

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-536100  
(P2004-536100A)

(43) 公表日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**C07C 27/12**  
**B01J 31/10**  
**B01J 31/26**  
**C07C 37/08**  
**C07C 37/20**

F 1

C07C 27/12  
B01J 31/10  
B01J 31/26  
C07C 37/08  
C07C 37/20

350  
Z  
Z

テーマコード(参考)

4G069  
4H006  
4H039

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-508684 (P2003-508684)  
(86) (22) 出願日 平成14年6月21日 (2002.6.21)  
(85) 翻訳文提出日 平成15年12月25日 (2003.12.25)  
(86) 國際出願番号 PCT/US2002/019704  
(87) 國際公開番号 WO2003/002499  
(87) 國際公開日 平成15年1月9日 (2003.1.9)  
(31) 優先権主張番号 60/300,840  
(32) 優先日 平成13年6月26日 (2001.6.26)  
(33) 優先権主張國 米国(US)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CN, JP

(71) 出願人 390023674  
イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・  
アンド・カンパニー  
E. I. DU PONT DE NEMO  
URS AND COMPANY  
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ  
ントン、マーケット・ストリート 100  
7  
(74) 代理人 100077481  
弁理士 谷 義一  
(74) 代理人 100088915  
弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーを含む粒子状触媒の存在下における有機ヒドロペルオキシドの分解、およびビスフェノールAの製造方法

## (57) 【要約】

有機ヒドロペルオキシド、好ましくは式  $A_r - C(C H_3)_2 O_2 H$  の化合物を分解する工程を含み、 $A_r$  は置換または非置換の単核または多核芳香族基である、ヒドロキシ置換有機化合物の製造方法である。この分解は、スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーを含む触媒の存在下で実施され、その触媒は、粒子の形態であって、その少なくとも約 20 重量 % が約 300  $\mu m$  以下の粒径を有する。この方法においてクメンヒドロペルオキシドを分解してフェノールおよびアセトンとすることができ、分解に使用したのと同一の触媒の存在下で、これらを反応させてビスフェノールAを形成させることができる。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーを含む触媒の存在下に有機ヒドロペルオキシドを分解させる工程を含む、ヒドロキシ置換有機化合物を製造するための方法であって、前記触媒が、粒子の形態であり、その少なくとも約 20 重量 % は粒径が約 300  $\mu\text{m}$  未満であることを特徴とする方法。

**【請求項 2】**

前記触媒が、

(a) スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーの粒子と、  
 (b) 金属酸化物ネットワークと、スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマー 10  
 からの多孔質マイクロコンポジットの粒子と  
 からなる群より選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記触媒が、

(a) スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーの粒子と、  
 (b) シリカネットワークと、スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーとから  
 の多孔質マイクロコンポジットの粒子と  
 からなる群より選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

式  $\text{Ar}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{H}$  の化合物を分解する工程を含み、Ar は置換または非置換の 20  
 单核または多核芳香族基であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記触媒の前記粒子の少なくとも約 20 重量 % が、約 100  $\mu\text{m}$  未満の粒径を有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 6】**

分解される前記化合物が、クメンヒドロペルオキシドおよびジイソプロピルベンゼンジヒドロペルオキシドからなる群より選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記方法を有機溶媒中で実施することを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記方法をアセトンを含む溶媒中で実施することを特徴とする請求項 7 に記載の方法。 30

**【請求項 9】**

約 -15 ~ 約 150 の温度で実施することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 10】**

約 20 ~ 約 100 の温度で実施することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 11】**

ビスフェノール A を製造するための方法であって、

(a) スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーを含む触媒の存在下にクメンヒドロペルオキシドを分解して、フェノールおよびアセトンを含む分解反応生成物の混合物を形成する工程と、

(b) スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーを含む触媒の存在下に、ビスフェノール A を生成させる条件下で、前記分解反応生成物の混合物の前記フェノールとアセトンとを反応させる工程と  
 を含むことを特徴とする方法。 40

**【請求項 12】**

前記分解反応生成物の混合物の前記フェノールおよびアセトンの少なくとも一部が、ビスフェノール A を生成させるための前記反応よりも前に前記触媒から分離することはせず、かつ前記分解のために使用される前記触媒がビスフェノール A への前記反応のために使用される触媒と同一であることを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

**【請求項 13】**

ビスフェノールAを生成させるための反応よりも前に、フェノールのアセトンに対するモル比を増加させることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項14】

前記モル比を、前記分解反応生成物の混合物からアセトンを除去することによって増加させることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記触媒が、(a)スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーの粒子と、(b)金属酸化物ネットワークと、スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーとからの多孔質マイクロコンポジットの粒子とからなる群より選択されることを特徴とする請求項11に記載の方法。

10

【請求項16】

クメンヒドロペルオキシドの前記分解の間に存在する前記触媒が、粒子の形態であって、前記粒子の少なくとも約20重量%が約300μm未満の粒径を有することを特徴とする請求項11に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーを含む粒子状触媒の存在下に、有機ヒドロペルオキシドを分解させてヒドロキシ置換有機化合物およびカルボニル化合物とすることに関する。

20

【背景技術】

【0002】

ヒドロキシ置換有機化合物、特にフェノールおよびヒドロキノンのような芳香族化合物を製造するための商業的方法では、有機ヒドロペルオキシドの分解を必要とする反応ルートを採用していることが多い。たとえばフェノールは、クメンをヒドロペルオキシドに転化させ、さらにそれを分解させてフェノールとアセトンにすることによって製造されている。ヒドロペルオキシドの分解反応は酸触媒反応であって、通常商業的方法においては、50~100の温度範囲で濃硫酸溶液が採用されている。

20

【0003】

硫酸は有効な触媒作用を備えてはいるものの、クメンヒドロペルオキシドの分解反応にそれを使用するには難点がある。硫酸が均一系触媒であるために、反応生成物の混合物から硫酸を分離するために、1段または多段のプロセス工程を採用する必要がある。使用済みの硫酸は中和してから廃棄しなければならない。その上、硫酸を使用すると、反応生成物の混合物中にかなりの割合で望ましくない副反応生成物が含まれることになり、そのため収率が低下するとともに除去のための追加の方法が必要となる。

30

【0004】

米国特許公報(特許文献1)には、有機ヒドロペルオキシドを分解させるために、ペンドントしたスルホン酸基を含むペルフルオロカーボンポリマーの固体酸触媒の薄膜を使用することが開示されている。しかしながら、特に商業的に有用な方法における望ましい方法温度では、その反応速度が充分に高いものとはならない。1996年6月27日公開の(特許文献2)には、ペルフルオロ化イオン交換ポリマーと金属酸化物ネットワークとからの多孔質マイクロコンポジットを含む触媒が開示されている。その明細書には、有機ヒドロペルオキシドの分解を含む数多くの反応が開示されている。その明細書に開示された触媒を使用すれば分解は起きるもの、この場合もやはり、特に商業的に有用な方法における望ましいプロセス温度では、その反応速度が充分に高いものとはならない。

40

【0005】

【特許文献1】

米国特許第4,322,560号明細書

【特許文献2】

国際公開第96/19288号パンフレット

50

**【特許文献3】**

米国特許第3,282,875号明細書

**【特許文献4】**

米国特許第4,358,545号明細書

**【特許文献5】**

米国特許第4,940,525号明細書

**【特許文献6】**

米国特許第4,433,082号明細書

**【発明の開示】****【課題を解決するための手段】****【0006】**

本発明は、スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーを含む触媒の存在下に有機ヒドロペルオキシドを分解させる工程を含む、ヒドロキシ置換有機化合物を製造するための方法を提供するものであって、この触媒は、粒子の形態であり、その少なくとも約20重量%は粒径が約300μm未満である。本発明の好適な形態においては、この触媒は、(a)スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーの粒子と、(b)金属酸化物ネットワークとスルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーとからの多孔質マイクロコンポジットの粒子とからなる群より選択される。好ましくはこの方法では、式Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Hの化合物を分解させる工程を含み、Arは置換または非置換の单核または多核芳香族基である、ヒドロキシ置換芳香族化合物の製造が提供される。

**【0007】**

本発明に従った粒径を有する触媒粒子を採用した方法では、その分解反応速度が高くなり、既存方法の場合よりも高い反応速度が得られることが見いだされた。その上、中程度の温度でもヒドロキシ置換有機化合物を高収率かつ高純度で製造することができる。すなわち、既存の商業的方法における製造よりも少ない望ましくない副反応生成物で製造することができる。

**【0008】**

本発明はさらに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(以後、ビスフェノールAと呼ぶ)の製造方法を提供する。この方法には、

(a)スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーを含む触媒の存在下にクメンヒドロペルオキシドを分解してフェノールおよびアセトンを含む分解反応生成物の混合物を形成する工程と、

(b)スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーを含む触媒の存在下に、ビスフェノールAの生成を促進するような条件下で、分解反応生成物の混合物のフェノールとアセトンとを反応させる工程とが含まれる。

**【0009】**

この方法の好ましい実施態様においては、分解反応生成物の混合物のフェノールおよびアセトンの少なくとも一部は、ビスフェノールAを生成させるための反応より前に触媒から分離することはせず、かつ分解のために使用される触媒はビスフェノールAへの反応のために使用する触媒と同一である。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0010】**

本発明に従って採用される触媒は、スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーである。「高度にフッ素化された」という用語は、ポリマー中の1価の原子の総数の少なくとも90%がフッ素原子であるということを意味している。そのポリマーがペルフルオロ化されていることが、最も好ましい。

**【0011】**

この触媒のポリマーには、主鎖とそれに付いた繰り返し側鎖を含み、その側鎖にはスルホン酸基が担持されていることが好ましい。使用可能なポリマーとしては、ホモポリマーまたは2種以上のモノマーを含むコポリマーが挙げられる。典型的には、コポリマーを形成

10

20

30

40

50

する第1のモノマーは、非官能性のモノマーであって、ポリマー主鎖のための炭素原子を提供するものである。第2のモノマーが、ポリマー主鎖のための炭素原子を提供するとともに、スルホン酸基またはその前駆体、たとえばスルホニルフルオリド(-SO<sub>2</sub>F)のようなスルホニルハライド基であってさらに加水分解されることによってスルホン酸官能基となりうるもの、を担持する側鎖に寄与する。たとえば、第1のフッ素化されたビニルモノマーと、スルホニルフルオリド基(-SO<sub>2</sub>F)を有する第2のフッ素化されたビニルモノマーとからのコポリマーを使用することができる。使用しうる第1のモノマーの例としては、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニルデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)、およびそれらの混合物などがある。使用しうる第2のモノマーとしては、スルホン酸官能基またはポリマー中に所望の側鎖を提供することが可能な前駆体基を有する、各種のフッ素化されたビニルエーテルが挙げられる。場合によつてはこれらのポリマー中に、さらなるモノマーを組み入れることも可能である。TFEが好ましいモノマーである。

## 【0012】

本発明において使用するのに好適なポリマーのタイプでは、高度にフッ素化された、最も好ましくはペルフルオロ化された炭素主鎖を含み、そして側鎖が式-(O-CF<sub>2</sub>CFR<sub>f</sub>)<sub>a</sub>-O-CF<sub>2</sub>CFR'<sub>f</sub>SO<sub>3</sub>Hで表され、ここでR<sub>f</sub>およびR'<sub>f</sub>はそれぞれ独立してF、C1または炭素原子数1~10のペルフルオロ化アルキル基から選択され、aは0、1または2である。好適なポリマーとしては、たとえば、米国特許公報(特許文献3)中、ならびに米国特許公報(特許文献4)および米国特許公報(特許文献5)中に開示されているようなポリマーが挙げられる。1つの好適なポリマーでは、ペルフルオロカーボン主鎖を含み、側鎖が式-O-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Hで表される。このタイプのポリマーは米国特許公報(特許文献3)に開示されていて、テトラフルオロエチレン(TFE)と、ペルフルオロ化ビニルエーテルのCF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F、すなわち、ペルフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニルフルオリド)(PDMOF)との共重合により作製することができ、続けてスルホニルハライド基を加水分解してスルホネート基とし、さらに酸交換によりそのスルホネート基をプロトンの形とする。米国特許公報(特許文献4)および米国特許公報(特許文献5)に開示されているこのタイプの1つの好適なポリマーでは側鎖に-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Hを有している。このポリマーは、テトラフルオロエチレン(TFE)とペルフルオロ化ビニルエーテルのCF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F、すなわちペルフルオロ(3-オキサ-4-ペンタensスルホニルフルオリド)(POPF)を共重合させてから、加水分解と酸交換させることによって作製することができる。

## 【0013】

本出願においては、「イオン交換比」すなわち「IXR」は、カチオン交換基に対するポリマー主鎖中の炭素原子の数と定義する。ポリマーとしては広い範囲のIXRの値をとることが可能である。しかしながら典型的には、この触媒に使用されるIXRの範囲は通常約7~約33である。上述のタイプのペルフルオロ化ポリマーでは、ポリマーのカチオン交換能は、当量(EW)として表現されることが多い。本出願の目的においては、当量(EW)は、1当量のNaOHを中和するのに必要な、酸の形態のポリマーの重量と定義する。ポリマーがペルフルオロカーボン主鎖を含み、側鎖が-O-CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>Hであるようなスルホン酸ポリマーの場合には、IXRが約7~約33に相当する当量の範囲は、約700EW~約2000EWである。このポリマーのIXRは、次式、すなわち50IXR+344=EWを用いて当量に換算することができる。一般的には、米国特許公報(特許文献4)および米国特許公報(特許文献5)に開示されているスルホン酸ポリマーに対しても同じIXR範囲が使用されはするものの、その当量はいくぶん低めとなるが、その理由は、スルホン酸基を含むモノマー単位の分子量が小さいからである。約7~約33のIXRに対して、相当する当量の範囲は約500EW~約1800EWである。このポリマーのIXRは、次式、すなわち50IXR+17

10

20

30

40

50

$8 = E W$  を用いて当量に換算することができる。

【 0 0 1 4 】

本出願において I X R は、官能基を含む加水分解後のポリマー、および後ほど触媒製造の段階で官能基に転換される前駆体基を含む加水分解前のポリマー、のいずれを表す場合においても使用される。

【 0 0 1 5 】

本発明の方法において使用されるスルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーでは、イオン交換比が好ましくは約 8 ~ 約 23、より好ましくは約 9 ~ 約 14、そして最も好ましくは約 10 ~ 約 13 である。

【 0 0 1 6 】

カルボン酸基のようなまた別のイオン交換基がこの高度にフッ素化されたポリマー中に存在していてもよいが、ただし、その触媒が商業的方法のために適した高い反応速度を与えるために充分な量のスルホン酸基がそのポリマー中に存在している必要がある。さらに、そのポリマーが部分的にカチオン交換されていて、存在するスルホン酸基の一部がカチオン交換された形態、すなわちナトリウム、カリウムなどの形態であってもよいが、ただし、充分な量のスルホン酸基が残っている必要がある。好ましくはポリマーがスルホン酸基だけを含んでおり、少なくとも約 80 % が酸交換され、より好ましくは、少なくとも約 90 % が酸交換され、さらにより好ましくは少なくとも約 98 % が酸交換され、そして最も好ましくは実質的に完全に酸交換されている。

【 0 0 1 7 】

以下に示すような特定の粒径を有する触媒粒子を使用することによって、その分解反応速度が劇的に高くなることが見いだされた。粒径は数平均の粒径であって、光学顕微鏡および電子顕微鏡で測定する。本発明による方法で使用される触媒の粒子は、各種の形状であってよく、極めて不規則であってもよい。粒子がアスペクト比を有するならば、粒径はその粒子の一一番長い寸法を指す。アスペクト比を有するという意味は、その粒子が円板状や球状ではないということである。

【 0 0 1 8 】

本発明に従う方法において、その触媒にはより大きな触媒粒子が幾分かは含まれていてもよいが、ただし、目的としている結果を得るためにには前記の特定の粒径の粒子が充分な量で存在している必要がある。しかしながら、粒子が大きくなると単位重量あたりの触媒の有効性が減少するので、実質的により大きな粒子を量的に排除するのが好ましい。したがって、触媒の少なくとも約 20 重量%、好ましくは触媒の少なくとも約 30 重量%、より好ましくは触媒の少なくとも約 40 重量%、さらにより好ましくは触媒の少なくとも約 65 重量%、さらにより好ましくは少なくとも約 80 重量%、さらにより好ましくは少なくとも約 90 重量%、そして最も好ましくは実質的に全部の触媒が約 300  $\mu m$  未満の粒径を有する。上述の触媒の重量パーセントが約 100  $\mu m$  未満の粒径を有するものであれば、さらに好ましい。この触媒の最小粒径は、好ましくは約 0.02  $\mu m$  より大、より好ましくは約 0.05  $\mu m$  より大、最も好ましくは約 0.1  $\mu m$  より大である。

【 0 0 1 9 】

この粒子が、液状の系における不均一系触媒のために典型的に使用される技術を用いて機械的に反応生成物から分離することを可能とするような粒径範囲にあるのが好ましい。場合によっては、触媒の固定床を使用することもできる。

【 0 0 2 0 】

本発明を実施するには、その触媒が、ポリマーそのもの、すなわちスルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーの粒子の形態であるか、または、金属酸化物ネットワークとスルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーとからの多孔質マイクロコンポジットの粒子の形態であるのが、好ましい。本発明を実施するのに有用な多孔質マイクロコンポジットは(特許文献 2)に記載されている。そこに開示されている多孔質マイクロコンポジットには、金属酸化物のネットワークの内部全体にわたって高度に分散された形で担持されたペルフルオロ化イオン交換ポリマーが含まれている。そのマイクロコンポジット

10

20

30

40

50

ト中のペルフルオロ化イオン交換ポリマーの重量パーセントは、約0.1～90パーセント、好ましくは約5～約80パーセント、そして最も好ましくは約5～約25パーセントである。そのマイクロコンポジットの細孔径は、約0.5nm～約75nmであるが、場合によっては、さらに約75nm～約1000nmの範囲の大きさの細孔を含んでいてよい。

## 【0021】

(特許文献2)に記載されたマイクロコンポジットは、粒子状固体として存在していて、それは多孔質で、ガラス状の性質を有し、構造的には硬く、乾燥シリカゲルに似ている。このマイクロコンポジットが多孔質な性質を有していることは、その表面積が大きいことからも明らかである。

10

## 【0022】

「金属酸化物」という用語が意味しているのは、金属または半金属酸化化合物であって、例としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ゲルマニア、ジルコニア、アルミノシリケート、ジルコニルシリケート、酸化クロム、酸化ゲルマニウム、酸化銅、酸化モリブデン、酸化タンタル、酸化亜鉛、酸化イットリウム、酸化バナジウム、および酸化鉄などがある。マイクロコンポジットの金属酸化物のネットワークは、シリカ、アルミナ、チタニア、ゲルマニア、ジルコニア、アルミノシリケート、ジルコニルシリケート、酸化クロム、酸化鉄からなる群より選択するのが好ましい。シリカが最も好ましい金属酸化物である。

## 【0023】

このマイクロコンポジットの製造方法は、(特許文献2)に開示されており、マイクロコンポジット中に金属酸化物を生成させるために、ゾルゲル方法において採用される金属酸化物前駆体を使用している。この方法は、本発明を実施するための触媒を製造するのに也有用であるが、ただし、コンポジット粒子の粒径は以下に述べるように、縮小しなければならない。

20

## 【0024】

本発明に適した粒径の触媒粒子は、(a)スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマー、または(b)金属酸化物とスルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーからの多孔質マイクロコンポジットを、機械的に磨碎することによって形成することができる。ポリマーそのものを磨碎に関しては、極低温磨碎を行うことによって、所望の範囲の粒径を好適に得ることができる。多孔質マイクロコンポジットの微細化は、室温での磨碎により好適に行うことができる。得られた粒子を篩にかけるか、必要により他の処理をして、本発明の方法で使用するための約300μm未満、好ましくは約100μm未満の粒子を分離することができる。

30

## 【0025】

あるいは、スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーの液状、好ましくは水性分散液および/またはさらに金属酸化物前駆体を含むそのような分散液を噴霧乾燥させることにより製造することも可能である。たとえばメリーランド州コロンビア(Columbia、MD)のニロ(Nirlo)によって生産されているような市販の噴霧乾燥器を使用して噴霧乾燥することで、典型的には約0.5μm～約50μmの範囲の粒子を製造することができる。

40

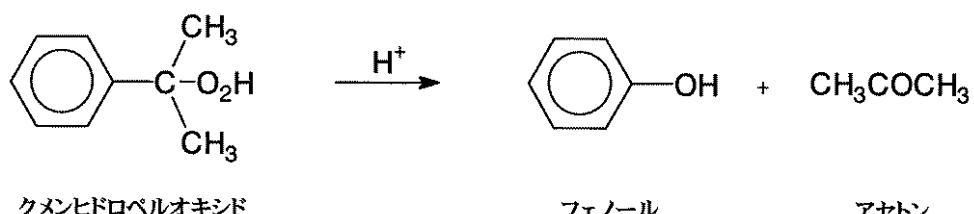
## 【0026】

本発明による方法では、有機ヒドロペルオキシドを分解させることによってヒドロキシ置換有機化合物を生産する。この方法は、式Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Hの化合物を分解させる工程を含み、Arは置換または非置換の単核または多核芳香族基である、ヒドロキシ置換芳香族化合物の製造において特に有用である。好適な2つの反応は、(1)クメンヒドロペルオキシドの分解、および(2)ジイソプロピルベンゼンジヒドロペルオキシドの分解である。

## 【0027】

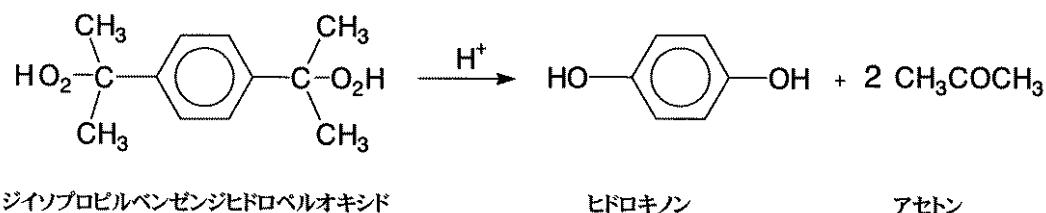
## 【化1】

(1)



10

(2)



20

【 0 0 2 8 】

この方法は、アセトン、ジクロロベンゼン、ベンゼンまたはクロロホルムのような有機溶媒中で実施することが好ましい。アセトンが反応生成物である、クメンヒドロペルオキシドの分解およびジイソプロピルベンゼンジヒドロペルオキシドの分解の、本発明の好ましい形態においては、好適な有機溶媒はアセトンである。

【 0 0 2 9 】

反応温度は好ましくは約 -15 ~ 約 150 、最も好ましくは約 20 ~ 約 100 である。その選定した反応温度が、常圧では溶媒の沸点よりも高い場合、その反応を加圧容器の中で実施することもできる。

【 0 0 3 0 】

本明細書において先に説明したような小粒径またはより大きな粒径のスルホン酸を含む高度にフッ素化されたポリマー触媒は、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)を製造する場合にも有用である。この反応において、クメンヒドロペルオキシドはスルホン酸基を含む高度にフッ素化されたポリマーを含む触媒の存在下で分解されて、フェノールおよびアセトンを含む分解反応生成物の混合物を形成する。分解反応生成物の混合物からのフェノールおよびアセトンを、フルオロポリマーのスルホン酸触媒の存在下、ビスフェノールAを形成するような条件下で反応させる。好ましくは、分解反応生成物の混合物の少なくとも一部のフェノールとアセトンは、ビスフェノールAを生成させるための反応より以前に触媒から分離することはせず、かつ分解に使用した触媒は、ビスフェノールAへの反応に使用する触媒と同一である。ビスフェノールAが生成する反応は、ヒドロペルオキシドを分解させるのと同じ温度で、かなりの速度で進行する。フェノールのアセトンに対するモル比は、ビスフェノールAを生成させるための反応に先だって増加させるのが好ましく、その場合、分解反応生成物の混合物からある程度のアセトンを除去することによってその比を増加するのが好ましい。クメンヒドロペルオキシドの分解の間、およびフェノールとアセトンとの反応において存在させる触媒は、粒子の形態であるのが好ましく、ここで、触媒の少なくとも約20重量%、より好ましくは触媒の少なくとも約30重量%、さらにより好ましくは触媒の少なくとも約40重量%、さらにより好ましくは触媒の少なくとも約65重量%、さらにより好ましくは少なくとも約8

0重量%、さらにより好ましくは少なくとも約90重量%、そして最も好ましくは実質的に全部の触媒が約300μm未満の粒径を有する。上述の触媒の重量パーセントが約100μm未満の粒径を有するものであれば、さらに好ましい。この触媒の最小粒径は、好ましくは約0.02μmより大、より好ましくは約0.05μmより大、最も好ましくは約0.1μmより大である。

#### 【実施例】

##### 【0031】

以下の実施例においては、ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー（PFSAP）は、TFEとPDMOFからのコポリマーであり、約1070の当量を有している。特に指定されていない限り「溶液」とは、約45重量%の水、22重量%の1-プロパノール、22重量%の2-プロパノール、3重量%のメタノールおよび3重量%の混合エーテルおよびその他の米国特許公報（特許文献6）に記載の方法を用いて作製した揮発性有機化合物を含む媒体中に、前記ポリマーを分散させたものである。残りはポリマーである。このタイプの溶液は、本願特許出願人によって市販されている。10

##### 【0032】

###### （実施例1）

（13重量%ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー/87重量%シリカのマイクロコンポジット（SAC-13a）の調製）

240gのテトラエチルオルトシリケート（Si(OEt)<sub>4</sub>）、69gの蒸留水および1.15gの3.5MのHClを2時間攪拌して透明な溶液を得る。これを溶液Aと呼ぶ。20  
。240mLのペルフルオロ化スルホン酸ポリマー溶液（5重量%ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー）を攪拌しながら、それに120mLの0.4MのNaOHを一度に加える。次いで、そのペルフルオロ化スルホン酸ポリマー含有溶液を攪拌しながら、溶液Aを速やかに添加する。数秒後には系全体がゲル化する。このゲルを加熱炉に入れて、温度約95~100で約2日間乾燥させる。この硬いガラス状の反応生成物を磨碎してから、10メッシュの篩を通す。次いでその固形物を25重量%硝酸を2リットル用いて処理してから、その混合物を12時間穏やかに攪拌し、酸をデカントしてから、脱イオン水（2リットル）に置換し、さらに12時間攪拌する。この固形物を濾過し、2リットルの25重量%硝酸にさらに12時間懸濁させてから、脱イオン水（2リットル、12時間攪拌）で処理する。このプロセスを3回目も繰り返し（酸および水処理）、物質を濾過してから、さらに真空下で一晩、110で乾燥させる。この固形物（約80g）には、約13重量%のペルフルオロ化スルホン酸ポリマーが含まれているが、それは熱重量分析によって定量することができる（ポリマー担持量は、その固形物を800まで加熱し、400~600の間ににおける重量損失を測定することによって、定量することができる）。粒径は約1000~3000μmである。30

##### 【0033】

###### （実施例2）

（13重量%ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー/87重量%シリカのマイクロコンポジット（SAC-13b）の調製）

この実施例では、本質的に水溶液であるペルフルオロ化スルホン酸ポリマー溶液を使用する。これは、5重量%のペルフルオロ化スルホン酸ポリマー溶液を取り蒸留によってアルコールを除去することによって、12重量%水溶液とする方法によって調整する。25gの12重量%の水性ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー溶液に追加の水を加えて、全重量を100gとする。これによって、ペルフルオロ化スルホン酸ポリマーの濃度が約3重量%となる。70gのケイ酸ナトリウム（シリカ約29重量%）に200gの水を添加することによって、10重量%のケイ酸ナトリウム溶液を作製する。ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー溶液をこのケイ酸ナトリウム溶液に、攪拌しながら約2分かけて加える。次いで、さらに5分間攪拌を続ける。これに、52gの3.5MのHClを加えてpHを7~7.5の範囲とする。この系は約5~10秒の間にゲル化する。このゲルを加熱炉に入れて、温度約95~100で約2日間乾燥させる。この硬いガラス状の反応生成物を磨碎40  
50

してから、10 メッシュの篩を通す。次いでこの固体物を2リットルの25重量%硝酸を用いて処理し、その混合物を12時間穏やかに攪拌する。酸をデカントしてから、脱イオン水(2リットル)で置換し、さらに12時間攪拌する。この固体物を濾過し、2リットルの25重量%硝酸に再び12時間懸濁させてから、水(2リットル、12時間攪拌)で処理する。このプロセスを3回目も繰り返し(酸および水処理)、物質を濾過してから、真空下で一晩、110°で乾燥させる。この固体物(約25g)には、約13重量%のペルフルオロ化スルホン酸ポリマーが含まれているが、それは熱重量分析によって定量することができる(ポリマー担持量は、その固体物を800まで加熱し、400~600の間ににおける重量損失を測定することによって、定量することができる)。粒径は約1~3mmである。

10

## 【0034】

## (実施例3)

(縮小された粒径の13重量%ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー/87重量%シリカのマイクロコンポジット(磨碎SAC-13b)の調製)

実施例2の記載と同様にして20gの固体物を調製し、さらに機械式の乳鉢および乳棒(フリツツ・バルベリセトル・オートグラインダー(FRITSCH PULVERISE TLE AUTOGRINDER))中で約1時間かけて磨碎させる。走査型電子顕微鏡を使用してその粒径を測定すると、0.2~20μmの範囲である。

## 【0035】

## (実施例4)

(縮小された粒径の80重量%ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー/20重量%シリカのマイクロコンポジット(磨碎SAC-80)の調製)

1680mLのペルフルオロ化スルホン酸ポリマー溶液(5重量%ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー含有)を攪拌しながら、それに140mLの0.4MのNaOHを一度に加える。56gのSi(OMe)<sub>4</sub>を9.8gの水と0.8gの0.04MのHClに加え、その混合物を1時間攪拌する。ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー含有溶液を攪拌しながら、ケイ素含有溶液を速やかに添加する。このシステムがゲル化するので、そのゲルを加熱炉に入れて、温度約95~100°で約2日間乾燥させる。この硬いガラス状の反応生成物を、機械式の乳鉢と乳棒を用いて約1時間磨碎にかける。走査型電子顕微鏡を使用してその粒径を測定すると、0.2~20ミクロンの範囲である。次いでこの固体物を2リットルの25重量%硝酸を用いて処理し、その混合物を12時間穏やかに攪拌する。酸をデカントしてから、脱イオン水(2リットル)で置換し、さらに12時間攪拌する。この固体物を濾過し、2リットルの25重量%硝酸に再び12時間懸濁させてから、水(2リットル、12時間攪拌)で処理する。このプロセスを3回目も繰り返し(酸および水処理)、物質を濾過してから、真空下で一晩、110°で乾燥させる。この固体物(約25g)には、約80重量%のペルフルオロ化スルホン酸ポリマーが含まれているが、それは熱重量分析によって定量することができる(ポリマー担持量は、その固体物を800まで加熱し、400~600の間ににおける重量損失を測定することによって、定量することができる)。粒径は0.2~20μmの範囲である。

30

## 【0036】

## (実施例5)

(縮小された粒径100%ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー(磨碎PFSAP)樹脂の極低温磨碎による調製)

## (パートA)

ペルフルオロ化スルホン酸ポリマーのペレットと液体窒素をバンタム・マイクロバルベライザー(Bantam Micro pulverizer)の中に添加する。磨碎を、液体窒素温度で1400rpm、スクリーンサイズ0.125インチ(0.32cm)で実施し、約5分間の磨碎によって粉体を製造した。この粉体を標準の試験用篩を用いて篩い分け、粒径250~300μm(50~60メッシュ)の粒子を集め。

40

## 【0037】

50

## (パートB)

パートAの粉体を270メッシュの篩に通して、粒径が50μm未満の粒子を集めます。

## 【0038】

## (実施例6)

(縮小された粒径100%ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー(噴霧乾燥PFSAP)樹脂の噴霧乾燥による調製)

実施例2において製造したような、100gの12重量パーセントのペルフルオロ化スルホン酸ポリマーの水だけの溶液を、メリーランド州コロンビアのニ口から販売されている市販の噴霧乾燥器を使用し、入口温度300、出口温度160で噴霧乾燥させる。この粉体を、2リットルの70に加熱した25重量%硝酸を用い、攪拌しながら洗浄する。この固形物を濾過し、洗浄プロセスをもう1度繰り返す。このように噴霧乾燥した物質の粒径を測定すると、0.5~15μmの範囲である。

## 【0039】

## (実施例7)

(縮小された粒径の90重量%ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー/10重量%シリカのマイクロコンポジット(噴霧乾燥SAC-90)の調製)

280gのケイ酸ナトリウム溶液(約29重量%シリカ)を800gの水に添加する。このケイ酸ナトリウム溶液を、100gの水に488gのダウエックス(Dowex)カチオン交換樹脂を分散させたものの中に徐々に添加する。シリケート溶液を徐々に(1~2時間かけて)添加することによって、pHは2.5~3に維持される。1042gのペルフルオロ化スルホン酸ポリマー12重量%含有溶液(ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー水溶液)を、180gの約7重量%シリカ含有溶液に添加する。この溶液を、メリーランド州コロンビアのニ口から販売されている市販の噴霧乾燥器を使用し、入口温度300、出口温度160で噴霧乾燥させる。この粉体を、2リットルの70に加熱した25重量%硝酸を用い、攪拌しながら洗浄する。この固形物を濾過し、洗浄プロセスをもう1度繰り返す。このように噴霧乾燥した物質の粒径を測定すると、0.5~15μmの範囲である。

## 【0040】

## (実施例8)

## (クメンヒドロペルオキシドの分解)

本発明の方法を、硫酸使用のプロセス、および粒径のより大きいペルフルオロ化スルホン酸ポリマー触媒と比較する。以下に述べる手順で使用するペルオキシドを分解させるための酸触媒に含まれるのは、硫酸、ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー樹脂ペレット、13重量%ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー/シリカのマイクロコンポジット(SAC-13A、SAC-13B、磨碎SAC-13B)、80%ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー/シリカのマイクロコンポジット(磨碎SAC-80)、極低温磨碎法および噴霧乾燥法による100%ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー粉体(磨碎PFSAP)、および噴霧乾燥法による90%ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー/シリカのマイクロコンポジットである。触媒の粒径は表1に示してある。

## 【0041】

それぞれの触媒について、5本の3mLバイアルを以下のように使用する。それぞれの3mLバイアルに2mLのアセトン、1~20mgの触媒およびマグネットスターー攪拌子を入れる。このバイアルをPTFE/シリコーンのセプタムを有するキャップで蓋をする。次いで、加熱攪拌モジュール(ピアス・リアクチ・サークル(Pierce Reacti-Therm(登録商標)))を用いて加熱、攪拌する。反応温度の50で、50~80マイクロリットルのクメンヒドロペルオキシドを、注射器を用いてセプタムから添加する。(使用するクメンヒドロペルオキシドは、80重量%のもので、米国ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee、WI、USA)のアルドリッヂ・ケミカル社(Aldrich Chemical Co.)から入手可能である。GC/MS分析から、主な不純物はクメン、2-フェニル-2-プロパノールおよびアセトフェノンである

10

20

30

40

50

ことがわかる）。2、5、15、30および60分の間隔で、それぞれの触媒のバイアルを1本ずつモジュールから取り出し、0の氷水浴中で急冷させる。この反応混合物を素早く濾過して固体酸触媒を除去する。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>触媒で反応させる場合には、NaHCO<sub>3</sub>水溶液を使用して停止させる。バイアルのそれぞれの反応混合物を、水素炎イオン化検出器つきのヒューレット・パッカード(Hewlett-Packard)の5890 II型ガスクロマトグラフィーにより分析する。

## 【0042】

比較した方法における反応速度を表1に示す。充分な反応時間を与えれば、典型的には、フェノールを定量的な収率で得ることは可能である。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の場合、その反応混合物は反応後に明らかに黒化して、タールが生成していることを示す。ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー触媒を使用した反応混合物では、いずれの反応においても黒化は認められない。磨碎SAC-80、噴霧乾燥PFSAPおよび噴霧乾燥SAC-90の3つの例では、ペルオキシド/触媒の比を80 μL / 2 mgとしても、50では2分以内に反応が完結してしまうために、反応速度を正確に求めることができなかった。これらの反応の速度は、10,000 mM/g触媒・時間より大きいと考えられる。

## 【0043】

表1のデータから明らかなように、スルホン酸基を有する高度にフッ素化されたポリマーを含み、その粒径が約300 μm未満である触媒を用いた本発明による方法では、標準的な触媒を使用した場合に比較して、反応速度が少なくとも1桁は大きくなっている。ペルフルオロ化スルホン酸ポリマー触媒の粉体を使用した時の反応速度は、PFSAPペレットの場合よりも100倍以上も高くなり得る。

## 【0044】

## 【表1】

表1

クメンヒドロペルオキシドの酸触媒分解反応速度(アセトン中、50°C)		
触媒	粒径	反応速度(mM/g触媒・時間)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	----	780
PFSAP樹脂 (ペレット)	3-5 mm	110
SAC-13A (実施例1)	1-3 mm	120
SAC-13B (実施例2)	1-3 mm	210
磨碎SAC-13B (実施例3)	0.2-20 μm	1,560
磨碎SAC-80 (実施例4)	0.2-20 μm	>10,000
磨碎PFSAP樹脂 (実施例5、パートA)	250-300 μm	1150
磨碎PFSAP樹脂 (実施例5、パートB)	<50 μm	11,200
噴霧乾燥PFSAP樹脂 (実施例6)	<50 μm	>10,000
噴霧乾燥SAC-90 (実施例7)	0.5-15 μm	>10,000

10

20

30

40

50

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
9 January 2003 (09.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/002499 A1(51) International Patent Classification<sup>5</sup>: C07C 37/08,  
37/20, 39/04, 39/16Granville Road, Wilmington, DE 19808 (US). HARMER,  
Mark, Andrew; 29 Southridge Drive, Kennett Square, PA  
19348 (US). HOWARD, Edward, George; 844 Old Public  
Road, Hockessin, DE 19707 (US).

(21) International Application Number: PCT/US02/19704

(74) Agent: HENDRICKSON, John, S.; E.I. Du Pont De  
Nemours And Company, Legal Patent Records Center,  
4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).

(22) International Filing Date: 21 June 2002 (21.06.2002)

(81) Designated States (national): CN, JP.

(25) Filing Language: English

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE,  
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(26) Publication Language: English

(71) Applicant: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE  
19898 (US).(72) Inventors: LLOYD, Ralph, Birchard; 6124 Lochview  
Drive, Fayetteville, NC 28311 (US); SUN, Qun; 154 New  
Published:  
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



A1

WO 03/002499

(54) Title: DECOMPOSITION OF ORGANIC HYDROPEROXIDES IN THE PRESENCE OF A PARTICULATE CATALYST  
CONTAINING HIGHLY FLUORINATED POLYMER HAVING SULFONIC ACID GROUPS AND PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF BISPHENOL A(55) Abstract: A process for the manufacture of a hydroxy-substituted organic compound comprising decomposing an organic hydroperoxide, preferably a compound of the formula Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H, wherein Ar is a substituted or unsubstituted mononuclear or polynuclear aromatic group. The decomposition is carried out in the presence of a catalyst comprising highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups with the catalyst being in the form of particles of which at least about 20 weight % have a particle size less than about 300 µm. Cumene hydroperoxide can be decomposed in the process to phenol and acetone which can be reacted to form bisphenol A in the presence of the same catalyst that was used for the decomposition.

WO 03/002499

PCT/US02/19704

**TITLE**

Decomposition of Organic Hydroperoxides in the Presence of a Particulate Catalyst Containing Highly Fluorinated Polymer Having Sulfonic Acid Groups and Process for the Manufacture of Bisphenol A

**FIELD OF THE INVENTION**

The present invention relates to the decomposition of organic hydroperoxides to hydroxy-substituted organic compounds and carbonyl compounds in the presence of a particulate catalyst containing highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups.

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

Commercial processes for the manufacture of hydroxy-substituted organic compounds, particularly aromatic compounds such as phenol and hydroquinone, often employ reaction routes that require the decomposition of organic hydroperoxides. For example, phenol is manufactured from cumene by converting it to the hydroperoxide followed by decomposition to phenol and acetone. The hydroperoxide decomposition reaction is an acid-catalyzed reaction and a concentrated sulfuric acid solution at temperatures in the range of 50-100°C is typically employed in commercial processes.

Though it provides effective catalysis, the use of sulfuric acid for the cumene hydroperoxide decomposition reaction has disadvantages. Since it is a homogenous catalyst, it is necessary to employ one or more process steps to separate it from the product mixture. The spent sulfuric acid must be neutralized and disposed of. Moreover, using sulfuric acid causes the product mixture to contain significant percentages of undesirable side products which reduce yields and require additional process steps for removal.

U.S. Patent 4,322,560 discloses using a thin film of solid acid catalyst of perfluorocarbon polymer containing pendant sulfonic acid groups for the decomposition of organic hydroperoxides. However, the reaction rate is not sufficiently high at desirable process temperatures for the process to be particularly useful commercially. PCT Publication No. WO 96/19288, published June 27, 1996, discloses catalysts which comprise porous microcomposites of perfluorinated ion exchange polymer and a metal oxide network. Numerous reactions are disclosed in this publication including the decomposition of organic hydroperoxides. While decomposition results using catalysts disclosed in this publication, the reaction rate again is not sufficiently high at desirable process temperatures to be particularly useful commercially.

WO 03/002499

PCT/US02/19704

**SUMMARY OF THE INVENTION**

The invention provides a process for the manufacture of a hydroxy-substituted organic compound comprising decomposing an organic hydroperoxide in the presence of a catalyst containing highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups, the catalyst being in the form of particles of which at least about 20 weight % have a particle size less than about 300  $\mu\text{m}$ . In a preferred form of the invention, the catalyst is selected from the group consisting of (a) particles of highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups and (b) particles of porous microcomposite of a metal oxide network and highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups. Preferably, the process provides for the manufacture of a hydroxy-substituted aromatic compound comprising by the decomposition of a compound of the formula  $\text{Ar}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{H}$ , wherein Ar is a substituted or unsubstituted mononuclear or polynuclear aromatic group.

It has been discovered that a process employing catalyst particles having a particle size in accordance with the present invention increases the rate of the decomposition reaction and can provide higher reaction rates than in existing processes. In addition, hydroxy-substituted organic compounds are produced in high yield at moderate temperatures and in higher purity, i.e., with fewer undesirable side products than in existing commercial processes.

The invention also provides a process for the manufacture of 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propane (hereinafter referred to as Bisphenol A). The process includes:

- (a) decomposing cumene hydroperoxide in the presence of a catalyst containing highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups to form a decomposition product mixture containing phenol and acetone; and
- (b) reacting the phenol and acetone of the decomposition product mixture in the presence of catalyst containing highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups under conditions which promote the formation bisphenol A.

In a preferred embodiment of the process, at least a portion of the phenol and acetone of the decomposition product mixture is not separated from the catalyst prior to the reaction to form bisphenol A and the catalyst used for the decomposition is the same catalyst that is used for the reaction to bisphenol A.

**DETAILED DESCRIPTION**

The catalyst employed in accordance with the present invention contains highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups. "Highly fluorinated" means that at least 90% of the total number of univalent atoms in the polymer are fluorine atoms. Most preferably, the polymer is perfluorinated.

WO 03/002499

PCT/US02/19704

- Preferably, the polymer of the catalyst comprises a polymer backbone with recurring side chains attached to the backbone, the side chains carrying the sulfonic acid groups. Possible polymers include homopolymers or copolymers of two or more monomers. Copolymers are typically formed from one monomer which is a nonfunctional monomer and which provides carbon atoms for the polymer backbone. A second monomer provides carbon atoms for the polymer backbone and also contributes the side chain carrying the sulfonic acid group or its precursor, e.g., a sulfonyl halide group such as a sulfonyl fluoride ( $-SO_2F$ ), which can be subsequently hydrolyzed to a sulfonic acid functional group. For example, copolymers of a first fluorinated vinyl monomer together with a second fluorinated vinyl monomer having a sulfonyl fluoride group ( $-SO_2F$ ) can be used. Possible first monomers include tetrafluoroethylene (TFE), hexafluoropropylene, vinyl fluoride, vinylidene fluoride, trifluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, perfluoro (alkyl vinyl ether), and mixtures thereof. Possible second monomers include a variety of fluorinated vinyl ethers with sulfonic acid functional groups or precursor groups which can provide the desired side chain in the polymer. Additional monomers can also be incorporated into these polymers if desired. TFE is a preferred monomer.
- A class of preferred polymers for use in the present invention include a highly fluorinated, most preferably perfluorinated, carbon backbone and the side chain is represented by the formula  $-(O-CF_2CFR_j)_a-O-CF_2CFR'_jSO_3H$ , wherein  $R_j$  and  $R'_j$  are independently selected from F, Cl or a perfluorinated alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, and  $a = 0, 1$  or  $2$ . The preferred polymers include, for example, polymers disclosed in U.S. Patent 3,282,875 and in U.S. Patents 4,358,545 and 4,940,525. One preferred polymer comprises a perfluorocarbon backbone and the side chain is represented by the formula  $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3H$ . Polymers of this type are disclosed in U.S. Patent 3,282,875 and can be made by copolymerization of tetrafluoroethylene (TFE) and the perfluorinated vinyl ether  $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ , perfluoro(3,6-dioxa-4-methyl-7-octenesulfonyl fluoride) (PDMOF), followed by hydrolysis of the sulfonyl halide groups to sulfonate groups, and acid exchange to convert the sulfonate groups to the proton form. One preferred polymer of the type disclosed in U.S. Patents 4,358,545 and 4,940,525 has the side chain  $-O-CF_2CF_2SO_3H$ . This polymer can be made by copolymerization of tetrafluoroethylene (TFE) and the perfluorinated vinyl ether  $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ , perfluoro(3-oxa-4-pentenesulfonyl fluoride) (POPF), followed by hydrolysis and acid exchange.

WO 03/002499

PCT/US02/19704

- In this application, "ion exchange ratio" or "IXR" is defined as the number of carbon atoms in the polymer backbone in relation to the cation exchange groups. A wide range of IXR values for the polymer are possible.
- Typically, however, the IXR range used for the catalyst is usually about 7 to about 5 33. For perfluorinated polymers of the type described above, the cation exchange capacity of a polymer is often expressed in terms of equivalent weight (EW). For the purposes of this application, equivalent weight (EW) is defined to be the weight of the polymer in acid form required to neutralize one equivalent of NaOH.
- In the case of a sulfonic acid polymer in which the polymer comprises a 10 perfluorocarbon backbone and the side chain is -O-CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H, the equivalent weight range which corresponds to an IXR of about 7 to about 33 is about 700 EW to about 2000 EW. IXR for this polymer can be related to equivalent weight using the following formula: 50 IXR + 344 = EW. While generally the same IXR range is used for 15 sulfonic acid polymers disclosed in U.S. Patents 4,358,545 and 4,940,525, the equivalent weight is somewhat lower because of the lower molecular weight of the monomer unit containing the sulfonic acid group. For the IXR range of about 7 to about 33, the corresponding equivalent weight range is about 500 EW to about 1800 EW. IXR for this polymer can be related to equivalent weight using 20 the following formula: 50 IXR + 178 = EW.
- IXR is used in this application to describe either hydrolyzed polymer which contains functional groups or unhydrolyzed polymer which contains precursor groups which will subsequently be converted to the functional groups during the manufacture of the catalyst.
- The highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups used in 25 the process of the invention preferably has ion exchange ratio of about 8 to about 23, more preferably about 9 to about 14 and most preferably about 10 to about 13.
- Other ion exchange groups such as carboxylic acid groups may be present in the highly fluorinated polymer provided that a sufficient quantity of 30 sulfonic acid groups are present in the polymer for the catalyst to provide a suitably high reaction rate for a commercial process. In addition, the polymer may be partially cation-exchanged with some of the sulfonic acid groups present in cation-exchanged form, i.e., sodium, potassium, etc., provided that a sufficient quantity of sulfonic acid groups are retained. Preferably, the polymer contains 35 only sulfonic acid groups and is at least about 80% acid exchanged, more preferably, at least about 90% acid exchanged, still more preferably at least about 98% acid exchanged, and most preferably substantially completely acid exchanged.

WO 03/002499

PCT/US02/19704

It has been discovered that use of catalyst particles in a specified size range, disclosed below, increases the rate of the decomposition reaction dramatically. Particle size is the number average particle size, and is measured by optical and electron microscopy. The particles of catalyst used in a process in accordance with the invention can have any of a variety of shapes and may be highly irregular. When particles have an aspect ratio, particle size refers to the longest dimension of the particles. By having an aspect ratio is meant that the particles are not round or spherical.

In the process according to the invention, the catalyst may contain some larger catalyst particles provided that a sufficient quantity particles of the specified size are present to achieve the desired result. However, larger particles will reduce the effectiveness of the catalyst per unit of weight and it is preferred that substantial quantities of larger particles to be excluded. Therefore, at least about 20 weight % of the catalyst, preferably at least about 30 weight % of the catalyst, more preferably at least about 40 weight % of the catalyst, still more preferably at least about 65 weight % of the catalyst, still more preferably at least about 80 weight %, still more preferably at least about 90 weight %, and most preferably substantially all of the catalyst has a particle size less than about 300  $\mu\text{m}$ . It is further preferable for the above-stated weight percentages of the catalyst to have a particle size less than about 100  $\mu\text{m}$ . The minimum particle size for the catalyst is preferably greater than about 0.02  $\mu\text{m}$ , more preferably greater than about 0.05  $\mu\text{m}$ , most preferably greater than about 0.1  $\mu\text{m}$ .

Preferably, the particles are in a size range which enables them to be separated from the product mechanically using techniques typically used for heterogeneous catalysts in liquid systems. If desired, a fixed bed of the catalyst can be used.

For the practice of the present invention, it is preferred that the catalyst be in the form of particles of the polymer itself, i.e., highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups, or in the form of particles of porous microcomposite of a metal oxide network and highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups. Porous microcomposites which are useful in the practice of the invention are described in PCT Publication No. WO 96/19288, published June 27, 1996. The porous microcomposites disclosed comprise a perfluorinated ion-exchange polymer entrapped within and highly dispersed throughout a network of metal oxide. The weight percentage of perfluorinated ion-exchange polymer in the microcomposite is from about 0.1 to 90 percent, preferably from about 5 to about 80 percent, and most preferably about 5 to about 25 percent. The size of the pores in the microcomposite is about 0.5 nm to about 75 nm and, optionally,

WO 03/002499

PCT/US02/19704

further comprises pores having a size in the range of about 75 nm to about 1000 nm.

The microcomposites described in PCT Publication No.

WO 96/19288 exist as particulate solids which are porous and glass-like in nature 5 and are structurally hard, similar to dried silica gels. The porous nature of the microcomposites is evident from their high surface areas.

"Metal oxide" signifies metallic or semimetallic oxide compounds, including, for example, alumina, silica, titania, germania, zirconia, alumino-silicates, zirconyl-silicates, chromic oxides, germanium oxides, copper oxides, 10 molybdenum oxides, tantalum oxides, zinc oxides, yttrium oxides, vanadium oxides, and iron oxides. Preferably, the network of metal oxide of the microcomposite is selected from the group consisting of: silica, alumina, titania, germania, zirconia, alumino-silicate, zirconyl-silicate, chromic oxide and iron oxide. Silica is the most preferred metal oxide.

15 A process for manufacture of the microcomposites is disclosed in PCT Publication No. WO 96/19288 and employs a metal oxide precursor which is employed in a sol-gel process to produce a metal oxide in the microcomposite. This process is useful in the manufacture catalysts for the practice of the present invention provided that the size of the composite particles is reduced as described 20 hereinafter.

Catalyst particles of a size suitable for the present invention may be formed by mechanically grinding (a) highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups or (b) porous microcomposites of metal oxide and highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups. For grinding the polymer itself, particle size 25 in the desired range can be suitably accomplished by cryogrinding. Size reduction of the porous microcomposites can be suitably accomplished by grinding at room temperature. The resulting particles can be sieved or otherwise treated if necessary to separate particles that are less than about 300 µm, and preferably less than about 100 µm, for use in the process of the invention.

30 Alternatively, suitable catalyst can be produced by spray drying a liquid, preferably aqueous, dispersion of highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups and/or such a dispersion also containing metal oxide precursor. Spray drying using a commercial spray drier such as that produced by Niro, of Columbia, Maryland, can produce particles typically in the range of about 35 0.5 µm to about 50 µm.

The process in accordance with the invention produces hydroxy-substituted organic compounds by decomposing organic hydroperoxide. The process is especially useful in the manufacture of a hydroxy-substituted aromatic

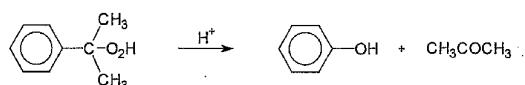
WO 03/002499

PCT/US02/19704

compound comprising decomposing a compound of the formula Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H, wherein Ar is a substituted or unsubstituted mononuclear or polynuclear aromatic group. Two preferred reactions are (1) the decomposition of cumene hydroperoxide and (2) the decomposition of diisopropylbenzene.

5 dihydroperoxide.

(1)



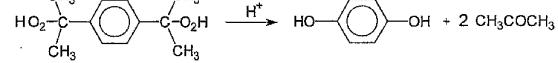
cumene hydroperoxide

phenol                  a

acetone

10 (2)

(一)



diisopropylbenzene dihydroperoxide

### hydroquinone

acetone

The process is preferably carried out in organic solvents such as

15 acetone, dichlorobenzene, benzene, or chloroform. In the preferred forms of the invention, the decomposition of cumene hydroperoxide and the decomposition of diisopropylbenzene dihydroperoxide in which acetone is a reaction product, a preferred organic solvent is acetone.

Preferably, the temperature of the reaction is about -15°C to about 20 150°C, and most preferably about 20°C to about 100°C. If the chosen reaction

150 °C, and most practically about 20 °C to about 100 °C. If the chosen reaction temperature is above the boiling point of the solvent at atmospheric pressure, the reaction can be carried out in a pressure vessel.

The highly fluorinated polymer having sulfonic acid catalyst of small particle size described herein before or of larger particle size, is also useful for the manufacture of 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propane (Bisphenol A). In this reaction, cumene hydroperoxide is decomposed in the presence of catalyst containing highly fluorinated polymer containing sulfonic acid groups to form a decomposition product mixture containing phenol and acetone. The phenol and acetone from the decomposition product mixture is reacted in the presence of the fluoropolymer sulfonic acid catalyst under conditions which form bisphenol A. Preferably, at least a portion of the phenol and acetone of the decomposition product mixture is not separated from the catalyst prior to the reaction to form bisphenol A and the catalyst used for the decomposition is the same catalyst that is

WO 03/002499

PCT/US02/19704

- used for the reaction to bisphenol A. The reaction to make bisphenol A proceeds at reasonable rates at the same temperatures as the hydroperoxide decomposition. Preferably, the mole ratio of phenol relative to acetone is increased prior to reaction to form bisphenol A, and such increase is preferably achieved by
- 5 removing some acetone from the decomposition product mixture. The catalyst present during the decomposition of cumene hydroperoxide and in the phenol/acetone reaction is preferably in the form of particles wherein at least about 20 weight % of the catalyst, more preferably at least about 30 weight % of the catalyst, still more preferably at least about 40 weight % of the catalyst, still
- 10 more preferably at least about 65 weight % of the catalyst, still more preferably at least about 80 weight %, still more preferably at least about 90 weight %, and most preferably substantially all of the catalyst has a particle size less than about 300  $\mu\text{m}$ . It is further preferable for the above-stated weight percentages of the catalyst to have a particle size less than about 100  $\mu\text{m}$ . The minimum particle size
- 15 for the catalyst is preferably greater than about 0.02  $\mu\text{m}$ , more preferably greater than about 0.05  $\mu\text{m}$ , most preferably greater than about 0.1  $\mu\text{m}$ .

#### **EXAMPLES**

- In the examples which follow, the perfluorinated sulfonic acid polymer (PFSAP) is a copolymer of TFE and PDMOF and has an equivalent weight of approximately 1070. Unless otherwise indicated, "solutions" are dispersions of the same polymer in a medium of approximately 45 weight % water, 22 weight % 1-propanol, 22 weight % 2-propanol, 3 weight % methanol and 3 weight % of mixed ethers and other volatile organic compounds made using the procedure described in U.S. Patent 4,433,082. The balance is polymer.
- 20 Solutions of this type are commercially available from E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware.

##### **Example 1**

###### **Preparation of a 13 Weight % Perfluorinated Sulfonic Acid Polymer/87**

###### **Weight % Silica Microcomposite (SAC-13a)**

- 30 240 g of tetraethylorthosilicate ( $\text{Si(OEt)}_4$ ), 69 g of distilled water and 1.15 g of 3.5 M HCl are stirred for 2 hours to give a clear solution, designated Solution A. To 240 ml of a perfluorinated sulfonic acid polymer solution (5 weight % perfluorinated sulfonic acid polymer) is added to 120 ml of 0.4 M NaOH at once, while the solution is stirred. Solution A is then added rapidly to
- 35 the stirred perfluorinated sulfonic acid polymer containing solution. After a few seconds the whole system gels. The gel is dried by placing it in an oven at a temperature of about 95-100°C for a period of about 2 days. The hard glass-like product is ground and passed through a 10-mesh screen. The solid is then treated

WO 03/002499

PCT/US02/19704

with 2 liters of 25 weight % nitric acid and the mixture is gently stirred for 12 hours and the acid is decanted and then replaced with deionized water (2 liters) and stirred for a further 12 hours. The solid is filtered and resuspended in 2 liters of 25 weight % nitric for an additional 12 hours followed by treating with 5 deionized water (2 liters, stirred for 12 hours). This process is repeated for a third time (acid and water treating) and the material is filtered and then dried further at 110°C under vacuum overnight. The solid (about 80 g) contains about 13 weight % of the perfluorinated sulfonic acid polymer as can be determined by thermogravimetric analysis (the polymer loading can be determined by heating the 10 solid up to 800°C and measuring the weight loss between 400-600°C). Particle size is about 1000 – 3000 µm.

**Example 2****Preparation of a 13 Weight % Perfluorinated Sulfonic Acid Polymer/87  
Weight % Silica Microcomposite (SAC-13b).**

15 This example uses perfluorinated sulfonic acid polymer solution that is essentially an aqueous solution. The is prepared by taking a 5 weight % perfluorinated sulfonic acid polymer solution, and removing the alcohol by distillation to give 12 weight % aqueous solution. To 25 g of the 12 weight % aqueous perfluorinated sulfonic acid polymer solution, additional water is added 20 to bring the total weight to 100 g. This gives a perfluorinated sulfonic acid polymer concentration of about 3 weight %. A 10 weight % sodium silicate solution is made by adding 70 g of sodium silicate (with about 29 weight % silica) to 200 g water. The perfluorinated sulfonic acid polymer solution is added to the sodium silicate solution while stirring for about 2 minutes. Then, stirring is 25 continued for about another 5 minutes. To this 52 g of 3.5 M HCl is added giving a pH in the range of 7-7.5. The system gels in about 5-10 seconds. The gel is dried by placing it in an oven at a temperature of about 95-100°C for a period of about 2 days. The hard glass-like product is ground and passed through a 10-mesh screen. The solid is then treated by treating with 2 liters of 25 weight % nitric 30 acid and the mixture is gently stirred for 12 hours. The acid is decanted and then replaced with deionized water (2 liters) and stirred for another 12 hours. The solid is filtered and resuspended in 2 liters of 25 weight % nitric acid for a further 12 hours followed by treating with water (2 liters, stirred for 12 hours). This process is repeated for a third time (acid and water treating) and the material is filtered and 35 then dried at 110°C under vacuum overnight. The solid (about 25 g) contains about 13 weight % of the perfluorinated sulfonic acid polymer as can be determined by thermogravimetric analysis (the polymer loading can be determined

WO 03/002499

PCT/US02/19704

by heating the solid up to 800°C and measuring the weight loss between 400-600°C). Particle size is about 1-3 mm.

**Example 3****Preparation of a Reduced Particle Size 13 Weight % Perfluorinated Sulfonic Acid Polymer/87 Weight % Silica Microcomposite (Ground SAC-13b).**

5 20 g of solid is prepared as described in Example 2 and is further subjected to grinding in a mechanical mortar and pestle (FRITSCH PULVERISETTE AUTOGRINDER) for about 1 hour. Using a scanning electron microscope, the particle size is determined to be in the range of 0.2 to 20  $\mu\text{m}$ .

**Example 4****Preparation of a Reduced Particle Size 80 Weight % Perfluorinated Sulfonic Acid Polymer/20 Weight % Silica Microcomposite (Ground SAC-80).**

To 1680 ml of a perfluorinated sulfonic acid polymer solution (which contains 5 weight % perfluorinated sulfonic acid polymer) is added 140 ml of 0.4 M NaOH at once, while the solution is being stirred. 56 g of Si(OMe)<sub>4</sub> is added to 9.8 g of water and 0.8 g of 0.04 M HCl and the mixture is stirred for one hour. The silicon containing solution is added rapidly to the stirred perfluorinated sulfonic acid polymer containing solution. The system gels and the gel is dried by placing it in an oven at a temperature of about 95-100°C for a period of about 2 days. The hard glass-like product is subjected to grinding with a mechanical mortar and pestle for about 1 hour. Using a scanning electron microscope the particle size is determined to be in the range of 0.2 to 20 microns in size. The solid is then treated with 2 liters of 25 weight % nitric acid and the mixture is gently stirred for 12 hours. The acid is decanted and then replaced with deionized water (2 liters) and stirred for a further 12 hours. The solid is filtered and resuspended in 2 liters of 25 weight % nitric for another 12 hours followed by treating with water (2 liters, stirred for 12 hours). This process is repeated for a third time (acid and water treating) and the material is filtered and then dried at 110°C overnight under vacuum. The solid (about 25 g) contains about 80 weight % of the perfluorinated sulfonic acid polymer as can be determined by thermogravimetric analysis (the polymer loading can be determined by heating the solid up to 800°C and measuring the weight loss between 400-600°C). Particle size is in the range of 0.2 to 20  $\mu\text{m}$ .

WO 03/002499

PCT/US02/19704

**Example 5****Preparation of Reduced Particle Size 100% Perfluorinated Sulfonic Acid Polymer (Ground PFSAP) Resin by Cryogenic Grinding.****Part A**

5 Perfluorinated sulfonic acid polymer pellets and liquid nitrogen are introduced into a Bantam Micropulverizer. Grinding is carried out at liquid nitrogen temperature, at 1400 rpm and with a screen size of 0.125 inch (0.32 cm) and are ground for a period of approximately five minutes to produce a powder. The powder is sieved through standard test sieves and particles with a size of 250-  
10 300  $\mu\text{m}$  (50 - 60 mesh) are collected.

**Part B**

The powder of Part A is sieved through a 270 mesh screen and particles with a size of less than 50  $\mu\text{m}$  are collected.

**Example 6****Preparation of Reduced Particle Size 100% Perfluorinated Sulfonic Acid Polymer (Spray-Dried PFSAP) Resin by Spray Drying.**

15 100 g of the 12 weight percent water-only perfluorinated sulfonic acid polymer solution as made in Example 2 is spray dried using a commercial spray dryer sold by Niro of Columbia, Maryland, with an inlet temperature of 300°C and  
20 an outlet temperature of 160°C. The powder is washed by stirring with 2 liters of 25 weight % nitric acid heated to 70°C. The solid is filtered and the washing process is repeated once. The particle size of the spray dried material is determined to be in the range of 0.5 to 15  $\mu\text{m}$ .

**Example 7****Preparation of a Reduced Particle Size 90 Weight % Perfluorinated Sulfonic Acid Polymer/10 Weight % Silica Microcomposite (Spray Dried SAC-90).**

25 280 g of sodium silicate solution (about 29 weight % silica) is added to 800 g of water. The sodium silicate solution is slowly added to 488 g of Dowex cation exchange resin in 100 g of water. The pH is kept between 2.5 to 3 via the  
30 slow addition (over 1-2 hours) of the silicate solution. 1042 g of a 12 weight % containing perfluorinated sulfonic acid polymer solution (perfluorinated sulfonic acid polymer in water is added to 180 g of the ~7 weight % silica containing solution. The solution is spray dried using a commercial spray dryer sold by Niro of Columbia, Maryland, with an inlet temperature of 300°C and an outlet  
35 temperature of 160°C. The powder is washed by stirring with 2 liters of 25 weight % nitric acid heated to 70°C. The solid is filtered and the washing process is repeated once. The particle size of the spray dried material is determined to be in the range of 0.5 to 15  $\mu\text{m}$ .

WO 03/002499

PCT/US02/19704

**Example 8****Decomposition of Cumene Hydroperoxide.**

The process of the present invention is compared to processes using sulfuric acid and to perfluorinated sulfonic acid polymer catalysts of larger particle sizes. The acid catalysts employed in the procedure described below for the peroxide decomposition include sulfuric acid, perfluorinated sulfonic acid polymer resin pellet, 13 weight % perfluorinated sulfonic acid polymer/silica microcomposites (SAC-13A, SAC-13B, ground SAC-13B), 80% perfluorinated sulfonic acid polymer/silica microcomposite (ground SAC-80), 100%

10 perfluorinated sulfonic acid polymer powders from cryogenic grinding (ground PFSAP) and from spray drying, and 90% perfluorinated sulfonic acid polymer/silica microcomposite from spray drying. Particle size for the catalysts is listed in Table 1.

For each catalyst, five 3 ml vials are used as follows. To each 3 ml vial is added 2 ml acetone, 1-20 mg catalyst and a magnetic stir bar. The vial is sealed with a cap that has a PTFE/silicone septum. Then it is heated and stirred with Heating/Stirring Module (Pierce Reacti-Therm®). At the reaction temperature, 50°C, 50-80 microliter cumene hydroperoxide is added with a syringe through the septum. (The cumene hydroperoxide which is used is 80

20 weight % and available from Aldrich Chemical Co. Milwaukee WI USA. GC/MS analysis indicates the main impurities are cumene, 2-phenyl-2-propanol and acetophenone.) At 2, 5, 15, 30 and 60 minute intervals, one of the vials for each catalyst is removed from the module and quenched in a 0°C ice water bath. The reaction mixture is quickly filtered to remove solid acid catalyst. In the case of

25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> catalyzed reaction, it is quenched by aqueous NaHCO<sub>3</sub> solution. The reaction mixtures of each of the vials are analyzed by a Hewlett-Packard 5890 series II gas chromatography that is equipped with a flame ionization detector (FID).

Table 1 lists the reaction rates for the processes being compared.

30 Typically, quantitative yield of phenol can be obtained given enough reaction time. In the case of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the reaction mixture becomes noticeably dark after the reaction, indicating tar formation. The reaction mixtures using perfluorinated sulfonic acid polymer catalysts do not darken in any of the reactions. In three instances, Ground SAC-80, Spray-dried PFSAP and Spray-dried SAC-90, the

35 reaction rate could not be determined with certainty where the reactions go to completion within 2 minutes at 50°C with the peroxide/catalyst ratio = 80 µl/2 mg. Rates for these reactions are estimated to be >10,000 mM/gcat.h.

WO 03/002499

PCT/US02/19704

Data in Table 1 clearly show that the process in accordance with the invention with a catalyst containing highly fluorinated polymer with sulfonic acid groups and having a particle size of less than about 300  $\mu\text{m}$  produces at least an order of magnitude increase in rate compared to using of standard catalysts.

- 5 Reaction rates using perfluorinated sulfonic acid polymer catalyst powders can be more than 100 times higher than the PFSAP pellets.

**Table 1**

Reaction Rate for the Acid Catalyzed Decomposition of Cumene Hydroperoxide in Acetone at 50°C.		
Catalyst	Particle Size	Rate (mM/gcat.h)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	----	780
PFSAP Resin (Pellet)	3-5 mm	110
SAC-13A (Example 1)	1-3mm	120
SAC-13B (Example 2)	1-3 mm	210
Ground SAC-13B (Example 3)	0.2-20 $\mu\text{m}$	1,560
Ground SAC-80 (Example 4)	0.2-20 $\mu\text{m}$	>10,000
Ground PFSAP Resin (Example 5, Part A)	250-300 $\mu\text{m}$	1150
Ground PFSAP Resin (Example 5, Part B)	<50 $\mu\text{m}$	11,200
Spray-dried PFSAP Resin (Example 6)	<50 $\mu\text{m}$	>10,000
Spray-dried SAC-90 (Example 7)	0.5-15 $\mu\text{m}$	>10,000

WO 03/002499

PCT/US02/19704

**WHAT IS CLAIMED IS:**

1. A process for the manufacture of a hydroxy-substituted organic compound comprising decomposing an organic hydroperoxide in the presence of a catalyst containing highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups, said catalyst being in the form of particles of which at least about 20 weight % have a particle size less than about 300  $\mu\text{m}$ .
  2. The process of claim 1 wherein said catalyst is selected from the group consisting of
    - (a) particles of highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups and
    - (b) particles of porous microcomposite of a metal oxide network and highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups.
  3. The process of claim 1 wherein said catalyst is selected from the group consisting of
    - (a) particles of highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups and
    - (b) particles of porous microcomposite of a silica network and highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups.
  4. The process of claim 1 comprising decomposing a compound of the formula  $\text{Ar-C(CH}_3)_2\text{O}_2\text{H}$ , wherein Ar is a substituted or unsubstituted mononuclear or polynuclear aromatic group.
  5. The process of claim 1 wherein at least about 20 weight % of said particles of said catalyst have a size less than about 100  $\mu\text{m}$ .
  6. The process of claim 1 wherein said compound to be decomposed is selected from the group consisting of cumene hydroperoxide and diisopropylbenzene dihydroperoxide.
  7. The process of claim 6 wherein said process is carried out in an organic solvent.
  8. The process of claim 7 wherein said process is carried out in a solvent comprising acetone.
  9. The process of claim 1 carried out at a temperature of about  $-15^\circ\text{C}$  to about  $150^\circ\text{C}$ .
  10. The process of claim 1 carried out at temperature of about  $20^\circ\text{C}$  to about  $100^\circ\text{C}$ .
  11. A process for the manufacture of bisphenol A comprising:
    - (a) decomposing cumene hydroperoxide in the presence of a catalyst containing highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups to form a decomposition product mixture containing phenol and acetone; and

WO 03/002499

PCT/US02/19704

(b) reacting said phenol and acetone of said decomposition product mixture in the presence of catalyst containing highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups under conditions which form bisphenol A.

12. The process of claim 11 wherein at least a portion of said phenol and  
5 acetone of said decomposition product mixture is not separated from said catalyst prior to said reaction to form bisphenol A and the catalyst used for said decomposition is the same catalyst that is used for said reaction to bisphenol A.

13. The process of claim 11 wherein the mole ratio of phenol to acetone is increased prior to reaction to form bisphenol A.

10 14. The process of claim 13 wherein said mole ratio is increased by removing acetone from said decomposition product mixture.

15. The process of claim 11 wherein said catalyst is selected from the group consisting of (a) particles of highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups and (b) particles of porous microcomposite of a metal oxide network and  
15 highly fluorinated polymer having sulfonic acid groups.

16. The process of claim 11 wherein said catalyst present during said decomposition of cumene hydroperoxide is in the form of a particles wherein at least about 20 weight % of said particles have a particle size of less than about 300 µm.

20

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/19704
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C37/08 C07C37/20 C07C39/04 C07C39/16		
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) IPC 7 C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 06145 A (DU PONT ; SUN QUN (US); HARMER MARK ANDREW (US)) 11 February 1999 (1999-02-11) claims 6,10; examples 1-6	1-10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 084 (C-482), 17 March 1988 (1988-03-17) & JP 62 221650 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 29 September 1987 (1987-09-29) abstract	11-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document but published on or after the international filing date		
*L* document which may throw doubt 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		
Date of the actual completion of the international search  2 October 2002		Date of mailing of the international search report  21/10/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Kleidernigg, O

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			Internal application No PCT/US 02/19704
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9906145	A 11-02-1999	AU 8601598 A 22-02-1999 DE 69802201 D1 29-11-2001 DE 69802201 T2 27-06-2002 EP 1011861 A1 28-06-2000 ES 2165182 T3 01-03-2002 JP 2001511478 T 14-08-2001 WO 9906145 A1 11-02-1999 US 6281400 B1 28-08-2001	
JP 62221650	A 29-09-1987	NONE	

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1999)

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 39/04	C 0 7 C 39/04	
C 0 7 C 39/08	C 0 7 C 39/08	
C 0 7 C 39/16	C 0 7 C 39/16	
C 0 7 C 45/53	C 0 7 C 45/53	
C 0 7 C 49/08	C 0 7 C 49/08	A
// C 0 7 B 61/00	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(72)発明者 ラルフ バーチャード ロイド

アメリカ合衆国 28311 ノースカロライナ州 フェイエットビル ラックビュー ドライブ  
6124

(72)発明者 クアン サン

アメリカ合衆国 19808 デラウェア州 ウィルミントン ニュー グレンビル ロード 1  
54

(72)発明者 マーク アンドリュー ハーマー

アメリカ合衆国 19348 ペンシルベニア州 ケネット スクエア サウスリッジ ドライブ  
29

(72)発明者 エドワード ジョージ ハワード

アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン オールド パブリック ロード 84  
4

F ターム(参考) 4G069 AA02 AA08 BA02A BA02B BA23A BA23B BB04A BE22A BE22B BE34A  
BE34B CB25 EA02X EA02Y EB18X EB18Y FA01 FB08 FB74  
4H006 AA02 AC25 AC42 AC44 BA55 BA72 BA81 BA85 BB16 BC10  
FC52 FE13  
4H039 CA19 CA60 CE90 CL25