

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/032455 A1

PCT

(43) 国際公開日
2010 年 3 月 25 日(25.03.2010)

- (51) 国際特許分類:
C07C 263/14 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 265/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/004652
- (22) 国際出願日: 2009 年 9 月 16 日(16.09.2009)
- (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 2008-236695 2008 年 9 月 16 日(16.09.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). 日油株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒1506019 東京都渋谷区恵比寿四丁目 2 0 番 3 号 Tokyo (JP).

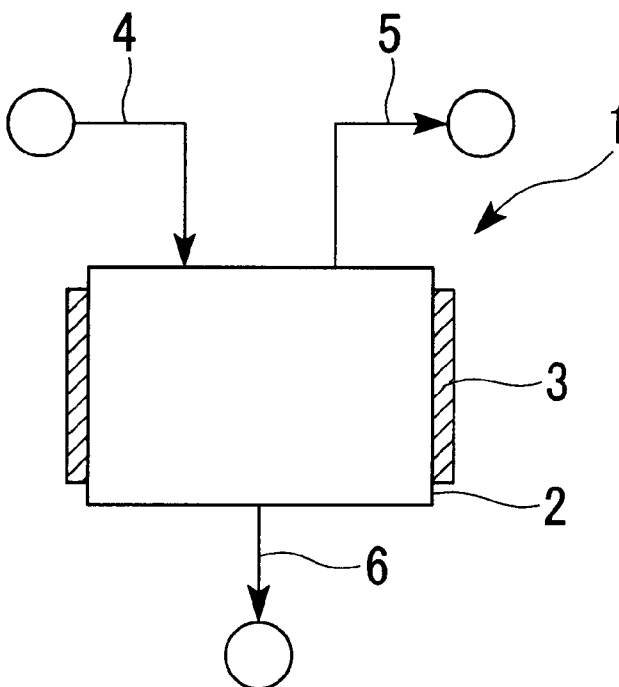
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹林良浩 (TAKEBAYASHI, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 古屋武 (FURUYA, Takeshi) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 依田智 (YODA, Satoshi) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 太田俊彦 (OHTA, Toshihiko) [JP/JP]; 〒4702379 愛知県知多郡武豊町字北小松谷 6 1 番地の 1 日油株式会社内 Aichi (JP). 前一廣 (MAE, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒6060023 京都府京都市左京区岩倉南三宅町 5 7-1 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 棚井澄雄, 外 (TANAI, Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (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,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ISOCYANATE COMPOUND

(54) 発明の名称: イソシアナート化合物の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a process for producing an isocyanate compound. The process is characterized by comprising reacting a nitro group in a nitro compound with carbon monoxide by using a complex or mixture of a compound of a metal belonging to the platinum group and a heteroaromatic cyclic nitrogen compound as a catalyst in the presence of a solvent in a reaction system utilizing carbon dioxide as a reaction medium, thereby synthesizing an isocyanate compound having an isocyanate group. Also disclosed is a production apparatus which can be used for the method. The process and the production apparatus enable the production of an isocyanate compound from a corresponding nitro compound and carbon monoxide under mild carbon monoxide pressure/temperature conditions with high efficiency.

(57) 要約: 本発明は、溶媒存在下、二酸化炭素を反応媒体とする反応系において、触媒として白金族金属化合物とヘテロ芳香環式窒素化合物との錯体又は混合物を用いて、ニトロ化合物のニトロ基と一酸化炭素とを反応させてイソシアナート基を有するイソシアナート化合物を合成することを特徴とするイソシアナート化合物の製造方法、及びそれに用いる製造装置を提供する。本発明によれば、ニトロ化合物と一酸化炭素とから対応するイソシアナート化合物を、穏和な一酸化炭素圧力・温度条件下でかつ高効率に製造することができる。



BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

(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, LS, MW, MZ,

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：イソシアナート化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ニトロ化合物と一酸化炭素とを反応させてイソシアナート化合物を直接合成する方法に関し、さらに詳しくは、超臨界状態にある二酸化炭素とイソシアナート基に対して不活性な溶媒の存在下においてイソシアナート化合物を合成する方法に関する。

本願は、２００８年９月１６日に、日本に出願された特願２００８－２３６６９５号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] イソシアナート化合物は、主にポリウレタン樹脂の原料として、実用上きわめて有用な物質である。イソシアナート化合物の現行の工業的製造法は、ニトロ化合物を還元して第一アミン類とし、次いで一酸化炭素と塩素から別途合成したホスゲンに反応させてイソシアナート化合物を得る方法である。

ここで用いられるホスゲンは、極めて毒性が高く、産業安全上の問題やホスゲンを付加した結果として多量に副生する塩化水素の廃塩酸処理は、環境負荷や処理コストの観点からも無視することができない。

[0003] また現行の高分子材料用では、その優れた力学物性や電氣的（絶縁）特性を生かし、エポキシ樹脂とポリウレタン樹脂が電子材料用途では広範囲に使用が検討されている。さらにポリウレタン樹脂は優れた耐候性や力学物性を有しており、熱可塑性高分子材料としてリサイクル可能な屋外用途向け構造材料としての用途開発も期待されている。

これらの材料分野において優れた特性を生かした用途において、最も問題になるのは、塩素などのハロゲン系分子の残留である。

[0004] 副生した塩化水素がイソシアナート化合物中に残留した場合、次にグリコール類、ジアミン類と反応させ硬化させた後にその塩素を除去することは不

可能である。

これは、電子材料の封止材料用途に使用する場合には致命的な欠点となる。更に熱可塑性高分子材料として硬化させたポリウレタン樹脂をリサイクルの途中で再加熱しても、遊離塩素が存在する場合には、ダイオキシン類やオゾン層破壊物質の生成など各種問題の原因となる。

[0005] このため、原料のニトロ化合物のニトロ基を一酸化炭素と直接反応させ、第一アミン類を経由することなく、毒性が極めて高いホスゲンを取り扱いかつ塩酸を発生させる工程を伴うことなく、一段階反応でイソシアナート化合物を製造することが望ましい。

[0006] 上述した問題を解決するべく、白金族金属触媒を用いて、ニトロ化合物と一酸化炭素とからイソシアナート化合物を直接合成する試みがなされている。

例えば、特許文献1には、白金族金属触媒を主触媒として用い、亜鉛とモリブデンを含有する複合金属酸化物を助触媒として用いることにより、ニトロ化合物と一酸化炭素とからイソシアナート化合物を直接合成する製造方法が開示されている。

[0007] しかしながら、上記特許文献1に記載の方法では、反応性を向上させるために、一酸化炭素を反応溶媒である有機溶媒に対して高濃度に溶解させることが必要であるため、必然的に高い一酸化炭素圧力下（26 MPa）と高い温度（200℃）での反応が不可避である。この結果、生成物の重合反応など副反応による収率の低下はもとより、高温・高圧で一酸化炭素を扱う為の装置や操作上の負担、コストの増大などの問題が多かった。

[0008] 特に、電子材料、構造材料用途としての優れた特性が記載されるポリウレタン樹脂の原料となるジイソシアナート化合物は、ニトロ基を二つ含み爆発性が予見されるジニトロ化合物より合成されるため、高温での反応は常に暴走の可能性が有り、可能な限り穏和な環境での反応が望ましい。

[0009] 一方、液体と気体の中間的性質を示す新たな反応場として、超臨界流体が注目されている。一般的に、気体分子は超臨界流体に対して高い溶解性及び

拡散性を示すことから、各種の反応の高速化が期待される。

特許文献2には、超臨界状態にある二酸化炭素中、あるいはさらにアミン化合物の存在下で、一酸化炭素を炭素源として2-ヨードベンジルアルコールからフタリドを合成するカルボニル化方法が開示されている。

[0010] しかしながら、特許文献2に記載された方法を用いても、イソシアナート化合物を直接合成する際には、用いられる金属触媒の超臨界二酸化炭素に対する溶解度が非常に低いため、反応はほとんど進行しない。またアミン化合物の存在下では、生成した極めて活性なカルボニル化合物であるイソシアナート化合物が触媒であるアミン化合物と定量的に副反応して収率が低下してしまうという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開昭56-68653号公報

特許文献2：特開2001-31594号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明の目的は、ニトロ化合物と一酸化炭素とから対応するイソシアナート化合物を、穏和な一酸化炭素圧力・温度条件下でかつ高効率に製造する方法、及びそれに用いる製造装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、上記目的を達成すべく研究を重ねてきた。

その結果、ニトロ化合物を出発材料とし、超臨界二酸化炭素と生成したイソシアナート化合物と不活性な溶媒とを適量共存させた中で反応を進めることにより、触媒の溶解度を制御しつつ、もう一方の原料である一酸化炭素との混合相を形成させることで、従来技術と比較して穏和な圧力・温度条件下でイソシアナート化合物の直接合成反応が進行することを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0014] すなわち、本発明は、溶媒存在下、二酸化炭素を反応媒体とする反応系において、触媒として白金族金属化合物とヘテロ芳香環式窒素化合物との錯体又は混合物を用いて、ニトロ化合物のニトロ基と一酸化炭素とを反応させてイソシアナート基を有するイソシアナート化合物を合成することを特徴とするイソシアナート化合物の製造方法を提供する。
- [0015] 本発明のイソシアナート化合物の製造方法において、前記反応系の二酸化炭素、一酸化炭素、溶媒の少なくともいずれか一つの成分が超臨界状態にあることが好ましい。
- [0016] 本発明のイソシアナート化合物の製造方法において、前記反応系が50℃以上、1MPa以上の超臨界状態であることが好ましい。
- [0017] 本発明のイソシアナート化合物の製造方法において、前記溶媒が非プロトン性極性溶媒であることが好ましい。
- [0018] 本発明のイソシアナート化合物の製造方法において、前記非プロトン性極性溶媒がアセトニトリルを含むニトリル化合物及びジメチルスルホキシドを含む硫黄化合物からなる群から選択される1種又は2種以上であることが好ましい。
- [0019] 本発明のイソシアナート化合物の製造方法において、反応温度と反応圧力の一方又は両方が異なる複数の反応条件を経て、ニトロ基をイソシアナート基に反応させることが好ましい。
- [0020] 本発明のイソシアナート化合物の製造方法において、連続反応部の一端から原材料を連続的に供給し、他端側に向けて流動させながら、前記連続反応部内でニトロ化合物のニトロ基と一酸化炭素とを反応させてイソシアナート基を有するイソシアナート化合物を合成し、前記イソシアナート化合物を連続反応部の他端側から取り出す連続的なプロセスを用いることもできる。
- [0021] 本発明のイソシアナート化合物の製造方法において、反応温度と反応圧力の一方又は両方が異なる反応条件を有する複数の連続的なプロセスを連結してイソシアナート化合物を合成することもできる。
- [0022] また、本発明は、原材料のニトロ化合物、触媒、溶媒を入れる反応器と、

反応器の内部を昇温及び維持する昇温装置と、反応器内に一酸化炭素と二酸化炭素とを供給する原材料供給装置と、反応器内の未反応のガス類を反応系から排出及び回収するガス回収装置と、反応器内で生成したイソシアナート化合物を取り出すイソシアナート回収装置と、を備えてなることを特徴とするイソシアナート化合物の製造装置を提供する。

[0023] さらに、本発明は、原材料が連続的に反応する流路が設けられた流通型反応器と、流通型反応器を昇温及び維持するための昇温装置と、流通型反応器の一端から流路内に原材料を連続的に供給する原材料供給装置と、流通型反応器の他端側からイソシアナート化合物を連続的に取り出す回収装置と、を備えてなることを特徴とするイソシアナート化合物の製造装置を提供する。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、ニトロ化合物と一酸化炭素とから対応するイソシアナート化合物を、穏和な一酸化炭素圧力・温度条件でかつ高効率に第一アミン類を経由せず一段階反応で製造することができる。

また、使用する有機溶媒中にニトロ化合物及び白金族触媒を、超臨界二酸化炭素中に一酸化炭素を溶解させることにより反応器への連続的な原料供給、ならびに、反応器からの連続的な生成物回収が容易となる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の製造方法を実施するのに用いられる製造装置の第1の例を示す概略構成図である。

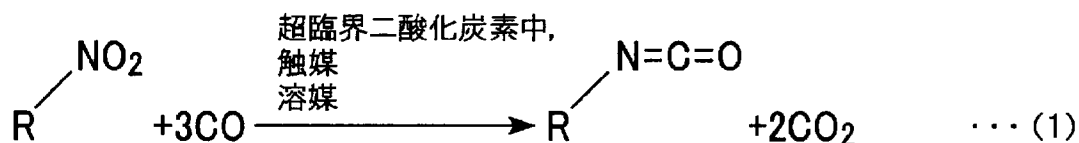
[図2]本発明の製造方法を実施するのに用いられる製造装置の第2の例を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明によるイソシアナート化合物の製造方法は、下記式(1)に示す通り、原料のニトロ化合物($R-NO_2$)と一酸化炭素(CO)とを直接反応させて、イソシアナート化合物($R-N=C=O$)を合成する。

[0027]

[化1]



[0028] 本発明の製造方法において、原料として用いられるニトロ化合物は、炭素数32以下のモノ及びポリニトロ化合物であり、その主骨格は芳香族であっても脂肪族であってもよく、また反応で生成するイソシアナート基と反応しないならば、任意な置換基を含んでいてもよい。

その代表例として、芳香族ニトロ化合物としては、ニトロベンゼン、アルキルニトロベンゼン、アルコキシニトロベンゼン、アリールニトロベンゼン、アリールオキシニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、アルキルジニトロベンゼン、アルコキシジニトロベンゼン、アリールジニトロベンゼン、アリールオキシジニトロベンゼン、例えば2,4-ジニトロトルエン、2,6-ジニトロトルエン、4,4'-ジニトロジフェニルメタン、ポリニトロベンゼンが挙げられる。好適な芳香族ニトロ化合物としては、ニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、2-ニトロトルエン、3-ニトロトルエン、4-ニトロトルエン、2,4-ジニトロトルエン、2,6-ジニトロトルエン、4,4'-ジニトロジフェニルメタンが挙げられる。

[0029] 脂肪族ニトロ化合物としては、例えば、ニトロメタン、ニトロ-第三ブタン、1-ニトロブタン、3-ニトロ-2-ブタノール、ニトロシクロヘキサン、1-ニトロシクロヘキセン、ニトロシクロペンタン、ニトロエタン、2-ニトロエタノール、1-ニトロヘキサン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン、2-ニトロ-1-プロパノール、2-ニトロ-1-プロピルアミン、2-ニトロ-1-エチルアミンが挙げられる。好適な脂肪族ニトロ化合物としては、ニトロメタン、ニトロ-第三ブタン、1-ニトロブタン、ニトロシクロヘキサン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパンが挙げられる。

[0030] 2種又はそれ以上のニトロ化合物の混合物、例えば、2種のジニトロトル

エンの混合物を使用することもできる。これらの中でも特に、ニトロベンゼン、2, 4-ジニトロトルエン、2, 6-ジニトロトルエン、1, 2-ジクロロ-4-ニトロベンゼン、1, 5-ジニトロナフタレン、ビス(p-ニトロフェニル)メタン等は実用的に望ましく用いられる。

[0031] 本発明の製造方法において、反応系に共存させる溶媒としては、原料や生成物に不活性な液体であれば有効であり、例えば、アセトニトリル等のニトリル類、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物、ジエチルエーテルやテトロヒドロフラン等のエーテル類、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、ヘキサンやシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、トルエン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼンやクロロホルム等のハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。またイミダゾリウム塩類、ピリジニウム塩類、アンモニウム塩類、ホスホニウム塩類などの有機イオン液体であっても良い。

[0032] これらの溶媒としては、超臨界二酸化炭素への溶解性が高いものが更に好適である。溶媒の使用量は、主触媒を溶解できる量以上が望ましい。従って、誘電率が3.7であるアセトニトリルや3.8のN, N-ジメチルホルムアミドや4.7のジメチルスルホキシドのように誘電率が二桁である極性度が高い溶媒が触媒や原材料の溶解度の観点からも適している。

但し、生成物であるイソシアナート化合物は、遊離のプロトンと反応するため、水やアルコール類、アミン類等のプロトン性溶媒は望ましくない。しかしプロトンが他の活性水素を持っていない官能基などの影響により不活性であれば、プロトン性極性溶媒であってもこの限りでない。

[0033] また、得られた反応生成物を精製するためには、蒸留工程が不可欠である。例えば比較的高沸点(115~120°C(10mmHg))である2, 4-トリレンジイソシアナートを精製する際に、溶媒を留去濃縮してから蒸留をしてしまうと、反応器中で爆発性のあるニトロ化合物が乾固する可能性があり、原材料であるニトロ化合物より沸点が高い溶媒を選定することが望ましい。

これらの観点から、沸点 153℃のジメチルホルムアミドや沸点 189℃のジメチルスルホキシドなどの代表される沸点の高い非プロトン性の極性溶媒が好適である。

[0034] 但し、極性の高い溶媒を使用する際には、生成物であるイソシアナートの前述したような特性から、何れも使用前に十分に脱水をしておく必要がある。

この脱水精製の際に望ましい方法としては、モレキュラーシーブによる脱水や金属ナトリウムを用いた脱水などがあるが、何れも操作中の急激な分解反応や過酸化物の生成などには十分に注意する必要がある。

[0035] 本発明の製造方法において、主触媒として用いられる白金族金属化合物としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム又は白金のハロゲン化物、酸化物、硫化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、カルボン酸塩等の無機化合物やアルキル、オレフィン、 π -アリル、カルボニル、ケトン、ニトリル、ホスフィン、ポルフィリン、フタロシアニン等の配位子を含む有機錯体が挙げられる。好ましくは、ハロゲンを含む化合物であり、例えば、塩化パラジウム、臭化パラジウム、沃化パラジウム、塩化パラジウム酸カリウム、塩化パラジウム酸ナトリウム、塩化パラジウム酸アンモニウム、塩化テトラアンミンパラジウム、ジクロロジアンミンパラジウム、ビスエチレンパラジウムクロリド、ビス- π -アリルパラジウムクロリド、塩化ロジウム、臭化ロジウム、沃化ロジウム、塩化ロジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム酸アンモニウム、などが挙げられる。これらの中でも特に、塩化パラジウムが実用上好適である。

[0036] 主触媒の白金族金属への配位子として作用するヘテロ芳香環式窒素化合物とは、窒素原子を含む芳香族環からなる化合物であり、例えば、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、5, 6, 7, 8-テトラヒドロキノリン、5, 6, 7, 8-テトラヒドロイソキノリン、アクリジン、ベンゾキノリン、ベンゾイソキノリン、フェナントリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、キナゾ

リン、キノキサリン、フタラジン、1, 6-ナフチリジン、1, 7-ナフチリジン、2, 6-ナフチリジン、2, 7-ナフチリジン、1, 5-ナフチリジン、1, 8-ナフチリジン、フェナジン、1, 10-フェナントロリン、2, 2'-ビピリジン、及びこれらの誘導体などが挙げられる。これらの中でも特に、ピリジン、キノリン、イソキノリンなどが実用上好適である。

白金族金属のハロゲン化物のヘテロ芳香環式窒素化合物との錯体の代表例として、パラジウムについて例示すると、ビス（ピリジン）ジクロロパラジウム（II）、ビス（キノリン）ジクロロパラジウム（II）、ビス（イソキノリン）ジクロロパラジウム（II）、（ピリジン）（カルボニル）ジクロロパラジウム（II）等が挙げられる。

[0037] ニトロ化合物のカルボニル化によるイソシアナート化合物の生成は、上記の主触媒のみの存在下においても進行するが、主触媒の金属状態への還元分解を抑制して活性を維持し触媒回収を容易にするために、助触媒を用いることもできる。助触媒としては、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ニオブ、モリブデン、錫、銀、タングステンなどの遷移金属のハロゲン化物、酸化物、複合金属酸化物、硫酸塩、硝酸塩、カルボン酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、ヘテロポリ酸、カルボニル化合物等が挙げられる。好ましくは遷移金属の複合金属酸化物であり、例えば、モリブデンとマンガン、モリブデンと鉄、モリブデンとニッケル、モリブデンと銅、モリブデンと亜鉛、鉄とバナジウムの複合酸化物などが、実用上好適である。

[0038] これらの触媒類を物理的吸着や化学結合を利用し、担体に担持させて使用することも可能である。代表的な担体としては、生成したイソシアナート化合物と反応せず、反応において使用される溶媒や超臨界二酸化炭素に溶解しないならば、特に特定されず、例えば、シリカ、シリカアルミナ、ゼオライト、カーボン等の従来公知の担体を用いることができる。また担持した触媒類を反応器内に設置し、それ以外のものを流通させることにより連続的に反応を行ってもよい。

担持の方法は、触媒成分を溶媒や超臨界流体などに溶解又は混合させ、これで担体を十分に湿潤させた後に、溶媒や超臨界流体を加熱や減圧又はその両者の手段を併用するなどにより留去する途中で、担体と助触媒成分間に何らかの物理的・化学的相互作用を作り担持させる方法が一般的である。しかしこれらの方法に限定せずに、真空蒸着のようなドライプロセスを使っても良い。

担体は、反応基質などとの接着面積を広くするため多孔質などであり、単位重量当たりの表面積が大きい特性を有している。従って、水分子等が混入すると脱離しにくい特徴を持っており、担持作業中には水分を遮断することが必須である。

[0039] 反応原料として消費される一酸化炭素の量は、化学量論的にはニトロ基 1 モルあたり 3 モルであり、同時に 2 モルの二酸化炭素が副生される。実際に反応器内に仕込まれる一酸化炭素の使用量は、ニトロ化合物の濃度、触媒の使用量、反応器の形式、反応温度、反応圧力等によってその適当量が異なるが、望ましくは 1 ~ 10 MPa 程度であり、最低限度として反応器内のニトロ化合物のニトロ基量の 3 倍モル以上は必要である。5 倍モルから 20 倍モルの使用が好ましく、20 倍モル以上は反応終了時の未反応一酸化炭素の処理や回収の観点から実用的でない。

[0040] 本発明におけるニトロ化合物のカルボニル化の炭素源としては、最も一般的にはボンベに充填された一酸化炭素ガスを用いるのが好ましいが、反応系中又はその近傍において、コークスの不完全燃焼やギ酸を濃硫酸で脱水するなど一酸化炭素を発生させることのできる方法を用いても良い。この場合にも、触媒類の担体への固定化などと同様に、水分を遮断することが必要である。

[0041] 乾燥二酸化炭素により得られる反応系内の圧力は、通常 1 ~ 50 MPa、好ましくは 5 ~ 30 MPa、更に好ましくは 5 ~ 20 MPa の範囲が用いられる。その加圧源として、二酸化炭素と一酸化炭素に加えて、さらにアルゴンや窒素などの他の不活性な乾燥ガスを共存させ、超臨界状態まで加圧して

もよい。

- [0042] 主触媒の使用量は、原料であるニトロ化合物の量に対し、通常0.01～20モル%、好ましくは0.1～20モル%、さらに好ましくは0.5～1モル%の範囲である。また、助触媒の使用量は、白金族金属の量に対し、通常0.01～100原子比、好ましくは0.1～10原子比の範囲が好ましい。
- [0043] 反応温度は、反応系を構成する二酸化炭素が超臨界状態を維持できる40℃以上が必要であり、生成物であるイソシアナート化合物が副反応や変性を起こさないために250℃以下であることが好ましい。通常は50～200℃、望ましくは130～180℃の範囲が用いられる。
- [0044] 反応時間は、1分から10時間の範囲が好ましく、さらに好ましくは10分から2時間の範囲が用いられる。
- [0045] 本発明の製造方法は、様々な形態で実施することが可能である。例えば、加圧の方法は、反応後半で一酸化炭素の消費に伴い圧力が低下した場合には、再度一酸化炭素だけを供給しても問題はないし、反応後半において数少なくなった未反応のニトロ基を完全にイソシアナート基に反応させるため、更に加圧・加温しても良い。更に、これらの温度や圧力などを個別に設定した複数の反応器を連結させて反応を連続的に行っても良い。
- [0046] 本発明の製造方法においては、圧力容器内にニトロ化合物、白金族触媒、溶媒、一酸化炭素、二酸化炭素を供給し反応させるが、これらの供給順序、ならびに、供給時の混合の組み合わせ及び混合順序に特に制限はない。例えば、溶媒にニトロ化合物と白金族触媒を溶解した溶液と、一酸化炭素と二酸化炭素の混合ガスを供給し、混合する手法が好適に用いられるが、特にこれに限定されない。
- [0047] また本発明の製造方法において用いられる製造装置についても、製造条件等に応じて適宜選択可能であり、例えば、バッチ式反応器、連続式反応器、あるいは多段式反応器を備えた製造装置等を用いることができる。

図1は、本発明の製造方法において用いられる製造装置の第1の例を示す

構成図である。本例の製造装置 1 は、オートクレーブであるバッチ式の反応器 2 と、該反応器 2 の内部を所定の反応温度に昇温・維持する昇温装置 3 と、反応器 2 内に原材料を供給する原材料供給装置 4 と、反応器 2 内の未反応のガス類等を反応系から排出・回収するガス回収装置 5 と、反応器 2 内で生成したイソシアナート化合物を取り出すイソシアナート回収装置 6 とを備えて構成されている。この製造装置 1 は、反応器 2 内に原材料のニトロ化合物と、触媒と、溶媒とを入れて密封し、次いで原材料供給装置 4 から反応器 2 内に一酸化炭素と二酸化炭素とを供給し、昇温装置 3 を駆動させて反応器 2 を所定の反応温度に昇温・維持して超臨界二酸化炭素状態を形成し、その中で前記式（１）に記した反応を生じさせてイソシアナート化合物を製造する。

通常は、反応器 2 の上部に原料供給装置 4 とガス回収装置 5 が取り付けられ、底部側にイソシアナート回収装置 6 が接続される。

[0048] オートクレーブの加温を行う際の昇温方法は特に限定されないが、反応初期には反応系内にニトロ化合物が多く含まれるため、急激な加熱や局所加熱は可能な限り避けるべきであり、熱媒を循環させるジャケット式加熱やオイルバスに浸漬する方法が望ましい。反応器内の攪拌も、同様に効率の良い程度反応が均一に進みやすいが、一酸化炭素が漏洩した際の危険性を加味すると、磁気攪拌方式やマグネチックスターラーによる攪拌が望ましい。

[0049] オートクレーブなどの材質は一般的なステンレス鋼など金属素材であれば良い。必要に応じてガラスやフッ素樹脂でライニングを施すと更に好ましい。

オートクレーブなど一酸化炭素が滞留する部分は、気密性を確実に保持するため、硬いステンレス鋼に対して柔らかい銅製や真鍮製のオーリングを用いてシールすることが望ましい。フッ素ゴムやシリコンゴム等の有機系オーリングを用いても問題はないが、ガス成分と溶媒も含めた耐久性を考慮して選択することが望ましい。

[0050] 反応終了後や反応途中で温度や圧力に異常が認められた場合には、過剰や

未反応の一酸化炭素を系外に放出させることが必須である。この放出のための流路は常時オートクレーブ上部に接続し、バルブ操作だけで解放可能となる構造が望ましい。更にオートクレーブ周辺に一酸化炭素濃度計を取り付け、漏洩などにより周囲の一酸化炭素濃度が一定以上になった際には、自動的にこの解放操作が実行されるように構成することが更に好ましい。

[0051] この製造装置 1 は、反応開始前に反応系を十分に洗浄し、乾燥空気や窒素などにより排出部分も含めて系全体を乾燥しておくことが望ましく、その際に併せて所定圧力及び温度における長時間の気密検査をすることが更に好ましい。また液体又は固体であるニトロ化合物と溶媒及び触媒類を反応器に仕込んだ後に、再度気密を確認してから一酸化炭素と二酸化炭素の混合ガスを反応器内に供給して昇温を行うことは、産業安全の見地からも更に好適である。

[0052] オートクレーブ式反応器の場合には、反応終了後に放冷又は圧力解放に伴う断熱膨張により、液相の溶解度が低下することで触媒類が沈殿するので、その後、濾過等の処理により液相中から溶媒等を容易に分離することができる。最後に蒸留することで、目的生成物であるイソシアナート化合物を分離精製することが可能である。

また、イソシアナート化合物の純度要求が低い場合は、生成物の沸点よりも低い沸点の溶媒を反応に選択し、留去濃縮してイソシアナート化合物を得ることも可能であるが、その際には、留去濃縮後に低温にして再度濾過をすることで、触媒類や未反応のニトロ化合物を分離可能である。

蒸留は、上記の反応と同様に、イソシアナート化合物の副反応や変性が起こりにくい上記温度以下で行うことが望ましい。そのためには減圧蒸留が最適であるし、キャリアーガスなどを流すことで効率を上げることも望ましい。

[0053] また複数のニトロ基をイソシアナート基にする場合などには、これらの操作を多段に分割して行っても良い。その際には、一回目反応から二回目以降の反応そして精製の手順でも良いし、一回目反応そして精製、そして二回目

以降の反応を行った後に再度精製する手順などでも良い。これら多段に分割した方法を行うことで、爆発性が予見される複数のニトロ基を有する化合物を原料とする際に、最初から厳しい圧力や温度条件で反応を進める必要がなくなり、産業安全の観点からも有利であるし、使用する原料の観点からも高効率の反応系が構築可能である。

[0054] これらの反応工程を連続化することで、原料とする爆発性の予見されるニトロ化合物や一酸化炭素の工程内での使用量を限定できるため、産業安全の見地からも大変有利である。またこの反応を混合効率に優れ、急速な昇降温が可能な流通型反応器で行うことにより、反応効率が向上すると同時に上記産業安全上の優位点を更に高めることができる。

[0055] 図2は、本発明の製造方法において用いられる製造装置の第2の例として、イソシアナートの連続製造装置を例示する構成図である。

この連続製造装置11は、所定温度に保持され通過する原材料が連続的に反応する流路13が設けられた流通型反応器12と、流路13内に配置された触媒14と流通型反応器12を所定の温度まで昇温・維持するための昇温装置15と、流通型反応器12の一端から流路13内に原材料を連続的に供給する原材料供給装置16と、流通型反応器12の他端側からイソシアナート化合物を連続的に取り出す回収装置17とを備えて構成されている。

[0056] 通常は、図示したように、流路の一端に原材料とガス類の供給装置が取り付けられ、反対側に得られたイソシアナートを取り出す装置が取り付けられるが、逆止弁等を用いて反応系内に全てガスを導入できるならば、イソシアナートを取り出す装置側にガスの供給装置を取り付けても良い。

反応後半ではイソシアナート基が増加し、反対にニトロ基が減っているため、一段階で反応を完結させるには、対向でガス類を流すことはむしろ好適である。

[0057] 流通型反応器などの材質は、一般的なステンレス鋼などの金属素材であれば良い。必要に応じてガラスやフッ素樹脂でライニングを行うと更に好ましい。この連続反応方式の場合には、上述のオートクレーブ式の反応器よりも

長時間運転されるため、より機密性を確実に保持する必要がある、更にオーリングなどの選定は厳密に行うべきであるし、熱膨張なども加味して、装置の使用前に使用温度圧力に保持して増し締めなどを行うことも好ましい。

[0058] この連続製造装置の場合には、反応終了後に流路より排出され圧力調整器を経て減圧し、気液分離器の中で未反応の一酸化炭素などのガス成分と溶媒、及び生成物であるイソシアナート化合物に分離される。

[0059] 連続式で反応の際も同様であるが、精製でも薄膜蒸留など連続式を用いると、加熱源との接触時間が短くなり、副反応や変性防止の点で大変有利である。

但し、蒸留器中で析出したニトロ化合物の乾固やそのワイパーとの接触による暴走反応などの問題が生じる可能性があり、より溶媒の選定が重要になってくる。

実施例

[0060] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

以下の実施例において、反応後に残存した原料および反応後の生成物は、ガスクロマトグラフィーHP-6890（ヒューレットパッカード社製）に付属している質量分析装置により同定し、水素炎イオン化検出器（Flame Ionization Detector ; FID）により定量分析を行った。

また、ニトロベンゼンの転化率、ならびに、各生成物の収率は、以下の式を用いて計算した。

（ニトロベンゼンの転化率）＝ $\{1 - (\text{反応後の反応器内のニトロベンゼンのモル数}) / (\text{反応前の反応器内のニトロベンゼンのモル数})\} \times 100$ （％）。

（生成物の収率）＝ $(\text{反応後の反応器内の生成物のモル数}) / (\text{反応前の反応器内のニトロベンゼンのモル数}) \times 100$ （％）。

[0061] [試験1：溶媒の有無及び添加量とイソシアナート収率との関係]

（実施例1-1）

図 1 に示すようなオートクレーブ（37 mL、SUS316）に入れたフッ素樹脂容器（23 mL）内に、ニトロベンゼン 209 mg、主触媒としてジクロロビス（ピリジン）パラジウム 57 mg、助触媒としてモリブデン酸亜鉛 38 mg、溶媒としてアセトニトリル 3 mL を仕込んだ。

オートクレーブを 50℃ まで加熱した後、一酸化炭素を 4.1 MPa まで導入し、さらに二酸化炭素を 9.5 MPa まで導入した。

内容物を 1000 rpm で攪拌しながら、30 分間で 170℃ に昇温すると、内圧は 16.0 MPa に達し、同温度に 60 分間保つと、内圧は 15.6 MPa に下がった。オートクレーブを水につけて急冷し、ガス成分を除去した後、残渣をアセトニトリルで洗浄して回収した。上記の方法により定量したところ、ニトロベンゼンの転化率は 98.8%、フェニルイソシアナートの収率は 54.4%、アニリンの収率は 4.5% であった。

[0062] （実施例 1-2）

加えるアセトニトリルの量を 1.5 mL とし、それ以外は実施例 1-1 と同様にして反応させた。このとき、ニトロベンゼンの転化率は 99.3%、フェニルイソシアナートの収率は 40.4%、アニリンの収率は 4.3% であった。

[0063] （実施例 1-3）

加えるアセトニトリルの量を 4.5 mL とし、それ以外は実施例 1-1 と同様にして反応させた。このとき、ニトロベンゼンの転化率は 93.3%、フェニルイソシアナートの収率は 52.2%、アニリンの収率は 4.7% であった。

[0064] （実施例 1-4）

加えるアセトニトリルの量を 6.0 mL とし、それ以外は実施例 1-1 と同様にして反応させた。このとき、ニトロベンゼンの転化率は 37.5%、フェニルイソシアナートの収率は 16.4%、アニリンの収率は 3.0% であった。

[0065] （比較例 1）

アセトニトリルを加えず、それ以外は実施例 1 と同じ条件で反応を行った。このとき、ニトロベンゼンの転化率は 46.0%、フェニルイソシアナートの収率は 2.1%、アニリンの収率は 0.0%であった。

[0066] 上記実施例 1-1～実施例 1-4 及び比較例 1 の結果を表 1 にまとめて記す。

[0067]

[表1]

No	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4	比較例1
反応温度	170℃	170℃	170℃	170℃	170℃
反応時間	60分	60分	60分	60分	60分
原材料	ニトロベンゼン 209mg	ニトロベンゼン 209mg	ニトロベンゼン 209mg	ニトロベンゼン 209mg	ニトロベンゼン 209mg
主触媒	ジクロロビス(ヒリジン) パラジウム57mg	ジクロロビス(ヒリジン) パラジウム57mg	ジクロロビス(ヒリジン) パラジウム57mg	ジクロロビス(ヒリジン) パラジウム57mg	ジクロロビス(ヒリジン) パラジウム57mg
助触媒	モリブデン酸亜鉛 38mg	モリブデン酸亜鉛 38mg	モリブデン酸亜鉛 38mg	モリブデン酸亜鉛 38mg	モリブデン酸亜鉛 38mg
溶媒	アセトニトリル3mL	アセトニトリル1.5mL	アセトニトリル4.5mL	アセトニトリル6.0mL	なし
転化率(%)	98.8	99.3	93.3	37.5	46.0
収率(%)	54.4	40.4	52.2	16.4	2.1

[0068] 表 1 に記した通り、本発明に係る実施例 1-1 と、溶媒を加えない点で本発明と異なる比較例 1 とを比べると、比較例 1 に比べて実施例 1-1 ではニトロベンゼンの転化率、フェニルイソシアナートの収率ともに格段に向上した。つまり、超臨界二酸化炭素中ではイソシアナート合成反応がほとんど進行せず、効率的に反応を進行させるためには、超臨界二酸化炭素にアセトニトリルを加える必要があることが明らかとなった。

また、実施例 1-1 ~ 実施例 1-4 の結果から、アセトニトリルの量が多すぎると、ニトロベンゼンの転化率及びイソシアナートの収率が低下することが明らかとなった。これは、アセトニトリルの量が多すぎると液相が生じて相分離するため、ニトロ化合物および金属触媒と、一酸化炭素との接触が悪くなったためと考えられる。

[0069] [試験 2 : 反応温度・反応時間とイソシアナート収率との関係]

(参考例 1)

反応温度を 120℃とし、それ以外は実施例 1-1 と同じ条件で反応させた。

ニトロベンゼンの転化率は 43.3%、フェニルイソシアナートの収率は 10.2%であった。

[0070] (参考例 2)

反応温度を 220℃とし、それ以外は実施例 1-1 と同じ条件で反応させた。

本例でのニトロベンゼンの転化率は 99.2%、フェニルイソシアナートの収率は 13.3%であった。

[0071] (参考例 3)

反応時間を 5 分とし、それ以外は実施例 1-1 と同じ条件で反応させた。

本例でのニトロベンゼンの転化率は 3.1%、フェニルイソシアナートの収率は 2.6%であった。

[0072] (参考例 4)

反応時間を 5 時間とし、それ以外は実施例 1-1 と同じ条件で反応させた

。

本例でのニトロベンゼンの転化率は99.7%、フェニルイソシアナートの収率は3.5%であった。

[0073] 上記参考例1～参考例4の結果を、実施例1－1の結果と併せて表2にまとめて記す。

[0074]

[表2]

No	実施例1-1	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
反応温度	170℃	120℃	220℃	170℃	170℃
反応時間	60分	60分	60分	5分	300分
原材料	ニトロベンゼン 209mg	ニトロベンゼン 209mg	ニトロベンゼン 209mg	ニトロベンゼン 209mg	ニトロベンゼン 209mg
主触媒	ジクロロビス(ピリジン) パラジウム57mg	ジクロロビス(ピリジン) パラジウム57mg	ジクロロビス(ピリジン) パラジウム57mg	ジクロロビス(ピリジン) パラジウム57mg	ジクロロビス(ピリジン) パラジウム57mg
助触媒	モリブデン酸亜鉛 38mg	モリブデン酸亜鉛 38mg	モリブデン酸亜鉛 38mg	モリブデン酸亜鉛 38mg	モリブデン酸亜鉛 38mg
溶媒	アセトニトリル3mL	アセトニトリル3mL	アセトニトリル3mL	アセトニトリル3mL	アセトニトリル3mL
転化率(%)	98.8	43.3	99.2	3.1	99.7
収率(%)	54.4	10.2	13.3	2.6	3.5

[0075] 表2の結果より、ニトロベンゼンからフェニルイソシアナートを合成する反応系にあっては、実施例1-1での反応温度（170℃）及び反応時間（

60分)が最もイソシアナート収率が高くなり、この反応温度よりも高温側(参考例2)でも低温側(参考例1)でもイソシアナート収率は低下した。また反応時間が短い参考例3ではイソシアナート収率が低くなったが、反応時間を実施例1-1の場合よりも延長しても、イソシアナート収率は却って低下した。

[0076] [試験3：溶媒の種類とイソシアナート収率との関係]

(実施例2-1)

溶媒をジメチルスルホキシドとしたこと以外は、実施例1-1と同じ条件で反応させた。

本例でのニトロベンゼンの転化率は86.3%、フェニルイソシアナートの収率は42.2%であった。

[0077] (実施例2-2)

溶媒をN,N-ジメチルホルムアミドとしたこと以外は、実施例1-1と同じ条件で反応させた。

本例でのニトロベンゼンの転化率は80.6%、フェニルイソシアナートの収率は40.6%であった。

[0078] (実施例2-3)

溶媒をテトラヒドロフランとしたこと以外は、実施例1-1と同じ条件で反応させた。

本例でのニトロベンゼンの転化率は72.7%、フェニルイソシアナートの収率は32.1%であった。

[0079] 上記実施例2-1～実施例2-3の結果を、実施例1-1及び比較例1の結果と併せて表3にまとめて記す。

[0080]

[表3]

No	実施例1-1	実施例2-1	実施例2-2	実施例2-3	比較例1
反応温度	170℃	170℃	170℃	170℃	170℃
反応時間	60分	60分	60分	60分	60分
原材料	ニトロベンゼン 209mg	ニトロベンゼン 209mg	ニトロベンゼン 209mg	ニトロベンゼン 209mg	ニトロベンゼン 209mg
主触媒	ジクロロビス(ヒリジン) パラジウム57mg	ジクロロビス(ヒリジン) パラジウム57mg	ジクロロビス(ヒリジン) パラジウム57mg	ジクロロビス(ヒリジン) パラジウム57mg	ジクロロビス(ヒリジン) パラジウム57mg
助触媒	モリブデン酸亜鉛 38mg	モリブデン酸亜鉛 38mg	モリブデン酸亜鉛 38mg	モリブデン酸亜鉛 38mg	モリブデン酸亜鉛 38mg
溶媒	アセトニトリル3mL	ジメチルスルホキシド 3mL	N,N-ジメチルホルムアミド 3mL	テトラヒドロフラン 3mL	なし
転化率(%)	98.8	86.3	80.6	72.7	46.0
収率(%)	54.4	42.2	40.6	32.1	2.1

[0081] 表 3 の結果より、溶媒を加えない比較例 1 に比べ、溶媒を加えた各実施例は高いイソシアナート収率が得られた。

また、ニトロベンゼンからフェニルイソシアナートを合成する反応系にあつては、実施例 1-1 で用いたアセトニトリルが最も高い収率を示した。

符号の説明

[0082] 1…製造装置、2…反応器（オートクレーブ）、3…昇温装置、4…原材料供給装置、5…ガス回収装置、6…イソシアナート回収装置、11…連続製造装置、12…流通型反応器、13…流路、14…触媒、15…昇温装置、16…原材料供給装置、17…回収装置。

請求の範囲

- [請求項1] 溶媒存在下、二酸化炭素を反応媒体とする反応系において、触媒として白金族金属化合物とヘテロ芳香環式窒素化合物との錯体又は混合物を用いて、ニトロ化合物のニトロ基と一酸化炭素とを反応させてイソシアナート基を有するイソシアナート化合物を合成することを特徴とするイソシアナート化合物の製造方法。
- [請求項2] 前記反応系の二酸化炭素、一酸化炭素、溶媒の少なくともいずれか一つの成分が超臨界状態にある請求項1に記載のイソシアナート化合物の製造方法。
- [請求項3] 前記反応系が50℃以上、1MPa以上の超臨界状態である請求項1に記載のイソシアナート化合物の製造方法。
- [請求項4] 前記溶媒が非プロトン性極性溶媒である請求項1に記載のイソシアナート化合物の製造方法。
- [請求項5] 前記非プロトン性極性溶媒がアセトニトリルを含むニトリル化合物及びジメチルスルホキシドを含む硫黄化合物からなる群から選択される1種又は2種以上である請求項4に記載のイソシアナート化合物の製造方法。
- [請求項6] 反応温度と反応圧力の一方又は両方が異なる複数の反応条件を経て、ニトロ基をイソシアナート基に反応させる請求項1に記載のイソシアナート化合物の製造方法。
- [請求項7] 連続反応部の一端から原材料を連続的に供給し、他端側に向けて流動させながら、前記連続反応部内でニトロ化合物のニトロ基と一酸化炭素とを反応させてイソシアナート基を有するイソシアナート化合物を合成し、前記イソシアナート化合物を連続反応部の他端側から取り出す連続的なプロセスを用いる請求項1に記載のイソシアナート化合物の製造方法。
- [請求項8] 反応温度と反応圧力の一方又は両方が異なる反応条件を有する複数の連続的なプロセスを連結してイソシアナート化合物を合成する請求

項7に記載のイソシアナート化合物の製造方法。

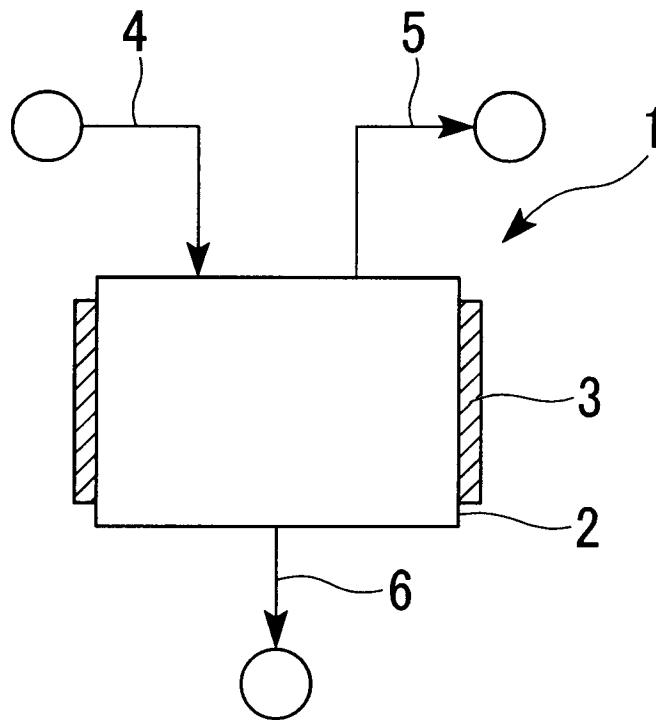
[請求項9]

原材料のニトロ化合物、触媒、溶媒を入れる反応器と、
反応器の内部を昇温及び維持する昇温装置と、
反応器内に一酸化炭素と二酸化炭素とを供給する原材料供給装置と、
、
反応器内の未反応のガス類を反応系から排出及び回収するガス回収装置と、
反応器内で生成したイソシアナート化合物を取り出すイソシアナート回収装置と、を備えてなることを特徴とするイソシアナート化合物の製造装置。

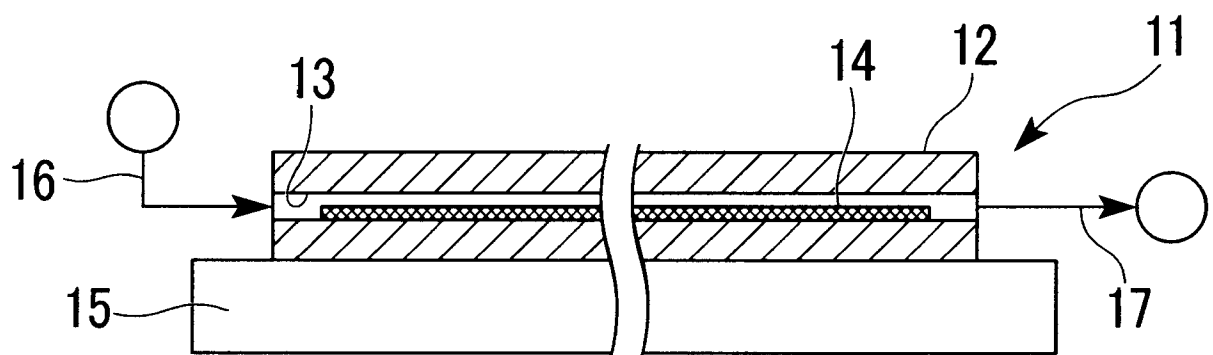
[請求項10]

原材料が連続的に反応する流路が設けられた流通型反応器と、
流通型反応器を昇温及び維持するための昇温装置と、
流通型反応器の一端から流路内に原材料を連続的に供給する原材料供給装置と、
流通型反応器の他端側からイソシアナート化合物を連続的に取り出す回収装置と、を備えてなることを特徴とするイソシアナート化合物の製造装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C263/14(2006.01)i, C07C265/12(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)

C07C263/14, C07C265/12, C07B61/00

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 63-60960 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 17 March 1988 (17.03.1988), claims; page 3, upper right column, lines 6 to 17; page 3, lower left column, lines 2 to 18; examples (Family: none)	1, 4-10 2, 3
X A	JP 56-68653 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 09 June 1981 (09.06.1981), claims; page 5, lower left column, line 1 to page 6, upper left column, line 15; examples (Family: none)	1, 4-8, 10 2, 3, 9

☒ 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
02 October, 2009 (02.10.09)

Date of mailing of the international search report
20 October, 2009 (20.10.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004652

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 48-64048 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 05 September 1973 (05.09.1973), claims; page 3, lower right column, line 12 to page 4, upper left column, line 7; examples (Family: none)	1, 4-8, 10 2, 3, 9
X A	JP 47-11055 B1 (Orin Machison Chemical Corp.), 04 April 1972 (04.04.1972), claims; page 6, right column, line 27 to page 7, right column, line 8; examples (Family: none)	1, 4-8, 10 2, 3, 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004652

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004652

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

A process for producing an isocyanate compound is known to persons skilled in the art, as disclosed in Documents D1 to D4 shown below.

Thus, the common method between claim 1 and claim 10 cannot be regarded as a special technical feature (a technical feature which makes a contribution over the prior art). Therefore, there is no technical relationship involving any special technical feature among the inventions of claims 1-10.

Consequently, it is considered that claims 1-10 of the present international application include the following two groups of inventions which have different special technical features.

(1) A process for producing an isocyanate compound, which comprises reacting a nitro group in a nitro compound with carbon monoxide by using a catalyst in a reaction system using carbon dioxide as a reaction medium in the presence of a solvent, thereby synthesizing an isocyanate compound having an isocyanate group; and a production apparatus for the method (claims 1-9).

(2) An apparatus for producing an isocyanate compound, which comprises: a flow reactor equipped with a flow path in which raw materials are reacted with each other continuously; a temperature-elevating unit for elevating the temperature in the flow reactor and maintaining the flow reactor at the elevated temperature; a raw material supply unit for supplying raw materials continuously from an end part of the flow reactor into the flow path; and a collection unit for collecting the isocyanate compound continuously from the other end part of the flow reactor (claim 10).

D1: JP 63-60960 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) 17 March 1988 (17.03.1988)

D2: JP 56-68653 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) 09 June 1981 (09.06.1981)

D3: JP 48-64048 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 05 September 1973 (05.09.1973)

D4: JP 47-11055 B1 (Orin Machison Chemical Corp.) 04 April 1972 (04.04.1972)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C263/14(2006.01)i, C07C265/12(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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. C07C263/14, C07C265/12, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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）

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
X A	JP 63-60960 A（三菱瓦斯化学株式会社）1988.03.17, 特許請求の範囲、第3頁右上欄第6行～第17行、第3頁左下欄第 2行～第18行、実施例 (ファミリーなし)	1, 4-10 2, 3
X A	JP 56-68653 A（三井東圧化学株式会社）1981.06.09, 特許請求の範囲、第5頁左下欄第1行～第6頁左上欄第15行、実 施例 (ファミリーなし)	1, 4-8, 10 2, 3, 9

☒ 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

0 2 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 0 . 1 0 . 2 0 0 9

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100-8915

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）

安田 周史

4 V

3 4 4 5

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

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
X A	JP 48-64048 A (住友化学工業株式会社) 1973. 09. 05, 特許請求の範囲、第 3 頁右下欄第 1 2 行～第 4 頁左上欄第 7 行、実施例 (ファミリーなし)	1, 4-8, 10 2, 3, 9
X A	JP 47-11055 B1 (オリン・マツソン・ケミカル・コーポレーション) 1972. 04. 04, 特許請求の範囲、第 6 頁右欄第 2 7 行～第 7 頁右欄第 8 行、実施例 (ファミリーなし)	1, 4-8, 10 2, 3, 9

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

下記文献D 1－D 4に記載されているように、イソシアナート化合物の製造方法は当業者に公知である。

そうすると、請求項1と請求項10に共通する方法を特別な技術的特徴（先行技術に対して行う貢献を明示する技術的特徴）ということはできず、請求の範囲1－10の発明の間には特別な技術的特徴を含む技術的關係がない。

よって、この国際出願の請求の範囲1－10には、以下に示すとおり特別な技術的特徴の異なる2の発明が記載されているものと認められる。

（1）溶剤存在下、二酸化炭素を反応媒体とする反応系において、触媒を用いて、ニトロ化合物のニトロ基と一酸化炭素とを反応させてイソシアナート基を有するイソシアナート化合物を合成するイソシアナート化合物の製造方法、及びその製造装置（請求項1－9）

（2）原材料が連続的に反応する流路が設けられた流通型反応器と、流通型反応器を昇温及び維持するための昇温装置と、流通型反応器の一端から流路内に原材料を連続的に供給する原材料供給装置と、流通型反応器の他端側からイソシアナート化合物を連続的に取り出す回収装置と、を備えてなるイソシアナート化合物の製造装置（請求項10）

D 1 : JP 63-60960 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1988.03.17

D 2 : JP 56-68653 A (三井東圧化学株式会社) 1981.06.09

D 3 : JP 48-64048 A (住友化学工業株式会社) 1973.09.05

D 4 : JP 47-11055 B1 (オリン・マツソン・ケミカル・コーポレーション) 1972.04.04