

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4971663号  
(P4971663)

(45) 発行日 平成24年7月11日(2012.7.11)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>B01J 31/10</b>	<b>(2006.01)</b>	B01J 31/10	Z
<b>C07C 39/16</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 39/16	
<b>C07C 29/32</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 29/32	
<b>C07B 61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C07B 61/00	300

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2006-96536 (P2006-96536)

(22) 出願日

平成18年3月31日 (2006.3.31)

(65) 公開番号

特開2007-268400 (P2007-268400A)

(43) 公開日

平成19年10月18日 (2007.10.18)

審査請求日

平成20年7月8日 (2008.7.8)

(73) 特許権者 000005887

三井化学株式会社

東京都港区東新橋一丁目5番2号

(74) 代理人 100105050

弁理士 鷺田 公一

(74) 代理人 100131587

弁理士 飯沼 和人

(72) 発明者 奥野 耕平

大阪府高石市高砂1-6 三井化学株式会社内

(72) 発明者 中村 英昭

大阪府高石市高砂1-6 三井化学株式会社内

審査官 吉田 直裕

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスフェノール類製造用触媒の調製方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

強酸性イオン交換樹脂を、カチオン基を有するチオール化合物で変性させたビスフェノール類造用の触媒を調製する方法において、

反応器に充填された未変性イオン交換樹脂に水を流通させるステップと、

さらに、前記未変性イオン交換樹脂に、濃度5~10wt%のリン酸水溶液を流通させるステップと、

前記反応器を流通する溶液に、カチオン基を有するチオール化合物またはその前駆体を注入して、前記未変性イオン交換樹脂を、前記カチオン基を有するチオール化合物またはその前駆体で変性するステップと、

を含み、

前記変性するステップにおいて、前記反応器入口において流通する溶液中の前記カチオン基を有するチオール化合物又はその前駆体の濃度が100~500ppmの範囲となるように、前記カチオン基を有するチオール化合物又はその前駆体の注入速度を設定する、ビスフェノール類製造用触媒の調製方法。

## 【請求項2】

前記反応器は、单一の反応器からなる、請求項1に記載のビスフェノール類製造用触媒の調製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ビスフェノール類製造用の、カチオン基を有するチオール化合物で変性されたイオン交換樹脂触媒を調製する方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

本発明におけるビスフェノール類には、2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)やビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)が上げられるが、特にその中でも、ビスフェノールAは、ポリカーボネート樹脂及びエポキシ樹脂の原料として有用であり、近年、その需要は大きく伸びている。

## 【0003】

ビスフェノール類は通常、フェノール類とカルボニル化合物を均一酸または固体酸触媒の存在下で反応させることにより製造されている。フェノール類としてはフェノール、クレール等が使用され、またカルボニル化合物としてはアルデヒド又はケトンが使用される。酸触媒は、均一酸としては塩酸、固体酸触媒としては強酸性イオン交換樹脂が好適に用いられているが、装置腐食の点から、近年は強酸性イオン交換樹脂が多く用いられている。この際、反応時にチオール化合物を添加する事で反応転化率、選択率が上昇する事が知られている。このため、反応液に直接チオール化合物を添加するか、カチオン基を有するチオール化合物を強酸性イオン交換樹脂に結合させる方法が多く用いられている。本発明は、このうち後者のカチオン基を有するチオール化合物を強酸性イオン交換樹脂に結合させた触媒の調製法に関するものである。

10

20

## 【0004】

このような、強酸性イオン交換樹脂をカチオン基を有するチオール化合物(以下変性剤と呼ぶ)で一部変性した触媒の調製法としては、反応容器中にイオン交換樹脂を投入し、攪拌を行いながら懸濁した中に変性剤の溶液を注入して変性剤をイオン交換樹脂に結合させる方法や、イオン交換樹脂を反応器に充填し、そこに変性剤の溶液を流通させる方法が開示されている。前者の例としては、特許文献1が、また後者の例としては特許文献2が挙げられる。

## 【0005】

しかし、前者の場合、調製には大規模な触媒調製槽が必要であり、また、攪拌によりイオン交換樹脂が破損するという問題がある。一方、後者の場合、変性剤の溶液を1回流しただけでは、イオン交換樹脂層の入口と出口で変性剤の吸着量に差ができてしまい均一に変性されず、反応活性が低下するという問題がある。このため、特許文献2では、反応器から流出した変性剤溶液を循環流通するという方法が開示されている。この方法により、変性剤が吸着・脱離を繰り返しながらイオン交換樹脂固定床中を移動し、最終的に変性剤を均一に分散させる事が出来る。

30

## 【0006】

しかし、変性剤の水溶液を循環流通するだけでは、均一に変性を行う為にはかなりの長時間を要するため、工業的には実施が難しい。この点から、短時間に均一変性を達成するための方法がいくつか開示されている。

## 【0007】

40

特許文献2では、循環流通する液体に酸を添加する事により、変性時間を短縮する方法が開示されている。これは、酸を添加する事により変性剤の移動が促進され、その結果変性に要する時間が短縮するためであると考えられる。

## 【0008】

また、特許文献3では、反応器中に気泡を流通して均一に変性させる方法が開示されている。特許文献4は、反応器中に不活性ガスを流通して均一に変性させる方法に関するものである。

【特許文献1】特開平09-024279号公報

【特許文献2】特開昭53-014680号公報

【特許文献3】特開2000-254523号公報

50

【特許文献4】特開2005-137950号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、ビスフェノール製造用の変性イオン交換樹脂触媒を調製する方法に関するものであり、より短時間でイオン交換樹脂に変性剤が均一に変性された触媒を調製する事を目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、反応器に未変性イオン交換樹脂を充填し、次いで水を流通させ、さらにカチオン基を有するチオール化合物またはその前駆体を注入して変性を行うにあたり、カチオン基を有するチオール化合物又はその前駆体の注入速度を、反応器入口での濃度が100～900ppmの範囲となるよう設定することにより上記目的が達成される事を見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、強酸性イオン交換樹脂をカチオン基を有するチオール化合物で変性させたビスフェノール製造用の触媒を調製する方法において、反応器に未変性イオン交換樹脂を充填し、次いで水を流通させ、さらにカチオン基を有するチオール化合物またはその前駆体を注入して変性を行うにあたり、カチオン基を有するチオール化合物又はその前駆体の注入速度を、反応器入口での濃度が100～900ppmの範囲となるよう設定することを特徴とするビスフェノール製造用触媒の調製方法を提供するものである。

10

20

【発明の効果】

【0011】

本発明の方法によれば、強酸性イオン交換樹脂がカチオン基を有するチオール化合物で均一に変性されたビスフェノール類製造用触媒を短時間で調製することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明で使用する酸性イオン交換樹脂の例としては、一般的に強酸性イオン交換樹脂と呼ばれる、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体にスルホン基を導入したタイプのものや、ナフィオンなどのパーカルオロアルキルスルホン酸系の樹脂が挙げられる。スチレン-ジビニルベンゼン共重合体にスルホン基を導入したイオン交換樹脂が好適に使用される。スルホン酸型スチレン-ジビニルベンゼン系イオン交換樹脂は、代表的には、レバチット(ランクセス社)、ダウエックス(ダウケミカル社)、アンバーライト(ローム・アンド・ハース・カンパニー社)などの商品名で市販されている。スチレン-ジビニルベンゼン系イオン交換樹脂には、微小な網目構造を持つ樹脂(ゲル型)及び巨大な網目構造を持つ樹脂(マクロポーラス型)があるが、いずれの樹脂も使用することが可能である。好ましくは、ゲル型のイオン交換樹脂が使用される。

30

【0013】

また、本発明で使用するカチオン基を有するチオール化合物としては、2-アミノエタンチオールや3-メルカプト-N、N、N-トリメチルプロパン-1-アンモニウム等のアミノアルカンチオール類やメルカプトアルキルアンモニウム類、ピリジンエタンチオール等のピリジンアルカンチオール類、メルカプトブチルトリフェニルホスフォニウム等のメルカプトホスフォニウム類又はメルカプトホスフィン類等が挙げられる。また、その前駆体としては、上記物質の塩酸塩等のハロゲン塩化物、チアゾリジン類、チオエーテル類、チオアセテート類等が挙げられる。

40

【0014】

また、水に添加する酸としては、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸であっても良いし、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、メタンスルホン酸等のアルキルスルホン酸などの有機酸であっても良い。好ましくは、リン酸、アルキルスルホン酸、芳香族スルホン酸が用いられる。酸は、変性剤の移動を促進し流通変性所要時間を短縮する効果があるので、濃度が高い方が変性所要時間を短縮できるが、装置腐食及び

50

経済性の点から、あまり高濃度の酸の使用は好ましくない。また、酸は強酸である方が変性剤の移動を促進する効果が強いが、一般的に強酸は装置に対する腐食も強く、また、強酸の方が変性反応時にカチオン基を有するチオール化合物が溶液側に残留する割合が高い。酸の種類と濃度は、そのようないくつかの点を総合的に判断して決定する必要がある。一般的には、酸の濃度は0.05~1.0wt%の範囲であるのが望ましい。

#### 【0015】

反応器に注入するカチオン基を有するチオール化合物又はその前駆体の反応器入口での濃度は、本発明にあるように、100~900ppmの範囲とするが、より好ましくは100~500ppmの範囲となるように注入速度を設定する。具体的には、チオール化合物溶液を注入するポンプの流量を、反応器入口でのチオール化合物濃度が前述の範囲に入るよう調節する。10

#### 【0016】

強酸性イオン交換樹脂上の酸点をカチオン基を有するチオール化合物で変性する割合は、0.1~50モル%、好ましくは1~30モル%である。カチオン基を有するチオール化合物は、ビスフェノール類生成反応において助触媒として反応速度と選択性を向上させる働きを持つが、変性率がこれより低いと、変性による効果を十分に得る事ができない。また、これより変性率が高いと、イオン交換樹脂上の酸点の減少により反応速度が低下してしまい、好ましくない。

#### 【0017】

また、変性反応を行う際の温度は、室温でもよいし、加温しても良い。温度が高い方が、変性剤の移動が促進され、変性反応が短縮されるので、加温する方が望ましいが、あまり温度が高すぎると、イオン交換樹脂上のスルホン基が溶出する恐れがある。好ましくは、変性反応は室温~90以下で行われる。20

#### 【0018】

変性反応は、先ずイオン交換樹脂を反応器に充填し、次いで水または酸の水溶液を流通させた中にカチオン基を有するチオール化合物を注入し、溶液を循環流通する事で行われる。注入するチオール化合物は、循環する水溶液中に希釈しないで注入しても良いし、希釈して注入しても良い。あまり希釈すると、チオール化合物のタンクや注入用ポンプが大きくなりすぎるので、チオール化合物の濃度は好ましくは5wt%~100wt%、より好ましくは30~100wt%とする。溶液の循環は、イオン交換樹脂がチオール化合物で充分均一に変性されるまで行われる。チオール化合物の量は、イオン交換樹脂の量と総交換容量、及び目的とする変性率から決定される。この時、循環する溶液のLHSVは高い方が変性に要する時間が短縮されるが、大規模な装置の場合、イオン交換樹脂層での圧力損失が無視できないため、あまり高いLHSVでの流通変性は実施できない。30

#### 【0019】

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【実施例1】

#### 【0020】

流通変性反応を行う反応器として、内径55mm、長さ1200mmのジャケット付円筒容器(SUS316製)を使用した。反応器は上部から溶液を導入するダウンフロー型で、底部の出口配管と上部の入口配管は循環ラインで接続されており、底部から排出された液は上部に循環するようになっている。また、循環ライン中にはチオール化合物を注入する配管が取り付けられている。40

#### 【0021】

先ず、反応器に洗浄済みの水膨潤状態のアンバーリスト31(ゲル型、架橋度4%)1800mlを充填し、反応器内を水で満たした。次に、反応器上部から5wt%リン酸水溶液を導入し、反応器内を5wt%リン酸水溶液に置換した後、ラインを循環ラインに切り替え、LHSV=1h<sup>-1</sup>で溶液を循環した。次いで、2,2-ジメチルチアゾリジンの40.5wt%水溶液100mlを、反応器入口での濃度が200ppmになるように流50

量を調製して循環ライン中に注入した。この時、反応器内の温度は 50 とした。

**【0022】**

2,2-ジメチルチアゾリジンの注入が終了した後も循環を継続し、110hの循環後循環を止め、反応器内のイオン交換樹脂を抜き出し、イオン交換樹脂層の各層毎に酸量を測定し、酸点の変性率を算出した。

**【0023】**

イオン交換樹脂の酸量は、一般的な酸性イオン交換樹脂の交換容量測定法により求める事ができる。本発明では、乾燥樹脂 0.3 g を 10% NaCl 水溶液 50 ml 中で 30 分攪拌し、その濾液の全量を 0.1 規定 NaOH で滴定し、その滴定曲線から求めた。この方法により、未変性のイオン交換樹脂の酸量を測定した結果、4.98 meq/g (乾燥重量ベース) であった。変性後のイオン交換樹脂の酸量を測定した結果と、イオン交換樹脂酸点の変性率 ((未変性イオン交換樹脂の総酸量 - 変性後イオン交換樹脂の総酸量) / 未変性イオン交換樹脂の総酸量) を表 1 に示す。表 1 より、イオン交換樹脂がほぼ均一に変性されている事がわかる。

**【実施例 2】**

**【0024】**

実施例 1において、2,2-ジメチルチアゾリジンの 80.9 wt % 水溶液を使用し、反応器入口での濃度が 400 ppm になるように流量を調製してフィードした以外は、実施例 1 と同じ操作を行った。110h の溶液循環後、イオン交換樹脂を抜き出して各層ごとの酸量を測定し、変性率を算出した結果を表 1 に示す。この場合も、イオン交換樹脂はほぼ均一に変性されていた。

**【0025】**

**[比較例 1]**

実施例 1において、反応器入口での濃度が 2000 ppm になるように流量を調製してフィードした以外は、実施例 1 と同じ操作を行った。110h の溶液循環後、イオン交換樹脂を抜き出して各層ごとの酸量を測定し、変性率を算出した結果を表 1 に示す。この場合、実施例 1 及び 2 に比べ、イオン交換樹脂の変性率には分布が見られ、均一に変性されていなかった。

**【0026】**

**【表 1】**

	実施例1		実施例2		比較例1	
	酸量 [meq/g]	変性率 [%]	酸量 [meq/g]	変性率 [%]	酸量 [meq/g]	変性率 [%]
反応器入口	4.2	15	3.6	29	4.4	9
反応器中段①	4.2	15	3.6	29	4.2	14
反応器中段②	4.1	15	3.6	30	3.7	26
反応器出口	4.2	15	3.6	30	4.5	8

**【産業上の利用可能性】**

**【0027】**

ビスフェノール類製造用触媒であるチオール固定型イオン交換樹脂触媒を調製する際に、本発明による方法を用いることで、短時間で調製を終了することができ、以って触媒調製コストを削減することができる。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-074353(JP,A)  
特開2001-286770(JP,A)  
特開平06-296871(JP,A)  
特開2005-074332(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J21/00-38/74  
C07B31/00-63/04  
C07C1/00-409/44  
JSTPlus (JDreamII)