(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年12 月9 日 (09.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/106406 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08G 64/36

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007573

(22) 国際出願日: 2004 年5 月26 日 (26.05.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-152783 2003 年5 月29 日 (29.05.2003) JP
特願2003-290326 2003 年8 月8 日 (08.08.2003) JP
特願 2003-398743
2003 年11 月28 日 (28.11.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞ヶ関一丁目３番１号 Tokyo (JP). 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1300015 東京都墨田区横網一丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡本 正哉 (OKAMOTO, Masaya) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１ 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 杉山 順一 (SUGIYAMA, Jun-ichi) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東１－１－１ 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内 Ibaraki (JP). 上田 充 (UEDA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒1520033 東京都目黒区大岡山２－１２－１ Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門３丁目２５番２号 ブリヂストン虎ノ門ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST FOR POLYCARBONATE PRODUCTION AND PROCESS FOR PRODUCING POLYCARBONATE

(54) 発明の名称: ポリカーボネート製造用触媒及びポリカーボネートの製造方法

(57) Abstract: A catalyst for polycarbonate production which comprises a product of the reaction of (a) a catalyst support containing nitrogen or phosphorus with (b) a palladium compound and (c) a metal compound capable of functioning as a redox catalyst; and a process for polycarbonate production which comprises a first step in which an aromatic dihydroxy compound and a monohydric phenol are reacted with carbon monoxide and oxygen to produce a polycarbonate prepolymer and a second step in which the polycarbonate prepolymer is polymerized by solid-state polymerization to produce a polycarbonate, wherein the catalyst is used in the first step. The catalyst is easily separated from the polycarbonate and is usable repeatedly. The catalyst enables a high-quality polycarbonate to be efficiently produced without the need of using chlorine gas or phosgene, which are harmful, or of using any of halogenated organic solvents such as dichloromethane and chloroform, which are considered to adversely influence the environment.

(57) 要約: （ａ）窒素またはリンを含有する触媒担体と、（ｂ）パラジウム化合物及び（ｃ）レドックス触媒能を有する金属化合物との反応生成物を含有するポリカーボネート製造用触媒および、芳香族ジヒドロキシ化合物及び一価フェノールと、一酸化炭素及び酸素とを反応させてポリカーボネートプレポリマーを製造する第一工程と、該ポリカーボネートプレポリマーを固相重合してポリカーボネートを製造する第二工程を含み、前記第一工程において該触媒を用いるポリカーボネートの製造方法を提供する。本発明の触媒は、ポリカーボネートとの分離が容易で繰返し使用が可能であり、有害な塩素ガスやホスゲン、環境に悪影響を与えると考えられるジクロロメタンやクロロホルムのようなハロゲン化有機溶媒を用いずに、高品質のポリカーボネートを効率良く製造することができる。

WO 2004/106406 A1

明細書

ポリカーボネート製造用触媒及びポリカーボネートの製造方法

技術分野

本発明は、ポリカーボネート製造用触媒及びポリカーボネートの製造方法に関し、詳しくは電気・電子分野、自動車分野、光学部品分野及び構造材料分野等における樹脂材料として有用な高品質ポリカーボネートを環境に配慮しつつ効率よく製造するための触媒及びそのポリカーボネートの製造方法に関する。

背景技術

ポリカーボネートの製造方法としては、一般にビスフェノールＡ等の芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとをアルカリの存在下で反応させる方法（溶液法）が知られている。この方法では猛毒なホスゲンを用いる上に、化学量論量のアルカリ塩が副生することなどの問題がある。

また、ジフェニルカーボネート等の炭酸ジエステルをカルボニル源として使用して加熱溶融して反応させる方法（溶融法）も知られているが、この溶融法では炭酸ジエステルの製造や溶融のために加熱が必要であり、高温に加熱するために得られたポリカーボネートが着色する等の問題がある。

新しいポリカーボネートの製造方法として、パラジウム／レドックス剤／ハロゲン化オニウム塩触媒を用いる酸化的カルボニル化反応による方法（特開昭５３－６８７４４号公報）が提案されているが、反応速度が不十分であり、重合度の低いポリカーボネートしか得られない。

この問題を解決するために、パラジウム化合物／無機レドックス触

媒／有機レドックス触媒／ハロゲン化オニウム化合物／脱水剤の触媒系で酸化的カルボニル化反応を行い、ポリカーボネートオリゴマーを製造し、その後エステル交換反応によりポリカーボネートを得る方法が（特開２０００－２９７１４８号公報）ある。

しかし、この方法は高い重合度のポリカーボネートが得られるが、２段階の反応工程が必要である。また、パラジウム化合物が溶媒に溶解する（均一触媒）ため、パラジウム（０）のクラスターを形成し、失活する可能性があり、また、触媒の分離が困難であり、金属成分がポリカーボネート中に残留し易い。

発明の開示

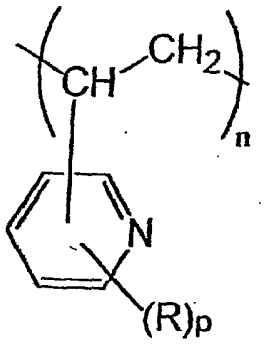
本発明の目的は、ポリカーボネート製造方法における上記のような問題点を解消し、ポリカーボネートとの分離が容易で繰返し使用が可能なポリカーボネート製造用触媒を提供すると共に、該触媒を使用し、有害な塩素ガスやホスゲン、環境に悪影響を与えると考えられるジクロロメタンやクロロホルムのようなハロゲン化有機溶媒を用いずに、高品質のポリカーボネートを効率良く製造することである。

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、窒素またはリンを含有する触媒担体とパラジウム化合物およびレドックス触媒能を有する金属化合物との反応により得られる触媒が、ポリカーボネートとの分離が容易で繰返し使用が可能であり、この触媒を用いることにより、環境に配慮しつつ高品質ポリカーボネートを効率よく製造できることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明は、以下のポリカーボネート製造用触媒及びポリカーボネートの製造方法を提供するものである。

（１）、（ａ）窒素またはリンを含有する触媒担体と、（ｂ）パラジウム化合物及び（ｃ）レドックス触媒能を有する金属化合物との反応生成物を含有することを特徴とするポリカーボネート製造用触媒。

（２）、（ａ）窒素またはリンを含有する触媒担体が、下記の一般式(I)で表されるビニルピリジンポリマーである（１）のポリカーボネート製造用触媒。



・・・（Ｉ）

（式中、Ｒは、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基又は炭素数７～２０のアリールアルキル基であり、ｐは０～４、ｎは５～１００００である。）

（３）、（ａ）窒素またはリンを含有する触媒担体が、ポリビニルピロリドンおよびジフェニルホスフィノーポリスチレンから選択される触媒担体である（１）のポリカーボネート製造用触媒。

（４）、（ａ）窒素またはリンを含有する触媒担体が、有機担体または無機担体の窒素またはリンをアルキルハライドで一部四級化した化合物である（１）のポリカーボネート製造用触媒。

（５）、（ａ）の有機担体が、ジフェニルホスフィノーポリスチレン、ポリー４－ビニルピリジン、ポリー２－ビニルピリジンの中から選ばれた少なくとも一種である（４）のポリカーボネート製造用触媒。

（６）、更に（ｄ）オニウム塩を含有する（１）～（３）のいずれかのポリカーボネート製造用触媒。

（７）、更に（ｅ）有機レドックス剤を含有する（１）～（６）のいずれかのポリカーボネート製造用触媒。

（８）、更に（ｆ）脱水剤を含有する（１）～（７）のいずれかのポリカーボネート製造用触媒。

（９）、（ｃ）のレドックス触媒能を有する金属化合物が、コバルト化合物である（１）～（８）のいずれかのポリカーボネート製造用触媒。

（１０）、芳香族ジヒドロキシ化合物及び一価フェノールと、一酸化炭素及び酸素とを反応させてポリカーボネートプレポリマーを製造する第一工程と、該ポリカーボネートプレポリマーを固相重合してポリカーボネートを製造する第二工程を含み、前記第一工程において（１）～（９）のいずれかのポリカーボネート製造用触媒を用いることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を更に詳細に説明する。

先ず、本発明のポリカーボネート製造用触媒は、（ａ）窒素またはリンを含有する触媒担体と、（ｂ）パラジウム化合物および（ｃ）レドックス触媒能を有する金属化合物との反応生成物を含有することを特徴とするポリカーボネート製造用触媒であり、更に必要に応じて（ｄ）オニウム塩、（ｅ）有機レドックス剤および（ｆ）脱水剤を含有するものである。

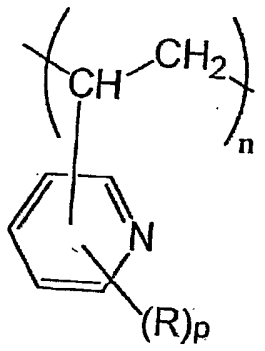
以下、各触媒成分について説明する。

（ａ）触媒担体

ポリカーボネート製造用触媒のパラジウムおよびレドックス触媒能を有する金属を固定するための窒素またはリンを含有する触媒担体の具体例としては、（ａ－１）ビニルピリジンポリマー、（ａ－２）ポリビニルピロリドン及びジフェニルホスフィノーポリスチレンから選択される触媒担体、（ａ－３）有機担体または無機担体の窒素又はリンをアルキルハライドで一部四級化した化合物が挙げられる。

（ａ－１）ビニルピリジンポリマー

ビニルピリジンポリマーは、下記一般式（I)で表されるポリマーである。



・・・（Ｉ）

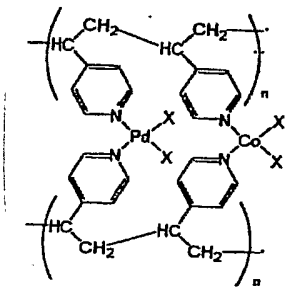
上式中、Ｒは、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基又は炭素数７～２０のアリールアルキル基であり、ｐは０～４、ｎは５～１００００である。

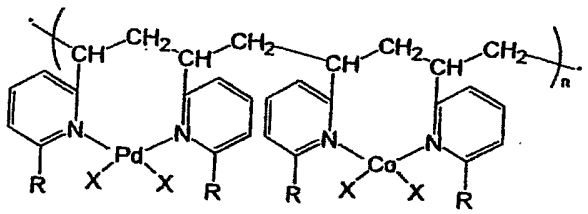
一般式（Ｉ）における炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。また、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアリールアルキル基（アラルキル基）としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ベンジル基等が挙げられる。

このようなパラジウム及びレドックス触媒能を有する金属を固定化するためのポリマーは、２－ビニルピリジン、３－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン及びこれらの芳香環置換誘導体の一般的なラジカル重合等で得られ、ポリ（２－ビニルピリジン）、ポリ（３－ビニルピリジン）、ポリ（４－ビニルピリジン）、ポリ（６－メチル－２－ビニルピリジン）、ポリ（５－メチル－２－ビニルピリジン）、ポリ（５－エチル－２－ビニルピリジン）等を使用することができる。中でもポリ（４－ビニルピリジン）が好ましい。また、これらのポリマ

ーは直鎖状のものでも架橋させたものでも差し支えない。

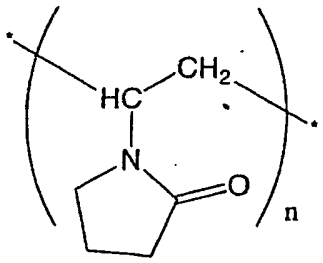
パラジウム及びレドックス触媒能を有する金属の固定化（錯体形成）は金属塩が溶解する溶剤中、室温で混合することにより得られる。例えば、ジクロロメタンにポリ(4-ビニルピリジン）を溶解させ、そこへジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（II）のジクロロメタン溶液を加え、その後塩化コバルト（II）のアセトン溶液を加えることにより固定化触媒（錯体）が得られる。固定化された構造は、未確認であるが以下に示すような構造となっていると考えられる。





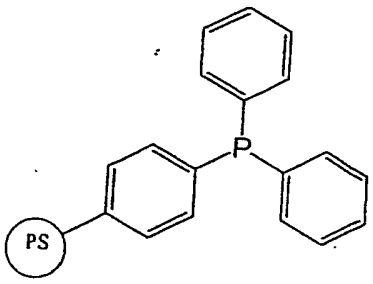
（ａ－２）ポリビニルピロリドン及びジフェニルホスフィノーポリスチレンから選択される触媒担体

ポリビニルピロリドンは、下記の一般式で表されるものである。



該ポリビニルピロリドンの分子量は、特に制限されないが、通常は１０，０００～２００，０００程度であり、ポリビニルピロリドンは直鎖型のものでも架橋型のものでも差し支えない。ｎは重合度を示し、分子量が上記範囲となる値である。

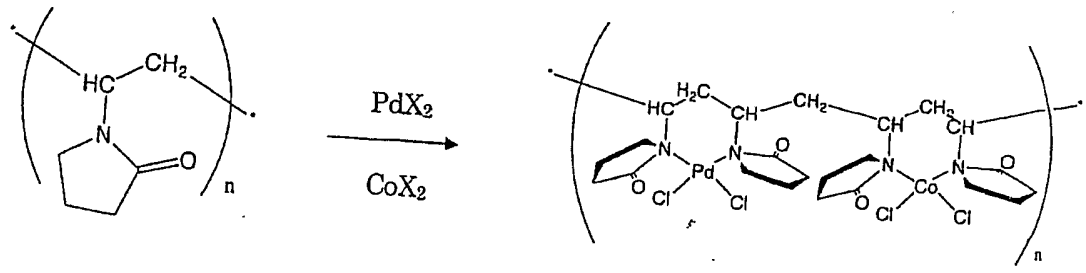
また、ジフェニルホスフィノーポリスチレンは、下記の一般式で表されるものである。



上式中、ＰＳはポリスチレンを表す。

このようにジフェニルホスフィノーポリスチレンは、各種ポリスチレンビーズにトリフェニルホスフィンが結合した構造をとっており、触媒担体グラム当たりジフェニルホスフィノ基が１～５ミリモル程度結合したものを用いることができ、市販のものとしては、アルゴノート（Argonaut）製のものなどとして入手できる。一般にポリスチレンは、ジビニルベンゼンとの共重合で架橋されている。

パラジウム及びレドックス触媒能を有する金属の固定化は、例えば適当な溶剤中にポリビニルピロリドン又はジフェニルホスフィノーポリスチレンを溶解若しくは懸濁してなる液と、パラジウム化合物を溶解する溶液とを、通常室温で混合することにより行うことができる。固定化された構造は未確認であるが、触媒担体としてポリビニルピロリドンを用いた場合には、以下に示すような構造となっていると考えられる。



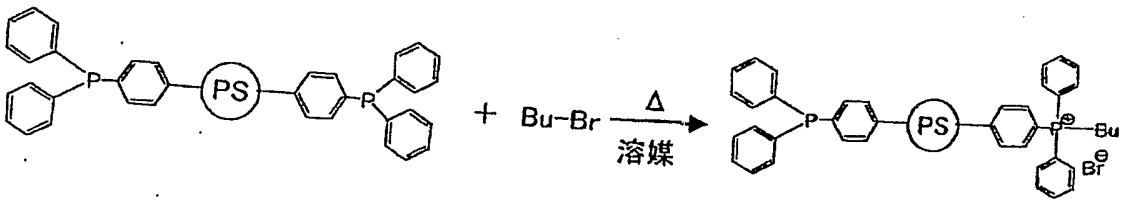
（ａ－３）有機担体または無機担体の窒素またはリンをアルキルハライドで一部四級化した化合物

窒素又はリンをアルキルハライドで四級化できる有機担体としてはジフェニルホスフィノーポリスチレン、ポリ－４-ビニルピリジン、ポリ－２－ビニルピリジン、ポリビニルピロリドン、ビピリジノ－ポリスチレン、N,N-(ジイソプロピル)アミノメチルポリスチレン、N-(メチルポリスチレン)-４-(メチルアミノ)ピリジン、N,N-ジエタノールアミノメチル－ポリスチレン等が挙げられ、無機担体としては、ジフェニルホスフィノ－２－シリカ、ピリジノ－２－シリカ等が挙げられ、中でもジフェニルホスフィノー－ポリスチレンが好ましい。

四級化に用いられるアルキルハライド（Ｒ－Ｘ）として特に制限はなく、Ｒとしてはメチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ベンジル等が挙げられ、Ｘとしては、臭素、塩素、ヨウ素が挙げられる。アルキルハライドは単独で用いても二種以上併用しても構わない。

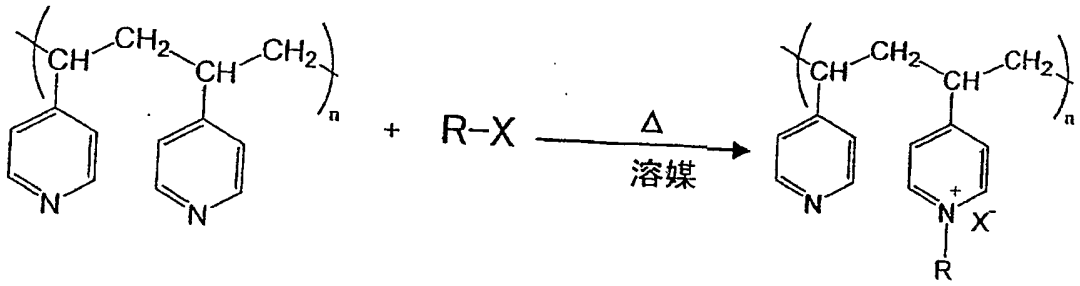
有機担体又は無機担体の四級化反応は、一般的な方法でよく、例えば担体とアルキルハライドを溶媒中加熱することにより行なわれる。この際の溶媒も特に制限はなく、メタノール、エタノール、ＤＭＦ、ＴＨＦ等が用いられ、メタノールが好ましい。

四級化反応の例として、ジフェニルホスフィノーポリスチレンを臭化ブチルにより四級化する場合の反応は次式で表される。



また、ポリ－４－ビニルピリジンをアルキルハライド（Ｒ－Ｘ）に

より四級化する場合の反応は次式で表される。



パラジウム及びレドックス触媒能を有する金属の固定化は、金属塩が溶解する溶剤中、室温で混合することにより行なわれる。例えば、アセトンに一部四級化したジフェニルホスフィノーポリスチレン（PS-TPP）をサスペンドさせ、そこへジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（II）のアセトン溶液を加え、室温で攪拌し、アセトン溶液のパラジウムの色が消失した後塩化コバルト（II）のアセトン溶液を加え、室温で攪拌することにより固定化触媒が得られる。

なお、このように触媒担体として有機担体または無機担体の窒素またはリンをアルキルハライドで一部四級化した化合物を用いた場合には、有機レドックス剤を用いずに、溶剤不要の脱水剤と組合わせて着色の無いポリカーボネートを得ることができる。

（ｂ）パラジウム化合物

（ｂ）成分としては、パラジウム原子を含有する化合物であればいかなる化合物であっても良い。このようなパラジウム化合物として具体的には、一般的な塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)、塩化カルボニルパラジウム、酢酸パラジウム(II)等の他、ジクロロビス（アセトニトリル）パラジウム（II）、ジクロルビス（ベンゾニトリル）パラジウム（II）等が用いられる。これらのパラジウム化合物は単独で用いても、二種以上を併用しても差し支えない。

（ｃ）レドックス触媒能を有する金属化合物

レドックス触媒能を有する金属としては、ランタノイド、周期律表第５～７族の遷移金属、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等が挙げられ、中でもコバルトが好ましい。コバルト化合物としては、塩化コバルト(II)、酢酸コバルト(II)等が適している。中でも塩化コバルト(II)が好ましい。使用量はパラジウム１モルに対して０．５～１００モル程度である。これらのレドックス触媒能を有する金属は単独で用いても二種以上併用しても構わない。

なお、パラジウム及びレドックス触媒能を有する金属の固定化は、各触媒担体の説明において記載した方法により行われる。

これらの固定化触媒は単独で用いても、２種以上併用しても差し支えない。また、無機層状化合物に担持した金属化合物や固定化を施していないパラジウム化合物等と併用してもよい。

（ｄ）オニウム塩

本発明のポリカーボネート製造用触媒には、必要に応じて、ヒドロキシ化合物を活性化させると考えられるオニウム塩を含有させても良い（但し、触媒担体として（ａ－３）の有機担体または無機担体の窒素またはリンをアルキルハライドで一部四級化した化合物を用いた場合を除く）。

オニウム塩としては、アンモニウム塩、オキソニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレノニウム塩などが挙げられる。中でもアンモニウム塩、ホスホニウム塩が好ましい。例えばアンモニウム塩として、テトラ（ｎ－ブチル）アンモニウムブロマイド、ビス（トリフェニルホスホラニリデン）アンモニウムブロマイドなどが用いられる。ホスホニウム塩として、テトラ（ｎ－ブチル）ホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド等が用いられる。オニウム塩の使用量は、ヒドロキシ化合物に対し、０．１モル%程度以

上あればよい。

（ｅ）有機レドックス剤

必要に応じて添加される有機レドックス剤としては、ハイドロキノン、ベンゾキノン、α－ナフトキノン、アントラキノン、カテコール、2,2'-ビフェノール、4,4'-ビフェノール等が挙げられる。これらのレドックス剤は単独で用いても２種以上併用しても差し支えない。使用量はパラジウム１モルに対して０．５～１００モル程度である。

（ｆ）脱水剤

必要に応じて添加される脱水剤としては、モレキュラーシーブスやゼオライト等が用られ、特に制限はない。中でも好ましいのは合成ゼオライトのモレキュラーシーブである。Ａ－３，Ａ－４が好ましく、より好ましくはＡ－３である。

（ｇ）助触媒

本発明の触媒においては、触媒活性、目的とする生成物への選択率、収率或いは寿命の向上を目的に助触媒を添加することができる。助触媒は反応に悪影響を及ぼさない限りいかなるものも使用できるが、ヘテロポリ酸やヘテロポリ酸のオニウム塩等が好適に用いられる。

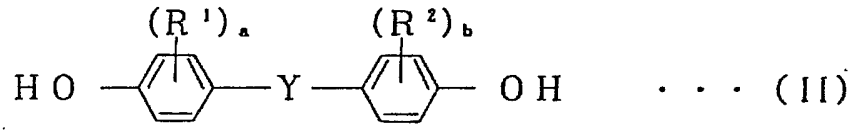
ヘテロポリ酸としては、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイタングステン酸、ケイモリブデン酸、リンタングストモリブデン酸、ケイタングストモリブデン酸、リンバナドモリブデン酸等が挙げられる。また、これらのオニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩等も用いることが可能である。これらは単独でも、二種以上併用しても差し支えない。

（ポリカーボネートの製造方法）

本発明のポリカーボネートの製造方法においては、芳香族ジヒドロキシ化合物及び一価フェノールと、一酸化炭素及び酸素とを反応させてポリカーボネートプレポリマーを製造する第一工程と、該ポリカーボネートプレポリマーを固相重合してポリカーボネートを製造する第二工程を含み、かつ前記第一工程において上記のポリカーボネート製造用触媒を用いる。

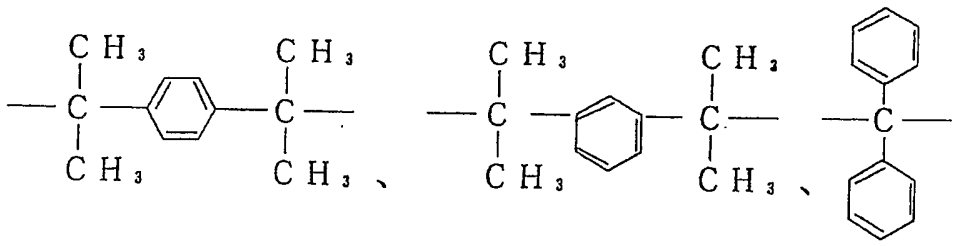
本発明のポリカーボネートの製造方法において、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物として、従来公知の種々のものが使用でき、所望のポリカーボネートの種類により適宜選定することができる。

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、一般式（II）



・・・（II）

［式中、R^1 及びR^2 は、それぞれハロゲン原子（例えば、塩素，臭素，フッ素，ヨウ素）、アルコキシ基、エステル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、炭素数１～８のアルキル基あるいは全炭素数６～２０の環上にアルキル基を有していてもよい芳香族基であり、ｏ－位、ｍ－位のいずれに結合していても良い。このR^1 及びR^2 がそれぞれ複数の場合、各R^1 及びR^2 は互いに同一であっても、異なっていてもよく、ａ及びｂは、それぞれ０～４の整数である。そしてＹは単結合，炭素数１～８のアルキレン基，炭素数２～８のアルキリデン基，炭素数５～１５のシクロアルキレン基，炭素数５～１５のシクロアルキリデン基，－Ｓ－，－ＳＯ－，－SO_2 －，－Ｏ－，－ＣＯ－結合または一般式



で表される基を示す。］で表される炭素数１２～３７の芳香族ジヒドロキシ化合物（二価フェノール）が挙げられる。

ここで、上記一般式（II）で表される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、様々なものがあるが、特に２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン［ビスフェノールＡ］が好ましい。ビスフェノールＡ以外の二価フェノールとしては、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン；１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン；９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン；９，９－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン；ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロアルカン；ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィド；ビス（４－ヒドロキシフェニル）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）エーテル；ビス（４－ヒドロキシフェニル）ケトン等のビスフェノールＡ以外のビス（４－ヒドロキシフェニル）化合物または２，２－ビス（３，５－ジブロモ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン；２，２－ビス（３，５－ジクロロ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン等のハロゲン化ビスフェノール類等が挙げられる。これらのフェノール類が置換基としてアルキル基を有する場合には、該アルキル基としては、炭素数１～８のアルキル基、特に炭素数１～４のアルキル基が好ましい。なお、これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独でも、二種以上併用しても差し支えない。

第一工程で用いられる一価フェノールとしては特に制限はなく、フェノール、ｏ－、ｍ－、ｐ－クレゾール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、ｐ－ｔｅｒｔ－アミルフェノール、ｐ－ｔｅｒｔ－オクチルフェノール、ｐ－クミルフェノール、ｐ－メトキシフェノール、ｐ－フェニルフェノール等が挙げられる。なかでもｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、フェノールが好ましい。使用量は芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、通常５～７０モル％の範囲である。またこれらの一価

フェノールは単独で用いても、二種以上併用しても差し支えない

第一工程で芳香族ジヒドロキシ化合物および一価フェノールと反応させる一酸化炭素は、単体であってもよいが、不活性ガスで希釈されていても、水素との混合ガスであってもよい。また、第一工程で同様に反応させる酸素は、純酸素であっても、不活性ガスで希釈されたもの、例えば空気等の酸素含有ガスであってもよい。

第一工程のプレポリマー製造において使用できる溶媒としては、特に制限はない。例えば、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン、クロロホルム、アセトフェノン、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン等が挙げられるが、環境問題等から非ハロゲン溶媒が好ましい。非ハロゲン溶媒として有用な溶媒には、カーボネート結合を有する化合物がある。例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジアリルカーボネート、アリルメチルカーボネート、ビス（２－メトキシフェニル）カーボネート、ビニレンカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジ（ｏ－メトキシフェニル）カーボネート、メチルエチルカーボネート等が挙げられる。中でも好ましいのはプロピレンカーボネートである。これらのカーボネート系溶媒は単独でも２種以上併用しても差し支えない。

酸化的カルボニル化反応によるプレポリマーの製造における反応温度は３０～１８０℃で、好ましくは５０～１５０℃、より好ましくは８０～１２０℃の範囲である。１８０℃を超えると、分解反応等の副反応が多くなり、着色し易く、３０℃未満では、反応速度が低下して実用的でない。

また、反応圧力は、一酸化炭素や酸素等のガス状の原料を用いるため、加圧状態に設定することが一般的であり、一酸化炭素分圧は１×10^{-2}～２０ＭＰａ、好ましくは１×10^{-2}～１０ＭＰａの範囲内で、酸素分圧は１×10^{-2}～１０ＭＰａ、好ましくは１×10^{-2}～５Ｍ

Ｐａの範囲内であればよい。特に、酸素分圧は、反応系内のガス組成が爆発範囲を外れるように調節することが望ましく、反応圧力があまり低圧では反応速度が低下し、また高圧過ぎると反応装置が大型となり、建設費用が高く、経済的に不利である。不活性ガスや水素等を用いる際には、その分圧は特に規定されないが、適宜実用的な圧力範囲で用いればよい。

反応時間は、たとえば回分式の場合は１～４８時間、好ましくは２～３６時間、より好ましくは３～２４時間である。１時間未満だと収率が低く、４８時間を超えれば収率の向上が見られなくなる。

プレポリマー製造の際の反応方式は、回分式、原料と触媒等を連続的に投入する半連続式、原料と触媒等を連続的に投入し、反応生成物を連続的に抜き出す連続式のいずれでも可能である。

第二工程では、第一工程で製造されたポリカーボネートプレポリマーを固相重合しポリカーボネートを製造する。この際には触媒として四級ホスホニウム塩が好適に用いられる。

固相重合に使用する四級ホスホニウム塩としては、特に制限はなく、各種のものがあるが、例えば下記一般式（III)又は（IV)

$(PR^3_4)^+ (X^2)^-$・・・・・（III)

$(PR^3_4)^+_2 (Y^1)^{2-}$ ・・・（IV)

で表される化合物を用いることができる。

上記一般式（III)および（IV）において、R^3 は有機基を示す。この有機基としては、例えば置換基を有する若しくは有しない炭素１～２０の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、置換基を有する若しくは有しない炭素数６～２０のアリール基または置換基を有する若しくは有しない炭素数７～２０のアラルキル基を示す。

ここで炭素１～２０のアルキル基の例として、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、

ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ又はイソペンチル基、ｎ又はイソヘキシル基、ｎ又はイソオクチル基、ｎ又はイソデシル基、ｎ又はイソドデシル基、ｎ又はイソテトラデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基などが挙げられる。また、これらのアルキル基の置換基としては、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられる。

炭素数６～２０のアリール基の例としては、フェニル基，ナフチル基，ビフェニル基などが挙げられる。また、これらのアリール基の置換基としては、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられる。炭素数７～２０のアラルキル基の例としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、１，１，１－トリフェニルメチル基などが挙げられる。また、これらのアラルキル基の置換基としては、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられる。

前記四つのR^3はたがいに同一でも異なっていてもよく、また二つのR^3が結合して環構造を形成していてもよい。

X^2はハロゲン原子，水酸基，アルキルオキシ基，アリールオキシ基，R'ＣＯＯ，HCO_3，$(R'O)_2P(=O)O$又はBR''_4などの１価のアニオン形成が可能な基を示す。ここで、R'はアルキル基やアリール基などの炭化水素基を示し、二つのR'Ｏはたがいに同一でも異なっていてもよい。またR''は水素原子又はアルキル基やアリール基などの炭化水素基を示し、四つのR''はたがいに同一でも異なっていてもよい。Y^1はCO_3などの２価のアニオン形成が可能な基を示す。

前記X^2の具体例としては、ヒドロキシド；ボロヒドリド；テトラフェニルボレート；アルキルトリフェニルボレート；ホルメート；アセテート；プロピオネート；ブチレート；フルオリド；クロリド；ヒ

ドロカーボネートなどを挙げることができる。また、Y^1 の具体例としては、カーボネートなどを挙げることができる。

前記一般式（III)および（IV）で表される四級ホスホニウム塩の具体例としては、テトラフェニルホスホニウムヒドロキシド，テトラナフチルホスホニウムヒドロキシド，テトラ（クロロフェニル）ホスホニウムヒドロキシド，テトラ（ビフェニル）ホスホニウムヒドロキシド，テトラトリルホスホニウムヒドロキシド，テトラメチルホスホニウムヒドロキシド，テトラエチルホスホニウムヒドロキシド、テトライソプロピルホスホニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド、テトラヘキシルホスホニウムヒドロキシド、テトラシクロヘキシルルホスホニウムヒドロキシドなどのテトラ（アリール又はアルキル）ホスホニウムヒドロキシド類、メチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，エチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，プロピルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，イソプロピルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，ブチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，オクチルトリフエニルホスホニウムヒドロキシド，テトラデシルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，シクロヘキシルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，ベンジルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，エトキシベンジルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，メトキシメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，アセトキシメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，フェナシルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，クロロメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，ブロモメチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，ビフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，ナフチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，クロロフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，メトキシフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド，アセトキシフェニルトリフェニ

ルホスホニウムヒドロキシド，ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムヒドロキシドなどのモノ（アリール又はアルキル）トリフェニルホスホニウムヒドロキシド類、フェニルトリメチルホスホニウムヒドロキシド，ビフェニルトリメチルホスホニウムヒドロキシド，フェニルトリヘキシルホスホニウムヒドロキシド，ビフェニルトリヘキシルホスホニウムヒドロキシドなどのモノ（アリール）トリアルキルホスホニウムヒドロキシド類、ジメチルジフェニルホスホニウムヒドロキシド，ジエチルジフェニルホスホニウムヒドロキシド，ジ（ビフェニル）ジフェニルホスホニウムヒドロキシドなどのジアリールジアルキルホスホニウムヒドロキシド類、さらにはイソプロピルトリメチルホスホニウムヒドロキシド；イソプロピルトリエチルホスホニウムヒドロキシド；イソプロピルトリブチルホスホニウムヒドロキシド；シクロヘキシルトリメチルホスホニウムヒドロキシド；シクロヘキシルトリエチルホスホニウムヒドロキシド；シクロヘキシルトリブチルホスホニウムヒドロキシド；１，１，１－トリフェニルメチルトリメチルホスホニウムヒドロキシド；１，１，１－トリフェニルメチルトリエチルホスホニウムヒドロキシド；１，１，１－トリフェニルメチルトリブチルホスホニウムヒドロキシドなどのモノ（アルキル又はアラルキル）トチアルキルホスホニウムヒドロキシド類等が挙げられる。

さらに、テトラメチルホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラエチルホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラナフチルホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラ（クロロフェニル）ホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラ（ビフェニル）ホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラトリルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのテトラ（アルキル又はアリール）ホスホニウムテトラフェニルボレート類、メチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，エチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，プロピ

ルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，ブチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，オクチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラデシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，シクロペンチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，シクロヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，ベンジルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，エトキシベンジルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，メトキシメチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、アセトキシメチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，フェナシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，クロロメチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，ブロモメチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，ビフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，ナフチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，クロロフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，フェノキシフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，アセトキシフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，ナフチルフェニルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのモノ（アリール又はアルキル）トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート類、フェニルトリメチルホスホニウムテトラフェニルボレート，ビフェニルトリメチルホスホニウムテトラフェニルボレート，フェニルトリヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート，ビフェニルトリヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのモノアリールトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート類、ジメチルジフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、ジエチルジフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート，ジ（ビフェニル）ジフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのジアリールジアルキルホスホニウムテトラフェニルボレ

ート類が挙げられる。

さらに、対アニオンとして、上記のヒドロキシドやテトラフェニルボレート類の代わりに、アルキルトリフェニルボレート、フェノキシドなどのアリールオキシ基，メトキシド，エトキシドなどのアルキルオキシ基、ホルメート、アセテート、プロピオネート、ブチレートなどのアルキルカルボニルオキシ基、ベンゾエートなどのアリールカルボニルオキシ基、クロリド，ブロミドなどのハロゲン原子を用いた上記四級ホスホニウム塩が挙げられる。

また、上記一般式（III)で表される化合物以外に、一般式（IV）で表される2価の対アニオンを有するもの、例えばビス（テトラフェニルホスホニウム）カーボネート，ビス（ビフェニルトリフェニルホスホニウム）カーボネートなどの四級ホスホニウム塩や、さらに、例えば2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパンのビステトラフェニルホスホニウム塩、エチレンビス（トリフェニルホスホニウム）ジブロミト、トリメチレンビス（トリフェニルホスホニウム）－ビス（テトラフェニルボレート）なども挙げることができる。

これらの四級ホスホニウム塩の中で、触媒活性が高く、かつ熱分解が容易でポリマー中に残留しにくいなどの点から、アルキル基を有するホスホニウム塩、具体的には、テトラメチルホスホニウムメチルトリフェニルボレート，テトラエチルホスホニウムエチルトリフェニルボレート，テトラプロピルホスホニウムプロピルトリフェニルボレート，テトラブチルホスホニウムブチルトリフェニルボレート，テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート，テトラエチルホスホニウムテトラフェニルボレート，トリメチルエチルホスホニウムトリメチルフェニルボレート，トリメチルベンジルホスホニウムベンジルトリフェニルボレート等が好適である。

また、テトラメチルホスホニウムヒドロキシド，テトラエチルホスホニウムヒドロキシド，テトラブチルホスホニウムヒドロキシド等の

テトラアルキルホスホニウム塩は、分解温度が比較的低いので、容易に分解し、製品ポリカーボネートに不純物として残る恐れが小さい。また、炭素数が少ないので、ポリカーボネートの製造における原単位を低減でき、コスト的に有利であるという点で好ましい。

また、触媒効果と得られるポリカーボネートの品質とのバランスからテトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートが好ましく用いられる。

さらにシクロヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートやシクロペンチルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートが触媒効果と得られるポリカーボネートの品質とのバランスに優れる点で好ましく使用することができる。

この固相重合での反応触媒としては、好ましくは四級ホスホニウム塩及び必要に応じて他の触媒も用いられるが、プレポリマー生成工程で添加し、残存しているものをそのまま使用しても、又は前記触媒を再度粉末、液体又は気体状態で添加してもよい。この固相重合反応を実施する際の反応温度Ｔｐ（℃）及び反応時間は、結晶化プレポリマーの種類（化学構造，分子量等）や形状、結晶化プレポリマー中の触媒の有無，種類又は量、必要に応じて追加される触媒の種類又は量、結晶化プレポリマーの結晶化の度合や溶融温度Ｔｍ’（℃）の違い、目的とする芳香族ポリカーボネートの必要重合度、他の反応条件などによって異なるが、好ましくは目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移湿度以上で、かつ固相重合中の結晶化プレポリマーが溶融しないで固相状態を保つ範囲の温度、より好ましくは下記式（Ⅴ）

Ｔｍ’－５０≦Ｔｐ＜Ｔｍ’　・・・（Ⅴ）

で示される範囲の温度において、１分～１００時間、好ましくは０．１～５０時間程度加熱することにより、固相重合反応を行う。

このような温度範囲としては、例えばビスフェノールＡのポリカーボネートを製造する場合には、約１５０～２６０℃が好ましく、特に

約１８０～２４５℃が好ましい。また、重合工程では、重合中のポリマーにできるだけ均一に熱を与え、副生物の抜き出しを有利に進めるために、攪拌したり、反応器自身を回転させたり、又は加熱ガスによって流動させる方法などが好ましく用いられる。

一般に工業的に有用な芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量は、６０００～２００，０００程度であり、上記固相重合工程を実施することによって、このような重合度のポリカーボネートが容易に得られる。結晶化プレポリマーの固相重合によって得られた芳香族ポリカーボネートの結晶化度は、重合前のプレポリマーの結晶化度より増大していることから、本発明の方法では、結晶性芳香族ポリカーボネート粉体が得られる。結晶性芳香族ポリカーボネート粉体は、冷却せず直接押出機に導入してペレット化することもでき、冷却せずに直接成形機に導入して成形することもできる。重合に寄与する予備重合と固相重合との割合は、必要に応じて適宜変えてもよい。

膨潤固相状態での重合方法は、上記方法で結晶化したプレポリマーを、後述する膨潤ガスにより膨潤させた状態での固相重合によって、さらに重合を行わせる方法である。この方法は、エステル交換反応によりポリカーボネートを製造する方法において、副生するフェノールのような低分子化合物を脱気又は抽出除去する場合、膨潤ガスにより膨潤状態にある高分子（オリゴカーボネート）から、低分子化合物を脱気又は抽出除去する方が、高粘度溶融高分子や結晶化した固体からの脱気又は抽出除去よりも物質移動速度が速くなり、高効率で反応できることを利用したものである。

ここで使用する膨潤溶媒は、ポリカーボネートを以下に示す反応条件で膨潤可能な単一膨潤溶媒、それらの単一膨潤溶媒の混合物、又は単一膨潤溶媒もしくはそれらの混合物にポリカーボネートの貧溶媒を単一あるいは数種類混合したものを示す。

本工程における膨潤状態とは、以下に示した反応条件の範囲において、反応原料であるプレポリマーフレークを熱膨潤値以上に体積的又は重量的に増加した状態を云い、膨潤溶媒とは、下記反応条件の範囲において完全に気化する沸点を有するか、又は通常６．７ｋＰａ以上の蒸気圧を有する単一化合物又はそれらの混合物であり、同時に上記の膨潤状態を形成させることができるものを云う。

このような膨潤溶媒は、上記の膨潤条件を満たしていれば、特に制限はない。例えば、溶解度パラメーターが４～２０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$ の範囲、好ましくは７～１４（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$ の範囲にある芳香族化合物や含酸素化合物が該当する。膨潤溶媒としては、例えばベンゼン，トルエン，キシレン，エチルベンゼン，ジエチルベンゼン，プロピルベンゼン，ジプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン，ジオキサン等のエーテル類；メチルエチルケトン，メチルイソブチルケトン等のケトン類などが挙げられる。これらの中でも、炭素数６～２０の芳香族炭化水素の単一化合物又は混合物が好ましい。

また、膨潤溶媒と混合される貧溶媒の条件としては、下記の反応条件で溶媒へのポリカーボネート溶解度が０．１重量％以下であり、反応に関与する可能性が少ない直鎖又は分岐鎖を有する炭素数４～１８の飽和炭化水素化合物、又は炭素数４～１８でかつ低度の不飽和炭化水素化合物が好ましい。膨潤溶媒及び貧溶媒の沸点が、共に２５０℃を越えると残留溶剤の除去が困難となり、品質が低下する可能性があり好ましくない。

このような貧溶媒と膨潤溶媒とを混合して用いる場合には、その混合溶媒中に膨潤溶媒が１重量％以上合有されていれば良く、好ましくは５重量％以上の膨潤溶媒を混合溶媒中に存在させる。この膨潤固相重合工程では、反応温度が好ましくは１００～２４０℃であり、反応時の圧力が好ましくは１３３０Ｐａ～０．５ＭＰａ・Ｇ、特に好まし

くは大気圧下で実施する。反応温度が上記範囲より低いとエステル交換反応が進行せず、反応温度がプレポリマーの融点を超える高温条件では、固相状態を維持できず、粒子間で融着等の現象が生じ、運転操作性が著しく低下する。従って、反応温度は融点以下にする必要がある。

膨潤溶媒ガスの供給は、液体状態で反応器に供給し反応器内で気化させても、予め熱交換器などにより気化させた後、反応器に供給してもよい。ガス供給量としてはプレポリマー１ｇ当たり０．５リットル（標準状態）／ｈｒ以上のガスを反応器に供給することが好ましい。膨潤溶媒ガスの流通量は反応速度と密接に関係し、フェノール除去効果と同時に熱媒体としての作用をもしているため、ガスの流通量の増加に伴い反応速度が向上する。このような膨潤固相重合に用いられる反応器に特に制限はない。

本発明のポリカーボネート製造用触媒は、前記の触媒担体を用いて、パラジウム化合物とレドックス触媒能を有する金属化合物を固定化したものであり、反応終了後、脱水剤と共に濾過により容易に分離・乾燥し再生することができ、得られたポリカーボネート中に残存金属量は非常に少ない。

また、本発明のポリカーボネート製造方法では、上記２段階の製造工程により分子量の大きいポリカーボネートとなるので、高品質のポリカーボネートを効率良く製造することができる。

なお、本発明の触媒系は、ジヒドロキシ化合物だけでなく、モノヒドロキシ化合物のカルボニル化にも有用であり、ジフェニルカーボネートの合成にも適用可能である。

以下に、本発明を実施例、比較例及び参考例により、更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものでは

ない。参考例は回収触媒を再使用した場合を示す。

なお、以下の、実施例、比較例及び参考例において、数平均分子量（Ｍｎ）および重量数平均分子量（Ｍｗ）はＧＰＣ装置を用いて測定した。

遊離液：クロロホルム

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　Ｋ－８０４Ｌ

検量線：ポリスチレン標準分子量：１０５０、５８７０、１７１００、９８９００、３５５０００の５サンプルで作成した。

検出器：紫外線（ＵＶ）検出器

また、パラジウムに対するターンオーバーナンバー（ＴＯＮ）は、ビスフェノールＡのモル数を仕込みパラジウムのモル数で割り、その値に収率を乗じで算出した。

〔実施例１〕

（１）固定化触媒Ａの製造

ポリ（４－ビニルピリジン）（広栄化学工業（株）製、分子量Ｍｗ：１０００００）１．２６ｇをジクロロメタン４０ｍｌに溶解し、そこへ、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（II）のジクロロメタン溶液（ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（II）：１．０ｍｍｏｌ、ジクロロメタン：３０ｍｌ）をゆっくり加えた。続いて塩化コバルト（II）のアセトン溶液（塩化コバルト（II）：５ｍｍｏｌ、アセトン：７０ｍｌ）を加え、室温で２時間攪拌した。その後、沈殿物を濾過し、アセトンで洗浄し、６０℃、２４時間真空乾燥した。収量１．９０ｇで目的の固定化触媒Ａを得た。

（２）触媒性能の確認

内容量３０ｍｌのオートクレーブに、ビスフェノールＡ：４．１６ｍｍｏｌ、上記（１）で得られた固定化触媒Ａ：５２．５ｍｇ、テトラブチルアンモニウムブロマイド０．６２５ｍｍｏｌ、ベンゾキノン

０．１２５ｍｍｏｌ、合成ゼオライトＡ－３粉末（和光純薬製　粒径７５μｍ未満）１．０ｇ、プロピレンカーボネート１０ｍｌを入れ、一酸化炭素６．０ＭＰａ、酸素０．３ＭＰａを２５℃で封入した。封入した後に容器を閉構造とし、１００℃で２４時間加熱した。反応終了後、濾過により合成ゼオライト及び固定化触媒を分離し、メタノールによる再沈殿によって、目的のポリカーボネートプレポリマーを得た。これを１００℃で２４時間、真空乾燥した。得られたポリカーボネートプレポリマーの収率および分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）を第１表に示す。また、得られたポリカーボネートプレポリマー中の残存パラジウム量は２５ｐｐｍ（測定限界）以下であった。

〔実施例２〕

（１）固定化触媒Ｂの製造

実施例１（１）において、ポリ（４－ビニルピリジン）の代わりに、ポリ（２－ビニルピリジン）（広栄化学工業株式会社製　Ｍｗ：１８０００）を用いた他は実施例１（１）と同様に実施した。収量１．８３ｇで目的の固定化触媒Ｂを得た。

（２）触媒性能の確認

実施例１（２）において、固定化触媒Ａの代わりに上記（１）で得られた固定化触媒Ｂを用いた他は実施例１（２）と同様に実施した。得られたポリカーボネートプレポリマーの収率及び分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）を第１表に示す。

〔実施例３〕

（１）固定化触媒Ｃの製造

実施例１（１）において、ポリ（４－ビニルピリジン）１．２６ｇの代わりに、ポリ（６－メチル－２－ビニルピリジン）（広栄化学工業株式会社製　Ｍｗ：５８０００）１．４３ｇを用いた他は実施例１

（１）と同様に実施した。収量２．１２ｇで目的の固定化触媒Ｃを得た。

（２）触媒性能の確認

実施例１（２）において、固定化触媒Ａ：５２．５ｍｇの代わりに上記（１）で得られた固定化触媒Ｃ：５６．４ｍｇを用いた他は実施例１（２）と同様に実施した。得られたポリカーボネートプレポリマーの収率及び分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）を第１表に示す。

〔参考例１〕

実施例１（２）で分離した合成ゼオライト及び固定化触媒を１３０℃で２４時間真空乾燥した。内容量３０ｍｌのオートクレーブに、ビスフェノールＡ：４．１６ｍｍｏｌ、乾燥させた合成ゼオライト及び固定化触媒（回収した全量）、テトラブチルアンモニウムブロマイド０．６２５ｍｍｏｌ、ベンゾキノン０．１２５ｍｍｏｌ、プロピレンカーボネート１０ｍｌを入れ、一酸化炭素６．０ＭＰａ、酸素０．３ＭＰａを２５℃で封入した。封入した後に容器を閉構造とし、１００℃で２４時間加熱した。反応終了後、合成ゼオライト及び固定化触媒を分離し、メタノールによる再沈殿によって、再度ポリカーボネートプレポリマーを得た。これを１００℃、２４時間、真空乾燥した。得られたポリカーボネートプレポリマーの収率及び分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）を第１表に示す。

第１表

	収率（％）	数平均分子量（Ｍｎ）	重量平均分子量（Ｍｗ）
実施例１	６９	３３７０	５６９０
実施例２	３９	２５６０	３３４０
実施例３	５１	２７９０	４０７０
参考例１	４５	２８５０	４９２０

〔実施例４〕

（第一工程）内容量１００ｍｌのオートクレーブに、ビスフェノールＡ：１２．４８ｍｍｏｌ、p-tert-ブチルフェノール６．７２ｍｍｏｌ、実施例１（１）で得られた固定化触媒Ａ：１５７．５ｍｇ、テトラブチルアンモニウムブロマイド１．８７５ｍｍｏｌ、ベンゾキノン０．３７５ｍｍｏｌ、合成ゼオライトＡ－３粉末（和光純薬製　粒径７５μｍ未満）３．０ｇ、プロピレンカーボネート３０ｍｌを入れ、一酸化炭素６．０ＭＰａ、酸素０．３ＭＰａを２５℃で封入した。封入した後に容器を閉構造とし、１００℃で２４時間加熱した。反応終了後、濾過により合成ゼオライト及び固定化触媒を分離し、メタノールによる再沈殿によって、目的のポリカーボネートプレポリマーを得た。それを１００℃、２４時間、真空乾燥した。

（第二工程）第一工程で得られたポリカーボネートプレポリマー５００ｍｇにシクロヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートを３００ｐｐｍ添加し、内径１．３ｃｍのＳＵＳ管に入れ、窒素ガス１００ｍｌ／分の速度で導入し、１９０℃で２時間、２１０℃で２時間、２３０℃で４時間、計８時間の固相重合を実施し、目的のポリカーボネートを得た。ポリカーボネート中の残存パラジウム量は２５ｐｐｍ以下であった。

第一工程で得られたポリカーボネートプレポリマー及び第二工程で得られたポリカーボネートの分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）を第２表に示す。

〔比較例１〕

実施例４において、p-tert-ブチルフェノールを用いなかった他は実施例４と同様に実施した。第一工程で得られたポリカーボネートプレポリマーおよび第二工程で得られたポリカーボネートの分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）を第２表に示す。

第２表

	第１工程プレポリマー		第２工程ポリカーボネート	
	Ｍｎ	Ｍｗ	Ｍｎ	Ｍｗ
実施例４	２４４０	４０４０	１１５００	５６０００
比較例１	３３３０	５６８０	３８００	７０３０

〔実施例５〕

（１）固定化触媒Ｄの製造

ポリビニルピロリドン（直鎖型、東京化成（株）製、Ｋ＝３０、分子量Ｍｗ：４００００）１．３３ｇをジクロロメタン１００ｍｌに溶解し、そこへ、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（II）のジクロロメタン溶液（ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（II）：１．０ｍｍｏｌ、ジクロロメタン：２０ｍｌ）をゆっくり加えた。続いて塩化コバルト（II）のアセトン溶液（塩化コバルト（II）：５．０ｍｍｏｌ、アセトン：７０ｍｌ）を加え、室温で２時間攪拌した。その後、沈殿物を濾過し、アセトンで洗浄し、６０℃、２４時間真空乾燥した。収量１．８７ｇで目的の固定化触媒Ｄを得た。

（２）触媒性能の確認

内容量３０ｍｌのオートクレーブに、ビスフェノールＡ：４．１６ｍｍｏｌ、（１）で得られた固定化触媒Ｄ：２７．０ｍｇ、テトラブチルアンモニウムブロマイド０．３１３ｍｍｏｌ、ベンゾキノン０．３１３ｍｍｏｌ、合成ゼオライトＡ－３粉末（和光純薬製　粒径７５μｍ未満）１．０ｇ、プロピレンカーボネート１０ｍｌを入れ、一酸化炭素６．０ＭＰａ、酸素０．３ＭＰａを２５℃で封入した。封入した後に容器を閉構造とし、１００℃で２４時間加熱した。反応終了後、濾過により合成ゼオライト及び固定化触媒を分離し、メタノールによる再沈殿によって、目的のポリカーボネートを得た。これを１００

℃で２４時間、真空乾燥した。得られたポリカーボネートの収率及び分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）およびパラジウムに対するターンオーバーナンバー（ＴＯＮ）を第３表に示す。

〔実施例６〕

（１）固定化触媒Ｅの製造

ポリビニルピロリドン（架橋型、東京化成（株）製）６．６７ｇをアセトン５０ｍｌに懸濁させた。そこへ、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（II）のアセトン溶液（ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（II）：１．０ｍｍｏｌ、アセトン：３０ｍｌ）を加え、室温で２時間攪拌した。その後、塩化コバルト（II）のアセトン溶液（塩化コバルト（II）：５．０ｍｍｏｌ、アセトン：７０ｍｌ）を加え、室温で１７時間攪拌した。得られた沈殿物を濾過し、アセトンで洗浄し、６０℃、２４時間真空乾燥した。収量７．２８ｇで目的の固定化触媒Ｅを得た。

（２）触媒性能の確認

実施例５（２）において、固定化触媒Ｄ：２７．０ｍｇの代わりに上記（１）で製造した固定化触媒Ｅ：９３．７ｍｇを用いた他は実施例５（２）と同様に実施した。

得られたポリカーボネートの収率及び分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）とパラジウムに対するターンオーバーナンバー（ＴＯＮ）を第３表に示す。

〔実施例７〕

内容量１００ｍｌのオートクレーブに、ビスフェノールＡ：１２．４８ｍｍｏｌ、実施例５（１）で得られた固定化触媒Ｄ：１６．２ｍｇ、テトラブチルアンモニウムブロマイド０．９３８ｍｍｏｌ、ベンゾキノン０．１８８ｍｍｏｌ、合成ゼオライトＡ－３粉末（和光純薬製　粒径７５μｍ未満）３．０ｇ、プロピレンカーボネート３０ｍｌ

を入れ、一酸化炭素６．０ＭＰａ、酸素０．３ＭＰａを２５℃で封入した。封入後に容器を閉構造とし、１００℃で２４時間加熱した。反応終了後、濾過により合成ゼオライト及び固定化触媒を分離し、メタノールによる再沈殿によって、目的のポリカーボネートを得た。これを１００℃で２４時間、真空乾燥した。得られたポリカーボネートの収率及び分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）と、パラジウムに対するターンオーバーナンバー（ＴＯＮ）を第３表に示す。

〔実施例８〕

内容量１００ｍｌのオートクレーブに、ビスフェノールＡ：１２．４８ｍｍｏｌ、実施例６（１）で得られた固定化触媒Ｅ：４５．０ｍｇ、テトラブチルアンモニウムブロマイド０．９３８ｍｍｏｌ、ベンゾキノン０．１５ｍｍｏｌ、合成ゼオライトＡ－３粉末（和光純薬製　粒径７５μｍ未満）３．０ｇ、プロピレンカーボネート３０ｍｌを入れ、一酸化炭素６．０ＭＰａ、酸素０．３ＭＰａを２５℃で封入した。封入した後に容器を閉構造とし、１００℃で２４時間加熱した。反応終了後、濾過により合成ゼオライト及び固定化触媒を分離し、メタノールによる再沈殿によって、目的のポリカーボネートを得た。これを１００℃で２４時間、真空乾燥した。得られたポリカーボネートの収率及び分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）と、パラジウムに対するターンオーバーナンバー（ＴＯＮ）を第３表に示す

第３表

	収率（％）	Ｍｎ	Ｍｗ	ＴＯＮ
実施例５	８３	４１８０	７３００	２７６
実施例６	８０	３８７０	６７４０	２６６
実施例７	７８	３６８０	６５８０	１２９０
実施例８	７０	３３２０	５５１０	１４６２

〔実施例９〕

（第一工程）内容量１００ｍｌのオートクレーブに、ビスフェノールＡ：１１・４７ｍｍｏｌ、p-tert-ブチルフェノール２．０２４ｍｍｏｌ、実施例５（１）で得られた固定化触媒Ｄ：８１．０ｍｇ、テトラブチルアンモニウムブロマイド０．９３７ｍｍｏｌ、ベンゾキノン０．９３７ｍｍｏｌ、合成ゼオライトＡ－３粉末（和光純薬製　粒径７５μｍ未満）３．０ｇ、プロピレンカーボネート３０ｍｌを入れ、一酸化炭素６．０ＭＰａ、酸素０．３ＭＰａを２５℃で封入した。封入した後に容器を閉構造とし、１００℃で２４時間加熱した。反応終了後、濾過により合成ゼオライト及び固定化触媒を分離し、メタノールによる再沈殿によって、目的のポリカーボネートプレポリマーを得た。それを１００℃、２４時間、真空乾燥した。

（第二工程）第一工程で得られたポリカーボネートプレポリマー５００ｍｇにシクロヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートを３００ｐｐｍ添加し、内径１．３ｃｍのＳＵＳ管に入れ、窒素ガス１００ｍｌ／分の速度で導入し、１９０℃で２時間、２１０℃で２時間、２３０℃で４時間、計８時間の固相重合を実施し、目的のポリカーボネートを得た。ポリカーボネート中の残存パラジウム量は２５ｐｐｍ（測定限界）以下であった。

第一工程で得られたポリカーボネートプレポリマー及び第二工程で得られたポリカーボネートの分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）を第４表に示す。

〔比較例２〕

実施例９の第一工程において、p-tert-ブチルフェノールを用いず、ビスフェノールＡ：１２．４８ｍｍｏｌを用いた他は実施例９と同様に実施した。

第一工程で得られたポリカーボネートプレポリマー及び第二工程で得られたポリカーボネートの分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）を第４表に示す。

第４表

	第１工程プレポリマー		第２工程ポリカーボネート	
	Ｍｎ	Ｍｗ	Ｍｎ	Ｍｗ
実施例９	３０００	４６００	１２９００	５９０００
比較例２	４０７０	７２１０	５０００	８１００

〔実施例１０〕

（１）固定化触媒Ｆの製造

ジフェニルホスフィノーポリスチレン（Argonaut製PS-TPP, TPP:1.5ミリモル/g, lot. No.01740）３．９７ｇをアセトン５０ｍｌに懸濁させた。そこへ、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（II）のアセトン溶液（ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（II）：０．５ｍｍｏｌ、アセトン：２０ｍｌ）を加え、室温で４時間攪拌した。続いて、塩化コバルト（II）のアセトン溶液（塩化コバルト（II）：２．５ｍｍｏｌ、アセトン：３５ｍｌ）を加え、室温で２４時間攪拌した。沈殿物を濾過し、アセトンおよびメタノールで洗浄し、６０℃、２４時間真空乾燥した。収量３．９５ｇで目的の固定化触媒Ｆを得た。

（２）触媒性能の確認

内容量３０ｍｌのオートクレーブに、ビスフェノールＡ：４．１６ｍｍｏｌ、（１）で得られた固定化触媒Ｆ：２１９ｍｇ、テトラブチルアンモニウムブロマイド０．６２５ｍｍｏｌ、ベンゾキノン０．６２５ｍｍｏｌ、合成ゼオライトＡ－３粉末（和光純薬製　粒径７５μｍ未満）１．０ｇ、プロピレンカーボネート１０ｍｌを入れ、一酸化炭素６．０ＭＰａ、酸素０．３ＭＰａを２５℃で封入した。封入した後に容器を閉構造とし、１００℃で２４時間加熱した。反応終了後、濾過により合成ゼオライト及び固定化触媒を分離し、メタノールによる再沈殿によって、目的のポリカーボネートを得た。これを１００℃

で２４時間、真空乾燥した。得られたポリカーボネートの収率及び分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）およびパラジウムに対するターンオーバーナンバー（ＴＯＮ）を第５表に示す。ポリカーボネート中の残存パラジウム量は２５ｐｐｍ（測定限界）以下であった。

〔実施例１１〕

実施例１０において、固定化触媒Ｆ：１１０ｍｇ、テトラブチルアンモニウムブロマイド０．３１３ｍｍｏｌ、ベンゾキノン０．３１３ｍｍｏｌに減少させた他は実施例１０と同様に実施した。

得られたポリカーボネートの収率及び分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）およびパラジウムに対するターンオーバーナンバー（ＴＯＮ）を第５表に示す。ポリカーボネート中の残存パラジウム量は２５ｐｐｍ（測定限界）以下であった。

〔実施例１２〕

実施例１０において、固定化触媒Ｆ：４３．９ｍｇ、ベンゾキノン０．１２５ｍｍｏｌに減少させた他は実施例１０と同様に実施した。

得られたポリカーボネートの収率及び分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）およびパラジウムに対するターンオーバーナンバー（ＴＯＮ）を第５表に示す。ポリカーボネート中の残存パラジウム量は２５ｐｐｍ（測定限界）以下であった。

〔参考例２〕

実施例１０において反応終了後に分離した合成ゼオライト及び固定化触媒を１３０℃で２４時間真空乾燥した。内容量３０ｍｌのオートクレーブに、ビスフェノールＡ：４．１６ｍｍｏｌ、上記により乾燥させた合成ゼオライト及び固定化触媒（全量）、テトラブチルアンモニウムブロマイド０．６２５ｍｍｏｌ、ベンゾキノン０．６２５ｍｍ

ｏｌ、プロピレンカーボネート１０ｍｌを入れ、一酸化炭素６．０ＭＰａ、酸素０．３ＭＰａを２５℃で封入した。封入した後に容器を閉構造とし、１００℃で２４時間加熱した。反応終了後、濾過により合成ゼオライト及び固定化触媒を分離し、メタノールによる再沈殿によって、目的のポリカーボネートを得た。これを１００℃で２４時間、真空乾燥した。得られたポリカーボネートの収率及び分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）およびパラジウムに対するターンオーバーナンバー（ＴＯＮ）を第５表に示す。ポリカーボネート中の残存パラジウム量は２５ｐｐｍ（測定限界）以下であった。

第５表

	収率（％）	Ｍｎ	Ｍｗ	ＴＯＮ
実施例10	６１	３１６０	５１２０	１０１
実施例11	８１	３９９０	７９５０	２７０
実施例12	７８	４０３０	８９５０	６４７
参考例２	５９	３１３０	４８８０	－

〔実施例１３〕

（第一工程）内容量１００ｍｌのオートクレーブに、ビスフェノールＡ：１１．４６ｍｍｏｌ、p-tert-ブチルフェノール２．０２４ｍｍｏｌ、実施例１０（１）で得られた固定化触媒Ｆ：１０１．４ｍｇ、テトラブチルアンモニウムブロマイド０．９３８ｍｍｏｌ、ベンゾキノン０．９３８ｍｍｏｌ、合成ゼオライトＡ－３粉末（和光純薬製粒径７５μｍ未満）３．０ｇ、プロピレンカーボネート３０ｍｌを入れ、一酸化炭素６．０ＭＰａ、酸素０．３ＭＰａを２５℃で封入した。封入した後に容器を閉構造とし、１００℃で２４時間加熱した。反応終了後、濾過により合成ゼオライト及び固定化触媒を分離し、メタノールによる再沈殿によって、目的のポリカーボネートプレポリマ

ーを得た。それを１００℃、２４時間、真空乾燥した。

（第二工程）第一工程で得られたポリカーボネートプレポリマー５００ｍｇにシクロヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートを３００ｐｐｍ添加し、内径１．３ｃｍのＳＵＳ管に入れ、窒素ガス１００ｍｌ／分の速度で導入し、１９０℃で２時間、２１０℃で２時間、２３０℃で４時間、計８時間の固相重合を実施し、目的のポリカーボネートを得た。ポリカーボネート中の残存パラジウム量は２５ｐｐｍ（測定限界）以下であった。

第一工程で得られたポリカーボネートプレポリマー及び第二工程で得られたポリカーボネートの分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）を第６表に示す。

〔比較例３〕

実施例１３において、p-tert-ブチルフェノールを用いず、ビスフェノールＡ：１２．４８ｍｍｏｌを用いた他は実施例１３と同様に実施した。

第一工程で得られたポリカーボネートプレポリマー及び第二工程で得られたポリカーボネートの分子量（Ｍｎ，Ｍｗ）を第６表に示す。

第６表

	第１工程プレポリマー		第２工程ポリカーボネート	
	Ｍｎ	Ｍｗ	Ｍｎ	Ｍｗ
実施例13	３２８０	５３８０	１１９００	５６３００
比較例３	３５３０	５７３０	３９００	７２３０

〔実施例１４〕

（１）ジフェニルホスフィノーポリスチレンの四級化反応

内容量２００ｍｌのオートクレーブにジフェニルホスフィノーポリスチレン(Argonaut製PS-TPP、TPP:2.22ミリモル/g,lot. No.02689)

５．００ｇ、メタノール７０ｍｌ及び１－ブロモブタン１．５２ｇを入れ、窒素でパージし１００℃に加熱し４８時間攪拌した。その後、室温にまで冷却した。濾取し、多量のメタノールで洗浄して未反応の１－ブロモブタンを除き、８０℃で２４時間真空乾燥した。収量は６．２５ｇであった。増量分よりホスフィンは８２％が四級化されている。

（２）固定化触媒Ｇの製造

上記により得られた８２％四級化されたジフェニルホスフィノーポリスチレン４．６９ｇをアセトン６０ｍｌにサスペンドさせた。そこへ、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム(II)のアセトン溶液〔ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム(II)：０．５ミリモル、アセトン：２０ｍｌ〕を加え、室温で１時間攪拌した。続いて塩化コバルト(II)のアセトン溶液（塩化コバルト(II)：１．０ミリモル、アセトン：２０ｍｌ）を加え、室温で１２時間攪拌する。その後、沈殿物を濾過し、アセトンで洗浄し、８０℃、２４時間真空乾燥した。目的の固定化触媒Ｇを得た。

（３）触媒性能の確認

内容量３０ｍｌのオートクレーブに、ビスフェノールＡ：４．１６ミリモル、（１）で得られた固定化触媒Ｇ：２４５ｍｇ、ベンゾキノン０．６２５ミリモル、合成ゼオライトＡ－３粉末（和光純薬製　粒径７５μｍ未満）１．０ｇ、プロピレンカーボネート１０ｍｌを入れ、一酸化炭素６．０ＭＰａ、酸素０．３ＭＰａを２５℃で充填した。封入した後に容器を閉構造とし、１００℃で２４時間加熱した。反応終了後、合成ゼオライト及び固定化触媒を除き、メタノール再沈殿により、目的のポリカーボネートを得た。これを１００℃で２４時間、真空乾燥した。目視におけるポリカーボネート粉末の色は薄い黄色であった。得られたポリカーボネートの収率（％）と、数平均分子量（Ｍｎ）および重量数平均分子量（Ｍｗ）を第７表に示す。

〔実施例１５〕

実施例１４（３）において、ベンゾキノンを加えなかった他は実施例１４（３）と同様に実施した。目視におけるポリカーボネート粉末の色は白色であった。ポリカーボネート中の残存パラジウム量は２５ｐｐｍ以下であった。得られたポリカーボネートの収率（％）と、数平均分子量（Ｍｎ）及び重量数平均分子量（Ｍｗ）を第７表に示す。

〔実施例１６〕

（１）ジフェニルホスフィノーポリスチレンの四級化反応

実施例１４（１）において、１－ブロモブタンの使用量を１．２９ｇに変更した他は実施例１４（１）と同様に実施した。収量は６．００ｇであった。増量分よりホスフィンは６６％が四級化されている。

（２）固定化触媒Ｈの製造

上記により得られた得られた６６％四級化されたジフェニルホスフィノーポリスチレン４．７７ｇをアセトン６０ｍｌにサスペンドさせた。そこへ、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム(II)のアセトン溶液〔ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム(II)：２．５ミリモル、アセトン：３５ｍｌ〕を加え、室温で１時間攪拌した。続いて塩化コバルト(II)のアセトン溶液（塩化コバルト(II)：１．０ミリモル、アセトン：２０ｍｌ）を加え、室温で１２時間攪拌した。その後、沈殿物を濾過し、アセトンで洗浄し、８０℃、２４時間真空乾燥した。目的の固定化触媒Ｈを得た。

（３）触媒性能の確認

実施例１４（３）において、実施例１４（１）で得られた固定化触媒Ｇ２４５.ｍｇの代わりに上記（１）で得られた固定化触媒Ｈ２５８ｍｇを用いた他は実施例１４（３）と同様に実施した。目視におけるポリカーボネート粉末の色は薄い黄色であった。得られたポリカーボネートの収率（％）と、数平均分子量（Ｍｎ）および重量数平均分子

量（Ｍｗ）を第７表に示す。

〔実施例１７〕

実施例１６（３）において、ベンゾキノンを加えなかった他は実施例１６（３）と同様に実施した。目視におけるポリカーボネート粉末の色は白色であった。得られたポリカーボネートの収率（％）と、数平均分子量（Ｍｎ）及び重量数平均分子量（Ｍｗ）を第７表に示す。

〔参考例３〕

実施例１４（３）で使用後の合成ゼオライトおよび固定化触媒Ｇを１３０℃で２４時間真空乾燥した。内容量３０ｍｌのオートクレーブに、ビスフェノールＡ：４．１６ミリモル、乾燥させた合成ゼオライト及び固定化触媒（回収した全量）、プロピレンカーボネート１０ｍｌを入れ、一酸化炭素６．０ＭＰａ、酸素０．３ＭＰａを２５℃で充填した。封入した後に容器を閉構造とし、１００℃で２４時間加熱した。反応終了後、合成ゼオライト及び固定化触媒を除き、メタノール再沈殿により、再度ポリカーボネートを得た。１００℃、２４時間、真空乾燥した。目視におけるポリカーボネート粉末の色は白色であった。得られたポリカーボネートの収率（％）と、数平均分子量（Ｍｎ）および重量数平均分子量（Ｍｗ）を第７表に示す。

第７表

	収率（％）	Ｍｎ	Ｍｗ
実施例14	４９	２３００	３８３０
実施例15	４８	２２００	３６４０
実施例16	４８	２４５０	３８５０
実施例17	４７	２４００	３８４０
参考例３	３５	１９８０	３４５０

〔実施例１８〕

（第一工程）内容量１００ｍｌのオートクレーブに、ビスフェノールＡ：１１．４６ミリモル、p-tert-ブチルフェノール２．０２４ミリモル、実施例１４（２）で得られた固定化触媒Ｇ：７３５ｍｇ、合成ゼオライトＡ－３粉末（和光純薬製　粒径７５μｍ未満）３．０ｇ、プロピレンカーボネート３０ｍｌを入れ、一酸化炭素６．０ＭＰａ、酸素０．３ＭＰａを２５℃で充填した。封入した後に容器を閉構造とし、１００℃で２４時間加熱した。反応終了後、合成ゼオライト及び固定化触媒を除き、メタノール再沈殿により、目的のポリカーボネートプレポリマーを得た。１００℃、２４時間、真空乾燥した。

（第二工程）第一工程で得られたポリカーボネートプレポリマー５００ｍｇにシクロヘキシルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートを３００ｐｐｍ添加し、内径 1.3ｃｍのＳＵＳ管に入れ、窒素ガス１００ｍｌ／分の速度で導入し、１９０℃で２時間、２１０℃で２時間、２３０℃で４時間、計８時間の固相重合を実施し、目的のポリカーボネートを得た。ポリカーボネート中の残存パラジウム量は２５ｐｐｍ以下であった。

第一工程で得られたポリカーボネートプレポリマーおよび第二工程で得られたポリカーボネートの数平均分子量（Ｍｎ）および重量数平均分子量（Ｍｗ）を第８表に示す。

〔比較例４〕

実施例１８において、p-tert-ブチルフェノールを用いず、ビスフェノールＡを１２．４８ミリモルとした他は実施例１８と同様に実施した。第一工程で得られたポリカーボネートプレポリマーおよび第二工程で得られたポリカーボネートの数平均分子量（Ｍｎ）および重量数平均分子量（Ｍｗ）を第８表に示す。

第８表

	第１工程プレポリマー		第２工程ポリカーボネート	
	Ｍｎ	Ｍｗ	Ｍｎ	Ｍｗ
実施例18	２２００	３４００	９５００	２９９００
比較例４	２３００	３６５０	３７００	６５００

産業上の利用可能性

本発明のポリカーボネート製造用触媒は、パラジウム化合物とレドックス触媒能を有する金属化合物を特殊なポリマーにより固定化したものであり、パラジウムのクラスターが形成せず、安定してポリカーボネートを製造できる。

また、本発明のポリカーボネート製造用触媒は、反応終了後、濾過等により容易に分離することができ、該触媒を分離したポリカーボネート中に残存金属量が殆ど存在しない。

従って、本発明のポリカーボネート製造用触媒は、繰返し使用が可能で触媒効率が高く、高いターンオーバーナンバー（ＴＯＮ）でポリカーボネートを製造することができる。

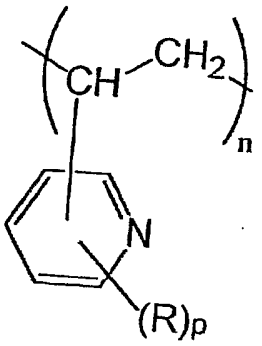
更に、本発明のポリカーボネート製造方法では、有害な塩素ガスやホスゲン、環境に悪影響を与えると考えられるジクロロメタンやクロロホルムのようなハロゲン化有機溶媒を用いずに、上記２段階の製造工程により分子量の大きい高品質のポリカーボネートを効率良く製造することができる。

なお、本発明のポリカーボネート製造用触媒は、ジヒドロキシ化合物だけでなく、モノヒドロキシ化合物のカルボニル化にも有用であり、ジフェニルカーボネートの合成にも適用可能である。

請求の範囲

1．（ａ）窒素またはリンを含有する触媒担体と、（ｂ）パラジウム化合物及び（ｃ）レドックス触媒能を有する金属化合物との反応生成物を含有することを特徴とするポリカーボネート製造用触媒。

2．（ａ）窒素又はリンを含有する触媒担体が、下記の一般式（Ｉ）で表されるビニルピリジンポリマーである請求項１に記載のポリカーボネート製造用触媒。



・・・（Ｉ）

（式中、Ｒは、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基又は炭素数７～２０のアリールアルキル基であり、ｐは０～４、ｎは５～１００００である。）

3．（ａ）窒素またはリンを含有する触媒担体が、ポリビニルピロリドンおよびジフェニルホスフィノーポリスチレンから選択される触媒担体である請求項１に記載のポリカーボネート製造用触媒。

4．（ａ）窒素またはリンを含有する触媒担体が、有機担体または無機担体の窒素またはリンをアルキルハライドで一部四級化した化合物である請求項１に記載のポリカーボネート製造用触媒。

5．（ａ）の有機担体が、ジフェニルホスフィノーポリスチレン、ポリー4－ビニルピリジン、ポリー2－ビニルピリジンの中から選ばれた少なくとも一種である請求項4に記載のポリカーボネート製造用触媒。

6．更に（ｄ）オニウム塩を含有する請求項1～3のいずれかに記載のポリカーボネート製造用触媒。

7．更に（ｅ）有機レドックス剤を含有する請求項1～6のいずれかに記載のポリカーボネート製造用触媒。

8．更に（ｆ）脱水剤を含有する請求項1～7のいずれかに記載のポリカーボネート製造用触媒。

9．（ｃ）のレドックス触媒能を有する金属化合物が、コバルト化合物である請求項1～8のいずれかに記載のポリカーボネート製造用触媒。

10．芳香族ジヒドロキシ化合物及び一価フェノールと、一酸化炭素及び酸素とを反応させてポリカーボネートプレポリマーを製造する第一工程と、該ポリカーボネートプレポリマーを固相重合してポリカーボネートを製造する第二工程を含み、前記第一工程において請求項1～9のいずれかに記載のポリカーボネート製造用触媒を用いることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/007573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08G64/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C08G64/00-64/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-297148 A (Japan Chemical Innovation Institute), 24 October, 2000 (24.10.00), Column 1, lines 2 to 34; column 8, lines 1 to 8 (Family: none)	1-10
P,A	WO 03/087030 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 23 October, 2003 (23.10.03), Page 37, line 3 to page 39, line 8 & JP 2003-306545 A & JP 2004-26756 A	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 June, 2004 (16.06.04)	06 July, 2004 (06.07.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP2004／007573

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl[7] C08G 64／36

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. Cl[7] C08G 64／00－ 64／42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報　　1926－2004年
日本国公開実用新案公報　1971－2004年
日本国登録実用新案公報　1994－2004年
日本国実用新案登録公報　1996－2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP　2000－297148　A（財団法人　化学技術戦略推進機構）2000．10．24、第1欄第2－34行、第8欄第1－8行（ファミリーなし）	1－10
PA	WO　03／087030　A1（独立行政法人産業技術総合研究所）2003．10．23、第37頁第3行－第39頁第8行 ＆JP　2003－306545　A ＆JP　2004－26756　A	1－10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
16．06．2004

国際調査報告の発送日
06. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ISA／JP）
郵便番号100－8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
森川　聡　　4J　9268

電話番号　03－3581－1101　内線　3456