

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5384336号
(P5384336)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 C 37/68 (2006.01) C O 7 C 37/68
C O 7 C 37/58 (2006.01) C O 7 C 37/58
C O 7 C 37/74 (2006.01) C O 7 C 37/74
C O 7 C 37/84 (2006.01) C O 7 C 37/84
C O 7 C 39/08 (2006.01) C O 7 C 39/08

請求項の数 22 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2009-517323 (P2009-517323)	(73) 特許権者	508183151
(86) (22) 出願日	平成19年6月27日 (2007.6.27)		ロディア・オペラシオン
(65) 公表番号	特表2009-541468 (P2009-541468A)		フランス国、エフ-93306・オーベル
(43) 公表日	平成21年11月26日 (2009.11.26)		ピリエ、リュ・ドウ・ラ・エ・コック、4
(86) 国際出願番号	PCT/FR2007/001081		O
(87) 国際公開番号	W02008/000957	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開日	平成20年1月3日 (2008.1.3)		特許業務法人川口国際特許事務所
審査請求日	平成22年5月20日 (2010.5.20)	(74) 代理人	100114188
(31) 優先権主張番号	06/05872		弁理士 小野 誠
(32) 優先日	平成18年6月29日 (2006.6.29)	(74) 代理人	100140523
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 渡邊 千尋
		(74) 代理人	100119253
			弁理士 金山 賢敦
		(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 精製されたヒドロキノンを調製するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記工程を含むことを特徴とする、精製されたヒドロキノンを調製する方法：

酸触媒の存在下における過酸化水素によるフェノールのヒドロキシル化により、20重量%から80重量%のピロカテコール、80重量%から20重量%のヒドロキノンを、0.1重量%から2重量%のレゾルシノール、および0.1重量%から2重量%のピロガロールを含む混合物を調製する工程、

前記混合物を蒸留し、これにより、蒸留トップにおいてピロカテコールを得て、蒸留ボトムにおいて粗ヒドロキノンH Q⁰を得る工程、

ここで、当該粗ヒドロキノンH Q⁰は、96重量%から99.5重量%のヒドロキノんと、0.1重量%から2重量%のレゾルシノール、0.1重量%から2重量%のピロガロールおよび0.05重量%未満のピロカテコールを含む不純物とを含む、

粗ヒドロキノンH Q⁰を水に溶解する工程、ヒドロキノンを結晶化する工程、精製されたヒドロキノンを分離する工程、および精製されたヒドロキノンを乾燥する工程。

【請求項 2】

洗浄工程を乾燥工程の前に含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

下記の工程：

10

20

粗ヒドロキノン HQ^0 を水に溶解する工程、
ヒドロキノンを結晶化する工程、
結晶性ヒドロキノンを、結晶化の水性母液 (F_{1a}) から構成される水相から分離することを可能にする、固液分離する工程、
水性洗浄液 (F_{3a}) を集めることを可能にする、分離されたヒドロキノンを洗浄する工程、
洗浄されたヒドロキノンを水 (F_{4a}) の除去を伴って乾燥する工程、
回収された流れ (F_{1a}) および流れ (F_{3a}) を混合する工程、
得られた混合物を濃縮する工程、
および、濃縮した混合物を溶解工程または結晶化工程に再循環する工程を含むことを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

10

【請求項4】

ブリーディングが、濃縮領域の出口において行われるか、または、ヒドロキノンの分離に由来する水相 (F_{1a}) から構成される流れに対して、結晶化の後で、ただし、水性洗浄液から構成される流れ (F_{3a}) と混合される前に行われることを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

下記の工程：

回収された流れ (F_1) および流れ (F_3) を粗ヒドロキノンと混合する工程、
流れ (F_5) の除去をもたらす、得られた混合物を濃縮する工程、
濃縮された流れに存在するヒドロキノンを結晶化する工程、
結晶性ヒドロキノンを、結晶化の水性母液 (F_6) から構成される水相から分離することを可能にする、固液分離する工程、
水性洗浄液 (F_7) を集めることを可能にする、分離されたヒドロキノンを洗浄する工程、
洗浄されたヒドロキノンを水 (F_8) の除去により乾燥する工程、
回収された流れ (F_6) および流れ (F_7) を混合する工程、
および、得られた混合物を、流れ (F_1) および流れ (F_3) を混合する工程に再循環する工程を含むことを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

20

30

【請求項6】

ブリーディングが、濃縮された流れから回収されるヒドロキノンの分離に由来する水相 (F_6) に対して、水性洗浄液から構成される流れ (F_7) と混合される前に行われることを特徴とする、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

溶解が、水中のヒドロキノンの濃度が20重量%から50重量%であるように、ある量の水を導入することによって行われることを特徴とする、請求項1から6の一項に記載の方法。

【請求項8】

溶解操作が70℃から100℃に及ぶ温度で行われることを特徴とする、請求項7に記載の方法。

40

【請求項9】

ヒドロキノンの結晶化が、溶解温度から、0℃から40℃低い温度に冷却することによって行われることを特徴とする、請求項1から8の一項に記載の方法。

【請求項10】

乾燥温度が100℃から140℃の間で選択されることを特徴とする、請求項1から9の一項に記載の方法。

【請求項11】

洗浄が、ヒドロキノンの重量の20%から60%に及ぶ量の水を用いることによって行われることを特徴とする、請求項2から10の一項に記載の方法。

50

【請求項 1 2】

流れ (F_{1a}) および流れ (F_{3a}) を混合することが、 5°C から 70°C の間で選択される温度で行われることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 1 3】

得られた混合物が、媒体中のヒドロキノンの濃度を 5 重量% から 40 重量% に増大させるように濃縮されることを特徴とする、請求項 1 または 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

濃縮が、温度領域の範囲内に維持しながら減圧することによって、または、大気圧で、または、大気圧よりも低いもしくは高い圧力で蒸留することによって行われることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の方法。

10

【請求項 1 5】

流れ (F_6) および流れ (F_7) を混合することが、 5°C から 70°C の間で選択される温度で行われることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 1 6】

処理される粗ヒドロキノン HQ^0 が、レゾルシノールおよび残留ピロカテコールから本質的に構成される、0.2 重量% から 1 重量% の軽質不純物を含むことを特徴とする、請求項 1 から 1 5 の一項に記載の方法。

【請求項 1 7】

処理される粗ヒドロキノン HQ^0 が 0.2 重量% から 1 重量% のピロガロールを含むことを特徴とする、請求項 1 から 1 6 の一項に記載の方法。

20

【請求項 1 8】

酸触媒が、
 硫酸、塩酸／硫酸の混合物、過塩素酸、スルホン酸；
 スルホン酸樹脂；
 鉄 (II) 錯体および銅 (II) 錯体；並びに
 酸ゼオライトから選択されることを特徴とする、請求項 1 から 1 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 9】

ヒドロキノン HQ^1 が得られ、該ヒドロキノン HQ^1 の特徴が下記の通りであること：
 ヒドロキノン含有量が 98.5 % 以上であること、
 レゾルシノール含有量が 4000 ppm 未満であること、
 ピロガロール含有量が 4000 ppm 未満であること、
 着色が 500 Hazen 未満であること
 を特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 2 0】

ヒドロキノン HQ^2 が得られ、該ヒドロキノン HQ^2 の特徴が下記の通りであること：
 ヒドロキノン含有量が 99.5 % 以上であること、
 レゾルシノール含有量が 500 ppm 未満であること、
 ピロガロール含有量が 100 ppm 未満であること、
 着色が 30 Hazen 未満であること
 を特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

40

【請求項 2 1】

ヒドロキノン HQ^3 が得られ、該ヒドロキノン HQ^3 の特徴が下記の通りであること：
 ヒドロキノン含有量が 99 % 以上であること、
 レゾルシノール含有量が 5000 ppm 未満であること、
 ピロガロール含有量が 200 ppm 未満であること、
 着色が 50 Hazen 未満であること
 を特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 2 2】

ヒドロキノン HQ^4 が得られ、該ヒドロキノン HQ^4 の特徴が下記の通りであること：

50

ヒドロキノン含有量が99%以上であること、
レゾルシノール含有量が5000ppm未満であること、
ピロガロール含有量が500ppm未満であること、
着色が100Hazen未満であること
を特徴とする、請求項5に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の主題は、精製されたヒドロキノンを調製するための方法である。

【0002】

本発明は、その調製方法に由来する不純物を含まないヒドロキノンを提供することを目的とする。

【0003】

1つの実施形態によれば、本発明は、高純度のヒドロキノンを得ることを可能にする方法を提供する。

【背景技術】

【0004】

ヒドロキノン（または1,4-ジヒドロキシベンゼン）は、エラストマーにおける重合禁止剤または酸化防止剤として、または、合成中間体として、数多くの適用分野において広く使用される製造物である。別の適用分野が写真である。よってヒドロキンは主要な製品である。

【0005】

様々な純度が、関係している市場に従って要求される。

【0006】

これは、一部の適用（具体的には、写真）が非常に高い程度の純度を要求するならば、他の適用は、操業費用を最小限に抑えるために、工業用ヒドロキノン、すなわち、より低い程度の純度を有するヒドロキノンに満足するからである。

【0007】

従って、ヒドロキンは、一部の場合にはかなり限定的であり得る変動し得る純度要求を満たさなければならない。

【0008】

提起される問題は、ヒドロキンは、着色する分解生成物を急速にもたらす酸化されやすい製造物であるので、精製することが容易でないということである。

【0009】

さらには、ピロガロールが、明らかに少量ではあるが、ヒドロキノンと同時に生じる。実際、この化合物は熱により非常に速く分解し、除くことが同様に必要である着色した不純物をもたらす。

【0010】

さらには、粒子サイズ、流動性または溶解速度に関しては、異なる物理化学的特徴が、適用に依存して要求されることがある。

【0011】

従って、市場では、貯蔵に対する良好な化学的安定性を有する多様な製造物が要求される。

【0012】

ヒドロキノンに至る合成経路の1つが、フェノールを、具体的には均一型または不均一型の酸触媒の存在下において過酸化水素によりヒドロキシル化することにある。

【0013】

例えば、FR2071464に従うように、強いプロトン酸、すなわち、0.1未満（好ましくは、-1未満）の水中でのpKaを示す酸に頼ることができる。

【0014】

10

20

30

40

50

強いプロトン酸の例として、とりわけ、硫酸、塩酸／硫酸の混合物、過塩素酸または様々なスルホン酸（例えば、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トルエンスルホン酸またはフェノールスルホン酸など）を挙げることができる。

【0015】

プロトン酸触媒の他の例として、スルホン酸樹脂、より具体的には、様々な商品名で販売される樹脂を挙げることができる。とりわけ、下記の樹脂を挙げることができる：T e m e x 5 0、A m b e r l y s t 1 5、A m b e r l y s t 3 5、A m b e r l y s t 3 6およびD o w e x 5 0 W。

【0016】

上記の樹脂は、スルホン酸基である官能基を有するポリスチレン骨格から構成される。そのようなポリスチレン骨格は、スチレンおよびジビニルベンゼンを活性化触媒（一般には、有機過酸化化物）の影響下において重合し、これにより、架橋されたポリスチレンを得て、続いて、この架橋されたポリスチレンを濃硫酸または塩酸／硫酸により処理し、これにより、スルホン酸化されたスチレン／ジビニルベンゼンコポリマーを得ることによって得られる。

10

【0017】

フェノール／ホルムアルデヒドコポリマーであるスルホン酸樹脂で、メチレンスルホン酸基を芳香族環に有するスルホン酸樹脂（例えば、D u o l i t e A r c 9 3 5 9の名称で販売される樹脂）の助けを借りることもまた可能である。

【0018】

他の市販されている樹脂もまた好適であり、スルホン酸基を有する過フッ素化樹脂、より具体的には、テトラフルオロエチレンおよび過フルオロ〔2-（フルオロスルホニルエトキシ）プロピル〕ビニルエーテルのコポリマーであるN a f i o nを挙げることができる。

20

【0019】

ヒドロキシル化方法において好適な他の触媒として、鉄（I I）錯体および銅（I I）錯体（F R 2 1 2 1 0 0 0、U S S R 1 5 0 2 5 5 9）、ならびに、フェントンタイプの任意の他の触媒を挙げることができる。

【0020】

ヒドロキノンを調製するための他の方法では不均一系の触媒反応を伴う。従って、T S - 1タイプのチタンシリカライト（またはチタノシリカライト-1）タイプもしくは鉄シリカライトタイプの酸ゼオライト（F R 2 4 8 9 8 1 6）、M E Lチタンシリカライトタイプのゼオライト（E P 1 1 3 1 2 6 4）、または、M F Iタイプのチタノゼオライト（E P 1 1 2 3 1 5 9）を用いることが可能である。M C M - 2 2ゼオライトを使用することもまた可能である（F R 2 8 5 6 6 8 1）。

30

【0021】

そのようなヒドロキシル化反応を終えたとき、0. 25から4. 0の程度の重量によるピロカテコール／ヒドロキノン比率を一般には有する様々な割合でのピロカテコール（または1, 2-ジヒドロキシベンゼン）およびヒドロキノンを本質的に含み、また、はるかににより少量での様々な副生成物（具体的には、一般には0. 5重量パーセントから4. 0重量パーセントの程度の含有量でのレゾルシノール（または1, 3-ジヒドロキシベンゼン）およびピロガロール（または1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン）、この場合、百分率は、形成されたヒドロキノンおよびピロカテコールの量に関して表される。）を含む混合物が得られる。

40

【0022】

様々な組成を有する混合物が得られ、これらは、重量比で、20%から80%のピロカテコール、80%から20%のヒドロキノン、0. 1%から2%のレゾルシノールおよび0. 1%から2%のピロガロールを含む。

【0023】

典型的には、重量比で、50%から80%のピロカテコール、20%から50%のヒド

50

ロキノンを、0.1%から2%のレゾルシノールおよび0.1%から2%のピロガロールを含む混合物が得られる。

【0024】

ヒドロキノンをこのタイプの粗混合物から単離するために、現在知られている1つの方法は、前記混合物を蒸留し、これにより、蒸留トップにおいて、ピロカテコール（これは混合物の最も揮発性の化合物である。）を得ること、および、蒸留ボトムにおいて、「粗ヒドロキノン」、すなわち、ヒドロキノンを少量の不純物（具体的には、レゾルシノールおよびピロガロール、同様にまた、蒸留によって除かれたい存在し得る微量のピロカテコール）との組合せで本質的に含む混合物を得ることを可能にすることにある。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0025】

【特許文献1】FR 2 071 464

【特許文献2】FR 2 121 000

【特許文献3】USSR 1 502 559

【特許文献4】FR 2 489 816

【特許文献5】EP 1 131 264

【特許文献6】EP 1 123 159

【特許文献7】FR 2 856 681

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0026】

本発明は、粗ヒドロキノンから出発して所望される純度を有するヒドロキノンを得ることを、可能にする方法を提供する。

【0027】

従って、本発明の目的は、所望されるヒドロキノンの純度を制御すること、および、高純度の要求を満たすことができる製造物を得ることを可能にする柔軟な方法を提供することである。

【0028】

本発明の方法によれば、また、工程の異なるシーケンスを含むことができる選択された実施形態によれば、得られる生成物の純度を変化させることが可能である。

30

【課題を解決するための手段】

【0029】

今回、ヒドロキノンを、レゾルシノール、ピロガロールおよび微量のピロカテコールを少なくとも含む少量の不純物とを本質的に含む粗ヒドロキノンHQ⁰から出発する、精製されたヒドロキノンを調製するための方法であって、粗ヒドロキノンを水に溶解する工程、ヒドロキノンを結晶化する工程、精製されたヒドロキノンを分離する工程を少なくとも含み、必要な場合には、精製されたヒドロキノンを乾燥する工程を含むことを特徴とする方法が見出されており、本発明の主題を構成するものがこのことである。

【0030】

40

従って、本発明によれば、より大きく改善された純度、または、それほど改善されない純度を本発明の実施形態のタイプに従って有するヒドロキノンが得られる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】図1は、粗ヒドロキノンを水に溶解する工程、ヒドロキノンを結晶化する工程、結晶性ヒドロキノンを、結晶化の水性母液（F₁）から構成される水相から分離することを可能にする、固液分離する工程、洗浄されたヒドロキノンを水（F₂）の除去を伴って乾燥する工程を示す。

【図2】図2は、粗ヒドロキノンを水に溶解する工程、ヒドロキノンを結晶化する工程、結晶性ヒドロキノンを、結晶化の水性母液（F₁）から構成される水相から分離すること

50

を可能にする、固液分離する工程、水性洗浄液（ F_3 ）を集めることを可能にする、分離されたヒドロキノンを経る工程、洗浄されたヒドロキノンを経る水（ F_4 ）の除去を伴って乾燥する工程を示す。

【図3】図3は、粗ヒドロキノンを経る水に溶解する工程、ヒドロキノンを経る結晶化する工程、結晶性ヒドロキノンを経る、結晶化の水性母液（ F_{1a} ）から構成される水相から分離することを可能にする、固液分離する工程、水性洗浄液（ F_{3a} ）を集めることを可能にする、分離されたヒドロキノンを経る工程、洗浄されたヒドロキノンを経る水（ F_{4a} ）の除去を伴って乾燥する工程、回収された流れ（ F_{1a} ）および流れ（ F_{3a} ）を混合する工程、得られた混合物を経る濃縮する工程、および、後者を溶解工程または結晶化工程に再循環する工程を示す。

10

【図4】図4は、回収された流れ（ F_1 ）および流れ（ F_3 ）を経る粗ヒドロキノンと混合する工程、流れ（ F_5 ）の除去をもたらす、得られた混合物を経る濃縮する工程、濃縮された流れに存在するヒドロキノンを経る結晶化する工程、結晶性ヒドロキノンを経る、結晶化の水性母液（ F_6 ）から構成される水相から分離することを可能にする、固液分離する工程、水性洗浄液（ F_7 ）を集めることを可能にする、分離されたヒドロキノンを経る工程、洗浄されたヒドロキノンを経る水（ F_8 ）の除去を伴って乾燥する工程、回収された流れ（ F_6 ）および流れ（ F_7 ）を混合する工程、および、得られた混合物を経る、流れ（ F_1 ）および流れ（ F_3 ）を混合する工程に再循環する工程を示す。

【発明を実施するための形態】

【0032】

20

本発明の方法のこれらの工程に従って処理される粗ヒドロキノンHQ⁰の正確な組成は、かなり大きな程度に変化し得る。しかしながら、本発明の方法は、少なくとも90重量%の割合（好ましくは、少なくとも91重量%の割合）でのヒドロキノンと、10重量%未満（好ましくは、9重量%未満）の少量の不純物とを本質的に含む粗ヒドロキノンについて特に好都合であることが判明している。主要な不純物はレゾルシノールおよびピロガロールであり、ピロカテコールが不純物の重量の1%未満を表す。重量によるピロガロール／レゾルシノール比率は一般に、0.2から5の間で変化する。

【0033】

本発明の方法は、粗ヒドロキノンの総重量に関して、96重量%から99.5重量%の割合でのヒドロキノンと、0.5重量%から4重量%の程度（例えば、0.5重量%から2重量%の程度、具体的には、1重量%から2重量%の程度）の含有量の不純物とを含む粗ヒドロキノンを経ることに伴って特に好都合である。

30

【0034】

典型的には、本発明に従って処理される粗ヒドロキノンHQ⁰は、本質的にはヒドロキノン異性体（すなわち、レゾルシノールおよび残留ピロカテコール）から構成される、0.1重量%から2重量%（例えば、0.2重量%から1重量%）の軽質不純物を含む。レゾルシノールが一般に、軽質不純物に含まれる優勢な不純物であり、軽質不純物は一般に、軽質不純物の総重量に関して、少なくとも50重量%のレゾルシノールを含む（例えば、少なくとも70重量%、具体的には少なくとも80重量%、特に少なくとも90重量%、実際には一層より多く）。レゾルシノールに加えて、粗ヒドロキノンHQ⁰に存在する軽質不純物は、具体的には、ピロカテコールを含むことができる。

40

【0035】

さらには、粗ヒドロキノンHQ⁰において、高沸点不純物（その最も重要なものがピロガロールから構成される。）の量が、通常、0.1重量%から2重量%であり、例えば、0.2重量%から1重量%である。これらの高沸点不純物は、具体的には、ピロガロールを、一般には優勢な高沸点不純物として、一般には、他の高沸点不純物との組合せで、具体的には、タール、または、その代わりとして、ヒドロキノンの熱分解からの生成物（例えば、キノン化合物など）との組合せで含む。従って、高沸点不純物は一般に、高沸点不純物の総重量に関して、少なくとも50重量%のピロガロールを含む（例えば、少なくとも70重量%、実際には少なくとも80重量%までも、具体的には、少なくとも90重量

50

%またはそれ以上)。

【0036】

具体的な実施形態によれば、本発明の方法に従って処理される粗ヒドロキノンHQ⁰は、本説明において上記で述べられたタイプの酸触媒の存在下における過酸化水素によるフェノールのヒドロキシル化に由来する反応混合物から、蒸留によるピロカテコールの実質的な除去の後で得られるか、または得ることができる。

【0037】

本発明の方法に適する粗ヒドロキノンHQ⁰は、粗ヒドロキノンの総量に関して、重量比で、

96%から99.5%のヒドロキノン、

0.1%から2%（好ましくは、0.2%から1%）のレゾルシノール、

0.1%から2%（好ましくは、0.2%から1%）のピロガロール、

場合により、微量の形態（典型的には500ppm（0.05%）未満の含有量、好ましくは100ppm（0.01%）未満の含有量）でのピロカテコールを含む。

10

【0038】

本発明の方法に従って処理される粗ヒドロキノンHQ⁰の正確な性質が何であれ、本発明の方法の各工程は、下記において示される条件のもとで都合よく行われる。

【0039】

本発明の方法の理解を容易にするために、本発明の方法の様々な代替形態を概略的に表す図1から図4が下記に示され、しかしながら、本発明の範囲はこれらに拘束されない。

20

【0040】

図1

本発明の方法に従えば、ヒドロキノンが最初に水に溶解され、その後、結晶化、固液分離および乾燥が行われる。

【0041】

より具体的には、本方法は、下記の工程：

粗ヒドロキノンを水に溶解する工程、

ヒドロキノンを結晶化する工程、

結晶性ヒドロキノンを、結晶化の水性母液（F₁）から構成される水相から分離することを可能にする、固液分離する工程、

30

洗浄されたヒドロキノンを水（F₂）の除去を伴って乾燥する工程を含む。

【0042】

この最終工程は必要に応じて行われ、しかし、一般には、ヒドロキノン乾燥形態で販売される。

【0043】

ヒドロキノンおよび水が攪拌型反応槽に導入され、この場合、その温度は、熱交換器を使用して、または、熱交換流体を、反応槽に備えられるジャケットに循環することによって、このいずれかで制御することができる。

40

【0044】

本発明のために好適な熱交換流体として、具体的には、水、あるいは、代わりに、有機溶媒、例えば、カルボン酸の高沸点エステル（例えば、フタル酸オクチル）、芳香族エーテル（例えば、ジフェニルエーテルおよび／またはベンジルエーテルなど）、ビフェニル、ターフェニル類、場合により一部が水素化されたその他のポリフェニル類、パラフィン系オイルおよび／またはナフテン系オイル、ならびに、石油蒸留残渣などから選択される有機溶媒を挙げることができる。

【0045】

ヒドロキノンの溶解をもたらすために導入される水の量は、水中のヒドロキノンの濃度が20重量%から50重量%の間（好ましくは、20重量%から40重量%の間）である

50

ようにされる。

【0046】

溶解操作は好ましくは、70℃から100℃に及ぶ温度で行われる。

【0047】

様々なパラメーターを調節することができ、また、選択される温度が高くなるにつれ、濃度が増大し得る。

【0048】

続く工程において、ヒドロキノンが、溶解温度から、0℃から40℃の間（好ましくは、5℃から25℃の間）のより低い温度に冷却することによって結晶化される。

【0049】

結晶化は、従来から使用されている設備において行われ、例えば、内部熱交換器、および／または、ジャケットにおける熱交換流体の循環を伴う攪拌型反応槽（これは晶析装置として知られている。）などにおいて行われる。冷却はまた、減圧下（15mbarおよび250mbar）において、また、場合により凝縮液の再循環とともに、溶媒（水）の一部を蒸発させることによって行うことができる。

【0050】

この操作は一般には、60分から720分の間で継続し、結晶化方法、晶析装置のサイズ、および、供給物の装入量または流速に依存する。

【0051】

結晶のサイズ、および、長さ対幅の伸長係数が、具体的には、下記のパラメーターを変化することによって制御される：晶析装置における冷却温度プロファイル、攪拌の強さおよび滞留時間。

【0052】

攪拌は消散電力によって規定され、消散電力は好ましくは0.4キロワット/m³（反応槽容積）から1.2キロワット/m³（反応槽容積）の間である。

【0053】

得られる生成物の粒子サイズを、結晶化の種結晶を好ましくは2%未満の含有量で導入することによって制御することもまた可能である。結晶化の種結晶として、前回の製造に由来し、適切な粒子サイズを有する結晶性ヒドロキノンの少量が使用される。

【0054】

操作が終了したとき、ヒドロキノンの懸濁物が得られる。

【0055】

この結晶性生成物は続いて、従来の固液分離技術に従って、好ましくは、ろ過、遠心分離または排液によって分離される。

【0056】

分離操作は一般には、結晶化が終了した温度で行われる。しかしながら、異なる温度を選ぶことができる。

【0057】

5%から20%の水（好ましくは、5%から10%の水）を、使用された分離技術に依存して含む本質的に精製されたヒドロキノンである固体が回収され、また、水と、一般には、およそ10重量%よりも少ない含有量（好ましくは、7重量%よりも少ない含有量）でのヒドロキノンとを本質的に含む結晶化の水性母液（F₁）から構成される水相が回収される。

【0058】

溶解操作および結晶化操作は連続的または回分式で行うことができることに留意しなければならない。

【0059】

連続的の実行によれば、異なり得るが、所定の領域の範囲内で選ぶことができる温度を有する直列または並列での攪拌型反応槽および晶析装置のカスケードを提供することが可能である。

10

20

30

40

50

【0060】

上記で述べられたように、回収されたヒドロキノンを経済的に乾燥操作に供することが可能である。

【0061】

乾燥温度は好都合には、100℃から140℃の間で選択される。

【0062】

乾燥が、当業者に広く知られている技術に従って、また、従来から使用されている設備（例えば、大気圧もしくは減圧下における接触による乾燥機、空気対流乾燥機（空気乾燥機タイプ）、または、不活性ガス（好ましくは、窒素）（この場合、不活性ガスを再循環させることができる。）など）において行われる。ヒドロキノンはまた、流動床技術に従って乾燥することができる。

10

【0063】

乾燥後、水から本質的に構成される流れ（F₂）、および、乾燥された生成物（すなわち、ヒドロキノンHQ¹）が得られ、この場合、ヒドロキノンHQ¹の特徴は下記の通りである：

ヒドロキノン含有量が98.5%以上であること、
レゾルシノール含有量が4000ppm未満であること、
ピロガロール含有量が4000ppm未満であること、
着色が500Hazen未満であること。

【0064】

ジフェノール類およびピロガロールの含有量が高速液体クロマトグラフィーによって求められる。

20

【0065】

着色が、蒸留水中5重量%でのヒドロキノンの水溶液に対する分光比色法によって周囲温度で求められる。

【0066】

図1の実施形態によれば、得られるヒドロキノンの含有量はおおよそ99.2%以下である。

【0067】

図2

本発明の方法に従えば、HQ²に関してはより高純度のヒドロキノンが、さらなる工程を行うことによって得られる。

30

【0068】

従って、本発明の方法は、この実施形態によれば、ヒドロキノンを水に溶解すること、その後、結晶化、固液分離、洗浄および乾燥を含む。

【0069】

より具体的には、本方法は、下記の工程：

粗ヒドロキノンを水に溶解する工程、

ヒドロキノンを結晶化する工程、

結晶性ヒドロキノンを、結晶化の水性母液（F₁）から構成される水相から分離することを可能にする、固液分離する工程、

40

水性洗浄液（F₃）を集めることを可能にする、分離されたヒドロキノンを洗浄する工程、

洗浄されたヒドロキノンを水（F₄）の除去を伴って乾燥する工程を含む。

【0070】

ヒドロキノンを水に溶解すること、結晶化および分離は、上記で記載されたように行われ、しかし、続いて、分離されたヒドロキノンが、必要に応じて行われる乾燥の前に洗浄される。

【0071】

50

洗浄操作は、ヒドロキノンの20重量%から60重量%に及ぶ量の水を用いながら行われる。洗浄操作は1回または複数回に分けて行うことができる。

【0072】

洗浄操作は、同じ固液分離装置で、すなわち、フィルター上で、抽出器で、または、遠心分離機で行うことができ、あるいは、代わりに、ヒドロキノンを回収すること、このヒドロキノンを水とともに別の反応槽に導入すること、および、次いで、洗浄されたヒドロキノンを分離することにある再スラリー化操作に従って行うことができる。

【0073】

操作が終了したとき、主に水を含み、(10重量%未満の)少ない程度にヒドロキノンおよび不純物を含む水性の洗浄液(F_3)が集められる。

10

【0074】

洗浄されたヒドロキノン、上記で記載されるような乾燥操作に供される。

【0075】

乾燥操作に続いて、本質的には水から構成される流れ(F_4)が得られ、また、乾燥された生成物、すなわち、ヒドロキノン HQ^2 が得られ、この場合、その特徴は下記の通りである：

- ヒドロキノン含有量が99.5%以上であること、
- レゾルシノール含有量が500ppm未満であること、
- ピロガロール含有量が100ppm未満であること、
- 着色が30Hazen未満であること。

20

【0076】

図2の実施形態によれば、得られるヒドロキノンの含有量はおおよそ99.9%以下である。

【0077】

図3

本発明の方法に従えば、異なる品質のヒドロキノン HQ^3 が、下記の工程を含む方法に従って得られる：

- 粗ヒドロキノンを水に溶解する工程、
- ヒドロキノンを結晶化する工程、
- 結晶性ヒドロキノンを、結晶化の水性母液(F_{1a})から構成される水相から分離することを可能にする、固液分離する工程、
- 水性洗浄液(F_{3a})を集めることを可能にする、分離されたヒドロキノンを洗浄する工程、
- 洗浄されたヒドロキノンを水(F_{4a})の除去を伴って乾燥する工程、
- 回収された流れ(F_{1a})および流れ(F_{3a})を混合する工程、
- 得られた混合物を濃縮する工程、
- および、後者を溶解工程または結晶化工程に再循環する工程。

30

【0078】

本発明の方法のこの代替形態によれば、上記の工程が繰り返され、分離操作に続いて得られた水相(F_{1a})が、回収された水性洗浄液(F_{3a})と混合される。

40

【0079】

この操作は任意の攪拌型反応槽において行われる。

【0080】

混合が、5℃から70℃の間で好都合に選択される温度で行われる。

【0081】

本発明の方法の1つの特徴によれば、得られる混合物は、媒体中のヒドロキノンの濃度を5重量%から40重量%に増大させるように、好ましくは7%から35%に増大させるように濃縮することができる。

【0082】

従って、この操作の期間中に、水を(例えば、混合操作に由来する反応媒体の重量に関

50

して、70重量%から90重量%まで)含む流れ(F_{5a})が除かれる。

【0083】

第1の方法は、上記温度領域の範囲内に維持しながら、反応圧力を圧力における低下によって下げることにある。圧力におけるこの低下は、ヒドロキノンの目標濃度を反応媒体において達成するために必要な量の水を上部において除くように行われる。

【0084】

ヒドロキノンの所望される濃度が、水および揮発性不純物を除くことによって得られる。

【0085】

反応媒体を濃縮するための別の実施形態は、ヒドロキノンの所望される濃度を反応媒体において達成するために水の一部の量を留去することにある。

10

【0086】

蒸留を、大気圧下、100℃の程度の温度で行うことができる。

【0087】

蒸留はまた、大気圧よりもわずかに低い圧力のもとで、例えば、200mm水銀から750mm水銀のもとで、100℃未満の温度で行うことができる。一般に、圧力は、70℃から100℃の間にある蒸留温度を有するために選択される。

【0088】

蒸留は場合により、大気圧よりも大きい圧力のもとで行うことができる。

【0089】

20

これらの操作は、減圧下、従来の設備(例えば、蒸留カラムまたは標準的なエバポレーターなど)において行われる。

【0090】

この濃縮された流れは好都合には、溶解工程または結晶化供給のいずれかに再循環される。

【0091】

この再循環ループに存在する不純物を最小限に抑えるために、不純物を含む流れの1つの1回のブリーディング(bleeding)または数回のブリーディングを行うことが好ましい。

【0092】

30

ブリーディングは、前記流れの一部を引き抜くことにある。ブリーディングは、ヒドロキノンの全体的な損失が、粗ヒドロキノンに関して、好ましくは、0.5重量%から2重量%の間であるように決定される。

【0093】

ブリーディングを、(P_1)において、好ましくは、濃縮領域の出口において行うことができる。ブリーディングが、濃縮操作の出口において、しかし、再循環の前に、濃縮された流れを運ぶラインに置かれたバルブを介して行われる。

【0094】

ブリーディングを、(P_2)において、ヒドロキノンの分離に由来する水相(F_{1a})から構成される流れに対して、結晶化の後で、しかし、水性洗浄液から構成される流れ(F_{3a})と混合される前に行うこともまた可能である。

40

【0095】

パーキングを濃縮領域の出口において行うことが好ましい。

【0096】

ブリーディングを連続的または非連続的に行うことができる。

【0097】

ブリーディングの制御により、得られるヒドロキノンの化学的純度、同様にまた、プロセスの全体的収率を調節することが可能になる。

【0098】

図3のスキームに従って規定される様々な操作に従うと、ヒドロキノンHQ³が得られ

50

、この場合、その特徴は下記の通りである：

ヒドロキノン含有量が99%以上であること、
レゾルシノール含有量が5000ppm未満であること、
ピロガロール含有量が200ppm未満であること、
着色が50Hazen未満であること。

【0099】

図3の実施形態によれば、得られるヒドロキノンの含有量はおおよそ99.5%以下である。

【0100】

図4

10

本発明の別の実施形態に従えば、「工業用」ヒドロキノンが、図2に記載されるような分離操作および洗浄操作に由来する流れ(F₁)および流れ(F₃)から回収される。

【0101】

これを行うために、下記の工程を含む方法が使用される：

回収された流れ(F₁)および流れ(F₃)を粗ヒドロキノンと混合する工程、
流れ(F₅)の除去をもたらす、得られた混合物を濃縮する工程、
濃縮された流れに存在するヒドロキノンを経晶化する工程、
結晶性ヒドロキノンを経晶化の水性母液(F₆)から構成される水相から分離することを可能にする、固液分離する工程、

水性洗浄液(F₇)を集めることを可能にする、分離されたヒドロキノンを洗浄する工程、

20

洗浄されたヒドロキノンを水(F₈)の除去を伴って乾燥する工程、

回収された流れ(F₆)および流れ(F₇)を混合する工程、

および、得られた混合物を、流れ(F₁)および流れ(F₃)を混合する工程に再循環する工程。

【0102】

この代替実施形態によれば、回収された流れ(F₁)および流れ(F₃)が粗ヒドロキノンと混合される。再循環されるヒドロキノンの量((F₁)+(F₃))は、所望されるヒドロキノンの品質に従って調節される。一般には、その量は、得られる混合物の重量の40%から80%である。

30

【0103】

図3のスキームにおいて上記で記載されたように、ブリーディングが、(P3)において、濃縮された流れから回収されるヒドロキノンの分離に由来する水相(F₆)に対して、水性の洗浄液から構成される流れ(F₇)と混合される前に行われる。

【0104】

回収された流れ(F₆)および流れ(F₇)の混合が一般には、5℃から70℃に及ぶ温度で行われる。

【0105】

図4におけるスキームに従って規定される様々な操作に従うと、ヒドロキノンHQ⁴が得られ、この場合、その特徴は下記の通りである：

40

ヒドロキノン含有量が99%以上であること、
レゾルシノール含有量が5000ppm未満であること、
ピロガロール含有量が500ppm未満であること、
着色が100Hazen未満であること。

【0106】

図4の実施形態によれば、得られるヒドロキノンの含有量はおおよそ99.4%以下である。

【0107】

本発明の方法によれば、酸触媒の存在下における過酸化水素によるフェノールのヒドロキシル化に由来する反応混合物から、蒸留によるピロカテコールの実質的な除去の後で得

50

られるか、または得ることができるヒドロキノン、目標とされる目的に従って選択される一連の工程を用いることによって精製することが可能である。

【0108】

好都合には、上記で述べられた様々な操作、すなわち、溶解、結晶化、分離、乾燥およびその他が、不活性ガスの雰囲気のもとで行われ、好ましくは窒素下で行われる。

【0109】

本発明では、本発明によって規定されるシーケンスに挿入されるさらなる工程、具体的には、固体物の通常の処理、特に、得られた生成物の白さを改善するという目的のためのカーボンブラック（または活性炭）による処理が除外されないことに留意しなければならない。

10

【0110】

例えば、図1から図3のスキームに従えば、この処理を、ヒドロキノンの重量に関して0.02%から0.50%の割合での量のカーボンブラックまたは活性炭を加えることによって、結晶化操作の前で、溶解操作に続いて行うことが可能である。

【0111】

この処理は攪拌型反応槽において行われる。

【0112】

その後には、カーボンブラックを除くために、固液分離（好ましくは、ろ過）が続き、その後、洗浄が行われる。

【0113】

ブラックによる処理の別の実施形態は、固定床技術を使用することである。

20

【0114】

従って、溶解操作に由来する流れが、好ましくは顆粒の形態であるカーボンブラックの固定床に運ばれる。

【0115】

カーボンブラックの顆粒がカラムに入れられ、ヒドロキノンを含む流れが一般には、並流様式で固定床を通過する。

【0116】

この技術は、分離操作を経済的にすることを可能にする。

【0117】

図4のスキームに関しては、上記で記載されたようなブラックによる処理を結晶化の前に行うこともまた可能である。

30

【0118】

従って、本発明の方法は、少なくとも98%から、ほぼ100%であり得る純度（例えば、99.8%に等しい純度）の間に及ぶ純度の様々な程度を有するヒドロキノンを得ることを可能にするので、特に好都合である。

【0119】

本発明の方法によって達成される純度の下限は、レゾルシノールについては50ppm前後であり、ピロガロールについては50ppm前後であり、ピロカテコールについては20ppm前後である。

40

【0120】

最後に、本発明の方法は、精製収率が常に、本発明により提供される実施形態から選択される適切な実施形態を選ぶことによって95%を越えたままであるので、経済的観点から好都合であることを強調しなければならない。

【0121】

本発明の方法に従って得られる精製されたヒドロキノンには白色の外観を有することに留意しなければならない。ヒドロキノンの着色が、分光比色法によって上記で明記されたように測定される。本発明に従って得られるヒドロキノンについては、500Hazen以下で、一般には5Hazen以上の比色指数、一般には、10Hazenから100Hazenの間の比色指数が常に得られる。

50

【0122】

固体形態でのヒドロキノンに関連して本明細書に示される様々な重量比百分率は、一定の重量が得られるまでの乾燥の後で得られる乾燥生成物に関して表されることが明記される。

【0123】

本発明の例示的な実施形態が、限定的意味ではなく、例示として下記に示される。

【0124】

実施例1から実施例4は、図1から図4をそれぞれ参照する。

【実施例】

【0125】

10

実施例1

2.234 kgの水（周囲温度）および1.266 kgの粗ヒドロキノン（その組成は重量パーセントで下記の通りである：97.8%のヒドロキノン、1.1%のピロガロールおよび1.1%のレゾルシノール、存在するその他の不純物の和は0.1%未満である。）がそれぞれ、窒素下および95℃の温度で維持される、凝縮器を備える攪拌型の5リットルのジャケット付き晶析装置に入れられる。

【0126】

急速冷却を行い、30分かけて70℃に下げる。

【0127】

その後、冷却を、一定の速度で5時間、70℃から20℃にまで行う。

20

【0128】

その後、結晶性ヒドロキノンの懸濁物を、1.369 kgの湿ったヒドロキノンおよび2.131 kgの母液（F₁）を得るために、窒素下においてフラットフィルターでろ過する。

【0129】

母液（F₁）の溶液をその後の処理のために保存する。

【0130】

湿ったヒドロキノンを、減圧（100 mbar）下、および、窒素を流しながら、90℃で5時間、オープンにおいて乾燥し、0.254 kgの水（F₂）を除く。

【0131】

30

1.115 kgのヒドロキノンHQ¹が単離され、そのような生成物は重量比で下記の組成を有する：

ヒドロキノン含有量 = 99%

ピロガロール含有量 = 2300 ppm

レゾルシノール含有量 = 2500 ppm

ピロカテコール含有量 = 30 ppm

水分含有量 = 0.5%

着色：350 Hazen

【0132】

実施例2

40

2.346 kgの水（周囲温度）および1.330 kgの粗ヒドロキノン（その組成は重量パーセントで下記の通りである：97.2%のヒドロキノン、1.4%のピロガロールおよび1.4%のレゾルシノール、存在するその他の不純物の和は0.2%未満である。）がそれぞれ、窒素下および95℃の温度で維持される、凝縮器を備える攪拌型の5リットルのジャケット付き晶析装置に入れられる。

【0133】

急速冷却を行い、30分かけて70℃に下げる。

【0134】

その後、冷却を、一定の速度で5時間、70℃から20℃にまで行う。

【0135】

50

その後、結晶性ヒドロキノンの懸濁物を、1. 565 kgの湿ったヒドロキノンの、その後の処理のために保存される2. 111 kgの母液 (F_1) とを得るために、窒素下においてフラットフィルターでろ過する。

【0136】

0. 500 kgの水による洗浄操作を20℃の温度でフィルター上で行う。

【0137】

0. 525 kgの洗浄液 (F_3) をその後の処理のために別個に回収する。

【0138】

1. 540 kgの洗浄されたケーキを、減圧下、および、窒素を流しながら、90℃で5時間、オープンにおいて乾燥し、0. 247 kgの水 (F_4) を蒸発させる。

10

【0139】

1. 293 kgのヒドロキノンHQ² が単離され、そのような生成物は重量比で下記の組成を有する：

ヒドロキノン含有量=99. 5%

ピロガロール含有量=70 ppm

レゾルシノール含有量=250 ppm

ピロカテコール含有量=20 ppm

水分含有量=0. 40%

着色：20 Hazen

【0140】

20

実施例3

実施例2から得られる1. 689 kgの母液 (F_1) 、実施例2から得られる0. 525 kgの洗浄液 (F_3) 、および、0. 823 kgの水(周囲温度)、ならびに、1. 330 kgの粗ヒドロキノン(その組成は重量%で下記の通りである：97. 2%のヒドロキノン、1. 4%のピロガロールおよび1. 4%のレゾルシノール、存在するその他の不純物の和は0. 2%未満である。) がそれぞれ、窒素下および95℃の温度で維持される、凝縮器を備える攪拌型の5リットルのジャケット付き晶析装置に入れられる。

【0141】

急速冷却を30分間行い、70℃に下げる。

【0142】

30

その後、冷却を、一定の速度で、70℃から20℃にまで10時間行う。

【0143】

その後、結晶性ヒドロキノンの懸濁物を、1. 527 kgの湿ったヒドロキノンおよび2. 840 kgの母液 (F_{1a}) を得るために、窒素下においてフラットフィルターでろ過する。

【0144】

0. 500 kgの水による洗浄を20℃の温度でフィルター上で行う。

【0145】

0. 535 kgの洗浄液 (F_{3a}) を別個に回収する。

【0146】

40

1. 493 kgのこのケーキを、90℃で5時間、減圧下でオープンにおいて乾燥し、最初、窒素により洗浄し、0. 210 kgの水 (F_{4a}) を蒸発させる。

【0147】

1. 283 kgのヒドロキノンHQ³ が単離され、そのような生成物は重量比で下記の組成を有する：

ヒドロキノン含有量=99. 0%

ピロガロール含有量=110 ppm

レゾルシノール含有量=1600 ppm

ピロカテコール含有量=25 ppm

水分含有量=0. 40%

50

着色：35 Hazen

【0148】

実施例4

2.346 kgの水（周囲温度）および1.330 kgの粗ヒドロキノン（その組成は重量パーセントで下記の通りである：97.2%のヒドロキノン、1.4%のピロガロールおよび1.4%のレゾルシノール、存在するその他の不純物の和は0.2%未満である。）がそれぞれ、窒素下および95℃の温度で維持される、凝縮器を備える攪拌型の5リットルのジャケット付き晶析装置に入れられる。

【0149】

急速冷却を行い、30分かけて70℃に下げる。

10

【0150】

その後、冷却を、一定の速度で5時間、70℃から20℃にまで行う。

【0151】

その後、結晶性ヒドロキノンの懸濁物を、1.565 kgの湿ったヒドロキノンおよび2.111 kgの母液（F₁）を得るために、窒素下においてフラットフィルターでろ過する。

【0152】

0.500 kgの水による洗浄を20℃の温度でフィルター上で行う。

【0153】

0.525 kgの洗浄液（F₃）を別個に回収する。

20

【0154】

この結晶化を同一の様式で4回繰り返す。

【0155】

すべての流れ（F₁）および流れ（F₃）を、大気圧における蒸留によって濃縮するために、および、8.307 kgの水（F₅）を蒸発させた後で33重量%を含む2.237 kgの濃縮されたヒドロキノン溶液を得るために、ロータリーエバポレーターにおいて混合する。

【0156】

前記の2.237 kgを、窒素下および90℃の温度で維持される、凝縮器を備える攪拌型の3リットルのジャケット付き晶析装置に仕込む。

30

【0157】

急速冷却を20分間行い、70℃に下げる。

【0158】

その後、冷却を、一定の速度で、70℃から20℃にまで12時間行う。

【0159】

その後、結晶性ヒドロキノンの懸濁物を、0.710 kgの湿ったヒドロキノンおよび1.527 kgの母液（F₆）を得るために、窒素下においてフラットフィルターでろ過する。

【0160】

0.300 kgの水による洗浄を20℃の温度でフィルター上で行う。

40

【0161】

0.315 kgの洗浄液（F₇）を別個に回収する。

【0162】

下記に記載されるシーケンスを続いて行う。

【0163】

1.527 kgの前記母液（F₆）、0.315 kgの前記洗浄液（F₇）、および、0.665 kgの粗ヒドロキノン（その組成は重量%で下記の通りである：97.2%のヒドロキノン、1.4%のピロガロールおよび1.4%のレゾルシノール、存在するその他の不純物の和は0.2%未満である。）がそれぞれ、窒素下および95℃の温度で維持される、凝縮器を備える攪拌型の5リットルのジャケット付き晶析装置に入れられる。

50

【0164】

本実施例では、母液（F₆）のすべてが使用される。（しかしながら、品質を損なうことを避けるためには、母液の一部のみを使用することが好都合である。）

新しい組成物はおおよそ33重量%のヒドロキノン含有量を有する。

【0165】

急速冷却を30分間行い、70℃に下げる。

【0166】

その後、冷却を、一定の速度で、70℃から20℃にまで12時間行う。

【0167】

その後、結晶性ヒドロキノンの懸濁物を、0.810kgの湿ったヒドロキノンおよび1.697kgの母液（F₆）を得るために、窒素下においてフラットフィルターでろ過する。

10

【0168】

0.750kgの水による洗浄を20℃の温度でフィルター上で行う。

【0169】

0.805kgの洗浄液（F₇）および0.755kgの湿ったヒドロキノンケーキを別々に回収する。

【0170】

0.755kgのこのケーキを、減圧下、および、窒素を流しながら、90℃で8時間、オーブンにおいて乾燥し、0.110kgの水（F₈）を蒸発させる。

20

【0171】

0.645kgのヒドロキノンHQ⁴が単離され、そのような生成物は重量比で下記の組成を有する：

ヒドロキノン含有量＝99.0%

ピロガロール含有量＝220ppm

レゾルシノール含有量＝1500ppm

ピロカテコール含有量＝25ppm

水分含有量＝0.32%

着色：60Hazen

【0172】

30

添付される請求項によって規定される発明は、上記の説明において示される具体的な実施形態に限定されず、しかし、本発明の範囲または精神のどちらからも逸脱しないその代替形態を包含することが明らかに理解されなければならない。

【0173】

従って、本発明は、図1から図4に従って規定されるスキームの組合せに由来する実施形態を包含する。

【図 1】

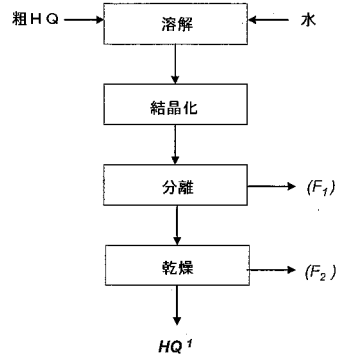


Figure 1

【図 2】

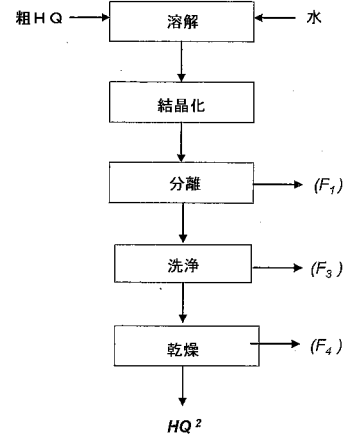


Figure 2

【図 3】

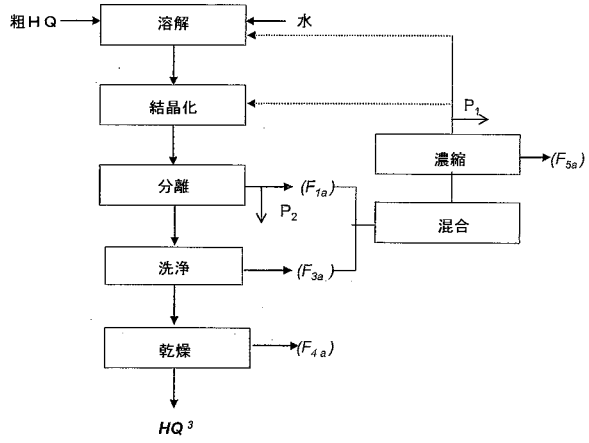


Figure 3

【図 4】

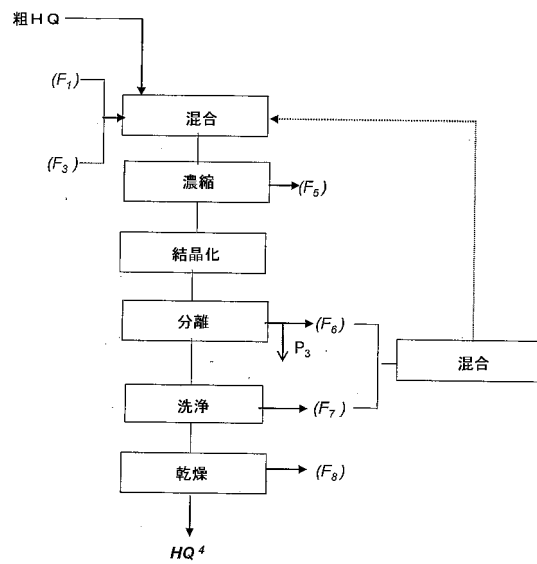


Figure 4

フロントページの続き

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 マツソン, ジヤンークロード

フランス国、エフー69003・リヨン、リュ・ドウ・ラ・カイユ、12

(72)発明者 カルバン, フイリツプ

フランス国、エフー69005・リヨン、リュ・デ・スール・ブービエ、32

(72)発明者 グリエネーゼン, ジヤンールイ

フランス国、エフー69960・コルバ、アンパス・デイドウロ・6

審査官 今井 周一郎

(56)参考文献 特開昭56-053630 (JP, A)

特表2003-512295 (JP, A)

特開昭57-070830 (JP, A)

特開昭54-014917 (JP, A)

特開昭61-007239 (JP, A)

特公昭52-000013 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 37/68

C07C 37/58

C07C 37/74

C07C 37/84