

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7694577号
(P7694577)

(45)発行日 令和7年6月18日(2025.6.18)

(24)登録日 令和7年6月10日(2025.6.10)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 7 C 45/82 (2006.01)	C 0 7 C 45/82	
C 0 7 C 45/36 (2006.01)	C 0 7 C 45/36	
C 0 7 C 49/675 (2006.01)	C 0 7 C 49/675	
B 0 1 J 31/04 (2006.01)	B 0 1 J 31/04	Z
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0
請求項の数 7 (全13頁)		

(21)出願番号	特願2022-557594(P2022-557594)	(73)特許権者	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
(86)(22)出願日	令和3年10月21日(2021.10.21)	(74)代理人	110002620 弁理士法人大谷特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/038851	(72)発明者	角 拓樹 岡山県倉敷市水島海岸通三丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内
(87)国際公開番号	WO2022/085746	(72)発明者	渡部 裕稀 岡山県倉敷市水島海岸通三丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内
(87)国際公開日	令和4年4月28日(2022.4.28)	(72)発明者	藤田 英明 岡山県倉敷市水島海岸通三丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内
審査請求日	令和6年8月27日(2024.8.27)	(72)発明者	中村 剛
(31)優先権主張番号	特願2020-178094(P2020-178094)		
(32)優先日	令和2年10月23日(2020.10.23)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フルオレノンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素数 2 ~ 3 の脂肪族カルボン酸、金属触媒、臭素化合物、及び酸素の存在下でフルオレンを酸化する酸化工程、

前記脂肪族カルボン酸を除去する溶媒除去工程、

1 2 0 ~ 3 5 0 で加熱する加熱工程、及び

蒸留工程をこの順で含む、フルオレノンの製造方法。

【請求項 2】

前記加熱工程の加熱時間が 5 分以上である、請求項 1 に記載のフルオレノンの製造方法。

【請求項 3】

前記加熱工程に供される混合物がフルオレノンと臭化物イオンを含み、前記加熱工程における当該臭化物イオンの含有量が、フルオレノン 1 0 0 質量部に対し、0 . 0 1 ~ 5 質量部である、請求項 1 又は 2 に記載のフルオレノンの製造方法。

【請求項 4】

前記蒸留工程が、高沸点成分を除去する工程と、低沸点成分を除去する工程をこの順で有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載のフルオレノンの製造方法。

【請求項 5】

前記金属触媒が、コバルト触媒、マンガン触媒、ジルコニウム触媒、セリウム触媒、及びニッケル触媒からなる群より選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のフルオレノンの製造方法。

【請求項 6】

前記脂肪族カルボン酸が、酢酸である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載のフルオレノンの製造方法。

【請求項 7】

前記酸化工程において、空気を導入することによって酸素を供給するものである、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載のフルオレノンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はフルオレノンの製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

フルオレノンは、薬品、樹脂等の原料又は中間体として用いられている。具体的には、電子写真感光体の原料、色素の原料、光学樹脂の原料として非常に有用な化合物である。

【0003】

フルオレノンの製造方法として、フルオレンを酸化する方法が行われている。なかでも、空気等の酸素含有ガスを用いた液相酸化による製造方法が開発されている。

たとえば、特許文献 1 には、フルオレノン類を、高収率で得ることを目的として、フルオレン類を、有機溶媒中、相間移動触媒と固体状のアルカリ金属水酸化物の存在下、分子状酸素で酸化することを特徴とするフルオレノン類の製造方法が開示されている。

20

また、特許文献 2 には、フルオレノンを高収率で得ることを目的として、少量のアルカリ金属水酸化物の存在下において、フルオレンのジメチルスルホキシド溶液と、酸素分子とを反応させる方法が開示されている。

特許文献 3 には、簡単で経済的かつ高収率にジアリルケトンを得ることを目的として、低級飽和脂肪族モノカルボン酸を溶媒とし、重金属を酸化触媒として、芳香族化合物を酸素分子と反応させてジアリルケトンを得る方法が開示され、その例としてフルオレノンを得る方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

30

【文献】特開 2007 - 182399 号公報

【文献】米国特許第 3875237 号明細書

【文献】米国特許第 3038940 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 3 によれば、いわゆる Amoco 法により、フルオレノンを合成し、76% の収率で生成物を得ている。ここで不純物である副生成物等を除去するため、特許文献 3 によれば、更にベンゼンとヘキサンから再結晶させ、フルオレノンを精製しているが、高純度のフルオレノンを得ることは困難であった。更に、当該方法では、工業的な生産に用いることは困難であった。すなわち、高純度のフルオレノンを大量かつ連続的に生産することは困難であった。

40

そこで、本発明は、酸化反応によって生じる副生成物等を効率よく除去でき、工業的に高純度のフルオレノンを得ることができる製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らが鋭意検討した結果、特定の溶媒と金属触媒、臭素化合物存在下、フルオレンを酸化し、溶媒を除去し、特定の温度で加熱し、蒸留することで、前記課題を解決できることを見出した。

本発明は、下記の [1] ~ [7] に関する。

50

[1] 炭素数 2 ~ 3 の脂肪族カルボン酸、金属触媒、臭素化合物、及び酸素の存在下でフルオレンを酸化する酸化工程、前記脂肪族カルボン酸を除去する溶媒除去工程、120 ~ 350 で加熱する加熱工程、及び蒸留工程をこの順で含む、フルオレノンの製造方法。

[2] 前記加熱工程の加熱時間が5分以上である、前記[1]に記載のフルオレノンの製造方法。

[3] 前記加熱工程に供される混合物がフルオレノンと臭化物イオンを含み、前記加熱工程における当該臭化物イオンの含有量が、フルオレノン100質量部に対し、0.01 ~ 5質量部である、前記[1]又は[2]に記載のフルオレノンの製造方法。

[4] 前記蒸留工程が、高沸点成分を除去する工程と、低沸点成分を除去する工程をこの順で有する、前記[1] ~ [3]のいずれか1つに記載のフルオレノンの製造方法。

[5] 前記金属触媒が、コバルト触媒、マンガン触媒、ジルコニウム触媒、セリウム触媒、及びニッケル触媒からなる群より選択される少なくとも1種である、前記[1] ~ [4]のいずれか1つに記載のフルオレノンの製造方法。

[6] 前記脂肪族カルボン酸が、酢酸である、前記[1] ~ [5]のいずれか1つに記載のフルオレノンの製造方法。

[7] 前記酸化工程において、空気を導入することによって酸素を供給するものである、前記[1] ~ [6]のいずれか1つに記載のフルオレノンの製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明の製造方法によれば、酸化反応によって生じる副生成物等を効率よく除去でき、工業的に高純度のフルオレノンを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明のフルオレノンの製造方法は、炭素数 2 ~ 3 の脂肪族カルボン酸、金属触媒、臭素化合物、及び酸素の存在下でフルオレンを酸化する酸化工程、前記脂肪族カルボン酸を除去する溶媒除去工程、120 ~ 350 で加熱する加熱工程、及び蒸留工程をこの順で含む。

以下に本発明の製造方法について詳細に説明する。

【0009】

[酸化工程]

本発明のフルオレノンの製造方法においては、まず、フルオレンを酸化する。本酸化工程によって、フルオレンを酸化し、主生成物としてフルオレノンを得ることができる。

本発明のフルオレノンの製造方法における酸化工程は、炭素数 2 ~ 3 の脂肪族カルボン酸、金属触媒、臭素化合物、及び酸素の存在下でフルオレンを酸化し、フルオレノンを主生成物とする酸化反応混合物を得る。

【0010】

< 炭素数 2 ~ 3 の脂肪族カルボン酸 >

本工程で用いられる脂肪族カルボン酸は、炭素数 2 ~ 3 の脂肪族カルボン酸であり、更に好ましくは炭素数 2 の脂肪族カルボン酸である。

具体的な脂肪族カルボン酸としては、好ましくは、酢酸及びプロピオン酸からなる群より選択される少なくとも1種であり、更に好ましくは酢酸である。酢酸を用いる場合には、後述の水と酢酸を混合して予め混合液を調製して用いてもよいし、酢酸のみを用いてもよい。

上記の脂肪族カルボン酸を用いることで、触媒の活性を高めることができるため、好ましい。

【0011】

酸化工程に用いられる前記脂肪族カルボン酸の量は、フルオレン100質量部に対し、好ましくは10 ~ 1000質量部であり、より好ましくは50 ~ 400質量部であり、更に好ましくは70 ~ 200質量部であり、より更に好ましくは80 ~ 100質量部である。

前記脂肪族カルボン酸の量が前記の下限值以上であると、粘性を適切にすることができ

10

20

30

40

50

、取り扱いが容易になり、また反応熱を制御することが可能となり、反応器温度の上昇を防ぐことができる。また、前記脂肪族カルボン酸の量が前記の上限値以下であると、生産効率に優れ、経済的にも優れる。

前記脂肪族カルボン酸は1種でもよく、2種以上を用いてもよい。

【0012】

<金属触媒>

本工程で用いられる金属触媒は、好ましくは遷移金属触媒及び希土類金属触媒からなる群より選択される少なくとも1種であり、より好ましくは遷移金属触媒である。

具体的な遷移金属触媒としては、好ましくは、コバルト触媒、マンガン触媒、ジルコニウム触媒、セリウム触媒、及びニッケル触媒からなる群より選択される少なくとも1種であり、より好ましくは、コバルト触媒、及びマンガン触媒からなる群より選択される少なくとも1種である。コバルト触媒及びマンガン触媒を両方用いることが更に好ましい。

以上のように、本工程で用いられる金属触媒としては、好ましくは、コバルト触媒、マンガン触媒、ジルコニウム触媒、セリウム触媒、及びニッケル触媒からなる群より選択される少なくとも1種であり、より好ましくは、コバルト触媒、及びマンガン触媒からなる群より選択される少なくとも1種である。コバルト触媒及びマンガン触媒を両方用いることが更に好ましい。

金属触媒は、塩、金属単体、酸化物、水酸化物等の形態で使用することができるが、本工程で用いられる金属触媒は、好ましくは塩であり、より好ましくは脂肪族カルボン酸塩であり、更に好ましくは、低級脂肪族カルボン酸塩であり、より更に好ましくは、酢酸塩である。なかでも、より更に好ましくは酢酸コバルト及び酢酸マンガンからなる群より選択される少なくとも1種である。

上記の金属触媒を用いることでフルオレノンを高収率で得られるため、好ましい。

【0013】

酸化工程に用いられる金属触媒の量は、金属元素換算で、フルオレン100質量部に対し、好ましくは0.02~10質量部であり、より好ましくは0.05~5質量部であり、更に好ましくは0.1~3質量部であり、より更に好ましくは0.1~1質量部である。

触媒濃度が前記下限値以上であると反応速度が向上し、収率も向上する。触媒濃度が前記上限値以下であると触媒費が安価となるとともに、反応への悪影響も生じない。

金属触媒は1種でもよく、2種以上を用いてもよい。

【0014】

<臭素化合物>

本工程で用いられる臭素化合物は、好ましくは臭化水素、臭化物塩、及び有機臭素化合物が挙げられ、より好ましくは臭化水素及び臭化物塩からなる群より選択される少なくとも1種であり、更に好ましくは臭化水素である。

臭化水素は、水溶液として用いることが好ましい。

具体的な臭化物塩としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化アンモニウム等が挙げられる。

【0015】

酸化工程に用いられる臭素化合物の量は、臭素換算で、フルオレン100質量部に対し、好ましくは0.01~5質量部であり、より好ましくは0.05~3質量部であり、更に好ましくは0.05~1質量部であり、より更に好ましくは0.05~0.5質量部である。

臭素化合物の量が該範囲の下限値以上であると反応速度が向上し、収率も向上する。臭素化合物の量が該範囲の上限値以下であると腐食しにくく、高級材質を用いた装置が不要となる。

臭素化合物は1種でもよく、2種以上を用いてもよい。

【0016】

<水>

本工程では、水を用いてもよい。臭素化合物が易溶化するため、水を用いることが好ま

10

20

30

40

50

しい。

酸化工程に用いられる水の量は、フルオレン 100 質量部に対し、好ましくは 1 ~ 200 質量部であり、より好ましくは 1 ~ 100 質量部であり、更に好ましくは 2 ~ 50 質量部であり、より更に好ましくは 3 ~ 10 質量部である。

水分濃度が前記範囲であると、触媒活性の低下を防ぎつつ、臭素化合物を溶解することができるため、フルオレノンの収率を向上させることができる。

【0017】

<酸素>

本工程で用いられる酸素は、酸素ガスを用いてもよいし、不活性ガス等との混合ガスを用いてもよい。なかでも本工程においては、空気を導入することによって酸素を供給するものであることが安全性及び経済性の点から好ましい。

10

【0018】

本工程で用いられる酸素は、原料供給中に反応器から排出される排ガス(オフガス)中の酸素濃度として、0.1 ~ 8 容量%となるように導入することが好ましく、1 ~ 5 容量%となるように導入することが好ましい。

酸素の導入量を上記の範囲に維持することで、溶媒の爆発範囲以下で、安全かつ効率よく反応でき、好ましい。

【0019】

<酸化工程の条件等>

本工程における酸化反応時の温度は、好ましくは 120 ~ 280 であり、より好ましくは 160 ~ 260 であり、更に好ましくは 190 ~ 240 である。

20

酸化反応時の温度が該範囲の下限値以上である場合には反応速度が向上し、酸化反応時の温度が該範囲の上限値以下である場合には副生成物の生成が抑制され収率が向上する。

また、本工程における酸化反応時の圧力は、反応液を液相に保持しうる圧力範囲であればよく、好ましくは 0.1 ~ 4 MPa である。

本工程における酸化反応の反応時間は、空気を導入することによって酸素を供給する場合、好ましくは 0.1 ~ 10 時間であり、より好ましくは 0.5 ~ 5 時間であり、更に好ましくは 1 ~ 3 時間である。

本工程では、安全性の観点から、原料を含む反応容器中に、酸素を導入する前に、窒素等の不活性ガスを導入することが好ましい。

30

【0020】

[溶媒除去工程]

本発明のフルオレノンの製造方法においては、酸化工程の次に前記炭素数 2 ~ 3 の脂肪族カルボン酸を除去する溶媒除去工程を含む。

本発明のフルオレノンの製造方法における溶媒除去工程は、酸化工程で得られた酸化反応混合物から前記炭素数 2 ~ 3 の脂肪族カルボン酸を除去し、フルオレノンを主成分として含有する混合物を得る。

酸化反応工程において、水を用いた場合には、本工程で水もあわせて除去してもよい。

【0021】

本工程においては、生産効率を上げるために、減圧して溶媒を加熱蒸留して除去してもよいし、大気圧で溶媒を加熱蒸留して除去してもよい。

40

本工程における溶媒除去時の圧力は、好ましくは 80 kPa 以下であり、より好ましくは 1 ~ 60 kPa であり、更に好ましくは 2 ~ 50 kPa である。

本工程における溶媒除去時の温度は、好ましくは 80 ~ 200 であり、より好ましくは 90 ~ 180 であり、更に好ましくは 100 ~ 150 である。

本工程においては、一般的な加熱蒸留に用いる装置が用いられ、具体的には単蒸留装置、精密蒸留装置、分子蒸留装置、薄膜蒸留器等が挙げられる。これらの蒸留装置以外にも乾燥機等を用いて溶媒を除去してもよい。

本工程は、残存する前記炭素数 2 ~ 3 の脂肪族カルボン酸の量を、本工程後に得られる混合物中、好ましくは 5 質量%以下とする工程である。より好ましくは 3 質量%以下とす

50

る工程であり、更に好ましくは1質量%以下とする工程である。本工程で、炭素数2～3の脂肪族カルボン酸は完全に除去されていてもよい。本工程により溶媒を除去することで、後段の加熱工程において、副生成物の反応速度が向上するためか、不純物を効率よく除去でき、高純度のフルオレノンを得ることができ、好ましい。

【0022】

[加熱工程]

本発明のフルオレノンの製造方法においては、溶媒除去工程の次に120～350で加熱する加熱工程を含む。

本発明のフルオレノンの製造方法における加熱工程は、溶媒除去工程で得られたフルオレノンを主成分として含有する混合物を120～350で加熱して、加熱処理混合物を得る。

10

【0023】

本工程は、いかなる方法で行ってもよく、溶媒除去工程で用いた容器で加熱してもよく、別に加熱工程で用いる容器を用意して当該容器で加熱してもよく、次工程である蒸留工程で用いる蒸留装置中で加熱してもよい。いずれの方法においても、前記混合物を120～350で加熱するものであればよく、必要に応じて、減圧下でフルオレノンを主成分として含有する前記混合物を還流させて行ってもよい。

【0024】

本発明において、加熱工程を設けることで、酸化反応によって生じる副生成物等の不純物を効率よく除去でき、工業的に高純度のフルオレノンを得ることができる理由は定かではないが、次のように考えられる。

20

加熱工程によって、副生成物等が化学反応により変化することで、目的物であるフルオレノンと沸点が大きく異なる化合物となり、続く蒸留工程で効率的にこれらを除去することができるためと考えられる。特に主たる副生成物である脂肪族カルボン酸フルオレニルエステルは、目的物のフルオレノンと沸点が近く単なる蒸留では除去しにくいにもかかわらず、酸化反応終了後に加熱工程を設けることでカルボン酸フルオレニルエステルが分解および重合し、高分子量化するためか、続く蒸留工程で効率的に除去することができ、高純度のフルオレノンを工業的方法である蒸留によって得ることができる。

【0025】

本工程における加熱時の温度は、120～350であり、好ましくは180～280であり、より好ましくは220～280であり、更に好ましくは220以上260未満であり、より更に好ましくは240以上260未満である。

30

【0026】

本工程においては、加熱時に加熱工程に供される混合物が臭化物イオンを含むことが好ましい。臭化物イオンを含むことで、カルボン酸フルオレニルエステルの分解および重合を促進することができるものと考えられる。臭化物イオンは、酸化工程で用いた臭素化合物が、本工程でも残存していれば、添加する必要はないが、酸化工程及び溶媒除去工程で除去されたり、排出されたりして含有量が減少した場合には、添加することが好ましい。添加することによって、好適な含有量に調整することができる。

本工程に供される混合物は、溶媒除去工程で得られたフルオレノンを主成分として含有する混合物である。つまり、本加熱工程においては本加熱工程に供される混合物がフルオレノンと臭化物イオンを含み、本加熱工程における当該臭化物イオンの含有量は、フルオレノン100質量部に対し、好ましくは0.01～5質量部であり、より好ましくは0.05～3質量部であり、更に好ましくは0.05～1質量部であり、より更に好ましくは0.05～0.5質量部であり、より更に好ましくは0.1～0.4質量部である。

40

【0027】

本工程において、臭化物イオンを供する臭素化合物は、酸化工程で用いたものと同様のものが好適に用いられる。具体的には、好ましくは臭化水素、臭化物塩、及び有機臭素化合物が挙げられ、より好ましくは臭化水素及び臭化物塩からなる群より選択される少なくとも1種であり、更に好ましくは臭化水素である。

50

具体的な臭化物塩としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化アンモニウム等が挙げられる。

【0028】

また、本工程においては、金属触媒を用いることが好ましい。金属触媒は、前工程である酸化工程で用いたものをそのまま用いることが簡便であり、好ましい。

本工程で好適に用いられる金属触媒は、酸化工程で用いられるものと同様のものが好ましく、具体的には、好ましくは、コバルト触媒、マンガン触媒、ジルコニウム触媒、セリウム触媒、及びニッケル触媒からなる群より選択される少なくとも1種であり、より好ましくは、コバルト触媒、及びマンガン触媒からなる群より選択される少なくとも1種である。コバルト触媒及びマンガン触媒を両方用いることが更に好ましい。

10

金属触媒は、塩、金属単体、酸化物、水酸化物等の形態で使用することができるが、本工程で用いられる金属触媒は、好ましくは塩であり、より好ましくは脂肪族カルボン酸塩であり、更に好ましくは、低級脂肪族カルボン酸塩であり、より更に好ましくは、酢酸塩である。なかでも、より更に好ましくは酢酸コバルト及び酢酸マンガンからなる群より選択される少なくとも1種である。

上記の金属触媒を用いることでカルボン酸フルオレニルエステルの分解および重合を促進することができるものと考えられる。

【0029】

加熱工程に用いられる金属触媒の量は、酸化工程で用いたものをそのまま用いることで決められる量でよく、金属元素換算で、酸化工程の原料となったフルオレン100質量部に対し、好ましくは0.02~10質量部であり、より好ましくは0.05~5質量部であり、更に好ましくは0.1~3質量部であり、より更に好ましくは0.1~1質量部である。

20

通常、目的生成物の変質を防ぐために、反応終了後に触媒存在下で加熱することは行わないが、本発明の製造方法においては、酸化反応終了後、かつ溶媒除去を行った後に、金属触媒及び臭化物イオン存在下で加熱することにより、続く蒸留工程で副生成物等を効率よく除去でき、工業的に高純度のフルオレノンを得ることができる。

【0030】

本加熱工程の加熱時間は、好ましくは5分以上であり、より好ましくは10分以上であり、更に好ましくは20分~100時間であり、より更に好ましくは30分~20時間であり、より更に好ましくは1~10時間である。なお、加熱時間は、加熱温度及び臭化物イオンの含有量によって適宜調整することが好ましい。加熱温度が高い場合、又は臭化物イオンの含有量が多い場合には、加熱時間が短くても本発明の効果を発現させることができる。更に加熱温度が高く、かつ臭化物イオンの含有量が多い場合には、加熱時間がより短くても本発明の効果を発現させることができる。

30

加熱時間を長くすることで、目的物のフルオレノンの純度をより高めることができるが、長時間の加熱により目的物のフルオレノンが変質するため、フルオレノンの変質を防ぎ、フルオレノンの収率を向上させる観点から、加熱の終了点を決定することが好ましい。

具体的な例として、臭化物イオンの含有量をフルオレノン100質量部に対し0.1~0.4質量部に調整し、加熱温度を150以上220未満とした場合、加熱時間は好ましくは15分~10時間であり、より好ましくは1~7時間であり、更に好ましくは2~5時間である。

40

臭化物イオンの含有量をフルオレノン100質量部に対し0.1~0.4質量部に調整し、加熱温度を220以上260未満とした場合、加熱時間は好ましくは5分~3時間であり、より好ましくは15分~2時間であり、更に好ましくは45分~1.5時間である。

臭化物イオンの含有量をフルオレノン100質量部に対し0.1~0.4質量部に調整し、加熱温度を260以上300未満とした場合、加熱時間は好ましくは5分~1時間であり、より好ましくは5分~45分であり、更に好ましくは10分~30分である。

臭化物イオンの含有量をフルオレノン100質量部に対し0.1~0.4質量部に調整

50

し、加熱温度を300～320とした場合、加熱時間は好ましくは5～30分であり、より好ましくは5分～15分である。

【0031】

[蒸留工程]

本発明のフルオレノンの製造方法においては、加熱工程の次に蒸留工程を含む。

本発明のフルオレノンの製造方法における蒸留工程は、目的物であるフルオレノンを見分けることができれば、いかなる方法であってもよいが、蒸留工程は、高沸点成分を除去する工程と、低沸点成分を除去する工程を有することが好ましく、蒸留工程は、高沸点成分を除去する工程と、低沸点成分を除去する工程をこの順で有することがより好ましい。

10

また、蒸留塔を用いて低沸成分を除去する工程において、塔底部での滞留時間が長いとフルオレノンが変質し、着色する可能性があるため、更に着色成分を除去する工程を有することが好ましい。

以下に好ましい実施形態である2段階蒸留について説明する。

【0032】

(高沸点成分除去工程)

まず、高沸点成分を除去することが好ましい。高沸点成分には多種の不純物や副生成物等が含まれると考えられ、蒸留工程の最初に高沸点成分を除去することで、目的物の変質や高沸点成分の分解による不純物の増加を抑制することができるものと考えられる。

蒸留温度は、蒸留時の圧力によるフルオレノンの沸点(1気圧での沸点は342)程度となるよう適宜調整すればよいが、たとえば、蒸留圧力を1.5～3.5kPaに調整した場合、好ましくは150～300であり、より好ましくは160～250であり、更に好ましくは170～240であり、より更に好ましくは180～220である。

20

本高沸点成分除去工程に蒸留塔を用いる場合、塔頂部よりフルオレノンと低沸点成分を含む混合物を回収する。

【0033】

(低沸点成分除去工程)

次に、低沸点成分を除去することが好ましい。

本工程における蒸留温度は、蒸留時の圧力によるフルオレノンの沸点(1気圧での沸点は342)程度となるよう適宜調整すればよいが、たとえば、蒸留圧力を1.5～3.5kPaに調整した場合、好ましくは150～300であり、より好ましくは160～250であり、更に好ましくは165～230であり、より更に好ましくは170～200である。

30

本低沸点成分除去工程に蒸留塔を用いる場合、塔底部より高純度のフルオレノンを回収することができる。

また、塔底部での滞留時間が長い場合はフルオレノンが変質し、着色する可能性があるため着色成分を除去するために、本蒸留工程の後に更に蒸留を行い(着色成分除去工程)、塔頂部より高純度のフルオレノンを回収することが好ましい。

【実施例】

【0034】

以下に示す実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

40

【0035】

<各成分濃度(組成)の測定方法>

酸化工程後、溶媒除去工程後、及び加熱工程後の反応生成物における各成分(フルオレン、フルオレノン、酢酸9-フルオレニル及び9,9'-ビスフルオレニル)の組成は、ガスクロマトグラフィーを用いた内標法(内標:トリフェニルメタン)により算出した。

蒸留工程以降のフルオレン及び9-フルオレノン類(フルオレン、フルオレノン及び酢酸9-フルオレニル(酢酸フルオレニル))の純度に関してはガスクロマトグラフィーによる面積百分率である。

50

臭化物イオン濃度は、硝酸銀を用いた滴定により求めた。

なお、最終回収物に含まれる不純物として、原料であるフルオレン、主たる副生成物である酢酸9-フルオレニルについて定量したが、これらの量が少ないほど、得られるフルオレノンは高純度であり、好ましい。結果を表1に示す。

【0036】

<ガードナー色数の測定方法>

実施例及び比較例のガードナー色数は、精製フルオレノンを140で溶融させ、色差計により求めた。

【0037】

<フルオレノンの製造>

実施例1

(1.酸化工程)

コバルト金属原子濃度0.75質量%、マンガン金属原子濃度0.75質量%、臭素イオン濃度0.075質量%、酢酸濃度88.425質量%、水濃度10質量%となるように、酢酸コバルト4水塩、酢酸マンガン4水塩、48質量%臭化水素水溶液、氷酢酸、水を混合し、触媒液を得た。

還流冷却器付きのガス排出管、ガス吹き込み管、原料連続送液ポンプ及び攪拌器を有する内容積500mLのチタン製オートクレーブに、前記触媒液を150g仕込み、窒素雰囲気下、圧力1.0MPa、温度200に昇圧、昇温した。150gのフルオレンを120分で供給した。スループットは1.3g/minであった。原料の供給開始と同時に空気を導入して、オフガス中の酸素濃度が4容量%以下となるように空気の導入量を調整して酸化反応を行った。フルオレンの供給を終了した後、酸素の吸収が終了し、オフガス中の酸素濃度が8容量%となった時点で空気の導入を終了した。反応後、酸化反応生成物を抜き出した。回収量は310g(重量回収率99.4%)であった。分析の結果、溶媒である酢酸を含む酸化反応生成物の組成はフルオレン2.64質量%、フルオレノン41.6質量%、酢酸9-フルオレニル2.78質量%、9,9'-ビスフルオレニル0.41質量%であった。

【0038】

(2.溶媒除去工程)

酸化反応生成物310gをガラス製の500mLフラスコに移し、ヒーター温度120、内圧5~40kPaで、1時間かけて単蒸留を実施し、酢酸および水153gを留去した。溶媒除去後の反応生成物の組成はフルオレン4.76質量%、フルオレノン79.8質量%、酢酸9-フルオレニル5.36質量%、9,9'-ビスフルオレニル0.74質量%であった。

【0039】

(3.加熱工程)

溶媒除去後の反応生成物を、段数9段相当の蒸留塔に導入し、圧力2kPa、245.0~250.0で、2時間還流を行った。なお、本工程に用いた反応生成物中に含まれる臭化物イオン濃度はフルオレノン100質量部に対し、0.075質量部であった。加熱後の反応生成物の組成はフルオレン2.96質量%、フルオレノン79.4質量%、9,9'-ビスフルオレニル2.38質量%であり、酢酸9-フルオレニルは含まれていなかった。

【0040】

(4.蒸留工程(高沸点成分除去工程))

加熱工程の後、加熱工程で使用した蒸留塔を用いて、蒸留条件を、圧力2kPa、塔頂温度188.0、塔底温度196.0として、抜き出しを開始した。蒸留塔の塔頂より得られた低沸点成分を含むフルオレノンを107g抜き出し、組成はフルオレン5.6%、フルオレノン94.4%であり、フルオレノンの蒸留回収率は80.0%であった。

【0041】

(5.蒸留工程(低沸点成分除去工程))

10

20

30

40

50

前記蒸留塔の塔頂から得られた低沸点成分を含むフルオレノンを経数9段相当の蒸留塔を用い、低沸点成分とフルオレノンを分離するバッチ蒸留を行った。蒸留条件は圧力1.7 kPa、塔頂温度185.0、塔底温度190.0であった。蒸留塔の塔底より精製フルオレノンを得た。得られた精製フルオレノンの純度は99.99%であり、フルオレノンの蒸留回収率は76.2%、ガードナー色数は8.5であった。また、精製フルオレノンには、原料であるフルオレンが0.01%含まれ、酢酸9-フルオレニルは含まれていなかった(検出限界0.001%以下)。

【0042】

実施例2

3.加熱工程まで実施例1と同様の操作を行った。3.加熱工程終了後に、5.蒸留工程(低沸点成分除去工程)を行い、得られた蒸留塔の塔底より得られた高沸点成分を含むフルオレノンに対して、4.蒸留工程(高沸点成分除去工程)を行い、蒸留塔の塔頂より得られた精製フルオレノンを得た。得られた精製フルオレノンの純度は99.29%であり、総収率は51.1%であり、ガードナー色数は8.2であった。また、精製フルオレノンには、原料であるフルオレンが0.68%含まれ、酢酸9-フルオレニルは含まれていなかった(検出限界0.001%以下)。

10

【0043】

実施例3

5.低沸点成分除去工程まで実施例1と同様の操作を行った。5.蒸留工程(低沸点成分除去工程)終了後に、得られた蒸留塔の塔底より得られたフルオレノンに対して、着色成分除去工程(圧力1.7 kPa、温度190にて蒸留)を行い、蒸留塔の塔頂より精製フルオレノンを得た。得られた精製フルオレノンの純度は99.99%であり、ガードナー色数は8.2であった。また、精製フルオレノンには、原料であるフルオレンが0.01%含まれ、酢酸9-フルオレニルは含まれていなかった(検出限界0.001%以下)。

20

【0044】

比較例1

2.溶媒除去工程まで実施例1と同様の操作を行い、溶媒除去後の反応生成物を得た。溶媒除去後の反応生成物を、段数9段相当の蒸留塔に導入し、3.加熱工程を行わず、4.蒸留工程(高沸点成分除去工程)及び5.蒸留工程(低沸点成分除去工程)をこの順で実施例1と同様に行い、蒸留塔の塔底より精製フルオレノンを得た。得られた精製フルオレノンの純度は97.16%であり、総収率は46.7%であり、ガードナー色数は8.5であった。また、精製フルオレノンには、原料であるフルオレンが0.01%含まれ、酢酸9-フルオレニルが2.76%含まれていた。

30

【0045】

比較例2

1.酸化工程まで実施例1と同様の操作を行い、酸化反応生成物を得た。次に酸化反応後の酸化反応生成物を、攪拌しながら30まで冷却して粗フルオレノンを析出させ、固液分離機で結晶を分離して水で洗浄した後、粗フルオレノン結晶を乾燥した。得られた粗結晶に対して2倍量の70%酢酸水溶液を加え、108に加熱し粗結晶を再溶解させた後、粗フルオレノン溶液を30に冷却して精製フルオレノンを析出させ、固液分離機で結晶を分離して水で洗浄した後、精製フルオレノンを乾燥した。得られた精製フルオレノンの純度は96.10%であり、晶析収率は41.4%であり、ガードナー色数は14.7であった。また、精製フルオレノンには、原料であるフルオレンが0.20%含まれ、酢酸9-フルオレニルが1.00%含まれていた。

40

【0046】

50

【表 1】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
製造条件	溶媒除去工程	単蒸留	単蒸留	単蒸留	単蒸留	-
	加熱工程温度	245.0～250.0	245.0～250.0	245.0～250.0	(加熱工程なし)	(加熱工程なし)
	精製工程	蒸留	蒸留	蒸留	蒸留	晶析
	蒸留工程順序	高沸点成分 除去工程 → 低沸点成分 除去工程	低沸点成分 除去工程 → 高沸点成分 除去工程	高沸点成分 除去工程 → 低沸点成分 除去工程 → 着色成分 除去工程	高沸点成分 除去工程 → 低沸点成分 除去工程	-
最終回収物 組成	フルオレノン(%)	99.99	99.29	99.99	97.16	96.10
	フルオレン (原料)(%)	0.01	0.68	0.01	0.01	0.20
	酢酸フルオレニル (副生成物)(%)	検出されず	検出されず	検出されず	2.76	1.00

10

【0047】

実施例及び比較例の結果から、本発明の製造方法によれば、酸化反応によって生じる副生成物等を効率よく除去することができ、工業的に有利である蒸留法によって高純度のフルオレノンを得ることができることがわかる。

20

【0048】

<フルオレノンの製造(副生成物の除去効率の評価)>

下記の試験例によって、加熱工程の条件を変更した場合の副生成物の除去効率を評価した。

【0049】

試験例1～9及び比較試験例1

2. 溶媒除去工程まで実施例1と同様の操作を行い、溶媒除去後の反応生成物を得た。溶媒除去後の反応生成物を、段数9段相当の蒸留塔に導入し、圧力2kPa、表2に示す温度、表2に示す時間で還流を行った(加熱工程)。表2に、副生成物である酢酸9-フルオレニルの残存量を、溶媒除去後の反応生成物に対する比率で示す。酢酸9-フルオレニルの残存量が少ないものほど、副生成物の除去効率に優れる。酢酸9-フルオレニルの残存量は、具体的には下式で求められる。

30

酢酸9-フルオレニルの残存量(%) = (加熱工程後の反応生成物中の酢酸9-フルオレニルの残存量) / (溶媒除去後の反応生成物中の酢酸9-フルオレニルの残存量) × 100

【0050】

比較試験例2

1. 酸化工程まで実施例1と同様の操作を行い、酸化反応生成物を得た。

酸化反応生成物を、段数9段相当の蒸留塔に導入し、圧力2kPa、2時間還流を行った(加熱工程)。なお、加熱温度は酢酸の還流により、約110であった。表2に、副生成物である酢酸9-フルオレニルの残存量を、酸化反応生成物に対する比率で示す。酢酸9-フルオレニルの残存量は、具体的には下式で求められる。

40

酢酸9-フルオレニルの残存量(%) = (加熱工程後の反応生成物中の酢酸9-フルオレニルの残存量) / (酸化反応生成物中の酢酸9-フルオレニルの残存量) × 100

【0051】

50

【表 2】

表2

		比較試験例 1	試験例 1	試験例 2	試験例 3	試験例 4	試験例 5	試験例 6	試験例 7	試験例 8	試験例 9	比較試験例 2
試験 条件	溶媒除去工程	単蒸留	単蒸留	単蒸留	単蒸留	単蒸留	単蒸留	単蒸留	単蒸留	単蒸留	単蒸留	(溶媒除去 工程なし)
	加熱工程温度 (°C)	110	200	230	260	300	250	250	250	250	250	(還流)
	加熱工程時間 (時間)	2	2	2	2	2	0.25	0.5	0.75	1	3	2
試験 結果	酢酸フルオレニル (副生成物) の残存量 (%)	100	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100

10

【 0 0 5 2 】

試験例及び比較試験例の結果から、本発明の製造方法の溶媒除去工程及び加熱工程を行うことで、酸化反応によって生じる副生成物を効率よく除去することができることがわかる。

20

30

40

50

フロントページの続き

岡山県倉敷市水島海岸通三丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内
(72)発明者 熊野 達之

岡山県倉敷市水島海岸通三丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 米国特許第03038940(US,A)

特開2004-115390(JP,A)

米国特許第02859247(US,A)

特表昭58-500525(JP,A)

特開2001-288122(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C07C

C07B

B01J

CAplus/REGISTRY(STN)

CASREACT(STN)