

【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 0 7 C 37/20

C 0 7 C 39/16

// C 0 7 B 61/00

【F I】

C 0 7 C 37/20

C 0 7 C 39/16

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【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 S H 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】

【 0 0 0 7 】

【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S H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】0 0 0 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 8 】

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。どのような揮発性成分、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】0 0 1 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 1 1 】

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ってよい。適当な例は、アセトン、ブタノン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、シクロペンタノン、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タノン、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タノン、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ノン、シクロヘキサノン、1 ~ 12の炭素原子を含むアルキル基を有する3 - アルキルシクロヘキサノン、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 - ジアルキルシクロヘキサノン、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ノン、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ノンである。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%の濃度で使うことが出来る。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 1 2 】

本発明の製造方法で使用するのに適している触媒は、高揮発性酸であって、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。S H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%であってよい。助触媒の濃度は、反応混合物の質量を基準に 50 ppm ~ 1 質量%、好ましくは 100 ppm ~ 0.5 質量%であってよい。

【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に、減圧を調節してもよい。これは、温度が 130 以下の場合である。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 ~ 120 mbar、好ましくは、90 ~ 110 mbar 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。