

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2010年12月23日(23.12.2010)

PCT



(10) 国際公開番号

WO 2010/147237 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 64/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2010/060795

(22) 国際出願日:

2010年6月18日(18.06.2010)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2009-145833 2009年6月18日(18.06.2009) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 学校法人 慶應義塾(KEIO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1088345 東京都港区三田二丁目15番45号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山田 徹(YAMADA, Tohru) [JP/JP]; 〒2238522 神奈川県横浜市港北区日吉三丁目14番1号 慶應義塾大学理工学部内 Kanagawa (JP). 岡田 敦(OKADA, Atsushi) [JP/JP]; 〒2238522 神奈川県横浜市港北区日吉三丁目14番1号 慶應義塾大学理工学部内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

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

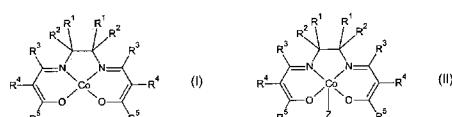
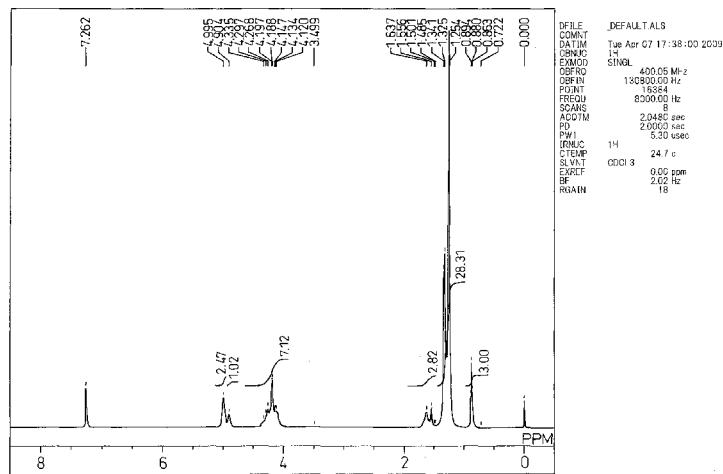
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MULTICOMPONENT ALIPHATIC POLYCARBONATE

(54) 発明の名称: 多元系脂肪族ポリカルボナートの製造方法

Fig. 1



ンオキシド及びそれらの組み合わせの中から選択される第1モノエポキシド化合物と、置換又は非置換の、主鎖の原子数が2~30の有機基であって、主鎖に1以上の酸素原子が介在してもよい有機基を有する、少なくとも1種の第2モノエポキシド化合物と、二酸化炭素とを共重合することを含む、多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体を製造する方法において、式(I)又は式(II)で表されるコバルト錯体を触媒として用いて共重合を行う。

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a multicomponent aliphatic polycarbonate comprising carbon dioxide and two or more kinds of carbonate units, which comprise two or more kinds of epoxide compounds, having been introduced at random thereto. A method for producing a random copolymer of a multicomponent aliphatic polycarbonate, comprising copolymerizing a first monoepoxide compound, which is selected from among ethylene oxide, propylene oxide and a combination thereof, at least one kind of a second monoepoxide compound, which has a substituted or unsubstituted organic group carrying 2-30 atoms in the main chain and optionally having one or more interposed oxygen atoms in the main chain, and carbon dioxide, wherein the copolymerization is carried out by using, as a catalyst, a cobalt complex represented by formula (I) or (II).

(57) 要約: 二酸化炭素と二種以上エポキシド化合物からなる二種以上のカルボナート単位がランダムに組み入れられた多元系脂肪族ポリカルボナートを製造する方法を提供する。エチレンオキシド、プロピレ

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明細書

発明の名称

多元系脂肪族ポリカルボナートの製造方法

技術分野

本発明は、二種以上のエポキシド化合物を二酸化炭素と共に重合して、多元系脂肪族ポリカルボナートを製造する方法に関する。より詳細には、コバルト錯体を触媒として用いて二種以上のエポキシド化合物を二酸化炭素と共に重合することにより、多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体を製造する方法に関する。

背景技術

脂肪族エポキシド化合物と二酸化炭素との共重合によって得られる脂肪族ポリカルボナートは、二酸化炭素を合成樹脂の原料に利用する点で興味深い。また、脂肪族ポリカルボナートは、透明性を有しあつ所定温度以上に加熱すると完全に分解するため、一般成形物、フィルム、ファイバーなどの用途に使用できることに加えて、光ファイバー、光ディスクなどの光学材料、あるいはセラミックバインダー、ロストフォームキャスティングなどの熱分解性材料として利用することも可能である。さらに、脂肪族ポリカルボナートは、生体内で分解可能であるため、徐放性の薬剤カプセルなどの医用材料、生分解性樹脂の添加剤又は生分解性樹脂の主成分として応用できる。

二種以上のエポキシド化合物を二酸化炭素と共に重合すると、これらのエポキシド化合物のいずれかと二酸化炭素からなるカルボナート単位を含む、多元系ポリカルボナートとなる。例えば、非特許文

文献 1 (Nakano, K., Kamada, T., Nozaki, K., Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 7274-7277) には、エチレンオキシド (EO) 又はプロピレンオキシド (PO) 及び他のアルキレンオキシド (AO) を二酸化炭素と共に重合することにより、EO 又は PO と二酸化炭素からなるブロック及び AO と二酸化炭素からなるブロックを含む、三元系ブロック共重合体を製造することが記載されている。

特許文献 1 (中国特許出願公開第 1887934 号) には、シクロヘキセンオキシド又はスチレンオキシドと他のエポキシド化合物を二酸化炭素と共に重合することにより、分子鎖に環状構造を有する三元系ポリカルボナートを製造すること、及びそのような三元系ポリカルボナートのガラス転移温度が高くなることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

特許文献 1 : 中国特許出願公開第 1887934 号明細書

非特許文献

非特許文献 1 : Nakano, K., Kamada, T., Nozaki, K., Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 7274-7277

発明の概要

発明が解決しようとする課題

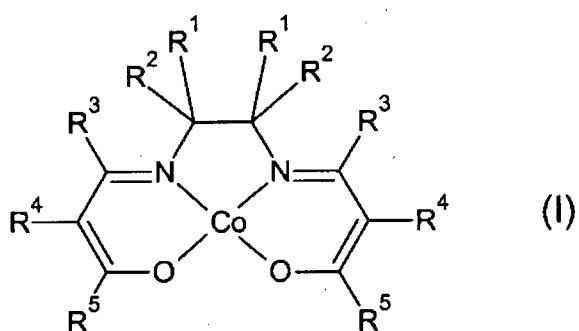
本発明は、二種以上のエポキシド化合物を二酸化炭素と共に重合することにより、それらのエポキシド化合物と二酸化炭素からなる二

種以上のカルボナート単位がランダムに組み入れられた多元系脂肪族ポリカルボナートを製造する方法を提供する。

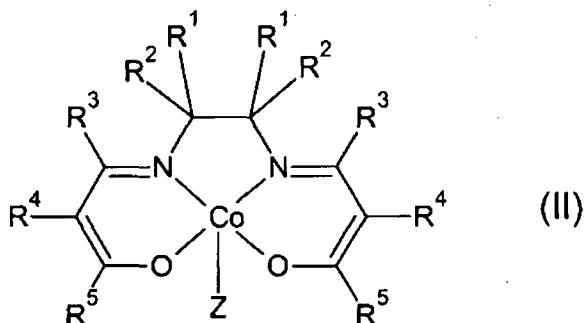
課題を解決するための手段

本願は、上記課題を解決するために以下の発明を提供する。

1. エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びそれらの組み合わせの中から選択される第1モノエポキシド化合物と、置換又は非置換の、主鎖の原子数が2～30の有機基であって、主鎖に1以上の酸素原子が介在してもよい有機基を有する、少なくとも1種の第2モノエポキシド化合物と、二酸化炭素とを共重合することを含む、多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体を製造する方法であって、式(I)：



又は式(II)：



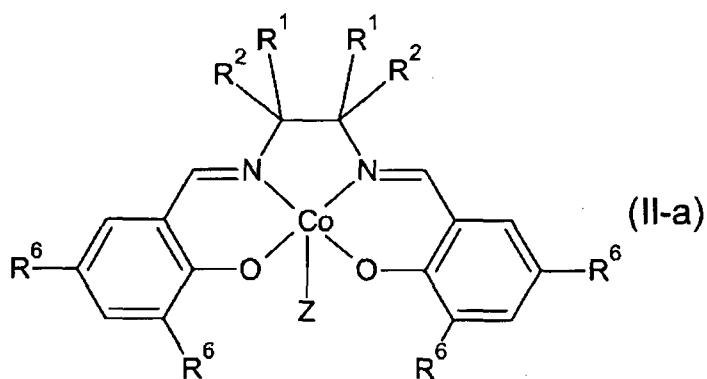
(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、又は置換もしくは非置換のヘテロアリール基であるか、あるいは2個のR¹もしくは2個のR²が互いに結合して置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の脂肪族環を形成してもよく、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、アシリル基、置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基、又は置換もしくは非置換のアラルキルオキシカルボニル基であるか、あるいは隣り合う炭素原子上のR⁴とR⁵が互いに結合して置換もしくは非置換の脂肪族環又は芳香環を形成してもよく、Zは、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、N₃⁻、脂肪族カルボキシラート、芳香族カルボキシラート、アルコキシド、及びアリールオキシドからなる群から選択されるアニオン性配位子である。)で表されるコバルト錯体を触媒として用いて共重合を行うことを特徴とする方法。

2. 少なくとも1種の第2モノエポキシド化合物における有機基の主鎖の原子数が4～20である、上記1に記載の方法。

3. 第1モノエポキシド化合物がプロピレンオキシドである、上

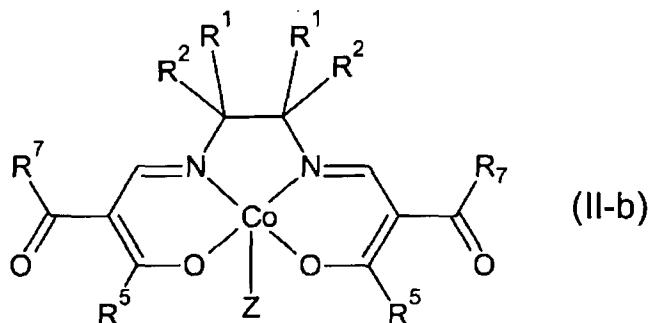
記 1 又は 2 のいずれかに記載の方法。

4. コバルト錯体が、式 (II-a) :



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、又は置換もしくは非置換のヘテロアリール基であるか、あるいは2個の R^1 もしくは2個の R^2 が互いに結合して置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の脂肪族環を形成してもよく、 R^6 は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリール基、F、Cl、Br又はIから選択され、Zは、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 N_3^- 、脂肪族カルボキシラート、芳香族カルボキシラート、アルコキシド、及びアリールオキシドからなる群から選択されるアニオン性配位子である。)

又は式 (II-b) :

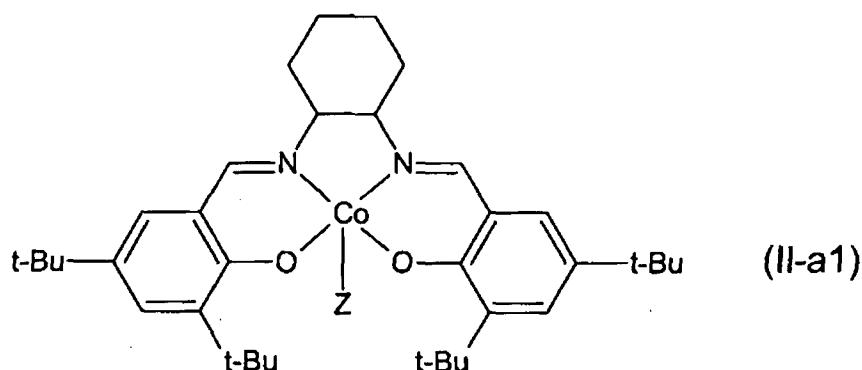


(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、又は置換もしくは非置換のヘテロアリール基であるか、あるいは2個のR¹もしくは2個のR²が互いに結合して置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の脂肪族環を形成してもよく、R⁵は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、アシリル基、置換もしくは非置換のアルコキカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基、又は置換もしくは非置換のアラルキルオキシカルボニル基であり、R⁷は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、又は置換もしくは非置換のアラルキルオキシ基であるか、あるいは隣り合う炭素原子上のR⁵と-C(=O)-R⁷が互いに結合して置換もしくは非置換の脂肪族環を形成してもよく、脂肪族環上の置換基は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリール基、F、Cl、Br又はIから選択さ

れ、Zは、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 N_3^- 、脂肪族カルボキシラート、芳香族カルボキシラート、アルコキシド、及びアリールオキシドからなる群から選択されるアニオン性配位子である。)

で表される、上記1～3のいずれか1つに記載の方法。

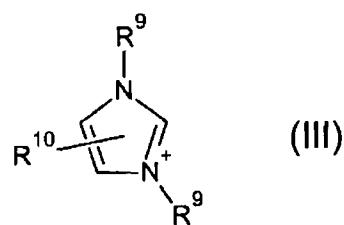
5. コバルト錯体が、式(II-a1)：



(式中、Zは、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 N_3^- 、脂肪族カルボキシラート、芳香族カルボキシラート、アルコキシド、及びアリールオキシドからなる群から選択されるアニオン性配位子である。)

で表される、上記4に記載の方法。

6. $[R^8_4N]^+$ 、 $[R^8_4P]^+$ 、 $[R^8_3P=N=P R^8_3]^+$ （式中、 R^8 は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基もしくは炭素数3～20のシクロアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～20のアリール基である。）及び式(III)：



(式中、 R^9 は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基もしくは炭素数3～20のシクロアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～20のアリール基であり、 R^{10} は、イミダゾリウム環の炭素上の0～3個の置換基であって、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基もしくは炭素数3～20のシクロアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～20のアリール基である。)からなる群から選択されるリン及び／又は窒素を含むカチオンと、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 N_3^- 、脂肪族カルボキシラート、芳香族カルボキシラート、アルコキシド、及びアリールオキシドからなる群から選択されるアニオンとの塩からなる助触媒を、コバルト錯体と組み合わせた触媒システムを用いて共重合を行うことを特徴とする、上記1～5のいずれか1つに記載の方法。

7. エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びそれらの組み合わせの中から選択される第1モノエポキシド化合物並びに二酸化炭素に由来するカルボナート単位と、

置換又は非置換の、主鎖の原子数が2～30の有機基であって、主鎖に1以上の酸素原子が介在してもよい有機基を有する、少なくとも1種の第2モノエポキシド化合物及び二酸化炭素に由来するカルボナート単位と

を含む、多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体。

8. 少なくとも1種の第2モノエポキシド化合物における有機基の主鎖の原子数が4～20である、上記7に記載の多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体。

9. 第1モノエポキシド化合物がプロピレンオキシドである、上記7又は8のいずれかに記載の多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体。

10. 第1モノエポキシド化合物及び二酸化炭素に由来するカル

ボナート単位が、少なくとも 1 種の第 2 モノエポキシド化合物及び二酸化炭素に由来するカルボナート単位の、1 / 200 以上、200 倍以下である、上記 7 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体。

発明の効果

本発明によれば、第 1 モノエポキシド化合物（エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド）と、それらと比べて重合反応性が低い第 2 モノエポキシド化合物とを共存させて、これらのエポキシド化合物を二酸化炭素と共に重合させることができる。また、これらのエポキシド化合物に由来するカルボナート単位が分子鎖中にランダムに配置された、单一のガラス転移温度 T_g を有する多元系脂肪族ポリカルボナートを製造することができる。また、第 2 モノエポキシド化合物の相対量及び／又は有機基の長さすなわち主鎖の原子数を変化させることにより、多元系脂肪族ポリカルボナートの T_g を、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドのみから得られるポリカルボナートと比べて低い様々な値に調節することができる。

図面の簡単な説明

図 1 は例 4 8 の三元系脂肪族ポリカルボナートの $^1H - NMR$ スペクトルである。

図 2 は例 4 8 の三元系脂肪族ポリカルボナートの DSC チャートである。

発明を実施するための形態

本発明の一実施態様は、第 1 モノエポキシド化合物及び主鎖の原子数が 2 ~ 30 の有機基を有する第 2 モノエポキシド化合物と二酸

化炭素とをコバルト錯体を用いて共重合して、多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体を製造する方法である。

本明細書で使用する「ランダム共重合体」とは、共重合体鎖中でエポキシド化合物と二酸化炭素が一分子ずつ結合した部分を1つのカルボナート単位とした場合に、連続した同種のカルボナート単位に由来する物理的特性が見られない共重合体、言い換えると同種のカルボナート単位がある長さ以上で共重合体鎖中に連続しないものを意味する。従って、例えば異種のカルボナート単位が1つずつ交互に存在するものや、局所的に同種のカルボナート単位が連続するが物理的特性を発現するに至らない程度のものなど、ミクロレベルでの規則性を有する共重合体を除外することは意図していない。ここで定義されるランダム共重合体は、同種のカルボナート単位の連続部分に由来する固有のガラス転移温度を示さず、全体として单一のガラス転移温度 T_g を示す。

第1モノエポキシド化合物は、目的とするポリカルボナートの物性例えばガラス転移温度 T_g 、熱分解温度 T_d 、使用するコバルト錯体のタイプなどに応じて、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はこれらの組み合わせから選択することができる。例えば、交互規則性の非常に高いポリカルボナートを得ようとする場合、一般にプロピレンオキシドが有利に使用できる。使用するコバルト錯体のタイプによっては、エチレンオキシドが好適に使用できる場合もある。

主鎖の原子数が2～30の有機基を有する第2モノエポキシド化合物は、多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体において、第1モノエポキシド化合物とは異なるカルボナート単位を構成する要素である。第2モノエポキシド化合物の有機基は他の置換基で置換されていてもよく、有機基の主鎖に1以上の酸素原子が介在

してもよい。第2モノエポキシド化合物はそのような有機基を1又は複数有していてよいが、共存する第1モノエポキシド化合物の反応性とのバランスなどの観点から、有機基は1つであることが好ましい。第2モノエポキシド化合物は末端エポキシドであってもよく、内部エポキシドであってもよい。内部エポキシドの場合、上記有機基以外の置換基、例えばメチル基がエポキシド炭素上に存在してもよい。一般に、エポキシドの開環が進みやすいことから、末端エポキシドが有利に使用できる。

得られるポリカルボナートの T_g をより低くするためには、有機基の主鎖の原子数は4以上とすることが好ましく、8以上とすることがより好ましく、一方で、20以下とすることが好ましく、18以下とすることがより好ましい。

このような有機基は、直鎖アルキル基又は直鎖エーテル基もしくは直鎖ポリエーテル基であることが好ましく、直鎖アルキル基であることがより好ましい。直鎖アルキル基として、例えばエチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシリル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ヘキサデシル基、n-オクタデシル基、n-イコサニル基、n-トリアコンチル基などが挙げられる。直鎖エーテル基として、例えばメトキシメチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシメチル基、2-ブトキシエチル基、2-ペンチルオキシエチル基などが挙げられ、直鎖ポリエーテル基として、例えば2-メトキシエトキシメチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2,5,8-トリオキサンノニル基、3,6,9-トリオキサデシル基、3,6,9,12-テトラオキサトリデシル基などが挙げられる。

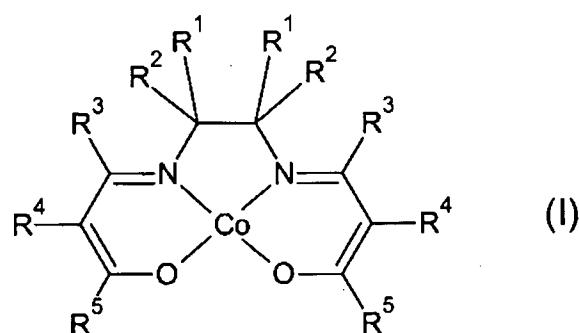
有機基は、例えば炭素数1~6又は1~3のアルキル基又はアルケニル基、アルコキシ基、窒素原子上に活性水素をもたないアミノ

基、カルボキシリル基、スルファニル基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、ホルミル基、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、アリール基などの他の置換基で置換されていてもよく、置換基の数及び位置は適宜設定することができる。

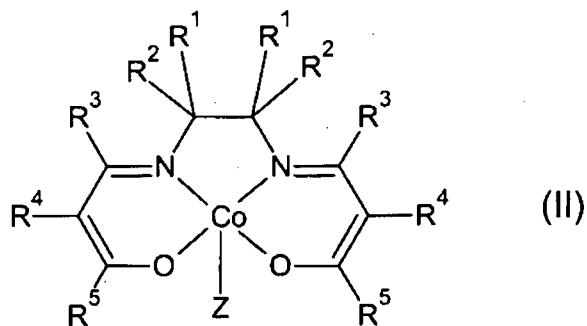
このような有機基を有するエポキシド化合物として、例えば、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシオクタデカン、1, 2-エポキシイコサン、1, 2-エポキシドコサン、2, 3-エポキシヘキサン、2, 3-エポキシオクタン、3, 3-ジメチル-1, 2-エポキシブタン、2-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルメチルエーテル、ジエチレングリコールグリシジルメチルエーテルなどが挙げられる。

このような有機基を有する第2モノエポキシド化合物は、当業者に周知の方法によって合成することができる。例えば、対応するモノオレフィン化合物を、mC P B A、O x o n e（登録商標）、過酸化水素などを用いて酸化することによって得ることができる。

触媒として用いるコバルト錯体は、式(I)：



又は式 (II) :



で表される。

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、又は置換もしくは非置換のヘテロアリール基であるか、あるいは 2 個の R^1 もしくは 2 個の R^2 が互いに結合して置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の脂肪族環を形成してもよい。

R^1 及び R^2 の置換又は非置換のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐鎖状の置換又は非置換のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる。アルキル基は、例えば、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシル基、スルファニル基、シアノ基、スルホ基、ホルミル基、ハロゲン原子、アリール基などから選択される 1 又は 2 以上の置換基で置換されていてもよい。

R^1 及び R^2 の置換又は非置換のアリール基としては、炭素数 6 ~ 10 の置換又は非置換のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基などの置換又は非置換のアリール基が挙げられる。アリール基は、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチ

ル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基などから選択される1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

R¹及びR²の置換又は非置換のヘテロアリール基としては、炭素数5～10の置換又は非置換のヘテロアリール基が好ましく、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリミジル基、ピリダジニル基、ピラリジニル基、キノリル基、イソキノリル基などの置換又は非置換のヘテロアリール基が挙げられる。ヘテロアリール基は、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基などから選択される1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

また、2個のR¹又は2個のR²は、互いに結合して置換又は非置換の飽和又は不飽和の脂肪族環を形成してもよく、炭素数4～10の置換又は非置換の脂肪族環を形成することが好ましい。例えば、R¹とR²が-(CH₂)₄-を介して互いに結合した場合、シクロヘキサン環を形成する。このように形成された環は、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基などから選択される1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、アシリル基、置換もしく

は非置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基、又は置換もしくは非置換のアラルキルオキシカルボニル基であるか、あるいは隣り合う炭素原子上のR⁴とR⁵が互いに結合して置換もしくは非置換の脂肪族環又は芳香環を形成してもよい。

R³、R⁴及びR⁵の置換又は非置換のアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖状の置換又は非置換のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖状の置換又は非置換のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる。アルキル基は、例えば、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシル基、スルファニル基、シアノ基、スルホ基、ホルミル基、ハロゲン原子、アリール基などから選択される1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

R³、R⁴及びR⁵の置換又は非置換のアルケニル基としては、炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖状のアルケニル基が好ましく、より好ましくは炭素数2～6の直鎖又は分岐鎖状のアルケニル基、例えば、ビニル基、2-プロペニル基などが挙げられる。アルケニル基は、例えば、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシル基、スルファニル基、シアノ基、スルホ基、ホルミル基、ハロゲン原子、アリール基などから選択される1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

R³、R⁴及びR⁵のアリール基としては、炭素数6～10の置換又は非置換のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基などの置換又は非置換のアリール基が挙げられる。アリール基は、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの

アルキル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基などから選択される1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

R^3 、 R^4 及び R^5 の置換又は非置換のヘテロアリール基としては、炭素数5～10の置換又は非置換のヘテロアリール基が好ましく、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピロリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリミジル基、ピリダジニル基、ピラリジニル基、キノリル基、イソキノリル基などの置換又は非置換のヘテロアリール基が挙げられる。ヘテロアリール基は、例えば、メチル基、エチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、ハロゲン原子基、ニトロ基、シアノ基などから選択される1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

R^3 、 R^4 及び R^5 の置換又は非置換のアルコキシ基としては、炭素数1～20の置換又は非置換のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、アダマンチルオキシ基、tert-ブトキシ基が挙げられる。アルコキシ基は、例えば、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシル基、スルファニル基、シアノ基、スルホ基、ホルミル基、ハロゲン原子、アリール基などから選択される1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

R^3 、 R^4 及び R^5 のアシル基としては、炭素数1～20のアシル基が好ましく、例えば、ホルミル基、アセチル基、トリフルオロアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基などの脂肪族アシル基、ベンゾイル基、3,5-ジメチルベンゾイル基、2,4,6-トリメチルベンゾイル基、2,6-ジメトキシベンゾイル基、2,4,6-トリメトキシベンゾイル基、2

、6-ジイソプロポキシベンゾイル基、1-ナフチルカルボニル基、2-ナフチルカルボニル基、9-アントリルカルボニル基などのアリールアシリル基などが挙げられる。

R^3 、 R^4 及び R^5 の置換又は非置換のアルコキシカルボニル基としては、炭素数2～20の置換又は非置換のアルコキシカルボニル基が好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基、アダマンチルオキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基が挙げられる。アルコキシカルボニル基は、例えば、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシル基、スルファニル基、シアノ基、スルホ基、ホルミル基、ハロゲン原子、アリール基などから選択される1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

R^3 、 R^4 及び R^5 の置換又は非置換のアリールオキシカルボニル基としては、炭素数7～20の置換又は非置換のアリールオキシカルボニル基が好ましく、例えば、フェノキシカルボニル基が挙げられる。アリールオキシカルボニル基は、例えば、メチル基、エチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基などから選択される1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

R^3 、 R^4 及び R^5 の置換又は非置換のアラルキルオキシカルボニル基としては、炭素数7～20のアラルキルオキシカルボニル基が好ましく、例えば、ベンジルオキシカルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基などが挙げられる。アラルキルオキシカルボニル基は、例えば、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシル基、スルファニル基、シアノ基、スルホ基、ホルミル基、ハロゲン原子、アリー

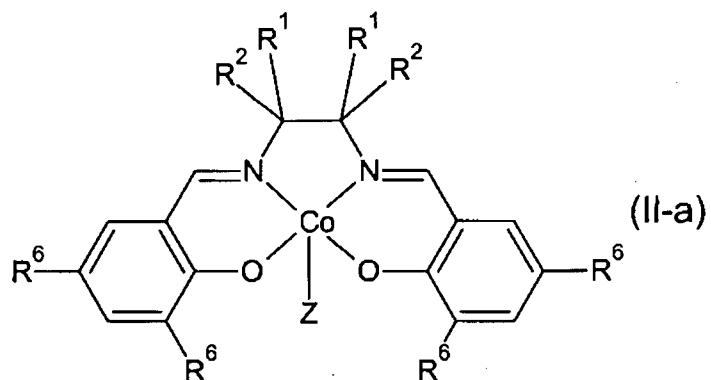
ル基、アルコキシアルキレンオキシ基、例えばメトキシエチレンオキシ基などから選択される1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

さらに、隣り合う炭素原子上のR⁴とR⁵は、互いに結合して置換もしくは非置換の脂肪族環又は芳香環を形成してもよく、この場合、炭素数4～10の置換又は非置換の脂肪族環又は芳香環を形成することが好ましい。例えば、R⁴とR⁵が—(CH₂)₄—を介して互いに結合した場合、シクロヘキセン環を形成する。R⁴とR⁵が4個の炭素原子を介して結合してベンゼン環を形成することが好ましい。このように形成された環は、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基などのアルコキシ基、フェニル基、トリル基、ナフチル基などのアリール基、ハロゲン原子などから選択される1又は2以上の置換基で置換されていてもよい。

Zは、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、N₃⁻、脂肪族カルボキシラート、芳香族カルボキシラート、アルコキシド、及びアリールオキシドからなる群から選択されるアニオン性配位子である。アニオン性配位子はエポキシド化合物のエポキシド炭素に対して求核性を有する場合がある。Zの具体例として、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、N₃⁻、アセタート、トリフルオロアセタート、トリクロロアセタート、プロピオナート、シクロヘキシリカルボキシラートなどの脂肪族カルボキシラート；ベンゾアート、p-メチルベンゾアート、3,5-ジクロロベンゾアート、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾアート、4-ジメチルアミノベンゾアート、4-tert-ブチルベンゾアート、ペンタフルオロベンゾアート、ナフタレンカルボ

キシラートなどの芳香族カルボキシラート；メトキシド、エトキシド、プロポキシド、イソプロポキシドなどのアルコキシド；フェノキシド、o-ニトロフェノキシド、p-ニトロフェノキシド、m-ニトロフェノキシド、2,4-ジニトロフェノキシド、3,5-ジニトロフェノキシド、3,5-ジフルオロフェノキシド、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシド、1-ナフトキシド、2-ナフトキシドなどのアリールオキシドなどが挙げられる。Zは、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、アセタート、トリフルオロアセタート、トリクロロアセタート、ベンゾアート、又はペンタフルオロベンゾアートであることが好ましく、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、トリフルオロアセタート、トリクロロアセタート、又はペンタフルオロベンゾアートであることがより好ましく、F⁻、Cl⁻又はペンタフルオロベンゾアートであることが特に好ましい。

このようなコバルト錯体として、式 (II-a) :

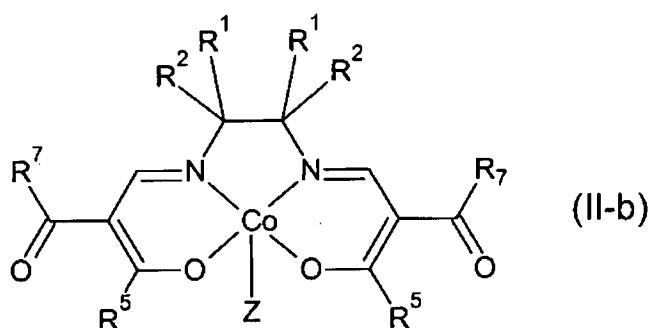


(式中、R¹、R²及びZは上記の通り、R⁶は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリール基、F、Cl、Br又はIから選択される。)で表される、いわゆるコバルト-サレン錯体が好ましい。

R⁶の具体例として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イ

ソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基などのアルコキシ基、フェニル基、トリル基、ナフチル基などのアリール基、F、Cl、Br、Iなどが挙げられる。

また、式 (II-b) :

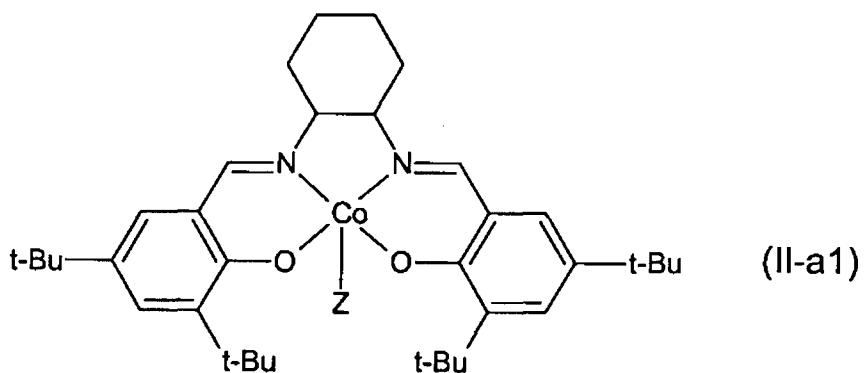


(式中、R¹、R²、R⁵及びZは上記の通り、R⁷は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、又は置換もしくは非置換のアルキルオキシ基であるか、あるいは隣り合う炭素原子上のR⁵と-C(=O)-R⁷が互いに結合して置換もしくは非置換の脂肪族環を形成してもよく、脂肪族環上の置換基は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリール基、F、Cl、Br又はIから選択される。)で表される、コバルト-ケトイミナト錯体も好ましい。

R⁷の具体例として、R³～R⁵で説明したようなアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基及びアルコキシ基に加えて、炭素数6～20のアリールオキシ基、例えばフェノキシ基、

炭素数 6 ~ 20 のアラルキルオキシ基、例えばベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などが挙げられる。また、隣り合う炭素原子上の R⁵ と -C(=O)R⁷ が互いに結合して脂肪族環を形成すると、オキソーシクロペンテン環、オキソーシクロヘキセン環などになり、脂肪族環は、R⁶ で説明したような炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリール基、F、Cl、Br 又は I から選択される 1 以上の置換基で置換されていてもよい。

これらの中で、式 (II-a1) :

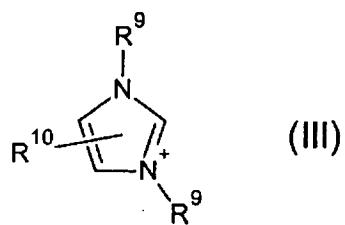


(式中、Z は、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、N₃⁻、脂肪族カルボキシラート、芳香族カルボキシラート、アルコキシド、及びアリールオキシドからなる群から選択されるアニオン性配位子である。) で表される、コバルトトーサレン錯体が特に好ましい。

これらのコバルト錯体は公知の方法に従って合成することができる。例えば、コバルトトーサレン錯体については米国特許出願公開第 2006/0089252 号など；コバルト-ケトイミナト錯体については、Y. Nishida, et al., Inorg. Chim. Acta, 38, 213 (1980), E. G. Jager, Z. Chem., 8, 30, 392 and 475 (1968)などを参照のこと。

上記コバルト錯体に助触媒を組み合わせた触媒システムを用いて、エポキシド化合物と二酸化炭素の共重合を行うこともできる。助触媒を併用することにより、共重合の反応速度を高める、及び／又は共重合体の交互規則性を高める、及び／又は副生成物である環状カルボナートの生成を抑制することができる。

上記コバルト錯体と組み合わせることが可能な助触媒の一例は、リン及び／又は窒素を含むカチオンと対アニオンとからなる塩である。そのような助触媒として、 $[R^8_4 N]^+$ 、 $[R^8_4 P]^+$ 、 $[R^8_3 P = N = P R^8_3]^+$ （式中、 R^8 は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基もしくは炭素数3～20のシクロアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～20のアリール基である。）及び式（III）：



（式中、 R^9 は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基もしくは炭素数3～20のシクロアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～20のアリール基であり、 R^{10} は、イミダゾリウム環の炭素上の0～3個の置換基であって、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基もしくは炭素数3～20のシクロアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～20のアリール基である。）からなる群から選択されるリン及び／又は窒素を含むカチオンと、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 N_3^- 、脂肪族カルボキシラート、芳香族カルボキシラート、アルコキシド、及びアリールオキシドか

らなる群から選択されるアニオンとの塩を使用できる。

上記塩を構成するカチオン $[R^8_4 N]^+$ 、 $[R^8_4 P]^+$ 、 $[R^8_3 P = N = P R^8_3]^+$ における、 R^8 の具体例として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、アリル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基などの、直鎖又は分岐のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2, 6-キシリル基、メシチル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、アントリル基などの置換又は非置換のアリール基が挙げられる。式 (III) のイミダゾリウムにおける R^9 及び R^{10} の具体例として、 R^8 について上述したような、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基、及び置換又は非置換のアリール基が挙げられる。これらの R^8 、 R^9 及び R^{10} は、上記カチオン ($[R^8_4 N]^+$ 、 $[R^8_4 P]^+$ 、 $[R^8_3 P = N = P R^8_3]^+$ 、式 (III) のイミダゾリウム) が全体として共重合反応に有利な立体的効果を発揮する、すなわち適切な嵩高さを有するように、選択して組み合わせることができる。

上記塩を構成するカチオンとして、 $[R^8_4 N]^+$ 、 $[R^8_3 P = N = P R^8_3]^+$ 、又は式 (III) のイミダゾリウムを使用することが好みしく、 $[R^8_3 P = N = P R^8_3]^+$ を使用することがより好ましい。

四級アンモニウム $[R^8_4 N]^+$ の具体例として、テトラブチルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、トリシクロヘキシルメチルアンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウムなどが挙げられる。

四級ホスホニウム $[R^{\delta_4}P]^{+}$ の具体例として、テトラブチルホスホニウム、テトラヘキシルホスホニウム、テトラシクロヘキシルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム、テトラ（メトキシフェニル）ホスホニウムなどが挙げられる。

ビス（ホスホラニリデン）アンモニウム $[R^{\delta_3}P=N=P R^{\delta_3}]^{+}$ の具体例として、ビス（トリプチルホスホラニリデン）アンモニウム、ビス（エチルジフェニルホスホラニリデン）アンモニウム、ビス（n-ブチルジフェニルホスホラニリデン）アンモニウム、ビス（ジメチルフェニルホスホラニリデン）アンモニウム、ビス（トリフェニルホスホラニリデン）アンモニウム、ビス（トリトリルホスホラニリデン）アンモニウム、ビス（トリナフチルホスホラニリデン）アンモニウムなどが挙げられる。これらの中でも、ビス（トリフェニルホスホラニリデン）アンモニウムが好ましい。

式（III）のイミダゾリウムの具体例として、1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチル-1イミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムなどが挙げられる。

上記塩を構成するアニオンとして、Zについて上述したものを挙げることができ、 F^- 、 C_1^- 、 Br^- 、 I^- 、アセタート、トリフルオロアセタート、トリクロロアセタート、ベンゾアート、又はペンタフルオロベンゾアートであることが好ましく、 F^- 、 C_1^- 、 Br^- 、 I^- 、トリフルオロアセタート、トリクロロアセタート、又はペンタフルオロベンゾアートであることがより好ましく、 F^- 、 C_1^- 又はペンタフルオロベンゾアートであることが特に好ましい。

上記カチオン及びアニオンからなる塩として、例えば、テトラブ

チルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムプロミド、テトラブチルアンモニウムアセタート、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムクロリド、ビス（トリフェニルホスホラニリデン）アンモニウムフルオリド（PPNF）、ビス（トリフェニルホスホラニリデン）アンモニウムクロリド（PPNC1）、ビス（トリフェニルホスホラニリデン）アンモニウムペンタフルオロベンゾアート、1, 3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、1-エチル-2, 3-ジメチル-1イミダゾリウムクロリドなどが挙げられ、PPNF、PPNC1及びビス（トリフェニルホスホラニリデン）アンモニウムペンタフルオロベンゾアートが好ましい。

コバルト錯体と助触媒を組み合わせた触媒システムにおいて、コバルト錯体を上記式（II-a）又は式（II-b）の化合物とすることが好ましく、式（II-a1）の化合物とすることがより好ましい。

第1モノエポキシド化合物及び第2モノエポキシド化合物と二酸化炭素の共重合は、加圧可能な公知の重合反応装置、例えばオートクレーブを用いて行うことができる。共重合の反応温度は、一般に約0℃以上、約100℃以下とすることができ、約10℃以上、約90℃以下であることが好ましく、約20℃以上、約60℃以下であることがより好ましい。共重合を低温で行うと環状カルボナートの生成を抑制でき、高温で行うと反応速度が増加してTOF及び／又はTONを向上させることができる。

共重合時の二酸化炭素の分圧は、一般に約0.1MPa以上、約10MPa以下とすることができ、約5MPa以下であることが好ましく、約3MPa以下であることがより好ましい。窒素、アルゴンなどの不活性ガスが二酸化炭素と一緒に反応雰囲気中に存在して

もよい。

第1モノエポキシド化合物と第2モノエポキシド化合物のモル比は、目的とするポリカルボナートの物性例えはガラス転移温度 T_g 、熱分解温度 T_d などに応じて選択することができる。一般に第1モノエポキシド化合物の量は、モル数を基準として、第2モノエポキシド化合物の約1／200以上、約200倍以下であり、約1／100以上、約1／50以上、約1／20以上、又は約1倍以上であってよく、一方で約100倍以下、約50倍以下、約20倍以下、又は約5倍以下であってよい。

第1モノエポキシド化合物と第2モノエポキシド化合物の合計と、触媒であるコバルト錯体とのモル比は、一般にエポキシド化合物の合計：コバルト錯体＝約1000：1以上とすることができ、約2000：1以上であることが好ましい。錯体濃度が低いと一般に反応時間が長くなるため、エポキシド化合物の合計：コバルト錯体＝約100000：1以下、又は約50000：1以下とすることが一般的である。必要に応じて使用される助触媒の量は、コバルト錯体1モルに対して、一般に約0.1～約10モルとすることができ、約0.5～約5モルであることが好ましく、約0.8～約1.2モルであることがより好ましい。

共重合は無溶媒で行ってもよく、必要に応じて溶媒を使用して行ってもよい。使用可能な溶媒として、例えは、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミドなどのアミド、1，2-ジメトキシエタンなどのエーテル及びそれらの組み合わせを用いることができ、ジクロロメタン、トルエン、ジメチルホルムアミド及び1，2-ジメトキシエタンが好ましく、ジクロロメタン及び1，2-ジメトキシエタンがより好ましい。溶媒を使用する場合、その量

は、エポキシド化合物の合計 1 質量部に対して、一般に約 0.1 ~ 約 100 質量部とすることができます、約 0.2 ~ 約 50 質量部であることが好ましく、約 0.5 ~ 約 20 質量部であることがより好ましい。

所望量の第 1 モノエポキシド化合物及び第 2 モノエポキシド化合物が重合した後、公知の後処理を行うことができる。例えば、塩酸、メタノール、塩酸／メタノール混合物などを反応停止剤として反応混合物に投入し、必要に応じて昇温及び／又は攪拌して反応を終了することができる。その後、例えば、貧溶媒としてメタノール、ヘキサンなどを用いてポリマーを再沈殿してもよく、ソックスレー抽出器を利用して固体状混合物から錯体を抽出してもよい。また、カラムクロマトグラフィーなどの周知の手段を用いて、ポリマーをさらに精製してもよい。

このようにして、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びそれらの組み合わせの中から選択される第 1 モノエポキシド化合物並びに二酸化炭素に由来するカルボナート単位と；置換又は非置換の、主鎖の原子数が 2 ~ 30 の有機基であって、主鎖に 1 以上の酸素原子が介在してもよい有機基を有する、少なくとも 1 種の第 2 モノエポキシド化合物及び二酸化炭素に由来するカルボナート単位とを含む、多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体を得ることができる。

上記多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体における第 1 モノエポキシド化合物は、目的とするポリカルボナートの物性例えばガラス転移温度 T_g 、熱分解温度 T_d などに応じて選択することができ、上記方法を使用して容易に合成できることから、プロピレンオキシドとすることが一般に有利である。ポリカルボナートの T_g をより低くするためには、有機基の主鎖の原子数が 4 以上であ

ことが好ましく、8以上であることがより好ましく、一方で、20以下であることが好ましく、18以下であることがより好ましい。第1モノエポキシド化合物及び二酸化炭素に由来するカルボナート単位は、第2モノエポキシド化合物及び二酸化炭素に由来するカルボナート単位の約1/200以上、約200倍以下であり、約1/100以上、約1/50以上、約1/20以上、又は約1倍以上あってよく、一方で約100倍以下、約50倍以下、約20倍以下、又は約5倍以下あってよい。このような範囲とすることにより、多元系脂肪族ポリカルボナートに特有の物性（例えばより低いガラス転移温度T_gなど）を得ることができる。

このようにして得られる多元系脂肪族ポリカルボナートは、例えば光学材料、熱分解性材料、医用材料、生分解性樹脂などとして、様々な用途で利用することができる。また、いかなる理論に拘束される訳ではないが、このような多元系脂肪族ポリカルボナートは、第2モノエポキシド化合物に由来する長い側鎖を有することから、ポリ（プロピレンカルボナート）などと比べて分子間の絡み合いの割合がより大きいことが考えられ、そのためポリ（プロピレンカルボナート）などとは異なる粘弾性特性、例えばゴム状の性質などを発現することが期待できる。

実施例

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、これらは本発明の例示であって、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

¹H-NMR分析は、日本電子株式会社製のJ E O L - E X 2 7 0 及びG X - 4 0 0において、溶媒として重クロロホルムを、内部標準にはテトラメチルシランを用い、温度25℃で実施した。

DSC測定は、島津製作所製DSC-60において、窒素雰囲気下、最初に-50℃から100℃に昇温（昇温速度10℃／分）し、その後-50℃まで冷却した後、再び-50℃から100℃まで昇温（昇温速度10℃／分）したときに行った。

ポリカルボナートの分子量測定は、高速液体クロマトグラフィーシステム（島津製作所製CTO-6A、日立製作所製L-6200、L-4200、D-2520、日本分光株式会社製RI-2031Plus、DG2080-53、LC-Net II/ADC）とSHODEX社製KF-804Lカラム2本を用いてテトラヒドロフランを溶出液として（40℃、1.0mL／分）、ポリスチレン標準を基準に換算して測定し、解析ソフトウェア（日本分光株式会社製ChromNAVクロマトグラフィデータステーションのGPC計算プログラム）で処理して求めた。

例 1

容量30mLのステンレス製オートクレーブに、式（II-a1）（Z=OCOC₆F₅）のコバルトーサレン錯体（Co（salen）-OCOC₆F₅）4.7mg（5.7μmol）及びビス（トリフェニルホスホラニリデン）アンモニウムクロリド（PPNC1）3.3mg（5.7μmol、コバルトーサレン錯体に対して1当量）を入れた。プロピレンオキシド（PO）1.64g（28.3mmol）及び直鎖アルキル基を有する第2モノエポキシド化合物（AO）として1,2-エポキシヘキサン（R=nC₄H₉）28.4mg（283μmol）（PO：AO=100：1（モル比）、全エポキシド化合物：コバルトーサレン錯体=5000：1（モル比））を加え、二酸化炭素を圧力をかけて注入して全圧が2.0MPaとなるように調整した。30℃で6時間反応させた後、二酸化炭素を抜き、この反応混合物について¹H-NMRを測定し、残

存する P O 及び A O の特性ピーク (3. 00 ppm, 2. 91 ppm) の積分値と、生成したポリカルボナートの P P C (P O 及び二酸化炭素に由来するカルボナート単位) 及び P A C (A O 及び二酸化炭素に由来するカルボナート単位) の特性ピーク (5. 00 ppm, 4. 92 ppm) の積分値から転化率を決定した。

その後、反応混合物を塩化メチレンに溶解させ、0. 5 mol % メタノール性塩酸を加えた後、メタノールを用いて析出させ、三元系ポリカルボナートを白色固体として得た。この三元系ポリカルボナートについて、130 °C、減圧下 (~5 mmHg) で3時間乾燥した後、¹H-NMR、DSC 及び GPC 測定を行い、P O 及び 1, 2-エポキシヘキサンが三元系ポリカルボナートに取り込まれた収率 (P O 及び A O に対応するカルボナート単位のメチン水素のピークを使用)、ガラス転移温度 T_g、数平均分子量 M_n、重量平均分子量 M_w を求めた。結果を表1に示す。

例 2 ~ 6

全エポキシド化合物：コバルト-サレン錯体の比を変更せずに、P O と 1, 2-エポキシヘキサンの仕込み比が表1となるようにし、反応時間を表1に記載した通りとした以外は、例1と同様に共重合を行い、得られた三元系ポリカルボナートを評価した。結果を表1に示す。

例 7 ~ 12

全エポキシド化合物：コバルト-サレン錯体の比を変更せずに、A O として 1, 2-エポキシデカン ($R = ^nC_8H_{17}$) を用い、P O と 1, 2-エポキシデカンの仕込み比及び反応時間を表1に記載した通りとした以外は、例1と同様に共重合を行い、得られた三元系ポリカルボナートを評価した。結果を表1に示す。

例 13 ~ 18

全エポキシド化合物：コバルトーサレン錯体の比を変更せずに、AOとして1, 2-エポキシテトラデカン ($R = ^n C_{12} H_{25}$) を用い、POと1, 2-エポキシテトラデカンの仕込み比及び反応時間を表1に記載した通りとした以外は、例1と同様に共重合を行い、得られた三元系ポリカルボナートを評価した。結果を表1に示す。

例19～24

全エポキシド化合物：コバルトーサレン錯体の比を変更せずに、AOとして1, 2-エポキシオクタデカン ($R = ^n C_{16} H_{33}$) を用い、POと1, 2-エポキシオクタデカンの仕込み比及び反応時間を表1に記載した通りとした以外は、例1と同様に共重合を行い、得られた三元系ポリカルボナートを評価した。結果を表1に示す。

例25～29

全エポキシド化合物：コバルトーサレン錯体の比を変更せずに、AOとして1, 2-エポキシイコサン ($R = ^n C_{18} H_{37}$) を用い、POと1, 2-エポキシイコサンの仕込み比及び反応時間を表1に記載した通りとした以外は、例1と同様に共重合を行い、得られた三元系ポリカルボナートを評価した。結果を表1に示す。

例30～34

全エポキシド化合物：コバルトーサレン錯体の比を変更せずに、AOとして1, 2-エポキシドコサン ($R = ^n C_{20} H_{41}$) を用い、POと1, 2-エポキシドコサンの仕込み比及び反応時間を表1に記載した通りとした以外は、例1と同様に共重合を行い、得られた三元系ポリカルボナートを評価した。結果を表1に示す。

参考例1

全エポキシド化合物：コバルトーサレン錯体の比を変更せずに、POのみを使用し、反応時間を2時間とした以外は、例1と同様に共重合を行った。POの転化率は36%であった。

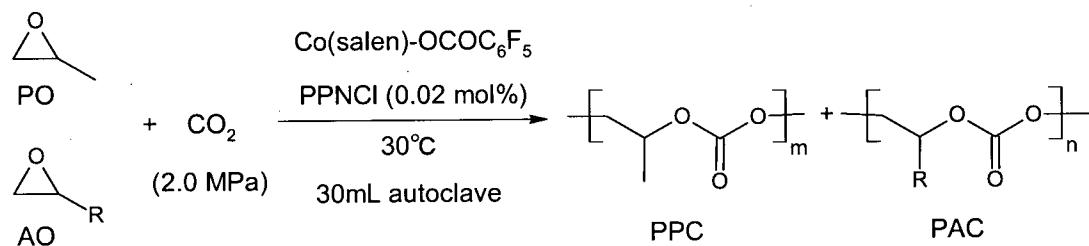
参考例 2

全エポキシド化合物：コバルト－サレン錯体の比を変更せずに、
AO（1，2-エポキシヘキサン、R = ⁿC₄H₉）のみを使用し、
反応時間を2時間とした以外は、例1と同様に共重合を行った。AO
の転化率は5%未満であった。

参考例 3

反応時間を96時間とした以外は、参考例2と同様に共重合を行
った。AOの転化率は42%であった。

表 1



例	R	PO:AO	時間 (h)	転化率 (%) PO/AO	収率 (%) PPC/PAC	PPC:PAC	T_g (°C)	M_n (kg/mol)	M_w/M_n
1	$n\text{C}_4\text{H}_9$	100:1	6	60/28	47/39	121:1	30.9	23.1	1.08
2		50:1	6	62/36	53/38	71:1	36.2	27.0	1.09
3		20:1	7	63/20	53/37	29:1	32.6	19.8	1.10
4		10:1	12	77/53	69/52	13:1	33.2	20.4	1.10
5		5:1	12	60/32	43/27	8.0:1	25.1	9.4	1.08
6		2:1	24	76/49	57/33	3.4:1	14.7	8.3	1.07
7	$n\text{C}_8\text{H}_{17}$	100:1	6	63/42	50/33	150:1	38.1	32.0	1.08
8		50:1	6	63/39	54/38	71:1	37.5	37.1	1.08
9		20:1	10	73/46	57/43	27:1	32.3	28.3	1.07
10		10:1	12	67/38	47/33	14:1	24.0	17.7	1.08
11		5:1	36	32/13	16/8	9.8:1	15.1	8.8	1.08
12		2:1	24	65/34	52/31	3.4:1	3.4	14.8	1.05
13	$n\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	100:1	6	66/54	49/39	126:1	37.4	37.4	1.08
14		50:1	6	63/38	37/25	74:1	35.8	32.5	1.08
15		20:1	12	70/50	65/45	29:1	28.9	35.4	1.10
16		10:1	12	70/43	44/26	17:1	21.5	25.0	1.11
17		5:1	24	76/49	50/23	10:1	13.2	21.9	1.13
18		2:1	36	92/62	76/52	2.9:1	-8.1	35.3	1.14
19	$n\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	100:1	6	69/46	54/51	107:1	34.4	33.6	1.10
20		50:1	6	64/44	54/46	60:1	33.0	31.7	1.12
21		20:1	12	66/57	73/54	27:1	26.0	29.2	1.12
22		10:1	12	70/34	52/34	15:1	17.8	15.2	1.14
23		5:1	24	72/36	61/32	9.5:1	9.5	12.0	1.15
24		2:1	132	77/42	28/15	3.8:1	2.5	10.3	1.11
25	$n\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	100:1	8	70/62	71/56	126:1	35.7	35.8	1.07
26		50:1	8	73/53	63/49	64:1	35.0	33.6	1.07
27		20:1	9	52/34	60/34	35:1	29.3	43.9	1.12
28		10:1	24	73/58	76/50	15:1	17.9	52.1	1.16
29		5:1	48	66/34	43/21	10:1	12.5	22.7	1.10
30	$n\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	100:1	6	56/17	38/25	151:1	26.7	24.0	1.08
31		50:1	6	56/27	43/25	84:1	26.0	29.8	1.09
32		20:1	12	66/25	62/38	38:1	25.0	39.5	1.09
33		10:1	20	78/69	85/59	14:1	29.2	59.4	1.11
34		5:1	20	70/39	62/32	9.7:1	20.2	38.1	1.09

表 2

例	R	PO:AO	時間 (h)	転化率 (%) PO/AO	収率 (%) PPC/PAC	PPC:PAC
1	ⁿ C ₄ H ₉	100:1	6	60/28	47/39	121:1
2		50:1	6	62/36	53/38	71:1
3		20:1	7	63/20	53/37	29:1
4		10:1	12	77/53	69/52	13:1
5		5:1	12	60/32	43/27	8.0:1
6		2:1	24	76/49	57/33	3.4:1
参考例 1	-	1:0	2	36/-	-	1:0
参考例 2	ⁿ C ₄ H ₉	0:1	2	-/5	-	0:1
参考例 3	ⁿ C ₄ H ₉	0:1	96	-/42	-	0:1

P O : A O を 1 0 0 : 1 から 2 : 1 (R = ⁿC₄H₉ ~ ⁿC₁₈H₃₇)

又は 5 : 1 (R = ⁿC₁₈H₃₇ ~ ⁿC₂₀H₄₁) まで変化させると、 A O の比が大きくなるにつれて、ポリカルボナートの T_g が低下した。

表 2 は、 P O と A O (R = ⁿC₄H₉) の反応性の違いについて示したものである。 P O のみの場合 (参考例 1) 、 P O は 2 時間で 36 % 転化する。これに対して、 A O のみの場合 (参考例 2、3) 、 A O は 2 時間で 5 % 未満しか転化せず、 96 時間と長時間反応させると 42 % 転化する。この結果から、約 40 % のエポキシド化合物が転化する時間で比較すると、 A O は P O の 50 倍近く、言い換えると A O の反応速度は P O の 1 / 50 程度であると見積もることができる。このような P O と A O の反応性の比較から、 P O と A O を共存させて重合を行う場合、優先的に P O が転化される一方で、 A O はポリカルボナートに殆ど取り込まれないことが予想される。ところが、 P O / A O / 二酸化炭素の三元系となる本発明の方法では、得られる三元系ポリカルボナートの PPC : PAC 比はいずれも投入した P O : A O 比と相関する。詳細には、 P O : A O (R = ⁿC₄H₉ ~ ⁿC₁₈H₃₇) の比を 1 0 0 : 1 から 2 : 1 又は 5 : 1 まで変化させて反応を行ったところ、 P O : A O = x : 1 に対して PPC : PAC = 1 . 1 x : 1 ~ 2 x : 1 となった。 A O 比が高いほど

反応が遅いが、それでも依然として生成した三元系ポリカルボナートの PPC : PAC 比は PO : AO 比を反映しており、いずれの三元系ポリカルボナートも単一の T_g を示すことから、PO が優先的に反応した後、反応性の低いと思われる AO がまとまって反応したブロック共重合体ではないことが示唆される。従って、本発明の方法においては共重合中に PO と AO がポリカルボナート鎖に同程度の速度で取り込まれていると考えられる。このように、PO/AO / 二酸化炭素の三元系となる本発明の方法は、PO 又は AO 単独の重合反応からは予測できない結果をもたらすことが分かった。

例 3 5 ~ 4 4

PPC : PAC 比は概ね同じで R の異なる三元系ポリカルボナートを製造して、それらの特性を比較する目的で、表 3 に記載した R で一置換されたエポキシド化合物を AO として用い、全エポキシド化合物 : コバルト - サレン錯体の比を例 1 と同じにし、PO と AO の仕込み比及び反応時間を表 3 に記載した通りとした以外は、例 1 と同様に共重合を行った。得られた三元系ポリカルボナートの評価結果を表 3 に示す。

表 3

例	R	PO:AO	時間 (h)	転化率 (%) PO/AO	収率 (%) PPC/PAC	PPC:PAC	T_g (°C)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n
35	$n\text{C}_4\text{H}_9$	5:1	12	60/32	43/27	8.0:1	25.1	9.4	1.08
36	$n\text{C}_8\text{H}_{17}$	5:1	36	32/13	16/8	9.8:1	15.1	8.8	1.08
37	$n\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	5:1	24	76/49	50/23	10:1	13.2	21.9	1.13
38	$n\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	5:1	24	72/36	61/32	9.5:1	9.5	12.0	1.15
39	$n\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	5:1	48	66/34	43/21	10:1	12.5	22.7	1.10
40	$n\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	5:1	20	70/39	62/32	9.7:1	20.2	38.1	1.09
41	$n\text{C}_4\text{H}_9$	2:1	24	76/49	57/33	3.4:1	14.7	8.3	1.07
42	$n\text{C}_8\text{H}_{17}$	2:1	24	65/34	52/31	3.4:1	3.4	14.8	1.05
43	$n\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	2:1	36	92/62	76/52	2.9:1	-8.1	35.3	1.14
44	$n\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	2:1	132	77/42	28/15	3.8:1	2.5	10.3	1.11

P P C : P A C = 8 . 0 : 1 ~ 1 0 : 1において、R = ⁿC₁₆H₃₃すなわち直鎖アルキル基の主鎖の炭素数（原子数）が16のあたりで、三元系ポリカルボナートのT_gは最小となった。P P C : P A C = 2 . 9 : 1 ~ 3 . 8 : 1においては、R = ⁿC₁₂H₂₅すなわち直鎖アルキル基の主鎖の炭素数（原子数）が12のあたりで、三元系ポリカルボナートのT_gは最小となった。また、AOの比率を増やすとT_gはより低下した。

例 4 5 ~ 5 1

大容量のステンレス製オートクレーブを使用して共重合を行った。表4に記載したRで一置換されたエポキシド化合物をAOとして用い、全エポキシド化合物：コバルト-サレン錯体の比を例1と同じにし、例4 7、4 8では容量300mLのオートクレーブにPOを23.2g投入し(70gスケール)、それ以外の例では容量100mLのオートクレーブにPOを8.71g(例4 5、4 6)又は10.9g(例4 9~5 1)投入し(15gスケール)、POとAOの仕込み比及び反応時間を表4に記載した通りとし、二酸化炭素の圧力を2.5MPaとし、例4 7~5 1では溶媒として塩化メチレンを10mL(例4 9~5 1)又は20mL(例4 7、4 8)使用した以外は、例1と同様に共重合を行った。得られた三元系ポリカルボナートの評価結果を表4に示す。また、例4 8の三元系ポリカルボナートの¹H-NMR及びDSCのチャートをそれぞれ図1及び2に示す。

表 4

例	R	P0:A0	時間 (h)	転化率 (%)	収率 (%)	PPC:PAC	T _g (℃)	M _n (kg/mol)	M _w /M _n	収量 (g)	T _d (℃)
45	ⁿ C ₄ H ₉	2:1	32	90/70	64/50	2.6:1	10.8	17.7	1.06	15.2	242.7
46		2:1	42	90/74	64/49	2.6:1	16.5	18.9	1.05	15.1	236.6
47	ⁿ C ₁₂ H ₂₅	2:1	60	98/78	91/66	2.7:1	-12.7	82.4	1.10	71	256.5
48		2:1	64	-	83/67	2.5:1	-12.1	85.0	1.11	68.4	251.5
49	ⁿ C ₁₆ H ₃₃	5:1	92	91/53	58/43	6.7:1	8.1	23.1	1.14	16.1	236.4
50		5:1	87	81/44	68/38	9.0:1	10.7	17.6	1.11	17.6	238.2
51	ⁿ C ₂₀ H ₄₁	5:1	60	56/22	43/32	6.6:1	26.8	33.8	1.15	12.6	252.4

反応スケールを大きくした場合も、得られる三元系ポリカルボナートの PPC : PAC 比は PO : AO 比を概ね反映し、 PO : AO = x : 1 に対して PPC : PAC = 1 . 25x : 1 ~ 1 . 8x : 1 であった。このように、反応スケールを大きくした場合であっても、三元系ポリカルボナート中の PPC : PAC 比を良好に制御できる。また、それぞれが同じ反応条件である、例 45 及び 46 、例 47 及び 48 、例 49 及び 50 の各組の収率、 PPC : PAC 比、 T_g 、 M_n 、 M_w / M_n 、収量、 T_d から、本発明の方法による共重合は再現性よく進行することが分かる。

例 52 ~ 53

全エポキシド化合物：コバルトーサレン錯体の比を変更せずに、 AO としてジエチレングリコールグリシジルメチルエーテル (R = CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃) を用い、 PO とジエチレングリコールグリシジルメチルエーテルの仕込み比及び反応時間を表 5 に記載した通りとした以外は、例 1 と同様に共重合を行い、得られた三元系ポリカルボナートを評価した。結果を表 5 に示す。

表 5

例	R	PO:AO	時間 (h)	転化率 (%) PO/AO	収率 (%) PPC/PAC	PPC:PAC	T _g (°C)	M _n (kg/mol)	M _w /M _n
52	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	20:1	18	88/82	53/56	19:1	28.1	17.1	1.18
53	OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	5:1	27	91/79	64/60	5:1	7.1	23.7	1.38

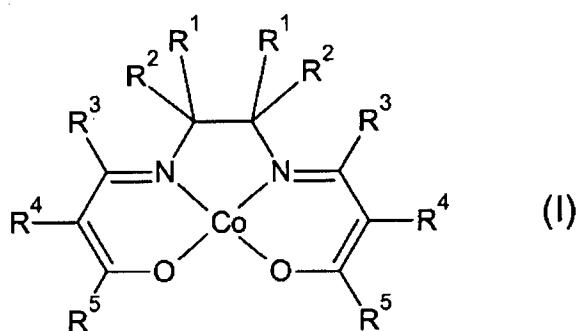
産業上の利用可能性

本発明は、二酸化炭素を炭素源として利用した三元系脂肪族ポリカルボナートを工業的に製造するのに非常に有用である。また、本発明によって得られる三元系脂肪族ポリカルボナートは、例えば光学材料、熱分解性材料、医用材料、生分解性樹脂などとして、様々な用途で利用することができる。

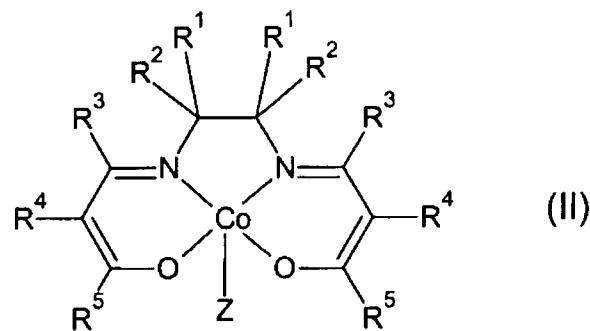
請求の範囲

[請求項 1]

エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びそれらの組み合わせの中から選択される第1モノエポキシド化合物と、置換又は非置換の、主鎖の原子数が2～30の有機基であって、主鎖に1以上の酸素原子が介在してもよい有機基を有する、少なくとも1種の第2モノエポキシド化合物と、二酸化炭素とを共重合することを含む、多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体を製造する方法であって、式(I)：



又は式(II)：



(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、又は置

換もしくは非置換のヘテロアリール基であるか、あるいは 2 個の R¹ もしくは 2 個の R² が互いに結合して置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の脂肪族環を形成してもよく、R³、R⁴ 及び R⁵ は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、アシリル基、置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基、又は置換もしくは非置換のアラルキルオキシカルボニル基であるか、あるいは隣り合う炭素原子上の R⁴ と R⁵ が互いに結合して置換もしくは非置換の脂肪族環又は芳香環を形成してもよく、Z は、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、N₃⁻、脂肪族カルボキシラート、芳香族カルボキシラート、アルコキシド、及びアリールオキシドからなる群から選択されるアニオン性配位子である。) で表されるコバルト錯体を触媒として用いて共重合を行うことを特徴とする方法。

[請求項 2]

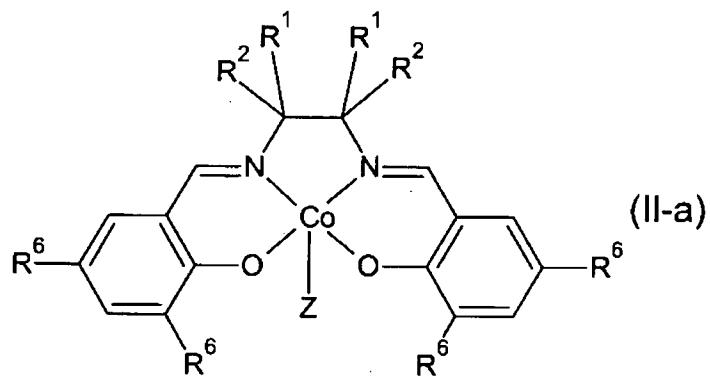
前記少なくとも 1 種の第 2 モノエポキシド化合物における前記有機基の主鎖の原子数が 4 ~ 20 である、請求項 1 に記載の方法。

[請求項 3]

前記第 1 モノエポキシド化合物がプロピレンオキシドである、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の方法。

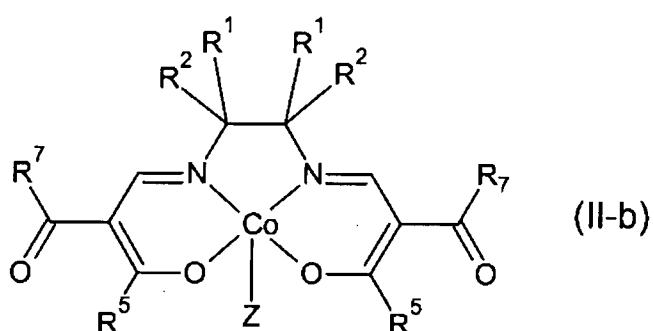
[請求項 4]

前記コバルト錯体が、式 (II-a) :



(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、又は置換もしくは非置換のヘテロアリール基であるか、あるいは2個のR¹もしくは2個のR²が互いに結合して置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の脂肪族環を形成してもよく、R⁶は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリール基、F、Cl、Br又はIから選択され、Zは、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、N₃⁻、脂肪族カルボキシラート、芳香族カルボキシラート、アルコキシド、及びアリールオキシドからなる群から選択されるアニオン性配位子である。)

又は式 (II-b) :



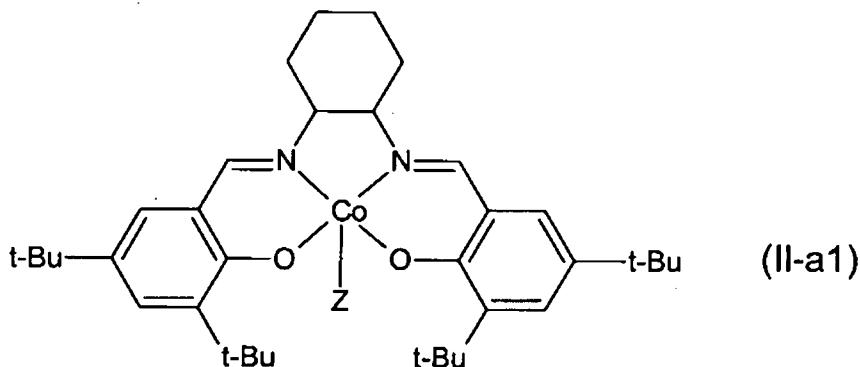
(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしく

は非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、又は置換もしくは非置換のヘテロアリール基であるか、あるいは 2 個の R¹ もしくは 2 個の R² が互いに結合して置換もしくは非置換の飽和もしくは不飽和の脂肪族環を形成してもよく、R⁵ は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、アシリル基、置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基、又は置換もしくは非置換のアラルキルオキシカルボニル基であり、R⁷ は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、又は置換もしくは非置換のアラルキルオキシ基であるか、あるいは隣り合う炭素原子上の R⁵ と -C(=O)R⁷ が互いに結合して置換もしくは非置換の脂肪族環を形成してもよく、該脂肪族環上の置換基は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリール基、F、Cl、Br 又は I から選択され、Z は、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、N₃⁻、脂肪族カルボキシラート、芳香族カルボキシラート、アルコキシド、及びアリールオキシドからなる群から選択されるアニオン性配位子である。)

で表される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

[請求項 5]

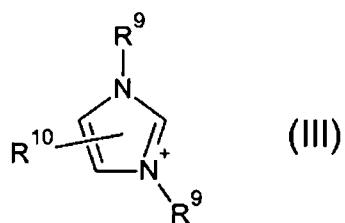
前記コバルト錯体が、式 (II-a1) :



(式中、Zは、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 N_3^- 、脂肪族カルボキシラート、芳香族カルボキシラート、アルコキシド、及びアリールオキシドからなる群から選択されるアニオン性配位子である。)で表される、請求項4に記載の方法。

[請求項6]

$[\text{R}^8_4\text{N}]^+$ 、 $[\text{R}^8_4\text{P}]^+$ 、 $[\text{R}^8_3\text{P}=\text{N}=\text{P}\text{R}^8_3]^+$ （式中、 R^8 は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基もしくは炭素数3～20のシクロアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～20のアリール基である。）及び式（III）：



(式中、 R^9 は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基もしくは炭素数3～20のシクロアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～20のアリール基であり、 R^{10} は、イミダゾリウム環の炭素上の0～3個の置換基であって、それぞれ独立して、炭

素数 1 ~ 20 のアルキル基もしくは炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。) からなる群から選択されるリン及び／又は窒素を含むカチオンと、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、N₃⁻、脂肪族カルボキシラート、芳香族カルボキシラート、アルコキシド、及びアリールオキシドからなる群から選択されるアニオンとの塩からなる助触媒を、前記コバルト錯体と組み合わせた触媒システムを用いて共重合を行うことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

[請求項 7]

エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びそれらの組み合わせの中から選択される第 1 モノエポキシド化合物並びに二酸化炭素に由来するカルボナート単位と、

置換又は非置換の、主鎖の原子数が 2 ~ 30 の有機基であって、主鎖に 1 以上の酸素原子が介在してもよい有機基を有する、少なくとも 1 種の第 2 モノエポキシド化合物及び二酸化炭素に由来するカルボナート単位と

を含む、多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体。

[請求項 8]

前記少なくとも 1 種の第 2 モノエポキシド化合物における前記有機基の主鎖の原子数が 4 ~ 20 である、請求項 7 に記載の多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体。

[請求項 9]

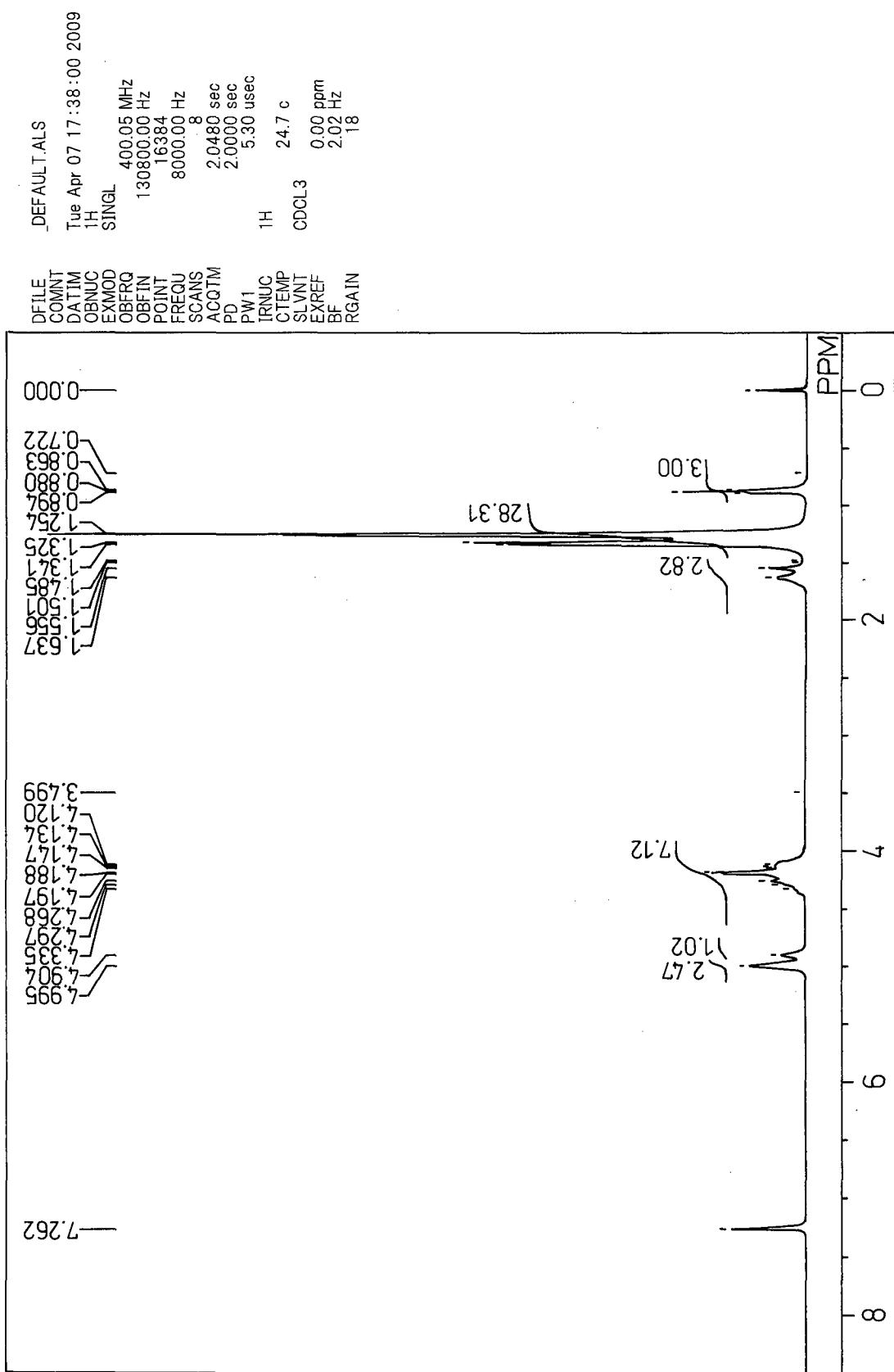
前記第 1 モノエポキシド化合物がプロピレンオキシドである、請求項 7 又は 8 のいずれかに記載の多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体。

[請求項 10]

前記第 1 モノエポキシド化合物及び二酸化炭素に由来するカルボ

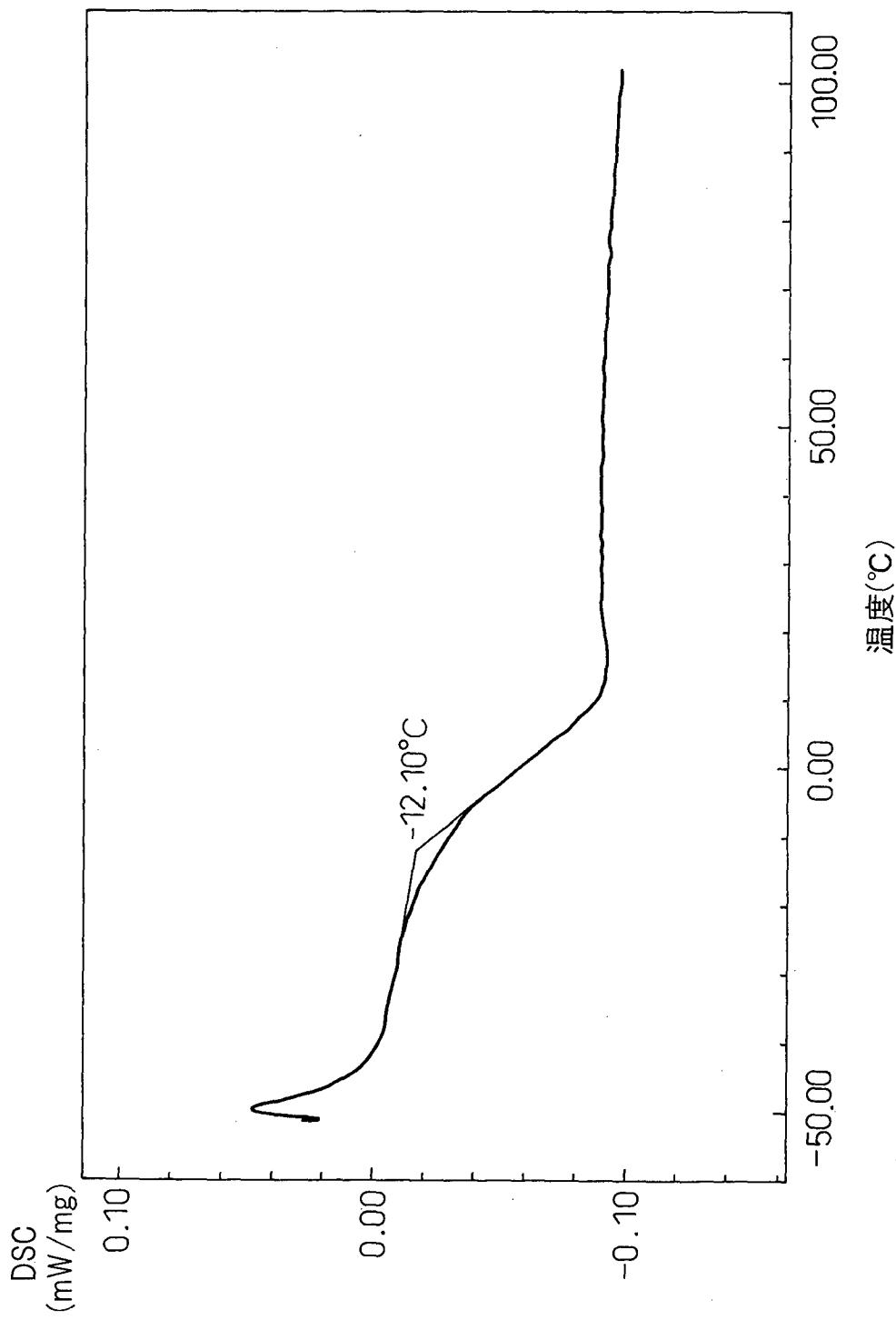
ナート単位が、前記少なくとも 1 種の第 2 モノエポキシド化合物及び二酸化炭素に由来するカルボナート単位の、1／200 以上、200 倍以下である、請求項 7～9 のいずれか 1 つに記載の多元系脂肪族ポリカルボナートのランダム共重合体。

卷之三



1/2

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G64/34 (2006.01) i

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)
C08G64/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/150033 A1 (The University of Tokyo), 11 December 2008 (11.12.2008), the entire description & EP 2157116 A1	1-10
P, A	JP 2010-1443 A (The University of Tokyo), 07 January 2010 (07.01.2010), the entire specification (Family: none)	1-10
A	JP 2008-81518 A (Tokyo University of Science), 10 April 2008 (10.04.2008), the entire specification (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search
12 July, 2010 (12.07.10)

Date of mailing of the international search report
27 July, 2010 (27.07.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G64/34 (2006.01)i

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. C08G64/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

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

JSTPlus

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 請求項の番号
A	WO 2008/150033 A1 (国立大学法人東京大学) 2008.12.11, 明細書全体 & EP 2157116 A1	1-10
PA	JP 2010-1443 A (国立大学法人東京大学) 2010.01.07, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-81518 A (学校法人東京理科大学) 2008.04.10, 明細書全体(ファミリーなし)	1-10

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.07.2010

国際調査報告の発送日

27.07.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

繁田　えい子

4 J

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3457