(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0015406
(43) 공개일자 2008년02월19일

(51) Int. Cl.
C08G 64/30 (2006.01) *C08G 64/20* (2006.01)
B01J 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7026506
(22) 출원일자 2007년11월14일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2007년11월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/001772
국제출원일자 2006년02월27일
(87) 국제공개번호 WO 2006/108469
국제공개일자 2006년10월19일
(30) 우선권주장
10 2005 017 427.2 2005년04월15일 독일(DE)

(71) 출원인
루기 짐머 게엠베하
독일, 60295 프랑크푸르트 암 마인, 루기알레 5
(72) 발명자
켐프, 루돌프
독일 63584 그륀다우 파르가쎄 22
카르프, 안드레아스
독일 63322 뢰더마크 니더-뢰더-스트라쎄 13
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
차윤근

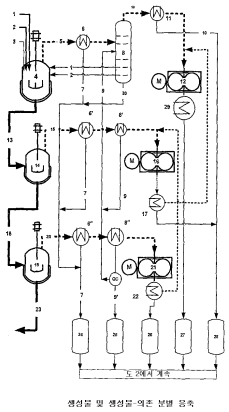
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 중축합에서 유래한 응축물의 처리방법

(57) 요 약

본 발명은 비스페놀 또는 다가 페놀을 2가 이상의 유기산 또는 무기산의 알킬 또는 아릴 에스테르와 에스테르화 및/또는 교차에스테르화하여 중축합물을 생산하는 동안 발생하는 증기 및 응축물을 처리하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 처리는 복수의 응축물 및/또는 각각의 컬럼이 단계적으로 연속된 증류컬럼에서 수행되는데, 각각의 증류컬럼은 연결된 응축물을 함유한다. 각각의 응축물에서 이슬점 및 압력은 각 단계에서, 모노머, 올리고머 또는 분해 및 재배열 생성물이 제거되도록 조절된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

링케, 라이너

독일 35510 부츠바흐 힌터가쎄 5

쉬미트, 올리버

독일 63477 마인탈 페센하이머 베그 22

숄츠, 게랄드

독일 60439 프랑크푸르트 암 마인 함마스크욜드링 31

특허청구의 범위

청구항 1

비스페놀 또는 다가 페놀을 2가 이상의 유기산 또는 무기산의 알킬 및/또는 아릴 에스테르와 교차에스테르화 및/또는 산과 에스테르화하여 중축합물을 생산하는 동안 생성된 증기 및 응축물을 처리하는 방법으로서, 먼저 단계적으로 연속된 수 회의 응축 단계에서 처리되고, 이후, 각각의 응축기 내에 이슬점 및 압력이, 각 단계 마다 특정 모노머, 올리고머, 또는 분해 및 재배열 생성물이 분리되도록 설정된 증류로 처리되는 것이 특징인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 디페놀, 비스페놀, 및/또는 페닐 에스테르를 기초로 한 폴리머 및/또는 코폴리머(compolymer)의 생산 동안 생성된 증기 및 응축물을 처리하는데 이용되는 것이 특징인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제조 단계에서 회수된 증류물의 응축을 위하여, 이슬점, 온도, 및 압력이 적어도 하나의 응축기에서, 에스테르화 및/또는 교차에스테르화에서 발생한 분해 생성물 및/또는 모노머가 우세하게 분리되고 특정 수집 탱크에 수집되도록 선택되는 것이 특징인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제조 단계에서 회수된 증류물의 응축을 위하여, 이슬점, 온도, 및 압력이, 적어도 하나의 응축기에서, 최초 응축에서 발생하는 올리고머가 우세하게 분리되고 특정 수집 탱크에 수집되도록 선택되는 것이 특징인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 제조 단계에서 회수된 증류물의 응축을 위하여, 이슬점, 온도, 및 압력이, 적어도 하나의 응축기에서, 열 분해 또는 재배열에 의한 중축합 동안 발생하는 반응 생성물이 우세하게 분리되고 특정 수집 탱크에 수집되도록 선택되는 것이 특징인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 증기 및 응축물이 적어도 하나의 증류 단계에서 정류되는 것이 특징인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 수집 탱크에 수집된 생성혼합물이 분석된 후, 적어도 하나의 고급 증류(fine distillation) 및/또는 적어도 하나의 결정화에 의해 정제되고 다시 중축합 단계로 공급되는 것이 특징인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 폐기물이 소각되는 것이 특징인 방법.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 비스페놀 또는 다가 페놀(polyhydric phenol)을 2가 이상의 유기산 또는 무기산의 알킬 및/또는 아릴 에스테르와 에스테르화 및/또는 교차에스테르화하여 중축합물을 생산하는 동안 생성된 증기 및 응축물의 처리방법이다.

배 경 기 술

<2> 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트, 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트의 코폴리머(compolymer)는 2가 이상의 유기산 또는 무기산의 알킬 또는 아릴 에스테르와

베스페놀의 에스테르화 및/또는 교차에스테르화에 이은, 계면 중축합 또는 용융 중축합에 의해 제조될 수 있다는 것은 공지되어있다. 이러한 중축합물은 이들의 훌륭한 성질때문에 엔지니어링 플라스틱(engineering plastic)으로 알려져있다. 바람직하게는 페놀인 교차에스테르화 또는 에스테르화 유래의 주된 분해 생성물과는 별도로 축합 동안 방출된 물 또는 기타 증기는 열분해 또는 재배열을 통해 생성된 모노머, 올리고머, 또는 생성물을 함유한다. 반응에서 형성된 분해 또는 재배열 생성물은 여전히 증기 내에 존재하는 모노머 및 올리고머를 오염시키고, 변색되지 않은 생성물 및 유변학적 및 기계적 품질의 요구를 충분하게 만족시키지 못하는 생성물이 생산될 경우에 정제되지 않은 모노머 및 올리고머가 중축합 공정으로 재공급되는 것을 가능하게 한다. 페놀, 알콜 및 물과 같은, 중축합에 의해 생성된 분해 생성물도 또한 상기 언급된 분해 및 재배열 생성물에 의해 오염되어 용이하게 재사용될 수 없다. 열 분해 동안 생성되는 반응 생성물은 증기 내에 존재하는 페놀의 재사용, 예컨대 비스페놀 A, 디페닐 카보네이트, 트리페닐 보레이트의 생산, 또는 기타 임의의 유기산 또는 무기산의 페닐 에스테르를 생산하는 재사용하는 것을 저해한다.

<3> 이러한 이유로, 상기-기술된 중축합물의 생산 동안 생성되는 증기 및 응축물을 처리하는 방법, 및 한편으로는 비말동반된 모노머를 회수 및 이들을 중축합 공정으로 재공급하고, 다른 한편으로는 중축합에서 생성된 분해 생성물, 주로 페놀을 생성물의 품질에 대한 저하 없이 다른 반응을 위해 사용될 수 있도록 순수한 형태로 생산하는 것을 가능하게 하는 것이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

<4> 이제, 비스페놀 또는 다가페놀을 2가 이상의 유기산 또는 무기산의 알킬 또는 알킬에스테르와 에스테르화 또는 교차에스테르화하여 중축합물을 생산하는 동안 생성된 증기 및 응축물을 처리하는 방법이 밝혀졌는데, 이 방법에 있어서, 처리는 단계적으로 연속된 응축기 및/또는 각각 응축기와 연결된 증류 컬럼에서 일어나되, 각 응축기 내의 이슬점 및 압력은 개별 단계에서 특정 모노머, 올리고머, 또는 분해 및 재배열 생성물이 분리되도록 설정된다.

<5> 이러한 방법은 유용한 물질을 공정에 재공급하는 것을 가능하게 하고, 특히 경제적이고 비용-효율적이며, 화학물질에 의한 환경 오염을 회피하고, 필연적으로 형성되는 부산물을 이용하여 에너지를 발생시킨다. 이러한 방법은 특히, 페놀-함유 증기 및 응축물의 재생에 양호하게 이용될 수 있고, 예를 들어 폴리카보네이트 및 폴리아릴레이트의 생산에 있어서, 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트, 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리머 및 코폴리머의 용융-상(melt-phase) 중축합에 있어서, 디페놀 및 비스페놀 또는 다가 페놀을 2가 이상의 유기산 또는 무기산의 알킬 또는 아릴 에스테르 및/또는 산 그 자체와 에스테르화 또는 교차에스테르화하여 증기 및 응축물이 발생하는 경우에 모노머의 회수에 양호하게 이용될 수 있다.

<6> 상기-기술한 중축합물은 훌륭한 특성 및 특정 분야의 용도때문에 엔지니어링 플라스틱으로 알려져있다. 이들의 생산은 폴리카보네이트의 경우에는 계면 중축합에 의해 또는 디카르복시산 또는 디알콜 또는 디페놀 유래의 직접 중축합 방법 또는 상응하는 산 에스테르로에서 교차에스테르화 방법에 의한 용융 중축합을 수단으로 일어난다. 폴리카보네이트 및 폴리아릴레이트의 생산을 위한 용융 축합에 있어서, 방향족 디하이드록시 화합물, 예컨대 비스(4-하이드록시페닐)알칸, 특히 비스페놀 A는 점진적인 진공 하에서 다단계로 촉매의 존재 하에 페놀의 분해와 함께 디페닐 카보네이트 또는 테레프탈릭 디페놀레이트와 교차에스테르화 되고, 올리고머화되며, 최종적으로 폴리머화된다. 이러한 형태의 방법은 독일 특허공보 DE-B-1 495 730[US 3,535,280] 및 DE-C-2 334 852[US 3,888,826]에 기술되어있다. 추가적으로, 국제특허출원 WO 2002/044244[US 6,838,543]호는 교차에스테르화 촉매의 존재 하에 모노머형 카보네이트 성분이 적어도 하나의 디페놀 또는 디알콜과 반응하여 폴리카보네이트가 제조되는 방법을 기술하고 있는데; 여기서는, 용융된 성분이 교차에스테르화 촉매와 혼합되고, 중축합된 생성물이 생성된다. 중축합을 위하여, 교차에스테르화 생성물은 최초 반응기, 적어도 하나의 중간 반응기, 및 최종 반응기를 통과하며, 반응기는 연쇄적으로 연결되어 있고, 믹싱용 구성요소가 부착된 실질적 수평 구동축을 보유한다. 최초 반응기 및 최종 반응기에서 5분 내지 2시간의 용융물 체류시간이 유지되도록 주의가 요구되며, 최초 반응기 내의 온도는 220 내지 330℃ 범위 내에서 유지되고, 최초 반응기 내의 압력은 100 내지 800mbar의 범위로 유지되며, 최종 반응기 내의 압력은 0.1 내지 50mbar의 범위로 유지된다.

<7> WO 2002/044244에 기술된 작동 조건 및 공정 단계가 적어도 2가 이상의 산 또는 이의 페놀-함유 에스테르와 함께 비스페놀 A 또는 기타 다가 페놀에서 제조된 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트 및 기타 폴리머 또는 코폴리머의 생산에 적용된다면, 체류시간, 촉매, 압력 및 온도에 따라 상이한 페놀-함유 증기 및 응축물의 조성물이 형성된다. 즉, 예를 들어 제1단계에서 에스테르화 또는 교차에스테르화로부터 생성된, 물, 페놀, 또는 알콜과 같은 최초 분해 생성물은 여전히 폴리머를 형성하는 소량의 모노머를 함유한다. 종래의 분해 생성물과는 별도로,

선택된 반응 조건에 따라, 재배열 및 모노머 화합물, 주로 다가알콜 및 특히 비스페놀의 제2반응이 이러한 경우에 일어날 수 잇다.

<8> 즉, 예를 들어, 비스페놀 A를 산으로 처리하는 동안, 이소프로페닐페놀 및 이의 폴리머, 디하이드록시인단(dihydroxyindane), 디하이드록시스피로비스인단, 알킬디스틸베스트롤, 트리스하이드록시페닐 및 폴리하이드록시아릴의 형성이 일어난다는 것이 US 4,294,994에 공지되어 있다. 고분자량에 기인한 이러한 부산물은 용융점 및 비등점이 높고, 격렬한 반응 조건, 즉 고온 및 고압에서만 이탈한다. 특히, 이들은 중축합물 내의 변색 및 가교결합을 유발하고, 분자구조를 파괴한다. 예를 들어, 모노머와 같은 기타 물질들이 또한 비등점이 높을 수 있으나, 엔지니어링 플라스틱의 생산에 이용되는 원료의 경우에는, 고온 보일러 및 저온 보일러 모두에서 분별 방법에 의해 분리되기 쉽도록, 상기-기술된 2차 반응 생성물의 비등점보다 훨씬 낮다.

<9> 본 발명의 방법이 도 1 및 도 2에 따라, 촉매의 존재 하에 하기의 반응으로 알려진, 비스페놀 A와 디페닐 카보네이트의 반응에 관한 예를 이용하여 보다 자세하게 기술될 것이다.

<10> 반응기(4)에 주입된 모노머, 디페닐 카보네이트(1) 및 비스페놀 A(2)를 촉매(3)의 존재 하에 반응시켜, 분해 생성물(5), 주로 페놀을 저온 및 고압에서의 반응 초기에 대량으로 축적했다. 이를 증류시켜 형성된 물질을, 온도가 분해 생성물의 이슬점 및 모노머(1) 및 모노머(2)의 이슬점보다 높은 온도, 예컨대 200℃ 이상의 온도 및 400mbar에서 유지시켰다. 이러한 방법으로, 2차 반응기 및 제1단계의 증기(5) 내에 존재하는 고비등점의 생성물(7), 예컨대 스피로인단 및 인단이 분리될 수 있다. 증기는, 최저 비등점의 생성물이 상부에서 제거되는 정류 컬럼(5)을 통해 계속 진행하나, 모노머(1 및 2)는 상이한 트레이에 배수되고 제1반응 단계(4)로 재공급된다.

<11> 실질적으로 2차 반응의 생성물과 상응하는, 고온 보일러(30)가 장착된 컬럼(8)의 하부에 수집된 생성물은, 제1 축합[6]에서 유래한의 하상 산물(7)과 혼합되어 수집 탱크(24)로 이송된다.

<12> 저비등점의 분해 생성물(10)은 응축기(11)에서 응축되고, 수집 탱크(28)에서 수취된다. 도 1에 나타낸 바와 같은 제1압축기 단계(12)는 기계적 송풍기(12)뿐만 아니라, 필요한 저압을 발생시키는데 기여하는 제트 배기로 구성될 수 있다. 응축기(29)의 압축 단계(12)에서 축적되는 응축물은 수집 탱크(27)로 진행한다.

<13> 제2반응 구역(반응기(14), 반응기(4) 유래의 생성물(13)로 공급됨)에서는, 저비등점의 분해 생성물(15)의 양이 훨씬 적다. 그러나, 이 단계(14)에서는, 생성물의 높은 점도때문에, 단계(1)에서보다 높은 온도 및 낮은 압력과 같은, 더 격렬한 수단, 즉, 예를 들어 270℃ 내지 300℃ 및 100hPa 내지 10hPa이 반응을 구동하거나 또는 사슬의 성장을 위해 필요하다. 높은 열적 로딩(loading) 때문에, 2차 반응에서 유래한 생성물은 증기 기체 스트림(16)에서 점차 증가하는 것으로 나타나고; 그 결과, 응축기(6')에 축적되는 이러한 유형의 생성물의 양이 또한 이전 단계(4)에서 보다 많다. 응축기(6')에 축적되는, 응축물(7)은 수집 탱크(24)로 진행한다. 최저 비등점의 증기가 압축기(16)에서 압축되기 이전에, 분해 생성물 내에 모노머(1 및 2)의 양은 분리단계가 더 이상 무의미하고 모든 것이 응축기(8')에서 응축되도록 매우 낮게 된다. 압축기(16)에서 유래한 응축기(17) 내 응축된 증기는 스트림(10)과 혼합되어 수집 탱크(28)에 수취된다. 응축물(9)은 정류 단계(8)로 공급되어 모노머(1 및 2) 및 분해 생성물(10)의 수율을 증가시킨다.

<14> 제3반응 구역(반응기(19), 반응기(14) 유래의 생성물(18)이 공급됨)에서는, 가장 적은 양의 분해 생성물(20)이 축적된다. 그러나, 여기에서는 가장 높은 생성물의 점도 때문에, 최고 온도 및 최저 압력과 같은, 즉, 예를 들어 280 내지 350℃ 및 10hPa 내지 0.1hPa의 가장 격렬한 수단이 반응 또는 사슬 성장을 구동하기 위해 필수적이다. 높은 열적 로딩때문에, 제2차 반응에서의 생성물이 증기 기체 스트림(20) 내에 많은 부분을 차지하며; 그 결과, 응축기(6")에 축적되는 양이 또한 이전 단계에서보다 훨씬 많다. 응축기(6")에 축적되는 응축물(7)은 수집 탱크(24)로 진행한다. 분해 생성물 내의 모노머(1 및 2)의 양이 매우 적어져서, 분리단계가 더 이상 무의미하고 이러한 이유 때문에 모든 것이 응축기(8")에 응축된다. 압축기(21) 유래의 응축기(22) 내에 응축된 증기는 압축기 응축물(22)로서 수집 탱크(26)에 공급된다. 응축물을 여전히 정류단계(8)로 공급하여 모노머(1 및 2) 및 분해 생성물(10)의 수율을 증가시킬 수 있을 것인지, 아니면 도 2에 따른 특수 처리를 위해 수집 탱크(25)로 수취할 것인지에 대한 결정은 품질관리(QC)에 대한 분석 이후에 응축물(9')의 잔류량에 따라 이루어진다.

<15> 탱크(24 내지 28)에 수집된 생성물은 반응 및/또는 응축 조건의 선택적 선별에 의한 조제(粗製) 분별 또는 예비 분별의 결과이다. 이들은 모노머 및 분해 생성물의 최적 및 경제적인 이용을 달성하게 하는 전반적인 공정의 제1단계를 나타낸다. 수집 탱크(24) 유래의 생성물은, 높은 농도의 부산물, 예컨대 트리스페놀, 폴리머성 이소프로페닐페놀, 디하이드록시인단, 디하이드록시스피로비스인단, 알킬디스틸베스트롤, 및 폴리하이드록시아릴을 보유하며, 모노머 또는 분해 생성물과 같은 재사용이 가능한 생성물을 회수하는데 단지 적은 노력만이 필요하다.

이는 비등점이 높고 변색된 하상 산물(32)이 열적으로 회수되기 전에, 모노머 및 분해 생성물의 수율을 증기시키기 위한 또 다른 정류단계(31)에 의해 달성된다. 정류단계가 없다면 폐기된다. 배출 생성물(32) 내에 모노머(1 및 2) 및 저비등점의 분해 생성물(10)의 함량은 1중량% 미만이다.

<16> 유용한 물질을 함유하는 증기(33)는 상부로 올라가 정류단계(34)로 진행하고, 여기서 이들은 수집 탱크(25)에 수집되는 중간 분획에서 갈라진 생성물(9 및/또는 9')로 정류된다. 이러한 경우에, 각 모노머(1 및 2)의 분획은 보다 낮은 트레이에서 수득되고; 품질관리(QC)를 거친 후에, 이들은 다시 결정화단계(41, 43) 및/또는 대역-용융(zone-melt) 공정(42, 44)에 의해 순수한 모노머(1 및/또는 2)로 정제된 후에, 직접 반응기(4)가 있는 제1단계로 수취될 수 있다. 이 단계(34)에서 하부에는 고온 보일러 생성물만을 함유하는데, 이는 소각단계(32)로 진행한다.

<17> 컬럼(34)의 상부에서 이탈한 생성물(35)에는 저비등점의 분해 생성물이 풍부하고, 수집 탱크(27 및 28)에서 유래한 분해 생성물의 주요 부분이 또한 주입되는 곳으로 컬럼의 중간 부분을 진입시킨다. 상부를 통과하는 순수한 분해 생성물(37)이 회수되고, 이후에 응축물(39)은 재공급 탱크(40) 및 품질관리를 거쳐 컬럼(36)으로 재공급되거나, 또는 최종 생성물(45)로서 추가적인 재사용, 예컨대 아세톤과 함께 산 에스테르 또는 비스페놀 A의 제조에 이용된다. 회수된 생성물(45)은 모노머 합성 유래의 생성물에 대한 품질 기준을 만족시킨다. 품질관리(QC)는 컬럼(34) 또는 소각단계(32)로 폐기물로서 다시 할당되는 잔류 하상 산물(38)에 대하여 결정된다.

도면의 간단한 설명

<18> 참고번호표

<19> 1 모노머 A 디페닐 카보네이트

<20> 2 모노머 B 비스페놀 A

<21> 3 촉매

<22> 4 제1 반응기 단계(모노머의 제1반응)

<23> 5 증기(분해 생성물, 올리고머, 모노머)

<24> 6 고온-보일러 응축 제1단계

<25> 6' 고온-보일러 응축 제2단계

<26> 6" 고온-보일러 응축 제3단계

<27> 7 응축물(최고 비등점)

<28> 8 정류 제1단계

<29> 8' 응축 제2단계

<30> 8" 응축 제3단계

<31> 9 중간 응축물 분획

<32> 9' 중간 응축물 분획, 8로 재공급하기에 부적절

<33> 10 응축물(최저 비등점), 모노머 A 및/또는 모노머 B의 분열 생성 응축물

<34> 11 응축기

<35> 12 압축기(제1 압축 단계, 최고 압력)

<36> 13 단쇄 길이(1 내지 10)의 생성물

<37> 14 제2반응기 단계(예비축합, 중쇄 길이)

<38> 15 증기(분해 생성물, 올리고머, 모노머)

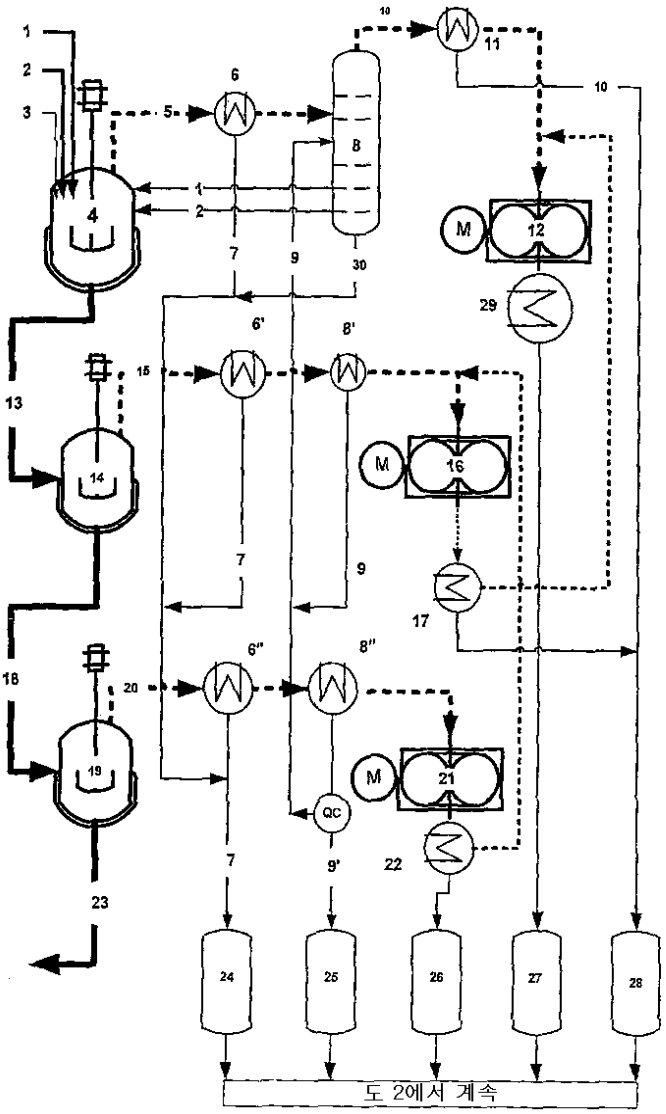
<39> 16 압축기(제2 압축 단계, 감소된 압력)

<40> 17 기체 냉각기/압축기-응축기

<41>	18	중쇄 길이(5 내지 50)의 생성물
<42>	19	제3반응기 단계(예비축합, 장쇄 길이)
<43>	20	증기(분해 생성물, 올리고머, 모노머)
<44>	21	압축기(제3 압력 단계, 최저 압력)
<45>	22	기체 냉각기/압축기-응축기
<46>	23	최종 생성물 사슬 길이(5 내지 300)
<47>	24	수집 탱크 응축물 최고온 보일러
<48>	25	수집 탱크 응축물 고온 보일러
<49>	26	수집 탱크 압축기 응축물, 최저 압력
<50>	27	수집 탱크 압축기 응축물, 최고 압력
<51>	28	응축물 수집 탱크 압축기 응축물, 제1압력기 단계
<52>	29	응축기, 제1 압축기 단계
<53>	30	하상 산물 정류
<54>	31	최고 비등점의 생성물을 위한 증발기
<55>	32	폐기물의 소각
<56>	33	증발 생성물
<57>	34	중간 비등점의 생성물을 위한 정류기
<58>	35	증발 생성물
<59>	36	분해 생성물 정류
<60>	37	추가 공정을 위한 순수한 분해 생성물
<61>	38	하상 산물, 폐기물(32)을 분석 또는 다시 34로 보낸 이후
<62>	39	분해 생성물 냉각기
<63>	40	수집 탱크 분해 생성물
<64>	41	분별 결정 모노머 1
<65>	42	대역-용융(zone-melt) 정제법 모노머 2
<66>	43	분별 결정 모노머 2
<67>	44	대역 용융 정제법 모노머 2
<68>	45	추가 반응을 위한 순수 분해 생성물
<69>	QC	분석 영역, 품질 관리, 및 브랜칭

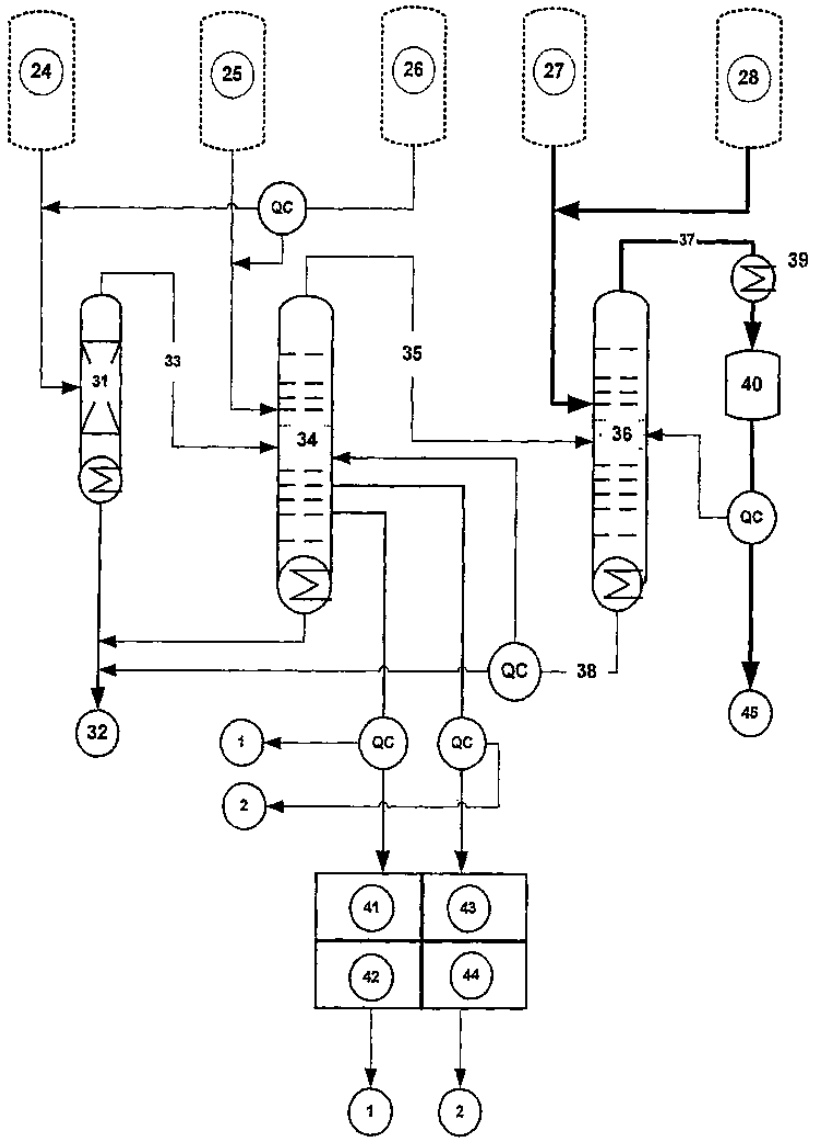
도면

도면1



생성물 및 생성물-의존 분별 응축

도면2



응축물 분획의 제조