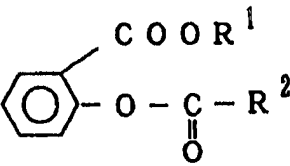




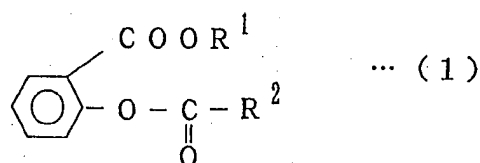
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C07C 69/86, 69/96, 67/02, 67/03, 67/14, 68/02, 68/06, C08G 64/14	A1	(11) 国際公開番号 WO98/45246 (43) 国際公開日 1998年10月15日(15.10.98)													
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01564 (22) 国際出願日 1998年4月3日(03.04.98) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平9/86525</td> <td>1997年4月4日(04.04.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/116777</td> <td>1997年5月7日(07.05.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/118080</td> <td>1997年5月8日(08.05.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/35967</td> <td>1998年2月18日(18.02.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED)[JP/JP] 〒541-8587 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 兼子博章(KANEKO, Hiroaki)[JP/JP] 船越 渉(FUNAKOSHI, Wataru)[JP/JP] 佐々木勝司(SASAKI, Katsushi)[JP/JP] 〒740-8511 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi, (JP)		特願平9/86525	1997年4月4日(04.04.97)	JP	特願平9/116777	1997年5月7日(07.05.97)	JP	特願平9/118080	1997年5月8日(08.05.97)	JP	特願平10/35967	1998年2月18日(18.02.98)	JP	(74) 代理人 弁理士 前田純博(MAEDA, Sumihiro) 〒100-8585 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 帝人株式会社 知的財産部内 Tokyo, (JP) (81) 指定国 KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
特願平9/86525	1997年4月4日(04.04.97)	JP													
特願平9/116777	1997年5月7日(07.05.97)	JP													
特願平9/118080	1997年5月8日(08.05.97)	JP													
特願平10/35967	1998年2月18日(18.02.98)	JP													
(54)Title: SALICYLIC ESTER DERIVATIVES AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54)発明の名称 サリチル酸エステル誘導体およびその製造方法 (57) Abstract Salicylic ester derivatives having an impurity content of not higher than a specified value, and represented by general formula (1), wherein R¹ is methyl or ethyl and R² is substituted or unsubstituted alkyl having 1 to 30 carbon atoms, alkoxy having 1 to 30 carbon atoms, aryl having 6 to 30 carbon atoms, aryloxy having 6 to 30 carbon atoms, aralkyl having 6 to 30 carbon atoms or aralkyloxy having 6 to 30 carbon atoms. These derivatives work effectively as a terminal-blocking agent or polymerization promoter for polycarbonates to give polycarbonates having an excellent color tone and suitable for use as optical materials.  (1)															

(57)要約

不純物の含量を特定値以下とする下記式 (1)



(式中、R¹はメチル基またはエチル基であり、R²は置換されてもいい炭素数1から30のアルキル基、炭素数1から30のアルコキシ基、炭素数6から30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基を表わす。)

で表されるサリチル酸エステル誘導体を提供する。該サリチル酸エステル誘導体はポリカーボネートの末端封止剤または重合促進剤として有効に作用し、それにより色調が良好であり光学材料用途に好適なポリカーボネートを得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NZ	ニュー・ジーランド		
CM	カメルーン	JP	日本	PL	ポーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
CZ	チェッコ	KR	韓国	SD	スーダン		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SI	スロヴェニア		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ				

明 細 書

サリチル酸エステル誘導体およびその製造方法

技術分野

本発明は含まれる不純物濃度を特定値以下とするサリチル酸エステル誘導体およびその製造法に関するものであり、さらに詳しくは、これを芳香族ポリカーボネートの製造プロセスにおける末端封止剤または重合促進剤として用いるに十分な品質と反応性を有するサリチル酸エステル誘導体およびその製造方法に関するものである。

本発明で開示しているサリチル酸エステル誘導体を用いる事によって、特に光学材料用途に有用な芳香族ポリカーボネートを製造することができる。このようにして得られた芳香族ポリカーボネートは光学材料用途でも特に光ディスク用途として好ましく使用される。

背景技術

ポリカーボネートは、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、広く用いられている。とくにビスフェノールA（2、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン）を繰り返し単位にもつポリカーボネートは、コンパクトディスクやCD-ROMなどの光学メディア用途を中心に、近年その需要が急増している。

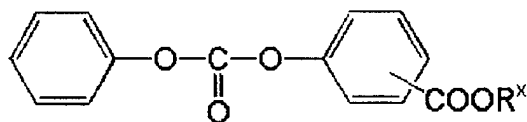
このようなポリカーボネートの製造方法としては、ビスフェノールAなどの芳香族ジオールにホスゲンと直接反応させる方法（界面重合法）、あるいは芳香族ジオールとジフェニルカーボネートなどのジアリルカーボネートとを熔融状態でエステル交換反応（熔融法）させる方法などが知られている。

このような製造法のなかで、熔融法は界面重合法による製造に比べて、有毒なホスゲンやメチレンクロライド等のハロゲン化合物を溶媒として使用する問題がなく、安価に製造できる利点があり、将来有望であると考えられる。

この熔融法により製造されるポリカーボネートにおいては、その末端基の構

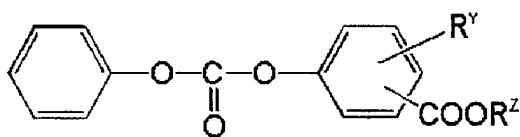
造を制御することにより、得られるポリマーの物性を向上せしめるいくつかの例が開示されている。

例えば特公平 7—3 9 4 8 3 号公報および特開平 6—1 5 7 7 3 9 号公報には、下記式で表わされる特定の化合物（炭素数 17～50 の炭酸ジエステル類）



〔ここで、 R^x は炭素数 3～36 の炭化水素基を表わす。〕

または、下記式

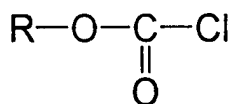


〔ここで、 R^y は炭素数 1～30 の炭化水素基、 R^z は炭素数 1 から 20 の炭化水素基である。〕

を用いて封止することが記載されている。しかしながら上記公報において開示されている末端封止剤は反応に時間がかかることなどの欠点があるため、末端封止剤として用いられるこれらの化合物に関して、末端封止反応速度や得られたポリマーの色調に対する封止剤中の不純物濃度の影響についてはなんら開示されていない。

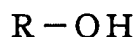
本発明者らによってすでに開示されている特開平 10—3 6 4 9 7 号公報やアメリカ特許 5, 6 9 6, 2 2 2 号公報などにおいては、脱離基としてサリチル酸エステル誘導体を構成成分に含む特定の炭酸ジエステル誘導体が、熔融法によるポリカーボネート製造プロセスにおける末端封止剤として有効である事を開示している。しかしながら、これら特定の炭酸ジエステル誘導体に含まれる不純物がポリマーに与える影響や、誘導体の合成における不純物の影響については未検討のままであった。

一般に、炭酸ジエステル化合物を合成する方法としては、たとえば特開昭 5 2—1 1 1 5 4 0 号公報に開示されているように、下記一般式



(式中Rはフェニル基またはベンジル基)

で表されるクロルフォルメートと、下記一般式



(Rはアルキル基)

で表されるアルコール類をアミンのような塩基の存在下カップリングすることにより得る方法が知られている。

この方法で合成を行うと、原料に塩素や窒素が大量に存在するため、合成条件や精製法によっては得られる炭酸ジエステルに塩素や窒素不純物が混入する恐れがある。

これらの不純物を多く含んだ炭酸ジエステルをポリカーボネートの末端封止剤として用いた場合は、反応がうまく進行せず、また得られたポリマーの色相が悪くなる等の問題点があり、これら問題点を解決する手段についてはなんら検討がなされていないままであった。

発明が解決しようとする課題

本発明は、ポリカーボネートの末端封止剤または重合促進剤として有効な特定のサリチル酸エステル誘導体に含まれる不純物の含量を特定値以下にすることにより、該化合物を末端封止剤または重合促進剤として用いたときの末端封止反応速度または重合促進反応速度を損なうことなく、さらに色調が良好で、光学材料用途とくに光ディスク基板用途に好適なポリカーボネートを得ることを目的としている。

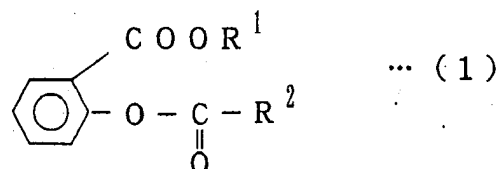
課題を解決するための手段

本発明は、ポリカーボネートの末端封止剤または重合促進剤として有効な特定のサリチル酸エステル誘導体に関して、化合物中に含まれる不純物濃度を特

定値以下に低減した化合物を開示している。

サリチル酸エステル誘導体

ここで、特定のサリチル酸エステル誘導体化合物とは下記式 (1)



(式中、 R^1 はメチル基またはエチル基であり、 R^2 は炭素数1から30のアルキル基、炭素数1から30のアルコキシ基、炭素数6から30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基を表わす。ここで R^2 は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、または炭素数6から10のアリールオキシカルボニル基またはアラルキルオキシカルボニル基で置換されていても良い)

で表される化合物のことをいう。

炭素数1から30のアルキル基とは直鎖状であっても分岐状であっても環状であっても不飽和基を含んでいても良い。このようなアルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-ラウリル基、*n*-ステアリル基、*n*-ドコサニル基、*n*-ヘプタコサニル基などの直鎖状アルキル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、3-ヘキシルデカニル基、6-ブチルテトラコサニル基などの分岐状アルキル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ドデセニル基、オレイル基、6-ドコセニル基などの不飽和アルキル基、シクロヘキシル基、4-ノニルシクロヘキシル基、4-ペンテニルシクロヘキシル基、ノルボネル基などの環状アルキル基などが挙げられる。

炭素数 1 から 30 のアルコキシ基とは直鎖状であっても分岐状であっても環状であっても不飽和基を含んでいても良い。このようなアルコキシ基としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-ステアリルオキシ基、*n*-ドコサニルオキシ基、*n*-ヘキサコサニルオキシ基などの直鎖状アルコキシ基、イソプロピルオキシ基、3-ヘキシルドデカニルオキシ基などの分岐状アルコキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基、ペンテニルオキシ基、ヘキセニルオキシ基、ドデセニルオキシ基などの不飽和アルコキシ基、シクロヘキシルオキシ基などの環状アルキルオキシ基などが挙げられる。

炭素数 6 から 30 のアリール基とは、たとえばフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ビフェニル基、ピレニル基などが挙げられる。

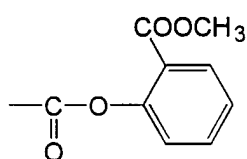
炭素数 6 から 30 のアリールオキシ基とは、たとえばフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラニルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ピレニルオキシ基などが挙げられる。

炭素数 6 から 30 のアラルキル基とは、たとえばベンジル基、4-フェニルブチル基、2, 2-ジフェニルプロピル基、10-ナフチルデカニル基、3-フェニルテトラコサニル基、4-フェニル-2-ドデセニル基、3, 5-ジフェニルシクロヘキシル基などのアリール置換アルキル基、6-プロピルナフチル基、2, 4-ジノニルフェニル基、6-ブチルアントラニル基、4-オクチルビフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、3, 5-ジヘキセニルフェニル基、2-*t*-ブチルフェニル基などのアルキル置換アリール基、4-クミルフェニル基、2, 4-ジメチル-4-クミルフェニル基などのアラルキル基などが挙げられる。

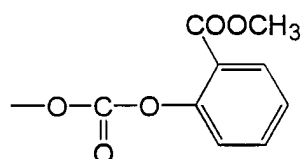
炭素数 6 から 30 のアラルキルオキシ基とは、たとえばベンジルオキシ基、4-フェニルブチルオキシ基、2, 2-ジフェニルプロピルオキシ基、10-ナフチルデカニルオキシ基、3-フェニルテトラコサニルオキシ基、4-フェニル-2-ドデセニルオキシ基、3, 5-ジフェニルシクロヘキシルオキシ基などのアリール置換アルキルオキシ基、6-プロピルナフチルオキシ基、2, 4-ジノニルフェニルオキシ基、6-ブチルアントラニルオキシ基、4-オク

チルビフェニルオキシ基、4-シクロヘキシルフェニルオキシ基、3、5-ジヘキセニルフェニルオキシ基、2-tert-ブチルフェニルオキシ基などのアルキル置換アリールオキシ基、4-クミルフェニルオキシ基、2、4-ジメチル-4-クミルフェニルオキシ基などのアラルキルオキシ基などが挙げられる。

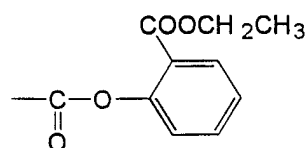
上記アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基や下記式で表わされる2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、



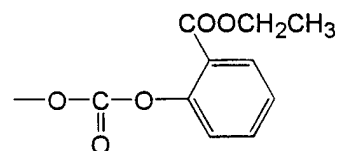
下記式で表わされる、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、



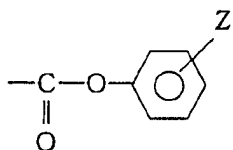
下記式で表わされる2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、



下記式で表わされる、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、



または下記式で表わされる炭素数6から10のアリールオキシカルボニル基またはアラルキルオキシカルボニル基



(ここでZは水素原子または炭素数1から4のアルキル基である。)

で置換されていても良い。

Zで表される炭素数1から4のアルキル基とは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基のことをいう。

これらのサリチル酸エステル誘導体の具体例としては、2-メチルオキシカルボニルフェニル-メチルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ブチルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ヘキシルカーボネート、2-エチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ノニルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ステアリルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*n*-オクタコサニルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-フェニルカーボネート、2-エチルオキシカルボニルフェニル-フェニルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*p*-*t*-ブチルフェニルカーボネート、2-エチルオキシカルボニルフェニル-*p*-*t*-ブチルフェニルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-ナフチルカーボネート、2-エチルオキシカルボニルフェニル-ビフェニルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-ピレニルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*p*-クミルフェニルカーボネート、2-エチルオキシカルボニルフェニル-*p*-クミルフェニルカーボネート、ビス(2-メチルオキシカルボニルフェニル)カーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニルアセテート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ブチレート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ヘキシレート、2-エチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ノニレート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ステアリン酸エステル、テレフタル酸ビス(2-メチルオキシカルボニルフェニル)エステル、イソフタル酸ビス(2-メチルオキシカルボニルフェニル)エステル、テレフタル酸ビス(2-エチル

オキシカルボニルフェニル) エステル、イソフタル酸ビス (2-エチルオキシカルボニルフェニル) エステル、コハク酸ビス (2-メチルオキシカルボニルフェニル) エステル、アジピン酸ビス (2-エチルオキシカルボニルフェニル) エステル、1, 4-ブタンジオールビス (2-エチルオキシカルボニルフェニル) カーボネート、および1, 10-デカンジオールビス (2-エチルオキシカルボニルフェニル) カーボネートなどを挙げることができる。

サリチル酸エステル誘導体中の不純物

本発明では、上記式 (1) で表されるサリチル酸エステル誘導体中に含まれる不純物が特定値以下であることを特徴としている。

本発明で開示しているサリチル酸エステル誘導体は、ポリカーボネートの末端封止剤として特に有用であるが、末端封止剤として用いる場合、ポリマー 100 重量部に対して多くて 3~5 重量% 添加し、末端を封鎖するため、封止剤中の不純物のポリマー品質に与える影響は特に大きいことが明らかになった。

本発明では、上記式 (1) で表されるサリチル酸エステル誘導体中に含まれる塩素含量が特定値以下であることを特徴としている。

塩素含量としては、具体的には 100 ppm 以下、好ましくは 30 ppm 以下、さらに好ましくは 10 ppm 以下である。これよりも塩素が多いと、上記サリチル酸エステル誘導体をポリカーボネートの末端封止剤として用いた場合、末端封止反応速度が有意に減少し、またポリマーの色相にも影響するため好ましくない。

原料の塩素量は元素分析で測定できる。好ましくはドーマン微量電流滴定法などの測定方法がよい。

塩素の混入原因としては、合成原料にホスゲン類、酸ハロゲン化物またはハロゲン化ギ酸エステルを用いた場合において特に塩素の混入が起こりやすい。未反応塩素や遊離の塩素イオンは主に化学反応により上記サリチル酸エステル誘導体を合成した後に洗浄等によって取り除かれるが、具体的には以下に示す方法によって有効に除去される。

上記サリチル酸エステル誘導体中に含まれる塩素を低減する方法としては、

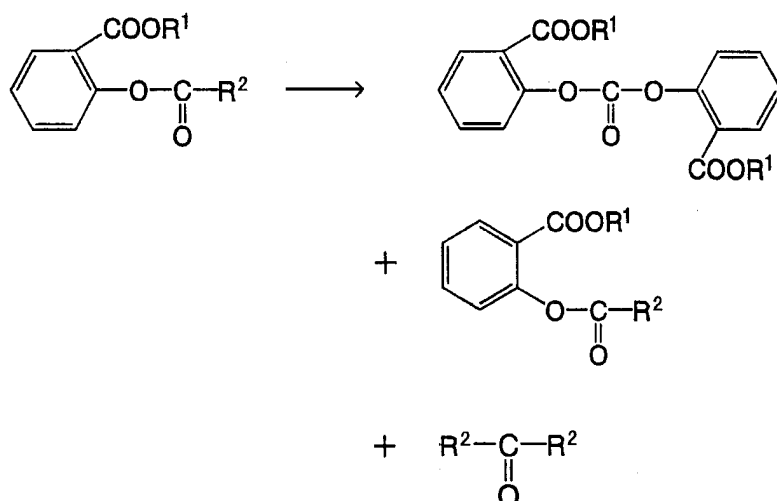
たとえば熱水で数回洗浄する方法や、上記サリチル酸エステル誘導体を水と混合しない有機溶媒に溶かし、これを中性～塩基性の水溶液で洗浄する方法や、ハイドロタルサイトなどの塩素吸着剤を用いて塩素を取り除く方法、さらにはイオン交換樹脂により塩素を吸着する方法などが挙げられる。

また上記サリチル酸エステル誘導体中に含まれる窒素含量が特定値以下であることが好ましい。好ましい窒素含量は、100 ppm以下、さらに好ましくは30 ppm以下、さらに好ましくは10 ppm以下である。これよりも窒素含量が多いと、上記サリチル酸エステル誘導体をポリカーボネートの末端封止剤として用いた場合、ポリマーの色相が悪くなる。

上記サリチル酸エステル誘導体中に含まれる窒素含量を低減する方法としては、たとえば、中性の水（熱水）で洗浄する方法、pHが6以下の酸性水溶液で洗浄する方法、酸性のイオン交換樹脂により取り除く方法などが挙げられる。

また上記サリチル酸エステル誘導体中に含まれる金属元素の合計が30 ppm以下であることが好ましい。ここでいう金属元素とはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、鉄、クロム、マンガン、ニッケル等である。これらの金属含量は原子吸光分析やプラズマイオン発光分析（ICP）などにより測定できる。

好ましい金属含量は、10 ppm以下、さらに好ましくは5 ppm以下、さらに好ましくは2 ppm以下である。これよりも金属含量が多いと、上記サリチル酸エステル誘導体を反応に供するため加熱、熔融した段階で不均化反応をおこしてしまったり、ポリマー色相を悪化したり末端封止反応を阻害したりすることがある。ここでいう不均化反応とは、以下に述べるスキームによりサリチル酸エステル誘導体の化学構造が変化してしまうことをいう。

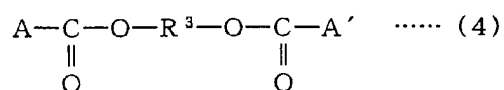
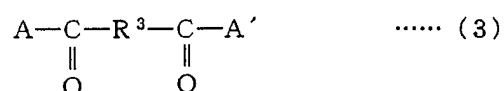


上記サリチル酸エステル誘導体中に含まれる金属を低減する方法は、たとえば、中性の水（熱水）で洗浄する方法、エチレンジアミン 4 酢酸、シュウ酸、クエン酸、ピピリジンなどの金属イオンと錯体を形成する化合物や、イオン交換樹脂、ポリアリルアミン、キトサン、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、アルギン酸などの金属を吸着する高分子、クラウンエーテル等の金属を包摂する化合物などを利用する方法などにより金属をとりのぞく方法が挙げられる。

これらの金属低減方法は、同じ方法でも取り除くことができる金属の種、量にばらつきが生じるため、不純物として取り除く対象の金属によってその方法は任意に選択することができ、また組み合わせて用いても、本発明の目的を達成する上ではとくに制限はない。

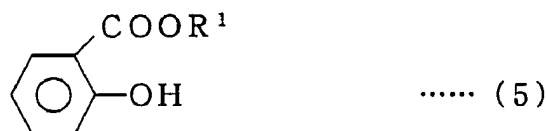
サリチル酸エステル誘導体の製造反応 1

本発明のこれらのサリチル酸エステル誘導体の製造反応としてホスゲン類、下記式（２）、（３）または（４）



(式中A、A' はハロゲン、R³は炭素数1から30の2価のアリーレン基、またはアラルキレン基を表す)

で表される酸ハロゲン化合物またはハロゲン化ぎ酸エステルと、下記式(5)



で表されるサリチル酸エステルを塩基性化合物の存在下で反応させる方法が挙げられる。

ここでホスゲン類とはホスゲン(C₁-CO-C₁)、ホスゲンダイマー(C₁-CO-O-C-C₁₃)、ホスゲントリマー(C-C₁₃-O-CO-O-C-C₁₃)のことをいう。

またここで未反応の上記ハロゲン化合物(ホスゲン類、酸ハロゲン化合物またはハロゲン化ぎ酸エステル)が残ってしまうと、得られるサリチル酸エステル誘導体に塩素が混入する確率が高くなるため、反応の段階で未反応のハロゲン化合物を残さないのが塩素を低減するのに有効である。これには、上記式(5)のサリチル酸エステルおよび/または塩基性化合物を、上記ハロゲン化合物よりも過剰に用いる方法が有効である。

サリチル酸エステル誘導体の製造反応1における原料中の不純物

また該製造反応においてホスゲン類、上記式(2)～(4)で表される酸ハロゲン化合物またはハロゲン化ぎ酸エステル、上記式(5)で表されるサリチル酸エステルのそれぞれに含まれる金属元素の合計が100ppm以下であることが好ましい。これよりも金属元素が多いと反応の収率が低下し、また得られるサリチル酸エステル誘導体に金属が混入しやすくなるため、好ましくない。

サリチル酸エステル誘導体の製造反応1の反応条件

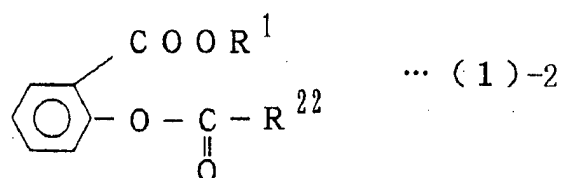
上記製造反応における塩基性化合物としては、一般の酸ハロゲン化物と水酸基との反応に利用されるような公知のものなら何でも利用できとくに制限はないが、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、重炭酸ナトリウム、炭

酸ナトリウムなどのアルカリ金属化合物類、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属化合物類、ピリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピペリジン、ジメチルアミノピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、エタノールアミン、エチレンジアミン、ポリアリルアミンなどのアミン類が用いられる。

上記製造反応に用いられる溶媒には特に制限はないが、好ましくはジクロロメタン、キシレン、トルエン、テトラヒドロフランなどの汎用有機溶媒、またはこれらと水との2層系の溶媒が用いられる。反応を効率よく進めるためのテトラメチルアンモニウムクロリドの如き触媒を用いてもかまわない。反応条件としては、通常100℃以下、好ましくは室温以下の温度条件で反応を行う。反応装置などに特に制限はなく、反応終了後に目的とする低い不純物含量を保つため、上記精製（洗浄）操作を行った後、蒸留または再結晶により精製される。

サリチル酸エステル誘導体の製造反応2、3

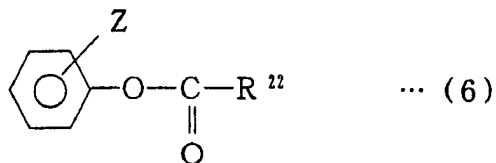
該サリチル酸エステル誘導体が下記式（1）-2



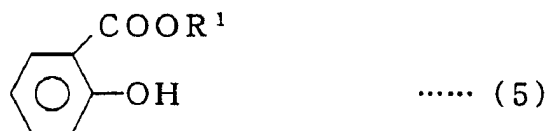
（式（1）-2中、R¹はメチル基またはエチル基であり、R²²は炭素数6～30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基である。ここでR²²は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-（メトキシカルボニル）フェニルオキシカルボニル基、2-（メトキシカルボニル）フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-（エトキシカルボニル）フェニルオキシカルボニル基、2-（エトキシカルボニル）フェニルオキシカルボニルオキシ基、炭素数6から10のアリールオキシカルボニル基またはアラルキルオキシカルボニル基で置換されていても良い）

で表わされる場合は上記の製造反応 1 の他、以下の 2 つの製造反応 2, 3 を利用することができる。

製造反応 2 としては、触媒の存在下に下記式 (6)



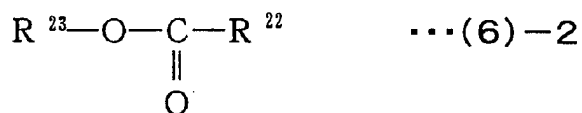
(式中 Z は同一もしくは異なり水素原子、および炭素数 1 から 4 のアルキル基からなる群から選ばれる基であり、 R^{22} は上記式 (1) - 2 に同じである。) で表される芳香族エステル誘導体と、下記式 (5)



(式中、 R^1 はメチル基またはエチル基である。)

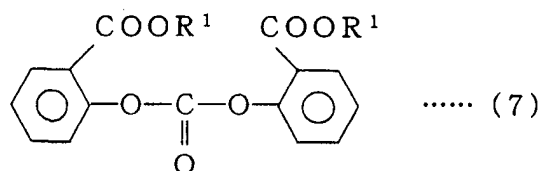
で表されるサリチル酸エステルより、サリチル酸エステル誘導体を製造する方法である。

製造反応 3 としては、触媒の存在下に下記式 (6) - 2



(式中 Z は同一もしくは異なり水素原子、および炭素数 1 から 4 のアルキル基からなる群から選ばれる基であり、 R^{22} は上記式 (1) - 2 に同じ、 R^{23} は炭素数 1 から 30 のアリール基、または炭素数 1 から 30 のアルキル基である。)

の芳香族エステル誘導体と下記式 (7)

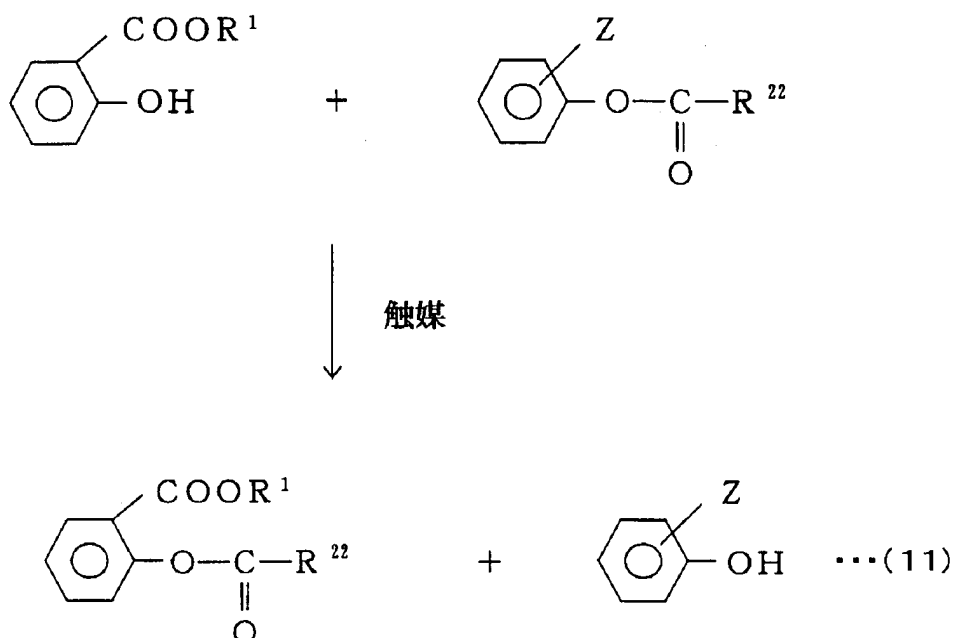


(式中 R^1 はメチル基またはエチル基である)

の芳香族炭酸エステルより、サリチル酸エステル誘導体を製造する方法である。

サリチル酸エステル誘導体の製造反応 2 の反応条件

製造反応 2 として反応スキームは以下に示すことができる。



サリチル酸エステル誘導体は 2 種以上の混合液で得られる。例えば R^{22} がフェニルオキシ基の場合、そのフェニル基のオルソ位置に COOR^1 基が置換したもの、および置換なしのものの 2 種が得られる。得られたそれぞれのサリチル酸エステル誘導体は蒸留のような方法で単離することができる。

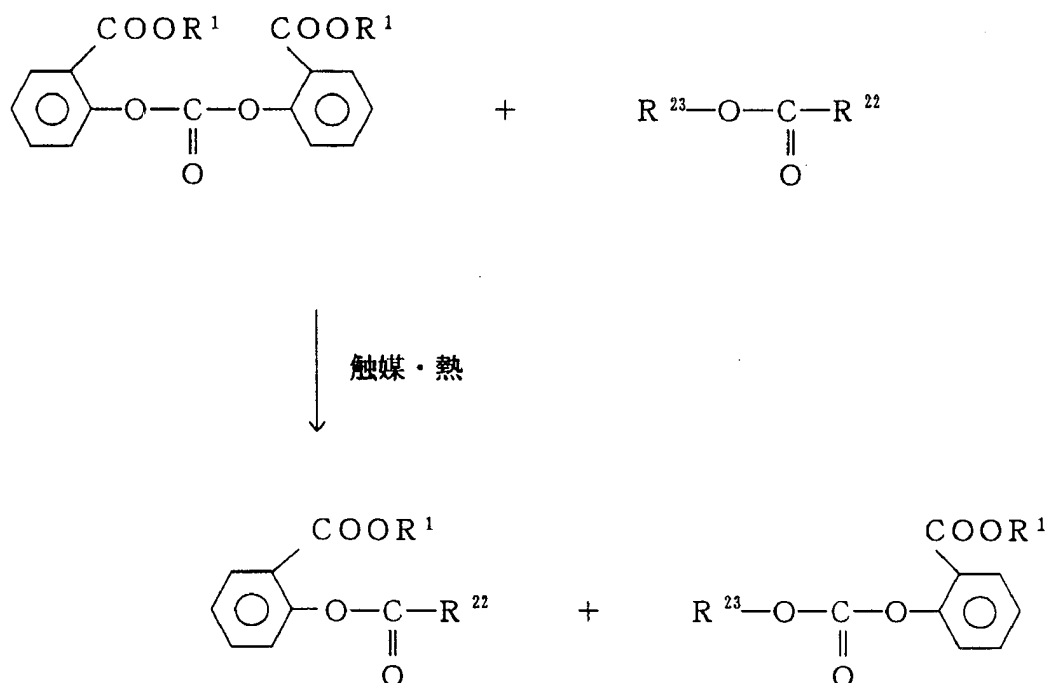
上記反応において、反応により生成する上記反応スキーム中の式 (11) の芳香族モノヒドロキシ化合物について、その反応釜中の濃度をできるだけ低く保つことが反応を速やかに進行させ、かつ好ましくない副反応を抑えるうえで好ましい。具体的には反応により生成する上記式 (11) の芳香族モノヒドロキシ化合物の反応液中濃度を 2 % 以下、さらに好ましくは 1 % 以下に保つのがよい。これよりも芳香族モノヒドロキシ化合物の濃度が高い場合は目的とする物質以外が生成する副反応が起こりやすくなり、また反応速度が遅くなることがある。

この上記式 (11) の芳香族モノヒドロキシ化合物濃度を低く抑えるために

は、減圧条件で反応を行うのが好ましい。より好ましくは、上記式(11)の芳香族モノヒドロキシ化合物が蒸留回収されるような温度、圧力条件であることが好ましい。反応の温度の範囲としては、100℃～300℃が好ましく、さらに好ましくは150℃～280℃、より好ましくは170℃～260℃である。また、減圧条件としては好ましくは600 torr以下であり、さらに好ましくは500～1 torr、より好ましくは400～10 torrである。

サリチル酸エステル誘導体の製造反応3の反応条件

製造反応3として反応スキームは以下に示すことができる。



上記のように2種以上のサリチル酸エステル誘導体の混合液で得られるが、それぞれの芳香族炭酸ジエステルは蒸留のような方法で単離することができる。

反応条件としては、原料のそれぞれが熔融状態にある事が必要であり、反応の温度の範囲としては、100℃～300℃が好ましく、さらに好ましくは120℃～280℃、より好ましくは140℃～260℃であるが、原料および目的化合物の融点、沸点によって調整できる。また、圧力条件としては常圧でかまわないが好ましくは窒素置換した常圧条件133.32 hPa (100 t

o r r) の範囲で行われる。

サリチル酸エステル誘導体の製造反応 2、3 における原料中の不純物

製造反応 2、3 において上記式 (5) で表されるサリチル酸エステル、上記式 (6) または (6) - 2 で表される芳香族エステル誘導体、および上記式 (7) で表される芳香族炭酸エステルの塩素量がそれぞれ 100 ppm 以下であることが好ましい。含まれる塩素量は好ましくは 20 ppm 以下、さらに好ましくは 10 ~ 0.1 ppm である。100 ppm よりも塩素量が多いと、反応に使用される触媒の活性に悪影響を及ぼし、反応活性が減少するため、好ましくない。

また、一方の原料の塩素量が 100 ppm 以下であっても、もう一方の原料の塩素量が 100 ppm 以上であれば、反応に使用される触媒の活性に悪影響を及ぼし、反応活性が減少する。双方の原料の塩素量がともに 100 ppm 以下であることが必要な条件である。

上記原料に含まれる塩素量を 100 ppm 以下に低減する方法としては特に制限はないが、具体的な方法としては熱水で洗浄する方法、ハイドロタルサイトなどの吸着剤により処理する方法や蒸留精製する方法などがあげられる。また、塩素吸着剤で処理してから蒸留するなどいくつかの方法を組み合わせても差し支えない。

原料の塩素量は元素分析で測定できる。好ましくはドーマン微量電流滴定法などの測定方法がよい。

さらに上記式 (5) で表されるサリチル酸エステル、上記式 (6) または (6) - 2 で表される芳香族エステル誘導体、および上記式 (7) で表される芳香族炭酸エステルに含まれる金属の総量がそれぞれ 50 ppm 以下であることが好ましい。ここで金属とはアルカリ金属、鉄、銅、鉛、クロム、ニッケル、マンガン、コバルト等である。この合計量はさらに好ましくは 20 ppm 以下、さらに好ましくは 10 ppm 以下である。これよりも金属量が多いと、反応に使用される触媒の活性を低下させたり、好ましくない副反応を引き起こしたりするため、好ましくない。

一方の原料の金属量が50 ppm以下であっても、もう一方の原料の金属量が50 ppm以上であれば、反応に使用される触媒の活性に悪影響を及ぼし、反応活性が極端に減少するため、好ましくない。双方の原料の金属量がともに50 ppm以下であることが本発明の目的を達成する上で好ましい。

上記原料に含まれる金属量を50 ppm以下に低減する方法としては特に制限はないが、具体的な方法としては熱水で洗浄する方法、イオン交換樹脂などの吸着剤により処理する方法や蒸留精製する方法などがあげられる。また、熱水洗浄してから蒸留するなどいくつかの方法を組み合わせても差し支えない。

サリチル酸エステル誘導体の製造反応1～3における原料中の不純物

またサリチル酸エステル誘導体を製造する上記の3種類の反応において、ホスゲン類、上記式(2)～(4)で表される酸ハロゲン化合物またはハロゲン化ギ酸エステル、上記式(5)で表されるサリチル酸エステル、上記式(6)または(6)-2で表される芳香族エステル誘導体、および上記式(7)で表される芳香族炭酸エステルに含まれる水分量がそれぞれ5重量%以下であることが好ましい。水分量はさらに好ましくは4%以下、さらに好ましくは1～0.01%である。これよりも水分が多いと原料のサリチル酸エステル、炭酸ジエステルの加水分解など副反応が起こることがある。

上記原料に含まれる水分をそれぞれ5%以下に低減する方法としては特に制限はないが、具体的な方法としては蒸留精製する方法、加熱乾燥する方法、減圧乾燥する方法、無水硫酸マグネシウムなどの乾燥剤を用いる方法などがあげられる。また、乾燥剤で水分を吸着してから蒸留するなどいくつかの方法を組み合わせても差し支えない。

さらにサリチル酸エステル誘導体を製造する上記の3種類の反応においてホスゲン類、上記式(2)～(4)で表される酸ハロゲン化合物またはハロゲン化ギ酸エステル、上記式(5)で表されるサリチル酸エステル、上記式(6)または(6)-2で表される芳香族エステル誘導体、および上記式(7)で表される芳香族炭酸エステルに含まれる芳香族ヒドロキシ化合物がそれぞれ3重

量%以下であることが好ましい。

ここで芳香族ヒドロキシ化合物とは、上記式(2)または(4)のハロゲン化ギ酸エステルを加水分解したときに生じる下記式(12)または(13)



(式中Xaは炭素数1から30のアルキル基、炭素数1から30のアリール基、炭素数6から30のアラルキル基であり、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、炭素数6から10のアリールオキシカルボニル基またはアラルキルオキシカルボニル基で置換されていても良い)



(式中Yは炭素数1から30の2価のアルキレン基、アリーレン基、またはアラルキレン基を表す)

の芳香族ヒドロキシ化合物、または上記式(5)のサリチル酸エステル中に含まれる不純物としての芳香族ヒドロキシ化合物のことをいう。

式(5)のサリチル酸エステル中に含まれる不純物としての芳香族ヒドロキシ化合物の具体例としてはフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、p-ヒドロキシ安息香酸メチル、p-ヒドロキシ安息香酸エチルなどがあげられる。

芳香族モノヒドロキシ化合物の含量としては好ましくは3%以下であり、好ましくは2%以下、さらに好ましくは1.0~0.01%である。

上記原料に含まれる芳香族モノヒドロキシ化合物含量をそれぞれ3%以下に低減する方法としては特に制限はないが、具体的な方法としては本発明の目的とするサリチル酸エステル化合物を合成する前に蒸留精製する方法、再結晶する方法、層状粘度鉱物などの吸着剤により処理する方法などがあげられる。ま

た、蒸留精製してから再結晶するなどいくつかの方法を組み合わせて行っても差し支えない。再結晶する溶媒は特に制限はなく、キシレンなどが好ましく用いられる。

サリチル酸エステル誘導体の製造反応 2、3 における触媒

上記の (1) - 2 で表されるサリチル酸エステル誘導体を製造する反応 (製造反応 2、3) に用いられる触媒は、本発明の範囲内においてはいかなる公知のエステル交換触媒を用いることができるが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、元素周期律表における第 3 族、および第 1 2 族の化合物が好ましく用いられる。

アルカリ金属の化合物とは、具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム金属やそれらの水酸化物、塩酸塩、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩類、カルボン酸塩などの有機酸塩類、アルコラートやフェノラートなどのアルコキシド類などのことをいう。

アルカリ土類金属の化合物とは、具体的にはベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム金属やそれらの水酸化物、酸化物、塩酸塩、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩類、カルボン酸塩などの有機酸塩類、アルコラートやフェノラートなどのアルコキシド類などのことをいう。

元素周期律表における第 3 族の化合物とは、具体的にはスカンジウム、イットリウム、ランタンなどのランタノイド類やアクチノイド類金属やそれらの水酸化物、酸化物、塩酸塩、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩類、カルボン酸塩などの有機酸塩類、アルコラートやフェノラートなどのアルコキシド類などのことをいう。

元素周期律表における第 1 2 族の化合物とは、具体的には亜鉛の水酸化物、酸化物、塩酸塩、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩類、カルボン酸塩などの有機酸塩類、アルコラートやフェノラートなどのアルコキシド類などのことをいう。

これらの中ではカルシウムの酸化物、ランタンの酸化物、ランタンのアルコキシドまたは亜鉛カルボキシレートが特に好ましく用いられる。

ランタンアルコキシドとしては、トリメトキシランタン、トリエトキシランタン、トリプロポキシランタン、トリセチルオキシランタン、トリステアリルオキシランタン、トリベヘニルオキシランタンなどの脂肪族アルコキシランタン類、トリフェノキシランタンなどの芳香族アルコキシランタン類をあげることができ、また亜鉛カルボキシレートとしては、酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、セバシン酸亜鉛、アスコルビン酸亜鉛などの化合物を例示することができる。

もっとも好ましい触媒に酸化ランタンをあげることができる。しかしながら酸化ランタンは空気中に放置することにより二酸化炭素、水分等を吸着し、二酸化ランタンなどに変質することが知られており、このように変質した酸化ランタンを反応に用いると、触媒活性が低く反応の選択性も悪化することが明らかとなった。これを防止するためには、酸化ランタンを加熱し、吸着したガス成分を除くことによって好ましい触媒活性を得ることが本発明者らにより解明された。従って、本発明の触媒として用いられる酸化ランタンは、500℃における重量減少（吸着したガス成分の放出による重量減少）が3%以内のものをを用いるのが好ましく、この品質の酸化ランタンを得る方法としては、通常400度以上、好ましくは500から1500℃で焼成処理を行うことによって達成される。

上記触媒は単独で用いてもよく、また組み合わせて用いてもよい。また所望により添加時期を別々にしてもよくこれら触媒の使用法についてはとくに制限はない。これら触媒の使用量としては各々の金属原子が原料であるサリチル酸エステル1モル当たり $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ 当量となる割合で用いるのが好ましい。より好ましい割合は同じ基準に対し $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量となる割合である。特に好ましい割合は同じ基準に対し $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。

また、本発明においては触媒として含窒素塩基性化合物も好ましく用いられる。ここで含窒素塩基性化合物としてはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (Me_4NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (Et_4NOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (Bu_4NOH)、ベンジルトリメチル

アンモニウムヒドロキシド ($\phi\text{---CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$)、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルキル、アリール、アラルキル基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ヘキサデシルジメチルアミンなどの3級アミン類、あるいはテトラメチルアンモニウムボロハイドライド (Me_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド (Bu_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Bu_4NBPh_4)、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Me_4NBPh_4) などの塩基性塩などを挙げることができる。

これらのなかでは Me_4NOH が好ましく用いられ、含窒素塩基性化合物の使用量としては、アンモニウム窒素原子が原料であるサリチル酸エステル1モル当り $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ 当量となる割合で用いるのが好ましい。より好ましい割合は同じ基準に対し $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量となる割合である。特に好ましい割合は同じ基準に対し $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。これら含窒素塩基性化合物触媒は単独で用いても組み合わせて用いてもよい。また、前記金属触媒（元素周期律表上第1族、第2族、第3族および／または第12族元素の酸化物、アルコキシド、水酸化物、カルボン酸塩）の一群より選ばれる化合物と組み合わせてもよく、これら触媒の使用法に関しては特に制限はない。

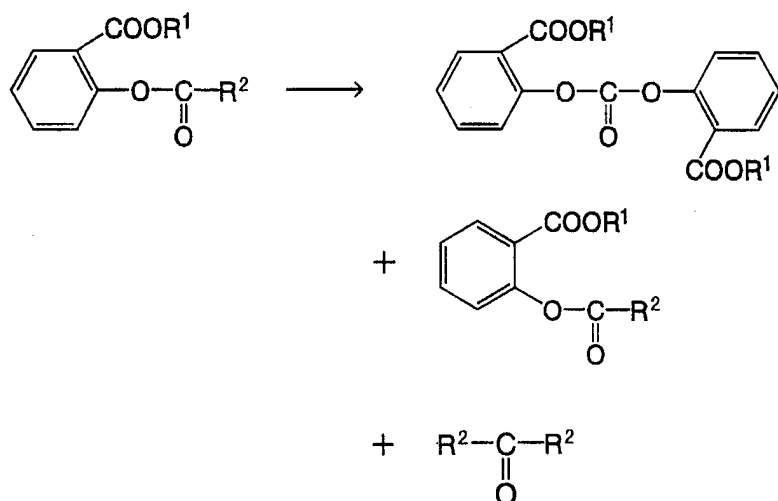
サリチル酸エステル誘導体の合成反応後の失活、中和

上記の製造反応1において、終了後に残存した塩基性化合物を、無機酸性化合物または有機スルホン酸化合物の酸性化合物、該酸性化合物の塩、および該酸性化合物の誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を添加して中和させる事が好ましい。

また上記の製造反応2、3において、該触媒を反応終了後に、無機酸性化合物または有機スルホン酸化合物の酸性化合物、該酸性化合物の塩、および該酸性化合物の誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を添加して、失活させる事が好ましい。

ここでサリチル酸エステル誘導体を製造する方法において、残存した塩基性化合物を中和せずに、あるいは触媒を失活せずに蒸留により精製しようとした場合、合成反応で得たサリチル酸エステル誘導体が不均化反応をおこしてしまい、収量の低下がおこってしまうため、これを防止しないといけない。

ここでいう不均化反応とは、下記スキームで表される反応のことを言う。



この不均化反応が起これると、サリチル酸エステル誘導体の収量が減少してしまい、好ましくない。酸性化合物の誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を添加して残存する塩基性化合物を中和することにより、得られたサリチル酸エステル誘導体を蒸留精製する際におこる好ましくない不均化反応を抑えることができ、効率的にサリチル酸エステル誘導体を製造することができる。

ここで上記の残存した塩基性化合物の中和および触媒の失活に用いられる無機酸性化合物としては、無機酸、固体酸が挙げられる。

無機酸としては、ブレンステッドの定義によるプロトンを供与することができる無機化合物のことをいうが、25℃の水中でプロトンと対イオンに解離し、そのpHが中性以下のものをいい、具体的にはリン酸（オルトリン酸）、硫酸、硝酸、ホスフィン酸、ホスホン酸、ジホスホン酸、塩酸、ピロリン酸、メタリン酸、亜硝酸などが挙げられる。またこれらの酸は金属塩またはアンモニウム塩のようなかたちで用いることもできる。

固体酸は、固体でありながらブレンステッドの定義によるプロトンを供与す

ることができる無機化合物のことをいうが、具体的にはゼオライト、粘土化合物、金属酸化物、固体リン酸、ヘテロポリ酸などが挙げられる。

ゼオライトとは結晶性のアルミノケイ酸塩を基本骨格とした縮合ケイ酸塩であり、具体的にはZMS-5 ($\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192})_{16}\text{H}_2\text{O}$ ($n < 27$))、ゼオライトX ($\text{Na}_{86}(\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384})_{264}\text{H}_2\text{O}$ 、ゼオライトY ($\text{Na}_{56}(\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384})_{250}\text{H}_2\text{O}$)などの合成ゼオライト類、モルデナイト ($\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96})_{24}\text{H}_2\text{O}$ 、シャバサイト ($\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24})_{13}\text{H}_2\text{O}$)などの天然ゼオライト類などが挙げられる。

粘土化合物としてはカオリン、モンモリロナイト、タルク、酸性白土などが挙げられる。

金属酸化物としては具体的には TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{MoO}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ などが挙げられる。

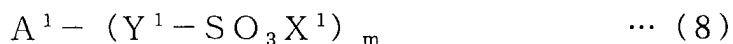
固体リン酸としては、5酸化2リンなどが挙げられる。

ヘテロポリ酸とは2種以上の金属によって生成された酸であるが、具体的には、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ などが挙げられる。

これらの無機酸性化合物のなかでりん酸、5酸化2リン、タルク、ZMS-5が好ましく用いられる。

有機スルホン酸化合物の具体例として下記一般式(8)、(9)および(10)からなる群より選ばれる化合物が挙げられる。

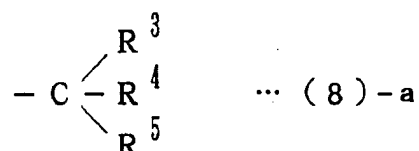
式(8)で表わされる化合物



ここで、 A^1 は置換もしくは非置換のm価の炭化水素基であり、 Y^1 は単結合または酸素原子であり、 X^1 は2級または3級の1価の炭化水素基、1当量の金属カチオン、アンモニウムカチオンまたはホスホニウムカチオンであり、mは1～4の整数である。

A¹の炭化水素基としては、炭素数5～15のアルキル基、炭素数6～15のアリール基があげられ、これらは、炭素数1～15のアルキル基で置換されていてもよい。

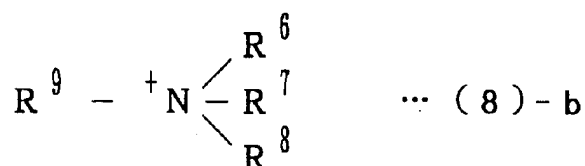
X¹の2級または3級の1価の炭化水素基としては、例えば下記式(8) — a



[ここで、R³、R⁵は同一もしくは異なり、水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、R⁴は水素原子、フェニル基もしくは炭素数1～5のアルキル基である。但し、R³、R⁴およびR⁵のうち2つが水素原子であることはない。]で表わされる2級または3級のアルキル基が好ましい。これらのうち、特にR³およびR⁵が同一もしくは異なり、水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基であり、R⁴がメチル基またはフェニル基であるのがより好ましい。

1当量の金属カチオンとしては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムの如きアルカリ金属カチオン；カルシウム、バリウムの如きアルカリ土類金属カチオンの1/2あるいはアルミニウムの如き3価の金属カチオンの1/3等の2価の金属カチオンの1/2、3価の金属カチオンの1/3を挙げることができる。

アンモニウムカチオンとしては、例えば下記式(8) — b

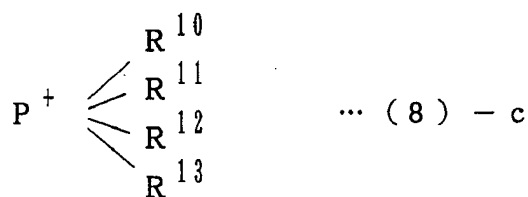


[ここで、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹は、互いに独立して水素原子または1価の炭化水素基である。]

で表わされるカチオンを挙げるができる。

式(8) — bにおいて、R⁶～R⁹等が表わす1価の炭化水素基としては、例えば炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基が挙げられる。

また、ホスホニウムカチオンとしては、例えば下記式(8)－c



[ここで、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、互いに独立に、水素原子または1価の炭化水素基である。]

で表わされるカチオンを挙げることもできる。

式(8)－cにおいて、 $R^{10} \sim R^{13}$ が表わす1価の炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基が挙げられる。

これらのうち、 X^1 としては2級または3級のアルキル基、アルカリ金属カチオン、上記式(8)－bで表わされるカチオンおよび上記式(8)－cで表わされるカチオンが好ましい。

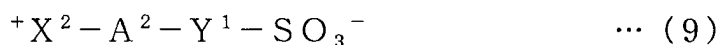
また上記式(8)において、 m は1～4の整数であり、好ましくは1または2である。

上記式(8)で表わされる化合物の具体例としては、例えば下記の化合物を挙げることもできる。

すなわち、ドデシルベンゼンスルホン酸2－フェニル－2－プロピル、ドデシルベンゼンスルホン酸2－フェニル－2－ブチル、オクチルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラエチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、デシルアンモニウムブチルサルフェート、デシルアンモニウムデシルサルフェート、ドデシルアンモニウムメチルサルフェート、ドデシルアンモニウムエチルサルフェート、ドデシルメチルアンモニウムメチルサルフェート、ドデシルジメチルアンモニウムテトラデシルサルフェート、テトラデシルジメチルアンモニウムメチルサ

ルフェート、テトラメチルアンモニウムヘキシルサルフェート、デシルトリメチルアンモニウムヘキサデシルサルフェート、テトラブチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート、テトラエチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート、テトラメチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェートなどが挙げられる。

式(9)で表わされる化合物



[ここで、 A^2 は2価の炭化水素基であり、 $^+X^2$ は2～4級のアンモニウムカチオンまたは2～4級のホスホニウムカチオンであり、 Y^1 の定義は式(8)に同じである。]

上記式(9)中、 A^2 の2価の炭化水素基としては2価の飽和脂肪族炭化水素基が好ましい。この飽和脂肪族炭化水素基としては炭素数1～20のアルキレン基がより好ましい。

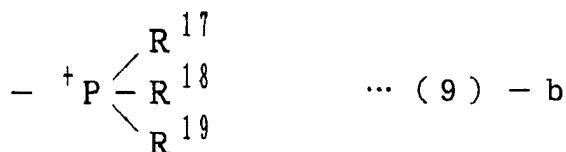
上記式(9)中、 $^+X^2$ はアンモニウムカチオンもしくはホスホニウムカチオンである。アンモニウムカチオンとしては、下記式(9) — a



[ここで、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、互いに独立に水素原子または1価の炭化水素基である。]

で表わされるカチオンが好ましい。

$R^{14} \sim R^{16}$ の1価の炭化水素基としては上記式(I) — bの $R^6 \sim R^7$ に例示したものと同じものを例示することができる。ホスホニウムカチオンとしては、下記式(9) — b

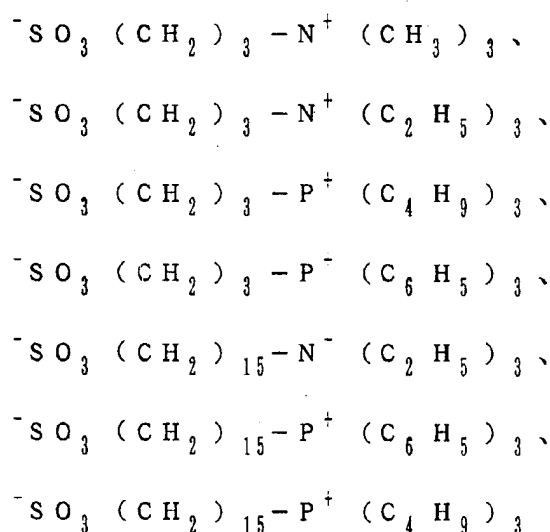


[ここで、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は、互いに独立に水素原子または1価の炭化

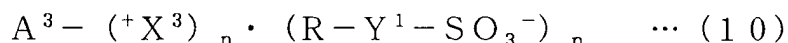
水素基である。]

で表わされるカチオンが好ましい。R¹⁷～R¹⁹が表わす1価の炭化水素基としては、上記(8) — c のR¹⁰～R¹³について例示したものと同一ものを例示できる。

上記式(9)で表わされる化合物の具体例としては下記の化合物を例示することができる。



式(10)で表わされる化合物



[ここで、A³はn価の炭化水素基であり、⁺X³はアンモニウムカチオンもしくはホスホニウムカチオンであり、Rは1価の炭化水素基であり、nは2～4の整数であり、Y¹の定義は式(8)に同じである。]

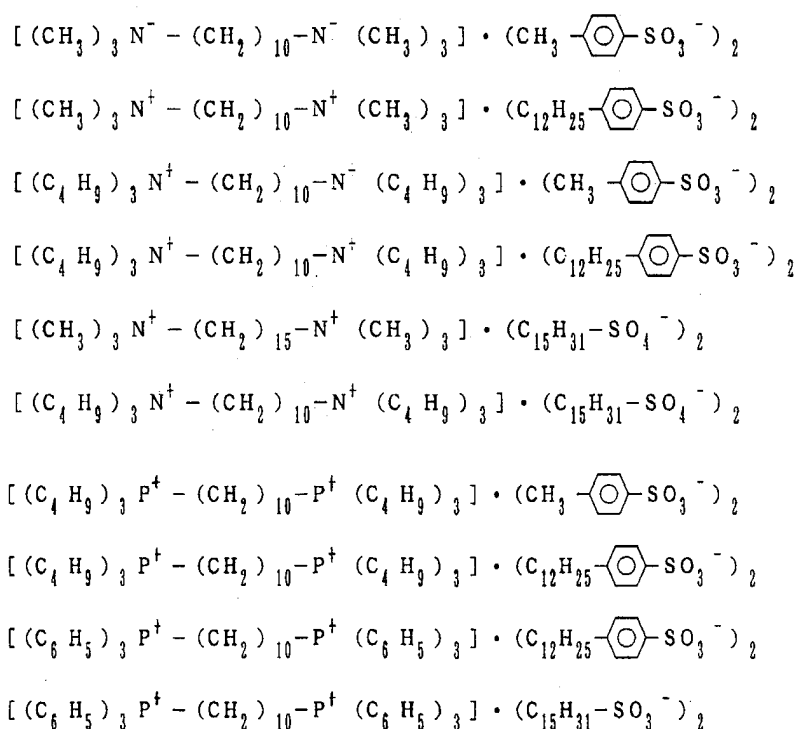
A³のn価の炭化水素基としては、例えば炭素数1～10のアルキル基、アルキレン基等の飽和脂肪族炭化水素基、炭素数6～10のアリール基等、芳香族炭化水素基または炭素数6～10のアラルキル基等の飽和脂肪族—芳香族炭化水素基が好ましい。

また、⁺X³のアンモニウムカチオンおよびホスホニウムカチオンとしてはそれぞれ例えば前記式(9) — a および(9) — b で表わされるものを挙げることができる。

Rは1価の炭化水素基であり、その例としてはアルキル基、アリール基およびアラルキル基が好ましい。アルキル基としては炭素数1～20のものが好ましく、アリール基としては炭素数6～20のものが好ましく、アラルキル基としては炭素数7～20のものが好ましい。

nは2、3または4であり、Y¹の定義は前記と同じく、単結合もしくは酸素原子である。

上記式(10)で表わされる化合物の具体例としては下記の化合物を例示することができる。



これらの無機酸性化合物及び有機スルホン酸化合物を用いるにあたっては、目的に応じてその酸性度を調節すべく、イオン交換等の前処理をおこなってもかまわない。

これらの該酸性化合物は単独で、あるいは組み合わせて使ってもかまわない。

また残存した塩基性化合物を中和するときの該酸性化合物はサリチル酸エステル誘導体1モルに対して0.001モル%から1モル%、好ましくは0.005モル%から0.5モル%用いることができる。

また触媒を失活するときの該酸性化合物の使用量としては、合成反応に用い

た触媒の金属原子または窒素原子に対して通常 0.1 ～ 1.0 モル等量用いられる。好ましくは 0.5 ～ 5 モル等量用いられ、より好ましくは 1.0 ～ 3 モル等量用いられる。

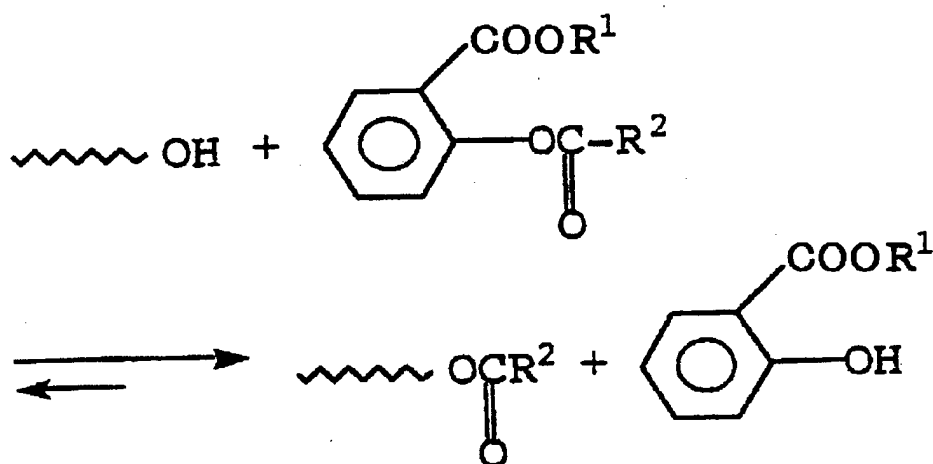
これら酸性化合物存在下で蒸留する装置の形状、種類、材質、表面処理については、いかなるものも利用できる。好ましくは十分な理論段数を有し圧損の少ない蒸留塔がある蒸留装置を用い、蒸留を行うのがよい。

末端封止反応または重合促進反応

本発明では、上記に記載した不純物の含量を特定値以下とするサリチル酸エステル誘導体、および上記に記載した方法により製造したサリチル酸エステル誘導体を、芳香族ポリカーボネート製造における末端封止剤または重合促進剤として使用することができる。本発明で開示したサリチル酸エステル誘導体を用いることによって、末端封止反応速度または重合促進反応速度を損なうことなく、色調が良好な色相の良いポリカーボネートを製造することができる。

末端封止反応の反応スキームは以下のとおりである。

(スキーム 3)



ここでいう末端封止反応とは、熔融法によりポリカーボネートを重合した後に、ポリマーの末端基に含まれる水酸基をカーボネート結合またはエステル結合により封止することをいう。具体的には、ポリカーボネートの重縮合反応を十分に進めた後に、本発明で開示しているサリチル酸エステル誘導体組成物を用いて末端封止反応を行うことができる。

末端封止および／または重合促進を行うポリカーボネートの分子量は、通常、塩化メチレン中 20℃におけるポリマーの固有粘度 $[\eta]$ が 0.2 以上であり、好ましくは 0.25 から 0.6、さらに好ましくは 0.3 から 0.5 である。

末端封止剤の添加方法に関しては特に制限はなく、固体のまま添加しても、各種溶剤に溶解してから添加してもよい。また、末端封止剤は重縮合反応が実質的に終了した段階以後であれば、一度に所定量をまとめて添加しても、何度かに分けて添加してもかまわない。

本発明における末端封止剤の添加量は、重縮合反応が実質的に終了した段階におけるポリマーの末端水酸基に対して 0.1 ～ 10 倍モル、好ましくは 0.3 ～ 5 倍モル、さらに好ましくは 0.5 ～ 2 倍モルである。

本発明において、末端封止剤を添加するときの圧力条件としては、反応により生成するフェノール類を除去すべく減圧条件が好ましい。具体的には 133.32 hPa (100 Torr) 以下、好ましくは 66.66 hPa (50 Torr) 以下、さらに好ましくは 13.332 hPa (10 Torr) 以下である。通常は 1.3332 Pa ～ 133.32 hPa (0.01 ～ 100 Torr) の範囲で実施することが好ましい。

本発明における末端封止剤添加後の反応温度は、通常 250 ～ 360℃、好ましくは 260 ～ 340℃の範囲であり、この範囲よりも低い温度ではポリマーが熔融せず、この範囲よりも高い温度ではポリマーが分解、着色してしまうことがある。

末端封止反応の圧力条件としては、常圧でもよいが、反応により生成するフェノール類を除去するため、減圧条件が好ましい。好ましくは 133.32 hPa (100 Torr) 以下であり、さらに好ましくは 13.332 hPa (10 Torr) 以下であり、より好ましくは 1.3332 hPa (1 Torr) 以下である。反応時間としては、通常 1 ～ 30 分、好ましくは 1 ～ 20 分であり、所望により 1 ～ 15 分でも可能である。

また、重合促進反応とは、上記サリチル酸エステル誘導体を用いて、ポリカーボネートの水酸基末端どうしを結合し、重合度を高めることをいう。

上記式 (1) 中の R^2 が、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2

ー（メトキシカルボニル）フェニルオキシカルボニル基、2ー（メトキシカルボニル）フェニルオキシカルボニルオキシ基、2ー（エトキシカルボニル）フェニルオキシカルボニル基、または2ー（エトキシカルボニル）フェニルオキシカルボニルオキシ基で置換されている炭素数6から30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基で表されるサリチル酸エステル誘導体を、重合促進剤として用いることができる。

重合促進剤の添加方法に関しては特に制限はなく、固体のまま添加しても、各種溶剤に溶解してから添加してもよい。また、重合促進剤は一度に所定量をまとめて添加しても、何度かに分けて添加してもかまわない。

重合促進剤が供給される供給器および重合促進反応を行う反応器には、特に制限はない。

本発明における重合促進剤の添加量としては、プレポリマーの末端水酸基に対して0.01～1倍モル、好ましくは0.03～0.7倍モル、さらに好ましくは0.05～0.5倍モル加えることができる。

本発明において、重合促進剤を添加するときの圧力条件としては、反応により生成するフェノール類を除去すべく減圧条件が好ましい。具体的には133.32hPa（100Torr）以下、好ましくは66.66hPa（50Torr）以下、さらに好ましくは13.332hPa（10Torr）以下である。通常は1.3332Pa～133.32hPa（0.01～100Torr）の範囲で実施することが好ましい。

本発明における重合促進剤添加後の反応温度は、ポリマーに重合促進剤を添加後、通常250～360℃、好ましくは260～340℃の範囲であり、この範囲よりも低い温度ではポリマーが溶融せず、この範囲よりも高い温度ではポリマーが分解、着色してしまう。

重合促進反応の圧力条件としては、常圧でもよいが、反応により生成するフェノール類を除去するため、減圧条件が好ましい。好ましくは133.32hPa（100Torr）以下であり、さらに好ましくは13.332hPa（10Torr）以下であり、より好ましくは1.3332hPa（1Torr）

以下である。反応時間としては、通常 1～30 分、好ましくは 1～20 分であり、所望により 1～15 分でも可能である。

サリチル酸エステルの回収

末端封止反応または重合促進反応により、上記式 (5) のサリチル酸エステルが生成するが、本発明ではこのサリチル酸エステルを回収し、上記末端封止剤または重合促進剤の合成原料として再利用することができる。

サリチル酸エステルは、末端封止反応または重合促進反応を少なくとも 240℃以上の高温、10 torr 以下の減圧条件下で反応を進め、蒸気として発生するサリチル酸エステルをコンデンサーを用いて液化し、回収する。

コンデンサーには公知のあらゆるものを使用でき、水冷式であっても空冷式であってもよい。

本発明において、回収されたサリチル酸エステルは上記方法によりそのままサリチル酸エステル誘導体合成に用いてもかまわないが、好ましくは精製を行ってから再利用する。

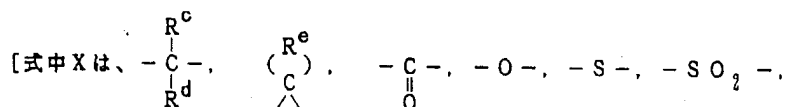
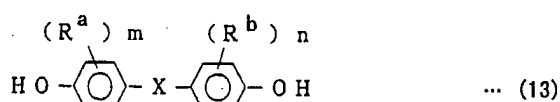
精製方法としては、溶剤による洗浄等の公知のいかなる方法を用いてもよいが、好ましくは蒸留精製するのが好ましい。

蒸留における装置の種類や釜の材質などは公知のいかなるものを用いても良いが、好ましくは蒸留塔や還流塔がついており、蒸留塔としては圧力損失の少ない充填材を用いた蒸留装置が好ましい。装置の材質としては、SUS316 や SUS304 等のステンレス性が好ましい。また釜の内側に、バフ加工を施したりクロムなどの金属メッキを行ったりしても良い。

末端封止反応に供される芳香族ポリカーボネート

本発明において、末端封止反応および重合促進反応に供される芳香族ポリカーボネートとは、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合物を表わす。

ここで、芳香族ジヒドロキシ化合物は下記式 (13)



$-SO-$ または直接結合を表わす。]

で示される化合物である。

上記式(13)中、 R^a 、 R^b は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1から12の炭化水素基である。炭化水素基としては炭素数1から12の脂肪族炭化水素基あるいは炭素数6から12の芳香族炭化水素基が好ましい。ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

R^e は炭素数3から8のアルキレン基である。アルキレン基としては、ペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

式中 R^c 、 R^d は同一または異なり、ハロゲン原子、または炭素数1から12の1価の炭化水素基である。炭化水素基としては炭素数1から12の脂肪族炭化水素基あるいは炭素数6から12の芳香族炭化水素基を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

上記芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的には以下に示す化合物を挙げることができる。すなわち、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-*t*-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシブROMフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、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'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、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'-ジメチルフェニルスルフィドなどのジヒドロキシ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'-ジメチルフェニルスルホ

キシドなどのジヒドロキシ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'-ジメチルフェニルスルホンなどのジヒドロキシアリールスルホン類などが挙げられる。

これらのうちでは特に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)が好ましく用いられる。これらの芳香族ジヒドロキシル化合物は単独または組み合わせて用いることができる。

炭酸ジエステル化合物としては、具体的にはジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネートなどのジアリールカーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート類、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネートなどのアルキルアリールカーボネート類などを挙げるができる。

これらのうち、特にジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。これらの芳香族ジヒドロキシル化合物は単独または組み合わせて用いることができる。これらの炭酸ジエステル化合物は芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して過剰量、好ましくは1.01から1.20モル用いることが望ましい。

ポリマー製造に用いる触媒としては、あらゆる公知の触媒を用いてもよい。それらの中でアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、アルコール、フェノレートや、有機または無機酸のアルカリ(土類)金属塩、元素周期律表上第14族元素のオキソ酸またはアート錯体のアルカリ(土類)金属塩、あるいは含窒素塩基性化合物などが好ましく用いられる。

これらの化合物はポリカーボネートの原料であるジヒドロキシ化合物1モルに対して 10^{-8} モルから 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-7} モルから 10^{-2} モル用いることができる。

これらの触媒は単独または組み合わせて用いることができる。

これらの触媒を、組み合わせて用いる場合は、その目的に応じて、たとえば1つの触媒化合物を重合開始時に、他の触媒化合物を重合途中に加えるなどのように、添加時期や方法を個別にしてもかまわない。

ポリカーボネートの重合(ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの溶融エステル交換反応)は、従来知られている通常の方法と同様な条件下で行

なうことができる。

具体的には、第1段目の反応を80～250℃、好ましくは100～230℃、さらに好ましくは120～190℃の温度で、0.5～5時間、好ましくは1～4時間、さらに好ましくは1.5～3時間、減圧下、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリルカーボネートとを反応させる。次いで反応系の真空系を高めながら反応温度を高めて、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリルカーボネートとの反応を行い、最終的には5 mmHg以下、好ましくは1 mmHg以下の減圧下で、240～320℃で、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリルカーボネートとの重縮合反応を行う。

重縮合反応は、連続式で行ってもよく、バッチ式で行ってもよい。また上記の反応を行うに際して用いられる重合装置は槽型であっても管型であっても塔型であってもよい。

本発明においては、末端封止反応後のポリマーに、触媒の失活剤を用いることができる。触媒の失活剤としては公知のいかなる剤が使用できるが、好ましくは、有機スルホン酸の塩、有機スルホン酸エステル、有機スルホン酸無水物、有機スルホン酸ベタインなどのスルホン酸化合物が好ましい。

触媒の失活剤として特に好ましくは、スルホン酸塩であり、これらの中でもスルホン酸の有機ホスホニウム塩や有機アンモニウム塩が好ましく用いられる。

これらの触媒失活剤は、ポリマーに対して0.01から500 ppm、好ましくは0.01～300 ppm用いることができる。

また、触媒失活剤をポリマーに添加する反応器に関しては特に制限はない。

本発明では上記のようにして得られる末端が封止されたポリカーボネートに通常の耐熱安定性、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、無機系充填剤などを添加してもよい。

用途について

このようにして得られる芳香族ポリカーボネートは、色調に優れ、光学的性質に特に優れたものである。さらには末端封止剤／重合促進剤により混入され

る塩素含量を低くすることができるので、金属皮膜の安定性に優れることから、光学材料用途、特に光ディスク基板用途に好ましく用いることができる。つまり本発明で得られるポリカーボネートは、ディスクに成型し、記録膜として金属皮膜、例えばアルミ薄膜を蒸着した際の皮膜剥離が少ないので、特に光ディスク基板用途に好ましく用いることができる。

発明の効果

本発明によれば、特定の不純物の含量が特定値以下である特定のサリチル酸エステル誘導体を提供することができる。該サリチル酸エステル誘導体は、ポリカーボネートの末端封止剤または重合促進剤として有効に作用し、末端封止反応速度および重合促進反応速度を損なうことなく、それにより色調が良好であり、光学材料用途とくに光ディスク基板用途に好適なポリカーボネートを得ることが出来る。特定の不純物の含量が特定値以下のサリチル酸エステル誘導体は、3種の製造法により得ることができるが、それぞれの不純物の含量を特定値以下とする原料化合物から製造することが好ましい。

実施例

以下、実施例に基づき、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

1、サリチル酸エステル誘導体合成

本発明において物性測定は以下の方法によって測定した。

(i) 元素分析：塩素量、窒素量は、サンプルを800～825℃で燃焼した後にドーマン微量電流滴定法で測定した。ナトリウム量、カリウム量、鉄量、クロム量、ニッケル量はサンプルを650℃で処理、塩酸で抽出後、ICP分析（日本ジャーレル・アッシュ社、ICAP-575II型）により定量した。

(ii) 化合物の純度、収率および原料中の芳香族ヒドロキシ化合物：高速液体クロマトグラフィー（東ソー（株）製SC-8020システム、野村化学製Deversil ODS-7カラム、紫外吸収で検出、水／アセトニトリル溶

媒)で測定したときの目的物ピーク面積/全ピーク面積 $\times 100$ (%)により計算した。

収率は原料のサリチル酸エステル(実施例1~7の場合)または芳香族エステル誘導体である炭酸ジエステル(実施例8~11の場合)の使用モルに対するプロダクトのモルの割合で表示した。

[実施例1~7]

下記表1~4に示すサリチル酸エステル0.3モルと、サリチル酸エステルに対して0.95倍モル量のホスゲン類、ハロゲン化ギ酸エステルまたは酸ハロゲン化物を原料に用い反応を行った。溶媒には下記表1~4に示した溶媒の十分量を用い、下記表1~4に示す塩基の存在下、4度以下でカップリング反応を行った。カップリングは攪拌条件下で行い、塩基性化合物はサリチル酸エステルに対して1.05倍モル量使用した。

反応液の全量を0.1Nクエン酸水溶液、0.1N重炭酸ソーダ水溶液、および純水で順次十分に洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで脱水した。その後溶媒を除去し、得られた沈殿に対して下記表1~4に示す酸性化合物(各0.01g)を添加して蒸留精製を行った。蒸留は2 torr以下の高真空下で行った。

[比較例1~2]

下記表4~5に示すサリチル酸エステル0.3モルと、サリチル酸エステルに対して1.20倍モル量のハロゲン化ギ酸エステルを原料に用い実施例1と同様に反応を行った。塩基はサリチル酸エステルに対して1.05倍モル量使用した。

反応液の全量を下記表4~5に示す洗浄方法で順次十分に洗浄後、無水硫酸マグネシウムで脱水した。その後溶媒を除去し、下記表4~5に示す溶媒系で再結晶を行った。

[実施例8~10]

下記表6~7に示すサリチル酸エステル1.0モルと、サリチル酸エステルに対して0.3倍モル量の芳香族エステル誘導体である炭酸ジエステルを原料に用い反応を行った。反応容器には500ml容の3つ口フラスコに30cm

長の蒸留塔がついた反応器を用いた。触媒には下記表 6～7 に示した種、量を用い、下記表 6～7 に示す温度条件下、反応により生成する芳香族ヒドロキシ化合物を留去しながらエステル交換反応を行った。反応時間は 2～4 時間で行った。

反応後、下記表 6～7 に示す種、量の失活剤を反応液に添加し、蒸留精製を行った。蒸留は 2 t o r r 以下の高真空下で行った。

[比較例 3～4]

下記表 7～8 に示すサリチル酸エステル 1. 0 モルと、サリチル酸エステルに対して 0. 3 倍モル量の炭酸ジエステルを原料に用い、実施例 8 と同様に合成を行った。

[実施例 11]

下記表 8 に示す芳香族炭酸エステル 1. 0 モルと、芳香族エステル誘導体である炭酸ジエステル 1. 0 モルを原料に用い反応を行った。反応容器には 5 0 0 m l 容のフラスコに攪拌機をついた反応器を用いた。触媒には下記表 8 に示した種、量を用い、下記表 8 に示す温度条件下で不均化交換反応を行った。

反応後、下記表 8 に示す種、量の失活剤を反応液に添加し、蒸留精製を行った。蒸留は 2 t o r r 以下の高真空下で行った。

2. ポリカーボネート末端封止反応、重合促進反応

ポリマーの物性は以下の方法により測定した。

- (i) 固有粘度 $[\eta]$: 塩化メチレン中 2 0℃でウペローデ粘度計で測定した。
- (ii) ポリマー末端基の定量 : サンプル 0. 0 2 g を 0. 4 m l の重水素置換クロロホルムに溶解し、2 0℃で $^1\text{H-NMR}$ (日本電子社製 EX-270) を用いて末端基を定量した。水酸基末端濃度 (モル%) は全末端数に対する各構造の割合により計算した。

【数 1】 水酸基末端濃度 (モル%) = 水酸基末端数 (モル) / 全末端数 (モル) $\times 100$

- (iii) ポリマー色相 : 目視で判断した。

- (iv) 記録膜の耐久性 : 得られたポリカーボネートのディスクとしての評価は、

ポリマーをディスクに成型し、アルミ薄膜（記録膜に相当する）を蒸着し、これの耐久性テストで評価した。得られたポリマーを乾燥（120℃、高真空下、12時間）後、コンパクトディスク（CD）用の金型を用い射出成型板を得た。これにアルミ薄膜をスパッタリングにより形成（膜厚0.1μ）した。90℃、80%相対湿度の条件下に1000時間保持したのち、アルミ薄膜の剥離状態を目視観察した。

[末端封止および重合促進に用いるポリカーボネートの合成1]

ビスフェノールA 228部、ジフェニルカーボネート220部および触媒としてビスフェノールAのナトリウム塩1×10μモル/原料ビスフェノールAのモル、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド100×10μモル/原料ビスフェノールAを加え、攪拌装置、蒸留器および減圧装置を備えた反応槽に仕込み窒素置換した後、140度で溶解した。30分攪拌後、内温を180℃に昇温し、100mmHgで30分反応させ、生成するフェノールを留去した。さらに200℃に昇温しつつ徐々に減圧し50mmHgで30分間フェノールを留去しつつ反応させた。

さらに220℃、30mmHgまで徐々に昇温、減圧し、同温同圧で30分、さらに240℃、10mmHg、260℃、1mmHg、270℃ 1mmHg以下にまで上記と同じ手順で昇温、減圧を繰り返し反応を続行した。

最終的に同温・同圧で1時間重合を行い、ポリカーボネート樹脂の固有粘度が0.35程度になった段階で、反応を終了、樹脂をペレダイズ化した。

ポリマーの $[\eta] = 0.344$ 、水酸基含有率(%)は45%であった。

[実施例12～13 実施例で合成したサリチル酸エステル誘導体による末端封止反応]

上記の方法により調製したポリマー100部を270度で熔融し、実施例2、8で合成したサリチル酸エステル誘導体2.9部を減圧条件下（50mmHg）で添加した。その後、270℃ 1mmHg以下で5分間反応を継続し、得られたポリカーボネートの各 $[\eta]$ 、末端基濃度を測定した。得られたポリカーボネートの分析結果を表9に示す。

[実施例 1 4 実施例で合成したサリチル酸エステル誘導体による重合促進反応]

上記の方法により調製したポリマー 1 0 0 部を 2 7 0 度で熔融し、実施例 6 で合成したサリチル酸エステル誘導体 1. 5 部を減圧条件下 (5 0 mmHg) で添加した。その後、2 7 0℃ 1 mmHg 以下で 5 分間反応を継続し、得られたポリカーボネートの $[\eta]$ 、末端基濃度を測定した。得られたポリカーボネートの分析結果を下記表 9 に示す。

[比較例 5 ~ 6 比較例で合成したサリチル酸エステル誘導体による末端封止反応]

上記の方法により調製したポリマー 1 0 0 部を 2 7 0 度で熔融し、比較例 1、2 で合成したサリチル酸エステル誘導体 2. 9 部を用いた以外は実施例 1 2 と同様に行った。得られたポリカーボネートの分析結果を下記表 1 0 に示す。

3. サリチル酸エステル回収

[実施例 1 5 末端封止反応により生成したサリチル酸エステルの回収]

実施例 1 2 において、末端封止反応により生成したサリチル酸メチルの蒸気を水冷式のコンデンサーを通して回収した。回収量是用いたサリチル酸エステル誘導体 2. 9 重量部に対して 1. 1 重量部回収できた。これを蒸留精製する事により、純度 9 9 % のサリチル酸メチル 0. 8 4 重量部得る事ができた。

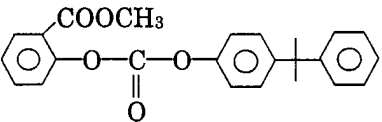
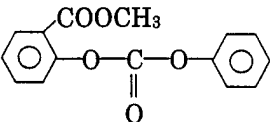
[実施例 1 6 回収したサリチル酸エステルを用いたサリチル酸エステル誘導体の合成]

実施例 1 5 において得たサリチル酸メチルを通して実施例 2 と同様の方法で下記表 1 1 に示すサリチル酸エステル誘導体を合成した。合成した結果を下記表 1 1 に示す。

[実施例 1 7 実施例 1 7 で合成したサリチル酸エステル誘導体によるポリカーボネートの末端封止反応]

実施例 1 6 において得たサリチル酸エステル誘導体を上記プレポリマーに用い、末端封止反応を実施例 1 2 と同様に行った。得られた結果 (重合度、ポリマー物) を下記表 1 2 に示す。

表 1

		実 施 例 1		実 施 例 2	
サリチル酸 エステル誘導体					
原 料	原料不純物	サリチル酸 メチル	P-クミルフェニル クロロフォーメート	サリチル酸 メチル	フェニルクロロ フォーメート
	C 1 (ppm)	—	—	—	—
	N (ppm)	—	—	—	—
	金属 (ppm)	—	—	6	7
	水分 (%)	—	—	—	—
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	—	—	—	—
反 応 条 件	塩基性化合物	トリエチルアミン		ピリジン	
	溶媒	ジクロロメタン		ジクロロメタン	
	洗浄方法	洗浄① (*1)		同左	
	蒸留				
プ ロ ダ ク ト	無機酸	リン酸		5 酸化 2 リン	
	スルホン酸	—		—	
	再結晶	—		—	
プ ロ ダ ク ト	純度 (%)	9 7		9 6	
	収率 (%)	8 8		9 0	
	不純物				
	C 1 (ppm)	8		9	
	N (ppm)	—		—	
	金属 (ppm)	—		5	

*1 洗浄①：0.1 Nクエン酸水溶液、0.1 N重炭酸ソーダ水溶液、純水で順次洗浄した。

表 2

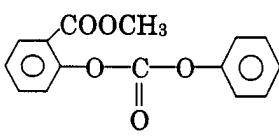
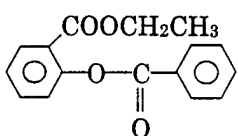
		実 施 例 3		実 施 例 4	
サリチル酸 エステル誘導体					
原 料	原料不純物	サリチル酸 メチル	フェニルクロロ フォームート	サリチル酸 エチル	ベンゾイル クロリド
	C 1 (ppm)	—	—	—	—
	N (ppm)	—	—	2	<1
	金属 (ppm)	2	<1	5	3
	水分 (%)	3	2	1	<1
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	—	—	2	<1
反 応 条 件	塩基性化合物	トリメチルアミン		水酸化ナトリウム	
	溶媒	ジクロロメタン		ジクロロメタン	
	洗浄方法	洗浄①		同左	
	蒸留				
	無機酸	硫酸		—	
プ ロ ダ ク ト	スルホン酸	—		P-トルエンスルホン酸	
	再結晶	—		—	
	純度 (%)	95		96	
	収率 (%)	89		86	
	不純物				
	C 1 (ppm)	10		7	
	N (ppm)	7		5	
	金属 (ppm)	3		2	

表 3

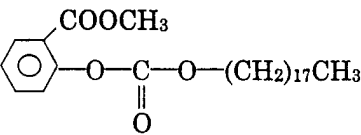
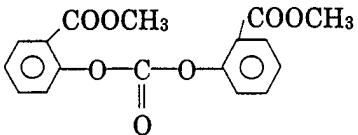
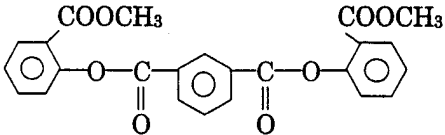
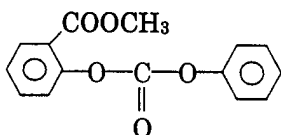
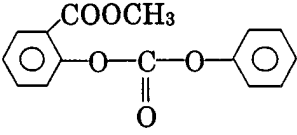
		実 施 例 5		実 施 例 6	
サリチル酸 エステル誘導体					
原 料	原料不純物	サリチル酸 メチル	ステアリル クロロフォーメート	サリチル酸 メチル	ホスゲン ダイマー
	C 1 (ppm)	8	—	5	—
	N (ppm)	3	< 1	1	< 1
	金属 (ppm)	2	2	< 1	1
	水分 (%)	3	1	1	1
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	1	< 1	< 1	< 1
反 応 条 件	塩基性化合物	トリエチルアミン		アンモニア	
	溶媒	ジクロロメタン		ジクロロメタン—水	
	洗浄方法	洗浄①		同左	
	蒸留				
	無機酸	—		—	
	スルホン酸	—		—	
プ ロ ダ ク ト	再結晶	キシレン—ヘプタン		キシレン—ヘプタン	
	純度 (%)	9 1		9 6	
	収率 (%)	8 1		9 0	
	不純物				
	C 1 (ppm)	1 1		6	
	N (ppm)	—		3	
	金属 (ppm)	—		2	

表 4

		実 施 例 7		比 較 例 1	
サリチル酸 エステル誘導体					
原 料	原料不純物	サリチル酸 メチル	イソフタル酸 ジクロリド	サリチル酸 メチル	フェニルクロロ フォーメート
	C 1 (ppm)	8	—	—	—
	N (ppm)	3	—	—	—
	金属 (ppm)	2	—	—	—
	水分 (%)	3	2	—	—
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	1	—	—	—
反 応 条 件	塩基性化合物	トリエチルアミン		トリエチルアミン	
	溶媒	キシレン		ジクロロメタン	
	洗浄方法	洗浄①		洗浄② *2	
	蒸留				
	無機酸	—		リン酸	
	スルホン酸	—		—	
プ ロ ダ ク ト	再結晶	キシレン-ヘプタン		—	
	純度 (%)	9 2		9 4	
	収率 (%)	8 4		—	
	不純物				
	C 1 (ppm)	8		1 9 0	
	N (ppm)	—		—	
	金属 (ppm)	—		—	

*2 洗浄②: 反応液を1% HCl、純水で順次洗浄した。

表 5

		比較例 2	
サリチル酸 エステル誘導体			
原料	原料不純物	サリチル酸 メチル	フェニルクロロ フォーマート
	C 1 (ppm)	—	—
	N (ppm)	—	—
	金属 (ppm)	2 2 0	—
	水分 (%)	—	—
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	—	—
反応 条件	塩基性化合物	トリエチルアミン	
	溶媒	ジクロロメタン	
	洗浄方法	洗浄③ *3	
	蒸留		
	無機酸	—	
	スルホン酸	—	
プロ ダ ク ト	再結晶	キシレン-ヘプタン	
	純度 (%)	9 7	
	収率 (%)	—	
	不純物		
	C 1 (ppm)	3 6 0	
	N (ppm)	—	
	金属 (ppm)	4 3	

*3 洗浄③：反応液を純水で洗浄した。

表 6

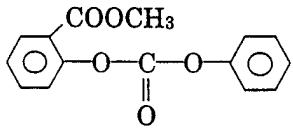
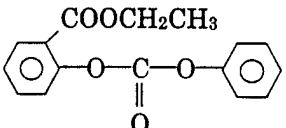
		実 施 例 8		実 施 例 9	
サリチル酸 エステル誘導体					
原 料	原料不純物	サリチル酸 メチル	ジフェニル カーボネート	サリチル酸 エチル	ジフェニル カーボネート
	C 1 (ppm)	2	—	3	3
	N (ppm)	—	—	<1	—
	金属 (ppm)	—	—	1	2
	水分 (%)	—	—	—	—
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	—	—	—	—
反 応 条 件	触媒	L a ₂ O ₃		テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	
	量 g	1.0		0.1	
	温度 °C	200		200	
	蒸留				
	無機酸	リン酸		タルク	
	スルホン酸	—		—	
プ ロ ダ ク ト	再結晶	—		—	
	純度 (%)	96		94	
	収率 (%)	40		36	
	不純物				
	C 1 (ppm)	1		2	
	N (ppm)	—		1	
	金属 (ppm)	—		1	

表 7

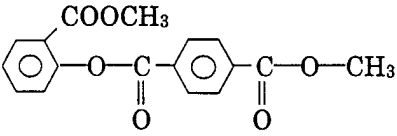
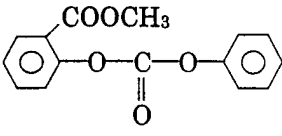
		実 施 例 10		比 較 例 3	
サリチル酸 エステル誘導体					
原 料	原料不純物	サリチル酸 メチル	テレフタル酸 メチルフェニル	サリチル酸 メチル	ジフェニル カーボネート
	C 1 (ppm)	2	3	3 2 0	—
	N (ppm)	3	<1	—	—
	金属 (ppm)	3	4	—	—
	水分 (%)	2	1	—	—
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	<1	<1	—	—
反 応 条 件	触媒	ステアリン酸亜鉛		La ₂ O ₃	
	量 g	0.2		1.0	
	温度 °C	200		200	
	蒸留				
	無機酸	—		リン酸	
	スルホン酸 再結晶	ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩		—	
プ ロ ダ ク ト	純度 (%)	93		—	
	収率 (%)	30		<1	
	不純物				
	C 1 (ppm)	1		—	
	N (ppm)	<1		—	
	金属 (ppm)	3		—	

表 8

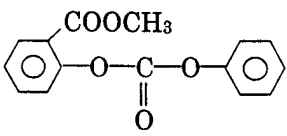
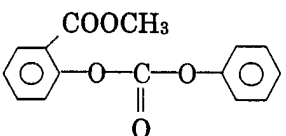
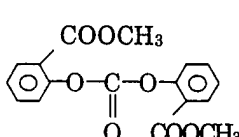
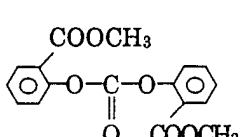
		比 較 例 4		実 施 例 11	
サリチル酸 エステル誘導体					
原 料	原料不純物		ジフェニル カーボネート		ジフェニル カーボネート
	C 1 (ppm)	—	4 0 0	3	2
	N (ppm)	—	—	—	—
	金属 (ppm)	—	—	—	—
	水分 (%)	—	—	—	—
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	—	—	—	—
反 応 条 件	触媒	La_2O_3		水酸化ナトリウム	
	量 g	1.0		0.01	
	温度 $^{\circ}\text{C}$	200		200	
	蒸留				
	無機酸	リン酸		リン酸	
	スルホン酸	—		—	
プ ロ ダ ク ト	再結晶	—		—	
	純度 (%)	—		93	
	収率 (%)	<1		—	
	不純物				
	C 1 (ppm)	—		2	
	N (ppm)	—		—	
	金属 (ppm)	—		—	

表 9

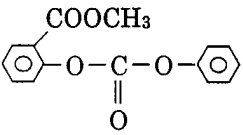
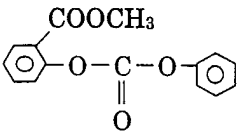
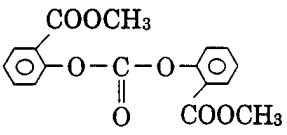
	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4
サリチル酸 エステル誘導体	実施例 2 で合成したもの	実施例 8 で合成したもの	実施例 6 で合成したもの
構 造			
ポリマー物性 [η]	0.3 5 4	0.3 5 1	0.5 7 1
OH末端 (モル%)	4	3	8
色 相	良 好	良 好	良 好
薄膜剥離	ほとんどなし	ほとんどなし	—

表 1 0

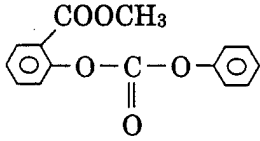
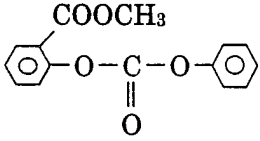
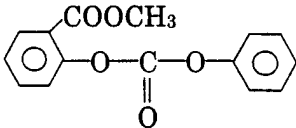
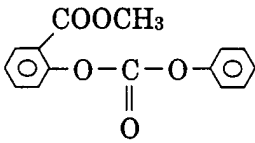
	比較例 5	比較例 6
サリチル酸 エステル誘導体	比較例 1 で合成したもの	比較例 2 で合成したもの
構 造		
ポリマー物性 [η]	0.3 4 3	0.3 3 5
OH末端 (モル%)	4 2	4 3
色 相	少し着色	かなり着色
薄膜剥離	多い	多い

表 1 1

		実 施 例 1 6	
サリチル酸 エステル誘導体			
原 料	原料不純物	サリチル酸 メチル	フェニルクロロ フォーマート
	C 1 (ppm)	—	—
	N (ppm)	—	—
	金属 (ppm)	—	—
	水分 (%)	—	—
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	—	—
反 応 条 件	塩基性化合物	トリエチルアミン	
	溶媒	ジクロロメタン	
	洗浄方法	洗浄① (下記*1)	
	蒸留		
	無機酸	リン酸	
	スルホン酸	—	
プ ロ ダ ク ト	再結晶	—	
	純度 (%)	9 5	
	収率 (%)	8 8	
	不純物		
	C 1 (ppm)	5	
	N (ppm)	—	
	金属 (ppm)	—	

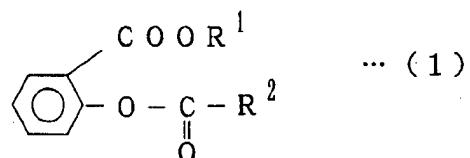
*1 洗浄①: 0.1 Nクエン酸水溶液、0.1 N重炭酸ソーダ
水溶液、純水で順次洗浄した。

表 1 2

	実施例 1 7
サリチル酸 エステル誘導体	実施例 16 で合成したもの
構 造	 <chem>COC(=O)c1ccccc1Oc(=O)Oc2ccccc2</chem>
ポリマー物性 [η]	0.349
OH末端 (モル%)	5
色 相	良好
薄膜剥離	ほとんどなし

請 求 の 範 囲

1. 塩素含量が100 ppm以下である下記式(1)



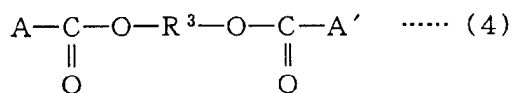
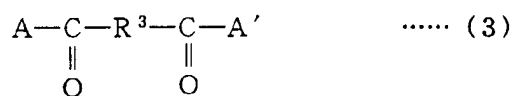
(式中、 R^1 はメチル基またはエチル基であり、 R^2 は炭素数1から30のアルキル基、炭素数1から30のアルコキシ基、炭素数6から30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基を表わす。ここで R^2 は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、炭素数6から10のアリールオキシカルボニル基またはアラルキルオキシカルボニル基で置換されていても良い)

で表されるサリチル酸エステル誘導体。

2. 含まれる全窒素が100 ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載のサリチル酸エステル誘導体。

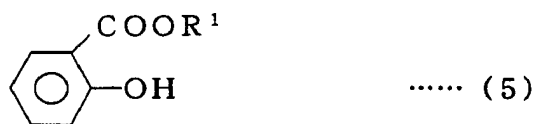
3. 含まれる金属元素の合計が30 ppm以下であることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体。

4. ホスゲン類または、下記式(2)、(3)または(4)



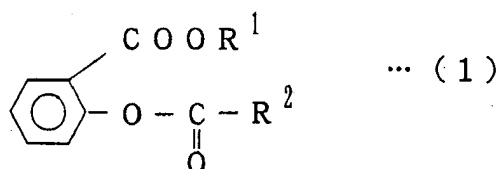
(式中A、A' はハロゲン、R²は式(1)における定義に同じ、R³は炭素数1から30の2価のアルキレン基、アリーレン基、またはアラルキレン基を表す)

で表される酸ハロゲン化合物またはハロゲン化ぎ酸エステルと、下記式(5)



(式中、R¹はメチル基またはエチル基である。)

で表されるサリチル酸エステルとを、塩基性化合物の存在下で反応させることによる、下記式(1)

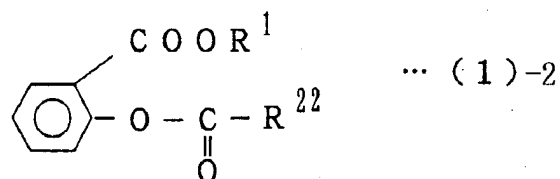


(式中、R¹はメチル基またはエチル基であり、R²は炭素数1から30のアルキル基、炭素数1から30のアルコキシ基、炭素数6から30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基を表わす。ここでR²は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、炭素数6から10のアリールオキシカルボニル基またはアラルキルオキシカルボニル基で置換されていても良い)

で表されるサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

5. ホスゲン類、上記式(2)～(4)で表される酸ハロゲン化合物またはハロゲン化ぎ酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1つのハロゲン化物、および上記式(5)で表されるサリチル酸エステルそれぞれに含まれる金属元素の合計が100ppm以下であることを特徴とする請求項4に記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

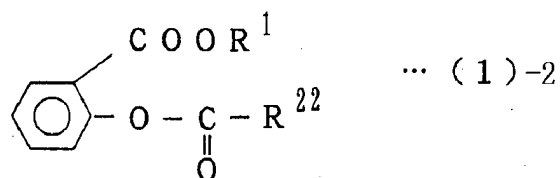
6. 該サリチル酸エステル誘導体が下記式 (1) - 2



(式 (1) - 2 中、 R^1 はメチル基またはエチル基であり、 R^{22} は炭素数 6 ～ 30 のアリール基、炭素数 6 から 30 のアリールオキシ基、炭素数 6 から 30 のアラルキル基、または炭素数 6 から 30 のアラルキルオキシ基である。ここで R^{22} は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2 - (メトキシカルボニル) フェニルオキシカルボニル基、2 - (メトキシカルボニル) フェニルオキシカルボニルオキシ基、2 - (エトキシカルボニル) フェニルオキシカルボニル基、2 - (エトキシカルボニル) フェニルオキシカルボニルオキシ基、炭素数 6 から 10 のアリールオキシカルボニル基、またはアラルキルオキシカルボニル基で置換されていても良い)

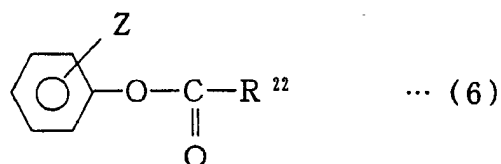
で表わされることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体。

7. 下記式 (1) - 2



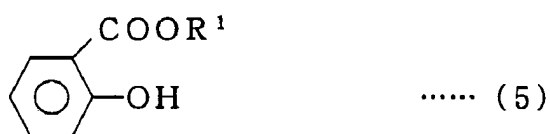
(式 (1) - 2 中、 R^1 はメチル基またはエチル基であり、 R^{22} は炭素数 6 ～ 30 のアリール基、炭素数 6 から 30 のアリールオキシ基、炭素数 6 から 30 のアラルキル基、または炭素数 6 から 30 のアラルキルオキシ基である。ここで R^{22} は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2 - (メトキシカルボニル) フェニルオキシカルボニル基、2 - (メトキシカルボニル) フェニルオキシカルボニルオキシ基、2 - (エトキシカルボニル) フェニルオキシカルボニル基、2 - (エトキシカルボニル) フェニルオキシカルボニルオキシ基、炭素数 6 から 10 のアリールオキシカルボニル基またはアラルキルオキシカルボニル基で置換されていても良い)

で表されるサリチル酸エステル誘導体を、触媒の存在下に下記式（6）



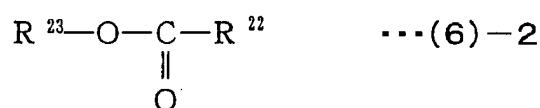
（式中Zは同一もしくは異なり水素原子、および炭素数1から4のアルキル基からなる群から選ばれる基であり、 R^{22} は上記式（1）－2に同じである。）

で表される芳香族エステル誘導体、および下記式（5）



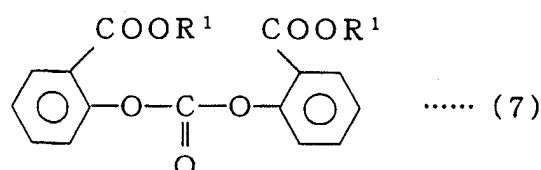
で表されるサリチル酸エステルより製造する方法。

8. 触媒の存在下に下記式（6）－2



（式中Zは同一もしくは異なり水素原子、および炭素数1から4のアルキル基からなる群から選ばれる基であり、 R^{22} は上記式（1）－2に同じ、 R^{23} は炭素数1から30のアリール基、または炭素数1から30のアラルキル基である。）

で表される芳香族エステル誘導体、及び下記式（7）



（式中 R^1 はメチル基またはエチル基である）

で表される芳香族炭酸エステルより上記式（1）－2で表されるサリチル酸エステル誘導体を製造する方法。

9. 上記式（5）で表されるサリチル酸エステル、上記式（6）または（6）－2で表される芳香族エステル誘導体、および上記式（7）で表される芳香族炭酸エステルそれぞれの塩素量が100ppm以下であることを特徴とする請

求項 7、8 のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

10. 上記式 (5) で表されるサリチル酸エステル、上記式 (6) または (6) - 2 で表される芳香族エステル誘導体、および上記式 (7) で表される芳香族炭酸エステルそれぞれに含まれる金属の合計量が 50 ppm 以下であることを特徴とする請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

11. ハロゲン類、または上記式 (2) ~ (4) で表されるハロゲン化物、上記式 (5) で表されるサリチル酸エステル、上記式 (6) または (6) - 2 で表される芳香族エステル誘導体、および (7) で表される芳香族エステルそれぞれに含まれる水分量が 5 重量% 以下であることを特徴とする請求項 4、5 および 7 ~ 10 のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

12. ハロゲン類、または上記式 (2) ~ (4) で表されるハロゲン化物、上記式 (5) で表されるサリチル酸エステル、上記式 (6) または (6) - 2 で表される芳香族エステル誘導体、および (7) で表される芳香族エステルそれぞれに含まれる芳香族モノヒドロキシ化合物がそれぞれ 3 重量% 以下であることを特徴とする請求項 4 ~ 5、および請求項 7 ~ 11 のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

13. 該触媒としてアルカリ金属、アルカリ土類金属、元素周期律表における第 3 族、および第 12 族の化合物を用いることを特徴とする請求項 7 ~ 12 のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

14. 該触媒としてランタンの酸化物、カルシウムの酸化物、ランタンのアルコキシド、及び亜鉛カルボキシレートからなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることを特徴とする請求項 7 ~ 13 のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

15. 該触媒としてランタンの酸化物を用い、かつ該酸化物は 500℃ で 1 時間保持したときの重量減少が 3 % 以内であることを特徴とする請求項 14 に記載の方法。

16. 該触媒として含窒素塩基性化合物および含リン塩基性化合物からなる群

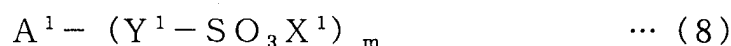
から選ばれる少なくとも一種を用いることを特徴とする請求項 7～12 のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

17. 請求項 7 または 8 記載の触媒および／または反応終了後に残存した請求項 4 記載の塩基性化合物を、無機酸性化合物または有機スルホン酸化合物の酸性化合物、該酸性化合物の塩、および該酸性化合物の誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物を添加して、失活および／または中和させる事を特徴とする請求項 4～5、請求項 7～16 のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

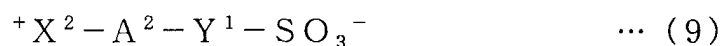
18. 該無機酸性化合物が、リン酸および／またはその縮合体である請求項 17 に記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

19. 該無機酸性化合物が固体酸であることを特徴とする請求項 17 に記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

20. 該有機スルホン酸化合物が下記一般式 (8)、

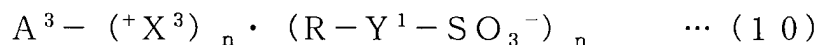


[ここで、 A^1 は置換もしくは非置換の炭素数 1～30 の m 価の炭化水素基であり、 Y^1 は単結合または酸素原子であり、 X^1 は水素原子、または炭素数 2～30 の 2 級または 3 級の 1 価の炭化水素基、1 当量の金属カチオン、アンモニウムカチオンまたはホスホニウムカチオンであり、 m は 1～4 の整数である。]、
下記一般式 (9)、



[ここで、 A^2 は炭素数 1～30 の 2 価の炭化水素基であり、 $^+X^2$ は 2～4 級のアンモニウムカチオンまたは 2～4 級のホスホニウムカチオンであり、 Y^1 の定義は上記式 (8) に同じである。]

または下記一般式 (10)、



[ここで、 A^3 は炭素数 1～30 の n 価の炭化水素基であり、 $^+X^3$ は 2～4 級のアンモニウムカチオンまたは 2～4 級のホスホニウムカチオンであり、 R は炭素数 1～30 の 1 価の炭化水素基であり、 n は 2～4 の整数であり、 Y^1 の定義は上記式 (8) に同じである。]

で表わされる有機スルホン酸化合物である請求項 17 に記載の方法。

21. 該酸性化合物を上記式 (1) で表わされるサリチル酸エステル誘導体に対して 0.001 から 1 重量%用いることを特徴とする請求項 17 ~ 20 のいずれかに記載の方法。

22. 熔融法により芳香族ポリカーボネートを製造する際に、上記式 (1) で表されるサリチル酸エステル誘導体を末端封止剤として用いる末端封止反応において、あるいは上記式 (1) において R^2 が、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、または2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基で置換されている、炭素数6から30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基で表されるサリチル酸エステル誘導体を重合促進剤として用いる重合促進反応において、生成する上記式 (5) のサリチル酸エステルを回収し、回収されたサリチル酸エステルを用いることを特徴とする請求項 4 ~ 5、請求項 7、および請求項 9 ~ 21 のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

23. 回収されたサリチル酸エステルについて少なくとも1回精製を行い、精製されたサリチル酸エステルを用いることを特徴とする請求項 22 に記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

24. 芳香族ポリカーボネートを熔融法により製造するプロセスにおいて、請求項 1 ~ 3、および請求項 6 のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体を末端封止剤として用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

25. 芳香族ポリカーボネートを熔融法により製造するプロセスにおいて、上記式 (1) 中の R^2 が、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、または2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基で置換されている炭素数6から30のアリール基、炭素数

6 から 30 のアリールオキシ基、炭素数 6 から 30 のアラルキル基、または炭素数 6 から 30 のアラルキルオキシ基で表されるサリチル酸エステル誘導体を、重合促進剤として用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

26. 芳香族ポリカーボネートを熔融法により製造するプロセスにおいて、請求項 6 に記載の式 (1) - 2 中の R^{22} が、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2 - (メトキシカルボニル) フェニルオキシカルボニル基、2 - (メトキシカルボニル) フェニルオキシカルボニルオキシ基、2 - (エトキシカルボニル) フェニルオキシカルボニル基、または 2 - (エトキシカルボニル) フェニルオキシカルボニルオキシ基で置換されている炭素数 6 から 30 のアリール基、炭素数 6 から 30 のアリールオキシ基、炭素数 6 から 30 のアラルキル基、または炭素数 6 から 30 のアラルキルオキシ基で表されるサリチル酸エステル誘導体を、重合促進剤として用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

27. 芳香族ポリカーボネートを熔融法により製造するプロセスにおいて、請求項 4 ~ 5、および請求項 7 ~ 23 のいずれかに記載の方法により製造したサリチル酸エステル誘導体を末端封止剤として用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

28. 芳香族ポリカーボネートを熔融法により製造するプロセスにおいて、請求項 4 ~ 5、および請求項 7 ~ 23 のいずれかに記載の方法により製造したサリチル酸エステル誘導体を重合促進剤として用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

29. 芳香族ポリカーボネートを熔融法により製造し、請求項 4 ~ 5、および請求項 7 ~ 23 のいずれかに記載の方法により製造したサリチル酸エステル誘導体を末端封止剤および／または重合促進剤として用いたプロセスにより得られる光学材料用途の芳香族ポリカーボネート。

30. 光学材料用途が光ディスク基板である請求項 29 に記載の芳香族ポリカーボネート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ C07C69/86, C07C69/96, C07C67/02, C07C67/03, C07C67/14,
C07C68/02, C07C68/06, C08G64/14

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.⁶ C07C69/86, C07C69/96, C07C67/02, C07C67/03, C07C67/14,
C07C68/02, C07C68/06, C08G64/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	EP, 764673, A2 (TEIJIN LIMITED), March 26, 1997 (26. 03. 97), Claims ; Examples ; pages 3, 6, 13 & US, 5696222, A	1-3, 6, 24-26 4, 5, 7-14, 16, 22, 23, 27-30 15, 17-21
X	GB, 1388857, A (UNION INTERNATIONAL COMPANY LIMITED), March 26, 1975 (26. 03. 75), Example 1 & US, 3790671, A	1-6, 11, 12, 16
Y	JP, 48-96531, A (Teijin Ltd.), December 10, 1973 (10. 12. 73), Claims ; page 2, lower right column (Family: none)	8-14, 16
Y	JP, 47-29310, A (Imperial Chemical Industries, Ltd.), November 6, 1972 (06. 11. 72), Claims ; page 1 & DE, 2203813, A1 & FR, 2125556, A1 & GB, 1358272, A	7, 9-12

☐ 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 document 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
June 25, 1998 (25. 06. 98)

Date of mailing of the international search report
July 7, 1998 (07. 07. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01564

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matters of claims 1 to 3 and 6 relate to salicylic ester derivatives having an impurity content of not higher than a specified value, and those of claims 24 to 26 relate to processes wherein these derivatives are used. Although it is disclosed in the description that an operation such as washing is conducted after the completion of the reaction to reduce the impurity content below a specified value, the subject matters of claims 4, 5 and 7 to 23 do not include the after-treatment steps. Therefore, these claims cannot be regarded as the processes for producing the derivatives. Further, the subject matters of claims 27 to 30 relate to processes for using the derivatives produced by the processes of claims 4, 5 and 7 to 23 and

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01564

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

also to polycarbonates obtained by the processes and, therefore, they have no technical relevancy with the subject matters of claims 1 to 3 and 6.

Thus, this international application discloses two groups of inventions.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁶ C07C69/86, C07C69/96, C07C67/02, C07C67/03,
C07C67/14, C07C68/02, C07C68/06, C08G64/14

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.⁶ C07C69/86, C07C69/96, C07C67/02, C07C67/03,
C07C67/14, C07C68/02, C07C68/06, C08G64/14

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

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)

CA (STN), REGISTRY (STN)

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
X Y A	EP, 764673, A2 (TEIJIN LIMITED) 26. 3月. 1997 (26. 03. 97) 請求の範囲、実施例、第3, 6, 13頁 & US, 5696222, A	1-3, 6, 24-26 4, 5, 7-14, 16, 22, 23, 27-30 15, 17-21
X	GB, 1388857, A (UNION INTERNATIONAL COMPANY LIMITED) 26. 3月. 1975 (26. 03. 75) Example 1 & US, 3790671, A	1-6, 11, 12, 16
Y	JP, 48-96531, A (帝人株式会社) 10. 12月. 1973 (10. 12. 73) 特許請求の範囲、第2頁右下欄 (ファミリーなし)	8-14, 16

☒ 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」先行文献ではあるが、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

25. 06. 98

国際調査報告の発送日

07.07.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

藤原 浩子

4 H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 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
Y	JP, 47-29310, A (イムペリアル・ケミカル・インダストリス・リミテッド) 6. 11 月. 1972 (06. 11. 72) 特許請求の範囲、第 1 頁 & DE, 2203813, A1 & FR, 2125556, A1 & GB, 1358272, A	7, 9-12

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 1 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4 (a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲第 1 - 3, 6 項に記載の発明は、不純物の含量を特定の値以下とするサリチル酸エステル誘導体の発明であり、同第 24 - 26 項に記載の発明は、上記誘導体を使用する方法の発明である。しかしながら、明細書には、不純物の含量を特定の値以下とするために、反応後に洗浄等の操作を行うと記載されているところ、同第 4, 5, 7 - 23 項に記載の発明は後処理工程が含まれていないので、上記誘導体の製造方法であるとはいえない。

さらに、同第 27 - 30 項に記載の発明は、同第 4, 5, 7 - 23 項に記載の製法によって得られた誘導体を使用する方法及び該方法により得られたポリカーボネートの発明であるから、同第 1 - 3, 6 項に記載の発明と技術的関連性を有さない。

従って、この国際出願には二の発明が記載されている。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。