(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C07C 37/00

(45) 공고일자 2003년09월06일
(11) 등록번호 10-0378534
(24) 등록일자 2003년03월19일

(21) 출원번호 10-1995-0004873
(22) 출원일자 1995년03월10일

(65) 공개번호 특1995-0032040
(43) 공개일자 1995년12월20일

(30) 우선권주장 08/209574 1994년03월10일 미국(US)

(73) 특허권자 롬 앤드 하스 캄파니
미국 19106-2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜덴스 몰 웨스트 100

(72) 발명자 어릭구스타브룬드퀴스트
미합중국19454펜실베니아주노스웨일즈롱글리트드라이브143

마이클피터빅우드
미합중국19075펜실베니아주올랜드위시맨애비뉴512

(74) 대리인 김양오
송재련
한규환

심사관 : 강전관

(54) 고순도비스페놀류의제조방법

요약

본 발명은 축합반응용 산촉매로서 작용하는 강산성 양이온 교환수지와, 그리고 산 촉매에 비하여 소량의 약염기성 음이온 교환수지 존재하에 케톤과 페놀을 축합반응시켜 색도가 낮은 비스페놀류를 제조하는 방법을 제공한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 비스페놀류를 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세히는 양이온 교환 수지 존재하에 페놀과 지방족 알데히드 또는 케톤을 축합반응시켜 비스페놀류를 제조하는 방법에 관한 것이다.
2,2-비스(4'-옥시페닐프로판), 또는 비스페놀-A, 및 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 또는 비스페놀-B와 같은 비스페놀류는 페놀을 케톤류와, 예를 들면 비스페놀-A를 만들기 위해서는 아세톤과, 또는 비스페놀-B를 만들기 위해서는 메틸에틸케톤과 축합반응시켜 제조한다.
유사한 축합반응이 페놀과 알데히드류간에도 일어난다. 이러한 축합반응은 산촉매 반응이며, 그리고 이러한 반응에 특히 유용한 산촉매는 반응 종료시 용이하게 제거될 수 있는, 고체 지지체 상에 산의 음이온 부분을 가진 강산성 양이

온 교환수지이다.
산 촉매로서 양이온 교환수지를 사용하는 비스페놀-A의 제조방법에 있어서, 큰 문제점은 불순한 비스페놀-A 생성물이 강하게 착색될 수 있고, 이 색상은, 제거되지 않는 한, 이 비스페놀-A로 만들어진, 섬유, 광택용 투명시이트 등과 같은 제 품으로 혼입되어, 낮은 색도에 대한 강한 요구가 있다는 것이다.
불순물, 특히 증류중, 분해로 이어지는 술폰산 잔류물과 같은 불순물은 증류전에 음이온 교환수지로 불순한 비스페놀-A를 처리함으로써 비스페놀-A로부터 제거 되었으나(Faler 등의 미합중국 특허 제4,766,254호), 그러나 이러한 처리는 불순한 비스페놀-A를 만드는 반응과는 별도의 단계이다. 색도가 낮은 비스페놀-A와 같은 비스페놀을 축합반응으로부터 직접 제조하는 것은 매우 유익한 것이라 할 수 있다.
본 발명자들은 고온에서, 수소형태의 강산성 양이온 교환수지의 촉매량, 및 양이온 교환수지 중량기준으로 약 0.5중량% 내지 약 15중량%의 약 염기성 음이온 교환수지 존재하에, 지방족 알데히드 또는 케톤과 페놀을 반응시켜서 이루어지는 낮은 색도를 가지는 비스페놀의 제조방법을 발명하였다.
비록 본 발명의 제조방법은 일반적으로 촉매로서 양이온 교환수지를 사용하는 산촉매 축합반응에 적용할 수 있으나, 이것은 예를 들면, 비스페놀-A를 만들기 위해 아세톤과 페놀을 반응시키는 것과 같은, 생성물의 색도가 낮아야 하는 축합반응에서 특히 유용하다.
본 발명의 방법에서 유용한 산촉매는 강산성 양이온 교환수지이고, 바람직하게는 술폰에이트 작용기를 가지는 강산성 양이온 교환수지이다. 산 촉매가 만들어지는 바람직한 중합체는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 디- 및 트리아크릴레이트류, 트리메틸올프로판 디- 및 트리메타크릴레이트류, 디비닐케톤, 알릴아크릴레이트, 디알릴말레에이트, 디알릴퓨마레이트, 디알릴숙신에이트, 디알릴카르보네이트, 디알릴말론에이트, 디알릴옥 살레이트, 디알릴 아디페이트, 디알릴세바케이트, 디비닐세바케이트, N,N'-메틸렌디메타크릴아미드, N,N'-메틸렌디아크릴아미드 및 글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 글리콜 또는 레소르시놀의 모노- 또는 디티오- 유도체의 폴리비닐 또는 폴리알릴에테르 등과 같은 지방족, 또는 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠, 디비닐톨루엔, 디비닐나프탈렌, 디알릴 프탈레이트, 디비닐크실렌, 디비닐에틸벤젠 등과 같은 방향족일 수 있는 폴리비닐 불포화 가교결합단량체, 또는 디비닐피리딘과 같은 헤테로 고리 가교결합제, 또는 상기한 어느 것의 혼합물과 에틸비닐벤젠, 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 비닐나프탈렌 등의 공중합체와 같은, 가교결합된 방향족 공중합체이다. 또한, 바람직한 것은 단량체 총 중량기준으로 가교결합단량체 약 0.05중량% 내지 약 10중량%로 제조되는 것과 같은 비교적 낮은 수준의 가교결합을 가지는 공중합체이다. 특히 바람직한 것은 가교결합 단량체로서 디비닐벤젠과 스티렌의 공중합체이고 술폰산 작용기로 작용화된 공중합체이다. 이 중합체들은 벌크, 유화 또는 현탁중합에 의해 또는 이 분야에 통상의 지식을 가진 자에게 알려진 다른 중합법으로 제조될 수 있다. 바람직하게는 공중합체의 구상중합체입자 또는 비드를 만드는 현탁중합이다. 단량체에 대해 용매로서 작용하나, 중합체에 대해서는 비용매로 작용하는 포로겐 존재하에 현탁중합에 의해 제조되는 것, 폴리스티렌과 같은 비가교결합된, 용해성 중합체 존재하에 공중합에 의해 제조되고, 이것은 이어서 용해될 수 있어서 거대다공성을 남기는 것, 및 거대다공성 비드를 생산하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 알려진 다른 방법에 따라 제조된 것과 같은 거대 다공성 공중합체 비드가 사용될 수 있으나, 더욱 바람직한 중합체는 공중합체의 겔비 드, 즉, 약 50 옹스트롬 단위(Å) 또는 그 보다 작은 직경을 가지는 미세공 또는 세공만을 함유하는 비드이다. 이들 중합체는, 예를 들면, 농황산, 발연황산 또는 클로로황산으로 술폰화하는 것과 같은, 이 기술분야에 통상의 지식을 가진 자에게 알려진 방법에 따라 강산성 작용기로 작용화할 수 있다. 본 발명에 유용한 산 촉매를 만드는 하나의 방법은 렌드퀴스트(Lundquist)의 미합중국 특허 제5,233,096호에 개시되어 있다.
본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 약 염기성 음이온 교환수지는 가교결합되고, 모노에틸렌성 불포화 단량체의 합성 중합체로서 일차 또는 이차 아민 작용기로 작용화된 것이다. 산촉매와 같이, 약 염기성 음이온 교환수지용 중합체는 벌크, 유화 또는 현탁중합 또는 이 기술분야에 통상의 지식을 가진 자에게 알려진 다른 중합법으로 제조될 수 있다. 이 중합체는 바람직하게는 직경 약 10㎛ 내지 약 2 mm, 바람직하게는 약 20㎛ 내지 약 1mm를 가지는 비드 형태이다. 이들 비드는 현탁중합에 의해 제조될 수 있다. 공중합체는 겔 비드 또는 거대다공성 비드로 만들어질 수 있으며, 예를 들면, 상기한 방법으로 촉매수지를 제조하는데 유용한 거대 다공성 공중합체를 제조할 수 있다.
가교결합 수준은 중합체가 적어도 물 또는 유기용매에 불용성이 될 정도이면 충분하다. 가교결합 반응은 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 디- 및 트리아크릴레이트류, 트리에틸올프로판 디-및 트리메타크릴레이트류, 디비닐케톤, 알릴아크릴레이트, 디알릴말레이트, 디알릴퓨마레이트, 디알릴숙신에이트, 디알릴카르보네이트, 디알릴말론에이트, 디알릴옥 살레이트, 디알릴아디페이트, 디알릴 세바케이트, 디비닐세바케이트, N,N'-메틸렌디메타크릴아미드, N,N'-메틸렌디아크릴아미드 및 글리콜, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 글리콜 또는 레소르시놀 등의 모노- 또는 디티오- 유도체의 폴리비닐 또는 폴리알릴 에테르 등과 같은 지방족, 또는 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠, 디비닐톨루엔, 디비닐나프탈렌, 디알릴프탈레이트, 디비닐크실렌, 디비닐에틸벤젠 등과 같은 방향족, 또는 디비닐피리딘과 같은 헤테로 고리 가교결합제, 또는 상기한 어느 것의 혼합물일 수 있는 폴리에틸렌성 불포화 단량체와 모노에티렌성 불포화 단량체를 공중합시킴으로써 바람직하게 달성된다. 바람직하게는 디비닐벤젠이다. 이 폴리에틸렌성 불포화 단량체는 가교결합 단량체로 작용한다. 가교결합 단량체의 수준은 총 단량체 중량기준으로 약 0.5중량% 내지 60중량%, 바람직하게는 약 1중량% 내지 20 중량%이다.
모노에틸렌성 불포화 단량체는 아크릴 또는 메타크릴산 또는 C1-C18 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아르알킬 및 알크아릴 알코올의 에스테르를 포함하는 이들의 에스테르류와 같은 아크릴 단량체, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 비닐 클로라이드, 비닐포르메이트, 메틸비닐 에테르와 같은 비닐알킬에테르류, 아크릴아미드, 메타크릴아미드일 수 있거나 또는 에틸비닐벤젠, 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐출루엔, 비닐나프탈렌 등과 같은 방향족 단량체 또는 상기한 것중의 어느 혼합물일 수 있다. 바람직하게는 스티렌이다.

가교결합된 공중합체는 약 염기성 음이온-교환기로서 일차 또는 이차아민으로 작용화된다. 아민기는 공중합체를 형성하기 위해 중합하는 하나 이상의 단량체 상에 도입될 수 있거나, 또는 공중합체에 할로메틸기, 바람직하게는 클로로메틸기를 먼저 도입하고 이어서 일차 또는 이차 아민으로 도입된 할로메틸기를 아민화하는것 같은 이 분야의 공지 기술을 통해 중합후에 공중합체에 도입될 수도 있다. 이와 달리, 할로메틸기를 함유하는 단량체가, 공중합체를 만드는 단량체의 하나로서 사용될 수 있으며, 공중합체 내의 할로메틸기는 직접 아미노화될 수 있다. 약염기 성 작용기의 수준은 건조 수지기준으로 약 0.1 내지 약 6그람당 밀리당량(meq/g)일수 있고, 바람직하게는 약 2 내지 약 6meq/g이다.

스티렌이 모노에틸렌성 불포화 단량체인 수지가 바람직하나, 본 발명에서 유용한 약염기성 수지는 상기에서 유용한 단량체로 언급된 바와 같이, 아크릴수지도 또한 될 수 있다. 이들은 불용성 공중합체를 만들기 위해 디비닐벤젠과 같은 가교 결합 단량체로 아크릴 또는 메타크릴 에스테르를 공중합시킨 후, 하나 이상의 일차 아민기 및 하나의 이차 또는 삼차아민기, 바람직하게는 삼차아민기를 함유하는 아민으로 작용화시켜 제조할 수 있다. 일차아민기는 폴리에스테르와 반응하여 아미드를 형성하고, 이차 또는 삼차아민기는 활성 약염기 음이온 교환부위를 형성한다.

또한 약염기 페놀수지류도 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다. 이들 수지는 아민 존재하에 포름알데히드와 페놀을 축합하여서 제조할 수 있다. 본 발명에서 사용될 수 있는 다른 수지류는 약염기성 폴리(비닐피리딘) 수지이며; 이들 수지는 디비닐벤젠과 같은 가교결합 단량체로 비닐피리딘을 공중합시켜서 제조될 수 있다.

이론에 구애되는 것을 원치 않으나, 본 발명자들은 약염기성 음이온 교환수지의 염기도가 축합반응의 생성물에서 색을 제거하는데 있어 수지의 효용성에 직접 영향을 주는 것으로 생각된다. 즉, 수지가 더 염기성이면, 이것은 색을 더욱 효과적으로 제거한다. 이 사실은 다음 실시예1 및 2에서, 생성된 비스페놀-A의 색도가 염기성이 가장 강한 수지를 사용하는 경우 가장 낮고, 실시예3의 염기성이 덜한 수지를 사용하는 경우 중간이라는 실시예의 결과에 의해 뒷받침되고 있다, 염기성이 가장 약한 수지를 사용하는 실시예4의 비스페놀-A 생성물의 색은 염기성 수지가 사용되지 않은 것에 비해 향상되었으나, 이 향상은 더 염기성인 약염기 수지에서 관찰된 것보다 매우 낮다. 결과적으로, 바람직한 수지는 더욱 강한 염기성을 갖는 것이다. 덜 바람직한 수지, 즉, 덜 염기성이고 결과적으로 색을 제거하는데 덜 효과적인 수지는, 예를 들면, 특정 용도에서 열안정성, 또는 장기간 유효수명과 같은 물리적 특성과 같은 다른 성질에 기인하는 특정용도로 사용하기 위해 선택될 수 있다.

본 발명에 의한 알데히드 또는 케톤과 페놀간의 축합반응은 산촉매 및 약염기성 음이온 교환수지 존재하에 고온에서 수행된다. 산촉매는 반응물, 용매 및 희석제를 포함하여, 총 액체중량기준으로 약 10중량% 내지 약 200중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하며, 약염기성 음이온 교환수지는 산촉매의 약 0.5중량% 내지 약 15중량%, 더욱 바람직하게는 약 1중량% 내지 약 10중량%, 특히 더욱 바람직하게는 약 3중량% 내지 약 8중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 반응에 유용한 온도는 약 30℃ 내지 약 90℃ 범위이고, 바람직하게는 약 60℃ 내지 약 80℃이다. 90℃ 이상에서는 본 발명에서 유용한 약염기성 수지는 열 불안정성 때문에, 유효 수명이 한정되고, 30℃ 이하에서는 반응이 실용적이 되기에 충분한 정도로 급속하 게 진행되지 않는다. 본 반응에서 바람직한 것은 페놀과 축합하는데 케톤을 사용하는 것이며; 더욱 바람직한 것은 C_1-C_4 케톤, 즉, 각기 1개 내지 4개의 탄소원자를 가지는 두개의 알킬기를 가진 케톤이다. 더욱 바람직한 것은 아세톤 및 메틸에틸케톤중에서 선택되는 케톤이고, 특히 바람직한 것은 케톤으로서 아세톤이다.

본 발명의 바람직한 실시형태에서, 산 촉매는 용기내에 함유된 비드의 물리적 형태이며, 비드는 촉매의 상을 형성하고, 약염기성 음이온 교환수지, 또한, 비드형태이고, 상 전체를 통해 혼합되어 있다. 페놀 및 케톤, 바람직하게는 아세톤 또는 메틸에틸케톤을 함유하는 가열된 액체스트림이 페놀과 케톤의 축합반응이 일어나기에 충분한 시간동안 촉매상과 접촉되고, 반응생성물과 존재할 수도 있는 미반응 페놀 및 케톤을 함유하는 액체스트림은 촉매상에서 분리되고, 비스페놀은 이 액체스트림에서 회수된다. 본 분야에 통상의 기술을 가진 자는 적합한 조건을 선택할 수 있으며, 예를 들면, 촉매상이 액체스트림에 부가되고, 요망되는 반응이 일어난 후에 액체스트림은 촉매상에서 분리되는 회분식 작업 또는 예를 들면, 액체스트림이 촉매상의 일단으로 계속 공급되고 반응이 일어나기에 충분한 시간동안 촉매상에 있을 수 있는 유속으로 이것을 통과하게 하고, 액체스트림을 타단에서 계속적으로 제거하는 더욱 바람직한 연속작업을 선택할 수 있다. 유사하게, 반응장치, 촉매상을 통과하는 액체스트림의 통과방향에 대한 상류 또는 하류, 반응온도 및 시간, 특정 반응물, 및 비스페놀 회수방법, 예를 들면, 결정화 또는 증류회수법은 본 발명에서 제공된 지침에 의해 그리고 본 분야에 공지된 기술에 의해 용이하게 선택된 다.

다음 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 제공된 것이며, 본 발명이 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 사용된 모든 시약은 달리 기술하지 않는 한, 양호한 상업적 품질이고, 모든 퍼센트 및 비율도 달리 기술하지 않는한 중량%이다.

실시예 1

본 실시예는 강산성 중합체 촉매 및 약염기성 음이온 교환수지 존재하에 페놀 및 아세톤으로부터 낮은 색도를 가지는 비스페놀-A를 형성시킴으로써 구현되는 본 발명의 방법을 설명한 것이다.

페놀(순도 99% 이상) 90g을 함유하는 플라스크에 디비닐벤젠 4%로 가교결합되고 술폰산기(건조 기준) 4.95meq/g로 작용화한 건조한 스티렌계 양이온 교환수지 10g(10중량%) 및 디비닐벤젠 8%로 가교결합되고 디메틸 아미노벤질기(건조기준)4.8meq/g로 작용화된 건조한 스티렌계 음이온 교환수지 0.2g을 첨가하였다. 플라스크의 내용물을 75℃로 가열하고 이 온도에서, 교반하면서 1시간 유지시켰다. 아세톤 10㎖를 첨가하고 75℃에서 교반을 계속하면서, 시료 1㎖를 취하여 메탄올-물 혼합물내에 이들을 급냉하고, 액체 크로마토그라피로 반응혼합물의 조성을 측정함으로써 반응의 진행을 검사하였다. 아세톤의 전환율은, 액체 크로마토그라피의 상대적 피크 면적에서, 아세톤 피크 및 비스페놀-A 생성물 피크의 전체면적에 대한 비스페놀-A의 전체 피크면적(오르토 및 파라이성체 포함)의 퍼센트로서 계산하였다. 이 반응의 전환율은 72%이었다. 선택도는 페놀 및 아세톤의 반응생성물에 의해 생성된 모든 피크의 합계 면적에 대한 비스페놀-A 피크의 면 적의 퍼센트로서 액체 크로마토그라퍼로부터 계산하였다. 이 반응의 선택도는 86%

이었다.
아세톤, 비스페놀-A, 페놀 및 비스페놀-A 부산물을 함유하는 최종 반응혼합물은 같은 부피의 메탄올로 용해하고 석영 스펙트로포토메터 셀에 이동시켰다. 이 혼합물의 흡광도는 백금-코발트 색 표준에 대해 455nm에서 측정하였으며, 이 혼합물은 APHA 색 8을 가지는 것으로 계산되었다.
실시예 2
본 실시예는 디메틸프로필아미노기로 작용화된, 다른 약염기성 음이온 수지를 사용하는 본 발명의 방법을 설명한 것이다.
디비닐벤젠 6%로 가교결합되고 약염기성 온이온 교환수지로서 디메틸프로필아미노기 4.8meq/g로 작용화된 아크릴 공중합체를 사용하여 실시예1을 반복해서 APHA 색 6을 가지는 최종 반응혼합물을 얻었다.
실시예 3
본 실시예는 혼합 아민으로 작용화된 페놀-포름알데히드 축합수지인 또 다른 약염기성 음이온 수지를 사용하는 본 발명의 방법을 설명한 것이다.
일차, 이차, 및 삼차아민의 혼합물 3.8meq/g로 작용화된 페놀-포름알데히드 축합수지를 사용하여 실시예1을 반복해서 APHA 색 16을 가지는 최종 반응혼합물을 얻었다.
실시예 4
본 실시예는 또 다른 약염기성 수지인, 단량체 그 자체가 약염기성 작용기의 공급원인 비닐피리딘 수지를 사용하는 본 발명의 방법을 설명한 것이다.
약염기성 수지로서, 디비닐벤젠 20%로 가교결합되고 비닐피리딘으로부터 약염기성기 5. 1meq/g을 가지는 비닐피리딘 수지를 사용하여 실시예1을 반복하였다. 최종 반응혼합물은 APHA 색 37을 가지고 있었다.
실시예 5
본 비교실시예는 강산성 촉매 존재하에 그리고 약염기성 수지 부재하에서 페놀과 아세톤이 반응될 때에 그 결과를 설명하기 위한 것이다.
술폰산 작용기 4.95meq/g(건조기준)으로 작용화된 스티렌-4%, 디비닐벤젠 공중합체를 사용하나, 약염기성 음이온 교환수지는 사용하지 않고 실시예1을 반복하였다. 최종 반응혼합물은 APHA 색 47을 가지고 있었다. 실시예1에서 규정된 바와 같은, 반응의 전환율은 73%이었고, 반응의 선택도는 85%이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
촉매량의 수소형태의 강산성 양이온 교환수지와, 상기 양이온 교환수지의 중량을 기준으로 0.5중량% 내지 15중량%의 가교결합되고, 모노에틸렌성 불포화 단량체의 합성중합체로서 일차 또는 이차 아민작용기로 작용화된 약염기성 음이온 교환 수지의 존재하에서 페놀을 케톤과 30 내지 90°C의 온도에서 반응시키는 것을 포함하여 이루어지는 색도가 낮은 비스페놀 제조방법.
청구항 2.
제1항에 있어서,
상기 케톤은 C_1-C_4 케톤인 것을 특징으로 하는 제조방법.
청구항 3.
제1항에 있어서,
상기 케톤은 아세톤 또는 메틸에틸케톤인 것을 특징으로 하는 제조방법.
청구항 4.
제2항에 있어서,
상기 약염기성 음이온 교환수지가 직경이 10㎛ 내지 2mm인 음이온 교환수지 비드형태인 것을 특징으로 하는 제조방법.
청구항 5.
제4항에 있어서,
상기 음이온 교환수지 비드는 직경이 20㎛ 내지 1mm인 것을 특징으로 하는 제조방법.
청구항 6.
제4항에 있어서,
상기 음이온 교환수지 비드가 겔비드인 것을 특징으로 하는 제조방법.
청구항 7.
제4항에 있어서,
상기 음이온 교환수지 비드가 거대다공성 비드인 것을 특징으로 하는 제조방법.
청구항 8.
제4항에 있어서,
상기 음이온 교환수지 비드가 페놀계 음이온 교환수지 비드인 것을 특징으로 하는 제조방법.
청구항 9.
제4항에 있어서,

상기 음이온 교환수지 비드가, 단량체 총중량기준으로, 약 1중량% 내지 약 20중량%의 가교결합 단량체를 함유하는 단량체 혼합물로부터 제조되는 음이온 교환 작용성, 가교결합 공중합체 비트인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10.

제9항에 있어서,
상기 공중합체 비드가 스티렌계 공중합체 비드인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11.

제9항에 있어서,
상기 공중합체 비드가 아크릴계 공중합체 비드인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12.

제1항에 있어서,
상기 약염기성 음이온 교환수지가 건조수지 1g당 약 0.1 내지 약 6밀리당량의 약염기성 작용수준을 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13.

제2항에 있어서,
상기 약염기성 음이온 교환수지가 건조수지 1g당 약 2 내지 약 6밀리당량의 약염기성 작용수준을 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14.

제2항에 있어서,
상기 양이온 교환수지가 액체 총중량기준으로 약 10중량% 내지 약 200중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15.

제14항에 있어서,
상기 약염기성 음이온 교환수지가 양이온 교환수지의 약 1중량% 내지 약 10 중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 16.

제14항에 있어서,
상기 약염기정 음이온 교환수지가 양이온 교환수지의 약 3중량% 내지 약 8중량%인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17.

제15항에 있어서,
상기 페놀 및 케톤이 약 30℃ 내지 약 90℃의 온도에서 반응하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 18.

제15항에 있어서,
상기 페놀 및 케톤이 약 60℃ 내지 약 80℃의 온도에서 반응하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 19.

제15항에 있어서,
상기 양이온 교환수지 및 음이온 교환수지가 용기내에서 혼합상을 형성하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 20.

제15항에 있어서,
상기 양이온 교환수지가 전체 단량체 중량기준으로, 가교결합 단량체의 약 0.5중량% 내지 약 10중량%로 제조된, 양이온 교환 작용화되고, 가교결합된 공중합체인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 21.

30℃ 내지 90℃의 온도에서, 페놀과 아세톤을 함유하는 액체스트림을, 강산성 양이온 교환수지와 상기 양이온 교환수지의 중량을 기준으로 1중량% 내지 10중량%의 가교결합되고, 모노에틸렌성 불포화 단량체의 합성중합체로서 일차 또는 이차 아민작용기로 작용화된 약염기성 음이온 교환수지의 혼합상과 접촉시켜 페놀과 아세톤간의 축합반응이 일어나도록 하고, 이어서 수지의 혼합상으로부터 액체스트림을 분리하고, 분리된 액체스트림에서 비스페놀-A를 회수하는 것을 특징으로 하는 색도가 낮은 비스페놀-A의 제조방법.