

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7680560号

(P7680560)

(45)発行日 令和7年5月20日(2025.5.20)

(24)登録日 令和7年5月12日(2025.5.12)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 C 271/52 (2006.01)

C 0 7 C 271/52

C 0 7 C 271/66 (2006.01)

C 0 7 C 271/66

C S P

C 0 7 C 269/00 (2006.01)

C 0 7 C 269/00

請求項の数 6 (全121頁)

(21)出願番号	特願2023-558106(P2023-558106)	(73)特許権者	000000033
(86)(22)出願日	令和4年11月8日(2022.11.8)		旭化成株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/041614		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(87)国際公開番号	WO2023/080258	(74)代理人	100149548
(87)国際公開日	令和5年5月11日(2023.5.11)		弁理士 松沼 泰史
審査請求日	令和6年4月10日(2024.4.10)	(74)代理人	100188558
(31)優先権主張番号	特願2021-182189(P2021-182189)		弁理士 飯田 雅人
(32)優先日	令和3年11月8日(2021.11.8)	(74)代理人	100165179
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 田▲崎▼ 聡
	日本国(JP)	(74)代理人	100189337
(31)優先権主張番号	特願2021-182192(P2021-182192)		弁理士 宮本 龍
(32)優先日	令和3年11月8日(2021.11.8)	(72)発明者	中岡 弘一
(33)優先権主張国・地域又は機関			東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
	日本国(JP)		旭化成株式会社内
		審査官	前田 憲彦

最終頁に続く

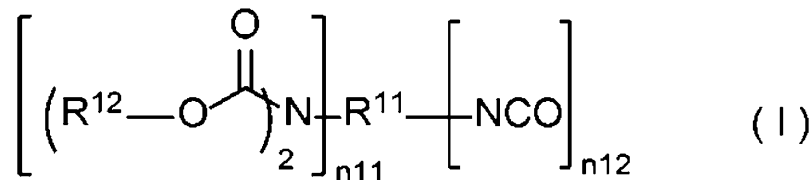
(54)【発明の名称】 カルボニル化合物、イソシアネート化合物の製造方法、及びイソシアネート組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

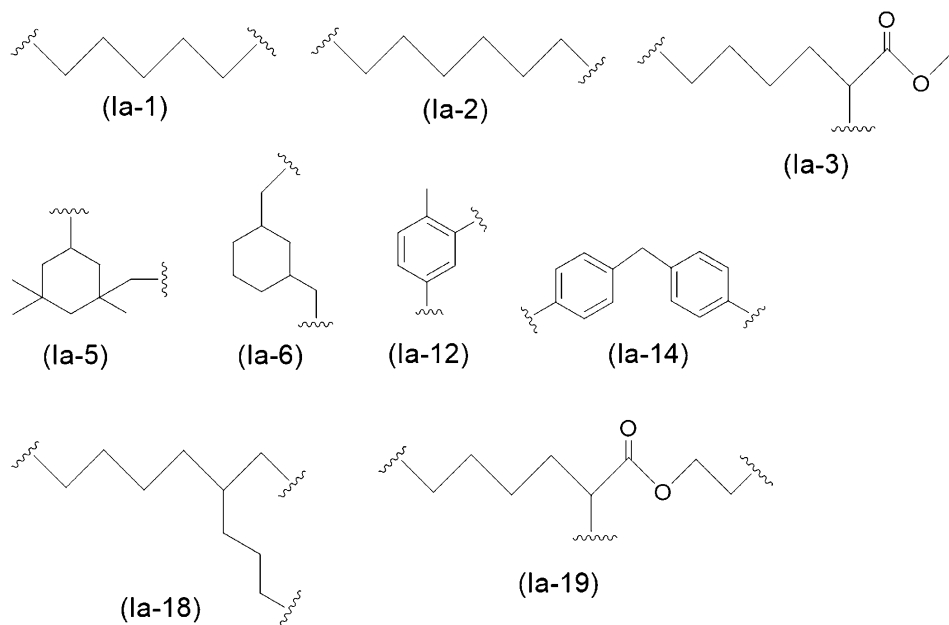
下記一般式(I)で表されるカルボニル化合物。

【化1】



(一般式(I)中、 R^{11} は下記式(Ia-1)、(Ia-2)、(Ia-3)、(Ia-5)、(Ia-6)、(Ia-12)、(Ia-14)、(Ia-18)、又は(Ia-19)で表される基であり、 R^{12} はフェニル基、メトキシフェニル基又はクミルフェニル基である。 $n11$ は1であり、 $n12$ は1又は2であり、 $n11$ と $n12$ の和は2又は3である。)

【化 2】



10

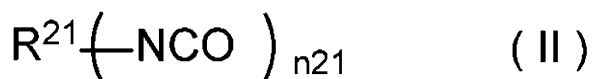
(各式において、破線は結合手を示す。)

20

【請求項 2】

請求項 1 に記載のカルボニル化合物存在下で、下記一般式 (II) で表されるイソシアネート化合物を含む反応液を蒸留精製し、連続的に気相成分として、前記イソシアネート化合物を回収することを含む、イソシアネート化合物の製造方法。

【化 3】



(一般式 (II) 中、 R^{21} は前記 R^{11} と同じである。 $n21$ は、2 又は 3 であり、関係式： $n21 = n11 + n12$ を満たす。)

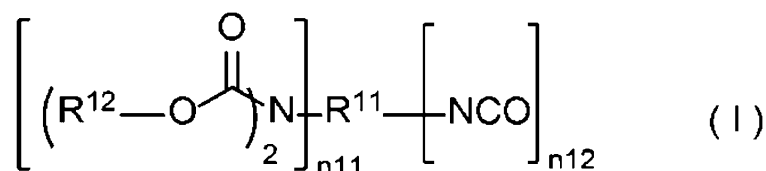
30

【請求項 3】

イソシアネート組成物の総質量に対して、
 97 質量% 以上のイソシアネート化合物と、
 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下の下記一般式 (I) で表されるカルボニル化合物と、
前記イソシアネート組成物の総質量に対して、それぞれ 2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下の、カルバメート化合物及び炭酸エステルからなる群より選ばれる 1 種以上の化合物と、
 を含有し、
 前記イソシアネート化合物と前記カルボニル化合物は異なる化合物である、イソシアネート組成物。

40

【化 4】

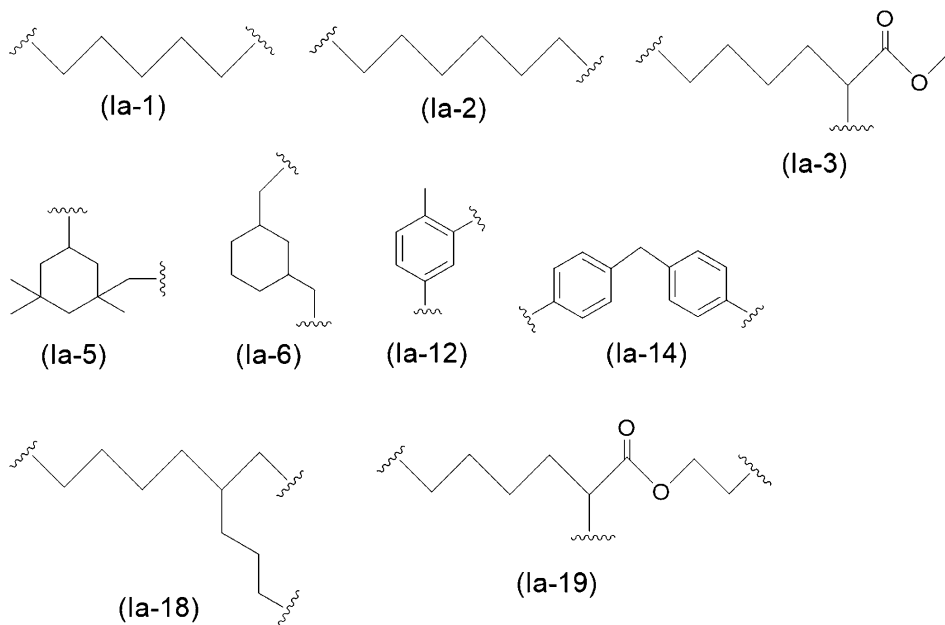


(一般式 (I) 中、 R^{11} は下記式 (Ia-1)、(Ia-2)、(Ia-3)、(Ia

50

－5)、(Ia-6)、(Ia-12)、(Ia-14)、(Ia-18)、又は(Ia-19)で表される基であり、 R^{12} はフェニル基、メトキシフェニル基又はクミルフェニル基である。 n_{11} は1であり、 n_{12} は1又は2であり、 n_{11} と n_{12} の和は2又は3である。)

【化5】



10

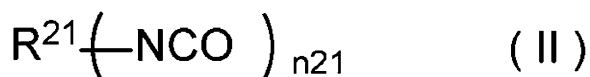
20

(各式において、破線は結合手を示す。)

【請求項4】

前記イソシアネート化合物が、下記一般式(II)で表される化合物である、請求項3に記載のイソシアネート組成物。

【化6】



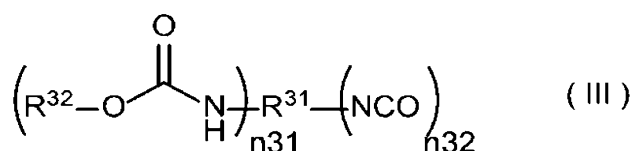
30

(一般式(II)中、 R^{21} は R^{11} と同じである。 n_{21} は、2又は3であり、関係式： $n_{21} = n_{11} + n_{12}$ を満たす。)

【請求項5】

前記カルバメート化合物が、下記一般式(III)で表される化合物である、請求項3又は4に記載のイソシアネート組成物。

【化7】



40

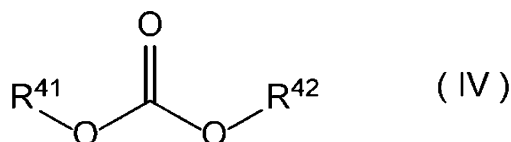
(一般式(III)中、 R^{31} は $(n_{31} + n_{32})$ 価の有機基であり、関係式： $R^{31} = R^{11}$ を満たす。 R^{32} は1価の有機基であり、関係式： $R^{32} = R^{12}$ を満たす。 n_{31} は1以上8以下の整数であり、 n_{32} は0以上7以下の整数であり、 n_{31} と n_{32} の和は2以上8以下の整数であり、関係式： $n_{31} + n_{32} = n_{11} + n_{12}$ を満たす。)

【請求項6】

前記炭酸エステルが、下記一般式(IV)で表される化合物である、請求項3又は4に記載のイソシアネート組成物。

50

【化 8】



(一般式 (IV) 中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、1 価の有機基であり、関係式： $\text{R}^{41} = \text{R}^{42} = \text{R}^{12}$ を満たす。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルボニル化合物、カルボニル化合物の製造方法、イソシアネート化合物の製造方法、及びイソシアネート組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

第 1 に、原料としてホスゲンを大量に使用することである。ホスゲンは極めて毒性が高く、従業者への暴露を防ぐためにその取扱いには特別の注意を要し、廃棄物を除害するための特別の装置も必要である。第 2 に、ホスゲン法においては、腐食性の高い塩化水素が大量に副生するため、該塩化水素を除害するためのプロセスが必要となる上、製造されたイソシアネートには多くの場合加水分解性塩素が含有されることになる。そのため、ホスゲン法で製造されたイソシアネートを使用する場合に、ポリウレタン製品の耐候性、耐熱性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0004】

このような背景から、ホスゲンを使用しないイソシアネート化合物の製造方法が望まれている。ホスゲンを使用しないイソシアネート化合物の製造方法の一つとして、カルバメート化合物の熱分解による方法が提案されている。カルバメート化合物の熱分解によってイソシアネートとヒドロキシ化合物が得られることは古くから知られている（例えば、非特許文献 1 参照）。その基本反応は下記式 (A) 式によって例示される。

【0005】

【化 1】



【0006】

(式 (A) 中、 R は、 a 価の有機基であり、 R' は、1 価の有機基であり、 a は、1 以上の整数である。)

【0007】

一方、カルバメート化合物の熱分解反応において、カルバメート化合物の好ましくない熱変性反応や、該熱分解によって生成するイソシアネートの縮合反応等、種々の不可逆な副反応を併発しやすい。副反応としては、例えば、下記式 (B) で表されるイソシアヌレート基を形成する反応や、下記式 (C) で表されるカルボジイミド類を生成する反応、下記式 (D) で表されるウレトニイミン基を形成する反応、下記式 (E) で表されるアロファネート基が形成する反応等が挙げられる（例えば、非特許文献 1～4 等参照）。

【0008】

10

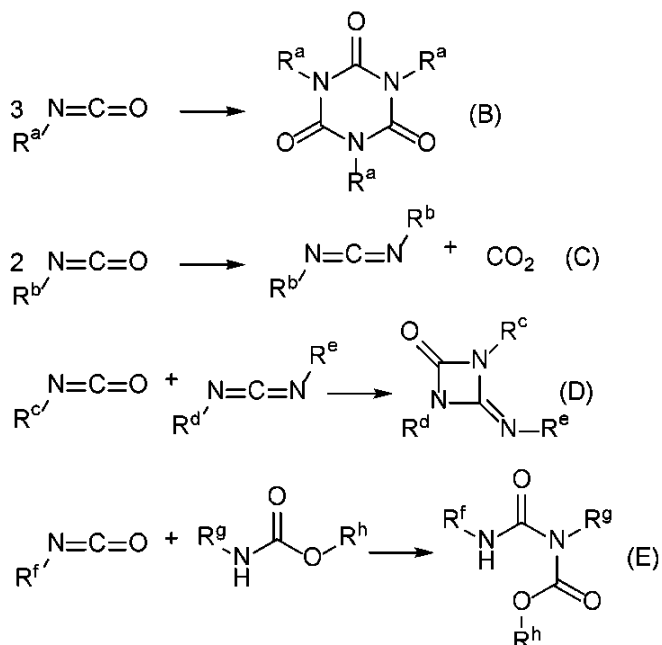
20

30

40

50

【化 2】



10

【0009】

(式 (B) ~ (E) 中、 $\text{R}^{\text{a}} \sim \text{R}^{\text{h}}$ は、それぞれ独立に、1 価の有機基である。)

20

【0010】

ウレタン結合を有するポリウレタンは、主に、2 官能以上のイソシアネートと、2 官能以上のアルコールとの反応によって製造され、抗張力、耐摩耗性及び耐油性に優れるポリマーであり、軟質フォーム、硬質フォーム、エラストマー、接着剤、塗料、バインダー等の幅広い分野で利用されている。中でも、鎖状又は環状の脂肪族イソシアネートを原料とするポリウレタンは耐候性・耐光性に優れ、焼付用塗料、自動車クリアコート材、コイル塗材等の外観品質が求められる分野に使用される。

【0011】

イソシアネートとしては 2 官能のイソシアネートであるジイソシアネートが用いられる場合もあるが、ポリウレタンの物性向上や蒸気圧を抑えて取扱作業者の安全を確保する目的で、例えば下記式 (a) ~ (c) で表される反応によってジイソシアネートを重合させてイソシアネート重合体として使用する場合もある。なお、式中、 R は 2 価の有機基を示し、 R' は 3 価の有機基を示す。

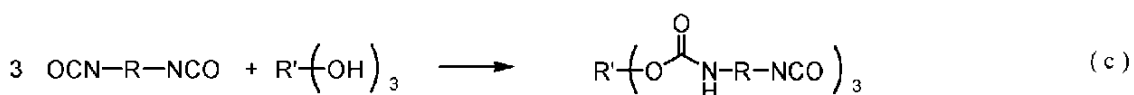
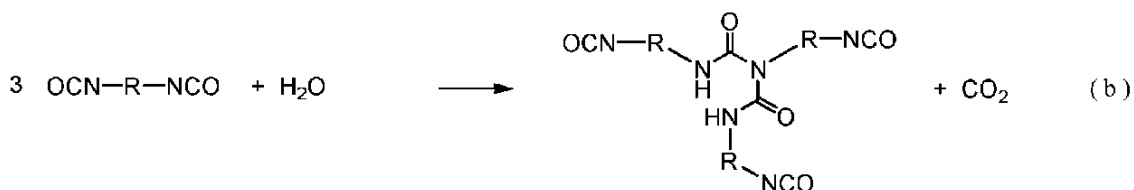
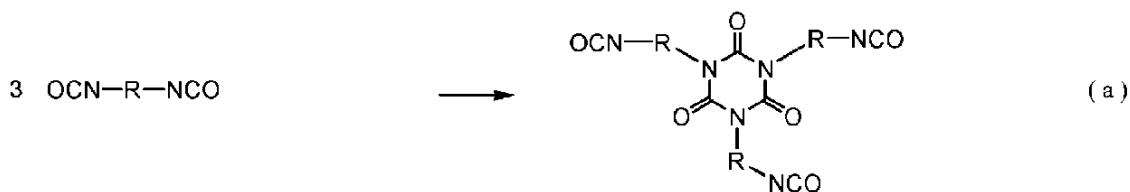
30

【0012】

40

50

【化 3】



【0013】

上記式 (a) で表される反応では、イソシアヌレート型イソシアネート重合体を得られ、上記式 (b) で表される反応では、ビウレット型イソシアネート重合体を得られ、上記式 (c) で表される反応では、ウレタン型イソシアネート重合体を得られる。イソシアヌレート型イソシアネート重合体に関しては、特許文献 1～4 に開示されている。ビウレット型イソシアネート重合体に関しては、特許文献 5～10 に開示されている。アロファネート型イソシアネート重合体に関しては、特許文献 11 及び 12 に開示されている。

【0014】

上記したように、外観品質が求められる分野に使用される場合、ポリウレタンは着色の少ないことが要求される。そのためには、ポリウレタン化反応において着色しないだけでなく、原料のイソシアネート（2 官能以上のイソシアネート）の着色が少ないことが重要である。しかし、一般的に、イソシアネートは空気中の酸素等により酸化されて、変質又は着色しやすい傾向にある。また、ジイソシアネートの重合によりイソシアネート重合体を製造する際にも、重合反応に用いる触媒又は溶媒に起因して、イソシアネートの着色を生じやすい傾向がある。

【0015】

イソシアネートの着色を抑制する方法としては、窒素ガスでシールして空気と遮断して製造し保管する方法や、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を添加して保管する方法がある。例えば、特許文献 13 には、淡色のポリウレタンラッカー用のポリイソシアネートを製造するために、イソシアネートを変性した後に過酸化剤で処理する方法が開示されている。また、特許文献 14 では、着色しているイソシアネートにオゾン含有ガスを接触させて、着色の低減したイソシアネートを製造する方法が検討されている。さらに、特許文献 15 では、着色しているイソシアネートに 200～600 nm の波長の光を照射することで着色の低減したイソシアネートを製造する方法も検討されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【文献】米国特許第 4 3 2 4 8 7 9 号明細書

【文献】米国特許第 4 4 1 2 0 7 3 号明細書

【文献】特開昭 5 7 - 0 4 7 3 1 9 号公報

【文献】特開昭 6 3 - 0 5 7 5 7 7 号公報

【文献】米国特許第 3 9 7 6 6 2 2 号明細書

【文献】米国特許第 4 1 7 6 1 3 2 号明細書

【文献】米国特許第4290969号明細書
【文献】米国特許第4837359号明細書
【文献】米国特許第4983762号明細書
【文献】米国特許第5641851号明細書
【文献】英国特許第994890号明細書
【文献】特開平7-304724号公報
【文献】特開平2-228317号公報
【文献】特開平8-291129号公報
【文献】特表2012-506465号公報
【非特許文献】

10

【0017】

【文献】Dritter Jahrgang, "186. A. W. Hofmann: Ueber die aromatischen Cyante.", Berchte der Deutechen Chemischen Gesellschaft, Vol. 3, pp. 653-658, 1870.
【文献】Dyer E et al., "Thermal Degradation of Alkyl N-Phenylcarbamates.", Journal of American Chemical Society, Vol. 81, pp. 2138-2143, 1959.
【文献】Ulrich H et al., "[2+2] Cycloaddition Reactions of Unsymmetrically substituted Carbodiimides.", Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 24, pp. 1121-1123, 1987.

【文献】Schwetlick K et al., "Kinetics and Catalysis of Consecutive Isocyanate Reactions. Formation of Carbamates, Allophanates and Isocyanurates.", Journal of the Chemical Society, Perkin transactions II, Vol. 2, pp. 395-402, 1995.

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

上述した副反応は、目的とするイソシアネート化合物の収率や選択率の低下を招くばかりでなく、特にポリイソシアネートの製造においては、ポリマー状固形物が析出し、反応器を閉塞させる等、長期操業が困難となる場合がある。また、上述した副反応によって生成される化合物以外に、イソシアネート化合物よりも沸点の高い化合物が副生されることについて知られていない。

【0019】

30

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、新規カルボニル化合物及びその製造方法、並びに、前記カルボニル化合物を用いたイソシアネート化合物の製造方法を提供する。

【0020】

また、上記のように、イソシアネートの着色を抑制するために、種々の方法が検討されているが、重合反応に必要な化合物をイソシアネートに添加して保管する方法では、添加した化合物がポリウレタン等の製造時の着色の原因になる場合がある。

【0021】

また、特許文献4～6に開示された方法では、必ずしも十分に着色が低減されているとはいえず、着色が一層低減されたイソシアネートが望まれている。さらに、蒸留精製は化合物の精製方法として一般的であるが、蒸留精製時にイソシアネートを加熱するため、イソシアネートの着色が進行したり、イソシアネートの変性が生じたりする場合がある。

40

【0022】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、着色が十分に抑制され、且つ、保存安定性に優れたイソシアネート組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0023】

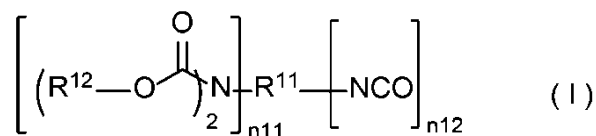
すなわち、本発明は、以下の態様を含む。

(1) 下記一般式(I)で表されるカルボニル化合物。

【0024】

50

【化 4】



【0025】

(一般式 (I) 中、 R^{11} は $(n11 + n12)$ 価の有機基であり、 R^{12} は 1 価の有機基である。 $n11$ は 1 以上 8 以下の整数であり、 $n12$ は 0 以上 7 以下の整数であり、 $n11$ と $n12$ の和は 2 以上 8 以下の整数である。)

10

【0026】

(2) 前記 R^{11} が、1 以上 4 以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数 1 以上 20 以下の 2 価以上 4 価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数 6 以上 20 以下の 2 価以上 3 価以下の芳香族炭化水素基であり、且つ、

前記 R^{12} が、酸素原子を含んでもよい、炭素数 6 以上 20 以下の 1 価の芳香族炭化水素基である、(1) に記載のカルボニル化合物。

(3) 前記 R^{11} が、1 以上 2 以下のエステル基を有してもよい、炭素数 5 以上 15 以下の 2 価以上 4 価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数 6 以上 15 以下の 2 価以上 3 価以下の芳香族炭化水素基であり、

前記 R^{12} が、酸素原子を含んでもよい、炭素数 6 以上 15 以下の 1 価の芳香族炭化水素基であり、

20

前記 $n11$ が、1 以上 4 以下の整数であり、

前記 $n12$ が、0 以上 3 以下の整数であり、且つ、

前記 $n11$ と $n12$ の和が、2 以上 4 以下の整数である、請求項 1 又は 2 に記載のカルボニル化合物。

(4) (1) ~ (3) のいずれか一つに記載のカルボニル化合物の製造方法であって、イソシアネート化合物及びカルバメート化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物と、

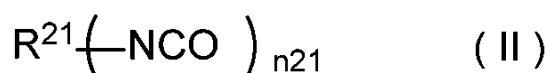
炭酸エステル及びヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物と、を、混合し、加熱して、前記カルボニル化合物を合成することを含む、製造方法。

30

(5) 前記イソシアネート化合物が下記一般式 (II) で表される化合物である、(4) に記載の製造方法。

【0027】

【化 5】



【0028】

(一般式 (II) 中、 R^{21} は $n21$ 価の有機基であり、関係式： $R^{21} = R^{11}$ を満たす。 $n21$ は、2 以上 8 以下の整数であり、関係式： $n21 = n11 + n12$ を満たす。)

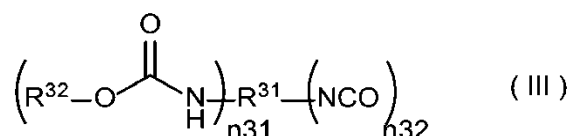
40

【0029】

(6) 前記カルバメート化合物が、下記一般式 (III) で表される化合物である、(4) 又は (5) に記載の製造方法。

【0030】

【化 6】



50

【0031】

(一般式 (I I) 中、 R^{31} は $(n_{31} + n_{32})$ 価の有機基であり、関係式： $R^{31} = R^{11}$ を満たす。 R^{32} は 1 価の有機基であり、関係式： $R^{32} = R^{12}$ を満たす。 n_{31} は 1 以上 8 以下の整数であり、 n_{32} は 0 以上 7 以下の整数であり、 n_{31} と n_{32} の和は 2 以上 8 以下の整数であり、関係式： $n_{31} + n_{32} = n_{11} + n_{12}$ を満たす。)

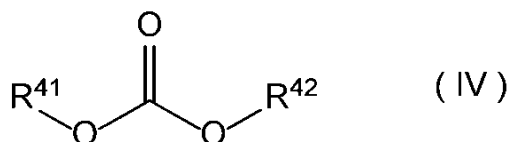
【0032】

(7) 前記炭酸エステルが下記一般式 (I V) で表される化合物である、(4) ~ (6) のいずれか一つに記載の製造方法。

【0033】

【化7】

10



【0034】

(一般式 (I V) 中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、1 価の有機基であり、関係式： $R^{41} = R^{42} = R^{12}$ を満たす。)

【0035】

(8) 前記ヒドロキシ化合物が下記一般式 (V) で表される化合物である、(4) ~ (7) のいずれか一つに記載の製造方法。

20

【0036】

【化8】



【0037】

(一般式 (V) 中、 R^{51} は、1 価の有機基であり、関係式： $R^{51} = R^{12}$ を満たす。)

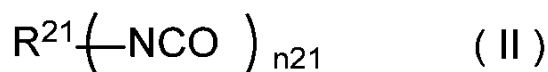
【0038】

(9) (1) ~ (3) のいずれか一つに記載のカルボニル化合物存在下で、下記一般式 (I I) で表されるイソシアネート化合物を含む反応液を蒸留精製し、連続的に気相成分として、前記イソシアネート化合物を回収することを含む、イソシアネート化合物の製造方法。

30

【0039】

【化9】



【0040】

(一般式 (I I) 中、 R^{21} は n_{21} 価の有機基であり、関係式： $R^{21} = R^{11}$ を満たす。 n_{21} は、2 以上 8 以下の整数であり、関係式： $n_{21} = n_{11} + n_{12}$ を満たす。)

40

(1) イソシアネート組成物の総質量に対して、

97 質量%以上のイソシアネート化合物と、

2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下の下記一般式 (I) で表されるカルボニル化合物と、

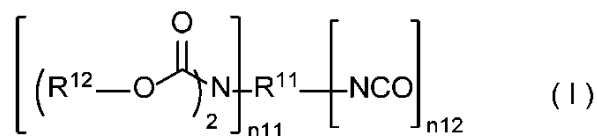
を含有し、

前記イソシアネート化合物と前記カルボニル化合物は異なる化合物である、イソシアネート組成物。

【0041】

50

【化 1 0】



【0 0 4 2】

(一般式 (I) 中、 R^{11} は $(n11 + n12)$ 価の有機基であり、 R^{12} は 1 価の有機基である。 $n11$ は 1 以上 8 以下の整数であり、 $n12$ は 0 以上 7 以下の整数であり、 $n11$ と $n12$ の和は 2 以上 8 以下の整数である。)

10

【0 0 4 3】

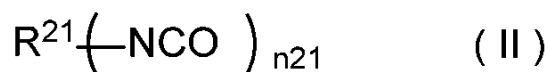
(2) 前記 R^{11} が、1 以上 4 以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数 1 以上 20 以下の 2 価以上 4 価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数 6 以上 20 以下の 2 価以上 3 価以下の芳香族炭化水素基であり、且つ、

前記 R^{12} が、酸素原子を含んでもよい、炭素数 6 以上 20 以下の 1 価の芳香族炭化水素基である、(1) に記載のイソシアネート組成物。

(3) 前記イソシアネート化合物が、下記一般式 (II) で表される化合物である、(1) 又は (2) に記載のイソシアネート組成物。

【0 0 4 4】

【化 1 1】



20

【0 0 4 5】

(一般式 (II) 中、 R^{21} は $n21$ 価の有機基であり、関係式： $R^{21} = R^{11}$ を満たす。 $n21$ は、2 以上 8 以下の整数であり、関係式： $n21 = n11 + n12$ を満たす。)

【0 0 4 6】

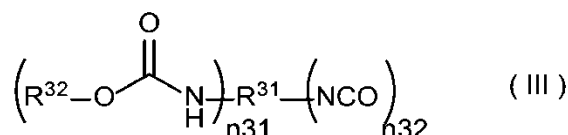
(4) 前記イソシアネート組成物の総質量に対して、それぞれ 2.0 質量 ppm 以上 1.0 × 10⁴ 質量 ppm 以下の、カルバメート化合物及び炭酸エステルからなる群より選ばれる 1 種以上の化合物を更に含有する、(1) ~ (3) のいずれか一つに記載のイソシアネート組成物。

30

(5) 前記カルバメート化合物が、下記一般式 (III) で表される化合物である、(4) に記載のイソシアネート組成物。

【0 0 4 7】

【化 1 2】



40

【0 0 4 8】

(一般式 (III) 中、 R^{31} は $(n31 + n32)$ 価の有機基であり、関係式： $R^{31} = R^{11}$ を満たす。 R^{32} は 1 価の有機基であり、関係式： $R^{32} = R^{12}$ を満たす。 $n31$ は 1 以上 8 以下の整数であり、 $n32$ は 0 以上 7 以下の整数であり、 $n31$ と $n32$ の和は 2 以上 8 以下の整数であり、関係式： $n31 + n32 = n11 + n12$ を満たす。)

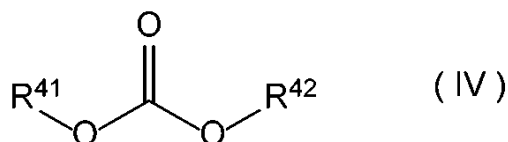
【0 0 4 9】

(6) 前記炭酸エステルが、下記一般式 (IV) で表される化合物である、(4) 又は (5) に記載のイソシアネート組成物。

【0 0 5 0】

50

【化 1 3】



【0051】

(一般式 (IV) 中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、1 価の有機基であり、関係式： $\text{R}^{41} = \text{R}^{42} = \text{R}^{12}$ を満たす。)

【発明の効果】

【0052】

上記態様のカルボニル化合物及びその製造方法によれば、新規のカルボニル化合物を提供することができる。

上記態様のイソシアネート化合物の製造方法は、前記カルボニル化合物を用いる方法であり、イソシアネート化合物の製造時における副生成物の装置への固着を防ぎ、イソシアネート化合物の収率を向上することができる。

また、上記態様のイソシアネート組成物によれば、着色が十分に抑制され、且つ、保存安定性に優れたイソシアネート組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0053】

【図 1】実施例で使用したカルバメート化合物の製造装置を示す概略構成図である。

【図 2】実施例で使用した熱分解反応装置を示す概略構成図である。

【図 3】実施例で使用した軽沸分離装置を示す概略構成図である。

【図 4】実施例で使用した高沸分離装置を示す概略構成図である。

【図 5】実施例 1-1 で製造されたカルバメート化合物 (I-1a) ~ (I-1c) の NMR スペクトルを示すグラフである。

【図 6A】実施例 1-7 で製造されたカルバメート化合物 (I-3a) ~ (I-3c) の NMR スペクトルを示すグラフである。

【図 6B】実施例 1-7 で製造されたカルバメート化合物 (I-3a) ~ (I-3c) のガスクロマトグラフィー質量分析の結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0054】

本発明の好適な実施形態について以下に説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0055】

本明細書中において、IUPAC 規則及びこれ以降にも示す IUPAC で定められた Nomenclature 規則 (特別に他年度の IUPAC 勧告等を引用する場合を除く。) を指す場合は、Recommendations 1979 に基づいて、1980 年に “化学の領域” の別冊として刊行された有機化学と生化学の規則すべてと日本語への字訳規則を包含した版を元にしてその後のすべての改訂及び勧告を加えた「有機化学・生化学命名法」(日本国 南江堂出版 1992 年発行の改訂第 2 版) を引用したものを意味する。“有機” とは、該命名法に開示されている命名法の対象とされる化合物群一般を指す。該対象は、1993 年に出版された勧告に記載された対象であってもよい。ただし、上記 Nomenclature の対象とした “有機” 化合物には、有機金属化合物や金属錯体も含有される。本実施形態においては、特に説明のない場合、“有機基” 及び “置換基” 等の用語は、金属原子及び／又は半金属を含まない原子で構成される基を意味する。さらに本実施形態では、好ましくは、H (水素原子)、C (炭素原子)、N (窒素原子)、O (酸素原子)、S (硫黄原子)、Cl (塩素原子)、Br (臭素原子)、I (ヨウ素原子) から選ばれる原子から構成される “有機化合物”、“有機基” 又は “置換基” を使用する。

【0056】

以下の説明に、「脂肪族」及び「芳香族」という用語を多用する。上記したIUPACの規則によれば、有機化合物は、脂肪族化合物と芳香族化合物とに分類されることが記載されている。脂肪族化合物とは、1995年のIUPAC勧告に基づいた脂肪族化合物に沿った基の定義である。該勧告では、脂肪族化合物を“Acyclic or cyclic, saturated or unsaturated carbon compounds, excluding aromatic compounds”と定義している。また、本実施形態の説明で用いる「脂肪族化合物」は、飽和及び不飽和、鎖状及び環状のいずれも含有するものであり、上記したH（水素原子）；C（炭素原子）；N（窒素原子）；O（酸素原子）；S（硫黄原子）；Si（ケイ素原子）；Cl（塩素原子）、Br（臭素原子）又はI（ヨウ素原子）のハロゲン原子からなる群より選ばれる原子で構成される「有機化合物」、「有機基」又は「置換基」を指す。

10

【0057】

アラルキル基等の芳香族基が脂肪族基に結合している場合は、そのように「芳香族基で置換された脂肪族基」又は「芳香族基が結合した脂肪族基からなる基」と表記することがある。これは、本実施形態における反応性に基づくもので、アラルキル基のような基の反応に関する性質は、芳香族性ではなく脂肪族の反応性に極めて類似しているからである。また、アラルキル基、アルキル基等を包含した非芳香族反応性基を、「芳香族基で置換されていてもよい脂肪族基」、「芳香族基が結合していてもよい脂肪族基」等と表記することがある。

【0058】

なお、本明細書中で使用する化合物の一般式を説明する際は、上記したIUPACで定められたNomenclature規則に沿った定義を使用するが、具体的な基の名称、例示する化合物の名称には、慣用名を使用する場合がある。また、本明細書中に、原子の数、置換基の数、個数を記載する場合は、それらは全て整数を表している。

20

【0059】

本明細書中において、「活性水素」とは、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ケイ素原子等と結合している水素原子（芳香族性ヒドロキシ基は除く）、及び、末端メチン基の水素原子を指す。「活性水素」は、例えば、-OH基、-C(=O)OH基、-C(=O)H基、-SH基、-SO₃H基、-SO₂H基、-SOH基、-NH₂基、-NH-基、-SiH基、-C≡CH基等の原子団に含まれている水素である。

【0060】

なお、ヒドロキシ基（-OH基）を有する化合物としては、アルコール及び芳香族ヒドロキシ化合物が挙げられる。

30

【0061】

本明細書中における「アルコール」とは、IUPACの定義（Rule C-201）に記載された、「ヒドロキシ基が飽和炭素原子に結合した化合物（Compounds in which a hydroxy group, -OH, is attached to a saturated carbon atom: R₃COH）」であり、ヒドロキシ基が芳香環に結合した芳香族ヒドロキシ化合物は含まれない。

【0062】

本明細書中における「芳香族ヒドロキシ化合物」とは、IUPACの定義（Rule C-202）に記載されたフェノール類（phenols）「1つ又はそれ以上のヒドロキシ基がベンゼン環又は他のアレーン環に結合した化合物（Compounds having one or more hydroxy groups attached to a benzene or other arene ring.）」である。

40

【0063】

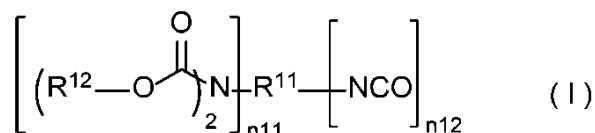
<<カルボニル化合物>>

本実施形態のカルボニル化合物は、下記一般式（I）で表される化合物（以下、「カルボニル化合物（I）」と称する場合がある）である。

【0064】

50

【化 1 4】



【0065】

(一般式 (I) 中、 R^{11} は $(n11 + n12)$ 価の有機基であり、 R^{12} は 1 価の有機基である。 $n11$ は 1 以上 8 以下の整数であり、 $n12$ は 0 以上 7 以下の整数であり、 $n11$ と $n12$ の和は 2 以上 8 以下の整数である。)

10

【0066】

発明者らは、カルバメート化合物の熱分解反応によるイソシアネート化合物の製造において、上記カルボニル化合物 (I) が生成されることを見出した。また、カルバメート化合物から熱分解によりイソシアネート化合物を製造する際に、該カルボニル化合物 (I) を共存させることで、熱分解工程や精製工程における装置への、イソシアネート化合物よりも沸点の高い副反応物 (以下、「高沸点副反応物」と称する場合がある) の固着を防ぎ、且つ、イソシアネート化合物を効率良く回収でき、イソシアネート化合物の収率を向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0067】

[R^{11}]

20

R^{11} は $(n11 + n12)$ 価の有機基、すなわち、2 価以上 8 価以下の有機基である。中でも、 R^{11} としては、1 以上 4 以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数 1 以上 20 以下の 2 価以上 4 価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数 6 以上 20 以下の 2 価以上 3 価以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

【0068】

R^{11} における脂肪族炭化水素基としては、アルキレン基若しくはアルカントリイル基、シクロアルキル基、シクロアルキレン基若しくはシクロアルカントリイル基、又は、前記アルキル基、前記アルキレン基若しくは前記アルカントリイル基と、前記シクロアルキル基、前記シクロアルキレン基若しくは前記シクロアルカントリイル基とから構成される基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基若しくはアルカントリイル基、シクロアルキレン基若しくはシクロアルカントリイル基、又は、前記アルキレン基若しくは前記アルカントリイル基と、前記シクロアルキル基、前記シクロアルキレン基若しくは前記シクロアルカントリイル基とから構成される基がより好ましい。

30

【0069】

直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ペンチレン基、 n -ヘキシレン基、デカメチレン基等が挙げられる。

シクロアルキレン基としては、例えば、シクロブチレン基、シクロヘキレン基等が挙げられる。

【0070】

40

直鎖状又は分岐鎖状アルカントリイル基としては、例えば、ヘキサントリイル基、ノナントリイル基、デカントリイル基等が挙げられる。

シクロアルカントリイル基としては、例えば、シクロプロパントリイル基、シクロブタントリイル基、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基等が挙げられる。

【0071】

R^{11} における芳香族炭化水素基としては、置換又は無置換の炭素数 6 以上 13 以下の芳香環を有する基が好ましい。置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アラキル基等が挙げられる。芳香環としては、芳香族炭化水素環であってもよく、複素芳香族環であってもよく、具体的には、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環等が挙げられる。

50

【0072】

R¹¹における脂肪族炭化水素基又は芳香族基が1以上4以下のエステル基を有する場合に、R¹¹としては、アミノ酸のカルボキシ基とヒドロキシ化合物とを反応させて得られるエステル基を有するアミン化合物の末端の第1級アミノ基を除いた基であることが好ましい。

【0073】

ここでいうエステル基を有するアミン化合物として具体的には、例えば、アクリル酸-2-アミノエチルエステル、2-メチル-アクリル酸-2-アミノエチルエステル、アクリル酸-2-アミノプロピルエステル、2-メチル-アクリル酸-2-アミノプロピルエステル、アクリル酸-3-アミノプロピルエステル、2-メチル-アクリル酸-3-アミノプロピルエステル、アクリル酸-4-アミノブチルエステル、2-メチル-アクリル酸-4-アミノブチルエステル、アクリル酸-5-アミノペンチルエステル、2-メチル-アクリル酸-5-アミノペンチルエステル、アクリル酸-6-アミノヘキシルエステル、2-メチル-アクリル酸-6-アミノヘキシルエステル、アクリル酸-8-アミノクチルエステル、2-メチル-アクリル酸-8-アミノクチルエステル、アクリル酸-10-アミノデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-10-アミノデシルエステル、アクリル酸-11-アミノンデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-11-アミノンデシルエステル、アクリル酸-12-アミノドデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-12-アミノドデシルエステル、リジンメチルエステルジアミン、リジンエチルエステルジアミン、2-アミノエチル-2,5-ジアミノペンタノエート、2-アミノエチル-2,6-ジアミノヘキサノエート、ビス(2-アミノエチル)-2-アミノブタンジオエート、ビス(2-アミノエチル)-2-アミノペンタンジオエート、トリス(2-アミノエチル)ヘキサン-1,3,6-トリカルボキシレート等が挙げられる。

【0074】

エステル基を有するアミン化合物の製造に用いられるアミノ酸としては、例えば、リジン、アラニン、アルギニン、アスパラギン、グルタミン、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、オルニチン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、バリンが挙げられる。中でも、アミノ酸としては、リジン、アルギニン、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、又はオルニチンが好ましく、リジン、アルギニン、グリシン、アスパラギン酸、又はグルタミン酸がより好ましい。

【0075】

エステル基を有するアミン化合物の製造に用いられるヒドロキシ化合物としては、アルコール類及び芳香族ヒドロキシ化合物類が挙げられる。

アルコール類としては、例えば、メチルアルコール、エタノール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ドデシルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、水添ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、エタノールアミン、プロパノールアミン(1-アミノ-2-プロパノール)、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、1-アミノ-2-ブタノール等が挙げられる。

芳香族ヒドロキシ化合物としては、例えば、フェノール(石炭酸)、2-メトキシフェノール、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、モチール、ナフトール等のモノフェノール類、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ピロガロール、フロログルシン等の多価フェノール類が挙げられる。

【0076】

R^{11} における脂肪族炭化水素基又は芳香族基が1以上4以下の窒素原子を有する場合に、 R^{11} としては、脂肪族炭化水素基又は芳香族基の末端以外に2級若しくは3級アミンを1以上4以下有するアミン化合物から末端のアミノ基を除いた有機基であることが好ましい。ここでいう脂肪族炭化水素基又は芳香族基の末端以外に2級若しくは3級アミンを1以上4以下有するアミン化合物として具体的には、例えば、2-（ジメチルアミノ）エチレンアミン、2-（ジエチルアミノ）エチレンアミン、2-（ジイソプロピルアミノ）エチレンアミン、2-（シクロヘキシルアミノ）エチレンアミン、3-（シクロヘキシルアミノ）プロピルアミン、3-（ジエチルアミノ）プロピルアミン、3-（ジメチルアミノ）プロピルアミン、ジエチレントリアミン、ジイソプロピルトリアミン、ビス-（3-アミノプロピル）メチレンアミン、3-（2-アミノエチルアミノ）プロピルアミン、 N,N' -ビス（3-アミノプロピル）エチレンジアミン、1-（3-アミノプロピル）イミダゾール、トリスアミノエチルアミン、トリスアミノプロピルアミン等が挙げられる。中でも、アミン化合物としては、3級アミンを1以上2以下末端以外に有し、且つ、脂肪族炭化水素基又は芳香族基を有するアミン化合物であることが好ましく、3級アミンを1つ末端以外に有し、且つ、脂肪族炭化水素基又は芳香族基を有するアミン化合物であることがより好ましい。

【0077】

中でも、 R^{11} としては、下記式（I a-1）～（I a-24）のいずれかで表される基であることが好ましく、式（I a-1）、（I a-2）、（I a-3）、（I a-14）、（I a-18）、又は（I a-19）で表される基であることがより好ましい。なお、各式において、波線は結合手を示す。

【0078】

10

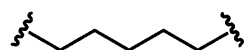
20

30

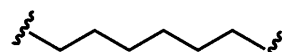
40

50

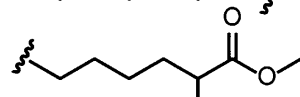
【化 15】



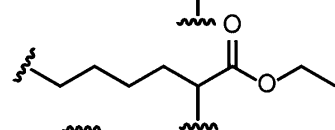
(Ia-1)



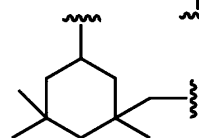
(Ia-2)



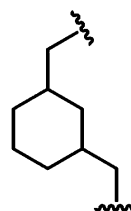
(Ia-3)



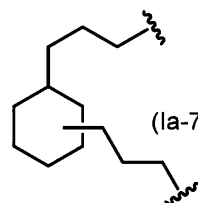
(Ia-4)



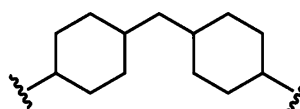
(Ia-5)



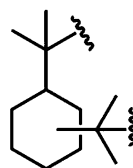
(Ia-6)



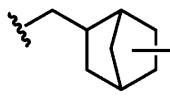
(Ia-7)



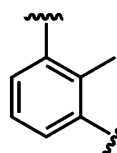
(Ia-8)



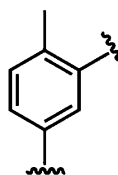
(Ia-9)



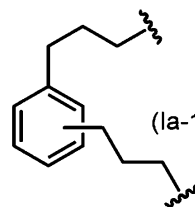
(Ia-10)



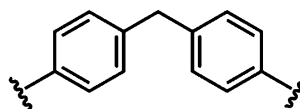
(Ia-11)



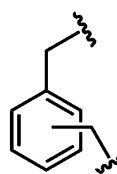
(Ia-12)



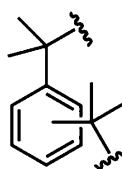
(Ia-13)



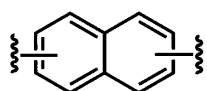
(Ia-14)



(Ia-15)



(Ia-16)



(Ia-17)

【 0 0 7 9 】

10

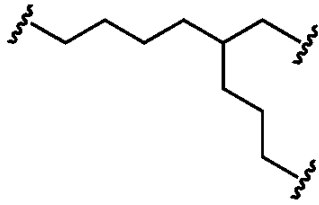
20

30

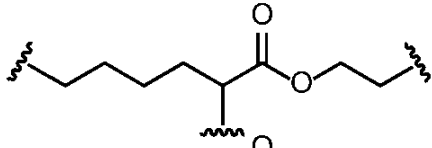
40

50

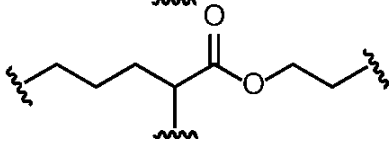
【化 16】



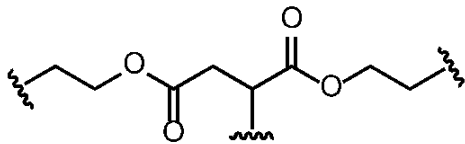
(Ia-18)



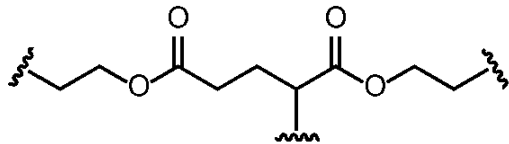
(Ia-19)



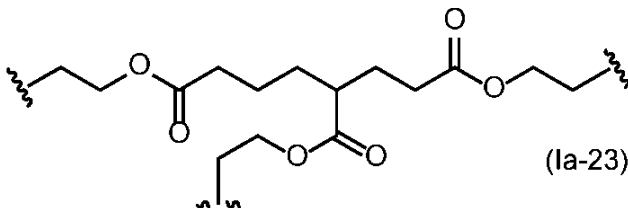
(Ia-20)



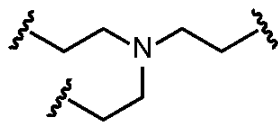
(Ia-21)



(Ia-22)



(Ia-23)



(Ia-24)

【0080】

[R¹²]

R¹²は1価の有機基であり、酸素原子を含んでもよい、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0081】

R¹²における脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基（各異性体）、ブチル基（各異性体）、ペンチル基（各異性体）、ヘキシル基（各異性体）、ヘプチル基（各異性体）、オクチル基（各異性体）、ノニル基（各異性体）、デシル基（各異性体）、ウンデシル基（各異性体）、ドデシル基（各異性体）、トリデシル基（各異性体）、テトラデシル基（各異性体）、ペンタデシル基（各異性体）、ヘキサデシル基（各異性体）、ヘプタデシル基（各異性体）、オクタデシル基（各異性体）、ノナデシル基（各異性体）、エイコシル基（各異性体）のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等の

10

20

30

40

50

シクロアルキル基等が挙げられる。

【0082】

R¹²における酸素原子を含んでもよい脂肪族炭化水素基としては、例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基（各異性体）、メトキシプロピル基（各異性体）、メトキシブチル基（各異性体）、メトキシペンチル基（各異性体）、メトキシヘキシル基（各異性体）、メトキシヘプチル基（各異性体）、メトキシオクチル基（各異性体）、メトキシノニル基（各異性体）、メトキシデシル基（各異性体）、メトキシウンデシル基（各異性体）、メトキシドデシル基（各異性体）、メトキシトリデシル基（各異性体）、メトキシテトラデシル基（各異性体）、メトキシペンタデシル基（各異性体）、メトキシヘキサデシル基（各異性体）、メトキシヘプタデシル基（各異性体）、メトキシオクタデシル基（各異性体）、メトキシノナデシル基（各異性体）、エトキシメチル基、エトキシエチル基（各異性体）、エトキシプロピル基（各異性体）、エトキシブチル基（各異性体）、エトキシペンチル基（各異性体）、エトキシヘキシル基（各異性体）、エトキシヘプチル基（各異性体）、エトキシオクチル基（各異性体）、エトキシノニル基（各異性体）、エトキシデシル基（各異性体）、エトキシウンデシル基（各異性体）、エトキシドデシル基（各異性体）、エトキシトリデシル基（各異性体）、エトキシテトラデシル基（各異性体）、エトキシペンタデシル基（各異性体）、エトキシヘキサデシル基（各異性体）、エトキシヘプタデシル基（各異性体）、エトキシオクタデシル基（各異性体）、プロピルオキシメチル基（各異性体）、プロピルオキシエチル基（各異性体）、プロピルオキシプロピル基（各異性体）、プロピルオキシブチル基（各異性体）、プロピルオキシペンチル基（各異性体）、プロピルオキシヘキシル基（各異性体）、プロピルオキシヘプチル基（各異性体）、プロピルオキシオクチル基（各異性体）、プロピルオキシノニル基（各異性体）、プロピルオキシデシル基（各異性体）、プロピルオキシウンデシル基（各異性体）、プロピルオキシドデシル基（各異性体）、プロピルオキシトリデシル基（各異性体）、プロピルオキシテトラデシル基（各異性体）、プロピルオキシペンタデシル基（各異性体）、プロピルオキシヘキサデシル基（各異性体）、プロピルオキシヘプタデシル基（各異性体）、ブチルオキシメチル基（各異性体）、ブチルオキシエチル基（各異性体）、ブチルオキシプロピル基（各異性体）、ブチルオキシブチル基（各異性体）、ブチルオキシペンチル基（各異性体）、ブチルオキシヘキシル基（各異性体）、ブチルオキシヘプチル基（各異性体）、ブチルオキシオクチル基（各異性体）、ブチルオキシノニル基（各異性体）、ブチルオキシデシル基（各異性体）、ブチルオキシウンデシル基（各異性体）、ブチルオキシドデシル基（各異性体）、ブチルオキシトリデシル基（各異性体）、ブチルオキシテトラデシル基（各異性体）、ブチルオキシペンタデシル基（各異性体）、ブチルオキシヘキサデシル基（各異性体）、ペンチルオキシメチル基（各異性体）、ペンチルオキシエチル基（各異性体）、ペンチルオキシプロピル基（各異性体）、ペンチルオキシブチル基（各異性体）、ペンチルオキシペンチル基（各異性体）、ペンチルオキシヘキシル基（各異性体）、ペンチルオキシヘプチル基（各異性体）、ペンチルオキシオクチル基（各異性体）、ペンチルオキシノニル基（各異性体）、ペンチルオキシデシル基（各異性体）、ペンチルオキシウンデシル基（各異性体）、ペンチルオキシドデシル基（各異性体）、ペンチルオキシトリデシル基（各異性体）、ペンチルオキシテトラデシル基（各異性体）、ペンチルオキシペンタデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシメチル基（各異性体）、ヘキシルオキシエチル基（各異性体）、ヘキシルオキシプロピル基（各異性体）、ヘキシルオキシブチル基（各異性体）、ヘキシルオキシペンチル基（各異性体）、ヘキシルオキシヘキシル基（各異性体）、ヘキシルオキシヘプチル基（各異性体）、ヘキシルオキシオクチル基（各異性体）、ヘキシルオキシノニル基（各異性体）、ヘキシルオキシデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシウンデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシドデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシトリデシル基（各異性体）、ヘキシルオキシテトラデシル基（各異性体）、ヘプチルオキシメチル基（各異性体）、ヘプチルオキシエチル基（各異性体）、ヘプチルオキシプロピル基（各異性体）、ヘプチルオキシブチル基（各異性体）、ヘプチルオキシペンチル基（各異性体）、ヘプチルオキシヘキシル基（各異性体）、ヘプチルオキシヘプ

10

20

30

40

50

チル基（各異性体）、ヘプチルオキシオクチル基（各異性体）、ヘプチルオキシノニル基（各異性体）、ヘプチルオキシデシル基（各異性体）、ヘプチルオキシウンデシル基（各異性体）、ヘプチルオキシドデシル基（各異性体）、ヘプチルオキシトリデシル基（各異性体）オクチルオキシメチル基（各異性体）、オクチルオキシエチル基（各異性体）、オクチルオキシプロピル基（各異性体）、オクチルオキシブチル基（各異性体）、オクチルオキシペンチル基（各異性体）、オクチルオキシヘキシル基（各異性体）、オクチルオキシヘプチル基（各異性体）、オクチルオキシオクチル基（各異性体）、オクチルオキシノニル基（各異性体）、オクチルオキシデシル基（各異性体）、オクチルオキシウンデシル基（各異性体）、オクチルオキシドデシル基（各異性体）、ノニルオキシメチル基（各異性体）、ノニルオキシエチル基（各異性体）、ノニルオキシプロピル基（各異性体）、ノニルオキシブチル基（各異性体）、ノニルオキシペンチル基（各異性体）、ノニルオキシヘキシル基（各異性体）、ノニルオキシヘプチル基（各異性体）、ノニルオキシオクチル基（各異性体）、ノニルオキシノニル基（各異性体）、ノニルオキシデシル基（各異性体）、ノニルオキシウンデシル基（各異性体）、デシルオキシメチル基（各異性体）、デシルオキシエチル基（各異性体）、デシルオキシプロピル基（各異性体）、デシルオキシブチル基（各異性体）、デシルオキシペンチル基（各異性体）、デシルオキシヘキシル基（各異性体）、デシルオキシヘプチル基（各異性体）、デシルオキシオクチル基（各異性体）、デシルオキシノニル基（各異性体）、デシルオキシデシル基（各異性体）、ウンデシルオキシメチル基（各異性体）、ウンデシルオキシエチル基（各異性体）、ウンデシルオキシプロピル基（各異性体）、ウンデシルオキシブチル基（各異性体）、ウンデシルオキシペンチル基（各異性体）、ウンデシルオキシヘキシル基（各異性体）、ウンデシルオキシヘプチル基（各異性体）、ウンデシルオキシオクチル基（各異性体）、ウンデシルオキシノニル基（各異性体）、ドデシルオキシメチル基（各異性体）、ドデシルオキシエチル基（各異性体）、ドデシルオキシプロピル基（各異性体）、ドデシルオキシブチル基（各異性体）、ドデシルオキシペンチル基（各異性体）、ドデシルオキシヘキシル基（各異性体）、ドデシルオキシヘプチル基（各異性体）、ドデシルオキシオクチル基（各異性体）、トリデシルオキシメチル基（各異性体）、トリデシルオキシエチル基（各異性体）、トリデシルオキシプロピル基（各異性体）、トリデシルオキシブチル基（各異性体）、トリデシルオキシペンチル基（各異性体）、トリデシルオキシヘキシル基（各異性体）、トリデシルオキシヘプチル基（各異性体）、テトラデシルオキシメチル基（各異性体）、テトラデシルオキシエチル基（各異性体）、テトラデシルオキシプロピル基（各異性体）、テトラデシルオキシブチル基（各異性体）、テトラデシルオキシペンチル基（各異性体）、テトラデシルオキシヘキシル基（各異性体）、ペンタデシルオキシメチル基、ペンタデシルオキシエチル基（各異性体）、ペンタデシルオキシプロピル基（各異性体）、ペンタデシルオキシブチル基（各異性体）、ペンタデシルオキシペンチル基（各異性体）、ヘキサデシルオキシメチル基（各異性体）、ヘキサデシルオキシエチル基（各異性体）、ヘキサデシルオキシプロピル基（各異性体）、ヘキサデシルオキシブチル基（各異性体）、ヘプタデシルオキシメチル基（各異性体）、ヘプタデシルオキシエチル基（各異性体）、ヘプタデシルオキシプロピル基（各異性体）、オクタデシルオキシメチル基（各異性体）、オクタデシルオキシエチル基（各異性体）等のアルコキシアルキル基等が挙げられる。

【0083】

R^{12} における芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基等のアリール基；メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ウンデシルフェニル基（各異性体）、ドデシルフェニル基（各異性体）、トリデシルフェニル基（各異性体）、テトラデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、メチルエチルフェニル基（各異性体）、メチルプロピルフェニル基（各異性体）、メチルブチルフェニル基（各異性体）、

メチルペンチルフェニル基（各異性体）、メチルヘキシルフェニル基（各異性体）、メチルヘプチルフェニル基（各異性体）、メチルオクチルフェニル基（各異性体）、メチルノニルフェニル基（各異性体）、メチルデシルフェニル基（各異性体）、メチルウンデシルフェニル基（各異性体）、メチルドデシルフェニル基（各異性体）、メチルトリデシルフェニル基（各異性体）、ジエチルフェニル基（各異性体）、エチルプロピルフェニル基（各異性体）、エチルブチルフェニル基（各異性体）、エチルペンチルフェニル基（各異性体）、エチルヘキシルフェニル基（各異性体）、エチルヘプチルフェニル基（各異性体）、エチルオクチルフェニル基（各異性体）、エチルノニルフェニル基（各異性体）、エチルデシルフェニル基（各異性体）、エチルウンデシルフェニル基（各異性体）、エチルドデシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルフェニル基（各異性体）、プロピルブチルフェニル基（各異性体）、プロピルペンチルフェニル基（各異性体）、プロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、プロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、プロピルオクチルフェニル基（各異性体）、プロピルノニルフェニル基（各異性体）、プロピルデシルフェニル基（各異性体）、プロピルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジブチルフェニル基（各異性体）、ブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ブチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ブチルオクチルフェニル基（各異性体）、ブチルノニルフェニル基（各異性体）、ブチルデシルフェニル基（各異性体）、ジペンチルフェニル基（各異性体）、ペンチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ペンチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ペンチルオクチルフェニル基（各異性体）、ペンチルノニルフェニル基（各異性体）、ジヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘキシルヘプチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルオクチルフェニル基（各異性体）、ジヘプチルフェニル基（各異性体）、トリメチルフェニル基（各異性体）、ジメチルエチルフェニル基（各異性体）、ジメチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジメチルブチルフェニル基（各異性体）、ジメチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジメチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジメチルノニルフェニル基（各異性体）、ジメチルデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルドデシルフェニル基（各異性体）、トリエチルフェニル基（各異性体）、ジエチルメチルフェニル基（各異性体）、ジエチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジエチルブチルフェニル基（各異性体）、ジエチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジエチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジエチルノニルフェニル基（各異性体）、ジエチルデシルフェニル基（各異性体）、トリプロピルフェニル基（各異性体）、ジプロピルメチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルエチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルブチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルペンチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルオクチルフェニル基（各異性体）、トリブチルフェニル基（各異性体）、ジブチルメチルフェニル基（各異性体）、ジブチルエチルフェニル基（各異性体）、ジブチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、クミルフェニル基（各異性体）等が挙げられる。

【0084】

R^{12} における酸素原子を含んでもよい芳香族炭化水素基としては、例えば、メトキシフェニル基（各異性体）、エトキシフェニル基（各異性体）等のアルコキシアール基等が挙げられる。

【0085】

中でも、 R^{12} としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）

)、ウンデシルフェニル基（各異性体）、ドデシルフェニル基（各異性体）、トリデシル
 フェニル基（各異性体）、テトラデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（
 各異性体）、メチルエチルフェニル基（各異性体）、メチルプロピルフェニル基（各異性
 体）、メチルブチルフェニル基（各異性体）、メチルペンチルフェニル基（各異性体）、
 メチルヘキシルフェニル基（各異性体）、メチルヘプチルフェニル基（各異性体）、メチ
 ルオクチルフェニル基（各異性体）、メチルノニルフェニル基（各異性体）、メチルデシ
 ルフェニル基（各異性体）、メチルウンデシルフェニル基（各異性体）、メチルドデシル
 フェニル基（各異性体）、メチルトリデシルフェニル基（各異性体）、ジエチルフェニル
 基（各異性体）、エチルプロピルフェニル基（各異性体）、エチルブチルフェニル基（各
 異性体）、エチルペンチルフェニル基（各異性体）、エチルヘキシルフェニル基（各異性
 体）、エチルヘプチルフェニル基（各異性体）、エチルオクチルフェニル基（各異性体）、
 エチルノニルフェニル基（各異性体）、エチルデシルフェニル基（各異性体）、エチル
 ウンデシルフェニル基（各異性体）、エチルドデシルフェニル基（各異性体）、ジプロピ
 ルフェニル基（各異性体）、プロピルブチルフェニル基（各異性体）、プロピルペンチル
 フェニル基（各異性体）、プロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、プロピルヘプチル
 フェニル基（各異性体）、プロピルオクチルフェニル基（各異性体）、プロピルノニルフ
 ェニル基（各異性体）、プロピルデシルフェニル基（各異性体）、プロピルウンデシルフ
 ェニル基（各異性体）、ジブチルフェニル基（各異性体）、ブチルペンチルフェニル基（
 各異性体）、ブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ブチルヘプチルフェニル基（各異
 性体）、ブチルオクチルフェニル基（各異性体）、ブチルノニルフェニル基（各異性体）、
 ブチルデシルフェニル基（各異性体）、ジペンチルフェニル基（各異性体）、ペンチル
 ヘキシルフェニル基（各異性体）、ペンチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ペンチル
 オクチルフェニル基（各異性体）、ペンチルノニルフェニル基（各異性体）、ジヘキシル
 フェニル基（各異性体）、ヘキシルヘプチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルオクチル
 フェニル基（各異性体）、ジヘプチルフェニル基（各異性体）、トリメチルフェニル基（
 各異性体）、ジメチルエチルフェニル基（各異性体）、ジメチルプロピルフェニル基（各
 異性体）、ジメチルブチルフェニル基（各異性体）、ジメチルペンチルフェニル基（各異
 性体）、ジメチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘプチルフェニル基（各異
 性体）、ジメチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジメチルノニルフェニル基（各異性
 体）、ジメチルデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルウンデシルフェニル基（各異性
 体）、ジメチルドデシルフェニル基（各異性体）、トリエチルフェニル基（各異性体）、
 ジエチルメチルフェニル基（各異性体）、ジエチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジ
 エチルブチルフェニル基（各異性体）、ジエチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジエ
 チルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジエ
 チルオクチルフェニル基（各異性体）、ジエチルノニルフェニル基（各異性体）、ジエチ
 ルデシルフェニル基（各異性体）、トリプロピルフェニル基（各異性体）、ジプロピルメ
 チルフェニル基（各異性体）、ジプロピルエチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルブ
 チルフェニル基（各異性体）、ジプロピルペンチルフェニル基（各異性体）、ジプロピル
 ヘキシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジプロ
 ピルオクチルフェニル基（各異性体）、トリブチルフェニル基（各異性体）、ジブチルメ
 チルフェニル基（各異性体）、ジブチルエチルフェニル基（各異性体）、ジブチルプロピ
 ルフェニル基（各異性体）、ジブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジブチルヘキシ
 ルフェニル基（各異性体）、クミルフェニル基（各異性体）、メトキシフェニル基（各異
 性体）、又はエトキシフェニル基（各異性体）が好ましい。また、フェニル基、クミルフ
 ェニル基（各異性体）、メトキシフェニル基（各異性体）、又はエトキシフェニル基（各
 異性体）がより好ましい。

【0086】

[n11及びn12]

n11は1以上8以下の整数である。

n12はイソシアネート基の数を表し、0以上7以下の整数である。

n_{11} と n_{12} の和($n_{11} + n_{12}$)は2以上8以下の整数であり、2以上6以下の整数が好ましく、2以上5以下の整数がより好ましく、3以上4以下の整数がさらに好ましい。一般的に、この($n_{11} + n_{12}$)の値が大きくなるほど、カルボニル化合物(I)の分子量が増加することに伴い沸点も上昇し、イソシアネートとの分離が容易となる。一方、カルボニル化合物(I)の製造においては、反応性の高いイソシアネート基を加熱すると変性反応が想起され、装置への固着やつまりの原因となるため、カルボニル化合物(I)の製造効率の観点から($n_{11} + n_{12}$)が6以下であることが好ましく、($n_{11} + n_{12}$)が5以下であることがより好ましく、($n_{11} + n_{12}$)が4以下であることがさらに好ましい。

【0087】

好ましいカルボニル化合物(I)としては、例えば、下記式(I-1a)～(I-24)で表される化合物(以下、「カルボニル化合物(I-1a)」等と称する場合がある)等が挙げられる。なお、カルボニル化合物(I-1a)～(I-1c)、カルボニル化合物(I-2a)～(I-2c)、カルボニル化合物(I-3a)～(I-3c)、カルボニル化合物(I-4a)～(I-4c)、カルボニル化合物(I-5a)～(I-5c)、カルボニル化合物(I-6a)～(I-6c)、カルボニル化合物(I-7a)～(I-7b)、カルボニル化合物(I-8a)～(I-8b)、カルボニル化合物(I-9a)～(I-9b)、カルボニル化合物(I-10a)～(I-10b)、カルボニル化合物(I-11a)～(I-11b)、カルボニル化合物(I-12a)～(I-12b)、カルボニル化合物(I-22a)～(I-22b)、又はカルボニル化合物(I-24a)～(I-24b)はそれぞれ混合物とすることができ、或いは、各化合物単体とすることができる。

【0088】

10

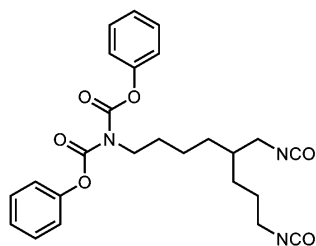
20

30

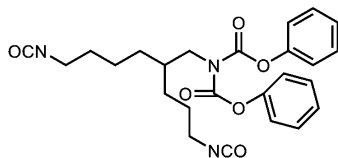
40

50

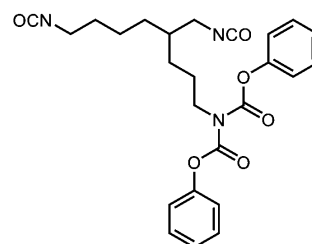
【化 17】



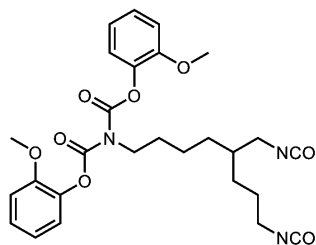
(I - 1a)



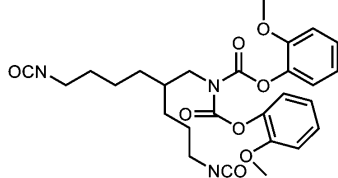
(I - 1b)



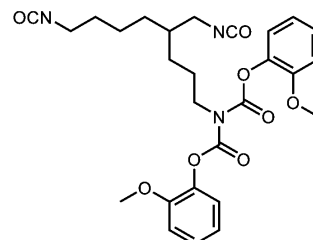
(I - 1c)



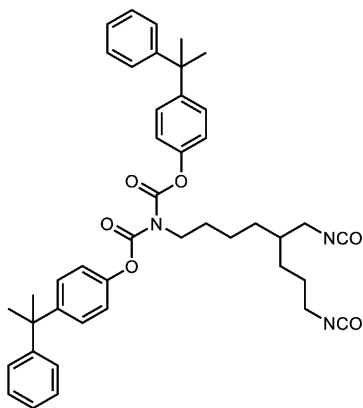
(I - 2a)



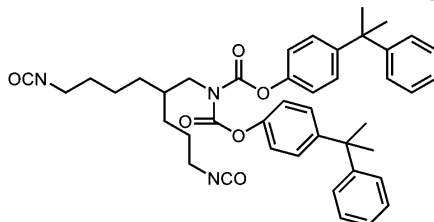
(I - 2b)



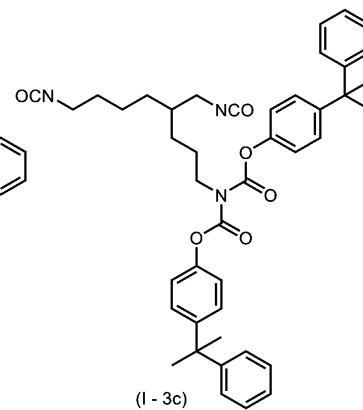
(I - 2c)



(I - 3a)



(I - 3b)



(I - 3c)

【0089】

10

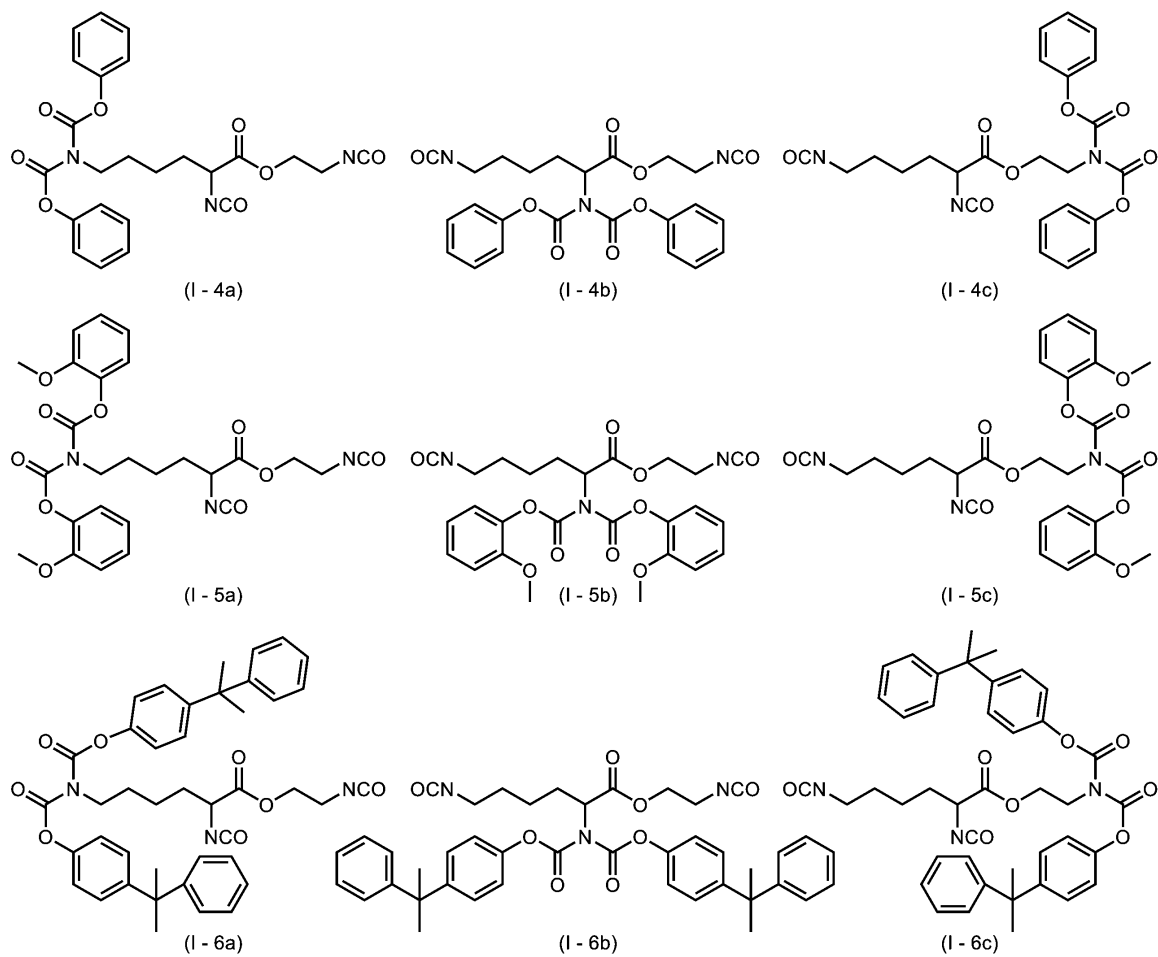
20

30

40

50

【化 1 8】



【0090】

10

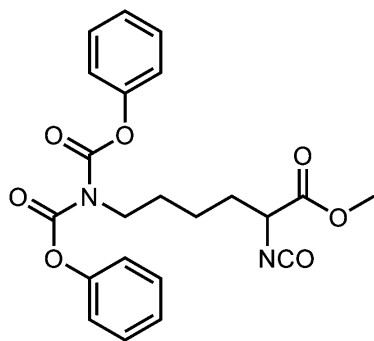
20

30

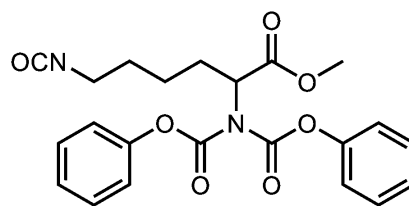
40

50

【化 19】

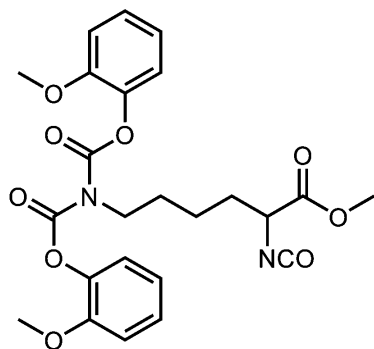


(I - 7a)

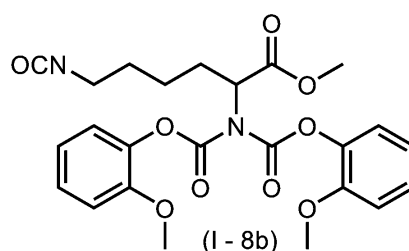


(I - 7b)

10

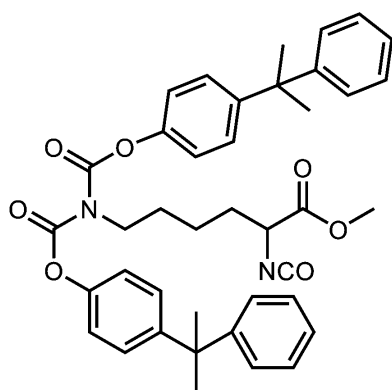


(I - 8a)

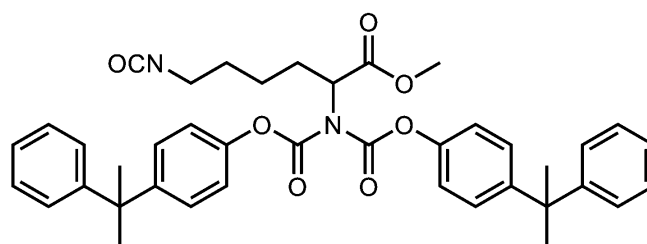


(I - 8b)

20



(I - 9a)



(I - 9b)

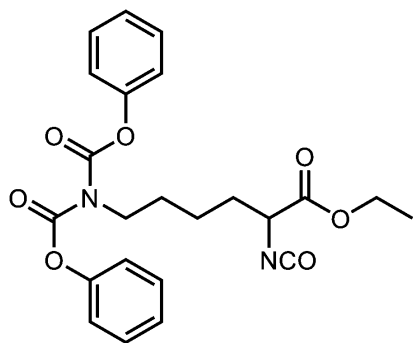
30

【0091】

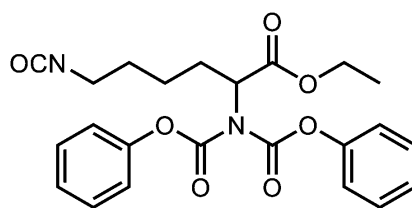
40

50

【化 2 0】

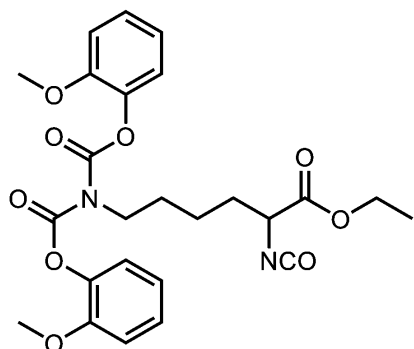


(I - 10a)

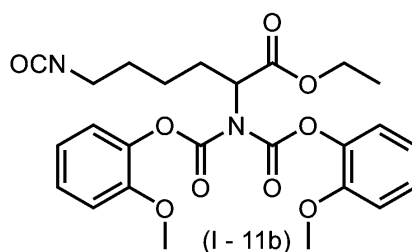


(I - 10b)

10

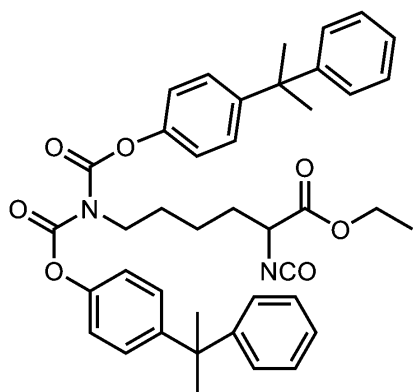


(I - 11a)

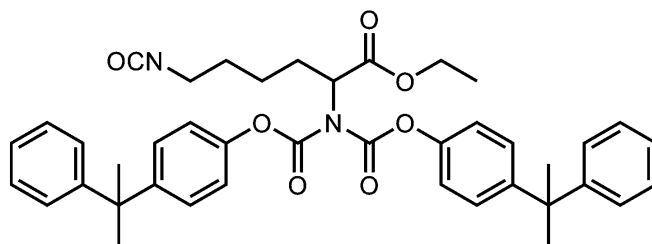


(I - 11b)

20



(I - 12a)

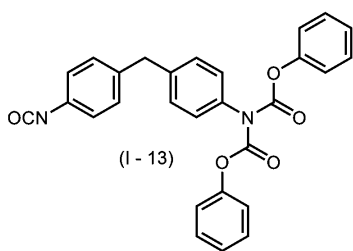


(I - 12b)

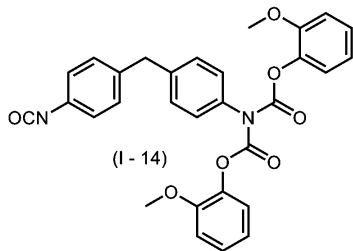
30

【 0 0 9 2】

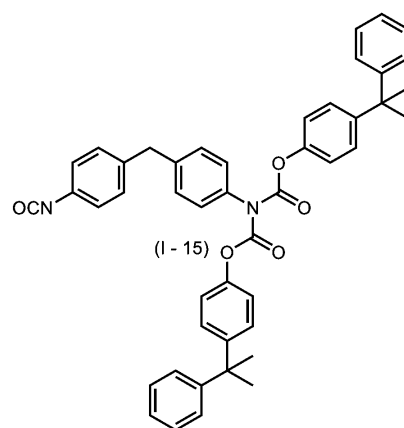
【化 2 1】



(I - 13)



(I - 14)



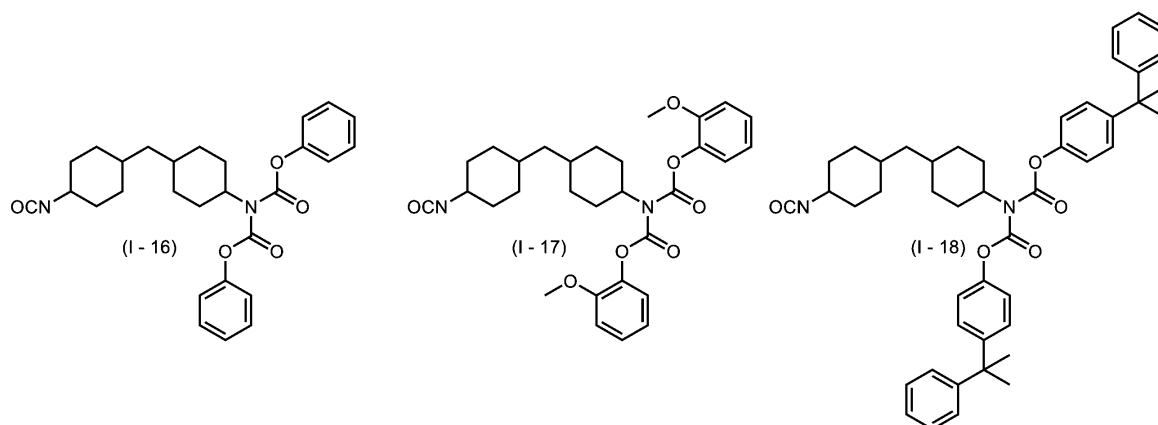
(I - 15)

40

【 0 0 9 3】

50

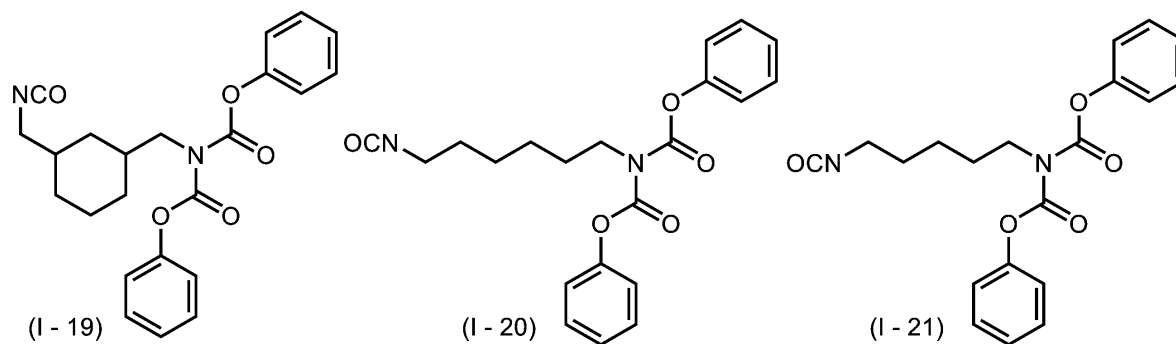
【化 2 2】



10

【 0 0 9 4】

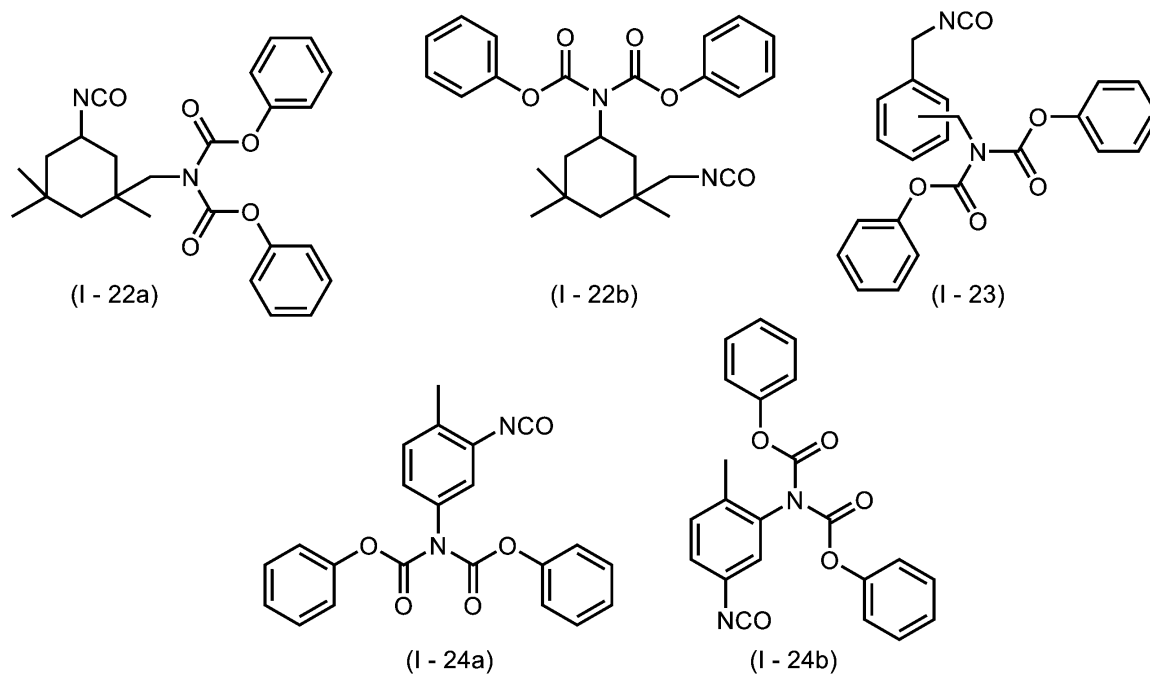
【化 2 3】



20

【 0 0 9 5】

【化 2 4】



30

40

【 0 0 9 6】

＜カルボニル化合物の製造方法＞

本実施形態のカルボニル化合物の製造方法は、イソシアネート化合物及びカルバメート

50

化合物からなる群より選ばれる１種以上の化合物と、

炭酸エステル及びヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる１種以上の化合物と、を、混合し、加熱して、前記カルボニル化合物を合成することを含む。

【００９７】

発明者らは、カルバメート化合物の熱分解反応によるイソシアネート化合物の製造において、上記カルボニル化合物（Ｉ）が生成されることを見出した。

よって、本実施形態のカルボニル化合物の製造方法としては、１）カルバメート化合物の熱分解反応による製造方法；２）イソシアネート化合物及びカルバメート化合物からなる群より選ばれる１種以上の化合物と、炭酸エステル及びヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる１種以上の化合物と、を、混合し、加熱する方法が挙げられる。

【００９８】

<熱分解反応による製造方法>

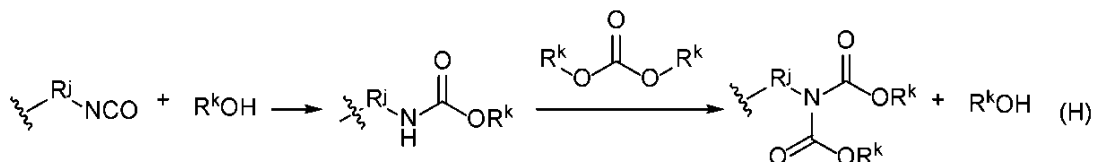
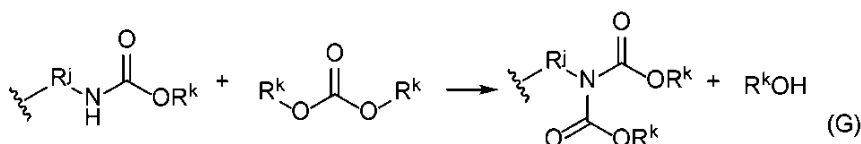
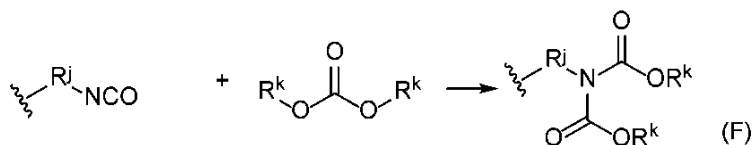
熱分解反応でカルボニル化合物を製造する場合、副反応として上記式（Ｂ）で表されるイソシアヌレート基を形成する反応や、上記式（Ｃ）で表されるカルボジイミド類を生成する反応、上記式（Ｄ）で表されるウレトニイミン基を形成する反応、上記式（Ｅ）で表されるアロファネート基が形成する反応が起こる。これらの副反応はイソシアネート同士、カルバメート化合物同士、又はイソシアネート化合物とカルバメート化合物の反応により起こる。これに対して、カルボニル化合物（Ｉ）の生成反応は、イソシアネート化合物及びカルバメート化合物からなる群より選ばれる１種以上の化合物と、炭酸エステル及びヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる１種以上の化合物の反応で生成する。従って、カルバメート化合物の熱分解反応において、炭酸エステルの使用量を増やす、或いは、熱分解反応を還流条件で行い、余分な炭酸エステルの蒸発を防ぐことで、相対的にカルボニル化合物（Ｉ）の生成比率を増やすことができる。

【００９９】

カルボニル化合物（Ｉ）は、下記式（Ｆ）、（Ｇ）又は（Ｈ）で表される反応機構によって生成されると推定される。

【０１００】

【化２５】



【０１０１】

（式（Ｆ）～（Ｈ）中、 R^j は２価以上の有機基である。 R^k は１価の有機基である。）

【０１０２】

熱分解反応において、溶媒としての炭酸エステルの使用量（モル量）は、副反応を抑制する点から多いほうが好ましいが、反応器の大きさ等を考慮すると、カルバメート化合物に対する化学量論比で、０．００１倍以上１００倍以下が好ましく、０．０１倍以上８０倍以下がより好ましく、０．１倍以上５０倍以下がさらに好ましい。

【0103】

後述する方法によってカルバメート化合物を製造した際に、該カルバメート化合物に炭酸エステルが含有される場合は、該炭酸エステルをそのまま使用してもよく、新たに炭酸エステルをカルバメート化合物に加えてもよい。また、炭酸エステルは、反応開始前に反応器に供給されてもよく、反応中に供給されてもよく、或いは、その両方でもよい。中でも、反応前に反応器に供給されることが好ましい。

【0104】

反応温度は、通常、 100°C 以上 400°C 以下であり、反応速度を高めるためには高温が好ましいが、一方で、高温では、カルバメート化合物及び生成物であるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物によって、上述したような副反応が引き起こされる場合があるので、 130°C 以上 300°C 以下が好ましく、 150°C 以上 280°C 以下がより好ましい。反応温度を一定にするために、反応器に公知の冷却装置、加熱装置を設置してもよい。

【0105】

また、反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常、 20 Pa 以上 $1 \times 10^6\text{ Pa}$ 以下の範囲で行われる。

【0106】

反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく、通常 0.001 時間以上 100 時間以下であり、 0.01 時間以上 50 時間以下が好ましく、 0.1 時間以上 10 時間以下がより好ましい。

【0107】

触媒を使用することができ、触媒の使用量はカルバメート化合物の質量に対して 0.01 質量%以上 30 質量%以下が好ましく、 0.5 質量%以上 20 質量%以下がより好ましい。

触媒としては、例えば、ジラウリン酸ジブチルスズ、オクチル酸鉛、スタナスオクトエート等の有機金属触媒； $1,4$ -ジアザビシクロ $[2,2,2]$ オクタン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等のアミン類が挙げられる。中でも、ジラウリン酸ジブチルスズ、オクチル酸鉛、スタナオクトエート等の有機金属触媒が好適である。これらの化合物は単独で用いてもよく、二種類以上の混合物として使用してもよい。

【0108】

上述したように熱分解反応は、カルバメート化合物から、対応するイソシアネート化合物とヒドロキシ化合物、並びにカルボニル化合物を生成する反応である。カルボニル化合物を効率よく得るためには、熱分解反応においてイソシアネート化合物、炭酸エステル、カルバメート化合物が共存する状態で加熱される必要がある。従って、熱分解反応において、効率よくカルボニル化合物を得るためには、熱分解反応における生成物であるヒドロキシ化合物を、例えば、蒸留等の方法により、熱分解反応の系より気相成分として取り出し、還流等の条件でヒドロキシ化合物と、炭酸エステル及びイソシアネート化合物と、を分離し、炭酸エステル及び該イソシアネートを液相成分として存在させることが好ましい。

【0109】

熱分解反応後に、軽沸成分を留去してもよく、軽沸成分を気相成分として分離することができれば、留去方法は特に限定されない。ここでいう「軽沸成分（軽沸点成分）」とは、カルボニル化合物よりも沸点の低い成分を指し、カルボニル化合物の製造原料となる化合物の種類によって異なるが、主として熱分解工程で用いた炭酸エステル、熱分解反応で生成するイソシアネート化合物、及びヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物である。

【0110】

軽沸成分を留去する際の圧力は、化合物の種類や反応温度によって異なるが、カルボニル化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、 20 Pa 以上 $1 \times 10^6\text{ Pa}$ 以下が好ましく、 20 Pa 以上 $1 \times 10^4\text{ Pa}$ 以下がより好ましく、 20 Pa 以上 $1 \times 10^3\text{ Pa}$ 以下がさらに好ましく、 20 Pa 以上 1×10^2

10

20

30

40

50

P a 以下が特に好ましい。

【0111】

軽沸成分を留去する際の操作時間（連続法の場合は滞留時間）はカルボニル化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では、特に制限はなく、カルボニル化合物との副反応を抑制する観点から、5秒間以上100時間以下が好ましく、10秒間以上50時間以下がより好ましく、20秒間以上10時間以下がさらに好ましい。

【0112】

軽沸成分を留去する際の温度はカルボニル化合物が安定であり、カルボニル化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では、特に制限はなく、カルボニル化合物の変性を抑制する観点から、20℃以上300℃以下が好ましく、30℃以上280℃以下がより好ましく、40℃以上250℃以下がさらに好ましい。

10

【0113】

<混合物の加熱による製造方法>

カルボニル化合物の反応機構が、上記式（F）、（G）又は（H）で表されることから分かるように、カルボニル化合物（I）は、イソシアネート化合物（II）と炭酸エステル（IV）の混合物、カルバメート化合物（III）若しくはカルバメート化合物（VI）と炭酸エステル（IV）の混合物、イソシアネート化合物（II）とヒドロキシ化合物（V）と炭酸エステル（IV）の混合物、イソシアネート化合物（II）とカルバメート化合物（III）若しくはカルバメート化合物（VI）と炭酸エステル（IV）の混合物、又は、イソシアネート化合物（II）とカルバメート化合物（III）若しくはカルバメート化合物（VI）と炭酸エステル（IV）とヒドロキシ化合物（V）の混合物（以降、これらの混合物を総じて、単に「原料混合物」と称する場合がある）を加熱することでも得られる。

20

【0114】

原料混合物において、炭酸エステルの配合量（モル量）は、副反応を抑制する点から多いほうが好ましいが、反応器の大きさ等を考慮すると、カルバメート化合物に対する化学量論比で、0.001倍以上100倍以下が好ましく、0.01倍以上80倍以下がより好ましく、0.1倍以上50倍以下がさらに好ましい。

【0115】

加熱温度は、通常、100℃以上400℃以下であり、反応速度を高めるためには高温が好ましいが、一方で、高温では、カルバメート化合物及び生成物であるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物によって、上述したような副反応が引き起こされる場合があるので、130℃以上300℃以下が好ましく、150℃以上280℃以下がより好ましい。反応温度を一定にするために、反応器に公知の冷却装置、加熱装置を設置してもよい。

30

【0116】

加熱時の圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常、20Pa以上 1×10^6 Pa以下の範囲で行われる。

【0117】

加熱時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく、通常0.001時間以上100時間以下であり、0.01時間以上50時間以下が好ましく、0.1時間以上10時間以下がより好ましい。

40

【0118】

混合加熱によるカルボニル化合物の製造では、原料混合物をステンレスに接液させて加熱することでカルボニル化合物の生成速度、生成量を高めることができる。ステンレスとしては、SUS316製、又はSUS304製であれば形状を問わず使用することが可能であり、例えば充填物や金属片が好ましく使用される。充填物としては特に限定はされないが、DIXON Packing、Mc MAHON Packing、Coil PACK、MESH RING、CANNON Packing、HELI PACK、RASCHIG RING、PRICKLE RING等が使用される。

50

【0119】

カルボニル化合物の原料液の体積 V 、ステンレスの表面積 A とした時に、原料液の単位体積当たりの、ステンレスとの接液面積が大きい程、カルボニル化合物の生成速度は速くなる。 A/V の値は $0.001\text{m}^2/\text{m}^3$ 以上 $100000\text{m}^2/\text{m}^3$ 以下が好ましく、 $0.01\text{m}^2/\text{m}^3$ 以上 $50000\text{m}^2/\text{m}^3$ 以下がより好ましく、 $0.1\text{m}^2/\text{m}^3$ 以上 $10000\text{m}^2/\text{m}^3$ 以下がさらに好ましい。

【0120】

反応形式は特に限定されないが、原料混合物、又は、混合物とステンレスを効率よく混合し、加熱できる反応器が好ましく、例えば、ステンレス製の攪拌槽や蒸留塔で原料混合物を加熱する方法が好ましい。

10

【0121】

原料混合物を加熱後に、軽沸成分を留去してもよく、軽沸成分を気相成分として分離することができれば、留去方法は特に限定されない。ここでいう「軽沸成分（軽沸点成分）」とは、カルボニル化合物よりも沸点の低い成分を指し、カルボニル化合物の製造原料となる化合物の種類によって異なるが、主として、原料混合物に含まれる炭酸エステル、熱分解反応で生成するイソシアネート化合物、及びヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物である。

【0122】

軽沸成分を留去する際の圧力は、化合物の種類や反応温度によって異なるが、カルボニル化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、 20Pa 以上 $1 \times 10^6\text{Pa}$ 以下が好ましく、 20Pa 以上 $1 \times 10^4\text{Pa}$ 以下がより好ましく、 20Pa 以上 $1 \times 10^3\text{Pa}$ 以下がさらに好ましく、 20Pa 以上 $1 \times 10^2\text{Pa}$ 以下が特に好ましい。

20

【0123】

軽沸成分を留去する際の操作時間（連続法の場合は滞留時間）はカルボニル化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では、特に制限はなく、カルボニル化合物との副反応を抑制する観点から、5秒間以上100時間以下が好ましく、10秒間以上50時間以下がより好ましく、20秒間以上10時間以下がさらに好ましい。

【0124】

軽沸成分を留去する際の温度はカルボニル化合物が安定であり、カルボニル化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では、特に制限はなく、カルボニル化合物の変性を抑制する観点から、 20°C 以上 300°C 以下が好ましく、 30°C 以上 280°C 以下がより好ましく、 40°C 以上 250°C 以下がさらに好ましい。

30

【0125】

次いで、本実施形態のカルボニル化合物の製造方法で用いられる各種原料について以下に詳細を説明する。

【0126】

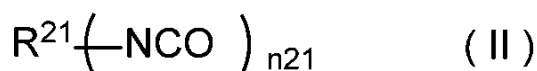
<イソシアネート化合物>

イソシアネート化合物としては、下記一般式（II）で表される化合物（以下、「イソシアネート化合物（II）」と称する場合がある）が好ましく使用される。

40

【0127】

【化26】



【0128】

（一般式（II）中、 R^{21} は $n21$ 価の有機基であり、関係式： $\text{R}^{21} = \text{R}^{11}$ を満たす。 $n21$ は、2以上8以下の整数であり、関係式： $n21 = n11 + n12$ を満たす。）

【0129】

【 R^{21} 】

50

R^{21} は、 n^{21} 価の有機基であり、関係式： $R^{21} = R^{11}$ を満たす。すなわち、 R^{21} は、上記 R^{11} と同じである。

【0130】

R^{21} が脂肪族炭化水素基である場合、イソシアネート化合物（II）として具体的には、例えば、脂肪族ジイソシアネート類、脂肪族トリイソシアネート類、置換された環式脂肪族ポリイソシアネート類等が挙げられる。

【0131】

脂肪族ジイソシアネート類としては、例えば、ジイソシアナトエタン、ジイソシアナトプロパン（各異性体）、ジイソシアナトブタン（各異性体）、ジイソシアナトペンタン（各異性体）、ジイソシアナトヘキサン（各異性体）、ジイソシアナトデカン（各異性体）等が挙げられる。

10

【0132】

脂肪族トリイソシアネート類としては、例えば、トリイソシアナトヘキサン（各異性体）、4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネート、トリイソシアナトノナン（各異性体）、トリイソシアナトデカン（各異性体）等が挙げられる。

【0133】

置換された環式脂肪族ポリイソシアネート類としては、例えば、ジイソシアナトシクロブタン（各異性体）、ジイソシアナトシクロヘキサン（各異性体）、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネートともいう）（各異性体）、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（シス体及びトランス体のうち少なくともいずれかの異性体）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネートともいう）（各異性体）等が挙げられる。

20

【0134】

R^{21} が芳香族基の場合、イソシアネート化合物（II）として具体的には、例えば、芳香族ジイソシアネート類、芳香族トリイソシアネート類等が挙げられる。

【0135】

芳香族ジイソシアネート類としては、例えば、ジイソシアナトベンゼン（各異性体）、ジイソシアナトトルエン（各異性体）、ビス（イソシアナトフェニル）メタン（各異性体）、ジイソシアナトメチレン（各異性体）、ジイソシアナトビフェニル（各異性体）、ジイソシアナトジベンジル（各異性体）、ビス（イソシアナトフェニル）プロパン（各異性体）、ビス（イソシアナトフェニル）エーテル（各異性体）、ビス（イソシアナトフェノキシエタン）（各異性体）、ジイソシアナトキシレン（各異性体）、ジイソシアナトアニソール（各異性体）、ジイソシアナトフェネトール（各異性体）、ジイソシアナトナフタレン（各異性体）、ジイソシアナトメチルベンゼン（各異性体）、ジイソシアナトメチルピリジン（各異性体）、ジイソシアナトメチルナフタレン（各異性体）、ジイソシアナトジフェニルメタン（各異性体）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（各異性体）等が挙げられる。

30

【0136】

芳香族トリイソシアネート類としては、例えば、トリイソシアナトベンゼン（各異性体）、トリイソシアナト-メチルベンゼン（各異性体）、トリス（イソシアナトプロパン-イル）ベンゼン（各異性体）、トリス（イソシアナトプロパン-イル）-メチルベンゼン（各異性体）、トリス（イソシアナトメチル）-メチルベンゼン（各異性体）、（（イソシアナト-フェニレン）ビス（メチレン））ビス（イソシアネートベンゼン）（各異性体）等が挙げられる。

40

【0137】

R^{21} が芳香族である場合、芳香族基の電子吸引効果により直接結合するイソシアネート基の反応性が高くなる。さらに、同一芳香族化合物に直接結合するイソシアネート基の数が增多するほど相互の電子吸引作用で反応性がより高まる。反応性の観点からは、 R^{21} に対してイソシアネート基が2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ま

50

しい。一方、イソシアネートの反応性が高くなると水分やイソシアネート同士及びその他の不純物との反応が生起され、化合物の常温及び加熱時の安定性が低くなる。イソシアネート化合物の安定性の観点から、 R^{21} に直接結合するイソシアネート基の数は4以下が好ましく、3以下がより好ましい。

【0138】

R^{21} における脂肪族炭化水素基又は芳香族基が1以上4以下のエステル基又は窒素原子を有する場合に、イソシアネート化合物(II)として具体的には、例えば、アクリル酸-2-イソシアナト-エチルエステル、2-メチル-アクリル酸-2-イソシアナト-エチルエステル、アクリル酸-2-イソシアナト-プロピルエステル、2-メチル-アクリル酸-2-イソシアナト-プロピルエステル、アクリル酸-3-イソシアナト-プロピルエステル、2-メチル-アクリル酸-3-イソシアナト-プロピルエステル、アクリル酸-4-イソシアナト-ブチルエステル、2-メチル-アクリル酸-4-イソシアナト-ブチルエステル、アクリル酸-5-イソシアナト-ペンチルエステル、2-メチル-アクリル酸-5-イソシアナト-ペンチルエステル、アクリル酸-6-イソシアナト-ヘキシルエステル、2-メチル-アクリル酸-6-イソシアナト-ヘキシルエステル、アクリル酸-8-イソシアナト-オクチルエステル、2-メチル-アクリル酸-8-イソシアナト-オクチルエステル、アクリル酸-10-イソシアナト-デシルエステル、2-メチル-アクリル酸-10-イソシアナト-デシルエステル、アクリル酸-11-イソシアナト-ウンデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-11-イソシアナト-ウンデシルエステル、アクリル酸-12-イソシアナト-ドデシルエステル、2-メチル-アクリル酸-12-イソシアナト-ドデシルエステル、リジンメチルエステルジイソシアネート、リジンエチルエステルジイソシアネート、2-イソシアナトエチル-2,5-ジイソシアナトペンタノエート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート(リジントリイソシアネート)、ビス(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトブタンジオエート、ビス(2-イソシアナトエチル)-2-イソシアナトペンタンジオエート、トリス(2-イソシアナトエチル)ヘキサン-1,3,6-トリカルボキシレート、トリスイソシアナトエチルアミン、トリスイソシアナトプロピルアミン等が挙げられる。

【0139】

イソシアネート化合物中にエステル基やN原子等の電子吸引基を有することで、イソシアネート基の反応性が向上する。イソシアネート基とエステル基又は窒素原子の間の炭素数が少ないほどイソシアネート基の反応性がより向上するため、その炭素数は1以上20以下であることが好ましく、1以上8以下であることがより好ましく、1以上3以下であることがさらに好ましい。一方、電子吸引基であるイソシアネート基とエステル基又は窒素原子の間の炭素-炭素又は炭素-窒素の結合が解離しやすく、化合物の熱安定性が損なわれることがある。そのため、イソシアネート基とエステル基又は窒素原子が共存する化合物の安定性の観点からは、イソシアネート基とエステル基又は窒素原子の間の炭素数が多いほど、化合物の安定性がより向上するため、その炭素数は1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましく、3以上であることがさらに好ましい。

【0140】

イソシアネート化合物(II)は、塗料の原料として使用されることが多く太陽光等の光にさらされた際に着色しない性質(耐候性)が求められる。 R^{21} に芳香族基を有すると太陽光にさらされた際に光エネルギーを吸収することで着色が起こることがある。このことから、耐候性の観点では、 R^{21} は、芳香族基を有さないことが好ましく、1以上4以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数1以上20以下の2価以上4価以下の脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。

【0141】

また、 R^{21} として具体的には、上記式(Ia-1)~(Ia-24)のいずれかで表される基であることが好ましく、式(Ia-1)、(Ia-2)、(Ia-3)、(Ia-14)、(Ia-18)、又は(Ia-19)で表される基であることがより好ましい。

【0142】

(n 2 1)

n 2 1 は、イソシアネート基の数を表し、関係式： $n 2 1 = n 1 1 + n 1 2$ を満たす。
n 2 1 は、2 以上 8 以下の整数であり、2 以上 6 以下の整数が好ましく、2 以上 5 以下の整数がより好ましく、3 以上 4 以下の整数がさらに好ましい。一般的に、n 2 1 価以上のイソシアネートと活性水素基を有するジヒドロキシ化合物やジアミン化合物と反応させることでポリマーを得ることができる。この n 2 1 の値が大きくなるほどイソシアネート分子あたりの架橋点（イソシアネート基）が多くなるため、ポリマー化した時の架橋密度が高くなり、硬化時間の短縮やポリマーの硬度向上させることができる。なお、ここでいう「架橋密度が高くなる」とは、架橋点と架橋点の間の平均分子鎖長が小さくなることを意味する。イソシアネート分子中のイソシアネート基が 3 以上（n 2 1 が 3 以上）であると直鎖のポリマーとポリマーをさらに結合することができポリマーの分子量が高くなりやすいため、とりわけ硬化時間の大幅な短縮や硬度などのポリマー物性の劇的な向上が期待できる。一方、イソシアネート製造においては、反応性の高いイソシアネート化合物を加熱すると変性反応が想起され、装置への固着やつまりの原因となるため、イソシアネート化合物中のイソシアネート基の価数 n 2 1 が 6 以下であることが好ましく、5 以下であることがより好ましく、4 以下であることがさら好ましい。

10

【0 1 4 3】

好ましいイソシアネート化合物（I I）としては、例えば、4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネート（T T I）、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート（L T I）、リジンメチルエステルジイソシアネート（L D I）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（H M D I）、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（H X D I）、ジイソシアナトジフェニルメタン（M D I）等が挙げられる。

20

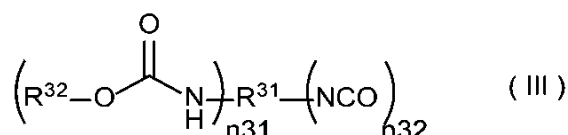
【0 1 4 4】

<カルバメート化合物>

カルバメート化合物としては、下記一般式（I I I）で表される化合物（以下、「カルバメート化合物（I I I）」と称する場合がある）又は下記一般式（V I）で表される化合物（以下、「カルバメート化合物（V I）」と称する場合がある）が好ましく使用される。

【0 1 4 5】

【化 2 7】



30

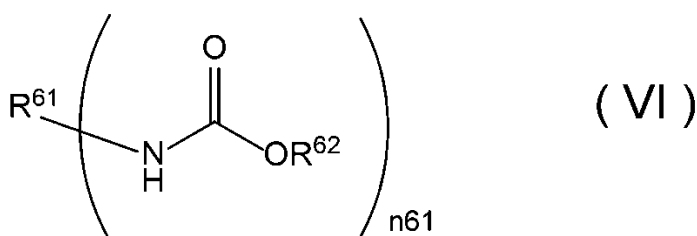
【0 1 4 6】

（一般式（I I I）中、 R^{31} は（ $n 3 1 + n 3 2$ ）価の有機基であり、関係式： $R^{31} = R^{11}$ を満たす。 R^{32} は 1 価の有機基であり、関係式： $R^{32} = R^{12}$ を満たす。 $n 3 1$ は 1 以上 8 以下の整数であり、 $n 3 2$ は 0 以上 7 以下の整数であり、 $n 3 1$ と $n 3 2$ の和は 2 以上 8 以下の整数であり、関係式： $n 3 1 + n 3 2 = n 1 1 + n 1 2$ を満たす。）

40

【0 1 4 7】

【化 2 8】



50

【0148】

(一般式(VI)中、 R^{61} は、 n_{61} 個の有機基であり、関係式： $R^{61} = R^{21}$ を満たす。 R^{62} は1個の有機基であり、関係式： $R^{62} = R^{12}$ を満たす。 n_{61} は2以上8以下の整数であり、関係式： $n_{61} = n_{21}$ を満たす。)

【0149】

[カルバメート化合物(III)]

(R^{31})

R^{31} は($n_{31} + n_{32}$)個の有機基であり、関係式： $R^{31} = R^{11}$ を満たす。すなわち、 R^{31} は、上記 R^{11} と同じである。

【0150】

中でも、 R^{31} としては、1以上4以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数1以上20以下の2個以上4個以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数6以上20以下の2個以上3個以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

【0151】

また、 R^{31} として具体的には、上記式(Ia-1)～(Ia-24)のいずれかで表される基であることが好ましく、式(Ia-1)、(Ia-2)、(Ia-3)、(Ia-14)、(Ia-18)、又は(Ia-19)で表される基であることがより好ましい。

【0152】

(R^{32})

R^{32} は1個の有機基であり、関係式： $R^{32} = R^{12}$ を満たす。すなわち、 R^{32} は、上記 R^{12} と同じである。

【0153】

中でも、 R^{32} としては、酸素原子を含んでもよい、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0154】

また、 R^{32} として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、メチルフェニル基(各異性体)、エチルフェニル基(各異性体)、プロピルフェニル基(各異性体)、ブチルフェニル基(各異性体)、ペンチルフェニル基(各異性体)、ヘキシルフェニル基(各異性体)、ヘプチルフェニル基(各異性体)、オクチルフェニル基(各異性体)、ノニルフェニル基(各異性体)、デシルフェニル基(各異性体)、ウンデシルフェニル基(各異性体)、ドデシルフェニル基(各異性体)、トリデシルフェニル基(各異性体)、テトラデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルフェニル基(各異性体)、メチルエチルフェニル基(各異性体)、メチルプロピルフェニル基(各異性体)、メチルブチルフェニル基(各異性体)、メチルペンチルフェニル基(各異性体)、メチルヘキシルフェニル基(各異性体)、メチルヘプチルフェニル基(各異性体)、メチルオクチルフェニル基(各異性体)、メチルノニルフェニル基(各異性体)、メチルデシルフェニル基(各異性体)、メチルウンデシルフェニル基(各異性体)、メチルドデシルフェニル基(各異性体)、メチルトリデシルフェニル基(各異性体)、ジエチルフェニル基(各異性体)、エチルプロピルフェニル基(各異性体)、エチルブチルフェニル基(各異性体)、エチルペンチルフェニル基(各異性体)、エチルヘキシルフェニル基(各異性体)、エチルノニルフェニル基(各異性体)、エチルデシルフェニル基(各異性体)、エチルウンデシルフェニル基(各異性体)、エチルドデシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルフェニル基(各異性体)、プロピルブチルフェニル基(各異性体)、プロピルペンチルフェニル基(各異性体)、プロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、プロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、プロピルオクチルフェニル基(各異性体)、プロピルノニルフェニル基(各異性体)、プロピルデシルフェニル基(各異性体)、プロピルウンデシルフェニル基(各異性体)、ジブチルフェニル基(各異性体)、ブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ブチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ブチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ブチルオクチルフェニル基(各異性体)、ブチルノニルフェニル基(各異性体)、

10

20

30

40

50

性体)、ブチルデシルフェニル基(各異性体)、ジペンチルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ペンチルオクチルフェニル基(各異性体)、ペンチルノニルフェニル基(各異性体)、ジヘキシルフェニル基(各異性体)、ヘキシルヘプチルフェニル基(各異性体)、ヘキシルオクチルフェニル基(各異性体)、ジヘプチルフェニル基(各異性体)、トリメチルフェニル基(各異性体)、ジメチルエチルフェニル基(各異性体)、ジメチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジメチルブチルフェニル基(各異性体)、ジメチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジメチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジメチルノニルフェニル基(各異性体)、ジメチルデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルウンデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルドデシルフェニル基(各異性体)、トリエチルフェニル基(各異性体)、ジエチルメチルフェニル基(各異性体)、ジエチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジエチルブチルフェニル基(各異性体)、ジエチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジエチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジエチルノニルフェニル基(各異性体)、ジエチルデシルフェニル基(各異性体)、トリプロピルフェニル基(各異性体)、ジプロピルメチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルエチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルブチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルペンチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルオクチルフェニル基(各異性体)、トリブチルフェニル基(各異性体)、ジブチルメチルフェニル基(各異性体)、ジブチルエチルフェニル基(各異性体)、ジブチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジブチルヘキシルフェニル基(各異性体)、クミルフェニル基(各異性体)、メトキシフェニル基(各異性体)、又はエトキシフェニル基(各異性体)が好ましい。また、フェニル基、クミルフェニル基(各異性体)、メトキシフェニル基(各異性体)、又はエトキシフェニル基(各異性体)がより好ましい。

【0155】

(n31及びn32)

n31は1以上8以下の整数である。

n32は0以上7以下の整数である。

n31とn32の和は2以上8以下の整数であり、関係式： $n31 + n32 = n11 + n12$ を満たす。

【0156】

好ましいカルバメート化合物(III)としては、例えば、下記式(III-1a)～(III-24b)で表される化合物等が挙げられる。なお、カルバメート化合物(III-1a)～(III-1c)、カルバメート化合物(III-2a)～(III-2c)、カルバメート化合物(III-3a)～(III-3c)、カルバメート化合物(III-4a)～(III-4c)、カルバメート化合物(III-5a)～(III-5c)、カルバメート化合物(III-6a)～(III-6c)、カルバメート化合物(III-7a)～(III-7b)、カルバメート化合物(III-8a)～(III-8b)、カルバメート化合物(III-9a)～(III-9b)、カルバメート化合物(III-10a)～(III-10b)、カルバメート化合物(III-11a)～(III-11b)、カルバメート化合物(III-12a)～(III-12b)、カルバメート化合物(III-22a)～(III-22b)、又はカルバメート化合物(III-24a)～(III-24b)はそれぞれ混合物とすることができ、或いは、各化合物単体とすることができる。

【0157】

10

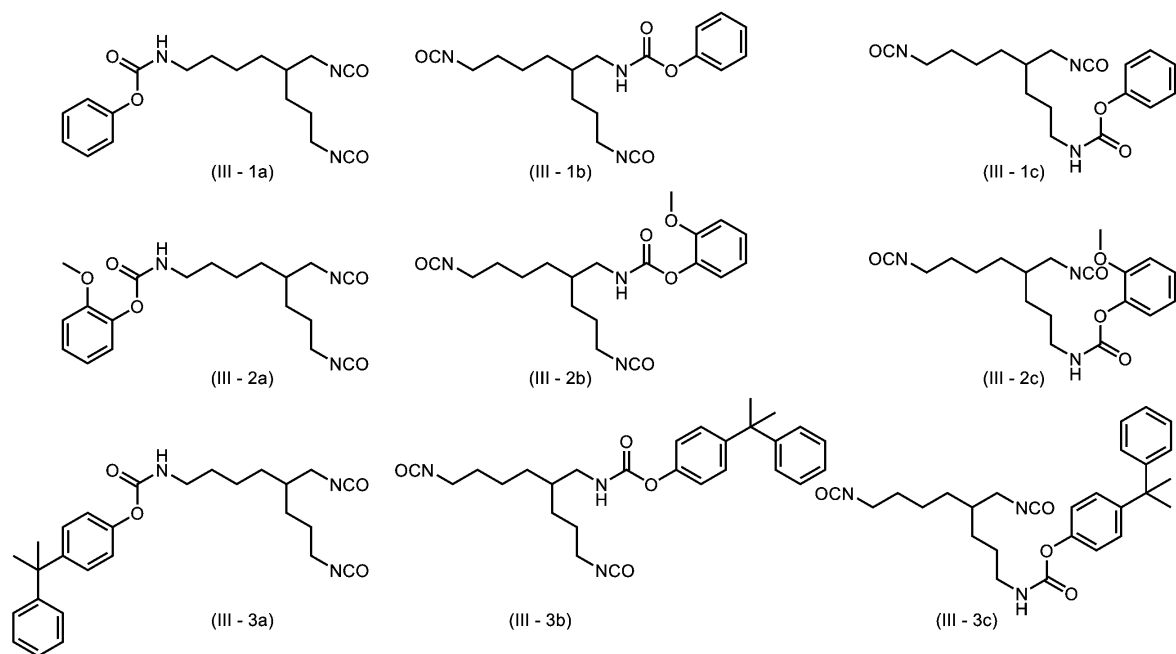
20

30

40

50

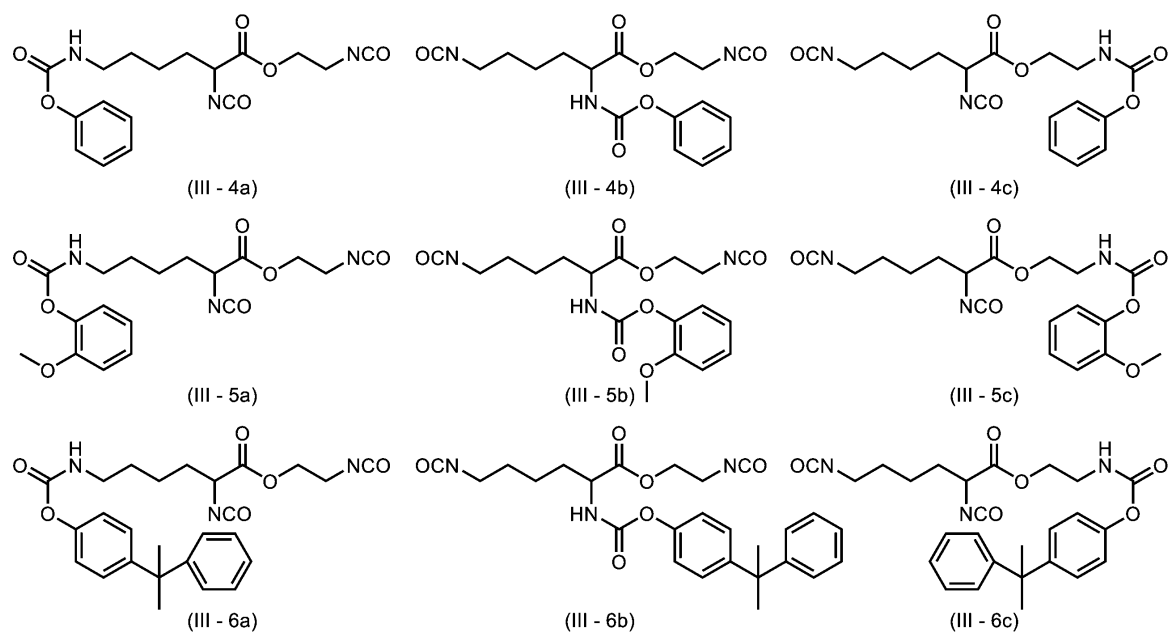
【化 2 9】



10

【 0 1 5 8】

【化 3 0】



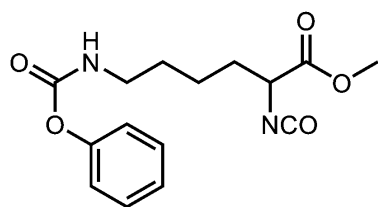
30

【 0 1 5 9】

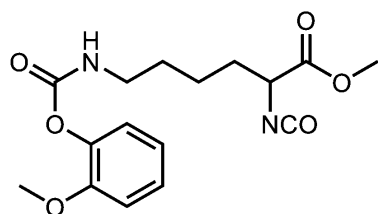
40

50

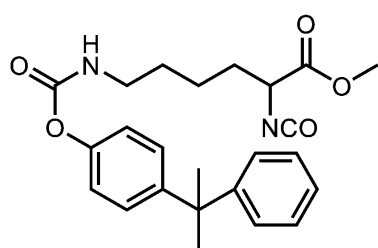
【化 3 1】



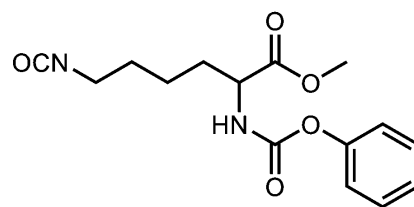
(III - 7a)



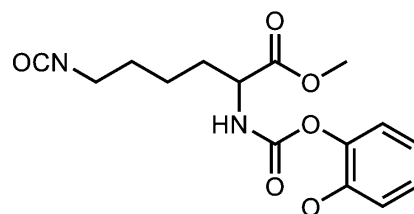
(III - 8a)



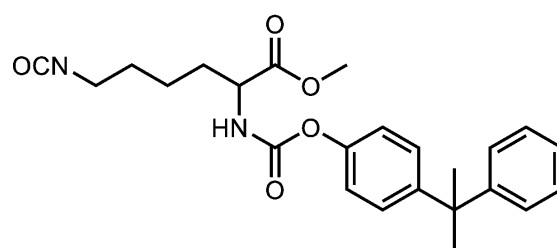
(III - 9a)



(III- 7b)



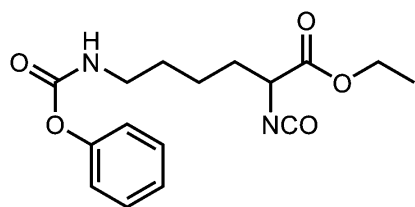
(III - 8b)



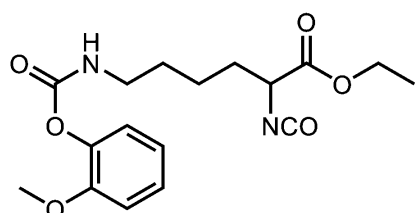
(III- 9b)

【 0 1 6 0 】

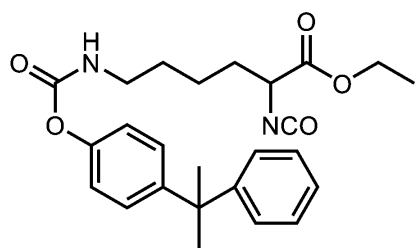
【化 3 2】



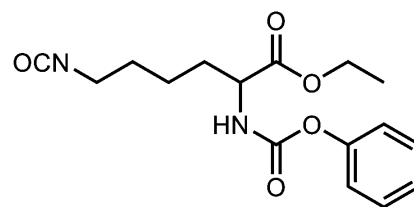
(III - 10a)



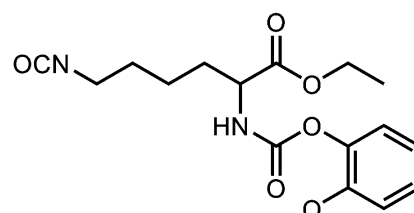
(III - 11a)



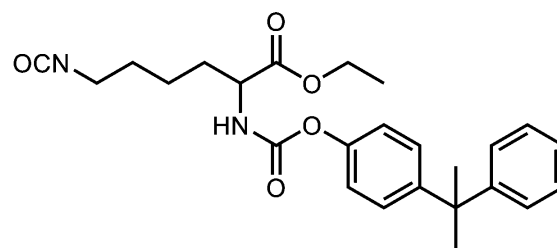
(III - 12a)



(III - 10b)



(III - 11b)



(III - 12b)

【 0 1 6 1 】

10

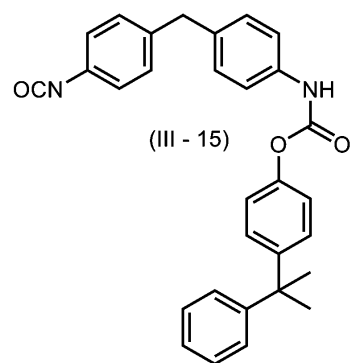
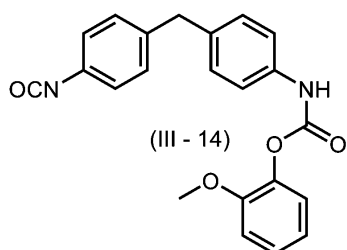
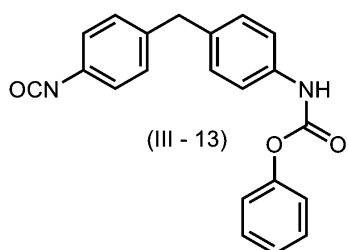
20

30

40

50

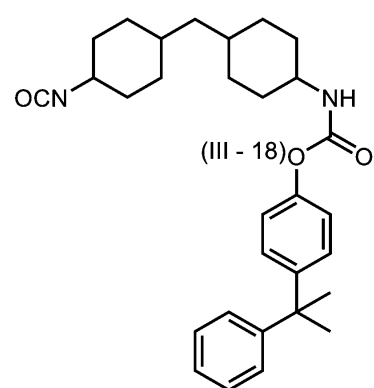
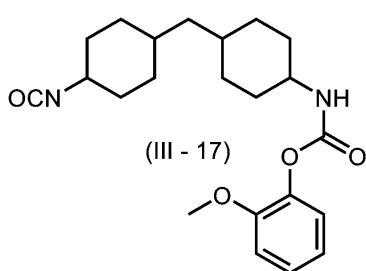
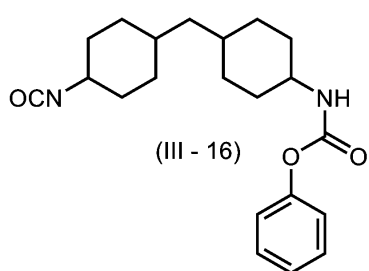
【化 3 3】



10

【 0 1 6 2】

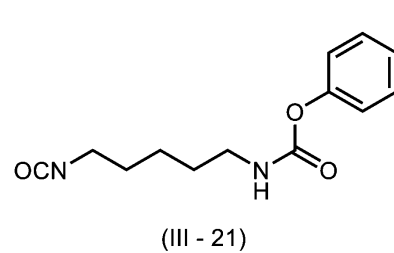
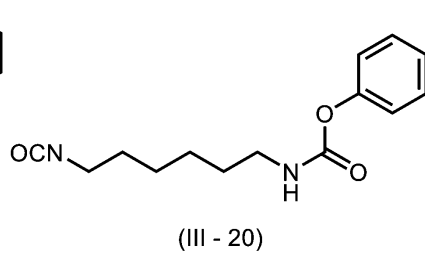
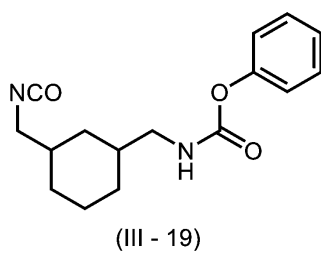
【化 3 4】



20

【 0 1 6 3】

【化 3 5】



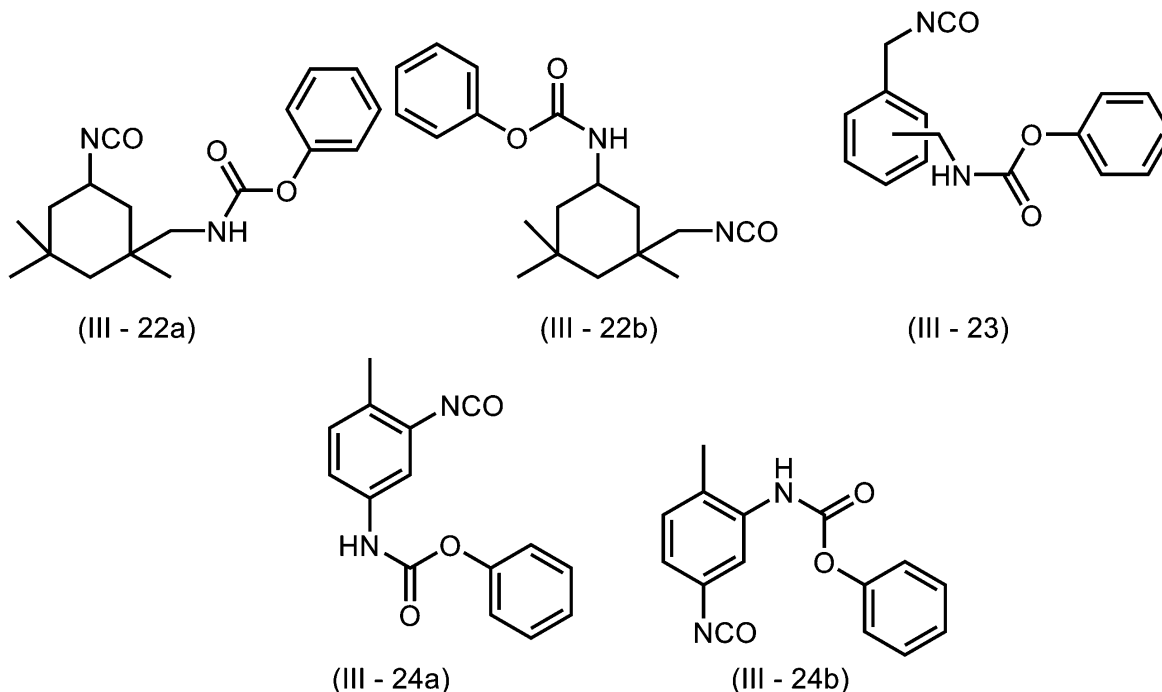
30

【 0 1 6 4】

40

50

【化 3 6】



10

20

【 0 1 6 5 】

[カルバメート化合物 (V I)]

(R 6 1)

R^{61} は、 $n61$ 個の有機基であり、関係式： $R^{61} = R^{21}$ を満たす。すなわち、 R^{61} は、上記 R^{21} と同じである。

【 0 1 6 6 】

中でも、R⁶¹としては、1以上4以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数1以上20以下の2価以上4価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数6以上20以下の2価以上3価以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

【 0 1 6 7 】

また、 R^{61} として具体的には、上記式 (I a-1) ~ (I a-24) のいずれかで表される基であること好ましく、式 (I a-1)、(I a-2)、(I a-3)、(I a-14)、(I a-18)、又は (I a-19) で表される基であることがより好ましい。

【 0 1 6 8 】

(R 6 2)

R^{62} は1価の有機基であり、関係式： $R^{62} = R^{12}$ を満たす。すなわち、 R^{62} は、上記 R^{12} と同じである。

【 0 1 6 9 】

中でも、 R^{62} としては、酸素原子を含んでもよい、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基が好ましい。

【 0 1 7 0 】

また、R⁶²として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ウンデシルフェニル基（各異性体）、ドデシルフェニル基（各異性体）、トリデシルフェニル基（各異性体）、テトラデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、メチルエチルフェニル基（各異性体）、メチルプロピルフェニル基（各異性体）、メチルブチルフェニル基（各異性体）、メチルペンチルフェニル基（各異性体）

30

40

50

体)、メチルヘキシルフェニル基(各異性体)、メチルヘプチルフェニル基(各異性体)、メチルオクチルフェニル基(各異性体)、メチルノニルフェニル基(各異性体)、メチルデシルフェニル基(各異性体)、メチルウンデシルフェニル基(各異性体)、メチルドデシルフェニル基(各異性体)、メチルトリデシルフェニル基(各異性体)、ジエチルフェニル基(各異性体)、エチルプロピルフェニル基(各異性体)、エチルブチルフェニル基(各異性体)、エチルペンチルフェニル基(各異性体)、エチルヘキシルフェニル基(各異性体)、エチルヘプチルフェニル基(各異性体)、エチルオクチルフェニル基(各異性体)、エチルノニルフェニル基(各異性体)、エチルデシルフェニル基(各異性体)、エチルウンデシルフェニル基(各異性体)、エチルドデシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルフェニル基(各異性体)、プロピルブチルフェニル基(各異性体)、プロピルペンチルフェニル基(各異性体)、プロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、プロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、プロピルオクチルフェニル基(各異性体)、プロピルノニルフェニル基(各異性体)、プロピルデシルフェニル基(各異性体)、プロピルウンデシルフェニル基(各異性体)、ジブチルフェニル基(各異性体)、ブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ブチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ブチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ブチルオクチルフェニル基(各異性体)、ブチルノニルフェニル基(各異性体)、ブチルデシルフェニル基(各異性体)、ジペンチルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ペンチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ペンチルオクチルフェニル基(各異性体)、ペンチルノニルフェニル基(各異性体)、ジヘキシルフェニル基(各異性体)、ヘキシルヘプチルフェニル基(各異性体)、ヘキシルオクチルフェニル基(各異性体)、ジヘプチルフェニル基(各異性体)、トリメチルフェニル基(各異性体)、ジメチルエチルフェニル基(各異性体)、ジメチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジメチルブチルフェニル基(各異性体)、ジメチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジメチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジメチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジメチルノニルフェニル基(各異性体)、ジメチルデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルウンデシルフェニル基(各異性体)、ジメチルドデシルフェニル基(各異性体)、トリエチルフェニル基(各異性体)、ジエチルメチルフェニル基(各異性体)、ジエチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジエチルブチルフェニル基(各異性体)、ジエチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジエチルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジエチルオクチルフェニル基(各異性体)、ジエチルノニルフェニル基(各異性体)、ジエチルデシルフェニル基(各異性体)、トリプロピルフェニル基(各異性体)、ジプロピルメチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルエチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルブチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルペンチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘキシルフェニル基(各異性体)、ジプロピルヘプチルフェニル基(各異性体)、ジプロピルオクチルフェニル基(各異性体)、トリブチルフェニル基(各異性体)、ジブチルメチルフェニル基(各異性体)、ジブチルエチルフェニル基(各異性体)、ジブチルプロピルフェニル基(各異性体)、ジブチルペンチルフェニル基(各異性体)、ジブチルヘキシルフェニル基(各異性体)、クミルフェニル基(各異性体)、メトキシフェニル基(各異性体)、又はエトキシフェニル基(各異性体)が好ましい。また、フェニル基、クミルフェニル基(各異性体)、メトキシフェニル基(各異性体)、又はエトキシフェニル基(各異性体)がより好ましい。

【0171】

(n61)

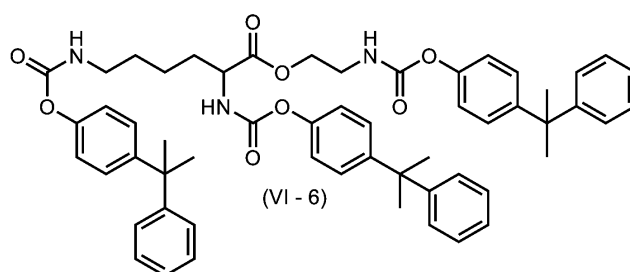
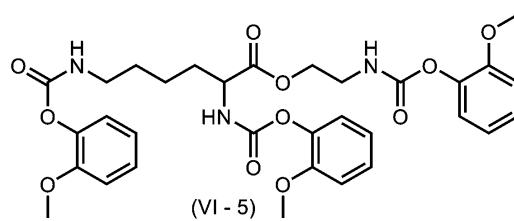
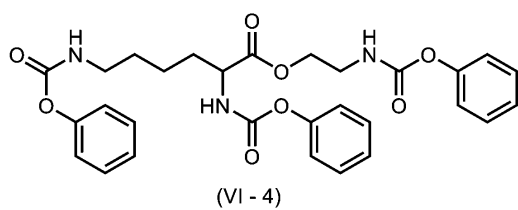
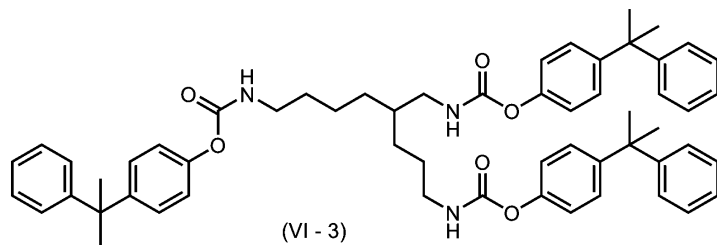
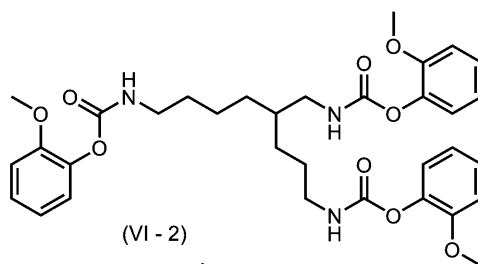
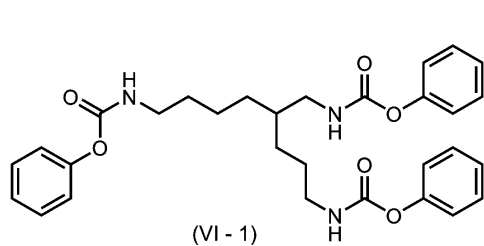
n61は、カルバメート基の数を表し、関係式： $n61 = n21$ を満たす。n61は、2以上8以下の整数であり、2以上6以下の整数が好ましく、2以上5以下の整数がより好ましく、3以上4以下の整数がさらに好ましい。

【0172】

好ましいカルバメート化合物(VI)としては、例えば、下記式(VI-1)～(VI-24)で表される化合物等が挙げられる。

【 0 1 7 3 】

【 化 3 7 】



【 0 1 7 4 】

10

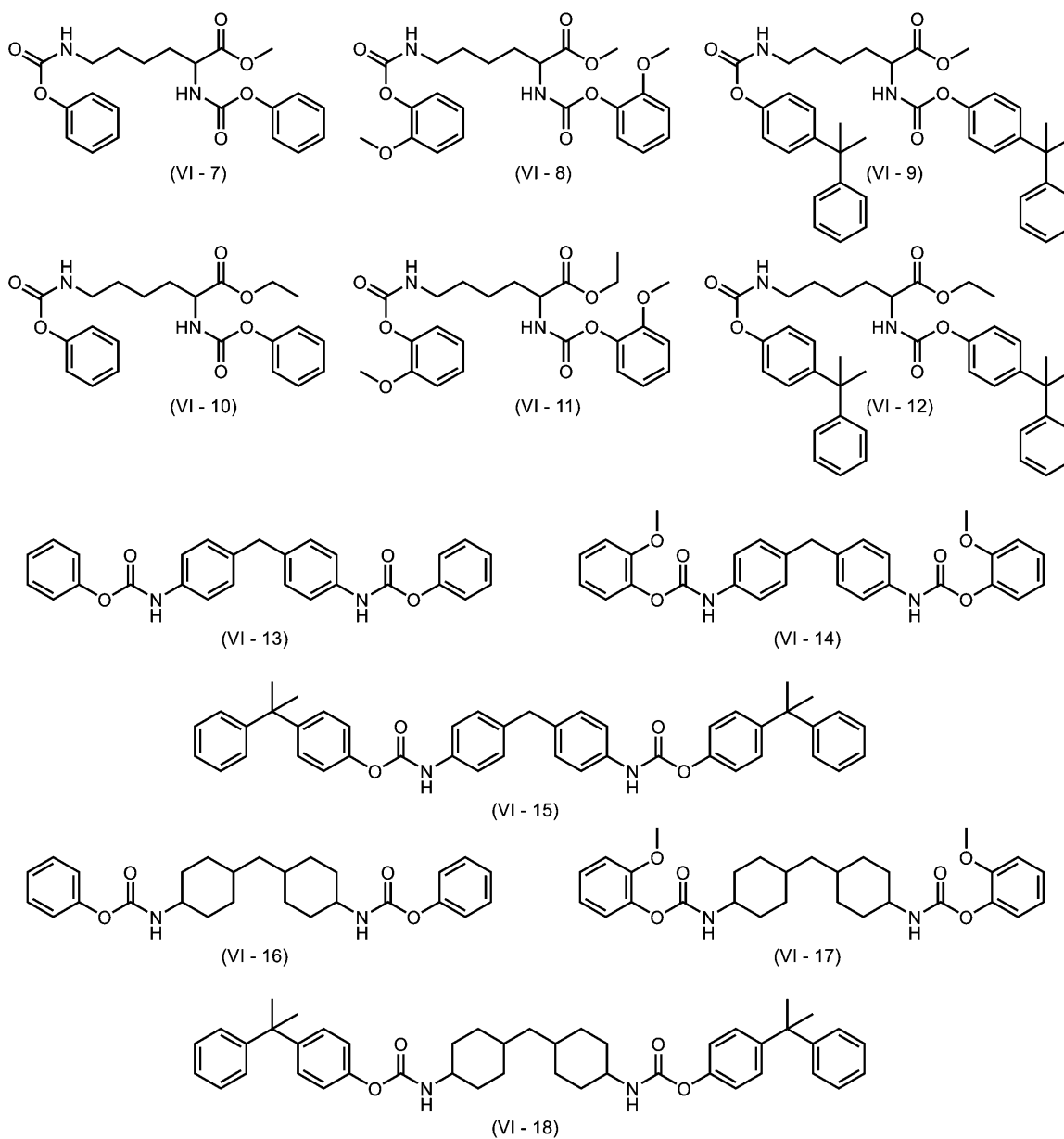
20

30

40

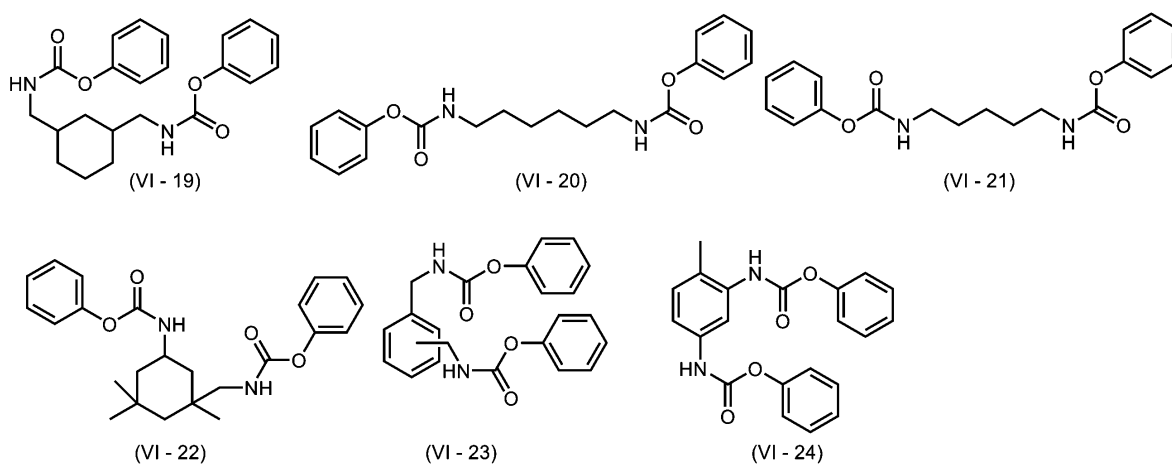
50

【化 3 8】



【 0 1 7 5】

【化 3 9】



【 0 1 7 6】

10

20

30

40

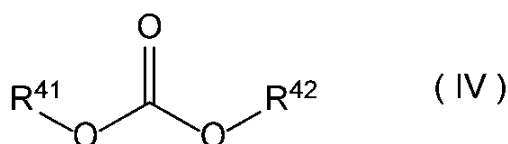
50

<炭酸エステル>

炭酸エステルとしては、下記一般式（Ⅳ）で表される化合物（以下、「炭酸エステル（Ⅳ）」と称する場合がある）が好ましく使用される。

【0177】

【化40】



10

【0178】

（一般式（Ⅳ）中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、1価の有機基であり、関係式： $\text{R}^{41} = \text{R}^{42} = \text{R}^{12}$ を満たす。）

【0179】

【 R^{41} 及び R^{42} 】

R^{41} 及び R^{42} は互いに同一であり、関係式： $\text{R}^{41} = \text{R}^{42} = \text{R}^{12}$ を満たす。すなわち、 R^{41} 及び R^{42} としては、上記 R^{12} において例示されたものと同様のものが挙げられる。

【0180】

中でも、 R^{41} 及び R^{42} としては、置換又は無置換の、アリール基が好ましい。

20

また、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ウンデシルフェニル基（各異性体）、ドデシルフェニル基（各異性体）、トリデシルフェニル基（各異性体）、テトラデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、メチルエチルフェニル基（各異性体）、メチルプロピルフェニル基（各異性体）、メチルブチルフェニル基（各異性体）、メチルペンチルフェニル基（各異性体）、メチルヘキシルフェニル基（各異性体）、メチルヘプチルフェニル基（各異性体）、メチルオクチルフェニル基（各異性体）、メチルノニルフェニル基（各異性体）、メチルデシルフェニル基（各異性体）、メチルウンデシルフェニル基（各異性体）、メチルドデシルフェニル基（各異性体）、メチルトリデシルフェニル基（各異性体）、ジエチルフェニル基（各異性体）、エチルプロピルフェニル基（各異性体）、エチルブチルフェニル基（各異性体）、エチルペンチルフェニル基（各異性体）、エチルヘキシルフェニル基（各異性体）、エチルヘプチルフェニル基（各異性体）、エチルオクチルフェニル基（各異性体）、エチルノニルフェニル基（各異性体）、エチルデシルフェニル基（各異性体）、エチルウンデシルフェニル基（各異性体）、エチルドデシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルフェニル基（各異性体）、プロピルブチルフェニル基（各異性体）、プロピルペンチルフェニル基（各異性体）、プロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、プロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、プロピルオクチルフェニル基（各異性体）、プロピルノニルフェニル基（各異性体）、プロピルデシルフェニル基（各異性体）、プロピルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジブチルフェニル基（各異性体）、ブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ブチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ブチルオクチルフェニル基（各異性体）、ブチルノニルフェニル基（各異性体）、ブチルデシルフェニル基（各異性体）、ジペンチルフェニル基（各異性体）、ペンチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ペンチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ペンチルオクチルフェニル基（各異性体）、ペンチルノニルフェニル基（各異性体）、ジヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘキシルヘプチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルオクチルフェニル基（各異性体）、ジヘプチルフェニル基（各異性体）、トリメチルフェニル基（各異性体）、ジメチ

30

40

50

ルエチルフェニル基（各異性体）、ジメチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジメチルブチルフェニル基（各異性体）、ジメチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジメチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジメチルノニルフェニル基（各異性体）、ジメチルデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルドデシルフェニル基（各異性体）、トリエチルフェニル基（各異性体）、ジエチルメチルフェニル基（各異性体）、ジエチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジエチルブチルフェニル基（各異性体）、ジエチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジエチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジエチルノニルフェニル基（各異性体）、ジエチルデシルフェニル基（各異性体）、トリプロピルフェニル基（各異性体）、ジプロピルメチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルエチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルブチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルペンチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルオクチルフェニル基（各異性体）、トリブチルフェニル基（各異性体）、ジブチルメチルフェニル基（各異性体）、ジブチルエチルフェニル基（各異性体）、ジブチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、クミルフェニル基（各異性体）、メトキシフェニル基（各異性体）、又はエトキシフェニル基（各異性体）がより好ましい。

10

また、フェニル基、メトキシフェニル基（各異性体）、又はエトキシフェニル基（各異性体）がさらに好ましい。

20

【0181】

好ましい炭酸エステル（IV）としては、例えば、炭酸ジフェニル、炭酸ビス（4-クミルフェニル）、炭酸ビス（2-メトキシフェニル）、炭酸ビス（2-エトキシフェニル）等が挙げられる。

【0182】

<ヒドロキシ化合物>

ヒドロキシ化合物としては、下記一般式（V）で表される化合物（以下、「ヒドロキシ化合物（V）」と称する場合がある）が好ましく使用される。

【0183】

【化41】



30

【0184】

（一般式（V）中、 R^{51} は、1価の有機基であり、関係式： $R^{51} = R^{12}$ を満たす。）

【0185】

【 R^{51} 】

R^{51} は、1価の有機基であり、関係式： $R^{51} = R^{12}$ を満たす。すなわち、 R^{51} は、上記 R^{12} と同じである。

40

【0186】

中でも、 R^{51} としては、酸素原子を含んでもよい、炭素数1以上20以下の脂肪族炭化水素基又は炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0187】

また、 R^{51} として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、フェナントリル基、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ウンデシルフェニル基（各異性体）、ドデシルフェニル基（各異性体）、トリ

50

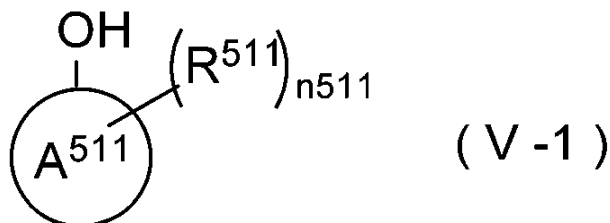
デシルフェニル基（各異性体）、テトラデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、メチルエチルフェニル基（各異性体）、メチルプロピルフェニル基（各異性体）、メチルブチルフェニル基（各異性体）、メチルペンチルフェニル基（各異性体）、メチルヘキシルフェニル基（各異性体）、メチルヘプチルフェニル基（各異性体）、メチルオクチルフェニル基（各異性体）、メチルノニルフェニル基（各異性体）、メチルデシルフェニル基（各異性体）、メチルウンデシルフェニル基（各異性体）、メチルドデシルフェニル基（各異性体）、メチルトリデシルフェニル基（各異性体）、ジエチルフェニル基（各異性体）、エチルプロピルフェニル基（各異性体）、エチルブチルフェニル基（各異性体）、エチルペンチルフェニル基（各異性体）、エチルヘキシルフェニル基（各異性体）、エチルヘプチルフェニル基（各異性体）、エチルオクチルフェニル基（各異性体）、エチルノニルフェニル基（各異性体）、エチルデシルフェニル基（各異性体）、エチルウンデシルフェニル基（各異性体）、エチルドデシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルフェニル基（各異性体）、プロピルブチルフェニル基（各異性体）、プロピルペンチルフェニル基（各異性体）、プロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、プロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、プロピルオクチルフェニル基（各異性体）、プロピルノニルフェニル基（各異性体）、プロピルデシルフェニル基（各異性体）、プロピルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジブチルフェニル基（各異性体）、ブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ブチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ブチルオクチルフェニル基（各異性体）、ブチルノニルフェニル基（各異性体）、ブチルデシルフェニル基（各異性体）、ジペンチルフェニル基（各異性体）、ペンチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ペンチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ペンチルオクチルフェニル基（各異性体）、ペンチルノニルフェニル基（各異性体）、ジヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘキシルヘプチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルオクチルフェニル基（各異性体）、ジヘプチルフェニル基（各異性体）、トリメチルフェニル基（各異性体）、ジメチルエチルフェニル基（各異性体）、ジメチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジメチルブチルフェニル基（各異性体）、ジメチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジメチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジメチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジメチルノニルフェニル基（各異性体）、ジメチルデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルウンデシルフェニル基（各異性体）、ジメチルドデシルフェニル基（各異性体）、トリエチルフェニル基（各異性体）、ジエチルメチルフェニル基（各異性体）、ジエチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジエチルブチルフェニル基（各異性体）、ジエチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジエチルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジエチルオクチルフェニル基（各異性体）、ジエチルノニルフェニル基（各異性体）、ジエチルデシルフェニル基（各異性体）、トリプロピルフェニル基（各異性体）、ジプロピルメチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルエチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルブチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルペンチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘキシルフェニル基（各異性体）、ジプロピルヘプチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルオクチルフェニル基（各異性体）、トリブチルフェニル基（各異性体）、ジブチルメチルフェニル基（各異性体）、ジブチルエチルフェニル基（各異性体）、ジブチルプロピルフェニル基（各異性体）、ジブチルペンチルフェニル基（各異性体）、ジブチルヘキシルフェニル基（各異性体）、クミルフェニル基（各異性体）、メトキシフェニル基（各異性体）、又はエトキシフェニル基（各異性体）が好ましい。また、フェニル基、クミルフェニル基（各異性体）、メトキシフェニル基（各異性体）、又はエトキシフェニル基（各異性体）がより好ましい。

【0188】

好ましいヒドロキシ化合物（V）としては、下記一般式（V-1）で表される芳香族ヒドロキシ化合物（以下、「芳香族ヒドロキシ化合物（V-1）」と称する場合がある）等が挙げられる。

【0189】

【化 4 2】



【 0 1 9 0 】

(一般式 (V-1) 中、環 A^{511} は、炭素数 6 以上 20 以下の芳香族炭化水素環である。
 R^{511} は水素原子、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素数 1 以上 20 以下のアルコキシ基、炭素数 6 以上 20 以下のアリール基、炭素数 6 以上 20 以下のアリールオキシ基、炭素数 7 以上 20 以下のアラルキル基、炭素数 7 以上 20 以下のアラルキルオキシ基、又はヒドロキシ基である。 R^{511} は、環 A^{511} と結合して環構造を形成してもよい。また、 n_{511} は 1 以上 10 以下の整数である。)

10

【 0 1 9 1 】

【 R^{511} 】

R^{511} における炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基 (各異性体)、ブチル基 (各異性体)、ペンチル基 (各異性体)、ヘキシル基 (各異性体)、ヘプチル基 (各異性体)、オクチル基 (各異性体)、ノニル基 (各異性体)、デシル基 (各異性体)、ドデシル基 (各異性体)、オクタデシル基 (各異性体) 等が挙げられる。

20

【 0 1 9 2 】

R^{511} における炭素数 1 以上 20 以下のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基 (各異性体)、ブチルオキシ基 (各異性体)、ペンチルオキシ基 (各異性体)、ヘキシルオキシ基 (各異性体)、ヘプチルオキシ基 (各異性体)、オクチルオキシ基 (各異性体)、ノニルオキシ基 (各異性体)、デシルオキシ基 (各異性体)、ドデシルオキシ基 (各異性体)、オクタデシルオキシ基 (各異性体) 等が挙げられる。

【 0 1 9 3 】

R^{511} における炭素数 6 以上 20 以下のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

30

【 0 1 9 4 】

R^{511} における置換基としてアルキル基を有するアリール基としては、例えば、メチルフェニル基 (各異性体)、エチルフェニル基 (各異性体)、プロピルフェニル基 (各異性体)、ブチルフェニル基 (各異性体)、ペンチルフェニル基 (各異性体)、ヘキシルフェニル基 (各異性体)、ヘプチルフェニル基 (各異性体)、オクチルフェニル基 (各異性体)、ノニルフェニル基 (各異性体)、デシルフェニル基 (各異性体)、ビフェニル基 (各異性体)、ジメチルフェニル基 (各異性体)、ジエチルフェニル基 (各異性体)、ジプロピルフェニル基 (各異性体)、ジブチルフェニル基 (各異性体)、ジペンチルフェニル基 (各異性体)、ジヘキシルフェニル基 (各異性体)、ジヘプチルフェニル基 (各異性体)、ターフェニル基 (各異性体)、トリメチルフェニル基 (各異性体)、トリエチルフェニル基 (各異性体)、トリプロピルフェニル基 (各異性体)、トリブチルフェニル基 (各異性体) 等が挙げられる。

40

【 0 1 9 5 】

R^{511} における炭素数 6 以上 20 以下のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、メチルフェノキシ基 (各異性体)、エチルフェノキシ基 (各異性体)、プロピルフェノキシ基 (各異性体)、ブチルフェノキシ基 (各異性体)、ペンチルフェノキシ基 (各異性体)、ヘキシルフェノキシ基 (各異性体)、ヘプチルフェノキシ基 (各異性体)、オクチルフェノキシ基 (各異性体)、ノニルフェノキシ基 (各異性体)、デシルフェノキシ基 (各異性体)、フェニルフェノキシ基 (各異性体)、ジメチルフェノキシ基 (各異性体)

50

)、ジエチルフェノキシ基(各異性体)、ジプロピルフェノキシ基(各異性体)、ジブチルフェノキシ基(各異性体)、ジペンチルフェノキシ基(各異性体)、ジヘキシルフェノキシ基(各異性体)、ジヘプチルフェノキシ基(各異性体)、ジフェニルフェノキシ基(各異性体)、トリメチルフェノキシ基(各異性体)、トリエチルフェノキシ基(各異性体)、トリプロピルフェノキシ基(各異性体)、トリブチルフェノキシ基(各異性体)等が挙げられる。

【0196】

R^{511} における炭素数7以上20以下のアラルキル基としては、例えば、フェニルメチル基、フェニルエチル基(各異性体)、フェニルプロピル基(各異性体)、フェニルブチル基(各異性体)、フェニルペンチル基(各異性体)、フェニルヘキシル基(各異性体)、フェニルヘプチル基(各異性体)、フェニルオクチル基(各異性体)、フェニルノニル基(各異性体)等が挙げられる。

【0197】

R^{511} における炭素数7以上20以下のアラルキルオキシ基としては、例えば、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基(各異性体)、フェニルプロピルオキシ基(各異性体)、フェニルブチルオキシ基(各異性体)、フェニルペンチルオキシ基(各異性体)、フェニルヘキシルオキシ基(各異性体)、フェニルヘプチルオキシ基(各異性体)、フェニルオクチルオキシ基(各異性体)、フェニルノニルオキシ基(各異性体)等が挙げられる。

【0198】

[A⁵¹¹]

環A⁵¹¹は、炭素数6以上20以下の芳香族炭化水素環である。環A⁵¹¹は、単環であってもよく、多環であってもよく、縮合環であってもよい。

環A⁵¹¹として具体的は、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ナフタセン環、クリセン環、ピレン環、トリフェニレン環、ペンタレン環、アズレン環、ヘプタレン環、インダセン環、ビフェニレン環、アセナフチレン環、アセアントリレン環、アセフェナントリレン環等が挙げられる。中でも、環A⁵¹¹としては、ベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

また、これらの環は、上記 R^{511} 以外の置換基を有していてもよい。 R^{511} 以外の置換基としては、 R^{511} において例示されたものと同じものが挙げられる。 R^{511} と R^{511} 以外の置換基は、異なる官能基からなる。

【0199】

[n⁵¹¹]

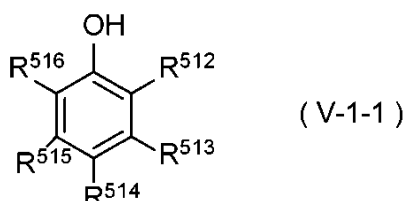
n⁵¹¹は、置換基 R^{511} の数を示し、1以上10以下の整数である。

【0200】

一般式(V-1)において、環A⁵¹¹がベンゼン環である化合物としては、例えば、下記一般式(V-1-1)で表される化合物(以下、「ヒドロキシ化合物(V-1-1)」と称する場合がある)等が挙げられる。

【0201】

[化43]



【0202】

(一般式(V-1-1)中、 $R^{512} \sim R^{516}$ はそれぞれ独立に、上記 R^{511} と同じである。)

【0203】

中でも、 $R^{512} \sim R^{516}$ の少なくとも1つが水素原子であることが好ましく、また、 $R^{512} \sim R^{516}$ の全てが水素原子であることがより好ましい。

【0204】

好ましいヒドロキシ化合物（V-1-1）としては、例えば、フェノール、2-エチルフェノール、2-プロピルフェノール（各異性体）、2-ブチルフェノール（各異性体）、2-ペンチルフェノール（各異性体）、2-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-ヘプチルフェノール（各異性体）、2-フェニルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,4-ジエチルフェノール、2,6-ジエチルフェノール、2,4-ジプロピルフェノール（各異性体）、2,6-ジプロピルフェノール（各異性体）、2,4-ジブチルフェノール（各異性体）、2,4-ジペンチルフェノール（各異性体）、2,4-ジヘキシルフェノール（各異性体）、2,4-ジヘプチルフェノール（各異性体）、2-メチル-6-エチルフェノール、2-メチル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-メチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-メチル-6-ペンチルフェノール（各異性体）、2-エチル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-エチル-6-ペンチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-メチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ブチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ペンチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ヘプチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-オクチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-フェニルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-クミルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-メチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-エチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-ブチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-ペンチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-ヘプチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-オクチルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-フェニルフェノール（各異性体）、2-プロピル-4-クミルフェノール（各異性体）、2-ブチル-4-メチルフェノール（各異性体）、2-ブチル-4-エチルフェノール（各異性体）、2-ブチル-4-プロピルフェノール（各異性体）、2-ブチル-4-ペンチルフェノール（各異性体）、2-ブチル-4-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-ブチル-4-ヘプチルフェノール（各異性体）、2-ブチル-4-オクチルフェノール（各異性体）、2-ブチル-4-フェニルフェノール（各異性体）、2-ブチル-4-クミルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-メチルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-エチルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-プロピルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-ブチルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-ヘプチルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-オクチルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-フェニルフェノール（各異性体）、2-ペンチル-4-クミルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-メチルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-エチルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-プロピルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-ブチルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-ペンチルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-ヘプチルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-オクチルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-フェニルフェノール（各異性体）、2-ヘキシル-4-クミルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-メチルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-エチルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-プロピルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-ブチルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-ペンチルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-オクチルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-フェニルフェノール（各異性体）、2-ヘプチル-4-クミルフェノール（各異性体）、2,4,6-トリメチルフェノール、2,6-ジメチル-4-エチルフェノール、2,6-ジメチル-4-プロピルフェノール（各異性体）、2,6-ジメチル-

10

20

30

40

50

4-ブチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジメチル-4-ペンチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジメチル-4-ヘキシルフェノール（各異性体）、2, 6-ジメチル-4-フェニルフェノール、2, 6-ジメチル-4-クミルフェノール、2, 4, 6-トリエチルフェノール、2, 6-ジエチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジエチル-4-プロピルフェノール（各異性体）、2, 6-ジエチル-4-ブチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジエチル-4-ペンチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジエチル-4-ヘキシルフェノール（各異性体）、2, 6-ジエチル-4-フェニルフェノール、2, 6-ジエチル-4-クミルフェノール、2, 4, 6-トリプロピルフェノール（各異性体）、2, 6-ジプロピル-4-エチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジプロピル-4-メチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジプロピル-4-ブチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジプロピル-4-ペンチルフェノール（各異性体）、2, 6-ジプロピル-4-ヘキシルフェノール（各異性体）、2, 6-ジプロピル-4-フェニルフェノール（各異性体）、2, 6-ジプロピル-4-クミルフェノール（各異性体）、2, 4-ジメチル-6-エチルフェノール、2-メチル-4, 6-ジエチルフェノール、2-メチル-4-プロピル-6-エチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ブチル-6-エチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ペンチル-6-エチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ヘキシル-6-エチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-フェニル-6-エチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-クミル-6-エチルフェノール（各異性体）、2, 4-ジメチル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-メチル-4, 6-ジプロピルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-エチル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ブチル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ペンチル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ヘキシル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-フェニル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-クミル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2, 4-ジメチル-6-ブチルフェノール、2-メチル-4, 6-ジブチルフェノール、2-メチル-4-プロピル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-エチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ペンチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ヘキシル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-フェニル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-クミル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2, 4-ジメチル-6-ペンチルフェノール、2-メチル-4, 6-ジペンチルフェノール、2-メチル-4-プロピル-6-ペンチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ブチル-6-ペンチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-エチル-6-ペンチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ヘキシル-6-ペンチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-フェニル-6-ペンチルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-クミル-6-ペンチルフェノール（各異性体）、2, 4-ジメチル-6-ヘキシルフェノール、2-メチル-4, 6-ジヘキシルフェノール、2-メチル-4-プロピル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ブチル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-ペンチル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-エチル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-フェニル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-メチル-4-クミル-6-ヘキシルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-メチル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2, 4-ジエチル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル-4, 6-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ブチル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ペンチル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ヘキシル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-ヘブチル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-オクチル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-フェニル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-クミル-6-プロピルフェノール（各異性体）、2-エチル-4-メチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2, 4-ジエチル-6-ブチルフェノール（各異性体）、2-エチル-4, 6-ブ

10

20

30

40

50

チルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－プロピル－６－ブチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－ペンチル－６－ブチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－ヘキシル－６－ブチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－ヘプチル－６－ブチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－オクチル－６－ブチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－フェニル－６－ブチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－クミル－６－ブチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－メチル－６－ペンチルフェノール（各異性体）、２，４－ジエチル－６－ペンチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４，６－ペンチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－ブチル－６－ペンチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－プロピル－６－ペンチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－ヘキシル－６－ペンチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－ヘプチル－６－ペンチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－オクチル－６－ペンチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－フェニル－６－ペンチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－クミル－６－ペンチルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－メチル－６－ヘキシルフェノール（各異性体）、２，４－ジエチル－６－ヘキシルフェノール（各異性体）、２－エチル－４，６－ヘキシルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－プロピル－６－ヘキシルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－ペンチル－６－ヘキシルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－ブチル－６－ヘキシルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－ヘプチル－６－ヘキシルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－オクチル－６－ヘキシルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－フェニル－６－ヘキシルフェノール（各異性体）、２－エチル－４－クミル－６－ヘキシルフェノール（各異性体）、２－プロピル－４－メチル－６－ブチルフェノール（各異性体）、２，４－ジプロピル－６－ブチルフェノール（各異性体）、２－プロピル－４，６－ブチルフェノール（各異性体）、２－プロピル－４－エチル－６－ブチルフェノール（各異性体）、２－プロピル－４－ペンチル－６－ブチルフェノール（各異性体）、２－プロピル－４－ヘキシル－６－ブチルフェノール（各異性体）、２－プロピル－４－ヘプチル－６－ブチルフェノール（各異性体）、２－プロピル－４－オクチル－６－ブチルフェノール（各異性体）、２－プロピル－４－フェニル－６－ブチルフェノール（各異性体）、クミルフェノール（各異性体）、２－プロピル－４－クミル－６－ブチルフェノール（各異性体）、２，４－ジクミルフェノール、メトキシフェノール（各異性体）、エトキシフェノール（各異性体）等が挙げられる。これらの中でも、フェノール、クミルフェノール（各異性体）、メトキシフェノール（各異性体）、又はエトキシフェノール（各異性体）が好ましい。

【０２０５】

＜イソシアネート化合物の製造方法＞

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法は、上述したカルボニル化合物（Ⅰ）存在下で、上記イソシアネート化合物（ⅠⅠ）を含む反応液を蒸留精製し、連続的に気相成分として、前記イソシアネート化合物（ⅠⅠ）を回収することを含む。

【０２０６】

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法は、上述したカルボニル化合物（Ⅰ）を用いることで、イソシアネート化合物（ⅠⅠ）の製造時における副生成物の装置への固着を防ぎ、イソシアネート化合物（ⅠⅠ）の収率を向上することができる。

【０２０７】

本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法については、以下に詳細を説明する。

【０２０８】

イソシアネート化合物（ⅠⅠ）は、上記炭酸エステル（ⅠⅤ）存在下で、上記カルバメート化合物（ⅤⅠ）の熱分解反応を行うことで得られる。

【０２０９】

[熱分解工程]

熱分解工程では、溶媒として炭酸エステル（ⅠⅤ）存在下、カルバメート化合物（ⅤⅠ）の熱分解反応を行うことにより、イソシアネート（ⅠⅠ）を得る。熱分解反応では、上

10

20

30

40

50

記式 (B) ~ (E) で表される副反応が起こり、生じるイソシアヌレート基、カルボジイミド基、及びアロファネート基が架橋点として働くことで、高分子量成分が生成し、固形物の精製や液粘度の増加が起こりうる。熱分解反応系内に上記カルボニル化合物 (I) が存在することにより、カルボニル化合物 (I) が上述した高分子量成分の良溶媒として働き、且つ、カルボニル化合物 (I) が末端封止剤として働き副生物の高分子量化を抑制することで、熱分解反応における固形物生成や液粘度上昇を抑える効果がある。

【0210】

炭酸エステル (IV) は、反応開始前に反応器に供給されてもよく、反応中に供給されてもよく、或いは、その両方でもよい。中でも、反応前に反応器に供給されることが好ましい。

【0211】

熱分解工程において、溶媒としての炭酸エステル (IV) の使用量 (モル量) は、副反応を抑制する点から多いほうが好ましいが、反応器の大きさ等を考慮すると、カルバメート化合物に対する化学量論比で、0.001倍以上100倍以下が好ましく、0.01倍以上80倍以下がより好ましく、0.1倍以上50倍以下がさらに好ましい。

【0212】

後述する方法によってカルバメート化合物を製造した際に、該カルバメート化合物に炭酸エステル (IV) が含有される場合は、炭酸エステル (IV) をそのまま使用してもよく、新たに炭酸エステル (IV) をカルバメート化合物 (VI) に加えてもよい。

【0213】

反応温度は、通常、100℃以上400℃以下であり、反応速度を高めるためには高温が好ましいが、一方で、高温では、カルバメート化合物及び生成物であるイソシアネート化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物によって、上述したような副反応が引き起こされる場合があるので、130℃以上300℃以下が好ましく、150℃以上280℃以下がより好ましい。反応温度を一定にするために、反応器に公知の冷却装置、加熱装置を設置してもよい。

【0214】

また、反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常、20Pa以上 1×10^6 Pa以下の範囲で行われる。

【0215】

反応時間 (連続法の場合は滞留時間) に、特に制限はなく、通常0.001時間以上100時間以下であり、0.01時間以上50時間以下が好ましく、0.1時間以上10時間以下がより好ましい。

【0216】

触媒を使用することができ、触媒の使用量はカルバメート化合物の質量に対して0.01質量%以上30質量%以下が好ましく、0.5質量%以上20質量%以下がより好ましい。

触媒としては、例えば、ジラウリン酸ジブチルスズ、オクチル酸鉛、スタナスオクトエート等の有機金属触媒；1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等のアミン類が挙げられる。名kでも、ジラウリン酸ジブチルスズ、オクチル酸鉛、スタナオクトエート等の有機金属触媒が好適である。これらの化合物は単独で用いてもよく、二種類以上の混合物として使用してもよい。

【0217】

上述したように熱分解反応は、カルバメート化合物 (VI) から、対応するイソシアネート化合物 (II) とヒドロキシ化合物を生成する反応であるが、該熱分解反応は平衡反応である。したがって、熱分解反応において、効率よくイソシアネート化合物 (II) を得るためには、熱分解反応における生成物であるヒドロキシ化合物を、例えば、蒸留等の方法により、熱分解反応の系より気相成分として取り出すことが好ましい。

【0218】

【イソシアネート組成物調製工程】

10

20

30

40

50

上記熱分解工程で得られた反応液は、カルボニル化合物（Ⅰ）を含むことから、当該反応液を、イソシアネート化合物（ⅠⅠ）及びカルボニル化合物（Ⅰ）を含む反応液（イソシアネート組成物）として、後述する精製工程に用いてもよい。或いは、「カルボニル化合物の製造方法」で得られたカルボニル化合物（Ⅰ）を、イソシアネート化合物を含む反応液に混合したもの（イソシアネート組成物）を調製して、後述する精製工程に用いてもよい。

【0219】

イソシアネート組成物の組成としては、後述する精製工程において、良好な蒸留運転性を確保する観点から、 $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値が、0.00001以上80.0以下が好ましく、0.0001以上40.0以下がより好ましく、0.001以上8.0以下がさらに好ましい。

【0220】

〔精製工程〕

精製工程では、上述したイソシアネート組成物からイソシアネート化合物を精製する。精製工程では、具体的には、まず、イソシアネート組成物中に含まれるイソシアネート化合物よりも沸点の低い成分（軽沸成分）を留去（以降、「軽沸分離」と称する）した後に、イソシアネート化合物を気相成分として回収し、イソシアネート化合物よりも沸点の高い成分（高沸成分）と分離する（以降、「高沸分離」と称する）ことで、イソシアネート組成物からイソシアネート化合物を精製する。

【0221】

（軽沸分離工程）

軽沸成分を気相成分として分離することができれば、留去方法は特に限定されない。ここでいう「軽沸成分（軽沸点成分）」とは、カルボニル化合物よりも沸点の低い成分を指し、イソシアネート化合物の製造原料となる化合物の種類によって異なるが、主として熱分解工程で用いた炭酸エステル、及び熱分解反応で副生するヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物である。

【0222】

軽沸成分を留去する際の圧力は、化合物の種類や反応温度によって異なるが、イソシアネート化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、20Pa以上 1×10^6 Pa以下が好ましく、20Pa以上 1×10^4 Pa以下がより好ましく、20Pa以上 1×10^3 Pa以下がさらに好ましく、20Pa以上 1×10^2 Pa以下が特に好ましい。

【0223】

軽沸成分を留去する際の操作時間（連続法の場合は滞留時間）はイソシアネート化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では、特に制限はなく、イソシアネート化合物との副反応を抑制する観点から、5秒間以上100時間以下が好ましく、10秒間以上50時間以下がより好ましく、20秒間以上10時間以下がさらに好ましい。

【0224】

軽沸成分を留去する際の温度はイソシアネート化合物が安定であり、イソシアネート化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では、特に制限はなく、イソシアネート化合物の変性を抑制する観点から、20℃以上300℃以下が好ましく、30℃以上280℃以下がより好ましく、40℃以上250℃以下がさらに好ましい。

【0225】

（高沸分離工程）

イソシアネートを気相成分として分離することができれば、留去方法は特に限定されない。ここでいう「高沸成分（高沸点成分）」とは、イソシアネートよりも沸点の高い成分を指し、イソシアネート化合物の製造原料となる化合物の種類によって異なるが、主として熱分解工程で生成するカルボニル化合物や、カルバメート化合物（ⅠⅠⅠ）（カルバー

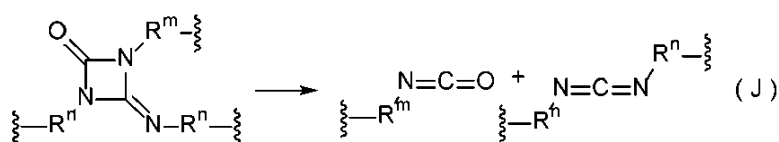
ト基含有イソシアネート）及びカルバメート化合物（ⅤⅠ）（熱分解工程の原料となるカルバメート化合物）、イソシアネート化合物の一部のイソシアネート基がイソシアヌレート基、カルボジイミド基、ウレトンイミン基、及びアロファネート基からなる群より選ばれる少なくとも１種類の官能基に変換された化合物（以降、「イソシアネート重合体」と称する）である。

【０２２６】

高沸分離工程では、熱分解工程又は軽沸分離工程で副生したウレトンイミン基が、下記式（Ｊ）に示すようにイソシアネート基とカルボジイミド基に再生する反応が起こるために、気相に回収されたイソシアネート化合物の回収率が１００質量％を超えることがありうる。

【０２２７】

【化４４】



【０２２８】

（式（Ｊ）中、 R^m 及び R^n はそれぞれ独立に２価以上の有機基である。）

【０２２９】

一方で、高沸分離工程ではイソシアネート化合物が留去されることで、高沸成分が濃縮されて固化することで、運転継続が困難となる虞があり、イソシアネート化合物を高収率で回収することが困難となる。これはイソシアネート基の一部がイソシアヌレート基、カルボジイミド基、ウレトンイミン基、及びアロファネート基からなる群より選ばれる少なくとも１種類の官能基に変換されたイソシアネート（イソシアネート重合体）が高分子量であることや、高沸分離の際に前記式（Ｊ）によって生じたカルボジイミド基とイソシアネート重合体のイソシアネート基が結合してウレトンイミン基を形成し（前記式（Ｊ）の逆反応）、イソシアネート重合体同士が結合することで高分子量化することに起因する。

【０２３０】

カルボニル化合物（Ⅰ）は、イソシアネート化合物よりも沸点が高く、且つ、イソシアネート重合体よりも架橋点が少ないことから、高沸分離工程において溶媒として働く。或いは、カルボジイミド基に結合し、イソシアネート重合体同士が結合して高分子量化することを防ぐ。これらの作用により、高沸分離工程における運転性を良化させ、イソシアネート化合物を高収率で回収することを可能とする。

【０２３１】

高沸成分を分離する際の圧力は、化合物の種類や反応温度によって異なるが、イソシアネート化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、０．１Pa以上 1×10^6 Pa以下が好ましく、１Pa以上 1×10^4 Pa以下がより好ましく、５Pa以上 1×10^3 Pa以下がさらに好ましい。

【０２３２】

高沸成分を分離する際の操作時間（連続法の場合は滞留時間）はイソシアネート化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では、特に制限はなく、イソシアネート化合物との副反応を抑制する観点から、５秒間以上１００時間以下が好ましく、１０秒間以上５０時間以下がより好ましく、１５秒間以上１０時間以下がさらに好ましく、２０秒間以上１時間以下が特に好ましく、２５秒間以上１０分間以下が最も好ましい。

【０２３３】

高沸成分を分離する際の温度はイソシアネート化合物が安定であり、イソシアネート化合物と軽沸成分の分離が可能である範囲では、特に制限はなく、イソシアネート化合物の変性を抑制する観点から、２０℃以上２５０℃以下が好ましく、３０℃以上２３０℃以下がより好ましく、４０℃以上２００℃以下がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【0234】

〔装置及び材質〕

熱分解工程及び精製工程が行われる反応器及びラインの材質は、カルバメート化合物や、生成物であるヒドロキシ化合物及びイソシアネート化合物、溶媒である炭酸エステルに悪影響を及ぼさなければ、公知のどのようなものであってもよいが、SUS304やSUS316、SUS316L等が安価であり、好ましく使用できる。

【0235】

反応器の形式に特に制限はなく、公知の槽状、塔状の反応器が使用できる。熱分解反応とそれに続く軽沸成分の留去においては、生成するヒドロキシ化合物を含む低沸点混合物は、気体成分として反応器から抜き出し、未反応のカルバメート化合物や気体成分として抜き出されなかった化合物を含む混合液の一部又は全部を反応器から液状で抜き出すためのラインを具備しているものが好ましく使用される。このような反応器として、例えば、攪拌槽、多段攪拌槽、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器、細流相反応器、気泡塔のいずれかを含む反応器を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。

10

【0236】

生成するヒドロキシ化合物とイソシアネート化合物を分離する観点から、蒸留塔を具備した攪拌槽、多段攪拌槽を用いる方法が好ましく、また生成する低沸点成分を気相にすみやかに移動させられる気-液接触面積の大きな構造が好ましい。

20

【0237】

イソシアネート組成物の精製工程の内、軽沸分離工程においては、軽沸成分を気体成分として反応器から抜き出し、抜き出されなかった化合物を含む混合液の一部又は全部を反応器から液状で抜き出すためのラインを具備しているものが好ましく使用される。このような反応器として、例えば、攪拌槽、多段攪拌槽、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器、細流相反応器、気泡塔のいずれかを含む反応器を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。

【0238】

また、イソシアネート組成物の精製工程の内、高沸分離工程においては、イソシアネート化合物を気体成分として反応器から抜き出し、抜き出されなかった化合物を含む混合物の一部又は全部を反応器から液状で抜き出すためのラインを具備しているものが好ましく使用される。このような反応器として、例えば、攪拌槽、多段攪拌槽、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器、細流相反応器、気泡塔のいずれかを含む反応器を用いる方式、及びこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。

30

【0239】

次いで、本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法で用いられる各種原料について以下に詳細を説明する。

【0240】

＜カルバメート化合物（VI）の製造方法＞

カルバメート化合物（VI）としては、上記「カルボニル化合物の製造方法」において例示されたとおりである。

40

カルバメート化合物（VI）の製造方法としては、例えば、炭酸誘導体及びアミン化合物から製造する方法、又は、炭酸誘導体とヒドロキシ化合物とアミン化合物とから製造する方法が好ましい。なお、カルバメート化合物（VI）の製造原料となるヒドロキシ化合物としては、上記ヒドロキシ化合物（V）と同じものが好ましく使用される。

【0241】

〔炭酸誘導体〕

炭酸誘導体としては、例えば、尿素、炭酸エステル等が挙げられる。

50

カルバメート化合物（ⅤⅠ）の製造原料となる炭酸エステルとしては、上記炭酸エステル（ⅤⅣ）と同じものが好ましく使用される。中でも、炭酸誘導体としては、尿素、炭酸ジフェニル、又は炭酸ジブチルが好ましく、尿素、又は炭酸ジフェニルがより好ましい。

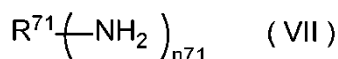
【０２４２】

〔アミン化合物〕

アミン化合物としては、例えば、下記一般式（ⅤⅠⅠ）で表される化合物（以下、「アミン化合物（ⅤⅠⅠ）」と称する場合がある）が好ましく使用される。

【０２４３】

〔化４５〕



10

【０２４４】

（一般式（ⅤⅠⅠ）中、 R^{71} は、 $n71$ 価の有機基であり、関係式： $R^{71} = R^{61}$ を満たす。 $n71$ は２以上８以下の整数であり、関係式： $n71 = n61$ を満たす。）

【０２４５】

（ R^{71} ）

R^{71} は、 $n71$ 価の有機基であり、関係式： $R^{71} = R^{61}$ を満たす。すなわち、 R^{71} は、上記 R^{61} と同じである。

中でも、 R^{71} としては、１以上４以下のエステル基又は窒素原子を有してもよい、炭素数１以上２０以下の２価以上４価以下の脂肪族炭化水素基、又は、炭素数６以上２０以下の２価以上３価以下の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

20

【０２４６】

また、 R^{71} として具体的には、上記式（Ⅰa-１）～（Ⅰa-２４）のいずれかで表される基であることが好ましく、式（Ⅰa-１）、（Ⅰa-２）、（Ⅰa-３）、（Ⅰa-１４）、（Ⅰa-１８）、又は（Ⅰa-１９）で表される基であることがより好ましい。

【０２４７】

（ $n71$ ）

$n71$ は、アミノ基の数を表し、関係式： $n71 = n61$ を満たす。 $n71$ は、２以上８以下の整数であり、２以上６以下の整数が好ましく、２以上５以下の整数がより好ましく、３以上４以下の整数がさらに好ましい。

30

【０２４８】

好ましいアミン化合物（ⅤⅠⅠ）としては、例えば、４-アミノメチル-１，８-オクタンジアミン、４，４'-ジアミノジフェニルメタン、リジンβ-アミノエチルエステル、リジンメチルエステル、４，４'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、１，３-ジ（アミノメチル）シクロヘキサン等が挙げられる。

【０２４９】

《イソシアネート組成物》

本実施形態のイソシアネート組成物は、該イソシアネート組成物の総質量に対して、
 ９７質量％以上のイソシアネート化合物と、

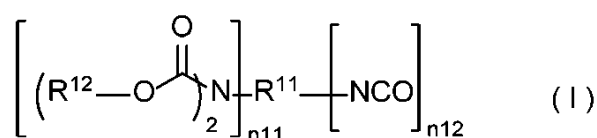
40

２．０質量ppm以上１．０×１０^４質量ppm以下の下記一般式（Ⅰ）で表されるカルボニル化合物（以下、「カルボニル化合物（Ⅰ）」と称する場合がある）と、
 を含有する。

前記イソシアネート化合物と前記カルボニル化合物は異なる化合物である。

【０２５０】

〔化４６〕



50

【0251】

(一般式 (I) 中、 R^{11} は $(n_{11} + n_{12})$ 価の有機基であり、 R^{12} は 1 価の有機基である。 n_{11} は 1 以上 8 以下の整数であり、 n_{12} は 0 以上 7 以下の整数であり、 n_{11} と n_{12} の和は 2 以上 8 以下の整数である。)

【0252】

一般的に、不飽和結合を含有する化合物は、不飽和結合が酸化されやすい傾向があり、混入物としての不飽和結合化合物は着色の原因となりやすい。しかし、カルボニル化合物 (I) は、イソシアネート組成物の貯蔵時に有効に作用し、イソシアネート組成物を着色させることなく、イソシアネート化合物の安定性を向上させる効果を奏する。当該効果は、カルボニル化合物 (I) のカルボニル基が水や酸素との反応性を有し、水や酸素に起因するイソシアネート化合物の変性反応を抑制することで奏されると推定される。また、カルボニル化合物 (I) は、炭素-酸素間の不飽和結合を多く有するため、前記効果をより奏する傾向がある。

【0253】

イソシアネート化合物の変性反応を抑制するためにはカルボニル化合物 (I) の含有量を多くすることが好ましいが、多すぎると、前述したような不飽和結合に起因する着色を生じて使用時の外観を損ねる場合がある。このため、カルボニル化合物 (I) の含有量の下限値は、イソシアネート組成物の総質量に対して、2.0 質量 ppm であり、3.0 質量 ppm であることが好ましく、5.0 質量 ppm であることがより好ましく、10 質量 ppm であることがさらに好ましい。一方、カルボニル化合物 (I) の含有量の上限値は、イソシアネート組成物の総質量に対して、 1.0×10^4 質量 ppm であり、 3.0×10^3 質量 ppm であることが好ましく、 1.0×10^3 質量 ppm であることがより好ましい。

すなわち、カルボニル化合物 (I) の含有量は、イソシアネート組成物の総質量に対して、2.0 質量 ppm 以上 1.0×10^4 質量 ppm 以下であり、3.0 質量 ppm 以上 3.0×10^3 質量 ppm 以下であることが好ましく、5.0 質量 ppm 以上 1.0×10^3 質量 ppm 以下であることがより好ましく、10 質量 ppm 以上 1.0×10^3 質量 ppm 以下であることがさらに好ましい。

カルボニル化合物 (I) の含有量が上記下限値以上であることで、イソシアネート化合物の変性反応を抑制することができ、一方、上記上限値以下であることで、不飽和結合に起因する着色を抑制し、外観を良好に保つことができる。

【0254】

イソシアネート化合物の含有量は、イソシアネート組成物の総質量に対して、97 質量 % 以上であり、98 質量 % 以上が好ましく、99 質量 % 以上がより好ましい。イソシアネート化合物の含有量が上記下限値以上であることで、目的物質であるイソシアネート化合物を十分に含む組成物が得られる。一方で、上限は特に限定されないが、100 質量 % 未満とすることができる。

【0255】

以下、本実施形態のイソシアネート組成物の各構成成分について詳細を説明する。

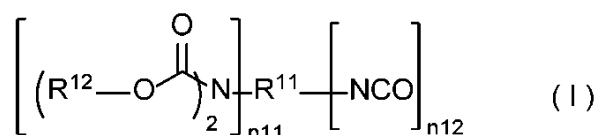
【0256】

<カルボニル化合物 (I)>

カルボニル化合物 (I) は、下記一般式 (I) で表される化合物である。

【0257】

【化47】



【0258】

(一般式 (I) 中、 R^{11} は $(n_{11} + n_{12})$ 価の有機基であり、 R^{12} は 1 価の有機基である。 n_{11} は 1 以上 8 以下の整数であり、 n_{12} は 0 以上 7 以下の整数であり、 n_{11} と n_{12} の和は 2 以上 8 以下の整数である。)

【0259】

[R^{11} 、 R^{12}]

R^{11} 及び R^{12} は、上記「カルボニル化合物」に記載したとおりである。

【0260】

[n_{11} 及び n_{12}]

n_{11} は 1 以上 8 以下の整数である。

n_{12} はイソシアネート基の数を表し、0 以上 7 以下の整数である。

n_{11} と n_{12} の和 ($n_{11} + n_{12}$) は 2 以上 8 以下の整数であり、2 以上 6 以下の整数が好ましく、2 以上 5 以下の整数がより好ましく、3 以上 4 以下の整数がさらに好ましい。一般的に、この ($n_{11} + n_{12}$) の値が大きくなるほどカルボニル化合物分子あたりの架橋点 (イソシアネート基) が多くなり、且つ、着色及びイソシアネートの変性防止に寄与する構造が増加するため、ポリマー化した時の架橋密度が高くなり、硬化時間の短縮やポリマーの硬度向上させることができ、且つ、着色及びイソシアネートの変性を抑制することができる。なお、ここでいう「架橋密度が高くなる」とは、架橋点と架橋点の間の平均分子鎖長が小さくなることを意味する。一方、カルボニル化合物の製造においては、反応性の高いイソシアネート基を加熱すると変性反応が想起され、装置への固着やつまりの原因となるため、カルボニル化合物合成の観点から、($n_{11} + n_{12}$) が 6 以下であることが好ましく、($n_{11} + n_{12}$) が 5 以下であることがより好ましく、($n_{11} + n_{12}$) が 4 以下であることがさらに好ましい。

【0261】

好ましいカルボニル化合物 (I) としては、例えば、下記式 (I-1a) ~ (I-24b) で表される化合物 (以下、「カルボニル化合物 (I-1a)」等と称する場合がある) 等が挙げられる。なお、カルボニル化合物 (I-1a) ~ (I-1c)、カルボニル化合物 (I-2a) ~ (I-2c)、カルボニル化合物 (I-3a) ~ (I-3c)、カルボニル化合物 (I-4a) ~ (I-4c)、カルボニル化合物 (I-5a) ~ (I-5c)、カルボニル化合物 (I-6a) ~ (I-6c)、カルボニル化合物 (I-7a) ~ (I-7b)、カルボニル化合物 (I-8a) ~ (I-8b)、カルボニル化合物 (I-9a) ~ (I-9b)、カルボニル化合物 (I-10a) ~ (I-10b)、カルボニル化合物 (I-11a) ~ (I-11b)、カルボニル化合物 (I-12a) ~ (I-12b)、カルボニル化合物 (I-22a) ~ (I-22b)、又はカルボニル化合物 (I-24a) ~ (I-24b) はそれぞれ混合物とすることができ、或いは、各化合物単体とすることができる。

【0262】

また、カルボニル化合物 (I) は、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。カルボニル化合物 (I) を 2 種以上組み合わせ用いる場合において、各カルボニル化合物 (I) によるイソシアネート化合物の安定性の向上効果は同等であることから、任意の比率で混合して用いることができる。

【0263】

10

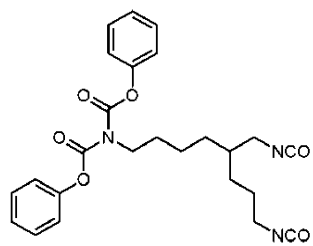
20

30

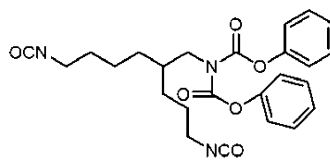
40

50

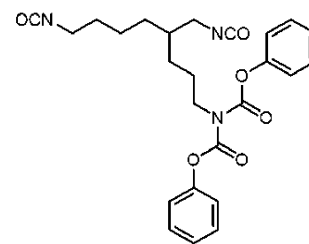
【化 4 8】



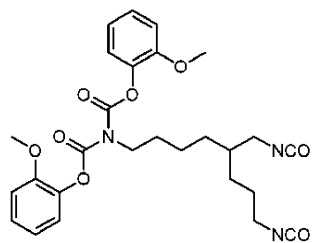
(I - 1a)



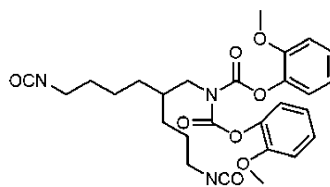
(I - 1b)



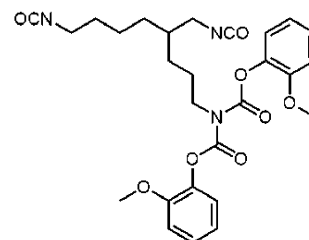
(I - 1c)



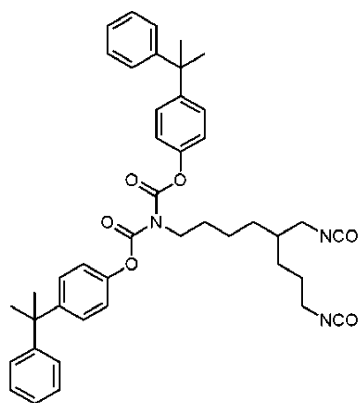
(I - 2a)



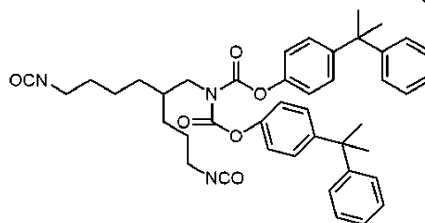
(I - 2b)



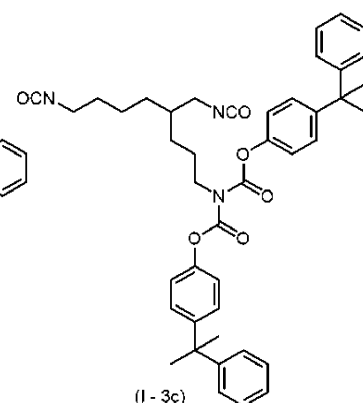
(I - 2c)



(I - 3a)



(I - 3b)



(I - 3c)

【 0 2 6 4】

10

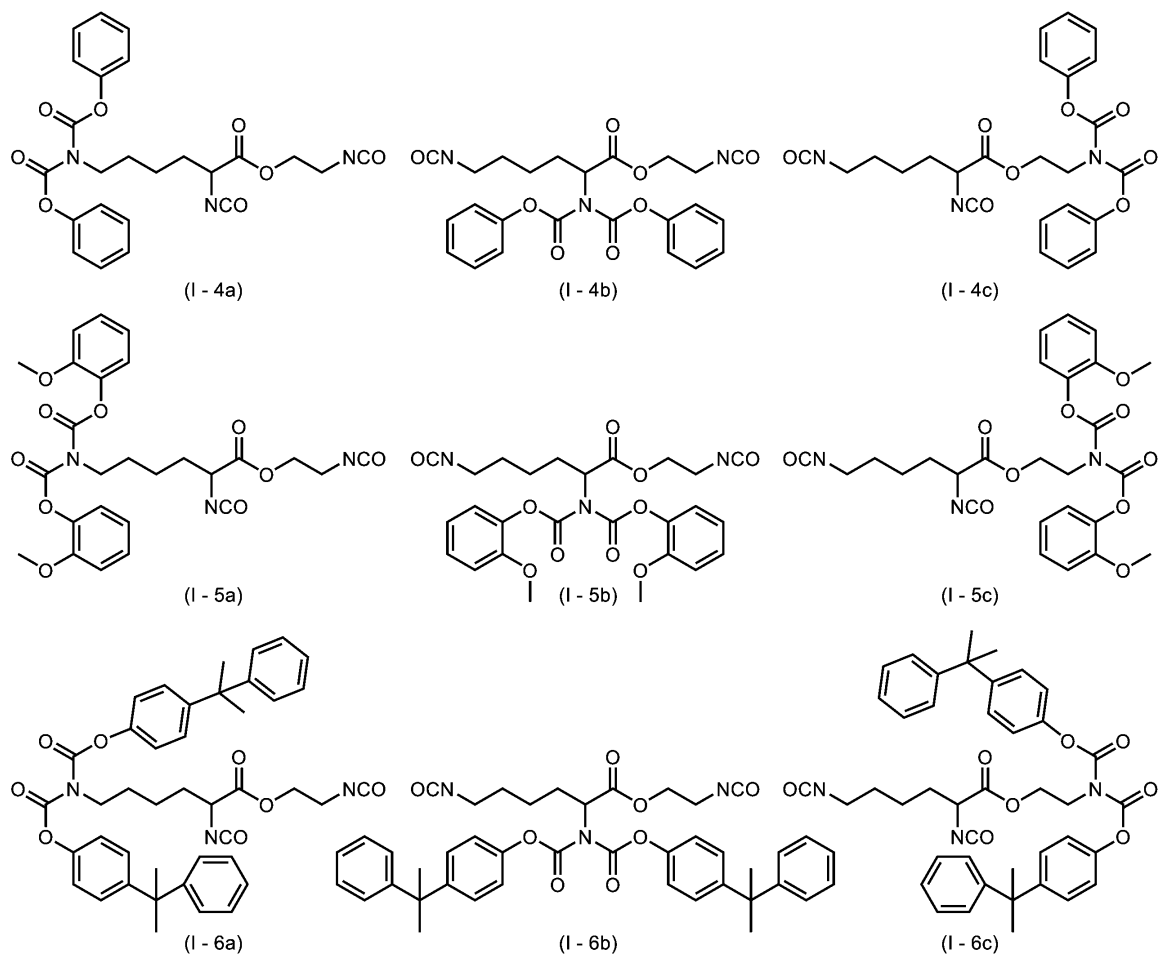
20

30

40

50

【化 4 9】



【 0 2 6 5】

10

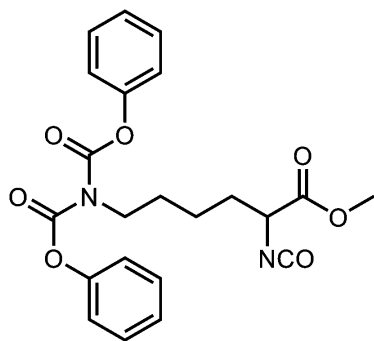
20

30

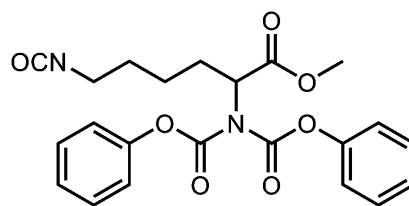
40

50

【化 5 0】

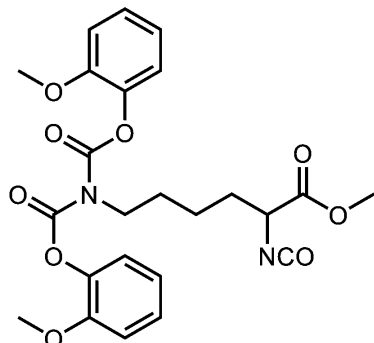


(I - 7a)

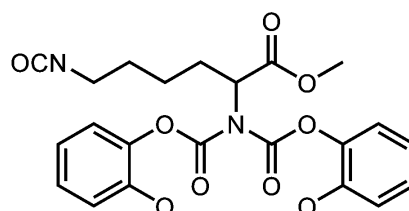


(I - 7b)

10

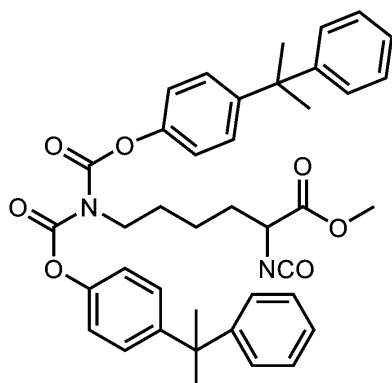


(I - 8a)

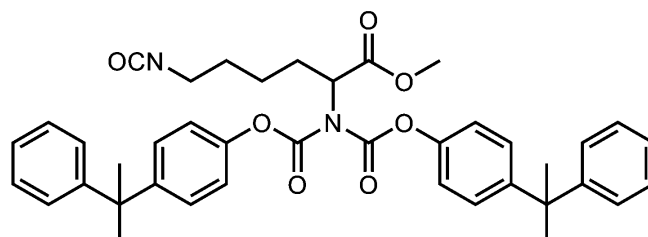


(I - 8b)

20



(I - 9a)



(I - 9b)

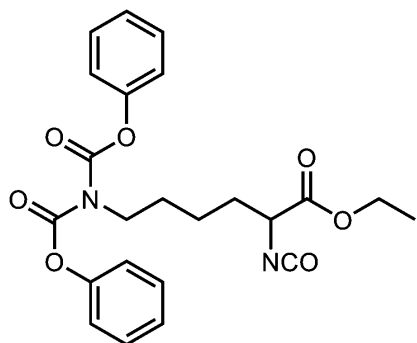
30

【 0 2 6 6 】

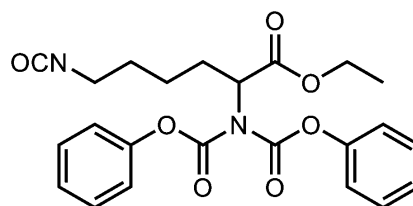
40

50

【化 5 1】

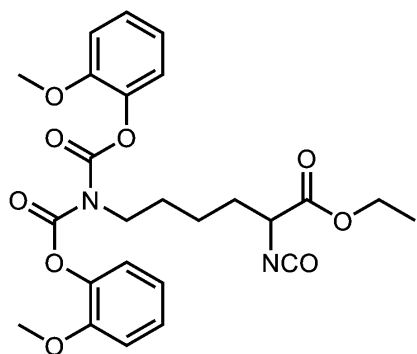


(I - 10a)

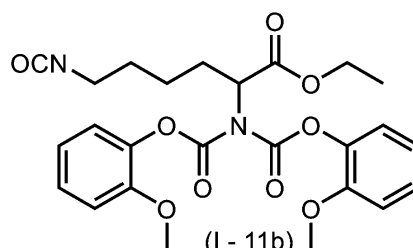


(I - 10b)

10

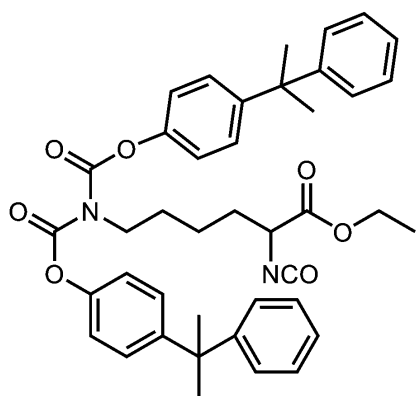


(I - 11a)

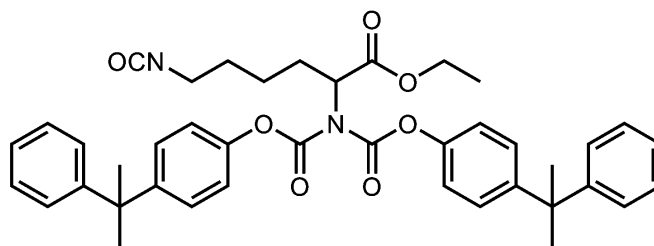


(I - 11b)

20



(I - 12a)

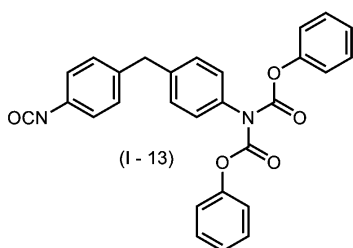


(I - 12b)

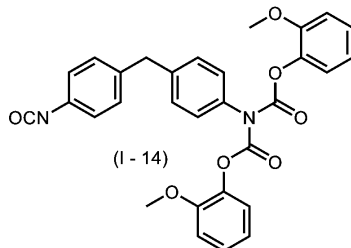
30

【 0 2 6 7】

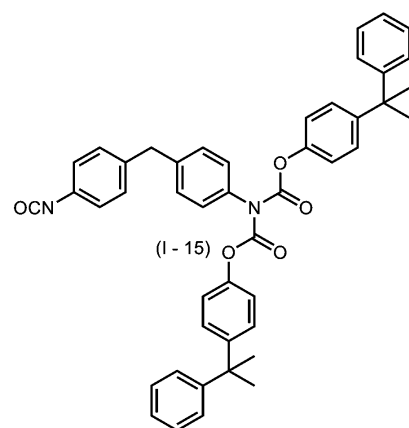
【化 5 2】



(I - 13)



(I - 14)



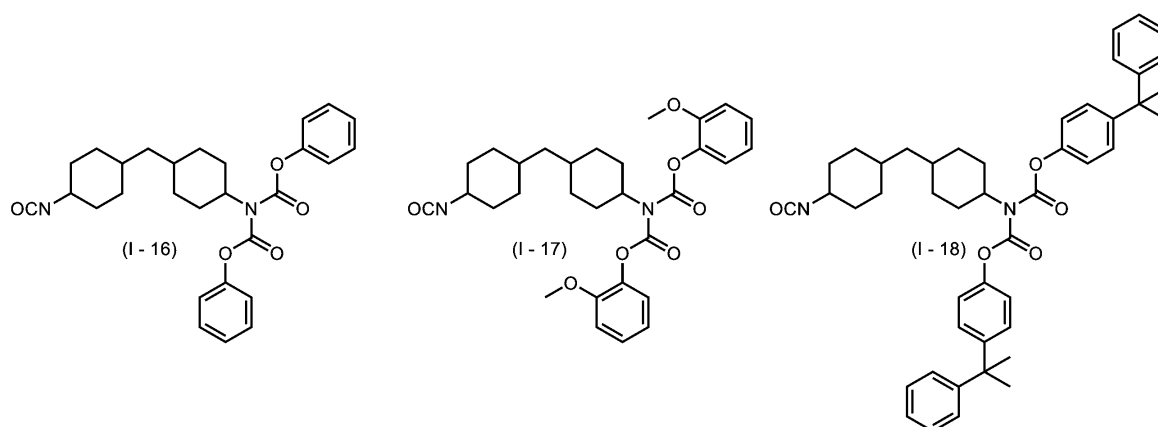
(I - 15)

40

【 0 2 6 8】

50

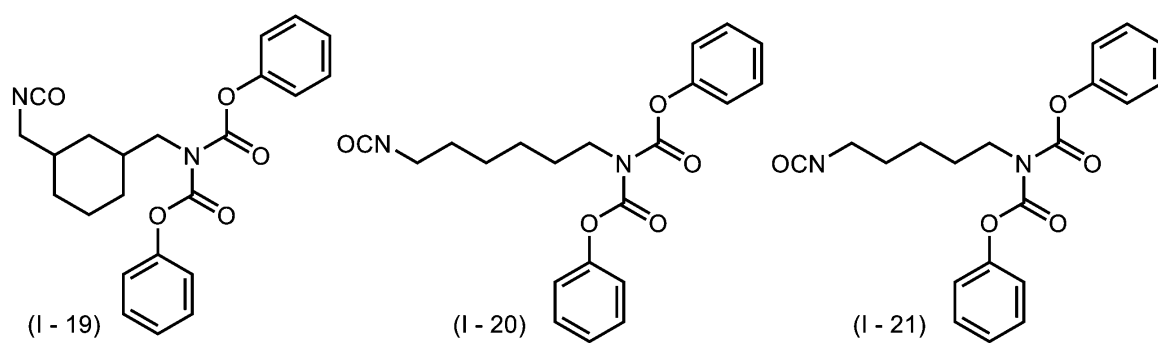
【化 5 3】



10

【 0 2 6 9】

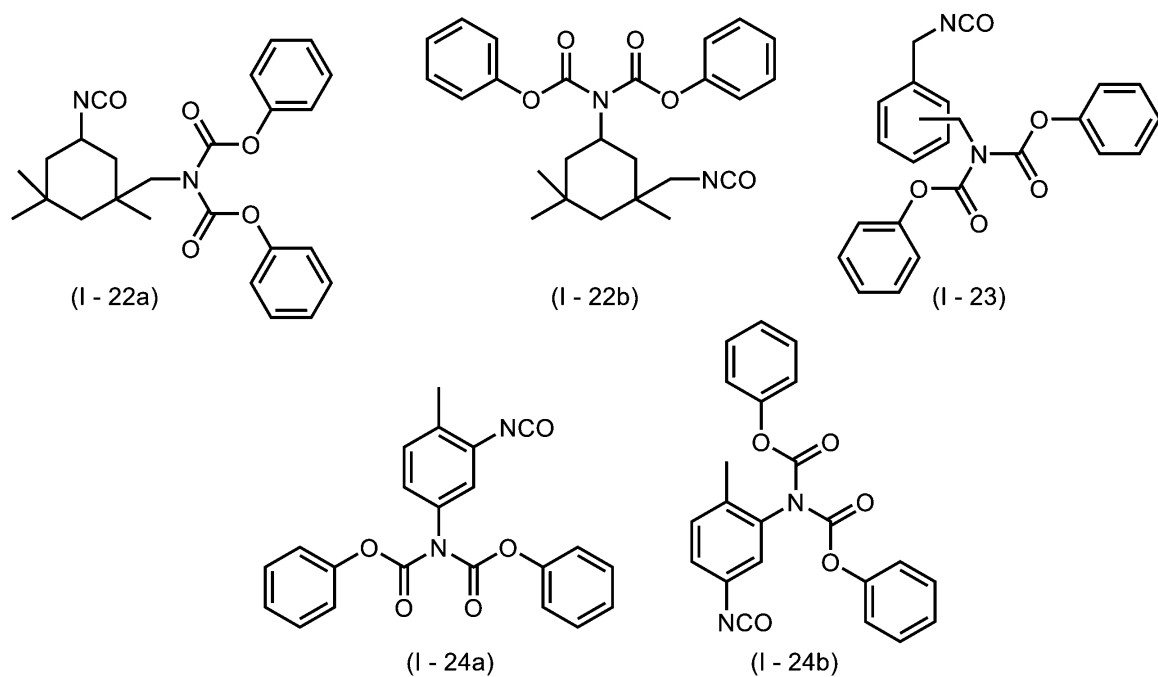
【化 5 4】



20

【 0 2 7 0】

【化 5 5】



30

40

【 0 2 7 1】

<イソシアネート化合物>

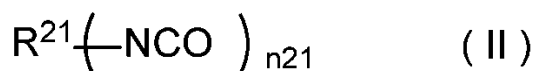
イソシアネート化合物としては、下記一般式（ⅠⅠ）で表される化合物（以下、「イソ

50

シアネート化合物（ⅠⅠ）」と称する場合がある）が好ましく使用される。

【0272】

【化56】



【0273】

（一般式（ⅠⅠ）中、 R^{21} は $n21$ 価の有機基であり、関係式： $R^{21} = R^{11}$ を満たす。 $n21$ は、2以上8以下の整数であり、関係式： $n21 = n11 + n12$ を満たす。）

【0274】

【 R^{21} 、 $n21$ 】

R^{21} 、 $n21$ は、上記「カルボニル化合物の製造方法」の「イソシアネート化合物」に記載したとおりである。

【0275】

好ましいイソシアネート化合物（ⅠⅠ）としては、例えば、4-イソシアナトメチルー1，8-オクタメチレンジイソシアネート（TTI）、2-イソシアナトエチルー2，6-ジイソシアナトヘキサノエート（LTI）、リジンメチルエステルジイソシアネート（LDI）、ジイソシアナトペンタン（PDI）、ジイソシアナトヘキサン（HDI）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（HMDI）、1，3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（HxDI）、3-イソシアナトメチルー3，5，5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（IPDI）、ジイソシアナトキシレン（XDI）、ジイソシアナトジフェニルメタン（MDI）、ジイソシアナトトルエン（TDI）等が挙げられる。

【0276】

本実施形態のイソシアネート組成物は、それぞれ2.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下の、カルバメート化合物及び炭酸エステルからなる群より選ばれる1種以上の化合物を更に含有することが好ましい。

【0277】

カルバメート化合物及び炭酸エステルも、上述したカルボニル化合物（Ⅰ）と同様の効果を奏する。これらの化合物も、イソシアネート化合物の変性反応を抑制するためには、イソシアネート組成物中の含有量を多くすることが好ましいが、着色抑制や使用時の外観を考慮すると多すぎないことが好ましい。このため、カルバメート化合物及び炭酸エステルそれぞれの含有量の下限値は、イソシアネート組成物の総質量に対して、2.0質量ppmであることが好ましく、3.0質量ppmであることがより好ましく、5.0質量ppmであることがさらに好ましく、10質量ppmであることが特に好ましい。一方、カルバメート化合物及び炭酸エステルそれぞれの含有量の上限値は、イソシアネート組成物の総質量に対して、 1.0×10^4 質量ppmであることが好ましく 3.0×10^3 質量ppmであることがより好ましく、 1.0×10^3 質量ppmであることがさらに好ましい。

すなわち、カルバメート化合物及び炭酸エステルそれぞれの含有量は、イソシアネート組成物の総質量に対して、2.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下であることが好ましく、3.0質量ppm以上 3.0×10^3 質量ppm以下であることがより好ましく、5.0質量ppm以上 1.0×10^3 質量ppm以下であることがさらに好ましく、10質量ppm以上 1.0×10^3 質量ppm以下であることが特に好ましい。

カルバメート化合物及び炭酸エステルそれぞれの含有量が上記下限値以上であることで、イソシアネート化合物の変性反応を抑制することができ、一方、上記上限値以下であることで、不飽和結合に起因する着色を抑制し、外観を良好に保つことができる。

【0278】

本実施形態のイソシアネート組成物が、カルボニル化合物（Ⅰ）、カルバメート化合物及び炭酸エステルの全てを含有する場合には、これら化合物の合計含有量の下限値は、イ

ソシアネート組成物の総質量に対して、2.0質量ppmであることが好ましく、3.0質量ppmであることがより好ましく、5.0質量ppmであることがさらに好ましく、10質量ppmであることが特に好ましい。一方、これら化合物の合計含有量の上限値は、イソシアネート組成物の総質量に対して、 1.0×10^5 質量ppmであることが好ましく、 1.0×10^4 質量ppmであることがより好ましく、 3.0×10^3 質量ppmであることがさらに好ましく、 1.0×10^3 質量ppmであることが特に好ましい。

すなわち、カルボニル化合物(I)、カルバメート化合物及び炭酸エステルの合計含有量は、イソシアネート組成物の総質量に対して、2.0質量ppm以上 1.0×10^5 質量ppm以下であることが好ましく、3.0質量ppm以上 1.0×10^4 質量ppm以下であることがより好ましく、5.0質量ppm以上 3.0×10^3 質量ppm以下であることがさらに好ましく、10質量ppm以上 1.0×10^3 質量ppm以下であることが特に好ましい。

10

これら化合物の合計含有量が上記下限値以上であることで、イソシアネート化合物の変性反応をより抑制することができ、一方、上記上限値以下であることで、不飽和結合に起因する着色をより抑制し、外観をより良好に保つことができる。

【0279】

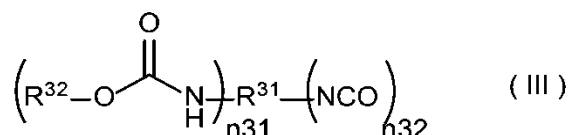
<カルバメート化合物>

カルバメート化合物としては、下記一般式(III)で表される化合物(以下、「カルバメート化合物(III)」と称する場合がある)が好ましく使用される。

【0280】

20

【化57】



【0281】

(一般式(III)中、 R^{31} は($n31+n32$)価の有機基であり、関係式： $R^{31}=R^{11}$ を満たす。 R^{32} は1価の有機基であり、関係式： $R^{32}=R^{12}$ を満たす。 $n31$ は1以上8以下の整数であり、 $n32$ は0以上7以下の整数であり、 $n31$ と $n32$ の和は2以上8以下の整数であり、関係式： $n31+n32=n11+n12$ を満たす。)

30

【0282】

R^{31} 、 R^{31} 、 $n31$ 、 $n32$]

R^{31} 、 R^{31} 、 $n31$ 、 $n32$ は、上記<<カルボニル化合物の製造方法>>の[カルバメート化合物(III)]に記載したとおりである。

【0283】

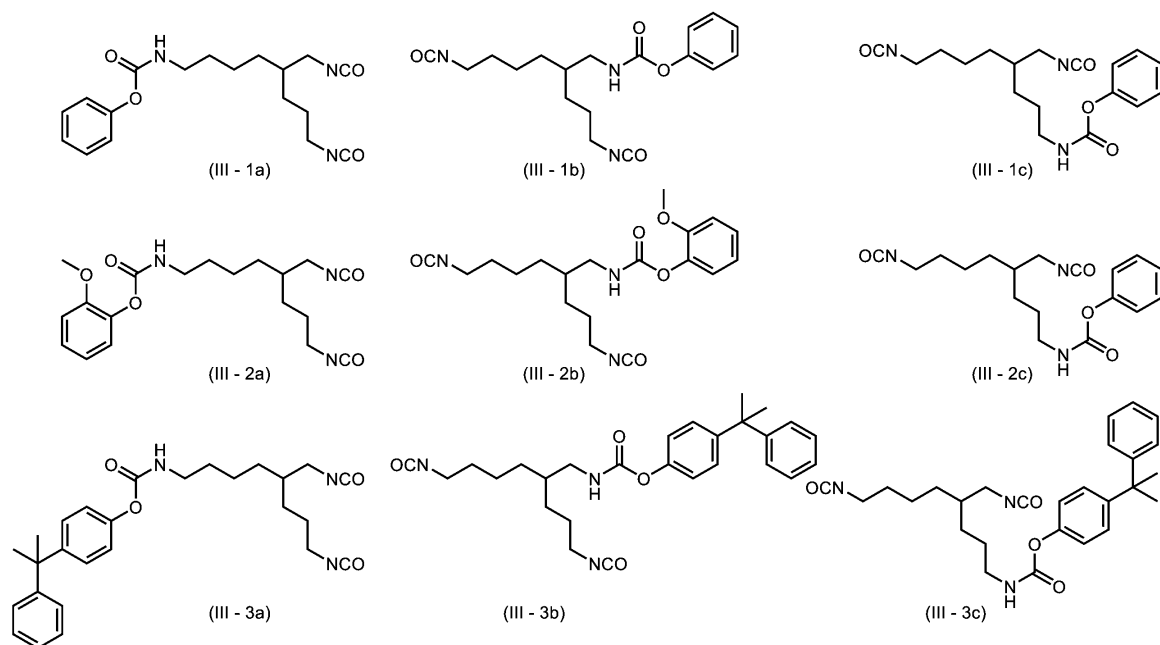
好ましいカルバメート化合物(III)としては、例えば、下記式(III-1a)～(III-24b)で表される化合物等が挙げられる。なお、カルバメート化合物(III-1a)～(III-1c)、カルバメート化合物(III-2a)～(III-2c)、カルバメート化合物(III-3a)～(III-3c)、カルバメート化合物(III-4a)～(III-4c)、カルバメート化合物(III-5a)～(III-5c)、カルバメート化合物(III-6a)～(III-6c)、カルバメート化合物(III-7a)～(III-7b)、カルバメート化合物(III-8a)～(III-8b)、カルバメート化合物(III-9a)～(III-9b)、カルバメート化合物(III-10a)～(III-10b)、カルバメート化合物(III-11a)～(III-11b)、カルバメート化合物(III-12a)～(III-12b)、カルバメート化合物(III-22a)～(III-22b)、又はカルバメート化合物(III-24a)～(III-24b)はそれぞれ混合物とすることができ、或いは、各化合物単体とすることができる。

40

【0284】

50

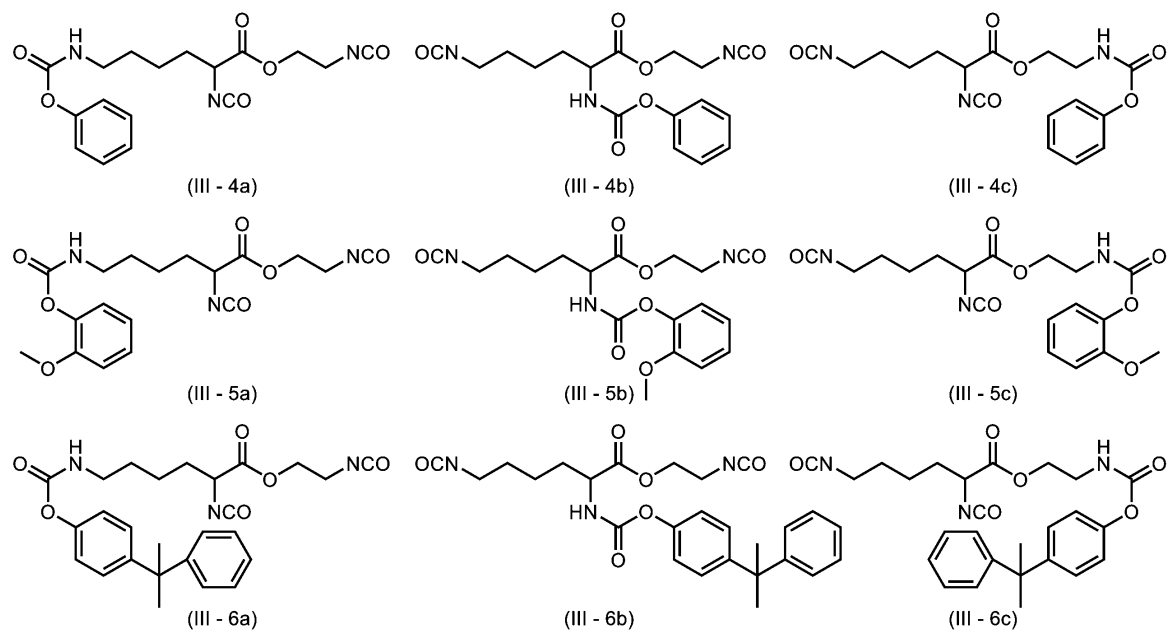
【化 5 8】



10

【 0 2 8 5】

【化 5 9】



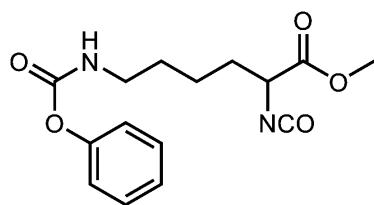
30

【 0 2 8 6】

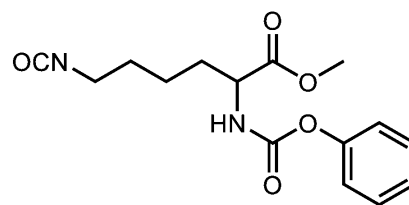
40

50

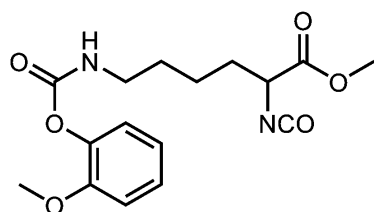
【化 6 0】



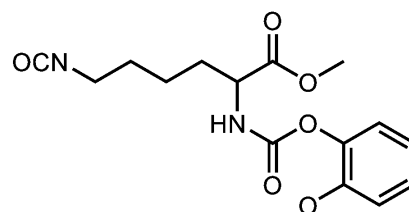
(III - 7a)



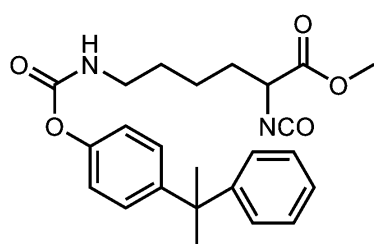
(III- 7b)



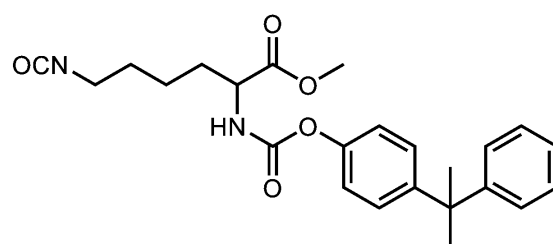
(III - 8a)



(III - 8b)



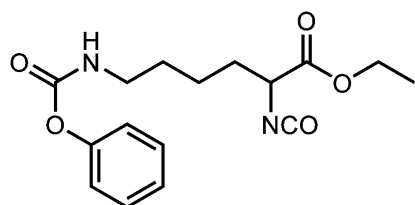
(III - 9a)



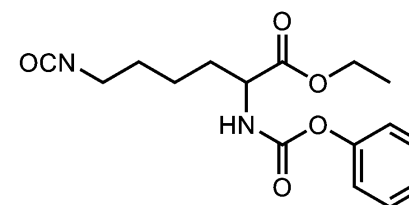
(III- 9b)

【 0 2 8 7】

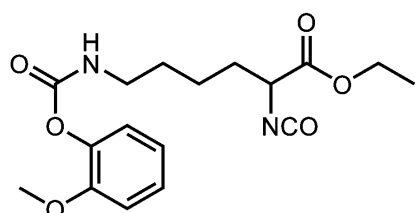
【化 6 1】



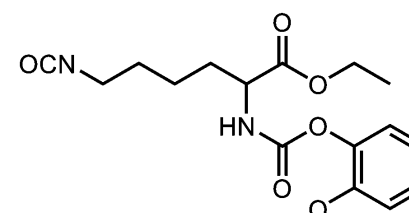
(III - 10a)



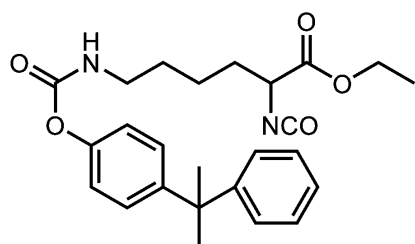
(III - 10b)



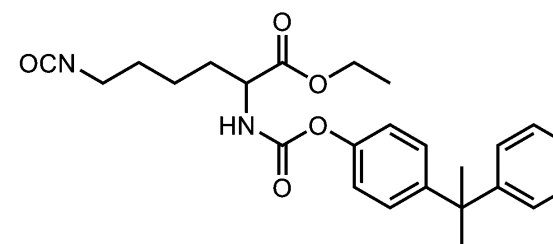
(III - 11a)



(III - 11b)



(III - 12a)



(III - 12b)

【 0 2 8 8】

10

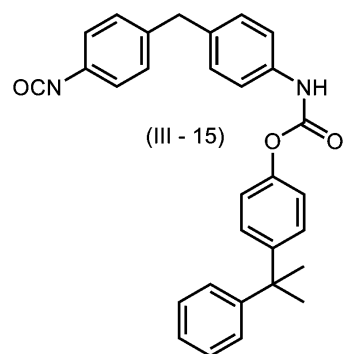
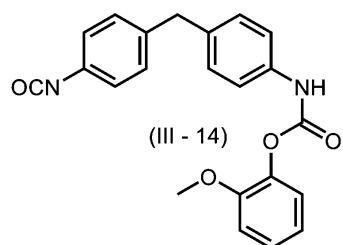
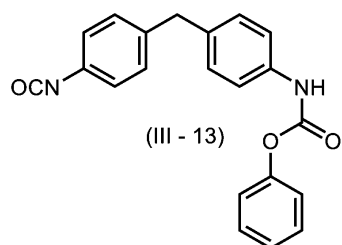
20

30

40

50

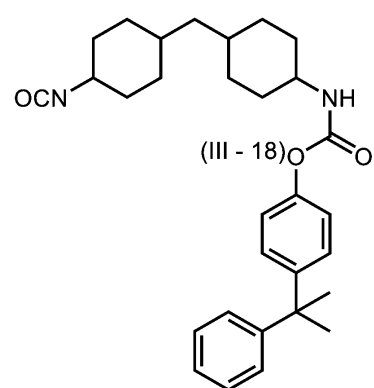
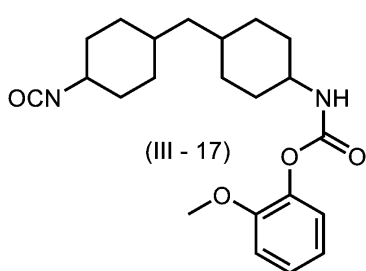
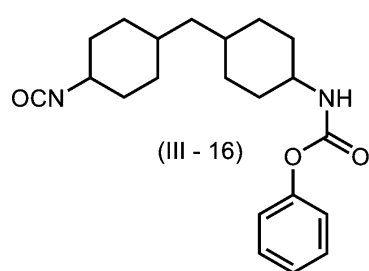
【化 6 2】



10

【 0 2 8 9】

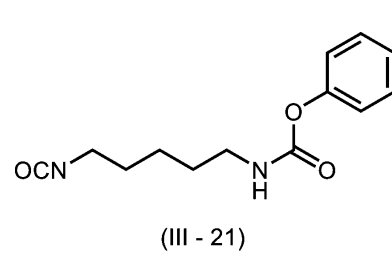
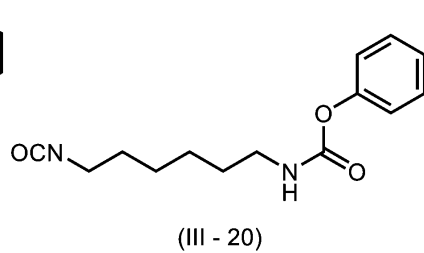
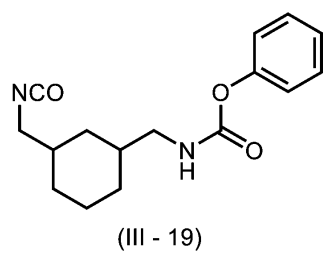
【化 6 3】



20

【 0 2 9 0】

【化 6 4】



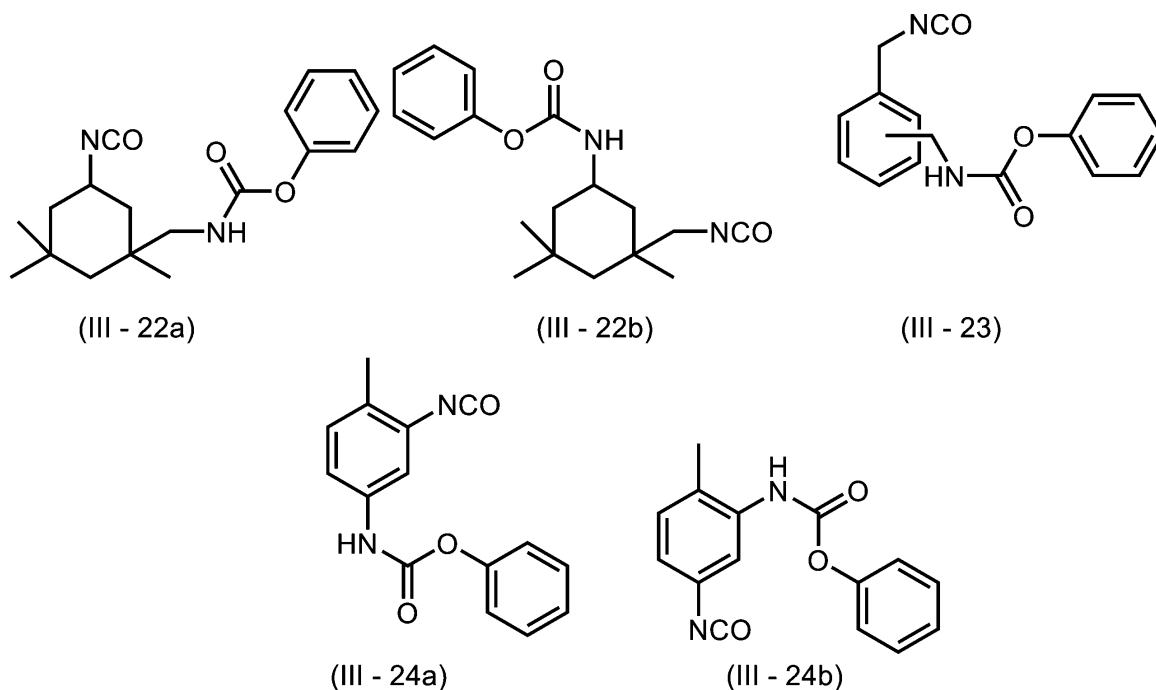
30

【 0 2 9 1】

40

50

【化 6 5】



10

20

【 0 2 9 2】

また、カルバメート化合物（ⅠⅠⅠ）は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。カルバメート化合物（ⅠⅠⅠ）を2種以上組み合わせて用いる場合において、各カルバメート化合物（ⅠⅠⅠ）によるイソシアネート化合物の安定性の向上効果は同等であることから、任意の比率で混合して用いることができる。

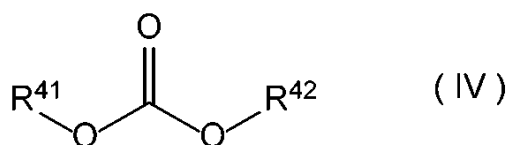
【 0 2 9 3】

<炭酸エステル>

炭酸エステルとしては、下記一般式（ⅠⅤ）で表される化合物（以下、「炭酸エステル（ⅠⅤ）」と称する場合がある）が好ましく使用される。

【 0 2 9 4】

【化 6 6】



30

【 0 2 9 5】

（一般式（ⅠⅤ）中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立に、1価の有機基であり、関係式： $R^{41} = R^{42} = R^{12}$ を満たす。）

【 0 2 9 6】

（ R^{41} 及び R^{42} ）

R^{41} 及び R^{42} は、上記「カルボニル化合物の製造方法」の「炭酸エステル」に記載したとおりである。

40

【 0 2 9 7】

好ましい炭酸エステル（ⅠⅤ）としては、例えば、炭酸ジフェニル、炭酸ビス（2-メトキシフェニル）、炭酸ビス（2-エトキシフェニル）等が挙げられる。

【 0 2 9 8】

<イソシアネート組成物の製造方法>

本実施形態のイソシアネート組成物は、イソシアネート化合物と、カルボニル化合物（Ⅰ）と、必要に応じて、カルバメート化合物及び炭酸エステルからなる群より選ばれる1

50

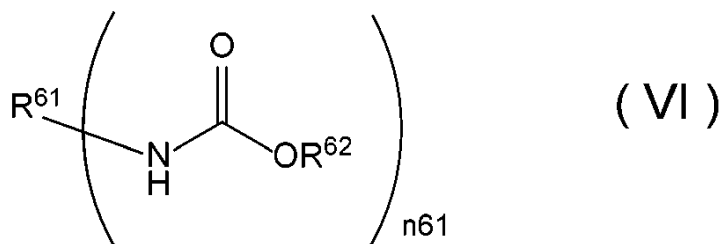
種以上の化合物と、を上記含有量となるように混合することで製造することができる。

【0299】

或いは、下記一般式（VI）で表されるカルバメート化合物（以下、「カルバメート化合物（VI）」と称する場合がある）を熱分解して、得られるイソシアネート化合物（II）を含む組成物を本実施形態のイソシアネート組成物として用いることもできる。

【0300】

【化67】



10

【0301】

一般式（VI）中、 R^{61} は、 $n61$ 個（2個以上8個以下）の有機基であり、関係式： $\text{R}^{61} = \text{R}^{21}$ を満たす。すなわち、 R^{61} は、上記 R^{21} と同じである。

一般式（VI）中、 R^{62} は1個の有機基であり、関係式： $\text{R}^{62} = \text{R}^{12}$ を満たす。すなわち、 R^{62} は、上記 R^{12} と同じである。

20

$n61$ は、カルバメート基の数を表し、2以上8以下の整数であり、関係式： $n61 = n21$ を満たす。すなわち、 $n61$ は、上記 $n21$ と同じである。

【0302】

具体的には、溶媒として上記炭酸エステル（IV）存在下で、カルバメート化合物（VI）を熱分解することで、上記イソシアネート化合物（II）を含む組成物が得られる。

このとき、副生成物として、ヒドロキシ化合物が生成されるため、当該ヒドロキシ化合物を抜き出して分離しながら、熱分解反応を進めることが好ましい。

また、熱分解反応は、連続法で行うことが好ましい。連続法とは、カルバメート化合物（VI）を含む反応液を、反応器に連続的に供給して、カルバメート化合物（VI）の熱分解反応を行い、副生するヒドロキシ化合物を、上記反応器から連続的に抜き出す方法である。

30

【0303】

熱分解温度は、用いるカルバメート化合物（VI）の種類によって異なるが、例えば、 140°C 以上 380°C 以下とすることができる。

また、反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、及び加圧のいずれであってもよい。圧力としては、使用する非プロトン性溶媒の飽和蒸気圧となる圧力とすることができ、 20Pa 以上 $10 \times 10^6\text{Pa}$ 以下の範囲で行われることが好ましい。

反応時間は、（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく、 0.001 時間以上 100 時間以下とすることができる。

40

【0304】

上記カルボニル化合物（I）は、イソシアネート化合物（II）と炭酸エステル（IV）との反応物と推定され、熱分解反応条件下において生成されるものと考えられる。よって、カルバメート化合物（VI）の熱分解反応において得られたイソシアネート組成物には、特定の量の上記カルボニル化合物（I）が含まれる。

【0305】

熱分解反応において、上記カルバメート化合物（III）は、カルバメート化合物（VI）から生成された、最終生成物であるイソシアネート化合物（II）となる前の反応中間体ということもできる。イソシアネート化合物（II）の含有量が特定の量以上となった時点で、反応を停止することで、上記反応中間体であるカルバメート化合物（III）

50

を含むイソシアネート組成物が得られる。

【0306】

カルバメート化合物（ⅤⅠ）の熱分解反応において得られたイソシアネート組成物には、溶媒として炭酸エステル（ⅠⅤ）が含まれるが、その量が多い場合には、蒸留分離等の公知の分離方法を用いて、イソシアネート組成物中の炭酸エステル（ⅠⅤ）の含有量が特定の範囲内となるように、イソシアネート組成物から炭酸エステル（ⅠⅤ）を分離することができる。

【0307】

また、イソシアネート化合物と、カルボニル化合物（Ⅰ）と、必要に応じて、カルバメート化合物及び炭酸エステルからなる群より選ばれる１種以上の化合物と、を上記含有量となるように混合して本実施形態のイソシアネート組成物を製造する場合に、カルボニル化合物、カルバメート化合物、及び炭酸エステルはそれぞれ以下に示す方法で製造することができる。また、イソシアネート化合物については、上記カルバメート化合物（ⅤⅠ）を熱分解して得られたものを必要に応じて精製して用いることができる。

【0308】

〔カルボニル化合物（Ⅰ）の製造方法〕

カルボニル化合物（Ⅰ）は、イソシアネート化合物（ⅠⅠ）と炭酸エステル（ⅠⅤ）の混合物、或いは、カルバメート化合物（ⅠⅠⅠ）又はカルバメート化合物（ⅤⅠ）と炭酸エステル（ⅠⅤ）の混合物、或いは、イソシアネート化合物（ⅠⅠ）、カルバメート化合物（ⅠⅠⅠ）又はカルバメート化合物（ⅤⅠ）、炭酸エステル（ⅠⅤ）、及びヒドロキシ化合物の混合物（以降、これらの混合物を「カルボニル化合物（Ⅰ）の原料混合物」と称する場合がある）を加熱することで、得られる。ここでいうヒドロキシ化合物としては、上記カルバメート化合物（ⅤⅠ）の熱分解反応において副生するヒドロキシ化合物と同じものが挙げられ、詳細は後述するとおりである。

【0309】

炭酸エステル（ⅠⅤ）の使用量（モル量）は、副反応を抑制する点から該炭酸エステル溶媒の使用量は多い方が好ましいが、反応器の大きさ等を考慮すると、カルバメート化合物（ⅠⅠⅠ）、カルバメート化合物（ⅤⅠ）及びイソシアネート化合物（ⅠⅠ）の合計モル量に対して、化学量論比で、０．００１倍以上１００倍以下が好ましく、０．０１倍以上８０倍以下がより好ましく、０．１倍以上５０倍以下がさらに好ましい。

【0310】

反応温度は、通常、１００℃以上４００℃以下であり、反応速度を高めるためには高温が好ましいが、一方で、高温ではカルバメート化合物及びイソシアネート化合物のうち少なくともいずれかの化合物によって、副反応が引き起こされる場合があることから、１３０℃以上３００℃以下が好ましく、１５０℃以上２８０℃以下がより好ましい。反応温度を一定にするために、反応器に公知の冷却装置、加熱装置を設置してもよい。

また、反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常、２０Pa以上 1×10^6 Pa以下の範囲で行われる。

反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく、通常０．００１時間以上１００時間以下であり、０．０１時間以上５０時間以下が好ましく、０．１時間以上１０時間以下がより好ましい。

【0311】

混合加熱によるカルボニル化合物の製造では、原料液をステンレスに接液させて加熱することでカルボニル化合物の生成速度、及び生成量を高めることができる。ステンレスとしては、SUS316製又はSUS304製であれば形状を問わず使用することが可能であり、例えば、充填物や金属片が好ましく使用される。充填物としては特に限定はされないが、DIXON Packing、Mc MAHON Packing、Coil PACK、MESH RING、CANNON Packing、HELI PACK、RASHIG RING、PRICKLE RING等が使用される。

【0312】

カルボニル化合物の原料液の体積 V 、ステンレスの表面積 A とした時に、原料液の単位体積当たりの、ステンレスとの接液面積が大きい程、カルボニル化合物の生成速度 A/V の値は $0.001\text{ m}^2/\text{m}^3$ 以上 $100000\text{ m}^2/\text{m}^3$ 以下が好ましく、 $0.01\text{ m}^2/\text{m}^3$ 以上 $50000\text{ m}^2/\text{m}^3$ 以下がより好ましく、 $0.1\text{ m}^2/\text{m}^3$ 以上 $10000\text{ m}^2/\text{m}^3$ 以下がさらに好ましい。

【0313】

反応形式は特に限定されないが、カルボニル化合物（Ⅰ）の原料混合物、又はカルボニル化合物（Ⅰ）の原料混合物とステンレスを効率よく混合し、加熱できる反応器が好ましく、例えばステンレス製の攪拌槽や蒸留塔で原料液を加熱する方法が好ましい。

【0314】

カルボニル化合物（Ⅰ）の原料混合物を加熱した後の液の軽沸成分を留去してもよく、軽沸成分を気相成分として分離することができれば、留去方法は特に限定されない。軽沸成分（軽沸成分）とは、カルボニル化合物（Ⅰ）よりも沸点の低い成分を指し、使用物質によって異なるが主として、炭酸エステル（ⅠⅤ）、イソシアネート化合物（ⅠⅠ）、及びヒドロキシ化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物である。

【0315】

〔カルバメート化合物（ⅠⅠⅠ）の製造方法〕

カルバメート化合物（ⅠⅠⅠ）は、イソシアネート化合物（ⅠⅠ）及び前記式（Ⅴ）で表されるヒドロキシ化合物（以下、「ヒドロキシ化合物（Ⅴ）」と称する場合がある）を混合し、加熱することで得る方法と、前記式（ⅤⅠ）で表されるカルバメート化合物を熱分解することで得る方法がある。

【0316】

〔化68〕



【0317】

一般式（Ⅴ）中、 R^{51} は、1価の有機基であり、関係式： $\text{R}^{51} = \text{R}^{12}$ を満たす。すなわち、 R^{51} は、上記 R^{12} と同じである。

【0318】

イソシアネート化合物（ⅠⅠ）とヒドロキシ化合物（Ⅴ）の混合、加熱で製造する場合の混合比は、イソシアネート化合物（ⅠⅠ）のイソシアネート基とヒドロキシ化合物（Ⅴ）の水酸基の比 $\text{NCO}:\text{OH}$ が $(n31+n32):n31$ になるように混合し、加熱することが好ましい。

【0319】

反応温度は、通常、 40°C 以上 400°C 以下であり、反応速度を高めるためには高温が好ましいが、一方で、高温ではカルバメート化合物及びイソシアネート化合物のうち少なくともいずれかの化合物によって、副反応が引き起こされる場合があることから、 80°C 以上 300°C 以下が好ましく、 100°C 以上 250°C 以下がより好ましい。反応温度を一定にするために、反応器に公知の冷却装置、加熱装置を設置してもよい。

また、反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常、 20 Pa 以上 $1 \times 10^6\text{ Pa}$ 以下の範囲で行われる。

反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく、通常 0.001 時間以上 100 時間以下であり、 0.01 時間以上 50 時間以下が好ましく、 0.1 時間以上 10 時間以下がより好ましい。

【0320】

熱分解反応で製造する場合は、前述のイソシアネート化合物（ⅠⅠ）の製造方法に記載した通りである。

【0321】

〔炭酸エステル（ⅠⅤ）の製造方法〕

10

20

30

40

50

炭酸エステル（ⅠⅤ）は、例えば、特許第3071008号公報（参考文献1）、特許第4137941号公報（参考文献2）に記載の方法を用いて合成することができる。具体的には、炭酸エステル（ⅠⅤ）は、芳香族モノヒドロキシ化合物を、活性炭の存在下にホスゲン又は芳香族モノヒドロキシ化合物のクロル炭酸エステルと、塩化水素を脱離させつつ反応させる方法、或いは、有機金属化合物と二酸化炭素とを反応させて、該反応で形成された炭酸ジアルキルを含有する反応混合物を得る工程（1）；該反応混合物から該炭酸ジアルキルを分離して残留液を得る工程（2）；該残留液をアルコールと反応させて、少なくとも1種の有機金属化合物と水とを形成し、該水を有機金属化合物から除去する工程（3）；及び、工程（2）で分離された炭酸ジアルキルと芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させて芳香族炭酸エステルを得る工程（4）、を含む方法で製造することができる。

10

なお、上記工程（3）及び（4）をその通り又は逆の順序に、又は部分的又は全体的に同時に行うことができる。

【0322】

<用途>

本実施形態のイソシアネート組成物は、着色が十分に抑制され、且つ、保存安定性に優れることから、例えば、焼付用塗料、自動車クリアコート材、コイル塗材等の外観品質が求められる分野における硬化剤原料として好適に用いられる。

【実施例】

【0323】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。以下、「%」は「質量%」を意味し、「ppm」は「質量ppm」を意味する。以下において、実施例1-11、実施例1-12、実施例47-54、実施例56、及び実施例60は参考例とする。

20

【0324】

<分析方法>

（1）¹H-NMR分析方法

装置として、日本電子（株）社製JNM-A400 FT-NMRシステムを用いて、¹H-NMR分析を実施した。

【0325】

（1-1）¹H-NMR分析サンプルの調製

サンプル溶液を0.3g秤量し、重クロロホルムを0.7gと内部標準物質としてジメチルジフェニルシラン0.05gを加えて均一に混合した溶液をNMR分析サンプルとした。

30

【0326】

（1-2）定量分析法

各標準物質について分析を実施し、作成した検量線を基に、分析サンプル溶液の定量分析を実施した。

【0327】

（2）ガスクロマトグラフィー分析方法

以下の条件で分析を行った。

40

【0328】

（測定条件）

装置：島津製作所社製、GC-2010

カラム：DB-1

直径0.25mm、長さ30m、膜厚1.0μm

カラム温度：60℃～300℃

注入口温度：300℃

キャリアガス：ヘリウム

キャリアガス流量：40mL/min

検出器：FID（水素炎イオン化型検出器）

50

【0329】

(2-1) ガスクロマトグラフィー分析サンプルの調製

サンプル溶液を1.0 g 秤量し、アセトニトリルを10 g と内部標準物質としてアニソールを0.1 g 加えて均一に混合した溶液をガスクロマトグラフィー分析サンプルとした。

【0330】

(3) 液体クロマトグラフィー分析方法

以下の条件で分析を行った。

【0331】

(測定条件)

装置：島津製作所社製、LC-10AT

カラム：Inertsil ODS

粒子径5 μm、内径2.1 mm、長さ250 mm

カラム温度：40℃

展開溶媒：水／アセトニトリル＝90／10

展開溶媒流量：1 mL/min

検出器：フォトダイオードアレイ検出器

【0332】

(3-1) 液体クロマトグラフィー分析サンプルの調製

サンプル溶液を1.0 g 秤量し、酢酸10 g を加えて均一に混合した溶液を液体クロマトグラフィー分析サンプルとした。

【0333】

(3-2) 定量分析法

各標準物質について分析を実施し、作成した検量線を基に、分析サンプル溶液の定量分析を実施した。

【0334】

(4) カラム分取装置による精製方法

以下の条件で、生成したカルボニル化合物を単離した。

【0335】

(条件)

装置：株式会社山善製、EPLC-AI-580S

溶出位置制御精製クロマトグラフ

インジェクトカラム：M又はL

メインカラム：High-Flash S、M、又はL

展開溶媒：酢酸エチル／ヘキサン

展開溶媒流量：0 mL/min～80 mL/min

検出器：UV検出器

【0336】

なお、 $^1\text{H-NMR}$ 、GC及びLCの測定値から、生成したイソシアネート化合物の収率、及び、 $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値を算出した。また、LCの測定値からカルボニル化合物の定量を行った。

【0337】

<評価方法>

[保存試験]

各イソシアネート組成物を、容量200 mLのねじ口瓶に100 g 入れ、窒素雰囲気中、300日間25度で保温して保存した。

【0338】

[評価1]

(ハーゼン色数)

保存前後のハーゼン色数は、ハーゼンメーターにて測定した。

【0339】

[評価2]

保存後の各イソシアネート組成物100gを孔径1μmのメンブレンフィルターを用いて加圧濾過し、濾過残質量を濾過前後のフィルター質量から求めて、以下に示す式により、変性量を算出した。

【0340】

(変性量(質量%))

$$= \{ (\text{濾過後のフィルター質量}) - (\text{濾過前のフィルター質量}) \} \times 100 / 100 \text{ g}$$

【0341】

[実施例1-1]

工程(1-1):カルバメート化合物の製造工程

図1に示す装置を使用して反応を行った。なお、実施例1-1以降のカルバメート化合物の製造においても図1に示す装置を使用した。

ライン14を閉止した状態で、4-アミノメチル-1,8-オクタンジアミン3.33kg(19.2mol)を貯槽101よりライン11を経て、バッフル付きSUS製反応容器104に供給し、フェノール5.50kg(58.5mol)を貯槽102よりライン12を経て、上記反応容器104に供給し、攪拌することで均一化した。次に、ライン16を閉止した状態で、フェノール5.50kg(58.5mol)を貯槽102よりライン15を経て、バッフル付きSUS製反応器105に供給し、炭酸ジフェニル20.52kg(95.9mol)を貯槽103よりライン13を経て、上記反応容器105に供給した。反応容器105の液温を65℃に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器104よりライン14を経て、4-アミノメチル-1,8-オクタンジアミンとフェノールの混合液を内温が70℃を超えないように供給した。2時間攪拌を継続した後、反応液を120℃まで昇温し、内部の圧力を約1kPaにすることで、液中のフェノール15.53kgをライン17及びコンデンサー(凝縮器)A11を通じて貯槽107に抜き出した。

【0342】

反応後の溶液(以下、「反応液(1-1)」と称する)を液体クロマトグラフィーで分析した結果、4-アミノメチル-1,8-オクタンジアミンに対応するカルバメート化合物が収率99質量%で生成していた。ライン16を開き、上記反応液(1-1)を、ライン16を経て、貯槽106に移送した。反応液(1-1)の質量は19.40kgであった。

【0343】

工程(1-2):カルバメート化合物の熱分解工程

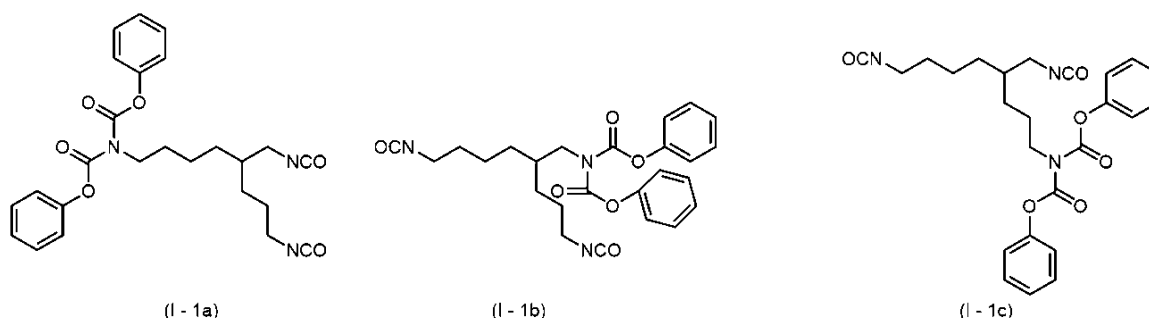
図2に示す装置を使用して反応を行った。なお、実施例1-1以降のカルバメート化合物の熱分解においても図2に示す装置を使用した。

ライン24を閉止した状態で、貯槽202より炭酸ジフェニル19.40kgをライン22を経て、バッフル付きSUS製反応容器201に供給した。多段蒸留塔203の温度を170℃まで昇温し、反応容器201のジャケット温度を228℃に加熱して、圧力を14kPaまで減圧した。工程(1-1)で貯槽106に回収した反応液(1-1)19.40kgを120℃に加熱し、ライン21を経て、約15分で反応容器201に供給して、カルバメート化合物の熱分解を行った。圧力を8から14kPaの範囲に調整し、熱分解によって生成するフェノールを蒸留塔203で炭酸ジフェニルや生成物の1,8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン(TTI)と分離し、ライン25、コンデンサーA21、及びライン27を経て貯槽204に回収した。この時の還流比は1.2であった。反応液(1-1)を全て移送後、更に内温220℃でフェノールの抜き出しを継続した。反応液(1-1)を全て移送してから4時間後に反応を終了し、反応液をライン28より抜き出し、貯槽205に移送した。貯槽205に移送した反応液の質量は18.63kgであった。この反応液(以下、「反応液(1-2)」と称する)の一部をカラ

ム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式（I-1a）～（I-1c）で表される化合物の混合物であった。また、カルボニル化合物の¹H-NMRスペクトルを図5に示す。

【0344】

【化69】



10

【0345】

得られたカルボニル化合物からLCの検量線を作成し、絶対検量線法によりカルボニル化合物の定量を行った。以降の実施例では該カルボニル化合物の単離操作は行わず、該検量線からカルボニル化合物の定量を行った。

【0346】

また、¹H-NMR及びガスクロマトグラフィー分析を行った結果、TTIが収率70質量%で生成しており、この時の反応液の{3×(イソシアヌレート基のモル量)+2×(カルボジイミド基のモル量)+3×(ウレトンイミン基のモル量)+2×(アロファネート基のモル量)}÷(カルボニル化合物のモル量)の値は3.7であった。

【0347】

工程（1-3）：軽沸分離工程

図3に示す装置を使用して反応を行った。なお、実施例1-1以降の軽沸分離においても図3に示す装置を使用した。

連続多段蒸留塔301の中段に、貯槽205からライン31を経て、反応液（1-2）を3.73kg/時間で連続的にフィードし、該液相成分の蒸留分離を行った。蒸留分離に必要な熱量は、塔下部液をリボイラーA32とライン33とを経て循環させることにより供給した。連続多段蒸留塔の塔底部の液温度は220℃、塔頂の圧力は1.5kPaであった。連続多段蒸留塔301の登頂から留出するガスを、ライン32を経て、コンデンサー（凝縮器）A31で凝縮し、ライン36を経て貯槽302へ連続的に抜き出した。また、ライン34の定常状態における抜き出し速度は1.49kg/時間であり、貯槽303に連続的に抜き出した。貯槽303に回収した液（以下、「反応液（1-3）」と称する）は7.45kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（1-2）に対してTTIが収率82質量%で回収されており、この時の反応液の{3×(イソシアヌレート基のモル量)+2×(カルボジイミド基のモル量)+3×(ウレトンイミン基のモル量)+2×(アロファネート基のモル量)}÷(カルボニル化合物のモル量)の値は4.6であった。

30

【0348】

工程（1-4）：高沸分離工程

図4に示す装置を使用して反応を行った。なお、実施例1-1以降の高沸分離においても図4に示す装置を使用した。

薄膜蒸留装置401（日本国、神鋼環境ソリューション社製）を190℃に加熱し、内部の圧力を0.3kPaとした。工程（1-3）で貯槽303に回収した反応液（1-3）をライン41を経て約1.0kg/時間で薄膜蒸留装置401の上部に供給して、イソシアネートと高沸成分の分離を行った。生成した気相成分はライン42及びコンデンサー（凝縮器）A41を経て、貯槽402に移送した。貯槽402より回収した液は3.35

50

kgであり、TTIの回収率は121質量%であった。なお、TTI回収率が100質量%を超えているのは、熱分解工程又は軽沸分離工程で生成するイソシアネート変性物の一部がTTIに再生するためである。

【0349】

〔実施例1-2〕

工程(2-2):カルバメート化合物の熱分解工程

実施例1-1の反応液(1-1)を19.4kg、炭酸ジフェニルを19.4kg使用し、反応液(1-1)を約13分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度248℃、内温240℃、還流比0.4、圧力を14から26kPaの範囲で反応を行い、反応液(1-1)を全て移送後3時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例1-1と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽205に移送した反応液の質量は20.96kgであった。この反応液(以下、「反応液(2-2)」と称する)をNMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、TTIが収率78質量%で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は4.3であった。

【0350】

工程(2-3):軽沸分離工程

反応液(2-2)を4.19kg/時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.26kg/時間であること以外は、実施例1-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液は6.29kgであり、NMR、LC、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液(2-2)に対してTTIが収率77質量%で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は6.3であった。

【0351】

工程(2-4):高沸分離工程

工程(2-3)で貯槽303に回収した液を使用したこと以外は実施例1-1と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽402に回収した液は3.36kgであり、TTIの回収率は116質量%であった。

【0352】

〔実施例1-3〕

工程(3-2):カルバメート化合物の熱分解工程

実施例1-1の反応液(1-1)を19.4kg、炭酸ジフェニルを19.4kg使用し、反応液(1-1)を約9分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度258℃、内温250℃、還流比2.0、圧力を21から32kPaの範囲で反応を行い、反応液(1-1)を全て移送後2.5時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例1-1と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽205に移送した反応液の質量は22.12kgであった。この反応液(以下、「反応液(3-2)」と称する)をNMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、TTIが収率73質量%で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は3.9であった。

【0353】

工程(3-3):軽沸分離工程

反応液(3-2)を4.42kg/時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.42kg/時間であること以外は、実施例1-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液は7.08kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液(3-2)に対してTTIが収率80質量%で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモ$

ル量) + 2 × (カルボジイミド基のモル量) + 3 × (ウレトニイミン基のモル量) + 2 × (アロファネート基のモル量) } ÷ (カルボニル化合物のモル量) の値は 5.5 であった。
【0354】

工程 (3-4) : 高沸分離工程

工程 (3-3) で貯槽 303 に回収した液を使用したこと以外は実施例 1-1 と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽 402 に回収した液は 3.35 kg であり、TTI の回収率は 119 質量% であった。

【0355】

[実施例 1-4]

工程 (4-2) : カルバメート化合物の熱分解工程

実施例 1-1 の反応液 (1-1) を 19.4 kg、炭酸ジフェニルを 19.4 kg 使用し、反応液 (1-1) を約 14 分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度 238℃、内温 230℃、還流比 1.5、圧力を 8 から 14 kPa の範囲で反応を行い、反応液 (1-1) を全て移送後 3 時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例 1-1 と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽 205 に移送した反応液の重量は 22.12 kg であった。この反応液 (以下、「反応液 (4-2)」と称する) を NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、TTI が収率 79 質量% で生成していた。この時の反応液の {3 × (イソシアヌレート基のモル量) + 2 × (カルボジイミド基のモル量) + 3 × (ウレトニイミン基のモル量) + 2 × (アロファネート基のモル量) } ÷ (カルボニル化合物のモル量) の値は 1.6 であった。

【0356】

工程 (4-3) : 軽沸分離工程

反応液 (4-2) を 4.42 kg/時間 で連続的にフィードし、ライン 34 の定常状態における抜き出し速度が 1.68 kg/時間 であること以外は、実施例 1-1 と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽 303 に回収した液は 8.41 kg であり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液 (4-2) に対して TTI が収率 85 質量% で回収されており、この時の反応液の {3 × (イソシアヌレート基のモル量) + 2 × (カルボジイミド基のモル量) + 3 × (ウレトニイミン基のモル量) + 2 × (アロファネート基のモル量) } ÷ (カルボニル化合物のモル量) の値は 2.6 であった。

【0357】

工程 (4-4) : 高沸分離工程

工程 (4-3) で貯槽 303 に回収した液を使用したこと以外は実施例 1-1 と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽 402 に回収した液は 4.05 kg であり、TTI の回収率は 125 質量% であった。

【0358】

[実施例 1-5]

工程 (5-1) : カルバメート化合物の製造工程

炭酸ジフェニルの代わりに尿素 0.23 kg (69.2 mol) を使用し、貯槽 102 に供給したフェノールが 25.87 kg (275.2 mol)、反応器 104 の反応温度を 240℃ にして 30 分攪拌したこと以外は実施例 1-1 と同様の操作でカルバメート合成を行った。貯槽 107 に抜き出したフェノール、及びアンモニア量は 24.14 kg であった。

【0359】

反応後の溶液 (以下、「反応液 (5-1)」と称する) を液体クロマトグラフィーで分析した結果、対応するカルバメート化合物が収率 99 質量% で生成していた。ライン 16 を開き、上記反応液 (5-1) を、ライン 16 を経て、貯槽 106 に移送した。反応液 (5-1) の質量は 10.79 kg であった。

【0360】

工程 (5-2) : カルバメート化合物の熱分解工程

実施例 1-1 の反応液 (5-1) を 10.8 kg、炭酸ジフェニルを 28.0 kg 使用

し、反応液（５－１）を約１３分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度２３８℃、内温２３０℃、還流比１．７、圧力を８から１４ｋＰａの範囲で反応を行い、反応液（５－１）を全て移送後３時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例１－１と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽２０５に移送した反応液の質量は２１．３４ｋｇであった。この反応液（以下、「反応液（５－２）」と称する）をＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、ＴＴＩが収率７８質量％で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は１．５であった。

【０３６１】

工程（５－３）：軽沸分離工程

反応液（５－２）を４．２７ｋｇ／時間で連続的にフィードし、ライン３４の定常状態における抜き出し速度が１．７５ｋｇ／時間であること以外は、実施例１－１と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽３０３に回収した液は８．７５ｋｇであり、ＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（５－２）に対してＴＴＩが収率８４質量％で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は２．５であった。

【０３６２】

工程（５－４）：高沸分離工程

工程（５－３）で貯槽３０３に回収した液を使用したこと以外は実施例１－１と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽４０２に回収した液は４．０５ｋｇであり、ＴＴＩの回収率は１２８質量％であった。

【０３６３】

〔実施例１－６〕

工程（６－１）：カルバメート化合物の製造工程

フェノールの代わりに４－クミルフェノール １２．４０ｋｇ（５８．５ｍｏｌ）をバッフル付きＳＵＳ製反応器１０４に供給し、フェノールの代わりに４－クミルフェノール １８．９７ｋｇ（８９．４７ｍｏｌ）をバッフル付きＳＵＳ製反応器１０５に供給したこと以外は実施例１－５と同様の操作でカルバメート合成を行った。貯槽１０７に抜き出した４－クミルフェノール、及びアンモニア量は１６．９７ｋｇであった。

【０３６４】

反応後の溶液（以下、「反応液（６－１）」と称する）を液体クロマトグラフィーで分析した結果、対応するカルバメート化合物が収率９９質量％で生成していた。ライン１６を開き、上記反応液（６－１）を、ライン１６を経て、貯槽１０６に移送した。反応液（６－１）の質量は１７．９６ｋｇであった。

【０３６５】

工程（６－２）：カルバメート化合物の熱分解工程

反応液（６－１）を１８．０ｋｇ、炭酸ビス（４－クミルフェニル）を２８．０ｋｇ使用し、反応液（６－１）を約１２分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度２３８℃、内温２３０℃、還流比１．５、圧力を３から５ｋＰａの範囲で反応を行い、反応液（６－１）を全て移送後３時間４－クミルフェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例１－５と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽２０５に移送した反応液の質量は３２．１９ｋｇであった。この反応液（以下、「反応液（６－２）」と称する）をＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、ＴＴＩが収率７５質量％で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は１．４であった。反応液（６－２）の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式（Ｉ－３ａ）～（Ｉ－３ｃ）で表される化合物の混合物であっ

10

20

30

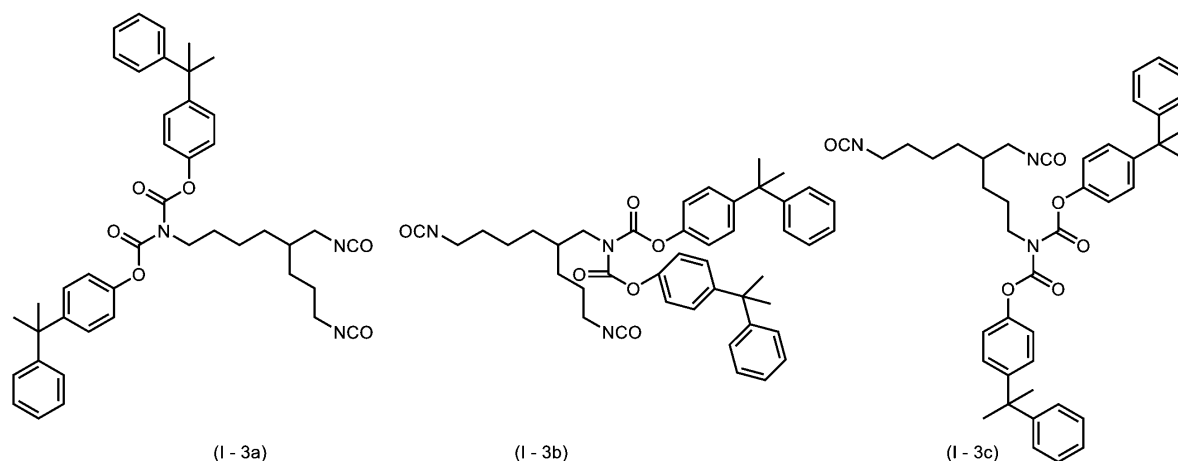
40

50

た。

【0366】

【化70】



10

【0367】

工程（6-3）：軽沸分離工程

反応液（6-2）を16.10kg／時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が15.77kg／時間であること以外は、実施例1-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液は31.55kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（6-2）に対してTTIが収率95質量％で回収されており、この時の反応液の{3×（イソシアヌレート基のモル量）+2×（カルボジイミド基のモル量）+3×（ウレトニミン基のモル量）+2×（アロファネート基のモル量）}÷（カルボニル化合物のモル量）の値は1.6であった。

20

【0368】

工程（6-4）：高沸分離工程

工程（6-3）で貯槽303に回収した液を使用したこと以外は実施例1-1と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽402に回収した液は4.19kgであり、TTIの回収率は122質量％であった。

30

【0369】

【比較例1-1】

工程（1'-2）：カルバメート化合物の熱分解工程

実施例1-1の反応液（1-1）を19.4kg、バーレルプロセス油B-03（ベンジルトルエン、松村石油株式会社）を5.45kg使用し、反応液（1-1）を約14分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度238℃、内温230℃、還流比1.5、圧力を25から35kPaの範囲で反応を行い、反応液（1-1）を全て移送後1.5時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例1-1と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽205に移送した反応液の質量は5.71kgであった。この反応液（以下、「反応液（1'-2）」と称する）をNMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、TTIが収率69質量％で生成していた。この時の反応液にはカルボニル化合物の生成は見られず、イソシアヌレート基やカルボジイミド基、ウレトニミン基、アロファネート基を有する副生物が見られた。

40

【0370】

工程（1'-3）：軽沸分離工程

反応液（1'-2）を4.35kg／時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.74kg／時間であること以外は、実施例1-1と同様の操作で軽沸分離を行ったところ運転途中で液が高粘度化し、運転継続が困難であった。

【0371】

50

[実施例 1-7]

工程 (7-1) : カルバメート化合物の製造工程

図 1 に示す装置を使用して反応を行った。

ライン 14 を閉止した状態で、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 3.33 kg (16.8 mol) を貯槽 101 よりライン 11 を経て、バッフル付き SUS 製反応容器 104 に供給し、フェノール 2.53 kg (27.0 mol) を貯槽 102 よりライン 12 を経て、上記反応容器 104 に供給し、攪拌することで均一化した。次に、ライン 16 を閉止した状態で、フェノール 2.53 kg (27.0 mol) を貯槽 102 よりライン 15 を経て、バッフル付き SUS 製反応容器 105 に供給し、炭酸ジフェニル 11.96 kg (55.6 mol) を貯槽 103 よりライン 13 を経て、上記反応容器 105 に供給した。上記反応容器 105 の液温を 65℃ に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器 104 よりライン 14 を経て、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンとフェノールの混合液を内温が 70℃ を超えないように供給した。2 時間攪拌を継続した後、反応液を 120℃ まで昇温し、内部の圧力を約 1 kPa にすることで、液中のフェノール 7.58 kg をライン 17 及びコンデンサー (凝縮器) A11 を通じて貯槽 107 に抜き出した。

[0372]

反応後の溶液 (以下、「反応液 (7-1)」と称する) を液体クロマトグラフィーで分析した結果、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンに対応するカルバメート化合物が収率 95 質量% で生成していた。ライン 16 を開き、上記反応液 (7-1) を、ライン 16 を経て貯槽 106 に移送した。反応液 (7-1) の質量は 12.77 kg であった。

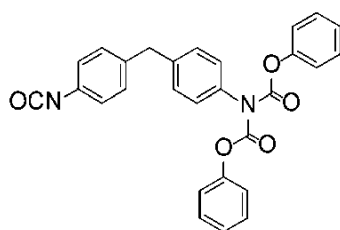
[0373]

工程 (7-2) : カルバメート化合物の熱分解工程

反応液 (7-1) を 12.77 kg、炭酸ジフェニルを 12.77 kg 使用し、反応液 (7-1) を約 10 分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度 238℃、内温 230℃、還流比 0.8、圧力を 11 から 16 kPa の範囲で反応を行い、反応液 (7-1) を全て移送後 3 時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例 1-1 と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽 205 に移送した反応液の質量は 11.75 kg であった。この反応液 (以下、「反応液 (7-2)」と称する) の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式 (I-2) で表される化合物であった。

[0374]

[化 71]



(I-2)

[0375]

得られたカルボニル化合物から LC の検量線を作成し、絶対検量線法によりカルボニル化合物の定量を行った。また、NMR、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) が収率 70 質量% で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は 1.3 であった。

[0376]

工程 (7-3) : 軽沸分離工程

反応液（７－２）を２．３５ｋｇ／時間で連続的にフィードし、ライン３４の定常状態における抜き出し速度が１．９７ｋｇ／時間であること以外は、実施例１－１と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽３０３に回収した液は９．８７ｋｇであり、ＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（７－２）に対してＭＤＩが収率７９質量％で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は２．３であった。
【０３７７】

工程（７－４）：高沸分離工程

工程（７－３）で貯槽３０３に回収した液を使用し、運転温度１７０℃、内部の圧力を０．３ｋＰａとしたこと以外は実施例１－１と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽４０２に回収した液は４．５４ｋｇであり、ＭＤＩの回収率は１３０質量％であった。

【０３７８】

【実施例１－８】

工程（８－１）：カルバメート化合物の製造工程

ライン１４を閉止した状態で、リジンβ－アミノエチルエステル３塩酸塩３．３３ｋｇ（１６．８ｍｏｌ）を貯槽１０１よりライン１１を経て、バッフル付きＳＵＳ製反応容器１０４に供給し、フェノール２．５２ｋｇ（２６．７ｍｏｌ）を貯槽１０２よりライン１２を経て、上記反応容器１０４に供給し、攪拌することで均一化した。次に、ライン１６を閉止した状態で、フェノール２．５２ｋｇ（２６．７ｍｏｌ）を貯槽１０２よりライン１５を経てバッフル付きＳＵＳ製反応容器１０５に供給し、炭酸ジフェニル１１．９１ｋｇ（５５．６ｍｏｌ）を貯槽１０３よりライン１３を経て上記反応容器１０５に供給した。上記反応容器１０５の液温を６５℃に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器１０４よりライン１４を経てリジンβ－アミノエチルエステル３塩酸塩とフェノールの混合液を内温が７０℃を超えないように供給した。２時間攪拌を継続した後、反応液を１２０℃まで昇温し、内部の圧力を約１ｋＰａにすることで、液中のフェノール８．２２ｋｇをライン１７及びコンデンサー（凝縮器）Ａ１１を通じて貯槽１０７に抜き出した。

【０３７９】

反応後の溶液（以下、「反応液（８－１）」と称する）を液体クロマトグラフィーで分析した結果、リジンβ－アミノエチルエステルに対応するカルバメート化合物が収率９６質量％で生成していた。ライン１６を開き、上記反応液（８－１）を、ライン１６を経て貯槽１０６に移送した。反応液（８－１）の質量は１１．４５ｋｇであった。

【０３８０】

工程（８－２）：カルバメート化合物の熱分解工程

反応液（８－１）を１１．４５ｋｇ、炭酸ジフェニルを１０．００ｋｇ使用し、反応液（８－１）を約１５分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度２３８℃、内温２３０℃、還流比３．２、圧力を１１から１６ｋＰａの範囲で反応を行い、反応液（８－１）を全て移送後３時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例１－１と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽２０５に移送した反応液（以下、「反応液（８－２）」と称する）の質量は９．０１ｋｇであった。反応液（８－２）の $^1\text{H-NMR}$ 及びガスクロマトグラフィー質量分析の結果をそれぞれ図６Ａ及び図６Ｂに示す。また、反応液（８－２）の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式（Ｉ－４ａ）～（Ｉ－４ｃ）で表される化合物の混合物であった。

【０３８１】

10

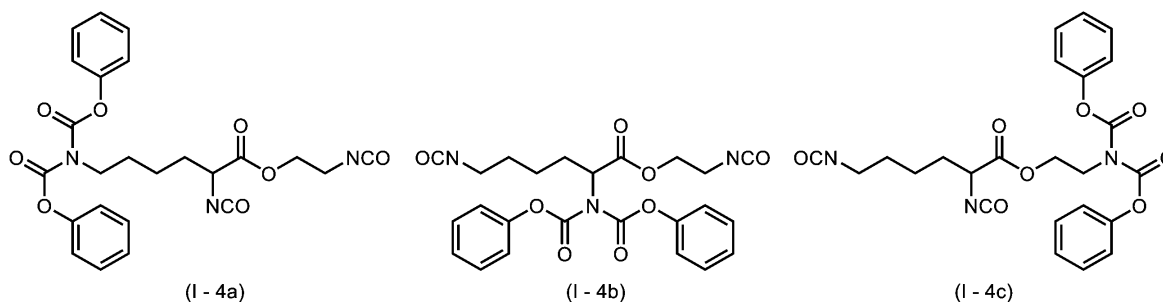
20

30

40

50

【化 7 2】



10

【0382】

得られたカルボニル化合物からLCの検量線を作成し、絶対検量線法によりカルボニル化合物の定量を行った。また、NMR、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、リジントリイソシアネート（LTI）が収率77質量%で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は1.4であった。

【0383】

工程（8-3）：軽沸分離工程

反応液（8-2）を1.80kg/時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.10kg/時間であること以外は、実施例1-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液は5.50kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（8-2）に対してLTIが収率83質量%で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は2.4であった。

20

【0384】

工程（8-4）：高沸分離工程

工程（8-3）で貯槽303に回収した液を使用し、運転温度190℃、内部の圧力を0.1kPaとしたこと以外は実施例1-1と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽402に回収した液は2.38kgであり、LTIの回収率は125質量%であった。

30

【0385】

【実施例1-9】

工程（9-1）：カルバメート化合物の製造工程

フェノールの代わりに2-メトキシフェノール 0.84kg（6.75mol）をバッフル付きSUS製反応器104に供給し、フェノールの代わりに2-メトキシフェノール 0.84kg（6.75mol）を、炭酸ジフェニルの代わりに炭酸ビス（2-メトキシフェニル） 15.26kg（55.6mol）をバッフル付きSUS製反応器105に供給したこと以外は実施例1-8と同様の操作でカルバメート合成を行った。貯槽107に抜き出した2-メトキシフェノール量は6.35kgであった。

40

【0386】

反応後の溶液（以下、「反応液（9-1）」と称する）を液体クロマトグラフィーで分析した結果、対応するカルバメート化合物が収率98質量%で生成していた。ライン16を開き、上記反応液（9-1）を、ライン16を経て、貯槽106に移送した。反応液（9-1）の質量は13.95kgであった。

【0387】

工程（9-2）：カルバメート化合物の熱分解工程

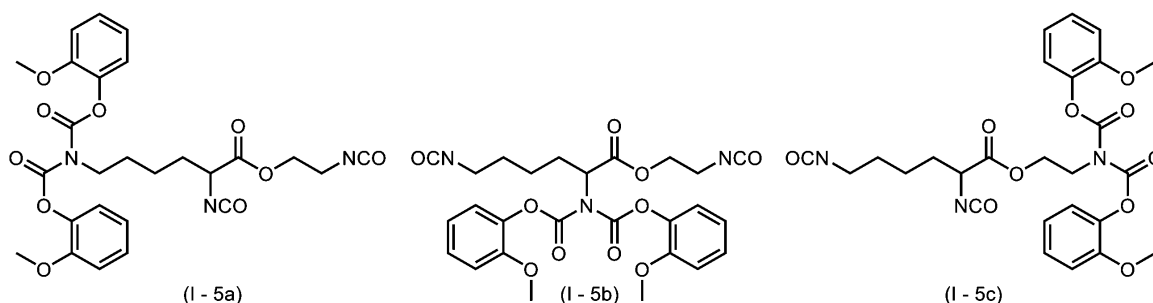
反応液（9-1）を14.0kg、炭酸ビス（2-メトキシフェニル）を8.0kg使用し、反応液（9-1）を約14分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度238℃、内温230℃、還流比3.0、圧力を8から13kPaの範囲で反応を行い

50

、反応液（９－１）を全て移送後３時間２－メトキシフェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例１－８と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽２０５に移送した反応液の質量は１２．０５ｋｇであった。この反応液（以下、「反応液（９－２）」と称する）をＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、ＬＴＩが収率７８質量％で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は１．５であった。反応液（９－２）の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式（Ｉ－５ａ）～（Ｉ－５ｃ）で表される化合物の混合物であった。

【０３８８】

【化７３】



【０３８９】

工程（９－３）：軽沸分離工程

反応液（９－２）を圧力１．０ｋＰａの条件で、２．４１ｋｇ／時間で連続的にフィードし、ライン３４の定常状態における抜き出し速度が１．１６ｋｇ／時間であること以外は、実施例１－１と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽３０３に回収した液は５．７９ｋｇであり、ＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（９－２）に対してＬＴＩが収率８５質量％で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は２．２であった。

【０３９０】

工程（９－４）：高沸分離工程

工程（９－３）で貯槽３０３に回収した液を使用したこと以外は実施例１－１と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽４０２に回収した液は２．４３ｋｇであり、ＬＴＩの回収率は１２３質量％であった。

【０３９１】

【実施例１－１０】

工程（１０－１）：カルバメート化合物の製造工程

ライン１４を閉止した状態で、リジンメチルエステル二塩酸塩３．３３ｋｇ（１４．３ｍｏｌ）を貯槽１０１よりライン１１を経て、バッフル付きＳＵＳ製反応容器１０４に供給し、フェノール１．９１ｋｇ（２０．３ｍｏｌ）を貯槽１０２よりライン１２を経て上記反応容器１０４に供給し、攪拌することで均一化した。次に、ライン１６を閉止した状態で、フェノール１．９１ｋｇ（２０．３ｍｏｌ）を貯槽１０２よりライン１５を経て、バッフル付きＳＵＳ製反応容器１０５に供給し、炭酸ジフェニル１０．１７ｋｇ（４７．５ｍｏｌ）を貯槽１０３よりライン１３を経て上記反応容器１０５に供給した。上記反応容器１０５の液温を６５℃に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器１０４よりライン１４を経て、リジンメチルエステル二塩酸塩とフェノールの混合液を内温が７０℃を超えないように供給した。２時間攪拌を継続した後、反応液を１２０℃まで昇温し、内部の圧力を約１ｋＰａにすることで、液中のフェノール５．９３ｋｇをライン１７及びコ

ンデンスー（凝縮器）A 1 1を通じて貯槽 1 0 7に抜き出した。

【0392】

反応後の溶液（以下、「反応液（10-1）」と称する）を液体クロマトグラフィーで分析した結果、リジンメチルエステルに対応するカルバメート化合物が収率97質量%で生成していた。ライン16を開き、上記反応液（10-1）を、ライン16を経て貯槽106に移送した。反応液（10-1）の質量は11.38kgであった。

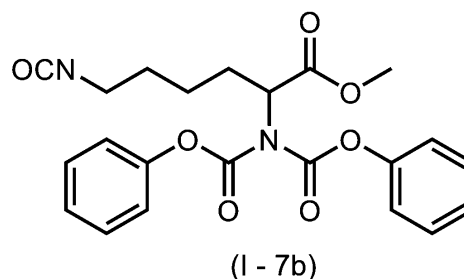
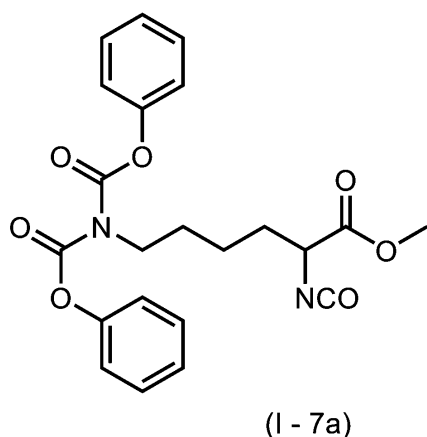
【0393】

工程（10-2）：カルバメート化合物の熱分解工程

反応液（10-1）を11.38kg、炭酸ジフェニルを11.38kg使用し、反応液（10-1）を約12分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度238℃、内温230℃、還流比0.9、圧力を20から29kPaの範囲で反応を行い、反応液（10-1）を全て移送後3時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例1-1と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽205に移送した反応液の質量は19.35kgであった。この反応液（以下、「反応液（10-2）」と称する）の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式（I-7a）～（I-7b）で表される化合物の混合物であった。

【0394】

【化74】



【0395】

得られたカルボニル化合物からLCの検量線を作成し、絶対検量線法によりカルボニル化合物の定量を行った。また、NMR、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、リジンジイソシアネート（LDI）が収率81質量%で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は1.4であった。

【0396】

工程（10-3）：軽沸分離工程

反応液（10-2）を3.87kg/時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.47kg/時間であること以外は、実施例1-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液は7.35kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（10-2）に対してLDIが収率86質量%で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は2.5であった。

【0397】

工程（10-4）：高沸分離工程

工程（１０－３）で貯槽３０３に回収した液を使用し、運転温度１８０℃、内部の圧力を０．１ｋＰａとしたこと以外は実施例１－１と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽４０２に回収した液は４．５７ｋｇであり、ＬＤＩの回収率は１２２質量％であった。

【０３９８】

〔実施例１－１１〕

工程（１１－１）：カルバメート化合物の製造工程

リジンメチルエステル二塩酸塩の代わりにリジンエチルエステル二塩酸塩３．３３ｋｇ（１３．５ｍｏｌ）と、フェノール１．７０ｋｇ（１８．０４ｍｏｌ）をバッフル付きＳＵＳ製反応器１０４に供給し、フェノール１．７０ｋｇ（１８．０４ｍｏｌ）と、炭酸ジフェニル９．５９ｋｇ（４４．８１ｍｏｌ）をバッフル付きＳＵＳ製反応器１０５に供給した

10

こと以外は実施例１－１０と同様の操作でカルバメート合成を行った。貯槽１０７に抜き出したフェノール量は５．５９ｋｇであった。

【０３９９】

反応後の溶液（以下、「反応液（１１－１）」と称する）を液体クロマトグラフィーで分析した結果、対応するカルバメート化合物が収率９７質量％で生成していた。ライン１６を開き、上記反応液（１１－１）を、ライン１６を経て、貯槽１０６に移送した。反応液（１１－１）の質量は１０．７４ｋｇであった。

【０４００】

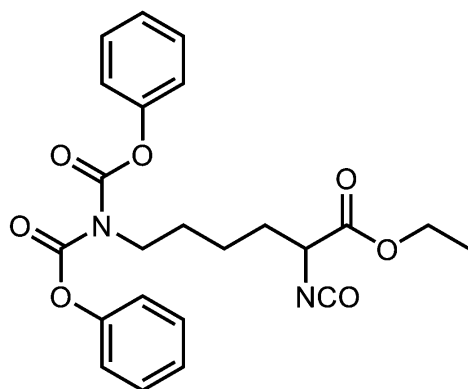
工程（１１－２）：カルバメート化合物の熱分解工程

反応液（１１－１）を１０．７ｋｇ、炭酸ジフェニルを１０．７４ｋｇ使用し、反応液（１１－１）を約１２分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度２３８℃、内温２３０℃、還流比０．９、圧力を２０から２９ｋＰａの範囲で反応を行い、反応液（１１－１）を全て移送後３時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例１－１０と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽２０５に移送した反応液の質量は１８．２５ｋｇであった。この反応液（以下、「反応液（１１－２）」と称する）をＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、ＬＤＩ－Ｅｔが収率８２質量％で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は１．３であった。反応液（１１－２）の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式（Ｉ－１０ａ）～（Ｉ－１０ｂ）で表される化合物の混合物であった。

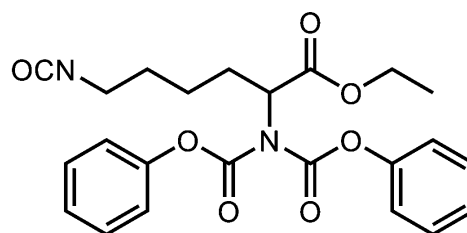
20

【０４０１】

【化７５】



(I - 10a)



(I - 10b)

40

【０４０２】

工程（１１－３）：軽沸分離工程

反応液（１１－２）を３．６５ｋｇ／時間で連続的にフィードし、ライン３４の定常状

50

態における抜き出し速度が1.31kg/時間であること以外は、実施例1-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液は6.57kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液(11-2)に対してLDI-Etが収率85質量%で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトニイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は2.2であった。

【0403】

工程(11-4)：高沸分離工程

工程(11-3)で貯槽303に回収した液を使用したこと以外は実施例1-1と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽402に回収した液は4.10kgであり、LDI-Etの回収率は120質量%であった。

【0404】

【実施例1-12】

工程(12-1)：カルバメート化合物の製造工程

ライン14を閉止した状態で、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)3.33kg(15.8mol)を貯槽101よりライン11を経て、バッフル付きSUS製反応容器104に供給し、フェノール2.29kg(24.4mol)を貯槽102よりライン12を経て、上記反応容器104に供給し、攪拌することで均一化した。次に、ライン16を閉止した状態で、フェノール2.29kg(24.4mol)を貯槽102よりライン15を経て、バッフル付きSUS製反応容器105に供給し、炭酸ジフェニル11.27kg(52.7mol)を貯槽103よりライン13を経て、上記反応容器105に供給した。上記反応容器105の液温を65℃に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器104よりライン14を経て、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)とフェノールの混合液を内温が70℃を超えないように供給した。2時間攪拌を継続した後、反応液を120℃まで昇温し、内部の圧力を約1kPaにすることで、液中のフェノール6.94kgをライン17及びコンデンサー(凝縮器)A11を通じて貯槽107に抜き出した。

【0405】

反応後の溶液(以下、「反応液(12-1)」と称する)を液体クロマトグラフィーで分析した結果、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)に対応するカルバメート化合物が収率99質量%で生成していた。ライン16を開き、上記反応液(12-1)を、ライン16を経て貯槽106に移送した。反応液(12-1)の質量は12.24kgであった。

【0406】

工程(12-2)：カルバメート化合物の熱分解工程

反応液(12-1)を12.24kg、炭酸ジフェニルを12.24kg使用し、反応液(12-1)を約10分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度238℃、内温230℃、還流比4.5、圧力を11から16kPaの範囲で反応を行い、反応液(12-1)を全て移送後3時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例1-1と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽205に移送した反応液の質量は9.79kgであった。この反応液(以下、「反応液(12-2)」と称する)の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式(I-16)で表される化合物であった。

【0407】

10

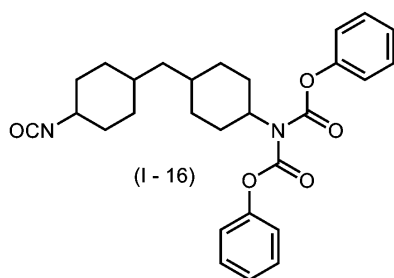
20

30

40

50

【化 7 6】



10

【0408】

得られたカルボニル化合物からLCの検量線を作成し、絶対検量線法によりカルボニル化合物の定量を行った。また、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)(HMDI)が収率76質量%で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は2.0であった。

【0409】

工程(12-3)：軽沸分離工程

反応液(12-2)を1.96kg/時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.65kg/時間であること以外は、実施例1-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液は8.22kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液(12-2)に対してHMDIが収率82質量%で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は3.4であった。

20

【0410】

工程(12-4)：高沸分離工程

工程(12-3)で貯槽303に回収した液を使用し、運転温度190℃、内部の圧力を0.3kPaとしたこと以外は実施例1-1と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽402に回収した液は4.85kgであり、HMDIの回収率は125質量%であった。

30

【0411】

[実施例1-13]

工程(13-1)：カルバメート化合物の製造工程

ライン14を閉止した状態で、1,3-ジ(アミノメチル)シクロヘキサン3.33kg(23.1mol)を貯槽101よりライン11を経て、バッフル付きSUS製反応容器104に供給し、フェノール4.11kg(43.7mol)を貯槽102よりライン12を経て、上記反応容器104に供給し、攪拌することで均一化した。次にライン16を閉止した状態で、フェノール4.11kg(43.7mol)を貯槽102よりライン15を経て、バッフル付きSUS製反応容器105に供給し、炭酸ジフェニル16.44kg(76.8mol)を貯槽103よりライン13を経て、上記反応容器105に供給した。上記反応容器105の液温を65℃に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器104よりライン14を経て、1,3-ジ(アミノメチル)シクロヘキサンとフェノールの混合液を内温が70℃を超えないように供給した。2時間攪拌を継続した後、反応液を120℃まで昇温し、内部の圧力を約1kPaにすることで、液中のフェノール11.74kgをライン17及びコンデンサー(凝縮器)A11を通じて貯槽107に抜き出した。

40

【0412】

反応後の溶液(以下、「反応液(13-1)」とも称する)を液体クロマトグラフィー

50

で分析した結果、１，３－ジ（アミノメチル）シクロヘキサンに対応するカルバメート化合物が収率９９質量％で生成していた。ライン１６を開き、上記反応液（１３－１）を、ライン１６を経て貯槽１０６に移送した。反応液（１３－１）の質量は１６．２４ｋｇであった。

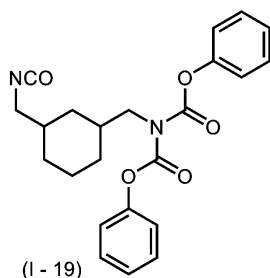
【０４１３】

工程（１３－２）：カルバメート化合物の熱分解工程

反応液（１３－１）を１６．２４ｋｇ、炭酸ジフェニルを１６．２４ｋｇ使用し、反応液（１３－１）を約１５分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度２３８℃、内温２３０℃、還流比４．０、圧力を１１から１６ｋＰａの範囲で反応を行い、反応液（１３－１）を全て移送後３時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、実施例１－１と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽２０５に移送した反応液の質量は１３．９７ｋｇであった。この反応液（以下、「反応液（１３－２）」と称する）の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式（Ｉ－１９）で表される化合物であった。

【０４１４】

【化７７】



【０４１５】

得られたカルボニル化合物からＬＣの検量線を作成し、絶対検量線法によりカルボニル化合物の定量を行った。また、ＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（ＨＸＤＩ）が収率７８質量％で生成していた。この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は１．７であった。

【０４１６】

工程（１３－３）：軽沸分離工程

反応液（１３－２）を２．７９ｋｇ／時間で連続的にフィードし、ライン３４の定常状態における抜き出し速度が１．９０ｋｇ／時間であること以外は、実施例１－１と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽３０３に回収した液は９．５０ｋｇであり、ＮＭＲ、ＬＣ、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（１３－２）に対してＨＸＤＩが収率７７質量％で回収されており、この時の反応液の $\{3 \times (\text{イソシアヌレート基のモル量}) + 2 \times (\text{カルボジイミド基のモル量}) + 3 \times (\text{ウレトンイミン基のモル量}) + 2 \times (\text{アロファネート基のモル量})\} \div (\text{カルボニル化合物のモル量})$ の値は３．６であった。

【０４１７】

工程（１３－４）：高沸分離工程

工程（１３－３）で貯槽３０３に回収した液を使用し、運転温度１９０℃、内部の圧力を０．３ｋＰａとしたこと以外は実施例１－１と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽４０２に回収した液は４．９３ｋｇであり、ＨＸＤＩの回収率は１２２質量％であった。

【０４１８】

<イソシアネート化合物及び該イソシアネート化合物に対応するカルボニル化合物（Ｉ）の製造>

〔合成例 1-1〕

(TTI 及び TTI に対応するカルボニル化合物 (I-1a) ~ (I-1c) の製造)

1. 工程 (1-1) : カルバメート化合物の製造工程

図 1 に示す装置を使用して反応を行った。なお、合成例 1-1 以降のカルバメート化合物の製造においても図 1 に示す装置を使用した。

ライン 14 を閉止した状態で、4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミン 3.33 kg (19.2 mol) を貯槽 101 よりライン 11 を経て、バッフル付き SUS 製反応容器 104 に供給し、フェノール 5.50 kg (58.5 mol) を貯槽 102 よりライン 12 を経て、上記反応容器 104 に供給し、攪拌することで均一化した。次に、ライン 16 を閉止した状態で、フェノール 5.50 kg (58.5 mol) を貯槽 102 よりライン 15 を経て、バッフル付き SUS 製反応器 105 に供給し、炭酸ジフェニル 20.52 kg (95.9 mol) を貯槽 103 よりライン 13 を経て、上記反応容器 105 に供給した。反応容器 105 の液温を 65℃ に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器 104 よりライン 14 を経て、4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミンとフェノールの混合液を内温が 70℃ を超えないように供給した。2 時間攪拌を継続した後、反応液を 120℃ まで昇温し、内部の圧力を約 1 kPa にすることで、液中のフェノール 15.53 kg をライン 17 及びコンデンサー (凝縮器) A11 を通じて貯槽 107 に抜き出した。

【0419】

反応後の溶液 (以下、「反応液 (1-1)」と称する) を液体クロマトグラフィーで分析した結果、4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミンに対応するカルバメート化合物が収率 99 質量% で生成していた。ライン 16 を開き、上記反応液 (1-1) を、ライン 16 を経て、貯槽 106 に移送した。反応液 (1-1) の質量は 19.40 kg であった。

【0420】

2. 工程 (1-2) : カルバメート化合物の熱分解工程

図 2 に示す装置を使用して反応を行った。なお、合成例 1-1 以降のカルバメート化合物の熱分解においても図 2 に示す装置を使用した。

ライン 24 を閉止した状態で、貯槽 202 より炭酸ジフェニル 19.40 kg をライン 22 を経て、バッフル付き SUS 製反応容器 201 に供給した。多段蒸留塔 203 の温度を 170℃ まで昇温し、反応容器 201 のジャケット温度を 228℃ に加熱して、圧力を 14 kPa まで減圧した。工程 (1-1) で貯槽 106 に回収した反応液 (1-1) 19.40 kg を 120℃ に加熱し、ライン 21 を経て、約 15 分で反応容器 201 に供給して、カルバメート化合物の熱分解を行った。圧力を 8 から 14 kPa の範囲に調整し、熱分解によって生成するフェノールを蒸留塔 203 で炭酸ジフェニルや生成物の 1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン (TTI) と分離し、ライン 25、コンデンサー A21、及びライン 27 を経て貯槽 204 に回収した。この時の還流比は 1.2 であった。反応液 (1-1) を全て移送後、更に内温 220℃ でフェノールの抜き出しを継続した。反応液 (1-1) を全て移送してから 4 時間後に反応を終了し、反応液をライン 28 より抜き出し、貯槽 205 に移送した。貯槽 205 に移送した反応液の質量は 18.63 kg であった。この反応液 (以下、「反応液 (1-2)」と称する) の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式 (I-1a) ~ (I-1c) で表される化合物の混合物 (以降、この混合物を、「混合物 (I-1)」と称する場合がある) であった。また、¹H-NMR 及びガスクロマトグラフィー分析を行った結果、TTI が収率 70 質量% で生成していた。

【0421】

10

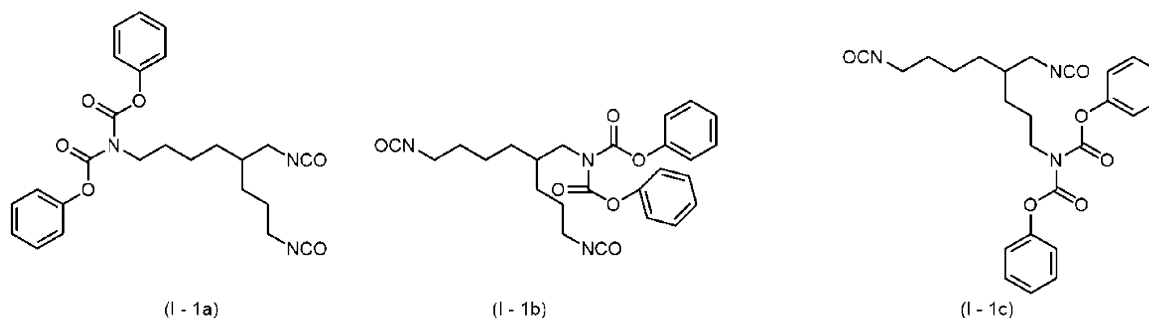
20

30

40

50

【化 7 8】



10

【0 4 2 2】

3. 工程（1－3）：軽沸分離工程

図3に示す装置を使用して反応を行った。なお、合成例1－1以降の軽沸分離においても図3に示す装置を使用した。

連続多段蒸留塔301の中段に、貯槽205からライン31を経て、反応液（1－2）を3.73kg／時間で連続的にフィードし、該液相成分の蒸留分離を行った。蒸留分離に必要な熱量は、塔下部液をリボイラーA32とライン33とを経て循環させることにより供給した。連続多段蒸留塔の搭底部の液温度は220℃、塔頂の圧力は1.5kPaであった。連続多段蒸留塔301の登頂から留出するガスを、ライン32を経て、コンデンサー（凝縮器）A31で凝縮し、ライン36を経て貯槽302へ連続的に抜き出した。また、ライン34の定常状態における抜き出し速度は1.49kg／時間であり、貯槽303に連続的に抜き出した。貯槽303に回収した液（以下、「反応液（1－3）」と称する）は7.45kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（1－2）に対してTTIが収率82質量％で回収された。

20

【0 4 2 3】

4. 工程（1－4）：高沸分離工程

図4に示す装置を使用して反応を行った。なお、合成例1－1以降の高沸分離においても図4に示す装置を使用した。

薄膜蒸留装置401（日本国、神鋼環境ソリューション社製）を190℃に加熱し、内部の圧力を0.3kPaとした。工程（1－3）で貯槽303に回収した反応液（1－3）をライン41を経て約1.0kg／時間で薄膜蒸留装置401の上部に供給して、イソシアネートと高沸成分の分離を行った。生成した気相成分はライン42及びコンデンサー（凝縮器）A41を経て、貯槽402に移送した。貯槽402より回収した液は3.35kgであり、TTIの回収率は121質量％であった。なお、TTI回収率が100質量％を超えているのは、熱分解工程又は軽沸分離工程で生成するイソシアネート変性物の一部がTTIに再生するためである。

30

【0 4 2 4】

【合成例1－2】

（TTI及びTTIに対応するカルボニル化合物（I－2a）～（I－2c）の製造）

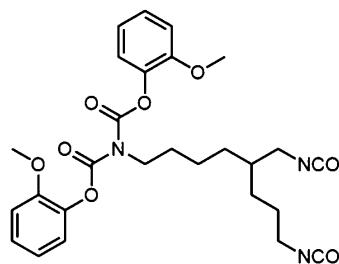
合成例1－1において、フェノールの代わりに2－メトキシフェノールを、炭酸ジフェニルの代わりに炭酸ビス（2－メトキシフェニル）を使用したこと以外は、合成例1－1と同様の方法を用いて、TTIを製造した。このとき、単離されたカルボニル化合物は、以下の式（I－2a）～（I－2c）で表される化合物の混合物（以降、この混合物を、「混合物（I－2）」と称する場合がある）であった。

40

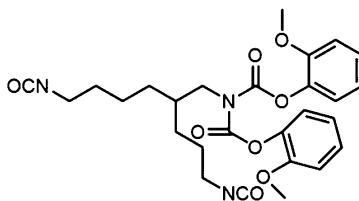
【0 4 2 5】

50

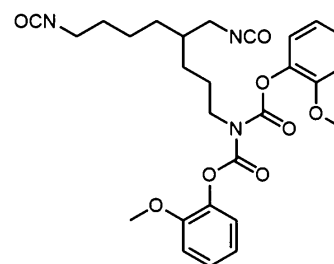
【化 7 9】



(I-2a)



(I-2b)



(I-2c)

10

【0 4 2 6】

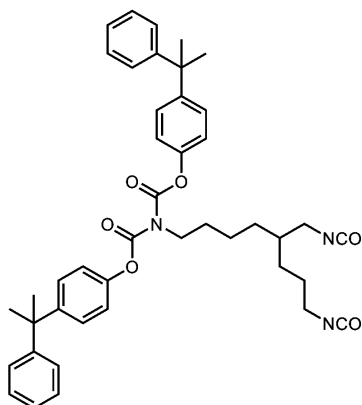
【合成例 1-3】

(T T I 及び T T I に対応するカルボニル化合物 (I-3a) ~ (I-3c) の製造)

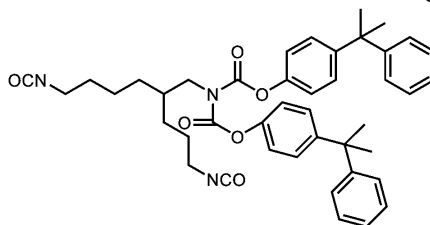
合成例 1-1 において、フェノールの代わりに 4-クミルフェノールを、炭酸ジフェニルの代わりに炭酸ビス(4-クミルフェノール)を使用したこと以外は、合成例 1-1 と同様の方法を用いて、T T I を製造した。このとき、単離されたカルボニル化合物は、以下の式 (I-3a) ~ (I-3c) で表される化合物の混合物 (以降、この混合物を、「混合物 (I-3)」と称する場合がある) であった。

【0 4 2 7】

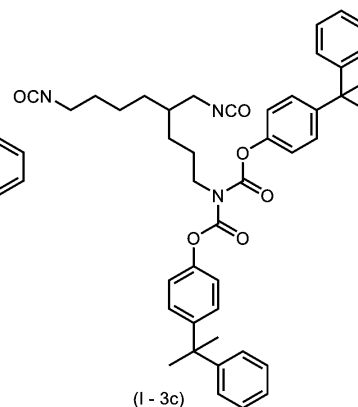
【化 8 0】



(I-3a)



(I-3b)



(I-3c)

30

【0 4 2 8】

【合成例 1-4】

(L T I 及び L T I に対応するカルボニル化合物 (I-4a) ~ (I-4b) の製造)

1. 工程 (4-1): カルバメート化合物の製造工程

ライン 14 を閉止した状態で、リジンβ-アミノエチルエステル 3 塩酸塩 3.33 kg (16.8 mol) を貯槽 101 よりライン 11 を経て、バッフル付き SUS 製反応容器 104 に供給し、フェノール 2.52 kg (26.7 mol) を貯槽 102 よりライン 12 を経て、上記反応容器 104 に供給し、攪拌することで均一化した。次に、ライン 16 を閉止した状態で、フェノール 2.52 kg (26.7 mol) を貯槽 102 よりライン 15 を経てバッフル付き SUS 製反応容器 105 に供給し、炭酸ジフェニル 11.91 kg (55.6 mol) を貯槽 103 よりライン 13 を経て上記反応容器 105 に供給した。上記反応容器 105 の液温を 65℃ に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器 104 よりライン 14 を経てリジンβ-アミノエチルエステル 3 塩酸塩とフェノールの混合液を内温が 70℃ を超えないように供給した。2 時間攪拌を継続した後、反応液を 120℃ まで昇温し、内部の圧力を約 1 kPa にすることで、液中のフェノール 8.22 kg をライン 17 及びコンデンサー (凝縮器) A11 を通じて貯槽 107 に抜き出した。

40

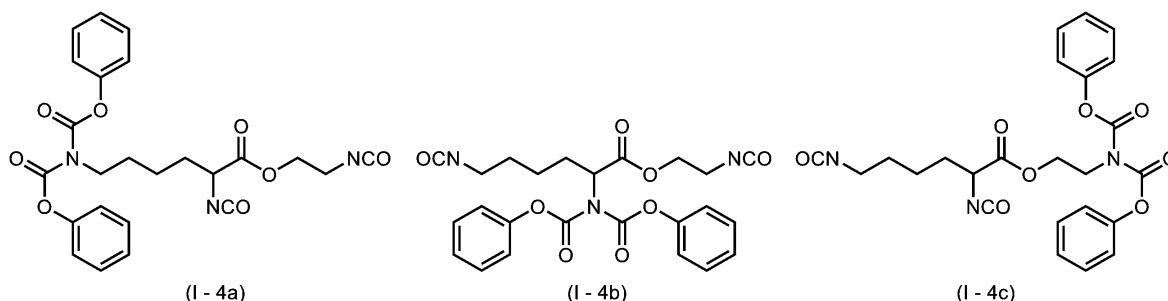
50

反応後の溶液（以下、「反応液（４－１）」と称する）を液体クロマトグラフィーで分析した結果、リジンβ－アミノエチルエステルに対応するカルバメート化合物が収率 96 質量%で生成していた。ライン 16 を開き、上記反応液（４－１）を、ライン 16 を経て貯槽 106 に移送した。反応液（４－１）の質量は 11.45 kg であった。

2. 工程（4-2）：カルバメート化合物の熱分解工程

反応液(4-1)を11.45kg、炭酸ジフェニルを10.00kg使用し、反応液(4-1)を約15分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度238℃、内温230℃、還流比3.2、圧力を11から16kPaの範囲で反応を行い、反応液(4-1)を全て移送後3時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、合成例1-1と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽205に移送した反応液の質量は9.01kgであった。この反応液(以下、「反応液(4-2)」と称する)の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式(I-4a)～(I-4c)で表される化合物の混合物であった。(以降、この混合物を、「混合物(I-4)」と称する場合がある)また、NMR、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、リジントリイソシアネート(LTI)が収率77質量%で生成していた。

【化 8 1】



3. 工程 (4-3) : 輕沸分離工程

反応液(4-2)を1.80kg/時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.10kg/時間であること以外は、合成例1-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液は5.50kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液(4-2)に対してLTIが収率83質量%で回収された。

4. 工程 (4-4) : 高沸分離工程

工程（４－３）で貯槽３０３に回収した液を使用し、運転温度１９０℃、内部の圧力を０．１ｋＰａとしたこと以外は合成例１－１と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽４０２に回収した液は２．３８ｋｇであり、ＬＴＩの回収率は１２５質量％であった。

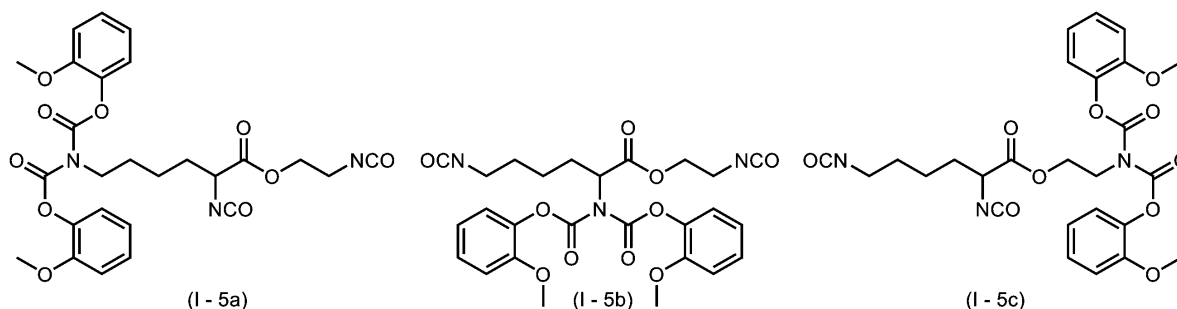
[合成例 1-5]

(L T I 及び L T I に対応するカルボニル化合物 (I-5 a) ~ (I-5 b) の製造)

合成例 1-4 において、フェノールの代わりに 2-メトキシフェノールを、炭酸ジフェニルの代わりに炭酸ビス(2-メトキシフェニル)を使用したこと以外は、合成例 1-4 と同様の方法を用いて、LTI を製造した。このとき、単離されたカルボニル化合物は、以下の式 (I-5a) ~ (I-5c) で表される化合物の混合物 (以降、この混合物を、「混合物 (I-5)」と称する場合がある) であった。

【 0 4 3 5 】

【化 8 2】



10

【0436】

【合成例 1-6】

(LDI及びLDIに対応するカルボニル化合物(I-7a)～(I-7b)の製造)

1. 工程(6-1): カルバメート化合物の製造工程

ライン14を閉止した状態で、リジンメチルエステル二塩酸塩3.33kg(14.3mol)を貯槽101よりライン11を経て、バッフル付きSUS製反応容器104に供給し、フェノール1.91kg(20.3mol)を貯槽102よりライン12を経て上記反応容器104に供給し、攪拌することで均一化した。次に、ライン16を閉止した状態で、フェノール1.91kg(20.3mol)を貯槽102よりライン15を経て、バッフル付きSUS製反応容器105に供給し、炭酸ジフェニル10.17kg(47.5mol)を貯槽103よりライン13を経て上記反応容器105に供給した。上記反応容器105の液温を65℃に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器104よりライン14を経て、リジンメチルエステル二塩酸塩とフェノールの混合液を内温が70℃を超えないように供給した。2時間攪拌を継続した後、反応液を120℃まで昇温し、内部の圧力を約1kPaにすることで、液中のフェノール5.93kgをライン17及びコンデンサー(凝縮器)A11を通じて貯槽107に抜き出した。

20

【0437】

反応後の溶液(以下、「反応液(6-1)」と称する)を液体クロマトグラフィーで分析した結果、リジンメチルエステルに対応するカルバメート化合物が収率97質量%で生成していた。ライン16を開き、上記反応液(6-1)を、ライン16を経て貯槽106に移送した。反応液(6-1)の質量は11.38kgであった。

30

【0438】

2. 工程(6-2): カルバメート化合物の熱分解工程

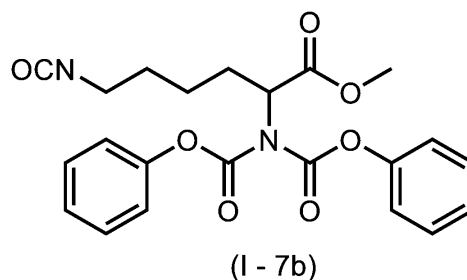
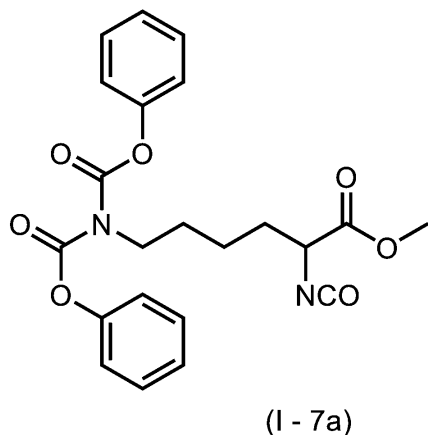
反応液(6-1)を11.38kg、炭酸ジフェニルを11.38kg使用し、反応液(6-1)を約12分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度238℃、内温230℃、還流比0.9、圧力を20から29kPaの範囲で反応を行い、反応液(6-1)を全て移送後3時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、合成例1-1と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽205に移送した反応液の質量は19.35kgであった。この反応液(以下、「反応液(6-2)」と称する)の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式(I-7a)～(I-7b)で表される化合物の混合物(以降、この混合物を、「混合物(I-7)」と称する場合がある)であった。また、NMR、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、リジンジイソシアネート(LDI)が収率81質量%で生成していた。

40

【0439】

50

【化 8 3】



10

【0 4 4 0】

3、工程（6－3）：軽沸分離工程

反応液（6－2）を3.87kg／時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.47kg／時間であること以外は、合成例1－1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液は7.35kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（6－2）に対してLDIが収率86質量％で回収された。

20

【0 4 4 1】

4、工程（6－4）：高沸分離工程

工程（6－3）で貯槽303に回収した液を使用し、運転温度180℃、内部の圧力を0.1kPaとしたこと以外は合成例1－1と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽402に回収した液は4.57kgであり、LDIの回収率は122質量％であった。

【0 4 4 2】

【合成例1－7】

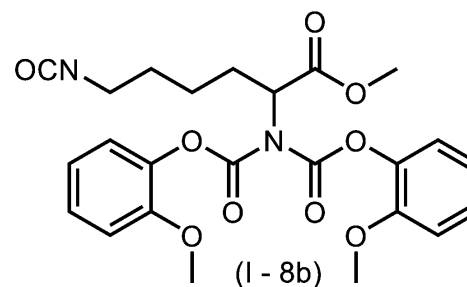
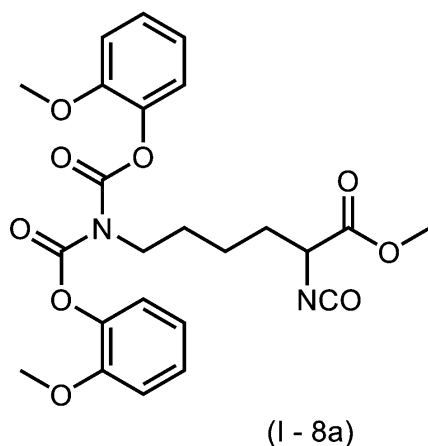
（LDI及びLDIに対応するカルボニル化合物（I－8a）～（I－8b）の製造）

合成例1－6において、フェノールの代わりに2－メトキシフェノール、炭酸ジフェニルの代わりに炭酸ビス（2－メトキシフェニル）を使用したこと以外は、合成例1－6と同様の方法を用いて、LDIを製造した。このとき、単離されたカルボニル化合物は、以下の式（I－8a）～（I－8b）で表される化合物の混合物（以降、この混合物を、「混合物（I－8）」と称する場合がある）であった。

30

【0 4 4 3】

【化 8 4】



40

【0 4 4 4】

50

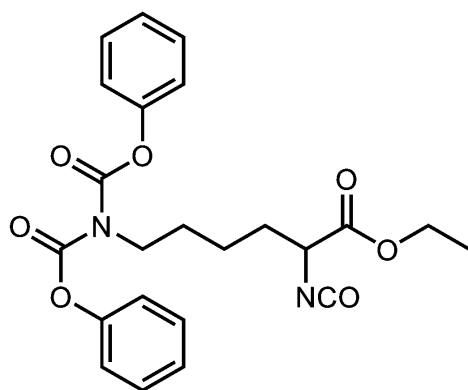
【合成例 1-8】

(LDI-Et 及び LDI-Et に対応するカルボニル化合物 (I-10a) ~ (I-10b) の製造)

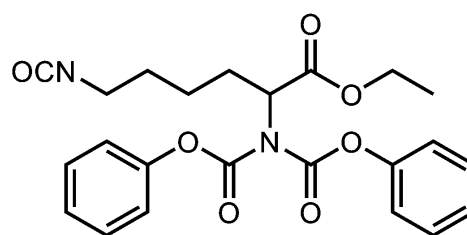
合成例 1-6 において、リジンメチルエステル二塩酸塩の代わりにリジンエチルエステル二塩酸塩を使用したこと以外は、合成例 1-6 と同様の方法を用いて、LDI-Et を製造した。このとき、単離されたカルボニル化合物は、以下の式 (I-10a) ~ (I-10b) で表される化合物の混合物 (以降、この混合物を、「混合物 (I-10)」と称する場合がある) であった。

【0445】

【化 85】



(I-10a)



(I-10b)

【0446】

【合成例 1-9】

(HDI 及び HDI に対応するカルボニル化合物 (I-20) の製造)

1. 工程 (9-1): カルバメート化合物の製造工程

4-アミノメチル-1, 8-オクタンジアミンの代わりにヘキサメチレンジアミンを 3.33 kg、炭酸ジフェニルを 20.40 kg、を使用し、フェノール 5.50 kg をヘキサメチレンジアミンと混合し、フェノール 5.50 kg を反応器に供給した以外は、工程 (1-1) と同じ方法で、ヘキサメチレンジアミンから対応するカルバメートを合成し、反応液を 120℃ まで昇温し、内部の圧力を 1.0 kPa にすることで、液中のフェノール 15.42 kg を抜き出した。

【0447】

反応後の溶液 (以下、「反応液 (9-1)」と称する) を液体クロマトグラフィーで分析した結果、ヘキサメチレンジアミンに対応するカルバメート化合物が収率 99 質量% で生成していた。上記反応液 (9-1) の質量は 19.31 kg であった。

【0448】

2. 工程 (9-2): カルバメート化合物の熱分解工程

反応液 (9-1) を 19.31 kg、炭酸ジフェニルを 19.31 kg 使用し、反応液 (9-1) を約 15 分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度 238℃、内温 230℃、還流比 2.2、圧力を 20 から 29 kPa の範囲で反応を行い、反応液 (9-1) を全て移送後 3 時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、合成例 1-1 と同様の操作で熱分解反応を行った。反応後の反応液 (以下、「反応液 (9-2)」と称する) の質量は 33.22 kg であった。反応液 (9-2) のカルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式 (I-20) で表される化合物であった。

【0449】

10

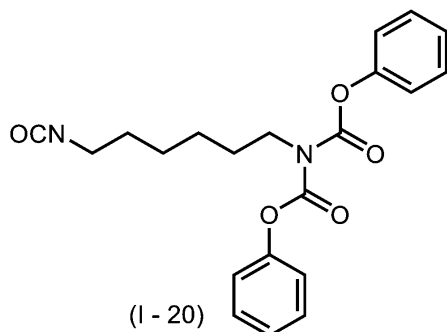
20

30

40

50

【化 8 6】



10

【0 4 5 0】

また、NMR、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）が収率 78 質量%で生成していた。

【0 4 5 1】

3. 工程（9-3）：軽沸分離工程

反応液（9-2）を 6.64 kg / 時間で連続的にフィードし、ライン 34 の定常状態における抜き出し速度が 0.930 kg / 時間であること以外は、合成例 1-1 と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽 303 に回収した液は 4.65 kg であり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（9-2）に対して HDI が収率 83 質量%で回収された。

20

【0 4 5 2】

4. 工程（9-4）：高沸分離工程

工程（9-3）で貯槽 303 に回収した液を使用し、運転温度 170℃、内部の圧力を 0.1 kPa としたこと以外は合成例 1-1 と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽 402 に回収した液は 3.55 kg であり、HDI の回収率は 122 質量%であった。

【0 4 5 3】

【合成例 1-10】

（HMDI と HMDI に対応するカルボニル化合物（I-8）の製造）

1. 工程（10-1）：カルバメート化合物の製造工程

ライン 14 を閉止した状態で、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）3.33 kg（15.8 mol）を貯槽 101 よりライン 11 を経て、バッフル付き SUS 製反応容器 104 に供給し、フェノール 2.29 kg（24.4 mol）を貯槽 102 よりライン 12 を経て、上記反応容器 104 に供給し、攪拌することで均一化した。次に、ライン 16 を閉止した状態で、フェノール 2.29 kg（24.4 mol）を貯槽 102 よりライン 15 を経て、バッフル付き SUS 製反応容器 105 に供給し、炭酸ジフェニル 11.27 kg（52.7 mol）を貯槽 103 よりライン 13 を経て、上記反応容器 105 に供給した。上記反応容器 105 の液温を 65℃ に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器 104 よりライン 14 を経て、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）とフェノールの混合液を内温が 70℃ を超えないように供給した。2 時間攪拌を継続した後、反応液を 120℃ まで昇温し、内部の圧力を約 1 kPa にすることで、液中のフェノール 6.94 kg をライン 17 及びコンデンサー（凝縮器）A11 を通じて貯槽 107 に抜き出した。

30

40

【0 4 5 4】

反応後の溶液（以下、「反応液（10-1）」と称する）を液体クロマトグラフィーで分析した結果、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）に対応するカルバメート化合物が収率 99 質量%で生成していた。ライン 16 を開き、上記反応液（10-1）を、ライン 16 を経て貯槽 106 に移送した。反応液（8-1）の質量は 12.24 kg であった。

【0 4 5 5】

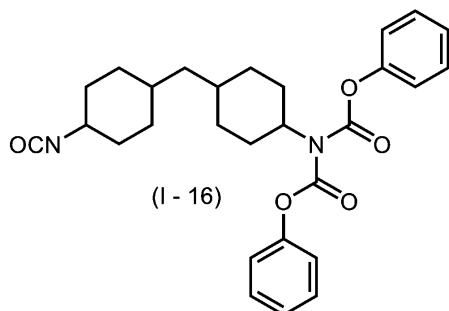
50

2. 工程（10-2）：カルバメート化合物の熱分解工程

反応液（10-1）を12.24kg、炭酸ジフェニルを12.24kg使用し、反応液（10-1）を約10分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度238℃、内温230℃、還流比4.5、圧力を11から16kPaの範囲で反応を行い、反応液（10-1）を全て移送後3時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、合成例1-1と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽205に移送した反応液の質量は9.79kgであった。この反応液（以下、「反応液（10-2）」と称する）の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式（I-16）で表される化合物であった。

【0456】

【化87】



【0457】

また、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（HMDI）が収率76質量%で生成していた。

【0458】

3. 工程（10-3）：軽沸分離工程

反応液（10-2）を1.96kg/時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.65kg/時間であること以外は、合成例1-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液は8.22kgであり、NMR、LC、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（10-2）に対してHMDIが収率82質量%で回収された。

【0459】

4. 工程（10-4）：高沸分離工程

工程（10-3）で貯槽303に回収した液を使用し、運転温度190℃、内部の圧力を0.3kPaとしたこと以外は合成例1-1と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽402に回収した液は4.85kgであり、HMDIの回収率は125質量%であった。

【0460】

【合成例1-11】

（HMDI及びHMDIに対応するカルボニル化合物（I-19）の製造）

1. 工程（11-1）：カルバメート化合物の製造工程

ライン14を閉止した状態で、1,3-ジ（アミノメチル）シクロヘキサン3.33kg（23.1mol）を貯槽101よりライン11を経て、バッフル付きSUS製反応容器104に供給し、フェノール4.11kg（43.7mol）を貯槽102よりライン12を経て、上記反応容器104に供給し、攪拌することで均一化した。次にライン16を閉止した状態で、フェノール4.11kg（43.7mol）を貯槽102よりライン15を経て、バッフル付きSUS製反応容器105に供給し、炭酸ジフェニル16.44kg（76.8mol）を貯槽103よりライン13を経て、上記反応容器105に供給した。上記反応容器105の液温を65℃に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器104よりライン14を経て、1,3-ジ（アミノメチル）シクロヘキサンとフェノールの混合液を内温が70℃を超えないように供給した。2時間攪拌を継続した後、反応

10

20

30

40

50

液を120℃まで昇温し、内部の圧力を約1kPaにすることで、液中のフェノール11.74kgをライン17及びコンデンサー（凝縮器）A11を通じて貯槽107に抜き出した。

【0461】

反応後の溶液（以下、「反応液（11-1）」とも記す。）を液体クロマトグラフィーで分析した結果、1,3-ジ（アミノメチル）シクロヘキサンに対応するカルバメート化合物が収率99質量%で生成していた。ライン16を開き、上記反応液（11-1）を、ライン16を経て貯槽106に移送した。反応液（11-1）の質量は16.24kgであった。

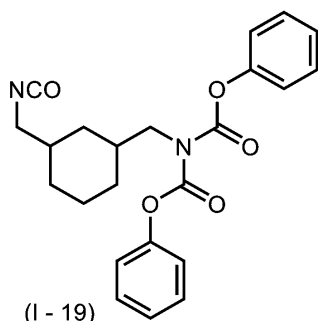
【0462】

2. 工程（11-2）：カルバメート化合物の熱分解工程

反応液（11-1）を16.24kg、炭酸ジフェニルを16.24kg使用し、反応液（11-1）を約15分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジジャケット温度238℃、内温230℃、還流比4.0、圧力を11から16kPaの範囲で反応を行い、反応液（11-1）を全て移送後3時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、合成例1-1と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽205に移送した反応液の質量は13.97kgであった。この反応液（以下、「反応液（11-2）」と称する）の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式（I-19）で表される化合物であった。

【0463】

【化88】



【0464】

また、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（HXDI）が収率78質量%で生成していた。

【0465】

3. 工程（11-3）：軽沸分離工程

反応液（11-2）を2.79kg/時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.90kg/時間であること以外は、合成例1-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液は9.50kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（11-2）に対してHXDIが収率77質量%で回収された。

【0466】

4. 工程（11-4）：高沸分離工程

工程（11-3）で貯槽303に回収した液を使用し、運転温度190℃、内部の圧力を0.3kPaとしたこと以外は合成例1-1と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽402に回収した液は4.93kgであり、HMDIの回収率は122質量%であった。

【0467】

【合成例1-12】

（PDI及びPDIに対応するカルボニル化合物（I-21）の製造）

1. 工程（12-1）：カルバメート化合物の製造工程

10

20

30

40

50

4-アミノメチル-1, 8-オクタジアミンの代わりに1, 5-ジアミノペンタンを3.33 kg、炭酸ジフェニルを23.20 kg、を使用し、フェノール6.48 kgを1, 5-ジアミノペンタンと混合し、フェノール6.48 kgを反応器に供給した以外は合成例1-1の工程(1-1)と同じ方法を用いて、1, 5-ジアミノペンタンから対応するカルバメートを合成し、反応液を120℃まで昇温し、内部の圧力を1.0 kPaにすることで、液中のフェノール18.01 kgを抜き出した。

【0468】

反応後の溶液(以下、「反応液(12-1)」と称する)を液体クロマトグラフィーで分析した結果、1, 5-ジアミノペンタンに対応するカルバメート化合物が収率99質量%で生成していた。上記反応液(12-1)の1, 5-ジアミノペンタンは21.48 kgであった。

10

【0469】

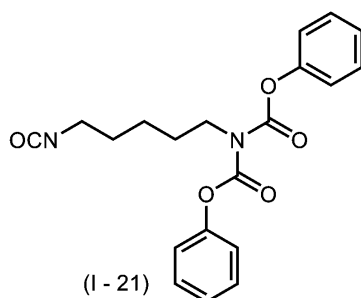
2. 工程(12-2): カルバメート化合物の熱分解工程

反応液(12-1)を21.48 kg、炭酸ジフェニルを21.48 kg使用し、反応液(12-1)を約11分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度238℃、内温230℃、還流比4.5、圧力を20から29 kPaの範囲で反応を行い、反応液(12-1)を全て移送後3時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、合成例1-1と同様の操作で熱分解反応を行った。反応後の反応液の質量は37.38 kgであった。この反応液(以下、「反応液(12-2)」と称する)の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式(I-21)で表される化合物であった。

20

【0470】

【化89】



30

【0471】

また、NMR、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、ペンタメチレンジイソシアネート(PDI)が収率71質量%で生成していた。

【0472】

3. 工程(12-3): 軽沸分離工程

反応液(12-2)を7.48 kg/時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.20 kg/時間であること以外は、合成例1-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液は5.98 kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液(12-2)に対してPDIが収率87質量%で回収された。

40

【0473】

4. 工程(12-4): 高沸分離工程

工程(12-3)で貯槽303に回収した液を使用し、運転温度160℃、内部の圧力を0.3 kPaとしたこと以外は合成例1-1と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽402に回収した液は3.53 kgであり、PDIの回収率は115%であった。

【0474】

[合成例1-13]

(IPDI及びIPDIに対応するカルボニル化合物(I-22a)～(I-22b)の

50

製造)

1. 工程 (13-1) : カルバメート化合物の製造工程

4-アミノメチル-1, 8-オクタジアミンの代わりにイソホロンジアミンを3.33kg、炭酸ジフェニルを13.92kg、を使用し、フェノール3.22kgをイソホロンジアミンと混合し、フェノール3.22kgを反応器に供給した以外は合成例1-1の工程(1-1)と同じ方法を用いて、イソホロンジアミンから対応するカルバメートを合成し、反応液を120℃まで昇温し、内部の圧力を1.0kPaにすることで、液中のフェノール9.4kgを抜き出した。

【0475】

反応後の溶液(以下、「反応液(13-1)」と称する)を液体クロマトグラフィーで分析した結果、イソホロンジアミンに対応するカルバメート化合物が収率99質量%で生成していた。上記反応液(13-1)の質量は14.29kgであった。

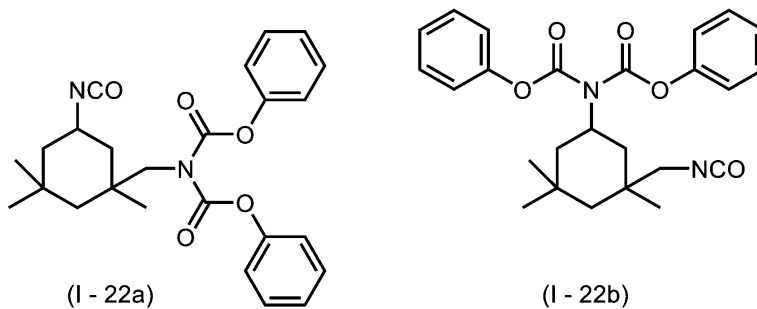
【0476】

2. 工程 (13-2) : カルバメート化合物の熱分解工程

反応液(13-2)を14.29kg、炭酸ジフェニルを14.29kg使用し、反応液(13-2)を約11分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度238℃、内温230℃、還流比4.9、圧力を20から29kPaの範囲で反応を行い、反応液(13-2)を全て移送後3時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、合成例1-1と同様の操作で熱分解反応を行った。反応後の反応液の質量は23.44kgであった。この反応液(以下、「反応液(13-2)」と称する)の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式(I-22a)~(I-22b)で表される化合物の混合物(以降、この混合物を、「混合物(I-22)」と称する場合がある)であった。

【0477】

【化90】



【0478】

また、NMR、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、イソホロンジイソシアネート(IPDI)が収率75質量%で生成していた。

【0479】

3. 工程 (13-3) : 軽沸分離工程

反応液(13-2)を4.69kg/時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が0.80kg/時間であること以外は、合成例1-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液は3.98kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液(13-2)に対してIPDIが収率82質量%で回収された。

【0480】

4. 工程 (13-4) : 高沸分離工程

工程(13-3)で貯槽303に回収した液を使用し、運転温度190℃、内部の圧力を0.3kPaとしたこと以外は合成例1-1と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽402に回収した液は3.18kgであり、IPDIの回収率は120質量%であった。

【0481】

10

20

30

40

50

〔合成例 1-14〕

(XDI 及び XDI に対応するカルボニル化合物 (I-23) の製造)

1. 工程 (14-1) : カルバメート化合物の製造工程

4-アミノメチル-1, 8-オクタジアミンの代わりにキシリレンジアミンを 3.33 kg、炭酸ジフェニルを 17.42 kg を使用し、フェノール 4.45 kg をキシリレンジアミンと混合し、フェノール 4.45 kg を反応器に供給した以外は合成例 1-1 の工程 (1-1) と同じ方法を用いて、キシリレンジアミンから対応するカルバメートを合成し、反応液を 120℃ まで昇温し、内部の圧力を 1.0 kPa にすることで、液中のフェノール 12.64 kg を抜き出した。

〔0482〕

反応後の溶液 (以下、「反応液 (14-1)」と称する) を液体クロマトグラフィーで分析した結果、キシリレンジアミンに対応するカルバメート化合物が収率 98 質量% で生成していた。上記反応液 (14-1) の質量は 16.99 kg であった。

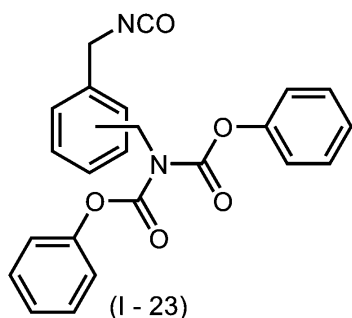
〔0483〕

2. 工程 (14-2) : カルバメート化合物の熱分解工程

反応液 (14-1) を 16.99 kg、炭酸ジフェニルを 16.99 kg 使用し、反応液 (14-1) を約 11 分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度 238℃、内温 230℃、還流比 4.5、圧力を 20 から 29 kPa の範囲で反応を行い、反応液 (14-2) を全て移送後 3 時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、合成例 1-1 と同様の操作で熱分解反応を行った。反応後の反応液の質量は 28.89 kg であった。この反応液 (以下、「反応液 (14-2)」と称する) の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式 (I-23) で表される化合物であった。

〔0484〕

〔化 91〕



〔0485〕

また、NMR、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、キシリレンジイソシアネート (XDI) が収率 78 質量% で生成していた。

〔0486〕

3. 工程 (14-3) : 軽沸分離工程

反応液 (14-2) を 5.78 kg/時間で連続的にフィードし、ライン 34 の定常状態における抜き出し速度が 0.87 kg/時間であること以外は、合成例 1-1 と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽 303 に回収した液は 3.98 kg であり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液 (14-2) に対して XDI が収率 88 質量% で回収された。

〔0487〕

4. 工程 (14-4) : 高沸分離工程

工程 (14-3) で貯槽 303 に回収した液を使用し、運転温度 170℃、内部の圧力を 0.3 kPa としたこと以外は合成例 1-1 と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽 402 に回収した液は 3.87 kg であり、XDI の回収率は 125 質量% であった。

【0488】

【合成例1-15】

(MDI及びMDIに対応するカルボニル化合物(I-13)の製造)

1. 工程(15-1): カルバメート化合物の製造工程

ライン14を閉止した状態で、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン3.33kg (16.8mol)を貯槽101よりライン11を経て、バッフル付きSUS製反応容器104に供給し、フェノール2.53kg (27.0mol)を貯槽102よりライン12を経て、上記反応容器104に供給し、攪拌することで均一化した。次に、ライン16を閉止した状態で、フェノール2.53kg (27.0mol)を貯槽102よりライン15を経て、バッフル付きSUS製反応容器105に供給し、炭酸ジフェニル11.96kg (55.6mol)を貯槽103よりライン13を経て、上記反応容器105に供給した。上記反応容器105の液温を65℃に調整し、攪拌することで均一化した後、反応容器104よりライン14を経て、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンとフェノールの混合液を内温が70℃を超えないように供給した。2時間攪拌を継続した後、反応液を120℃まで昇温し、内部の圧力を約1kPaにすることで、液中のフェノール7.58kgをライン17及びコンデンサー(凝縮器)A11を通じて貯槽107に抜き出した。

10

【0489】

反応後の溶液(以下、「反応液(15-1)」と称する)を液体クロマトグラフィーで分析した結果、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンに対応するカルバメート化合物が収率95質量%で生成していた。ライン16を開き、上記反応液(15-1)を、ライン16を経て貯槽106に移送した。反応液(15-1)の質量は12.77kgであった。

20

【0490】

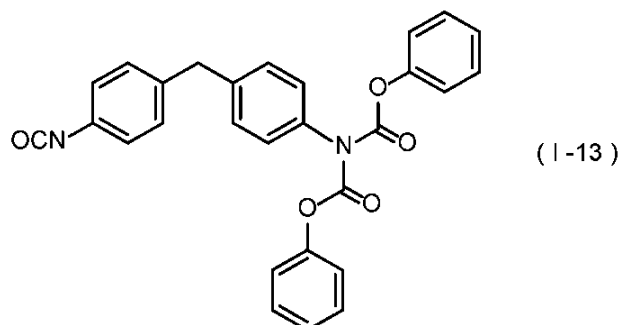
2. 工程(15-2): カルバメート化合物の熱分解工程

反応液(15-1)を12.77kg、炭酸ジフェニルを12.77kg使用し、反応液(15-1)を約10分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度238℃、内温230℃、還流比0.8、圧力を11から16kPaの範囲で反応を行い、反応液(15-1)を全て移送後3時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、合成例1-1と同様の操作で熱分解反応を行った。貯槽205に移送した反応液の質量は11.75kgであった。この反応液(以下、「反応液(15-2)」と称する)の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式(I-13)で表される化合物であった。

30

【0491】

【化92】



40

【0492】

また、NMR、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、MDIが収率70質量%で生成していた。

【0493】

3. 工程(15-3): 軽沸分離工程

反応液(15-2)を2.35kg/時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が1.97kg/時間であること以外は、合成例1-1と同様の

50

操作で軽沸分離を行った。貯槽 303 に回収した液は 9.87 kg であり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液 (15-2) に対して MDI が収率 79 質量%で回収された。

【0494】

4. 工程 (15-4) : 高沸分離工程

工程 (15-3) で貯槽 303 に回収した液を使用し、運転温度 170℃、内部の圧力を 0.3 kPa としたこと以外は合成例 1-1 と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽 402 に回収した液は 4.54 kg であり、MDI の回収率は 130 質量%であった。

【0495】

【合成例 1-16】

(TDI 及び TDI に対応するカルボニル化合物 (I-24a) ~ (I-24b) の製造)

1. 工程 (16-1) : カルバメート化合物の製造工程

4-アミノメチル-1, 8-オクタジアミンの代わりにトリレン-2, 4-ジアミン 3.33 kg、炭酸ジフェニル 19.41 kg を使用し、フェノール 5.15 kg をキシリレンジアミンと混合し、フェノール 5.15 kg を反応器に供給した以外は合成例 1-1 の工程 (1-1) と同じ方法を用いて、トリレン-2, 4-ジアミンから対応するカルバメートを合成し、反応液を 120℃まで昇温し、内部の圧力を 1.0 kPa にすることで、液中のフェノール 14.49 kg を抜き出した。

【0496】

反応後の溶液 (以下、「反応液 (16-1)」と称する) を液体クロマトグラフィーで分析した結果、対応するカルバメート化合物が収率 96 質量%で生成していた。上記反応液 (16-1) の質量は 18.54 kg であった。

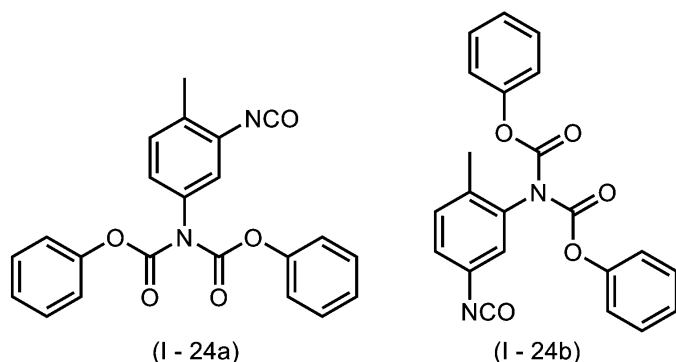
【0497】

2. 工程 (16-2) : カルバメート化合物の熱分解工程

反応液 (16-1) を 18.54 kg、炭酸ジフェニルを 18.54 kg 使用し、反応液 (16-1) を約 11 分かけて反応器に供給して反応を開始し、ジャケット温度 238℃、内温 230℃、還流比 4.7、圧力を 20 から 29 kPa の範囲で反応を行い、反応液 (16-1) を全て移送後 3 時間フェノールの抜き出しを継続したこと以外は、合成例 1-1 と同様の操作で熱分解反応を行った。反応後の反応液の質量は 11.75 kg であった。この反応液 (以下、「反応液 (16-2)」と称する) の一部をカラム分取装置で精製することで、カルボニル化合物を単離した。単離されたカルボニル化合物は、以下の式 (I-24a) ~ (I-24b) で表される化合物の混合物 (以降、この混合物を、「混合物 (I-24)」と称する場合がある) であった。

【0498】

【化 93】



【0499】

また、NMR、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、トリレンジイソシアネート (TDI) が収率 71 質量%で生成していた。

【0500】

3. 工程（16-3）：軽沸分離工程

反応液（16-2）を2.35 kg／時間で連続的にフィードし、ライン34の定常状態における抜き出し速度が0.94 kg／時間であること以外は、合成例1-1と同様の操作で軽沸分離を行った。貯槽303に回収した液は4.70 kgであり、NMR、LC、及びガスクロマトグラフィーで分析した結果、供給した反応液（16-2）に対してTDIが収率85質量％で回収された。

【0501】

4. 工程（16-4）：高沸分離工程

工程（16-3）で貯槽303に回収した液を使用し、運転温度160℃、内部の圧力を0.3 kPaとしたこと以外は合成例1-1と同様の操作で高沸分離を行った。貯槽402に回収した液は3.27 kgであり、TDIの回収率は119質量％であった。

【0502】

<カルバート化合物（III）の製造>

〔合成例2-1〕

（カルバメート化合物（III-1a）～（III-24b）の製造）

各イソシアネート化合物100.0 gに対し、下記表に記載の種類及び配合量のヒドロキシ化合物（V）を添加し、120℃、3時間反応させることで、各イソシアネート化合物に対応するカルバメート化合物（III）を合成した。

なお、カルバメート化合物（III-1a）～（III-1c）はその混合物（III-1）、カルバメート化合物（III-2a）～（III-2c）はその混合物（III-2）、カルバメート化合物（III-3a）～（III-3c）はその混合物（III-3）、カルバメート化合物（III-4a）～（III-4c）はその混合物（III-4）、カルバメート化合物（III-5a）～（III-5b）はその混合物（III-5）、カルバメート化合物（III-7a）～（III-7b）はその混合物（III-7）、カルバメート化合物（III-8a）～（III-8b）はその混合物（III-8）、カルバメート化合物（III-10a）～（III-10b）はその混合物（III-10）、カルバメート化合物（III-22a）～（III-22b）はその混合物（III-11）、カルバメート化合物（III-24a）～（III-24b）はその混合物（III-24）として得られた。これらカルバメート化合物の構造は後述するとおりである。

【0503】

〔表1〕

カルバメート化合物 （III）	原料			
	イソシアネート化合物 （I）		ヒドロキシ化合物（V）	
	種類	g	種類	g
（III-1）	TTI	100.0	フェノール	37.5
（III-2）	TTI	100.0	2-メトキシフェノール	49.5
（III-3）	TTI	100.0	4-クミルフェノール	84.6
（III-4）	LTI	100.0	フェノール	35.2
（III-5）	LTI	100.0	2-メトキシフェノール	46.5
（III-7）	LDI	100.0	フェノール	44.3
（III-8）	LDI	100.0	2-メトキシフェノール	58.5
（III-10）	LDI-Et	100.0	フェノール	38.0
（III-20）	HDI	100.0	フェノール	55.9
（III-16）	HMDI	100.0	フェノール	35.8
（III-19）	HXDI	100.0	フェノール	48.4
（III-21）	PDI	100.0	フェノール	61.0
（III-22）	IPDI	100.0	フェノール	42.3
（III-23）	XDI	100.0	フェノール	49.9
（III-13）	MDI	100.0	フェノール	37.6
（III-24）	TDI	100.0	フェノール	54.0

【0504】

[実施例1～62及び比較例1～6]

(イソシアネート組成物A-a1～A-a46及びA-b1～A-b6の製造)

イソシアネート化合物(II)、カルボニル化合物(I)、カルバメート化合物(III)、及び炭酸エステル(IV)の種類及び含有量が以下の各表に示すとおりとなるように混合して、各イソシアネート組成物を得た。

なお、用いたイソシアネート化合物(II)、カルボニル化合物(I)、カルバメート化合物(III)、及び炭酸エステル(IV)の種類の詳細は以下に示すとおりである。

【0505】

(イソシアネート化合物(II))

イソシアネート化合物(II)としては、上記合成方法で得られた以下に示す化合物を用いた。

TTI: 4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタメチレンジイソシアネート

LTI: 2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート(リジントリイソシアネート)

LDI: リジンメチルエステルジイソシアネート

LDI-Et: リジンエチルエステルジイソシアネート

HDI: ジイソシアナトヘキサン

HMDI: メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)

HXDI: 1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン

PDI: ジイソシアナトペンタン

IPDI: 3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート

XDI: ジイソシアナトキシレン

MDI: ジイソシアナトジフェニルメタン

TDI: ジイソシアナトトルエン

【0506】

(カルボニル化合物(I))

カルボニル化合物(I)としては、上記合成方法で得られた、以下の式(I-1a)～(I-24b)で表される化合物を用いた。なお、なお、カルボニル化合物(I-1a)～(I-1c)はその混合物(I-1)、カルボニル化合物(I-2a)～(I-2c)はその混合物(I-2)、カルボニル化合物(I-3a)～(I-3c)はその混合物(I-3)、カルボニル化合物(I-4a)～(I-4c)はその混合物(I-4)、カルボニル化合物(I-5a)～(I-5b)はその混合物(I-5)、カルボニル化合物(I-7a)～(I-7b)はその混合物(I-7)、カルボニル化合物(I-8a)～(I-8b)はその混合物(I-8)、カルボニル化合物(I-10a)～(I-10b)はその混合物(I-10)、カルボニル化合物(I-22a)～(I-22b)はその混合物(I-11)、カルボニル化合物(I-24a)～(I-24b)はその混合物(I-24)をそれぞれ用いた。

【0507】

10

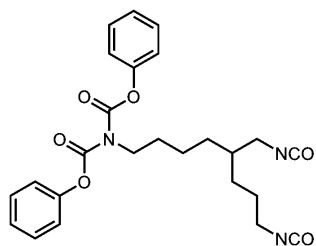
20

30

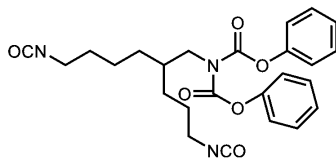
40

50

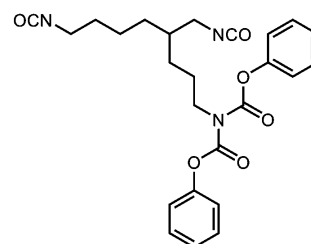
【化 9 4】



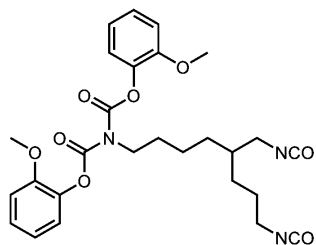
(I - 1a)



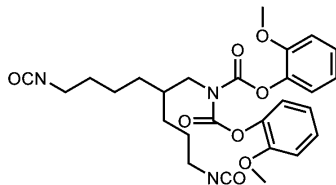
(I - 1b)



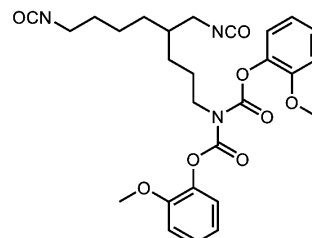
(I - 1c)



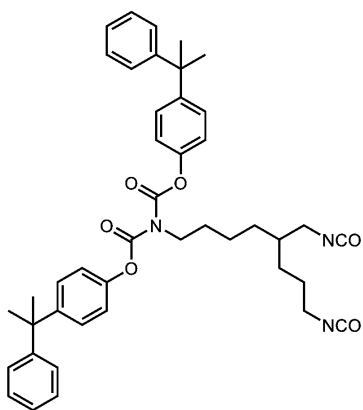
(I - 2a)



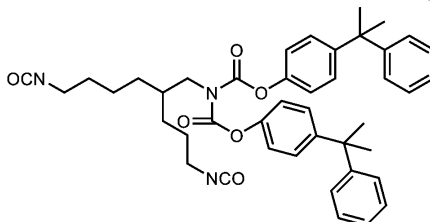
(I - 2b)



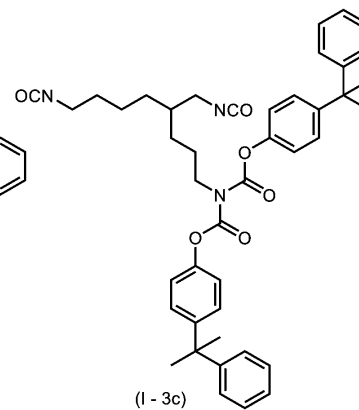
(I - 2c)



(I - 3a)



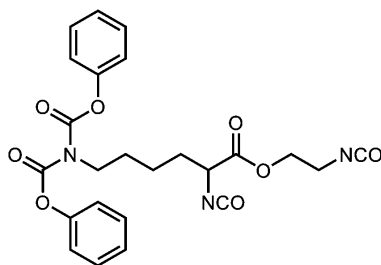
(I - 3b)



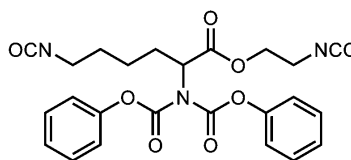
(I - 3c)

【 0 5 0 8 】

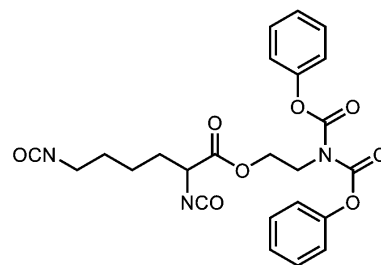
【化 9 5】



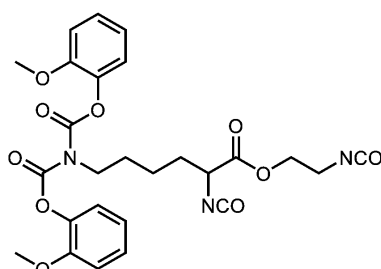
(I - 4a)



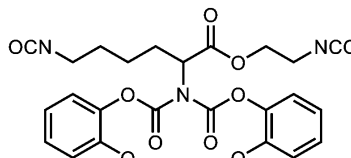
(I - 4b)



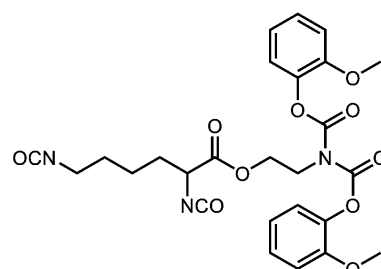
(I - 4c)



(I - 5a)



(I - 5b)



(I - 5c)

10

20

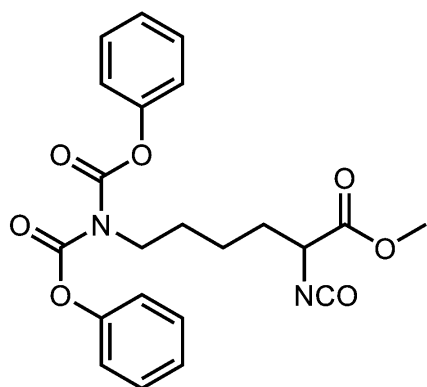
30

40

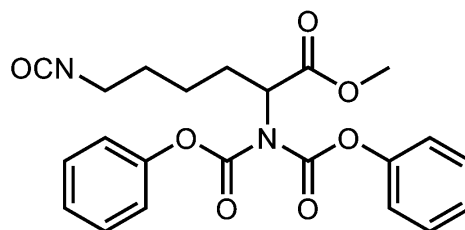
50

【0509】

【化96】

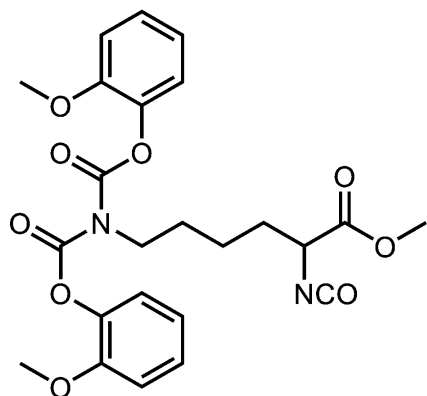


(I - 7a)

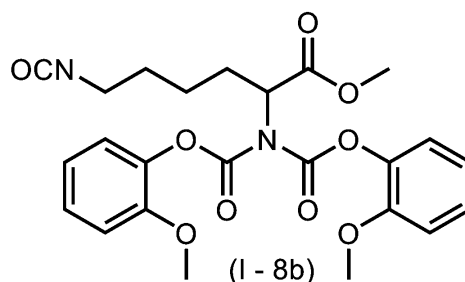


(I - 7b)

10



(I - 8a)

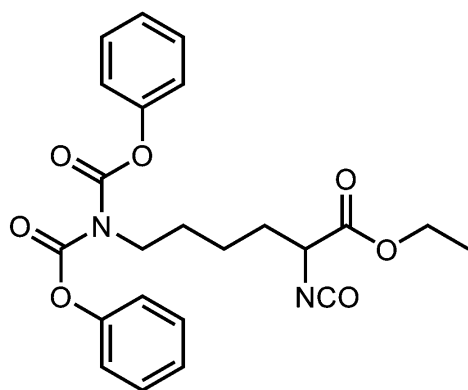


(I - 8b)

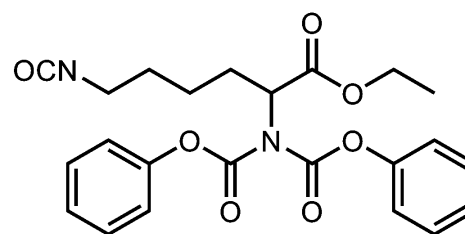
20

【0510】

【化97】



(I - 10a)



(I - 10b)

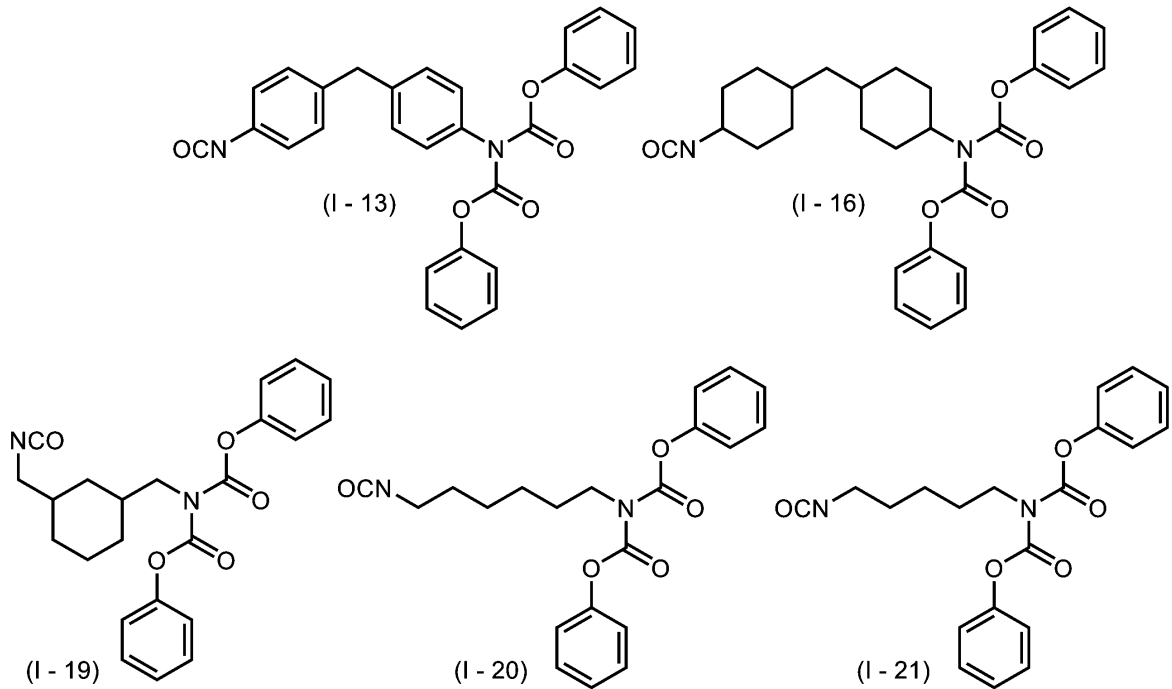
30

40

【0511】

50

【化 9 8】

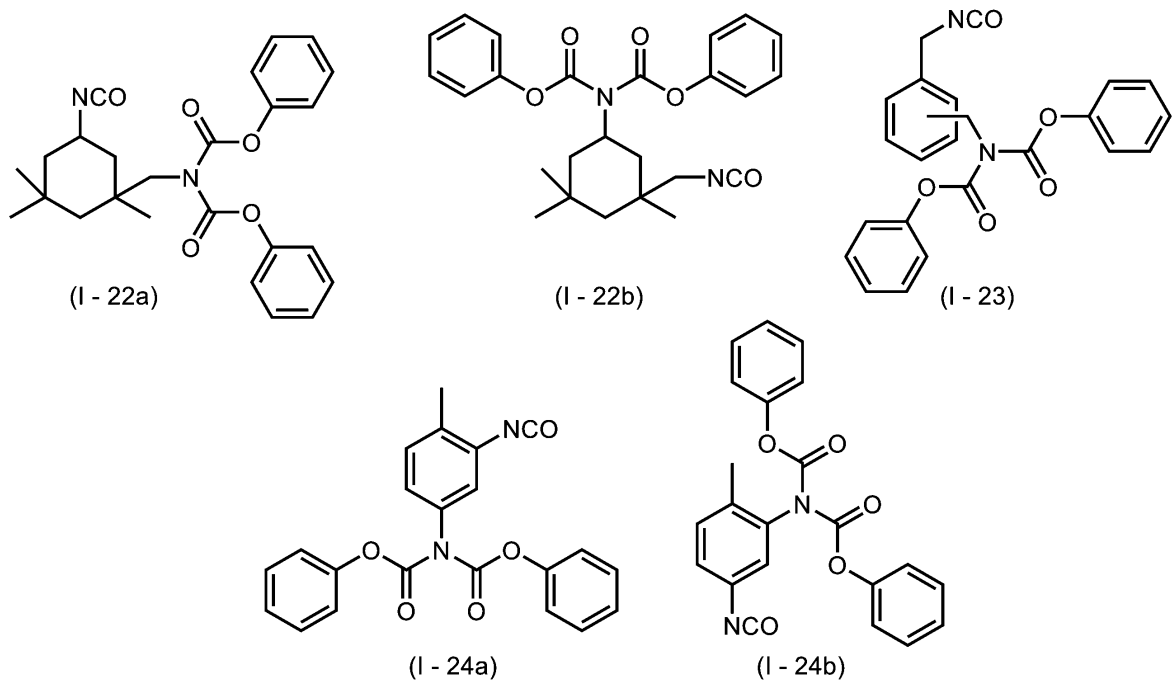


10

20

【 0 5 1 2】

【化 9 9】



30

40

【 0 5 1 3】

(カルバメート化合物 (I I I))

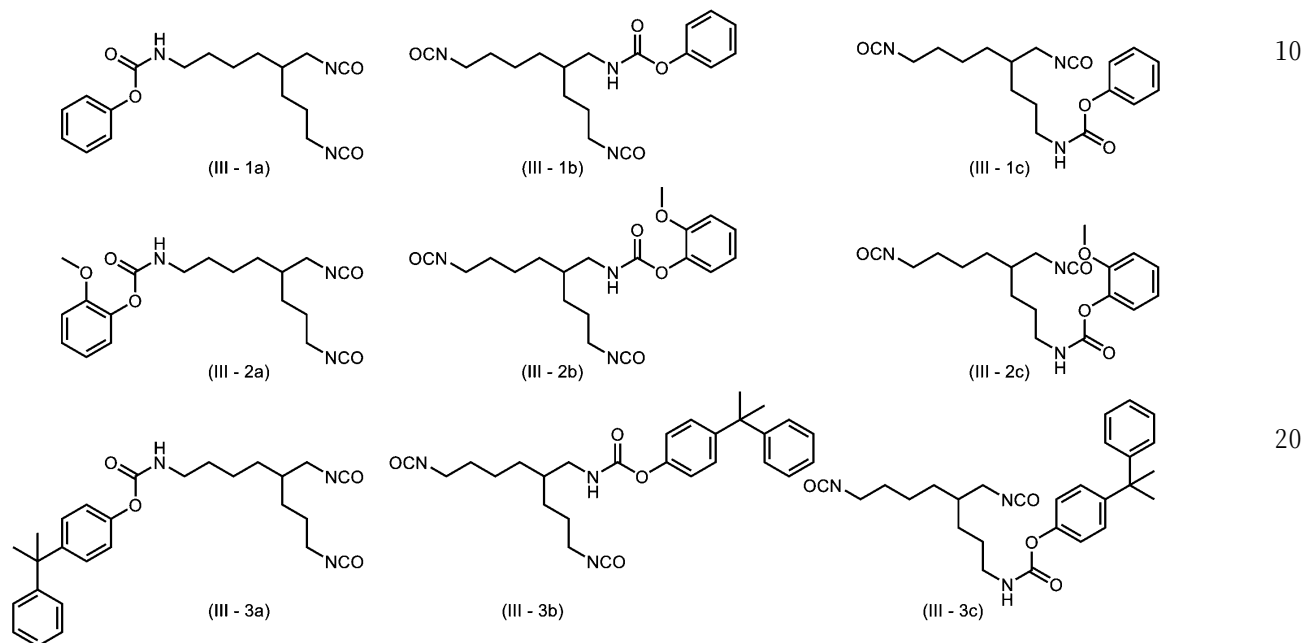
カルバメート化合物 (I I I) としては、上記合成方法で得られた、以下の式 (I I I-1 a) ~ (I I I-2 4 b) で表される化合物を用いた。なお、カルバメート化合物 (I I I-1 a) ~ (I I I-1 c) はその混合物 (I I I-1)、カルバメート化合物 (I I I-2 a) ~ (I I I-2 c) はその混合物 (I I I-2)、カルバメート化合物 (I I I-3 a) ~ (I I I-3 c) はその混合物 (I I I-3)、カルバメート化合物 (I I I-4 a) ~ (I I I-4 c) はその混合物 (I I I-4)、カルバメート化合物 (I I I-5 a) ~ (I I I-5 b) はその混合物 (I I I-5)、カルバメート化合物 (

50

III-7a) ~ (III-7b) はその混合物 (III-7)、カルバメート化合物 (III-8a) ~ (III-8b) はその混合物 (III-8)、カルバメート化合物 (III-10a) ~ (III-10b) はその混合物 (III-10)、カルバメート化合物 (III-22a) ~ (III-22b) はその混合物 (III-11)、カルバメート化合物 (III-24a) ~ (III-24b) はその混合物 (III-24)、をそれぞれ用いた。

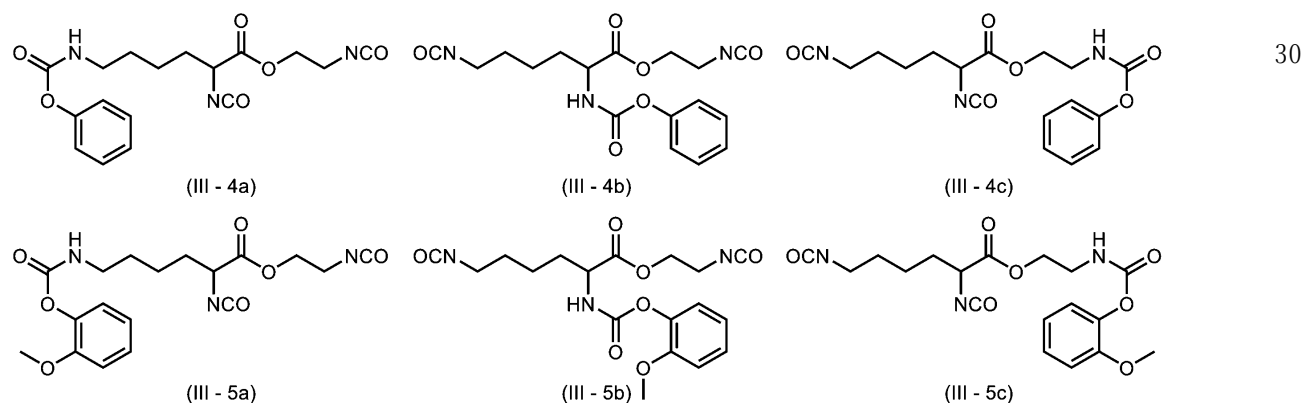
【0514】

【化100】



【0515】

【化101】

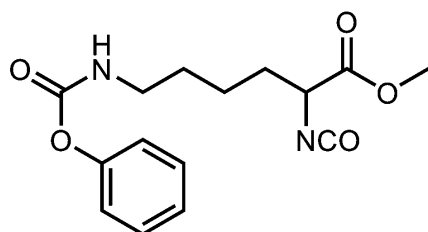


【0516】

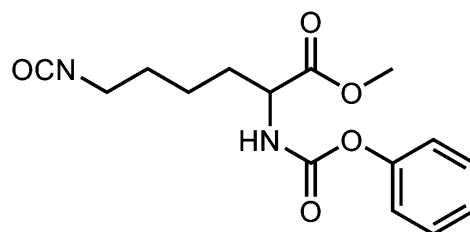
40

50

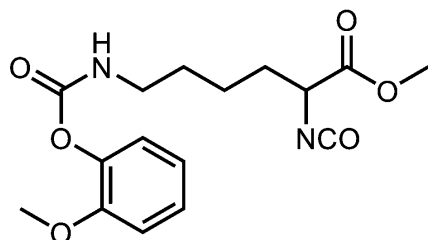
【化 1 0 2】



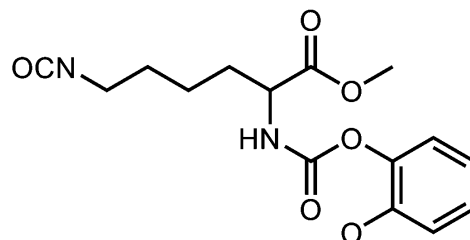
(III - 7a)



(III - 7b)



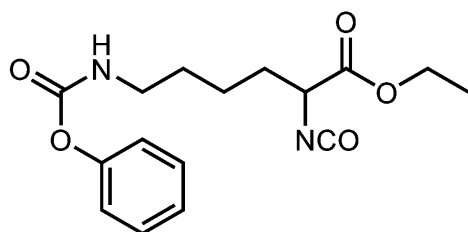
(III - 8a)



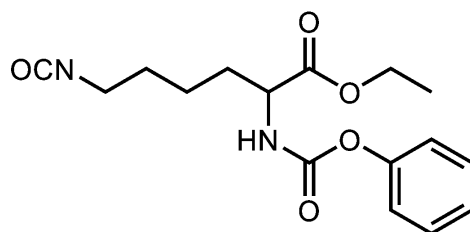
(III - 8b)

【 0 5 1 7】

【化 1 0 3】



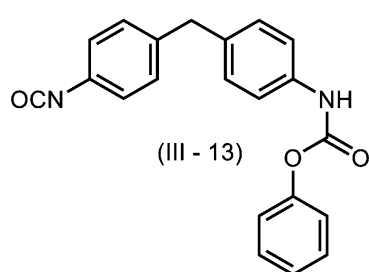
(III - 10a)



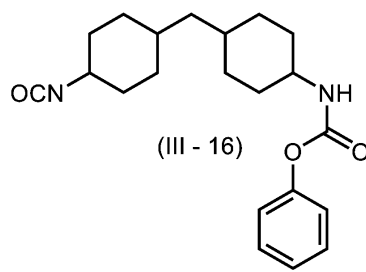
(III - 10b)

【 0 5 1 8】

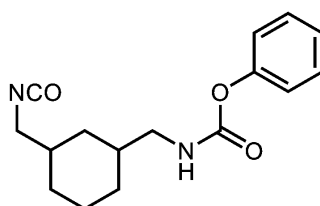
【化 1 0 4】



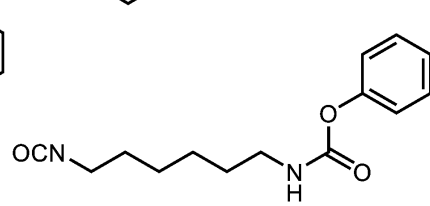
(III - 13)



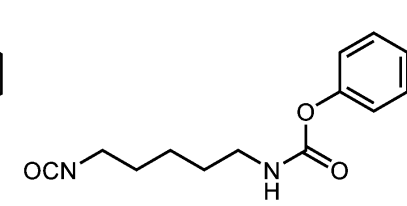
(III - 16)



(III - 19)



(III - 20)



(III - 21)

【 0 5 1 9】

10

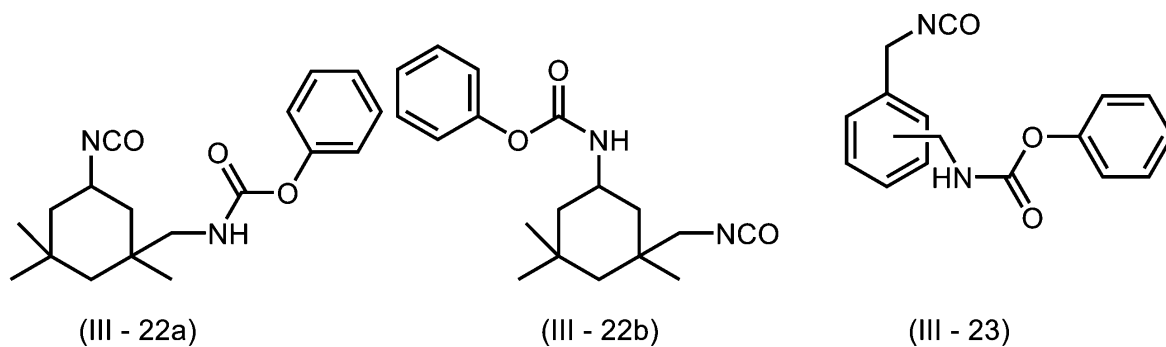
20

30

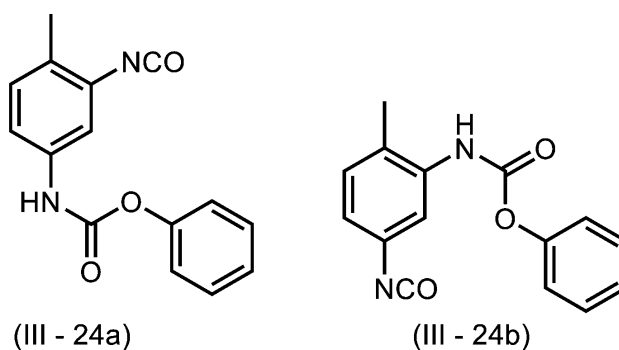
40

50

【化 1 0 5】



10



20

【 0 5 2 0】

(炭酸エステル (I V))

炭酸エステル (I V) としては、以下に示す化合物を用いた。

D P C : 炭酸ジフェニル

G A C : 炭酸ビス (2 - メトキシフェニル)

D P C P : 炭酸ビス (4 - クミルフェニル)

【 0 5 2 1】

得られた各イソシアネート組成物について、上述した保存試験を実施し、各評価を行った。結果を以下の各表に示す。

【 0 5 2 2】

30

40

50

【表 2】

イソアネート 組成物	組成								評価					
	イソアネート 化合物(II)		カルボニル 化合物(I)		カルバマート 化合物(III)		炭酸 エステル(IV)		(I) + (III) + (IV) 含有量 (質量 ppm)	製造 直後	保存試験後			
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量 ppm)	種類	含有量 (質量 ppm)	種類	含有量 (質量 ppm)		ハ ー ン 色 数	ハ ー ン 色 数	Δハ ー ン 色 数 (保存 前後)	変性量 (質量%)	
実施例1	A-a1	TTI	98	(I-1)	3.50E+00	(III-1)	3.20E+00	DPC	4.00E+00	1.10E+01	19	34	15	0.07
実施例2	A-a2	TTI	97	(I-1)	5.50E+00	(III-1)	4.70E+03	DPC	5.80E+02	5.30E+03	18	37	19	0.1
実施例3	A-a3	TTI	97	(I-1)	7.50E+03	(III-1)	4.20E+01	DPC	3.70E+00	7.50E+03	16	26	10	0.08
実施例4	A-a4	TTI	99	(I-1)	4.50E+03	(III-1)	2.50E+00	DPC	6.20E+03	1.10E+04	10	21	11	0.09
実施例5	A-a5	TTI	98	(I-1)	9.70E+03	(III-1)	9.60E+03	DPC	9.80E+03	2.90E+04	16	32	16	0.07
実施例6	A-a6	TTI	99	(I-1)	9.00E+03	(III-1)	1.00E+04	DPC	6.20E+03	2.50E+04	14	32	18	0.07
実施例7	A-a7	TTI	97	(I-1)	5.00E+03	(III-1)	1.20E+03	DPC	9.20E+03	1.50E+04	19	29	10	0.02
実施例8	A-a8	TTI	98	(I-1)	8.40E+03	(III-1)	9.10E+03	DPC	4.70E+03	2.20E+04	10	30	20	0.1
実施例9	A-a9	TTI	98	(I-1)	5.60E+03	(III-1)	9.00E+03	DPC	0.00E+00	1.50E+04	17	92	75	20
実施例10	A-a10	TTI	99	(I-1)	3.70E+03	(III-1)	0.00E+00	DPC	2.90E+03	6.70E+03	12	97	85	21
実施例11	A-a11	TTI	98	(I-2)	5.50E+00	(III-2)	6.00E+00	GAC	2.90E+00	1.40E+01	18	29	11	0.02
実施例12	A-a12	TTI	99	(I-2)	9.00E+00	(III-2)	8.30E+03	GAC	6.30E+03	1.50E+04	13	32	19	0.04
実施例13	A-a13	TTI	99	(I-2)	9.60E+02	(III-2)	9.40E+03	GAC	3.30E+00	1.00E+04	19	39	20	0.09
実施例14	A-a14	TTI	98	(I-2)	6.60E+03	(III-2)	4.50E+00	GAC	5.10E+03	1.20E+04	18	38	20	0.02
実施例15	A-a15	TTI	98	(I-2)	9.40E+03	(III-2)	9.30E+03	GAC	9.20E+03	2.80E+04	14	28	14	0.04
実施例16	A-a16	TTI	99	(I-2)	9.00E+03	(III-2)	2.00E+03	GAC	3.00E+03	1.40E+04	17	34	17	0.07
実施例17	A-a17	TTI	99	(I-2)	3.70E+03	(III-2)	5.20E+03	GAC	9.90E+03	1.90E+04	19	31	12	0.07
実施例18	A-a18	TTI	99	(I-2)	3.50E+03	(III-2)	8.90E+03	GAC	6.00E+03	1.80E+04	13	25	12	0.09
実施例19	A-a19	TTI	98	(I-2)	9.00E+03	(III-2)	6.40E+02	GAC	0.00E+00	9.60E+03	12	87	75	10
実施例20	A-a20	TTI	98	(I-2)	4.50E+02	(III-2)	0.00E+00	GAC	1.30E+03	1.80E+03	15	108	93	14

【0523】

10

20

30

40

50

【表 3】

イソアネート 組成物		組成						評価						
		イソアネート 化合物 (II)		カルボニル 化合物 (I)		カルバマート 化合物 (III)		炭酸 エステル (IV)		(I) + (III) + (IV) 含有量 (質量 ppm)		製造 直後	保存試験後	
		種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量 ppm)	種類	含有量 (質量 ppm)	種類	含有量 (質量 ppm)	ハ- ゼン 色数	ハ- ゼン 色数		Δハ- ゼン 色数 (保存 前後)	変性量 (質量%)
実施例21	A-a21	99	TTI	(I-3)	6.00E+00	(III-3)	2.90E+00	DPCP	3.00E+00	1.19E+01	13	24	11	0.01
実施例22	A-a22	99	TTI	(I-3)	8.50E+00	(III-3)	8.00E+03	DPCP	5.45E+03	1.35E+04	15	30	15	0.05
実施例23	A-a23	98	TTI	(I-3)	8.55E+02	(III-3)	8.50E+03	DPCP	2.50E+00	9.36E+03	18	34	16	0.07
実施例24	A-a24	99	TTI	(I-3)	6.02E+03	(III-3)	5.00E+00	DPCP	5.00E+03	1.10E+04	17	35	18	0.03
実施例25	A-a25	99	TTI	(I-3)	9.20E+03	(III-3)	9.00E+03	DPCP	9.40E+03	2.76E+04	12	24	12	0.05
実施例26	A-a26	99	TTI	(I-3)	8.50E+03	(III-3)	2.00E+03	DPCP	2.50E+03	1.30E+04	14	34	20	0.05
実施例27	A-a27	98	TTI	(I-3)	2.70E+03	(III-3)	4.50E+03	DPCP	9.50E+03	1.67E+04	13	25	12	0.04
実施例28	A-a28	99	TTI	(I-3)	4.00E+03	(III-3)	9.20E+03	DPCP	5.00E+03	1.82E+04	16	33	17	0.03

【 0 5 2 4 】

10

20

30

40

50

【表 4】

イソアネート 組成物		組成						評価						
		イソアネート 化合物(II)		カルボニル 化合物(I)		加バネート 化合物(III)		炭酸 エステル(IV)		(I) + (III) + (IV) 含有量 (質量 ppm)	製造 直後	保存試験後		
		種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量 ppm)	種類	含有量 (質量 ppm)	種類	含有量 (質量 ppm)			ハ ネ 色 数	ハ ネ 色 数	Δハ ネ 色 数 (保存 前後)
比較例1	A-b1	TTI	90	(I-1)	6.10E+03	(III-1)	8.10E+02	DPC	4.80E+03	1.20E+04	20	81	61	19
比較例2	A-b2	TTI	99	(I-1)	0.00E+00	(III-1)	4.60E+03	DPC	7.90E+03	1.30E+04	13	106	93	40
比較例3	A-b3	TTI	97	(I-1)	2.50E+04	(III-1)	7.40E+03	DPC	7.10E+02	3.30E+04	15	99	84	33
比較例4	A-b4	TTI	89	(I-2)	2.50E+02	(III-2)	3.10E+03	GAC	2.60E+03	6.00E+03	18	80	62	16
比較例5	A-b5	TTI	97	(I-2)	0.00E+00	(III-2)	3.10E+03	GAC	2.60E+03	5.70E+03	14	87	73	10
比較例6	A-b6	TTI	99	(I-2)	3.00E+04	(III-2)	6.40E+02	GAC	1.20E+02	3.10E+04	19	99	80	15

【 0 5 2 5 】

10

20

30

40

50

【表 5】

イソシアネート 組成物		組成						評価						
		イソシアネート 化合物(II)		カルボニル 化合物(I)		加ハメート 化合物(III)		炭酸 エステル(IV)		(I) + (III) + (IV) 含有量 (質量 ppm)	製造 直後	保存試験後		
				種類	含有量 (質量 ppm)	種類	含有量 (質量 ppm)	種類	含有量 (質量 ppm)			ハ ゼン 色数	△ハ ゼン 色数 (保存 前後)	変性量 (質量%)
実施例29	A-a29	LDI	98	(1-4)	5.50E+00	(111-4)	3.60E+00	DPC	4.40E+00	1.40E+01	15	30	15	0.04
実施例30	A-a30	LDI	97	(1-4)	3.00E+00	(111-4)	9.00E+03	DPC	6.70E+03	1.60E+04	11	26	15	0.02
実施例31	A-a31	LDI	99	(1-4)	9.10E+03	(111-4)	2.10E+03	DPC	2.50E+00	1.10E+04	19	38	19	0.04
実施例32	A-a32	LDI	98	(1-4)	1.60E+02	(111-4)	4.10E+00	DPC	7.30E+03	7.50E+03	14	33	19	0.08
実施例33	A-a33	LDI	97	(1-4)	9.80E+03	(111-4)	9.60E+03	DPC	9.10E+03	2.90E+04	12	22	10	0.04
実施例34	A-a34	LDI	99	(1-4)	9.70E+03	(111-4)	7.70E+02	DPC	2.50E+03	1.30E+04	17	37	20	0.04
実施例35	A-a35	LDI	97	(1-4)	5.20E+03	(111-4)	5.40E+03	DPC	9.60E+03	2.00E+04	17	32	15	0.1
実施例36	A-a36	LDI	97	(1-4)	8.30E+03	(111-4)	9.70E+03	DPC	5.60E+02	1.90E+04	10	23	13	0.03
実施例37	A-a37	LDI	99	(1-5)	2.50E+01	(111-5)	6.10E+02	GAC	1.50E+02	7.80E+02	15	28	13	0.02
実施例38	A-a38	LDI	97	(1-7)	2.50E+00	(111-7)	4.00E+00	DPC	3.00E+00	9.50E+00	11	28	17	0.1
実施例39	A-a39	LDI	99	(1-7)	2.10E+00	(111-7)	3.20E+03	DPC	4.70E+03	7.90E+03	19	34	15	0.07
実施例40	A-a40	LDI	97	(1-7)	3.40E+03	(111-7)	5.80E+03	DPC	3.30E+00	9.20E+03	15	31	16	0.02
実施例41	A-a41	LDI	99	(1-7)	5.10E+02	(111-7)	4.00E+00	DPC	6.00E+03	6.50E+03	10	22	12	0.07
実施例42	A-a42	LDI	99	(1-7)	9.50E+03	(111-7)	9.60E+03	DPC	9.10E+03	2.80E+04	13	24	11	0.05
実施例43	A-a43	LDI	99	(1-7)	9.10E+03	(111-7)	7.50E+03	DPC	3.10E+03	2.00E+04	15	27	12	0.08
実施例44	A-a44	LDI	98	(1-7)	6.60E+03	(111-7)	7.60E+02	DPC	9.70E+03	1.70E+04	15	27	12	0.07
実施例45	A-a45	LDI	98	(1-7)	7.20E+02	(111-7)	9.00E+03	DPC	7.60E+03	1.70E+04	10	20	10	0.03
実施例46	A-a46	LDI	99	(1-8)	1.50E+02	(111-8)	3.30E+03	GAC	2.20E+02	3.70E+03	12	22	10	0.05

【 0 5 2 6 】

10

20

30

40

50

【表 6】

イソシアネート 組成物	組成								評価					
	イソシアネート 化合物(II)		カルボニル 化合物(I)		カルバメート 化合物(III)		炭酸 エステル(IV)		製造 直後	保存試験後				
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量 ppm)	種類	含有量 (質量 ppm)	種類	含有量 (質量 ppm)		ハ ゼン 色数	Δハ ゼン 色数 (保存 前後)	変性量 (質量%)		
実施例47	A-a47	LDI-Et	97	(I-10)	2.10E+00	(III-10)	3.50E+00	DPC	3.20E+00	8.80E+00	12	22	10	0.05
実施例48	A-a48	LDI-Et	99	(I-10)	2.50E+00	(III-10)	3.20E+03	DPC	4.20E+03	7.40E+03	18	30	12	0.05
実施例49	A-a49	LDI-Et	97	(I-10)	3.40E+03	(III-10)	5.00E+03	DPC	2.50E+00	8.40E+03	16	31	15	0.04
実施例50	A-a50	LDI-Et	99	(I-10)	5.00E+02	(III-10)	5.00E+00	DPC	7.00E+03	7.51E+03	14	25	11	0.06
実施例51	A-a51	LDI-Et	99	(I-10)	9.20E+03	(III-10)	9.50E+03	DPC	9.20E+03	2.79E+04	12	25	13	0.03
実施例52	A-a52	LDI-Et	99	(I-10)	9.00E+03	(III-10)	7.00E+03	DPC	3.20E+03	1.92E+04	11	25	14	0.02
実施例53	A-a53	LDI-Et	98	(I-10)	6.50E+03	(III-10)	7.00E+02	DPC	9.00E+03	1.62E+04	12	24	12	0.01
実施例54	A-a54	LDI-Et	98	(I-10)	5.00E+02	(III-10)	9.00E+03	DPC	6.50E+03	1.60E+04	13	26	13	0.08
実施例55	A-a55	HDI	98	(I-20)	9.00E+03	(III-20)	3.50E+03	DPC	9.30E+03	2.20E+04	14	33	19	0.03
実施例56	A-a56	HMDI	97	(I-16)	8.70E+03	(III-16)	4.40E+02	DPC	9.70E+01	9.20E+03	13	26	13	0.07
実施例57	A-a57	HXDI	98	(I-19)	2.10E+03	(III-19)	5.40E+03	DPC	1.40E+03	8.90E+03	14	27	13	0.07
実施例58	A-a58	PDI	97	(I-21)	3.40E+03	(III-21)	1.30E+03	DPC	4.50E+03	9.20E+03	12	22	10	0.07
実施例59	A-a59	IPDI	98	(I-22)	1.40E+03	(III-22)	8.90E+03	DPC	1.80E+03	1.20E+04	11	23	12	0.06
実施例60	A-a60	XDI	99	(I-23)	7.60E+03	(III-23)	4.80E+03	DPC	6.00E+03	1.80E+04	20	36	16	0.08
実施例61	A-a61	MDI	98	(I-13)	8.50E+03	(III-13)	9.20E+03	DPC	6.30E+03	2.40E+04	22	36	14	0.05
実施例62	A-a62	TDI	99	(I-24)	7.00E+03	(III-24)	6.60E+03	DPC	5.50E+03	1.90E+04	25	38	13	0.05

【0527】

上記各表から、イソシアネート化合物(II)及びカルボニル化合物(I)を特定の量含有するイソシアネート組成物A-a1～A-a62(実施例1～62)では、着色が十分に抑制され、且つ、保存安定性に優れていた。

また、イソシアネート化合物(II)及びカルボニル化合物(I)に加えて、カルバメート化合物(III)及び炭酸エステル(IV)を更に含有するイソシアネート組成物A-a1～A-a8、A-a11～A-a18、及びA-a21～A-a62(実施例1～8、11～18、及び21～62)では、保存前後の色差の変化がより小さく、変性量もより少なく、保存安定性に特に優れていた。

10

20

30

40

50

一方、イソシアネート化合物（ⅠⅠ）の含有量がイソシアネート組成物の総質量に対して97質量%未満であるイソシアネート組成物A-b1及びA-b4（比較例1及び4）では、保存前後の色差の変化が大きく、変性量も多く、保存安定性が劣っていた。

また、カルボニル化合物（Ⅰ）を含まない、又は、カルボニル化合物（Ⅰ）の含有量がイソシアネート組成物の総質量に対して 1.0×10^4 質量ppm超であるイソシアネート組成物A-b2、A-b3、A-b5、及びA-b6（比較例2、3、5、及び6）では、保存前後の色差の変化が大きく、変性量も多く、保存安定性が劣っていた。

【産業上の利用可能性】

【0528】

本実施形態のカルボニル化合物及びその製造方法によれば、新規のカルボニル化合物を提供することができる。本実施形態のイソシアネート化合物の製造方法は、前記カルボニル化合物を用いる方法であり、イソシアネート化合物の製造時における副生成物の装置への固着を防ぎ、イソシアネート化合物の収率を向上することができる。

【0529】

また、本実施形態のイソシアネート組成物によれば、着色が十分に抑制され、且つ、保存安定性に優れたイソシアネート組成物を提供することができる。

【符号の説明】

【0530】

11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 41, 42, 43：ライン

A11, A21, A31, A41：コンデンサー

A32：リボイラー

101, 102, 103, 106, 107, 202, 204, 205, 302, 303, 402, 403：貯槽

104, 105, 201：バッフル付きSUS製反応容器

203, 301：多段蒸留塔

401：薄膜蒸留装置

10

20

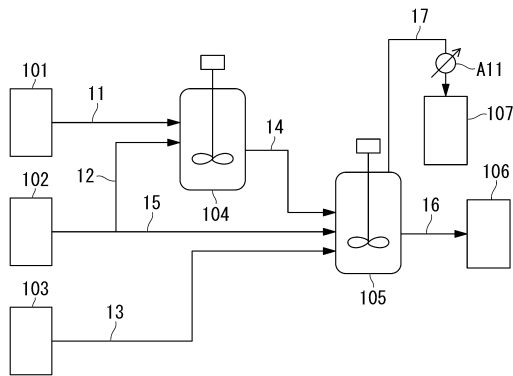
30

40

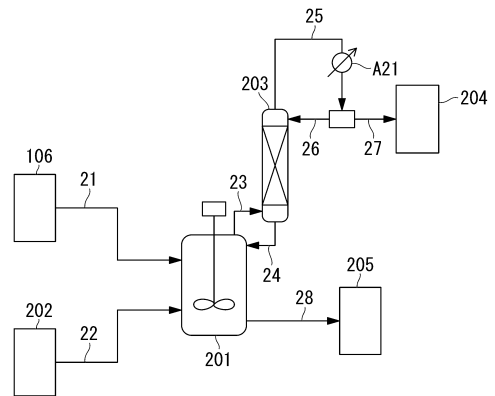
50

【図面】

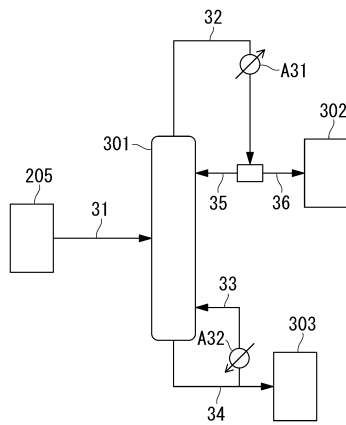
【図 1】



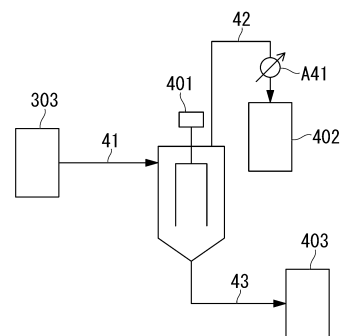
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

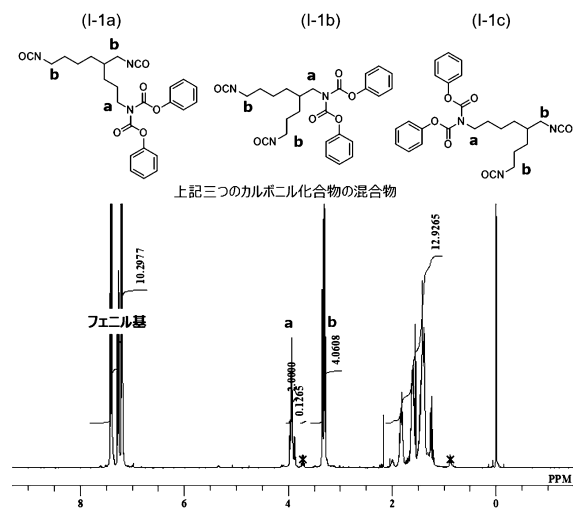
20

30

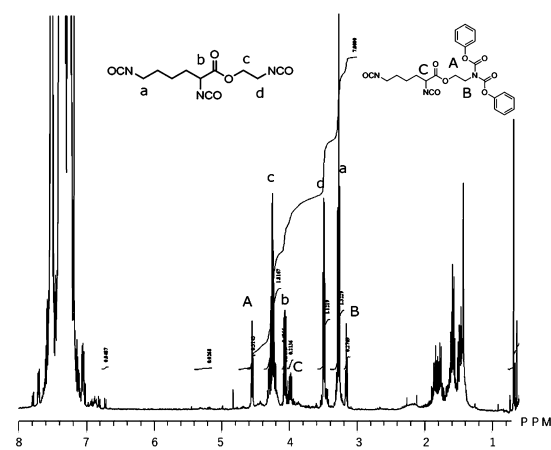
40

50

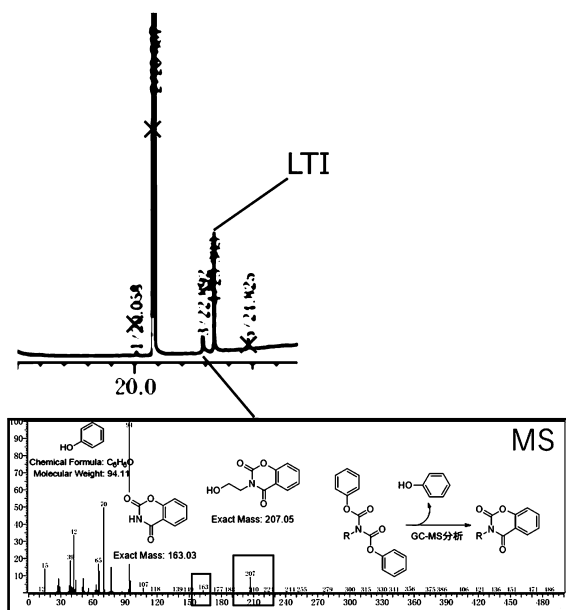
【図 5】



【図 6 A】



【図 6 B】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開２００３－００２８３４（ＪＰ，Ａ）
 特表２００８－５２６７６１（ＪＰ，Ａ）
 国際公開第２０１５／０３０１０６（ＷＯ，Ａ１）
 中国特許出願公開第１１２６６１９３０（ＣＮ，Ａ）
 中国特許出願公開第１１３０２４５６３（ＣＮ，Ａ）
 特開２００２－２２６８３８（ＪＰ，Ａ）
 Organic Letters, 2004年, 6(2), P.213-215
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)
- C 07 C 271／
 C 07 C 269／
 C A p l u s／REGISTRY (STN)