



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월28일  
(11) 등록번호 10-2775258  
(24) 등록일자 2025년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 39/17 (2006.01) C07C 37/20 (2006.01)  
C07C 37/88 (2006.01) C07C 39/16 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C07C 39/17 (2013.01)  
C07C 37/20 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-7008137  
(22) 출원일자(국제) 2018년08월22일  
심사청구일자 2021년08월04일  
(85) 번역문제출일자 2020년03월19일  
(65) 공개번호 10-2020-0036941  
(43) 공개일자 2020년04월07일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/031023  
(87) 국제공개번호 WO 2019/039515  
국제공개일자 2019년02월28일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2017-159687 2017년08월22일 일본(JP)  
JP-P-2017-234313 2017년12월06일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020010031669 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
미쯔비시 케미컬 주식회사  
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고  
(72) 발명자  
우치야마 게이  
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고  
미쯔비시 케미컬 주식회사 나이  
하타케야마 가즈히사  
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고  
미쯔비시 케미컬 주식회사 나이  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 서희민

(54) 발명의 명칭 비스페놀 조성물 및 그 제조 방법, 그리고 폴리카보네이트 수지 및 그 제조 방법

(57) 요약

보다 고온의 조건하에 있어서도 하젠 색수의 증가가 억제된, 열적으로 안정적인 비스페놀 조성물을 제공한다. 비스페놀에 대하여 0.1 질량 ppb 이상, 1 질량% 이하의 아릴알킬설파이드 또는 디알킬디설파이드를 포함하는 비스페놀 조성물. 아릴알킬설파이드 또는 디알킬디설파이드를 소정의 비율로 함유하는 비스페놀 조성물은, 하젠 색수에 있어서 열적으로 안정적이고, 고온 조건하에서의 착색의 문제가 없다. 이와 같은 비스페놀 조성물을 사용하여, 색조가 우수한 폴리카보네이트 수지를 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

*C07C 37/88* (2013.01)

*C07C 39/16* (2013.01)

*C08G 64/081* (2013.01)

(72) 발명자

**나카무라 마코토**

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고  
미쯔비시 케미컬 주식회사 나이

**우치보리 도시오**

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고  
미쯔비시 케미컬 주식회사 나이

**이세 미치타카**

일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고  
미쯔비시 케미컬 주식회사 나이

명세서

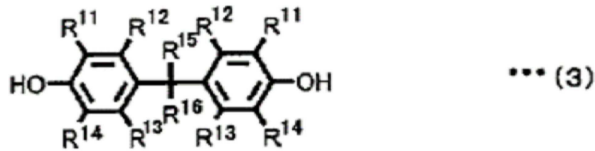
청구범위

청구항 1

비스페놀의 함유량이 95.0 질량% 이상이고, 그 비스페놀에 대하여 1 질량 ppb 이상, 1 질량% 이하의 아릴알킬술폰파이드를 포함하고,

상기 비스페놀이, 하기 일반식 (3) 에 나타내는 비스페놀이요,

상기 아릴알킬술폰파이드가, 하기 일반식 (1) 에 나타내는, 4-하이드록시페닐알킬술폰파이드인, 비스페놀 조성물.



일반식 (3) 에 있어서, R<sup>11</sup> ~ R<sup>14</sup> 는, 각각에 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기를 나타낸다.

R<sup>15</sup> 와 R<sup>16</sup> 은, 각각에 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 아릴기를 나타내고, 또, R<sup>15</sup> 와 R<sup>16</sup> 은, 2 개의 기 사이에서 서로 결합 또는 가교하고 있어도 된다.



일반식 (1) 에 있어서, R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> 는, 각각에 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기의 어느 것을 나타낸다.

R<sup>5</sup> 는, 알킬기를 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 아릴알킬술폰파이드의 아릴기가, 하이드록시페닐기, 하이드록시톨릴기 또는 하이드록시자일릴기인, 비스페놀 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 아릴알킬술폰파이드의 알킬기의 탄소수가 8 이상, 30 이하인, 비스페놀 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

비스페놀의 함유량이 98.0 질량% 이상인, 비스페놀 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 비스페놀 조성물을 반응시켜 폴리카보네이트 수지를 제조하는, 폴리카보네이트 수지의 제조 방법.

청구항 6

비스페놀 구조 단위에 대하여 1 질량 ppb 이상, 1 질량% 이하의 아릴알킬술폰파이드를 함유하고,

상기 아릴알킬술폰이드가, 하기 일반식 (1) 에 나타내는, 4-하이드록시페닐알킬술폰이드인, 폴리카보네이트 수지.



일반식 (1) 에 있어서, R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> 는, 각각에 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기의 어느 것을 나타낸다.  
R<sup>5</sup> 는, 알킬기를 나타낸다.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 술폰이드 및 디술폰이드를 함유하는 비스페놀 조성물 및 그 제조 방법, 그리고 그 비스페놀 조성물을 사용한 폴리카보네이트 수지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명의 일 실시형태인 비스페놀 조성물은, 폴리카보네이트 수지, 에폭시 수지, 방향족 폴리에스테르 수지 등의 수지 원료나, 경화제, 현색제, 퇴색 방지제, 그 외 살균제나 방균방곰팡이제 등의 첨가제로서 유용하다.

**배경 기술**

[0003] 비스페놀은, 폴리카보네이트 수지, 에폭시 수지, 방향족 폴리에스테르 수지 등의 고분자 재료의 원료로서 유용하다. 대표적인 비스페놀로는, 예를 들어, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판 등이 알려져 있다 (특허문헌 1). 또한, 색상 (APHA) 이 양호한 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판의 제조 방법이 알려져 있다 (특허문헌 2).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소62-138443호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2008-214248호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 그러나, 본 발명자들이 특허문헌 2 에 기재된 방법으로 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판을 제조한 결

과, 150 ℃ 에서 1 시간 가열하여 용융시켰을 때의 하젠 색수는 양호, 즉, 착색의 문제는 없었지만, 일반적인 폴리카보네이트 수지 제조시의 반응 온도인 190 ℃ 에서 2 시간 가열하여 용융시켰을 때의 하젠 색수는 증가(악화) 하는 것이 관명되었다. 폴리카보네이트 수지의 용융 제조법에 있어서는, 원료 비스페놀을 용융시켜 사용하기 때문에, 하젠 색수에 있어서의 그 열적인 안정성은 중요한 과제이다. 또한, 에폭시 수지, 방향족 폴리에스테르 수지 등의 수지 원료나, 경화제, 현색제, 퇴색 방지제 등의 첨가제 용도에 있어서도, 착색의 억제 는 중요한 과제이다.

[0006] 본 발명은, 보다 고온의 조건하에 있어서도 하젠 색수의 증가가 억제된, 열적으로 안정적인 비스페놀 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 본 발명은 또한, 비스페놀 조성물을 반응시켜 얻어지는 폴리카보네이트 수지 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 실시한 결과, 알킬아릴술폰파이드 또는 디알킬디술폰파이드 를 소정의 비율로 함유하는 비스페놀 조성물이 190 ℃ 이상의 고온하, 용융 상태에서 2 시간 이상 가열한 조건 에 있어서의 하젠 색수의 증가가 억제되는 것을 알아내고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명의 요지는, 이하의 [1] ~ [10] 에 있다.

[0010] [1] 비스페놀에 대하여 0.1 질량 ppb 이상, 1 질량% 이하의 아릴알킬술폰파이드를 포함하는, 비스페놀 조성물.

[0011] [2] 상기 아릴알킬술폰파이드의 아릴기가, 하이드록시페닐기, 하이드록시톨릴기 또는 하이드록시자일릴기인, [1] 에 기재된 비스페놀 조성물.

[0012] [3] 상기 아릴알킬술폰파이드의 알킬기의 탄소수가 8 이상, 30 이하인, [1] 또는 [2] 에 기재된 비스페놀 조성물.

[0013] [4] 비스페놀에 대하여 0.1 질량 ppb 이상, 1 질량% 이하의 디알킬디술폰파이드를 포함하는, 비스페놀 조성물.

[0014] [5] 상기 디알킬디술폰파이드의 알킬기의 탄소수가 8 이상, 30 이하인, [4] 에 기재된 비스페놀 조성물.

[0015] [6] 비스페놀의 함유량이 95.0 질량% 이상인, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 비스페놀 조성물.

[0016] [7] 케톤 또는 알데히드와 방향족 알코올을, 산 촉매, 및 알킬티올 촉매의 존재하에서 반응시켜 [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 비스페놀 조성물을 제조하는, 비스페놀 조성물의 제조 방법.

[0017] [8] 상기 산 촉매가, 황산모노알킬인, [7] 에 기재된 비스페놀 조성물의 제조 방법.

[0018] [9] [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 비스페놀 조성물을 반응시켜 폴리카보네이트 수지를 제조하는, 폴리카보 네이트 수지의 제조 방법.

[0019] [10] 비스페놀 구조 단위에 대하여 1 질량 ppb 이상의 아릴알킬술폰파이드 구조 단위를 함유하는, 폴리카보네이트 수지.

### 발명의 효과

[0020] 아릴알킬술폰파이드 또는 디알킬디술폰파이드를 소정의 비율로 함유하는 비스페놀 조성물은, 하젠 색수에 있어서 열 적으로 안정적이고, 고온 조건하에서의 착색의 문제가 없다. 이와 같은 비스페놀 조성물을 사용하여, 색조 가 우수한 폴리카보네이트 수지를 제조할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하에 본 발명의 실시형태를 상세하게 설명하지만, 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 실시 양태 의 일례이고, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않는 한, 이하의 기재 내용으로 한정되는 것은 아니다.

[0022] 또한, 본 명세서에 있어서 「~」 라는 표현을 사용하는 경우, 그 전후의 수치 또는 물성치를 포함하는 표현으 로서 사용하는 것으로 한다.

[0023] [비스페놀 조성물]

[0024] 본 발명의 일 실시형태인 비스페놀 조성물 (이하, 간단히 「비스페놀 조성물」 이라고도 칭한다) 은, 비스페놀

에 대하여 0.1 질량 ppb 이상, 1 질량% 이하의 아릴알킬술폰아이드 또는 디알킬디술폰아이드를 함유하는 것이다.

[0025] 비스페놀 조성물은, 소정량의 아릴알킬술폰아이드 또는 디알킬디술폰아이드를 포함하는 것이지만, 아릴알킬술폰아이드와 디알킬디술폰아이드를 합계로 비스페놀에 대하여 0.1 질량 ppb 이상, 1 질량% 이하 포함하고 있어도 된다.

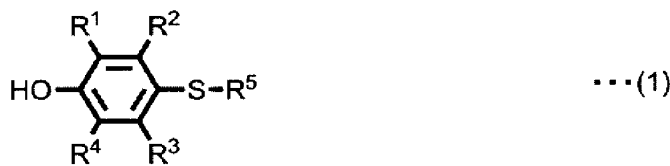
[0026] 또한, 이하에 있어서, 아릴알킬술폰아이드 및/또는 디알킬디술폰아이드를 「(디)술폰아이드」 라고 칭하는 경우가 있다.

[0027] 비스페놀 조성물은, 비스페놀과, 비스페놀에 대하여 0.1 질량 ppb 이상, 1 질량% 이하의 (디)술폰아이드를 포함하는 것이기 때문에, 「비스페놀 조성물」 이라고 칭하지만, 「(디)술폰아이드를 포함하는 비스페놀」 이라고도 칭할 수 있는 것이다.

[0028] <(디)술폰아이드>

[0029] 아릴알킬술폰아이드로는, 하기 일반식 (1) 에 나타내는, 치환기를 가지고 있어도 되는, 4-하이드록시페닐알킬술폰아이드를 들 수 있다.

[0030] [화학식 1]



[0031]

[0032] 일반식 (1) 에 있어서, R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> 로는, 각각에 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 등을 들 수 있고, 예를 들어, 수소 원자, 플루오로기, 클로로기, 브로모기, 요오드기 등의 할로젠 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, i-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 직사슬 또는 분기의 알킬기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로도데실기 등의 탄소수 3 ~ 20 의 고리형 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, i-부톡시기, t-부톡시기, n-펜틸옥시기, i-펜틸옥시기, n-헥실옥시기, n-헵틸옥시기, n-옥틸옥시기, n-노닐옥시기, n-데실옥시기, n-운데실옥시기, n-도데실옥시기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 직사슬 또는 분기의 알콕시기, 벤질기 등의 치환기로서 아릴기를 갖는 알킬기, 페닐기, 톨릴기, 2,6-디메틸페닐기 등의 치환기로서 알킬기를 가지고 있어도 되는 아릴기 등을 들 수 있다. 이들 중 R<sup>2</sup> 와 R<sup>3</sup> 은 입체적으로 부피가 크면, 후술하는 (디)술폰아이드를 포함하는 비스페놀 생성물을 얻을 때에, (디)술폰아이드 생성 반응이 진행되기 어려운 것으로부터, 바람직하게는 수소 원자이다.

[0033] 일반식 (1) 에 있어서, R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> 를 갖는 4-하이드록시페닐기인 아릴기로는, 구체적으로는, 4-하이드록시페닐기 (R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> 가 수소 원자), 4-하이드록시톨릴기 (예를 들어, R<sup>1</sup> 이 메틸기이고 R<sup>2</sup> ~ R<sup>4</sup> 가 수소 원자), 4-하이드록시자일릴기 (예를 들어, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 가 메틸기이고 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 가 수소 원자) 를 들 수 있지만, 전혀 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 일반식 (1) 에 있어서, R<sup>5</sup> 는, 알킬기이고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코실기, 에이코실기, 헨이코실기, 시클로데실기, 시클로도데실기, 벤질기 등의 치환기로서 아릴기를 가지고 있어도 되는 직사슬, 분기 또는 고리형의 알킬기를 들 수 있다. R<sup>5</sup> 의 알킬기의 탄소수가 작으면, 비스페놀 조성물의 용용시에 증발하여 증류 제거되는 것으로부터, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기 등의 탄소수가 8 이상, 특히 10 이상인 알킬기가 바람직하다. 한편으로, R<sup>5</sup> 의 알킬기의 탄소수가 크면 비스페놀과의 상용성이 저하하는 것으로부터, R<sup>5</sup> 는 탄소수 30 이하, 특히 20 이하의 알킬기가 바람직하다. R<sup>5</sup> 는 공업적으로 저가로 제조할 수 있다는 관점에서, 특히 사슬형의 알킬기가 바람직하고, 직사슬 알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0035] 아릴알킬술폰아이드로는, 구체적으로는 옥틸(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드,

옥틸(4-하이드록시페닐)술폰아이드, 노닐(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드, 노닐(4-하이드록시페닐)술폰아이드, 운데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드, 데실(4-하이드록시페닐)술폰아이드, 운데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드, 데실(4-하이드록시페닐)술폰아이드, 도데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드, 도데실(4-하이드록시페닐)술폰아이드 등, 이들 아릴알킬술폰아이드의 알킬기가 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기로 치환된 것 등을 들 수 있지만, 전혀 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기의 아릴알킬술폰아이드 중, 특히 옥틸(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드, 옥틸(4-하이드록시페닐)술폰아이드, 노닐(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드, 노닐(4-하이드록시페닐)술폰아이드, 운데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드, 데실(4-하이드록시페닐)술폰아이드, 운데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드, 데실(4-하이드록시페닐)술폰아이드, 도데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드, 도데실(4-하이드록시페닐)술폰아이드, 이들 아릴알킬술폰아이드의 알킬기가 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기로 치환된 것은, 후술하는 비스페놀의 제조에 있어서, 반응계 내에서 부생시켜 비스페놀 생성물 중에 함유시킬 수 있는 점에 있어서 바람직하다.

[0036] 비스페놀 조성물은, 상기의 아릴알킬술폰아이드의 1 종만을 포함하는 것이어도 되고, 2 종 이상을 포함하는 것이어도 된다.

[0037] 디알킬디술폰아이드는, 하기 일반식 (2) 에 나타내는 것이다.

[0038] [화학식 2]



[0040] 상기 일반식 (2) 에 있어서,  $R^{5A}$ ,  $R^{5B}$  는 동일해도 되고, 상이한 것이어도 되지만, 합성상의 편리성, 입수의 용이성으로부터, 동일한 것이 바람직하다.  $R^{5A}$ ,  $R^{5B}$  로는, 일반식 (1) 에 있어서의  $R^5$  로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있고, 바람직한 것도 동일하다.

[0041] 디알킬디술폰아이드로는, 구체적으로는 디도데실디술폰아이드, 디데실디술폰아이드, 디노닐디술폰아이드, 디옥틸디술폰아이드, 디운데실디술폰아이드 등을 들 수 있지만, 전혀 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기의 디알킬디술폰아이드 중, 특히 디도데실디술폰아이드, 디데실디술폰아이드는, 후술하는 비스페놀의 제조에 있어서 반응계 내에서 부생시킴으로써 비스페놀 생성물 중에 함유시킬 수 있는 점에 있어서 바람직하다.

[0042] 비스페놀 조성물은, 상기의 디알킬디술폰아이드의 1 종만을 포함하는 것이어도 되고, 2 종 이상을 포함하는 것이어도 되고, 전술한 바와 같이, 아릴알킬술폰아이드의 1 종 이상과 디알킬디술폰아이드의 1 종 이상을 포함하는 것이어도 된다.

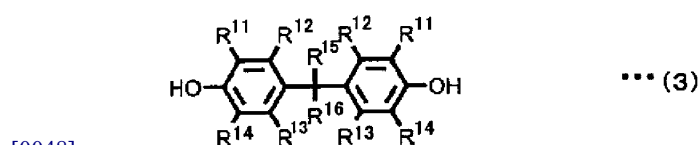
[0043] 비스페놀 조성물에 있어서, 비스페놀에 대한 (디)술폰아이드의 함유량은, 적으면 하젠 색수에 대한 열적 안정성의 효과가 얻어지지 않는 것으로부터, 0.1 질량 ppb 이상이고, 0.5 질량 ppb 이상이 바람직하고, 1 질량 ppb 이상이 보다 바람직하고, 10 질량 ppb 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 비스페놀에 대한 (디)술폰아이드의 함유량이 많으면, (디)술폰아이드를 포함하는 비스페놀 조성물을 사용한 폴리카보네이트의 제조에 있어서, 탄산디페닐과의 몰비의 제어가 곤란해지는 것으로부터, 1 질량% 이하이고, 5000 질량 ppm 이하가 바람직하고, 1000 질량 ppm 이하가 보다 바람직하다.

[0044] 또한, 하젠 색수는 구체적으로는, 후술하는 실시예의 항에 기재된 방법으로 측정된다.

[0045] <비스페놀>

[0046] 비스페놀 조성물에 포함되는 비스페놀은, 통상적으로, 이하의 일반식 (3) 으로 나타내는 화합물이다.

[0047] [화학식 3]



[0049] 상기 일반식 (3) 에 있어서,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  는 동일해도 되고, 상이한 것이어도 된다. 또한, 일반식 (3) 중에 2 개씩 있는  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  도 서로 상이한 것이어도 되지만, 합성상의 편리성, 입수의 용이성으로부터,

각각 2 개의  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  는 동일한 것이 바람직하다.  $R^{11} \sim R^{14}$  로는, 일반식 (1) 에 있어서의  $R^1 \sim R^4$  로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있고 ( $R^1$  이  $R^{11}$  에,  $R^2$  가  $R^{12}$  에,  $R^3$  이  $R^{13}$  에,  $R^4$  가  $R^{14}$  에 각각 대응한다), 바람직한 것도 동일하다. 또한,  $R^{12}$  와  $R^{13}$  은 입체적으로 부피가 크면 축합 반응이 진행되기 어려운 것으로부터, 바람직하게는 프로톤이다.

[0050]  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  으로는, 각각에 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기 등을 들 수 있고, 예를 들어, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, i-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 직사슬 또는 분기의 알킬기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로도데실기 등의 탄소수 3 ~ 20 의 고리형 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, i-부톡시기, t-부톡시기, n-펜틸옥시기, i-펜틸옥시기, n-헥실옥시기, n-헵틸옥시기, n-옥틸옥시기, n-노닐옥시기, n-데실옥시기, n-운데실옥시기, n-도데실옥시기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 직사슬 또는 분기의 알콕시기, 벤질기 등의 치환기로서 아릴기를 갖는 알킬기, 페닐기, 톨릴기, 2,6-디메틸페닐기 등의 치환기로서 알킬기를 가지고 있어도 되는 아릴기 등을 들 수 있다.

[0051] 일반식 (3) 에 있어서,  $R^{15}$  와  $R^{16}$  은, 2 개의 기 사이에서 서로 결합 또는 가교하고 있어도 되고, 이와 같은  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  으로는, 예를 들어, 시클로프로필리덴, 시클로부틸리덴, 시클로펜틸리덴, 시클로헥실리덴, 3,3,5-트리메틸시클로헥실리덴, 시클로헵틸리덴, 시클로옥틸리덴, 시클로노닐리덴, 시클로데실리덴, 시클로운데실리덴, 시클로도데실리덴, 플루오레닐리덴, 크산토닐리덴, 티오크산토닐리덴 등의 연결기를 들 수 있다.

[0052] 비스페놀 조성물에 포함되는 비스페놀로는, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)시클로헥산, 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌, 3,3-비스(4-하이드록시페닐)펜탄, 3,3-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)펜탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)펜탄, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)펜탄, 3,3-비스(4-하이드록시페닐)헵탄, 3,3-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)헵탄, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)헵탄, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)헵탄, 4,4-비스(4-하이드록시페닐)헵탄, 4,4-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)헵탄 등을 들 수 있지만, 전혀 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 또한, 비스페놀 조성물은, 비스페놀을 주성분으로 하고, 통상적으로, 비스페놀 조성물 중에 비스페놀을 95.0 질량% 이상 포함하는 것이다. 비스페놀 조성물 중의 비스페놀의 함유량은, 바람직하게는, 97.0 질량% 이상이고, 보다 바람직하게는, 98.0 질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는, 98.5 질량% 이상이고, 가장 바람직하게는, 99.0 질량% 이상이다.

[0054] 또한, 비스페놀 조성물은, 비스페놀과 방향족 알코올술폰산염 이외의 성분의 함유량이 적은 것이 바람직하다.

[0055] 특히, 폴리카보네이트 수지의 원료로서 사용하는 경우, 탄산디에스테르와의 중합을 저해하는 성분의 함유량이 적은 비스페놀 조성물인 것이 바람직하다.

[0056] <비스페놀 조성물의 제조 방법>

[0057] 비스페놀 조성물의 제조 방법으로는 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 다음과 같은 방법을 들 수 있다.

[0058] (1) 고체의 비스페놀에 소정량의 (디)술폰아이드를 첨가하는 방법

[0059] (2) 용융된 비스페놀에 소정량의 (디)술폰아이드를 첨가하는 방법

[0060] (3) 비스페놀을 제조할 때에 (디)술폰아이드를 부생시켜 (디)술폰아이드를 함유하는 비스페놀 생성물을 얻는 방법

[0061] (1), (2) 의 고체 또는 용융된 비스페놀에 (디)술폰아이드를 첨가하는 방법에 있어서는, (디)술폰아이드를 별도로 준비할 필요가 있는 것으로부터, (3) 비스페놀을 제조하는 반응계에 있어서 (디)술폰아이드를 부생시켜 비스페놀 생성물에 (디)술폰아이드를 함유시키는 방법이 바람직하다.

[0062] 또한, 비스페놀의 반응계에서 부생한 (디)술폰아이드가 지나치게 많은 경우에는, 얻어진 비스페놀 생성물을 추가로 정석, 현탁 세정 및 뿌리기 세정하여, 비스페놀 생성물에 포함되는 (디)술폰아이드의 일부를 제거함으로써 본 발명의 규정 범위 내의 (디)술폰아이드를 포함하는 비스페놀 생성물이 얻어지도록 제어할 수 있다.

[0063] <(디)술폰아이드를 포함하는 비스페놀 생성물을 얻는 방법>

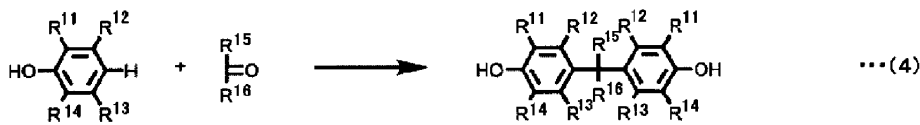
[0064] 비스페놀의 제조시에 반응계 내에서 비스페놀과 함께 (디)술폰아이드를 생성시켜 (디)술폰아이드를 포함하는 비스페놀 생성물을 비스페놀 조성물로서 얻는 방법으로는, 케톤 또는 알데히드와 방향족 알코올을 산 촉매 및 티올 촉매의 존재하에서 축합시켜 비스페놀을 제조하는 방법을 들 수 있고, 이 방법에 의하면, 티올 촉매에서 유래하여 (디)술폰아이드를 반응계 내에서 생성시킬 수 있다.

[0065] 이하, 이 방법에 대하여 설명한다.

[0066] 이 방법에서는, 바람직하게는 황산을 촉매로 하고, 티올을 보조 촉매로 하여, 바람직하게는 추가로 지방족 알코올을 사용하여, 방향족 알코올과 케톤 또는 알데히드를 축합시킴으로써 비스페놀을 제조한다.

[0067] 비스페놀의 생성 반응은, 이하에 나타내는 반응식 (4) 에 따라서 실시되고, 이 반응에 있어서 (디)술폰아이드로서, 예를 들어 티올로서 RSH (R 은 바람직하게는 탄소수 8 ~ 30 의 알킬기를 나타낸다) 로 나타내는 알칸티올을 사용함으로써, 하기 일반식 (1A) 로 나타내는 아릴알킬술폰아이드를 생성시킬 수 있다.

[0068] [화학식 4]



[0069]

[0070] [화학식 5]

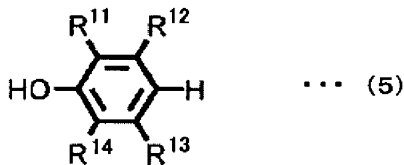


[0071]

[0072] (식 중, R<sup>11</sup> ~ R<sup>16</sup> 은, 일반식 (3) 에 있어서와 동일한 의미이다.)

[0073] 비스페놀의 원료로서 사용하는 방향족 알코올은, 통상적으로, 이하의 일반식 (5) 로 나타내는 화합물이다.

[0074] [화학식 6]



[0075]

[0076] (식 중, R<sup>11</sup> ~ R<sup>14</sup> 는, 일반식 (3) 에 있어서와 동일한 의미이다.)

[0077] 한편, 케톤 및 알데히드는, 통상적으로, 이하의 일반식 (6) 으로 나타내는 화합물이다.

[0078] [화학식 7]



[0079]

[0080] (식 중, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> 은, 일반식 (3) 에 있어서와 동일한 의미이다.)

[0081] 방향족 알코올과 케톤 또는 알데히드를 축합시키는 반응에 있어서, 케톤 또는 알데히드에 대한 방향족 알코올의 몰비는, 낮으면 케톤 또는 알데히드가 다량화하게 되지만, 높으면 방향족 알코올을 미반응인 채로 로스한다.

이러한 것들로부터, 케톤 또는 알데히드에 대한 방향족 알코올의 몰비는, 바람직하게는 1.5 이상, 보다 바람직하게는 1.6 이상, 더욱 바람직하게는 몰비 1.7 이상이고, 또한, 바람직하게는 15 이하, 보다 바람직하게는 10

이하, 더욱 바람직하게는 8 이하이다.

- [0082] 케톤 및 알데히드의 공급 방법은, 일괄로 공급하는 방법, 및 분할하여 공급하는 방법을 사용할 수 있지만, 비스페놀을 생성하는 반응이 발열 반응인 것으로부터, 조금씩 적하하여 공급하는 등 분할하여 공급하는 방법이 바람직하다.
- [0083] 촉매로서 사용하는 황산으로는, 진한 황산을 사용할 수 있다. 그러나, 그 황산의 농도가 지나치게 높으면, 케톤 또는 알데히드의 다량화 및 지방족 알코올의 탈수 2 량화를 촉진시켜, 티올의 열화 및 생성된 비스페놀의 슬폰화를 일으킨다. 한편, 사용하는 황산의 농도가 지나치게 낮으면, 반응 시간이 길어져, 효율적으로 비스페놀을 제조할 수 없다. 그 때문에, 사용되는 황산의 농도는, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상이고, 바람직하게는 95 질량% 이하, 보다 바람직하게는 90 질량% 이하이다.
- [0084] 케톤 또는 알데히드에 대한 황산의 몰비는, 낮으면 축합 반응시에 부생하는 물에 의해 황산이 희석되어 긴 반응 시간을 필요로 하게 되지만, 높으면 케톤 또는 알데히드의 다량화가 진행된다. 이러한 것들로부터, 케톤 또는 알데히드에 대한 황산의 몰비는, 바람직하게는 0.0001 이상, 보다 바람직하게는 0.01 이상, 더욱 바람직하게는 0.05 이상, 특히 바람직하게는 0.1 이상이고, 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 8 이하, 더욱 바람직하게는 5 이하, 특히 바람직하게는 3 이하이다.
- [0085] 이 반응에는, 지방족 알코올을 이용하여, 황산과 지방족 알코올의 반응으로 생성한 황산모노알킬을 촉매로 하는 것이, 촉매의 산 강도를 제어하고, 원료인 케톤 또는 알데히드의 축합(다량화) 및 착색을 억제하고, 부반응물의 생성 및 생성물의 착색이 저감된 비스페놀을 간편하고 또한 효율적으로 제조하는 것이 가능해지는 것으로부터, 바람직하다. 본원에서는, 황산과 지방족 알코올의 반응을 이용하여 비스페놀을 조제하는 방법을 「황산알코올법」이라고도 칭하고, 예를 들어, 황산과 메탄올의 반응을 이용하는 경우에는, 황산메탄올법(황산 MET법)이라고도 칭한다. 또한, 동시에 황산모노알킬을 발생시킬 때에 사용한 지방족 알코올의 잔존분에서 생성된 비스페놀을 용해시켜 반응액의 고화를 억제하고, 혼합 상태를 개선하고, 반응 시간을 단축시키는 것이 가능하다는 이점도 있다.
- [0086] 황산모노알킬로는, 예를 들어, 황산모노메틸, 황산모노에틸, 황산모노프로필, 황산모노이소프로필, 황산모노부틸, 황산모노이소부틸, 황산모노 t-부틸, 황산모노펜틸, 황산모노이소펜틸, 황산모노헥실, 황산모노헵틸, 황산모노옥틸, 황산모노노닐, 황산모노데실, 황산모노운데실, 황산모노도데실, 황산모노(하이드록시에틸), 황산모노(2-하이드록시에톡시에틸), 황산모노(2-(2'-하이드록시에톡시)에톡시에틸) 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 탄소수가 많아지면 친유성이 증가하고, 황산모노알킬이 유기상과 수상을 왕래하기 어려워지는 것으로부터, 탄소수가 8 이하인 황산모노알킬이 바람직하게 사용된다.
- [0087] 황산모노알킬을 제조하는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 황산모노알킬이 저가로 얻어지기 때문에, 황산과 지방족 알코올의 반응으로부터 제조하는 방법을 들 수 있다.
- [0088] 반응액 중의 황산모노알킬의 농도로는, 0.0001 중량% 이상, 50 중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0089] 지방족 알코올로는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, t-부탄올, n-펜탄올, i-펜탄올, n-헥산올, n-헵탄올, n-옥탄올, n-노난올, n-데칸올, n-운데칸올, n-도데칸올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 등의 탄소수 1 ~ 12의 알킬알코올류 등을 들 수 있다. 그 지방족 알코올은, 탄소수가 많아지면 친유성이 증가하고, 황산과 잘 혼합되지 않게 되어 황산모노알킬을 얻기 어려워지는 것으로부터, 탄소수가 8 이하인 알킬알코올이 바람직하다.
- [0090] 상기와 같이, 지방족 알코올은, 황산과 혼합하여 반응시켜 황산모노알킬로서 사용한다. 황산에 대한 지방족 알코올의 몰비는, 낮으면 발생하는 황산모노알킬의 양이 적어져 반응에 장시간을 필요로 하고, 또한, 높으면 황산 농도가 저하된다. 이러한 것들로부터, 황산에 대한 지방족 알코올의 몰비는, 바람직하게는 0.01 이상, 보다 바람직하게는 0.05 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 이상이고, 또한, 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 5 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하이다.
- [0091] 반응액 중의 지방족 알코올의 농도로는, 0.01 중량% 이상인 것이 바람직하고, 0.05 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 40 중량% 이하인 것이 바람직하고, 20 중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0092] 보조 촉매로서 사용하는 티올로는, 예를 들어, 메르캅토아세트산, 티오글리콜산, 2-메르캅토프로피온산, 3-메르캅토프로피온산, 4-메르캅토프티르산 등의 메르캅토카르복실산, 메틸메르캅탄, 에틸메르캅탄, 프로필메르캅탄, 부틸메르캅탄, 펜틸메르캅탄, 헥실메르캅탄, 헵틸메르캅탄, 옥틸메르캅탄, 노닐메르캅탄, 데실메르캅탄(데칸티

올), 운데실메르캡탄 (운데칸티올), 도데실메르캡탄 (도데칸티올), 트리데실메르캡탄, 테트라데실메르캡탄, 펜타데실메르캡탄 등을 들 수 있지만, 전술한 본 실시형태에 바람직한 (디)술폰아이드를 부생시키기 위해서, 탄소수 8 이상, 30 이하, 특히 탄소수 10 이상, 20 이하의 알킬기를 갖는 알칸티올을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0093] 반응액 중의 티올로는, 0.01 중량% 이상인 것이 바람직하고, 0.1 중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 중량% 이하인 것이 바람직하고, 10 중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0094] 케톤 또는 알데히드에 대한 그 티올의 몰비는, 낮으면 티올 보조 촉매를 사용하는 것에 의한 선택성 개선의 효과가 얻어지지 않고, 높으면 비스페놀에 혼입되어 품질이 악화된다. 이러한 것들로부터, 케톤 또는 알데히드에 대한 그 티올의 몰비는, 바람직하게는 0.001 이상, 보다 바람직하게는 0.005 이상, 더욱 바람직하게는 0.01 이상이고, 바람직하게는 1 이하, 보다 바람직하게는 0.5 이하, 더욱 바람직하게는 0.1 이하이다.
- [0095] 티올은, 티올의 산화 분해를 억제하는 관점에서, 케톤 또는 알데히드를 미리 혼합하고 나서 반응에 제공하는 것이 바람직하다. 티올과 케톤 또는 알데히드의 공급 방법은, 티올에 케톤 또는 알데히드를 혼합해도 되고, 케톤 또는 알데히드에 티올을 혼합해도 된다. 또한, 티올과 케톤 또는 알데히드의 혼합액과 황산의 혼합 방법은, 그 혼합액에 황산을 혼합해도 되고, 황산에 그 혼합액을 혼합해도 되지만, 황산에 그 혼합액을 혼합하는 것이 바람직하다. 또한, 반응조에 황산과 방향족 알코올을 공급한 후에, 그 혼합액을 반응조에 공급하여 혼합하는 것이 보다 바람직하다.
- [0096] 비스페놀의 생성 반응은, 톨루엔, 자일렌 등의 용매의 존재하에서 실시해도 된다. 비스페놀의 제조에 사용한 용매는, 증류 등으로 회수 및 정제하여 재사용하는 것이 가능하다.
- [0097] 또한, 용매를 사용하지 않고 원료인 방향족 알코올을 다량으로 사용하여 용매 대신으로 해도 된다. 이 경우, 미반응의 방향족 알코올은 로스가 되지만, 증류 등에 의해 회수 및 정제하여 재사용함으로써 로스를 저감시킬 수 있다.
- [0098] 비스페놀의 생성 반응은 축합 반응이지만, 생성 반응의 반응 온도가 지나치게 높으면 티올의 산화 분해가 진행되고, 지나치게 낮으면 반응에 필요로 하는 시간이 장시간화하는 것으로부터, 바람직하게는 0 °C 이상 50 °C 이하이다.
- [0099] 생성 반응의 반응 시간은, 지나치게 길면 생성된 비스페놀이 분해되는 것으로부터, 바람직하게는 30 시간 이내, 보다 바람직하게는 25 시간 이내, 더욱 바람직하게는 20 시간 이내이다. 반응 시간의 하한은 통상적으로 15 시간 이상이다. 또한, 사용하는 황산과 동등량 이상의 물을 첨가하여 황산 농도를 저하시키고, 반응을 정지하는 것이 가능하다.
- [0100] 상기의 비스페놀 생성 반응에 의해 얻어진 비스페놀 생성물의 정제는, 통상적인 방법에 의해 실시할 수 있다. 예를 들어, 정석이나 칼럼 크로마토그래피 등의 간편한 수단에 의해 정제하는 것이 가능하다. 구체적으로는, 축합 반응 후, 반응액을 분액하여 얻어진 유기상을 물 또는 식염수 등으로 세정하고, 또한 필요에 따라 증조수 등으로 중화 세정한다. 이어서, 세정 후의 유기상을 냉각시켜 정석시킨다. 방향족 알코올을 다량으로 사용하는 경우에는, 그 정석 전에 증류에 의한 잉여의 방향족 알코올을 증류 제거하고 나서 정석시킨다.
- [0101] 비스페놀 생성 반응계 내에서 부생한 (디)술폰아이드를 잔존시켜, (디)술폰아이드를 포함하는 비스페놀 생성물을 비스페놀 조성물로서 얻기 위해서, 상기의 비스페놀 생성물의 정제 방법에서는, 예를 들어 정석, 현탁 세정 및 뿌리기 세정함으로써, 정제된 비스페놀 생성물 중에 소정량의 (디)술폰아이드가 잔류하도록 정제 조건을 조정하는 것이 바람직하다.
- [0102] <비스페놀 조성물의 용도>
- [0103] 비스페놀 조성물은, 광학 재료, 기록 재료, 절연 재료, 투명 재료, 전자 재료, 접착 재료, 내열 재료 등 여러 가지 용도에 사용되는 폴리에테르 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리알릴레이트 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리우레탄 수지, 아크릴수지 등 여러 가지 열 가소성 수지나, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 폴리벤조옥사진 수지, 시아네이트 수지 등 여러 가지 열 경화성 수지 등의 구성 성분, 경화제, 첨가제 혹은 그들의 전구체 등으로서 사용할 수 있다. 또한, 감열 기록 재료 등의 현색제나 퇴색 방지제, 살균제, 방균방곰팡이제 등의 첨가제로서도 유용하다.
- [0104] 이들 중, 양호한 기계 물성을 부여할 수 있는 것으로부터, 열 가소성 수지, 열 경화성 수지의 원료 (모노머)로서 사용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 폴리카보네이트 수지, 에폭시 수지의 원료로서 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 현색제로서 사용하는 것도 바람직하고, 특히 류코 염료, 변색 온도 조정제와 조합하여

사용하는 것이 보다 바람직하다.

- [0105] [폴리카보네이트 수지 및 그 제조 방법]
- [0106] 다음으로, 비스페놀 조성물을 원료로 하는 폴리카보네이트 수지 및 그 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0107] 본 발명의 일 실시형태인 폴리카보네이트 수지는, 비스페놀 구조 단위에 대하여 1 질량 ppb 이상의 아릴알킬솔과이드 구조 단위를 함유하는, 폴리카보네이트 수지이다.
- [0108] 비스페놀 조성물을 원료로 하는 폴리카보네이트 수지는, 전술한 비스페놀 조성물을 반응시켜 제조할 수 있고, 당해 비스페놀 조성물과, 탄산디페닐 등의 탄산디에스테르를, 예를 들어, 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토금속 화합물의 존재하에서 에스테르 교환 반응시키는 방법 등에 의해 제조할 수 있다. 상기 에스테르 교환 반응은, 공지된 방법을 적절히 선택하여 실시할 수 있지만, 이하에 비스페놀 조성물과 탄산디페닐을 원료로 한 일례를 설명한다.
- [0109] 수지 중의 비스페놀 구조 단위에 대한 디알킬디솔과이드 구조 단위 또는 아릴알킬솔과이드 구조 단위의 함유량은, 우수한 색조를 확보하는 관점에서, 1 질량 ppb 이상이 바람직하고, 5 질량 ppb 이상이 보다 바람직하고, 8 질량 ppb 이상이 더욱 바람직하고, 10 질량 ppb 이상이 보다 더욱 바람직하고, 20 질량 ppb 이상이 특히 바람직하고, 또한, 1.0 질량% 이하이고, 100 질량 ppm 이하가 바람직하고, 80 질량 ppm 이하가 보다 바람직하고, 50 질량 ppm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0110] 상기의 폴리카보네이트 수지의 제조 방법에 있어서, 탄산디페닐은, 비스페놀 조성물 중의 비스페놀에 대하여 과잉량 사용하는 것이 바람직하다. 그 비스페놀에 대하여 사용하는 탄산디페닐의 양은, 제조된 폴리카보네이트 수지에 말단 수산기가 적어, 폴리머의 열 안정성이 우수한 점에서는 많은 것이 바람직하고, 또한, 에스테르 교환 반응 속도가 빨라, 원하는 분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조하기 쉬운 점에서는 적은 것이 바람직하다. 이러한 것들로부터, 비스페놀 1 몰에 대한 사용하는 탄산디페닐의 양은, 통상적으로 1.001 몰 이상, 바람직하게는 1.002 몰 이상이고, 또한, 통상적으로 1.3 몰 이하, 바람직하게는 1.2 몰 이하이다.
- [0111] 원료의 공급 방법으로는, 비스페놀 조성물 및 탄산디페닐을 고체로 공급할 수도 있지만, 일방 또는 양방을, 용융시켜 액체 상태로 공급하는 것이 바람직하다. 비스페놀 조성물은, 전술한 바와 같이, 열적으로 안정적이고, 가열 용융시킨 고온 조건하에 장시간 노출되어도 하젠 색수의 증가가 적고, 착색의 문제가 없기 때문에, 특히 용융시켜 공급하는 경우에 유효하다.
- [0112] 탄산디페닐과 비스페놀의 에스테르 교환 반응으로 폴리카보네이트 수지를 제조할 때에는, 통상적으로, 촉매가 사용된다. 상기의 폴리카보네이트 수지의 제조 방법에 있어서는, 이 에스테르 교환 촉매로서, 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이들은, 1 종류로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 실용적으로는, 알칼리 금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0113] 비스페놀 또는 탄산디페닐 1 몰에 대하여 사용되는 촉매량은, 통상적으로 0.05  $\mu$ 몰 이상, 바람직하게는 0.08  $\mu$ 몰 이상, 더욱 바람직하게는 0.10  $\mu$ 몰 이상이고, 또한, 통상적으로 100  $\mu$ 몰 이하, 바람직하게는 50  $\mu$ 몰 이하, 더욱 바람직하게는 20  $\mu$ 몰 이하이다.
- [0114] 촉매의 사용량이 상기 범위 내임으로써, 원하는 분자량의 폴리카보네이트 수지를 제조하는 데에 필요한 중합 활성을 얻기 쉽고, 또한, 폴리머 색상이 우수하고, 또한 과도한 폴리머의 분기화가 진행되지 않고, 성형시의 유동성이 우수한 폴리카보네이트 수지를 얻기 쉽다.
- [0115] 상기 방법에 의해 폴리카보네이트 수지를 제조하기 위해서는, 상기의 양원료를, 원료 혼합조에 연속적으로 공급하고, 얻어진 혼합물과 에스테르 교환 촉매를 중합조에 연속적으로 공급하는 것이 바람직하다.
- [0116] 에스테르 교환법에 의한 폴리카보네이트 수지의 제조에 있어서는, 통상적으로, 원료 혼합조에 공급된 양원료는, 균일하게 교반된 후, 촉매가 첨가되는 중합조에 공급되어, 폴리머가 생산된다.
- [0117] 비스페놀 조성물은, (디)솔과이드를 함유하고 있음으로써, 용융시에 있어서의 하젠 색수의 증가가 억제되어 있는 (착색이 적은) 것으로부터, 비스페놀 조성물과 탄산디페닐을 에스테르 교환 촉매의 존재하에서 중축합시킴으로써 착색이 적은 폴리카보네이트 수지를 얻을 수 있다.
- [0118] 실시예

- [0119] 이하, 실시예 및 비교예에 의해, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않는 한, 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0120] [원료 및 시약]
- [0121] 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 도데칸티올, 에탄올, 요오드, 염화메틸렌, 티오황산나트륨, 염화나트륨, 황산마그네슘, 아세톤, 아세토니트릴, 오르토크레졸, 티오시안산나트륨, 메탄올, 브롬, 브롬화나트륨, 아세트산에틸, 리튬하이드라이드, 테트라하이드로푸란, 염산, 중조 (탄산수소나트륨), 탄산세슘, 헥산, 오르토자일렌, 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로판 (이하, 비스페놀 C 라고 칭한다), 오르토자일렌, 황산, 톨루엔, 시클로헥사논은, 와코 순약 주식회사 제조의 시약을 사용하였다.
- [0122] 1-브로모도데칸, 4-하이드록시티오펜올, 1-브로모데칸, 디테실디술파이드, 9-플루오렌, 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)시클로헥산, 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌은, 도쿄 화학 주식회사 제조의 시약을 사용하였다.
- [0123] 탄산디페닐은, 미즈비시 케미칼 주식회사 제조의 제품을 사용하였다.
- [0124] [분석]
- [0125] <비스페놀 생성물의 조성 분석>
- [0126] 비스페놀 생성물 (반응 생성액) 의 조성 분석은, 고속 액체 크로마토그래피에 의해, 이하의 순서와 조건으로 실시하였다.
- [0127] 장치 : 시마즈 제작소사 제조 LC-2010A, Imtakt Scherzo SM-C18 3  $\mu$ m 150 mm  $\times$  4.6 mmID
- [0128] 저압 그래디언트법
- [0129] 분석 온도 : 40  $^{\circ}$ C
- [0130] 용리액 조성
- [0131] A 액 아세트산암모늄 : 아세트산 : 탈염수 = 3.000 g : 1 ml : 1 l 의 용액
- [0132] B 액 아세트산암모늄 : 아세트산 : 아세토니트릴 = 1.500 g : 1 ml : 900 ml 의 용액
- [0133] 분석 시간 0 분에서는 A 액 : B 액 = 60 : 40 (체적비, 이하 동일),
- [0134] 분석 시간 0 ~ 25 분에서는 용리액 조성을 A 액 : B 액 = 90 : 10 으로 서서히 변화시키고,
- [0135] 분석 시간 25 ~ 30 분에서는 A 액 : B 액 = 90 : 10 으로 유지하고,
- [0136] 유속 0.8 ml/분으로 분석하였다.
- [0137] <아세톤 기준의 비스페놀의 반응 수율 (몰%)>
- [0138] 아세톤 기준의 비스페놀 C 의 반응 수율 (몰%) 은, 고속 액체 크로마토그래피로 파장 280 nm 에 의해 검출된 피크로부터 반응액 중에 포함되는 비스페놀 C 의 농도를 산출하고, 그 농도로부터 비스페놀 C 생성 반응액 중에 포함되는 그 비스페놀 C 의 물량을 산출하여, 그 비스페놀 C 의 물량  $\div$  원료 아세톤의 물량  $\times$  100 % 로 산출하였다.
- [0139] 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)시클로헥산 및 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌의 생성량은, 고속 액체 크로마토그래피로 파장 280 nm 에 의해 검출된 피크의 면적으로부터, 면적% 를 산출하였다.
- [0140] <도데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술파이드, 데실(4-하이드록시페닐)술파이드, 데실(4-하이드록시페닐)술파이드의 동정>
- [0141] 도데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술파이드, 데실(4-하이드록시페닐)술파이드, 데실(4-하이드록시페닐)술파이드의 동정은, 가스 크로마토그래프 질량계를 사용하여, 이하의 순서와 조건으로 실시하였다.
- [0142] 장치는, 애질런트·테크놀로지사 제조 「Agilent6890」 을 사용하였다. 칼럼은 애질런트·테크놀로지사 제조 「DB-1MS」 (내경 0.25 mm  $\times$  30 m  $\times$  0.25  $\mu$ m) 를 사용하였다. 캐리어 가스는 헬륨으로서, 그 유량을 매분 1 cm<sup>3</sup> 으로 하였다. 주입구 온도를 280  $^{\circ}$ C, 트랜스퍼 온도를 250  $^{\circ}$ C, 이온 소스 온도를 250  $^{\circ}$ C 로 하였다. 칼럼의 승온 패턴은, 먼저 60  $^{\circ}$ C 에서 3 분간 유지시킨 후에 매분 10  $^{\circ}$ C 로 280  $^{\circ}$ C 까지 승온시켜, 280

℃ 에서 5 분간 유지시켜 분석하였다.

[0143]

<도데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드의 분석>

[0144]

도데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드의 분석은, 가스 크로마토그래피에 의해, 이하의 순서와 조건으로 실시하였다.

[0145]

장치는, 시마즈 제작소사 제조 「GC-17A」 를 사용하였다. 칼럼은, 애질런트·테크놀로지사 제조 「DB-1」 (내경 0.53 mm, 칼럼 길이 30 m, 막 두께 1 μm) 을 사용하였다. 캐리어 가스는 헬륨으로 하고, 그 유량을 매분 5.58 cm<sup>3</sup>, 선속을 매초 47.4 cm 로 하였다. 주입구 온도를 250 ℃, 검출기 온도를 280 ℃ 로 하였다. 칼럼의 승온 패턴은, 먼저 150 ℃ 에서 5 분간 유지시킨 후에 매분 13 ℃ 로 295 ℃ 까지 승온시켜, 295 ℃ 에서 15 분간 유지시켜 분석하였다.

[0146]

<비스페놀 조성물 또는 비스페놀의 용융시의 하젠 색수의 측정>

[0147]

비스페놀 조성물 또는 비스페놀의 용융시의 하젠 색수의 측정은, 색차계를 사용하여, 이하의 순서와 조건으로 실시하였다.

[0148]

분광 색차계용의 시험관은, 니치덴 이화 유리 제조의 시험관 (24 mm × 200 m/m P-24) 을 사용하였다. 장치는, 닛폰 전색 공업 주식회사 제조 「SE-6000」 을 사용하였다. 하젠 색수의 측정은, 비스페놀 또는 비스페놀 조성물 (비스페놀 생성물) 을 넣은 분광 색차계용의 시험관을 알루미늄 블록 히터로 소정의 온도에서 가열하고, 소정 시간이 된 시점에서 30 초 이내에 실시하였다.

[0149]

비스페놀 C 중에 포함되는 아릴알킬술폰아이드 또는 디알킬디술폰아이드의 농도에 대하여, 측정 대상에 대하여 특별한 처리를 실시하지 않는 경우, 검출 한계는 통상적으로 0.1 ppm 이지만, 농축 등의 처리를 실시함으로써 검출 한계를 0.5 ppb 로 할 수 있다.

[0150]

[참고예 1]

[0151]

디도데실디술폰아이드 (이하, C12SSC12 라고 칭한다) 는, Langmuir 2001, 17, 7735-7741 을 참고로 하여 합성하였다.

[0152]

자기 교반자를 구비한 500 ml 의 가지형 플라스크에, 도데칸티올 20 g (0.1 몰) 과 에탄올 200 ml 를 넣어 용액을 얻었다. 실온하에서 그 용액이 착색할 때까지 요오드를 천천히 첨가하고, 착색 후 30 분간 교반하였다. 그 용액에 염화메틸렌을 첨가한 후, 포화 티오황산나트륨 수용액으로 3 회 세정하고, 추가로 포화 식염수로 2 회 세정하였다. 얻어진 유기상을, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 얻어진 유기상의 일부를 취하여, 가스 크로마토그래피를 측정할 결과, Angene International Limited 사 제조 시약의 C12SSC12 와 동유지 시간에 피크를 검출한 것으로부터, C12SSC12 가 생성되어 있는 것을 확인하였다. 이배퍼레이터를 사용하여 그 유기상으로부터 경비 (輕沸) 분을 증류 제거하고, 얻어진 잔류물에 대하여 아세톤과 아세토니트릴을 사용한 재결정을 3 회 반복하여 건조시킴으로써, C12SSC12 15 g 을 얻었다.

[0153]

[참고예 2]

[0154]

도데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드 (이하, C12SoCRS 라고 칭한다) 는, 이하와 같이 합성하였다.

[0155]

자기 교반자 및 적하 깔때기를 구비한 500 ml 의 가지형 플라스크에, 오르토크레졸 34 g (0.3 몰), 티오시안산나트륨 82 g (1.0 몰) 및 메탄올 174 g 을 넣었다. 그 적하 깔때기에, 브롬 50 g (0.3 몰), 메탄올 300 g, 브롬화나트륨 32 g 을 넣었다. 그 가지형 플라스크를 빙욕하고, 적하 깔때기로부터 브롬 용액을 천천히 적하하였다. 적하 후, 6 시간 교반하여 혼합시켰다. 얻어진 반응 혼합물에, 탈염수를 첨가하고, 아세트산에틸로 추출하였다. 얻어진 유기상을 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압하에서 농축하였다. 자기 교반자 및 적하 깔때기를 구비한 500 ml 의 가지형 플라스크에 리튬하이드라이드 7.5 g (0.2 몰) 및 테트라하이드로푸란 100 g 을 첨가하고, 얻어진 농축물과 테트라하이드로푸란 100 g 을 적하 깔때기에 첨가하였다. 그 플라스크를 빙욕하고, 그 농축물의 테트라하이드로푸란 용액을 천천히 적하하였다. 적하 후, 1 시간 교반한 후, 묽은 염산을 천천히 첨가하고, 추가로 아세트산에틸로 추출하였다. 얻어진 유기상을 포화 중조 용액으로 중화한 후, 수세하고, 황산마그네슘으로 건조시켜, 감압하에서 농축하였다. 얻어진 잔류물을, 쿠겔로어 증류로 증류 정제함으로써, 중간체 4-하이드록시-3-메틸페닐메르캅탄 13.6 g 을 얻었다.

[0156]

자기 교반자를 구비한 500 ml 의 가지형 플라스크에, 그 중간체 13.6 g (0.1 몰), 탄산세슘 28 g (0.1 몰), 1-브로모도데칸 18 g (0.1 몰), 및 아세토니트릴 160 ml 를 넣었다. 그 슬러리 용액을 실온에서 18 시간 교반

한 후, 10 질량% 의 염산을 넣어 반응을 정지시켰다. 이 혼합액에, 아세트산에틸을 넣어 추출하였다. 얻어진 유기상을, 포화 중조 용액, 물, 포화 식염수의 순서로 세정하고, 황산마그네슘으로 탈수하였다. 얻어진 유기상의 일부를 취하여, 가스 크로마토그래프 질량계를 사용하여 측정된 결과, 전자 충격법으로 매스 넘버 280 ( $M^+$ ) 이 관측된 것으로부터, C12SoCRS 가 생성되어 있는 것을 확인하였다. 탈수된 유기상의 나머지를, 이배퍼레이터를 사용하여 경비분을 증류 제거시킨 결과, 백색 고체가 얻어졌다. 그 백색 고체를, 헥산을 사용하여 재결정을 3 회 반복하고, 건조시킴으로써, C12SoCRS 5 g 을 얻었다.

[0157] [참고예 3]

[0158] 데실(4-하이드록시페닐)술폜아이드 (이하, C10SPh1 이라고 칭한다) 는, 국제 공개 2000/034254호의 실시예 13 을 참고로 하여 합성하였다.

[0159] 자기 교반자를 구비한 500 ml 의 가지형 플라스크에, 4-하이드록시티오펜올 11 g (87 밀리 몰), 1-브로모데칸 19 g (86 밀리 몰), 탄산세슘 28 g, 및 아세트니트릴 160 ml 를 넣어, 슬러리 용액을 얻었다. 그 슬러리 용액을 실온에서 18 시간 교반한 후, 10 질량% 의 염산을 넣어 반응을 정지시켰다. 이 혼합액에, 아세트산에틸을 넣어 추출하였다. 얻어진 유기상을, 포화 중조 용액, 물, 포화 식염수의 순서로 세정하고, 황산마그네슘으로 탈수하였다. 탈수된 유기상의 일부를 취하여, 가스 크로마토그래프 질량계를 사용하여 측정된 결과, 전자 충격법으로 매스 넘버 266 ( $M^+$ ) 이 관측된 것으로부터, C10SPh1 이 생성되어 있는 것을 확인하였다. 탈수된 유기상의 나머지를, 이배퍼레이터를 사용하여 경비분을 증류 제거시킨 결과, 백색 고체가 얻어졌다. 그 백색 고체를, 헥산을 사용하여 재결정을 3 회 반복하고, 건조시킴으로써, C10SPh1 10 g 을 얻었다.

[0160] [참고예 4]

[0161] 도데실(4-하이드록시페닐)술폜아이드 (이하, C12SPh1 이라고 칭한다) 는, 국제 공개 2000/034254호의 실시예 13 을 참고로 하여 합성하였다.

[0162] 자기 교반자를 구비한 500 ml 의 가지형 플라스크에, 4-하이드록시티오펜올 13 g (104 밀리 몰), 1-브로모도데칸 33 g (117 밀리 몰), 탄산세슘 40 g, 및 아세트니트릴 200 ml 를 넣어, 슬러리 용액을 얻었다. 그 슬러리 용액을 실온에서 18 시간 교반한 후, 10 질량% 의 염산을 넣어 반응을 정지시켰다. 이 혼합액에, 아세트산에틸을 넣어 추출하였다. 얻어진 유기상을, 포화 중조 용액, 물, 포화 식염수의 순서로 세정하고, 황산마그네슘으로 탈수하였다. 탈수된 유기상의 일부를 취하여, 가스 크로마토그래프 질량계를 사용하여 측정된 결과, 전자 충격법으로 매스 넘버 294 ( $M^+$ ) 가 관측된 것으로부터, C12SPh1 이 생성되어 있는 것을 확인하였다. 탈수된 유기상의 나머지를, 이배퍼레이터를 사용하여 경비분을 증류 제거시킨 결과, 백색 고체가 얻어졌다. 그 백색 고체를, 헥산을 사용하여 재결정을 3 회 반복하고, 건조시킴으로써, C12SPh1 15 g 을 얻었다.

[0163] [실시예 1]

[0164] 분광 색차계용의 시험관에 시약인 비스페놀 C 15 g 및 참고예 2 에서 합성한 도데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폜아이드 (C12SoCRS) 1.3 mg 을 넣고, 194 °C 로 설정한 알루미늄 블록 히터에 넣어, 비스페놀 C 의 용융액을 조제하였다. 가열 개시로부터 15 분 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 40 이었다. 그 용융액을 추가로 2 시간 가열한 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 50 이었다.

[0165] [실시예 2]

[0166] 분광 색차계용의 시험관에 시약인 비스페놀 C 15 g 및 참고예 3 에서 합성한 데실(4-하이드록시페닐)술폜아이드 (C10SPh1) 1.7 mg 을 넣고, 194 °C 로 설정한 알루미늄 블록 히터에 넣어, 비스페놀 C 의 용융액을 조제하였다. 가열 개시로부터 15 분 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 50 이었다. 그 용융액을 추가로 2 시간 가열한 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 70 이었다.

[0167] [실시예 3]

[0168] 분광 색차계용의 시험관에 시약인 비스페놀 C 15 g 및 참고예 4 에서 합성한 도데실(4-하이드록시페닐)술폜아이드 (C12SPh1) 5.3 mg 을 넣고, 194 °C 로 설정한 알루미늄 블록 히터에 넣어, 비스페놀 C 의 용융액을 조제하였다. 가열 개시로부터 15 분 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 50 이었다. 그 용융액을 추가로 2 시간 가열한 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 75 였다.

- [0169] [실시에 4]
- [0170] 분광 색차계용의 시험관에 시약인 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산 7.5 g, 탄산디페닐 7.5 g 및 도데실 (4-하이드록시페닐)술폰아이드 (C12SPh1) 10 mg 을 넣고, 194 °C 로 설정한 알루미늄 블록 히터에 넣어, 용융액을 조제하였다. 가열 개시로부터 15 분 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 15 였다. 그 용융액을 추가로 2 시간 가열한 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 25 였다.
- [0171] [비교예 1]
- [0172] 분광 색차계용의 시험관에 시약인 비스페놀 C (와코 순약사 제조) 15 g 을 넣고, 194 °C 로 설정한 알루미늄 블록 히터에 넣어, 비스페놀 C 의 용융액을 조제하였다. 가열 개시로부터 15 분 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 60 이었다. 그 용액을 추가로 2 시간 가열한 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 100 이었다.
- [0173] 또한, 비스페놀 중의 아릴알킬술폰아이드의 함유량을 정확하게 구하기 위하여, 이하의 농축을 실시하였다. 그 비스페놀 조성물 20 g, 오르토자일렌 1.5 ml 및 아세트니트릴 1.0 ml 를 10 ml 의 원침 전용의 유리 용기에 넣고, 가열하여 완전 용해시켜 균일 용액으로 하였다. 얻어진 용액을 실온까지 방냉시켜, 고체를 얻었다. 그 후, 유리 필터와 수용기를 설치하여 원침관으로 하고, 원심 분리기 (매분 2000 회전으로 10 분간) 를 사용하여, 그 고체로부터 액체 1 g 을 추출하였다. 이 추출 조작을 10 회 실시하고, 얻어진 액 10 g 을 100 ml 의 플라스크에 넣고, 감압하, 경비 성분을 증류 제거한 결과, 고체가 얻어졌다. 얻어진 고체에, 오르토자일렌 1.5 ml 및 아세트니트릴 1.0 ml 를 10 ml 의 원침 전용의 유리 용기에 넣고, 가열하여 완전 용해시켜 균일 용액으로 하였다. 얻어진 용액을 실온까지 방냉시켜, 고체를 얻었다. 그 후, 유리 필터와 수용기를 세 지 (世知)하여 원침관으로 하고, 원심 분리기 (매분 2000 회전으로 10 분간) 를 사용하여, 그 고체로부터 액체 1 g 을 추출하였다. 상기와 같이 비스페놀 C 조성물을 농축한 후에, 아릴알킬술폰아이드의 분석을 실시하였다. 그러나, 검출 한계인 0.5 질량 ppb 미만으로, 아릴알킬술폰아이드는 검출할 수 없었다.
- [0174] [비교예 2]
- [0175] 분광 색차계용의 시험관에 시약인 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산 7.5 g 및 탄산디페닐 7.5 g 을 넣고, 194 °C 로 설정한 알루미늄 블록 히터에 넣어, 용융액을 조제하였다. 가열 개시로부터 15 분 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 20 이었다. 그 용융액을 추가로 2 시간 가열한 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 60 이었다.
- [0176] 또한, 비스페놀 중의 아릴알킬술폰아이드의 함유량을 정확하게 구하기 위하여, 이하의 농축을 실시하였다. 그 비스페놀 조성물 20 g, 오르토자일렌 1.5 ml 및 아세트니트릴 1.0 ml 를 10 ml 의 원침 전용의 유리 용기에 넣고, 가열하여 완전 용해시켜 균일 용액으로 하였다. 얻어진 용액을 실온까지 방냉시켜, 고체를 얻었다. 그 후, 유리 필터와 수용기를 설치하여 원침관으로 하고, 원심 분리기 (매분 2000 회전으로 10 분간) 를 사용하여, 그 고체로부터 액체 1 g 을 추출하였다. 이 추출 조작을 10 회 실시하고, 얻어진 액 10 g 을 100 ml 의 플라스크에 넣고, 감압하, 경비 성분을 증류 제거한 결과, 고체가 얻어졌다. 얻어진 고체에, 오르토자일렌 1.5 ml 및 아세트니트릴 1.0 ml 를 10 ml 의 원침 전용의 유리 용기에 넣고, 가열하여 완전 용해시켜 균일 용액으로 하였다. 얻어진 용액을 실온까지 방냉시켜, 고체를 얻었다. 그 후, 유리 필터와 수용기를 세 지하여 원침관으로 하고, 원심 분리기 (매분 2000 회전으로 10 분간) 를 사용하여, 그 고체로부터 액체 1 g 을 추출하였다. 상기와 같이 비스페놀 C 조성물을 농축한 후에, 아릴알킬술폰아이드의 분석을 실시하였다. 그러나, 검출 한계인 0.5 질량 ppb 미만으로, 아릴알킬술폰아이드는 검출할 수 없었다.
- [0177] 실시예 1 ~ 3, 비교예 1 에 대하여, 비스페놀 C 에 첨가한 (디)술폰아이드의 종류와 농도, 15 분 후 및 2 시간 후의 용융액의 하젠 색수, 2 시간 후 - 15 분 후의 용융액의 하젠 색수차를 표 1 에 나타냈다. 표 1 로부터, 비스페놀 C 에 (디)술폰아이드를 첨가함으로써, 용융시의 색조를 안정화할 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0178] 또한, 실시예 4 및 비교예 2 에 대하여, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산에 첨가한 C12SPh1 의 농도, 15 분 후 및 2 시간 후의 용융액의 하젠 색수, 2 시간 후 - 15 분 후의 용융액의 하젠 색수차를 표 1 에 나타냈다. 표 1 로부터, 4-하이드록시페닐기를 갖는 비스페놀에 있어서도 (디)술폰아이드를 첨가함으로써, 용융시의 색조를 안정화할 수 있는 것을 알 수 있다.

표 1

표 1. 비스페놀 조성물의 용융시의 색조

	비스페놀 종류	아릴알킬 술폰아이드		15 분 후의 하젠 색수 (APHA)	2 시간 후의 하젠 색수 (APHA)	2 시간 후 - 15 분 후의 하젠 색수차 (APHA)
		종류	농도※ (질량 ppm)			
실시에 1	비스페놀 C	C12SoCR S	87	40	50	10
실시에 2	비스페놀 C	C10SPHl	113	50	70	20
실시에 3	비스페놀 C	C12SPHl	353	50	75	25
비교예 1	비스페놀 C	없음	—	60	100	40
실시에 4	1,1-비스(4- 하이드록시페닐) 시클로헥산	C12SPHl	1333	15	25	10
비교예 2	1,1-비스(4- 하이드록시페닐) 시클로헥산	없음	—	20	60	40

※ 비스페놀에 대한 함유량 (질량 ppm)

[0179]

[0180]

[실시에 5]

[0181]

온도계, 교반기 및 100 ml 의 적하 깔때기를 구비한 폴 재킷식 1 l 의 세퍼러블 플라스크에, 질소 분위기하에 서 메탄올 35.0 g (1.1 몰) 을 넣은 후에, 88 질량% 황산 77.7 g (0.7 몰) 을 천천히 첨가하였다. 그 후, 반응기에 톨루엔 72.6 g, 오르토크레졸 255.0 g (2.4 몰) 및 도데칸티올 7.3 g (0.04 몰) 을 세퍼러블 플라스크 에 넣고, 세퍼러블 플라스크 내의 온도를 50 °C 로 하였다. 상기 적하 깔때기에 아세톤 57.0 g (1.0 몰) 을 넣어, 30 분에 걸쳐 천천히 세퍼러블 플라스크에 적하하여 공급하였다. 아세톤의 적하 종료 후, 반응액의 색은 등색이었다. 이 반응액을 15 시간, 50 °C 에서 반응시켰다. 반응 종료 후, 톨루엔 135.0 g 및 탈 염수 175.5 g 을 공급하여 80 °C 까지 승온하였다. 80 °C 에 도달 후, 정치(靜置) 하여 반응 중에 석출되 어 있던 것이 유기상 및 수상으로 용해된 것을 확인한 후, 하상의 수상을 발출하였다. 그 후, 얻어진 유기 상에 포화탄산수소나트륨 용액을 첨가하여 중화하고, 하상의 수상 pH 가 9 이상이 된 것을 확인하였다. 하상의 수상을 발출한 후, 얻어진 유기상에 탈염수를 첨가하여 10 분간 교반하였다. 교반 후, 정치하여, 수 상을 발출하였다. 얻어진 유기상의 일부를 취출하고, 고속 액체 크로마토그래피로 생성한 비스페놀 C 의 양 을 확인한 결과, 아세톤 기준의 반응 수율은 85 몰% 였다. 또한, 그 유기상의 일부를 취출하고, 가스 크로 마토그래피로 생성한 디도데실디술폰아이드 (C12SSC12) 및 도데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드 (C12SoCRS) 의 양을 확인한 결과, 각각 61 면적% 와 24 면적% 였다 (그 면적% 는, C12SSC12, C12SoCRS 및 도데칸티올의 면적의 합계가 100 면적% 가 되도록 산출). 이 유기상을 80 ~ 30 °C 까지 냉각시켜, 30 °C 에 도달시료 했을 때에 중정 비스페놀 C 1 g 을 첨가시켜 석출을 확인하였다. 그 후, 10 °C 까지 냉각시켜 10 °C 도달 후, 유리 필터를 사용하여 감압 여과를 실시하여, 웨트 케이크로서 미정제 비스페놀 C 생성물 239.9 g 을 얻었 다.

[0182]

온도계 및 교반기를 구비한 폴 재킷식 1 l 의 세퍼러블 플라스크에, 상기 미정제 비스페놀 C 생성물 전체량과 톨루엔 449 g 을 넣고, 80 °C 로 승온하였다. 균일 용액이 된 것을 확인하고, 10 °C 까지 냉각시켰다. 그 후, 유리 필터를 사용한 감압 여과를 실시하여, 웨트 정제 비스페놀 C 생성물을 얻었다. 오일 배스를 구 비한 이배퍼레이터를 사용하여, 감압하 오일 배스 온도 100 °C 에서 경비분을 증류 제거함으로써, 비스페놀 C 생성물 180.9 g 을 얻었다.

[0183]

그 비스페놀 C 생성물 10 g, 오르토포자일렌 1.5 ml 및 아세토니트릴 1.5 ml 를 10 ml 의 원침 전용의 유리 용기 에 넣고, 가열하여 완전 용해시켜 균일 용액으로 하였다. 그 용액을 실온까지 방냉시켜, 고체를 얻었다. 그 후, 그 유리 용기에 유리 필터와 수용기를 설치하여 원침관으로 하고, 원심 분리기 (매분 2000 회전으로 10 분간) 를 사용하여, 그 고체로부터 액체 1 g 을 추출하였다. 얻어진 액체의 일부를 취출하고, 가스 크로 마토그래피로 그 액체에 포함되는 도데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드 (C12SoCRS) 의 양을 확인한 결과, 0.2 질량 ppm 이고, 디도데실디술폰아이드 (C12SSC12) 는 포함되어 있지 않았다. 이 결과로부터, 그 비스페놀

C 생성물에 포함되는 C12SoCRS 의 양은 비스페놀 C 의 순분(純分)에 대하여 약 0.02 질량 ppm 이라고 추측되었다. 그 C12SoCRS 는, 도데칸티올이 비스페놀 C 를 생성하는 반응에서 반응한 성분으로, 비스페놀 C 생성물 중에 잔존한 것이다.

[0184] 분광 색차계용의 시험관에 그 비스페놀 C 생성물 15 g 을 넣고, 194 °C 로 설정한 알루미늄 블록 히터에 넣어, 비스페놀 C 생성물의 용융액을 조제하였다. 가열 개시로부터 15 분 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 5 였다. 그 용융액을 추가로 2 시간 가열한 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 20 이었다.

[0185] [실시에 6]

[0186] 온도계, 교반기 및 100 ml 의 적하 깔때기를 구비한 폴 재킷식 1 l 의 세퍼러블 플라스크에, 질소 분위기하에서 메탄올 26.2 g (몰) 을 넣은 후에, 92 질량% 황산 58.5 g (0.6 몰) 을 천천히 첨가함으로써, 황산모노메틸을 발생시킨 용액으로 하였다. 그 후, 톨루엔 58.5 g, 오르토크레졸 192 g (1.8 몰) 및 도데칸티올 5.5 g (0.03 몰) 을 넣고, 세퍼러블 플라스크 내의 온도를 50 °C 로 하였다. 상기 적하 깔때기에 시클로헥사논 71.8 g (0.7 몰) 을 넣어, 30 분에 걸쳐 천천히 세퍼러블 플라스크에 적하하여 공급하였다. 시클로헥사논의 적하 종료 후, 5 시간, 50 °C 에서 반응시켰다. 반응 종료 후, 아세트산에틸 100.0 g 및 탈염수 100.0 g 을 공급하여 혼합하였다. 그 후, 정치하여 하상의 수상을 발출하였다. 그 후, 얻어진 유기상에 포화의 탄산수소나트륨 용액을 첨가하여 중화하고, 하상의 수상 pH 가 9 이상이 된 것을 확인하였다. 하상의 수상을 발출한 후, 얻어진 유기상에 탈염수를 첨가하여 10 분간 교반하였다. 교반 후, 정치하고, 수상을 발출하였다. 얻어진 유기상의 일부를 취출하여, 고속 액체 크로마토그래프 질량계를 사용하여 측정된 결과, 네거티브 (Negative) 모드에서 매스 넘버 295 ( $M^+ - 1$ ) 가 관측되어, 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)시클로헥산이 생성되어 있는 것을 알 수 있었다. 고속 액체 크로마토그래피를 사용하여 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)시클로헥산의 생성량을 확인한 결과, 70.8 면적% 였다. 이배퍼레이터를 사용하여, 나머지의 유기상으로부터 용매를 증류 제거하고, 톨루엔과 아세톤을 사용하여 재결정을 2 회 반복함으로써, 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)시클로헥산 생성물 90 g 을 얻었다. 가스 크로마토그래피로 그 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)시클로헥산 생성물에 포함되는 도데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드 (C12SoCRS) 의 양을 확인한 결과, 1500 질량 ppm 이었다.

[0187] 분광 색차계용의 시험관에 그 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)시클로헥산 생성물 7.5 g 및 탄산디페닐 7.5 g 을 넣고, 194 °C 로 설정한 알루미늄 블록 히터에 넣어, 용융액을 조제하였다. 가열 개시로부터 15 분 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 40 이었다. 그 용융액을 추가로 2 시간 가열한 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 55 였다.

[0188] [실시에 7]

[0189] 온도계, 교반기 및 100 ml 의 적하 깔때기를 구비한 폴 재킷식 1 l 의 세퍼러블 플라스크에, 질소 분위기하에서 메탄올 26 g (0.8 몰) 을 넣은 후에, 90 질량% 황산 58.5 g (0.5 몰) 을 천천히 첨가함으로써, 황산모노메틸을 발생시킨 용액으로 하였다. 그 후, 톨루엔 60 g, 오르토크레졸 197.0 g (1.8 몰) 및 도데칸티올 5.5 g (0.03 몰) 을 넣고, 세퍼러블 플라스크 내의 온도를 50 °C 로 하였다. 거기에 9-플루오렌은 136 g (0.8 몰) 을 넣어, 30 분에 걸쳐 천천히 세퍼러블 플라스크에 적하하여 공급하였다. 그 후, 2 시간, 50 °C 에서 반응시켰다. 반응 종료 후, 아세트산에틸 100.0 g 및 탈염수 100.0 g 을 공급하여 혼합하였다. 그 후, 정치하여 하상의 수상을 발출하였다. 그 후, 얻어진 유기상에 포화의 탄산수소나트륨 용액을 첨가하여 중화하고, 하상의 수상 pH 가 9 이상이 된 것을 확인하였다. 하상의 수상을 발출한 후, 얻어진 유기상에 탈염수를 첨가하여 10 분간 교반하였다. 교반 후, 정치하여, 수상을 발출하였다. 얻어진 유기상의 일부를 취출하여, 고속 액체 크로마토그래피를 측정된 결과, 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌이 생성되어 있는 것을 알 수 있었다. 그 생성량은, 85.6 면적% 였다. 이배퍼레이터를 사용하여, 나머지의 유기상으로부터 용매를 증류 제거하고, 톨루엔과 아세톤을 사용하여 재결정을 2 회 반복함으로써, 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌 생성물 116 g 을 얻었다. 가스 크로마토그래피로 그 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌 생성물에 포함되는 도데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰아이드 (C12SoCRS) 의 양을 확인한 결과, 3000 질량 ppm 이었다.

[0190] 분광 색차계용의 시험관에 그 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌 생성물 7.5 g 및 탄산디페닐 7.5 g 을 넣고, 194 °C 로 설정한 알루미늄 블록 히터에 넣어, 용융액을 조제하였다. 가열 개시로부터 15 분 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 225 였다. 그 용융액을 추가로 2 시간 가열한 후,

색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 250 이었다.

[0191] [비교예 3]

[0192] 분광 색차계용의 시험관에 시약인 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)시클로hex산 7.5 g 및 탄산디페닐 7.5 g 을 넣고, 194 °C 로 설정한 알루미늄 블록 히터에 넣어, 용융액을 조제하였다. 가열 개시로부터 15 분 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 200 이었다. 그 용융액을 추가로 2 시간 가열한 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 250 이었다.

[0193] 또한, 비스페놀 중의 아릴알킬술폰화이드의 함유량을 정확하게 구하기 위하여, 이하의 농축을 실시하였다. 그 비스페놀 조성물 20 g, 오르토자일렌 1.5 ml 및 아세트니트릴 1.0 ml 를 10 ml 의 원침 전용의 유리 용기에 넣고, 가열하여 완전 용해시켜 균일 용액으로 하였다. 얻어진 용액을 실온까지 방냉시켜, 고체를 얻었다. 그 후, 유리 필터와 수용기를 설치하여 원침관으로 하고, 원심 분리기 (매분 2000 회전으로 10 분간) 를 사용하여, 그 고체로부터 액체 1 g 을 추출하였다. 이 추출 조작을 10 회 실시하고, 얻어진 액 10 g 을 100 ml 의 플라스크에 넣고, 감압하, 경비 성분을 증류 제거한 결과, 고체가 얻어졌다. 얻어진 고체에, 오르토자일렌 1.5 ml 및 아세트니트릴 1.0 ml 를 10 ml 의 원침 전용의 유리 용기에 넣고, 가열하여 완전 용해시켜 균일 용액으로 하였다. 얻어진 용액을 실온까지 방냉시켜, 고체를 얻었다. 그 후, 유리 필터와 수용기를 세지하여 원침관으로 하고, 원심 분리기 (매분 2000 회전으로 10 분간) 를 사용하여, 그 고체로부터 액체 1 g 을 추출하였다. 상기와 같이 비스페놀 C 조성물을 농축한 후에, 아릴알킬술폰화이드의 분석을 실시하였다. 그러나, 검출 한계인 0.5 질량 ppb 미만으로, 아릴알킬술폰화이드는 검출할 수 없었다.

[0194] [비교예 4]

[0195] 분광 색차계용의 시험관에 시약인 9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌 7.5 g 및 탄산디페닐 7.5 g 을 넣고, 194 °C 로 설정한 알루미늄 블록 히터에 넣어, 용융액을 조제하였다. 가열 개시로부터 15 분 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 측정 장치의 상한치인 500 이었다. 상한치인 것로부터, 더욱 가열하여 하젠 색수를 측정하는 것을 단념하였다.

[0196] 또한, 비스페놀 중의 아릴알킬술폰화이드의 함유량을 정확하게 구하기 위하여, 이하의 농축을 실시하였다. 그 비스페놀 조성물 20 g, 오르토자일렌 1.5 ml 및 아세트니트릴 1.0 ml 를 10 ml 의 원침 전용의 유리 용기에 넣고, 가열하여 완전 용해시켜 균일 용액으로 하였다. 얻어진 용액을 실온까지 방냉시켜, 고체를 얻었다. 그 후, 유리 필터와 수용기를 설치하여 원침관으로 하고, 원심 분리기 (매분 2000 회전으로 10 분간) 를 사용하여, 그 고체로부터 액체 1 g 을 추출하였다. 이 추출 조작을 10 회 실시하고, 얻어진 액 10 g 을 100 ml 의 플라스크에 넣고, 감압하, 경비 성분을 증류 제거한 결과, 고체가 얻어졌다. 얻어진 고체에, 오르토자일렌 1.5 ml 및 아세트니트릴 1.0 ml 를 10 ml 의 원침 전용의 유리 용기에 넣고, 가열하여 완전 용해시켜 균일 용액으로 하였다. 얻어진 용액을 실온까지 방냉시켜, 고체를 얻었다. 그 후, 유리 필터와 수용기를 세지하여 원침관으로 하고, 원심 분리기 (매분 2000 회전으로 10 분간) 를 사용하여, 그 고체로부터 액체 1 g 을 추출하였다. 상기와 같이 비스페놀 C 조성물을 농축한 후에, 아릴알킬술폰화이드의 분석을 실시하였다. 그러나, 검출 한계인 0.5 질량 ppb 미만으로, 아릴알킬술폰화이드는 검출할 수 없었다.

[0197] 실시예 5 ~ 7 및 비교예 1, 3, 4 에 대하여, 비스페놀 생성물에 포함되는 C12SoCRS 의 농도, 15 분 후 및 2 시간 후의 용융액의 하젠 색수, 2 시간 후 - 15 분 후의 용융액의 하젠 색수차를 표 2 에 나타냈다. 표 2 로부터, 비스페놀을 생성하는 반응에 있어서, (디)술폰화이드를 생성시켜, 비스페놀 생성물에 함유시킴으로써 용융시의 색조를 안정화할 수 있는 것을 알 수 있다.

표 2

표 2. 비스페놀의 용융시의 색조

	비스페놀 조제법	비스페놀 종류	C12SoCRS 의 농도※ (질량 ppm)	15 분 후의 하젠 색수 (APHA)	2 시간 후의 하젠 색수 (APHA)	2 시간 후 - 15 분 후의 하젠 색수차 (APHA)
실시예 5	황산 MET 법	비스페놀 C	0.02	5	20	15
실시예 6	황산 MET 법	1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)시클로헥산	1500	40	55	15
실시예 7	황산 MET 법	9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌	3000	225	250	25
비교예 1	시약	비스페놀 C	없음	60	100	40
비교예 3	시약	1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)시클로헥산	없음	200	250	50
비교예 4	시약	9,9-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)플루오렌	없음	500 (상한치)	-	-

※ 비스페놀에 대한 함유량 (질량 ppm)

[0198]

[0199] [실시예 8]

[0200]

온도계, 교반기 및 100 ml 의 적하 깔때기를 구비한 폴 재킷식 1 l 의 세퍼러블 플라스크에, 질소 분위기하에서 메탄올 35.0 g (1.1 몰) 을 넣은 후에, 88 질량% 황산 79.2 g (0.7 몰) 을 천천히 첨가하였다. 그 후, 반응기에 톨루엔 72.6 g, 오르토크레졸 255.0 g (2.4 몰) 및 도데칸티올 7.3 g (0.04 몰) 을 세퍼러블 플라스크에 넣고, 세퍼러블 플라스크 내의 온도를 50 °C 로 하였다. 상기 적하 깔때기에 아세톤 57.0 g (1.0 몰) 을 넣고, 30 분에 걸쳐 천천히 세퍼러블 플라스크에 적하하여 공급하였다. 아세톤의 적하 종료 후, 반응액의 색은 등색이었다. 이 반응액을 15 시간, 50 °C 에서 반응시켰다. 반응 종료 후, 톨루엔 135.0 g 및 탈염수 175.5 g 을 공급하여 80 °C 까지 승온하였다. 80 °C 에 도달 후, 정치하여 반응 중에 석출되어 있던 것이 유기상 및 수상으로 용해된 것을 확인한 후, 하상의 수상을 발출하였다. 그 후, 얻어진 유기상에 포화 탄산수소나트륨 용액을 첨가하여 중화하고, 하상의 수상 pH 가 9 이상이 된 것을 확인하였다. 하상의 수상을 발출한 후, 얻어진 유기상에 탈염수를 첨가하여 10 분간 교반하였다. 교반 후, 정치하여, 수상을 발출하였다. 얻어진 유기상의 일부를 취출하고, 고속 액체 크로마토그래피로 생성된 비스페놀 C 의 양을 확인한 결과, 아세톤 기준의 반응 수율은 87 몰% 였다. 또한, 그 유기상의 일부를 취출하고, 가스 크로마토그래피로 생성된 디도데실디술폰(C12SSC12) 및 도데실(4-하이드록시-3-메틸페닐)술폰(C12SoCRS) 의 양을 확인한 결과, 각각 61 면적% 와 24 면적% 였다 (그 면적% 는, C12SSC12, C12SoCRS 및 도데칸티올의 면적의 합계가 100 면적% 가 되도록 산출). 이 유기상을 80 ~ 30 °C 까지 냉각시켜, 30 °C 에 도달시킴으로써 중정 비스페놀 C 1 g 을 첨가시켜 석출을 확인하였다. 그 후, 10 °C 까지 냉각시켜 10 °C 도달 후, 원심 분리기 (매분 2500 회전으로 10 분간) 를 사용하여 여과를 실시하여, 웨트 케이크로서 미정제 비스페놀 C 생성물 241.2 g 을 얻었다.

[0201]

온도계 및 교반기를 구비한 폴 재킷식 1 l 의 세퍼러블 플라스크에, 상기 미정제 비스페놀 C 생성물 전체량과 톨루엔 449 g 을 넣고, 80 °C 로 승온하였다. 균일 용액이 된 것을 확인하고, 10 °C 까지 냉각시켰다. 그 후, 원심 분리기 (매분 2500 회전으로 10 분간) 를 사용하여 여과를 실시하여, 웨트 정제 비스페놀 C 생성물을 얻었다. 오일 배스를 구비한 이배퍼레이터를 사용하여, 감압하 오일 배스 온도 100 °C 에서 경비분을 증류 제거함으로써, 비스페놀 C 생성물 190.1 g 을 얻었다.

[0202]

그 비스페놀 C 조성물 20 g, 오르토포스포릭 1.5 ml 및 아세트니트릴 1 ml 를 10 ml 의 원침 전용의 유리 용기에 넣고, 가열하여 완전 용해시켜 균일 용액으로 하였다. 얻어진 용액을 실온까지 방냉시켜, 고체를 얻었다. 그 후, 유리 필터와 수용기를 설치하여 원침관으로 하고, 원심 분리기 (매분 2000 회전으로 10 분간) 를 사

용하여, 그 고체로부터 액체 1 g 을 추출하였다. 이 추출 조작을 10 회 실시하고, 얻어진 액 10 g 을 100 ml 의 플라스크에 넣고, 감압하, 경비 성분을 증류 제거한 결과, 고체가 얻어졌다. 얻어진 고체에, 오르토 자일렌 1.5 ml 및 아세토니트릴 1 ml 를 10 ml 의 원침 전용의 유리 용기에 넣고, 가열하여 완전 용해시켜 균일 용액으로 하였다. 얻어진 용액을 실온까지 방냉시켜, 고체를 얻었다. 그 후, 유리 필터와 수용기를 설치하여 원침판으로 하고, 원심 분리기 (매분 2000 회전으로 10 분간) 를 사용하여, 그 고체로부터 액체 1 g 을 추출하였다. 상기와 같이 비스페놀 C 조성물을 농축한 후에, 아릴알킬술폰과이드 (C12SoCRS) 의 분석을 실시한 결과, 0.2 질량 ppm 검출하였다. 이 결과로부터, 그 비스페놀 C 생성물에 포함되는 C12SoCRS 의 양은 비스페놀 C 의 순분에 대하여 약 1 질량 ppb 라고 추측되었다. 그 C12SoCRS 는, 도데칸티올이 비스페놀 C 를 생성하는 반응에서 반응한 성분으로, 비스페놀 C 생성물 중에 잔존한 것이다.

[0203]

분광 색차계용의 시험관에 그 비스페놀 C 생성물 15 g 을 넣고, 194 ℃ 로 설정한 알루미늄 블록 히터에 넣어, 비스페놀 C 생성물의 용융액을 조제하였다. 가열 개시로부터 15 분 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 5 였다. 그 용융액을 추가로 2 시간 가열한 후, 색차계로 그 용융액을 측정된 결과, 하젠 색수 (APHA) 는 20 이었다. 요컨대, 2 시간 후 - 15 분 후의 하젠 색수차 (APHA) 는 15 였다.