

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-37528

(P2020-37528A)

(43) 公開日 令和2年3月12日(2020.3.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 37/20 (2006.01)	C07C 37/20	4H006
C07C 39/16 (2006.01)	C07C 39/16	4H039
C08G 64/06 (2006.01)	C08G 64/06	4J029
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2018-165413 (P2018-165413)	(71) 出願人	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内1-1-1
(22) 出願日	平成30年9月4日(2018.9.4)	(74) 代理人	100099508 弁理士 加藤 久
		(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆
		(74) 代理人	100182567 弁理士 遠坂 啓太
		(74) 代理人	100197642 弁理士 南瀬 透
		(72) 発明者	内山 馨 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスフェノールの製造法、及びポリカーボネート樹脂の製造法

(57) 【要約】

【課題】 色調及び重合活性に優れたビスフェノールを効率的に製造できるビスフェノールの製造法を提供する。また、色調の優れたポリカーボネート樹脂を安定的に製造できるポリカーボネート樹脂の製造法を提供する。

【解決手段】 酸触媒及び有機溶媒の存在下で、芳香族アルコールと、ケトン又はアルデヒドとを縮合させ、ビスフェノールを得るビスフェノールの製造法であって、前記ケトン又はアルデヒドに対する前記芳香族アルコールのモル比を、1.85以上2.20以下とし、前記ケトン又はアルデヒドと、前記芳香族アルコールとを反応させるビスフェノールの製造法。前記ビスフェノールの製造法によって製造されたビスフェノールを用いてポリカーボネート樹脂を製造するポリカーボネート樹脂の製造法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

酸触媒及び有機溶媒の存在下で、芳香族アルコールと、ケトン又はアルデヒドとを縮合させ、ビスフェノールを得るビスフェノールの製造法であって、

前記ケトン又はアルデヒドに対する前記芳香族アルコールのモル比を、1.85以上2.20以下とし、前記ケトン又はアルデヒドと、前記芳香族アルコールとを反応させるビスフェノールの製造法。

【請求項 2】

前記ケトン又はアルデヒドが、アセトンである請求項 1 に記載のビスフェノールの製造法。

【請求項 3】

前記芳香族アルコールが、クレゾールである請求項 1 または 2 に記載のビスフェノールの製造法。

【請求項 4】

前記有機溶媒が、芳香族炭化水素を含む請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のビスフェノールの製造法。

【請求項 5】

前記酸触媒が、硫酸である請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のビスフェノールの製造法。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のビスフェノールの製造法によって製造されたビスフェノールを用いてポリカーボネート樹脂を製造するポリカーボネート樹脂の製造法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ビスフェノールの製造法に関する。また、前記ビスフェノールの製造法で製造されたビスフェノールを用いたポリカーボネート樹脂の製造法に関する。

本発明のビスフェノールは、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。

【0003】

ビスフェノールは、ポリカーボネート樹脂等の様々な樹脂の原料として幅広い用途に使用され、今後も、その用途の拡大が期待される。そのため、ポリカーボネート樹脂等を製造するための重合反応を安定的に実施できるビスフェノールが求められている。

また、光学用ポリカーボネート樹脂のように光学用材料の原料として使用される分野もあり、近年では、より色調の優れたポリカーボネート樹脂を得るため、色調の良好なポリカーボネート樹脂を製造できるビスフェノールが求められている。

【0004】

ビスフェノールの製造法としては、芳香族アルコールと、ケトンやアルデヒドとを縮合させる方法が知られている。また、ケトンやアルデヒドは自己縮合反応しやすいため、ビスフェノールの製造時にケトンやアルデヒドの濃度が低い状態で縮合反応を行うと、副生してくるケトンやアルデヒドの縮合物の生成量が増えてビスフェノールの反応選択性が低下することが知られている。そのため、通常は、大過剰の芳香族アルコールと、ケトンやアルデヒドとを反応させて、ビスフェノールが製造されており、ケトンやアルデヒド 1モ

10

20

30

40

50

ルに対して3～4モル以上の芳香族アルコールが用いられるのが一般的である。

【0005】

しかしながら、大過剰の芳香族アルコールと、ケトンやアルデヒドとを反応させる場合、多量の芳香族アルコールが未反応のまま残存することとなる。未反応の芳香族アルコールが多量に存在する状態では、反応液からの晶析等によるビスフェノールの回収も非効率となる。また、未反応の芳香族アルコールを回収し、再利用することもできるが、未反応の芳香族アルコールを回収するための設備等が必要であったり、未反応の芳香族アルコールの回収のための加熱等により、ビスフェノールの分解や着色を引き起こす可能性もあった。

【0006】

一方、ケトンやアルデヒドに対する芳香族アルコールの物質量比（モル比）を、理論物質量比である2より低くした条件で用いて、ビスフェノールを製造する方法も検討されている。

【0007】

例えば、特許文献1には、酸性触媒として塩素ガスや硫酸を単独で使用する場合の問題点を克服し、安全に効率よくビスフェノールを製造する方法として、フェノール誘導体、アセトン、塩酸を混ぜ合わせ、さらに硫酸を滴下しながら反応させて、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンまたはその誘導体を得るビスフェノール化合物の製造方法が開示されている。

また、特許文献2には、副反応物の生成を抑制するために、酸性触媒を含む第1の混合物と、特定のフェノール化合物と、特定のケトン化合物又はアルデヒドと化合物を含む第2の混合物のうち少なくとも一方に有機溶媒を添加し、前記第1の混合物に前記第2の混合物を加えて縮合反応させるビスフェノール化合物の製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2014-40376号公報

【特許文献2】特開2008-214248号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ポリカーボネート樹脂等の高分子材料の製造において、原料として用いるビスフェノールの品質によっては、重合不良となり、安定的にポリカーボネート樹脂等の高分子材料が得られない問題があった。また、同様にビスフェノールの品質によっては、色調の良いポリカーボネート樹脂等の高分子材料が得られない問題があった。

【0010】

特許文献1や2に記載の製造方法で製造したビスフェノールにおいても、ポリカーボネート樹脂等の高分子材料の原料として用いた場合に、重合度が上がらなかったり、重合に時間がかかる場合があり、製造されるビスフェノールの重合活性にばらつきがあることが判明した。さらに、目視でのビスフェノールの色調は同じであっても、これを原料としてポリカーボネート樹脂等の高分子材料を製造した場合に、得られる高分子材料の色調にばらつきがあることが判明した。

また、特許文献1や2に記載の製造方法で製造したビスフェノールは、反応に長時間を要し、反応時間の点でも改善の余地があった。

【0011】

本発明は、このような事情に鑑みなされたものであって、色調及び重合活性に優れたビスフェノールを効率的に製造できるビスフェノールの製造法を提供することを目的とする。

また、本発明は、前記ビスフェノールの製造法で得られたビスフェノールを用いた、色調の優れたポリカーボネート樹脂を安定的に製造できるポリカーボネート樹脂の製造法を

10

20

30

40

50

提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記の発明が上記目的に合致することを見出し、本発明に至った。

【0013】

すなわち、本発明は、以下の発明に係るものである。

[1] 酸触媒及び有機溶媒の存在下で、芳香族アルコールと、ケトン又はアルデヒドとを縮合させ、ビスフェノールを得るビスフェノールの製造法であって、前記ケトン又はアルデヒドに対する前記芳香族アルコールのモル比を、1.85以上2.20以下とし、前記ケトン又はアルデヒドと、前記芳香族アルコールとを反応させるビスフェノールの製造法。

[2] 前記ケトン又はアルデヒドが、アセトンである[1]に記載のビスフェノールの製造法。

[3] 前記芳香族アルコールが、クレゾールである[1]または[2]に記載のビスフェノールの製造法。

[4] 前記有機溶媒が、芳香族炭化水素を含む[1]から[3]のいずれかに記載のビスフェノールの製造法。

[5] 前記酸触媒が、硫酸である[1]から[4]のいずれかに記載のビスフェノールの製造法。

[6] [1]から[5]のいずれかに記載のビスフェノールの製造法によって製造されたビスフェノールを用いてポリカーボネート樹脂を製造するポリカーボネート樹脂の製造法。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、色調及び重合活性に優れたビスフェノールを効率的に製造することができる。また、得られたビスフェノールを用いて色調の優れたポリカーボネート樹脂を安定的に製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例(代表例)であり、本発明はその要旨を変更しない限り、以下の内容に限定されない。

【0016】

1. ビスフェノールの製造法

本発明は、酸触媒及び有機溶媒の存在下で、芳香族アルコールと、ケトン又はアルデヒドとを縮合させ、ビスフェノールを得るビスフェノールの製造法であって、前記ケトン又はアルデヒドに対する前記芳香族アルコールのモル比を、1.85以上2.20以下とし、前記ケトン又はアルデヒドと、前記芳香族アルコールとを反応させるビスフェノールの製造法(以下、「本発明のビスフェノールの製造法」と記載する場合がある。)に関するものである。

【0017】

本発明のビスフェノールの製造法の特徴は、縮合に用いる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を、1.85以上2.20以下の範囲に制御することである。そのために、本発明のビスフェノールの製造法においては、有機溶媒の存在が必須となる。

【0018】

本発明者らは、縮合に用いる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を特定の範囲とすることにより、未反応の芳香族アルコールの回収量を抑え、色調及び重合活性に優れた工業的に有利なビスフェノールを短時間で製造できることを見出した。得

10

20

30

40

50

られたビスフェノールを用いて色調の優れたポリカーボネート樹脂などの高分子材料を効率的に製造することが可能である。

【0019】

以下、使用する原材料や工程等について詳述する。

【0020】

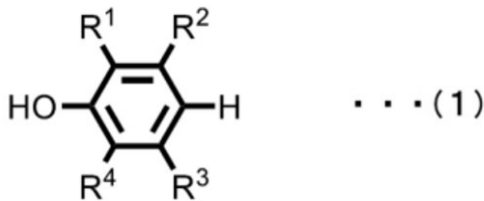
[芳香族アルコール]

本発明のビスフェノールの製造法に用いる芳香族アルコールは、通常、以下の一般式(1)で表される化合物である。

【0021】

【化1】

10



【0022】

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。なお、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。例えば、水素原子、フルオロ基、クロロ基、プロモ基、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。

20

30

【0023】

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。また、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く、R¹及びR⁴は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基であり、R²及びR³は水素原子であることがさらに好ましい。

【0024】

上記一般式(1)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、アミノフェノール、ベンジルフェニル、フェニルフェノールなどが挙げられる。

40

【0025】

中でも、フェノール、クレゾール、及び、キシレノールからなる群から選択されるいずれかであることが好ましく、クレゾールまたはキシレノールがより好ましく、クレゾールがさらに好ましい。

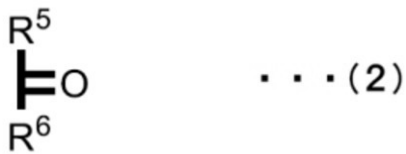
【0026】

[ケトン又はアルデヒド]

本発明のビスフェノールの製造法に用いるケトン又はアルデヒドは、通常、以下の一般式(2)で表される化合物である。

【0027】

【化 2】



【0028】

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。なお、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。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。

【0029】

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良く、R⁵とR⁶とが隣接する炭素原子と一緒に結合してシクロアルキリデン基を形成してもよい。なお、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。

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。

【0030】

上記一般式(2)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、ペンタンアルデヒド、ヘキサナルデヒド、ヘプタンアルデヒド、オクタンアルデヒド、ノナンアルデヒド、デカンアルデヒド、ウンデカンアルデヒド、ドデカン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、クレジリエチルケトン、クレジルプロピルケトン、キシリルメチルケトン、キシリリエチルケトン、キシリルプロピルケトンなどのアリールアルキルケトン、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。中でも、アセトンが好ましい。

【0031】

縮合に用いる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((芳香族アルコールのモル数/ケトンのモル数)又は(芳香族アルコールのモル数/アルデヒドとのモル数))は、1.85以上2.20以下である。縮合に用いる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が1.85より少ないと、重合活性の高いビスフェノール

が得られなかったり、重合活性の高いビスフェノールを得るために長時間を要する。更に、得られるビスフェノールの色調も悪化する傾向にある。また、縮合に用いる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が2.20より多いと、生成したビスフェノールを効率的に回収することが難しく、収率が低下する傾向にある。更に、未反応の芳香族アルコールが増え、未反応の芳香族アルコールを回収する作業等が必要になるため、経済的に好ましくない。

また、より重合活性の高いビスフェノールを得るためには、縮合に用いる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、1.90以上が好ましい。また、その上限は、2.15以下が好ましく、2.10以下がより好ましい。

なお、この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、反応液を調製するとき用いる芳香族アルコールと、ケトン又はアルデヒドとのモル比であり、仕込み時のモル比である。

【0032】

[酸触媒]

本発明のビスフェノールの製造法で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。

【0033】

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釈されて反応に時間を要する。また、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以上である。また、その上限は、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。

【0034】

酸触媒は、硫酸、塩酸、及び、塩化水素ガス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く、硫酸又は塩酸であることがより好ましい。また、反応効率に優れ、かつ、酸触媒の揮発性がなく設備への負担が少ないという観点から、酸触媒としては硫酸が更に好ましい。

【0035】

(硫酸)

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。

用いる硫酸の濃度（硫酸水溶液の H_2SO_4 の濃度）が低いと、水の量が多くなるため、ビスフェノール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、用いられる硫酸の濃度は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは75質量%以上であり、更に好ましくは80質量%以上である。また、90質量%以上や95質量%以上とすることもできる。また、用いられる硫酸の濃度の上限は、99.5質量%以下や99%質量以下とすることができる。

なお、この硫酸の濃度は、反応液を調製するとき用いられる硫酸水溶液の濃度であり、仕込み時の濃度である。

【0036】

[チオール助触媒]

また、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では、助触媒としてチオール助触媒を用いることができる。助触媒として用いるチオール助触媒としては、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

10

20

30

40

50

ブタン、エチルメルカブタン、プロピルメルカブタン、ブチルメルカブタン、ペンチルメルカブタン、ヘキシルメルカブタン、ヘプチルメルカブタン、オクチルメルカブタン、ノニルメルカブタン、デシルメルカブタン（デカンチオール）、ウンデシルメルカブタン（ウンデカンチオール）、ドデシルメルカブタン（ドデカンチオール）、トリデシルメルカブタン、テトラデシルメルカブタン、ペンタデシルメルカブタン、メルカプトフェノールなどのアルキルチオールなどが挙げられる。

【0037】

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、少ない場合、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に対する改善の効果が得られにくい。なお、ビスフェノールの反応選択性とは、ビスフェノールの生成反応において目的物であるビスフェノールの生成のされやすさの指標であり、ビスフェノールの反応選択性が優れるほどビスフェノールの生成量が多くなる。

10

また、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は、多い場合、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の下限は、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.005以上、更に好ましくは0.01以上である。また、その上限は、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。

【0038】

チオール助触媒は、後述するように、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。チオール助触媒とケトン又はアルデヒドとの混合方法は、チオール助触媒にケトン又はアルデヒドを供給してもよく、ケトン又はアルデヒドにチオール助触媒を供給してもよい。また、チオール助触媒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、チオール助触媒とケトン又はアルデヒドとの混合液に酸触媒を供給してもよく、酸触媒にチオール助触媒とケトン又はアルデヒドとの混合液を供給してもよい。ケトン又はアルデヒドの自己縮合を抑えるため、酸触媒にチオール助触媒とケトン又はアルデヒドとの混合液を供給する方が好ましい。更に、反応槽に酸触媒と芳香族アルコールとを供給した後に、チオール助触媒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法がより好ましい。

20

【0039】

[有機溶媒]

本発明のビスフェノールの製造法では、生成してくるビスフェノールを溶解や分散させるために有機溶媒の使用が必須である。

有機溶媒としては、ビスフェノール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、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。

30

【0040】

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、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。このように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。

40

【0041】

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。本発明において、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アルコールであってもよい。また、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。

【0042】

50

また、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、酸触媒との相溶のしやすさから、炭素数1～12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1～8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更に好ましい。

【0043】

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を挙げるができる。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。

10

【0044】

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（（有機溶媒の質量/ケトンの質量）又は（有機溶媒の質量/アルデヒドの質量））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。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たり、析出してくるビスフェノールが固化する場合がある。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、3以上が更に好ましい。また、その上限は、100以下が好ましく、50以下がより好ましく、10以下が更に好ましい。

20

【0045】

生成してくるビスフェノールは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。また、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、晶析時のろ液への損失）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。ビスフェノールが溶解しにくいことや沸点が低いことから、好ましい芳香族炭化水素のひとつはトルエンである。

30

【0046】

また、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。また、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ることから、炭素数が12以下のアルキルアルコールが好ましく、8以下のアルキルアルコールがより好ましい。

このように、硫酸と脂肪族アルコールを併用することで、硫酸の酸強度を制御し、原料のケトン又はアルデヒドの縮合（多量化）及び着色をより抑制することができる。また、硫酸と脂肪族アルコールの反応により生成する硫酸モノアルキルも触媒効果を示すことでビスフェノールの生成反応が起こりやすくなると考えられる。このため、副生成物の生成が抑制され、かつ、生成物の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。

40

【0047】

硫酸と脂肪族アルコールを併用する場合、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）は、少ないと脂肪族アルコールによる効果が低く、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場合がある。また、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の下限は、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以上である。また、その上限は、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。

【0048】

50

例えば、有機溶媒は、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、有機溶媒中に芳香族炭化水素を90～99.9質量%含み、脂肪族アルコールを0.1～10質量%含むものとするができる。

【0049】

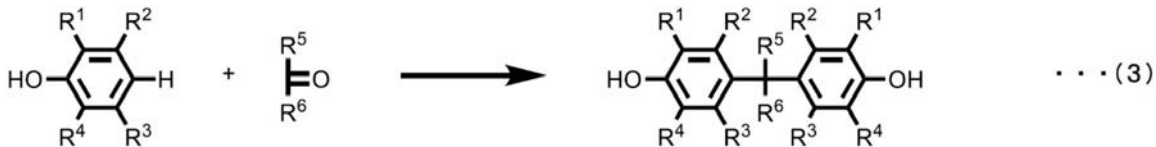
[ケトン又はアルデヒドと芳香族アルコールとの縮合反応]

本発明のビスフェノールの製造法では、以下に示す反応式(3)に従って、ケトン又はアルデヒドと、芳香族アルコールとの縮合により、以下の一般式(4)で表されるビスフェノールが製造される。

【0050】

【化3】

10

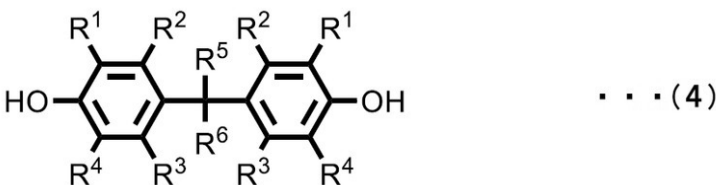


(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、一般式(1)及び(2)におけるものと同義である。)

【0051】

【化4】

20



(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、一般式(1)及び(2)におけるものと同義である。)

【0052】

上記一般式(4)で表される化合物として、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、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、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。

30

【0053】

この中でも、色調及び重合活性のより優れたビスフェノールを得やすいため、本発明のビスフェノールの製造法は、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパンまたは2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパンの製造法とすることが好ましい。

40

【0054】

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、及び、ケトン又はアルデヒドを含有する溶液と、酸触媒を含有する溶液とを混合する方法や、酸触媒、芳香族アルコール、及び、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方法等が挙げられる。

【0055】

50

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、酸触媒、芳香族アルコール、及び、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、チオール助触媒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、チオール助触媒を含有することが好ましい。

【0056】

また、酸触媒、芳香族アルコール、及び、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の混合は、通常、酸触媒、芳香族アルコール、及び、有機溶媒を含有する溶液に、ケトン又はアルデヒドを含有する溶液を供給することで行うことができる。ケトン又はアルデヒドを含有する溶液の供給は、一括で供給しても、分割して供給してもよい。

10

ビスフェノールの生成反応が発熱反応であることから、ケトン又はアルデヒドを含有する溶液の供給は、少しずつ滴下して供給するなど分割して供給することが好ましい。

【0057】

本発明のビスフェノールの製造法におけるビスフェノールの生成反応は、ケトン又はアルデヒドと、芳香族アルコールとの縮合反応である。縮合反応の反応温度は、高温の場合、ケトン又はアルデヒドの多量化が進行しやすい。また、低温の場合、反応に要する時間が長時間化する。これらのことから、反応温度の下限は、 -30 以上や -20 以上、 -15 以上とすることができる。反応温度の下限は、好ましくは 0 以上、より好ましくは 5 以上、更に好ましくは 10 以上である。また、反応温度の上限は、好ましくは 100 以下、より好ましくは 80 以下、更に好ましくは 70 以下である。また、反応温度は段階的に昇温してもよい。

20

【0058】

本発明のビスフェノールの製造法において、縮合反応の反応時間は、製造スケールや製造するビスフェノールの種類、反応温度等の反応条件により適宜調整される。反応時間が長い場合、生成したビスフェノールが分解しやすくなることから、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。また、反応時間の下限は、通常、 2 時間以上であり、 5 時間以上や 10 時間以上としてもよい。

【0059】

なお、反応時間は、ケトン又はアルデヒドと、芳香族アルコールとの混合時間（反応液の調製の時間）も含むものである。例えば、芳香族アルコールと酸触媒とを混合した溶液に、ケトン又はアルデヒドを 1 時間かけて供給した後、 1 時間反応させた場合、反応時間は 2 時間である。

30

ケトン又はアルデヒドを含有する溶液の供給時間（滴下時間）は、反応槽の冷却能力や製造スケール、製造されるビスフェノールの種類等に応じて適宜調整され、反応槽の冷却能力等によるが、例えば、 0.3 時間以上や 0.5 時間以上とすることができる。その上限は、例えば、 5 時間以下や 3 時間以下、 1 時間以下とすることができる。このようにすることで、反応熱の発生を抑えながら、反応液を調製できる。

【0060】

また、反応は、用いる触媒と同等量以上の水や塩基を加えて触媒濃度を低下させることにより停止させることが可能である。

40

【0061】

[精製方法]

本発明のビスフェノールの製造法において、縮合反応によって得られたビスフェノールの精製は、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洗浄する。次いで、洗浄後の有機相を冷却し晶析させる。水洗や重曹水による洗浄、晶析等は複数回行ってよい。

また、芳香族アルコールを多量に用いる場合は、晶析前に蒸留による余剰の芳香族アル

50

コールを留去してから晶析させることができる。

【0062】

2. ビスフェノールの用途

本発明のビスフェノールの製造法により得られるビスフェノール（以下、「本発明のビスフェノール」と称する場合がある。）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-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。また、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。

10

【0063】

これらのうち、良好な機械物性を付与できることから、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の原料（モノマ-）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。また、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。

【0064】

3. ポリカーボネート樹脂の製造法

次に、本発明のビスフェノールを原料とするポリカーボネート樹脂の製造法につき説明する。

20

本発明のビスフェノールを原料とするポリカーボネート樹脂の製造法は、本発明のビスフェノールと、炭酸ジフェニル等の炭酸ジエステルとを、例えば、アルカリ金属化合物及び/又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などにより製造する方法である。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が、以下に本発明のビスフェノールと炭酸ジフェニルを原料とした一例を説明する。

【0065】

上記のポリカーボネート樹脂の製造法において、炭酸ジフェニルは、本発明のビスフェノール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く、また、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モル以上である。また、通常1.3モル以下、好ましくは1.2モル以下である。

30

【0066】

原料の供給方法としては、本発明のビスフェノール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。

【0067】

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。

40

【0068】

ビスフェノール又は炭酸ジフェニル1モルに対して用いられるエステル交換触媒量は、通常0.05 μ モル以上、好ましくは0.08 μ モル以上、更に好ましくは0.10 μ モル以上である。また、通常100 μ モル以下、好ましくは50 μ モル以下、更に好ましくは20 μ モル以下である。

【0069】

50

エステル交換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、成形時の流動性に優れたポリカーボネート樹脂を得やすい。

【0070】

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。

【0071】

ポリカーボネート樹脂の製造において、重合時間は、製造スケールや原料の比率、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、0.1時間以上や0.3時間以上とすることができる。

【0072】

また、ビスフェノールを原料として用いて、溶融重合法によりポリカーボネート樹脂を製造する場合、高分子量のポリカーボネート樹脂を得にくい傾向にあるが、本発明のビスフェノールは、重合活性に優れる（重合活性が高い）ため、分子量の大きなポリカーボネートを効率的に製造することができる。本発明のポリカーボネート樹脂の製造法では、本発明のビスフェノールを用いることで、このような高分子量（例えば、粘度平均分子量10,000～100,000や24,000～50,000）のポリカーボネート樹脂を短い重合時間（例えば、3時間以下）で製造できる。また、本発明のポリカーボネート樹脂の製造法では、本発明のビスフェノールを用いることで、色調の優れたポリカーボネート樹脂を得ることができる。

【実施例】

【0073】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を変更しない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0074】

[原料及び試薬]

オルトクレゾール、トルエン、水酸化ナトリウム、硫酸、ドデカンチオール、メタノール、アセトン、炭酸水素ナトリウム、及び炭酸セシウムは、和光純薬株式会社製の試薬を使用した。

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。

【0075】

[分析]

(ビスフェノールCの定量分析)

ビスフェノールCの定量分析は、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：島津製作所製 LC-2010A、Imtakt Scherzo SM-C18
3 μ m 150mm \times 4.6mm ID

・低圧グラジェント法

・分析温度：40

・溶離液組成：

A液 酢酸アンモニウム：酢酸：脱塩素水 = 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 : 900mL
の溶液

10

20

30

40

50

- ・分析時間 0 分では A 液 : B 液 = 6 0 : 4 0 (体積比、以下同様。)
分析時間 0 ~ 2 5 分は溶離液組成を A 液 : B 液 = 9 0 : 1 0 へ徐々に変化させ、
分析時間 2 5 ~ 3 0 分は A 液 : B 液 = 9 0 : 1 0 に維持、
流速 0 . 8 m L / 分、検出波長は 2 8 0 n m にて分析した。

【 0 0 7 6 】

(ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量)

ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量 (M_v) は、ポリカーボネート樹脂を塩化メチレンに溶解し (濃度 6 . 0 g / L)、ウベローデ粘度管を用いて 2 0 における比粘度 (s_p) 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。

$$s_p / C = [\eta] (1 + 0 . 2 8 s_p)$$

$$[\eta] = 1 . 2 3 \times 1 0^{-4} M_v^{0.83}$$

10

【 0 0 7 7 】

(ポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度)

ポリカーボネート樹脂の末端水酸基濃度 (OH 濃度) は、四塩化チタン / 酢酸法 (M a k r o m o l . C h e m . 8 8 , 2 1 5 (1 9 6 5) 参照) に準拠し、比色定量を行うことにより測定した。

【 0 0 7 8 】

(ポリカーボネート樹脂のペレット Y I)

ポリカーボネート樹脂のペレット Y I (ポリカーボネート樹脂の透明性) は、A S T M D 1 9 2 5 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 Y I 値 (イエローネスインデックス値) を測定して評価した。

20

装置はコニカミノルタ社製分光測色計 C M - 5 を用い、測定条件は測定径 3 0 m m、S C E を選択した。

シャーレ測定用校正ガラス C M - A 2 1 2 を測定部にはめ込み、その上からゼロ校正ボックス C M - A 1 2 4 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 C M - A 2 1 0 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 、Y I が -0.58 ± 0.01 となることを確認した。

ペレットの測定は、内径 3 0 m m、高さ 5 0 m m の円柱ガラス容器にペレットを 4 0 m m 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。

30

【 0 0 7 9 】

[実施例 1 - 1]

(1) ビスフェノール C の製造

(第 1 工程)

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 3 L セパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でトルエン 2 7 8 g、及び、オルトクレゾール 2 3 0 g (2 . 1 3 モル) を入れ、内温を 3 0 以下とした。次いで、トルエン及びオルトクレゾールの混合液を攪拌しながら、ここへ 3 5 質量 % 塩酸 6 5 0 g をゆっくり加え、トルエン、オルトクレゾール、及び、塩酸の混合液 (a 1 - 1) を得た。

40

【 0 0 8 0 】

(第 2 工程)

5 0 0 m L の三角フラスコに、トルエン 5 0 g、アセトン 6 6 . 8 g (1 . 1 5 モル)、ドデカンチオール 7 . 5 g を混合して混合液 (a 2 - 1) を調製し、前記滴下ロートに入れた。アセトンに対するオルトクレゾールの物質比は、2 . 1 3 モル ÷ 1 . 1 5 モル = 1 . 8 5 であった。

混合液 (a 2 - 1) を 1 時間 (滴下時間) かけて、セパラブルフラスコの内液の温度が 3 0 を越えないように混合液 (a 1 - 1) に滴下した。

滴下終了後、内温を 3 0 に維持したまま 1 時間攪拌し、その後、1 時間かけて 4 5 に昇温し、スラリー反応液 (A 1) を得た。

50

【0081】

得られたスラリー反応液(A1)に、脱塩水200g及びトルエン59gを加えた後、28%の水酸化ナトリウム水溶液500gを加え、80℃まで昇温した。80℃に到達後、静置することで有機相と水相とに分離させ、下相の水相を抜き出し、有機相(b1-1)を得た。

有機相(b1-1)に脱塩水400gを入れ、混合した後に静置することで有機相と水相とに分離させ、水相を除去し、有機相(b2-1)を得た。

更に、有機相(b2-1)に1.5質量%の重曹水溶液240gを2回に分けて供給し、混合洗浄し、水相を除去し、有機相(b3-1)を得た。

得られた有機相(b3-1)を80℃から20℃まで冷却して、20℃で維持させ、ビスフェノールCを析出させた。その後、10℃まで冷却し、10℃の状態です1時間攪拌することで第1の晶析を行い、晶析スラリー液(B1)を得た。

得られた晶析スラリー液(B1)を、遠心分離機を用いて固液分離を行い、ケーキ(c1-1)192gを得た。

【0082】

得られたケーキ(c1-1)の一部を取り出し、高速液体クロマトグラフィーで組成を確認することで、ケーキ(c1-1)がビスフェノールCであることを確認した。

【0083】

温度計、ジャケット及びイカリ型攪拌翼を備えた1Lセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でビスフェノールCのケーキ(c1-1)192gとトルエン315gを供給し、80℃に昇温した。均一溶液(b4-1)となったことを確認した後、均一溶液(b4-1)を脱塩水600gで3回に分けて十分洗浄し、水相を除去し、有機相(b5-1)を得た。

得られた有機相(b5-1)を、80℃から10℃まで冷却し、第2の晶析を行った。その後、遠心分離機を用いて固液分離を行い、ウェットのビスフェノールC(c2-1)を得た。

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(c3-1)177gを得た。

【0084】

(2) ポリカーボネート樹脂の製造

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、得られたビスフェノールC(c3-1)100.00g(0.39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479μL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℃のオイルバスに浸漬させ、内容物を溶解した。

【0085】

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。

【0086】

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。

【0087】

その後、反応槽外部温度を250℃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。

【0088】

その後、反応槽外部温度を280℃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

10

20

30

40

50

合反応を終了した。この重合工程の時間（反応槽外部温度を280 に昇温、反応槽の絶対圧力を30 Paまで減圧し始めた時点から反応槽の攪拌機が予め定めた所定の攪拌動力となるまでの時間）は、140分であった。

【0089】

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。

【0090】

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。

【0091】

該ポリカーボネートの粘度平均分子量（ M_v ）は、25,300であり、ペレットYIは、9.2であった。

【0092】

[実施例1-2]

(1)ビスフェノールCの製造

アセトンの量を66.8 g (1.15モル)から56.2 g (0.968モル;アセトンに対するオルトクレゾールの物質量比は、 $2.13 \text{モル} \div 0.968 \text{モル} = 2.20$)に変更した以外は、実施例1-1の(1)と同様にして第1の晶析後にビスフェノールのケーキ(c1-2)183 gを得た。更に、ケーキ(c1-1)をケーキ(c1-2)に代えた以外は、実施例1-1の(1)と同様にして、第2の晶析、及び、軽沸分の留去を行い、白色のビスフェノールC(c3-2)154 gを得た。

【0093】

(2)ポリカーボネート樹脂の製造

ビスフェノールC(c3-1)に代えて得られたビスフェノールC(c3-2)を用いた以外は、実施例1-1の(2)と同様にしてポリカーボネート樹脂を製造した。重合工程の時間は、193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、26,100であり、ペレットYIは、10.5であった。

【0094】

[比較例1-1]

(1)ビスフェノールCの製造

アセトンの量を66.8 g (1.15モル)から71.4 g (1.23モル;アセトンに対するオルトクレゾールの物質量比は、 $2.13 \text{モル} \div 1.23 \text{モル} = 1.73$)に変更した以外は、実施例1-1の(1)と同様にして第1の晶析後にビスフェノールのケーキ(c1-3)223 gを得た。更に、ケーキ(c1-1)をケーキ(c1-3)に代えた以外は、実施例1-1の(1)と同様にして、第2の晶析、及び、軽沸分の留去を行い、白色のビスフェノールC(c3-3)192 gを得た。

【0095】

(2)ポリカーボネート樹脂の製造

ビスフェノールC(c3-1)に代えて得られたビスフェノールC(c3-3)を用いた以外は、実施例1-1の(2)と同様にしてポリカーボネート樹脂を製造した。重合工程の時間は、240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、21,100であり、ペレットYIは、65.2であった。

【0096】

実施例1-1、実施例1-2、及び比較例1-1について、ビスフェノールCの製造におけるアセトンに対するオルトクレゾールのモル比（物質量比）、得られたポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量（ M_v ）、得られたポリカーボネート樹脂のペレットYIについて、表1に纏めた。

10

20

30

40

50

表 1 より、ビスフェノールの製造においてアセトンに対するオルトクレゾールのモル比（物質量比）が 1.85 よりも低いと、得られたビスフェノールを用いたポリカーボネート樹脂の製造において得られるポリカーボネート樹脂のペレット Y I が高く、色調が良好なポリカーボネート樹脂は得られないことが分かる。

また、アセトンに対するオルトクレゾールのモル比（物質量比）が 1.73 では、得られたビスフェノール C を用いてポリカーボネート樹脂を製造するとき所定の攪拌動力となるまでの重合時間を長くしても、得られるポリカーボネート樹脂の分子量も低い結果であった。このことから、アセトンに対するオルトクレゾールのモル比（物質量比）が 1.73 では、得られるビスフェノール C の重合活性が低下することがわかる。これは所定の攪拌動力となるまでの重合時間が長いいためポリマー鎖に分岐ができるためと推定できる。

【 0 0 9 7 】

【表 1】

	ビスフェノール C の製造	ポリカーボネート樹脂の製造		
	アセトンに対する オルトクレゾールの物質量比	重合時間	粘度平均分子量 (M _v)	ペレット Y I
実施例 1 - 1	1.85	140	25,300	9.2
実施例 1 - 2	2.20	193	26,100	10.5
比較例 1 - 1	1.73	240	21,100	65.2

【 0 0 9 8 】

[実施例 2 - 1]

(1) ビスフェノール C の製造

(第 1 工程)

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 3 L セパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でトルエン 278 g、及び、オルトクレゾール 230 g (2.13 モル) を入れ、内温を 30 以下とした。次いで、トルエン及びオルトクレゾールの混合液を攪拌しながら、ここへ 98 質量%硫酸 80 g をゆっくり加え、トルエン、オルトクレゾール、硫酸の混合液 (a 1 - 4) を得た。

【 0 0 9 9 】

(第 2 工程)

500 mL の三角フラスコに、トルエン 50 g、アセトン 65.0 g (1.12 モル)、ドデカンチオール 10.5 g を混合して混合液 (a 2 - 4) を調製し、前記滴下ロートに入れた。アセトンに対するオルトクレゾールの物質量比は、2.13 モル ÷ 1.12 モル = 1.90 であった。

混合液 (a 2 - 4) を 1 時間 (滴下時間) かけて、セパラブルフラスコの内液の温度が 30 を越えないように混合液 (a 1 - 4) に滴下した。

滴下終了後、内温を 30 に維持したまま 1 時間攪拌した。その後、トルエン 60 g を加え、1 時間かけて 45 に昇温し、スラリー反応液 (A 4) を得た。

【 0 1 0 0 】

得られたスラリー反応液 (A 4) に、脱塩水 200 g を加えた後、28% の水酸化ナトリウム水溶液 200 g を加え、80 まで昇温した。80 に到達後、静置することで有機相と水相とに分離させ、下相の水相を抜き出し、有機相 (b 1 - 4) を得た。

有機相 (b 1 - 4) に脱塩水 400 g を入れ、混合した後に静置することで有機相と水相とに分離させ、水相を除去し、有機相 (b 2 - 4) を得た。

更に、有機相 (b 2 - 4) に 1.5 質量% の重曹水溶液 240 g を 2 回に分けて供給し、混合洗浄し、水相を除去し、有機相 (b 3 - 4) を得た。

得られた有機相 (b 3 - 4) を 80 から 20 まで冷却して、20 で維持させ、ビスフェノール C を析出させた。その後、10 まで冷却し、10 の状態で 1 時間攪拌することで第 1 の晶析を行い、晶析スラリー液 (B 4) を得た。

10

20

30

40

50

得られた晶析スラリー液 (B 4) を、遠心分離機を用いて固液分離を行い、ケーキ (c 1 - 4) 1 5 2 g を得た。

得られたケーキ (c 1 - 4) の一部を取り出し、高速液体クロマトグラフィーで組成を確認することで、ケーキ (c 1 - 4) がビスフェノール C であることを確認した。

【 0 1 0 1 】

温度計、ジャケット及びイカリ型攪拌翼を備えた 1 L セパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でビスフェノール C のケーキ (c 1 - 4) 1 5 2 g とトルエン 3 1 5 g を供給し、80 に昇温した。均一溶液 (b 4 - 4) となったことを確認した後、均一溶液 (b 4 - 4) を脱塩水 6 0 0 g で 3 回に分けて十分洗浄し、水相を除去し、有機相 (b 5 - 4) を得た。

10

得られた有機相 (b 5 - 4) を、80 から 10 まで冷却し、第 2 の晶析を行った。その後、遠心分離機を用いて固液分離を行い、ウェットのビスフェノール C (c 2 - 4) を得た。

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 1 0 0 で軽沸分を留去することで、白色のビスフェノール C (c 3 - 4) 1 3 2 g を得た。

【 0 1 0 2 】

(2) ポリカーボネート樹脂の製造

ビスフェノール C (c 3 - 1) に代えて得られたビスフェノール C (c 3 - 4) を用いた以外は、実施例 1 - 1 の (2) と同様にしてポリカーボネート樹脂を製造した。重合工程の時間は、2 0 0 分であった。

20

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、2 4 , 9 0 0 であり、ペレット Y I は、1 1 . 2 であった。

【 0 1 0 3 】

[比較例 2 - 1]

(1) ビスフェノール C の製造

アセトンの量を 6 6 . 8 g (1 . 1 5 モル) から 7 0 . 2 g (1 . 2 1 モル ; アセトンに対するオルトクレゾールの物質量比は、2 . 1 3 モル ÷ 1 . 2 1 モル = 1 . 7 6) に変更した以外は、実施例 2 - 1 の (1) と同様にして第 1 の晶析後にビスフェノールのケーキ (c 1 - 5) 2 1 2 g を得た。更に、ケーキ (c 1 - 4) をケーキ (c 1 - 5) に代えた以外は、実施例 2 - 1 の (1) と同様にして、第 2 の晶析、及び、軽沸分の留去を行い、白色のビスフェノール C (c 3 - 5) 1 8 2 g を得た。

30

【 0 1 0 4 】

(2) ポリカーボネート樹脂の製造

ビスフェノール C (c 3 - 1) に代えて得られたビスフェノール C (c 3 - 5) を用いた以外は、実施例 1 - 1 の (2) と同様にしてポリカーボネート樹脂を製造した。重合工程の時間は、2 4 0 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、2 0 , 1 0 0 であり、ペレット Y I は、5 8 . 2 であった。

【 0 1 0 5 】

[実施例 3 - 1]

(1) ビスフェノール C の製造

(第 1 工程)

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 1 . 5 L セパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でトルエン 2 7 8 g 、メタノール 5 g 及びオルトクレゾール 2 3 0 g (2 . 1 3 モル) を入れ、内温を 3 0 以下とした。次いで、トルエン、メタノール及びオルトクレゾールの混合液を攪拌しながら、ここへ 8 0 質量 % 硫酸 2 5 0 g をゆっくり加えトルエン、メタノール、オルトクレゾール、硫酸の混合液 (a 1 - 6) を得た。

40

【 0 1 0 6 】

(第 2 工程)

5 0 0 m L の三角フラスコに、トルエン 5 0 g 、アセトン 6 6 . 8 g (1 . 1 5 モル)

50

、ドデカンチオール 7.5 g を混合して混合液 (a 2 - 6) を調製し、前記滴下ポートに入れた。アセトンに対するオルトクレゾールの物質量比は、 $2.13 \text{ モル} \div 1.15 \text{ モル} = 1.85$ であった。

混合液 (a 2 - 6) を 1 時間 (滴下時間) かけて、セパラブルフラスコの内液の温度が 30 を越えないように混合液 (a 1 - 6) に滴下した。

滴下終了後、内温を 30 に維持したまま 1 時間攪拌し、その後、0.5 時間かけて 45 に昇温し、スラリー反応液 (A 6) を得た。

【0107】

得られたスラリー反応液 (A 6) に、脱塩水 200 g 及びトルエン 59 g を加えた後、28% の水酸化ナトリウム水溶液 233 g を加え、80 まで昇温した。80 に到達後、静置することで有機相と水相とに分離させ、下相の水相を抜き出し、有機相 (b 1 - 6) を得た。

有機相 (b 1 - 6) に脱塩水 400 g を入れ、混合した後に静置することで有機相と水相とに分離させ、水相を除去し、有機相 (b 2 - 6) を得た。

更に、有機相 (b 2 - 6) に 1.5 質量% の重曹水溶液 240 g を 2 回に分けて供給し、混合洗浄し、水相を除去し、有機相 (b 3 - 6) を得た。

得られた有機相 (b 3 - 6) を 80 から 20 まで冷却して、20 で維持させ、ビスフェノール C を析出させた。その後、10 まで冷却し、10 の状態で 1 時間攪拌することで第 1 の晶析を行い、晶析スラリー液 (B 6) を得た。

得られた晶析スラリー液 (B 6) を、遠心分離機を用いて固液分離を行い、ケーキ (c 1 - 6) 230 g を得た。

得られたケーキ (c 1 - 6) の一部を取り出し、高速液体クロマトグラフィーで組成を確認することで、ケーキ (c 1 - 6) がビスフェノール C であることを確認した。

【0108】

温度計、ジャケット及びイカリ型攪拌翼を備えた 1 L セパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でビスフェノール C のケーキ (c 1 - 6) 230 g とトルエン 373 g を供給し、80 に昇温した。均一溶液 (b 4 - 6) となったことを確認した後、均一溶液 (b 4 - 6) を脱塩水 600 g で 3 回に分けて十分洗浄し、水相を除去し、有機相 (b 5 - 6) を得た。

得られた有機相 (b 5 - 6) を、80 から 10 まで冷却し、第 2 の晶析を行った。その後、遠心分離機を用いて固液分離を行い、ウェットのビスフェノール C (c 2 - 6) を得た。

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 (c 3 - 6) 205 g を得た。

【0109】

(2) ポリカーボネート樹脂の製造

ビスフェノール C (c 3 - 1) に代えて得られたビスフェノール C (c 3 - 6) を用いた以外は、実施例 1 - 1 の (2) と同様にしてポリカーボネート樹脂を製造した。重合工程の時間は、150 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、25,700 であり、ペレット Y I は、12.0 であった。

【0110】

[実施例 3 - 2]

(1) ビスフェノール C の製造

アセトンの量を 66.8 g (1.15 モル) から 65.1 g (1.12 モル; アセトンに対するオルトクレゾールの物質量比は、 $2.13 \text{ モル} \div 1.12 \text{ モル} = 1.90$) に変更した以外は、実施例 3 - 1 の (1) と同様にして第 1 の晶析後にビスフェノール C のケーキ (c 1 - 7) 228 g を得た。更に、ケーキ (c 1 - 6) をケーキ (c 1 - 7) に代えた以外は、実施例 3 - 1 の (1) と同様にして、第 2 の晶析、及び、軽沸分の留去を行い、白色のビスフェノール C (c 3 - 7) 201 g を得た。

10

20

30

40

50

【0111】

(2) ポリカーボネート樹脂の製造

ビスフェノールC(c3-1)に代えて得られたビスフェノールC(c3-7)を用いた以外は、実施例1-1の(2)と同様にしてポリカーボネート樹脂を製造した。重合工程の時間は、120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(Mv)は、24,700であり、ペレットYIは、9.7であった。

【0112】

[実施例3-3]

(1) ビスフェノールCの製造

アセトンの量を66.8g(1.15モル)から60.8g(1.05モル;アセトンに対するオルトクレゾールの物質比は、 $2.13 \text{モル} \div 1.05 \text{モル} = 2.03$)に変更した以外は、実施例3-1の(1)と同様にして第1の晶析後にビスフェノールCのケーキ(c1-8)218gを得た。更に、ケーキ(c1-6)をケーキ(c1-8)に代えた以外は、実施例3-1の(1)と同様にして、第2の晶析、及び、軽沸分の留去を行い、白色のビスフェノールC(c3-8)195gを得た。

10

【0113】

(2) ポリカーボネートの製造

ビスフェノールC(c3-1)に代えて得られたビスフェノールC(c3-8)を用いた以外は、実施例1-1の(2)と同様にしてポリカーボネート樹脂を製造した。重合工程の時間は、180分であった。

20

得られたポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(Mv)は、24,900であり、ペレットYIは、7.6であった。

【0114】

[実施例3-4]

(1) ビスフェノールCの製造

アセトンの量を66.8g(1.15モル)から58.0g(0.999モル;アセトンに対するオルトクレゾールの物質比は、 $2.13 \text{モル} \div 1.00 \text{モル} = 2.13$)に変更した以外は、実施例3-1の(1)と同様にして第1の晶析後にビスフェノールのケーキ(c1-9)203gを得た。更に、ケーキ(c1-6)をケーキ(c1-9)に代えた以外は、実施例3-1の(1)と同様にして、第2の晶析、及び、軽沸分の留去を行い、白色のビスフェノールC(c3-9)180gを得た。

30

【0115】

(2) ポリカーボネートの製造

ビスフェノールC(c3-1)に代えて得られたビスフェノールC(c3-9)を用いた以外は、実施例1-1の(2)と同様にしてポリカーボネート樹脂を製造した。重合工程の時間は、193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(Mv)は、253,00であり、ペレットYIは、8.5であった。

【0116】

[比較例3-1]

(1) ビスフェノールCの製造

アセトンの量を66.8(1.15モル)gから70.5g(1.21モル;アセトンに対するオルトクレゾールの物質比は、 $2.13 \text{モル} \div 1.21 \text{モル} = 1.76$)に変更した以外は、実施例3-1の(1)と同様にして第1の晶析後にビスフェノールのケーキ(c1-10)235gを得た。更に、ケーキ(c1-6)をケーキ(c1-10)に代えた以外は、実施例3-1の(1)と同様にして、第2の晶析、及び、軽沸分の留去を行い、白色のビスフェノールC(c3-10)215gを得た。

40

【0117】

(2) ポリカーボネートの製造

50

ビスフェノールC (c3-1) に代えて得られたビスフェノールC (c3-10) を用いた以外は、実施例1-1の(2)と同様にしてポリカーボネート樹脂を製造した。重合工程の時間は、240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(Mv)は、23,300であり、ペレットYIは、47.3であった。

【0118】

[比較例3-2]

(1) ビスフェノールCの製造

アセトンの量を66.8g(1.15モル)から30.9g(0.532モル; アセトンに対するオルトクレゾールの物質量比は、 $2.13 \text{モル} \div 0.532 \text{モル} = 4.00$)に変更した以外は、実施例3-1の(1)と同様にして第1の晶析後にビスフェノールのケーキ(c1-11)14gを得た。ケーキ(c1-11)の収量が少ないことから、これ以上の実験を断念した。

10

【0119】

実施例3-1~3-4、比較例3-1及び比較例3-2について、ビスフェノールCの製造におけるアセトンに対するオルトクレゾールの物質量比、第1の晶析で得られたビスフェノールCのケーキ量、ポリカーボネート樹脂の製造における重合時間、得られたポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(Mv)、得られたポリカーボネート樹脂のペレットYIを表2に纏めた。

表2より、ビスフェノールCの製造において、アセトンに対するオルトクレゾールの物質量比が、1.85以上であると、得られたビスフェノールCを用いたポリカーボネート樹脂の製造において、重合時間が短く、得られるポリカーボネート樹脂のペレットYIも低く抑えることができることが分かる。

20

一方で、ビスフェノールCの製造において、アセトンに対するオルトクレゾールの物質量比が高くなると、第1の晶析で得られるケーキ量が減少することが分かる。

【0120】

【表2】

	ビスフェノールCの製造		ポリカーボネート樹脂の製造		
	アセトンに対する オルトクレゾールの 物質量比	第1の晶析で得られた ケーキ量	重合時間	粘度平均分子量 (Mv)	ペレットYI
実施例3-1	1.85	230g	150分	25,700	12
実施例3-2	1.90	228g	120分	24,700	9.7
実施例3-3	2.03	218g	180分	24,900	7.6
実施例3-4	2.13	203g	193分	24,900	8.5
比較例3-1	1.76	235g	240分	23,300	47.3
比較例3-2	4.02	14g	-	-	-

30

40

【産業上の利用可能性】

【0121】

本発明のビスフェノールの製造法で製造されたビスフェノールは、重合活性に優れるため、ポリカーボネート樹脂等の高分子材料の原料として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 門田 敏樹
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

(72)発明者 柴田 浩喜
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

(72)発明者 吉田 隆之
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

(72)発明者 鶴原 謙二
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

Fターム(参考) 4H006 AA02 AB46 AC25 BA52 BA66 BC31 FC52 FE13
4H039 CA19 CL25
4J029 AA09 AB07 BB12B HC05A JA121 JF051 KC02 KD02 KD07 KE02
KE05