(昭和 38 年 3 月 22 日受理)

ポリカーボネートの合成に関する研究(第 1 報)

ビスフェノール A, B の合成について

野口 昭雄*・弓削 忠勝*・新谷 甚人*

Studies on the Synthesis of Polycarbonates. I.

Synthesis of Bisphenol A, B.

Akio NOGUCHI, Tadakatsu YUGE, Shigeto SHINTANI

The reaction factors for the formation of bisphenol A and B, or the raw materials for polycarbonate resin, have been investigated.

Bisphenol A was prepared with Hasen No. 70 and 91% yield of the theory by reaction of 3 moles of phenol, 1 mole of acetone, 0~0.02 mole of mercaptoacetic acid, and 0.36 mole of hydrogen chloride gas for 8 hours, and washing with hot water, distillation in vacuum and recrystallization.

Similarly, bisphenol B with Hasen No. 100 was prepared with 76% yield of the theory.

I. 緒 言

ポリカーボネート合成研究の第 1 歩として、まずその製造原料であるビスフェノール A, B の合成についての実験的検討を第 1 報でのべ、次いで重縮合反応に大きな影響のある原料の精製問題を第 2 報でのべ、しかる後ビスフェノール A のホスゲン化、オリゴマーの重縮合の実験結果を第 3, 4 報で報告し、最後に反応模型、反応機構を第 6, 5 報で論じたいと思う。

ビスフェノール A は 1891 年に A. Dianin がアセトンとフェノールとを塩酸などの存在の下で縮合させて始めて合成したもので、その後多くの研究者によって 30 数種のビスフェノールが合成された。このうち現在内外で工業的に生産されているのはビスフェノール A のみで、それ以外は 2, 3 種が試験的に小規模生産されているにす

ぎない。今までの主な用途はエポキシ樹脂用であって、その他酸化防止剤としてごく少量消費されてきたが、最近ポリカーボネートの合成原料としても注目をあびてきた。

その合成方法についてはすでに 70 年前より多くの人々によって研究がかねねられてきたが、ほとんど特許のみで見えるべき研究論文はない。そこでポリカーボネート

* 出光興産株式会社徳山製油所研究課 (山口県徳山市新宮町)

の合成研究に先立ち、これら特許を参考にして、原料であるビスフェノールの合成条件を明らかにしようと試みた。

II. 実験の部

1. 実験方法 フェノール、アセトン、濃塩酸、メルカプト酢酸などはいずれも一級品を使用し、塩化水素ガスは塩化アンモニウムと濃硫酸より発生させてから濃硫酸で乾燥した。実験装置は普通のガラス製四つ口フラスコを使用した。実験の詳細については表1を参照されたい。

2. 反応生成物の精製 予備実験の結果によるとアセトンとフェノールの縮合反応生成物の精製が問題であり、従来の方法では、塩化水素ないしフェノールの除去が不完全でポリカーボネート合成原料としては不適格であることを見出した（生成ポリマーは着色し、かつ分子量はきわめて小さい）。よってまず反応生成物の精製条件を追究することにした。

i. 塩化水素の除去 塩酸が残存したまま真空蒸留にかけると分解などのためカッ色に着色し³⁾、再結晶して

表1 反応状況と後処理法

フェノール 141 g

アセトン 29 g

塩化水素 36% 塩酸またはガス

- 反 ① 最初 600 R.P.M. でかくはん
応 ② しだいに結晶析出し、かくはん不能となる
③ 色は無色→黄色→カットウ色
- ④ 反応後水 100 cc を加え、加温かくはんすると 65~70°C 位で（ビスフェノールA+フェノール）層と（水+フェノール）層とにわかれる
⑤ かくはんをやめ、上澄を除く

も完全に脱色できないことがわかった。また塩酸が残ると装置材料の腐食の原因ともなる。そこでまず水酸化バリウムなどで中和する方法をいろいろと検討してみた。その結果塩酸の中和はうまくできるが、生成する塩類の完全除去が困難であり、そのため真空蒸留時にビスフェノールAの一部が分解、着色し、満足な結果が得られなかった。そこで多少面倒でも表1に示すごとく温水洗浄により塩酸除去を行うこととした。なお洗浄後の酸濃度は0.1~0.01% 位になる。

ii. フェノールの除去 今までは未反応フェノールを除去するために真空蒸留を行っているものが多い。中には2, 3 水洗浄でフェノールを除去しているものもあるが、いずれもこれらの操作のみでは好結果は得られなかった。さらにビスフェノールAとフェノールの溶解度の差を利用してキシレン再結晶などを行ってみたが、ビスフェノールAはフェノールと付加化合物をつくる⁴⁾ためか、満足な結果が得られなかった。そこで表1に例示したように、加温水洗と真空蒸留とを併用する方法を試みたところ、ほぼ満足すべき結果が得られた（最後にキシレンより1~2回再結晶すれば純白の製品となる）。よって以後はすべてこの方法で精製することにした。

3. ビスフェノールAの合成-塩化水素ガス法 まず塩化水素ガスによりアセトンとフェノールを縮合する方法について検討した。

i. フェノール/アセトン モル比 実験結果を表2, 3に示す。

表2 フェノール/アセトン モル比の影響

触媒セレン化ナトリウム 0.0255 g, 反応温度 40°C, 反応時間 24 hr, アセトン 0.5 mol, HCl ガス 8.7~9.0 g

フェノール/アセトン モル比	1/1	2.5/1	3/1	4/1
収 率* %	—	70.3	87.8	89.8
キシレンで1回再結後の色相(ハーゼン数)**	全部黒色油状物	強い黒カッ色	わずかカッ色(100)	白色(80)

* 本報における収率はすべてキシレンで再結晶して得られたビスフェノールAのアセトンに対するモル%でもって示した。

** ハーゼン数はビスフェノールA 5 g をメタノール 100 cc にとかし、その色度を APHA 表示法にて表わしたものである。以下同じ。

表3 フェノール/アセトン モル比の影響

触媒メルカプト酢酸 0.9 g, 反応温度 40°C, 反応時間 24 hr, アセトン 0.5 mol, HCl ガス 8.6~9.0 g

フェノール/アセトン モル比	1/1	2.5/1	3/1
収 率 %	—	67.5	90.6
キシレン1回再結後の色相(ハーゼン数)	黒色油状物	濃トウ色(>500)	白色(70)

表2,3より純白なものを収率よくするためには、アセトン 1 mol に対しフェノールを最低 3 mol 使用することがあることがわかった。なおここに生成する油状物はメシチルオキシド、*p*-イソプロペニルフェノールなどの外数種の混合物からなるものと思われる²⁾。かようにフェノールが過剰に存在すればよいことがわかったので、アセトンの分割添加を試みた。すなわちフェノール 1 mol とアセトン 0.34 mol を入れて塩化水素ガスを所定量吹込んだ後、5.5 hr かけて残りのアセトンを添加し、最後にはフェノール/アセトン モル比を 2/1 となるようにしてみた。その結果色相はかなり改善されたが、収率は低いので、さらに反応時間を延長してみた。その結果表4のごとく時間さえかければ収率は高くなることがわかった。しかし過剰なフェノールが存在しないため、反応終了後非常にかたくなって、100°C 以上に加熱しなければ溶解しなくなってしまった。そのため温水洗浄時にキシレンを溶剤として加えた。

表4 アセトン分割添加法の反応時間と収率

メルカプト酢酸 0.9 g, 温度 40°C, フェノール 1 mol, アセトン 0.5 mol, HCl ガス 8.7~9.1 g

反 応 時 間 hr	一度に混 合	分 割 添 加 法			
	24	24	48	70	
収 率 %	49.5	52.2	67.0	75.0	
キシレン1回再結後の色相 (ハーゼン数)	濃カッ色 (>500)	わずか 着色 (100)	同 左	同 左	

ii. メルカプト酢酸触媒添加量 フェノール/アセトン モル比を最適値の 3/1 に選び、触媒量を変化させた

図1 触媒量と収率

フェノール/アセトン 1.5 mol/0.5 mol
HCl ガス 8.5 g
反応温度 40°C

結果を図1に示す。図中各点下の数字は反応開始後結晶析出開始までの時間を示す。図1よりかなりの触媒効果が認められ、また無触媒、セレン化ナトリウムの場合に比し非常に純白なものが得られることがわかった。

iii. 反応温度 フェノール/アセトン モル比, メルカプト酢酸量をそれぞれ最適値に選び、反応温度をかえた結果を図2の曲線1に示す。これより収率の点からは 35~40°C が最適であり、色調の点からは低温ほど良好であった。図中 r はメルカプト酢酸/アセトン モル比を表わす。以下同じ。

図2 反応温度と収率

フェノール/アセトン 1.5 mol/0.5 mol
反応時間 8 hr
触 媒 メルカプト酢酸

4. ビスフェノールAの合成-濃塩酸法 次に縮合剤として、濃塩酸を用いる方法を検討した。

i. フェノール/アセトン モル比 この場合も表5に示すごとく、アセトン 1 mol に対し、フェノール 3 mol ぐらい必要であることがわかった。

表5 フェノール/アセトン モル比の影響

メルカプト酢酸 0.9 g, アセトン 0.5 mol, 36%
塩酸 80 g, 反応温度 40°C, 反応時間 24 hr

フェノール/アセトン モル比	1/1	2/1	3/1
収 率 %	—	65	89
キシレン1回再結後の色相 (ハーゼン数)	黒色油状物	相当カッ色 (>500)	わずか着色 (100)

ii. メルカプト酢酸触媒添加量 フェノール/アセトン モル比を最適値 3/1 に選び、触媒添加量の影響を検討した。図3に示すように短時間で好収率をうるために

図3 触媒量と収率

フェノール/アセトン 1.5 mol/0.5 mol
36% 塩酸 80 g
反応温度 40°C

は本触媒を相当添加しなければならないから、むしろ添加量を少なくし 40°C で長時間 (たとえば $r=0.03$ で 24 hr) 反応させた方が有利と思われる。

iii. 反応温度 フェノール/アセトン モル比を 3/1 の最適値に選び、反応温度を変化させた結果を図2および表6に示した。これより明らかなように収率、色相の点より 60°C が最適であって、これ以上温度を高くすると却って成績は悪くなる。

表6 反応温度の影響

フェノール/アセトン=1.5 mol/0.5 mol,
塩酸 80 g, 反応時間 8 hr, 触媒なし

温度 °C	40	50	60	70	80
収率 %	56.2	74.6	88.2	70.3	56.0
キシレンで1回再結後の色相 (ハーゼン数)	ほぼ純白 (70)	ほぼ純白 (80)	ほんのわずかにカッ色 (100)	多少油状物を副生し、着色強い	カッ色油状物を多量に副生する

iv. 36% 塩酸使用量 フェノール/アセトン, 反応温度をそれぞれ最適値に選び、濃塩酸添加量の影響を検討した。図4に示すような条件下では約 80 g で収率は最高値に達することがわかった。

v. 反応時間 他の条件は最適値とした場合の反応時間の影響を図5に示す。これより無触媒 60°C の場合は約 8 hr, 触媒 1.38 g ($r=0.03$) 添加, 40°C の場合は約 20 hr でそれぞれ収率は最高値に達することがわかった。

図4 塩酸量と収率

フェノール/アセトン 1.5 mol/0.5 mol
反応温度 60°C
反応時間 8 hr
触媒 なし

図5 反応時間と収率

フェノール/アセトン 1.5 mol/0.5 mol
36% 塩酸 80 g

5. ビスフェノールBの合成-濃塩酸法 上に得たビスフェノールA合成の知見を参考にして、ビスフェノールB合成反応の支配因子を検討した。

i. フェノール/MEK モル比 表7に示すごとき条件下でモル比の検討を行ったところ、ビスフェノールAの場合と同様 MEK 1 mol に対しフェノールを 3 mol 以上使用すると良好な成績の得られることがわかった。

表7 フェノール/MEK モル比の影響

MEK 0.5 mol, 温度 50°C, 濃塩酸 80 g,
メルカプト酢酸 1.35 g, 時間 22 hr

フェノール/MEK モル比	2.4/1	3/1	4/1	5/1
収率 %	42.6	62.0	61.8	61.6
ベンゼンで1回再結後の色相 (ハーゼン数)	やや強いピンク色 (400)	わずかにピンク色 (120)	同左 (100)	ほぼ純白 (80)

ii. 触媒添加量 フェノール/MEK モル比を 3/1 に選び、メルカプト酢酸の添加量をかえた結果を図6に示

図 6 触媒量と収率

フェノール/MEK 1.5 mol/0.5 mol
 36% 塩酸 80 g
 反応温度 50°C
 反応時間 22 hr

す。収率、色相の点から MEK 1 mol に対し 0.05 mol ぐらい添加するのが適当であり、それ以上添加するとかえって悪くなる。

iii. 塩酸使用量 次にフェノール/MEK モル比、触媒量をそれぞれ好適値に選び、塩酸使用量を検討したところ図 7 に示すとき条件下では 100 g ぐらいで収率は一定値に達することがわかった。

図 7 塩酸量と収率

フェノール/MEK 1.5 mol/0.5 mol
 メルカプト酢酸 2.3 g ($r=0.05$)
 反応時間 22 hr

iv. 反応温度 他の条件は図 8 に示すごとくそれぞれ好適条件を選び、温度の影響を検討した。図 8 の収率および表 8 の色相の点から約 50°C が最適と判定される。

v. 反応時間 反応温度を最適の 50°C にとり、図 9 に示すとき条件下で検討したところ約 18 hr で収率はほぼ一定となることが認められた。

6. ビスフェノール B の合成-塩化水素ガス法 ビスフェノール A の場合と同様乾燥塩化水素ガスをフェノールと MEK の混合物中に 5~10°C で吹込み、ほぼ飽和

図 8 反応温度と収率

フェノール/MEK 1.5 mol/0.5 mol
 メルカプト酢酸 2.3 g ($r=0.05$)
 反応時間 22 hr

表 8 反応温度と結晶の色相

温度 °C	40	50	60
ベンゼンで 1 回再結後の色相 (ハーゼン数)	わずかにピンク色 (100)	わずかにピンク色 (120)	強いカッ色 (500)

図 9 反応時間と収率

フェノール/MEK 1.5 mol/0.5 mol
 メルカプト酢酸 2.3 g ($r=0.05$)
 36% 塩酸 100 g
 反応温度 50°C

させた後所定時間かくはん縮合させた。図 8 に示すように最適温度は 35°C 付近であると判定される。

III. 結 語

以上種々実験的に検討した結果を総括するとビスフェノール A, B 合成の最適条件は次のように帰納される。

1. ビスフェノール A の合成

i. 塩化水素ガス法 フェノール 3 mol, アセトン 1 mol, メルカプト酢酸 0~0.02 mol の混合物に 15°C で乾燥塩化水素ガスを 0.36 mol 吹込み、次に 40°C で約 8 hr かくはんし、反応生成物を本文記述の方法で精製する。塩化水素ガスの吹込みが多少面倒であるが、純

白な製品が得られる。

ii. 濃塩酸法 フェノール 3 mol, アセトン 1 mol, 36% 塩酸 160 g の混合物を 60°C で約 8 hr かくはんし, 前述の精製を行う。吹込みの手数はかからないが, 製品の色調は (i) にくらべやや劣る。しかし十分使用可能である。

2. ビスフェノールBの合成 ビスフェノールAの合成実験成績を参考にしてビスフェノールBの合成条件を検討したところ, 本文に記述のごとくほぼ同様な結論を得た。

終りに懇篤なご助言を賜った東京工大資源化学研究所

長森川清教授に厚くお礼申し上げ, また本研究の発表を許可された会社当局, ならびにご助言を頂いた製造部次長北脇金治博士, 研究課長小林黎人博士に厚く感謝致します。

文 献

- 1) USP 2, 182, 308; 2, 191, 831; 2, 359, 242; 2, 468, 982; 2, 623, 908; 2, 762, 846
- 2) W.M. Anderson, *Anal. Chem.* **31** 1214 (1959)
- 3) B.B. Corson, *J. Org. Chem.* **23** 544 (1958)
- 4) Aido Forni, *LA Chemica E L'Industria* **40** 727 (1958)

「有機化合物合成法」原稿募集についてのお知らせ

かねてから当協会が編集, 発行いたしております「有機化合物合成法」の原稿を下記により広く募集いたします。有機化合物の合成についてのデータをお持ちのかたはこの際ふるってご投稿ください。

はじめに化合物の名と, その合成方法の概要 (反応式でもよい, 収率を入れること) をハガキに書いて当協会内「有機化合物合成法」出版委員会あてお送りください。重複をしらべたうえ原稿用紙をお送りいたします。

執筆についてお願い

1. ある特定の有機化合物をとりあげ, これを1項目としてその合成法をくわしく記載すること (具体的な執筆要項は「合成法」第13集もしくは第14集の巻頭に記載されておりますからご参照ください)。

2. とりあげるべき合成法としては, なんらかの意味で特徴をもっていること (たとえば収率がよいとか, ひじょうに純粋なものが思われるとか, 操作がかんたんであるとか, あるいは原料がきわめて入手しやすいとか), 実験室でまちがいがなく, そのまま操作できることが確実

ならば, 既刊の成書あるいは報告書にある方法をもとにして, あるいは少し改良して, それをくわしく述べてもさしつかえない。

3. 合成法にかぎらず, 工業製品の実験室的な精製法 (たとえば *m*-キシレンの精製法), あるいは天然物の分離精製法でもさしつかえない。

4. すでに本書に採用されている項目は第14集巻末に記載されてあります。