

(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2012-184192
(P2012-184192A)

(43) 公開日 平成24年9月27日(2012.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 5/06 (2006.01)	C07F 5/06 C S P F	4H006
C07C 49/14 (2006.01)	C07C 49/14	4H048
C07C 49/92 (2006.01)	C07C 49/92	4H050
C08G 64/34 (2006.01)	C08G 64/34	4J029
C08G 64/02 (2006.01)	C08G 64/02	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-48004 (P2011-48004)
(22) 出願日 平成23年3月4日 (2011.3.4)

(71) 出願人 000003300
東ソー株式会社
山口県周南市開成町4560番地
(72) 発明者 尾添 真治
山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社南陽事業所内
(72) 発明者 藤原 裕志
山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社南陽事業所内
Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB40 AC90
BB11 BB17
4H048 AA01 AA02 AA03 AB40 AC90
BB11 BB17 VA66 VA80 VA85
VA86 VB10

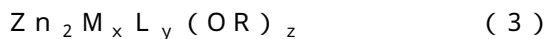
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛アルコキシ錯体及びその製造法、並びにその用途

(57) 【要約】

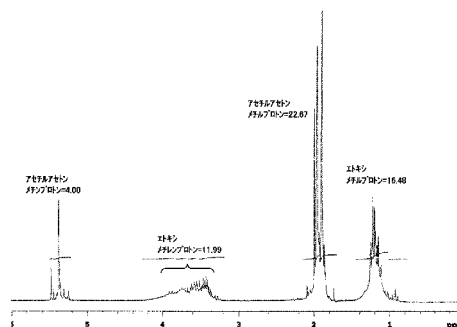
【課題】 簡便な方法で製造することができ、各種有機溶剤に対する溶解性と安定性に優れ、エポキシ化合物と二酸化炭素を開環共重合するための触媒等としても有用な、新規亜鉛アルコキシ錯体を提供する。

【解決手段】 下記式(3)で表される亜鉛アルコキシ錯体。



[式中、Mは周期表第13族金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Lは -ジケト化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を表し、Rは炭素数が2~20の無置換の又は置換基を有するアルキル基(但し、イソプロピル基を除く。)を表す。xは1.5~3の範囲の数、y及びzは各々独立して4~9の範囲の数を表す。]

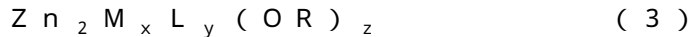
【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(3)で表される亜鉛アルコキシ錯体。



[式中、Mは周期表第13族金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Lは -ジケト化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を表し、Rは炭素数が2~20の無置換の又は置換基を有するアルキル基(但し、イソプロピル基を除く。)を表す。xは1.5~3の範囲の数、y及びzは各々独立して4~9の範囲の数を表す。]

【請求項 2】

Mが、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムからなる群より選ばれる1種以上の元素であることを特徴とする請求項1に記載の亜鉛アルコキシ錯体。

【請求項 3】

-ジケト化合物が、 -ジケトン、 -ケトエステル、及び -ケトアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の亜鉛アルコキシ錯体。

【請求項 4】

-ジケト化合物が、アセチルアセトン及びアセト酢酸エチルからなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の亜鉛アルコキシ錯体。

【請求項 5】

Rが、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、1-ペンチル基、及び1-ヘキシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種のアルキル基であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の亜鉛アルコキシ錯体。

【請求項 6】

上記式(3)中のxが、1.5~2の範囲の数であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の亜鉛アルコキシ錯体。

【請求項 7】

有機溶剤中で、亜鉛の -ジケト錯体と、周期表第13族金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素のアルコキシドとを反応させることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の亜鉛アルコキシ錯体の製造法。

【請求項 8】

有機溶剤中で、亜鉛のアルコキシドと、周期表第13族金属元素からなる群より選ばれる1種以上の元素の -ジケト錯体とを反応させることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の亜鉛アルコキシ錯体の製造法。

【請求項 9】

請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の亜鉛アルコキシ錯体の存在下、二酸化炭素とエポキシ化合物とを反応させることを特徴とする脂肪族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、新規な亜鉛アルコキシ錯体、及びその製造法、並びにその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

亜鉛アルコキシ化合物は、近年、透明導電性酸化物、及び透明酸化物半導体原料としての利用が盛んに検討されている。しかしながら、例えば、亜鉛アルコキシドは極めて不安定で分解し易く、取扱いが難しいため、工業的には生産されていない。

【0003】

特許文献1には、アルコシアルコールと不安定で取扱いが難しいジエチル亜鉛を反応させることにより、亜鉛アルコシアルコキシドを製造する方法が記載されているが、ア

10

20

30

40

50

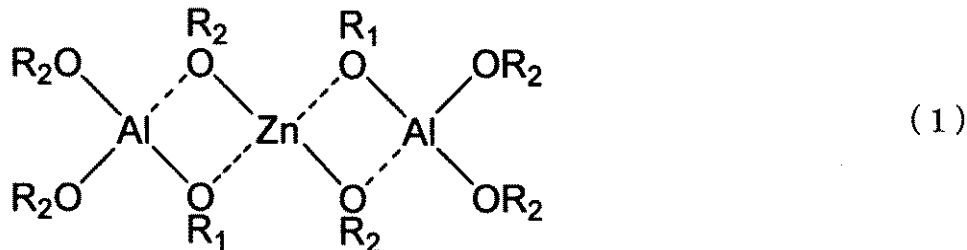
ルコシアルコール等特定溶剤に低濃度でしか溶解せず、水分に対する安定性も極めて低い。

【0004】

また、亜鉛とアルミニウムを同一分子内に含むアルコキシドが知られている。例えば、非特許文献1には、下記式(1)で示される推定構造を有する亜鉛アルミニウムアルコキシドが記載されている。

【0005】

【化1】



10

しかしながら、上記式(1)で示される推定構造を有する亜鉛アルミニウムアルコキシドは、アルコキシ基が小さいもの、例えば、メトキシ体(上記式中、 $R_1 = R_2 =$ メチル基のもの)やエトキシ体(上記式中、 $R_1 = R_2 =$ エチル基のもの)は有機溶剤に溶けない等、難溶性で、水分に対して極めて不安定であり、製造方法も極めて複雑で、取り扱いが難しかった。

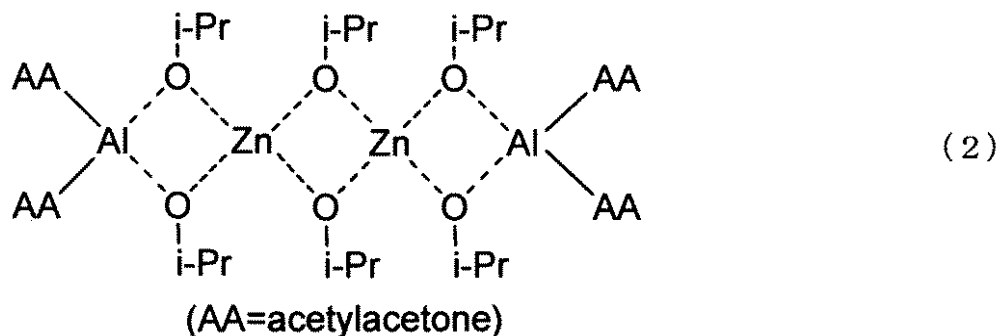
20

【0006】

また、非特許文献2には、下記式(2)で示される構造を有する亜鉛アルミニウム複核錯体が記載されている。

【0007】

【化2】



30

しかしながら、下記式(2)で示される構造を有する亜鉛アルミニウム複核錯体は、有機溶剤に対する溶解性が低く、水分や熱に対する安定性も低かった。

【0008】

一方、二酸化炭素とエポキシ化合物から脂肪族ポリカーボネートを製造するための重合触媒として、亜鉛アルコキシ化合物や有機亜鉛化合物が検討されている。

40

【0009】

例えば、非特許文献3には、 α -ジケチミナートエトキシ亜鉛触媒が記載されているが、生成するポリカーボネートの分子量は数千と極めて低く、実用上十分な力学物性を得ることは困難である。

【0010】

また、特許文献2には、触媒として安価なカルボン酸亜鉛が使用されているが、反応溶媒に対するカルボン酸亜鉛の溶解性が極めて低いため、ポリカーボネート中に触媒が残り易く、着色や熱安定性が低下する等の課題がある。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開昭62-263138号公報

【特許文献2】特開2007-302731号公報

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry、9-19頁(1988年)

【非特許文献2】Dalton Transactions、544-550頁(2003年)

10

【非特許文献3】Macromolecules、7900-7908頁(2006年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は上記の背景技術に鑑みてなされたものであり、その目的は、簡便な方法で製造することができ、各種有機溶剤に対する溶解性と安定性に優れ、エポキシ化合物と二酸化炭素を開環共重合するための触媒等としても有用な、新規亜鉛アルコキシ錯体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

20

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、特定の配位子と金属元素の組合せにより、各種有機溶剤への溶解性が極めて高く、かつ安定性が高い亜鉛アルコキシ錯体を簡便に製造できること、更には、当該亜鉛アルコキシ錯体が少なくとも二酸化炭素の重合触媒として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

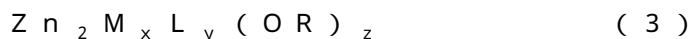
すなわち、本発明は、以下に示すとおり亜鉛と周期表第13族金属元素とを同一分子内に含む、新規な亜鉛アルコキシ錯体及びその製造法、並びにその用途である。

【0016】

[1] 下記式(3)で表される亜鉛アルコキシ錯体。

30

【0017】



[式中、Mは周期表第13族金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Lは -ジケト化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を表し、Rは炭素数が2~20の無置換の又は置換基を有するアルキル基(但し、イソプロピル基を除く。)を表す。xは1.5~3の範囲の数、y及びzは各々独立して4~9の範囲の数を表す。]

[2] Mが、アルミニウム、ガリウム、及びインジウムからなる群より選ばれる1種以上の元素であることを特徴とする上記[1]に記載の亜鉛アルコキシ錯体。

[3] -ジケト化合物が、 -ジケトン、 -ケトエステル、及び -ケトアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする上記[1]又は[2]に記載の亜鉛アルコキシ錯体。

40

【0018】

[4] -ジケト化合物が、アセチルアセトン及びアセト酢酸エチルからなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることを特徴とする上記[1]又は[2]に記載の亜鉛アルコキシ錯体。

【0019】

[5] Rが、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、1-ペンチル基、及び1-ヘキシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種のアルキル基であることを特徴とする上記[1]乃至[4]のいずれかに記載の亜鉛アルコキシ錯体。

50

【 0 0 2 0 】

[6] 上記式 (3) 中の x が、 1 . 5 ~ 2 の範囲の数であることを特徴とする上記 [1] 乃至 [5] のいずれかに記載の亜鉛アルコキシ錯体。

【 0 0 2 1 】

[7] 有機溶剤中で、亜鉛の α -ジケト錯体と、周期表第 1 3 族金属元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素のアルコキシドとを反応させることを特徴とする上記 [1] 乃至 [6] のいずれかに記載の亜鉛アルコキシ錯体の製造法。

【 0 0 2 2 】

[8] 有機溶剤中で、亜鉛のアルコキシドと、周期表第 1 3 族金属元素からなる群より選ばれる 1 種以上の元素の α -ジケト錯体とを反応させることを特徴とする上記 [1] から [6] のいずれかに記載の亜鉛アルコキシ錯体の製造法。

10

【 0 0 2 3 】

[9] 上記 [1] 乃至 [6] のいずれかに記載の亜鉛アルコキシ錯体の存在下、二酸化炭素とエポキシ化合物とを反応させることを特徴とする脂肪族ポリカーボネートの製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 4 】

本発明の亜鉛アルコキシ錯体は、各種有機溶剤への溶解性やその安定性が極めて高く、また簡便な方法で製造できるため、産業上極めて有用である。

【 図面の簡単な説明 】

20

【 0 0 2 5 】

【 図 1 】 実施例 1 で得た亜鉛アルコキシ錯体の ^1H -NMR スペクトルである。図中の数値はプロトン面積比を表す。

【 図 2 】 実施例 2 で得た亜鉛アルコキシ錯体の ^1H -NMR スペクトルである。図中の数値はプロトン面積比を表す。

【 図 3 】 実施例 3 で得た亜鉛アルコキシ錯体の ^1H -NMR スペクトルである。図中の数値はプロトン面積比を表す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 6 】

以下、本発明をさらに詳しく述べる。

30

【 0 0 2 7 】

本発明の亜鉛アルコキシ錯体は、上記式 (3) で示されるものだが、亜鉛と周期表第 1 3 族金属元素、及び配位子の組合せにその特徴がある。

【 0 0 2 8 】

本発明において、周期表第 1 3 族金属元素としては、特に限定するものではないが、例えば、アルミニウム、ガリウム、インジウム等が好適なものとして挙げられる。

【 0 0 2 9 】

本発明において、 α -ジケト化合物は、亜鉛アルコキシ錯体に、特に安定性を付与するために必要な配位子である。 α -ジケト化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセトン、3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、1-ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等の α -ジケトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸プロピル、アセト酢酸ブチル、アセト酢酸オクチル、アセト酢酸オレイル、アセト酢酸ラウリル、アセト酢酸ステアリル、アセト酢酸ベンジル、3-オキソペンタン酸メチル、3-オキソペンタン酸オクチルアセト酢酸 2-メトキシエチル、アセト酢酸 2-エトキシエチル、アセト酢酸 2-エトキシエチル、アセト酢酸 2-イソプロポキシエチル、アセト酢酸 2-ブトキシエチル、アセト酢酸 3-エトキシ-1-プロピル、アセト酢酸 3-メトキシ-1-ブチル、アセト酢酸 2-ヒドロキシエチル、3-オキソペンタン酸 (2-エトキシエチル)、アセト酢酸 2-(2-メトキシエトキシ) エチル、アセト酢酸 2-(2-ヒドロキシエトキシ) エチル等の α -ケトエステル、アセ

40

50

ト酢酸アミド、N - メチルアセト酢酸アミド、N , N - ジメチルアセト酢酸アミド、N , N - ジエチルアセト酢酸アミド、N - (2 - ヒドロキシエチル) アセト酢酸アミド、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) アセト酢酸アミド、N - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチル) アセト酢酸アミド、アセト酢酸アニリド、N - (2 - メチルフェニル) アセト酢酸アミド、N - (4 - メトキシフェニル) アセト酢酸アミド、N - (4 - クロロフェニル) アセト酢酸アミド、3 - オキソペンタン酸アミド等の - ケトアミド等が挙げられる。これらのうち、価格、及び扱い易さの点で、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルが特に好ましい。

【 0 0 3 0 】

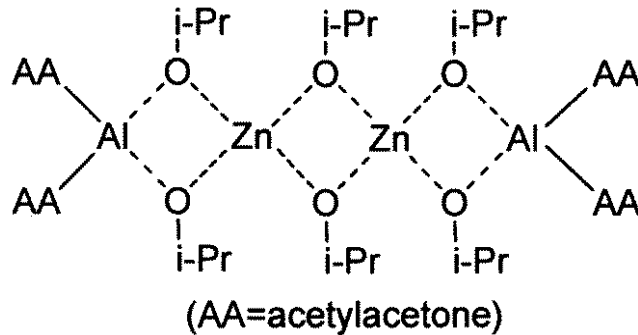
上記式 (3) 中の R としては、例えば、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基、i - ブチル基、s - ブチル基、1 - ペンチル基、1 - ヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基等の、炭素数 2 ~ 20 の無置換のアルキル基 (但し、イソプロピル基を除く。) や、2 - メトキシエチル基、2 - エトキシエチル基、1 - メトキシ - 2 - プロピル基、1 - メトキシプロピル基、1 - メトキシブチル基、1 - エトキシブチル基等の、置換基を有する炭素数 2 ~ 20 のアルキル基が挙げられる。これらのうち、価格、及び製造時の反応性の高さを考慮すると、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基、1 - ペンチル基、1 - ヘキシル基等、炭素数の小さいものがより好ましい。

【 0 0 3 1 】

ところで、非特許文献 2 には、等モルの亜鉛アセトルアセトンとアルミニウムトリイソプロポキシドを、トルエン中、トルエンの還流温度で反応させることにより、下記式 (2) の亜鉛アルミニウム複核錯体が得られるとの記載がある。

【 0 0 3 2 】

【 化 3 】



(2)

しかしながら、この方法では、溶解性と安定性に優れる複核錯体を得ることは必ずしも容易ではない。理由は定かではないが、イソプロポキシ体の溶解性が低いため、若しくは複核錯体が溶解性の低い化合物に分解し易いためと推測される。

【 0 0 3 3 】

これに対し、本発明者らは、上記式 (3) 中のアルコキシ基 (OR) として、イソプロポキシ基とメトキシ基以外のアルコキシ基を選択することによって、錯体の溶解性と安定性が劇的に向上するという意外な知見を見出した。

【 0 0 3 4 】

一般に金属アルコキシドは、メトキシ基、エトキシ基等、配位子が小さいほど会合度が高く、溶解性は低いことから (例えば、非特許文献 1 参照)、本発明の亜鉛アルコキシ錯体は、特定の金属と配位子とを組合せることによって、特異的に溶解性と安定性が向上したものと推測される。ただし、本発明の趣旨を逸脱することなく、亜鉛アルコキシ錯体の溶解性と安定性を損なわない範囲であれば、本発明の亜鉛アルコキシ錯体に微量のイソプロポキシ基が含まれていても差し支えない。

【 0 0 3 5 】

本発明の亜鉛アルコキシ錯体中の Zn、周期表第 13 族金属元素 (M)、- ジケト化合物 (L)、及びアルコキシ基 (OR) の組成は、Zn : 周期表第 13 族金属元素 (M)

10

20

30

40

50

： -ジケト化合物(L)：アルコキシ基(OR) = 2 : x : y : z = 2 : 1 . 5 ~ 3 : 4 ~ 9 : 4 ~ 9 (モル比)である。亜鉛由来の触媒活性をより引出すためには、亜鉛成分が高い方がより好ましい。すなわち、Zn : 周期表第13族金属元素(M) : -ジケト化合物(L) : アルコキシ基(OR) = 2 : x : y : z = 2 : 1 . 5 ~ 2 : 4 ~ 9 : 4 ~ 9 (モル比)とすることがより好ましいが、反面、錯体の安定性は低下する方向である。これら成分の組成比と上記配位子の選択により、本発明の亜鉛アルコキシ錯体の優れた溶解性と安定性が発現する。これら成分の組成比は、製造時の原料仕込みモル比によって制御でき、目的に応じて好適に調整することができる。

【0036】

本発明の亜鉛アルコキシ錯体は、各種有機溶剤への溶解性が極めて高く、例えば、n-ヘキサンやトルエンへの溶解度(25℃)は30重量%以上である。

10

【0037】

次に、本発明の亜鉛アルコキシ錯体の製造法について説明する。

【0038】

本発明の亜鉛アルコキシ錯体の製造法としては、特に限定するものではないが、第1例として、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、エステル類、及びエーテル類からなる群より選ばれる少なくとも1種の溶剤中で、亜鉛の -ジケト錯体と、周期表第13族金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素のアルコキシドとを反応させる方法を以下に説明する。

【0039】

第1例の方法において、有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、エステル類、ケトン類、エーテル類、アルコール類等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を混合して使用することができる。

20

【0040】

脂肪族炭化水素類としては、特に限定するものではないが、n-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ペンタン、ヘプタン、オクタン等が例示される。

【0041】

また、芳香族炭化水素類としては、特に限定するものではないが、トルエン、ベンゼン、キシレン等が例示される。

【0042】

また、エステル類としては、特に限定するものではないが、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸エトキシエチル、酢酸メトキシエチル、酢酸2-メトキシ-1-メチルエチル等が例示される。

30

【0043】

また、ケトン類としては、特に限定するものではないが、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が例示される。

【0044】

また、エーテル類としては、特に限定するものではないが、1,2-ジメトキシエタン、n-ブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等が例示される。

40

【0045】

また、アルコール類としては、特に限定するものではないが、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、s-ブタノール、i-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、メトキシプロパノール、エトキシプロパノール、メトキシブタノール、エトキシブタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール等が例示される。

【0046】

上記有機溶剤中に、亜鉛の -ジケト錯体と、周期表第13族金属元素のアルコキシドを投入し、加熱、攪拌することにより、金属元素間で配位子交換が起こり、原料とは異なる

50

る亜鉛アルコキシ錯体が生成する。上記有機溶剤への原料の溶解性が極めて乏しいのに対して、高収率で生成する本発明の亜鉛アルコキシ錯体が極めて高い溶解性を示すことから、得られる錯体は、同一分子内に両金属が含まれる、いわゆる複核錯体であるものと推測される。

【0047】

上記反応時、系内の水分、及び原料の溶解性等により、金属水酸化物、又は原料未溶解分と推定される不溶分が、仕込んだ原料錯体に対して1～5重量%生成する可能性があるが、これらの不溶分をろ過又は遠心分離によって取り除くことが好ましい。ここで、有機溶剤としてエステル類を用いた場合、金属アルコキシドとの間でエステル交換反応が起こるため、エステル類を、目的とする亜鉛アルコキシ錯体のアルコキシ供給源としても利用することができる。

10

【0048】

一方、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、又はエーテル類中で上記反応を行う場合、アルコキシ成分が揮散し、不足する可能性があるため、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、メトキシエタノール、メトキシプロパノール、ジエチルアミノエタノール等のアルコール類を添加し、反応しても良い。この場合、アルコールの添加量としては、上記式(3)中のxの1～4倍モルが好ましい。また、同様の目的、及び亜鉛アルコキシ錯体の水に対する安定性を高める目的で、少量のβ-ジケト化合物を添加しても良い。

【0049】

反応条件は特に限定するものではないが、極力水分を避けた条件で、不活性ガス雰囲気下、80～130℃で0.5～10時間加熱すれば良い。反応後、有機溶剤を留去することにより、本発明の亜鉛アルコキシ錯体を得られる。また、本発明の亜鉛アルコキシ錯体は、これら有機溶剤への溶解性が極めて高いため、錯体の高濃度溶液としても利用できる。

20

【0050】

次に、本発明の亜鉛アルコキシ錯体の製造法の第2例として、有機溶剤中で、亜鉛のアルコキシドと、周期表第13族金属元素からなる群より選ばれる1種以上の元素のβ-ジケト錯体とを反応させる方法について、以下に説明する。

【0051】

第2例の方法において使用される有機溶剤としては、第1例の方法において使用される有機溶剤を使用することができる。

30

【0052】

第2例の方法において、亜鉛のアルコキシドは入手が難しいため、アルコール中、酢酸亜鉛等の亜鉛化合物を加熱し、余剰のアルコールを留去して亜鉛アルコキシドを生成させた後、周期表第13族金属元素のβ-ジケト錯体を添加し、反応させてもよい。

【0053】

また、非エステル系の有機溶媒中で反応する場合には、上記第1例の場合と同様、少量のアルコールを添加しても良いし、さらにβ-ジケト化合物を添加しても良い。

【0054】

第2例の方法では、各金属の価数の関係から、得られる錯体の構造を厳密に決定することは困難であるが、得られる亜鉛アルコキシ錯体の溶解性と安定性は、第1例の方法で得られるものと同様である。

40

【0055】

本発明の亜鉛アルコキシ錯体は、二酸化炭素とエポキシ化合物とを開環共重合して、脂肪族ポリカーボネートを得るための触媒として、好適に使用することができる。

【0056】

本発明のポリアルキレンカーボネートの製造方法において、二酸化炭素とエポキシドとから脂肪族ポリカーボネートを得る共重合反応は、本発明の亜鉛アルコキシ錯体の存在下で行なわれる。

50

【0057】

この反応において、本発明の亜鉛アルコキシ錯体の使用量は、特に限定するものではないが、エポキシ化合物100重量部に対して0.001~20重量部の範囲であることが好ましく、0.01~10重量部であることがより好ましい。

【0058】

この反応に用いられるエポキシ化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ペンテンオキシド、2-ペンテンオキシド、1-ヘキセンオキシド、1-オクテンオキシド、1-デセンオキシド、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、ビニルシクロヘキサノオキシド、3-フェニルプロピレンオキシド、3,3,3-トリフルオロプロピレンオキシド、3-ナフチルプロピレンオキシド、3-フェノキシプロピレンオキシド、3-ナフトキシプロピレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、3-ビニルオキシプロピレンオキシド、3-トリメチルシリルオキシプロピレンオキシド等が挙げられる。中でも、高い反応性を有する観点から、エチレンオキシドやプロピレンオキシドが好適に用いられる。これらのエポキシ化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

10

【0059】

上記した共重合反応における二酸化炭素の使用圧力は、特に限定するものではないが、通常0.1~20MPaの範囲、より好ましくは0.1~10MPaの範囲である。

【0060】

上記した共重合反応に用いられる溶媒としては、種々の有機溶媒を用いることができ、特に限定されない。このような有機溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロメタン、メチレンジクロリド、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、エチルクロリド、トリクロロエタン、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、クロルベンゼン、プロモベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類等が挙げられる。

20

【0061】

上記した溶媒の使用量は、特に限定するものではないが、エポキシ化合物100重量部に対し通常500~10000重量部の範囲である。

30

【0062】

なお、本発明のポリアルキレンカーボネートの製造方法は、これら用いる溶媒の種類および使用量により、溶液重合および沈澱重合といった異なる重合形態となるが、いずれの重合形態であっても共重合反応は問題なく進行する。

【0063】

上記した共重合反応において、反応温度としては、特に限定するものではないが、通常20~100の範囲であり、40~80の範囲であるのがより好ましい。また、反応時間は、反応温度により異なるために特に規定することは困難ではあるが、通常は2~40時間程度である。

40

【0064】

このようにして得られた脂肪族ポリカーボネートは、ろ過又は希酸水溶液や希アルカリ水溶液を用いた洗浄により触媒等を除去した後、減圧乾燥法等を用いて乾燥することにより単離することができる。

【0065】

本発明の亜鉛アルコキシ錯体は、従来の亜鉛アルコキシ化合物に比べ、各種有機溶剤への溶解性とその安定性が飛躍的に向上したものであり、取扱いが容易なため、従来の亜鉛アルコキシ化合物が使用されていた種々の用途に幅広く利用できる可能性がある。このような用途として、例えば、上記したエポキシ化合物と二酸化炭素を開環共重合するための

50

触媒の他、 - カプロラクトン、ラクチド、環状エーテル等の環状モノマーを開環重合するための触媒、ブロックイソシアネートを低温で解離させるための触媒、エポキシ樹脂の硬化触媒、ウレタン樹脂の硬化触媒、イソシアネートの三量化触媒、塗料硬化剤、エステル交換反応の触媒、水素添加反応の触媒、還元反応の触媒、透明導電性酸化物、透明酸化物半導体の原料等が挙げられる。

【実施例】

【0066】

以下の実施例により、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より何らの制限を受けるものではない。

【0067】

なお、以下の実施例において、錯体の分析は以下の条件で実施した。

【0068】

< ^1H -NMR及び ^{13}C -NMRによる配位子分析 >

重クロロホルム溶液を調製し、バリアン社製、gemini 200 (200 MHz) を用いて測定した。

【0069】

< ICP-AESによる元素分析 >

錯体を硫酸と硝酸で湿式分解し、パーキンエルマー社製、誘導結合プラズマ発光分析装置OPTIMA 3000 DVにより金属分を定量した。

【0070】

< 錯体溶液の濁度分析 >

日立製作所社製、分光光度計U-1500を用い、波長660 nmの透過光量から、カオリン標準液を用いて作成した検量線から濁度(カオリン換算の重量ppm)を求めた。濁度の経時変化から錯体の安定性を評価した。微量の水分や酸素で溶液中の錯体が崩壊し、金属の水酸化物等が生成することにより、錯体溶液の濁度が高くなるものと推測される。

【0071】

< 赤外吸収スペクトル分析 >

パーキンエルマー2000 FT-IRを用いて、KBr錠剤法により測定した。

【0072】

実施例1.

(錯体1の合成)

還流冷却管を取り付けた300 ml三口フラスコに、亜鉛アセチルアセトン粉末(東京化成工業社製、EPグレート)14.96 g (56.75 mmol)、アルミニウムエトキシド(川研ファインケミカル社製)13.80 g (85.10 mmol)、及び酢酸エチル93.00 gを素早く仕込み、マグネチックスターラー攪拌下、ボトムから窒素を0.2 L/分で10分流して脱気した。その後直ちに、窒素雰囲気下、100 のオイルバスで2時間加熱攪拌し、反応を行った。

【0073】

常温まで冷却後、遠心分離用ガラスチューブ(容量50 ml)に反応液を分取し、3000 rpmで30分遠心分離を行った。

【0074】

上澄み液は500 mlセパラブルフラスコに採取し、50 のオイルバスで加熱しながら、溶媒を減圧留去することにより、亜鉛アルコキシ錯体粉末26.34 g(仕込基質重量の91.6%)を得た。一方、沈殿物は、ガラスチューブごと真空乾燥機に入れ、40 で12時間真空乾燥した結果、0.68 g(仕込基質重量の4.5%)だった。

【0075】

上澄み液から得た亜鉛アルコキシ錯体の ^1H -NMRスペクトル(図1参照)における、アセチルアセトン由来のメチンプロトンとエトキシ由来のメチレンプロトンの面積比、及び原料仕込組成から推算した錯体組成は、Zn:Al:アセチルアセトン:エトキシ基

10

20

30

40

50

= 2.0 : 3.0 : 4.0 : 6.0であった (Zn = 13.5 重量%、Al = 8.4 重量%)。ICPによる元素分析の結果は、Zn = 12.5 重量%、Al = 8.3 重量%であり、上記推定組成の妥当性を支持した。

【0076】

得られた錯体(以下、「錯体1」と称する。)の推定組成と、錯体の溶解度、錯体溶液の濁度(錯体の安定性)の評価結果を表1に示す。

【0077】

【表 1】

[鋳体の推定組成] 金属	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
	鋳体1	鋳体2	鋳体3	鋳体4	鋳体5	鋳体6	鋳体7	鋳体8	鋳体9	鋳体10
モル比										
亜鉛	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
アルミニウム	3.0	2.0	3.0	2.0	3.0	2.5	2.7	1.5	3.0	2.0
ガリウム	—	—	—	—	—	0.4	—	—	—	—
インジウム	—	—	—	—	—	—	0.2	—	—	—
β-ジギタリ配位子	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アセチルアセトン	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
アセト酢酸エチル	—	—	—	—	1.2	—	—	—	—	—
アルコキシ配位子	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エトキシ基	6.0	7.9	—	—	5.5	6.0	6.0	4.9	—	—
n-プロポキシ基	—	—	7.8	—	—	—	—	—	—	—
n-ブトキシ基	—	—	—	6.0	—	—	—	—	—	—
インプロポキシ基	—	—	—	—	—	—	—	—	8.3	—
[鋳体の溶解度] (25°C)										
重量%										
n-ヘキサン	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	<20	<10
トルエン	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	<20	<10
PMA ¹⁾	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	<20	<15
[鋳体溶液の濁度 ²⁾] 調製直後	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2
50°C×10日保存後	1	1	2	3	1	1	2	10	29	31
[ポリカーボネート収量]	61.4	69.3	64.5	62.4	61.3	59.4	59.1	69.4	45.1	44.2
[ポリカーボネート中の金属分]										
Zn	N.D. ³⁾	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	110	160
Al	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2	45	76
Ga, In	—	—	—	—	—	N.D.	N.D.	—	—	—

1) アロレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、2) 10重量%PMA溶液、3) 検出されず

表 1 から明らかとなり、原料である亜鉛アセチルアセトン、及びアルミニウムエトキ

10

20

30

40

50

シドは、*n*-ヘキサンやトルエン等の有機溶剤にほとんど溶解しないのに対して、錯体1は、各種有機溶剤への溶解性、及び安定性が非常に優れた。錯体1の結晶構造は明らかではないが、¹H-NMRにおけるアセチルアセトンのメチンピーク（アルミニウムアセチルアセトン、及び亜鉛アセチルアセトンのメチンピークとはシフト値が異なる）から、同一分子内に亜鉛とアルミニウムが含まれる複核錯体であると推測される。

【0078】

（ポリカーボネートの製造）

温度計と攪拌機を備えた500mlオートクレーブを窒素置換した後、錯体1を1.0g含む*n*-ヘキサン250ml、エチレンオキサイド36.4g（0.83mmol）及び二酸化炭素を仕込んだ。60℃に加熱して重合を開始し、系内の圧力を1.9MPaに維持するよう二酸化炭素を供給しながら8時間重合反応を行った。その後、オートクレーブを冷却して大気圧に戻し、ポリマーの*n*-ヘキサンスラリーを得た。ポリマーを濾過後、500mlの*n*-ヘキサン中で30分攪拌、洗浄し、濾過した後、40℃で2時間真空乾燥してポリマー61.4gを得た。ポリマーの赤外吸収スペクトルには、ポリカーボネートに特徴的な1739、1447、1386、1218、1030、785 cm^{-1} に吸収が見られたことから、生成ポリマーがポリカーボネートであることを確認した。また、ポリマーを元素分析した結果、金属分は検出されなかった。結果を表1に示す。

10

【0079】

実施例2.

（錯体2の合成）

実施例1において、アルミニウムエトキシド（川研ファインケミカル社製）13.80gの代わりに、アルミニウムイソプロポキシド（東京化成工業社製）11.50g（56.30mmol）を用いた他は、実施例1と同じ条件で錯体合成を行った。

20

【0080】

その結果、亜鉛アルコキシ錯体粉末21.00g（仕込基質重量の79.4%）を得た。一方、沈殿物は0.63g（仕込基質重量の2.4%）だった。

【0081】

上澄み液から得た亜鉛アルコキシ錯体の¹H-NMRスペクトル（図2参照）から、原料中のイソプロポキシ基と溶媒である酢酸エチルの間で交換反応が起こり、エトキシ体へ変換されたことを確認した。実施例1と同様の方法で、錯体組成は、Zn：Al：アセチルアセトン：エトキシ=2.0：2.0：4.0：7.9と推算した（Zn=12.5重量%、Al=5.1重量%）。ICPによる元素分析の結果は、Zn=13.6重量%、Al=6.1重量%であり、上記推定組成の妥当性を支持した。

30

【0082】

得られた錯体（以下、「錯体2」と称する。）の推定組成と、錯体の溶解度、錯体溶液の濁度（錯体の安定性）の評価結果を表1にあわせて示す。

【0083】

表1から明らかなおり、錯体2は、錯体1と同様、各種有機溶剤への溶解性、及び安定性が非常に優れた。

【0084】

（ポリカーボネートの製造）

錯体2を1.0g用いた他は、実施例1と同様の条件で、エチレンオキサイドと二酸化炭素の重合を実施した結果、ポリカーボネートと推定されるポリマー69.3gを得た。また、ポリマーを元素分析した結果、金属分は検出されなかった。結果を表1にあわせて示す。

40

【0085】

実施例3.

（錯体3の合成）

実施例1において、アルミニウムエトキシド（川研ファインケミカル社製）13.80gの代わりに、アルミニウムイソプロポキシド（東京化成工業社製）17.35（84.

50

94 mmol) g、酢酸エチル 93.00 g の代わりに酢酸 n - プロピル 100.00 g を用いた他は、実施例 1 と同じ条件で錯体合成を行った。

【0086】

その結果、亜鉛アルコキシ錯体粉末 29.35 g (仕込基質重量の 91.0%) を得た。一方、沈殿物は 0.45 g (仕込基質重量の 1.4%) だった。

【0087】

上澄み液から得た亜鉛アルコキシ錯体の ¹H - NMR スペクトル (図 3 参照) から、原料中のイソプロポキシ基と溶媒である酢酸 n - プロピルの間で交換反応が起こり、ほぼ n - プロポキシ体へ変換されたことを確認した。実施例 1 と同様の方法で、錯体組成は、Zn : Al : アセチルアセトン : n - プロポキシ = 2.0 : 3.0 : 4.0 : 7.8 と推算した (Zn = 12.1 重量%、Al = 7.5 重量%)。ICP による元素分析の結果は、Zn = 13.2 重量%、Al = 8.3 重量% であり、上記推定組成の妥当性を支持した。

10

【0088】

得られた錯体 (以下、「錯体 3」と称する。) の推定組成と、錯体の溶解度、錯体溶液の濁度 (錯体の安定性) の評価結果を表 1 にあわせて示す。

【0089】

表 1 から明らかなおりに、錯体 3 は、錯体 1 や錯体 2 と同様、各種有機溶剤への溶解性、及び安定性が非常に優れた。

(ポリカーボネートの製造)

錯体 3 を 1.0 g 用いた他は、実施例 1 と同様の条件で、エチレンオキサイドと二酸化炭素の重合を実施した結果、ポリカーボネートと推定されるポリマー 64.5 g を得た。また、ポリマーを元素分析した結果、金属分は検出されなかった。結果を表 1 にあわせて示す。

20

【0090】

実施例 4 .

(錯体 4 の合成)

還流冷却管を取り付けた 300 ml 三口フラスコに、亜鉛アセチルアセトン粉末 (東京化成工業社製、EP グレート) 17.00 g (64.49 mmol)、アルミニウムイソプロポキシド (東京化成工業社製) 13.70 g (67.07 mmol)、及びトルエン 95.00 g を素早く仕込み、マグネチックスターラー攪拌下、ボトムから窒素を 0.2 L / 分で 10 分流して脱気した。攪拌下、n - ブタノール 14.91 g (201.22 mmol) を添加後、窒素雰囲気下、85 のオイルバスで 4 時間加熱攪拌し、反応を行った。

30

【0091】

引き続き、実施例 1 と同様の操作で、亜鉛アルコキシ錯体固体 29.35 g (n - ブタノールを除く仕込基質重量の 95.6%) を得た。一方、沈殿物は 0.45 g (n - ブタノールを除く仕込基質重量の 1.50%) だった。

【0092】

¹H - NMR 測定の結果から、原料中のイソプロポキシ基と n - ブタノールの間で交換反応が起こり、n - ブトキシ体へ変換されたと推定した。実施例 1 と同様の方法で、錯体組成は、Zn : Al : アセチルアセトン : n - ブトキシ = 2.0 : 2.0 : 4.0 : 6.0 と推算した (Zn = 12.8 重量%、Al = 5.3 重量%)。ICP による元素分析の結果は、Zn = 13.7 重量%、Al = 6.7 重量% であり、上記推定組成の妥当性を支持した。

40

【0093】

得られた錯体 (以下、「錯体 4」と称する。) の推定組成と、錯体の溶解度、錯体溶液の濁度 (錯体の安定性) の評価結果を表 1 にあわせて示す。

【0094】

表 1 から明らかなおりに、錯体 4 は、錯体 1 ~ 錯体 3 と同様、各種有機溶剤への溶解性、及び安定性が非常に優れた (表 1)。

50

【0095】

(ポリカーボネートの製造)

錯体4を1.0g用いた他は、実施例1と同様の条件で、エチレンオキサイドと二酸化炭素の重合を実施した結果、ポリカーボネートと推定されるポリマー62.4gを得た。また、ポリマーを元素分析した結果、金属分は検出されなかった。結果を表1にあわせて示す。

【0096】

実施例5.

(錯体5の合成)

還流冷却管を取り付けた300ml三口フラスコに、亜鉛アセチルアセトン粉末(東京化成工業製EPグレート)14.89g(56.48mmol)、アルミニウムイソプロポキシド(東京化成工業製)17.44g(85.39mmol)、及び酢酸エチル40.00gを素早く仕込み、マグネチックスターラー攪拌下、ボトムから窒素を0.2L/分で10分流通して脱気した。攪拌下、アセト酢酸エチル4.25g(32.66mmol)を添加後、窒素雰囲気下、85のオイルバスで4時間加熱攪拌し、反応を行った。

10

【0097】

引き続き、実施例1と同様の操作で亜鉛アルコキシ錯体固体29.92g(アセト酢酸エチルを含めた仕込基質重量の81.8%)を得た。一方、沈殿物は0.70g(アセト酢酸エチルを除いた仕込基質重量の2.2%)だった。

【0098】

上記亜鉛アルコキシ錯体の¹H-NMRスペクトルから、原料中のイソプロポキシ基と溶媒である酢酸エチルの間で交換反応が起こり、エトキシ体へ変換されたと推定した。プロトン比からは各配位子の数を決定することはできなかったが、物質収支から、錯体組成Zn:Al:アセチルアセトン:アセト酢酸エチル:エトキシ=2.0:3.0:4.0:1.2:5.5と仮定した(Zn=12.0重量%、Al=7.4重量%)。ICPによる元素分析の結果は、Zn=12.1重量%、Al=7.9重量%であり、上記仮定と良い一致を示した。

20

【0099】

得られた錯体(以下、「錯体5」と称する。)の推定組成と、錯体の溶解度、錯体溶液の濁度(錯体の安定性)の評価結果を表1にあわせて示す。

30

【0100】

表1から明らかなおり、錯体5は、錯体1~錯体4と同様、各種有機溶剤への溶解性、及び安定性が非常に優れた。

【0101】

(ポリカーボネートの製造)

錯体5を1.0g用いた他は、実施例1と同様の条件で、エチレンオキサイドと二酸化炭素の重合を実施した結果、ポリカーボネートと推定されるポリマー61.3gを得た。また、ポリマーを元素分析した結果、金属分は検出されなかった。結果を表1にあわせて示す。

40

【0102】

実施例6.

(錯体6の合成)

還流冷却管を取り付けた100ml三口フラスコに、亜鉛アセチルアセトン粉末(東京化成工業製EPグレート)3.14g(11.91mmol)、アルミニウムイソプロポキシド(東京化成工業製)3.00g(14.69mmol)、ガリウムトリエトキシド(和光純薬工業製)0.51g(2.49mmol)及び酢酸エチル20.00gを素早く仕込み、マグネチックスターラー攪拌下、ボトムから窒素を0.1L/分で3分流通して脱気した。窒素雰囲気下、85のオイルバスで4時間加熱攪拌し、反応を行った。

【0103】

引き続き、実施例1と同様の操作で亜鉛アルコキシ錯体固体5.13g(仕込基質重量

50

の 83.6%) を得た。一方、沈殿物は 0.15 g (仕込基質重量の 2.4%) だった。

【0104】

¹H-NMR スペクトルから、実施例 1 と同様の方法で、錯体組成は、Zn : Al : Ga : アセチルアセトン : エトキシ基 = 2.0 : 2.5 : 0.4 : 4.0 : 6.0 と推算した (Zn = 13.3 重量%、Al = 6.8 重量%、Ga = 2.8 重量%)。ICP による元素分析の結果は、Zn = 14.6 重量%、Al = 7.8 重量%、Ga = 3.2 重量% であり、上記推定組成の妥当性を支持した。

【0105】

得られた錯体 (以下、「錯体 6」と称する。) の推定組成と、錯体の溶解度、錯体溶液の濁度 (錯体の安定性) の評価結果を表 1 にあわせて示す。

10

【0106】

表 1 から明らかなおおり、錯体 6 は、錯体 1 ~ 錯体 5 と同様、各種有機溶剤への溶解性、及び安定性が非常に優れた。結果を表 1 にあわせて示す。

【0107】

(ポリカーボネートの製造)

錯体 6 を 1.0 g を用いた他は、実施例 1 と同様の条件で、エチレンオキサイドと二酸化炭素の重合を実施した結果、ポリカーボネートと推定されるポリマー 59.4 g を得た。また、ポリマーを元素分析した結果、金属分は検出されなかった。結果を表 1 にあわせて示す。

20

【0108】

実施例 7.

(錯体 7 の合成)

還流冷却管を取り付けた 100 ml 三口フラスコに、亜鉛アセチルアセトン粉末 (東京化成工業社製、EP グレート) 3.16 g (11.99 mmol)、インジウムアセチルアセトン (シグマ・アルドリッチ社製) 0.45 g (1.09 mmol)、アルミニウムイソプロポキシド (東京化成工業社製) 3.36 g (16.45 mmol)、及び酢酸エチル 20.00 g を、マグネチックスターラー攪拌下、ボトムから窒素を 0.1 L / 分で 3 分流通して脱気した。窒素雰囲気下、85 のオイルバスで 4 時間加熱攪拌し、反応を行った。

30

【0109】

引き続き、実施例 1 と同様の操作で亜鉛アルコキシ錯体固体 5.35 g (仕込基質重量の 82.1%) を得た。一方、沈殿物は 0.11 g (仕込基質重量の 1.70%) だった。

【0110】

¹H-NMR スペクトルから、実施例 1 と同様の方法で、錯体組成は、Zn : Al : In : アセチルアセトン : エトキシ基 = 2.0 : 2.7 : 0.2 : 4.0 : 6.0 と推算した (Zn = 13.3 重量%、Al = 7.5 重量%、In = 2.1 重量%)。ICP による元素分析の結果は、Zn = 14.9 重量%、Al = 8.3 重量%、Ga = 1.9 重量% であり、上記推定組成の妥当性を支持した。

40

【0111】

得られた錯体 (以下、「錯体 7」と称する。) の推定組成と、錯体の溶解度、錯体溶液の濁度 (錯体の安定性) の評価結果を表 1 にあわせて示す。

【0112】

表 1 から明らかなおおり、錯体 7 は、錯体 1 ~ 錯体 6 と同様、上記亜鉛アルコキシ錯体は、各種有機溶剤への溶解性、及び安定性が非常に優れた (表 1)。

(ポリカーボネートの製造)

錯体 7 を 1.0 g 用いた他は、実施例 1 と同様の条件で、エチレンオキサイドと二酸化炭素の重合を実施した結果、ポリカーボネートと推定されるポリマー 59.1 g を得た。また、ポリマーを元素分析した結果、金属分は検出されなかった。結果を表 1 にあわせて示す。

50

【0113】

実施例 8 .

(錯体 8 の合成)

実施例 2 において、アルミニウムイソプロポキシド (東京化成工業製) 11 . 50 g (56 . 30 mmol) を 7 . 80 g (38 . 19 mmol) へ変更した他は、実施例 2 と同じ条件で錯体合成を行った。

【0114】

その結果、亜鉛アルコキシ錯体粉末 18 . 55 g (仕込基質重量の 81 . 5 %) を得た。一方、沈殿物は 0 . 41 g (仕込基質重量の 1 . 8 %) だった。

【0115】

実施例 1 と同様の方法で、錯体組成は、Zn : Al : アセチルアセトン : エトキシ基 = 2 . 0 : 1 . 5 : 4 . 0 : 4 . 9 と推算した (Zn = 15 . 2 重量 %、Al = 4 . 7 重量 %)。ICP による元素分析の結果は、Zn = 16 . 1 重量 %、Al = 5 . 5 重量 % であり、上記推定組成の妥当性を支持した。

【0116】

得られた錯体 (以下、「錯体 8」と称する。) の推定組成と、錯体の溶解度、錯体溶液の濁度 (錯体の安定性) の評価結果を表 1 にあわせて示す。

【0117】

表 1 から明らかなおり、錯体 8 は、錯体 1 ~ 錯体 7 と比較すると、錯体の安定性はやや劣ったが、各種有機溶剤への溶解性は良好だった。

【0118】

(ポリカーボネートの製造)

錯体 8 を 1 . 0 g を用いた他は、実施例 1 と同様の条件で、エチレンオキサイドと二酸化炭素の重合を実施した結果、ポリカーボネートと推定されるポリマー 69 . 4 g を得た。また、ポリマーを元素分析した結果、亜鉛が 5 ppm、アルミニウムが 2 ppm 検出された (表 1)。

【0119】

比較例 1 .

(錯体 9 の合成)

実施例 3 において、酢酸 n - プロピル 100 . 00 g の代わりに、酢酸イソプロピル 100 . 00 g を用いた他は、実施例 3 と同じ条件で錯体合成を行った。

【0120】

その結果、亜鉛アルコキシ錯体粉末 29 . 32 g (仕込基質重量の 90 . 7 %) を得た。一方、沈殿物は 0 . 58 g (仕込基質重量の 1 . 8 %) だった。

【0121】

¹H - NMR スペクトルから、実施例 1 と同様の方法で、錯体組成は、Zn : Al : アセチルアセトン : イソプロポキシ基 = 2 . 0 : 3 . 0 : 4 . 0 : 8 . 3 と推算した (Zn = 11 . 9 重量 %、Al = 7 . 3 重量 %)。ICP による元素分析の結果は、Zn = 13 . 0 重量 %、Al = 8 . 5 重量 % であり、上記推定組成の妥当性を支持した。

【0122】

得られた錯体 (以下、「錯体 9」と称する。) の推定組成と、錯体の溶解度、錯体溶液の濁度 (錯体の安定性) の評価結果を表 1 にあわせて示す。

【0123】

表 1 から明らかなおり、錯体 9 の各種有機溶剤への溶解性、及び安定性は、実施例の錯体 (錯体 1 ~ 錯体 8) と比較して明らかに劣った。

【0124】

(ポリカーボネートの製造)

錯体 9 を 1 . 0 g を用いた他は、実施例 1 と同様の条件で、エチレンオキサイドと二酸化炭素の重合を実施した結果、得られたポリカーボネートと推定されるポリマーは 45 . 1 g であり、実施例と比較して収量が低かった。また、ポリマーを元素分析した結果、亜

10

20

30

40

50

鉛 110 ppm、アルミニウム 45 ppm と、実施例よりも多く検出された。結果を表 1 にあわせて示す。

【0125】

比較例 2 .

(錯体 10 の合成)

非特許文献 2 に準拠した条件で錯体を合成した。すなわち、還流冷却管を取り付けた 500 ml 三口フラスコに、亜鉛アセチルアセトン粉末 (東京化成工業社製、EP グレート) 14.94 g (56.67 mmol)、アルミニウムイソプロポキシド (東京化成工業社製) 11.50 g (56.30 mmol)、及びトルエン 200.00 g を素早く仕込み、マグネチックスターラー攪拌下、ボトムから窒素を 0.2 L / 分で 10 分流して脱気した。その後直ちに、窒素雰囲気下、130 のオイルバスで 1 時間加熱攪拌し、反応を行った。その後は、実施例と同じ条件で錯体を合成し、亜鉛アルコキシ錯体固体 21.00 g (仕込基質重量の収率 79.4%)、沈殿物 0.60 g (仕込基質重量の 2.3%) を得た。

10

【0126】

¹H-NMR スペクトルから、実施例 1 と同様の方法で、錯体組成は、Zn : Al : アセチルアセトン : イソプロポキシ = 2.0 : 2.0 : 4.0 : 5.0 と推算した (Zn = 14.8 重量%、Al = 6.1 重量%)。ICP による元素分析の結果は、Zn = 15.5 重量%、Al = 7.6 重量% であり、上記推定組成の妥当性を支持した。

【0127】

得られた錯体 (以下、「錯体 10」と称する。) の推定組成と、錯体の溶解度、錯体溶液の濁度 (錯体の安定性) の評価結果を表 1 にあわせて示す。

20

【0128】

表 1 から明らかなように、錯体 10 の各種有機溶剤への溶解性、及び安定性は、実施例の錯体 (錯体 1 ~ 錯体 8) と比較して明らかに劣った。

【0129】

(ポリカーボネートの製造)

上記錯体 1.0 g を用いた他は、実施例 1 と同様の条件で、エチレンオキサイドと二酸化炭素の重合を実施した結果、得られたポリカーボネートと推定されるポリマーは 44.2 g であり、実施例と比較して収量が低かった。また、ポリマーを元素分析した結果、亜鉛 160 ppm、アルミニウム 76 ppm と、実施例よりも多く検出された。結果を表 1 にあわせて示す。

30

【0130】

比較例 3 .

(カルボン酸亜鉛の合成)

特許文献 2 に従ってカルボン酸亜鉛を合成した。すなわち、還流冷却管、ディーンスターク管を取り付けた 300 ml 三口フラスコに、酸化亜鉛 8.1 g (100 mmol)、グルタル酸 12.7 g (96 mmol)、酢酸 0.1 g (2 mmol) 及びトルエン 150 ml を仕込んだ。窒素雰囲気下、攪拌しながら 55 のオイルバスで 4 時間反応を行った。その後は、110 まで昇温し、4 時間加熱しながら、トルエンと共に水分を共沸除去した後、更にトルエンを減圧留去し、カルボン酸亜鉛を得た。

40

【0131】

得られたカルボン酸亜鉛の各種有機溶剤への溶解性を調べた結果、実施例と比較して明らかに劣った。結果を表 2 にあわせて示す。

【0132】

【表 2】

		比較例3	比較例4
〔推定組成〕	モル比		
	金属		
	亜鉛	2.0	2.0
	アルコキシ配位子 2-メトキシエトキシ基	—	4.0
	その他		
グルタル酸	1.9	—	
酢酸	0.4	—	
〔溶解度〕(25℃)	重量%		
n-ヘキサン		<5	<5
トルエン		<5	<5
PMA ¹⁾		<5	<5
〔溶液の濁度 ²⁾ 〕	重量ppm		
調製直後		不溶	不溶
50℃×10日保存後		—	—
〔ポリカーボネート収量〕	g	43.6	21.6
〔ポリカーボネート中の金属分〕			
Zn	ppm	360	240

1)プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセート、 2)10重量%PMA溶液

(ポリカーボネートの製造)

得られたカルボン酸亜鉛を1.0g用いた他は、実施例1と同様の条件で、エチレンオキサイドと二酸化炭素の重合を実施した結果、得られたポリカーボネートと推定されるポリマーは43.6gであり、実施例と比較して収量が低かった。また、ポリマーを元素分析した結果、亜鉛360ppmであり、実施例よりも多く検出された。n-ヘキサンに対するカルボン酸亜鉛の溶解性が低いためである。結果を表2にあわせて示す。

【0133】

比較例4.

(亜鉛アルコキシドの合成)

特許文献1に従って亜鉛アルコキシドを合成した。すなわち、還流冷却管を取り付けた300ml三口フラスコに、脱水2-メトキシエタノール50mlを仕込み、ここへジエチル亜鉛の15重量%トルエン溶液100mlを、5で1時間かけてゆっくり滴下したところ、エタンガスを放出しながら速やかに反応が進行した。トルエンと余剰の2-メトキシエタノールを減圧留去した結果、亜鉛2-メトキシエトキシドと推定される固体が得られた。

【0134】

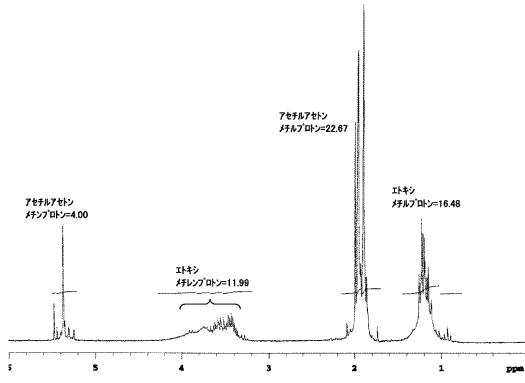
上記亜鉛2-メトキシエトキシドは、n-ヘキサンに不溶で、トルエンに対する溶解度も5重量%未満だった。結果を表2にあわせて示す。

【0135】

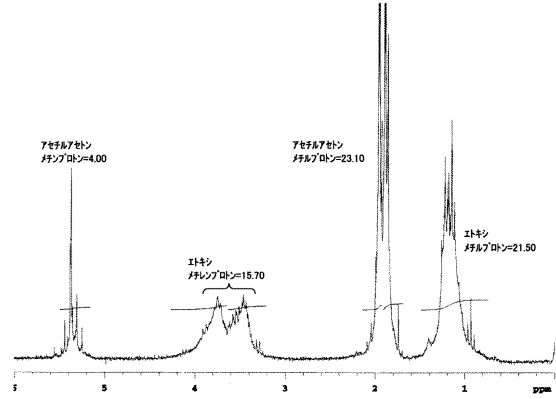
(ポリカーボネートの製造)

得られたカルボン酸亜鉛を1.0g用い、n-ヘキサンの代わりにトルエンを用いた他は、実施例1と同様の条件で、エチレンオキサイドと二酸化炭素の重合を実施した結果、得られたポリカーボネートと推定されるポリマーは21.6gであり、実施例と比較して収量が低かった。また、ポリマーを元素分析した結果、亜鉛240ppmであり、実施例よりも多く検出された。上記亜鉛アルコキシドの溶解性と安定性が劣るためと推測される。結果を表2にあわせて示す。

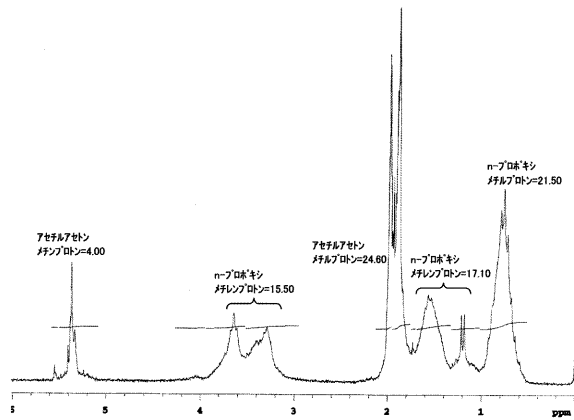
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



 フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 F 3/06 (2006.01)	C 0 7 F 3/06	
C 0 7 F 19/00 (2006.01)	C 0 7 F 19/00	
C 0 7 F 5/00 (2006.01)	C 0 7 F 5/00	C
	C 0 7 F 5/00	J

Fターム(参考) 4H050 AA01 AA02 AB40 AC90 BB11 BB17 BC14
 4J029 AA09 AB04 AC01 HC06 HC07 JB131 JF181