(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4112593号
(P4112593)

(45)発行日　平成20年7月2日(2008.7.2)　(24)登録日　平成20年4月18日(2008.4.18)

(51)Int.Cl.　F I
C07C 37/62 (2006.01)　C07C 37/62
C07C 39/367 (2006.01)　C07C 39/367

請求項の数 5　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願2006-169801 (P2006-169801)
(22)出願日　平成18年6月20日 (2006.6.20)
(62)分割の表示　特願平8-526902の分割
原出願日　平成8年2月21日 (1996.2.21)
(65)公開番号　特開2006-298932 (P2006-298932A)
(43)公開日　平成18年11月2日 (2006.11.2)
審査請求日　平成18年6月20日 (2006.6.20)
(31)優先権主張番号　08/398,837
(32)優先日　平成7年3月6日 (1995.3.6)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　08/426,998
(32)優先日　平成7年4月24日 (1995.4.24)
(33)優先権主張国　米国 (US)

前置審査

(73)特許権者　594066006
アルベマール・コーポレーション
アメリカ合衆国ルイジアナ州７０８０１バトンルージュ・フロリダストリート４５１
(74)復代理人　110000741
特許業務法人小田島特許事務所
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　ボニー・ジー・マツキニー
アメリカ合衆国アーカンソー州７１７５３マグノリア・コロンビア１０ダブリユー２６１

審査官　太田　千香子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】テトラブロモビスフェノール－Ａの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
高純度のテトラブロモビスフェノール－Ａ生成物を高収率で製造する方法であって、中間体であるトリブロモビスフェノール－Ａが有意な量で沈殿するに充分な機会をそれに与えないような速い速度でテトラブロモビスフェノール－Ａ沈殿物がビスフェノール－Ａの臭素化で直接生じる反応系を与え、ここで、この過程で生じる全沈殿物がテトラブロモビスフェノール－Ａを少なくとも９６重量％含有することを含む方法。
【請求項２】
請求項１記載の過程で生ずる全沈殿物がテトラブロモビスフェノール－Ａを少なくとも９７．５重量％含有する請求項１記載の方法。
【請求項３】
請求項１記載の過程で生ずる全沈殿物がテトラブロモビスフェノール－Ａを少なくとも９８重量％含有する請求項１記載の方法。
【請求項４】
請求項１記載の過程で生ずる全沈殿物がテトラブロモビスフェノール－Ａを少なくとも９８．５重量％含有する請求項１記載の方法。
【請求項５】
請求項１記載の過程で生ずる全沈殿物がテトラブロモビスフェノール－Ａを少なくとも９９重量％含有する請求項１記載の方法。
【発明の詳細な説明】

【技術分野】
【０００１】
本発明はテトラブロモビスフェノール－Ａを高い効率で製造する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
テトラブロモビスフェノール－Ａは世界中で最も幅広く用いられている臭化難燃剤の１つである。これはスチレン系熱可塑材およびある種の熱硬化性樹脂に難燃性を与える目的で広範に用いられている。
【０００３】
テトラブロモビスフェノール－Ａの製造で商業的に用いられている方法は一般に３つのカテゴリーに入る。１番目のカテゴリーは、テトラブロモビスフェノール－Ａと一緒に臭化メチルを実質的に量で共生成させる方法を包含する。一般的には、生成させるテトラブロモビスフェノール－Ａ　４５．４ｋｇ（１００ポンド）当たり１８－２３ｋｇ（４０－５０ポンド）に及んで臭化メチルが生じると予測され得る。この臭化物は薫蒸剤としてそして薬剤もしくは農業化学品の中間体として大きな市場を有することから、今のところ、臭化メチルが一緒に生成することは望ましいと考えられている。この１番目のカテゴリーの範囲内の方法は、ほとんどの場合、ビスフェノールＡと臭素をメタノール中で反応させることを特徴とする。ビスフェノールＡの芳香臭素化（ａｒ－ｂｒｏｍｉｎａｔｉｏｎ）は、ＨＢｒが芳香臭素化部位当たり１モル生成する置換反応である。従って、このようなテトラブロモビスフェノール－Ａの製造では、ＨＢｒが、生成するテトラブロモビスフェノール－Ａ　１モル当たり４モル生じる。このＨＢｒは、逆に、メタノール溶媒と反応して臭化メチル共生成物をもたらす。ビスフェノール－Ａと臭素の供給が終了した後、反応槽の内容物を１から２時間加熱処理して反応を完結させる。この反応が終了した時点で、反応槽の内容物に水を加えることで所望のテトラブロモビスフェノール－Ａ生成物を析出させる。
【０００４】
２番目のカテゴリーの方法は、臭化メチルを実質的量で共生成させることなくかつＨＢｒをBr_2に変化させる酸化剤を用いることなくテトラブロモビスフェノール－Ａの製造を行うことを特徴とする。特許文献１、特許文献２、特許文献３および特許文献４を参照のこと。このような方法ではビスフェノールＡの臭素化を一般にメタノール溶媒と特定量の水を存在させて低温、即ち０から２０℃で行う。水を用いそして温度を低くすることからメタノールとＨＢｒの間の反応が遅くなって臭化メチルの生成量が少なくなる。しかしながら、この水の使用量は、テトラブロモビスフェノール－Ａを反応マス（ｒｅａｃｔｉｏｎ　ｍａｓｓ）から沈澱させるほど多い量ではない。この目的で加えられる追加的水は反応の終了時に添加される。この種類の方法の１つの欠点は、反応体を全部仕込んだ後に要する熟成期間、即ち加熱処理時間がかなり長いことと最後に水を添加してテトラブロモビスフェノール－Ａを最終的に沈澱させることで追加的に工程時間を要する点である。
【０００５】
３番目のカテゴリーに入る方法は、臭素によるビスフェノール－Ａの臭素化を溶媒と任意に酸化剤、例えばH_2O_2、Cl_2などを存在させて行うことを特徴とする。特許文献５、特許文献６、特許文献７および特許文献８を参照のこと。その溶媒は一般に水に混和しないハロゲン化有機化合物である。その反応マスで水を用いて２相系を生じさせる。テトラブロモビスフェノール－Ａは、ビスフェノールＡが臭素化されるにつれて溶媒の中に入る。共生成するＨＢｒは水中に存在する。酸化剤を用いると、ＨＢｒがBr_2に酸化され、このBr_2は、その後、さらなるビスフェノール－Ａの臭素化および臭素化が不完全な種の臭素化で利用される。ＨＢｒがBr_2に酸化されることで、反応槽に供給する必要があるBr_2供給材料の量はビスフェノールＡ　１モル当たり２モルのみである。テトラブロモビスフェノール－Ａを溶媒から回収する時、その溶液を、テトラブロモビスフェノール－Ａの沈澱が起こるまで冷却する。しかしながら、この種類の方法は万能ではない、と言うのは、ハロゲン化有機溶媒の取り扱い、精製および再利用に費用がかかるからである

。加うるに、テトラブロモビスフェノール－Ａの回収で溶液を冷却する時に追加的費用と工程時間を要する。

【０００６】

臭化メチルの市場が活発である限り１番目のカテゴリーの方法が商業的に魅力があることは認められている。しかしながら、臭化メチルを薫蒸剤として用いることを禁止しようとする提案が国際的なレベルで現在成されようとしている。薫蒸剤の市場が臭化メチルの主要な市場であることから、臭化メチルが実質的量で共生成しないテトラブロモビスフェノール－Ａ方法が求められているのは明らかである。このような方法を商業的に成功させるには共生成する臭化メチルを販売することで得られる収入の利点なしにテトラブロモビスフェノール－Ａを経済的に製造する必要があることから、これは困難な仕事である。

【特許文献１】米国特許第４，９９０，３２１号明細書
【特許文献２】米国特許第５，００８，４６９号明細書
【特許文献３】米国特許第５，０５９，７２６号明細書
【特許文献４】米国特許第５，１３８，１０３号明細書
【特許文献５】米国特許第３，９２９，９０７号明細書
【特許文献６】米国特許第４，１８０，６８４号明細書
【特許文献７】米国特許第５，０６８，４６３号明細書
【特許文献８】特開昭５２－３４６２０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明の目的は、高品質のテトラブロモビスフェノール－Ａを高収率で効率良く製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明の方法は、バッチ式または連続式に実施可能である。この方法をバッチ式に実施する場合、時間を消費する１時間に加えて反応後の加熱処理期間も反応後のテトラブロモビスフェノール－Ａ沈澱段階も必要としないことで反応槽における時間が比較的短いことから、工程効率が向上する。このテトラブロモビスフェノール－Ａの製造で連続方法を用いることはそれ自身ユニークであり、本発明の方法の特徴である反応時間が短いこととテトラブロモビスフェノール－Ａ沈澱時間が短いことで連続方法の使用が可能になる。連続式の場合、生成物の生産量を損失させることなく反応槽のサイズを実質的に小さくすることができる。

【０００９】

本発明の方法では、この上に示した反応効率に加えて、臭化メチルを付随して実質的に生じさせることなく、即ち臭化メチルの量をテトラブロモビスフェノール－Ａ生成物４５．４ｋｇ（１００ポンド）当たり０．４５ｋｇ（１．０から０．２ポンド）の如く少なくしながら、メタノールを基とする溶媒中でテトラブロモビスフェノール－Ａを高い収率で製造することができる。更に、反応槽に供給するBr_2の量をビスフェノール－Ａ　１モル当たり２モルのみにしたとしてもテトラブロモビスフェノール－Ａを高い収率で得ることができる。

【００１０】

上記利点は（１）水に混和する溶媒、例えばメタノールなどと比較的多い量の水を存在させて反応マスを比較的高い温度に維持しながらビスフェノール－Ａを臭素化しそして任意にそれと同時に（２）該反応マス中で生じたＨＢｒをBr_2に酸化してそれを臭素化で用いると得られることを見い出した。以下に考察するように、（１）の特徴は、伝統的には、低品質のテトラブロモビスフェノール－Ａが低い収率で生じそして／または臭化メチルが共生成することを助長するものであると考えられていた。

【００１１】

本発明に従い、テトラブロモビスフェノール－Ａの製造を、

ａ．　ビスフェノール－Ａと水と水混和性溶媒が入っている溶液を反応槽に供給することで水を液相中の水と水混和性溶媒の量を基準にして１５重量％以上から６５重量％含有する液相を有する反応マスを少なくともある程度生じさせ、
ｂ．　（ａ）中、該反応マスに未反応のBr_2を存在させることにより、テトラブロモビスフェノール－Ａの沈澱物を生じさせ、そして
ｃ．　反応マスの温度を３０から１００℃の範囲内にする、
ことで行うことができる。
【００１２】
また、本発明に従い、テトラブロモビスフェノール－Ａの製造を、
ａ．　ビスフェノール－Ａと水と水混和性溶媒が入っている溶液とBr_2を反応槽に一緒に供給することで、水を液相中の水と水混和性溶媒の量を基準にして１５重量％以上から６５重量％含有する液相を有する反応マスを少なくともある程度生じさせ、
ｂ．　（ａ）中、該液相に未反応のBr_2を少なくとも５０ｐｐｍ含有させ、そして
ｃ．　反応マスの温度を３０から１００℃の範囲内にする、
ことで行うことができる。
【００１３】
ビスフェノール－Ａ／水／溶媒の溶液とBr_2を一緒に供給することによって上記反応マスの生成を最良に達成することができる。一緒に供給するは、Br_2の供給期間と溶液の供給期間を互いに少なくともある程度重ね合わせることを意味する（供給期間は、主題となる供給材料の全部を反応槽に供給する期間である）。例えば、Br_2の供給を開始した後に上記溶液の供給を開始し、その後、両方の供給を終了まで同時に行ってもよい。別の例では、最初にBr_2を供給した後に上記溶液を連続して供給し、それに伴ってBr_2の供給を継続するが、この供給を間欠的に中断するか或は段階的に行うことも可能である。更に別の例では、Br_2の供給を開始した後にその２者の供給を特定量のBr_2が供給されるまで同時に行うように上記溶液を供給する。その時点で、上記溶液の供給が終了するまでこれの供給を単独で継続する。一緒に供給する他の方式は、上記溶液の供給を間欠的に中断するか或はBr_2が入っている反応槽に上記溶液を最初に供給した後にBr_2と上記溶液を一緒に供給することを特徴とし得る。最後に、Br_2の供給と上記溶液の供給を時間的に互いに全く同時に行うことも可能である。
【００１４】
Br_2の供給期間と上記溶液の供給期間をある程度重ね合わせない供給も可能であるが、一般的には好適でない。例えば、Br_2を全部供給した後に上記溶液を供給することも可能である。しかしながら、このような供給方式では、反応条件に応じて、Br_2の濃度が高い（これはビスフェノール－Ａを初めて供給した時に見られる）ことが原因で望ましくない副生成物の生成がもたらされる可能性がある。別の方式、即ちBr_2を供給する前にビスフェノール－Ａを多量に供給する方式では、トリブロモビスフェノール－Ａが多量に沈澱し得ることから好適でないであろう。
【００１５】
しかしながら、供給を行う時、これを本方法の段階（ｂ）の要求に調和させるべきである。
【００１６】
Br_2供給材料として用いるに市販のBr_2が適切である。Br_2が望ましくない不純物を含有する場合には通常の精製技術、例えば蒸留、
H_2SO_4を用いた処理などでそれを処理してもよく、このような技術は本分野の技術者によく知られている。
【００１７】
Br_2は液体または気体として反応槽に供給可能である。この供給材料を気体状にするのが好適である。Br_2が液状であるか或は気体状であるかに拘らず、この供給材料を入れる地点を反応マスの表面下にするのが好適である。これを便利にはディップチューブ（ｄｉｐ　ｔｕｂｅ）を用いて達成する。この供給材料が液状である場合、これを表面上に

供給すると、はねかえり（ｓｐｌａｔｔｅｒｉｎｇ）が起こり得ることおよび混合が不充分になることと競う必要がある。

【００１８】

この反応マスに入れる水の量は、この反応マスに含まれる液相中の水と水混和性溶媒の全量を基準にして１５重量％以上から６５重量％の範囲内でなければならない。この水の供給量を、好適には、水が２５から６５重量％の範囲になるような量にする。最も高度に好適な範囲は２５から５０重量％の範囲である。上記水混和性溶媒がメタノールである場合の好適な水量は３０から４５重量％である。

【００１９】

この反応マスの水含有量は本発明の重要な面である。如何なる特別な理論によっても本発明の方法を制限するものでないが、水を含有させると臭化メチルの生成量が大きく低下すると同時にテトラブロモビスフェノール－Ａ生成物の純度が高くなると考えている。

【００２０】

ビスフェノール－ＡとBr_2の間で臭素置換反応が起こることによって共生成するＨＢｒが反応マス中の多量の水で希釈されることから、臭化メチルの生成量が少なくなる。更に、ＨＢｒは水と反応してH_3OBrを生じるが、これが水混和性溶媒、例えばメタノールなどと反応する速度は非常に遅い。

【００２１】

水の存在量を考えると、テトラブロモビスフェノール－Ａ生成物の純度は予想外である。一般的には、このような量で水を存在させると臭素化が不完全な種、例えばトリブロモビスフェノール－Ａなどがテトラブロモビスフェノール－Ａ種と一緒に沈澱すると予測されていた。このような共沈は、四臭化生成物が高い純度で得られることとは対照的である。この多量の水は、本発明の方法に対して有害な作用を示さないばかりでなく、実際、その代わりに四臭化反応に利点を与える。如何なる特別な理論によっても制限するものでないが、この水は、反応マス内で、臭素化する種の存在を増進させると考えている。このような増進により、中間体であるトリブロモビスフェノール－Ａが沈澱するに充分な機会を得る前にビスフェノール－Ａの全部が臭素化を受けてテトラブロモビスフェノール－Ａになることが有利に起こる。このような臭素化する種の増進はＨＢｒが水と反応してH_3OＢｒ酸が生じることによるものであると考えている。このH_3OBr酸はBr_2と反応しない。このことは、もしH_3OBrが生じないで多量のＨＢｒがBr_2との反応で利用されるとHBr_3が生成することから重要である。HBr_3は反応マス中で臭素化しない種であることから、これの生成は望ましくない。このように、HBr_3が生成すると反応マスのBr_2が消費され、これによって逆に臭素化反応が遅くなってしまう。このように臭素化反応が遅くなると、結果として、トリブロモビスフェノール－Ａの沈澱量が多くなり得る。

【００２２】

反応マス中のＨＢｒ量に影響を与える要因は水含有量のみでない。このＨＢｒの量は、また、ＨＢｒが本発明に従う酸化剤と反応することでも少なくなり得る。以下に考察するように、任意に酸化剤を用いると、ＨＢｒの少なくともいくらかがBr_2に変化する。従って、水を多量に用いることと酸化剤を用いることの両方が、反応マス中の臭素化する種の存在を増進させる一因になり得る。

【００２３】

反応槽に供給する水を、今までは、ビスフェノール－Ａも水混和性溶媒も入っている溶液の一部として記述してきた。水をそのような溶液の一部として供給するのが便利で好適である。しかしながら、他の相当する方法で水を反応マスに導入することも可能である。例えば、水を個別の供給流れとして供給することも可能である。このような供給は、本質的に、ビスフェノール－Ａと水混和性溶媒が入っている溶液の供給と同時に実施可能である。更に、全部でなくても水の一部を気体状Br_2供給材料と一緒に蒸気または蒸気凝縮物として供給することも可能である。蒸気を用いてBr_2を気化させて気体状供給材料にすることも可能である。別の例は、供給を開始するに先立って水を１つの仕込みとしてか或は反応槽に入れる仕込み物の一部として供給しそして後で供給する水の量を調整して反

応マス中で所望の水含有量を得ることを特徴とする。しかしながら、水を反応マスに供給する時にその供給する水に要求されるただ１つの条件は、水が反応期間の実質的全部に渡って反応マス中に適切な量で存在するようにすることである。

【００２４】

水の使用量が上記範囲の下方末端、即ち１５から２５重量％である場合には、ビスフェノール－Ａの臭素化が終了した時点で追加的に水をある程度加えるのが望ましい可能性がある。このような添加を行うことで得ることができる利点は、この追加的水によってテトラブロモビスフェノール－Ａが反応マスから更に沈澱し得る点である。更に沈澱を起こさせると工程収率が向上する。この場合、この添加する水を溶液の水全体に算入する。

【００２５】

水混和性溶媒の供給に関しては上記溶液の供給に関連させてこの上に記述した。しかしながら、この溶媒の供給は、この溶媒の機能が邪魔されないことを条件として必ずしも排他的に上記溶液の１成分としての供給である必要はない。例えば、上記溶液中でビスフェノール－Ａの溶媒和を起こさせる必要に応じて、この溶液の一部として溶媒の一部を供給する一方で、残りの部分（これは一般により少ない量である）を個別の流れとして供給することも可能である。しかしながら、実用の観点から、溶媒を溶液の１成分として供給するのが最良である。

【００２６】

前記から理解されるであろうように、水、溶媒および／または溶液を供給することができる様式は、反応マスの構成が適切であることを条件として、本発明の方法にとって決定的でない。従って、考察に関する事項を簡潔にする目的で、ビスフェノール－Ａと水と水混和性溶媒が入っている溶液の供給は、その水を上記溶液の１成分としてか或は個別の流れとしてか或は両方の組み合わせとして供給してもよいことと、上記溶媒を該溶液の１成分として全部供給してもよいか或は一部を上記溶液に入れて供給しそして一部を個別の流れとして供給してもよいことを意味する。また、上記溶液供給材料の一部として見なされるべきものは、供給前に反応槽に仕込む仕込み物としてか或は上記仕込み物の一部として反応マスに供給する全ての水または溶媒である。

【００２７】

水混和性溶媒は、Br_2、ビスフェノール－Ａ、モノブロモビスフェノール－Ａ、ジブロモビスフェノール－Ａおよびトリブロモビスフェノール－Ａに反応条件下で溶媒和し得る材料であるとして機能的に定義可能である。特に重要な反応条件は、反応マスの温度、未反応のBr_2を反応マス中に存在させること、および反応マスの水含有量である。更に、上記溶媒は、H_3OBrに関して実質的に不活性でありかつビスフェノール－Ａからテトラブロモビスフェノール－Ａへの芳香臭素化に関して実質的に不活性であるべきでありかつ着色体、イオン性臭化物および／または加水分解性臭化物が厄介な量で生成する一因になるべきでない。加水分解性臭化物には、１－ブロモ－２－メトキシ－２－（３’，５’－ジブロモ－４’－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，１－ジブロモ－２－メトキシ－２－（３’，５’－ジブロモ－４’－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，３－ジブロモ－２－メトキシ－２－（３’，５’－ジブロモ－４’－ヒドロキシフェニル）プロパンおよび１，１，３－トリブロモ－２－メトキシ－２－（３’，５’－ジブロモ－４’－ヒドロキシフェニル）プロパンが含まれる。上記溶媒を水および本発明の方法の反応条件と組み合わせて用いると、これはテトラブロモビスフェノール－Ａに溶媒和する能力を若干持ち得るが、反応収率の理由で、溶媒和力は低くなければならない、即ち反応マスに含まれる液相中で溶媒和するテトラブロモビスフェノール－Ａの量は２０重量％以内、好適には５重量％以内でなければならない。

【００２８】

好適な水混和性溶媒の例は、水に混和し得るアルコール類、カルボン酸、例えば酢酸など、およびニトリル類、例えばアセトニトリルなどである。また、ある種のエーテルも使用に適切であり得るが、但しそれらが反応マスの酸性で開裂を起こさないことを条件とする。より好適な溶媒は炭素原子数が４以下のアルコール類である。最も好適なものはエタ

ノールおよびメタノールであり、メタノールが最も好適な溶媒である。メタノールは比較的安価でありかつ簡単な蒸留技術で容易に回収されて再利用可能である。本発明の方法では水を多量に存在させることから、水含有量が低いメタノールを回収する必要はなく、それによってメタノールを回収するコストが低くなる。

【００２９】

臭化メチルの共生成は、水混和性溶媒としてメタノールを用いない時には明らかに問題にならない。しかしながら、ＨＢｒと溶媒の間で生じる生成物が商業的に望ましくない生成物である場合にはそれを生じさせないのが望ましい。従って、本発明の方法の特徴は、溶媒がメタノールであるか否かに拘らず有利である。

【００３０】

この水混和性溶媒の使用量は、ビスフェノール－Ａの供給量に最も良く関係しており、この量を便利には溶媒とビスフェノール－Ａの重量比として表してもよい。この比率を好適には２：１から１０：１の範囲内にし、最も好適には３：１から５：１の範囲内にする。この上で述べた溶媒の機能が達成されることを条件として、溶媒をより多い量または少ない量で用いることも可能である。

【００３１】

Br_2および溶液供給材料の流れの温度を、好適には、望まれる反応マス温度を考慮して工程効率が助長される温度にする。Br_2を液状で供給する場合に適切な温度は１０℃からBr_2の沸点より直ぐ下の温度である。Br_2を気体として供給すべき場合には、Br_2流れの温度を上記供給を促す温度にすべきである。例えば、上記供給材料の温度は６０から１００℃の範囲内であってもよい。上記溶液の供給温度は、反応マスを不利に冷却または加熱することのない温度か、或は加圧運転を要する場合には結果として供給を液状状態で行うことができるようにする温度でなければならない。上記溶液の供給を個々別々の水供給および／または溶媒供給と一緒に行う場合には、温度に関して上で行ったのと同じ説明を上記個々別々の供給に適用する。

【００３２】

Br_2の供給および溶液の供給そして／または個々別々の水などの供給は全部、反応槽内に反応マスが生じることに貢献する。このような供給を行うと反応マスに液相（液状部分）が生じ、そして最終的には、テトラブロモビスフェノール－Ａ沈澱物が生成することで反応マスに固相（固体部分）が生じる。気体または液体として供給したBr_2供給材料の少なくとも一部が臭素化反応で消費される。消費されなかったBr_2供給材料がいくらか存在する場合、それは液相中に存在し、そしてそれはその中で、反応マス中に存在するＨＢｒが任意に酸化を受けてBr_2が生じてそれが消費されなかった全てのBr_2と一緒になる。液相中に存在する未反応Br_2の源の識別が失われたとしても、供給材料に由来する未消費Br_2とＨＢｒが酸化を受けることで生じる未消費Br_2が組み合わさることで、液相中に未反応のBr_2が過剰量で与えられ、これが本発明の特徴である。

【００３３】

上記溶液を供給する時、反応マスの液相中に未反応のBr_2を残存させておく。テトラブロモビスフェノール－Ａ反応生成物に入っている臭素化が不完全な種のレベル（これは許容され得る）に応じてそして／または臭素化が不完全な種が沈澱する度合（現実に起こる）に応じて、短期間ならば反応マスに入っている未反応Br_2が消失することも容認され得る。実際、このような期間が現実に短期間でありそして好ましい反応パラメーターを選択するならば、そのような臭素化が不完全な沈澱物の生成は、評価できる度合では全く起こらない可能性がある。作業者は、その過程を観察し、そして実験方法を用いて、その選択した反応条件が未反応のBr_2が反応マス中に短期間存在しなくなるに敏感であるか否かを決定するであろう。従って、本発明の目的で、「未反応のBr_2を存在させること」は、臭素化が不完全な種の生成量が、テトラブロモビスフェノール－Ａ生成物が容認されなくなる、即ちテトラブロモビスフェノール－Ａの含有量が９６重量％未満の生成物がもたらされるほどの度合でないならば、未反応Br_2の含有量がゼロであってもよい短い期間を包含する。

【００３４】
反応マスの液相中に存在する未反応Br_2の好適な量の量化は試行錯誤技術で最も良好に取り扱われる。最初に、未反応Br_2のレベルと他の工程パラメーターを選択することで試行方法を限定する。この方法で生じたテトラブロモビスフェノール－Ａ生成物をそれのトリ－およびテトラブロモビスフェノール－Ａ含有量に関して分析する。トリブロモビスフェノール－Ａのレベルがあまりにも高い場合には、未反応Br_2のレベルをより高くして別の試行方法を実施する。所望生成物が得られるまで上記手順を繰り返す（トリブロモビスフェノール－Ａの含有量を低くしようとする場合、また、より高い反応温度を用いることでも若干の利点を得ることができることを特記する）。選択する未反応Br_2含有量をより高くする場合には、この未反応Br_2の含有量を、商業的観点から望ましくないトリブロモフェノールおよび他の副生成物の生成がもたらされるほど高くしない注意を払うべきである。

【００３５】
反応マスに含まれる未反応Br_2含有量の測定は比色測定技術を用いて実施可能である。有用な技術は、水とメタノールが入っている酸性（ＨＢｒ）溶液を生じさせることを含む。この溶液から標準サンプルをいくつか調製し、これの各々にいろいろな量でBr_2を測定して添加する。次に、このようなサンプル溶液の色を反応マスに含まれる液相の色と比色測定で比較する。色の一致が上記液相中に存在するBr_2量の指示である。未反応のBr_2はそれの濃度に従ってサンプル溶液および反応マスに色を着けることから、未反応Br_2の比色測定は極めて適切である。濃度が低いと色が淡い黄色になり、濃度が中程度であると色が強い黄色になり、濃度が高いと色がオレンジ色になり、そして最も高い濃度では色が暗赤色になる。未反応Br_2の濃度を反応マスの液状部分を基準にして５０ｐｐｍ以上、好適には１００から１０，０００ｐｐｍの範囲内にするのが適切である。より好適な量は１００から５０００ｐｐｍの範囲内であり、最も好適な量は２００から２０００ｐｐｍの範囲内である。

【００３６】
ビスフェノール－Ａが存在しておりそして同様に臭素化が不完全な種が存在している限り、該反応マスに上記未反応Br_2濃度を維持する。理解されるであろうように、Br_2が反応するにつれて未反応のBr_2含有量が低下し、従ってBr_2供給材料に反応マス中のBr_2を補給する働きをさせる。作業者は、上記過程中、上述した比色測定技術を用いて反応マスに含まれる未反応Br_2含有量を監視しそしてBr_2の供給もしくは上記溶液の供給または両方を調整することで未反応Br_2含有量を選択した目標範囲内に維持することができる。テトラブロモビスフェノール－Ａは反応マス中で沈澱を起こすことから、比色測定で監視を行う場合には、反応槽から流れを少量取り出してそれに比色測定技術を受けさせる前に濾過を行って固体を除去する必要があり得る。また、反応マスが反射する光の強度を測定する反射技術を用いるならば、濾過を行わないで反応マスの色強度を読むことも可能である。比色測定を行う場合には、全てにおいて、反応マスに含まれる液相の色が決定的な要因である。

【００３７】
反応マス中の未反応Br_2レベルを監視して所望のBr_2レベルを得ようとする時に比色測定技術以外の技術も利用可能であると理解されるべきである。利用する個々の技術は本発明の方法にとって決定的ではないが、比色測定技術を利用するのが高度に好適である。

【００３８】
また、所望の未反応Br_2レベルを得る目的で用いる方法も上述した供給調整方法以外の方法であってもよいことも理解されるべきである。例えば、ＨＢｒからBr_2への変換で酸化剤を用いる場合には、反応マスに供給する酸化剤の量を調節することでBr_2の生成量を調節することができる。ＨＢｒの酸化で反応マスに加わる未反応Br_2の量は、生じるＨＢｒの量が生成するテトラブロモビスフェノール－Ａ　１モル当たり４モルであることを考えると多い量であり得る。従って、作業者は、Br_2が追加的量で必要とされる場合には、ＨＢｒの酸化を利用して、所望の未反応Br_2レベルを得るに必要なBr_2の少

なくとも一部を生じさせることができる。

【００３９】

本発明の方法で酸化剤の任意使用を選択しない場合にはBr_2の全供給量を少なくともほぼ化学量論的量にする。ビスフェノール－Ａの芳香四臭素化（ａｒ－ｔｅｔｒａｂｒｏｍｉｎａｔｉｏｎ）を行う場合の化学量論的Br_2量は、ビスフェノール－Ａ　１モル当たり４モルのBr_2である。一般的には、Br_2全体を若干過剰量で用いる、即ち化学量論的量の０．１％から３％過剰量で用いる。

【００４０】

本発明の方法でＨＢｒの任意酸化を利用する場合には、ビスフェノール－Ａ供給量１モル当たりに反応槽に供給するBr_2の量を２モルのみにすることでも良好な結果を得ることができる。共生成するＨＢｒを完全に酸化させると、必要とされるBr_2の別の２モルが得られる。ＨＢｒの酸化が完全に起こらない場合には、酸化で生じるBr_2と一緒に合計したBr_2の量が少なくとも化学量論的量、好適にはこの上で述べた化学量論的量より若干多い量になるような量でBr_2を反応槽に供給する。

【００４１】

Br_2源に関係なく、少なくとも反応期間の大部分に渡ってBr_2を過剰量で存在させた方が、工程の管理があまり困難にならないことから、化学量論的量より若干多い量でBr_2を存在させるのが望ましい。バッチ方法で、その工程が完了した後にBr_2が過剰量で存在している場合には、その反応マスを還元剤、例えば亜硫酸ナトリウムまたはヒドラジンなどで処理することにより、それを除去することができる。

【００４２】

任意の酸化剤は、本発明の工程条件下において反応マス中でＨＢｒをBr_2に酸化する能力を有する如何なる酸化剤であってもよい。好適な酸化剤は液状形態の酸化剤であり、この形態の方が反応槽に供給するのが容易であり得る。好適な酸化剤は塩素および過酸化水素である。

【００４３】

Cl_2を酸化剤として用いる場合、これは気体または液体として反応マスに供給可能である。気体で供給するのが好適である。塩素化されたビスフェノール－Ａの生成量を低くする目的でCl_2の供給をBr_2供給を開始した後に行うのが好適である。最初にBr_2を供給した後にCl_2の供給をBr_2の供給と同時に行ってもよい。このような供給手順を用いたとしてもブロモクロロビスフェノール－Ａ化合物がいくらか生じるであろう。幸いなことには、このようなブロモクロロ種が存在するとしてもその量は非常に少量である、即ち沈澱物の全重量を基準にして５０から５００ｐｐｍの量である。最も優位を占めるブロモクロロ種は大部分の場合クロロトリブロモビスフェノール－Ａであろう。

【００４４】

ブロモクロロ種の量が少ないことはビスフェノール－Ａからテトラブロモビスフェノール－Ａへの臭素化が迅速に起こることによるものであると理論付けする。従って、臭素化が不完全な種、例えばトリブロモビスフェノール－Ａなど（これはＨＢｒとの反応に優先してCl_2と反応する）が反応マス中に充分に高い濃度で存在することは決してない。

【００４５】

酸化剤としてH_2O_2を用いる場合、安全性から、好適には、H_2O_2が９０重量％以上入っている水溶液の状態でこれを反応マスに供給しない。好適な溶液はH_2O_2が３０から８０重量％入っている水溶液である。最も好適な溶液はH_2O_2が５０から７０重量％入っている溶液である。

【００４６】

このH_2O_2を反応マスに供給する時は如何なる時点であってもよい。バッチ運転の場合には、Br_2の大部分、即ちそれの５０％以上を供給した後にH_2O_2を供給するのが好適である。連続運転の場合、最も好適には、少なくとも大部分のBr_2供給と同時にH_2O_2の供給を行う。最も好適には、Br_2の供給を開始した後にH_2O_2の供給を開始する。

【００４７】

上記酸化剤は個別にか或はある場合にはBr_2供給と一緒に反応マスに供給可能である。Cl_2を供給する場合にはそれをBr_2と同じ供給用導管に通して供給するのが好適であり、そしてBr_2を供給しながらCl_2を供給してもよい。これとは異なり、H_2O_2の場合には、これの供給を好適には個別の供給流れとして行う。

【００４８】

この酸化剤の供給量を、好適には、酸化剤が反応マス中に大過剰量で残存しないで酸化を受けるＨＢｒの量が最大限になるに必要な量にする。選択した酸化剤１モル当たりに２モルのＨＢｒが酸化を受けると仮定すると、供給する酸化剤とビスフェノール－Ａのモル比を１：１から２：１の範囲内にすべきである。より好適なモル比は１．５：１から１．９：１である。H_2O_2を酸化剤として用いる場合には酸化剤の比率をより高くするのが好適である一方、Cl_2を酸化剤として用いる場合にはその比率を中間的な範囲、即ち１．５－１．８：１の範囲にするのが好適である。Cl_2の場合には酸化剤の比率を低くする方が好適である理由は、酸化を受けさせるＨＢｒ量と容認され得るクロロブロモ種量の間に均衡が存在すると言った理由である。クロロブロモ種の量をある最小量に保つ必要がない場合には、Cl_2をより多い量で用いることも容認され得る。選択した酸化剤が１：２を基にしてＨＢｒを酸化しない場合には、この上に示した範囲を調整する必要がある。このような場合には１：２の関係の変化に比例させて範囲を調整する。

【００４９】

本発明の方法を実施する時の別の重要な考慮は、臭素化期間中の反応マス温度である。ビスフェノール－Ａからテトラブロモビスフェノール－Ａへの臭素化がトリブロモビスフェノール－Ａ沈澱物の生成量が少なくなるに充分なほど速く起こるように、比較的高い温度を利用するのが望ましい。しかしながら、どれくらい温度を高くすることができるかに関しては実用上の制限が存在する。例えば、作業者は、望まれない副生成物が容認されないレベルで生じるか或はテトラブロモビスフェノール－Ａ生成物の劣化が促されるような温度を用いることを望まないであろう。

【００５０】

テトラブロモビスフェノール－Ａ方法を比較的高い温度で操作することは一般的でない。これは、特に、共生成物、例えば臭化メチルなどの生成量を最小限にしようとする時に当てはまる、と言うのは、通常は高温にすると臭化メチルが多量に生じると予想されるからである。また、テトラブロモビスフェノール－Ａが生じた後直ぐにそれの沈澱を反応条件下で起こさせようとする時には（このような沈澱を起こさせるのが本発明の方法の特徴である）、高い温度を用いることは通常でない。温度を高くするとテトラブロモビスフェノール－Ａがその溶媒溶液中で示す溶解度が高くなることで上記沈澱が邪魔されると予想され、所望の沈澱を起こさせるには反応マスを最終的に冷却するか或は反応マスに水を添加する必要があると予想されていた。本発明の方法は、そのような影響を受けず、テトラブロモビスフェノール－Ａの沈澱を得るための冷却段階を必要としない。

【００５１】

本発明で高い温度を用いることは、テトラブロモビスフェノール－Ａで通常考えられていたことに反するばかりでなく、またそのような温度を用いると工程が経済的になりかつ生成物の純度が高くなることを見い出した。本発明の方法では、反応マスの温度をより高くすることに伴って、低温方法では反応槽を冷却する目的で必要とされる冷蔵を用いる代わりに、冷却タワー水を用いることができることから、工程の経済性がある程度実現化される。

【００５２】

好適な温度は３０から１００℃の範囲内の温度である。より高度に好適な温度は５０から８０℃の範囲内の温度である。最も高度に好適な温度は５０から７０℃の範囲内の温度である。３０℃未満の温度も使用可能であるが、その場合には溶媒とビスフェノール－Ａの重量比を充分に高くする必要があり得る、即ち８：１から１５：１にする必要があり得る。このような比率にする場合には３０から５０℃の温度が適切であり得る。

【００５３】

ビスフェノールＡの臭素化は、任意に行うH_2O_2によるＨＢｒの酸化と同様に発熱反応である。反応マスの温度を制御するには、その反応マスから熱を取り除く必要があり得る。熱の除去を容易にするコンデンサを用いて反応を還流下で行うことで熱を取り除くことができる。反応混合物が大気圧下で示す沸点より低い温度で操作を行うことが望まれる場合、大気圧以下の圧力下で反応を行うことも可能である。

【００５４】

本発明の方法の基本的概念は一般に工程圧力の影響をあまり受けない。従って、本方法は大気圧以下の圧力、大気圧または大気圧以上の圧力下で実施可能である。

【００５５】

工程開始時、液状の仕込み物（これは供給を開始した時点で反応マスの一部になる）を反応前に反応槽に仕込んでおくのが望ましい。このような液状の仕込み物によって反応マスが撹拌可能になり、そしてこれは、反応マス中で起こる温度変化を適度にするヒートシンク（ｈｅａｔ　ｓｉｎｋ）として働く。この液状仕込み物に好適には水と水混和性溶媒（上記溶液に入れて供給する溶媒と同じ）を含める。この液状仕込み物を酸性にしておくのが好適であり、例えばこれに酸、例えばＨＢｒ、ＨＣｌなどを１から２０重量％入れておくのが好適である。このような酸を用いると、初期に生成するテトラブロモビスフェノールＡの色が良好になるのが助長されると思われる。更に、この溶媒を溶媒和したテトラブロモビスフェノールＡで飽和させておくのが好適である。また、テトラブロモビスフェノールＡの種晶粒子を反応槽に仕込んでおくのも好適である。上記溶媒の飽和および種晶粒子の存在は、両方とも、臭素化期間中に生じるテトラブロモビスフェノールＡの沈澱を増進させる働きをする。先に行った本発明の方法に由来する尾部（ｈｅｅｌ）を上記液状仕込み物として用いるのが最も実用的である。テトラブロモビスフェノールＡの種晶粒子は、先に行った操作から持ち越した粒子であってもよいか、或は別個に添加可能である。また、尾部が利用できない場合には個別に水と水混和性溶媒（これらは上記溶液供給材料全体の一部になる）の供給を用いて上記液状仕込み物を生じさせることも可能である。このような方式では、上記溶液供給材料に入れた溶媒和したビスフェノールＡ部分の供給を開始するに先立って初期量の水および水混和性溶媒を反応槽に供給しておく。この方式に対するただ１つの注意は、上記溶液供給材料を構成するいろいろな供給材料をそれらが本発明の方法を限定するいろいろなパラメーターに従うように割り当てる必要がある点である。

【００５６】

本発明の方法をバッチ方法として行う場合には、Br_2と溶液供給材料を、それらが使い果たされるまで撹拌反応槽に供給する。ビスフェノールＡからテトラブロモビスフェノールＡへの臭素化は上記反応条件下で極めて迅速に起こることから、決して供給後の加熱処理を有意に長い時間に渡って行う必要はない。また、この反応マスに入っている水の量は非常に多量であることと、このような量で水を存在させるとテトラブロモビスフェノールＡが非常に不溶になることから、最終反応マスを冷却することで得られる利点は僅かのみである。冷却することの利点は、主に、液体－固体分離を行うに先立って反応マス中に存在する溶媒和した気体状臭化物、例えば臭化メチルなどの蒸気圧を低くすることにある。また、この臭化物の生成速度がいくらか遅くなり得る。加うるに、冷却を行うと、反応マスに入っている水含有量に応じてテトラブロモビスフェノールＡがその反応マスから追加的に沈澱して来る可能性がある。本明細書に示す好適な範囲内で操作を行うならば、追加的に沈澱を起こさせることは、それで利点が得られたとしてもそれを得るに関連して費用がかかることから、価値がない可能性がある。最後に、冷却を行うと、利用する分離技術に応じて、反応槽の下流で反応マスを取り扱うのがより容易になる可能性がある。従って、上記のいずれもが重要でないか或は関連した価値が得られない場合には、反応マスを分離装置に移送することができた時点で直ちにこれに液体－固体分離を受けさせてもよい。しかしながら、冷却することが望まれる場合の冷却時間は、反応マスをどのように冷却するか或はどの温度にまで冷却するかに依存する。実験室の設定における冷却時間は１から３０分の範囲であり得る。

【００５７】
より多くのテトラブロモビスフェノール－Ａ沈澱物を反応マス中で生じさせることを確保する目的で、共供給が終了した時点で追加的水を反応マスに加えることが望まれる場合には、また、この共供給が終了した時点と沈澱物を回収する時点の間に追加的時間を要する可能性がある。水を添加する時間と沈澱を起こさせる時間は非常に短い、即ち３０分未満であり得る。
【００５８】
反応マスを冷却するか否か或は反応マスをより一層の水で処理するか否かに拘らず、時間を追加的に消費したとしても本方法で製造するテトラブロモビスフェノール－Ａの全体量はあまり多くならない（全体量には沈澱物の量と反応マス中に溶媒和している物の量が含まれる）と理解されるべきである。従って、このような追加的時間は、従来技術の方法で教示されている加熱処理時間と同じ様式で加熱処理時間と見なされるべきでない。
【００５９】
固体を液体から回収した後、その固体を、好適には、反応で用いた特別な水混和性溶媒と水が入っている溶液で洗浄する。この洗浄で上記固体から母液を実質的に全部除去する。この母液にはトリブロモフェノール、ＨＢｒおよび加水分解性不純物などの如き不純物が入っている。典型的な洗浄水は、水にメタノールが３０重量％入っている溶液であり得る。次に、この洗浄した固体を脱イオン水で再び洗浄することで、１番目の洗浄で残存するいくらかの水混和性溶媒を除去することにより、それが生成物乾燥時に放出される問題を最小限にする。
【００６０】
反応槽の運転を連続様式で行う場合の反応槽は、好適には、連続撹拌タンク反応槽である。反応マスを連続的に生じさせそしてこの反応マスを生じさせている間にその一部を反応槽から取り出す。この反応槽のデザインは、反応槽内の平均滞留時間がビスフェノール－Ａの実質的に全部が四臭素化されることが確保されるに充分な時間になるようなデザインでなければならない。用語「連続供給」および「連続取り出し」は供給または取り出しを中断することを排除することを意味しない。このような中断は一般に短期間であり、反応槽の規模およびデザインに応じて適切であり得る。例えば、テトラブロモビスフェノール－Ａ沈澱物は反応槽の底近くに沈降する傾向があることから、取り出しを行いそして次の取り出しを行う前に取り出しを短期間停止しすることで沈澱物を蓄積させてもよい。このような取り出しは、取り出しの実施を反応槽への供給が終了するまで待つ（バッチ方法の特徴であるように）ことがない意味で、連続的であると見なされるべきである。
【００６１】
連続取り出しを中断するか否かに拘らず、取り出しの結果として、反応マス中に存在する液体の一部と固体の一部が一緒に取り出される。その固体部分は主にテトラブロモビスフェノール－Ａである。この上に記述したバッチ式の場合に行ったのと同様に、上記混合物の濾過、沈澱物の洗浄などを行ってもよい。
【００６２】
連続式操作を用いる場合には反応マスの温度をバッチ式の場合に好適な温度よりかなり高い温度に保持する方が有利であると考えている。バッチ式の場合に好適な温度は５０から６５℃である。連続式の場合に好適な温度は５５から９５℃の範囲内、最も好適には６５から９５℃の範囲内である。６５から７５℃の温度を用いると非常に良好な結果が得られると予測される。使用する温度を高くすればするほど得られる生成物の純度が高くなり得ることを見い出した。
【００６３】
温度を高くすると生成物の純度が高くなることに関する利点は、トリブロモビスフェノール－Ａ中間体の沈澱生成と臭素化の相対速度と生成物純度の間に相関関係が存在していることを支持する研究を考慮することで理解される。温度を上昇させると、トリブロモビスフェノール－Ａが反応マスの液相中で示す溶解度と反応速度の両方が有利になり、従って高純度生成物の入手性が助長される。また、液相の水含有量を低くすることでも、液相

中のBr_2濃度が高くなるか或はトリブロモビスフェノール－Ａの濃度が高くなることからトリブロモビスフェノール－Ａの臭素化速度が速くなり得るが、それらは両方ともそれら自身に問題がある。Br_2の濃度を高くすると望ましくない副生成物の生成が促される可能性がある一方、液相の水含有量を低くすると反応マスに含まれるＨＢｒ含有量が高くなることでテトラブロモビスフェノール－Ａの収率が低くなるであろう。

【００６４】

連続式操作の好適な反応槽滞留時間は、撹拌タンク反応槽を用いそしてこのような操作様式に好適な工程条件を用いるならば、３０から１５０分の範囲内になるであろうと予測される。本明細書で反応槽滞留時間を用いる場合、これは、反応槽の容積をその反応槽からスラリーを取り出す流量で割った値である。

【００６５】

本発明の方法で製造するテトラブロモビスフェノール－Ａ生成物は非常に高い純度を持ち得る、即ちこの生成物にはテトラブロモビスフェノール－Ａが少なくとも９８重量％入っている。トリブロモビスフェノール－Ａの含有量は低い、即ち０．１から２重量％である。この生成物の品質は優れていて、それが示すＡＰＨＡ色は５０未満である（１００ｍｌのアセトンにテトラブロモビスフェノール－Ａを８０グラム入れて）。また、加水分解性臭化物の量も低く保たれ、一般に６０ｐｐｍ未満である。本方法の収率は感動的であり、９５から９９％の範囲の収率を得ることができる。

【００６６】

前記から理解されるであろうように、溶媒の水含有量と反応温度とビスフェノール－Ａ供給中における反応マス中のBr_2含有量の全部が、所望のテトラブロモビスフェノール－Ａ生成物を効率良い様式で得ることに貢献する。所望結果を得るための上記工程パラメーター各々に関する個々の値の選択は、各作業者の必要性および利用可能な装置に依存する。ある作業者は、本発明の方法を利用することに関する１つの利点を他の可能な利点よりも強調する可能性がある。このように、その作業者は、他の利点（類）を強調することを望む別の作業者が選択する工程パラメーター値とは異なる工程パラメーター値を選択する可能性がある。

【００６７】

共生成するＨＢｒからBr_2を生じさせる酸化を行って本発明の方法で必要とされるBr_2の一部を得る方が反応槽への供給材料にBr_2を相当する量で入れる費用よりも経済的である場合には、そのような酸化を利用するのが特に魅力的である。このような経済的利点は、通常、Br_2を４モル供給する時の費用から回収ＨＢｒの値段を引いたコストがBr_2を２モル供給する時の費用にＨＢｒの酸化費用を足したコストより高い場合に得られる。

【００６８】

好適には臭化メチルの生成量を最低限にすることを意図するが、本発明の方法は、臭化メチルが適度な量、即ちテトラブロモビスフェノール－Ａ生成物４５．５ｋｇ当たり９．０ｋｇ（１００ポンド当たり２０ポンド）の量で生じるようにする改造をそれに受けさせるに充分な順応性を示し得る。このように、市場の需要が将来大きく低下した時でも、それに適応させることができる。臭化メチルを生じさせる場合に本方法で必要とされる全Br_2量は、テトラブロモビスフェノール－Ａを高収率で製造しかつＨＢｒを目標量で生じさせるに必要な量になるであろう。このような場合のBr_2の供給量と酸化で生じさせるBr_2量は、一緒にして、４Br_2が必要であると言った条件に合致するに充分でなければならない。

【００６９】

ＨＢｒの酸化に関して上で行った説明では、一般に、反応槽または反応マス中でＨＢｒに酸化を受けさせることを述べて来たが、また、共生成したＨＢｒを反応槽から取り出してそれに酸化を反応槽の外側で受けさせそして次にそのようにして生じさせたBr_2を反応槽に戻すことも本発明の方法の範囲内である。

【００７０】

また、ＨＢｒを反応槽内で起こる反応から生じさせるのではなくＨＢｒを別の源から反応槽に供給することも本発明の方法の範囲内である。このような外来（ｎｏｎ－ｉｎｄｉｇｅｎｏｕｓ）のＨＢｒにその共生成したＨＢｒと一緒に酸化を受けさせてBr_2を生じさせることも可能である。この場合、この外来のＨＢｒからBr_2が生じるとしてそれを本方法で必要な全Br_2に対して計算してもよく、そしてBr_2の供給を適切に調整してもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【００７１】

以下に示す実施例で本発明の方法の原理を説明する。

【００７２】

本実施例の各々で、本質的に水とメタノールとＨＢｒとずっと少ない量で不純物が入っている反応前仕込み物または「母液」を用いる。この母液には一般に水が３０重量％とメタノールが５５重量％とＨＢｒが８－２０重量％入っていた。

【００７３】

実施例Ｉ－ＩＩで用いた母液は、ＭｉｔｃｈｅｌｌおよびＭｃＫｉｎｎｉｅが米国特許第４，６２８，１２４号に記述した如く製造したＴＢＢＰＡに由来する母液であった。

【００７４】

実施例ＩＩＩ－ＶＩではいろいろな母液を用いた。実施例ＩＩＩおよびＩＶで用いた母液は、メタノールと水が入っている反応マス中でビスフェノール－Ａと臭素を反応させてテトラブロモビスフェノール－Ａを製造する実験（先に行った一連の実験）に由来する母液であった。このような先に行った実験は、本発明の実験ではなく（水の量、温度などが限定したパラメーター外である）、決定的でない相反する結果をもたらした。本発明でない最初の実験で得た母液を次の実験で用いた等々。この最後の実験で得た母液を実施例ＩＩ用の母液として用いた。

【００７５】

実施例全部において、特に明記しない限り、％はガスクロ（ＧＣ）の面積パーセントであるとして受け入れられるべきである。スプリットインジェクション（ｓｐｌｉｔ　ｉｎｊｅｃｔｉｏｎ）を利用したフィルム厚が２．６５ミクロンの５　Ｍｅｔｅｒ　Ｘ　０．５３　ｍｍ　ＨＰ－１メガボアキャピラリーカラム（ｍｅｇａｂｏｒｅ　ｃａｐｉｌｌａｒｙ　ｃｏｌｕｍｎ）を用いてＧＣ分析を実施した。このカラムの操作ではこれを１００℃から３００℃に１分当たり１０℃で加熱した。炎イオン化検出器を用いた。

【００７６】

実施例Ｉ－ＩＩＩでは、共生成するＨＢｒに酸化を受けさせてBr_2を生じさせてそのBr_2をビスフェノール－Ａから所望四臭素化生成物を生成させる臭素化に対する貢献で用いることを付随して伴わせて高品質のテトラブロモビスフェノール－Ａ生成物を製造することを例示する。

［実施例Ｉ］

【００７７】

１リットルの丸底フラスコに機械的撹拌機、コンデンサ、温度計、滴下漏斗および加熱用マントルを取り付け、そして臭素供給用のＯ．Ｄ．が０．３１７５ｃｍ（１／８インチ）のディップチューブとビスフェノール－Ａ溶液供給用のＯ．Ｄ．が０．３１７５ｃｍ（１／８インチ）のフィードチューブ（これの末端は蒸気空間内に位置する）を取り付けた。このフラスコに、ＨＢｒが９．５重量％入っていてテトラブロモビスフェノール－Ａが５．０グラム入っている母液を２００ｍｌ仕込んだ。この添加したテトラブロモビスフェノール－Ａは、母液を飽和させそして製造すべきテトラブロモビスフェノール－Ａの沈澱を補助する種晶粒子を供給する働きをする。

【００７８】

１００グラムのビスフェノール－Ａと３００ｍｌのメタノール（水が２％）と２００ｍｌの水が入っている溶液を調製した。蒸発装置（これは２５０Ｍｌのフラスコから成っていて、これに窒素導入口と気体出口を取り付けて、上記気体出口を反応槽内の０．３１７

５ｃｍ（１／８インチ）ディップチューブに連結し、そしてこのフラスコを加熱する）にBr_2を１４３グラム（４６ｍｌ）入れた。反応前に仕込んだ母液とテトラブロモビスフェノールーＡを５５℃の温度に持って行った。上記蒸発装置の中を窒素でパージ洗浄（２００から５００Ｍｌ／分）しそして液状の臭素を加熱することにより、Br_2の供給を開始した。反応前に仕込んだ仕込み物の色が黄色になった時点で直ちにぜん動ポンプを用いて上記溶液の供給を開始した。ポンプ輸送速度を変えることにより、Br_2の供給がビスフェノールーＡの供給よりも化学量論的に先行することを保持し、その結果として、反応マスの色は黄色であった。これらの供給を１時間１５分継続した時点でBr_2の供給を終了した。上記溶液の供給を反応マスび液相の色が無色になるまで継続した。滴下漏斗にH_2O_2水溶液（３０重量％）を１００グラム仕込んで、これの滴下を、上記ビスフェノールーＡ溶液の供給を継続しながら開始した。上記水溶液の供給と上記溶液の供給を定期的に調整して、反応マスに含まれる液状部分の色を黄色に維持した。上記H_2O_2水溶液を供給している間、反応マスの温度を６０－６３℃に維持した。このH_2O_2を全部加えた後の反応マスの色は黄色であった。上記ビスフェノールーＡ溶液の添加を継続すると反応マスの色は明黄色に変わるが、この溶液の供給を止めると、より深い黄色に変わるであろう。この期間中の反応温度を５８－６２℃にした。最後に、過酸化水素水溶液の供給を止めて２０分後、上記ビスフェノールーＡ溶液を、反応マスが無色になるまで加えた。この反応マスの温度を６０－６５℃の温度に３０分間保持した後、５５℃に冷却した。この反応マスに含まれる沈澱物を濾過で母液から分離した後、水中２０重量％のメタノール溶液を１２５ｍｌ用いて洗浄を行った。脱イオン水を用いて２番目の洗浄を実施した。この洗浄した沈澱物を乾燥させて分析を行った。ＧＣ分析により、トリブロモビスフェノールーＡが０．６４％でテトラブロモビスフェノールーＡが９９．３％であることが示された。上記母液にＨＢｒが３．７重量％入っていることを確認した。

［実施例ＩＩ］

【００７９】

滴下漏斗を取り付けないで、臭素蒸発装置からディップチューブの連結具に至るラインに塩素ガス添加用のＴ字管を取り付ける以外は、この上と同様に１リットルの丸底フラスコを装備した。このフラスコに母液（１５０グラム）と固体状のテトラブロモビスフェノールーＡを３グラム加えて５５℃の温度に加熱した。Br_2蒸発とN_2の供給を開始してそれらをディップチューブに通して上記フラスコに入れ、それに続いて、８０．０グラムのビスフェノールーＡと４００ｍｌのメタノール（水が２重量％）と２００Ｍｌの水から調製した溶液の供給を開始した。送り込まれたBr_2の全量は１４１グラムであった。数分後、若干量で送り込む気体状Cl_2の供給を開始した。ビスフェノールーＡの供給量とCl_2の供給量を調整することにより、反応マスの液状部分を黄色に保持した。このBr_2全部を１．５時間で送り込んだ。Cl_2の供給量を９０ｍｌ／分以上にまで上昇させ、そしてビスフェノールーＡを６ｍｌ／分で供給しながら、反応マスの液状部分が黄色のままになるようにCl_2の供給量を連続的に調整した。このCl_2とビスフェノールーＡは２時間後に全部送り込まれた。これらの供給を停止してから２分後にヒドラジン（６６重量％）を２滴加えて過剰量のBr_2を分解させた。このヒドラジンを加えると、反応マスの液状部分が無色になった。この反応マスを２０℃に冷却した。沈澱物を集め、そして水中３０重量％のメタノールを１２５ｍｌ用いて洗浄を行った。脱イオン水を用いて２番目の洗浄を行って湿ったケーキを得た後、これを１２０－１３０℃のオーブンで乾燥させることで生成物を１８９．８ｇ得た。ＧＣ分析により、トリブロモビスフェノールーＡが０．９７％で、クロロトリブロモビスフェノールーＡが０．０１％で、ｏ，ｐ－テトラブロモビスフェノールーＡが０．０４％で、テトラブロモビスフェノールーＡが９９．１％であることが示された。

［実施例ＩＩＩ］

【００８０】

窒素供給部に塩素ガス添加用のＴ字管を取り付ける以外は実施例ＩＶと同様に１リットルのフラスコを装備して、臭素を実施例ＩＶと同様に供給した。この反応槽に、実施例Ｉ

Ｉと同様な反応混合物から得た母液を１５０Ｍｌ仕込んだ。これを５５℃に加熱した後、臭素蒸気の添加を開始した。反応マスの色が黄色になった時点で、９０．０グラムのビスフェノール－Ａと４５０Ｍｌのメタノールと１８０Ｍｌの水から調製した溶液の添加を開始した。５分後、塩素ガスの添加を１分当たり１５０－２００Ｍｌで開始した。この反応混合物を５５℃に保持しそして上記溶液の流量を調整することで黄色に保持した。更に２０分後、塩素の流量を１分当たり２５０Ｍｌにまで上昇させ、そして更に３０分後、塩素の流量を１分当たり３００Ｍｌにまで上昇させた。２０分後に全ての臭素が添加された。臭素が４７Ｍｌ添加された。塩素の流量を高くして反応マスを黄色として保持した。８分後に上記溶液が全部送り込まれ、その時点で塩素の添加を止めた。７分後、飽和亜硫酸ナトリウム溶液を２Ｍｌ加えて臭素を分解させた。次に、この反応混合物を３０℃に冷却した。固体を濾過でその母液から分離した後、フィルター上でそれを１２５Ｍｌの３０％メタノールに続いて１２５Ｍｌの脱イオン水で洗浄した。その固体をオーブンで乾燥させると２０９．２グラム残存し、これをＧＣで分析した結果、トリブロモビスフェノール－Ａは１．２５％で、クロロトリブロモビスフェノール－Ａは０．０１３％で、テトラブロモビスフェノール－Ａは９８．７％であった、この固体がアセトン中で示す色（１００Ｍｌのアセトン中８０グラム）は２０ＡＰＨＡであり、イオン性臭化物の量は６ｐｐｍでありそして加水分解性臭化物の量は１６ｐｐｍであった。上記母液を分析した結果、それにはトリブロモフェノールが０．０９重量％、テトラブロモビスフェノール－Ａが０．２１重量％、トリブロモビスフェノール－Ａが３ｐｐｍおよび他のフェノール系不純物が０．０４重量％入っていることが示された。

【００８１】

以下に示す実施例では、ＨＢｒに酸化を受けさせて反応体であるBr_2を供給することを行わないことを特徴とする本発明の方法の原理を説明する。

［実施例ＩＶ］

【００８２】

１リットルの丸底フラスコに機械的撹拌機、コンデンサ、温度計および加熱用マントルを取り付け、そして臭素供給用のＯ．Ｄ．が０．３１７５ｃｍ（１／８インチ）のディップチューブとビスフェノール－Ａ溶液供給用の０．３１７５ｃｍ（１／８インチ）のフィードチューブ（これの末端は蒸気空間内に位置する）を取り付けた。このフラスコに母液を１５０ｍｌおよびテトラブロモビスフェノール－Ａを５．０グラム仕込んだ。この加えたテトラブロモビスフェノール－Ａは上記母液を飽和させそして製造すべきテトラブロモビスフェノール－Ａの沈澱を補助する種晶粒子を供給する働きをする。

【００８３】

５９．９３グラムのビスフェノール－Ａと３６０ｍｌのメタノール(水が２％）と１２３ｍｌの水が入っている溶液を調製した。蒸発装置（これは２５０Ｍｌのフラスコから成っていて、これに窒素導入口と気体出口を取り付けて、上記気体出口を反応槽内の０．３１７５ｃｍ（１／８インチ）ディップチューブに連結し、そしてこのフラスコを加熱する）にBr_2を１６８．２グラム入れた。反応前に仕込んだ母液と５グラムのテトラブロモビスフェノール－Ａを６７℃の温度に持って行った。上記蒸発装置の中を窒素でパージ洗浄（２００から５００Ｍｌ／分）しそして液状の臭素を加熱することにより、Br_2の供給を開始した。反応前に仕込んだ仕込み物の色が黄色になった時点で直ちにぜん動ポンプを用いて上記溶液の供給を開始した。ポンプ輸送速度を変えることにより、Br_2の供給がビスフェノール－Ａの供給よりも化学量論的に先行することを保持し、その結果として、反応マスの色はオレンジ色であった。これらの供給を１時間３８分継続した時点でBr_2の供給を終了した。上記溶液供給材料の２０ｍｌを添加しないで残した。上記溶液の供給が終了した後、反応マスを更に２０分間６７－６９℃に保持した。この反応マスの色は無色であった。固体を濾過で集め、水中３０％のメタノールに続いて水で洗浄した後、１２５℃の温度で乾燥させた。ガスクロ（ＧＣ）により、上記固体にはトリブロモビスフェノール－Ａが０．２２％とテトラブロモビスフェノール－Ａが９９．８％入っていることが示された。

［実施例Ｖ］
【００８４】
以下に示す以外は本質的に実施例ＩＶと同じ手順に従った。フラスコに、開始時、実施例ＩＶの濾液から得た母液（１５０Ｍｌ）とテトラブロモビスフェノール－Ａを５グラム仕込んだ。８０．０グラムのビスフェノール－Ａと４００ｍｌのメタノールと２１０ｍｌの水から供給溶液を調製した。Br_2を２２５．４グラム用いた。上記溶液を６ｍｌ／分で送り込み、そしてN_2清掃を用いてBr_2を２００－５００ｍｌ／分で送り込んだ。この反応マスを５５－６０℃の温度に保持しそして上記供給材料の供給速度を若干変えることで反応マスの色を暗黄色に保持した。上記溶液の供給とBr_2の供給が本質的に同時に完了した。上記溶液の供給で用いたフラスコを１０ｍｌのメタノールで洗浄した。次に、この洗浄液を反応フラスコに送り込んだ。この洗浄液を送り込みそして上記溶液の供給とBr_2の供給を停止して５分後に生じる反応マスの色は明黄色であった。この反応フラスコに６３％ヒドラジンを３滴加えて残存する全てのBr_2を失活させた。次に、この反応マスを熱の添加なしに１．５時間撹拌し、固体を濾過で集めた後、４０％のメタノール水溶液に続いて水で洗浄した。ＧＣにより、上記固体にはトリブロモフェノールが０．０２％とトリブロモビスフェノール－Ａが０．８４％とテトラブロモビスフェノール－Ａが９９％入っていることが示された。
［実施例ＶＩ］
【００８５】
以下に示す以外は実施例Ｖと同じ手順に従った。実施例ＩＶの濾液から母液（１５０Ｍｌ）を得た。この母液と一緒にテトラブロモビスフェノール－Ａを３グラム用いた。溶液の内容物を８０．１６グラムのビスフェノール－Ａと３８０ｍｌのメタノールと３００ｍｌの水にした。Br_2を２２５．１グラム供給した。上記母液を５５℃に加熱した後、Br_2の供給と溶液の供給を開始した。Br_2の供給量を調整することで反応マスを黄色に保持した。この２つの供給は２時間で終了したが、この添加全体を通して反応槽の温度を５５－６０℃に保持した。この溶液が入っていた容器を１０ｍｌのメタノールで濯いだ後、このメタノールを反応フラスコに加えた。この時点で、反応マスは明黄色であった。供給が終了（およびメタノール濯ぎ液の添加が終了）して７分後、この反応マスにヒドラジンを２滴加えた。この反応マスは無色になった。この反応マスを放置して室温に冷却することで沈降を起こさせた。この反応マスに含まれる液状部分のサンプルを採取した。水で希釈して塩化メチレンで抽出した後、テトラデカンを内部標準として用いたＧＣ分析で分析を行った結果、その液体にはトリブロモフェノールが０．０３６重量％、テトラブロモビスフェノール－Ａが０．０４０重量％、トリブロモビスフェノール－Ａが０．００１重量％および他の不純物が０．０２７重量％入っていることが示され、このことは、収率の損失が理論値の０．５％であることに相当する。
【００８６】
上記反応マスから回収して洗浄および乾燥を受けさせた固体は、ＧＣにより、トリブロモビスフェノール－Ａを１．８％とテトラブロモビスフェノール－Ａを９８．２％含有することが示された。
［実施例ＶＩＩ］
【００８７】
長さが１．８３ｍ（６フィート）で０．６３５ｃｍ（１／４インチ）のテフロン製管材を沸騰水内に保持して、これに液状臭素と窒素の流れ（３０－１００ｍｌ／分）を送り込んで臭素を蒸発させる以外は、実施例ＩＶと同様に２リットルの丸底フラスコを装備した。次に、この蒸発した臭素を０．３１７５ｃｍ（１／８インチ）のディップチューブに送り込んだ。２０グラムのビスフェノール－Ａと１００ｍｌのメタノールが既に入っている２Ｌの反応槽に１８ｍｌのBr_2を２０分かけて加えることにより、反応前の仕込み物を生じさせた。Br_2添加中、上記反応槽の内容物を還流に加熱し、そしてBr_2の供給が完了した後５分間、それを維持した。次に、この反応槽に水を１００ｍｌ加えた。その結果として生じた反応槽の内容物で反応前の仕込み物を構成させた。

【００８８】
この反応前仕込み物を生じさせた後、これに、１３０グラムのビスフェノール－Ａと６５０ｍｌのメタノールと９５０ｍｌの水から調製したビスフェノール－Ａ溶液を１４００ｍｌと液状のBr_2を９４ｍｌ含めた共供給材料を１時間かけて加えた。この共供給材料を供給している間の反応マスの色は黄色からオレンジ色であり、この反応マスを５７－６０℃の温度に保持した。この共供給後、反応マスの色が明黄色に変わるまでビスフェノール－Ａ溶液を追加的（３ｍｌ）に加えた。この反応マスを３５℃に冷却して濾過することで沈澱物を得、これを３０％のメタノール水溶液で洗浄した。次に、この沈澱物を２５０ｍｌの脱イオン水で洗浄した。この沈澱物をオーブンで乾燥させた後、重量測定を行った結果、重量が２９５グラムであることを確認した。ＧＣ分析により、トリブロモフェノールが０．０３％でトリブロモビスフェノール－Ａが１．１６％でｏ，ｐ－テトラブロモビスフェノール－Ａが０．０６４％でテトラブロモビスフェノール－Ａが９８．７％であることを確認した。

【００８９】
実施例ＶＩＩＩでは本発明の方法で連続様式を用いることを実証する。

［実施例ＶＩＩＩ］

【００９０】
実施例ＶＩＩの臭素添加方法を含めて実施例ＶＩＩと同様に５００ｍｌのフラスコを装備した。また、反応混合物を取り出すためのポンプに０．６３５ｃｍ（１／４インチ）のテフロン製ディップチューブを取り付けることも含めた。１分当たりに１６７Ｍｌをポンプ輸送する能力を有する上記ポンプをタイマーに取り付けることで、上記フラスコから反応混合物がポンプ輸送される時間が４５秒毎に３秒間のみになるようにした。

【００９１】
この反応槽に先の実験で得た反応混合物を４００ｍｌ仕込んで６７℃に加熱した。次に、臭素蒸気の添加を開始した。この混合物の色が黄色に変わった時点で直ちに、ビスフェノール－Ａの溶液（５２００ｍｌのＭｅＯＨ［水が３．７４％］と１６７０ｍｌの水に１０００ｇのビスフェノール－Ａが入っている）の添加を１２ｍｌ／分の速度で開始した。この反応混合物の画分を、６３％のヒドラジンが１／２ｍｌ入っている三角フラスコ内に集めた。臭素の供給速度を調節して反応混合物を黄色に保持しそして反応温度を６９－７１℃に維持した。上記フラスコからポンプ輸送する反応混合物の輸送速度を若干調整することにより、上記反応槽のレベルを４００Ｍｌに維持した。画分を集めた後、それらを濾過で母液から分離し、そしてその固体をフィルター上で３０％のＭｅＯＨに続いて脱イオン水で洗浄した。表Ｉにその結果を示す。ヒドラジンを添加しないでサンプル番号５を集めた。それの母液を分析した結果、臭素が３６０ｐｐｍであることが示された。テトラデカンを内部標準として用いた５メートルのＨＰ－１メガボアキャピラリーカラムで上記母液の２つをＧＣ分析した結果を表ＩＩに示す。

【００９２】

【表１】

表Ｉ

サンプル	サンプルを採取した時間（分）	サンプルの体積（Ｍｌ）	％Br_3BPA	％TBBPA
1	0から75	1000	1.0	98.9
2	75から152	1000	1.0	98.9
3	152から306	2000	1.2	98.8
4	306から382	1000	1.2	98.7
5	382から527	1900	1.2	98.7

Br_3ＢＰＡ　－　トリブロモビスフェノール－Ａ
ＴＢＢＰＡ　－　テトラブロモビスフェノール－Ａ

【００９３】
【表２】

表ＩＩ　－　母液の分析

ＧＣ保持時間（分）	化合物	サンプル番号３の母液	サンプル番号５の母液
5.17	ＴＢＰ	0.040重量％	0.042重量％
9.76	未知	0.016重量％	0.017重量％
9.97	加水分解性不純物	0.025重量％	0.027重量％
12.61	ＤＢＢＰＡ	0.031重量％	0.001重量％
14.99	Br_3ＢＰＡ	0.20重量％	0.025重量％
17.15	ＴＢＢＰＡ	0.53重量％	0.42重量％
全重量％		0.84重量％	0.53重量％
収率損失％		2.6	1.6

ＴＢＰ　－　トリブロモフェノール
ＤＢＢＰＡ　－　ジブロモビスフェノール－Ａ
Br_3ＢＰＡ　－　トリブロモビスフェノール－Ａ
ＴＢＢＰＡ　－　テトラブロモビスフェノール－Ａ

【００９４】

本発明のテトラブロモビスフェノール－Ａ生成物は高品質である、即ちこれはテトラブロモビスフェノール－Ａを少なくとも９７．５重量％、より好適にはテトラブロモビスフェノール－Ａを少なくとも９８重量％含有する。最も高度に好適な生成物はテトラブロモビスフェノール－Ａを少なくとも９８．５重量％含有し、最良生成物はテトラブロモビスフェノール－Ａを少なくとも９９重量％含有する。

【００９５】

本発明の方法は本発明でない工程パラメーターを持たせた方法と組み合わせて実施可能であると理解されるべきである。例えば、作業者が臭化メチルを中間的量で生じさせることを望む場合には、本方法と同様な方法であるが、臭化メチルの生成を助長する工程パラメーターを用いて本方法を実施することも可能である、即ち本方法に例えば水含有量を低くすると言った特徴、例えば水含有量を１０重量％にすると言った特徴を持たせることも可能である。このような方法をある期間実施した後、中断して、本発明のパラメーターを与えることで臭化メチルの生成量を低くすることも可能である。このようにして、作業者は、両方の方法を組み合わせることで臭化メチルの生成量を狭い生成量範囲内に調節することができるであろう。

【００９６】

前記から理解されるであろうようにそしてそれの最も幅広い面で考慮した時、本発明の方法は、中間体であるトリブロモビスフェノール－Ａが有意な量で沈澱するに充分な機会をそれに与えないような速度でテトラブロモビスフェノール－Ａ沈澱物が直接生じる反応系を与えることで、高純度のテトラブロモビスフェノール－Ａ生成物が高い収率で得られる。

フロントページの続き

(56)参考文献　特公昭４１－００３３７６（ＪＰ，Ｂ１）
特開昭６２－０４８６４１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　３７／６２
Ｃ０７Ｃ　３９／３６７