

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成17年10月27日(2005.10.27)

【公開番号】特開2003-73316(P2003-73316A)

【公開日】平成15年3月12日(2003.3.12)

【出願番号】特願2002-205649(P2002-205649)

【国際特許分類第7版】

C 07 C 37/20

C 07 C 39/16

// C 07 B 61/00

【F I】

C 07 C 37/20

C 07 C 39/16

C 07 B 61/00 300

【手続補正書】

【提出日】平成17年7月7日(2005.7.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応器中で、塩化水素、臭化水素酸およびトリフルオロ酢酸からなる群から選択される少なくとも1種の触媒と、助触媒としてのSH結合含有揮発性硫黄化合物の存在下、フェノールと置換フェノールからなる第1群より選ばれる少なくとも1つの第1反応物、およびケトンとジオールからなる第2群より選ばれる少なくとも1つの第2反応物を含む反応混合物を反応させて、ビスフェノール、第1反応物および第2反応物を含む混合物を得、その混合物から触媒、助触媒および反応水を蒸留により分離することを含んでなるビスフェノールの製造方法。

【請求項2】

触媒および/または助触媒が、液状または気体状である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

気体状の助触媒を、系中で生成する請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】

反応混合物中で、触媒および/または助触媒の濃度を、飽和濃度で一定に保つ請求項1に記載の製造方法。

【請求項5】

反応混合物を、10~80に保持する請求項1に記載の製造方法。

【請求項6】

反応を、加圧下で行う請求項1に記載の製造方法。

【請求項7】

方法を連続的に行うことを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

この目的は、塩化水素、臭化水素酸およびトリフルオロ酢酸からなる群から選択される少なくとも1種の触媒並びにSH結合含有揮発性硫黄化合物の存在下、フェノールまたは置換フェノールをケトンまたはジオールと反応させてビスフェノールを製造する方法により達成される。得られたビスフェノールは、未反応の出発物質および触媒から蒸留により分離される。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0008】

本発明によると、ビスフェノールを製造する既知の方法と比べ、中和処理が存在しない。更に、ビスフェノールの製造方法において、蒸留により生成物を分離することは知られていない。反応速度は、水の添加により遅くされるか、または完全に止めることが出来る。どの様な揮発性成分、例えば触媒、助触媒、水、適当に高い揮発性を有する未反応原料でも、蒸留により反応混合物から分離することが出来る。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0011】

上述の出発物質と反応させる本発明の方法の更なる出発物質は、ケトンまたはジオールである。これらのケトンまたはジオール化合物は、環状または非環状の脂肪族または芳香脂肪族ケトン化合物であつてよい。適当な例は、アセトン、ブタノン、2-ペントノン、3-ペントノン、シクロペントノン、1~12の炭素原子を含むアルキル基を有する3-アルキルシクロペントノン、1~12の炭素原子を含むアルキル基を有し、アルキル基が同一または相違してもよい3,3-ジアルキルシクロペントノン、1~12の炭素原子を含むアルキル基を有し、アルキル基が同一または相違してもよい3,3,5-トリアルキルシクロヘキサン、シクロヘキサン、1~12の炭素原子を含むアルキル基を有する3-アルキルシクロヘキサン、1~12の炭素原子を含むアルキル基を有する4-アルキルシクロヘキサン、1~12の炭素原子を含むアルキル基を有し、アルキル基が同一または相違してもよい3,3-ジアルキルシクロヘキサン、1~12の炭素原子を含むアルキル基を有し、アルキル基が同一または相違してもよい3,3,5-トリアルキルシクロヘキサン、アセトフェノンを含む。特に好ましくは、1~5の炭素原子を含むアルキル基を有するアルキル置換シクロヘキサンである。ケトンまたはジオール成分は、反応混合物の質量を基準に1~25質量%の濃度で、好ましくは1~20質量%の濃度で使用することが出来る。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0012】

本発明の製造方法で使用するのに適している触媒は、高揮発性酸であつて、例えば、塩化水素、臭化水素酸およびトリフルオロ酢酸である。中でも塩化水素が好ましく、塩化水素は濃塩酸の形で使用することもできる。SH結合含有揮発性硫黄化合物を助触媒として使用する。この種の化合物は、硫化水素、メチル-、エチル-およびプロピルメルカプタ

ンを含む。硫化水素が好ましい。本発明の方法は、触媒および助触媒として、塩化水素ガスおよび硫化水素を用いて特に好ましく行われる。触媒の濃度は、反応混合物の質量を基準に0.3～5質量%、好ましくは0.5～2質量%であつてよい。助触媒の濃度は、反応混合物の質量を基準に50ppm～1質量%、好ましくは100ppm～0.5質量%であつてよい。

#### 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0013】

製造の初期には、出発物質を濃縮酸と共に反応器に仕込んでよい。触媒および助触媒を、その後好ましくは、反応混合物を攪拌しながら導入する。助触媒は、系内で生成してもよい。この目的のために、アンモニウムビスルフィドを酸反応混合物中へ導入してもよい。

#### 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0017】

高すぎない温度で水を完全に蒸発させるため、蒸留を減圧下で行い、底部温度が生成物の損傷を生じさせないよう、減圧を調節してもよい。これは、温度が130以下での場合である。約130で、ビスフェノールは溶解し、フェノールおよびクレゾールのような出発化合物から均一な溶液が残る程度にのみ蒸発が起こる。この方法は、水、触媒および助触媒のほとんどを完全に除去し、清浄かつ経済的に冷却結晶化出来る清浄濃縮生成物溶液を与える。蒸留カラムの圧力は、50～120mbar、好ましくは、90～110mbarである。

#### 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0018】

カラムの底から抜き出された生成物は、生成物の沸点にもよるが、ビスフェノール生成物の他、溶液の質量を基準にして0～15質量%の量で、フェノールおよび場合によりケトンを含んでいる。100～130の温度で、生成物は、通常の晶析器の中へ移される。結晶化が好ましくはロータリー晶析器中で行われる。得られた生成物によって、再結晶が、1～3回、好ましくは1～2回行われる。非常に純粋な生成物を満足に得るには、TMCフェノールの場合2回の結晶化で、BPAの場合1回の結晶化で、通常十分である。再結晶は、フェノールを用いて好ましく行われる。そうすると、フェノールおよび他の溶媒に混合物を分離する手間がはぶける。