

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4153079号  
(P4153079)

(45) 発行日 平成20年9月17日(2008.9.17)

(24) 登録日 平成20年7月11日(2008.7.11)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>C07C 68/02</b> (2006.01)	C07C 68/02	A
<b>C07C 69/96</b> (2006.01)	C07C 69/96	Z
<b>C08G 64/22</b> (2006.01)	C08G 64/22	
<b>B01J 31/02</b> (2006.01)	B01J 31/02	102Z
<b>C07B 61/00</b> (2006.01)	C07B 61/00	300

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-117639  
 (22) 出願日 平成10年4月28日(1998.4.28)  
 (65) 公開番号 特開平11-49729  
 (43) 公開日 平成11年2月23日(1999.2.23)  
 審査請求日 平成17年4月21日(2005.4.21)  
 (31) 優先権主張番号 08/851260  
 (32) 優先日 平成9年5月5日(1997.5.5)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390041542  
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
 GENERAL ELECTRIC CO  
 MPANY  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ  
 クタデイ、リバーロード、1番  
 (74) 代理人 100093908  
 弁理士 松本 研一  
 (74) 復代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (72) 発明者 ダニエル・ジョセフ・ブルネル  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、バーン  
 ト・ヒルズ、ウッズ・エッジ、4番

最終頁に続く

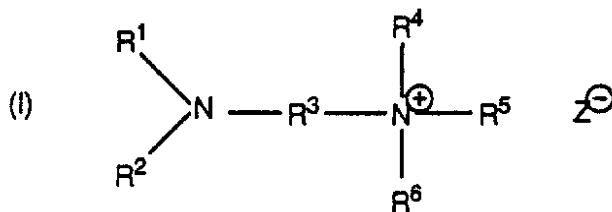
(54) 【発明の名称】 ジアミノアルキル第四アンモニウム塩並びにその調製方法および用法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩基性水性 - 有機系内において、触媒的に有効な割合の式

【化1】



(上記式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> の各々が C<sub>1-20</sub> 第一アルキル基であるか、あるいは R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> とこれらと結合している窒素原子との組合せおよび R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> とこれらと結合している窒素原子との組合せの少なくとも一つがピロリジンまたはペリジン環を形成しており、R<sup>3</sup> が少なくとも2つの炭素原子が2つの窒素原子を分離している C<sub>2-20</sub> アルキレン基であり、そして Z が 1 当量の陰イオンである) を有するジアミノアルキル第四アンモニウム塩の存在下で、少なくとも 1 種のジヒドロキシ芳香族化合物をホスゲンと接触させることを含むポリカーボネートの製造方法。

【請求項2】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> の各々が C<sub>2-20</sub> 第一アルキル基であり、そして R<sup>3</sup>

がC<sub>3-20</sub>アルキレン基である請求項1記載の方法。

【請求項3】

水性 - 有機系が水不混和性有機溶媒を含む請求項1記載の方法。

【請求項4】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> がエチルであり、R<sup>6</sup> が n - ヘキシルまたは n - オクチルであり、R<sup>3</sup> がヘキサメチレンであり、Z がプロマイドまたはクロライドであり、そしてジアミノアルキル第四アンモニウム塩が未反応のジアミンを実質的に含まない請求項2記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

発明の背景

本発明はポリカーボネートの界面調製法に係わり、より詳しくはかかる調製法に使用される触媒種の改善に係わる。

ポリカーボネート調製に対するいわゆる「界面法」は適当な触媒の存在下で、塩基性水性 - 有機媒体中で、少なくとも1種のジヒドロキシ芳香族化合物をホスゲンと反応させることを含む。得られるポリカーボネートは有機相に移行してこれから回収しうる。

【0002】

第三アミン、殊にトリエチルアミンのようなトリアルキルアミンがポリカーボネートの界面調製法に対する触媒として使用できることは長年にわたり知られている。しかしながら、ホスゲンの加水分解が主な副反応であるため、第三アミンを触媒として使用するとかなり過剰な、典型的には化学量論より約10 - 15%過剰なホスゲンの使用が必要となる。

20

【0003】

例えば米国特許第5,391,692号明細書に例示されているように、近年、界面ポリカーボネート調製法に対する触媒として第三アミンを第四アンモニウムハライドおよび第四ホスホニウムハライドのような相間移動触媒で置き換えることによりホスゲンの利用を改善できることが発見されている。しかし、このような触媒の使用はまたクロロホルメートで終端された中間体ポリマーの有用な種、最も頻繁にはエンドキャップされたあるいはヒドロキシ終端されたポリカーボネートへの変換をも抑圧してしまう。クロロホルメートで終端された種が有意な割合で生成される可能性がありそしてポリカーボネート生成物中のその存在は望ましくないため、ホスゲン使用上の改善を伴う相間移動触媒の使用は商業規模で広くは行われていない。クロロホルメートの形成およびさほど有害でない種への変換の遅さ、および所望の分子量のポリマーを生成するために必須とされるホスゲンの追加と結びついた長い反応時間を以後集約して「終点問題」と表示する。

30

【0004】

更に最近になって、相間移動触媒と第三アミンとを組み合わせるとホスゲンが効率よく使用できそしてクロロホルメートで終端されたポリマーの有用な生成物への変換が改善できることが発見され米国特許第5,519,105号および米国特許第5,510,449号明細書に開示されている。しかしながら、2つの触媒種を組み合わせると触媒の回収に2つの別々の機構を使用する必要を含めたそれ自身の欠点を持っている。

40

【0005】

ポリカーボネートの界面調製法に第三アミンを使用するとポリカーボネート生成物中に比較的高い(例えば、6重量ppm以上の)割合のジヒドロキシ芳香族モノマー化合物が残留する可能性があることも分かった。このような割合は多くの使用領域では大したことにはならないかもしれないが、ポリカーボネートを食品や飲料と接触させて使用することが意図されているときには望ましくない、このような使用の例は水ボトルの製造である。

【0006】

最後に、商業的な見地から見ると、触媒物質の取り扱いおよびリサイクルのための回収の手順が従来慣用されている第三アミンに関して使用されている手順と同様であることが重要である。従来慣用されている手順には、水性層と有機相とを分離し、その間触媒の主要

50

な割合が有機相にあるのが好ましく、この有機相を水性酸性液で洗浄し、その間できるだけ多くの触媒が洗浄液に移送されるべきであり、次いでこの洗浄液から触媒をリサイクルのために回収することが含まれる。

【0007】

それ故に、上述したような性質を持った界面ポリカーボネート製造法のための新しい触媒種を開発することに引き続き関心が持たれている。

発明の要約

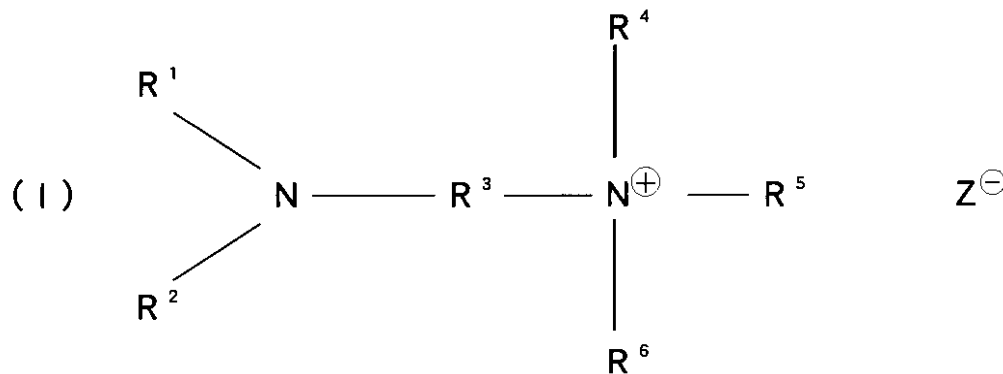
本発明は単一分子中に第三アミン官能性と第四アンモニウム塩官能性とを組み合わせている新規な類の有機化合物の発見に基づいている。これらの化合物は界面ポリカーボネート調製法に対する触媒として使用することができ、こうして使用されると、これらの化合物はホスゲンの効率的な使用、クロロホルメート基の急速な変換およびポリカーボネート生成物中のジヒドロキシ芳香族化合物の非常に低い割合の諸処の利益を組み合わせ持つ。

【0008】

本発明は第一の観点においては、式

【0009】

【化3】



【0010】

(上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  の各々が  $C_{1-20}$  第一アルキル基であるか、あるいは  $R^1$  および  $R^2$  とこれらと結合している窒素原子との組合せおよび  $R^4$  および  $R^5$  とこれらと結合している窒素原子との組合せの少なくとも一つがピロリジンまたはピペリジン環を形成しており、 $R^3$  が少なくとも2つの炭素原子が2つの窒素原子を分離している  $C_{2-20}$  アルキレン基であり、そして  $Z$  が1当量の陰イオンである) を有するジアミノアルキル第四アンモニウム塩(以後、ときどき簡略のために「アミノ塩」と簡単に表す)に係わる。

【0011】

本発明は別の観点においては、2つの窒素原子を分離する少なくとも2つの炭素原子を有する第三脂肪族または脂環式ジアミンを  $C_{1-20}$  アルキルハライドと、約20 - 150 の範囲の温度で、前記ジアミン対前記ハライドのモル比を少なくとも1 : 1にして、接触させ、次いで生成されたアミノ塩を塩基性水性媒体中に溶解しそれからこの媒体を極性の低い有機液体で抽出することにより未反応のジアミンを除去することを含む、対応するジアミンを実質的に含まないかかる塩の調製方法に係わる。

【0012】

本発明は更に別の観点においては、塩基性水性 - 有機系内において、触媒的に有効な割合の上述したアミノ塩の存在下で、少なくとも1種のジヒドロキシ芳香族化合物をホスゲンと接触させることを含むポリカーボネートの製造方法に係わる。

### 発明の詳細な記述および好適な実施の態様

本発明のアミノ塩中の  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^{4-6}$  基は  $C_{1-20}$  第一アルキル基である。しかし、メチル基を含む化合物はトリアルキルアミンと同様に著しいホスゲンの加水分解を引き起こすのでメチル基は好ましくない。従って、好ましい  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^{4-5}$  基は 2 - 20、特に 2 - 8 個の炭素原子を含有する。

#### 【0013】

また、 $R^{1-2}$  および  $R^{4-5}$  の少なくとも 1 組が関連した窒素原子と共に複素環式環即ち置換されていても置換されていなくてもよいピロリジンまたはピペリジンを形成することも本発明の範囲内である。このような化合物は、厳格に定義すれば「ジアミノアルキル第四アンモニウム塩」ではないが、これらと等価である。しかし、このような化合物はポリカーボネートの製造に使用すると増大されたホスゲンの加水分解を示す傾向があるので一般には好ましくない。

10

#### 【0014】

$R^3$  基は 2 - 20 個の炭素原子を含有し、その中の少なくとも 2 つが 2 つの窒素元素を分離する鎖中にある、アルキレン基である。 $R^3$  基がエチレン基である化合物を触媒として使用すると顕著な終点問題を示すので、 $R^3$  基は好ましくは少なくとも 3 個、そして最も好ましくは 3 - 10 個の炭素原子を有しそして窒素原子はこの炭素原子の少なくとも 5 個の鎖によって分離される。Z 基は 1 当量の陰イオンであり、通常は一価の陰イオンそして最も頻繁にはヒドロキシド（水酸化物）、クロライド（塩化物）またはブロマイド（臭化物）である。

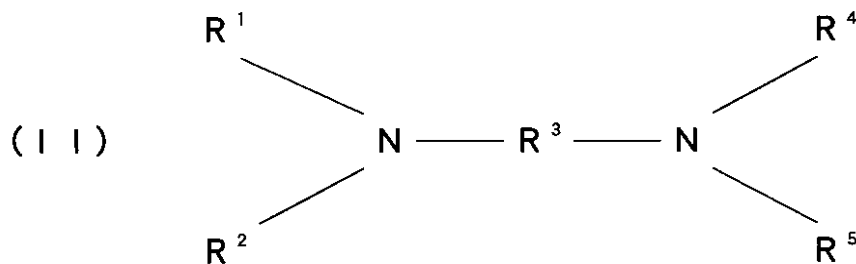
20

#### 【0015】

前記塩は対応するジアミン、典型的には式

#### 【0016】

#### 【化 4】



30

#### 【0017】

（上記式中、 $R^{1-5}$  は既に定義のとおりである）のジアミンを  $C_{1-20}$  アルキルハライド、最も頻繁には式  $R^6 Z$ （式中、Z は既に定義の通りクロライドまたはブロマイドである）を有するアルキルハライドと反応させることによって調製できる。この反応は典型的には約 20 - 150 の範囲の温度でそして最も頻繁には有機溶媒中で行われる。溶媒を例示するとアセトニトリルのような脂肪族ニトリル類、メチレンクロライドおよびクロロホルムのようなハロゲン化された脂肪族炭化水素類、トルエンおよびキシレンのような芳香族炭化水素類並びにジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよび N - メチルピロリドンのような双極性中性溶剤類が含まれる。窒素やアルゴンのような不活性雰囲気がいざしばしば好ましい。

40

#### 【0018】

ビス - 第四アンモニウム塩の形成を抑制するため、ジアミン対アルキルハライドのモル比が少なくとも 1 : 1 であることが好ましい。少なくとも 2 : 1 の比が更に好ましく、これはこれより低いモル比だと副生物としてかなりの割合のビス - 第四アンモニウム塩が生成

50

される可能性があるからである。

この反応の生成物は通常は未反応ジアミン、ビス - 第四アンモニウム塩および本発明のアミノ塩の混合物であろう。ヒドロキシドへの変換が望まれるなら、適当なアルカリ金属水酸化物と反応させることにより達成できよう。

【 0 0 1 9 】

この生成物をポリカーボネートの形成に粗製の形態で用いると、かなりの割合のジアミンの存在によりホスゲンの使用を増加させる可能性がある。他方、少ない割合のビス - 第四アンモニウム塩の存在は特に不利益となる可能性はなく、これはビス - 第四アンモニウム塩もホスゲン化触媒として働く可能性がありそしてアミノ塩からのアミン基濃度がクロロホルムメート基の急速な反応を提供するのに十分な高さであるためである。

10

【 0 0 2 0 】

それ故に、アミノ塩を未反応ジアミンを実質的に含まないよう単離することが強く望まれる。ここに、「実質的に含まない」とは精製されたアミノ塩のジアミン含有量が 1 . 0 重量 % を超えないそして好ましくは 0 . 1 重量 % を超えないことを意味する。これは、生成物を塩基性水性媒体、典型的には水性アルカリ金属水酸化物、そして好ましくは約 0 . 1 - 0 . 5 M の範囲の濃度を有する水性水酸化ナトリウム中に溶解し、これにより未反応のジアミンの全てを遊離の形態に維持し、そしてこの塩基性水性媒体をジアミンを溶解し次いで水性媒体から容易に分離できる極性の低い有機液体で抽出することにより達成しうる。この目的に使用しうる有機液体の例にはヘキサン、オクタン、デカンおよび石油エーテルのような脂肪族炭化水素類並びにトルエンおよびキシレンのような芳香族炭化水素類がある。

20

【 0 0 2 1 】

ジアミンの除去に続いて、アミノ塩を慣用の技術によって回収することができる。このような技術には水溶液の塩析、有機溶媒中への抽出およびストリップングのような操作を含むことができる。

本発明のアミノ塩の調製を以下の実施例によって例示する。

実施例 1

1 当量の 1 , 3 - ビス ( ジ - n - ペンチルアミノ ) プロパン、1 当量のエチルプロマイドおよび 5 0 m l のメチレンクロライドの混合物を析出物が形成されるまで静置させ、それから 2 時間環流加熱した。濾過して析出物を除去した。濾液および析出物を炭素 - 1 3 核磁気共鳴分光分析すると、析出物はビス - 第四アンモニウム塩であり、そして濾液が所望される 3 - ( ジ - n - ペンチルアミノ ) プロピル - ジ - n - ペンチルエチルアンモニウムプロマイドと共に未反応のジアミンを含有していることが分かった。

30

【 0 0 2 2 】

実施例 2 - 5

以下の表 I に示すような種々のジアミンおよびアルキルプロマイドを使用して、実施例 1 の手順を繰り返した。得られた生成物は実施例 1 で得られたものと類似していた。

表 I

実施例	R <sup>1-2,4-5</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>6</sup>
2	n-ペンチル	トリメチレン	n-ペンチル
3	n-プロピル	ヘキサメチレン	n-プロピル
4	n-ペンチル	ノナメチレン	エチル
5	n-ペンチル	ノナメチレン	n-ペンチル

40

実施例 6

2 0 ミリモルの 1 , 6 - ビス ( ジエチルアミノ ) ヘキサン、1 0 ミリモルの n - ヘキシルプロマイドおよび溶解を行うに十分量のアセトニトリルの混合物を窒素雰囲気中で 2 4 時間環流加熱したところ、プロトン核磁気共鳴分光分析により n - ヘキシルプロマイドの全

50

てが反応していることが示された。この混合物を水で希釈しそして2 Mの水酸化ナトリウム水溶液10 mlを添加することにより塩基性にした。

【0023】

得られた水性相をトルエンで3回洗浄して未反応のジアミンを除去したところ、得られた水溶液は所望される6-(ジエチルアミノ)ヘキシルジエチル-n-ヘキシルアンモニウムブロマイド65%(n-ヘキシルブロマイドに基づいて収率65%)および対応するビス-第四アンモニウム塩35%を含んでいることが分かった。この後者の主要割合をエチルアセテートの添加によって析出させた後、濾液はアミノ塩95%およびビス-第四アンモニウム塩5%を含んでいた。

【0024】

溶媒としてトルエンを使用してこの反応を行ったところ、同じ結果が得られた。

実施例7

ジアミン対n-ヘキシルブロマイドを4:1のモル比で使用して、実施例6の手順を繰り返した。アミノ塩の収率は85%であった。

【0025】

実施例8

溶媒としてジメチルスルホキシドを使用して、実施例6の手順を繰り返した。アミノ塩の収率は80%であった。

実施例9-18

表IIに示されるような種々のアルキレンジアミンおよびアルキルブロマイドを使用して実施例6の手順を繰り返した。

【0026】

表II

実施例	R <sup>1-2,4-5</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>6</sup>
9	メチル	エチレン	n-ヘキシル
10	メチル	エチレン	n-オクチル
11	エチル	エチレン	n-ヘキシル
12	エチル	エチレン	n-オクチル
13	エチル	ヘキサメチレン	n-オクチル
14	エチル	オクタメチレン	n-ヘキシル
15	エチル	オクタメチレン	n-オクチル
16	ピペリジニル*	ヘキサメチレン	n-ヘキシル
17	ピペリジニル*	ヘキサメチレン	n-オクチル
18	R <sup>1,5</sup> ; n-オクチル R <sup>2,4</sup> ; エチル	ヘキサメチレン	n-ヘキシル

表IIの脚注: \*=Nと共に形成

本発明のアミノ塩は既述したように界面ポリカーボネート調製法に対する触媒として有用である。ポリカーボネート形成反応は少なくとも1種のジヒドロキシ芳香族化合物、ホスゲン、アルカリ性水溶液、触媒および水不混和性有機溶媒を含む混合物中で行われる。

【0027】

この反応混合物中に連鎖停止剤として少なくとも1種のモノヒドロキシ芳香族化合物を含むことも考えられる。このタイプの好ましい化合物にはフェノールおよびp-クミルフェノールが含まれる。同じく芳香族ジカルボン酸またはそのジアルキルエステルのような官

10

20

30

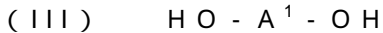
40

50

能性誘導体も存在することができ、その場合には生成物はコポリエステルカーボネートとなる。

【0028】

適当なジヒドロキシ芳香族化合物には式

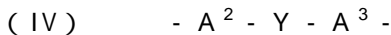


(上記式中、 $A^1$  は二価の芳香族炭化水素基である) を有するものを含む。適当な  $A^1$  基には *m*-フェニレン、*p*-フェニレン、4,4'-ビフェニレン、4,4'-ビ(3,5-ジメチル)フェニレン、2,2'-ビス(4-フェニレン)プロパン、並びに米国特許第4,217,438号明細書に名前または式で(一般的にあるいは特定の)開示されているジヒドロキシ置換芳香族炭化水素類に対応するもののような類似の基が含まれる。

10

【0029】

$A^1$  基は好ましくは式



(上記式中、 $A^2$  および  $A^3$  の各々は単環式の二価の芳香族炭化水素基であり、そして  $Y$  は1つまたは2つの原子が  $A^2$  を  $A^3$  から分離している炭化水素橋架け基である) を有する。式IV中の自由原子価結合は通常  $Y$  に対して  $A^2$  および  $A^3$  のメタまたはパラ位にある。 $A^1$  が式IVを有する化合物はビスフェノール類であり、簡略を期すためここではジヒドロキシ-置換芳香族炭化水素類を表すためにときどき用語「ビスフェノール」を使用するが、しかし、このタイプの非-ビスフェノール化合物類も適宜使用することができることを理解すべきである。

20

【0030】

式IVにおいて、 $A^2$  および  $A^3$  基は非置換フェニレンあるいはその炭化水素-置換誘導体でよく、その置換基(1つまたはそれ以上)の例はアルキルおよびアルケニルである。置換されていないフェニレン基が好ましい。好ましくは  $A^2$  および  $A^3$  は共に *p*-フェニレンであるが、これら両者が *o*-または *m*-フェニレンでも、あるいは一方が *o*-または *m*-フェニレンで他方が *p*-フェニレンであってもよい。

【0031】

橋架け基  $Y$  は1つまたは2つ、好ましくは1つの原子が  $A^2$  を  $A^3$  から分離しているものである。このタイプの基の例にはメチレン、シクロヘキシルメチレン、2-[2.2.1]-ビシクロヘプチルメチレン、エチレン、イソプロピリデン、ネオペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロペンタデシリデン、シクロドデシリデンおよびアダマンチリデンがあり、gem-アルキレン(アルキリデン)基が好ましい。しかしまた、不飽和基も含まれる。入手性および本発明の目的に対する特別な適性の理由から、好適なビスフェノールは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」)であり、この場合  $Y$  はイソプロピリデンであり、そして  $A^2$  および  $A^3$  は各々 *p*-フェニレンである。

30

【0032】

界面重合反応に使用できる水非混和性有機溶媒はかかるタイプの反応に慣用されている。メチレンクロライドがしばしば好ましい。触媒の存在量は界面縮合およびポリカーボネート形成を促進するのに有効な量であり、一般にジヒドロキシ芳香族化合物に基づいて約0.1-5.0モル%の範囲である。

40

既述したとおり、ポリカーボネート調製の目的に対して好ましい触媒は式Iを有し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  および  $R^5$  の各々が少なくとも2つの炭素原子を含有しそして  $R^3$  が窒素原子間を分離する少なくとも3つの炭素原子を有する化合物である。このような化合物の使用はホスゲン使用および終点問題の回避の見地から観て特に有利である。

【0033】

界面重合反応は通常約10-50の範囲の温度、好ましくは周囲温度で行われる。ホスゲンは重合を行うのに適当な速度で混合物中に通され、この速度は簡単な実験によって決定することができる。

ホスゲンとの反応が完結したら、クロロホルメート基が変換されるまで反応混合物を攪拌

50

し続けることが必要かもしれない。ポリカーボネートの形成に続いて、有機相および水性相を分離することができ、ポリカーボネートは反溶剤での析出等によって有機相から単離することができる。しかし、ポリカーボネートの単離に先だって、リサイクルするためにアミノ塩を単離することが望ましいかもしれない。

【0034】

界面反応混合物の有機相と塩基性水性相の間においては、アミノ塩は有機相中に選択的に残留する。これはこれら2つの相間の塩（この目的に対してはこの塩には塩基性媒体中でのその変換生成物、即ち対応するアミノヒドロキシドを包含するものと考えられる）の分配係数 $K_D$ によって確認され、この $K_D$ は水性相中の塩の濃度を有機相中の塩の濃度で割ったものとして定義される。これら2つの相間における $K_D$ の値はいつも1未満である。

10

【0035】

従って、主要な割合のアミノ塩は有機相から除去することによってリサイクル用に回収できる。これを行う一つの簡便な方法は典型的には約0.5 - 2.0 Mの範囲の濃度を有する希薄な水性の酸で洗浄してアミノ塩をその酸性化された形態（即ち、遊離のアミノ基がプロトン化された形態）に変換することにより、この酸性化されたアミノ塩は優先的に酸性の水性相へ移行する。この酸性の水性洗浄液と有機相との間における $K_D$ 値は非常に高く、典型的には少なくとも約60である。従って、大いなる主要量のアミノ塩がプロトン化された形態で洗浄液に入りそして水性の塩基での処理によって再生されそして単離することができる。

【0036】

20

界面反応混合物の塩基性水性相中のいかなる残部のアミノ塩は他の価値ある物質を塩基性水性相から回収することが所望される場合にはその前に除去することができる。この除去の代表的な方法は例えば米国特許出願第08/641,971号明細書に開示されているように非イオン性ポリスチレン樹脂上に吸着させることによる。

【0037】

本発明のアミノ塩は、ホスゲンの加水分解を最小にしそして遊離のクロロホルメート基を効率よく処分することに加えて、未反応のモノマーを非常に低い割合で、しばしば検出できないほどに極めて低い割合でしか含まないポリカーボネートを生成する。それ故に、本発明のアミノ塩は食品および飲料と接触して使用されるポリマーの製造に特に有用である。

30

【0038】

本発明の方法によるポリカーボネートの界面調製法を以下の実施例により例示する。

実施例 19 - 23

それぞれ機械的攪拌器、ホスゲン浸漬管、苛性添加口、pH電極および塩基性メタノールスクラバに通気された冷却ライン凝縮器の装備された3つの500 ml五首型Mortonフラスコの各々にビスフェノールA 38 g（167ミリモル）、p-クミルフェノール1.42 g（6.7ミリモル）、メチレンクロライド200 mlおよび水600 mlを装入した。pHを10.5 - 11.5の範囲に制御して、本発明の種々のアミノ塩を触媒として導入しそして各反応混合物中にホスゲンを通した。

【0039】

40

反応の終了近くで、ホスゲン検出紙を使用してクロロホルメートの有無およびクロロホルメートの反応を完結するための所要時間を決定した。ホスゲンの所要量は反応混合物に添加された水酸化ナトリウムの量から決定され、生成されたポリカーボネートの重量平均分子量をポリスチレン標準に比較してゲル透過クロマトグラフィーにより測定した。

【0040】

これらの結果を以下の如き従来技術の触媒を使用した2つの対照例と比較して表IIIに与える。

対照例 1 = トリエチルアミン

対照例 2 = 1,6-ビス(オクチルピペリジニウム)ヘキサンジブロマイド

表III

実施例	触媒		加圧時間 反応時間 (分)	過剰ホスゲン 所要モル%	生成物 Mw
	同定	モル%			
19	実施例6	0.6	2.5	8	41,700
20	実施例16	0.3	3	9	40,900 <sup>1</sup>
21	実施例17	0.3	4	8	40,100 <sup>1</sup>
22	実施例12	0.3	3	5	41,000 <sup>1</sup>
23	実施例11	1.0	150	4	41,200
24	実施例9	0.5	—	58	40,700
対照1	上記	1.0	—	18	42,900
対照2	上記	0.15	20	21	38,000

10

表III の脚注：1＝おそらく物質移動効果のために反応混合物の濃厚化の後に添加されたホスゲンを含んでいる

本発明の化合物がホスゲンの使用および終点問題を最小にする面で意義ある利益を提供することは表III から明らかであろう。メチル - 置換アミノ塩（実施例24）は触媒としては有効であるが、かなり過剰のホスゲンの使用を必要とする。触媒としてトリエチルアミン（対照例1）およびビス - 第四アンモニウム塩（対照例2）を使用した反応に対してもホスゲンの高い消費が認められる。

20

## 【0041】

実施例19の生成物中に残留するモノマーのビスフェノールAを、ヘキサン中に注ぎ込むことにより酸で洗浄した有機相からポリカーボネートを析出させ、濾過し、乾燥し、クロロホルム中に溶解し、そしてアセトニトリル中に析出させ、この時点でビスフェノールAを溶存させることにより、分離した。そのビスフェノールAのレベルは低すぎて検出できなかった。対照的に、対照例1のビスフェノールAのレベルは6.2 ppmであった。

30

## 【0042】

## 実施例24

実施例5の反応混合物に相当する反応混合物中の水性相および有機相を分離してアミノ塩含有量を分析した。分配係数  $K_D$  が0.22であることが分かった。従って、非常に高い割合のアミノ塩が有機相中に保持されていた。

## フロントページの続き

- (72)発明者 ピーター・デイヴィッド・フェルプス  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、ゴードン・ロード、142番
- (72)発明者 ユージーン・ボーリング・ボーデン  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコティア、セイント・スティーブンス・レーン、25番
- (72)発明者 マーク・エリック・ネルソン  
アメリカ合衆国、インディアナ州、マウント・ヴァーノン、イースト・3アールディ・ストリート、310番
- (72)発明者 ラリー・アイヴィス・フラワーズ  
アメリカ合衆国、インディアナ州、エヴァンスヴィル、パークレイ・コート、545番
- (72)発明者 ポール・ディーン・サイバート  
アメリカ合衆国、インディアナ州、エヴァンスヴィル、ハイウェイ・66、11620番
- (72)発明者 エリック・ヘン德里ック・エイドリアン・カベル  
オランダ、45ジー8、ピーエイチ・アウド、ヴォセメーア、ピーアール・モーリッツストラート、5番

審査官 前田 憲彦

- (56)参考文献 国際公開第94/001474(WO, A1)  
特開平08-176078(JP, A)  
特開平06-329602(JP, A)  
特開平08-041192(JP, A)  
特開平08-041191(JP, A)  
Journal of the American Chemical Society, 1954年, 76, p.1363-1367  
Journal of Membrane Biology, 1996年, 152(1), p.77-87

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 68/00  
C07C 69/00  
C08G 64/00  
B01J 31/00  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)