

(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
2012 年 8 月 23 日(23.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/111750 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/02 (2006.01) C07C 265/04 (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01) C07C 265/14 (2006.01)
C07C 263/04 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053661
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 16 日(16.02.2012)
- (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 2011-032421 2011 年 2 月 17 日(17.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部
興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒
7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の
9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松下 敏之
(MATSUSHITA, Toshiyuki). 原田 崇司(HARADA,
Takashi). 川口 達也(KAWAGUCHI, Tatsuya). 山本
祥史(YAMAMOTO, Yasushi).
- (74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外(TSUKUNI &
ASSOCIATES et al.); 〒1000013 東京都千代田区霞
が関 3-7-1 霞が関東急ビル 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, 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,
QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: CATALYST FOR ISOCYANATE COMPOUND PRODUCTION AND METHOD FOR PRODUCING ISOCYANATE COMPOUND USING SAME

(54) 発明の名称: イソシアネート化合物製造用触媒及び当該触媒を用いたイソシアネート化合物の製造方法

(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst for isocyanate compound production wherein an alkali metal compound and/or an alkaline earth metal compound is supported upon a carrier, and to a method for producing the catalyst. The present invention is a method for producing an isocyanate compound, characterized in that a carbamate compound is subjected to pyrolysis in the presence of the catalyst.

(57) 要約: 本発明は、担体に、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が担持された、イソシアネート化合物製造用触媒、及びその製造方法に関する。また、本発明は、イソシアネート化合物の製造方法であって、前記の触媒の存在下、カルバメート化合物を熱分解することを特徴とする製造方法に関する。



WO 2012/111750 A1

明 細 書

発明の名称：

イソシアネート化合物製造用触媒及び当該触媒を用いたイソシアネート化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、担体に、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が担持された、イソシアネート化合物製造用触媒、及びその製造方法に関する。また、本発明は、イソシアネート化合物の製造方法であって、前記の触媒の存在下、カルバメート化合物を熱分解することを特徴とする製造方法に関する。

背景技術

[0002] イソシアネート化合物は、高い反応性を有し、例えば、ウレタンや医薬品、農薬などの原料として広範に用いられる有用な化合物である。

イソシアネート化合物は主に、アミン化合物とホスゲンとの反応から工業的に製造されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、ホスゲンは毒性が強く取り扱いが煩雑であり、大量の塩酸を副生する為、装置の腐食に配慮する必要があるなどの問題がある。そこで、これに代わるイソシアネート化合物の工業的な製造方法の開発が望まれている。

[0003] 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として、例えば、カルバメート化合物を熱分解する方法が知られている（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、カルバメート化合物は反応性が低いため、過酷な温度条件で熱分解を行う必要があるので、副反応が起こり、熱分解によるイソシアネート化合物の収率が低いという問題点がある。その為、種々の触媒を用いることが提案されている。

[0004] 上記の触媒として、1, 3-ジラウリルオキシ-1, 1, 3, 3-テトラブチルスタノキサン等の有機スズ触媒、及びMCM-41、TS-1等の固体酸触媒の存在下、1, 6-ヘキサメチレンジメチルカルバメート（1, 6

ービス（メトキシカルボニルアミノ）ヘキサン）、1, 3-ビス（メトキシカルボニルメチル）シクロヘキサン等のカルバメート化合物を熱分解してイソシアネート化合物を製造する方法（例えば、特許文献3参照）、触媒としてジラウリン酸ジブチルスズを用い、1, 6-ヘキサメチレンジ（3-メチルブチル）カルバメート（1, 6-ビス（3-メチルブトキシカルボニルアミノ）ヘキサン）、等のカルバメート化合物を熱分解してイソシアネート化合物を製造する方法（例えば、特許文献4参照）、触媒としてジラウリン酸ジブチルスズを用い、ケイ素含有のγ-トリエトキシシリルプロピルカルバミン酸エチル等のカルバメート化合物を熱分解してイソシアネート化合物を製造する方法（例えば、特許文献5参照）、更に、触媒として二塩化スズを用い、ビス-（4-ブトキシカルボニルアミノシクロヘキシル）-メタン等のカルバメート化合物を熱分解してイソシアネート化合物を製造する方法（例えば、特許文献6参照）等が知られている。

[0005] これらのスズ触媒はカルバメート化合物の熱分解に対し好適な反応成績を示すことが知られている。しかし、スズ触媒は、反応液中に均一に溶解した状態で存在しているため、生成物への触媒成分の混入の可能性がある、有機スズ触媒の毒性が指摘されている。また、触媒を回収し再使用する為の操作が煩雑になるという問題を有しており、工業的に好適な製造方法とは言い難い。

[0006] 一方で、これらの問題点を解決する方法として、不均一系触媒を用い、カルバメート化合物を熱分解してイソシアネート化合物を製造する方法が提案されている。

[0007] 上記の不均一系触媒として、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、マグネシウム金属等を用い、カルバメート化合物としてトルエンジエチルカルバメートを熱分解してイソシアネート化合物を製造すること（例えば、特許文献2参照）や、不均一系触媒として、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム等を用い、N-（m-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジル）カルバミン酸イソプロピル、N-（m-ビニル- α , α -ジメチルベンジ

ル) カルバミン酸イソプロピル等のカルバメート化合物を熱分解して、イソシアネート類を反応系外へ留去させつつ反応を行い、イソシアネート化合物を製造すること(例えば、特許文献7、又は、特許文献8参照)などが知られている。

[0008] 一方、不均一系触媒を用いて、溶媒を使用せず、カルバメートを気相条件にて触媒と接触させ、熱分解してイソシアネート化合物を製造する方法としては、例えば、触媒として、周期律表におけるIb族ないしVIII族の遷移金属元素、ランタノイド族元素及びアクチノイド族元素の中から選ばれる少なくとも1種以上の元素の酸化物焼結体、又は、アルカリ金属元素及び／又はアルカリ土類金属元素を含有する酸化物焼結体を用いて、イソシアネートを製造すること(例えば、特許文献9、又は、特許文献10参照)などが知られている。特許文献9及び10の触媒は1000℃以上の高温で焼き固めており、細孔が殆どなく、表面積がごく小さいものになっている。

[0009] しかし、これらの不均一系触媒は生成物と触媒の分離が容易であるという優位性を有するものの、カルバメート化合物の熱分解に対する活性及びイソシアネート化合物の選択性の面で十分ではない。したがって、工業的には、前記の触媒よりも、高選択性かつ高収率でイソシアネート化合物を製造できる触媒の開発が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開平11-310566号公報
特許文献2：特開54-88201号公報
特許文献3：特開2004-262892号公報
特許文献4：国際公開第2008/084824号
特許文献5：特開2008-1613号公報
特許文献6：特開2006-36778号公報
特許文献7：特開2003-012632号公報
特許文献8：特開2004-018507号公報

特許文献9：特開平5－186414号公報

特許文献10：特開平5－186415号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、前記のような従来技術の状況に鑑み、カルバメート化合物の熱分解速度が速く、高選択性かつ高収率でイソシアネート化合物を製造することができ、且つ触媒の分離回収の困難さ等の問題点を解決し、生成物と分離が容易な触媒を提供することを課題とする。更にそのような触媒を用いたイソシアネート化合物の製造方法を提供することも課題とする。

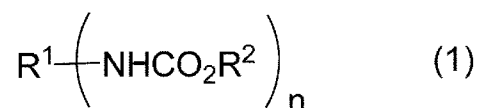
課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記の課題を鑑みて鋭意検討した結果、担体に、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が担持された、イソシアネート化合物製造用触媒によって、上記の課題が解決されることを見出して本発明を完成するに到った。また、カルバメート化合物を熱分解しイソシアネート化合物を製造するに当たり、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物が担体に担持された前記触媒を用いることにより、イソシアネート化合物を高選択性かつ高収率で製造できる新規な工業的製造方法を見出して、本発明を完成するに到った。

[0013] 本発明は、以下の通りである。

1. 担体に、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が担持された、イソシアネート化合物製造用触媒。
2. 400～800℃で焼成された、前記1に記載の触媒。
3. 触媒に対して、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属に換算して0.05～30質量％担持された、前記1又は2に記載の触媒。
4. 触媒に対して、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属に換算して0.1～20質量％担持された、前記1又は2に記載の触媒。

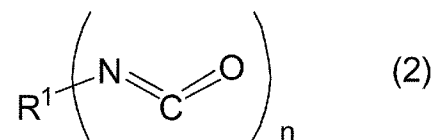
5. 担体が、シリカである、前記 1～4 のいずれかに記載の触媒。
 6. アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が、リチウム化合物、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物、又はバリウム化合物である、前記 1～5 のいずれかに記載の触媒。
 7. アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が、リチウム化合物又はカルシウム化合物である、前記 1～5 のいずれかに記載の触媒。
 8. 担体の平均細孔径が、0.1 nm～20 μmであることを特徴とする、前記 1～7 のいずれかに記載の触媒。
 9. 担体にアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を含浸させ、乾燥する、前記 1～8 のいずれかに記載の触媒の製造方法。
 10. 担体にアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を含浸させ、乾燥し、更に焼成する、前記 1～8 のいずれかに記載の触媒の製造方法。
 11. 焼成温度が、400～800℃である前記 10 に記載の触媒の製造方法。
 12. 前記 1～8 に記載の触媒の存在下、カルバメート化合物を熱分解することを特徴とする、イソシアネート化合物を得る製造方法。
 13. カルバメート化合物が、一般式 (1)
- [化1]



[式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なっていても良く、置換基を有していても良い炭化水素基を示し、 n は1～4の整数を示す]

で示されるカルバメート化合物であり、イソシアネート化合物が、一般式 (2)

[化2]



[式中、 n 、 R^1 は、前記と同義である]

で示されるイソシアネート化合物であることを特徴とする、前記12に記載の製造方法。

14. カルバメート化合物の熱分解温度が、80～500℃であることを特徴とする、前記12又は13に記載の製造方法。

15. カルバメート化合物の熱分解圧力が、0.1～90kPaであることを特徴とする、前記12～14のいずれかに記載の製造方法。

16. カルバメート化合物の熱分解を気相で行うことを特徴とする、前記12～15のいずれかに記載の製造方法。

17. カルバメート化合物の熱分解を液相で行うことを特徴とする、前記12～15のいずれかに記載の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明の触媒によれば、高選択性かつ高収率でイソシアネート化合物を製造でき、生成物と触媒の分離が容易な、イソシアネート化合物の製造用不均一系触媒を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下に、本発明について詳細に説明する。

[0016] 本発明の触媒は、担体に、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が担持された、イソシアネート化合物製造用触媒である。本発明の触媒には、異なる種類のアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を同じ担体に担持したもの、又は別々の担体に担持したイソシアネート化合物製造用触媒を物理的に混合したものも含まれる。

[0017] 本発明で使用する担体としては、例えば、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、ジルコニア、チタニア、活性炭等の他、チタニアシリカ、チタニアジ

ルコニア、ジルコニアシリカ、ハイドロタルサイト等の複合酸化物、カオリン、スメクタイト、ベントナイト、クロライト、イライト等の粘土鉱物、ゼオライト等のメタロシリケート等が挙げられる。本発明で使用する担体としては、好ましくは、シリカ、アルミナ、シリカアルミナであり、特に好ましくは、シリカである。シリカゾル、アルミナゾル等の前駆体も適宜使用できる。

[0018] 本発明で使用する担体の粒子径は、特に限定されず、適宜使用できる。

[0019] 本発明で使用する担体の細孔径は、特に限定されず適宜使用できるが、例えば、 $0.1\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ である。本発明の触媒を気相で用いる場合、本発明で使用する担体の細孔径は、平均細孔径が、好ましくは、 $50\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは、 $100\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である。例えば、Applied Catalysis A: General 284 (2005) 247-251に記載の方法、すなわち珪素源としてオルトケイ酸テトラエチル、及び細孔構造規定剤（鑄型剤）としてポリエチレングリコールを用いたゾルゲル法により、 $50\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 程度の平均細孔径を有するシリカを製造することができる。平均細孔径は、水銀圧入法で計測することができる。

[0020] 本発明の触媒は、例えば、 $300^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ で、好ましくは、 $400 \sim 800^{\circ}\text{C}$ で、特に好ましくは、 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ で焼成された触媒である。

[0021] 本発明の触媒の細孔径は、平均細孔径が、例えば、 $0.1\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは、 $50\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは、 $100\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である。平均細孔径は、水銀圧入法で計測することができる。

[0022] 本発明の触媒に、担持されるアルカリ金属又はアルカリ土類金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられ、好ましくは、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロ

ンチウム、バリウムであり、更に好ましくは、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムであり、最も好ましくは、リチウム又はカルシウムである。本発明の触媒に、担持されるアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物は、一種類又は複数であっても良く、例えば、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、ケイ酸塩等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の無機酸塩、フッ化物、塩化物等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物、又は、酢酸塩、シュウ酸塩等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の有機酸塩である。

[0023] 本発明の触媒は、触媒に対して、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属に換算して、好ましくは、0.01～50質量%、更に好ましくは、0.05～30質量%、最も好ましくは、0.1～20質量%担持された触媒である。触媒におけるアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物等の担持量は、例えば、ICP-AES法等を用いて、測定することができる。例えば、前処理として、触媒を各種酸（例えば、硝酸、塩酸、硫酸、フッ化水素酸等）の水溶液に（加熱）溶解させて、測定することができる。そして、所定の金属量含有の標準液（市販）を基準として用いて定量することができる。

[0024] 本発明によるイソシアネート化合物製造用触媒の製造方法は、担体に、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を担持させることにより、実施される。アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物は、上記と同じである。例えば、担体に、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を含浸させ、乾燥することにより実施される。乾燥温度は、好ましくは、50～150℃、特に好ましくは80～120℃である。乾燥時間は、好ましくは、6～36時間、特に好ましくは12～24時間である。

[0025] 担体に、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を含浸させる方法としては、固体触媒の調製における通常の方法を用いることができ、例え

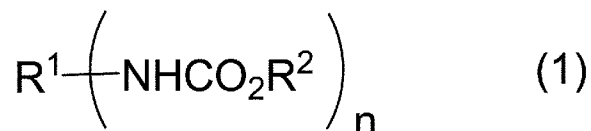
ば、ポアフィリング法、蒸発乾固法、平衡吸着法、Incipient wetness法等が適用できる。

[0026] アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物が担体に担持されたものは、そのまま使用することもできるが、更に焼成することもできる。例えば、アルカリ金属の硝酸塩を担持して空气中で焼成する場合、焼成温度は、例えば、300℃～1000℃、好ましくは、400～800℃、特に好ましくは、500～600℃である。焼成時間は、好ましくは、1～10時間、更に好ましくは、2～5時間である。焼成の前後において、担体及び／又は触媒の細孔径が変化しない焼成温度及び／又は焼成時間が好ましい。

[0027] 本発明のイソシアネート化合物の製造方法は、担体に、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が担持された触媒の存在下、カルバメート化合物を熱分解することにより実施される。

[0028] 本発明の方法に用いるカルバメート化合物は、一般式（1）

[化3]



[式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なっても良く、置換基を有していても良い炭化水素基を示し、 n は1～4の整数を示す]

で示される分子内に少なくとも1つのウレタン結合（ $\text{—NHCO}_2\text{—}$ ）を有する化合物が好適に使用される。

[0029] 前記一般式（1）において、 R^1 は、置換基を有していても良い炭化水素基を示し、炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル等の炭素原子数1～20のアルキル基；プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等の炭素原子数2～20のアルケニル基；エチリデン基、プロピリデン基、ブチリデン基、ペンチリデン基、ヘキシリデン基等の炭素原子数2～20のアルキリデン基；シ

クロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロオクチル基、ジメチルシクロヘキシル基、イソホロニル基、ノルボルニル基、デカリニル基、アダマンチル基、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキサン)基、2, 4'-メチレンビス(シクロヘキサン)基、1, 4-シクロヘキシリデン基等の炭素原子数3~20のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基、トリメチルフェニル基、4, 4'-メチレンビスフェニレン基等の1~3環の芳香族環を含むアリール基等が挙げられる。なお、これらの基は、各種異性体を含む。

[0030] 前記一般式(1)において、 R^2 は、置換基を有していても良い炭化水素基を示し、炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル等の炭素原子数1~20のアルキル基；プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等の炭素原子数2~20のアルケニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロオクチル基、ジメチルシクロヘキシル基、イソホロニル基、ノルボルニル基、デカリニル基、アダマンチル基等の炭素原子数3~20のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基、トリメチルフェニル基等の1~3環の芳香族環を含むアリール基等が挙げられる。なお、これらの基は、各種異性体を含む。

[0031] 前記一般式(1)において、前記置換基を有していても良い炭化水素における置換基とは、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、アルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、(メタ)アクリロイルオキシ基等が挙げられる。

[0032] 前記一般式(1)において、 n は1~4の整数であるが、 R^1 の対応する結合価数により定まるものであり、例えば、 R^1 が1価の基(例えば、シクロヘ

キシル基)である場合には、 n は1であり、 R^1 が2価の基(例えば、シクロヘキシレン基)である場合には、 n は2である。

[0033] 本発明の方法に用いるカルバメート化合物は、例えば、脂肪族系カルバメート化合物、脂環族系カルバメート化合物、芳香族系カルバメート化合物等が挙げられる。

[0034] 本発明の方法に用いる脂肪族系カルバメート化合物は、前記一般式(1)において、 R^1 が、置換基を有していてもよい、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数2~20のアルケニル基、又は炭素原子数1~20のアルキリデン基であり、 R^2 が、置換基を有していてもよい、炭素原子数1~20、好ましくは炭素原子数1~6のアルキル基、またはフェニル基であるカルバメート化合物である。本発明の方法に用いる脂肪族系カルバメート化合物としては、例えば、メチルヘキシルカルバメート、メチルオクチルカルバメート、メチルドデシルカルバメート、メチルオクタデシルカルバメート、1, 4-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ブタン、1, 4-ビス(エトキシカルボニルアミノ)ブタン、1, 4-ビス(ブトキシカルボニルアミノ)ブタン、1, 5-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ペンタン、1, 6-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ヘキサン、1, 6-ビス(エトキシカルボニルアミノ)ヘキサン、1, 6-ビス(ブトキシカルボニルアミノ)ヘキサン、1, 8-ビス(メトキシカルボニルアミノ)オクタン、1, 8-ビス(ブトキシカルボニルアミノ)オクタン、1, 8-ビス(フェノキシカルボニルアミノ)-4-(フェノキシカルボニルアミノメチル)オクタン、1, 9-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ノナン、1, 9-ビス(ブトキシカルボニルアミノ)ノナン、1, 10-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ーデカン、1, 12-ビス(ブトキシカルボニルアミノ)ードデカン、1, 12-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ードデカン、1, 12-ビス(フェノキシカルボニルアミノ)ードデカン、1, 3, 6-トリス(メトキシカルボニルアミノ)ヘキサン、1, 3, 6-トリス(フェノキシカルボニルアミノ)ヘキサン等が挙げられる。

[0035] 本発明の方法に用いる脂環族系カルバメート化合物は、前記一般式（１）において、 R^1 が、置換基を有していてもよい、炭素原子数３～２０のシクロアルキル基であり、 R^2 が、置換基を有していてもよい、炭素原子数１～６のアルキル基、またはフェニル基であるカルバメート化合物である。本発明の方法に用いる脂環族系カルバメート化合物としては、例えば、１，３－又は１，４－ビス（メトキシカルボニルアミノ）シクロヘキサン、１，３－又は１，４－ビス（エトキシカルボニルアミノ）シクロヘキサン、１，３－又は１，４－ビス（ブトキシカルボニルアミノ）シクロヘキサン、１，３－又は１，４－ビス（メトキシカルボニルアミノメチル）シクロヘキサン、１，３－又は１，４－ビス（エトキシカルボニルアミノメチル）シクロヘキサン、１，３－又は１，４－ビス（ブトキシカルボニルアミノメチル）シクロヘキサン、２，４’－又は４，４’－ビス（メトキシカルボニルアミノ）ジシクロヘキシルメタン、２，４’－又は４，４’－ビス（エトキシカルボニルアミノ）ジシクロヘキシルメタン、２，４’－又は４，４’－ビス（ブトキシカルボニルアミノ）ジシクロヘキシルメタン、２，４’－又は４，４’－ビス（フェノキシカルボニルアミノ）ジシクロヘキシルメタン、２，５－ビス（メトキシカルボニルアミノメチル）ビスクロ〔２，２，１〕ヘプタン、２，５－ビス（ブトキシカルボニルアミノメチル）ビスクロ〔２，２，１〕ヘプタン、２，６－ビス（メトキシカルボニルアミノメチル）ビスクロ〔２，２，１〕ヘプタン、２，６－ビス（ブトキシカルボニルアミノメチル）ビスクロ〔２，２，１〕ヘプタン、１－（メトキシカルボニルアミノ）－３，３，５－トリメチル－５－（メトキシカルボニルアミノメチル）－シクロヘキサン、１－（ブトキシカルボニルアミノ）－３，３，５－トリメチル－５－（ブトキシカルボニルアミノメチル）－シクロヘキサン、３－（メトキシカルボニルアミノメチル）－３，５，５－トリメチル－１－（メトキシカルボニルアミノ）シクロヘキサン、４，４’－ビス（メトキシカルボニルアミノ）－２，２’－ジシクロヘキシルプロパン、４，４’－ビス（ブトキシカルボニルアミノ）－２，２’－ジシクロヘキシルプロパン等が挙げられる。

[0036] 本発明の方法に用いる芳香族系カルバメート化合物は、 R^1 が、置換基を有していてもよい、炭素原子数6～18の芳香族環を含むアリール基であり、 R^2 が、置換基を有していてもよい、炭素原子数1～6のアルキル基、またはフェニル基である。本発明の方法に用いる芳香族系カルバメート化合物としては、例えば、1, 3-又は1, 4-ビス(メトキシカルボニルアミノメチル)ベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス(エトキシカルボニルアミノメチル)ベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス(ブトキシカルボニルアミノメチル)ベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ベンゼン、1, 3-又は1, 4-ビス(ブトキシカルボニルアミノ)ベンゼン、2, 2'-ビス(4-プロポキシカルボニルアミノフェニル)プロパン、2, 4'-又は4, 4'-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、2, 4'-ビス(エトキシカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、2, 4'-ビス(ブトキシカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、4, 4'-ビス(フェノキシカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、1, 5-又は2, 6-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ナフタレン、1, 5-又は2, 6-ビス(ブトキシカルボニルアミノ)ナフタレン、4, 4'-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ビフェニル、4, 4'-ビス(ブトキシカルボニルアミノ)ビフェニル、2, 4-又は2, 6-ビス(メトキシカルボニルアミノ)トルエン、2, 4-又は2, 6-ビス(エトキシカルボニルアミノ)トルエン、2, 4-又は2, 6-ビス(ブトキシカルボニルアミノ)トルエン等が挙げられる。

[0037] 本発明の方法では、イソシアネート化合物は、前記触媒の存在下、カルバメート化合物を熱分解させることにより製造される。好ましくは、前記触媒の存在下、前記式(1)のカルバメート化合物を熱分解して、前記式(2)のイソシアネート化合物を製造する。このとき、反応形態は特に制限されず、気相反応、液相反応のいずれでも差支えない。また、反応方式は、固定床方式、流動床方式、懸濁床方式等、固体触媒反応に用いられる方式を適用できる。特に固定床方式又は懸濁床方式が好ましく用いられる。

液相反応の場合は、液相懸濁床方式が更に好ましく用いられる。また、気相反応の場合は、気相固定床方式が更に好ましく用いられる。

[0038] 本発明の方法では、触媒を液相で用いる場合、これらの触媒は、カルバメート化合物に対して、例えば、好ましくは、0.1～100質量%の範囲、更に好ましくは、0.5～50質量%の範囲で用いられる。

[0039] 本発明の方法では、触媒を気相で用いる場合、これらの触媒は、例えば、基質であるカルバメートの供給速度1g/hに対して、好ましくは0.01～5g、更に好ましくは0.02～3gの範囲で用いられる。

[0040] 本発明の方法では、触媒を液相で用いる場合、カルバメート化合物の熱分解は、例えば、カルバメート化合物及び固体触媒を、不活性溶媒と共にして加熱すればよく、また、この熱分解において生成するイソシアネート化合物、アルコール化合物を系外に分離させる反応蒸留方式により実施することが好ましい。

[0041] 本発明の方法では、触媒を気相で用いる場合、触媒粒子を適当な大きさに成型したものを反応管に充填し、反応を窒素等の不活性ガスを希釈剤とし、又は不活性ガスを使用せず、常圧あるいは減圧下に、カルバメートが気相で存在する条件で行うことができる。

[0042] 本発明の方法では、触媒を液相で用いる場合、不活性溶媒は、カルバメート化合物及び生成するイソシアネート化合物に対して不活性であれば、特に制限されないが、熱分解を効率よく実施するには、カルバメート化合物より高い沸点を有する溶媒であることが好ましい。このような溶媒としては、例えば、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジドデシルなどのエステル類、或いは、例えば、ジベンジルトルエン、トリフェニルメタン、フェニルナフタレン、ビフェニル、テルフェニル、ジエチルビフェニル、トリエチルビフェニル、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン等の芳香族系炭化水素や脂肪族系炭化水素等が挙げられる。

[0043] 本発明の方法では、触媒を液相で用いる場合、不活性溶媒は、例えば、カルバメート化合物1gに対して、不活性溶媒を、好ましくは、0.1～15

0 g 使用し、更に好ましくは、1～50 g 使用することが好ましい。

[0044] 本発明の方法では、触媒を用いる場合、カルバメート化合物の熱分解温度は、例えば、好ましくは、80℃～500℃である。

[0045] 本発明の方法では、触媒を液相で用いる場合、カルバメート化合物の熱分解温度は、例えば、好ましくは、80℃～350℃であり、更に好ましくは、100℃～300℃以下である。熱分解温度が、80～350℃の範囲であれば、実用的な熱分解速度が得られ、イソシアネート化合物の重合など、好ましくない副反応を抑制することができる。

[0046] 本発明の方法では、触媒を気相で用いる場合、カルバメート化合物の熱分解温度は、例えば、好ましくは、250℃～500℃であり、更に好ましくは、300℃～450℃以下である。

[0047] 本発明の方法では、触媒を液相で用いる場合、熱分解圧力は、上記の熱分解温度に対して、生成するイソシアネート化合物及びアルコール化合物が気化し得る圧力であることが好ましく、設備面及び用役面から実用的には、好ましくは、0.1～90 kPa、更に好ましくは、0.5～30 kPa である。

[0048] 本発明の方法では、触媒を気相で用いる場合、熱分解圧力は、上記の熱分解温度に対して、カルバメートが気化し得る圧力であることが好ましく、設備面及び用役面から実用的には、好ましくは、0.1～30 kPa、更に好ましくは、0.1～10 kPa である。

[0049] 本発明の方法によれば、高選択性かつ高収率でイソシアネート化合物を得ることができる。その後、蒸留等の公知の精製方法により、更に高純度のイソシアネート化合物を得ることができる。

[0050] また、カルバメート化合物の熱分解の終了後、触媒を液相で用いる場合、反応液の残液から、濾過や遠心分離などの公知の分離方法によって、固体触媒を容易に回収することができ、回収した固体触媒は、そのまま、或いは溶媒洗浄や焼成などの公知の方法により再活性化させた後、再使用することもできる。

[0051] 触媒を気相で用いる場合は、反応生成物が触媒と分離されている為、そのまま固体触媒を回収することができ、回収した固体触媒は、そのまま、或いは溶媒洗浄や焼成などの公知の方法により再活性化させた後、再使用することもできる。

実施例

[0052] 次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

[0053] [実施例 1]

(Ca/SiO₂触媒の調製)

硝酸カルシウム 4 水和物 1.6 g (6.7 mmol) とイオン交換水 13.0 g をフラスコ中で混合攪拌して硝酸カルシウム水溶液を得た。シリカ粉末 (富士シリシア化学社製キャリアクト Q10、粒径 20~150 μm、細孔径 10 nm) 4.0 g (66.6 mmol) をこの硝酸カルシウム水溶液に加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、蒸発乾固し、110℃で 12 時間乾燥し、空气中 500℃で 2 時間焼成を行って触媒 (Ca/SiO₂) を 4.3 g 得た。得られた触媒 (Ca/SiO₂) は、触媒に対して、カルシウム化合物が、カルシウムに換算して 6.2 質量%担持されていた。

[0054] [実施例 2]

(Li/SiO₂触媒の調製)

硝酸リチウム 0.46 g (6.7 mmol) とイオン交換水 13.0 g をフラスコ中で混合攪拌して硝酸リチウム水溶液を得た。シリカ粉末 (富士シリシア化学社製キャリアクト Q10、粒径 20~150 μm、細孔径 10 nm) 4.0 g (66.6 mmol) をこの硝酸リチウム水溶液に加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、蒸発乾固し、110℃で 12 時間乾燥し、空气中 500℃で 2 時間焼成を行って触媒 (Li/SiO₂) を 4.0 g 得た。得られた触媒 (Li/SiO₂) は、触媒に対して、リチウム化合物が、リチウムに換算して 1.2 質量%担持されていた。

[0055] [実施例 3]

(ヘキシルカルバメートの熱分解によるヘキシルイソシアネートの製造)

100 ml フラスコを反応器とし、これにヴィグリュウ分留管（クライゼン型）、イソシアネートを凝縮させるための冷却管（20℃通水）、イソシアネートの取得のためのフラスコ、メタノールの取得のためのトラップ（冷エタノールで冷却）を経由し真空ポンプに繋ぎ、真空ラインを連結した。反応器のフラスコに、メチルヘキシルカルバメートを10 g（62.9 mmol）、実施例1で調製した触媒（Ca/SiO₂）を0.2 g、NeoSK-OIL 1400（綜研テクニックス社製、主成分：ジベンジルトルエン）を10 g入れた。6.0 kPaに減圧し、油浴にて180℃に加熱した。昇温中から一部留出が開始した。3.5時間後、反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキシルイソシアネートが20.6 mmol、ヘキシルカルバメートが7.2 mmol含まれていた。また、反応器内にはヘキシルイソシアネートが1.6 mmol、ヘキシルカルバメートが22.9 mmol含まれていた。結果としてヘキシルイソシアネートが22.2 mmol得られ（選択率68%、収率35%）、ヘキシルカルバメートが30.1 mmol回収された（転化率52%）。

[0056] [実施例4]

(ヘキシルカルバメートの熱分解によるヘキシルイソシアネートの製造)

触媒として、実施例2で調製した触媒（Li/SiO₂）を0.8 g使用した以外は実施例3と同様の操作を行った。加熱開始から3.7時間後、反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキシルイソシアネートが20.0 mmol、ヘキシルカルバメートが6.2 mmol含まれていた。また、反応器内にはヘキシルイソシアネートが0.8 mmol、ヘキシルカルバメートが25.0 mmol含まれていた。結果としてヘキシルイソシアネートが20.8 mmol得られ（選択率66%、収率33%）、ヘキシルカルバメートが31.2 mmol回収された（転化率50%）。

[0057] [比較例1]

(ヘキシルカルバメートの熱分解によるヘキシルイソシアネートの製造)

触媒として酸化バリウム (BaO) を 0.2 g 使用した以外は実施例 3 と同様の操作を行った。加熱開始から 3.5 時間後、反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキシルイソシアネートが 15.7 mmol、ヘキシルカルバメートが 4.2 mmol 含まれていた。また、反応器内にはヘキシルイソシアネートが 1.1 mmol、ヘキシルカルバメートが 26.1 mmol 含まれていた。結果としてヘキシルイソシアネートが 16.8 mmol 得られ (選択率 51%、収率 27%)、ヘキシルカルバメートが 30.3 mmol 回収された (転化率 52%)。

[0058] [比較例 2]

(ヘキシルカルバメートの熱分解によるヘキシルイソシアネートの製造)

触媒として酸化バリウム (BaO) を 0.4 g 使用した以外は実施例 3 と同様の操作を行った。加熱開始から 1.6 時間後、反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキシルイソシアネートが 16.1 mmol、ヘキシルカルバメートが 6.4 mmol 含まれていた。また、反応器内にはヘキシルイソシアネートが 0.7 mmol、ヘキシルカルバメートが 24.8 mmol 含まれていた。結果としてヘキシルイソシアネートが 16.8 mmol 得られ (選択率 53%、収率 27%)、ヘキシルカルバメートが 31.2 mmol 回収された (転化率 50%)。

[0059] [比較例 3]

(ヘキシルカルバメートの熱分解によるヘキシルイソシアネートの製造)

触媒として酸化カルシウム (CaO) を 0.2 g 使用した以外は実施例 3 と同様の操作を行った。加熱開始から 4.1 時間後、反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキシルイソシアネートが 17.8 mmol、ヘキシルカルバメートが 9.4 mmol 含まれていた。また、反応器内にはヘキシルイソシアネートが 0.6 m

mmol、ヘキシルカルバメートが19.1 mmol含まれていた。結果としてヘキシルイソシアネートが18.4 mmol得られ（選択率54%、収率29%）、ヘキシルカルバメートが28.5 mmol回収された（転化率52%）。

[0060] [比較例4]

（ヘキシルカルバメートの熱分解によるヘキシルイソシアネートの製造）

触媒として酸化カルシウム（CaO）を0.4 g使用した以外は実施例3と同様の操作を行った。加熱開始から1.5時間後、反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキシルイソシアネートが9.6 mmol、ヘキシルカルバメートが4.4 mmol含まれていた。また、反応器内にはヘキシルイソシアネートが0.7 mmol、ヘキシルカルバメートが31.4 mmol含まれていた。結果としてヘキシルイソシアネートが10.3 mmol得られ（選択率38%、収率16%）、ヘキシルカルバメートが35.8 mmol回収された（転化率43%）。

[0061] [比較例5]

（ヘキシルカルバメートの熱分解によるヘキシルイソシアネートの製造）

触媒として酸化マグネシウム（MgO）を0.4 g使用した以外は実施例3と同様の操作を行った。加熱開始から1.6時間後、反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキシルイソシアネートが11.6 mmol、ヘキシルカルバメートが5.0 mmol含まれていた。また、反応器内にはヘキシルイソシアネートが0.9 mmol、ヘキシルカルバメートが36.1 mmol含まれていた。結果としてヘキシルイソシアネートが12.5 mmol得られ（選択率57%、収率20%）、ヘキシルカルバメートが41.1 mmol回収された（転化率35%）。

[0062] [比較例6]

（ヘキシルカルバメートの熱分解によるヘキシルイソシアネートの製造）

触媒として炭酸カリウム (K_2CO_3) を 0.2 g 使用した以外は実施例 3 と同様の操作を行った。加熱開始から 2.1 時間後、反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキシルイソシアネートが 3.8 mmol、ヘキシルカルバメートが 3.0 mmol 含まれていた。また、反応器内にはヘキシルイソシアネートが 0.3 mmol、ヘキシルカルバメートが 46.9 mmol 含まれていた。結果としてヘキシルイソシアネートが 4.1 mmol 得られ（選択率 31%、収率 6%）、ヘキシルカルバメートが 49.9 mmol 回収された（転化率 21%）。

[0063] 〔比較例 7〕

（ヘキシルカルバメートの熱分解によるヘキシルイソシアネートの製造）

触媒として炭酸カリウム (K_2CO_3) を 0.4 g 使用した以外は実施例 3 と同様の操作を行った。加熱開始から 1.8 時間後、反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキシルイソシアネートが 11.4 mmol、ヘキシルカルバメートが 10.4 mmol 含まれていた。また、反応器内にはヘキシルイソシアネートが 0.1 mmol、ヘキシルカルバメートが 19.9 mmol 含まれていた。結果としてヘキシルイソシアネートが 11.5 mmol 得られ（選択率 35%、収率 18%）、ヘキシルカルバメートが 30.3 mmol 回収された（転化率 48%）。

[0064] 〔比較例 8〕

（ヘキシルカルバメートの熱分解によるヘキシルイソシアネートの製造）

触媒として炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) を 0.8 g 使用した以外は実施例 3 と同様の操作を行った。加熱開始から 1.8 時間後、反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、ヘキシルイソシアネートが 1.4 mmol、ヘキシルカルバメートが 10.6 mmol 含まれていた。また、反応器内にはヘキシルイソシアネートが 0.2 mmol、ヘキシルカルバメートが 47.9 mmol 含まれていた。結果

としてヘキシルイソシアネートが1.6 mmol得られ（選択率36%、収率3%）、ヘキシルカルバメートが58.5 mmol回収された（転化率7%）。

[0065] 次に、実施例3及び4、並びに比較例1から比較例8の結果を表1に示した。

[0066] [表1]

	触媒	基質に対する 触媒の割合 (質量%)	反応時間 (時間)	カルバメート 転化率 (%)	イソシアネート 選択率 (%)	イソシアネート 収率 (%)
実施例3	Ca/SiO ₂	2	3.5	52	68	35
実施例4	Li/SiO ₂	8	3.7	50	66	33
比較例1	BaO	2	3.5	52	51	27
比較例2	BaO	4	1.6	50	53	27
比較例3	CaO	2	4.1	52	54	29
比較例4	CaO	4	1.5	43	38	16
比較例5	MgO	4	1.6	35	57	20
比較例6	K ₂ CO ₃	2	2.1	21	31	6
比較例7	K ₂ CO ₃	4	1.8	48	35	18
比較例8	Na ₂ CO ₃	8	1.8	7	36	3

[0067] [実施例5]

(1, 3-ビス(メトキシカルボニルアミノメチル)シクロヘキサンの熱分解による1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンの製造)

500 mL 4つ口フラスコを反応器とし、これにカルバメートを添加するための滴下漏斗、温度計、スルーザーパッキン(25 mmφ×53 mm) 4個を充填した精留塔、イソシアネートを凝縮させるための冷却管(70℃通水)、イソシアネートの取得のためのフラスコ、メタノールの取得のためのトラップ(冷エタノールで冷却)を経由し真空ポンプに繋ぎ、真空ラインを連結した。反応器のフラスコに1, 3-ビス(メトキシカルボニルアミノメチル)シクロヘキサンを10.0 g(38.7 mmol)、実施例1で調製した触媒(Ca/SiO₂)を0.8 g、NeoSK-OIL 1400(綜研テクニクス社製、主成分:ジベンジルトルエン)を190 g入れた。1.33 kPaに減圧し、油浴にて240℃に加熱した。30分後、滴下漏斗から更に1, 3-ビス(メトキシカルボニルアミノメチル)シクロヘキサン30 g(116.1 mmol)をゆっくり添加した。加熱開始から5時間後、

反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分を液体クロマトグラフィーで分析したところ、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンが11.7 mmol、モノイソシアネートが13.3 mmol含まれていた。また、反応器内には1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンが14.5 mmol、モノイソシアネートが10.3 mmol含まれていた。結果として1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンが126.2 mmol得られ(選択率82%、収率82%)、モノイソシアネートが23.6 mmol得られた(収率12%)。

[0068] 〔実施例6〕

(イソホロンジメチルカルバメート(1-(メトキシカルボニルアミノ)-3, 3, 5-トリメチル-5-(メトキシカルボニルアミノメチル)-シクロヘキサン)の熱分解によるジイソシアン酸イソホロンの製造)

500 mL 4つ口フラスコを反応器とし、これにカルバメートを添加するための滴下漏斗、温度計、スルーザーパッキン(25 mm ϕ $\times$ 53 mm) 4個を充填した精留塔、イソシアネートを凝縮させるための冷却管(70℃通水)、イソシアネートの取得のためのフラスコ、メタノールの取得のためのトラップ(冷エタノールで冷却)を経由し真空ポンプに繋ぎ、真空ラインを連結した。反応器のフラスコにイソホロンジメチルカルバメート(1-(メトキシカルボニルアミノ)-3, 3, 5-トリメチル-5-(メトキシカルボニルアミノメチル)-シクロヘキサン)を10.0 g(34.9 mmol)、実施例1で調製した触媒(Ca/SiO₂)を0.8 g、NeoSK-OIL 1400(綜研テクニックス社製、主成分:ジベンジルトルエン)を190 g入れた。1.20 kPaに減圧し、油浴にて240℃に加熱した。30分後、滴下漏斗から更にイソホロンジメチルカルバメート(1-(メトキシカルボニルアミノ)-3, 3, 5-トリメチル-5-(メトキシカルボニルアミノメチル)-シクロヘキサン)30 g(104.8 mmol)をゆっくり添加した。加熱開始から5時間後、反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分を液体クロマトグラフィーで分析したところ、ジイソシアン酸イソ

ホロンが85.0 mmol、モノイソシアネートが14.0 mmol含まれていた。また、反応器内にはジイソシアン酸イソホロンが16.8 mmol、モノイソシアネートが10.1 mmol含まれていた。結果としてジイソシアン酸イソホロンが101.8 mmol得られ（選択率73%、収率73%）、モノイソシアネートが25.1 mmol得られた（収率18%）。

[0069] 〔比較例9〕

（1，3－ビス（メトキシカルボニルアミノメチル）シクロヘキサンの熱分解による1，3－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンの製造）

触媒として酸化カルシウム（CaO）を0.8 g使用した以外は実施例5と同様の操作を行った。加熱開始から4.6時間後、反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分を液体クロマトグラフィーで分析したところ、1，3－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンが106.2 mmol、モノイソシアネートが13.8 mmol含まれていた。また、反応器内には1，3－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンが10.3 mmol、モノイソシアネートが2.3 mmol含まれていた。結果として1，3－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンが116.5 mmol得られ（選択率75%、収率75%）、モノイソシアネートが16.1 mmol得られた（収率10%）。

[0070] 〔比較例10〕

（1，3－ビス（メトキシカルボニルアミノメチル）シクロヘキサンの熱分解による1，3－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンの製造）

触媒として炭酸カリウム（K₂CO₃）を0.8 g使用した以外は実施例5と同様の操作を行った。加熱開始から4.9時間後、反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分を液体クロマトグラフィーで分析したところ、1，3－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンが0.9 mmol含まれていた。また、反応器内には1，3－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンが3.5 mmol、モノイソシアネートが0.1 mmol含まれていた。結果として1，3－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンが4.4 m

mmol 得られ（選択率 3 %、収率 3 %）、モノイソシアネートが 0. 1 mmol 得られた（収率 0. 1 %）。

[0071] 〔比較例 1 1〕

（1, 3-ビス（メトキシカルボニルアミノメチル）シクロヘキサンの熱分解による 1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンの製造）

触媒として酸化バリウム（BaO）を 0. 8 g 使用した以外は実施例 5 と同様の操作を行った。加熱開始から 5. 0 時間後、反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分を液体クロマトグラフィーで分析したところ、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンの 81. 8 mmol、モノイソシアネートが 11. 5 mmol 含まれていた。また、反応器内には 1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンの 12. 8 mmol、モノイソシアネートが 8. 1 mmol 含まれていた。結果として 1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンの 94. 6 mmol 得られ（選択率 61 %、収率 61 %）、モノイソシアネートが 19. 6 mmol 得られた（収率 13 %）。

[0072] 〔比較例 1 2〕

（イソホロンジメチルカルバメート（1-（メトキシカルボニルアミノ）-3, 3, 5-トリメチル-5-（メトキシカルボニルアミノメチル）-シクロヘキサン）の熱分解によるジイソシアン酸イソホロンの製造）

触媒として酸化バリウム（BaO）を 0. 8 g 使用した以外は実施例 6 と同様の操作を行った。加熱開始から 5. 0 時間後、反応器内の液体はほぼ留出し終えた。留出分を液体クロマトグラフィーで分析したところ、ジイソシアン酸イソホロンが 54. 0 mmol、モノイソシアネートが 4. 5 mmol 含まれていた。また、反応器内にはジイソシアン酸イソホロンが 20. 1 mmol、モノイソシアネートが 0. 7 mmol 含まれていた。結果としてジイソシアン酸イソホロンの 74. 1 mmol 得られ（選択率 53 %、収率 53 %）、モノイソシアネートが 5. 2 mmol 得られた（収率 4 %）。

[0073] 〔比較例 1 3〕

(イソホロンジメチルカルバメート (1-(メトキシカルボニルアミノ)-3,3,5-トリメチル-5-(メトキシカルボニルアミノメチル)-シクロヘキサン) の熱分解によるジイソシアン酸イソホロンの製造)

触媒として炭酸カリウム (K_2CO_3) を 1.6 g 使用した以外は実施例 6 と同様の操作を行った。加熱開始から 3.0 時間後、反応器内の液体の留出が見られなかった為、加熱を停止した。反応器内にはジイソシアン酸イソホロンが 2.4 mmol、モノイソシアネートが 0.2 mmol 含まれていた。結果としてジイソシアン酸イソホロンが 2.4 mmol 得られ (選択率 2%、収率 2%)、モノイソシアネートが 0.2 mmol 得られた (収率 0.1%)。

[0074] 次に、実施例 5 及び 6、並びに比較例 9 から比較例 13 の結果を表 2 に示した。

[0075] [表2]

	触媒	基質に対する 触媒の割合 (質量%)	反応時間 (時間)	カルバメート 転化率 (%)	ジイソシアネート 収率 (%)	モノイソシアネート 収率 (%)
実施例 5	Ca/SiO ₂	2	5.0	100	82	12
比較例 9	CaO	2	4.6	100	75	10
比較例 10	K ₂ CO ₃	2	4.9	100	3	0.1
比較例 11	BaO	2	5.0	100	61	13
実施例 6	Ca/SiO ₂	2	5.0	100	73	18
比較例 12	BaO	2	5.0	100	53	4
比較例 13	K ₂ CO ₃	4	3.0	100	2	0.1

[0076] [実施例 7]

(Ca/SiO₂ 触媒の調製)

水 30.0 g、ポリエチレングリコール (和光純薬工業株式会社製、平均分子量 20,000) 1.8 g をポリエチレン容器の中で混合、攪拌し、均一溶液にした。これにオルト珪酸テトラエチル 30 ml、60% 硝酸水溶液 (和光純薬工業株式会社製) 2.9 g を加え、密閉し 1 時間激しく攪拌した。更に 50℃ で 12 時間静置し、生成したゲルを取り出し、精製水で洗浄後、110℃ で 12 時間乾燥し、空气中 600℃ で 2 時間焼成を行ってシリカゲル 7.6 g を得た。水銀圧入法 (測定装置: Quanta Chrome Co. 製全自動細孔分布測定装置 Pore Master 60-GT) で

測定した、このシリカゲルの平均細孔径は $5.1\ \mu\text{m}$ であった。これを乳鉢で粉碎し、粒子の大きさが $1\text{ mm}\sim 2\text{ mm}$ の範囲にふるい分けした。硝酸カルシウム4水和物 0.6 g (2.5 mmol)とイオン交換水 1.5 g をフラスコ中で混合攪拌して硝酸カルシウム水溶液を得た。調製したシリカゲル 1.5 g (25.0 mmol)をこの硝酸カルシウム水溶液に加えた後、 110°C で12時間乾燥し、空气中 500°C で2時間焼成を行って触媒 (Ca/SiO_2) を 1.7 g 得た。得られた触媒 (Ca/SiO_2) は、触媒に対して、カルシウム化合物が、カルシウムに換算して 6.0 質量%担持されていた。

[0077] 〔実施例8〕

(1, 3-ビス (メトキシカルボニルアミノメチル) シクロヘキサンの熱分解による1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサンの製造)

直径 10 mm 、長さ 42 cm のパイレックスガラス管を反応器とし、触媒層が所定の温度になるように外部から電気炉を設置し、反応管下部にイソシアネートの取得のためのトラップ (室温)、メタノールの取得のためのトラップ (冷エタノールで冷却) を経由し真空ポンプに繋ぎ、真空ラインを連結した。

実施例7で調製した触媒 (Ca/SiO_2) 1.0 g を上記のパイレックスガラス管に充填し、 1.33 kPa に減圧し、 150°C で加熱融解させた1, 3-ビス (メトキシカルボニルアミノメチル) シクロヘキサンをシリンジポンプにて 2.2 g/h で供給した。電気炉で触媒層の温度が 350°C になるように加熱した。反応系及び反応液の組成が安定した後、反応液を30分間回収し、回収液を液体クロマトグラフィーで分析した。生成物として、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサンが収率 87% (選択率 87%)、モノイソシアネートが収率 2% で得られた。

[0078] 〔実施例9〕

(イソホロンジメチルカルバメート (1- (メトキシカルボニルアミノ)-3, 3, 5-トリメチル-5- (メトキシカルボニルアミノメチル) -シ

クロヘキサン)の熱分解によるジイソシアン酸イソホロンの製造)

実施例7で調製した触媒(Ca/SiO₂) 0.8 gを上記のパイレックスガラス管に充填し、1.33 kPaに減圧し、150℃で加熱融解させたイソホロンジメチルカルバメート(1-(メトキシカルボニルアミノ)-3,3,5-トリメチル-5-(メトキシカルボニルアミノメチル)-シクロヘキサン)をシリンジポンプにて2.1 g/hで供給した。電気炉で触媒層の温度が350℃になるように加熱した。反応系及び反応液の組成が安定した後、反応液を30分間回収し、回収液を液体クロマトグラフィーで分析した。生成物として、ジイソシアン酸イソホロンが収率98%(選択率98%)、モノイソシアネートが収率2%で得られた。

[0079] [実施例10]

1,6-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ヘキサンの熱分解による1,6-ジイソシアン酸ヘキサメチレンの製造)

実施例7で調製した触媒(Ca/SiO₂) 0.3 gを上記のパイレックスガラス管に充填し、1.33 kPaに減圧し、150℃で加熱融解させた1,6-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ヘキサンをシリンジポンプにて2.1 g/hで供給した。電気炉で触媒層の温度が350℃になるように加熱した。反応系及び反応液の組成が安定した後、反応液を30分間回収し、回収液を液体クロマトグラフィーで分析した。生成物として、1,6-ジイソシアン酸ヘキサメチレンが収率95%(選択率95%)、モノイソシアネートが収率2%で得られた。

[0080] [実施例11]

(Ca/SiO₂触媒の調製)

水60.0 g、ポリエチレングリコール(和光純薬工業株式会社製、平均分子量20,000)4.0 gをポリエチレン容器の中で混合、攪拌し、均一溶液にした。これにオルト珪酸テトラエチル50 ml、60%硝酸水溶液(和光純薬工業株式会社製)4.8 gを加え、密閉し1時間激しく攪拌した。更に50℃で12時間静置し、生成したゲルを取り出し、精製水で洗浄後、

110℃で12時間乾燥し、空气中600℃で2時間焼成を行ってシリカゲル12.9gを得た。水銀圧入法（測定装置：Quanta Chrome Co. 製全自動細孔分布測定装置Pore Master 60-GT）で測定した、このシリカゲルの平均細孔径は1.9μmであった。これを乳鉢で粉碎し、粒子の大きさが1mm～2mmの範囲にふるい分けした。硝酸カルシウム4水和物0.8g（3.4mmol）とイオン交換水2.0gをフラスコ中で混合攪拌して硝酸カルシウム水溶液を得た。調製したシリカゲル2.0g（33.4mmol）をこの硝酸カルシウム水溶液に加えた後、110℃で12時間乾燥し、空气中500℃で2時間焼成を行って触媒（Ca/SiO₂）を2.3g得た。得られた触媒（Ca/SiO₂）は、触媒に対して、カルシウム化合物が、カルシウムに換算して6.2質量%担持されていた。

[0081] 〔実施例12〕

（1，3-ビス（メトキシカルボニルアミノメチル）シクロヘキサンの熱分解による1，3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンの製造）

直径10mm、長さ42cmのパイレックスガラス管を反応器とし、触媒層が所定の温度になるように外部から電気炉を設置し、反応管下部にイソシアネートの取得のためのトラップ（室温）、メタノールの取得のためのトラップ（冷エタノールで冷却）を経由し真空ポンプに繋ぎ、真空ラインを連結した。

実施例11で調製した触媒（Ca/SiO₂）0.9gを上記のパイレックスガラス管に充填し、1.33kPaに減圧し、150℃で加熱融解させた1，3-ビス（メトキシカルボニルアミノメチル）シクロヘキサンをシリンジポンプにて2.2g/hで供給した。電気炉で触媒層の温度が350℃になるように加熱した。反応系及び反応液の組成が安定した後、反応液を30分間回収し、回収液を液体クロマトグラフィーで分析した。生成物として、1，3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンが収率88%（選択率88%）、モノイソシアネートが収率4%で得られた。

[0082] [実施例 13]

(イソホロンジメチルカルバメート (1-(メトキシカルボニルアミノ)-3,3,5-トリメチル-5-(メトキシカルボニルアミノメチル)-シクロヘキサン) の熱分解によるジイソシアン酸イソホロンの製造)

実施例 11 で調製した触媒 (Ca/SiO_2) 0.7 g を上記のパイレックスガラス管に充填し、1.33 kPa に減圧し、150℃ で加熱融解させたイソホロンジメチルカルバメート (1-(メトキシカルボニルアミノ)-3,3,5-トリメチル-5-(メトキシカルボニルアミノメチル)-シクロヘキサン) をシリンジポンプにて 2.1 g/h で供給した。電気炉で触媒層の温度が 350℃ になるように加熱した。反応系及び反応液の組成が安定した後、反応液を 30 分間回収し、回収液を液体クロマトグラフィーで分析した。生成物として、ジイソシアン酸イソホロンが収率 95% (選択率 95%)、モノイソシアネートが収率 5% で得られた。

[0083] [実施例 14]

(1,6-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ヘキサンの熱分解による 1,6-ジイソシアン酸ヘキサメチレンの製造)

実施例 11 で調製した触媒 (Ca/SiO_2) 0.7 g を上記のパイレックスガラス管に充填し、1.33 kPa に減圧し、150℃ で加熱融解させた 1,6-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ヘキサンをシリンジポンプにて 2.1 g/h で供給した。電気炉で触媒層の温度が 350℃ になるように加熱した。反応系及び反応液の組成が安定した後、反応液を 30 分間回収し、回収液を液体クロマトグラフィーで分析した。生成物として、1,6-ジイソシアン酸ヘキサメチレンが収率 96% (選択率 96%)、モノイソシアネートが収率 3% で得られた。

[0084] [実施例 15]

(Ca/SiO_2 触媒の調製)

水 240 g、ポリエチレングリコール (和光純薬工業株式会社製、平均分子量 20,000) 19.2 g をポリエチレン容器の中で混合、攪拌し、均一

溶液にした。これにオルト珪酸テトラエチル 240 ml、60%硝酸水溶液（和光純薬工業株式会社製）23.2 gを加え、密閉し1時間激しく攪拌した。更に50℃で12時間静置し、生成したゲルを取り出し、精製水で洗浄後、110℃で12時間乾燥し、空气中600℃で2時間焼成を行ってシリカゲル59.6 gを得た。水銀圧入法（測定装置：Quanta Chrome Co. 製全自動細孔分布測定装置Pore Master 60-GT）で測定した、このシリカゲルの平均細孔径は1.6 μmであった。これを乳鉢で粉碎し、粒子の大きさが1 mm～2 mmの範囲にふるい分けした。硝酸カルシウム4水和物17.7 g（74.9 mmol）とイオン交換水18.8 gをフラスコ中で混合攪拌して硝酸カルシウム水溶液を得た。調製したシリカゲル15.0 g（249.7 mmol）をこの硝酸カルシウム水溶液に加えた後、110℃で12時間乾燥し、空气中500℃で2時間焼成を行って触媒（Ca/SiO₂）を22.7 g得た。得られた触媒（Ca/SiO₂）は、触媒に対して、カルシウム化合物が、カルシウムに換算して16.0質量%担持されていた。

[0085] 〔実施例16〕

（イソホロンジメチルカルバメート（1-（メトキシカルボニルアミノ）-3,3,5-トリメチル-5-（メトキシカルボニルアミノメチル）-シクロヘキサン）の熱分解によるジイソシアン酸イソホロンの製造）

実施例15で調製した触媒（Ca/SiO₂）2.3 gを上記のパイレックスガラス管に充填し、1.33 kPaに減圧し、150℃で加熱融解させたイソホロンジメチルカルバメート（1-（メトキシカルボニルアミノ）-3,3,5-トリメチル-5-（メトキシカルボニルアミノメチル）-シクロヘキサン）をシリンジポンプにて4.2 g/hで供給した。電気炉で触媒層の温度が350℃になるように加熱した。反応系及び反応液の組成が安定した後、反応液を15分間回収し、回収液を液体クロマトグラフィーで分析した。生成物として、ジイソシアン酸イソホロンが収率95%（選択率95%）、モノイソシアネートが収率1%で得られた。

[0086] [参考例1]

(Ca/SiO₂触媒の調製)

硝酸カルシウム4水和物0.8g(3.4mmol)とイオン交換水2.1gをフラスコ中で混合攪拌して硝酸カルシウム水溶液を得た。シリカビーズ(富士シリシア化学社製キャリアクトQ10、粒径1.2~2.4mm、細孔径10nm)2.0g(33.3mmol)をこの硝酸カルシウム水溶液に加えた後、110℃で12時間乾燥し、空气中500℃で2時間焼成を行って触媒(Ca/SiO₂)を2.2g得た。

[0087] [参考例2]

(1,3-ビス(メトキシカルボニルアミノメチル)シクロヘキサンの熱分解による1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンの製造)

直径10mm、長さ42cmのパイレックスガラス管を反応器とし、触媒層が所定の温度になるように外部から電気炉を設置し、反応管下部にイソシアネートの取得のためのトラップ(室温)、メタノールの取得のためのトラップ(冷エタノールで冷却)を経由し真空ポンプに繋ぎ、真空ラインを連結した。

参考例1で調製した触媒(Ca/SiO₂)0.4gを上記のパイレックスガラス管に充填し、1.33kPaに減圧し、150℃で加熱融解させた1,3-ビス(メトキシカルボニルアミノメチル)シクロヘキサンをシリンジポンプにて3.2g/hで供給した。反応系及び反応液の組成が安定した後、反応液を30分間回収し、回収液を液体クロマトグラフィーで分析した。電気炉で触媒層の温度が350℃になるように加熱した。生成物として、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンが収率49%、モノイソシアネートが収率12%で得られた。

[0088] [参考例3]

(Ca/SiO₂触媒の調製)

硝酸カルシウム4水和物1.2g(5.1mmol)とイオン交換水4.2gをフラスコ中で混合攪拌して硝酸カルシウム水溶液を得た。シリカビーズ

ズ（富士シリシア化学社製キャリアクトQ50、粒径1.2～2.4 mm、細孔径50 nm）3.0 g（49.9 mmol）をこの硝酸カルシウム水溶液に加えた後、110℃で12時間乾燥し、空气中500℃で2時間焼成を行って触媒（Ca/SiO₂）を3.3 g得た。

[0089] [参考例4]

（1, 3-ビス（メトキシカルボニルアミノメチル）シクロヘキサンの熱分解による1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンの製造）

直径10 mm、長さ42 cmのパイレックスガラス管を反応器とし、触媒層が所定の温度になるように外部から電気炉を設置し、反応管下部にイソシアネートの取得のためのトラップ（室温）、メタノールの取得のためのトラップ（冷エタノールで冷却）を経由し真空ポンプに繋ぎ、真空ラインを連結した。

参考例3で調製した触媒（Ca/SiO₂）0.3 gを上記のパイレックスガラス管に充填し、1.33 kPaに減圧し、150℃で加熱融解させた1, 3-ビス（メトキシカルボニルアミノメチル）シクロヘキサンをシリンジポンプにて2.2 g/hで供給した。反応系及び反応液の組成が安定した後、反応液を30分間回収し、回収液を液体クロマトグラフィーで分析した。電気炉で触媒層の温度が350℃になるように加熱した。生成物として、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンが収率64%、モノイソシアネートが収率5%で得られた。

[0090] [参考例5]

（イソホロンジメチルカルバメート（1-（メトキシカルボニルアミノ）-3, 3, 5-トリメチル-5-（メトキシカルボニルアミノメチル）-シクロヘキサン）の熱分解によるジイソシアン酸イソホロンの製造）

参考例3で調製した触媒（Ca/SiO₂）0.4 gを上記のパイレックスガラス管に充填し、1.33 kPaに減圧し、150℃で加熱融解させたイソホロンジメチルカルバメート（1-（メトキシカルボニルアミノ）-3, 3, 5-トリメチル-5-（メトキシカルボニルアミノメチル）-シクロヘ

キサン)をシリンジポンプにて3.1 g/hで供給した。電気炉で触媒層の温度が350℃になるように加熱した。反応系及び反応液の組成が安定した後、反応液を30分間回収し、回収液を液体クロマトグラフィーで分析した。生成物として、ジイソシアン酸イソホロンが収率36%、モノイソシアネートが収率23%で得られた。

[0091] [参考例6]

1,6-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ヘキサンの熱分解による1,6-ジイソシアン酸ヘキサメチレンの製造)

参考例3で調製した触媒(Ca/SiO₂)0.3gを上記のパイレックスガラス管に充填し、1.33kPaに減圧し、150℃で加熱融解させた1,6-ビス(メトキシカルボニルアミノ)ヘキサンをシリンジポンプにて2.1 g/hで供給した。電気炉で触媒層の温度が350℃になるように加熱した。反応系及び反応液の組成が安定した後、反応液を30分間回収し、回収液を液体クロマトグラフィーで分析した。生成物として、1,6-ジイソシアン酸ヘキサメチレンが収率57%、モノイソシアネートが収率7%で得られた。

[0092] 次に、実施例8から実施例10、実施例12から実施例14、実施例16、参考例2、及び参考例4から参考例6の結果を表3に示した。

[0093]

[表3]

	触媒	触媒使用量 (g)	基質供給 速度 (g/h)	カルバメート 転化率 (%)	ジイソシア ネート 収率 (%)	モノイソシ アネート 収率 (%)
実施例 8	Ca/SiO_2 (実施例 7)	1.0	2.2	100	88	2
実施例 9	Ca/SiO_2 (実施例 7)	0.8	2.1	100	98	2
実施例 10	Ca/SiO_2 (実施例 7)	0.3	2.1	100	95	2
実施例 12	Ca/SiO_2 (実施例 11)	0.9	2.2	100	88	4
実施例 13	Ca/SiO_2 (実施例 11)	0.7	2.1	100	95	5
実施例 14	Ca/SiO_2 (実施例 11)	0.7	2.1	100	96	3
実施例 16	Ca/SiO_2 (実施例 15)	2.3	4.2	100	95	1
参考例 2	Ca/SiO_2 (参考例 1)	0.4	3.2	100	49	12
参考例 4	Ca/SiO_2 (参考例 3)	0.3	2.2	100	64	5
参考例 5	Ca/SiO_2 (参考例 3)	0.4	3.1	100	36	23
参考例 6	Ca/SiO_2 (参考例 3)	0.3	2.1	100	57	7

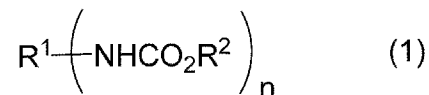
請求の範囲

- [請求項1] 担体に、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が担持された、イソシアネート化合物製造用触媒。
- [請求項2] 400～800℃で焼成された、請求項1に記載の触媒。
- [請求項3] 触媒に対して、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属に換算して0.05～30質量％担持された、請求項1又は2に記載の触媒。
- [請求項4] 触媒に対して、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属に換算して0.1～20質量％担持された、請求項1又は2に記載の触媒。
- [請求項5] 担体が、シリカである、請求項1～4のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項6] アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が、リチウム化合物、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物、又はバリウム化合物である、請求項1～5のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項7] アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が、リチウム化合物又はカルシウム化合物である、請求項1～5のいずれか一項に記載の触媒。
- [請求項8] 担体の平均細孔径が、0.1nm～20μmであることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の触媒。
- [請求項9] 担体にアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を含浸させ、乾燥する、請求項1～8のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。
- [請求項10] 担体にアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を含浸させ、乾燥して、更に焼成する、請求項1～8のいずれか一項に記載の触媒の製造方法。
- [請求項11] 焼成温度が、400～800℃である、請求項10に記載の触媒の製造方法。

[請求項12] 請求項1～8に記載の触媒の存在下、カルバメート化合物を熱分解することを特徴とする、イソシアネート化合物の製造方法。

[請求項13] カルバメート化合物が、一般式(1)

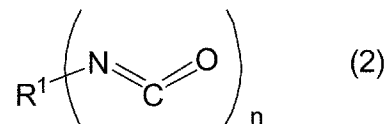
[化4]



[式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なっても良く、置換基を有していても良い炭化水素基を示し、 n は1～4の整数を示す]

で示されるカルバメート化合物であり、イソシアネート化合物が、一般式(2)

[化5]



[式中、 n 、 R^1 は、前記と同義である]

で示されるイソシアネート化合物であることを特徴とする、請求項12に記載の製造方法。

[請求項14] カルバメート化合物の熱分解温度が、80～500℃であることを特徴とする、請求項12又は13に記載の製造方法。

[請求項15] カルバメート化合物の熱分解圧力が、0.1～90kPaであることを特徴とする、請求項12～14のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項16] カルバメート化合物の熱分解を気相で行うことを特徴とする、請求項12～15のいずれかに記載の製造方法。

[請求項17] カルバメート化合物の熱分解を液相で行うことを特徴とする、請求項12～15のいずれかに記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053661

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/02(2006.01)i, B01J23/04(2006.01)i, C07C263/04(2006.01)i,
C07C265/04(2006.01)i, C07C265/14(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)

B01J23/02, B01J23/04, C07C263/04, C07C265/04, C07C265/14, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	JP 63-183553 A (American Cyanamid Co.), 28 July 1988 (28.07.1988), claims 1, 12 to 14, 17 to 19; page 7, lower left column, lines 6 to 11 & US 4788329 A & EP 266661 A2	1-17
X A	JP 41-14372 B1 (Badische Anilin-& Soda-Fabrik AG.), 11 August 1966 (11.08.1966), claim 3; page 3, right column, line 45 to page 4, left column, line 14 (Family: none)	1-11 12-17

☒ 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
10 May, 2012 (10.05.12)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053661

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 55-121836 A (ND Zerinsukogo Academy Nauku SSR), 19 September 1980 (19.09.1980), page 2, lower left column, lines 1 to 19 (Family: none)	1-11 12-17
X A	JP 5-186415 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 27 July 1993 (27.07.1993), paragraphs [0026], [0027], [0042] & US 5326903 A & EP 555628 A2	1-4, 6-17 5
X A	JP 5-186414 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 27 July 1993 (27.07.1993), paragraphs [0030], [0031], [0042] & US 5326903 A & EP 555628 A2	1-4, 8-17 5-7
X A	JP 7-278087 A (Bayer AG.), 24 October 1995 (24.10.1995), column 5, lines 40 to 42; column 6, lines 22 to 28 & US 5583251 A & EP 676391 A1	1-4, 8-11 5-7, 12-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/02(2006.01)i, B01J23/04(2006.01)i, C07C263/04(2006.01)i, C07C265/04(2006.01)i, C07C265/14(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. B01J23/02, B01J23/04, C07C263/04, C07C265/04, C07C265/14, 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 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	JP 63-183553 A (アメリカン・サイアナミド・カンパニー) 1988.07.28, 請求項1, 12-14, 17-19, 第7頁左下欄第6行-第11行 & US 4788329 A & EP 266661 A2	1-17
X A	JP 41-14372 B1 (バーデイツシェ・アニリン・ウント・ゾーダ・フアブリク・アクチエンゲゼルシヤフト) 1966.08.11, 請求項3, 第3頁右欄第45行-第4頁左欄第14行 (ファミリーなし)	1-11 12-17

☒ 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

1 0 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

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)

西山 義之

4 G

3 1 2 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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 55-121836 A (エヌ・デー・ゼリンスコゴ・アカデミイ・ナウク・エスエスエ スアール) 1980.09.19, 第2頁左下欄第1行ー第19行 (ファミリーなし)	1-11 12-17
X A	JP 5-186415 A (株式会社日本触媒) 1993.07.27, 【0026】, 【0027】, 【0 042】 & US 5326903 A & EP 555628 A2	1-4, 6-17 5
X A	JP 5-186414 A (株式会社日本触媒) 1993.07.27, 【0030】, 【0031】, 【0 042】 & US 5326903 A & EP 555628 A2	1-4, 8-17 5-7
X A	JP 7-278087 A (バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト) 1995.10.24, 第5欄 第40行ー第42行, 第6欄第22行ー第28行 & US 5583251 A & EP 676391 A1	1-4, 8-11 5-7, 12-17