

明 細 書

発明の名称：ポリカーボネートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、安全かつ効率的にポリカーボネートを製造するための方法に関するものである。

背景技術

[0002] カーボネート誘導体のうち炭酸とビスフェノール化合物との縮合体であるポリカーボネートは、透明性や耐衝撃性に優れるエンジニアリングプラスチックとして広く利用されている。

[0003] カーボネート誘導体は、一般的に、ホスゲンと求核性官能基含有化合物から製造される。しかしホスゲンは水と容易に反応して塩化水素を発生させたり、毒ガスとして利用された歴史があるなど、非常に有毒なものである。その他、一酸化炭素とアルコールと酸素を反応させる製造方法もあるが、有毒である一酸化炭素を高圧で用いなければならないという問題がある。そこで、炭酸エステルやポリカーボネートの安全な製造方法が種々検討されている。

[0004] 例えば特許文献1には、触媒存在下に炭酸エステルをエステル交換反応に付して目的のカーボネート誘導体を製造する方法が記載されている。しかしこの方法では、原料化合物としてのカーボネート誘導体を如何に製造すべきかとの問題が残っており、根本的な解決とはならない。また、高価な触媒を用いなければならないことや、残留触媒による逆反応や副反応の問題もある。

[0005] 特許文献2には、触媒の存在下、エポキシ化合物と二酸化炭素からカーボネート誘導体を製造する方法が開示されている。この方法ではホスゲンや一酸化炭素を用いる必要は無いが、高価な触媒を用いなければならない、また、二酸化炭素を高圧にしなければならないなど、工業的な大量生産には適さないといえる。

[0006] ところで本発明者は、ハロゲン化炭化水素とアルコールとを酸化的光反応に付すことによるハロゲン化ギ酸エステルの製造方法（特許文献3）や、酸素存在下、クロロホルムに光照射してホスゲンを含有する混合物を得る工程、ホスゲンを単離することなくアルコールを前記混合物と反応させる工程を具備するポリカーボネート等の製造方法を開発している（特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平7-10811号公報

特許文献2：特開2001-129397号公報

特許文献3：国際公開第2015/156245号パンフレット

特許文献4：特開2013-181028号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：大熊誠一ら，分析化学，Vol. 24，pp. 385-387（1975年）

非特許文献2：鋤実夫ら，日本ゴム協会誌，第43巻，第5号，pp. 337-346（1970年）

非特許文献3：Jerzy Herbichら，J. Photochem. Photobiol. A: Chem.，80，pp. 157-160（1994）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上述したように、カーボネート誘導体の製造にはホスゲンが一般的に使用されており、ホスゲンを使用しない製造方法であっても、その他の有毒な化合物や高価な触媒を使用するものであったり、原料化合物の製造にホスゲンを使用しなければならないといった問題があった。

そこで本発明は、安全かつ効率的にポリカーボネートを製造するための方法を提供することを目的とする。

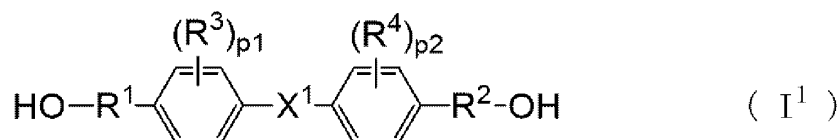
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、酸素と特定の塩基の存在下、ハロゲン基で置換された炭化水素化合物と特定のジオール化合物とを光反応に付すことで、驚くべきことにポリカーボネートを安全かつ効率的に製造できることを見出して、本発明を完成した。一般的に、有機塩基は光反応により色素を形成したり、ラジカルを捕捉する酸化防止剤として働いたり、電子移動などのメカニズムにより化合物の蛍光を消光させたり、ピリジンに至っては紫外線によりグルタコンアルデヒドなどに分解することなどが知られている（非特許文献1～3）。また、無機塩基水溶液は、ハロゲン化炭化水素の酸化的光分解を妨げることが予想され、且つたとえ分解が起こったとしても、ホスゲン等の分解生成物は、無機塩基水溶液により即座に二酸化炭素と塩になることが知られている。よって、有機塩基や無機塩基は、本発明者が開発した特許文献3や特許文献4の発明などの光反応には不利になると考えられていた。それに対して、特定の塩基の存在下での光反応でポリカーボネートが効率的に生成することは、非常に驚くべきことであった。

以下、本発明を示す。

[0011] [1] ポリカーボネートを製造するための方法であって、
 C_{1-4} ハロゲン化炭化水素、ジオール化合物、および塩基を含む組成物に酸素存在下で光照射する工程を含み、
 前記塩基として、複素環式芳香族アミン、非求核性強塩基、および無機塩基から実質的になる群より選択される1以上の塩基を用い、
 前記ジオール化合物が、下記式(1¹)～(1⁶)のいずれかで表される化合物であることを特徴とする方法。

[化1]



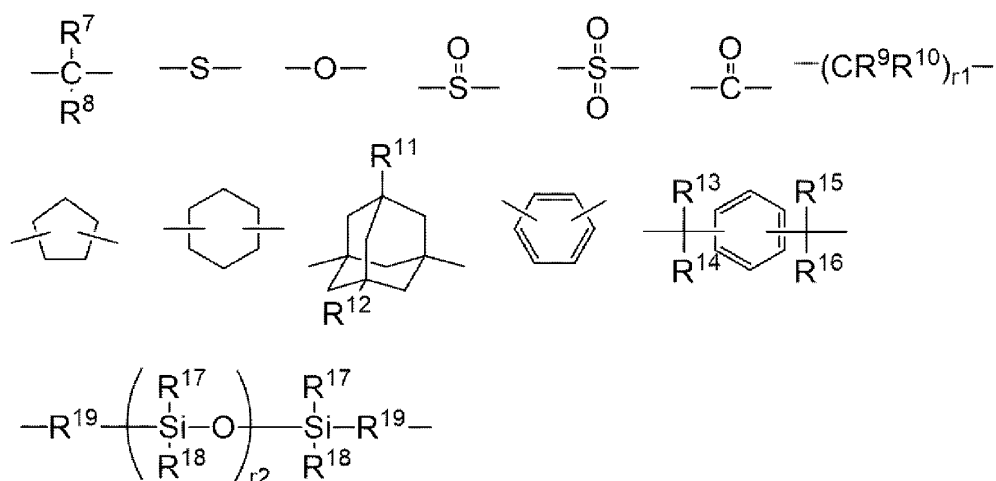
[式中、

R^1 と R^2 は、独立して $-(CR^5R^6)_{q1}-$ または $-(O-(CR^5R^6)_{q2}-)_{q3}-$ (式中、 R^5 と R^6 は、独立して、Hまたは C_{1-6} アルキル基を表し、 $q1$ は0以上、10以下の整数を表し、 $q2$ は1以上、10以下の整数を表し、 $q3$ は1以上、10以下の整数を表し、 $q1$ または $q2$ が2以上の整数である場合、複数の R^5 または R^6 は互いに同一であっても異なってもよい)を表し、

R^3 と R^4 は、独立して、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択される1種以上のハロゲノ基、 C_{1-20} 脂肪族炭化水素基、 C_{1-20} アルコキシ基、 C_{3-20} シクロアルキル基、 C_{6-20} 芳香族炭化水素基、 C_{7-20} アラルキル基、 C_{6-20} 芳香族炭化水素オキシ基、または C_{3-20} シクロアルコキシ基を表し、

X^1 は下記に示す基を表し、

[化2]



(式中、

R^7 と R^8 は、独立して、H、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択される1種以上のハロゲノ基、置換基 α を有してもよい C_{1-20} 脂肪族炭化水素基、置換基 α を有してもよい C_{1-20} アルコキシ基、置換基 β を有してもよい C_{6-20} 芳香族炭化水素基を表すか、或いは R^7 と R^8 が結合して、 C_{3-20} 炭素環または5-12員複素環を形成してもよく、

R^9 と R^{10} は、独立して、Hまたは C_{1-6} アルキル基を表し、 r_1 が2以上の整数である場合、複数の R^9 または R^{10} は互いに同一であっても異なってもよく、

$R^{11} \sim R^{18}$ は、独立して、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択される1種以上のハロゲノ基、置換基 α を有してもよい C_{1-20} 脂肪族炭化水素基、置換基 α を有してもよい C_{1-20} アルコキシル基、または置換基 β を有してもよい C_{6-12} 芳香族炭化水素基を表し、

R^{19} は置換基 α を有してもよい C_{1-9} アルキレン基を表し、

r_1 は1以上、20以下の整数を表し、

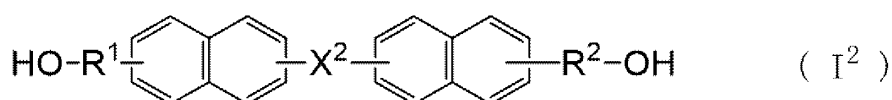
r_2 は1以上、500以下の整数を表す。）

p_1 と p_2 は、独立して、0以上、4以下の整数を表し、

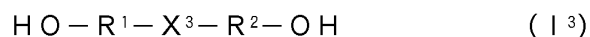
置換基 α は、 C_{1-6} アルコキシル基、 C_{1-7} アシル基、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択される1種以上のハロゲノ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、およびカルバモイル基から選択される1以上の置換基であり、

置換基 β は、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシル基、 C_{1-7} アシル基、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択される1種以上のハロゲノ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、およびカルバモイル基から選択される1以上の置換基である。]

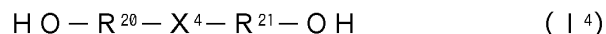
[化3]



[式中、 R^1 と R^2 は上記と同義を表し、 X^2 は X^1 と同義を表す。]



[式中、 R^1 と R^2 は上記と同義を表し、 X^3 は C_{15-32} 二価芳香族炭化水素基を表す。]

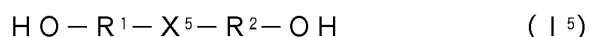


[式中、

R^{20} と R^{21} は、独立して $-(CR^5R^6)_{m1}-$ または $-(O-(CR^5R^6)_{m2}-$

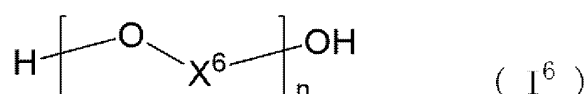
)_{m3}— (式中、R⁵とR⁶は前記と同義を表し、m¹は1以上、10以下の整数を表し、m²は1以上、10以下の整数を表し、m³は1以上、10以下の整数を表し、m¹またはm²が2以上の整数である場合、複数のR⁵またはR⁶は互いに同一であっても異なってもよい)を表し、

X⁴は、1以上の炭化水素環またはヘテロ環を含む二価の基を表す。]



[式中、R¹とR²は上記と同義を表し、X⁵は、二価飽和ヘテロ環基を表す。]

[化4]



[式中、

X⁶はC₁₋₁₀アルキレン基を表し、

nは13以上、50以下の整数を表す。]

[0012] [2] 前記C₁₋₄ハロゲン化炭化水素がC₁₋₄ポリハロゲン化炭化水素である上記[1]に記載の方法。

[0013] [3] 前記C₁₋₄ハロゲン化炭化水素がクロロホルムである上記[1]に記載の方法。

[0014] [4] 前記複素環式芳香族アミンが、ピリジン、ピコリンまたはルチジンである上記[1]～[3]のいずれかに記載の方法。

[0015] [5] 前記非求核性強塩基が、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン、7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エンまたは1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジンである上記[1]～[4]のいずれかに記載の方法。

[0016] [6] 前記無機塩基が、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸水素塩またはアルカリ金属炭酸塩である上記[1]～[5]のいずれかに記載の方法。

- [0017] [7] 前記C₁₋₄ハロゲン化炭化水素に対して0.001倍モル以上1倍モル以下の前記ジオール化合物を用いる上記[1]～[6]のいずれかに記載の方法。
- [0018] [8] 前記ジオール化合物に対して1.5倍モル以上100倍モル以下の前記塩基を用いる上記[1]～[7]のいずれかに記載の方法。
- [0019] [9] 前記組成物に照射する光が180nm以上280nm以下の波長の光を含む上記[1]～[8]のいずれかに記載の方法。
- [0020] [10] 2種以上の前記ジオール化合物を用いる上記[1]～[9]のいずれかに記載の方法。

発明の効果

- [0021] 本発明方法では、ホスゲンや一酸化炭素といった毒性が極めて高い化合物や、高価な触媒を原料化合物として使う必要が無い。よって本発明方法は、有用なポリカーボネートを安全に且つ効率的に製造できる技術として、産業上極めて有用である。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]図1は、本発明方法で用いられる反応装置の構成の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

- [0023] 本発明に係るポリカーボネートの製造方法では、C₁₋₄ハロゲン化炭化水素、ジオール化合物、および特定の塩基を含む組成物に酸素存在下で光照射する。

- [0024] 1. C₁₋₄ハロゲン化炭化水素

本発明に係る反応においてC₁₋₄ハロゲン化炭化水素は、おそらく照射光と酸素により分解され、ハロゲン化カルボニルまたはハロゲン化カルボニル様の化合物に変換され、ジオール化合物と反応してポリカーボネートが生成すると考えられる。たとえ有害なハロゲン化カルボニルが生成しても、ハロゲン化カルボニルは反応性が極めて高いためにジオール化合物と直ぐに反応し、反応液外へは漏出しないか、或いは漏出してもその漏出量は僅かである。な

お、例えばハロゲン化カルボニルであるホスゲンは非常に毒性が高く、その運搬などには厳しい規制が課せられているが、 C_{1-4} ハロゲン化炭化水素は勿論それほど危険ではない。但し、後述するように本発明に係る反応は無機塩基水溶液の存在下でも進行することから、本発明に係る反応にはハロゲン化カルボニルまたはハロゲン化カルボニル様の化合物が介在していない可能性もある。

[0025] 特に常温常圧で液体である C_{1-4} ハロゲン化炭化水素は有機溶媒などとして大量に消費される一方で、大気に放出されると大気汚染やオゾン層の破壊といった環境汚染の原因となる。本発明は、かかる C_{1-4} ハロゲン化炭化水素を光分解することで有用な化合物を製造する技術であり、工業的にもまた環境科学的にも寄与するところは大きい。

[0026] C_{1-4} ハロゲン化炭化水素は、フルオロ、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択される1種以上のハロゲノ基で置換された、炭素数1以上4以下のアルカン、アルケンまたはアルキンである。上述した通り、本発明において C_{1-4} ハロゲン化炭化水素は照射光と酸素により分解され、ハロゲン化カルボニルと同等の働きをすると考えられる。よって C_{1-2} ハロゲン化炭化水素化合物が好ましく、ハロゲン化メタンがより好ましい。炭素数が2以上4以下である場合には、分解がより容易に進行するよう、1以上の不飽和結合を有するアルケンまたはアルキンが好ましい。また、2以上の上記ハロゲノ基を有する C_{1-4} ハロゲン化炭化水素が好ましい。さらに、分解に伴って上記ハロゲノ基が転移する可能性もあるが、同一炭素に2以上の上記ハロゲノ基を有する C_{1-4} ポリハロゲン化炭化水素化合物が好ましい。

[0027] 具体的な C_{1-4} ハロゲン化炭化水素としては、 C_{1-4} ハロゲン化アルカン、 C_{2-4} ハロゲン化アルケンまたは C_{2-4} ハロゲン化アルキンが好ましく、ハロゲン化カルボニル様化合物を容易に生成する観点から、ハロゲン化メタン、ハロゲン化エテンまたはハロゲン化アセチレンがより好ましく、2以上の上記ハロゲノ基を有するポリハロゲン化メタン、ポリハロゲン化エテンまたはポリハロゲン化アセチレンが特に好ましく、ポリハロゲン化メタンが最も好ましい。

C₁₋₄ハロゲン化炭化水素としては、例えば、トリフルオロメタン等のフルオロメタン；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのクロロメタン；ジブロモメタン、ブロモホルム等のブロモメタン；ヨードメタン、ジヨードメタン等のヨードメタン；クロロジフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、ブロモフルオロメタン等のハロメタン；1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン等のハロエタン；1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパン等のハロプロパン；テトラクロロメタン、テトラブロモメタン、テトラヨードメタン、ヘキサクロロエタン、ヘキサブロモエタン等のパーハロアルカン；1, 1, 2, 2-テトラクロロエテン、1, 1, 2, 2-テトラブロモエテン等のパーハロエテン等を挙げることができる。

[0028] C₁₋₄ハロゲン化炭化水素は目的とする化学反応や所期の生成物に応じて適宜選択すればよく、また、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。好適には、製造目的化合物に応じて、C₁₋₄ハロゲン化炭化水素は1種のみ用いる。C₁₋₄ハロゲン化炭化水素の中でもクロロ基を有する化合物が好ましい。

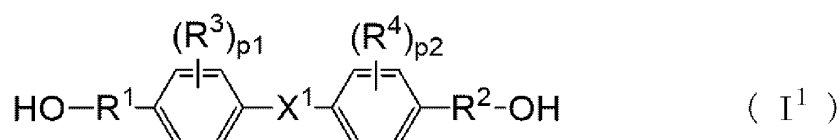
[0029] 本発明方法で用いるC₁₋₄ハロゲン化炭化水素は、例えば溶媒としていったん使用したC₁₋₄ハロゲン化炭化水素を回収したものであってもよい。その際、多量の不純物や水が含まれていると反応が阻害されるおそれがあり得るので、ある程度は精製することが好ましい。例えば、水洗により水溶性不純物を除去した後、無水硫酸ナトリウムや無水硫酸マグネシウムなどで脱水することが好ましい。但し、水が含まれていても反応は進行すると考えられるので、生産性を低下させるような過剰な精製は必要ない。かかる水含量としては、0質量%以上が好ましく、0.0001質量%以上がより好ましく、また、0.5質量%以下がより好ましく、0.2質量%以下がさらに好ましく、0.1質量%以下がよりさらに好ましい。また、上記再利用C₁₋₄ハロゲン化炭化水素には、C₁₋₄ハロゲン化炭化水素の分解物などが含まれていてもよい。

[0030] 2. ジオール化合物

本発明において「ジオール化合物」とは、求核性の水酸基を2つ有する化合物であり、式(1¹)～(1⁶)のいずれかで表される化合物である。ジオール化合物は、それぞれジオール化合物(1¹)～(1⁶)と略記する場合がある。本発明で用いるジオール化合物は、フルオロを置換基として有さない。その結果、本発明方法で製造されるポリカーボネートもフルオロを置換基として有さない。また、本発明では特定のジオール化合物を用いることによって、ポリカーボネートまでの反応の進行が可能になる。

[0031] ジオール化合物(1¹)は、下記式(1¹)で表される。

[化5]



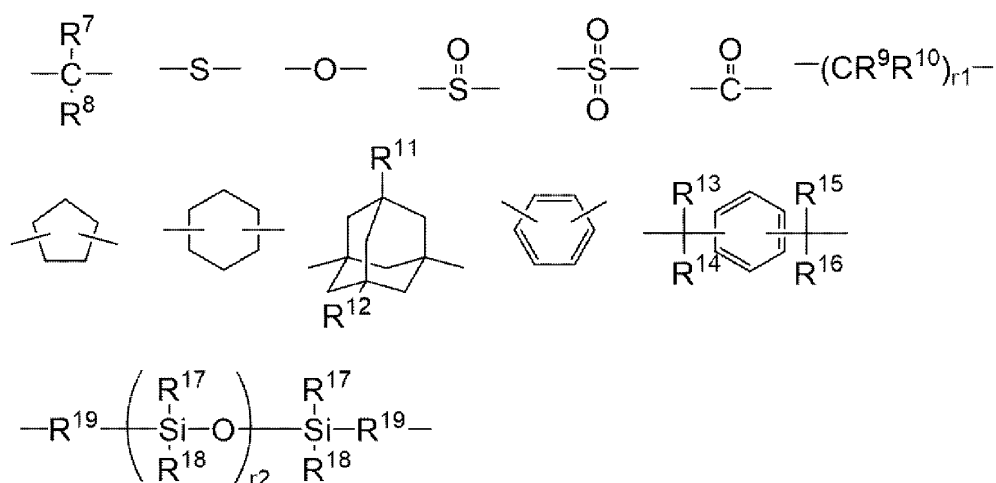
[式中、

R^1 と R^2 は、独立して $-(\text{CR}^5\text{R}^6)_{q1}-$ または $-(\text{O}-(\text{CR}^5\text{R}^6)_{q2}-)_{q3}-$ (式中、 R^5 と R^6 は、独立して、Hまたは C_{1-6} アルキル基を表し、 $q1$ は0以上、10以下の整数を表し、 $q2$ は1以上、10以下の整数を表し、 $q3$ は1以上、10以下の整数を表し、 $q1$ または $q2$ が2以上の整数である場合、複数の R^5 または R^6 は互いに同一であっても異なってもよい)を表し、

R^3 と R^4 は、独立して、クロロ、ブromoおよびヨードからなる群より選択される1種以上のハロゲノ基、 C_{1-20} 脂肪族炭化水素基、 C_{1-20} アルコキシ基、 C_{3-20} シクロアルキル基、 C_{6-20} 芳香族炭化水素基、 C_{7-20} アラルキル基、 C_{6-20} 芳香族炭化水素オキシ基、または C_{3-20} シクロアルコキシ基を表し、

X^1 は下記に示す基を表し、

[化6]



(式中、

R^7 と R^8 は、独立して、H、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択される1種以上のハロゲノ基、置換基 α を有してもよい C_{1-20} 脂肪族炭化水素基、置換基 α を有してもよい C_{1-20} アルコキシル基、置換基 β を有してもよい C_{6-20} 芳香族炭化水素基を表すか、或いは R^7 と R^8 が結合して、 C_{3-20} 炭素環または5-12員複素環を形成してもよく、

R^9 と R^{10} は、独立して、Hまたは C_{1-6} アルキル基を表し、 $r1$ が2以上の整数である場合、複数の R^9 または R^{10} は互いに同一であっても異なってもよく、

$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{18}$ は、独立して、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択される1種以上のハロゲノ基、置換基 α を有してもよい C_{1-20} 脂肪族炭化水素基、置換基 α を有してもよい C_{1-20} アルコキシル基、または置換基 β を有してもよい C_{6-12} 芳香族炭化水素基を表し、

R^{19} は置換基 α を有してもよい C_{1-9} アルキレン基を表し、

$r1$ は1以上、20以下の整数を表し、

$r2$ は1以上、500以下の整数を表す。)

$p1$ と $p2$ は、独立して、0以上、4以下の整数を表し、

置換基 α は、 C_{1-6} アルコキシル基、 C_{1-7} アシル基、クロロ、ブロモおよびヨ

ードからなる群より選択される 1 種以上のハロゲノ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、およびカルバモイル基から選択される 1 以上の置換基であり、置換基 β は、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシル基、 C_{1-7} アシル基、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択される 1 種以上のハロゲノ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、およびカルバモイル基から選択される 1 以上の置換基である。]

[0032] $-(CR^5R^6)_{q1}-$ としては、例えば、エチレン基 $(-CH_2CH_2-)$ を挙げることができる。 $-O-(CR^5R^6)_{q2}-$ としては、例えば、 $-O-CH_2CH_2-$ および $-O-CH(CH_3)CH_2-$ を挙げることができる。なお、 R^1 が $-(O-(CR^5R^6)_{q2}-)_{q3}-$ である場合、安定性の点から $HO-R^1-Ph$ は $HO-(O-(O-(CR^5R^6)_{q2}-)_{q3}-Ph$ とはならず、 $HO-(O-(O-(O-(CR^5R^6)_{q2}-)_{q3}-Ph$ となる。 $q2$ としては、2 以上が好ましい。

[0033] 「ハロゲノ基」としては、クロロ、ブロモおよびヨードを例示することができ、クロロまたはブロモが好ましく、クロロがより好ましい。

[0034] 「 C_{1-20} 脂肪族炭化水素基」は、炭素数 1 以上、20 以下の直鎖状または分枝鎖状の一価脂肪族炭化水素基をいい、 C_{1-20} アルキル基、 C_{2-20} アルケニル基、および C_{2-20} アルキニル基を挙げることができる。 C_{1-20} アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 s -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -オクチル、 n -デシル、 n -ペンタデシル、 n -イコシルが挙げられる。好ましくは C_{1-10} アルキル基または C_{1-6} アルキル基であり、より好ましくは C_{1-4} アルキル基または C_{1-2} アルキル基であり、より更に好ましくはメチルである。 C_{2-20} アルケニル基としては、例えば、エテニル（ビニル）、1-プロペニル、2-プロペニル（アリル）、イソプロペニル、2-ブテニル、3-ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、オクテニル、デセニル、ペンタデセニル、イコセニル等が挙げられる。好ましくは C_{2-10} アルケニル基または C_{2-6} アルケニル基であり、より好ましくはエテニル（ビニル）または 2-プロペニル（アリル）である。 C_{2-20} アルキニル基としては、例えば、エチニル、1

ープロピニル、2-プロピニル、2-ブチニル、3-ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、オクチニル、デシニル、ペンタデシニル、イコシニル等が挙げられる。好ましくは C_{2-10} アルキニル基または C_{2-6} アルキニル基であり、より好ましくは C_{2-4} アルキニル基または C_{2-3} アルキニル基である。

[0035] 「 C_{1-20} アルコキシル基」とは、炭素数1以上、20以下の直鎖状または分枝鎖状の一価脂肪族炭化水素オキシ基をいう。例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*t*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、*n*-ヘキソキシ等であり、好ましくは C_{1-10} アルコキシル基または C_{1-6} アルコキシル基であり、より好ましくは C_{1-4} アルコキシル基または C_{1-2} アルコキシル基であり、より更に好ましくはメトキシである。

[0036] 「 C_{3-20} シクロアルキル基」は、炭素数3以上、20以下の一価環状飽和脂肪族炭化水素基をいう。例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル等である。好ましくは C_{3-10} シクロアルキル基である。

[0037] 「 C_{6-20} 芳香族炭化水素基」とは、炭素数が6以上、20以下の一価芳香族炭化水素基をいう。例えば、フェニル、インデニル、ナフチル、ビフェニル、アセナフテニル、フルオレニル、フェナレニル、フェナントレニル、アントラセニル、トリフェニレニル、ピレニル、クリセニル、ナфтаセニル、ペリレニル等であり、好ましくは C_{6-12} 芳香族炭化水素基であり、より好ましくはフェニルである。

[0038] 「 C_{7-20} アラルキル基」とは、1個の芳香族炭化水素基で置換されたアルキル基であり、炭素数が7以上、20以下のものをいう。例えば、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、ナフチルメチル、ナフチルエチル、ビフェニルメチルを挙げることができ、ベンジルが好ましい。

[0039] 「 C_{6-20} 芳香族炭化水素オキシ基」とは、炭素数6以上、20以下の一価芳香族炭化水素オキシ基をいう。例えば、フェノキシ、インデニルオキシ、ナフチルオキシ、ビフェニルオキシ、アセナフテニルオキシ、フルオレニルオキシ、フェナレニルオキシ、フェナントレニルオキシ、アントラセニルオキシ

シ、アントラセニルオキシ、トリフェニレニルオキシ、ピレニルオキシ、クリセニルオキシ、ナフタセニルオキシ、ペリレニルオキシ等であり、好ましくは C_{6-12} 芳香族炭化水素オキシ基であり、より好ましくはフェノキシである。

[0040] 「 C_{3-20} シクロアルコキシル基」は、炭素数3以上、20以下の一価環状飽和脂肪族炭化水素オキシ基をいう。例えば、シクロプロピルオキシ、シクロブチルオキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ、アダマンチルオキシ、シクロドデカニル等である。好ましくは C_{3-12} シクロアルキルオキシ基である。

[0041] 置換基 α としては、 C_{1-6} アルコキシル基、 C_{1-7} アシル基、クロロ、ブromoおよびヨードからなる群より選択される1種以上のハロゲノ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、およびカルバモイル基から選択される1以上の置換基を挙げることができる。

[0042] 置換基 β としては、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシル基、 C_{1-7} アシル基、クロロ、ブromoおよびヨードからなる群より選択される1種以上のハロゲノ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、およびカルバモイル基から選択される1以上の置換基を挙げることができる。

[0043] 「アミノ基」には、無置換のアミノ基 ($-NH_2$) のほか、1個の C_{1-6} アルキル基に置換されたモノ C_{1-6} アルキルアミノ基と2個の C_{1-6} アルキル基に置換されたジ C_{1-6} アルキルアミノ基が含まれるものとする。かかるアミノ基としては、アミノ ($-NH_2$) ; メチルアミノ、エチルアミノ、*n*-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、*n*-ブチルアミノ、イソブチルアミノ、*t*-ブチルアミノ、*n*-ペンチルアミノ、*n*-ヘキシルアミノ等のモノ C_{1-6} アルキルアミノ基 ; ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジ (*n*-プロピル) アミノ、ジイソプロピルアミノ、ジ (*n*-ブチル) アミノ、ジイソブチルアミノ、ジ (*n*-ペンチル) アミノ、ジ (*n*-ヘキシル) アミノ、エチルメチルアミノ、メチル (*n*-プロピル) アミノ、*n*-ブチルメチルアミノ、エチル (*n*-プロピル) アミノ、*n*-ブチルエチルアミノ等のジ C_{1-6} アルキルアミノ基を挙げる

ことができる。好ましくは、無置換のアミノ基である。

- [0044] 「C₁₋₇アシル基」とは、炭素数1以上、7以下の脂肪族カルボン酸からOHを除いた残りの原子団をいう。例えば、ホルミル、アセチル、エチルカルボニル、n-プロピルカルボニル、イソプロピルカルボニル、n-ブチルカルボニル、イソブチルカルボニル、t-ブチルカルボニル、n-ペンチルカルボニル、n-ヘキシルカルボニル等であり、好ましくはC₁₋₄アシル基であり、より好ましくはアセチルである。
- [0045] 置換基 α の置換基数は、置換可能であれば特に制限されないが、例えば、1以上、20以下とすることができる。当該置換基数は、10以下が好ましく、5以下または3以下がより好ましく、2以下または1がより更に好ましい。
- [0046] 置換基 β の置換基数は、置換可能であれば特に制限されないが、例えば、1以上、10以下とすることができる。当該置換基数は、5以下が好ましく、3以下がより好ましく、2以下または1がより更に好ましい。
- [0047] R⁷とR⁸が結合して形成されるC₅₋₂₀炭素環としては、置換基 β を有してもよいC₃₋₂₀シクロアルキル基、およびシクロアルキル基と芳香族炭化水素基との縮合環を挙げることができる。当該縮合環としては、例えば、アセナフテニルやフルオレニルを挙げることができる。
- [0048] R⁷とR⁸が結合して形成される5-12員複素環としては、例えば、オキシラニル、アジリジニル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロチオフエニル、ピロリジニル、オキサチオラニル、ピペリジニル、1(3H)-イソベンゾフラノニル等を挙げることができる。
- [0049] ジオール化合物(1¹)として具体的には、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)

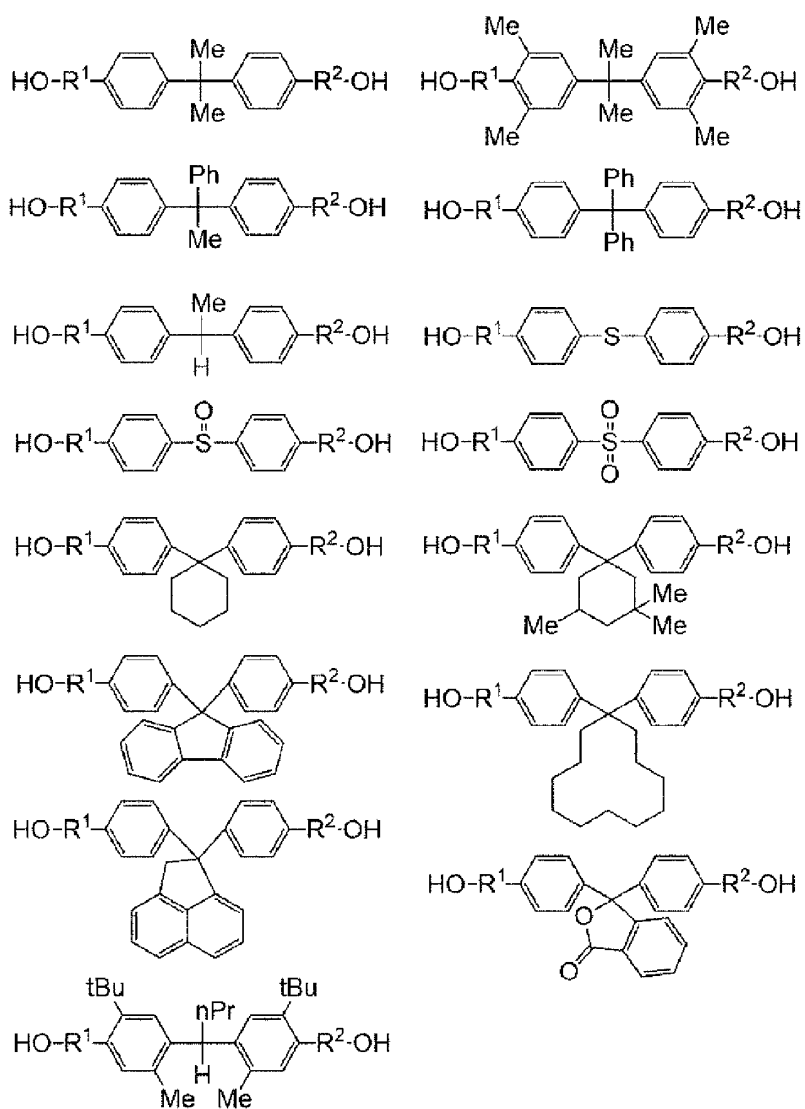
スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロウンデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)プロパン、3, 3, 5-トリメチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、 α , ω -ビス[3-(*o*-ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルジフェニルランダム共重合シロキサン、 α , ω -ビス[3-(*o*-ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサン、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-

3-メチルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-*t*-ブチルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-シクロヘキシルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル]フルオレン、4-(9-(4-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-9H-フルオレン-9-イル)フェノール、2, 2-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)プロパン、4, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ビフェニル、2, 2'-(9H-フルオレン-9, 9'-ジイル)ビス(エタン-1-オール)、9H-フルオレン-9, 9'-ジイル)ジメタノール、2, 2'-(1, 4-フェニレン)ビス(エタン-1-オール)、2, 2'-(1, 4-フェニレン)ビス(メタン-1-オール)、2, 2'-(1, 4-フェニレン)ビス(オキシ)ビス(エタン-1-オール)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロドデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)シクロドデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル)シクロドデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-*sec*-ブチルフェニル)シクロドデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-アリルフェニル)シクロドデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)シクロドデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)シクロドデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)シクロドデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル)シクロドデカン、7-エチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、5, 6-ジメチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカンを挙げることができる。

[0050] これらの中でも特にビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、

ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル]フルオレン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン及び1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロドデカンが好ましい。更に、代表的なジオール化合物(11)を以下に示す。

[0051] [化7]

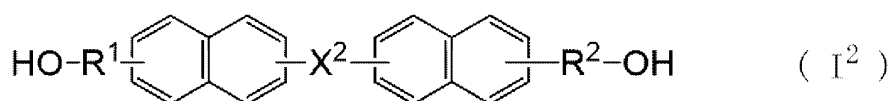


[式中、 R^1 と R^2 は前記と同義を表す。]

[0052] 但し、場合によっては、ジオール化合物 (I^1) から、ビスフェノールA、ビスフェノールAP、ビスフェノールB、ビスフェノールBP、ビスフェノールE、ビスフェノールF、ビスフェノールTMC、ビスフェノールZを除外してもよい。

[0053] ジオール化合物 (I^2) は、下記式 (I^2) で表される。

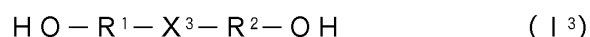
[化8]



[式中、 R^1 と R^2 は上記と同義を表し、 X^2 は X^1 と同義を表す。]

[0054] ジオール化合物 (I^2) としては、具体的には、9, 9-ビス[6-(1-ヒドロキシメトキシ)ナフタレン-2-イル]フルオレン、9, 9-ビス[6-(2-ヒドロキシエトキシ)ナフタレン-2-イル]フルオレン、9, 9-ビス[6-(3-ヒドロキシプロポキシ)ナフタレン-2-イル]フルオレン、および9, 9-ビス[6-(4-ヒドロキシブトキシ)ナフタレン-2-イル]フルオレン等が挙げられる。なかでも9, 9-ビス[6-(2-ヒドロキシエトキシ)ナフタレン-2-イル]フルオレンが好ましい。

[0055] ジオール化合物 (I^3) は、下記式 (I^3) で表される。



[式中、 R^1 と R^2 は上記と同義を表し、 X^3 は C_{15-32} 二価芳香族炭化水素基を表す。]

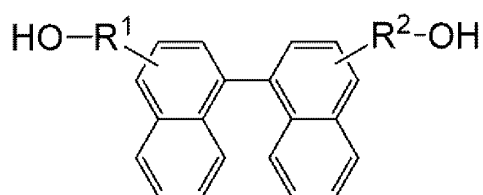
[0056] C_{15-32} 二価芳香族炭化水素基としては、例えば、フルオランテニレン、アセフェナントリレニレン、アセアントリレニレン、トリフェニレン、ピレニレン、クリセニレン、ナフタセニレン、プレイアデニレン、ピセニレン、ペリレニレン、ビフェニレン、ペンタフェニレン、ペンタセニレン、テトラフェニレニレン、ヘキサフェニレン、ヘキサセニレン、ルビセニレン、コロネニレン、トリナフチレニレン、ヘプタフェニレン、ヘプタセニレン、ピラントレニレン、オヴァレニレンなどの C_{15-32} 二価縮合多環式芳香族炭化水素基；テ

ルフェニレンやクウォーターフェニレン等を挙げることができる。

[0057] X^3 上の R^3 基の数は、置換可能であれば特に制限されないが、例えば、1以上、10以下とすることができ、8以下または5以下が好ましく、1または2がより好ましい。

[0058] ジオール化合物(1³)として具体的には、下記式で表されるビナフタレンジオール化合物が挙げられる。

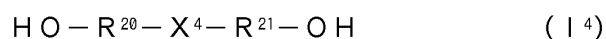
[化9]



[式中、 R^1 と R^2 は上記と同義を表す。]

[0059] かかるビナフタレンジオール化合物としては、例えば、2, 2'-ビス(1-ヒドロキシメトキシ)-1, 1'-ビナフタレン、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン、2, 2'-ビス(3-ヒドロキシプロピルオキシ)-1, 1'-ビナフタレン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシブトキシ)-1, 1'-ビナフタレン等が挙げられる。なかでも、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレンが好ましい。

[0060] ジオール化合物(1⁴)は、下記式(1⁴)で表される。



[式中、

R^{20} と R^{21} は、独立して $-(CR^5R^6)_{m1}-$ または $-(O-(CR^5R^6)_{m2}-)_{m3}-$ (式中、 R^5 と R^6 は前記と同義を表し、 $m1$ は1以上、10以下の整数を表し、 $m2$ は1以上、10以下の整数を表し、 $m3$ は1以上、10以下の整数を表し、 $m1$ または $m2$ が2以上の整数である場合、複数の R^5 または R^6 は互いに同一であっても異なってもよい)を表し、

X^4 は、1以上の炭化水素環またはヘテロ環を含む二価の基を表す。]

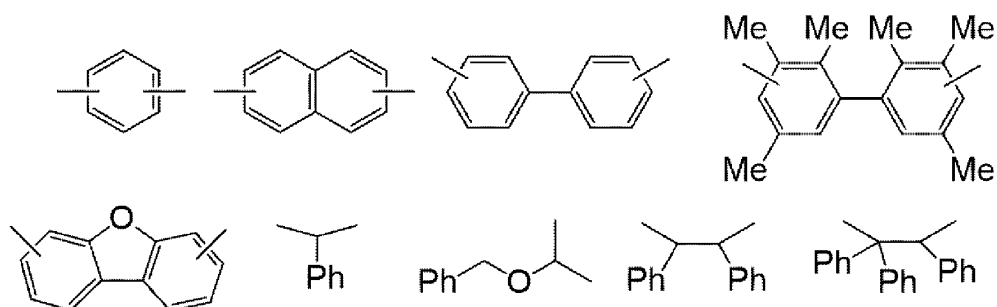
[0061] m_2 としては、2以上が好ましい。

—(C^{R⁵}R⁶)_{m₁}—としては、例えば、エチレン基(—CH₂CH₂—)を挙げることができる、—O—(C^{R⁵}R⁶)_{m₂}—としては、例えば、—O—CH₂CH₂—および—O—CH(CH₃)CH₂—を挙げることができる。なお、R¹が—(—O—(C^{R⁵}R⁶)_{m₂})_{m₃}—である場合、安定性の点からHO—R¹—X³—はHO—(—O—(C^{R⁵}R⁶)_{m₂})_{m₃}—X³—とはならず、HO—(—(C^{R⁵}R⁶)_{m₂}—O—)_{m₃}—X³—となる。

[0062] 1以上の炭化水素環またはヘテロ環を含む二価の基としては、置換基βを有してもよい二価C₆₋₃₂芳香族炭化水素基、置換基βを有してもよい二価C₃₋₂₀シクロアルキル基、置換基βを有してもよい二価C₆₋₃₂芳香族炭化水素基および置換基βを有してもよい二価C₃₋₂₀シクロアルキル基をそれぞれ1以上有する二価基を挙げることができる。

[0063] 二価C₆₋₃₂芳香族炭化水素基は、全体として芳香族性を示すものであれば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選択されるヘテロ原子を含むものであってもよい。二価C₆₋₃₂芳香族炭化水素基としては、特に制限されないが、以下のものを挙げることができる。

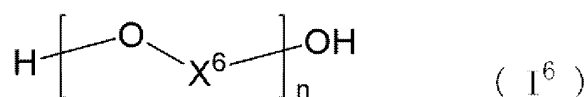
[0064] [化10]



[0065] 二価C₃₋₂₀シクロアルキル基も、酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選択されるヘテロ原子を含むものであってもよい。二価C₃₋₁₄シクロアルキル基としては、特に制限されないが、以下のものを挙げることができる。

[0066]

[化14]



[式中、 X^6 は C_{1-10} アルキレン基を表し、
 n は13以上、50以下の整数を表す。]

[0072] C_{1-10} アルキレン基は、炭素数1以上、10以下の直鎖状または分枝鎖状の二価飽和脂肪族炭化水素基をいう。例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ を挙げることができる。ジオール化合物(I^6)中の X^6 は、互いに同一であっても異なってもよく、複数の X^6 が存在する場合、 $-\text{O}-\text{X}^6-$ の並び方はランダム状であってもブロック状であってもよい。 C_{1-10} アルキレン基としては、 C_{2-10} アルキレン基が好ましい。

[0073] ジオール化合物は、1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。例えば、2種以上のジオール化合物を併用することにより、共重合ポリカーボネートを良好に製造することができる。但し、製造効率などの観点からは、1種のみをジオール化合物を単独で用いることが好ましい。2種以上のジオール化合物を用いる場合には、ジオール化合物の数としては5以下が好ましく、3以下がより好ましく、2がより更に好ましい。2種以上のジオール化合物を用いて本発明方法で共重合させることにより、得られるポリカーボネートの物性範囲が広がり、物性調整が容易になる。

[0074] C_{1-4} ハロゲン化炭化水素とジオール化合物の使用量は、反応が進行し、所期の生成物が得られる限り特に限定されるものではなく、例えば、 C_{1-4} ハロゲン化炭化水素のモル数に対して1倍モルのジオール化合物を使用する場合にも上記反応は進行する。なお、反応効率および反応時間などの観点からは、 C_{1-4} ハロゲン化炭化水素に対するジオール化合物のモル比（ $[\text{ジオール化合物}] / [\text{C}_{1-4}\text{ハロゲン化炭化水素}]$ ）を0.001以上1以下とすることが好ましい。上記モル比率は、0.01以上がより好ましく、0.1以上がよりさら

に好ましく、また、0.8以下がより好ましく、0.5以下がよりさらに好ましい。上記モル比が大き過ぎる場合には、相対的に求核性官能基含有化合物の量が多くなるため未反応の求核性官能基含有化合物が増加する一方で、上記モル比が小さ過ぎる場合には、未反応のC₁₋₄ハロゲン化炭化水素が増加して、反応系外へハロゲン化カルボニルが放出されてしまう虞があり得る。また、C₁₋₄ハロゲン化炭化水素が常温常圧で液体であり、溶媒としても用いることができる場合には、C₁₋₄ハロゲン化炭化水素に対するジオール化合物の割合を1 mg/mL以上、500 mg/mL以下としてもよい。

[0075] 3. 塩基

本発明方法においては、複素環式芳香族アミン、非求核性強塩基、および無機塩基から実質的になる群より選択される1以上の塩基を用いる。当該塩基により、ポリカーボネートが生成するまで反応が進行すると考えられる。

[0076] 複素環式芳香族アミンは、少なくとも一つの複素環を含み且つ少なくとも一つのアミン官能基を有している化合物をいう。複素環式芳香族アミンとしては、例えば、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、2,3-ルチジン、2,4-ルチジン、2,6-ルチジン、3,5-ルチジン、2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、4-クロロピリジンなどの、ピリジンおよびその誘導体などを挙げることができる。

[0077] 「非求核性強塩基」とは、立体的な障害により窒素原子上の孤立電子対の求核性が弱い強塩基をいう。非求核性強塩基としては、例えば、アセトニトリル中における塩基性度 (pK_{BH^+}) が20以上の非求核性強塩基を用いることができる。かかる非求核性強塩基としては、例えば、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン (TBD, pK_{BH^+} : 25.98)、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン (MTBD, pK_{BH^+} : 25.44)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU, pK_{BH^+} : 24.33)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン (DBN, pK_{BH^+} : 23.89)、および1,1,3,3-テトラメチルグアニジン (TMG, pK_{BH^+} : 23.30) を挙げ

ることができる。

[0078] 無機塩基としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物；水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物；水酸化マグネシウム；炭酸ナトリウムや炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；炭酸カルシウムなどアルカリ土類金属炭酸塩；炭酸マグネシウム；炭酸水素ナトリウムなどアルカリ金属炭酸水素塩などを挙げることができる。

[0079] 無機塩基は、使用直前に微細化して反応液に添加してもよいが、その水溶液を添加することが好ましい。無機塩基水溶液の濃度は適宜調整すればよいが、例えば、0.05 g/mL以上、2 g/mL以下とすることができる。なお、無機塩基水溶液は、ホスゲンの分解に用いられる。具体的には、ホスゲンは水の存在により二酸化炭素と塩化水素に分解され、この塩化水素を無機塩基により中和することができる。よって、本発明者は本発明に係る反応はホスゲンを經由していると考えており、本発明反応は後記の実施例の通り無機塩基水溶液を使う場合でも進行することは驚くべきことであった。また、本発明に係る反応は無機塩基水溶液を使っても進行することから、ホスゲンを經由せずに進行している可能性もあり得る。

[0080] 上記塩基は、1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0081] 上記塩基の使用量は、反応が良好に進行する範囲で適宜調整すればよいが、例えば、上記ジオール化合物に対して1.5倍モル以上100倍モル以下とすることができる。一般的に、上記塩基の使用量が多いほど収率が高くなるので、上記割合としては2.0倍モル以上が好ましく、3.0倍モル以上がより好ましく、4.0倍モル以上がよりさらに好ましい。

[0082] その他、触媒作用を示す化合物を反応液に添加してもよい。かかる触媒化合物としては、例えば、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の有機酸塩、無機酸塩、酸化物、水素化物、アルコキシド；4級アンモニウム塩などが挙げられる。これら触媒化合物は、1種のみを単独で、または2種以上を組み

合わせて用いることができる。

[0083] アルカリ金属の有機酸塩としては、例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、ビスフェノールAの2ナトリウム塩、2カリウム塩、2セシウム塩、2リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩、リチウム塩、フェニルリン酸2ナトリウムが挙げられる。アルカリ金属の無機酸塩としては、例えば、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸水素2リチウムが用いられる。

[0084] アルカリ土類金属化合物の有機酸塩としては、例えば、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、フェニルリン酸マグネシウムが挙げられる。

[0085] 4級アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル基および／またはアリール基等を有する4級アンモニウムヒドロキシド類；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンゾイミダゾール等のイミダゾール類が挙げられる。

[0086] 4. 反応条件

本発明方法は、上記C₁₋₄ハロゲン化炭化水素、ジオール化合物、および塩基を含む組成物に、酸素存在下で光照射する工程を含む。

[0087] 上記C₁₋₄ハロゲン化炭化水素、ジオール化合物、および塩基の混合態様は特に限定されない。例えば、反応器中、各化合物の全量を予め混合しておいてもよいし、数回に分割して添加してもよいし、任意の速度で連続的に添加してもよい。また、上記C₁₋₄ハロゲン化炭化水素とジオール化合物の一方または両方が常温常圧で液体でない場合には、これら原料化合物を適度に溶解でき

、且つ本発明反応を阻害しない溶媒を用いてもよい。かかる溶媒としては、例えば、*n*-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒；アセトニトリルなどのニトリル系溶媒を挙げることができる。

[0088] 酸素源としては、酸素を含む気体であればよく、例えば、空気や、精製された酸素を用いることができる。精製された酸素は、窒素やアルゴン等の不活性ガスと混合して使用してもよい。コストや容易さの点からは空気を用いることが好ましい。光照射による C_{1-4} ハロゲン化炭化水素の分解効率を高める観点からは、酸素源として用いられる気体中の酸素含有率は約15体積%以上100体積%以下であることが好ましい。酸素含有率は上記 C_{1-4} ハロゲン化炭化水素などの種類によって適宜決定すればよい。例えば、上記 C_{1-4} ハロゲン化炭化水素としてジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロエチレン等の C_{1-4} クロロ炭化水素化合物を用いる場合は、酸素含有率15体積%以上100体積%以下が好ましく、ジブロモメタンやブロモホルムなどの C_{1-4} ブロモ炭化水素化合物を用いる場合は、酸素含有率90体積%以上100体積%以下が好ましい。なお、酸素（酸素含有率100体積%）を用いる場合であっても、反応系内への酸素流量の調節により酸素含有率を上記範囲内に制御することができる。酸素を含む気体の供給方法は特に限定されず、流量調整器を取り付けた酸素ボンベから反応系内に供給してもよく、また、酸素発生装置から反応系内に供給してもよい。

[0089] なお、「酸素存在下」とは、上記各化合物が酸素と接している状態か、上記組成物中に酸素が存在する状態のいずれであってもよい。従って、本発明に係る反応は、酸素を含む気体の気流下で行ってもよいが、生成物の収率を高める観点からは、酸素を含む気体はバブリングにより上記組成物中へ供給することが好ましい。

[0090] 酸素を含む気体の量は、上記 C_{1-4} ハロゲン化炭化水素の量や、反応容器の形状などに応じて適宜決定すればよい。例えば、反応容器中に存在する上記 C_{1-4}

ハロゲン化炭化水素に対する、反応容器へ供給する1分あたりの気体の量を、5容量倍以上とすることが好ましい。当該割合としては、25容量倍以上がより好ましく、50容量倍以上がよりさらに好ましい。当該割合の上限は特に制限されないが、500容量倍以下が好ましく、250容量倍以下がより好ましく、150容量倍以下がよりさらに好ましい。また、反応容器中に存在する上記C₁₋₄炭化水素化合物に対する、反応容器へ供給する1分あたりの酸素の量としては、5容量倍以上25容量倍以下とすることができる。気体の流量が多過ぎる場合には、上記C₁₋₄炭化水素化合物が揮発してしまう虞があり得る一方で、少な過ぎると反応が進行し難くなる虞があり得る。酸素の供給速度としては、例えば、C₁₋₄ハロゲン化炭化水素4 mL当たり0.01 L／分以上、10 L／分以下とすることができる。

[0091] 上記組成物に照射する光としては、短波長光を含む光が好ましく、紫外線を含む光がより好ましく、より詳細には180 nm以上500 nm以下の波長の光を含む光が好ましく、ピーク波長が180 nm以上500 nm以下の範囲に含まれる光がより好ましい。なお、光の波長またはピーク波長は上記C₁₋₄ハロゲン化炭化水素の種類に応じて適宜決定すればよいが、400 nm以下がより好ましく、300 nm以下がよりさらに好ましい。照射光に上記波長範囲の光が含まれている場合には、上記C₁₋₄ハロゲン化炭化水素を効率良く酸化的光分解できる。例えば、波長280 nm以上315 nm以下のUV-Bおよび／または180 nm以上280 nm以下のUV-Cを含む光またはピーク波長がこの範囲に含まれる光を用いることができ、波長180 nm以上280 nm以下のUV-Cを含む光またはピーク波長がこの範囲に含まれる光を用いることが好ましい。

[0092] 光照射の手段は、上記波長の光を照射できるものである限り特に限定されないが、このような波長範囲の光を波長域を含む光源としては、例えば、太陽光、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ、LEDランプ等が挙げられる。反応効率やコストの点から、低圧水銀ランプが好

ましく用いられる。

[0093] 照射光の強度や照射時間などの条件は、出発原料の種類や使用量によって適宜設定すればよい。例えば、光源から上記組成物の最短距離位置における所望の光の強度としては、 $1\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上、 $50\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以下が好ましい。光の照射時間としては、0.5時間以上10時間以下が好ましく、1時間以上6時間以下がより好ましく、2時間以上4時間以下がよりさらに好ましい。光照射の態様も特に限定されず、反応開始から終了まで連続して光を照射する態様、光照射と光非照射とを交互に繰り返す態様、反応開始から所定の時間のみ光を照射する態様など、いずれの態様も採用できる。光照射と光非照射とを交互に繰り返す場合には、ジオール化合物のハロゲンカルボニル化と塩基による水酸基からのプロトンの引き抜きが交互に行われ、より一層の高分子化が期待できる。即ち、本発明方法では、更に、光照射せずに前記組成物を攪拌する工程を含むことが好ましい。また、光源と C_{1-4} ハロゲン化炭化水素との最短距離としては、1 m以下が好ましく、50 cm以下がより好ましく、10 cm以下または5 cm以下がより更に好ましい。当該最短距離の下限は特に制限されないが、0 cm、即ち、光源を C_{1-4} ハロゲン化炭化水素中に浸漬してもよい。

[0094] 反応時の温度も特に限定はされず、適宜調整すればよいが、例えば、 0°C 以上 50°C 以下とすることができる。当該温度としては、 10°C 以上がより好ましく、 20°C 以上がよりさらに好ましく、また、 40°C 以下がより好ましく、 30°C 以下がよりさらに好ましい。

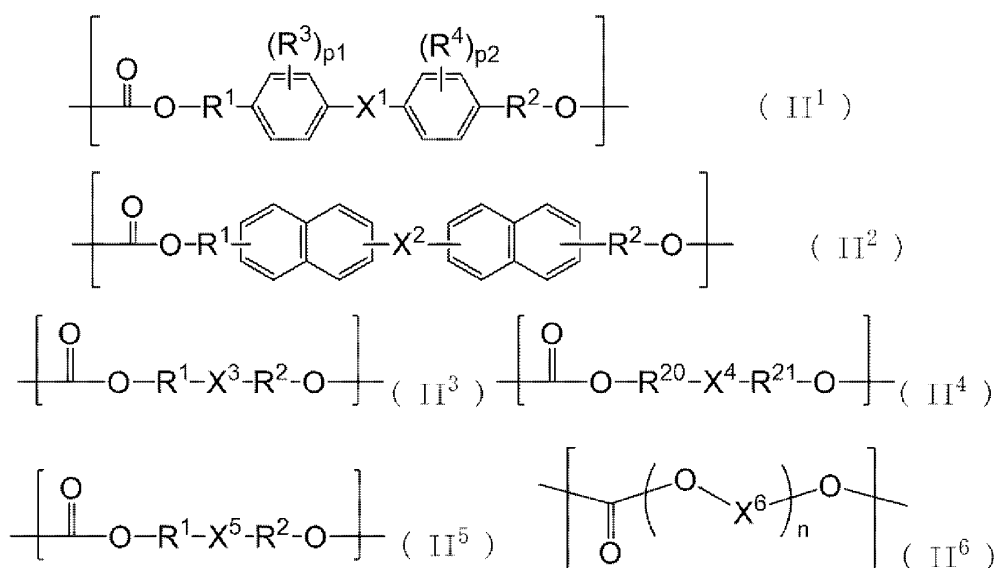
[0095] 本発明の製造方法に使用できる反応装置としては、反応容器に光照射手段を備えたものが挙げられる。反応装置には、攪拌装置や温度制御手段が備えられていてもよい。図1に、本発明の製造方法に使用できる反応装置の一態様を示す。図1に示す反応装置は、筒状反応容器6内に光照射手段1を有するものである。筒状反応容器6内に、上記各原料化合物を添加し、当該反応容器6内に酸素を含有する気体を供給または上記組成物に酸素を含有する気体をバブリングしながら（図示せず）、光照射手段1より光を照射して反応

を行う。前記光照射手段 1 をジャケット 2 等で覆う場合、該ジャケットは、前記短波長光を透過する素材であることが好ましい。また、反応容器の外側から光照射を行ってもよく、この場合、反応容器は、前記短波長光を透過する素材であることが好ましい。前記短波長光を透過する素材としては、本発明の効果を妨げない限り特に限定されないが、石英ガラス等が好ましく挙げられる。

[0096] 上記反応後の生成物は、従来公知の方法で精製をしてもよい。精製方法としては、蒸留、出発原料化合物の減圧留去、カラムクロマトグラフィー、分液、抽出、洗浄、再結晶などが挙げられる。

[0097] 本発明方法によれば、ジオール化合物 (I¹) ~ (I⁶) に対応する下記ポリカーボネート (II¹) ~ (II⁶) を安全かつ効率的に製造することができる。

[0098] [化15]



[0099] 上記ポリカーボネート (II¹) ~ (II⁶) は、一般の溶融重合法で得られたポリカーボネートよりも、重合時の加熱に起因する分岐構造が少なく高い品質を有する。

[0100] 本願は、2018年11月15日に出願された日本国特許出願第2018-214976号に基づく優先権の利益を主張するものである。2018年

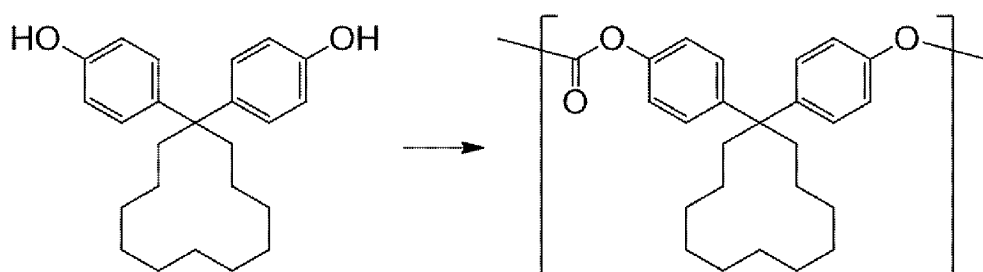
11月15日に出願された日本国特許出願第2018-214976号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0101] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0102] 実施例1： BisP-CDEポリカーボネートの合成

[化16]



直径42mm、容量100mLの筒状反応容器内に、直径30mmの石英ガラスジャケットを装入し、更に石英ガラスジャケット内に低圧水銀ランプ（「UVL20PH-6」SEN Light社製、20W、 $\phi 24 \times 120$ mm）を装入した反応システムを構築した。当該反応システムの模式図を図1に示す。なお、当該低圧水銀ランプからの照射光には波長254nmのUV-Cが含まれ、管壁から5mmの位置における波長254nmの光の照度は6.23～9.07mW/cm²であった。反応容器内に精製したクロロホルム（20mL）、4,4'-シクロドデシリデンビスフェノール（BisP-CDE、本州化学工業社製）（3.52g、10mmol）、BisP-CDEに対して5倍モルのピリジン（4.04mL）を入れ、攪拌混合した。当該反応液を攪拌しつつ、20℃で1L/minの酸素ガスをバブリングで吹き込み、上記低圧水銀ランプを2時間照射した。

次いで、上記低圧水銀ランプの電源を切り、酸素ガスの吹き込みを継続したまま50℃で1時間攪拌した。メタノール（30mL）を追加し、沈殿物

を濾取した。得られた不溶成分をクロロホルムに溶解し、蒸留水で洗浄した。得られたクロロホルム溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。濃縮液にメタノールを添加して再沈殿した成分を濾取し、50℃で2時間減圧乾燥することにより、白色粉末を得た（収量：2.91g，収率：77%）。得られた固体を¹H NMRで分析したところ、目的化合物が生成していることが確認された。

[0103] 得られたBisP-CDEポリカーボネートを下記の条件のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で分析し、分子量を求めた。結果を表1に示す。

装置： 高速GPC装置（「HLC-8320GPC」東ソー社製）

カラム： 「Super Multipore HZ-M」（4.6mm×150mm，3本直列）東ソー社製）

移動相： クロロホルム 流速： 0.35mL/min

オープン温度： 40℃ 濃度： 0.2w/v%

注入量： 10μL 分子量標準： ポリスチレン

検出器： RI

[0104] [表1]

Mw	Mn	Mw/Mn
23,000	4,800	4.79

[0105] 実施例2： BisP-CDEポリカーボネートの合成

実施例1で用いた反応システムの反応容器内に、精製クロロホルム（20mL）、BisP-CDE（3.52g，10mmol）、および水酸化ナトリウム水溶液（NaOH：8g，50mL，200mmol）を入れ、攪拌混合した。当該反応液を攪拌しつつ、20℃で1L/minの酸素ガスをバブリングで吹き込み、上記低圧水銀ランプを1時間照射した。

反応液にジクロロメタンを加えて分液し、有機相を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、濃縮することにより、茶色オイルを得た（収量：5.87g，収率：>100%）。得られた固体を¹H NMRで分析したところ、ジクロロメタンが混入していたが、目的化合物が生成していることが確認された。

なお、収率が100%を超えているのは、溶媒の残留による。

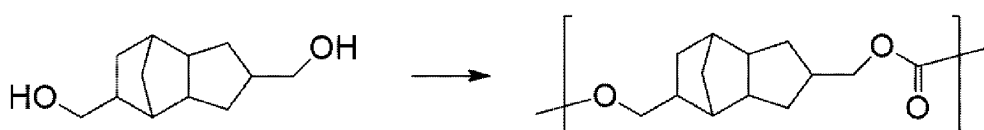
得られたBisP-CDEポリカーボネートの分子量を実施例1と同様の条件により求めた。結果を表2に示す。

[0106] [表2]

Mw	Mn	Mw/Mn
13,500	7,100	1.89

[0107] 実施例3： TCDDMポリカーボネートの合成

[化17]



実施例1で用いた反応システムの反応容器内に、精製クロロホルム（20 mL）、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメタノール（TCDDM, オクセア社製）（1.96 g, 10 mmol）、およびTCDDMに対して5倍モルのピリジン（4.04 mL）を入れ、攪拌混合した。当該反応液を攪拌しつつ、20℃で1 L/minの酸素ガスをバブリングで吹き込み、上記低圧水銀ランプを2時間照射した。

次いで、上記低圧水銀ランプの電源を切り、50℃で1時間攪拌した。水とジクロロメタンを添加した後、分液した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。濃縮液にメタノールとクロロホルムを添加して再沈殿した成分を濾取し、50℃で1時間減圧乾燥することにより、茶色粉末を得た（収量：1.35 g, 収率：61%）。得られた固体を¹H NMRで分析したところ、目的化合物が生成していることが確認された。

得られたTCDDMポリカーボネートの分子量を実施例1と同様の条件により求めた。結果を表3に示す。

[0108] [表3]

Mw	Mn	Mw/Mn
17,100	2,700	6.32

[0109] 実施例4： TCDDMポリカーボネートの合成

実施例 1 で用いた反応システムの反応容器内に、精製クロロホルム（20 mL）、TCDDM（1.96 g, 10 mmol）、および水酸化ナトリウム水溶液（NaOH：8 g, 50 mL, 200 mmol）を入れ、攪拌混合した。当該反応液を攪拌しつつ、0℃で1 L/minの酸素ガスをバブリングで吹き込み、上記低圧水銀ランプを1時間照射した。

次いで、上記低圧水銀ランプの電源を切り、水酸化ナトリウム水溶液（NaOH：8 g, 50 mL, 200 mmol）を追加し、0℃で2時間攪拌した後、更に常温で18時間攪拌した。

反応液にジクロロメタンを加えて分液し、有機相を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、濃縮した。濃縮液にメタノールを添加して再沈殿した成分を濾取し、常温で2時間減圧乾燥することにより、白色固体を得た（収量：1.51 g, 収率：68%）。得られた固体を¹H NMRで分析したところ、目的化合物が生成していることが確認された。

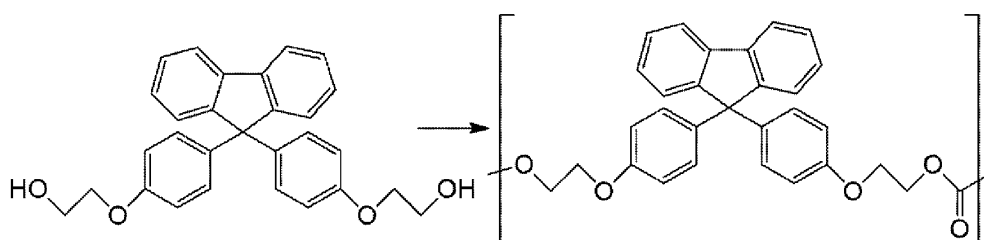
得られたTCDDMポリカーボネートの分子量を実施例 1 と同様の条件により求めた。結果を表 4 に示す。

[0110] [表4]

Mw	Mn	Mw/Mn
2,300	1,200	1.95

[0111] 実施例 5： BPEF ポリカーボネートの合成

[化18]



実施例 1 で用いた反応システムの反応容器内に、精製クロロホルム（20 mL）、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン（BPEF、田岡化学工業社製）（2.19 g, 5 mmol）、および BPEF に対して10倍モルのピリジン（4.04 mL）を入れ、攪拌混合

した。当該反応液を攪拌しつつ、 20°C で $1\text{ L}/\text{min}$ の酸素ガスをバブリングで吹き込み、上記低圧水銀ランプを2時間照射した。

次いで、上記低圧水銀ランプの電源を切り、 50°C で1時間攪拌した。水とクロロホルムを添加した後、分液した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。濃縮液にメタノールを添加して再沈殿した成分を濾取し、 50°C で2時間減圧乾燥することにより、黄白色粉末を得た（収量： 1.01 g ，収率： 43% ）。得られた固体を ^1H NMRで分析したところ、目的化合物が生成していることが確認された。

得られたBPEFポリカーボネートの分子量を実施例1と同様の条件により求めた。結果を表5に示す。

[0112] [表5]

Mw	Mn	Mw/Mn
21,200	6,100	3.46

[0113] 実施例6： BPEFポリカーボネートの合成

実施例1で用いた反応システムの反応容器内に、精製クロロホルム（ 40 mL ）、BPEF（ 2.19 g ， 5 mmol ）、および水酸化ナトリウム水溶液（ 40 mL ， 200 mmol ）を入れ、攪拌混合した。当該反応液を攪拌しつつ、 0°C で $1\text{ L}/\text{min}$ の酸素ガスをバブリングで吹き込み、上記低圧水銀ランプを30分照射した後、非照射で30分攪拌するという操作を2回繰り返し、計2時間反応を行った。

次いで、水酸化ナトリウム水溶液（ 40 mL ， 200 mmol ）を追加し、上記光照射－非照射の操作を2回繰り返し、計2時間反応を行った。

反応液にジクロロメタンを加えて分液し、有機相を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、濃縮した。濃縮液にメタノールを添加して再沈殿した成分を濾取し、常温で2時間減圧乾燥することにより、黄白色固体を得た（収量： 1.06 g ，収率： 46% ）。得られた固体を ^1H NMRで分析したところ、目的化合物が生成していることが確認された。

得られたBPEFポリカーボネートの分子量を実施例1と同様の条件によ

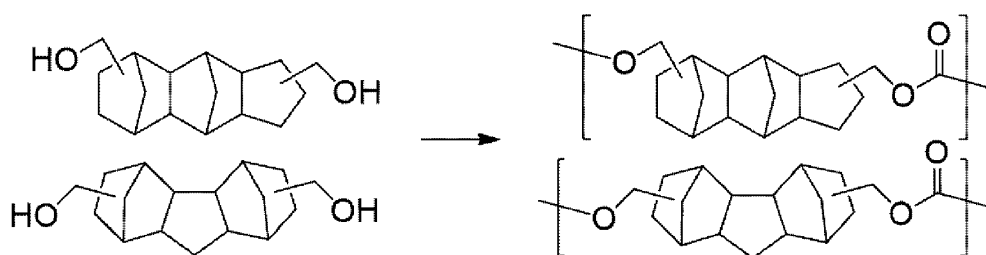
り求めた。結果を表6に示す。

[0114] [表6]

Mw	Mn	Mw/Mn
600	390	1.54

[0115] 実施例7：PCPDMポリカーボネートの合成

[化19]



実施例1で用いた反応システムの反応容器内に、精製クロロホルム（20 mL）、ペンタシクロペンタデカン ジメタノール（PCPDM、三菱瓦斯化学社製）（2.62 g, 10 mmol）、およびPCPDMに対して5モルのピリジン（4.04 mL）を入れ、攪拌混合した。当該反応液を攪拌しつつ、20℃で1 L/minの酸素ガスをバブリングで吹き込み、上記低圧水銀ランプを2時間照射した。

次いで、ピリジン（4.04 mL）を追加し、20℃で1 L/minの酸素ガスをバブリングで吹き込みつつ、上記低圧水銀ランプを2時間照射した。更に、ピリジン（8.08 mL）を追加し、20℃で1 L/minの酸素ガスをバブリングで吹き込みつつ、上記低圧水銀ランプを4時間照射した。

上記低圧水銀ランプの電源を切り、50℃で1時間攪拌した。水とクロロホルムを添加した後、分液した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。濃縮液にメタノールを添加して再沈殿した成分を濾取し、50℃で2時間減圧乾燥することにより、茶色粉末を得た（収量：0.46 g，収率：16%）。得られた固体を¹H NMRで分析したところ、原料化合物が残留していたものの、目的化合物が生成していることが確認された。

得られたPCPDMポリカーボネートの分子量を実施例1と同様の条件に

より求めた。結果を表 7 に示す。

[0116] [表7]

Mw	Mn	Mw/Mn
2,000	1,100	1.88

[0117] 実施例 8 : P C P D M ポリカーボネートの合成

実施例 1 で用いた反応システムの反応容器内に、精製クロロホルム（4 0 m L）、P C P D M（2. 6 2 g, 1 0 m m o l）、および水酸化ナトリウム水溶液（5 0 m L, 2 0 0 m m o l）を入れ、攪拌混合した。当該反応液を攪拌しつつ、2 0℃で 1 L / m i n の酸素ガスをバブリングで吹き込み、上記低圧水銀ランプを 2 時間照射した。

次いで、上記低圧水銀ランプの電源を切り、水酸化ナトリウム水溶液（5 0 m L, 2 0 0 m m o l）を追加して、酸素ガスの吹き込みを継続したまま 2 0℃で 7 時間攪拌した。再び上記低圧水銀ランプを照射し、2 0℃で 1 L / m i n の酸素ガスをバブリングで吹き込みつつ、1 5 分間攪拌した。更に、上記低圧水銀ランプの電源を切り、水酸化ナトリウム水溶液（2 5 m L, 1 0 0 m m o l）を追加して、酸素ガスの吹き込みを継続したまま 2 0℃で 1 2 時間 4 5 分攪拌した。

反応液にクロロホルムを加えて分液し、有機相を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、濃縮した。濃縮液にメタノールを添加して再沈殿した成分を濾取し、常温で 3 時間減圧乾燥することにより、白色固体を得た（収量：2. 0 3 g, 収率：7 0 %）。得られた固体を¹H NMRで分析したところ、目的化合物が生成していることが確認された。

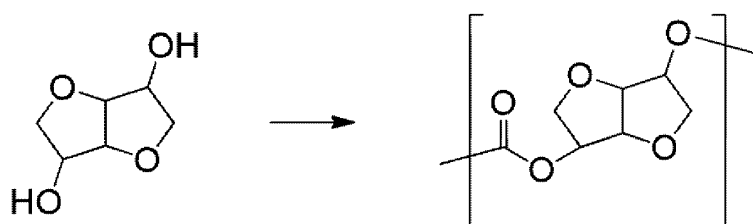
得られた P C P D M ポリカーボネートの分子量を実施例 1 と同様の条件により求めた。結果を表 8 に示す。

[0118] [表8]

Mw	Mn	Mw/Mn
2,200	1,100	1.93

[0119] 実施例 9 : I S B ポリカーボネートの合成

[化20]



実施例1で用いた反応システムの反応容器内に、精製クロロホルム（30 mL）、イソソルビド（ISB、三光化学工業社製）（1.46 g, 10 mmol）、およびイソソルビドに対して5倍モルのピリジン（4.0 mL）を入れ、攪拌混合した。当該反応液を攪拌しつつ、0℃で1 L/minの酸素ガスをバブリングで吹き込み、上記低圧水銀ランプを6時間照射した。

次いで、上記低圧水銀ランプの電源を切り、50℃で1時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、残渣にクロロホルムとメタノールを添加して沈殿した成分を減圧下で濾取し、50℃で1時間減圧乾燥することにより、淡黄色固体を得た（収量：1.82 g, 収率：>99%）。得られた固体を¹H NMRで分析したところ、目的とするISBポリカーボネートの生成していることが確認された。

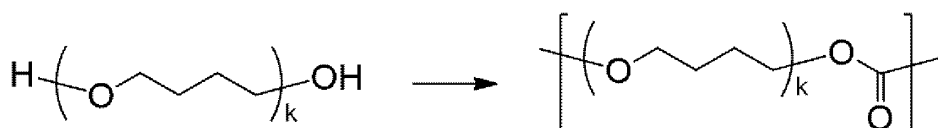
得られたISBポリカーボネートの分子量を実施例1と同様の条件により求めた。結果を表9に示す。

[0120] [表9]

Mw	Mn	Mw/Mn
4,193	1,569	2.673

[0121] 実施例10：PTMGポリカーボネートの合成

[化21]



実施例1で用いた反応システムの反応容器内に、精製クロロホルム（20 mL）、ポリ（テトラメチレンエーテル）グリコール（「PolyTHF2

000S」BASF社製，分子量：2000 g/mol，上記式中の「k」は、繰り返しを示す。）（2.06 g，1.03 mmol）、およびポリ（テトラメチレンエーテル）グリコールに対して50倍モルのピリジン（4.04 mL）を入れ、攪拌混合した。当該反応液を攪拌しつつ、20℃で1 L/minの酸素ガスをバブリングで吹き込み、上記低圧水銀ランプを3.5時間照射した。

上記低圧水銀ランプの電源を切り、40℃で1時間攪拌した。水とクロロホルムを添加した後、分液した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮し、50℃で2時間減圧乾燥することにより、茶色オイルを得た（収量：1.29 g，収率：62%）。得られた固体を¹H NMRで分析したところ、目的化合物が生成していることが確認された。

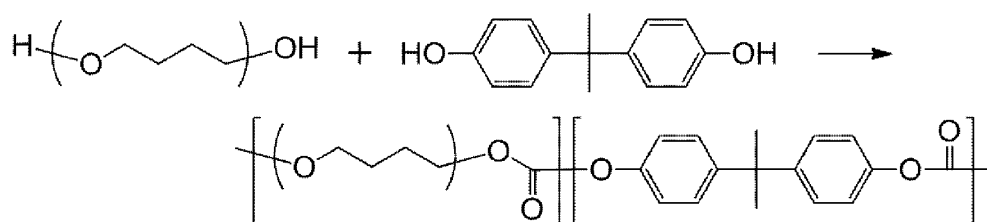
得られたPTMGポリカーボネートの分子量を実施例1と同様の条件により求めた。結果を表10に示す。

[0122] [表10]

Mw	Mn	Mw/Mn
23,400	3,300	7.19

[0123] 実施例11： 共重合ポリカーボネートの合成

[化22]



実施例1で用いた反応システムの反応容器内に、精製クロロホルム（20 mL）、ビスフェノールA（BPA，富士フィルム和光純薬社製）（0.46 g，2.0 mmol）とポリ（テトラメチレンエーテル）グリコール（「PTMG1500」三菱ケミカル社製，分子量：1500 g/mol）（3.0 g，2.0 mmol）、およびBPAとPTMG1500の合計に対して5倍モルのピリジン（1.6 mL）を入れ、攪拌混合した。当該反応液を

攪拌しつつ、50℃で1 L/minの酸素ガスをバブリングで吹き込み、上記低圧水銀ランプからUV-Cを含む高エネルギー光を2時間照射した。

次いで、上記低圧水銀ランプの電源を切り、50℃で2時間攪拌した。反応液に水とクロロホルムを添加した後、分液した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮液にクロロホルムとメタノールを添加することにより再沈殿した成分をデカンテーションにより分離し、50℃で2時間減圧乾燥することにより、粘性の高い茶色オイル状精製物を得た（収量：3.33 g，収率：99%）。得られた生成物を下記の条件のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で分析し、分子量を求めた。結果を表11に示す。

装置： 高速液体クロマトグラフシステム（「MD-2060」，「PU-2089」，「LC-Net II/ADC」，「CO-2060」日本分光社製）

カラム： 「TSK gel G3000HR」（7.8 mm×300 mm），「TSK gel G4000HR」（7.8 mm×300 mm，2本直列）東ソー社製

移動相： THF

流速： 0.5 mL/min

オープン温度： 20℃

濃度： 0.2 w/v%

注入量： 10 μL

分子量標準： ポリスチレン

検出器： PDA

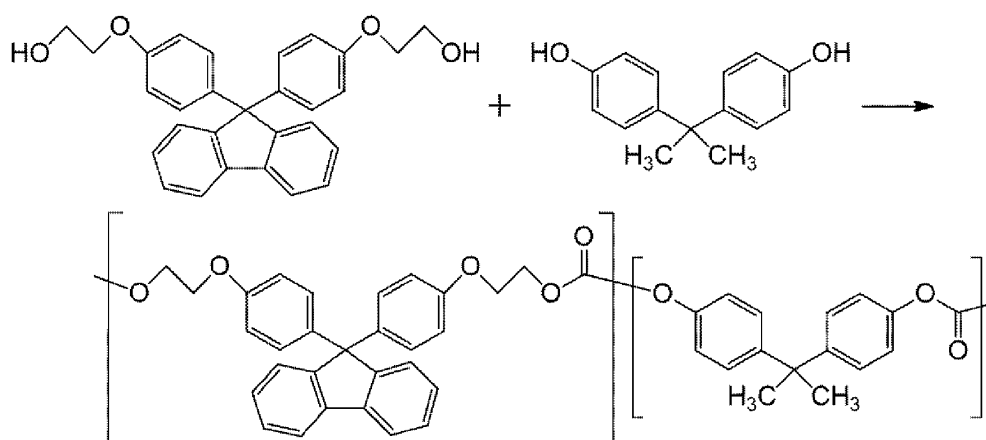
[0124] [表11]

Mw	Mn	Mw/Mn
55,575	9,923	5.6

[0125] 芳香族ジオール化合物と脂肪族ジオール化合物とでは反応性が大きく異なり、主生成物としてホモポリマーが得られることも予想されたが、上記結果の通り共重合体が容易に得られたことは驚くべき結果であった。

[0126] 実施例12： 共重合ポリカーボネートの合成

[化23]



実施例1で用いた反応システムの反応容器内に、精製クロロホルム（20 mL）、ビスフェノールA（BPA）（0.46 g, 2.0 mmol）と9,9-ビス[4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル]フルオレン（BPEF）（0.88 g, 2.0 mmol）、およびBPAとBPEFの合計に対して5倍モルのピリジン（1.6 mL）を入れ、攪拌混合した。当該反応液を攪拌しつつ、50℃で1 L/minの酸素ガスをバブリングで吹き込み、上記低圧水銀ランプからUV-Cを含む高エネルギー光を2時間照射した。

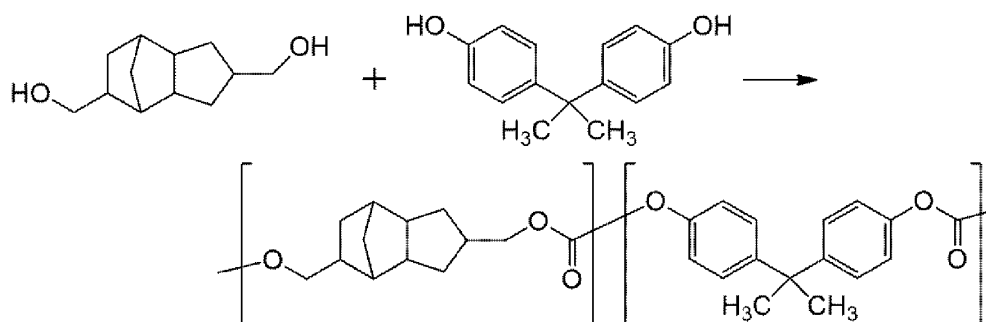
次いで、上記低圧水銀ランプの電源を切り、50℃で1時間攪拌した。反応液に水とクロロホルムを添加した後、分液した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧濃縮した。濃縮液にクロロホルムとメタノールを添加することにより再沈殿した成分をデカンテーションにより分離し、50℃で2時間減圧乾燥することにより、肌色固体を得た。得られた生成物を¹H NMRで分析したところ、目的とするBPA-BPEF共重合ポリカーボネートが生成していることが確認された（収量：1.13 g, 収率：65%）。この様に、本発明方法において2種以上のジオール化合物を用いることにより、共重合体が良好に得られることが証明された。得られた生成物を実施例11と同様の条件のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で分析し、分子量を求めた。結果を表12に示す。

[0127] [表12]

Mw	Mn	Mw/Mn
28,562	5,616	5.09

[0128] 実施例 13 : 共重合ポリカーボネートの合成

[化24]



実施例 1 で用いた反応システムの反応容器内に、精製クロロホルム（20 mL）、ビスフェノール A（BPA）（0.46 g, 2.0 mmol）とトリシクロ [5.2.1.0 (2,6)] デカンジメタノール（TCDDM）（0.39 g, 2.0 mmol）、および BPA と TCDDM の合計に対して 5 倍モルのピリジン（1.6 mL）を入れ、攪拌混合した。当該反応液を攪拌しつつ、50℃で 1 L/min の酸素ガスをバブリングで吹き込み、上記低圧水銀ランプから UV-C を含む高エネルギー光を 2 時間照射した。

次いで、上記低圧水銀ランプの電源を切り、50℃で 1 時間攪拌した。反応液にメタノールを加えることにより生じた沈殿をデカンテーションにより分離し、50℃で 2 時間減圧乾燥することにより、白色固体を得た。得られた生成物を ¹H NMR で分析したところ、目的とする BPA-TCDDM 共重合ポリカーボネートが生成していることが確認された（収量：1.11 g, 収率：89%）。この様に、本発明方法において 2 種以上のジオール化合物を用いることにより、共重合体が良好に得られることが証明された。得られた生成物を実施例 11 と同様の条件のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で分析し、分子量を求めた。結果を表 13 に示す。

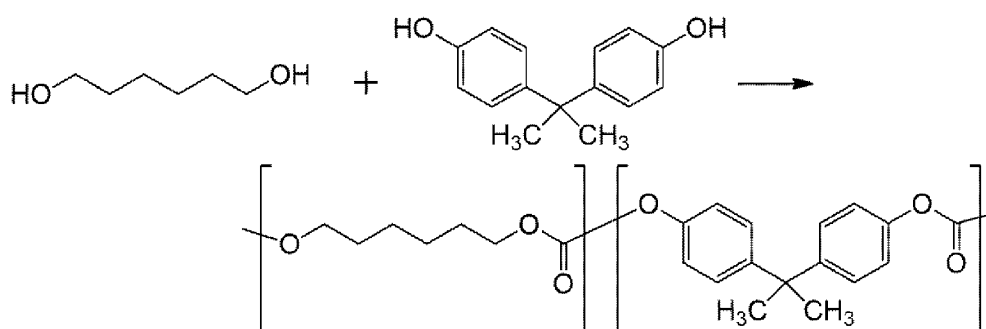
[0129]

[表13]

Mw	Mn	Mw/Mn
25,297	10,431	2.43

[0130] 実施例 14： 共重合ポリカーボネートの合成

[化25]



実施例 1 で用いた反応システムの反応容器内に、精製クロロホルム（20 mL）、ビスフェノール A（BPA）（0.46 g, 2.0 mmol）、1,6-ヘキサジオール（東京化成工業社製）（0.24 g, 2.0 mmol）、およびこれらジオールの合計に対して 5 倍モルのピリジン（1.6 mL）を入れ、攪拌混合した。当該反応液を攪拌しつつ、50℃で 1 L/min の酸素ガスをバブリングで吹き込み、上記低圧水銀ランプから UV-C を含む高エネルギー光を 2 時間照射した。

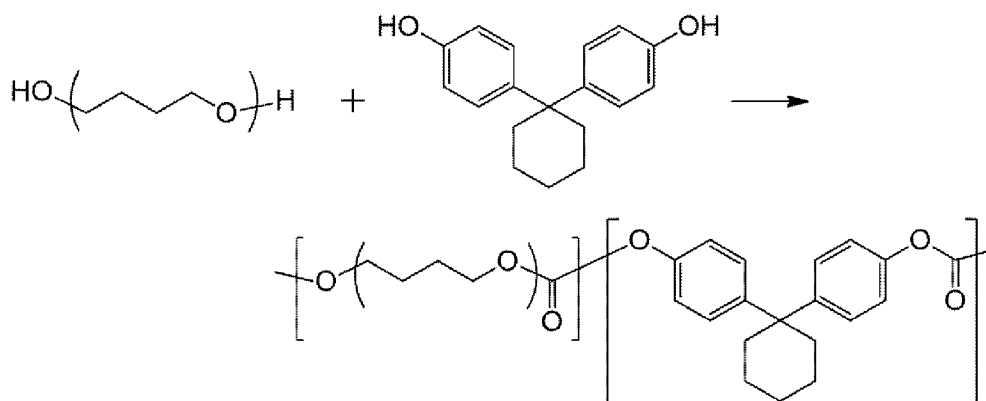
次いで、上記低圧水銀ランプの電源を切り、50℃で 1 時間攪拌した。反応液にジクロロメタンとメタノールを加えることにより生じた沈殿をデカンテーションにより分離し、100℃で 1 時間減圧乾燥することにより、黄白色固体を得た。得られた生成物を ¹H NMR で分析したところ、目的とするビスフェノール A-ヘキサジオール共重合ポリカーボネートが生成していることが確認された（収量：0.42 g, 収率：52%）。この様に、本発明方法において 2 種以上のジオール化合物を用いることにより、共重合体が良好に得られることが証明された。得られた生成物を実施例 11 と同様の条件のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で分析し、分子量を求めた。結果を表 14 に示す。

[0131] [表14]

Mw	Mn	Mw/Mn
17,825	8,290	2.15

[0132] 実施例 15 : 共重合ポリカーボネートの合成

[化26]



実施例 1 で用いた反応システムの反応容器内に、精製クロロホルム（20 mL）、ポリ（テトラメチレンエーテル）グリコール（PTMG1500、3.0 g、2.0 mmol）、ビスフェノール Z [1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、東京化成工業社製]（0.54 g、2.0 mmol）、およびこれらジオールの合計に対して 5 倍モルのピリジン（1.6 mL）を入れ、攪拌混合した。当該反応液を攪拌しつつ、50℃で 1 L/min の酸素ガスをバブリングで吹き込み、上記低圧水銀ランプから UV-C を含む高エネルギー光を 2 時間照射した。

次いで、上記低圧水銀ランプの電源を切り、50℃で 1 時間攪拌した。反応液に水とクロロホルムを添加した後、分液した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮した。得られた残渣を 100℃で 1 時間減圧乾燥することにより、粘性の高い薄茶色のオイル状生成物を得た。得られた生成物を ¹H NMR で分析したところ、目的とする PTMG1500-ビスフェノール Z 共重合ポリカーボネートが生成していることが確認された（収量：2.4 g、収率：66%）。この様に、本発明方法において 2 種以上のジオール化合物を用いることにより、共重合体が良好に得られることが証明された。

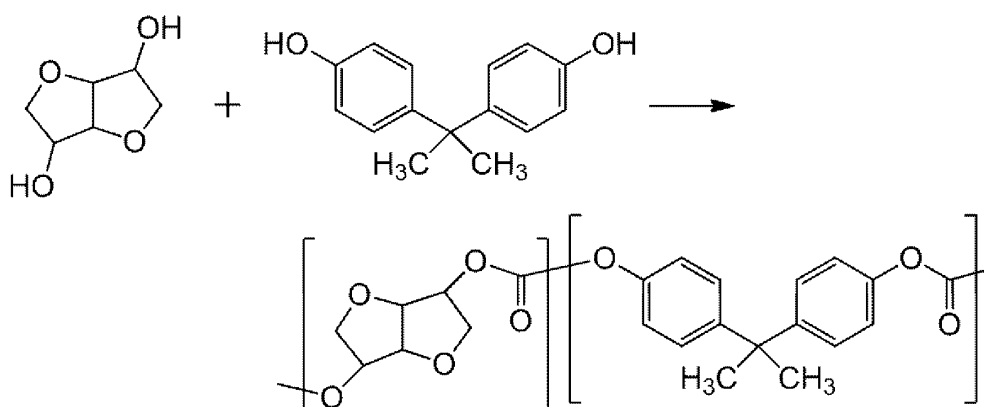
。得られた生成物を実施例 11 と同様の条件のゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で分析し、分子量を求めた。結果を表 15 に示す。

[0133] [表15]

Mw	Mn	Mw/Mn
46,539	20,634	2.35

[0134] 実施例 16： 共重合ポリカーボネートの合成

[化27]



実施例 1 で用いた反応システムの反応容器内に精製したクロロホルム（30 mL）、ビスフェノール A（BPA）（1.14 g, 5.0 mmol）、イソソルビド（ISB）（0.73 g, 5.0 mmol）、および BPA と ISB に対して 2.5 倍モルのピリジン（2 mL）を入れ、攪拌混合した。当該サンプル溶液を攪拌しつつ、50℃で 1.0 L/min の酸素ガスをバブリングで吹き込み、UV-C を含む高エネルギー光を 1.5 時間照射した。

次いで、上記低圧水銀ランプの電源を切り、50℃で 1 時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、クロロホルムとメタノールを添加して沈殿した成分を吸引ろ過によって分離し、50℃で 2 時間減圧乾燥することにより、薄肌色の固体を得た（収量：2.01 g, 収率：>99%）。得られた固体を¹H NMR で分析したところ、目的とする BPA-ISB 共重合ポリカーボネートが得られたことが確認された。

得られた ISB ポリカーボネートの分子量を実施例 11 と同様の条件によ

り求めた。結果を表 1 6 に示す。

[0135] [表16]

Mw	Mn	Mw/Mn
7,935	3,680	2.156

符号の説明

[0136] 1 : 光照射手段, 2 : ジャケット, 3 : ウォーターバス,
4 : 攪拌子, 5 : 熱媒または冷媒, 6 : 筒状反応容器

請求の範囲

[請求項1]

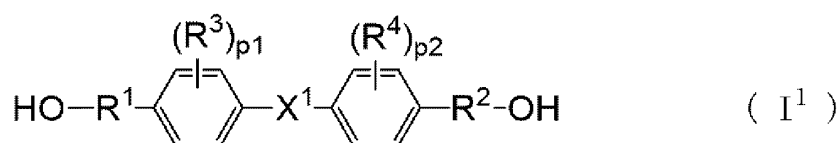
ポリカーボネートを製造するための方法であって、

C₁₋₄ハロゲン化炭化水素、ジオール化合物、および塩基を含む組成物に酸素存在下で光照射する工程を含み、

前記塩基として、複素環式芳香族アミン、非求核性強塩基、および無機塩基から実質的に群より選択される1以上の塩基を用い、

前記ジオール化合物が、下記式(1¹)～(1⁶)のいずれかで表される化合物であることを特徴とする方法。

[化1]



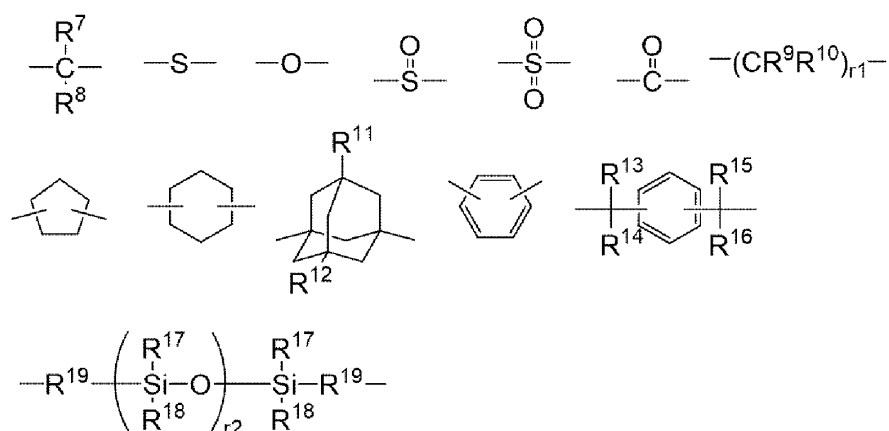
[式中、

R¹とR²は、独立して—(CR⁵R⁶)_{q1}—または—(—O—(CR⁵R⁶)_{q2})_{q3}—(式中、R⁵とR⁶は、独立して、HまたはC₁₋₆アルキル基を表し、q₁は0以上、10以下の整数を表し、q₂は1以上、10以下の整数を表し、q₃は1以上、10以下の整数を表し、q₁またはq₂が2以上の整数である場合、複数のR⁵またはR⁶は互いに同一であっても異なってもよい)を表し、

R³とR⁴は、独立して、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択される1種以上のハロゲノ基、C₁₋₂₀脂肪族炭化水素基、C₁₋₂₀アルコキシ基、C₃₋₂₀シクロアルキル基、C₆₋₂₀芳香族炭化水素基、C₇₋₂₀アラルキル基、C₆₋₂₀芳香族炭化水素オキシ基、またはC₃₋₂₀シクロアルコキシ基を表し、

X¹は下記に示す基を表し、

[化2]



(式中、

R⁷とR⁸は、独立して、H、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択される1種以上のハロゲノ基、置換基αを有してもよいC₁₋₂₀脂肪族炭化水素基、置換基αを有してもよいC₁₋₂₀アルコキシ基、置換基βを有してもよいC₆₋₂₀芳香族炭化水素基を表すか、或いはR⁷とR⁸が結合して、C₃₋₂₀炭素環または5-12員複素環を形成してもよく、

R⁹とR¹⁰は、独立して、HまたはC₁₋₆アルキル基を表し、r₁が2以上の整数である場合、複数のR⁹またはR¹⁰は互いに同一であっても異なってもよく、

R¹¹~R¹⁸は、独立して、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択される1種以上のハロゲノ基、置換基αを有してもよいC₁₋₂₀脂肪族炭化水素基、置換基αを有してもよいC₁₋₂₀アルコキシ基、または置換基βを有してもよいC₆₋₁₂芳香族炭化水素基を表し、

R¹⁹は置換基αを有してもよいC₁₋₉アルキレン基を表し、

r₁は1以上、20以下の整数を表し、

r₂は1以上、500以下の整数を表す。))

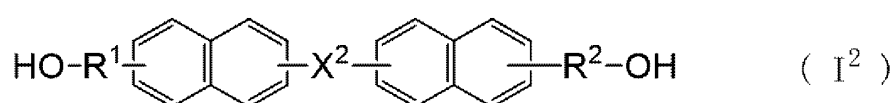
p₁とp₂は、独立して、0以上、4以下の整数を表し、

置換基αは、C₁₋₆アルコキシ基、C₁₋₇アシル基、クロロ、ブロモ

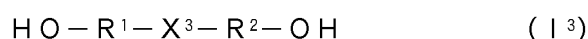
およびヨードからなる群より選択される 1 種以上のハロゲノ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、およびカルバモイル基から選択される 1 以上の置換基であり、

置換基 β は、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、 C_{1-7} アシル基、クロロ、ブロモおよびヨードからなる群より選択される 1 種以上のハロゲノ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、およびカルバモイル基から選択される 1 以上の置換基である。]

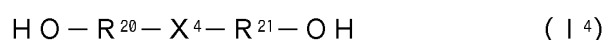
[化3]



[式中、 R^1 と R^2 は上記と同義を表し、 X^2 は X^1 と同義を表す。]

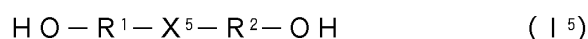


[式中、 R^1 と R^2 は上記と同義を表し、 X^3 は C_{15-32} 二価芳香族炭化水素基を表す。]



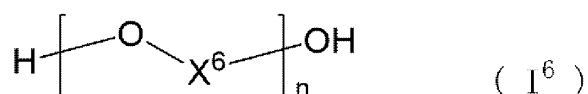
[式中、 R^{20} と R^{21} は、独立して $-(\text{C}\text{R}^5\text{R}^6)_{m1}-$ または $-(\text{O}-(\text{C}\text{R}^5\text{R}^6)_{m2}-)_{m3}-$ (式中、 R^5 と R^6 は前記と同義を表し、 $m1$ は 1 以上、10 以下の整数を表し、 $m2$ は 1 以上、10 以下の整数を表し、 $m3$ は 1 以上、10 以下の整数を表し、 $m1$ または $m2$ が 2 以上の整数である場合、複数の R^5 または R^6 は互いに同一であっても異なってもよい)を表し、

X^4 は、1 以上の炭化水素環またはヘテロ環を含む二価の基を表す。]



[式中、 R^1 と R^2 は上記と同義を表し、 X^5 は、二価飽和ヘテロ環基を表す。]

[化4]



[式中、

X⁶はC₁₋₁₀アルキレン基を表し、

nは13以上、50以下の整数を表す。]

- [請求項2] 前記C₁₋₄ハロゲン化炭化水素がC₁₋₄ポリハロゲン化炭化水素である請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記C₁₋₄ハロゲン化炭化水素がクロロホルムである請求項1に記載の方法。
- [請求項4] 前記複素環式芳香族アミンが、ピリジン、ピコリンまたはルチジンである請求項1～3のいずれかに記載の方法。
- [請求項5] 前記非求核性強塩基が、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン、7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エンまたは1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジンである請求項1～4のいずれかに記載の方法。
- [請求項6] 前記無機塩基が、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸水素塩またはアルカリ金属炭酸塩である請求項1～5のいずれかに記載の方法。
- [請求項7] 前記C₁₋₄ハロゲン化炭化水素に対して0.001倍モル以上1倍モル以下の前記ジオール化合物を用いる請求項1～6のいずれかに記載の方法。
- [請求項8] 前記ジオール化合物に対して1.5倍モル以上100倍モル以下の前記塩基を用いる請求項1～7のいずれかに記載の方法。
- [請求項9] 前記組成物に照射する光が180nm以上280nm以下の波長の光を含む請求項1～8のいずれかに記載の方法。

[請求項10] 2種以上の前記ジオール化合物を用いる請求項1～9のいずれかに記載の方法。