

明 細 書

発明の名称：熱可塑性樹脂の製造方法、及び化合物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法に関する。より詳しくは、少量添加でも優れた反応性を示し、特定の副生成物量が少ないエステル交換触媒を用いたポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法に関する。本発明はまた、このポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造に用いるエステル交換触媒として有用な化合物に関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法として、いくつかの方法が知られている。中でも、ジヒドロキシ化合物（例えば、ビスフェノールA）と、エステル形成性化合物（例えば、ジアリールカーボネートやジカルボン酸エステル）とを、エステル交換触媒の存在下に、溶融エステル交換法により反応させてポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂を製造するプロセスが、環境に影響を与える溶媒を使用しない；製造に必要なエネルギーが小さい；生成物中の夾雑塩素などの不純物が少ない；といったいくつかのメリットを有するため商業的プロセスとして好ましい。

[0003] 上記エステル交換触媒としては、従来、アルカリ金属やアルカリ土類金属、遷移金属等の金属系触媒を用いる方法が知られている。

ホスホニウム塩やアンモニウム塩などの第4級オニウム塩を用いる方法（特許文献1参照）、含窒素塩基性化合物などの有機系塩基触媒を用いる方法

(例えば、特許文献2～4参照)、上記金属系触媒と有機系塩基触媒を組み合わせる方法(例えば特許文献5～7参照)も提案されている。

特許文献8や9にはイミダゾール構造を有する触媒を用いる方法が開示されている。

特許文献10にはホスファゼン構造を有する触媒を用いる方法が開示されている。

[0004] 特許文献1：特表2004-526839号公報

特許文献2：特開平7-82363号公報

特許文献3：特開2016-183287号公報

特許文献4：特開平2-124934号公報

特許文献5：特開平5-1145号公報

特許文献6：特開平7-109346号公報

特許文献7：特開2014-101487号公報

特許文献8：中国特許出願公開第107573497号明細書

特許文献9：特開2020-132767号公報

特許文献10：特開平7-330886号公報

[0005] エステル交換法によるポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造プロセスでは、ジヒドロキシ化合物とエステル形成性化合物とを熔融状態とし、エステル交換触媒を添加して高真空条件下でモノヒドロキシ化合物(フェノール等)を留去しながら重縮合を行う。この方法では、高温条件のために副反応を引き起こし、着色成分、或いは耐候性や流動性に悪影響を及ぼす特定の副生成物が生成するという課題がある。

[0006] エステル交換触媒として金属系触媒を使用した場合は、ポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の色調が低下しやすく、特に副生成物が生成しやすいという課題がある。加えて、得られたポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種

の熱可塑性樹脂樹脂の熱安定性、特に熔融滞留時の色調安定性や、高温時の耐加水分解性も劣るという欠点もある。

[0007] 有機系触媒を用いて製造されたポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂は、金属系触媒によって得られるポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂よりも副生成物が少ない傾向にあるが、未だ満足のいくレベルではなかった。

有機系触媒は、金属触媒と比較して熱安定性が悪いため、ポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂が目的の分子量に到達するまでにかかる時間が長くなる、すなわち反応活性が低い。

有機系触媒は、反応活性が低く、重合時間が長くなるために、ポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂が熱による老化を受け、色調が悪くなりやすい。

[0008] 過剰量の有機系触媒を用いて重合した場合、重合時間の改善はみられるものの、副生成物の生成が抑えられず、さらにはポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の色調の悪化を引き起こす。

[0009] 金属系触媒と有機系触媒を組み合わせる手法もまた、金属系触媒の配合量に応じて副生成物が増加し、さらには色調が悪化する。このため、やはり重合活性と品質のバランスをとることができない。

発明の概要

[0010] 本発明は、特定の構造を持つ有機系触媒を用いることで、ポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂が目的の分子量に到達するまでにかかる時間が短く、特定の副生成物量が少ないポリカーボネート、ポリエステル、及び

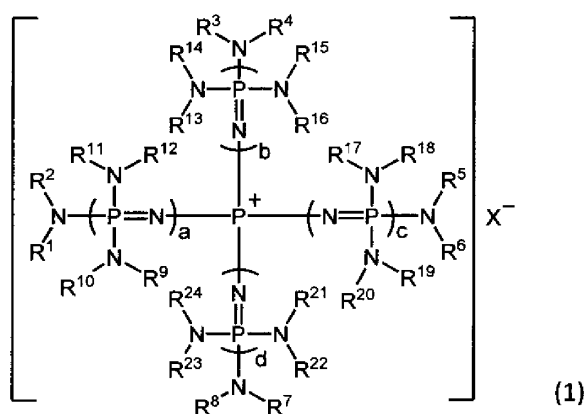
ポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂を製造する方法と、この特定の構造を持つ有機系触媒として用いる化合物を提供することを目的とする。

[0011] 本発明者は、ポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂製造の際の反応性や副反応抑制、エステル交換触媒の熱安定性や分子構造の関係性に注目して検討を重ねた結果、下記式（１）で表される化合物及び／又は下記式（２）で表される化合物を使用することにより、少量の添加でも優れた反応性を示し、副生成物量が少ない生成物を得ることができることを見出した。

[0012] 本発明は以下を要旨とする。

[0013] [１] ジヒドロキシ化合物と、ジアリールカーボネート及び／又はジカルボン酸エステルとを、下記式（１）で表される化合物及び／又は下記式（２）で表される化合物から選ばれるエステル交換触媒の存在下に熔融重縮合させる工程を含む、ポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂の製造方法。

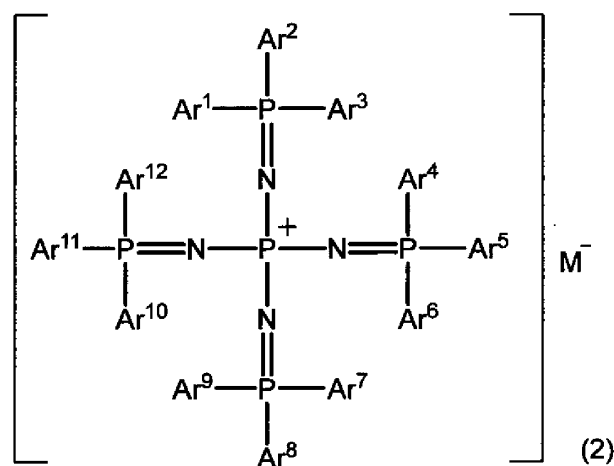
[0014] [化１]



[0015] （式（１）中、R¹～R²⁴はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、又はシクロアルキル基であり、該アルキル基及びシクロアルキル基

の一部の炭素原子がヘテロ原子に置き換わっていてもよく、 $R^1 \sim R^{24}$ のうち、同一のN原子に置換しているアルキル基同士が結合して環を形成していてもよい。 R^2 と R^3 、 R^4 と R^5 、 R^6 と R^7 、 R^8 と R^1 はそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 R^9 または R^{10} と、 R^1 または R^2 と、 R^{11} または R^{12} がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^{13} または R^{14} と、 R^3 または R^4 と、 R^{15} または R^{16} がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^{17} または R^{18} と、 R^5 または R^6 と、 R^{19} または R^{20} がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^{21} または R^{22} と、 R^7 または R^8 と、 R^{23} または R^{24} がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 R^1 または R^2 と、 R^3 または R^4 と、 R^5 または R^6 がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^3 または R^4 と、 R^5 または R^6 と、 R^8 または R^7 がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^5 または R^6 と、 R^8 または R^7 と、 R^1 または R^2 がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^7 または R^8 と、 R^1 または R^2 と、 R^3 または R^4 がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 $a \sim d$ はそれぞれ独立に、0または1である。 X^- は1価のアニオンを表す。)

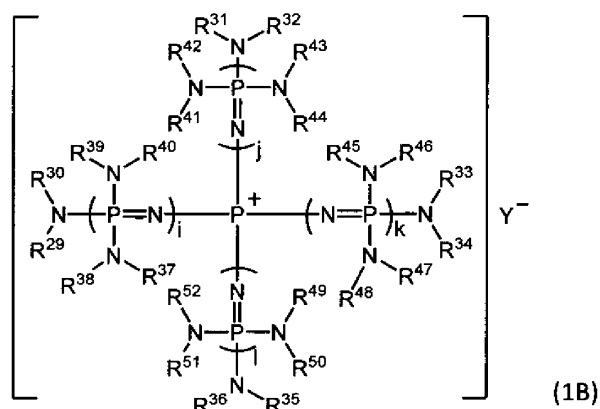
[0016] [化2]



[0017] (式(2)中、 $Ar^1 \sim Ar^{12}$ はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基を表す。 M^- は1価のアニオンを表す。)

- [0018] [2] 前記ジヒドロキシ化合物がビスフェノール A である [1] に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [0019] [3] 前記ジアリールカーボネートがジフェニルカーボネートである [1] または [2] に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [0020] [4] 前記ジカルボン酸エステルが、テレフタル酸ジフェニル及び／またはイソフタル酸ジフェニルである [1] ～ [3] のいずれかに記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [0021] [5] 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを前記エステル交換触媒の存在下に熔融重縮合させる工程を含む [1] ～ [4] のいずれかに記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [0022] [6] 前記エステル交換触媒が、前記式 (1) で表される化合物である [1] ～ [5] のいずれかに記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [0023] [7] 前記式 (1) が、下記式 (1 B) で表される [6] に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [0024]

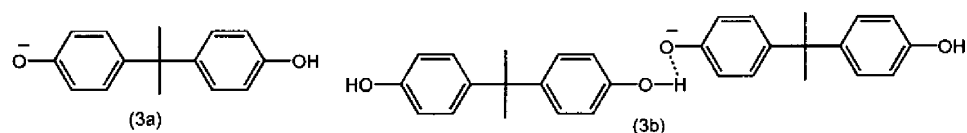
[化3]



[0025] (式(1B)中、 $R^{29} \sim R^{52}$ はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基である。 $R^{29} \sim R^{52}$ のうち、同一のN原子に置換しているアルキル基同士が結合して環を形成していてもよい。 R^{30} と R^{31} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{34} と R^{35} 、 R^{36} と R^{29} はそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 $i \sim l$ はそれぞれ独立に、0または1である。 Y^- は1価のアニオンを表す。)

[0026] [8] 前記式(1)中、 X^- が、塩化物イオン、臭化物イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、フェノラートイオン、下記式(3a)で表されるBPAモノアニオン、及び下記式(3b)で表されるBPAモノアニオンBPA付加物から選ばれる少なくとも1種である[6]または[7]に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[0027] [化4]

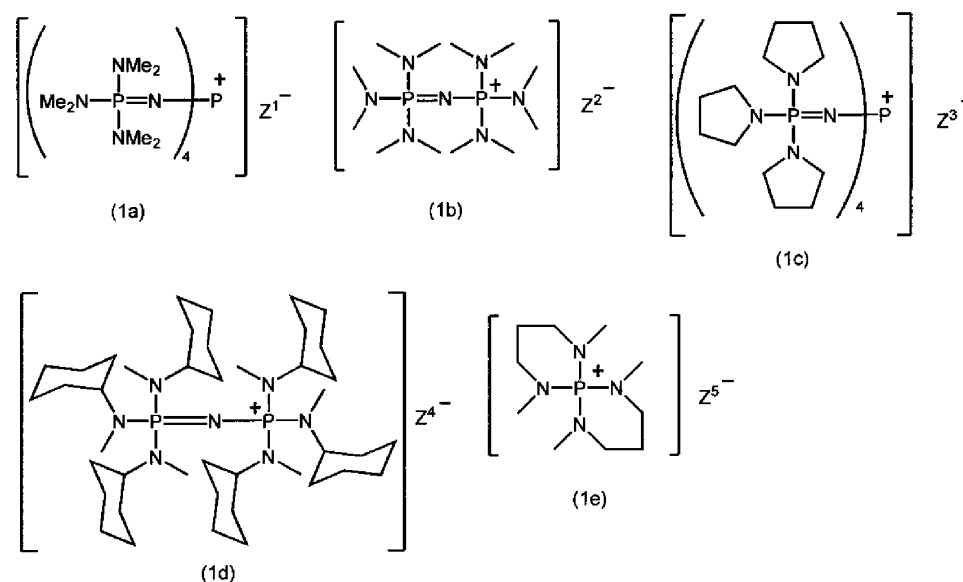


[0028] [9] 前記式(1)中、 X^- が、フェノラートイオン、前記式(3a)で表されるBPAモノアニオン、及び前記式(3b)で表されるBPAモノアニ

オンＢＰＡ付加物から選ばれる少なくとも１種である〔８〕に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[0029] 〔１０〕 前記式（１）が、下記式（１ａ）～（１ｅ）のいずれかで表される〔６〕～〔９〕のいずれかに記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[0030] [化５]



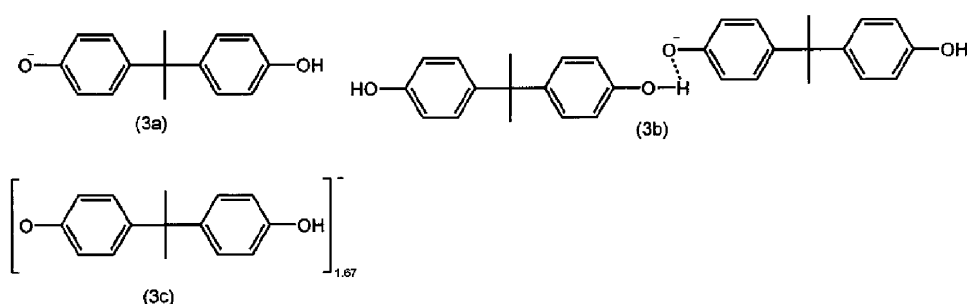
[0031] （式（１ａ）～（１ｅ）中、 $Z^{1-} \sim Z^{5-}$ はそれぞれ独立に、１価のアニオンを表す。Meはメチル基を表す。）

[0032] 〔１１〕 前記エステル交換触媒が、前記式（２）で表される化合物である〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[0033] 〔１２〕 前記式（２）中、 $Ar^1 \sim Ar^{12}$ がフェニル基である〔１１〕に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[0034] [13] 前記式(2)中、 M^- が塩化物イオン、臭化物イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、フェノラートイオン、下記式(3a)で表されるBPAモノアニオン、並びに、下記式(3b), (3c)で表されるBPAモノアニオンBPA付加物から選ばれる少なくとも1種である[11]または[12]に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[0035] [化6]



[0036] [14] 前記式(2)中、 M^- が、フェノラートイオン、前記式(3a)で表されるBPAモノアニオン、並びに、前記式(3b), (3c)で表されるBPAモノアニオンBPA付加物から選ばれる少なくとも1種である[13]に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[0037] [15] 前記ジヒドロキシ化合物の1molに対して、前記エステル交換触媒0.01~1000μmolの存在下に前記溶融重縮合を行う[1]~[14]のいずれかに記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。

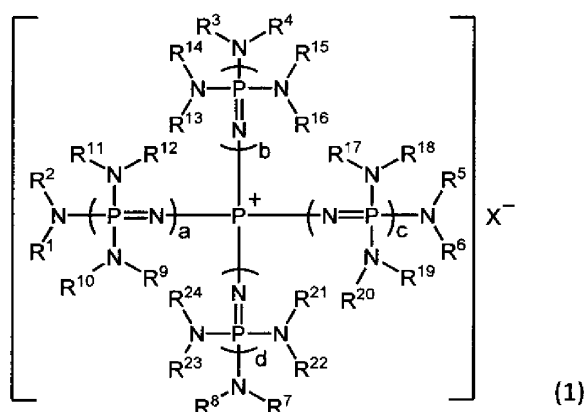
[0038] [16] 前記溶融重縮合反応時の温度が200~350℃である[1]~[15]のいずれかに記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[0039] [17] 製造された前記ポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエ

テルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂の粘度平均分子量 $[M_v]$ が 5,000～40,000 である [1]～[16] のいずれかに記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[0040] [18] ジヒドロキシ化合物と、ジアリールカーボネート及び／又はジカルボン酸エステルとを熔融重縮合させて、ポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂を生成するためのエステル交換触媒であって、下記式（１）で表される化合物及び下記式（２）で表される化合物群から選ばれるいずれか１つを含むエステル交換触媒。

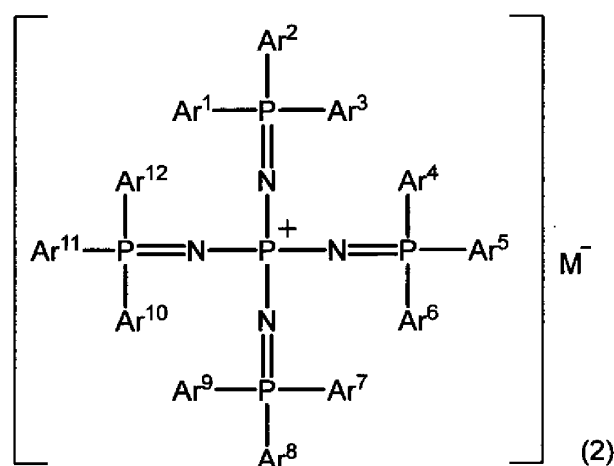
[0041] [化7]



[0042] (式(1)中、 $R^1 \sim R^{24}$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、又はシクロアルキル基であり、該アルキル基及びシクロアルキル基の一部の炭素原子がヘテロ原子に置き換わっていてもよく、 $R^1 \sim R^{24}$ のうち、同一のN原子に置換しているアルキル基同士が結合して環を形成していてもよい。 R^2 と R^3 、 R^4 と R^5 、 R^6 と R^7 、 R^8 と R^1 はそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 R^9 または R^{10} と、 R^1 または R^2 と、 R^{11} または R^{12} がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^{13} または R^{14} と、 R^3 または

R^4 と、 R^{15} または R^{16} がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^{17} または R^{18} と、 R^5 または R^6 と、 R^{19} または R^{20} がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^{21} または R^{22} と、 R^7 または R^8 と、 R^{23} または R^{24} がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 R^1 または R^2 と、 R^3 または R^4 と、 R^5 または R^6 がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^3 または R^4 と、 R^5 または R^6 と、 R^8 または R^7 がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^5 または R^6 と、 R^8 または R^7 と、 R^1 または R^2 がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^7 または R^8 と、 R^1 または R^2 と、 R^3 または R^4 がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 $a \sim d$ はそれぞれ独立に、0または1である。 X^- は1価のアニオンを表す。)

[0043] [化8]

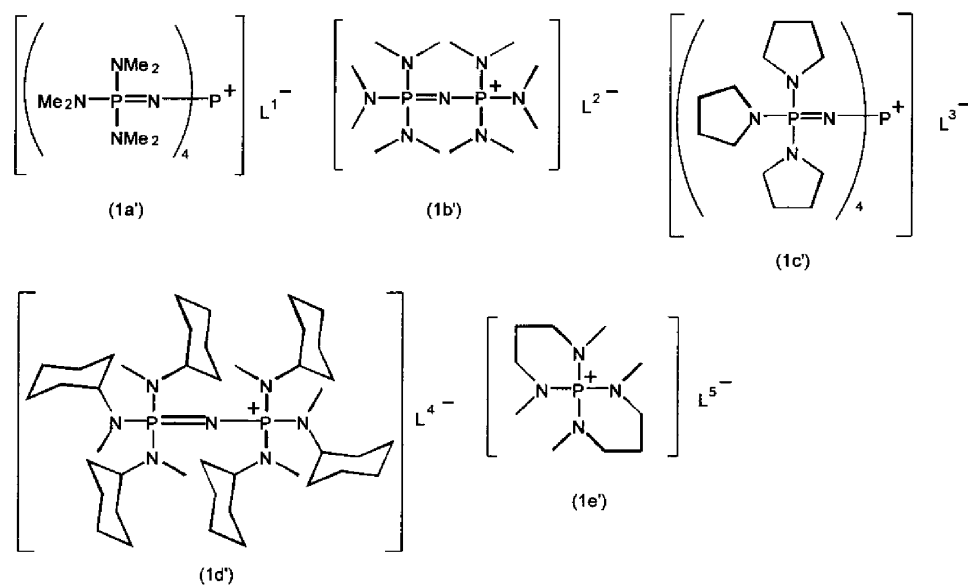


[0044] (式(2)中、 $Ar^1 \sim Ar^{12}$ はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基を表す。 M^- は1価のアニオンを表す。)

[0045] [19] 下記式(1a')～(1e')のいずれかで表される化合物。

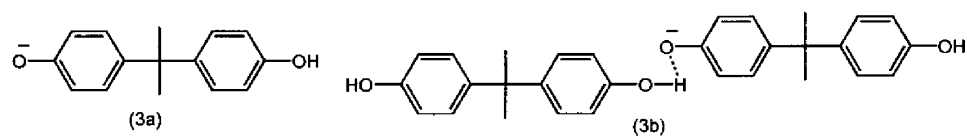
[0046]

[化9]



[0047] (式(1a')、(1b'))中、 L^1^- 、 L^2^- は、フェノラートイオン、下記式(3a)で表されるBPAモノアニオン、及び下記式(3b)で表されるBPAモノアニオンBPA付加物から選ばれる少なくとも1種である。前記式(1c')～(1e')中、 L^3^- ～ L^5^- は1価のアニオンを表す。Meはメチル基を表す。)

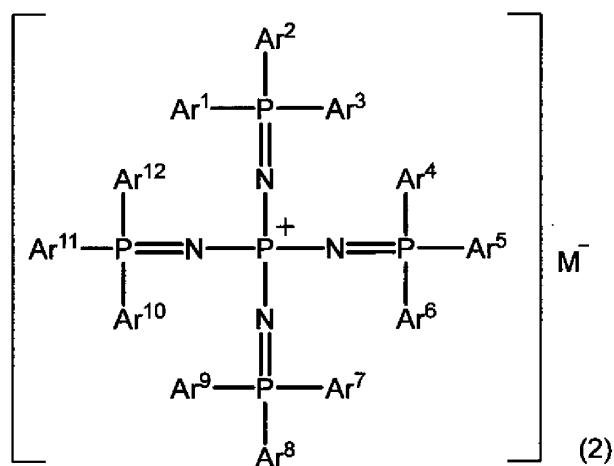
[0048] [化10]



[0049] [20] 下記式(2)で表される化合物。

[0050]

[化11]

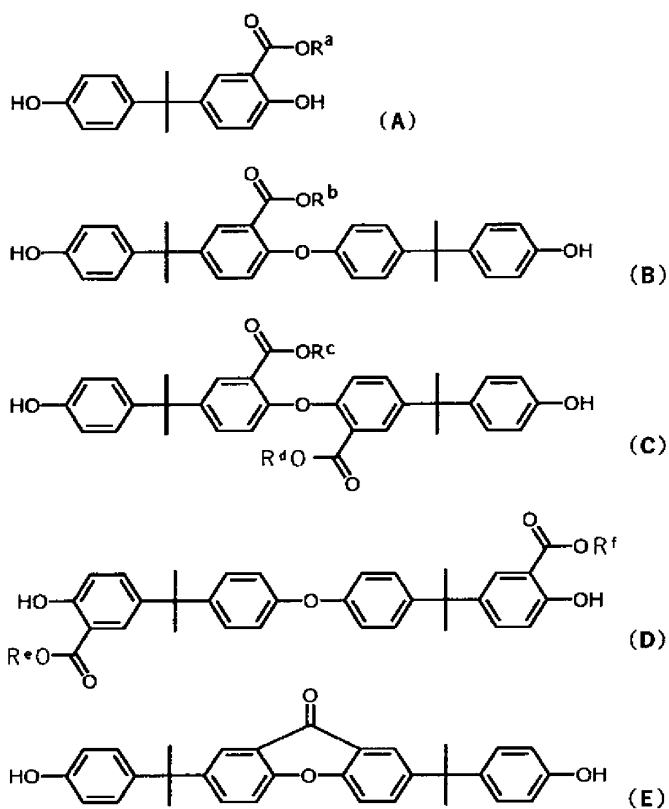


[0051] (式(2)中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^{12}$ はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基を表す。 M^- は1価のアニオンを表す。)

[0052] [21] [1]～[17]のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法により製造されたポリカーボネートであって、前記ポリカーボネートの粘度平均分子量が、14,000以上、30,000以下であり、該ポリカーボネートの加水分解物について測定される下記式(A)～(E)で表される化合物の総量が、該ポリカーボネート樹脂に対して300質量ppm以上、550質量ppm以下であることを特徴とするポリカーボネート。

[0053]

[化12]



(式 (A) ~ (D) 中、 $R^a \sim R^f$ はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。式 (A) ~ (E) 中のベンゼン環において、ベンゼン環に結合する 1 つ以上の水素原子は、置換基によって置換されていてもよい。)

[0054] [22] 前記ポリカーボネートの末端水酸基濃度が、400質量ppm以上、1000質量ppm以下である[21]に記載のポリカーボネート。

発明の効果

[0055] 本発明によれば、熔融重縮合反応のエステル交換触媒として、前記式(1)で表される化合物及び／又は前記式(2)で表される化合物を用いることにより、少ない添加量で、高い反応活性を維持した上で副反応を抑制することができ、副生成物量が少なくなるために、耐候性のよい、すなわち、長時間紫外線や可視光に曝露される場所で使用した際の、色相や透明性、機械的

強度の悪化が抑制され、且つ色調が良好なポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂を製造することができる。

[0056] 本発明により製造されたポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂は、自動車材料、電気電子機器材料、住宅材料、その他の工業分野における部品製造用材料等として、当該熱可塑性樹脂単体で、または他の樹脂や添加剤をコンパウンドした組成物として好適に用いることができる。

[0057] 本発明の化合物は熱安定性が高く、エステル交換触媒として様々な熱可塑性樹脂の製造に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0058] 以下、本発明について実施形態および例示物等を示して詳細に説明する。本発明は以下に示す実施形態および例示物等に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施することができる。

本明細書において、「～」とは、特に断りのない限り、その前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

[0059] [１．概要]

本発明のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂の製造方法（以下、「本発明の熱可塑性樹脂の製造方法」と称す場合がある。）は、ジヒドロキシ化合物とエステル形成性化合物であるジアリールカーボネート及び／又はジカルボン酸エステルとを、前記式（１）で表される化合物（以下、「化合物（１）」と称す場合がある。）及び／又は前記式（２）で表される化合物（以下、「化合物（２）」と称す場合がある。）から選ばれるエステル交換触媒の存在下に熔融重縮合して、ポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂（以下、「本発明の熱可塑性樹脂」と称す場合がある。）を製造する

方法である。

[0060] 本発明の熱可塑性樹脂の製造方法でエステル交換触媒として用いる化合物（１）及び化合物（２）は、重縮合最終段階まで分解ないし揮発することなく重縮合活性を発揮し、かつ分子サイズが大きいために副反応を効率的に抑制することができる。

[0061] [２．熱可塑性樹脂・反応原料]

[２－１．熱可塑性樹脂]

本発明の熱可塑性樹脂は、ジヒドロキシ化合物と、ジアリールカーボネート及び／又はジカルボン酸エステルとをエステル交換触媒の存在下に溶融重縮合させる工程を経て得られる熱可塑性樹脂である。具体例としては、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリエステルが挙げられる。本発明の熱可塑性樹脂には制限はないが、特にポリカーボネートが好適であり、とりわけ芳香族ジヒドロキシ化合物と、ジアリールカーボネートとを前記エステル交換触媒の存在下に溶融重縮合させて得られる芳香族ポリカーボネートが好ましい。

[0062] [２－２．ジヒドロキシ化合物]

本発明の熱可塑性樹脂の製造方法においては、原料として、ジヒドロキシ化合物と、ジアリールカーボネート及び／又はジカルボン酸エステルとを用いる。

ジヒドロキシ化合物としては、特に制限はなく、例えば以下のようなものが挙げられるが、何ら以下のものに限定されるものではない。

[0063] ２，５－ジヒドロキシビフェニル、２，２’－ジヒドロキシビフェニル、４，４’－ジヒドロキシビフェニル等のジヒドロキシビフェニル類；

２，２’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、３，３’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’－ジメチルジフェニルエーテル、１，４－ビス（３－ヒドロキシフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－ヒドロキシフェノキシ）ベンゼン等のジヒドロキシジアリールエーテル類；

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、「BPA」と略記することがある)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3-tert-ブチル-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, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、1, 3-ビス[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)(4-プロペニルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2-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、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-ナフチルエタン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン、10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ドデカン、等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類；

1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチルシクロヘキサン、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 4-ジメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 5-ジメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-プロピル-5-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-tert-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-tert-ブチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-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)-4-フェニルシクロヘキサン、等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類；9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン等のカルド構造含有ビスフェノール類；

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類；

イソソルビド、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、スピログリコール等の脂肪族ジオール類；

[0064] これらのうち、ジヒドロキシ化合物としては、特に、ビスフェノールAを用いると、化合物(1)及び／又は化合物(2)から選ばれるエステル交換

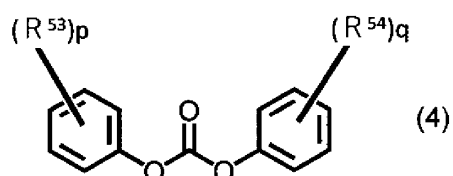
触媒の存在下に、ジアリールカーボネート及び／又はジカルボン酸エステルと熔融重縮合させた場合に、得られる熱可塑性樹脂の特定副生成物含有量を少なくすることができるため好ましい。

[0065] [2-3. ジアリールカーボネート、ジカルボン酸エステル]

本発明の熱可塑性樹脂の製造方法においては、原料として、ジヒドロキシ化合物と、ジアリールカーボネート及び／又はジカルボン酸エステルを用いる。

[0066] ジアリールカーボネートとしては、好ましくは下記式(4)で表される化合物が挙げられる。

[0067] [化13]



[0068] (式(4)中、 R^{53} 及び R^{54} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシカルボニル基、炭素数4～20のシクロアルキル基、または炭素数6～20のアリール基を表し、 p 及び q はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。)

[0069] ジアリールカーボネートとしては、具体的にはジフェニルカーボネート(以下、「DPC」と称する場合がある。)、ビス(4-メチルフェニル)カーボネート、ビス(4-クロロフェニル)カーボネート、ビス(4-フルオロフェニル)カーボネート、ビス(2-クロロフェニル)カーボネート、ビス(2,4-ジフルオロフェニル)カーボネート、ビス(4-ニトロフェニル)カーボネート、ビス(2-ニトロフェニル)カーボネート、ビス(メチルサリチルフェニル)カーボネート、ジトリルカーボネート等の(置換)ジアリールカーボネートが挙げられる。なかでもジフェニルカーボネートが好ましい。これらのジアリールカーボネートは、単独で又は2種以上を混合し

て用いることができる。

[0070] ジカルボン酸エステルとしては、特に制限されないが、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニルが好適に用いられる。

[0071] ジアリールカーボネートとジカルボン酸エステルを併用する場合、ジアリールカーボネートとジカルボン酸エステルの比率には特に制限はない。好ましくは、ジカルボン酸エステルがジアリールカーボネートに対して、50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下である。

[0072] [2-4. ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネート及び／又はジカルボン酸エステルとの比率]

原料ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネート及び／又はジカルボン酸エステルとの比率は所望の本発明の熱可塑性樹脂が得られる限り任意である。ジアリールカーボネート及び／又はジカルボン酸エステルは、ジヒドロキシ化合物と重縮合させる際に、原料ジヒドロキシ化合物に対して過剰に用いることが好ましい。ジアリールカーボネート及び／又はジカルボン酸エステルの使用量は、ジヒドロキシ化合物に対して、1.01倍量（モル比）以上であることが好ましく、1.02倍量以上であることがより好ましい。モル比を上記下限以上とすることで、得られる本発明の熱可塑性樹脂の熱安定性が良好なものとなる。ジアリールカーボネート及び／又はジカルボン酸エステルの使用量は、ジヒドロキシ化合物に対して、1.30倍量（モル比）以下であることが好ましく、1.20倍量以下であることがより好ましい。モル比を上記上限以下とすることで、反応性が向上し、所望の分子量を有する本発明の熱可塑性樹脂の生産性が良好なものとなり、また、樹脂中の残存カーボネートエステル量が少なくなることにより、成形加工時や成形品としたとき、臭気の発生を抑制することができる。

[0073] [3. エステル交換触媒]

本発明の熱可塑性樹脂の製造方法では、エステル交換触媒として、下記式（1）で表される特定の構造を有する化合物（1）及び／又は下記式（2）で表される特定の構造を有する化合物（2）よりなる触媒を用いることを特

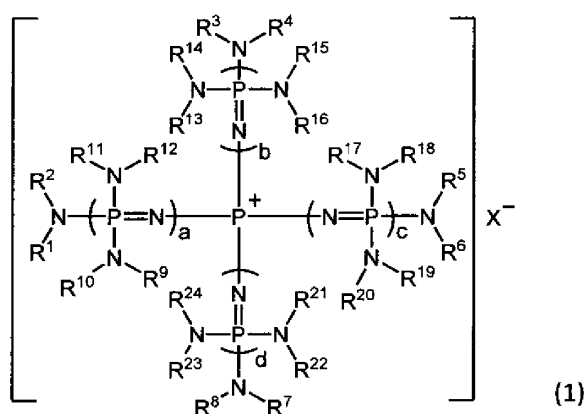
徴とする。

エステル交換触媒として、化合物（１）は１種のみを用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。化合物（２）についても、１種のみを用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。また、化合物（１）の１種又は２種以上と化合物（２）の１種又は２種以上を混合して用いてもよい。

[0074] [３－１．化合物（１）]

化合物（１）は下記式（１）で表される。

[0075] [化14]

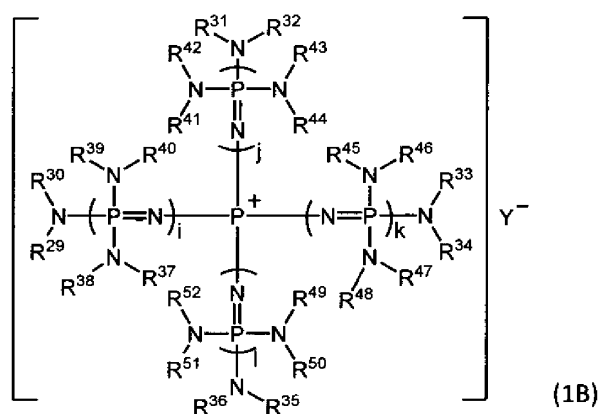


[0076] (式（１）中、R¹～R²⁴はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、又はシクロアルキル基であり、該アルキル基及びシクロアルキル基の一部の炭素原子がヘテロ原子に置き換わっていてもよく、R¹～R²⁴のうち、同一のN原子に置換しているアルキル基同士が結合して環を形成していてもよい。R²とR³、R⁴とR⁵、R⁶とR⁷、R⁸とR¹はそれぞれ結合して環を形成していてもよい。R⁹またはR¹⁰と、R¹またはR²と、R¹¹またはR¹²がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、R¹³またはR¹⁴と、R³またはR⁴と、R¹⁵またはR¹⁶がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、R¹⁷またはR¹⁸と、R⁵またはR⁶と、R¹⁹またはR²⁰がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、R²¹またはR²²と、R⁷またはR⁸と、R²³またはR²⁴がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。R¹またはR²と、R³またはR⁴

と、 R^5 または R^6 がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^3 または R^4 と、 R^5 または R^6 と、 R^8 または R^7 がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^5 または R^6 と、 R^8 または R^7 と、 R^1 または R^2 がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^7 または R^8 と、 R^1 または R^2 と、 R^3 または R^4 がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 $a \sim d$ はそれぞれ独立に、0または1である。 X^- は1価のアニオンを表す。)

[0077] 前記式(1)は、下記式(1B)で表される構造であることがより好ましい。下記式(1B)において、 Y^- は、前記式(1)における X^- と同義である。

[0078] [化15]

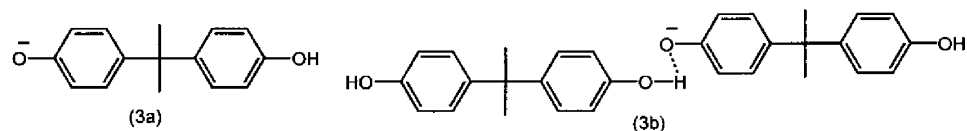


[0079] (式(1B)中、 $R^{29} \sim R^{52}$ はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基である。 $R^{29} \sim R^{52}$ のうち、同一のN原子に置換しているアルキル基同士が結合して環を形成していてもよい。 R^{30} と R^{31} 、 R^{32} と R^{33} 、 R^{34} と R^{35} 、 R^{36} と R^{29} はそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 $i \sim l$ はそれぞれ独立に、0または1である。 Y^- は1価のアニオンを表す。)

[0080] 前記式(1)中、 X^- は1価のアニオンであれば特に制限はないが、塩化物イオン、臭化物イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、フェノラートイオン、下記式(3a)で表されるBPAモノアニオン、及び下記式(3b)で表されるBPAモノアニオンBPA付加物から選ばれる少なくとも1種である

ことが好ましい。

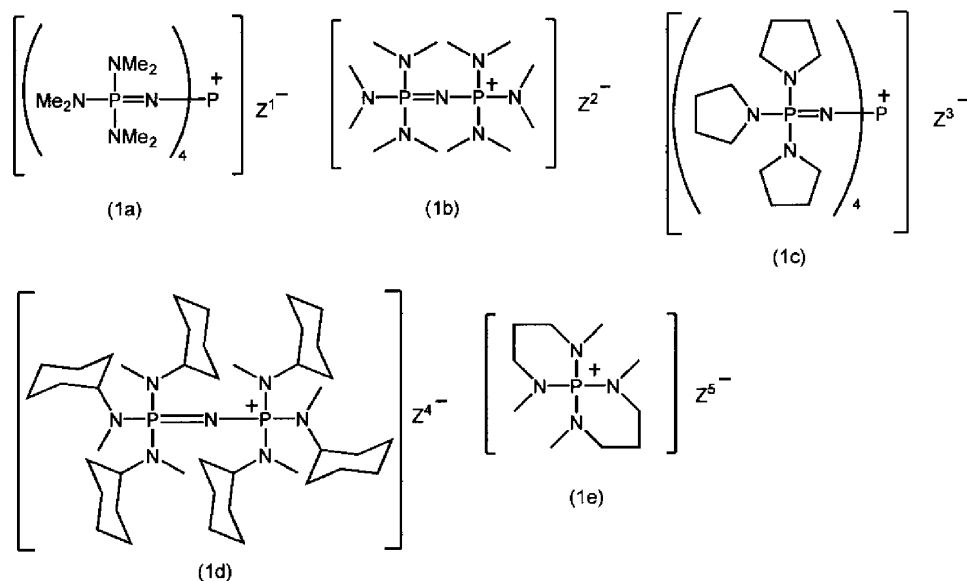
[0081] [化16]



[0082] 特に好ましくは、 X^- は、フェノラートイオン、上記式(3a)で表されるBPAモノアニオン、及び上記式(3b)で表されるBPAモノアニオンBPA付加物から選ばれる少なくとも1種である。

[0083] 化合物(1)の好ましい例としては、下記式(1a)～(1e)で表される化合物(以下、「化合物(1A)」と称す場合がある。)が挙げられる。下記式(1a)～(1e)において、 Z^- は前記式(1)における X^- と同義である。

[0084] [化17]

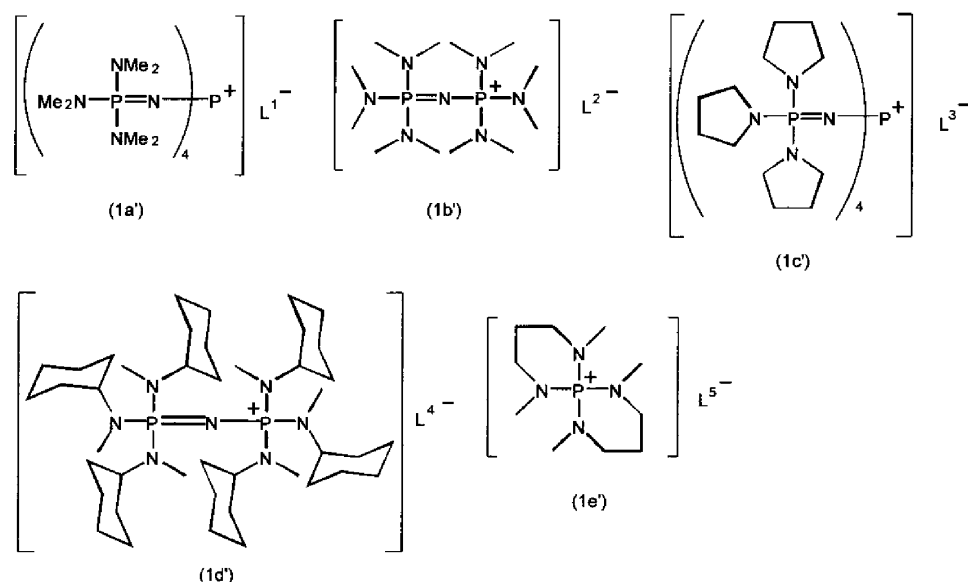


[0085] (式(1a)～(1e)中、 $Z^{1-} \sim Z^{5-}$ はそれぞれ独立に、1価のアニオンを表す。Meはメチル基を表す。)

[0086] 化合物(1)の特に好ましい具体例としては、本発明の化合物(1A)で

ある下記式（1 a'）～（1 e'）で表される化合物が挙げられる。

[0087] [化18]



[0088] (式（1 a'）、（1 b'）中、L¹⁻、L²⁻は、フェノラートイオン、前記式（3 a）で表されるBPAモノアニオン、及び前記式（3 b）で表されるBPAモノアニオンBPA付加物から選ばれる少なくとも1種である。式（1 c'）～（1 e'）中、L³⁻～L⁵⁻は1価のアニオンを表す。該1価のアニオンは式（1）におけるX⁻と同義であり、好ましいものも同様である。Meはメチル基を表す。）

[0089] 化合物（1）は、例えば、以下の方法で入手または製造することができる。但し、化合物（1）の製造方法は以下の方法に限定されない。

[0090] (i) 市販の前記式（1）以外の構造の有機試薬を原料に使用して、化合物（1）を製造する。

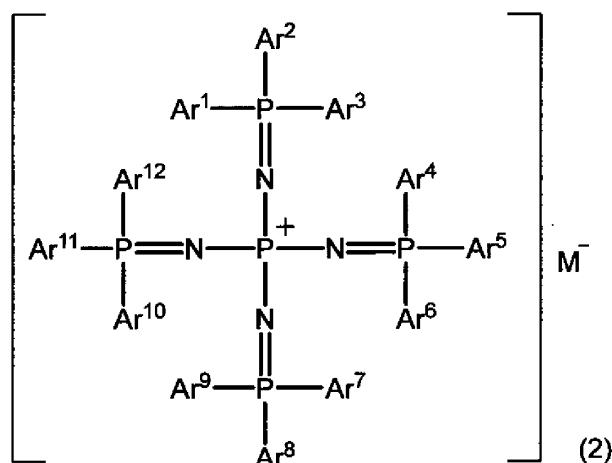
(ii) 式（1）のアニオン（X⁻）と異なるアニオンを有する化合物のアニオンを、前記式（1）のアニオン（X⁻）に変換して使用する。

(iii) 市販の化合物（1）をそのまま使用する。

[0091] [3-2. 化合物（2）]

化合物（２）は下記式（２）で表される。

[0092]



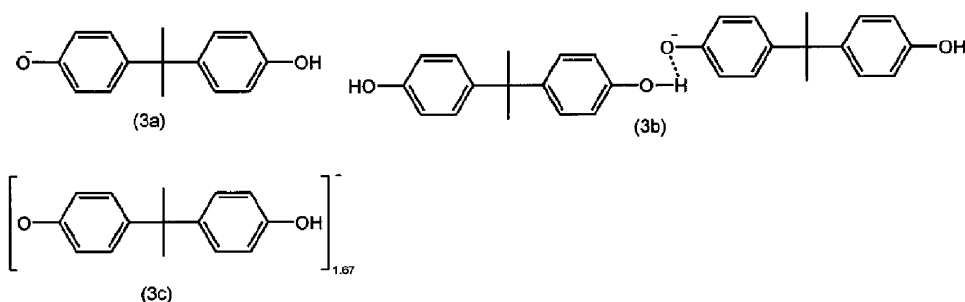
[0093] （式（２）中、 $Ar^1 \sim Ar^{12}$ はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基を表す。 M^- は１価のアニオンを表す。）

[0094] 前記式（２）中、 $Ar^1 \sim Ar^{12}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。また、 $Ar^1 \sim Ar^{12}$ のアリール基が有していてもよい置換基としては、炭素数１～炭素数２０のアルキル基等の１種又は２種以上が挙げられる。該アリール基はこれらの置換基を１つのみ有するものであってもよく、２つ以上有するものであってもよい。熱安定性の観点から、 $Ar^1 \sim Ar^{12}$ はそれぞれ独立に無置換のアリール基であることが好ましく、特に無置換のフェニル基であることが好ましい。

[0095] 前記式（２）中、 M^- は、１価のアニオンであれば特に制限はないが、塩化物イオン、臭化物イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、フェノラートイオン、下記式（３ a）で表されるＢＰＡモノアニオン、並びに、下記式（３ b）、（３ c）で表されるＢＰＡモノアニオンＢＰＡ付加物から選ばれる少なくとも１種であることが好ましく、フェノラートイオン、下記式（３ a）で表されるＢＰＡモノアニオン、及び下記式（３ b）で表されるＢＰＡモノアニオンＢＰＡ付加物から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

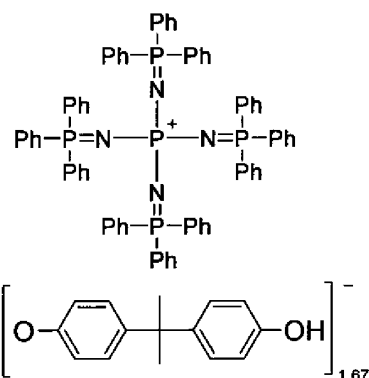
[0096]

[化19]



[0097] 化合物（２）の特に好ましい具体例としては、以下のものが挙げられる。

[0098] [化20]



[0099] 化合物（２）は、例えば、以下の方法で入手または製造することができる。但し、化合物（２）の製造方法は以下の方法に限定されない。

市販の有機試薬を原料を使用して、実施例等に記載の方法により化合物（２）を製造する。

[0100] [３－３．エステル交換触媒の使用量]

本発明の熱可塑性樹脂の製造方法において、溶融重縮合工程におけるエステル交換触媒としての化合物（１）及び／又は化合物（２）の使用量は、特に制限されないが、ジヒドロキシ化合物 1 mol に対して、 $0.01 \mu \text{mol}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \mu \text{mol}$ 以上であり、更により好ましくは $1 \mu \text{mol}$ 以上である。上記下限以上とすることで、重合活性が得られ、目的とする所定の高い分子量の本発明の熱可塑性樹脂を得

ることができる。一方、化合物（１）及び／又は化合物（２）の使用量は、ジヒドロキシ化合物の１ｍｏｌに対して、１０００μｍｏｌ以下であることが好ましく、より好ましくは１００μｍｏｌ以下、更により好ましくは５０μｍｏｌ以下、特に好ましくは１０μｍｏｌ以下、最も好ましくは５μｍｏｌ以下である。上記上限以下とすることで、副生成物の生成を抑制することができる。

[0101] [３－４．その他の触媒成分]

本発明の熱可塑性樹脂の製造方法においては、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で、エステル交換触媒として化合物（１）及び／又は化合物（２）に加えて、化合物（１）及び／又は化合物（２）以外の化合物を更に触媒成分として用いてもよい。具体的には、化合物（１）及び／又は化合物（２）とは異なる塩基性化合物をさらに追加してもよい。このような化合物としては、周期表第１族元素（水素を除く）の化合物、周期表第２族元素の化合物、および塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種以上の化合物が挙げられる。

[0102] 前記の第１族元素（水素を除く）の化合物としては、第１族元素（水素を除く）の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素化合物等の無機化合物；第１族元素（水素を除く）のアルコール類、フェノール類、有機カルボン酸類との塩等の有機化合物等が挙げられる。第１族元素（水素を除く）としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げられる。これらの第１族元素（水素を除く）の化合物の中でも、セシウム化合物が好ましく、特に、炭酸セシウム、炭酸水素セシウム、水酸化セシウムが好ましい。

[0103] 前記の第２族元素の化合物としては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の水酸化物、炭酸塩等の無機化合物；これらのアルコール類、フェノール類、有機カルボン酸類との塩等が挙げられる。

[0104] 塩基性ホウ素化合物としては、ホウ素化合物のナトリウム塩、カリウム塩

、リチウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩、ストロンチウム塩等が挙げられる。ホウ素化合物としては、例えば、テトラメチルホウ素、テトラエチルホウ素、テトラプロピルホウ素、テトラブチルホウ素、トリメチルエチルホウ素、トリメチルベンジルホウ素、トリメチルフェニルホウ素、トリエチルメチルホウ素、トリエチルベンジルホウ素、トリエチルフェニルホウ素、トリブチルベンジルホウ素、トリブチルフェニルホウ素、テトラフェニルホウ素、ベンジルトリフェニルホウ素、メチルトリフェニルホウ素、ブチルトリフェニルホウ素等が挙げられる。

[0105] 塩基性リン化合物としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリー n-プロピルホスフィン、トリー n-ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリー t-ブチルフェニルホスフィン等の3価のリン化合物等が挙げられる。

[0106] 本発明の熱可塑性樹脂の製造方法において、触媒の成分として含んでもよい化合物(1)及び／又は化合物(2)以外の他の触媒化合物の使用割合は、化合物(1)及び／又は化合物(2)：他の触媒化合物(モル比率)で、通常10000：1～3：1の範囲、好ましくは5000：1～5：1の範囲、より好ましくは1000：1～10：1の範囲である。上記範囲とすることで、副生成物の生成を抑制することができるため好ましい。

[0107] [3-5. エステル交換触媒の添加方法]

本発明の熱可塑性樹脂の製造方法において、上記エステル交換触媒の添加方法は任意の方法を用いることができる。エステル交換触媒は、原料であるジヒドロキシ化合物やエステル形成性化合物に直接混合してもよいし、予め溶媒に溶解させ、希釈溶液として用いてもよい。希釈溶液として用いることでフィード精度や原料への分散性を向上させることができる。使用する溶媒や触媒濃度については特に限定されず、溶解性に応じて適宜選択すればよい。溶媒としては、例えば水、フェノール、アセトン、アルコール、トルエン、エーテル、テトラヒドロフランなどが挙げられる。溶媒に水を使用する場

合の水の性状は、含有される不純物の種類ならびに濃度が一定であれば特に限定されない。通常、蒸留水や脱イオン水等が好ましく用いられる。

エステル交換触媒は重合中に追加で加えても構わない。

[0108] [4. 熱可塑性樹脂の製造方法]

本発明の熱可塑性樹脂の製造方法は、原料である前記ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネート及び／又はジカルボン酸エステルとを混合し、この原料混合物を、前記エステル交換触媒の存在下、重縮合反応装置で重縮合反応をさせることによって行われる。この重縮合工程の反応方式は、バッチ式、連続式、これらの組合せ等を用いることができる。重縮合工程後、反応を停止させ重合反応液中の未反応原料や反応副生物を脱揮除去する工程、熱安定剤、離型剤等を添加する工程、必要に応じて所定の粒径のペレットに形成する工程等を経て、本発明の熱可塑性樹脂が製造される。

[0109] 重縮合工程は、通常2段階以上、好ましくは3段～7段の多段方式で連続的に行われる。具体的な反応条件としては、通常、温度：150℃～350℃、圧力：常圧～0.01 Torr (1.3 Pa)、平均滞留時間：5分～150分の範囲である。

[0110] 多段方式においては、重縮合反応装置で、重縮合反応の進行とともに副生するフェノールをより効果的に系外に除去するために、前記の反応条件内で、段階的により高温、より高真空に設定する。

得られる本発明の熱可塑性樹脂の色相等の品質低下を防止するためには、できるだけ低温、短滞留時間の設定が好ましい。このような観点から反応温度は150℃～320℃とすることが好ましい。

[0111] 重縮合工程を多段方式で行う場合は、通常、縦型反応器を含む複数基の反応器を設けて、本発明の熱可塑性樹脂の平均分子量を増大させる。反応器は通常3基～6基、好ましくは4基～5基設置される。

[0112] 反応器としては、例えば、攪拌槽型反応器、薄膜反応器、遠心式薄膜蒸発反応器、表面更新型二軸混練反応器、二軸横型攪拌反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重合する多孔板型反応器、ワイヤーに沿わせて落下さ

せながら重合するワイヤー付き多孔板型反応器等が用いられる。

[0113] 縦型反応器の攪拌翼の形式としては、例えば、タービン翼、パドル翼、ファウドラ翼、アンカー翼、フルゾーン翼（神鋼パンテック（株）製）、サンメラ翼（三菱重工業（株）製）、マックスブレンド翼（住友重機械工業（株）製）、ヘリカルリボン翼、ねじり格子翼（日立製作所（株）製）等が挙げられる。

[0114] 横型反応器とは、攪拌翼の回転軸が横型（水平方向）であるものをいう。横型反応器の攪拌翼としては、例えば、円板型、パドル型等の一軸タイプの攪拌翼やHVR、SCR、N-SCR（三菱重工業（株）製）、バイボラック（住友重機械工業（株）製）、あるいはメガネ翼、格子翼（日立製作所（株）製）等の二軸タイプの攪拌翼が挙げられる。

[0115] [5. 熱可塑性樹脂の物性]

本発明の熱可塑性樹脂の製造方法で得られる本発明の熱可塑性樹脂の分子量は任意であり、適宜選択して決定すればよい。本発明の熱可塑性樹脂の溶液粘度から換算した粘度平均分子量 $[M_v]$ は、通常5,000以上であり、好ましくは10,000以上、より好ましくは15,000以上で、通常40,000以下であり、好ましくは30,000以下、より好ましくは24,000以下である。粘度平均分子量を前記範囲の下限値以上とすることにより本発明の熱可塑性樹脂の機械的強度をより向上させることができ、機械的強度の要求の高い用途に用いる場合により好ましいものとなる。粘度平均分子量を前記範囲の上限値以下とすることにより本発明の熱可塑性樹脂の流動性低下を抑制して改善でき、成形加工性を高めて成形加工を容易に行えるようになる。

[0116] 粘度平均分子量 $[M_v]$ とは、溶媒としてメチレンクロライドを使用し、ウペローデ粘度計を用いて温度20℃での極限粘度 $[\eta]$ （単位 dl/g ）を求め、Schneilの粘度式、すなわち、 $\eta = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.8}$ 、から算出される値を意味する。極限粘度 $[\eta]$ とは、各溶液濃度 $[C]$ （ g/dl ）での比粘度 $[\eta_{sp}]$ を測定し、下記式により算出した値である。

[0117] [数1]

$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c$$

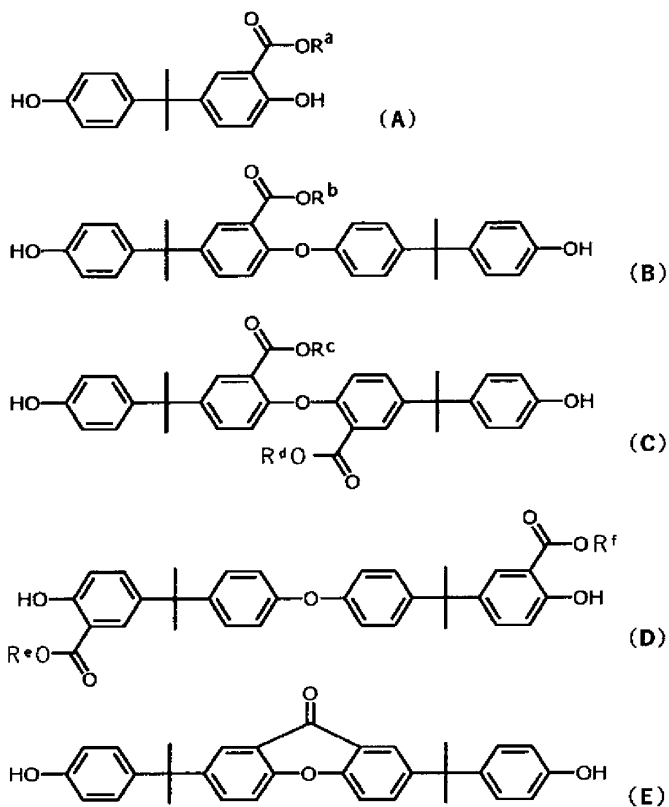
[0118] 本発明の熱可塑性樹脂の末端水酸基濃度は、特に限定されないが、150 ppm以下が好ましく、より好ましくは1000 ppm以下、更に好ましくは800 ppm以下、特に好ましくは600 ppm以下である。末端水酸基濃度が低くなるにつれて、本発明の熱可塑性樹脂の滞留熱安定性がより向上する傾向にある。本発明の熱可塑性樹脂の末端水酸基濃度は、50 ppm以上が好ましく、より好ましくは100 ppm以上、更に好ましくは150 ppm以上、特に好ましくは200 ppm以上である。末端水酸基濃度が高くなるにつれて、色調が改善される傾向にある。

[0119] 末端水酸基濃度の単位は、本発明の熱可塑性樹脂の重量に対する、末端水酸基の重量を ppm で表示したものである。その測定方法は、四塩化チタン／酢酸法による比色定量 (Macromol. Chem. 88 215 (1965) に記載の方法) である。

[0120] 原料ジヒドロキシ化合物としてビスフェノール A を用いた場合、得られる本発明の熱可塑性樹脂を加水分解した際に、例えば、下記式 (A) ~ (E) に示されるような副生成物を含有することがある。これらの副生成物の存在は、得られる熱可塑性樹脂の構造単位の中にビスフェノール A に由来する異種結合構造単位を含むことを意味している。

[0121]

[化21]



[0122] 式 (A) ~ (D) 中、 $R^a \sim R^f$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。式 (A) ~ (E) 中のベンゼン環において、ベンゼン環に結合する 1 つ以上の水素原子は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、フェニル基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等の置換基によって置換されていてもよい。

[0123] これらの副生成物は、本発明の熱可塑性樹脂を加水分解した後に分析することにより、含有量を測定することができる。上記式 (A) ~ (E) で表される副生成物の合計量が、加水分解する前の得られた熱可塑性樹脂全体に対して 1000 ppm 以下であることが好ましく、800 ppm 以下であることがより好ましく、600 ppm 以下であることがさらに好ましい。この副生成物の含有量の総量を上記範囲内とすることで、本発明の熱可塑性樹脂の

色調や耐光性が良好となる。一方、上記式（A）～（E）で表される副生成物の合計量は0 ppmであることが好ましいが、極端に減らそうとした場合、重合活性を低くし、長時間反応させる必要があり、その結果、色調が悪化するという不具合がある。このため、製品色調の観点から、通常100 ppm以上とすることが好ましい。

[0124] 本発明の熱可塑性樹脂は、色調が良好である特徴を有しているが具体的には、ペレットYIで、通常15以下、好ましくは10以下、さらに好ましくは8以下である。このようなペレットYIの熱可塑性樹脂とすることで、着色した際の発色性や明度が向上し、製品デザインの自由度が向上する。

[0125] ペレットYIはASTM D1925に準拠して、熱可塑性樹脂のペレットの反射光におけるYI値（イエローインデックス値）を測定して評価した。装置はコニカミノルタ社製分光測色計CM-5を用い、測定条件は測定径30mm、SCEを選択した。シャーレ測定用校正ガラスCM-A212を測定部にはめ込み、その上からゼロ校正ボックスCM-A124をかぶせてゼロ校正を行い、続いて内蔵の白色校正板を用いて白色校正を行った。白色校正板CM-A210を用いて測定を行い、L*が99.40±0.05、a*が0.03±0.01、b*が-0.43±0.01、YIが-0.58±0.01となることを確認した。ペレットの測定は、内径30mm、高さ50mmの円柱ガラス容器にペレットを40mm程度の深さまで詰めて測定を行った。ガラス容器からペレットを取り出してから再度測定を行う操作を2回繰り返し、計3回の測定値の平均値を用いた。

YI値が小さいほど樹脂の黄色味が少なく、色調に優れることを意味する。

[0126] [6. 熱可塑性樹脂組成物]

本発明の熱可塑性樹脂は、必要に応じて、本発明の熱可塑性樹脂、即ち、本発明の熱可塑性樹脂の製造方法により製造されたポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂以外の、ポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂、

またはその他の樹脂や、各種樹脂添加剤などのその他の成分を配合して熱可塑性樹脂組成物として用いてもよい。前記その他の成分は1種または2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてもよい。

[0127] その他の樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリウレタン樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリスルホン樹脂；ポリメタクリレート樹脂等が挙げられる。

[0128] その他の樹脂は、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてもよい。

[0129] 樹脂添加剤としては、例えば、熱安定性、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、滑剤、染顔料、帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、抗菌剤、衝撃改良材、難燃剤、ガラス繊維、炭素繊維などの強化材、タルク、マイカ、シリカなどの充填材などが挙げられる。樹脂添加剤は1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてもよい。

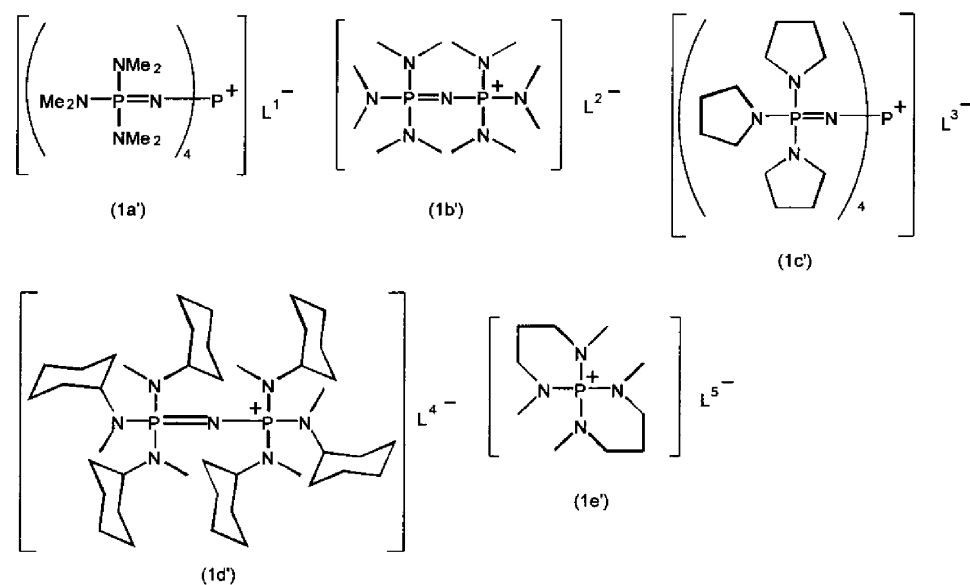
[0130] [7. 本発明の化合物]

[7-1. 本発明の化合物(1A)]

本発明の化合物(1A)は、下記式(1a')～(1e')のいずれかで表されるものである。

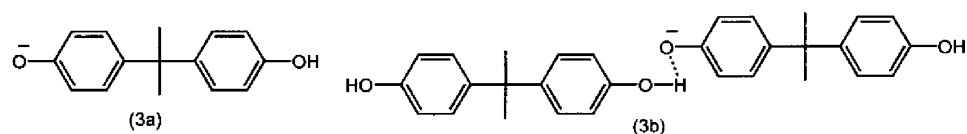
[0131]

[化22]



[0132] (式(1a')、(1b')中、L¹⁻、L²⁻は、フェノラートイオン、下記式(3a)で表されるBPAモノアニオン、及び下記式(3b)で表されるBPAモノアニオンBPA付加物から選ばれる少なくとも1種である。式(1c')～(1e')中、L³⁻～L⁵⁻は1価のアニオンを表す。該1価のアニオンは式(1)におけるX⁻と同義であり、好ましいものも同様である。Meはメチル基を表す。)

[0133] [化23]



[0134] 式(1c')において、L³⁻としては、塩化物イオン、臭化物イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、フェノラートイオン、式(3a)で表されるBPAモノアニオン、及び式(3b)で表されるBPAモノアニオンBPA付加物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、フェノラートイオ

ン、式（3 a）で表されるB P Aモノアニオン、及び式（3 b）で表されるB P AモノアニオンB P A付加物から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

式（1 d'）において、 L^{4-} としては塩化物イオン、臭化物イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、フェノラートイオン、式（3 a）で表されるB P Aモノアニオン、及び式（3 b）で表されるB P AモノアニオンB P A付加物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、フェノラートイオン、式（3 a）で表されるB P Aモノアニオン、及び式（3 b）で表されるB P AモノアニオンB P A付加物から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

式（1 e'）において、 L^{5-} としては塩化物イオン、臭化物イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、フェノラートイオン、式（3 a）で表されるB P Aモノアニオン、及び式（3 b）で表されるB P AモノアニオンB P A付加物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、フェノラートイオン、式（3 a）で表されるB P Aモノアニオン、及び式（3 b）で表されるB P AモノアニオンB P A付加物から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

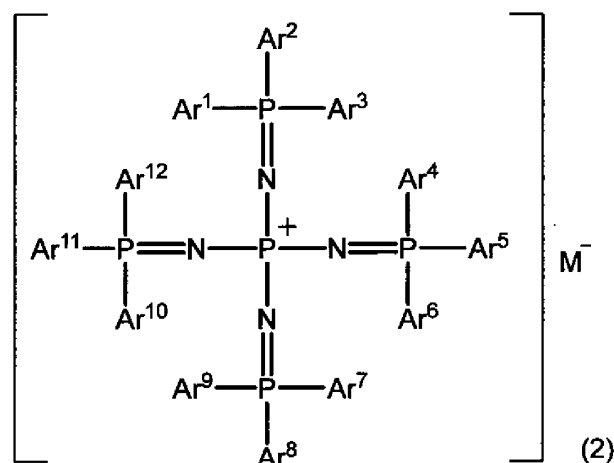
[0135] 式（1 a'）～（1 e'）で表される本発明の化合物（1 A）は、特に本発明の熱可塑性樹脂の製造方法におけるエステル交換触媒、即ち本発明のエステル交換触媒として有用である。

[0136] [7-2. 本発明の化合物（2）]

本発明の化合物（2）は、下記式（2）で表される前述の化合物（2）である。

[0137]

[化24]



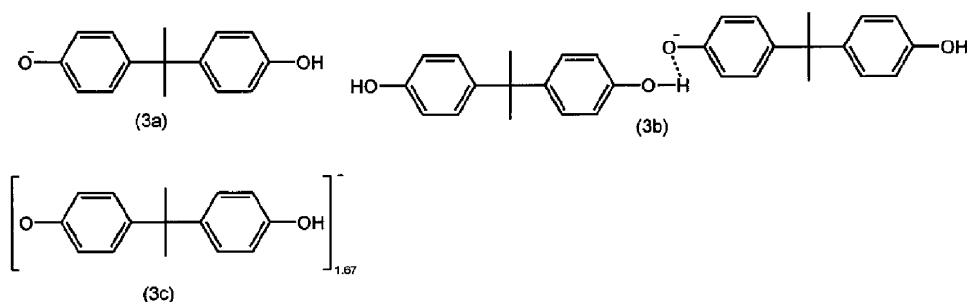
[0138] (前記式(2)中、 $Ar^1 \sim Ar^{12}$ はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基を表す。 M^- は1価のアニオンを表す。)

[0139] 前記式(2)中、 $Ar^1 \sim Ar^{12}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。また、 $Ar^1 \sim Ar^{12}$ のアリール基が有していてもよい置換基としては、炭素数1～炭素数20のアルキル基等の1種又は2種以上が挙げられる。該アリール基はこれらの置換基を1つのみ有するものであってもよく、2つ以上有するものであってもよい。熱安定性の観点から、 $Ar^1 \sim Ar^{12}$ はそれぞれ独立に無置換のアリール基であることが好ましく、特に無置換のフェニル基であることが好ましい。

[0140] 前記式(2)中、 M^- は、1価のアニオンであれば特に制限はないが、塩化物イオン、臭化物イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、フェノラートイオン、下記式(3a)で表されるBPAモノアニオン、並びに、下記式(3b)、(3c)で表されるBPAモノアニオンBPA付加物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、フェノラートイオン、下記式(3a)で表されるBPAモノアニオン、及び下記式(3b)で表されるBPAモノアニオンBPA付加物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0141]

[化25]



[0142] 式(2)で表される本発明の化合物(2)の具体例は、前述の化合物(2)の具体例として挙げたものが挙げられる。

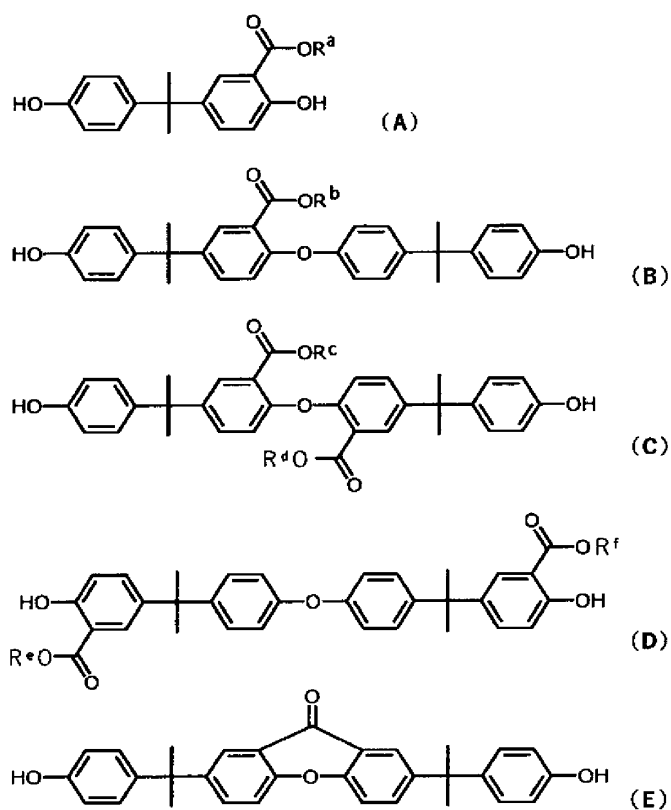
[0143] 式(2)で表される本発明の化合物(2)は、特に本発明の熱可塑性樹脂の製造方法におけるエステル交換触媒、即ち本発明のエステル交換触媒として有用である。

[0144] [8. ポリカーボネート]

本発明のポリカーボネートは、本発明の熱可塑性樹脂の製造方法により製造されたポリカーボネートであって、前述の通り定義された粘度平均分子量 $[M_v]$ が、14,000以上、30,000以下であり、該ポリカーボネートの加水分解物について測定される下記式(A)～(E)で表される化合物(以下、「特定化合物」と称す場合がある。)の総量が、該ポリカーボネート樹脂に対して300質量ppm以上、550質量ppm以下であることを特徴とする。

[0145] 本発明のポリカーボネートの溶液粘度の粘度平均分子量 $[M_v]$ は、好ましくは15,000以上、より好ましくは18,000以上で、好ましくは29,000以下、より好ましくは23,000以下である。粘度平均分子量を前記範囲の下限値以上とすることにより本発明のポリカーボネートの機械的強度をより向上させることができ、機械的強度の要求の高い用途に用いる場合により好ましいものとなる。粘度平均分子量を前記範囲の上限値以下とすることにより本発明のポリカーボネートの流動性低下を抑制して改善でき、成形加工性を高めて成形加工を容易に行えるようになる。

[0146] [化26]



[0147] 式 (A) ~ (D) 中、 $\text{R}^a \sim \text{R}^f$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。式 (A) ~ (E) 中のベンゼン環において、ベンゼン環に結合する 1 つ以上の水素原子は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、フェニル基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等の置換基によって置換されていてもよい。

アノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等の置換基によって置換されていてもよい。

[0148] 前述の通り、これらの特定化合物は、本発明のポリカーボネートを加水分解した後分析することにより、含有量を測定することができる。特定化合物の合計量は、加水分解する前の得られたポリカーボネート全体に対して 500 ppm 以下であることがより好ましい。特定化合物の含有量の総量を上

記範囲内とすることで、本発明のポリカーボネートの色調や耐光性が良好となる。一方、特定化合物の合計量は0 ppmであることが好ましいが、極端に減らそうとした場合、重合活性を低くし、長時間反応させる必要があり、その結果、色調が悪化するという不具合がある。このため、製品色調の観点から、特定化合物の含有量は、通常100 ppm以上とすることが好ましい。

- [0149] 本発明のポリカーボネートの末端水酸基濃度は、特に限定されないが、1000 ppm以下が好ましく、より好ましくは800 ppm以下、更に好ましくは700 ppm以下、特に好ましくは600 ppm以下である。末端水酸基濃度が低くなるにつれて、本発明のポリカーボネートの滞留熱安定性がより向上する傾向にある。本発明のポリカーボネートの末端水酸基濃度は、250 ppm以上が好ましく、より好ましくは300 ppm以上、更に好ましくは350 ppm以上、特に好ましくは400 ppm以上である。末端水酸基濃度が高くなるにつれて、色調が改善される傾向にある。

実施例

- [0150] 以下、実施例を示して本発明について更に具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施できる。

- [0151] [評価方法]

まず、各評価の測定方法について、説明する。

- [0152] (1) 触媒化合物の熱安定性試験

10 mgの触媒と30 mgのDPCを混合し、J. YOUNGバルブ付きNMR試料管に加え、アルゴン雰囲気下で密閉した。次に、J. YOUNGバルブ付きNMR試料管をオイルバス内で220℃で105分間、220℃から290℃で20分間、次に290℃で1時間加熱を行った。次に、熱処理したサンプルを室温まで冷却し、DMSO-d₆に溶解した。³¹P NMRを積算回数512回で測定し、得られたスペクトルの積分値に基づいて触媒の分解率を、加熱処前の触媒の質量100%に対して、加熱後に減少し

た触媒の質量%として計算した。

[0153] (2) 熱可塑性樹脂の粘度平均分子量 (M_v)

熱可塑性樹脂を塩化メチレンに溶解し (濃度 6.0 g/L)、ウベローデ粘度管 (森友理化工業社製) を用いて、20℃における固有粘度 (極限粘度) $[\eta]$ (単位 dL/g) を求め、Schneil の粘度式 (下記式) から粘度平均分子量 (M_v) を算出した。

$$\eta = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$$

[0154] (3) 熱可塑性樹脂の末端水酸基量

熱可塑性樹脂の末端水酸基量は、以下に記載の手法により四塩化チタン/酢酸を用いた比色定量法により測定した。

(a) 5 v/v % 酢酸溶液の調製

1000 mL メスフラスコに酢酸 50 mL を加え、塩化メチレンでメスアップし混合することで、5 v/v % 酢酸溶液を調製した。

(b) 四塩化チタン溶液の調製

300 mL のフラスコに塩化メチレンをメスシリンダーで 90 mL 入れ、5 v/v % 酢酸溶液をメスシリンダーで 10 mL 添加し、攪拌子を入れてマグネチックスターラーで攪拌しながら、5 mL のメスピペットで四塩化チタン溶液を 2.5 mL、メタノールを 2.0 mL、ゆっくりと添加することで、四塩化チタン溶液を調製した。

(c) 検量線試料の調製

原料ジヒドロキシ化合物の末端水酸基量が 10 重量 ppm になるように塩化メチレン溶液を調製し、25 mL のメスフラスコにそれぞれ、0、3、5 mL ずつ加えた。続いて、5 v/v % 酢酸を 5 mL ずつ、四塩化チタン溶液 10 mL ずつ加えた。それぞれ、塩化メチレンでメスアップしてよく混合した。

(d) 検量線の作成

作成した検量試料の吸光度をそれぞれ検出波長 546 nm で測定した。得られた吸光度を、検量線試料の濃度に対してプロットした。この傾きの逆数

をファクターとした。

(e) 測定試料の調製と吸光度測定

熱可塑性樹脂0.2 gと、5 mLの塩化メチレンを、25 mLメスフラスコに加えて溶解させた。つぎに、5 v/v%酢酸溶液5 mL、四塩化チタン溶液10 mLを加え、塩化メチレンでメスアップしよく混合した。このように調製した溶液の吸光度を検出波長546 nmで測定した。

(f) 末端水酸基量の算出

測定した吸光度とファクターの積を、測定試料の濃度で除することで、熱可塑性樹脂中の末端水酸基量を算出した。

[0155] (4) 熱可塑性樹脂に含まれる式(A)～(E)で表される副生成物(特定化合物)含有量

熱可塑性樹脂0.5 gを塩化メチレン5 mLに溶解した後、メタノール45 mLおよび25重量%水酸化ナトリウム水溶液5 mLを加え、70℃で30分間攪拌して加水分解した(塩化メチレン溶液)。その後、この塩化メチレン溶液に6規定の塩酸を加え、溶液のpHを2程度とし、純水にて100 mLとなるように調整した。

次に、調整した塩化メチレン溶液20 μlを液体クロマトグラフィーに注入し、前記式(A)～(E)で表される化合物の含有量を測定し(単位: ppm)、副生成物である特定化合物含有量とした。

液体クロマトグラフィーおよび測定条件は以下の通りである。

液体クロマトグラフィー: 株式会社島津製作所製LC-10AD

カラム: YMC PACK ODS-AM M-307-3

4.6 mm ID×75 mm L

検出器: UV280 nm

溶離液: (A) 0.05%トリフルオロ酢酸水溶液 (B) メタノール

グラジエント条件: 0分 (B=40%)、25分 (B=95%)

式(A)～(E)で表される特定化合物の含有量は、ビスフェノールAにより作成した検量線に基づき、各々のピーク面積より算出した。

[0156] [略号の説明]

以下において、用いた原料や化合物中の置換基等の略号は以下の通りである。

B P A : ビスフェノール A (三菱ケミカル社製)

D P C : ジフェニルカーボネート (三菱ケミカル社製)

T H F : テトラヒドロフラン

D C M : ジクロロメタン

P h : フェニル

A d : アダマンチル

i m y : イミダゾール

E t : エチル

M e : メチル

M e s : メシチル

P r : プロピル

B P A₂ : 前記式 (3 b) で表される B P A モノアニオン B P A 付加物

[0157] [触媒化合物の合成]

<合成例 1 : B P A モノアニオン B P A 付加物の調製>

対応する化合物を最小量の T H F およびメタノール混合溶媒 (v / v = 4 : 1) に溶解させ、化合物溶液を得た。

別に、カリウム t e r t -ブトキシド (シグマアルドリッチ社製) とビスフェノール A を T H F およびメタノール混合溶媒 (v / v = 4 : 1) に加えることで K - B P A₂ を合成した (i n s i t u)。

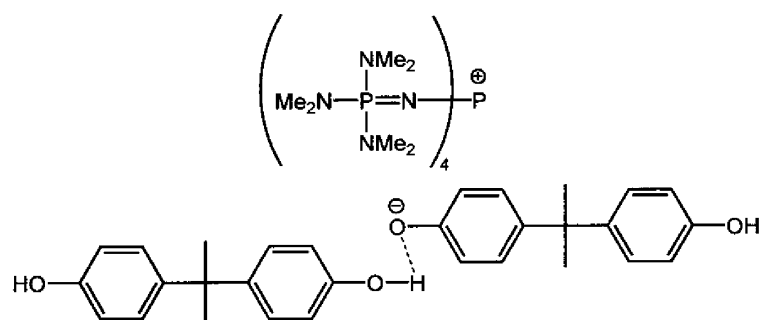
この K - B P A₂ を前記化合物溶液に室温下で滴下した。反応液を 2 時間攪拌後、濾過して沈殿した無機塩を除去した。濾液中の溶媒をロータリーエバポレーターで除去し、残留物をイソプロパノールから再結晶して、純粋な生成物を得た。

[0158] <実施例 1 : 触媒 A の合成>

テトラキス [トリス (ジメチルアミノ) ホスホラニリデンアミノ] ホスホ

ニウムクロリド（以下、P5-Clと略記することがある）（シグマアルドリッチ社製）388mg（0.50mmol）を、合成例1に従って処理することで、下記構造式で表される触媒A（以下、P5-BPA₂と略記することがある）を収率53%で得た。

[0159] [化27]



[0160] NMR（核磁気共鳴）による構造同定は以下の通りであった。

¹H NMR（400MHz，298K，d₆-DMSO）δ 6.82，6.48（各d，³J_{H-H}=7.6Hz，各8H，BPA-H），2.57（d，³J_{H-P}=12.0Hz，72H，N-CH₃），1.47（s，12H，BPA-CH₃）。

¹³C {H} NMR（100MHz，298K，d₆-DMSO）δ 158.4，138.3，126.9，115.3，40.5，36.6，31.3。

³¹P {H} NMR（162MHz，298K，d₆-DMSO）δ 6.7（d，²J_{P-P}=51.8Hz），-34.1（quintet，²J_{P-P}=51.8Hz）。

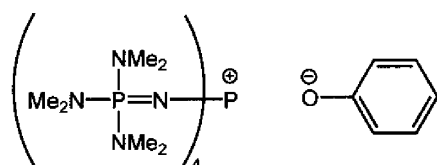
元素分析結果は、計算値がC₅₄H₁₀₃N₁₆O₄P₅：C54.26，H8.69，N18.75に対し、実測値がC54.13，H8.72，N18.64であった。

得られた化合物の熱安定性試験の結果を表1に示す。

[0161] <実施例 2 : 触媒 B の合成>

P5-Cl (0.42 g, 0.54 mmol) を 5 mL の THF に溶解させた。次に、アルゴン雰囲気下で、ナトリウムフェノキシド (0.063 g, 0.54 mmol) を加え、反応混合物を室温で 3 時間攪拌した後、濾過により沈殿を除去した。次に、濾液中の溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。残留物をエーテルで洗浄し、真空下で乾燥させることで下記構造式で表される触媒 B (以下、P5-OPh と略記することがある) を定量的に得た。

[0162] [化28]



[0163] NMR (核磁気共鳴) による構造同定は以下の通りであった。

^1H NMR (400 MHz, 298 K, d_6 -DMSO) δ 6.83 (t, $^3J_{\text{H-H}}=8.0$ Hz, 2 H, Ph-H), 6.37 (d, $^3J_{\text{H-H}}=8.0$ Hz, 2 H, Ph-H), 6.16 (t, $^3J_{\text{H-H}}=8.0$ Hz, 1 H, Ph-H), 2.58 (d, $^3J_{\text{H-P}}=12.0$ Hz, 72 H, N-CH₃).

^{13}C {H} NMR (100 MHz, 298 K, d_6 -DMSO) δ 128.6, 117.4, 36.6.

^{31}P {H} NMR (162 MHz, 298 K, d_6 -DMSO) δ 6.7 (d, $^2J_{\text{P-P}}=53.4$ Hz), -34.1 (quintet, $^2J_{\text{P-P}}=53.4$ Hz)

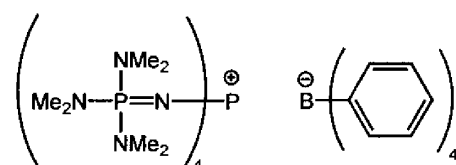
元素分析結果は、計算値が C₃₀H₇₇N₁₆OP₅: C 43.26, H 9.32, N 26.91 であるのに対し、実測値は C 42.79, H 9.13, N 26.97 であった。

得られた化合物の熱安定性試験の結果を表 1 に示す。

[0164] <実施例3：触媒Cの合成>

P5-CI0.31g (0.41mmol) (シグマアルドリッチ社製) を5mLのジクロロメタンに溶解し、次に、テトラフェニルホウ酸ナトリウム (シグマアルドリッチ社製) 0.14g (0.41mmol) を加えた。反応混合物を室温で一晩攪拌後、濾過により、形成された塩化ナトリウムを除去した。次に、濾液中のジクロロメタンをロータリーエバポレーターで除去した。残留物を10mLのエタノール中で30分間加熱還流させた。室温まで冷却した後、沈殿した白色結晶を濾過により単離し、真空下で乾燥させることで、下記構造式で表される触媒C (以下、P5-BPh₄と略記することがある) を収率99%で得た。

[0165] [化29]



[0166] NMR (核磁気共鳴) による構造同定は以下の通りであった。

¹H NMR (400MHz, 298K, CD₂Cl₂) δ 7.31 (m, 8H, Ph-H) 7.03 (t, ³J_{H-H}=7.6Hz, 8H, Ph-H), 6.88 (t, ³J_{H-H}=7.6Hz, 4H, Ph-H), 2.61 (d, ³J_{H-P}=8.0Hz, 72H, N-CH₃).

¹³C {H} NMR (100MHz, 298K, CD₂Cl₂) δ 164.5 (m), 136.3 (d), 126.0 (m), 122.1, 37.2 (d).

³¹P {H} NMR (162MHz, 298K, CD₂Cl₂) δ 6.3 (d, ²J_{P-P}=55.0Hz), -34.7 (quintet, ²J_{P-P}=55.0Hz)

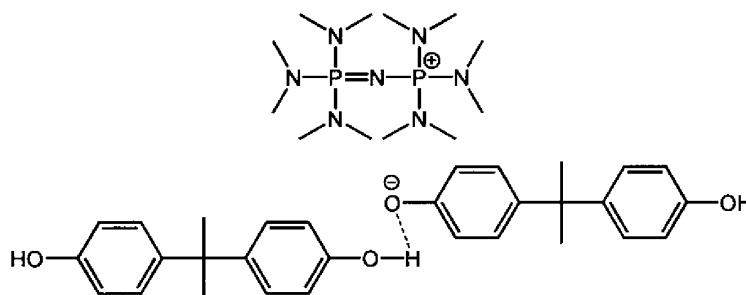
元素分析結果は、計算値がC₄₈H₉₂BN₁₆P₅: C54.44, H8.76であるのに対し、実測値がC54.31, H8.67, N21.27であ

った。

[0167] <実施例4：触媒Dの合成>

ビス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスホラニリデン〕アンモニウム テトラフルオロボレート（以下、 $P2-BF_4$ と略記することがある）（シグマアルドリッチ社製）0.43g（1.0mmol）を、合成例1に従って処理することで、下記構造式で表される触媒D（以下、 $P2-BPA_2$ と略記することがある）を収率94%で得た。

[0168] [化30]



[0169] NMR（核磁気共鳴）による構造同定は以下の通りであった。

1H NMR（400MHz, 298K, d_6 -DMSO） δ 6.82, 6.49（each d, $^3J_{H-H}=7.6$ Hz each 8H, BPA-H）, 2.60（m, 36H, N-CH₃）, 1.48（s, 12H, BPA-CH₃）。

^{13}C {H} NMR（100MHz, 298K, d_6 -DMSO） δ 158.5, 138.3, 126.9, 115.3, 40.5, 36.2, 31.1。

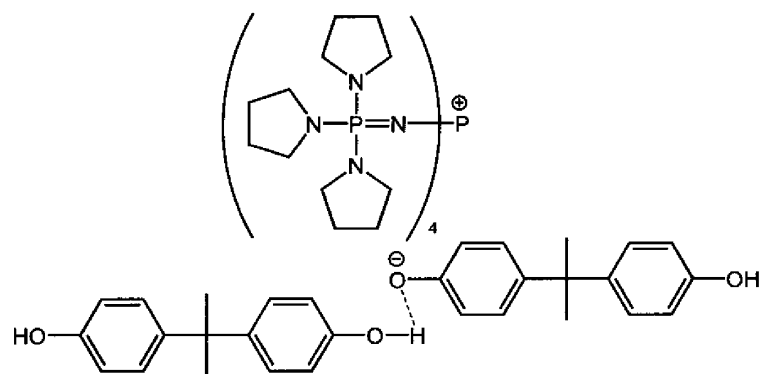
^{31}P {H} NMR（162MHz, 298K, d_6 -DMSO） δ 17.5
元素分析結果は、理論計算値がC₄₂H₆₇N₇O₄P₂：C 63.38, H 8.48, N 12.32であるのに対して、実測値はC 63.21, H 8.35, N 12.46であった。

得られた化合物の熱安定性試験の結果を表 1 に示す。

[0170] <実施例 5：触媒 E の合成>

テトラキス〔（トリ-1-ピロリジニルホスホラニリデン）アミノ〕ホスホニウム テトラフロオロボレート（以下、P5（pyr）-BF₄と略記することがある）（Chem. Eur. J. 2006, 12, 429-437 に基づいて合成）1.14 g（1.0 mmol）を、合成例 1 に従って処理することで、下記構造式で表される触媒 E（以下、P5（pyr）-BPA₂と略記することがある）を収率 83% で得た。

[0171] [化31]



[0172] <実施例 6：触媒 F の合成>

（ステップ 1：トリクロロ〔（トリクロロホスホラニリデン）アミノ〕リン（V）ヘキサクロロホスフェート（以下、[Cl₃P=N=P(Cl)₃] [PCl₆]と略記することがある）の合成）

五塩化リン（アクロスオーガニクス社製）6.24 g（30 mmol）を 15 mL のジクロロメタンに懸濁させた。次に、水浴冷却をしながら、10 mL のジクロロメタンに溶解させたトリス（トリメチルシリル）アミン（シグマアルドリッチ社製）（2.33 g、10 mmol）を滴下した。室温でさらに 2 時間攪拌した。沈殿した生成物を濾過により単離し、真空下で乾燥させて、淡黄色の固体を 5.08 g 得た。収率は 95% であった。

NMR（核磁気共鳴）による構造同定は以下の通りであった。

^{31}P {H} NMR (162 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ 21.8, -296.6.

[0173] (ステップ2: 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサキス(シクロヘキシルアミノ)-1 λ^5 , 3 λ^5 -ジホスファゼニウムテトラフルオロボレート(以下、 $\text{P2}(\text{CyNH})-\text{BF}_4$ と略記することがある)の合成)

2.39 gの $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3][\text{PCl}_6]$ (4.5 mmol)を、アルゴン雰囲気下で15 mLの無水クロロベンゼンに懸濁し、次にシクロヘキシルアミン(シグマアルドリッチ社製)10.7 g (108 mmol)を氷浴で冷却しながら滴下した。次に、得られた反応混合物を130℃に加熱し、この温度で1時間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した後、20 mLの水中のテトラフルオロホウ酸ナトリウム(0.49 g, 4.5 mmol)を加え、混合物を1時間攪拌した。反応混合物を濾過し、濾液中のクロロベンゼンの相を分離し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。クロロベンゼンをエバポレーターで留去し、残留物に30 mLのエーテルを加え、沈殿した生成物を濾過により単離した。空气中で乾燥させることで2.43 gの白色固体を得た。収率は72%であった。

NMR（核磁気共鳴）による構造同定は以下の通りであった。

^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ 2.92 (m, 6 H, NCH), 2.80 (m, 6 H, NH), 1.86 (m, 12 H, Cy-H), 1.73 (m, 12 H, Cy-H), 1.57 (m, 6 H, Cy-H), 1.24 (m, 30 H, Cy-H).

^{13}C {H} NMR (100 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ 53.7, 35.4, 23.7.

^{31}P {H} NMR (162 MHz, 298 K, CDCl_3) δ 5.4.

[0174] (ステップ3: 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサキス(シクロヘキシル(メチル)アミノ)-1 λ^5 , 3 λ^5 -ジホスファゼニウムテトラフルオロボレート(以下、 $\text{P2}(\text{CyNMe})-\text{BF}_4$ と略記することがある)の合成)

P2 (CyNH) -BF₄ (1.33 g, 1.77 mmol) を10 mLのクロロベンゼンに溶解した。次に、50%水酸化ナトリウム水溶液10 mL、および硫酸ジメチル (メルク社製) (1.61 g, 12.7 mmol) を順番に加えた。混合物を室温で一晩攪拌した後、沈殿した硫酸ナトリウムを溶解するために10 mLの水を加えた。クロロベンゼン相を分離し、硫酸ナトリウムで乾燥させた後、クロロベンゼンをエバポレーターで留去した。残留物に20 mLのエーテルを加え、沈殿した生成物を濾過により単離し、空气中で乾燥させることで、1.10 gの白色固体を収率74%で得た。

NMR (核磁気共鳴) による構造同定は以下の通りであった。

¹H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃) δ 3.17 (m, 6 H, NCH), 2.49 (m, 18 H, N-CH₃), 1.86 (m, 12 H, Cy-H), 1.60 (m, 30 H, Cy-H), 1.23 (m, 12 H, Cy-H), 1.07 (m, 6 H, Cy-H) .

¹³C {H} NMR (100 MHz, 298 K, CDCl₂) δ 55.7, 33.1, 28.1, 26.1, 25.2.

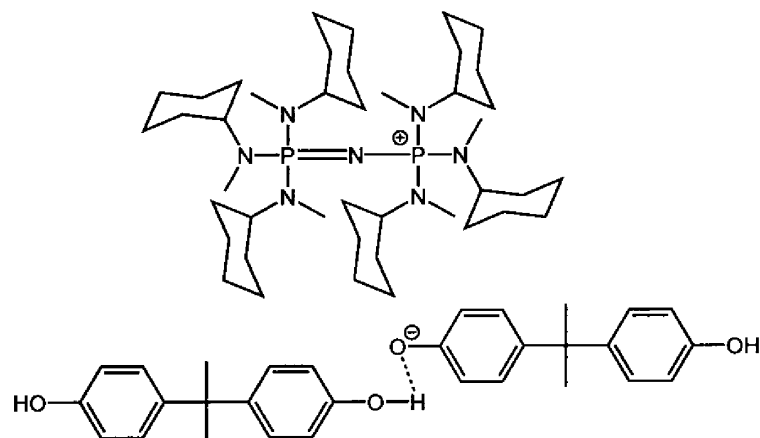
³¹P {H} NMR (162 MHz, 298 K, CDCl₃) δ 14.1.

[0175] (ステップ4 : 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサキス (シクロヘキシル (メチル) アミノ) -1 λ⁵, 3 λ⁵-ジホスファゼニウム4- (2- (4-ヒドロキシフェニル) プロパン-2-イル) フェノラートイオンBPA付加物 (以下、(P2 (CyNMe) -BPA₂と略記することがある) の合成)

0.84 g (1.0 mmol) のP2 (CyNMe) -BF₄を、合成例1に従って処理することで、下記構造式で表される触媒F (以下、P2 (CyNMe) -BPA₂と略記することがある) を収率86%で得た。

[0176]

[化32]



[0177] NMR（核磁気共鳴）による構造同定は以下の通りであった。

^1H NMR (400MHz, 298K, $\text{d}_6\text{-DMSO}$) δ 6.82, 6.46 (each d, $^3J_{\text{H-H}}=7.6\text{ Hz}$, each 8H, BPA-H), 3.13 (m, 6H, NCH), 2.45 (m, 18H, N-CH₃), 1.78 (m, 12H, Cy-H), 1.67–1.51 (m, 30H, Cy-H), 1.47 (s, 12H, BPA-CH₃), 1.20 (m, 12H, Cy-H), 1.04 (m, 6H, Cy-H) .

^{13}C {H} NMR (100MHz, 298K, $\text{d}_6\text{-DMSO}$) δ 157.6, 139.1, 127.0, 115.1, 54.9, 40.6, 30.9, 30.3, 27.5, 25.5, 24.7.

^{31}P {H} NMR (162MHz, 298K, $\text{d}_6\text{-DMSO}$) δ 13.9 .

元素分析は、理論計算値が $\text{C}_{72}\text{H}_{115}\text{N}_7\text{O}_4\text{P}_2$: C 71.78, H 9.62, N 8.14 であるのに対して、実測値が C 71.70, H 9.67, N 8.27 であった。

得られた化合物の熱安定性試験の結果を表1に示す。

[0178] <実施例15：触媒Gの合成>

(ステップ1: テトラキス [(トリフェニルホスホラニリデン) アミノ] ホスホニウムテトラフルオロボレート (以下、 $P5(Ph)-BF_4$ と略記することがある) の合成)

文献 (M. Taillefer, N. Rahier, A. Hameau and J. -N. Volle, Chem. Commun. 2006, 3238-3239; M. G. Davidson, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, C. W. Lehmann, G. M. McIntyre and R. D. Price, J. Organomet. Chem. 1998, 550, 449-452) 記載の手法により得た $Ph_3P=NH$ (3.48 g, 12.5 mmol) を、20 mL の無水クロロベンゼンに溶解し、氷水浴で冷却した。アルゴン雰囲気下で五塩化リン (0.29 g, 1.40 mmol) を加えた。反応混合物をゆっくりとオイルバスで $160^{\circ}C$ に加熱し、この温度で20時間維持した。得られた懸濁液を熱時濾過し、残った白色の固体を熱した10 mL のクロロベンゼンで洗浄した。ろ液中のすべての揮発性物質をロータリーエバポレーターで除去した。残留物を10 mL のエーテルで処理し、沈殿した固体を濾過により単離した。得られた固体を10 mL のDCMに溶解し、5 mL の水中の $NaBF_4$ (0.20 g, 1.8 mmol) で処理した。DCM層を分離し、 Na_2SO_4 で乾燥させた。DCMを除去した後、残った固体を10 mL のエーテルで処理し、濾過し、空気中で乾燥させたところ、白色生成物として $P5(Ph)-BF_4$ を0.98 g 得た。収率は57%であった。

[0179] NMR (核磁気共鳴) による構造同定は以下の通りであった。

1H NMR (400 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ 7.60 (m, 12 H), 7.24 (m, 24 H), 7.10 (m, 24 H).

^{13}C {H} NMR (100 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ 132.9 (d), 131.6, 131.3 (dd), 128.3 (d).

^{31}P {H} NMR (162 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ 2.7 (d, $^2J_{P-P}=4.8$ Hz), -10.1 (quintet, $^2J_{P-P}=4.8$ Hz).

z) .

元素分析は、理論計算値が $C_{72}H_{77}NO_6P_2$: C 70. 71, H 4. 95, N 4. 58であるのに対して、実測値がC 70. 12, H 4. 80, N 4. 45であった。

ESI-MSスペクトルは、理論計算値が m/z : 1135. 35であるのに対して、実測値が m/z : 1135. 35であった。

[0180] (ステップ2 : テトラキス [(トリフェニルホスホラニリデン) アミノ] ホスホニウム4- (2- (4-ヒドロキシフェニル) プロパン-2-イル) フェノレートBPA付加物 (以下、P5 (Ph) -BPA_{1.67}と略記することがある) の合成)

5 mLのメタノールに溶解させたP5 (Ph) -BF₄ (0. 74 g, 0. 61 mmol) に、K-BPA₂ (5 mLのメタノール中に、カリウムtert-ブトキシド (68 mg, 0. 61 mmol) とBPA (278 mg, 1. 22 mmol) を加えることでin situで調製) を加えた。混合物を室温で1時間攪拌した。10 mLのDCMを加え、混合物を濾過した。すべての溶媒をエバポレーターで留去した。残った固体を10 mLのメタノールで還流し、次に室温まで冷却した。沈殿した白色の固体を濾過により単離し、空气中で乾燥させることにより、触媒G (P5 (Ph) -BPA_{1.67}) を収率81%で0. 78 g得た。¹H NMRの分析結果は、生成物が1. 67当量のBPAを含むことを示した。

[0181] NMR (核磁気共鳴) による構造同定は以下の通りであった。

¹H NMR (400 MHz, 298 K, CD₂Cl₂/CD₃OD = 1 : 4) δ 7. 60 (m, 12 H), 7. 24 (m, 24 H), 7. 10 (m, 24 H), 6. 98, 6. 62 (each d, ³J_{H-H} = 7. 6 Hz each 6. 6 H, BPA-H), 1. 56 (s, 10 H, BPA-CH₃) .

¹³C {H} NMR (100 MHz, 298 K, CD₂Cl₂/CD₃OD = 1 : 4) δ 157. 0, 140. 9, 132. 9 (d), 131. 6, 131. 3 (dd), 128. 3 (d), 127. 5, 115. 3, 41. 2, 3

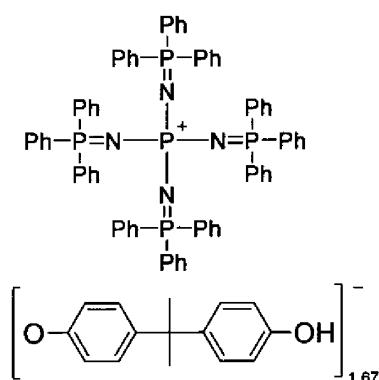
0.9.

^{31}P {H} NMR (162 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) δ 2.7 (d, $^2J_{\text{P-P}}=4.8$ Hz), δ 10.2 (quintet, $^2J_{\text{P-P}}=4.8$ Hz).

ESI-MSスペクトルは、理論計算値が m/z : 1135.35であるのに対して、実測値が m/z : 1135.35であった。

得られた化合物の熱安定性試験の結果を表1に示す。

[0182] [化33]



[0183] <比較例1：触媒Hの合成>

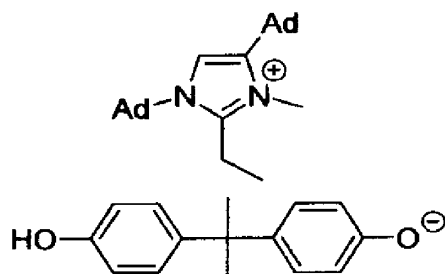
2-Et-1,4-Ad₂-imidazolium bromide 0.8 gをTHF 5 mLに溶解した。次に、カリウムtert-ブトキシド（シグマアルドリッチ製）188 mgをTHF 2 mLに溶解した溶液に2-Et-1,4-Ad₂-imidazolium bromideを含む溶液に加えた。混合物は14時間、室温で攪拌した。ろ過物を回収し、ロータリーエバポレーターで残留溶媒を除去すると黄色い固形物（2-Et-1,4-Ad₂-imidazole）が580 mg得られた。

次に、2-Et-1,4-Ad₂-imidazole 400 mgをヨードメタン3 mLに溶解させて45℃で14時間攪拌した。ロータリーエバポレーターでヨードメタンを除去後、ジエチルエーテル10 mLを加えて固形物をろ過、乾燥させると青みがかった黄色い結晶が552 mg得られた（2-

Et-1, 4-Ad₂-3-Me-imy-l)。

次に、2-Et-1, 4-Ad₂-3-Me-imy-l 653 mgをTHF 3 mLとエタノール1 mLに溶解した。また、252 mgのAgBF₄をTHF 3 mLとエタノール1 mLに溶解した。AgBF₄を含む溶液を2-Et-1, 4-Ad₂-3-Me-imy-lを含む溶液に滴下した。次に、BPAA 294 mgとカリウムターシャリーブトキシド（シグマアルドリッチ製）145 mgをTHF 3 mLとエタノール1 mLに溶解した。この溶液を2-Et-1, 4-Ad₂-3-Me-imy-lを含む溶液と混合し、室温で4時間攪拌し、ろ過物を回収した。ろ過物中の残存溶媒はロータリーエバポレーターで除去し、固形物をDCMで抽出した。溶液中のDCMをロータリーエバポレーターで除去して下記構造式で表される触媒H（2-Et-1, 4-Ad₂-3-Me-imy-BPAと略記することがある。純度85%）を670 mg得た。

[0184] [化34]



[0185] NMR（核磁気共鳴）による構造同定は以下の通りであった。

¹H NMR (400 MHz, 298 K) : δ 7.20 (s, 1H, 5-H), 6.70, 6.32 (each d, ³J_{H-H}=8.6 Hz, each 4H, BPA-H), 3.86 (s, 3H, N-CH₃), 3.22 (q, ³J_{H-H}=7.4 Hz, 2H, CH₂CH₃), 2.18 (9H, Ad-H), 2.04 (3H, Ad-H), 1.96 (6H, Ad-H), 1.76-1.66 (12H, Ad-H), 1.44 (s, 6H, BPA-H), 1.20

(t, $^3J_{H-H} = 7.4 \text{ Hz}$, 3H, CH_2CH_3)

[0186] <比較例2：触媒Iの合成>

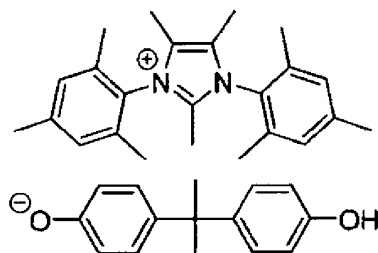
3-hydroxybutan-2-oneを13.2gとメシチルアミン13.5gとトルエン150mLと塩化水素0.05mLを混合し、窒素雰囲気下で3時間、還流した。得られた黄色い溶液を室温まで冷却後、溶媒をロータリーエバポレーターで除去し、3-(mesitylamino)butan-2-oneを15.4g得た。

次に、3-(mesitylamino)butan-2-one 4.1gと、トリエチルアミン5.6mL、アセチルクロライド7.9g、DCM30mLを0℃で混合し、室温で14時間攪拌した。析出したアンモニウム塩をフィルターで除去した。溶液からDCMを留去し、得られた溶液をシリカゲルカラムで分離した。生成物をヘキサンおよび酢酸エチル混合液（重量比4：1）で溶離させて青みがかった黄色い液体を3.2g得た。次に、得られた液体2.5gを無水酢酸10.3gと混合し、37%塩化水素水溶液0.84mLを添加した。混合物を室温で14時間攪拌し、50mLのジエチルエーテルを添加した。有機溶液層を回収しジエチルエーテル2mLで2回洗浄した。得られた油状の物質をトルエン20mL、メシチルアミン2.0gと混合し室温で3時間攪拌した。無水ジエチルエーテル50mLで洗浄し、無水酢酸6mL、トルエン20mL、37%塩化水素水溶液1.3mLを混合し110℃で14時間攪拌した。溶媒をロータリーエバポレーターで除去すると白色の2,4,5-Me₃-1,3-Mes₂-imy-Clを1.4g得た。

[0187] 次に、2,4,5-Me₃-1,3-Mes₂-imy-Cl 500mgをTHF 2mLとエタノール0.5mLに溶解させた。次に、BPA 228mgとカリウムtert-ブトキシド112mgをTHF 2mLとエタノール0.5mLに溶解させた。2,4,5-Me₃-1,3-Mes₂-imy-Clを含む溶液とBPAを含む溶液を60℃で1時間攪拌した後、ろ過物を回収した。ろ過物中の溶媒をロータリーエバポレーターで除去した後、D

CM 5 mLと混合した。DCMをロータリーエバポレーターで除去し、下記構造式で表される触媒I（以下、Mes₂-2,4,5-Me₃-imy-BPAと略記することがある。純度86%）を495 mg得た。

[0188] [化35]



[0189] NMR（核磁気共鳴）による構造同定は以下の通りであった。

¹H NMR (400 MHz, 298 K) : δ 7.23 (s, 4H, Ar-H), 6.68 (d, ³J_{H-H}=8.6 Hz, 4H, Ar-H), 6.30 (d, ³J_{H-H}=8.6 Hz, 4H, Ar-H), 2.36 (s, 6H, C4, 5-CH₃), 2.10 (s, 3H, C2-CH₃), 2.02 (s, 12H, Ar-CH₃), 2.01 (s, 6H, Ar-CH₃), 1.43 (s, 6H, BPA-CH₃)

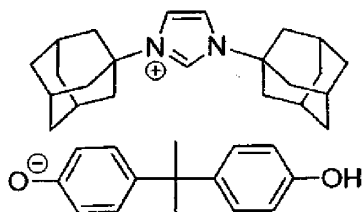
[0190] <比較例3：触媒Jの合成>

1,3-Bis(1-adamantyl)imidazol-2-ylidene (Strem Chemicals製) 15.7 mgとTHF 7.6 mLとBPA 10.6 mgを混合し、1.5 mLメタノールを添加して、下記構造式で表される触媒J（以下、Ad₂-imy-BPAと略記することがある）を含む溶液を得た。

得られた化合物の熱安定性試験の結果を表1に示す。

[0191]

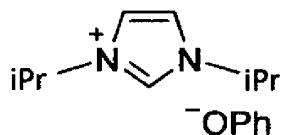
[化36]



[0192] <比較例4：触媒Lの合成>

ナトリウムフェノキサイド116mgとTHF1mLと $iPr_2-imy-Cl$ (Strem Chemicals製、97%) 189mgを混合し、室温で14時間攪拌した。固形物をろ過して除去し、溶液中のTHFをロータリーエバポレーターで留去して、下記構造式で表される触媒L (以下、 $iPr_2-imy-OPh$ と略記することがある) 231mgを得た。

[0193] [化37]

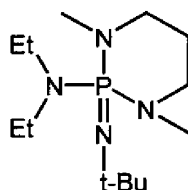


[0194] <触媒M>

触媒Mとしては、下記構造式で表される、2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1,3-ジメチルペルヒドロ-1,3,2-ジアザホスホリン (以下、BEMPと略記することがある) (シグマアルドリッチ製) を使用した。

[0195]

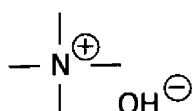
[化38]



[0196] <触媒K>

触媒Kとしては、下記構造式で表される水酸化テトラメチルアンモニウム（以下、TMAHと略記することがある）（97%、シグマアルドリッチ製）を使用した。

[0197] [化39]



[0198] [熱可塑性樹脂の製造]

<実施例7>

反応器攪拌機、反応器加熱装置、反応器圧力調整装置を付帯した内容量150mLのガラス製反応器に、BPA116.71g（約0.51mol）、DPC117.95（約0.55mol）を投入しエステル交換触媒として触媒AをBPA1molに対し、3μmolとなるように添加して混合物を調製した。

[0199] 次に、ガラス製反応器内を約100Pa（0.75Torr）に減圧し、続いて、窒素で大気圧に復圧する操作を3回繰り返し、反応器の内部を窒素置換した。窒素置換後、反応器外部温度を220℃にし、反応器の内温を徐々に昇温させ、混合物を溶解させた。その後、100rpmで攪拌機を回転させた。そして、反応器の内部で行われるBPAとDPCのオリゴマー化反

応により副生するフェノールを留去しながら、40分間かけて反応器内の圧力を絶対圧で101.3kPa(760Torr)から13.3kPa(100Torr)まで減圧した。

[0200] 続いて、反応器内の圧力を13.3kPaに保持し、フェノールをさらに留去させながら、80分間、エステル交換反応を行った。その後、反応器外部温度を290℃に昇温、40分間かけて反応器内圧力を絶対圧で13.3kPa(100Torr)から399Pa(3Torr)まで減圧し、留出するフェノールを系外に除去した。さらに反応器内の絶対圧を30Pa(約0.2Torr)まで減圧し、重縮合反応を行った。反応器の攪拌機が予め定めた所定の攪拌動力となったときに、重縮合反応を終了した。

なお、反応開始から、反応終了までの反応時間を計測し、表2中に重合時間(単位:分)として記載した。

[0201] 次いで、反応器内を、窒素により絶対圧で101.3kPaに復圧の上、ゲージ圧で0.2MPaまで昇圧し、反応器の槽底からポリカーボネート樹脂をストランド状で抜き出し、ストランド状のポリカーボネート樹脂を得た後、回転式カッターを使用してペレット化した。

得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表2に示す。

[0202] <実施例8>

実施例7において、BPA116.71g(約0.51mol)、DPC117.73g(約0.55mol)を投入し、触媒AをBPA1molに対し、2μmolとなるように添加した以外は、実施例7と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。重合時間と得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表2に示す。

[0203] <実施例9>

実施例7において、BPA116.71g(約0.51mol)、DPC116.85g(約0.55mol)を投入し、触媒AをBPA1molに対し、1μmolとなるように添加した以外は、実施例7と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。重合時間と得られたポリカーボネート

樹脂の評価結果を表2に示す。

[0204] <実施例10>

実施例7において、BPA116.71g(約0.51mol)、DPC118.28g(約0.55mol)を投入し、エステル交換触媒BをBPA1molに対し、2.5μmolとなるように添加した以外は、実施例7と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。重合時間と得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表2に示す。

[0205] <実施例11>

実施例7において、BPA116.71g(約0.51mol)、DPC118.28g(約0.55mol)を投入し、エステル交換触媒として触媒Aの代りに触媒CをBPA1molに対し、2.5μmolとなるように添加した以外は、実施例7と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。重合時間と得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表2に示す。

[0206] <実施例12>

実施例7において、エステル交換触媒として触媒Aの代わりに触媒Dを、BPA1molに対し3μmol使用した以外は、実施例7と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。重合時間と得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表2に示す。

[0207] <実施例13>

実施例7において、エステル交換触媒として触媒Aの代わりに触媒Eを、BPA1molに対し3μmol使用した以外は、実施例7と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。重合時間と得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表2に示す。

[0208] <実施例14>

実施例7において、エステル交換触媒として触媒Aの代わりに触媒Fを、BPA1molに対し3μmol使用した以外は、実施例7と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。重合時間と得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表2に示す。

[0209] <実施例 16>

実施例 7 において、エステル交換触媒として触媒 A の代わりに触媒 G を BPA 1 mol に対し $3 \mu\text{mol}$ 使用した以外は、実施例 7 と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。重合時間と得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表 2 に示す。

[0210] <比較例 5>

実施例 7 において、BPA 116.71 g (約 0.51 mol)、DPC 117.73 g (約 0.55 mol) を投入し、エステル交換触媒として触媒 A の代りに触媒 H を BPA 1 mol に対し、 $7.7 \mu\text{mol}$ となるように添加した以外は、実施例 7 と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。重合時間と得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表 2 に示す。

[0211] <比較例 6>

実施例 7 において、BPA 116.71 g (約 0.51 mol)、DPC 117.73 g (約 0.55 mol) を投入し、エステル交換触媒として触媒 A の代りに触媒 I を BPA 1 mol に対し、 $7 \mu\text{mol}$ となるように添加した以外は、実施例 7 と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。重合時間と得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表 2 に示す。

[0212] <比較例 7>

実施例 7 において、BPA 116.71 g (約 0.51 mol)、DPC 118.83 g (約 0.55 mol) を投入し、エステル交換触媒として触媒 A の代りに触媒 I を BPA 1 mol に対し、 $5 \mu\text{mol}$ となるように添加した以外は、実施例 7 と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。重合時間と得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表 2 に示す。

[0213] <比較例 8>

実施例 7 において、BPA 116.71 g (約 0.51 mol)、DPC 117.84 g (約 0.55 mol) を投入し、エステル交換触媒として触媒 A の代りに触媒 J を BPA 1 mol に対し、 $7 \mu\text{mol}$ となるように添加した以外は、実施例 7 と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。

。重合時間と得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表2に示す。

[0214] <比較例9>

実施例7において、BPA116.71g(約0.51mol)、DPC117.73g(約0.55mol)を投入し、エステル交換触媒として触媒Aの代りに触媒JをBPA1molに対し、20 μ molとなるように添加した以外は、実施例7と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。重合時間と得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表2に示す。

[0215] <比較例10>

実施例7において、BPA116.71g(約0.51mol)、DPC118.83g(約0.55mol)を投入し、エステル交換触媒として触媒Aの代りに触媒KをBPA1molに対し、5 μ molとなるように添加した以外は、実施例7と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。重合時間と得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表2に示す。

[0216] <比較例11>

実施例7において、BPA116.71g(約0.51mol)、DPC118.83g(約0.55mol)を投入し、エステル交換触媒として触媒Aの代りに触媒LをBPA1molに対し、5 μ molとなるように添加した以外は、実施例7と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。重合時間と得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表2に示す。

[0217] <比較例12>

実施例7において、BPA116.71g(約0.51mol)、DPC115.43g(約0.54mol)を投入し、エステル交換触媒として触媒Aの代りに触媒MをBPA1molに対し、10 μ molとなるように添加した以外は、実施例7と同様にして、ポリカーボネート樹脂の重合を行った。重合時間と得られたポリカーボネート樹脂の評価結果を表2に示す。

[0218]

[表1]

		番号	略称	分解率
実施例	1	A	P5-BPA ₂	0
実施例	2	B	P5-OPh	8
実施例	4	D	P2-BPA ₂	1
実施例	5	E	P5(pyr)-BPA ₂	14
実施例	6	F	P2(CyNMe)-BPA ₂	2
実施例	15	G	P5(Ph)-BPA _{1,67}	0
比較例	3	J	Ad2-imy-BPA	46
比較例	12	M	BEMP	85

[0219]

[表2]

	触媒			反応条件		ポリカーボネート樹脂の評価結果		
	番号	略称	入手方法	触媒濃度 (%)	重合時間 分	分子量 [Mv]	末端水酸基 濃度 ppm	特定化合物 含有量 ppm
実施例 7	A	P5-BPA ₂	実施例1にて合成	3	230	21528	466	504
実施例 8	A	P5-BPA ₂	実施例1にて合成	2	227	22371	568	482
実施例 9	A	P5-BPA ₂	実施例1にて合成	1	235	21400	769	431
実施例 10	B	P5-OPh	実施例2にて合成	2.5	238	21996	435	422
実施例 11	C	P5-BPh ₄	実施例3にて合成	2.5	243	22159	444	441
実施例 12	D	P2-BPA ₂	実施例4にて合成	3	220	22108	503	540
実施例 13	E	P5(pvr)-BPA ₂	実施例5にて合成	3	235	21363	489	496
実施例 14	F	P2(CyNMe)-BPA ₂	実施例6にて合成	2	232	20376	614	448
実施例 16	G	P5(Ph)-BPA _{1,67}	実施例15にて合成	3	230	20516	471	381
比較例 5	H	2-Et-1,4-Ad2-3-Me-imy-BPA	比較例1にて合成	7.7	255	21554	644	661
比較例 6	I	Mes2-2,4,5-Me3-imy-BPA	比較例2にて合成	7	250	22062	414	729
比較例 7	I	Mes2-2,4,5-Me3-imy-BPA	比較例2にて合成	5	346	20679	264	556
比較例 8	J	Ad2-imy-BPA	比較例3にて合成	7	265	21052	488	466
比較例 9	J	Ad2-imy-BPA	比較例3にて合成	20	265	20573	434	576
比較例 10	K	TMAH	試薬を使用	5	320	17320	196	1704
比較例 11	L	IPr2-imy-OPh	比較例4にて合成	5	310	18019	415	701
比較例 12	M	BEMP	試薬を使用	10	300	19900	441	671

※BPA 1molに対する触媒量 (μmol/mol-BPA)

[0220] [考察]

表 1 より、実施例 1、2、4～6、15 で得られた本発明の触媒化合物は、分解率が低く、熱安定性に優れていることが分かる。

これに対して、比較例 3、12 の触媒 J、M は分解率が高く、熱安定性に劣る。

[0221] 表 2 より明らかなように、本発明にかかるエステル交換触媒を用いた実施例 7～14、16 では、 $3\text{ }\mu\text{mol}$ 以下と少ない触媒量でも重合時間が 245 分以下と短いため、反応性に優れており、特定副生成物含有量も 550 ppm 以下と少なく、良好である。

これに対して、比較例 5 は $7.7\text{ }\mu\text{mol}$ の触媒を用いているが、実施例と同等以上の反応時間を要しており、また特定副生成物含有量も実施例より多い。

比較例 6 は、 $7\text{ }\mu\text{mol}$ の触媒を用いているが、実施例と同等以上の反応時間を要しており、また特定副生成物含有量も実施例より多い。

比較例 7 では、比較例 6 と同じ触媒を、比較例 6 よりも少ない $5\text{ }\mu\text{mol}$ 用いており、特定副生成物含有量は比較例 6 よりも改善傾向であるが、重合時間が長い。

比較例 8 は、特定副生成物が実施例同等レベルで少ないが、重合時間が長い。

比較例 9 では、比較例 8 と同じ触媒を、比較例 8 よりも多い $20\text{ }\mu\text{mol}$ 用いたが、反応性の改善は見られず、さらに特定副生成物含有量も増える傾向であった。

比較例 10、11、12 は、実施例よりも用いた触媒量が多いが、反応時間は長く、また特定副生成物含有量も多い。

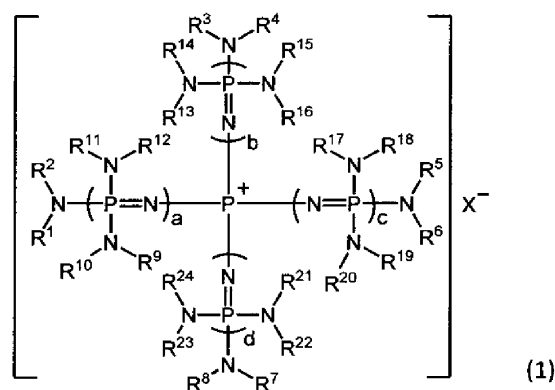
[0222] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2021 年 3 月 23 日付で出願された日本特許出願 2021-048264 に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

〔請求項1〕 ジヒドロキシ化合物と、ジアリールカーボネート及び／又はジカルボン酸エステルとを、下記式（１）で表される化合物及び／又は下記式（２）で表される化合物から選ばれるエステル交換触媒の存在下に溶融重縮合させる工程を含む、ポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂の製造方法。

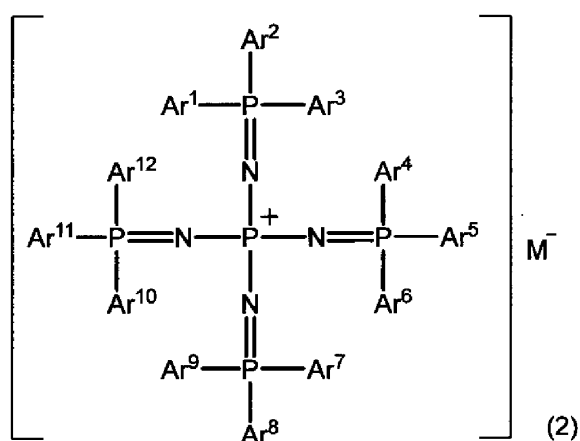
〔化1〕



（式（１）中、 $R^1 \sim R^{24}$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、又はシクロアルキル基であり、該アルキル基及びシクロアルキル基の一部の炭素原子がヘテロ原子に置き換わっていてもよく、 $R^1 \sim R^{24}$ のうち、同一のＮ原子に置換しているアルキル基同士が結合して環を形成していてもよい。 R^2 と R^3 、 R^4 と R^5 、 R^6 と R^7 、 R^8 と R^1 はそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 R^9 または R^{10} と、 R^1 または R^2 と、 R^{11} または R^{12} がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^{13} または R^{14} と、 R^3 または R^4 と、 R^{15} または R^{16} がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^{17} または R^{18} と、 R^5 または R^6 と、 R^{19} または R^{20} がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^{21} または R^{22} と、 R^7 または R^8 と、 R^{23}

または R^{24} がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 R^1 または R^2 と、 R^3 または R^4 と、 R^5 または R^6 がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^3 または R^4 と、 R^5 または R^6 と、 R^8 または R^7 がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^5 または R^6 と、 R^8 または R^7 と、 R^1 または R^2 がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^7 または R^8 と、 R^1 または R^2 と、 R^3 または R^4 がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 $a \sim d$ はそれぞれ独立に、0 または 1 である。 X^- は 1 価のアニオンを表す。)

[化2]



(式(2)中、 $A_{r^1} \sim A_{r^{12}}$ はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基を表す。 M^- は1価のアニオンを表す。)

〔請求項2〕 前記ジヒドロキシ化合物がビスフェノール A である請求項 1 に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂の製造方法。

〔請求項3〕 前記ジアリールカーボネートがジフェニルカーボネートである請求項1または2に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。

〔請求項4〕 前記ジカルボン酸エステルが、テレフタル酸ジフェニル及び／または

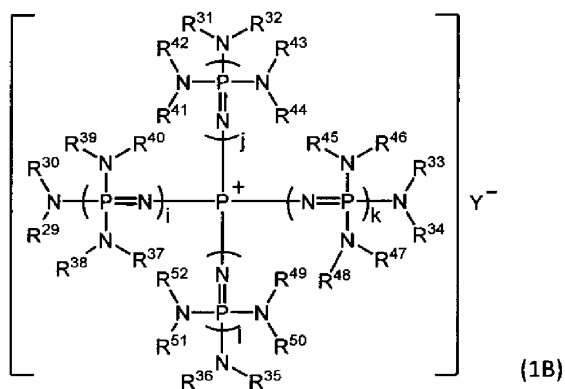
はイソフタル酸ジフェニルである請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[請求項5] 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとを前記エステル交換触媒の存在下に熔融重縮合させる工程を含む請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[請求項6] 前記エステル交換触媒が、前記式 (1) で表される化合物である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[請求項7] 前記式 (1) が、下記式 (1B) で表される請求項 6 に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[化3]



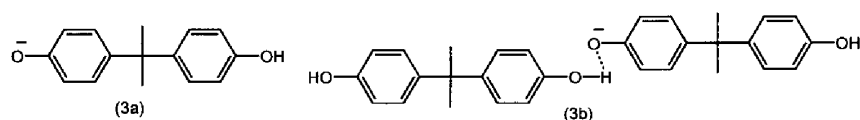
(式 (1B) 中、R²⁹～R⁵²はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素数 1～10 のアルキル基である。R²⁹～R⁵²のうち、同一の N 原子に置換しているアルキル基同士が結合して環を形成していてもよい。R³⁰と R³¹、R³²と R³³、R³⁴と R³⁵、R³⁶と R²⁹はそれぞれ結

合して環を形成していてもよい。 $i \sim l$ はそれぞれ独立に、0または1である。 Y^- は1価のアニオンを表す。)

[請求項8]

前記式(1)中、 X^- が、塩化物イオン、臭化物イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、フェノラートイオン、下記式(3a)で表されるBPAモノアニオン、及び下記式(3b)で表されるBPAモノアニオンBPA付加物から選ばれる少なくとも1種である請求項6または7に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[化4]



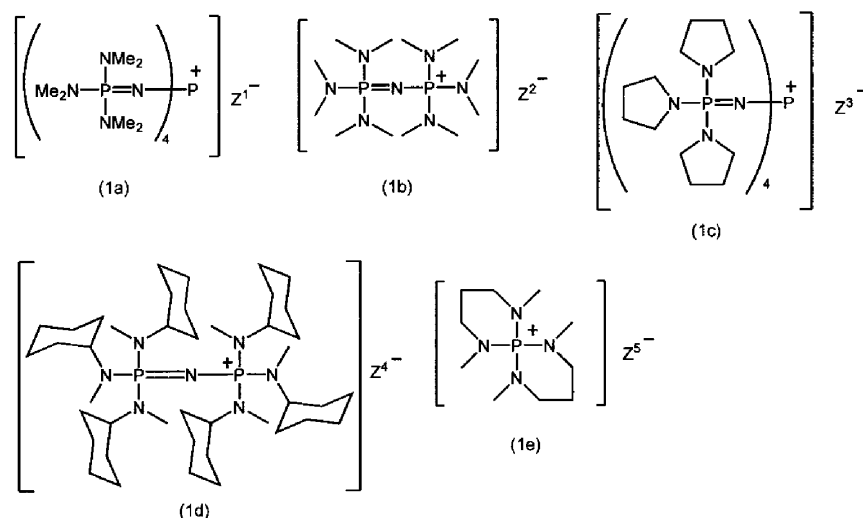
[請求項9]

前記式(1)中、 X^- が、フェノラートイオン、前記式(3a)で表されるBPAモノアニオン、及び前記式(3b)で表されるBPAモノアニオンBPA付加物から選ばれる少なくとも1種である請求項8に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[請求項10]

前記式(1)が、下記式(1a)～(1e)のいずれかで表される請求項6～9のいずれか1項に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[化5]



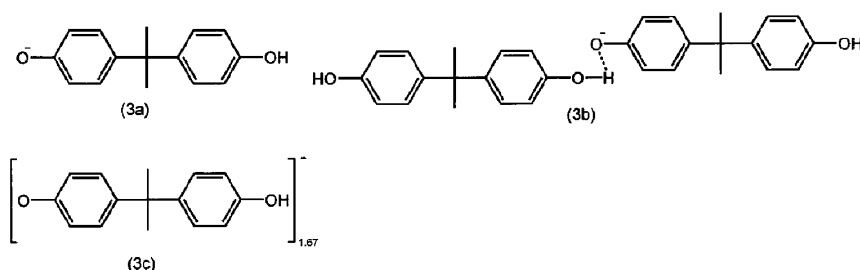
(式(1a)～(1e)中、 $\text{Z}^{1-} \sim \text{Z}^{5-}$ はそれぞれ独立に、1価のアニオンを表す。Meはメチル基を表す。)

[請求項11] 前記エステル交換触媒が、前記式(2)で表される化合物である請求項1～5のいずれか1項に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[請求項12] 前記式(2)中、 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{12}$ がフェニル基である請求項11に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[請求項13] 前記式(2)中、 M^- が塩化物イオン、臭化物イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、フェノレートイオン、下記式(3a)で表されるBPAモノアニオン、並びに、下記式(3b)、(3c)で表されるBPAモノアニオンBPA付加物から選ばれる少なくとも1種である請求項11または12に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。

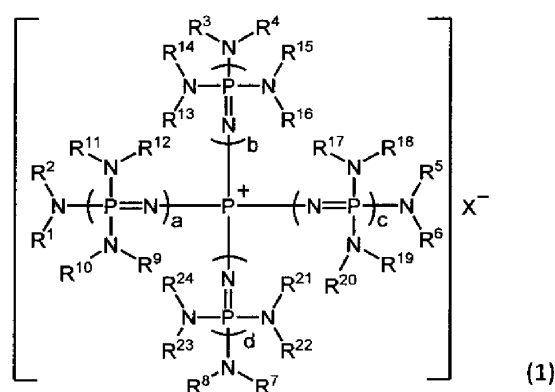
[化6]



- [請求項14] 前記式(2)中、 M^- が、フェノラートイオン、前記式(3a)で表されるBPAモノアニオン、並びに、前記式(3b)、(3c)で表されるBPAモノアニオンBPA付加物から選ばれる少なくとも1種である請求項13に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [請求項15] 前記ジヒドロキシ化合物の1molに対して、前記エステル交換触媒0.01~1000 μ molの存在下に前記熔融重縮合を行う請求項1~14のいずれか1項に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [請求項16] 前記熔融重縮合反応時の温度が200~350℃である請求項1~15のいずれか1項に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [請求項17] 製造された前記ポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の粘度平均分子量 $[M_v]$ が5,000~40,000である請求項1~16のいずれか1項に記載のポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂の製造方法。

[請求項18] ジヒドロキシ化合物と、ジアリールカーボネート及び／又はジカルボン酸エステルとを溶融重縮合させて、ポリカーボネート、ポリエステル、及びポリエステルカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂を生成するためのエステル交換触媒であって、下記式（1）で表される化合物及び下記式（2）で表される化合物群から選ばれるいずれか1つを含むエステル交換触媒。

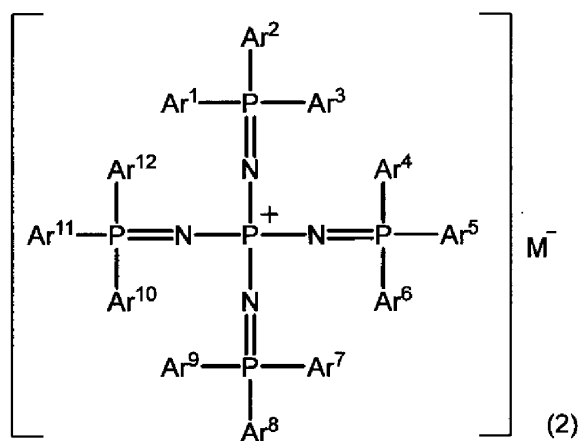
[化7]



（式（1）中、 $R^1 \sim R^{24}$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、又はシクロアルキル基であり、該アルキル基及びシクロアルキル基の一部の炭素原子がヘテロ原子に置き換わっていてもよく、 $R^1 \sim R^{24}$ のうち、同一のN原子に置換しているアルキル基同士が結合して環を形成していてもよい。 R^2 と R^3 、 R^4 と R^5 、 R^6 と R^7 、 R^8 と R^1 はそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 R^9 または R^{10} と、 R^1 または R^2 と、 R^{11} または R^{12} がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^{13} または R^{14} と、 R^3 または R^4 と、 R^{15} または R^{16} がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^{17} または R^{18} と、 R^5 または R^6 と、 R^{19} または R^{20} がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^{21} または R^{22} と、 R^7 または R^8 と、 R^{23} または R^{24} がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 R^1 または

R^2 と、 R^3 または R^4 と、 R^5 または R^6 がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^3 または R^4 と、 R^5 または R^6 と、 R^8 または R^7 がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^5 または R^6 と、 R^8 または R^7 と、 R^1 または R^2 がそれぞれ結合して環を形成していてもよく、 R^7 または R^8 と、 R^1 または R^2 と、 R^3 または R^4 がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 $a \sim d$ はそれぞれ独立に、0または1である。 X^- は1価のアニオンを表す。)

[化8]

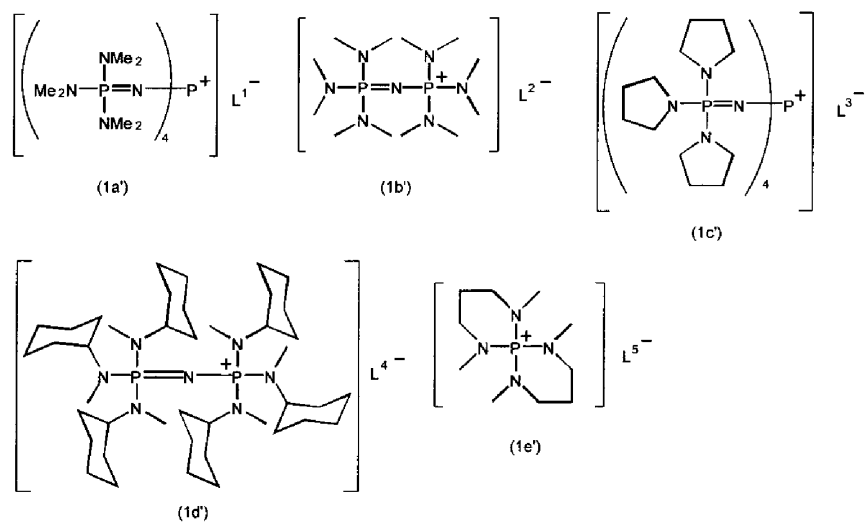


(式(2)中、 $Ar^1 \sim Ar^{12}$ はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基を表す。 M^- は1価のアニオンを表す。)

[請求項19]

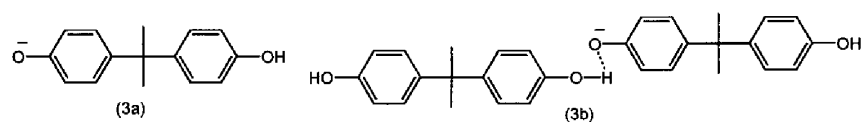
下記式(1a')～(1e')のいずれかで表される化合物。

[化9]



(式 (1 a')、(1 b') 中、 L^{1-} 、 L^{2-} は、フェノレートイオン、下記式 (3 a) で表される B P A モノアニオン、及び下記式 (3 b) で表される B P A モノアニオン B P A 付加物から選ばれる少なくとも 1 種である。前記式 (1 c') ~ (1 e') 中、 L^{3-} ~ L^{5-} は 1 価のアニオンを表す。Me はメチル基を表す。)

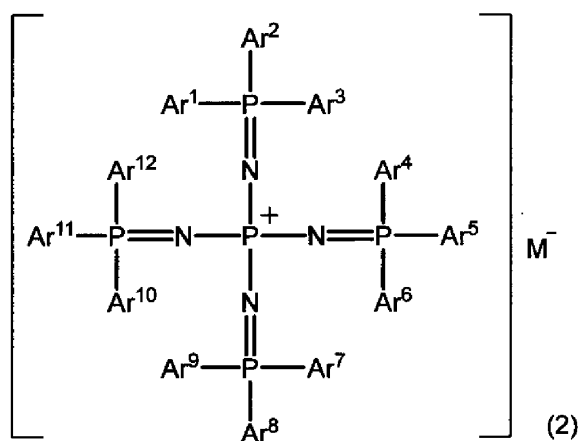
[化10]



[請求項20]

下記式 (2) で表される化合物。

[化11]



(式(2)中、 $Ar^1 \sim Ar^{12}$ はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換のアリール基を表す。 M^- は1価のアニオンを表す。)

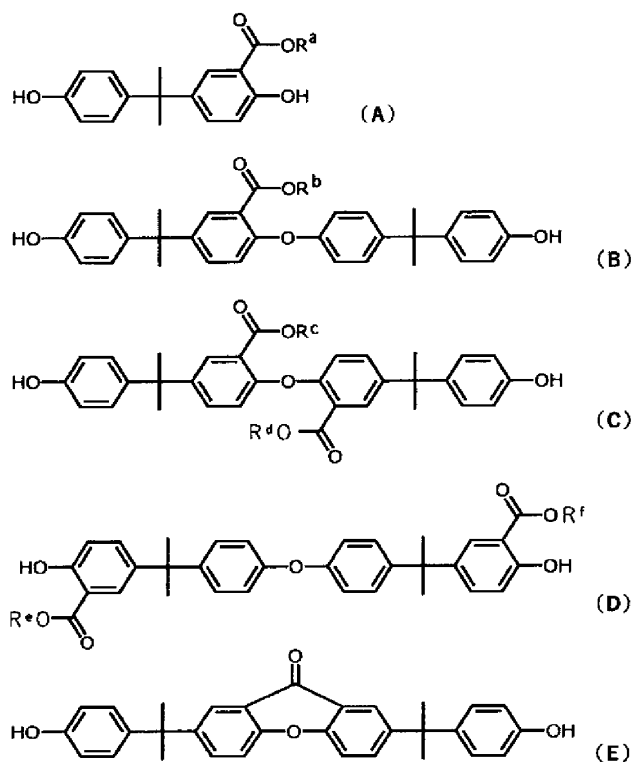
[請求項21]

請求項1～17のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂の製造方法により製造されたポリカーボネートであって、

前記ポリカーボネートの粘度平均分子量が、14,000以上、30,000以下であり、

該ポリカーボネートの加水分解物について測定される下記式(A)～(E)で表される化合物の総量が、該ポリカーボネート樹脂に対して300質量ppm以上、550質量ppm以下であることを特徴とするポリカーボネート。

[化12]



(式 (A) ~ (D) 中、R^a ~ R^f はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。式 (A) ~ (E) 中のベンゼン環において、ベンゼン環に結合する 1 つ以上の水素原子は、置換基によって置換されていてもよい。)

[請求項22] 前記ポリカーボネートの末端水酸基濃度が、400質量ppm以上、1000質量ppm以下である請求項21に記載のポリカーボネート。