디페닐렌디우레아(각 이성체), N,N'-옥시-디페닐렌디우레아(각 이성체), 비스(우레이도페녹시에탄)(각 이성체), N,N'-크실렌디우레아(각 이성체), N,N'-메톡시페닐디우레아(각 이성체), N,N'-에톡시페닐디우레아(각 이성체), N,N'-나프탈렌디우레아(각 이성체), N,N'-메틸나프탈렌디우레아(각 이성체), 하기 식 (29)로 표시되는 폴리메틸렌폴리페닐폴리우레아를 들 수 있다.



(2 9)

[0308]

[0309]

[0310]

[0311]

[0312]

[0313]

[0314]

[0315]

[0316]

[0317]

[0318]

[0319]

[0320]

[0321]

(식 중;

b는 0~6의 정수이다.)

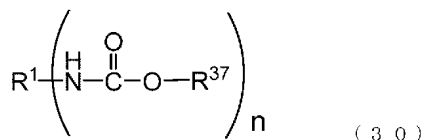
3) N-치환 지방족 유기 폴리요소

바람직한 N-치환 지방족 유기 폴리요소는, 식 (27)로 표시되는 우레이드기를 갖는 화합물의 R¹기가, 탄소수 1~85의 방향족 치환되어도 좋은 지방족기로서, m이 2 또는 3인 N-치환 지방족 유기 폴리요소이다. 더욱 바람직한 N-지방족 유기 폴리요소는, 그 지방족기가, 섹형 탄화수소기, 환형 탄화수소기, 및 상기 섹형 탄화수소기와 상기 환형 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 섹형 탄화수소기로 치환된 환형 탄화수소기, 환형 탄화수소기로 치환된 섹형 탄화수소기 등을 가리킴)인 N-유기 폴리요소이다. 보다 바람직하게는 R¹기가 지방족기로서, 탄소수 1~70의 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기, 및 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 비환식 탄화수소기로 치환된 환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기로 치환된 비환식 탄화수소기 등을 가리킴)이며, m이 2 또는 3인 N-지방족 유기 폴리요소이다. 공업적으로 대량으로 제조할 때의 유동성 등을 고려하여, 가장 바람직하게는 R¹기가, 탄소 원자와 수소 원자로 구성되는 탄소수 6~13의 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기, 및 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 비환식 탄화수소기로 치환된 환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기로 치환된 비환식 탄화수소기 등을 가리킴)인 N-지방족 유기 폴리요소이다. 즉, R¹기가, 직쇄 및/또는 분기쇄형의 알킬기, 시클로알킬기, 및 그 알킬기와 그 시클로알킬기로 구성되는 기인 경우이다. 이들의 예로서, N,N'-에틸렌디우레아, N,N'-프로필렌디우레아(각 이성체), N,N'-부틸렌디우레아(각 이성체), N,N'-펜타메틸렌디우레아(각 이성체), N,N'-헥사메틸렌디우레아(각 이성체), N,N'-데카메틸렌디우레아(각 이성체) 등의 N-지방족 디우레아; N,N',N''-헥사메틸렌트리우레아(각 이성체), N,N',N''-노나메틸렌트리우레아(각 이성체), N,N',N''-데카메틸렌트리우레아(각 이성체) 등의 N-지방족 트리우레아; N,N'-시클로부틸렌디우레아(각 이성체), N,N'-메틸렌디시클로헥실디우레아(각 이성체), 3-우레이도메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실우레아(시스 및/또는 트랜스체), 메틸렌비스(시클로헥실우레아)(각 이성체) 등의 치환된 N-환식 지방족 폴리우레아를 들 수 있다.

<N-치환 카르바메이트>

N-치환 카르바메이트는, 본 실시형태의 제조 방법에 의해, 유기 아민과 탄산 유도체와 히드록시 화합물로 제조되는 화합물이다.

유기 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물의 반응에 있어서, 유기 히드록시 화합물로서 알콜을 사용한 경우에 얻어지는 그 N-치환 카르바메이트는, 하기 식 (30)으로 표시된다.



[0316]

[0317]

[0318]

[0319]

[0320]

[0321]

(식 중,

R¹은, 탄소수 1~85의 유기기로서, n개의 카르바메이트기로 치환된 유기기를 나타내고,

R³⁷은, 알콜에 유래하는 기로서, 알콜로부터, 그 알콜의 포화 탄소 원자에 결합하고 있는 1개의 히드록시기를 제거한 잔기이고,

n은, 1 이상 a 이하의 정수 또는 1 이상 m 이하의 정수를 나타낸다.

a 및 m은 상기에서 정의한 값이다.)

[0322] 상기 식 (30)에 있어서, R^1 은, 지방족기, 방향족기 및 지방족과 방향족기가 결합하여 이루어진 기를 나타내고, 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기(예컨대, 단환식 탄화수소기, 축합 다환식 탄화수소기, 가교 환식 탄화수소기, 스피로 탄화수소기, 환 집합 탄화수소기, 측쇄가 있는 환식 탄화수소기, 헤테로환기, 헤테로환식 스피로기, 헤테로 가교환기, 복소환기)를 포함하는 기, 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소기에서 선택되는 기로부터 1종 이상 결합한 기, 및 상기 기가, 특정한 비금속 원자(탄소, 산소, 질소, 황, 규소)와의 공유 결합을 통해 결합하고 있는 기를 나타낸다.

[0323] 이러한 R^1 기 중에서, 본 실시형태에서 바람직하게 사용할 수 있는 R^1 기는, 부반응이 일어나기 어려운 것을 고려하면, 지방족기, 방향족기에서 선택되고, 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기(단환식 탄화수소기, 축합 다환식 탄화수소기, 가교 환식 탄화수소기, 스피로 탄화수소기, 환 집합 탄화수소기, 측쇄가 있는 환식 탄화수소기)로 이루어지는 군 중에서 선택되는 기, 및 그 군에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(서로 치환한 기)로서, 탄소수 1~85의 기이다. 유동성 등을 고려하면, 바람직하게는 탄소수 1~70의 기이다. 더욱 바람직하게는 탄소수 1~13의 기이다.

[0324] 그 R^1 기로 구성되는 N-치환 카르바메이트의 바람직한 예로는,

[0325] 1) R^1 기가 1종 이상의 방향족환을 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, n이 1인 N-방향족 유기 모노카르바메이트,

[0326] 2) R^1 기가, 1종 이상의 방향족환을 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, n이 2 이상인 N-방향족 유기 폴리카르바메이트,

[0327] 3) R^1 기가, 탄소수 1~85의 지방족기로서, n이 2 또는 3인 N-지방족 유기 폴리카르바메이트

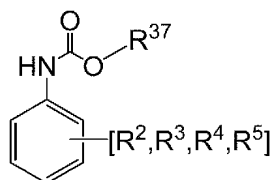
[0328] 이다. 더욱 바람직한 지방족기는, 탄소수 6~70으로서, 쇠형 탄화수소기, 환형 탄화수소기, 및 상기 쇠형 탄화수소기와 상기 환형 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 쇠형 탄화수소기로 치환된 환형 탄화수소기, 환형 탄화수소기로 치환된 쇠형 탄화수소기 등을 가리킴)이다.

[0329] 또한, 상기 식 (30)에서의 n은 1~10의 정수이지만, 출발 물질로서 상기 식 (1)의 유기 아민을 사용하는 경우는, 상기 식 (1)로 표시되는 유기 아민의 a를 초과하지 않는 정수이다.

[0330] 이하에, N-치환 카르바메이트의 구체예를 나타낸다.

[0331] 1) N-방향족 유기 모노카르바메이트

[0332] 바람직한 N-방향족 유기 모노카르바메이트는, R^1 기가 1종 이상의 "카르바메이트기로 치환된" 방향족환을 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, n이 1인 N-방향족 유기 모노카르바메이트이다. 보다 바람직하게는 R^1 기가 1종 이상의 "카르바메이트기로 치환된" 방향족환을 함유하는 탄소수 6~70의 기로서, n이 1인 N-방향족 유기 모노카르바메이트이다. 유동성 등을 고려하여, 더욱 바람직하게는 R^1 기가 1종 이상의 "카르바메이트기로 치환된" 방향족환을 함유하는 탄소수 6~13의 기로서, n이 1인 N-방향족 유기 모노카르바메이트이며, 하기 식 (31)로 표시되는 N-방향족 유기 모노카르바메이트이다.



(3 1)

[0333]

[0334] 상기 식 (31)로 표시되는 N-방향족 유기 모노카르바메이트의 기 R^1 은 상기에서 정의한 기이다. R^2 ~ R^5 기는 각각 고리의 방향족성을 유지하는 임의의 위치에 치환하는 기를 나타내고, R^2 ~ R^5 기는, 각각 독립적으로 방향족환을 치환해도 좋고, R^2 ~ R^5 기끼리 결합하여 방향족환과 함께 고리를 형성해도 좋고, 수소 원자, 또는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 및 히드록시기를 갖는 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기, 혹은 그 군에서 선택되는 기가 포화 지방족 결합 및/또는 에테르 결합으로 결합된 기로 구성되는 기에서 선택되는 기를 나타내고, 식 (31)로

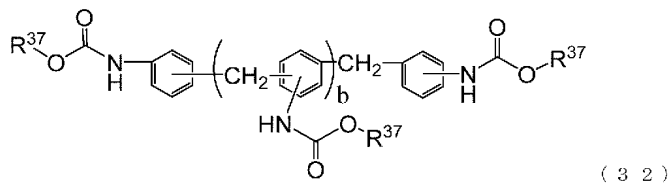
표시되는 N-방향족 유기 모노카르바메이트를 구성하는 합계 탄소수는 7~63으로 구성된다.

[0335] 이러한 식 (31)로 표시되는 N-방향족 유기 모노카르바메이트의 바람직한 예로는, $R^2 \sim R^5$ 기가, 수소 원자 또는 메틸기, 에틸기 등의 알킬기에서 선택되는 기이다.

[0336] 2) N-방향족 유기 폴리카르바메이트

[0337] 바람직한 N-방향족 유기 폴리카르바메이트는, R^1 기가, 1종 이상의 "카르바메이트기로 치환된" 방향족환을 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, n 이 2 이상인 N-방향족 유기 폴리카르바메이트이다. 보다 바람직하게는 R^1 기가, 1종 이상의 "카르바메이트기로 치환된" 방향족환을 함유하는 탄소수 6~70의 기로서, n 이 2 이상인 N-방향족 유기 폴리카르바메이트이다. 유동성 등을 고려하여 더욱 바람직하게는 R^1 기가, 1종 이상의 "카르바메이트기로 치환된" 방향족환을 함유하고, 그 방향족환은 또한 알킬기, 아릴기, 아랄킬기로 치환되어도 좋은 탄소수 6~13의 기로서, n 이 2 이상인 N-방향족 유기 폴리카르바메이트이다.

[0338] 또한, 하기 식 (32)로 표시되는 폴리메틸렌폴리페닐폴리카르바메이트를 들 수 있다.



[0339] (식 중,
[0340]

[0341] R^{37} 은, 상기에서 정의한 기이고,
[0342]

[0342] b 는, 0~6의 정수이다.)

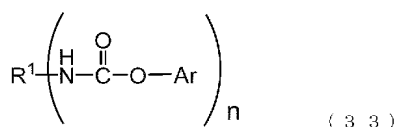
[0343] 3) N-지방족 유기 폴리카르바메이트

[0344] 바람직한 N-지방족 유기 폴리카르바메이트는, 식 (30)으로 표시되는 N-치환 카르바메이트의 R^1 기가, 탄소수 1~85의 지방족기로서, n 이 2 또는 3인 N-지방족 유기 폴리카르바메이트이다. 더욱 바람직한 N-치환 카르바메이트는, 그 지방족기가, 선형 탄화수소기, 환형 탄화수소기, 및 상기 선형 탄화수소기와 상기 환형 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 선형 탄화수소기로 치환된 환형 탄화수소기, 환형 탄화수소기로 치환된 선형 탄화수소기 등을 가리킴)인 N-치환 카르바메이트이다. 보다 바람직하게는 R^1 기가 지방족기로서, 탄소수 1~70의 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기, 및 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 비환식 탄화수소기로 치환된 환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기로 치환된 비환식 탄화수소기 등을 가리킴)로서, n 이 2 또는 3인 N-지방족 유기 폴리카르바메이트이다. 공업적으로 대량으로 제조할 때의 유동성 등을 고려하여, 가장 바람직하게는 R^1 기가, 탄소 원자와 수소 원자로 구성되는 탄소수 6~13의 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기, 및 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 비환식 탄화수소기로 치환된 환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기로 치환된 비환식 탄화수소기 등을 가리킴)인 N-지방족 유기 폴리카르바민산에스테르이다. 즉, R^1 기가, 직쇄 및/또는 분기쇄형의 알킬기, 시클로알킬기, 및 그 알킬기와 그 시클로알킬기로 구성되는 기인 경우이다.

[0345] N-치환 카르바메이트의 구체적인 구조는, 사용하는 유기 아민 및 히드록시 조성물을 구성하는 알코올의 종류에 따라 결정되기 때문에, 모두를 열거할 수는 없지만, 예컨대, N,N'-헥산디일-디(카르바민산메틸에스테르)(각 이성체), N,N'-헥산디일-디(카르바민산에틸에스테르)(각 이성체), N,N'-헥산디일-디(카르바민산프로필에스테르)(각 이성체), N,N'-헥산디일-디(카르바민산부틸에스테르)(각 이성체), N,N'-헥산디일-디(카르바민산펜틸에스테르)(각 이성체), N,N'-헥산디일-디(카르바민산헥실에스테르)(각 이성체), N,N'-헥산디일-디(카르바민산헵틸에스테르)(각 이성체), N,N'-헥산디일-디(카르바민산옥틸에스테르)(각 이성체), N,N'-헥산디일-디(카르바민산노닐에스테르)(각 이성체), N,N'-헥산디일-디(카르바민산데실에스테르)(각 이성체), N,N'-헥산디일-디(카르바민산도데실에스테르)(각 이성체), N,N'-헥산디일-디(카르바민산옥타데실에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디페닐렌-디(카

르바민산메틸에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디페닐렌-디(카르바민산에틸에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디페닐렌-디(카르바민산프로필에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디페닐렌-디(카르바민산부틸에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디페닐렌-디(카르바민산펜틸에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디페닐렌-디(카르바민산헥실에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디페닐렌-디(카르바민산헵틸에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디페닐렌-디(카르바민산옥틸에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디페닐렌-디(카르바민산노닐에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디페닐렌-디(카르바민산데실에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디페닐렌-디(카르바민산도데실에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디페닐렌-디(카르바민산옥타데실에스테르)(각 이성체), 3-(메톡시카르보닐아미노-메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥실카르바민산메틸에스테르(각 이성체), 3-(에톡시카르보닐아미노-메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥실카르바민산에틸에스테르(각 이성체), 3-(프로필옥시카르보닐아미노-메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥실카르바민산프로필에스테르(각 이성체), 3-(부틸옥시카르보닐아미노-메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥실카르바민산부틸에스테르(각 이성체), 3-(펜틸옥시카르보닐아미노-메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥실카르바민산펜틸에스테르(각 이성체), 3-(헥실옥시카르보닐아미노-메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥실카르바민산헥실에스테르(각 이성체), 3-(헵틸옥시카르보닐아미노-메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥실카르바민산헵틸에스테르(각 이성체), 3-(옥틸옥시카르보닐아미노-메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥실카르바민산옥틸에스테르(각 이성체), 3-(노닐옥시카르보닐아미노-메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥실카르바민산노닐에스테르(각 이성체), 3-(데실옥시카르보닐아미노-메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥실카르바민산데실에스테르(각 이성체), 3-(도데실옥시카르보닐아미노-메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥실카르바민산도데실에스테르(각 이성체), 3-(옥타데실옥시카르보닐아미노-메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥실카르바민산옥타데실에스테르(각 이성체), 톨루엔-디(카르바민산메틸에스테르)(각 이성체), 톨루엔-디(카르바민산에틸에스테르)(각 이성체), 톨루엔-디(카르바민산프로필에스테르)(각 이성체), 톨루엔-디(카르바민산부틸에스테르)(각 이성체), 톨루엔-디(카르바민산펜틸에스테르)(각 이성체), 톨루엔-디(카르바민산헥실에스테르)(각 이성체), 톨루엔-디(카르바민산헵틸에스테르)(각 이성체), 톨루엔-디(카르바민산옥틸에스테르)(각 이성체), 톨루엔-디(카르바민산노닐에스테르)(각 이성체), 톨루엔-디(카르바민산데실에스테르)(각 이성체), 톨루엔-디(카르바민산도데실에스테르)(각 이성체), 톨루엔-디(카르바민산옥타데실에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디시클로헥실-디(카르바민산메틸에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디시클로헥실-디(카르바민산에틸에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디시클로헥실-디(카르바민산프로필에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디시클로헥실-디(카르바민산부틸에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디시클로헥실-디(카르바민산펜틸에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디시클로헥실-디(카르바민산헥실에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디시클로헥실-디(카르바민산헵틸에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디시클로헥실-디(카르바민산옥틸에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디시클로헥실-디(카르바민산노닐에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디시클로헥실-디(카르바민산데실에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디시클로헥실-디(카르바민산도데실에스테르)(각 이성체), N,N'-메틸렌디시클로헥실-디(카르바민산옥타데실에스테르)(각 이성체), N-페닐카르바민산메틸에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산에틸에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산프로필에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산부틸에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산펜틸에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(헥실에스테르)(각 이성체), N-페닐카르바민산헵틸에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산옥틸에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산노닐에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산데실에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산도데실에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산옥타데실에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산메틸에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산에틸에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산프로필에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산부틸에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산펜틸에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산헥실에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산헵틸에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산옥틸에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산노닐에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산데실에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산도데실에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산옥타데실에스테르(각 이성체)를 들 수 있다.

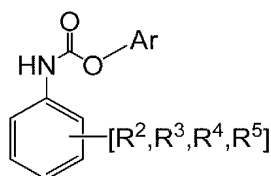
[0346] 다음으로, 유기 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물의 반응에 있어서, 유기 히드록시 화합물로서 방향족 히드록시 화합물을 사용한 경우에 얻어지는 N-치환 카르바메이트는, 하기 식 (33)으로 표시된다.



[0347]

[0348] (식 중,

- [0349] R^1 은, 탄소수 1~85의 유기기로서, n개의 카르바메이트기로 치환된 유기기를 나타내고,
- [0350] Ar은, 방향족 히드록시 화합물에 유래하는 기로서, 방향족 히드록시 화합물로부터, 그 방향족 히드록시 화합물의 방향환에 결합하고 있는 1개의 히드록시기를 제거한 잔기이고,
- [0351] n은, 1 이상 a 이하의 정수 또는 1 이상 m 이하의 정수를 나타낸다.
- [0352] a 및 m은 상기에서 정의한 값이다.)
- [0353] 상기 식 (33)에 있어서, R^1 은, 지방족기 또는 방향족기를 나타내고, 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기(예컨대, 단환식 탄화수소기, 축합 다환식 탄화수소기, 가교 환식 탄화수소기, 스피로 탄화수소기, 환 집합 탄화수소기, 측쇄가 있는 환식 탄화수소기, 헤테로환기, 헤테로환식 스피로기, 헤테로 가교환기, 복소환기)를 포함하는 기, 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소기에서 선택되는 기로부터 1종 이상 결합한 기, 및 상기 기가, 특정한 비금속 원자(탄소, 산소, 질소, 황, 규소)와의 공유 결합을 통해 결합하고 있는 기를 나타낸다.
- [0354] 이러한 R^1 기 중에서, 본 실시형태에서 바람직하게 사용할 수 있는 R^1 기는, 부반응이 일어나기 어려운 것을 고려하면, 지방족기 또는 방향족기에서 선택되고, 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기(단환식 탄화수소기, 축합 다환식 탄화수소기, 가교 환식 탄화수소기, 스피로 탄화수소기, 환 집합 탄화수소기, 측쇄가 있는 환식 탄화수소기)로 이루어지는 군 중에서 선택되는 기, 및 그 군에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(서로 치환한 기)로서, 탄소수 1~85의 기이다. 유동성 등을 고려하면, 바람직하게는 탄소수 1~70의 기이다. 더욱 바람직하게는 탄소수 1~13의 기이다.
- [0355] 그 R^1 기로 구성되는 N-치환 카르바메이트의 바람직한 예로는,
- [0356] 1) R^1 기가 1종 이상의 "카르바메이트기로 치환된" 방향족환을 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, n이 1인 N-방향족 유기 모노카르바메이트,
- [0357] 2) R^1 기가, 1종 이상의 "카르바메이트기로 치환된" 방향족환을 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, n이 2 이상인 N-방향족 유기 폴리카르바메이트,
- [0358] 3) R^1 기가, 탄소수 1~85의 지방족기로서, n이 2 또는 3인 N-지방족 유기 폴리카르바메이트이다. 더욱 바람직한 지방족기는, 탄소수 6~70으로서, 쇄형 탄화수소기, 환형 탄화수소기, 및 상기 쇄형 탄화수소기와 상기 환형 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 쇄형 탄화수소기로 치환된 환형 탄화수소기, 환형 탄화수소기로 치환된 쇄형 탄화수소기 등을 가리킴)이다.
- [0359] 또한, 상기 식 (33)에서의 n은 1~10의 정수이지만, 출발 물질로서 상기 식 (1)의 유기 아민을 사용하는 경우는, 상기 식 (1)로 표시되는 유기 아민의 a를 초과하지 않는 정수이다.
- [0360] 이하에, N-치환 카르바메이트의 구체예를 나타낸다.
- [0361] 1) N-방향족 유기 모노카르바메이트
- [0362] 바람직한 N-방향족 유기 모노카르바메이트는, R^1 기가 1종 이상의 방향족환을 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, n이 1인 N-방향족 유기 모노카르바메이트이다. 보다 바람직하게는 R^1 기가 1종 이상의 "카르바메이트기로 치환된" 방향족환을 함유하는 탄소수 6~70의 기로서, n이 1인 N-방향족 유기 모노카르바메이트이다. 유동성 등을 고려하여, 더욱 바람직하게는 R^1 기가 1종 이상의 "카르바메이트기로 치환된" 방향족환을 함유하는 탄소수 6~13의 기로서, n이 1인 N-방향족 유기 모노카르바메이트이며, 하기 식 (34)로 표시되는 N-방향족 유기 모노카르바메이트이다.



(3 4)

[0363]

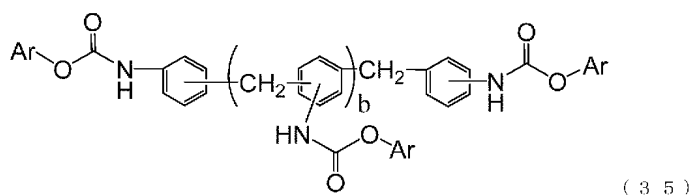
[0364] 상기 식 (34)로 표시되는 N-방향족 유기 모노카르바메이트의 기 Ar은 상기에서 정의한 기이다. $R^2 \sim R^5$ 기는 각각 고리의 방향족성을 유지하는 임의의 위치에 치환하는 기를 나타내고, $R^2 \sim R^5$ 기는 각각 독립적으로 방향환을 치환해도 좋고, $R^2 \sim R^5$ 기끼리 결합하여 방향환과 함께 고리를 형성해도 좋고, 수소 원자, 또는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 및 히드록시기를 갖는 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기, 혹은 그 군에서 선택되는 기가 포화 지방족 결합 및/또는 에테르 결합으로 결합된 기로 구성되는 기에서 선택되는 기를 나타내고, 식 (34)로 표시되는 N-방향족 유기 모노카르바메이트를 구성하는 합계 탄소수는 7~63으로 구성된다.

[0365] 이러한 식 (34)로 표시되는 N-방향족 유기 모노카르바메이트의 바람직한 예로는, $R^2 \sim R^5$ 기가, 수소 원자 또는 메틸기, 에틸기 등의 알킬기에서 선택되는 기이다.

[0366] 2) N-방향족 유기 폴리카르바메이트

[0367] 바람직한 N-방향족 유기 폴리카르바메이트는, R^1 기가, 1종 이상의 "카르바메이트기로 치환된" 방향족환을 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, n이 2 이상인 N-방향족 유기 폴리카르바메이트이다. 보다 바람직하게는 R^1 기가, 1종 이상의 "카르바메이트기로 치환된" 방향족환을 함유하는 탄소수 6~70의 기로서, n이 2 이상인 N-방향족 유기 폴리카르바메이트이다. 유동성 등을 고려하여 더욱 바람직하게는 R^1 기가, 1종 이상의 "카르바메이트기로 치환된" 방향족환을 함유하고, 그 방향족환은 또한 알킬기, 아릴기, 아랄킬기로 치환되어도 좋은 탄소수 6~13의 기로서, n이 2 이상인 N-방향족 유기 폴리카르바메이트이다.

[0368] 또한, 하기 식 (35)로 표시되는 폴리메틸렌폴리페닐폴리카르바메이트를 들 수 있다.



[0369]

[0370] (식 중,

[0371] Ar은, 상기에서 정의한 기이고,

[0372] b는, 0~6의 정수이다.)

[0373] 3) N-지방족 유기 폴리카르바메이트

[0374] 바람직한 N-지방족 유기 폴리카르바메이트는, 식 (33)으로 표시되는 N-치환 카르바메이트의 R^1 기가, 탄소수 1~85의 지방족기로서, n이 2 또는 3인 N-지방족 유기 폴리카르바메이트이다. 더욱 바람직한 N-지방족 치환 유기 폴리카르바메이트는, 그 지방족기가, 섹형 탄화수소기, 환형 탄화수소기, 및 상기 섹형 탄화수소기와 상기 환형 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 섹형 탄화수소기로 치환된 환형 탄화수소기, 환형 탄화수소기로 치환된 섹형 탄화수소기 등을 가리킴)인 N-치환 카르바메이트이다. 보다 바람직하게는 R^1 기가 지방족기로서, 탄소수 1~70의 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기, 및 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 비환식 탄화수소기로 치환된 환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기로 치환된 비환식 탄화수소기 등을 가리킴)로서, n이 2 또는 3인 N-지방족 유기 폴리카르바메이트이다. 공업적으로 대량으로 제조할 때의 유동성 등을 고려하여, 가장 바람직하게는 R^1 기가, 탄소 원자와 수소 원자로 구성되는 탄소수 6~13의 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기, 및 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 비환식 탄화수소기로 치환된 환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기로 치환된 비환식 탄화수소기 등을 가리킴)인 N-지방족 유기 폴리카르바메이트이다. 즉, R^1 기가, 직쇄 및/또는 분기쇄형의 알킬기, 시클로알킬기, 및 그 알킬기와 그 시클로알킬기로 구성되는 기인 경우이다.

[0375] N-치환 카르바메이트의 구체적인 구조는, 사용하는 유기 아민 및 히드록시 조성물을 구성하는 방향족 히드록시 화합물의 종류에 따라 결정되기 때문에, 모두를 열거할 수는 없지만, 예컨대, N,N'-헥산디일-디(카르바민산페닐 에스테르), N,N'-헥산디일-디(카르바민산(메틸페닐)에스테르)(각 이성체), N,N'-헥산디일-디(카르바민산(에틸페

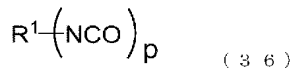
[illegible]

[illegible]

N-페닐카르바민산(헥실페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(헵틸페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(옥틸페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(노닐페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(데실페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(도데실페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(옥타데실페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(디메틸페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(디에틸페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(디프로필페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(디부틸페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(디펜틸페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(디헥실페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(디헵틸페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(디옥틸페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(디노닐페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(디데실페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(디도데실페닐)에스테르(각 이성체), N-페닐카르바민산(디옥타데실페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산페닐에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(메틸페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(에틸페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(프로필페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(부틸페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(펜틸페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(헥실페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(헵틸페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(옥틸페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(노닐페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(데실페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(도데실페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(옥타데실페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(디메틸페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(디에틸페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(디프로필페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(디부틸페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(디펜틸페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(디헥실페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(디헵틸페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(디옥틸페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(디노닐페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(디데실페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(디도데실페닐)에스테르(각 이성체), N-디메틸페닐카르바민산(디옥타데실페닐)에스테르(각 이성체) 등을 들 수 있다.

[0376] <이소시아네이트>

[0377] 이소시아네이트는 본 실시형태의 방법이 목적으로 하는 화합물이며, 하기 식 (36)으로 표시되는 화합물이다.



[0378]

[0379] (식 중,

[0380] R^1 은, 탄소수 1~85의 유기기로서, p개의 우레이드기에 치환된 유기기를 나타내고,

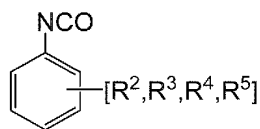
[0381] p는, 1 이상 10 이하의 정수를 나타낸다.)

[0382] 상기 식 (36)으로 표시되는 우레이드기를 갖는 화합물이란, IUPAC에서 정해진 Nomenclature 규칙 C-971에서 정해지는 "이소시아네이트기"를 갖는 화합물이다.

[0383] 상기 식 (36)에 있어서, R^1 은, 지방족기, 방향족기 및 지방족과 방향족기가 결합하여 이루어진 기를 나타내고, 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기(예컨대, 단환식 탄화수소기, 축합 다환식 탄화수소기, 가교 환식 탄화수소기, 스피로 탄화수소기, 환 집합 탄화수소기, 측쇄가 있는 환식 탄화수소기, 헤테로환기, 헤테로환식 스피로기, 헤테로 가교환기, 복소환기)를 포함하는 기, 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소기에서 선택되는 기로부터 1종 이상 결합한 기, 및 상기 기가, 특정한 비금속 원자(탄소, 산소, 질소, 황, 규소)와의 공유 결합을 통해 결합하고 있는 기를 나타낸다.

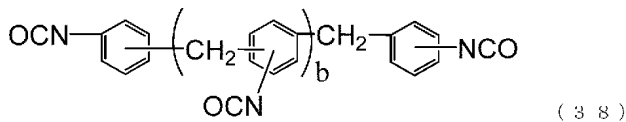
[0384] 이러한 R^1 기 중에서, 본 실시형태에서 바람직하게 사용할 수 있는 R^1 기는, 부반응이 일어나기 어려운 것을 고려하면, 지방족기, 방향족기에서 선택되는 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기(단환식 탄화수소기, 축합 다환식 탄화수소기, 가교 환식 탄화수소기, 스피로 탄화수소기, 환 집합 탄화수소기, 측쇄가 있는 환식 탄화수소기)로 이루어지는 군 중에서 선택되는 기, 및 그 군에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(서로 치환한 기)로서, 탄소수 1~85의 기이다. 유동성 등을 고려하면, 바람직하게는 탄소수 1~70의 기이다. 더욱 바람직하게는 탄소수 1~13의 기이다.

- [0385] 이소시아네이트의 바람직한 예로는,
- [0386] 1) R^1 기가, 지방족 및/또는 방향족 치환되어도 좋은 방향족환을 1종 이상 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, R^1 기 중의 방향족기를 이소시아네이트기가 치환하고, p가 1인 방향족 모노이소시아네이트,
- [0387] 2) R^1 기가, 지방족 및/또는 방향족 치환되어도 좋은 방향족환을 1 이상 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, R^1 기 중의 방향족기를 이소시아네이트기가 치환하고, p가 2 이상인 방향족 유기 폴리이소시아네이트,
- [0388] 3) R^1 기가, 탄소수 1~85의 방향족 치환되어도 좋은 지방족기로서, p가 2 또는 3인 지방족 유기 폴리이소시아네이트
- [0389] 이다. 상기에서, 이소시아네이트기가 결합하고 있는 원자(주로 탄소)가, 방향족환에 포함되는 것을 방향족 유기 이소시아네이트로 표기하고, 방향족환이 아닌 원자(주로 탄소)에 결합하고 있는 경우를 지방족 유기 이소시아네이트로 표기하고 있다.
- [0390] 또한, 상기 식 (36)에서의 p는, 1~10의 정수이지만, 출발 물질로서 상기 식 (1)의 유기 아민을 사용하는 경우는, 상기 식 (1)로 표시되는 유기 아민의 a를 초과하지 않는 정수이다.
- [0391] 이하에 바람직한 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 구체예를 나타낸다.
- [0392] 1) 방향족 유기 모노이소시아네이트
- [0393] 바람직한 방향족 유기 모노이소시아네이트는, R^1 기가, 지방족 및/또는 방향족 치환되어도 좋은 방향족환을 1종 이상 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, R^1 기 중의 방향족기를 이소시아네이트기가 치환하고, p가 1인 치환 방향족 유기 모노이소시아네이트이다. 보다 바람직하게는 R^1 기가 탄소수 6~70의 기로서, p가 1인 방향족 유기 모노이소시아네이트이다. 유동성 등을 고려하여 더욱 바람직하게는 R^1 기가 탄소수 6~13의 기로서, p가 1인 방향족 유기 모노이소시아네이트이고, 하기 식 (37)로 표시되는 방향족 유기 모노이소시아네이트이다.



- [0394]
- [0395] 식 (37)로 표시되는 방향족 유기 모노이소시아네이트의 이소시아네이트기의 오르토 위치 및/또는 파라 위치의 적어도 1개소는 비치환이며, $R^2 \sim R^5$ 기는 각각 고리의 방향족성을 유지하는 임의의 위치에 치환하는 기를 나타내고, $R^2 \sim R^5$ 기는, 각각 독립적으로 방향족환을 치환해도 좋고, $R^2 \sim R^5$ 기끼리 결합하여 방향족환과 함께 고리를 형성해도 좋고, 수소 원자, 또는 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기 및 히드록시기를 갖는 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 기, 혹은 그 군에서 선택되는 기가 포화 지방족 결합 및/또는 에테르 결합으로 결합된 기로 구성되는 기에서 선택되는 기를 나타내고, $R^2 \sim R^5$ 기는 탄소수 0~7의 정수의 범위의 기이고, 식 (37)로 표시되는 방향족 유기 모노이소시아네이트를 구성하는 합계 탄소수는 6~13으로 구성된다.
- [0396] 이러한 식 (37)로 표시되는 방향족 유기 모노이소시아네이트의 바람직한 예로는, $R^2 \sim R^5$ 기가, 수소 원자 또는 메틸기, 에틸기 등의 알킬기에서 선택되는 기로서, 그와 같은 방향족 유기 모노이소시아네이트의 예로는, 페닐이소시아네이트, (메틸페닐)이소시아네이트(각 이성체), (디메틸페닐)이소시아네이트(각 이성체), (디에틸페닐)이소시아네이트(각 이성체), (디프로필페닐)이소시아네이트(각 이성체), 나프틸이소시아네이트(각 이성체), (메틸나프틸)이소시아네이트(각 이성체), 디메틸나프틸이소시아네이트(각 이성체), 트리메틸나프틸이소시아네이트(각 이성체) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 페닐이소시아네이트가 더욱 바람직하다.
- [0397] 2) 방향족 유기 폴리이소시아네이트
- [0398] 바람직한 방향족 유기 폴리이소시아네이트는, R^1 기가, 지방족 및/또는 방향족 치환되어도 좋은 방향족환을 1 이상 함유하는 탄소수 6~85의 기로서, R^1 기 중의 방향족기를 이소시아네이트기가 치환하고, p가 2 이상인 방향족 유기 폴리이소시아네이트이다. 보다 바람직하게는 R^1 기가 탄소수 6~70의 기로서, p가 2 이상인 방향족 유기 폴

리이소시아네이트이다. 유동성 등을 고려하여 더욱 바람직하게는 R^1 기가, 1종 이상의 방향족환을 함유하고, 그 방향족환은 또한 알킬기, 아릴기, 아랄킬기로 치환되어도 좋은 탄소수 6~13의 방향족기로서, p가 2 이상인 방향족 유기 폴리이소시아네이트이다. 그와 같은 예로는, 페닐렌다이소시아네이트(각 이성체), 메틸페닐렌다이소시아네이트(각 이성체), 메틸렌디페닐렌다이소시아네이트(각 이성체), 메시틸렌다이소시아네이트(각 이성체), 비페닐렌다이소시아네이트(각 이성체), 디페닐렌다이소시아네이트(각 이성체), 프로필렌디페닐렌다이소시아네이트(각 이성체), 디페닐렌다이소시아네이트(각 이성체), 비스(이소시아네이트페녹시에탄)(각 이성체), 크실렌다이소시아네이트(각 이성체), 메톡시페닐다이소시아네이트(각 이성체), 에톡시페닐다이소시아네이트(각 이성체), 나프탈렌다이소시아네이트(각 이성체), 메틸나프탈렌다이소시아네이트(각 이성체), 하기 식 (38)로 표시되는 폴리메틸렌폴리페닐폴리이소시아네이트를 들 수 있다.



[0399]

[0400] (식 중,

[0401] b는 0~6의 정수이다.)

[0402] 3) 지방족 유기 폴리이소시아네이트

[0403] 바람직한 지방족 유기 폴리이소시아네이트는, 식 (36)으로 표시되는 이소시아네이트기를 갖는 화합물의 R^1 기가, 탄소수 1~85의 방향족 치환되어도 좋은 지방족기로서, p가 2 또는 3인 지방족 유기 폴리이소시아네이트이다. 더욱 바람직한 지방족 유기 폴리이소시아네이트는, 그 지방족기가, 선형 탄화수소기, 환형 탄화수소기, 및 상기 선형 탄화수소기와 상기 환형 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 선형 탄화수소기로 치환된 환형 탄화수소기, 환형 탄화수소기로 치환된 선형 탄화수소기 등을 가리킴)인 유기 폴리이소시아네이트이다. 보다 바람직하게는 R^1 기가 지방족기로서, 탄소수 1~70의 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기, 및 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 비환식 탄화수소기로 치환된 환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기로 치환된 비환식 탄화수소기 등을 가리킴)이며, p가 2 또는 3인 지방족 유기 폴리이소시아네이트이다. 공업적으로 대량으로 제조할 때의 유동성 등을 고려하여, 가장 바람직하게는 R^1 기가, 탄소 원자와 수소 원자로 구성되는 탄소수 6~13의 비환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기, 및 상기 비환식 탄화수소기와 상기 환식 탄화수소기에서 선택되는 적어도 1종의 기가 결합한 기(예컨대, 비환식 탄화수소기로 치환된 환식 탄화수소기, 환식 탄화수소기로 치환된 비환식 탄화수소기 등을 가리킴)인 지방족 유기 폴리이소시아네이트이다. 즉, R^1 기가, 직쇄 및/또는 분기쇄형의 알킬기, 시클로알킬기, 및 그 알킬기와 그 시클로알킬기로 구성되는 기인 경우이다. 이들의 예로서, 에틸렌다이소시아네이트, 프로필렌다이소시아네이트(각 이성체), 부틸렌다이소시아네이트(각 이성체), 펜타메틸렌다이소시아네이트(각 이성체), 헥사메틸렌다이소시아네이트(각 이성체), 데카메틸렌다이소시아네이트(각 이성체) 등의 지방족 다이소시아네이트; 헥사메틸렌트리소시아네이트(각 이성체), 노나메틸렌트리소시아네이트(각 이성체), 데카메틸렌트리소시아네이트(각 이성체) 등의 지방족 트리소시아네이트; 시클로부틸렌다이소시아네이트(각 이성체), 메틸렌디시클로헥실다이소시아네이트(각 이성체), 3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실다이소시아네이트(시스 및/또는 트랜스체), 메틸렌비스(시클로헥실다이소시아네이트)(각 이성체) 등의 치환된 환식 지방족 폴리이소시아네이트를 들 수 있다.

[0404] <<바람직한 이소시아네이트의 제조 방법-1>>

[0405] 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법은, 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물을 원료로 하고, 하기 공정 (1)~공정 (3)을 구비하고, 또한 공정 (4)~공정 (5)를 구비한다.

[0406] 공정 (1) : 유기 제1 아민과, 요소와, 유기 히드록시 화합물로부터 카르바메이트화 반응에 의해 N-치환 카르바메이트를 생성하고, 요소 및/또는 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물과, 유기 히드록시 화합물과, 암모니아를 포함하는 제1의 기상 성분을 회수하는 카르바메이트화 공정

[0407] 공정 (2) : 그 제1의 기상 성분을 응축기에 의해 응축하는 응축 공정

[0408] 공정 (3) : N-치환 카르바메이트를 열분해하여 이소시아네이트를 제조하는 이소시아네이트 제조 공정

- [0409] 공정 (4) : 그 응축기로부터 기상 성분으로서 회수되는, 암모니아를 주성분으로 하는 제2의 기상 성분을 흡수수에 흡수시키는 가스 흡수수를 생성하는 암모니아 흡수 공정
- [0410] 공정 (5) : 그 가스 흡수수를 가열하여 가스 흡수수로부터 암모니아를 분리하는 암모니아 방산 공정
- [0411] 이하, 이들 각 공정에 관해 설명한다.
- [0412] <공정 (1) : 카르바메이트화 공정>
- [0413] 공정 (1)은, 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물을 원료로 하여, 카르바메이트화 반응에 의해 카르바메이트를 생성하고, 요소 및/또는 이소시아산, 유기 히드록시 화합물, 암모니아를 포함하는 기상 성분(제1의 기상 성분)을 회수하는 카르바메이트화 공정이다.
- [0414] 본 실시형태의 공정 (1)은, 크게 나뉘,
- [0415] (1)' : 공정 (A)를 행하는 방법으로서, 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물을 "동시에" 반응시켜 N-치환 카르바메이트를 제조하는 방법,
- [0416] (1)" : 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물로 N-치환 카르바메이트를 제조하는 공정을 분할하여, 공정 (a)에서, 유기 제1 아민과 요소를 반응시켜 우레이드기를 갖는 화합물을 제조하고, 계속되는 공정 (b)에서, 그 우레이드기를 갖는 화합물과 유기 히드록시 화합물을 반응시켜 N-치환 카르바메이트를 제조하는 방법
- [0417] 의 2가지 방법을 행할 수 있다.
- [0418] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, (1)'와 (1)"의 방법이 조합되어 있어도 좋다.
- [0419] (공정 (A) : 유기 제1 아민과 탄산 유도체와 유기 히드록시 화합물을 한번에 반응시키는 카르바메이트의 제조 공정)
- [0420] (1)'의 방법에서의 "동시에"는, (1)"의 방법에서는 N-치환 카르바메이트를 제조하는 공정이 2개의 공정으로 분할되어 있는 데 비해, (1)'의 방법에서는 공정이 분할되어 있지 않다는 의미이며, 반드시 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물이 완전히 동시에 반응한다는 의미는 아니다.
- [0421] 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물을 반응시켜 N-치환 카르바메이트를 제조하는 반응 조건은, 반응시키는 화합물에 따라서도 다르지만, 유기 히드록시 화합물의 양은, 사용되는 유기 제1 아민의 아미노기에 대하여 화학 양론비로 1배~500배의 범위이다. 유기 히드록시 화합물의 사용량이 적으면 복잡하게 치환한 카르보닐 화합물 등이 생성되기 쉬워지기 때문에, 대과잉의 유기 히드록시 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 반응기의 크기를 고려하면, 바람직하게는 1배~200배의 범위, 보다 바람직하게는 1.5배~100배의 범위, 더욱 바람직하게는 2배~50배이다.
- [0422] 요소의 양은, 유기 제1 아민의 아미노기에 대하여 화학 양론비로 1배~100배의 범위이다. 요소의 사용량이 적은 경우도 복잡하게 치환한 카르보닐 화합물 등이 생성되기 쉬워지기 때문에, 과잉량의 요소를 사용하는 것이 바람직하지만, 너무 과잉의 요소를 사용하면, 오히려 복잡하게 치환한 카르보닐 화합물이 생성되기 쉬워지거나, 미반응의 요소가 잔존하여, 요소의 분리 회수(후술함)에 크게 수고하는 경우가 생긴다. 그 때문에, 바람직하게는 1.1배~10배, 보다 바람직하게는 1.5배~5배의 범위이다.
- [0423] 반응 온도는, 사용하는 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물의 반응성에 따라 다르지만, 100℃~350℃의 범위가 바람직하다. 100℃보다 낮은 온도에서는, 유기 히드록시 화합물과, 부생되는 암모니아가 강하게 결합하기 때문에, 반응이 느리거나, 반응이 거의 일어나지 않거나, 혹은, 복잡하게 치환한 카르보닐 화합물이 증가하거나 하기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 350℃보다 높은 온도에서는, 요소의 분해와 그것에 수반되는 부반응이 현저해지거나, 유기 히드록시 화합물이 탈수소 변성하거나, 혹은, 생성물인 N-치환 카르바메이트의 분해 반응이나 변성 반응 등이 일어나기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다. 이러한 관점에서, 보다 바람직한 온도는 120℃~320℃의 범위, 더욱 바람직하게는 140℃~300℃의 범위이다.
- [0424] 반응 압력은, 반응계의 조성, 반응 온도, 암모니아의 제거 방법, 반응 장치 등에 따라 다르며, 감압, 상압, 가압으로 행할 수 있지만, 통상 0.01 kPa~10 MPa(절대압)의 범위에서 실시되는 것이 바람직하다. 공업적 실시의 용이성을 고려하면, 감압, 상압이 바람직하고, 0.1 kPa~1.5 MPa(절대압)의 범위가 바람직하다.
- [0425] 상기 공정 (A)에 있어서, N-치환 카르바메이트가 생성되는 반응은 주로 액상으로 행해지는 경우가 많다. 따라서, 유기 히드록시 화합물은, 반응 조건하에서 액상 성분으로서 존재하고 있는 것이 바람직하다. 한편, 후

술하는 바와 같이, 그 유기 히드록시 화합물과, 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물(상세한 것은 후술함)은, 기상 성분으로서 응축기에 도입되어 응축기에 의해 응축되기 때문에, 유기 히드록시 화합물은 반응 조건하에서 기상 성분으로서도 존재하는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 반응 조건은, 유기 히드록시 화합물의 일부가 액상 성분으로서 존재하고, 일부가 기상 성분으로서 존재하도록 설정된다. 복수의 유기 히드록시 화합물로 구성되는 유기 히드록시 조성물을 사용하는 경우는, 적어도 1종의 유기 히드록시 화합물이 액상 성분으로서 존재하도록 반응 조건을 설정한다. 이러한 반응 조건(반응 온도, 압력)은, 사용하는 유기 히드록시 화합물의 성질, 특히, 온도와 증기압의 상관에 밀접하게 관계하고 있기 때문에, 사용하는 유기 히드록시 화합물의 성질(온도와 증기압의 상관)을 측정 또는 조사해 두고, 반응 조건을 결정하기 위한 지표로 한다. 참고로, 온도와 물질의 증기압의 상관은, 그 물질의 순도, 공존하는 화합물이나 그 양에 따라서도 크게 다른 것은 당업자에게는 상식이며, 반응 조건을 설정할 때에도, 상기 유기 히드록시 화합물의 성질(온도와 증기압의 상관)뿐만 아니라, 공존하는 화합물이나 그 양도 감안해야 하는 것은 명백하다.

[0426] 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물로부터 N-치환 카르바메이트가 생성되는 반응은, 평형 반응이며, 반응이 크게 원계에 치우쳐 있다. 따라서, N-치환 카르바메이트의 수율을 높이기 위해서는, 가능한 한 부생되는 암모니아를 계외로 제거하면서 반응을 행할 필요가 있다. 바람직하게는 반응액 중의 암모니아 농도가 1000 ppm 이하, 보다 바람직하게는 300 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 100 ppm 이하, 가장 바람직하게는 10 ppm 이하가 되도록 암모니아를 제거한다. 그 방법으로는, 반응 증류법, 불활성 가스에 의한 방법, 막분리, 흡착 분리에 의한 방법 등을 행할 수 있다. 예컨대, 상기 반응 증류법이란, 반응하에서 차례대로 생성되는 암모니아를 증류에 의해 기체상으로 분리하는 방법이다. 암모니아의 증류 효율을 높이기 위해, 용매 또는 유기 히드록시 화합물의 비등하에서 행할 수도 있다. 또한, 불활성 가스에 의한 방법이란, 반응하에서 차례대로 생성되는 암모니아를, 기체상으로 불활성 가스에 동반시킴으로써 반응계로부터 분리하는 방법이다. 불활성 가스로는, 예컨대, 질소, 헬륨, 아르곤, 탄산 가스, 메탄, 에탄, 프로판 등을, 단독으로 혹은 혼합하여 사용하고, 그 불활성 가스를 반응계 중에 도입하는 방법이 바람직하다. 흡착 분리하는 방법에 있어서 사용되는 흡착제로는, 예컨대, 실리카, 알루미늄, 각종 제올라이트류, 규조토류 등의 상기 반응이 실시되는 온도 조건하에서 사용 가능한 흡착제를 들 수 있다. 이들 암모니아를 계외로 제거하는 방법은, 단독으로 실시해도 좋고, 복수종의 방법을 조합하여 실시해도 좋다.

[0427] 상기 반응에 있어서, 예컨대, 반응 속도를 높일 목적으로 촉매를 사용할 수 있다. 이러한 촉매로는, 예컨대, 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 바륨의 메틸레이트, 에틸레이트, 부틸레이트(각 이성체) 등의 염기성 촉매, 희토류 원소, 안티몬, 비스무트의 단체 및 이들 원소의 산화물, 황화물 및 염류, 붕소 단체 및 붕소 화합물, 주기율표의 구리족, 아연족, 알루미늄족, 탄소족, 티탄족의 금속 및 이들의 금속 산화물 및 황화물, 주기율표의 탄소를 제외한 탄소족, 티탄족, 바나듐족, 크롬족 원소의 탄화물 및 질화물이 바람직하게 이용된다. 촉매를 사용하는 경우, 그 사용량은 특별히 제한되지 않지만, 유기 제1 아민의 아미노기에 대하여 화학 양론비로 0.0001~100배의 범위에서 사용할 수 있다. 촉매를 첨가하면, 그 촉매를 제거할 필요가 생기는 경우가 많기 때문에, 바람직하게는 촉매를 첨가하지 않고 행한다. 촉매를 사용한 경우, 반응후에 촉매는 제거해도 좋다. 본 실시형태에서의 공정 중에 생성되는 화합물에 악영향을 미치는 경우도 있기 때문에, N-치환 카르바메이트를 열분해하여 이소시아네이트를 얻고, 그 이소시아네이트를 정제하는 과정의 사이에 분리 또는 제거하는 것이 바람직하다. 이소시아네이트와 상기 촉매가 공존한 상태로 보존되면, 변색 등의 바람직하지 않은 현상이 발생하는 경우도 있다. 촉매를 제거하는 방법으로는, 공지의 방법을 이용할 수 있고, 막분리, 증류 분리, 정석 등의 방법을 바람직하게 사용할 수 있다. 촉매에 관해서는, 공정 (A)에 한정되지 않고, 상기 이유로 제거하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 촉매를 사용한 공정의 종료마다 제거한다. 촉매를 제거하는 방법은 상기와 같은 공지의 방법을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0428] 반응 시간(연속 반응의 경우는 체류 시간)은, 반응계의 조성, 반응 온도, 암모니아의 제거 방법, 반응 장치, 반응 압력 등에 따라 다르지만, 통상 0.01~100시간이다. 반응 시간은, 목적 화합물인 N-치환 카르바메이트의 생성량에 따라 결정할 수도 있다. 예컨대, 반응액을 샘플링하여, 상기 반응액 중의 N-치환 카르바메이트의 함유량을 정량하고, 사용한 유기 아민에 대하여 10% 이상의 수율로 생성하고 있는 것을 확인한 후 반응을 정지해도 좋고, 그 수율이 90% 이상인 것을 확인한 후 반응을 정지해도 좋다.

[0429] 상기 반응에 있어서, 반드시 반응 용매를 사용할 필요는 없지만, 반응 조작을 용이하게 하는 등의 목적으로 적당한 용매, 예컨대, 펜탄(각 이성체), 헥산(각 이성체), 헵탄(각 이성체), 옥탄(각 이성체), 노난(각 이성체), 데칸(각 이성체) 등의 알칸류;

[0430] 벤젠, 톨루엔, 크실렌(각 이성체), 에틸벤젠, 디이소프로필벤젠(각 이성체), 디부틸벤젠(각 이성체), 나프탈렌

등의 방향족 탄화수소 및 알킬 치환 방향족 탄화수소류;

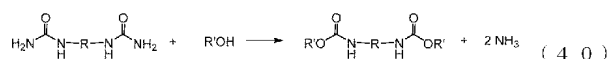
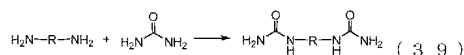
- [0431] 아세토니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴 화합물;
- [0432] 클로로벤젠, 디클로로벤젠(각 이성체), 브로모벤젠, 디브로모벤젠(각 이성체), 클로로나프탈렌, 브로모나프탈렌, 니트로벤젠, 니트로나프탈렌 등의 할로겐 또는 니트로기에 의해 치환된 방향족 화합물류;
- [0433] 디페닐, 치환 디페닐, 디페닐메탄, 터페닐, 안트라센, 디벤질톨루엔(각 이성체) 등의 다환 탄화수소 화합물류;
- [0434] 시클로헥산, 시클로펜탄, 시클로옥탄, 에틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소류;
- [0435] 메틸에틸케톤, 아세토페논 등의 케톤류; 디부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 벤질부틸프탈레이트 등의 에스테르류;
- [0436] 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 디페닐에테르, 디페닐설피드 등의 에테르류 및 티오에테르류;
- [0437] 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤 화합물;
- [0438] 아세트산에틸, 벤조산에틸 등의 에스테르 화합물;
- [0439] 디메틸설파이드, 디페닐설파이드 등의 설파이드류 등을 반응 용매로서 적합하게 사용한다. 물론, 상기 반응에 있어서 과잉량 사용하는 유기 히드록시 화합물도, 반응 용매로서 적합하게 사용된다.
- [0440] 상기 반응은, 유기 히드록시 화합물 및 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물, 및 반응에서 부생되는 암모니아를 함유하는 기체상과, 상기 반응을 행하는 액상을 갖는 계에서 실시한다. 반응 조건에 따라서는 기상에서라도 상기 반응이 일어나는 경우도 있지만, 상기 반응의 많은 부분은 액상으로 행해진다. 그 때에, 상기 반응이 행해지는 반응기 중의 액상 용량 함량은 50% 이하가 바람직하다. 장기간에 걸쳐 연속적으로 상기 반응을 실시한 경우에, 운전 조건(온도, 압력 등)의 변동 등에 의해, 폴리머형의 부생물이 생기는 경우가 있지만, 반응기 중의 액상 용량 함량이 많으면, 이러한 폴리머형의 부생물의 반응기에 대한 부착·축적을 회피할 수 있다. 그러나, 너무 액상 용량 함량이 많으면, 부생되는 암모니아의 제거 효율이 악화되어 N-치환 카르바메이트의 수율을 저하시키는 경우가 있기 때문에, 기상에 대한 액상 용량 함량은, 바람직하게는 50% 이하, 보다 바람직하게는 30% 이하, 더욱 바람직하게는 20% 이하이다(그 액상 용량 함유량이란, 조형 반응기의 경우는 반응조부, 탑형 반응기의 경우는 피드단보다 아래의 단(탑바닥부 및 리보일러 부분을 포함하지 않음), 박막 증류기에서는, 박막 증류기 용량에 대한 액상 용량비를 나타냄).
- [0441] 상기 반응을 실시할 때에 사용하는 반응기는, 응축기를 구비한 반응기라면 특별히 제한이 없고, 공지의 반응기를 사용할 수 있지만, 응축기를 구비한 조형 및/또는 탑형의 반응기가 바람직하게 사용된다. 반응기의 재질에도 특별히 제한은 없고, 공지의 재질을 사용할 수 있다. 예컨대, 유리제, 스테인레스제, 탄소강제, 하스텔로이제나, 기재에 글라스 라이닝을 한 것이나, 테플론(등록상표) 코팅을 한 것도 사용할 수 있다. SUS304나 SUS316, SUS316L 등이 저렴하기도 하여, 바람직하게 사용할 수 있다. 필요에 따라서, 유량계, 온도계 등의 계장 기기, 리보일러, 펌프, 컨덴서 등의 공지의 프로세스 장치를 부가해도 좋고, 가열은 스팀, 히터 등의 공지의 방법이어도 좋고, 냉각도 자연 냉각, 냉각수, 브라인 등 공지의 방법을 사용할 수 있다. 필요에 따라서 공정을 부가해도 상관없다. 예컨대, 생성되는 암모니아를 제거하는 공정, 유기 제1 아민을 정제하는 공정, 요소를 유기 히드록시 화합물에 용해하는 공정, 유기 히드록시 화합물을 용해하는 공정, 유기 히드록시 화합물을 분리 및/또는 정제하는 공정, 생성된 반응액으로부터 N-치환 카르바메이트를 정제하는 공정, 부생성물 등을 소각하거나 폐기하는 공정 등, 그 업자, 그 엔지니어가 설정할 수 있는 범위의 공정이나 장치를 부가해도 상관없다.
- [0442] (공정 (a)~공정 (b)) : 우레이드기를 갖는 화합물과 유기 히드록시 화합물을 반응시키는 N-치환 카르바메이트의 제조 방법)
- [0443] 상기와 같이, 본 실시형태의 N-치환 카르바메이트의 제조 방법은, 크게 나뉘,
- [0444] (1)' : 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물을 "동시에" 반응시켜 N-치환 카르바메이트를 제조하는 방법,
- [0445] (1)" : 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물을 반응시켜 N-치환 카르바메이트를 제조하는 공정을 분할하여, 제1 공정(공정 (a))에서, 유기 제1 아민과 요소를 반응시켜 우레이드기를 갖는 화합물을 제조하고, 계속되는 제2 공정(공정 (b))에서, 그 우레이드기를 갖는 화합물과 유기 히드록시 화합물을 반응시켜 N-치환 카르바

메이트를 제조하는 방법의 2가지 방법을 행할 수 있다.

[0446] 이하, (1)"의 방법에 관해 설명한다.

[0447] 본 발명자들은, 공정 (A)에서 N-치환 카르바메이트가 생성되는 반응은, 이하와 같은 여러가지 반응이 조합하여 성립한다고 생각하고 있다. 또, 이하의 설명에서는, 설명을 간단하게 하기 위해, 유기 제1 아민으로서 2개의 아미노기를 갖는 유기 제1 아민을 사용하여 예시한다. 물론, 여기서 예시한 것 이외의 유기 제1 아민을 사용하는 경우도 마찬가지이다.

[0448] 유기 제1 아민과 요소로부터 우레이드기를 갖는 화합물이 생성되는 반응(예컨대 하기 식 (39)), 그 우레이드기를 갖는 화합물과 유기 히드록시 화합물로부터 N-치환 카르바메이트가 생성되는 반응(예컨대 하기 식 (40))으로 이루어진다.



[0449]

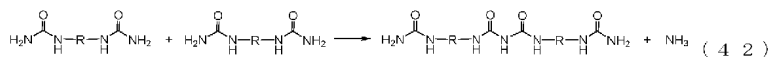
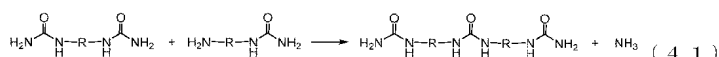
(식 중;

[0450]

R은, 각각 독립적으로, 2개의 치환기로 치환된 유기기를 나타낸다.)

[0451]

[0452] 상기 식 (39)의 우레이드기를 갖는 화합물을 생성하는 반응에서는, 부반응으로서, 예컨대 하기 식 (41)로 표시되는 우레이드기를 갖는 화합물과 유기 제1 아민으로부터 우레일렌기를 갖는 화합물이 생성되는 반응, 또한, 예컨대 하기 식 (42)로 표시되는 우레이드기를 갖는 화합물이 축합하여 뷰렛기를 갖는 화합물이 생성되는 반응이 함께 발생하는 경우가 있다.



[0453]

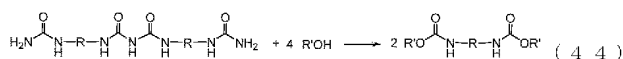
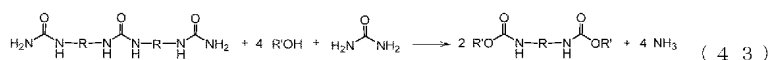
(식 중;

[0454]

R은, 각각 독립적으로, 2개의 치환기로 치환된 유기기를 나타낸다.)

[0455]

[0456] 그 우레일렌기를 갖는 화합물은, 하기 식 (43)과 같이, 요소와 유기 히드록시 화합물과 반응하여 N-치환 카르바메이트를 생성하고, 예컨대 뷰렛기를 갖는 화합물과 유기 히드록시 화합물은, 하기 식 (44)와 같이 반응하여 N-치환 카르바메이트를 생성한다고 추정된다.



[0457]

(식 중;

[0458]

R은, 각각 독립적으로, 2개의 치환기로 치환된 유기기를 나타내고,

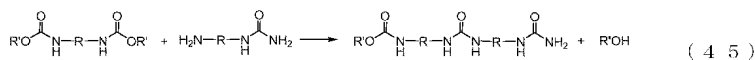
[0459]

R'OH는, 1가의 히드록시 화합물을 나타낸다.)

[0460]

[0461] 이와 같이, 상기 (1)'의 방법에서는, 여러가지는 중간체를 경유하여 N-치환 카르바메이트가 제조된다. 본 발명자들이 검토한 결과, 특히 상기 식 (43), (44)의 반응에 의한 N-치환 카르바메이트의 생성 속도는, 상기 식 (40)에 의한 N-치환 카르바메이트의 생성 속도에 비교해서 느린 것이 판명되었다. 즉, N-치환 카르바메이트를 어느 수준 이상의 수율로 얻고자 하면, 상기 식 (43), (44)의 반응이 느리기 때문에 반응 시간이 길어지는 것을 의미하고, 반응 시간이 길어지면, 먼저 생성한 N-치환 카르바메이트를 반응 온도 조건하에서 장시간 유지하게 되고, N-치환 카르바메이트의 열변성 반응을 일으켜 N-치환 카르바메이트의 수율 저하를 초래하는 경우가 있었다. 또한, N-치환 카르바메이트의 열변성 반응을 회피하기 위해 단시간에 반응을 끝내는 경우는, 중간체로서 생

성하고 있는 우레일렌기를 갖는 화합물(예컨대 상기 식 (41)의 우변의 화합물)이나 뷰렛 결합을 갖는 화합물(예컨대 상기 식 (42)의 우변의 화합물)이 많이 잔존한 상태가 되어, N-치환 카르바메이트의 수율이 저하되는 경우가 많았다. 또한, 비교적 반응이 빠른, 상기 식 (40)의 반응에 의해 생성되는 N-치환 카르바메이트가, 미반응의 유기 제1 아민의 아민 말단(-NH₂기)과 반응하여, 우레일렌기를 갖는 화합물을 생성하는 경우도 있었다(예컨대 하기 식 (45)의 반응).



[0462]

(식 중;

[0463]

R은, 각각 독립적으로, 2개의 치환기에 의해 치환된 유기기를 나타내고,

[0464]

R'OH는, 히드록시 화합물을 나타낸다.)

[0465]

이와 같이, 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물을 "동시에" 반응시켜 N-치환 카르바메이트를 제조하는 방법은, 반응 조건이나, 반응에 사용하는 화합물 등에 따라서는, 충분한 수율로 N-치환 카르바메이트를 얻을 수 없는 경우도 있었다.

[0466]

이러한 과제는, 상기 (1)"의 방법, 즉, 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물을 반응시켜 N-치환 카르바메이트를 제조하는 공정을 분할하여, 제1 공정(공정 (a))에서, 유기 제1 아민과 요소를 반응시켜 우레이드기를 갖는 화합물을 제조하고, 계속되는 제2 공정(공정 (b))에서, 그 우레이드기를 갖는 화합물과 유기 히드록시 화합물을 반응시켜 N-치환 카르바메이트를 제조하는 방법에 의해 해결되는 경우가 많다. 그 방법에 있어서 중요한 것은 물론 공정 (a)이지만, 상기 공정 (a)에 있어서는 놀랍게도, 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물이 공존하는 계에 있어서, 유기 아민과 요소의 비를 특정한 범위로 함으로써, 상기 식 (39)의 반응을 우선적으로 일으켜 우레이드기를 갖는 화합물을 선택적으로 제조할 수 있다.

[0467]

본 실시형태의 방법에 있어서 바람직하게 실시되는 상기 (1)"에 해당하는 방법은, 하기 공정 (a)~공정 (b)를 순서대로 행하여 이루어지는 공정에 의해 N-치환 카르바메이트를 제조하는 방법이다.

[0468]

공정 (a) : 유기 제1 아민과 요소를 반응시켜, 우레이드기를 갖는 화합물을 포함하는 반응 혼합물을 얻는 공정,

[0469]

공정 (b) : 상기 공정 (a)에서 얻은 우레이드기를 갖는 화합물과, 유기 히드록시 화합물을 반응시켜, N-치환 카르바메이트를 제조하는 공정.

[0470]

이하, 공정 (a) 및 공정 (b)에 관해 설명한다.

[0471]

(공정 (a))

[0472]

공정 (a)는, 유기 제1 아민과 요소를 반응시켜, 우레이드기를 갖는 화합물을 함유하는 반응 혼합물을 얻는 공정이다.

[0473]

유기 제1 아민과 요소의 반응을 행하는 반응 조건은, 반응시키는 화합물에 따라 다르지만, 그 유기 제1 아민의 아미노기의 수에 대한 요소의 수는 1~100배의 범위이다. 요소의 사용량이 적은 경우는, 상기 식 (41)에 기인한다고 추정되는, 우레일렌기를 갖는 화합물 등의 복잡하게 치환한 카르보닐 화합물 등이 생성되기 쉬워진다. 따라서, 과잉량의 요소를 사용하는 것이 바람직하다.

[0474]

또한, 공정 (a)의 반응계 중에 과잉량 존재하는 요소가, 생성되는 우레이드기를 갖는 화합물을 안정화시키는 효과를 가진다고 추정하고 있다. 반응 조건에 따라서는, 그 우레이드기를 갖는 화합물을 제조하는 과정에서, 뷰렛 결합을 갖는 화합물(예컨대 하기 식 (42)의 우변의 화합물)이나 뷰렛 말단을 갖는 화합물이 생성된다. 목적으로 하는 우레이드기를 갖는 화합물을 고선택율로 생성시키기 위해서는, 이러한 화합물의 생성을 억제하는 것이 필요하다. 반응계 중의 요소와 이러한 화합물의 생성량에 밀접한 관계가 있고, 요소가 많을수록 이러한 화합물이 저감되는 경향이 있다.

[0475]

이와 같이, 요소를 과잉량 사용하는 것은, 우레이드기를 갖는 화합물을 고선택율로 생성시키기 때문에 바람직하다. 그러나, 너무 과잉의 요소를 사용하면, 반응기의 크기가 커져 공업적인 실시가 어려워지거나, 후술하는 요소의 분리, 회수에 지장을 초래하는 경우가 있다. 따라서, 그 유기 제1 아민의 아미노기의 수에 대한 요소의 수는, 보다 바람직하게는 1.1~10배의 범위, 더욱 바람직하게는 1.5~5배의 범위이다.

[0476]

- [0477] 또한, 상기와 같은 요소의 역할을 감안하여, 반응을 행할 때의 조작에도 주의를 기울일 필요가 있다. 즉, 반응계 중의 요소의 수가, 유기 제1 아민의 아미노기의 수에 대하여 항상 과잉인 상태(가능하다면 대과잉이 되는 상태)를 유지하도록, 예컨대 사용하는 요소의 전량을 반응 용매(상세한 것은 후술함)에 미리 용해하여 혼합액으로 하고, 그 혼합액에 유기 제1 아민을 첨가하는 방법이 바람직하게 실시된다.
- [0478] 다음으로 계 중의 암모니아 농도에 관해 설명한다. 또, 여기서 설명하는 암모니아 농도의 적합한 범위는, 우레이드기를 갖는 화합물이 어느 정도(예컨대 유기 아민에 대한 수율로 5% 이상) 생성된 후의 반응액 중의 암모니아 농도를 대상으로 하고 있고, 반응 초기에 관해서는 대상으로 하지 않는다.
- [0479] N-치환 카르바메이트를 생성하는 반응(예컨대 상기 식 (40)의 반응)은 평형 반응이며, 그 평형은 크게 원계에 치우쳐 있다. 그런데, 우레이드기를 갖는 화합물을 생성하는 반응(상기 식 (39)의 반응)은, 평형이 크게 생성측에 치우쳐 있는 반응, 혹은, 불가역 반응이며, 계 중의 암모니아 농도에 거의 의존하지 않는다. 따라서, 공정 (a)의 반응액 중의 암모니아 농도를 어느 정도의 수준 이상으로 유지함으로써, 생성되는 우레이드기를 갖는 화합물과 방향족 히드록시 화합물의 반응에 의한 N-치환 카르바메이트의 생성(상기 식 (40)의 반응)을 억제하여, 우레이드기를 갖는 화합물을 선택적으로 생성시킬 수 있고, 또한 암모니아를 어느 정도 이상으로 유지함으로써, 부반응을 억제하여, 선택을 좋게 우레이드기를 갖는 화합물을 얻을 수 있다. 이러한 효과를 나타내는 바람직한 암모니아 농도는 10 ppm보다 높고, 보다 바람직하게는 100 ppm보다 높고, 더욱 바람직하게는 300 ppm보다 높고, 가장 바람직하게는 1000 ppm보다 높은 농도이다.
- [0480] 공정 (a)의 반응 온도는, 30℃~250℃의 범위에서 실시할 수 있다. 반응 속도를 높이기 위해서는 고온이 바람직하지만, 한편, 고온에서는 바람직하지 않은 반응(예컨대, 요소의 분해 반응이나 그것에 기인하는 복잡한 부반응 등)이 일어나, 복잡하게 치환했다. 요소 화합물이나 카르보닐 화합물을 생성하는 경우가 있기 때문에, 보다 바람직하게는 50℃~200℃, 더욱 바람직하게는 70℃~180℃의 범위이다. 반응 온도를 일정하게 하기 위해, 공정 (a)를 행하는 반응기에 공지의 냉각 장치, 가열 장치를 설치해도 좋다.
- [0481] 반응 압력은, 사용하는 화합물의 종류, 반응계의 조성, 반응 온도, 반응 장치 등에 따라 다르지만, 통상 0.01 kPa~10 MPa(절대압)의 범위에서 실시되는 것이 바람직하고, 공업적 실시의 용이성을 고려하면, 0.1 kPa~5 MPa(절대압)의 범위가 바람직하다.
- [0482] 반응 시간(연속법의 경우는 체류 시간)에 특별히 제한은 없고, 통상 0.001~100시간, 바람직하게는 0.01~80시간, 보다 바람직하게는 0.1~50시간이다. 또한, 반응액을 채취하여, 예컨대, 액체 크로마토그래피에 의해, 우레이드기를 갖는 화합물이 원하는 양만큼 생성되어 있는 것을 확인하고, 반응을 종료할 수도 있다. 공정 (a)는, 우레이드기를 갖는 화합물을 제조하는 공정이지만, 상기 공정 (a)에 있어서, 미반응의 유기 제1 아민에 유래하는 아미노기가 많이 존재하고 있으면, 공정 (a)의 후에 행하는 공정 (b)에 있어서, 우레이드기를 갖는 화합물 등을 생성하고, N-치환 카르바메이트의 생성량이 저하될 뿐만 아니라, 반응기에 대한 부착, 고화가 발생하는 경우가 많다. 따라서, 공정 (a)에서는, 가능한 한 높은 수율로 우레이드기를 갖는 화합물을 생성해 두고, 유기 제1 아민에 유래하는 아미노기의 양을 저감해 두는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 우레이드기를 갖는 화합물을 구성하는 우레이드기의 수에 대한, 유기 아민에 유래하는 아미노기의 수의 비가, 바람직하게는 0.25 이하, 보다 바람직하게는 0.1 이하, 더욱 바람직하게는 0.05 이하가 될 때까지 반응을 계속하는 것이 바람직하다.
- [0483] 본 실시형태에 있어서, 필요에 따라서 촉매를 사용할 수 있고, 예컨대, 주석, 납, 구리, 티탄 등의 유기 금속 화합물이나 무기 금속 화합물, 알칼리 금속, 알칼리 토금속의 알콜레이트로서, 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 바륨의 메틸레이트, 에틸레이트, 부틸레이트(각 이성체) 등의 염기성 촉매 등을 사용할 수 있다.
- [0484] 상기 공정 (a)의 반응은, 반응액의 점도를 저하시키는, 및/또는, 반응액을 균일한 계로 하는 관점에서, 바람직하게는 용매의 존재하에 있어서 실시된다. 용매로는, 예컨대, 펜탄(각 이성체), 헥산(각 이성체), 헵탄(각 이성체), 옥탄(각 이성체), 노난(각 이성체), 데칸(각 이성체) 등의 알칸류;
- [0485] 벤젠, 톨루엔, 크실렌(각 이성체), 에틸벤젠, 디소프로필벤젠(각 이성체), 디부틸벤젠(각 이성체), 나프탈렌 등의 방향족 탄화수소 및 알킬 치환 방향족 탄화수소류;
- [0486] 아세토니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴 화합물;
- [0487] 클로로벤젠, 디클로로벤젠(각 이성체), 브로모벤젠, 디브로모벤젠(각 이성체), 클로로나프탈렌, 브로모나프탈렌, 니트로벤젠, 니트로나프탈렌 등의 할로젠 또는 니트로기에 의해 치환된 방향족 화합물류;
- [0488] 디페닐, 치환 디페닐, 디페닐메탄, 터페닐, 안트라센, 디벤질톨루엔(각 이성체) 등의 다환 탄화수소 화합물류;

- [0489] 시클로헥산, 시클로펜탄, 시클로옥탄, 에틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소류;
- [0490] 메틸에틸케톤, 아세토페논 등의 케톤류; 디부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 벤질부틸프탈레이트 등의 에스테르류;
- [0491] 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 디페닐에테르, 디페닐술폰 등의 에테르류 및 티오에테르류;
- [0492] 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤 화합물; 아세트산에틸, 벤조산에틸 등의 에스테르 화합물;
- [0493] 디메틸술폰시드, 디페닐술폰시드 등의 술폰시드류, 물, 알콜이나 방향족 히드록시 화합물 등의 히드록시 화합물 등을 반응 용매로서 적합하게 사용할 수 있지만, 생성물인 우레이드기를 갖는 화합물의 용해성의 관점에서, 바람직하게는 물, 유기 히드록시 화합물(알콜, 방향족 히드록시 화합물)이다. 또, 이들 용매는, 단독으로도 사용할 수 있고, 2종 이상의 혼합물로도 사용할 수 있다.
- [0494] 유기 히드록시 화합물, 공정 (b)에서 사용하는 유기 히드록시 화합물과 완전히 동일해도 좋고 일부가 동일해도 좋고 상이해도 좋지만, 조작이 용이해지기 때문에, 유기 히드록시 화합물은, 공정 (b)에서 사용하는 유기 히드록시 화합물과 동일한 것이 바람직하다. 이하에 설명하지만, 공정 (a)의 반응을, 방향족 히드록시 화합물의 존재하에 행하거나, 공정 (a)의 반응을 알콜 또는 방향족 히드록시 화합물 존재하에 행한 후에, 방향족 히드록시 화합물을 가하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0495] 여기에 나타난 반응 용매는, 임의의 양을 사용할 수 있지만, 반응 용매로서 알콜을 사용하는 경우는, 그 유기 제1 아민의 아미노기에 대하여, 화학 양론비로 1배보다 많고 100배보다 적은 범위에서 사용할 수 있다. 반응액의 유동성을 향상시키고 반응을 효율적으로 진행시키기 위해서는, 그 유기 제1 아민의 아미노기에 대하여 과잉의 알콜을 사용하는 것이 바람직하지만, 너무 많은 알콜을 사용하면 반응기가 커지는 등의 폐해도 있기 때문에, 보다 바람직하게는 그 유기 제1 아민의 아미노기에 대하여, 보다 바람직하게는 화학 양론비로 5배보다 많고 50배보다 적은 범위, 더욱 바람직하게는 8배보다 많고 20배보다 적은 범위에서 사용할 수 있다.
- [0496] 또한, 공정 (a)의 반응 용매로서 방향족 히드록시 화합물을 사용하는 경우는, 그 유기 제1 아민의 아미노기에 대하여, 화학 양론비로 1배보다 많고 100배보다 적은 범위에서 사용할 수 있다. 반응액의 유동성을 향상시키고 반응을 효율적으로 진행시키기 위해서는, 그 유기 제1 아민의 아미노기에 대하여 과잉의 방향족 히드록시 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 너무 많은 방향족 히드록시 화합물을 사용하면 반응기가 커지는 등의 폐해도 있기 때문에, 보다 바람직하게는 그 유기 제1 아민의 아미노기에 대하여, 보다 바람직하게는 화학 양론비로 2배보다 많고 50배보다 적은 범위, 더욱 바람직하게는 3배보다 많고 20배보다 적은 범위에서 사용할 수 있다.
- [0497] 상기 식 (17)로 표시되는 알콜 및 상기 식 (18)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물로 표시되는 유기 히드록시 화합물 중에서도, 생성되는 우레이드기를 갖는 화합물의 용해성을 고려하면, 방향족 히드록시 화합물이 바람직하게 사용된다. 예컨대, 일본 특허 공개 평6-41045호 공보에는, 요소와 헥사메틸렌디아민의 반응에 의해 생성되는 폴리헥사메틸렌-요소가 n-부탄올에 용해되기 어렵다는 취지의 설명이 있지만, 이런 점에서, 방향족 히드록시 화합물은, 우레이드기를 갖는 화합물을 비롯한 여러가지 반응 생성물의 용해성이 우수한 경우가 많다. 또한, 방향족 히드록시 화합물은, 유기 제1 아민과 요소의 반응을 촉진한다는 효과도 발휘한다. 이러한 효과를 발현하는 기구에 관해서는 분명하지 않지만, 일반적으로, 요소는 수소 결합에 의해 회합 상태를 취하는 경향이 크지만, 방향족 히드록시 화합물은 산성의 히드록시기를 가지며, 그 히드록시기가 요소 분자간의 회합을 억제하여, 요소의 반응점(요소의 카르보닐기를 구성하는 탄소로 추정됨)에 대한 아민의 접근을 용이하게 하기 때문에이 아닌가라고, 본 발명자들은 추측하고 있다.
- [0498] 반응 용매로서 방향족 히드록시 화합물을 사용하는 경우는, 방향족 히드록시 화합물을 단독으로 이용해도 좋고, 다른 용매와 혼합하여 사용해도 좋지만, 방향족 히드록시 화합물의 사용량은 상기 값의 범위로 한다. 공정 (a)를 알콜의 존재하에 행한 후, 방향족 히드록시 화합물을 가하는 경우에도, 상기 범위에서 방향족 히드록시 화합물을 사용한다. 그 때, 공정 (a)의 반응시에 사용하는 알콜량도, 유기 제1 아민에 대하여 상기 방향족 히드록시 화합물로 나타난 화학 양론비의 알콜을 사용한다. 공정 (a)에서 물을 사용하는 경우는, 방향족 히드록시 조성물 및/또는 알콜과 함께 사용하는 것이 바람직하다. 물만을 용매로서 사용할 수도 있지만, 공정 (a)의 종료후, 물의 제거가 필요해지는 경우가 있다. 또한, 공정 (a) 종료후에 상기 양의 방향족 히드록시 화합물을 가하면, 수상과 유기상으로 분리되거나, 방향족 히드록시 화합물이나 우레이드기를 갖는 화합물이 고화하는 경우가 있어, 공정 (b)를 실시할 때에 균일한 액을 송액할 수 없거나, 이송용 펌프나 배관이 막히거나 하는 경우가 있다. 따라서, 공정 (a)에서 물만을 용매로서 사용하는 경우는, 방향족 히드록시 화합물을 가하는 전, 혹은 첨가후에 물

을 제거한다. 제거하는 양은, 사용하는 화합물이나 조성에 따라 다르지만, 제거후의 반응액(혹은 혼합액) 중에 10 ppm~10 wt%, 바람직하게는 10 ppm~5%, 더욱 바람직하게는 10 ppm~2%의 범위가 될 때까지 제거한다. 제거하는 방법은 공지의 물을 제거하는 방법을 사용할 수 있다. 예컨대, 감압 혹은 상압으로 증류 제거하는 방법, 제올라이트 등의 흡착제를 이용하는 방법, 아세탈 등의 가수분해성 화합물을 첨가하여 가수분해 반응으로 제거하는 방법, N,N-디시클로헥실카르보디이미드와 같은 물과 반응하는 화합물로 제거하는 방법을 바람직하게 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는 증류에 의한 방법이다. 공정 (a)에서, 방향족 히드록시 조성물 및/또는 알콜과 함께 물을 용매로서 사용하는 경우는, 상기 반응 중의 수분량이 10 ppm~10 wt%, 바람직하게는 10 ppm~5%, 더욱 바람직하게는 10 ppm~2%의 범위에서 사용한다. 공정 (a)의 반응은, 놀랍게도 물의 존재에 의해 반응 속도가 향상된다는 것을 본 발명자들은 발견했다. 따라서, 반응 중에 물이 공존하는 것은 바람직한 방법이다. 이 효과의 상세한 것은 해명되지 않았지만, 유기 제1 아민의 구핵성을 높이는 효과를, 물이 발현하고 있는 것은 아닌것이라고 추정하고 있다.

[0499] 상기 반응을 실시할 때에 사용하는 반응 장치는, 특별히 제한이 없고, 공지의 반응기를 사용할 수 있다. 예컨대, 교반조, 가압식 교반조, 감압식 교반조, 탑형 반응기, 증류탑, 충전탑, 박막 증류기, 튜브형 반응기 등, 반응 방법이나 조건에 따라서, 종래 공지의 반응기를 적절하게 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 반응은 배치식이어도 좋고 연속 유동식이어도 좋으며, 각각의 반응 형식에 맞춰 반응 장치를 선택하면 된다. 효율적으로 반응을 실시하는 관점에서는 연속 유동식이 바람직하고, 원료 용액을 내경이 작은 튜브형의 유로(배관) 중에 유통시켜 반응을 행하면 효율이 좋은 경우가 많다. 그 경우, 유로의 굵기나 길이가 중요하지만, 우레이드기를 갖는 화합물의 제조량과 증공 내부의 용적에 대한 열전도면의 면적, 필요한 체류 시간(반응 시간)에 따라 적절하게 결정할 수 있다. 1개의 유로는, 그 전방부를 공급 공정, 후방부를 반응 공정으로서 공용할 수도 있다. 이 경우, 유로를 흐르는 용액이 목적으로 하는 온도에 도달할 수 있는 부분을 반응 공정용, 그것 이외의 부분을 공급 공정용으로 간주할 수 있다.

[0500] 반응기의 재질에도 특별히 제한은 없고, 공지의 재질을 사용할 수 있다. 예컨대, 유리제, 스테인레스제, 탄소강제, 하스텔로이제나, 기재에 글라스 라이닝을 한 것이나, 테플론(등록상표) 코팅을 한 것도 사용할 수 있다. SUS304나 SUS316, SUS316L 등이 저렴하기도 하여, 바람직하게 사용할 수 있다. 필요에 따라서, 유량계, 온도계 등의 계장 기기, 압력을 유지하는 기구, 리보일러, 펌프, 컨테이너 등의 공지의 프로세스 장치를 부가해도 좋고, 가열은 스팀, 히터 등의 공지의 방법이어도 좋고, 냉각도 자연 냉각, 냉각수, 브라인 등 공지의 방법을 사용할 수 있다. 필요에 따라서 공정을 부가해도 상관없다. 예컨대, 생성되는 암모니아를 제거하는 공정, 유기 제1 아민을 정제하는 공정, 요소를 방향족 히드록시 화합물에 용해하는 공정, 방향족 히드록시 화합물을 용해하는 공정, 알콜을 분리하는 공정, 방향족 히드록시 화합물을 분리 및/또는 정제하는 공정, 생성된 반응액으로부터 우레이드기를 갖는 화합물을 정제하는 공정, 부생성물 등을 소각하거나 폐기하는 공정 등, 그 업자, 그 엔지니어가 상정할 수 있는 범위의 공정이나 장치를 부가해도 상관없다.

[0501] 상기와 같이, 상기 공정 (a)에 있어서 우레이드기를 갖는 화합물을 선택적으로 제조하는 관점에서, 반응액 중에 어느 정도의 암모니아가 용존해 있는 것이 바람직하지만, 한편, 후술하는 공정 (b)에 있어서는, 암모니아는 제거되는 것이 바람직하다. 따라서, 공정 (a)에서 우레이드기를 갖는 화합물을 제조한 후의 반응액을 공정 (b)의 원료로서 사용하는 경우에는, 미리 상기 반응액으로부터 암모니아를 분리해 놓는 것도 바람직한 방법이다. 분리 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 감압된 용기에 반응액을 보내는 것에 의해 기상부와 액상부를 신속하게 분리하고, 우레이드기를 갖는 화합물을 포함하는 액상부를 회수하여 사용할 수 있다.

[0502] 이상의 반응에 의해 얻어지는 우레이드기를 갖는 화합물은, 상기 식 (27)로 표시되는 화합물이다.

[0503] 공정 (a)에서 반응 용매를 사용한 경우, 공정 (b)를 행하기 전에, 공정 (a)의 반응액으로부터 상기 반응 용매를 제거해도 좋고, 제거하지 않고 그대로 공정 (b)를 행해도 좋다. 특히, 공정 (a)의 반응 용매로서 사용한 히드록시 화합물을, 공정 (b)의 히드록시 화합물의 일부로서 그대로 사용하는 것은 바람직하게 행해진다.

[0504] (공정 (b))

[0505] 공정 (b)는, 공정 (a)에서 얻은 우레이드기를 갖는 화합물과, 유기 히드록시 화합물을 반응시켜, N-치환 카르바메이트를 제조하는 공정이다.

[0506] 공정 (a)에서 반응 용매로서 유기 히드록시 화합물을 사용하고, 그 유기 히드록시 화합물이, 공정 (b)의 유기 히드록시 화합물과 동일한 경우는, 공정 (a)에서 얻어지는 반응액을 사용하여, 그대로 공정 (b)를 행할 수 있다.

- [0507] 공정 (a)의 반응 용매가 공정 (b)의 히드록시 조성물과 상이한 경우는, 공정 (a)에서 얻어지는 반응액에, 새롭게 히드록시 화합물을 가하여 공정 (b)를 행해도 좋다. 또한, 공정 (a)에서 얻어지는 반응액에, 새롭게 1종 또는 복수종의 유기 히드록시 화합물을 가하고, 계속해서, 공정 (a)의 반응 용매의 일부 또는 전부를 분리하고 나서 공정 (b)를 행해도 좋다. 공정 (a)의 반응 용매 일부 또는 전부를 제거한 후, 새롭게 유기 히드록시 화합물을 가하고 나서 공정 (b)를 행해도 좋다. 여기서 가해지는 유기 히드록시 화합물은, 상기 식 (17)로 표시되는 알콜, 상기 식 (18)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물의 적어도 1종을 포함한다. 유기 히드록시 화합물 중에서도, 상기 식 (25)로 표시되는 활성인 방향족 히드록시 화합물이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 상기 식 (26)으로 표시되는 활성인 방향족 히드록시 화합물이다. 공정 (a)에서 사용한 반응 용매를 분리하는 방법은, 특별히 제한이 없고, 증류 분리, 막분리, 추출 분리 등의 공지의 방법을 사용할 수 있지만, 바람직하게는 증류 분리이다.
- [0508] 공정 (b)에서 사용하는 유기 히드록시 화합물은, 상기 식 (18)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 상기 식 (25), 상기 식 (26)으로 표시되는 활성인 방향족 히드록시 화합물이다.
- [0509] 공정 (b)에서의 우레이드기를 갖는 화합물과 유기 히드록시 화합물의 반응에 의해 N-치환 카르바메이트를 제조하는 반응 조건은, 반응시키는 화합물에 따라서도 다르지만, 유기 히드록시 화합물의 양은, 그 유기 히드록시 화합물의 수가, 사용하는 우레이드기를 갖는 화합물의 우레이드기의 수에 대하여 화학 양론비로 1배~500배의 범위이다. 1배보다 적은 양에서는 복잡하게 치환한 카르보닐 화합물이나 분자 내에 카르보닐 결합을 갖는 고분자량 화합물이 생성되기 쉬워지기 때문에, 대과잉의 유기 히드록시 화합물을 사용하는 것이 바람직하지만, 반응기의 크기를 고려하면, 바람직하게는 1배~100배의 범위, 더욱 바람직하게는 2배~50배의 범위, 더욱 바람직하게는 3~20배의 범위이다.
- [0510] 반응 온도는, 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 100℃~350℃의 범위가 바람직하다. 100℃보다 낮은 온도에서는, 유기 히드록시 화합물과, 부생되는 암모니아가 강하게 결합하기 때문에, 반응이 느리거나, 반응이 거의 일어나지 않거나, 혹은, 복잡하게 치환한 카르보닐 화합물이 증가하거나 하기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 350℃보다 높은 온도에서는, 우레이드기를 갖는 화합물이 분리되거나, 유기 히드록시 화합물이 탈수소 변성하거나, 혹은, 생성물인 N-치환 카르바메이트의 분해 반응이나 변성 반응 등이 일어나기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다. 이러한 관점에서, 보다 바람직한 온도는 120℃~320℃의 범위, 더욱 바람직하게는 140℃~300℃의 범위이다.
- [0511] 반응 압력은, 반응계의 조성, 반응 온도, 암모니아의 제거 방법, 반응 장치 등에 따라 다르지만, 통상 0.01 Pa~10 MPa(절대압)의 범위에서 실시되는 것이 바람직하고, 공업적 실시의 용이성을 고려하면, 0.1 Pa~5 MPa(절대압)의 범위가 바람직하고, 기체의 암모니아를 제외로 제거하는 것을 고려하면, 0.1 Pa~1.5 MPa(절대압)이 더욱 바람직하다.
- [0512] 상기 공정 (b)에 있어서, N-치환 카르바메이트가 생성되는 반응은, 주로 액상으로 행해지는 경우가 많다. 따라서, 유기 히드록시 화합물은, 반응 조건하에서 액상 성분으로서 존재하고 있는 것이 바람직하다. 한편, 후술하는 바와 같이, 공정 (2)에 있어서, 그 유기 히드록시 화합물과, 요소 및/또는 우레이드기를 갖는 화합물에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물(상세한 것은 후술함)은, 기상 성분으로서 응축기에 도입되어 응축기에 의해 응축되기 때문에, 유기 히드록시 화합물은 반응 조건하에서 기상 성분으로서도 존재하는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 반응 조건은, 유기 히드록시 화합물의 일부가 액상 성분으로서 존재하고, 일부가 기상 성분으로서 존재하도록 설정된다. 복수의 유기 히드록시 화합물을 사용하는 경우는, 적어도 1종의 유기 히드록시 화합물이 액상 성분으로서 존재하도록 반응 조건을 설정한다. 이러한 반응 조건(반응 온도, 압력)은, 사용하는 유기 히드록시 화합물의 성질, 특히, 온도와 증기압의 상관에 밀접하게 관계하고 있기 때문에, 사용하는 히드록시 조성물의 성질(온도와 증기압의 상관)을 측정 또는 조사해 두고, 반응 조건을 결정하기 위한 지표로 한다. 참고로, 온도와 물질의 증기압의 상관은, 그 물질의 순도, 공존하는 화합물이나 그 양에 따라서도 크게 상이한 것은 당업자에게는 상식이며, 반응 조건을 설정할 때에도, 상기 유기 히드록시 화합물의 성질(온도와 증기압의 상관)뿐만 아니라, 공존하는 화합물이나 그 양도 감안해야 하는 것은 명백하다.
- [0513] 상기와 같이, N-치환 카르바메이트를 생성하는 반응은 평형 반응이며, 반응이 원계에 치우쳐 있기 때문에, 가능한 한 부생되는 암모니아를 제외로 제거하면서 반응을 행하는 것이 바람직하다. 바람직하게는 반응액 중의 암모니아 농도가 1000 ppm 이하, 보다 바람직하게는 300 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 100 ppm 이하, 가장 바람직하게는 10 ppm 이하가 되도록 암모니아를 제거한다. 그 방법으로는, 반응 증류법, 불활성 가스에 의한 방법, 막분리, 흡착 분리에 의한 방법 등을 행할 수 있다. 예컨대, 상기 반응 증류법이란, 반응하에서 차례대로 생성되는

암모니아를 증류에 의해 기체상으로 분리하는 방법이다. 암모니아의 증류 효율을 높이기 위해, 용매 또는 유기 히드록시 화합물의 비등하에 행할 수도 있다. 또한, 불활성 가스에 의한 방법이란, 반응하에 차례대로 생성되는 암모니아를, 기체상으로 불활성 가스에 동반시킴으로써 반응계로부터 분리하는 방법이다. 불활성 가스로는, 예컨대, 질소, 헬륨, 아르곤, 탄산 가스, 메탄, 에탄, 프로판 등을, 단독으로 혹은 혼합하여 사용하고, 그 불활성 가스를 반응계 중에 도입하는 방법이 바람직하다. 이들 암모니아를 제외로 제거하는 방법은, 단독으로 실시해도 좋고, 복수종의 방법을 조합하여 실시해도 좋다.

- [0514] 상기 반응에 있어서, 예컨대 반응 속도를 높일 목적으로 촉매를 사용할 수 있다. 이러한 촉매로는, 예컨대, 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 바륨의 메틸레이트, 에틸레이트, 부틸레이트(각 이성체) 등의 염기성 촉매, 희토류 원소, 안티몬, 비스무트의 단체 및 이들 원소의 산화물, 황화물 및 염류, 붕소 단체 및 붕소 화합물, 주기율표의 구리족, 아연족, 알루미늄족, 탄소족, 티탄족의 금속 및 이들의 금속 산화물 및 황화물, 주기율표의 탄소를 제외한 탄소족, 티탄족, 바나듐족, 크롬족 원소의 산화물 및 질화물이 바람직하게 이용된다. 촉매를 사용하는 경우, 그 사용량은 특별히 제한되지 않지만, 우레이드기를 갖는 화합물의 우레이드기에 대하여 화학 양론비로 0.0001~100배의 범위에서 사용할 수 있다.
- [0515] 반응 시간(연속 반응의 경우는 체류 시간)은, 반응계의 조성, 반응 온도, 암모니아의 제거 방법, 반응 장치, 반응 압력 등에 따라 다르지만, 통상 0.01~100시간이다. 반응 시간은, 목적 화합물인 N-치환 카르바메이트의 생성량에 따라 결정할 수도 있다. 예컨대, 반응액을 샘플링하여, 상기 반응액 중의 N-치환 카르바메이트의 함유량을 정량하고, 우레이드기를 갖는 화합물에 대하여 10% 이상의 수율로 생성하고 있는 것을 확인한 후 반응을 정지해도 좋고, 그 수율이 90% 이상인 것을 확인한 후 반응을 정지해도 좋다. 그 수율은, 바람직하게는 50% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상, 더욱 바람직하게는 90% 이상으로 한다.
- [0516] 상기 반응에 있어서, 반드시 반응 용매를 사용할 필요는 없지만, 반응 조작을 용이하게 하는 등의 목적으로 적당한 용매, 예컨대, 펜탄(각 이성체), 헥산(각 이성체), 헵탄(각 이성체), 옥탄(각 이성체), 노난(각 이성체), 데칸(각 이성체) 등의 알칸류;
- [0517] 벤젠, 톨루엔, 크실렌(각 이성체), 에틸벤젠, 디이소프로필벤젠(각 이성체), 디부틸벤젠(각 이성체), 나프탈렌 등의 방향족 탄화수소 및 알킬 치환 방향족 탄화수소류;
- [0518] 아세토니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴 화합물;
- [0519] 클로로벤젠, 디클로로벤젠(각 이성체), 브로모벤젠, 디브로모벤젠(각 이성체), 클로로나프탈렌, 브로모나프탈렌, 니트로벤젠, 니트로나프탈렌 등의 할로젠 또는 니트로기에 의해 치환된 방향족 화합물류;
- [0520] 디페닐, 치환 디페닐, 디페닐메탄, 터페닐, 안트라센, 디벤질톨루엔(각 이성체) 등의 다환 탄화수소 화합물류;
- [0521] 시클로헥산, 시클로펜탄, 시클로옥탄, 에틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소류;
- [0522] 메틸에틸케톤, 아세토페논 등의 케톤류; 디부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 벤질부틸프탈레이트 등의 에스테르류;
- [0523] 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 디페닐에테르, 디페닐설피드 등의 에테르류 및 티오에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤 화합물;
- [0524] 아세트산에틸, 벤조산에틸 등의 에스테르 화합물;
- [0525] 디메틸설폭사이드, 디페닐설폭사이드 등의 설폭사이드류 등을 반응 용매로서 적합하게 사용할 수 있다. 이들 용매는, 단독으로도 사용할 수 있고, 2종류 이상의 혼합물로도 사용할 수 있다. 물론, 상기 반응에 있어서 과잉량 사용하는 유기 히드록시 화합물도, 반응 용매로서 적합하게 사용된다.
- [0526] 상기 반응은, 유기 히드록시 화합물, 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물, 및 반응에서 부생되는 암모니아를 함유하는 기체상과, 상기 반응을 행하는 액상을 갖는 계에서 실시한다. 상기 반응의 대부분은 액상으로 행해지지만, 반응 조건에 따라서는 기상에 있어서도 상기 반응이 일어나는 경우도 있다. 그 때에, 상기 반응이 행해지는 반응기 중의 액상 용량 함량은 50% 이하가 바람직하다. 장기간에 걸쳐 연속적으로 상기 반응을 실시한 경우에, 운전 조건(온도, 압력 등)의 변동에 의해, 폴리머형의 부생물이 생기는 경우가 있지만, 반응기 중의 액상 용량 함량이 많으면, 이러한 폴리머형의 부생물의 반응기에 대한 부착·축적을 회피할 수 있다. 그러나, 너무 액상 용량 함량이 많으면, 부생되는 암모니아의 제거 효율이 악화되어 N-치환 카르바메이트의 수율을 저하시키는 경우가 있기 때문에, 기상에 대한 액상 용량 함량은, 바람직하게는 50% 이하, 보다 바람직하게는 30%

이하, 더욱 바람직하게는 20% 이하이다(그 액상 용량 함유량이란, 조형 반응기의 경우는 반응조부, 탑형 반응기의 경우는 피드단보다 아래의 단(탑바닥부 및 리보일러 부분을 포함하지 않음), 박막 증류기에서는, 박막 증류기 용량에 대한 액상 용량비를 나타냄).

- [0527] 상기 반응을 실시할 때에 사용하는 반응 장치는, 응축기를 구비한 반응기라면 특별히 제한이 없고, 공지의 반응을 사용할 수 있지만, 응축기를 구비한 조형 및/또는 탑형의 반응기가 바람직하게 사용된다.
- [0528] 상기와 같이, 상기 반응은, 유기 히드록시 화합물, 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물, 및 반응에서 부생되는 암모니아를 함유하는 기체상과, 상기 반응의 대부분이 행해지는 액상을 갖는 계에서, 상기 반응이 행해지는 반응기 중의 액상 용량 함유량은 50% 이하의 조건으로 실시하는 것이 바람직하고, 상기 반응을 행하는 반응기도 그 조건에 합치하는 것이 선택된다.
- [0529] 구체적으로는, 교반조, 가압식 교반조, 감압식 교반조, 탑형 반응기, 증류탑, 충전탑, 박막 증류기 등의 종래 공지의 반응기를 적절하게 조합하여 사용할 수 있다. 상기 반응기에 구비되는 응축기의 종류는 특별히 제한이 없고, 공지의 응축기를 사용할 수 있다. 예컨대, 다관 원통형 응축기, 이중관식 응축기, 단관식 응축기, 공랭식 응축기 등의 종래 공지의 응축기를 적절하게 조합하여 사용할 수 있다. 응축기는, 상기 반응기의 내부에 구비되어 있어도 좋고, 상기 반응기의 외부에 구비되어 있고 상기 반응기와 배관으로 접속되어 있어도 좋으며, 반응기나 응축기의 형식, 응축액의 취급 방법 등을 감안하여 여러가지 형태가 채택된다.
- [0530] 반응기 및 응축기의 재질에도 특별히 제한은 없고, 공지의 재질을 사용할 수 있다. 예컨대, 유리제, 스테인레스 제, 탄소강제, 하스텔로이제나, 기체에 글라스 라이닝을 한 것이나, 테플론(등록상표) 코팅을 한 것도 사용할 수 있다. SUS304나 SUS316, SUS316L 등이 저렴하기도 하여, 바람직하게 사용할 수 있다. 필요에 따라서, 유량계, 온도계 등의 계장 기기, 리보일러, 펌프, 컨덴서 등의 공지의 프로세스 장치를 부가해도 좋고, 가열은 스팀, 히터 등의 공지의 방법이어도 좋고, 냉각도 자연 냉각, 냉각수, 브라인 등 공지의 방법을 사용할 수 있다. 필요에 따라서 공정을 부가해도 상관없다. 예컨대, 생성되는 암모니아를 제거하는 공정, 유기 제1 아민을 정제하는 공정, 요소를 유기 히드록시 화합물에 용해하는 공정, 유기 히드록시 화합물을 분리 및/또는 정제하는 공정, 생성된 반응액으로부터 N-치환 카르바메이트를 정제하는 공정, 부생성물 등을 소각하거나 폐기하는 공정 등, 그 업자, 그 엔지니어가 상정할 수 있는 범위의 공정이나 장치를 부가해도 상관없다.
- [0531] 이상의 반응에 의해 얻어지는 N-치환 카르바메이트는, 유기 히드록시 화합물로서 알콜을 사용하는 경우는, 상기 식 (30)으로 표시되는 N-치환 카르바메이트이다. 또한, 유기 히드록시 화합물로서 방향족 히드록시 화합물을 사용하는 경우는, 상기 식 (33)으로 표시되는 N-치환 카르바메이트이다.
- [0532] (공정 (c) : N-무치환 카르바메이트의 제조)
- [0533] 공정 (a)에서, 또는 상기에서 설명한 공정 (A)에 있어서, 요소 대신에 N-무치환 카르바메이트를 사용할 수 있다. 그 N-무치환 카르바메이트는 상기 식 (15)로 표시되는 화합물이며, 하기 공정 (c)에 의해 제조할 수 있다. 따라서, 하기 공정 (c)를 조합하여, 본 실시형태의 N-치환 카르바메이트의 제조법으로 해도 좋다.
- [0534] 공정 (c) : 유기 히드록시 화합물과 요소를 반응시켜 N-무치환 카르바메이트를 제조하는 공정.
- [0535] 이하, 공정 (c)에 관해 설명한다.
- [0536] 공정 (c)에서 사용하는 유기 히드록시 화합물은, 1종 혹은 복수종의 유기 히드록시 화합물이어도 좋다. 그 유기 히드록시 화합물로는, 알콜 및/또는 방향족 히드록시 화합물을 사용할 수 있다. 그 유기 히드록시 화합물은, 공정 (a)의 유기 히드록시 화합물과 동일해도 좋고 상이해도 좋고, 공정 (b)의 유기 히드록시 화합물과 동일해도 좋고 상이해도 좋고, 공정 (A)의 유기 히드록시 화합물과 동일해도 좋고 상이해도 좋다.
- [0537] 그 유기 히드록시 화합물이 알콜인 경우는, 상기 식 (17)로 표시되는 알콜이 바람직하고, 그 유기 히드록시 화합물이 방향족 히드록시 화합물인 경우는, 상기 식 (18)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물이 바람직하다. 여기서 사용하는 유기 히드록시 화합물은, 공정 (c)에서의 반응 용매로서의 역할과 요소와 반응하여 N-무치환 카르바메이트를 생성하는 역할을 갖는다. 특히, 방향족 히드록시 화합물의 경우, N-치환 카르바메이트의 생성 반응과 마찬가지로, 그 N-무치환 카르바메이트의 생성 반응에서의 반응 속도는 방향족 히드록시 화합물의 구조에 따라 달라지는 경향이 있고, 요소와의 반응성을 고려하면, 상기 식 (25)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 상기 식 (26)으로 표시되는 방향족 히드록시 화합물이다.
- [0538] 공정 (c)의 반응 조건은, 공지의 방법(예컨대 일본 특허 공개 평5-310677호 공보 참조)을 참고로 할 수 있다.

- [0539] 공정 (c)의 반응에서 사용하는 요소와 유기 히드록시 화합물의 양비는, 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 바람직하게는 요소에 대한 유기 히드록시 화합물의 양을 화학 양론비로 5 이상으로 한다. 요소에 대한 유기 히드록시 화합물의 양이 화학 양론비로 5보다 적은 경우에는, N-무치환 카르바메이트의 수율이 악화되거나, 반응에 장시간을 요하는 경우가 많아진다. 요소에 대한 유기 히드록시 화합물의 양에 상한은 없지만, 너무 과잉의 유기 히드록시 화합물을 사용하면 N-무치환 카르바메이트의 제조 효율의 저하로 이어지기 때문에, 통상은 상기 화학 양론비로 100 이하로 한다.
- [0540] 유기 히드록시 화합물과 요소의 반응은, 평형이 원계에 치우쳐 있기 때문에, 반응에 의해 부생되는 암모니아는 계외로 제거하는 것이 바람직하다. 바람직한 실시양태의 하나로서 반응 증류에 의한 방법을 들 수 있다. 암모니아의 제거 효율을 높이기 위해, 유기 히드록시 화합물의 비등하에 반응을 행할 수도 있다. 동일한 목적으로, 사용하는 유기 히드록시 화합물보다 표준 비점이 낮은 용매를 사용하여, 용매의 비점하에 실시하는 것도 가능하다. 비등한 유기 히드록시 화합물 또는 용매는, 증류 등의 공지의 방법으로 암모니아와 분리되고, 암모니아를 계외로 제거한다. 이러한 용매의 예로서, 펜탄, 헥산, 시클로헥산, 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소류, 디클로로메탄, 클로로포름, 사염화탄소 등의 할로젠화탄화수소류, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류 등을 예시할 수 있다.
- [0541] 반응계에 부생한 암모니아를 제거하는 바람직한 양태로서, 불활성 가스를 이용하는 방법도 들 수 있다. 즉, 반응하에 차례대로 생성되는 암모니아를, 기체상으로 불활성 가스에 동반시킴으로써, 반응계로부터 분리하는 방법이다. 이러한 불활성 가스의 예로서, 질소, 헬륨, 아르곤, 탄산 가스, 메탄, 에탄, 프로판 등을 들 수 있다.
- [0542] 반응계에 부생한 암모니아를 제거하는 바람직한 실시양태의 그 밖의 예로서, 암모니아를 흡착체에 흡착시켜 분리하는 방법이 있다. 이용되는 흡착제로는, 사용하는 온도, 조건에 있어서 암모니아의 흡착 능력을 갖는 것이면 되며, 실리카, 알루미늄, 제올라이트, 규조토 등을 들 수 있다.
- [0543] 공정 (c)의 반응 온도는, 바람직하게는 120℃~250℃의 범위, 보다 바람직하게는 130℃~240℃의 범위이다. 상기 범위보다 낮은 온도에서는, 반응 속도가 느리고, 높은 수율을 얻기 위해 장시간을 요하기 때문에, 공업적으로 실시하기에는 적합하지 않다. 한편, 상기 범위보다 높은 온도에서는, 부반응에 의해 수율이 저하되는 경우가 많아 바람직하지 않다.
- [0544] 반응 압력은, 반응계의 조성, 반응 온도, 암모니아의 제거 방법, 반응 장치 등의 조건에 따라서도 다르지만, 통상 0.01 kPa~5 MPa(절대 압력)의 범위에서 행해진다.
- [0545] 상기 반응을 실시할 때에 사용하는 반응 장치는, 특별히 제한이 없고, 공지의 반응기를 사용할 수 있다. 예컨대, 교반조, 가압식 교반조, 감압식 교반조, 탑형 반응기, 증류탑, 충전탑, 박막 증류기 등 종래 공지의 반응기를 적절하게 조합하여 사용할 수 있다. 반응기의 재질에도 특별히 제한은 없고, 공지의 재질을 사용할 수 있다. 예컨대, 유리제, 스테인레스제, 탄소강제, 하스텔로이제나, 기재에 글라스 라이닝을 한 것이나, 테플론(등록상표) 코팅을 한 것도 사용할 수 있다. SUS304나 SUS316, SUS316L 등이 저렴하기도 하여, 바람직하게 사용할 수 있다. 필요에 따라서, 유량계, 온도계 등의 계장 기기, 리보일러, 펌프, 컨덴서 등의 공지의 프로세스 장치를 부가해도 좋고, 가열은 스팀, 히터 등의 공지의 방법이어도 좋고, 냉각도 자연 냉각, 냉각수, 브라인 등 공지의 방법을 사용할 수 있다. 필요에 따라서 공정을 부가해도 상관없다. 예컨대, 생성되는 암모니아를 제거하는 공정, 요소를 방향족 히드록시 화합물에 용해하는 공정, 방향족 히드록시 화합물을 용해하는 공정, 알코올을 분리하는 공정, 방향족 히드록시 화합물을 분리 및/또는 정제하는 공정, 부생성물 등을 소각하거나 폐기하는 공정 등, 그 업자, 그 엔지니어가 상정할 수 있는 범위의 공정이나 장치를 부가해도 상관없다. 또한, 증류탑이나 부분 응축기 등을 설치하여 암모니아와 유기 히드록시 화합물이나 용매를 분리하고, 유기 히드록시 화합물이나 용매를 반응계에 복귀시키는 장치도 바람직하게 사용된다.
- [0546] 공정 (c)의 반응에서는, 촉매를 이용하는 것은 필수는 아니지만, 반응 온도를 저하시키거나 반응 속도를 높일 목적으로, 촉매를 이용할 수도 있다. 이러한 촉매로는, 희토류 원소, 안티몬, 비스무트의 단체, 및 이들 원소의 산화물, 황화물 및 염화물; 붕소 단체 및 붕소 화합물; 주기율표의 구리족, 아연족, 알루미늄족, 탄소족, 티탄족의 금속, 및 이들 금속의 산화물 및 황화물; 주기율표의 탄소를 제외한 탄소족, 티탄족, 바나듐족, 크롬족 원소의 탄화물 및 질화물 등이 바람직하게 이용된다. 촉매를 사용하는 경우, 이들 촉매와 요소의 양비는 얼마든지 취할 수 있지만, 요소에 대하여 중량비로 통상 0.0001~0.1배의 촉매가 이용된다.
- [0547] 상기 공정 (c)의 반응에 있어서, 반응액의 점도를 저하시키는, 및/또는, 반응액을 균일한 계로 할 목적으로 반응 용매를 사용해도 좋다. 용매로는, 예컨대, 펜탄(각 이성체), 헥산(각 이성체), 헵탄(각 이성체), 옥탄(각 이

성체), 노난(각 이성체), 데칸(각 이성체) 등의 알칸류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌(각 이성체), 에틸벤젠, 디이소프로필벤젠(각 이성체), 디부틸벤젠(각 이성체), 나프탈렌 등의 방향족 탄화수소 및 알킬 치환 방향족 탄화수소류; 아세토니트릴, 벤조니트릴 등의 니트릴 화합물; 클로로벤젠, 디클로로벤젠(각 이성체), 브로모벤젠, 디브로모벤젠(각 이성체), 클로로나프탈렌, 브로모나프탈렌, 니트로벤젠, 니트로나프탈렌 등의 할로젠 또는 니트로기에 의해 치환된 방향족 화합물류; 디페닐, 치환 디페닐, 디페닐메탄, 터페닐, 안트라센, 디벤질톨루엔(각 이성체) 등의 다환 탄화수소 화합물류; 시클로헥산, 시클로헥탄, 시클로옥탄, 에틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소류; 메틸에틸케톤, 아세토페논 등의 케톤류; 디부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 벤질부틸프탈레이트 등의 에스테르류; 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 디페닐에테르, 디페닐설파이드 등의 에테르류 및 티오에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤 화합물; 아세트산에틸, 벤조산에틸 등의 에스테르 화합물; 디메틸설폭시드, 디페닐설폭시드 등의 설폭시드류 등을 반응 용매로서 적절하게 사용할 수 있다. 물론, 공정 (c)에서 사용되는 과잉의 유기 히드록시 화합물도 반응 용매로서 적절하게 사용된다.

[0548] 이와 같이 하여 제조되는 N-무치환 카르바메이트를 포함하는 공정 (c)의 반응액은, 그대로 공정 (a)의 반응이나, 공정 (A)의 반응에 사용할 수 있고, N-무치환 카르바메이트를 분리하여 그 N-무치환 카르바메이트를, 공정 (a)의 반응이나, 공정 (A)의 반응에 사용할 수도 있다. 또한, 공정 (c)의 반응액에, 공정 (a)에서 사용하는 반응 용매 등을 첨가한 후, 공정 (c)의 반응액으로부터, 공정 (c)에서 사용한 반응 용매, 잉여의 또는 미반응의 유기 히드록시 화합물, 잉여의 또는 미반응의 요소 등의 일부 또는 전부를 추출하여 공정 (a)에 사용해도 좋다. 그 N-무치환 카르바메이트, 반응 용매, 유기 히드록시 화합물, 요소 등의 분리는, 증류 분리, 정석, 막분리 등의 공지의 방법을 이용할 수 있다.

[0549] (활성인 방향족 히드록시 화합물과 저활성인 방향족 히드록시 화합물을 포함하는 방향족 히드록시 조성물을 사용하는 N-치환 카르바메이트의 제조 방법)

[0550] 유기 히드록시 화합물로서, 활성인 방향족 히드록시 화합물과 저활성인 방향족 히드록시 화합물을 포함하는 방향족 히드록시 조성물을 사용하는 N-치환 카르바메이트의 제조 방법에 관해 설명한다. 그 방법은, 전술한 공정 (A), 공정 (b)에 바람직하게 적용된다.

[0551] 후술하는 공정 (2)와 같이, 본 실시형태의 방향족 히드록시 화합물을 원료로 하는 N-치환 카르바메이트의 제조 방법에서는, 탄산 유도체에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물을 균일한 용액으로서 회수하기 위해, 방향족 히드록시 화합물과, 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물을 함유하는 기체를 응축기로 응축한다. 그 때문에, 방향족 히드록시 조성물은, 반응 조건에 있어서, 어느 정도 기화하기 쉬운 방향족 히드록시 화합물을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 한편, 유기 제1 아민과 요소와 방향족 히드록시 화합물은, 주로 액상으로 반응하여 N-치환 카르바메이트를 생성하기 때문에, 그 방향족 히드록시 화합물은 반응 조건에 있어서, 액체로서 존재하는 것이 바람직하다. 따라서, 그 방향족 히드록시 화합물은, 전술한 바와 같이, 상기 반응 조건하에서 액상 성분으로서도 기상 성분으로서도 존재하는 것이 바람직하지만, 표준 비점이 상이한 복수종의 방향족 히드록시 화합물을 함유하고 있는 방향족 히드록시 조성물을 사용하고, 기상에 있어서 주성분을 이루는 방향족 히드록시 화합물과 액상에 있어서 주성분을 이루는 방향족 히드록시 화합물을 다른 종류로 할 수도 있다.

[0552] 그 경우, 표준 비점이 상이한 복수종의 방향족 히드록시 화합물이 모두, 유기 제1 아민과 요소와 반응하여 N-치환 카르바메이트를 생성하면, 그 N-치환 카르바메이트의 열분해에 의해 이소시아네이트를 제조할 때에, 이소시아네이트와 함께 복수종의 방향족 히드록시 화합물을 생성하고, 그 방향족 히드록시 화합물의 분리가 복잡해지는 경우가 많다. 따라서, 활성인 방향족 히드록시 화합물과 저활성인 방향족 히드록시 화합물을 조합하여 사용하여, 활성인 방향족 히드록시 화합물에 유래하는 에스테르기를 갖는 N-치환 카르바메이트를 고선택율로 제조하는 방법이 바람직하게 실시된다. 또한, 그 활성인 방향족 히드록시 화합물의 표준 비점이, 그 방향족 히드록시 조성물 중에서 가장 높아지도록 방향족 히드록시 화합물을 선택하면, 주로 N-치환 카르바메이트의 생성 반응이 일어나는 액상에 있어서, 그 활성인 방향족 히드록시 화합물의 농도가 높아지고, 보다 고선택율로, 그 활성인 방향족 히드록시 화합물에 유래하는 N-치환 카르바메이트를 생성시킬 수 있다. 그 활성인 방향족 히드록시 화합물보다 표준 비점이 낮은 저활성인 방향족 히드록시 화합물은, 바람직하게는 공정 (2)에서 기상 성분으로서 응축기에 도입되어, 탄산 유도체에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물과 함께 그 응축기로 응축된다. 이와 같이, 표준 비점이 상이한 방향족 히드록시 화합물을 조합하는 경우, 주로 액상에 존재하는 방향족 히드록시 화합물과, 주로 기상 성분으로서, 탄산 유도체에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물과 함께 응축기로 응축되는 방향족 히드록시 화합물의 표준 비점의 차는, 바람직하게는 5℃ 이상, 보다 바람직하게는 10℃ 이상이다. 특히, 활성인 방향족 히드록시 화합물의 표준 비점이, 저활성인 방향족 히드록시 화합물의 표준 비점보다, 바람직하게

는 5℃ 이상, 보다 바람직하게는 10℃ 이상 높아지도록 방향족 히드록시 화합물을 조합하면 효과적이다.

[0553] 이와 같이 복수종의 방향족 히드록시 화합물을 포함하는 방향족 히드록시 조성물을 사용하는 경우, 그 방향족 히드록시 조성물 중의 저활성인 방향족 히드록시 화합물에 대한 활성인 방향족 히드록시 화합물의 양은, 화학양론비로 바람직하게는 0.01배~100배, 보다 바람직하게는 0.05~20배, 더욱 바람직하게는 0.1배~10배이다.

[0554] (공정 (d) : 우레일렌기를 갖는 화합물과 탄산 유도체를 반응시키는 공정)

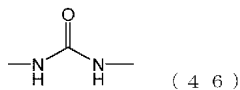
[0555] 본 실시형태의 N-치환 카르바메이트의 제조 방법에 있어서, 공정 (1)에 더하여, 하기 공정 (d)를 행할 수 있다.

[0556] 공정 (d) : 우레일렌기 및/또는 뷰렛 결합을 갖는 화합물과 탄산 유도체를 반응시키는 공정.

[0557] 전술한 바와 같이, N-치환 카르바메이트의 제조에 있어서, 예컨대 식 (41), (42)로 표시되는 반응이 일어나는 경우가 있다. 전술한 바와 같이, 이들 화합물은, 예컨대 상기 식 (43), (44)로 표시되는 반응에 의해 N-치환 카르바메이트로 변환되지만, N-치환 카르바메이트의 제조에서의 반응 조건에 따라서는, 상기 식 (41), (42)로 표시되는 반응에 의해 폴리머형의 화합물을 생성하여 반응액으로부터의 석출이나, 나아가, 반응기에 대한 부착을 초래하는 경우가 있다. 공정 (d)는, 이러한 반응에서 생성되는 우레일렌기를 갖는 화합물(예컨대 상기 식 (41)의 우변의 화합물)이나 뷰렛기를 갖는 화합물(예컨대 식 (42)의 우변의 화합물)을 탄산 유도체(상기 식 (13)로 표시되는 화합물)와 반응시켜 N-치환 카르바메이트를 얻는 공정이다. 바람직하게는 우레일렌기 및/또는 뷰렛기의 열해리 온도 이상의 가열하에, 카르보닐기($-C(=O)-$)를 갖는 탄산 유도체와 반응시켜 카르보닐 화합물을 얻는다.

[0558] 상기 공정 (d)는, 유기 히드록시 화합물의 공존하에 행하는 것이 바람직하다. 유기 히드록시 화합물로는, 상기 식 (17)로 표시되는 알콜이어도 좋고, 상기 식 (18)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물이어도 좋다.

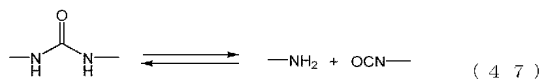
[0559] 우레일렌기를 갖는 화합물을 예로 공정 (d)의 반응을 설명한다.



[0560]

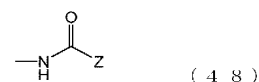
[0561] 공정 (d)에서는, 상기 식 (46)으로 표시되는 우레일렌기를 갖는 화합물을, 그 화합물의 우레일렌기의 열해리 온도 이상의 가열하에 탄산 유도체와 반응시킨다. 상기 반응에 관한 반응 기구는 분명하지 않지만, 본 발명자들은 다음과 같이 추정하고 있다. 또, 본 명세서에서는, 반응의 설명을 간단하게 하기 위해, 우레일렌기 부분의 반응식만을 나타내어 기재한다.

[0562] 우선, 상기 식 (46)으로 표시되는 우레일렌기를 갖는 화합물을, 그 화합물의 우레일렌기의 열해리 온도 이상으로 가열함으로써, 상기 식 (46)으로 표시되는 우레일렌기가 열해리 반응을 일으켜, 이소시아네이트기($-NCO$ 기)를 갖는 화합물과 아미노기($-NH_2$ 기)를 갖는 화합물로 해리한다(하기 식 (47)).



[0563]

[0564] 그 아미노기($-NH_2$ 기)를 갖는 화합물은, 카르보닐기($-C(=O)-$)를 갖는 탄산 유도체와 반응하여, 하기 식 (48)로 표시되는 기를 포함하는 카르보닐 화합물을 얻을 수 있다.



[0565]

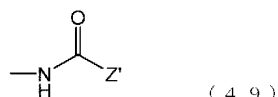
[0566] (식 중,

[0567] Z는, 탄산 유도체의 카르보닐기($-C(=O)-$)의 탄소 원자에 결합하고 있는 기를 나타낸다.)

[0568] 한편, 그 이소시아네이트기($-NCO$ 기)를 갖는 화합물은, 전술한 아미노기($-NH_2$ 기)를 갖는 화합물과 탄산 유도체의 반응에서 생성된 탄산 유도체 유래의 화합물과 반응하여, 상기 식 (48)로 표시되는 기를 포함하는 카르보닐 화합물을 얻을 수 있다.

[0569] 또한, 상기 공정 (d)에서의 반응이 유기 히드록시 화합물의 공존하에 행해지는 경우, 그 이소시아네이트기($-NCO$

기)를 갖는 화합물은, 유기 히드록시 화합물과 반응하여, 하기 식 (49)로 표시되는 기를 포함하는 카르보닐 화합물을 얻을 수 있다.

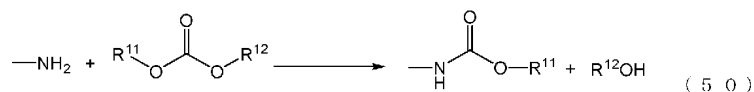


(식 중,

Z'는, 유기 히드록시 화합물의 하나의 히드록시기(-OH)의 수소 원자를 제거한 잔기를 나타낸다.)

이하, 상기 반응의 구체적인 반응 기구에 관해 설명한다.

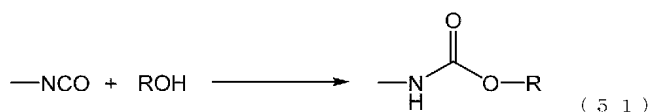
탄산 유도체가, 예컨대 상기 식 (16)으로 표시되는 탄산에스테르인 경우, 그 탄산에스테르와 아미노기를 갖는 화합물은 하기 식 (50)으로 표시되는 반응에 의해 상기 식 (48)에 해당하는 카르보닐 화합물을 생성한다.



(식 중,

R¹¹, R¹²는 상기 식 (16)으로 정의한 기를 나타낸다.)

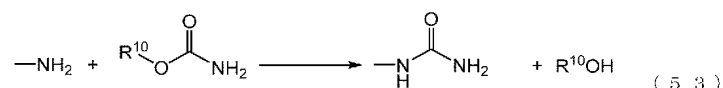
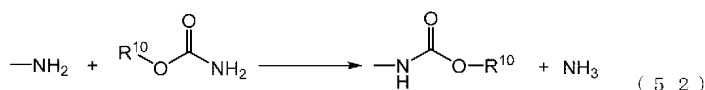
한편, 이소시아네이트기(-NCO기)를 갖는 화합물은, 상기 식 (52)의 반응에 의해 생성되는 히드록시 화합물(상기 식 (50)의 우변 제2항의 R¹²OH), 및/또는, 상기 반응이 유기 히드록시 화합물의 공존하에 행해지는 경우는 그 유기 히드록시 화합물과 하기 식 (51)로 표시되는 반응에 의해 상기 식 (48) 및/또는 상기 식 (49)에 해당하는 카르보닐 화합물을 생성한다.



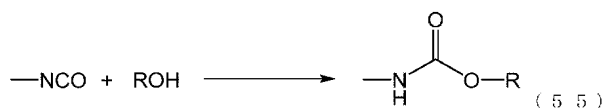
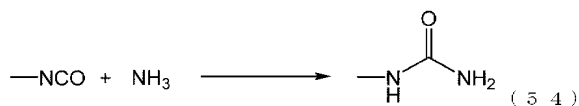
(식 중,

ROH는, 상기 식 (52)의 반응에 의해 생성되는 히드록시 화합물(R¹²OH), 및/또는, 상기 반응이 유기 히드록시 화합물의 공존하에 행해지는 경우는 그 유기 히드록시 화합물을 나타낸다.)

또한, 탄산 유도체가, 예컨대 상기 식 (15)로 표시되는 N-무치환 카르바메이트인 경우, 그 N-무치환 카르바메이트와 아미노기를 갖는 화합물은 하기 식 (52) 및/또는 하기 식 (53)으로 표시되는 반응에 의해 상기 식 (48)에 해당하는 카르보닐 화합물을 생성한다.



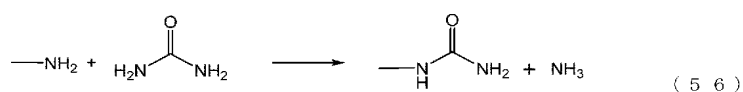
한편, 이소시아네이트기(-NCO기)를 갖는 화합물은, 상기 식 (52)의 반응에 의해 생성되는 암모니아(NH₃), 및/또는, 상기 식 (53)의 반응에 의해 생성되는 유기 히드록시 화합물(R¹⁰OH), 및/또는, 상기 반응이 유기 히드록시 화합물의 공존하에 행해지는 경우는 그 유기 히드록시 화합물과 반응하여 상기 식 (48) 및/또는 상기 식 (49)에 해당하는 카르보닐 화합물을 생성한다(하기 식 (54), (55)).



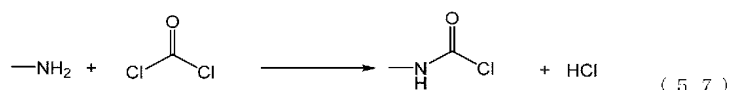
(식 중;

ROH는, 상기 식 (53)의 반응에 의해 생성되는 유기 히드록시 화합물(R^{10}OH), 및/또는, 상기 반응이 유기 히드록시 화합물의 공존하에 행해지는 경우는 그 유기 히드록시 화합물을 나타낸다.)

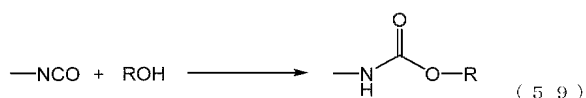
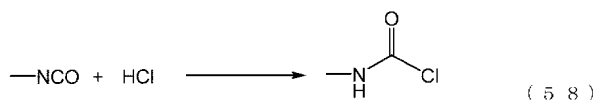
또한, 탄산 유도체가 요소인 경우에는, 하기 식 (56)으로 표시되는 반응에 의해 상기 식 (48)에 해당하는 카르보닐 화합물을 생성한다.



또한, 탄산 유도체가 포스젠인 경우, 하기 식 (57)로 표시되는 반응에 의해 상기 식 (48)에 해당하는 카르보닐 화합물을 생성한다.



한편, 이소시아네이트기(—NCO 기)를 갖는 화합물은, 상기 식 (57)의 반응에 의해 생성되는 염화수소(HCl), 및/또는, 상기 반응이 히드록시 화합물의 공존하에 행해지는 경우는 그 히드록시 화합물과 반응하여 상기 식 (48) 및/또는 상기 식 (49)에 해당하는 카르보닐 화합물을 생성한다(하기 식 (58), (59)).



(식 중;

ROH는, 상기 반응이 히드록시 화합물의 공존하에 행해지는 경우의 그 히드록시 화합물을 나타낸다.)

상기와 같이, 본 실시형태의 카르보닐 화합물의 제조 방법은, 우레일렌기를 갖는 화합물 1개로부터, 상기 식 (48)로 표시되는 카르보닐기를 갖는 화합물을 2종류(반응물에 따라서는 1종류) 제조한다고 생각된다. 본 실시형태의 제조 방법에 의하면, 그 우레일렌기를 갖는 화합물을 열해리 온도 이상으로 가열함으로써 우레일렌기의 열해리 반응을 일으켜 아미노기를 갖는 화합물을 생성시키고, 그 아미노기를 갖는 화합물에 탄산 유도체를 반응시켜 카르보닐기를 갖는 화합물을 얻을 수 있다고 생각된다.

또한, 상기 탄산 유도체와 우레일렌기를 갖는 화합물의 반응에 있어서, 탄산 유도체나 용매로서 사용하는 유기 히드록시 화합물을 적절히 선택함으로써, N-치환 카르바메이트를 제조할 수도 있다.

본 실시형태에서 말하는 「우레일렌기의 열해리 온도」란, 상기 식 (46)으로 표시되는 우레일렌기를 갖는 화합물의 열해리가 진행되는 온도를 가리킨다. 통상, 시료의 온도를 일정한 프로그램에 의해 변화 또는 유지시키면서, 시료의 중량을 온도의 함수로서 측정하는 방법에 있어서, 그 화합물의 중량 감소가 발생하는 온도로서 관측할 수 있다. 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스의 기류하에, 매분 10°C 의 승온 속도로 가열하여, 주입한 중

량에 대하여 3%, 보다 명확하게 하기 위해서는 바람직하게는 5%의 중량 감소가 발생하는 온도를 열해리 온도로 한다.

[0602] 이 경우, 이용하는 화합물의 종류에 따라서는, 상기 「중량 감소」가, 상기 식 (46)으로 표시되는 화합물을 구성하는 우레일렌기($-NHCONH-$)의 열해리에 기인하는 중량 감소인 경우뿐만 아니라, 그 화합물을 구성하는 우레일렌기 이외의 관능기의 열해리에 기인하는 중량 감소인 경우도 있지만, 본 실시형태의 취지를 감안하면, 우레일렌기의 열해리에 기인하는 중량 감소를 채택하는 편이 바람직하다. 이 경우, 우레일렌기, 그 화합물을 구성하는 우레일렌기 이외의 관능기의, 어느 쪽의 열해리가 생겼는지를 판별하는 방법으로는, 예컨대, 열중량 측정 장치로부터의 배출 가스를 질량 분석 장치에 도입하여 그 배출 가스에 함유되는 성분을 분석하는 방법을 이용할 수 있다. 또한, 이용하는 화합물의 종류에 따라서는, 그 우레일렌기의 열해리가 생겼다 하더라도, 열해리 생성물의 분자량이 크기 때문에(대부분의 경우, 열해리 생성물의 비점이 높기 때문에), 열해리 반응이 중량 감소로서 관측되지 않는 경우도 있다. 이러한 경우에는, 시차 열분석, 시차 주사 열량 분석 등의 방법에 의해, 그 열해리 반응에 따른 흡열이 관측되는 온도를 열해리 온도로 할 수도 있다. 보다 높은 정확함을 확보하기 위해, 시차 열분석이나 시차 주사 열량 분석과, 열중량 측정 장치를 조합하는 방법을 이용할 수 있다. 또한, 가열시의 그 요소 결합의 열해리 반응을, (근)적외 분광 광도계, 라만 분광 광도계 등에 의해 관측하여 그 요소 결합을 정량하고, 주입한 양에 대하여 3%, 보다 명확하게 하기 위해서는 바람직하게는 5%의 감소가 발생하는 온도를, 열해리 온도로 할 수도 있다.

[0603] 상기 식 (46)으로 표시되는 우레일렌기를 갖는 화합물과 탄산 유도체의 반응은, 상기 식 (46)으로 표시되는 우레일렌기를 갖는 화합물의 우레일렌기의 열해리 온도 이상으로 가열한 상태에서 행한다. 「열해리 온도」는 상기와 같이 정의한 온도이며, 바람직하게는 100℃ 이상 350℃ 이하이다. 낮은 온도에서는 열해리 반응 속도가 작아 반응의 효율이 나쁜 한편, 너무 고온이면 열해리 반응에 의해 생성되는 이소시아네이트기나 아미노기의 변성 반응을 일으키게 되므로, 보다 바람직하게는 120℃ 이상 330℃ 이하, 더욱 바람직하게는 140℃ 이상 300℃ 이하에서 실시된다.

[0604] 사용되는 탄산 유도체의 양은, 그 탄산 유도체의 종류나 반응 조건에 따라서도 다르지만, 그 우레일렌기를 갖는 화합물의 우레일렌기의 수에 대하여 탄산 유도체의 수가 5 이하인 것이 바람직한 경우가 많다. 반응 속도를 높여 반응의 효율을 양호한 것으로 하기 위해서는 탄산 유도체의 양은 많은 편이 바람직하지만, 너무 과잉의 탄산 유도체를 사용하면, N-알킬화 등의 부반응을 일으키는 경우가 있다. 따라서, 그 우레일렌기를 갖는 화합물의 우레일렌기의 수에 대하여 탄산 유도체의 수는, 바람직하게는 3 이하, 보다 바람직하게는 2 이하로 한다.

[0605] 그 우레일렌기를 갖는 화합물과 탄산 유도체의 반응은, 바람직하게는 용매의 존재하에 행해진다. 용매로는, 그 우레일렌기를 갖는 화합물 및 그 탄산 유도체를 용해하고, 상기 반응 온도에서 안정된 화합물이라면 특별히 제한은 없고, <공정 (1)>의 항목에서 설명한 것과 동일한 것이나, <유기 히드록시 화합물>의 항목에서 설명한 알콜이나 방향족 히드록시 화합물을 사용할 수 있다. 특히, 방향족 히드록시 화합물은, 그 우레일렌기를 갖는 화합물의 용해성이 높은 점, 그 우레일렌기의 열해리 반응에 의해 생성되는 아미노기를 갖는 화합물을 안정화시키는 효과가 높은 점에서 바람직하게 사용된다.

[0606] 상기 공정 (d)는, 상기 공정 (1)에서, 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물로부터 N-치환 카르바메이트를 제조한 후에, 상기 공정 (1)에서 얻어지는 반응액에 포함되는(공정 (1)에서 부생되는) 우레일렌기를 갖는 화합물을 이용하여 실시해도 좋고, 후술하는 바와 같이, 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물의 반응에 의해 N-치환 카르바메이트를 제조하는 동시에 실시하여, 부생되는 우레일렌기를 갖는 화합물과 탄산 유도체의 반응에 의해 N-치환 카르바메이트를 제조해도 좋다. 이러한 경우에는, 유기 제1 아민과 요소의 반응에 있어서 사용되는 용매나 과잉으로 사용되는 유기 히드록시 화합물을 용매로서 사용할 수도 있다.

[0607] 상기 반응은, 가압, 상압, 감압의 어느 조건에 의해 실시되어도 좋다. 또한, 상기 반응은, 질소, 아르곤, 헬륨, 네온 등의 불활성 가스 분위기하에 실시되는 것이 바람직하다.

[0608] 반응 장치는, 교반조, 가압식 교반조, 감압식 교반조, 탑형 반응기, 증류탑, 충전탑, 박막 증류기 등 종래 공지의 반응기를 적절하게 조합하여 사용할 수 있다. 반응 온도를 일정하게 하기 위해, 공지의 냉각 장치, 가열 장치를 설치해도 좋다. 또한, 재질에 관해서는 특별히 제한은 없고, 공지의 재질을 사용할 수 있다. 예컨대, 유리제, 스테인레스제, 탄소강제, 하스텔로이제나, 기재에 글라스 라이닝을 한 것이나, 테플론(등록상표) 코팅을 한 것도 사용할 수 있다.

[0609] 본 실시형태의 카르보닐 화합물의 제조 방법은, 반응의 효율을 높이는 관점에서, 상기 공정 (d)를 증류탑에서

행하는 것이 바람직하다.

- [0610] 증류탑의 형식으로는, 충전탑이어도 좋고 선반단탑이어도 좋으며, 반응 형식이나 반응 조건에 따라서 선택할 수 있다.
- [0611] 또한, 본 실시형태의 카르보닐 화합물의 제조 방법은, 상기 공정 (d)를, 후술하는 공급구(A), 공급구(B) 및 추출구(C)를 구비하는 증류탑을 이용하여 행하는 것이 바람직하다.
- [0612] 증류탑은, 본체인 탑부분에 더하여, 증류하는 원료 등을 여열하여 기화시키는 리보일러나 유출물을 냉각시켜 응축시켜 회수하는 응축기를 구비하고 있는 것이 바람직하고, 응축기를 구비하고 있는 것이 보다 바람직하다. 증류탑에 구비되는 응축기의 종류는 특별히 제한이 없고, 공지의 응축기를 사용할 수 있다. 예컨대, 다관 원통형 응축기, 이중관식 응축기, 단관식 응축기, 공랭식 응축기 등의 종래 공지의 응축기를 적절하게 조합하여 사용할 수 있다. 응축기는, 그 증류탑의 내부에 구비되어 있어도 좋고, 그 증류탑의 외부에 구비되어 있고 그 증류탑과 배관으로 접속되어 있어도 좋으며, 증류탑이나 응축기의 형식, 응축액의 취급 방법 등을 감안하여 여러가지 형태가 채택된다.
- [0613] 증류탑 및 응축기의 재질에도 특별히 제한은 없고, 공지의 재질을 사용할 수 있다. 예컨대, 유리제, 스테인레스 제, 탄소강제, 하스텔로이제나, 기체에 글라스 라이닝을 한 것이나, 테플론(등록상표) 코팅을 한 것도 사용할 수 있다. SUS304나 SUS316, SUS316L 등이 저렴하기도 하여, 바람직하게 사용할 수 있다. 필요에 따라서, 유량계, 온도계 등의 계장 기기, 리보일러, 펌프, 컨덴서 등의 공지의 프로세스 장치를 부가해도 좋고, 가열은 스팀, 히터 등의 공지의 방법이어도 좋고, 냉각도 자연 냉각, 냉각수, 브라인 등 공지의 방법을 사용할 수 있다. 본 실시형태의 카르보닐 화합물의 제조 방법은, 필요에 따라서 공정을 부가해도 상관없다. 예컨대, 생성되는 암모니아를 제거하는 공정, 탄산 유도체를 유기 히드록시 화합물에 용해하는 공정, 유기 히드록시 화합물을 용융하는 공정 등, 그 분야에 있어서 상정할 수 있는 범위의 공정이나 장치를 부가해도 상관없다.
- [0614] 본 실시형태의 방법에 있어서, 상기 식 (50), (52), (53)으로 표시되는 바와 같이, 반응계 내에 있어서 저비점 성분이 될 수 있는 화합물(암모니아, 유기 히드록시 화합물)이 생성되는 경우가 많고, 반응을 유리하게 진행시키기 위해, 이들 저비점 성분을 제거하면서 반응을 행하는 것도 바람직한 방법이다. 따라서, 증류탑(반응 증류탑이라고도 기재함)을 이용하여 공정 (d)를 행하는 방법이 바람직하게 채택된다.
- [0615] 이하, 반응 증류탑을 이용하여, 우레일렌기를 갖는 화합물로 카르보닐 화합물을 제조하는 방법의 예를 나타낸다.
- [0616] 본 실시형태에 있어서, 바람직하게 사용되는 반응 증류탑은, 공급구(A), 공급구(B) 및 추출구(C)를 구비하는 증류탑이다.
- [0617] 여기서, 공급구(A)는, 우레일렌기를 갖는 화합물을 함유하는 원료 성분, 및/또는, 우레일렌기를 갖는 화합물을 제조하기 위한 원료(우레일렌기를 갖는 화합물의 전구체)를 함유하는 원료 성분을 공급하기 위한 공급구인 것이 바람직하다. 그 우레일렌기를 갖는 화합물의 전구체인 유기 제1 아민 및 요소인 것도 바람직하고, 상기 식 (27)로 표시되는 우레이드기를 갖는 화합물인 것도 바람직하다.
- [0618] 그 공급구(A)로부터 공급하는 원료 성분은, 또한 유기 히드록시 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0619] 그 공급구(B)는, 그 요소 결합을 갖는 화합물과 반응시키기 위한 탄산 유도체를 공급하기 위한 공급구인 것이 바람직하다. 그 공급구(B)로부터, 또한 히드록시 화합물을 그 증류탑에 공급하는 것이 바람직하다.
- [0620] 그 추출구(C)는, 그 요소 결합을 갖는 화합물을, 그 요소 결합의 열해리 온도 이상의 가열하에, 탄산 유도체와 반응시킴으로써 생성되는 카르보닐 화합물을 포함하는 혼합물을 추출하기 위한 추출구인 것이 바람직하다.
- [0621] 본 실시형태의 공정 (d)는, 그 공급구(A)로부터 공급하는 원료 성분이, 하기 조합 (i)~(iii)이며, 그 추출구(C)로부터 회수하는 혼합물이, N-치환 카르바메이트 및 유기 히드록시 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0622] · 조합 (i) : 유기 제1 아민, 요소 및 유기 히드록시 화합물,
- [0623] · 조합 (ii) : 유기 히드록시 화합물 및 우레이드기를 갖는 화합물,
- [0624] · 조합 (iii) : 우레일렌기를 갖는 화합물을 함유하는 공정 (1)의 반응액.
- [0625] 상기 조합 (i)의 원료 성분은, 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물의 혼합물로서 1개의 공급구(A)로부터 공급해도 좋고, 유기 제1 아민과 유기 히드록시 화합물의 혼합물과, 요소와 유기 히드록시 화합물의 혼합

물의 2종류의 혼합물로 해도 좋고, 2개 이상의 공급구(A)로부터 공급해도 좋다.

- [0626] 상기 조합 (i)의 원료 성분을 공급구(A)로부터 증류탑에 공급한 경우, 공급구(B)로부터 공급하는 탄산 유도체는, 상기 요소, 탄산에스테르, N-무치환 카르바메이트, 포스겐의 어느 것을 이용해도 좋지만, 바람직하게는 요소, 탄산에스테르, N-무치환 카르바메이트에서 선택되는 적어도 1개의 화합물, 공업적으로 실시할 때의 입수의 용이함이나, 공정 (2)의 응축기로 회수한 후의 재이용의 용이함을 고려하면, 상기 조합 (i)의 원료 성분에 포함되는 요소와 동일한 요소가 바람직하다. 또한, 그 탄산 유도체는 바람직하게는 유기 히드록시 화합물과의 혼합물로서 공급구(B)로부터 공급한다. 그 때에 사용하는 유기 히드록시 화합물은, 공정 (2)의 응축기로 회수한 후의 재이용의 용이함을 고려하면, 상기 조합 (i)의 원료 성분에 포함되는 유기 히드록시 화합물과 동종의 유기 히드록시 화합물인 것이 바람직하다.
- [0627] 상기 조합 (ii)의 원료 성분 중, 우레이드기를 갖는 화합물은, 보다 바람직하게는 전술한 공정 (a), 또는 공정 (a) 및 공정 (c)를 포함하는 공정에 의해 제조되는 우레이드기를 갖는 화합물이다. 위에서도 설명했지만, 상기 공정 (a)에 있어서, 우레일렌기를 갖는 화합물이 생성되는 경우도 있지만, 그 우레일렌기를 갖는 화합물이 원료 성분에 포함되는 것은 전혀 문제없다.
- [0628] 상기 조합 (ii)의 원료 성분을 공급구(A)로부터 증류탑에 공급한 경우, 공급구(B)로부터 공급하는 탄산 유도체는, 상기 요소, 탄산에스테르, N-무치환 카르바메이트, 포스겐의 어느 것을 이용해도 좋지만, 바람직하게는 요소, 탄산에스테르, N-무치환 카르바민산에스테르에서 선택되는 적어도 1개의 화합물, 공업적으로 실시할 때의 입수의 용이함이나, 그 증류탑에 구비하는 응축기로 회수한 후의 재이용의 용이함을 고려하면, 상기 조합 (i)의 원료 성분에 포함되는 요소와 동일한 요소가 바람직하다. 또한, 그 탄산 유도체는 바람직하게는 유기 히드록시 화합물과의 혼합물로서 공급구(B)로부터 공급한다. 그 때에 사용하는 유기 히드록시 화합물은, 공정 (2)의 응축기로 회수한 후의 재이용의 용이함을 고려하면, 상기 조합 (i)의 원료 성분에 포함되는 유기 히드록시 화합물과 동종의 유기 히드록시 화합물인 것이 바람직하다.
- [0629] 상기 조합 (iii)의 원료 성분인, 우레일렌기를 갖는 화합물을 함유하는 공정 (1)의 반응액을 공급구(A)로부터 증류탑에 공급한 경우, 공급구(B)로부터 공급하는 탄산 유도체는, 상기 요소, 탄산에스테르, N-무치환 카르바메이트, 포스겐의 어느 것을 이용해도 좋지만, 바람직하게는 요소, 탄산에스테르, N-무치환 카르바민산에스테르에서 선택되는 적어도 1개의 화합물, 공업적으로 실시할 때의 입수의 용이함이나, 그 증류탑에 구비하는 응축기로 회수한 후의 재이용의 용이함을 고려하면, 상기 조합 (i)의 원료 성분에 포함되는 요소와 동일한 요소가 바람직하다. 또한, 그 탄산 유도체는 바람직하게는 유기 히드록시 화합물과의 혼합물로서 공급구(B)로부터 공급한다. 그 때에 사용하는 유기 히드록시 화합물은, 공정 (2)의 응축기로 회수한 후의 재이용의 용이함을 고려하면, 상기 조합 (i)의 원료 성분에 포함되는 유기 히드록시 화합물과 동종의 유기 히드록시 화합물인 것이 바람직하다.
- [0630] 우레일렌기를 갖는 화합물을 함유하는 혼합물을 공급구(A)로부터 공급하는 경우(즉, 공정 (1)의 후에 공정 (d)를 실시하는 경우)에 관해 설명한다.
- [0631] 공급구(A)로부터 증류탑에 공급되는 우레일렌기를 갖는 화합물은, 바람직하게는 용매와의 혼합물로서 공급된다. 우레일렌기를 갖는 화합물을 용융하여, 액체의 상태로 공급구(A)로부터 공급하는 방법을 채택할 수도 있다. 그러나, 대부분의 경우, 우레일렌기를 갖는 화합물은 융점이 높고, 그와 같은 경우에는, 우레일렌기를 갖는 화합물을 용융하기 위해 고온으로 유지할 필요가 있다. 이와 같이 고온에서 우레일렌기를 갖는 화합물을 유지하는 경우, 예기치 못한 부반응이 생기는 경우가 있다. 그 때문에, 우레일렌기를 갖는 화합물은, 용매와의 혼합물로서 공급하는 것이 바람직하다. 사용하는 용매로는 특별히 제한은 없고, 예컨대, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 등의 알칸류;
- [0632] 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 디이소프로필벤젠, 디부틸벤젠, 나프탈렌 등의 방향족 탄화수소류;
- [0633] 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 브로모벤젠, 디브로모벤젠, 클로로나프탈렌, 브로모나프탈렌, 니트로벤젠, 니트로나프탈렌 등의 할로젠 혹은 니트로기에 의해 치환된 방향족 화합물류;
- [0634] 디페닐, 치환 디페닐, 디페닐메탄, 터페닐, 안트라센, 디벤질톨루엔 등의 다환 탄화수소 화합물류;
- [0635] 시클로헥산, 시클로펜탄, 시클로옥탄, 에틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소류;
- [0636] 시클로헥산올, 시클로펜탄올, 시클로옥탄올 등의 지환족 알콜류;
- [0637] 메틸에틸케톤, 아세토페논 등의 케톤류;

- [0638] 디부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 벤질부틸프탈레이트 등의 에스테르류;
- [0639] 디페닐에테르, 디페닐술퍼드 등의 에테르류 및 티오에테르류;
- [0640] 디메틸술폰, 디페닐술폰 등의 술폰화합물 등을 들 수 있고, 이용하는 화합물(우레일렌기를 갖는 화합물이나 탄산 유도체 등)이나 반응 조건에 따라서 사용할 수 있다.
- [0641] 또한, 그 우레일렌기를 갖는 화합물의 용매로서, 상기 유기 히드록시 화합물(알콜, 방향족 히드록시 화합물)이 보다 바람직하게 사용된다. 이들 화합물은, 놀랍게도, 우레일렌기를 갖는 화합물의 우레일렌기를 적당하게 안정화시키는 효과를 나타낸다. 이 효과의 발현은, 방향족 히드록시 화합물에 있어서 보다 강해지는 경향이 있는 경우가 많다. 이러한 효과를 나타내는 이유는 분명하지 않지만, 본 발명자들은, 수소 결합에 의해, 유기 히드록시 화합물이 그 요소 결합의 근방에 배위함으로써, 우레일렌기를 갖는 화합물끼리의 접근을 억제하여, 우레일렌기를 갖는 화합물끼리에 의한 부반응을 억제하기 위해서가 아닌가라고 추측하고 있다.
- [0642] 용매의 사용량은, 이용하는 화합물이나 반응 조건에 따라서도 다르지만, 사용하는 화합물의 용해성을 고려하면, 우레일렌기를 갖는 화합물의 우레일렌기의 수에 대하여, 화학 양론비로 1배 이상, 보다 바람직하게는 5배 이상이다. 한편, 반응기의 크기를 고려하면, 화학 양론비로 500배 이하, 보다 바람직하게는 300배 이하이다.
- [0643] 공급구(B)로부터 증류탑에 공급되는 탄산 유도체는, 바람직하게는 용매와의 혼합물로서 공급된다. 탄산 유도체를 용융하여, 액체의 상태로 공급구(B)로부터 공급하는 방법을 채택할 수도 있지만, 대부분의 경우, 탄산 유도체는 융점이 높고, 또한, 융점 부근에서 열분해 반응이 일어나는 경향이 있기 때문에, 탄산 유도체를 용융하기 위해 고온으로 유지했을 때에 열분해 반응에 의해 탄산 유도체가 소실되는 경우가 있다. 따라서, 적당한 용매를 사용하여 탄산 유도체를 용액으로 하여 반응 증류탑에 공급하는 것이 바람직하다. 사용하는 용매로는 특별히 제한은 없고, 상기 공급구(A)로부터 요소 결합을 갖는 화합물을 공급할 때에 사용되는 용매로서 예시한 것을 동일하게 사용할 수 있지만, 그 중에서도, 유기 히드록시 화합물이 바람직하게 사용된다. 유기 히드록시 화합물은, 탄산 유도체의 용해도가 높은 경우가 많을 뿐만 아니라, 놀랍게도 탄산 유도체를 적당하게 안정화시키는 효과를 나타낸다. 이 효과의 발현은, 방향족 히드록시 화합물에 있어서 보다 강해지는 경향이 있는 경우가 많다. 이러한 효과를 나타내는 이유는 분명하지 않지만, 본 발명자들은, 수소 결합에 의해, 유기 히드록시 화합물이 탄산 유도체의 카르보닐기의 근방에 배위함으로써, 탄산 유도체끼리의 접근을 억제하여, 탄산 유도체끼리에 의한 부반응을 억제하기 위해서가 아닌가라고 추측하고 있다. 용매의 사용량은, 이용하는 화합물이나 반응 조건에 따라서도 다르지만, 탄산 유도체에 대하여, 화학 양론비로 1배 이상, 보다 바람직하게는 2배 이상이다.
- [0644] 그 증류탑에 있어서, 탄산 유도체가 공급되는 공급구(B)가 구비되는 높이(선반단탑에서는 동일한 단, 충전탑에서는 동일한 이론단)의 온도는, 바람직하게는 상기 식 (46)으로 표시되는 우레일렌기의 열해리 온도 이상으로 하고, 보다 바람직하게는 상기 식 (46)으로 표시되는 우레일렌기의 열해리 온도보다 5℃ 이상 높은 온도, 더욱 바람직하게는 상기 식 (1)로 표시되는 화합물의 우레일렌기의 열해리 온도보다 10℃ 이상 높은 온도로 한다. 공급구(B)가 구비되는 높이, 즉, 탄산 유도체가 공급되는 높이의 온도를, 그 우레일렌기의 열해리 온도보다 높은 온도로 함으로써, 상기와 같이, 우레일렌기를 갖는 화합물의 우레일렌기를 열해리시켜, 생성되는 아미노기를 갖는 화합물과 탄산 유도체를 반응시킬 수 있다고 추정된다. 본 반응은, 상기와 같이, 우레일렌기가 열해리하고 있는 계에 탄산 유도체를 공존시키는 것이 중요하며, 반응 증류탑에 있어서 공급구(B)가 구비되는 높이의 온도를, 우레일렌기의 열해리 온도보다 높은 온도로 해 두고, 공급구(B)로부터 탄산 유도체를 공급하는 방법은, 이러한 조건을 만족시키기 위한 방법의 하나이다.
- [0645] 증류탑에서의 반응 압력은, 반응계의 조성, 온도, 암모니아의 제거 방법, 반응 장치 등에 따라 다르고, 감압, 상압, 가압으로 할 수 있지만, 통상 0.01 kPa~10 MPa(절대압)의 범위인 것이 바람직하다. 공업적 실시의 용이성을 고려하면, 감압, 상압이 바람직하고, 0.01 kPa~100 kPa(절대압), 보다 바람직하게는 0.03 kPa~80 kPa, 더욱 바람직하게는 0.05 kPa~50 kPa의 범위가 바람직하다.
- [0646] 증류탑에서의 반응에 있어서, 예컨대, 반응 속도를 높일 목적으로 촉매를 사용할 수 있다. 이러한 촉매로는, 예컨대, 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 바륨의 메틸레이트, 에틸레이트, 부틸레이트 등의 염기성 촉매; 희토류 원소, 안티몬, 비스무트의 단체 및 이들 원소의 산화물, 황화물 및 염류, 붕소 단체 및 붕소 화합물, 주기율표의 구리족, 아연족, 알루미늄족, 탄소족, 티탄족의 금속 및 이들의 금속 산화물 및 황화물, 주기율표의 탄소를 제외한 탄소족, 티탄족, 바나듐족, 크롬족 원소의 산화물 및 질화물이 바람직하게 이용된다. 촉매를 첨가하면, 그 촉매를 제거할 필요가 생기는 경우가 많기 때문에, 바람직하게는 촉매를 첨가하지 않고 행한다. 촉매를 사용한 경우, 반응후에 촉매는 제거해도 좋다. 제거하는 방법은, 공지의 방법을 이용할 수 있고, 막분리, 증류 분리,

정식 등의 방법을 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0647] 증류탑에서의 반응 시간(연속 반응의 경우는 체류 시간)은, 반응계의 조성, 반응 온도, 반응 장치, 반응 압력 등에 따라 다르지만, 통상 0.01~100시간이다. 반응 시간은, 목적 화합물인 N-치환 카르바메이트의 생성량에 따라 결정할 수도 있다. 예컨대, 반응액을 샘플링하여, 목적으로 하는 N-치환 카르바메이트가 원하는 수율, 예컨대 90% 이상인 것을 확인한 후 반응을 정지해도 좋다. 또한, 1개소의 공급구(B)로부터 탄산 유도체를 공급하여 반응시키는 것만으로는 목적 화합물의 수율이 충분한 수준에까지 도달하지 않는 경우에는, 상기 반응 증류탑의 복수 개소에 공급구(B)를 형성하고, 요소 결합을 갖는 화합물의 요소 결합의 열해리 반응 및 생성되는 아미노기와 탄산 유도체의 반응을, 상기 반응 증류탑의 복수 개소에서 일으키는 방법을 채택해도 좋다.
- [0648] 상기 식 (52), (56)으로 표시되는 바와 같이, 탄산 유도체로서, N-무치환 카르바메이트 및/또는 요소를 사용하는 경우 암모니아가 생성된다. 그 암모니아는, 목적 화합물과 반응하여 목적 화합물의 수율을 저하시키는 경우가 많기 때문에, 최대한 반응 증류탑 내에 체류하지 않도록, 신속하게 계외로 제거하는 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이 바람직한 압력의 범위를 나타냈지만, 이러한 관점에서도 감압, 상압이 바람직하다.
- [0649] 암모니아의 증류 효율을 높이기 위해, 용매의 비등하에 상기 반응을 행하는 것이 바람직하지만, 불활성 가스를 상기 반응 증류탑에 도입하고, 반응하에 차례대로 생성되는 암모니아를, 기체상으로 불활성 가스에 동반시킴으로써 반응계로부터 분리하는 방법을 채택할 수도 있다. 불활성 가스로는, 예컨대, 질소, 헬륨, 아르곤, 탄산 가스, 메탄, 에탄, 프로판 등을, 단독으로, 혹은 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0650] 흡착 분리하는 방법에 있어서 사용되는 흡착제로는, 예컨대, 실리카, 알루미늄, 각종 제올라이트류, 규조토류 등의 상기 반응이 실시되는 온도 조건하에서 사용 가능한 흡착제를 들 수 있다. 이들 암모니아를 계외로 제거하는 방법은, 단독으로 실시해도 좋고, 복수종의 방법을 조합하여 실시해도 좋다.
- [0651] 공급구(A)는, 증류탑 1탑에 관해, 적어도 하나 구비되어 있어도 좋고, 복수개 공급구(A)가 구비되어 있어도 좋다.
- [0652] 공급구(A)가 구비되는 위치는, 그 증류탑의 최하단보다 1단 이상 위의 단(충전탑에서는 이론단으로 1단 이상 위의 단), 바람직하게는 최하단보다 3단 이상 위의 단(충전탑에서는 이론단으로 3단 이상 위의 단), 보다 바람직하게는 최하단보다 5단 이상 위의 단(충전탑에서는 이론단으로 5단 이상 위의 단)이다.
- [0653] 공급구(B)는, 증류탑 1탑에 관해, 적어도 1개 구비되어 있으면 된다. 복수개 공급구(B)가 구비되어 있어 복수개 공급구(B)로부터 탄산 유도체가 공급되어도 좋다. 그 복수개 공급구(B)로부터, 탄산 유도체와 유기 히드록시 화합물의 혼합물을, 그 증류탑에 공급하는 것이 바람직하다.
- [0654] 증류탑에 있어서, 적어도 1개의 공급구(B)는, 공급구(A)가 구비되는 위치와 동일한 높이, 또는 공급구(A)보다 낮은 위치(선반단탑에 있어서는 공급구(A)가 구비되는 단과 동일한 단, 또는 공급구(A)가 구비되는 단보다 낮은 단이며, 충전탑에 있어서는 공급구(A)가 구비되는 단과 동일한 이론단, 또는 공급구(A)가 구비되는 단보다 낮은 이론단)이다. 바람직하게는 공급구(A)보다 1단 이상 아래의 단(충전탑에서는 이론단으로 1단 이상 아래의 단), 바람직하게는 공급구(A)보다 3단 이상 아래의 단(충전탑에서는 이론단으로 3단 이상 아래의 단), 보다 바람직하게는 공급구(A)보다 5단 이상 아래의 단(충전탑에서는 이론단으로 5단 이상 아래의 단)이다.
- [0655] 추출구(C)가 구비되는 위치는, 공급구(B)가 구비되는 위치와 동일한 높이, 또는 공급구(B)보다 낮은 위치(선반단탑에 있어서는 공급구(B)가 구비되는 단과 동일한 단, 또는 공급구(B)가 구비되는 단보다 낮은 단이며, 충전탑에 있어서는 공급구(B)가 구비되는 단과 동일한 이론단, 또는 공급구(B)가 구비되는 단보다 낮은 이론단)이다. 바람직하게는 공급구(B)보다 1단 이상 아래의 단(충전탑에서는 이론단으로 1단 이상 아래의 단), 바람직하게는 공급구(B)보다 3단 이상 아래의 단(충전탑에서는 이론단으로 3단 이상 아래의 단), 보다 바람직하게는 공급구(B)보다 5단 이상 아래의 단(충전탑에서는 이론단으로 5단 이상 아래의 단)이다.
- [0656] 조합 (i), (ii)의 경우라 하더라도, 상기와 동일한 방법으로 실시할 수 있다.
- [0657] (공정 (e) : 에스테르 교환 공정)
- [0658] 이상의 방법(공정 (A), 및/또는, 공정 (a)와 공정 (b))에 의해 제조되는 N-치환 카르바메이트는, N-치환 카르바메이트의 열분해에 의한 이소시아네이트의 제조에 적합하게 사용되지만, 그 이소시아네이트의 제조에 있어서 보다 바람직하게 사용되는 N-치환 카르바메이트는, 카르바메이트기가 방향족 히드록시 화합물에 유래하는 기인 N-치환 카르바메이트이다. 여기서는, 설명을 위해, 카르바메이트기가 방향족 히드록시 화합물에 유래하는 기인 N-치환 카르바메이트를 「N-치환 방향족 카르바메이트」라고 칭하고, 카르바메이트기가 알콜에 유래하는 기인 N-

치환 카르바메이트를 「N-치환 지방족 카르바메이트」라고 칭한다. N-치환 방향족 카르바메이트가, N-치환 지방족 카르바메이트에 비교해서 열분해 반응을 일으키기 쉽고, 대응하는 이소시아네이트와 방향족 히드록시 화합물에 용이하게 분해되는 경향이 크기 때문이다.

[0659] 상기 제조 방법에서 얻어지는 N-치환 카르바메이트는, 사용하는 유기 히드록시 화합물의 종류에 따라서, N-치환 방향족 카르바메이트를 제조할 수도 있고, N-치환 지방족 카르바메이트를 제조할 수도 있지만, 상기 제조 방법에 의해, N-치환 지방족 카르바메이트를 얻은 경우는, 하기 공정 (e)에 의해, 열분해가 용이한 N-치환 방향족 카르바메이트로 변환한 후, 이소시아네이트의 반응에 사용할 수 있다. 또, 상기 공정은, N-치환 지방족 카르바메이트의 에스테르기를 변환하는 공정이기 때문에, 본 실시형태에서는 「에스테르 교환 공정」이라고도 칭한다.

[0660] 공정 (e) : N-치환 지방족 카르바메이트와, 방향족 히드록시 화합물을 반응시켜, 그 방향족 히드록시 화합물에 유래하는 에스테르기를 갖는 N-치환 방향족 카르바메이트를 제조하는 공정.

[0661] 또, 상기 공정 (e)에서는, N-치환 지방족 카르바메이트에 유래하는 알콜이 생성된다. 이하, 상기 공정 (e)에 관해 설명한다.

[0662] 상기 공정 (e)는, 공지의 방법(예컨대 W02008/059953 참조)을 참고로, 사용하는 화합물 등에 따라서 여러가지 방법을 행할 수 있다.

[0663] 공정 (e)의 반응 조건은, 반응시키는 화합물에 따라 다르지만, 원료인 N-치환 지방족 카르바메이트를 구성하는 에스테르기에 대하여, 방향족 히드록시 화합물을 화학 양론비로 나타내어, 2~1000배의 범위에서 사용한다. 반응을 조기에 완결시키기 위해서는, 그 방향족 히드록시 화합물은, 원료인 N-치환 지방족 카르바메이트를 구성하는 에스테르기에 대하여 과잉량이 바람직하지만, 반응기의 크기를 고려하면, 바람직하게는 2~100배의 범위, 더욱 바람직하게는 5~50배의 범위이다.

[0664] 반응 온도는, 통상 100℃~300℃의 범위이며, 반응 속도를 높이기 위해서는 고온이 바람직하지만, 한편, 고온에서는 부반응이 생기기 쉬워지는 경우가 있기 때문에, 바람직하게는 150℃~250℃의 범위이다. 반응 온도를 일정하게 하기 위해, 상기 반응기에 공지의 냉각 장치, 가열 장치를 설치해도 좋다. 또한, 반응 압력은, 이용하는 화합물의 종류나 반응 온도에 따라 다르지만, 감압, 상압, 가압의 어느 것이어도 좋으며, 통상 $20 \sim 1 \times 10^6$ Pa의 범위에서 행해진다. 반응 시간(연속법의 경우는 체류 시간)에 특별히 제한은 없고, 통상 0.001~100시간, 바람직하게는 0.01~50시간, 보다 바람직하게는 0.1~30시간이다. 또한, 반응액을 채취하여, 예컨대, 액체 크로마토그래피에 의해 목적으로 하는 N-치환 방향족 카르바메이트가 원하는 양만큼 생성되고 있는 것을 확인하여 반응을 종료할 수도 있다.

[0665] 상기 공정 (e)에 있어서, 촉매는 반드시 필요하지는 않지만, 반응 온도를 저하시키거나, 반응을 조기에 완결시키기 위해, 촉매를 사용하는 것은 전혀 문제없다. 촉매는 N-치환 지방족 카르바메이트의 중량에 대하여 0.01~30 중량%, 보다 바람직하게는 0.5~20 중량%로 사용된다. 촉매로는, 예컨대, 루이스산 및 루이스산을 생성하는 전이 금속 화합물, 유기 주석 화합물, 구리족 금속, 아연, 철족 금속의 화합물, 구체적으로는, AlX_3 , TiX_3 , TiX_4 , VOX_3 , VX_5 , ZnX_2 , FeX_3 , SnX_4 (여기서 X는, 할로젠, 아세톡시기, 알콕시기, 아릴옥시기이다)로 표시되는 루이스산 및 루이스산을 생성하는 전이 금속 화합물;

[0666] $(CH_3)_3SnOCOCH_3$, $(C_2H_5)_3SnOCOC_6H_5$, $Bu_3SnOCOCH_3$, $Ph_3SnOCOCH_3$, $Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$, $Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$, Ph_3SnOCH_3 , $(C_2H_5)_3SnOPh$, $Bu_2Sn(OCH_3)_2$, $Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$, $Bu_2Sn(OPh)_2$, $Ph_2Sn(CH_3)_2$, $(C_2H_5)_3SnOH$, $PhSnOH$, Bu_2SnO , $(C_8H_{17})_2SnO$, Bu_2SnCl_2 , $BuSnO(OH)$ 등으로 표시되는 유기 주석 화합물;

[0667] $CuCl$, $CuCl_2$, $CuBr$, $CuBr_2$, CuI , CuI_2 , $Cu(OAc)_2$, $Cu(acac)_2$, 올레핀산구리, Bu_2Cu , $(CH_3O)_2Cu$, $AgNO_3$, $AgBr$, 피크린산은, $AgC_6H_6ClO_4$ 등의 구리족 금속의 화합물;

[0668] $Zn(acac)_2$ 등의 아연의 화합물;

[0669] $Fe(C_{10}H_8)(CO)_5$, $Fe(CO)_5$, $Fe(C_4H_6)(CO)_3$, $Co(메시틸렌)_2(PEt_2Ph)_2$, $CoC_5F_5(CO)_7$, 페로센 등의 철족 금속의 화합물 등을 들 수 있다. (Bu는 부틸기, Ph는 페닐기, acac는 아세틸아세톤 킬레이트 배위자를 나타낸다.), 1,4-디아자비시클로[2,2,2]옥탄, 트리에틸렌디아민, 트리에틸아민 등의 아민류가 사용에 적합하고, 그 중에서도, 디라우린 산디부틸주석, 옥틸산납, 스테이너스옥토에이트 등의 유기 금속 촉매를 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사

용해도 좋고, 2종류 이상의 혼합물로서 사용해도 좋다.

- [0670] 본 실시형태에 있어서는, 반드시 반응 용매를 사용할 필요는 없지만, 반응 조작을 용이하게 하는 등의 목적으로 적당한 불활성 용매, 예컨대, 헥산(각 이성체), 헵탄(각 이성체), 옥탄(각 이성체), 노난(각 이성체), 데칸(각 이성체) 등의 알칸류;
- [0671] 벤젠, 톨루엔, 크실렌(각 이성체), 에틸벤젠, 디소프로필벤젠(각 이성체), 디부틸벤젠(각 이성체), 나프탈렌 등의 방향족 탄화수소 및 알킬 치환 방향족 탄화수소류;
- [0672] 클로로벤젠, 디클로로벤젠(각 이성체), 브로모벤젠, 디브로모벤젠(각 이성체), 클로로나프탈렌, 브로모나프탈렌, 니트로벤젠, 니트로나프탈렌 등의 할로겐 또는 니트로기에 의해 치환된 방향족 화합물류;
- [0673] 디페닐, 치환 디페닐, 디페닐메탄, 터페닐, 안트라센, 디벤질톨루엔(각 이성체) 등의 다환 탄화수소 화합물류;
- [0674] 시클로헥산, 시클로펜탄, 시클로옥탄, 에틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소류;
- [0675] 메틸에틸케톤, 아세토페논 등의 케톤류;
- [0676] 디부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 벤질부틸프탈레이트 등의 에스테르류;
- [0677] 디페닐에테르, 디페닐설파이드 등의 에테르 및 티오에테르류;
- [0678] 디메틸설파이드, 디페닐설파이드 등의 설파이드류;
- [0679] 실리콘오일 등을 반응 용매로서 사용할 수 있고, 이들 용매는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종류 이상의 혼합물로서 사용할 수도 있다.
- [0680] 본 실시형태에서의 에스테르 교환의 반응은 평형 반응이다. 따라서, 효율적으로 에스테르 교환을 행하기 위해, 생성물인 알콜(원료인 N-치환 지방족 카르바메이트에 유래하는 알콜)을 반응계로부터 제거하면서 반응을 진행시키는 것이 바람직하다. 따라서, 원료인 N-치환 지방족 카르바메이트에 유래하는 알콜의 표준 비점보다, 에스테르 교환에서 사용하는 방향족 히드록시 화합물의 표준 비점이 높아지도록 방향족 히드록시 화합물을 선택해 두면, 반응계에서, 가장 표준 비점이 낮은 화합물이, 원료인 N-치환 지방족 카르바메이트에 유래하는 알콜이 되고, 반응계로부터의 생성물의 제거가 용이하다.
- [0681] 또한, 에스테르 교환을 효율적으로 진행시키기 위해, 바람직하게는 에스테르 교환을 연속법으로 행한다. 즉, 원료인 N-치환 지방족 카르바메이트와 방향족 히드록시 화합물을, 반응기에 연속적으로 공급하여 에스테르 교환을 행하고, 생성되는 원료인 N-치환 지방족 카르바메이트에 유래하는 알콜을 기체 성분으로서 반응기로부터 취출하고, 생성되는 N-치환 지방족 카르바메이트와 방향족 히드록시 화합물을 포함하는 반응액을, 반응기 바닥부로부터 연속적으로 취출한다.
- [0682] 에스테르 교환을 행하는 반응기 및 라인의 재질은, 출발 물질이나 반응 물질에 악영향을 미치지 않는다면 공지된 어떠한 것이어도 좋지만, SUS304나 SUS316, SUS316L 등이 저가이며, 바람직하게 사용할 수 있다. 반응기의 형식에 특별히 제한은 없고, 공지형의 조형, 탭형의 반응기를 사용할 수 있다. 예를 들면 교반조, 다단교반조, 증류탑, 다단 증류탑, 다관식 반응기, 연속 다단 증류탑, 충전탑, 박막 증발기, 내부에 지지체를 구비한 반응기, 강제 순환 반응기, 낙막 증발기, 낙적 증발기, 세류상 반응기, 기포탑 중의 어느 것을 포함하는 반응기를 이용하는 방식, 및 이들을 조합한 방식 등 공지의 여러가지 방법이 이용된다. 평형을 생성계측으로 효율적으로 이동시킨다고 하는 관점에서, 박막 증발기, 탭형의 반응기를 이용하는 방법이 바람직하고, 또한 생성되는 원료인 N-치환 지방족 카르바메이트에 유래하는 알콜을 기상으로 신속하게 이동시키는 기-액 접촉 면적이 큰 구조가 바람직하다.
- [0683] 다단 증류탑이란, 증류의 이론단수가 2단 이상의 다단을 갖는 증류탑으로서, 연속 증류가 가능한 것이라면 어떠한 것이어도 좋다. 이러한 다단 증류탑으로는, 예컨대 포종 트레이, 다공판 트레이, 밸브 트레이, 향류 트레이 등의 트레이를 사용한 선반단탑 방식의 것이나, 라시히링, 레싱링, 폴링, 버얼 새들, 인탈록스 새들, 덕슨 패킹, 맥마혼 패킹, 헬리팩, 술처 패킹, 멜라팩 등의 각종 충전물을 충전한 충전탑 방식의 것 등, 통상 다단 증류탑으로서 이용되는 것이라면 어떠한 것이어도 사용할 수 있다. 충전탑은, 탑 내에 상기 공지의 충전체를 충전한 충전탑이라면 어떠한 것이어도 사용할 수 있다. 또한, 선반단 부분과 충전물의 충전된 부분을 함께 갖는 선반단-충전 혼합탑 방식의 것도 바람직하게 이용된다.
- [0684] 불활성 가스 및/또는 액체상의 불활성 용매를 상기 반응기 하측으로부터 공급하는 라인을 별도로 부착해도

좋고, 목적으로 하는 N-치환 방향족 카르바메이트와 방향족 히드록시 화합물을 함유하는 혼합액이, 원료인 N-치환 지방족 카르바메이트를 함유하고 있는 경우는, 그 혼합액의 일부 혹은 전부를, 다시 상기 반응기에 순환시키는 라인을 부착해도 좋다. 또, 전술한 불활성 용매를 이용하는 경우, 그 불활성 용매는 기체상 및/또는 액체상이어도 좋다.

[0685] 반응기로부터 추출한, 원료인 N-치환 지방족 카르바메이트에 유래하는 알콜을 포함하는 기체 성분은, 바람직하게는 증류탑 등 공지의 방법을 이용하여 정제하여, 공정 (A) 및/또는 공정 (a) 및/또는 공정 (b) 및/또는 공정 (c)의 알콜로서 재이용할 수 있다.

[0686] <공정 (2) : 기상 성분의 응축 공정>

[0687] 공정 (2)는, 공정 (1)에서 회수한, 요소 및/또는 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물과, 유기 히드록시 화합물과, 암모니아를 포함하는 기상 성분(제1의 기상 성분)을, 카르바메이트화 공정을 행하는 반응기에 구비하는 응축기에 의한 응축하는 응축 공정이다.

[0688] 그 응축기의 종류는 특별히 제한이 없고, 공지의 응축기를 사용할 수 있다. 예컨대, 다관 원통형 응축기, 이중관식 응축기, 단관식 응축기, 공랭식 응축기 등의 종래 공지의 응축기를 적절하게 조합하여 사용할 수 있다. 응축기는, 상기 반응기의 내부에 구비되어 있어도 좋고, 상기 반응기의 외부에 구비되어 있고 상기 반응기와 배관으로 접속되어 있어도 좋으며, 반응기나 응축기의 형식, 응축액의 취급 방법 등을 감안하여 여러가지 형태가 채택된다.

[0689] 반응기 및 응축기의 재질에도 특별히 제한은 없고, 공지의 재질을 사용할 수 있다. 예컨대, 유리제, 스테인레스 제, 탄소강제, 하스텔로이제나, 기체에 글라스 라이닝을 한 것이나, 테플론(등록상표) 코팅을 한 것도 사용할 수 있다. SUS304나 SUS316, SUS316L 등이 저렴하기도 하여, 바람직하게 사용할 수 있다. 필요에 따라서는, 유량계, 온도계 등의 계장 기기, 리보일러, 펌프, 컨덴서 등의 공지의 프로세스 장치를 부가해도 좋고, 가열은 스팀, 히터 등의 공지의 방법이어도 좋고, 냉각도 자연 냉각, 냉각수, 브라인 등 공지의 방법을 사용할 수 있다. 필요에 따라서는, 당업자, 그 엔지니어가 상정할 수 있는 범위의 공정이나 장치를 부가해도 상관없다.

[0690] 본 실시형태의 N-치환 카르바메이트의 제조 방법은, 유기 제1 아민과, 요소와, 유기 히드록시 화합물을, 응축기를 구비한 반응기를 이용하여 반응시켜, N-치환 카르바메이트를 제조하는 방법이지만, 상기 반응에 있어서, 요소 및/또는 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물, 유기 히드록시 화합물과, 반응에서 부생되는 암모니아를 포함하는 기상 성분이 생성된다. 공정 (2)에서는, 그 기상 성분을, 카르바메이트화 공정(공정 (1))을 행하는 반응기에 구비한 응축기에 도입하여, 그 유기 히드록시 화합물의 일부 또는 전부와, 요소 및/또는 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물의 일부 또는 전부를 응축한다. 그 때, 그 응축되는 유기 히드록시 화합물을, 그 응축되는 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물에 대하여 화학 양론비로 1 이상으로 하고, 응축기로부터, 기체로서 회수되는 암모니아에 함유되는, 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물에 포함되는 카르보닐기(-C(=O)-)의 수와, 암모니아 분자의 수의 비를, 1 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0691] 본 실시형태에서, 응축기로 응축되는 성분으로서 예를 든 「요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물」이란, 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물의 반응에 있어서 사용하는 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물이며, 원료로서 사용한 요소 그 자체(미반응물, 및/또는, 유기 제1 아민에 대하여 과잉으로 사용한 경우의 과잉분), 요소와 유기 히드록시 화합물이 반응한 화합물, 요소가 반응한 화합물이 포함된다. 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물에 관해, 그 모두를 동정하는 것은 어렵지만, 구체적인 화합물로는, 원료로서 사용한 요소, N-무치환 카르바메이트나, 부생되는 이소시아나산, 뷰렛, 이소시아누레이드, 요소의 다량체 등의 요소 화합물, 카르바메이트기가 유기 히드록시 화합물에 유래하는 기인 N-무치환 카르바메이트, 에스테르기가 유기 히드록시 화합물에 유래하는 기인 탄산에스테르 등을 들 수 있다. 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물은, 적외 분광법, 근적외 분광법, 라만 분광법, 자외 분광법 등의 방법에 의해 그 화합물에 함유되는 카르보닐기를 검출하는 방법에 의해 정량할 수 있고, 가스 크로마토그래피, 액체 크로마토그래피, NMR 등의 방법에 의해, 생성되어 있는 화합물을 구체적으로 분석하는 방법에 의해 정량할 수도 있다. 이들 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물은, 융점이 높은 것이 많아 석출되기 쉬운 경향이 있다. 상기 이들 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물 중 특히 요소는, 그 생성량(검출되는 양)이 많고 융점이 135℃이기 때문에, 가장 주의가 요한다.

[0692] 그 응축 조작에 있어서 응축되는 유기 히드록시 화합물을, 그 응축되는 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물에 대하여 화학 양론비로 1 이상으로 함으로써, 응축기에 있어서 이들 혼합물을 균일한 액체 혼합물로 할

수 있다. 따라서, 그 혼합물의 취급이 용이해질 뿐만 아니라, 그 응축기에 대한 고체 성분의 부착·축적 등의 문제의 발생을 회피할 수 있다. 또한, 후술하는 바와 같이, 그 응축기로부터 회수되는 암모니아에 함유되는, 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물을, 특정량 이하로 하기 위해서도 유효하다. 응축되는 유기 히드록시 화합물의, 그 응축되는 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물에 대한 양은, 보다 바람직하게는 화학 양론 비로 2 이상, 더욱 바람직하게는 화학 양론비로 3 이상이다. 응축되는 유기 히드록시 화합물의, 그 응축되는 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물에 대한 양을 상기 범위로 하기 위해, 그 응축기는, 바람직하게는 그 유기 히드록시 화합물의 표준 비점보다 90℃ 이상 낮은 온도이자 그 유기 히드록시 화합물이 고화하지 않는 온도로 유지된다.

[0693] 전술한 그 응축기에 의해 응축된, 유기 히드록시 화합물과, 요소체에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물의 혼합물은, 반응기의 내부에 순환시켜, 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물의 반응에 재이용해도 좋고, 그 혼합물을 회수하여, 히드록시 화합물 및/또는 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물을, 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물의 반응에 재이용해도 좋고, N-무치환 카르바메이트를 제조하는 공정(전술한 공정 (c)를 가리킴)에 재이용해도 좋다.

[0694] 응축 성분의 재이용시에, 유기 히드록시 화합물과, 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물에 함유되는 암모니아량은, 5000 ppm 이하로 하는 것이 바람직하다. 5000 ppm보다 많은 암모니아를 함유하고 있더라도, 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물의 반응에 재이용할 수 있지만, 전술한 바와 같이, 그 유기 제1 아민과 요소와 유기 히드록시 화합물의 반응은 평형 반응이며, 상기 반응을 효율적으로 진행시키기 위해서는, 생성물인 암모니아를 계외로 제거하는 것이 필요하다. 재이용하는 유기 히드록시 화합물과 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물에 함유되는 암모니아가 너무 많으면, 상기 반응에서의 암모니아의 추출량이 많아져, 단위시간당 추출 가능한 암모니아량(그 우레탄 제조 반응기의 능력이나 반응 조건 등에 따라 달라짐)을 초과하여 암모니아가 도입되어 반응액 중의 암모니아 농도를 바람직한 범위(전술한 범위)로까지 저하시킬 수 없고, N-치환 카르바메이트의 수율이 저하되는 경우가 있다. 따라서, 상기 반응에 재이용하는 유기 히드록시 화합물과 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물에 함유되는 암모니아량은 적은 편이 바람직하지만, 그 암모니아량을 극한까지 적게 하기 위해서는 많은 노력을 요한다. 이러한 관점에서, 유기 히드록시 화합물과, 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물에 함유되는 암모니아량은, 보다 바람직하게는 3000 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 2000 ppm 이하이다.

[0695] 전술한 바와 같이, 탄산 유도체에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물로서 여러가지 화합물이 회수되는 경우가 있지만, 유기 히드록시 화합물과, 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물의 혼합물이, 이들 화합물을 포함하고 있더라도 그 응축 성분의 재이용에는 지장이 없다.

[0696] <공정 (3) : N-치환 카르바메이트의 열분해 반응에 의한 이소시아네이트의 제조 공정>

[0697] 공정 (3)은, N-치환 카르바메이트를 열분해 반응시켜 이소시아네이트를 제조하는 공정이다. 이소시아네이트를 제조한 후에 이소시아네이트 및 유기 히드록시 화합물을 포함하는 저비점 성분을 분리하면, 후술하는 잔류액(제 1의 잔류액)이 남는다.

[0698] 전술한 바와 같이, N-치환 카르바메이트 중 N-치환 방향족 카르바메이트가, N-치환 지방족 카르바메이트에 비교해서 열분해 온도를 낮게 설정할 수 있기 때문에, 공정 (3)에서는 N-치환 방향족 카르바메이트의 사용이 바람직하다.

[0699] N-치환 카르바메이트의 열분해를 행하는 반응 온도는 통상 100℃~300℃의 범위이며, 반응 속도를 높이기 위해서는 고온이 바람직하지만, 한편, 고온에서는 N-치환 카르바메이트 및/또는 생성물인 이소시아네이트에 의해 전술한 바와 같은 부반응이 야기되는 경우가 있기 때문에, 바람직하게는 150℃~250℃의 범위이다. 반응 온도를 일정하게 하기 위해, 상기 반응기에 공지의 냉각 장치, 가열 장치를 설치해도 좋다. 또한, 반응 압력은, 이용하는 화합물의 종류나 반응 온도에 따라 다르지만, 감압, 상압, 가압의 어느 것이어도 좋으며, 통상 $20 \sim 1 \times 10^6$ Pa의 범위에서 행해진다. 반응 시간(연속법의 경우는 체류 시간)에 특별히 제한은 없고, 통상 0.001~100시간, 바람직하게는 0.005~50시간, 보다 바람직하게는 0.01~10시간이다.

[0700] 본 실시형태에 있어서 촉매는 반드시 필요하지는 않지만, 반응 온도를 저하시키거나 반응을 조기에 완결시키기 위해 촉매를 사용하는 것은 전혀 문제없다. 촉매는 N-치환 카르바메이트의 중량에 대하여 0.01~30 중량%, 보다 바람직하게는 0.5~20 중량%로 사용된다. 촉매로는, 예컨대, 루이스산 및 루이스산을 생성하는 전이 금속 화합물, 유기 주석 화합물, 구리족 금속, 아연, 철족 금속의 화합물, 구체적으로는, AlX_3 , TiX_3 , TiX_4 , VOX_3 ,

VX_5 , ZnX_2 , FeX_3 , SnX_4 (여기서 X는, 할로젠, 아세톡시기, 알콕시기, 아릴옥시기이다)로 표시되는 루이스산 및 루이스산을 생성하는 전이 금속 화합물;

[0701] $(CH_3)_3SnOCOCH_3$, $(C_2H_5)_3SnOCOC_6H_5$, $Bu_3SnOCOCH_3$, $Ph_3SnOCOCH_3$, $Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$, $Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$, Ph_3SnOCH_3 , $(C_2H_5)_3SnOPh$, $Bu_2Sn(OCH_3)_2$, $Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$, $Bu_2Sn(OPh)_2$, $Ph_2Sn(CH_3)_2$, $(C_2H_5)_3SnOH$, $PhSnOH$, Bu_2SnO , $(C_8H_{17})_2SnO$, Bu_2SnCl_2 , $BuSnO(OH)$ 등으로 표시되는 유기 주석 화합물;

[0702] $CuCl$, $CuCl_2$, $CuBr$, $CuBr_2$, CuI , CuI_2 , $Cu(OAc)_2$, $Cu(acac)_2$, 올레핀산구리, Bu_2Cu , $(CH_3O)_2Cu$, $AgNO_3$, $AgBr$, 피크린산은, $AgC_6H_6ClO_4$ 등의 구리족 금속의 화합물;

[0703] $Zn(acac)_2$ 등의 아연의 화합물;

[0704] $Fe(C_{10}H_8)(CO)_5$, $Fe(CO)_5$, $Fe(C_4H_6)(CO)_3$, $Co(메시틸렌)_2(PEt_2Ph)_2$, $CoC_5F_5(CO)_7$, 페로센 등의 철족 금속의 화합물 등을 들 수 있다. (Bu는 부틸기, Ph는 페닐기, acac는 아세틸아세톤 킬레이트 배위자를 나타낸다.), 1,4-디아자비시클로[2,2,2]옥탄, 트리에틸렌디아민, 트리에틸아민 등의 아민류가 사용에 적합하고, 그 중에서도, 디라우린산디부틸주석, 옥틸산연, 스테이너스옥토에이트 등의 유기 금속 촉매를 들 수 있다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상의 혼합물로서 사용해도 좋다.

[0705] 또한, 그 N-치환 카르바메이트를 제조할 때에, 어떤 공정에서 촉매를 사용한 경우, 그 촉매 잔사 등이 그 열분해 공정에 공급되는 경우가 있지만, 그와 같은 촉매 잔사 등이 존재하고 있더라도 대부분의 경우는 지장이 없다.

[0706] 공정 (3)에 있어서는, 방향족 히드록시 화합물 이외에, 반드시 반응 용매를 사용할 필요는 없지만, 반응 조작을 용이하게 하는 등의 목적으로 적당한 불활성 용매, 예컨대, 헥산(각 이성체), 헵탄(각 이성체), 옥탄(각 이성체), 노난(각 이성체), 데칸(각 이성체) 등의 알칸류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌(각 이성체), 에틸벤젠, 디이소프로필벤젠(각 이성체), 디부틸벤젠(각 이성체), 나프탈렌 등의 방향족 탄화수소 및 알킬 치환 방향족 탄화수소류; 클로로벤젠, 디클로로벤젠(각 이성체), 브로모벤젠, 디브로모벤젠(각 이성체), 클로로나프탈렌, 브로모나프탈렌, 니트로벤젠, 니트로나프탈렌 등의 할로젠 또는 니트로기에 의해 치환된 방향족 화합물류; 디페닐, 치환 디페닐, 디페닐메탄, 터페닐, 안트라센, 디벤질톨루엔(각 이성체) 등의 다환 탄화수소 화합물류; 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 에틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소류; 메틸에틸케톤, 아세트페논 등의 케톤류; 디부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 벤질부틸프탈레이트 등의 에스테르류; 디페닐에테르, 디페닐술폰 등의 에테르 및 티오에테르류; 디메틸술폰, 디페닐술폰 등의 술폰시드류; 실리콘오일 등을 반응 용매로서 사용할 수 있고, 이들 용매는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종류 이상의 혼합물로서 사용할 수도 있다.

[0707] N-치환 카르바메이트는, 고온하에 장시간 유지된 경우, 예컨대 2분자의 N-치환 카르바메이트로부터의 탈탄산에 의해 스테르 반응에 의해 우레일렌기를 함유하는 화합물을 생성하는 반응이나, N-치환 카르바메이트의 열분해에 의해 생성되는 이소시아네이트기와 반응에 의해 알로파네이트기를 생성하는 반응 등의 부반응을 일으키는 경우가 있다. 따라서, 그 N-치환 카르바메이트 및 그 이소시아네이트가 고온하에 유지되는 시간은, 가능한 한 단시간인 것이 바람직하다. 따라서, 그 열분해 반응은, 바람직하게는 연속법으로 행해진다. 연속법이란, 그 N-치환 카르바메이트를 함유하는 혼합물을 반응기에 연속적으로 공급하여 열분해 반응시키고, 생성되는 이소시아네이트 및 유기 히드록시 화합물을 그 열분해 반응기로부터 연속적으로 추출하는 방법이다. 그 연속법에 있어서, N-치환 카르바메이트의 열분해 반응에 의해 생성되는 저비점 성분은, 바람직하게는 기상 성분으로서 그 열분해 반응기의 상부로부터 회수되고, 나머지는 액상 성분으로서 그 열분해 반응기의 바닥부로부터 회수된다. 열분해 반응기 내에 존재하는 모든 화합물을 기상 성분으로서 회수할 수도 있지만, 액상 성분을 그 열분해 반응기 내에 존재시킴으로써, N-치환 카르바메이트 및/또는 이소시아네이트에 의해 일어나는 부반응에 의해 생성되는 폴리머형 화합물을 용해하여, 그 폴리머형 화합물의 그 열분해 반응기에 대한 부착·축적을 방지하는 효과가 있다. N-치환 카르바메이트의 열분해 반응에 의해 이소시아네이트와 유기 히드록시 화합물이 생성되지만, 이들 화합물 중 적어도 하나의 화합물을 기상 성분으로서 회수한다. 어떤 화합물을 기상 성분으로서 회수할지는 열분해 반응 조건 등에 따라 달라진다.

[0708] 여기서, 본 실시형태에서 이용하는 용어 「N-치환 카르바메이트의 열분해 반응에 의해 생성되는 저비점 성분」이란, 그 N-치환 카르바메이트의 열분해 반응에 의해 생성되는 방향족 히드록시 화합물 및/또는 이소시아네이트

가 해당하지만, 특히, 그 열분해 반응이 실시되는 조건하에서 기체로서 존재할 수 있는 화합물을 가리킨다.

[0709] 예컨대, 열분해 반응에 의해 생성되는 이소시아네이트와 유기 히드록시 화합물을 기상 성분으로서 회수하고, N-치환 카르바메이트를 함유하는 액상 성분을 회수하는 방법을 채택할 수 있다. 그 방법에 있어서, 열분해 반응기로 이소시아네이트와 유기 히드록시 화합물을 따로따로 회수해도 좋다. 회수된 이소시아네이트를 함유하는 기상 성분은, 바람직하게는 기상으로, 그 이소시아네이트를 정제 분리하기 위한 증류 장치에 공급된다. 회수된 이소시아네이트를 함유하는 기상 성분을 응축기 등에 의해 액상으로 한 후 증류 장치에 공급할 수도 있지만, 장치가 번잡해지거나 사용하는 에너지가 커지는 경우가 많아 바람직하지 않다. 그 액상 성분이 N-치환 카르바메이트를 함유하는 경우는, 바람직하게는 그 액상 성분의 일부 또는 전부를 그 열분해 반응기의 상부에 공급하고, 그 N-치환 카르바메이트를 다시 열분해 반응시킨다. 여기서 말하는 열분해 반응기의 상부란, 예컨대 그 열분해 반응기가 증류탑인 경우는, 이론단수로 탑바닥으로부터 2단계 이상 위의 단을 가리키고, 그 열분해 반응기가 박막 증류기인 경우는, 가열되고 있는 전면(傳面) 부분보다 위의 부분을 가리킨다. 그 액상 성분의 일부 또는 전부를 열분해 반응기의 상부에 공급할 때에는, 그 액상 성분을, 바람직하게는 50℃~180℃, 보다 바람직하게는 70℃~170℃, 더욱 바람직하게는 100℃~150℃로 유지하여 이송한다.

[0710] 또한, 예컨대 열분해 반응에 의해 생성되는 이소시아네이트와 유기 히드록시 화합물 중, 유기 히드록시 화합물을 기상 성분으로서 회수하고, 그 이소시아네이트를 함유하는 혼합물을 액상 성분으로서 그 열분해 반응기의 바닥부로부터 회수하는 방법을 채택할 수 있다. 이 경우, 그 액상 성분을 증류 장치에 공급하여 이소시아네이트를 회수한다. 그 액상 성분은 N-치환 카르바메이트가 함유되는 경우에는, 바람직하게는 그 N-치환 카르바메이트를 함유하는 혼합물은, 그 일부 또는 전부를 그 열분해 반응기의 상부에 공급하고, 그 N-치환 카르바메이트를 다시 열분해 반응시킨다. 그 액상 성분의 일부 또는 전부를 열분해 반응기의 상부에 공급할 때에는, 그 액상 성분을, 바람직하게는 50℃~180℃, 보다 바람직하게는 70℃~170℃, 더욱 바람직하게는 100℃~150℃로 유지하여 이송한다.

[0711] 앞서서도 설명했지만, 그 열분해 반응에 있어서는, 액상 성분을 그 열분해 반응기의 바닥부로부터 회수하는 것이 바람직하다. 그것은, 액상 성분을 그 열분해 반응기 내에 존재시킴으로써, 전술한 바와 같은, N-치환 카르바메이트 및/또는 이소시아네이트에 의해 일어나는 부반응에 의해 생성되는 폴리머형 부생물을 용해하여, 액상 성분으로서 열분해 반응기로부터 배출시킬 수 있고, 이에 따라 그 폴리머형 화합물의 그 열분해 반응기에 대한 부착·축적을 저감하는 효과가 있기 때문이다.

[0712] 액상 성분은 N-치환 카르바메이트가 함유되는 경우에는, 그 액상 성분의 일부 또는 전부를 그 열분해 반응기의 상부에 공급하고, 그 N-치환 카르바메이트를 다시 열분해 반응시켜도 좋다. 이 공정을 반복하면, 액상 성분은 폴리머형 부생물이 축적되는 경우가 있다. 그 경우에는, 그 액상 성분의 일부 또는 전부를 반응계로부터 제거하여, 폴리머형 부생물의 축적을 감소시키거나 혹은 일정한 농도로 유지할 수 있다. 반응계로부터 제거된 액상 성분은, 대부분의 경우, 유기 히드록시 화합물이 함유되어 있지만, 그 액상 성분으로부터 증류 등의 방법에 의해 유기 히드록시 화합물을 회수하여 공정 (1)에 사용할 수 있다. 또한, 그 액상 성분을 공정 (1)에 재이용할 수도 있다.

[0713] 그 열분해 반응기의 형식에 특별히 제한은 없지만, 기상 성분을 효율적으로 회수하기 위해, 바람직하게는 공지의 증류 장치를 사용한다. 예컨대, 증류탑, 다단 증류탑, 다관식 반응기, 연속 다단 증류탑, 충전탑, 박막 증발기, 내부에 지지체를 구비한 반응기, 강제 순환 반응기, 낙막 증발기, 낙적 증발기 중의 어느 것을 포함하는 반응기를 이용하는 방식 및 이들을 조합한 방식 등 공지의 여러가지 방법이 이용된다. 저비점 성분을 신속하게 반응계로부터 제거하는 관점에서, 바람직하게는 관상 반응기, 보다 바람직하게는 관상 박막 증발기, 관상 유하막 증발기 등의 반응기를 이용하는 방법이며, 생성되는 저비점 성분을 기상으로 신속하게 이동시키는 기-액 접촉면적이 큰 구조가 바람직하다.

[0714] 열분해 반응기 및 라인의 재질은, 그 N-치환 카르바메이트나 생성물인 유기 히드록시 화합물, 이소시아네이트 등에 악영향을 미치지 않는다면 공지된 어떠한 것이어도 좋지만, SUS304나 SUS316, SUS316L 등이 저가이며, 바람직하게 사용할 수 있다.

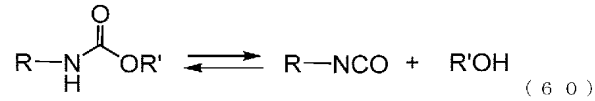
[0715] 회수한 이소시아네이트는, 반응 조건이나 그 이소시아네이트를 회수하는 조건, 반응 장치 등에 따라서는, 유기 히드록시 화합물 등을 함유하는 경우가 있다. 그와 같은 경우는, 증류 등의 조작을 더 행하여, 원하는 순도의 이소시아네이트를 얻을 수 있다.

[0716] 일반적으로, 유기 히드록시 화합물과 이소시아네이트는 반응성이 높고, 양자를 증류 분리할 때에는, 반응에 의

해 N-치환 카르바메이트를 생성하는 경우가 많다. 따라서, 그와 같은 경우에는, 그 증류 분리를 다단 증류탑에서 행하여, 그 증류탑 내부에 형성된 불활성인 부위에, 그 유기 히드록시 화합물과 이소시아네이트를 포함하는 혼합물을 공급하는 방법을 이용할 수 있다.

[0717] <공정 (f) : 예비 농축 공정>

[0718] 공정 (3)에서는 N-치환 카르바메이트를 열분해 반응시켜 이소시아네이트를 제조하지만, 이소시아네이트는 활성 수소(예컨대, 알콜의 히드록시기, 방향족 히드록시 화합물의 히드록시기)와의 반응성이 높고, 하기 식 (60)으로 표시되는 평형 상태에 있다.



[0720] (식 중,

[0721] R, R'는 유기기를 나타낸다.)

[0722] 또, 상기 식 (60)에서는 단관능의 N-치환 카르바메이트의 열분해 반응을 나타냈지만, 다관능의 N-치환 카르바메이트라 하더라도 동일한 반응이 진행되는 것은 당업자라면 용이하게 이해할 수 있다.

[0723] 상기 공정 (1)에서 얻어지는, N-치환 카르바메이트와 유기 히드록시 화합물을 함유하는 반응액을 그대로 공정 (3)의 원료로서 사용하는 경우에는, 공정 (1)에서 과잉으로 사용한 유기 히드록시 화합물이 존재하기 때문에, 상기 식 (60)으로 표시되는 평형이 좌측으로 기울어, 열분해 반응이 진행되기 어려워지는 경향이 있다. 따라서, 상기 반응액 중의 유기 히드록시 화합물을 분리하는 것이 바람직하다. 그러나, 유기 히드록시 화합물은 N-치환 카르바메이트를 용액의 상태로 유지하여, 이송 등의 취급을 용이하게 하는 용매로서의 측면도 있고, 상기 반응액의 조성에 따라서는, 모든 유기 히드록시 화합물을 분리하는 것이 반드시 바람직하다고는 할 수 없다.

[0724] 이상의 관점에서, 공정 (1)에서 얻은 반응액으로부터 유기 히드록시 화합물을 적당하게 분리하여 공정 (3)에 사용하는 것이 바람직하다.

[0725] 공정 (f)에 있어서, 유기 히드록시 화합물의 분리를 행하는 온도는, 이용하는 반응액의 조성에 따라서도 달라지지만, 바람직하게는 100℃~300℃의 범위이며, 압력은, 바람직하게는 감압이며, 20~1×10⁶ Pa의 범위에서 행해진다. 너무 높은 온도에서는 N-치환 카르바메이트의 열분해 반응이 일어나기 때문에 바람직하지 않지만, 상기과 같이 유기 히드록시 화합물이 대과잉으로 존재하는 계에서는, N-치환 카르바메이트의 열분해 반응은 진행되기 어렵기 때문에, 어느 정도의 고온 조건으로 할 수도 있다. 그러나, N-치환 카르바메이트의 변성 반응을 고려할 필요가 있어, 너무 고온의 상태로 장시간 유지하는 것은 바람직하지 않다. 따라서, 유기 히드록시 화합물을 단 시간에 증류 제거하는 것이 필요하다.

[0726] 그 때의 유기 히드록시 화합물의 분리 방법으로는, 특별히 한정이 없고 공지의 방법을 채택할 수 있으며, 예컨대, 증류법, 막분리, 흡착 분리에 의한 방법 등을 행할 수 있다. 그 중에서도 바람직하게는 증류법이다.

[0727] 증류법을 행하는 장치는, 공지의 것을 사용할 수 있고, 조형 및/또는 탑형의 반응기를 모두 사용할 수 있지만, 예컨대, 증류탑, 다단 증류탑, 연속 다단 증류탑, 충전탑, 박막 증발기, 낙막 증발기, 낙적 증발기 중의 어느 것을 포함하는 증류기를 이용하는 방식 및 이들을 조합한 방식 등 공지의 여러가지 방법이 이용된다. 유기 히드록시 화합물을 신속하게 제거하는 관점에서, 바람직하게는 관상 증류기, 보다 바람직하게는 관상 박막 증발기, 관상 유하막 증발기 등의 반응기를 이용하는 방법이며, 기화한 유기 히드록시 화합물을 기상으로 신속하게 이동시키는 기-액 접촉 면적이 큰 구조가 바람직하다.

[0728] 증류기 및 라인의 재질은, 반응액에 포함되는 N-치환 카르바메이트나 유기 히드록시 화합물 등에 악영향을 미치지 않는다면 공지의 어떠한 것이어도 좋지만, 예컨대, 유리제, 스테인레스제, 탄소강제, 하스텔로이제나, 기재에 글라스 라이닝을 한 것이나, 테플론(등록상표) 코팅을 한 것도 사용할 수 있다. SUS304나 SUS316, SUS316L 등이 저렴하기도 하여, 바람직하게 사용할 수 있다. 필요에 따라서, 유량계, 온도계 등의 계장 기기, 리보일러, 펌프, 컨덴서 등의 공지의 프로세스 장치를 부가해도 좋고, 가열은 스팀, 히터 등의 공지의 방법이어도 좋고, 냉각도 자연 냉각, 냉각수, 브라인 등 공지의 방법을 사용할 수 있다. 필요에 따라서 공정을 부가해도 상관없다. 또한, 열교환기를 구비해 두고, 그 예비 농축 공정에서 얻은 유기 히드록시 화합물의 증기를 그 열교환기에 도입하고, 가열 매체나 물(수증기)과의 열교환 반응을 행하여 열의 회수·이용을 행하는 것은 바람직하다.

게 실시된다.

[0729] <공정 (4) : 암모니아 흡수 공정>

[0730] 공정 (4)는, 공정 (2)에서 응축기로부터 기상 성분으로서 회수되는, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분(제2의 기상 성분)을 흡수수에 흡수시켜 가스 흡수수를 생성하는 공정이다.

[0731] 여기서 말하는 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분이란, 공정 (2)의 항목에서 나타난 요소 및/또는 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물, 유기 히드록시 화합물, 암모니아를 포함하는 기상 성분을, 카르바메이트화 공정을 행하는 반응기에 구비하는 응축기에 의해 응축한 후에 회수되는 기상 성분으로서, 바람직하게는 기체로서 회수되는 암모니아에 함유되는, 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물에 포함되는 카르보닐기($-C(=O)-$)의 수와, 암모니아 분자의 수의 비가, 1 이하인 기상 성분이다. 그 기상 성분에 포함되는 화합물은 상기 <공정 (2)>의 항목에서 설명한 화합물이다.

[0732] 또, 공정 (4)에서 흡수수에 흡수시키는 기상 성분은, 상기 공정 (a), 공정 (c)에서 생성되는 암모니아를 포함하고 있어도 좋다.

[0733] 가스 흡수수의 생성은, 상기 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분에 물을 접촉시킴으로써 실시된다.

[0734] 물로는, 특별히 제한되지 않고, 예컨대, 순수, 이온 교환수 등 어떠한 물이라도 이용할 수 있다. 후술하는 공정 (5)에서, 가스 흡수수로부터 암모니아를 분리한 후에 얻어지는 물의 일부 또는 전부를 이용할 수도 있다. 또한, 후술하는 바와 같이 그 물은 암모니아를 함유하고 있어도 좋다. 그 물은, 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 기인하는 부반응 생성물이나 사용하는 원료 그 자체 등을 함유하고 있어도 좋다. 즉, 「흡수수」란, 순수이어도 좋고, 어떠한 물질이 용해된 수용액이어도 좋다.

[0735] 예컨대, 원료로서 사용하는 요소의 열분해에 의해 생성되는 이산화탄소가 기상 성분에 포함되는 경우, 조건에 따라서는 상기 공정 (4)에 있어서 이산화탄소가 물에 흡수된다. 이러한 가스 흡수수를 후술하는 공정 (5)로 이송하여 암모니아를 분리한 후에는, 액상 성분에 이산화탄소에 유래하는 탄산염을 포함하는 경우가 있고, 그 물을 공정 (4)의 물로서 사용할 수 있다. 그 경우, 탄산염은 탄산 이온(CO_3^{2-})을 포함하는 화합물이며, 특별히 제한되지 않지만, 무기 탄산염, 유기 탄산염 등의 형태로 존재한다고 생각된다. 무기 탄산염으로는, 예컨대 알칼리 금속의 탄산염(예컨대, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨), 알칼리 토금속의 탄산염(예컨대, 탄산마그네슘, 탄산칼슘), 전이 금속의 탄산염(예컨대, 탄산구리, 탄산철, 탄산은)을 들 수 있다. 유기 탄산염으로는, 예컨대, 알칸올아민염 등의 아민염을 들 수 있다. 알칸올아민염으로는, 예컨대, 모노에탄올아민의 탄산염, 디에탄올아민의 탄산염, 트리에탄올아민의 탄산염, N-메틸에탄올아민의 탄산염, N-메틸디에탄올아민의 탄산염, N-에틸디에탄올아민의 탄산염, N,N-디메틸에탄올아민의 탄산염, N,N-디에틸에탄올아민의 탄산염, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올의 탄산염, 디이소프로판올아민의 탄산염을 들 수 있다. 탄산염으로서 무기 탄산염을 이용하는 경우에는, 예컨대 무기 수산화물(예컨대, 알칼리 금속의 수산화물(예컨대, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨), 알칼리 토금속의 수산화물(예컨대, 수산화마그네슘, 수산화칼슘))을 들 수 있다.

[0736] 또한, 상기에서 나타난 이산화탄소와 마찬가지로, 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 기인하는 부반응 생성물이나 사용하는 원료 그 자체 등으로서, 유기 제1 아민, 히드록시 화합물, N-무치환 카르바메이트 등이 물에 포함되어 있는 것은 전혀 지장이 없다.

[0737] 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분과 물의 배합 비율은, 상기 공정 (4)의 조건이나 기상 성분의 조성에 따라 달라지지만, 기상 성분 1 kg에 대하여 물이 바람직하게는 1.2 kg~200 kg의 범위이다. 많은 물을 이용함으로써, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분으로부터 보다 많은 암모니아를 효율적으로 제거할 수 있으므로, 나머지 기상 성분의 양을 적게 함으로써 압력 조정 설비(감압하에서는 진공 펌프 등의 감압 설비, 고압하에서는 압축기 및 보압 밸브 등의 고압 설비)의 부하를 저감할 수 있다. 그러나, 한편으로 너무 많은 물을 이용하면, 가스 흡수수를 생성하기 위한 설비가 커지는 문제도 있다. 이러한 관점에서, 보다 바람직하게는 2 kg~150 kg의 범위, 더욱 바람직하게는 5 kg~100 kg의 범위이다.

[0738] 가스 흡수수를 생성하기 위한 온도는, 액체로서 조작할 수 있는(일부 고형물이 있어도 좋음) 온도라면 특별히 제한은 없지만, 후술하는 공정 (5)에서 가스 흡수수를 가열하여 암모니아를 분리하는 것을 고려하면, 적어도 공정 (4)는 공정 (5)보다 저온인 것이 바람직하고, 바람직하게는 1℃~60℃, 보다 바람직하게는 3℃~40℃, 더욱 바람직하게는 5℃~30℃이다.

[0739] 가스 흡수수를 생성할 때의 압력은 특별히 제한이 없고, 가압·상압·감압의 임의의 조건을 선택할 수 있다. 공

정 (2)의 조작 압력과 동등한 압력인 것이 바람직하다. 실제로는, 배관을 흐를 때의 압력 손실이나, 그 도중에 구비하는 압력계 등의 계장 기기 등에 의한 압력 손실을 수반하는 경우가 많아, 엄밀하게는 동일한 압력이라고는 할 수 없지만, 특히 증압이나 강압을 위한 조작을 행하지 않는다고 하는 의미이다.

[0740] 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분과 물을 접촉시키기 위한 장치는 특별히 제한이 없고, 어떠한 것이어도 좋다. 구체적으로는, 교반조, 가압식 교반조, 감압식 교반조, 탑형 반응기, 선반단탑, 충전탑 등의 종래 공지의 반응기를 적절하게 조합하여 사용할 수 있다. 재질에 특별히 제한은 없고, 공지의 재질을 사용할 수 있다. 예컨대, 유리제, 스테인레스제, 탄소강제, 하스텔로이제, 기체에 글라스 라이닝을 한 것, 테플론(등록상표) 코팅을 한 것을 사용할 수 있다. SUS304, SUS316, SUS316L 등이 저가이며, 바람직하게 사용할 수 있다. 필요에 따라서, 유량계, 온도계 등의 계장 기기, 리보일러, 펌프, 컨덴서 등의 공지의 프로세스 장치를 부가해도 좋다. 가열은 스팀, 히터 등의 공지의 방법으로 행할 수 있다. 냉각은 자연 냉각, 냉각수, 브라인 등 공지의 방법으로 행할 수 있다. 또한, 필요에 따라서, 고-액 분리기, 액-액 분리기, 필터 등의 설비를 추가할 수도 있다.

[0741] 공정 (4)에서 얻어지는 가스 흡수수는, 공정 (5)에서 암모니아를 회수한 후의 액을 흡수수로서 사용하는 경우에는 그 흡수수에 함유되는 성분을 포함하고 있어도 좋고, 또한, 공정 (2)의 응축기로부터 기상 성분으로서 회수되는, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분에 함유되는 화합물을 포함하고 있어도 좋다. 구체적으로는, 바람직하게는 암모니아, 요소 및/또는 이소시아나, 유기 히드록시 화합물과 물을 포함한다. 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 있어서 원료로서 사용되는 유기 제1 아민이나, 그 이소시아네이트의 제조시에 생성되는 N-무치환 카르바메이트, 탄산에스테르 등의 탄산 유도체, 우레이드기를 갖는 화합물 및 N-치환 카르바메이트, 요소에 유래하는 뷰렛, 트리뷰렛, 이산화탄소(탄산염), 카르바민산암모늄 등을 포함하고 있어도 좋다.

[0742] <공정 (5) : 암모니아 방산 공정>

[0743] 공정 (5)는, 공정 (4)에서 생성한 가스 흡수수를 가열하여 가스 흡수수로부터 암모니아를 분리하는 암모니아 방산 공정이다.

[0744] 가스 흡수수는, 암모니아 방산 공정이 행해지는 장치로 이송된다. 가스 흡수수로부터 기체의 암모니아를 분리하기 위한 온도는 특별히 제한은 없지만, 가스 흡수수에는 암모니아가 용존해 있고, 그 암모니아를 기체 성분으로 하기 위해서는 온도는 가능한 한 높은 편이 좋으며, 바람직하게는 60℃~110℃의 범위이다. 또한, 적어도 공정 (4)의 온도보다 높은 것이 바람직하다. 가스 흡수수의 비점(혹은 비점에 가까운 온도)으로 가스 흡수수를 가열하여 기체의 암모니아를 얻는다. 이 때, 압력은 가압이어도 좋고 상압이어도 좋고 감압이어도 좋지만, 상압, 또는 압력을 유지하기 위한 설비가 필요하지 않은 범위에서 상압 혹은 가압인 것이 바람직하다.

[0745] 그 흡수수의 가열은, 상기 공정 (5)의 어느 부분에서 행해도 좋으며, 후술하는 기체의 암모니아를 발생시키기 위한 장치의 일부 또는 전부로 가열을 행해도 좋고, 그 장치에 가스 흡수수를 공급하는 배관의 그 장치 근방에 가열 장치를 설치하고, 그 장치에 공급하기 직전에 가스 흡수수를 가열해도 좋다.

[0746] 암모니아 방산 공정의 조작 압력은 특별히 한정되지 않는다. 가스 흡수수로부터 기액 평형에 따라서 암모니아를 발생시키기 때문에, 기체가 된 암모니아를 재빠르게 추출하는 것을 목적으로 감압계로 하는 것도 바람직하다. 또한, 상기 온도에도 관련되지만, 가스 흡수수의 상압에서의 비점보다 높은 온도로 하고, 가압(또는 미(微)가압)으로 하여 기체의 암모니아를 발생시키는 것도 바람직하다.

[0747] 기체의 암모니아를 발생시키기 위한 장치는, 특별히 제한이 없고, 어떠한 것이어도 좋다. 구체적으로는, 교반조, 가압식 교반조, 감압식 교반조, 탑형 반응기, 선반단탑, 충전탑 등의 종래 공지의 반응기를 적절하게 조합하여 사용할 수 있다. 재질에 특별히 제한은 없고, 공지의 재질을 사용할 수 있다. 예컨대, 유리제, 스테인레스제, 탄소강제, 하스텔로이제, 기체에 글라스 라이닝을 한 것, 테플론(등록상표) 코팅을 한 것을 사용할 수 있다. SUS304, SUS316, SUS316L 등이 저가이며, 바람직하게 사용할 수 있다. 필요에 따라서, 유량계, 온도계 등의 계장 기기, 리보일러, 펌프, 컨덴서 등의 공지의 프로세스 장치를 부가해도 좋다. 가열은 스팀, 히터 등의 공지의 방법으로 행할 수 있다. 냉각은 자연 냉각, 냉각수, 브라인 등의 공지의 방법으로 행할 수 있다. 또한, 필요에 따라서, 고-액 분리기, 액-액 분리기, 필터 등의 설비를 추가할 수도 있다.

[0748] 기체의 암모니아를 발생시키기 위한 장치는, 기체의 암모니아를 회수하기 위한 취출구를 구비해 놓을 필요가 있다. 취출구는, 액상 중에 잠겨 버리지 않는 부분이라면 장치의 어느 부분에 구비하고 있어도 좋지만, 바람직하게는 높이 방향에서 장치의 가장 높은 부분(예컨대, 증류탑이라면 탑정상부, 교반조라면 조정상부)에 구비된다.

[0749] 전술한 바와 같이, 공정 (4)에서 가스 흡수수를 생성할 때, 그 이소시아네이트의 제조 방법에 기인하여 원료나 부생물에 유래하는 여러가지 화합물이 포함되는 경우가 많다. 구체적으로는, 본 실시형태의 이소시아네이트의

제조 방법에 있어서 원료로서 사용되는 유기 제1 아민, 요소, 유기 히드록시 화합물이나, 그 이소시아네이트의 제조시에 생성되는 N-무치환 카르바메이트, 탄산에스테르 등의 탄산 유도체, 우레이드기를 갖는 화합물 및 N-치환 카르바메이트, 요소에 유래하는 뷰렛, 트리뷰렛, 이산화탄소(탄산염), 카르바민산암모늄 등을 포함하고 있어도 좋다. 또한, 액상에 암모니아가 잔류하고 있어도 좋다.

[0750] 이들 가스 흡수수에 포함되어 있던 화합물은, 상기 공정 (5)에 있어서, 암모니아와 함께 기상 성분으로서 회수해도 좋고, 액상 성분으로서도 좋다. 기상 성분으로서 회수할지 액상 성분으로서 회수할지는, 상기 장치, 조건(온도, 압력 등)에 따라 제어할 수 있고, 가스 흡수수에 함유되는 성분의 성상을 감안하여 임의로 결정할 수 있다.

[0751] 한편, 공정 (5)에서 순도가 높은 암모니아를 회수하는 것이 목적인 경우, 공정 (4)에서 얻어지는 가스 흡수수에 포함되는 암모니아 이외의 성분은, 가능한 한 기상으로 회수하지 않도록 하는 것이 바람직하다.

[0752] 암모니아를 발생시킨 후의 물은, 그대로 폐기해도 좋고, 그 수중에 포함되는 유효 성분을 회수한 후에 폐기해도 좋고, 공정 (4)의 흡수수로서 그대로 재이용해도 좋고, 그 수중에 포함되는 유효 성분을 회수한 후에 공정 (4)의 흡수수로서 재이용해도 좋다.

[0753] 공정 (4)의 흡수수의 일부 또는 전부로서 그대로 사용하는 경우에는, 그 수중에 포함되는 화합물의 계내에서의 축적, 석출을 일으키지 않도록, 함유되는 화합물의 성상에 따라서, 이하에 나타내는 공정을 더 설치할 수 있다.

[0754] <유기 히드록시 화합물 분리 공정>

[0755] 상기와 같이, 그 암모니아 방산 공정에서 암모니아를 분리한 후에 얻어지는 액상 성분은 유기 히드록시 화합물을 포함하는 경우가 있다. 유기 히드록시 화합물로는, N-치환 카르바메이트의 제조에 이용하는 알콜, 방향족 히드록시 화합물을 들 수 있지만, 이들 유기 히드록시 화합물은 반드시 물에 용해되는 것은 아니다. 알콜에서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올은 물에 잘 녹지만, 예컨대 1-부탄올의 경우에는, 20℃의 물 100 mL에 대하여 7.7 g 정도의 용해도밖에 되지 않고, 탄소수가 많은 알콜일수록 물에 대한 용해도가 저하되는 경향이 있다. 또한, 방향족 히드록시 화합물로는, 페놀은 물에 잘 녹지만, 예컨대 p-크레졸의 경우에는, 25℃의 물 100 mL에 대하여 1.9 g 정도의 용해도밖에 되지 않고, 탄소수가 많은 방향족 히드록시 화합물일수록 물에 대한 용해도가 저하되는 경향이 있다. 본 실시형태의 N-치환 카르바메이트의 제조를 고려한 경우, N-치환 카르바메이트를 생성시키기 위해서는 반응 온도를 고온(예컨대 200℃ 이상)으로 할 필요가 있기 때문에, 어느 정도는 비점이 높은 유기 히드록시 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 비점은 화합물 고유의 값이며, 그 화합물의 구조로부터 용이하게 추정할 수 있는 것은 아니지만, 일반적으로는, 탄소수가 많은 유기 히드록시 화합물은 비점이 높은 경향이 있다. 따라서, 본 실시형태의 N-치환 카르바메이트의 제조 방법에서는, 탄소수가 많은 유기 히드록시 화합물을 이용하는 경우가 많고, 그 암모니아 방산 공정에서 암모니아를 분리한 후에 얻어지는 액상 성분은 유기 히드록시 화합물을 포함하는 경우에는, 그 액상 성분은 물을 포함하고, 그 유기 히드록시 화합물과 물이 상분리되는 경우가 많으며, 또한 그와 같은 계가 바람직하다. 다시 말하면, 상분리되는 경우에는, 양쪽의 상이 액체로서 존재하는 유기 히드록시 화합물과 그 암모니아 방산 공정의 운전 조건(온도, 압력)을 선택하는 것이 바람직하다.

[0756] 암모니아 방산 공정에서 암모니아를 분리한 후에 얻어지는 액상 성분이 유기 히드록시 화합물을 함유하는 경우, 상기와 같이, 그 액상 성분을 공정 (4)의 흡수수로서 사용해도 좋지만, 그대로 사용을 계속하면, 그 액상 성분 에 대한 유기 히드록시 화합물의 축적이 진행되어, 공정 (4), 공정 (5)의 효율이 현저하게 저하되는 경우가 있다. 따라서, 그 액상 성분에 함유되는 유기 히드록시 화합물과 수용액(수상)을 분리하는 유기 히드록시 화합물 분리 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0757] 그 유기 히드록시 화합물 분리 공정을 행하는 방법은, 특별히 제한되지 않고, 증류 분리, 분액, 막분리, 추출 분리 등의 공지의 방법을 적절하게 사용할 수 있다.

[0758] 상기와 같이, 암모니아 방산 공정에서 암모니아를 분리한 후에 얻어지는 액상 성분에 있어서, 유기 히드록시 화합물과 수용액이 상분리되는 경우에는, 분액에 의한 방법이 바람직하게 사용된다. 분액에 의한 방법은, 본 실시 형태의 취지에 반하지 않는 범위라면 특별히 제한은 없고, 예컨대 액액 분리기에 그 액상 성분을 넣어 정치하고, 상분리된 한쪽 또는 양쪽의 상을 그 액액 분리기로부터 배출한다. 액액 분리기에 특별한 제한은 없고 공지의 것을 사용할 수 있고, 필요에 따라서 내부에 액면계나 구획판 등을 구비하고 있어도 좋고, 그 액상 성분의 온도를 일정하게 유지하기 위한 가열기 혹은 냉각기를 구비하고 있어도 좋다. 일반적으로, 유기 히드록시 화합물과 물은 용해도가 낮지만, 서로 용해되어 있는 경우가 대부분이다. 일반적으로, 온도가 낮은 쪽이 액체끼리의 용해도가 낮기 때문에, 양자를 효율적으로 분리하기 위해서는, 유기 히드록시 화합물, 물이 모두 액체로서

존재하는 범위에서, 가능한 한 액액 분리에서의 온도를 낮게 설정하는 것이 바람직하다.

[0759] 또한, 암모니아 방산 공정에서 암모니아를 분리한 후에 얻어지는 액상 성분에 있어서, 유기 히드록시 화합물과 수용액이 상분리되지 않은 경우에는, 증류 분리의 방법이 바람직하게 사용된다. 증류 분리에 의한 방법은, 본 실시형태의 취지에 반하지 않는 범위라면 특별히 제한은 없고, 예컨대, 증류탑에 그 액상 성분을 공급하여, 유기 히드록시 화합물과 물을 증류 분리할 수 있는 온도, 압력의 운전 조건을 임의로 설정하여 양자를 분리할 수 있다.

[0760] <액상 블로우다운 공정>

[0761] 상기 <공정 (4)>의 항목이나 <공정 (5)>의 항목에서 나타난 바와 같이, 공정 (4), 공정 (5)의 액상 성분은, 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 유래하는 여러가지 화합물을 함유하는 경우가 많다. 공정 (5)의 암모니아를 분리한 후의 액상 성분이나, 상기 <유기 히드록시 화합물 분리 공정>을 거친 수상을 공정 (4)의 흡수수로서 반복 사용하면, 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조 방법에 유래하는 여러가지 화합물이 그 액상 성분이나 그 수상에 축적되어, 계내에서의 석출 등의 문제가 생기는 경우가 있다. 이러한 문제가 생기지 않게 하기 위해, 그 액상 성분이나 그 수상의 일부를 적절하게 본 실시형태의 계로부터 추출하는 것이 바람직하다. 또한, 계내의 그 액상 성분이나 그 수상 성분의 양을 일정하게 하기 위해, 적절하게 물 등을 가하는 것도 바람직하게 행해진다. 추출된 액상 성분은, 유효 성분을 회수한 후에 폐기해도 좋고, 그대로 폐기해도 좋다. 그 액상 성분이나 그 수상의 추출을 행하는 계내의 장소나 추출을 행하는 양·빈도는, 운전 상황을 감안하여 임의로 설정할 수 있다.

[0762] <흡수수 재이용 전처리 공정>

[0763] 흡수수 재이용 전처리 공정은, 공정 (5)의 암모니아를 분리한 후의 액상 성분이나, 상기 <유기 히드록시 화합물 분리 공정>을 거친 수상을, 공정 (4)의 흡수수의 일부 또는 전부로서 사용하기 위한 전처리를 행하는 공정이다. 구체적으로는, 공정 (4)의 조작 조건에 맞춰 그 수상을 냉각시키거나, 필요에 따라서 암모니아를 첨가하는 공정이다.

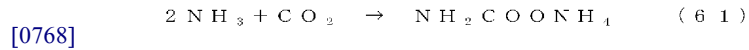
[0764] 공정 (5)의 암모니아를 분리한 후의 액상 성분이나, 상기 <유기 히드록시 화합물 분리 공정>을 거친 수상은, 바람직하게는 상기 공정 (4)의 흡수수로서 사용되지만, <유기 히드록시 화합물 분리 공정>을 거친 수상이라 하더라도, 유기 히드록시 화합물을 함유하고 있는 경우가 있다. 예컨대, 유기 히드록시 화합물의 분리가 액액 분리로 행해진 경우, 상기와 같이 일반적으로, 유기 히드록시 화합물과 물은 용해도가 낮지만, 서로 용해되어 있는 경우가 대부분이기 때문에, 그 분리를 저온에서 실시한 경우라도, 그 수상에는 소량의 유기 히드록시 화합물이 잔존하는 경우가 많다. 공정 (4)의 항목에서도 기재한 바와 같이, 암모니아의 흡수 효율을 높이기 위해서는 흡수수의 온도를 낮게 설정할 필요가 있지만, 그 물의, 공정 (4)에서의 흡수수로서의 사용시에 온도를 낮게 설정하고자 하면, 소량 포함되는 유기 히드록시 화합물이 응고되어 석출되는 경우도 있다. 이러한 경우, 그 물에 소량의 암모니아를 함유시킴으로써 유기 히드록시 화합물의 용해도를 높일 수 있다. 소량의 암모니아가 이러한 효과를 나타내는 이유에 관해서는 명확하지 않지만, 본 발명자들은, 특히 유기 히드록시 화합물이 방향족 히드록시 화합물인 경우, 그 방향족 히드록시 화합물이 산성을 나타내는 경우가 많고, 암모니아를 함유시킴으로써 암모늄염을 형성하여, 물에 대한 용해도가 향상되는 효과를 나타낸다고 추정하고 있다. 암모니아를 첨가하는 양은, 함유되는 유기 히드록시 화합물의 종류나, 공정 (4)에서의 조작 조건(온도, 압력 등)에 따라 적절하게 결정할 수 있다. 또한, 그 때에 사용하는 암모니아는, 공정 (5)에서 회수한 암모니아의 일부이어도 좋고, 기체의 암모니아로서 첨가해도 좋고 암모니아수로서 첨가해도 좋다.

[0765] <회수 암모니아의 이용>

[0766] 본 실시형태에 있어서, 상기 공정 (5)에서 분리한 암모니아는 순도가 높다. 일반적으로, 암모니아는 하버·보쉬법에 의해 질소와 수소로부터 생산되고 있다. 수소는, 탄화수소의 수증기 개질 등에 의해 생산되고 있는 경우가 많고, 따라서, 원료인 수소에 함유되는 탄화수소가 암모니아 중에 함유되는 경우가 있다. 특히 메탄은 가장 비점이 낮은 탄화수소 화합물이며, 원료 수소를 통하여, 예컨대 1000 ppm~5000 ppm의 메탄이 암모니아에 함유되는 경우가 있다. 또한, 원료인 질소는 공기 중의 질소를 사용하기 때문에, 공기 중에 함유되는 성분이 암모니아에 함유되는 경우가 있다. 예컨대 1000 ppm~5000 ppm의 아르곤이 암모니아에 함유되는 경우가 있다. 한편, 본 실시방법에 의해 회수되는 암모니아는, 원료로서 수소를 이용하지 않기 때문에 메탄을 비롯한 탄화수소 화합물이나 아르곤 등의 회가스 성분을 실질적으로 함유하지 않는다. 공정 (5)(암모니아 방산 공정)에 의해 회수되는 암모니아는, 그 암모니아에 포함되는 메탄 및 아르곤을 모두 0.05 wt% 이하로 할 수 있다. 본 실시형태의 방법에 의

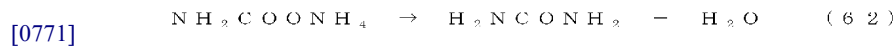
해 회수되는 암모니아는 여러가지 형태로 회수할 수 있지만, 액체 암모니아로서 회수하는 것이 바람직하다. 또한, 암모니아는 흡수식 냉동기의 냉매, 모직물의 유부 세정제, 생고무의 응고제, 각종 암모늄염의 제조, 화력 발전소 등에서 발생하는 NOx의 처리, 사진 유제의 제조 등에 사용할 수도 있고, 심랭 분리법 등의 방법에 의해 액체 암모니아로서, 질소 비료의 원료, 합섬의 원료(카프로락탐, 아크릴로니트릴), 요소의 원료, 화력 발전소 등에서 발생하는 NOx의 처리, 냉동 냉매 등에 사용할 수도 있다. 또한, 회수한 암모니아를 연소시켜 열회수하고, 그 회수열을 카르바메이트화 공정 및/또는 이소시아네이트 제조 공정의 열원으로서 이용할 수도 있다. 어느 이용 방법이라 하더라도 특별히 한정은 없고, 공지의 방법을 적절하게 사용할 수 있다.

[0767] 요소를 제조하기 위해서는, 공업적으로는, 예컨대 우선 하기 식 (61)에 나타낸 바와 같이, 암모니아와 이산화탄소를 반응시켜 카르바민산암모늄을 제조한다.



[0769] 암모니아와 이산화탄소의 반응은 공지의 방법이어도 좋고, 상기 반응 조건(배합 처방, 온도, 압력 등)은 목적 및 용도에 따라서 적절하게 설정된다.

[0770] 이어서, 이 방법에서는, 하기 식 (60)에 나타낸 바와 같이, 얻어진 카르바민산암모늄을 탈수 반응시켜 요소와 물로 분해한다.



[0772] 카르바민산암모늄의 탈수 반응은 공지의 방법이어도 좋고, 상기 반응 조건(온도, 압력 등)은 목적 및 용도에 따라서 적절히 설정된다.

[0773] 또, 상기 탈수 반응에 있어서 부생되는(배출되는) 물은, 가스 흡수수의 제조에 있어서 암모니아를 흡수시키기 위한 물로서 사용할 수 있다.

[0774] 이상의 방법에 의해 제조되는 요소는, 카르바메이트화 공정의 원료의 일부 또는 전부로서 적합하게 사용된다.

[0775] <<바람직한 이소시아네이트의 제조 방법-2>>

[0776] 상기 공정 (1)~공정 (5)를 행하는 이소시아네이트의 제조 방법의 다른 방법으로서, 공정 (1)~공정 (3) 및 공정 (4)'를 구비하는 이소시아네이트의 제조 방법도 바람직하게 실시된다.

[0777] <공정 (4)' : 황산암모늄의 제조>

[0778] 공정 (4)'는, 공정 (2)에 있어서 응축기로부터 배출되는, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분(제2의 기상 성분)을 황산수에 흡수시켜 황산암모늄을 생성시키는 암모니아 흡수 공정이다.

[0779] 여기서 말하는, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분이란, 공정 (2)의 항목에서 나타낸 요소 및/또는 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물, 유기 히드록시 화합물, 암모니아를 포함하는 기상 성분을, 카르바메이트화 공정을 행하는 반응기에 구비하는 응축기에 의해 응축한 후에 회수되는 기상 성분으로서, 바람직하게는 기체로서 회수되는 암모니아에 함유되는, 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물에 포함되는 카르보닐기(-C(=O)-)의 수와, 암모니아 분자의 수의 비가, 1 이하인 기상 성분이다. 그 기상 성분에 포함되는 화합물은 상기 <공정 (2)>의 항목에서 설명한 화합물이다.

[0780] 또, 공정 (4)'에서 황산수에 흡수시키는 기상 성분은, 상기 공정 (a), 공정 (c)에서 생성되는 암모니아를 포함하고 있어도 좋다.

[0781] 황산암모늄의 생성은, 상기 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분에 황산수(황산 수용액)를 접촉시킴으로써 실시된다.

[0782] 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분과 황산수의 배합 비율은, 상기 공정 (4)'의 조건이나 기상 성분의 조성에 따라서도 달라지지만, 기상 성분에 함유되는 암모니아에 대하여, 화학 양론비로 바람직하게는 0.5배~10배, 보다 바람직하게는 0.7배~7배, 더욱 바람직하게는 1배~5배의 황산(H₂SO₄)이 되도록, 그 황산수의 농도나, 생성되는 황산암모늄의 용해도를 감안하여 결정할 수 있다.

[0783] 공정 (4)'를 실시할 때의 압력은 특별히 제한이 없고, 가압·상압·감압의 임의의 조건을 선택할 수 있다. 공정 (2)의 조작 압력과 동등한 압력인 것이 바람직하다. 실제로는, 배관을 흐를 때의 압력 손실이나, 그 도중에 구

비하는 압력계 등의 계장 기기 등에 의한 압력 손실을 수반하는 경우가 많아, 엄밀하게는 「공정 (2)의 조작 압력과 동일한 압력」이라고는 할 수 없지만, 특히 승압이나 강압을 위한 조작을 행하지 않는다고 하는 의미이다.

[0784] 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분과 황산수를 접촉시키기 위한 장치는 특별히 제한이 없고, 어떠한 것이어도 좋다. 구체적으로는, 교반조, 가압식 교반조, 감압식 교반조, 탑형 반응기, 선반단탑, 충전탑 등의 종래 공지의 반응기를 적절하게 조합하여 사용할 수 있다. 재질에 그 황산수에 대한 내식성을 충분히 보유하는 것이라면 특별히 제한은 없고 예컨대, 유리제, 스테인레스제, 탄소강제, 하스텔로이제, 기재에 글라스 라이닝을 한 것, 테플론(등록상표) 코팅을 한 것, 폴리에틸렌 코팅을 한 것, 폴리프로필렌 코팅을 한 것을 사용할 수 있다. SUS304, SUS316, SUS316L 등이 저가이며, 바람직하게 사용할 수 있다. 필요에 따라서, 유량계, 온도계 등의 계장 기기, 리보일러, 펌프, 컨테이너 등의 공지의 프로세스 장치를 부가해도 좋다. 가열은 스팀, 히터 등의 공지의 방법으로 행할 수 있다. 냉각은 자연 냉각, 냉각수, 브라인 등 공지의 방법으로 행할 수 있다. 또한, 필요에 따라서, 고-액 분리기, 액-액 분리기, 필터 등의 설비를 추가할 수도 있다.

[0785] 공정 (4)'에서 얻어지는 황산암모늄은, 질소 비료로서 사용하거나, 합성 비료의 원료로서 사용할 수 있다.

[0786] <<바람직한 이소시아네이트 제조 방법-3>>

[0787] 상기 공정 (1)~공정 (5)를 행하는 이소시아네이트의 제조 방법의 다른 방법으로서, 공정 (1)~공정 (3) 및 공정 (6)~공정 (8)을 구비하는 이소시아네이트의 제조 방법도 바람직하게 실시할 수 있다.

[0788] 공정 (1) : 유기 제1 아민과, 요소와, 유기 히드록시 화합물로부터 카르바메이트화 반응에 의해 N-치환 카르바메이트를 생성하고, 요소 및/또는 요소에 유래하는 카르보닐기를 갖는 화합물과, 유기 히드록시 화합물과, 암모니아를 포함하는 제1의 기상 성분을 회수하는 카르바메이트화 공정

[0789] 공정 (2) : 그 제1의 기상 성분을 응축기에 의해 응축하는 응축 공정

[0790] 공정 (3) : N-치환 카르바메이트를 열분해하여 이소시아네이트를 제조하는 이소시아네이트 제조 공정

[0791] 공정 (6) : 이소시아네이트 제조 공정에서 얻어지는, 이소시아네이트 및 유기 히드록시 화합물을 포함하는 저비점 성분을 분리한 제1의 잔류액의 일부 또는 전부와, 탄산 유도체와 유기 히드록시 화합물을 반응시키는 재생 공정

[0792] 공정 (7) : 재생 공정에서의 반응액을 열분해 반응시켜, 생성되는 이소시아네이트와, 재생 불가능한 부반응물을 포함하는 제2의 잔류액을 분리하는 분리 공정

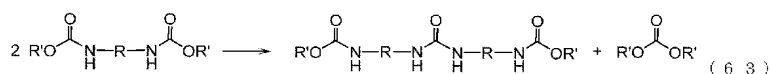
[0793] 공정 (8) : 제1의 잔류액 및/또는 제2의 잔류액을 가열하여 유기 히드록시 화합물을 포함하는 저비점 성분을 회수하고, 그 저비점 성분을 공정 (1), (3), (6)의 적어도 하나의 공정으로 리사이클하고, 재생 불가능한 부반응물을 포함하는 고비점 성분을 계외로 제거하는 블로우다운 공정.

[0794] 이하, 공정 (6), (7), (8)에 관해 각각 설명한다.

[0795] <공정 (6) : 재생 공정>

[0796] 공정 (6)은, 공정 (3)에서 얻어지는, 이소시아네이트와 유기 히드록시 화합물을 포함하는 저비점 성분을 분리한 잔류액(제1의 잔류액)의 일부 또는 전부와, 탄산 유도체(예컨대 요소)와 유기 히드록시 화합물을 반응시키는 공정이다.

[0797] 공정 (3)에 있어서, N-치환 카르바메이트를 열분해 반응시켜 생성되는 이소시아네이트를 회수한 후의 액상 성분에는, N-치환 카르바메이트 및/또는 이소시아네이트에 의해 일어나는 부반응에 의해 생성되는 폴리머형 부생물이 함유되는 경우가 많다. 그 폴리머형 부생물은, 예컨대 하기 식 (63)으로 표시되는 반응에 의해 생성되는 등에 의해, 우레일렌기를 갖는 화합물인 경우가 있다.



[0798]

[0799] (식 중;

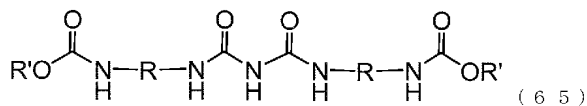
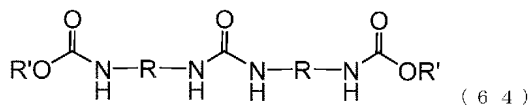
[0800] R, R'는, 각각 독립적으로, 2개의 치환기에 의해 치환된 유기기를 나타낸다.)

[0801] 공정 (3)에서 회수되는 액상 성분은, 그 열분해 반응기의 상부에 공급하여, 함유되는 N-치환 카르바메이트를 다

시 열분해 반응시켜도 좋고, 그 액상 성분으로부터 증류 등의 방법에 의해 유기 히드록시 화합물을 회수하여, 공정 (A) 및/또는 공정 (a) 및/또는 공정 (b) 및/또는 공정 (c) 및/또는 공정 (e)에 재이용해도 좋고, 그 양쪽을 모두 행할 수도 있지만, 너무 많은 액상 성분을 재이용하는 경우에는, 재이용되는 공정의 반응 장치 등이 커지거나, 반응계의 조성이 안정되지 않고 반응 조건을 빈번하게 조작하여 적절한 반응 조건으로 할 필요가 생기는 경우가 있다. 따라서, 그 액상 성분의 재이용을 별도의 공정(즉 공정 (6))에서 행하는 것도 바람직하게 실시된다.

[0802] 공정 (6)에서는, 공정 (3)에서 얻어지는, 이소시아네이트와 유기 히드록시 화합물을 포함하는 저비점 성분을 분리한 잔류액의 일부 또는 전부와, 요소와 유기 히드록시 화합물을 반응시키지만, 상기 공정 (6)의 반응은, 상기 공정 (d)와 동일한 방법을 실시할 수 있다.

[0803] 전술한 바와 같이, 공정 (3)에서 얻어지는 액상 성분은, 우레일렌기를 갖는 화합물이나 뷰렛기를 갖는 화합물을 포함하는 경우가 많다. 공정 (6)은, 이러한 반응에서 생성되는 우레일렌기를 갖는 화합물(예컨대 하기 식 (64)의 화합물)이나 뷰렛기를 갖는 화합물(예컨대 식 (65)의 화합물)을 요소와 반응시켜 N-치환 카르바메이트를 얻는 공정이다. 바람직하게는 우레일렌기 및/또는 뷰렛기의 열해리 온도 이상의 가열하에, 카르보닐기(-C(=O)-)를 갖는 요소와 반응시켜 N-치환 카르바메이트를 얻는다.



[0804]

[0805] (식 중;

[0806] R, R'는, 각각 독립적으로 유기기를 나타낸다.)

[0807] 상기 공정 (6)은, 유기 히드록시 화합물의 공존하에 행하는 것이 바람직하다. 공정 (3)에서 회수한 액상 성분이, 공정 (6)에서 사용하기에 충분한 양의 유기 히드록시 화합물을 함유하고 있는 경우에는, 그 액상 성분을 그대로 사용할 수 있다. 한편, 그 액상 성분이 충분한 유기 히드록시 화합물을 함유하지 않는 경우는, 필요량을 새롭게 첨가할 수 있다. 유기 히드록시 화합물로는, 상기 식 (17)로 표시되는 알콜이어도 좋고, 상기 식 (18)로 표시되는 방향족 히드록시 화합물이어도 좋다. 또한, 필요에 따라서, 공정 (3)에서 회수한 액상 성분, 요소 등의 탄산 유도체나 유기 제1 아민을 첨가한 후, 공정 (6)에 사용할 수도 있다.

[0808] 상기 공정 (6)의 반응은 공정 (d)와 동일하며, 동일한 방법을 실시해도 좋다. 상기 식 (46)으로 표시되는 우레일렌기를 갖는 화합물과 탄산 유도체의 반응은, 상기 식 (46)으로 표시되는 우레일렌기를 갖는 화합물의 우레일렌기의 열해리 온도 이상으로 가열한 상태에서 행한다. 「열해리 온도」는 상기와 같이 정의한 온도이며, 바람직하게는 100℃ 이상 350℃ 이하이다. 낮은 온도에서는 열해리 반응 속도가 작아 반응의 효율이 나쁜 한편, 너무 고온이면 열해리 반응에 의해 생성되는 이소시아네이트기나 아미노기의 변성 반응을 일으키게 되므로, 보다 바람직하게는 120℃ 이상 330℃ 이하, 더욱 바람직하게는 140℃ 이상 300℃ 이하에서 실시된다.

[0809] 사용되는 탄산 유도체의 양은, 그 탄산 유도체의 종류나 반응 조건에 따라서도 다르지만, 그 우레일렌기를 갖는 화합물의 우레일렌기의 수에 대하여 탄산 유도체의 수가 5 이하인 것이 바람직한 경우가 많다. 반응 속도를 높여 반응의 효율을 양호한 것으로 하기 위해서는 탄산 유도체의 양은 많은 편이 바람직하지만, 너무 과잉의 탄산 유도체를 사용하면, N-알킬화 등의 부반응을 일으키는 경우가 있다. 따라서, 그 우레일렌기를 갖는 화합물의 우레일렌기의 수에 대하여 탄산 유도체의 수는, 바람직하게는 3 이하, 보다 바람직하게는 2 이하로 한다.

[0810] 그 우레일렌기를 갖는 화합물과 탄산 유도체의 반응은, 바람직하게는 용매의 존재하에 행해진다. 용매로는, 그 우레일렌기를 갖는 화합물 및 그 탄산 유도체를 용해하고, 상기 반응 온도에서 안정된 화합물이라면 특별히 제한은 없고, <공정 (1)>의 항목에서 설명한 것과 동일한 것이나, <유기 히드록시 화합물>의 항목에서 설명한 알콜이나 방향족 히드록시 화합물을 사용할 수 있다. 특히, 방향족 히드록시 화합물은, 그 우레일렌기를 갖는 화합물의 용해성이 높은 점, 그 우레일렌기의 열해리 반응에 의해 생성되는 아미노기를 갖는 화합물을 안정화시키는 효과가 높은 점에서 바람직하게 사용된다.

상기 반응은, 가압, 상압, 감압의 어느 조건에 의해 실시되어도 좋다. 또한, 상기 반응은, 질소, 아르곤, 헬륨, 네온 등의 불활성 가스 분위기하에 실시되는 것이 바람직하다.

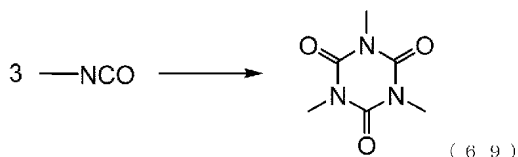
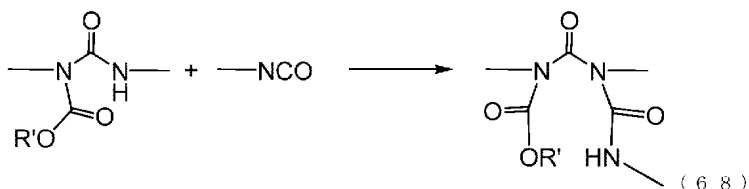
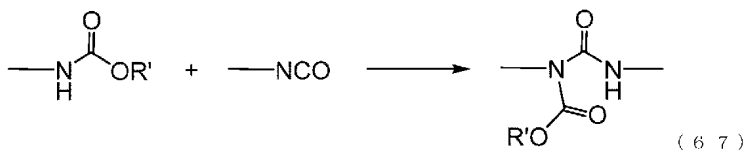
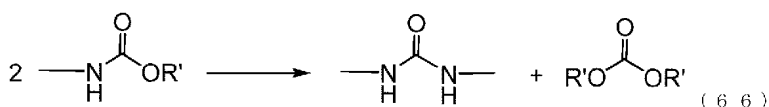
반응 장치는, 교반조, 가압식 교반조, 감압식 교반조, 탑형 반응기, 증류탑, 충전탑, 박막 증류기 등 종래 공지의 반응기를 적절하게 조합하여 사용할 수 있다. 반응 온도를 일정하게 하기 위해, 공지의 냉각 장치, 가열 장치를 설치해도 좋다. 또한, 재질에 관해서는 특별히 제한은 없고, 공지의 재질을 사용할 수 있다. 예컨대, 유리제, 스테인레스제, 탄소강제, 하스텔로이제나, 기재에 글라스 라이닝을 한 것이나, 테플론(등록상표) 코팅을 한 것도 사용할 수 있다.

본 실시형태에서는, 반응의 효율을 높이는 관점에서, 상기 공정 (6)을 증류탑에서 행하는 것이 바람직하다. 증류탑을 이용하여 실시하는 방법에 관해서는 상기 공정 (d)와 동일한 방법을 채택할 수 있다.

<공정 (7) : 재생 불가능한 부생물을 포함하는 잔류액의 분리>

공정 (7)은, 공정 (6)의 반응액을 열분해 반응시켜, 생성되는 이소시아네이트와, 재생 불가능한 부반응물을 포함하는 잔류액(제2의 잔류액)을 분리하는 공정이다. 구체적으로는, 상기 공정 (6)에 있어서 재생된 N-치환 카르바메이트를 열분해 반응시켜 이소시아네이트와 유기 히드록시 화합물을 생성시켜, 그 이소시아네이트와, 재생 불가능한 부반응물을 포함하는 잔류액을 분리한다. 상기 공정 (7)은, 상기 공정 (3)과 동일한 방법을 이용할 수 있다.

공정 (7)에서 회수되는 잔류액에는, 예컨대 하기 식 (66)~(69)로 표시되는 반응(여기서는 관능기 부분만을 기재)이 복잡하게 조합되어 생성되었다고 추정되는 여러가지 부반응 생성물이 포함된다.



(식 중;

R'는, 유기기를 나타낸다.)

상기 식 (66)~(69)에서는 관능기 부분만을 기재했지만, 2관능 이상의 유기 제1 아민을 원료로서 사용한 경우에는, 각각의 말단 관능기가 독립적으로 상기 식 (66)~(69)와 같은 반응을 일으키기 때문에, 부반응 생성물은 여러가지 결합 양식을 포함하고, 분자량도 광범위에 걸친다. 상기 식 (66)~(68)의 각각의 우변에 표시되는 결합 자체는, 공정 (7)이 행해지는 반응 조건으로 열해리할 가능성이 있지만, 복수의 분자가 여러가지 결합 양식으로 결합한 화합물인 경우에는, 열해리로 생성되는 분자의 분자량 자체가 크고 고비점이기 때문에, 재생 불가능한 성분으로서 회수되는 경우가 있다. 식 (69)의 우변에 표시되는 결합은, 대부분의 경우, 열해리 온도는 매우 높아(예컨대 350℃ 이상) 재생 불가능하다.

이러한 재생 불가능한 부반응물을 포함하는 액상 성분은, 공정 (7)의 열분해 반응이 행해지고 있는 동안은 충분

히 가열되고 있기 때문에, 비교적 저점도의 액상 성분으로서 취급하는 것이 가능하지만, 그 열분해 반응이 행해지는 반응기로부터 배출되어 냉각될 때에 고점도화하는 경우가 있다. 따라서, 공정 (7)의 액상 성분은, 충분히 낮은 점도를 나타내는 온도 범위에서 취급하는 것이 바람직하다. 또한, 냉각시라도 충분히 낮은 점도를 나타낼 정도로, 용매 등을 가하는 것도 바람직하게 실시된다. 그 때 이용하는 용매로는, 바람직하게는 유기 히드록시 화합물, 특히 방향족 히드록시 화합물이다. 동일한 조작은 공정 (3)에서 회수되는 액상 성분에 대해서도 실시할 수 있다.

[0822] 공정 (7)에서 회수된 잔류액은, 다시 공정 (7)의 열분해 반응에 이용해도 좋고, 다음에 나타내는 공정 (8)에 이용해도 좋다. 공정 (8)로 이송할 때의 그 잔류액의 점도는 바람직하게는 1000 mPa·s 이하이다. 여기서 말하는 점도는, 그 잔류액이 이송되는 조건에서의 점도이며, 그 잔류액을 이송하는 배관에 점도계를 설치해 두고 실측해도 좋고, 그 잔류액을 샘플링하여 이송 조건하에서의 점도를 별도로 측정해도 좋다. 그 때에는, B형 점도계 등의 간편하게 측정할 수 있는 점도계를 사용할 수도 있다. 또한, 공정 (3)에서 회수된 잔류액도, 공정 (8)에 이용할 때의 점도가 1000 mPa·s 이하인 것이 바람직하다.

[0823] <공정 (8) : 잔류액으로부터의 유기 히드록시 화합물의 회수와 블로우다운>

[0824] 공정 (8)은, 공정 (3) 및/또는 공정 (7)에서 얻어지는 잔류액을 가열하여 유기 히드록시 화합물을 포함하는 저비점 성분을 회수하고, 그 저비점 성분을 공정 (1), (3), (6)의 적어도 하나의 공정으로 리사이클하고, 재생 불가능한 부산물물을 포함하는 고비점 성분을 제외로 제거하는 블로우다운 공정이다.

[0825] 공정 (3) 및/또는 공정 (7)에서 얻어지는 잔류액은, 공정 (3) 및/또는 공정 (7)이 행해지는 반응기로부터 배출된 시점에서 유기 히드록시 화합물을 함유하고 있는 경우도 있고, 상기와 같이, 액상 성분의 점도를 낮게 하기 위해 유기 히드록시 화합물을 첨가하는 경우도 있다. 또한, 상기 식 (67), (68)의 우변에 나타내는 결합에는 유기 히드록시 화합물의 잔기(상기 식 (67), (68)에서는 -OR')가 포함되고, 이들은 고온으로 가열함으로써 유기 히드록시 화합물(R'OH)로서 회수할 수 있을 가능성이 있다. 재생 불가능한 성분은 계내에서의 축적을 방지하기 위해 반응계로부터 제거(블로우다운)할 필요가 있지만, 유기 히드록시 화합물과 함께 제거되면, 폐기물의 증가나 자원의 낭비로 이어지므로, 이들 유기 히드록시 화합물은 바람직하게는 회수된다.

[0826] 구체적으로는, 공정 (3) 및/또는 공정 (7)의 잔류액의 가열을

[0827] (a) 강제적 운반 장치를 구비한 패들형 건조기,

[0828] (b) 탈가스 기능을 갖춘 압출기, 및

[0829] (c) 강제적 운반 장치를 구비한 수직 박막 증발기

[0830] 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 장치를 이용하여 행한다.

[0831] 강제적 반출 기관을 구비한 냉각 대역이 없는 패들형 건조기는, 가열 대역과 냉각 대역 중으로 분리하지 않고, 예를 들면 미국 특허 5,962,728에 기재된 바와 같은 100℃를 대폭 상회하는 온도의 급속한 감소는 생기지 않는 것이다. 그 대신에, 장치를 통한 잔류물의 통과 과정에서 잔류물의 온도는 상승하고, 장치를 통한 잔류물의 통과 과정에서 온도 구배는 50℃를 상회하지 않고 변화하고, 바람직하게는 장치를 통한 잔류물의 통과 과정에서 본질적인 온도 변화는 없다. 이러한 패들형 건조기는 본질적으로 수평으로 구성되고, 이 경우, 잔류물의 운반은, 일반적으로는 장치 내부의 1개 또는 2개의 혼합 샤프트 및 혼련 샤프트를 통해 실시된다. 이들 장치는 입자상(床) 반응기, 혼련 건조기 또는 혼련 반응기를 의미한다.

[0832] 가열은 벽을 개재하여 실시되며, 또한 임의의 방법으로 실시할 수 있다. 바람직하게는 가열은, 장치의 외벽을 개재할 뿐만 아니라, 또한 내부 구조물, 예를 들면 청정화 후크, 세그먼트 플레이트 및 혼련 샤프트를 개재하여 실시된다.

[0833] 패들형 건조기에 공급된 잔류물이 가열되는 구간은, 패들형 건조기의 전체 길이의 바람직하게는 10% 이상, 70% 이하, 바람직하게는 20% 이상, 60% 이하, 특히 바람직하게는 30% 이상, 50% 이하이다.

[0834] 본 실시형태에서, 유기 히드록시 화합물을 감소시킨 후의 잔류물의 강제적 반출을 위한 반출 장치로서, 예를 들면 스크류, 바람직하게는 트윈 스크류를 사용하는 것이 가능하다.

[0835] 또한 패들형 건조기는, 바람직하게는 유기 히드록시 화합물의 증기를 응축하는 장치와 함께 운전하고, 이에 따라, 분리된 유기 히드록시 화합물을 회수할 수 있다.

- [0836] 본 실시형태에서는, 바람직하게는 패들형 건조기의 유효 체적을 25~90%, 바람직하게는 30~80%, 더욱 바람직하게는 40~75% 및 특히 바람직하게는 50~70%, 잔류물로 충전한다.
- [0837] 탈가스 기능을 구비한 압출기에서는, 공정 (3) 및/또는 (7)의 잔류액은 감압하에, 오리피스 플레이트 또는 슬롯 플레이트에 대하여 압박된다. 압출기 내부에서의 혼련에 의해, 잔류물이 혼합되고, 유기 히드록시 화합물이 분리된다. 유기 히드록시 화합물은 적절하게 응축되고, 재이용할 수 있다.
- [0838] 강제적 반출 장치를 구비한 수직 박막 증발기에서는, 가열된 표면 상의 잔류물을 얇은 필름으로서 도포하고 펼쳐, 그 결과, 이(易)휘발성의 유기 히드록시 화합물을 분리할 수 있다. 또한, 필요에 따라서, 분리 조건하에서 불활성 가스, 예를 들면 질소를 통과시킬 수 있다. 유기 히드록시 화합물 분리후의 잔류물은 그 박막 증발기의 하측 말단에 도달한 시점에서 고점도화하고 있는 경우가 있고, 그와 같은 때에는, 적합한 강제적인 반출계, 예를 들면 스크류 또는 샤프트를 이용하여 탭바닥에서 반출 등을 행할 수 있다.
- [0839] <장치의 세정>
- [0840] 본 실시형태의 이소시아네이트의 제조에 있어서, 폴리머형의 부반응 생성물 등이 생성되어, 반응 장치의 운전 조건이 변동하거나, 장시간의 운전을 행하거나 한 경우에, 폴리머형의 부반응 생성물이 부착되는 경우가 있다.
- [0841] 그와 같은 경우에는, 해당하는 장치의 내부(특히 벽면)를, 폴리머형의 부반응 생성물의 양용매인 산으로 세정하여, 반응기의 내부를 청정하게 유지할 수 있다.
- [0842] 세정의 산으로는, 그 폴리머형의 부생성물을 용해하는 것이라면 특별히 한정되지 않고, 유기산, 무기산의 어느 것이 이용되어도 좋지만, 바람직하게는 유기산이 이용된다. 유기산으로는, 카르복실산, 술폰산, 술펜산, 방향족 히드록시 화합물, 에놀류, 티오펜올류, 이미드류, 옥심류, 방향족 술폰아미드류 등을 예시할 수 있지만, 바람직하게는 카르복실산, 방향족 히드록시 화합물이 사용된다. 카르복실산으로는, 포름산, 아세트산, 프로피온산, n-부티르산, 이소부티르산, 발레르산, 이소발레르산, 2-메틸부탄산, 피발산, 헥산산, 이소카프론산, 2-에틸부탄산, 2,2-디메틸부탄산, 헵탄산(각 이성체), 옥탄산(각 이성체), 노난산(각 이성체), 데칸산(각 이성체), 운데칸산(각 이성체), 도데칸산(각 이성체), 테트라데칸산(각 이성체), 헥사데칸산(각 이성체), 아크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 비닐아세트산, 메타크릴산, 안젤산, 티글산, 알릴아세트산, 운데센산(각 이성체) 등의 포화 또는 불포화 지방족 모노카르복실산 화합물, 옥살산, 말론산, 호박산, 글루타르산, 아디프산, 헵타이산(각 이성체), 옥타이산(각 이성체), 노난이산(각 이성체), 데칸이산(각 이성체), 말레산, 푸마르산, 메틸말레산, 메틸푸마르산, 펜타이산(각 이성체), 이타콘산, 알릴말론산 등의 포화 또는 불포화 지방족 디카르복실산, 1,2,3-프로판트리카르복실산, 1,2,3-프로판트리카르복실산, 2,3-디메틸부탄-1,2,3-트리카르복실산 등의 포화 또는 불포화 지방족 트리카르복실산 화합물, 벤조산, 메틸벤조산(각 이성체), 에틸벤조산(각 이성체), 프로필벤조산(각 이성체), 디메틸벤조산(각 이성체), 트리메틸벤조산(각 이성체) 등의 방향족 모노카르복실산 화합물, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 메틸이소프탈산(각 이성체) 등의 방향족 디카르복실산 화합물, 헤미멜리트산, 트리멜리트산, 트리메신산 등의 방향족 트리카르복실산 화합물을 들 수 있다. 방향족 히드록시 화합물로는, 상기 「방향족 히드록시 화합물」의 항목에서 예를 든 화합물을 이용할 수 있다.
- [0843] 또, 세정의 산으로서 방향족 히드록시 화합물을 이용하는 경우, 그 방향족 히드록시 화합물의 표준 비점은, 세정 효과의 관점에서, 생성되는 이소시아네이트의 표준 비점과 10℃ 이상의 비점차를 갖는 것이 바람직하다.
- [0844] **실시예**
- [0845] [실시예 1]
- [0846] 도 1에 나타내는 장치를 사용했다. 도 1에 나타내는 장치는, 카르바메이트화 공정, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정, 가스 흡수액을 제조하는 공정, 암모니아 분리 공정, 요소 제조 공정, 이소시아네이트 제조 공정을 행하는 장치이다.
- [0847] 헥사메틸렌디아민 7.2 kg, 요소 7.5 kg(요소 7.5 kg 중, 5.3 kg은 후술하는 요소 제조 설비(107)에서 제조된 요소이다), 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀 261.9 kg의 혼합물을 약 92.2 kg/Hr로 라인(1)으로부터 연속 다단 증류탑(101)에 공급했다. 라인(4)으로부터, 응축기(103)에서 얻어진 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀과 요소의 혼합액을 약 9.56 kg/Hr로 공급했다. 연속 다단 증류탑(101)은 카르바메이트화 공정을 행하기 위한 장치이며, 리보일러(111)로 가열함으로써 탭바닥 온도를 250℃로 하고, 탭정상 압력 5 kPa로 했다. 연속 다단 증류탑(101)의 바닥부로부터 반응액을 약 90.7 kg/Hr로 추출하고, 라인(5)을 거쳐 열분해 장치(102)에 공급했다. 열분해 장치(102)는, 카르바메이트의 열분해 반응에 의해 헥사메틸렌디아소시아네이트를 생성하기 위한 박막 증발기이며,

내부 압력을 1 kPa로 하고, 외부 가열에 의해 250℃로 가열했다. 열분해 장치(102)에서 생성한 기상 성분을 라인(7)으로부터 분리탑(109)에 공급하고, 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀과 헥사메틸렌디이소시아네이트의 분리를 행했다. 증류 분리에 필요한 열량은 리보일러(112)로부터 공급했다. 분리탑(109)의 탑바닥으로부터 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀을 라인(18)으로부터 회수했다. 분리탑(109)의 탑정상으로부터 회수한 성분은, 응축기(114) 및 라인(20)을 거쳐 정제탑(110)에 공급하여, 헥사메틸렌디이소시아네이트의 증류 정제를 행했다. 증류 정제에 필요한 열량은 리보일러(113)로부터 공급했다. 정제탑(110)의 탑정상으로부터, 응축기(115) 및 라인(2)을 거쳐 헥사메틸렌디이소시아네이트가 약 2.4 kg/Hr로 회수되었다. 정제탑(110)의 탑바닥 성분은 라인(19)으로부터 추출했다. 열분해 장치(102)의 바닥부로부터 회수되는 액상 성분의 일부는 라인(8)을 거쳐 계외로 블로우다운하고, 그것 이외의 액상 성분은 라인(6)을 거쳐 다시 열분해 장치(102)에 공급했다.

[0848] 한편, 연속 다단 증류탑(101)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분을, 라인(3)을 거쳐 응축기(103)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(103)는, 요소 및/또는 이소시아나산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셸 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셸측에 90℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀과 요소의 혼합물(암모니아를 2100 ppm 함유함)이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(4)을 거쳐 다시 연속 다단 증류탑에 공급했다.

[0849] 미응축의 기상 성분은 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분이며, 그 기상 성분을 라인(9)을 거쳐 가스 흡수탑(104)에 공급했다. 가스 흡수탑(104)은 헬리팩 No.5가 충전된 충전탑이며, 내부 압력을 3 kPa로 하고, 라인(13)으로부터 10℃의 물을 40.0 kg/Hr로 공급함으로써, 암모니아의 흡수를 행했다. 가스 흡수탑(104)의 탑정상으로부터는, 미량의 암모니아(가스 흡수탑(104) 바닥부로부터 회수되는 암모니아에 대하여 0.5% 미만)와 물을 기상 성분으로서 라인(10)으로부터 회수하고, 진공 장치(수봉식 진공 펌프)(106), 라인(11)을 거쳐 상압으로서 요소 제조 설비(107)에 공급했다.

[0850] 한편, 가스 흡수탑(104)의 바닥부로부터는, 물과 암모니아의 혼합액을 41.26 kg/Hr로 회수하고, 라인(12)을 거쳐 방산탑(105)(가스 흡수액의 가열에 의한 암모니아의 분리를 행함)에 공급했다. 방산탑(105)은 헬리팩 No.5가 충전된 충전탑이고, 내부 압력은 상압이며, 방산탑(105)이 구비하는 리보일러(116)에 의해 탑바닥부의 온도를 100℃로 조정했다. 발생한 암모니아는 탑정상으로부터 추출하고, 응축기(117)로 동반하는 물 등의 성분을 응축한 후, 라인(14)을 거쳐 요소 제조 설비(107)에 공급했다. 라인(17)으로부터 이산화탄소를 공급하고, 요소 제조 설비(107)로 요소를 제조했다. 제조된 요소는 약 1.75 kg/Hr이었다. 요소 제조 설비(107) 중의 요소는, 라인(15)으로부터 회수하여 이용할 수 있다.

[0851] [실시예 2]

[0852] (카르바메이트화 공정)

[0853] 도 2에 나타내는 장치를 사용하여 카르바메이트화 공정을 행했다. 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 11.3 kg, 요소 15.1 kg, 1-부탄올 220.3 kg의 혼합물을 약 20 kg/Hr로 라인(21)으로부터 연속 다단 증류탑(201)에 공급했다. 라인(24)으로부터, 응축기(203)에서 얻어진 1-부탄올과 요소의 혼합액을 약 3.5 kg/Hr로 공급했다. 잉여의 응축 성분은 저장조(204)에 회수했다. 연속 다단 증류탑(201)은, 카르바메이트화 공정을 행하기 위한 장치이며, 리보일러(202)로 가열함으로써 탑바닥 온도를 220℃로 하고, 탑정상 압력 1.2 MPa로 했다. 연속 다단 증류탑(201)의 바닥부로부터 반응액을 추출하고, 라인(22)을 거쳐 저장조(205)에 회수했다.

[0854] (예비 농축 공정)

[0855] 다음으로 도 3에 나타내는 장치를 사용하여 예비 농축 공정을 행했다. 카르바메이트화 공정에서 저장조(205)에 회수한 반응액을, 라인(31)을 통해서 약 21 kg/Hr로 박막 증발기(301)에 공급했다. 박막 증발기(301)는 재킷 온도를 130℃, 내부의 압력을 70 kPa로 했다. 박막 증발기(301)에서 생성한 기상 성분은 응축기(302)로 응축하여, 저장조(304)에 회수했다. 회수물은 1-부탄올이었다. 한편, 박막 증발기(301)의 액상 성분을 라인(32)을 거쳐 저장조(303)에 약 10 kg/Hr로 회수했다.

[0856] (열분해 공정)

[0857] 도 4에 나타내는 장치를 사용하여 열분해 공정을 행했다. 열분해 장치(401)는, N-치환 카르바메이트의 열분해 반응에 의해 이소포론디이소시아네이트를 생성하기 위한 다단 증류탑이며, 탑정상 압력을 25 kPa로 하고, 리보일러(403)로 가열함으로써 디벤질에테르의 전(全)환류 상태로 했다. 여기에 라인(40)으로부터 예비 농축 공정에서 저장조(303)에 회수한 액을 약 5 kg/Hr로 공급하고, 라인(49)으로부터 디벤질에테르를 공급했다. 경비 성분

은 탑정상으로부터 추출하고, 응축기(402)를 거쳐 라인(42)으로부터 회수하고, 고비 성분은 라인(41)으로부터 회수했다. 열분해 장치(401)의 중단에 설치한 라인(43)으로부터 이소포론다이소시아네이트를 포함하는 유분(留分)을 회수하여 분리탑(404)에 공급하고, 분리탑(404)에서 1-부탄올을 포함하는 경비 성분을 증류 분리하고, 그 경비 성분은 응축기(405)를 거쳐 라인(44)으로부터 회수했다. 증류 분리에 필요한 열량은 리보일러(406)로부터 공급했다. 탑바닥 회수액을, 라인(45) 및 라인(46)을 거쳐 분리탑(407)에 공급하고, 분리탑(407)에서는 고비 성분을 증류 분리하여, 라인(48)으로부터 회수했다. 분리탑(407)에서 증류 분리에 필요한 열량은 리보일러(409)로부터 공급했다. 탑정상으로부터 회수한 기상 성분은 응축기(408)로 응축하고, 라인(47)으로부터 이소포론다이소시아네이트를 회수했다.

[0858] (기상 성분의 회수)

[0859] 한편, 도 2의 연속 다단 증류탑(201)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(23)을 거쳐 응축기(203)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 1-부탄올과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(203)는, 1-부탄올과, 요소 및/또는 이소시아나산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 0℃의 냉매를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 1-부탄올과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(24)을 거쳐 다시 연속 다단 증류탑(201)에 공급했다.

[0860] (흡수 공정, 방산 공정)

[0861] 도 5에 나타내는 장치를 사용했다. 미응축의 기상 성분은 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분이며, 그 기상 성분을 라인(50)을 거쳐 가스 흡수탑(501)에 공급했다. 가스 흡수탑(501)은 충전탑이며, 라인(54)으로부터 5℃의 암모니아수를 약 20 kg/Hr로 공급하여, 암모니아의 흡수를 행했다. 가스 흡수탑(501)의 탑정상으로부터는, 미량의 암모니아(가스 흡수탑(501) 바닥부로부터 회수되는 암모니아에 대하여 0.5% 미만)와 물을 기상 성분으로서 라인(51)으로부터 회수하고, 압력 조정을 위한 펌프(502)를 거쳐 라인(52)으로부터 추출했다.

[0862] 한편, 가스 흡수탑(501)의 바닥부로부터는, 물과 암모니아와 1-부탄올을 포함하는 혼합액을 회수하고, 라인(53)을 거쳐 방산탑(503)(가스 흡수액의 가열에 의한 암모니아의 분리를 행함)에 공급했다. 도중에, 예열기(510)로 그 가스 흡수액의 가열을 행했다. 방산탑(503)은 헬리팩이 충전된 충전탑이고, 내부 압력은 상압이며, 방산탑(503)이 구비하는 리보일러(505)에 의해 탑바닥부의 온도를 105℃로 조정했다. 발생한 암모니아는 응축기(504)에 의해 물 등의 동반 성분을 응축한 후, 라인(55)으로부터 회수했다. 그 암모니아를 가스 크로마토그래피로 분석한 바, 그 암모니아에 포함되는 메탄 및 아르곤은 검출 하한계(0.05 wt%) 이하였다.

[0863] (1-부탄올의 분리)

[0864] 계속해서 도 5의 장치를 이용했다. 방산탑(503)의 탑바닥액은 1-부탄올과 물과 소량의 암모니아를 포함하는 혼합물이며, 그 혼합물을 라인(56)을 통하여 증류탑(506)에 공급하여, 1-부탄올과 물의 증류 분리를 행했다. 증류 분리에 필요한 열량은 리보일러(508)로부터 공급했다. 증류탑(506)의 탑정상으로부터 회수한 기상 성분을 응축기(507)로 응축하고, 물(소량의 암모니아를 포함함)을 회수했다. 그 물은, 라인(57, 54)을 거쳐, 도중에 라인(59)으로부터 기액 분리기(511)에 회수한 암모니아수를 첨가하여 암모니아 농도를 조정하고, 냉각기(509)로 5℃로 온도 조정한 후, 흡수탑(501)에 순환했다.

[0865] [실시예 3]

[0866] (카르바메이트화 공정)

[0867] 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 대신에 4,4'-디시클로헥실메탄디아민을 21 kg 사용하고, 요소를 16.5 kg 사용하고, 1-부탄올 대신에 2,4-크실레놀을 250 kg 사용하고, 탑바닥 온도를 240℃로 한 것 외에는, 실시예 2의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행했다. 도 2의 연속 다단 증류탑(201)의 바닥부로부터 반응액을 추출하고, 라인(22)을 거쳐 저장조(205)에 회수했다.

[0868] (예비 농축 공정)

[0869] 도 3의 박막 증발기(301)의 재킷 온도를 150℃로 하고, 내부의 압력을 10 kPa로 한 것 외에는, 실시예 2의 예비 농축 공정과 동일한 방법을 행하여, 박막 증발기(301)의 바닥부로부터 액상 성분을 약 10 kg/Hr로 회수했다.

[0870] (열분해 공정)

[0871] 도 4에 나타내는 장치를 사용하여 열분해 공정을 행했다. 열분해 장치(401)는, N-치환 카르바메이트의 열분해

반응에 의해 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트를 생성하기 위한 다단 증류탑이며, 내부 압력을 15 kPa로 하고, 디벤질에테르 대신에 플루오렌을 사용한 것 외에는, 실시예 2의 열분해 공정과 동일한 방법을 행했다. 분리탑(404)에서 2,4-크실레놀을 포함하는 경비 성분을 증류 분리하고, 분리탑(407)에서는 고비 성분을 증류 분리하고, 라인(47)으로부터 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트를 회수했다.

[0872] (기상 성분의 회수)

[0873] 한편, 도 2의 연속 다단 증류탑(201)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(23)을 거쳐 응축기(203)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 2,4-크실레놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(203)는, 2,4-크실레놀, 요소 및/또는 이소시아나산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 80℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 2,4-크실레놀과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(24)을 거쳐 다시 연속 다단 증류탑(201)에 공급했다.

[0874] (흡수 공정, 2,4-크실레놀의 분리 공정, 방산 공정)

[0875] 도 6에 나타내는 장치를 사용했다. 미응축의 기상 성분은 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분이며, 그 기상 성분을 라인(60)을 거쳐 가스 흡수·액액 분리 장치(601)에 공급했다. 가스 흡수·액액 분리 장치(601)는 디켄터이며, 라인(64)으로부터 5℃의 물을 약 22 kg/Hr로 공급하고, 라인(60)의 끝을 수상에 침지시킨 상태로 암모니아의 흡수를 행했다. 한편, 라인(66)으로부터 톨루엔을 약 11 kg/Hr 공급하고, 미응축의 기상 성분에 함유되는 2,4-크실레놀의 추출을 행했다. 톨루엔을 주성분으로 하는 유기상은 라인(67)으로부터 회수하고, 증류탑에서 톨루엔과 2,6-크실레놀의 분리를 행하여, 톨루엔과 2,6-크실레놀을 각각 재이용했다. 가스 흡수·액액 분리 장치(601)의 탑정상으로부터는, 미량의 암모니아(가스 흡수·액액 분리 장치(601) 바닥부로부터 회수되는 암모니아에 대하여 0.5% 미만)와 물과 톨루엔을 기상 성분으로서 라인(61)으로부터 회수하고, 압력 조정을 위한 펌프(602)를 거쳐 라인(62)으로부터 추출했다.

[0876] 한편, 가스 흡수·액액 분리 장치(601)의 바닥부로부터는, 물과 암모니아를 포함하는 혼합액을 회수하고, 라인(63)을 거쳐 방산탑(603)(가스 흡수액의 가열에 의한 암모니아의 분리를 행함)에 공급했다. 도중에 예열기(607)로 그 가스 흡수수의 가열을 행했다. 방산탑(603)은 헬릭팩이 충전된 충전탑이고, 내부 압력은 상압이며, 방산탑(603)이 구비하는 리보일러(605)에 의해 탑바닥부의 온도를 105℃로 조정했다. 발생한 암모니아는 응축기(604)로 물 등의 동반 성분을 응축한 후, 라인(65)으로부터 회수했다. 그 암모니아를 가스 크로마토그래피로 분석한 바, 그 암모니아에 포함되는 메탄 및 아르곤은 검출 하한계(0.05 wt%) 이하였다.

[0877] 방산탑(603)의 바닥부로부터 회수한 물은, 일부를 라인(68)으로부터 추출하는 동시에 동량의 물을 라인(69)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행한 후, 냉각기(606)로 5℃로 냉각시키고, 라인(64)을 거쳐 가스 흡수·액액 분리 장치(601)에 순환했다. 라인(68)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다.

[0878] [실시예 4]

[0879] (카르바메이트화 공정)

[0880] 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 대신에 아닐린을 8.5 kg 사용하고, 요소를 13.2 kg 사용하고, 1-부탄올 대신에 2,4-디-tert-아밀페놀을 180 kg 사용하고, 탑바닥 온도를 250℃로 한 것 외에는, 실시예 2의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행했다. 도 2의 연속 다단 증류탑(201)의 바닥부로부터 반응액을 추출하고, 라인(22)을 거쳐 저장조(205)에 회수했다. 회수한 액은 예비 농축 공정을 행하지 않고, 그대로 열분해 공정에 공급했다.

[0881] (열분해 공정)

[0882] 도 7에 나타내는 장치를 사용하여 열분해 공정을 행했다. 열분해 장치(701)는, N-치환 카르바메이트의 열분해 반응에 의해 페닐이소시아네이트를 생성하기 위한 폴링 필름형 반응기이며, 내부 압력을 1 kPa로 하고, 재킷 온도를 250℃로 하고, 분리탑(703)의 탑정상 압력을 0.5 kPa로 하여 도데칸의 전환류 상태로 했다. 필요한 열량은 리보일러(704)로부터 공급했다. 라인(71)으로부터 카르바메이트화 공정의 반응액을 약 10 kg/Hr로 공급하고, 생성한 기상 성분을 라인(74)을 통해서 분리탑(703)에 공급했다. 열분해 장치(701)의 바닥부로부터 회수한 액상 성분은, 약 절반을 라인(72)을 거쳐 열분해 장치(701)에 재공급하고, 나머지 액상 성분은 라인(73)으로부터 회수했다. 분리탑(703)에는 라인(74)으로부터 열분해에 의한 기상 성분을 공급함과 함께, 라인(78)을 통하여 약 1 kg/Hr로 도데칸을 공급했다. 분리탑(703)의 탑정상으로부터 회수한 기상 성분을 응축기(702)로 응축하여 페닐이

소시아네이트와 도데칸의 혼합액으로 하고, 라인(76)을 거쳐 분리탑(706)에 공급했다. 분리탑(703)의 탑바닥으로부터 2,4-디-tert-아밀페놀을 포함하는 고비 성분을 라인(75)으로부터 회수했다. 분리탑(706)에서 페닐이소시아네이트의 증류를 행했다. 증류 분리에 필요한 열량은 리보일러(707)로부터 공급했다. 기상 성분을 탑정상으로부터 회수하고, 응축기(705)로 응축하고, 라인(77)으로부터 페닐이소시아네이트를 회수했다.

[0883] (기상 성분의 회수)

[0884] 한편, 도 2의 연속 다단 증류탑(201)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(23)을 거쳐 응축기(203)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 2,4-디-tert-아밀페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(203)는, 2,4-디-tert-아밀페놀, 요소 및/또는 이소시아나산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셸 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셸측에 약 25℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 2,4-디-tert-아밀페놀과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(24)을 거쳐 다시 연속 다단 증류탑(201)에 공급했다.

[0885] (흡수 공정, 2,4-디-tert-아밀페놀의 분리 공정, 방산 공정)

[0886] 도 6에 나타내는 장치를 사용했다. 라인(64)으로부터 공급하는 물을 25℃로 하고, 라인(66)으로부터의 톨루엔의 공급을 행하지 않은 것 외에는, 실시예 3과 동일한 방법을 행했다. 2,4-디-tert-아밀페놀을 주성분으로 하는 유기상은 라인(67)으로부터 회수하고, 미량 함유되는 물을 제거하여, 2,4-디-tert-아밀페놀로서 재이용했다. 가스 흡수·액액 분리 장치(601)의 탑정상으로부터는, 미량의 암모니아(가스 흡수·액액 분리 장치(601) 바닥부로부터 회수되는 암모니아에 대하여 0.5% 미만)와 물을 기상 성분으로서 라인(61)으로부터 회수했다.

[0887] 방산탑(603)에서 발생한 암모니아를 라인(65)으로부터 회수했다.

[0888] 방산탑(603)의 바닥부로부터 회수한 물은, 일부를 라인(68)으로부터 추출하는 동시에 동량의 물을 라인(69)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행한 후, 라인(64)을 거쳐 가스 흡수·액액 분리 장치(601)에 순환했다. 라인(68)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다.

[0889] [실시예 5]

[0890] (카르바메이트화 공정)

[0891] 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 대신에 2,4-톨루엔디아민을 9.8 kg 사용하고, 요소를 10.3 kg 사용하고, 1-부탄올 대신에 페놀을 80 kg 사용하고, 탑바닥 온도를 230℃, 탑정상 압력을 0.2 Mpa로 하고, 탑바닥의 라인(25)으로부터 농도 조절을 위해 페놀을 공급한 것 외에는, 실시예 2의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행했다. 도 2의 연속 다단 증류탑(201)의 바닥부로부터 반응액을 추출하고, 라인(22)을 거쳐 저장조(205)에 회수했다.

[0892] (예비 농축 공정)

[0893] 도 3의 박막 증발기(301)의 재킷 온도를 150℃로 하고, 내부의 압력을 10 kPa로 한 것 외에는, 실시예 2의 예비 농축 공정과 동일한 방법을 행하여, 박막 증발기(301)의 바닥부로부터 액상 성분을 약 10 kg/Hr로 회수했다.

[0894] (열분해 공정)

[0895] 도 4에 나타내는 장치를 사용하여 열분해 공정을 행했다. 열분해 장치(401)는, N-치환 카르바메이트의 열분해 반응에 의해 2,4-톨루엔디이소시아네이트를 생성하기 위한 다단 증류탑이며, 내부 압력을 15 kPa로 하고, 디벤질에테르 대신에 디페닐에테르를 사용한 것 외에는, 실시예 2의 열분해 공정과 동일한 방법을 행했다. 분리탑(404)에서 페놀을 포함하는 경비 성분을 증류 분리하고, 분리탑(407)에서는 고비 성분을 증류 분리하고, 라인(47)으로부터 2,4-톨루엔디이소시아네이트를 회수했다.

[0896] (기상 성분의 회수)

[0897] 한편, 도 2의 연속 다단 증류탑(201)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(23)을 거쳐 응축기(203)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(203)는, 페놀과, 요소 및/또는 이소시아나산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셸 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셸측에 약 40℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 페놀과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(24)을 거쳐 다시 연속 다단 증류탑(201)에 공급했다.

- [0898] (흡수 공정, 방산 공정)
- [0899] 도 5에 나타내는 장치를 사용하고, 라인(54)으로부터 10℃의 물을 약 30 kg/Hr로 공급한 것 외에는, 실시예 2의 흡수 공정, 방산 공정과 동일한 방법을 행하여, 발생한 암모니아를 라인(55)으로부터 회수했다.
- [0900] (페놀의 분리)
- [0901] 계속해서 도 5의 장치를 이용하여 실시예 2와 동일한 방법을 행했다. 증류탑(506)의 탑정상으로부터 물(소량의 암모니아를 포함함)을 회수했다. 그 물은, 라인(57, 54)을 거쳐 흡수탑(501)에 순환했다. 증류탑(506)의 탑바닥으로부터 라인(58)을 거쳐 페놀을 회수하여, 카르바메이트화 공정의 원료로서 재이용했다.
- [0902] [실시예 6]
- [0903] (카르바메이트화 공정)
- [0904] 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 대신에 헥사메틸렌디아민을 12.7 kg 사용하고, 요소를 13.8 kg 사용하고, 1-부탄을 대신에 페놀을 220 kg 사용하고, 탑바닥 온도를 230℃, 탑정상 압력을 0.2 Mpa로 하고, 탑바닥의 라인(25)으로부터 농도 조절을 위해 페놀을 공급한 것 외에는, 실시예 2의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행했다. 도 2의 연속 다단 증류탑(201)의 바닥부로부터 반응액을 추출하고, 라인(22)을 거쳐 저장조(205)에 회수했다.
- [0905] (예비 농축 공정)
- [0906] 도 3의 박막 증발기(301)의 재킷 온도를 150℃로 하고, 내부의 압력을 5 kPa로 한 것 외에는, 실시예 2의 예비 농축 공정과 동일한 방법을 행하여, 박막 증발기(301)의 바닥부로부터 액상 성분을 약 11 kg/Hr로 회수했다.
- [0907] (열분해 공정)
- [0908] 도 4에 나타내는 장치를 사용하여 열분해 공정을 행했다. 열분해 장치(401)는, N-치환 카르바메이트의 열분해 반응에 의해 헥사메틸렌디이소시아네이트를 생성하기 위한 다단 증류탑이며, 내부 압력을 10 kPa로 하고, 디벤질에테르 대신에 벤질부틸프탈레이트를 사용한 것 외에는, 실시예 2의 열분해 공정과 동일한 방법을 행했다. 분리탑(404)에서 페놀을 포함하는 경비 성분을 증류 분리하고, 분리탑(407)에서는 고비 성분을 증류 분리하고, 라인(47)으로부터 헥사메틸렌디이소시아네이트를 회수했다.
- [0909] (기상 성분의 회수)
- [0910] 한편, 도 2의 연속 다단 증류탑(201)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(23)을 거쳐 응축기(203)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(203)는, 페놀과, 요소 및/또는 이소시아나산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 40℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 페놀과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(24)을 거쳐 다시 연속 다단 증류탑(201)에 공급했다.
- [0911] (흡수 공정, 방산 공정)
- [0912] 도 8에 나타내는 장치를 사용했다. 미응축의 기상 성분은 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분이며, 그 기상 성분을 라인(80)을 거쳐 가스 흡수탑(801)에 공급했다. 가스 흡수탑(801)은 충전탑이며, 라인(84)으로부터 10℃의 물을 약 25 kg/Hr로 공급하여, 암모니아의 흡수를 행했다. 가스 흡수탑(801)의 탑정상으로부터는, 미량의 암모니아(가스 흡수탑(801) 바닥부로부터 회수되는 암모니아에 대하여 0.5% 미만)와 물을 기상 성분으로서 라인(81)으로부터 회수하고, 압력 조절을 위한 펌프(802)를 거쳐 라인(82)으로부터 추출했다.
- [0913] 한편, 가스 흡수탑(801)의 바닥부로부터는, 물과 암모니아와 페놀을 포함하는 혼합액을 회수하고, 라인(83A, 83B)을 거쳐 방산탑(803)(가스 흡수액의 가열에 의한 암모니아의 분리를 행함)에 공급했다. 도중에 열교환기(806)에 있어서, 라인(86)에 의해 방산탑(803)의 탑바닥으로부터 회수되는 혼합액과 라인(83)에 의해 흡수탑(801)의 탑바닥으로부터 회수되는 흡수액의 사이에서 열교환을 행하고, 예열기(808)로 가스 흡수수의 가열을 행했다. 방산탑(803)은 헬리팩이 충전된 충전탑이고, 내부 압력은 상압이며, 방산탑(803)이 구비하는 리보일러(805)에 의해 탑바닥부의 온도를 105℃로 조정했다. 발생한 암모니아는 응축기(804)로 동반 성분을 응축한 후, 라인(85)으로부터 회수했다.
- [0914] 한편, 방산탑(803)의 바닥부로부터 회수한 물은 페놀과 요소를 포함하며, 그 물의 일부를 라인(87)으로부터 추

출하는 동시에 동량의 물을 라인(88)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행한 후, 냉각기(807)로 10℃로 냉각시킨 후, 라인(84)을 거쳐 흡수탑(801)에 순환했다. 라인(87)으로부터 회수한 페놀과 요소를 포함하는 물은, 증류 분리에 의해, 요소를 포함하는 페놀과 물로 분리되고, 각각을 카르바메이트화의 원료, 흡수수로서 재이용했다.

[0915] [실시에 7]

[0916] (카르바메이트화 공정)

[0917] 도 9에 나타내는 장치를 사용하여 카르바메이트화 공정을 행했다. 요소 2.85 kg, 2-이소프로필페놀 26.0 kg을 각각 라인(90, 91)으로부터 교반조(901)에 공급했다. 130℃로 가열하여 균일한 용액으로 한 후, 헥사메틸렌디아민 1.05 kg을 라인(92)으로부터 교반조(901)에 약 0.3 kg/Hr로 공급했다. 헥사메틸렌디아민을 전량 공급후 2시간 교반한 후 반응액을 분석한 바, 1,6-헥사메틸렌디아민이 헥사메틸렌디아민에 대하여 수율 약 95%로 생성되었다. 라인(93)과 라인(95)을 거쳐 다단 증류탑(903)에 공급했다. 도중에 기액 분리기(902)로 암모니아를 분리하여 라인(94)으로부터 추출했다.

[0918] 다단 증류탑(903)은, 카스케이드 미니링(등록상표)을 충전재로 하는 증류탑이며, 미리 탑바닥에 4-페닐페놀, 저장조(905)에 요소와 2-이소프로필페놀의 혼합액(요소 농도 : 약 6.8 중량%)을 넣고, 탑바닥 온도를 250℃로 하여 탑 내를 전환류 상태로 했다. 여기에, 라인(95)으로부터 기액 분리후의 반응액을 약 1.5 kg/Hr로 투입하고, 탑바닥부의 라인(96)으로부터 4-페닐페놀을 약 2.5 kg/Hr로 공급했다. 라인(98)으로부터, 응축기(904)에서 얻어진 2-이소프로필페놀과 요소의 혼합액을 공급했다. 잉여의 혼합액은 저장조(906)에 회수했다. 다단 증류탑(903)의 바닥부로부터 반응액을 추출하고, 라인(99)을 거쳐 저장조(907)에 회수했다.

[0919] (예비 농축 공정)

[0920] 다음으로 도 3에 나타내는 장치를 사용하여 예비 농축 공정을 행했다. 카르바메이트화 공정에서 저장조(907)에 회수한 반응액을, 라인(31)을 통해서 약 15 kg/Hr로 박막 증발기(301)에 공급했다. 박막 증발기(301)는 재킷 온도를 180℃, 내부의 압력을 2 kPa로 했다. 박막 증발기(301)에서 생성한 기상 성분은 응축기(302)로 응축하여, 저장조(304)에 회수했다. 회수물은 4-페닐페놀이었다. 한편, 박막 증발기(301)의 액상 성분은, 라인(32)을 거쳐 저장조(303)에 약 3 kg/Hr로 회수했다.

[0921] (열분해 공정)

[0922] 도 7에 나타내는 장치를 사용하여 열분해 공정을 행했다. 내부 압력을 1 kPa로 하고, 재킷 온도를 250℃로 하고, 분리탑(703)의 탑정상 압력을 0.5 kPa로 하고, 도데칸 대신에 헥사데칸을 사용하여 전환류 상태로 하고, 라인(71)으로부터 저장조(303)에 회수한 반응액을 약 3 kg/Hr로 공급하고, 라인(78)으로부터 도데칸 대신에 헥사데칸을 약 0.5 kg/Hr로 공급한 것 외에는, 실시예 4의 열분해 공정과 동일한 방법을 행했다. 분리탑(703)의 탑정상으로부터 회수한 액을 분리탑(706)에 공급하고, 분리탑(706)의 중단에 구비하는 라인(79)으로부터 헥사메틸렌디아민이소시아네이트를 회수했다.

[0923] (기상 성분의 회수)

[0924] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 2-이소프로필페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 2-이소프로필페놀, 요소 및/또는 이소시아나산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 15℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 2-이소프로필페놀과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(98)을 거쳐 다시 다단 증류탑(903)에 공급했다.

[0925] (흡수 공정, 2-이소프로필페놀의 분리 공정, 방산 공정)

[0926] 도 10에 나타내는 장치를 사용했다. 미응축의 기상 성분은 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분이며, 그 기상 성분을 라인(A0)를 거쳐 가스 흡수탑(1001)에 공급했다. 가스 흡수탑(1001)은 충전탑이며, 라인(A9)으로부터 15℃의 물을 약 10 kg/Hr로 공급했다. 가스 흡수탑(1001)의 탑정상으로부터는, 미량의 암모니아(가스 흡수탑(1001) 바닥부로부터 회수되는 암모니아에 대하여 0.5% 미만)와 물을 기상 성분으로서 라인(A1)으로부터 회수하고, 압력 조절을 위한 펌프(1003)를 거쳐 라인(A2)으로부터 추출했다. 암모니아를 흡수한 액은 가스 흡수탑(1001)의 바닥부로부터 라인(A3)을 거쳐 회수하여 액액 분리기(1002)에 공급했다. 액액 분리기(1002)는 디센터이며, 그 액액 분리기(1002)에서 암모니아를 흡수한 액에 포함되는 2-이소프로필페놀을 분리하고, 그 2-이소프

로필페놀로 이루어진 유기상을 라인(A4)으로부터 회수했다. 그 2-이소프로필페놀은 카르바메이트화 공정의 원료로서 재이용했다. 한쪽의 수상은 라인(A5)으로부터 추출하고, 라인(A8), 열교환기(1008), 예열기(1007), 라인(A6)을 거쳐 방산탑(1004)에 공급했다. 방산탑(1004)은 헬리팩이 충전된 충전탑이고, 내부 압력은 상압이며, 방산탑(1004)이 구비하는 리보일러(1006)에 의해 탑바닥부의 온도를 105℃로 조정했다. 발생한 암모니아는 응축기(1005)로 물 등의 동반 성분을 응축한 후, 라인(A7)으로부터 회수했다. 그 암모니아를 가스 크로마토그래피로 분석한 바, 그 암모니아에 포함되는 메탄 및 아르곤은 검출 하한계(0.05 wt%) 이하였다.

[0927] 방산탑(1004)의 바닥부로부터 회수한 물은 라인(A8), 열교환기(1008), 냉각기(1009)를 거쳐 라인(A9)으로부터 흡수탑(1001)에 공급했다. 일부는 라인(A11)으로부터 추출하는 동시에 동량의 물을 라인(A10)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행했다. 라인(A11)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다.

[0928] [실시예 8]

[0929] (카르바메이트화 공정)

[0930] 도 9에 나타내는 장치를 사용하여 카르바메이트화 공정을 행했다. 요소 5.3 kg, 2-이소프로필페놀 대신에 4-도데실페놀 43.0 kg을 사용하고, 헥사메틸렌디아민 대신 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 3.5 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 7과 동일한 방법을 행하여, 1-우레이도-(3-아미노카르보닐아미노메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥산을 포함하는 반응액을 얻었다.

[0931] 미리, 다단 증류탑(903)의 탑바닥에 4-도데실페놀을 넣고, 탑바닥 온도를 250℃로 하여 탑 내를 4-도데실페놀의 전환류 상태로 했다. 여기에, 라인(95)으로부터 기액 분리후의 반응액을 약 2.0 kg/Hr로 투입하고, 라인(98)을 폐지하고, 탑바닥부의 라인(96)으로부터 4-도데실페놀을 약 2.5 kg/Hr로 공급했다. 응축기(904)에 4-도데실페놀과 요소의 혼합액이 얻어졌다. 다단 증류탑(903)의 바닥부로부터 반응액을 추출하고, 라인(99)을 거쳐 저장조(907)에 회수했다. 상기 반응액에는, 상기 공정의 목적 화합물인 N-치환 카르바메이트 외에, 요소 결합을 갖는 다량체가 포함되어 있고, N-치환 카르바메이트의 수율은, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산에 대하여 약 53%였다.

[0932] (카르바메이트 재생 공정)

[0933] 도 11에 나타내는 장치를 사용했다. 교반조(1101)에 요소를 2.7 kg 투입하고, 저장조(907)에 회수한 반응액을 라인(B0)으로부터 공급했다. 교반조(1101)를 220℃로 가열하고, 내부를 10 kPa로 감압했다. 생성되는 기상 성분을 라인(B1)으로부터 추출하고, 응축기(1102)로 응축하고, 얻어진 응축액을 라인(B2)을 거쳐 다시 교반조(1101)에 공급했다. 5시간 반응을 행한 후, 라인(B3)으로부터 저장조(1103)에 반응액을 회수했다. 상기 반응액에 포함되는 N-치환 카르바메이트의 수율은, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산에 대하여 약 92%였다.

[0934] (예비 농축 공정)

[0935] 다음으로 도 3에 나타내는 장치를 사용하여 예비 농축 공정을 행했다. 상기 공정에서 저장조(1103)에 회수한 반응액을, 라인(31)을 통해서 약 15 kg/Hr로 박막 증발기(301)에 공급했다. 박막 증발기(301)는 재킷 온도를 190℃, 내부의 압력을 2 kPa로 했다. 박막 증발기(301)에서 생성한 기상 성분은 응축기(302)로 응축하여, 저장조(304)에 회수했다. 회수물은 4-도데실페놀이였다. 한편, 박막 증발기(301)의 액상 성분은, 라인(32)을 거쳐 저장조(303)에 약 3 kg/Hr로 회수했다.

[0936] (열분해 공정)

[0937] 도 12에 나타내는 장치를 사용하여 열분해 공정을 행했다. 박막 증발기(1201)의 내부 압력을 1 kPa로 하고, 재킷 온도를 250℃로 했다. 분리탑(1203)의 탑정상 압력을 0.5 kPa로 하고, NeoSK-OIL1300을 사용하여 전환류 상태로 했다. 라인(C1)으로부터 저장조(303)에 회수한 반응액을 약 3 kg/Hr로 공급하고, 라인(C2)으로부터 NeoSK-OIL1300을 약 1 kg/Hr로 공급하고, 박막 증발기(1201)로 N-치환 카르바메이트의 열분해를 행했다. 액상 성분은 라인(C3)으로부터 회수하고, 한쪽의, 이소포론디아소시아네이트를 포함하는 기상 성분을 라인(C4)에 의해 회수하여, 분리탑(1203)에 공급했다. 분리탑(1203)에서 증류 분리에 필요한 열량은 리보일러(1204)로부터 공급하고, 탑바닥 성분을 라인(C5)으로부터 회수했다. 분리탑(1203)에서 탑정상으로부터 회수한 기상 성분을 응축기(1202)로 응축함으로써 이소포론디아소시아네이트와 NeoSK-OIL1300을 회수하고, 라인(C6)을 거쳐 분리탑(1206)에 공급하고, 그 분리탑(1206)에서 증류 분리를 행했다. 증류 분리에 필요한 열량은 리보일러(1207)로부터 공급했다. 분리탑(1206)의 중단에 구비하는 라인(C9)으로부터 이소포론디아소시아네이트를 회수했다. 분리탑(1206)에서 탑바닥부에 분리된 NeoSK-OIL1300은 라인(C8)을 거쳐 저장조(1208)에 회수되고, 라인(C2)을 거쳐 다시 박막 증발

기(1201)에 공급되었다. 분리탑(1206)의 탑정상으로부터 회수한 기상 성분은 응축기(1205)로 응축하고, 라인(C7)으로부터 회수했다.

[0938] (기상 성분의 회수)

[0939] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 4-도데실페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 4-도데실페놀, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 15℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 4-도데실페놀과 요소의 혼합물이었다.

[0940] (흡수 공정, 4-도데실페놀의 분리 공정, 방산 공정)

[0941] 도 10에 나타내는 장치를 사용하여 실시예 7과 동일한 방법을 행했다. 라인(A4)으로부터 4-도데실페놀로 이루어진 유기상을 회수하고, 카르바메이트화 공정의 원료로서 재이용했다. 또한, 라인(A7)으로부터 암모니아를 회수했다.

[0942] 방산탑(1004)의 바닥부로부터 회수한 물은 라인(A8), 열교환기(1008) 등을 거쳐 라인(A9)으로부터 흡수탑(1001)에 공급했다. 일부는 라인(A11)으로부터 추출하는 동시에 동량의 물을 라인(A10)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행했다. 라인(A11)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다.

[0943] [실시예 9]

[0944] (N-무치환 카르바메이트의 제조)

[0945] 도 13에 나타내는 장치를 사용하여 N-무치환 카르바메이트를 제조했다. 교반조(1301)에, 라인(D0)으로부터 요소 3.1 kg을 투입하고, 라인(D1)으로부터 페놀 48.6 kg을 투입했다. 그 교반조(1301)를 200℃로 가열하고, 교반하면서 반응을 행했다. 라인(D2)으로부터 기상 성분을 추출하고, 응축기(1302)로 응축하고, 그 응축액은 기액 분리기(1303)를 거쳐 교반조(1301)에 공급했다. 기액 분리기(1303)로 분리된 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분은, 라인(D4)으로부터 추출하여, 후술하는 흡수 공정에 이용했다. 약 5시간 반응을 행한 후, 반응액을 라인(D3)으로부터 추출하고, 저장조(1304)에 회수했다. 상기 반응액은 카르바민산페닐을 포함하며, 요소에 대한 수율은 약 70%였다.

[0946] (카르바메이트화 공정)

[0947] 도 9에 나타내는 장치를 사용하여 카르바메이트화 공정을 행했다. 요소와 2-이소프로필페놀 대신에 상기 공정에서 저장조(1304)에 회수한 반응액을 사용하고, 핵사메틸렌디아민 대신 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 2.2 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 7과 동일한 방법을 행하여, 1-우레이도-(3-아미노카르보닐아미노메틸)-3,5,5-트리메틸시클로헥산을 포함하는 반응액을 얻었다.

[0948] 미리 다단 증류탑(903)의 탑바닥에 페놀을 넣고, 탑바닥 온도를 220℃로 하여 탑 내를 페놀의 전환류 상태로 했다. 탑정상에서의 압력은 약 0.2 MPa였다. 여기에, 라인(95)으로부터 기액 분리후의 반응액을 약 2.0 kg/Hr로 투입하고, 4-도데실페놀 대신에 페놀을 사용하고, 실시예 7과 동일한 방법을 행하여, 라인(99)을 거쳐 저장조(907)에 회수했다. 상기 반응액에는, 상기 공정의 목적 화합물인 N-치환 카르바메이트 외에, 요소 결합을 갖는 다량체가 포함되어 있고, N-치환 카르바메이트의 수율은, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산에 대하여 약 72%였다.

[0949] (카르바메이트 재생 공정)

[0950] 도 11에 나타내는 장치를 사용하고, 요소 대신에 탄산디페닐을 2.8 kg 투입하고, 교반조(1101)를 220℃로 가열하고, 내부를 0.2 MPa로 한 것 외에는 실시예 8의 카르바메이트 재생 공정과 동일한 방법을 행했다. 3시간 반응을 행한 후, 라인(B3)으로부터 저장조(1103)에 반응액을 회수했다. 상기 반응액에 포함되는 N-치환 카르바메이트의 수율은, 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산에 대하여 약 97%였다.

[0951] (예비 농축 공정)

[0952] 도 3에 나타내는 장치를 사용하여, 실시예 8의 예비 농축 공정과 동일한 방법을 행했다.

[0953] (열분해 공정)

[0954] 도 4에 나타내는 장치를 사용하고, 실시예 6과 동일한 방법을 행하여, 라인(47)으로부터 이소포론다이소시아네

이트를 회수했다.

[0955] (기상 성분의 회수)

[0956] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 페놀, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 40℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 페놀과 요소의 혼합물이었다.

[0957] (흡수 공정, 페놀의 분리 공정, 방산 공정)

[0958] 도 10에 나타내는 장치를 사용하고, 라인(A12)으로부터 톨루엔을 약 1 kg/Hr로 공급한 것 외에는 실시예 7과 동일한 방법을 행했다. 라인(A4)으로부터 페놀과 톨루엔을 함유하는 혼합액을 회수하고, 증류탑에서 증류 분리를 행하여 얻어진 페놀과 톨루엔은, 각각 카르바메이트화 공정의 원료, 라인(A12)의 피드액으로서 재이용했다. 또한, 라인(A7)으로부터 암모니아를 회수했다.

[0959] 방산탑(1004)의 바닥부로부터 회수한 물은 라인(A8), 열교환기(1008) 등을 거쳐 라인(A9)으로부터 흡수탑(1001)에 공급했다. 일부는 라인(A11)으로부터 추출하는 동시에 동량의 물을 라인(A10)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행했다. 라인(A11)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다.

[0960] [실시예 10]

[0961] (카르바메이트화 공정)

[0962] 도 9에 나타내는 장치를 사용하여 카르바메이트화 공정을 행했다. 요소 1.8 kg을 사용하고, 2-이소프로필페놀 대신에 3-메틸-1-부탄올 39.0 kg을 사용하고, 헥사메틸렌디아민 1.1 kg을 사용한 것 외에는 실시예 7과 동일한 방법을 행하여, 1,6-헥사메틸렌디아민을 포함하는 반응액을 얻었다.

[0963] 다음으로, 다단 증류탑(903)의 탑바닥에, 미리 3-메틸-1-부탄올을 넣고, 탑바닥 온도를 200℃, 탑정상 압력을 1.3 MPa로 하여 탑 내를 3-메틸-1-부탄올로 전환류 상태로 했다. 여기에, 라인(95)으로부터 기액 분리후의 반응액을 약 1.0 kg/Hr로 공급하고, 탑바닥부의 라인(96)으로부터 3-메틸-1-부탄올을 약 3.1 kg/Hr로 공급했다. 라인(98)으로부터, 응축기(904)에서 얻어진 3-메틸-1-부탄올과 요소의 혼합액을 공급했다. 다단 증류탑(903)의 바닥부로부터 반응액을 추출하고, 라인(99)을 거쳐 저장조(907)에 회수했다.

[0964] (예비 농축 공정)

[0965] 다음으로 도 14에 나타내는 장치를 사용하여 예비 농축 공정을 행했다. 카르바메이트화 공정에서 저장조(907)에 회수한 반응액을, 라인(D11)을 통해서 약 10 kg/Hr로 예비 농축기(1401)에 공급했다. 예비 농축기(1401)는 폴링 필름형 증발기이며, 재킷 온도를 150℃, 내부의 압력을 80 kPa로 했다. 예비 농축기(1401)에서 생성한 기상 성분은 라인(D13)을 거쳐 응축기(1403)로 응축하여, 저장조(1404)에 회수했다. 회수물은 3-메틸-1-부탄올과 카르바민산(3-메틸부틸)의 혼합물이었다. 한편, 예비 농축기(1401)의 액상 성분은, 라인(D12)을 거쳐 저장조(1402)에 약 1 kg/Hr로 회수했다. 저장조(1402)의 회수액을 분석한 바, 1,6-헥산디일-디(카르바민산(3-메틸부틸))이 헥사메틸렌디아민에 대하여 수율 95%로 생성되었다.

[0966] (에스테르 교환 공정)

[0967] 도 15에 나타내는 장치를 사용하여 에스테르 교환 공정을 행했다. 연속 다단 증류탑(1501)은 라시히링을 충전한 충전탑이며, 미리 탑바닥부에 4-노닐페놀을 공급하여, 탑 내를 4-노닐페놀의 전환류 상태로 했다. 필요한 열량은 리보일러(1502)로부터 공급했다. 탑바닥 온도는 220℃였다. 예비 농축 공정에서 저장조(1402)에 회수한 액을 라인(E1)으로부터 약 1 kg/Hr로 공급하고, 라인(E5)으로부터 4-노닐페놀을 약 2 kg/Hr로 공급했다. 라인(E4)은 라인(E1)으로부터의 반응액 공급이 개시되는 동시에 폐지되었다. 탑정상으로부터 3-메틸-1-부탄올을 주성분으로 하는 기상 성분을 추출하고, 라인(E3)을 거쳐, 응축기(1503)로 응축하여 저장조(1504)에 회수했다. 한편, 탑바닥부로부터 반응액을 추출하고, 라인(E2)을 거쳐 저장조(1505)에 약 2.1 kg/Hr로 회수했다. 저장조(1505) 회수액을 분석한 바, 1,6-헥산디일-디(카르바민산(4-노닐페닐))이 1,6-헥산디일-디(카르바민산(3-메틸부틸))에 대하여 수율 95%로 생성되었다.

[0968] (열분해 공정)

- [0969] 도 16에 나타내는 장치를 사용하여 열분해 공정을 행했다. 열분해 반응기(1601, 1602)는 모두 박막 증발기이며, 내부 압력을 1 kPa로 하고, 재킷 온도를 250℃로 했다. 분리탑(1603)의 탑정상 압력을 0.5 kPa로 하여, 헥사데칸의 전환류 상태로 하고, 라인(F0)으로부터 저장조(1505)에 회수한 반응액을 약 2.1 kg/Hr로 공급하고, 라인(F1)으로부터 헥사데칸을 약 1 kg/Hr로 공급했다. 열분해 반응기(1601)의 액상 성분은 라인(F3)을 거쳐 연속적으로 열분해 반응기(1602)에 공급했다. 열분해 반응기(1602)의 바닥부로부터 회수되는 액상 성분을 라인(F5)으로부터 회수했다. 열분해 반응기에서 생성한 기상 성분은, 라인(F2, F3)으로부터 열분해 반응기로부터 추출하고, 라인(F6, F4)을 거쳐 분리탑(1603)에 공급했다. 증류 분리에 필요한 열량은 리보일러(1605)로부터 공급하고, 탑바닥 성분을 라인(F8)으로부터 회수했다. 분리탑(1603)의 탑정상으로부터 헥사메틸렌디이소시아네이트를 포함하는 성분을 회수하고, 응축기(1604)로 응축한 후, 라인(F7)을 거쳐 분리탑(1607)에 공급했다. 증류 분리에 필요한 열량을 리보일러(1608)로부터 공급하고, 분리탑(1607)에서 헥사메틸렌디이소시아네이트의 증류 분리를 행하고, 분리탑(1607)의 중단에 구비하는 라인(F10)으로부터 헥사메틸렌디이소시아네이트를 회수했다. 분리탑(1607)의 탑정상으로부터 회수한 기상 성분은 응축기(1606)로 응축한 후, 라인(F9)으로부터 회수했다. 분리탑(1607)의 탑바닥으로부터 회수되는 헥사데칸을 포함하는 성분은 라인(F11)을 거쳐 저장조(1609)에 회수하고, 라인(F1)을 거쳐 리사이클했다.
- [0970] (기상 성분의 회수)
- [0971] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 3-메틸-1-부탄올과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 3-메틸-1-부탄올, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 종형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 -5℃의 냉매를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 3-메틸-1-부탄올과 요소를 포함하는 혼합물이었다.
- [0972] (흡수 공정, 3-메틸-1-프로판올의 분리 공정, 방산 공정)
- [0973] 도 17에 나타내는 장치를 사용했다. 미응축의 기상 성분은 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분이며, 그 기상 성분을 라인(G0)을 거쳐 가스 흡수탑(1701)에 공급했다. 가스 흡수탑(1701)은 충전탑이며, 라인(G4)으로부터 10℃의 암모니아수를 약 10 kg/Hr로 공급했다. 가스 흡수탑(1701)의 탑정상으로부터는, 미량의 암모니아(가스 흡수탑(1701) 바닥부로부터 회수되는 암모니아에 대하여 0.5% 미만)와 물을 기상 성분으로서 라인(G1)으로부터 회수하고, 압력 조정을 위한 펌프(1702)를 거쳐 라인(G2)으로부터 추출했다. 암모니아를 흡수한 액은 가스 흡수탑(1701)의 바닥부로부터 라인(G3)을 거쳐 회수하고, 도중에 열교환기(1704)와 가열기(1707)와 라인(G6)을 거쳐 방산탑(1706)에 공급했다. 방산탑(1706)은 헬리팩이 충전된 충전탑이고, 내부 압력은 미가압(약 0.12 MPa), 탑바닥부의 온도는 110℃로 했다. 필요한 열량은 리보일러(1708)로부터 공급했다. 발생한 암모니아는 응축기(1705)로 물 등의 동반 성분을 응축한 후, 라인(G7)으로부터 추출하여 회수했다. 그 암모니아를 가스 크로마토그래피로 분석한 바, 그 암모니아에 포함되는 메탄 및 아르곤은 검출 하한계(0.05 wt%) 이하였다.
- [0974] 방산탑(1706)의 바닥부로부터 회수한 물은 라인(G8)을 거쳐 액액 분리기(1709)에 공급했다. 액액 분리기(1709)로 3-메틸-1-프로판올을 포함하는 유기상과 수상을 분리하고, 수상을 라인(G5)으로부터 추출했다. 유기상은 라인(G14)으로부터 추출하고, 회수한 3-메틸-1-부탄올을 카르바메이트화 공정에 리사이클했다.
- [0975] 라인(G5)의 도중에 구비하는 라인(G12)으로부터 흡수액의 일부를 추출하는 동시에, 동량의 1 wt% 암모니아수를 라인(G13)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행했다. 라인(G13)으로부터 공급하는 암모니아수는, 기액 분리기(1710)의 액과 라인(G11)으로부터 공급되는 물에 의해 농도 조정을 행했다. 라인(G12)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다.
- [0976] 라인(G5)의 흡수액은 열교환기(1704, 1703)와 라인(G4)을 거쳐 흡수탑(1701)에 공급되었다.
- [0977] [실시예 11]
- [0978] (카르바메이트화 공정)
- [0979] 요소 2.3 kg, 2-이소프로필페놀 대신에 4-(α , α -디메틸벤질)페놀 26.0 kg, 헥사메틸렌디아민 1.5 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 7과 동일한 방법을 행하여, 1,6-헥사메틸렌디아우레아를 포함하는 반응액을 얻었다. 계속해서, 4-페닐페놀 대신에 4-(α , α -디메틸벤질)페놀을 약 3.0 kg/Hr로 라인(96)으로부터 공급하고(도 9), 저장조(905)에 요소와 4-(α , α -디메틸벤질)페놀의 혼합액(요소 농도 : 약 10 중량%)을 주입한 것 외에는, 실시예 7의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(907)에 회수했다.

- [0980] (예비 농축 공정)
- [0981] 다음으로 도 14에 나타내는 장치를 사용하여 예비 농축 공정을 행했다. 그 예비 농축기(1401)는 폴링 필름형 증발기이며, 재킷 온도를 250℃, 내부의 압력을 3 kPa로 했다. 카르바메이트화 공정에서 저장조(907)에 회수한 반응액을, 라인(D11)을 통해서 약 10 kg/Hr로 예비 농축기(1401)에 공급했다. 생성한 기상 성분은 라인(D13)으로부터 추출하고, 후술하는 열분해 공정에서 얻어진 기상 성분과 함께 증류탑에서 응축하고, 도 3의 저장조(304)에 회수했다. 회수물은 4-페닐페놀이였다. 한편, 박막 증발기(301)의 액상 성분은, 라인(32)을 거쳐 저장조(303)에 약 3.5 kg/Hr로 회수했다.
- [0982] (열분해 공정)
- [0983] 도 18에 나타내는 장치를 사용하여 열분해 공정을 행했다. 열분해 반응기(1801, 1802)는 모두 폴링 필름형 증발기이며, 내부 압력을 1 kPa로 하고, 재킷 온도를 250℃로 했다. 분리탑(1803)의 탑정상 압력을 0.5 kPa로 하여, 벤질톨루엔의 전환류 상태로 하고, 라인(H0)으로부터 저장조에 회수한 반응액을 약 2.1 kg/Hr로 공급하고, 라인(H11)으로부터 벤질톨루엔을 약 1 kg/Hr로 공급했다. 열분해 반응기(1801)의 액상 성분은 라인(H3)을 거쳐 연속적으로 열분해 반응기(1802)에 공급했다. 열분해 반응기(1802) 바닥부의 액상 성분은 라인(H5)으로부터 회수했다. 열분해 반응기에서 생성한 기상 성분은, 라인(H2, H3)으로부터 열분해 반응기로부터 추출하고, 라인(H6, H4)을 거쳐 분리탑(1803)에 공급했다. 리보일러(1805)로부터 증류 분리에 필요한 열량을 공급하고, 분리탑(1803)의 탑정상으로부터 헥사메틸렌디이소시아네이트를 포함하는 성분을 회수하고, 응축기(1804)로 응축한 후, 라인(H7)을 거쳐 분리탑(1807)에 공급했다. 분리탑(1803)의 탑바닥 성분은 라인(H8)으로부터 회수했다. 분리탑(1807)에서 헥사메틸렌디이소시아네이트의 증류 분리를 행했다. 증류 분리에 필요한 열량은 리보일러(1808)로부터 공급하고, 분리탑(1807)의 중단에 구비하는 라인(H10)으로부터 헥사메틸렌디이소시아네이트를 회수했다. 탑정상의 기상 성분은 응축기(1806)로 응축한 후, 라인(H9)으로부터 회수했다.
- [0984] (기상 성분의 회수)
- [0985] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 4-(α , α -디메틸벤질)페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이였다. 응축기(904)는, 4-(α , α -디메틸벤질)페놀, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 종형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 15℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 4-(α , α -디메틸벤질)페놀과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(98)을 거쳐 다시 다단 증류탑(903)에 공급했다.
- [0986] (흡수 공정, 4-(α , α -디메틸벤질)페놀의 분리 공정, 방산 공정)
- [0987] 도 17에 나타내는 장치를 사용한 것 외에는 실시예 10과 동일한 방법을 행하여, 생성한 암모니아를 라인(G7)으로부터 추출하여 회수했다. 방산탑(1706)의 바닥부로부터 회수한 물은 라인(G8)을 거쳐 액액 분리기(1709)에 공급했다. 액액 분리기(1709)로 4-(α , α -디메틸벤질)페놀을 포함하는 유기상과 수상을 분리하고, 수상을 라인(G5)으로부터 추출했다. 유기상은 라인(G12)으로부터 추출하고, 회수한 4-(α , α -디메틸벤질)페놀을 카르바메이트화 공정에 리사이클했다.
- [0988] 라인(G5)의 도중에 구비하는 라인(G12)으로부터 흡수액의 일부를 추출하는 동시에, 동량의 1 wt% 암모니아수를 라인(G11)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행했다. 라인(G12)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다.
- [0989] 라인(G5)의 흡수액은 열교환기(1704, 1703)를 거쳐 흡수탑(1701)에 공급되었다.
- [0990] [실시예 12]
- [0991] (카르바메이트화 공정)
- [0992] 도 2에 나타내는 장치를 사용하여 카르바메이트화 공정을 행했다. 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 대신에 2,4-톨루엔디아민 1.6 kg, 요소 1.8 kg, 1-부탄올 29.0 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 2의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(205)에 회수했다.
- [0993] (예비 농축 공정)
- [0994] 도 3에 나타내는 장치를 사용하여, 실시예 2의 예비 농축 공정과 동일한 방법을 행했다.
- [0995] (열분해 공정)

- [0996] 도 4에 나타내는 장치를 사용하고, 디벤질에테르 대신에 벤질톨루엔을 사용한 것 외에는, 실시예 2의 열분해 공정과 동일한 방법을 행하여, 라인(47)으로부터 2,4-톨루엔디이소시아네이트를 회수했다.
- [0997] (기상 성분의 회수)
- [0998] 한편, 도 2의 연속 다단 증류탑(201)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(23)을 거쳐 응축기(203)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 1-부탄올과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(203)는, 1-부탄올과, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 종형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 0℃의 냉매를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 1-부탄올과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(24)을 거쳐 다시 연속 다단 증류탑(201)에 공급했다.
- [0999] (흡수 공정, 방산 공정)
- [1000] 도 5에 나타내는 장치를 사용하고, 실시예 2의 흡수 공정, 방산 공정과 동일한 방법을 행하여, 생성한 암모니아를 라인(55)으로부터 회수했다.
- [1001] (1-부탄올의 분리)
- [1002] 계속해서 도 5의 장치를 이용했다. 방산탑(503)의 탑바닥액은 1-부탄올과 물과 소량의 암모니아를 포함하는 혼합물이며, 그 혼합물을 라인(56)을 통하여 증류탑(506)에 공급하여, 1-부탄올과 물의 증류 분리를 행했다. 증류탑(506)의 탑정상으로부터 물(소량의 암모니아를 포함한다)을 회수했다. 그 물은, 라인(57, 54)을 거쳐, 도중에 라인(59)으로부터 기액 분리기(511)에 회수한 암모니아수를 첨가하여 암모니아 농도의 조정을 행한 후, 흡수탑(501)에 순환했다.
- [1003] [실시예 13]
- [1004] (카르바메이트화 공정)
- [1005] 요소 1.6 kg, 2-이소프로필페놀 대신에 페놀 23.0 kg, 헥사메틸렌디아민 1.4 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 7과 동일한 방법을 행하여, 1,6-헥사메틸렌디아우레아를 포함하는 반응액을 얻었다.
- [1006] 상기 반응액을 도 9의 라인(95)으로부터 다단 증류탑(903)에 약 2.0 kg/Hr로 공급하고, 4-페닐페놀 대신에 페놀을 약 1.5 kg/Hr로 라인(96)으로부터 공급하고, 저장조(905)에 요소와 페놀의 혼합액(요소 농도 : 약 15 중량%)을 주입한 것 외에는, 실시예 7의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 약 2.3 kg/Hr로 저장조(907)에 회수했다.
- [1007] (예비 농축 공정)
- [1008] 다음으로 도 14에 나타내는 장치를 사용하여 예비 농축 공정을 행했다. 그 예비 농축기(1401)는 폴링 필름형 증발기이며, 재킷 온도를 250℃, 내부의 압력을 3 kPa로 했다. 카르바메이트화 공정에서 저장조(907)에 회수한 반응액을, 라인(D11)을 통해서 약 10 kg/Hr로 예비 농축기(1401)에 공급했다. 생성한 기상 성분은 라인(D13)으로부터 추출하고, 후술하는 열분해 공정에서 얻어진 기상 성분과 함께 증류탑에서 응축하여, 도 3의 저장조(304)에 회수했다. 회수물은 페놀이였다. 한편, 박막 증발기(301)의 액상 성분은, 라인(32)을 거쳐 저장조(303)에 약 2.5 kg/Hr로 회수했다. 1,6-헥산디일-디(카르바민산페닐)이 헥사메틸렌디아민에 대하여 수율 96%로 얻어졌다.
- [1009] (에스테르 교환 공정)
- [1010] 도 15에 나타내는 장치를 사용하고, 4-노닐페놀 대신에 2,4-디(α, α-디메틸벤질)페놀을 사용하고, 탑바닥 온도를 250℃로 하고, 라인(E5)으로부터 2,4-디(α, α-디메틸벤질)페놀을 약 4.2 kg/Hr로 공급한 것 외에는, 실시예 7의 에스테르 교환 공정과 동일한 방법을 행했다. 저장조(1505) 회수액을 분석한 바, 1,6-헥산디일-디(카르바민산(2,4-디(α, α-디메틸벤질)페닐))이 1,6-헥산디일-디(카르바민산페닐)에 대하여 수율 93%로 생성되었다.
- [1011] (열분해 공정)
- [1012] 도 16에 나타내는 장치를 사용하고, 열분해 반응기(1601, 1602)의 내부 압력을 0.5 kPa로 하고, 재킷 온도를 250℃로 하고, 분리탑(1603)의 탑정상 압력을 0.2 kPa로 한 것 외에는, 실시예 10의 열분해 공정과 동일한 방법을 행하여, 분리탑(1607)의 중단에 구비하는 라인(F10)으로부터 헥사메틸렌디이소시아네이트를 회수했다.
- [1013] (기상 성분의 회수)

- [1014] 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 페놀, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 40℃의 냉매를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 페놀과 요소를 포함하는 혼합물이었다.
- [1015] (흡수 공정, 방산 공정)
- [1016] 도 5에 나타내는 장치를 사용하고, 라인(54)으로부터 10℃의 물을 약 30 kg/Hr로 공급한 것 외에는, 실시예 2의 흡수 공정, 방산 공정과 동일한 방법을 행하여, 발생한 암모니아를 라인(55)으로부터 회수했다.
- [1017] (페놀의 분리)
- [1018] 계속해서 도 5의 장치를 이용하여 실시예 2와 동일한 방법을 행했다. 증류탑(506)의 탑정상으로부터 물(소량의 암모니아를 포함함)을 회수했다. 그 물은, 라인(57, 54)을 거쳐 흡수탑(501)에 순환했다. 증류탑(506)의 탑바닥으로부터 라인(58)을 거쳐 페놀을 회수하고, 카르바메이트화 공정의 원료로서 재이용했다.
- [1019] [실시예 14]
- [1020] (카르바메이트화 공정)
- [1021] 도 2에 나타내는 장치를 사용하여 카르바메이트화 공정을 행했다. 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로hexan 대신에 헥사메틸렌디아민 1.5 kg, 요소 2.9 kg, 1-부탄올 대신에 p-도데실페놀 32.0 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 2의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(205)에 회수했다.
- [1022] (예비 농축 공정)
- [1023] 도 3에 나타내는 장치를 사용하여, 실시예 2의 예비 농축 공정과 동일한 방법을 행했다.
- [1024] (열분해 공정)
- [1025] 도 4에 나타내는 장치를 사용하고, 디벤질에테르 대신에 헥사데칸을 사용한 것 외에는, 실시예 2의 열분해 공정과 동일한 방법을 행하여, 라인(47)으로부터 헥사메틸렌디아소시아네이트를 회수했다.
- [1026] (기상 성분의 회수)
- [1027] 한편, 도 2의 연속 다단 증류탑(201)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(23)을 거쳐 응축기(203)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, p-도데실페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(203)는, p-도데실페놀과, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 10℃의 냉각수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 p-도데실페놀과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(24)을 거쳐 다시 연속 다단 증류탑(201)에 공급했다.
- [1028] (흡수 공정, 방산 공정)
- [1029] 도 5에 나타내는 장치를 사용하여, 실시예 2의 흡수 공정, 방산 공정과 동일한 방법을 행하고, 생성한 암모니아를 라인(55)으로부터 회수했다.
- [1030] (p-도데실페놀의 분리)
- [1031] 계속해서 도 5의 장치를 이용했다. 방산탑(503)의 탑바닥액은 p-도데실페놀과 물과 소량의 암모니아를 포함하는 혼합물이며, 그 혼합물을 라인(56)을 통하여 증류탑(506)에 공급하여, p-도데실페놀과 물의 증류 분리를 행했다. 증류탑(506)의 탑정상으로부터 물(소량의 암모니아를 포함함)을 회수했다. 그 물은, 라인(57, 54)을 거쳐, 도중에 라인(59)으로부터 기액 분리기(511)에 회수한 암모니아수를 첨가하여 암모니아 농도의 조정을 행한 후, 흡수탑(501)에 순환했다.
- [1032] [실시예 15]
- [1033] (카르바메이트화 공정)
- [1034] 도 2에 나타내는 장치를 사용하여 카르바메이트화 공정을 행했다. 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로hexan 대신에 헥사메틸렌디아민 1.9 kg, 요소 3.2 kg, 1-부탄올 대신에 2,4-디-tert-아밀페놀 53.0 kg을 사용한

것 외에는, 실시예 2의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(205)에 회수했다.

[1035] (예비 농축 공정)

[1036] 도 3에 나타내는 장치를 사용하여, 실시예 2의 예비 농축 공정과 동일한 방법을 행했다.

[1037] (열분해 공정)

[1038] 도 4에 나타내는 장치를 사용하여, 디벤질에테르 대신에 펜타데칸을 사용한 것 외에는, 실시예 2의 열분해 공정과 동일한 방법을 행하여, 라인(47)으로부터 헥사메틸렌다이소시아네이트를 회수했다.

[1039] (기상 성분의 회수)

[1040] 한편, 도 2의 연속 다단 증류탑(201)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(23)을 거쳐 응축기(203)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 2,4-디-tert-아밀페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(203)는, 2,4-디-tert-아밀페놀과, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셸 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셸측에 약 25℃의 냉각수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 2,4-디-tert-아밀페놀과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(24)을 거쳐 다시 연속 다단 증류탑(201)에 공급했다.

[1041] (흡수 공정, 방산 공정)

[1042] 도 5에 나타내는 장치를 사용하고, 실시예 2의 흡수 공정, 방산 공정과 동일한 방법을 행하여, 생성한 암모니아를 라인(55)으로부터 회수했다.

[1043] (2,4-디-tert-아밀페놀의 분리)

[1044] 계속해서 도 5의 장치를 이용했다. 방산탑(503)의 탑바닥액은 2,4-디-tert-아밀페놀과 물과 소량의 암모니아를 포함하는 혼합물이며, 그 혼합물을 라인(56)을 통하여 증류탑(506)에 공급하여, 2,4-디-tert-아밀페놀과 물의 증류 분리를 행했다. 증류탑(506)의 탑정상으로부터 물(소량의 암모니아를 포함함)을 회수했다. 그 물은, 라인(57, 54)을 거쳐, 도중에 라인(59)으로부터 기액 분리기(511)에 회수한 암모니아수를 첨가하여 암모니아 농도의 조정을 행한 후, 흡수탑(501)에 순환했다.

[1045] [실시예 16]

[1046] (카르바메이트화 공정)

[1047] 도 2에 나타내는 장치를 사용하여 카르바메이트화 공정을 행했다. 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 대신에 헥사메틸렌디아민 1.7 kg, 요소 1.8 kg, 1-부탄올 대신에 히드로퀴논 20.0 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 2의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(205)에 회수했다.

[1048] (예비 농축 공정)

[1049] 도 3에 나타내는 장치를 사용하여, 실시예 2의 예비 농축 공정과 동일한 방법을 행했다.

[1050] (열분해 공정)

[1051] 도 4에 나타내는 장치를 사용하고, 디벤질에테르 대신에 펜타데칸을 사용한 것 외에는, 실시예 2의 열분해 공정과 동일한 방법을 행하여, 라인(47)으로부터 헥사메틸렌다이소시아네이트를 회수했다.

[1052] (기상 성분의 회수)

[1053] 한편, 도 2의 연속 다단 증류탑(201)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(23)을 거쳐 응축기(203)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 히드로퀴논과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(203)는, 히드로퀴논과, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셸 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셸측에 약 175℃의 증기를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 히드로퀴논과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(24)을 거쳐 다시 연속 다단 증류탑(201)에 공급했다.

[1054] (흡수 공정, 방산 공정)

[1055] 도 5에 나타내는 장치를 사용하고, 실시예 2의 흡수 공정, 방산 공정과 동일한 방법을 행하여, 생성한 암모니아를 라인(55)으로부터 회수했다.

- [1056] (히드로퀴논의 분리)
- [1057] 계속해서 도 5의 장치를 이용했다. 방산탑(503)의 탑바닥액은 히드로퀴논과 물과 소량의 암모니아를 포함하는 혼합물이며, 그 혼합물을 라인(56)을 통하여 증류탑(506)에 공급하여, 히드로퀴논과 물의 증류 분리를 행했다. 증류탑(506)의 탑정상으로부터 물(소량의 암모니아를 포함함)을 회수했다. 그 물은, 라인(57, 54)을 거쳐, 도중에 라인(59)으로부터 기액 분리기(511)에 회수한 암모니아수를 첨가하여 암모니아 농도의 조정을 행한 후, 흡수탑(501)에 순환했다.
- [1058] [실시에 17]
- [1059] (카르바메이트화 공정)
- [1060] 도 2에 나타내는 장치를 사용하여 카르바메이트화 공정을 행했다. 1-아미노-3-아미노메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 대신에 헥사메틸렌디아민 1.7 kg, 요소 1.8 kg, 1-부탄올 대신에 2-이소프로필페놀 10.0 kg과 4-페닐페놀 10.0 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 2의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(205)에 회수했다.
- [1061] (예비 농축 공정)
- [1062] 도 3에 나타내는 장치를 사용하여, 실시예 2의 예비 농축 공정과 동일한 방법을 행했다.
- [1063] (열분해 공정)
- [1064] 도 4에 나타내는 장치를 사용하고, 실시예 2의 열분해 공정과 동일한 방법을 행하여, 라인(47)으로부터 헥사메틸렌다이소시아네이트를 회수했다.
- [1065] (기상 성분의 회수)
- [1066] 한편, 연속 다단 증류탑(201)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(23)을 거쳐 응축기(203)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 2-이소프로필페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(203)는, 2-이소프로필페놀과, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 10℃의 냉각수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 2-이소프로필페놀과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(24)을 거쳐 다시 연속 다단 증류탑(201)에 공급했다.
- [1067] (흡수 공정, 방산 공정)
- [1068] 도 5에 나타내는 장치를 사용하고, 실시예 2의 흡수 공정, 방산 공정과 동일한 방법을 행하여, 생성한 암모니아를 라인(55)으로부터 회수했다.
- [1069] (2-이소프로필페놀의 분리)
- [1070] 계속해서 도 5의 장치를 이용했다. 방산탑(503)의 탑바닥액은 2-이소프로필페놀과 물과 소량의 암모니아를 포함하는 혼합물이며, 그 혼합물을 라인(56)을 통하여 증류탑(506)에 공급하여, 2-이소프로필페놀과 물의 증류 분리를 행했다. 증류탑(506)의 탑정상으로부터 물(소량의 암모니아를 포함함)을 회수했다. 그 물은, 라인(57, 54)을 거쳐, 도중에 라인(59)으로부터 기액 분리기(511)에 회수한 암모니아수를 첨가하여 암모니아 농도의 조정을 행한 후, 흡수탑(501)에 순환했다.
- [1071] [실시에 18]
- [1072] (카르바메이트화 공정)
- [1073] 요소 2.1 kg, 2-이소프로필페놀 대신에 p-헵틸페놀 45.0 kg을 사용하고, 헥사메틸렌디아민 2.1 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(907)에 회수했다. N-치환 카르바메이트는 헥사메틸렌디아민에 대하여 약 60%의 수율로 생성되었다.
- [1074] (카르바메이트 재생 공정)
- [1075] 요소 대신에 탄산디부틸을 4.9 kg 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 저장조(1103)에 반응액을 회수했다. 상기 반응액에 포함되는 N-치환 카르바메이트의 수율은, 헥사메틸렌디아민에 대하여 약 90%였다.
- [1076] (예비 농축 공정)

- [1077] 실시예 8과 동일한 방법을 행했다.
- [1078] (열분해 공정)
- [1079] NeoSK-OIL1300 대신에 펜타데칸을 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 라인(C9)으로부터 헥사메틸렌다이소시아네이트를 회수했다.
- [1080] (기상 성분의 회수)
- [1081] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, p-헥틸페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, p-헥틸페놀, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 15℃의 냉각수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 p-헥틸페놀과 요소의 혼합물이었다.
- [1082] (흡수 공정, p-헥틸페놀의 분리 공정, 방산 공정)
- [1083] 도 10에 나타내는 장치를 사용하여 실시예 7과 동일한 방법을 행했다. 라인(A4)으로부터 p-헥틸페놀로 이루어진 유기상을 회수하여, 카르바메이트화 공정의 원료로서 재이용했다. 또한, 라인(A7)으로부터 암모니아를 회수했다. 방산탑(1004)의 바닥부로부터 회수한 물은 라인(A8), 열교환기(1008) 등을 거쳐 라인(A9)으로부터 흡수탑(1001)에 공급했다. 일부는 라인(A11)으로부터 추출하는 동시에 동량의 물을 라인(A10)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행했다. 라인(A11)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다.
- [1084] [실시예 19]
- [1085] (카르바메이트화 공정)
- [1086] 요소 2.7 kg, 2-이소프로필페놀 대신에 2-나프톨 38.0 kg을 사용하고, 헥사메틸렌디아민 1.6 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(907)에 회수했다. N-치환 카르바메이트는 헥사메틸렌디아민에 대하여 약 66%의 수율로 생성되었다.
- [1087] (카르바메이트 재생 공정)
- [1088] 요소 대신에 카르바민산페닐을 6.2 kg 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 저장조(1103)에 반응액을 회수했다. 상기 반응액에 포함되는 N-치환 카르바메이트의 수율은, 헥사메틸렌디아민에 대하여 약 90%였다.
- [1089] (예비 농축 공정)
- [1090] 실시예 8과 동일한 방법을 행했다.
- [1091] (열분해 공정)
- [1092] NeoSK-OIL1300 대신에 펜타데칸을 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 라인(C9)으로부터 헥사메틸렌다이소시아네이트를 회수했다.
- [1093] (기상 성분의 회수)
- [1094] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 2-나프톨과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 2-나프톨, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 120℃의 증기를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 2-나프톨과 요소의 혼합물이었다.
- [1095] (흡수 공정, 방산 공정)
- [1096] 실시예 2(흡수 공정, 방산 공정)와 동일한 방법을 행하여, 암모니아를 라인(55)으로부터 회수했다.
- [1097] (2-나프톨의 분리)
- [1098] 계속해서 도 5의 장치를 이용했다. 방산탑(503)의 탑바닥액은 2-나프톨과 물과 소량의 암모니아를 포함하는 혼합물이며, 그 혼합물을 라인(56)을 통하여 증류탑(506)에 공급하여, 2-나프톨과 물의 증류 분리를 행했다. 증류탑(506)의 탑정상으로부터 물(소량의 암모니아를 포함함)을 회수했다. 그 물은, 라인(57, 54)을 거쳐, 도중에

라인(59)으로부터 기액 분리기(511)에 회수한 암모니아수를 첨가하여 암모니아 농도의 조정을 행한 후, 흡수탑(501)에 순환했다.

- [1099] [실시예 20]
- [1100] (카르바메이트화 공정)
- [1101] 요소 1.0 kg, 2-이소프로필페놀 대신에 2-페닐페놀 32.0 kg을 사용하고, 헥사메틸렌디아민 1.0 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(907)에 회수했다. N-치환 카르바메이트는 헥사메틸렌디아민에 대하여 약 68%의 수율로 생성되었다.
- [1102] (카르바메이트 재생 공정)
- [1103] 요소를 0.5 kg 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 저장조(1103)에 반응액을 회수했다. 상기 반응액에 포함되는 N-치환 카르바메이트의 수율은, 헥사메틸렌디아민에 대하여 약 90%였다.
- [1104] (예비 농축 공정)
- [1105] 실시예 8과 동일한 방법을 행했다.
- [1106] (열분해 공정)
- [1107] NeoSK-OIL1300 대신에 펜타데칸을 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 라인(C9)으로부터 헥사메틸렌디이소시아네이트를 회수했다.
- [1108] (기상 성분의 회수)
- [1109] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 2-페닐페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 2-페닐페놀, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 60℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 2-페닐페놀과 요소의 혼합물이었다.
- [1110] (흡수 공정, 방산 공정)
- [1111] 실시예 2(흡수 공정, 방산 공정)와 동일한 방법을 행하여, 암모니아를 라인(55)으로부터 회수했다.
- [1112] (2-페닐페놀의 분리)
- [1113] 계속해서 도 5의 장치를 이용했다. 방산탑(503)의 탑바닥액은 2-페닐페놀과 물과 소량의 암모니아를 포함하는 혼합물이며, 그 혼합물을 라인(56)을 통하여 증류탑(506)에 공급하여, 2-페닐페놀과 물의 증류 분리를 행했다. 증류탑(506)의 탑정상으로부터 물(소량의 암모니아를 포함함)을 회수했다. 그 물은, 라인(57, 54)을 거쳐, 도중에 라인(59)으로부터 기액 분리기(511)에 회수한 암모니아수를 첨가하여 암모니아 농도의 조정을 행한 후, 흡수탑(501)에 순환했다.
- [1114] [실시예 21]
- [1115] (카르바메이트화 공정)
- [1116] 요소 1.5 kg, 2-이소프로필페놀 대신에 4-에톡시페놀 10.0 kg을 사용하고, 헥사메틸렌디아민 1.0 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(907)에 회수했다. N-치환 카르바메이트는 헥사메틸렌디아민에 대하여 약 77%의 수율로 생성되었다.
- [1117] (카르바메이트 재생 공정)
- [1118] 요소 대신에 탄산디페닐을 2.9 kg 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 저장조(1103)에 반응액을 회수했다. 상기 반응액에 포함되는 N-치환 카르바메이트의 수율은, 헥사메틸렌디아민에 대하여 약 95%였다.
- [1119] (예비 농축 공정)
- [1120] 실시예 8과 동일한 방법을 행했다.
- [1121] (열분해 공정)
- [1122] 상기 예비 농축 공정에서 얻어진 반응액을 사용한 것 외에는 실시예 2와 동일한 방법을 행하여, 라인(47)으로부

터 헥사메틸렌다이소시아네이트를 회수했다.

[1123] (기상 성분의 회수)

[1124] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 4-에톡시페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 4-에톡시페놀, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 종형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 50℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 4-에톡시페놀과 요소의 혼합물이었다.

[1125] (흡수 공정, 4-에톡시페놀의 분리 공정, 방산 공정)

[1126] 도 6에 나타내는 장치를 사용하고, 라인(64)으로부터 공급하는 물을 10℃로 하고, 톨루엔 대신에 크실렌을 사용한 것 외에는, 실시예 3과 동일한 방법을 행했다. 4-에톡시페놀을 주성분으로 하는 유기상은 라인(67)으로부터 회수하여, 크실렌과 4-에톡시페놀을 증류 분리한 후, 각각을 재이용했다. 가스 흡수·액액 분리 장치(601)의 탑정상으로부터는, 미량의 암모니아(가스 흡수·액액 분리 장치(601) 바닥부로부터 회수되는 암모니아에 대하여 0.5% 미만)와 물을 기상 성분으로서 라인(61)으로부터 회수했다. 방산탑(603)에서 발생한 암모니아를 라인(65)으로부터 회수했다. 방산탑(603)의 바닥부로부터 회수한 물은, 일부를 라인(68)으로부터 추출하는 동시에 동량의 물을 라인(69)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행한 후, 라인(64)을 거쳐 가스 흡수·액액 분리 장치(601)에 순환했다. 라인(68)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다.

[1127] [실시예 22]

[1128] (카르바메이트화 공정)

[1129] 요소 1.5 kg, 2-이소프로필페놀 대신에 히드로퀴논 11.0 kg을 사용하고, 헥사메틸렌디아민 1.2 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(907)에 회수했다. N-치환 카르바메이트는 헥사메틸렌디아민에 대하여 약 58%의 수율로 생성되었다.

[1130] (카르바메이트 재생 공정)

[1131] 요소 대신에 탄산디페닐을 1.9 kg 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 저장조(1103)에 반응액을 회수했다. 상기 반응액에 포함되는 N-치환 카르바메이트의 수율은, 헥사메틸렌디아민에 대하여 약 92%였다.

[1132] (예비 농축 공정)

[1133] 실시예 8과 동일한 방법을 행했다.

[1134] (열분해 공정)

[1135] NeoSK-OIL1300 대신에 펜타데칸을 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 라인(C9)으로부터 헥사메틸렌다이소시아네이트를 회수했다.

[1136] (기상 성분의 회수)

[1137] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 히드로퀴논과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 히드로퀴논, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 종형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 170℃의 증기를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 히드로퀴논과 요소의 혼합물이었다.

[1138] (흡수 공정, 방산 공정)

[1139] 실시예 2(흡수 공정, 방산 공정)와 동일한 방법을 행하여, 암모니아를 라인(55)으로부터 회수했다.

[1140] (히드로퀴논의 분리)

[1141] 계속해서 도 5의 장치를 이용했다. 방산탑(503)의 탑바닥액은 히드로퀴논과 물과 소량의 암모니아를 포함하는 혼합물이며, 그 혼합물을 라인(56)을 통하여 증류탑(506)에 공급하여, 히드로퀴논과 물의 증류 분리를 행했다. 증류탑(506)의 탑정상으로부터 물(소량의 암모니아를 포함함)을 회수했다. 그 물은, 라인(57, 54)을 거쳐, 도중에 라인(59)으로부터 기액 분리기(511)에 회수한 암모니아수를 첨가하여 암모니아 농도의 조절을 행한 후, 흡수탑(501)에 순환했다.

- [1142] [실시예 23]
- [1143] (카르바메이트화 공정)
- [1144] 요소 1.6 kg, 2-이소프로필페놀 대신에 2,4-디-tert-아밀페놀 55.0 kg을 사용하고, 헥사메틸렌디아민 1.5 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 7과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(907)에 회수했다. N-치환 카르바메이트는 헥사메틸렌디아민에 대하여 89%의 수율로 생성되었다.
- [1145] (예비 농축 공정)
- [1146] 실시예 8과 동일한 방법을 행했다.
- [1147] (열분해 공정)
- [1148] NeoSK-OIL1300 대신에 헥사데칸을 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 라인(C9)으로부터 헥사메틸렌다이소시아네이트를 회수했다.
- [1149] (기상 성분의 회수)
- [1150] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 2,4-디-tert-아밀페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 2,4-디-tert-아밀페놀, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 170℃의 증기를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 2,4-디-tert-아밀페놀과 요소의 혼합물이었다.
- [1151] (흡수 공정, 2,4-디-tert-아밀페놀의 분리 공정, 방산 공정)
- [1152] 도 10에 나타내는 장치를 사용하여 실시예 7과 동일한 방법을 행했다. 라인(A4)으로부터 2,4-디-tert-아밀페놀로 이루어진 유기상을 회수하여, 카르바메이트화 공정의 원료로서 재이용했다. 또한, 라인(A7)으로부터 암모니아를 회수했다. 방산탑(1004)의 바닥부로부터 회수한 물은 라인(A8), 열교환기(1008) 등을 거쳐 라인(A9)으로부터 흡수탑(1001)에 공급했다. 일부는 라인(A11)으로부터 추출하는 동시에 동량의 물을 라인(A10)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행했다. 라인(A11)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다.
- [1153] [실시예 24]
- [1154] (카르바메이트화 공정)
- [1155] 요소 2.2 kg, 2-이소프로필페놀 대신에 2,4-디-(α , α -디메틸벤질)페놀 100 kg을 사용하고, 헥사메틸렌디아민 1.8 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 7과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(907)에 회수했다. N-치환 카르바메이트는 헥사메틸렌디아민에 대하여 약 91%의 수율로 생성되었다.
- [1156] (예비 농축 공정)
- [1157] 실시예 8과 동일한 방법을 행했다.
- [1158] (열분해 공정)
- [1159] NeoSK-OIL1300 대신에 헵타데칸을 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 라인(C9)으로부터 헥사메틸렌다이소시아네이트를 회수했다.
- [1160] (기상 성분의 회수)
- [1161] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 2,4-디-(α , α -디메틸벤질)페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 2,4-디-(α , α -디메틸벤질)페놀, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 70℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 2,4-디-(α , α -디메틸벤질)페놀과 요소의 혼합물이었다.
- [1162] (흡수 공정, 2,4-디-(α , α -디메틸벤질)페놀의 분리 공정, 방산 공정)
- [1163] 도 17에 나타내는 장치를 사용한 것 외에는 실시예 10과 동일한 방법을 행하여, 생성한 암모니아를 라인(G7)으로부터 추출하여 회수했다.

- [1164] 방산탑(1706)의 바닥부로부터 회수한 물은 라인(G8)을 거쳐 액액 분리기(1709)에 공급했다. 액액 분리기(1709)로 2,4-(α , α -디메틸벤질)페놀을 포함하는 유기상과 수상을 분리하고, 수상을 라인(G5)으로부터 추출했다. 유기상은 라인(G12)으로부터 추출하고, 회수한 2,4-(α , α -디메틸벤질)페놀을 카르바메이트화 공정에 리사이클했다. 라인(G5)의 도중에 구비하는 라인(G12)으로부터 흡수액의 일부를 추출하는 동시에, 동량의 1 wt% 암모니아수를 라인(G11)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행했다. 라인(G12)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다. 라인(G5)의 흡수액은 열교환기(1704, 1703)를 거쳐 흡수탑(1701)에 공급되었다.
- [1165] [실시에 25]
- [1166] (카르바메이트화 공정)
- [1167] 요소 1.5 kg, 2-이소프로필페놀 대신에 2-페닐페놀 320 kg을 사용하고, 헥사메틸렌디아민 1.0 kg을 사용한 것 외에는 실시예 7과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(907)에 회수했다. N-치환 카르바메이트는 헥사메틸렌디아민에 대하여 약 84%의 수율로 생성되었다.
- [1168] (예비 농축 공정)
- [1169] 실시예 8과 동일한 방법을 행했다.
- [1170] (열분해 공정)
- [1171] NeoSK-OIL1300 대신에 헵타데칸을 사용한 것 외에는 실시예 8과 동일한 방법을 행하여, 라인(C9)으로부터 헥사메틸렌다이소시아네이트를 회수했다.
- [1172] (기상 성분의 회수)
- [1173] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 2-페닐페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 2-페닐페놀, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 70℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 2-페닐페놀과 요소의 혼합물이었다.
- [1174] (흡수 공정, 2-페닐페놀의 분리 공정, 방산 공정)
- [1175] 도 17에 나타내는 장치를 사용한 것 외에는 실시예 10과 동일한 방법을 행하여, 생성한 암모니아를 라인(G7)으로부터 추출하여 회수했다. 방산탑(1706)의 바닥부로부터 회수한 물은 라인(G8)을 거쳐 액액 분리기(1709)에 공급했다. 액액 분리기(1709)로 2-페닐페놀을 포함하는 유기상과 수상을 분리하고, 수상을 라인(G5)으로부터 추출했다. 유기상은 라인(G12)으로부터 추출하고, 회수한 2-페닐페놀을 카르바메이트화 공정에 리사이클했다. 라인(G5)의 도중에 구비하는 라인(G12)으로부터 흡수액의 일부를 추출하는 동시에, 동량의 1 wt% 암모니아수를 라인(G11)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행했다. 라인(G12)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다. 라인(G5)의 흡수액은 열교환기(1704, 1703)를 거쳐 흡수탑(1701)에 공급되었다.
- [1176] [실시에 26]
- [1177] (카르바메이트화 공정)
- [1178] 도 9에 나타내는 장치를 사용하고, 요소 4.1 kg, 2-이소프로필페놀 대신에 2-페닐에탄올 33.0 kg, 헥사메틸렌디아민 2.1 kg을 사용한 것 외에는 실시예 7의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행하여, 1,6-헥사메틸렌디아민을 헥사메틸렌디아민에 대하여 수율 약 90%로 얻었다.
- [1179] 다음으로, 4-페닐페놀 대신에 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀을 사용하고, 저장조(905)에 요소와 2-페닐에탄올의 혼합액(요소 농도 : 약 5.8 중량%)을 넣고, 탑바닥부의 라인(96)으로부터 4-페닐페놀 대신에 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀을 약 2.9 kg/Hr로 공급한 것 외에는, 실시예 7과 동일한 방법을 행했다. 다단 증류탑(903)의 바닥부로부터 반응액을 추출하고, 라인(99)을 거쳐 저장조(907)에 회수했다.
- [1180] (예비 농축 공정)
- [1181] 실시예 7과 동일한 방법으로 예비 농축 공정을 행했다.
- [1182] (열분해 공정)
- [1183] 도데칸 대신에 펜타데칸을 사용한 것 외에는 실시예 7의 열분해 공정과 동일한 방법을 행하여, 라인(79)으로부

터 헥사메틸렌다이소시아네이트를 회수했다.

[1184] (기상 성분의 회수)

[1185] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 2-페닐에탄올과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 2-페닐에탄올, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 15℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 2-페닐에탄올과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(98)을 거쳐 다시 다단 증류탑(903)에 공급했다.

[1186] (흡수 공정, 방산 공정)

[1187] 실시예 6과 동일한 방법을 행하여, 암모니아를 라인(85)으로부터 회수했다.

[1188] 방산탑(803)의 바닥부로부터 회수한 물은 2-페닐에탄올과 요소를 포함하며, 그 물의 일부를 라인(87)으로부터 추출하는 동시에 동량의 물을 라인(88)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행한 후, 라인(84)을 거쳐 흡수탑(801)에 순환했다. 라인(87)으로부터 회수한, 2-페닐에탄올과 요소를 포함하는 물은, 증류 분리에 의해 요소를 포함하는 2-페닐에탄올과 물로 분리하고, 각각을 카르바메이트화의 원료, 흡수수로서 재이용했다.

[1189] [실시예 27]

[1190] (카르바메이트화 공정)

[1191] 도 9에 나타내는 장치를 사용하고, 요소 2.4 kg, 2-이소프로필페놀 대신에 이소데실알콜 19.0 kg, 헥사메틸렌디아민 1.3 kg을 사용한 것 외에는 실시예 7의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행하여, 1,6-헥사메틸렌디아민을 헥사메틸렌디아민에 대하여 수율 약 88%로 얻었다.

[1192] 다음으로, 4-페닐페놀 대신에 2-나프톨을 사용하고, 저장조(905)에 요소와 이소데실알콜의 혼합액(요소 농도 : 약 5.6 중량%)을 넣고, 탑바닥부의 라인(96)으로부터 4-페닐페놀 대신에 2-나프톨을 약 2.1 kg/Hr로 공급한 것 외에는, 실시예 7과 동일한 방법을 행했다. 다단 증류탑(903)의 바닥부로부터 반응액을 추출하고, 라인(99)을 거쳐 저장조(907)에 회수했다.

[1193] (예비 농축 공정)

[1194] 실시예 7과 동일한 방법으로 예비 농축 공정을 행했다.

[1195] (열분해 공정)

[1196] 도데칸 대신에 펜타데칸을 사용한 것 외에는 실시예 7의 열분해 공정과 동일한 방법을 행하여, 라인(79)으로부터 헥사메틸렌다이소시아네이트를 회수했다.

[1197] (기상 성분의 회수)

[1198] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 이소데실알콜과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 이소데실알콜, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 15℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 이소데실알콜과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(98)을 거쳐 다시 다단 증류탑(903)에 공급했다.

[1199] (흡수 공정, 방산 공정)

[1200] 실시예 6과 동일한 방법을 행하여, 암모니아를 라인(85)으로부터 회수했다.

[1201] 방산탑(803)의 바닥부로부터 회수한 물은 이소데실알콜과 요소를 포함하며, 그 물의 일부를 라인(87)으로부터 추출하는 동시에 동량의 물을 라인(88)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행한 후, 라인(84)을 거쳐 흡수탑(801)에 순환했다. 라인(87)으로부터 회수한, 이소데실알콜과 요소를 포함하는 물은, 증류 분리에 의해 요소를 포함하는 이소데실알콜과 물로 분리하고, 각각을 카르바메이트화의 원료, 흡수수로서 재이용했다.

[1202] [실시예 28]

- [1203] (카르바메이트화 공정)
- [1204] 도 9에 나타내는 장치를 사용하고, 요소 2.4 kg, 2-이소프로필페놀 대신에 이소데실알콜 19.0 kg, 헥사메틸렌디아민 1.3 kg을 사용한 것 외에는 실시예 7의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행하여, 1,6-헥사메틸렌디아민을 헥사메틸렌디아민에 대하여 수율 약 88%로 얻었다.
- [1205] 다음으로, 4-페닐페놀 대신에 2-나프톨을 사용하고, 저장조(905)에 요소와 이소데실알콜의 혼합액(요소 농도 : 약 5.6 중량%)을 넣고, 탭바닥부의 라인(96)으로부터 4-페닐페놀 대신에 2-나프톨을 약 2.1 kg/Hr로 공급한 것 외에는, 실시예 7과 동일한 방법을 행했다. 다만 증류탑(903)의 바닥부로부터 반응액을 추출하고, 라인(99)을 거쳐 저장조(907)에 회수했다.
- [1206] (예비 농축 공정)
- [1207] 실시예 7과 동일한 방법으로 예비 농축 공정을 행했다.
- [1208] (열분해 공정)
- [1209] 도데칸 대신에 펜타데칸을 사용한 것 외에는 실시예 7의 열분해 공정과 동일한 방법을 행하여, 라인(79)으로부터 헥사메틸렌디아민을 회수했다.
- [1210] (기상 성분의 회수)
- [1211] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 이소데실알콜과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 이소데실알콜, 요소 및/또는 이소시아나산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 15℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 이소데실알콜과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(98)을 거쳐 다시 다단 증류탑(903)에 공급했다.
- [1212] (흡수 공정, 방산 공정)
- [1213] 실시예 6과 동일한 방법을 행하여, 암모니아를 라인(85)으로부터 회수했다.
- [1214] 방산탑(803)의 바닥부로부터 회수한 물은 이소데실알콜과 요소를 포함하며, 그 물의 일부를 라인(87)으로부터 추출하는 동시에 동량의 물을 라인(88)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행한 후, 라인(84)을 거쳐 흡수탑(801)에 순환했다. 라인(87)으로부터 회수한, 이소데실알콜과 요소를 포함하는 물은, 증류 분리에 의해 요소를 포함하는 이소데실알콜과 물로 분리하고, 각각을 카르바메이트화의 원료, 흡수수로서 재이용했다.
- [1215] [실시예 29]
- [1216] (카르바메이트화 공정)
- [1217] 도 9에 나타내는 장치를 사용하여 카르바메이트화 공정을 행했다. 요소 3.9 kg을 교반조(901)에 공급하고, 그 교반조(901)를 150℃로 가열하여 요소를 용융시켰다. 헥사메틸렌디아민 1.0 kg을 라인(92)으로부터 교반조(901)에 약 0.1 kg/Hr로 공급했다. 헥사메틸렌디아민을 전량 공급후 2시간 교반한 후 반응액을 분석한 바, 1,6-헥사메틸렌디아민이 헥사메틸렌디아민에 대하여 수율 약 85%로 생성되었다. 상기 반응액을 라인(93)과 라인(95)을 거쳐 다단 증류탑(903)에 공급했다. 도중에 기액 분리기(902)로 암모니아를 분리하여 라인(94)으로부터 추출했다.
- [1218] 다단 증류탑(903)은, 카스케이드 미니링(등록상표)을 충전재로 하는 증류탑이며, 미리 탭바닥에 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀을 넣고, 탭바닥 온도를 250℃로 하여 탭 내를 전환류 상태로 했다. 여기에, 라인(95)으로부터 기액 분리후의 반응액을 약 0.5 kg/Hr로 투입하고, 탭바닥부의 라인(96)으로부터 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀을 약 3.2 kg/Hr로 공급했다. 라인(98)으로부터, 응축기(904)에서 얻어진 2-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀과 요소의 혼합액을 공급했다. 다만 증류탑(903)의 바닥부로부터 반응액을 추출하고, 라인(99)을 거쳐 저장조(907)에 회수했다.
- [1219] (예비 농축 공정)
- [1220] 실시예 7과 동일한 방법으로 예비 농축 공정을 행했다.
- [1221] (열분해 공정)

- [1222] 도데칸 대신에 펜타데칸을 사용한 것 외에는 실시예 7의 열분해 공정과 동일한 방법을 행하여, 라인(79)으로부터 헥사메틸렌다이소시아네이트를 회수했다.
- [1223] (기상 성분의 회수)
- [1224] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 15℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(98)을 거쳐 다시 다단 증류탑(903)에 공급했다.
- [1225] (흡수 공정, 방산 공정)
- [1226] 실시예 2(흡수 공정, 방산 공정)와 동일한 방법을 행하여, 암모니아를 라인(55)으로부터 회수했다.
- [1227] (4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀의 분리)
- [1228] 계속해서 도 5의 장치를 이용했다. 방산탑(503)의 탑바닥액은 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀과 물과 소량의 암모니아를 포함하는 혼합물이며, 그 혼합물을 라인(56)을 통하여 증류탑(506)에 공급하여, 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀과 물의 증류 분리를 행했다. 증류탑(506)의 탑정상으로부터 물(소량의 암모니아를 포함함)을 회수했다. 그 물은, 라인(57, 54)을 거쳐, 도중에 라인(59)으로부터 기액 분리기(511)에 회수한 암모니아수를 첨가하여 암모니아 농도의 조절을 행한 후, 흡수탑(501)에 순환했다.
- [1229] [실시예 30]
- [1230] (카르바메이트화 공정)
- [1231] 헥사메틸렌디아민을 1.1 kg, 요소를 11 kg 사용한 것 외에는, 실시예 29의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행하여, 1,6-헥사메틸렌디아우레아를 헥사메틸렌디아민에 대하여 수율 약 88%로 얻었다.
- [1232] 이어서, 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀 대신에 4-에톡시페놀을 사용하고, 라인(95)으로부터 1,6-헥사메틸렌디아우레아를 포함하는 반응액을 약 0.3 kg/Hr로 투입하고, 탑바닥부의 라인(96)으로부터 4-에톡시페놀을 약 2.5 kg/Hr로 공급한 것 외에는 실시예 29의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(907)에 회수했다.
- [1233] (예비 농축 공정)
- [1234] 실시예 7과 동일한 방법으로 예비 농축 공정을 행했다.
- [1235] (열분해 공정)
- [1236] 상기 예비 농축 공정에서 얻어진 반응액을 사용한 것 외에는 실시예 2와 동일한 방법을 행하여, 라인(47)으로부터 헥사메틸렌다이소시아네이트를 회수했다.
- [1237] (기상 성분의 회수)
- [1238] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 4-에톡시페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 4-에톡시페놀, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 50℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 4-에톡시페놀과 요소의 혼합물이었다.
- [1239] (흡수 공정, 4-에톡시페놀의 분리 공정, 방산 공정)
- [1240] 도 6에 나타내는 장치를 사용하고, 라인(64)으로부터 공급하는 물을 10℃로 하고, 톨루엔 대신에 크실렌을 사용한 것 외에는, 실시예 3과 동일한 방법을 행했다.
- [1241] 4-에톡시페놀을 주성분으로 하는 유기상은 라인(67)으로부터 회수하여 크실렌과 4-에톡시페놀을 증류 분리한 후, 각각을 재이용했다. 가스 흡수·액액 분리 장치(601)의 탑정상으로부터는, 미량의 암모니아(가스 흡수·액액 분리 장치(601) 바닥부로부터 회수되는 암모니아에 대하여 0.5% 미만)와 물을 기상 성분으로서 라인(61)으로

부터 회수했다.

- [1242] 방산탑(603)에서 발생한 암모니아를 라인(65)으로부터 회수했다. 방산탑(603)의 바닥부로부터 회수한 물은, 일부를 라인(68)으로부터 추출하는 동시에 동량의 물을 라인(69)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행한 후, 라인(64)을 거쳐 가스 흡수·액액 분리 장치(601)에 순환했다. 라인(68)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다.
- [1243] [실시예 31]
- [1244] (카르바메이트화 공정)
- [1245] 헥사메틸렌디아민을 1.1 kg, 요소를 9.2 kg 사용한 것 외에는, 실시예 29의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행하여, 1,6-헥사메틸렌디아민을 헥사메틸렌디아민에 대하여 수율 약 80%로 얻었다.
- [1246] 이어서, 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀 대신에 4-(α , α -디메틸벤질)페놀을 사용하고, 라인(95)으로부터 1,6-헥사메틸렌디아민을 포함하는 반응액을 약 0.3 kg/Hr로 투입하고, 탑바닥부의 라인(96)으로부터 4-(α , α -디메틸벤질)페놀을 약 4.2 kg/Hr로 공급한 것 외에는, 실시예 29의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(907)에 회수했다.
- [1247] (예비 농축 공정)
- [1248] 실시예 7과 동일한 방법으로 예비 농축 공정을 행했다.
- [1249] (열분해 공정)
- [1250] 도데칸 대신에 펜타데칸을 사용한 것 외에는 실시예 7의 열분해 공정과 동일한 방법을 행하여, 라인(79)으로부터 헥사메틸렌디이소시아네이트를 회수했다.
- [1251] (기상 성분의 회수)
- [1252] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 4-(α , α -디메틸벤질)페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 4-(α , α -디메틸벤질)페놀, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 종형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 15℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 4-(α , α -디메틸벤질)페놀과 요소의 혼합물이며, 그 혼합물은, 상기와 같이 라인(98)을 거쳐 다시 다단 증류탑(903)에 공급했다.
- [1253] (흡수 공정, 4-(α , α -디메틸벤질)페놀의 분리 공정, 방산 공정)
- [1254] 도 17에 나타내는 장치를 사용한 것 외에는 실시예 10과 동일한 방법을 행하여, 생성한 암모니아를 라인(67)으로부터 추출하여 회수했다.
- [1255] 방산탑(1706)의 바닥부로부터 회수한 물은 라인(68)을 거쳐 액액 분리기(1709)에 공급했다. 액액 분리기(1709)로 4-(α , α -디메틸벤질)페놀을 포함하는 유기상과 수상을 분리하고, 수상을 라인(65)으로부터 추출했다. 유기상은 라인(612)으로부터 추출하고, 회수한 4-(α , α -디메틸벤질)페놀을 카르바메이트화 공정에 리사이클했다. 라인(65)의 도중에 구비하는 라인(612)으로부터 흡수액의 일부를 추출하는 동시에, 동량의 1 wt% 암모니아수를 라인(611)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행했다. 라인(612)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다. 라인(65)의 흡수액은 열교환기(1704, 1703)를 거쳐 흡수탑(1701)에 공급되었다.
- [1256] [실시예 32]
- [1257] (N-무치환 카르바메이트의 제조)
- [1258] 요소를 3.1 kg 사용하고, 페놀 대신에 4-페닐페놀 35.0 kg 사용한 것 외에는, 실시예 9의 N-무치환 카르바메이트의 제조와 동일한 방법을 행했다. 저장조(1304)에 회수한 반응액은 카르바민산(4-페닐페닐)을 포함하며, 요소에 대한 수율은 약 68%였다.
- [1259] (카르바메이트화 공정)
- [1260] 요소와 2-이소프로필페놀 대신에 상기 공정에서 저장조(1304)에 회수한 반응액을 사용하고, 헥사메틸렌디아민 1.8 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 7과 동일한 방법을 행하여, 1,6-헥사메틸렌디아민을 포함하는 반응액을 얻었다.

- [1261] 라인(95)으로부터 기액 분리후의 반응액을 약 1.8 kg/Hr로 투입하고, 4-도데실페놀 대신에 4-페닐페놀을 사용한 것 외에는, 실시예 7과 동일한 방법을 행하여, 라인(99)을 거쳐 저장조(907)에 회수했다. 상기 반응액에는, 상기 공정의 목적 화합물인 N-치환 카르바메이트 외에, 요소 결합을 갖는 다량체가 포함되어 있고, N-치환 카르바메이트의 수율은, 헥사메틸렌디아민에 대하여 약 70%였다.
- [1262] (카르바메이트 재생 공정)
- [1263] 도 11에 나타내는 장치를 사용하고, 요소 대신에 탄산디페닐을 6.4 kg 투입하고, 교반조(1101)를 220℃로 가열하고, 내부를 0.2 MPa로 한 것 외에는 실시예 8의 카르바메이트 재생 공정과 동일한 방법을 행했다. 3시간 반응을 행한 후, 라인(B3)으로부터 저장조(1103)에 반응액을 회수했다. 상기 반응액에 포함되는 N-치환 카르바메이트의 수율은, 헥사메틸렌디아민에 대하여 약 97%였다.
- [1264] (예비 농축 공정)
- [1265] 도 3에 나타내는 장치를 사용하여, 실시예 8의 예비 농축 공정과 동일한 방법을 행했다.
- [1266] (열분해 공정)
- [1267] 도 4에 나타내는 장치를 사용하고, 실시예 6과 동일한 방법을 행하여, 라인(47)으로부터 헥사메틸렌디이소시아네이트를 회수했다.
- [1268] (기상 성분의 회수)
- [1269] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 4-페닐페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 4-페닐페놀, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 종형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 40℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 4-페닐페놀과 요소의 혼합물이었다.
- [1270] (흡수 공정, 4-페닐페놀의 분리 공정, 방산 공정)
- [1271] 도 17에 나타내는 장치를 사용한 것 외에는 실시예 10과 동일한 방법을 행하여, 생성한 암모니아를 라인(G7)으로부터 추출하여 회수했다.
- [1272] 방산탑(1706)의 바닥부로부터 회수한 물은 라인(G8)을 거쳐 액액 분리기(1709)에 공급했다. 액액 분리기(1709)로 4-페닐페놀을 포함하는 유기상과 수상을 분리하고, 수상을 라인(G5)으로부터 추출했다. 유기상은 라인(G12)으로부터 추출하고, 회수한 2-페닐페놀을 카르바메이트화 공정에 리사이클했다.
- [1273] 라인(G5)의 도중에 구비하는 라인(G12)으로부터 흡수액의 일부를 추출하는 동시에, 동량의 1 wt% 암모니아수를 라인(G11)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행했다. 라인(G12)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다.
- [1274] 라인(G5)의 흡수액은 열교환기(1704, 1703)를 거쳐 흡수탑(1701)에 공급되었다.
- [1275] [실시예 33]
- [1276] (N-무치환 카르바메이트의 제조)
- [1277] 요소를 2.4 kg 사용하고, 페놀 대신에 4-헵틸페놀 39.0 kg 사용한 것 외에는, 실시예 9의 N-무치환 카르바메이트의 제조와 동일한 방법을 행했다. 저장조(1304)에 회수한 반응액은 카르바민산(4-헵틸페닐)을 포함하며, 요소에 대한 수율은 약 71%였다.
- [1278] (카르바메이트화 공정)
- [1279] 요소와 2-이소프로필페놀 대신에 상기 공정에서 저장조(1304)에 회수한 반응액을 사용하고, 헥사메틸렌디아민 1.2 kg을 사용한 것 외에는, 실시예 7과 동일한 방법을 행하여, 1,6-헥사메틸렌디아민을 포함하는 반응액을 얻었다.
- [1280] 라인(95)으로부터 기액 분리후의 반응액을 약 1.0 kg/Hr로 투입하고, 4-페닐페놀 대신에 4-헵틸페놀을 사용한 것 외에는, 실시예 7과 동일한 방법을 행하여, 라인(99)을 거쳐 저장조(907)에 회수했다. 상기 반응액에는, 상기 공정의 목적 화합물인 N-치환 카르바메이트 외에, 요소 결합을 갖는 다량체가 포함되어 있고, N-치환 카르바메이트의 수율은, 헥사메틸렌디아민에 대하여 약 78%였다.

- [1281] (예비 농축 공정)
- [1282] 도 3에 나타내는 장치를 사용하여, 실시예 8의 예비 농축 공정과 동일한 방법을 행했다.
- [1283] (열분해 공정)
- [1284] 도 4에 나타내는 장치를 사용하고, 실시예 6과 동일한 방법을 행하여, 라인(47)으로부터 헥사메틸렌다이소시아네이트를 회수했다. 그 헥사메틸렌다이소시아네이트는, 헥사메틸렌디아민에 대하여 수율 71%였다.
- [1285] (기상 성분의 회수)
- [1286] 한편, 도 9의 다단 증류탑(903)의 탑정상으로부터 회수된 기상 성분은, 라인(97)을 거쳐 응축기(904)에 공급했다. 그 기상 성분을 분석한 바, 4-헵틸페놀과 암모니아와 요소를 주성분으로 하는 혼합물이었다. 응축기(904)는, 4-헵틸페놀, 요소 및/또는 이소시아산을 회수하여, 암모니아를 주성분으로 하는 기상 성분을 분리하는 공정을 행하기 위한 장치이며, 중형의 셀 앤드 튜브 형식의 응축기이고, 셀측에 약 40℃의 온수를 공급하여 기상 성분의 응축을 행했다. 응축된 성분은 4-헵틸페놀과 요소의 혼합물이었다.
- [1287] (흡수 공정, 4-헵틸페놀의 분리 공정, 방산 공정)
- [1288] 도 17에 나타내는 장치를 사용한 것 외에는 실시예 10과 동일한 방법을 행하여, 생성한 암모니아를 라인(G7)으로부터 추출하여 회수했다.
- [1289] 방산탑(1706)의 바닥부로부터 회수한 물은 라인(G8)을 거쳐 액액 분리기(1709)에 공급했다. 액액 분리기(1709)로 4-헵틸페놀을 포함하는 유기상과 수상을 분리하고, 수상을 라인(G5)으로부터 추출했다. 유기상은 라인(G12)으로부터 추출하고, 회수한 2-헵틸페놀을 카르바메이트화 공정에 리사이클했다.
- [1290] 라인(G5)의 도중에 구비하는 라인(G12)으로부터 흡수액의 일부를 추출하는 동시에, 동량의 1 wt% 암모니아수를 라인(G11)으로부터 공급하고, 흡수액의 블로우다운을 행했다. 라인(G12)으로부터 회수한 물은 요소를 함유했다.
- [1291] 라인(G5)의 흡수액은 열교환기(1704, 1703)를 거쳐 흡수탑(1701)에 공급되었다.
- [1292] [실시예 34]
- [1293] (황산암모늄의 제조)
- [1294] 도 19에 나타내는 장치를 사용했다. 플러그 플로우형 반응기(1901)에 라인(J3)으로부터 물을 약 7.5 kg/Hr로 공급하고, 라인(J1)으로부터, 실시예 2의 라인(55)으로부터 회수된 암모니아를 공급하여, 암모니아수를 생성시켰다. 이어서, 그 암모니아수를 라인(J2)으로 플러그 플로우형 반응기(1902)에 공급하고, 라인(J4)으로부터 약 70% 농황산을 공급하여 반응을 행하고, 라인(J5)으로부터 반응액을 저장조(1903)에 회수했다. 그 회수액은 황산암모늄이 포함되어 있었다.
- [1295] [실시예 35]
- [1296] (황산암모늄의 제조)
- [1297] 도 20에 나타내는 장치를 사용했다. 냉각탑(2001)을 약 0℃의 냉매로 냉각시켰다. 여기에, 실시예 13에서 응축기(904)로부터 회수한 기상 성분을 라인(K0)으로부터 공급했다. 냉각탑(2001)의 내부에 응고한 페놀이 부착되고, 라인(K1)에서 추출되는 기상 성분에 포함되는 페놀은 검출 하한계(1 ppm)였다. 적절하게 운전을 정지하고, 냉각탑(2001) 내부에 부착된 페놀을 물로 세정하고, 세정액을 라인(K2)으로부터 회수했다.
- [1298] 라인(K1)에 의해 추출된 기상 성분을 플러그 플로우형 반응기(2002)에 공급하고, 라인(K3)으로부터 30% 황산을 공급하여 반응을 행하고, 라인(K4)으로부터 반응액을 저장조(2003)에 회수했다. 그 회수액은 황산암모늄이 포함되어 있었다.
- [1299] [참고예 1]
- [1300] (액체 암모니아의 제조)
- [1301] 도 21에 나타내는 장치를 사용했다. 라인(L0)으로부터, 실시예 3에서 라인(65)으로부터 회수한 암모니아를 공급하고, 냉각기(2101)로 약 5℃로 냉각시켰다. 그 암모니아에 포함되는 물은 응축하고, 라인(L3)을 거쳐 저장조(2102)에 회수되었다. 냉각기(2101)로부터 라인(L1)에서 추출된 암모니아를 압축기(2103)에 공급하고, 약 0.6 MPa로 승압하고, 이어서, 라인(L2)을 거쳐 냉각기(2104)로 약 10℃로 냉각시켜 암모니아를 응축시켰다. 생성한

액체 암모니아는 라인(L4)을 거쳐 저장조(2105)에 회수했다.

- [1302] [실시예 36]
- [1303] (암모니아의 연소에 의한 열회수)
- [1304] 도 22에 나타내는 장치를 사용했다. 실시예 8에서, 라인(A7)으로부터 회수한 암모니아를 라인(M0)에 의해 연소 보일러(2201)에 공급하여, 암모니아의 연소를 행했다. 연소에 의해 발생한 열량에 의해 가열 매체 라인(M4)의 가열 매체를 가열하고, 그 가열 매체를 열교환기(2203)에 순환시켰다. 그 열교환기(2203)를 도 9의 리보일러(908)에 접속하여, 카르바메이트화 공정의 열원으로서 사용했다. 또한, 마찬가지로, 도 12의 박막 증발기(1201)의 열원으로서도 사용했다. 연소 보일러(2201)의 배출 가스는 라인(M1)을 거쳐 탈초 설비(2202)에 공급했다. 탈초 설비(2202)에 라인(M3)에 의해 암모니아를 공급하여 배출 가스 중의 질소 산화물 농도를 저감한 후, 라인(M2)으로부터 배기했다.
- [1305] [실시예 37]
- [1306] (암모니아의 연소에 의한 열회수)
- [1307] 실시예 8에서, 라인(A7)으로부터 회수한 암모니아를 라인(M0)에 의해 연소 보일러(2201)에 공급하여, 암모니아의 연소를 행했다. 연소에 의해 발생한 열량에 의해 가열 매체 라인(M4)의 가열 매체를 가열하고, 그 가열 매체를 열교환기(2203)에 순환시켰다. 그 열교환기(2203)를 도 12의 박막 증발기(1201)의 재킷을 유통하는 가열 매체에 접속하여, 열분해 공정의 열원으로서 사용했다.
- [1308] [실시예 38]
- [1309] (유기 히드록시 화합물 회수 공정, 재생 불가능한 고비점 성분의 블로우다운 공정)
- [1310] 실시예 7에 있어서 라인(73)으로부터 회수한 액상 성분을, 그 압출기의 토출구로부터 스크류의 길이 방향으로 1/3의 위치에 벤트구를 구비하고, L/D=45, 스크류 직경 : 20 mm인 탈가스 기능을 구비한 압출기에 공급했다. 그 압출기의 히터 온도를 280℃로 하고, 0.2 kPa에서 감압한 바, 그 벤트구로부터 기상 성분이 얻어졌다. 그 기상 성분을 응축하여 분석한 바, 4-페닐페놀이었다. 그 4-페닐페놀은 카르바메이트화 공정의 원료로서 재이용했다. 그 압출기의 토출구로부터 얻어진 성분은 폐기했다.
- [1311] [실시예 39]
- [1312] (유기 히드록시 화합물 회수 공정, 재생 불가능한 고비점 성분의 블로우다운 공정)
- [1313] 실시예 10에 있어서 라인(F5)으로부터 회수한 액상 성분에 4-노닐페놀을 약 0.20 kg/Hr로 첨가하여, 중형 원심 박막 증발기에 공급했다. 그 중형 원심 박막 증발기는 농축 탈휘된 액을 압출 작용에 의해 배출하는 기구를 가지며, 가열 매체 재킷으로 290℃로 가열되고, 내부를 0.2 kPa로 감압했다. 그 중형 원심 박막 증발기의 기상 회수구로부터 기상 성분이 얻어지고, 그 기상 성분을 응축하여 분석한 바, 4-노닐페놀이며, 약 0.23 kg/Hr로 회수되었다. 그 4-노닐페놀은 에스테르 교환 공정의 원료로서 재이용했다. 그 중형 원심 박막 증발기의 토출구로부터 얻어진 성분은 폐기했다.
- [1314] [실시예 40]
- [1315] (재생 공정)
- [1316] 실시예 33의 라인(41)으로부터 회수한 액상 성분 약 3.0 kg에 요소를 약 0.6 kg, 4-헵틸페놀 약 15 kg을 첨가하고, 약 80℃에서 가열 교반하여 균일한 용액으로 했다. 그 용액을 분석한 바, N-치환 카르바메이트의 농도는 0.52 wt%였다. 그 용액을, 도 9의 라인(95)으로부터 연속 다단 증류탑(903)에 공급하고, 실시예 33의 카르바메이트화 공정과 동일한 방법을 행하여, 반응액을 저장조(907)에 회수했다. 상기 반응액은 N-치환 카르바메이트를 8 wt% 함유했다.
- [1317] (예비 농축 공정)
- [1318] 상기 재생 공정에서 얻은 반응액을 이용하여, 실시예 33의 예비 농축 공정과 동일한 방법을 행했다.
- [1319] (분리 공정)
- [1320] 상기 예비 농축 공정에서 얻은 반응액을 이용하고, 실시예 11의 열분해 공정과 동일한 방법을 행하여, 라인(H10)으로부터 헥사메틸렌디이소시아네이트를 회수했다. 그 헥사메틸렌디이소시아네이트는, 실시예 33의 주입에

이용한 헥사메틸렌디아민에 대하여 수율 18%였다.

[1321] (유기 히드록시 화합물 회수 공정, 재생 불가능한 고비점 성분의 블로우다운 공정)

[1322] 상기 분리 공정에 있어서 라인(H5)으로부터 회수한 액상 성분을, 그 압출기의 토출구로부터 스크류의 길이 방향으로 1/3의 위치에 벤트구를 구비하고, L/D=45, 스크류 직경 : 20 mm인 탈가스 기능을 구비한 압출기에 공급했다. 그 압출기의 히터 온도를 280℃로 하고, 0.2 kPa로 감압한 바, 그 벤트구로부터 기상 성분이 얻어졌다. 그 기상 성분을 응축하여 분석한 바, 4-헵틸페놀이었다. 그 4-헵틸페놀은 카르바메이트화 공정의 원료로서 재이용하고, 그 압출기의 토출구로부터 얻어진 성분은 폐기했다.

산업상 이용가능성

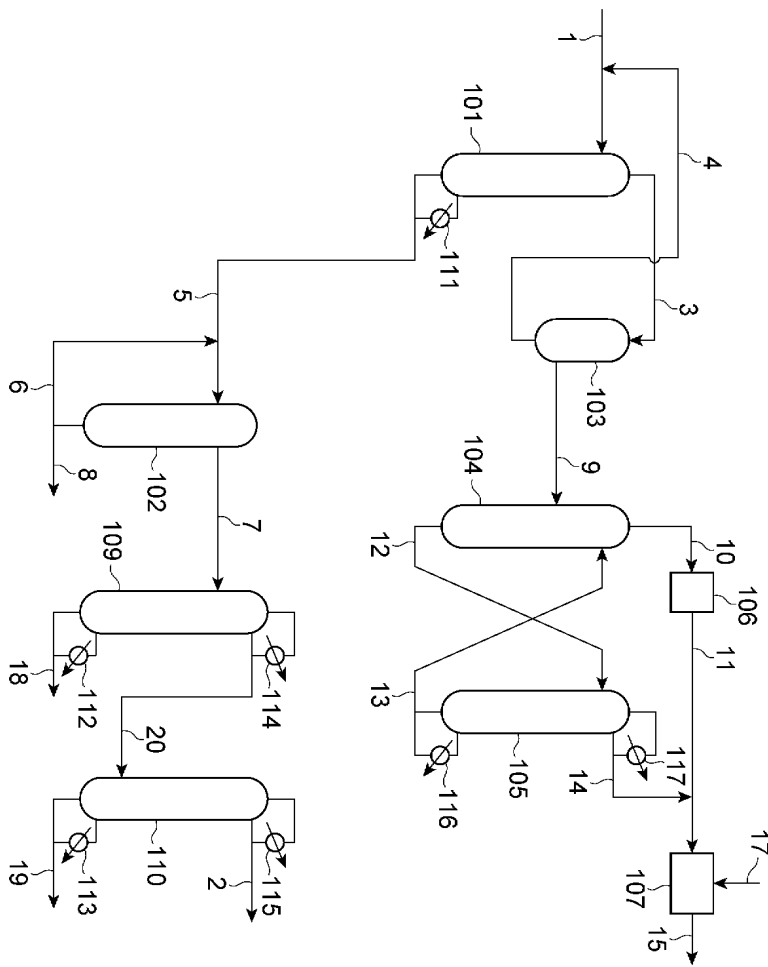
[1323] 본 발명에 의하면, 이소시아네이트의 제조시에 암모니아를 배기 가스로서 처리할 필요가 없어진다. 따라서, 본 발명은 산업상 대단히 유용하며 상업적 가치가 높다.

부호의 설명

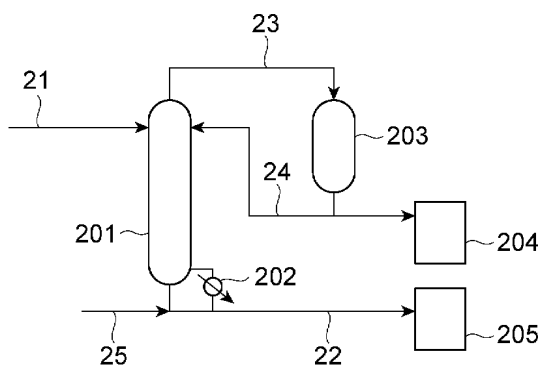
[1324] 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21 : 라인, 101 : 연속 다단 증류탑, 102 : 열분해 장치, 103 : 응축기, 104 : 가스 흡수탑, 105 : 방산탑, 106 : 진공 장치, 107 : 요소 제조 설비, 109 : 분리탑, 110 : 정제탑, 21, 22, 23, 24, 25 : 라인, 201 : 연속 다단 증류탑, 203 : 응축기, 204, 205 : 저장조, 31, 32 : 라인, 301 : 박막 증발기, 302 : 응축기, 303, 304 : 저장조, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 : 라인, 401 : 열분해 장치, 404, 407 : 분리탑, 402, 405, 408 : 응축기, 403, 406, 409 : 리보일러, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59 : 라인, 501 : 가스 흡수탑, 502 : 펌프, 503 : 방산탑, 504, 507 : 응축기, 505, 508 : 리보일러, 506 : 증류탑, 509 : 냉각기, 510 : 예열기, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69 : 라인, 601 : 가스 흡수·액액 분리 장치, 602 : 펌프, 603 : 방산탑, 604 : 응축기, 605 : 리보일러, 606 : 냉각기, 607 : 예열기, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79 : 라인, 701 : 열분해 장치, 702, 705 : 응축기, 703, 706 : 분리탑, 704, 707 : 리보일러, 80, 81, 82, 83A, 83B, 84, 85, 86, 87, 88 : 라인, 801 : 가스 흡수탑, 802 : 펌프, 803 : 방산탑, 804 : 응축기, 805 : 리보일러, 806 : 열교환기, 807 : 냉각기, 808 : 예열기, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99 : 라인, 901 : 교반조, 902 : 기액 분리기, 903 : 다단 증류탑, 904 : 응축기, 905, 906, 907 : 저장조, A0, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12 : 라인, 1001 : 가스 흡수탑, 1002 : 액액 분리기, 1003 : 펌프, 1004 : 방산탑, 1005 : 응축기, 1006 : 리보일러, 1007 : 예열기, 1008 : 열교환기, 1009 : 냉각기, B0, B1, B2, B3 : 라인, 1101 : 교반조, 1102 : 응축기, 1103 : 저장조, C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9 : 라인, 1201 : 박막 증발기, 1202, 1205 : 응축기, 1203, 1206 : 분리탑, 1204, 1207 : 리보일러, 1208 : 저장조, D0, D1, D2, D3, D4 : 라인, 1301 : 교반조, 1302 : 응축기, 1303 : 기액 분리기, 1304 : 저장조, D11, D12, D13 : 라인, 1401 : 예비 농축기, 1402, 1404 : 저장조, 1403 : 응축기, E1, E2, E3, E4, E5 : 라인, 1501 : 연속 다단 증류탑, 1502 : 리보일러, 1503 : 응축기, 1504, 1505 : 저장조, F0, F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8, F9, F10, F11 : 라인, 1601, 1602 : 열분해 반응기, 1603, 1607 : 분리탑, 1604, 1606 : 응축기, 1605, 1608 : 리보일러, 1609 : 저장조, G0, G1, G2, G3, G4, G5, G6, G7, G8, G11, G12, G13, G14 : 라인, 1701 : 가스 흡수탑, 1702 : 펌프, 1703, 1704 : 열교환기, 1705 : 응축기, 1706 : 방산탑, 1707 : 가열기, 1708 : 리보일러, 1709 : 액액 분리기, 1710 : 기액 분리기, H0, H2, H3, H4, H5, H6, H7, H8, H9, H10, H11 : 라인, 1801, 1802 : 열분해 반응기, 1803, 1807 : 분리탑, 1804, 1806 : 응축기, 1805, 1808 : 리보일러, J1, J2, J3, J4, J5 : 라인, 1901, 1902 : 플러그 플로우형 반응기, 1903 : 저장조, K0, K1, K2, K3, K4 : 라인, 2001 : 냉각탑, 2002 : 플러그 플로우형 반응기, 2003 : 저장조, L0, L1, L2, L3, L4 : 라인, 2101, 2104 : 냉각기, 2103 : 압축기, 2102, 2105 : 저장조, M0, M1, M2, M3 : 라인, M4 : 가열 매체 라인, 2201 : 연소 보일러, 2202 : 탈초 설비, 2203 : 열교환기.

도면

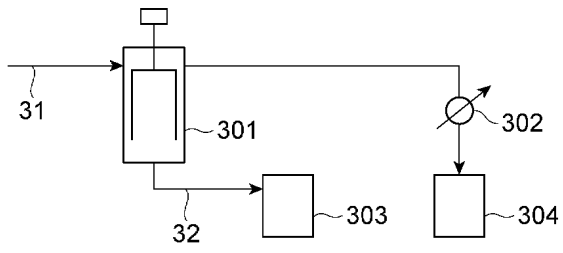
도면1



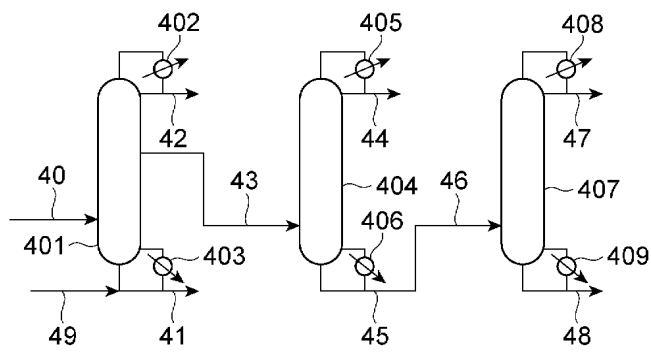
도면2



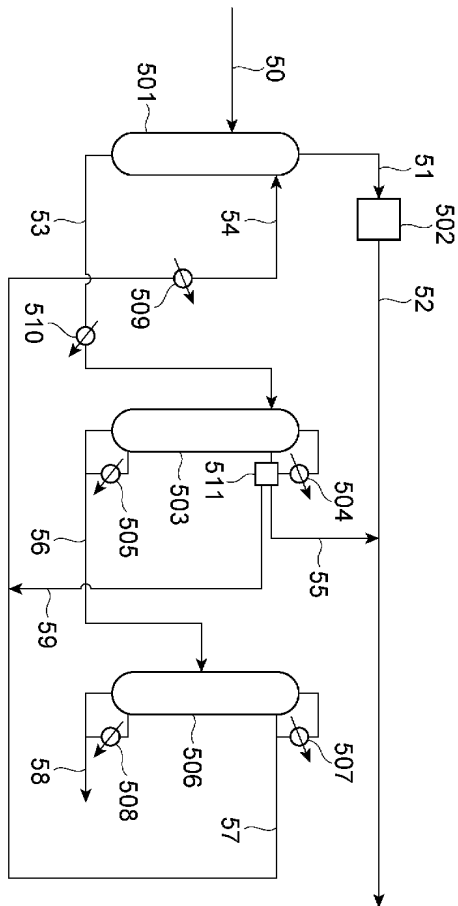
도면3



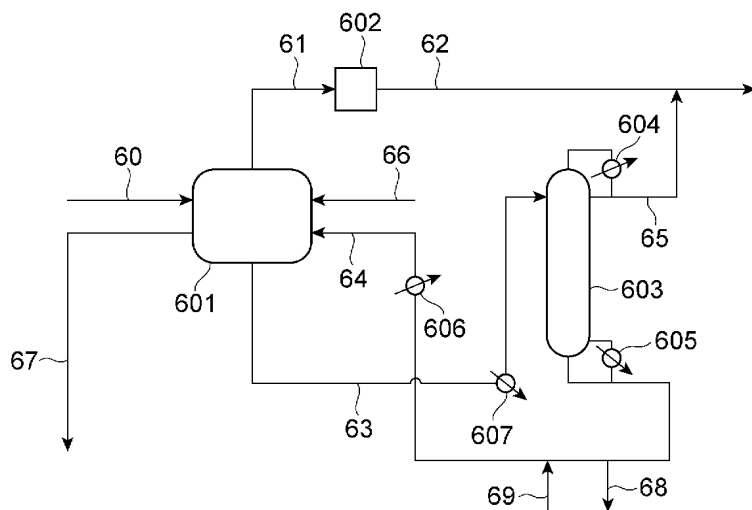
도면4



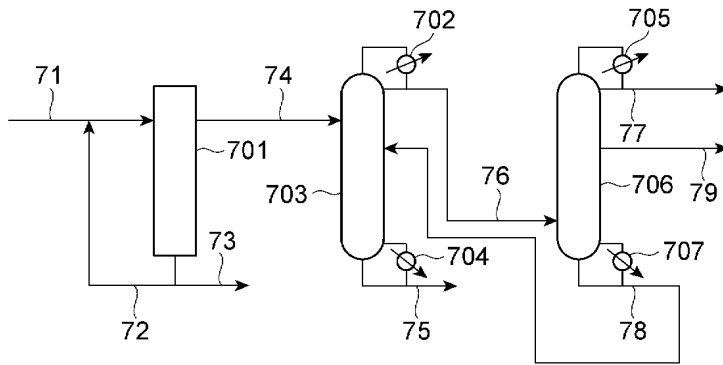
도면5



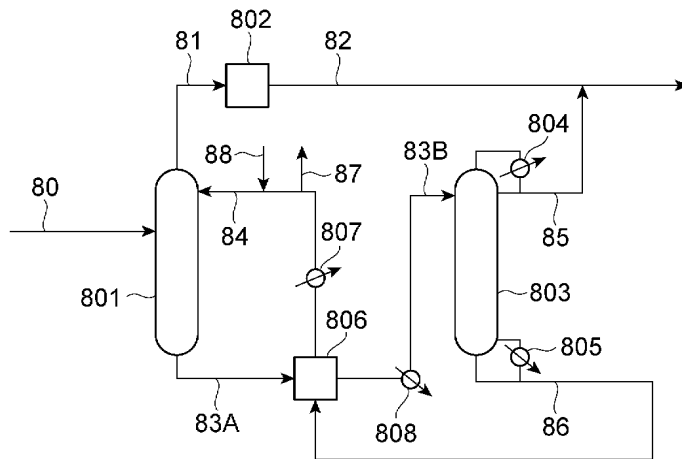
도면6



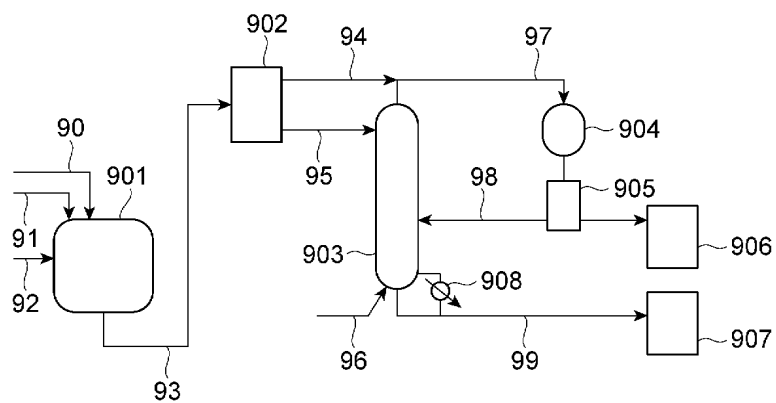
도면7



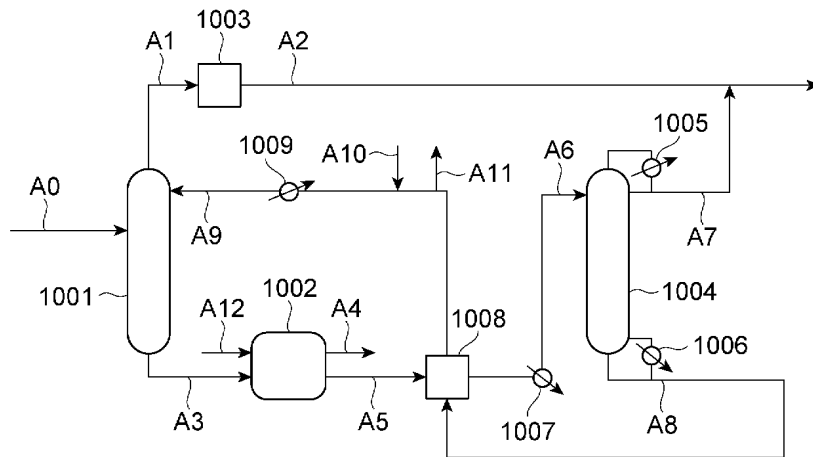
도면8



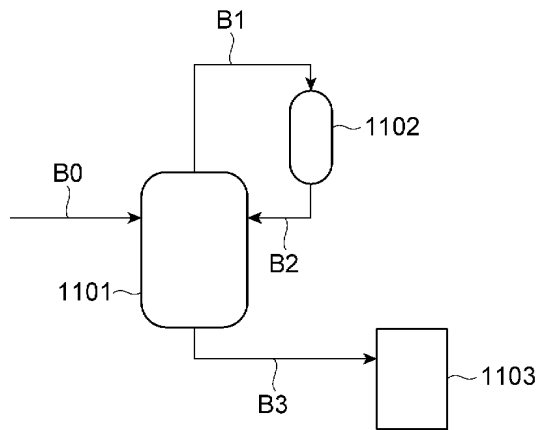
도면9



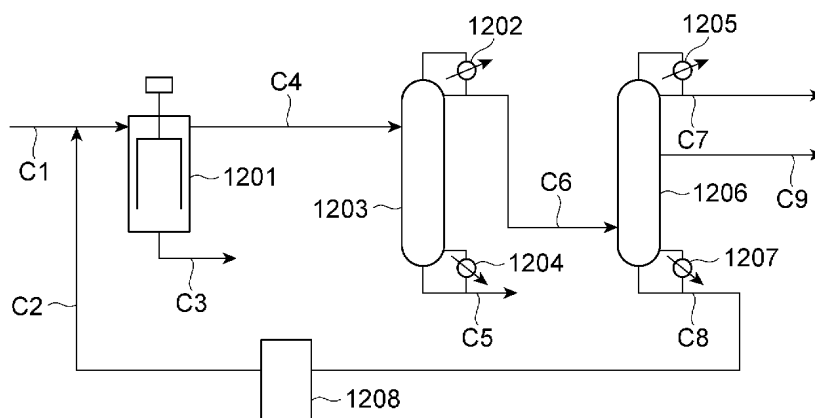
도면10



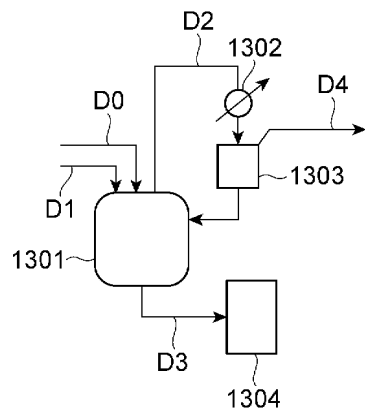
도면11



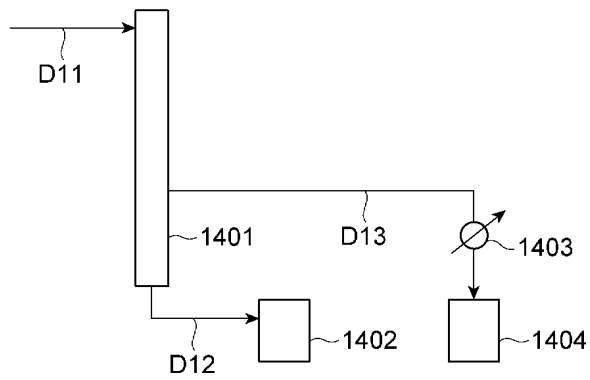
도면12



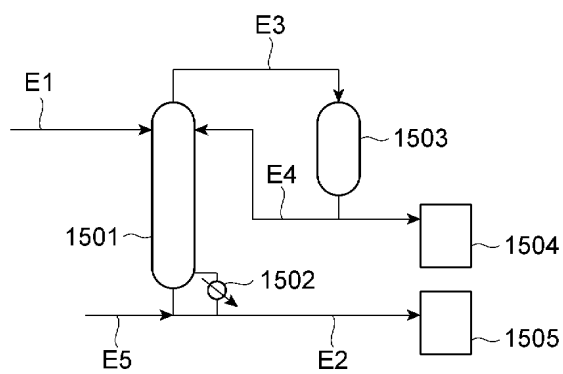
도면13



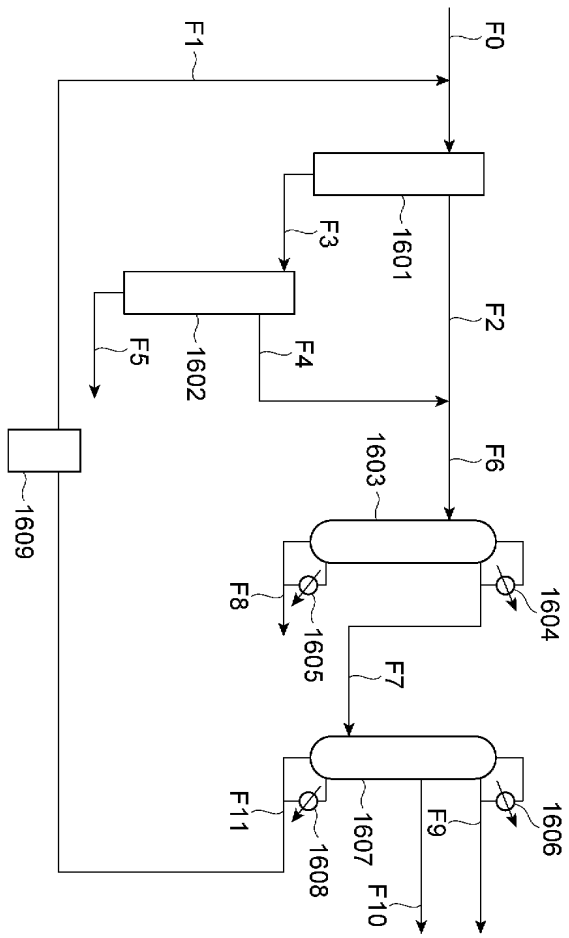
도면14



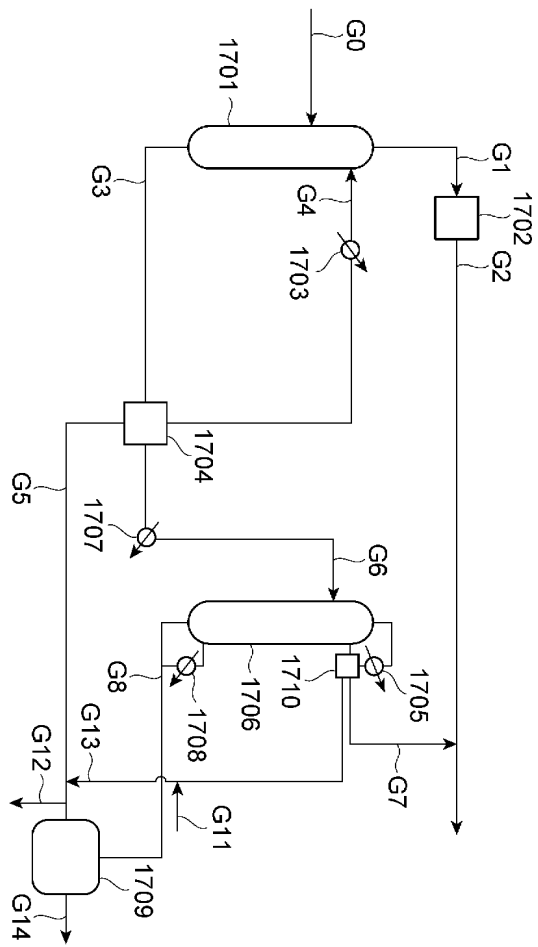
도면15



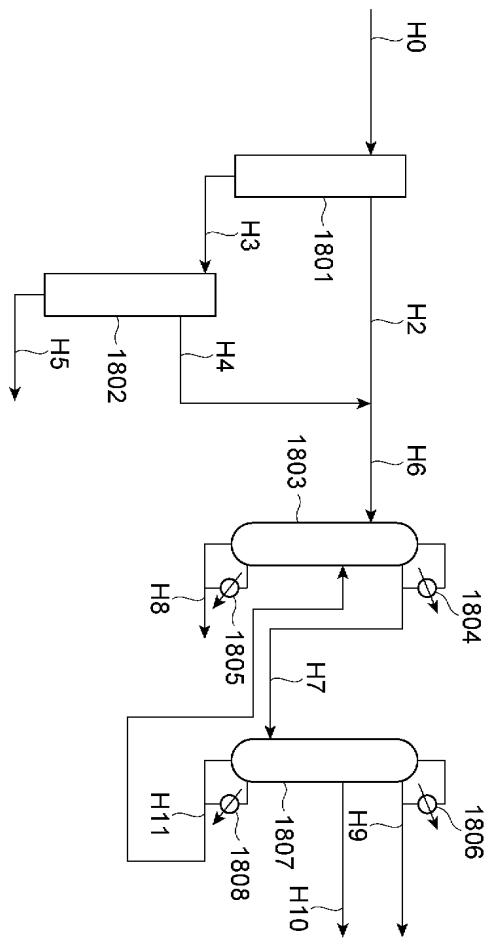
도면16



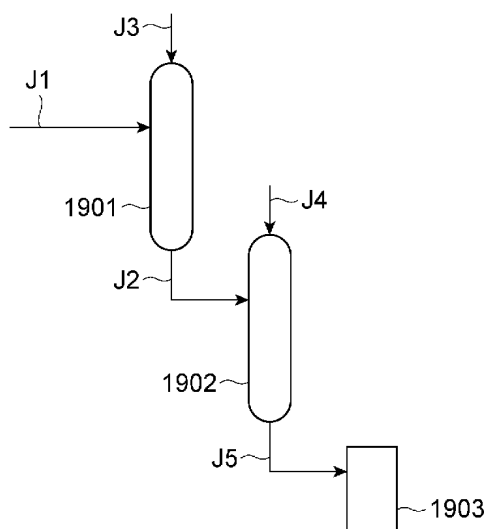
도면17



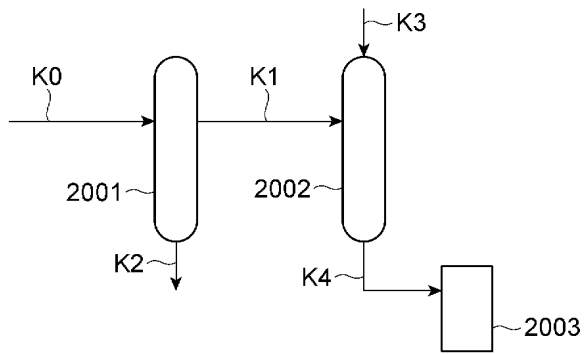
도면18



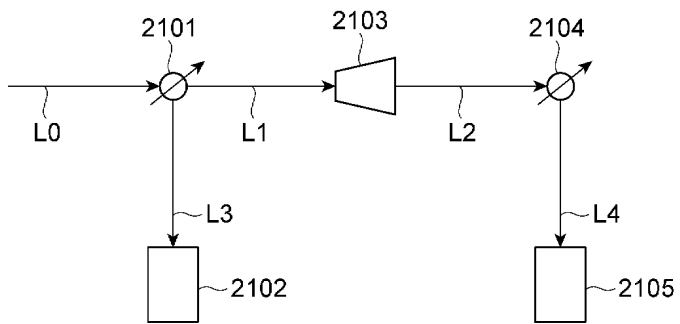
도면19



도면20



도면21



도면22

