

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月11日(11.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/008683 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 37/72 (2006.01) C07C 39/15 (2006.01)
C07C 37/16 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/024651

(22) 国際出願日: 2017年7月5日(05.07.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-135270 2016年7月7日(07.07.2016) JP

(71) 出願人: 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 津川 稜(TSUGAWA Ryo); 〒9338507 富山県高岡市向野本町300 日本曹達株式会社 高岡工場内 Toyama (JP). 小松 史宜(KOMATSU Fuminori); 〒9338507 富山県高岡市向野本町300 日本曹達株式会社 高岡工場内 Toyama (JP). 野田 薫(NODA Kaoru); 〒9338507 富山県高岡市向野本町300 日本曹達株式会社 高岡工場内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 1,1,2,2-TETRAKIS(4-HYDROXYPHENYL)ETHANE COMPOUND

(54) 発明の名称: 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane compound, the method comprising: in a reaction solvent, reacting phenols with glyoxal in the presence of an acid catalyst to obtain a mixture including the 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane compound, isomers thereof, and phenols; and extracting the 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane compound from the mixture using tetrahydrofuran or acetonitrile.

(57) 要約: 酸触媒の存在下に反応溶媒中でフェノール類とグリオキザールとを反応させて1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物およびその異性体並びにフェノール類を含む混合物を得、得られた混合物から1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物をテトラヒドロフランまたはアセトニトリルを用いて抽出することを有する、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物の製造方法。



WO 2018/008683 A1

明 細 書

発明の名称：

1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物の製造方法に関する。より詳細に、本発明は、高純度の1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物を高収率にて製造する方法に関する。

本願は、2016年7月7日に、日本に出願された特願2016-135270号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] テトラキスフェノールエタン化合物は、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂の原料、エポキシ樹脂用硬化剤、フォトレジスト感光剤用バラスト剤、フェノール樹脂改質剤及び酸化防止剤、などとして有用である。また、包摂化合物のホスト化合物としての利用も注目されている。

[0003] テトラキスフェノールエタン化合物の製造方法が種々提案されている。例えば、特許文献1は、酸性触媒の存在下、フェノール類とグリオキザールとを縮合させたのち、濃縮して揮発性成分を留去させ、次いで残留物を、その中に含まれる低分子化合物及び高次縮合物を溶解し、かつテトラキスフェノールエタンに対して貧溶媒的に作用する有機溶剤で処理することを特徴とする高純度テトラキスフェノールエタンの製造方法を開示している。有機溶剤として、アセトン又はテトラヒドロフラン若しくはそれらの混合物を推奨している。

[0004] 特許文献2は、酸触媒の存在下、フェノール類とグリオキザールとを反応させてテトラキスフェノールエタンを製造するに当り、フェノール類に対して5重量%以上のアセトンを共存させ、かつ60℃以下の温度で反応を行う

ことを特徴とするテトラキスフェノールエタンの製造方法を開示している。

特許文献3は、フェノール類とグリオキザール又はグリオキザール誘導体とを、過塩素酸塩及び酸触媒の存在下に反応させること特徴とする1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物の製造方法を開示している。

[0005] 特許文献4は、ジオキシエタン化合物とフェノール類とを反応させることにより、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物及びその類縁体を、高収率かつ高い生産効率で製造する方法を開示している。

これらの方法では、反応液にアセトンなどの貧溶媒を加えて目的物質を析出させて、次いで蒸留などによって精製している。上記のような方法で得られるテトラキスフェノールエタン化合物は、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物以外に、1, 1, 2-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2-ヒドロキシフェニル)エタン化合物等のような異性体を多数含んでいる。特に有用な物質は、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物であるので、他の異性体を除去し、高収率で高純度化することが望まれる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平7-173089号公報

特許文献2：特開平10-87537号公報

特許文献3：特開2005-281165号公報

特許文献4：特開2005-296386号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、高純度の1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物を高収率にて製造する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために検討した結果、以下の形態を包含する本発明を完成するに至った。

[0009] 〔１〕 １，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン化合物およびその異性体並びにフェノール類を含む混合物から１，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン化合物をテトラヒドロフランまたはアセトニトリルを用いて抽出することを有する、１，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン化合物の製造方法。

[0010] 〔２〕 酸触媒の存在下に反応溶媒中でフェノール類とグリオキザールとを反応させて１，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン化合物およびその異性体並びにフェノール類を含む混合物を得ることをさらに有する〔１〕に記載の製造方法。

〔３〕 反応溶媒がアセトン、テトラヒドロフランまたはアセトニトリルである、〔２〕に記載の製造方法。

〔４〕 フェノール類の仕込量を基準にした反応率が２０～７０％である、〔２〕または〔３〕に記載の製造方法。

〔５〕 抽出時のテトラヒドロフランまたはアセトニトリルの量が、１，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン化合物およびその異性体の合計量１モルに対して１．０～７．０Ｌである、〔１〕～〔４〕のいずれかひとつに記載の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明の製造方法によれば、高純度の１，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン化合物を高収率にて製造することができる。

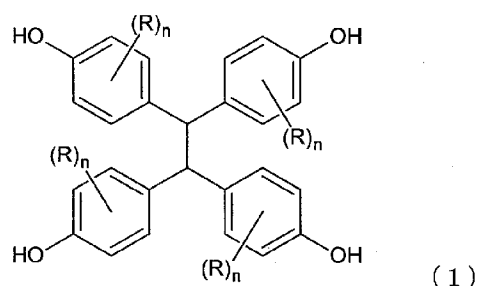
本発明の製造方法は、抽出にて１，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン化合物を高い選択率で分離でき、且つ酸触媒の中和反応で生成する塩を抽出時の洗浄で除去することができるので、従来の方法に比べて、濾過または蒸留の工程が少ない。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物の製造方法は、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物およびその異性体並びにフェノール類を含む混合物から 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物をテトラヒドロフランまたはアセトニトリルを用いて抽出することを有する。

[0013] 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物は、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンまたはそのフェニル基構成炭素原子に直接に結合する水素原子が他の基で置換されてなるものである。より具体的には式(1)で表される化合物を包含する。

[化1]



Rは、ハロゲノ基又は有機基を表し、nは0～4の整数を表す。nは、0～1であることが好ましく、0であることがより好ましい。nが2以上のとき、Rは同じであっても、異なってもよい。また、nは同じ整数であっても異なる整数であってもよい。

前記Rのハロゲノ基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基等が挙げられる。また、有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基；フェニル基、4-メチルフェニル基等の置換基を有していてもよいフェニル基等が挙げられる。

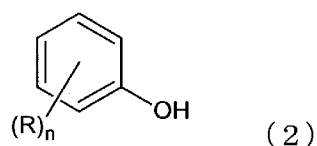
[0014] 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物の異性体は、フェニル基に結合する水酸基の位置が異なる物質である。例えば、1, 1, 2, 2-テトラキス(2-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2-ト

リス（４－ヒドロキシフェニル）－２－（２－ヒドロキシフェニル）エタンなどを挙げることができる。

混合物に含まれる１，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン化合物およびその異性体の合計量は、混合物に対して、好ましくは１５～３５質量％、より好ましくは１８～３２質量％である。

[0015] フェノール類は、フェノールまたはフェノールのベンゼン環構成炭素原子に直接に結合する水素原子が他の基で置換されてなるものである。より具体的には式（２）で表される化合物を包含する。

[化２]



Rは、ハロゲノ基又は有機基を表し、nは０～４の整数を表す。nは、０～１であることが好ましく、０であることがより好ましい。また、nが２以上のとき、Rは同じであっても、異なってもよい。

前記Rのハロゲノ基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基等が挙げられる。また、有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基；フェニル基、４－メチルフェニル基等の置換基を有していてもよいフェニル基等が挙げられる。

混合物に含まれるフェノール類の量は、混合物に対して、好ましくは６５～８５質量％、より好ましくは６８～８２質量％である。混合物に含まれるフェノール類の量が上記範囲にあると、テトラヒドロフランまたはアセトニトリルに対する１，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン化合物の溶解度が高くなり、抽出効率が高くなる。

[0016] １，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン化合物およびその異性体並びにフェノール類を含む混合物は、例えば、１，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン化合物およびその異性体

の混合物とフェノール類とを混ぜ合わせることによって得ることができる。
あるいは、酸触媒の存在下に反応溶媒中でフェノール類とグリオキザールとを反応させることによって得ることができる。

[0017] 酸触媒の存在下に反応溶媒中でフェノール類とグリオキザールとを反応させる方法は、例えば、特許文献1、特許文献2などに開示される方法である。本発明においては、特に、反応溶媒には、アセトン、テトラヒドロフランまたはアセトニトリルを採用することが好ましい。また、酸触媒としては、例えばシュウ酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸、強酸性イオン交換樹脂などの樹脂酸、硫酸、塩酸、過塩素酸などの無機酸が挙げられる。

また、フェノール類の仕込量を基準にした反応率は、好ましくは20～70%、より好ましくは40～60%である。反応によって得られる混合物中にフェノール類が残存することによって、テトラヒドロフランまたはアセトニトリルに対する1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物の溶解度が高くなり、抽出効率が高くなる。

反応によって得られる混合物中のフェノール類の残存量が上記の範囲より少ない場合は新たにフェノール類を混合物に加えることが好ましい。反応によって得られる混合物に酸触媒が残っている場合には塩基物質を添加して中和することができる。

[0018] テトラヒドロフランまたはアセトニトリル、好ましくはテトラヒドロフランを用いての抽出は、その操作法によって特に限定されない。例えば、実験室レベルの抽出においては、前記混合物にテトラヒドロフランまたはアセトニトリルと、それに相溶しない溶媒、例えば、水とを添加し、攪拌し、次いで静置して有機相と水相とに分離させ、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物を多く含む有機相を残すという操作を含む。抽出時の温度は、好ましくは30～80℃、より好ましくは60～70℃である。抽出時のテトラヒドロフランまたはアセトニトリルの量は、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物およびそ

の異性体の合計量 1 モルに対して、好ましくは 0.5～8.0 L、より好ましくは 1.0～7.0 L、更により好ましくは 1.5～6.5 L である。

上記の抽出を行うことにより、酸触媒の中和反応で生成する塩を抽出時の洗浄で除去することができるので、従来の方法に比べて、濾過または蒸留の工程を減らすことができる。

[0019] 得られた有機相を冷やすと、固形分が析出するので、それを濾過で、取り出す。析出時の温度は、好ましくは $-5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$ である。

このようにして得られる析出物は、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物を高率で含有し、異性体が殆んど含まれていない。この析出物は 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物からなるホストと、テトラヒドロフランまたはアセトニトリルからなるゲストとからなる包摂体であると推測する。

[0020] 析出物から必要に応じて溶媒を除去すると、ゲストであるテトラヒドロフランまたはアセトニトリルが除かれて、ホストである 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物が得られる。

実施例

[0021] 以下、実施例で本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0022] [実施例 1]

300 mL の四つ口フラスコに、フェノール 94.1 g、テトラヒドロフラン 15 g および濃度 39% グリオキサール 14.9 g を加えた。この溶液に濃度 98% 硫酸 19.6 g を $0^{\circ}\text{C} \sim 5^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にて滴下し、同温度範囲で 16 時間攪拌し、次いで 30°C にて 3 時間攪拌して反応させた。その後、室温まで冷却した。フェノール仕込量を基準にした反応率は 40% であった。これに、水 30 mL およびテトラヒドロフラン 100 mL を加え、濃度 28% NaOH 水溶液 57.1 g を加えて中和した。その後、 $60 \sim 65^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にて 30 分間攪拌した。次いで、静置して水相と有機相とに分離

させた。水相を取り除き、有機相を取り出して、分析した。有機相にテトラキスフェノールエタン 19.9 g が含まれていた。

この有機相を、5℃まで冷却し、1時間保持して、固形分を析出させた。析出物を濾過し、5℃のテトラヒドロフラン 60 ml にて洗浄した。洗浄された析出物を真空下にて溶媒除去した。1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン 95 重量%および異性体 1.5 重量%含有のテトラキスフェノールエタン 16.4 g を得た。

[0023] [実施例 2]

300 mL の四つ口フラスコに、フェノール 94.1 g、アセトン 15 g および濃度 39% グリオキザール 14.9 g を加えた。この溶液に濃度 98% 硫酸 19.6 g を 0℃～5℃ の温度範囲にて滴下し、同温度範囲で 16 時間攪拌し、次いで 30℃ にて 3 時間攪拌して反応させた。その後、室温まで冷却した。フェノール仕込量を基準にした反応率は 40% であった。これに、水 30 ml およびテトラヒドロフラン 100 ml を加え、濃度 28% NaOH 水溶液 57.1 g を加えて中和した。その後、60～65℃ の温度範囲にて 30 分間攪拌した。次いで静置して水相と有機相とに分離させた。水相を取り除き、有機相を取り出して、分析した。有機相にテトラキスフェノールエタン 23.9 g が含まれていた。

この有機相を、5℃まで冷却し、1時間保持して、固形分を析出させた。析出物を濾過し、5℃のテトラヒドロフラン 60 ml にて洗浄した。洗浄された析出物を真空下にて溶媒除去した。1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン 95 重量%および異性体 3 重量%含有のテトラキスフェノールエタン 20.7 g を得た。

[0024] [実施例 3]

300 mL の四つ口フラスコに、フェノール 94.1 g、アセトニトリル 15 g および濃度 39% グリオキザール 14.9 g を加えた。この溶液に濃度 98% 硫酸 19.6 g を 0℃～5℃ の温度範囲にて滴下し、同温度範囲で 16 時間攪拌し、次いで 30℃ にて 3 時間攪拌して反応させた。その後、室

温まで冷却した。フェノール仕込量を基準にした反応率は40%であった。これに、水30mIおよびテトラヒドロフラン100mIを加え、濃度28%NaOH水溶液57.1gを加えて中和した。その後、60~65℃の温度範囲にて攪拌した。次いで静置して水相と有機相とに分離させた。水相を取り除き、有機相を取り出して、分析した。有機相にテトラキスフェノールエタン21.9gが含まれていた。

この有機相を、5℃まで冷却し、1時間保持して、固形分を析出させた。析出物を濾過し、5℃のテトラヒドロフラン60mIにて洗浄した。洗浄された析出物を真空下にて溶媒除去した。1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン96重量%および異性体2.0重量%含有のテトラキスフェノールエタン18.5gを得た。

[0025] [実施例4]

300mLの四つ口フラスコに、フェノール94.1g、アセトニトリル20gおよび濃度39%グリオキザール14.9gを加えた。この溶液に濃度95%硫酸20.6gを0℃~5℃の温度範囲にて滴下し、同温度範囲で7時間攪拌し、次いで室温下にて16時間攪拌して反応させた。フェノール仕込量を基準にした反応率は40%であった。これに、水30mIおよびアセトニトリル325mIを加え、濃度28%NaOH水溶液57.1gを加えて中和した。その後、70~75℃の温度範囲にて攪拌した。次いで静置して水相と有機相とに分離させた。水相を取り除き、有機相を取り出して、分析した。有機相にテトラキスフェノールエタン19.7gが含まれていた。

この有機相を、5℃まで冷却し、1時間保持して、固形分を析出させた。析出物を濾過し、5℃のアセトニトリル60mIにて洗浄した。洗浄された析出物を真空下にて溶媒除去した。1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン93重量%および異性体1.0重量%含有のテトラキスフェノールエタン12.1gを得た。

[0026] [比較例1]

300 mL の四つ口フラスコに、フェノール 63 g、アセトン 7.8 g および濃度 39% グリオキザール 14.9 g を加えた。この溶液に濃度 98% 硫酸 11.6 g を 13℃～17℃ の温度範囲にて滴下し、40℃ で 16 時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。これに、濃度 28% NaOH 水溶液 32.6 g を加えて中和した。その後、アセトン 40 g を添加した。析出物を濾過し、アセトン／水（2：3）100 mL で洗浄した。洗浄された析出物をメタノール 87.5 g に加えて加熱し溶解させ、不溶物を熱時濾過した。得られた溶液に水 35 g を添加し、メタノールを留去し、次いで冷却して析出させた。析出物を濾過し、水／アセトン（1：1）30 mL で洗浄した。1, 1, 2, 2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン 89.0 重量% および異性体 6.7 重量% 含有のテトラキスフェノールエタン 18 g を得た。

[0027] [比較例 2]

300 mL の四つ口フラスコに、フェノール 94.1 g、メチルエチルケトン 15 g および濃度 39% グリオキザール 14.9 g を加えた。この溶液に濃度 98% 硫酸 19.6 g を 0℃～5℃ の温度範囲にて滴下し、同温度範囲で 16 時間攪拌し、30℃ にて 3 時間攪拌して反応させた。室温まで冷却し、水 30 mL およびメチルエチルケトン 50 mL を加え、濃度 28% NaOH 水溶液 57.1 g を加えて中和した。その後、60～65℃ にて攪拌した。次いで静置して水相と有機相とに分離させた。水相を取り除き、有機相を取り出して、分析した。有機相にテトラキスフェノールエタン 17.9 g が含まれていた。

この有機相を、5℃ まで冷却し、1 時間保持したが、固形分は析出しなかった。

[0028] [比較例 3]

300 mL の四つ口フラスコに、フェノール 94.1 g、酢酸エチル 20 g および濃度 40% グリオキザール 14.5 g を加えた。この溶液に濃度 95% 硫酸 20.6 g を 0℃～5℃ の温度範囲にて滴下し、同温度範囲で 23

時間攪拌した。その後、室温まで昇温し、水30mlおよび酢酸エチル40mlを加え、濃度28%NaOH水溶液57.1gを加えて中和した。その後、60～65℃の温度範囲で攪拌した。次いで静置して水相と有機相とに分離させた。水相を取り除き、有機相を取り出して、分析した。有機相にテトラキスフェノールエタン19.5gが含まれていた。

この有機相を、5℃まで冷却し、1時間保持したが、固形分は析出しなかった。

産業上の利用可能性

[0029] 高純度の1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物を高収率にて製造する方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物およびその異性体並びにフェノール類を含む混合物から1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物をテトラヒドロフランまたはアセトニトリルを用いて抽出することを有する、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物の製造方法。
- [請求項2] 酸触媒の存在下に反応溶媒中でフェノール類とグリオキザールとを反応させて1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物およびその異性体並びにフェノール類を含む混合物を得ることをさらに有する請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 反応溶媒がアセトン、テトラヒドロフランまたはアセトニトリルである、請求項2に記載の製造方法。
- [請求項4] フェノール類の仕込量を基準にした反応率が20～70％である、請求項2または3に記載の製造方法。
- [請求項5] 抽出時のテトラヒドロフランまたはアセトニトリルの量が、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン化合物およびその異性体の合計量1モルに対して1.0～7.0Lである、請求項1～4のいずれかひとつに記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/024651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C37/72(2006.01)i, C07C37/16(2006.01)i, C07C39/15(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)

C07C37/72, C07C37/16, C07C39/15, C07B61/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-263676 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), examples (Family: none)	1-5
P, X	JP 2016-199488 A (JFE Chemical Corp.), 01 December 2016 (01.12.2016), examples (Family: none)	1-5
A	JP 7-173089 A (Asahi Organic Chemicals Industry Co., Ltd.), 11 July 1995 (11.07.1995), claims; examples 3 to 4 (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 September 2017 (28.09.17)

Date of mailing of the international search report
10 October 2017 (10.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/024651

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-171328 A (Ezaki Glico Co., Ltd.), 20 June 2003 (20.06.2003), paragraphs [0095] to [0099] & US 2004/0266999 A1 paragraphs [0097] to [0103] & CH 696723 A & CN 1589246 A & KR 10-2004-0053126 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C37/72(2006.01)i, C07C37/16(2006.01)i, C07C39/15(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C37/72, C07C37/16, C07C39/15, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-263676 A (日本曹達株式会社) 2005. 09. 29, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
P, X	JP 2016-199488 A (J F E ケミカル株式会社) 2016. 12. 01, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 7-173089 A (旭有機材工業株式会社) 1995. 07. 11, 特許請求の範囲, 実施例 3-4 (ファミリーなし)	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 09. 2017

国際調査報告の発送日

10. 10. 2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

水野 浩之

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4 H

4862

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-171328 A (江崎グリコ株式会社) 2003. 06. 20, 段落【0095】－【0099】 & US 2004/0266999 A1, 段落[0097]－[0103] & CH 696723 A & CN 1589246 A & KR 10-2004-0053126 A	1-5