

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-241247  
(P2006-241247A)

(43) 公開日 平成18年9月14日(2006.9.14)

(51) Int. Cl.  
C08G 64/34 (2006.01)

F I  
C08G 64/34

テーマコード (参考)  
4J029

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-56313 (P2005-56313) (22) 出願日 平成17年3月1日(2005.3.1)</p>	<p>(71) 出願人 803000115 学校法人東京理科大学 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 (74) 代理人 100079049 弁理士 中島 淳 (74) 代理人 100084995 弁理士 加藤 和詳 (74) 代理人 100085279 弁理士 西元 勝一 (74) 代理人 100099025 弁理士 福田 浩志 (72) 発明者 杉本 裕 東京都新宿区神楽坂1丁目3番地 学校法人東京理科大学内</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートの製造方法

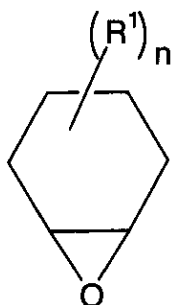
(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、エポキシドおよび二酸化炭素から、経済的且つ高収率にポリカーボネートを製造する方法を提供することである。

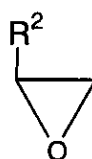
【解決手段】 コバルトポルフィリンクロリド錯体とピリジン系化合物又はイミダゾール系化合物との存在下で、下記一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物と、二酸化炭素と、を反応させるポリカーボネートの製造方法であり、特に一般式(2)で表される化合物と二酸化炭素との反応においては、50以下の温度で、かつ前記コバルトポルフィリンクロリド錯体1モルに対して、前記ピリジン系化合物を0.3~1モル用いる。

【化1】

一般式(1)



一般式(2)



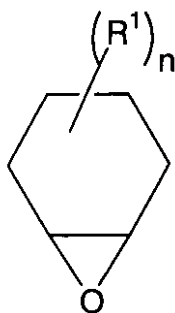
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

コバルトポルフィリンクロリド錯体と、ピリジン系化合物又はイミダゾール系化合物と、の存在下で、下記一般式(1)で表される化合物と、二酸化炭素と、を反応させるポリカーボネートの製造方法。

## 【化 1】

## 一般式(1)



10

〔一般式(1)中、 $R^1$ は、アルキル基、アルケニル基、又はアリアル基を表し、 $n$ は、0～4の整数を表す。〕

## 【請求項 2】

20

1モルの前記コバルトポルフィリンクロリド錯体に対して、ピリジン系化合物を0.3～5モル用いることを特徴とする請求項1に記載のポリカーボネートの製造方法。

## 【請求項 3】

1モルの前記コバルトポルフィリンクロリド錯体に対して、イミダゾール系化合物を0.3～1モル用いることを特徴とする請求項1に記載のポリカーボネートの製造方法。

## 【請求項 4】

1モルの前記コバルトポルフィリンクロリド錯体に対して、ピリジン系化合物又はイミダゾール系化合物を0.3～0.8モル用いることを特徴とする請求項1に記載のポリカーボネートの製造方法

## 【請求項 5】

30

前記一般式(1)で表される化合物と、二酸化炭素とを、100以下の温度で反応させることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のポリカーボネートの製造方法。

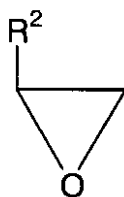
## 【請求項 6】

コバルトポルフィリンクロリド錯体と、ピリジン系化合物との存在下で、前記コバルトポルフィリンクロリド錯体1モルに対して、前記ピリジン系化合物を0.3～1モル用い、下記一般式(2)で表される化合物と、二酸化炭素とを50以下の温度で反応させるポリカーボネートの製造方法。

## 【化 2】

## 一般式(2)

40



〔一般式(2)中、 $R^2$ は、アルキル基を表す。〕

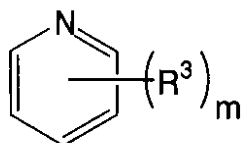
50

## 【請求項 7】

前記ピリジン系化合物が、下記一般式(3)で表されることを特徴とする請求項1～請求項2、請求項4～請求項6のいずれか1項に記載のポリカーボネートの製造方法。

## 【化 3】

## 一般式(3)



10

〔一般式(3)中、 $R^3$ は、メチル基、ホルミル基、置換アミノ基を表し、 $m$ は、0～5の整数を表す。〕

## 【請求項 8】

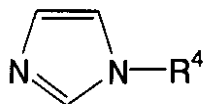
前記ピリジン系化合物が、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンであることを特徴とする請求項7に記載のポリカーボネートの製造方法。

## 【請求項 9】

前記イミダゾール系化合物が、下記一般式(4)で表されることを特徴とする請求項1、請求項3～請求項5のいずれか1項に記載のポリカーボネートの製造方法。

## 【化 4】

## 一般式(4)



20

〔一般式(4)中、 $R^4$ は、置換又は無置換のアルキル基を表す。〕

## 【請求項 10】

前記イミダゾール系化合物が、N-メチルイミダゾールであることを特徴とする請求項9に記載のポリカーボネートの製造方法。

30

## 【請求項 11】

溶媒として、ジクロロメタンを用いることを特徴とする請求項1～請求項10のいずれか1項に記載のポリカーボネートの製造方法。

## 【請求項 12】

二酸化炭素圧が1～50 atmであることを特徴とする請求項1～請求項11のいずれか1項に記載のポリカーボネートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エポキシドと二酸化炭素との反応によるポリカーボネートの製造方法に関する。詳しくは、本発明は、低い二酸化炭素圧であっても、交互共重合体が得られるポリカーボネートの製造方法に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

エポキシドと二酸化炭素の共重合方法及びこれにより得られる脂肪族ポリカーボネートは、二酸化炭素を合成樹脂の原料に利用する点で意義深い技術である。

また、脂肪族ポリカーボネートは、透明性を有し、かつ加熱により完全に分解するという特徴を有しているため、脂肪族ポリカーボネートを、一般成形物、フィルム、ファイバー等のみならず、光ファイバー、光ディスク、セラミックバインダー、ロストフォームキ

50

ヤスティングなどの材料に利用することも可能である。

さらに、脂肪族ポリカーボネートは、生体内で分解されるという特徴も有しているので、徐放性の薬剤カプセル等の医用材料、生分解性樹脂への添加剤、あるいは生分解性樹脂の主成分としても応用可能である。

【0003】

エポキシドと二酸化炭素の共重合方法としては、触媒を用いる方法が多く提案されている。例えば、ジエチル亜鉛と水の反応物による方法（例えば、特許文献1参照。）、ジエチル亜鉛とエチレングリコールの反応物による方法（例えば、非特許文献1参照。）が、開示されている。

しかし、ジエチル亜鉛は、高価であり、取り扱いが難しい。

10

【0004】

そこで、より安価な無機亜鉛化合物を用いて重合する方法が提案されている。例えば、水酸化亜鉛とジカルボン酸の反応物による方法（例えば、非特許文献2参照。）、酸化亜鉛とジカルボン酸の反応物による方法（例えば、特許文献2参照。）、酸化亜鉛、硫化亜鉛、およびジカルボン酸の反応物による方法（例えば、特許文献3参照。）等である。

【0005】

しかしながら、これらの亜鉛含有固体触媒では、触媒粉末が生じたポリマー中に取り込まれるという問題がある。そのため、生成物を直接酸等で洗浄して脱灰するか、あるいは生成物をポリマーの良溶媒に溶かした上で、酸等を用いた洗浄処理や過処理で脱灰しなければならなかった。また、亜鉛含有固体触媒の中でも触媒として有効な成分は10%程度であり、非効率的であった。

20

このように、亜鉛系触媒では、脱灰処理が必要であることに加えて、触媒としての効率が良好ではないため、ポリカーボネート含有物の製造方法としては経済的ではなかった。

【0006】

一方、非亜鉛系触媒としては、アルミニウム系触媒が提案されている。

例えば、トリエチルアルミニウム-水系触媒（例えば、非特許文献3参照。）、ジエチルアルミニウムクロリドとカリックスアレーン誘導体から調製されるアルミニウム錯体（例えば、非特許文献4参照。）、トリスピラゾリルボレート配位子を持つアルミニウム錯体（例えば、非特許文献5参照。）等である。

しかし、いずれの触媒を用いても、50気圧以上の二酸化炭素分圧下で重合しなければならず、安全かつ大量に重合させることが極めて難しかった。

30

【0007】

そこで、提案されたのが、コバルト錯体による重合である。例えば、コバルトポリフィリンクロリド錯体は、ジメチルアミノピリジンの存在下、120、約20気圧で、プロピレンオキシドと二酸化炭素の反応により、プロピレンカルボネートを生成する（例えば、非特許文献6参照。）。

しかしながら、この方法ではポリマーは形成されず、1:1反応物である環状物が得られるのみである。

【0008】

以上の状況から、エポキシドと二酸化炭素から、経済的且つ高収率にポリカーボネートを製造する方法の開発が熱望されている。

40

【特許文献1】米国特許第3585168号明細書

【特許文献2】特許第2,571,269号明細書

【特許文献3】特許第2,693,584号明細書

【非特許文献1】J. Controlled Release, 1997, 49, 263

【非特許文献2】Polymer Journal, 1981, 13, 407

【非特許文献3】H.Koinuma and H.Hirai, Makromol. Chem., 178,1283-1294(1977)

【非特許文献4】W.Kuran, T.Listos, M.Abramczyk, and A.Dawidek, J.Macromol.Sci., Pure Appl.Chem., A35, 427-437 (1998)

50

【非特許文献5】D.J.Darensbourg, E.L.Maynard, M.W.Holtcamp, K.K.Klausmeyer, and J.H. Reibenspies, Inorg. Chem., 35, 2682-2684 (1996)

【非特許文献6】R.L.Paddock, Y.Hiyama, J.M.Mckay, and S.T. Nguyen, Tetrahedron Lett., 45, 2023-2026 (2004)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、エポキシドおよび二酸化炭素から、経済的且つ高収率なポリカーボネートの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

【0010】

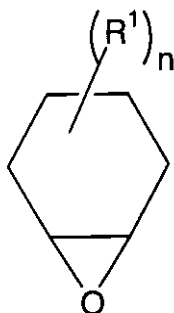
かかる状況のもと、鋭意研究の結果、下記発明により課題を解決するに至った。

【0011】

< 1 > コバルトポルフィリンクロリド錯体と、ピリジン系化合物又はイミダゾール系化合物と、の存在下で、下記一般式(1)で表される化合物と、二酸化炭素と、を反応させるポリカーボネートの製造方法。

【化1】

一般式(1)



20

一般式(1)中、 $R^1$ は、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基を表し、 $n$ は、0 ~ 4の整数を表す。

30

【0012】

< 2 > 1モルの前記コバルトポルフィリンクロリド錯体に対して、ピリジン系化合物を0.3 ~ 5モル用いることを特徴とする前記< 1 >に記載のポリカーボネートの製造方法。

【0013】

< 3 > 1モルの前記コバルトポルフィリンクロリド錯体に対して、イミダゾール系化合物を0.3 ~ 1モル用いることを特徴とする前記< 1 >に記載のポリカーボネートの製造方法。

【0014】

< 4 > 1モルの前記コバルトポルフィリンクロリド錯体に対して、ピリジン系化合物又はイミダゾール系化合物を0.3 ~ 0.8モル用いることを特徴とする前記< 1 >に記載のポリカーボネートの製造方法

40

【0015】

< 5 > 前記一般式(1)で表される化合物と、二酸化炭素とを、100 以下の温度で反応させることを特徴とする前記< 1 > ~ < 4 >のいずれか1項に記載のポリカーボネートの製造方法。

【0016】

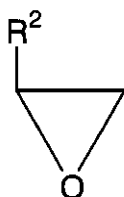
< 6 > コバルトポルフィリンクロリド錯体と、ピリジン系化合物との存在下で、前記コバルトポルフィリンクロリド錯体1モルに対して、前記ピリジン系化合物を0.3 ~ 1モル用い、下記一般式(2)で表される化合物と、二酸化炭素とを50 以下の温度で反応

50

させるポリカーボネートの製造方法。

【化2】

一般式(2)



10

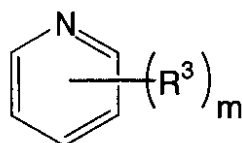
一般式(2)中、R<sup>2</sup>は、アルキル基を表す。

【0017】

<7> 前記ピリジン系化合物が、下記一般式(3)で表されることを特徴とする前記<1>~<2>、<4>~<6>のいずれか1項に記載のポリカーボネートの製造方法。

【化3】

一般式(3)



20

一般式(3)中、R<sup>3</sup>は、メチル基、ホルミル基、置換アミノ基を表し、mは、0~5の整数を表す。

【0018】

<8> 前記ピリジン系化合物が、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンであることを特徴とする前記<7>に記載のポリカーボネートの製造方法。

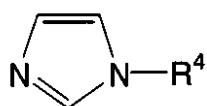
【0019】

<9> 前記イミダゾール系化合物が、下記一般式(4)で表されることを特徴とする前記<1>、<3>~<5>のいずれか1項に記載のポリカーボネートの製造方法。

30

【化4】

一般式(4)



40

一般式(4)中、R<sup>4</sup>は、置換又は無置換のアルキル基を表す。

【0020】

<10> 前記イミダゾール系化合物が、N-メチルイミダゾールであることを特徴とする前記<9>に記載のポリカーボネートの製造方法。

【0021】

<11> 溶媒として、ジクロロメタンを用いることを特徴とする前記<1>~<10>のいずれか1項に記載のポリカーボネートの製造方法。

【0022】

<12> 二酸化炭素圧が1~50atmであることを特徴とする前記<1>~<11>のいずれか1項に記載のポリカーボネートの製造方法。

50

## 【発明の効果】

## 【0023】

本発明では、エポキシドおよび二酸化炭素から、経済的且つ高収率にポリカーボネートを製造する方法を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0024】

以下、本発明について具体的に説明する。

## 【0025】

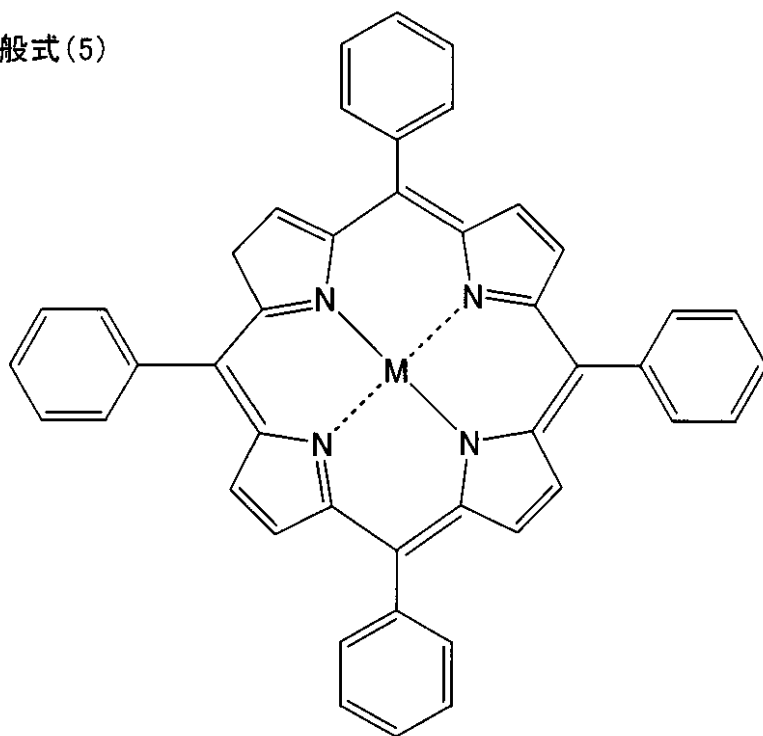
<コバルトポルフィリンクロリド錯体>

本発明のコバルトポルフィリンクロリド錯体は、下記一般式(5)で表される化合物である。 10

## 【0026】

## 【化5】

一般式(5)



20

30

## 【0027】

一般式(5)中、MはCo - Clを表す。

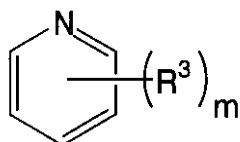
## 【0028】

<ピリジン系化合物>

本発明では、ピリジン系化合物又はイミダゾール系化合物を上記コバルトポルフィリンクロリド錯体と共存させる。ピリジン系化合物としては特に制限されないが、下記一般式(3)で表される化合物である。 40

## 【化6】

一般式(3)



## 【0029】

50

一般式(3)中、 $R^3$ は、置換又は無置換のメチル基、ホルミル基、置換アミノ基を表し、より好ましくは、ジメチルアミノ基、メチル基、ホルミル基であり、更に好ましくは、ジメチルアミノ基である。

【0030】

$R^3$ の置換位置は、好ましくは4-位、3-位であり、より好ましくは、4-位である。

【0031】

mは、0~5の整数を表し、好ましくは、0~1の整数である。

【0032】

本発明で使用するピリジン系化合物のうち、好ましくは、ピリジン、4-メチルピリジン、4-ホルミルピリジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンであり、より好ましくは、ピリジン、4-メチルピリジン、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンであり、特に好ましくは、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンである。

10

【0033】

<イミダゾール系化合物>

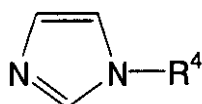
イミダゾール系化合物としては特に制限されないが、下記一般式(4)で表される化合物である。

【0034】

【化7】

一般式(4)

20



一般式(4)中、 $R^4$ は、置換又は無置換のアルキル基を表し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基を表す。より好ましくは、メチル基である。すなわち、一般式(4)中、特に好ましい化合物は、N-メチルイミダゾールである。

【0035】

30

<エポキシド>

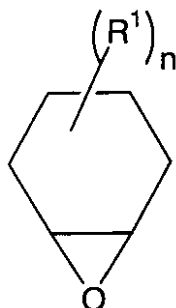
本発明で使用するエポキシドは、下記一般式(1)で表される化合物又は一般式(2)で表される化合物である(以下、「本発明のエポキシド」と称する場合あり。)

まず、一般式(1)で表される化合物について説明する。

【0036】

【化8】

一般式(1)



40

【0037】

一般式(1)中、 $R^1$ は、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基、を表し、好ましくは、アルキル基、アリール基である。

50



## 【0038】

R<sup>1</sup>として、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基である。

## 【0039】

R<sup>1</sup>で表されるアルキル基は、更に置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルコキシ基、又はシロキシ基等を挙げることができる。

例えば、アルコキシ基を置換基に有するアルキル基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシメチル基、エトキシメチル基、エトキシプロピル基、イソプロポキシメチル基等である。

10

シロキシ基を置換基に有するアルキル基としては、トリメチルシリルオキシメチル基、トリメチルシリルオキシエチル基、トリエチルシリルオキシメチル基、トリエチルシリルオキシエチル基等である。

## 【0040】

R<sup>1</sup>で表されるアルキル基は、水素原子をフッ素原子に置換することができ、例えば、パーフロロアルキル基を含むフルオロアルキル基とすることもできる。

フロロアルキル基としては、トリフロロメチル基、2, 2, 2 - トリフロロエチル基、パーフロロエチル基等を挙げることができる。

## 【0041】

R<sup>1</sup>で表されるアリール基及びシクロヘキシル基は、更に置換基を有することができ、該置換基としては、メチル基、エチル基を挙げることができる。置換基を有するアリール基及びシクロヘキシル基の場合、該置換位置は特に限定されず、また、置換基の数も特に限定されない。

20

## 【0042】

nは、0 ~ 4の整数を表し、さらに好ましくは、0 ~ 2の整数であり、より好ましくは、0又は1である。

なお、nが2以上の場合には、複数のR<sup>1</sup>は、それぞれ異なる官能基であっても、同じ官能基であってもよい。

## 【0043】

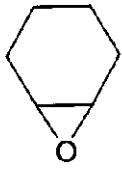
一般式(1)で表される化合物の具体例を下記に示すが、これらに限定されない。

30

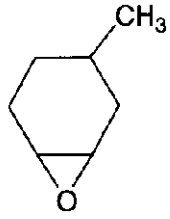
## 【0044】

## 【化 9】

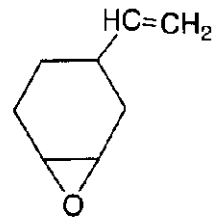
1-1



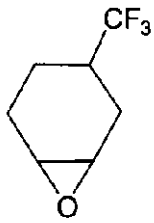
1-2



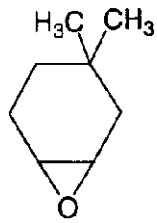
1-3



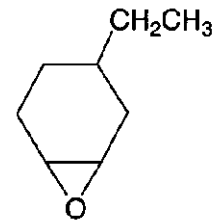
1-4



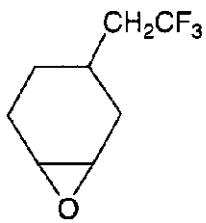
1-5



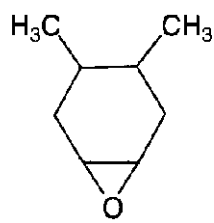
1-6



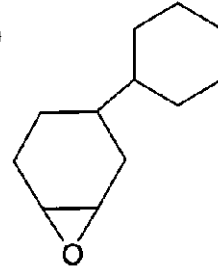
1-7



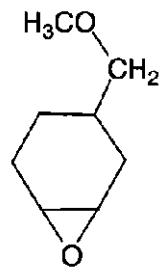
1-8



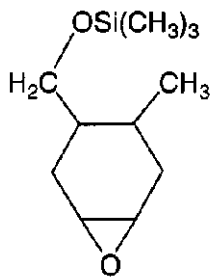
1-9



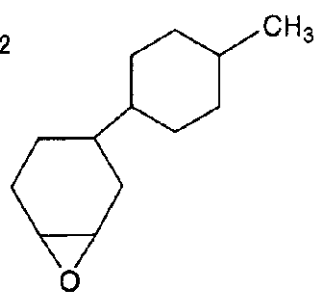
1-10



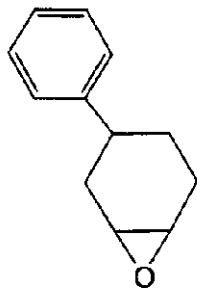
1-11



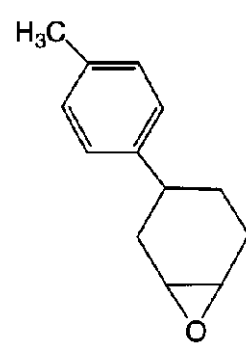
1-12



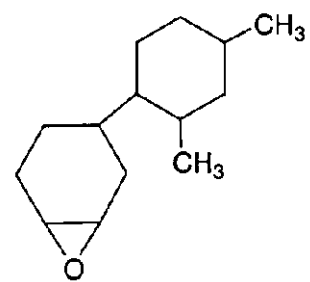
1-13



1-14



1-15



10

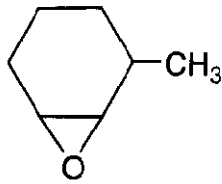
20

30

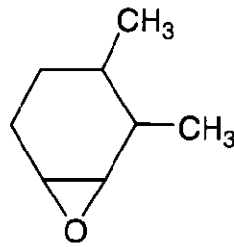
40

【化10】

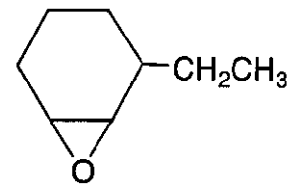
1-16



1-17

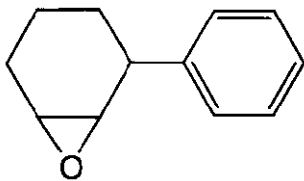


1-18

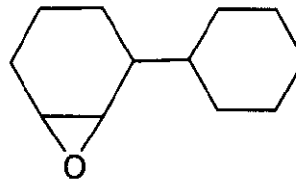


10

1-19



1-20



20

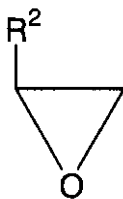
【0046】

次に、一般式(2)で表される化合物について説明する。

【0047】

【化11】

一般式(2)



30

【0048】

一般式(2)中、 $R^2$ は、アルキル基を表し、好ましくは、直鎖アルキル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基である。

【0049】

$R^2$ で表されるアルキル基は、水素原子をフッ素原子に置換することができ、 $R^2$ で表されるアルキル基をパーフロロアルキル基を含むフルオロアルキル基とすることもできる。

このようなフルオロアルキル基としては、トリフロロメチル基、2,2,2-トリフロロエチル基、パーフロロエチル基等を挙げることができる。

【0050】

一般式(2)で表される化合物において、特に好ましくは、 $R^2$ がメチル基の場合、すなわち、プロピレンオキシドである。

【0051】

&lt;製造方法&gt;

本発明における第1の製造方法では、上述した本発明にかかるコバルトポルフィリンク

50

ロリド錯体と、ピリジン系化合物又はイミダゾール系化合物と、の存在下で、前記一般式(1)で表される化合物と二酸化炭素とを共重合することにより、脂肪族ポリカーボネートを製造する。

本発明における第2の製造方法では、上述した本発明にかかるコバルトポルフィリンクロリド錯体と、ピリジン系化合物との存在下で、前記一般式(2)で表される化合物と二酸化炭素とを、50以下の温度で共重合することにより、脂肪族ポリカーボネートを製造する。

#### 【0052】

ここで、脂肪族ポリカーボネートとは、高分子の直鎖が脂肪族炭化水素基および炭酸基からなるものを指し、置換基や側鎖は脂肪族炭化水素でなくてもよい。たとえば、上記シクロヘキセンオキシドの具体例において、1-13、1-14、1-19等を原料に用いると、ベンゼン環を側鎖に有する脂肪族ポリカーボネートが得られる。

10

#### 【0053】

コバルトポルフィリンクロリド錯体とピリジン系化合物の比率は、一般式(1)で表される化合物と二酸化炭素を反応させる場合には、コバルトポルフィリンクロリド錯体1モルに対して、ピリジン系化合物が0.3~5モルであることが好ましく、より好ましくは、0.3~2モルであり、更に好ましくは、0.3~0.8モルであり、特に好ましくは、0.4~0.6モルである。

5モルを超えると、反応速度が遅くなり、収率が低下して環状カーボネート(エポキシドと二酸化炭素が1モルずつのみ反応した化合物)が生成しやすくなる。

20

一方、0.3モルより低いと、反応速度が遅くなり、二酸化炭素が取り込まれず、エポキシドのみが反応したポリエーテルが生成しやすくなる。

#### 【0054】

また、コバルトポルフィリンクロリド錯体とイミダゾール系化合物の比率は、一般式(1)で表される化合物と二酸化炭素を反応させる場合には、コバルトポルフィリンクロリド錯体1モルに対して、イミダゾール系化合物は0.3~1モルであることが好ましく、より好ましくは、0.4~0.6モルである。

#### 【0055】

一般式(2)で表される化合物と二酸化炭素を反応させる場合には、コバルトポルフィリンクロリド錯体1モルに対して、ピリジン系化合物は0.3~1モル用いる。好ましくは、0.4~0.6モルである。

30

#### 【0056】

コバルトポルフィリンクロリド錯体は、本発明のエポキシドに対し、0.1モル%~1モル%で存在させれば充分である。より好ましくは、0.2モル%~0.5モル%で存在させる場合である。

#### 【0057】

二酸化炭素圧は、1~50気圧が好ましく、1~20気圧でも反応は進行する。二酸化炭素圧は、二酸化炭素のみを充填して調整してもよいし、窒素との共存下で二酸化炭素分圧が上記範囲内となるように調整してもよい。好ましくは、窒素との共存下により二酸化炭素圧を調整する場合である。二酸化炭素と窒素とを共存させる場合、窒素を1気圧とし、残りが二酸化炭素圧となるように調整することがより好ましい。

40

#### 【0058】

本発明のエポキシドとして、一般式(1)の化合物を用いる場合には、反応温度は、100以下で行うことが好ましく、より好ましくは室温~80である。特に80前後で行うことが好ましい。

#### 【0059】

本発明のエポキシドとして、一般式(2)の化合物を用いる場合には、反応温度は、50以下で行い、好ましくは20~40であり、より好ましくは、室温程度で行う場合である。

#### 【0060】

50

本発明のエポキシドと二酸化炭素との共重合反応は、溶媒中で行ってもよいし、無溶媒で行ってもよい。

【0061】

溶媒を用いる場合には、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン等のエーテル類のうち、1種類または2種類以上を用いることができる。

【0062】

溶媒として、好ましくは、ジクロロメタン、トルエン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランであり、より好ましくは、ジクロロメタン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランであり、更に好ましくは、ジクロロメタン、テトラヒドロフランである。

10

【0063】

本発明においては、ジクロロメタンを溶媒として用いるか、無溶媒で行うことが好ましいが、特に、ジクロロメタンを溶媒として用いる場合が好適である。

【0064】

ジクロロメタンを溶媒として用いる場合、本発明のエポキシドに対して、容積比（溶媒：エポキシド）で0：100～90：10であることが好ましく、より好ましくは0：100～70：30の範囲である（溶媒が0のときは、無溶媒の場合を示す。）。

【0065】

本発明の方法に用いるコバルトポルフィリンクロリド錯体、シクロヘキセンオキシド、ピリジン系化合物又はイミダゾール化合物、更には溶媒について、添加の順は特に制限が無いが、溶媒を用いる場合には、予め該溶媒にコバルトポルフィリンクロリド錯体を溶かした溶液を調製しておくことが好ましい。

20

【0066】

また、共重合反応終了の後、ポリマー中に取り込まれたコバルトポルフィリンクロリド錯体は、錯体およびポリマーが溶解している液から一方のみを析出させる方法、錯体およびポリマーの固体状混合物から一方のみを抽出する方法のいずれの方法で、コバルトポルフィリンクロリド錯体を取り除くことができる。但し、若干のコバルトポルフィリンクロリド錯体は残存する。

【0067】

この場合、コバルトポルフィリンクロリド錯体（以下、「錯体」と称する。）を溶解可能なポリマーの貧溶媒、ポリマーを溶解可能な錯体の貧溶媒、あるいは錯体の塩基性部位と反応して塩を形成する酸性物質、のいずれかを用いることができる。例えばこのような貧溶媒としては、メタノール、ヘキサン等を用いることができる。

30

【実施例】

【0068】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0069】

<実施例1>

内部を窒素で満たしたステンレス性耐圧容器に、コバルトポルフィリンクロリド錯体50  $\mu\text{mol}$  及び4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン50  $\mu\text{mol}$ （コバルトポルフィリンクロリド錯体1当量に対して、1当量。）のジクロロメタン溶液3.5 mlと、シクロヘキセンオキシド) 25 mmol（コバルトポルフィリンクロリド錯体に対して500倍当量）とを入れ、二酸化炭素を圧力をかけて注入し、全圧が50気圧となるように調整した。

40

【0070】

80 で24時間加熱反応させた後、これを室温まで冷却し、この反応混合物について、 $^1\text{H-NMR}$ により分析を行った。

【0071】

得られた反応混合物は、二酸化炭素とシクロヘキセンオキシドとが交互に反応したポリ

50

カルボナートであり、二酸化炭素とシクロヘキセンオキシドとが1モルずつ反応した環状カルボナートは全く生成していないことがわかった。

さらに、 $^1\text{H-NMR}$ で詳細に測定を行ったところ、カルボナート結合の割合が99%以上であること、すなわち、生成物が完全な交互共重合体であることが分かった(収率99%以上)。

【0072】

さらに得られた反応混合物をGPCで分析したところ、数平均分子量 $M_n = 18,000$ 、 $M_w/M_n = 1.2$ ；標準ポリスチレン基準)であった。

【0073】

<実施例2>

上記実施例1において、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンを $100\ \mu\text{mol}$ (コバルトポリフィリンクロリド錯体1当量に対して、2当量。)に変更した以外は同様にして、反応を行った。

このとき得られた反応混合物は、完全な交互共重合体であった(収率64%、 $M_n = 6,800$ 、 $M_w/M_n = 1.7$ ；標準ポリスチレン基準)

【0074】

<実施例3>

上記実施例1において、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンを $25\ \mu\text{mol}$ (コバルトポリフィリンクロリド錯体1当量に対して、0.5当量。)に変更した以外は同様にして、反応を行った。

このとき得られた反応混合物は、完全な交互共重合体であった(収率100%、 $M_n = 14,500$ 、 $M_w/M_n = 1.1$ ；標準ポリスチレン基準)

【0075】

<実施例4>

実施例2において、用いた溶媒をジクロロメタンからトルエンに変更した以外は同様にして、反応を行った。

このとき得られた反応混合物は、完全な交互共重合体であった(収率5%、 $M_n = 4,300$ 、 $M_w/M_n = 1.1$ ；標準ポリスチレン基準)

【0076】

<実施例5>

実施例2において、用いた溶媒をジクロロメタンからジメチルホルムアミドに変更した以外は同様にして、反応を行った。

このとき得られた反応混合物は、完全な交互共重合体であった(収率20%、 $M_n = 4,700$ 、 $M_w/M_n = 1.1$ ；標準ポリスチレン基準)

【0077】

<実施例6>

実施例2において、用いた溶媒をジクロロメタンからテトラヒドロフランに変更した以外は同様にして、反応を行った。

このとき得られた反応混合物は、完全な交互共重合体であった(収率38%、 $M_n = 6,100$ 、 $M_w/M_n = 1.1$ ；標準ポリスチレン基準)

【0078】

<実施例7>

実施例2において、溶媒を用いたところを無溶媒に変更した以外は同様にして、反応を行った。

このとき得られた反応混合物は、完全な交互共重合体であった(収率45%、 $M_n = 5,900$ 、 $M_w/M_n = 1.3$ ；標準ポリスチレン基準)

【0079】

<実施例8>

実施例3において、二酸化炭素圧を1気圧に変更した以外は同様にして、反応を行った。

10

20

30

40

50

このとき得られた反応混合物は、完全な交互共重合体であった（収率 20%、 $M_n = 1,750$ 、 $M_w / M_n = 1.2$ ；標準ポリスチレン基準）

【0080】

<実施例 9>

実施例 3 において、反応時間を 6 時間に変更した以外は同様にして、反応を行った。

このとき得られた反応混合物は、完全な交互共重合体であった（収率 88%、 $M_n = 1,300$ 、 $M_w / M_n = 1.2$ ；標準ポリスチレン基準）

【0081】

<実施例 10>

実施例 3 において、反応時間を 1 時間に変更した以外は同様にして、反応を行った。

10

このとき得られた反応混合物は、完全な交互共重合体であった（収率 5%、 $M_n = 3,500$ 、 $M_w / M_n = 1.1$ ；標準ポリスチレン基準）

【0082】

<実施例 11>

上記実施例 3 において、4 - (N, N - ジメチルアミノ) ピリジンを N - メチルイミダゾールに変更した以外は同様にして反応を行った。

【0083】

得られた反応混合物は、完全な交互共重合体であった（収率 81%、 $M_n = 14,300$ 、 $M_w / M_n = 1.7$ ；標準ポリスチレン基準）。

【0084】

20

<実施例 12>

上記実施例 3 において、4 - (N, N - ジメチルアミノ) ピリジンをピリジンに変更した以外は同様にして反応を行った。

【0085】

得られた反応混合物は、完全な交互共重合体であった（収率 88%、 $M_n = 19,000$ 、 $M_w / M_n = 1.3$ ；標準ポリスチレン基準）。

【0086】

<実施例 13>

上記実施例 3 において、4 - (N, N - ジメチルアミノ) ピリジンを 4 - ホルミルピリジンに変更した以外は同様にして反応を行った。

30

【0087】

得られた反応混合物は、完全な交互共重合体であった（収率 16%、 $M_n = 2,900$ 、 $M_w / M_n = 1.2$ ；標準ポリスチレン基準）。

【0088】

<実施例 14>

上記実施例 3 において、シクロヘキセンオキシドをプロピレンオキシドに変更し、反応温度を 25 に変更した以外は同様にして反応を行った。

【0089】

得られた反応混合物は、完全な交互共重合体ではなかったが、カルボナート結合の割合の高い共重合体を得られた。カルボナート結合の割合は 82% であった。

40

また、得られた反応混合物には、15% 程度の環状カルボナート（プロピレンオキシドと二酸化炭素の 1 : 1（モル）反応物）が含まれていた。

収率は 82%、 $M_n$  は 6,800、 $M_w / M_n$  は 1.2（標準ポリスチレン基準）であった。

【0090】

<比較例 1>

上記実施例 1 において、4 - (N, N - ジメチルアミノ) ピリジン 50  $\mu\text{mol}$  を添加したところを全く添加せずに、それ以外は実施例 1 と同様にして反応を行った。

【0091】

得られた反応混合物は、二酸化炭素が取り込まれず、シクロヘキセンオキシドのみが単

50

独重合したポリエーテルであった（収率 20%、 $M_n = 5,400$ 、 $M_w / M_n = 4.2$ ；標準ポリスチレン基準）。

【0092】

< 比較例 2 >

上記実施例 3 において、4 - (N, N - ジメチルアミノ) ピリジンをトリフェニルホスフィンに変更した以外は同様にして反応を行った。

【0093】

得られた反応混合物は、二酸化炭素が取り込まれず、シクロヘキセンオキシドのみが単独重合したポリエーテルであった（収率 36%、 $M_n = 12,500$ 、 $M_w / M_n = 3.4$ ；標準ポリスチレン基準）。

10

【0094】

< 比較例 3 >

上記実施例 3 において、4 - (N, N - ジメチルアミノ) ピリジンをトリエチルアミンに変更した以外は同様にして行ったが、全く反応が起こらなかった。



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA09 AB04 AC05 AE01 AE02 AE03 AE04 HC07 HE04 JC231  
JC261 JC281 JF571 KD01 KE09

【要約の続き】

〔一般式(1)中、 $R^1$ は、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基を表し、 $n$ は、0～4の整数を表す。一般式(2)中、 $R^2$ は、アルキル基を表す。〕

【選択図】 なし