

(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
2015年5月14日(14.05.2015)



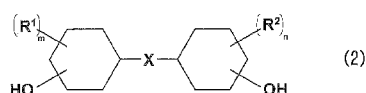
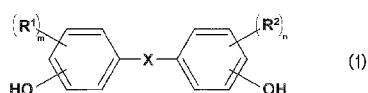
(10) 国際公開番号
WO 2015/068677 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 29/82 (2006.01) C07C 35/21 (2006.01)
C07C 29/20 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/079171
- (22) 国際出願日: 2014年11月4日(04.11.2014)
- (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 2013-229959 2013年11月6日(06.11.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 河辺正人(KAWABE, Masato); 〒7390695 広島県大竹市東栄2丁目1番4号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP). 上原和浩(UEHARA, Kazuhiro); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihiisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号南森町共同ビル2階 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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,

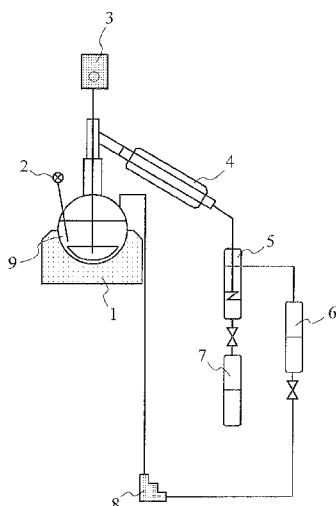
[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROGENATED PHENOLIC COMPOUND AND METHOD FOR SEPARATING HYDROGENATED PHENOLIC COMPOUND

(54) 発明の名称: 水素化フェノール化合物の製造方法、及び水素化フェノール化合物の分離方法



[図1]



(57) Abstract: Provided is an industrially easy method that makes it possible to reduce the amount of solvent used and to produce a high-purity hydrogenated phenolic compound in an easy-to-handle state. A method for producing a compound represented by formula (2) by hydrogenating a compound represented by formula (1), wherein the method for producing a hydrogenated phenolic compound is characterized in that the hydrogenation reaction is conducted using a dihydric alcohol as the reaction solvent, the hydrogenation reaction product containing a compound represented by formula (2) and dihydric alcohol obtained by the hydrogenation reaction is then distilled in the joint presence of at least one compound selected from the group comprising an aliphatic hydrocarbon having 7-18 carbon atoms, an aromatic hydrocarbon having 7-18 carbon atoms, and a hydroxyl group-free ether having 7-18 carbon atoms, and the dihydric alcohol is separated from the hydrogenation reaction product. [In formula (1), X represents a single bond, alkylene group, cycloalkylene group, or cycloalkylidene group. R¹ and R² are the same or different and represent an alkyl group having 1-5 carbon atoms. m and n are the same or different and represent an integer of 0-4.] [In formula (2), X, R¹, R², m, and n are the same as above.]

(57) 要約:

[続葉有]



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

溶媒の使用量の削減が可能であり、取り扱いやすい状態で高純度の水素化フェノール化合物を製造することができる工業的に容易な方法を提供する。下記式(1)で表される化合物の水素化反応により下記式(2)で表される化合物を製造する方法であって、2価アルコールを反応溶媒として上記水素化反応を行い、次いで、上記水素化反応により得られた式(2)で表される化合物と2価アルコールとを含む水素化反応物を、炭素数7～18の脂肪族炭化水素、炭素数7～18の芳香族炭化水素、及び水酸基を含まない炭素数7～18のエーテルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物を共存させて蒸留し、上記水素化反応物から2価アルコールを分離することを特徴とする水素化フェノール化合物の製造方法。[式(1)中、Xは、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、又は、シクロアルキリデン基を示す。R¹及びR²は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基を示す。m及びnは、同一又は異なって、0～4の整数を示す。][式(2)中、X、R¹、R²、m、及びnは、上記に同じ。]

明 細 書

発明の名称：

水素化フェノール化合物の製造方法、及び水素化フェノール化合物の分離方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性、耐加水分解性、耐候性、透明性等に優れた樹脂原料やその中間体として重要な水素化フェノール化合物を製造する方法、及び水素化フェノール化合物を分離する方法に関する。本願は、2013年11月6日に日本に出願した、特願2013-229959号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、4, 4'-ビフェノール等の分子内に2個のヒドロキシフェニル基を有するフェノール化合物（フェノール類）を溶媒の存在下で水素化して、対応する水素化フェノール化合物（例えば、4, 4'-ビフェノールを使用した場合には4, 4'-ビスクロヘキサノール）を生成させる方法がいくつか提案されている。例えば、特許文献1には、パラジウムを活性炭に担持させた触媒の存在下、溶媒として単独の、又は、2容量%までの水を添加した酢酸エチル、メチルtertブチルエーテル、エタノール、若しくはシクロヘキサノールを使用し、4, 4'-ビフェノールを水素化して4, 4'-ビスクロヘキサノールを製造する方法が開示されている。

[0003] また、例えば、特許文献2には、無水炭酸ナトリウム及びパラジウムカーボン触媒の存在下、2-プロパノールを溶媒として、4, 4'-ビフェノールを水素化して4, 4'-ビスクロヘキサノールを製造する方法が開示されている。

[0004] さらに、例えば、特許文献3及び4には、グリコールモノアルキルエーテルを溶媒として、4, 4'-ビフェノールを水素化して4, 4'-ビスクロヘキサノールを製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭64－34935号公報
特許文献2：特開平1－156935号公報
特許文献3：特開平3－275637号公報
特許文献4：特開平4－279537号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 一般に、分子内に2個のヒドロキシフェニル基を有するフェノール化合物の融点は高いため（例えば、4，4'－ビフェノールの融点は280℃である）、その水素化反応を行う場合には、溶媒を用いて上記フェノール化合物を溶液又はスラリー状態にして流動性を高めて触媒及び水素との接触を良好にし、水素化反応を促進することが必要である。そして、上記溶媒としては、上述の特許文献1～4に開示されているように、酢酸エチル、メチルtertブチルエーテル、エタノール、シクロヘキサン、2－プロパノール、グリコールモノアルキルエーテル等の溶媒が使用される。
- [0007] しかしながら、上記フェノール化合物（例えば、4，4'－ビフェノール）は上述の溶媒に対する溶解性が低く、上記フェノール化合物を溶液又はスラリー状態にして流動性を高めるためには、大量の溶媒を使用する必要があった。また、水素化反応を終了させた後には、水素化触媒（固体）と水素化反応液をろ過分離、遠心分離、沈降分離等などの方法で固液分離するため、生成した水素化フェノール化合物（例えば、4，4'－ビスシクロヘキサノール）が完全に溶媒に溶解している必要があり、このような点からも大量の溶媒を使用する必要があった。
- [0008] このため、上述の溶媒を使用して上記フェノール化合物の水素化反応を行うためには、水素化フェノール化合物の生産量に比べて非常に大きな水素化反応設備が必要となり、その結果、得られる製品も高価となってしまうのが

現状であった。例えば、特許文献1では、4, 4'-ビフェノール40gに対して溶媒として酢酸エチルを500mL(445g)使用しており、得られるスラリー又は溶液における4, 4'-ビフェノールの濃度は僅かに8.2重量%である。また、特許文献2では、4, 4'-ビフェノール100gに対して溶媒としてイソプロパノールを1,000mL(780g)使用しており、得られるスラリー又は溶液における4, 4'-ビフェノールの濃度は僅かに11重量%である。さらに、特許文献3では、4, 4'-ビフェノール500gに対して、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを2,000mL(1,850g)使用しており、得られるスラリー又は溶液における4, 4'-ビフェノールの濃度は僅かに21重量%である。

[0009] 本発明者らは、以前、上述の大量の溶媒が必要であるという問題に対し、その解決策として、フェノール化合物の水素化反応により水素化フェノール化合物を生成させる方法において、原料であるフェノール化合物と生成物である水素化フェノール化合物の両方の溶解性に優れた2価アルコールを反応溶媒として使用することにより、溶媒の使用量の削減が可能であって、効率が良く安価に水素化フェノール化合物を製造できる方法を見出している（特願2013-192052号）。

[0010] しかしながら、上記水素化反応により得られる水素化フェノール化合物の融点は高く（例えば、4, 4'-ビスクロヘキサノールの融点は184℃である）、また、反応溶媒である2価アルコールの沸点も高いため、上記方法においては水素化フェノール化合物を後工程において取り扱いやすい状態で2価アルコールと分離することに課題があった。例えば、上記水素化反応により得られる2価アルコールと水素化フェノール化合物とを含む水素化反応物（以下、単に「水素化反応物」と称する場合がある）から2価アルコールを蒸留によって分離した場合、容器中で水素化フェノール化合物が固化してしまうため、後工程での取り扱いが困難であった。また、2価アルコールと水素化フェノール化合物とを含む水素化反応物に溶媒を添加すると、2価アルコールと水素化フェノール化合物が凝集して固化してしまうため、晶析に

よる水素化フェノール化合物の単離も困難であった。

[0011] 従って、本発明の目的は、取り扱いやすい状態で高純度の水素化フェノール化合物を製造することができる工業的に容易な水素化フェノール化合物の製造方法を提供することにある。

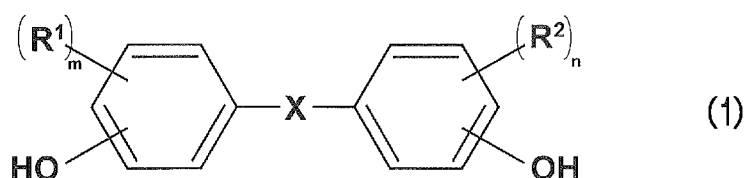
また、本発明の他の目的は、2価アルコールと水素化フェノール化合物とを含む混合物から、取り扱いやすい状態で高純度の水素化フェノール化合物を分離できる工業的に容易な水素化フェノール化合物の分離方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、反応溶媒として2価アルコールを使用して分子内に2個のヒドロキシフェニル基を有するフェノール化合物の水素化反応を行い、次いで、該水素化反応により得られた水素化反応物に、2価アルコールと共沸する溶媒を加え、2価アルコールを共沸分離することにより、取り扱いやすい状態で高純度の水素化フェノール化合物を製造することができることを見出し、本発明を完成させた。

[0013] すなわち、本発明は、下記式(1)

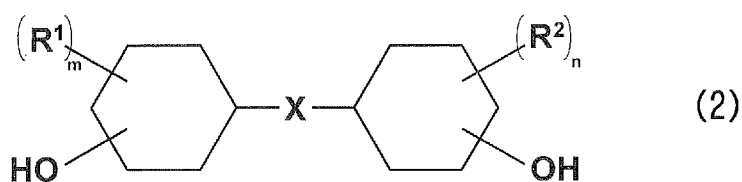
[化1]



[式(1)中、Xは、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、又は、シクロアルキリデン基を示す。R¹及びR²は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基を示す。m及びnは、同一又は異なって、0～4の整数を示す。]

で表される化合物の水素化反応により下記式(2)

[化2]



[式(2)中、X、 R^1 、 R^2 、 m 、及び n は、上記に同じ。]

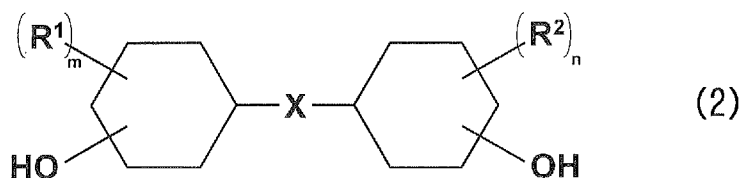
で表される化合物を製造する方法であって、

2価アルコールを反応溶媒として上記水素化反応を行い、次いで、上記水素化反応により得られた式(2)で表される化合物と2価アルコールとを含む水素化反応物を、炭素数7～18の脂肪族炭化水素、炭素数7～18の芳香族炭化水素、及び水酸基を含まない炭素数7～18のエーテルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物を共存させて蒸留し、上記水素化反応物から2価アルコールを分離することを特徴とする水素化フェノール化合物の製造方法を提供する。

[0014] さらに、上記2価アルコールが、脂肪族ジオール又はポリアルキレングリコールである前記の水素化フェノール化合物の製造方法を提供する。

[0015] さらに、下記式(2)

[化3]



[式(2)中、Xは、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、又は、シクロアルキリデン基を示す。 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基を示す。 m 及び n は、同一又は異なって、0～4の整数を示す。]

で表される水素化フェノール化合物と2価アルコールとを含む混合物を、炭素数7～18の脂肪族炭化水素、炭素数7～18の芳香族炭化水素、及び水

酸基を含まない炭素数 7 ～ 18 のエーテルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物を共存させて蒸留し、上記混合物から 2 価アルコールを分離することを特徴とする水素化フェノール化合物の分離方法を提供する。

発明の効果

[0016] 本発明の水素化フェノール化合物の製造方法は上記構成を有するため、水素化反応物から 2 価アルコールを蒸留によって分離しても、容器中には水素化フェノール化合物以外に炭素数 7 ～ 18 の脂肪族炭化水素、炭素数 7 ～ 18 の芳香族炭化水素、及び水酸基を含まない炭素数 7 ～ 18 のエーテルからなる群より選択される少なくとも一種の溶媒（以下、当該溶媒を「共沸溶媒」と称する場合がある）が存在するので、水素化フェノール化合物が液状またはスラリー状で存在し、取り扱いやすい状態で高純度の水素化フェノール化合物を製造することができ、したがって、工業的な実施が容易である。また、本発明の水素化フェノール化合物の分離方法は上記構成を有するため、2 価アルコールと水素化フェノール化合物とを含む混合物から取り扱いやすい状態で高純度の水素化フェノール化合物を分離でき、したがって、工業的な実施が容易である。このため、本発明の水素化フェノール化合物の製造方法又は水素化フェノール化合物の分離方法により得られた水素化フェノール化合物を使用すれば、耐熱性、耐加水分解性、耐候性、透明性等に優れた樹脂又は樹脂原料を安価に得ることができる。

図面の簡単な説明

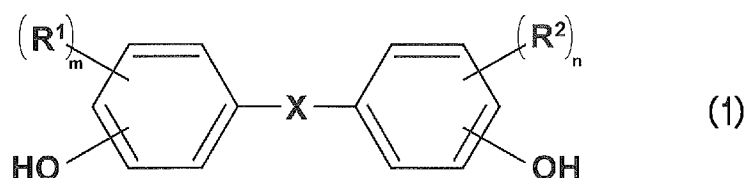
[0017] [図1]実施例 1 において使用した蒸留装置の概略図である。

発明を実施するための形態

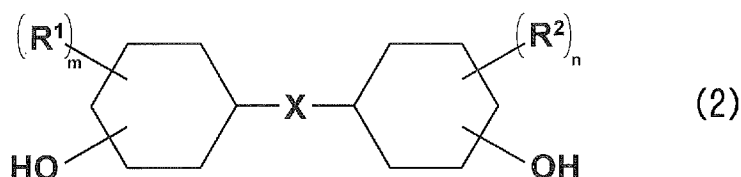
[0018] 本発明の水素化フェノール化合物の製造方法は、下記式（1）で表される化合物（フェノール化合物）の水素化反応により下記式（2）で表される化合物（水素化フェノール化合物）を製造する方法であって、2 価アルコールを反応溶媒として上記水素化反応を行い、次いで、上記水素化反応により得られた式（2）で表される化合物と 2 価アルコールとを含む水素化反応物を、炭素数 7 ～ 18 の脂肪族炭化水素、炭素数 7 ～ 18 の芳香族炭化水素、及

び水酸基を含まない炭素数 7 ～ 18 のエーテルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物（溶媒）を共存させて蒸留し、上記水素化反応物から 2 価アルコールを分離（共沸分離）することを特徴とする方法である。

[化4]



[化5]



[0019] 式（１）及び式（２）中、Xは、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はシクロアルキリデン基を示す。アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基等の炭素数 1 ～ 6 の直鎖状アルキレン基等の直鎖状アルキレン基；プロピレン基（プロパンー 1， 2－ジイル基）、プロパンー 2， 2－ジイル基、ジメチルエチレン基、ブタンー 2， 2－ジイル基等の炭素数 3 ～ 6 の分岐鎖状アルキレン基等の分岐鎖状アルキレン基等が挙げられる。シクロアルキレン基としては、例えば、1， 2－シクロペンチレン基、1， 3－シクロペンチレン基、1， 2－シクロヘキシレン基、1， 3－シクロヘキシレン基、1， 4－シクロヘキシレン基等が挙げられる。シクロアルキリデン基としては、例えば、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基等が挙げられる。中でも、Xとしては、単結合、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状アルキレン基、炭素数 3 又は 4 の分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキリデン基が好ましく、単結合、炭素数 1 ～ 3 の直鎖状アルキレン基、炭素数 3 の分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキリデン基が特に好ましい。

[0020] 式(1)及び式(2)中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基を示す。炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等が挙げられる。なお、*m* (又は*n*) が2以上の場合、複数の R^1 (又は R^2) はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。また、式(1)及び式(2)中、*m*及び*n*は、同一又は異なって、0～4の整数(好ましくは0～2の整数)を示す。なお、*m*が0の場合には、式(1)中の左側のベンゼン環(又は、式(2)中の左側のシクロヘキサン環)における置換基として、 R^1 が存在しないことを示す。同様に、*n*が0の場合には、式(1)中の右側のベンゼン環(又は、式(2)中の右側のシクロヘキサン環)における置換基として、 R^2 が存在しないことを示す。

[0021] 式(1) (又は式(2)) 中のベンゼン環 (又はシクロヘキサン環) におけるヒドロキシ基の結合位置は、特に限定されないが、例えば、式中でXが直接結合した炭素原子の位置を1位とすると、例えば、4位が挙げられる。

[0022] 式(1) で表される化合物としては、より具体的には、例えば、4, 4'-ビフェノール、ビスフェノールA [4, 4' - (プロパン-2, 2-ジイル) ジフェノール]、ビスフェノールF [ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン]、ビスフェノールB [2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン]、ビスフェノールE [1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン]、ビスフェノールC [2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン]、ビスフェノールZ [1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン] 等が挙げられる。

[0023] 式(2) で表される化合物としては、より具体的には、例えば、4, 4'-ビスシクロヘキサノール、水素化ビスフェノールA [2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン]、水素化ビスフェノールF、水素化ビスフェノールB、水素化ビスフェノールE、水素化ビスフェノールC、水素化ビスフェノールZ等が挙げられる。

[0024] [反応溶媒]

上記式（１）で表される化合物の水素化反応において反応溶媒として用いられる２価アルコールとしては、例えば、脂肪族ジオール、ポリアルキレングリコール等から選択することができる。上記脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，３－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、２，４－ペンタンジオール、１，２－ヘキサジオール、１，６－ヘキサジオール等の炭素数（総数）２～６の脂肪族ジオール等が挙げられる。また、上記ポリアルキレングリコールとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドの２分子以上を付加させて得られるポリアルキレングリコール等が挙げられ、より具体的には、 $\text{HOC}_2\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{n1}\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ [$n1$ は０～５の整数である]で示されるポリエチレングリコール、 $\text{HOC}_3\text{H}_6(\text{OC}_3\text{H}_6)_{n2}\text{OC}_3\text{H}_6\text{OH}$ [$n2$ は０～５の整数である]で示されるポリプロピレングリコール、 $\text{HOC}_4\text{H}_8(\text{OC}_4\text{H}_8)_{n3}\text{OC}_4\text{H}_8\text{OH}$ [$n3$ は０～５の整数である]で示されるポリブチレングリコール等が挙げられる。

[0025] 上記２価アルコールとしては、特に限定されないが、常温（２５℃）、１気圧において液体である２価アルコールが好ましい。なお、２５℃、１気圧において固体である２価アルコールも使用できるが、例えば、２５℃、１気圧において液体である２価アルコールと併用することによって、２５℃、１気圧において液体の混合物（反応溶媒）として使用することが好ましい。

[0026] 上記２価アルコールの１気圧における沸点は、特に限定されないが、生成物の分離や反応溶媒の再使用等における取り扱い性の観点で、例えば、１８０～３００℃が好ましく、より好ましくは１８０～２５０℃である。

[0027] 中でも、上記２価アルコールとしては、式（１）で表される化合物及び式（２）で表される化合物の溶解性、生成物の分離や反応溶媒の再使用等にお

ける取り扱い性の観点で、炭素数（総数）2～6の2価アルコールが好ましく、より好ましくは、炭素数（総数）2～4の2価アルコールである。

[0028] なお、上記水素化反応における反応溶媒としての2価アルコールは、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

[0029] 2価アルコールの使用量は、特に限定されないが、式（1）で表される化合物1重量部に対して、0.5～10重量部が好ましく、より好ましくは0.5～5重量部である。例えば、式（1）で表される化合物として4,4'-ビフェノールを使用し、反応溶媒として2価アルコールを上記割合で使用的した場合、常温において、4,4'-ビフェノールは2価アルコールに完全には溶解しないが、2価アルコールの沸点が180℃以上と高く、常圧で比較的高い温度まで昇温させることができるため、適当な温度まで加熱することによって、流動性の高い4,4'-ビフェノールのスラリー又は溶液を調製することができる。例えば、4,4'-ビフェノール1重量部に対して2価アルコール1重量部を使用的した場合には、60℃以上の温度で流動性の高い4,4'-ビフェノールのスラリー又は溶液を調製することができる。一方、2価アルコールの使用量が式（1）で表される化合物1重量部に対して0.5重量部未満では、式（1）で表される化合物のスラリーの流動性が低下し、また、式（2）で表される化合物が析出して水素化反応物からの水素化触媒の分離ができなくなる場合がある。一方、2価アルコールの使用量が式（1）で表される化合物1重量部に対して10重量部を超えると、生産性が低下する場合がある。

[0030] また、2価アルコールは水素化反応の反応温度において低い蒸気圧しか示さないため、水素ガスの分圧を高めることができ、水素化反応の速度を速めることができるというメリットがある。

[0031] なお、上記水素化反応における反応溶媒としては、2価アルコールのみをすることもできるし、2価アルコールに加え、さらに、2価アルコール以外の溶媒（「その他の溶媒」と称する場合がある）を併用することもでき

る。上記その他の溶媒としては、例えば、水；酢酸エチル等のエステル；メチル－ｔ－ブチルエーテル等のエーテル；エタノール、２－プロパノール等のアルコール；シクロヘキサン等の環状炭化水素；エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノエーテル又はポリアルキレングリコールモノエーテル等が挙げられる。上記その他の溶媒は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせることもできる。

[0032] 上記水素化反応において使用される反応溶媒の全量（１００重量％）に対する２価アルコールの割合は、特に限定されないが、例えば、５０～１００重量％が好ましく、より好ましくは９０重量％以上である。上記反応溶媒は、実質的に２価アルコールのみにより構成されたものであること（例えば、２価アルコールの割合が９８～１００重量％）が最も好ましい。２価アルコールの割合が５０重量％未満であると、式（１）で表される化合物のスラリーの流動性が低下し、また、式（２）で表される化合物が析出して水素化反応物からの水素化触媒の分離ができなくなる場合がある。

[0033] 上記水素化反応における反応溶媒の使用量（全量）は、特に限定されないが、式（１）で表される化合物１重量部に対して、０．５～１０重量部が好ましく、より好ましくは０．５～５重量部である。反応溶媒の使用量が式（１）で表される化合物１重量部に対して０．５重量部未満では、式（１）で表される化合物のスラリーの流動性が低下し、また、式（２）で表される化合物が析出して水素化反応物からの水素化触媒の分離ができなくなる場合がある。一方、反応溶媒の使用量が式（１）で表される化合物１重量部に対して１０重量部を超えると、生産性が低下する場合がある。

[0034] [水素化触媒]

上記水素化反応における触媒（水素化触媒）としては、公知乃至慣用の水素化触媒を使用することができ、特に限定されないが、例えば、ニッケル系触媒、銅系触媒、コバルト系触媒、白金系触媒、パラジウム系触媒、ルテニ

ウム系触媒、ロジウム系触媒等から適宜選択して使用することができる。中でも、ニッケル系触媒が好ましく、より好ましくはラネーニッケル触媒である。

[0035] 上記水素化触媒の形状は、特に限定されず、例えば、粉末状、成型体等のいずれであってもよい。また、上記水素化触媒は、担体に担持していないものであってもよいし、担体に担持したものであってもよい。

[0036] なお、上記水素化反応において水素化触媒は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0037] 上記水素化触媒の使用量は、特に限定されず、水素化触媒の種類や反応器の形式等に応じて適宜調整することができ、公知乃至慣用の使用量から適宜選択することができる。

[0038] [反応器]

上記水素化反応において使用される反応器の形式は、特に限定されないが、例えば、攪拌機、ポンプ、又は水素ガスで触媒を分散させる懸濁床や、触媒を充填した固定床であってもよい。また、上記水素化反応の運転操作は、連続操作であってもよいし、回分操作であってもよい。

[0039] [反応条件]

上記水素化反応の反応圧力、反応温度は、特に限定されず、生産性や設備の制御性を考慮して、任意に条件を選択することができる。より具体的には、反応圧力は、例えば、0.1～30MPa（ゲージ圧力）の範囲から、反応温度は、例えば、常温～250℃の範囲から適宜選択することができる。

[0040] 上記水素化反応の反応時間は、特に限定されず、水素化反応の進行の程度に応じて適宜設定可能である。なお、水素化反応の進行の程度は、ガスクロマトグラフィー等の公知乃至慣用の分析手段により確認することができる。

[0041] 上述の水素化反応の結果、生成物としての式（2）で表される化合物を含む水素化反応物（式（2）で表される化合物及び2価アルコールを少なくとも含む混合物）が得られる。上記水素化反応物に触媒が含まれている場合には、上記水素化反応物から触媒を分離する必要があるが、上記水素化反応物

(通常、スラリー)を適当な温度まで加温することによって式(2)で表される化合物が完全に溶解するため、水素化反応物から触媒を分離することが可能となる。なお、必要に応じて、水素化反応物(通常、スラリー)に2価アルコールやその他の溶媒を追加して式(2)で表される化合物の溶解性を上げることも可能である。

[0042] 水素化反応物から触媒を分離する方法は、公知乃至慣用の方法から適宜選択することができ、特に限定されないが、例えば、ろ過分離、遠心分離、沈降分離等が挙げられる。

[0043] 本発明の水素化フェノール化合物の製造方法においては、式(1)で表される化合物の水素化反応に次いで、該水素化反応により得られた水素化反応物(式(2)で表される化合物と2価アルコールとを少なくとも含む混合物)に、上述の共沸溶媒(炭素数7~18の脂肪族炭化水素、炭素数7~18の芳香族炭化水素、及び水酸基を含まない炭素数7~18のエーテルからなる群より選択される少なくとも一種の溶媒)を共存させて蒸留し、上記水素化反応物から2価アルコールを共沸分離する。これによって、水素化反応物から2価アルコールを蒸留によって分離しても、容器中で水素化フェノール化合物が固化せず、式(2)で表される化合物の分離(式(2)で表される化合物と2価アルコールの分離)を容易に実施することができる。

[0044] [共沸溶媒]

上記共沸溶媒としての炭素数7~18の脂肪族炭化水素としては、構成する炭素原子の数(総数)が7~18個である公知乃至慣用の脂肪族炭化水素を使用することができ、特に限定されないが、例えば、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラデカン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、テトラメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン等の炭素数7~18個の脂肪族炭化水素等(特に、飽和脂肪族炭化水素)が挙げられる。中でも、1気圧における沸点が260℃以下であり、より効率的に2価アルコールの共

沸分離を行うことができる点で、構成する炭素原子の総数が7～12個の脂肪族炭化水素（特に、飽和脂肪族炭化水素）が好ましい。

[0045] 上記共沸溶媒としての炭素数7～18の芳香族炭化水素としては、構成する炭素原子の数（総数）が7～18個である公知乃至慣用の芳香族炭化水素を使用することができ、特に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン（例えば、プソイドクメン）、テトラメチルベンゼン、スチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、インデン、テトラヒドロナフタレン、フェニルシクロヘキサン、メチルナフタレン、ジフェニル等の炭素数7～18個の芳香族炭化水素等が挙げられる。中でも、1気圧における沸点が260℃以下であり、より効率的に2価アルコールの共沸分離を行うことができる点で、構成する炭素原子の総数が7～12個の芳香族炭化水素が好ましい。

[0046] 上記共沸溶媒としての水酸基を含まない炭素数7～18のエーテルとしては、構成する炭素原子の数（総数）が7～18個で、かつ、水酸基を有しない公知乃至慣用のエーテルを使用することができ、特に限定されないが、例えば、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジシクロヘキシルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、フェネトール、フェニルプロピルエーテル、ベンジルメチルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ベンジルプロピルエーテル、ベンジルブチルエーテル等の炭素数7～18個のエーテル等が挙げられる。中でも、1気圧における沸点が260℃以下であり、より効率的に2価アルコールの共沸分離を行うことができる点で、構成する炭素原子の総数が7～12個で、かつ水酸基を有しないエーテルが好ましい。

[0047] 上記共沸溶媒の1気圧における沸点は、特に限定されないが、90～260℃が好ましい。1気圧における沸点が90℃未満では、2価アルコールと共沸溶媒の共沸混合物中の2価アルコールの比率が低く、2価アルコールの分離効率が低くなる傾向がある。また、1気圧における沸点が260℃を超えると、水素化フェノール化合物と共沸溶媒の分離が困難になる傾向がある。

。

[0048] さらに、共沸溶媒は、常温で2価アルコールと分液するものが好ましい。
水素化反応物に共沸溶媒を共存させて蒸留し、留出した2価アルコールと共沸溶媒の共沸混合物を分液して2価アルコールの相を分離し、共沸溶媒の相を還流することにより、水素化反応物から2価アルコールを効率よく分離することができる。具体的には、例えば、より効率的に常温で分液できる反応溶媒と共沸溶媒の組み合わせとして、炭素数2～4の2価アルコールを反応溶媒とし、炭素数7～18（より好ましくは7～12）の脂肪族炭化水素（特に、飽和脂肪族炭化水素）、炭素数7～18（より好ましくは7～12）の芳香族炭化水素、及び水酸基を含まない炭素数7～18（より好ましくは7～12）のエーテルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物を共沸溶媒とする組み合わせが挙げられる。

[0049] 上記共沸溶媒の使用量は、特に限定されないが、上記水素化反応により得られた水素化反応物に含まれる式（2）で表される化合物1重量部に対して、0.5～10重量部が好ましく、より好ましくは0.5～5重量部である。共沸溶媒の使用量が少な過ぎると、水素化反応物からの2価アルコールの分離に時間を要し、また、2価アルコールを蒸留によって分離した場合、容器中で水素化フェノール化合物が固化してしまう場合がある。共沸溶媒の使用量が多過ぎると、設備が大きくなり、生産性が低下する傾向がある。

[0050] [蒸留操作等]

式（2）で表される化合物と2価アルコールとを少なくとも含む水素化反応物を蒸留して該水素化反応物から2価アルコールを分離する操作は、特に限定されず、例えば、蒸留装置に水素化反応物と共沸溶媒とを連続的に仕込む連続蒸留操作であってもよいし、蒸留装置に水素化反応物と共沸溶媒とをあらかじめ仕込んでおく回分蒸留操作であってもよい。また、蒸留装置に水素化反応物及び共沸溶媒のいずれかをあらかじめ仕込んでおき、残りを連続的に仕込む半回分蒸留操作であってもよい。

[0051] 上記水素化反応物を蒸留する際の条件は、使用した2価アルコールと共沸

溶媒とを共沸させることができる条件を適宜選択することができ、特に限定されない。上記水素化反応物を蒸留する際の圧力は特に限定されず、当該蒸留は、常圧で行うこともできるし、加圧下又は減圧下で行うこともできる。また、上記水素化反応物を蒸留する時間も特に限定されず、例えば、上記水素化反応物からの2価アルコールの留出が止まるまでの時間を蒸留時間として設定することができる。

[0052] 上記蒸留操作においては、必要に応じて還流を行うことも可能であり、特に、蒸留により留出した2価アルコールと共沸溶媒とが分液する場合には、共沸溶媒の相を還流させることが好ましい。

[0053] 上記蒸留操作においては、蒸留装置として公知乃至慣用の蒸留装置を使用することができ、特に限定されない。蒸留装置としては、例えば、単蒸留装置を使用することもできるし、多段蒸留装置を使用することもできる。

[0054] 上記蒸留操作により、上記水素化反応で得られた式(2)で表される化合物と2価アルコールとを少なくとも含む水素化反応物から2価アルコールを分離することができる。一般に、上記蒸留操作によって、式(2)で表される化合物と共沸溶媒との混合物が残分として得られる。当該混合物からは、晶析や蒸留等の公知乃至慣用の方法により、式(2)で表される化合物を分離することもできるし、また、上記混合物をそのまま次工程に使用することもできる。上記蒸留操作により得られた結果物(特に、上記混合物)からの水素化フェノール化合物の分離は容易であるため、本発明の水素化フェノール化合物の製造方法によると、取り扱いやすい状態で高純度の水素化フェノール化合物を得ることができる。また、蒸留という工業的な実施が容易な手段を利用した方法であるため、スケールアップや工業化を容易に行うこともできる。なお、上記蒸留操作により回収された2価アルコールや共沸溶媒は、再使用することも可能である。

[0055] 本発明の水素化フェノール化合物の分離方法は、式(2)で表される化合物と2価アルコールとを少なくとも含む混合物(例えば、上記水素化反応により得られる水素化反応物等)を、上述の共沸溶媒(炭素数7~18の脂肪

族炭化水素、炭素数 7 ～ 18 の芳香族炭化水素、及び水酸基を含まない炭素数 7 ～ 18 のエーテルからなる群より選択される少なくとも一種の溶媒）を共存させて蒸留し、上記混合物から 2 価アルコールを分離することを特徴とする方法である。本発明の水素化フェノール化合物の分離方法は、上述の本発明の水素化フェノール化合物の製造方法における蒸留操作と同様にして実施することが可能である。本発明の水素化フェノール化合物の分離方法における蒸留操作により、一般に、式（2）で表される化合物と共沸溶媒との混合物が残分として得られる。当該混合物からは、晶析や蒸留等の公知乃至慣用の方法により、式（2）で表される化合物を分離することもできるし、また、上記混合物をそのまま次工程に使用することもできる。上記蒸留操作により得られた結果物（特に、上記混合物）からの水素化フェノール化合物の分離は容易であるため、本発明の水素化フェノール化合物の分離方法によると、取り扱いやすい状態で高純度の水素化フェノール化合物を得ることができる。また、蒸留という工業的な実施が容易な手段を利用した方法であるため、スケールアップや工業化を容易に行うこともできる。なお、上記蒸留操作により回収された 2 価アルコールや共沸溶媒は、再使用することも可能である。

[0056] 本発明の水素化フェノール化合物の製造方法（又は本発明の水素化フェノール化合物の分離方法）により得られた式（2）で表される化合物を使用することにより、耐熱性、耐加水分解性、耐候性、透明性等に優れた樹脂やその原料〔例えば、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂等の樹脂やその原料（エポキシ化合物等）〕を安価に得ることができる。

実施例

[0057] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0058] 実施例 1

4, 4' - ビフェノール 250 g、1, 2 - プロピレングリコール（沸点

188℃) 250 g、及び、ラネーニッケル触媒（触媒）12.5 gを、1 L攪拌機付きステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、ゲージ圧力が4.0 MPaとなるまで水素を仕込んだ。続いて、160℃まで昇温し、ゲージ圧力が6.0 MPaになるように水素を補給しながら7時間水素化反応を行った。その後、水素をパージして窒素置換し、140℃で触媒をろ過分離した。ろ紙上には触媒のみが残った。

上記で得られたろ液とプソイドクメン370 gとを、図1に示す蒸留装置における1 Lガラス製四つ口フラスコ9（コンデンサー4、デカンター5、及び攪拌機3を備える）に仕込み、常圧、缶温172～179℃で蒸留を行ったところ、留出液が2相に分液したため、デカンター上相のプソイドクメン相を還流ポンプ8で四つ口フラスコ9に還流しながら、下相の1, 2-プロピレングリコール相が約250 mL溜まって増加しなくなるまで、6時間蒸留を継続した。

1, 2-プロピレングリコール相の留出がなくなった後、加熱を停止し、1時間かけて40℃まで冷却したところ、結晶が析出した。析出した結晶をろ過により回収し、1, 2-プロピレングリコールを0.1%含有する261 gの4, 4'-ビスクロヘキサノールを得た。

[0059] 比較例 1

4, 4'-ビフェノール250 g、1, 2-プロピレングリコール（沸点188℃）250 g、及び、ラネーニッケル触媒（触媒）12.5 gを、1 L攪拌機付きステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、ゲージ圧力が4.0 MPaとなるまで水素を仕込んだ。続いて、160℃まで昇温し、ゲージ圧力が6.0 MPaになるように水素を補給しながら7時間水素化反応を行った。その後、水素をパージして窒素置換し、140℃で触媒をろ過分離した。ろ紙上には触媒のみが残った。

上記で得られたろ液とプソイドクメン370 gとを、攪拌機を備えた1 Lガラス製四つ口フラスコに仕込んで140℃に昇温後、ゆっくり冷却した。

100℃で2相（上相：プソイドクメン相、下相：1, 2-プロピレング

リコール及び4, 4'-ビスクロヘキサノール相)に分液し、さらに冷却すると下相が塊状物質となった。下相の塊状物質を分析したところ、1, 2-プロピレングリコール34%、4, 4'-ビスクロヘキサノール39%、プソイドクメン24%を含んでおり、この方法では、4, 4'-ビスクロヘキサノールを分離することはできなかった。

産業上の利用可能性

[0060] 本発明の水素化フェノール化合物の製造方法は、水素化フェノール化合物が液状またはスラリー状で存在するため、取り扱いやすい状態で高純度の水素化フェノール化合物を製造することができ、工業的な実施が容易である。また、2価アルコールと水素化フェノール化合物とを含む混合物から取り扱いやすい状態で高純度の水素化フェノール化合物を分離でき、工業的な実施が容易である。このため、本発明の水素化フェノール化合物の製造方法又は水素化フェノール化合物の分離方法により得られた水素化フェノール化合物を使用すれば、耐熱性、耐加水分解性、耐候性、透明性等に優れた樹脂又は樹脂原料を安価に得ることができる。

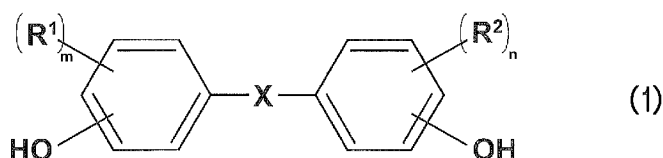
符号の説明

- [0061]
- | | |
|---|---------|
| 1 | ヒーター |
| 2 | 温度計 |
| 3 | 攪拌機 |
| 4 | コンデンサー |
| 5 | デカンター |
| 6 | 上相液受器 |
| 7 | 下相液受器 |
| 8 | 還流ポンプ |
| 9 | 四つ口フラスコ |

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (1)

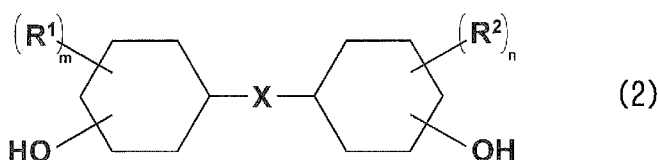
[化1]



[式 (1) 中、X は、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、又は、シクロアルキリデン基を示す。R¹ 及び R² は、同一又は異なって、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を示す。m 及び n は、同一又は異なって、0 ～ 4 の整数を示す。]

で表される化合物の水素化反応により下記式 (2)

[化2]



[式 (2) 中、X、R¹、R²、m、及び n は、上記に同じ。]

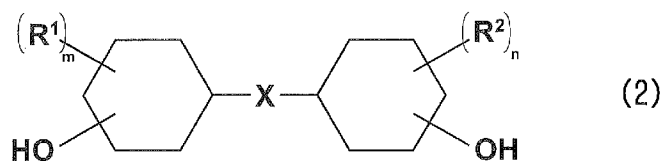
で表される化合物を製造する方法であって、

2 価アルコールを反応溶媒として上記水素化反応を行い、次いで、上記水素化反応により得られた式 (2) で表される化合物と 2 価アルコールとを含む水素化反応物を、炭素数 7 ～ 18 の脂肪族炭化水素、炭素数 7 ～ 18 の芳香族炭化水素、及び水酸基を含まない炭素数 7 ～ 18 のエーテルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物を共存させて蒸留し、上記水素化反応物から 2 価アルコールを分離することを特徴とする水素化フェノール化合物の製造方法。

[請求項2] 上記 2 価アルコールが、脂肪族ジオール又はポリアルキレングリコールである請求項 1 に記載の水素化フェノール化合物の製造方法。

[請求項3] 下記式(2)

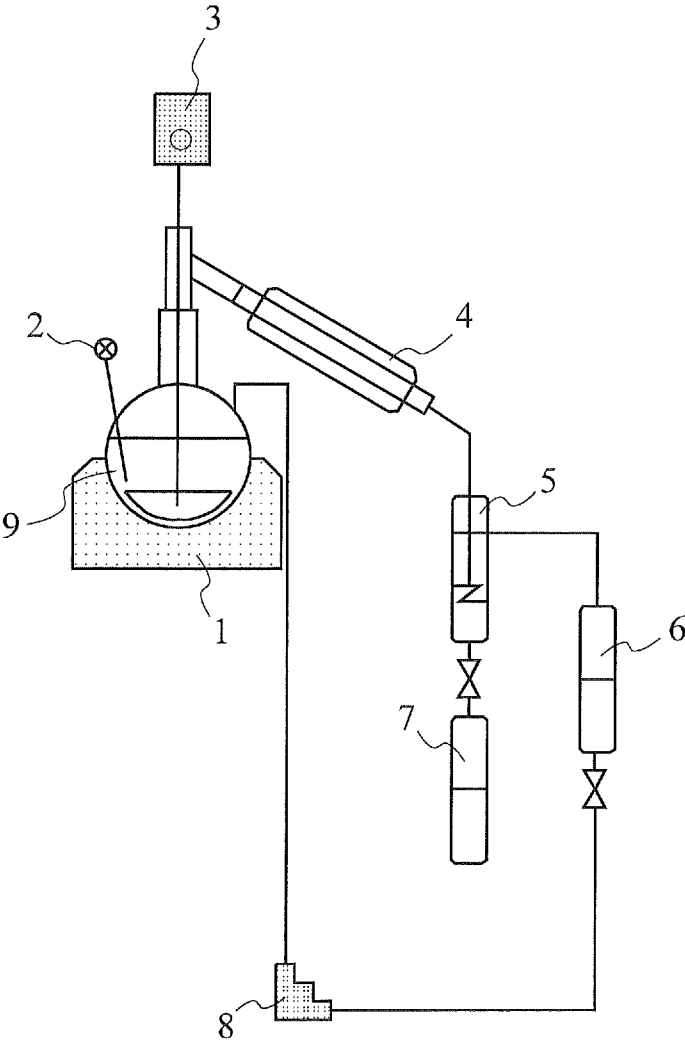
[化3]



[式(2)中、Xは、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、又は、シクロアルキリデン基を示す。R¹及びR²は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキル基を示す。m及びnは、同一又は異なって、0～4の整数を示す。]

で表される水素化フェノール化合物と2価アルコールとを含む混合物を、炭素数7～18の脂肪族炭化水素、炭素数7～18の芳香族炭化水素、及び水酸基を含まない炭素数7～18のエーテルからなる群より選択される少なくとも一種の化合物を共存させて蒸留し、上記混合物から2価アルコールを分離することを特徴とする水素化フェノール化合物の分離方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C29/82(2006.01)i, C07C29/20(2006.01)i, C07C35/21(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)

C07C29/82, C07C29/20, C07C35/21, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-44503 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 15 February 2000 (15.02.2000), abstract; claims; examples (Family: none)	1-3
A	WO 2013/153957 A1 (Daicel Corp.), 17 October 2013 (17.10.2013), abstract; claims; examples & TW 201345884 A	1-3
A	JP 4-279537 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 05 October 1992 (05.10.1992), abstract; claims; examples (Family: none)	1-3

☒ 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
19 January 2015 (19.01.15)

Date of mailing of the international search report
03 February 2015 (03.02.15)

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/JP2014/079171

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Akira Terada, The Isomers of the Hydrogenation Products of Bisphenol A. The Separations and Configurations of Three Isomers of 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)propane and Two of 2-(4-Hydroxycyclohexyl)-2-(p-hydroxyphenyl)propane, BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, 1966, 39 (10), P2194-2201	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C29/82(2006.01)i, C07C29/20(2006.01)i, C07C35/21(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（I P C））

Int.Cl. C07C29/82, C07C29/20, C07C35/21, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus/REGISTRY(STN), Scopus

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
A	JP 2000-44503 A（新日本理化株式会社）2000.02.15, 要約、特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-3
A	WO 2013/153957 A1（株式会社ダイセル）2013.10.17, 要約、請求の範囲、実施例 & TW 201345884 A	1-3
A	JP 4-279537 A（新日本理化株式会社）1992.10.05, 要約、特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-3

☒ 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

1 9 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

土橋 敬介

4 H

3 8 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

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	Akira Terada, The Isomers of the Hydrogenation Products of Bisphenol A. The Separations and Configurations of Three Isomers of 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)propane and Two of 2-(4-Hydroxycyclohexyl)-2-(p-hydroxyphenyl)propane, BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, 1966, 39 (10), P2194-2201	1-3