

(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
2020年9月17日(17.09.2020)



(10) 国際公開番号

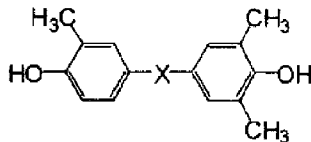
WO 2020/184183 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 39/15 (2006.01) *C08G 64/06* (2006.01)
C08G 64/04 (2006.01) *C07C 37/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/007746
- (22) 国際出願日: 2020年2月26日(26.02.2020)
- (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 2019-047453 2019年3月14日(14.03.2019) JP
 特願 2019-047454 2019年3月14日(14.03.2019) JP
 特願 2019-047450 2019年3月14日(14.03.2019) JP
 特願 2019-234572 2019年12月25日(25.12.2019) JP
 特願 2019-234571 2019年12月25日(25.12.2019) JP
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 内山 馨(UCHIYAMA, Kei); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 横木 正志(YOKOGI, Masashi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 柴田 浩喜(SHIBATA, Hiroki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 富田 空(TOMITA, Sora); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 矢山 裕一(YAYAMA, Yuichi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 鶴原 謙二(TSURUHARA, Kenji); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 隆之(YOSHIDA, Takayuki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 中嶋 幸恵(NAKASHIMA, Yukie); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号

(54) Title: BISPHENOL COMPOSITION AND POLYCARBONATE RESIN

(54) 発明の名称: ビスフェノール組成物及びポリカーボネート樹脂



... (II)

(57) Abstract: Provided is a bisphenol composition that has a bisphenol content of at least 95 mass%, contains at least 150 ppm by mass of a bisphenol represented by general formula (II), and has a methanol solution color (Hazen Color Index) of not greater than 2. Also provided is a polycarbonate resin production method using the bisphenol composition. In general formula (II), X represents a single bond, $-CR^{11}R^{12}-$, $-O-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO-$ or $-SO_2-$. R^{11} and R^{12} each independently represent a hydrogen atom or a C1-10 alkyl group. R^{11} and R^{12} may bond to form a ring.

(57) 要約: ビスフェノールを95質量%以上含有し、該ビスフェノール組成物中の下記一般式(II)で表されるビスフェノールの含有量が、150質量ppm以上であり、該ビスフェノール組成物のメタノール溶解色(ハーゼン色数)が、2以下であるビスフェノール組成物。このビスフェノール組成物を用いたポリカーボネート樹脂の製造方法。一般式(II)中、Xは、単結合、 $-CR^{11}R^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、又は $-SO_2-$ 。 R^{11} 、 R^{12} は各々独立に、水素原子、又は炭素数1~10のアルキル基。 R^{11} と R^{12} とは結合して環を形成していてもよい。



WO 2020/184183 A1

号三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 小西 利恵(KONISHI, Rie); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 廣渡 和生(HIROWATARI, Kazuo); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：ビスフェノール組成物及びポリカーボネート樹脂

技術分野

[0001] 本発明はビスフェノール組成物と、ポリカーボネート樹脂及びその製造方法に関する。

本発明のビスフェノール組成物は、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、芳香族ポリエステル樹脂などの樹脂原料や、硬化剤、顔色剤、退色防止剤、その他殺菌剤や防菌防カビ剤等の添加剤として有用である。

背景技術

[0002] ビスフェノールは、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、芳香族ポリエステル樹脂などの高分子材料の原料として有用である。代表的なビスフェノールとしては、例えば、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-3-メチルフェニル)プロパンなどが知られている(特許文献1, 2)。

[0003] 特許文献1：特開昭62-138443号公報

特許文献2：特開2014-40376号公報

[0004] ビスフェノールの代表的な用途であるポリカーボネート樹脂は、無色であり、透明であることが求められる。ポリカーボネート樹脂の色調は、原料の色調の影響を大きく受ける。そのため、原料であるビスフェノールの色調も、無色であることが求められる。

ビスフェノールの色を直接定量することは困難であることから、本発明では、ビスフェノールをメタノールに溶解させて色差を数値化し、この色調を「メタノール溶解色」と称する。

[0005] ポリカーボネート樹脂の製造において、特に熔融法においては、ビスフェノールを熔融させてポリカーボネート樹脂を製造することから、高温にさらされる。そのため、ビスフェノールの熱的な色調の安定性も求められる。

本発明では、この色調を「熔融色差」と称する。

[0006] ポリカーボネート樹脂の製造において、ビスフェノールを溶融した後に、重合反応を実施することから、重合開始前までの熱的な色調安定性も求められる。

本発明では、この色調を「熱色調安定性」と称する。

[0007] ポリカーボネート樹脂の製造において、重合開始前までにビスフェノールが熱分解してしまうと、ビスフェノールの物質量が減少し、原料である炭酸ジフェニルとの物質量が所定の物質量比と乖離してしまい、所望の分子量のポリカーボネート樹脂を得ることができなくなることから、ビスフェノールの熱的な安定性も求められる。

本発明では、この安定性を「熱分解安定性」と称する。

[0008] ポリカーボネート樹脂については、設計通りの分子量を有し、かつ色調が良好なポリカーボネート樹脂が求められている。このようなポリカーボネート樹脂を製造するために、原料であるビスフェノールとして、メタノール溶解色、溶融色差、及び熱色調安定性に優れ、また、熱分解安定性に優れたビスフェノールが求められている。

発明の概要

[0009] 本発明は、メタノール溶解色、溶融色差、熱色調安定性、及び熱分解安定性が良好なビスフェノール組成物を提供することを目的とする。本発明はまた、このビスフェノール組成物を用いて、色調に優れたポリカーボネート樹脂を提供することを目的とする。

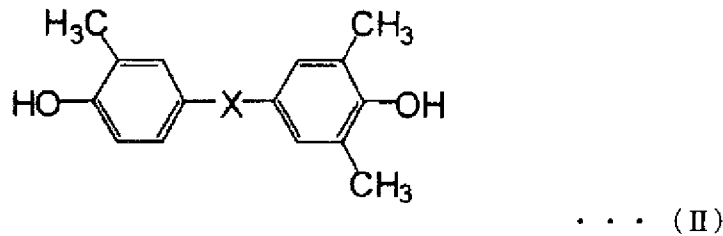
[0010] 本発明者は、特定の化合物を所定の割合で含有するビスフェノールC組成物が、メタノール溶解色、溶融色差、熱色調安定性、熱分解安定性に優れることを見出した。また、本発明者は、この特定の化合物に由来する構造単位を所定の割合で含有するポリカーボネート樹脂が色調に優れることを見出した。

すなわち、本発明の要旨は、以下の[1]～[14]に存する。

[0011] [1] ビスフェノールを95質量%以上含有するビスフェノール組成物であって、該ビスフェノール組成物中の下記一般式(II)で表されるビスフェ

ノールの含有量が、150質量ppm以上であり、該ビスフェノール組成物のメタノール溶解色（ハーゼン色数）が、2以下であるビスフェノール組成物。

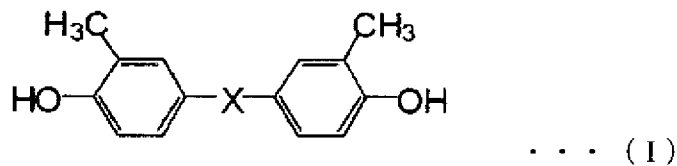
[0012] [化1]



[0013] 一般式 (II) 中、Xは、単結合、 $-CR^{11}R^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、又は $-SO_2-$ を示す。R¹¹、R¹²は各々独立に、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。R¹¹とR¹²とは結合して環を形成していてもよい。

[0014] [2] 前記ビスフェノールが、下記一般式 (I) で表されるビスフェノールである [1] に記載のビスフェノール組成物。

[0015] [化2]



[0016] 一般式 (I) 中、Xは、単結合、 $-CR^{11}R^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、又は $-SO_2-$ を示す。R¹¹、R¹²は各々独立に、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。R¹¹とR¹²とは結合して環を形成していてもよい。

[0017] [3] 該ビスフェノール組成物中の前記一般式 (II) で表されるビスフェノールの含有量が、20000質量ppm以下である [1] 又は [2] に記載のビスフェノール組成物。

[0018] [4] 前記一般式 (II) で表されるビスフェノールが、2-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフ

ェニル) プロパン、1-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)シクロヘキサン、及び、1-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンからなる群から選ばれるいずれか1つ以上である[1]乃至[3]のいずれかに記載のビスフェノール組成物。

[0019] [5] 該ビスフェノール組成物を190℃で30分間溶融させ、日本電色工業社製「SE6000」を用いて測定したハーゼン色数が、100以下である[1]乃至[4]のいずれかに記載のビスフェノール組成物。

[0020] [6] 該ビスフェノール組成物中のナトリウム含有量が、0.5質量ppm未満である[1]乃至[5]のいずれかに記載のビスフェノール組成物。

[0021] [7] 該ビスフェノール組成物中の鉄含有量が、0.5質量ppm以下である[1]乃至[6]のいずれかに記載のビスフェノール組成物。

[0022] [8] 該ビスフェノール組成物中のアルミニウム含有量が、0.1質量ppm以下である[1]乃至[7]のいずれかに記載のビスフェノール組成物。

[0023] [9] 前記一般式(I)で表されるビスフェノールが、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、及び、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンからなる群から選ばれるいずれか1つ以上である[1]乃至[8]のいずれかに記載のビスフェノール組成物。

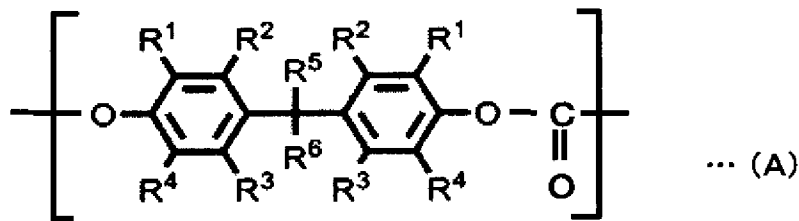
[0024] [10] ビスフェノールを製造する際に前記一般式(II)で表されるビスフェノールを副生させる[1]乃至[9]のいずれかに記載のビスフェノール組成物の製造方法。

[0025] [11] [1]乃至[9]のいずれかに記載のビスフェノール組成物を用いたポリカーボネート樹脂の製造方法。

[0026] [12] 少なくとも下記一般式(A)で表される繰り返される構造単位を

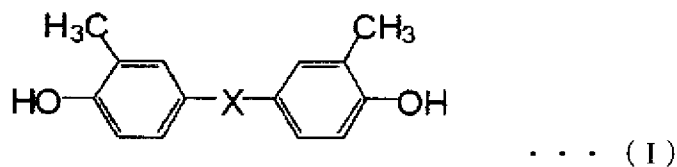
有するポリカーボネート樹脂であって、該ポリカーボネート樹脂をアルカリ加水分解することにより得られる化合物は、下記一般式（I）で表されるビスフェノールおよび下記一般式（II）で表されるビスフェノールを含み、該ポリカーボネート樹脂に対して、アルカリ加水分解によって得られる下記一般式（II）で表されるビスフェノールが160質量ppm以上であるポリカーボネート樹脂。

[0027] [化3]



[0028] 一般式（A）中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれに独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、またはアリアル基であり、該アルキル基、アルコキシ基、アリアル基は、置換または無置換のいずれであってもよい。 R^5 と R^6 は、2つの基の間で互いに結合又は架橋していてもよく、 R^5 と R^6 とが隣接する炭素原子と一緒に結合して、ヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキリデン基を形成してもよい。

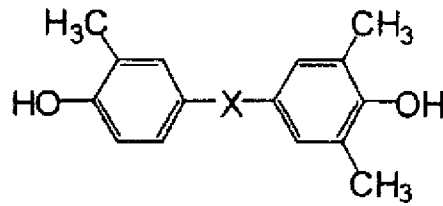
[0029] [化4]



[0030] 一般式（I）中、 X は、単結合、 $-CR^{11}R^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、又は $-SO_2-$ を示す。 R^{11} 、 R^{12} は各々独立に、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。 R^{11} と R^{12} とは結合して環を形成していてもよい。

[0031]

[化5]



. . . (II)

[0032] 一般式 (II) 中、Xは、単結合、 $-CR^{11}R^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、又は $-SO_2-$ を示す。R¹¹、R¹²は各々独立に、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。R¹¹とR¹²とは結合して環を形成していてもよい。

[0033] [13] 前記ポリカーボネート樹脂に対して、前記一般式 (II) で表されるビスフェノールが20000質量ppm以下である[12]に記載のポリカーボネート樹脂。

[0034] [14] 粘度平均分子量が15000以上、35000以下である[12]又は[13]に記載のポリカーボネート樹脂。

発明の効果

[0035] 本発明によれば、特定の化合物を所定の割合で含有することで、メタノール溶解色、溶融色差、熱色調安定性、及び熱分解安定性が良好なビスフェノール組成物が提供される。

本発明によれば、このビスフェノール組成物を用いて得られるポリカーボネート樹脂、即ち、アルカリ加水分解によって該特定の化合物が所定の割合で得られるポリカーボネート樹脂によって、色調に優れたポリカーボネート樹脂が提供される。

発明を実施するための形態

[0036] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施の態様の一例であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の記載内容に限定されるものではない。

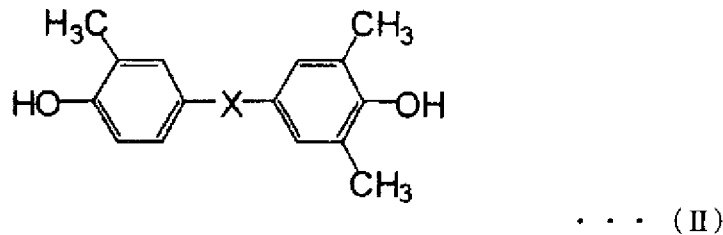
本明細書において「～」という表現を用いる場合、その前後の数値又は物

性値を含む表現として用いるものとする。

[0037] [ビスフェノール組成物]

本発明のビスフェノール組成物は、ビスフェノールを95質量%以上含有するビスフェノール組成物であって、該ビスフェノール組成物中の下記一般式(II)で表されるビスフェノール(以下、「ビスフェノール(II)」と称す場合がある。)の含有量が、150質量ppm以上であり、該ビスフェノール組成物のメタノール溶解色(ハーゼン色数)が、2以下であることを特徴とする。

[0038] [化6]



[0039] 一般式(II)中、Xは、単結合、 $-CR^{11}R^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、又は $-SO_2-$ を示す。R¹¹、R¹²は各々独立に、水素原子、又は炭素数1~10のアルキル基を示す。R¹¹とR¹²とは結合して環を形成していてもよい。

[0040] 本発明のビスフェノール組成物中のビスフェノール(II)の含有量は、好ましくは200質量ppm以上、より好ましくは250質量ppm以上、特に好ましくは300質量ppm以上で、好ましくは20000質量ppm以下、より好ましくは15000質量ppm以下で、さらに好ましくは1400質量ppm以下、特に好ましくは1300質量ppm以下である。

[0041] ビスフェノール組成物中のビスフェノール(II)の含有量が上記下限未満であると、メタノール溶解色、溶融色差、熱色調安定性、及び熱分解安定性が良好なビスフェノール組成物を得ることができない。ビスフェノール組成物中のビスフェノール(II)の含有量が上記上限を超えると以下のような傾向がある。

1) ポリカーボネート樹脂を製造する時に炭酸ジフェニルとのモル比がず

れて、重合反応に影響する。

2) このビスフェノール組成物を用いて得られるポリカーボネート樹脂の脆性(アイゾット)の低減や、後述のビスフェノール(1)に由来する構造単位を含むポリカーボネート樹脂特有の高表面硬度の低減を招く。

[0042] ビスフェノール(II)としては具体的には、2-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、1-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)シクロヘキサン、及び、1-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンからなる群から選ばれるいずれか1つ以上が挙げられる。これらのうち、特に2-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン(以下、「トリメチルビスフェノールA」と称する。)が好ましい。

[0043] ビスフェノール(II)の検出及び定量は、粒径3 μ mの標準的な高速分析用逆相カラムを用いて、行うことが可能である。

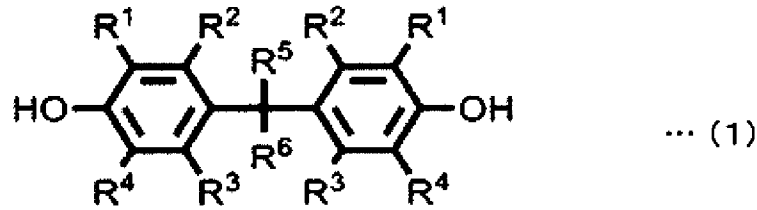
[0044] ビスフェノール組成物中のビスフェノール(II)の含有量は、精製されたビスフェノール(II)を含まない又は低濃度含むビスフェノールに、ビスフェノール(II)を適量添加することにより調整することができる。また、後述する通り、ビスフェノールの製造時に反応系内でビスフェノールと共にビスフェノール(II)を生成させてビスフェノール(II)を含むビスフェノール生成物を本発明のビスフェノール組成物として調製することができる。

[0045] <ビスフェノール>

本発明のビスフェノール組成物に含まれるビスフェノールは、通常、以下の一般式(1)で表される化合物である。

[0046]

[化7]



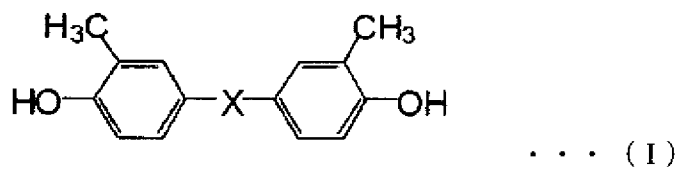
[0047] 一般式 (1) 中の R¹~R⁶は、後述の一般式 (3), (4) における R¹~R と同義であり、その好適例、具体例は、後述の一般式 (3), (4) における説明の通りである。

[0048] 上記一般式 (1) で表されるビスフェノールとして、具体的には、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-3-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) ペンタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) ペンタン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) ヘプタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) ヘプタン、4, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、4, 4-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) ヘプタンなどが挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

[0049] この中でも、本発明のビスフェノール組成物に含まれるビスフェノールとしては、下記一般式 (1) で表されるビスフェノール (以下、「ビスフェノール (1)」) と称す場合がある。) が好ましい。ビスフェノール (1) とし

ては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、及び、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンからなる群から選ばれるいずれか1つ以上が好ましい。特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン(ビスフェノールC)が好ましい。

[0050] [化8]



[0051] 一般式(I)中、Xは、単結合、 $-CR^{11}R^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、又は $-SO_2-$ を示す。R¹¹、R¹²は各々独立に、水素原子、又は炭素数1~10のアルキル基を示す。R¹¹とR¹²とは結合して環を形成していてもよい。

[0052] 本発明のビスフェノール組成物は、このようなビスフェノールを95質量%以上、好ましくは99質量%以上、より好ましくは99.5質量%以上含有する。ビスフェノールの含有量が上記下限よりも少ないと、ビスフェノールとしての用途において好ましくない。本発明のビスフェノール組成物中のビスフェノールの含有量の上限は、ビスフェノール(II)の含有量の確保、製造コスト等の観点、ポリカーボネート樹脂の製造反応における炭酸ジフェニルとの物質量比の調整、表面硬度や脆性などのポリカーボネート樹脂の機械物性等の観点から、通常99.9質量%程度である。

[0053] ビスフェノールの検出及び定量は、標準的な高速分析用逆相カラムを用いて行うことが可能である。

[0054] <ビスフェノール組成物のメタノール溶解色>

ビスフェノール組成物のメタノール溶解色は、常温におけるビスフェノール組成物の色調を評価することに用いられる。ビスフェノール組成物のメタ

ノール溶解色のハーゼン色数が低いほど、ビスフェノール組成物の色調が良好（白色に近い）であることを示す。ビスフェノール組成物のメタノール溶解色を悪化させる原因としては、有機着色成分や金属の混入が挙げられる。

[0055] ビスフェノール組成物のメタノール溶解色は、ビスフェノール組成物をメタノールに溶解させて、均一溶液とした後、室温（約20℃）で測定する。測定方法は、ハーゼン色数の標準液と目視で比較する方法、又は日本電色工業社製「SE6000」などの色差計を用い、そのハーゼン色数を測定する方法が挙げられる。ここで使用する溶媒メタノール、ビスフェノールと溶媒の質量比は、ビスフェノールの種類により適宜選択することが好ましい。

[0056] 本発明のビスフェノール組成物のメタノール溶解色のハーゼン色数は、2以下であり、好ましくは1以下であり、より好ましくは0以下である。

[0057] <ビスフェノール組成物の溶融色差>

ビスフェノール組成物の溶融色差は、ポリカーボネートの重合温度に近い温度でのビスフェノール組成物の色調を評価することに用いられる。溶融色差の測定温度は、ビスフェノールの融点+50℃である。ビスフェノール組成物の溶融色差はハーゼン色数が低いほど、ビスフェノール組成物の色調が良好（白色に近い）であることを示す。ビスフェノール組成物の溶融色差を悪化させる原因としては、有機着色成分や金属の混入の他に、加熱によって着色する成分が挙げられる。

[0058] ビスフェノール組成物の溶融色差は、重合温度に近い温度でビスフェノール組成物を溶融させ、予めその温度が安定した時間で測定する。測定方法は、ハーゼン色数の標準液と目視で比較する方法、又は日本電色工業社製「SE6000」などの色差計を用い、そのハーゼン色数を測定する方法が挙げられる。

[0059] 本発明のビスフェノール組成物を190℃で30分間溶融させ、日本電色工業社製「SE6000」を用いて測定したハーゼン色数は100以下であることが好ましく、より好ましくは30以下であり、特に好ましくは25以下であり、とりわけ好ましくは20以下である。

[0060] <ビスフェノール組成物の熱色調安定性>

ビスフェノール組成物の熱色調安定性は、ビスフェノール組成物の溶融色差同様、ポリカーボネートの重合温度に近い温度で所定の時間保持させ、ビスフェノール組成物の色調の熱安定性を評価することに用いられる。ビスフェノール組成物の熱色調安定性の測定温度は、ビスフェノールの融点+50℃である。

[0061] ビスフェノール組成物の熱色調安定性はハーゼン色数が低いほど、ビスフェノール組成物の熱色調安定性が良好であることを示す。ビスフェノール組成物の熱色調安定性を悪化させる原因としては、有機着色成分や金属の混入の他に、加熱によって着色する成分やその濃度が数ppm程度の酸性物質や塩基性物質が挙げられる。

[0062] ビスフェノール組成物の熱色調安定性は、重合温度に近い温度でビスフェノール組成物を溶融させ、予めその温度が安定した時間で測定する。ビスフェノール組成物の熱色調安定性の保持時間は、4時間である。測定方法は、ハーゼン色数の標準液と目視で比較する方法、又は日本電色工業社製「SE6000」などの色差計を用い、そのハーゼン色数を測定する方法が挙げられる。

[0063] このハーゼン色数は、好ましくは50以下であり、より好ましくは45以下であり、特に好ましくは35以下である。

[0064] <ビスフェノール組成物の熱分解安定性>

ビスフェノール組成物の熱分解安定性は、ビスフェノール組成物の熱色調安定性と同様、ポリカーボネートの重合温度に近い温度で所定の時間保持させ、ビスフェノール組成物の熱安定性を評価することに用いられる。ビスフェノール組成物の熱分解安定性の好ましい測定温度は、ビスフェノールの融点+50℃である。ビスフェノール組成物の熱分解安定性は分解物の生成量が少ないほど、ビスフェノール組成物が安定であることを示す。

[0065] ビスフェノール組成物の熱分解安定性における分解物は、ビスフェノールの種類にもよるが、該ビスフェノール組成物の原料である芳香族アルコール

、又は、該芳香族アルコールと原料であるケトン又はアルデヒドの付加物が挙げられる。ビスフェノール組成物の熱分解安定性を悪化させる原因としては、有機着色成分や金属の混入の他に、加熱によって着色する成分やその濃度が数ppm程度の酸性物質や塩基性物質が挙げられる。

[0066] ビスフェノール組成物の分解物の検出及び定量は、標準的な高速分析用逆相カラムを用いて、行うことが可能である。

[0067] ビスフェノール組成物の分解物として後述の実施例で測定されるイソプロペニルクレゾールの生成量は200質量ppm以下であることが好ましい。

[0068] ビスフェノール組成物のメタノール溶解色は、ビスフェノール組成物そのものの色調を評価する方法である。ビスフェノール組成物が最終製品である場合は、メタノール溶解色が良好なビスフェノール組成物が重要である。ポリカーボネート樹脂は原料の色調を引き継ぐことから、無色透明性が求められるポリカーボネート樹脂では良好な色調のビスフェノール組成物が重要である。

[0069] ポリカーボネート樹脂の製造方法の1つである溶融重合法においては、高温で重合反応を行うことから、溶融時のビスフェノール組成物の色調（ビスフェノール組成物の溶融色差）、溶融状態でのビスフェノール組成物の色調安定性（ビスフェノール組成物の熱色調安定性）が重要である。

[0070] 更に、該溶融重合法において、高温でビスフェノール組成物を溶融させた状態で重合反応開始まで保持させる。該溶融重合方法において、ビスフェノール組成物が高温で分解する場合、炭酸ジフェニルとの物質量比が所定の物質量比から乖離し、重合反応活性や所定の分子量を持つポリカーボネート樹脂を得ることが困難となる。したがって、熱分解に対する耐性（ビスフェノール組成物の熱分解安定性）が重要である。

[0071] 特に、所定の分子量を有し、色調の良いポリカーボネート樹脂を製造するためには、ビスフェノール組成物のメタノール溶解色、ビスフェノール組成物の溶融色差、ビスフェノール組成物の熱色調安定性、ビスフェノール組成物の熱分解安定性が重要となる。

[0072] <ビスフェノール組成物中のナトリウム含有量>

本発明のビスフェノール組成物中のナトリウム含有量は、0.5質量ppm未満が好ましく、0.4質量ppm未満がより好ましく、0.3質量ppm未満が特に好ましい。ビスフェノール組成物中のナトリウムは触媒作用を示すため、その含有量が多いと熱色調安定性及び熱分解安定性を悪化させる。よって、本発明のビスフェノール組成物中のナトリウム含有量は上記上限以下であることが好ましい。

[0073] ビスフェノール組成物中のナトリウム含有量は、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される。

[0074] <ビスフェノール組成物中の鉄含有量>

本発明のビスフェノール組成物中の鉄含有量は、0.5質量ppm以下が好ましく、0.4質量ppm以下がより好ましく、0.3質量ppm以下が特に好ましい。ビスフェノール組成物中の鉄は、ビスフェノールが配位した構造を有するため、可視領域に吸収を持つ。そのため、該鉄はビスフェノール組成物の着色要因となり、その含有量が多いとメタノール溶解色、熔融色差を悪化させる。また、該鉄は触媒作用を示すため、その含有量が多いと熱色調安定性及び熱分解安定性を悪化させる。よって、本発明のビスフェノール組成物中の鉄含有量は上記上限以下であることが好ましい。

[0075] 本発明のビスフェノール組成物中の鉄の由来としては、ビスフェノールの原料となる芳香族アルコールに溶解した鉄や、ビスフェノールを生成する反応時に反応槽や反応槽の上部の設備から混入した鉄等が挙げられる。これらの鉄は、鉄の形態によって、酸性条件で水洗を繰り返したり、塩基性条件で水洗を繰り返したりなど、後述の精製方法により適宜除去される。

[0076] ビスフェノール組成物中の鉄含有量は、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される。

[0077] <ビスフェノール組成物中のアルミニウム含有量>

本発明のビスフェノール組成物中のアルミニウム含有量は、0.1質量ppm以下が好ましく、0.09質量ppm以下がより好ましく、0.08質

量 ppm以下が特に好ましい。ビスフェノール組成物中のアルミニウムは、ビスフェノールが配位した構造を有するため、可視領域に吸収を持つ。そのため、該アルミニウムはビスフェノール組成物の着色要因となり、その含有量が多いとメタノール溶解色、溶融色差を悪化させる。また、該アルミニウムは触媒作用を示すため、その含有量が多いと熱色調安定性及び熱分解安定性を悪化させる。よって、本発明のビスフェノール組成物中のアルミニウム含有量は上記上限以下であることが好ましい。

[0078] 本発明のビスフェノール組成物中のアルミニウムの由来としては、ビスフェノールの原料となる芳香族アルコールに溶解したアルミニウムや、ビスフェノールの固体を得た後の取り出し作業や乾燥機に供給する際に外部から混入した酸化アルミニウム由来のアルミニウム等が挙げられる。これらのアルミニウムは、アルミニウムの形態によって、酸性条件で水洗を繰り返したり、塩基性条件で水洗を繰り返したりなど、後述の精製方法により適宜除去される。

[0079] ビスフェノール組成物中のアルミニウム含有量は、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される。

[0080] <ビスフェノール組成物の製造方法>

ビスフェノール、好ましくはビスフェノール (I) を 95 質量%以上含み、ビスフェノール (II) を所定の割合で含む本発明のビスフェノール組成物の製造方法としては特に制限はないが、例えば次のような方法が挙げられる。

(1) 固体のビスフェノール (I) に所定量のビスフェノール (II) を添加する方法

(2) 溶融したビスフェノール (I) に所定量のビスフェノール (II) を添加する方法

(3) ビスフェノール (I) を製造する際にビスフェノール (II) を副生させて、或いはビスフェノール (I) と共にビスフェノール (II) を生成させてビスフェノール (II) を含有するビスフェノール (I) 生成物を得る

方法

[0081] (1), (2) の固体又は溶融したビスフェノール (I) にビスフェノール (II) を添加する方法においては、ビスフェノール (II) を別途準備する必要がある。従って、(3) ビスフェノール (I) を製造する反応系においてビスフェノール (II) を副生させるかビスフェノール (II) を生成させてビスフェノール (I) 生成物にビスフェノール (II) を所定の割合で含有させる方法が好ましい。

[0082] ビスフェノール (I) の反応系で副生又は生成させたビスフェノール (II) が多過ぎる場合は、得られたビスフェノール (I) 生成物を更に晶析、懸濁洗浄及び振りかけ洗浄等で精製して、ビスフェノール (I) 生成物に含まれるビスフェノール (II) の一部を除去することにより、本発明の規定範囲内のビスフェノール (II) を含むビスフェノール (I) 生成物が得られるように制御することができる。

[0083] <ビスフェノール (II) を含むビスフェノールC生成物を得る方法>

以下、ビスフェノール (II) の代表例としてトリメチルビスフェノールAを、ビスフェノール (I) の代表例としてビスフェノールCを挙げて、所定量のビスフェノール (II) を含み、ビスフェノール (I) を主体とする本発明のビスフェノール組成物の製造方法を例示して説明する。

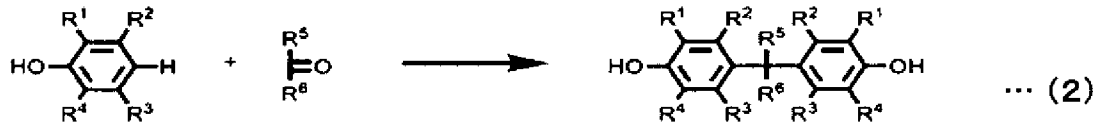
[0084] ビスフェノールCの製造時に反応系内でビスフェノールCと共にトリメチルビスフェノールAを生成させてトリメチルビスフェノールAを含むビスフェノールC生成物を本発明のビスフェノール組成物として得る方法としては、ケトン又はアルデヒドと芳香族アルコールを酸触媒及びチオール助触媒の存在下で縮合させてビスフェノールC或いはビスフェノールCと共にトリメチルビスフェノールAを製造する方法が挙げられる。この方法によれば、トリメチルビスフェノールAを反応系内で生成させることができる。

以下、この方法について説明する。

[0085] この方法では、酸触媒の存在下、芳香族アルコールとケトン又はアルデヒドを縮合させることによりビスフェノールCを製造する。

[0086] ビスフェノールの生成反応は、以下に示す反応一般式（２）に従って行われる。本発明においては、このようなビスフェノールの生成反応において、少なくともビスフェノールCが生成するように、原料芳香族アルコールと原料ケトン又はアルデヒドを選択して使用する。

[0087] [化9]

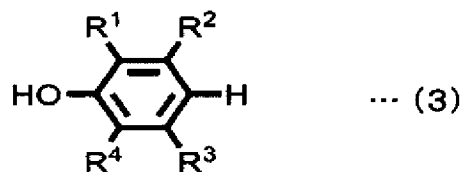


[0088] 式中、R¹～R⁶は、一般式（１）におけるものと同義である。

[0089] (芳香族アルコール)

ビスフェノールの製造に用いる原料芳香族アルコールは、通常、以下の一般式（３）で表される化合物である。

[0090] [化10]



[0091] 一般式（３）中、R¹～R⁴としては、それぞれに独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基などが挙げられる。該アルキル基、アルコキシ基、アリール基などは、置換または無置換のいずれであってもよい。R¹～R⁴としては、例えば、水素原子、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、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、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*i*-ペンチルオキシ基

、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、シクロプロピル基、シクロブチル基、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、シクロドデシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、2,6-ジメチルフェニル基などが挙げられる。

[0092] これらのうちR²とR³は立体的に嵩高いと縮合反応が進行しにくいことから好ましくは水素原子である。R¹~R⁴は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基であることがより好ましい。R¹、R⁴はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基で、R²、R³は水素原子であることがさらに好ましい。

[0093] 一般式(3)で表される化合物として、具体的には、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、メトキシフェノール、エトキシフェノール、プロポキシフェノール、ブトキシフェノール、ベンジルフェノール、フェニルフェノールなどが挙げられる。

[0094] 本発明においては、これらのうち、少なくともオルトクレゾールを用いてビスフェノールCを生成させるか、或いはオルトクレゾールと共にキシレノールを用いてビスフェノールCとトリメチルビスフェノールAを生成させる。

[0095] (ケトン又はアルデヒド)

ビスフェノールの製造に用いる原料ケトン又はアルデヒドは、通常、以下の一般式(4)で表される化合物である。

[0096] [化11]



[0097] 一般式(4)中、R⁵とR⁶としては、それぞれに独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基などが挙げられる。該アルキル基、アルコ

キシ基、アリール基などは、置換または無置換のいずれであってもよい。R⁵、R⁶としては、例えば、水素原子、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、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、i-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ウンデシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、シクロプロピル基、シクロブチル基、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、シクロドデシル基、ベンジル基、フェニル基、トリル基、2, 6-ジメチルフェニル基などが挙げられる。

[0098] R⁵とR⁶は、2つの基の間で互いに結合又は架橋していてもよい。R⁵とR⁶とが隣接する炭素原子と一緒に結合して、ヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキリデン基を形成してもよい。シクロアルキリデン基とは、シクロアルカンの1つの炭素原子から2個の水素原子を除去した2価の基である。

[0099] R⁵とR⁶とが隣接する炭素原子と一緒に結合し形成されるシクロアルキリデン基としては、例えば、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、シクロオクチリデン、シクロノニリデン、シクロデシリデン、シクロウンデシリデン、シクロドデシリデン、フルオレニリデン、キサントニリデン、チオキサントニリデンなどが挙げられる。

[0100] 一般式(4)で表される化合物として、具体的には、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、オクチルアルデヒド、ノニルアルデヒド、デシルアルデヒド、ウンデシルアルデヒド、ドデシルアルデヒドなどのアルデヒド類；アセトン、ブタノン、ペンタノン、ヘキサ

ノン、ヘプタノン、オクタノン、ノナノン、デカノン、ウンデカノン、ドデカノンなどのケトン類；ベンズアルデヒド、フェニルメチルケトン、フェニルエチルケトン、フェニルプロピルケトン、クレジルメチルケトン、クレジルエチルケトン、クレジルプロピルケトン、キシリルメチルケトン、キシリルエチルケトン、キシリルプロピルケトンなどのアリアルアルキルケトン、シクロプロパノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロノナノン、シクロデカノン、シクロウンデカノン、シクロドデカノンなどの環状アルカンケトン類；等が挙げられる。

- [0101] 本発明においては、これらのうち、少なくともアセトンを用いる。
- [0102] 芳香族アルコールとケトン又はアルデヒドを縮合させる反応において、ケトン又はアルデヒドに対する芳香族アルコールのモル比は、少ないとケトン又はアルデヒドが多量化してしまうが、多いと芳香族アルコールを未反応のままロスする。これらのことから、ケトン又はアルデヒドに対する芳香族アルコールのモル比は、好ましくは1.5以上、より好ましくは1.6以上、更に好ましくはモル比1.7以上で、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.0以下、更に好ましくは8以下である。
- [0103] ケトン及びアルデヒドの供給方法は、一括で供給する方法、及び分割して供給する方法を用いることができる。ビスフェノールを生成する反応が発熱反応であることから、ケトン及びアルデヒドは少しずつ滴下して供給するなど分割して供給する方法が好ましい。
- [0104] (酸触媒)
- ビスフェノールの製造に用いられる酸触媒としては、硫酸、塩酸、塩化水素ガス、リン酸、p-トルエンスルホン酸などの芳香族スルホン酸、メタンスルホン酸などの脂肪族スルホン酸などが挙げられる。
- [0105] 縮合に用いるケトン又はアルデヒドに対する酸触媒のモル比（（酸触媒のモル数／ケトンのモル数）又は（酸触媒のモル数／アルデヒドのモル数））は、少ない場合は、縮合反応の進行とともに副生する水によって酸触媒が希

積されて反応に時間を要する。このモル比が多い場合は、ケトン又はアルデヒドの多量化が進行する場合がある。これらのことから、縮合に用いるケトン又はアルデヒドに対する酸触媒のモル比は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.05以上、さらに好ましくは0.1以上で、好ましくは10以下、より好ましくは8以下、さらに好ましくは5以下である。

[0106] 酸触媒は、硫酸、塩酸、塩化水素ガス、リン酸、p-トルエンスルホン酸などの芳香族スルホン酸、メタンスルホン酸などの脂肪族スルホン酸などからなる群より選ばれるいずれか1つであることが好ましい。

[0107] 反応に用いるケトン又はアルデヒドに対する塩化水素のモル比（（塩化水素のモル数／ケトンのモル数）又は（塩化水素のモル数／アルデヒドのモル数））は、少ないと縮合反応時に副生する水によって塩化水素が希釈されて長い反応時間を要することになる。このモル比が多いとケトン又はアルデヒドの多量化が進行する場合がある。これらのことから、ケトン又はアルデヒドに対する塩化水素のモル比は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.1以上で、好ましくは10以下、より好ましくは8以下、更に好ましくは5以下である。

[0108] 硫酸は、化学式 H_2SO_4 で表される酸性の液体である。一般的に、硫酸は水で希釈された硫酸水溶液として用いられ、その濃度に応じて、濃硫酸や希硫酸といわれる。例えば、希硫酸とは、質量濃度が90質量%未満の硫酸水溶液である。

[0109] 用いる硫酸の濃度（硫酸水溶液の濃度）が低いと、水の量が多くなるため、ビスフェノールCの生成反応が進行しにくくなり、ビスフェノールを製造する反応時間が長くなり、効率的にビスフェノールを製造することが難しい場合がある。そのため、用いる硫酸の濃度は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは75質量%以上、更に好ましくは80質量%以上である。用いる硫酸の濃度の上限は、通常99.5質量%以下又は99質量%以下である。

[0110] (チオール)

ビスフェノールの製造においては、ケトン又はアルデヒドと芳香族アルコールとを縮合させる反応に、助触媒としてチオールを用いることができる。

[0111] 助触媒としてチオールを用いることで、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパンの製造において、24体の生成を抑え、44体の選択率を上げる効果と共に、ポリカーボネート樹脂製造時の重合活性を高め、得られるポリカーボネート樹脂の色調を良好なものとするという効果が得られる。

ポリカーボネート樹脂製造時の重合活性の向上、得られるポリカーボネート樹脂の色調の改善効果が奏される理由の詳細は明らかではないが、チオールを用いることで、ポリカーボネート樹脂を製造する重合反応に対する阻害物の生成を抑制すると共に、色調悪化物の生成を抑制することができることによると推定される。

[0112] 助触媒として用いるチオールとしては、例えば、メルカプト酢酸、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、4-メルカプト酪酸などのメルカプトカルボン酸や、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、ペンチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、ヘプチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ノニルメルカプタン、デシルメルカプタン(デカンチオール)、ウンデシルメルカプタン(ウンデカンチオール)、ドデシルメルカプタン(ドデカンチオール)、トリデシルメルカプタン、テトラデシルメルカプタン、ペンタデシルメルカプタンなどのアルキルチオールやメルカプトフェノールなどのアリールチオールなどが挙げられる。

[0113] 縮合に用いるケトン又はアルデヒドに対するチオール助触媒のモル比((チオール助触媒のモル数/ケトンのモル数)又は(チオール助触媒のモル数/アルデヒドのモル数))は、少ないとチオール助触媒を用いることによるビスフェノールの反応選択性改善の効果が得られない。このモル比が、多いとビスフェノールに混入して品質が悪化する場合がある。これらのことから、ケトン及びアルデヒドに対するチオール助触媒のモル比は、好ましくは0

、0.01以上、より好ましくは0.005以上、更に好ましくは0.01以上で、好ましくは1以下、より好ましくは0.5以下、更に好ましくは0.1以下である。

[0114] チオール助触媒は、ケトン又はアルデヒドと予め混合してから反応に供することが好ましい。チオールとケトン又はアルデヒドとの混合方法は、チオールにケトン又はアルデヒドを混合してもよく、ケトン又はアルデヒドにチオールを混合してもよい。

チオールとケトン又はアルデヒドとの混合液と、酸触媒との混合方法は、チオールとケトン又はアルデヒドとの混合液に酸触媒を混合してもよく、酸触媒にチオールとケトン又はアルデヒドとの混合液を混合してもよいが、酸触媒にチオールとケトン又はアルデヒドとの混合液を混合する方が好ましい。更に、反応槽に酸触媒と芳香族アルコールを供給した後に、チオールとケトン又はアルデヒドとの混合液を反応槽に供給して混合する方がより好ましい。

[0115] (有機溶媒)

ビスフェノールの製造では、生成してくるビスフェノールを溶解ないし分散させるために通常有機溶媒を使用する。

[0116] 有機溶媒としては、ビスフェノールCの生成反応を阻害しない範囲で特に限定されず、芳香族炭化水素、脂肪族アルコール、脂肪族炭化水素などが挙げられる。ここで、基質となる芳香族アルコール、および、生成物であるビスフェノールは、有機溶媒から除かれる。これらの溶媒は単独で用いても、2種以上を併用して用いてもよい。

[0117] 芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、メシチレンなどが挙げられる。これらの溶媒を単独で用いても、2種以上を併用して用いてもよい。芳香族炭化水素は、ビスフェノールの製造に使用した後、蒸留などで回収及び精製して再使用することが可能である。芳香族炭化水素を再利用する場合は、沸点が低いものが好ましい。好ましい芳香族炭化水素のひとつは

、トルエンである。

[0118] 脂肪族アルコールは、アルキル基とヒドロキシル基が結合したアルキルアルコールである。脂肪族アルコールは、アルキル基と1個のヒドロキシル基が結合した1価の脂肪族アルコールでもよく、アルキル基と2個以上のヒドロキシル基が結合した多価の脂肪族アルコールであってもよい。該アルキル基は、直鎖であっても、分岐していてもよく、無置換であっても、アルキル基の炭素原子の一部が酸素原子によって置換されていてもよい。

[0119] 脂肪族アルコールは、炭素数が多くなると親油性が増加し、硫酸と混ざりにくくなり後述の硫酸モノアルキルを生成させにくくなることから、炭素数12以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましい。

[0120] 脂肪族アルコールは、アルキル基と1個のヒドロキシル基が結合したアルコールであることが好ましく、炭素数1～8のアルキル基と1個のヒドロキシル基が結合したアルコールであることがより好ましく、炭素数1～5のアルキル基と1個のヒドロキシル基が結合したアルコールであることが更に好ましい。

[0121] 具体的な脂肪族アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、*n*-ノナノール、*n*-デカノール、*n*-ウンデカノール、*n*-ドデカノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどが挙げられる。好ましい脂肪族アルコールのひとつは、メタノールである。

[0122] 脂肪族炭化水素としては、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンなどの炭素数5～18の直鎖状炭化水素、イソオクタンなどの炭素数5～18の分岐鎖状炭化水素、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサンなどの炭素数5～18の環状炭化水素などが挙げられる。

[0123] 縮合に用いるケトン又はアルデヒドに対する有機溶媒の質量比（ケトン

の質量／有機溶媒の質量)又は(アルデヒドの質量／有機溶媒の質量))は、多すぎると、ケトン又はアルデヒドと、芳香族アルコールとが反応しにくく、反応に長時間を要する。この質量比が少なすぎると、ケトン又はアルデヒドの多量化が促進され、生成してくるビスフェノールが固化する可能性がある。これらのことから、仕込み時のケトン又はアルデヒドに対する有機溶媒の質量比は、0.5以上が好ましく、1以上がより好ましく、一方、100以下が好ましく、50以下がより好ましい。

[0124] 生成してくるビスフェノールを有機溶媒に完全に溶解させずに分散させた方が、ビスフェノールが分解しにくい。反応終了後、反応液からビスフェノールを回収する際の損失(例えば、晶析時の濾液への損失)を低減できることから、ビスフェノールの溶解度が低い溶媒を用いることが好ましい。ビスフェノールの溶解度が低い溶媒としては、例えば、芳香族炭化水素が挙げられる。このため、有機溶媒は、芳香族炭化水素を主成分として含むことが好ましく、有機溶媒中に芳香族炭化水素を55質量%以上含むことが好ましく、70質量%以上含むことがより好ましく、80質量%以上含むことが更に好ましい。

[0125] 酸触媒が硫酸を含む場合、有機溶媒が脂肪族アルコールを含むことで、硫酸と脂肪族アルコールが反応して硫酸モノアルキルが生成し、この硫酸モノアルキルによっても触媒作用を得ることができるという効果が得られる。このため、酸触媒が硫酸を含む場合、有機溶媒は、脂肪族アルコールを含む有機溶媒であることが好ましい。脂肪族アルコールは、炭素数が多くなると親油性が増加し、硫酸と混ざりにくくなり硫酸モノアルキルを生成させにくくなることから、炭素数が8以下のアルキルアルコールが好ましい。

このように、硫酸と脂肪族アルコールを反応させ、硫酸モノアルキルを生成させることにより、酸触媒の酸強度を制御し、原料のケトン又はアルデヒドの縮合(多量化)及び着色を抑制することができる。このため、副生成物の生成が抑制され、かつ、着色が低減されたビスフェノールを簡便かつ効率よく製造することが可能となる。

[0126] 硫酸と脂肪族アルコールとを反応させ、硫酸モノアルキルを生成させ、その触媒作用も利用する場合、硫酸に対する脂肪族アルコールのモル比（脂肪族アルコールのモル数／硫酸のモル数）が少ないと原料のケトン又はアルデヒドの縮合（多量化）及び着色が顕著となる。このモル比が多いと硫酸濃度が低下し、反応が遅くなる。これらのことから、硫酸に対する脂肪族アルコールのモル比は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.1以上で、好ましくは10以下、より好ましくは5以下、更に好ましくは3以下である。

[0127] 以上のことから、有機溶媒は、例えば芳香族炭化水素及び脂肪族アルコールを含むものとすることができる。有機溶媒中に芳香族炭化水素を1～95質量%含み、脂肪族アルコールを0.1～10質量%含むものとすることができる。

[0128] （反応液の調製）

反応液の調製方法は、特に限定されず、芳香族アルコール、有機溶媒、ケトン又はアルデヒドとを混合した混合液に、酸触媒を供給する方法や、酸触媒、芳香族アルコール、有機溶媒とを混合した混合液に、ケトン又はアルデヒドを供給する方法が挙げられる。

[0129] ケトン又はアルデヒドの自己縮合による多量化を抑制するためには、芳香族アルコール、酸触媒および有機溶媒を含有する溶液とケトン又はアルデヒドを含有する溶液とを混合することが好ましい。この場合、ケトン又はアルデヒドを含有する溶液は、ケトン又はアルデヒド単独でもよいが、チオールや有機溶媒を含んでもよい。ケトン又はアルデヒドを含有する溶液は、チオールを含有することが好ましい。

[0130] （反応条件）

ビスフェノールCの生成反応は縮合反応であるが、生成反応の反応温度が高すぎるとチオールの酸化分解が進行し、低すぎると反応に要する時間が長時間化する。よって、反応温度は好ましくは0℃以上50℃以下である。

[0131] 生成反応の反応時間は、長すぎると生成したビスフェノールが分解するこ

とから、好ましくは30時間以内、より好ましくは25時間以内、更に好ましくは20時間以内である。反応時間の下限は通常0.5時間以上である。

用いる硫酸と同等量以上の水、又は硫酸濃度が45質量%以下となるように水酸化ナトリウム水溶液を加えて硫酸濃度を低下させ、反応を停止することが可能である。

[0132] (精製)

ビスフェノールC生成反応によって得られたビスフェノールC生成物の精製は、常法により行うことができる。例えば、晶析やカラムクロマトグラフィーなどの簡便な手段により精製することが可能である。具体的には、縮合反応後、反応液を分液して得られた有機相を水又は食塩水などで洗浄し、更に必要に応じて重曹水などで中和洗浄する。次いで、洗浄後の有機相を冷却し晶析させる。芳香族アルコールを多量に用いる場合は、該晶析前に蒸留による余剰の芳香族アルコールを留去してから晶析させる。

[0133] 本実施形態では、ビスフェノールC生成反応系内で副生したトリメチルビスフェノールAを残存させて、トリメチルビスフェノールAを含むビスフェノールC生成物を本発明のビスフェノール組成物として得る。このため、上記のビスフェノールC生成物の精製方法において、例えば晶析、懸濁洗浄及び振りかけ洗浄等を適宜組み合わせることで、精製されたビスフェノールC生成物中に所定量のトリメチルビスフェノールAが残留するように精製条件を調整することが好ましい。

[0134] (精製工程の一例)

本発明に好適な精製工程の一例として、縮合反応によって得られたビスフェノールC生成物を、洗浄工程で洗浄した後、晶析工程で析出させて精製する方法について、以下に説明する。

[0135] この場合、縮合反応後、反応液から得られたビスフェノールCを含有する有機相を脱塩水で洗浄し、洗浄後の有機相を冷却して晶析させる。洗浄は以下の通り複数回行う。晶析についても複数回行ってよい。

[0136] <洗浄工程>

洗浄工程では少なくとも以下の第1工程と第2工程とを行う。

第1工程：反応工程から得られたビスフェノールCを含有する有機相（O1）と脱塩水を混合した後、ビスフェノールCを含有する有機相（O2）と水相（W1）とに相分離させ、水相（W1）を除去し、ビスフェノールCを含有する有機相（O2）を得る。

第2工程：第1水洗工程で得られたビスフェノールCを含有する有機相（O2）と脱塩水を混合した後、ビスフェノールCを含有する有機相（O3）と水相（W2）とに相分離させ、水相（W2）を除去し、ビスフェノールCを含有する有機相（O3）を得る。

第1工程は、水相（W1）のpHが8.5以上となるように行うことが好ましい。第2工程は水相（W2）の電気伝導度が $10\ \mu\text{S}/\text{cm}$ となるように行うことが好ましい。

脱塩水とは、イオン交換処理した水、純水等の電気伝導度 $1.5\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の水である。

水相（W1）の測定温度は、室温（ $20\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ ）が好ましく、例えば $25\text{ }^\circ\text{C}$ が好ましい。

[0137] 水相のpHが7よりも低い場合、水酸化ナトリウムや炭酸水素ナトリウムなどの塩基物質を用いて洗浄を行い、再び水洗を行うことができる。塩基性物質を用いて洗浄を行った後に得られた有機相について、再び水洗を行い、その水相のpHが8.5以上となるようにする。ここで、水相（W1）の塩基性が弱い（pHが低い）と洗浄効果が低いことから、好ましくはpH8.5以上、より好ましくは9以上とする。一方で、水相（W1）の塩基性が強い（pHが高い）と、ビスフェノールCがビスフェノールC塩となり、水洗でのロス量が増加することから、水相（W1）のpHの上限は通常14以下であり、13以下が好ましく、12以下がより好ましい。

[0138] 第2水洗工程における水相（W2）の電気伝導度の測定温度は、室温（ $20\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ ）が好ましく、例えば $25\text{ }^\circ\text{C}$ が好ましい。

第2水洗工程における水相（W2）の電気伝導度は好ましくは $10\ \mu\text{S}/$

cm以下、より好ましくは $9\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、さらに好ましくは $8\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である。

[0139] 洗浄工程ではビスフェノールCを含む有機相の水洗で、まず得られた水相のpHがpH8.5以上の塩基性となり、その後必要に応じて水洗を繰り返すことで、得られた水相の電気伝導度が $10\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となったところで、晶析工程に供することが好ましい。

[0140] 第1水洗工程の水相(W1)のpHが上記下限以上となり、第2水洗工程の水相(W2)の電気伝導度が上記上限以下となるように脱塩水による洗浄を行うことで、生成ビスフェノール中の副生成物や残留触媒、残留チオール等の不純物を高度に除去して、色相が良好であり、ポリカーボネート樹脂の原料ビスフェノールとして用いた場合、重合反応効率が高く、色相に優れたポリカーボネート樹脂を製造することができるビスフェノール組成物を得ることができる。特に、助触媒としてチオールを用いる縮合反応では、チオールから酸性のチオニウムが生成し、これがビスフェノール組成物に含まれて、ポリカーボネート樹脂製造時の重合反応を阻害するが、上記の通り、水相(W1)のpHと水相(W2)の電気伝導度を管理した洗浄工程を行うことで、チオニウムを効率的に除去し、チオニウムによる重合阻害を防止することができる。

[0141] 洗浄工程における温度は、溶媒を蒸発させることなく後述の晶析工程で冷却することでビスフェノールを効率的に析出させることができるように、 90°C 以下、特に 85°C 以下で、 50°C 以上、特に 55°C 以上であることが好ましい。1回の洗浄時間(有機相に脱塩水を加えて混合する時間)は通常1~120分程度である。

[0142] <晶析工程>

晶析工程における冷却温度は、洗浄工程から得られる有機相(O3)の温度より $10\sim 120^{\circ}\text{C}$ 低く、 40°C 以下、特に 30°C 以下で、 -20°C 以上、特に -10°C 以上とすることが好ましい。洗浄後の有機相(O3)をこのような温度に冷却することでビスフェノール組成物を効率よく析出させるこ

とができる。

[0143] 晶析工程で析出させたビスフェノール組成物は、濾過、遠心分離、デカンテーション等より固液分離することで回収することができる。

[0144] 上記の洗浄工程と晶析工程を行う場合であっても、精製後に得られるビスフェノール組成物中にビスフェノール（II）が所定の割合で残留するように精製条件を制御することが好ましい。

[0145] <ビスフェノールの用途>

本発明のビスフェノール組成物は、光学材料、記録材料、絶縁材料、透明材料、電子材料、接着材料、耐熱材料など種々の用途に用いられるポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂など種々の熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリベンゾオキサジン樹脂、シアネート樹脂など種々の熱硬化性樹脂などの構成成分、硬化剤、添加剤もしくはそれらの前駆体などとして用いることができる。本発明のビスフェノール組成物は、感熱記録材料等の顕色剤や退色防止剤、殺菌剤、防菌防カビ剤等の添加剤としても有用である。

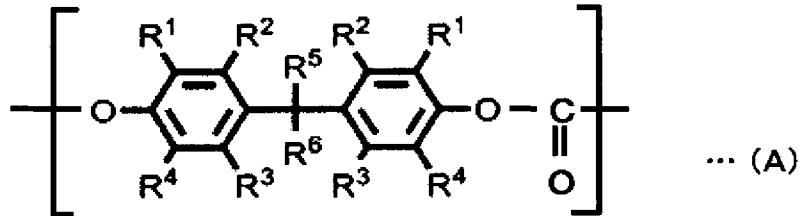
[0146] 本発明のビスフェノール組成物は、良好な機械物性を付与できることより、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の原料（モノマー）として用いることが好ましく、なかでもポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂の原料として用いることがより好ましい。本発明のビスフェノール組成物は、顕色剤として用いることも好ましく、特にロイコ染料、変色温度調整剤と組み合わせて用いることがより好ましい。

[0147] [ポリカーボネート樹脂]

本発明のポリカーボネート樹脂は、少なくとも下記一般式（A）で表される繰り返される構造単位を有するポリカーボネート樹脂であって、該ポリカーボネート樹脂をアルカリ加水分解することにより得られる化合物（以下、「アルカリ加水分解生成物」と称す場合がある。）は、ビスフェノール（I）及びビスフェノール（II）を含み、該ポリカーボネート樹脂に対して、アル

カリ加水分解によって得られるビスフェノール (II) が 160 質量 ppm 以上であるポリカーボネート樹脂である。このような本発明のポリカーボネート樹脂は、本発明のビスフェノール組成物を用いて製造することができる。

[0148] [化12]



[0149] 一般式 (A) 中、 $R^1 \sim R^6$ は一般式 (1) におけると同義である。

[0150] ポリカーボネート樹脂のアルカリ加水分解生成物中のビスフェノール (II) の含有量が、ポリカーボネート樹脂に対して上記下限未満では色相の良好なポリカーボネート樹脂を得ることができない。

ポリカーボネート樹脂に対するこのビスフェノール (II) の割合は、好ましくは 200 質量 ppm 以上、より好ましくは 300 質量 ppm 以上で、好ましくは 20000 質量 ppm 以下、より好ましくは 15000 質量 ppm 以下である。

[0151] 本発明のビスフェノール組成物を用いて本発明のポリカーボネート樹脂を製造する方法としては、本発明のビスフェノール組成物と、炭酸ジフェニル等とを、アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物の存在下でエステル交換反応させる方法が挙げられる。

[0152] 本発明のビスフェノール組成物にはビスフェノール (I) の 1 種のみが含まれていてもよく、ビスフェノール (I) の 2 種以上、或いはビスフェノール (I) の 1 種又は 2 種以上とその他のビスフェノールが含まれていてもよい。2 種以上のビスフェノールを用いることで、共重合ポリカーボネート樹脂を製造することができる。また、本発明のビスフェノール組成物以外のジヒドロキシ化合物を併用して反応させることもできる。

[0153] 上記エステル交換反応は、公知の方法を適宜選択して行うことができる。

以下に本発明のビスフェノール組成物と炭酸ジフェニルを原料としたポリカーボネート樹脂の製造方法の一例を説明する。

[0154] 上記のポリカーボネート樹脂の製造方法において、炭酸ジフェニルは、本発明のビスフェノール組成物中のビスフェノールに対して過剰量用いることが好ましい。ビスフェノールに対して用いる炭酸ジフェニルの量は、製造されたポリカーボネート樹脂に末端水酸基が少なく、ポリマーの熱安定性に優れる点では多いことが好ましい。ビスフェノールに対して用いる炭酸ジフェニルの量は、エステル交換反応速度が速く、所望の分子量のポリカーボネート樹脂を製造し易い点では少ないことが好ましい。これらのことから、ビスフェノール1モルに対する使用する炭酸ジフェニルの量は、通常1.001モル以上、好ましくは1.002モル以上で、通常1.3モル以下、好ましくは1.2モル以下である。

[0155] 原料の供給方法としては、本発明のビスフェノール組成物及び炭酸ジフェニルを固体で供給することもできるが、一方又は両方を、溶融させて液体状態で供給することが好ましい。

[0156] 炭酸ジフェニルとビスフェノールとのエステル交換反応でポリカーボネート樹脂を製造する際には、通常、エステル交換触媒が使用される。上記のポリカーボネート樹脂の製造方法においては、このエステル交換触媒として、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を使用するのが好ましい。これらは、1種類で使用してもよく、2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。実用的には、アルカリ金属化合物を用いることが望ましい。

[0157] 触媒の使用量は、ビスフェノールまたは炭酸ジフェニル1モルに対して、通常0.05 μ モル以上、好ましくは0.08 μ モル以上、さらに好ましくは0.10 μ モル以上で、通常100 μ モル以下、好ましくは50 μ モル以下、さらに好ましくは20 μ モル以下である。

触媒の使用量が上記範囲内であることにより、所望の分子量のポリカーボネート樹脂を製造するのに必要な重合活性を得やすく、且つ、ポリマー色相

に優れ、また過度のポリマーの分岐化が進まず、成型時の流動性に優れたポリカーボネート樹脂を得やすい。

[0158] 上記方法によりポリカーボネート樹脂を製造するには、上記の両原料を、原料混合槽に連続的に供給し、得られた混合物とエステル交換触媒を重合槽に連続的に供給することが好ましい。

エステル交換法によるポリカーボネート樹脂の製造においては、通常、原料混合槽に供給された両原料は、均一に攪拌された後、エステル交換触媒が添加される重合槽に供給され、ポリマーが生産される。

[0159] 本発明のビスフェノール組成物を用いたポリカーボネート樹脂の製造において、重合反応温度は80℃以上、特に150℃以上で、400℃以下、特に350℃以下とすることが好ましい。重合時間は、原料の比率や、所望とするポリカーボネート樹脂の分子量等によって適宜調整される。重合時間が長いと色調悪化などの品質悪化が顕在化するため、10時間以下であることが好ましく、8時間以下であることがより好ましい。重合時間の下限は、通常0.1時間以上、或いは0.3時間以上である。

[0160] 本発明のビスフェノール組成物によれば、色相が良好で透明性に優れたポリカーボネート樹脂を製造することができる。例えば、粘度平均分子量(M_v)10000以上、好ましくは15000以上で、100000以下、好ましくは35000以下で、ペレットY110以下の色相が良好で透明性に優れたポリカーボネート樹脂を短時間で製造することができる。

実施例

[0161] 以下、実施例および比較例によって、本発明をさらに具体的に説明する。本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

[0162] [原料及び試薬]

以下の実施例および比較例において、オルトクレゾール、トルエン、2,6-キシレノール、水酸化ナトリウム、硫酸、ドデカンチオール、アセトン、炭酸水素ナトリウム、炭酸セシウム、アセトニトリル、塩化メチレン、酢

酸、酢酸アンモニウムは、富士フィルム和光純薬株式会社製の試薬を使用した。

クレゾールは、富士フィルム和光純薬株式会社製の試薬、ランクセス社製、又はJFEケミカル社の製品を使用した。

炭酸ジフェニルは、三菱ケミカル株式会社製の製品を使用した。

[0163] [分析]

<ビスフェノールC生成反応液の組成、ビスフェノールC組成物中のトリメチルビスフェノールA分析、ポリカーボネート樹脂のアルカリ加水分解生成物中のトリメチルビスフェノールA分析>

ビスフェノールC生成反応液の組成分析、ビスフェノールC組成物中のトリメチルビスフェノールA分析、及びポリカーボネート樹脂のアルカリ加水分解生成物中のトリメチルビスフェノールA分析は、高速液体クロマトグラフィーにより、以下の手順と条件で行った。

・装置：島津製作所社製「LC-2010A」

Imtakt Scherzo SM-C18 3 μ m 250mm \times 3.0mmID

・低圧グラジエント法

・分析温度：40 $^{\circ}$ C

・溶離液組成：

A液 酢酸アンモニウム：酢酸：脱塩水=3.000g：1mL：1Lの溶液

B液 酢酸アンモニウム：酢酸：アセトニトリル：脱塩水=1.500g：1mL：900mL：150mLの溶液

・分析時間0分では、溶離液組成はA液：B液=60：40（体積比、以下同様。）

分析時間0～41.67分はA液：B液=10：90へ徐々に変化させ、

分析時間41.67～50分はA液：B液=10：90に維持、

流速0.34mL/分にて分析した。

[0164] <ポリカーボネート樹脂のアルカリ加水分解生成物中のトリメチルビスフェノールAの分析溶液の調製>

攪拌子を備えた100 mLの三角フラスコに、ポリカーボネート樹脂のペレット0.5 g、塩化メチレン5 mLを入れ、均一溶液とした。そこへ、メタノール45 mLを加えた後、25%水酸化ナトリウム水溶液5 mLを加えた。この三角フラスコを、70~75℃の水バスに浸漬させ、30分間攪拌した。その後、水バスから三角フラスコを出し、塩酸で中和し、水とメタノールを加えて、均一溶液として分析溶液を調製し、高速液体クロマトグラフィーでの測定に供した。

[0165] <トリメチルビスフェノールAの分子量測定>

トリメチルビスフェノールAの分子量は、高速液体クロマトグラフ質量分析(LCMS)を用いて測定した。高速液体クロマトグラフ質量分析(LCMS)は、以下の手順と条件で行った。

・分離装置：アジレント・テクノロジー株式会社製「Agilent 1200」

Imtakt Scherzo SM-C18 3 μ m 150mm \times 4.6mm ID

・低圧グラジエント法

・分析温度：40℃

・溶離液組成：

A液 酢酸アンモニウム：酢酸：脱塩水=3.000g：1mL：1Lの溶液

B液 酢酸アンモニウム：酢酸：アセトニトリル=1.500g：1mL：1Lの溶液

・分析時間0分では溶離液組成はA液：B液=60：40（体積比、以下同様。）

分析時間0~25分はA液：B液=90：10へ徐々に変化させ、

分析時間25~30分はA液：B液=90：10に維持、

流速 1.0 mL/分にて分析した。

・検出波長：280 nm

・質量分析装置：アジレント・テクノロジー株式会社製「Agilent LC/MS 6130」

・イオン源：ESI (Positive/Negative) AJSプローブ使用

[0166] <ビスフェノールC組成物中のビスフェノールCの分析>

ビスフェノールC組成物中のビスフェノールCの分析は、<ビスフェノールC生成反応液の組成、ビスフェノールC組成物中のトリメチルビスフェノールA分析、ポリカーボネート樹脂のアルカリ加水分解生成物中のトリメチルビスフェノールA分析>と同様に実施した。本発明で製造されるビスフェノールC組成物におけるビスフェノール中のビスフェノールC純度は通常99質量%以上であり、ビスフェノールC以外のビスフェノールの生成量はごく微量であることから、ビスフェノールC組成物中のビスフェノールC含有量をビスフェノール含有量とみなすことができる。

[0167] <イソプロペニルクレゾールの同定>

イソプロペニルクレゾールの同定は、ガスクロマト質量計を用いて、以下の手順と条件で行った。

・装置：アジレント・テクノロジー社製「Agilent 6890」

・カラム：アジレント・テクノロジー社製「DB-1MS」（内径0.25 mm×30 m×0.25 μm）

・キャリアーガス：ヘリウム

流量：毎分1 cm³

・注入口温度：280℃

・トランスファー温度：250℃

・イオンソース温度：250℃

・カラムの昇温パターン：先ず50℃で3分間保持させた後に毎分10℃で320℃まで昇温させ、280℃で5分間保持

[0168] <pHの測定>

pHの測定は、株式会社堀場製作所製pH計「pH METERES-73」を用いて、フラスコから取り出した25℃の水相に対して実施した。

[0169] <電気伝導度>

電気伝導度の測定は、株式会社堀場製作所製電気伝導度計「COND METER D-71」を用いて、フラスコから取り出した25℃の水相に対して実施した。

[0170] <ビスフェノールC組成物のメタノール溶解色>

ビスフェノールC組成物のメタノール溶解色は、日電理化硝子社製試験管「P-24」（24mmφ×200mm）にビスフェノールC組成物10g及びメタノール10gを入れて、均一溶液とした後、室温（約20℃）で、日本電色工業社製「SE6000」を用い、そのハーゼン色数を測定して評価した。

[0171] <ビスフェノールC組成物の溶融色差>

ビスフェノールC組成物の溶融色差は、日電理化硝子社製試験管「P-24」（24mmφ×200mm）にビスフェノールC組成物を20g入れて、190℃で30分間溶融させ、日本電色工業社製「SE6000」を用い、そのハーゼン色数を測定して評価した。

[0172] <ビスフェノールC組成物の熱色調安定性>

ビスフェノールC組成物の熱色調安定性は、日電理化硝子社製試験管「P-24」（24mmφ×200mm）にビスフェノールC組成物を20g入れ、190℃で4時間溶融させ、日本電色工業社製「SE6000」を用い、そのハーゼン色数を測定して評価した。

[0173] <ビスフェノールC組成物の熱分解安定性>

ビスフェノールC組成物の熱分解安定性は、日電理化硝子社製試験管「P-24」（24mmφ×200mm）にビスフェノールC組成物を20g入れ、190℃で2時間溶融させ、前記ビスフェノールC生成反応液の組成分析と同様に実施し、イソプロペニルクレゾールの生成量を測定して評価した。

。

[0174] <ビスフェノールC組成物中のナトリウム、鉄、及びアルミニウム分析>

ビスフェノールC組成物約1gを採取し、硫酸添加後、乾式灰化した。次いで、得られたサンプルにフッ化水素酸を添加し、乾燥させた。その後、硝酸と純水を添加して溶解させた。得られたサンプルを定容後、適宜希釈してICP-MS（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製「ELEMENT 2」）を用いて、ビスフェノールC組成物中のナトリウム、鉄、及びアルミニウムを定量測定した。

[0175] <粘度平均分子量>

ポリカーボネート樹脂を塩化メチレンに溶解し（濃度6.0g/L）、ウベローデ粘度管を用いて20℃における比粘度（ η_{sp} ）を測定し、下記の式により粘度平均分子量（ M_v ）を算出した。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] (1 + 0.28 \eta_{sp})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$$

[0176] <ペレットYI>

ペレットYI（ポリカーボネート樹脂の透明性）は、ASTM D1925に準拠して、ポリカーボネート樹脂ペレットの反射光におけるYI値（イエローネスインデックス値）を測定して評価した。装置はコニカミノルタ社製分光測色計「CM-5」を用い、測定条件は測定径30mm、SCEを選択した。

シャーレ測定用校正ガラス「CM-A212」を測定部にはめ込み、その上からゼロ校正ボックス「CM-A124」をかぶせてゼロ校正を行い、続いて内蔵の白色校正板を用いて白色校正を行った。次いで、白色校正板「CM-A210」を用いて測定を行い、 L^* が 99.40 ± 0.05 、 a^* が 0.03 ± 0.01 、 b^* が -0.43 ± 0.01 、YIが -0.58 ± 0.01 となることを確認した。

YIは、内径30mm、高さ50mmの円柱ガラス容器にペレットを40mm程度の深さまで詰めて測定を行った。ガラス容器からペレットを取り出

してから再度測定を行う操作を2回繰り返し、計3回の測定値の平均値を用いた。

[0177] [参考例1]

攪拌子、温度計、蒸留装置を備えた500 mLのナス型フラスコに、ビスフェノールC組成物85 gと水酸化ナトリウム4.5 gを入れ、195℃に加熱したオイルバスに浸漬した。ナス型フラスコ内のビスフェノールCが溶解したことを確認した後、真空ポンプを用いて徐々にフラスコ内を減圧していき、フル真空にした。しばらくすると蒸発が始まり、留出が収まるまで、減圧蒸留を実施した。得られた留分は、質量計検出器を備えたガスクロマトグラフィーにより、ビスフェノールCが熱分解して生成したクレゾールとイソプロペニルクレゾールの混合物であることが分かった。得られた留分を用いて、ビスフェノールC生成反応液の組成分析条件におけるイソプロペニルクレゾールの保持時間を確認した。

[0178] [実施例1]

(1) 第1の混合液の調製

温度計、滴下ロート、ジャケット及びイカリ型攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でトルエン320 g、メタノール15 g、富士フィルム和光純薬株式会社製(試薬)のオルトクレゾール230 g(2.13モル)を入れ、内温を10℃以下とした。その後、攪拌しながら98質量%硫酸95 gを0.3時間かけてゆっくり加えた後、5℃以下まで冷却した。

[0179] (2) 第2の混合液の調製

500 mLの三角フラスコに、トルエン50 g、アセトン65 g(1.12モル)、ドデカンチオール5.4 gを混合し、第2の混合液(滴下液)を調製した。

[0180] (3) 反応液の調製

第1の混合液の内温を5℃以下にした後、前記滴下ロートを用いて第2の混合液を、内温が10℃以上にならないように、1時間かけて供給し、反応液を調製した。

[0181] (4) 反応

内温10℃で、調製した反応液を2.5時間攪拌した。

[0182] (5) 精製 (洗浄)

反応終了後、25%水酸化ナトリウム水溶液190gを供給して80℃まで昇温した。80℃に到達後、静置して、下相の水相を抜き出した。得られた第1の有機相に脱塩水400gを入れ、30分混合して静置し、水相を除去した。得られた第2の有機相に1.5質量%の炭酸水素ナトリウム溶液120gを加えて、30分混合して静置し、下相を抜き出した。得られた第3の有機相に更に1.5質量%の炭酸水素ナトリウム溶液120gを加えて、30分混合して静置し、下相を抜き出した。得られた第4の有機相を抜き出し、その質量を測定したところ、666gであった。

[0183] 第4の有機相の一部を取り出し、高速液体クロマトグラフィーで第4の有機相の組成を確認したところ、オルトクレゾールが5.3質量% (5.3質量%×有機相の質量666g÷オルトクレゾールの分子量108g/モル÷仕込んだオルトクレゾールの物質量2.1モル=15.3モル%)、ビスフェノールCが31.5質量% (31.5質量%×有機相の質量666g×2÷ビスフェノールCの分子量256g/モル÷仕込んだオルトクレゾールの物質量2.1モル=78.0モル%) 生成していた。

[0184] (6) 精製 (水洗と晶析)

得られた第4の有機相に脱塩水200gを加え、30分混合して静置し、下相の水相 (第1の水相) を除去し、第5の有機相を得た。第1の水相のpHは、9.7であった。得られた第5の有機相に、脱塩水200gを加え、30分混合して静置し、下相の水相 (第2の水相) を除去し、第6の有機相を得た。得られた第6の有機相に、脱塩水200gを加え、30分混合して静置し、下相の水相 (第3の水相) を除去した。第3の水相の電気伝導度は、 $2.7 \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

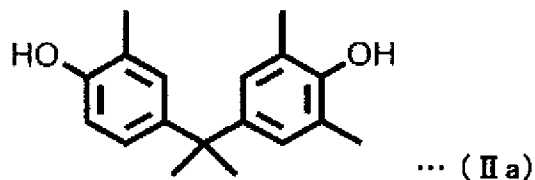
[0185] 得られた第6の有機相を、80℃から20℃まで冷却して、20℃で維持し、ビスフェノールCを析出させた。その後、10℃まで冷却して10℃到

達後、遠心分離機を用いて固液分離を行い、粗精製ウェットケーキを得た。得られたウェットケーキにトルエン500gを振りかけて洗浄し、遠心分離機を用いて固液分離を行い、精製ウェットケーキを得た。得られた精製ウェットケーキを、オイルバスを備えたエバポレータを用いて、減圧下オイルバス温度100℃で軽沸分を留去することで、白色のビスフェノールC組成物190gを得た。

[0186] 得られたビスフェノールC組成物のメタノール溶解色を測定したところ、ハーゼン色数は0であった。得られたビスフェノールC組成物の溶融色差を測定したところ、ハーゼン色数は3であった。得られたビスフェノールC組成物の熱色調安定性を測定したところ、ハーゼン色数は26であった。得られたビスフェノールC組成物の熱分解安定性を測定したところ、イソプロペニルクレゾールの生成量は186質量ppmであった。

[0187] 得られたビスフェノールC組成物の品質を確認したところ、高速液体クロマトグラフ上、保持時間24.12分に特徴的なピークが検出された。このピークの成分を同定するために、質量計を備えた高速液体クロマトグラフィーで測定したところ、分子量が270g/モルで、下記構造式(IIa)で示される構造を有するトリメチルビスフェノールAであることを確認した。

[0188] [化13]



[0189] 得られたビスフェノールC組成物は、トリメチルビスフェノールAを210質量ppm含有していた。

得られたビスフェノールC組成物中のビスフェノールC含有量は99.9質量%であった。

[0190] 得られたビスフェノールC組成物のナトリウム、鉄、及びアルミニウムの含有量を測定したところ、各々0.04質量ppm、0.05質量ppm、

0.05質量ppmであった。

[0191] [実施例2]

(1) 第1の混合液の調製

温度計、滴下ロート、ジャケット及びイカリ型攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに、空気雰囲気下でトルエン320g、メタノール15g、2,6-キシレノール5g(0.04モル)、富士フィルム和光純薬株式会社製(試薬)のオルトクレゾール225g(2.08モル)を入れ、内温を10℃以下とした。その後、攪拌しながら98質量%硫酸95gを0.3時間かけてゆっくり加えた後、5℃以下まで冷却した。

[0192] (2) 第2の混合液の調製

500mLの三角フラスコに、トルエン50g、アセトン65g(1.12モル)、ドデカンチオール5.4gを混合し、第2の混合液(滴下液)を調製した。

[0193] (3) 反応液の調製

第1の混合液の内温を5℃以下にした後、前記滴下ロートを用いて第2の混合液を、内温が10℃以上にならないように、1時間かけて供給し、反応液を調製した。

[0194] (4) 反応

内温10℃で、調製した反応液を2.5時間攪拌した。

[0195] (5) 精製(洗浄)

反応終了後、25%水酸化ナトリウム水溶液190gを供給して80℃まで昇温した。80℃に到達後、静置して、下相の水相を抜き出した。得られた第1の有機相に脱塩水400gを入れ、30分混合して静置し、水相を除去した。得られた第2の有機相に1.5質量%の炭酸水素ナトリウム溶液120gを加えて、30分混合して静置し、下相を抜き出した。得られた第3の有機相に更に1.5質量%の炭酸水素ナトリウム溶液120gを加えて、30分混合して静置し、下相を抜き出した。得られた第4の有機相を抜き出し、その質量を測定したところ、666gであった。

[0196] 第4の有機相の一部を取り出し、高速液体クロマトグラフィーで第4の有機相の組成を確認したところ、オルトクレゾールが5.8質量% (5.8質量%×有機相の質量666g÷オルトクレゾールの分子量108g/モル÷仕込んだオルトクレゾールの物質量2.08モル=17.2モル%)、ビスフェノールCが29.4質量% (29.4質量%×有機相の質量666g×2÷ビスフェノールCの分子量256g/モル÷仕込んだオルトクレゾールの物質量2.08モル=73.5モル%) 生成していた。

[0197] (6) 精製 (水洗と晶析)

得られた第4の有機相に脱塩水200gを加え、30分混合して静置し、下相の水相 (第1の水相) を除去し、第5の有機相を得た。第1の水相のpHは、9.7であった。得られた第5の有機相に、脱塩水200gを加え、30分混合して静置し、下相の水相 (第2の水相) を除去し、第6の有機相を得た。得られた第6の有機相に、脱塩水200gを加え、30分混合して静置し、下相の水相 (第3の水相) を除去した。第3の水相の電気伝導度は、 $2.7 \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

[0198] 得られた第6の有機相を、80℃から20℃まで冷却して、20℃で維持し、ビスフェノールCを析出させた。その後、10℃まで冷却して10℃到達後、遠心分離機を用いて固液分離を行い、粗精製ウェットケーキを得た。得られたウェットケーキにトルエン500gを振りかけて洗浄し、遠心分離機を用いて固液分離を行い、精製ウェットケーキを得た。得られた精製ウェットケーキを、オイルバスを備えたエバポレータを用いて、減圧下オイルバス温度100℃で軽沸分を留去することで、白色のビスフェノールC組成物178gを得た。

[0199] 得られたビスフェノールC組成物中のビスフェノールC含有量は99.7質量%、トリメチルビスフェノールA含有量は20000質量ppmであった。

得られたビスフェノールC組成物のメタノール溶解色を測定したところ、ハーゼン色数は0であった。得られたビスフェノールC組成物の溶融色差を

測定したところ、ハーゼン色数は8であった。得られたビスフェノールC組成物の熱色調安定性を測定したところ、ハーゼン色数は32であった。得られたビスフェノールCの組成物熱分解安定性を測定したところ、イソプロペニルクレゾールの生成量は166質量ppmであった。

[0200] 得られたビスフェノールC組成物のナトリウム、鉄、及びアルミニウムの含有量を測定したところ、各々0.02質量ppm、0.06質量ppm、0.04質量ppmであった。

[0201] [比較例1]

(1) 第1の混合液の調製

温度計、滴下ロート、ジャケット及びイカリ型攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でトルエン320g、メタノール15g、ランクセス社製のオルトクレゾール230g(2.13mol)を入れ、内温を10℃以下とした。その後、攪拌しながら98質量%硫酸95gを0.3時間かけてゆっくり加えた後、5℃以下まで冷却した。

[0202] (2) 第2の混合液の調製

500mLの三角フラスコに、トルエン50g、アセトン65g(1.12mol)、ドデカンチオール5.4gを混合し、第2の混合液(滴下液)を調製した。

[0203] (3) 反応液の調製

第1の混合液の内温を5℃以下にした後、前記滴下ロートを用いて第2の混合液を、内温が10℃以上にならないように、1時間かけて供給し、反応液を調製した。

[0204] (4) 反応

内温10℃で、調製した反応液を2時間攪拌した。

[0205] (5) 精製(洗浄)

反応終了後、25%水酸化ナトリウム水溶液190gを供給して80℃まで昇温した。80℃に到達後、静置して、下相の水相を抜き出した。得られた第1の有機相に脱塩水400gを入れ、30分混合して静置し、水相を除

去した。得られた第2の有機相に1.5質量%の炭酸水素ナトリウム溶液120gを加えて、30分混合して静置し、下相を抜き出した。得られた第3の有機相に更に1.5質量%の炭酸水素ナトリウム溶液120gを加えて、30分混合して静置し、下相を抜き出した。得られた第4の有機相を抜き出し、その質量を測定したところ、666gであった。

[0206] 第4の有機相の一部を取り出し、高速液体クロマトグラフィーで第4の有機相の組成を確認したところ、オルトクレゾールが5.3質量% (5.3質量%×有機相の質量666g÷オルトクレゾールの分子量108g/モル÷仕込んだオルトクレゾールの物質量2.1モル=15.3モル%)、ビスフェノールCが31.5質量% (31.5質量%×有機相の質量666g×2÷ビスフェノールCの分子量256g/モル÷仕込んだオルトクレゾールの物質量2.1モル=78.0モル%) 生成していた。

[0207] (6) 精製 (水洗と晶析)

得られた第4の有機相を、80℃から20℃まで冷却して、20℃で維持し、ビスフェノールCを析出させた。その後、10℃まで冷却して10℃到達後、遠心分離機を用いて固液分離を行い、粗精製ウェットケーキを得た。

[0208] 温度計、滴下ロート、ジャケット及びイカリ型攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で得られた粗精製ウェットケーキ全量とトルエン420gを入れ、80℃まで温度を上げて、均一溶液を得た。得られた均一溶液に脱塩水200gを加え、30分混合して静置し、下相の水相 (第1の水相) を除去し、第5の有機相を得た。第1の水相のpHは、9.2であった。得られた第5の有機相に、脱塩水200gを加え、30分混合して静置し、下相の水相 (第2の水相) を除去し、第6の有機相を得た。得られた第6の有機相に、脱塩水200gを加え、30分混合して静置し、下相の水相 (第3の水相) を除去し、第7の有機相を得た。第3の水相の電気伝導度は、 $2.3\ \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

[0209] 得られた第7の有機相を80℃から20℃まで冷却して、20℃で維持し、ビスフェノールCを析出させた。その後、10℃まで冷却して10℃到達

後、遠心分離機を用いて固液分離を行い、ウェットケーキを得た。得られたウェットケーキにトルエン200gを振りかけて洗浄し、遠心分離機を用いて固液分離を行い、精製ウェットケーキを得た。得られた精製ウェットケーキを、オイルバスを備えたエバポレータを用いて、減圧下オイルバス温度100℃で軽沸分を留去することで、白色のビスフェノールC組成物183gを得た。

[0210] 得られたビスフェノールC組成物中のビスフェノールC含有量は99.9質量%で、トリメチルビスフェノールAは非検出（定量限界は0.1質量ppm未満）であった。

得られたビスフェノールC組成物のメタノール溶解色を測定したところ、ハーゼン色数は3であった。得られたビスフェノールC組成物の溶融色差を測定したところ、ハーゼン色数は48であった。得られたビスフェノールC組成物の熱色調安定性を測定したところ、ハーゼン色数は120であった。得られたビスフェノールCの熱分解安定性を測定したところ、イソプロペニルクレゾールの生成量は485質量ppmであった。

[0211] 得られたビスフェノールC組成物のナトリウム、鉄、及びアルミニウムの含有量を測定したところ、各々0.22質量ppm、0.89質量ppm、0.12質量ppmであった。

[0212] [比較例2]

富士フィルム和光純薬株式会社製試薬のビスフェノールC中のトリメチルビスフェノールA含有量は185質量ppmであった。

該試薬のビスフェノールCのメタノール溶解色を測定したところ、ハーゼン色数は20であった。また、該試薬のビスフェノールCの溶融色差を測定したところ、ハーゼン色数は46であった。また、該試薬のビスフェノールCの熱色調安定性を測定したところ、ハーゼン色数は114であった。更に該試薬のビスフェノールCの熱分解安定性を測定したところ、イソプロペニルクレゾールの生成量は585質量ppmであった。

[0213] 得られたビスフェノールC組成物のナトリウム、鉄、及びアルミニウムの

含有量を測定したところ、各々0.81質量ppm、1.22質量ppm、0.23質量ppmであった。

[0214] [比較例3]

(1) 第1の混合液の調製

温度計、滴下ロート、ジャケット及びイカリ型攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でトルエン320g、メタノール15g、JFEケミカル社製のオルトクレゾール230g(2.13mol)を入れ、内温を10℃以下とした。その後、攪拌しながら98質量%硫酸95gを0.3時間かけてゆっくり加えた後、5℃以下まで冷却した。

[0215] (2) 第2の混合液の調製

500mLの三角フラスコに、トルエン50g、アセトン65g(1.2mol)、ドデカンチオール5.4gを混合し、第2の混合液(滴下液)を調製した。

[0216] (3) 反応液の調製

第1の混合液の内温を5℃以下にした後、前記滴下ロートを用いて第2の混合液を、内温が10℃以上にならないように、1時間かけて供給し、反応液を調製した。

[0217] (4) 反応

内温10℃で、調製した反応液を2時間攪拌した。

[0218] (5) 精製(洗浄)

反応終了後、25%水酸化ナトリウム水溶液190gを供給して80℃まで昇温した。80℃に到達後、静置して、下相の水相を抜き出した。得られた第1の有機相に脱塩水400gを入れ、30分混合して静置し、水相を除去した。得られた第2の有機相に1.5質量%の炭酸水素ナトリウム溶液120gを加えて、30分混合して静置し、下相を抜き出した。得られた第3の有機相に更に1.5質量%の炭酸水素ナトリウム溶液120gを加えて、30分混合して静置し、下相を抜き出した。得られた第4の有機相を抜き出し、その質量を測定したところ、666gであった。

[0219] 第4の有機相の一部を取り出し、高速液体クロマトグラフィーで第4の有機相の組成を確認したところ、オルトクレゾールが6.3質量% (6.3質量%×有機相の質量666g÷オルトクレゾールの分子量108g/モル÷仕込んだオルトクレゾールの物質量2.1モル=18.5モル%)、ビスフェノールCが28.4質量% (28.4質量%×有機相の質量666g×2÷ビスフェノールCの分子量256g/モル÷仕込んだオルトクレゾールの物質量2.1モル=70.4モル%) 生成していた。

[0220] (6) 精製 (水洗と晶析)

得られた第4の有機相を、80℃から20℃まで冷却して、20℃で維持し、ビスフェノールCを析出させた。その後、10℃まで冷却して10℃到達後、遠心分離機を用いて固液分離を行い、粗精製ウェットケーキを得た。

[0221] 温度計、滴下ロート、ジャケット及びイカリ型攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で得られた粗精製ウェットケーキ全量とトルエン420gを入れ、80℃まで温度を上げて、均一溶液を得た。得られた均一溶液に脱塩水200gを加え、30分混合して静置し、下相の水相 (第1の水相) を除去し、第5の有機相を得た。第1の水相のpHは、9.3であった。得られた第5の有機相に、脱塩水200gを加え、30分混合して静置し、下相の水相 (第2の水相) を除去し、第6の有機相を得た。得られた第6の有機相に、脱塩水200gを加え、30分混合して静置し、下相の水相 (第3の水相) を除去し、第7の有機相を得た。第3の水相の電気伝導度は、 $2.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

[0222] 得られた第7の有機相を80℃から20℃まで冷却して、20℃で維持し、ビスフェノールCを析出させた。その後、10℃まで冷却して10℃到達後、遠心分離機を用いて固液分離を行い、ウェットケーキを得た。得られたウェットケーキにトルエン200gを振りかけて洗浄し、遠心分離機を用いて固液分離を行い、精製ウェットケーキを得た。得られた精製ウェットケーキを、オイルバスを備えたエバポレータを用いて、減圧下オイルバス温度100℃で軽沸分を留去することで、白色のビスフェノールC組成物160g

を得た。

[0223] 得られたビスフェノールC組成物中のビスフェノールC含有量は99.9質量%で、トリメチルビスフェノールA含有量は55質量ppmであった。

得られたビスフェノールC組成物のメタノール溶解色を測定したところ、ハーゼン色数は2であった。得られたビスフェノールC組成物の溶融色差を測定したところ、ハーゼン色数は39であった。得られたビスフェノールC組成物の熱色調安定性を測定したところ、ハーゼン色数は105であった。得られたビスフェノールCの熱分解安定性を測定したところ、イソプロペニルクレゾールの生成量は412質量ppmであった。

[0224] 得られたビスフェノールC組成物のナトリウム、鉄、及びアルミニウムの含有量を測定したところ、各々0.07質量ppm、0.09質量ppm、0.08質量ppmであった。

[0225] 実施例1及び2、比較例1～3について、ビスフェノールC組成物中のトリメチルビスフェノールAの含有量（ビスフェノール（II）の含有量）と、メタノール溶解色、溶融色差、熱色調安定性、熱分解安定性、金属（ナトリウム（Na）、鉄（Fe）及びアルミニウム（Al））含有量を、表1にまとめた。

[0226] 表1より、トリメチルビスフェノールAを150質量ppm以上、20000質量ppm以下含有することで、メタノール溶解色、溶融色差、熱色調安定性が改善されることが分かる。また、トリメチルビスフェノールAを150質量ppm以上、20000質量ppm以下含有することで、熱分解安定性も改善されることが分かる。

[0227]

[表1]

	トリメチル ビスフェノールA の含有量 (質量ppm)	金属含有量 (質量ppm)			メタノール 溶解色 (APHA)	溶融色差 (APHA)	熱色調 安定性 (APHA)	熱分解 安定性 (質量ppm)
		Na	Fe	Al				
実施例1	210	0.04	0.05	0.05	0	3	26	186
実施例2	20000	0.02	0.06	0.04	0	8	32	166
比較例1	<0.1	0.22	0.89	0.12	3	48	120	485
比較例2	185	0.81	1.22	0.23	20	46	114	585
比較例3	55	0.07	0.09	0.08	2	39	105	412

[0228] [実施例3]

攪拌機及び留出管を備えた内容量150mLのガラス製反応槽に、実施例1で得られたビスフェノールC組成物100.00g(ビスフェノールC0.39モル)、炭酸ジフェニル86.49g(0.4モル)及び400質量ppmの炭酸セシウム水溶液479 μ Lを入れた。該ガラス製反応槽を約100Paに減圧し、続いて、窒素で大気圧に復圧する操作を3回繰り返し、反応槽の内部を窒素に置換した。その後、該反応槽を200 $^{\circ}$ Cのオイルバスに浸漬させ、内容物を溶解した。

[0229] 攪拌機の回転数を毎分100回とし、反応槽内のビスフェノールCと炭酸ジフェニルのオリゴマー化反応により副生するフェノールを留去しながら、40分間かけて反応槽内の圧力を、絶対圧力で101.3kPaから13.3kPaまで減圧した。続いて反応槽内の圧力を13.3kPaに保持し、フェノールを更に留去させながら、80分間、エステル交換反応を行った。その後、反応槽外部温度を250 $^{\circ}$ Cに昇温すると共に、40分間かけて反応槽内圧力を絶対圧力で13.3kPaから399Paまで減圧し、留出するフェノールを系外に除去した。

[0230] その後、反応槽外部温度を280 $^{\circ}$ Cに昇温、反応槽の絶対圧力を30Paまで減圧し、重縮合反応を行った。反応槽の攪拌機が予め定めた所定の攪拌動力となったときに、重縮合反応を終了した。280 $^{\circ}$ Cに昇温してから重合を終了するまでの時間(後段重合時間)は210分であった。

[0231] 次いで、反応槽を窒素により絶対圧力で101.3 kPaに復圧した後、ゲージ圧力で0.2 MPaまで昇圧し、反応槽の底からポリカーボネート樹脂をストランド状で拔出し、ストランド状のポリカーボネート樹脂を得た。

その後、回転式カッターを使用して、該ストランドをペレット化して、ペレット状のポリカーボネート樹脂を得た。

[0232] 得られたポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(M_v)は24800であり、ペレットY₁は6.9であった。

得られたポリカーボネート樹脂のアルカリ加水分解生成物中のトリメチルビスフェノールAはポリカーボネート樹脂に対して160質量ppmであった。

[0233] [実施例4]

実施例3において、実施例1で得られたビスフェノールC組成物100.00g(ビスフェノールC0.39モル)の代わりに、実施例2で得られたビスフェノールC組成物を100.00g(ビスフェノールC0.39モル)用いた以外、実施例3と同様に実施した。

280℃に昇温してから重合を終了するまでの時間(後段重合時間)は220分であった。

得られたポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(M_v)は24800であり、ペレットY₁は6.5であった。

得られたポリカーボネート樹脂のアルカリ加水分解生成物中のトリメチルビスフェノールAはポリカーボネート樹脂に対して16200質量ppmであった。

[0234] [比較例3]

実施例3において、実施例1で得られたビスフェノールC組成物100.00g(ビスフェノールC0.39モル)の代わりに、比較例1で得られたビスフェノールC組成物を100.00g(ビスフェノールC0.39モル)用いた以外、実施例3と同様に実施した。

280℃に昇温してから重合を終了するまでの時間(後段重合時間)は2

30分であった。

得られたポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）は24800であり、ペレットY1は10.2であった。

得られたポリカーボネート樹脂のアルカリ加水分解生成物中のトリメチルビスフェノールAはポリカーボネート樹脂に対して2質量ppmであった。

[0235] 実施例3、4、及び比較例3について、ポリカーボネート樹脂に対するポリカーボネート樹脂のアルカリ加水分解生成物中のトリメチルビスフェノールA含有量の割合、得られたポリカーボネート樹脂のペレットY1を、表2にまとめた。

[0236] 表2より、ポリカーボネート樹脂中にトリメチルビスフェノールA成分を含有することで、ペレットY1が改善することが分かる。

[0237] [表2]

	ポリカーボネート樹脂の アルカリ加水分解生成物中の トリメチルビスフェノールAの含有量 (対ポリカーボネート樹脂:質量ppm)	ポリカーボネート樹脂の ペレットY1
実施例3	160	6.9
実施例4	16200	6.5
比較例3	2	10.2

[0238] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2019年3月14日付で出願された日本特許出願2019-047450、2019年3月14日付で出願された日本特許出願2019-047453、2019年3月14日付で出願された日本特許出願2019-047454、2019年12月25日付で出願された日本特許出願2019-234571及び2019年12月25日付で出願された日本特許出願2019-234572に基づいており、その全体が引用により援用される。

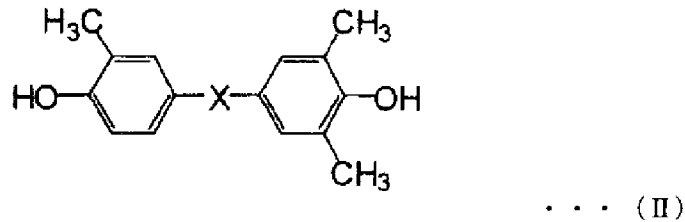
請求の範囲

[請求項1] ビスフェノールを95質量%以上含有するビスフェノール組成物であって、

該ビスフェノール組成物中の下記一般式(II)で表されるビスフェノールの含有量が、150質量ppm以上であり、

該ビスフェノール組成物のメタノール溶解色(ハーゼン色数)が、2以下であるビスフェノール組成物。

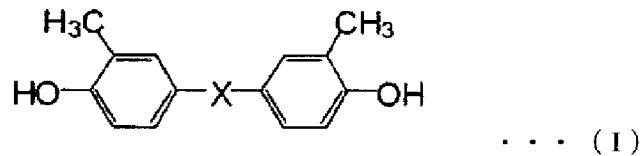
[化1]



一般式(II)中、Xは、単結合、 $-CR^{11}R^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、又は $-SO_2-$ を示す。R¹¹、R¹²は各々独立に、水素原子、又は炭素数1~10のアルキル基を示す。R¹¹とR¹²とは結合して環を形成していてもよい。

[請求項2] 前記ビスフェノールが、下記一般式(I)で表されるビスフェノールである請求項1に記載のビスフェノール組成物。

[化2]



一般式(I)中、Xは、単結合、 $-CR^{11}R^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、又は $-SO_2-$ を示す。R¹¹、R¹²は各々独立に、水素原子、又は炭素数1~10のアルキル基を示す。R¹¹とR¹²とは結合して環を形成していてもよい。

[請求項3] 該ビスフェノール組成物中の前記一般式(II)で表されるビスフェ

ノールの含有量が、20000質量ppm以下である請求項1又は2に記載のビスフェノール組成物。

[請求項4] 前記一般式(II)で表されるビスフェノールが、2-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、1-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)シクロヘキサン、及び、1-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンからなる群から選ばれるいずれか1つ以上である請求項1乃至3のいずれか1項に記載のビスフェノール組成物。

[請求項5] 該ビスフェノール組成物を190℃で30分間熔融させ、日本電色工業社製「SE6000」を用いて測定したハーゼン色数が、100以下である請求項1乃至4のいずれか1項に記載のビスフェノール組成物。

[請求項6] 該ビスフェノール組成物中のナトリウム含有量が、0.5質量ppm未満である請求項1乃至5のいずれか1項に記載のビスフェノール組成物。

[請求項7] 該ビスフェノール組成物中の鉄含有量が、0.5質量ppm以下である請求項1乃至6のいずれか1項に記載のビスフェノール組成物。

[請求項8] 該ビスフェノール組成物中のアルミニウム含有量が、0.1質量ppm以下である請求項1乃至7のいずれか1項に記載のビスフェノール組成物。

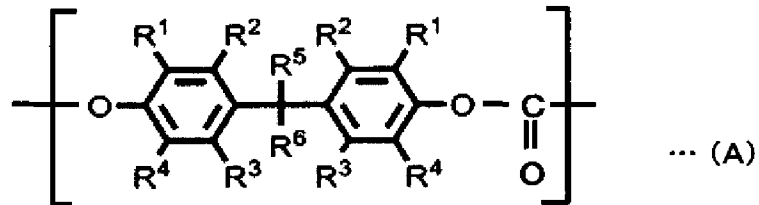
[請求項9] 前記一般式(I)で表されるビスフェノールが、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、及び、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンからなる群から選ばれるいずれか1つ以上である請求項1乃至8のいずれか1項に記載のビスフェノール組成物。

[請求項10] ビスフェノールを製造する際に前記一般式 (II) で表されるビスフェノールを副生させる請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のビスフェノール組成物の製造方法。

[請求項11] 請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のビスフェノール組成物を用いたポリカーボネート樹脂の製造方法。

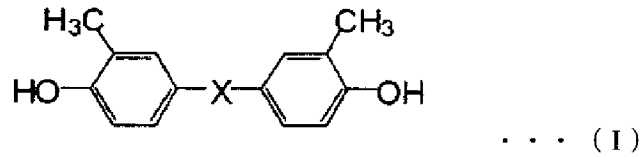
[請求項12] 少なくとも下記一般式 (A) で表される繰り返される構造単位を有するポリカーボネート樹脂であって、該ポリカーボネート樹脂をアルカリ加水分解することにより得られる化合物は、下記一般式 (I) で表されるビスフェノールおよび下記一般式 (II) で表されるビスフェノールを含み、該ポリカーボネート樹脂に対して、アルカリ加水分解によって得られる下記一般式 (II) で表されるビスフェノールが 160 質量 ppm 以上であるポリカーボネート樹脂。

[化3]



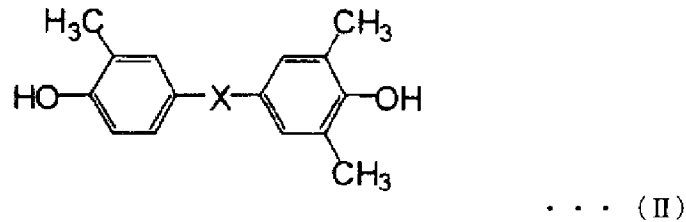
一般式 (A) 中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれに独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、またはアリール基であり、該アルキル基、アルコキシ基、アリール基は、置換または無置換のいずれであってもよい。 R^5 と R^6 は、2 つの基の間で互いに結合又は架橋していてもよく、 R^5 と R^6 とが隣接する炭素原子と一緒に結合して、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキリデン基を形成してもよい。

[化4]



一般式 (I) 中、Xは、単結合、 $-CR^{11}R^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、又は $-SO_2-$ を示す。R¹¹、R¹²は各々独立に、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。R¹¹とR¹²とは結合して環を形成していてもよい。

[化5]



一般式 (II) 中、Xは、単結合、 $-CR^{11}R^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、又は $-SO_2-$ を示す。R¹¹、R¹²は各々独立に、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を示す。R¹¹とR¹²とは結合して環を形成していてもよい。

[請求項13] 前記ポリカーボネート樹脂に対して、前記一般式 (II) で表されるビスフェノールが20000質量ppm以下である請求項12に記載のポリカーボネート樹脂。

[請求項14] 粘度平均分子量が15000以上、35000以下である請求項12又は13に記載のポリカーボネート樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 39/15(2006.01)i; C08G 64/04(2006.01)i; C08G 64/06(2006.01)i; C07C 37/20(2006.01)i

FI: C08G64/06; C08G64/04; C07C37/20; C07C39/15

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)

C08G64/00-64/42, C07B31/00-63/04, C07C1/00-409/44

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CAplus/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	JP 2011-105932 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.)	12-14
Y	02.06.2011 (2011-06-02) claims, paragraph [0044], example 9	1-11
X	WO 2019/039520 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)	12-14
Y	28.02.2019 (2019-02-28) claims, examples 1-7, comparative examples 1-4	1-11
Y	JP 62-138443 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.)	1-11
	22.06.1987 (1987-06-22) claims, page 1, right column, lines 3-9, examples	
Y	JP 6-32885 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)	1-11
	08.02.1994 (1994-02-08) claims, paragraphs [0001], [0005], examples	

 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

"I" 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
13 May 2020 (13.05.2020)Date of mailing of the international search report
26 May 2020 (26.05.2020)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, JapanAuthorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007746

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 51-2797 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 10.01.1976 (1976-01-10) claims, page 1, left column, line 2 from the bottom to right column, line 5, examples	1-11
A	JP 8-225641 A (ASAHI KASEI INDUSTRY CO., LTD.) 03.09.1996 (1996-09-03) claims, examples 21, 22	1-14
A	JP 8-183852 A (GE PLASTICS JAPAN LTD.) 16.07.1996 (1996-07-16) claims, examples	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/007746

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2011-105932 A	02 Jun. 2011	(Family: none)	
WO 2019/039520 A1	28 Feb. 2019	WO 2019/039515 A1	
JP 62-138443 A	22 Jun. 1987	(Family: none)	
JP 6-32885 A	08 Feb. 1994	US 5349043 A claims, column 1, lines 7-11, column 2, lines 14-19, examples	
		EP 575810 A2	
		BR 9302424 A	
		KR 10-1994-0000502 A	
JP 51-2797 A	10 Jan. 1976	US 3943101 A claims, column 1, lines 13-21, examples	
		DE 2520861 A	
		CA 1054744 A	
JP 8-225641 A	03 Sep. 1996	(Family: none)	
JP 8-183852 A	16 Jul. 1996	US 5646233 A claims, examples	
		US 5859172 A	
		US 5880248 A	
		EP 719812 A2	
		CN 1130648 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 39/15(2006.01)i; C08G 64/04(2006.01)i; C08G 64/06(2006.01)i; C07C 37/20(2006.01)i FI: C08G64/06; C08G64/04; C07C37/20; C07C39/15		
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）） C08G64/00-64/42, C07B31/00-63/04, C07C1/00-409/44 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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） CAplus/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 請求項の番号
X	JP 2011-105932 A (三菱化学株式会社) 02.06.2011 (2011-06-02) 特許請求の範囲、0044、実施例9	12-14
Y		1-11
X	WO 2019/039520 A1 (三菱ケミカル株式会社) 28.02.2019 (2019-02-28) 請求の範囲、実施例1-7、比較例1-4	12-14
Y		1-11
Y	JP 62-138443 A (三井東圧化学株式会社) 22.06.1987 (1987-06-22) 特許請求の範囲、1頁右欄3-9行、実施例	1-11
Y	JP 6-32885 A (出光石油化学株式会社) 08.02.1994 (1994-02-08) 特許請求の範囲、0001、0005、実施例	1-11
Y	JP 51-2797 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 10.01.1976 (1976-01-10) 特許請求の範囲、1頁左欄下から2行-右欄5行、実施例	1-11
A	JP 8-225641 A (旭化成工業株式会社) 03.09.1996 (1996-09-03) 特許請求の範囲、実施例21、22	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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 13.05.2020	国際調査報告の発送日 26.05.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 久保田 葵 4J 5283 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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	JP 8-183852 A (日本ジーイープラスチック株式会社) 16.07.1996 (1996 - 07 - 16) 特許請求の範囲、実施例	1-14

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2020/007746

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-105932 A	02.06.2011	(ファミリーなし)	
WO 2019/039520 A1	28.02.2019	WO 2019/039515 A1	
JP 62-138443 A	22.06.1987	(ファミリーなし)	
JP 6-32885 A	08.02.1994	US 5349043 A 特許請求の範囲、1欄7- 11行、2欄14-19 行、実施例 EP 575810 A2 BR 9302424 A KR 10-1994-0000502 A	
JP 51-2797 A	10.01.1976	US 3943101 A 特許請求の範囲、1欄13- 21行、実施例 DE 2520861 A CA 1054744 A	
JP 8-225641 A	03.09.1996	(ファミリーなし)	
JP 8-183852 A	16.07.1996	US 5646233 A 特許請求の範囲、実施例 US 5859172 A US 5880248 A EP 719812 A2 CN 1130648 A	