

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年9月11日(11.09.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/133247 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 269/04 (2006.01) C07C 271/24 (2006.01)
C07C 269/08 (2006.01) C07C 271/28 (2006.01)
C07C 271/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/053954
- (22) 国際出願日: 2015年2月13日(13.02.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-045037 2014年3月7日(07.03.2014) JP
- (71) 出願人: 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1-3-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 崔 準哲(CHOI, Jun-Chul); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 小野澤俊也(ONOZAWA, Shun-ya); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 深谷 訓久(FUKAYA, Norihisa); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 安田 弘之(YASUDA, Hiroyuki); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 奥山 尚一, 外(OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町2丁目13番5号赤坂エイトワンビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CARBAMIC ACID ESTER PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: カルバミン酸エステルの製造方法

(57) Abstract: Provided is an industrially advantageous carbamic acid ester production method whereby it becomes possible to produce a carbamic acid ester, such as an aromatic carbamic acid ester, with high yield and high selectivity without requiring the use of an organic halogen compound or a carbonate ester. That is, the present invention relates to a carbamic acid ester production method comprising reacting carbon dioxide, an amine and a metal alkoxide compound with one another.

(57) 要約: 有機ハロゲン化合物や炭酸エステルを用いずに、芳香族カルバミン酸エステルをはじめとするカルバミン酸エステルを高収率・高選択率で得ることができる、工業的に有利なカルバミン酸エステルの製造方法を提供する。すなわち本発明は、二酸化炭素とアミンと金属アルコキシド化合物とを反応させる、カルバミン酸エステルの製造方法に関する。



WO 2015/133247 A1

明 細 書

発明の名称：カルバミン酸エステルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二酸化炭素とアミンと金属アルコキシド化合物とを反応させてカルバミン酸エステルを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタンは、生活・建築資材、自動車部品、塗料などとして利用されている代表的な汎用ポリマーである。従来、ポリウレタンは、多官能性のイソシアネートを多官能性のアルコールと反応させることにより製造されている。イソシアネートはアミンとホスゲンから合成されるが、ホスゲンは猛毒であり、またホスゲンの反応では塩化水素が大量に副生するため、より環境負荷の低いイソシアネート合成法の開発が強く望まれていた。

[0003] ホスゲンを用いないイソシアネートの合成法としては、カルバミン酸エステルを熱分解する方法が有効とされている。このカルバミン酸エステルの合成法としては、（１）ニトロ化合物をアルコール存在下に一酸化炭素と反応させる方法（非特許文献１）、（２）アミンをアルコール存在下に一酸化炭素と反応させる方法（非特許文献１）、（３）アミン及び有機ハロゲン化合物と二酸化炭素を反応させる方法（非特許文献２）、（４）アミンを炭酸エステルと反応させる方法（非特許文献３）、（５）二酸化炭素とアミン及びアルコールとを脱水剤存在下に反応させる方法（非特許文献４）等が知られている。

[0004] しかしながら、上記（１）及び（２）の反応では、毒性ガスである一酸化炭素を加圧下で使用するため、製造設備の維持管理や作業員の安全確保に多大なコストと労力を要し、また、上記（３）の方法では、カルボニル源が環境に無害で毒性のない二酸化炭素ではあるが、カルバミン酸エステル一分子を合成するのに一分子の有機ハロゲン化物を消費し、かつ一分子のハロゲン化水素が副生するという欠点等があった。また、上記（４）の方法では、炭

酸エステルを別途合成する必要があるため多大なコストを要し、上記（５）の方法では、安価で取り扱いやすいアミン及びアルコールを用いることから、安全かつ簡易な設備でカルバミン酸エステルを得ることができるメリットを有するものの、スズ又はニッケル触媒を必要とするとともに、比較的高価な脱水剤を必要とする点で問題があり、また、この方法では芳香族アミンから芳香族カルバミン酸エステルを得ることはできなかった。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Dalton Transactions誌、2009年、6251頁

非特許文献2：Journal of Organic Chemistry誌、1995年、60巻、2820頁

非特許文献3：Angewandte Chemie International Edition誌、2010年、49巻、1286頁

非特許文献4：Chemical Communications誌、2001年、2238頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、従来の二酸化炭素とアミンを原料として用いるカルバミン酸エステルの合成における上記問題点を克服し、有機ハロゲン化合物や炭酸エステルを用いずに、芳香族カルバミン酸エステルをはじめとするカルバミン酸エステルを高収率・高選択率で得ることができる、工業的に有利なカルバミン酸エステルの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、アミン及び二酸化炭素を金属アルコキシド化合物の存在下で反応させることにより、高い収率および選択率でカルバミン酸エステルが得られることを見出した。そして、この反応により生じた残留液をアルコールと反応させることにより金属アルコキシド化合物が得られ、これを再び上記カルバミン酸エステルの合成反応に使用することができることも更に見出した。本発明

は、これらの知見に基づいてなされたものである。

[0008] すなわち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

〈1〉二酸化炭素とアミンと金属アルコキシド化合物とを反応させる工程を含む、カルバミン酸エステルの製造方法。

〈2〉前記アミンが下記一般式（I）で表される〈1〉に記載のカルバミン酸エステルの製造方法。

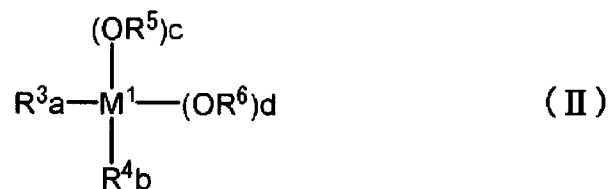
[化1]



（式中、 R^1 は炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキルスルホニル基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボニル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、炭化水素基で置換されていてもよいアミノ基、及びハロゲン原子よりなる群から選ばれる1以上の置換基で置換されていてもよい炭化水素基を、 R^2 は炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキルスルホニル基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボニル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、炭化水素基で置換されていてもよいアミノ基、及びハロゲン原子よりなる群から選ばれる1以上の置換基で置換されていてもよい炭化水素基又は水素を表す。）

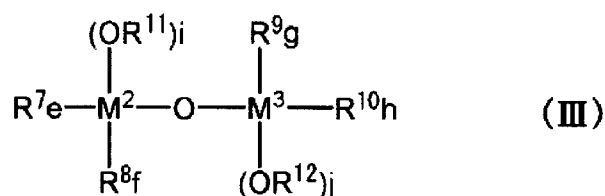
〈3〉前記金属アルコキシド化合物が下記一般式（II）で表される金属アルコキシド化合物及び下記一般式（III）で表わされる金属アルコキシド化合物よりなる群から選ばれる〈1〉に記載のカルバミン酸エステルの製造方法。

[化2]



(式中、 M^1 は周期律表第4族または第14族の金属原子を表す。 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一であってもよいし異なってもよい。 a 、 b 、 c 及び d は各々0～4の整数であり、 $a + b = 0 \sim 3$ 、 $c + d = 1 \sim 4$ 、 $a + b + c + d = 4$ である。)

[化3]



(式中、 M^2 及び M^3 は周期律表第4族または第14族の金属原子を表し、 M^2 及び M^3 は同一であってもよいし異なってもよい。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は同一であってもよいし異なってもよい。 e 、 f 、 g 及び h は各々0～2の整数であり、 i 及び j は各々1～3の整数であり、 $e + f = 0 \sim 2$ 、 $g + h = 0 \sim 2$ 、 $e + f + i = 3$ 、 $g + h + j = 3$ である。)

〈4〉二酸化炭素とアミンと金属アルコキシド化合物とを反応させ、カルバミン酸エステルを含有する反応混合物を生成させる工程と、

前記反応混合物からカルバミン酸エステルを分離して残留液を得る工程と、

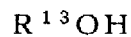
前記残留液をアルコールと反応させて、金属アルコキシド化合物を再生する工程と、

二酸化炭素とアミンと前記再生した金属アルコキシド化合物とを反応させる工程と

を含む、〈1〉に記載のカルバミン酸エステルの製造方法。

〈5〉前記アルコールが下記一般式(IV)で表される〈4〉に記載のカルバミン酸エステルの製造方法。

[化4]



(IV)

(式中、 R^{13} は炭化水素基を表す。)

〈6〉前記残留液が金属－酸素結合または金属－窒素結合を有する周期律表第4族または第14族の金属化合物を含むものである〈4〉に記載のカルバミン酸エステルの製造方法。

〈7〉前記金属アルコキシド化合物を得る工程において、生成する水を反応系から除去しながら前記残留液とアルコールとの反応を行う〈4〉に記載のカルバミン酸エステルの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明方法によれば、ポリウレタンの原料等として有用なカルバミン酸エステルを、二酸化炭素とアミン及び金属アルコキシド化合物を反応させることにより、高収率、高選択率で得ることができる。

また、上記反応により生じる反応残留液をアルコールと反応させることにより、上記反応に使用し得る金属アルコキシド化合物を得ることもできる。

このように、本発明方法は、原料として、環境に無害で毒性のない二酸化炭素、安価で取扱い易いアミン及び、簡便かつ効率よく反応系から再生・循環利用することのできる金属アルコキシド化合物を用いることから、安全かつ簡易な設備でカルバミン酸エステルを得ることができ、工業的に極めて有利な方法といえることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のカルバミン酸エステルの製造方法は、二酸化炭素とアミンと金属アルコキシド化合物とを反応させる工程を少なくとも含むものである。本製造方法により得られるカルバミン酸エステルは好ましくはN－置換カルバミン酸エステルである。また、得られるカルバミン酸エステルは好ましくは脂肪族カルバミン酸エステル、脂環族カルバミン酸エステル、又は芳香族カル

バミン酸エステルであり、より好ましくは芳香族カルバミン酸エステルである。また、得られるカルバミン酸エステルは好ましくはモノカルバミン酸エステル又はジカルバミン酸エステルである。なお工業的にはジカルバミン酸エステル、特に芳香族ジカルバミン酸エステルが有利である。具体的には、本製造方法により得られるカルバミン酸エステルとしては、例えば、N-ブチルカルバミン酸メチル、N-ブチルカルバミン酸エチル、N-ブチルカルバミン酸プロピル、N-ブチルカルバミン酸ブチル、N-ブチルカルバミン酸ペンチル、N-ブチルカルバミン酸ヘキシル、N-ブチルカルバミン酸シクロヘキシル、N-tert-ブチルカルバミン酸メチル、N-tert-ブチルカルバミン酸エチル、N-tert-ブチルカルバミン酸プロピル、N-tert-ブチルカルバミン酸ブチル、N-tert-ブチルカルバミン酸ペンチル、N-tert-ブチルカルバミン酸ヘキシル、N-tert-ブチルカルバミン酸シクロヘキシル、N-ペンチルカルバミン酸メチル、N-ペンチルカルバミン酸エチル、N-ペンチルカルバミン酸プロピル、N-ペンチルカルバミン酸ブチル、N-ペンチルカルバミン酸ペンチル、N-ペンチルカルバミン酸ヘキシル、N-ペンチルカルバミン酸シクロヘキシル、N-ヘキシルカルバミン酸メチル、N-ヘキシルカルバミン酸エチル、N-ヘキシルカルバミン酸プロピル、N-ヘキシルカルバミン酸ブチル、N-ヘキシルカルバミン酸ペンチル、N-ヘキシルカルバミン酸ヘキシル、N-ヘキシルカルバミン酸シクロヘキシル、N-シクロヘキシルカルバミン酸メチル、N-シクロヘキシルカルバミン酸エチル、N-シクロヘキシルカルバミン酸プロピル、N-シクロヘキシルカルバミン酸ブチル、N-シクロヘキシルカルバミン酸ペンチル、N-シクロヘキシルカルバミン酸ヘキシル、N-シクロヘキシルカルバミン酸シクロヘキシル、N-フェニルカルバミン酸メチル、N-フェニルカルバミン酸エチル、N-フェニルカルバミン酸プロピル、N-フェニルカルバミン酸ブチル、N-フェニルカルバミン酸ペンチル、N-フェニルカルバミン酸ヘキシル、N-フェニルカルバミン酸シクロヘキシル、N-トリルカルバミン酸メチル（各異性体）、N-トリルカルバミン酸エチル（各異性体）、N-トリルカルバ

ミン酸プロピル（各異性体）、N-トリルカルバミン酸ブチル（各異性体）、N-トリルカルバミン酸ペンチル（各異性体）、N-トリルカルバミン酸ヘキシル（各異性体）、N-フェニルカルバミン酸シクロヘキシル（各異性体）、N-（フルオロフェニル）カルバミン酸メチル（各異性体）、N-（フルオロフェニル）カルバミン酸エチル（各異性体）、N-（フルオロフェニル）カルバミン酸プロピル（各異性体）、N-（フルオロフェニル）カルバミン酸ブチル（各異性体）、N-（フルオロフェニル）カルバミン酸ペンチル（各異性体）、N-（フルオロフェニル）カルバミン酸ヘキシル（各異性体）、N-（フルオロフェニル）カルバミン酸シクロヘキシル（各異性体）、N-（クロロフェニル）カルバミン酸メチル（各異性体）、N-（クロロフェニル）カルバミン酸エチル（各異性体）、N-（クロロフェニル）カルバミン酸プロピル（各異性体）、N-（クロロフェニル）カルバミン酸ブチル（各異性体）、N-（クロロフェニル）カルバミン酸ペンチル（各異性体）、N-（クロロフェニル）カルバミン酸ヘキシル（各異性体）、N-（ブロモフェニル）カルバミン酸シクロヘキシル（各異性体）、N-（ブロモフェニル）カルバミン酸メチル（各異性体）、N-（ブロモフェニル）カルバミン酸エチル（各異性体）、N-（ブロモフェニル）カルバミン酸プロピル（各異性体）、N-（ブロモフェニル）カルバミン酸ブチル（各異性体）、N-（ブロモフェニル）カルバミン酸ペンチル（各異性体）、N-（ブロモフェニル）カルバミン酸ヘキシル（各異性体）、N-（ブロモフェニル）カルバミン酸シクロヘキシル（各異性体）、N-（ヨードフェニル）カルバミン酸メチル（各異性体）、N-（ヨードフェニル）カルバミン酸エチル（各異性体）、N-（ヨードフェニル）カルバミン酸プロピル（各異性体）、N-（ヨードフェニル）カルバミン酸ブチル（各異性体）、N-（ヨードフェニル）カルバミン酸ペンチル（各異性体）、N-（ヨードフェニル）カルバミン酸ヘキシル（各異性体）、N-（ヨードフェニル）カルバミン酸シクロヘキシル（各異性体）、N-（ニトロフェニル）カルバミン酸メチル（各異性体）、N-（ニトロフェニル）カルバミン酸エチル（各異性体）、N-

(ニトロフェニル) カルバミン酸プロピル (各異性体)、N-(ニトロフェニル) カルバミン酸ブチル (各異性体)、N-(ニトロフェニル) カルバミン酸ペンチル (各異性体)、N-(ニトロフェニル) カルバミン酸ヘキシル (各異性体)、N-(ニトロフェニル) カルバミン酸シクロヘキシル (各異性体)、N-(トリフルオロメチルフェニル) カルバミン酸メチル (各異性体)、N-(トリフルオロメチルフェニル) カルバミン酸エチル (各異性体)、N-(トリフルオロメチルフェニル) カルバミン酸プロピル (各異性体)、N-(トリフルオロメチルフェニル) カルバミン酸ブチル (各異性体)、N-(トリフルオロメチルフェニル) カルバミン酸ペンチル (各異性体)、N-(トリフルオロメチルフェニル) カルバミン酸ヘキシル (各異性体)、N-(トリフルオロメチルフェニル) カルバミン酸シクロヘキシル (各異性体)、N-(メトキシフェニル) カルバミン酸メチル (各異性体)、N-(メトキシフェニル) カルバミン酸エチル (各異性体)、N-(メトキシフェニル) カルバミン酸プロピル (各異性体)、N-(メトキシフェニル) カルバミン酸ブチル (各異性体)、N-(メトキシフェニル) カルバミン酸ペンチル (各異性体)、N-(メトキシフェニル) カルバミン酸ヘキシル (各異性体)、N-(メトキシフェニル) カルバミン酸シクロヘキシル (各異性体)、N, N'-ヘキサンジイルージカルバミン酸ージメチルエステル、N, N'-ヘキサンジイルージカルバミン酸ージエチルエステル、N, N'-ヘキサンジイルージカルバミン酸ージブチルエステル (各異性体)、N, N'-ヘキサンジイルージカルバミン酸ージペンチルエステル (各異性体)、N, N'-ヘキサンジイルージカルバミン酸ージヘキシルエステル (各異性体)、N, N'-ヘキサンジイルージカルバミン酸ージシクロヘキシルエステル、ジメチル-4, 4'-メチレンージシクロヘキシルカルバメート、ジエチル-4, 4'-メチレンージシクロヘキシルカルバメート、ジプロピル-4, 4'-メチレンージシクロヘキシルカルバメート (各異性体)、ジブチル-4, 4'-メチレンージシクロヘキシルカルバメート (各異性体)、ジペンチル-4, 4'-メチレンージシクロヘキシルカルバメート (各異性体)

体)、ジヘキシル-4, 4'-メチレン-ジシクロヘキシルカルバメート (各異性体)、ジシクロヘキシル-4, 4'-メチレン-ジシクロヘキシルカルバメート (各異性体)、3-(メトキシカルボニルアミノ-メチル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸メチルエステル、3-(エトキシカルボニルアミノ-メチル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸エチルエステル、3-(プロピルオキシカルボニルアミノ-メチル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸プロピルエステル (各異性体)、3-(ブチルオキシカルボニルアミノ-メチル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸ブチルエステル (各異性体)、3-(ペンチルオキシカルボニルアミノ-メチル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸ペンチルエステル (各異性体)、3-(ヘキシルオキシカルボニルアミノ-メチル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸ヘキシルエステル (各異性体)、3-(オクチルオキシカルボニルアミノ-メチル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸シクロヘキシルエステル (各異性体)、トルエン-ジカルバミン酸-ジメチルエステル (各異性体)、トルエン-ジカルバミン酸-ジエチルエステル (各異性体)、トルエン-ジカルバミン酸-ジプロピルエステル (各異性体)、トルエン-ジカルバミン酸-ジブチルエステル (各異性体)、トルエン-ジカルバミン酸-ジペンチルエステル (各異性体)、トルエン-ジカルバミン酸-ジヘキシルエステル (各異性体)、トルエン-ジカルバミン酸-ジシクロヘキシルエステル (各異性体)、N, N'-(4, 4'-メタンジイル-ジフェニル)-ジカルバミン酸-ジメチルエステル、N, N'-(4, 4'-メタンジイル-ジフェニル)-ジカルバミン酸-ジエチルエステル、N, N'-(4, 4'-メタンジイル-ジフェニル)-ジカルバミン酸-ジプロピルエステル、N, N'-(4, 4'-メタンジイル-ジフェニル)-ジカルバミン酸-ジブチルエステル、N, N'-(4, 4'-メタンジイル-ジフェニル)-ジカルバミン酸-ジペンチルエステル、N, N'-(4, 4'-メタンジイル-ジフェニル)-ジカルバミン酸-ジヘ

キシルエステル、N, N' - (4, 4' -メタンジイルージフェニル) - ジカルバミン酸 - ジシクロヘキシルエステル等が例示される。

[0011] 上記のカルバミン酸エステル生成反応に用いられるアミンは、好ましくは脂肪族アミン、脂環族アミン、又は芳香族アミンであり、より好ましくは芳香族アミンである。また、使用するアミンは好ましくは1級アミン又は2級アミンであり、より好ましくは1級アミンである。また、使用するアミンは好ましくはモノアミン又はジアミンである。なお工業的にはジアミン、特に芳香族ジアミンの使用が有利である。使用するアミンは、好ましくは下記一般式 (I) で表わされる。

[化5]



(式 (I) 中: R¹は炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキルスルホニル基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボニル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、炭素数1～20の炭化水素基 (例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基) で置換されていてもよいアミノ基、及びハロゲン原子よりなる群から選ばれる1以上の置換基で置換されていてもよい、炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20の炭化水素基 (例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基) を表し、R²は炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキルスルホニル基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボニル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、炭素数1～20の炭化水素基 (例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基) で置換されていてもよいアミノ基、及びハロゲン原子よりなる群から選ばれる1以上の置換基で置換されていてもよい、炭素数1～30

、好ましくは炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基（例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基）又は水素を表す。）

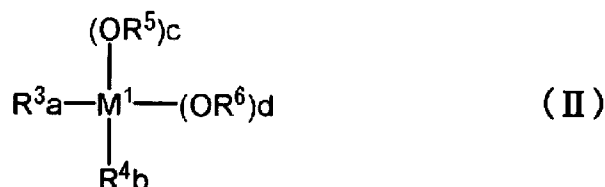
上記ハロゲン原子は、F、Cl、Br 及び I から選ばれるハロゲン原子である。好ましくは R¹は置換されていてもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 3 ～ 24 のシクロアルキル基、又は炭素数 6 ～ 30 のアリール基であり、より好ましくはアリール基であり、R²は水素である。好ましいアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が例示される。

[0012] このようなアミンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、アニリン、アミノトルエン（各異性体）、クロロアニリン（各異性体）、ブromoアニリン（各異性体）、ヨードアニリン（各異性体）、シアノアニリン（各異性体）、ニトロアニリン（各異性体）、トリフルオロメチルアニリン（各異性体）、メトキシアニリン（各異性体）、ジメチルアニリン（各異性体）、ジエチルアニリン（各異性体）、ジプロピルアニリン（各異性体）、アミノナフタレン（各異性体）、アミノメチルナフタレン（各異性体）、ジメチルナフチルアミン（各異性体）、トリメチルナフチルアミン（各異性体）、ジアミノベンゼン（各異性体）、ジアミノトルエン（各異性体）、メチレンジアニリン（各異性体）、ジアミノメシチレン（各異性体）、ジアミノビフェニル（各異性体）、ジアミノジベンジル（各異性体）、ビス（アミノフェニル）プロパン（各異性体）、ビス（アミノフェニル）エーテル（各異性体）、ビス（アミノフェノキシエタン）（各異性体）、ジアミノキシレン（各異性体）、ジアミノアニソール（各異性体）、ジアミノフェネトール（各異性体）、ジアミノナフタレン（各異性体）、ジアミノ-メチルベンゼン（各異性体）、ジアミノ-メチルピリジン（各異性体）、ジアミノ-メチルナフタレン（各異性体）エチレンジアミン、ジアミノプロパン（各異性体）、ジアミノブタン（各異性体）、ジアミノペンタン（各異性体）、ジアミノヘキサン（各異性体）

、ジアミノデカン（各異性体）、トリアミノヘキサン（各異性体）、トリアミノノナン（各異性体）、トリアミノデカン（各異性体）、ジアミノシクロブタン（各異性体）、ジアミノシクロヘキサン（各異性体）、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン（シスおよび／またはトランス体）、メチレンビス（シクロヘキシルアミン）（各異性体）等が例示される。

[0013] 上記のカルバミン酸エステル生成反応に用いられる金属アルコキシド化合物は、好ましくは下記一般式（II）で表わされる金属アルコキシド化合物及び下記一般式（III）で表わされる金属アルコキシド化合物から選ばれる。中でも下記一般式（II）で表わされる金属アルコキシド化合物が好ましい。本反応において金属アルコキシド化合物は反応剤として用いられる。

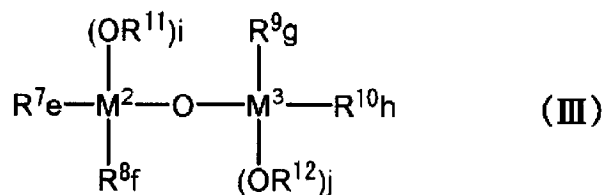
[0014] [化6]



（式（II）中：R³、R⁴、R⁵及びR⁶は同一であってもよいし異なってもよい、直鎖状あるいは分岐状の炭素数1～14のアルキル基、炭素数5～14のシクロアルキル基、直鎖状あるいは分岐状の炭素数2～12のアルケニル基、炭素数6～19のアリール基又は、炭素数7～20のアラルキル基を示す。中でも、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は同一であってもよいし異なってもよい直鎖状あるいは分岐状の炭素数1～4のアルキル基が好ましい。a及びbは各々0～2の整数であり、a+b=0～3、c及びdは各々0～4の整数であり、c+d=1～4、a+b+c+d=4である。好ましくは、a+b=0～2、c+d=2～4である。）

[0015]

[化7]



(式 (III) 中 : M^2 及び M^3 は同一であってもよいし異なってもよい。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は同一であってもよいし異なってもよい、直鎖状あるいは分岐状の炭素数 1 ~ 14 のアルキル基、炭素数 5 ~ 14 のシクロアルキル基、直鎖状あるいは分岐状の炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 19 のアリール基又は、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を示す。
 $e + f = 0 \sim 2$ 、 $g + h = 0 \sim 2$ 、 i 及び j は同一であってもよいし異なってもよく、1 ~ 3 の整数であり、 $e + f + i = 3$ 、 $g + h + j = 3$ である。)

[0016] このような金属アルコキシド化合物において、一般式 (II) の M^1 及び一般式 (III) の M^2 、 M^3 は、周期律表第 4 族または第 14 族に含まれる金属であれば特に制限はないが、チタン、スズ及びジルコニウムが好ましく、安全性や収率、再生利用等の観点から特にチタンがより好ましい。

[0017] 一般式 (II) で示される金属アルコキシド化合物としては、特に制限はないが、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラ-*t*-ブトキシチタン、テトラペンチルオキシチタン、テトラヘキシルオキシチタン、テトラメトキシスズ、テトラエトキシスズ、テトラプロポキシスズ、テトラブトキシスズ、テトラペンチルオキシスズ、テトラヘキシルオキシスズ、テトラ-2-エチル-1-ヘキシルオキシスズ、ジメトキシジエトキシスズ、ジメチルスズ-ジメトキシド、ジメチルスズ-ジエトキシド、ジメチルスズ-メトキシド- (2-エチル-1-ヘキシルオキシド)、ジメチルスズ-ジペンチルオキシド、ジメチルスズ-ジヘキシルオキシド、ジメチルスズ-ジシクロヘキシルオキシド、ジメチルスズ-ジ-

2-エチル-1-ヘキシルオキシド)、ジメチルスズジープロペニルオキシド、メチルブチルスズジーマトキシド、メチルブチルジエトキシド、メチルブチルスズジープロポキシド、メチルブチルスズジ-(2-エチル-1-ブトキシド)、メチルブチルスズジープンチルオキシド、メチルブチルスズジ-ヘキシルオキシド、メチルブチルスズジ-シクロヘキシルオキシド、メチルブチルスズジ-(2-エチル-1-ヘキシルオキシド)、メチルブチルスズジープロペニルオキシド、メチルブチルスズジ-ベンジルオキシド、メチル(2-エチル-ヘキシル)スズジーマトキシド、メチル(2-エチル-ヘキシル)スズジエトキシド、メチル(2-エチル-ヘキシル)スズジーマトキシド-(2-エチル-1-ヘキシルオキシド)、メチル(2-エチル-ヘキシル)スズジープロポキシド、メチル(2-エチル-ヘキシル)スズジ-ブトキシド、メチル(2-エチル-ヘキシル)スズジ-(2-エチル-1-ブトキシド)、メチル(2-エチル-ヘキシル)スズジープンチルオキシド、メチル(2-エチル-ヘキシル)スズジ-ヘキシルオキシド、メチル(2-エチル-ヘキシル)スズジ-シクロヘキシルオキシド、メチル(2-エチル-ヘキシル)スズジ-(2-エチル-1-ヘキシルオキシド)、メチル(2-エチル-ヘキシル)スズジープロペニルオキシド、メチル(2-エチル-ヘキシル)スズジ-ベンジルオキシド、ブチル(2-エチル-ヘキシル)スズジーマトキシド、ブチル(2-エチル-ヘキシル)スズジエトキシド、ブチル(2-エチル-ヘキシル)スズジーマトキシド-(2-エチル-1-ヘキシルオキシド)、ブチル(2-エチル-ヘキシル)スズジープロポキシド、ブチル(2-エチル-ヘキシル)スズジ-ブトキシド、ブチル(2-エチル-ヘキシル)スズジ-(2-エチル-1-ブトキシド)、ブチル(2-エチル-ヘキシル)スズジープンチルオキシド、ブチル(2-エチル-ヘキシル)スズジ-ヘキシルオキシド、ブチル(2-エチル-ヘキシル)スズジ-シクロヘキシルオキシド、ブチル(2-エチル-ヘキシル)スズジ-(2-エチル-1-ヘキシルオキシド)、ブチル(2-エチル-ヘキシル)スズ-

ジープロペニルオキシド、ブチル（２－エチルーヘキシル）スズージーベンジルオキシド、ジ－ｎ－ブチルスズージーメトキシド、ジ－ｎ－ブチルスズーメトキシド（２－エチルー１－ヘキシルオキシド）、ジ－ｎ－ブチルスズージープロポキシド、ジ－ｎ－ブチルスズージープトキシド、ジ－ｎ－ブチルスズージー（２－エチルー１－ヘキシルオキシド）、ジ－ｎ－ブチルスズージーヘキシルオキシド、ジ－ｎ－ブチルスズージー（２－エチルー１－ヘキシルオキシド）、ジ－ｎ－ブチルスズージーベンジルオキシド、ジ－ｔ－ブチルスズージーメトキシド、ジ－ｔ－ブチルスズージープロポキシド、ジ－ｔ－ブチルスズージープトキシド、ジ－ｔ－ブチルスズージーヘキシルオキシド、ジ－ｔ－ブチルスズージーシクロオキシド、ジ－ｔ－ブチルスズージープロペニルオキシド、ジ－ｔ－ブチルスズージーベンジルオキシド、ジ－フェニルスズージーメトキシド、ジ－フェニルスズーメトキシド（２－エチルー１－ヘキシルオキシド）、ジ－フェニルスズージープロポキシド、ジ－フェニルスズージープトキシド、ジ－フェニルスズージー（２－エチルー１－ヘキシルオキシド）、ジ－フェニルスズージーペンチルオキシド、ジ－フェニルスズージーヘキシルオキシド、ジ－フェニルスズージー（２－エチルー１－ヘキシルオキシド）、ジ－フェニルスズージーシクロヘキシルオキシド、ジ－フェニルスズージープロペニルオキシド、ジ－フェニルスズージーベンジルオキシドなどが挙げられる。

- [0018] 一般式（III）で表わされる金属アルコキシド化合物としては、特に制限がないが、例えば、１，１，３，３－テトラブチルー１，３－ジースタンオキシド、１，１，３，３－テトラブチルー１－（メトキシ）－３－（２－エチルー１－ヘキシルオキシ）－ジースタンオキサンの、１，１，３，３－テトラブチルー１，３－ジ－エトキシ－ジースタンオキサンの、１，１，３，３－テトラブチルー１，３－ジ－（２－エチルー１－ヘキシルオキシ）－ジースタンオキサンの、１，１，３，３－テトラブチルー１，３－ジープロポキシ－ジースタンオキサンの、１，１，３，３－テトラブチルー１，３－ジ－ペンチルオキシ－ジースタンオキサンの、１，１，３，３－テトラブチルー１，３－ジ

ーヘキシルオキシージースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチルー1, 3-ジ- (2-エチルー1-ヘキシルオキシ) -ジースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチルー1, 3-ジ-シクロヘキシルオキシージースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチルー1, 3-ジ-ベンジルオキシージースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチルー1, 3-ジ-メトキシージースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラブチルー1, 3-ジ-エトキシージースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー1, 3-ジ-メトキシージースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー1, 3-ジ-エトキシージースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー1, 3-ジ-ブトキシージースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー1, 3-ジ- (2-エチルー1-ブトキシ) -ジースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー1, 3-ジ-プロポキシージースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー1, 3-ジ-ペンチルオキシージースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー1, 3-ジ-ヘキシルオキシージースタンオキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニルー1, 3-ジ-シクロヘキシル-ジースタンオキサンのようなアルコキシジースタンオキサン、アラルキルオキシジースタンオキサンなどが挙げられる。

[0019] 上記のカルバミン酸エステル生成反応は、その反応方法に特に制限はないが、例えばアミン及び金属アルコキシド化合物を仕込んだ反応装置に二酸化炭素を充填させることにより行うことができる。アミン及び金属アルコキシド化合物の使用量に特に制限はなく、使用する原料の種類などにより異なるが、アミンの使用量1モル当量に対し、金属アルコキシド化合物の使用量は例えば1/4モル当量以上、好ましくは1/3モル当量以上、より好ましくは1/2モル当量以上、更に好ましくは1モル当量以上である（上限に特に制限はないが好ましくは10モル当量以下である）。

[0020] 上記のカルバミン酸エステル生成反応の反応温度は特に制限はないが、反応を十分に進行させ、かつウレア等の副生成物の生成を抑制する観点から、

例えば室温～300℃、好ましくは100～200℃であり、より好ましくは130～200℃、更に好ましくは150～180℃である。反応圧力は特に制限なく、反応に使用する耐圧装置の製造コストなどによって定められるが、通常1～1000気圧、好ましくは5～500気圧、更に好ましくは10～100気圧である。具体的には、例えば1～100MPa、好ましくは2～50MPa、より好ましくは3～20MPaである。上記のカルバミン酸エステル生成反応は従来の反応に比べ比較的低压でも反応を進行させることができる。反応時間は用いる原料であるアミンや金属アルコキシド化合物の種類、反応温度、反応圧力など諸条件により異なるが、0.1～24時間で充分である。具体的には、反応を十分に進行させ、かつウレア等の副生成物の生成を抑制する観点から、例えば10分～2時間、好ましくは10～60分である。

[0021] また、上記のカルバミン酸エステル生成反応は無溶媒でもよいが、反応を阻害しないような溶媒を用いることもできる。このような溶媒としては、例えば、炭化水素類、エーテル類などが挙げられ、具体的には、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、アセトニトリル、ジクロロメタンなどが例示される。上記のカルバミン酸エステル生成反応では、反応を十分進行させる観点から、アルコール（メタノール、エタノール等）以外の溶媒を使用することが好ましい。

[0022] 上記のように二酸化炭素とアミンと金属アルコキシド化合物とを反応させることにより、一段階で、かつウレア等の副生成物の生成は少なく、カルバミン酸エステルを高収率、高選択率で得ることができる。また、上記のカルバミン酸エステル生成反応で使用した使用済み金属アルコキシド化合物は再生することができ、再生した金属アルコキシド化合物は、新たなカルバミン酸エステル生成反応に再利用することができる。よって、本発明のカルバミン酸エステルの製造方法は、金属アルコキシド化合物を再生し再利用する工程を更に含んでいてもよい。具体的には、本製造方法は、二酸化炭素とアミンと金属アルコキシド化合物とを反応させてカルバミン酸エステルを含有す

る反応混合物を生成させる工程と、反応混合物からカルバミン酸エステルを分離して残留液を得る工程と、残留液をアルコールと反応させて金属アルコキシド化合物を再生する工程と、二酸化炭素とアミンと再生した金属アルコキシド化合物とを反応させる工程とを含むものであってもよい。

[0023] より具体的には、例えば以下の（イ）～（ニ）の工程によりカルバミン酸エステルを再生し再利用することができる。好ましくは（イ）～（ニ）の工程を2回以上連続的に繰り返すことでカルバミン酸エステルを連続的に得ることができ、工業的にも有利である。

（イ）二酸化炭素とアミン及び金属アルコキシド化合物とを反応させ、カルバミン酸エステルを含有する反応混合物を生成させる工程。

（ロ）反応混合物からカルバミン酸エステルを分離して残留液を得る工程。

（ハ）残留液をアルコールと反応させて、金属アルコキシド化合物を得る工程。

（ニ）工程（ハ）で得られた金属アルコキシド化合物を工程（イ）へ循環する工程。

[0024] 上記の反応は、次式で表わすことができる。

（１） CO_2 + アミン + 金属アルコキシド化合物
 $\rightarrow$ 使用済み金属アルコキシド化合物 + カルバミン酸エステル

（２）使用済み金属アルコキシド化合物 + アルコール
 $\rightarrow$ 金属アルコキシド化合物 + 水

（３）（２）の金属アルコキシド化合物 $\rightarrow$ （１）に循環使用

金属アルコキシド化合物を再生、再利用する場合、上記式に示すようにプロセス全体として消費されるのは CO_2 、アミン、アルコールのみであり、また目的物以外の生成物は主に水のみであり、環境面、経済面で有利である。

[0025] （イ）の工程は、二酸化炭素とアミン及び金属アルコキシド化合物とを反応させて、カルバミン酸エステルを含有する反応混合物を生成させる工程である。反応方法、反応条件等は上記した通りである。

[0026] (ロ)の工程は、(イ)の反応工程で得られるカルバミン酸エステルと使用済み金属アルコキシド化合物を含む反応混合物から、目的生成物であるカルバミン酸エステルと使用済み金属アルコキシド化合物を含む残留液を分離するものである。この分離操作は従来公知の方法、たとえば蒸留等の手段によって行われる。

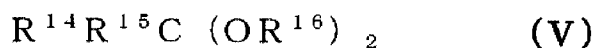
[0027] (ハ)の工程は、残留液から金属アルコキシド化合物を得る工程である。
この工程は、使用済み金属アルコキシド化合物をアルコールと反応させることからなる。

本発明の製造方法においては、金属アルコキシド化合物（金属－酸素－炭素結合）が二酸化炭素及びアミンと量論的に反応してカルバミン酸エステルが生成し、金属アルコキシド化合物は金属－酸素結合をもつ化合物、例えば金属ヒドロキシドあるいは金属オキシドなど、あるいは金属－窒素結合をもつ化合物、例えば原料アミンが金属に結合した金属アミドなどに変化する。すなわち使用済み金属アルコキシド化合物には、例えば金属ヒドロキシド、金属オキシドあるいは金属アミドなどが含有される。

本工程は、かかる金属－酸素結合あるいは金属－窒素結合を有する金属化合物をアルコールと反応させて、対応する金属アルコキシド化合物に変換するものである。この変換工程においては、反応の平衡が生成系側に有利になるようにするため、反応系中から水を除去することが重要である。水を反応系外に除去する方法としては蒸留や膜分離等でもよいが、脱水剤を使用してもよい。

[0028] このような脱水剤としては、有機、無機何れのものも使用できるが、有機脱水剤としては、下記一般式（V）で表されるアセタールを用いることが好ましい。

[化8]



式中、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} で表わされるアルキル基は好ましくは低級アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1～4である。具体的には例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチルなどが挙げられる。また、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} で表わされるアラルキル基は好ましくは炭素数7～20、さらに好ましくは7～12であり、例えばベンジル、フェネチルが挙げられる。 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} で表わされるアリール基は好ましくは炭素数6～14、さらに好ましくは6～10であり、例えばフェニル、トリル、アニシル、ナフチル、などが挙げられる。

[0029] このようなアセタール化合物として、より具体的には、例えばベンズアルデヒド ジメチルアセタール、アセトアルデヒド ジメチルアセタール、ホルムアルデヒド ジメチルアセタール、アセトン ジメチルアセタール、アセトン ジエチルアセタール、アセトン ジベンジルアセタール、ジエチルケトン ジメチルアセタール、ベンゾフェノン ジメチルアセタール、ベンジルフェニルケトン ジメチルアセタール、シクロヘキサノン ジメチルアセタール、アセトフェノン ジメチルアセタール、2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン アセタール、4、4-ジメトキシ-2、5-シクロヘキサジエン-1-オンアセタール、ジメチルアセトアミド ジエチルアセタールなどが挙げられる。

[0030] 無機脱水剤としては、モレキュラーシーブ（3A）、モレキュラーシーブ（4A）等のゼオライト類、塩化カルシウム（無水）、硫酸カルシウム（無水）、塩化マグネシウム（無水）、硫酸マグネシウム（無水）、炭酸カリウム（無水）、硫化カリウム（無水）、亜硫化カリウム（無水）、硫酸ナトリウム（無水）、亜硫酸ナトリウム（無水）、硫酸銅（無水）などの無機無水塩類等が挙げられる。

[0031] （ハ）の工程で使用するアルコールに特に制限はないが、得られた金属アルコキシド化合物を（イ）の工程に循環することを考慮し、（イ）の工程で用いる金属アルコキシド化合物のアルコキシド成分と同種類のアルコールを用いることが好ましい。

[0032] (ハ) の工程における金属アルコキシド化合物を得る反応の反応温度は特に制限はないが、室温～300℃、好ましくは80～200℃で1～100時間行う。

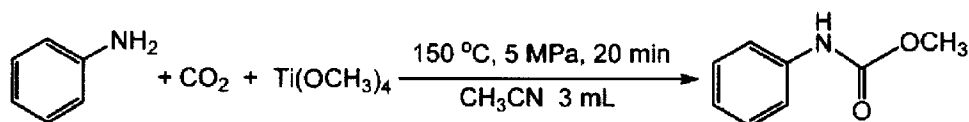
[0033] (ニ) の工程は、工程 (ハ) で得られた金属アルコキシド化合物を工程 (イ) へ循環するものである。

実施例

[0034] 次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

[0035] 実施例 1

[化9]



攪拌装置を具備した10 mL容積のオートクレーブに、アニリン(0.8 mmol)、金属アルコキシド化合物であるテトラメトキシチタン(0.8 mmol)及び溶媒としてアセトニトリル(3 mL)を仕込んだ後、二酸化炭素ボンベから液化二酸化炭素(約0.5 MPa)を充填し、密封した。その後、オートクレーブ内を攪拌しつつ150℃にまで加熱し、二酸化炭素をさらに充填することにより、内圧を5 MPaに昇圧後、20分間反応させた。冷却後、残存する二酸化炭素を放出し、反応混合物を液体クロマトグラフィーにより分析した。アニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率は61%であった。

[0036] 実施例 2～4

金属アルコキシド化合物としてテトラメトキシチタンの代わりに、下記の金属アルコキシド化合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして芳香族カルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果をアニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率(%)で示す。

実施例2；テトラエトキシチタン (収率：57%)

実施例 3 ; テトラ-*i*-プロポキシチタン (収率 : 50%)

実施例 4 ; テトラブトキシチタン (収率 : 50%)

[0037] 実施例 5 ~ 8

原料及び反応条件は実施例 1 と同様にして、溶媒が異なる条件で芳香族カルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果をアニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率 (%) で示す。

実施例 5 ; 1, 4-ジオキサン (収率 : 50%)

実施例 6 ; ジエチルエーテル (収率 : 47%)

実施例 7 ; テトラヒドロフラン (収率 : 48%)

実施例 8 ; ジクロロメタン (収率 : 46%)

[0038] 実施例 9 ~ 12

原料及び反応条件は実施例 1 と同様にして、金属アルコキシド化合物であるテトラメトキシチタンの量が異なる条件で芳香族カルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果をアニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率 (%) で示す。

実施例 9 ; 0.2 mmol (収率 : 20%)

実施例 10 ; 0.4 mmol (収率 : 38%)

実施例 11 ; 0.6 mmol (収率 : 45%)

実施例 12 ; 1.6 mmol (収率 : 66%)

[0039] 実施例 13 ~ 15

原料及び反応条件は実施例 1 と同様にして、反応時間が異なる条件で芳香族カルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果をアニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率 (%) で示す。

実施例 13 ; 10 分 (収率 : 36%)

実施例 14 ; 30 分 (収率 : 57%)

実施例 15 ; 60 分 (収率 : 71 %)

[0040] 実施例 16 ~ 20

原料及び反応条件は実施例 1 と同様にして、反応温度が異なる条件で芳香族カルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果をアニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率 (%) で示す。

実施例 16 ; 110℃ (収率 : 1 %)

実施例 17 ; 130℃ (収率 : 20 %)

実施例 18 ; 170℃ (収率 : 76 %)

実施例 19 ; 180℃ (収率 : 81 %)

実施例 20 ; 200℃ (収率 : 77 %)

[0041] 実施例 21 ~ 26

原料及び反応条件は実施例 1 と同様にして、二酸化炭素の内圧が異なる条件で芳香族カルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果をアニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率 (%) で示す。

実施例 21 ; 1 MPa (収率 : 42 %)

実施例 22 ; 2 MPa (収率 : 52 %)

実施例 23 ; 3 MPa (収率 : 57 %)

実施例 24 ; 8 MPa (収率 : 56 %)

実施例 25 ; 10 MPa (収率 : 59 %)

実施例 26 ; 15 MPa (収率 : 57 %)

[0042] 実施例 27

金属アルコキシド化合物としてテトラメトキシチタンの代わりに、テトラブトキシチタンを用いたこと以外は、実施例 19 (反応温度 180℃) と同様にして芳香族カルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果、アニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率は 82 % であった。

[0043] 実施例 28～31

原料及び反応条件は実施例 19（反応温度 180℃）と同様にして、反応時間が異なる条件で芳香族カルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果をアニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率（％）で示す。

実施例 28；10分（収率：81％）

実施例 29；30分（収率：85％）

実施例 30；40分（収率：78％）

実施例 31；60分（収率：79％）

[0044] 実施例 32～37

原料及び反応条件は実施例 29（反応温度 180℃、反応時間 30分）と同様にして、二酸化炭素の内圧が異なる条件で芳香族カルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果をアニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率（％）で示す。

実施例 32；1 MPa（収率：52％）

実施例 33；2 MPa（収率：72％）

実施例 34；3 MPa（収率：73％）

実施例 35；4 MPa（収率：82％）

実施例 36；8 MPa（収率：82％）

実施例 37；10 MPa（収率：84％）

[0045] 実施例 38～39

原料及び反応条件は実施例 29（反応温度 180℃、反応時間 30分）と同様にして、金属アルコキシド化合物であるテトラメトキシチタンの量が異なる条件で芳香族カルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果をアニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率（％）で示す。

実施例 38；0.4 mmol（収率：47％）

実施例 39 ; 1.6 mmol (収率 : 86%)

[0046] 実施例 40 ~ 49

アニリンの代わりに、下記の各種アミンを用いたこと以外は、実施例 28 (反応温度 180℃、反応時間 30 分) と同様にしてカルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果をアミン基準のカルバミン酸エステルの収率 (%) で示す。

実施例 40 ; 4-メチルアニリン (p-アミノトルエン) (収率 : 90%)

実施例 41 ; 4-ブロモアニリン (収率 : 80%)

実施例 42 ; 4-シアノアニリン (収率 : 61%)

実施例 43 ; 4-ニトロアニリン (収率 : 53%)

実施例 44 ; 4-トリフルオロメチルアニリン (収率 : 69%)

実施例 45 ; 4-メトキシアニリン (収率 : 98%)

実施例 46 ; 3-メトキシアニリン (収率 : 85%)

実施例 47 ; 2-メトキシアニリン (収率 : 66%)

実施例 48 ; シクロヘキシルアミン (収率 : 86%)

実施例 49 ; t-ブチルアミン (収率 : 87%)

[0047] 実施例 50 ~ 51

アニリンの代わりに、下記の各種ジアミンを用いたこと以外は、実施例 28 (反応温度 180℃、反応時間 30 分) と同様にして芳香族ジカルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果をジアミン基準の芳香族ジカルバミン酸エステルの収率 (%) で示す。

実施例 50 ; 4,4'-メチレンジアニリン (収率 : 77%)

実施例 51 ; 2,4-ジアミノトルエン (収率 : 63%)

[0048] 実施例 52

攪拌装置を具備した 10 mL 容積のオートクレーブに、アニリン (0.8 mmol)、金属アルコキシド化合物であるジブチルスズジメトキシド (2.4 mmol) 及び溶媒として 1,4-ジオキサン (3 mL) を仕込んだ後、二

酸化炭素ボンベから液化二酸化炭素（約 0.5 MPa）を充填し、密封した。その後、オートクレーブ内を攪拌しつつ 150℃ にまで加熱し、二酸化炭素をさらに充填することにより、内圧を 5 MPa に昇圧後、20 分間反応させた。冷却後、残存する二酸化炭素を放出し、反応混合物を液体クロマトグラフィーにより分析した。アニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率は 80%（＝アニリン転化率 84%×芳香族カルバミン酸エステル選択率 95%）であった。

[0049] 実施例 5 3

金属アルコキシド化合物としてジブチルスズジメトキシドの代わりに、ジブチルスズジブトキシドを用いたこと以外は、実施例 5 2 と同様にして芳香族カルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果、アニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率は 35% であった。

[0050] 実施例 5 4 ～ 5 5

原料及び反応条件は実施例 5 2 と同様にして、金属アルコキシド化合物であるジブチルスズジメトキシドの量が異なる条件で芳香族カルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果をアニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率（%）で示す。

実施例 5 4 ; 0.8 mmol (収率 : 34%)

実施例 5 5 ; 1.6 mmol (収率 : 68%)

[0051] 実施例 5 6 ～ 5 9

原料及び反応条件は実施例 5 2 と同様にして、反応温度が異なる条件で芳香族カルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果をアニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率（%）で示す。

実施例 5 6 ; 100℃ (収率 : 1%)

実施例 5 7 ; 110℃ (収率 : 10%)

実施例 58 ; 130℃ (収率 : 37%)

実施例 59 ; 180℃ (収率 : 72%)

[0052] 実施例 60～62

原料及び反応条件は実施例 52 と同様にして、二酸化炭素の内圧が異なる条件で芳香族カルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果をアニリン基準の芳香族カルバミン酸エステルの収率 (%) で示す。

実施例 60 ; 1 MPa (収率 : 68%)

実施例 61 ; 2 MPa (収率 : 77%)

実施例 62 ; 10 MPa (収率 : 78%)

[0053] 実施例 63

アニリンの代わりに、2, 4-ジアミノトルエンを用いたこと以外は、実施例 52 と同様にして芳香族ジカルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果、2, 4-ジアミノトルエン基準の芳香族ジカルバミン酸エステルの収率は46%であった。

[0054] 実施例 64

原料及び反応条件は実施例 63 と同様にして、金属アルコキシド化合物であるジブチルスズジメトキシド (4.8 mmol) で芳香族ジカルバミン酸エステルの合成を行った。

その結果、2, 4-ジアミノトルエン基準の芳香族ジカルバミン酸エステルの収率は65%であった。

[0055] 実施例 65

金属アルコキシド化合物としてジブチルスズジメトキシドの代わりに、ジブチルスズジブトキシドを用いたこと以外は、実施例 63 と同様にして芳香族ジカルバミン酸エステルの合成を行った。

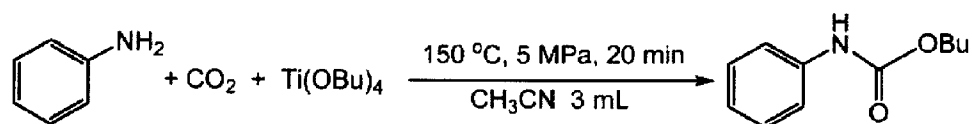
その結果、2, 4-ジアミノトルエン基準の芳香族ジカルバミン酸エステルの収率は44%であった。

[0056] 実施例 66

攪拌装置を具備した10 mL容積のオートクレーブに、シクロヘキシルアミン(0.8 mmol)、金属アルコキシド化合物であるテトラメトキシチタン(0.8 mmol)及び溶媒としてアセトニトリル(3 mL)を仕込んだ後、二酸化炭素ボンベから液化二酸化炭素(約3 MPa)を充填し、密封した。その後、オートクレーブ内を攪拌しつつ150℃にまで加熱し、二酸化炭素をさらに充填することにより、内圧を5 MPaに昇圧後、20分間反応させた。冷却後、残存する二酸化炭素を放出し、反応混合物を液体クロマトグラフィーにより分析した。シクロヘキシルアミン基準の脂肪酸カルバミン酸エステルの収率は33%であった。

[0057] 実施例67～77 (カルバミン酸エステルの合成及び使用済み金属アルコキシド化合物の金属アルコキシド化合物への変換・再利用)

[化10]



工程(イ)：攪拌装置を具備した10 mL容積のオートクレーブに、アニリン(0.8 mmol)、金属アルコキシド化合物であるテトラブトキシチタン(0.8 mmol)及び溶媒としてアセトニトリル(3 mL)を仕込んだ後、二酸化炭素ボンベから液化二酸化炭素(約0.5 MPa)を充填し、密封した。その後、オートクレーブ内を攪拌しつつ150℃にまで加熱し、二酸化炭素をさらに充填することにより、内圧を5 MPaに昇圧後、20分間反応させた。冷却後、残存する二酸化炭素を放出し、反応混合物をNMR(メシチレン標準物質)により分析した。アニリン基準のカルバミン酸エステルの収率は50%であった。

工程(ロ)：上記工程(イ)で得られた反応混合物にブタノール(20 mL)を加えて、100 mL容積のフラスコに移した。次に、ロータリー・エバポレーターを用いて室温で溶媒を含む低沸点物質を除去した。その後、100℃で減圧蒸留を行うことによりカルバミン酸エステルを分離して残留液

を得た。

工程（ハ）：上記工程（ロ）で得られた残留液にブタノール（50 mL）を加えた。次に、フラスコ上部に水の除去をするためのディーン・スターク管を装着し、直管部分に枝のところまでトルエンを注入した。その後、160℃で24時間還流させた。冷却後、減圧蒸留により過剰のブタノールを除去し、黄色油状液体を得た。NMRによりチタンブトキシド化合物であることを確認した。

工程（ニ）：上記工程（ハ）で得られたチタンブトキシド化合物を工程（イ）へ循環することで再利用した。その結果をアニリン基準のカルバミン酸エステルの収率（%）で示す。

実施例67；収率：50%（初回）

実施例68；収率：55%（再利用1回目）

実施例69；収率：53%（再利用2回目）

実施例70；収率：51%（再利用3回目）

実施例71；収率：50%（再利用4回目）

実施例72；収率：51%（再利用5回目）

実施例73；収率：52%（再利用6回目）

実施例74；収率：55%（再利用7回目）

実施例75；収率：55%（再利用8回目）

実施例76；収率：54%（再利用9回目）

実施例77；収率：52%（再利用10回目）

請求の範囲

[請求項1] 二酸化炭素とアミンと金属アルコキシド化合物とを反応させる工程を含む、カルバミン酸エステルの製造方法。

[請求項2] 前記アミンが下記一般式（I）で表される請求項1に記載のカルバミン酸エステルの製造方法。

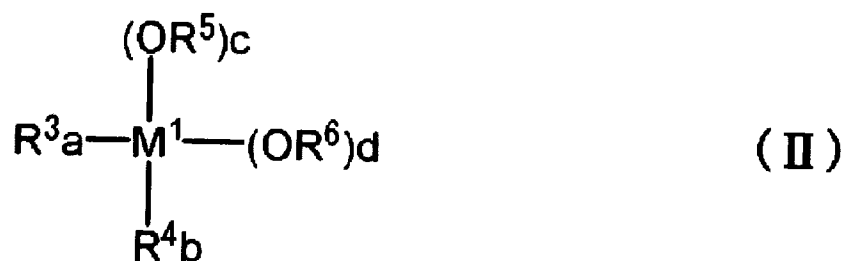
[化1]



（式中、 R^1 は炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキルスルホニル基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボニル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、炭化水素基で置換されていてもよいアミノ基、及びハロゲン原子よりなる群から選ばれる1以上の置換基で置換されていてもよい炭化水素基を、 R^2 は炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキルスルホニル基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボニル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、炭化水素基で置換されていてもよいアミノ基、及びハロゲン原子よりなる群から選ばれる1以上の置換基で置換されていてもよい炭化水素基又は水素を表す。）

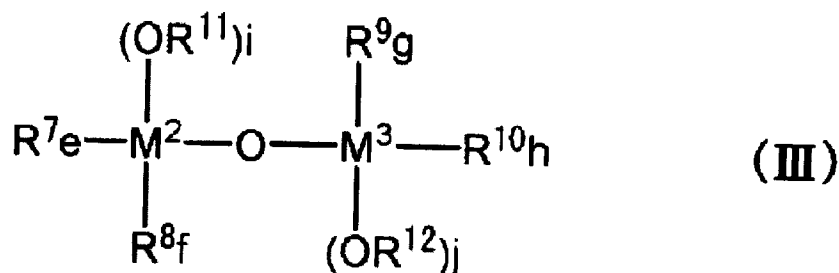
[請求項3] 前記金属アルコキシド化合物が下記一般式（II）で表される金属アルコキシド化合物及び下記一般式（III）で表わされる金属アルコキシド化合物よりなる群から選ばれる請求項1に記載のカルバミン酸エステルの製造方法。

[化2]



(式中、 M^1 は周期律表第4族または第14族の金属原子を表す。 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は同一であってもよいし異なってもよい。 a 、 b 、 c 及び d は各々0～4の整数であり、 $a + b = 0 \sim 3$ 、 $c + d = 1 \sim 4$ 、 $a + b + c + d = 4$ である。)

[化3]



(式中、 M^2 及び M^3 は周期律表第4族または第14族の金属原子を表し、 M^2 及び M^3 は同一であってもよいし異なってもよい。 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は同一であってもよいし異なってもよい。 e 、 f 、 g 及び h は各々0～2の整数であり、 i 及び j は各々1～3の整数であり、 $e + f = 0 \sim 2$ 、 $g + h = 0 \sim 2$ 、 $e + f + i = 3$ 、 $g + h + j = 3$ である。)

[請求項4] 二酸化炭素とアミンと金属アルコキシド化合物とを反応させ、カルバミン酸エステルを含有する反応混合物を生成させる工程と、
前記反応混合物からカルバミン酸エステルを分離して残留液を得る工程と、
前記残留液をアルコールと反応させて、金属アルコキシド化合物を再生する工程と、
二酸化炭素とアミンと前記再生した金属アルコキシド化合物とを反応させる工程と
を含む、請求項1に記載のカルバミン酸エステルの製造方法。

[請求項5] 前記アルコールが下記一般式（IV）で表される請求項4に記載のカルバミン酸エステルの製造方法。

[化4]



（式中、 R^{13} は炭化水素基を表す。）

[請求項6] 前記残留液が金属－酸素結合または金属－窒素結合を有する周期律表第4族または第14族の金属化合物を含むものである請求項4に記載のカルバミン酸エステルの製造方法。

[請求項7] 前記金属アルコキシド化合物を再生する工程において、生成する水を反応系から除去しながら前記残留液とアルコールとの反応を行う請求項4に記載のカルバミン酸エステルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/053954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C269/04(2006.01)i, C07C269/08(2006.01)i, C07C271/12(2006.01)i,
C07C271/24(2006.01)i, C07C271/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C269/04, C07C269/08, C07C271/12, C07C271/24, C07C271/28

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CASREACT(STN), Scopus, JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII),
JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-189728 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 08 July 2004 (08.07.2004), claims; paragraphs [0012], [0017] to [0019]; examples 11 to 14 (Family: none)	1-7
A	JP 2002-212159 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 31 July 2002 (31.07.2002), claims; paragraphs [0008], [0013] to [0014]; examples 5 to 7, 20 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 April 2015 (22.04.15)

Date of mailing of the international search report
12 May 2015 (12.05.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/053954

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Mahmut Abula et al., Halogen-free process for the conversion of carbon dioxide to urethanes by homogeneous catalysis, CHEMICAL COMMUNICATIONS, 2001, (21), 2238-2239	1-7
A	JP 2012-250930 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; paragraph [0058]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2009-513592 A (Glaxo Group Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), abstract; claims; examples & JP 5266056 B & US 2008/0262234 A1 & WO 2007/048642 A1 & EP 1940783 A1	1-7
A	US 6399808 B1 (UNIVERSITY OF SOUTH FLORIDA), 04 June 2002 (04.06.2002), entire text & US 6423871 B1 & US 6469193 B1 & WO 2000/050376 A2 & WO 2000/050377 A1 & WO 2000/050389 A1 & AU 3006800 A & AU 3244000 A & AU 5586100 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C269/04(2006.01)i, C07C269/08(2006.01)i, C07C271/12(2006.01)i, C07C271/24(2006.01)i, C07C271/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C269/04, C07C269/08, C07C271/12, C07C271/24, C07C271/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CASREACT(STN)、Scopus、JSTPlus(JDreamIII)、JST7580(JDreamIII)、JSTChina(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-189728 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2004.07.08, 特許請求の範囲、[0012]、[0017]-[0019]、実施例 11-14（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2002-212159 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2002.07.31, 特許請求の範囲、[0008]、[0013]-[0014]、実施例 5-7, 20（ファミリーなし）	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

土橋 敬介

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

3 8 3 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Mahmut Abila et al., Halogen-free process for the conversion of carbon dioxide to urethanes by homogeneous catalysis, CHEMICAL COMMUNICATIONS, 2001, (21), 2238-2239	1-7
A	JP 2012-250930 A (昭和電工株式会社) 2012.12.20, 特許請求の範囲、[0058]。実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2009-513592 A (グラクソ グループ リミテッド) 2009.04.02, 要約、特許請求の範囲、実施例 & JP 5266056 B & US 2008/0262234 A1 & WO 2007/048642 A1 & EP 1940783 A1	1-7
A	US 6399808 B1 (UNIVERSITY OF SOUTH FLORIDA) 2002.06.04, 全文 & US 6423871 B1 & US 6469193 B1 & WO 2000/050376 A2 & WO 2000/050377 A1 & WO 2000/050389 A1 & AU 3006800 A & AU 3244000 A & AU 5586100 A	1-7