明　細　書

発明の名称 ：

Ｎ－置換カルバミン酸エステルの製造方法および該Ｎ－置換カルバミン酸エステルを使用するイソシアネートの製造方法

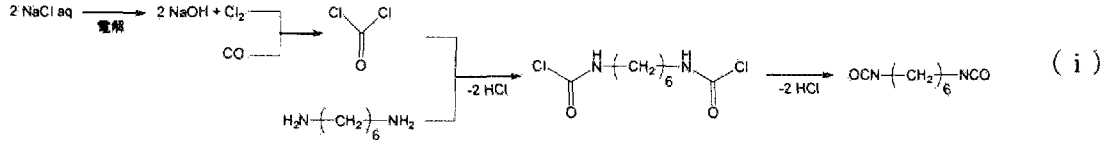
技術分野

[0001] 本発明は、Ｎ－置換カルバミン酸エステルの製造方法および該Ｎ－置換カルバミン酸エステルを使用するイソシアネートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] イソシアネートは、ポリウレタンフォーム、塗料、接着剤等の製造原料として広く用いられている。イソシアネートの主な工業的製造法は、反応機構は複数想定されているが、下記式（ｉ）で示すようなアミンとホスゲンとの反応（ホスゲン法）であり、全世界の生産量のほぼ全量がホスゲン法により生産されている。しかしながら、ホスゲン法は多くの問題がある。

[0003] [化1]



（ｉ）

[0004] 第１に、原料としてホスゲンを大量に使用することである。ホスゲンは極めて毒性が高く、従業者への暴露を防ぐためにその取扱いには特別の注意を要し、廃棄物を除害するための特別の装置も必要である。

第２に、ホスゲン法においては、腐食性の高い塩化水素が大量に副生するため、該塩化水素を除害するためのプロセスが必要となる上、製造されたイソシアネートには、多くの場合、加水分解性塩素が含有されることになり、ホスゲン法で製造されたイソシアネートを使用した場合に、ポリウレタン製品の耐候性、耐熱性に悪影響を及ぼす場合がある。

[0005] このような背景から、ホスゲンを使用しないイソシアネート化合物の製造

方法が望まれている。

例えば、脂肪族ニトロ化合物と一酸化炭素とから脂肪族イソシアネートを合成する方法、脂肪族アミド化合物をホフマン分解によりイソシアネートに変換する方法が知られているが、いずれの方法も収率が悪く工業的に実施するには不十分な方法である。

[0006] Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステル化合物の熱分解によってイソシアネートとヒドロキシル化合物が得られることは、例えば、A.W.Hoffmann（非特許文献１　Ｂｅｒｃｈｔｅ　ｄｅｒ　Ｄｅｕｔｅｃｈｅｎ　Ｃｈｅｍｉｓｃｈｅｎ　Ｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ，第３巻，６５３頁，１８７０年）の方法が古くから知られている。この方法は、前記の方法よりも比較的容易に高収率が達成できる。その基本反応は、次の式（ｉｉ）によって例示される。

[0007] [化2]

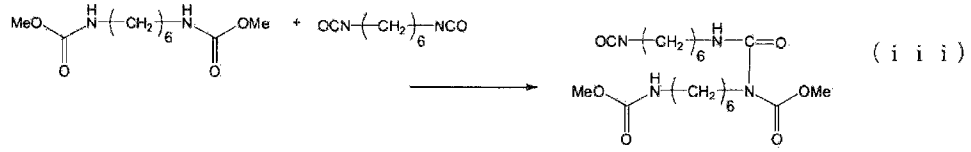


（ｉｉ）

[0008] 上記の一般式で表される熱分解反応は可逆的であり、その平衡は、低温では左辺のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルに偏っているが、高温では右辺のイソシアネートとアルコール側が有利となる。従って、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの熱分解反応でイソシアネートを得る方法は、高温条件でおこなわれる（特許文献１　例えば米国特許第７１２２６９７号明細書　実施例１２、１３など）。ここで、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルのエステル基にも依存するが、例えばＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－メチルエステルの沸点は、１１０℃（約２ｋＰａ減圧時）ある（非特許文献２　（Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ａｍｅｒｉｃａｎ　ＣｈｅｍｉｃａｌＳｏｃｉｅｔｙ，第７３巻，１８３１頁，１９５１年　右カラム上から９行目）。一方で、該熱分解反応で生成するヘキサメチレンジイソシアネートの沸点は１３０℃から１４０℃（約２ｋＰａ減圧時）である（非特許文献

３ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ ｔｈｅ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，Ｐｅｒｋｉｎ Ｔｒａｎｓａｃｔｉｏｎｓ １：Ｏｒｇａｎｉｃ ａｎｄ Ｂｉｏ－Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ（１９７２－１９９９），１４１～１４３頁，１９７６年)。即ち、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－メチルエステルのほうが生成物であるヘキサメチレンジイソシアネートよりも沸点が低いことを示している。該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－メチルエステルの熱分解温度の詳細は記載されていないが、２００℃以上で熱分解が進行する。記載されている減圧下２５０℃で熱分解反応をおこなった場合、該条件は、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－メチルエステルの沸点を超えている温度であるため、気相で熱分解反応が起こっていることになる。原料であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－メチルエステルも、生成物であるヘキサメチレンジイソシアネートおよび副生するメタノールも気相で混在し、反応の制御が困難なばかりか、種々の不可逆的な副反応を併発する。副反応としては前記のH.Schiffの文献（非特許文献４ Ｂｅｒｃｈｔｅ ｄｅｒ Ｄｅｕｔｅｃｈｅｎ Ｃｈｅｍｉｓｃｈｅｎ Ｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ，第３巻，６４９頁，１８７０年）やE.DyerおよびG.C.Wrightの研究（非特許文献５ Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｍｅｒｉｃａｎ ＣｈｅｍｉｃａｌＳｏｃｉｅｔｙ，第８１巻，２１３８頁，１９５９年）などに示されるように、例えば置換された尿素類、ビウレット類、ウレトジオン類、カルボジイミド類、イソシアヌレート類などの生成を挙げることが出来る。Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを気相熱分解反応する場合は、気相でのイソシアネート濃度と該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステル濃度が共に高い状態となるため、下記式（ｉｉｉ）に示すようなアロファネート化合物が生成しやすい。架橋反応によって生成するため該アロファネート化合物の沸点は高く、該アロファネート化合物は、生成すると同時に反応器内で液化する。さらに該液化状態であってもＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステル基が熱分解することによって、該アロファネート同士で架橋が進行しやすくなる。従って、次第に固化し、反応器の閉塞を引き起こす結果となる。

[0009] [化3]



(iii)

[0010] Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを熱分解反応の原料として使用した場合には、これら副反応のため、目的とするイソシアネートの収率、選択率の低下を招くのみならず、特にポリイソシアネートの製造においては高分子量物の生成を引き起こし、場合によってはポリマー状固形物の析出による反応器の閉塞など長期操業を困難にする事態を招くこととなる。

[0011] また、上記したＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの製造方法についても古くから研究されている。特許文献２（米国特許第２６７７６９８号明細書）に記載の方法は、ホスゲンを用いない脂肪族カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの製造方法である。１段目で脂肪族第1アミンと尿素から、Ｎ，Ｎ’－ジアルキル尿素とヒドロキシ化合物を反応させて脂肪族カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを製造し、副生する第1アミンを分離回収して１段目に戻す方法が記載されている。該方法は、生成するカルバミン酸エステルの収率が低いだけでなく、第1アミンのリサイクル設備を要するため、工程が極めて複雑で工業的に実施するのに満足すべきものではない。

[0012] 上記の製造方法に代わるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの製造方法として、尿素または炭酸誘導体（例えば、炭酸エステル、カルバミン酸エステル等）を使用する方法が提示されている。

特許文献３（米国特許第４７１３４７６号明細書）に記載の方法は、第1ジアミンとアルコールとを、尿素または炭酸誘導体とを触媒存在下に反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルに変換する方法である。特許文献４（欧州特許出願第０５６８７８２号明細書）に記載の方法は、脂肪族第1ポリアミンと尿素、およびアルコールとから、ビス尿素を製造した後、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを製造する方法であり、また

、特許文献５（欧州特許出願第０６５７４２０号明細書）に記載の方法は、第１工程で、尿素とアルコールとを部分的に反応させて、続く第２工程で、ジアミンを供給してＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを製造する方法である。特許文献６（米国特許第４４９７９６３号明細書）に記載の方法は、第１アミンとＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルとを、アルコールの存在下にアミンのNH_2基：カルバメート：アルコールの比１：０．８～１０：０．２５～５０で１６０℃～３００℃で、触媒の存在下または不存在下で反応させ、かつ必要に応じて生じるアンモニアを除去することによってＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを得ている。特許文献７（米国特許第４２９０９７０号明細書）に記載の方法は、芳香族ジイソシアネートおよび／またはポリイソシアネートを、次の２工程を経て製造している。第１工程では、芳香族第１アミンとＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルとを触媒の存在下または不存在下、ならびに、尿素およびアルコールの存在下または不存在下で反応させて、副生するアンモニアを必要に応じて除去しながらＮ－アリールカルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを得、第２工程において、該Ｎ－アリールカルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを熱分解反応させて、芳香族イソシアネート得ている。特許文献８（日本国特開平６－４１０４５号公報）に記載の方法は、脂肪族１級ポリアミンと尿素およびアルコールとからビス尿素を製造した後、Ｎ－アルキルカルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを製造する方法である。特許文献９（米国特許２，４０９，７０１号明細書）に記載の方法は、脂肪族１級アミンおよび尿素を脂肪族アルコールと反応させて、脂肪族0－アルキルモノウレタンを製造する方法である。

[0013] しかし、上記したように、これらＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルからイソシアネートを製造する熱分解反応は高温を必要とし、例えば上記式（３）で示すような好ましくない副反応による高分子量物の生成を引き起こす。

好ましくない副反応の大部分は、高温度領域で起こりやすい。また、熱分解

反応で生成したイソシアネートが、該未反応のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステル等の反応成分（熱分解反応原料が、ポリ（Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステル）である場合は、一部のカルバミン酸エステルがイソシアネート基となったもの等が含まれる）と接触している時間が長くなるにつれて増大する傾向にある。Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを熱分解反応させる際に生じる不所望な副生物の生成を抑制し、良好なイソシアネート収率を得るために、種々の方法が提案されてきた。

[0014] Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステル（Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステルとは、カルバミン酸基と有機基を含むカルバミン酸エステルであり、本発明の説明中では、該有機基が芳香族ヒドロキシ基に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルおよび／または該有機基がアルコールに由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを示す。）の中でも、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステルを構成するエステル基が芳香族基（即ち、芳香族ヒドロキシ基に由来するカルバミン酸エステル基）であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、エステル基がアルキル基であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルに比べて熱分解反応の温度を低く設定できるという利点がある（例えば特許文献１０：米国特許第３９９２４３０号明細書）。即ち、熱分解温度を低く設定できれば、上記した不所望の副生成物を抑制できるからである。

[0015] しかし一方で、このＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する方法は、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを製造する方法に比較して困難である。その原因は、それぞれのエステル化反応の原料となるアルコールと芳香族ヒドロキシ化合物の反応性に由来する。第1の理由は、アルコールに比較して、芳香族ヒドロキシ化合物の求核性は低いことである。第２の理由は、芳香族ヒドロキシ化合物が弱酸であるため、エステル化反応を起こしにくいことである。

[0016] 特許文献１１（米国特許第４２９７５０１号明細書）に記載の方法は、ホスゲンを使用しない脂肪族Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの

製造方法である。第１アミン、一酸化炭素および脂肪族アルコールまたは芳香族ヒドロキシ化合物から、貴金属触媒を用いて酸化的にＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する方法が記載されている。しかしながら、この方法は、煩雑な操作と多大な費用を要する等の問題を有している。その問題とは、毒性の強い一酸化炭素を使用すること、および高価な貴金属触媒を用いるため、生成物であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルから触媒を回収しなければならないからである。特許文献１２（米国特許第３８７３５５３号明細書）に記載の方法は、Ｎ－アルキル－Ｎ，Ｎ’－ジアルキル尿素、芳香族ヒドロキシ化合物、および塩化水素ガスを反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する方法である。しかしながら、煩雑な操作と多大な費用を要する問題点を有する。その問題は、腐食性の塩化水素ガスを使用すること、高価で特殊な尿素化合物を消費すること、および副生するＮ，Ｎ’－ジアルキルアミンの塩酸塩からＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを回収することの困難さである。特許文献１３（米国特許第４９２５９７１号明細書）に記載の方法は、尿素、芳香族ヒドロキシ化合物と脂肪族第１アミンとの１段反応によって、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する方法である。特許文献１４（日本国特許出願公開平４－１６４０６０号公報）に記載の方法は、第１工程で、尿素と芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させて、続く第２工程で、第１アミンとを反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する方法である。

[0017] 芳香族ヒドロキシ化合物の求核性が低く、平衡をずらすことが困難であることを改善する技術も開示されている。特許文献１５（日本国特開平２－７５９号公報）および特許文献１６（日本国特開平３－２０２５４号公報）には、尿素および／またはカルバミン酸0－アリール（Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル）、芳香族ヒドロキシ化合物と脂肪族１級アミンとの１段反応から脂肪族0－アリールウレタンを製造する方法が開示されている。これらの方法では、反応蒸留法や不活性ガスを大量に導入する方法を用いる

等、アンモニアの除去に関してかなりの改善がみられる。特許文献１７（日本国特開平８－２７７２５５号公報）には、１級ポリアミン、尿素および／またはN－無置換カルバミン酸エステル、有機ヒドロキシ化合物を反応塔に連続的に供給し、相応するウレタンを生じさせ、反応塔内で発生するアンモニアを反応塔から連続的に抜き出しながら、ウレタンを連続的に製造する方法が開示されている。一方で、特許文献１８（日本国特開昭５２－７１４４３号公報）に記載の方法は、上記したような求核性の低い芳香族ヒドロキシ化合物を使用しない方法である。ベンゼン、ジオキサン、四塩化炭素等の溶媒の存在下で第1アルキルアミンと炭酸ジアリールを反応させることによって、相当するＮ－アルキルカルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを９０～９５％の収率で得る方法である。この方法は低温で、しかも選択率が高くＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得ることができる利点がある。しかし、該炭酸ジアリールが高価であり、現状では工業的に実施することは難しい。

[0018] 原料として安全で安価な尿素および炭酸誘導体を使用する方法では、比較的高価な第1アミンを基準とする収率を向上させるために、第1アミンのアミノ基に対して過剰量の尿素または炭酸誘導体を使用する必要がある。しかしながら、副反応を抑制し、第１アミンに対する選択率向上に成功しているとはいえない。

[0019] 特許文献１９（日本国特開平７－１５７４６３号公報）に記載の方法は、脂肪族第１ポリアミンと芳香族ヒドロキシ化合物と尿素および／Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとを反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する際に、得られた反応液の中からＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを回収して、前記反応の原料としてリサイクルする方法である。即ち、尿素またはＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの使用量抑制を図っている。該方法は、該反応液に含有されるＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを熱分解させて芳香族ヒドロキシ化合物とイソシアン酸を得、該芳香族ヒドロキシ化合物を低温

で蒸留後、該イソシアン酸を再び該蒸留した芳香族ヒドロキシ化合物と反応させて、Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとして回収する方法である。この方法は操作が煩雑である上、Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの回収率も満足できるものではなかった。

[0020] このように、安全な尿素または炭酸誘導体を使用するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法において、尿素または炭酸誘導体、第１アミンの使用量を満足させる方法は、これまで開示されていない。これは、上記したように、芳香族ヒドロキシ化合物の求核性が低いことと同時に、尿素および炭酸誘導体のカルボニル炭素のカチオン性が低いことに由来する。

[0021] 上記したような問題はあるが、ホスゲンを使用せずにイソシアネートを得ることは産業上非常に有用であるため、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステルを原料とするイソシアネートの製造方法の改良は、上記した以外にも様々な方法が提案されている。気相中で高温下において実施する方法や、液相中で比較的に低い温度条件下で実施する方法がある。しかし、前記したように、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの熱分解反応では副反応を生起し、反応器および回収装置中で、沈殿物、ポリマー状物質および閉塞物を形成したり、また該物質が反応器壁面へ固着物を形成する場合があり、長い期間にわたってイソシアネートを製造する場合には、経済的効率が悪い。したがって、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの熱分解における収量を改善するために、例えば、化学的方法、例えば、特殊な触媒の使用（特許文献２０（米国特許第２６９２２７５号明細書）、特許文献２１（米国特許第３７３４９４１号明細書）参照）または不活性溶剤との組み合わせ物の触媒（特許文献２２（米国特許第４０８１４７２号明細書）参照）が開示されているが、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステル製造時の課題を解決していない。例えば、特許文献２３（米国特許第４３８８４２６号明細書）に記載の方法は、ヘキサメチレンジイソシアネートの製造方法である。ジベンジルトルエンを溶媒として使用し、メチルトルエンスルホネートおよびジフェニルスズジクロリドを含む触媒混合物の存在下で、ヘキサメチ

レンジカルバミン酸－Ｏ－エチルエステルを熱分解する方法である。しかし、出発成分の製造、および単離ならびに溶剤および触媒混合物の精製および任意の回収については何も詳細に記載されておらず、この方法の経済的効率は極めて低い。

[0022] 特許文献２４（米国特許第４４８２４９９号明細書）に記載の方法は、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを、触媒を使用することなしに炭素含有流動床中でイソシアネートおよびアルコールに容易に分解している。しかし、熱分解反応で得られたイソシアネートの収率は８３．８から９８．７%程度であり、副生成物等の記載はないが、依然としてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを熱分解し、生じる化合物は従来技術と同じ逆反応起こしやすいイソシアネート及びアルコールであって、上記した副反応を抑制しているとは言えない。特許文献２５（欧州特許出願第０３５５４４３号明細書）に記載の方法は、脂環式第１ジアミンと尿素とアルコールとを反応させて脂環式ジカルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを得、次いで、該脂環式ジカルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを熱分解することによって、脂環式ジイソシアネートを製造するための循環方法である。この方法は、未反応アルコール、Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－エステル、炭酸ジアルキルを回収し、熱分解工程の反応混合物一部と副生成物とを最初の工程に再循環させることによって、使用原料の低減をはかったものである。しかし、該方法は使用できない残渣を除くために、２３０℃程度の高温化で該脂環式ジカルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを蒸留する必要がある。該蒸留温度は、カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルが熱分解する温度域であるため、蒸留中に生成するイソシアネート基が該脂環式ジカルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルと反応して固形状の多量体を生成しうる条件である。実施例では収率は長い運転時間にわたって維持されていると記載されているが、副反応による多量体の蓄積や、装置の閉塞の有無の記載はない。

[0023] また、特許文献２６（日本国特許第３３８２２８９号公報）に記載の方法は、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを熱分解させる前に、価

値のない副生物を部分的に除去する方法であり、熱分解反応時の選択率と空時収量を高める方法である。しかし、該方法では、部分的に除去する副生物と共にＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルも除去されるため、結果的に原料の第１アミンおよびカルボン酸誘導体に対するイソシアネートの収率を低下させる。また、反応器より排出されずに反応器中にとどまっている副生物が加熱されることによって、ポリマー状の化合物を形成し、該化合物が反応器に付着するため、長期に亘る連続的な運転が難しい。

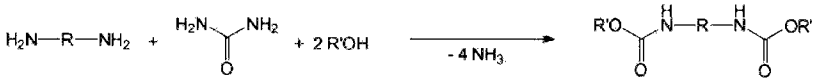
[0024] 尿素や炭酸誘導体（あるいはカルボン酸誘導体）を第１アミン、アルコールまたは芳香族ヒドロキシ化合物と反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（アルキルまたはアリール）エステルを得る反応では、高価な第１アミンの選択率を向上させるために、尿素や尿素や炭酸誘導体（あるいはカルボン酸誘導体）を過剰量使用している。

[0025] 第１アミンと尿素を原料とした場合のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの反応式は、下式（ｉｖ）で表される。反応初期、第１アミンに対して尿素は十分な量存在しているが、反応後期になると、両者（第１アミンおよび尿素）の濃度は低下し、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルが高濃度で存在する状態になる。前記したように、尿素や炭酸誘導体のカルボニル炭素のカチオン性は低く（NH_2基やアルコキシ基の電子供与を受けるため）、また、生成物であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルのカルボニル炭素と、第１アミンとの反応性の差は小さい。従って、第１アミンに対して尿素量が大過剰に存在しなければ、反応後期においては、式（ｖ）で示すような反応が進行する。即ち、第１アミンは、生成物であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－（アルキルまたはアリール）エステルと反応して、所望しないＮ，Ｎ－ジ置換ウレア結合を有する化合物へ変性する。ポリアミンを使用した場合には、各アミノ基が逐次的に反応するため、下記式（ｖ）以外にも様々な変性体が生成する。他にも式（ｖｉ）に従って生成するイソシアネートと反応する式（ｖｉｉ）に基づく反応等、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（アルキルまたはアリール）エステルが蓄積して尿素濃度が減少す

るに伴い、これらの変性が飛躍的に進行しやすくなることは、有機化学や反応速度の知識があれば容易に推定される。もちろん、式（ｖ）、式（ｖｉ）、式（ｖｉｉ）の原理に基づいてさらに多量化した高分子量物が生成する。これら変性で生成したＮ，Ｎ－ジ置換ウレア結合を有する化合物等は、反応性が低いため、脱離したアルコールを再付加させることは困難である。高温ではそのような反応も起きるが、高温域では、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（アルキルまたはアリール）エステルの熱分解によってイソシアネートが生成しはじめるので、さらに多岐にわたった副反応を引き起こす結果になる。

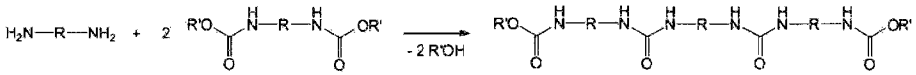
[0026] [化4]

（初期の反応）



（ｉｖ）

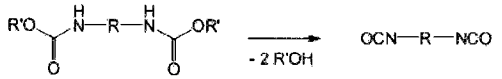
（後期の反応　Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（アルキルまたはアリール）エステルとの反応）



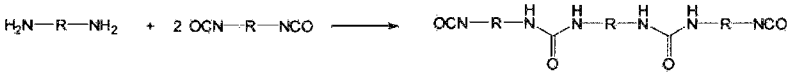
（ｖ）

（後期の反応　イソシアネートとの反応）

イソシアネートの生成



（ｖｉ）



（ｖｉｉ）

[0027] 上記した反応に基づいて生成する高分子量物は、溶剤等への溶解度が極めて低いため、反応器への該高分子量物の付着、固化等が起こる場合が多く、工業的に満足な方法ではない。このような課題に対して、上述したような、第１アミンと尿素、およびアルコールとからビス尿素を製造し、該ビス尿素とアルコールとを反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを製造する方法（特許文献４参照）も検討されているが、求核性の高いアルコールとの反応が対象であり、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを熱分解反応させることを目的としているが、上記したようなＮ－置換

カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの熱分解時の課題を解決していない。また、ビス尿素を製造する方法として、溶融した尿素とアミンとを溶媒の非存在下で反応させる方法（例えば非特許文献６）も考案されているが、尿素の溶融温度が高い（約１３５℃）ため、不均一で反応が進行して尿素の熱変性反応やＮ，Ｎ－ジ置換ウレア結合を有する化合物を生成する反応等を生起する場合が多く、上記の問題は未だ解決されていない。

また、該高分子量物を晶析で精製する方法も開発された（特許文献２７（日本国特許第２８０４１３２号公報））。この方法でも構造が類似した化合物を選択的に高収率で晶析することは難しく、一方で固液の分離や晶析溶媒の回収にエネルギーを費やす課題もある。

先行技術文献

特許文献

[0028] 特許文献1：米国特許第７１２２６９７号明細書

特許文献2：米国特許第２６７７６９８号明細書

特許文献3：米国特許第４７１３４７６号明細書

特許文献4：欧州特許出願第０５６８７８２号明細書

特許文献5：欧州特許出願第０６５７４２０号明細書

特許文献6：米国特許第４４９７９６３号明細書

特許文献7：米国特許第４２９０９７０号明細書

特許文献8：日本国特許出願公開平６－４１０４５号公報

特許文献9：米国特許２，４０９，７０１号明細書

特許文献10：米国特許第３９９２４３０号明細書

特許文献11：米国特許第４２９７５０１号明細書

特許文献12：米国特許第３８７３５５３号明細書

特許文献13：米国特許第４９２５９７１号明細書

特許文献14：日本国特許出願公開平４－１６４０６０号公報

特許文献15：日本国特許出願公開平２－７５９号公報

特許文献16：日本国特許出願公開平３－２０２５４号公報

特許文献17：日本国特許出願公開平８－２７７２５５号公報

特許文献18：日本国特許出願公開昭５２－７１４４３号公報

特許文献19：日本国特許出願公開平７－１５７４６３号公報

特許文献20：米国特許第２６９２２７５号明細書

特許文献21：米国特許第３７３４９４１号明細書

特許文献22：米国特許第４０８１４７２号明細

特許文献23：米国特許第４３８８４２６号明細書

特許文献24：米国特許第４４８２４９９号明細書

特許文献25：欧州特許出願第０３５５４４３号明細書

特許文献26：日本国特許第３３８２２８９号公報

特許文献27：日本国特許第２８０４１３２号公報

非特許文献

[0029] 非特許文献1：Ｂｅｒｃｈｔｅ ｄｅｒ Ｄｅｕｔｅｃｈｅｎ Ｃｈｅｍｉｓｃｈｅｎ Ｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ，第3巻，６５３頁，１８７０年）

非特許文献2：Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，第７３巻，１８３１頁，１９５１年 右カラム上から９行目

非特許文献3：Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ ｔｈｅ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，Ｐｅｒｋｉｎ Ｔｒａｎｓａｃｔｉｏｎｓ １：ＯｒｇａｎｉｃａｎｄＢｉｏ－ＯｒｇａｎｉｃＣｈｅｍｉｓｔｒｙ（１９７２－１９９９），１４１～１４３頁，１９７６年

非特許文献4：Ｂｅｒｃｈｔｅ ｄｅｒ Ｄｅｕｔｅｃｈｅｎ Ｃｈｅｍｉｓｃｈｅｎ Ｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ，第3巻，６４９頁，１８７０年

非特許文献5：Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，第８１巻，２１３８頁，１９５９年

非特許文献6：Ｐｏｌｙｍｅｒ，第３５巻，３７６６頁，１９９４年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0030] 以上のように、これまで検討されてきたいずれの方法であっても、尿素やＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－エステルを原料としたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－（アルキルまたはアリール）エステルを高収率で得ることは困難であり、通常その反応生成物中には、尿素結合（－ＮＨＣＯＮＨ－）を有する化合物、尿素末端（－ＮＨＣＯＮＨ$_2$）を有する化合物、アミノ基末端（－ＮＨ$_2$）を有する化合物、アロファネート結合を有する化合物等が共存する場合が殆どである。最も安価で安全な原料である尿素を使用とした方法では、これら副反応に由来する、尿素の使用量や第１アミンの使用量の増加を抑制することは解決されておらず、閉塞等のプロセス課題や、イソシアネート製造コストが高くなるため、ホスゲン法を置き換えるに至っていない。

このように、イソシアネート前駆体としてのＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－（アルキルまたはアリール）エステル製造に関わる課題は数多く残されており、解決が大いに望まれている。

[0031] 上記したように、尿素または炭酸誘導体を使用するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－（アルキルまたはアリール）エステルの製造方法としては、これまで種々の方法が提案されている。Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（アルキルまたはアリール）エステルを熱分解すれば、対応するイソシアネートを得ることができることは知られている。

しかし、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを前駆体とした場合には、熱分解温度が高く、生成したイソシアネートと原料である該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルと反応して変性が起こりやすい。また、熱分解反応では、アルコールとイソシアネートが気相で共存する。アルコールとイソシアネートの反応は早いため、気相で逆反応してＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルへ戻る反応がおこるため、イソシアネートを反応器から抜き出すライン等の閉塞がおこりやすい。

[0032] 一方で、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを前駆体とした場合には、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造に課題がある。芳香族ヒドロキシ化合物の求核性が低く、第１アミンから該Ｎ－置換カ

ルバミン酸－Ｏ－アリールエステルへの反応選択率を高くすることが困難であるためである。選択率が低下する原因は、芳香族ヒドロキシ化合物の求核性が低いため、エステル化速度が遅く、他の望ましくない副反応の速度のほうが速いからである。

[0033] また、開示されてきた方法は、比較的高価な第1アミン基準の収率を向上させるために、第1アミンのアミノ基に対して過剰量の尿素または炭酸誘導体を使用する必要がある。しかしながら、過剰に用いた尿素または炭酸誘導体を効率的に回収し再利用する方法についての記載はなく、尿素または炭酸誘導体の原単位の増加も免れなかった。

[0034] これまで本発明者らは、特定の芳香族ヒドロキシ化合物を反応溶媒として使用し、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの熱変性反応を抑制する方法を開示し（国際特許出願公開ＷＯ２００８／１２０６４５）、また、炭酸エステルと第1アミンとを反応させて得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを、芳香族ヒドロキシ化合物の存在下で熱分解する際に、微量の炭酸誘導体を共存させて、芳香族ヒドロキシ化合物の熱安定性の向上させる方法（国際特許出願公開ＷＯ２００８／０８４８２４）を開示してきた。

本発明者らが検討した結果、尿素または炭酸誘導体を使用して得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの反応液中に、尿素または炭酸誘導体が特定量以上存在すると、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを熱分解させてイソシアネートを得る工程で、尿素および／または炭酸誘導体とイソシアネートとの反応物と推定される不溶性の固形物が反応器に付着・蓄積が見られ、製造設備の長期運転等に支障をきたす場合があることが明らかになった。

本発明の目的は、上記したような種々の問題点がなくＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する方法、および該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造方法を提供することにある。

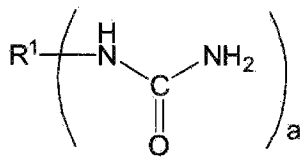
課題を解決するための手段

[0035] そこで、本発明者らは、上記課題に対し鋭意検討を重ねた結果、ウレイド基を有する化合物と、特定の芳香族ヒドロキシ組成物とから、該ウレイド基を有する化合物と該芳香族ヒドロキシ化合物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを熱分解してイソシアネートを製造する方法によって解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

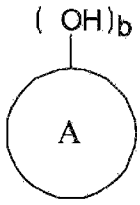
[0036] すなわち、本発明の第１の態様では、

［１］ 下記式（１）で表されるウレイド基を有する化合物と、少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロキシ組成物とから、エステル化反応または、エステル化反応およびエステル交換反応させる工程を含む、該ウレイド基を有する化合物と該芳香族ヒドロキシ組成物に由来する少なくとも１つのＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル（ここで、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとは、カルバミン酸基（－ＮＨＣＯＯ－）の酸素原子が芳香環に結合したＮ－置換カルバミン酸エステルをいう。）の製造方法。

[化5]



（１）



（２）

（式中；

Ｒ1は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ａ個のウレイド基に置換された有機基を表し、ａは１～１０の整数であり、

環Ａは、芳香族性を保つ任意の位置にｂ個のヒドロキシ基で置換された芳香族基を含有する、６～５０の範囲の整数個で構成される炭素原子を含む有

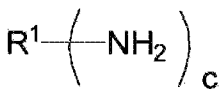
機基を表し、単環でも複数環でも複素環であっても、他の置換基によって置換されていてもよく、ｂは１～６の整数である。）

［２］

該ウレイド基を有する化合物が，下記工程Ａを含む工程で得られるウレイド基を有する化合物である前項［１］記載の製造方法：

工程（Ａ）：下記式（３）で表される有機第１アミンと尿素とを液相でウレイド化反応させて、該ウレイド化反応で副生するアンモニアを遊離させる、または気相部へ抜き出して、該有機第1アミンと尿素に由来する少なくとも１種のウレイド基を有する化合物を得る工程。

[化6]



（３）

（式中；

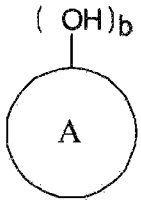
Ｒ[1]は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ｃ個のＮＨ$_2$基に置換された有機基を表し、ｃは１～１０の整数である。）

［３］該有機第1アミンが、有機第1モノアミンまたは有機第1ジアミンである前項［２］記載の製造方法。

［４］　該工程（Ａ）を、水および／またはアルコールおよび／または少なくとも１種の芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロキシ組成物の存在下でおこなう前項［２］記載の製造方法。

［５］　該工程（Ａ）を、少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロキシ組成物の存在下でおこなう前項［２］記載の製造方法。

[化7]



（２）

（式中；

環Ａは、芳香族性を保つ任意の位置にｂ個のヒドロキシ基で置換された芳香族基を含有する、６～５０の範囲の整数個で構成される炭素原子を含む有機基を表し、単環でも複数環でも複素環であっても、他の置換基によって置換されていてもよく、ｂは１～６の整数である。）

［６］該工程（Ａ）を、下記式（４）で表されるアルコールの存在下でおこなう前項［２］記載の製造方法。

[化8]

R^2OH （４）

（式中；

R^2基は、１から１４の範囲の整数の炭素原子を含む、脂肪族基または芳香族基が結合した脂肪族基を表し、式（４）で表されるアルコールのＯＨ基は芳香族環に結合していないＯＨ基である。）

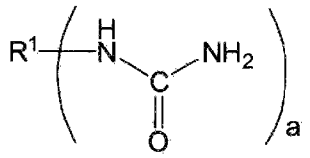
を提供する。

[0037] また、本発明の第２の態様では、

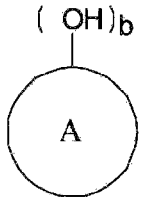
［７］ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物であって、該組成物中の下記式（１）で表されるウレイド基を有する化合物に含まれるウレイド基の数に対して、少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロキシ組成物中の該芳香族ヒドロキシ

化合物の分子数が、１以上１００以下の整数である移送用および貯蔵用組成物。

[化9]



（１）



（２）

（式中；

Ｒ[1]は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ａ個のウレイド基に置換された有機基を表し、ａは１～１０の整数であり、

環Ａは、芳香族性を保つ任意の位置にｂ個のヒドロキシ基で置換された芳香族基を含有する、６～５０の範囲の整数個で構成される炭素原子を含む有機基を表し、単環でも複数環でも複素環であっても、他の置換基によって置換されていてもよく、ｂは１～６の整数である。）

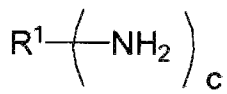
を提供する。

［８］　下記工程（Ａ）および工程（Ｂ）を含む前項［１］記載の製造方法：

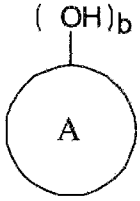
工程（Ａ）：下記式（３）で表される有機第１アミンと尿素とを液相でウレイド化反応させて、該ウレイド化反応で副生するアンモニアを遊離させる、または気相部へ抜き出して、該有機第1アミンと該尿素に由来する少なくとも１種のウレイド基を有する化合物を得る工程；

工程（Ｂ）：該少なくとも１種のウレイド基を有する化合物と、該少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロキシ組成物とを液相で反応させて、副生するアンモニアを気相部へ抜き出して、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る工程：

[化10]



（3）



（2）

（式中；

Ｒ[1]は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ｃ個のＮＨ$_2$基に置換された有機基を表し、ｃは１～１０の整数であり、

環Ａは、芳香族性を保つ任意の位置にｂ個のヒドロキシ基で置換された芳香族基を含有する、６～５０の範囲の整数個で構成される炭素原子を含む有機基を表し、単環でも複数環でも複素環であっても、他の置換基によって置換されていてもよく、ｂは１～６の整数である。）。

［９］　下記工程（Ａ）、工程（Ｒ）および工程（Ｐ）を含む前項［１］記載の製造方法：

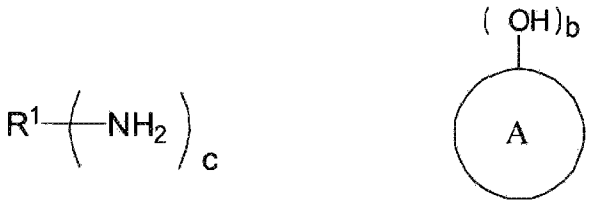
工程（Ａ）：下記式（３）で表される有機第１アミンと尿素とを液相でウレイド化反応させて、該ウレイド化反応で副生するアンモニアを遊離させる、または気相部へ抜き出して、該有機第1アミンと該尿素に由来する少なくとも１種のウレイド基を有する化合物を得る工程；

工程（Ｒ）：該少なくとも１種のウレイド基を有する化合物と、下記式（４）で表されるアルコールとを液相で反応させて、副生するアンモニアを気相部へ抜き出して、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ[2]エステルを得る工程（ここで、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ[2]エステルとは、カルバミン酸基（－ＮＨＣＯＯ－）の酸素原子が、アルコールに由来するＲ[2]基に結合したＮ－置換カルバミン酸エステルを表す。）；

工程（Ｐ）：該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ[2]エステルと該少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロ

キシ組成物とを液相で反応させて、副生するアルコールを気相部へ抜き出して、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る工程：

[化11]



（３）　　（２）

R^2OH　（４）

（式中；

R^1は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ｃ個のNH_2基に置換された有機基を表し、ｃは１～１０の整数であり、

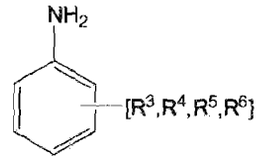
環Ａは、芳香族性を保つ任意の位置にｂ個のヒドロキシ基で置換された芳香族基を含有する、６～５０の範囲の整数個で構成される炭素原子を含む有機基を表し、単環でも複数環でも複素環であっても、他の置換基によって置換されていてもよく、ｂは１～６の整数であり、

R^2基は、１から１４の範囲の整数の炭素原子を含む、脂肪族基または芳香族基が結合した脂肪族基を表し、式（４）で表されるアルコールのＯＨ基は芳香族環に結合していないＯＨ基である。）。

［１０］　該有機第１アミンが、下記式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンであり、該工程（Ｂ）の後、または該工程（Ｒ）の後、または該工程（Ｐ）の後に、下記工程（Ｃ）を実施し、該工程（Ｂ）、該工程（Ｒ）、または該工程（Ｐ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルから、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルが該メチレン基（－CH_2－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルを得る前項［８］または［９］記載の製造方法。

工程（Ｃ）：該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステルと、ホルムアルデヒドまたはメチレン化架橋剤とを反応させて、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステルに含まれる芳香族有機モノ第１アミンに由来する芳香族基をメチレン基（－ＣＨ$_{2}$－）で架橋し、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステルが該メチレン基（－ＣＨ$_{2}$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステルを得る工程。（ここで、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステルとは、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルまたはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを表す。）

[化12]



（５）

（式中；

式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンのＮＨ$_{2}$基のオルト位および／またはパラ位の少なくとも１箇所は非置換であり、Ｒ^{3}からＲ^{6}基はそれぞれ環の芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、Ｒ^{3}からＲ^{6}基は各々独立に芳香環を置換してもよいし、また、Ｒ^{3}からＲ^{6}基基同士が結合して芳香環とともに環を形成してもよく、Ｒ^{3}からＲ^{6}基は、水素原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基からなる群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基であり、Ｒ^{3}からＲ^{6}基の炭素数は０から７の範囲の整数個であり、式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンを構成する合計炭素数は６から１３の整数個で構成される。）

［１１］

該工程（Ｂ）または該工程（Ｐ）の前に、および／または該工程（Ｂ）または該工程（Ｐ）と同時に、下記工程（Ｄ）をおこなって、尿素を回収する

工程を含む前項［８］または［９］記載の製造方法：

工程（Ｄ）：尿素を蒸留または昇華によって除去する工程。

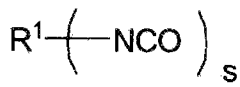
［１２］　該回収した尿素を、該工程（Ａ）へリサイクルする工程（Ｅ）を含む前項［８］または［９］記載の製造方法。

工程（Ｅ）：工程（Ｄ）で回収した尿素を、工程（Ａ）へリサイクルする工程。

［１３］　該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを下記工程（Ｆ）で熱分解して、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに由来する、下記式（６）で表されるイソシアネートと芳香族ヒドロキシ組成物を得る工程を含む前項［１］記載の製造方法。

工程（Ｆ）：該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルをイソシアネートと芳香族ヒドロキシ組成物を得る工程。

[化13]



（６）

（式中；

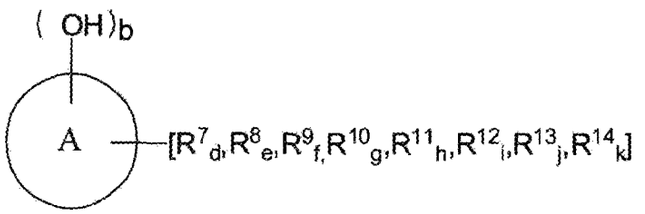
Ｒ[1]は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ｓ個のＮＣＯ基に置換された有機基を表し、ｓは１～１０の整数である。）

［１４］　該工程（Ｆ）で得られた芳香族ヒドロキシ組成物をイソシアネートと分離して、該工程（Ａ）および／または該工程（Ｂ）、または該工程（Ａ）および／または該工程（Ｒ）および／または該工程（Ｐ）へリサイクルする工程を含む前項［８］または［９］記載の製造方法。

［１５］

該芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物が、少なくとも１種の下記式（７）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である前項［１］、［８］および［９］のうち何れか一項記載の製造方法：

[化14]



(7)

（式中；

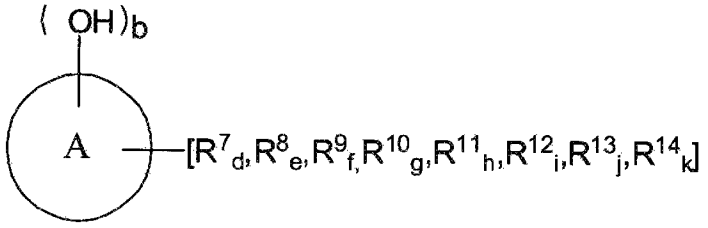
環Ａは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環から選ばれる芳香族環であり、ＯＨ基、Ｒ[7]からＲ[14]基はそれぞれ環Ａの芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、Ｒ[7]からＲ[14]基は各々独立に環Ａを置換してもよいし、Ｒ[7]からＲ[14]基基同士が結合して環Ａに結合して芳香環とともに環を形成してもよく、Ｒ[7]からＲ[14]基は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基、アラルキル基、エーテル基（置換および／または無置換の、アルキルエーテルおよび／またはアリールエーテルおよび／またはアラルキルエーテル）からなる群から選ばれる基、および／または１種以上の該群から選ばれる基が結合した基、および／または１種以上の該群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基であり、環ＡとＲ[7]からＲ[14]は、合計炭素数が６から５０の範囲の整数個で構成され、

ｂは１から６の整数を表し、ｄ，ｅ，ｆ，ｇ，ｈ，ｉ，ｊ，ｋは０から５の整数を表し、ｄ＋ｅ＋ｆ＋ｇ＋ｈ＋ｉ＋ｊ＋ｋの値は、環Ａがベンゼン環の場合；６－ｂの整数であり、環Ａがナフタレン環の場合；８－ｂの整数であり、環Ａがアントラセン環の場合；１０－ｂの整数を表し、上記したようにＲ[7]からＲ[14]から選ばれる基が、炭素－炭素結合および／またはエーテル結合して環Ａに環状に結合してもよい。）。

［１６］　該芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物が

、少なくとも１種の下記式（７）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である前項［７］記載のウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物：

[化15]



（７）

（式中；

環Ａは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環から選ばれる芳香族環であり、ＯＨ基、Ｒ^{7}からＲ^{14}基はそれぞれ環Ａの芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、Ｒ^{7}からＲ^{14}基は各々独立に環Ａを置換してもよいし、Ｒ^{7}からＲ^{14}基基同士が結合して環Ａに結合して芳香環とともに環を形成してもよく、Ｒ^{7}からＲ^{14}基は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基、アラルキル基、エーテル基（置換および／または無置換の、アルキルエーテルおよび／またはアリールエーテルおよび／またはアラルキルエーテル）からなる群から選ばれる基、および／または１種以上の該群から選ばれる基が結合した基、および／または１種以上の該群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基であり、環ＡとＲ^{7}からＲ^{14}は、合計炭素数が６から５０の範囲の整数個で構成され、

ｂは１から６の整数を表し、ｄ，ｅ，ｆ，ｇ，ｈ，ｉ，ｊ，ｋは０から５の整数を表し、ｄ＋ｅ＋ｆ＋ｇ＋ｈ＋ｉ＋ｊ＋ｋの値は、環Ａがベンゼン環の場合；６－ｂの整数であり、環Ａがナフタレン環の場合；８－ｂの整数であり、環Ａがアントラセン環の場合；１０－ｂの整数を表し、上記したようにＲ^{7}からＲ^{14}から選ばれる基が、炭素－炭素結合および／またはエーテル結合

して環Ａに環状に結合してもよい。）。

［１７］　該芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点が、該有機第１アミンのアミノ基（第１アミノ基）が全てイソシアネート基に変換された構造を有するイソシアネートの標準沸点と、１０℃以上異なる芳香族ヒドロキシ化合物である前項［２］、［８］および［９］のうち何れか一項記載の製造方法。

［１８］　該芳香族ヒドロキシ組成物に含まれる芳香族ヒドロキシ化合物が、１価および／または２価（即ち、ｂが１および／または２である）の芳香族ヒドロキシ化合物である前項［１］、［８］および［９］のうち何れか一項記載の製造方法。

［１９］該芳香族ヒドロキシ組成物に含まれる芳香族ヒドロキシ化合物が、１価および／または２価（即ち、ｂが１および／または２である）の芳香族ヒドロキシ化合物である前項［７］記載のウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物。

［２０］該工程（Ｆ）で熱分解しなかった未反応のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを、該工程（Ａ）および／または該工程（Ｂ）および／または該工程（Ｒ）および／または該工程（Ｐ）および／または該工程（Ｆ）へリサイクルすることを含む前項［１８］記載の製造方法。

［２１］　該工程（Ａ）および／または該工程（Ｂ）および／または該工程（Ｒ）で副生するアンモニアを回収して、二酸化炭素と反応させて尿素を再生し、該工程（Ａ）へリサイクルする工程（Ｇ）をさらに含む前項［８］または［９］９記載の製造方法：

工程（Ｇ）：副生するアンモニアを回収して、二酸化炭素と反応させて尿素を再生し、工程（Ａ）へリサイクルする工程。

発明の効果

[0038]　本実施の形態のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法によれば、ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物とから製造することによって、副反応を抑制し、また反応で過剰に使用した尿素等を効

率的に回収し再利用することで、尿素および有機第１アミンの使用量を損なうことなくＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造することができる。また、種々の副生成物を抑制し、芳香族ヒドロキシ組成物によって、該種々の副生成物を溶解させて系外へ除去できることから、長時間に亘る運転をも可能とする。さらに、ウレイド基を有する移送用および貯蔵用組成物は、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造用原料として好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]本実施の形態における工程（Ａ）によるウレイド基を有する化合物の製造方法を表す概念図を示す。

[図2]本実施の形態における工程（Ｂ）を表す概念図を示す。

[図3]本実施の形態における工程（Ｒ）を表す概念図を示す。

[図4]本実施の形態における工程（Ｐ）を表す概念図を示す。

[図5]本実施の形態における工程（Ｐ）を表す概念図を示す。

[図6]本実施の形態における工程（Ｐ）を表す概念図を示す。

[図7]本実施の形態における、活性な芳香族ヒドロキシ化合物と不活性な芳香族ヒドロキシ化合物とを含む芳香族ヒドロキシ組成物を使用するＮ－置換カルバミン酸エステルの製造方法を表す概念図を示す。

[図8]本実施の形態の1つである、ルート１）と、工程（Ｄ）、工程（Ｅ）、工程（Ｆ）、および工程（Ｇ）とを組み合わせた概念図を示す。

[図9]本実施の形態の1つである、ルート２）と、工程（Ｄ）、工程（Ｅ）、工程（Ｆ）、および工程（Ｇ）とを組み合わせた概念図を示す。

[図10]本実施の形態の1つである、ルート３）と、工程（Ｄ）、工程（Ｅ）、工程（Ｆ）、および工程（Ｇ）とを組み合わせた概念図を示す。

[図11]本実施の形態の1つである、ルート４）と、工程（Ｄ）、工程（Ｅ）、工程（Ｆ）、および工程（Ｇ）とを組み合わせた概念図を示す。

[図12]本実施の形態の1つである、ルート５）と、工程（Ｄ）、工程（Ｅ）、工程（Ｆ）、および工程（Ｇ）とを組み合わせた概念図を示す。

[図13]本実施の形態の実施例におけるＮ－置換カルバミン酸エステル製造装置を表す概念図を示す。

[図14]本実施の形態の実施例におけるＮ－置換カルバミン酸エステル製造装置を表す概念図を示す。

[図15]本実施の形態の実施例におけるＮ－置換カルバミン酸モノエステル縮合装置を表す概念図を示す。

[図16]本実施の形態の実施例におけるエステル交換反応装置を表す概念図を示す。

[図17]本実施の形態の実施例におけるイソシアネート製造装置を表す概念図を示す。

[図18]本実施の形態の実施例におけるイソシアネート製造装置を表す概念図を示す。

[図19]本実施の形態の実施例におけるウレイド基を有する化合物の製造装置を示す概念図を示す。

[図20]本実施の形態の比較例におけるＮ－置換カルバミン酸エステル製造装置を示す概念図を示す。

[図21]本実施の形態の実施例におけるＮ－置換カルバミン酸エステル製造装置を示す概念図を示す。

[図22]本実施の形態の実施例における尿素製造装置を示す概念図を示す。

[図23]本実施の形態の実施例９７の、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。

[図24]本実施の形態の実施例１０６の、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。

[図25]本実施の形態の実施例１２２の、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。

[図26]本実施の形態の実施例１４２の、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。

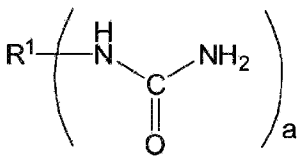
発明を実施するための形態

[0040] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施の形態」という。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

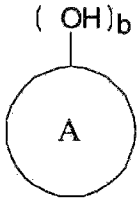
[0041] まず、本実施の形態における、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物について説明する。はじめに、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物に含有される化合物の組成比等について説明し、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物に含有される化合物の詳細な説明は、後ほどおこなう。

[0042] 本実施の形態における、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物とは、ウレイド基を有する化合物の移送および貯蔵のための組成物であって、該組成物中の下記式（１）で表されるウレイド基を有する化合物に含まれるウレイド基の数に対して、芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）中の芳香族ヒドロキシ化合物の分子数が、１以上１００以下の整数である、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物である。

[0043] [化16]



（１）



（２）

[0044] （式中；

Ｒ[1]は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ａ個のウレイド基に置換された有機基を表し、ａは１～１０の整数であり、

環Ａは、芳香族性を保つ任意の位置にｂ個のヒドロキシ基で置換された芳香族基を含有する、６～５０の範囲の整数個で構成される炭素原子を含む有機基を表し、単環でも複数環でも複素環であっても、他の置換基によって置

換されていてもよく、ｂは１～６の整数である。）

[0045] 式（１）で表されるウレイド基を有する化合物、式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物の詳細は後で説明する。

本実施の形態にて用いるウレイド基を有する化合物は、ウレイド基を有する化合物を構成するウレイド基によって、分子間で水素結合を形成しやすいことから、高い融点を有する場合が多い。このようなウレイド基を有する化合物を移送するにあたっては、例えば、固体のウレイド基を有する化合物を粉砕したりペレット状に加工する等の賦形化処理をおこなったものを移送したり、あるいは、ウレイド基を有する化合物の融点よりも高い温度に加熱して該ウレイド基を有する化合物を液体状として移送する。しかしながら、賦形化処理をおこなった固体のウレイド基を有する化合物を移送する場合、移送ラインの閉塞を招いたり、ウレイド基を有する化合物の形状にばらつきが多い場合に一定量のウレイド基を有する化合物を安定的に移送するために煩雑な装置を必要としたり、該ウレイド基を有する化合物の形状をある範囲に揃える工程を必要とする場合が多い。一方、ウレイド基を有する化合物を加熱して液体状として移送する場合には、移送中の固化を防止することも考慮して、該ウレイド基を有する化合物の融点よりも高い温度（例えば１５０℃）に加熱する必要があるが、このような高温下でウレイド基を有する化合物を保持した場合、所望しない場所でウレイド基を有する化合物の熱分解反応が生起してイソシアネートが生成したり、ウレイド基を有する化合物の熱変性反応を生起する場合が多い。本実施の形態の組成物は、該組成物を移送または貯蔵の際、該組成物中のウレイド基を有する化合物の熱変性反応を抑制し、ウレイド基を有する化合物を安定に保持することができるという効果を奏する。該組成物が、ウレイド基を有する化合物の熱変性反応を抑制する効果を奏する機構については明らかではないが、本発明者らは、該組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物が、ウレイド基を有する化合物のウレイド結合（－ＮＨＣＯＮＨ$_2$）と弱酸性を有する芳香族ヒドロキシ化合物とが水素結合を形成することにより、ウレタン結合同士が近接しにくい状態を形成する

ため、ウレイレン基（－ＮＨＣＯＮＨ－）を有する化合物等を形成する反応を生起しにくいのではないかと推測している。

なお、本実施の形態の説明において、ウレイレン基（－ＮＨＣＯＮＨ－）をウレイン基と称する場合がある。

[0046] 該移送用および貯蔵用組成物は、特にＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造において好適に使用することができる（以下、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを頻繁に使用するが、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとは、カルバミン酸基（－ＮＨＣＯＯ－）の酸素原子が芳香族環に結合したＮ－置換カルバミン酸エステルを表す。該芳香族環は、芳香族基に、芳香族基および／または脂肪族基からなる群から選ばれる基であって、０以上の整数個の基が結合して形成される基に含まれる芳香族環を指し、後で詳細に説明する。）。具体的には、該移送用および貯蔵用組成物を、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル合成工程に移送して、該組成物に含有されるウレイド基を有する化合物をエステル化反応に付し、生成するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを回収する方法である。一般的に、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル合成工程は高温であり、該ウレイド基を有する化合物同士が分子間で水素結合を有した状態で供給されれば、熱的に安定なウレイレン基を有する化合物に変性することが熱力学的に有利となる。該ウレイレン基を有する化合物は、該ウレイド基を有する化合物の縮合体であり、高分子量化合物である。従って、高分子量体を生成して反応器に付着したり、固化する問題を引き起こす場合が多い。また、該ウレイド基を有する化合物は、アンモニアや尿素等の化合物を含有する場合が多い。これらの化合物、特に尿素は、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル合成工程の合成温度域で、イソシアン酸とアンモニアに熱分解する場合が多く、該イソシアン酸と該ウレイド基を有する化合物とが反応するとビウレット結合を有する化合物へも変性する。該ビウレット結合を有する化合物の熱分解温度は高く、また芳香族ヒドロキシ化合物と反応してＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを生成すること

は困難である。しかしながら、本発明者らは、これらのアンモニアや尿素等を特定量含有する、該移送用および貯蔵用組成物でさえも、該組成物を移送する際および貯蔵する際に、ウレイド基を有する化合物の変性反応が抑制されることを見出した。長期保存に特に効果が顕著であり、加速評価では確認できない場合も多い。このような知見は、これまで知られておらず、驚くべきことである。このような効果を発現する機構については明らかではないが、本発明者らは、該組成物を移送する際および貯蔵する際には、芳香族ヒドロキシ化合物が、アンモニアや尿素等の化合物や、微量に混入する水や酸素をトラップしてウレイド基を有する化合物の変性反応を抑制し、該組成物を用いてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する際には、芳香族ヒドロキシ化合物が、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルのエステル化触媒としても働くためではないかと推測している。

[0047] 該移送用および貯蔵用組成物において、芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物の分子数（ｙ）の、ウレイド基を有する化合物を構成する（または、“に含まれる”）ウレイド基の数（ｘ）に対する比率は、１以上１００以下の範囲である。上記のような機構を推定した場合、ｙはｘに対して大過剰である方が好ましいが、一方で、ウレイド基を有する化合物の移送効率や、貯蔵の際の貯槽の大きさを考慮すると、ｙのｘに対する比は、好ましくは２より大きく５０より小さい範囲、より好ましくは３より大きく２０より小さい範囲である。

[0048] 該移送用および貯蔵用組成物は、該組成物中に含有されるウレイド基を有する化合物が、有機第１アミンと、尿素および／または炭酸誘導体（後で詳細に説明する）および／またはイソシアン酸および／またはＮ－無置換カルバミン酸とを反応させて得られるウレイド基を有する化合物が好ましい。工業的に入手の容易さを考慮すれば、より好ましくは，有機第１アミンと、尿素とを反応させて得られるウレイド基を有する化合物である。

[0049] 該移送用および貯蔵用組成物には、上記したウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ化合物以外の成分を含有していても構わない。そのような成

分は、上記したアンモニアや、尿素、炭酸誘導体（本実施の態様で示す炭酸誘導体は後で詳細に説明する）、Ｎ－無置換カルバミン酸、ビウレット結合を有する化合物、ウレイレン基を有する化合物、水、アルコール、不活性ガス（たとえば、窒素ガス、二酸化炭素ガス、アルゴンガス、アンモニアガス等）、該移送用および貯蔵用組成物と芳香族ヒドロキシ組成物（後で詳細に説明する）と反応させて得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－（アルキルまたはアリール）エステルなどのＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステル等である。これらの成分の含有量に特に制限はないが、貯蔵温度等により不要な副反応が生じるようであれば、随時その量を調整することが好ましい。特に注意すべき成分としては、酸素、アンモニア、水、酸化性物質、還元性物質である。該移送用および貯蔵用組成物は窒素原子を含む化合物を含有しており、また芳香族ヒドロキシ化合物は酸素によって酸化されて変性し、着色等の減少が見られる場合が多い。また、当該組成物が引火性組成物となる場合が殆どであるため、当該技術領域でおこなわれる通常の有機化学物質の保管・貯蔵と同様に、公知の方法で酸素ガスを管理してよい。例えば窒素パージする等の方法で、貯槽の気相酸素濃度を、例えば酸素濃度を１０％以下、好ましくは１％以下、より好ましくは１００ｐｐｍ以下に管理する。気相部を窒素などの不活性ガスで流通させる場合は、該不活性ガス中の酸素濃度を１０ｐｐｍ以下に管理する。アンモニアは甚大な悪影響を及ぼすものではないが、該組成物中の溶存アンモニア濃度を１ｗｔ％以下、好ましくは０．１％以下に管理する。管理方法は、液相に窒素などの不活性ガスをパージさせる等の公知の方法でおこなってよい。水濃度は、水分が多い場合、該組成物が均一とならない減少を引き起こす場合があるため、組成物の組成にもよるが、該組成物中に１０％ｗｔ以下、好ましくは１ｗｔ％以下、該組成物をＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの原料として使用する場合には、水が多く存在すると水に由来する副反応が起こる場合があるため、より好ましくは１００ｐｐｍ以下で管理する。水の管理方法は脱水剤、乾燥剤を用いたり、減圧、加圧、常圧で蒸留したり、不活性ガスを液相にパージさせて水を

同伴させて抜き出す等の公知の方法でおこなってよい。酸化性物質、還元性物質が存在すると、芳香族ヒドロキシ化合物の変性を引き起こす場合があるので、公知の芳香族ヒドロキシ化合物の管理方法でこれら物質を管理する。酸化性物質とは、有機酸、無機酸等のブレンステッド酸、ルイス酸を指し、還元性物質とは、有機塩基、無機塩基等のブレンステッド塩基、ルイス塩基、水素ガスを指す。還元性物質は、上記したアンモニアや、尿素、炭酸誘導体、該組成物を構成する化合物等、該組成物に由来する化合物を除く（例えば、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステル、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル（該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルについては後で詳細に説明する）等のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステルが挙げられる）。該移送用および貯蔵用組成物と芳香族ヒドロキシ組成物（後で詳細に説明する）とからＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する工程で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステル（該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルについては後で詳細に説明する）の含有量に特に制限はないが、貯蔵中に該ウレイド基を有する化合物と該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステルと反応して、脱アルコールまたは脱芳香族ヒドロキシ化合物して、ウレイレン基を形成して縮合する場合があるので、該移送用および貯蔵用組成物に含有されるウレイド基を有する化合物に対して、１０モル等量以下、好ましくは１モル等量以下に管理する。他に含有してもよい成分として、尿素やアルコールが挙げられる。いずれも含有量の制限は特にない。該移送用および貯蔵用組成物は、スラリー状態となっても、固形状でも構わない。好ましくはスラリー状態、より好ましくは液体状である。尿素は固化しやすい傾向にあるので、流動性を考慮すれば、該移送用および貯蔵用組成物に含有されるウレイド基を有する化合物に対して、２０モル等量以下、好ましくは１０モル等量以下に管理する。アルコールの制限もないが、移送後の留去の必要に応じて管理してよい。例えば、該移送用および貯蔵用組成物に含有されるウレイド基を有する化合物に対して、１００モル

等量以下、好ましくは１０モル等量以下に管理する。

本明細書では、しばしばＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルという表記を使用するが，「Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルまたはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル」を意味している。

[0050] 該組成物を貯蔵、移送する条件は、特に制限はないが、高温では該ウレイド基を有する化合物の熱分解反応が非常に起こりやすい条件となる場合がある。貯蔵期間にもよるが、貯蔵時はマイナス４０℃以上２８０℃以下の範囲、流動性や安定性が損なわれる場合は、０℃以上２６０℃以下が好ましく、より好ましくは４０℃以上２６０℃以下であるが、該組成物の使用用途や貯蔵期間、組成物の取り扱い性に応じて管理してよい。移送時の温度も貯蔵時の温度の範囲内でおこなうが、該組成物をＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの原料として使用し、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル合成工程へ移送する際には、一般的に反応温度まで予熱して該合成工程の反応器に移送するため、該反応工程の条件や該反応工程の機器によって安全に移送できることを確認して移送を実施すれば構わない。通常、マイナス４０℃から２８０℃以下の範囲、流動性や安定性が損なわれる場合は、好ましくは０℃以上２６０℃以下、より好ましくは４０℃以上２６０℃以下である。上記したように該組成物の使用用途や移送時間、組成物の取り扱い性に応じて管理してよい。移送時の圧力も特に制限はないが、減圧条件から加圧条件で貯蔵してもよい。減圧下で保存する際には、芳香族ヒドロキシ組成物が留去される場合があるので、組成物中のウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ化合物の比率が前記した範囲となるよう管理する。貯蔵および移送する際の貯蔵容器や配管等にも特に制限はない。可燃性有機物であることを考慮し、取り扱う該組成物の引火点に留意して、取り扱う地域の法規に従った容器を選択する。材質にも特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にグラスライニングを施したものや、テフロン（登録商標）コーティングをおこなったものも使用できる。該組成物の貯槽や移送用設備は、その他のポン

プ類、温調設備、計装設備など、必要に応じて公知の設備を付帯してよい。

[0051] 以上に示した、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物は、ウレイド基を有する化合物と、芳香族ヒドロキシ組成物と、アンモニア、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステルと、尿素、アルコール、炭酸誘導体や上記したその他の成分とを、上記した組成となるように混合して調製してもよいし、ウレイド基を有する化合物の製造において得られる、ウレイド基を有する化合物を含有する組成物を基に、上記した組成となるように、芳香族ヒドロキシ組成物や尿素、アルコール、アンモニアや炭酸誘導体などを、添加および／または除去して調製してもよい。ウレイド基を有する化合物の製造方法は、後に示す方法が好ましく実施できる。

[0052] 次に、本実施の形態のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法について説明する。本実施の形態とは、式（１）で表されるウレイド基を有する化合物と、少なくとも１種の式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロキシ組成物とから、エステル化反応、またはエステル化反応およびエステル交換反応させる工程を含む、該ウレイド基を有する化合物と該芳香族ヒドロキシ組成物に由来する少なくとも１つのＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル（ここで、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとは、カルバミン酸基（－ＮＨＣＯＯ－）の酸素原子が芳香環に結合したＮ－置換カルバミン酸エステルをいう。）の製造方法である。（上記した式（１）および式（２）については後で詳細に説明する。）

即ち、本実施の形態の製造方法は、ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロキシ化合物群を示す）とから（後で詳細に説明するが，該ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物とをエステル化反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルおよび副生するアンモニアを得る方法、または該ウレイド基を有する化合物とアルコール（後で説明するが、後に示す式（４）でＲ^{2}ＯＨとして表されるアルコール）とからエステル化反

応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルおよび副生するアンモニアを得、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと芳香族ヒドロキシ組成物とをエステル交換反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルおよび副生するアルコール（Ｒ^{2}ＯＨ）を得る方法も本実施の形態である。）、該ウレイド基を有する化合物と該芳香族ヒドロキシ組成物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する方法である。即ち、ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物とから、エステル化反応を含む工程でＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する方法である。さらに具体的には、エステル化反応、またはエステル化反応およびエステル交換反応を含む工程でＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する方法である。エステル化反応とは、ウレイド基を有する化合物中のウレイド基（－ＮＨＣＯＮＨ$_{2}$）をカルバミン酸エステル基に変換し、アンモニアを副生する反応を示す。さらにエステル化反応を説明すれば、ウレイド基を有する化合物中のウレイド基（－ＮＨＣＯＮＨ$_{2}$）と芳香族ヒドロキシ化合物とから、該ウレイド基をカルバミン酸－Ｏ－アリールエステル基（－ＮＨＣＯＯＡｒ）を得、該反応に伴うアンモニアを副生する反応、またはウレイド基を有する化合物中のウレイド基（－ＮＨＣＯＮＨ$_{2}$）とアルコール（Ｒ^{2}ＯＨ）とから、該ウレイド基をカルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル基（－ＮＨＣＯＯＲ^{2}）を得、該反応に伴うアンモニアを副生する反応である。上記のカルバミン酸－Ｏ－アリールエステル基で示したＡｒとは、芳香族ヒドロキシ化合物から、芳香族炭化水素環に直接結合しているヒドロキシル基の水素原子を１個除いた残基を示す。さらにエステル化反応を具体的に説明すると、後で示す式（１）で表されるウレイド基を有する化合物と、式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物とから、式（４３）で示すＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得、アンモニアを副生する反応と、式（１）で表されるウレイド基を有する化合物と、式（４）で表されるアルコールとから、式（４９）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを得、アンモニアを副生する反応を指している。また、上記したエステル交換反

応とは、具体的には式（４９）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと、芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させて、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル中のカルバミン酸－Ｏ－エステル基（－ＮＨＣＯＯＲ^2）を、カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル基（－ＮＨＣＯＯＡｒ）を得、アルコール（Ｒ^{2}ＯＨ）を副生する反応を指している。Ａｒは上記した意味である（これらも後で詳細に説明する）。

即ち、本実施の態様では、ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）とを直接エステル化反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る場合と、ウレイド基を有する化合物とアルコールとをエステル化反応させ、次いで芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）とエステル交換反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る場合を含んでいる。

また、該ウレイド基を有する化合物を製造する方法は、公知の方法で、例えば有機第１アミンと、尿素および／または炭酸誘導体（後で詳細に説明する）および／またはイソシアン酸および／またはＮ－無置換カルバミン酸を反応させて得ることができるが、好ましくは有機第１アミンと尿素とをウレイド化反応させて、該有機第１アミンと尿素に由来する、少なくとも１種のウレイド基を有する化合物を得る製造方法が好ましい。

[0053] 次に、実施の形態の製造方法で使用する化合物、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物を構成する化合物等について説明する。

[0054] ＜有機第１アミン＞

本実施の形態において好ましく使用される有機第1アミン（ここでいう有機第１アミンとは、ＩＵＰＡＣ（Ｔｈｅ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｕｎｉｏｎ　ｏｆ　Ｐｕｒｅ　ａｎｄ　Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ）で定められた　Ｎｏｍｅｎｃｌａｔｕｒｅ（ＩＵＰＡＣ　Ｎｏｍｅｎｃｌａｔｕｒｅ　ｏｆ　Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ）記載の規則Ｃ－８に定められる“第１アミン”（モノ第1アミンおよびポリ第1アミン）を指す）

は、下記式（３）で表される有機第１アミンである。該規則とは、Ｒｅｃｏｍｍｅｎｄａｔｉｏｎｓ ｏｎ Ｏｒｇａｎｉｃ ＆ Ｂｉｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｎｏｍｅｎｃｌａｔｕｒｅに基づくものである。以下、本明細書におけるＩＵＰＡＣ規則、およびこれ以降にも示すＩＵＰＡＣで定められたＮｏｍｅｎｃｌａｔｕｒｅ規則（特別に他年度のＩＵＰＡＣ勧告等を引用する場合を除いて、）を指す場合は、Ｒｅｃｏｍｍｅｎｄａｔｉｏｎｓ １９７９を基にした“”１９８０年に“化学の領域”の別冊として刊行された有機化学と生化学の規則すべてと日本語への字訳規則を包含した版を元にしてその後のすべての改訂・勧告を加えた“”「有機化学・生化学命名法」（日本国南江堂出版 １９９２年発行の改訂第２版）を引用している。“有機”とは、該書に開示されている命名法の対象とされる化合物群一般を指す。該対象は、１９９３年にだされた勧告に記載された対象であっても構わない（上記した日本国で刊行された書籍が入手困難である場合、Ｒｅｃｏｍｍｅｎｄａｔｉｏｎｓ １９７９およびＲｅｃｏｍｍｅｎｄａｔｉｏｎｓ １９９３を参考にしても構わない）。ただし、上記した該Ｎｏｍｅｎｃｌａｔｕｒｅの対象とした“有機”化合物には、有機金属化合物や、金属錯体をも含有される。本発明においては、“有機”および／または“有機基”および／または“置換基”等、また本実施の形態で使用する化合物を以下に説明するが、特に説明のない場合、それらは金属原子および／または半金属を含まない原子で構成される。さらに好ましくは、Ｈ（水素原子）、Ｃ（炭素原子）、Ｎ（窒素原子）、Ｏ（酸素原子）、Ｓ（硫黄原子）、Ｃｌ（塩素原子）、Ｂｒ（臭素原子）、Ｉ（ヨウ素原子）から選ばれる原子から構成される“有機化合物”“有機基”“置換基”を本実施の形態では使用する。

[0055] また、以下の説明に、“脂肪族”“芳香族”という限定を多用する。上記したＩＵＰＡＣの規則によれば、有機化合物は、脂肪族と芳香族に分類されることが記載されている。脂肪族化合物とは、１９９５年のＩＵＰＡＣ勧告に基づいた脂肪族化合物に沿った基の定義である。該勧告には、脂肪族化合物を“Ａｃｙｃｌｉｃ ｏｒ ｃｙｃｌｉｃ，ｓａｔｕｒａｔｅｄ ｏｒ ｕ

ｎｓａｔｕｒａｔｅｄ ｃａｒｂｏｎ ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ，ｅｘｃｌｕｄｉｎｇ ａｒｏｍａｔｉｃ ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ”と定義している。本明細書でしばしば用いる脂肪族基とは、該脂肪族化合物からなる基である。基とは、例えばＲＨという脂肪族化合物から水素原子を除いたＲ部分を１価の脂肪族基と定義される。また、本発明の説明で用いる脂肪族、脂肪族基は、飽和および不飽和、鎖状および環状のいずれも含有し、上記したＨ（水素原子）；Ｃ（炭素原子）；Ｎ（窒素原子）；Ｏ（酸素原子）；Ｓ（硫黄原子）；Ｓｉ（ケイ素原子）；Ｃｌ（塩素原子）、Ｂｒ（臭素原子）およびＩ（ヨウ素原子）から選ばれるハロゲン原子、から選ばれる原子で構成される“有機化合物”“有機基”“置換基”を指す。また、アラルキル基等の芳香族基が脂肪族基に結合している場合は、そのように“芳香族基で置換された脂肪族基”または“芳香族基が結合した脂肪族基からなる基”としばしば表記する。これは、本実施の形態における反応性に基づくもので、アラルキル基のような基の反応に関する性質は、芳香族性ではなく脂肪族の反応性に極めて類似しているからである。またアラルキル基、アルキル基等を包含した非芳香族反応性基を、しばしば“芳香族置換されてよい脂肪族基”“芳香族置換された脂肪族基”“芳香族基が結合した脂肪族基”等と表記する。なお、本明細書で使用する化合物の一般式を説明する際には、上記したＩＵＰＡＣで定められたＮｏｍｅｎｃｌａｔｕｒｅ規則に沿った定義を使用するが、本実施の形態で使用する化合物の説明では、構造の特徴を鮮明にするために、“有機第１アミン”、“Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル”のような造語を使用し、具体的な基の名称、例示する化合物名称は、しばしば慣用名を使用している。

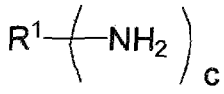
[0056] また、本明細書中に、原子の数、置換基の数、個数をしばしば記載するが、それらは全て、ゼロまたは正の整数（しばしばゼロを正の整数としている場合もある）を表している。

第１アミンとは、アミノ基（－NH_2）残基を有する、脂肪族化合物および／または芳香族化合物および／または脂肪族基と芳香族基が結合した化合物を

指す。即ち、本願で示す有機第１アミンとは、上記した“有機”と分類される“第１アミン”を示している。

[0057] 本実施の形態において好ましく使用される有機第１アミンは、下記式（３）で表される有機第１アミンである。

[0058] [化17]



（３）

[0059] （式中：

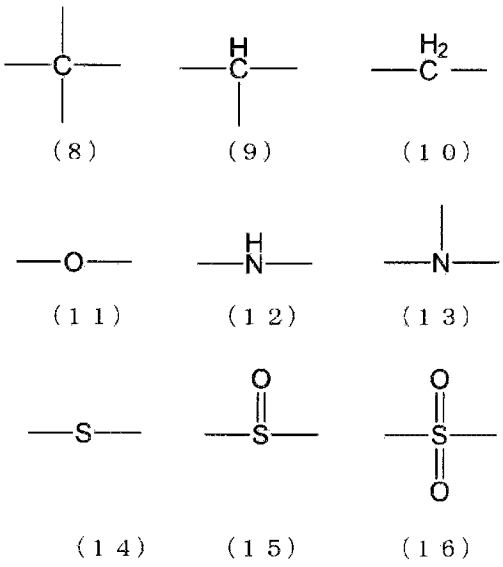
Ｒ[1]は、１から８５の範囲で炭素原子を含む有機基であって、ｃ個のＮＨ$_2$基に置換された有機基を表し、ｃは１～１０の整数である。）

[0060] 上記式（３）において、Ｒ[1]は、上記した“有機”と分類される有機基であり、本実施の形態における有機第１アミンとは、炭素数１～８５の範囲で炭素原子を含む有機基にｃ個のＮＨ$_2$基が結合した有機第１アミンである。

[0061] Ｒ[1]は、脂肪族基、芳香族基、および脂肪族基と芳香族基が結合してなる基を表し、非環式炭化水素基、環式炭化水素基（例えば、単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基、ヘテロ環基、ヘテロ環式スピロ基、ヘテロ架橋環基、複素環基）からなる基、前記非環式炭化水素基と前記環式炭化水素基から選ばれる基から１種以上結合した基、および前記基が、特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合を介して結合している基を表す。また、上記の特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、）との共有結合とは、例えば下記式（８）～（１６）で表される基と上記した基が共有結合で結合している状態である。

[0062]

[化18]



[0063] このようなＲ[1]基のなかで、本実施の形態で好ましく使用できるＲ[1]基は、副反応の起こりにくさを考えれば、脂肪族基、芳香族基、および脂肪族基と芳香族基が結合してなる基から選ばれ、非環式炭化水素基、環式炭化水素基（単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基）からなる群の中から選ばれる基、および該群から選ばれる少なくとも１種の基が結合した基（互いに置換した基）であって、１～８５の範囲で炭素原子を含む基である。流動性等を考慮すれば、好ましくは１～７０の範囲で炭素原子を含む基である。より好ましくは１～１３の範囲で炭素原子を含む基である。

[0064] 該Ｒ[1]基で構成される有機第１アミンの好ましい例としては、１）Ｒ[1]基が、脂肪族および／または芳香族置換されてよい芳香族環を１種以上含有する炭素数６～８５の基であって、Ｒ[1]基中の芳香族基をNH_2基が置換し、ｃが１である、脂肪族および／または芳香族置換されてよい芳香族有機モノ第１アミン、２）Ｒ[1]基が、脂肪族および／または芳香族置換されてよい芳香族環を１以上含有する炭素数６～８５の基であって、Ｒ[1]基中の芳香族基をＮＨ２基が置換し、ｃが２以上である芳香族有機ポリ第1アミン、３）Ｒ[1]基が、炭素数１～８５の、芳香族置換されてよい脂肪族基であって、ｃが２または３

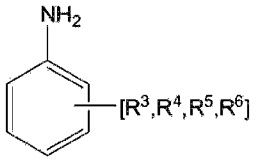
の脂肪族有機ポリ第1アミンである。上記で、NH_2基が結合している原子（好ましくは炭素原子）が、芳香族環に含まれるものを芳香族有機アミンと表記し、芳香族環でない原子（主に炭素）に結合している場合を脂肪族有機アミンと表記している。該さらに好ましい脂肪族基は、炭素数６～７０であって、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、および前記鎖状炭化水素基と前記環状炭化水素基から選ばれる少なくとも１種の基が結合した基（例えば、鎖状炭化水素基で置換された環状炭化水素基、環状炭化水素基で置換された鎖状炭化水素基などを指す）である。

[0065] 以下に好ましい有機第１アミンの具体例を示す。

１）芳香族有機モノ第１アミン

R^1基が、脂肪族および／または芳香族置換されてよい芳香族環を１種以上含有する炭素数６～８５の基であって、R^1基中の芳香族基をNH_2基が置換し、ｃが１である、脂肪族および／または芳香族置換されてよい芳香族有機モノ第１アミンであり、好ましくはR^1基が炭素数６～７０の基であって、ｃが１である芳香族有機モノ第１アミン、流動性等を考慮してさらに好ましくはR^1基が炭素数６～１３の基であって、ｃが１である芳香族有機モノ第１アミンであり、下記式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンである。

[0066] [化19]



（５）

[0067] （式中；

式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンのNH_2基のオルト位および／またはパラ位の少なくとも１箇所は非置換であり、R^3からR^6基はそれぞれ環の芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、

R^3からR^6基は、各々独立に芳香環を置換してもよく、また、R^3からR^6基同士が結合して芳香環とともに環を形成してもよく、R^3からR^6基は、水素

原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基からなる群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基であり、R^3からR^6基の炭素数は０から７の範囲の整数個であり、式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンを構成する合計炭素数は６から１３の整数個で構成される。）

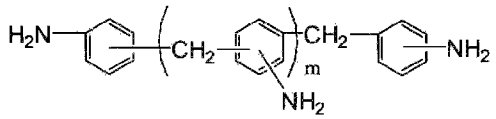
[0068] このような式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンの好ましい例としては、R^3からR^6基が、水素原子、またはメチル基、エチル基等のアルキル基から選ばれる基であって、そのような芳香族有機モノ第１アミンの例としては、アニリン、アミノトルエン（各異性体）、ジメチルアニリン（各異性体）、ジエチルアニリン（各異性体）、ジプロピルアニリン（各異性体）、アミノナフタレン（各異性体）、アミノメチルナフタレン（各異性体）、ジメチルナフチルアミン（各異性体）、トリメチルナフチルアミン（各異性体）等が挙げることができる。中でもアニリンがさらに好ましく用いられる。

[0069] ２）芳香族有機ポリ第1アミン

R^1基が、脂肪族および／または芳香族置換されてよい芳香族環を１以上含有する炭素数６～８５の基であって、R^1基中の芳香族基をNH_2基が置換し、ｃが２以上である芳香族有機ポリ第1アミン、好ましくはR^1基が、炭素数６～７０の基であって、ｃが２以上である芳香族有機ポリ第1アミン、流動性等を考慮してより好ましくはR^1基が、１種以上の芳香族環を含有し、該芳香族環はさらにアルキル基、アリール基、アラルキル基で置換されてよい炭素数６～１３の基であって、R^1基に含まれる芳香族基にNH_2基が結合した、ｃが２以上である芳香族有機ポリ第1アミンである。そのような例としては、ジアミノベンゼン（各異性体）、ジアミノトルエン（各位生態）、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）メタン（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）、α，α’－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）、下記式（１７）で表されるポリメチレンポリフェニルポリアミンを挙げることができる。

[0070] [化20]



（１７）

[0071] （式中；

ｍは０から６の整数である。）

[0072] ３）脂肪族有機ポリ第1アミン

式（３）で表される有機第１アミンのＲ[1]基が、炭素数１～８５の範囲の整数個の、芳香族置換されてよい脂肪族基であって、ｃが２または３の脂肪族有機ポリ第1アミンである。

好ましい脂肪族有機第１アミンは、該脂肪族基が、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、および前記鎖状炭化水素基と前記環状炭化水素基から選ばれる少なくとも１種の基が結合した基（例えば、鎖状炭化水素基で置換された環状炭化水素基、環状炭化水素基で置換された鎖状炭化水素基などを指す）である脂肪族有機第１アミンである。より好ましくはＲ[1]基が脂肪族基であって、炭素数１～７０の非環式炭化水素基、環式炭化水素基、および前記非環式炭化水素基と前記環式炭化水素基から選ばれる少なくとも１種の基が結合した基（例えば、非環式炭化水素基で置換された環式炭化水素基、環式炭化水素基で置換された非環式炭化水素基などを指す）であって、ｃが２または３の脂肪族有機ポリ第1アミンである。工業的に大量に製造する際の流動性等を考慮して、さらに好ましくはＲ[1]基が、炭素原子と水素原子から構成される炭素数６～１３の非環式炭化水素基、環式炭化水素基、および前記非環式炭化水

素基と前記環式炭化水素基から選ばれる少なくとも１種の基が結合した基（例えば、非環式炭化水素基で置換された環式炭化水素基、環式炭化水素基で置換された非環式炭化水素基などを指す）である脂肪族有機ポリ第１アミンである。即ち、Ｒ[1]基が、直鎖および／または分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、および該アルキル基と該シクロアルキル基から構成される基の場合である。それらの例として、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）、ジアミノヘプタン（各異性体）、ジアミノオクタン（各異性体）、ジアミノノナン（各異性体）、ジアミノデカン（各異性体）等のアルキルージ第１アミン類；トリミノヘキサン（各異性体）、トリアミノヘプタン（各異性体）、トリアミノオクタン（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）等のアルキルートリ第１アミン類；ジアミノシクロブタン（各異性体）、ジアミノシクロペンタン（各異性体）、ジアミノシクロヘキサン（各異性体）等のシクロアルキル第１アミン類、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）等の、アルキル基で置換されたシクロヘキシルポリ第１アミン類が挙げることができる。

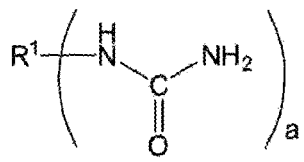
[0073] 上記１）、２）、３）で説明した有機第１アミンが好ましく用いられ、中でも有機第1アミンが、有機第1モノアミンまたは有機第1ジアミンまたは有機第１トリアミンである（上記式（３）で、ｃが、１または２または３の整数）ことがより好ましい。

[0074] ＜ウレイド基を有する化合物＞

本実施の形態のウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物、および／または芳香族ヒドロキシ組成物とから、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する際に使用するウレイド基を有する化合物は、下記式（１）で表される化合物である。

[0075]

[化21]



（1）

[0076] （式中；

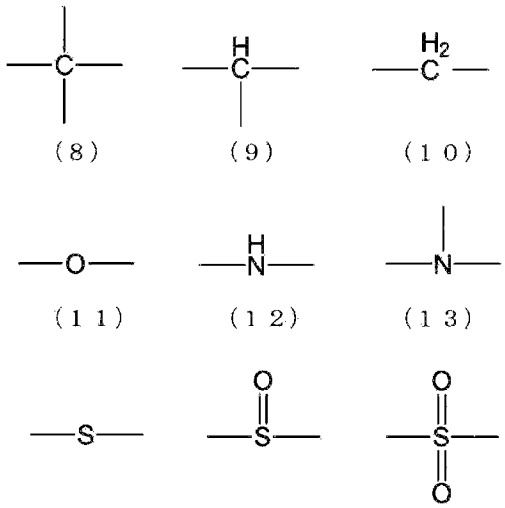
Ｒ[1]は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ａ個のウレイド基に置換された有機基を表し、ａは１～１０の整数である。）

[0077] 上記式（１）で表される、ウレイド基を有する化合物とは、ＩＵＰＡＣで定められた Ｎｏｍｅｎｃｌａｔｕｒｅ規則Ｃ－９７１で定められる“ウレイド基”を有する化合物である。上記式（１）において、Ｒ[1]は、上記した“有機”と分類される有機基であり、本実施の形態のウレイド基を有する化合物とは、炭素数１～８５の範囲で炭素原子を含む有機基にａ個のウレイド基（－ＮＨ－ＣＯＮＨ$_2$）が結合したウレイド基を有する化合物である。

Ｒ[1]は、脂肪族基、芳香族基、脂肪族基と芳香族基が結合してなる基を表し、非環式炭化水素基、環式炭化水素基（例えば、単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基、ヘテロ環基、ヘテロ環式スピロ基、ヘテロ架橋環基、複素環基）からなる基、前記非環式炭化水素基と前記環式炭化水素基から選ばれる基から１種以上結合した基、および前記基が、特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合を介して結合している基を表す。また、上記の特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、）との共有結合とは、例えば下記式（８）～（１６）で表される基と上記した基が共有結合で結合している状態である。

[0078]

[化22]



[0079] このようなＲ[1]基のなかで、本実施の形態で好ましく使用できるＲ[1]基は、副反応の起こりにくさを考えれば、脂肪族基、芳香族基から選ばれ、非環式炭化水素基、環式炭化水素基（単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基）からなる群の中から選ばれる基、および該群から選ばれる少なくとも１種の基が結合した基（互いに置換した基）であって、１～８５の範囲で炭素原子を含む基である。移送用および貯蔵用組成物の流動性等を考慮すれば、好ましくは１～７０の範囲で炭素原子を含む基である。より好ましくは１～１３の範囲で炭素原子を含む基である。

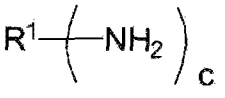
[0080] 該Ｒ[1]基で構成されるウレイド基を有する化合物の好ましい例としては、１）Ｒ[1]基が、脂肪族および／または芳香族置換されてよい芳香族環を１種以上含有する炭素数６～８５の基であって、Ｒ[1]基中の芳香族基をウレイド基が置換し、ｃが１であるＮ－置換芳香族有機モノ尿素、２）Ｒ[1]基が、脂肪族および／または芳香族置換されてよい芳香族環を１以上含有する炭素数６～８５の基であって、Ｒ[1]基中の芳香族基をウレイド基が置換し、ｃが２以上であるＮ－置換芳香族有機ポリ尿素、３）Ｒ[1]基が、炭素数１～８５の、芳香族置換されてよい脂肪族基であって、ｃが２または３のＮ－置換脂肪族有機ポリ尿

素である。上記にて、ウレイド基が結合している原子（主に炭素）が、芳香族環に含まれるものをＮ－置換芳香族有機尿素と表記し、芳香族環でない原子（主に炭素）に結合している場合をＮ－置換脂肪族有機尿素と表記している。より好ましい脂肪族基は、炭素数６～７０であって、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、および前記鎖状炭化水素基と前記環状炭化水素基から選ばれる少なくとも１種の基が結合した基（例えば、鎖状炭化水素基で置換された環状炭化水素基、環状炭化水素基で置換された鎖状炭化水素基などを指す）である。

[0081] 該ウレイド基を有する化合物を製造する方法は、公知の方法で、例えば有機第１アミンと、尿素および／または炭酸誘導体（後で詳細に説明する）および／またはイソシアン酸および／またはＮ－無置換カルバミン酸を反応させて得ることができるが、好ましくは有機第１アミンと尿素とをウレイド化反応させて、該有機第１アミンと尿素に由来する、少なくとも１種のウレイド基を有する化合物を得る製造方法が好ましく、本実施の形態では、ウレイド基を有する化合物が，下記工程Ａを含む工程で得られるウレイド基を有する化合物を使用することが好ましい。

工程（Ａ）：下記式（３）で表される有機第１アミンと尿素とを液相でウレイド化反応させて、該ウレイド化反応で副生するアンモニアを遊離させる、または気相部へ抜き出して、有機第1アミンと尿素に由来する少なくとも１種のウレイド基を有する化合物を得る工程。

[0082] [化23]



（３）

[0083] （式中；

Ｒ[1]は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ｃ個

のＮＨ$_2$基に置換された有機基を表し、ｃは１～１０の整数である。）

[0084] 上記工程（Ａ）で得られるウレイド基を有する化合物は、前記した有機第１アミンに由来する有機基を有する、ウレイド基を有する化合物である。即ち、該有機第１アミンの有機第１アミノ基（－ＮＨ$_2$）と尿素を反応させて、該ウレイド基を生成させる工程である（本実施の形態でこの反応をしばしばウレイド化反応と称する）。ウレイド基（－ＮＨＣＯＮＨ$_2$）中の（－ＣＯＮＨ$_2$）基は、反応させた尿素から形成される。また、その際、式（１）で示すａは、式（３）で示すｃ以下の整数であり、好ましくはａ＝ｃの整数である。

[0085] 本明細書では、しばしば「由来する」という言葉を多用するが、「由来する」とは、反応で原料化合物の官能基が変化する際に、原料が有する基を受け継ぐという意味で使用している。例えば、上記有機第１アミンからウレイド基を有する化合物を得る反応では、ウレイド基を有する化合物は、有機第１アミンの有機第１アミノ基（－ＮＨ$_2$）を変換した構造であり、ウレイド基中の（－ＣＯＮＨ$_2$）基は、反応させた尿素（ＮＨ$_2$ＣＯＮＨ$_2$）に含まれていた（－ＣＯＮＨ$_2$）基であることを意味している。従って、上記式（１）および（３）において、ａはｃ以下の整数であって、ａとｃは同じ整数であることが好ましい。

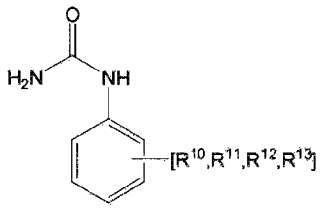
[0086] 以下に好ましいウレイド基を有する化合物の具体例を示す。ウレイド基とは置換基の名称であって、本明細書では、化合物名称として“Ｎ－置換（置換基名称）尿素”と記載する。尿素の窒素原子（Ｎ）が置換されている（即ち、該窒素原子が－ＮＨ$_2$基ではない）ことを明示するために、“Ｎ－置換”と明記し、置換基が芳香族基か、あるいは脂肪族基かを明記し、有機化合物という意味で、敢えて“有機”を明記している。分子内にウレイド基が単数の場合は“モノ尿素”、複数ある場合は、“ポリ尿素”と明記した。複数ある場合でも、下記で説明するウレイド基を有する化合物に含まれるウレイド基は、Ｎ－置換された尿素であることから、上記したように尿素の直前にポリ、またはジ、トリ、等の複数詞を付け、区別するように記載している。

[0087] 本明細書中全般にわたって、具体的な化合物を例示する際には、“置換”“モノ”は記載せず、ＩＵＰＡＣ命名法に沿うか、慣用名のいずれかで記載する。

[0088] １）Ｎ－置換芳香族有機モノ尿素

１）Ｒ[1]基が、脂肪族および／または芳香族置換されてよい芳香族環を１種以上含有する炭素数６～８５の基であって、Ｒ[1]基中の芳香族基をウレイド基が置換し、ｃが１であるＮ－置換芳香族有機モノ尿素であり、好ましくはＲ[1]基が炭素数６～７０の基であって、ｃが１である芳香族有機モノ尿素であり、流動性等を考慮してより好ましくはＲ[1]基が炭素数６～１３の基であって、ｃが１であるＮ－置換芳香族有機モノ尿素であり、下記式（４１）で表されるＮ－置換芳香族有機モノ尿素である。

[0089] [化24]



（４１）

[0090] （式中；

式（４１）で表されるＮ－置換芳香族有機モノ尿素のウレイド基のオルト位および／またはパラ位の少なくとも１箇所は非置換であり、Ｒ[10]からＲ[13]基はそれぞれ環の芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、Ｒ[10]からＲ[13]基は、各々独立に芳香環を置換してもよく、また、Ｒ[10]からＲ[13]基同士が結合して芳香環とともに環を形成してもよく、Ｒ[10]からＲ[13]基は、水素原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基からなる群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基であり、炭素数０から７の整数の範囲の基であり、式（４１）で表されるＮ－置換芳香族有機モ

ノ尿素を構成するウレイド基（－ＮＨ－ＣＯ－ＮＨ$_2$）を除いた合計炭素数は６から１３で構成される。）

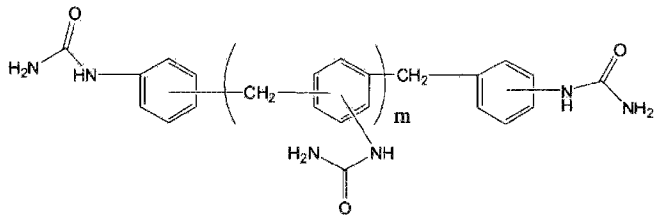
[0091] このような式（４１）で表されるＮ－置換芳香族有機モノ尿素の好ましい例としては、Ｒ^{10}からＲ^{13}基が、水素原子、またはメチル基、エチル基等のアルキル基から選ばれる基であって、そのようなＮ－置換芳香族有機モノ尿素の例としては、Ｎ－フェニルウレア、Ｎ－トリルウレア（各異性体）、Ｎ－ジメチルフェニルウレア（各異性体）、Ｎ－ジエチルフェニルウレア（各異性体）、Ｎ－ジプロピルフェニルウレア（各異性体）、Ｎ－ナフタレン－イルウレア（各異性体）、Ｎ－メチルナフタレン－イルウレア（各異性体）、Ｎ－ジメチルナフタレン－イルウレア（各異性体）、Ｎ－トリメチルナフタレン－イルウレア（各異性体）等が挙げることができる。中でもＮ－フェニルウレアがより好ましく用いられる。

[0092] ２）Ｎ－置換芳香族有機ポリ尿素

Ｎ－置換芳香族有機ポリ尿素としては、Ｒ^{1}基が、脂肪族および／または芳香族置換されてよい芳香族環を１以上含有する炭素数６～８５の基であって、Ｒ^{1}基中の芳香族基をウレイド基が置換し、ｃが２以上であるＮ－置換芳香族有機ポリ尿素であり、、好ましくはＲ^{1}基が、炭素数６～７０の基であって、ｃが２以上であるＮ－置換芳香族有機ポリ尿素であり、流動性等を考慮して、より好ましくはＲ^{1}基が、１種以上の芳香族環を含有し、該芳香族環は更にアルキル基、アリール基、アラルキル基で置換されてよい炭素数６～１３の芳香族基であって、Ｒ^{1}基に含まれる芳香族基にウレイド基が結合した、ｃが２以上であるＮ－置換芳香族有機ポリ尿素である。そのような例としては、Ｎ，Ｎ’－フェニレンジウレア（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－メチルフェニレンジウレア（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－メチレンジフェニレンジウレア（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－メシチレンジウレア（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－ビフェニルジウレア（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－ジベンジルジウレア（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－プロパン－ジイルフェニレンジウレア（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－オキシジフェニレンジウレア（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－ジイル－ジ

プロパンージイルジウレア（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－フェニレンジメチレンジウレア（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－メトキシフェニレンジウレア（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－エトキシフェニレンジウレア（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－ナフタレンージイルウレア（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－ピリジンージイルジメチレンジウレア（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－ナフタレンージイルジメチレンジウレア（各異性体）、下記式（４２）で表されるポリメチレンポリフェニルポリアミンを挙げることができる。

[0093] [化25]



（４２）

[0094] （式中；

ｍは０から６の整数である。）

[0095] ３）Ｎ－置換脂肪族有機ポリ尿素

Ｎ－置換脂肪族有機ポリ尿素としては、Ｒ[1]基が、炭素数１～８５の、芳香族置換されてよい脂肪族基であって、ｃが２または３のＮ－置換脂肪族有機ポリ尿素である。好ましいＮ－置換脂肪族有機ポリ尿素は、該脂肪族基が、鎖状炭化水素基、環状炭化水素基（芳香族基を含む）、および前記鎖状炭化水素基と前記環状炭化水素基から選ばれる少なくとも１種の基が結合した基（例えば、鎖状炭化水素基で置換された環状炭化水素基、環状炭化水素基で置換された鎖状炭化水素基などを指す）であるＮ－置換脂肪族有機ポリ尿素である。より好ましくはＲ[1]基が脂肪族基であって、炭素数１～７０の非環式炭化水素基、環式炭化水素基、および前記非環式炭化水素基と前記環式炭化水素基から選ばれる少なくとも１種の基が結合した基（例えば、非環式炭化水素基で置換された環式炭化水素基、環式炭化水素基で置換された非環式炭化

水素基などを指す）であって、ｃが２または３のＮ－置換脂肪族有機ポリ尿素である。工業的に大量に製造する際の流動性等を考慮して、さらに好ましくはＲ[1]基が、炭素原子と水素原子から構成される炭素数６～１３の非環式炭化水素基、環式炭化水素基、および前記非環式炭化水素基と前記環式炭化水素基から選ばれる少なくとも１種の基が結合した基（例えば、非環式炭化水素基で置換された環式炭化水素基、環式炭化水素基で置換された非環式炭化水素基などを指す）であるＮ－置換脂肪族有機ポリ尿素である。即ち、Ｒ[1]基が、直鎖および／または分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、および該アルキル基と該シクロアルキル基から構成される基の場合である。それらの例として、メチレンジウレア、１，２－ジメチレンジウレア、１，３－トリメチレンジウレア、１，４－テトラメチレンジウレア、１，５－ペンタメチレンジウレア、１，６－ヘキサメチレンジウレア、１，８－オクタメチレンジウレア、シクロペンタンージウレア（各異性体）、シクロヘキサンージウレア（各異性体）、シクロヘプタンージウレア（各異性体）、シクロオクタンージウレア（各異性体）、メチルシクロペンタンージウレア（各異性体）、エチルシクロペンタンージウレア（各異性体）、メチルシクロヘキサンージウレア（各異性体）、エチルシクロヘキサンージウレア（各異性体）、プロピルシクロヘキサンージウレア（各異性体）、ブチルシクロヘキサンージウレア（各異性体）、ペンチルシクロヘキサンージウレア（各異性体）、ヘキシルシクロヘキサンージウレア（各異性体）、ジメチルシクロヘキサンージウレア（各異性体）、ジエチルシクロヘキサンージウレア（各異性体）、ジブチルシクロヘキサンージウレア（各異性体）、１，５，５－トリメチルシクロヘキサンージウレア、１，５，５－トリエチルシクロヘキサンージウレア、１，５，５－トリプロピルシクロヘキサンージウレア（各異性体）、１，５，５－トリブチルシクロヘキサンージウレア（各異性体）、３－ウレイドメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルウレア等のＮ－置換脂肪族有機ポリ尿素類が挙げることができる。

[0096] 次に、本実施の形態で使用するアルコールについて説明する。

＜アルコール＞

工程（Ａ）の詳細は後で説明するが、工程（Ａ）では、該有機第１アミン、尿素のほかに、水および／またはアルコールおよび／または芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１つの芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）存在下でおこなっても構わない。

[0097] 芳香族ヒドロキシ組成物の存在下でおこなう場合は、上記した芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）の存在下でおこなうことが好ましい。

また、本実施の形態の１つに、工程（Ａ）をおこなった後、下記工程（Ｒ）（エステル化反応工程）を実施してＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステル（該化合物は後で詳細に説明する）を得、次いで下記工程（Ｐ）（エステル交換反応工程）を実施してＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る、工程（Ａ）および工程（Ｒ）および工程（Ｐ）を含む工程を含むＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法がある。その際に使用するアルコールとしても、下記式（４）のアルコールを使用する。下記工程（Ｐ）で使用する芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）については、後で詳細に説明する。

[0098] 工程（Ｒ）：該少なくとも１種のウレイド基を有する化合物と、下記式（４）で表されるアルコールとを液相で反応させて、副生するアンモニアを気相部へ抜き出して、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルを得る工程、（該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルとは、カルバミン酸基（－ＮＨＣＯＯ－）の酸素原子が、アルコールに由来するR^2基に結合したＮ－置換カルバミン酸エステルを表す。）

工程（Ｐ）：該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルと芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）とを液相で反応させて、副生するアルコールを気相部へ抜き出して、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る工程。

[0099] 本実施の形態で使用するアルコールは、下記式（４）で表されるアルコールを使用することが好ましい。

[0100] [化26]

$$R^2OH \quad (4)$$

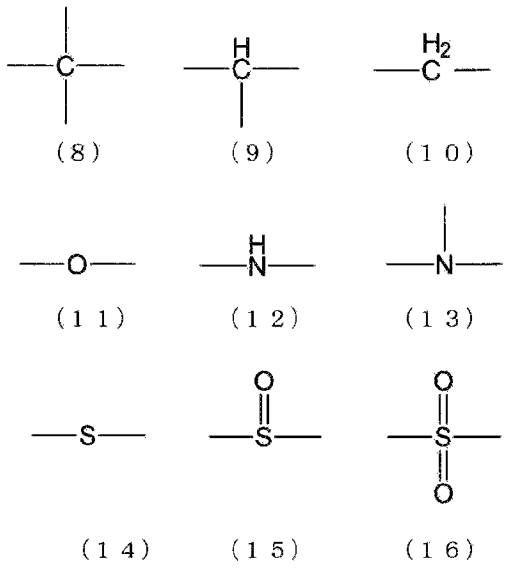
[0101] （式中；

Ｒ^{2}基は、１から１４の範囲の整数の炭素原子を含む脂肪族基、芳香族基が結合した脂肪族基からなる基を表し、式（４）で表されるアルコールのＯＨ基は芳香族環に結合していないＯＨ基である。）

[0102] 式（４）で表される好ましいアルコールは、Ｒ^{2}基が、脂肪族基、または芳香族基が結合した脂肪族基からなる基であって、式（４）で表されるアルコールのＯＨ基は芳香族基に結合していないＯＨ基であるアルコールである。Ｒ^{2}基は、非環式炭化水素基、環式炭化水素基（例えば、単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基、ヘテロ環基、ヘテロ環式スピロ基、ヘテロ架橋環基、複素環基）からなる基、前記非環式炭化水素基と前記環式炭化水素基から選ばれる基から１種以上結合した基、および前記基が、特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合を介して結合している基を表す。また、上記の特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、）との共有結合とは、例えば下記式（８）～（１６）で表される基と上記した基が共有結合で結合している状態である。

[0103]

[化27]



[0104] このようなR²基のなかで、本実施の形態で好ましく使用できるR²基は、副反応の起こりにくさを考えれば、脂肪族基および／または芳香族基が結合した脂肪族基から選ばれ、非環式炭化水素基、環式炭化水素基（単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基）からなる群の中から選ばれる基、該群から選ばれる少なくとも１種の基が結合した基（互いに置換した基）および前記した基が芳香族基で置換された基であって、１～１４の範囲で炭素原子を含む基である。本実施の形態における工程（Ｐ）では，Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ²エステルを芳香族ヒドロキシ組成物とエステル交換反応し、副生するアルコールを系外へ除くことが好ましく，従って，工程（Ａ）および／または工程（Ｒ）で使用するアルコールは、芳香族ヒドロキシ組成物に含まれる芳香族ヒドロキシ化合物よりも低沸点であることが好ましく，より好ましくは１～１０の範囲で炭素原子を含む基である。さらに好ましくは１～８の範囲で炭素原子を含む基である。さらに好ましいＲ²は、アルキル基、シクロアルキル基とアルキル基が結合した基またはアラルキル基である。このような好ましいアルコールの例としては、メタノール、エタノール、プロパノール（各異性体）、ブタノール（各異性体）、ペンタノール（

各異性体）、ヘキサノール（各異性体）、ヘプタノール（各異性体）、オクタノール（各異性体）、ベンジルアルコール、トリルメタノール（各異性体）、キシリルメタノール（各異性体）、フェニルエチルアルコール（各異性体）などが挙げることができる。よりさらに好ましいアルコールは、前記で示したアルコールのうち、R^2がアルキル基であって、該アルキル基を構成する炭素原子のうち、ヒドロキシ基のα位の炭素原子（アルキル基を構成する炭素のうち、ＯＨ基が結合した炭素原子）が、２級（－CH_2－）であるアルコールである。

[0105] 次に、本実施の態様で使用する芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）について説明する。

＜芳香族ヒドロキシ組成物＞

本実施の態様には、芳香族ヒドロキシ組成物を使用する方法、使用する工程が多々ある。上記したウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物を構成する化合物として使用する。また、工程（Ａ）を、芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）の存在下で実施することも好ましい。また、上記のアルコールの説明時に挙げた工程（Ｐ）においても芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）を使用する。また、本実施の別の態様では、工程（Ａ）（ウレイド化反応工程）と下記工程（Ｂ）（エステル化反応工程）を含む工程でＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る方法が挙げられ、該工程（Ｂ）においても芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）を使用する。

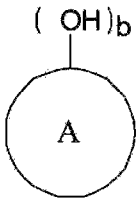
工程（Ｂ）：少なくとも１種のウレイド基を有する化合物と、芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）とを液相で反応させて、副生するアンモニアを気相部へ抜き出して、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る工程。

[0106] 以上に挙げた工程以外にも、芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）を使用する場合があるが、本実施の形態で使用する芳香族ヒドロキシ組成物は、上記した式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を少なくとも１種使用する芳香族ヒドロキシ組成物である。

[0107] 本実施の形態における芳香族ヒドロキシ組成物とは、１種の芳香族ヒドロキシ化合物または複数種の芳香族ヒドロキシ化合物を含む組成物である。以下、芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物としては、好ましく使用される芳香族ヒドロキシ化合物について説明する。

[0108] 該芳香族ヒドロキシ組成物を構成する（に含まれる）芳香族ヒドロキシ化合物は、少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である。

[0109] [化28]



（２）

[0110] （式中；

環Ａは、芳香族性を保つ任意の位置にｂ個のヒドロキシ基で置換された芳香族基を含有する、６～５０の炭素原子を含む有機基を表し、単環でも複数環でも複素環であっても、他の置換基によって置換されていてもよく、ｂは１～６の整数である。）

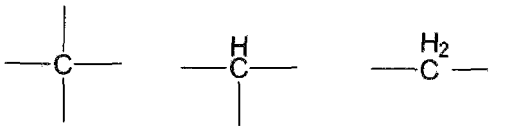
[0111] 上記した式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物の芳香族基を置換する置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、および前記基が結合した基から選ばれ、非環式炭化水素基、環式炭化水素基（例えば、単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピ

ロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基、ヘテロ環基、ヘテロ環式スピロ基、ヘテロ架橋環基、複素環基）からなる基、前記非環式炭化水素基と前記環式炭化水素基から選ばれる基から１種以上結合した基、および前記基が、特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合を介して結合している基を表す。また上記の特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合とは、例えば下記式（８）～（１１）、（１３）～（１６）で表される基と上記した基が共有結合で結合している状態である。

[0112] 環Ａが、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環からなる群から選ばれる少なくとも１つの構造を含有する構造であり、好ましくは環Ａが、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環からなる群から選ばれる少なくとも１つの構造を含有する構造であり、より好ましくは環Ａが、ベンゼン環を１つ含有する構造である。

[0113] 環Ａの芳香族基に結合するヒドロキシ基は環Ａの芳香族基の炭素原子に結合したヒドロキシ基であって、該ヒドロキシ基の数は１～６の整数で、好ましくは１～３、より好ましくは１～２、さらに好ましいのは１個（即ちｂ＝１）である。

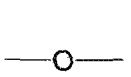
[0114] [化29]



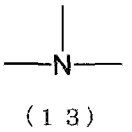
（８）

（９）

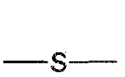
（１０）

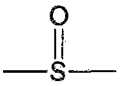


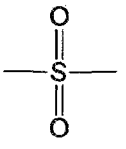
（１１）



（１３）







（１４）　（１５）　（１６）

[0115] このような置換基のなかで、本実施の形態で好ましく使用できる置換基は、副反応の起こりにくさを考えれば、非環式炭化水素基、環式炭化水素基（単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基）からなる群の中から選ばれる基、および該群から選ばれる少なくとも１種の基が結合した基（互いに置換した基）である。

[0116] また、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物を高温時で移送する場合や、ウレイド基を有する化合物および／またはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルと芳香族ヒドロキシ組成物とを反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る反応を高温で行う場合は、芳香族ヒドロキシ化合物の環Ａが、芳香族基および芳香族基に結合したヒドロキシ基の他に、不活性置換基（水素原子を含む）を少なくとも１つ有する基で構成される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい（ここで、不活性置換基とは、例えば該不活性置換基がフェニル基と結合した化合物のｐＫａが３０以下となる活性水素を有しない置換基を示す。ただし、芳香族性ヒドロキシル基は有していても構わない）。

[0117] 該置換基をさらに詳細に説明すると、式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、芳香族基および芳香族基に結合したヒドロキシ基の他に、下記で示す置換基群から選ばれる少なくとも１つの置換基を有する芳香族ヒドロキシ化合物である。

（ｉ）水素原子、

（ｉｉ）炭素原子と水素原子で構成される基（更に、環Ａと結合して環構造を形成しても構わない）、

（ｉｉｉ）炭素原子と水素原子と酸素原子で構成される基（例えば脂肪族で構成されるエーテル基、芳香族で構成されるエーテル基、脂肪族基と芳香族基で構成される基からなるエーテル基を表す。（但し、カルボニル基、エステル基、末端のメチン基およびアルコール性ＯＨ基、カルボキシル基、NH_2基、ＮＨ基、ＮＯＨ基、ＳＨ基、SO_3H基、ＳＯＨ基等の活性水素を含む基

を除く）、

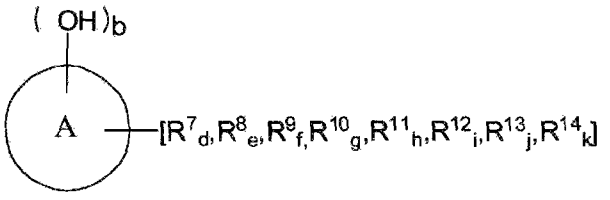
（ｉｖ）ハロゲン原子、

（ｖ）炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子から選ばれる原子で構成される基（但し、カルボニル基、エステル基、末端のメチン基およびアルコール性ＯＨ基、カルボキシル基、NH_2基、ＮＨ基、ＮＯＨ基、ＳＨ基、SO_3H基、ＳＯＨ基等の活性水素を含む基を除く）。

[0118] 活性水素とは、酸素、窒素、硫黄、窒素に結合している水素原子を指す（ただし、芳香族性ヒドロキシル基は除く）。芳香族性ヒドロキシル基（芳香族基に直接結合したＯＨ基）も上記の活性水素の定義に含まれる基であるが、該芳香族性ヒドロキシル基は、本実施の形態の組成物や反応原料にも含まれており、特に悪影響を及ぼす基ではないので、特に記載のない場合は、活性水素を含む基に芳香族ヒドロキシル基を含まない。本願発明の他の箇所に該“活性水素を含む基”としばしば記載するが、上記の定義を適用する。

[0119] また、環Ａが、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環からなる群から選ばれる少なくとも１つの構造を含有する構造であり、好ましくは、下記式（７）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である。

[0120] [化30]



（７）

[0121] （式中；

環Ａは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環から選ばれる芳香族環であって、ＯＨ基、R^7からR^{14}基はそれぞれ環Ａの芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、R^7からR^{14}基は、各々独立に環Ａを置換してもよいし、R^7からR^{14}基同士が結合して環Ａとともに環を形成してもよく、R^7

からＲ^{14}基は、各々独立に、水素原子もしくはハロゲン原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基、アラルキル基、エーテル基（置換および／または無置換の、アルキルエーテルおよび／またはアリールエーテルおよび／またはアラルキルエーテル、）からなる群から選ばれる基、および／または１種以上の該群から選ばれる基が結合した基、および／または１種以上の該群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基であり、環ＡとＲ^{7}からＲ^{14}は、合計炭素数が６から５０の範囲の整数個で構成される。

ｂは１から６の整数を表し、ｄ，ｅ，ｆ，ｇ，ｈ，ｉ，ｊ，ｋは０から５の整数を表し、ｄ＋ｅ＋ｆ＋ｇ＋ｈ＋ｉ＋ｊ＋ｋの値は、環Ａがベンゼン環の場合；６－ｂの整数であり、環Ａがナフタレン環の場合；８－ｂの整数であり、環Ａがアントラセン環の場合；１０－ｂの整数を表す。上記したようにＲ^{7}からＲ^{14}から選ばれる基が、炭素－炭素結合および／またはエーテル結合して環Ａに環状に結合してもよい。）

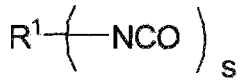
[0122] 上記した式（７）で表される芳香族ヒドロキシ化合物のうち、工業的な使用を考えれば、環Ａに結合した芳香族性ヒドロキシル基を１または２個（即ち、ｂ＝１または２）である芳香族ヒドロキシル基が一般に低粘度であるため好ましく、より好ましくは該芳香族性ヒドロキシル基が１個である、芳香族モノヒドロキシ化合物である。

また、該芳香族ヒドロキシ化合物は、工程（Ｂ）を実施して、エステル化反応させてウレイド基を有する化合物とから、該ウレイド基と該芳香族ヒドロキシ化合物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを形成し（即ち、該カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル基を形成するＯ－アリール基が該芳香族ヒドロキシ化合物で形成され、Ｎ－置換カルバミン酸基部分が、該ウレイド基を有する化合物から形成されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル）、また、工程（Ｐ）を実施する場合には、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルとから、エステル交換反応させて該Ｎ－置換

カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと該芳香族ヒドロキシ化合物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを形成する（即ち、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルのＯ－アルキルエステル基が、芳香族ヒドロキシ化合物とエステル交換したＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル）。該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、イソシアネート前駆体として使用する。該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに由来するイソシアネートの製造方法については後に詳細に説明するが、本実施の形態の工程で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを、下記工程（Ｆ）で熱分解して、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに由来する、下記式（６）で表されるイソシアネートと芳香族ヒドロキシ組成物を得ることが好ましい。

工程（Ｆ）：該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルをイソシアネートと芳香族ヒドロキシ組成物を得る工程。

[0123] [化31]



（６）

[0124] （式中；

Ｒ^{1}は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ｓ個のＮＣＯ基に置換された有機基を表し、ｓは１～１０の整数である。）

[0125] 該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを熱分解して、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに由来する芳香族ヒドロキシ化合物と、イソシアネートを得る方法である。ここで、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに由来するイソシアネートとは、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルのカルバミン酸Ｏ－アリール基（－ＮＨＣＯＯＡｒ；前記基中のＡｒは、芳香族ヒドロキシ化合物に由来するアリール基を表す）をイソシアネート基（－ＮＣＯ）に変換したイソシアネート化合物とい

う意味を表す。その際生じる該芳香族ヒドロキシ化合物は、反応式で考えれば、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る際に、ウレイド基を有する化合物と反応させる芳香族ヒドロキシ組成物に含有される芳香族ヒドロキシ化合物である。即ち、式（２）、好ましくは式（７）の芳香族ヒドロキシ化合物が、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解時にイソシアネートと共に副生する。熱分解工程後は、場合にもよるが、本実施の形態の一つとして、蒸留によって該芳香族ヒドロキシ化合物とイソシアネートを分離し、該分離された芳香族ヒドロキシ化合物は、ウレイド基を有する化合物と反応させる芳香族ヒドロキシ組成物としてリサイクル使用してもよい。即ち、工程（Ｆ）で得られた芳香族ヒドロキシ組成物をイソシアネートと分離して、工程（Ａ）および／または工程（Ｂ）、または工程（Ａ）および／または工程（Ｒ）および／または工程（Ｐ）へリサイクルして使用することは好ましい態様である。

[0126] 従って、工程（Ｆ）を実施するイソシアネートの製造工程までを考慮すれば、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの原料となる芳香族ヒドロキシ化合物と、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルから生成するイソシアネートとの分離性を考慮する必要がある。分離性を一般的に定義するのは難しいが、通常、分離される２成分の標準沸点が１０℃以上離れていれば、工業的に十分蒸留分離可能であるという知見に基づき、以下定義する。従って、この定義は現状公知の分離手段に限定される値であって、本実施の形態の根幹をなす定義ではない。

[0127] 下記表（１）に、芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点または常圧では測定が難しい場合は減圧時の沸点を示す。本実施の形態で使用する芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物は、ウレイド基を有する化合物および／またはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル（該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルについては後で詳細に説明する）、および／または尿素等との反応性が重要である一方で、各成分との分離に関しては標準沸点が重要な選択指標となる。芳香族ヒドロキシ化合物の沸点は、下記表（１）

に示すように、置換基の種類や数、置換基の位置等の影響が大きい。沸点は分子間力にも依存する物理的性質であり、１分子の構造のみによって規定することはできないことも当業者の常識である。従って、上記した本実施の形態の一態様である標準沸点による芳香族ヒドロキシ化合物の選択は、所望するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルおよび／またはイソシアネートの構造や性質（標準沸点）を測定または調査して選択する。標準沸点の測定は公知の方法で測定でき、当該分野の研究者であれば通常実施できる。以上のように、本実施の形態で使用する芳香族ヒドロキシ化合物の分離に関しては、一般式等の構造で規定することは困難であり、また、本実施の形態の意図する方法は、芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点を予測することではない。従って、上記したように当業者であれば使用する化合物に応じて標準沸点を参照し、または測定して、本実施の形態を実施することができる。

[0128]

[表1]

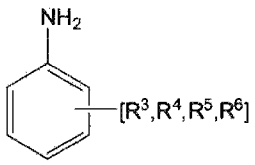
芳香族ヒドロキシ化合物	沸点℃（内は、測定時の圧力。非記載は常圧である）
フェノール	182
2－メチルフェノール	191
3－メチルフェノール	203
4－メチルフェノール	202
2，4－ジメチルフェノール	211
2，6－ジメチルフェノール	203
2，5－ジメチルフェノール	212
3，4－ジメチルフェノール	227
3，5－ジメチルフェノール	222
2，4，6－トリメチルフェノール	220
4－プロピルフェノール	232
2－プロピルフェノール	225
2－(プロパン－2－イル)フェノール	212
4－(プロパン－2－イル)フェノール	212
3－(プロパン－2－イル)フェノール	228
2，6－ジメエルフェノール	219
4－ブチルフェノール	138-139(2.40kPa)
4－ペンチルフェノール	250
2－(2－メチルブタン－2－イル)フェノール	92(0.53kPa)
2，4－ビス(プロパン－2－イル)フェノール	249
2，6－ビス(プロパン－2－イル)フェノール	256
2－(フェニルメチル)フェノール	312
3，5－ジメトキシフェノール	172(2.27kPa)
2，6－ジメトキシフェノール	167(1.33kPa)
2－エトキシフェノール	216
4－ヘプチルフェノール	156(1.20kPa)
4－オクチルフェノール	150(0.53kPa)(lit.)
4－ブトキシフェノール	278
4－(2，4，4－トリメチルペンタン－2－イル)フェノール	175(4.00kPa)
2，4－ビス(2－メチルブタン－2－イル)フェノール	170(0.267kPa)
ナフタレン－2－オール	285
ナフタレン－1－オール	278
ピロカテコール	245
レソルシノール	178(2.13kPa)
ヒドロキノン	285
ピロガロール	309
2－ブロモフェノール	195
3－ブロモフェノール	236
4－ブロモフェノール	235-236
2－クロロフェノール	175-176
3－クロロフェノール	214
4－クロロフェノール	220
4－クロロ－2－メチルフェノール	220-225
2－クロロ－4－メチルフェノール	195-196

[0129] 本実施の形態の１つを例に説明すれば、例えば、前記した式（３）で表される有機第１アミンと、前記した尿素とを工程（Ａ）でウレイド化反応させて、式（１）で示したウレイド基を有する化合物を得、該ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の式（２）（好ましくは式（７））で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含む組成物）とを工程（Ｂ）を実施してエステル化反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル基とした化合物を得、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを用いて工程（Ｆ）を実施して、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに由来する芳香族ヒドロキシ化合物とイソシアネートを製造する。あるいは、工程（Ａ）および工程（Ｒ）および工程（Ｐ）および工程（Ｆ

）を含む方法で該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに由来する芳香族ヒドロキシ化合物とイソシアネートを製造する。あるいは、有機第１アミンが、下記式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンであって、工程（Ｂ）または工程（Ｐ）の後に下記工程（Ｃ）を実施し（工程（Ｃ）は後で詳細に説明する）、工程（Ｂ）または工程（Ｐ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルから、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルがメチレン基（－CH_2－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得、次いで工程（Ｆ）を実施することで、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに由来する芳香族ヒドロキシ化合物とイソシアネートを製造する。

工程（Ｃ）：該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルと、ホルムアルデヒドまたはメチレン化架橋剤とを反応させて、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルに含まれる芳香族有機モノ第１アミンに由来する芳香族基をメチレン基（－CH_2－）で架橋し、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルが該メチレン基（－CH_2－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルを得る工程。

[0130] [化32]



（５）

[0131] （式中；

式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンのNH_2基のオルト位および／またはパラ位の少なくとも１箇所は非置換であり、R^3からR^6基はそれぞれ環の芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、R^3からR^6基は各々独立に芳香環を置換してもよいし、また、R^3からR^6基基同士が結合して芳香環とともに環を形成してもよく、R^3からR^6基は、水素原子、またはアルキ

ル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基からなる群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基であり、R^3からR^6基の炭素数は０から７の範囲の整数個であり、式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンを構成する合計炭素数は６から１３の整数個で構成される。）

なお、本明細書では、しばしばＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルという表記を使用するが，「Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルまたはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル」を意味している。

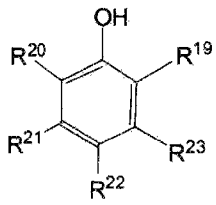
[0132] 従って、熱分解反応後に分離するべき芳香族ヒドロキシ化合物とイソシアネートの構造は、該芳香族ヒドロキシ化合物は、ウレイド基を有する化合物をＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとする際に使用する芳香族ヒドロキシ組成物を構成する（に含まれる）芳香族ヒドロキシ化合物であって、一方の生成物であるイソシアネートは、式（１）で表されるウレイド基を有する化合物または式（３）で示した有機第１アミンに由来する（即ち、ウレイド基を有する化合物のウレイド基（－ＮＨＣＯＮH_2）をイソシアネート基（－ＮＣＯ）とした、あるいは有機第１アミンの第１アミノ基（－NH_2）をイソシアネート基（－ＮＣＯ）とした構造のイソシアネートを得る）。

[0133] 即ち、式（２）、好ましくは式（７）で示す芳香族ヒドロキシ化合物と、式（６）で表されるイソシアネートとの標準沸点差が１０℃以上異なっていれば、現在の公知の技術で該芳香族ヒドロキシ化合物と該イソシアネートの分離が可能である。上記したように、本実施の形態の方法で得られる式（６）で表されるイソシアネートは、ウレイド基を有する化合物または有機第１アミンを出発原料として製造されるので、製造しようとするイソシアネートの標準沸点は、該ウレイド基を有する化合物または有機第１アミンのウレイド基または第１アミノ基を全てイソシアネート基に変換されたイソシアネートの標準沸点として差し支えない。好ましい態様としては、該ウレイド基を有する化合物は、工程（Ａ）を実施して得るウレイド基を有する化合物であ

る。即ち、芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点が、該有機第１アミンのアミノ基（第１アミノ基）が全てイソシアネート基に変換された構造を有するイソシアネートの標準沸点と、１０℃以上異なる芳香族ヒドロキシ化合物が好ましい。

[0134] さらに、工業的な使用を考えれば、入手が容易であるベンゼン環を骨核とする芳香族モノヒドロキシ化合物が好ましい。このような芳香族モノヒドロキシ化合物としては、下記式（３１）で表される芳香族モノヒドロキシ化合物が好ましい。

[0135] [化33]



（３１）

[0136] （式中；

R^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}は、前記したR^{7}からR^{14}基の中から独立に選ばれる基（但し、ヒドロキシ基を有するアリール基を除く）であって、式（３１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は炭素数６から５０の整数である芳香族モノヒドロキシ化合物である。即ち、R^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}基の合計炭素数が０から４４の整数である。）

[0137] 上記した式（３１）で表される芳香族モノヒドロキシ化合物のうち、好ましいR^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}基は、水素原子および／または下記（ｉ）～（ｉｉｉ）に示す基から各々独立に選ばれる基である。

（ｉ）α位の原子（芳香族環に結合している原子）が炭素原子である、炭素数１～４４の基であって、該α位の炭素原子に結合している基が、水素原子、炭素数１～４３のアルキル基、炭素数４～４４シクロアルキル基、炭素数１～４４のアルコキシ基、炭素数２～４４であって末端にＯＨ基を有しない

ポリオキシアルキレンアルキルエーテル基、炭素数６～４３のアリール基、炭素数７～４３のアラルキル基、炭素数７～１９のアラルキルオキシ基、および、１種以上の前記した基が結合した基から選ばれる基が、該炭素原子に３個結合している基、

（ｉｉ）炭素数１～４４であるアリール基であって、該アリール基が置換基によって置換されており、該置換基が以下に示す置換基で１～５の整数の範囲で置換されてよいアリール基であり、該置換基は、水素原子、炭素数１～３８のアルキル基、炭素数４～３８のシクロアルキル基、炭素数１～３８のアルコキシ基、炭素数２～３８であって末端にＯＨ基を有しないポリオキシアルキレンアルキルエーテル基、炭素数６～３８のアリール基、炭素数７～３８のアラルキル基、炭素数７～３８のアラルキルオキシ基、および、１種以上の前記した基が結合した基である基から選ばれる基、

（ｉｉｉ）α位（芳香族環に結合している原子）の原子が酸素である、炭素数１～４４の基であって、該α位の酸素原子に結合している基が、炭素数１～４３のアルキル基、炭素数４～４４シクロアルキル基、炭素数１～４４のアルコキシ基、炭素数２～４４であって末端にＯＨ基を有しないポリオキシアルキレンアルキルエーテル基、炭素数６～４３のアリール基、炭素数７～４３のアラルキル基、および、１種以上の前記した基が結合した基である基から選ばれる基。

[0138] なお、上記式（３１）において、「α位の原子」という語を使用したが、「α位の原子」とは、該R^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}を構成する原子のうち、該R^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}基が結合している該芳香族炭化水素環上の炭素原子に対して隣接する原子を指す。該R^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}基の例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基（各異性体）、ブチル基（各異性体）、ペンチル基（各異性体）、ヘキシル基（各異性体）、ヘプチル基（各異性体）、オクチル基（各異性体）、ノニル基（各異性体）、デシル基（各異性体）、ドデシル基（各異性体）、オクタデシル基（各異性体）、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロ

オクタン、ビス（シクロヘキシル）アルカン、メチルシクロペンタン（各異性体）、エチルシクロペンタン（各異性体）、メチルシクロヘキサン（各異性体）、エチルシクロヘキサン（各異性体）、プロピルシクロヘキサン（各異性体）、ブチルシクロヘキサン（各異性体）、ペンチルシクロヘキサン（各異性体）、ヘキシルシクロヘキサン（各異性体）、ジメチルシクロヘキサン（各異性体）、ジエチルシクロヘキサン（各異性体）、ジブチルシクロヘキサン（各異性体）等の、アルキル基および／またはシクロアルキル基および／またはアルキル基で置換されたシクロアルキル基および／またはシクロアルキル基で置換されたアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基（各異性体）、ブチルオキシ基（各異性体）、ペンチルオキシ基（各異性体）、ヘキシルオキシ基（各異性体）、ヘプチルオキシ基（各異性体）、オクチルオキシ基（各異性体）、ノニルオキシ基（各異性体）、デシルオキシ基（各異性体）、ドデシルオキシ基（各異性体）、オクタデシルオキシ基（各異性体）、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、メチルシクロペンチルオキシ基（各異性体）、エチルシクロペンチルオキシ基（各異性体）、メチルシクロヘキシルオキシ基（各異性体）、エチルシクロヘキシルオキシ基（各異性体）、プロピルシクロヘキシルオキシ基（各異性体）、ブチルシクロヘキシルオキシ基（各異性体）、ペンチルシクロヘキシルオキシ基（各異性体）、ヘキシルシクロヘキシルオキシ基（各異性体）、ジメチルシクロヘキシルオキシ基（各異性体）、ジエチルシクロヘキシルオキシ基（各異性体）、ジブチルシクロヘキシルオキシ基（各異性体）等の、アルコキシ基および／またはシクロアルコキシ基および／またはアルキル基で置換されたシクロアルコキシ基および／またはシクロアルキル基で置換されたアルコキシ基；フェニル基、メチルフェニル基（各異性体）、エチルフェニル基（各異性体）、プロピルフェニル基（各異性体）、ブチルフェニル基（各異性体）、ペンチルフェニル基（各異性体）、ヘキシルフェニル基（各異性体）、ヘプチルフェニル基（各異性体）、オクチルフェニル基（各異性体）、ノニルフェニル基（

各異性体）、デシルフェニル基（各異性体）、ビフェニル基（各異性体）、ジメチルフェニル基（各異性体）、ジエチルフェニル基（各異性体）、ジプロピルフェニル基（各異性体）、ジブチルフェニル基（各異性体）、ジペンチルフェニル基（各異性体）、ジヘキシルフェニル基（各異性体）、ジヘプチルフェニル基（各異性体）、ターフェニル基（各異性体）、トリメチルフェニル基（各異性体）、トリエチルフェニル基（各異性体）、トリプロピルフェニル基（各異性体）、トリブチルフェニル基（各異性体）等の、置換または無置換のアリール基；フェノキシ基、メチルフェノキシ基（各異性体）、エチルフェノキシ基（各異性体）、プロピルフェノキシ基（各異性体）、ブチルフェノキシ基（各異性体）、ペンチルフェノキシ基（各異性体）、ヘキシルフェノキシ基（各異性体）、ヘプチルフェノキシ基（各異性体）、オクチルフェノキシ基（各異性体）、ノニルフェノキシ基（各異性体）、デシルフェノキシ基（各異性体）、フェニルフェノキシ基（各異性体）、ジメチルフェノキシ基（各異性体）、ジエチルフェノキシ基（各異性体）、ジプロピルフェノキシ基（各異性体）、ジブチルフェノキシ基（各異性体）、ジペンチルフェノキシ基（各異性体）、ジヘキシルフェノキシ基（各異性体）、ジヘプチルフェノキシ基（各異性体）、ジフェニルフェノキシ基（各異性体）、トリメチルフェノキシ基（各異性体）、トリエチルフェノキシ基（各異性体）、トリプロピルフェノキシ基（各異性体）、トリブチルフェノキシ基（各異性体）の、置換または無置換のアリールオキシ基；フェニルメチル基、フェニルエチル基（各異性体）、フェニルプロピル基（各異性体）、フェニルブチル基（各異性体）、フェニルペンチル基（各異性体）、フェニルヘキシル基（各異性体）、フェニルヘプチル基（各異性体）、フェニルオクチル基（各異性体）、フェニルノニル基（各異性体）等の、置換または無置換のアラルキル基；フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基（各異性体）、フェニルプロピルオキシ基（各異性体）、フェニルブチルオキシ基（各異性体）、フェニルペンチルオキシ基（各異性体）、フェニルヘキシルオキシ基（各異性体）、フェニルヘプチルオキシ基（各異性体）、フェニルオクチル

オキシ基（各異性体）、フェニルノニルオキシ基（各異性体）等アラルキルオキシ基、ヒドロキシフェニル基（各異性体）、ヒドロキシフェノキシ基（各異性体）、ヒドロキシフェニルメチル基（各異性体）、ヒドロキシフェニルエチル基（各異性体）、ヒドキシフェニループロピル基（各異性体）等のヒドロキシアリール基とアルキル基からなる基、を挙げることができる。

[0139] 好ましい上記した式（３０）で表される芳香族モノヒドロキシ化合物の例として、例えば下記を挙げることができる。フェノール、メチルフェノール（各異性体）、エチルフェノール（各異性体）、プロピルフェノール（各異性体）、ブチルフェノール（各異性体）ペンチルフェノール（各異性体）、ヘキシルフェノール（各異性体）、ヘプチルフェノール（各異性体）、オクチルフェノール（各異性体）、ノニルフェノール（各異性体）、デシルフェノール（各異性体）、ドデシルフェノール（各異性体）、オクタデシルフェノール（各異性体）、

ジメチルフェノール（各異性体）、ジエチルフェノール（各異性体）、ジプロピルフェノール（各異性体）、ジブチルフェノール（各異性体）、ジペンチルフェノール（各異性体）、ジヘキシルフェノール（各異性体）、ジヘプチルフェノール（各異性体）、ジオクチルフェノール（各異性体）、ジノニルフェノール（各異性体）、ジデシルフェノール（各異性体）、ジドデシルフェノール（各異性体）、ジオクタデシルフェノール（各異性体）、トリメチルフェノール（各異性体）、トリエチルフェノール（各異性体）、トリプロピルフェノール（各異性体）、トリブチルフェノール（各異性体）、トリペンチルフェノール（各異性体）、トリヘキシルフェノール（各異性体）、トリヘプチルフェノール（各異性体）、トリオクチルフェノール（各異性体）、トリノニルフェノール（各異性体）、トリデシルフェノール（各異性体）、トリドデシルフェノール（各異性体）、トリオクタデシルフェノール（各異性体）、

（メトキシメチル）フェノール（各異性体）、（エトキシメチル）フェノール（各異性体）、（プロポキシメチル）フェノール（各異性体）、（ブチル

オキシメチル）フェノール（各異性体）、（ペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ヘプチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（オクチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ノニルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（デシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ドデシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（オクタデシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（シクロペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（シクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（シクロヘプチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（シクロオクチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（メチルシクロペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（エチルシクロペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（メチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（エチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（プロピルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ブチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ペンチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ヘキシルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジメチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジエチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジブチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェノキシメチル）フェノール、（メチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（エチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（プロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ペンチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ヘキシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ヘプチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（オクチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ノニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（デシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、

（ジメチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジエチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジプロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジペンチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジヘキシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジヘプチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジフェニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（トリメチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（トリエチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（トリプロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（トリブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルメトキシメチル）フェノール、（フェニルエトキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルプロピルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルブチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルヘプチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルオクチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルノニルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（メトキシメチル）フェノール、ジ（エトキシメチル）フェノール、ジ（プロポキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ブチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ヘプチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（オクチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ノニルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（デシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ドデシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（オクタデシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（シクロペンチルオキシメチル）フェノール、ジ（シクロヘキシルオキシメチル）フェノール、ジ（シクロヘプチルオキシメチル）フェノール、ジ（シクロオクチルオキシメチル）フェノール、ジ（メチルシクロペンチルオキシメチル）フェノール（

各異性体）、ジ（エチルシクロペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（メチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（エチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（プロピルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ブチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ペンチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ヘキシルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジメチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジエチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジブチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェノキシメチル）フェノール、ジ（メチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（エチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（プロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ペンチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ヘキシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ヘプチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（オクチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ノニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（デシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジメチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジエチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジプロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジペンチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジヘキシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジヘプチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジフェニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（トリメチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（トリエチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（トリプロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（トリ

ブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルメトキシメチル）フェノール、ジ（フェニルエトキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルプロピルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルブチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルヘプチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルオクチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルノニルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（メトキシメチル）フェノール、トリ（エトキシメチル）フェノール、トリ（プロポキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ブチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ヘプチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（オクチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ノニルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（デシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ドデシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（オクタデシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（シクロペンチルオキシメチル）フェノール、トリ（シクロヘキシルオキシメチル）フェノール、トリ（シクロヘプチルオキシメチル）フェノール、トリ（シクロオクチルオキシメチル）フェノール、トリ（メチルシクロペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（エチルシクロペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（メチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（エチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（プロピルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ブチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ペンチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ヘキシルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジメチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジエチル

シクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジブチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェノキシメチル）フェノール、トリ（メチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（エチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（プロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ペンチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ヘキシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ヘプチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（オクチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ノニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（デシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジメチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジエチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジプロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジペンチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジヘキシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジヘプチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジフェニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（トリメチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（トリエチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（トリプロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（トリブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルメトキシメチル）フェノール、トリ（フェニルエトキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルプロピルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルブチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルヘプチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルオクチルオキシメチル）フェノール（各異性体）

、トリ（フェニルノニルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルメチル）フェノール（各異性体）、（（メチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（エチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（プロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ペンチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ヘキシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ヘプチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（オクチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ノニルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（デシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ビフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ジメチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ジエチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ジプロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ジブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ジペンチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ジヘキシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ジヘプチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ターフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（トリメチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（トリエチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（トリプロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（トリブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルメチル）フェノール（各異性体）、ジ（（メチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（エチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（プロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ペンチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ヘキシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ヘプチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（オクチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ノニルフェニル）メチル）フェノール（各異性体

）、ジ（（デシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ビフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ジメチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ジエチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ジプロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ジブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ジペンチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ジヘキシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ジヘプチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ターフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（トリメチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（トリエチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（トリプロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（トリブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルメチル）フェノール（各異性体）、トリ（（メチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（エチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（プロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ペンチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ヘキシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ヘプチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（オクチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ノニルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（デシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ビフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ジメチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ジエチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ジプロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ジブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ジペンチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ジヘキシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ジヘプチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ターフェニル）メチル

）フェノール（各異性体）、トリ（（トリメチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（トリエチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（トリプロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（トリブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、フェニルエチルフェノール（各異性体）、フェニルーｎープロピルフェノール（各異性体）、フェニルーｎーブチルフェノール（各異性体）、フェニルーｎーペンチルフェノール（各異性体）、フェニルーｎーヘキシルフェノール（各異性体）、フェニルーｎーヘプチルフェノール（各異性体）、フェニルーｎーオクチルフェノール（各異性体）、フェニルーｎーノニルフェノール（各異性体）、メトキシフェノール（各異性体）、エトキシフェノール（各異性体）、プロピルオキシフェノール（各異性体）、ブチルオキシフェノール（各異性体）、ペンチルオキシフェノール（各異性体）、ヘキシルオキシフェノール（各異性体）、ヘプチルオキシフェノール（各異性体）、オクチルオキシフェノール（各異性体）、ノニルオキシフェノール（各異性体）、デシルオキシフェノール（各異性体）、ドデシルオキシフェノール（各異性体）、オクタデシルオキシフェノール（各異性体）、シクロペンチルオキシフェノール（各異性体）、シクロヘキシルオキシフェノール（各異性体）、シクロヘプチルオキシフェノール（各異性体）、シクロオクチルオキシフェノール（各異性体）、（メチルシクロペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、（エチルシクロペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、（メチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（エチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（プロピルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（ブチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（ペンチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（ヘキシルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジメチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジエチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジブチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、フェニルオキシフェノール、（メチルフェニルオキシ）フェノ

ール（各異性体）、（エチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（プロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ペンチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ヘキシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ヘプチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（オクチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ノニルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（デシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ビフェニルオキシフェノール（各異性体）、（ジメチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジエチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジプロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジペンチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジヘキシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジヘプチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ターフェニルオキシフェノール（各異性体）、（トリメチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（トリエチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（トリプロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（トリブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルメチルオキシ）フェノール、（フェニルエチルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルプロピルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルブチルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルヘプチルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルオクチルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルノニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジメトキシフェノール（各異性体）、ジエトキシフェノール（各異性体）、ジプロピルオキシフェノール（各異性体）、ジブチルオキシフェノール（各異性体）、ジペンチルオキシフェノール（各異性体）、ジヘキシルオキシフェノール（各異性体）、ジヘプチルオキシフェノール（各異性体）、ジオクチルオキシフェノール（各異性体）、ジノニルオキシフェノール（各異性体）、ジデシルオキシフェノ

ール（各異性体）、ジドデシルオキシフェノール（各異性体）、ジオクタデシルオキシフェノール（各異性体）、ジシクロペンチルオキシフェノール（各異性体）、ジシクロヘキシルオキシフェノール（各異性体）、ジシクロヘプチルオキシフェノール（各異性体）、ジシクロオクチルオキシフェノール（各異性体）、ジ（メチルシクロペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（エチルシクロペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（メチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（エチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（プロピルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ブチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ペンチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ヘキシルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジメチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジエチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジブチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、フェニルオキシフェノール、ジ（メチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（エチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（プロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ペンチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ヘキシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ヘプチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（オクチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ノニルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（デシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジビフェニルオキシフェノール（各異性体）、ビス（ジメチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジエチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジプロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジペンチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジヘキシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジヘプチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジターフェニルオキシ

フェノール（各異性体）、ジ（トリメチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（トリエチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（トリプロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（トリブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルメチルオキシ）フェノール、ジ（フェニルエチルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルプロピルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルブチルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルヘプチルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルオクチルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルノニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリメトキシフェノール（各異性体）、トリエトキシフェノール（各異性体）、トリプロピルオキシフェノール（各異性体）、トリブチルオキシフェノール（各異性体）、トリペンチルオキシフェノール（各異性体）、トリヘキシルオキシフェノール（各異性体）、トリヘプチルオキシフェノール（各異性体）、トリオクチルオキシフェノール（各異性体）、トリノニルオキシフェノール（各異性体）、トリデシルオキシフェノール（各異性体）、トリドデシルオキシフェノール（各異性体）、トリオクタデシルオキシフェノール（各異性体）、トリシクロペンチルオキシフェノール（各異性体）、トリシクロヘキシルオキシフェノール（各異性体）、トリシクロヘプチルオキシフェノール（各異性体）、トリシクロオクチルオキシフェノール（各異性体）、トリ（メチルシクロペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（エチルシクロペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（メチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（エチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（プロピルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ブチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ペンチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ヘキシルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジメチルシクロヘキシルオキシ）フ

ェノール（各異性体）、トリ（ジエチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジブチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、フェニルオキシフェノール、トリ（メチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（エチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（プロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ペンチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ヘキシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ヘプチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（オクチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ノニルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（デシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリビフェニルオキシフェノール（各異性体）、トリ（ジメチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジエチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジプロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジペンチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジヘキシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジヘプチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリターフェニルオキシフェノール（各異性体）、トリ（トリメチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（トリエチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（トリプロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（トリブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルメチルオキシ）フェノール、トリ（フェニルエチルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルプロピルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルブチルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルヘプチルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルオクチルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルノニルオキシ）フェノール（各異性体）、ヒドロキシフェニルフェノール（各異性体）、

ヒドロキシフェノキシフェノール（各異性体）、ヒドロキシフェニルメチルフェノール（各異性体）、ヒドロキシフェニルエチルフェノール（各異性体）、ヒドキシフェニループロピルフェノール、ナフトール（各異性体）、フェノキシフェノール（各異性体）、ジフェノキシーフェノール（各異性体）等を挙げることができる。

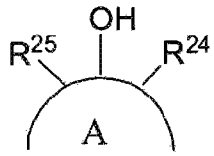
[0140] 以上のうち、好ましい例としては、移送が容易となるため、該R^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}のうち、少なくとも２つは水素原子であることがより好ましく、R^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}基を構成する炭素数は０～１３がさらに好ましい。よりさらに好ましくは、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}基が、炭素数０～９の基であって、水素原子、直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、置換または無置換のアリール基、直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基、置換または無置換のアリールオキシ基、置換または無置換のアラルキル基から選ばれる基である芳香族モノヒドロキシ化合物である。

[0141] 次に、活性な芳香族モノヒドロキシ化合物について説明する。前記した式（２）および／または式（７）および／または式（３１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物に使用する芳香族組成物を構成する、芳香族ヒドロキシ化合物として好適に使用できる。また、ウレイド基を有する化合物および／またはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルと反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する際に使用する芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物としても好適に使用することができる。ただし、後者である、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造に使用する芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物は、ウレイド基を有する化合物および／またはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルと反応し、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル中の、－Ｏ－アリールエステル基を構成する化合物である。該ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物を、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの原料として使用する場合、またはウレイド基を有する化合物を原料としてＮ－

置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する場合、またはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルの原料として使用し、次いでＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する際には、前記した式（２）および／または式（７）および／または式（３１）に包含されるが、特に下記式（３２）で表す、芳香族ヒドロキシ化合物を使用することが好ましい（反応の起こりやすさを表現するために、本明細書中で、下記式（３２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物をしばしば「活性な芳香族ヒドロキシ化合物」と記載する。）。下記式（３２）で表す該活性な芳香族ヒドロキシ化合物を、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物に用いる芳香族ヒドロキシ組成物として単独で使用してもよいし、芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物の１種として使用しても構わない。また、下記式（３２）で表す活性な芳香族ヒドロキシ化合物を、ウレイド基を有する化合物および／またはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得るための芳香族ヒドロキシ組成物として単独で使用してもよいし、芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物の１種として使用しても構わない。もちろん、上記したそれぞれの場合に、複数の下記式（３２）で表される活性な芳香族ヒドロキシ化合物を使用しても構わない。

[0142] 該活性な芳香族モノヒドロキシ化合物は、下記式（３２）で表される。

[0143] [化34]



（３２）

（式中；

環Ａは、芳香族性を保つ任意の位置にｂ個のヒドロキシ基で置換された芳

香族基を含有する有機基を表し、単環でも複数環でも複素環であっても、他の置換基によって置換されていてもよく、式（３２）で示しているＯＨ基は、該環Ａに含まれる芳香族環に１～６の整数で置換している。（即ち、上記式（３２）は環Ａの一部分を示しており、上記で示したＲ^{24}基、ＯＨ基、Ｒ^{25}基が隣接した構造が、環Ａ上にそれぞれ１～６の範囲の整数個あることを示している。）

[0144] Ｒ^{24}およびＲ^{25}は、該ヒドロキシ基が結合した芳香族環に結合する基であって、該ヒドロキシ基が結合した炭素に隣接する炭素に結合する基である。ヒドロキシ基は環Ａに１～６の整数個結合しており、従って、Ｒ^{24}およびＲ^{25}は、それぞれ１から最大で６の整数で環Ａに結合していることを表す。式（３２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、６～５０の範囲の整数個の炭素原子を含む芳香族ヒドロキシ化合物である。）

[0145] 上記した式（３２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物の芳香族基を置換する置換基としては（ただし、Ｒ^{24}、Ｒ^{25}基については後に詳細に説明する）、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、芳香族基が結合した脂肪族基からなる基から選ばれ、非環式炭化水素基、環式炭化水素基（例えば、単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基、ヘテロ環基、ヘテロ環式スピロ基、ヘテロ架橋環基、複素環基）からなる基、前記非環式炭化水素基と前記環式炭化水素基から選ばれる基から１種以上結合した基、および前記基が、特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合を介して結合している基を表す。また上記の特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合とは、例えば前記した式（８）～（１１）、（１３）～（１６）で表される基と上記した基が共有結合で結合している状態である。

[0146] このような置換基のなかで、本実施の形態で好ましく使用できる置換基は、副反応の起こりにくさを考えれば、非環式炭化水素基、環式炭化水素基（単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭

化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基）からなる群の中から選ばれる基、および該群から選ばれる少なくとも１種の基が結合した基（互いに置換した基）である。

[0147] また、ウレイド基を有する化合物を含む組成物を高温時で移送する場合や、ウレイド基を有する化合物および／またはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと、芳香族ヒドロキシ組成物とを反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る反応を高温で行う場合は、芳香族ヒドロキシ化合物の環Ａが、芳香族基および芳香族基に結合したヒドロキシ基の他に、不活性置換基（水素原子を含む）を少なくとも１つ有する基で構成される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい（ここで、不活性置換基とは、該不活性置換基が前記した活性水素を含まない基を表す。ただし、芳香族性ヒドロキシル基は有していても構わない）。

[0148] 該置換基をさらに詳細に説明すると、式（３２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、芳香族基および芳香族基に結合したヒドロキシ基の他に、下記で示す（ｉ）～（ｖ）に説明する置換基群から選ばれる少なくとも１つの置換基を有する芳香族ヒドロキシ化合物である（ただし、Ｒ^{24}、Ｒ^{25}基については後に詳細に説明する）。

（ｉ）水素原子、

（ｉｉ）炭素原子と水素原子で構成される基（更に、環Ａと結合して縮合環構造を形成しても構わない）、

（ｉｉｉ）炭素原子と水素原子と酸素原子で構成される基（例えば脂肪族で構成されるエーテル基、芳香族で構成されるエーテル基、脂肪族基と芳香族基で構成される基からなるエーテル基を表す。但し、カルボニル基、エステル基、末端のメチン基およびアルコール性ＯＨ基、カルボキシル基、NH_2基、ＮＨ基、ＮＯＨ基、ＳＨ基、SO_3H基、ＳＯＨ基等の活性水素を含む基を除く）、

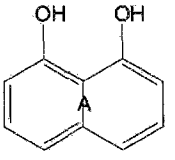
（ｉｖ）ハロゲン原子、

（ｖ）炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子

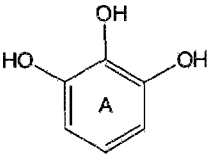
から選ばれる原子で構成される基（但し、カルボニル基、エステル基、末端のメチン基およびアルコール性ＯＨ基、カルボキシル基、NH_2基、ＮＨ基、ＮＯＨ基、ＳＨ基、SO_3H基、ＳＯＨ基等の活性水素を含む基を除く）。

[0149] R^{24}およびR^{25}は、各々独立に、下記（ｉ）～（ｖ）で定義されるいずれか１つの基であり、さらにR^{24}およびR^{25}は、Ａと結合して縮合環構造を形成してもよい。上記式（３２）で、例えば環Ａとヒドロキシル基の関係が、例えば下記式（３３）や下記式（３４）で示す構造の場合、環Ａを構成する芳香族基に結合したＯＨ基に隣接する炭素に結合したR^{24}およびR^{25}の数は、該ＯＨ基の数と一致しない場合がしばしばあるが、下記式（３３）で示した構造では、環Ａは、下記式（３５）で示した左側の環部分とし、R^{25}が、環Ａと結合して環構造を形成しているとしてよい。式（３４）の場合には、環Ａに結合した芳香族ヒドロキシル基は、中央のＯＨ基とし、隣接したＯＨ基は、それぞれR^{24}、基R^{25}基としてよい。

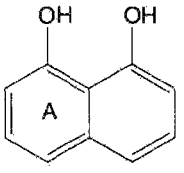
[0150] [化35]



（３３）



（３４）



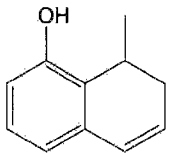
（３５）

（ｉ）水素原子、

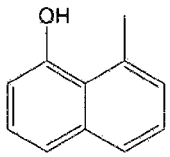
（ｉｉ）炭素原子と水素原子で構成される基（更に、環Ａと結合して縮合環構造を形成しても構わない）、であって、α位（該R^{24}およびR^{25}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子）の原子が炭素原子

であり、該炭素原子は、１級または２級の炭素原子である（即ち、メチル基の炭素、－ＣＨ$_2$－結合を形成する炭素を表す）。ただし、該Ｒ^{24}および／またはＲ^{25}が環Ａと飽和および／または不飽和の縮合環構造を形成していて、該縮合環が６員環以下である場合は、該α位の炭素原子は３級または４級であっても構わない。例えば下記式（３６）、式（３７）のような場合である。また、α位の炭素がβ位（該Ｒ^{24}およびＲ^{25}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子の隣）の原子と二重結合または三重結合を形成している場合も、該α位の炭素原子は３級または４級であっても構わない。

[0151] [化36]



（３６）



（３７）

[0152] （ｉｉｉ）炭素原子と水素原子と酸素原子で構成される基（例えば脂肪族で構成されるエーテル基、芳香族で構成されるエーテル基、脂肪族基と芳香族基で構成される基からなるエーテル基を表す。但し、アルコール性ＯＨ基、カルボニル基、エステル基、カルボキシル基、末端にメチン基を有しない基）であって、α位（該Ｒ^{24}およびＲ^{25}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子）の原子が炭素原子または酸素原子であり、炭素原子の場合は、１級または２級の炭素原子である（即ち、メチル基の炭素、－ＣＨ$_2$－結合を形成する炭素を表す）。ただし、該Ｒ^{24}および／またはＲ^{25}が環Ａと飽和および／または不飽和の縮合環構造を形成していて、該縮合環が６員環以下である場合は、該α位の炭素原子は３級または４級であっても構わない、また、α位の炭素がβ位（該Ｒ^{24}およびＲ^{25}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子の隣）の原子と二重結合または三重結合を形成している場合も、該α位の炭素原子は３級または４級であっ

ても構わない。

（ｉｖ）ハロゲン原子、

（ｖ）炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子から選ばれる原子で構成される基（但し、アルコール性ＯＨ基、カルボニル基、エステル基、カルボキシル基、末端のメチン基、NH_2基、ＮＨ基、ＮＯＨ基、ＳＨ基、SO_3H基、ＳＯＨ基等の活性水素を含む基を除く）であって、α位（該R^{24}およびR^{25}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子）の原子が炭素原子または酸素原子または硫黄原子であり、炭素原子の場合は、１級または２級の炭素原子（即ち、メチル基の炭素、－CH_2－結合を形成する炭素を表す）であり、硫黄原子の場合は２価の硫黄原子である（即ち－Ｓ－結合を形成する硫黄原子）。ただし、該R^{24}および／またはR^{25}が環Ａと飽和および／または不飽和の縮合環構造を形成していて、該縮合環が６員環以下である場合は、該α位の炭素原子は３級または４級であっても構わない、また、α位の炭素がβ位（該R^{24}およびR^{25}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子の隣）の原子と二重結合または三重結合を形成している場合も、該α位の炭素原子は３級または４級であっても構わない。

[0153] 「活性水素」という語を使用したが、前記したように活性水素とは、酸素、窒素、硫黄、窒素に結合している水素原子を指す。ただし、芳香族性ヒドロキシル基は除く。芳香族性ヒドロキシル基（芳香族基に直接結合したＯＨ基）も活性水素であるが、該芳香族性ヒドロキシル基は、本実施の形態の組成物や反応原料にも含まれており、悪影響を及ぼす基ではないので、特に記載のない場合は、活性水素を含む基には、芳香族ヒドロキシル基は除く。本実施の形態の他の箇所に該“活性水素を含む基”としばしば記載するが、上記の定義を適用する。このような活性水素は反応性が強く、本実施の形態で使用する、有機第１アミンや尿素化合物等や、本実施の形態で生成する、ウレイド基を有する化合物やＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステル等と反応し、副反応生成物を生成する場合があるので好ましくな

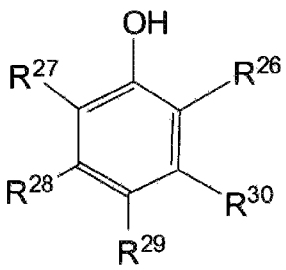
い。

[0154] また、環Ａが、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環からなる群から選ばれる少なくとも１つの構造を含有する構造が好ましい。上記した式（３２）で表される活性な芳香族ヒドロキシ化合物のうち、工業的な使用を考えれば、環Ａに結合した芳香族性ヒドロキシル基を１または２個（即ち、ｂ＝１または２）である芳香族ヒドロキシル基が一般に低粘度であるため好ましく、より好ましくは該芳香族性ヒドロキシル基が１個である、芳香族モノヒドロキシ化合物である。

[0155] 前記したように、工程（Ｆ）（しばしば熱分解工程、熱分解、熱分解時と称する）を実施した際に、式（２）、式（７）、式（３１）、式（３２）で示した芳香族ヒドロキシ化合物が、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解時にイソシアネートと共に副生する。熱分解工程後は、場合にもよるが、本実施の形態の一つとして、蒸留によって該芳香族ヒドロキシ化合物とイソシアネートを分離し、本実施の形態の芳香族ヒドロキシ組成物としてリサイクル使用してもよい。標準沸点が指標となり、前記した定義にそって選択する。

[0156] さらに、活性な芳香族ヒドロキシ化合物のうち、工業的な使用を考えれば、入手が容易である芳香族モノヒドロキシ化合物が好ましい。このような芳香族モノヒドロキシ化合物としては、下記式（３８）で表される芳香族モノヒドロキシ化合物が好ましい。

[0157] [化37]



（３８）

[0158] （式中；

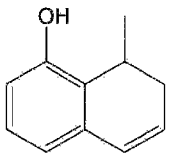
R^{28}、R^{29}、R^{30}は、前記したR^{7}からR^{14}基の中から各々独立に選ばれる基であり（ただし、ヒドロキシ基を有するアリール基を除く）、R^{26}およびR^{27}基は、前記したR^{24}およびR^{25}基の中から各々独立に選ばれる基であり、式（３８）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、炭素数６から５０の整数である芳香族モノヒドロキシ化合物である。即ち、R^{26}、R^{27}、R^{28}、R^{29}、R^{30}基の合計炭素数が０から４４の整数である。R^{26}およびR^{27}は、それぞれ独立に、下記（ｉ）～（ｉｉｉ）で定義されるいずれか１つの基である。

[0159] R^{26}およびR^{27}は、前記したR^{24}およびR^{25}基の中から各々独立に選ばれる基であり、各々独立に、下記（ｉ）～（ｉｉｉ）で定義されるいずれか１つの基である。

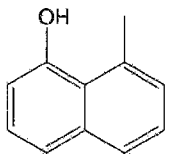
（ｉ）水素原子、

（ｉｉ）炭素原子と水素原子で構成される基（更に、環Ａと結合して環構造を形成しても構わない）、であって、α位（該R^{26}およびR^{27}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子）の原子が炭素原子であり、該炭素原子は、１級または２級の炭素原子である（即ち、メチル基の炭素、－CH_2－結合を形成する炭素を表す）。ただし、該R^{26}および／またはR^{27}が芳香族環と飽和および／または不飽和の縮合環構造を形成していて、該縮合環が６員環以下である場合は、該α位の炭素原子は３級または４級であっても構わない。例えば下記式（３６）、式（３７）のような場合である。また、α位の炭素がβ位（該R^{26}およびR^{27}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子の隣）の原子と二重結合または三重結合を形成している場合も、該α位の炭素原子は３級または４級であっても構わない。

[0160] [化38]



（３６）



（３７）

[0161] （ｉｉｉ）炭素原子と水素原子と酸素原子で構成される基（例えば脂肪族で構成されるエーテル基、芳香族で構成されるエーテル基、脂肪族基と芳香族基で構成される基からなるエーテル基を表す。但し、アルコール性ＯＨ基、カルボニル基、エステル基、カルボキシル基、末端にメチン基を有しない基）であって、α位（該R^{26}およびR^{27}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子）の原子が炭素原子または酸素原子であり、炭素原子の場合は、１級または２級の炭素原子である（即ち、メチル基の炭素、－CH_2－結合を形成する炭素を表す）。ただし、該R^{26}および／またはR^{27}が芳香族環と飽和および／または不飽和の縮合環構造を形成していて、該縮合環が６員環以下である場合は、該α位の炭素原子は３級または４級であっても構わない、また、α位の炭素がβ位（該R^{26}およびR^{27}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子の隣）の原子と二重結合または三重結合を形成している場合も、該α位の炭素原子は３級または４級であっても構わない。

[0162] 好ましい活性な芳香族モノヒドロキシ化合物は、該R^{26}およびR^{27}基が水素原子の場合であり、このような芳香族モノヒドロキシ化合物の例として、フェノール、メチルフェノール（各異性体）、エチルフェノール（各異性体）、２－ｎ－プロピルフェノール（各異性体）、２－ｎ－ブチルフェノール（各異性体）、２－ｎ－ペンチルフェノール（各異性体）、２－ｎ－ヘキシルフェノール（各異性体）、２－ｎ－ヘプチルフェノール（各異性体）、２－ｎ－オクチルフェノール（各異性体）、２－ｎ－ノニルフェノール（各異性体）、２－ｎ－デシルフェノール（各異性体）、２－ｎ－ドデシルフェノール（各異性体）、２－ｎ－オクタデシルフェノール（各異性体）、３－プロピルフェノール（各異性体）、３－ブチルフェノール（各異性体）、３－ペンチルフェノール（各異性体）、３－ヘキシルフェノール（各異性体）、３－ヘプチルフェノール（各異性体）、３－オクチルフェノール（各異性体）、３－ノニルフェノール（各異性体）、３－デシルフェノール（各異性体

）、３－ドデシルフェノール（各異性体）、３－オクタデシルフェノール（各異性体）、４－プロピルフェノール（各異性体）、４－ブチルフェノール（各異性体）、４－ペンチルフェノール（各異性体）、４－ヘキシルフェノール（各異性体）、４－ヘプチルフェノール（各異性体）、４－オクチルフェノール（各異性体）、４－ノニルフェノール（各異性体）、４－デシルフェノール（各異性体）、４－ドデシルフェノール（各異性体）、４－オクタデシルフェノール（各異性体）、ジメチルフェノール（各異性体）、ジエチルフェノール（各異性体）、ジ（ｎ－プロピル）フェノール（各異性体）、ジ（ｎ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（ｎ－ペンチル）フェノール（各異性体）、ジ（ｎ－ヘキシル）フェノール（各異性体）、ジ（ｎ－ヘプチル）フェノール（各異性体）、ジ（ｎ－オクチル）フェノール（各異性体）、ジ（ｎ－ノニル）フェノール（各異性体）、ジ（ｎ－デシル）フェノール（各異性体）、ジ（ｎ－ドデシル）フェノール（各異性体）、ジ（ｎ－オクタデシル）フェノール（各異性体）、トリメチルフェノール（各異性体）、トリエチルフェノール（各異性体）、トリ（ｎ－プロピル）フェノール（各異性体）、トリ（ｎ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（ｎ－ペンチル）フェノール（各異性体）、トリ（ｎ－ヘキシル）フェノール（各異性体）、トリ（ｎ－ヘプチル）フェノール（各異性体）、トリ（ｎ－オクチル）フェノール（各異性体）、トリ（ｎ－ノニル）フェノール（各異性体）、トリ（ｎ－デシル）フェノール（各異性体）、トリ（ｎ－ドデシル）フェノール（各異性体）、トリ（ｎ－オクタデシル）フェノール（各異性体）、（メトキシメチル）フェノール、（エトキシメチル）フェノール、（プロポキシメチル）フェノール（各異性体）、（ブチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ヘプチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（オクチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ノニルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（デシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ドデシルオキシメチル）フェノール（各異性体

）、（オクタデシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（シクロペンチルオキシメチル）フェノール、（シクロヘキシルオキシメチル）フェノール、（シクロヘプチルオキシメチル）フェノール、（シクロオクチルオキシメチル）フェノール、（メチルシクロペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（エチルシクロペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（メチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（エチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（プロピルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ブチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ペンチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ヘキシルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジメチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジエチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジブチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェノキシメチル）フェノール、（メチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（エチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（プロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ペンチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ヘキシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ヘプチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（オクチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ノニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（デシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジメチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジエチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジプロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジペンチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジヘキシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジヘプチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（ジフェニルフェノキシメチル）フェノール（

各異性体）、（トリメチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（トリエチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（トリプロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（トリブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルメトキシメチル）フェノール、（フェニルエトキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルプロピルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルブチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルヘプチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルオクチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルノニルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（メトキシメチル）フェノール、ジ（エトキシメチル）フェノール、ジ（プロポキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ブチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ヘプチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（オクチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ノニルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（デシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ドデシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（オクタデシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（シクロペンチルオキシメチル）フェノール、ジ（シクロヘキシルオキシメチル）フェノール、ジ（シクロヘプチルオキシメチル）フェノール、ジ（シクロオクチルオキシメチル）フェノール、ジ（メチルシクロペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（エチルシクロペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（メチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（エチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（プロピルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ブチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ペンチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ヘキシルシクロヘキシル

オキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジメチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジエチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジブチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェノキシメチル）フェノール、ジ（メチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（エチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（プロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ペンチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ヘキシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ヘプチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（オクチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（ノニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（デシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジメチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジエチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジプロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジペンチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジヘキシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジヘプチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジフェニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（トリメチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（トリエチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（トリプロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（トリブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルメトキシメチル）フェノール、ジ（フェニルエトキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルプロピルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルブチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルヘプチルオキシメチル）フェノール（

各異性体）、ジ（フェニルオクチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルノニルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（メトキシメチル）フェノール、トリ（エトキシメチル）フェノール、トリ（プロポキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ブチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ヘプチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（オクチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ノニルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（デシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ドデシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（オクタデシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（シクロペンチルオキシメチル）フェノール、トリ（シクロヘキシルオキシメチル）フェノール、トリ（シクロヘプチルオキシメチル）フェノール、トリ（シクロオクチルオキシメチル）フェノール、トリ（メチルシクロペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（エチルシクロペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（メチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（エチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（プロピルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ブチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ペンチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ヘキシルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジメチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジエチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジブチルシクロヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェノキシメチル）フェノール、トリ（メチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（エチルフェノ

キシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（プロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ブチルフェノキシメチル）フェノール（各

異性体）、トリ（ペンチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ヘキシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ヘプチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（オクチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（ノニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（デシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジメチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジエチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジプロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジペンチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジヘキシルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジヘプチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、ビス（ジフェニルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（トリメチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（トリエチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（トリプロピルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（トリブチルフェノキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルメトキシメチル）フェノール、トリ（フェニルエトキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルプロピルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルブチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルペンチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルヘキシルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルヘプチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルオクチルオキシメチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルノニルオキシメチル）フェノール（各異性体）、（フェニルメチル）フェノール（各異性体）、（（メチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（エチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（プロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ペンチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体

）、（（ヘキシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ヘプチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（オクチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ノニルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（デシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ビフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ジメチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ジエチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ジプロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ジブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ジペンチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ジヘキシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ジヘプチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（ターフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（トリメチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（トリエチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（トリプロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、（（トリブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルメチル）フェノール（各異性体）、ジ（（メチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（エチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（プロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ペンチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ヘキシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ヘプチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（オクチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ノニルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（デシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ビフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ジメチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ジエチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ジプロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ジブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ジペンチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体

）、ジ（（ジヘキシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ジヘプチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（ターフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（トリメチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（トリエチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（トリプロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、ジ（（トリブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルメチル）フェノール（各異性体）、トリ（（メチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（エチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（プロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ペンチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ヘキシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ヘプチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（オクチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ノニルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（デシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ビフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ジメチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ジエチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ジプロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ジブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ジペンチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ジヘキシルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ジヘプチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（ターフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（トリメチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（トリエチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（トリプロピルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、トリ（（トリブチルフェニル）メチル）フェノール（各異性体）、フェニルエチルフェノール（各異性体）、フェニルーｎープロピルフェノール（各異性体）、フェニルーｎーブチルフェノール（各異

性体）、フェニルーｎーペンチルフェノール（各異性体）、フェニルーｎーヘキシルフェノール（各異性体）、フェニルーｎーヘプチルフェノール（各異性体）、フェニルーｎーオクチルフェノール（各異性体）、フェニルーｎーノニルフェノール（各異性体）、メトキシフェノール（各異性体）、エトキシフェノール（各異性体）、プロピルオキシフェノール（各異性体）、ブチルオキシフェノール（各異性体）、ペンチルオキシフェノール（各異性体）、ヘキシルオキシフェノール（各異性体）、ヘプチルオキシフェノール（各異性体）、オクチルオキシフェノール（各異性体）、ノニルオキシフェノール（各異性体）、デシルオキシフェノール（各異性体）、ドデシルオキシフェノール（各異性体）、オクタデシルオキシフェノール（各異性体）、シクロペンチルオキシフェノール（各異性体）、シクロヘキシルオキシフェノール（各異性体）、シクロヘプチルオキシフェノール（各異性体）、シクロオクチルオキシフェノール（各異性体）、（メチルシクロペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、（エチルシクロペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、（メチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（エチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（プロピルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（ブチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（ペンチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（ヘキシルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジメチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジエチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジブチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、フェニルオキシフェノール、（メチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（エチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（プロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ペンチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ヘキシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ヘプチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（オクチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ノニルフェニルオキシ）

フェノール（各異性体）、（デシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ビフェニルオキシフェノール（各異性体）、（ジメチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジエチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジプロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジペンチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジヘキシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（ジヘプチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ターフェニルオキシフェノール（各異性体）、（トリメチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（トリエチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（トリプロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（トリブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルメチルオキシ）フェノール、（フェニルエチルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルプロピルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルブチルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルヘプチルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルオクチルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルノニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジメトキシフェノール（各異性体）、ジエトキシフェノール（各異性体）、ジプロピルオキシフェノール（各異性体）、ジブチルオキシフェノール（各異性体）、ジペンチルオキシフェノール（各異性体）、ジヘキシルオキシフェノール（各異性体）、ジヘプチルオキシフェノール（各異性体）、ジオクチルオキシフェノール（各異性体）、ジノニルオキシフェノール（各異性体）、ジデシルオキシフェノール（各異性体）、ジドデシルオキシフェノール（各異性体）、ジオクタデシルオキシフェノール（各異性体）、ジシクロペンチルオキシフェノール（各異性体）、ジシクロヘキシルオキシフェノール（各異性体）、ジシクロヘプチルオキシフェノール（各異性体）、ジシクロオクチルオキシフェノール（各異性体）、ジ（メチルシクロペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（エチルシクロペンチルオキシ）フェノール（各

異性体）、ジ（メチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（エチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（プロピルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ブチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ペンチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ヘキシルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジメチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジエチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジブチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、フェニルオキシフェノール、ジ（メチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（エチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（プロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ペンチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ヘキシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ヘプチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（オクチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（ノニルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（デシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジビフェニルオキシフェノール（各異性体）、ビス（ジメチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジエチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジプロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジペンチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジヘキシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ビス（ジヘプチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジターフェニルオキシフェノール（各異性体）、ジ（トリメチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（トリエチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（トリプロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（トリブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルメチルオキシ）フェノール、ジ（フェニルエチルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルプロピルオキシ）フェノ

ール（各異性体）、ジ（フェニルブチルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルヘプチルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルオクチルオキシ）フェノール（各異性体）、ジ（フェニルノニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリメトキシフェノール（各異性体）、トリエトキシフェノール（各異性体）、トリプロピルオキシフェノール（各異性体）、トリブチルオキシフェノール（各異性体）、トリペンチルオキシフェノール（各異性体）、トリヘキシルオキシフェノール（各異性体）、トリヘプチルオキシフェノール（各異性体）、トリオクチルオキシフェノール（各異性体）、トリノニルオキシフェノール（各異性体）、トリデシルオキシフェノール（各異性体）、トリドデシルオキシフェノール（各異性体）、トリオクタデシルオキシフェノール（各異性体）、トリシクロペンチルオキシフェノール（各異性体）、トリシクロヘキシルオキシフェノール（各異性体）、トリシクロヘプチルオキシフェノール（各異性体）、トリシクロオクチルオキシフェノール（各異性体）、トリ（メチルシクロペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（エチルシクロペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（メチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（エチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（プロピルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ブチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ペンチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ヘキシルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジメチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジエチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジブチルシクロヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、フェニルオキシフェノール、トリ（メチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（エチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（プロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ペン

チルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ヘキシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ヘプチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（オクチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ノニルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（デシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリビフェニルオキシフェノール（各異性体）、トリ（ジメチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジエチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジプロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジペンチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジヘキシルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（ジヘプチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリターフェニルオキシフェノール（各異性体）、トリ（トリメチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（トリエチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（トリプロピルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（トリブチルフェニルオキシ）フェノール（各異性体）、（フェニルメチルオキシ）フェノール、トリ（フェニルエチルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルプロピルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルブチルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルペンチルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルヘキシルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルヘプチルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルオクチルオキシ）フェノール（各異性体）、トリ（フェニルノニルオキシ）フェノール（各異性体）、ナフトール（各異性体）、フェノキシフェノール（各異性体）、ジフェノキシーフェノール（各異性体）等を挙げることができる。これらの中でより好ましい例としては、該R^{26}およびR^{27}基が水素原子であって、他の置換基が鎖状および／または環状の飽和アルキル基である芳香族モノヒドロキシ化合物またはナフトール（各異性体）、フェノキシフェノール（各異性体）、ジフェノキシーフェノール（各異性体）である。

[0163] 上記したように、ウレイド基を有する化合物および／またはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと芳香族ヒドロキシ組成物との反応（即ちエステル化反応またはエステル交換反応）における反応性の観点から、特定の構造を有する芳香族ヒドロキシ化合物が好ましく使用される。

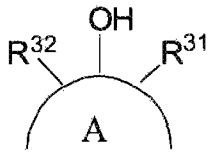
これとは反対に、本発明者らは、芳香族ヒドロキシ化合物の、少なくとも一つのオルト位の置換基のα位の原子に結合している基が、嵩高い置換基である場合、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの生成速度が著しく低下することも見出した。具体的には、α位の原子が、３級または４級の炭素原子、３級の窒素原子である置換基が、芳香族ヒドロキシ化合物のヒドロキシル基に対して少なくとも一つのオルト位に結合している芳香族ヒドロキシ化合物である。かかる芳香族ヒドロキシ化合物がこのような効果を奏することも、従来に知見がない。

[0164] さらに、本発明者らは、以上のように、芳香族ヒドロキシ化合物の種類によってＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの生成速度が異なることに着目し、次に示すような、複数種の芳香族ヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ組成物を使用するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法をも着想し、完成させた。

以下に説明する芳香族ヒドロキシ化合物は、複数種の芳香族ヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ組成物を使用するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法であり、活性な芳香族ヒドロキシ化合物と低活性なヒドロキシ化合物とを含む芳香族ヒドロキシ組成物を使用する、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法に使用する低活性な芳香族ヒドロキシ化合物である。即ち上記で示した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの生成速度の高い芳香族ヒドロキシ化合物（前記した活性な芳香族ヒドロキシ化合物）と、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステルの生成速度の低い芳香族ヒドロキシ化合物（以下、しばしば低活性な芳香族ヒドロキシ化合物と称する）とを含む芳香族ヒドロキシ組成物を使用してＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステルを製造する方法である。

[0165] 上記した、該低活性な芳香族ヒドロキシ化合物は、下記式（３９）で表される。

[0166] [化39]



（３９）

（式中；

環Ａは、芳香族性を保つ任意の位置にｂ個のヒドロキシ基で置換された芳香族基を含有する有機基を表し、単環でも複数環でも複素環であっても、他の置換基によって置換されていてもよく、式（３９）で示しているＯＨ基は、該環Ａに含まれる芳香族環に１～６の整数で置換している。（即ち、上記式（３９）は環Ａの一部分を示しており、上記で示したＲ^{31}基、ＯＨ基、Ｒ^{32}基が隣接した構造が、環Ａ上にそれぞれ１～６の範囲の整数個あることを示している。）

Ｒ^{31}およびＲ^{32}は、該ヒドロキシ基が結合した芳香族環を置換する基であって、該ヒドロキシ基が結合した炭素に隣接する炭素に結合する基である。ヒドロキシ基は環Ａに１～６の整数個結合しており、従って、Ｒ^{31}およびＲ^{32}は、それぞれ１から最大で６の整数で環Ａに結合していることを表す。式（３９）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、６～５０の範囲の整数個の炭素原子を含む芳香族ヒドロキシ化合物である。）

[0167] 上記した式（３９）で表される芳香族ヒドロキシ化合物の芳香族基を置換する置換基としては（ただし、Ｒ^{31}、Ｒ^{32}基については後に詳細に説明する）、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基から選ばれ、非環式炭化水素基、環式炭化水素基（例えば、単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基、ヘテロ環基、ヘテロ環式スピロ基、ヘテロ架橋環基、複

素環基）からなる基、前記非環式炭化水素基と前記環式炭化水素基から選ばれる基から１種以上結合した基、および前記基が、特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合を介して結合している基を表す。また上記の特定の非金属原子（炭素、酸素、窒素、硫黄、ケイ素）との共有結合とは、例えば上記した式（８）～（１１）、（１３）～（１６）で表される基と上記した基が共有結合で結合している状態である。

[0168] このような置換基のなかで、本実施の形態で好ましく使用できる置換基は、副反応の起こりにくさを考えれば、非環式炭化水素基、環式炭化水素基（単環式炭化水素基、縮合多環式炭化水素基、架橋環式炭化水素基、スピロ炭化水素基、環集合炭化水素基、側鎖のある環式炭化水素基）からなる群の中から選ばれる基、および該群から選ばれる少なくとも１種の基が結合した基（互いに置換した基）である。

[0169] また、ウレイド基を有する化合物を含む組成物を高温時で移送する場合や、ウレイド基を有する化合物および／またはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルと芳香族ヒドロキシ組成物とを反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る反応を高温で行う場合は、芳香族ヒドロキシ化合物の環Ａが、芳香族基および芳香族基に結合したヒドロキシ基の他に、不活性置換基（水素原子を含む）を少なくとも１つ有する基で構成される芳香族ヒドロキシ化合物であることが好ましい（ここで、不活性置換基とは、該不活性置換基が前記した活性水素を含まない基を表す。ただし、芳香族性ヒドロキシル基は有していても構わない）。

[0170] 該置換基を更に詳細に説明すると、式（３９）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、芳香族基および芳香族基に結合したヒドロキシ基の他に、下記で示す（ｉ）～（ｖ）に説明する置換基群から選ばれる少なくとも１つの置換基を有する芳香族ヒドロキシ化合物である（ただし、R^{31}、R^{32}基については後に詳細に説明する）。

（ｉ）水素原子、

（ｉｉ）炭素原子と水素原子で構成される基（更に、環Ａと結合して縮合環

構造を形成しても構わない）、

（ｉｉｉ）炭素原子と水素原子と酸素原子で構成される基（例えば脂肪族で構成されるエーテル基、芳香族で構成されるエーテル基、脂肪族基と芳香族基で構成される基からなるエーテル基を表す。但し、カルボニル基、エステル基、末端のメチン基およびアルコール性ＯＨ基、カルボキシル基、NH_2基、ＮＨ基、ＮＯＨ基、ＳＨ基、ＳＯ３Ｈ基、ＳＯＨ基等の活性水素を含む基を除く）、

（ｉｖ）ハロゲン原子、

（ｖ）炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子から選ばれる原子で構成される基（但し、カルボニル基、エステル基、末端のメチン基およびアルコール性ＯＨ基、カルボキシル基、NH_2基、ＮＨ基、ＮＯＨ基、ＳＨ基、SO_3H基、ＳＯＨ基等の活性水素を含む基を除く）。

R^{31}およびR^{32}は、各々独立に、下記（ｉ）～（ｖｉｉｉ）で定義されるいずれか１つの基であり、少なくともどちらかは、下記（ｖｉ）～（ｖｉｉｉ）で定義される基であり、さらにR^{31}およびR^{32}は、Ａと結合して縮合環構造を形成してもよい。上記式（３９）で、例えば環Ａとヒドロキシル基の関係でＯＨ基に隣接する炭素に結合したR^{31}およびR^{32}の数は、該ＯＨ基の数と一致しない場合がしばしばあるが（前記式（３２）で説明した）、そのような場合があっても構わないが、R^{31}、R^{32}のいずれかが下記（ｖｉ）～（ｖｉｉｉ）に定義される基である。

（ｉ）水素原子、

（ｉｉ）炭素原子と水素原子で構成される基（更に、環Ａと結合して環構造を形成しても構わない）、であって、α位（該R^{31}およびR^{32}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子）の原子が炭素原子であり、該炭素原子は、１級または２級の炭素原子である（即ち、メチル基の炭素、－CH_2－結合を形成する炭素を表す）。ただし、該R^{31}および／またはR^{32}が環Ａと飽和および／または不飽和の縮合環構造を形成していて、該縮合環が６員環以下である場合は、該α位の炭素原子は３級または４級であっ

ても構わない、また、α位の炭素がβ位（該R^{31}およびR^{32}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子の隣）の原子と二重結合または三重結合を形成している場合も、該α位の炭素原子は３級または４級であっても構わない。

（ｉｉｉ）炭素原子と水素原子と酸素原子で構成される基（例えば脂肪族で構成されるエーテル基、芳香族で構成されるエーテル基、脂肪族基と芳香族基で構成される基からなるエーテル基を表す。但し、アルコール性ＯＨ基、カルボニル基、エステル基、カルボキシル基、末端にメチン基を有しない基）であって、α位（該R^{31}およびR^{32}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子）の原子が炭素原子または酸素原子であり、炭素原子の場合は、１級または２級の炭素原子である（即ち、メチル基の炭素、－CH_2－結合を形成する炭素を表す）。ただし、該R^{31}またはR^{32}が環Ａと飽和および／または不飽和の縮合環構造を形成していて、該縮合環が６員環以下である場合は、該α位の炭素原子は３級または４級であっても構わない、また、α位の炭素がβ位（該R^{31}およびR^{32}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子の隣）の原子と二重結合または三重結合を形成している場合も、該α位の炭素原子は３級または４級であっても構わない。

（ｉｖ）ハロゲン原子、

（ｖ）炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子から選ばれる原子で構成される基（但し、アルコール性ＯＨ基、カルボニル基、エステル基、カルボキシル基、末端のメチン基、NH_2基、ＮＨ基、ＮＯＨ基、ＳＨ基、SO_3H基、ＳＯＨ基等の活性水素を含む基を除く）であって、α位（該R^{31}およびR^{32}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子）の原子が炭素原子または酸素原子または硫黄原子であり、炭素原子の場合は、１級または２級の炭素原子（即ち、メチル基の炭素、－CH_2－結合を形成する炭素を表す）であって、硫黄原子の場合は２価の硫黄原子である（即ち－Ｓ－結合を形成する硫黄原子）。ただし、該R^{31}または

R^{32}が環Ａと飽和および／または不飽和の縮合環構造を形成していて、該縮合環が６員環以下である場合は、該α位の炭素原子は３級または４級であっても構わない、また、α位の炭素がβ位（該R^{31}およびR^{32}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子の隣）の原子と二重結合または三重結合を形成している場合も、該α位の炭素原子は３級または４級であっても構わない。

（ｖｉ）炭素原子と水素原子で構成される基（さらに、環Ａと結合して環構造を形成しても構わない）、であって、α位（該R^{31}およびR^{32}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子）の原子が炭素原子であり、該炭素原子は、３級または４級の炭素原子である（即ち、－ＣＨ－結合を形成する炭素、水素が結合しない炭素を表す）。ただし、該R^{31}および／またはR^{32}が環Ａと飽和および／または不飽和の縮合環構造を形成する場合は、該縮合環が７員環以上であれば構わない。また、α位の炭素がβ位（該R^{31}およびR^{32}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子の隣）の原子と二重結合を形成する場合は、該α位の炭素は４級の炭素であれば構わないが、該α位の炭素がβ位の原子とは三重結合を形成するものは除く。

（ｖｉｉ）炭素原子と水素原子と酸素原子で構成される基（例えば脂肪族で構成されるエーテル基、芳香族で構成されるエーテル基、脂肪族基と芳香族基で構成される基からなるエーテル基を表す。但し、アルコール性ＯＨ基、カルボニル基、エステル基、カルボキシル基、末端にメチン基を有しない基）であって、α位（該R^{31}およびR^{32}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子）の原子は炭素原子である。また、該炭素原子は、３級または４級の炭素原子である（即ち、－ＣＨ－結合を形成する炭素、水素が結合しない炭素を表す）、ただし、該R^{31}および／またはR^{32}が環Ａと飽和および／または不飽和の縮合環構造を形成する場合は、該縮合環が７員環以上であれば構わない。また、α位の炭素がβ位（該R^{31}およびR^{32}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子の隣）の原子

と二重結合を形成する場合は、該α位の炭素は４級の炭素であれば構わないが、該α位の炭素がβ位の原子とは三重結合を形成するものは除く。

（ｖｉｉｉ）炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子から選ばれる原子で構成される基（但し、アルコール性ＯＨ基、カルボニル基、エステル基、カルボキシル基、末端のメチン基、NH_2基、ＮＨ基、ＮＯＨ基、ＳＨ基、SO_3H基、ＳＯＨ基等の活性水素を含む基を除く）であって、α位（該R^{31}およびR^{32}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子）の原子が炭素原子または窒素原子であり、炭素原子の場合は、３級または４級の炭素原子である（即ち、－ＣＨ－結合を形成する炭素、水素が結合しない炭素を表す）。ただし、該R^{31}および／またはR^{32}が環Ａと飽和および／または不飽和の縮合環構造を形成する場合は、該縮合環が７員環以上であれば構わない。また、α位の炭素がβ位（該R^{31}およびR^{32}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子の隣）の原子と二重結合を形成する場合は、該α位の炭素は４級の炭素であれば構わないが、該α位の炭素がβ位の原子とは三重結合を形成するものは除く。窒素原子の場合は、該窒素原子はβ位の原子と単結合で結合する３級窒素原子であれば構わない。

[0171] また、環Ａが、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環からなる群から選ばれる少なくとも１つの構造を含有する構造が好ましい。上記した式（３９）で表される不活性な芳香族ヒドロキシ化合物のうち、工業的な使用を考えれば、環Ａに結合した芳香族性ヒドロキシル基が１または２個（即ち、ｂ＝１または２）である芳香族ヒドロキシル基が一般に低粘度であるためより好ましく、さらに好ましくは該芳香族性ヒドロキシル基が１個である、芳香族モノヒドロキシ化合物である。

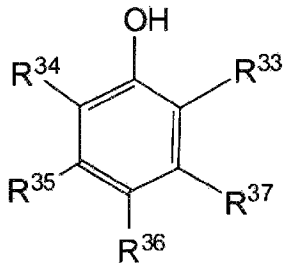
[0172] 本実施の形態の不活性な芳香族ヒドロキシ化合物の使用方法については後で説明するが、本実施の形態の一つとして、蒸留によって該芳香族ヒドロキシ化合物とイソシアネートを分離し、該分離された芳香族ヒドロキシ化合物は、ウレイド基を有する化合物と反応させる芳香族ヒドロキシ組成物としてリ

サイクル使用してもよい。該分離は標準沸点が指標となり、前記した定義によって選択する。

[0173] また、前記した活性な芳香族ヒドロキシ化合物と、上記の活性なヒドロキシ化合物を使用して芳香族ヒドロキシ組成物として使用する際には、活性な芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点が、不活性な芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点よりも１０℃以上高い関係となるよう、芳香族ヒドロキシ化合物を選択すれば、両者を分離精製する際に容易であるが、特に必須ではない。複数の活性な芳香族ヒドロキシ化合物や、複数の活性な芳香族ヒドロキシ化合物を使用する場合は、活性な芳香族ヒドロキシ化合物のうちの最も標準沸点が低い化合物が、不活性な芳香族ヒドロキシ化合物のうちの最も標準沸点が高い化合物よりも１０℃以上高い関係となるよう選択する。分離精製を考慮すれば、該活性および低活性な芳香族ヒドロキシ化合物の使用する種類はなるべく少なく、例えば１種ずつ使用することが好ましい。

[0174] さらに、不活性な芳香族ヒドロキシ化合物のうち、工業的な使用を考えれば、入手が容易である芳香族モノヒドロキシ化合物が好ましい。このような芳香族モノヒドロキシ化合物としては、下記式（４０）で表される芳香族モノヒドロキシ化合物が好ましい。

[0175] [化40]



（４０）

[0176] （式中；

R^{35}、R^{36}、R^{37}は、前記したR^{7}からR^{14}基の中から独立に選ばれる基であって（ただし、ヒドロキシ基を有するアリール基を除く）、R^{33}およびR^{34}基は、前記したR^{31}、R^{32}基の中から各々独立に選ばれる基であり、式（４

０）で表される芳香族ヒドロキシ化合物は、炭素数６から５０の整数である芳香族モノヒドロキシ化合物である。即ち、R^{33}、R^{34}、R^{35}、R^{36}、R^{37}基の合計炭素数が０から４４の整数である。R^{33}およびR^{34}は、各々独立に、下記（ｉ）～（ｉｉ）で定義されるいずれか１つの基である。

（ｉ）炭素原子と水素原子で構成される基（更に、環Ａと結合して環構造を形成しても構わない）、であって、α位（該R^{33}およびR^{34}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子）の原子が炭素原子であり、該炭素原子は、３級または４級の炭素原子である（即ち、－ＣＨ－結合を形成する炭素、水素が結合しない炭素を表す）。ただし、該R^{33}および／またはR^{34}が環Ａと飽和および／または不飽和の縮合環構造を形成する場合は、該縮合環が７員環以上であれば構わない。また、α位の炭素がβ位（該R^{33}およびR^{34}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子の隣）の原子と二重結合を形成する場合は、該α位の炭素は４級の炭素であれば構わないが、該α位の炭素がβ位の原子とは三重結合を形成するものは除く。

（ｉｉ）炭素原子と水素原子と酸素原子で構成される基（例えば脂肪族で構成されるエーテル基、芳香族で構成されるエーテル基、脂肪族基と芳香族基で構成される基からなるエーテル基を表す。但し、アルコール性ＯＨ基、カルボニル基、エステル基、カルボキシル基、末端にメチン基を有しない基）であって、α位（該R^{33}およびR^{34}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子）の原子は炭素原子である。また、該炭素原子は、３級または４級の炭素原子である（即ち、－ＣＨ－結合を形成する炭素、水素が結合しない炭素を表す）。ただし、該R^{33}および／またはR^{34}が環Ａと飽和および／または不飽和の縮合環構造を形成する場合は、該縮合環が７員環以上であれば構わない。また、α位の炭素がβ位（該R^{33}およびR^{34}を形成している原子のうち、環Ａの芳香族環に結合している原子の隣）の原子と二重結合を形成する場合は、該α位の炭素は４級の炭素であれば構わないが、該α位の炭素がβ位の原子とは三重結合を形成するものは除く。

[0177] このような式（４０）で表される芳香族モノヒドロキシ化合物の好ましい例としては、２－ｔｅｒｔ－プロピルフェノール（各異性体）、２－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール（各異性体）、２－ｔｅｒｔ－ペンチルフェノール（各異性体）、２－ｔｅｒｔ－ヘキシルフェノール（各異性体）、２－ｔｅｒｔ－ヘプチルフェノール（各異性体）、２－ｔｅｒｔ－オクチルフェノール（各異性体）、２－ｔｅｒｔ－ノニルフェノール（各異性体）、２－ｔｅｒｔ－デシルフェノール（各異性体）、２－ｔｅｒｔ－ドデシルフェノール（各異性体）、２－ｔｅｒｔ－オクタデシルフェノール（各異性体）、２－ｓｅｃ－プロピルフェノール（各異性体）、２－ｓｅｃ－ブチルフェノール（各異性体）、２－ｓｅｃ－ペンチルフェノール（各異性体）、２－ｓｅｃ－ヘキシルフェノール（各異性体）、２－ｓｅｃ－ヘプチルフェノール（各異性体）、２－ｓｅｃ－オクチルフェノール（各異性体）、２－ｓｅｃ－ノニルフェノール（各異性体）、２－ｓｅｃ－デシルフェノール（各異性体）、２－ｓｅｃ－ドデシルフェノール（各異性体）、２－ｓｅｃ－オクタデシルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－プロピルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ペンチルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ヘキシルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ヘプチルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－オクチルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ノニルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－デシルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ドデシルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－オクタデシルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｓｅｃ－プロピルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｓｅｃ－ブチルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｓｅｃ－ペンチルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｓｅｃ－ヘキシルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｓｅｃ－ヘプチルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｓｅｃ－オクチルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｓｅｃ－ノニルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｓｅｃ－デシルフェ

ノール（各異性体）、２，４－ジ－ｓｅｃ－ドデシルフェノール（各異性体）、２，４－ジ－ｓｅｃ－オクタデシルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－プロピルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ペンチルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ヘキシルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ヘプチルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－オクチルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ノニルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－デシルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ドデシルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－オクタデシルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｓｅｃ－プロピルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｓｅｃ－ブチルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｓｅｃ－ペンチルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｓｅｃ－ヘキシルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｓｅｃ－ヘプチルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｓｅｃ－オクチルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｓｅｃ－ノニルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｓｅｃ－デシルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｓｅｃ－ドデシルフェノール（各異性体）、２，６－ジ－ｓｅｃ－オクタデシルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｔｅｒｔ－プロピルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｔｅｒｔ－ペンチルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｔｅｒｔ－ヘキシルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｔｅｒｔ－ヘプチルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｔｅｒｔ－オクチルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｔｅｒｔ－ノニルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｔｅｒｔ－デシルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｔｅｒｔ－ドデシルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｔｅｒｔ－オクタデシルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｓｅｃ－プロピルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｓｅｃ－ブチルフェノール（各異性体）、２，４，

６－トリ－ｓｅｃ－ペンチルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｓｅｃ－ヘキシルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｓｅｃ－ヘプチルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｓｅｃ－オクチルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｓｅｃ－ノニルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｓｅｃ－デシルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｓｅｃ－ドデシルフェノール（各異性体）、２，４，６－トリ－ｓｅｃ－オクタデシルフェノール（各異性体）、（２－メトキシ－２－メチルエチル）フェノール、（２－エトキシ－２－メチルエチル）フェノール、（２－プロポキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－ブチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－ペンチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－ヘキシルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－ヘプチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－オクチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－ノニルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－デシルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－ドデシルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－オクタデシルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－シクロペンチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－シクロヘキシルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－シクロヘプチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－シクロオクチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（メチルシクロペンチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（エチルシクロペンチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（メチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（エチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（プロピルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ブチルシクロヘキシルオキシ）－２

ーメチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ペンチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ヘキシルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジメチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジエチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジブチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－フェノキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（メチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（エチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（プロピルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ブチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ペンチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ヘキシルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ヘプチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（オクチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ノニルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（デシルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジメチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジエチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジプロピルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジブチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジペンチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジヘキシルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジヘプチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジフェニルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（トリメチルフェノキ

シ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（トリエチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（トリプロピルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（トリブチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルメトキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルエトキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルプロピルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルブチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルペンチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルヘプチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルオクチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルノニルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、（２－メトキシ－２－メチルプロピル）フェノール、（２－エトキシ－２－メチルプロピル）フェノール、（２－プロポキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－ブチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－ペンチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－ヘキシルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－ヘプチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－オクチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－ノニルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－デシルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－ドデシルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－オクタデシルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－シクロペンチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－シクロヘキシルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－シクロヘプチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）

、（２－シクロオクチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（メチルシクロペンチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（エチルシクロペンチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（メチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（エチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（プロピルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ブチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ペンチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ヘキシルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール
（各異性体）、（２－（ジメチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジエチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジブチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－フェノキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（メチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（エチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（プロピルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ブチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ペンチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ヘキシルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ヘプチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（オクチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ノニルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（デシルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジメチルフェノキ

シ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジエチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジプロピルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジブチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジペンチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジヘキシルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジヘプチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジフェニルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（トリメチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（トリエチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（トリプロピルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（トリブチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルメトキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルエトキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルプロピルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルブチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルペンチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルヘプチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルオクチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（フェニルノニルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－メトキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－エトキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－プロポキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－ブチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－ペンチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－ヘキシルオキシ

－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－ヘプチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－オクチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－ノニルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－デシルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－ドデシルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－オクタデシルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－シクロペンチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－シクロヘキシルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－シクロヘプチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－シクロオクチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（メチルシクロペンチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（エチルシクロペンチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（メチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（エチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（プロピルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ブチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ペンチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ヘキシルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジメチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジエチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジブチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－フェノキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（メチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（エチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（プロピルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノ

ール（各異性体）、ジ（２－（ブチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ペンチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ヘキシルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ヘプチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（オクチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ノニルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（デシルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジメチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジエチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジプロピルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジブチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジペンチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジヘキシルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジヘプチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジフェニルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリメチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリエチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリプロピルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリブチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルメトキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルエトキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルプロピルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルブチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルペンチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニ

ルヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルヘプチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルオクチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルノニルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－メトキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－エトキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－プロポキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－ブチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－ペンチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－ヘキシルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－ヘプチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－オクチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－ノニルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－デシルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－ドデシルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－オクタデシルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－シクロペンチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－シクロヘキシルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－シクロヘプチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－シクロオクチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（メチルシクロペンチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（エチルシクロペンチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（メチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（エチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（プロピルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ブチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（

ペンチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ヘキシルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジメチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジエチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジブチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－フェノキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（メチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（エチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（プロピルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ブチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ペンチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ヘキシルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ヘプチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（オクチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ノニルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（デシルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジメチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジエチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－
（ジプロピルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジブチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジペンチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジヘキシルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジヘプチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジフェニルフェノキ

シ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリメチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリエチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリプロピルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリブチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルメトキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルエトキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルプロピルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルブチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルペンチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルヘプチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルオクチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（フェニルノニルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－メトキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－エトキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－プロポキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－ブチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－ペンチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－ヘキシルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－ヘプチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－オクチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－ノニルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－デシルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－ドデシルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－オクタデシルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－シクロペンチルオキシ－２－メ

チルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－シクロヘキシルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－シクロヘプチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－シクロオクチルオキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（メチルシクロペンチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（エチルシクロペンチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（メチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（エチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（プロピルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ブチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ペンチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ヘキシルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリメチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリエチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリブチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－フェノキシ－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（メチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（エチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（プロピルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ブチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ペンチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ヘキシルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ヘプチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（オクチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ノニルフェノキシ）－２－メ

チルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（デシルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリメチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリエチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリプロピルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリブチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリペンチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリヘキシルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリヘプチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリフェニルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリメチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリエチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリプロピルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリブチルフェノキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルメトキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルエトキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルプロピルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルブチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルペンチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルヘキシルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルヘプチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルオクチルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルノニルオキシ）－２－メチルエチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－メトキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、ト

リ（２－エトキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－プロポキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－ブチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－ペンチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－ヘキシルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－ヘプチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－オクチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－ノニルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－デシルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－ドデシルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－オクタデシルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－シクロペンチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－シクロヘキシルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－シクロヘプチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－シクロオクチルオキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（メチルシクロペンチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（エチルシクロペンチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（メチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（エチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（プロピルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ブチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ペンチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ヘキシルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリメチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリエチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロ

ピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリブチルシクロヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－フェノキシ－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（メチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（エチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（プロピルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ブチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ペンチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ヘキシルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ヘプチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（オクチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ノニルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（デシルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリメチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリエチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリプロピルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリブチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリペンチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリヘキシルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリヘプチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリフェニルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリメチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリエチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリプロピルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フ

ェノール（各異性体）、トリ（２－（トリブチルフェノキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルメトキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルエトキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルプロピルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルブチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルペンチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルヘキシルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルヘプチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルオクチルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（フェニルノニルオキシ）－２－メチルプロピル）フェノール（各異性体）、（ジメチルアミノ）フェノール、（ジエチルアミノ）フェノール、（ジプロピルアミノ）フェノール（各異性体）、（ジブチルアミノ）フェノール（各異性体）、（ジペンチルアミノ）フェノール（各異性体）、（ジヘキシルアミノ）フェノール（各異性体）、（ジヘプチルアミノ）フェノール（各異性体）、（ジオクチルアミノ）フェノール（各異性体）、（ジノニルアミノ）フェノール（各異性体）、（ジデシルアミノ）フェノール（各異性体）、（ジドデシルアミノ）フェノール（各異性体）、（ジオクタデシルアミノ）フェノール（各異性体）、（２－フェニル－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（メチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（エチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（プロピルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ブチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ペンチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ヘキシルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ヘプチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（オクチルフェニル）－イソプロピル）フェ

ノール（各異性体）、（２－（ノニルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（デシルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ビフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジメチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジエチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジプロピルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジブチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジペンチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジヘキシルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ジヘプチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（ターフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（トリメチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（トリエチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（トリプロピルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－（トリブチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－フェニル－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（メチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（エチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（プロピルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ブチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ペンチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ヘキシルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ヘプチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（オクチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ノニルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（デシルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ビフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジメチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジエチルフェニル）－イソ

プロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジプロピルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジブチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジペンチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジヘキシルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジヘプチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ターフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリメチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリエチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリプロピルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリブチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－フェニル－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（メチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（エチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（プロピルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ブチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ペンチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ヘキシルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ヘプチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（オクチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ノニルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（デシルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ビフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ジメチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ジエチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ジプロピルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ジブチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ジペンチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－

（ジヘキシルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ジヘプチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ターフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリメチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリエチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリプロピルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリブチルフェニル）－イソプロピル）フェノール（各異性体）、（２－フェニル－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（メチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（エチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（プロピルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（ブチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（ペンチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（ヘキシルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（ヘプチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（オクチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（ノニルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（デシルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（ビフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジメチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジエチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジプロピルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジブチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジペンチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジヘキシルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（ジヘプチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（ターフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（トリメチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（

トリエチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（トリプロピルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、（２－（トリブチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－フェニル－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（メチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（エチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（プロピルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ブチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ペンチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ヘキシルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ヘプチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（オクチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ノニルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（デシルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ビフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジメチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジエチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジプロピルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジブチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジペンチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジヘキシルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ジヘプチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（ターフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリメチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリエチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリプロピルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、ジ（２－（トリブチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－フェニル－ｓｅｃ－ブチル

）フェノール（各異性体）、トリ（２－（メチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（エチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（プロピルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ブチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ペンチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ヘキシルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ヘプチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（オクチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ノニルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（デシルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ビフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ジメチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ジエチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ジプロピルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ジブチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ジペンチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ジヘキシルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ジヘプチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（ターフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリメチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリエチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリプロピルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）、トリ（２－（トリブチルフェニル）－ｓｅｃ－ブチル）フェノール（各異性体）等が挙げられる。

[0178] これらの中でより好ましい例としては、R^{33}、R^{34}、R^{35}、R^{36}、R^{37}基が、鎖状および／または環状の飽和アルキル基であって、該R^{33}およびR^{34}基

の少なくとも１つが、α位の炭素が３級または４級の炭素である芳香族モノヒドロキシ化合物である。

[0179] ＜炭酸誘導体＞

本実施の形態における炭酸誘導体とは、下記式（１９）で表される化合物を指す。ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物を、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル製造工程、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造工程、即ち前記した工程（Ｒ）、工程（Ｐ）、工程（Ｂ）に使用し、該製造工程からリサイクルする成分を、ウレイド基を有する化合物の製造の際に使用した場合、該ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物に含有されてもよい成分である。また、ウレイド基を有する化合物の原料ともなる成分である。

[0180] [化41]



（１９）

[0181] （式中：

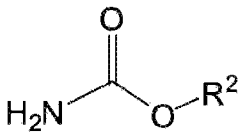
Ｘ、Ｙは炭素数１～５０の有機基またはアミノ基（－ＮＨ$_2$）を表す。ただしＸとＹは同時にアミノ基ではない。炭素数の数値は整数を表している。）

[0182] 本実施の形態で使用する上記式（１９）で表される化合物としては、Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル、Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル、炭酸エステルが挙げられる。本実施の形態の説明、および化合物の一般式名称として“Ｎ－無置換カルバミン酸”“Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル”“Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル”という表現をするが、ここで、Ｎ－無置換カルバミン酸とは、カルバモイル基（ＮＨ$_2$－ＣＯ－）のＮＨ$_2$基が置換基によって置換されていないという意味で使用している。即ち、Ｎ－無置換カルバミン酸のカルバモイル基（ＮＨ$_2$－ＣＯ－）のＮＨ$_2$基はＮＨ$_2$基である。

[0183] Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルは、下記式（２１）で表されるＮ

－無置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルが好ましく使用される。

[0184] [化42]



（２１）

[0185] （式中；

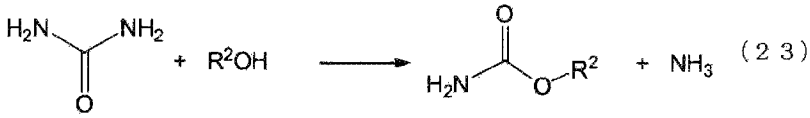
Ｒ^{2}基は、式（４）で示したアルコールのＲ^{2}基と同じであり、１から１４の範囲の整数の炭素原子を含む脂肪族基、芳香族基が結合した脂肪族基からなる基を表し、式（２１）で表されるＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルの－Ｏ－Ｒ^{2}基は、式（４）で示したアルコールのＲ^{2}ＯＨのＲ^{2}Ｏ基である。）

[0186] 該Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルは、アルコールを使用する工程（Ａ）および／または工程（Ｒ）を含んだ（即ちアルコールを使用した）工程でＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する際に副生し、または、公知の方法で製造されたＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルで構わない。公知の方法とは、下記反応式（２２）で示すようなイソシアン酸（ＨＮＣＯ）とアルコールとの反応、下記反応式（２３）で示すような尿素とアルコールとから得る方法が好ましく、その際に使用するアルコールとして式（４）で示したアルコールを使用することで、上記式（２１）で示したＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを得ることができる。

[0187] [化43]



（２２）



（２３）

[0188] R^2基としては、式（４）で示したアルコールの説明の際に挙げたR^2基が好ましく使用できる。

このような式（２１）で表されるＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルの例としては、カルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル、カルバミン酸プロピル（各異性体）、カルバミン酸ブチル（各異性体）、カルバミン酸ペンチル（各異性体）、カルバミン酸ヘキシル（各異性体）、カルバミン酸ヘプチル（各異性体）、カルバミン酸オクチル（各異性体）、カルバミン酸ノニル（各異性体）、カルバミン酸デシル（各異性体）、カルバミン酸ウンデシル（各異性体）、カルバミン酸ドデシル（各異性体）、カルバミン酸トリデシル（各異性体）、カルバミン酸テトラデシル（各異性体）、カルバミン酸ペンタデシル（各異性体）、カルバミン酸ヘキサデシル（各異性体）、カルバミン酸ヘプタデシル（各異性体）、カルバミン酸オクタデシル（各異性体）、カルバミン酸ノナデシル（各異性体）、カルバミン酸ベンジル、カルバミン酸（メチルベンジル）（各異性体）、カルバミン酸（ジメチルベンジル）（各異性体）、カルバミン酸（フェニルエチル）（各異性体）、カルバミン酸（フェニルプロピル）（各異性体）、カルバミン酸（フェニルブチル）（各異性体）、カルバミン酸（フェニルペンチル）（各異性体）、カルバミン酸（フェニルヘキシル）（各異性体）、カルバミン酸（フェニルヘプチル）（各異性体）、カルバミン酸（フェニルオクチル）（各異性体）、カルバミン酸（フェニルノニル）（各異性体）等が挙げることができる。より好ましい例としては、Ｎ－無置換カルバミン酸アルキルエステル、Ｎ－無置換カルバミン酸アラルキルエステルである。

[0189] 上記したＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルから、有機第１アミンと公知の方法で反応させることによって、ウレイド基を有する化合物を得ることができる。反応式としては、下記式（２４）の反応である。式（２４）では、有機第１アミンをモノアミン構造で表したが、有機ポリ第１アミンであっても構わない。

[0190] [化44]

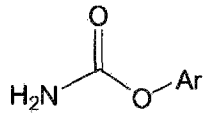


（２４）

[0191] 本実施の形態では、有機第１アミンと尿素を反応させる工程（Ａ）をおこなってウレイド基を有する化合物を得ることが好ましいが、上記式（２４）を同時におこなっても構わない。また、副生物を有効に利用できるので好ましい方法である。

[0192] Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、下記式（２５）で表されるＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルが好ましく使用される。

[0193] [化45]



（２５）

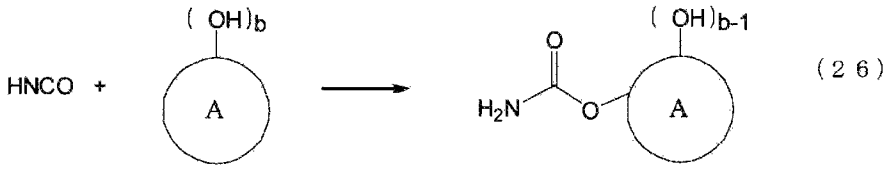
[0194] （式中；

Ａｒは、芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物に由来する基であり、Ａｒ－Ｏ－基は、該芳香族ヒドロキシ化合物から、芳香族炭化水素環に直接結合しているヒドロキシル基の水素原子を除いた残基を表す。）

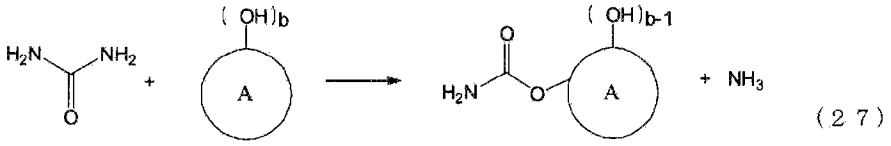
[0195] 式（２５）で表される化合物は、芳香族ヒドロキシ組成物を使用した工程（Ａ）、工程（Ｐ）、工程（Ｂ）のいずれかを含んだ工程で、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する際に副生し、または、公知の方法で製造されたＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルで構わない。公知の方法とは、下記反応式（２６）で示すようなイソシアン酸（ＨＮＣＯ）と芳香族ヒドロキシ化合物との反応、下記反応式（２７）で示すような尿素と芳香族ヒドロキシ化合物とから得る方法が好ましく、その際に使用す

る芳香族ヒドロキシ化合物として式（２）で示した芳香族ヒドロキシ化合物を使用することで、上記式（２５）で示したＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得ることができる。

[0196] [化46]



（２６）



（２７）

[0197] （式中；

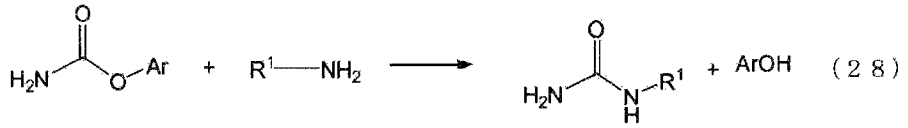
環Ａおよびｂは、式（２）で示した芳香族ヒドロキシ化合物と同じであり、式（２６）、（２７）で示したＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの構造に含まれているカルバモイル基（NH_2－ＣＯ－）に結合した酸素－環Ａ結合は、該芳香族ヒドロキシ化合物の芳香環に結合したヒドロキシ基から水素原子を除いた残基を表す。）

[0198] 上記では、芳香族ヒドロキシ化合物のヒドロキシ基が１つのみ反応した構造を示しているが、上記した構造以外にも多価のＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルが生成する場合がある。

通常、本実施の形態では芳香族ヒドロキシ化合物を過剰量使用するので、通常、Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル中のカルバミン酸基と式（２）に由来する芳香族ヒドロキシ残基に由来する基は１：１である構造である。

上記したＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルから、有機第１アミンと公知の方法で反応させることによって、ウレイド基を有する化合物を得ることができる。反応式としては、下記式（２８）の反応である。

[0199] [化47]



（２８）

[0200] （式中；

Ａｒは、上記式（２５）で説明したＡｒと同じ意味を表す。）

[0201] 本実施の形態では、有機第１アミンと尿素を反応させる工程（Ａ）をおこなってウレイド基を有する化合物を得ることが好ましいが、上記式（２８）を同時におこなっても構わない。式（２８）では、Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルも有機第１アミンもそれぞれ１価（反応部位が１つという意味である）で表したが、それぞれ多価Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルであっても、有機ポリ第１アミンであっても構わない。

[0202] また、副生物を有効に利用できるので好ましい方法である。また、工程（Ａ）で、上記したＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来する式（２４）の反応や、Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに由来する式（２８）の反応を同時に実施しても構わない。

[0203] Ａｒ基としては、式（２）で示した芳香族ヒドロキシ化合物の説明の際に挙げた芳香族ヒドロキシ化合物に含まれる芳香族に結合したヒドロキシ基を１つ以上除いた構造が好ましく使用できる。即ち、上記式（２５）のＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの－Ｏ－Ａｒ基は、式（２）で示した芳香族ヒドロキシ化合物から、芳香族炭化水素環に直接結合しているヒドロキシル基の水素原子を除いた残基が好ましく使用できる。また、式（２）で示した芳香族ヒドロキシ化合物のうちでも、式（３１）または式（３２）で示した芳香族モノヒドロキシ化合物が好ましく、より好ましくは式（３８）で示した活性な芳香族モノヒドロキシ化合物である。もちろん、それらのうちの１種を使用しても２種以上を使用しても構わない。

[0204] このような式（２１）で表されるＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエ

ステルの例としては、カルバミン酸フェニル、カルバミン酸（メチルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（エチルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（プロピルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（ブチルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（ペンチルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（ヘキシルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（ヘプチルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（オクチルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（ノニルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（デシルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（ビフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（ジメチルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（ジエチルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（ジプロピルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（ジブチルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（ジペンチルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（ターフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（トリメチルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（トリエチルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（トリプロピルフェニル）（各異性体）、カルバミン酸（トリブチルフェニル）（各異性体）等を挙げることができる。好ましい例としては、該－Ｏ－アリールエステルのアリール基が、アルキル基で置換されたフェニル基またはフェニル基であるＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルである。

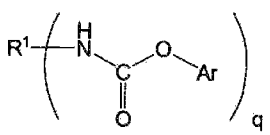
[0205] 上記したように式（２１）または式（２５）で表されるＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルは、ウレイド基を有する化合物の合成原料としても有効に使用することができる。その際、炭酸誘導体として、上述した、尿素、アルコール、アンモニア、Ｎ－置換カルバミン酸エステル、後で説明する炭酸エステル等以外に、複雑に置換した、単量体もしくは多量体の尿素化合物、ビウレット、ヌレート等が含有される場合もあるが、そのような化合物が含有されることは差し支えない。なお、本明細書中の説明において「Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステル」という語を使用する場合があるが、これは「Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－

R^2エステルまたはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル」を意味している。

[0206] ＜Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル＞

本実施の形態の方法で製造されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、下記式（４３）で表される化合物である。本実施の形態とは後で詳細に説明するが、ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物とをエステル化反応させる方法、ウレイド基を有する化合物とアルコールとをエステル化反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルを得、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルと芳香族ヒドロキシ組成物とをエステル交換反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る方法等である（該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとは、カルバミン酸基（－ＮＨＣＯＯ－）の酸素原子が芳香族環に結合したＮ－置換カルバミン酸エステルを表す。）。さらに詳細に説明すれば、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル中のカルバミン酸－Ｏ－アリールエステル基中のＯ－アリール基は、芳香族ヒドロキシ化合物の芳香族環炭素原子に結合している１つのヒドロキシ基（ＯＨ基）から水素原子を除いた残基である。即ち、前記した方法は、ウレイド基（－ＮＨＣＯＮH_2）と芳香族ヒドロキシ化合物とをエステル化反応させて、カルバミン酸－Ｏ－アリール基（－ＮＨＣＯＯＡｒ）とする方法であり、後記した方法では、ウレイド基（－ＮＨＣＯＮH_2）とアルコールとをエステル化反応させて、カルバミン酸－Ｏ－R^2基（－ＮＨＣＯＯR^2）とし、次いで、芳香族ヒドロキシ化合物とエステル交換反応させてカルバミン酸－Ｏ－アリール基（－ＮＨＣＯＯＡｒ）とする方法である。

[0207] [化48]



（４３）

[0208] （式中：

R^1は、上記で定義した、有機第1アミンまたはウレイド基を有する化合物に由来する基を表し、

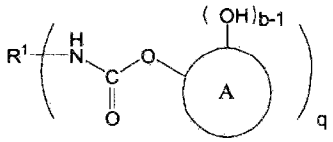
Ａｒは、芳香族ヒドロキシ組成物を構成する式（２）で示した芳香族ヒドロキシ化合物に由来する基であり、Ａｒ－Ｏ－基は、該芳香族ヒドロキシ化合物から、芳香族炭化水素環に直接結合しているヒドロキシル基の水素原子を１個除いた残基を表し、

ｑは、１以上ａ以下の整数または１以上ｃ以下の整数である。ａおよびｃは上記で定義した値である。）

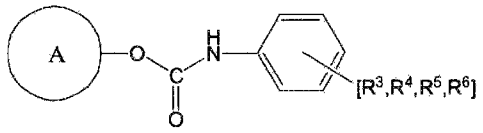
[0209] 上記式（４３）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの具体的な構造は、使用する有機第１アミンおよび／またはウレイド基を有する化合物、および芳香族ヒドロキシ組成物によって決まる。例えば、式（１）で示したウレイド基を有する化合物および／または式（３）で表される有機第1アミンと、芳香族ヒドロキシ組成物として式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を使用した場合には下記式（４４）で表すＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得、式（５）で表した有機第1アミンと芳香族ヒドロキシ組成物として式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を使用した場合（さらにｂ＝１の場合）には下記式（４５）で示すＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得、式（１）で示したウレイド基を有する化合物および／または式（３）で表される有機第1アミンと、芳香族ヒドロキシ組成物として式（７）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を使用した場合には下記式（４６）で表すＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得、式（５）で表した有機第1アミンと芳香族ヒドロキシ組成物として式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を使用し（さらにｂ＝１の場合）、工程（Ｃ）を含む方法で製造した場合には下記式（４７）で示すようなＮ－置換ポリ（カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル）のような構造が挙げられる。（前記したＮ－置換ポリ（カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル）とは

、１分子中にカルバミン酸－Ｏ－アリールエステル基を複数有するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを表す。）このように、本実施の形態における製造方法で多様なＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得ることができ、上記した式（４３）で代表して表すこととする。（アリールという呼称は、ＩＵＰＡＣで定められたＮｏｍｅｎｃｌａｔｕｒｅ規則では、１価の芳香族環を意味するが、本実施の形態における化合物を総称する適当な呼称を見出すことができなかったため、アリールと呼称するが、本実施の形態の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの意味する群は、上記で示したＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルである。あるいは、本実施の形態におけるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルをＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ａｒエステルとしても構わない。即ち、Ａｒとは上記した意味を表す。）

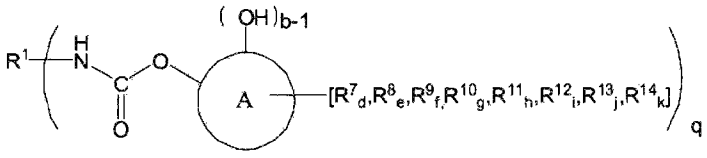
[0210] [化49]



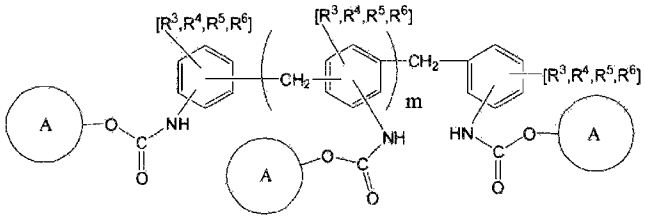
（４４）



（４５）



（４６）



（４７）

[0211] （式中：

Ｒ[1]は、上記で定義した、有機第1アミンに由来する基を表し、

環Ａは、上記で定義した芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物に由来する基であり、該芳香族ヒドロキシ化合物から、芳香族炭化水素環に直接結合しているヒドロキシル基のうち、１つの水素原子を除いた残基を表し、

R^3からR^{14}基は上記で定義した基を表し、

ｂ，ｄ，ｅ，ｆ，ｇ，ｈ，ｉ，ｊ，ｋ，ｍ，ｑは上記で定義した整数であり、

ｑは、１以上ａ以下の整数または１以上ｃ以下の整数である。ａおよびｃは上記で定義した値である。）

[0212] 多価の芳香族ヒドロキシ化合物を使用した場合には、芳香族基上の複数のヒドロキシ基が別々のウレイド基を有する化合物と反応し、高分子量となって複雑な構造となる場合もあるが、本実施の態様では、芳香族ヒドロキシ化合物を過剰量使用するので、通常、上記した式（４３）で示すＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得られる。

[0213] 上記したように、本実施の形態における製造方法は、多種多様なウレイド基を有する化合物、有機第1アミン、アルコール、芳香族ヒドロキシ化合物に適用できるため、具体的な化合物全てを列挙することはできないが、例えば、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸フェニルエステル）、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（メチルフェニル）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（エチルフェニル）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（プロピルフェニル）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（ブチルフェニル）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（ペンチルフェニル）エステル）（各異性体）、メチレンージ（シクロヘキシルカルバミン酸フェニルエステル）（各異性体）、メチレンージ（シクロヘキシルカルバミン酸（メチルフェニル）エステル）（各異性体）、メチレンージ（シクロヘキシルカルバミン酸（エチルフェニル）エステル）（各異性体）、メチレンージ（シクロヘキシ

ルカルバミン酸（プロピルフェニル）エステル）（各異性体）、メチレンージ（シクロヘキシルカルバミン酸（ブチルフェニル）エステル）（各異性体）、メチレンージ（シクロヘキシルカルバミン酸（ペンチルフェニル）エステル）（各異性体）、メチレンージ（シクロヘキシルカルバミン酸（ヘキシルフェニル）エステル）（各異性体）、メチレンージ（シクロヘキシルカルバミン酸（ヘプチルフェニル）エステル）（各異性体）、メチレンージ（シクロヘキシルカルバミン酸（オクチルフェニル）エステル）（各異性体）、３－（フェノキシカルボニルアミノーメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸フェニルエステル、３－（メチルフェノキシカルボニルアミノーメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（メチルフェノキシ）エステル（各異性体）、３－（エチルフェノキシカルボニルアミノーメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（エチルフェニル）エステル（各異性体）、３－（プロピルフェノキシカルボニルアミノーメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（プロピルフェニル）エステル（各異性体）、３－（ブチルフェノキシカルボニルアミノーメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（ブチルフェニル）エステル（各異性体）、３－（ペンチルフェノキシカルボニルアミノーメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（ペンチルフェニル）エステル（各異性体）、３－（ヘキシルフェノキシカルボニルアミノーメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（ヘキシルフェニル）エステル（各異性体）、３－（ヘプチルフェノキシカルボニルアミノーメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（ヘプチルフェニル）エステル（各異性体）、３－（オクチルフェノキシカルボニルアミノーメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（オクチルフェニル）エステル（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸フェニルエステル）（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸（メチルフェニル）エステル）（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸（エチルフェニル）エステル）（各異性体）

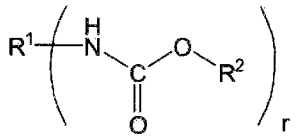
、トルエンージ（カルバミン酸（プロピルフェニル）エステル）（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸（ブチルフェニル）エステル）（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸（ペンチルフェニル）エステル）（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸（ヘキシルフェニル）エステル）（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸（ヘプチルフェニル）エステル）（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸（オクチルフェニル）エステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸フェニルエステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸（メチルフェニル）エステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸（エチルフェニル）エステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸（プロピルフェニル）エステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸（ブチルフェニル）エステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸（ペンチルフェニル）エステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸（ヘキシルフェニル）エステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸（ヘプチルフェニル）エステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸（オクチルフェニル）エステル）（各異性体）等を挙げることができる。好ましいＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、上記の有機第１アミン、芳香族ヒドロキシ化合物、ウレイド基を有する化合物、で詳細に説明した好ましい化合物を使用して得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルであり、例えば、活性な芳香族モノヒドロキシ化合物と、Ｎ－置換芳香族有機モノ尿素、Ｎ－置換芳香族有機ポリ尿素、Ｎ－置換脂肪族有機ポリ尿素とを反応させたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル、活性な芳香族モノヒドロキシ化合物とＮ－置換芳香族有機モノ尿素とから得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを縮合剤で縮合させたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエ

ステルである。また、ウレイド基を有する化合物や有機第１アミンに含まれるウレイド基または第１アミノ基が全てカルバミン酸－Ｏ－アリールエステル基に置換されたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルが好ましい（即ち、ａ＝ｑ、ｃ＝ｑ）。

[0214] ＜Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル＞

本実施の形態の製造方法で製造されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルは、下記式（４９）で表される化合物である。ここでいう本実施の形態とは後で詳細に説明するが、前記した工程（Ｒ）を含む工程でＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する際に得られる化合物である。ウレイド基を有する化合物と式（４）で示したアルコールとをエステル化反応させて、ウレイド基（－ＮＨＣＯＮＨ$_2$）をカルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル基（－ＮＨＣＯＯＲ$_2$）とした化合物である。即ち、少なくとも１種のウレイド基を有する化合物と、式（４）で表されるアルコールとを液相で反応させて、副生するアンモニアを気相部へ抜き出して得られる、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルであり、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルとは、カルバミン酸基（－ＮＨＣＯＯ－）の酸素原子が、アルコールに由来するＲ^{2}基に結合したＮ－置換カルバミン酸エステルを表す。さらに詳細に説明すれば、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル中のカルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル基（－ＮＨＣＯＯＲ$_2$）中のＯＲ$_2$基は、アルコールの炭素原子に結合している１つのヒドロキシ基（ＯＨ基）から水素原子を除いた残基である。

[0215] [化50]



（４９）

[0216] （式中：

R^1は、上記で定義した、有機第1アミンに由来する基を表し、

R^2は、上記で定義した、アルコールに由来する基を表し、

ｒは、１以上ａ以下の整数または１以上ｃ以下の整数である。ａおよびｃは上記で定義した値である。）

[0217] 上記したように、本実施の形態の製造方法は、多種多様なウレイド基を有する化合物、有機第1アミン、アルコールに適用できるため、具体的な化合物を全て列挙することはできないが、例えば、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸メチルエステル）、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸エチルエステル）、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸プロピルエステル）（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（カルバミン酸ヘキシルエステル）（各異性体）、メチレンージ（シクロヘキシルカルバミン酸メチルエステル）、メチレンージ（シクロヘキシルカルバミン酸エチルエステル）、メチレンージ（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）、メチレンージ（シクロヘキシルカルバミン酸ブチルエステル）（各異性体）、メチレンージ（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）、メチレンージ（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）、メチレンージ（シクロヘキシルカルバミン酸ヘプチルエステル）（各異性体）、メチレンージ（シクロヘキシルカルバミン酸オクチルエステル）（各異性体）、３－（メトキシカルボニルアミノーメチル）－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ーメチル）－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（各異性体）、３－（プロピルオキシカルボニルアミノーメチル）－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ーメチル）－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

ニルアミノーメチル）－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ーメチル）－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－（ヘプチルオキシカルボニルアミノーメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸ヘプチルエステル（各異性体）、３－（オクチルオキシカルボニルアミノーメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸オクチルエステル（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸メチルエステル）（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸エチルエステル）（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸プロピルエステル）（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸ブチルエステル）（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸ペンチルエステル）（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸ヘキシルエステル）（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸ヘプチルエステル）（各異性体）、トルエンージ（カルバミン酸オクチルエステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸メチルエステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸エチルエステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸プロピルエステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸ブチルエステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸ペンチルエステル）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸ヘキシルエステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸ヘプチルエステル）（各異性体）、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸オクチルエステル）（各異性体）等を挙げることができる。好ましいＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルは、上記の有機第１アミン、アルコール、ウレイド基を有する化合物、で詳細に説明した好ましい化合物を使用して得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルであり、例えば、アルコールと、Ｎ－置換芳香族有機モノ尿素、Ｎ－置換芳

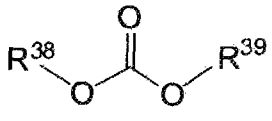
香族有機ポリ尿素、Ｎ－置換脂肪族有機ポリ尿素とを反応させたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル、アルコールとＮ－置換芳香族有機モノ尿素とから得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを縮合剤で縮合させたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルである。また、ウレイド基を有する化合物や有機第１アミンに含まれるウレイド基または第１アミノ基が全てカルバミン酸－Ｏ－アルキルエステル基に置換されたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルが好ましい（即ち、ａ＝ｒ）。

[0218] ＜炭酸エステル＞

炭酸エステルは、本実施の形態の移送用および貯蔵用組成物に特定量、好ましく含有される成分である。

炭酸エステルとは、炭酸；ＣＯ（ＯＨ）$_{2}$の２つの水素原子のうち、その１原子または２原子を、脂肪族基または芳香族基で置換した化合物を指す。本実施の形態においては、下記式（２０）で表される化合物が好ましく使用される。

[0219] [化51]



（２０）

[0220] （式中：

Ｒ^{38}およびＲ^{39}は、各々独立に、上記したＲ^{2}、Ａｒ基から選ばれる基である。）

[0221] 上記した炭酸エステルは、尿素とアルコールおよび／または芳香族ヒドロキシ化合物との反応、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステルとアルコールおよび／または芳香族ヒドロキシ化合物との反応、または生成した炭酸エステルの不均化反応等で生成する。

[0222] Ｒ^{2}およびＡｒ基の例としては、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステルで説明したＲ^{2}およびＡｒ基である。

[0223] このような式（２０）で表される炭酸エステルの例としては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル（各異性体）、炭酸ジブチル（各異性体）、炭酸ジペンチル（各異性体）、炭酸ジヘキシル（各異性体）、炭酸ジヘプチル（各異性体）、炭酸ジオクチル（各異性体）、炭酸ジノニル（各異性体）、炭酸ジデシル（各異性体）、炭酸ジウンデシル（各異性体）、炭酸ジドデシル（各異性体）、炭酸ジトリデシル（各異性体）、炭酸ジテトラデシル（各異性体）、炭酸ジペンタデシル（各異性体）、炭酸ジヘキサデシル（各異性体）、炭酸ジヘプタデシル（各異性体）、炭酸ジオクタデシル（各異性体）、炭酸ジノナデシル（各異性体）、炭酸ジフェニル、炭酸ジ（メチルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（エチルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（プロピルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（ブチルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（ペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（ヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（ヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（オクチルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（ノニルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（デシルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（ビフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（ジメチルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸ジ（フェニルメチル）、炭酸ジ（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸ジ（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸ジ（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸ジ（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸ジ（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸ジ（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸ジ（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸ジ（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（エチル）、炭酸（メチル）（プロ

ピル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ブチル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ペンチル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ヘキシル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ヘプチル）（各異性体）、炭酸（メチル）（オクチル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ノニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（デシル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ウンデシル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ドデシル）（各異性体）、炭酸（メチル）（トリデシル）（各異性体）、炭酸（メチル）（テトラデシル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ペンタデシル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ヘキサデシル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ヘプタデシル）（各異性体）、炭酸（メチル）（オクタデシル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ノナデシル）（各異性体）、炭酸（メチル）（フェニル）、炭酸（メチル）（メチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（エチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（プロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（オクチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ノニルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（デシルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ビフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ジメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチル）（フェニルメチル）、炭酸（メチル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（メチ

ル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（メチル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（メチル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（メチル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（メチル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（メチル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（メチル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（プロピル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ブチル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ペンチル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ヘキシル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ヘプチル）（各異性体）、炭酸（エチル）（オクチル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ノニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（デシル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ウンデシル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ドデシル）（各異性体）、炭酸（エチル）（トリデシル）（各異性体）、炭酸（エチル）（テトラデシル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ペンタデシル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ヘキサデシル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ヘプタデシル）（各異性体）、炭酸（エチル）（オクタデシル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ノナデシル）（各異性体）、炭酸（エチル）（フェニル）、炭酸（エチル）（メチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（エチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（プロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（オクチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ノニルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（デシルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ビフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ジメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）

、炭酸（エチル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチル）（フェニルメチル）、炭酸（エチル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（エチル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（エチル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（エチル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（エチル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（エチル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（エチル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（エチル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ブチル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ペンチル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ヘキシル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ヘプチル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（オクチル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ノニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（デシル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ウンデシル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ドデシル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（トリデシル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（テトラデシル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ペンタデシル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ヘキサデシル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ヘプタデシル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（オクタデシル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ノナデシル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（フェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（メチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（エチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（プロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（オクチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ノニルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（デシルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）

（ビフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ジメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（フェニルメチル）、炭酸（プロピル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（プロピル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ペンチル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ヘキシル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ヘプチル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（オクチル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ノニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（デシル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ウンデシル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ドデシル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（トリデシル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（テトラデシル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ペンタデシル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ヘキサデシル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ヘプタデシル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（オクタデシル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ノナデシル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（フェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（メチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（エチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（プロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ブチルフェ

ニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（オクチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ノニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（デシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ビフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ジメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（フェニルメチル）、炭酸（ブチル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（ブチル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ヘキシル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ヘプチル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（オクチル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ノニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（デシル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ウンデシル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ドデシル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（トリデシル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（テトラデシル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ペンタデシル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ヘキサデシル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ヘプタデシル）（各異性体）、炭酸（

ペンチル）（オクタデシル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ノナデシル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（フェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（メチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（エチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（プロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（オクチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ノニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（デシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ビフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ジメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（フェニルメチル）、炭酸（ペンチル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（ペンチル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ヘプチル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（オクチル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ノニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（デシル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ウンデシル）（

各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ドデシル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（トリデシル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（テトラデシル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ペンタデシル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ヘキサデシル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ヘプタデシル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（オクタデシル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ノナデシル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（フェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（メチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（エチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（プロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（オクチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ノニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（デシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ビフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ジメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（フェニルメチル）、炭酸（ヘキシル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（

ヘキシル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（ヘキシル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（オクチル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ノニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（デシル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ウンデシル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ドデシル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（トリデシル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（テトラデシル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ペンタデシル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ヘキサデシル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ヘプタデシル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（オクタデシル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ノナデシル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（フェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（メチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（エチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（プロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（オクチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ノニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（デシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ビフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ジメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（フェニルメチル）、炭酸（ヘプチル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（ヘ

プチル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（ヘプチル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ノニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（デシル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ウンデシル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ドデシル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（トリデシル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（テトラデシル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ペンタデシル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ヘキサデシル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ヘプタデシル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（オクタデシル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ノナデシル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（フェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（メチルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（エチルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（プロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（オクチルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ノニルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（デシルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ビフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ジメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（トリエチルフェニル）（各異性

体）、炭酸（オクチル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（フェニルメチル）、炭酸（オクチル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（オクチル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（エチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（プロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（ブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（ペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（ヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（ヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（オクチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（ノニルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（デシルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（ビフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（ジメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（フェニルメチル）、炭酸（メチルフェニル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸

（メチルフェニル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（メチルフェニル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（プロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（ブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（ペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（ヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（ヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（オクチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（ノニルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（デシルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（ビフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（ジメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（フェニルメチル）、炭酸（エチルフェニル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル

）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（エチルフェニル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（プロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（ブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（ペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（ヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（ヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（オクチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（ノニルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（デシルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（ビフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（ジメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（フェニルメチル）、炭酸（プロピルフェニル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（プロピルフェニル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（ペンチル

フェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（ヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（ヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（オクチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（ノニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（デシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（ビフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（ジメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（フェニルメチル）、炭酸（ブチルフェニル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（ブチルフェニル）（フェニルノニル）（各異性体）炭酸（ペンチルフェニル）（ヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（ヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（オクチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（ノニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（デシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（ビフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（ジメチルフェニル）

（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（フェニルメチル）、炭酸（ペンチルフェニル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（ペンチルフェニル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（ヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（オクチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（ノニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（デシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（ビフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（ジメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（フェニルフェ

ニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（フェニルメチル）、炭酸（ヘキシルフェニル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（ヘキシルフェニル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（ジエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（フェニルメチル）、炭酸（ジメチルフェニル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（ジメチルフェニル）（フェニルノニ

ル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（ジプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）

、炭酸（ジエチルフェニル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（フェニルメチル）、炭酸（ジエチルフェニル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（ジエチルフェニル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（ジブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（フェニルメチル）、炭酸（ジプロピルフェニル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（フェニルブチ

ル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（ジプロピルフェニル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（ジペンチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（フェニルメチル）、炭酸（ジブチルフェニル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（ジブチルフェニル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（ジペンチルフェニル）（ジヘキシルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジペンチルフェニル）（ジヘプチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジペンチルフェニル）（フェニルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジペンチルフェニル）（トリメチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジペンチルフェニル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジペンチルフェニル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジペンチルフェニル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（ジペンチルフェニル）（フェニルメチル）、炭酸（ジペンチルフェニル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（ジペンチルフェニル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（ジ

ペンチルフェニル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（ジペンチルフェニル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（ジペンチルフェニル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（ジペンチルフェニル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（ジペンチルフェニル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（ジペンチルフェニル）（フェニルノニル）（各異性体）、炭酸（トリメチルフェニル）（トリエチルフェニル）（各異性体）、炭酸（トリメチルフェニル）（トリプロピルフェニル）（各異性体）、炭酸（トリメチルフェニル）（トリブチルフェニル）（各異性体）、炭酸（トリメチルフェニル）（フェニルメチル）、炭酸（トリメチルフェニル）（フェニルエチル）（各異性体）、炭酸（トリメチルフェニル）（フェニルプロピル）（各異性体）、炭酸（トリメチルフェニル）（フェニルブチル）（各異性体）、炭酸（トリメチルフェニル）（フェニルペンチル）（各異性体）、炭酸（トリメチルフェニル）（フェニルヘキシル）（各異性体）、炭酸（トリメチルフェニル）（フェニルヘプチル）（各異性体）、炭酸（トリメチルフェニル）（フェニルオクチル）（各異性体）、炭酸（トリメチルフェニル）（フェニルノニル）（各異性体）等が挙げることができる。

[0224] 前記したように本実施の形態のウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物と芳香族ヒドロキシ化合物とから、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する際および／またはウレイド基を有する化合物とアルコールとからＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを製造する際に微量の炭酸エステルが副生する。該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造し、さらに、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを熱分解してイソシアネートを製造する際の各工程で使用する化合物をリサイクル使用することは好ましい態様である。その際に、芳香族ヒドロキシ化合物と共に該副生した炭酸エステルも回収し、該ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物を製造する際に、該炭酸エステルを含んでも構わない。該副生する炭酸エステルは、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する際に使用する芳香族ヒドロキシ化合物および／またはア

ルコールに由来する炭酸エステルであり、即ち、上記式のＲ[38]およびＲ[39]にヒドロキシル基を付加したＲ[38]ＯＨ、Ｒ[39]ＯＨが、上記の芳香族ヒドロキシ化合物および／またはアルコールに相当する炭酸エステルである。該炭酸エステルを含んだウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物を用いて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する際には、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ[2]またはアリール）エステルが縮合して生成する好ましくないウレイレン基を有する化合物に付加して、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ[2]またはアリール）エステルを再生成する機構もあり、好ましい態様である。また、尿素化合物、カルバミン酸エステル、炭酸エステル以外に、複雑に置換した、単量体または多量体の尿素化合物、ビウレット、ヌレート等が含有される場合もあるが、そのような化合物が含有されることは差し支えない。

[0225] 上記した本実施の形態で使用する化合物の説明の中でいくつかの工程について簡単に説明した。次に、ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物とからＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する方法、さらに、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルからイソシアネートを製造する方法に含まれる各工程を詳細に説明する。本実施の形態のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法は、式（１）で表されるウレイド基を有する化合物と、少なくとも１種の式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロキシ組成物とから、エステル化反応、またはエステル化反応およびエステル交換反応させる工程を含む、該ウレイド基を有する化合物と該芳香族ヒドロキシ組成物に由来する少なくとも１つのＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル（ここで、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとは、カルバミン酸基（－ＮＨＣＯＯ－）の酸素原子が芳香環に結合したＮ－置換カルバミン酸エステルをいう。即ち、該ウレイド基を有する化合物と該芳香族ヒドロキシ化合物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステルである。）の製造方法である。より詳細には、ウレイド基を有する化合物と、少なくとも１種の式（２）で表さ

れる芳香族ヒドロキシ組成物とをエステル化反応させる工程を含む該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法、またはウレイド基を有する化合物と式（４）で表されるアルコールとをエステル化反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを得る工程および該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと該芳香族ヒドロキシ組成物とをエステル交換反応させる工程を含む該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法である。さらに詳細には、該ウレイド基を有する化合物と該芳香族ヒドロキシ組成物とから、工程（Ｂ）を含む工程から該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する方法、または該ウレイド基を有する化合物と該芳香族ヒドロキシ組成物と式（４）で表されるアルコールとから、工程（Ｒ）および工程（Ｐ）を含む工程で該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造方法である。好ましくは、該ウレイド基を有する化合物が、工程（Ａ）で得られるウレイド基を有する化合物であり、上記製造方法は、それぞれ、工程（Ａ）および工程（Ｂ）を含む製造方法、工程（Ａ）および工程（Ｒ）および工程（Ｐ）を含む製造方法である。上記したＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルとは、ウレイド基を有する化合物と、式（４）で表すアルコールのＲ^{2}基に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステルである。

[0226] まず、前記した工程（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｒ）、（Ｐ）、（Ｆ）と共に、本実施の形態における製造方法に含まれる工程として、下記工程（Ｄ）、工程（Ｅ）、工程（Ｇ）を簡単に説明する。

[0227] ＜工程（Ｄ）＞

工程（Ｂ）または工程（Ｒ）または工程（Ｐ）の前に、および／または工程（Ｂ）または工程（Ｒ）または工程（Ｐ）と同時に下記工程（Ｄ）をおこなって、尿素を回収する。

工程（Ｄ）：尿素を蒸留または昇華によって除去する工程。

＜工程（Ｅ）＞

工程（Ｅ）：工程（Ｄ）で回収した尿素を、工程（Ａ）へリサイクルして使用する工程。

＜工程（Ｇ）＞

下記工程（Ｇ）をおこなって、工程（Ａ）および／または工程（Ｂ）および／または工程（Ｒ）で副生するアンモニアを回収して、二酸化炭素と反応させて尿素を再生し、工程（Ａ）へリサイクルして使用する。

工程（Ｇ）：副生するアンモニアを回収して、二酸化炭素と反応させて尿素を再生し、工程（Ａ）へリサイクルして使用する工程。

[0228] 上記した工程（Ｄ）、工程（Ｅ）、工程（Ｇ）も後で詳細に説明する。

本実施の形態におけるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法は、有機第１アミン、芳香族ヒドロキシ組成物、付加的にアルコール等の使用する化合物の選択と共に、上記した工程（Ａ）～工程（Ｇ）の選択、組み合わせによって多様なＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造することができ、さらに該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルからイソシアネートを得ることができる。

[0229] ＜ウレイド基を有する化合物の製造方法＞

前記したように、本実施の形態で使用するウレイド基を有する化合物は公知の方法で得られるウレイド基を有する化合物で構わない。好ましくは、下記工程（Ａ）で得られるウレイド基を有する化合物である。

工程（Ａ）：式（３）で表される有機第１アミンと尿素とを液相でウレイド化反応させて、該ウレイド化反応で副生するアンモニアを遊離させる、または気相部へ抜き出して、有機第1アミンと尿素に由来する少なくとも１種のウレイド基を有する化合物を得る工程。

[0230] 上記で“遊離させる”とは、アンモニアラジカルという意味ではなく、液相に溶存および／または分散させるという意味である。

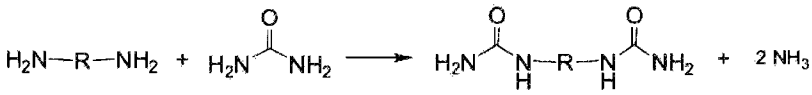
[0231] 図（１）に、本実施の形態における工程（Ａ）の概念図を示す。また、上記のウレイド化反応とは、有機第1アミンのアミノ基をウレイド基とする反応、即ち、有機第１アミンをウレイド基を有する化合物へ変換する反応を示している。

[0232] 本発明者らが鋭意検討した結果、有機第１アミンと尿素とからウレイド基を

有する化合物が生成する反応機構は、その全てが明らかになってはいないが、本発明者らは以下のように推定している。なお、以下の説明では、説明を簡単にするために、有機第１アミンとして２つのアミノ基を有する有機第１アミンを使用して例示する。いうまでもなく、ここで例示した以外の有機第１アミンを使用する場合も、同様と考えられる。

[0233] 有機第１アミンと尿素とからウレイド基を有する化合物が生成する反応は下記式（１１１）のようであり、式には示していないが，アンモニアを副生しながら進行する。

[0234] [化52]



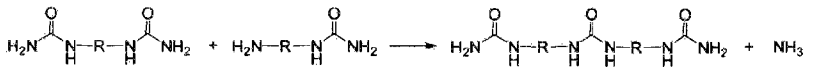
（１１１）

[0235] （式中；

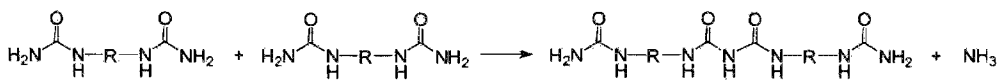
Ｒは、２つの置換基で置換された有機基を表す。）

[0236] 上記式（１１１）のウレイド基を有する化合物を生成する反応では、副反応として、例えば、下記式（１１３）で表されるウレイド基を有する化合物と有機第１アミンとからウレイレン基を有する化合物が生成する反応、また、例えば、下記式（１１４）で表されるウレイド基を有する化合物が縮合してビウレット基を有する化合物が生成する反応が併発する場合がある。（本実施の形態の説明で示す反応式は，反応の概念（反応物および生成物が何であるか）を示すためであって、しばしば化学量論比を示す数詞を記載していない）。

[0237] [化53]



（１１３）



（１１４）

[0238] （式中；

Ｒは、２価の有機基を表す。）

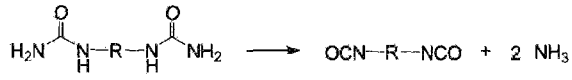
[0239] 工程（Ａ）で使用する原料である有機第１アミンと尿素の量について説明する。尿素の使用量は、有機第１アミンのアミノ基に対して化学量論比で１倍～１００倍の範囲である。先に、Ｎ－無置換カルバミン酸エステルで説明したが、Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルおよび／またはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを原料とした場合も尿素と同様に、有機第１アミンと反応してウレイド基を有する化合物を得ることができる。即ち、上記および下記に示す尿素の使用量は、尿素およびＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルおよびＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの合計の化学量論量とした場合の値である。尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）の使用量が少ない場合は、上記式（１１３）に起因すると推定される、複雑に置換したカルボニル化合物等が生成しやすくなるため、過剰量の尿素およびＮ－無置換カルバミン酸エステルを使用することが好ましい。

[0240] また、工程（Ａ）の反応系中に過剰量存在する尿素およびＮ－無置換カルバミン酸エステル（しばしば、Ｎ－無置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルおよび／またはＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを併せてＮ－無置換カルバミン酸エステルと説明する）が、生成するウレイド基を有する化合物を安定化させる効果を有していると推定している。本発明者らが検討したところ、反応条件によっては、該ウレイド基を有する化合物を製造する過程で、ビウレット結合を有する化合物（例えば、下記式（１２５）の右辺の化合物）やビウレット末端を有する化合物（下記式（１２６）の右辺の化合物）が生成する場合がある。目的とする、ウレイド基を有する化合物を選択的に生成させるためには、このような化合物の生成を抑制することが重要である。本発明者らが鋭意検討した結果、驚くべきことに、反応系中の尿素量（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル量）と、このような化合物の生

成量に密接な関係があり、尿素量（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル量）が多いほど、該化合物が低減されるということを見出した。反応系中に存在している尿素がこのような効果を奏するメカニズムについては明らかではないが、本発明者らは、次のように考えている。

まず、ビウレット結合を有する化合物やビウレット末端を有する化合物が生成する機構を考える。ウレイド基を有する化合物は、反応条件によっては、該ウレイド基が熱分解し、イソシアネート末端（－ＮＣＯ基）を有する化合物とアンモニアを生成する（例えば、下記式（１２４））。

[0241] [化54]



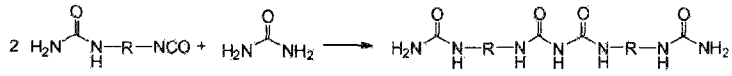
（１２４）

[0242] （式中；

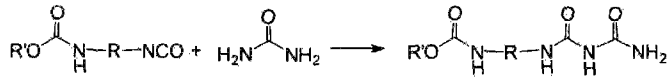
Ｒは、２価の有機基を表す。）

[0243] 該イソシアネート末端を有する化合物は、尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）との反応（例えば、尿素を用いて説明するが下記式（１２５）、（１２６））によって、ビウレット結合を有する化合物やビウレット末端を有する化合物を生成する場合があると推測される。

[0244] [化55]



（１２５）



（１２６）

[0245] （式中；

Ｒは、２価の有機基を表す。）

[0246] 尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）は、反応液中で、水素結合によってウレイド基に配位して該ウレイド基を安定化し、このような一連

の反応のうちの最初の反応（すなわち、上記式（１２４）で表される反応）を抑制する効果があるのではないかと推測している。

[0247] このように、尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）を過剰量使用することは、ウレイド基を有する化合物を選択的に生成させるために重要である。しかしながら、あまりに過剰な尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）を使用すれば、反応器の大きさが大きくなって工業的な実施が困難となったり、後述する、尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）の分離、回収に支障をきたす場合がある。したがって、尿素の使用量は、有機第１アミンのアミノ基に対して化学量論比で、好ましくは１～１００倍の範囲、さらに好ましくは１．１～１０倍の範囲、最も好ましくは１．５～５倍の範囲である。

[0248] また、上記したような尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）の役割を勘案して、反応をおこなう際の操作にも注意を払う必要がある。すなわち、反応系中の尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）分子の数が、有機第１アミンのアミノ基の数に対して常に過剰な状態（可能であれば大過剰となる状態）を維持するように、例えば、使用する尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）の全量を反応溶媒（詳細は後述する）に予め溶解して混合液とし、該混合液に有機第１アミンを添加する方法が好ましく実施される。

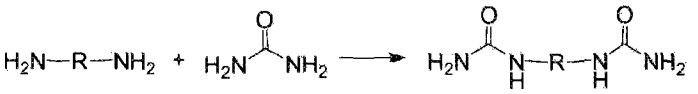
[0249] 次に系中のアンモニア濃度について説明する。なお、ここで説明するアンモニア濃度の好適な範囲は、ウレイド基を有する化合物がある程度（例えば有機アミンに対する収率で５％以上）生成した後の、反応液中のアンモニア濃度を対象としており、反応初期については対象としていない。

[0250] Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2および／またはアリール）エステルを生成する反応（例えば、下記式（１１８）の反応）は、平衡反応であり、該平衡は大きく原系に偏っている。ところが、本発明者らが検討した結果、ウレイド基を有する化合物を生成する反応（上記式（１１７）の反応）は、平衡が大きく生成側に偏っている反応、もしくは、付加逆反応であり、系中のア

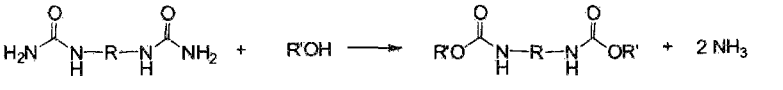
ンモニア濃度のほとんど依存しないことが判明した。このような知見はこれまでになく、驚くべきことである。したがって、工程（Ａ）の反応液中のアンモニア濃度をある程度の水準以上に保持することによって、生成するウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ化合物との反応によるＮ－置換カルバミン酸エステルの生成（上記式（１１８）の反応）を抑制し、ウレイド基を有する化合物を選択的に生成させることができることを発見し、さらにアンモニアをある程度以上に保持することによって、副反応を抑制し、選択率よくウレイド基を有する化合物を得ることができることを見出した。これまでに開示されたウレイド基を有する化合物の製造方法では、上記した反応によるウレイド基を有する化合物を得る際に副生成物が生じやすく、また下記式（１１８）に従って生成するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルが同時に多量に生成する範囲を含んでおり、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルにも起因する副反応をも併発し、大きな課題があった。この課題を解決するために、上記した尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）の使用量および／またはアンモニア濃度は重要である。このような効果を奏する好ましいアンモニア濃度は１０ｐｐｍより高く、より好ましくは１００ｐｐｍより高く、さらに好ましくは３００ｐｐｍより高く、最も好ましくは１０００ｐｐｍより高い。

なお、本明細書の説明において、「Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2および／またはアリール）エステル」という語を使用するが、これは、「Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステル、および／または、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル」を意味している。

[0251] [化56]



（１１７）



（１１８）

[0252] （式中；

Ｒは、２つの置換基で置換された有機基を表し、

Ｒ’ＯＨは、１価のヒドロキシ化合物（アルコールまたは芳香族ヒドロキシ化合物）を表す。）

[0253] 工程（Ａ）の反応温度は、３０℃～２５０℃の範囲で実施することができる。反応速度を高めるためには高温が好ましいが、一方で、高温では好ましくない反応（例えば、炭酸誘導体の分解反応等）が生起して、複雑に置換した。尿素化合物やカルボニル化合物を生成する場合があるので、より好ましくは５０℃～２００℃、さらに好ましくは７０℃～１８０℃の範囲である。反応温度を一定にするために、工程（Ａ）をおこなう反応器に公知の冷却装置、加熱装置を設置してもよい。

反応圧力は、使用する化合物の種類、反応系の組成、反応温度、反応装置等によって異なるが、通常、０．０１ｋＰａ～１０ＭＰａ（絶対圧）の範囲で実施されることが好ましく、工業的実施の容易性を考慮すると、０．１ｋＰａ～５ＭＰａ（絶対圧）の範囲が好ましい。

工程（Ａ）の反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく通常０．００１～１００時間、好ましくは０．０１～８０時間、より好ましくは０．１～５０時間である。また、反応液を採取し、例えば、液体クロマトグラフィーによってウレイド基を有する化合物が所望量生成していることを確認して反応を終了してもよい。工程（Ａ）は、ウレイド基を有する化合物を製造する工程であるが、該工程（Ａ）において、未反応の有機アミンに由来するアミノ基が多く存在していると、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物とした際の貯蔵時や、工程（Ａ）のあとに、該反応液を用いて工程（Ｂ）または工程（Ｒ）において、ウレイレン基を有する化合物等を生成し、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステルの生成量が低下するだけでなく、反応器への付着、固化が起こる場合が多い。したがって、工程（Ａ）では、可能な限り高い収率でウレイド基を有する化合物を生成しておき、有機第１アミンに由来するアミノ基の量を低減しておくことが好ましい。具体

的には、ウレイド基を有する化合物を構成するウレイド基の数に対する、有機第１アミンに由来するアミノ基の数の比が、好ましくは０．２５以下、より好ましくは０．１以下、さらに好ましくは０．０５以下となるまで反応を継続することが好ましい。

[0254] 本実施の形態において、必要に応じて触媒を使用することができ、例えば、スズ、鉛、銅、チタン等の有機金属化合物や無機金属化合物、アルカリ金属、アルカリ土類金属のアルコラートであって、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウムのメチラート、エチラート、ブチラート（各異性体）等の塩基性触媒等を使用することができる。触媒を添加すれば、該触媒を除去する必要が生じる場合が多いので、好ましくは触媒を添加せずおこなう。触媒を使用した場合、反応後に触媒は除去してもよい。本実施の形態における工程中に生成する化合物に悪影響を及ぼす場合もあるため、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを熱分解してイソシアネートを得、該イソシアネートを精製する過程の間に分離または除去することが好ましい。イソシアネートと上記触媒が共存した状態で保存されると、変色等の好ましくない現象が起こる場合もある。除去する方法は、公知の方法を用いることができ、膜分離、蒸留分離、晶析等の方法が好ましく使用できる。触媒については、工程（Ａ）に限らず、上記理由で、除去することが好ましい。より好ましくは、触媒を使用した工程の終了毎に除去する。除去する方法は上記したような公知の方法が好ましく使用できる。

[0255] 該工程（Ａ）の反応は、反応液の粘度を低下させる、および／または、反応液を均一な系とする観点から、好ましくは溶媒の存在下、液相で反応を実施する。溶媒としては、例えば、ペンタン（各異性体）、ヘキサン（各異性体）、ヘプタン（各異性体）、オクタン（各異性体）、ノナン（各異性体）、デカン（各異性体）などのアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン（各異性体）、エチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン（各異性体）、ジブチルベンゼン（各異性体）、ナフタレン等の芳香族炭化水素およびアルキル置換芳香族炭化水素類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物

；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン（各異性体）、ブロモベンゼン、ジブロモベンゼン（各異性体）、クロロナフタレン、ブロモナフタレン、ニトロベンゼン、ニトロナフタレン等のハロゲンまたはニトロ基によって置換された芳香族化合物類；ジフェニル、置換ジフェニル、ジフェニルメタン、ターフェニル、アントラセン、ジベンジルトルエン（各異性体）等の多環炭化水素化合物類；シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のエステル類；テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルフィド等のエーテル類およびチオエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；酢酸エチル、安息香酸エチル等のエステル化合物；ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類、水、アルコールや芳香族ヒドロキシ化合物等のヒドロキシ化合物等を反応溶媒として好適に使用することができる。生成物であるウレイド基を有する化合物の溶解性の観点から、好ましくは、水、ヒドロキシ組成物（アルコールおよび／または芳香族ヒドロキシ化合物を含む組成物）、より好ましくはヒドロキシ組成物（該ヒドロキシ組成物は１種または複数種のヒドロキシ化合物（式（４）で表されるアルコールおよび／または式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物））から構成されるヒドロキシ組成物であって、該工程（Ａ）で反応溶媒として好ましく使用されるヒドロキシ組成物を、以下、「ヒドロキシ組成物ａ」と称する）である。なお、これらの溶媒は、単独でも２種以上の混合物でも使用することができる。

[0256] 該ヒドロキシ組成物ａを構成するヒドロキシ化合物は、工程（Ｂ）、または工程（Ｒ）または工程（Ｐ）で使用するヒドロキシ組成物（芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物および／またはアルコールから構成される組成物）と全く同じであっても、一部が同じであっても、相異なっていてもよいが、操作が容易となるため、該ヒドロキシ組成物ａは、工程

（Ｂ）または工程（Ｒ）で使用するヒドロキシ組成物と同じであるか、該ヒドロキシ組成物を構成する組成物であることが好ましい。以下に説明するが、工程（Ａ）の反応を、芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）の存在下でおこなう、または工程（Ａ）の反応をアルコールまたは芳香族ヒドロキシ組成物存在下でおこなったのちに、芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）を加えることがより好ましい。工程（Ａ）を、芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）の存在下でおこなうことがさらに好ましい。工程（Ａ）の後に、工程（Ｒ）を実施する場合は、アルコールのみを使用しても構わないが、その場合は工程（Ａ）の反応をおこなった後に芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）を加える。

ここに示した反応溶媒は、任意の量を使用することができるが、反応溶媒としてアルコールを使用する場合は、該有機第１アミンのアミノ基に対して、化学量論比で１倍より多く１００倍より少ない範囲で使用することができる。反応液の流動性を向上させ反応を効率よく進行させるためには、該有機第１アミンのアミノ基に対して過剰のアルコールを使用することが好ましいが、余りに多くのアルコールを使用すれば反応器が大きくなる等の弊害もあることから、より好ましくは、該有機第１アミンのアミノ基に対して、より好ましくは化学量論比で５倍より多く５０倍より少ない範囲、更に好ましくは８倍より多く２０倍より少ない範囲で使用することができる。

また、工程（Ａ）の反応溶媒として芳香族ヒドロキシ組成物を使用する場合は、該有機第１アミンのアミノ基に対して、化学量論比で１倍より多く１００倍より少ない範囲で使用することができる。反応液の流動性を向上させ反応を効率よく進行させるためには、該有機第１アミンのアミノ基に対して過剰のアルコールを使用することが好ましいが、余りに多くのアルコールを使

用すれば反応器が大きくなる等の弊害もあることから、より好ましくは、該有機第１アミンのアミノ基に対して、より好ましくは化学量論比で２倍より多く５０倍より少ない範囲、更に好ましくは３倍より多く２０倍より少ない範囲で使用することができる。

[0257] 上記式（４）で示したアルコールおよび式（２）で示した芳香族ヒドロキシ組成物から選ばれる化合物で表されるヒドロキシ化合物の中でも、生成するウレイド基を有する化合物の溶解性を考慮すると、芳香族ヒドロキシ化合物が好ましく使用される。例えば、日本国特公平２－４８５３９号公報には、ウレイド基を有する化合物がｎ－ブタノールに溶解しにくい旨の記述があるが、この点、芳香族ヒドロキシ化合物は、ウレイド基を有する化合物の溶解性に優れる場合が多い。さらに、芳香族ヒドロキシ化合物は、有機第１アミンと尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）との反応を促進するという効果をも奏する。このような効果を発現する機構については明らかではないが、一般的に、尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）は水素結合によって会合状態を取る傾向が大きいが、芳香族ヒドロキシ化合物は酸性のヒドロキシ基を有し、該ヒドロキシ基が尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）間の会合を抑制し、尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）の反応点（尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）のカルボニル基を構成する炭素と推定される）へのアミンの接近を容易にするためではないかと、本発明者らは推測している。

[0258] 反応溶媒として芳香族ヒドロキシ組成物を使用する場合は、芳香族ヒドロキシ化合物を単独で用いても構わないし、他の溶媒と混合して使用しても構わないが、芳香族ヒドロキシ化合物の使用量は上記した値の範囲で使用する。工程（Ａ）をアルコールの存在下でおこなったのちに、芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）を加える場合にも、上記の範囲で芳香族ヒドロキシ組成物を使用する。その際、工程（Ａ）の反応時に使用するアルコール量も、有機第１アミンに対して上記した芳香族ヒドロキシ化合物で示した化学量論比の

アルコールを使用する。工程（Ａ）で水を使用する場合は、芳香族ヒドロキシ組成物および／またはアルコールと共に使用することが好ましい。水のみを溶媒として用いても構わないが、工程（Ａ）終了後、水の除去が必要となる場合がある。工程（Ａ）で得られるウレイド基を有する化合物を用いて、ウレイド基を有する移送用および貯蔵用組成物とするために、上記で記載した量の芳香族ヒドロキシ化合物を加えると水相と有機相に分離したり、芳香族ヒドロキシ化合物やウレイド基を有する化合物が固化する場合がある。また、工程（Ａ）終了後に上記した量の芳香族ヒドロキシ化合物を加え、工程（Ｒ）や工程（Ｂ）を実施する際に、上記理由で均一な液を送液できなかったり、移送用のポンプや配管が詰まったりする場合がある。従って、工程（Ａ）で水のみを溶媒として使用する場合は、芳香族ヒドロキシ化合物を加える前、あるいは添加後に水を除去する。除去する量は、使用する化合物や組成にもよるが、除去後の反応液（あるいは混合液）中に、１０ｐｐｍ～１０ｗｔ％、好ましくは１０ｐｐｍ～５％、より好ましくは１０ｐｐｍ～２％の範囲となるまで除去する。除去する方法は公知の水を除去する方法が使用できる。例えば、減圧あるいは常圧で蒸留除去する方法、ゼオライト等の吸着剤を用いる方法、アセタール等の加水分解性化合物を添加して加水分解反応で除去する方法、Ｎ，Ｎ－ジシクロヘキシルカルボジイミドのような水と反応する化合物で除去する方法が好ましく使用できる。より好ましくは蒸留による方法である。工程（Ａ）で、芳香族ヒドロキシ組成物および／またはアルコールと共に水を溶媒として使用するする場合は、該反応中の水分量が、１０ｐｐｍ～１０ｗｔ％、好ましくは１０ｐｐｍ～５％、より好ましくは１０ｐｐｍ～２％の範囲で使用する。工程（Ａ）の反応は、驚くべきことに水の存在によって反応速度が向上するということを本発明者らは見出した。従って、反応中に水が共存することは好ましい方法である。この効果の詳細は解明されていないが、有機第１アミンの求核性を高める効果を、水が発現しているのではないかと推定している。

[0259] 当該反応を実施する際に使用する反応装置は、特に制限がなく、公知の反応

器が使用できる。例えば、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、蒸留塔、充填塔、薄膜蒸留器など、従来公知の反応器を適宜組み合わせて使用できる。好ましくは攪拌機を備えた槽型反応器である。反応器の材質にも特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にグラスライニングを施したものや、テフロン（登録商標）コーティングをおこなったものも使用できる。ＳＵＳ３０４やＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌなどが安価でもあり、好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計などの計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサーなどの公知のプロセス装置を付加してよく、加熱はスチーム、ヒーターなどの公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。必要に応じて工程を付加しても構わない。例えば、生成するアンモニアを除去する工程、有機第１アミンを精製する工程、尿素を芳香族ヒドロキシ化合物へ溶解する工程、芳香族ヒドロキシ化合物を溶解する工程、アルコールを分離する工程、芳香族ヒドロキシ化合物を分離および／または精製する工程、生成した反応液からウレイド基を有する化合物を精製する工程、副生成物等を焼却したり廃棄する工程など、当該業者、当該エンジニアが想定できる範囲の工程や装置を付加して構わない。

[0260] 工程（Ａ）で反応溶媒を使用した場合、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物を所望の組成に調整する際や、工程（Ｂ）や工程（Ｒ）をおこなう前に、工程（Ａ）の反応液から該反応溶媒を除去してもよいし、除去せずにそのまま上記調整や工程をおこなってもよい。特に、工程（Ａ）の反応溶媒として使用したヒドロキシ化合物を、工程（Ｂ）または工程（Ｒ）のヒドロキシ組成物の一部としてそのまま使用することは好ましくおこなわれる。

該工程（Ａ）において副生するアンモニアは、減圧または常圧で該反応器に具備する凝縮器に導入して、工程（Ａ）で使用したヒドロキシ組成物の一部または全部と、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物を凝縮し、アンモニアを気体として回収してよい。

[0261] 本実施の形態において、ウレイド基を有する化合物（詳しくは、Ｎ－置換されたウレイド基を有する化合物）と、少なくとも１種の式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロキシ組成物とから、エステル化反応、またはエステル化反応およびエステル交換反応させる工程を含む（即ち、工程（Ｂ）、または工程（Ｒ）および工程（Ｐ）を含む）工程をおこなうことによって、該ウレイド基を有する化合物と該芳香族ヒドロキシ組成物に由来する少なくとも１つのＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する（該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとは、カルバミン酸基（－ＮＨＣＯＯ－）の酸素原子が芳香族環に結合したＮ－置換カルバミン酸エステルを表す）方法は、付加的に工程（Ｃ）を実施する方法を含むと、下記の５つの態様が挙げられる。他にも本実施の形態を基に他の態様も可能となる場合もあり、下記５つの態様である制限はない。

[0262] ウレイド基を有する化合物から、または工程（Ａ）をおこなって、少なくとも１種のウレイド基を有する化合物（またはウレイド基を有する化合物を含む反応液）を得た後、

ルート１）工程（Ｂ）をおこなう方法

ルート２）工程（Ｂ）をおこない、工程（Ｃ）をおこなう方法

ルート３）工程（Ｒ）をおこない、工程（Ｐ）をおこなう方法

ルート４）工程（Ｒ）をおこない、工程（Ｐ）をおこない、工程（Ｃ）をおこなう方法

ルート５）工程（Ｒ）をおこない、工程（Ｃ）をおこない、工程（Ｐ）をおこなう方法

が挙げられる。

[0263] 工程（Ｂ）を含む方法は、上記したウレイド基を有する化合物（または、ウレイド基を有する化合物を含む反応液）と芳香族ヒドロキシ組成物とをエステル化反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る方法であり、工程（Ｒ）を含む方法は、ウレイド基を有する化合物とアルコールとからエステル化反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを得

、次いで工程（Ｐ）を含む工程で、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと芳香族ヒドロキシ組成物とをエステル交換反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る方法である。

上記したいずれの方法であっても、ウレイド基を有する化合物（を得た後に）と、芳香族ヒドロキシ組成物とからＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する方法である。

[0264] まず、ルート１）から説明する。

＜ルート１）＞

ルート１）は、工程（Ｂ）をおこなう方法である。

ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物とを反応させて、あるいは、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物からＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する方法である。

＜工程（Ｂ）＞

工程（Ｂ）：少なくとも１種のウレイド基を有する化合物と、芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）とを液相で反応させて、副生するアンモニアを気相部へ抜き出して、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る工程。（該反応とはエステル化反応である。）

[0265] 該少なくとも１種のウレイド基を有する化合物は、式（１）に示したウレイド基を有する化合物であれば、公知の方法で製造したウレイド基を有する化合物で構わない。好ましくは、工程（Ａ）で製造した少なくとも１種のウレイド基を有する化合物、工程（Ａ）で製造した少なくとも１種のウレイド基を有する化合物を含む反応液である。反応液とは、工程（Ａ）の反応を終了した液および／または工程（Ａ）の反応をアルコールまたは芳香族ヒドロキシ組成物存在下でおこなったのちに、芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）を加えた液を指し、少なくとも１種のウレイド基を有する化合物とヒドロキシ組成物を含む反応液を表す。あるいは、前記で説明したウレイド基を有

する化合物の移送用および貯蔵用組成物を、上記の工程（Ａ）で製造した少なくとも１種のウレイド基を有する化合物を含む反応液の代わりに使用しても構わないし、該方法も本実施の形態の1つの態様である。

[0266] 工程（Ｂ）は、工程（Ａ）で得た、ウレイド基を有する化合物と、芳香族ヒドロキシ組成物とをエステル化反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する工程であってもよく、好ましい態様である。図（２）は、該工程（Ｂ）を表す概念図である。

[0267] 本ルートで使用する有機第1アミンは、式（３）で示した有機第1アミンであり、本ルートの工程（Ａ）で得られるウレイド基を有する化合物は、該有機第1アミンに由来する式（１）で表されるウレイド基を有する化合物であり、本ルートの工程（Ｂ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、該ウレイド基を有する化合物に由来する式（４３）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルである。それぞれの具体的な化合物の例示は、前記した化合物の中にそれぞれ含まれている。

[0268] 先にも述べたように、工程（Ａ）で反応溶媒として使用したヒドロキシ組成物ａが、工程（Ｂ）のヒドロキシ組成物（即ち、工程（Ｂ）で使用する芳香族ヒドロキシ組成物を含む、式（４）で表されるアルコールおよび／または式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含む組成物）と同じ場合は、工程（Ａ）で得られる反応液を使用して、そのまま工程（Ｂ）をおこなうことができる。また、工程（Ａ）で反応溶媒として使用したヒドロキシ組成物ａと、工程（Ｂ）のヒドロキシ組成物とが異なる場合は、工程（Ａ）で得られる反応液に、新たに、ヒドロキシ化合物を加えて工程（Ｂ）をおこなってもよいし、工程（Ａ）で得られる反応液に、新たに、１種または複数種のヒドロキシ化合物を加え、続いて、工程（Ａ）の反応溶媒として使用したヒドロキシ組成物の一部または全部を分離してから工程（Ｂ）をおこなってもよいし、工程（Ａ）で反応溶媒として使用したヒドロキシ組成物の一部または全部を除去したのち、新たに、１種または複数種のヒドロキシ化合物を加えてから工程（Ｂ）をおこなってもよい。ここで新たに加えられるヒドロキ

シ化合物は、上記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物の少なくとも１種を含む芳香族ヒドロキシ組成物である。

[0269] これらの中でも、工程（Ｂ）で使用する芳香族ヒドロキシ組成物は、式（７）、式（３１）で示した芳香族ヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ組成物が好ましく、より好ましくは、活性な芳香族ヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ組成物を使用する場合であり、式（３２）、さらに好ましくは式（３８）を含む芳香族ヒドロキシ組成物のを使用して工程（Ｂ）を実施する。前記したように、ウレイド基を有する化合物を使用してアルコールと反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを製造する方法は、日本国特開平６－４１０４５号公報に開示されている。先に説明したように、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルは熱変性しやすく、ウレイレン基を有する化合物を生成しやすい。また、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを熱分解してイソシアネートを製造しようとすれば、熱分解温度が高くなり、また熱分解反応の逆反応も起こりやすい。本発明者らが検討した結果、ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ化合物を反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る場合には、熱変性が少なく、高収率でＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得ることができることを発見した。

[0270] 工程（Ａ）で使用した反応溶媒を分離する方法は、特に制限がなく、蒸留分離、膜分離、抽出分離等の公知の方法を使用することができるが、好ましくは蒸留分離である。工程（Ａ）をおこなった後に工程（Ｂ）を実施する場合は、工程（Ａ）を、芳香族ヒドロキシ組成物存在下でおこなうことが好ましい場合もあり、工程（Ａ）を、アルコールの非存在下、芳香族ヒドロキシ組成物存在下でおこなうことが好ましい場合もある。上記したように、ウレイド基を有する化合物を出発原料とした場合も、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルは熱変性しやすい場合が多い。本発明者らが検討した結果、工程（Ａ）でアルコールを使用し、微量のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルが工程（Ｂ）で生成しても、芳香族ヒドロキシ組成物存在下では、

該変性を著しく抑制できることを発見した。

[0271] アルコールの存在下で工程（Ｂ）を実施する場合は、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルと共に、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルが微量生成する場合もあるので、工程（Ｂ）実施前にアルコールを除去するか、工程（Ｂ）の実施時、同時にアルコールを除去しながらおこなうことが好ましい。Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルは、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに比較して、工程（Ｆ）実施時の熱分解温度が高い化合物であるので、なるべく工程（Ｂ）を含むルート（ルート１）およびルート２））では、工程（Ａ）でアルコールを使用せず（即ち、全工程にわたってアルコールを使用せず）、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルの生成量を抑えることが好ましい。

[0272] 工程（Ｂ）の、ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物との反応によってＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する反応条件は、反応させる化合物によっても異なるが、使用する芳香族ヒドロキシ組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物の量は、使用するウレイド基を有する化合物のウレイド基に対して化学量論比で１倍～５００倍の範囲である。１倍より少ない量では複雑に置換したカルボニル化合物や分子内にカルボニル結合を有する高分子量化合物が生成しやすくなるため、大過剰の芳香族ヒドロキシ化合物を使用することが好ましいが、反応器の大きさを考慮すれば、好ましくは１倍～１００倍の範囲、より好ましくは２倍～５０倍の範囲、さらに好ましくは、３～２０倍の範囲である。

反応温度は、使用する化合物にもよるが、１００℃～３５０℃の範囲が好ましい。１００℃より低い温度では、反応が遅かったり、反応がほとんど起こらなかったり、あるいは、複雑に置換したカルボニル化合物が増加したりするため好ましくない。一方、３５０℃よりも高い温度では、工程（Ａ）で残存するか、工程（Ｂ）の系中で生成する尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）が分解したり、ヒドロキシ組成物が脱水素変性したり、あるいは、生成物であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの分解反応

や変性反応等が生じやすくなるため、好ましくない。このような観点から、より好ましい温度は１２０℃～３２０℃の範囲、より好ましくは１４０℃～３００℃の範囲である。

上記したように、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを生成する反応は平衡反応であり、反応が原系に偏っているため、可能な限り、副生するアンモニアを系外に除去しながら反応をおこなうことが好ましい。好ましくは、反応液中のアンモニア濃度が１０００ｐｐｍ以下、より好ましくは３００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１００ｐｐｍ以下、最も好ましくは３０ｐｐｍ以下となるようにアンモニアを除去するする（反応液中とは、該工程（Ｂ）実施時の液相中という意味である）。その方法としては、反応蒸留法、不活性ガスによる方法、膜分離、吸着分離による方法などをおこなうことができる。例えば、該反応蒸留法とは、反応下で逐次生成するアンモニアを蒸留によって気体状で分離する方法である。アンモニアの蒸留効率を上げるために、芳香族ヒドロキシ化合物、溶媒またはヒドロキシ組成物の沸騰下でおこなうこともできる。また、不活性ガスによる方法とは、反応下で逐次生成するアンモニアを、気体状で不活性ガスに同伴させることによって反応系から分離する方法である。不活性ガスとしては、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガス、メタン、エタン、プロパン等を、単独で、あるいは混合して使用し、該不活性ガスを反応系中に導入する方法が好ましい。吸着分離する方法において使用される吸着剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、各種ゼオライト類、珪藻土類等の、当該反応が実施される温度条件下で使用可能な吸着剤が挙げられる。これらのアンモニアを系外に除去する方法は、単独で実施しても、複数種の方法を組み合わせて実施してもよい。

[0273] 該反応において、例えば、反応速度を高める目的で、触媒を使用することができる。このような触媒としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウムのメチラート、エチラート、ブチラート（各異性体）等の塩基性触媒、希土類元素、アンチモン、ビスマスの単体およびこれらの元素の酸化物、硫化物および塩類、ホウ素単体およびホウ素化合物、

周期律表の銅族、亜鉛族、アルミニウム族、炭素族、チタン族の金属およびこれらの金属酸化物および硫化物、周期律表の炭素を除く炭素族、チタン族、バナジウム族、クロム族元素の炭化物および窒化物が好ましく用いられる。触媒を使用する場合、その使用量は特に制限されないが、ウレイド基を有する化合物のウレイド基に対して化学量論比で０．０００１～１００倍の範囲で使用することができる。触媒を添加すれば、該触媒を除去する必要が生じる場合が多いので、好ましくは触媒を添加せずおこなう。

反応圧力は、反応系の組成、反応温度、アンモニアの除去方法、反応装置等によって異なるが、通常、０．０１Ｐａ～１０ＭＰａ（絶対圧）の範囲で実施されることが好ましく、工業的実施の容易性を考慮すると、０．１Ｐａ～５ＭＰａ（絶対圧）の範囲がより好ましく、気体のアンモニアを系外に除去することを考慮すると、０．１Ｐａ～１．５ＭＰａ（絶対圧）がさらに好ましい。

反応時間（連続反応の場合は滞留時間）は、反応系の組成、反応温度、アンモニアの除去方法、反応装置、反応圧力等によって異なるが、通常、０．０１～１００時間である。反応時間は、目的化合物であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル（場合によっては、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとの合計）の生成量によって決定することもできる。例えば、反応液をサンプリングして、該反応液中のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル（場合によっては、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルとの合計）の含有量を定量し、ウレイド基を有する化合物に対して１０％以上の収率で生成していることを確認したのち反応を停止してもよいし、該収率が９０％以上であることを確認したのち反応を停止してもよい。工程（Ｂ）で該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを含む反応液は、工程（Ｆ）で熱分解反応に付されてイソシアネートを得る。その際に、工程（Ｂ）でＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの含有量が低い（該収率が低い）と、イソシアネートの収量低下をもたらす場合がある。したがって、該収率は、好ましくは５０％以上、より好ましくは８０％以上、さらに

好ましくは９０％以上とする。

[0274] 当該反応において、必ずしも反応溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な溶媒、例えば、ペンタン（各異性体）、ヘキサン（各異性体）、ヘプタン（各異性体）、オクタン（各異性体）、ノナン（各異性体）、デカン（各異性体）などのアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン（各異性体）、エチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン（各異性体）、ジブチルベンゼン（各異性体）、ナフタレン等の芳香族炭化水素およびアルキル置換芳香族炭化水素類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン（各異性体）、ブロモベンゼン、ジブロモベンゼン（各異性体）、クロロナフタレン、ブロモナフタレン、ニトロベンゼン、ニトロナフタレン等のハロゲンまたはニトロ基によって置換された芳香族化合物類；ジフェニル、置換ジフェニル、ジフェニルメタン、ターフェニル、アントラセン、ジベンジルトルエン（各異性体）等の多環炭化水素化合物類；シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のエステル類；テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルフィド等のエーテル類およびチオエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；酢酸エチル、安息香酸エチル等のエステル化合物；ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類等を反応溶媒として好適に使用する。いうまでもなく、当該反応において過剰量使用するヒドロキシ組成物も、反応溶媒として好適に使用される。

[0275] 当該反応は、ヒドロキシ組成物、および尿素に由来するカルボニル基を有する化合物（Ｎ－無置換カルバミン酸エステル、ビウレット等、尿素が有していたカルボニル基を継承する化合物であって、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステルを除く化合物を指す）および、反応で副生するアンモニアとを含

有する気体相と、該反応をおこなう液相を含む系で実施する。該反応の多くは液相でおこなわれるが、反応条件によっては気相においても該反応がおこる場合もある。その際に、該反応がおこなわれる反応器中の液相容量含量は５０％以下が好ましい。長期間にわたって連続的に該反応を実施した場合に、運転条件（温度、圧力等）の変動により、ポリマー状の副生物を生じる場合があるが、反応器中の液相容量含量が多いと、このようなポリマー状の副生物の、反応器への付着・蓄積を回避することができる。しかしながら、余りに液相容量含量が多いと、副生するアンモニアの除去効率が悪化してＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの収率を低下させる場合があることから、気相に対する液相容量含量は、好ましくは５０％以下、より好ましくは３０％以下、さらに好ましくは２０％以下である（該液相容量含有量とは、槽型反応器の場合は反応槽部、塔型反応器の場合はフィード段より下の段（塔底部及びリボイラー部分を含まない）、薄膜蒸留器では、薄膜蒸留器容量に対する液相容量比を表す。）。

当該反応を実施する際に使用する反応装置は特に制限がなく、公知の反応器が使用できるが、槽型および／または塔型の反応器が好ましく使用される。凝縮器を具備した反応器が好ましい。

[0276] 上記したように、当該反応は、ヒドロキシ組成物、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物、および反応で副生するアンモニアとを含有する気体相と、該反応をおこなう液相とを含む系で、該反応がおこなわれる反応器中の液相容量含量は５０％以下の条件で実施することが好ましく、当該反応をおこなう反応器も、当該条件に合致するものが選択される。

具体的には、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、蒸留塔、充填塔、薄膜蒸留器等の、従来公知の反応器を適宜組み合わせて使用できる。

該反応器に具備される凝縮器の種類は特に制限がなく、公知の凝縮器が使用できる。例えば、多管円筒型凝縮器、二重管式凝縮器、単管式凝縮器、空冷式凝縮器等の従来公知の凝縮器を適宜組み合わせて使用することができる

。凝縮器は、該反応器の内部に具備されていても、該反応器の外部に具備されていて、該反応器と配管で接続されていてもよく、反応器や凝縮器の形式、凝縮液の取り扱い方法等を勘案して、様々な形態を採用される。

反応器および凝縮器の材質にも特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にグラスライニングを施したものや、テフロン（登録商標）コーティングをおこなったものも使用できる。ＳＵＳ３０４やＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌなどが安価でもあり、好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計などの計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサーなどの公知のプロセス装置を付加してよく、加熱はスチーム、ヒーターなどの公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。必要に応じて工程を付加しても構わない。例えば、ウレイド基を有する化合物を芳香族ヒドロキシ組成物へ溶解する工程、芳香族ヒドロキシ化合物を溶解する工程、アルコールを分離する工程、芳香族ヒドロキシ化合物を分離および／または精製する工程、生成した反応液からＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを精製する工程、副生成物等を焼却したり廃棄する工程など、当該業者、当該エンジニアが想定できる範囲の工程や装置を付加して構わない。

[0277] 工程（Ｂ）は、ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物とを、（凝縮器を具備した）反応器を用いて、液相で反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する工程である。該工程（Ｂ）において生成する、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物と、反応で副生するアンモニアとを含有する気体成分は、該気体成分を該反応器に具備する凝縮器に導入して、該芳香族ヒドロキシ組成物の一部または全部と、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物を凝縮し、アンモニアを気体として回収する。その際、該凝縮器より、気体として回収されるアンモニアに含有される、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物を特定量以下とする。すなわち、該アンモニアに含有される、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物に含まれるカルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）の数と、アンモニア分子の

比が１以下であり、好ましくは０．５以下である、より好ましくは０．１以下であり、さらに好ましくは０．０１以下である。該アンモニアに含有される、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物の量を特定の範囲とする理由は、該凝縮器より該アンモニアを移送するためのラインにおける固体成分の付着および蓄積を回避するためである。

[0278] アンモニアを移送するラインに付着および蓄積する固体成分の全てを同定することはできないが、本発明者らが検討した結果、その多くは、カルボニル基を有する化合物であることが判明した。このような固体成分の付着および蓄積を回避する方法として、アンモニアを移送するラインを加熱し、カルボニル基を有する化合物を分解する方法も考えられるが、本発明者らの検討では、単に加熱するだけでは、分解生成物（例えばイソシアン酸）が重合したり、該分解生成物が、他のカルボニル基を有する化合物と反応したりする場合が多く、固体成分の付着および蓄積を完全に回避することは難しかった。また、単にラインを加熱した場合は、特に、アンモニアを移送するラインの出口（大気等に接触する部分）で、該アンモニア中に含有されるカルボニル基を有する化合物やそれらの分解生成物が急激に冷やされて固化し、固体成分の付着および蓄積が著しくなる場合が多いことがわかった。本発明者らは、この課題について鋭意検討した結果、驚くべきことに、該アンモニアに含有される、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物を、上記した特定の量以下とすることで、固体成分の付着および蓄積の問題を解決できることを見出した。このような効果を奏するメカニズムは明らかではないが、本発明者らは、ラインへの付着や蓄積は、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物そのものや、該炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物の分解および／または重合生成物によって引き起こされると推測していて、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物に含まれるカルボニル基を特定の濃度以下とすることで、該炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物そのものの付着や、該化合物の分解および／または重合の反応速度が著しく低下するためであると考えている。

[0279] また、一方、該凝縮される芳香族ヒドロキシ組成物と尿素に由来するカルボニル基を有する化合物は、該凝縮される芳香族ヒドロキシ組成物が、該凝縮される尿素に由来するカルボニル基を有する化合物に対して化学量論比で１以上、好ましくは化学量論比で２以上、より好ましくは化学量論比で３以上となるようにする。このような範囲とする理由は、該凝縮器において凝縮される、芳香族ヒドロキシ組成物と尿素に由来するカルボニル基を有する化合物の混合物を均一の液体混合物とすることができるためである。これにより、該混合物の取り扱いが容易となるだけでなく、該凝縮器への固体成分の付着・蓄積等の問題の発生を回避できる。

[0280] さらに、工程（Ｂ）で、該凝縮器によって凝縮された、芳香族ヒドロキシ組成物と、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物との混合物は、反応器の内部に循環させて、工程（Ａ）の反応に再利用してもよい。その際、該混合物に含有されるアンモニア量は、５０００ｐｐｍ以下とすることが好ましく、より好ましくは３０００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは２０００ｐｐｍ以下である。

上述したように、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物として様々な化合物が回収されるが、これらの化合物の再利用に関して特に制限はない。

[0281] ＜ルート２）＞

ルート２）は、工程（Ｂ）をおこない、工程（Ｃ）をおこなう方法である。ルート２）は、ルート１）で示した方法の１態様でもある。

[0282] 本ルート２）の方法は、有機第１アミンが、下記式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンであり、工程（Ｂ）の後に下記工程（Ｃ）を実施し、工程（Ｂ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルから、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルがメチレン基（－CH_2－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る方法である。好ましくは、工程（Ａ）および／または工程（Ｂ）で使用する芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物が、

芳香族モノヒドロキシ化合物を使用する。

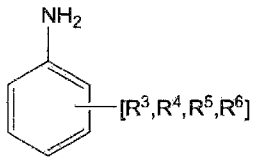
工程（Ｃ）：該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステルと、ホルムアルデヒドまたはメチレン化架橋剤とを反応させて、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステルに含まれる芳香族有機モノ第１アミンに由来する芳香族基をメチレン基（－ＣＨ$_{2}$－）で架橋し、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステルが該メチレン基（－ＣＨ$_{2}$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステルを得る工程。

[0283] 本ルート２）におけるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルとは、工程（Ａ）および／または工程（Ｂ）でアルコールを使用した場合に副生するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを示している。

[0284] 本ルートは、有機第１アミンが下記式で表される有機第１アミンを使用して、工程（Ａ）をおこない、該有機第１アミンに由来するウレイド基を有する化合物を得、次いで工程（Ｂ）をおこなって、該ウレイド基を有する化合物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得、ついで、工程（Ｃ）を実施する。即ち、本ルートで使用する有機第1アミンは、式（５）で示した有機第1アミンであり、本ルートの工程（Ａ）で得られるウレイド基を有する化合物は、該有機第1アミンに由来する式（４１）で表されるウレイド基を有する化合物であり、具体的には式（１４８）で表されるウレイド基を有する化合物であり、本ルートの工程（Ｂ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、該ウレイド基を有する化合物に由来する式（４３）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルであり、より具体的には下記式（１４９）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルである。それぞれの具体的な化合物の例示は、前記した化合物の中にそれぞれ含まれている。

[0285]

[化57]



（５）

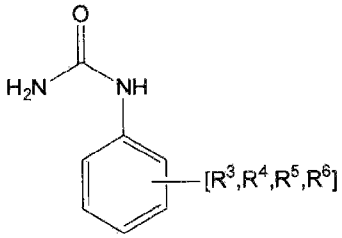
[0286] （式中；

式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンのＮＨ$_2$基のオルト位および／またはパラ位の少なくとも１箇所は非置換であり、Ｒ^{3}からＲ^{6}基はそれぞれ環の芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、Ｒ^{3}からＲ^{6}基は各々独立に芳香環を置換してもよいし、また、Ｒ^{3}からＲ^{6}基基同士が結合して芳香環とともに環を形成してもよく、Ｒ^{3}からＲ^{6}基は、水素原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基からなる群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基であり、Ｒ^{3}からＲ^{6}基の炭素数は０から７の範囲の整数個であり、式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンを構成する合計炭素数は６から１３の整数個で構成される。）

[0287] この場合、工程（Ａ）で得られるウレイド基を有する化合物は、少なくとも１種の下記式（１４８）で表されるウレイド基を有する化合物である。また、下記式（１４８）のＲ^3、Ｒ^4、Ｒ^5、Ｒ^{6}基は、上記した式（５）で示す有機第１アミンのＲ^3、Ｒ^4、Ｒ^5、Ｒ^{6}基から選ばれる基であり、式（５）で示す有機第１アミンのアミノ基（－ＮＨ$_2$基）が、ウレイド基（－ＮＨ－ＣＯ－ＮＨ$_2$）となった化合物である。

[0288]

[化58]



（１４８）

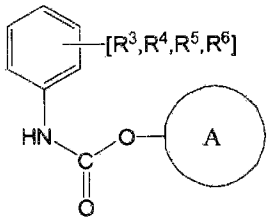
[0289] （式中；

式（１４８）で表されるＮ－置換芳香族有機モノ尿素のウレイド基のオルト位および／またはパラ位の少なくとも１箇所は非置換であり、Ｒ[3]からＲ[6]基はそれぞれ環の芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、Ｒ[3]からＲ[6]基は各々独立に芳香環を置換してもよいし、また、Ｒ[3]からＲ[6]基同士が結合して芳香環とともに環を形成してもよく、Ｒ[3]からＲ[6]基は、水素原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基からなる群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基であり、Ｒ[3]からＲ[6]基は炭素数０から７の整数の範囲の基であり、式（１４８）で表されるＮ－置換芳香族有機モノ尿素を構成するウレイド基（－ＮＨ－ＣＯ－ＮＨ$_2$）を除いた合計炭素数は６から１３で構成される。）

[0290] この場合、工程（Ｂ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、少なくとも１種の下記式（１４９）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルである。また、下記式（１４９）のＲ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[6]基は、上記した式（５）で示す有機第１アミンのＲ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[6]基から選ばれる基であり、式（１４８）で示すウレイド基を有する化合物のウレイド基（－ＮＨ－ＣＯ－ＮＨ$_2$）が、カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル基となった化合物である。

[0291]

[化59]



（１４９）

[0292] （式中；

Ｒ[3]からＲ[6]基は上記で示した基である。）

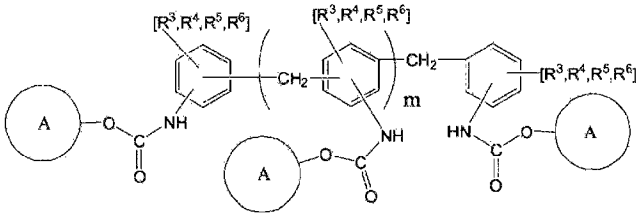
[0293] 本ルートの工程（Ａ）および（Ｂ）は、使用する有機第１アミンが式（５）であり、本ルートの工程（Ａ）および工程（Ｂ）は、ルート１の工程（Ａ）および工程（Ｂ）の条件で実施する。

[0294] 工程（Ｃ）は、工程（Ｂ）で得られる少なくとも１種のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル（を含む反応液）を、メチレン基（－ＣＨ$_2$－）で架橋し、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ[2]またはアリール）エステルがメチレン基（－ＣＨ$_2$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ[2]またはアリール）エステルを得る工程である。工程（Ｃ）をおこなうことにより、少なくとも１種の下記式（１５０）で示す、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルが該メチレン基（－ＣＨ$_2$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る。ここで、ルート２）を実施する際には、上記したように、工程（Ａ）および／または工程（Ｂ）で使用する芳香族ヒドロキシ化合物として、芳香族モノヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ組成物を使用することが好ましい（即ち、式（２）で示した芳香族ヒドロキシ化合物のｂ＝１である芳香族ヒドロキシ化合物である。）。多価の芳香族ヒドロキシ化合物を用いても構わないが、その際には、所望以外の場所で架橋がおこる場合がある。下記式（１５０）では、上記した芳香族モノヒドロキシ化合物を用いた場合の（即ち、ｂ＝１の場合）で、下記式の環Ａには、他の芳香族ヒドロキシ基お

よびアルコール性ヒドロキシ基を有しない。芳香族モノヒドロキシ化合物としては、前記式（３１）で示した芳香族ヒドロキシ化合物が好ましく、より好ましくは、式（３８）で示した活性な芳香族ヒドロキシ化合物を用いる場合であり、さらに好ましくは、式（３８）で示した活性な芳香族ヒドロキシ化合物の中でも、該R^{26}、R^{27}基が水素原子であり、他の置換基が鎖状および／または環状の飽和アルキル基である芳香族モノヒドロキシ化合物の場合、またはナフトール（各異性体）、フェノキシフェノール（各異性体）、ジフェノキシーフェノール（各異性体）であって、ヒドロキシ基のオルト位またはパラ位が無置換であるナフトール（各異性体）、フェノキシフェノール（各異性体）、ジフェノキシーフェノール（各異性体）である。

[0295] 式（１５０）では、ｍ＝０から６の整数である化合物を示すが、この数値は、反応させるメチレン化架橋剤（後で説明する。しばしばメチレン化剤とも表記する）の使用量および反応率によって調節できる。

[0296] [化60]



（１５０）

[0297] （式中：

R^1は、上記で定義した、有機第1アミンに由来する基を表し、

環Ａは、上記で定義した芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物に由来する基であって、該芳香族ヒドロキシ化合物から、芳香族炭化水素環に直接結合しているヒドロキシル基のうち、１つの水素原子を除いた残基を表し、

R^3からR^6基は上記で定義した基を表し、

ｍは０から６の整数である。）

[0298] 上記式（１４９）で示したＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエ

ステル）は、そのまま熱分解反応に付してモノイソシアネートを製造することもできるが、一般的なイソシアネートの用途が塗料用途やポリウレタン用途であることを考えると、イソシアネートは多官能のイソシアネートであることが好ましい。したがって、上記工程（Ｃ）によって、該Ｎ－置換カルバミン酸モノ（アリールエステル）を予め多量体化しておいたのちに、該多量体を熱分解反応に付して多官能のイソシアネートを得る方法をおこなうことができる。上記したＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）とは、分子内に１つのカルバミン酸－Ｏ－アリールエステル基を有するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを表す。

[0299] 以下、該工程（Ｃ）について説明する。以下、ルート２）の工程（Ｂ）で得るＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルをしばしばＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）またはＮ－置換カルバミン酸モノアリールエステルと表記する。

該工程（Ｃ）は、公知の方法（例えば、ドイツ連邦共和国特許第１０４２８９１号明細書参照）をおこなうことができる。

工程（Ｃ）実施の前に、工程（Ｂ）で使用した芳香族ヒドロキシ組成物を、得られた該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを含む反応液から分離する。芳香族ヒドロキシ化合物存在下で工程（Ｃ）をおこなっても構わないが、その際、該芳香族ヒドロキシ化合物もメチレン化架橋剤で架橋し、ポリ芳香族ヒドロキシ化合物などの副生物が生成する場合もあったり、メチレン化架橋剤の使用量が多くなる場合もあるので、好ましくは芳香族ヒドロキシ化合物を分離する。分離の方法は、公知の方法が使用でき、使用する化合物によって異なるが、蒸留による方法や、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルと芳香族ヒドロキシ化合物の溶解度差を使用して抽出分離する方法や、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルまたは芳香族ヒドロキシ化合物の一方を固化させて濾過による方法が使用できる。これらの方法は、使用する化合物それぞれの物性に依存するため、具体的には示さないが、当業者の知識の範囲で方法や条件等は十分選択可能である。

[0300] 工程（Ｃ）を実施する際、上記分離操作後の芳香族ヒドロキシ化合物の量は、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに対して、化学量論量で１倍以下、好ましくは０．５倍、より好ましくは０．１倍の芳香族ヒドロキシ化合物が存在するまで除去する。この際に、後で説明する工程（Ｃ）で使用する溶媒存在下で除去しても構わない。

[0301] 該工程（Ｃ）で好ましく使用されるメチレン化架橋剤は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、炭素数１～６の低級アルキル基を有するジアルコキシメタン（例えば、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、ジプロポキシメタン、ジペンタノキシメタン、ジヘキシロキシメタン）、ジアセトキシメタン、ジプロピオキシメタン等の低級カルボキシル基を有するジアシルオキシメタン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。これらのメチレン化剤の中でも、工業的に実施する場合や、該メチレン化架橋剤の取り扱いの容易性を考慮すると、特に好ましいものは、ホルムアルデヒドの水溶液である。

[0302] 該工程（Ｃ）の反応を実施するにあたり、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）と、メチレン化架橋剤との比は、特に制限はないが、メチレン化架橋剤に対して該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノアリールエステルを、化学量論比で２～２０倍で使用することが好ましい。Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノアリールエステルの使用量が多いほど多核体（ここでいう多核体とは、３つ以上の芳香族環（有機第１アミンに由来する芳香族環）がメチレン架橋構造によって結合しているＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを指す。すなわち、上記式（１５０）においてｍが１以上の整数である化合物である。）の生成が抑制されるが、一方で、余りに多くのＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノアリールエステルを使用すると、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）の残存量が増加する場合が多い。したがって、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノアリールエステルの使用量は、メチレン化架橋剤に対する化学量論比で、より好ましくは３～

１５倍の範囲、さらに好ましくは５～１０倍の範囲である。

[0303] 該縮合反応において、触媒として酸触媒を使用することが好ましい。該酸触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸などの有機酸を挙げることができる。また、臭化水素酸、過塩素酸、クロルスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの超強酸とよばれている酸も有効である。また、カルボキシル基やスルホン酸基などの酸性基を有するイオン交換樹脂、ルイス酸と称される酸、たとえば、三フッ化ホウ酸、塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化チタンなども有効である。

これらの酸の使用量は、上記の、無機酸、有機酸、超強酸などのプロトン酸の場合は、原料のＮ－置換カルバミン酸エステルに対して、化学量論比で０．００１～１０の範囲、好ましくは０．０１～５の範囲である。また、これらの酸が水溶液として使用される場合は、反応系内の水に対して１０～９５ｗｔ％の範囲、好ましくは２０～８０ｗｔ％の範囲の濃度で使用することができる。１０ｗｔ％より低い濃度では、該縮合反応の反応速度が極めて遅くなり、また９５ｗｔ％よりも高濃度では、原料の加水分解などの好ましくない副反応が生起する場合がある。

[0304] 縮合反応は、無溶媒または溶媒の存在下で実施することができる。好ましく使用される溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ヘキサデカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの、直鎖状、分岐鎖状、環状の炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、およびそれらの、アルキル、ハロゲン、ニトロ基置換体；クロロホルム、メチレンクロリド、四塩化炭素、ジクロルエタン、トリクロルエタン、テトラクロルエタンなどのハロゲン化炭化水素；酢酸メチル、酢酸エチル等の脂肪族アルキルエステル；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類が挙げられる。また、チオアセタール、アセタールまたはアシラールは、反応条件下で遊離ホルムアルデヒドを生成せず、かつ、反応で副生する水と反応して実

質的に水を生成しないことから好ましく使用される。特に、アセタールおよびアシラールの使用は好ましい。また、上記した酸自体も溶剤として好ましく使用される。これらの溶媒は、単独で用いてもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。

[0305] これらの溶媒は、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノアリールエステルに対して、重量比で０．１～１００倍の範囲、好ましくは０．２～５０倍の範囲で使用することができる。

反応温度は、好ましくは１０℃～１６０℃、より好ましくは２０～１４０℃、さらに好ましくは５０℃～１２０℃である。反応速度を上げて反応を速やかに完結させるためには高温で実施すつ方が有利であるが、余りに高温では加水分解などの好ましくない副反応が生起する場合がある。

反応時間は、反応方法、使用する化合物、反応条件によって異なるが、１分～２０時間の範囲で実施することができる。また、反応液をサンプリングし、例えば、液体クロマトグラフィー等の公知の分析方法を用いて、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノアリールエステルの減少量がある水準に達した時点で反応を停止してもよいし、あるいは、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー等の公知の分析方法を用いて、生成物であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの平均分子量がある水準に達した時点で反応を停止してもよい。

[0306] 以上の方法によって得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、上記式（１５０）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルである。これらのＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルのうち、取り扱い容易性、特に溶液粘度等を考慮すると、上記した化合物のうち、ｍが０である化合物が好ましいが、３核体およびそれ以上の多核体（すなわち、上記式（１５０）で、ｍが１以上の化合物）を含んでいても、本実施の形態の趣旨に反しない限りは、なんら問題ない。

[0307] 工程（Ｃ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、好ましく工程（Ｆ）に使用される。

工程（Ｃ）の反応液より、該反応液に残留している化合物（工程（Ｃ）で使用した、メチレン化剤、反応溶媒、触媒等）を除去してもよい。除去する方法は、公知の方法を用いることができ、膜分離、蒸留分離、晶析等の方法を使用できるが、好ましくは、蒸留分離である。蒸留分離によって、工程（Ｃ）の反応液に残留している化合物を除去する場合は、該工程（Ｃ）の反応液に、次の工程（工程（Ｆ））で使用する芳香族ヒドロキシ組成物を添加して混合液としたのち、該混合液より、工程（Ｃ）の反応液に残留している化合物（工程（Ｃ）で使用した、メチレン化剤、反応溶媒、触媒等）を蒸留分離すれば、Ｎ－置換カルバミン酸エステルを析出させることなく蒸留分離を実施でき、好ましい方法である。

[0308] 工程（Ｃ）では、酸を使用することから、反応器および凝縮器の材質については注意を払う必要があるが、工程（Ｃ）で使用する化合物によって腐食等の問題が生じない限りは特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にグラスライニングを施したものや、テフロン（登録商標）コーティングをおこなったものも使用できる。必要に応じて、流量計、温度計などの計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサーなどの公知のプロセス装置を付加してよく、加熱はスチーム、ヒーターなどの公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。必要に応じて工程を付加することもでき、当該業者、当該エンジニアが想定できる範囲の工程や装置を付加してもよい。

[0309] ＜ルート３）＞

ルート３）は、工程（Ｒ）をおこない、工程（Ｐ）をおこなう方法を含むルートである。

まず、ウレイド基を有する化合物を用いて工程（Ｒ）でＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルを得、ついで、工程（Ｐ）で該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルと芳香族ヒドロキシ組成物とを反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得るルートである。あるいは、工程（Ａ）

でウレイド基を有する化合物（を含む反応液）を得、該ウレイド基を有する化合物（を含む反応液）を用いて、工程（Ｒ）、次いで工程（Ｐ）をおこない、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得るルートである。

[0310] ＜工程（Ｒ）＞　Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル製造工程

工程（Ｒ）は、ウレイド基を有する化合物とアルコールとを反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを製造する工程である。あるいは工程（Ａ）で得た、ウレイド基を有する化合物（を含む反応液）と、アルコールとを反応（エステル化反応）させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを製造する工程である。

[0311] 図３は、該工程（Ｒ）を表す概念図である。

本ルートの工程（Ａ）で得られるウレイド基を有する化合物は、該有機第1アミンに由来する式（１）で表されるウレイド基を有する化合物であり、本ルートの工程（Ｒ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルは、該ウレイド基を有する化合物およびアルコールに由来する式（４９）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルであり、本ルートの工程（Ｐ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、該ウＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと芳香族ヒドロキシ組成物に由来する式（４３）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルである。

[0312] 先にも述べたように、工程（Ａ）で反応溶媒として使用したヒドロキシ組成物ａが、工程（Ｒ）のヒドロキシ組成物（即ち、工程（Ｒ）で使用する式（４）で表されるアルコールを含む、式（４）で表されるアルコールおよび／または式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含む組成物）と同じ場合は、工程（Ａ）で得られる反応液を使用して、そのまま工程（Ｒ）をおこなうことができる。また、工程（Ａ）で反応溶媒として使用したヒドロキシ組成物ａと、工程（Ｒ）のヒドロキシ組成物とが異なる場合は、工程（Ａ）で得られる反応液に、新たに、ヒドロキシ化合物（式（４）で表されるアルコールおよび／または式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物）を加えて工程（Ｒ）をおこなってもよいし、工程（Ａ）で得られる反応液に、新

たに、１種または複数種のヒドロキシ化合物を加え、続いて、工程（Ａ）の反応溶媒として使用したヒドロキシ組成物の一部または全部を分離してから工程（Ｒ）をおこなってもよいし、工程（Ａ）で反応溶媒として使用したヒドロキシ組成物の一部または全部を除去したのち、新たに、１種または複数種のヒドロキシ化合物を加えてから工程（Ｒ）をおこなってもよい。ここで新たに加えられるヒドロキシ化合物は、上記式（４）で表されるアルコールおよび／または芳香族ヒドロキシ組成物である。工程（Ａ）で使用した反応溶媒を分離する方法は、特に制限がなく、蒸留分離、膜分離、抽出分離等の公知の方法を使用することができ、好ましくは蒸留分離である。工程（Ａ）をおこなった後に工程（Ｒ）を実施する場合は、工程（Ａ）を、アルコール存在下でおこなうことが好ましい場合もあり、工程（Ａ）を、芳香族ヒドロキシ化合物の非存在下、アルコール存在下でおこなうことが好ましい場合もある。芳香族ヒドロキシ化合物の存在下で工程（Ｒ）を実施する場合は、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルと共に、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルが微量生成する場合もあるが、本実施の形態であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する方法では、工程（Ｒ）の後に、後で説明する工程（Ｐ）を実施して該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルをＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとするため、全く支障はない。

[0313] 前記したように、ウレイド基を有する化合物を使用してアルコールと反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを製造する方法は、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルを熱分解して相当するイソシアネートとアルコールを得る目的に合わせた方法が、日本国特開平６－４１０４５号公報に開示されている。先に説明したように、該方法はウレイド基を有する化合物を得る際に副生成物が生じやすく、またＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルが同時に多量に生成する範囲を含んでおり、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルは熱変性しやすく、ウレイレン基を有する化合物を生成しやすい。また、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アル

キルエステルを熱分解してイソシアネートを製造しようとすれば、熱分解温度が高くなり、また熱分解反応の逆反応も起こりやすく、熱分解反応器の閉塞を起こしやすい。本発明者らが検討した結果、ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ化合物を反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る場合には、熱変性が少なく、高収率でＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得ることができることを発見した。

[0314] 一方で、ウレイド基を有する化合物とアルコールとからＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを得る場合にも、ウレイレン基を有する化合物など、副生成物が生成する場合が多いが、ウレイド基を有する化合物とアルコールとからＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを得る際に、芳香族ヒドロキシ化合物が存在していれば、該副生成物が著しく抑制できることを発見した。これは、該ウレイド基を有する化合物の会合を芳香族ヒドロキシ化合物が抑制し、副反応を阻害していると考えているが、このような知見は従来にはなく、本発明者らが初めて発見した効果である。従って、場合によるが、本工程（Ｒ）を実施する際にも芳香族ヒドロキシ組成物または芳香族ヒドロキシ化合物の存在下、工程（Ｒ）を実施することが好ましい。その場合、芳香族ヒドロキシ組成物または芳香族ヒドロキシ化合物は、式（２）で示す芳香族ヒドロキシ化合物から選択する。好ましくは式（７）で示す芳香族ヒドロキシ化合物であり、より好ましくは式（３１）で示した芳香族ヒドロキシ化合物である。後で複数種の芳香族ヒドロキシ化合物を使用する好ましい方法を説明するが、そこで説明する基準に沿って選択することは好ましい方法である。

[0315] 工程（Ｒ）の、ウレイド基を有する化合物とアルコールとの反応によってＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを製造する反応条件は、反応させる化合物によっても異なるが、アルコールの量は、使用するウレイド基を有する化合物のウレイド基に対して化学量論比で１倍～５００倍の範囲である。１倍より少ない量では複雑に置換したカルボニル化合物や分子内にカルボニル結合を有する高分子量化合物が生成しやすくなるため、大過剰のアルコール

を使用することが好ましいが、反応器の大きさを考慮すれば、好ましくは１倍～１００倍の範囲、より好ましくは５倍～５０倍の範囲、さらに好ましくは、８～２０倍の範囲である。

反応温度は、使用する化合物にもよるが、１００℃～３５０℃の範囲が好ましい。１００℃より低い温度では、反応が遅かったり、反応がほとんど起こらなかったり、あるいは、複雑に置換したカルボニル化合物が増加したりするため好ましくない。一方、３５０℃よりも高い温度では、工程（Ａ）で残存するか、工程（Ｒ）の系中で生成する尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）が分解したり、ヒドロキシ組成物が脱水素変性したり、あるいは、生成物であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルの分解反応や変性反応等が生じやすくなるため、好ましくない。このような観点から、より好ましい温度は１２０℃～３２０℃の範囲、さらに好ましくは１４０℃～３００℃の範囲である。

上記したように、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを生成する反応は平衡反応であり、反応が原系に偏っているため、可能な限り、副生するアンモニアを系外に除去しながら反応をおこなうことが好ましい。好ましくは、反応液中のアンモニア濃度が１０００ｐｐｍ以下、より好ましくは３００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１００ｐｐｍ以下、最も好ましくは３０ｐｐｍ以下となるようにアンモニアを除去する（反応液中とは、該工程（Ｒ）実施時の液相中という意味である）。その方法としては、反応蒸留法、不活性ガスによる方法、膜分離、吸着分離による方法などをおこなうことができる。例えば、該反応蒸留法とは、反応下で逐次生成するアンモニアを蒸留によって気体状で分離する方法である。アンモニアの蒸留効率を上げるために、アルコール、溶媒またはヒドロキシ組成物の沸騰下でおこなうこともできる。また、不活性ガスによる方法とは、反応下で逐次生成するアンモニアを、気体状で不活性ガスに同伴させることによって反応系から分離する方法である。不活性ガスとしては、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガス、メタン、エタン、プロパン等を、単独で、あるいは混合して使用し、該不活

性ガスを反応系中に導入する方法が好ましい。吸着分離する方法において使用される吸着剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、各種ゼオライト類、珪藻土類等の、当該反応が実施される温度条件下で使用可能な吸着剤が挙げられる。これらのアンモニアを系外に除去する方法は、単独で実施しても、複数種の方法を組み合わせて実施してもよい。

[0316] 該反応において、例えば、反応速度を高める目的で、触媒を使用することができる。このような触媒としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウムのメチラート、エチラート、ブチラート（各異性体）等の塩基性触媒、希土類元素、アンチモン、ビスマスの単体およびこれらの元素の酸化物、硫化物および塩類、ホウ素単体およびホウ素化合物、周期律表の銅族、亜鉛族、アルミニウム族、炭素族、チタン族の金属およびこれらの金属酸化物および硫化物、周期律表の炭素を除く炭素族、チタン族、バナジウム族、クロム族元素の炭化物および窒化物が好ましく用いられる。触媒を使用する場合、その使用量は特に制限されないが、ウレイド基を有する化合物のウレイド基に対して化学量論比で０．０００１～１００倍の範囲で使用することができる。触媒を添加すれば、該触媒を除去する必要が生じる場合が多いので、好ましくは触媒を添加せずおこなう。

反応圧力は、反応系の組成、反応温度、アンモニアの除去方法、反応装置等によって異なるが、通常、０．０１Ｐａ～１０ＭＰａ（絶対圧）の範囲で実施されることが好ましく、工業的実施の容易性を考慮すると、０．１Ｐａ～５ＭＰａ（絶対圧）の範囲がより好ましく、気体のアンモニアを系外に除去することを考慮すると、０．１Ｐａ～１．５ＭＰａ（絶対圧）がさらに好ましい。

反応時間（連続反応の場合は滞留時間）は、反応系の組成、反応温度、アンモニアの除去方法、反応装置、反応圧力等によって異なるが、通常、０．０１～１００時間である。反応時間は、目的化合物であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステル（場合によっては、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとの合計）の生成量によって決定することもできる。例えば、反

応液をサンプリングして、該反応液中のＮ－置換カルバミン酸エステル（場合によっては、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとの合計）の含有量を定量し、ウレイド基を有する化合物に対して１０％以上の収率で生成していることを確認したのち反応を停止してもよいし、該収率が９０％以上であることを確認したのち反応を停止してもよい。工程（Ｒ）で得られる該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを含む反応液は、後で工程（Ｐ）を含む工程でＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに変換され、さらに工程（Ｆ）でイソシアネートを得る。その際に、工程（Ｒ）でＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルの含有量が低い（該収率が低い）と、イソシアネートの収量低下をもたらす場合がある。したがって、該収率は、好ましくは５０％以上、より好ましくは８０％以上、さらに好ましくは９０％以上とする。

[0317] 当該反応において、必ずしも反応溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な溶媒、例えば、ペンタン（各異性体）、ヘキサン（各異性体）、ヘプタン（各異性体）、オクタン（各異性体）、ノナン（各異性体）、デカン（各異性体）などのアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン（各異性体）、エチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン（各異性体）、ジブチルベンゼン（各異性体）、ナフタレン等の芳香族炭化水素およびアルキル置換芳香族炭化水素類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン（各異性体）、ブロモベンゼン、ジブロモベンゼン（各異性体）、クロロナフタレン、ブロモナフタレン、ニトロベンゼン、ニトロナフタレン等のハロゲンまたはニトロ基によって置換された芳香族化合物類；ジフェニル、置換ジフェニル、ジフェニルメタン、ターフェニル、アントラセン、ジベンジルトルエン（各異性体）等の多環炭化水素化合物類；シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のエステル類；テト

ラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルフィド等のエーテル類およびチオエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；酢酸エチル、安息香酸エチル等のエステル化合物；ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類等を反応溶媒として好適に使用する。いうまでもなく、当該反応において過剰量使用するヒドロキシ組成物も、反応溶媒として好適に使用される。

[0318] 当該反応は、ヒドロキシ組成物および、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物（Ｎ－無置換カルバミン酸エステル、ビウレット等、尿素が有していたカルボニル基を継承する化合物であって、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステルを除く化合物を指す）、および反応で副生するアンモニアとを含有する気体相と、該反応をおこなう液相とを含む系で実施する。該反応の多くは液相でおこなわれるが、反応条件によっては気相においても該反応がおこる場合もある。その際に、該反応がおこなわれる反応器中の液相容量含量は５０％以下が好ましい。長期間にわたって連続的に該反応を実施した場合に、運転条件（温度、圧力等）の変動により、ポリマー状の副生物を生じる場合があるが、反応器中の液相容量含量が多いと、このようなポリマー状の副生物の、反応器への付着・蓄積を回避することができる。しかしながら、余りに液相容量含量が多いと、副生するアンモニアの除去効率が悪化してＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル（場合によっては、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとの合計）の収率を低下させる場合があることから、気相に対する液相容量含量は、好ましくは５０％以下、より好ましくは３０％以下、さらに好ましくは２０％以下である（該液相容量含有量とは、槽型反応器の場合は反応槽部、塔型反応器の場合はフィード段より下の段（塔底部及びリボイラー部分を含まない）、薄膜蒸留器では、薄膜蒸留器容量に対する液相容量比を表す。）

[0319] 当該反応を実施する際に使用する反応装置は特に制限がなく、公知の反応器が使用できるが、槽型および／または塔型の反応器が好ましく使用される。

凝縮器を具備した反応器が好ましい。

[0320] 上記したように、当該反応は、ヒドロキシ組成物、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物、および反応で副生するアンモニアとを含有する気体相と、該反応をおこなう液相とを含む系で、該反応がおこなわれる反応器中の液相容量含量は５０％以下の条件で実施することが好ましく、当該反応をおこなう反応器も、当該条件に合致するものが選択される。

具体的には、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、蒸留塔、充填塔、薄膜蒸留器等の、従来公知の反応器を適宜組み合わせて使用できる。

該反応器に具備される凝縮器の種類は特に制限がなく、公知の凝縮器が使用できる。例えば、多管円筒型凝縮器、二重管式凝縮器、単管式凝縮器、空冷式凝縮器等の従来公知の凝縮器を適宜組み合わせて使用することができる。凝縮器は、該反応器の内部に具備されていても、該反応器の外部に具備されていて、該反応器と配管で接続されていてもよく、反応器や凝縮器の形式、凝縮液の取り扱い方法等を勘案して、様々な形態を採用される。

反応器および凝縮器の材質にも特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にグラスライニングを施したものや、テフロン（登録商標）コーティングをおこなったものも使用できる。ＳＵＳ３０４やＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌなどが安価でもあり、好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計などの計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサーなどの公知のプロセス装置を付加してよく、加熱はスチーム、ヒーターなどの公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。必要に応じて工程を付加しても構わない。例えば、ウレイド基を有する化合物を芳香族ヒドロキシ組成物へ溶解する工程、芳香族ヒドロキシ化合物を溶解する工程、アルコールを分離する工程、芳香族ヒドロキシ化合物を分離および／または精製する工程、生成した反応液からＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを精製する工程、副生成物等を焼却したり廃棄する工程など、当該業者、当該

エンジニアが想定できる範囲の工程や装置を付加して構わない。

[0321] 工程（Ｒ）は、ウレイド基を有する化合物とアルコールとを、（凝縮器を具備した）反応器を用いて、液相で反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルを製造する工程である。該工程（Ｒ）において生成する、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物と、反応で副生するアンモニアとを含有する気体成分は、該気体成分を該反応器に具備する凝縮器に導入して、該アルコールの一部または全部と、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物を凝縮し、アンモニアを気体として回収する。

その際、該凝縮器より、気体として回収されるアンモニアに含有される、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物を特定量以下とする。すなわち、該アンモニアに含有される、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物に含まれるカルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）の数と、アンモニア分子の比が１以下であり、好ましくは０．５以下である、より好ましくは０．１以下であり、さらに好ましくは０．０１以下である。該アンモニアに含有される、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物の量を特定の範囲とする理由は、該凝縮器より該アンモニアを移送するためのラインにおける固体成分の付着および蓄積を回避するためである。

[0322] アンモニアを移送するラインに付着および蓄積する固体成分の全てを同定することはできないが、本発明者らが検討した結果、その多くは、カルボニル基を有する化合物であることが判明した。このような固体成分の付着および蓄積を回避する方法として、アンモニアを移送するラインを加熱し、カルボニル基を有する化合物を分解する方法も考えられるが、本発明者らの検討では、単に加熱するだけでは、分解生成物（例えばイソシアン酸）が重合したり、該分解生成物が、他のカルボニル基を有する化合物と反応したりする場合が多く、固体成分の付着および蓄積を完全に回避することは難しかった。また、単にラインを加熱した場合は、特に、アンモニアを移送するラインの出口（大気等に接触する部分）で、該アンモニア中に含有されるカルボニル基を有する化合物やそれらの分解生成物が急激に冷やされて固化し、固体成

分の付着および蓄積が著しくなる場合が多いことがわかった。本発明者らは、この課題について鋭意検討した結果、驚くべきことに、該アンモニアに含有される、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物を、上記した特定の量以下とすることで、固体成分の付着および蓄積の問題を解決できることを見出した。このような効果を奏するメカニズムは明らかではないが、本発明者らは、ラインへの付着や蓄積は、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物そのものや、該炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物の分解および／または重合生成物によって引き起こされると推測していて、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物に含まれるカルボニル基を特定の濃度以下とすることで、該炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物そのものの付着や、該化合物の分解および／または重合の反応速度が著しく低下するためであると考えている。

[0323] また、一方、該凝縮されるヒドロキシ組成物と尿素に由来するカルボニル基を有する化合物は、該凝縮されるヒドロキシ組成物が、該凝縮される尿素に由来するカルボニル基を有する化合物に対して化学量論比で１以上、好ましくは化学量論比で２以上、より好ましくは化学量論比で３以上となるようにする。このような範囲とする理由は、該凝縮器において凝縮される、ヒドロキシ組成物と尿素に由来するカルボニル基を有する化合物の混合物を均一の液体混合物とすることができるためである。これにより、該混合物の取り扱いが容易となるだけでなく、該凝縮器への固体成分の付着・蓄積等の問題の発生を回避できる。

さらに、工程（Ｒ）で、該凝縮器によって凝縮された、ヒドロキシ組成物と、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物との混合物は、反応器の内部に循環させて、工程（Ａ）の反応に再利用してもよい。その際、該混合物に含有されるアンモニア量は、５０００ｐｐｍ以下とすることが好ましく、より好ましくは３０００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは２０００ｐｐｍ以下である。

上述したように、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物として様々

な化合物が回収されるが、これらの化合物の再利用に関して特に制限はない。

[0324] ＜工程（Ｐ）＞　エステル交換工程

工程（Ｒ）によって製造されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルは、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを熱分解にすることによってもイソシアネートを得ることができるが、より好ましく使用されるＮ－置換カルバミン酸エステルは、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルである。

一般的に、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルが、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに比べて熱分解反応を生起しやすく、対応するイソシアネートと芳香族ヒドロキシ化合物に容易に分解することが知られている。

下記工程（Ｐ）によって、熱分解が容易なＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルにエステル交換反応させて変換したのち、イソシアネートの反応に使用することができる。なお、当該工程は、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルのエステル基を変換する工程であることから、本実施の形態では「エステル交換工程」とも称する。

工程（Ｐ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）とを液相で反応（エステル交換反応）させて、副生するアルコールを気相部へ抜き出して、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る工程。

[0325] 図４は、該工程（Ｐ）を表す概念図である。

なお、該工程（Ｐ）では、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールが生成する。以下、該工程（Ｐ）について説明する。

ここで対象とするＮ－置換カルバミン酸－Ｒ^{2}エステルとは、上記式（４９）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルである。

反応させる芳香族ヒドロキシ組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物は、上記

式（２）、式（７）、式（３１）、式（３２）、式（３８）、式（３９）、式（４０）で表される芳香族ヒドロキシ化合物のうちのいずれを使用してもよい。好ましくは式（７）、式（３１）で示した芳香族ヒドロキシ化合物を含む場合であり、より好ましくは、式（３２）で示した活性な芳香族ヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ組成物を使用する場合であり、さらに好ましくは、式（３８）で示した活性な芳香族ヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ組成物を使用する場合である。

[0326] 該工程（Ｐ）は、公知の方法（例えば、ＷＯ２００８／０５９９５３参照）を参考に、使用する化合物等に応じて様々な方法をおこなうことができる。

工程（Ｐ）の反応条件は、反応させる化合物によって異なるが、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルを構成するエステル基に対して、芳香族ヒドロキシ組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物を、化学量論比で表して、２～１０００倍の範囲で使用する。反応を早期に完結させるためには、該芳香族ヒドロキシ化合物は、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルを構成するエステル基に対して過剰量が好ましいが、反応器の大きさを考慮すれば、好ましくは２～１００倍の範囲、より好ましくは、５～５０倍の範囲である。

[0327] 反応温度は、通常、１００℃～３００℃の範囲であり、反応速度を高めるためには高温が好ましいが、一方で、高温では副反応が生じやすくなる場合があるので、好ましくは１５０℃～２５０℃の範囲である。反応温度を一定にするために、上記反応器に公知の冷却装置、加熱装置を設置してもよい。また、反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常２０～1×10^6 Ｐａの範囲で行われる。反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく通常０．００１～１００時間、好ましくは０．０１～５０時間、より好ましくは０．１～３０時間である。また、反応液を採取し、例えば、液体クロマトグラフィーによって目的のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルが所望量

生成していることを確認して反応を終了することもできる。

[0328] 該工程（Ｐ）において、触媒は必ずしも必要ではないが、反応温度を低下させたり、反応を早期に完結させるために、触媒を使用することは何ら問題ない。触媒はＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルの重量に対して０．０１～３０重量%、好ましくは０．５～２０重量%で使用される、触媒としては、例えば、ルイス酸およびルイス酸を生成する遷移金属化合物、有機スズ化合物、銅族金属、亜鉛、鉄族金属の化合物、具体的には、AlX_3、TiX_3、TiX_4、VOX_3、VX_5、ZnX_2、FeX_3、SnX_4（ここでXは、ハロゲン、アセトキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基である）で表されるルイス酸およびルイス酸を生成する遷移金属化合物；$(CH_3)_3SnOCOCH_3$、$(C_2H_5)SnOCOC_6H_5$、$Bu_3SnOCOCH_3$、$Ph_3SnOCOCH_3$、$Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$、$Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$、$Ph_3SnOCH_3$、$(C_2H_5)_3SnOPh$、$Bu_2Sn(OCH_3)_2$、$Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$、$Bu_2Sn(OPh)_2$、$Ph_2Sn(CH_3)_2$、$(C_2H_5)_3SnOH$、PhSnOH、$Bu_2SnO$、$(C_8H_{17})_2SnO$、$Bu_2SnCl_2$、BuSnO（OH）等で表される有機スズ化合物；CuCl、$CuCl_2$、CuBr、$CuBr_2$、CuI、CuI_2、$Cu(OAc)_2$、$Cu(acac)_2$、オレフィン酸銅、Bu_2Cu、$(CH_3O)_2Cu$、$AgNO_3$、AgBr、ピクリン酸銀、$AgC_6H_6ClO_4$等の銅族金属の化合物；$Zn(acac)_2$等の亜鉛の化合物；$Fe(C_{10}H_8)(CO)_5$、$Fe(CO)_5$、$Fe(C_4H_6)(CO)_3$、Co（メシチレン）$_2$（PEt_2Ph_2）、$CoC_5F_5(CO)_7$、フェロセン等の鉄族金属の化合物（Ｂｕはブチル基、Ｐｈはフェニル基、ａｃａｃはアセチルアセトンキレート配位子を表す。）、１，４－ジアザビシクロ［２，２，２］オクタン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミンなどのアミン類が使用に適し、中でも、ジラウリン酸ジブチルスズ、オクチル酸鉛、スタナオクトエートなどの有機金属触媒が挙げられる。これらの化合物は単独でも二種類以上の混合物として使用してもよい。

本実施の形態においては、必ずしも反応溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な不活性溶媒、例えば、ヘキサン（各異性体）、ヘプタン（各異性体）、オクタン（各異性体）、ノナン（各異性体）、デカン（各異性体）などのアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン（各異性体）、エチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン（各異性体）、ジブチルベンゼン（各異性体）、ナフタレン等の芳香族炭化水素およびアルキル置換芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン（各異性体）、ブロモベンゼン、ジブロモベンゼン（各異性体）、クロロナフタレン、ブロモナフタレン、ニトロベンゼン、ニトロナフタレン等のハロゲンまたはニトロ基によって置換された芳香族化合物類；ジフェニル、置換ジフェニル、ジフェニルメタン、ターフェニル、アントラセン、ジベンジルトルエン（各異性体）等の多環炭化水素化合物類；シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のエステル類；ジフェニルエーテル、ジフェニルスルフィド等のエーテルおよびチオエーテル類；ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類；シリコーン油等を反応溶媒として使用することができ、これらの溶媒は単独でも２種類以上の混合物として使用することもできる。

[0329] 本実施の形態におけるエステル交換の反応は平衡反応である。したがって、効率よくエステル交換をおこなうために、生成物であるアルコール（原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコール）を反応系より除去しながら、反応を進めることが好ましい。したがって、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールの標準沸点よりも、エステル交換で使用する芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点が高くなるように芳香族ヒドロキシ化合物を選択しておくと、反応系で、最も標準沸点の低い化合物が、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールとなり、反応系からの生成物の除去が容易である。通常、分離され

る２成分の標準沸点が１０℃以上離れていれば、工業的に十分蒸留分離可能であるという知見に基づき、該アルコールの標準沸点よりも、該芳香族ヒドロキシ組成物中の最も低沸点（標準沸点で比較して）である芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点が１０℃以上高い芳香族ヒドロキシ化合物そ使用することが好ましい。

[0330] また、エステル交換を効率よく進行させるため、好ましくは、エステル交換を連続法でおこなう。すなわち、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと芳香族ヒドロキシ組成物を、反応器に連続的に供給して、エステル交換をおこない、生成する、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールを気体成分として反応器から取り出し、生成するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルと芳香族ヒドロキシ組成物とを含む反応液を、反応器底部から連続的に取り出す。

エステル交換をおこなう反応器およびラインの材質は、出発物質や反応物質に悪影響を及ぼさなければ、公知のどのようなものであってもよいが、ＳＵＳ３０４やＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌなどが安価でもあり、好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計などの計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサーなどの公知のプロセス装置を付加してよく、加熱はスチーム、ヒーターなどの公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。必要に応じて工程を付加しても構わない。例えば、芳香族ヒドロキシ化合物を溶解する工程、アルコールを分離する工程、芳香族ヒドロキシ化合物を分離および／または精製する工程、生成した反応液からＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを精製する工程、副生成物等を焼却したり廃棄する工程など、当該業者、当該エンジニアが想定できる範囲の工程や装置を付加して構わない。

反応器の形式に、特に制限はなく、公知の槽状、塔状の反応器が使用できる。たとえば攪拌槽、多段攪拌槽、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器、細流相反応器、気泡塔のいずれかを含

む反応器を用いる方式、およびこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。平衡を生成系側に効率的にずらすという観点から、薄膜蒸発器、塔状の反応器を用いる方法が好ましく、また、生成する、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールを気相に速やかに移動させられる、気－液接触面積の大きな構造が好ましい。

多段蒸留塔とは、蒸留の理論段数が２段以上の多段を有する蒸留塔であって、連続蒸留が可能なものであるならばどのようなものであってもよい。このような多段蒸留塔としては、例えば泡鍾トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、向流トレイ等のトレイを使用した棚段塔方式のものや、ラシヒリング、レッシングリング、ポールリング、ベルルサドル、インタロックスサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリパック、スルザーパッキング、メラパック等の各種充填物を充填した充填塔方式のものなど、通常多段蒸留塔として用いられるものならばどのようなものでも使用することができる。充填塔は、塔内に上記した公知の充填剤を充填した充填塔ならばどのようなものでも使用することができる。さらに、棚段部分と充填物の充填された部分とをあわせもつ棚段－充填混合塔方式のものも好ましく用いられる。

[0331] 不活性ガスおよび／または液体状の不活性溶媒を該反応器下方から供給するラインを別途取り付けてもよいし、目的のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルと芳香族ヒドロキシ化合物を含有する混合液が、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを含有している場合は、該混合液の一部または全部を、再度、該反応器に循環させるラインを取り付けてもよい。なお、前述の不活性溶媒を用いる場合、該不活性溶媒は気体状および／または液体状であってもよい。

[0332] 反応器から抜き出した、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールを含む気体成分は、好ましくは蒸留塔など公知の方法を用いて精製して、工程（Ａ）および／または工程（Ｒ）のアルコールとして再利用することができる。

[0333] ＜ルート４）＞

ルート４）は工程（Ｒ）をおこない、工程（Ｐ）をおこない、工程（Ｃ）をおこなう方法である。ルート４）は、ルート２）で示した方法の１態様でもある。

本ルート４）の方法は、工程（Ａ）で使用する有機第１アミンが、下記式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンであり、工程（Ｐ）の後に下記工程（Ｃ）を実施し、工程（Ｐ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルから、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルがメチレン基（－CH_2－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る方法である。好ましくは、工程（Ａ）および／または工程（Ｒ）および／または工程（Ｐ）で使用する芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物が、芳香族モノヒドロキシ化合物を使用する。

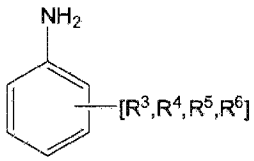
工程（Ｃ）：該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルと、ホルムアルデヒドまたはメチレン化架橋剤とを反応させて、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルに含まれる芳香族有機モノ第１アミンに由来する芳香族基をメチレン基（－CH_2－）で架橋し、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルが該メチレン基（－CH_2－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルを得る工程。

[0334] 本ルート４）でのＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルとは、工程（Ｐ）で未反応のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルを示している。

本ルートは、有機第１アミンが下記式で表される有機第１アミンを使用して、工程（Ａ）をおこない、該有機第１アミンに由来する式（１）で表されるウレイド基を有する化合物を得、次いで工程（Ｒ）をおこなって、該ウレイド基を有する化合物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルを得、次いで工程（Ｐ）をおこなって、該ウレイド基を有する化合物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得、次いで、工程（Ｃ）

を実施する。即ち、本ルートで使用する有機第1アミンは、式（５）で示した有機第1アミンであり、本ルートの工程（Ａ）で得られるウレイド基を有する化合物は、該有機第1アミンに由来する式（４１）で表されるウレイド基を有する化合物であり、具体的には式（１４８）で表されるウレイド基を有する化合物であり、本ルートの工程（Ｒ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルは、該ウレイド基とアルコールに由来する式（４９）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルのうちｒ＝１であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルであり、より具体的には下記式（１４６）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルであり、本ルートの工程（Ｐ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと芳香族ヒドロキシ組成物に由来する式（４３）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルのうち、ｑ＝１であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルであり、さらに具体的には下記式（１４９）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルである。それぞれの具体的な化合物の例示は、前記した化合物の中にそれぞれ含まれている。

[0335] [化61]



（５）

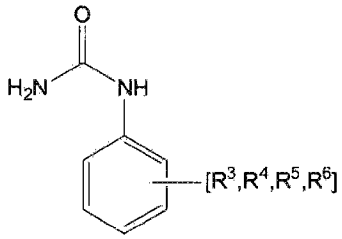
[0336] （式中；

式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンのＮＨ$_{2}$基のオルト位および／またはパラ位の少なくとも１箇所は非置換であり、Ｒ^{3}からＲ^{6}基はそれぞれ環の芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、Ｒ^{3}からＲ^{6}基は各々独立に芳香環を置換してもよいし、また、Ｒ^{3}からＲ^{6}基同士が結合して芳香環とともに環を形成してもよく、Ｒ^{3}からＲ^{6}基は、水素原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基から

なる群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基であり、Ｒ[3]からＲ[6]基の炭素数は０から７の範囲の整数個であり、式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンを構成する合計炭素数は６から１３の整数個で構成される。）

[0337] この場合、工程（Ａ）で得られるウレイド基を有する化合物は、少なくとも１種の下記式（１４８）で表されるウレイド基を有する化合物である。また、下記式（１４８）のＲ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[6]基は、上記した式（５）で示す有機第１アミンのＲ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[6]基から選ばれる基であり、式（５）で示す有機第１アミンのアミノ基（－ＮＨ$_2$基）が、ウレイド基（－ＮＨ－ＣＯ－ＮＨ$_2$）となった化合物である。

[0338] [化62]



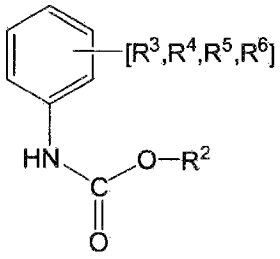
（１４８）

[0339] （式中；

式（１４８）で表されるＮ－置換芳香族有機モノ尿素のウレイド基のオルト位および／またはパラ位の少なくとも１箇所は非置換であり、Ｒ[3]からＲ[6]基はそれぞれ環の芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、Ｒ[3]からＲ[6]基は各々独立に芳香環を置換してもよいし、また、Ｒ[3]からＲ[6]基同士が結合して芳香環とともに環を形成してもよく、Ｒ[3]からＲ[6]基は、水素原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基からなる群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基であって、Ｒ[3]からＲ[6]基は炭素数０から７の整数の範囲の基であり、式（１４８）で表されるＮ－置換芳香族有機モノ尿素を構成するウレイド基（－ＮＨ－ＣＯ－ＮＨ$_2$）を除い

た合計炭素数は６から１３で構成される。）

[0340] [化63]



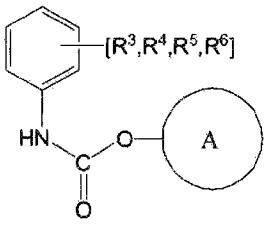
（１４６）

[0341] （式中；

R^2からR^6基は上記で示した基である。）

[0342] この場合、工程（Ｒ）を実施し、工程（Ｐ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、少なくとも１種の下記式（１４９）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルである。また、下記式（１４９）のR^3、R^4、R^5、R^6基は、上記した式（５）で示す有機第１アミンのR^3、R^4、R^5、R^6基から選ばれる基であり、式（１４８）で示すウレイド基を有する化合物のウレイド基（－ＮＨ－ＣＯ－NH_2）が、カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル基となった化合物である。

[0343] [化64]



（１４９）

[0344] （式中；

R^3からR^6基は上記で示した基である。）

[0345] 本ルートの工程（Ａ）および（Ｒ）および工程（Ｐ）は、使用する有機第

１アミンが式（５）であり、本ルートの工程（Ａ）および工程（Ｒ）および工程（Ｐ）は、ルート３の工程（Ａ）および工程（Ｒ）および工程（Ｐ）の条件で実施する。

[0346] 工程（Ｒ）の、ウレイド基を有する化合物とアルコールとの反応によってＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを製造する反応条件は、反応させる化合物によっても異なるが、アルコールの量は、使用するウレイド基を有する化合物のウレイド基に対して化学量論比で１倍～５００倍の範囲である。１倍より少ない量では複雑に置換したカルボニル化合物や分子内にカルボニル結合を有する高分子量化合物が生成しやすくなるため、大過剰のアルコールを使用することが好ましいが、反応器の大きさを考慮すれば、好ましくは１倍～２００倍の範囲、より好ましくは１．５倍～１００倍の範囲、さらに好ましくは、２～５０倍の範囲である。

反応温度は、使用する化合物にもよるが、１００℃～３５０℃の範囲が好ましい。１００℃より低い温度では、反応が遅かったり、反応がほとんど起こらなかったり、あるいは、複雑に置換したカルボニル化合物が増加したりするため好ましくない。一方、３５０℃よりも高い温度では、工程（Ａ）で残存するか、工程（Ｒ）の系中で生成する尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）が分解したり、ヒドロキシ組成物が脱水素変性したり、あるいは、生成物であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルの分解反応や変性反応等が生じやすくなるため、好ましくない。このような観点から、より好ましい温度は１２０℃～３２０℃の範囲、さらに好ましくは１４０℃～３００℃の範囲である。

[0347] 上記したように、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを生成する反応は平衡反応であり、反応が原系に偏っているため、可能な限り、副生するアンモニアを系外に除去しながら反応をおこなうことが好ましい。好ましくは、反応液中のアンモニア濃度が１０００ｐｐｍ以下、より好ましくは３００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１００ｐｐｍ以下、最も好ましくは３０ｐｐｍ以下となるようにアンモニアを除去する（反応液中とは、該工程（Ｒ）実

施時の液相中という意味である）。その方法としては、反応蒸留法、不活性ガスによる方法、膜分離、吸着分離による方法などをおこなうことができる。例えば、該反応蒸留法とは、反応下で逐次生成するアンモニアを蒸留によって気体状で分離する方法である。アンモニアの蒸留効率を上げるために、アルコール、溶媒またはヒドロキシ組成物の沸騰下でおこなうこともできる。また、不活性ガスによる方法とは、反応下で逐次生成するアンモニアを、気体状で不活性ガスに同伴させることによって反応系から分離する方法である。不活性ガスとしては、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガス、メタン、エタン、プロパン等を、単独で、あるいは混合して使用し、該不活性ガスを反応系中に導入する方法が好ましい。吸着分離する方法において使用される吸着剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、各種ゼオライト類、珪藻土類等の、当該反応が実施される温度条件下で使用可能な吸着剤が挙げられる。これらのアンモニアを系外に除去する方法は、単独で実施しても、複数種の方法を組み合わせて実施してもよい。

[0348] 該反応において、例えば、反応速度を高める目的で、触媒を使用することができる。このような触媒としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウムのメチラート、エチラート、ブチラート（各異性体）等の塩基性触媒、希土類元素、アンチモン、ビスマスの単体およびこれらの元素の酸化物、硫化物および塩類、ホウ素単体およびホウ素化合物、周期律表の銅族、亜鉛族、アルミニウム族、炭素族、チタン族の金属およびこれらの金属酸化物および硫化物、周期律表の炭素を除く炭素族、チタン族、バナジウム族、クロム族元素の炭化物および窒化物が好ましく用いられる。触媒を使用する場合、その使用量は特に制限されないが、ウレイド基を有する化合物のウレイド基に対して化学量論比で０．０００１～１００倍の範囲で使用することができる。

反応圧力は、反応系の組成、反応温度、アンモニアの除去方法、反応装置等によって異なるが、通常、０．０１Ｐａ～１０ＭＰａ（絶対圧）の範囲で実施されることが好ましく、工業的実施の容易性を考慮すると、０．１Ｐａ

～５ＭＰａ（絶対圧）の範囲がより好ましく、気体のアンモニアを系外に除去することを考慮すると、０．１Ｐａ～１．５ＭＰａ（絶対圧）がさらに好ましい。

反応時間（連続反応の場合は滞留時間）は、反応系の組成、反応温度、アンモニアの除去方法、反応装置、反応圧力等によって異なるが、通常、０．０１～１００時間である。反応時間は、目的化合物であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステル（場合によっては、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとの合計）の生成量によって決定することもできる。例えば、反応液をサンプリングして、該反応液中のＮ－置換カルバミン酸エステル（場合によっては、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとの合計）の含有量を定量し、ウレイド基を有する化合物に対して１０％以上の収率で生成していることを確認したのち反応を停止してもよいし、該収率が９０％以上であることを確認したのち反応を停止してもよい。工程（Ｒ）で得られる該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルを含む反応液は、後で工程（Ｐ）を含む工程でＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに変換され、さらに工程（Ｆ）でイソシアネートを得る。その際に、工程（Ｒ）でＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルの含有量が低い（該収率が低い）と、イソシアネートの収量低下をもたらす場合がある。したがって、該収率は、好ましくは５０％以上、より好ましくは８０％以上、さらに好ましくは９０％以上とする。

[0349] 当該反応において、必ずしも反応溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な溶媒、例えば、ペンタン（各異性体）、ヘキサン（各異性体）、ヘプタン（各異性体）、オクタン（各異性体）、ノナン（各異性体）、デカン（各異性体）などのアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン（各異性体）、エチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン（各異性体）、ジブチルベンゼン（各異性体）、ナフタレン等の芳香族炭化水素およびアルキル置換芳香族炭化水素類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン（各異性体）、ブロモ

ベンゼン、ジブロモベンゼン（各異性体）、クロロナフタレン、ブロモナフタレン、ニトロベンゼン、ニトロナフタレン等のハロゲンまたはニトロ基によって置換された芳香族化合物類；ジフェニル、置換ジフェニル、ジフェニルメタン、ターフェニル、アントラセン、ジベンジルトルエン（各異性体）等の多環炭化水素化合物類；シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のエステル類；テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルフィド等のエーテル類およびチオエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；酢酸エチル、安息香酸エチル等のエステル化合物；ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類等を反応溶媒として好適に使用する。いうまでもなく、当該反応において過剰量使用するヒドロキシ組成物も、反応溶媒として好適に使用される。

[0350] 当該反応は、ヒドロキシ組成物、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物（Ｎ－無置換カルバミン酸エステル、ビウレット等、尿素が有していたカルボニル基を継承する化合物であって、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステルを除く化合物を指す）、および反応で副生するアンモニアとを含有する気体相と、該反応をおこなう液相とを含む系で実施する。該反応の多くは液相でおこなわれるが、反応条件によっては気相においても該反応がおこる場合もある。その際に、該反応がおこなわれる反応器中の液相容量含量は５０％以下が好ましい。長期間にわたって連続的に該反応を実施した場合に、運転条件（温度、圧力等）の変動により、ポリマー状の副生物を生じる場合があるが、反応器中の液相容量含量が多いと、このようなポリマー状の副生物の、反応器への付着・蓄積を回避することができる。しかしながら、余りに液相容量含量が多いと、副生するアンモニアの除去効率が悪化してＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル（場合によっては、Ｎ－置換カルバミン酸－

Ｏ－アリールエステルとの合計）の収率を低下させる場合があることから、気相に対する液相容量含量は、好ましくは５０％以下、より好ましくは３０％以下、さらに好ましくは２０％以下である（該液相容量含有量とは、槽型反応器の場合は反応槽部、塔型反応器の場合はフィード段より下の段（塔底部及びリボイラー部分を含まない）、薄膜蒸留器では、薄膜蒸留器容量に対する液相容量比を表す。）

[0351] 当該反応を実施する際に使用する反応装置は特に制限がなく、公知の反応器が使用できるが、槽型および／または塔型の反応器が好ましく使用される。凝縮器を具備した反応器が好ましい。

上記したように、当該反応は、ヒドロキシ組成物、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物、および反応で副生するアンモニアとを含有する気体相と、該反応をおこなう液相とを含む系で、該反応がおこなわれる反応器中の液相容量含量は５０％以下の条件で実施することが好ましく、当該反応をおこなう反応器も、当該条件に合致するものが選択される。

具体的には、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、蒸留塔、充填塔、薄膜蒸留器等の、従来公知の反応器を適宜組み合わせて使用できる。

該反応器に具備される凝縮器の種類は特に制限がなく、公知の凝縮器が使用できる。例えば、多管円筒型凝縮器、二重管式凝縮器、単管式凝縮器、空冷式凝縮器等の従来公知の凝縮器を適宜組み合わせて使用することができる。凝縮器は、該反応器の内部に具備されていても、該反応器の外部に具備されていて、該反応器と配管で接続されていてもよく、反応器や凝縮器の形式、凝縮液の取り扱い方法等を勘案して、様々な形態を採用される。

反応器および凝縮器の材質にも特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にグラスライニングを施したものや、テフロン（登録商標）コーティングをおこなったものも使用できる。ＳＵＳ３０４やＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌなどが安価でもあり、好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計など

の計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサーなどの公知のプロセス装置を付加してよく、加熱はスチーム、ヒーターなどの公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。必要に応じて工程を付加しても構わない。例えば、ウレイド基を有する化合物を芳香族ヒドロキシ組成物へ溶解する工程、芳香族ヒドロキシ化合物を溶解する工程、アルコールを分離する工程、芳香族ヒドロキシ化合物を分離および／または精製する工程、生成した反応液からＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを精製する工程、副生成物等を焼却したり廃棄する工程など、当該業者、当該エンジニアが想定できる範囲の工程や装置を付加して構わない。

[0352] 工程（Ｒ）は、ウレイド基を有する化合物とアルコールとを、（凝縮器を具備した）反応器を用いて、液相で反応（エステル化反応）させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを製造する工程である。該工程（Ｒ）において生成する、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物と、反応で副生するアンモニアとを含有する気体成分は、該気体成分を該反応器に具備する凝縮器に導入して、該アルコールの一部または全部と、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物を凝縮し、アンモニアを気体として回収する。

その際、該凝縮器より、気体として回収されるアンモニアに含有される、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物を特定量以下とする。すなわち、該アンモニアに含有される、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物に含まれるカルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）の数と、アンモニア分子の比が１以下であり、好ましくは０．５以下である、より好ましくは０．１以下であり、さらに好ましくは０．０１以下である。該アンモニアに含有される、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物の量を特定の範囲とする理由は、該凝縮器より該アンモニアを移送するためのラインにおける固体成分の付着および蓄積を回避するためである。

[0353] アンモニアを移送するラインに付着および蓄積する固体成分の全てを同定することはできないが、本発明者らが検討した結果、その多くは、カルボニル基を有する化合物であることが判明した。このような固体成分の付着および

蓄積を回避する方法として、アンモニアを移送するラインを加熱し、カルボニル基を有する化合物を分解する方法も考えられるが、本発明者らの検討では、単に加熱するだけでは、分解生成物（例えばイソシアン酸）が重合したり、該分解生成物が、他のカルボニル基を有する化合物と反応したりする場合が多く、固体成分の付着および蓄積を完全に回避することは難しかった。また、単にラインを加熱した場合は、特に、アンモニアを移送するラインの出口（大気等に接触する部分）で、該アンモニア中に含有されるカルボニル基を有する化合物やそれらの分解生成物が急激に冷やされて固化し、固体成分の付着および蓄積が著しくなる場合が多いことがわかった。本発明者らは、この課題について鋭意検討した結果、驚くべきことに、該アンモニアに含有される、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物を、上記した特定の量以下とすることで、固体成分の付着および蓄積の問題を解決できることを見出した。このような効果を奏するメカニズムは明らかではないが、本発明者らは、ラインへの付着や蓄積は、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物そのものや、該炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物の分解および／または重合生成物によって引き起こされると推測していて、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物に含まれるカルボニル基を特定の濃度以下とすることで、該炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物そのものの付着や、該化合物の分解および／または重合の反応速度が著しく低下するためであると考えている。

[0354] また、一方、該凝縮されるヒドロキシ組成物と尿素に由来するカルボニル基を有する化合物は、該凝縮されるヒドロキシ組成物が、該凝縮される尿素に由来するカルボニル基を有する化合物に対して化学量論比で１以上、好ましくは化学量論比で２以上、より好ましくは化学量論比で３以上となるようにする。このような範囲とする理由は、該凝縮器において凝縮される、ヒドロキシ組成物と尿素に由来するカルボニル基を有する化合物の混合物を均一の液体混合物とすることができるためである。これにより、該混合物の取り扱いが容易となるだけでなく、該凝縮器への固体成分の付着・蓄積等の問題

の発生を回避できる。

[0355] さらに、工程（Ｒ）で、該凝縮器によって凝縮された、ヒドロキシ組成物と、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物との混合物は、反応器の内部に循環させて、工程（Ａ）の反応に再利用してもよい。その際、該混合物に含有されるアンモニア量は、５０００ｐｐｍ以下とすることが好ましく、より好ましくは３０００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは２０００ｐｐｍ以下である。

[0356] 上述したように、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物として様々な化合物が回収されるが、これらの化合物の再利用に関して特に制限はない。

[0357] ＜工程（Ｐ）＞ エステル交換工程

当該工程は、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルのエステル基を変換する工程であることから、本実施の形態では「エステル交換工程」とも称する。

[0358] 図５は、該工程（Ｐ）を表す概念図である。

なお、該工程（Ｐ）では、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールが生成する。以下、該工程（Ｐ）について説明する。

[0359] 反応させる芳香族ヒドロキシ組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物は、上記式（２）、式（７）、式（３１）、式（３２）、式（３８）、式（３９）、式（４０）で表される芳香族ヒドロキシ化合物のうちのいずれを使用してもよい。好ましくは式（７）、式（３１）で示した芳香族ヒドロキシ化合物を含む場合であり、より好ましくは、式（３２）で示した活性な芳香族ヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ組成物を使用する場合であり、さらに好ましくは、式（３８）で示した活性な芳香族ヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ組成物を使用する場合である。

[0360] 該工程（Ｐ）は、公知の方法（例えば、ＷＯ２００８／０５９９５３参照）を参考に、使用する化合物等に応じて様々な方法をおこなうことができる。

工程（Ｐ）の反応条件は、反応させる化合物によって異なるが、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを構成するエステル基に対して、芳香族ヒドロキシ組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物を、化学量論比で表して、２～１０００倍の範囲で使用する。反応を早期に完結させるためには、該芳香族ヒドロキシ化合物は、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを構成するエステル基に対して過剰量が好ましいが、反応器の大きさを考慮すれば、好ましくは２～１００倍の範囲、さらに好ましくは、５～５０倍の範囲である。

[0361] 反応温度は、通常、１００℃～３００℃の範囲であり、反応速度を高めるためには高温が好ましいが、一方で、高温では副反応が生じやすくなる場合があるので、好ましくは１５０℃～２５０℃の範囲である。反応温度を一定にするために、上記反応器に公知の冷却装置、加熱装置を設置してもよい。また、反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常２０～１×１０^{6} Ｐａの範囲で行われる。反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく通常０．００１～１００時間、好ましくは０．０１～５０時間、より好ましくは０．１～３０時間である。また、反応液を採取し、例えば、液体クロマトグラフィーによって目的のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルが所望量生成していることを確認して反応を終了することもできる。

[0362] 該工程（Ｐ）において、触媒は必ずしも必要ではないが、反応温度を低下させたり、反応を早期に完結させるために、触媒を使用することは何ら問題ない。触媒はＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルの重量に対して０．０１～３０重量%、好ましくは０．５～２０重量%で使用される、触媒としては、例えば、ルイス酸およびルイス酸を生成する遷移金属化合物、有機スズ化合物、銅族金属、亜鉛、鉄族金属の化合物、具体的には、ＡｌＸ$_{3}$、ＴｉＸ$_{3}$、ＴｉＸ$_{4}$、ＶＯＸ$_{3}$、ＶＸ$_{5}$、ＺｎＸ$_{2}$、ＦｅＸ$_{3}$、ＳｎＸ$_{4}$（ここでＸは、ハロゲン、アセトキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基である）で表されるルイス酸およびルイス酸を生成する遷移金属化合物；（ＣＨ$_{3}$）$_{3}$ＳｎＯＣＯ

CH_3、$(C_2H_5)SnOCOC_6H_5$、$Bu_3SnOCOCH_3$、$Ph_3SnOCOCH_3$、$Bu_2Sn(OCOCH_3)_2$、$Bu_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$、$Ph_3SnOCH_3$、$(C_2H_5)_3SnOPh$、$Bu_2Sn(OCH_3)_2$、$Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$、$Bu_2Sn(OPh)_2$、$Ph_2Sn(CH_3)_2$、$(C_2H_5)_3SnOH$、PhSnOH、$Bu_2SnO$、$(C_8H_{17})_2SnO$、$Bu_2SnCl_2$、BuSnO（OH）等で表される有機スズ化合物；CuCl、$CuCl_2$、CuBr、$CuBr_2$、CuI、CuI_2、$Cu(OAc)_2$、$Cu(acac)_2$、オレフィン酸銅、Bu_2Cu、$(CH_3O)_2Cu$、$AgNO_3$、AgBr、ピクリン酸銀、$AgC_6H_6ClO_4$等の銅族金属の化合物；$Zn(acac)_2$等の亜鉛の化合物；$Fe(C_{10}H_8)(CO)_5$、$Fe(CO)_5$、$Fe(C_4H_6)(CO)_3$、Co（メシチレン）$_2(PEt_2Ph_2)$、$CoC_5F_5(CO)_7$、フェロセン等の鉄族金属の化合物（Buはブチル基、Phはフェニル基、acacはアセチルアセトンキレート配位子を表す。）、4－ジアザビシクロ［2，2，2］オクタン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミンなどのアミン類が使用に適し、中でも、ジラウリン酸ジブチルスズ、オクチル酸鉛、スタナオクトエートなどの有機金属触媒が挙げられる。これらの化合物は単独でも二種類以上の混合物として使用してもよい。

[0363] 本実施の形態においては、必ずしも反応溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な不活性溶媒、例えば、ヘキサン（各異性体）、ヘプタン（各異性体）、オクタン（各異性体）、ノナン（各異性体）、デカン（各異性体）などのアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン（各異性体）、エチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン（各異性体）、ジブチルベンゼン（各異性体）、ナフタレン等の芳香族炭化水素およびアルキル置換芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン（各異性体）、ブロモベンゼン、ジブロモベンゼン（各異性体）、クロロナフタレン、ブロモナフタレン、ニトロベンゼン、ニトロナフタレン等のハロゲンまたはニトロ基によって置換された芳香族化合物類；ジフェニル、置換ジフェニル、ジフェニルメタン、ターフェニル、アントラセン、ジベンジルトルエン（各異

性体）等の多環炭化水素化合物類；シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のエステル類；ジフェニルエーテル、ジフェニルスルフィド等のエーテルおよびチオエーテル類；ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類；シリコーン油等を反応溶媒として使用することができ、これらの溶媒は単独でも２種類以上の混合物として使用することもできる。

[0364] 本実施の形態におけるエステル交換の反応は平衡反応である。したがって、効率よくエステル交換をおこなうために、生成物であるアルコール（原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコール）を反応系より除去しながら、反応を進めることが好ましい。したがって、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールの標準沸点よりも、エステル交換で使用する芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点が高くなるように芳香族ヒドロキシ化合物を選択しておくと、反応系で、最も標準沸点の低い化合物が、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールとなり、反応系からの生成物の除去が容易である。通常、分離される２成分の標準沸点が１０℃以上離れていれば、工業的に十分蒸留分離可能であるという知見に基づき、該アルコールの標準沸点よりも、該芳香族ヒドロキシ組成物中の最も低沸点（標準沸点で比較して）である芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点が１０℃以上高い芳香族ヒドロキシ化合物そ使用することが好ましい。

[0365] また、エステル交換を効率よく進行させるため、好ましくは、エステル交換を連続法でおこなう。すなわち、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと芳香族ヒドロキシ組成物を、反応器に連続的に供給して、エステル交換をおこない、生成する、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールを気体成分として反応器から取り出し、生成するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルと芳香族ヒドロキシ組成物とを含

む反応液を、反応器底部から連続的に取り出す。

エステル交換をおこなう反応器およびラインの材質は、出発物質や反応物質に悪影響を及ぼさなければ、公知のどのようなものであってもよいが、ＳＵＳ３０４やＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌなどが安価でもあり、好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計などの計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサーなどの公知のプロセス装置を付加してよく、加熱はスチーム、ヒーターなどの公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。必要に応じて工程を付加しても構わない。例えば、芳香族ヒドロキシ化合物を溶解する工程、アルコールを分離する工程、芳香族ヒドロキシ化合物を分離および／または精製する工程、生成した反応液からＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを精製する工程、副生成物等を焼却したり廃棄する工程など、当該業者、当該エンジニアが想定できる範囲の工程や装置を付加して構わない。反応器の形式に、特に制限はなく、公知の槽状、塔状の反応器が使用できる。たとえば攪拌槽、多段攪拌槽、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器、細流相反応器、気泡塔のいずれかを含む反応器を用いる方式、およびこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。平衡を生成系側に効率的にずらすという観点から、薄膜蒸発器、塔状の反応器を用いる方法が好ましく、また、生成する、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルに由来するアルコールを気相に速やかに移動させられる、気－液接触面積の大きな構造が好ましい。

多段蒸留塔とは、蒸留の理論段数が２段以上の多段を有する蒸留塔であって、連続蒸留が可能なものであるならばどのようなものであってもよい。このような多段蒸留塔としては、例えば泡鍾トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、向流トレイ等のトレイを使用した棚段塔方式のものや、ラシヒリング、レッシングリング、ポールリング、ベルルサドル、インタロックスサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリパック、スルザーパ

ッキング、メラパック等の各種充填物を充填した充填塔方式のものなど、通常多段蒸留塔として用いられるものならばどのようなものでも使用することができる。充填塔は、塔内に上記した公知の充填剤を充填した充填塔ならばどのようなものでも使用することができる。さらに、棚段部分と充填物の充填された部分とをあわせもつ棚段－充填混合塔方式のものも好ましく用いられる。

[0366] 不活性ガスおよび／または液体状の不活性溶媒を該反応器下方から供給するラインを別途取り付けてもよいし、目的のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルと芳香族ヒドロキシ化合物を含有する混合液が、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを含有している場合は、該混合液の一部あるいは全部を、再度、該反応器に循環させるラインを取り付けてもよい。なお、前述の不活性溶媒を用いる場合、該不活性溶媒は気体状および／または液体状であってもよい。

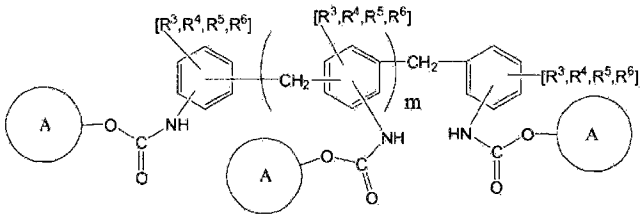
[0367] 反応器から抜き出した、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールを含む気体成分は、好ましくは蒸留塔など公知の方法を用いて精製して、工程（Ａ）および／または工程（Ｒ）のアルコールとして再利用することができる。

工程（Ｃ）は、工程（Ｐ）で得られる少なくとも１種のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル（を含む反応液）を、メチレン基（－ＣＨ$_2$－）で架橋し、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステルがメチレン基（－ＣＨ$_2$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ^{2}またはアリール）エステルを得る工程である。工程（Ｃ）をおこなうことにより、少なくとも１種の下記式（１５０）で示す、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルが該メチレン基（－ＣＨ$_2$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る。ここで、ルート２）を実施する際には、上記したように、工程（Ａ）および／または工程（Ｒ）および／または工程（Ｐ）で使用する芳香族ヒドロキシ化合物として、芳香族モノヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ

組成物を使用することが好ましい。（即ち、式（２）で示した芳香族ヒドロキシ化合物のｂ＝１である芳香族ヒドロキシ化合物である。）多価の芳香族ヒドロキシ化合物を用いても構わないが、その際には、所望以外の場所で架橋がおこる場合がある。下記式（１５０）では、上記した芳香族モノヒドロキシ化合物を用いた場合の（即ち、ｂ＝１の場合）で、下記式の環Ａには、他の芳香族ヒドロキシ基およびアルコール性ヒドロキシ基を有しない。芳香族モノヒドロキシ化合物としては、前記式（３１）で示した芳香族ヒドロキシ化合物が好ましく、より好ましくは、式（３８）で示した活性な芳香族ヒドロキシ化合物を用いる場合であり、さらに好ましくは、式（３８）で示した活性な芳香族ヒドロキシ化合物の中でも、該R^{26}、R^{27}基が水素原子であって、他の置換基が鎖状および／または環状の飽和アルキル基である芳香族モノヒドロキシ化合物の場合、またはナフトール（各異性体）、フェノキシフェノール（各異性体）、ジフェノキシーフェノール（各異性体）であって、ヒドロキシ基のオルト位またはパラ位が無置換であるナフトール（各異性体）、フェノキシフェノール（各異性体）、ジフェノキシーフェノール（各異性体）である。

[0368] 式（１５０）では、ｍ＝０から６の整数である化合物を示すが、この数値は、反応させるメチレン化架橋剤（後で説明する。しばしばメチレン化剤とも表記する）の使用量および反応率によって調節できる。

[0369] [化65]



（１５０）

[0370] （式中：

R^1は、上記で定義した、有機第1アミンに由来する基を表し、

環Ａは、上記で定義した芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキ

シ化合物に由来する基であって、該芳香族ヒドロキシ化合物から、芳香族炭化水素環に直接結合しているヒドロキシル基のうち、１つの水素原子を除いた残基を表し、

R^3からR^6基は上記で定義した基を表し、

mは０から６の整数である。）

[0371] 上記式（１４９）で示したＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）は、そのまま熱分解反応に付してモノイソシアネートを製造することもできるが、一般的なイソシアネートの用途が塗料用途やポリウレタン用途であることを考えると、イソシアネートは多官能のイソシアネートであることが好ましい。したがって、上記工程（Ｃ）によって、該Ｎ－置換カルバミン酸モノ（アリールエステル）を予め多量体化しておいたのちに、該多量体を熱分解反応に付して多官能のイソシアネートを得る方法をおこなうことができる。

[0372] 以下、該工程（Ｃ）について説明する。以下、ルート４）の工程（Ｐ）で得るＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルをしばしばＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）またはＮ－置換カルバミン酸モノアリールエステルと表記する。

[0373] 該工程（Ｃ）は、公知の方法（例えば、ドイツ連邦共和国特許第１０４２８９１号明細書参照）をおこなうことができる。

工程（Ｃ）実施の前に、工程（Ｐ）で使用した芳香族ヒドロキシ組成物を、得られた該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを含む反応液から分離する。芳香族ヒドロキシ化合物存在下で工程（Ｃ）をおこなっても構わないが、その際、該芳香族ヒドロキシ化合物もメチレン化架橋剤で架橋し、ポリ芳香族ヒドロキシ化合物などの副生物が生成する場合もあったり、メチレン化架橋剤の使用量が多くなる場合もあるので、好ましくは芳香族ヒドロキシ化合物を分離する。分離の方法は、公知の方法が使用でき、使用する化合物によって異なるが、蒸留による方法や、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルと芳香族ヒドロキシ化合物の溶解度差を使用して抽出分離

する方法や、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルまたは芳香族ヒドロキシ化合物の一方を固化させて濾過による方法が使用できる。これらの方法は、使用する化合物それぞれの物性に依存するため、具体的には示さないが、当業者の知識の範囲で方法や条件等は十分選択可能である。

[0374] 工程（Ｃ）を実施する際の、上記分離操作後の芳香族ヒドロキシ化合物の量は、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに対して、化学量論量で１倍以下、好ましくは０．５倍、より好ましくは０．１倍の芳香族ヒドロキシ化合物が存在するまで除去する。この際に、後で説明する工程（Ｃ）で使用する溶媒存在下で除去しても構わない。

[0375] 該工程（Ｃ）で好ましく使用されるメチレン化架橋剤は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、炭素数１～６の低級アルキル基を有するジアルコキシメタン（例えば、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、ジプロポキシメタン、ジペンタノキシメタン、ジヘキシロキシメタン）、ジアセトキシメタン、ジプロピオキシメタン等の低級カルボキシル基を有するジアシルオキシメタン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。これらのメチレン化剤の中でも、工業的に実施する場合や、該メチレン化架橋剤の取り扱いの容易性を考慮すると、特に好ましいものは、ホルムアルデヒドの水溶液である。

該工程（Ｃ）の反応を実施するにあたり、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）と、メチレン化架橋剤との比は、特に制限はないが、メチレン化架橋剤に対して該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノアリールエステルを、化学量論比で２～２０倍で使用することが好ましい。Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノアリールエステルの使用量が多いほど多核体（ここでいう多核体とは、３つ以上の芳香族環（有機第１アミンに由来する芳香族環）がメチレン架橋構造によって結合しているＮ－置換カルバミン酸―Ｏ－アリールエステルを指す。すなわち、上記式（１５０）においてｍが１以上の整数である化合物である。）の生成が抑制されるが、一方で、余りに多くの

Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノアリールエステルを使用すると、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）の残存量が増加する場合が多い。したがって、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノアリールエステルの使用量は、メチレン化架橋剤に対する化学量論比で、好ましくは３～１５倍の範囲、より好ましくは５～１０倍の範囲である。

[0376] 該縮合反応において、触媒として酸触媒を使用することが好ましい。該酸触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸などの有機酸を挙げることができる。また、臭化水素酸、過塩素酸、クロルスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの超強酸とよばれている酸も有効である。また、カルボキシル基やスルホン酸基などの酸性基を有するイオン交換樹脂、ルイス酸と称される酸、たとえば、三フッ化ホウ酸、塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化チタンなども有効である。

これらの酸の使用量は、上記の、無機酸、有機酸、超強酸などのプロトン酸の場合は、原料のＮ－置換カルバミン酸エステルに対して、化学量論比で０．００１～１０の範囲、好ましくは０．０１～５の範囲である。また、これらの酸が水溶液として使用される場合は、反応系内の水に対して１０～９５ｗｔ％の範囲、好ましくは２０～８０ｗｔ％の範囲の濃度で使用することができる。１０ｗｔ％より低い濃度では、該縮合反応の反応速度が極めて遅くなり、また９５ｗｔ％よりも高濃度では、原料の加水分解などの好ましくない副反応が生起する場合がある。

[0377] 縮合反応は、無溶媒または溶媒の存在下で実施することができる。好ましく使用される溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ヘキサデカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの、直鎖状、分岐鎖状、環状の炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、および、それらの、アルキル、ハロゲン、ニトロ基置換体；クロロホルム、メチレンクロリド、四塩化炭素、ジクロルエタン、トリクロルエタン、テトラクロルエタンなどのハロゲン化炭化水素；酢酸メ

チル、酢酸エチル等の脂肪族アルキルエステル；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類が挙げられる。また、チオアセタール、アセタールまたはアシラールは、反応条件下で遊離ホルムアルデヒドを生成せず、かつ、反応で副生する水と反応して実質的に水を生成しないことから好ましく使用される。特に、アセタールおよびアシラールの使用は好ましい。また、上記した酸自体も溶剤として好ましく使用される。これらの溶媒は、単独で用いてもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。

[0378] これらの溶媒は、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノアリールエステルに対して、重量比で０．１～１００倍の範囲、好ましくは０．２～５０倍の範囲で使用することができる。

反応温度は、好ましくは１０℃～１６０℃、より好ましくは２０～１４０℃、さらに好ましくは５０℃～１２０℃である。反応速度を上げて反応を速やかに完結させるためには高温で実施すつ方が有利であるが、余りに高温では加水分解などの好ましくない副反応が生起する場合がある。

反応時間は、反応方法、使用する化合物、反応条件によって異なるが、１分～２０時間の範囲で実施することができる。また、反応液をサンプリングし、例えば、液体クロマトグラフィー等の公知の分析方法を用いて、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノアリールエステルの減少量がある水準に達した時点で反応を停止してもよいし、あるいは、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー等の公知の分析方法を用いて、生成物であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの平均分子量がある水準に達した時点で反応を停止してもよい。

[0379] 以上の方法によって得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、上記式（１５０）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルである。これらのＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルのうち、取り扱い容易性、特に溶液粘度等を考慮すると、上記した化合物のうち、ｍが０である化合物が好ましいが、３核体およびそれ以上の多核体（すな

わち、上記式（１５０）で、ｍが１以上の化合物）を含んでいても、本実施の形態の趣旨に反しない限りは、なんら問題ない。

[0380] 工程（Ｃ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、好ましく工程（Ｆ）に使用される。

工程（Ｃ）の反応液より、該反応液に残留している化合物（工程（Ｃ）で使用した、メチレン化剤、反応溶媒、触媒等）を除去してもよい。除去する方法は、公知の方法を用いることができ、膜分離、蒸留分離、晶析等の方法を使用できるが、好ましくは、蒸留分離である。蒸留分離によって、工程（Ｃ）の反応液に残留している化合物を除去する場合は、該工程（Ｃ）の反応液に、次の工程（工程（Ｆ））で使用する芳香族ヒドロキシ組成物を添加して混合液としたのち、該混合液より、工程（Ｃ）の反応液に残留している化合物（工程（Ｃ）で使用した、メチレン化剤、反応溶媒、触媒等）を蒸留分離すれば、Ｎ－置換カルバミン酸エステルを析出させることなく蒸留分離を実施でき、好ましい方法である。

[0381] 工程（Ｃ）では、酸を使用することから、反応器および凝縮器の材質については注意を払う必要があるが、工程（Ｃ）で使用する化合物によって腐食等の問題が生じない限りは特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にグラスライニングを施したものや、テフロン（登録商標）コーティングをおこなったものも使用できる。必要に応じて、流量計、温度計などの計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサーなどの公知のプロセス装置を付加してよく、加熱はスチーム、ヒーターなどの公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。必要に応じて工程を付加することもでき、当該業者、当該エンジニアが想定できる範囲の工程や装置を付加してもよい。

[0382] ＜ルート５）＞

ルート５）は工程（Ｒ）をおこない、工程（Ｃ）をおこない、工程（Ｐ）をおこなう方法である。ルート５）は、ルート３）で示した方法の１態様で

もある。

本ルート５）の方法は、工程（Ａ）で使用する有機第１アミンが、下記式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンであり、工程（Ｒ）の後に下記工程（Ｃ）を実施し、工程（Ｒ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－$Ｒ^2$エステルから、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－$Ｒ^2$エステルがメチレン基（－$ＣＨ_2$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－$Ｒ^2$エステルを得、次いで工程（Ｐ）をおこなって、該少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－$Ｒ^2$エステルが該メチレン基（－$ＣＨ_2$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－$Ｒ^2$エステルと芳香族ヒドロキシ組成物とを反応させて、該少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－$Ｒ^2$エステルが該メチレン基（－$ＣＨ_2$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－$Ｒ^2$エステルと芳香族ヒドロキシ組成物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る方法である。

工程（Ｃ）：該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（$Ｒ^2$またはアリール）エステルと、ホルムアルデヒドまたはメチレン化架橋剤とを反応させて、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（$Ｒ^2$またはアリール）エステルに含まれる芳香族有機モノ第１アミンに由来する芳香族基をメチレン基（－$ＣＨ_2$－）で架橋し、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（$Ｒ^2$またはアリール）エステルが該メチレン基（－$ＣＨ_2$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（$Ｒ^2$またはアリール）エステルを得る工程。

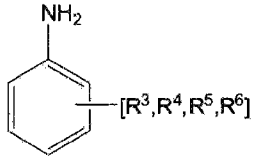
[0383] 本ルート５）でのＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとは、工程（Ａ）および／または工程（Ｒ）で芳香族ヒドロキシ組成物を用いた際に微量生成するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを示している。

本ルートは、有機第１アミンが式（５）で表される有機第１アミンを使用して、工程（Ａ）をおこない、該有機第１アミンに由来する式（１）で表されるウレイド基を有する化合物を得、次いで工程（Ｒ）をおこなって、該ウレイド基を有する化合物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－$Ｒ^2$エステルを得、次いで、工程（Ｃ）を実施して、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カル

バミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルがメチレン基（－ＣＨ$_2$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを得、次いで工程（Ｐ）をおこなって、該該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルが該メチレン基（－ＣＨ$_2$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと芳香族ヒドロキシ化合物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る方法である。

[0384] 即ち、本ルートで使用する有機第1アミンは、式（５）で示した有機第1アミンであり、本ルートの工程（Ａ）で得られるウレイド基を有する化合物は、該有機第1アミンに由来する式（４１）で表されるウレイド基を有する化合物であり、具体的には式（１４８）で表されるウレイド基を有する化合物であり、本ルートの工程（Ｒ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルは、該ウレイド基とアルコールに由来する式（４９）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルのうちｒ＝１であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルであり、より具体的には下記式（１４６）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルであり、本ルートの工程（Ｃ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルは、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来する下記式（１５１）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルであり、本ルートの工程（Ｐ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと芳香族ヒドロキシ組成物に由来する式（１５０）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルである。それぞれの具体的な化合物の例示は、前記した化合物の中にそれぞれ含まれている。

[0385] [化66]



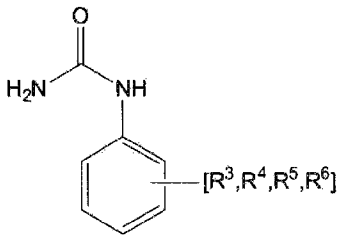
（５）

[0386] （式中；

式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンのＮＨ$_2$基のオルト位および／またはパラ位の少なくとも１箇所は非置換であり、Ｒ^{3}からＲ^{6}基はそれぞれ環の芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、Ｒ^{3}からＲ^{6}基は各々独立に芳香環を置換してもよいし、また、Ｒ^{3}からＲ^{6}基同士が結合して芳香環とともに環を形成してもよく、Ｒ^{3}からＲ^{6}基は、水素原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基からなる群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基であり、Ｒ^{3}からＲ^{6}基の炭素数は０から７の範囲の整数個であり、式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンを構成する合計炭素数は６から１３の整数個で構成される。）

[0387] この場合、工程（Ａ）で得られるウレイド基を有する化合物は、少なくとも１種の下記式（１４８）で表されるウレイド基を有する化合物である。また、下記式（１４８）のＲ^3、Ｒ^4、Ｒ^5、Ｒ^{6}基は、上記した式（５）で示す有機第１アミンのＲ^3、Ｒ^4、Ｒ^5、Ｒ^{6}基から選ばれる基であり、式（５）で示す有機第１アミンのアミノ基（－ＮＨ$_2$基）が、ウレイド基（－ＮＨ－ＣＯ－ＮＨ$_2$）となった化合物である。

[0388] [化67]



（１４８）

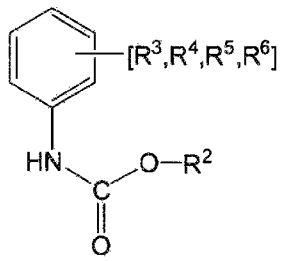
[0389] （式中；

式（１４８）で表されるＮ－置換芳香族有機モノ尿素のウレイド基のオルト位および／またはパラ位の少なくとも１箇所は非置換であり、Ｒ^{3}からＲ^{6}基はそれぞれ環の芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、Ｒ^{3}からＲ^{6}基は各々独立に芳香環を置換してもよいし、また、Ｒ^{3}からＲ^{6}基同士が結合

して芳香環とともに環を形成してもよく、R^3からR^6基は、水素原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基からなる群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基であって、R^3からR^6基は炭素数０から７の整数の範囲の基であり、式（１４８）で表されるＮ－置換芳香族有機モノ尿素を構成するウレイド基（－ＮＨ－ＣＯ－NH_2）を除いた合計炭素数は６から１３で構成される。）

[0390] この場合、工程（Ａ）を実施し、工程（Ｒ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルは、少なくとも１種の下記式（１４６）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルである。また、下記式（１４６）のR^3、R^4、R^5、R^6基は、上記した式（１４８）で示すウレイド基を有する化合物のR^3、R^4、R^5、R^6基から選ばれる基であり、式（１４８）で示すウレイド基を有する化合物のウレイド基（－ＮＨ－ＣＯ－NH_2）が、アルコールに由来するR^2基からなるカルバミン酸－Ｏ－R^2エステル基となった化合物である。

[0391] [化68]



（１４６）

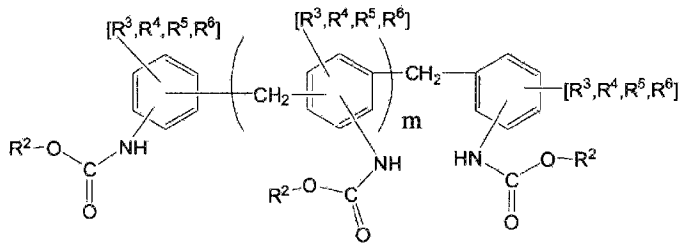
[0392] （式中；

R^2からR^6基は上記で示した基である。）

[0393] この場合、工程（Ｒ）を実施し、工程（Ｃ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルは、少なくとも１種の下記式（１５１）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルである。また、下記式（１５１）のR^3、R^4、R^5、R^6基は、上記した式（５）で示す有機第１アミンのR^3、R^4、

Ｒ[5]、Ｒ[6]基から選ばれる基である。

[0394] [化69]



（１５１）

[0395] （式中；

Ｒ[2]からＲ[6]基は上記で示した基である。

ｍは０から６の整数である。）

[0396] 本ルートの工程（Ａ）および（Ｒ）は、使用する有機第１アミンが式（５）であり、本ルートの工程（Ａ）および工程（Ｒ）および工程（Ｐ）は、ルート４で記載した工程（Ａ）および工程（Ｒ）の条件で実施する。また、本ルートの工程（Ｃ）は、反応させる原料がＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ[2]エステルであること以外、ルート４）で記載した工程（Ｃ）の条件で実施する。また、本ルートの工程（Ｐ）は、使用する原料が、ルート４）では、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（Ｒ[2]エステル）であったのに対し、本ルートでは、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ[2]エステルがメチレン基（－ＣＨ$_2$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ[2]エステルであること以外は、ルート４）で記載した工程（Ｐ）の条件で実施する。

[0397] 工程（Ｒ）の、ウレイド基を有する化合物とアルコールとの反応によってＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ[2]エステルを製造する反応条件は、反応させる化合物によっても異なるが、アルコールの量は、使用するウレイド基を有する化合物のウレイド基に対して化学量論比で１倍～５００倍の範囲である。１倍より少ない量では複雑に置換したカルボニル化合物や分子内にカルボニル結合を有する高分子量化合物が生成しやすくなるため、大過剰のアルコール

を使用することが好ましいが、反応器の大きさを考慮すれば、好ましくは１倍～２００倍の範囲、より好ましくは１．５倍～１００倍の範囲、さらに好ましくは、２～５０倍の範囲である。

[0398] 反応温度は、使用する化合物にもよるが、１００℃～３５０℃の範囲が好ましい。１００℃より低い温度では、反応が遅かったり、反応がほとんど起こらなかったり、あるいは、複雑に置換したカルボニル化合物が増加したりするため好ましくない。一方、３５０℃よりも高い温度では、工程（Ａ）で残存するか、工程（Ｒ）の系中で生成する尿素（およびＮ－無置換カルバミン酸エステル）が分解したり、ヒドロキシ組成物が脱水素変性したり、あるいは、生成物であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルの分解反応や変性反応等が生じやすくなるため、好ましくない。このような観点から、より好ましい温度は１２０℃～３２０℃の範囲、さらに好ましくは１４０℃～３００℃の範囲である。

[0399] 上記したように、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを生成する反応は平衡反応であり、反応が原系に偏っているため、可能な限り、副生するアンモニアを系外に除去しながら反応をおこなうことが好ましい。好ましくは、反応液中のアンモニア濃度が１０００ｐｐｍ以下、より好ましくは３００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１００ｐｐｍ以下、最も好ましくは３０ｐｐｍ以下となるようにアンモニアを除去する（反応液中とは、該工程（Ｒ）実施時の液相中という意味である）。その方法としては、反応蒸留法、不活性ガスによる方法、膜分離、吸着分離による方法などをおこなうことができる。例えば、該反応蒸留法とは、反応下で逐次生成するアンモニアを蒸留によって気体状で分離する方法である。アンモニアの蒸留効率を上げるために、アルコール、溶媒またはヒドロキシ組成物の沸騰下でおこなうこともできる。また、不活性ガスによる方法とは、反応下で逐次生成するアンモニアを、気体状で不活性ガスに同伴させることによって反応系から分離する方法である。不活性ガスとしては、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガス、メタン、エタン、プロパン等を、単独で、あるいは混合して使用し、該不活

性ガスを反応系中に導入する方法が好ましい。吸着分離する方法において使用される吸着剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、各種ゼオライト類、珪藻土類等の、当該反応が実施される温度条件下で使用可能な吸着剤が挙げられる。これらのアンモニアを系外に除去する方法は、単独で実施しても、複数種の方法を組み合わせて実施してもよい。

[0400] 該反応において、例えば、反応速度を高める目的で、触媒を使用することができる。このような触媒としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウムのメチラート、エチラート、ブチラート（各異性体）等の塩基性触媒、希土類元素、アンチモン、ビスマスの単体およびこれらの元素の酸化物、硫化物および塩類、ホウ素単体およびホウ素化合物、周期律表の銅族、亜鉛族、アルミニウム族、炭素族、チタン族の金属およびこれらの金属酸化物および硫化物、周期律表の炭素を除く炭素族、チタン族、バナジウム族、クロム族元素の炭化物および窒化物が好ましく用いられる。触媒を使用する場合、その使用量は特に制限されないが、ウレイド基を有する化合物のウレイド基に対して化学量論比で０．０００１～１００倍の範囲で使用することができる。

反応圧力は、反応系の組成、反応温度、アンモニアの除去方法、反応装置等によって異なるが、通常、０．０１Ｐａ～１０ＭＰａ（絶対圧）の範囲で実施されることが好ましく、工業的実施の容易性を考慮すると、０．１Ｐａ～５ＭＰａ（絶対圧）の範囲がより好ましく、気体のアンモニアを系外に除去することを考慮すると、０．１Ｐａ～１．５ＭＰａ（絶対圧）がさらに好ましい。

反応時間（連続反応の場合は滞留時間）は、反応系の組成、反応温度、アンモニアの除去方法、反応装置、反応圧力等によって異なるが、通常、０．０１～１００時間である。反応時間は、目的化合物であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステル（場合によっては、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとの合計）の生成量によって決定することもできる。例えば、反応液をサンプリングして、該反応液中のＮ－置換カルバミン酸エステル（場

合によっては、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとの合計）の含有量を定量し、ウレイド基を有する化合物に対して１０％以上の収率で生成していることを確認したのち反応を停止してもよいし、該収率が９０％以上であることを確認したのち反応を停止してもよい。工程（Ｒ）で得られる該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを含む反応液は、後で工程（Ｐ）を含む工程でＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに変換され、さらに工程（Ｆ）でイソシアネートを得る。その際に、工程（Ｒ）でＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルの含有量が低い（該収率が低い）と、イソシアネートの収量低下をもたらす場合がある。したがって、該収率は、好ましくは５０％以上、より好ましくは８０％以上、さらに好ましくは９０％以上とする。

[0401] 当該反応において、必ずしも反応溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な溶媒、例えば、ペンタン（各異性体）、ヘキサン（各異性体）、ヘプタン（各異性体）、オクタン（各異性体）、ノナン（各異性体）、デカン（各異性体）などのアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン（各異性体）、エチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン（各異性体）、ジブチルベンゼン（各異性体）、ナフタレン等の芳香族炭化水素およびアルキル置換芳香族炭化水素類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン（各異性体）、ブロモベンゼン、ジブロモベンゼン（各異性体）、クロロナフタレン、ブロモナフタレン、ニトロベンゼン、ニトロナフタレン等のハロゲンまたはニトロ基によって置換された芳香族化合物類；ジフェニル、置換ジフェニル、ジフェニルメタン、ターフェニル、アントラセン、ジベンジルトルエン（各異性体）等の多環炭化水素化合物類；シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のエステル類；テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，２－ジメトキシエタン、ジフェ

ニルエーテル、ジフェニルスルフィド等のエーテル類およびチオエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；酢酸エチル、安息香酸エチル等のエステル化合物；ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類等を反応溶媒として好適に使用する。いうまでもなく、当該反応において過剰量使用するヒドロキシ組成物も、反応溶媒として好適に使用される。

[0402] 当該反応は、ヒドロキシ組成物、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物（Ｎ－無置換カルバミン酸エステル、ビウレット等、尿素が有していたカルボニル基を継承する化合物であって、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステルを除く化合物を指す）、および反応で副生するアンモニアとを含有する気体相と、該反応をおこなう液相とを含む系で実施する。該反応の多くは液相でおこなわれるが、反応条件によっては気相においても該反応がおこる場合もある。その際に、該反応がおこなわれる反応器中の液相容量含量は５０%以下が好ましい。長期間にわたって連続的に該反応を実施した場合に、運転条件（温度、圧力等）の変動により、ポリマー状の副生物を生じる場合があるが、反応器中の液相容量含量が多いと、このようなポリマー状の副生物の、反応器への付着・蓄積を回避することができる。しかしながら、余りに液相容量含量が多いと、副生するアンモニアの除去効率が悪化してＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル（場合によっては、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとの合計）の収率を低下させる場合があることから、気相に対する液相容量含量は、好ましくは５０%以下、より好ましくは３０%以下、さらに好ましくは２０%以下である（該液相容量含有量とは、槽型反応器の場合は反応槽部、塔型反応器の場合はフィード段より下の段（塔底部及びリボイラー部分を含まない）、薄膜蒸留器では、薄膜蒸留器容量に対する液相容量比を表す。）

[0403] 当該反応を実施する際に使用する反応装置は特に制限がなく、公知の反応器が使用できるが、槽型および／または塔型の反応器が好ましく使用される。凝縮器を具備した反応器が好ましい。

上記したように、当該反応は、ヒドロキシ組成物、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物、および反応で副生するアンモニアとを含有する気体相と、該反応をおこなう液相とを含む系で、該反応がおこなわれる反応器中の液相容量含量は５０％以下の条件で実施することが好ましく、当該反応をおこなう反応器も、当該条件に合致するものが選択される。

[0404] 具体的には、攪拌槽、加圧式攪拌槽、減圧式攪拌槽、塔型反応器、蒸留塔、充填塔、薄膜蒸留器等の、従来公知の反応器を適宜組み合わせて使用できる。

該反応器に具備される凝縮器の種類は特に制限がなく、公知の凝縮器が使用できる。例えば、多管円筒型凝縮器、二重管式凝縮器、単管式凝縮器、空冷式凝縮器等の従来公知の凝縮器を適宜組み合わせて使用することができる。凝縮器は、該反応器の内部に具備されていても、該反応器の外部に具備されていて、該反応器と配管で接続されていてもよく、反応器や凝縮器の形式、凝縮液の取り扱い方法等を勘案して、様々な形態を採用される。

反応器および凝縮器の材質にも特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にグラスライニングを施したものや、テフロン（登録商標）コーティングをおこなったものも使用できる。ＳＵＳ３０４やＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌなどが安価でもあり、好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計などの計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサーなどの公知のプロセス装置を付加してよく、加熱はスチーム、ヒーターなどの公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。必要に応じて工程を付加しても構わない。例えば、ウレイド基を有する化合物を芳香族ヒドロキシ組成物へ溶解する工程、芳香族ヒドロキシ化合物を溶解する工程、アルコールを分離する工程、芳香族ヒドロキシ化合物を分離および／または精製する工程、生成した反応液からＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルを精製する工程、副生成物等を焼却したり廃棄する工程など、当該業者、当該エンジニアが想定できる範囲の工程や装置を付加して構わない。

[0405] 工程（Ｒ）は、ウレイド基を有する化合物とアルコールとを、（凝縮器を具備した）反応器を用いて、液相で反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－$Ｒ^2$エステルを製造する工程である。該工程（Ｒ）において生成する、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物と、反応で副生するアンモニアとを含有する気体成分は、該気体成分を該反応器に具備する凝縮器に導入して、該アルコールの一部または全部と、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物を凝縮し、アンモニアを気体として回収する。

その際、該凝縮器より、気体として回収されるアンモニアに含有される、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物を特定量以下とする。すなわち、該アンモニアに含有される、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物に含まれるカルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）の数と、アンモニア分子の比が１以下であり、好ましくは０．５以下である、より好ましくは０．１以下であり、さらに好ましくは０．０１以下である。該アンモニアに含有される、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物の量を特定の範囲とする理由は、該凝縮器より該アンモニアを移送するためのラインにおける固体成分の付着および蓄積を回避するためである。

[0406] アンモニアを移送するラインに付着および蓄積する固体成分の全てを同定することはできないが、本発明者らが検討した結果、その多くは、カルボニル基を有する化合物であることが判明した。このような固体成分の付着および蓄積を回避する方法として、アンモニアを移送するラインを加熱し、カルボニル基を有する化合物を分解する方法も考えられるが、本発明者らの検討では、単に加熱するだけでは、分解生成物（例えばイソシアン酸）が重合したり、該分解生成物が、他のカルボニル基を有する化合物と反応したりする場合が多く、固体成分の付着および蓄積を完全に回避することは難しかった。また、単にラインを加熱した場合は、特に、アンモニアを移送するラインの出口（大気等に接触する部分）で、該アンモニア中に含有されるカルボニル基を有する化合物やそれらの分解生成物が急激に冷やされて固化し、固体成分の付着および蓄積が著しくなる場合が多いことがわかった。本発明者らは

、この課題について鋭意検討した結果、驚くべきことに、該アンモニアに含有される、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物を、上記した特定の量以下とすることで、固体成分の付着および蓄積の問題を解決できることを見出した。このような効果を奏するメカニズムは明らかではないが、本発明者らは、ラインへの付着や蓄積は、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物そのものや、該炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物の分解および／または重合生成物によって引き起こされると推測していて、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物に含まれるカルボニル基を特定の濃度以下とすることで、該炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物そのものの付着や、該化合物の分解および／または重合の反応速度が著しく低下するためであると考えている。

[0407] また、一方、該凝縮されるヒドロキシ組成物と尿素に由来するカルボニル基を有する化合物は、該凝縮されるヒドロキシ組成物が、該凝縮される尿素に由来するカルボニル基を有する化合物に対して化学量論比で１以上、好ましくは化学量論比で２以上、より好ましくは化学量論比で３以上となるようにする。このような範囲とする理由は、該凝縮器において凝縮される、ヒドロキシ組成物と尿素に由来するカルボニル基を有する化合物の混合物を均一の液体混合物とすることができるためである。これにより、該混合物の取り扱いが容易となるだけでなく、該凝縮器への固体成分の付着・蓄積等の問題の発生を回避できる。

[0408] さらに、工程（Ｒ）で、該凝縮器によって凝縮された、ヒドロキシ組成物と、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物との混合物は、反応器の内部に循環させて、工程（Ａ）の反応に再利用してもよい。その際、該混合物に含有されるアンモニア量は、５０００ｐｐｍ以下とすることが好ましく、より好ましくは３０００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは２０００ｐｐｍ以下である。

[0409] 上述したように、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物として様々な化合物が回収されるが、これらの化合物の再利用に関して特に制限はない

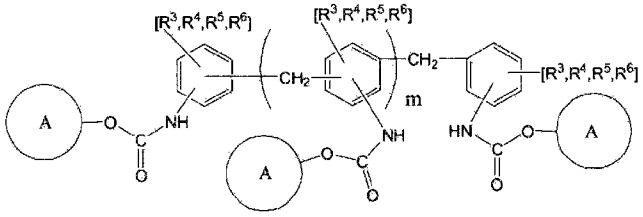
。

[0410] 本ルートの工程（Ｃ）は、工程（Ｒ）で得られる少なくとも１種のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステル（を含む反応液）を、メチレン基（－ＣＨ$_{2}$－）で架橋し、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルが該メチレン基（－ＣＨ$_{2}$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを得る工程である。工程（Ｃ）をおこなうことにより、少なくとも１種の上記式（１５１）で示す、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルがメチレン基（－ＣＨ$_{2}$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを得る。

ここで、ルート５）を実施する際には、上記したように、工程（Ａ）および／または工程（Ｒ）で使用する芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物としては、式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物が好ましく、より好ましくは式（７）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である。さらに好ましくは式（３１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物、またはナフトール（各異性体）、フェノキシフェノール（各異性体）、ジフェノキシーフェノール（各異性体）であって、ヒドロキシ基のオルト位またはパラ位が無置換であるナフトール（各異性体）、フェノキシフェノール（各異性体）、ジフェノキシーフェノール（各異性体）であり、式（３１）で表される芳香族ヒドロキシ化合物のＲ^{19}からＲ^{23}基が鎖状および／または環状の飽和アルキル基である芳香族モノヒドロキシ化合物である。ルート５）の工程（Ｐ）で使用する芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物としては、活性な芳香族ヒドロキシ化合物が好ましく、式（３２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物から選ばれる芳香族ヒドロキシ化合物であり、より好ましくは式（３８）で示した芳香族ヒドロキシ化合物である。

[0411] 式（１５１）および式（１５０）では、ｍ＝０から６の整数である化合物を示すが、この数値は、反応させるメチレン化架橋剤（後で説明する。しばしばメチレン化剤とも表記する）の使用量および反応率によって調節できる。

[0412] [化70]



（１５０）

[0413] （式中：

Ｒ[1]は、上記で定義した、有機第1アミンに由来する基を表し、

環Ａは、上記で定義した芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物に由来する基であって、該芳香族ヒドロキシ化合物から、芳香族炭化水素環に直接結合しているヒドロキシル基のうち、１つの水素原子を除いた残基を表し、

Ｒ[3]からＲ[6]基は上記で定義した基を表し、

ｍは０から６の整数である。）

[0414] 以下、該工程（Ｃ）について説明する。ルート５）の工程（Ｒ）で得るＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ[2]エステルをしばしばＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（Ｒ[2]エステル）またはＮ－置換カルバミン酸モノＲ[2]エステルと表記する。

該工程（Ｃ）は、公知の方法（例えば、ドイツ連邦共和国特許第１０４２８９１号明細書参照）をおこなうことができる。

工程（Ｃ）実施の前に、工程（Ｒ）で芳香族ヒドロキシ組成物を使用した場合は、得られた該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ[2]エステルを含む反応液から分離する。芳香族ヒドロキシ化合物存在下で工程（Ｃ）をおこなっても構わないが、その際、該芳香族ヒドロキシ化合物もメチレン化架橋剤で架橋し、ポリ芳香族ヒドロキシ化合物などの副生物が生成する場合もあったり、メチレン化架橋剤の使用量が多くなる場合もあるので、好ましくは芳香族ヒドロキシ化合物を分離する。分離の方法は、公知の方法が使用でき、使用する化合物によって異なるが、蒸留による方法や、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－

R^2エステルと芳香族ヒドロキシ化合物の溶解度差を使用して抽出分離する方法や、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルまたは芳香族ヒドロキシ化合物の一方を固化させて濾過による方法が使用できる。これらの方法は、使用する化合物それぞれの物性に依存するため、具体的には示さないが、当業者の知識の範囲で方法や条件等は十分選択可能である。

[0415] 工程（Ｃ）を実施する際、上記分離操作後の芳香族ヒドロキシ化合物の量は、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルに対して、化学量論量で１倍以下、好ましくは０．５倍、より好ましくは０．１倍の芳香族ヒドロキシ化合物が存在するまで除去する。この際に、後で説明する工程（Ｃ）で使用する溶媒存在下で除去しても構わない。

[0416] 該工程（Ｃ）で好ましく使用されるメチレン化架橋剤は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、炭素数１～６の低級アルキル基を有するジアルコキシメタン（例えば、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、ジプロポキシメタン、ジペンタノキシメタン、ジヘキシロキシメタン）、ジアセトキシメタン、ジプロピオキシメタン等の低級カルボキシル基を有するジアシルオキシメタン等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。これらのメチレン化剤の中でも、工業的に実施する場合や、該メチレン化架橋剤の取り扱いの容易性を考慮すると、特に好ましいものは、ホルムアルデヒドの水溶液である。

[0417] 該工程（Ｃ）の反応を実施するにあたり、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（R^2エステル）と、メチレン化架橋剤との比は、特に制限はないが、メチレン化架橋剤に対して該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（R^2エステル）を、化学量論比で２～２０倍で使用することが好ましい。Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（R^2エステル）の使用量が多いほど多核体（ここでいう多核体とは、３つ以上の芳香族環（有機第１アミンに由来する芳香族環）がメチレン架橋構造によって結合しているＮ－置換カルバミン酸―Ｏ－R^2エステルを指す。すなわち、上記式（１５１）においてｍが１以上の整数である化合物

である。）の生成が抑制されるが、一方で、余りに多くのＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（Ｒ²エステル）を使用すると、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（Ｒ²エステル）の残存量が増加する場合が多い。したがって、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（Ｒ²エステル）の使用量は、メチレン化架橋剤に対する化学量論比で、より好ましくは３～１５倍の範囲、さらに好ましくは５～１０倍の範囲である。

[0418] 該縮合反応において、触媒として酸触媒を使用することが好ましい。該酸触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸などの有機酸を挙げることができる。また、臭化水素酸、過塩素酸、クロルスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの超強酸とよばれている酸も有効である。また、カルボキシル基やスルホン酸基などの酸性基を有するイオン交換樹脂、ルイス酸と称される酸、たとえば、三フッ化ホウ酸、塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化チタンなども有効である。

これらの酸の使用量は、上記の、無機酸、有機酸、超強酸などのプロトン酸の場合は、原料のＮ－置換カルバミン酸エステルに対して、化学量論比で０．００１～１０の範囲、好ましくは０．０１～５の範囲である。また、これらの酸が水溶液として使用される場合は、反応系内の水に対して１０～９５ｗｔ％の範囲、好ましくは２０～８０ｗｔ％の範囲の濃度で使用することができる。１０ｗｔ％より低い濃度では、該縮合反応の反応速度が極めて遅くなり、また９５ｗｔ％よりも高濃度では、原料の加水分解などの好ましくない副反応が生起する場合がある。

[0419] 縮合反応は、無溶媒または溶媒の存在下で実施することができる。好ましく使用される溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ヘキサデカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの、直鎖状、分岐鎖状、環状の炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、および、それらの、アルキル、ハロゲン、ニトロ基置換体；クロロホルム、メチレンクロリド、四塩化炭素、ジクロルエタン、

トリクロルエタン、テトラクロルエタンなどのハロゲン化炭化水素；酢酸メチル、酢酸エチル等の脂肪族アルキルエステル；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類が挙げられる。また、チオアセタール、アセタールまたはアシラールは、反応条件下で遊離ホルムアルデヒドを生成せず、かつ、反応で副生する水と反応して実質的に水を生成しないことから好ましく使用される。特に、アセタールおよびアシラールの使用は好ましい。また、上記した酸自体も溶剤として好ましく使用される。これらの溶媒は、単独で用いてもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。

これらの溶媒は、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（Ｒ^{2}エステル）に対して、重量比で０．１～１００倍の範囲、好ましくは０．２～５０倍の範囲で使用することができる。

[0420] 反応温度は、好ましくは１０℃～１６０℃、より好ましくは２０～１４０℃、さらに好ましくは５０℃～１２０℃である。反応速度を上げて反応を速やかに完結させるためには高温で実施すつ方が有利であるが、余りに高温では加水分解などの好ましくない副反応が生起する場合がある。

反応時間は、反応方法、使用する化合物、反応条件によって異なるが、１分～２０時間の範囲で実施することができる。また、反応液をサンプリングし、例えば、液体クロマトグラフィー等の公知の分析方法を用いて、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（Ｒ^{2}エステル）の減少量がある水準に達した時点で反応を停止してもよいし、あるいは、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー等の公知の分析方法を用いて、生成物であるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの平均分子量がある水準に達した時点で反応を停止してもよい。

[0421] 以上の方法によって得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルは、上記式（１５１）で表されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルである。これらのＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルのうち、取り扱い容易性、特に溶液粘度等を考慮すると、上記した化合物のうち、ｍが０である化合

物が好ましいが、３核体およびそれ以上の多核体（すなわち、上記式（１５１）で、ｍが１以上の化合物）を含んでいても、本実施の形態の趣旨に反しない限りは、なんら問題ない。

工程（Ｃ）で得られるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルは、好ましく工程（Ｐ）に使用される。

工程（Ｃ）の反応液より、該反応液に残留している化合物（工程（Ｃ）で使用した、メチレン化剤、反応溶媒、触媒等）を除去してもよい。除去する方法は、公知の方法を用いることができ、膜分離、蒸留分離、晶析等の方法を使用できるが、好ましくは、蒸留分離である。蒸留分離によって、工程（Ｃ）の反応液に残留している化合物を除去する場合は、該工程（Ｃ）の反応液に、次の工程（工程（Ｐ））で使用する芳香族ヒドロキシ組成物を添加して混合液としたのち、該混合液より、工程（Ｃ）の反応液に残留している化合物（工程（Ｃ）で使用した、メチレン化剤、反応溶媒、触媒等）を蒸留分離すれば、Ｎ－置換カルバミン酸エステルを析出させることなく蒸留分離を実施でき、好ましい方法である。

[0422] 工程（Ｃ）では、酸を使用することから、反応器および凝縮器の材質については注意を払う必要があるが、工程（Ｃ）で使用する化合物によって腐食等の問題が生じない限りは特に制限はなく、公知の材質が使用できる。例えば、ガラス製、ステンレス製、炭素鋼製、ハステロイ製や、基材にグラスライニングを施したものや、テフロン（登録商標）コーティングをおこなったものも使用できる。必要に応じて、流量計、温度計などの計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサーなどの公知のプロセス装置を付加してよく、加熱はスチーム、ヒーターなどの公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブライン等公知の方法が使用できる。必要に応じて工程を付加することもでき、当該業者、当該エンジニアが想定できる範囲の工程や装置を付加してもよい。

[0423] ＜工程（Ｐ）＞　エステル交換工程

当該工程は、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルのエステル基を変換す

る工程であることから、本実施の形態では「エステル交換工程」とも称する。

工程（Ｐ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと芳香族ヒドロキシ組成物（少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する組成物）とを液相で反応させて、副生するアルコールを気相部へ抜き出して、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る工程。

[0424] 図６は、該工程（Ｐ）を表す概念図である。

なお、該工程（Ｐ）では、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールが生成する。以下、該工程（Ｐ）について説明する。

[0425] 反応させる芳香族ヒドロキシ組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物は、上記式（２）、式（７）、式（３１）、式（３２）、式（３８）、式（３９）、式（４０）で表される芳香族ヒドロキシ化合物のうちのいずれを使用してもよい。好ましくは式（７）、式（３１）で示した芳香族ヒドロキシ化合物を含む場合であり、より好ましくは、式（３２）で示した活性な芳香族ヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ組成物を使用する場合であり、さらに好ましくは、式（３８）で示した活性な芳香族ヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ組成物を使用する場合である。

[0426] 該工程（Ｐ）は、公知の方法（例えば、ＷＯ２００８／０５９９５３参照）を参考に、使用する化合物等に応じて様々な方法をおこなうことができる。

[0427] 工程（Ｐ）の反応条件は、反応させる化合物によって異なるが、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを構成するエステル基に対して、芳香族ヒドロキシ組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物を、化学量論比で表して、２～１０００倍の範囲で使用する。反応を早期に完結させるためには、該芳香族ヒドロキシ化合物は、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを構成するエステル基に対して過剰量が好ましいが、反応器の大きさを考慮すれば、好ましくは２～１００倍の範囲、より好ましくは、５～５０倍の範囲である。

[0428] 反応温度は、通常、１００℃～３００℃の範囲であり、反応速度を高めるためには高温が好ましいが、一方で、高温では副反応が生じやすくなる場合があるので、好ましくは１５０℃～２５０℃の範囲である。反応温度を一定にするために、上記反応器に公知の冷却装置、加熱装置を設置してもよい。また、反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常２０～１×１０^{6} Ｐａの範囲で行われる。反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく通常０．００１～１００時間、好ましくは０．０１～５０時間、より好ましくは０．１～３０時間である。また、反応液を採取し、例えば、液体クロマトグラフィーによって目的のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルが所望量生成していることを確認して反応を終了することもできる。

[0429] 該工程（Ｐ）において、触媒は必ずしも必要ではないが、反応温度を低下させたり、反応を早期に完結させるために、触媒を使用することは何ら問題ない。触媒はＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルの重量に対して０．０１～３０重量%、好ましくは０．５～２０重量%で使用される、触媒としては、例えば、ルイス酸およびルイス酸を生成する遷移金属化合物、有機スズ化合物、銅族金属、亜鉛、鉄族金属の化合物、具体的には、ＡｌＸ$_{3}$、ＴｉＸ$_{3}$、ＴｉＸ$_{4}$、ＶＯＸ$_{3}$、ＶＸ$_{5}$、ＺｎＸ$_{2}$、ＦｅＸ$_{3}$、ＳｎＸ$_{4}$（ここでＸは、ハロゲン、アセトキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基である）で表されるルイス酸およびルイス酸を生成する遷移金属化合物；（ＣＨ$_{3}$）$_{3}$ＳｎＯＣＯＣＨ$_{3}$、（Ｃ$_{2}$Ｈ$_{5}$）ＳｎＯＣＯＣ$_{6}$Ｈ$_{5}$、Ｂｕ$_{3}$ＳｎＯＣＯＣＨ$_{3}$、Ｐｈ$_{3}$ＳｎＯＣＯＣＨ$_{3}$、Ｂｕ$_{2}$Ｓｎ（ＯＣＯＣＨ$_{3}$）$_{2}$、Ｂｕ$_{2}$Ｓｎ（ＯＣＯＣ$_{11}$Ｈ$_{23}$）$_{2}$、Ｐｈ$_{3}$ＳｎＯＣＨ$_{3}$、（Ｃ$_{2}$Ｈ$_{5}$）$_{3}$ＳｎＯＰｈ、Ｂｕ$_{2}$Ｓｎ（ＯＣＨ$_{3}$）$_{2}$、Ｂｕ$_{2}$Ｓｎ（ＯＣ$_{2}$Ｈ$_{5}$）$_{2}$、Ｂｕ$_{2}$Ｓｎ（ＯＰｈ）$_{2}$、Ｐｈ$_{2}$Ｓｎ（ＣＨ$_{3}$）$_{2}$、（Ｃ$_{2}$Ｈ$_{5}$）$_{3}$ＳｎＯＨ、ＰｈＳｎＯＨ、Ｂｕ$_{2}$ＳｎＯ、（Ｃ$_{8}$Ｈ$_{17}$）$_{2}$ＳｎＯ、Ｂｕ$_{2}$ＳｎＣｌ$_{2}$、ＢｕＳｎＯ（ＯＨ）等で表される有機スズ化合物；ＣｕＣｌ、ＣｕＣｌ$_{2}$、ＣｕＢｒ、ＣｕＢｒ$_{2}$、ＣｕＩ、ＣｕＩ$_{2}$、Ｃｕ（ＯＡｃ）$_{2}$、Ｃｕ（ａｃａｃ）$_{2}$、オレフィン酸銅、Ｂｕ$_{2}$Ｃｕ、（ＣＨ$_{3}$Ｏ）$_{2}$Ｃｕ、ＡｇＮＯ$_{3}$

、ＡｇＢｒ、ピクリン酸銀、$AgC_6H_6ClO_4$等の銅族金属の化合物；$Zn(acac)_2$等の亜鉛の化合物；$Fe(C_{10}H_8)(CO)_5$、$Fe(CO)_5$、$Fe(C_4H_6)(CO)_3$、Ｃｏ（メシチレン）$_2$（PEt_2Ph_2）、$CoC_5F_5(CO)_7$、フェロセン等の鉄族金属の化合物（Ｂｕはブチル基、Ｐｈはフェニル基、ａｃａｃはアセチルアセトンキレート配位子を表す。）、１，４－ジアザビシクロ［２，２，２］オクタン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミンなどのアミン類が使用に適し、中でも、ジラウリン酸ジブチルスズ、オクチル酸鉛、スタナオクトエートなどの有機金属触媒が挙げられる。これらの化合物は単独でも二種類以上の混合物として使用してもよい。

[0430] 本実施の形態においては、必ずしも反応溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な不活性溶媒、例えば、ヘキサン（各異性体）、ヘプタン（各異性体）、オクタン（各異性体）、ノナン（各異性体）、デカン（各異性体）などのアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン（各異性体）、エチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン（各異性体）、ジブチルベンゼン（各異性体）、ナフタレン等の芳香族炭化水素およびアルキル置換芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン（各異性体）、ブロモベンゼン、ジブロモベンゼン（各異性体）、クロロナフタレン、ブロモナフタレン、ニトロベンゼン、ニトロナフタレン等のハロゲンまたはニトロ基によって置換された芳香族化合物類；ジフェニル、置換ジフェニル、ジフェニルメタン、ターフェニル、アントラセン、ジベンジルトルエン（各異性体）等の多環炭化水素化合物類；シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のエステル類；ジフェニルエーテル、ジフェニルスルフィド等のエーテルおよびチオエーテル類；ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類；シリコーン油等を反応溶媒として使用することができ、これらの溶媒は

単独でも２種類以上の混合物として使用することもできる。

[0431] 本実施の形態におけるエステル交換の反応は平衡反応である。したがって、効率よくエステル交換をおこなうために、生成物であるアルコール（原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコール）を反応系より除去しながら、反応を進めることが好ましい。したがって、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールの標準沸点よりも、エステル交換で使用する芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点が高くなるように芳香族ヒドロキシ化合物を選択しておくと、反応系で、最も標準沸点の低い化合物が、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールとなり、反応系からの生成物の除去が容易である。通常、分離される２成分の標準沸点が１０℃以上離れていれば、工業的に十分蒸留分離可能であるという知見に基づき、該アルコールの標準沸点よりも、該芳香族ヒドロキシ組成物中の最も低沸点（標準沸点で比較して）である芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点が１０℃以上高い芳香族ヒドロキシ化合物そ使用することが好ましい。

[0432] また、エステル交換を効率よく進行させるため、好ましくは、エステル交換を連続法でおこなう。すなわち、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと芳香族ヒドロキシ組成物を、反応器に連続的に供給して、エステル交換をおこない、生成する、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールを気体成分として反応器から取り出し、生成するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルと芳香族ヒドロキシ組成物とを含む反応液を、反応器底部から連続的に取り出す。

[0433] エステル交換をおこなう反応器およびラインの材質は、出発物質や反応物質に悪影響を及ぼさなければ、公知のどのようなものであってもよいが、ＳＵＳ３０４やＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌなどが安価でもあり、好ましく使用できる。必要に応じて、流量計、温度計などの計装機器、リボイラー、ポンプ、コンデンサーなどの公知のプロセス装置を付加してよく、加熱はスチーム、ヒーターなどの公知の方法でよく、冷却も自然冷却、冷却水、ブラ

イン等公知の方法が使用できる。必要に応じて工程を付加しても構わない。例えば、芳香族ヒドロキシ化合物を溶解する工程、アルコールを分離する工程、芳香族ヒドロキシ化合物を分離および／または精製する工程、生成した反応液からＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを精製する工程、副生成物等を焼却したり廃棄する工程など、当該業者、当該エンジニアが想定できる範囲の工程や装置を付加して構わない。反応器の形式に、特に制限はなく、公知の槽状、塔状の反応器が使用できる。たとえば攪拌槽、多段攪拌槽、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器、細流相反応器、気泡塔のいずれかを含む反応器を用いる方式、およびこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。平衡を生成系側に効率的にずらすという観点から、薄膜蒸発器、塔状の反応器を用いる方法が好ましく、また、生成する、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－R^2エステルに由来するアルコールを気相に速やかに移動させられる、気－液接触面積の大きな構造が好ましい。

多段蒸留塔とは、蒸留の理論段数が２段以上の多段を有する蒸留塔であって、連続蒸留が可能なものであるならばどのようなものであってもよい。このような多段蒸留塔としては、例えば泡鍾トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、向流トレイ等のトレイを使用した棚段塔方式のものや、ラシヒリング、レッシングリング、ポールリング、ベルルサドル、インタロックスサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリパック、スルザーパッキング、メラパック等の各種充填物を充填した充填塔方式のものなど、通常多段蒸留塔として用いられるものならばどのようなものでも使用することができる。充填塔は、塔内に上記した公知の充填剤を充填した充填塔ならばどのようなものでも使用することができる。さらに、棚段部分と充填物の充填された部分とをあわせもつ棚段－充填混合塔方式のものも好ましく用いられる。

[0434] 不活性ガスおよび／または液体状の不活性溶媒を該反応器下方から供給す

るラインを別途取り付けてもよいし、目的のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルと芳香族ヒドロキシ化合物を含有する混合液が、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを含有している場合は、該混合液の一部または全部を、再度、該反応器に循環させるラインを取り付けてもよい。なお、前述の不活性溶媒を用いる場合、該不活性溶媒は気体状および／または液体状であってもよい。

[0435] 反応器から抜き出した、原料のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールを含む気体成分は、好ましくは蒸留塔など公知の方法を用いて精製して、工程（Ａ）および／または工程（Ｒ）のアルコールとして再利用することができる。

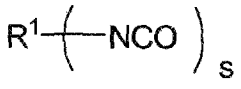
[0436] 次いで、上記したルート１）からルート５）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを熱分解してイソシアネートを得る工程（Ｆ）について説明する。

[0437] ＜工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解反応によるイソシアネートの製造工程＞

工程（Ｆ）は、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを下記工程（Ｆ）で熱分解して、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに由来する、下記式（６）で表されるイソシアネートと芳香族ヒドロキシ組成物を得ることを特徴とする方法である。

工程（Ｆ）：該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルをイソシアネートと芳香族ヒドロキシ組成物を得る工程。

[0438] [化71]



（６）

（式中；

Ｒ^{1}は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ｓ個

のＮＣＯ基に置換された有機基を表し、ｓは１～１０の整数である。）

[0439] 上記の方法で製造されるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、イソシアネートの製造に好適に使用される。以下、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを熱分解反応に付して、イソシアネートを製造する工程（以下、工程（Ｆ）と称する）について説明する。

[0440] 本工程（Ｆ）では、溶媒を用いても用いなくても構わないが、好ましくは芳香族ヒドロキシ組成物の存在下で実施する。ルート１）、ルート３）、ルート５）では、工程（Ｂ）または工程（Ｐ）を実施する際に芳香族ヒドロキシ組成物を使用するので、該工程で得られた反応液を用いて工程（Ｆ）を実施しても構わないし、必要であれば芳香族ヒドロキシ組成物の量を調整して工程（Ｆ）を実施しても構わない。また、ルート２）、ルート４）では、工程（Ｃ）で芳香族ヒドロキシ組成物を分離してあるので、該分離した芳香族ヒドロキシ組成物を再度用いて工程（Ｆ）を実施しても構わないし、用いる芳香族ヒドロキシ組成物の量を調整しても構わないし、新たに芳香族ヒドロキシ組成物を調整して使用しても構わない。工程（Ｃ）で用いた溶媒はＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルから分離しても構わないし、芳香族ヒドロキシ組成物と共に用いてもよい。

[0441] 上記において、芳香族ヒドロキシ組成物の量を調整する、あるいは新たに調整して用いると記載したが、その量は、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの移送効率や、貯蔵の際の貯槽の大きさを考慮すると、芳香族ヒドロキシ組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物の数が、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに含まれる－Ｏ－アリールエステルのエステル基の総数に対して、０．２～５０、好ましくは、０．３～３０、より好ましくは、１～２０である。その他に添加してもよい溶媒としては、反応操作を容易にする等の目的で適当な不活性溶媒、例えば、ヘキサン（各異性体）、ヘプタン（各異性体）、オクタン（各異性体）、ノナン（各異性体）、デカン（各異性体）などのアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン（各異性体）、エチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン（各異性体）、ジブチルベンゼ

ン（各異性体）、ナフタレン等の芳香族炭化水素およびアルキル置換芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン（各異性体）、ブロモベンゼン、ジブロモベンゼン（各異性体）、クロロナフタレン、ブロモナフタレン、ニトロベンゼン、ニトロナフタレン等のハロゲンまたはニトロ基によって置換された芳香族化合物類；ジフェニル、置換ジフェニル、ジフェニルメタン、ターフェニル、アントラセン、ジベンジルトルエン（各異性体）等の多環炭化水素化合物類；シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジオクチルフタレートなどが挙げられる。

[0442] 工程（Ｆ）でおこなう熱分解反応の反応温度は、通常１００℃～３００℃の範囲であり、反応速度を高めるためには高温が好ましいが、一方で、高温ではＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ａｒエステルおよび／または生成物であるイソシアネートによって、上述したような副反応が引き起こされる場合があるので、好ましくは１５０℃～２５０℃の範囲である。反応温度を一定にするために、上記反応器に公知の冷却装置、加熱装置を設置してもよい。また、反応圧力は、用いる化合物の種類や反応温度によって異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常２０～１×１０^{6} Ｐａの範囲で行われる。反応時間（連続法の場合は滞留時間）に、特に制限はなく、通常０．００１～１００時間、好ましくは０．００５～５０時間、より好ましくは０．０１～１０時間である。

[0443] 本実施の形態において、好ましくは触媒を使用しないが、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する際に、いずれかの工程で触媒を使用した場合、該触媒残渣等が該熱分解工程に供給される場合があるが、そのような触媒残渣等が存在していても差し支えない。

[0444] Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、高温下で長時間保持された場合、例えば、２分子のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルからの脱炭酸エステル反応によって尿素結合含有化合物を生成する反応や、

Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によって生成するイソシアネート基との反応によってアロファネート基を生成する反応等の副反応を生起する場合がある。したがって、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルおよび該イソシアネートが高温下に保持される時間は、可能な限り短時間であることが好ましい。したがって、該熱分解反応は、好ましくは連続法でおこなわれる。連続法とは、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを含有する混合物を、反応器に連続的に供給して、熱分解反応に付し、生成するイソシアネートおよび芳香族ヒドロキシ化合物を、該熱分解反応器から連続的に抜き出す方法である。該連続法において、ウレタンの熱分解反応によって生成する低沸点成分は、好ましくは、気相成分として該熱分解反応器の上部より回収され、残りは液相成分として該熱分解反応器の底部より回収される。熱分解反応器中に存在する全ての化合物を気相成分として回収することもできるが、液相成分を該熱分解反応器中に存在させることによって、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルおよび／またはイソシアネートによって生起される副反応によって生成するポリマー状化合物を溶解して、該ポリマー状化合物の該熱分解反応器への付着・蓄積を防止する効果がある。Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解反応により、イソシアネートと芳香族ヒドロキシ化合物が生成するが、これらの化合物のうち、少なくとも一方の化合物を気相成分として回収する。どの化合物を気相成分として回収するかは、熱分解反応条件等に依存する。

[0445] ここで、本実施の形態で用いる用語「Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解反応によって生成する低沸点成分」とは、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解反応によって生成する、芳香族ヒドロキシ化合物および／またはイソシアネートが相当するが、特に、当該熱分解反応が実施される条件下で、気体として存在しうる化合物を指す。

例えば、熱分解反応によって生成するイソシアネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを気相成分として回収し、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを含有する液相成分を回収する方法を採用することができる。当該方

法において、熱分解反応器でイソシアネートと芳香族ヒドロキシ化合物を別々に回収してもよい。回収されたイソシアネートを含有する気相成分は、好ましくは、気相で、該イソシアネートを精製分離するための蒸留装置に供給される。回収されたイソシアネートを含有する気相成分を、凝縮器等によって液相としたのち、蒸留装置に供給することもできるが、装置が煩雑となったり、使用するエネルギーが大きくなる場合が多く、好ましくない。該液相成分が、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを含有する場合は、好ましくは、該液相成分の一部または全部を、該熱分解反応器の上部に供給し、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを、再度、熱分解反応に付す。ここでいう、熱分解反応器の上部とは、例えば、該熱分解反応器が蒸留塔の場合は、理論段数で塔底より２段目以上上の段を指し、該熱分解反応器が薄膜蒸留器の場合は、加熱されている伝面部分よりも上の部分を指す。該液相成分の一部または全部を熱分解反応器の上部に供給する際は、該液相成分を、好ましくは５０℃～１８０℃、より好ましくは、７０℃～１７０℃、さらに好ましくは、１００℃～１５０℃に保持して移送する。

[0446] また、例えば、熱分解反応によって生成するイソシアネートと芳香族ヒドロキシ化合物とを気相成分として回収し、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを含有する液相成分を熱分解反応器の底部から回収する方法を採用することができる。当該方法においても、回収されたイソシアネートを含有する気体成分は、好ましくは、気相で、該イソシアネートを生成分離するための蒸留装置に供給される。一方、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを含有する液相成分は、その一部もしくは全部を、該熱分解反応器の上部に供給し、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを、再度、熱分解反応に付す。該液相成分の一部または全部を熱分解反応器の上部に供給する際は、該液相成分を、好ましくは５０℃～１８０℃、より好ましくは、７０℃～１７０℃、さらに好ましくは、１００℃～１５０℃に保持して移送する。

[0447] さらに、例えば、熱分解反応によって生成するイソシアネートと芳香族ヒ

ドロキシ化合物のうち、芳香族ヒドロキシ化合物を気相成分として回収し、該イソシアネートを含有する混合物を液相成分として、該熱分解反応器の底部より回収する方法を採用することができる。この場合、該液相成分を蒸留装置に供給し、イソシアネートを回収する。該液相成分に、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルが含有される場合には、好ましくは、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを含有する混合物は、その一部または全部を、該熱分解反応器の上部に供給し、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを、再度、熱分解反応に付す。該液相成分の一部または全部を熱分解反応器の上部に供給する際は、該液相成分を、好ましくは５０℃～１８０℃、より好ましくは、７０℃～１７０℃、さらに好ましくは、１００℃～１５０℃に保持して移送する。

[0448] 先にも述べたように、該熱分解反応においては、液相成分を該熱分解反応器の底部より回収することが好ましい。それは、液相成分を該熱分解反応器中に存在させることによって、上述したような、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルおよび／またはイソシアネートによって生起される副反応によって生成するポリマー状副生物を溶解して、液相成分として熱分解反応器から排出させることができ、以って該ポリマー状化合物の該熱分解反応器への付着・蓄積を低減する効果があるためである。

[0449] 液相成分にＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルが含有される場合には、該液相成分の一部もしくは全部を、該熱分解反応器の上部に供給し、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを、再度、熱分解反応に付すが、この工程を繰り返すと、液相成分にポリマー状副生物が蓄積される場合がある。その場合には、該液相成分の一部または全部を反応系から除去し、ポリマー状副生物の蓄積を減少させる、もしくは、一定の濃度に保持することができる。

[0450] 該熱分解反応器の形式に、特に制限はないが、気相成分を効率よく回収するために、好ましくは、公知の蒸留装置を使用する。例えば、蒸留塔、多段蒸留塔、多管式反応器、連続多段蒸留塔、充填塔、薄膜蒸発器、内部に支持

体を備えた反応器、強制循環反応器、落膜蒸発器、落滴蒸発器のいずれかを含む反応器を用いる方式、およびこれらを組み合わせた方式等、公知の種々の方法が用いられる。低沸点成分を素早く反応系から除去する観点から、好ましくは、管状反応器、より好ましくは、管状薄膜蒸発器、管状流下膜蒸発器等の反応器を用いる方法であり、生成する低沸点成分を気相にすみやかに移動させられる気－液接触面積の大きな構造が好ましい。

熱分解反応器およびラインの材質は、該ウレタンや生成物である芳香族ヒドロキシ化合物、イソシアネート等に悪影響を及ぼさなければ、公知のどのようなものであってもよいが、ＳＵＳ３０４やＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌ等が安価であり、好ましく使用できる。

[0451] 以上の熱分解反応において得られる気相成分および／または液相成分に含有される芳香族ヒドロキシ化合物は、それぞれ、分離回収して、再利用することができる。具体的には、芳香族ヒドロキシ化合物は、工程（Ａ）および／または工程（Ｂ）および／または工程（Ｒ）および／または工程（Ｐ）で使用する芳香族ヒドロキシ化合物として再利用することができる。即ち、工程（Ｆ）で得られた芳香族ヒドロキシ組成物をイソシアネートと分離して、ルート１）記載の工程（Ａ）および／または工程（Ｂ）、またはルート３）記載の工程（Ａ）および／または工程（Ｒ）および／または工程（Ｐ）へリサイクルして使用することことが好ましい。

[0452] また、工程（Ｆ）で熱分解しなかった未反応のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを、上記した工程（Ａ）および／または、工程（Ｂ）および／または工程（Ｒ）および／または工程（Ｐ）および／または工程（Ｆ）へリサイクルして使用することは好ましい態様である。

[0453] ＜反応器の洗浄＞

本実施の形態のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造、および、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを使用するイソシアネートの製造において、わずかであるが、ポリマー状の副反応生成物等が生成する場合がある。このポリマー状の副反応生成物は、本実施の形態で使用

する芳香族ヒドロキシ組成物に対する溶解度が高いので、芳香族ヒドロキシ組成物の溶液として、反応器より取り出される。しかしながら、反応装置の運転条件が変動したり、長時間の運転をおこなったりした場合に、ポリマー状の副反応生成物が付着する場合がある。

[0454] そのような場合には、該当する反応器の内部（特に壁面）を、ポリマー状の副反応生成物の良溶媒である酸で洗浄し、反応器の内部を清浄に保つことができる。

洗浄の酸としては、該ポリマー状の副生成物を溶解するものであれば、特に限定されず、有機酸、無機酸のいずれが用いられてもよいが、好ましくは、有機酸が用いられる。有機酸としては、カルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、フェノール類、エノール類、チオフェノール類、イミド類、オキシム類、芳香族スルホンアミド類等を例示することができるが、好ましくはカルボン酸、フェノール類が使用される。このような化合物としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ｎ－酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、２－メチルブタン酸、ピバリン酸、ヘキサン酸、イソカプロン酸、２－エチルブタン酸、２，２－ジメチルブタン酸、ヘプタン酸（各異性体）、オクタン酸（各異性体）、ノナン酸（各異性体）、デカン酸（各異性体）、ウンデカン酸（各異性体）、ドデカン酸（各異性体）、テトラデカン酸（各異性体）、ヘキサデカン酸（各異性体）、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、アンゲリカ酸、チグリン酸、アリル酢酸、ウンデセン酸（各異性体）等の飽和または不飽和脂肪族モノカルボン酸化合物、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘプタン二酸（各異性体）、オクタン二酸（各異性体）、ノナン二酸（各異性体）、デカン二酸（各異性体）、マレイン酸、フマル酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、ペンテン二酸（各異性体）、イタコン酸、アリルマロン酸等の飽和または不飽和脂肪族ジカルボン酸、１，２，３－プロパントリカルボン酸、１，２，３－プロペントリカルボン酸、２，３－ジメチルブタン－１，２，３－トリカルボン酸等の飽和または不飽和脂肪族トリカルボン酸化合物、安息香酸

、メチル安息香酸（各異性体）、エチル安息香酸（各異性体）、プロピル安息香酸（各異性体）、ジメチル安息香酸（各異性体）、トリメチル安息香酸（各異性体）等の芳香族者カルボン酸化合物、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、メチルイソフタル酸（各異性体）等の芳香族ジカルボン酸化合物、ヘミメリト酸、トリメリト酸、トリメシン酸等の芳香族トリカルボン酸化合物、フェノール、メチルフェノール（各異性体）、エチルフェノール（各異性体）、プロピルフェノール（各異性体）、ブチルフェノール（各異性体）、ペンチルフェノール（各異性体）、ヘキシルフェノール（各異性体）、ヘプチルフェノール（各異性体）、オクチルフェノール（各異性体）、ノニルフェノール（各異性体）、デシルフェノール（各異性体）、ドデシルフェノール（各異性体）、フェニルフェノール（各異性体）、フェノキシフェノール（各異性体）、クミルフェノール（各異性体）等のモノ置換フェノール類、ジメチルフェノール（各異性体）、ジエチルフェノール（各異性体）、ジプロピルフェノール（各異性体）、ジブチルフェノール（各異性体）、ジペンチルフェノール（各異性体）、ジヘキシルフェノール（各異性体）、ジヘプチルフェノール（各異性体）、ジオクチルフェノール（各異性体）、ジノニルフェノール（各異性体）、ジデシルフェノール（各異性体）、ジドデシルフェノール（各異性体）、ジフェニルフェノール（各異性体）、ジフェノキシフェノール（各異性体）、ジクミルーフェノール（各異性体）等を挙げることができる。これらの有機酸の中でも、該熱分解反応器の洗浄操作後に該洗浄溶剤が残存した場合の影響を考慮して、より好ましくは、芳香族ヒドロキシ化合物、さらに好ましくは本実施の形態のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法および／またはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解反応で生成する芳香族ヒドロキシ化合物と同種の化合物である。

[0455] なお、洗浄の酸として芳香族ヒドロキシ化合物を用いる場合、該芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点は、洗浄効果の観点から、前述のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解反応によって生成するイソシアネー

トの標準沸点と１０℃以上の沸点差を有することが好ましい。

[0456] 上記洗浄溶剤を使用して反応器を洗浄する方法としては、反応器上部より洗浄溶剤を導入して反応器を洗浄する方法、反応器の底部に洗浄溶剤を導入し、洗浄溶剤を反応器内で炊き上げて内部を洗浄する方法等、様々な方法を使用できる。

該洗浄操作は、反応を実施する度に毎回おこなう必要はなく、使用する化合物、運転レート等により任意に決定することができ、好ましくは、運転時間１時間～２００００時間に１回、より好ましくは、運転時間１日～１年に１回、さらに好ましくは、運転時間１ヶ月～１年に１回の頻度で洗浄操作をおこなうことができる。該反応器は、洗浄溶剤を導入するラインを具備していてもよい。

[0457] 以下に説明する工程（Ｄ）、工程（Ｅ）、工程（Ｇ）は、上記した方法に付加的に実施してもよい。

＜工程（Ｄ）＞

工程（Ｂ）または工程（Ｒ）または工程（Ｐ）の前に、および／または工程（Ｂ）または工程（Ｒ）または工程（Ｐ）と同時に下記工程（Ｄ）をおこなって、尿素を回収する。

工程（Ｄ）：尿素を蒸留または昇華によって除去する工程。

[0458] 工程（Ａ）で記載したように、ウレイド基を有する化合物を製造する際には、有機第１アミンに対して尿素を過剰量使用することが好ましい。その際、過剰量の尿素を含有したまま工程（Ｂ）または工程（Ｒ）または工程（Ｐ）に過剰量の未反応の尿素が存在する場合には、ウレイレン基を有する化合物が副生する場合があるので、該尿素を蒸留または昇華によって分離する。分離する方法は公知の方法が利用でき、使用する化合物によって異なるが、濾過、蒸留、昇華などの方法が使用できる。好ましくは、工程工程（Ｂ）または工程（Ｒ）または工程（Ｐ）と同時におこなう方法である。

即ち、工程（Ｂ）または工程（Ｒ）または工程（Ｐ）でおこなう反応において、ヒドロキシ組成物（ヒドロキシ組成物とは、芳香族ヒドロキシ組成物

および／または芳香族ヒドロキシ化合物および／またはアルコール、の少なくとも１種を含む組成物を示す）、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物、および反応で副生するアンモニアとを含有する気体を、該反応に具備した凝縮器に導入し、ヒドロキシ組成物の一部または全部と、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物を凝縮する。
その際、該凝縮されるヒドロキシ組成物が、該凝縮される尿素および尿素に由来するカルボニル基を有する化合物に対して化学量論比で１以上とすることが好ましい。

本実施の形態で、凝縮器で凝縮される「尿素に由来するカルボニル基を有する化合物」とは、有機アミンと尿素とヒドロキシ組成物との反応において使用する尿素に由来するカルボニル基を有する基であり、原料として使用した尿素そのもの（未反応物、および／または、有機アミンに対して過剰に使用した場合の過剰分）、該尿素とヒドロキシ組成物が反応した化合物、同種の、または、異種の炭酸誘導体が反応した化合物が含まれる。尿素に由来するカルボニル基を有する化合物について、その全てを同定することは難しいが、具体的な化合物としては、イソシアン酸、尿素、ビウレット、ヌレート等の尿素化合物、エステル基がヒドロキシ組成物に由来する基であるＮ－無置換カルバミン酸－Ｏ－エステル、エステル基がヒドロキシ組成物に由来する基である炭酸エステル等が挙げられる。炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物は、赤外分光法、近赤外分光法、ラマン分光法、紫外分光法等の方法によって該化合物に含有されるカルボニル基を検出する方法によって定量することができるし、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、ＮＭＲ等の方法によって、生成している化合物を具体的に分析する方法によって定量することもできる。これらの、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物は、融点が高いものが多く、析出しやすい傾向がある。上記したこれらの尿素に由来するカルボニル基を有する化合物のうち、特に尿素は、その生成量（検出される量）が多く、融点が１３５℃であることから、最も注意を要する。

[0459] 該凝縮操作において、凝縮されるヒドロキシ組成物を、該凝縮される尿素に由来するカルボニル基を有する化合物に対して、化学量論比で１以上とすることによって、凝縮器において、これらの混合物を均一の液体混合物とすることができる。したがって、該混合物の取り扱いが容易となるだけでなく、該凝縮器への固体成分の付着・蓄積等の問題の発生を回避できる。また、後述するように、該凝縮器から回収されるアンモニアに含有される、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物を、特定量以下とするためにも有効である。凝縮されるヒドロキシ組成物の、該凝縮される尿素に由来するカルボニル基を有する化合物に対する量は、より好ましくは化学量論比で２以上、さらに好ましくは化学量論比で３以上である。凝縮されるヒドロキシ組成物の、該凝縮される尿素に由来するカルボニル基を有する化合物に対する量を上記の範囲とするために、該凝縮器は、好ましくは、該ヒドロキシ組成物の標準沸点よりも９０℃以上低い温度で保持される。

[0460] ＜複数種の芳香族ヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ組成物を使用したＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法＞

上記したルート１）からルート５）では、複数種の芳香族ヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ組成物を使用してＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造することができる。

また、ルート１）またはルート２）で工程（Ｄ）を実施する場合には、尿素および尿素に由来するカルボニル基を有する化合物を均一の溶液として回収するために、芳香族ヒドロキシ組成物と、尿素および尿素に由来するカルボニル基を有する化合物とを含有する気体を凝縮器で凝縮する。そのため、芳香族ヒドロキシ組成物は、反応条件において、ある程度気化しやすい芳香族ヒドロキシ化合物を含有していることが好ましい。一方、ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物は、主として液相で反応してＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを生成するため、該芳香族ヒドロキシ組成物は反応条件において、液体として存在する芳香族ヒドロキシ化合物を含有していることが好ましい。したがって、該芳香族ヒドロキシ組成物は、

標準沸点の異なる複数種の芳香族ヒドロキシ化合物を含有しているものを好ましく使用することができる。

[0461] その場合、標準沸点の異なる複数種の芳香族ヒドロキシ化合物のいずれもが、ウレイド基を有する化合物と反応してＮ－置換カルバミン酸エステルを生成すると、該Ｎ－置換カルバミン酸エステルの熱分解によってイソシアネートを製造する際に、イソシアネートとともに複数種の芳香族ヒドロキシ化合物を生成し、該芳香族ヒドロキシ化合物の分離が複雑になる場合が多い。そこで、活性な芳香族ヒドロキシ化合物と不活性な芳香族ヒドロキシ化合物を組み合わせて使用し、活性な芳香族ヒドロキシ化合物に由来するエステル基を有するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを高選択率で製造する方法が好ましく実施される。さらに、該活性な芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点が、該芳香族ヒドロキシ組成物の中で、最も高くなるように芳香族ヒドロキシ化合物を選択すると、主としてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの生成反応がおこる液相において、該活性な芳香族ヒドロキシ化合物の濃度が高くなり、より高選択率で、該活性な芳香族ヒドロキシ化合物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－エステルを生成させることができる。該活性な芳香族ヒドロキシ化合物よりも標準沸点が低い不活性な芳香族ヒドロキシ化合物は、好ましくは、気相成分として凝縮器に導入され、炭酸誘導体に由来するカルボニル基を有する化合物とともに該凝縮器で凝縮される。

[0462] 図７は、上記した複数種の芳香族ヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ組成物（ここでは、説明を簡単にするために、活性な芳香族ヒドロキシ化合物と不活性な芳香族ヒドロキシ化合物の２種の芳香族ヒドロキシ化合物を含む芳香族ヒドロキシ組成物とする）を使用するＮ－置換カルバミン酸エステルの製造方法の概念図である。

[0463] このような活性な芳香族ヒドロキシ化合物の例としては、式（３２）で示した芳香族ヒドロキシ化合物が挙げられ、好ましくは式（３８）で示した芳香族ヒドロキシ化合物である。また、不活性な芳香族ヒドロキシ化合物の例と

しては、式（３９）で示した芳香族ヒドロキシ化合物が挙げられ、より好ましくは式（４０）で示した芳香族ヒドロキシ化合物である。上記した活性な芳香族ヒドロキシ化合物と不活性な芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点の差は、分離性を一般的に定義するのは難しいが、通常、分離される２成分の標準沸点が１０℃以上離れていれば、工業的に十分蒸留分離可能であるという知見に基づき、好ましくは活性な芳香族ヒドロキシ化合物であって、もっとも低沸点の化合物標準沸点が、不活性な芳香族ヒドロキシ化合物であって、最も高沸点の化合物に対して、好ましくは標準沸点が１０℃以上高くなるよう選択する。好ましくは２０℃以上であり、さらに前記したように、生成するイソシアネートとの標準沸点差を考慮にいれて選択する。この場合、活性な芳香族ヒドロキシ化合物が、生成するイソシアネートよりも１０℃以上標準沸点が離れている活性な芳香族ヒドロキシ化合物を選択する。イソシアネートよりも標準沸点が高い芳香族ヒドロキシ化合物を使用する場合には、イソシアネートよりも１０℃以上標準沸点が高い活性な芳香族ヒドロキシ化合物を選択し、イソシアネートよりも標準沸点が低い芳香族ヒドロキシ化合物を使用する場合には、イソシアネートよりも１０℃以上標準沸点が低い活性な芳香族ヒドロキシ化合物を選択する。

[0464] ＜工程（Ｅ）＞

工程（Ｅ）：工程（Ｄ）で回収した尿素を、工程（Ａ）へリサイクルして使用する工程。

工程（Ｅ）は、上記した工程（Ｄ）で回収した尿素を工程（Ａ）へリサイクルする工程である。リサイクル使用することで、尿素の使用量を削減することができ、好ましい方法である。工程（Ｅ）は、工程（Ｄ）で回収した混合物をそのまま工程（Ａ）へリサイクルしてもよいし、尿素のみをリサイクルしても構わない。必要に応じて、リサイクルする成分を分離したり、添加して工程（Ａ）へリサイクルする。分離、添加は公知の方法が使用でき、尿素、尿素に由来するカルボニル基を有する化合物、およびヒドロキシ組成物等を分析し、適宜リサイクルする。

[0465] ＜工程（Ｇ）＞

下記工程（Ｇ）をおこなって、工程（Ａ）および／または工程（Ｂ）および／または工程（Ｒ）で副生するアンモニアを回収して、二酸化炭素と反応させて尿素を再生し、工程（Ａ）へリサイクルして使用する。

工程（Ｇ）：副生するアンモニアを回収して、二酸化炭素と反応させて尿素を再生し、工程（Ａ）へリサイクルして使用する工程。

本実施の形態において、上記した工程（Ａ）、工程（Ｂ）および／または工程（Ｒ）にて、凝縮器より排出されるアンモニアは、水に吸収させてアンモニア水とし、吸収式冷凍機の冷媒、毛織物の油分洗浄剤、生ゴムの凝固材、各種アンモニウム塩の製造、火力発電所等で発生するＮＯｘの処理、写真乳剤の製造等に使用することもできるし、深冷分離法等の方法によって液体アンモニアとして、窒素肥料の原料、合繊の原料（カプロラクタム、アクリロニトリル）、火力発電所等で発生するＮＯｘの処理 、冷凍冷媒 等に使用することもできるが、好ましくは、尿素の合成に利用される。該尿素合成工程（以下、工程（Ｇ）称とする）について説明する。

[0466] アンモニアと二酸化炭素とを反応させて尿素を製造する方法は、従来公知の方法を採用することができ、例えば、アンモニアと二酸化炭素とを、２０ＭＰａ～４０ＭＰａの圧力で、１９０℃～２００℃の温度範囲で、二酸化炭素に対するアンモニアの比が、化学量論比で３～５の範囲で反応させて尿素を製造する。

このような方法で製造された尿素は、工程（Ａ）の反応に利用してもよい。

[0467] 以下、上記した方法を組み合わせた好ましい態様の例を図示するが、それ以外にも上記した方法に基づく態様であれば特に制限はない。付加的な工程（例えば工程（Ｄ）、工程（Ｅ）、工程（Ｆ）、工程（Ｇ））は実施なくても構わないし，適宜選択して実施してもよい。Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルからイソシアネートを製造する際には、工程（Ｆ）を実施する。下記した態様においてヒドロキシ組成物とは、芳香族ヒドロキシ組成

物および／または芳香族ヒドロキシ化合物および／またはアルコール、から選ばれる少なくとも１種を含む組成物を示す。各工程において、副生成物の蓄積が認められた場合には、適宜リサイクル組成物の中から、またはリサイクル組成物と共に系外へ除去することが好ましく、公知の方法で除去してよい。当業者であれば適宜判断して実施できる。例えば、液相成分および／または気相成分を部分的に系外へ除去する方法や、固体成分を濾過等で除去する方法である。

[0468] 図８は、本実施の形態の1つである、ルート１）と、工程（Ｄ）、工程（Ｅ）、工程（Ｆ）、および工程（Ｇ）とを組み合わせた概念図を示す。

まず、工程（Ａ）で有機第１アミンと尿素とを反応させてウレイド基を有する化合物を製造する。該工程（Ａ）において芳香族ヒドロキシ組成物は主に反応溶媒として作用する。工程（Ａ）の反応において副生するアンモニアは、反応液中のアンモニア濃度が上記した好適な範囲となる程度にまで反応液より抜き出すことができる。該工程（Ａ）で得られる反応液は、ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物とを含み、使用する原料、原料の組成比、工程（Ａ）の反応条件等によっては、該反応液が、本実施の形態における、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物である場合もある。次の工程（Ｂ）で、該ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造する。該工程（Ｂ）の反応で副生するアンモニアは、上記した好適な範囲となる程度にまで反応液より抜き出され、該アンモニアは、工程（Ａ）において抜き出されたアンモニアとともに、工程（Ｇ）に使用される。工程（Ｇ）で製造された尿素は工程（Ａ）の原料として再利用される。また、該工程（Ｂ）と同時に、工程（Ｄ）がおこなわれる。すなわち、未反応の、または過剰の尿素を蒸留または昇華によって除去する。その際に、該尿素を、芳香族ヒドロキシ組成物の一部とともに留出させて、芳香族ヒドロキシ組成物との混合物として除去し回収することも好ましくおこなわれる。工程（Ｄ）で回収された尿素は工程（Ｅ）によって、工程（Ａ）の原料として再利用さ

れる。

工程（Ｂ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、続く工程（Ｆ）において熱分解反応に付され、対応するイソシアネートと芳香族ヒドロキシ組成物が生成する。工程（Ｆ）でイソシアネートと分離された芳香族ヒドロキシ組成物は、工程（Ａ）の原料として再利用される。

[0469] 図９は、本実施の形態の1つである、ルート２）と、工程（Ｄ）、工程（Ｅ）、工程（Ｆ）、および工程（Ｇ）とを組み合わせた概念図を示す。

該ルート２）は、有機第１アミンとしてモノアリールアミンを使用する場合の好ましい態様の例である。

まず、工程（Ａ）で有機第１アミン（モノアリールアミン）と尿素とを反応させてウレイド基を有する化合物を製造する。該工程（Ａ）において芳香族ヒドロキシ組成物は主に反応溶媒として作用する。工程（Ａ）の反応において副生するアンモニアは、反応液中のアンモニア濃度が上記した好適な範囲となる程度にまで反応液より抜き出すことができる。該工程（Ａ）で得られる反応液は、ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物とを含み、使用する原料、原料の組成比、工程（Ａ）の反応条件等によっては、該反応液が、本実施の形態における、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物である場合もある。次の工程（Ｂ）で、該ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ化合物とを反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）を製造する。該工程（Ｂ）の反応で副生するアンモニアは、上記した好適な範囲となる程度にまで反応液より抜き出され、該アンモニアは、工程（Ａ）において抜き出されたアンモニアとともに、工程（Ｇ）に使用される。工程（Ｇ）で製造された尿素は工程（Ａ）の原料として再利用される。また、該工程（Ｂ）と同時に、工程（Ｄ）がおこなわれる。すなわち、未反応の、または過剰の尿素を蒸留または昇華によって除去する。その際に、該尿素を、芳香族ヒドロキシ組成物の一部とともに留出させて、芳香族ヒドロキシ組成物との混合物として除去し回収することも好ましくおこなわれる。工程（Ｄ）で回収された尿素は工程（Ｅ）によって、

工程（Ａ）の原料として再利用される。

工程（Ｂ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）は、続く工程（Ｃ）においてメチレン基（－ＣＨ$_2$－）で架橋し、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）がメチレン基で架橋したＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルが製造される。該工程（Ｃ）をおこなうに際し、工程（Ｂ）で使用した芳香族ヒドロキシ組成物はＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）を含む反応液から分離される。工程（Ｃ）をおこなったあとは、得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを工程（Ｆ）で熱分解反応に付すために、好ましくは、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに芳香族ヒドロキシ組成物を添加する。工程（Ｆ）では、工程（Ｃ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルが熱分解反応に付され、対応するイソシアネートと芳香族ヒドロキシ組成物が生成する。工程（Ｆ）でイソシアネートと分離された芳香族ヒドロキシ組成物は、工程（Ａ）の原料として再利用される。

[0470] 図１０は、本実施の形態の1つである、ルート３）と工程（Ｄ）、工程（Ｅ）、工程（Ｆ）、工程（Ｇ）を組み合わせた概念図を示す。

まず、工程（Ａ）で有機第１アミンと尿素とを反応させてウレイド基を有する化合物を製造する。該工程（Ａ）における反応溶媒として、アルコールおよび／または芳香族ヒドロキシ組成物が好ましく使用される。工程（Ａ）の反応において副生するアンモニアは、反応液中のアンモニア濃度が上記した好適な範囲となる程度にまで反応液より抜き出すことができる。その際に、未反応の、または過剰の尿素の一部が気相成分として抜き出される場合もある。使用する原料、原料の組成比、工程（Ａ）の反応条件等によっては、該工程（Ａ）の反応液が、本実施の形態における、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物である場合もある。次の工程（Ｒ）で、該ウレイド基を有する化合物とアルコールとを反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを製造する。該工程（Ｒ）の反応で副生するアンモニアは

、上記した好適な範囲となる程度にまで反応液より抜き出され、該アンモニアは、工程（Ａ）において抜き出されたアンモニアとともに、工程（Ｇ）に使用される。工程（Ｇ）で製造された尿素は工程（Ａ）の原料として再利用される。また、該工程（Ｒ）と同時に、工程（Ｄ）がおこなわれる。すなわち、未反応の、または過剰の尿素を蒸留または昇華によって除去する。その際に、該尿素を、ヒドロキシ組成物（アルコールおよび／または芳香族ヒドロキシ組成物）の一部とともに留出させて、ヒドロキシ組成物との混合物として除去し回収することも好ましくおこなわれる。工程（Ｄ）で回収された尿素は工程（Ｅ）によって、工程（Ａ）の原料として再利用される。

続いて、工程（Ｒ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを、工程（Ｐ）において芳香族ヒドロキシ組成物と反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに変換する。該反応によって副生する、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールは工程（Ａ）に再利用される。また、工程（Ｒ）と同時におこなわれた工程（Ｄ）において、尿素の除去が不十分であった場合は、該工程（Ｐ）と同時に工程（Ｄ）をおこなって、反応液中の尿素を除去することができる。該工程（Ｄ）で回収される尿素も、同様に工程（Ｅ）によって工程（Ａ）の原料として再利用される。

工程（Ｐ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、続く工程（Ｆ）において熱分解反応に付され、対応するイソシアネートと芳香族ヒドロキシ組成物が生成する。工程（Ｆ）でイソシアネートと分離された芳香族ヒドロキシ組成物は、工程（Ａ）の原料として再利用される。

[0471] 図１１は、本実施の形態の1つである、ルート４）と、工程（Ｄ）、工程（Ｅ）、工程（Ｆ）、および工程（Ｇ）とを組み合わせた概念図を示す。

該ルート４）は、有機第１アミンとしてモノアリールアミンを使用する場合の好ましい態様の例である。

まず、工程（Ａ）で有機第１アミン（モノアリールアミン）と尿素とを反応させてウレイド基を有する化合物を製造する。該工程（Ａ）における反応

溶媒として、アルコールおよび／または芳香族ヒドロキシ組成物が好ましく使用される。工程（Ａ）の反応において副生するアンモニアは、反応液中のアンモニア濃度が上記した好適な範囲となる程度にまで反応液より抜き出すことができる。その際に、未反応の、または過剰の尿素の一部が気相成分として抜き出される場合もある。使用する原料、原料の組成比、工程（Ａ）の反応条件等によっては、該工程（Ａ）の反応液が、本実施の形態における、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物である場合もある。次の工程（Ｒ）で、該ウレイド基を有する化合物とアルコールとを反応させてＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（$Ｒ^2$エステル）を製造する。該工程（Ｒ）の反応で副生するアンモニアは、上記した好適な範囲となる程度にまで反応液より抜き出され、該アンモニアは、工程（Ａ）において抜き出されたアンモニアとともに、工程（Ｇ）に使用される。工程（Ｇ）で製造された尿素は工程（Ａ）の原料として再利用される。また、該工程（Ｒ）と同時に、工程（Ｄ）がおこなわれる。すなわち、未反応の、または過剰の尿素を蒸留または昇華によって除去する。その際に、該尿素を、ヒドロキシ組成物（アルコールおよび／または芳香族ヒドロキシ組成物）の一部とともに留出させて、ヒドロキシ組成物との混合物として除去し回収することも好ましくおこなわれる。工程（Ｄ）で回収された尿素は工程（Ｅ）によって、工程（Ａ）の原料として再利用される。

続いて、工程（Ｒ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（$Ｒ^2$エステル）を、工程（Ｐ）において芳香族ヒドロキシ組成物と反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）に変換する。該反応によって副生する、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（$Ｒ^2$エステル）に由来するアルコールは工程（Ａ）に再利用される。また、工程（Ｒ）と同時におこなわれた工程（Ｄ）において、尿素の除去が不十分であった場合は、該工程（Ｐ）と同時に工程（Ｄ）をおこなって、反応液中の尿素を除去することができる。該工程（Ｄ）で回収される尿素も、同様に工程（Ｅ）によって工程（Ａ）の原料として再利用される。

工程（Ｐ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）は、続く工程（Ｃ）においてメチレン基（－ＣＨ$_2$－）で架橋し、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）がメチレン基で架橋したＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルが製造される。該工程（Ｃ）をおこなうに際し、工程（Ｐ）の反応液に残存する芳香族ヒドロキシ組成物はＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（アリールエステル）を含む反応液から分離される。工程（Ｃ）をおこなったあとは、得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを工程（Ｆ）で熱分解反応に付すために、好ましくは、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに芳香族ヒドロキシ組成物を添加する。

該工程（Ｃ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、工程（Ｆ）において熱分解反応に付され、対応するイソシアネートと芳香族ヒドロキシ組成物が生成する。工程（Ｆ）でイソシアネートと分離された芳香族ヒドロキシ組成物は、工程（Ａ）の原料として再利用される。

[0472] 図１２は、本実施の形態の1つである、ルート５）と、工程（Ｄ）、工程（Ｅ）、工程（Ｆ）、および工程（Ｇ）とを組み合わせた概念図を示す。

該ルート５）は、有機第１アミンとしてモノアリールアミンを使用する場合の好ましい態様の例である。

まず、工程（Ａ）で有機第１アミン（モノアリールアミン）と尿素とを反応させてウレイド基を有する化合物を製造する。該工程（Ａ）における反応溶媒として、アルコールおよび／または芳香族ヒドロキシ組成物が好ましく使用される。工程（Ａ）の反応において副生するアンモニアは、反応液中のアンモニア濃度が上記した好適な範囲となる程度にまで反応液より抜き出すことができる。その際に、未反応の、または過剰の尿素の一部が気相成分として抜き出される場合もある。使用する原料、原料の組成比、工程（Ａ）の反応条件等によっては、該工程（Ａ）の反応液が、本実施の形態における、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物である場合もある。次の工程（Ｒ）で、該ウレイド基を有する化合物とアルコールとを反応させ

てＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（Ｒ^{2}エステル）を製造する。該工程（Ｒ）の反応で副生するアンモニアは、上記した好適な範囲となる程度にまで反応液より抜き出され、該アンモニアは、工程（Ａ）において抜き出されたアンモニアとともに、工程（Ｇ）に使用される。工程（Ｇ）で製造された尿素は工程（Ａ）の原料として再利用される。また、該工程（Ｒ）と同時に、工程（Ｄ）がおこなわれる。すなわち、未反応の、または過剰の尿素を蒸留または昇華によって除去する。その際に、該尿素を、ヒドロキシ組成物（アルコールおよび／または芳香族ヒドロキシ組成物）の一部とともに留出させて、ヒドロキシ組成物との混合物として除去し回収することも好ましくおこなわれる。工程（Ｄ）で回収された尿素は工程（Ｅ）によって、工程（Ａ）の原料として再利用される。

続いて、工程（Ｒ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（Ｒ^{2}エステル）を、工程（Ｃ）においてメチレン基（－ＣＨ$_2$－）で架橋し、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（Ｒ^{2}エステル）がメチレン基で架橋したＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルが製造される。該工程（Ｃ）をおこなうに際し、工程（Ｒ）の反応液に残存するヒドロキシ組成物はＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－モノ（Ｒ^{2}エステル）を含む反応液から分離される。また、工程（Ｒ）と同時におこなわれた工程（Ｄ）において、尿素の除去が不十分であった場合は、工程（Ｒ）の反応液に残存するヒドロキシ組成物を半応益から分離する際に工程（Ｄ）を同時におこなって、尿素とヒドロキシ組成物を回収してもよい。回収された尿素とヒドロキシ組成物は工程（Ｅ）によって工程（Ａ）の原料として再利用される。

工程（Ｃ）をおこなったあとは、得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを、工程（Ｐ）のエステル交換反応に付す。該反応によって副生する、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルに由来するアルコールは工程（Ａ）に再利用される。

工程（Ｐ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルは、工程（Ｆ）において熱分解反応に付され、対応するイソシアネートと芳香族

ヒドロキシ組成物が生成する。工程（Ｆ）でイソシアネートと分離された芳香族ヒドロキシ組成物は、工程（Ｐ）の芳香族ヒドロキシ組成物として再利用される。

実施例

[0473] 以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0474] ＜分析方法＞

１）ＮＭＲ分析方法

装置：日本国、日本電子（株）社製ＪＮＭ－Ａ４００　ＦＴ－ＮＭＲシステム

（１）^{1}Ｈおよび^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析サンプルの調製

サンプル溶液を約０．３ｇ秤量し、重クロロホルム（米国、アルドリッチ社製、９９．８％）を約０．７ｇと内部標準物質としてテトラメチルスズ（日本国、和光純薬工業社製、和光一級）を０．０５ｇ加えて均一に混合した溶液をＮＭＲ分析サンプルとした。

（２）定量分析法

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

[0475] ２）液体クロマトグラフィー分析方法

装置：日本国、島津製作所社製　ＬＣ－１０ＡＴシステム

カラム：日本国、ＧＬサイエンス社製　Ｉｎｅｒｔｓｉｌ－ＯＤＳカラムを２本直列に接続

展開溶媒：５ｍｍｏｌ／Ｌ酢酸アンモニウム水溶液（Ａ液）とアセトニトリル（Ｂ液）の混合液

展開溶媒流量：２ｍＬ／ｍｉｎ

カラム温度：３５℃

検出器：Ｒ．Ｉ．検出器（屈折率計）、および、ＰＤＡ検出器（フォトダイオードアレイ検出器、測定波長範囲：２００ｎｍ～３００ｎｍ）

（１）液体クロマトグラフィー分析サンプル

サンプルを約０．１ｇ秤量し、テトラヒドロフラン（日本国、和光純薬工業社製、脱水）を約１ｇと内部標準物質として１，１－ジエチル尿素（日本国、東京化成社製）を約０．０２ｇ加えて均一に混合した溶液を、液体クロマトグラフィー分析のサンプルとした。

（２）定量分析法

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

[0476] ３）水の分析方法

装置：日本国、三菱化学アナリティック社製、微量水分測定装置ＣＡ－２１型

（１）定量分析法

試料約１ｇを秤量し、微量水分測定装置に注入して、該試料の含水量を定量した。

[0477] ４）液体および固体中のアンモニア濃度の分析方法

装置：イオンクロマトグラフィーＩＣ２００１（日本国、東ソー社製）

カラム：ＳｕｐｅｒＩＣ－ＣＲ

展開液：水１Ｌと１８－クラウン－６（日本国、和光純薬工業社製）約０．２５ｇと２ｍｏｌ／Ｌメタンスルホン酸（日本国、和光純薬工業社製）約２．１ｍＬとを混合した溶液

（１）イオンクロマトグラフィー分析サンプル

サンプル約０．１５ｇを秤量し、トルエン約１ｇと２ｍｍｏｌ／Ｌ硝酸水溶液約１５ｇを加えて良く撹拌したのち、約２時間静置した。水層を分取し、イオンクロマトグラフィー分析サンプルとした。

（２）定量分析方法

陽イオン混合標準液ＩＩ（日本国、関東化学社製）を使用して検量線を作成し、該検量線を基に、分析サンプル溶液中のアンモニア量を定量した。

なお、以下の実施例での化合物の名称として、ＩＵＰＡＣの定める命名法

だけでなく、慣用名を用いて説明する場合がある。

[0478] ［実施例１］ルート１）によるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

図１３に示す装置を使用した。

ライン１３を閉止した状態で、芳香族ヒドロキシ化合物としてｐ－ヘプチルフェノール（米国、スケネクタディー社製）４１．８４ｋｇと尿素３．１０ｋｇとを、１２０℃に加熱した貯槽１０１で混合して混合液とした。該混合液中の水濃度は約１５ｐｐｍであった。該混合液を、１２０℃に加熱した攪拌槽１０３（バッフル付き）へ移送した。攪拌槽１０３を攪拌している状態で、有機アミンとしてヘキサメチレンジアミン１．５０ｋｇを、貯槽１０２よりライン１２を経て、攪拌槽１０３に、約２０ｇ／ｍｉｎの速度（有機アミンの供給速度）で供給した。ライン１９からアンモニアの生成が確認された。ヘキサメチレンジアミンの供給が終了したのち、約２時間攪拌し、反応液をサンプリングした。該反応液を液体クロマトグラフィーで分析した結果、ウレイド基を有する化合物である、６－ヘキサメチレンジウレアを６．３ｗｔ％含有していた。また、該溶液中のアンモニア濃度は６３００ｐｐｍであった。未反応のアミノ基末端は検出されなかった。該反応液中の、ウレイド基の数に対するｐ－ヘプチルフェノールの分子数の比は７．５であった。

ライン１３を開き、該反応液を、ライン１３を経て貯槽１０４に移送した。

[0479] 工程（Ｂ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造および尿素の回収

引き続き、図１３に示す装置を使用した。

充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した充填塔１０５を２４０℃に加熱し、内部の圧力を２６ｋＰａとした。充填塔１０５に具備したライン１４より、工程（Ａ）で得た反応液を約１．５ｇ／ｍｉｎでフィードした。反応初期は非定常状態のため、サンプルを廃棄した。定常状態となったのちフィード

した反応液は約３５．１ｋｇであった。充填塔１０５の最底部に具備したライン１６を経由して貯槽１１０に回収した。充填塔１０５の最上部に具備したライン１５より気相成分を凝縮器１０６で凝縮し、得られる液相成分を、気液分離器１０８を経て、貯槽１０９に回収した。貯槽１０９に回収された凝縮成分を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該凝縮成分は、尿素とｐ－ヘプチルフェノールを含有していた。貯槽１１０に回収した反応液は２３．０ｋｇであった。該反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）を含有し、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は約９７％であった。該反応液の尿素含有量は検出下限界以下であった。また、該反応液からは、Ｎ，Ｎ’－ビス（６－（ｐ－ヘプチルフェノキシカルバミノ－ヘキシル）ウレアは検出されなかった。該反応液中のアンモニア濃度は９．０ｐｐｍであった。

一方、貯槽１０９に回収された混合物は１３．５ｋｇであった。該混合物は芳香族ヒドロキシ化合物（ｐ－ヘプチルフェノール）と尿素とを含み、該混合物における芳香族ヒドロキシ化合物（ｐ－ヘプチルフェノール）の含有率は８５．４ｗｔ％、尿素の含有率は１０．２ｗｔ％であった。

[0480] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

図１７に示す装置を使用した。

伝熱面積が０．２ｍ^{2}の薄膜蒸留装置６０２（日本国、神鋼環境ソリューション社製）を２２０℃に加熱し、該薄膜蒸留装置内の圧力を約１．３ｋＰａとした。工程（Ｂ）で貯槽１１０に回収した反応液を貯槽６０１に投入し、ライン６０を介して、約１８００ｇ／ｈｒで該薄膜蒸留装置に供給した。該薄膜蒸留装置６０２の底部に具備されたライン６２より液体成分を抜き出し、貯槽６０３に回収した。貯槽６０３に回収した液体成分は、ライン６３を経て、再度、薄膜蒸留装置６０２に供給した。薄膜蒸留装置６０２の上部に

具備されたライン６１より、ヘキサメチレンジイソシアネートとｐ－ヘプチルフェノールを含む気体成分を抜き出した。該気体成分を蒸留塔６０４に導入し低沸成分を蒸留分離した。該蒸留塔６０４にフィードラインよりも下部に具備したライン６８より、液相成分を蒸留塔６０９に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。気相成分を、ライン６９を経て凝縮器６１０で凝縮し、気液分離器６１１を経て貯槽６１２に回収した。

該凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はヘキサメチレンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。工程（Ａ）の有機アミン（ヘキサメチレンジアミン）に対する収率は、約９０％であった。貯槽６１４には、ｐ－ヘプチルフェノールを含有する混合物が得られた。

[0481] 工程（Ｅ）：凝縮器で得た混合物の再利用によるＮ－置換カルバミン酸エステルの製造

実施例１の工程（Ｂ）で、貯槽１０９に回収した混合物中のアンモニア濃度は８２０ｐｐｍであった。該混合物に、ｐ－ヘプチルフェノール１２．８ｋｇと尿素０．５７８ｋｇを添加して攪拌槽１０３に移送し、ヘキサメチレンジアミン０．９２ｋｇを使用して、工程（Ａ）と同様の方法をおこなった。１，６－ヘキサンジウレアを６．３ｗｔ％含有する溶液を得た。該溶液を、工程（Ａ）の溶液の代わりに使用して、工程（Ｂ）と同様の方法をおこなった。貯槽６１０に回収した反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）を含有し、ヘキサメチレンジアミンに対するＮ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）の収率は、約９７％であった。

[0482] ［実施例２］ルート１）によるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

図１４に示す装置を使用した。

ライン２３を閉止した状態で、貯槽２００より尿素１．９２ｋｇと溶媒（１

ーブタノール）１１．９ｋｇの混合液を、１２０℃に加熱した攪拌槽２０３に移送した。攪拌槽２０３を攪拌している状態で、有機アミンとしてヘキサメチレンジアミン０．９３０ｋｇを、貯槽２０１よりライン２１を経て、攪拌槽１０３に、約５ｇ／ｍｉｎの速度（有機アミンの供給速度）で供給した。ヘキサメチレンジアミンの供給が終了したのち、約１時間攪拌した。反応液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、該反応液は１，１’ー（ヘキサンー１，６ージイル）ジウレアを１１．２ｗｔ％含有していた。また、該反応液中のアンモニア濃度は７５００ｐｐｍであった。ウレイド基に対する未反応のアミノ基の比は０．００１であった。芳香族ヒドロキシ化合物として、ｐーヘプチルフェノール２３．１ｋｇを、貯槽２０２より攪拌槽２０３に移送し、均一溶液としたのち、貯槽２０４に移送した。

[0483] 工程（Ｄ）：尿素の分離回収

引き続き図１４に示す装置を使用した。充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した充填塔２０５を約１２０℃に加熱し、内部の圧力を１０ｋＰａとした。充填塔２０５に具備したライン２４より、該充填塔２０５に工程（Ａ）で得た反応液を約８．２ｇ／ｍｉｎでフィードした。ライン２５より気体成分を回収し、凝縮器２０６で凝縮したのち、貯槽２０８に回収した。貯槽２０８に得られた回収液は、１ーブタノールと尿素を含有する混合液であった。該充填塔２０５の底部より、ライン２６を経て貯槽２０９に回収された残留液は、１，１’ー（ヘキサンー１，６ージイル）ジウレアとｐーヘプチルフェノールを含有する混合液であった。該残留液の回収量は、約１３．５ｋｇであった。該残留液中の１，１’ー（ヘキサンー１，６ージイル）ジウレアの濃度は約１２．０ｗｔ％であり、ウレイド基の数に対するｐーヘプチルフェノールの数の比は約２．９であった。

一方、貯槽２０８には１ーブタノールと尿素を含有する混合物が約９．８ｋｇ回収された。該混合物に含有される１ーブタノールは９２．５ｗｔ％、尿素は７．１ｗｔ％であった。

[0484] 工程（Ｂ）：Ｎー置換カルバミン酸ーＯーアリールエステルの製造

引き続き図１４に示す装置を使用した。充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した充填塔２１０を２５０℃に加熱し、内部の圧力を２６ｋＰａとした。充填塔２１０に具備したライン２８より、工程（Ｄ）で貯槽２０９に回収した残留液を約３．８ｇ／ｍｉｎでフィードした。反応初期は非定常状態のため、サンプルを廃棄した。定常状態となったのちフィードした反応液は約８．９５ｋｇであった。反応液を、充填塔２１０の最底部に具備したライン３１を経由して貯槽２１６に回収した。充填塔２１０の最上部に具備したライン２９より気相成分を抜き出し、凝縮器２１１で凝縮し、得られる液相成分を、気液分離器２１２を経て貯槽２１３に回収し、充填塔２１０に循環した。一方、ライン３１からは気体成分としてアンモニアが排出された。該アンモニアを水に吸収させてアンモニア水として回収した。貯槽２１６に回収した反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）を含有し、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は、約９５％であった。また、該反応液中のアンモニア濃度は８．０ｐｐｍであった。

[0485] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

図１７に示す装置を使用した。

伝熱面積が０．２ｍ^{2}の薄膜蒸留装置６０２を２２０℃に加熱し、該薄膜蒸留装置内の圧力を約１．３ｋＰａとした。工程（Ｂ）で貯槽１１０に回収した反応液を貯槽６０１に投入し、ライン６０を介して、約１５００ｇ／ｈｒで該薄膜蒸留装置に供給した。該薄膜蒸留装置６０２の底部に具備されたライン６２より液体成分を抜き出し、貯槽６０３に回収した。貯槽６０３に回収した液体成分は、ライン６３を経て、再度、薄膜蒸留装置６０２に供給した。薄膜蒸留装置６０２の上部に具備されたライン６１より、ヘキサメチレンジイソシアネートとｐ－ヘプチルフェノールを含む気体成分を抜き出した

。該気体成分を蒸留塔６０４に導入し低沸成分を蒸留分離した。該蒸留塔６０４にフィードラインよりも下部に具備したライン６８より、液相成分を蒸留塔６０９に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。気相成分を、ライン６９を経て凝縮器６１０で凝縮し、気液分離器６１１を経て貯槽６１２に回収した。

該凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はヘキサメチレンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。有機アミン（ヘキサメチレンジアミン）に対する収率は、約９０％であった。

[0486] 工程（Ｅ）：凝縮器で得た混合物の再利用によるＮ－置換カルバミン酸エステルの製造

実施例２の工程（Ｄ）で、貯槽１０９に回収した混合物中のアンモニア濃度は５５０ｐｐｍであった。該混合物に尿素０．９６２ｋｇを添加して（溶媒は加えなかった）、攪拌槽１０３に移送し、ヘキサメチレンジアミン０．９３０ｋｇを使用して、工程（Ａ）と同様の方法をおこなった。１，６－ヘキサンビスウレアを１４．１ｗｔ％含有する溶液を得た。該溶液を、工程（Ａ）の溶液の代わりに使用して、工程（Ｂ）と同様の方法をおこなった。貯槽６１０に回収した反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）を含有し、ヘキサメチレンジアミンに対するＮ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）の収率は約９５％であった。

[0487] ［実施例３］

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

図１３に示す装置を使用した。

ライン１３を閉止した状態で、ヒドロキシ化合物として１－ブタノール１３．６ｋｇと尿素２．４９ｋｇとを、１２０℃に加熱した貯槽１０１で混合して混合液とした。該混合液を、１２０℃に加熱した攪拌槽１０３（バッフル付き）へ移送した。攪拌槽１０３を攪拌している状態で、有機アミンとして

ヘキサメチレンジアミン１．０７ｋｇを、貯槽１０２よりライン１２を経て、攪拌槽１０３に、約２０ｇ／ｍｉｎの速度（有機アミンの供給速度）で供給した。ヘキサメチレンジアミンの供給が終了したのち、約２時間攪拌し、反応液をサンプリングした。該反応液を液体クロマトグラフィーで分析した結果、ウレイド基を有する化合物である１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアを１０．９ｗｔ％含有していた。また、該溶液中のアンモニア濃度は４３００ｐｐｍであった。未反応のアミノ基末端は検出されなかった。該反応液に、ヒドロキシ化合物としてｐ－ヘプチルフェノールを２６．６ｋｇ添加し、均一な溶液とした。該反応液中の、ウレイド基の数に対するｐ－ヘプチルフェノールの分子数の比は７．６であった。ライン１３を開き、該反応液を、ライン１３を経て貯槽１０４に移送した。

[0488] 工程（Ｂ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造および尿素の回収

引き続き、図１３に示す装置を使用した。

充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した充填塔１０５を２４０℃に加熱し、内部の圧力を５０ｋＰａとした。充填塔１０５に具備したライン１４より、工程（Ａ）で得た反応液を約３．８ｇ／ｍｉｎでフィードした。反応初期は非定常状態のため、サンプルを廃棄した。定常状態となったのちフィードした反応液は約３７．８ｋｇであった。充填塔１０５の最底部に具備したライン１６を経由して貯槽１１０に回収した。充填塔１０５の最上部に具備したライン１５より気相成分を、凝縮器１０６で凝縮し、得られる液相成分を、気液分離器１０８を経て、貯槽１０９に回収した。貯槽１０９に回収された凝縮成分は１３．３ｋｇであり、該凝縮成分を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該凝縮成分は、尿素と１－ブタノールを含有していた。尿素の含有率は９．０９ｗｔ％、１－ブタノールの含有率は８９．１ｗｔ％であった。貯槽１１０に回収した反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）を含有し、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイル

ージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は約９４％であった。該反応液中の尿素は検出されなかった。該反応液に含有されるアンモニアは８．１ｐｐｍであった。

[0489] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

図１７に示す装置を使用した。

伝熱面積が０．２m^2の薄膜蒸留装置６０２を２２０℃に加熱し、該薄膜蒸留装置内の圧力を約１．３ｋＰａとした。工程（Ｂ）で貯槽１１０に回収した反応液を貯槽６０１に投入し、ライン６０を介して、約１８００ｇ／ｈｒで該薄膜蒸留装置に供給した。該薄膜蒸留装置６０２の底部に具備されたライン６２より液体成分を抜き出し、貯槽６０３に回収した。貯槽６０３に回収した液体成分は、ライン６３を経て、再度、薄膜蒸留装置６０２に供給した。薄膜蒸留装置６０２の上部に具備されたライン６１より、ヘキサメチレンジイソシアネートとｐ－ヘプチルフェノールを含む気体成分を抜き出した。該気体成分を蒸留塔６０４に導入し低沸成分を蒸留分離した。該蒸留塔６０４にフィードラインよりも下部に具備したライン６８より、液相成分を蒸留塔６０９に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。気相成分を、ライン６９を経て凝縮器６１０で凝縮し、気液分離器６１１を経て貯槽６１２に回収した。

該凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はヘキサメチレンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。有機アミン（ヘキサメチレンジアミン）に対する収率は、約９０％であった。

[0490] ［実施例４］ルート２）によるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

図１３に示す装置を使用した。

ライン１３を閉止した状態で、芳香族ヒドロキシ化合物として４－ｔｅｒｔ

ーアミルフェノール４３．５ｋｇと、尿素３．６１ｋｇとを、８０℃に加熱した貯槽１０１で混合し、該混合液を、８０℃に加熱した攪拌槽１０３へ移送した。攪拌槽１０３を攪拌している状態で、アニリン１．１２ｋｇを、貯槽１０２よりライン１２を経て、攪拌槽６０３に、約１０ｇ／ｍｉｎの速度（アニリンの供給速度）で供給した。ヘキサメチレンジアミンの供給が終了したのち、約２８時間攪拌し、反応液をサンプリングした。該反応液を液体クロマトグラフィーで分析した結果、Ｎ－フェニルウレアを４．５ｗｔ％含有していた。該反応液中の、ウレイド基の数に対する、４－ｔｅｒｔ－アミルフェノールの分子数の比は１１であった。該反応液に含有されるアンモニアは３８００ｐｐｍであった。

ライン６３を開き、該反応液を、ライン６３を経て貯槽６０４に移送した。

[0491] 工程（Ｂ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸モノ（－Ｏ－アリールエステル）の製造

引き続き、図１３で示す装置を使用した。

充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した充填塔１０５を２００℃に加熱し、内部の圧力を８ｋＰａとした。充填塔１０５に具備したライン１４より、工程（Ａ）で得た反応液を約１．６ｇ／ｍｉｎでフィードした。反応初期は非定常状態のため、サンプルを廃棄した。定常状態となったのちフィードした反応液は約８．９５ｋｇであった。充填塔１０５の最底部に具備したライン１６を経由して貯槽１１０に回収した。充填塔１０５の最上部に具備したライン１５より気相成分を凝縮器１０６に導入し、得られる液相成分を、気液分離器１０８を経て、貯槽１０９に回収した。貯槽１０９に回収された凝縮成分を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該凝縮成分は、尿素と４－ｔｅｒｔ－アミルフェノールを含有していた。貯槽１１０に回収した反応液は８．７２ｋｇであった。該反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、該反応液は、Ｎ－フェニルカルバミン酸（４－ｔｅｒｔ－アミルフェニル）エステルを含み、Ｎ－フェニルカルバミン酸

（４－ｔｅｒｔ－アミルフェニル）エステルの、アニリンに対する収率は約９３％であった。該反応液に含有されるアンモニアは５．６ｐｐｍであった。

[0492] 工程（Ｃ）：Ｎ－置換カルバミン酸モノ（－Ｏ－アリールエステル）の縮合

図１５に示す装置を使用した。

工程（Ｂ）で貯槽１１０に回収した反応液を攪拌槽４０８に投入した。攪拌槽４０８を１６０℃に加熱し、内部の圧力を２ｋＰａとして、芳香族ヒドロキシ化合物の留去をおこなった。芳香族ヒドロキシ化合物である４－ｔｅｒｔ－アミルフェノールは、ライン４４を介して凝縮器４０５で凝縮し、貯槽４０７に回収した。続いて攪拌槽４０８に、貯槽４００よりメチラール（ホルムアルデヒドジメチルアセタール）１．１４ｋｇ、貯槽４０１よりニトロベンゾール４．７０ｋｇ、貯槽４０２より硫酸５．６ｋｇを添加し、攪拌槽４０８を攪拌しながら１００℃で１０時間加熱した。攪拌槽４０８の内部を１００℃とし、内部の圧力を１ｋＰａに減圧して、溶媒、未反応物の留去をおこなった。得られた化合物を液体クロマトグラフィーで分析したところ、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ジ（カルバミン酸（４－ｔｅｒｔ－アミルフェニル）エステル）を約５５ｗｔ％含有する混合物であった。該化合物に芳香族ヒドロキシ化合物（４－ｔｅｒｔ－アミルフェノール）を約５．１ｋｇ添加して均一な溶液とし、該溶液を貯槽４０４に移送した。

[0493] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

図１８に示す装置を使用した。

伝熱面積が０．２m^2の薄膜蒸留装置１００２（日本国、神鋼環境ソリューション社製）を２６０℃に加熱し、該薄膜蒸留装置内の圧力を約１．５ｋＰａとした。工程（Ｃ）で貯槽４０４に回収した反応液を貯槽１００１に投入し、ラインＡ１を介して、約１２００ｇ／ｈｒで該薄膜蒸留装置に供給した。該薄膜蒸留装置１００２の底部に具備されたラインＡ４より液体成分を抜き出し、貯槽１００３に回収した。貯槽１００３に回収した液体成分は、ラ

インＡ３を経て、再度、薄膜蒸留装置１００２に供給した。薄膜蒸留装置１００２の上部に具備されたラインＡ４より気体成分を抜き出した。該気体成分を蒸留塔１００４に導入し低沸成分を蒸留分離した。該蒸留塔１００４にフィードラインよりも下部に具備したラインＡ８より、液相成分を蒸留塔１００９に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。該蒸留塔１００９にフィードラインよりも下部に具備したラインＡ１２より、液相成分を蒸留塔１０１４に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。

該蒸留塔１０１４の塔頂部に具備したラインＡ１３より気体成分を抜き出し、凝縮器１０１５で凝縮して、該凝縮液を貯槽１０１９に回収した。該凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）を約９９ｗｔ％含有する溶液であった。アニリンに対する収率は約５０％であった。

[0494] 工程（Ｅ）：凝縮器で得た混合物の再利用によるＮ－置換カルバミン酸エステルの製造

実施例３の工程（Ｂ）で、貯槽１０９に回収した混合物のアンモニア含有量を分析したところ１８００ｐｐｍであった。該混合物１４．７ｋｇに、４－ｔｅｒｔ－アミルフェノール１９．０ｋｇと尿素０．６９０ｋｇを添加して攪拌槽６０３に移送し、アニリン０．８２０ｋｇを使用して、工程（Ａ）と同様の方法をおこなった。フェニルウレアを４．５ｗｔ％含有する溶液を得た。該溶液を、工程（Ａ）の溶液の代わりに使用して、工程（Ｂ）と同様の方法をおこなった。貯槽１１０に回収した反応液はアニリンに対するＮ－フェニルカルバミン酸（４－ｔｅｒｔ－アミルフェニル）エステルの収率は、約９３％であった。

[0495] ［実施例５］ルート３）によるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

図１３に示す装置を使用した。

ライン１３を閉止した状態で、溶媒（１－オクタノール（日本国、和光純薬

工業社製））１４．６ｋｇと尿素１．４７ｋｇを、１２０℃に加熱した貯槽１０１で混合し、該混合液を、１２０℃に加熱した攪拌槽１０３（内溶液８０Ｌ、バッフル付き）へ移送した。攪拌槽１０３を攪拌している状態で、有機アミンとして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０．８７ｋｇを、貯槽１０２よりライン１２を経て、攪拌槽１０３に、約１０ｇ／ｍｉｎの速度で供給した。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の供給が終了したのち、約２時間攪拌し、反応液をサンプリングした。該反応液を液体クロマトグラフィーで分析した結果、３－（ウレイドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルウレアを約７．８ｗｔ％含有していた。また、該溶液中のアンモニア濃度は７３００ｐｐｍであった。貯槽１０１より、芳香族ヒドロキシ化合物としてｐ－ドデシルフェノールを１３．４ｋｇ加え、均一な溶液とした。ライン１３を開き、該溶液を、ライン１３を経て貯槽１０４に移送した。

[0496] 工程（Ｒ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの製造および尿素の回収

引き続き、図１３に示す装置を使用した。

充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した充填塔１０５を１９０℃に加熱した。充填塔１０５に具備したライン１４より、工程（Ａ）で得た反応液を約１．１ｇ／ｍｉｎでフィードした。反応初期は非定常状態のため、サンプルを廃棄した。定常状態となったのちフィードした反応液は約１５．１ｋｇであった。充填塔１０５の最底部に具備したライン１６を経由して貯槽１１０に回収した。充填塔１０５の最上部に具備したライン１５より気相成分を凝縮器１０６で凝縮し、得られる液相成分を、気液分離器１０８を経て、貯槽１０９に回収した。貯槽１０９に回収された凝縮成分を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該凝縮成分は、１－オクタノールと尿素を含有していた。貯槽１１０に回収した反応液は８．８０ｋｇであった。該反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、３－（（１－オクチルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシク

ロヘキシルカルバミン酸（１－オクチル）エステルを含有し、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に対する収率は、約９５％であった。該反応液のアンモニア濃度は５．８ｐｐｍであった。

[0497] 工程（Ｐ）：エステル交換反応

図１６に示す装置を使用した。

上記工程で得られた反応液に、触媒としてジラウリン酸ジブチルスズを溶液に対して０．５ｗｔ％添加し、該溶液を貯槽５０１に投入した。充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した充填塔５０２を２６０℃に加熱し、内部の圧力を２６ｋＰａとした。充填塔５０２に具備したライン５１より、貯槽５０１の混合液を約１．９ｇ／ｍｉｎでフィードした。充填塔５０２の最底部に具備したライン５４を経由して貯槽５０５に回収した。充填塔５０２の最上部に具備したライン５２より気相成分を凝縮器５０３に導入し、得られる液相成分を、気液分離器５０７を経て、貯槽５０４に回収した。貯槽５０５に回収した反応液は１８．２ｋｇであった。該反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、３－（（ｐ－ドデシルフェニルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（ｐ－ドデシルフェニル）エステルを含有する溶液であり、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に対する収率は８９％であった。

[0498] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

図１７に示す装置を使用した。

伝熱面積が０．２ｍ^{2}の薄膜蒸留装置６０２（日本国、神鋼環境ソリューション社製）を２２０℃に加熱し、該薄膜蒸留装置内の圧力を約１．３ｋＰａとした。工程（Ｂ）で貯槽１１０に回収した反応液を貯槽６０１に投入し、ライン６０を介して、約１０８０ｇ／ｈｒで該薄膜蒸留装置に供給した。該薄膜蒸留装置６０２の底部に具備されたライン６２より液体成分を抜き出し、貯槽６０３に回収した。貯槽６０３に回収した液体成分は、ライン６３を

経て、再度、薄膜蒸留装置６０２に供給した。薄膜蒸留装置６０２の上部に具備されたライン６１より、イソホロンジイソシアネートとｐ－ドデシルフェノールを含む気体成分を抜き出した。該気体成分を蒸留塔６０４に導入し低沸成分を蒸留分離した。該蒸留塔６０４にフィードラインよりも下部に具備したライン６８より、液相成分を蒸留塔６０９に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。気相成分を、ライン６９を経て凝縮器６１０で凝縮し、気液分離器６１１を経て貯槽６１２に回収した。

該凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はイソホロンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。有機アミン（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）に対する収率は、約８３％であった。

工程（Ｅ）：凝縮器で得た混合物の再利用によるＮ－置換カルバミン酸エステルの製造

実施例４の工程（Ｂ）で、貯槽１０９に回収した混合物のアンモニア含有量を分析したところ１３００ｐｐｍであった。該混合物９．４ｋｇに、１－オクタノール７．５７ｋｇと尿素０．７０ｋｇを添加して攪拌槽１０３に移送し、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０．８７ｋｇを使用して、工程（Ａ）と同様の方法をおこなった。３－（ウレイドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルウレアを６．３ｗｔ％含有する溶液を得た。該溶液を、工程（Ａ）の溶液の代わりに使用して、工程（Ｂ）と同様の方法をおこなった。貯槽１１０に回収した反応液は、を含有し、３－（（３－メチルブチルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（３－メチルブチル）エステルを含有し、３－（（３－メチルブチルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（３－メチルブチル）エステルの、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に対する収率は、約９５％であった。

[0499] ［実施例６］ルート４）によるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステ

ルの製造方法

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

図１３に示す装置を使用した。

ライン１３を閉止した状態で、溶媒（１－ノナノール）３３．５ｋｇと尿素３．３４ｋｇを、９０℃に加熱した貯槽１０１で混合し、該混合液を、９０℃に加熱した攪拌槽１０３へ移送した。攪拌槽１０３を攪拌している状態で、アニリン１．０８ｋｇを、貯槽１０２よりライン１２を経て、攪拌槽６０３に、約１２ｇ／ｍｉｎの速度で供給した。アニリンの供給が終了したのち、約２８時間攪拌し、反応液をサンプリングした。該反応液を液体クロマトグラフィーで分析した結果、フェニルウレアを約５．６ｗｔ％含有していた。該反応液中のアンモニア濃度は７９００ｐｐｍであった。未反応のアミノ基は検出されなかった。該反応後に、芳香族ヒドロキシ化合物として２－フェニルフェノール２５．９ｋｇを加えて混合液とした。該混合液における、ウレイド基の数に対するアルコールの数の比は１０．１であった。ライン６３を開き、該混合液を、ライン６３を経て貯槽６０４に移送した。

[0500] 工程（Ｒ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸モノ（－Ｏ－Ｒ^{2}エステル）の製造

充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した充填塔１０５を２１０℃に加熱し、内部の圧力を５０ｋＰａとした。充填塔１０５に具備したライン１４より、工程（Ａ）で得た反応液を約１．２ｇ／ｍｉｎでフィードした。反応初期は非定常状態のため、サンプルを廃棄した。定常状態となったのちフィードした反応液は約３５．８ｋｇであった。充填塔１０５の最底部に具備したライン１６を経由して貯槽１１０に回収した。充填塔１０５の最上部に具備したライン１５より気相成分を凝縮器１０６に導入し、得られる液相成分を、気液分離器１０８を経て、貯槽１０９に回収した。貯槽１０９に回収された凝縮成分を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該凝縮成分は、尿素と１－ノナノールを含有していた。貯槽１１０に回収した反応液は１８．９ｋｇであった。該反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ

、該反応液は、Ｎ－フェニルカルバミン酸－（ノニルエステル）を含み、Ｎ－フェニルカルバミン酸ノニルエステルの、アニリンに対する収率は、約９１％であった。

[0501] 工程（Ｐ）：エステル交換反応によるＮ－置換カルバミン酸モノ（－Ｏ－アリールエステル）の製造

図１６に示す装置を使用した。

工程（Ｂ）で得られた混合物に、触媒としてジラウリン酸ジブチルスズを混合物に対して０．５ｗｔ％で混合し、貯槽５０１に投入した。充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した、内径２０ｍｍの充填塔５０２を２６０℃に加熱し、内部の圧力を２６ｋＰａとした。充填塔１０５に具備したライン５１より、工程（Ａ）で得た反応液を約１．９ｇ／ｍｉｎでフィードした。充填塔５０２の最底部に具備したライン５４を経由して貯槽５０５に回収した。充填塔５０２の最上部に具備したライン５２より気相成分を凝縮器５０３に導入し、得られる液相成分を、気液分離器５０７を経て、貯槽５０４に回収した。貯槽５０５に回収した反応液は２６．４ｋｇであった。該反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、Ｎ－フェニルカルバミン酸（２－フェニルフェニル）エステルを含有する溶液であり、Ｎ－フェニルカルバミン酸（２－フェニルフェニル）エステルのアニリンに対する収率は８９％であった。

[0502] 工程（Ｃ）：Ｎ－置換カルバミン酸モノ（－Ｏ－アリールエステル）の縮合

図１５に示す装置を使用した。

工程（Ｂ）で貯槽５０５に回収した反応液を攪拌槽４０８に投入した。攪拌槽４０８を１６０℃に加熱し、内部の圧力を１ｋＰａとして、２－フェニルフェノールの蒸留をおこなった。２－フェニルフェノールは、ライン４４を介して凝縮器４０５で凝縮し、貯槽４０７に回収した。続いて攪拌槽４０８に、貯槽４００よりメチラール２．０４ｋｇ、貯槽４０１よりニトロベンゾール１．９４ｋｇ、貯槽４０２より硫酸１．０２ｋｇを添加し、攪拌槽４０８を攪拌しながら９０℃で２４時間加熱した。攪拌槽４０８を９０℃に加

熱したまま、内部を約１ｋＰａに減圧し、溶媒および未反応物を留去した。得られた化合物を液体クロマトグラフィーで分析したところ、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ビス（カルバミン酸（２－フェニルフェニル）エステル）を約５３ｗｔ％含有する混合物であった。

[0503] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

図１８に示す装置を使用した。

伝熱面積が０．２m^2の薄膜蒸留装置１００２（日本国、神鋼環境ソリューション社製）を２６０℃に加熱し、該薄膜蒸留装置内の圧力を約１．５ｋＰａとした。工程（Ｃ）で貯槽４０４に回収した反応液を貯槽１００１に投入し、ラインＡ１を介して、約１２００ｇ／ｈｒで該薄膜蒸留装置に供給した。該薄膜蒸留装置１００２の底部に具備されたラインＡ４より液体成分を抜き出し、貯槽１００３に回収した。貯槽１００３に回収した液体成分は、ラインＡ３を経て、再度、薄膜蒸留装置１００２に供給した。薄膜蒸留装置１００２の上部に具備されたラインＡ４より気体成分を抜き出した。該気体成分を蒸留塔１００４に導入し低沸成分を蒸留分離した。該蒸留塔１００４にフィードラインよりも下部に具備したラインＡ８より、液相成分を蒸留塔１００９に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。該蒸留塔１００９にフィードラインよりも下部に具備したラインＡ１２より、液相成分を蒸留塔１０１４に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。

該蒸留塔１０１４の塔頂部に具備したラインＡ１３より気体成分を抜き出し、凝縮器１０１５で凝縮して、該凝縮液を貯槽１０１９に回収した。該凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）を約９９ｗｔ％含有する溶液であった。アニリンに対する収率は約５４％であった。

工程（Ｅ）：凝縮器で得た混合物の再利用によるＮ－置換カルバミン酸エステルの製造

実施例５の工程（Ｒ）で、貯槽１０９に回収した混合物のアンモニア含有量

を分析したところ１５００ｐｐｍであった。該混合物に、１－ノナノール１１．４ｋｇと尿素１．４７ｋｇを添加して攪拌槽６０３に移送し、アニリン１．０８ｋｇを使用して、工程（Ａ）と同様の方法をおこなった。フェニルウレアを約６．８ｗｔ％含有する溶液を得た。該溶液を、工程（Ａ）の溶液の代わりに使用して、工程（Ｂ）と同様の方法をおこなった。貯槽１１０に回収した反応液はアニリンに対するＮ－フェニルカルバミン酸－（ノニルエステル）の収率は、約９１％であった。

[0504] ［実施例７］ルート５）によるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

図１３に示す装置を使用した。

ライン１３を閉止した状態で、溶媒（１－ヘプタノール）２５．４ｋｇと尿素３．５０ｋｇを、９０℃に加熱した貯槽１０１で混合し、該混合液を、９０℃に加熱した攪拌槽１０３へ移送した。攪拌槽１０３を攪拌している状態で、アニリン１．１３ｋｇを、貯槽１０２よりライン１２を経て、攪拌槽６０３に、約１８ｇ／ｍｉｎの速度で供給した。アニリンの供給が終了したのち、約２８時間攪拌し、反応液をサンプリングした。該反応液を液体クロマトグラフィーで分析した結果、フェニルウレアを約７．４ｗｔ％含有していた。該反応液中のアンモニア濃度は８３００ｐｐｍであった。未反応のアミノ基は検出されなかった。該反応液に、ヒドロキシ化合物として、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－アミルフェノール（日本国、東京化成社製）２４．２ｋｇを加え、混合液とした。該混合液における、ウレイド基の数に対するアルコールの数の比は９．０であった。

ライン６３を開き、該反応液を、ライン６３を経て貯槽６０４に移送した。

[0505] 工程（Ｒ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸モノ（－Ｏ－アルキルエステル）の製造

充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した、内径４０ｍｍの充填塔１０５を

１９０℃に加熱し、内部の圧力を５０ｋＰａとした。充填塔１０５に具備したライン１４より、工程（Ａ）で得た反応液を約１．０ｇ／ｍｉｎでフィードした。反応初期は非定常状態のため、サンプルを廃棄した。定常状態となったのちフィードした反応液は約２８．０ｋｇであった。充填塔１０５の最底部に具備したライン１６を経由して貯槽１１０に回収した。充填塔１０５の最上部に具備したライン１５より気相成分を凝縮器１０６で凝縮し、得られる液相成分を、気液分離器１０８を経て、貯槽１０９に回収した。貯槽１０９に回収された凝縮成分を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該凝縮成分は、尿素と1－ヘプタノールを含有していた。貯槽１１０に回収した反応液は１３．８ｋｇであった。該反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、Ｎ－フェニルカルバミン酸（１－ヘプチル）エステルを含み、アニリンに対する収率は、約９０％であった。

[0506] 工程（Ｃ）：Ｎ－置換カルバミン酸モノ（－Ｏ－アルキルエステル）の縮合

図１５に示す装置を使用した。

工程（Ｒ）で貯槽１１０に回収した反応液を攪拌槽４０８に投入した。攪拌槽４０８を１６０℃に加熱し、内部の圧力を１ｋＰａとして、１－ヘプタノールの蒸留をおこなった。１－ヘプタノールは、ライン４４を介して凝縮器４０５で凝縮し、貯槽４０７に回収した。続いて攪拌槽４０８に、貯槽４００よりメチラール１．３０ｋｇ、貯槽４０１よりニトロベンゾール７．３４ｋｇ、貯槽４０２より硫酸１．３３ｋｇを添加し、攪拌槽４０８を攪拌しながら１００℃で１０時間加熱した。攪拌槽４０８を１００℃に加熱し、内部を約１ｋＰａに減圧し、溶媒および未反応物を留去した。得られた化合物を液体クロマトグラフィーで分析したところ、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイル－ジフェニル）－ビス（カルバミン酸オクチルエステル）を約６３ｗｔ％含有する混合物であった。該混合物に、芳香族ヒドロキシ化合物として、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－アミルフェノール２４．２ｋｇを添加して混合液とした。

[0507] 工程（Ｐ）：エステル交換反応によるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリール

エステルの製造

図１６に示す装置を使用した。

工程（Ｃ）で得られた混合液に触媒としてジラウリン酸ジブチルスズを混合液に対して０．５ｗｔ％添加し、該混合液を貯槽５０１に投入した。充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した、内径２０ｍｍの充填塔５０２を２５０℃に加熱し、内部の圧力を２０ｋＰａとした。充填塔１０５に具備したライン５１より、工程（Ａ）で得た反応液を約１．３ｇ／ｍｉｎでフィードした。充填塔５０２の最底部に具備したライン５４を経由して貯槽５０５に回収した。充填塔５０２の最上部に具備したライン５２より気相成分を凝縮器５０３に導入し、得られる液相成分を、気液分離器５０７を経て、貯槽５０４に回収した。貯槽５０５に回収した反応液は２５．０ｋｇであった。該反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、Ｎ，Ｎ’－（メタンジイルージフェニル）－ビス（カルバミン酸（２，４－ジーｔｅｒｔ－アミルフェニル）エステル）を含む溶液であった。

[0508] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

図１８に示す装置を使用した。

伝熱面積が０．２ｍ^{2}の薄膜蒸留装置１００２（日本国、神鋼環境ソリューション社製）を２６０℃に加熱し、該薄膜蒸留装置内の圧力を約１．５ｋＰａとした。工程（Ｃ）で貯槽４０４に回収した反応液を貯槽１００１に投入し、ラインＡ１を介して、約１２００ｇ／ｈｒで該薄膜蒸留装置に供給した。該薄膜蒸留装置１００２の底部に具備されたラインＡ４より液体成分を抜き出し、貯槽１００３に回収した。貯槽１００３に回収した液体成分は、ラインＡ３を経て、再度、薄膜蒸留装置１００２に供給した。薄膜蒸留装置１００２の上部に具備されたラインＡ４より気体成分を抜き出した。該気体成分を蒸留塔１００４に導入し低沸成分を蒸留分離した。該蒸留塔１００４にフィードラインよりも下部に具備したラインＡ８より、液相成分を蒸留塔１００９に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。該蒸留塔１００９にフィー

ドラインよりも下部に具備したラインＡ１２より、液相成分を蒸留塔１０１４に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。

該蒸留塔１０１４の登頂部に具備したラインＡ１３より気体成分を抜き出し、凝縮器１０１５で凝縮して、該凝縮液を貯槽１０１９に回収した。該凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）を約９９ｗｔ％含有する溶液であった。アニリンに対する収率は約４７％であった。

[0509] 工程（Ｅ）：凝縮器で得た混合物の再利用によるＮ－置換カルバミン酸エステルの製造

実施例６の工程（Ｂ）で、貯槽１０９に回収した混合物のアンモニア含有量を分析したところ９００ｐｐｍであった。該混合物に、１－ヘプタノール９．４８ｋｇと尿素１．５４ｋｇを添加して攪拌槽６０３に移送し、アニリン１．１２ｋｇを使用して、工程（Ａ）と同様の方法をおこなった。フェニルウレアを約７．４ｗｔ％含有する溶液を得た。該溶液を、工程（Ａ）の溶液の代わりに使用して、工程（Ｂ）と同様の方法をおこなった。貯槽１１０に回収した反応液はアニリンに対するＮ－フェニルカルバミン酸－（ヘプチルエステル）の収率は、約９０％であった。

[0510] ［実施例８］～［実施例３０］

使用する化合物と反応条件を変えて、実施例１と同様の方法をおこなった。各実施例８～３０の工程（Ａ）で使用した化合物、反応条件、および結果を表２および表３に示す。また、各実施例８～３０の工程（Ｂ）および工程（Ｄ）で使用した化合物、反応条件、および結果を表４および表５に示す。また、各実施例８～３０の工程（Ｆ）で使用した化合物、反応条件、および結果を表６および表７に示す。工程（Ｆ）において、「装置図」の欄に、「図１７」「図１８」の記載があるが、「図１７」は、工程（Ｆ）、を図１７に示すような装置を使用して、実施例１の工程（Ｆ）と同様の方法でおこなったことを示す。一方、「図１８」は、工程（Ｆ）を、図１８に示すような装置を使用して、実施例４の工程（Ｆ）と同様の方法でおこなったことを示

す。また、各実施例８～３０の工程（Ｅ）で使用した化合物、反応条件、および結果を表８および表９に示す。なお、実施例１の記載との対応を明確にするために、表２から表９において実施例１の反応条件および結果についても記載した。

[0511] また、本実施例の表において、以下のように略号を使用している。

略号「ＨＤＡ」：ヘキサメチレンジアミンを表す。

略号「ＩＰＤＡ」：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を表す。

略号「ＴＤＡ」：２，４－トルエンジアミンを表す。

略号「ＭＤＡ」：４，４’－メチレンジアニリンを表す。

略号「Ｈ－ＭＤＡ」：４，４’－メチレンジ（シクロヘキシルアミン）を表す。

[0512]

[表2]

実施例	工程(A)											
	攪拌槽103温度(℃)	有機アミン( )内は使用量		尿素使用量	芳香族ヒドロキシ化合物			有機アミンの供給速度	反応後の溶液			
					名称	使用量	含水量		生成したウレイド基を有する化合物	ウレイド基を有する化合物の濃度	アンモニア濃度(ppm)	ウレイド基の数に対する芳香族ヒドロキシ化合物の分子数の比
実施例1	120	HDA	(1.50kg)	3.10kg	p-ヘプチルフェノール	(41.8kg)	15ppm	20g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	6.3wt%	6300ppm	7.5
実施例8	190	HDA	(1.42kg)	3.31kg	2-ナフトール	(29.9kg)	13ppm	83g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	7.2wt%	6200ppm	8.6
実施例9	150	HDA	(1.29kg)	2.68kg	4-フェニルフェノール	(18.9kg)	16ppm	20g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	10.wt%	5100ppm	5.1
実施例10	100	HDA	(1.14kg)	2.42kg	2-エトキシフェノール	(18.9kg)	20ppm	15g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	11.3wt%	4500ppm	9.2
実施例11	130	IPDA	(1.82kg)	2.25kg	4-クミルフェノール	(14.5kg)	16ppm	42g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	14.9wt%	3500ppm	3.2
実施例12	100	IPDA	(1.22kg)	1.64kg	4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール	(8.26kg)	630ppm	20g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	14.6wt%	7800ppm	3.3
実施例13	100	IPDA	(1.19kg)	1.61kg	p-ノニルフェノール	(61.6kg)	20ppm	20g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	2.7wt%	6200ppm	20.4
実施例14	110	IPDA	(1.01kg)	1.35kg	p-ドデシルフェノール	(62.3kg)	58ppm	20g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	2.3wt%	3800ppm	20.6
実施例15	100	TDA	(2.11kg)	3.38kg	p-ドデシルフェノール	(19.kg)	720ppm	20g/min	2,4-トルエンジウレア	12.2wt%	8820ppm	2.5
実施例16	90	TDA	(3.51kg)	1.99kg	4-tert-ブチルフェノール	(16.4kg)	14ppm	13g/min	2,4-トルエンジウレア	18.6wt%	3600ppm	2.5
実施例17	70	TDA	(1.19kg)	2.46kg	p-ノニルフェノール	(38.6kg)	530ppm	17g/min	2,4-トルエンジウレア	4.8wt%	8210ppm	9.1
実施例18	80	TDA	(1.21kg)	2.49kg	2-ナフトール	(28.6kg)	210ppm	20g/min	2,4-トルエンジウレア	6.4wt%	4200ppm	10.1

[表3]

実施例	工程(A)											
	攪拌槽103温度(℃)	有機アミン( )内は使用量		尿素使用量	芳香族ヒドロキシ化合物			有機アミンの供給速度	反応後の溶液			
					名称	使用量	含水量		生成したウレイド基を有する化合物	ウレイド基を有する化合物の濃度	アンモニア濃度(ppm)	ウレイド基の数に対する芳香族ヒドロキシ化合物の分子数の比
実施例19	80	TDA	(1.53kg)	3.08kg	3,5-ジメトキシフェノール	(32.8kg)	150ppm	20g/min	2,4-トルエンジウレア	6.9wt%	3200ppm	8.6
実施例20	100	MDA	(.53kg)	0.64kg	4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール	(44.1kg)	35ppm	90g/min	4,4'-メタンジイルジフェニルジウレア	1.6wt%	2250ppm	41.2
実施例21	80	MDA	(0.53kg)	0.75kg	3,5-ジメトキシフェノール	(51.0kg)	40ppm	20g/min	4,4'-メタンジイルジフェニルジウレア	1.1wt%	1080ppm	120.7
実施例22	100	H-MDA	(0.41kg)	2.03kg	4-エチルフェノール	(31.9kg)	80ppm	25g/min	4,4'-メタンジイルジシクロヘキシルジウレア	5.7wt%	5210ppm	19.4
実施例23	100	H-MDA	(1.38kg)	2.05kg	2-tert-アミルフェノール	(37.7kg)	120ppm	24g/min	4,4'-メタンジイルジシクロヘキシルジウレア	4.7wt%	3620ppm	17.9
実施例24	200	HDA	(0.93kg)	8.65kg	ヒドロキノン	(52.9kg)	330ppm	170g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	2.3wt%	2400ppm	33.3
実施例25	180	IPDA	(0.83kg)	4.39kg	ビスフェノールA	(53.4kg)	20ppm	180g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	2.1wt%	2200ppm	24.7
実施例26	120	HDA	(0.93kg)	2.02kg	2,4-ジ-tert-アミルフェノール	(56.3kg)	32ppm	42g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	2.8wt%	2300ppm	15.3
実施例27	120	HDA	(0.53kg)	1.15kg	2,4-ジクミルフェノール	(55.8kg)	50ppm	45g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	1.6wt%	1100ppm	18.9
実施例28	130	HDA	(1.09kg)	2.31kg	2-フェニルフェノール	(55.9kg)	14ppm	38g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	3.2wt%	1020ppm	17.9
実施例29	130	IPDA	(1.15kg)	1.66kg	2,6-ジイソプロピルフェノール	(32.5kg)	90ppm	29g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	4.5wt%	1900ppm	13.8
実施例30	100	IPDA	(1.15kg)	2.03kg	4-クロロフェノール	(52.1kg)	310ppm	40g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	3.1wt%	1200ppm	30.6

[表4]

実施例	工程(B)						工程(D)		
	充填塔105温度 (℃)	充填塔105 (kPa)	フィード量 (kg)	生成したN－置換カルバミン酸－O－アリールエステル ( )内は有機アミンに対する収率		反応液中のアンモニア濃度	貯槽109回収量 (kg)	芳香族ヒドロキシ化合物含有率 (%)	尿素含有率 (%)
実施例1	240	26	35.1	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(p-ヘプチルフェニル)エステル)	(97%)	9.0ppm	13.5	85.4	10.2
実施例8	240	15	32.5	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(2-ナフチル)エステル)	(92%)	11.8ppm	11.1	80.7	14.3
実施例9	280	30	21.1	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(4-フェニルフェニル)エステル)	(97%)	9.5ppm	7.5	73.5	15.2
実施例10	210	40	20.0	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(2-エトキシフェニル)エステル)	(75%)	330ppm	6.8	79.8	15.7
実施例11	280	30	17.3	3-(4-(α, α－ジメチルベンジル)フェノキシ)カルボニルアミノーメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸(4－(α, α－ジメチルベンジル)フェニル)エステル	(95%)	7.5ppm	5.5	80.1	16.0
実施例12	230	20	9.3	3-((4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノキシ)カルボニルアミノーメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)エステル	(84%)	8.1ppm	5.9	70.9	24.0
実施例13	210	20	60.7	3-((p-ノニルフェノキシ)カルボニルアミノーメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸(p-ノニルフェニル)エステル	(85%)	290ppm	19.9	95.7	3.5
実施例14	230	40	61.5	3-((p-ドデシルフェノキシ)カルボニルアミノーメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸(p-ドデシルフェニル)エステル	(78%)	305ppm	7.8	90.1	7.9
実施例15	220	15	23.8	トルエン-2,4-ジ(カルバミン酸(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)エステル)	(73%)	5.9ppm	8.8	61.3	30.7
実施例16	210	26	22.5	トルエン-2,4-ジ(カルバミン酸(4-tert-ブチルフェニル)エステル)	(65%)	6.9ppm	8.2	55.9	37.9
実施例17	250	20	40.5	トルエン-2,4-ジ(カルバミン酸(p-ノニルフェニル)エステル)	(91%)	8.2ppm	13.5	89.0	8.9
実施例18	240	20	29.5	トルエン-2,4-ジ(カルバミン酸(2-ナフチル)エステル)	(70%)	980ppm	9.9	86.1	11.9

[表5]

実施例	工程(B)						工程(D)		
	充填塔105温度 (℃)	充填塔105 (kPa)	フィード量 (kg)	生成したN－置換カルバミン酸－O－アリールエステル ( )内は有機アミンに対する収率		反応液中のアンモニア濃度	貯槽109回収量 (kg)	芳香族ヒドロキシ化合物含有率 (%)	尿素含有率 (%)
実施例19	250	30	34.6	トルエン-2,4-ジ(カルバミン酸(3,5-ジメトキシフェニル)エステル)	(62%)	1050ppm	11.6	85.4	12.5
実施例20	250	45	43.8	N, N'－(4, 4'－メタンジイル－ジフェニル)－ジ(カルバミン酸(4－(1, 1, 3, 3－テトラメチルブチル)フェニル)エステル)	(87%)	11.ppm	14.4	97.7	2.0
実施例21	220	30	43.8	N, N'－(4, 4'－メタンジイル－ジフェニル)－ジ(カルバミン酸(3, 5－ジメトキシフェニル)エステル)	(88%)	15.ppm	14.6	97.1	2.3
実施例22	200	70	33.6	N, N'－(4, 4'－メタンジイル－ジシクロヘキシル)－ジ(カルバミン酸(4－エチルフェニル)エステル)	(92%)	29.ppm	11.3	89.5	10.4
実施例23	230	35	43.9	N, N'－(4, 4'－メタンジイル－ジシクロヘキシル)－ジ(カルバミン酸(2－tert－アミルフェニル)エステル)	(93%)	11.ppm	18.1	65.5	33.4
実施例24	250	40	55.8	N, N'－ヘキサンジイル－ジ(カルバミン酸(4－ヒドロキシフェニル)エステル)	(68%)	9.5ppm	22.7	69.1	30.0
実施例25	280	15	56.3	N, N'－ヘキサンジイル－ジ(カルバミン酸(4－(2－(4－ヒドロキシフェニル)－2－メチル－エチル)フェニル)エステル)	(69%)	6.5ppm	20.8	81.5	17.0
実施例26	240	30	53.9	N, N'－ヘキサンジイル－ジ(カルバミン酸(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)エステル)	(75%)	8.3ppm	17.9	92.4	5.0
実施例27	280	10	55.0	N, N'－ヘキサンジイル－ジ(カルバミン酸(2,4-ジ-クミルフェニル)エステル)	(70%)	5.4ppm	18.2	95.1	2.9
実施例28	270	20	53.9	N, N'－ヘキサンジイル－ジ(カルバミン酸(2-フェニルフェニル)エステル)	(81%)	4.4ppm	17.9	92.2	5.6
実施例29	220	20	33.5	3-((2,6-ジイソプロピルフェノキシ)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2,6-ジイソプロピルフェニル)エステル	(54%)	8.1ppm	11.0	90.4	6.8
実施例30	210	60	50.5	3-((4-クロロフェノキシ)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(4-クロロフェニル)エステル	(90%)	5.9ppm	16.8	92.0	6.1

[0513] [表6]

実施例	工程(F)			
	装置図	薄膜蒸留装置温度(℃)	薄膜蒸留装置圧力(kPa)	回収されたイソシアネート ( )内は有機アミンに対する収率
実施例1	図17	220	1.3	ヘキサメチレンジイソシアネート (90%)
実施例8	図17	200	1.0	ヘキサメチレンジイソシアネート (93%)
実施例9	図17	210	2.0	ヘキサメチレンジイソシアネート (92%)
実施例10	図18	190	1.0	ヘキサメチレンジイソシアネート (71%)
実施例11	図17	220	1.5	イソホロンジイソシアネート (92%)
実施例12	図17	210	1.0	イソホロンジイソシアネート (81%)
実施例13	図17	220	1.0	イソホロンジイソシアネート (83%)
実施例14	図17	230	0.5	イソホロンジイソシアネート (75%)
実施例15	図17	190	0.8	2,4-トリレンジイソシアネート (65%)
実施例16	図18	190	0.8	2,4-トリレンジイソシアネート (58%)
実施例17	図17	200	1.2	2,4-トリレンジイソシアネート (86%)
実施例18	図17	210	1.0	2,4-トリレンジイソシアネート (65%)

[表7]

実施例	工程(F)				
	装置図	薄膜蒸留装置温度(℃)	薄膜蒸留装置圧力(kPa)	回収されたイソシアネート ( )内は有機アミンに対する収率	
実施例19	図17	220	2.5	2,4-トリレンジイソシアネート	(59%)
実施例20	図18	240	0.8	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	(72%)
実施例21	図18	250	1.0	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	(66%)
実施例22	図18	260	1.3	4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート	(89%)
実施例23	図18	260	1.3	4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート	(89%)
実施例24	図17	250	1.0	ヘキサメチレンジイソシアネート	(63%)
実施例25	図17	250	1.0	イソホロンジイソシアネート	(56%)
実施例26	図17	250	1.0	ヘキサメチレンジイソシアネート	(66%)
実施例27	図17	250	1.0	ヘキサメチレンジイソシアネート	(62%)
実施例28	図17	250	1.0	ヘキサメチレンジイソシアネート	(75%)
実施例29	図18	250	1.0	イソホロンジイソシアネート	(50%)
実施例30	図18	250	1.0	イソホロンジイソシアネート	(56%)

[表8]

実施例	工程(E)						
	貯槽109に回収した混合物のアンモニア含有量	有機アミン ( )内は使用量		添加した尿素の量	添加した芳香族ヒドロキシ化合物 ( )内は使用量		有機アミンに対するN-置換カルバミン酸-O-アリールエステルの収率
実施例1	820	HDA	(0.92kg)	3.10kg	p-ヘプチルフェノール	(41.8kg)	97%
実施例8	1200	HDA	(1.18kg)	1.03kg	2-ナフトール	(15.2kg)	97%
実施例9	5300	HDA	(1.19kg)	0.55kg	4-フェニルフェノール	(8.29kg)	88%
実施例10	530	HDA	(1.14kg)	0.63kg	2-エトキシフェノール	(9.53kg)	75%
実施例11	940	IPDA	(1.80kg)	1.33kg	4-クミルフェノール	(9.97kg)	95%
実施例12	2200	IPDA	(1.29kg)	0.98kg	4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール	(6.52kg)	80%
実施例13	1500	IPDA	(1.19kg)	0.89kg	p-ノニルフェノール	(42.5kg)	85%
実施例14	1200	IPDA	(1.01kg)	0.74kg	p-ドデシルフェノール	(55.3kg)	78%

[表9]

実施例	工程(E)						
	貯槽109に回収した混合物のアンモニア含有量	有機アミン ( )内は使用量		添加した尿素の量	添加した芳香族ヒドロキシ化合物 ( )内は使用量		有機アミンに対するN-置換カルバミン酸-O-アリールエステルの収率
実施例15	1350	TDA	(2.11kg)	1.98kg	p-ドデシルフェノール	(13.7kg)	73%
実施例16	450	TDA	(3.51kg)	3.61kg	4-tert-ブチルフェノール	(11.8kg)	65%
実施例17	190	TDA	(1.20kg)	1.04kg	p-ノニルフェノール	(24.6kg)	91%
実施例18	320	TDA	(1.23kg)	1.35kg	2-ナフトール	(20.5kg)	70%
実施例19	1500	TDA	(1.42kg)	2.86kg	3,5-ジメトキシフェノール	(30.5kg)	62%
実施例20	560	MDA	(0.53kg)	0.31kg	4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール	(29.9kg)	87%
実施例21	270	MDA	(0.41kg)	0.32kg	3,5-ジメトキシフェノール	(36.9kg)	88%
実施例22	3200	H-MDA	(1.45kg)	0.35kg	4-エチルフェノール	(17.7kg)	85%
実施例23	350	H-MDA	(1.29kg)	0.10kg	2-tert-アミルフェノール	(22.4kg)	93%

[0514] ［実施例３１］～［実施例４２］

使用する化合物と反応条件を変えて、実施例２と同様の方法をおこなった。各実施例３１～４２の工程（Ａ）で使用した化合物、反応条件、および結果を表１０に示す。また、各実施例２１～３２の工程（Ｄ）の操作条件および結果を表１１に示す。各実施例２６～３７の工程（Ｂ）および工程（Ｆ）で使用した化合物、反応条件および結果を表１２に示す。表１２の工程（Ｆ）において、「装置図」の欄に、「図１７」「図１８」の記載があるが、「図１７」は、工程（Ｆ）、を図１７に示すような装置を使用して、実施例１の工程（Ｆ）と同様の方法でおこなったことを示す。一方、「図１８」は、工程（Ｆ）を、図１８に示すような装置を使用して、実施例４の工程（Ｆ）と同様の方法でおこなったことを示す。また、各実施例３１～４２の工程（Ｅ）で使用した化合物、反応条件、および結果を表１３に示す。

[0515]

[表10]

実施例	工程(A)												
	攪拌槽203温度(℃)	有機アミン( )内は使用量		尿素使用量	溶媒( )内は使用量		有機アミンの供給速度	ウレイド基を有する化合物	ウレイド基を有する化合物の濃度	残留NH3量	反応後に添加した芳香族ヒドロキシ化合物( )内は添加量	
実施例2	120	HDA	(0.93kg)	1.92kg	1-ブタノール	(11.9kg)	20g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	11.2wt%	7500ppm	p-ヘプチルフェノール	23.1
実施例31	120	HDA	(1.02kg)	2.27kg	2,6-ジメチルフェノール	(10.7kg)	30g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	13.0wt%	4300ppm	p-ノニルフェノール	(19.3kg)
実施例32	100	HDA	(1.02kg)	2.37kg	2-イソプロピルフェノール	(6.21kg)	32g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	16.4wt%	6200ppm	4-フェニルフェノール	(22.4kg)
実施例33	90	HDA	(1.53kg)	3.16kg	フェノール	(9.90kg)	20g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	18.5wt%	8200ppm	2-ナフトール	(18.9kg)
実施例34	150	IPDA	(1.42kg)	2.15kg	1-ブタノール	(5.55kg)	40g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	17.1wt%	3400ppm	4-tert-アミルフェノール	(17.8kg)
実施例35	100	IPDA	(1.39kg)	2.50kg	2-メチルフェノール	(9.71kg)	50g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	13.3wt%	5600ppm	p-ドデシルフェノール	(25.7kg)
実施例36	110	TDA	(2.53kg)	5.22kg	2,4,6-トリメチルフェノール	(7.05kg)	20g/min	2,4-トルエンジウレア	16.0wt%	3500ppm	4-クミルフェノール	(19.5kg)
実施例37	90	TDA	(1.05kg)	2.32kg	2-ブロモフェノール	(14.9kg)	20g/min	2,4-トルエンジウレア	9.8wt%	9100ppm	3,5-ジメトキシフェノール	(14.6kg)
実施例38	80	TDA	(1.14kg)	2.24kg	3-メチル-1-ブタノール	(2.14kg)	20g/min	2,4-トルエンジウレア	27.3wt%	9300ppm	4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール	(23.1kg)
実施例39	100	MDA	(1.64kg)	1.99kg	2-イソプロピルフェノール	(12.4kg)	40g/min	4,4'-メタンジイルジフェニルジウレア	14.7wt%	2800ppm	1-ナフトール	(11.9kg)
実施例40	80	MDA	(1.86kg)	2.31kg	1-ブタノール	(10.4kg)	30g/min	4,4'-メタンジイルジフェニルジウレア	16.0wt%	3200ppm	p-ヘプチルフェノール	(14.4kg)
実施例41	160	H-MDA	(1.75kg)	2.90kg	2-メチルフェノール	(13.5kg)	50g/min	4,4'-メタンジイルジシクロヘキシルジウレア	13.6wt%	2800ppm	2,4,6-トリメチルフェノール	(11.3kg)
実施例42	130	H-MDA	(1.63kg)	2.83kg	1-ヘプタノール	(7.02kg)	40g/min	4,4'-メタンジイルジシクロヘキシルジウレア	13.8wt%	3200ppm	4-エトキシフェノール	(10.7kg)

[0516] [表11]

実施例	工程(D)								
	蒸留塔205の温度(℃)	蒸留塔205内部の圧力(kPa)	貯槽209				貯槽208		
			貯槽209回収量(kg)	残留液中のウレイド基を有する化合物の濃度(wt%)	ウレイド基の数に対する芳香族ヒドロキシ化合物の数の比	貯槽208回収量(kg)	ヒドロキシ化合物含有率(%)	尿素含有率(%)
実施例2	120	10	13.5	12	3.9	12.8	92.5	7.1
実施例31	125	5	21.5	8.3	5.0	11.6	91.7	7.2
実施例32	130	8	28.9	6.3	8.8	7.5	81.7	17.5
実施例33	130	15	22.3	11.7	5.0	10.8	91.1	8.5
実施例34	150	15	20.0	6.9	9.9	6.7	82.9	15.6
実施例35	120	10	28.4	6.3	7.0	10.5	90.9	8.8
実施例36	140	10	26.2	9.1	4.1	7.9	87.8	11.0
実施例37	140	8	16.7	10.5	5.6	15.8	93.9	5.9
実施例38	110	50	25.2	4.9	9.4	3.3	65.0	32.1
実施例39	120	15	14.4	16.0	5.1	13.2	92.7	7.2
実施例40	110	10	17.1	13.4	4.7	11.6	89.6	9.8
実施例41	130	5	15.2	15.8	5.1	13.9	93.1	6.5
実施例42	130	3	13.1	11.2	7.8	9.0	78.7	20.0

[表12]

実施例	工程(B)					工程(F)				
	蒸留塔210の温度(℃)	蒸留塔210の圧力(kPa)	N-置換カルバミン酸-O-アリールエステル ( )内は有機アミンに対する収率		反応液中のアンモニア濃度	装置図	薄膜蒸留装置温度(℃)	薄膜蒸留装置圧力(kPa)	回収されたイソシアネート ( )内は有機アミンに対する収率	
実施例2	250	26	N, N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(p-ヘプチルフェニル)エステル)	(95%)	8.0ppm	図17	220	1.3	ヘキサメチレンジイソシアネート	(90%)
実施例31	240	30	N, N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(p-ノニルフェニル)エステル)	(96%)	8.3ppm	図17	200	2.0	ヘキサメチレンジイソシアネート	(92%)
実施例32	260	30	N, N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(4-フェニルフェニル)エステル)	(81%)	9.7ppm	図17	220	2.0	ヘキサメチレンジイソシアネート	(73%)
実施例33	230	25	N, N'-ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(2-ナフチル)エステル)	(93%)	6.5ppm	図17	200	1.0	ヘキサメチレンジイソシアネート	(89%)
実施例34	230	40	3-((4-tert-アミノフェノキシ)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(4-tert-アミノフェニル)エステル	(62%)	3.8ppm	図18	210	1.3	イソホロンジイソシアネート	(57%)
実施例35	245	20	3-((p-ドデシルフェノキシ)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(p-ドデシルフェニル)エステル	(81%)	9.1ppm	図17	230	2.0	イソホロンジイソシアネート	(73%)
実施例36	220	15	トルエン-2, 4-ジ(カルバミン酸(4-クミルフェニル)エステル)	(52%)	8.5ppm	図17	200	40.0	2,4-トリレンジイソシアネート	(45%)
実施例37	240	30	トルエン-2, 4-ジ(カルバミン酸(3, 5-ジメトキシフェニル)エステル)	(88%)	5.4ppm	図17	190	0.4	2,4-トリレンジイソシアネート	(82%)
実施例38	230	25	トルエン-2, 4-ジ(カルバミン酸(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニル)エステル)	(61%)	9.2ppm	図17	210	0.8	2,4-トリレンジイソシアネート	(54%)
実施例39	250	40	N, N'-(4, 4'-メタンジイルージフェニル)-ジ(カルバミン酸(1-ナフチル)エステル)	(88%)	7.7ppm	図18	250	0.7	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	(85%)
実施例40	230	20	N, N'-(4, 4'-メタンジイルージフェニル)-ジ(カルバミン酸(p-ヘプチルフェニル)エステル)	(82%)	6.9ppm	図18	260	1.0	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	(71%)
実施例41	220	60	N, N'-(4, 4'-メタンジイルージシクロヘキシル)-ジ(カルバミン酸(2, 4, 6-トリメチルフェニル)エステル)	(90%)	8.1ppm	図18	240	0.8	4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート	(87%)
実施例42	200	80	N, N'-(4, 4'-メタンジイルージシクロヘキシル)-ジ(カルバミン酸(4-エトキシフェニル)エステル)	(60%)	3.9ppm	図18	250	0.8	4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート	(51%)

[表13]

実施例	工程(E)						
	貯槽208に回収した混合物のアンモニア含有量	有機アミン ( )内は使用量		添加した尿素の量	添加した溶媒 ( )内は使用量		有機アミンに対するN－置換カルバミン酸-O-アリールエステルの収率
実施例2	550	HDA	(0.93kg)	0.96kg	(使用しなかった)		95%
実施例31	640	HDA	(1.3kg)	1.93kg	2,6-ジメチルフェノール	(3.04kg)	96%
実施例32	950	HDA	(1.02kg)	1.00kg	(使用しなかった)		81%
実施例33	2930	HDA	(1.91kg)	3.00kg	フェノール	(2.49kg)	89%
実施例34	630	IPDA	(1.72kg)	1.65kg	1-ヘキサノール	(1.94kg)	95%
実施例35	590	IPDA	(1.42kg)	1.59kg	(使用しなかった)		73%
実施例36	460	TDA	(2.53kg)	4.26kg	(使用しなかった)		53%
実施例37	1150	TDA	(1.70kg)	2.82kg	2-ブロモフェノール	(9.35kg)	88%
実施例38	1900	TDA	(1.14kg)	1.28kg	(使用しなかった)		61%
実施例39	910	MDA	(1.63kg)	1.04kg	(使用しなかった)		88%
実施例41	4890	H-MDA	(1.75kg)	1.94kg	2-メチルフェノール	(0.52kg)	84%
実施例42	1020	H-MDA	(1.82kg)	1.24kg	1-ヘプタノール	(0.96kg)	61%

[0517] ［実施例４３］～［実施例４９］

使用する化合物と反応条件を変えて、実施例３と同様の方法をおこなった。各実施例４３～４９の工程（Ａ）で使用した化合物、反応条件、および結果を表１４に示す。また、各実施例４３～４９の工程（Ｂ）および工程（Ｄ）で使用した化合物、反応条件、および結果を表１５に示す。表１５の工程（Ｆ）において、「装置図」の欄に、「図１７」「図１８」の記載があるが、「図１７」は、工程（Ｆ）、を図１７に示すような装置を使用して、実施例１の工程（Ｆ）と同様の方法でおこなったことを示す。一方、「図１８」は、工程（Ｆ）を、図１８に示すような装置を使用して、実施例４の工程（Ｆ）と同様の方法でおこなったことを示す。また、各実施例４３～４９の工程（Ｅ）で使用した化合物、反応条件、および結果を表１６に示す。

[0518]

[表14]

実施例	工程(A)												
	攪拌槽103温度(℃)	有機アミン ( )内は使用量		尿素使用量	溶媒 ( )内は使用量		有機アミンの供給速度	ウレイド基を有する化合物	ウレイド基を有する化合物の濃度	残留NH3量	反応後に添加した芳香族ヒドロキシ化合物 ( )内は添加量		ウレイド基の数に対する芳香族ヒドロキシ化合物の比
実施例3	100	HDA	(1.07kg)	2.49kg	1-ブタノール	(13.6kg)	20g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	10.9wt%	4300ppm	p-ヘプチルフェノール	(26.6kg)	7.7
実施例43	120	HDA	(1.06kg)	1.97kg	1-ブタノール	(13.5kg)	20g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	11.2wt%	4400ppm	p-ヘプチルフェノール	(26.3kg)	7.7
実施例44	120	HDA	(1.05kg)	1.19kg	1-ブタノール	(13.4kg)	20g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	11.7wt%	4200ppm	p-ヘプチルフェノール	(26.1kg)	7.7
実施例45	110	HDA	(1.1kg)	2.44kg	2,6-ジメチルフェノール	(11.5kg)	32g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	13.0wt%	4200ppm	4-フェニルフェノール	(16.1kg)	10.1
実施例46	120	HDA	(1.02kg)	2.37kg	2-フェニルエタノール	(10.7kg)	29g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	12.7wt%	6500ppm	p-ノニルフェノール	(29.kg)	7.6
実施例47	90	HDA	(1.45kg)	2.99kg	フェノール	(9.4kg)	30g/min	1,1'-(ヘキサン-1,6-ジイル)ジウレア	18.5wt%	7300ppm	2-ナフトール	(18.0kg)	9.2
実施例48	120	IPDA	(1.39kg)	2.11kg	エチレングリコールモノブチルエーテル	(19.3kg)	43g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	9.1wt%	4800ppm	4-tert-アミルフェノール	(17.4kg)	6.6
実施例49	120	IPDA	(1.42kg)	2.15kg	2-メチルフェノール	(9.01kg)	33g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	17.1wt%	4200ppm	4-クミルフェノール	(23.1kg)	11.7

[表15]

実施例	工程(B)						工程(D)		
	蒸留塔105の温度(℃)	蒸留塔105の圧力(kPa)	フィード量(kg)	N－置換カルバミン酸－O－アリールエステル( )内は有機アミンに対する収率		反応液中のアンモニア濃度	貯槽109回収量(kg)	芳香族ヒドロキシ化合物含有率(%)	尿素含有率(%)
実施例3	240	50	37.8	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(p－ヘプチルフェニル)エステル)	(94%)	8.1ppm	13.3	89.1	9.1
実施例43	240	30	36.5	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(p－ヘプチルフェニル)エステル)	(93%)	5.8ppm	12.6	92.4	5.8
実施例44	240	30	35.8	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(p－ヘプチルフェニル)エステル)	(93%)	6.9ppm	11.9	97.2	0.9
実施例45	240	30	30.6	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(p－ノニルフェニル)エステル)	(96%)	4.7ppm	7.5	95.1	4.3
実施例46	260	30	16.9	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(4－フェニルフェニル)エステル)	(93%)	8.8ppm	3.7	91.2	8.3
実施例47	230	25	18.9	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(2－ナフチル)エステル)	(93%)	6.9ppm	5.3	90.4	9.1
実施例48	230	40	18.6	3－(4－tert－アミルフェノキシ)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(4－tert－アミルフェニル)エステル	(95%)	5.8ppm	20.4	94.4	3.5
実施例49	240	20	23.4	3－((p－ドデシルフェノキシ)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(p－ドデシルフェニル)エステル	(94%)	8.9ppm	3.4	94.2	5.1

[0519] [表16]

実施例	工程(F)				
	装置図	薄膜蒸留装置温度(℃)	薄膜蒸留装置圧力(kPa)	回収されたイソシアネート ( )内は有機アミンに対する収率	
実施例3	図17	220	1.3	ヘキサメチレンジイソシアネート	(90%)
実施例43	図17	200	2.0	ヘキサメチレンジイソシアネート	(84%)
実施例44	図17	200	2.0	ヘキサメチレンジイソシアネート	(74%)
実施例45	図17	200	2.0	ヘキサメチレンジイソシアネート	(92%)
実施例46	図17	220	2.0	ヘキサメチレンジイソシアネート	(90%)
実施例47	図17	200	1.0	ヘキサメチレンジイソシアネート	(89%)
実施例48	図18	210	1.3	イソホロンジイソシアネート	(90%)
実施例49	図17	230	2.0	イソホロンジイソシアネート	(89%)

[0520] ［実施例５０］～［実施例５２］

使用する化合物と反応条件を変えて、実施例４と同様の方法をおこなった。各実施例５０～５２の工程（Ａ）で使用した化合物、反応条件、および結果を表１７に示す。また、各実施例５０～５２の工程（Ｂ）および工程（Ｄ）の操作条件および結果を表１８に示す。各実施例５０～５２の工程（Ｃ）で使用した化合物、反応条件および結果を表１９に示す。各実施例５０～５２の工程（Ｆ）の反応条件を表２０に示す。なお、表２０の「装置図」の欄「図１８」の記載は、工程（Ｆ）を、図１８に示すような装置を使用したことを表している。

[0521]

[表17]

実施例	工程(A)								
	攪拌槽103の温度(℃)	アニリン使用量	尿素使用量	芳香族ヒドロキシ化合物 ( )内は使用量		アニリンの供給速度	N-フェニルウレアの数に対する芳香族ヒドロキシ化合物の比	N-フェニルウレアの濃度	残留NH3量
実施例4	80	1.12kg	3.61kg	4-tert-アミルフェノール	(43.5kg)	50g/min	11	4.5wt%	3800ppm
実施例50	150	1.14kg	3.89kg	2-ナフトール	(17.6kg)	60g/min	5.1	9.7wt%	5300ppm
実施例51	130	1.08kg	2.79kg	4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール	(23.9kg)	45g/min	5.1	7.6wt%	6700ppm
実施例52	90	1.21kg	2.73kg	p-ヘプチルフェノール	(19.9kg)	40g/min	4.1	9.7wt%	9200ppm

[表18]

実施例	工程(B)						工程(D)		
	充填塔105の温度(℃)	充填塔105の圧力(kPa)	フィード量(kg)	N－置換カルバミン酸モノ(－O－アリールエステル)( )内は有機アミンに対する収率		反応液中のアンモニア濃度	貯槽109回収量(kg)	芳香族ヒドロキシ化合物含有率(%)	尿素含有率(%)
実施例4	200	8	8.95	N－フェニルカルバミン酸(4-tert-アミルフェニル)エステル	(93%)	5.6ppm	14.7	86.7	13.0
実施例50	210	15	21.1	N－フェニルカルバミン酸(2－ナフチル)エステル	(88%)	8.6ppm	7.9	70.1	28.8
実施例51	230	20	25.3	N－フェニルカルバミン酸(4－(1，1，3，3－テトラメチルブチル)フェニル)エステル	(84%)	6.9ppm	8.6	84.5	15.2
実施例52	220	25	21.2	N－フェニルカルバミン酸(p－ヘプチルフェニル)エステル	(86%)	7.7ppm	7.0	84.3	15.1

[表19]

実施例	芳香族ヒドロキシ化合物の留去		工程(C)					溶媒、未反応物等の留去		芳香族ヒドロキシ化合物の添加	
	攪拌槽408の温度(℃)	攪拌槽408内部の圧力(kPa)	メチラール(kg)	ニトロベンゾール(kg)	硫酸(kg)	反応温度(℃)	反応時間(時間)	攪拌槽408の温度(℃)	攪拌槽408内部の圧力(kPa)	添加した芳香族ヒドロキシ化合物 ( )内は添加した量	
実施例4	160	2	1.14	4.7	5.6	100	10	100	1	4-tert-アミルフェノール	(5.1kg)
実施例50	150	1	3.12	7.36	2.23	100	10	100	1	1-ナフトール	(3.8kg)
実施例51	150	1	4.05	10.8	2.46	110	8	100	1	4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール	(4.2kg)
実施例52	150	1	2.63	8.98	2.39	100	15	100	1	p-ヘプチルフェノール	(3.8kg)

[0522] [表20]

実施例	工程(F)			
	装置図	薄膜蒸留装置1002の温度(℃)	薄膜蒸留装置1002の圧力(kPa)	アニリンに対するMDIの収率
実施例4	図18	260	1.5	55%
実施例50	図18	250	1.0	45%
実施例51	図18	240	0.8	51%
実施例52	図18	230	0.1	44%

[0523] [実施例５３] ～ [実施例６７]

使用する化合物と反応条件を変えて、実施例５と同様の方法をおこなった。

各実施例５３～６７の工程（Ａ）で使用した化合物、反応条件、および結果

を表２１および表２２に示す。また、各実施例５３～６７の工程（Ｒ）および工程（Ｄ）の操作条件および結果を表２３および表２４に示す。各実施例５３～６７の工程（Ｐ）および工程（Ｆ）で使用した化合物、反応条件および結果を表２５および表２６に示す。表２５および表２６の工程（Ｆ）において、「装置図」の欄に、「図１７」「図１８」の記載があるが、「図１７」は、工程（Ｆ）、を図１７に示すような装置を使用して、実施例１の工程（Ｆ）と同様の方法でおこなったことを示す。一方、「図１８」は、工程（Ｆ）を、図１８に示すような装置を使用して、実施例４の工程（Ｆ）と同様の方法でおこなったことを示す。また、各実施例５３～６７の工程（Ｅ）で使用した化合物、反応条件、および結果を表２７に示す。

[0524]

[表21]

実施例	工程(A)												
	反応温度(℃)	有機アミン( )内は使用量		尿素使用量	アルコール( )内は使用量		有機アミンの供給速度	ウレイド基を有する化合物	ウレイド基を有する化合物の濃度	残留NH3量	反応後に添加した芳香族ヒドロキシ化合物( )内は添加量		ウレイド基の数に対するアルコールの比
実施例5	120	IPDA	(0.87kg)	1.47kg	1-オクタノール	(14.6kg)	10g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	7.8wt%	7300ppm	p-ドデシルフェノール	(13.4kg)	11.3
実施例53	100	HDA	(1.11kg)	2.29kg	2-フェニルエタノール	(23.3kg)	20g/min	1,6-ヘキサメチレンジウレア	7.1wt%	8800ppm	4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール	(19.7kg)	10.3
実施例54	120	HDA	(1.32kg)	2.73kg	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	(55.3kg)	38g/min	1,6-ヘキサメチレンジウレア	3.8wt%	3600ppm	2,4-ジ-tert-アミルフェノール	(18.7kg)	15.5
実施例55	120	HDA	(1.28kg)	2.65kg	イソデシルアルコール	(29.6kg)	20g/min	1,6-ヘキサメチレンジウレア	6.5wt%	3500ppm	2-ナフトール	(15.9kg)	8.8
実施例56	120	HDA	(0.53kg)	1.15kg	4-フェニル-1-ブタノール	(54.8kg)	35g/min	1,6-ヘキサメチレンジウレア	1.1wt%	4200ppm	p-ドデシルフェノール	(29.6kg)	58
実施例57	110	IPDA	(1.13kg)	1.87kg	1-ヘキサノール	(16.9kg)	30g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	8.5wt%	3900ppm	2-フェニルフェノール	(11.3kg)	12.8
実施例58	130	IPDA	(1.29kg)	1.73kg	イソデシルアルコール	(41.9kg)	44g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	4.2wt%	3000ppm	2-ナフトール	(7.6kg)	18
実施例59	120	IPDA	(1.68kg)	2.67kg	1-ノナノール	(25.6kg)	30g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	8.3wt%	2800ppm	4-ノニルフェノール	(26.1kg)	9.3

[表22]

実施例	工程(A)												
	反応温度(℃)	有機アミン( )内は使用量		尿素使用量	アルコール( )内は使用量		有機アミンの供給速度	ウレイド基を有する化合物	ウレイド基を有する化合物の濃度	残留NH3量	反応後に添加した芳香族ヒドロキシ化合物( )内は添加量		ウレイド基の数に対するアルコールの比
実施例60	120	IPDA	(1.71kg)	2.53kg	エチレングリコールモノブチルエーテル	(38.3kg)	38g/min	3-(ウレイドメチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルウレア	5.9wt%	1900ppm	p-ドデシルフェノール	(34.3kg)	11.3
実施例61	70	TDA	(1.33kg)	3.29kg	2-エチル-1-ヘキサノール	(28.4kg)	65g/min	2,4-トルエンジウレア	6.5wt%	3400ppm	p-ヘプチルフェノール	(16.7kg)	10.7
実施例62	90	TDA	(1.29kg)	6.34kg	シクロヘキサノール	(21.1kg)	79g/min	2,4-トルエンジウレア	7.wt%	7300ppm	2-フェニルフェノール	(14.4kg)	11.0
実施例63	120	TDA	(1.22kg)	4.79kg	3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール	(23.6kg)	60g/min	2,4-トルエンジウレア	4.5wt%	3500ppm	p-ヘプチルフェノール	(19.2kg)	11.0
実施例64	120	TDA	(1.28kg)	3.78kg	2-フェニルエタノール	(25.6kg)	65g/min	2,4-トルエンジウレア	6.6wt%	4200ppm	p-ドデシルフェノール	(33.kg)	11.0
実施例65	80	MDA	(1.08kg)	3.23kg	4-フェニル-1-ブタノール	(24.5kg)	86g/min	4,4'-メタンジイルジフェニルジウレア	5.1wt%	8400ppm	4-フェニルフェノール	(9.3kg)	15.6
実施例66	70	MDA	(1.11kg)	2.69kg	エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル	(29.1kg)	65g/min	4,4'-メタンジイルジフェニルジウレア	4.4wt%	6300ppm	2,4-ジクミルフェノール	(14.8kg)	16.7
実施例67	120	H-MDA	(1.42kg)	1.99kg	エチレングリコールモノブチルエーテル	(15.9kg)	44g/min	4,4'-メタンジイル-ジシクロヘキシルジウレア	9.9wt%	4400ppm	2,6-ジ-メトキシフェノール	(10.4kg)	10.6

[表23]

実施例	工程(R)						工程(D)		
	蒸留塔105 温度(℃)	蒸留塔105 圧力(kPa)	フィード量 (kg)	N－置換カルバミン酸－O－アリールエステル ( )内は有機アミンに対する収率		反応液中の アンモニア濃度	貯槽109回収量 (kg)	アルコール 含有率(%)	尿素含有率 (%)
実施例5	260	26	15.1	3－((1－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(1－オクチル)エステル	(95%)	5.8ppm	4.4	89.9	9.8
実施例53	240	13	45.2	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(2－フェニルエチル)エステル)	(92%)	9.5ppm	13.8	90.3	8.4
実施例54	240	15	75.2	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(2－(2－(ブチルオキシ)エチルオキシ)エチル)エステル)	(93%)	8.5ppm	29.1	94.4	4.6
実施例55	240	15	47.2	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸イソデシルオキシエステル)	(83%)	11.8ppm	14.7	89.4	8.9
実施例56	240	13	66.8	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(4－フェニルブチルオキシ)エステル)	(81%)	4.2ppm	15.1	94.1	4.0
実施例57	220	7	28.5	3－((4－フェニルブチルオキシ)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(4－フェニルブチル)エステル	(92%)	7.7ppm	9.1	91.4	7.6
実施例58	210	8	51.1	3－(イソデ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イソデシルエステル	(89%)	7.4ppm	21.5	95.4	3.4
実施例59	210	10	53.2	3－(ノニ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ノニルエステル	(80%)	92ppm	12.0	85.8	12.1

[表24]

実施例	工程(R)						工程(D)		
	蒸留塔105 温度(℃)	蒸留塔105 圧力(kPa)	フィード量 (kg)	N－置換カルバミン酸－O－アリールエステル ( )内は有機アミンに対する収率		反応液中の アンモニア濃度	貯槽109回収量 (kg)	アルコール 含有率(%)	尿素含有率 (%)
実施例60	220	13	75.6	3－((2－ブチルオキシ－エチルオキシ)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(2－ブチルオキシ－エチル)エステル	(72%)	108ppm	16.8	90.5	7.9
実施例61	210	13	45.4	トルエン－2, 4－ジ(カルバミン酸(2－エチルヘキシル)エステル)	(84%)	5.3ppm	16.2	86.5	11.7
実施例62	220	13	41.2	トルエン－2, 4－ジ(カルバミン酸シクロヘキシルエステル)	(82%)	6.1ppm	16.6	65.8	30.2
実施例63	210	26	46.8	トルエン－2, 4－ジ(カルバミン酸(3-メトキシ-3-メチルブチル)エステル)	(69%)	920ppm	11.7	64.9	28.5
実施例64	220	26	61.5	トルエン－2, 4－ジ(カルバミン酸(p-ドデシルフェニル)エステル)	(62%)	1010ppm	19.1	76.5	20.4
実施例65	220	13	33.9	N, N'－(4, 4'－メタンジイルージフェニル)－ジ(カルバミン酸ヘキシルエステル)	(83%)	3.9ppm	14.4	76.4	20.1
実施例66	210	13	45.4	N, N'－(4, 4'－メタンジイルージフェニル)－ジ(カルバミン酸(2－(2－エチルヘキシルオキシ)エチル)エステル)	(81%)	4.5ppm	16.5	85.5	12.1
実施例67	210	8	27.2	N, N'－(4, 4'－メタンジイルージシクロヘキシル)－ジ(カルバミン酸(2－ブチルオキシ)エチルエステル)	(88%)	7.2ppm	9.2	86.0	12.2

[表25]

実施例	工程(P)						工程(F)				
	触媒 ( )内は原料液に対する濃度		蒸留塔502の温度(℃)	蒸留塔502の圧力(kPa)	N－置換カルバミン酸－O－アリールエステル ( )内は有機アミンに対する収率		装置図	薄膜蒸留装置温度(℃)	薄膜蒸留装置圧力(kPa)	回収されたイソシアネート ( )内は有機アミンに対する収率	
実施例5	ジラウリン酸ジブチルスズ	0.5wt%	260	26	3－((p-ドデシルフェノキシ)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(p-ドデシルフェニル)エステル	(89%)	図17	220	1.3	ヘキサメチレンジイソシアネート	(83%)
実施例53	ジラウリン酸ジブチルスズ	0.5wt%	220	20	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル)エステル)	(88%)	図17	220	1.3	ヘキサメチレンジイソシアネート	(83%)
実施例54	オクチル酸鉛	0.1wt%	240	15	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)エステル)	(89%)	図17	230	2.0	ヘキサメチレンジイソシアネート	(83%)
実施例55	ジラウリン酸ジブチルスズ	0.8wt%	250	25	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(2－ナフチル)エステル)	(81%)	図17	230	1.5	ヘキサメチレンジイソシアネート	(75%)
実施例56	ジラウリン酸ジブチルスズ	0.8wt%	240	25	N, N'－ヘキサンジイルージ(カルバミン酸(p-ドデシルフェニル)エステル)	(79%)	図17	230	1.3	ヘキサメチレンジイソシアネート	(74%)
実施例57	酢酸亜鉛	1.0wt%	250	40	3－((2－フェニルフェノキシ)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(2－フェニルフェニル)エステル	(88%)	図17	230	1.0	イソホロンジイソシアネート	(82%)
実施例58	ジラウリン酸ジブチルスズ	1.4wt%	230	20	3－((p-ドデシルフェノキシ)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(2－ナフチル)エステル	(86%)	図18	240	1.0	イソホロンジイソシアネート	(81%)
実施例59	ジラウリン酸ジブチルスズ	0.8wt%	230	20	3－((4－ノニルフェノキシ)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(4－ノニルフェニル)エステル	(78%)	図17	240	1.2	イソホロンジイソシアネート	(73%)

[表26]

実施例	工程(P)						工程(F)				
	触媒 ( )内は原料液に対する濃度		蒸留塔502の温度(℃)	蒸留塔502の圧力(kPa)	N－置換カルバミン酸－O－アリールエステル ( )内は有機アミンに対する収率		装置図	薄膜蒸留装置温度(℃)	薄膜蒸留装置圧力(kPa)	回収されたイソシアネート ( )内は有機アミンに対する収率	
実施例60	ジラウリン酸ジブチルスズ	1.0wt%	230	20	3－((2－ナフチル)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(2－ナフチル)エステル	(69%)	図17	240	1.0	イソホロンジイソシアネート	(65%)
実施例61	ジラウリン酸ジブチルスズ	1.3wt%	220	15	トルエン－2,4－ジ(カルバミン酸(p－ヘプチルフェニル)エステル)	(79%)	図17	210	0.8	2,4-トリレンジイソシアネート	(75%)
実施例62	オクチル酸鉛	1.0wt%	220	25	トルエン－2,4－ジ(カルバミン酸(2－フェニルフェニル)エステル)	(77%)	図17	200	0.5	2,4-トリレンジイソシアネート	(73%)
実施例63	ジラウリン酸ジブチルスズ	1.0wt%	210	10	トルエン－2,4－ジ(カルバミン酸(p－ヘプチルフェニル)エステル)	(66%)	図17	200	0.8	2,4-トリレンジイソシアネート	(62%)
実施例64	ジラウリン酸ジブチルスズ	1.2wt%	210	10	トルエン－2,4－ジ(カルバミン酸(p－ドデシルフェニル)エステル)	(59%)	図17	200	0.8	2,4-トリレンジイソシアネート	(54%)
実施例65	酢酸亜鉛	0.9wt%	240	10	N,N'－(4,4'－メタンジイルージフェニル)－ジ(カルバミン酸(4－フェニルフェニル)エステル)	(78%)	図18	270	1.0	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	(71%)
実施例66	ジラウリン酸ジブチルスズ	0.9wt%	240	6	N,N'－(4,4'－メタンジイルージフェニル)－ジ(カルバミン酸(2,4-ジクミルフェニル)エステル)	(75%)	図17	280	1.5	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	(69%)
実施例67	酢酸亜鉛	1.0wt%	200	20	N,N'－(4,4'－メタンジイルージシクロヘキシル)－ジ(カルバミン酸(2,6-ジメトキシフェニル)エステル)	(80%)	図18	250	0.5	4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート	(74%)

[0525] [表27]



実施例	工程(E)							
	貯槽109に回収した混合物のアンモニア含有量	有機アミン（）内は使用量		添加した尿素の量	添加した溶媒（）内は使用量		有機アミンに対するN－置換カルバミン酸-O-アリールエステルの収率
実施例5	1300	IPDA	(0.87kg)	0.70kg	1－オクタノール	(7.57kg)	95%
実施例53	1320	HDA	(1.21kg)	1.40kg	2－フェニルエタノール	(13.0kg)	83%
実施例54	1400	HDA	(1.32kg)	1.46kg	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	(27.8kg)	83%
実施例57	1200	IPDA	(1.22kg)	0.98kg	1－ヘキサノール	(10.0kg)	82%
実施例58	1100	IPDA	(1.29kg)	0.94kg	イソデシルアルコール	(21.3kg)	81%
実施例61	520	TDA	(1.18kg)	1.13kg	2－エチル－1－ヘキサノール	(11.1kg)	75%
実施例62	1320	TDA	(1.52kg)	2.72kg	シクロヘキサノール	(14.1kg)	73%
実施例65	950	MDA	(1.28kg)	1.90kg	4－フェニル－1－ブタノール	(18.1kg)	71%
実施例66	710	MDA	(1.10kg)	0.79kg	エチレングリコールモノ－2－エチルヘキシルエーテル	(15.0kg)	69%
実施例67	550	H-MDA	(1.42kg)	0.91kg	エチレングリコールモノブチルエーテル	(8.01kg)	74%

[0526] ［実施例６８］～［実施例７０］

使用する化合物と反応条件を変えて、実施例６と同様の方法をおこなった。各実施例６８～７０の工程（Ａ）で使用した化合物、反応条件、および結果を表２８に示す。また、各実施例６８～７０の工程（Ｒ）および工程（Ｄ）の操作条件および結果を表２９に示す。各実施例６８～７０の工程（Ｐ）で使用した化合物、反応条件および結果を表３０に示す。各実施例６８～７０の工程（Ｃ）で使用した化合物、反応条件および結果を表３１に示す。各実施例６８～７０の工程（Ｆ）で使用した化合物、反応条件および結果を表３２に示す。表３２の工程（Ｆ）において、「装置図」の欄に、「図１７」「図１８」の記載があるが、「図１７」は、工程（Ｆ）、を図１７に示すような装置を使用して、実施例１の工程（Ｆ）と同様の方法でおこなったことを示す。一方、「図１８」は、工程（Ｆ）を、図１８に示すような装置を使用して、実施例４の工程（Ｆ）と同様の方法でおこなったことを示す。

[0527]

[表28]

実施例	工程(A)										
	撹拌槽103温度(℃)	アニリン使用量	尿素使用量	溶媒 ( )内は使用量		有機アミンの供給速度	ウレイド基を有する化合物の濃度	残留NH3量	反応後に添加した芳香族ヒドロキシ化合物 ( )内は添加量		ウレイド基の数に対するアルコールの比
実施例6	90	(1.08kg)	3.34kg	1-ノナノール	(33.5kg)	12g/min	5.6wt%	7900ppm	2-フェニルフェノール	(25.9kg)	10.1
実施例68	150	(1.22kg)	6.53kg	2-フェニルエタノール	(28.8kg)	30g/min	4.7wt%	5300ppm	4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール	(27.0kg)	9.6
実施例69	130	(1.32kg)	8.51kg	エチレングリコールモノブチルエーテル	(41.9kg)	35g/min	3.6wt%	6700ppm	p-ヘプチルフェノール	(16.4kg)	13.3
実施例70	90	(0.98kg)	5.69kg	3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール	(31.1kg)	25g/min	3.6wt%	9200ppm	4-エトキシフェノール	(14.5kg)	13.4

[0528] [表29]

実施例	工程(R)、工程(D)			
	充填塔105温度(℃)	充填塔105圧力(kPa)	N－置換カルバミン酸モノ(－O－アルキルエステル)( )内は有機アミンに対する収率	
実施例6	210	50	N-フェニル-カルバミン酸ノニルエステル	(91%)
実施例68	220	50	N-フェニル-カルバミン酸(2-フェニルエチルエステル)	(88%)
実施例69	172	100	N-フェニル-カルバミン酸(2-(1-ブチルオキシ)エチルエステル)	(88%)
実施例70	175	100	N-フェニル-カルバミン酸((3-メトキシ-3-メチルブチル)エステル)	(85%)

[表30]

実施例	工程(P)					
	触媒 ( )内は原料液に対する濃度		反応温度 (℃)	圧力 (kPa)	N－置換カルバミン酸モノ(－O－アリールエステル) ( )内は有機アミンに対する収率	
実施例6	ジラウリン酸ジブチルスズ	0.5wt%	260	26	N-フェニル-カルバミン酸(2-フェニルフェニルエステル)	(89%)
実施例68	ジラウリン酸ジブチルスズ	0.2wt%	250	20	N-フェニル-カルバミン酸(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニルエステル)	(83%)
実施例69	オクチル酸鉛	0.2wt%	240	10	N-フェニル-カルバミン酸(p-ヘプチルフェニルエステル)	(81%)
実施例70	酢酸亜鉛	0.2wt%	220	60	N-フェニル-カルバミン酸(4-エトキシフェニルエステル)	(82%)

[表31]

実施例	芳香族ヒドロキシ化合物留去		工程(C)					溶媒、未反応物等の留去		芳香族ヒドロキシ化合物の添加	
	攪拌槽408の温度(℃)	攪拌槽408内部の圧力(kPa)	メチラール(kg)	ニトロベンゾール(kg)	硫酸(kg)	反応温度(℃)	反応時間(時間)	攪拌槽408の温度(℃)	攪拌槽408内部の圧力(kPa)	添加した芳香族ヒドロキシ化合物 ( )内は添加量	
実施例6	160	1	2.04	1.94	1.02	90	24	90	1	2-フェニルフェノール	(25.9kg)
実施例68	150	1	0.76	2.11	0.39	100	10	100	1	4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール	(3.5kg)
実施例69	150	1	0.64	2.14	0.62	110	8	100	1	p-ヘプチルフェノール	(5.4kg)
実施例70	150	1	2.63	8.98	2.39	100	15	100	1	4-エトキシフェノール	(5.8kg)

[0529] [表32]

実施例	工程(F)			
	装置図	薄膜蒸留装置1002の温度(℃)	薄膜蒸留装置1002の圧力(kPa)	アニリンに対するMDIの収率
実施例66	図18	260	1.5	91%
実施例68	図18	250	1.0	43%
実施例69	図18	240	0.8	50%
実施例70	図18	230	0.1	47%

[0530] [実施例７１] ～ [実施例７３]

使用する化合物と反応条件を変えて、実施例７と同様の方法をおこなった。

各実施例７１～７３の工程（Ａ）で使用した化合物、反応条件、および結果を表３３に示す。また、各実施例７１～７３の工程（Ｒ）および工程（Ｄ）の操作条件および結果を表３４に示す。各実施例７１～７３の工程（Ｃ）で使用した化合物、反応条件および結果を表３５に示す。各実施例７１～７３の工程（Ｐ）および工程（Ｆ）の反応条件および結果を表３６に示す。表３６の工程（Ｆ）において、「装置図」の欄に、「図１８」の記載があるが、「図１８」は、工程（Ｆ）を、図１８に示すような装置を使用して、実施例４の工程（Ｆ）と同様の方法でおこなったことを示す。

[0531]

[表33]

実施例	工程(A)										
	蒸留塔105温度(℃)	アニリン使用量(kg)	尿素使用量(kg)	溶媒 ( )内は使用量		有機アミンの供給速度	ウレイド基を有する化合物の濃度	残留NH3量	反応後に添加したヒドロキシ化合物 ( )内は添加量		ウレイド基の数に対するアルコールの比
実施例7	90	(1.13kg)	3.50kg	1-ヘプタノール	(25.4kg)	18g/min	7.4wt%	8300ppm	2,4-ジ-tert-アミルフェノール	(24.4kg)	9.0
実施例71	100	(1.53kg)	9.87kg	1-ヘプタノール	(47.7kg)	30g/min	3.6wt%	4200ppm	フェノール	(4.6kg)	13.4
実施例72	120	(1.39kg)	8.96kg	フェノール	(16.9kg)	40g/min	7.3wt%	3800ppm	4-フェニル-1-ブタノール	(22.4kg)	5.4
実施例73	90	(1.29kg)	8.32kg	シクロヘキサノール	(34.7kg)	30g/min	4.1wt%	5500ppm	2-イソプロピルフェノール	(7.6kg)	13.4

[0532] [表34]

実施例	工程(R)、工程(D)		
	蒸留塔105温度(℃)	N－置換カルバミン酸モノ(－O－アルキル)エステル( )内は有機アミンに対する収率	
実施例7	190	N-フェニルカルバミン酸(1-ヘプチル)エステル	(90%)
実施例71	240	N-フェニルカルバミン酸(1-ヘプチル)エステル	(85%)
実施例72	240	N-フェニルカルバミン酸(4-フェニルブチル)エステル	(76%)
実施例73	220	N-フェニルカルバミン酸シクロヘキシルエステル	(84%)

[0533]

[表35]

実施例	ヒドロキシ化合物留去		工程(C)					ヒドロキシ化合物留去		芳香族ヒドロキシ化合物の添加	
	攪拌槽408の温度(℃)	攪拌槽408内部の圧力(kPa)	メチラール(kg)	ニトロベンゾール(kg)	硫酸(kg)	反応温度(℃)	反応時間(時間)	攪拌槽408の温度(℃)	攪拌槽408内部の圧力(kPa)	添加した芳香族ヒドロキシ化合物 ( )内は添加量	
実施例7	160	1	1.30	7.34	1.33	100	10	100	1	2,4-ジ-tert-アミルフェノール	(24.2kg)
実施例71	150	1	0.72	2.4	0.96	100	10	100	1	4-tert-アミルフェノール	(16.8kg)
実施例72	150	1	1.13	3.76	1.5	110	8	100	1	2,4-ジ-tert-アミルフェノール	(26.2kg)
実施例73	150	1	0.75	2.5	0.86	110	9	100	1	2,6-ジメトキシフェノール	(15.9kg)

[表36]

実施例	工程(P)				工程(F)			
	触媒 ( )内は原料液に対する濃度		反応温度 (℃)	圧力 (kPa)	装置図	薄膜蒸留装置1002 の温度(℃)	薄膜蒸留装置1002 の圧力(kPa)	アニリンに対する MDIの収率
実施例7	ジラウリン酸ジブチルスズ	0.5wt%	250	30	図18	250	1.0	47%
実施例71	ジラウリン酸ジブチルスズ	1.2wt%	250	50	図18	250	1.0	46%
実施例72	オクチル酸鉛	1.2wt%	220	20	図18	230	0.8	40%
実施例73	酢酸亜鉛	1.0wt%	230	15	図18	220	0.1	49%

[0534] ［実施例７４］

工程（７４－１）：ウレイド基を有する化合物の製造

図１９に示す装置を使用した。

ラインＢ３を閉止した状態で、貯槽１１００より尿素２．５４ｋｇを貯槽１１０３に移送した。該貯槽１１０３を１５０℃に加熱して尿素を溶融させたのち、攪拌槽１１０３を攪拌している状態で、ヘキサメチレンジアミン０．８２０ｋｇを、貯槽１１０１よりラインＡ１を経て、攪拌槽１１０３に、約１０ｇ／ｍｉｎの速度で供給した。ヘキサメチレンジアミンの供給が終了したのち、約１時間攪拌し、貯槽１１０２より水約８．５ｋｇを貯槽１１０３に投入し、スラリー状の液とした。該液を加圧ろ過装置１１０４にフィードし、固体成分のろ過分離をおこなった。回収された固体成分を^{1}Ｈ－ＮＭＲにより分析したところ、該固体成分にはウレイレン基を有する化合物が含有されていた。該固体成分に約８０℃の水を約５０ｋｇ加え、撹拌して分散液とし、該分散液をろ過してろ液を得た。該ろ液を冷却し、析出した固体成分をろ過によって分離し回収した。回収された固体成分を、約１００℃に加熱し、内部を窒素雰囲気下とした乾燥機で乾燥し、固形物１２５ｇを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該固形物は１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアであった。上記の操作を１０回繰り返して、１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアを約１２７０ｇ得た。

[0535] 工程（Ｂ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造

図２０に示す装置を使用した。

工程（７４－１）で得た１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアと４－（１，１，３，３－テトタメチルブチル）フェノール２５．９ｋｇを混合して原料溶液とし、貯槽１２０１に投入した。

充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した充填塔１２０２を２４０℃に加熱し、内部の圧力を２６ｋＰａとした。充填塔１２０２に具備したラインＣ１より、上記原料溶液を約３．５ｇ／ｍｉｎでフィードした。反応初期は非定常状態のため、サンプルを廃棄した。定常状態となったのちフィードした反

応液は約２３．２ｋｇであった。反応液を、充填塔１２０２の最底部に具備したラインＣ４を経由して貯槽１２０５に回収した。充填塔１２０２の最上部に具備したラインＣ２より気相成分を抜き出して凝縮器１２０３で凝縮し、得られる液相成分を、気液分離器１２０４を経て、充填塔１２０２に還流した。一方、気液分離器１２０４からは気体成分としてアンモニアが回収された。貯槽１２０５に回収した反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェニル）エステル）を含有し、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェニル）エステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は、約８６％であった。

[0536] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

図１７に示す装置を使用した。

伝熱面積が０．２ｍ^{2}の薄膜蒸留装置６０２を２２０℃に加熱し、該薄膜蒸留装置内の圧力を約１．３ｋＰａとした。工程（Ｂ）で貯槽１１０に回収した反応液を貯槽６０１に投入し、ライン６０を介して、約１８００ｇ／ｈｒで該薄膜蒸留装置に供給した。該薄膜蒸留装置６０２の底部に具備されたライン６２より液体成分を抜き出し、貯槽６０３に回収した。貯槽６０３に回収した液体成分は、ライン６３を経て、再度、薄膜蒸留装置６０２に供給した。薄膜蒸留装置６０２の上部に具備されたライン６１より、ヘキサメチレンジイソシアネートとｐ－ヘプチルフェノールを含む気体成分を抜き出した。該気体成分を蒸留塔６０４に導入し低沸成分を蒸留分離した。該蒸留塔６０４にフィードラインよりも下部に具備したライン６８より、液相成分を蒸留塔６０９に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。気相成分を、ライン６９を経て凝縮器６１０で凝縮し、気液分離器６１１を経て貯槽６１２に回収した。

該凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、

該凝縮液はヘキサメチレンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。ヘキサメチレンジアミンに対する収率は、約８０％であった。

[0537] ［実施例７５］

工程（７５－１）：ウレイド基を有する化合物の製造

尿素を３．４１ｋｇ、ヘキサメチレンジアミンを１．１１ｋｇ使用した以外は、実施例７４の工程（７４－１）と同様の方法をおこなった。同様の操作を１０回繰り返しておこない、得られた１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアを４－エトキシフェノール約２５．６ｋｇと混合し、均一な溶液とした。^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該溶液は１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアを６．３ｗｔ％、尿素を７．７ｗｔ％含有する溶液であった。

[0538] 工程（Ｂ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造

図２０に示す装置を使用した。

工程（７５－１）で得た溶液を貯槽４０１に投入した。

充填塔１２０２を２４０℃に加熱し、内部の圧力を２６ｋＰａとした。充填塔１２０２に具備したライン４１より、工程（７５－１）で得た溶液を約３．７ｇ／ｍｉｎでフィードした。反応初期は非定常状態のため、サンプルを廃棄した。定常状態となったのちフィードした反応液は約２４．３ｋｇであった。反応液を、充填塔１２０２の最底部に具備したライン４４を経由して貯槽１２０５に回収した。充填塔１２０２の最上部に具備したラインＣ２より気相成分を抜き出し、約８５℃に保持された凝縮器１２０３で凝縮し、得られる液相成分を、気液分離器１２０４を経て、貯槽１２０７に回収した。一方、気液分離器１２０４からは気体成分としてアンモニアが回収された。貯槽１２０５に回収した反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（４－エトキシフェニル）エステル）を含有し、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（４－エトキシフェニル）エステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は、約９３％であった。貯槽１２０７に回収

した溶液は１６．１ｋｇであり、該溶液を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、尿素を１１．６ｗｔ％含有していた。

[0539] ［実施例７６］

工程（７６－１）：ウレイド基を有する化合物の製造

尿素３．３３ｋｇを使用し、ヘキサメチレンジアミンの代わりに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１．１８ｋｇを使用した以外は、実施例７４の工程（７４－１）と同様の方法をおこなった。同様の操作を１０回繰り返しおこない、固形物１．５３ｋｇを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該固形物は３－（ウレイドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルウレアであった。

[0540] 工程（Ｂ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造

工程（７６－１）で得た固形物とｐ－ヘプチルフェノール２１．３ｋｇを混合して原料溶液とし、貯槽４０１に投入した。

上記原料溶液を約２．８ｇ／ｍｉｎでフィードした以外は、実施例（５６－２）と同様の方法をおこなった。定常状態となったのちフィードした反応液は約１９．７ｋｇであった。貯槽４０５に回収した反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、３－（（ｐ－ヘプチルフェノキシ）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（ｐ－ヘプチルフェニル）エステルを含有し、３－（（ｐ－ヘプチルフェノキシ）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（ｐ－ヘプチルフェニル）エステルの、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に対する収率は、約８３％であった

[0541] ［実施例７７］

工程（７７－１）：ウレイド基を有する化合物の製造

図１９に示す装置を使用した。

ラインＢ３を閉止した状態で、貯槽１１００より尿素３．０１ｋｇを、貯槽１１０２より水５．２１ｋｇを攪拌槽１１０３に移送した。該攪拌槽１１０

３を９０℃に加熱して均一溶液とし、攪拌している状態で、ヘキサメチレンジアミン０．９７０ｋｇを、貯槽１１０１よりラインＢ１を経て、攪拌槽１１０３に、約８ｇ／ｍｉｎの速度で供給した。ヘキサメチレンジアミンの供給が終了したのち、約１時間攪拌した。スラリー状の溶液が得られた。該液を加圧ろ過装置１１０４にフィードし、固体成分のろ過分離をおこなった。回収されたろ液を約２０℃に冷却し、析出した固体成分をろ過により分離し回収した。該固体成分を、約１００℃に加熱し、内部を窒素雰囲気下とした乾燥機で乾燥し、固形０．３２ｋｇを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該固形物は１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアであった。上記操作を５回繰り返して、１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアを１．４８ｋｇ得た。

[0542] 工程（Ｂ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造

図２０に示す装置を使用した。

工程（７７－１）で得た１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアと４－クミルフェノール１５．６ｋｇを混合して原料溶液とし、貯槽１２０１に投入した。

充填塔１２０２を２４０℃に加熱し、内部の圧力を２６ｋＰａとした。充填塔１２０２に具備したラインＣ１より、上記原料溶液を約３．５ｇ／ｍｉｎでフィードした。反応初期は非定常状態のため、サンプルを廃棄した。定常状態となったのちフィードした反応液は約１５．６ｋｇであった。反応液を、充填塔１２０２の最底部に具備したラインＣ４を経由して貯槽４０６に回収した。充填塔４０２の最上部に具備したライン４２より気相成分を抜き出して凝縮器１２０３で凝縮し、得られる液相成分を、気液分離器１２０４を経て、充填塔１２０２に還流した。一方、気液分離器１２０４からは気体成分としてアンモニアが回収された。貯槽１２０５に回収した反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（４－クミルフェニル）エステル）を含有し、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（４－クミルフ

ェニル）エステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は、約８３％であった。

[0543] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

図１７に示す装置を使用した。

伝熱面積が０．２ｍ^{2}の薄膜蒸留装置６０２を２２０℃に加熱し、該薄膜蒸留装置内の圧力を約１．３ｋＰａとした。工程（Ｂ）で貯槽１１０に回収した反応液を貯槽６０１に投入し、ライン６０を介して、約１８００ｇ／ｈｒで該薄膜蒸留装置に供給した。該薄膜蒸留装置６０２の底部に具備されたライン６２より液体成分を抜き出し、貯槽６０３に回収した。貯槽６０３に回収した液体成分は、ライン６３を経て、再度、薄膜蒸留装置６０２に供給した。薄膜蒸留装置６０２の上部に具備されたライン６１より、ヘキサメチレンジイソシアネートと４－クミルフェノールを含む気体成分を抜き出した。該気体成分を蒸留塔６０４に導入し低沸成分を蒸留分離した。該蒸留塔６０４にフィードラインよりも下部に具備したライン６８より、液相成分を蒸留塔６０９に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。気相成分を、ライン６９を経て凝縮器６１０で凝縮し、気液分離器６１１を経て貯槽６１２に回収した。

該凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はヘキサメチレンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。ヘキサメチレンジアミンに対する収率は、約７７％であった。

[0544] ［実施例７８］

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

ｐ－ヘプチルフェノール３４．３ｋｇと尿素２．９２ｋｇを使用し、ヘキサメチレンジアミン１．３８ｋｇ使用した以外は、実施例１の工程（Ａ）と同様の方法をおこなった。反応終了後、反応液をサンプリングして該反応液を液体クロマトグラフィーで分析した結果、ウレイド基を有する化合物である１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアを６．１ｗｔ％含有して

いた。また、該溶液中のアンモニア濃度は５５００ｐｐｍであった。未反応のアミノ基末端は検出されなかった。該反応液中の、ウレイド基の数に対するｐ－ヘプチルフェノールの分子数の比は７．７であった。

ライン１３を開き、該反応液を、ライン１３を経て貯槽１０４に移送した。

[0545] 工程（Ｂ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造

図１３に示す装置を使用した。

充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した充填塔１０５を２４０℃に加熱し、内部の圧力を２６ｋＰａとした。充填塔１０５に具備したライン１４より、工程（Ａ）で得た反応液を約１．５ｇ／ｍｉｎでフィードした。反応初期は非定常状態のため、サンプルを廃棄した。定常状態となったのちフィードした反応液は約３６．３ｋｇであった。充填塔１０５の最底部に具備したライン１６を経由して貯槽１１０に回収した。充填塔１０５の最上部に具備したライン１５より気相成分を、約８５℃に保持された凝縮器１０６で凝縮し、得られる液相成分を、気液分離器１０８を経て、蒸留塔１０５に循環した。貯槽１１０に回収した反応液は３５．９ｋｇであった。該反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）と尿素を含有していた。Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は約８９％であった。

[0546] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

図１７に示す装置を使用した。

伝熱面積が０．２ｍ^{2}の薄膜蒸留装置６０２を２２０℃に加熱し、該薄膜蒸留装置内の圧力を約１．３ｋＰａとした。工程（Ｂ）で貯槽１１０に回収した反応液を貯槽６０１に投入し、ライン６０を介して、約１８００ｇ／ｈｒで該薄膜蒸留装置に供給した。該薄膜蒸留装置６０２の底部に具備されたラ

イン６２より液体成分を抜き出し、貯槽６０３に回収した。貯槽６０３に回収した液体成分は、ライン６３を経て、再度、薄膜蒸留装置６０２に供給した。薄膜蒸留装置６０２の上部に具備されたライン６１より、ヘキサメチレンジイソシアネートとｐ－ヘプチルフェノールを含む気体成分を抜き出した。該気体成分を蒸留塔６０４に導入し低沸成分を蒸留分離した。該蒸留塔６０４にフィードラインよりも下部に具備したライン６８より、液相成分を蒸留塔６０９に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。気相成分を、ライン６９を経て凝縮器６１０で凝縮し、気液分離器６１１を経て貯槽６１２に回収した。

該凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はヘキサメチレンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。有機アミン（ヘキサメチレンジアミン）に対する収率は約７９％であった。

[0547] ［実施例７９］

工程（Ａ）、工程（Ｂ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造

図２１に示すような装置を使用した。

ヘキサメチレンジアミン１．３１ｋｇと尿素３．３９ｋｇを水３．５ｋｇに混合し、均一な水溶液とした。該水溶液を貯槽１３００に投入した。充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した蒸留塔１３０２を、ラインＤ１よりも上部を２００℃に、ラインＤ１よりも下部を２４０℃に加熱し、ラインＤ６より窒素ガスを０．１ＮＬ／ｍｉｎでフィードした状態で、ラインＤＯより貯槽１３００の水溶液を約１．６ｇ／ｍｉｎでフィードした。また、ライン１３０１より、４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェノールを約１６．１ｇ／ｍｉｎでフィードした。ラインＤ１よりも上部に具備したサンプリングラインＤ５より反応液をサンプリングし、^{1}Ｈ－ＮＭＲおよび液体クロマトグラフィーで分析したところ、該反応液は１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアを含有していた。また、該反応液の分析では、アミノ基を有する化合物（ヘキサメチレンジアミン、６－ウレイド－ヘキサメ

チレンアミン等）は検出されなかった。

該蒸留塔１３０２の底部に具備するラインＤ４より反応液を貯槽１３０５に回収した。貯槽１３０５に回収された反応液を、^{1}Ｈ－ＮＭＲおよび液体クロマトグラフィーで分析したところ、該反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェニル）エステル）を含有する溶液であった。ヘキサメチレンジアミンに対するＮ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェニル）エステル）の収率は７８％であった。

[0548] ［実施例８０］

工程（Ａ）、工程（Ｒ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの製造

図２１に示すような装置を使用した。

ヘキサメチレンジアミン１．２５ｋｇと尿素３．２３ｋｇを水３．３ｋｇに混合し、均一な水溶液とした。該水溶液を貯槽１３００に投入した。充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した蒸留塔１３０２を、ラインＤ１よりも上部を２００℃に、ラインＤ１よりも下部を２４０℃に加熱し、ラインＤ６より窒素ガスを０．１ＮＬ／ｍｉｎでフィードした状態で、ラインＤＯより貯槽１３００の水溶液を約１．５５ｇ／ｍｉｎでフィードした。また、ライン１３０１より、２－フェニルエタノールを約９．１３ｇ／ｍｉｎでフィードした。ラインＤ１よりも上部に具備したサンプリングラインＤ５より反応液をサンプリングし、^{1}Ｈ－ＮＭＲおよび液体クロマトグラフィーで分析したところ、該反応液は１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアを含有していた。また、該反応液の分析では、アミノ基を有する化合物（ヘキサメチレンジアミン、６－ウレイドーヘキサメチレンアミン等）は検出されなかった。

該蒸留塔１３０２の底部に具備するラインＤ４より反応液を貯槽１３０５に回収した。貯槽１３０５に回収された反応液を、^{1}Ｈ－ＮＭＲおよび液体クロマトグラフィーで分析したところ、該反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイ

ルージ（カルバミン酸（２－フェニルエチル）エステル）を含有する溶液であった。ヘキサメチレンジアミンに対するＮ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（２－フェニルエチル）エステル）の収率は７５％であった。

[0549] 工程（Ｐ）：エステル交換反応によるＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造

図１６に示す装置を使用した。

上記の工程で得られた反応液にｐ－ヘプチルフェノール２０．７ｋｇを加え、均一な溶液として貯槽５０１に投入した。

充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した充填塔５０２を２６０℃に加熱し、内部の圧力を２６ｋＰａとした。充填塔５０２に具備したライン５１より、貯槽５０１の混合液を約２．３ｇ／ｍｉｎでフィードした。充填塔５０２の最底部に具備したライン５４を経由して貯槽５０５に回収した。充填塔５０２の最上部に具備したライン５２より気相成分を凝縮器５０３に導入し、得られる液相成分を、気液分離器５０７を経て、貯槽５０４に回収した。貯槽５０５に回収した反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）を含有する溶液であり、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は７１％であった。

[0550] ［実施例８１］

工程（Ｇ）：尿素再生工程

実施例１を繰り返しおこない、工程（Ａ）および工程（Ｂ）で、ライン１９およびライン１７から得られたアンモニアを、液化装置を使用して液体アンモニアとして回収した。

１７．６ＭＰａに加圧し１５０℃に加熱した該液体アンモニア３．４４ｋｇ／ｈｒ、１７．６ＭＰａに加圧した二酸化炭素２．２０ｋｇ／ｈｒおよび後述する凝縮液を尿素合成管１４０１に供給し、１９０℃において反応させた。

尿素合成管から出た尿素合成液を高圧分解器１４０２に供給し、同時にライ

ン２１から供給される二酸化炭素２．２０ｋｇ／ｈｒと接触させて１９５℃において未転化物を分解し、アンモニア４．２６ｋｇ／ｈｒ、二酸化炭素２．４３ｋｇ／ｈｒおよび水０．５０ｋｇ／ｈｒを含むガス状混合物を、尿素６．０ｋｇ／ｈｒ、アンモニア２．８８ｋｇ／ｈｒ、二酸化炭素２．３４ｋｇ／ｈｒおよび水３．０１ｋｇ／ｈｒを含む尿素水溶液から分離した。該尿素水溶液を１．７６ＭＰａ、続いて０．２０ＭＰａに減圧して残留未転化物を分離し、仕上げ処理に付して尿素６．０ｋｇ／ｈｒを得た。分離された未転化物を水に吸収させてアンモニア２．８４ｋｇ／ｈｒ、二酸化炭素２．３４ｋｇ／ｈｒおよび水１．２１ｋｇ／ｈｒを含む１．７６ＭＰａのアンモニウムカーバメート水溶液を得た。

上記のガス状混合物を凝縮器１４０３に供給し、１７．６ＭＰａに加圧された上記アンモニウムカーバメート水溶液を吸入・昇圧させた。生成した凝縮液を尿素合成管１４０１に再循環した。

[0551] 工程（Ａ）：工程（Ｇ）で製造された尿素を使用するウレイド基を有する化合物の製造

ｐ－ヘプチルフェノール４０．０ｋｇと、上記工程（Ｇ）で製造された尿素３．３３ｋｇと、ヘキサメチレンジアミン１．６１ｋｇを使用した以外は、実施例１の工程（Ａ）と同様の方法をおこなった。１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアを６．３ｗｔ％含有していた。また、該溶液中のアンモニア濃度は６３００ｐｐｍであった。未反応のアミノ基末端は検出されなかった。

[0552] 工程（Ｂ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造および尿素の回収

上記工程（Ａ）で得られた溶液を使用した以外は、実施例１の工程（Ｂ）と同様の方法をおこない、貯槽１１０に反応液を回収した。該反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）を含有し、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチ

ルフェニル）エステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は約９７％であった。

[0553] ［実施例８２］

工程（Ｇ）：尿素再生工程

図２２に示す装置を使用した。

実施例５を繰り返しおこない、工程（Ａ）および工程（Ｒ）で、ライン１９およびライン１７から得られたアンモニアを、液化装置を使用して液体アンモニアとして回収した。

１７．６ＭＰａに加圧し１５０℃に加熱した該液体アンモニア３．４４ｋｇ／ｈｒ、１７．６ＭＰａに加圧した二酸化炭素２．２０ｋｇ／ｈｒおよび後述する凝縮液を尿素合成管１４０１に供給し、１９０℃において反応させた。

尿素合成管から出た尿素合成液を高圧分解器１４０２に供給し、同時にライン２１から供給される二酸化炭素２．２０ｋｇ／ｈｒと接触させて１９５℃において未転化物を分解し、アンモニア４．２６ｋｇ／ｈｒ、二酸化炭素２．４３ｋｇ／ｈｒおよび水０．５０ｋｇ／ｈｒを含むガス状混合物を、尿素６．０ｋｇ／ｈｒ、アンモニア２．８８ｋｇ／ｈｒ、二酸化炭素２．３４ｋｇ／ｈｒおよび水３．０１ｋｇ／ｈｒを含む尿素水溶液から分離した。該尿素水溶液を１．７６ＭＰａ、続いて０．２０ＭＰａに減圧して残留未転化物を分離し、仕上げ処理に付して尿素６．０ｋｇ／ｈｒを得た。分離された未転化物を水に吸収させてアンモニア２．８４ｋｇ／ｈｒ、二酸化炭素２．３４ｋｇ／ｈｒおよび水１．２１ｋｇ／ｈｒを含む１．７６ＭＰａのアンモニウムカーバメート水溶液を得た。

上記のガス状混合物を凝縮器１４０３に供給し、１７．６ＭＰａに加圧された上記アンモニウムカーバメート水溶液を吸入・昇圧させた。生成した凝縮液を尿素合成管１４０１に再循環した。

[0554] 工程（Ａ）：工程（Ｇ）で再生された尿素の再利用によるＮ－置換カルバミン酸エステルの製造

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

１－オクタノール１４．６ｋｇと、上記工程（Ｇ）で製造された尿素１．４７ｋｇと、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０．８７ｋｇを使用した以外は、実施例５の工程（Ａ）と同様の方法をおこなった。得られた反応液を液体クロマトグラフィーで分析した結果、３－（ウレイドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルウレアを約７．８ｗｔ％含有していた。また、該溶液中のアンモニア濃度は７３００ｐｐｍであった。貯槽１０１より、芳香族ヒドロキシ化合物としてｐ－ドデシルフェノールを１３．４ｋｇ加え、均一な溶液とした。ライン１３を開き、該溶液を、ライン１３を経て貯槽１０４に移送した。

[0555] 工程（Ｒ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの製造および尿素の回収

上記の、再生された尿素を使用した工程（Ａ）で得た反応液を使用した以外は、実施例４の工程（Ｒ）、工程（Ｄ）と同様の方法をおこなった。貯槽１１０に回収した反応液は８．８０ｋｇであった。該反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、３－（（１－オクチルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（１－オクチル）エステルを含有し、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に対する収率は、約９５％であった。

[0556] 工程（Ｐ）：エステル交換反応

上記工程（Ｒ）、工程（Ｄ）で得られた反応液を使用した以外は、実施例４の工程（Ｐ）と同様の方法をおこなった。貯槽５０５に回収した反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、３－（（ｐ－ドデシルフェニルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（ｐ－ドデシルフェニル）エステルを含有する溶液であり、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に対する収率は８９％であった。

[0557] ［実施例８３］

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

ヘキサメチレンジアミン１．３３ｋｇ、尿素３．０９ｋｇと、ｐ－ヘプチルフェノールの代わりに２－ナフトール２８．１ｋｇを使用し、攪拌槽１０３の温度を１２０℃とした以外は、実施例１の工程（Ａ）と同様の方法をおこなった。１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアを７．２ｗｔ％、アンモニアを６１００ｐｐｍ含有する反応液が得られた。

[0558] 工程（Ｂ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造

充填塔１０５の温度を２４０℃、内部の圧力を１５ｋＰａとし、上記工程（Ａ）で得た反応液を使用した以外は、実施例１の工程（Ｂ）、工程（Ｄ）と同様の方法をおこなった。

Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（２－ナフチル）エステル）を含む反応液が得られ、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（２－ナフチル）エステル）のヘキサメチレンジアミンに対する収率は約９７％であった。該反応液中のアンモニア濃度は約８ｐｐｍであった。

[0559] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

図１７に示す装置を使用した。

薄膜蒸留装置６０２を２２０℃に加熱し、該薄膜蒸留装置内の圧力を約１．０ｋＰａとした。上記工程（Ｂ）で得た反応液を貯槽６０１に投入し、ライン６０を介して、約１８００ｇ／ｈｒで該薄膜蒸留装置に供給した。該薄膜蒸留装置６０２の底部に具備されたライン６２より液体成分を抜き出し、貯槽６０３に回収した（貯槽６０３に回収した液体成分は、薄膜蒸留装置６０２に供給しなかった）。貯槽６０３には約１５．２ｋｇの溶液が得られた。薄膜蒸留装置６０２の上部に具備されたライン６１より、ヘキサメチレンジイソシアネートと２－ナフトールを含む気体成分を抜き出した。該気体成分を蒸留塔６０４に導入し低沸成分を蒸留分離した。該蒸留塔６０４にフィー

ドラインよりも下部に具備したライン６８より、液相成分を蒸留塔６０９に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。気相成分を、ライン６９を経て凝縮器６１０で凝縮し、気液分離器６１１を経て貯槽６１２に回収した。

該凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はヘキサメチレンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。

[0560] 工程（Ａ－２）：熱分解されなかったＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの再利用

上記工程（Ｆ）で貯槽６０３に回収した溶液を液体クロマトグラフィーで分析したところ、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（２－ナフチル）エステル）と２－ナフトールを含有する混合物であった。

該混合物約５．９ｋｇと２－ナフトール２２．２ｋｇとの混合物を２－ナフトールの代わりに使用し、ヘキサメチレンジアミン１．３３ｋｇ、尿素３．２２ｋｇを使用した以外は、上記の工程（Ａ）と同様の方法をおこなった。１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアを７．２ｗｔ％、アンモニアを６３００ｐｐｍ含有する反応液が得られた。

[0561] ［実施例８４］

工程（Ｂ－２）：熱分解されなかったＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの再利用

実施例８３の工程（Ａ）と同様の方法をおこない、１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアを７．２ｗｔ％含有する溶液を約３２．１ｋｇ得た。

該溶液に、上記工程（Ｆ）で貯槽６０３に回収した混合物約６．０ｋｇを加えて混合液とし、該混合液を使用して、上記工程（Ｂ）と同様の方法をおこなった。Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（２－ナフチル）エステル）を含む反応液が得られ、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（２－ナフチル）エステル）のヘキサメチレンジアミンに対する収率は約９７％であった。

なお、ここでいう収率は、当該工程（Ｂ）で生成したＮ，Ｎ’－ヘキサン

ジイルージ（カルバミン酸（２－ナフチル）エステル）の収率を指す。すなわち、反応液に含有されるＮ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（２－ナフチル）エステル）量から、当該工程で使用した、貯槽６０３に回収した混合物に含まれるＮ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（２－ナフチル）エステル）の量を差し引いた量を、工程（Ａ）でのヘキサメチレンジアミンの使用量で除した値である。

[0562] ［実施例８５］

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

１－オクタノールの代わりに１－ヘキサノール１１．７ｋｇを使用し、尿素１．６４ｋｇ、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１．２２ｋｇを使用し、攪拌槽１０３を１２０℃とした以外は、実施例５の工程（Ａ）と同様の方法をおこなった。反応液を液体クロマトグラフィーで分析した結果、３－（ウレイドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルウレアを約７．８ｗｔ％含有していた。また、該溶液中のアンモニア濃度は７５００ｐｐｍであった。貯槽１０１より、芳香族ヒドロキシ化合物として４－フェニルフェノールを１２．２ｋｇ加え、均一な溶液とした。ライン１３を開き、該溶液を、ライン１３を経て貯槽１０４に移送した。

[0563] 工程（Ｒ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの製造および尿素の回収

充填塔１０５を２４０℃に加熱し、該充填塔１０５の内部の圧力を約１０ｋＰａとした以外は、実施例４の工程（Ｒ）、工程（Ｄ）と同様の方法をおこなった。貯槽１１０に回収した反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、３－（（１－ヘキシルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（１－ヘキシル）エステルを含有し、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に対する収率は、約９２％であった。該反応液中のアンモニア濃度は約１０ｐｐｍであった。

[0564] 工程（Ｐ）：エステル交換反応

充填塔５０２を２５０℃に加熱し、内部の圧力を１５ｋＰａとした以外は、実施例４の工程（Ｐ）と同様の方法をおこなった。貯槽５０５に回収した反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、３－（（４－フェニルフェニルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（４－フェニルフェニル）エステルを含有する溶液であり、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に対する収率は８８％であった。

[0565] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

図１７に示す装置を使用した。

薄膜蒸留装置６０２を２３０℃に加熱し、該薄膜蒸留装置内の圧力を約１．０ｋＰａとした。上記工程（Ｐ）で貯槽５０５に回収した反応液を貯槽６０１に投入し、ライン６０を介して、約１０８０ｇ／ｈｒで該薄膜蒸留装置に供給した。該薄膜蒸留装置６０２の底部に具備されたライン６２より液体成分を抜き出し、貯槽６０３に回収した（貯槽６０３に回収した液体成分は、薄膜蒸留装置６０２に供給しなかった）。薄膜蒸留装置６０２の上部に具備されたライン６１より、イソホロンジイソシアネートとｐ－ドデシルフェノールを含む気体成分を抜き出した。該気体成分を蒸留塔６０４に導入し低沸成分を蒸留分離した。該蒸留塔６０４にフィードラインよりも下部に具備したライン６８より、液相成分を蒸留塔６０９に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。気相成分を、ライン６９を経て凝縮器６１０で凝縮し、気液分離器６１１を経て貯槽６１２に回収した。

該凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はイソホロンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。

[0566] 工程（Ｒ－２）：未反応のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを含む混合物の再利用

上記工程（Ｆ）で、貯槽６０３に回収された混合物について液体クロマト

グラフィーで分析したところ、該混合物は、３－（（４－フェニルフェニルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（４－フェニルフェニル）エステルと４－フェニルフェノールを含有する混合物であり、３－（（４－フェニルフェニルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（４－フェニルフェニル）エステルの含有量は約４２ｗｔ％であった。

上記工程（Ａ）と同様の方法をおこなって得られた反応液に、貯槽６０３に回収された混合物約１．５ｋｇを加えて混合液とし、該混合液を使用した以外は、上記工程（Ｒ）、工程（Ｄ）と同様の方法をおこなった。貯槽１１０に回収した反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、３－（（１－ヘキシルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（１－ヘキシル）エステルを含有していた。当該工程（Ｒ－２）において生成した３－（（１－ヘキシルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（１－ヘキシル）エステルの、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に対する収率は約９２％であった。該反応液中のアンモニア濃度は約１０ｐｐｍであった。

[0567] ［実施例８６］

工程（Ｐ－２）：未反応のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを含む混合物の再利用

実施例８５の工程（Ａ）と工程（Ｒ）と同様の方法をおこない、３－（（１－ヘキシルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（１－ヘキシル）エステルを含有する溶液を約２０．３ｋｇ得た。該溶液に、上記工程（Ｆ）の貯槽６０３に回収された混合物約２．５ｋｇを混合し、上記工程（Ｐ）と同様の方法をおこない、貯槽５０５に、３－（（４－フェニルフェニルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（４－フェニルフェニル）エステルを含有する溶液が得られた。上記で加えた貯槽６０３に回

収された混合物に含有される３－（（４－フェニルフェニルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（４－フェニルフェニル）エステルを除いた、当該工程（Ｐ－２）で生成した３－（（４－フェニルフェニルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（４－フェニルフェニル）エステルの、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に対する収率は８８％であった。

[0568] ［実施例８７］

工程（Ａ－２）：熱分解されなかったＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの再利用

実施例８５の工程（Ａ）と工程（Ｒ）と同様の方法をおこない、３－（（１－ヘキシルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（１－ヘキシル）エステルを含有する溶液を約２１．５ｋｇ得た。

該溶液約６．８ｋｇと１－オクタノール１６．９ｋｇとの混合物を、１－オクタノールの代わりに使用し、ヘキサメチレンジアミン１．４１ｋｇ、尿素２．３９ｋｇを使用した以外は、上記の工程（Ａ）と同様の方法をおこなった。１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアを７．６ｗｔ％、アンモニアを５３００ｐｐｍ含有する反応液が得られた。

[0569] ［実施例８８］

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

図１３に示す装置を使用した。

ライン１３を閉止した状態で、ｐ－ヘプチルフェノール３０．５ｋｇと尿素２．５４ｋｇを、１２０℃に加熱した貯槽１０１で混合して混合液とした。該混合液を、１２０℃に加熱した攪拌槽１０３（バッフル付き）へ移送した。ライン１９を真空ポンプに接続し、攪拌槽１０３を約７０ｋＰａに減圧した。該攪拌槽１０３を攪拌している状態で、有機アミンとしてヘキサメチレンジアミン１．２３ｋｇを、貯槽１０２よりライン１２を経て、攪拌槽１０

３に、約２０ｇ／ｍｉｎの速度（有機アミンの供給速度）で供給した。ヘキサメチレンジアミンの供給が終了したのち、約２時間攪拌し、反応液をサンプリングした。該反応液を液体クロマトグラフィーで分析した結果、１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアがヘキサメチレンジアミンに対して約９７％の収率で生成していた。また、該溶液中のアンモニア濃度は１２００ｐｐｍであった。未反応のアミノ基末端は検出されなかった。

ライン１３を開き、該反応液を、ライン１３を経て貯槽１０４に移送した。

[0570] 工程（Ｂ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造および尿素の回収

引き続き、図１３に示す装置を使用した。

充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した充填塔１０５を２４０℃に加熱し、内部の圧力を２６ｋＰａとした。充填塔１０５に具備したライン１４より、工程（Ａ）で得た反応液を約１．５ｇ／ｍｉｎでフィードした。反応初期は非定常状態のため、サンプルを廃棄した。定常状態となったのちフィードした反応液は約３５．１ｋｇであった。充填塔１０５の最底部に具備したライン１６を経由して貯槽１１０に回収した。充填塔１０５の最上部に具備したライン１５より気相成分を、約８５℃に保持された凝縮器１０６で凝縮し、得られる液相成分を、気液分離器１０８を経て、貯槽１０９に回収した。貯槽１０９に回収された凝縮成分を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該凝縮成分は、尿素とｐ－ヘプチルフェノールを含有していた。貯槽１１０に回収した反応液は２３．０ｋｇであった。該反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）を含有し、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は約９６％であった。該反応液からは、尿素は検出されなかった。

[0571] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解による

イソシアネートの製造

図１７に示す装置を使用した。

伝熱面積が０．２m^2の薄膜蒸留装置６０２を２２０℃に加熱し、該薄膜蒸留装置内の圧力を約１．３ｋＰａとした。工程（Ｂ）で貯槽１１０に回収した反応液を貯槽６０１に投入し、ライン６０を介して、約１８００ｇ／ｈｒで該薄膜蒸留装置に供給した。該薄膜蒸留装置６０２の底部に具備されたライン６２より液体成分を抜き出し、貯槽６０３に回収した。貯槽６０３に回収した液体成分は、ライン６３を経て、再度、薄膜蒸留装置６０２に供給した。薄膜蒸留装置６０２の上部に具備されたライン６１より、ヘキサメチレンジイソシアネートとｐ－ヘプチルフェノールを含む気体成分を抜き出した。該気体成分を蒸留塔６０４に導入し低沸成分を蒸留分離した。該蒸留塔６０４にフィードラインよりも下部に具備したライン６８より、液相成分を蒸留塔６０９に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。気相成分を、ライン６９を経て凝縮器６１０で凝縮し、気液分離器６１１を経て貯槽６１２に回収した。

該凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はヘキサメチレンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。有機アミン（ヘキサメチレンジアミン）に対する収率は、約９２％であった。

[0572] ［実施例８９］

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

ｐ－ヘプチルフェノール２９．５ｋｇと尿素２．４６ｋｇを使用し、攪拌槽１０３を約４０ｋＰａに減圧し、ヘキサメチレンジアミン１．１９ｋｇを使用した以外は、実施例８８の工程（Ａ）と同様の方法を実施した。反応液を分析したところ、１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアがヘキサメチレンジアミンに対して約９１％の収率で生成していた。また、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）がヘキサメチレンジアミンに対して約０．５％の収率で生成していた。ア

ンモニア濃度は８２０ｐｐｍであった。未反応のアミノ基末端は検出されなかった。

ライン１３を開き、該反応液を、ライン１３を経て貯槽１０４に移送した。

[0573] 工程（Ｂ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造および尿素の回収

上記工程（Ａ）の反応液を使用した以外は、実施例７４の工程（Ｂ）と同様の方法をおこなった。貯槽１１０に回収した反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）を含有し、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は約９１％であった。該反応液からは、尿素は検出されなかった。

[0574] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

上記工程（Ｂ）の反応液を使用した以外は、実施例７４の工程（Ｆ）と同様の方法をおこなった。貯槽６１２に回収した凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はヘキサメチレンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。ヘキサメチレンジアミンに対する収率は、約８６％であった。

[0575] ［実施例９０］

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

ｐ－ヘプチルフェノール３０．３ｋｇと尿素２．５２ｋｇを使用し、攪拌槽１０３を約２６ｋＰａに減圧し、ヘキサメチレンジアミン１．２２ｋｇを使用した以外は、実施例８８の工程（Ａ）と同様の方法を実施した。反応液を分析したところ、１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアがヘキサメチレンジアミンに対して約８９％の収率で生成していた。また、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）がヘキサメチレンジアミンに対して約０．７％の収率で生成していた。ア

ンモニア濃度は３５０ｐｐｍであった。未反応のアミノ基末端は検出されなかった。

[0576] 工程（Ｂ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造および尿素の回収

上記工程（Ａ）の反応液を使用した以外は、実施例７４の工程（Ｂ）と同様の方法をおこなった。貯槽１１０に回収した反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）を含有し、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は約９０％であった。該反応液からは、尿素は検出されなかった。

[0577] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

上記工程（Ｂ）の反応液を使用した以外は、実施例７４の工程（Ｆ）と同様の方法をおこなった。貯槽６１２に回収した凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はヘキサメチレンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。ヘキサメチレンジアミンに対する収率は、約８５％であった。

[0578] ［実施例９１］

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

ｐ－ヘプチルフェノール３１．８ｋｇと尿素２．６４ｋｇを使用し、攪拌槽１０３を約２０ｋＰａに減圧し、ヘキサメチレンジアミン１．２８ｋｇを使用した以外は、実施例８８の工程（Ａ）と同様の方法を実施した。反応液を分析したところ、１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアがヘキサメチレンジアミンに対して約８２％の収率で生成していた。また、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）がヘキサメチレンジアミンに対して約５．２％の収率で生成していた。アンモニア濃度は２８０ｐｐｍであった。未反応のアミノ基末端は検出されなかった。

[0579] 工程（Ｂ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造および尿素の回収

上記工程（Ａ）の反応液を使用した以外は、実施例７４の工程（Ｂ）と同様の方法をおこなった。貯槽１１０に回収した反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）を含有し、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は約８５％であった。該反応液からは、尿素は検出されなかった。

[0580] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

上記工程（Ｂ）の反応液を使用した以外は、実施例７４の工程（Ｆ）と同様の方法をおこなった。貯槽６１２に回収した凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はヘキサメチレンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。ヘキサメチレンジアミンに対する収率は、約８２％であった。

[0581] ［実施例９２］

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

ｐ－ヘプチルフェノール２９．５ｋｇと尿素２．４６ｋｇを使用し、攪拌槽１０３を約２０ｋＰａに減圧し、ヘキサメチレンジアミン１．１９ｋｇを使用した以外は、実施例８８の工程（Ａ）と同様の方法を実施した。反応液を分析したところ、１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアがヘキサメチレンジアミンに対して約７７％の収率で生成していた。また、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）がヘキサメチレンジアミンに対して約５．０％の収率で生成していた。アンモニア濃度は１２０ｐｐｍであった。未反応のアミノ基末端は検出されなかった。

[0582] 工程（Ｂ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造および尿素の回収

上記工程（Ａ）の反応液を使用した以外は、実施例７４の工程（Ｂ）と同様の方法をおこなった。貯槽１１０に回収した反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）を含有し、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は約８２％であった。該反応液からは、尿素は検出されなかった。

[0583] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

上記工程（Ｂ）の反応液を使用した以外は、実施例７４の工程（Ｆ）と同様の方法をおこなった。貯槽６１２に回収した凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はヘキサメチレンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。ヘキサメチレンジアミンに対する収率は、約７９％であった。

[0584] ［実施例９３］

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

ｐ－ヘプチルフェノール３２．５ｋｇと尿素２．７１ｋｇを使用し、攪拌槽１０３を約２０ｋＰａに減圧し、ヘキサメチレンジアミン１．３１ｋｇを使用した以外は、実施例８８の工程（Ａ）と同様の方法を実施した。反応液を分析したところ、１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアがヘキサメチレンジアミンに対して約６８％の収率で生成していた。また、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）がヘキサメチレンジアミンに対して約９．１％の収率で生成していた。アンモニア濃度は９０ｐｐｍであった。未反応のアミノ基末端は検出されなかった。

[0585] 工程（Ｂ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造および尿素の回収

上記工程（Ａ）の反応液を使用した以外は、実施例７４の工程（Ｂ）と同様の方法をおこなった。貯槽１１０に回収した反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサン

ジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）を含有し、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は約７６％であった。該反応液からは、尿素は検出されなかった。

[0586] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

上記工程（Ｂ）の反応液を使用した以外は、実施例７４の工程（Ｆ）と同様の方法をおこなった。貯槽６１２に回収した凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はヘキサメチレンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。ヘキサメチレンジアミンに対する収率は、約７１％であった。

[0587] ［実施例９４］

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

ｐ－ヘプチルフェノール３１．１ｋｇと尿素２．５８ｋｇを使用し、攪拌槽１０３を約２０ｋＰａに減圧し、ヘキサメチレンジアミン１．２５ｋｇを使用した以外は、実施例８８の工程（Ａ）と同様の方法を実施した。反応液を分析したところ、１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアがヘキサメチレンジアミンに対して約６７％の収率で生成していた。また、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）がヘキサメチレンジアミンに対して約１０．３％の収率で生成していた。アンモニア濃度は１７ｐｐｍであった。未反応のアミノ基末端は検出されなかった。

[0588] 工程（Ｂ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造および尿素の回収

上記工程（Ａ）の反応液を使用した以外は、実施例７４の工程（Ｂ）と同様の方法をおこなった。貯槽１１０に回収した反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）を含有し、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エ

ステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は約７４％であった。該反応液からは、尿素は検出されなかった。

[0589] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

上記工程（Ｂ）の反応液を使用した以外は、実施例７４の工程（Ｆ）と同様の方法をおこなった。貯槽６１２に回収した凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はヘキサメチレンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。ヘキサメチレンジアミンに対する収率は、約６９％であった。

[0590] ［実施例９５］

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

ｐ－ヘプチルフェノール３１．８ｋｇと尿素２．６５ｋｇを使用し、攪拌槽１０３を約２０ｋＰａに減圧し、ヘキサメチレンジアミン１．２８ｋｇを使用した以外は、実施例８８の工程（Ａ）と同様の方法を実施した。反応液を分析したところ、１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアがヘキサメチレンジアミンに対して約５２％の収率で生成していた。また、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）がヘキサメチレンジアミンに対して約１６．１％の収率で生成していた。アンモニア濃度は８ｐｐｍであった。未反応のアミノ基末端は検出されなかった。

[0591] 工程（Ｂ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造および尿素の回収

上記工程（Ａ）の反応液を使用した以外は、実施例７４の工程（Ｂ）と同様の方法をおこなった。貯槽１１０に回収した反応液は、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）を含有し、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（ｐ－ヘプチルフェニル）エステル）の、ヘキサメチレンジアミンに対する収率は約６５％であった。該反応液からは、尿素は検出されなかった。

[0592] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

上記工程（Ｂ）の反応液を使用した以外は、実施例７４の工程（Ｆ）と同様の方法をおこなった。貯槽６１２に回収した凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はヘキサメチレンジイソシアネートを約９９ｗｔ％含有していた。ヘキサメチレンジアミンに対する収率は、約６１％であった。

[0593] ［比較例１］

図１３に示すような装置を使用した。

ヘキサメチレンジアミン１．２１ｋｇと尿素２．５１ｋｇと４－（１，１，３，３－テトタメチルブチル）フェノール４２．９ｋｇを１００℃で混合して原料溶液とし、貯槽１０４に投入した。内部を２４０℃に加熱し、内部の圧力を３０ｋＰａとした蒸留塔１０５に、該原料溶液を約３．０ｇ／ｍｉｎでフィードして反応をおこなった。気相成分を、蒸留塔１０５の塔頂部に具備したライン１５を介して凝縮器１０６に導入して凝縮し、該凝縮液を貯槽１０９に回収した。一方、反応液を、塔底部に具備したライン１６より回収し、貯槽１１０に回収した。反応中、ライン１４と塔底部との間に具備したサンプリングライン１８より反応液をサンプリングし、該サンプリング液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよび液体クロマトグラフィーで分析した。該サンプリング液は、ヘキサメチレンジアミンを０．１２ｗｔ％、６－ウレイドーヘキサメチレンアミンを０．４２ｗｔ％、１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアを１．２６ｗｔ％、Ｎ－（６－ウレイドーヘキサン－イル）－カルバミン酸（４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェニルエステル）を３．４９ｗｔ％、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェニルエステル）を１．３０ｗｔ％含有する混合物であった。貯槽１１０に回収された反応液は３３．５ｋｇであった。該反応液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよび液体クロマトグラフィーで分析したところ、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（４－（１，１，３

，３－テトラメチルブチル）フェニルエステル）を含む反応液であった。ヘキサメチレンジアミンに対するＮ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェニルエステル）の収率は５３％であった。また、該反応液は、Ｎ，Ｎ’－ビス（６－（４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェノキシカルバミノ－ヘキシル）ウレアを、Ｎ，Ｎ’－ヘキサンジイルージ（カルバミン酸（４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）フェニルエステル）に対して約１３モル%含有していた。

[0594] ［比較例２］

工程（Ａ）：ウレイド基を有する化合物の製造

図１３に示す装置を使用した。

ライン１３を閉止した状態で、１－オクタノール２２．５ｋｇと尿素２．２７ｋｇを、１２０℃に加熱した貯槽１０１で混合し、該混合液を、１２０℃に加熱した攪拌槽１０３へ移送した。攪拌槽１０３を攪拌している状態で、有機アミンとして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１．３４ｋｇを、貯槽１０２よりライン１２を経て、攪拌槽１０３に、約１０ｇ／ｍｉｎの速度で供給した。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の供給が終了したのち、約２時間攪拌し、反応液をサンプリングした。該反応液を液体クロマトグラフィーで分析した結果、３－（ウレイドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルウレアを約７．８ｗｔ%含有していた。また、該溶液中のアンモニア濃度は６８００ｐｐｍであった。ライン１３を開き、該溶液を、ライン１３を経て貯槽１０４に移送した。

[0595] 工程（Ｒ）、工程（Ｄ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの製造および尿素の回収

引き続き、図１３に示す装置を使用した。

充填材（ヘリパックＮｏ．３）を充填した充填塔１０５を１９０℃に加熱した。充填塔１０５に具備したライン１４より、工程（Ａ）で得た反応液を約

１．１ｇ／ｍｉｎでフィードした。反応初期は非定常状態のため、サンプルを廃棄した。定常状態となったのちフィードした反応液は約２３．４ｋｇであった。充填塔１０５の最底部に具備したライン１６を経由して貯槽１１０に回収した。充填塔１０５の最上部に具備したライン１５より気相成分を凝縮器１０６で凝縮し、得られる液相成分を、気液分離器１０８を経て、貯槽１０９に回収した。貯槽１０９に回収された凝縮成分を^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該凝縮成分は、１－オクタノールと尿素を含有していた。貯槽１１０に回収した反応液は８．８０ｋｇであった。該反応液を、液体クロマトグラフィーおよび^{1}Ｈ－ＮＭＲで分析したところ、該反応液は、３－（（１－オクチルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（１－オクチル）エステルを含有し、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に対する収率は、約９０％であった。

[0596] 工程（Ｆ）：Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アルキルエステルの熱分解によるイソシアネートの製造

図１７に示す装置を使用した。

伝熱面積が０．２ｍ^{2}の薄膜蒸留装置６０２を２５０℃に加熱し、該薄膜蒸留装置内の圧力を約０．８ｋＰａとした。工程（Ｒ）で貯槽１１０に回収した反応液を貯槽６０１に投入し、ライン６０を介して、約８９０ｇ／ｈｒで該薄膜蒸留装置に供給した。該薄膜蒸留装置６０２の底部に具備されたライン６２より液体成分を抜き出し、貯槽６０３に回収した。貯槽６０３に回収した液体成分は、ライン６３を経て、再度、薄膜蒸留装置６０２に供給した。薄膜蒸留装置６０２の上部に具備されたライン６１より、イソホロンジイソシアネートと１－オクタノールを含む気体成分を抜き出した。該気体成分を蒸留塔６０４に導入し低沸成分を蒸留分離した。該蒸留塔６０４にフィードラインよりも下部に具備したライン６８より、液相成分を蒸留塔６０９に供給し、さらに蒸留分離をおこなった。気相成分を、ライン６９を経て凝縮器６１０で凝縮し、気液分離器６１１を経て貯槽６１２に回収した。

該凝縮液を^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびガスクロマトグラフィーで分析したところ、該凝縮液はイソホロンジイソシアネートを約９３ｗｔ％と、３－（（１－オクチルオキシ）カルボニルアミドメチル）－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルカルバミン酸（１－オクチル）エステルを約４ｗｔ％含有していた。有機アミン（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）に対する収率は、約５３％であった。

[0597] ［実施例９６］

ウレイド基を有する化合物として、１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレア　９ｗｔ％、芳香族ヒドロキシ組成物として４－（２，４，４－トリメチルペンタン－２－イル）フェノール　８９ｗｔ％、アンモニア　０．０１ｗｔ％、尿素０．１（該ウレイド基を有する化合物を構成する（または、“に含まれる”）ウレイド基の数に対する分子数の比を示す。即ち、該ウレイド基を有する化合物は分子内に２つのウレイド基を有するので、０．１とは０．２モル等量を示す。）を含む組成物を、１００ＬのＳＵＳ製貯蔵容器に容量の約１／２程度入れ、窒素置換して貯蔵し、日本国岡山県倉敷市児島地区の貯蔵環境で１０９５日間貯蔵した。組成物中には他に構造が不明確な成分も含まれている（例えば、ウレイレン基含有化合物、末端ビウレット結合含有化合物等である）。該貯蔵期間中、該容器は４０℃（概ね３０℃～５０℃でコントロールされる。）の温水循環ジャケットで保温した。貯蔵期間中、断水や停電、工場用役類の保全等の影響で、０℃程度まで温度低下したり、５０℃程度まで昇温されることは度々発生した。また、故障により、８０℃程度まで昇温することもあった。貯蔵後、該組成物を分析したところ、該１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアは組成物中に、貯蔵前の約９２ｍｏｌ％含まれていた。該貯蔵期間後、該組成物を１８０℃に昇温し、送液ポンプを用いて予熱器（該組成物を２３０℃に余熱する装置）を経由し、内径２．５インチ、理論段数４０段のシーブトレイ型蒸留塔の塔中段付近へ導入し（該蒸留塔の操作は、蒸留塔下部の液相温度１５０℃から３００℃の範囲で、圧力を常圧から減圧し、運転条件を確認しながら実

施した。運転中の最低圧力は０．３ＫＰａ程度であった。）、該蒸留塔下部から該１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアと芳香族ヒドロキシ組成物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとして、ビス（４－（２，４，４－トリメチルペンタン－２－イル）フェニル）ヘキサン－１，６－ジイルジカルバマートを得た。該蒸留塔上部からは、該エステル化反応で副生するアンモニア、少量の芳香族ヒドロキシ組成物、および芳香族ヒドロキシ組成物よりも低沸点成分を含む成分を抜き出した（副生成分であって、構造は特定できないが、分子量１７８以下であってカルボニル基を有する化合物を含んでいた）。運転開始から終了までの間、条件変動によって収率は変化するが、期間中最も高い成績は、該ビス（４－（２，４，４－トリメチルペンタン－２－イル）フェニル）ヘキサン－１，６－ジイルジカルバマートの収率として、貯蔵開始時の１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアに対して８７ｍｏｌ％であった。貯蔵時、および移送時共に閉塞もおこらず、蒸留塔内部にも固形物の生成は認められなかった。

[0598] ［実施例９７～１４４、比較例３～６］

ウレイド基を有する化合物、芳香族ヒドロキシ組成物、アンモニア、および炭酸誘導体等の組成物構成比以外は、１，１’－（ヘキサン－１，６－ジイル）ジウレアを、ウレイド基を有する化合物として使用し、実施例９６と同様の条件で貯蔵し、エステル化（ウレイド基を、芳香族ヒドロキシ化合物と反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る反応）反応し、蒸留した結果を表３７から表４４に示す。Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの収率は、該シーブトレイ型蒸留塔の塔下部の液相部を分析した値を示す。

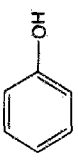
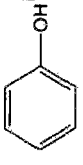
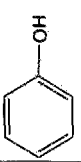
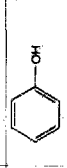
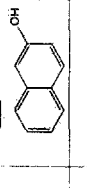
表中、ＡｒＯＨは、該芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物を表す。組成物中の各組成の含有量は、ウレイド基を有する化合物、芳香族ヒドロキシ組成物、水およびアンモニアは、分析装置の有効数字以下を四捨五入した重量パーセント（ｗｔ％）で表し、金属成分はｐｐｍで表し、その他成分（炭酸誘導体など）は、該ウレイド基を有する化合物を構成

する（または、“に含まれる”）ウレイド基の数に対する分子数の比を示す。（記載のない場合は、貯蔵時または移送時に閉塞や固形物生成等の現象はおこらなかった。）

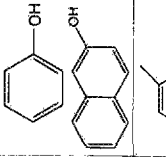
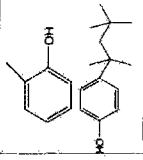
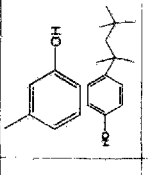
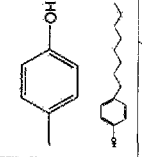
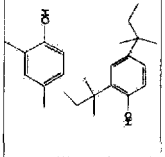
実施例９７、実施例１０６、実施例１２２、実施例１４２の、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを、それぞれ、図２３、図２４、図２５、図２６に示す。

[0599]

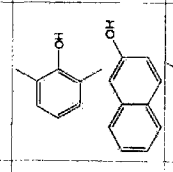
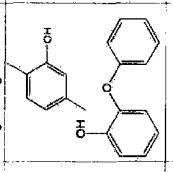
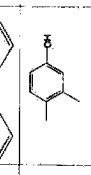
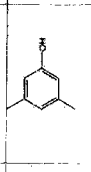
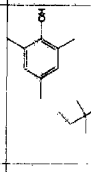
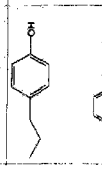
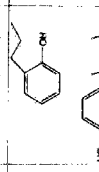
[表37]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量 (wt%)		Ar-OH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量 (wt%)	組成物中のアンモニア含有量 (wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量 (%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比 (mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率 (mol%) (貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率)
実施例	97	17.0			81	0.0001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005	95.0	92.0
実施例	98	9.7			72	0.0001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジフェニルヘキサン－1，6－ジイルカルバメート 16．5wt%	85.0	82.0
実施例	99	1.0			99	0.0001		98.0	97.0
実施例	100	17.7			51.5	0.05	Feイオン 20ppm Niイオン 15ppm	98.3	93.7
					30				
比較例	3	17.7			0	0.0001	1-ブタノール 79wt% 尿素 0.01	3	（固形分発生し、ポンプが閉塞した）
比較例	4	17.7			0	0.001	1-ブタノール 80wt% ジブチルスズジラウレート 2010ppm	3	（固形分発生し、ポンプが閉塞した）
比較例	5	96			0	0.0001	1-ブタノール 0.1wt% 尿素 0.001 ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.0	（加熱中に固着し、ポンプが閉塞した）

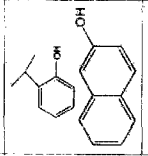
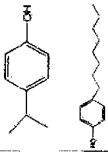
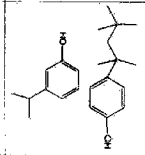
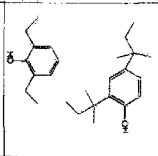
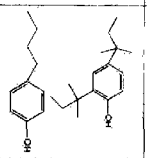
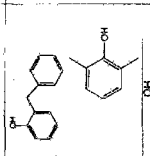
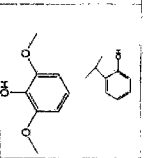
[表38]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量 (wt%)	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量 (wt%)	組成物中のアンモニア含有量 (wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量(%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比 (mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率 (mol%)(貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率)
実施例	101	97		0	0.001	1-ブタノール 0.1wt% 尿素 0.001	98.0	(保存後、粉体のため移送できなかったが、別途、撹拌機付き攪拌槽を用意し、120℃、17.7wt%フェノール溶液とすれば移送可能であった。その際の収率は70mol%であった。)
比較例	6	98.5		0	0.001	1-ブタノール 0.1wt% 尿素 0.001	97.5	(保存後、粉体のため移送できなかった。別途、撹拌機付き攪拌槽を用意し、110℃、17.7wt% 1-ブタノール溶液としようとしたが、不溶物が多く、ポンプが閉塞した。)
実施例	102	17.7		51 30	0.01	Feイオン 20ppm Niイオン 15ppm ジブチルスズジラウレート 2010ppm	18.1	17.3
実施例	103	15.8		10 72	0.01	ジブチルスズジラウレート 10ppm 炭酸エステルの合計 0.001	99.4	97.6
実施例	104	15.8		10 73.2	0.001	水 90ppm	98.1	93.5
実施例	105	15.8		10 73.2	0.01	Feイオン 20ppm Niイオン 30ppm ジブチルスズジラウレート 300ppm	86.1	81.7
実施例	106	14.2		14 70	0.005	ビウレット基を有する化合物合計 0.005 Alイオン 40ppm	97.9	88.4

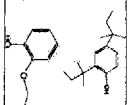
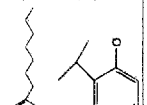
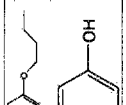
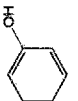
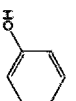
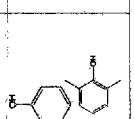
[表39]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量 (wt%)	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量 (wt%)	組成物中のアンモニア含有量 (wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量(%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比 (mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）(貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率)
実施例	107	14.2		20 56	0.01	尿素 1 Alイオン 40ppm	96.6	98.4
実施例	108	14.2		14 70	0.04	尿素 0.005 ジブチルスズジラウレート 590ppm	76.1	68.6
実施例	109	14.2		45 39	0.1	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 290ppm	88.0	83.8
実施例	110	14.2		45 39	0.5	末端ビウレット基含有化合物合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 60ppm	97.0	92.7
実施例	111	12.9		25 60	0.01	ウレイレン基含有化合物合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 30ppm 水 0.5wt%	97.0	88.9
実施例	112	12.9		10 75	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジブチルスズジラウレート 60ppm 水 0.5wt%	97.0	92.7
実施例	113	20.0		20 59	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005	99.0	90.0

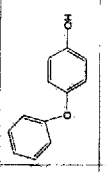
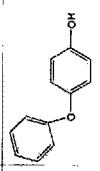
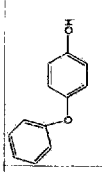
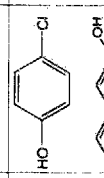
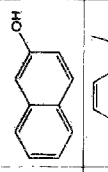
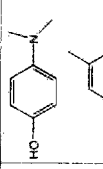
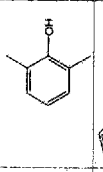
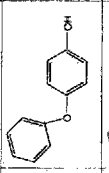
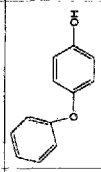
[表40]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量 (wt%)	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシル化合物含有量 (wt%)	組成物中のアンモニア含有量 (wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量(%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比 (mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率 (mol%) (貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率)
実施例	114	12.9		20 65	0.1	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005	98.4	96.4
実施例	115	12.9		25 60	0.2	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 40ppm 水 0.5wt%	95.3	90.4
実施例	116	12.9		20 65	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 未端ビウレット基含有化合物 0.005	98.4	93.5
実施例	117	11.9		20 65	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 未端ビウレット基含有化合物 0.005	98.3	88.6
実施例	118	11.9		26 60	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 未端ビウレット基含有化合物 0.005 ジブチルスズジラウレート 60ppm	97.5	87.8
実施例	119	9.9		70 18	0.2	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 未端ビウレット基含有化合物 0.005	98.0	96.4
実施例	120	11.6		70 15	0.4	ウレイレン基含有化合物の合計 0.015 未端ビウレット基含有化合物 0.015	97.4	87.9

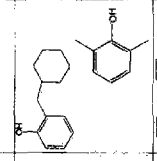
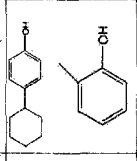
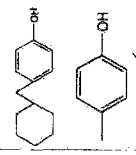
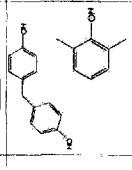
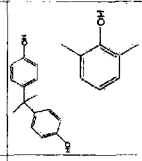
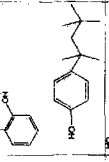
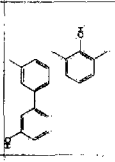
[表41]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量 (wt%)	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシル化合物含有量 (wt%)	組成物中のアンモニア含有量 (wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量(%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比 (mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）(貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率)
実施例	121	12.8		20 63	0.3	ウレイレン基含有化合物の合計 0.020 末端ビウレット基含有化合物 0.015	97.7	87.9
実施例	122	9.5		79.5 10	0.1	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	95.8	94.1
実施例	123	8.9		74	0.01	ナフタレン 15wt% ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.6	91.2
実施例	124	10.8		76 10	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	96.3	91.2
実施例	125	12.3		80	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 フタノール 5wt%	95.9	94.1
実施例	126	12.3		85	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.4	96.4
実施例	127	12.3		76 10	0.02	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.4	98.6

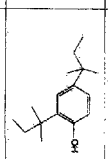
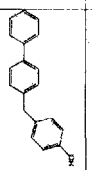
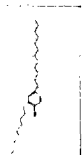
[表42]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量 (wt%)	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシル化合物含有量 (wt%)	組成物中のアンモニア含有量 (wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量(%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比 (mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）(貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率)
実施例	128	5.2		93.8	0.02	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	99.0	98.0
実施例	129	14.5		84	0.02	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.0	95.0
実施例	130	21.4		77	0.02	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	95.8	60.0
実施例	131	13.6	 	20 63	0.02	ウレイレン基含有化合物の合計 0.022 末端ビウレット基含有化合物 0.015	83.8	42.0
実施例	132	12.8	 	72 10	0.05	ウレイレン基含有化合物の合計 0.022 末端ビウレット基含有化合物 0.015	76.6	38.0
実施例	133	35.2		62	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	96.0	25.0
実施例	134	20.0		78	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	95.9	85.0

[表43]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量 (wt%)	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシル化合物含有量 (wt%)	組成物中のアンモニア含有量 (wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量(%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比 (mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）(貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率)
実施例	135	17.5		60 20	0.3	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.3	88.2
実施例	136	20.0		55 24	0.02	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジトリルカーボネート 0.01	98.2	98.3
実施例	137	15.0		62 10 10	0.05	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジトリルカーボネート 0.01	97.3	95.3
実施例	138	9.2		78 10	0.04	尿素 0.05 末端ビウレット基含有化合物 0.05 ジキシリルカーボネート 0.06 ジフェニルスズジラウレート 650ppm	73.9	66.6
実施例	139	8.1		77 10	0.01	尿素 0.05 末端ビウレット基含有化合物 0.05 ジキシリルカーボネート 0.06	98.8	59.0
実施例	140	15.5		10 72	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.7	73.0
実施例	141	9.9		68 20	0.1	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.0	96.4

[表44]

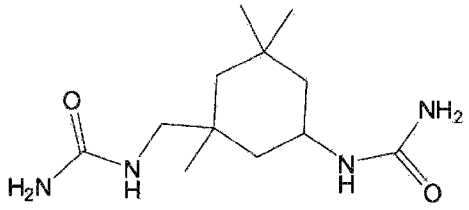
		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量 (wt%)	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシル化合物含有量 (wt%)	組成物中のアンモニア含有量 (wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量 (%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比 (mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）（貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率）
実施例	142	7.9		90	0.2	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 未端ビウレット基含有化合物 0.005 尿素 0.001	73.0	51.2
実施例	143	8.0		90	0.3	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 未端ビウレット基含有化合物 0.005 尿素 0.001	98.8	49.2
実施例	144	4.5		90	0.5	ウレイレン基含有化合物の合計 0.02 未端ビウレット基含有化合物 0.05 尿素 0.01	64.4	32.0

[0600] ［実施例１４５］

下記式（２００）で示すウレイド基を有する化合物　２１ｗｔ％、芳香族ヒドロキシ組成物としてフェノール　７７ｗｔ％、アンモニア　０．０１ｗｔ％、尿素０．０１（該ウレイド基を有する化合物を構成する（または、“に含まれる”）ウレイド基の数に対する分子数の比を示す。即ち、該ウレイド基を有する化合物は分子内に２つのウレイド基を有するので、０．０１とは０．０２モル等量を示す。）を含む組成物を、１００ＬのＳＵＳ製貯蔵容器に容量の約１／２程度入れ、窒素置換して貯蔵し、日本国岡山県倉敷市児島地区の貯蔵環境で１０９５日間貯蔵した。組成物中には他に構造が不明確な成分も含まれている（例えば、ウレイレン基含有化合物、末端ビウレット結合含有化合物等である）。該貯蔵期間中、該容器は４０℃（概ね３０℃～５０℃でコントロールされる。）の温水循環ジャケットで保温した。貯蔵期間中、断水や停電、工場用役類の保全等の影響で、０℃程度まで温度低下したり、５０℃程度まで昇温されることは度々発生した。また、故障により、８０℃程度まで昇温することもあった。貯蔵後、該組成物を分析したところ、該ウレイド基を有する化合物は、組成物中に、貯蔵前と比較して９３ｍｏｌ％含まれていた。該貯蔵期間後、該組成物を１８０℃に昇温し、送液ポンプを用いて予熱器（該組成物を２３０℃に余熱する装置）を経由し、内径２．５インチ、理論段数４０段のシーブトレイ型蒸留塔の塔中段付近へ導入し（該蒸留塔の操作は、蒸留塔下部の液相温度１５０℃から３００℃の範囲で、圧力を常圧から減圧し、運転条件を確認しながら実施した。運転中の最低圧力は０．３ＫＰａ程度であった。）、該蒸留塔下部から該ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得た。該蒸留塔上部からは、該エステル化反応で副生するアンモニア、少量の芳香族ヒドロキシ組成物、および芳香族ヒドロキシ組成物よりも低沸点成分を含む成分を抜き出した（副生成分であって、構造は特定できないが、分子量１７８以下であってカルボニル基を有する化合物を含んでいた）。運転開始から終了までの間、条件変動によって収率は変化

するが、期間中最も高い成績は、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの収率として、貯蔵開始時のウレイド基を有する化合物に対して８７ｍｏｌ％であった。貯蔵時、および移送時共に閉塞もおこらず、蒸留塔内部にも固形物の生成は認められなかった。

[0601] [化72]



（２００）

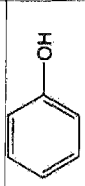
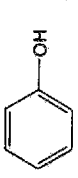
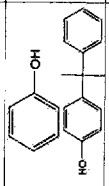
[0602] ［実施例１４６～１８６、比較例７～１０］

ウレイド基を有する化合物、芳香族ヒドロキシ組成物、アンモニア、および炭酸誘導体等の組成物構成比以外は、実施例１４６で示した式（２００）で示すウレイド基を有する化合物として使用し、実施例１４６と同様の条件で貯蔵し、エステル化（ウレイド基を、芳香族ヒドロキシ化合物と反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る反応）反応し、蒸留した結果を表４５から表５０に示す。Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの収率は、該シーブトレイ型蒸留塔の塔下部の液相部を分析した値を示す。

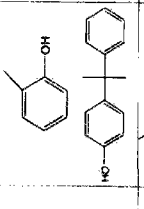
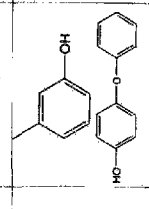
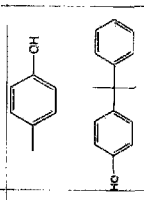
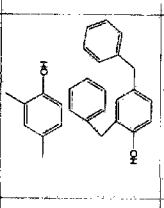
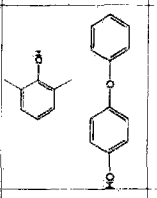
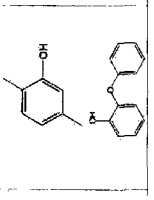
表中、ＡｒＯＨは、該芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物を表す。組成物中の各組成の含有量は、ウレイド基を有する化合物、芳香族ヒドロキシ組成物、水およびアンモニアは、分析装置の有効数字以下を四捨五入した重量パーセント（ｗｔ％）で表し、金属成分はｐｐｍで表し、その他成分（炭酸誘導体など）は、該ウレイド基を有する化合物を構成する（または、“に含まれる”）ウレイド基の数に対する分子数の比を示す。（記載のない場合は、貯蔵時または移送時に閉塞や固形物生成等の現象はおこらなかった。）

[0603]

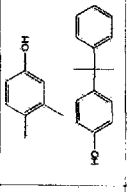
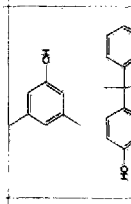
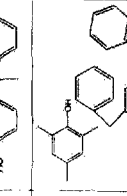
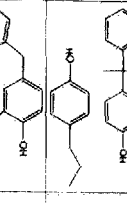
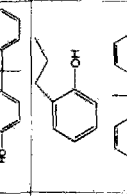
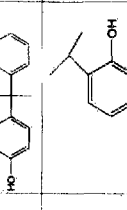
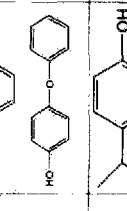
[表45]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量(wt%)	ArOH	芳香族ヒドロキシ化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量（wt%）	組成物中のその他成分と該成分の含有量(%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比(mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）(貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率)
実施例	146	12.0		68	0.0001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 未端ビウレット基含有化合物 0.005 ジフェニルヘキサン－1，6－ジイルカルバマート 18.5wt%	95.0	92.0
実施例	147	1.0		99	0.0001		98.0	91.0
実施例	148	21.4		48 30	0.05	Feイオン 20ppm Niイオン 15ppm	98.6	93.7
比較例	7	20.0		0	0.0001	1－ブタノール 79wt% 尿素 0.001	3	（固形分発生し、ポンプが閉塞した）
比較例	8	20.0		0	0.001	1－ブタノール 79wt% ジフチルズズジラウレート 2010ppm	4	（固形分発生し、ポンプが閉塞した）
比較例	9	96		0	0.01	1－ブタノール 0.1wt% 尿素 0.001 ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 未端ビウレット基含有化合物 0.005	99.0	（加熱中に固着し、ポンプが閉塞した）
実施例	149	98		0	0.0001	1－ブタノール 0.1wt% 尿素 0.001	99.0	（蒸発後、粉体のため除去できなかったが、別途、蒸発後付着物を再度溶解し、120℃、1.1wt%フェノール溶液とすれば移送可能であった。その際の収率は70mol%であった。）

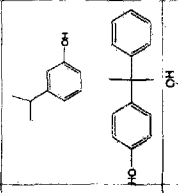
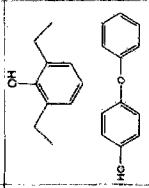
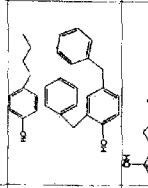
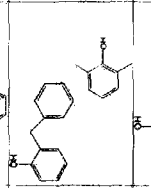
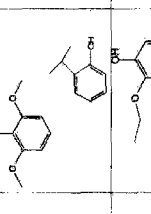
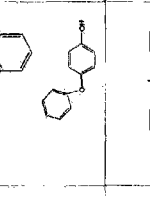
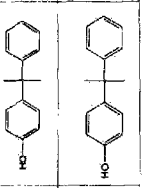
[表46]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量(wt%)	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量 (wt%)	組成物中のアンモニア含有量 (wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量(%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比(mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル残基を有する化合物に対するモル吸率)
比較例	10	98		0	0.0001	1-ブタノール 0.1wt% 尿素 0.001	98.0	(保存後、粉体のため溶液でなかった。 残渣、微粉付着物を回収し、 110℃、17.3wt% 1-ブタノール溶液とした。 不溶物が多く、ポンプが閉塞した。)
実施例	150	19.2		9 70	0.01	ジブチルスズジラウレート 10ppm 炭酸エステルの合計 0.001	89.0	85.0
実施例	151	19.2		9 70	0.001	水 90ppm	98.4	98.4
実施例	152	55.0		40 4.5	0.01	Feイオン 20ppm Niイオン 30ppm ジブチルスズジラウレート 300ppm	80.0	25.0
実施例	153	17.3		14 67	0.005	ビウレット基を有する化合物合計 0.005 Alイオン 40ppm	98.3	88.4
実施例	154	17.3		20 61	0.01	尿素 0.001 Alイオン 40ppm	98.8	96.4
実施例	155	17.3		14 67	0.04	尿素 0.005 ジブチルスズジラウレート 590ppm	76.3	68.6

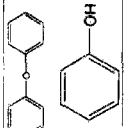
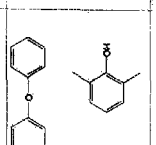
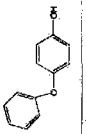
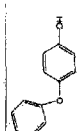
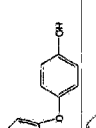
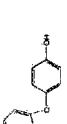
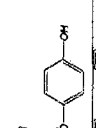
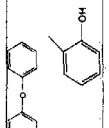
[表47]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量(wt%)	ArOH	芳香族ヒドロキシ化合物 含有量 (wt%)	組成物中のアンモニア含有量 (wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量(%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比 (mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率 (mol%)(貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率)
実施例	156	17.3		21 60	0.1	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 290ppm	88.4	83.8
実施例	157	45.0		44 10	0.5	末端ビウレット基含有化合物合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 60ppm	97.7	34.0
実施例	158	15.8		22 60	0.01	ウレイレン基含有化合物合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 30ppm 水 0.5wt%	99.4	88.9
実施例	159	15.8		23 60	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジブチルスズジラウレート 60ppm 水 0.5wt%	98.1	92.7
実施例	160	5.0		34 60	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005	98.0	97.0
実施例	161	1.5		38 60	0.1	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005	98.0	96.4
実施例	162	15.8		22 60	0.2	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 40ppm 水 0.5wt%	95.6	90.4

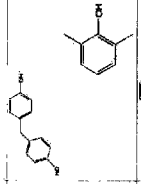
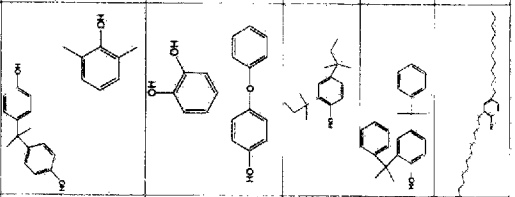
[表48]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量(wt%)	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物 含有量 (wt%)	組成物中のアンモニア含有量 (wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量(%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比(mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）(貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率)
実施例	163	15.8		23 60	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.7	93.5
実施例	164	3.0		36 60	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005	97.9	88.6
実施例	165	14.6		23 60	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジブチルスズジラウレート 60ppm	97.3	87.8
実施例	166	12.2		60 16.5	0.2	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.4	96.4
実施例	167	14.3		70 13.5	0.4	ウレイレン基含有化合物の合計 0.015 末端ビウレット基含有化合物 0.015	97.2	87.9
実施例	168	5.0		24.5 70	0.3	ウレイレン基含有化合物の合計 0.020 末端ビウレット基含有化合物 0.015	97.5	87.9
実施例	169	11.8		70	0.1	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	95.8	94.1
実施例	170	11.1		72	0.01	ナフタレン 15wt% ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	95.5	94.1

[表49]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量(wt%)	ArOH	芳香族ヒドロキシル化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量（wt%）	組成物中のその他成分と該成分の含有量（%）	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比(mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）(貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率)
実施例	171	13.4		75 10	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	93.3	91.7
実施例	172	15.1		78	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ブタノール 5wt%	96.0	94.1
実施例	173	15.1		83	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.7	96.4
実施例	174	15.1		73.5 10	0.02	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	99.3	97.2
実施例	175	6.4		92	0.02	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	96.9	94.1
実施例	176	18.0		81	0.02	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	95.9	94.1
実施例	177	25.6		73	0.02	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.1	38.0
実施例	178	40.8		57	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	95.8	25.0
実施例	179	25.0		74	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	95.9	85.0
実施例	180	18.3		70 9	0.05	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジトリルカーボネート 0.01	97.3	95.3

[表50]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量(wt%)	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物 含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量 (wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量(%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比 (mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）(貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率)
実施例	181	11.3		75 9	0.04	尿素 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.05 ジキシリルカーボネート 0.06 ジブチルスズジラウレート 650ppm	74.3	66.6
実施例	182	10.1		76 10	0.01	尿素 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.05 ジキシリルカーボネート 0.06	98.0	59.0
実施例	183	18.9		10 70	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.4	73.8
実施例	184	9.9		89	0.2	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 尿素 0.001	63.6	44.8
実施例	185	10.1		88	0.3	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 尿素 0.001	98.0	39.4
実施例	186	5.6		92	0.5	ウレイレン基含有化合物の合計 0.02 末端ビウレット基含有化合物 0.05 尿素 0.01	64.3	32.0

[0604] ［実施例１８７］

下記式（２０１）で示すウレイド基を有する化合物　１７．１ｗｔ％、芳香

族ヒドロキシ組成物として４－（２－フェニルプロパン－２－イル）フェノール　８２ｗｔ％、アンモニア　０．０１ｗｔ％、尿素０．００１（該ウレイド基を有する化合物を構成する（または、“に含まれる”）ウレイド基の数に対する分子数の比を示す。即ち、該ウレイド基を有する化合物は分子内に２つのウレイド基を有するので、０．００１とは０．００２モル等量を示す。）を含む組成物を、１００ＬのＳＵＳ製貯蔵容器に容量の約１／２程度入れ、窒素置換して貯蔵し、日本国岡山県倉敷市児島地区の貯蔵環境で１０９５日間貯蔵した。組成物中には他に構造が不明確な成分も含まれている（例えば、ウレイレン基含有化合物、末端ビウレット結合含有化合物等である）。該貯蔵期間中、該容器は４０℃（概ね３０℃～５０℃でコントロールされる。）の温水循環ジャケットで保温した。貯蔵期間中、断水や停電、工場用役類の保全等の影響で、０℃程度まで温度低下したり、５０℃程度まで昇温されることは度々発生した。また、故障により、８０℃程度まで昇温することもあった。貯蔵後、該組成物を分析したところ、該ウレイド基を有する化合物は、組成物中に、貯蔵前と比較して９８ｍｏｌ％含まれていた。該貯蔵期間後、該組成物を１８０℃に昇温し、送液ポンプを用いて予熱器（該組成物を２３０℃に余熱する装置）を経由し、内径２．５インチ、理論段数４０段のシーブトレイ型蒸留塔の塔中段付近へ導入し（該蒸留塔の操作は、蒸留塔下部の液相温度１５０℃から３００℃の範囲で、圧力を常圧から減圧し、運転条件を確認しながら実施した。運転中の最低圧力は０．３ＫＰａ程度であった。）、該蒸留塔下部から該ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得た。該蒸留塔上部からは、該エステル化反応で副生するアンモニア、少量の芳香族ヒドロキシ組成物、および芳香族ヒドロキシ組成物よりも低沸点成分を含む成分を抜き出した（副生成分であって、構造は特定できないが、分子量１７８以下であってカルボニル基を有する化合物を含んでいた）。運転開始から終了までの間、条件変動によって収率は変化するが、期間中最も高い成績は、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの収率として、貯

蔵開始時のウレイド基を有する化合物に対して９６．４ｍｏｌ％であった。貯蔵時、および移送時共に閉塞もおこらず、蒸留塔内部にも固形物の生成は認められなかった。

[0605] [化73]



（２０１）

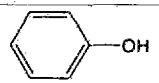
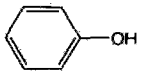
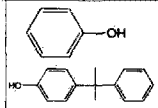
[0606] [実施例１８７～２２６、比較例１１～１４]

ウレイド基を有する化合物、芳香族ヒドロキシ組成物、アンモニア、および炭酸誘導体等の組成物構成比以外は、実施例１８７で示した式（２０１）で示すウレイド基を有する化合物として使用し、実施例１８７と同様の条件で貯蔵し、エステル化（ウレイド基を、芳香族ヒドロキシ化合物と反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る反応）反応し、蒸留した結果を表５１から表５６に示す。Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの収率は、該シーブトレイ型蒸留塔の塔下部の液相部を分析した値を示す。

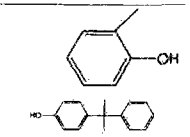
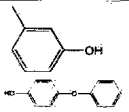
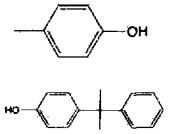
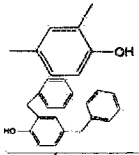
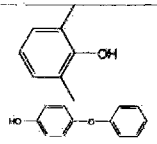
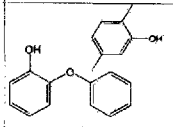
表中、ＡｒＯＨは、該芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物を表す。組成物中の各組成の含有量は、ウレイド基を有する化合物、芳香族ヒドロキシ組成物、水およびアンモニアは、分析装置の有効数字以下を四捨五入した重量パーセント（ｗｔ％）で表し、金属成分はｐｐｍで表し、その他成分（炭酸誘導体など）は、該ウレイド基を有する化合物を構成する（または、“に含まれる”）ウレイド基の数に対する分子数の比を示す。（記載のない場合は、貯蔵時または移送時に閉塞や固形物生成等の現象はおこらなかった。）

[0607]

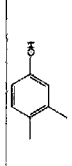
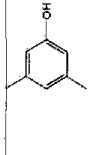
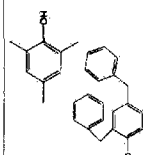
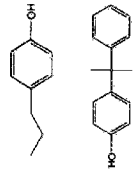
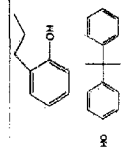
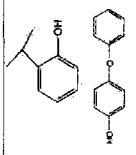
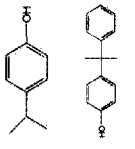
[表51]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量（wt%）	組成物中のその他成分と該成分の含有量（%）	保存後の組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比（mol%）	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）（貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率）
実施例	187	24.0		74	0.001	尿素 0.01	22.2	95.0	92.0
実施例	188	13.0		85	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005 フェニルカルバマート 0.01	12.6	93.0	91.0
実施例	189	24.0		25 50	0.05	Feイオン 20ppm Niイオン 15ppm	23.6	98.3	93.7
比較例	11	29.6		0	0.0001	1-ブタノール 58wt% 尿素 1	4.8	3	（固形分発生し、ポンプが閉塞した）
比較例	12	20.0		0	0.001	1-ブタノール 79wt% ジブチルスズジラウレート 2010ppm	0.9	4	（固形分発生し、ポンプが閉塞した）
比較例	13	66		0	0.0001	1-ブタノール 0.1wt% 尿素 0.5 ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005	96.5	91.0	（加熱中に固着し、ポンプが閉塞した）
実施例	190	67		0	0.001	1-ブタノール 0.1wt% 尿素 1	97.5	95.0	（保存後、粉体のため移送できなかったが、別途、撹拌機付き撹拌槽を用意し、120℃、17.7wt%フェノール溶液とすれば移送可能であった。その際の収率は89mol%であった。）

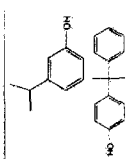
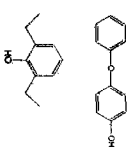
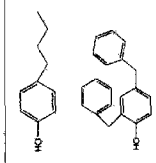
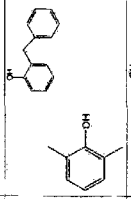
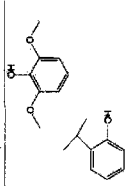
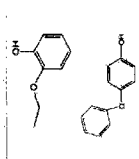
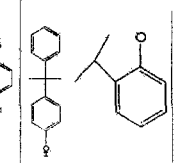
[表52]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量（wt%）	組成物中のその他成分と該成分の含有量（%）	保存後の組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比（mol%）	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）（貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率）
比較例	14	67		0	0.0001	1-ブタノール 0.1wt% 尿素 1	96.5	95.0	（保存後、粉体のため移送できなかった。別途、撹拌機付き撹拌槽を用意し、110℃、17.7wt% 1-ブタノール溶液としようとしたが、不溶物が多く、ポンプが閉塞した。）
実施例	191	21.5		8 68	0.01	ジブチルスズジラウレート 10ppm 炭酸エステルの合計 0.001	21.4	99.5	97.6
実施例	192	21.5		17 60	0.001	水 90ppm	21.2	98.6	96.4
実施例	193	21.5		27 50	0.01	Feイオン 20ppm Niイオン 30ppm ジブチルスズジラウレート 300ppm	18.5	86.0	84.3
実施例	194	19.5		18 60	0.005	ビウレット基を有する化合物含計 0.005 Alイオン 40ppm	19.2	98.5	88.4
実施例	195	19.5		29 50	0.01	尿素 0.001 Alイオン 40ppm	19.2	98.5	96.4
実施例	196	19.5		19 60	0.04	尿素 0.005 ジブチルスズジラウレート 590ppm	14.9	76.4	68.6

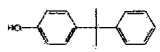
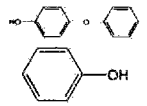
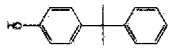
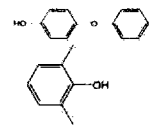
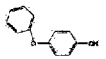
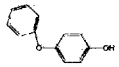
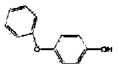
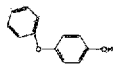
[表53]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量（wt%）	組成物中のその他成分と該成分の含有量（%）	保存後の組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比（mol%）	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）（貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率）
実施例	197	19.5		19 60	0.1	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 290ppm	17.2	88.2	83.8
実施例	198	19.5		19 60	0.5	末端ビウレット基含有化合物合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 60ppm	19.1	97.9	92.7
実施例	199	17.9		21 60	0.01	ウレイレン基含有化合物合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 30ppm 水 0.5wt%	17.7	98.9	88.9
実施例	200	17.9		20 60	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジブチルスズジラウレート 60ppm 水 0.5wt%	17.4	97.2	92.7
実施例	201	17.9		21 60	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005	17.9	99.0	98.0
実施例	202	17.9		20 60	0.1	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005	17.6	98.3	96.4
実施例	203	17.9		20 60	0.2	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 40ppm 水 0.5wt%	17.0	95.0	90.4

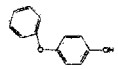
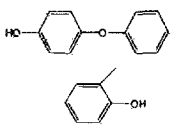
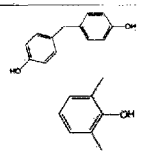
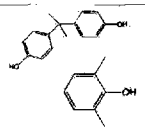
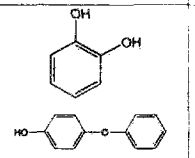
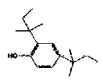
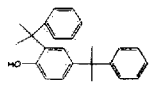
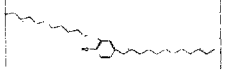
[表54]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量 (wt%)	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシル化合物含有量 (wt%)	組成物中のアンモニア含有量 (wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量 (%)	保存後の組成物中のウレイド基を有する化合物含有量 (wt%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比 (mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステルの収率 (mol%) (貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率)
実施例	204	17.9		20 60	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005	17.6	98.3	93.5
実施例	205	16.5		21 60	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005	18.2	98.2	88.6
実施例	206	18.5		21 60	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジブチルスズジラウレート 60ppm	16.1	97.6	87.8
実施例	207	13.9		68 16	0.2	尿素 0.001	13.6	97.8	96.4
実施例	208	16.1		60 11	0.4	ウレイレン基含有化合物の合計 0.015 末端ビウレット基含有化合物 0.015	15.7	97.5	90.0
実施例	209	17.7		11.5 68	0.3	尿素 0.001	17.2	97.2	87.9
実施例	210	13.4		70 15.5	0.1	尿素 0.001	12.8	95.5	94.1

[表55]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量（wt%）	組成物中のその他成分と該成分の含有量（%）	保存後の組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比（mol%）	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）（貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率）
実施例	211	12.6		71	0.01	キシレン 15wt% ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	12.1	96.0	94.1
実施例	212	15.1		73.5 10	0.01	尿素 0.01	14.2	94.0	91.7
実施例	213	17.1		76	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ブタノール 5wt%	16.4	95.9	94.1
実施例	214	17.1		71 10	0.02	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	16.9	98.8	97.2
実施例	215	7.4		91	0.02	尿素 0.001	7.1	99.0	98.0
実施例	216	27.0		72	0.02	尿素 0.001	13.2	96.4	94.1
実施例	217	28.5		70	0.02	尿素 0.001	27.3	95.8	75.0
実施例	218	44.3		54	0.001	尿素 0.001	42.5	95.9	25.0

[表56]

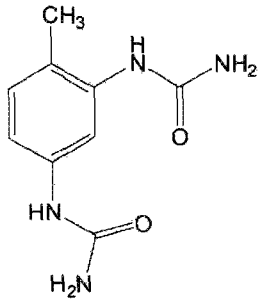
		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量（wt%）	組成物中のその他成分と該成分の含有量（%）	保存後の組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比（mol%）	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）（貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率）
実施例	219	34.7		64	0.001	尿素 0.001	33.3	96.0	38.0
実施例	220	20.6		66 10	0.05	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジトリルカーボネート 0.01	20.0	97.1	95.3
実施例	221	12.9		73 10	0.04	尿素 0.001 末端ビウレット基含有化合物 0.05 ジキシリルカーボネート 0.06 ジブチルスズジラウレート 650ppm	9.5	73.6	66.6
実施例	222	11.5		75 10	0.01	尿素 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.05 ジキシリルカーボネート 0.06	11.3	98.3	59.0
実施例	223	21.2		10 66	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	20.9	98.6	73.8
実施例	224	11.2		85	0.2	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 尿素 0.1	7.2	64.3	44.8
実施例	225	11.5		86	0.3	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 尿素 0.001	11.3	98.3	39.4
実施例	226	6.4		92	0.5	ウレイレン基含有化合物の合計 0.02 末端ビウレット基含有化合物 0.05 尿素 0.001	4.1	64.1	32.0

[0608] ［実施例２２７］

下記式（２０２）で示すウレイド基を有する化合物　１２．６ｗｔ％、芳香族ヒドロキシ組成物として４－（２－フェニルプロパン－２－イル）フェノール　８６ｗｔ％、アンモニア　０．０１ｗｔ％、尿素０．００１（該ウレイド基を有する化合物を構成する（または、“に含まれる”）ウレイド基の数に対する分子数の比を示す。即ち、該ウレイド基を有する化合物は分子内に２つのウレイド基を有するので、０．００１とは０．００２モル等量を示す。）を含む組成物を、１００ＬのＳＵＳ製貯蔵容器に容量の約１／２程度入れ、窒素置換して貯蔵し、日本国岡山県倉敷市児島地区の貯蔵環境で１０９５日間貯蔵した。組成物中には他に構造が不明確な成分も含まれている（例えば、ウレイレン基含有化合物、末端ビウレット結合含有化合物等である）。該貯蔵期間中、該容器は４０℃（概ね３０℃～５０℃でコントロールされる。）の温水循環ジャケットで保温した。貯蔵期間中、断水や停電、工場用役類の保全等の影響で、０℃程度まで温度低下したり、５０℃程度まで昇温されることは度々発生した。また、故障により、８０℃程度まで昇温することもあった。貯蔵後、該組成物を分析したところ、該ウレイド基を有する化合物は、組成物中に、貯蔵前と比較して９８．４ｍｏｌ％含まれていた。該貯蔵期間後、該組成物を１８０℃に昇温し、送液ポンプを用いて予熱器（該組成物を２３０℃に余熱する装置）を経由し、内径２．５インチ、理論段数４０段のシーブトレイ型蒸留塔の塔中段付近へ導入し（該蒸留塔の操作は、蒸留塔下部の液相温度１５０℃から３００℃の範囲で、圧力を常圧から減圧し、運転条件を確認しながら実施した。運転中の最低圧力は０．３ＫＰａ程度であった。）、該蒸留塔下部から該ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得た。該蒸留塔上部からは、該エステル化反応で副生するアンモニア、少量の芳香族ヒドロキシ組成物、および芳香族ヒドロキシ組成物よりも低沸点成分を含む成分を抜き出した（副生成分であって、構造は特定できないが、分子量１７８以下であってカルボニル基を有する化合物を含んでいた）。運

転開始から終了までの間、条件変動によって収率は変化するが、期間中最も高い成績は、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの収率として、貯蔵開始時のウレイド基を有する化合物に対して９６．４ｍｏｌ％であった。貯蔵時、および移送時共に閉塞もおこらず、蒸留塔内部にも固形物の生成は認められなかった。

[0609] [化74]



（２０２）

[0610] [実施例２２８～２６６、比較例１５～１７]

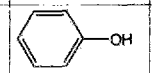
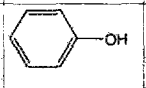
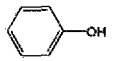
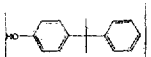
ウレイド基を有する化合物、芳香族ヒドロキシ組成物、アンモニア、および炭酸誘導体等の組成物構成比以外は、実施例２２７で示した式（２０２）で示すウレイド基を有する化合物として使用し、実施例２２７と同様の条件で貯蔵し、エステル化（ウレイド基を、芳香族ヒドロキシ化合物と反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る反応）反応し、蒸留した結果を表５７から表６２に示す。Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの収率は、該シーブトレイ型蒸留塔の塔下部の液相部を分析した値を示す。

表中、ＡｒＯＨは、該芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物を表す。組成物中の各組成の含有量は、ウレイド基を有する化合物、芳香族ヒドロキシ組成物、水およびアンモニアは、分析装置の有効数字以下を四捨五入した重量パーセント（ｗｔ％）で表し、金属成分はｐｐｍで表し、その他成分（炭酸誘導体など）は、該ウレイド基を有する化合物を構成する（または、“に含まれる”）ウレイド基の数に対する分子数の比を示す。（記載のない場合は、貯蔵時または移送時に閉塞や固形物生成等の現象は

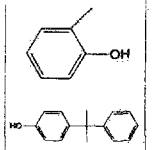
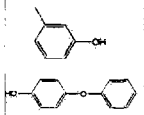
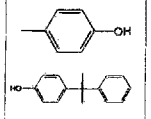
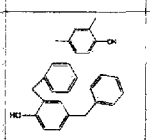
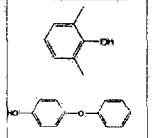
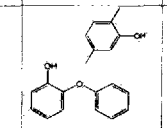
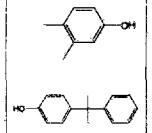
おこらなかった。）

[0611]

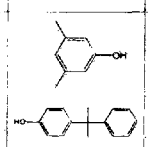
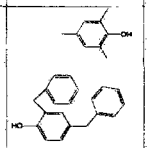
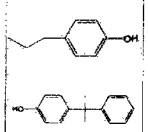
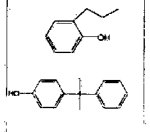
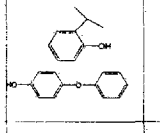
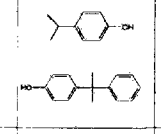
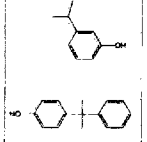
[表57]

	組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量（wt%）	組成物中のその他成分と該成分の含有量（%）	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比（mol%）	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）（貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率）
実施例 227	18.1		79	0.001	尿素 0.1	95.0	92.0
実施例 228	10.0		78	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジフェニル－4－メチル－1，3－フェニレンジカルバマート 10wt%	92.4	87.8
実施例 229	18.1		31	0.05	Feイオン 20ppm Niイオン 15ppm	98.6	93.7
			50				
比較例 15	20.0		0	0.0001	1-ブタノール 68wt% 尿素 1	3	（固形分発生し、ポンプが閉塞した）
比較例 16	32.0		0	0.001	1-ブタノール 67wt% ジブチルスズジラウレート 2010ppm	4	（固形分発生し、ポンプが閉塞した）
実施例 230	63		0	0.0001	1-ブタノール 0.1wt% 尿素 1.0	93.0	（保存後、粉体のため移送できなかったが、別途、撹拌機付き撹拌槽を用意し、120℃、17.7wt%フェノール溶液とすれば移送可能であった。その際の収率は93mol%であった。）
比較例 17	63		0	0.0001	1-ブタノール 0.1wt% 尿素 1.0	93.0	（保存後、粉体のため移送できなかった。別途、撹拌機付き撹拌槽を用意し、110℃、17.7wt% 1-ブタノール溶液としようとしたが、不溶物が多く、ポンプが閉塞した。）

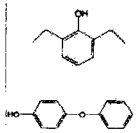
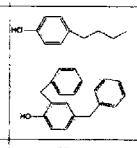
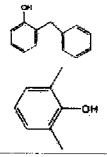
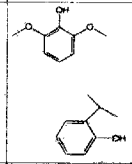
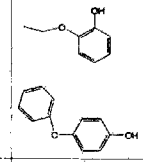
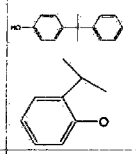
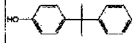
[表58]

	組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量（wt%）	組成物中のその他成分と該成分の含有量（%）	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比（mol%）	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）（貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率）
実施例 231	16.1		8 75	0.01	ジブチルスズジラウレート 10ppm 炭酸エステルの合計 0.001	99.6	97.6
実施例 232	16.1		18 65	0.001	水 90ppm	98.4	96.4
実施例 233	16.1		28 55	0.01	Feイオン 20ppm Niイオン 30ppm ジブチルスズジラウレート 300ppm	86.0	84.3
実施例 234	14.6		20 64	0.005	ビウレット基を有する化合物含計 0.005 Alイオン 40ppm	98.2	88.4
実施例 235	14.6		30 54	0.01	尿素 0.001 Alイオン 40ppm	98.4	96.4
実施例 236	14.6		20 64	0.04	尿素 0.005 ジブチルスズジラウレート 590ppm	76.2	68.6
実施例 237	14.6		20 63	0.1	ウレイレン基含有化合物の含計 0.005 ジブチルスズジラウレート 290ppm	88.2	83.8

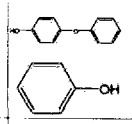
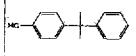
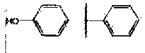
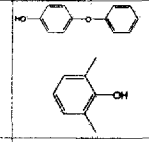
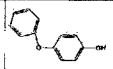
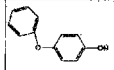
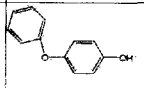
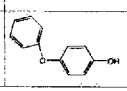
[表59]

	組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量（wt%）	組成物中のその他成分と該成分の含有量（%）	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比（mol%）	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）（貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率）
実施例 238	1.0		20 79	0.5		98.0	95.0
実施例 239	2.0		20 78	0.01		98.8	94.0
実施例 240	13.3		21.5 60	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジブチルスズジラウレート 60ppm 水 0.5wt%	97.6	92.7
実施例 241	2.0		20 78	0.01		99.0	99.0
実施例 242	13.3		21 64	0.1	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005	98.4	96.4
実施例 243	13.3		21 64	0.2	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 40ppm 水 0.5wt%	95.2	90.4
実施例 244	13.3		21 64	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.4	93.5

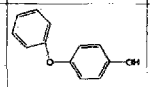
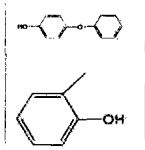
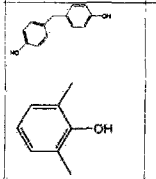
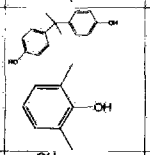
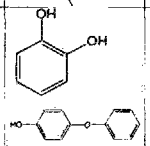
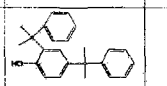
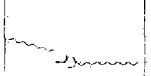
[表60]

	組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量（wt%）	組成物中のその他成分と該成分の含有量（%）	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比（mol%）	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）（貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率）
実施例 245	1.0		50 48.5	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.4	97.0
実施例 246	12.2		22 63	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジブチルスズジラウレート 60ppm	97.6	87.8
実施例 247	10.2		72 16	0.2	尿素 0.01	98.4	96.4
実施例 248	11.9		73 13	0.4	ウレイレン基含有化合物の合計 0.015 末端ビウレット基含有化合物 0.015	97.6	87.9
実施例 249	13.1		13 70	0.3	尿素 0.01	97.6	93.0
実施例 250	9.8		70 17	0.1	尿素 0.01	99.0	99.0
実施例 251	9.2		74	0.01	キシレン 15wt% ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	96.0	94.1

[表61]

	組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量(wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量(%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比(mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）(貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率)
実施例 252	11.1		72 15	0.01	尿素 0.01	93.6	91.7
実施例 253	12.6		81	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ブタノール 5wt%	96.0	94.1
実施例 254	12.6		86	0.01	尿素 0.001	98.4	96.4
実施例 255	12.6		71.5 14	0.02	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	99.2	97.2
実施例 256	5.3		93	0.02	尿素 0.05	99.0	98.0
実施例 257	19.5		80	0.02	尿素 0.05	96.0	94.1
実施例 258	21.8		76	0.02	尿素 0.05	96.0	75.0
実施例 259	35.9		62	0.001	尿素 0.05	96.0	25.0

[表62]

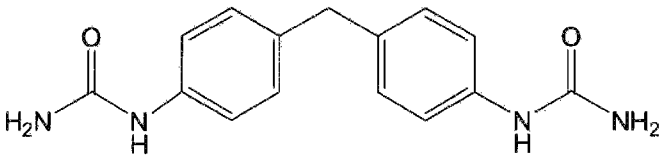
	組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量（wt%）	組成物中のその他成分と該成分の含有量（%）	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比（mol%）	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）（貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率）
実施例 260	27.2		70	0.001	尿素 0.05	96.0	38.0
実施例 261	15.4		68 13	0.05	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジトリルカーボネート 0.01	97.2	95.3
実施例 262	9.4		76 10	0.04	尿素 0.05 末端ビウレット基含有化合物 0.05 ジキシリルカーボネート 0.06 ジブチルスズジラウレート 650ppm	74.0	66.6
実施例 263	8.4		77 10	0.01	尿素 0.05 末端ビウレット基含有化合物 0.05 ジキシリルカーボネート 0.06	98.4	59.0
実施例 264	15.9		12 70	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.4	73.8
実施例 265	8.4		90	0.3	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 尿素 0.001	98.4	39.4
実施例 266	4.6		93	0.5	ウレイレン基含有化合物の合計 0.02 末端ビウレット基含有化合物 0.05 尿素 0.01	64.0	32.0

[0612] ［実施例２６７］

下記式（２０３）で示すウレイド基を有する化合物　１６．５ｗｔ％、芳香族ヒドロキシ組成物として４－（２－フェニルプロパン－２－イル）フェノール　８１ｗｔ％、アンモニア　０．０１ｗｔ％、尿素０．００１（該ウレイド基を有する化合物を構成する（または、“に含まれる”）ウレイド基の数に対する分子数の比を示す。即ち、該ウレイド基を有する化合物は分子内に２つのウレイド基を有するので、０．００１とは０．００２モル等量を示す。）を含む組成物を、１００ＬのＳＵＳ製貯蔵容器に容量の約１／２程度入れ、窒素置換して貯蔵し、日本国岡山県倉敷市児島地区の貯蔵環境で１０９５日間貯蔵した。組成物中には他に構造が不明確な成分も含まれている（例えば、ウレイレン基含有化合物、末端ビウレット結合含有化合物等である）。該貯蔵期間中、該容器は４０℃（概ね３０℃～５０℃でコントロールされる。）の温水循環ジャケットで保温した。貯蔵期間中、断水や停電、工場用役類の保全等の影響で、０℃程度まで温度低下したり、５０℃程度まで昇温されることは度々発生した。また、故障により、８０℃程度まで昇温することもあった。貯蔵後、該組成物を分析したところ、該ウレイド基を有する化合物は、組成物中に、貯蔵前と比較して９８．４ｍｏｌ％含まれていた。該貯蔵期間後、該組成物を１８０℃に昇温し、送液ポンプを用いて予熱器（該組成物を２３０℃に余熱する装置）を経由し、内径２．５インチ、理論段数４０段のシーブトレイ型蒸留塔の塔中段付近へ導入し（該蒸留塔の操作は、蒸留塔下部の液相温度１５０℃から３００℃の範囲で、圧力を常圧から減圧し、運転条件を確認しながら実施した。運転中の最低圧力は０．３ＫＰａ程度であった。）、該蒸留塔下部から該ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得た。該蒸留塔上部からは、該エステル化反応で副生するアンモニア、少量の芳香族ヒドロキシ組成物、および芳香族ヒドロキシ組成物よりも低沸点成分を含む成分を抜き出した（副生成分であって、構造は特定できないが、分子量１７８以下であってカルボニル基を有する化合物を含んでいた）。運

転開始から終了までの間、条件変動によって収率は変化するが、期間中最も高い成績は、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの収率として、貯蔵開始時のウレイド基を有する化合物に対して９６．４ｍｏｌ％であった。貯蔵時、および移送時共に閉塞もおこらず、蒸留塔内部にも固形物の生成は認められなかった。

[0613] [化75]



（２０３）

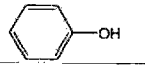
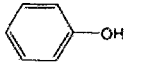
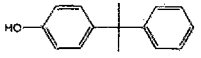
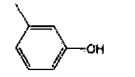
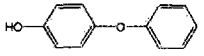
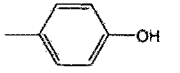
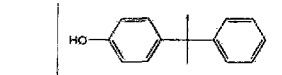
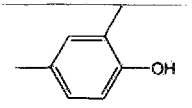
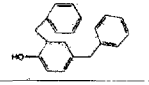
[0614] ［実施例２６８～３０４、比較例１８］

ウレイド基を有する化合物、芳香族ヒドロキシ組成物、アンモニア、および炭酸誘導体等の組成物構成比以外は、実施例２６７で示した式（２０３）で示すウレイド基を有する化合物として使用し、実施例２６７と同様の条件で貯蔵し、エステル化（ウレイド基を、芳香族ヒドロキシ化合物と反応させて、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る反応）反応し、蒸留した結果を表６３から表６７に示す。Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの収率は、該シーブトレイ型蒸留塔の塔下部の液相部を分析した値を示す。

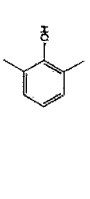
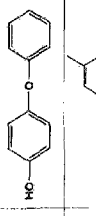
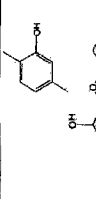
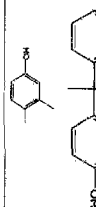
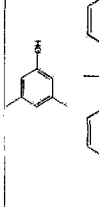
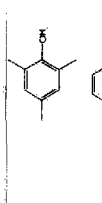
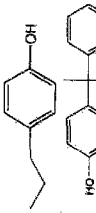
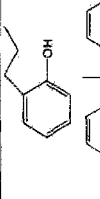
表中、ＡｒＯＨは、該芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物を表す。組成物中の各組成の含有量は、ウレイド基を有する化合物、芳香族ヒドロキシ組成物、水およびアンモニアは、分析装置の有効数字以下を四捨五入した重量パーセント（ｗｔ％）で表し、金属成分はｐｐｍで表し、その他成分（炭酸誘導体など）は、該ウレイド基を有する化合物を構成する（または、“に含まれる”）ウレイド基の数に対する分子数の比を示す。（記載のない場合は、貯蔵時または移送時に閉塞や固形物生成等の現象はおこらなかった。）

[0615]

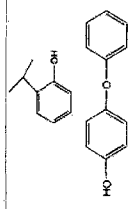
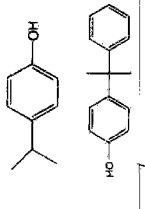
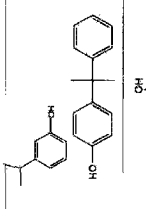
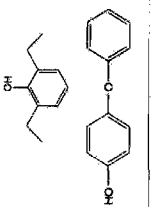
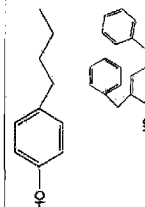
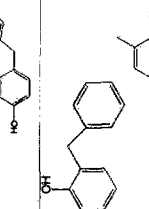
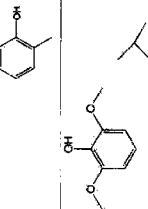
[表63]

	組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量 （wt%）	組成物中のアンモニア含有量（wt%）	組成物中のその他成分と該成分の含有量（%）	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比（mol%）	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）（貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率）
実施例 268	23.2		75	0.001	尿素 0.1	95.0	92.0
実施例 269	23.2	 	30 45	0.05	Feイオン 20ppm Niイオン 15ppm	98.6	93.7
比較例 18	20.0		0	0.0001	1-ブタノール 79wt%	3	（固形分発生し、ポンプが閉塞した）
実施例 270	98		0	0.001	1-ブタノール 0.1wt%	95.0	（保存後、粉体のため移送できなかったが、別途、撹拌機付き撹拌槽を用意し、120℃、10wt%フェノール溶液とすれば移送可能であった。その際の収率は93mol%であった。）
実施例 271	20.8	 	15 62	0.001	水 90ppm	98.4	96.4
実施例 272	20.8	 	22 55	0.01	Feイオン 20ppm Niイオン 30ppm ジブチルスズジラウレート 300ppm	86.0	84.3
実施例 273	18.9	 	19 60	0.005	ビウレット基を有する化合物合計 0.005 Alイオン 40ppm	98.2	88.4

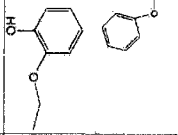
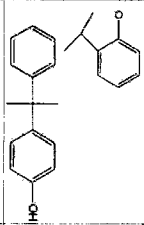
[表64]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量 (wt%)	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量 (wt%)	組成物中のアンモニア含有量 (wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量(%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比 (mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率 (mol%)（貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率）
実施例	274	18.9	 	25 54	0.01	尿素 0.001 Alイオン 40ppm	98.4	98.4
実施例	275	18.9		18 60	0.04	尿素 0.005 ジブチルスズジラウレート 590ppm	78.2	68.6
実施例	276	18.9		18 60	0.1	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 2 90ppm	88.2	83.8
実施例	277	18.9		18 61	0.5	末端ビウレット基含有化合物合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 60ppm	97.6	92.7
実施例	278	17.3		20 60	0.01	ウレイレン基含有化合物合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 3 0ppm 水 0.5wt%	98.8	88.9
実施例	279	17.3		21 60	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジブチルスズジラウレート 60ppm 水 0.5wt%	97.8	92.7
実施例	280	3.0		20 76.5	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005	99.0	98.0

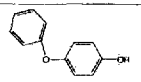
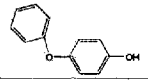
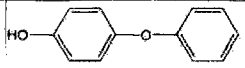
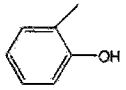
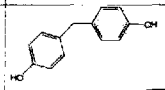
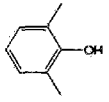
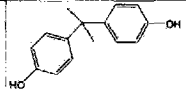
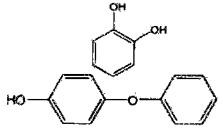
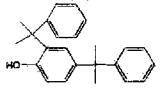
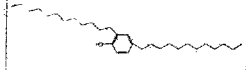
[表65]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量（wt%）	組成物中のその他成分と該成分の含有量（%）	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比（mol%）	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）（貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率）
実施例	281	5.0		30 64.5	0.1	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005	99.0	99.0
実施例	282	17.3		18 62	0.2	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 ジブチルスズジラウレート 4 0ppm 水 0.5wt%	95.2	90.4
実施例	283	17.3		18 62	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 未端ビウレット基含有化合物 0.005	98.4	93.5
実施例	284	15.9		20 61	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 未端ビウレット基含有化合物 0.005	98.4	88.6
実施例	285	15.9		18 63	0.001	ウレイレン基含有化合物の合計 0.005 未端ビウレット基含有化合物 0.005 ジブチルスズジラウレート 60ppm	97.6	87.8
実施例	286	13.4		68 18	0.2	尿素 0.01	98.4	96.4
実施例	287	15.6		70 12	0.4	ウレイレン基含有化合物の合計 0.015 未端ビウレット基含有化合物 0.015	97.6	87.9

[表66]

		組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量（wt%）	組成物中のその他成分と核成分の含有量（%）	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比（mol%）	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率（mol%）（貯蔵前のウレイド基を有するモル収率）
実施例	288	17.1		10 70	0.3	尿素 0.01	97.6	87.9
実施例	289	12.9		70 15	0.1	尿素 0.01	96.0	94.1
実施例	290	12.1		71	0.01	キシレン 15wt% ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 未端ビウレット基含有化合物 0.005	96.0	94.1
実施例	291	14.6		68 15	0.01	尿素 0.01	93.6	91.7
実施例	292	16.5		76	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 未端ビウレット基含有化合物 0.005 ブタノール 5wt%	96.0	94.1
実施例	293	16.5		68 12	0.02	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 未端ビウレット基含有化合物 0.005	99.2	97.2
実施例	294	7.1		90	0.02	尿素 0.05	99.0	98.0
実施例	295	25.0		73	0.02	尿素 0.05	96.0	94.1
実施例	296	27.6		70	0.02	尿素 0.05	96.0	75.0

[表67]

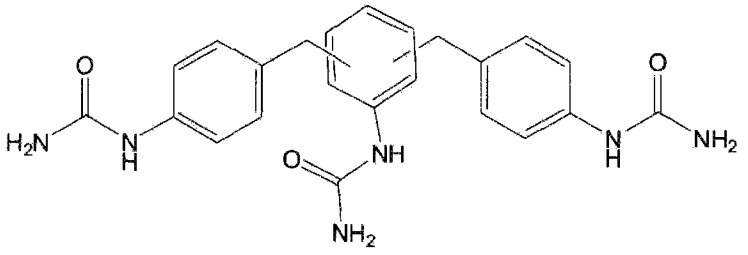
	組成物中のウレイド基を有する化合物含有量（wt%）	ArOH	組成物中の芳香族ヒドロキシ化合物含有量（wt%）	組成物中のアンモニア含有量(wt%)	組成物中のその他成分と該成分の含有量(%)	貯蔵前に対する貯蔵後のウレイド基を有する化合物比(mol%)	N－置換カルバミン酸－O－Arエステル収率(mol%)（貯蔵前のウレイド基を有する化合物に対するモル収率）
実施例 297	43.3		52	0.001	尿素 0.05	96.0	25.0
実施例 298	33.7		62	0.001	尿素 0.05	96.0	38.0
実施例 299	19.9	 	63 11	0.05	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 ジトリルカーボネート 0.01	97.2	95.3
実施例 300	12.4	 	74 10	0.04	尿素 0.05 末端ビウレット基含有化合物 0.05 ジキシリルカーボネート 0.06 ジブチルスズジラウレート 650ppm	74.0	66.6
実施例 301	11.1	 	72 10	0.01	尿素 0.05 末端ビウレット基含有化合物 0.05 ジキシリルカーボネート 0.06	98.4	59.0
実施例 302	20.5		10 65	0.01	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005	98.4	73.8
実施例 303	11.1		85	0.3	ウレイレン基含有化合物の合計 0.002 末端ビウレット基含有化合物 0.005 尿素 0.001	98.4	39.4
実施例 304	6.2		88	0.5	ウレイレン基含有化合物の合計 0.02 末端ビウレット基含有化合物 0.05 尿素 0.01	64.0	32.0

[0616] ［実施例３０５］

下記式（２０４）で示すウレイド基を有する化合物（メチレン基での架橋位置は混在しており、また平均構造として、下式で示したような３量体構造であった）　１６．５ｗｔ％、芳香族ヒドロキシ組成物として４－（２－フェニルプロパン－２－イル）フェノール　８１ｗｔ％、アンモニア　０．０１ｗｔ％、尿素０．００１（該ウレイド基を有する化合物を構成する（または、“に含まれる”）ウレイド基の数に対する分子数の比を示す。即ち、該ウレイド基を有する化合物は分子内に２つのウレイド基を有するので、０．００１とは０．００３モル等量を示す。）を含む組成物を、１００ＬのＳＵＳ製貯蔵容器に容量の約１／２程度入れ、窒素置換して貯蔵し、日本国岡山県倉敷市児島地区の貯蔵環境で１０９５日間貯蔵した。組成物中には他に構造が不明確な成分も含まれている（例えば、ウレイレン基含有化合物、末端ビウレット結合含有化合物等である）。該貯蔵期間中、該容器は４０℃（概ね３０℃～５０℃でコントロールされる。）の温水循環ジャケットで保温した。貯蔵期間中、断水や停電、工場用役類の保全等の影響で、０℃程度まで温度低下したり、５０℃程度まで昇温されることは度々発生した。また、故障により、８０℃程度まで昇温することもあった。貯蔵後、該組成物を分析したところ、該ウレイド基を有する化合物は、組成物中に、貯蔵前と比較して９８．４ｍｏｌ％含まれていた。該貯蔵期間後、該組成物を１８０℃に昇温し、送液ポンプを用いて予熱器（該組成物を２３０℃に余熱する装置）を経由し、内径２．５インチ、理論段数４０段のシーブトレイ型蒸留塔の塔中段付近へ導入し（該蒸留塔の操作は、蒸留塔下部の液相温度１５０℃から３００℃の範囲で、圧力を常圧から減圧し、運転条件を確認しながら実施した。運転中の最低圧力は０．３ＫＰａ程度であった。）、該蒸留塔下部から該ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得た。該蒸留塔上部からは、該エステル化反応で副生するアンモニア、少量の芳香族ヒドロキシ組成物、および芳香族ヒドロキシ組成物よりも低沸点成分を含む成分を抜き出した（副生成分で

あって、構造は特定できないが、分子量１７８以下であってカルボニル基を有する化合物を含んでいた）。運転開始から終了までの間、条件変動によって収率は変化するが、期間中最も高い成績は、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの収率として、貯蔵開始時のウレイド基を有する化合物に対して９６．４ｍｏｌ％であった。貯蔵時、および移送時共に閉塞もおこらず、蒸留塔内部にも固形物の生成は認められなかった。

[0617] [化76]



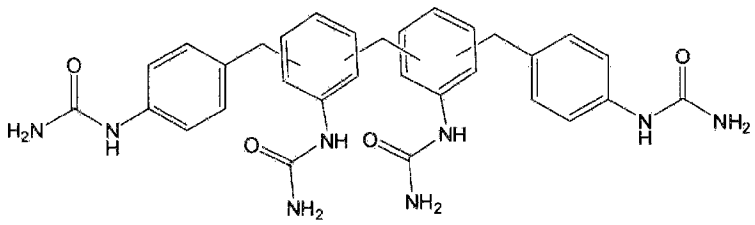
（２０４）

[0618] ［実施例３０６］

下記式（２０５）で示すウレイド基を有する化合物（メチレン基での架橋位置は混在しており、また平均構造として、下式で示したような３量体構造であった）　１２．５ｗｔ％、芳香族ヒドロキシ組成物としてクレゾール（異性体混合物）　８５ｗｔ％、アンモニア　０．０１ｗｔ％、尿素０．００１（該ウレイド基を有する化合物を構成する（または、“に含まれる”）ウレイド基の数に対する分子数の比を示す。即ち、該ウレイド基を有する化合物は分子内に２つのウレイド基を有するので、０．００１とは０．００４モル等量を示す。）を含む組成物を、１００ＬのＳＵＳ製貯蔵容器に容量の約１／２程度入れ、窒素置換して貯蔵し、日本国岡山県倉敷市児島地区の貯蔵環境で１０９５日間貯蔵した。組成物中には他に構造が不明確な成分も含まれている（例えば、ウレイレン基含有化合物、末端ビウレット結合含有化合物等である）。該貯蔵期間中、該容器は４０℃（概ね３０℃～５０℃でコントロールされる。）の温水循環ジャケットで保温した。貯蔵期間中、断水や停電、工場用役類の保全等の影響で、０℃程度まで温度低下したり、５０℃程

度まで昇温されることは度々発生した。また、故障により、８０℃程度まで昇温することもあった。貯蔵後、該組成物を分析したところ、該ウレイド基を有する化合物は、組成物中に、貯蔵前と比較して９７ｍｏｌ％含まれていた。該貯蔵期間後、該組成物を１８０℃に昇温し、送液ポンプを用いて予熱器（該組成物を２３０℃に余熱する装置）を経由し、内径２．５インチ、理論段数４０段のシーブトレイ型蒸留塔の塔中段付近へ導入し（該蒸留塔の操作は、蒸留塔下部の液相温度１５０℃から３００℃の範囲で、圧力を常圧から減圧し、運転条件を確認しながら実施した。運転中の最低圧力は０．３ＫＰａ程度であった。）、該蒸留塔下部から該ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物に由来するＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得た。該蒸留塔上部からは、該エステル化反応で副生するアンモニア、少量の芳香族ヒドロキシ組成物、および芳香族ヒドロキシ組成物よりも低沸点成分を含む成分を抜き出した（副生成分であって、構造は特定できないが、分子量１７８以下であってカルボニル基を有する化合物を含んでいた）。運転開始から終了までの間、条件変動によって収率は変化するが、期間中最も高い成績は、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの収率として、貯蔵開始時のウレイド基を有する化合物に対して９３ｍｏｌ％であった。貯蔵時、および移送時共に閉塞もおこらず、蒸留塔内部にも固形物の生成は認められなかった。

[0619] [化77]



（２０５）

[0620] 本出願は、２００９年８月２１日に日本特許庁へ出願された、日本特許出願（特願２００９－１９２２５０および特願２００９－１９２２６８）に基づ

くものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0621] 本実施の形態のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造方法は、ウレイド基を有する化合物と芳香族ヒドロキシ組成物とから製造することによって、副反応を抑制し、また反応で過剰に使用した尿素等を効率的に回収し再利用することで、尿素および有機第１アミンの使用量を損なうことなくＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを製造することができる。また、種々の副生成物を抑制し、芳香族ヒドロキシ組成物によって、該種々の副生成物を溶解させて系外へ除去できることから、長時間に亘る運転をも可能とする。さらに、ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物は、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルの製造用原料として好適に使用することができるそして、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルからは好適にイソシアネートを製図することができる。したがって、本発明は、産業上極めて重要である。

符号の説明

[0622] （図１３）

１００，１０１，１０２，１０４，１０９，１１０：貯槽、１０３：攪拌槽、１０６，１１１：凝縮器、１０７：リボイラー、１０８，１１２：気液分離器、１０，１１，１２，１３，１４，１５，１６，１７，１８，１９：ライン

（図１４）

２００，２０１，２０２，２０４，２０８，２０９，２１３，２１６：貯槽、２０３：攪拌槽、２０６，２１１：凝縮器、２０７，２１２：気液分離器、２１４，２１５：リボイラー、２０，２１，２２，２３，２４，２５，２６，２７，２８，２９，３０，３１：ライン

（図１５）

１１０，４００，４０１，４０２，４０４，４０７：貯槽、４０８：攪拌槽、４０５：凝縮器、４０６：気液分離器、４０，４１，４２，４３，４４

，４５，４６：ライン

（図１６）

５０１，５０４，５０５：貯槽、５０２：充填塔、５０３：凝縮器、５０７：気液分離器、５０６：リボイラー、５１，５２，５３，５４：ライン

（図１７）

６０１，６０３，６０８，６１２，６１４：貯槽、６０２：薄膜蒸留装置、６０４、６０９：充填塔、６－５，６１０：凝縮器、６０６，６１１：気液分離器、６０７，６１３：リボイラー、６０，６１，６２，６３，６４，６５，６６，６７，６８，６９，７０，７１：ライン

（図１８）

１００１，１００３，１００８，１０１３，１０１８，１０１９：貯槽、１００２：薄膜蒸留装置、１００４，１００９，１０１４：充填塔、１００５，１０１０，１０１５：凝縮器、１００７，１０１２，１０１７：リボイラー、１００６，１０１１，１０１６：気液分離器、Ａ１，Ａ２，Ａ３，Ａ４，Ａ５，Ａ６，Ａ７，Ａ８，Ａ９，Ａ１０，Ａ１１，Ａ１２，Ａ１３，Ａ１４，Ａ１５：ライン

（図１９）

１１００，１１０１，１１０２，１１０５：貯槽、１１０３：攪拌槽、１１０４：加圧ろ過装置、Ｂ０，Ｂ１，Ｂ２，Ｂ３：ライン

（図２０）

１２０１，１２０５，１２０７：貯槽、１２０２：充填塔、１２０３：凝縮器、１２０４：気液分離器、１２０６：リボイラー、Ｃ１，Ｃ２，Ｃ３，Ｃ４：ライン

（図２１）

１３００，１３０１，１３０５，１３０７：貯槽、１３０２：充填塔、１３０３：凝縮器、１３０４：気液分離器、Ｄ１，Ｄ２，Ｄ３，Ｄ４，Ｄ５，Ｄ６：ライン

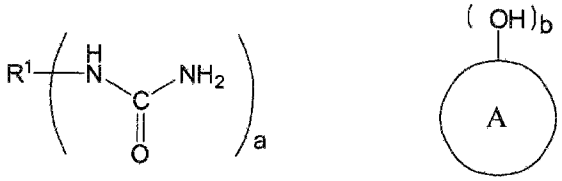
（図２２）

１４０１：尿素合成管、１４０２：高圧分解器、１４０３：凝縮器、Ｅ１，Ｅ２，Ｅ３，Ｅ４，Ｅ５，Ｅ６，Ｅ７，Ｅ８：ライン

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるウレイド基を有する化合物と、少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロキシ組成物とから、エステル化反応または、エステル化反応およびエステル交換反応させる工程を含む、該ウレイド基を有する化合物と該芳香族ヒドロキシ組成物に由来する少なくとも１つのＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステル（ここで、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルとは、カルバミン酸基（－ＮＨＣＯＯ－）の酸素原子が芳香環に結合したＮ－置換カルバミン酸エステルをいう。）の製造方法。

[化1]



（１） （２）

（式中；

Ｒ[1]は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ａ個のウレイド基に置換された有機基を表し、ａは１～１０の整数であり、

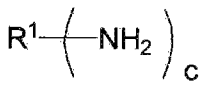
環Ａは、芳香族性を保つ任意の位置にｂ個のヒドロキシ基で置換された芳香族基を含有する、６～５０の範囲の整数個で構成される炭素原子を含む有機基を表し、単環でも複数環でも複素環であっても、他の置換基によって置換されていてもよく、ｂは１～６の整数である。）

[請求項2] 該ウレイド基を有する化合物が，下記工程Ａを含む工程で得られるウレイド基を有する化合物である請求項１記載の製造方法

工程（Ａ）：下記式（３）で表される有機第１アミンと尿素とを液相

でウレイド化反応させて、該ウレイド化反応で副生するアンモニアを遊離させる、または気相部へ抜き出して、該有機第1アミンと尿素に由来する少なくとも１種のウレイド基を有する化合物を得る工程。

[化2]



（３）

（式中；

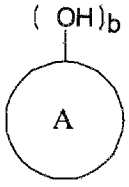
Ｒ[1]は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ｃ個のＮＨ$_2$基に置換された有機基を表し、ｃは１～１０の整数である。）

[請求項3] 該有機第1アミンが、有機第1モノアミンまたは有機第1ジアミンである請求項２記載の製造方法。

[請求項4] 該工程（Ａ）を、水および／またはアルコールおよび／または少なくとも１種の芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロキシ組成物の存在下でおこなう請求項２記載の製造方法。

[請求項5] 該工程（Ａ）を、少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロキシ組成物の存在下でおこなう請求項２記載の製造方法。

[化3]



（２）

（式中；

環Ａは、芳香族性を保つ任意の位置にｂ個のヒドロキシ基で置換された芳香族基を含有する、６～５０の範囲の整数個で構成される炭素原子を含む有機基を表し、単環でも複数環でも複素環であっても、他の置換基によって置換されていてもよく、ｂは１～６の整数である。）

[請求項6] 該工程（Ａ）を、下記式（４）で表されるアルコールの存在下でおこなう請求項２記載の製造方法。

[化4]

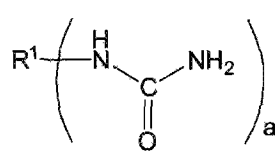
$$R^2OH \quad (4)$$

（式中；

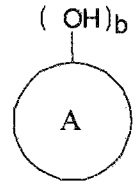
R^2基は、１から１４の範囲の整数の炭素原子を含む、脂肪族基または芳香族基が結合した脂肪族基を表し、式（４）で表されるアルコールのＯＨ基は芳香族環に結合していないＯＨ基である。）

[請求項7] ウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物であって、該組成物中の下記式（１）で表されるウレイド基を有する化合物に含まれるウレイド基の数に対して、少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロキシ組成物中の該芳香族ヒドロキシ化合物の分子数が、１以上１００以下の整数である移送用および貯蔵用組成物。

[化5]



(1)



(2)

（式中；

R^1は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であっ

て、ａ個のウレイド基に置換された有機基を表し、ａは１～１０の整数であり、

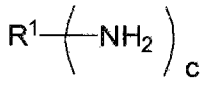
環Ａは、芳香族性を保つ任意の位置にｂ個のヒドロキシ基で置換された芳香族基を含有する、６～５０の範囲の整数個で構成される炭素原子を含む有機基を表し、単環でも複数環でも複素環であっても、他の置換基によって置換されていてもよく、ｂは１～６の整数である。）

[請求項8] 下記工程（Ａ）および工程（Ｂ）を含む請求項１記載の製造方法：

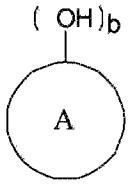
工程（Ａ）：下記式（３）で表される有機第１アミンと尿素とを液相でウレイド化反応させて、該ウレイド化反応で副生するアンモニアを遊離させる、または気相部へ抜き出して、該有機第1アミンと該尿素に由来する少なくとも１種のウレイド基を有する化合物を得る工程；

工程（Ｂ）：該少なくとも１種のウレイド基を有する化合物と、該少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロキシ組成物とを液相で反応させて、副生するアンモニアを気相部へ抜き出して、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る工程：

[化6]



（３）



（２）

（式中；

Ｒ[1]は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ｃ個のＮＨ$_2$基に置換された有機基を表し、ｃは１～１０の整数であり、

環Ａは、芳香族性を保つ任意の位置にｂ個のヒドロキシ基で置換され

た芳香族基を含有する、６～５０の範囲の整数個で構成される炭素原子を含む有機基を表し、単環でも複数環でも複素環であっても、他の置換基によって置換されていてもよく、ｂは１～６の整数である。）。

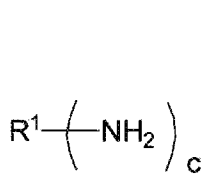
[請求項9] 下記工程（Ａ）、工程（Ｒ）および工程（Ｐ）を含む請求項１記載の製造方法：

工程（Ａ）：下記式（３）で表される有機第１アミンと尿素とを液相でウレイド化反応させて、該ウレイド化反応で副生するアンモニアを遊離させる、または気相部へ抜き出して、該有機第1アミンと該尿素に由来する少なくとも１種のウレイド基を有する化合物を得る工程；

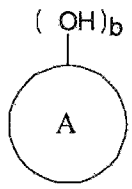
工程（Ｒ）：該少なくとも１種のウレイド基を有する化合物と、下記式（４）で表されるアルコールとを液相で反応させて、副生するアンモニアを気相部へ抜き出して、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルを得る工程（ここで、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルとは、カルバミン酸基（－ＮＨＣＯＯ－）の酸素原子が、アルコールに由来するＲ^{2}基に結合したＮ－置換カルバミン酸エステルを表す。）；

工程（Ｐ）：該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ^{2}エステルと該少なくとも１種の下記式（２）で表される芳香族ヒドロキシ化合物を含有する芳香族ヒドロキシ組成物とを液相で反応させて、副生するアルコールを気相部へ抜き出して、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを得る工程：

[化7]



（3）



（2）

R^2OH （4）

（式中；

R^1は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ｃ個のＮＨ$_2$基に置換された有機基を表し、ｃは１～１０の整数であり、

環Ａは、芳香族性を保つ任意の位置にｂ個のヒドロキシ基で置換された芳香族基を含有する、６～５０の範囲の整数個で構成される炭素原子を含む有機基を表し、単環でも複数環でも複素環であっても、他の置換基によって置換されていてもよく、ｂは１～６の整数であり、

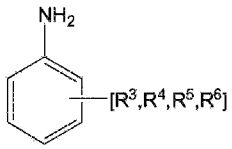
R^2基は、１から１４の範囲の整数の炭素原子を含む、脂肪族基または芳香族基が結合した脂肪族基を表し、式（４）で表されるアルコールのＯＨ基は芳香族環に結合していないＯＨ基である。）。

[請求項10] 該有機第１アミンが、下記式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンであり、該工程（Ｂ）の後、または該工程（Ｒ）の後、または該工程（Ｐ）の後に、下記工程（Ｃ）を実施し、該工程（Ｂ）、該工程（Ｒ）、または該工程（Ｐ）で得られたＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルから、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルが該メチレン基（－ＣＨ$_2$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール）エステルを得る請求項８または９記載の製造方法。

工程（Ｃ）：該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（R^2またはアリール

）エステルと、ホルムアルデヒドまたはメチレン化架橋剤とを反応させて、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ[2]またはアリール）エステルに含まれる芳香族有機モノ第１アミンに由来する芳香族基をメチレン基（－ＣＨ$_2$－）で架橋し、少なくとも２分子の該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ[2]またはアリール）エステルが該メチレン基（－ＣＨ$_2$－）で架橋した、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ[2]またはアリール）エステルを得る工程。（ここで、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－（Ｒ[2]またはアリール）エステルとは、Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－Ｒ[2]エステルまたはＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを表す。）

[化8]



（５）

（式中；

式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンのＮＨ$_2$基のオルト位および／またはパラ位の少なくとも１箇所は非置換であり、Ｒ[3]からＲ[6]基はそれぞれ環の芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、Ｒ[3]からＲ[6]基は各々独立に芳香環を置換してもよいし、また、Ｒ[3]からＲ[6]基基同士が結合して芳香環とともに環を形成してもよく、Ｒ[3]からＲ[6]基は、水素原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基からなる群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基であり、Ｒ[3]からＲ[6]基の炭素数は０から７の範囲の整数個であり、式（５）で表される芳香族有機モノ第１アミンを構成する合計炭素数は６から１３の整数個で構成される。）

[請求項11] 該工程（Ｂ）または該工程（Ｐ）の前に、および／または該工程（

Ｂ）または該工程（Ｐ）と同時に、下記工程（Ｄ）をおこなって、尿素を回収する工程を含む請求項８または９記載の製造方法：

工程（Ｄ）：尿素を蒸留または昇華によって除去する工程。

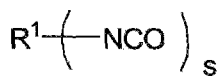
[請求項12] 該回収した尿素を、該工程（Ａ）へリサイクルする工程（Ｅ）を含む請求項８または９記載の製造方法。

工程（Ｅ）：工程（Ｄ）で回収した尿素を、工程（Ａ）へリサイクルする工程。

[請求項13] 該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを下記工程（Ｆ）で熱分解して、該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルに由来する、下記式（６）で表されるイソシアネートと芳香族ヒドロキシ組成物を得る工程を含む請求項１記載の製造方法。

工程（Ｆ）：該Ｎ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルをイソシアネートと芳香族ヒドロキシ組成物を得る工程。

[化9]



（６）

（式中；

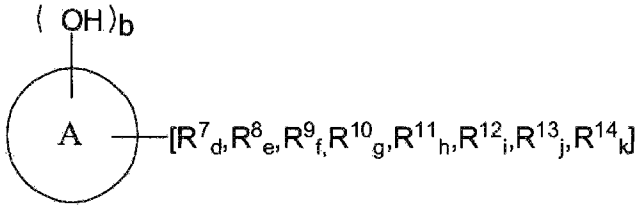
Ｒ[1]は、１から８５の範囲で整数個の炭素原子を含む有機基であって、ｓ個のＮＣＯ基に置換された有機基を表し、ｓは１～１０の整数である。）

[請求項14] 該工程（Ｆ）で得られた芳香族ヒドロキシ組成物をイソシアネートと分離して、該工程（Ａ）および／または該工程（Ｂ）、または該工程（Ａ）および／または該工程（Ｒ）および／または該工程（Ｐ）へリサイクルする工程を含む請求項８または９記載の製造方法。

[請求項15] 該芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物が、少なくとも１種の下記式（７）で表される芳香族ヒドロキシ化合物であ

る請求項１、８および９のうち何れか一項記載の製造方法：

[化10]



（７）

（式中；

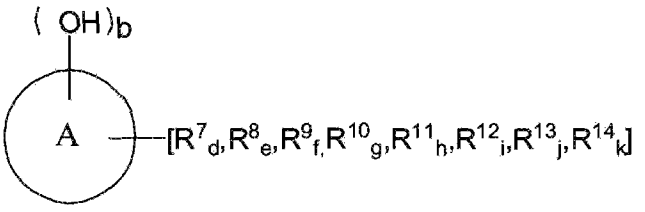
環Ａは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環から選ばれる芳香族環であり、ＯＨ基、Ｒ^{7}からＲ^{14}基はそれぞれ環Ａの芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、Ｒ^{7}からＲ^{14}基は各々独立に環Ａを置換してもよいし、Ｒ^{7}からＲ^{14}基基同士が結合して環Ａに結合して芳香環とともに環を形成してもよく、Ｒ^{7}からＲ^{14}基は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基、アラルキル基、エーテル基（置換および／または無置換の、アルキルエーテルおよび／またはアリールエーテルおよび／またはアラルキルエーテル）からなる群から選ばれる基、および／または１種以上の該群から選ばれる基が結合した基、および／または１種以上の該群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基であり、環ＡとＲ^{7}からＲ^{14}は、合計炭素数が６から５０の範囲の整数個で構成され、

ｂは１から６の整数を表し、ｄ，ｅ，ｆ，ｇ，ｈ，ｉ，ｊ，ｋは０から５の整数を表し、ｄ＋ｅ＋ｆ＋ｇ＋ｈ＋ｉ＋ｊ＋ｋの値は、環Ａがベンゼン環の場合；６－ｂの整数であり、環Ａがナフタレン環の場合；８－ｂの整数であり、環Ａがアントラセン環の場合；１０－ｂの整数を表し、上記したようにＲ^{7}からＲ^{14}から選ばれる基が、炭素－炭

素結合および／またはエーテル結合して環Ａに環状に結合してもよい。）。

[請求項16] 該芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物が、少なくとも１種の下記式（７）で表される芳香族ヒドロキシ化合物である請求項７記載のウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物：

[化11]



（７）

（式中；

環Ａは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環から選ばれる芳香族環であり、ＯＨ基、Ｒ^{7}からＲ^{14}基はそれぞれ環Ａの芳香族性を保つ任意の位置に置換する基を示し、Ｒ^{7}からＲ^{14}基は各々独立に環Ａを置換してもよいし、Ｒ^{7}からＲ^{14}基基同士が結合して環Ａに結合して芳香環とともに環を形成してもよく、Ｒ^{7}からＲ^{14}基は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基を有するアリール基、アラルキル基、エーテル基（置換および／または無置換の、アルキルエーテルおよび／またはアリールエーテルおよび／またはアラルキルエーテル）からなる群から選ばれる基、および／または１種以上の該群から選ばれる基が結合した基、および／または１種以上の該群から選ばれる基が飽和脂肪族結合および／またはエーテル結合で結合された基で構成される基から選ばれる基であり、環ＡとＲ^{7}からＲ^{14}は、合計炭素数が６から５０の範囲の整数個で構成され、

ｂは１から６の整数を表し、ｄ，ｅ，ｆ，ｇ，ｈ，ｉ，ｊ，ｋは０から５の整数を表し、ｄ＋ｅ＋ｆ＋ｇ＋ｈ＋ｉ＋ｊ＋ｋの値は、環Ａがベンゼン環の場合；６－ｂの整数であり、環Ａがナフタレン環の場合；８－ｂの整数であり、環Ａがアントラセン環の場合；１０－ｂの整数を表し、上記したようにR^7からR^{14}から選ばれる基が、炭素－炭素結合および／またはエーテル結合して環Ａに環状に結合してもよい。）。

[請求項17] 該芳香族ヒドロキシ組成物を構成する芳香族ヒドロキシ化合物の標準沸点が、該有機第１アミンのアミノ基（第１アミノ基）が全てイソシアネート基に変換された構造を有するイソシアネートの標準沸点と、１０℃以上異なる芳香族ヒドロキシ化合物である請求項２、８および９のうち何れか一項記載の製造方法。

[請求項18] 該芳香族ヒドロキシ組成物に含まれる芳香族ヒドロキシ化合物が、１価および／または２価（即ち、ｂが１および／または２である）の芳香族ヒドロキシ化合物である請求項１、８および９のうち何れか一項記載の製造方法。

[請求項19] 該芳香族ヒドロキシ組成物に含まれる芳香族ヒドロキシ化合物が、１価および／または２価（即ち、ｂが１および／または２である）の芳香族ヒドロキシ化合物である請求項７記載のウレイド基を有する化合物の移送用および貯蔵用組成物。

[請求項20] 該工程（Ｆ）で熱分解しなかった未反応のＮ－置換カルバミン酸－Ｏ－アリールエステルを、該工程（Ａ）および／または該工程（Ｂ）および／または該工程（Ｒ）および／または該工程（Ｐ）および／または該工程（Ｆ）へリサイクルすることを含む請求項１８記載の製造方法。

[請求項21] 該工程（Ａ）および／または該工程（Ｂ）および／または該工程（Ｒ）で副生するアンモニアを回収して、二酸化炭素と反応させて尿素を再生し、該工程（Ａ）へリサイクルする工程（Ｇ）をさらに含む請

求項８または９記載の製造方法：

工程（Ｇ）：副生するアンモニアを回収して、二酸化炭素と反応させて尿素を再生し、工程（Ａ）へリサイクルする工程。