(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3826489号
(P3826489)
(45)発行日　平成18年9月27日(2006.9.27)　(24)登録日　平成18年7月14日(2006.7.14)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| B01J 39/18 | (2006.01) | B01J | 39/18 | |
| B01J 31/10 | (2006.01) | B01J | 31/10 | Z |
| C07C 37/20 | (2006.01) | C07C | 37/20 | |
| C07C 39/16 | (2006.01) | C07C | 39/16 | |
| C07B 61/00 | (2006.01) | C07B | 61/00 | 300 |

請求項の数 5　(全 11 頁)

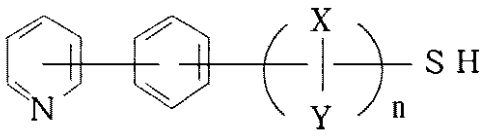
(21)出願番号　特願平9-139798
(22)出願日　平成9年5月29日(1997.5.29)
(65)公開番号　特開平10-328573
(43)公開日　平成10年12月15日(1998.12.15)
審査請求日　平成14年3月20日(2002.3.20)

(73)特許権者　000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝五丁目３３番８号
(74)代理人　100103997
弁理士　長谷川　曉司
(72)発明者　渡邊　美地
茨城県稲敷郡阿見町中央８丁目３番１号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(72)発明者　鈴木　剛
茨城県稲敷郡阿見町中央８丁目３番１号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(72)発明者　住谷　直子
茨城県稲敷郡阿見町中央８丁目３番１号
三菱化学株式会社筑波研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】イオン交換樹脂およびその使用

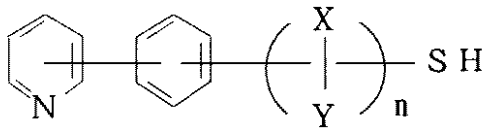
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式
【化１】




（式中、ｎは１～４の整数であり、ＸおよびＹはそれぞれ独立に水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、または炭素数５～１０のシクロアルキル基を表す）で示されるメルカプトアミン化合物が強酸性スルホン酸型イオン交換樹脂にイオン結合している変性強酸性スルホン酸型イオン交換樹脂。
【請求項２】
イオン結合したメルカプトアミン化合物の量が、スルホン酸基の２～３０モル％である請求項１記載のイオン交換樹脂。
【請求項３】
イオン交換樹脂が、スチレン－ジビニルベンゼン共重合体からなる骨格を有することを特

徴とする請求項１または２に記載のイオン交換樹脂。
【請求項４】
請求項１～３記載の変性強酸性スルホン酸型イオン交換樹脂の存在下、フェノール類とケトン類を縮合することを特徴とするビスフェノールの製造方法。
【請求項５】
フェノール類が非置換フェノールであり、ケトン類がアセトンであることを特徴とする請求項４記載のビスフェノールの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は変性強酸性スルホン酸型イオン交換樹脂に関する。このイオン交換樹脂は、フェノールとアセトンの縮合反応によってビスフェノールＡを製造する際の触媒として有用である。ビスフェノールＡは、エポキシ樹脂やポリカーボネート樹脂の原料となる有用な化合物である。
【０００２】
【従来の技術】
フェノールとアセトンの縮合反応によってビスフェノールＡを製造する際の触媒として、強酸性スルホン酸型イオン交換樹脂と共にメルカプト基を有する化合物を併用する方法は公知であり、具体的には、反応系内にメルカプト基を有する化合物を共存させる方法（特公昭４５－１０３３７号公報、フランス国特許１３７３７９６号明細書等）、メルカプト基を有する化合物を強酸性イオン交換樹脂に共有結合させる方法（特公昭３７－１４７２１、特開昭５６－２１６５０、特開昭５７－８７８４６号、特開昭５９－１０９５０３号公報等）、メルカプトアミン類を強酸性イオン交換樹脂にイオン結合させる方法等が知られている。
【０００３】
これらの中で、メルカプトアミン類をイオン結合させた強酸性イオン交換樹脂を使用する方法は、１）メルカプトアミン類が生成物中に混入しない、２）触媒調製が容易であるという点で、メルカプト基を有する化合物を共有結合させる方法や、単に、反応系内にメルカプト基を有する化合物を共存させる方法よりも優れた方法である。
【０００４】
メルカプトアミン類をイオン結合させた強酸性イオン交換樹脂を使用する方法としては、２－メルカプトエチルアミン（特公昭４６－１９９５３、特開昭６２－２９８４５４号公報）、Ｎ－プロピルメルカプトアルキルアミン（特開昭６０－１３７４４０号公報）をイオン結合させた強酸性イオン交換樹脂を用いる方法が知られている。また、四級アンモニウム塩をイオン結合させた強酸性イオン交換樹脂を使用する方法としては、Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチル－２－メルカプトエチルアンモニウム、Ｎ－（２－ヒドロキシル－３－メルカプトプロピル）ピリジニウム、Ｎ－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシル－３－メルカプトプロピル）モルフォリウムおよびＮ－ベンジル－Ｎ，Ｎ－ジメチル－２－メルカプトエチルアンモニウム（チェコスロバキア国特許１８４９８８号公報）をイオン結合させた強酸性イオン交換樹脂を用いる方法が知られている。しかしながらいずれの方法でも、アセトン転化率は５０～７５％程度しかないという欠点があった。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、フェノール類とケトン類の反応によるビスフェノールの製造に好適な触媒を提供することを目的とする。特に、アセトンの転化率が高く、かつ良好な選択性および安定性を有する、アセトンとフェノールの縮合反応によりビスフェノールＡを製造するための、強酸性スルホン酸型イオン交換樹脂を提供することを目的とする。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
上記目的のため、鋭意検討した結果、特定のメルカプトアミン化合物により、変性された

強酸性スルホン酸型イオン交換樹脂が、ケトン類の転化率が高く、かつ良好な選択性を有するビスフェノールの製造触媒であることを見い出し、本発明に到達した。
すなわち、本発明は、下記式（１）
【０００７】
【化２】



（Ｉ）

【０００８】
（式中、ｎは１～４の整数であり、ＸおよびＹはそれぞれ独立に水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、または炭素数５～１０のシクロアルキル基を表す）で示されるメルカプトアミン化合物が強酸性スルホン酸型イオン交換樹脂にイオン結合している変性強酸性スルホン酸型イオン交換樹脂に存する。
以下本発明につき詳細に説明する。
前記式（１）で示されるメルカプトアミン化合物において、ｎは１から４の整数であり、好ましくは１から３であり、より好ましくは１または２であり、特に好ましいのはｎが１のときである。ｎが５の場合は触媒の寿命低下が予想されるため好ましくない。また、本発明では、フェニル基に置換しているアミン部分がピリジン環であるため、良好な活性、寿命を示す。アミン部分がアルキルアミン、アニリン骨格の場合には、活性は高いが、寿命低下がみられるため好ましくない。ピリジン環の置換位置は２～６位のいずれでも好ましく、フェニル基上のメルカプトアルキル基とピリジン環の置換の位置関係は特に限定しないが、パラ位が特に好ましい。フェニル基には置換基はない方が好ましい。その他の置換基ＸおよびＹはそれぞれ独立に水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、または炭素数５～１０のシクロアルキル基であり、好ましくは水素または炭素数１～２のアルキル基であり、特に好ましくは水素である。
【０００９】
好ましいメルカプトアミン化合物の具体例としては２－（４－メルカプトメチルフェニル）ピリジン、３－（４－メルカプトメチルフェニル）ピリジン、４－（４－メルカプトメチルフェニル）ピリジン、２－〔４－（２－メルカプトエチル）フェニル〕ピリジン、３－〔４－（２－メルカプトエチル）フェニル〕ピリジン、４－〔４－（２－メルカプトエチル）フェニル〕ピリジン、２－（３－メルカプトメチルフェニル）ピリジン、３－（３－メルカプトメチルフェニル）ピリジン、４－（３－メルカプトメチルフェニル）ピリジン、２－〔３－（２－メルカプトエチル）フェニル〕ピリジン、３－〔３－（２－メルカプトエチル）フェニル〕ピリジン、４－〔３－（２－メルカプトエチル）フェニル〕ピリジン、２－（２－メルカプトメチルフェニル）ピリジン、３－（２－メルカプトメチルフェニル）ピリジン、４－（２－メルカプトメチルフェニル）ピリジン、２－〔２－（２－メルカプトエチル）フェニル〕ピリジン、３－〔２－（２－メルカプトエチル）フェニル〕ピリジン、４－〔２－（２－メルカプトエチル）フェニル〕ピリジン等が挙げられる。
【００１０】
該メルカプトアミン化合物の合成方法としては、例えば、ビニルフェニル基で置換されたピリジン体を、置換シリルチオールと反応させてシリルチオールエーテルとした後、シリル基を脱離させる事等により合成することができる。
強酸性スルホン酸型イオン交換樹脂としては、特に限定されるものではないが、スルホン化されたスチレン－ジビニルベンゼン共重合体からなる強酸性イオン交換樹脂が好ましく、共重合体中のジビニルベンゼン単位の含有量は、２～４０％が好ましい。イオン交換樹脂の交換容量は、水含有状態で０．５～２．５ｍｅｑ／ｍｌのものが、乾燥樹脂では３．

０～７．０ｍｅｑ／ｇのものが好ましい。イオン交換樹脂の粒径分布は、２００～１５００μｍの粒径の樹脂が９５％以上含まれるようなものが好ましい。具体的には、例えば、アンバーリスト１５、３１、３２（ローム＆ハース社製商品名）、ダウエックス５０ｗ、８８（ダウ・ケミカル社製商品名）、ダイヤイオンＳＫ１Ｂ、ＳＫ１０２、ＳＫ１０４、ＰＫ２０８、ＰＫ２１２、ＲＣＰ１６０Ｈ、ＲＣＰ１７０Ｈ（三菱化学社製商品名）などが例示できる。これらのイオン交換樹脂は酸型で使用する。ナトリウム型の場合は、塩酸等の酸で処理した酸型にして用いる。これらのイオン交換樹脂は水を含有した状態で市販されているが、脱水等の特別な処理をすることなくそのまま使用することができる。

【００１１】

強酸性イオン交換樹脂のスルホン酸基にメルカプトアミン化合物を結合させるには、まず同アミン化合物を溶解する溶媒、例えば、水、アルコール類、エーテル類等に同アミン化合物を溶解させ、あらかじめ同じ溶媒に分散させた強酸性イオン交換樹脂に加え、適当な時間、例えば０．１～１０時間撹拌することによりなされる。例えば水溶媒中で結合する方法としては、同アミンをスルホン酸よりｐｋａが大きい酸、例えば酢酸、トリフルオロ酢酸、モノクロロ酢酸等の水溶液に加え、それぞれの塩とした水溶液を、予め水に分散させた強酸性イオン交換樹脂中に加え、０．１～１０時間撹拌する方法等が可能である。

【００１２】

強酸性イオン交換樹脂に対する、メルカプトアミン化合物の使用量は、通常、強酸性イオン交換樹脂の全スルホン酸基に対し、２～３０モル％、好ましくは、５～２０モル％である。イオン結合量が２モル％以下ではメルカプトアミン化合物による触媒効果が十分発揮されず、また３０％以上ではスルホン酸量の減少によって触媒活性が低下するおそれがあるため好ましくない。

本発明のメルカプトアミン化合物がイオン結合した強酸性イオン交換樹脂は、フェノール類とケトン類の縮合反応によって対応するビスフェノール類を生成させる方法適用した場合、従来から知られているアミン化合物に比べ、非常に高いアセトン転化率、ならびに選択性を示す。

【００１３】

本発明のメルカプトアミン化合物がイオン結合した強酸性イオン交換樹脂（以下、変性樹脂と略記する）をアセトンとフェノールの縮合反応に使用する場合には、前処理として変性樹脂の体積の５～２００倍のイオン交換水を２０～８０℃の温度で、液時空間速度（ＬＨＳＶ）０．５～５０ｈｒ$^{-1}$で通液し、さらに変性樹脂の体積の５～２００倍のフェノールを４０～１１０℃の温度で、ＬＨＳＶ０．５～５０ｈｒ$^{-1}$で通液する。この処理により変性樹脂は水からフェノールへ溶媒交換され、反応に使用できるようになる。

【００１４】

本反応は通常、変性樹脂を充填した反応器にフェノールとアセトンを含有する原料混合物を連続的に供給して反応を行う固定床流通反応方式で行われる。原料混合物の供給はＬＨＳＶ０．１～２０ｈｒ$^{-1}$、好ましくは０．５～１０ｈｒ$^{-1}$の範囲で行われる。反応温度は４０～１２０℃、好ましくは６０～１００℃の範囲である。反応温度が４０℃以下では反応速度が遅く、また１２０℃以上の温度では変性樹脂の劣化が著しく副生物も増加するため好ましくない。

【００１５】

フェノールとアセトンのモル比は、アセトン１モルに対してフェノールが３～３０モル、好ましくは５～２０モルの範囲である。フェノールの使用量が３モル以下だと、副生成物が増加するため好ましくなく、３０モル以上使用してもその効果にほとんど影響はなく、むしろ回収再使用するフェノールの量が増大するため経済的ではない。反応混合物から目的物質であるビスフェノールＡを分離精製するには、例えば、未反応フェノールを回収しビスフェノールＡとフェノールのアダクトを結晶として分離、蒸留等の操作でアダクトからフェノールを回収するという公知の方法で行うことができる。

【００１６】

【実施例】

次に、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例、比較例中におけるアセトン転化率、４，４′－ビスフェノールＡ（４，４′－ＢＰＡと略記）選択率、変性率およびスルホン酸残存率は次式により算出した（単位はいずれも％）。

【００１７】

【数１】

$$\text{アセトン転化率}=\frac{(\text{供給したアセトン量}-\text{未反応アセトン量})}{\text{供給したアセトンの量}}\times 100$$

$$4,4'\text{-BPA 選択率}=\frac{\text{生成した}4,4'\text{-ビスフェノールAモル数}}{\text{反応で消費されたアセトンのモル数}}\times 100$$

$$\text{変性率}=\frac{\text{イオン結合したメルカプトアミンのモル数}}{\text{変性前の全}SO_3\text{ H型スルホン酸基のモル数}}\times 100$$

$$\text{スルホン酸残存率}=\frac{\text{変性後の全}SO_3\text{ H型スルホン酸基のモル数}}{\text{変性前の全}SO_3\text{ H型スルホン酸基のモル数}}\times 100$$

【００１８】

実施例１

２－（４－メルカプトメチルフェニル）ピリジンイオン交換樹脂

５００ｍｌ三つ口フラスコに２－（ｐ－トリル）ピリジン（東京化成社製）１１．２ｇ、Ｎ－ブロモこはく酸イミド１２．３ｇ、クロロホルム２００ｍｌを仕込み、赤外ランプで３時間加熱還流した。クロロホルムを留去し、粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーで分離精製し、２－（４－ブロモメチルフェニル）ピリジン６．４８ｇを得た。

この臭化物５．４８ｇを、５００ｍｌナス型フラスコ中でＴＨＦ３５０ｍｌに溶解し、チオ酢酸カリウム２．７９ｇを加え、４０℃で２時間撹拌した。氷冷下で１Ｎ水酸化ナトリウム溶液３５０ｍｌを加え酢酸エチル３００ｍｌで抽出した。酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒留去し、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー（展開溶媒酢酸エチル：ヘキサン＝１：１０）により分離し２－（４－アセチルチオメチルフェニル）ピリジン３．４ｇを得た。

【００１９】

１００ｍｌ三つ口フラスコに無水ジエチルエーテル３０ｍｌと水素化アルミニウムリチウム０．３１ｇを窒素気流下で仕込み、室温撹拌下、上記のチオアセテート１．６５ｇの無水ジエチルエーテル２０ｍｌ溶液を滴下した。１時間加熱還流した後、氷冷し、蒸留水０．１６ｇ、酢酸０．５５ｇを加えた。無機物を濾別、酢酸エチルで洗浄した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒留去する事により２－（４－メルカプトメチルフェニル）ピリジン１．２１ｇが得られた。（ガスクロマトグラフィーによる純度９９．２％）

【００２０】

２－（４－メルカプトメチルフェニル）ピリジン１．２１ｇをメタノール３０ｍｌに溶解し、メタノール３０ｍｌに懸濁させたダイヤイオンＫ１０４（Ｈ型）２０．０ｇ（商品名：三菱化学社製、交換容量１．６３ｍｅｑ／ｇ）へ加え、室温で１０時間撹拌した。イオン交換樹脂を濾過し、イオン交換水で洗浄し、変性イオン交換樹脂を得た。

メルカプト基およびスルホン酸の残存量を分析したところ、変性率は１４．８％であり、

スルホン酸残存率は８６．８％であった。
【００２１】
この変性イオン交換樹脂１４ｍｌを内径７．６ｍｍ、全長３２０ｍｍのステンレスカラムに充填し、イオン交換水２００ｍｌをＬＨＳＶ２ｈｒ$^{-1}$で流し、その後７０℃でフェノールをＬＨＳＶ２ｈｒ$^{-1}$で２４時間流した。次に、フェノール／アセトン＝１０／１（モル比）の混合液を７０℃、ＬＨＳＶ１．０ｈｒ$^{-1}$で通液し連続反応を行った。４０時間後のアセトンの転化率は９４．９％、４，４′－ＢＰＡの選択率は９４．８％であり、３００時間後のアセトンの転化率は９４．５％、４，４′－ＢＰＡの選択率は９４．４％であった。
【００２２】
実施例２
４－（４－メルカプトメチルフェニル）ピリジンイオン交換樹脂
実施例１で使用した２－（ｐ－トリル）ピリジンの代わりに、４－（ｐ－トリル）ピリジンを次に示す方法で合成した。２００ｍｌ三つ口フラスコに、マグネシウム２．６７ｇ、エーテル８０ｍｌを仕込み、４－メチルブロモベンゼン１７．１ｇのエーテル２０ｍｌ溶液を滴下した。発熱し、ｐ－トリルマグネシウムブロマイドが生成した。上澄み液を１００ｍｌ滴下管に移した。３００ｍｌの三つ口フラスコに塩化亜鉛１３．６ｇとＴＨＦ５０ｍｌを仕込み、２００℃で２時間加熱し、乾燥させパウダー状としたものに、窒素気流下、上記のｐ－トリルマグネシウムブロマイドのＴＨＦ溶液を室温で滴下し、ｐ－トリルジンククロライドとした。
【００２３】
５００ｍｌ三つ口フラスコに窒素気流下、４－ブロモピリジン７．９ｇとＴＨＦ５０ｍ、テトラトリフェニルホスフィンパラジウム１．１６ｇを仕込み、上記で調整したｐ－トリルジンククロライドを滴下し、５時間室温で撹拌した。反応後ＴＨＦを留去し、蒸留水１５０ｍｌと、塩化ナトリウム３５ｇを加えクロロホルム３００ｍｌで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、クロロホルムを留去した後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒クロロホルム：ヘキサン＝９：１）で分離精製し、４－（ｐ－トリル）ピリジン５．７ｇを得た。この４－（ｐ－トリル）ピリジン用い、実施例１と同様に反応を行い、４－（４－ブロモメチルフェニル）ピリジンを得た。同じくチオ酢酸カリウムによるチオアセチル化、水素化リチウムアルミニウムによる還元を行い、４－（４－メルカプトメチルフェニル）ピリジンを得た。
【００２４】
４－（４－メルカプトメチルフェニル）ピリジン１．２１ｇをメタノール３０ｍｌに溶解し、メタノール３０ｍｌに懸濁させたダイヤイオンＫ１０４（Ｈ型）２０．０ｇ（商品名：三菱化学社製、交換容量１．６３ｍｅｑ／ｇ）へ加え、室温で１０時間撹拌した。イオン交換樹脂を濾過し、イオン交換水で洗浄し、変性イオン交換樹脂を得た。
メルカプト基およびスルホン酸の残存量を分析したところ、変性率は１４．４％であり、スルホン酸残存率は８６．７％であった。
この変性樹脂を用い、実施例と同一条件で反応評価を行った。反応開始後４０時間と３００時間の反応結果を表－１、２に示す。
【００２５】
実施例３
４－〔４－（２－メルカプトエチル）フェニル〕ピリジンイオン交換樹脂
１００ｍｌ三つ口フラスコに、マグネシウム１．６０ｇ、ＴＨＦ５０ｍｌを仕込み、４－ビニルブロモベンゼン１０．９８ｇのＴＨＦ５０ｍｌ溶液を滴下した。発熱し、４－ビニルフェニルマグネシウムブロマイドが生成した。上澄み液を１００ｍｌ滴下管に移した。３００ｍｌの三つ口フラスコに塩化亜鉛８．７２ｇとＴＨＦ５０ｍｌを仕込み、２００℃で２時間加熱し、乾燥させパウダー状としたものに、窒素気流下、上記の４－ビニルフェニルマグネシウムブロマイドのＴＨＦ溶液を室温で滴下し、４－ビニルフェニルジンククロライドとした。

【００２６】
５００ｍｌ三つ口フラスコに窒素気流下、４－ブロモピリジン６．３２ｇとＴＨＦ５０ｍ、テトラトリフェニルホスフィンパラジウム０．９２ｇを仕込み、上記で調整した４－ビニルフェニルジンククロライドを滴下し、１０時間室温で撹拌した。反応後ＴＨＦを留去し、蒸留水１５０ｍｌと、塩化ナトリウム２５ｇを加えクロロホルム３００ｍｌで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、クロロホルムを留去した後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒クロロホルム：酢酸エチル＝４：１）で分離精製し、４－（４－ビニルフェニル）ピリジン４．７ｇを得た。
【００２７】
４－〔４－（２－ビニル）フェニル〕ピリジン２．５ｇ、トリフェニルシリルチオール４．８４ｇ、ベンゼン７０ｍｌを仕込み、２，２′－アゾビス（イソブチルニトリル）０．６８ｇを添加し、窒素気流下、３時間加熱還流した。溶媒を留去した後、シリカゲルクロマトグラフィーで分離し、（展開溶媒酢酸エチル：ヘキサン＝１：４）４－〔４－（２－トリフェニルシリルチオエチル）フェニル〕ピリジン３．４ｇ（ガスクロマトグラフィー純度９９％）を得た。
【００２８】
５００ｍｌナスフラスコに４－〔４－（２－トリフェニルシリルチオエチル）フェニル〕ピリジン３．４ｇとクロロホルム２００ｍｌ、メタノール１００ｍｌを加え、４０℃で２時間加熱撹拌した。クロロホルムとメタノールを留去した後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー（展開溶媒　酢酸エチル：クロロホルム＝１：１０）により分離精製して、４－〔４－（２－メルカプトエチル）フェニル〕ピリジン１．４９ｇを得た。
【００２９】
４－〔４－（２－メルカプトエチル）フェニル〕ピリジン１．４９ｇをメタノール３０ｍｌに溶解し、メタノール３０ｍｌに懸濁させたダイヤイオンＫ１０４（Ｈ型）２３．０ｇ（商品名：三菱化学社製、交換容量１．６３ｍｅｑ／ｇ）へ加え、室温で１０時間撹拌した。イオン交換樹脂を濾過し、イオン交換水で洗浄し、変性イオン交換樹脂を得た。
メルカプト基およびスルホン酸の残存量を分析したところ、変性率は１３．３％であり、スルホン酸残存率は８３．９％であった。
この変性樹脂を用い、実施例と同一条件で反応評価を行った。反応開始後４０時間と３００時間の反応結果を表－１、２に示す。
【００３０】
比較例１
２－アミノエタンチオール変性イオン交換樹脂
市販の２－アミノエタンチオール０．５８ｇと酢酸０．４６ｇをイオン交換水２０ｍｌに溶解し、イオン交換水３０ｍｌに懸濁させたダイヤイオンＳＫ１０４（Ｈ型）（商品名）３０．０ｇへ加え、室温で１時間撹拌した。イオン交換樹脂を濾過し、イオン交換水で洗浄し、変性イオン交換樹脂を得た。
メルカプト基およびスルホン酸の残存量を分析したところ、変性率は１５．２％であり、スルホン酸残存率は８４．１％であった。
この変性樹脂を用い、実施例と同一条件で反応評価を行った。反応開始後４０時間と３００時間の反応結果を表－１、２に示す。
【００３１】
比較例２
４－〔４－（２－メルカプトエチル）フェニル〕－Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン交換樹脂
１００ｍｌ三つ口フラスコに、マグネシウム１．６０ｇ、ＴＨＦ５０ｍｌを仕込み、４－ビニルブロモベンゼン１０．９８ｇのＴＨＦ５０ｍｌ溶液を滴下した。発熱し、４－ビニルフェニルマグネシウムブロマイドが生成した。上澄み液を１００ｍｌ滴下管に移した。
３００ｍｌの三つ口フラスコに塩化亜鉛８．７２ｇとＴＨＦ５０ｍｌを仕込み、２００℃で２時間加熱し、乾燥させパウダー状としたものに、窒素気流下、上記の４－ビニルフェニルマグネシウムブロマイドのＴＨＦ溶液を室温で滴下し、４－ビニルフェニルジンクク

ロライドとした。

【００３２】

５００ｍｌ三つ口フラスコに窒素気流下、４－ブロモ－Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン６．３２ｇとＴＨＦ５０ｍｌ、テトラトリフェニルホスフィンパラジウム０．９２ｇを仕込み、上記で調整した４－ビニルフェニルジンククロライドを滴下し、１０時間室温で撹拌した。反応後ＴＨＦを留去し、残留水１００ｍｌと、塩化ナトリウム２５ｇを加えクロロホルム３００ｍｌで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、クロロホルムを留去した後、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒ヘキサン：クロロホルム＝７：３）で分離精製し、４－（４－ビニルフェニル）－Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン５．７ｇを得た。

【００３３】

１００ｍｌ三つ口フラスコに４－（４－ビニルフェニル）－Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン３．９１ｇ、トリフェニルシランチオール２０．１ｇ、ベンゼン３５ｍｌを仕込み、２，２'－アゾビス（イソブチルニトリル）０．８６ｇを添加し、窒素気流下、２時間加熱還流した。溶媒を留去した後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー（展開溶媒　クロロホルム：ヘキサン＝４：１）で分離精製し、４－〔４－（２－トリフェニルシリルチオエチル）フェニル〕－Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン３．３ｇ（ガスクロマトグラフィー純度９９％）を得た。

【００３４】

１００ｍｌ三つ口フラスコに４－〔４－（２－トリフェニルシリルチオエチル）フェニル〕－Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン３．３ｇをクロロホルム７０ｍｌに溶解し、トリフルオロ酢酸８．６ｇを加えて室温で３時間撹拌した。反応溶液に１Ｎ水酸化ナトリウム溶液１２０ｍｌを加え、分液した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、クロロホルムを留去した後、残留物をシリカゲルクロマトグラフィー（展開溶媒　クロロホルム）により分離精製して、４－〔４－（２－メルカプトエチル）フェニル〕－Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン１．６１ｇを得た。

【００３５】

４－〔４－（２－メルカプトエチル）フェニル〕－Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン１．５１ｇをメタノール３０ｍｌに溶解し、メタノール３０ｍｌに懸濁させたダイヤイオンＫ１０４（Ｈ型）２１．０ｇ（商品名：三菱化学社製、交換容量１．６３ｍｅｑ／ｇ）へ加え、室温で１０時間撹拌した。イオン交換樹脂を濾過し、イオン交換水で洗浄し、変性イオン交換樹脂を得た。

メルカプト基およびスルホン酸の残存量を分析したところ、変性率は１１．４％であり、スルホン酸残存率は８８．６％であった。

この変性樹脂を用い、実施例と同一条件で反応評価を行った。反応開始後４０時間と３００時間の反応結果を表－１、２に示す。

【００３６】

【表１】

表－１　アセトン転化率（％）

| | ４０時間後 | ３００時間後 |
|---|---|---|
| 実施例１ | ９４．９ | ９４．５ |
| 実施例２ | ９４．５ | ９４．２ |
| 実施例３ | ９５．９ | ９５．５ |
| 比較例１ | ７７．５ | ６５．６ |
| 比較例２ | ９６．６ | ９０．０ |

【００３７】
【表２】

表－２　４，４′－ＢＰＡ選択率（％）

| | ４０時間後 | ３００時間後 |
|---|---|---|
| 実施例１ | ９４．８ | ９４．４ |
| 実施例２ | ９４．５ | ９４．７ |
| 実施例３ | ９５．４ | ９５．０ |
| 比較例１ | ９４．１ | ９５．０ |
| 比較例２ | ９５．０ | ９３．４ |

【００３８】
【発明の効果】
この変性樹脂を用い、実施例と同一条件で反応評価を行った。反応開始後４０時間と３００時間の反応結果を表に示した。
本発明のイオン交換樹脂を使用すれば、フェノールとアセトンとの縮合反応により、高いアセトン転化率および高い４，４′－ビスフェノールＡ選択率で、かつその性能を長時間

持続しながら、効率的にビスフェノールＡを製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　鯨　勝文
茨城県稲敷郡阿見町中央８丁目３番１号　三菱化学株式会社筑波研究所内
(72)発明者　岩根　寛
茨城県稲敷郡阿見町中央８丁目３番１号　三菱化学株式会社筑波研究所内

審査官　齊藤　光子

(56)参考文献　特開平０８－１８７４３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３１９２４８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２９８４５４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３１４５９５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J39/00-49/02
B01J21/00-38/74