



(21) 申请号 202380034175.1

(22) 申请日 2023.04.24

(30) 优先权数据

2022-073594 2022.04.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/016061 2023.04.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/210563 JA 2023.11.02

(71) 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 中岛幸惠 内山馨

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 陈彦 胡玉美

(51) Int.Cl.

C07C 39/16 (2006.01)

C07C 37/20 (2006.01)

C07C 37/74 (2006.01)

C07C 37/84 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)

权利要求书5页 说明书24页 附图2页

(54) 发明名称

含双酚的组合物及其制造方法、双酚A的制造方法以及聚碳酸酯树脂的制造方法

(57) 摘要

提供一种含双酚(I)的组合物,其能够在供于碱分解再结合法时改善异丙烯基苯酚的回收率。一种含双酚(I)的组合物,其包括:含双酚A的双酚(I)、以及具有双酚的至少1个羟基被碳酸酯基或氨基甲酰氧基取代的结构的化合物(II),前述含双酚(I)的组合物中的前述双酚(I)的含量为90质量%以上,前述化合物(II)所具有的羰基键的摩尔数的合计相对于前述含双酚(I)的组合物的质量为0.05 μ摩尔/g以上。

1. 一种含双酚(I)的组合物,其包括:含双酚A的双酚(I)、以及具有双酚的至少1个羟基被碳酸酯基或氨基甲酰氧基取代的结构化合物(II),

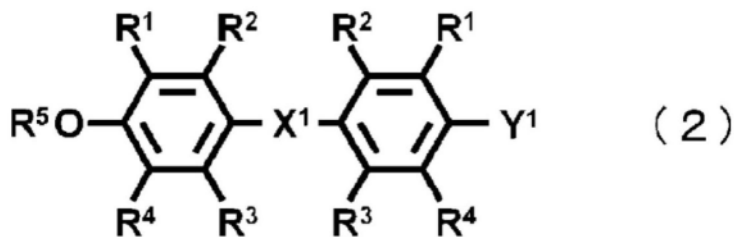
所述含双酚(I)的组合物中的所述双酚(I)的含量为90质量%以上,

所述化合物(II)所具有的羰基键的摩尔数的合计相对于所述含双酚(I)的组合物的质量为0.05 μ 摩尔/g以上。

2. 根据权利要求1所述的含双酚(I)的组合物,所述化合物(II)所具有的羰基键的摩尔数的合计相对于所述含双酚(I)的组合物的质量为50 μ 摩尔/g以下。

3. 根据权利要求1或2所述的含双酚(I)的组合物,所述化合物(II)为下述式(2)和/或下述式(3)所表示的化合物,

[化1]



式(2)中,

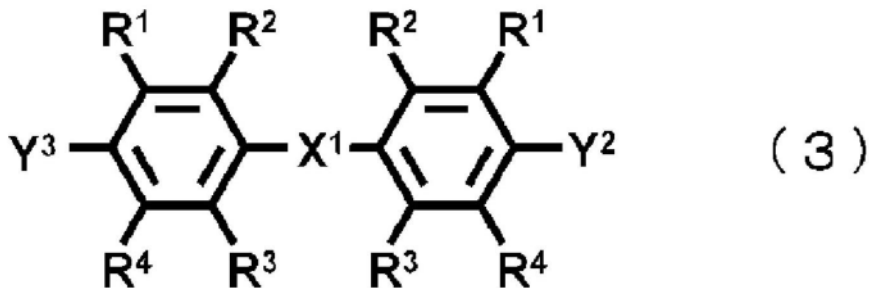
$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 分别独立地为氢原子、卤原子、烷基、芳基或烷氧基,

X^1 为 $-\text{CR}^{10}\text{R}^{11}-$ 、环烷叉基、苄叉基、咕吨叉基或噻吨叉基, $-\text{CR}^{10}\text{R}^{11}-$ 中,*表示与苯环的结合位置, R^{10} 、 R^{11} 分别独立地为氢原子、卤原子、烷基、芳基或烷氧基,

R^5 为氢原子、烷基或芳基,

Y^1 为碳酸酯基或氨基甲酰氧基,

[化2]



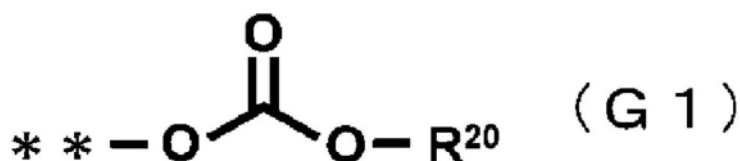
式(3)中,

$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 X^1 与所述式(2)的 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 X^1 同义,

Y^2 、 Y^3 分别独立地为碳酸酯基或氨基甲酰氧基。

4. 根据权利要求3所述的含双酚(I)的组合物,所述碳酸酯基为下述式(G1)或下述式(G2)所表示的基团,

[化3]

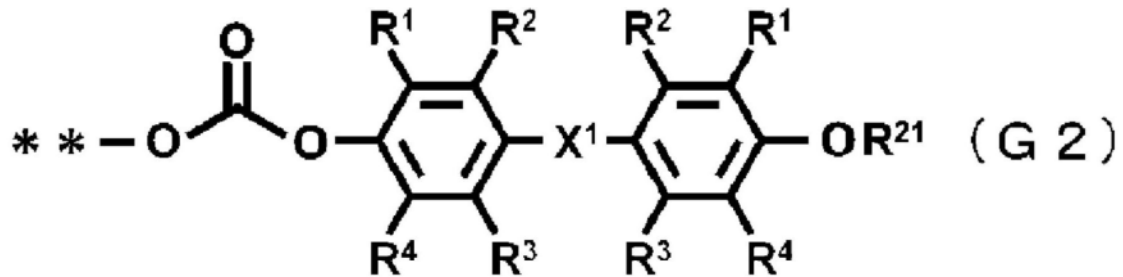


式(G1)中,

**表示与双酚骨架的苯环的结合位置,

R²⁰为氢原子、烷基或芳基,

[化4]



式(G2)中,

**表示与双酚骨架的苯环的结合位置,

R¹ ~ R⁴分别独立地为氢原子、卤原子、烷基、芳基或烷氧基,

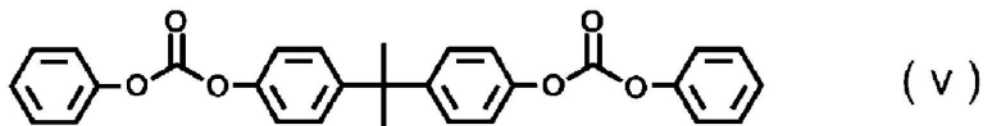
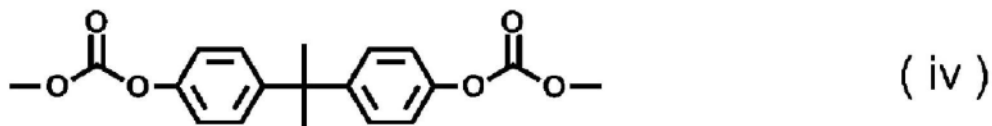
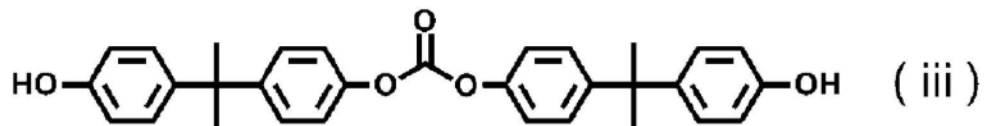
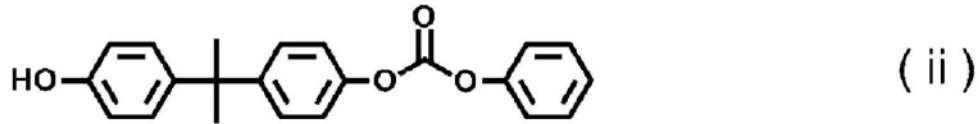
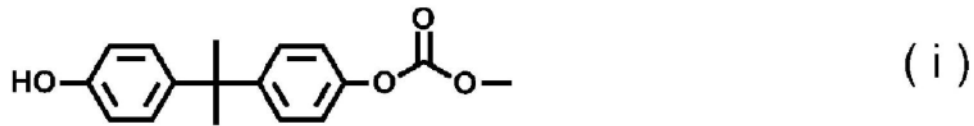
X¹为*-CR¹⁰R¹¹-*、环烷叉基、茱叉基、咕吨叉基或噻吨叉基,*-CR¹⁰R¹¹-*中,*表示与苯环的结合位置,R¹⁰、R¹¹分别独立地为氢原子、卤原子、烷基、芳基或烷氧基,

R²¹为氢原子、烷基或芳基。

5. 根据权利要求1或2所述的含双酚(I)的组合物,所述双酚(I)所含的双酚A的含量为90质量%以上。

6. 根据权利要求1或2所述的含双酚(I)的组合物,所述化合物(II)为选自由下述式(i)~式(v)组成的组中的1个以上,

[化5]



7. 一种含双酚(I)的组合物的制造方法,其为权利要求1或2所述的含双酚(I)的组合物的制造方法,具有在制造双酚A时副生成所述化合物(II)的BPA制造工序。

8. 根据权利要求7所述的含双酚(I)的组合物的制造方法,所述BPA制造工序具有如下工序:使聚碳酸酯树脂分解,生成双酚A,并且副生成所述化合物(II),得到包括双酚A和所述化合物(II)的含双酚(I)的组合物。

9. 一种含双酚(I)的组合物的制造方法,其为权利要求1或2所述的含双酚(I)的组合物的制造方法,具有在含双酚A的双酚(I)中添加所述化合物(II)的工序。

10. 一种双酚A的制造方法,包括:

碱分解工序,将权利要求1或2所述的含双酚(I)的组合物在碱性催化剂下分解,得到包含异丙烯基苯酚和苯酚的分解液;

蒸馏工序,将所述分解液蒸馏馏去,得到包含异丙烯基苯酚和苯酚的馏出液;以及

再结合反应工序,通过使所得的所述馏出液与酸性催化剂接触,从而使异丙烯基苯酚和苯酚再结合而生成双酚A,得到包含双酚A的溶液。

11. 根据权利要求10所述的双酚A的制造方法,具有在BPA制造设备的BPA合成单元和/或浓缩单元中,供给通过所述再结合反应工序获得的所述包含双酚A的溶液的工序,

所述BPA制造设备具有:

BPA合成单元,使丙酮与苯酚在酸性催化剂的存在下脱水缩合,得到包含双酚A的反应

液c1;

浓缩单元,将未反应的丙酮和水从所述反应液c1中馏去,得到浓缩液c2;

分离单元,使所述浓缩液c2析晶而得到浆液,将所述浆液固液分离,分离为母液c3、以及包含双酚A与苯酚的加合物晶体的滤饼;

BPA精制单元,将所述滤饼精制而得到双酚A;

第一循环单元,使所述母液c3的一部分循环,并供给至所述BPA合成单元和/或所述浓缩单元;

母液精制单元,在将所述母液c3所含的双酚A分解的同时或分解后,进行蒸馏,得到包含异丙烯基苯酚和苯酚的馏出液c4,使所得的馏出液c4与酸性催化剂接触,得到包含双酚A的反应液c5;以及

第二循环单元,将所述反应液c5供给至所述BPA合成单元和/或所述浓缩单元。

12. 根据权利要求10所述的双酚A的制造方法,在BPA制造设备的母液精制单元中供给所述含双酚(I)的组合物,并且在所述母液精制单元中进行所述碱分解工序、所述蒸馏工序和所述再结合反应工序,

所述BPA制造设备具有:

BPA合成单元,使丙酮与苯酚在酸性催化剂的存在下脱水缩合,得到包含双酚A的反应液c1;

浓缩单元,将未反应的丙酮和水从所述反应液c1中馏去,得到浓缩液c2;

分离单元,使所述浓缩液c2析晶而得到浆液,将所述浆液固液分离,分离为母液c3、以及包含双酚A与苯酚的加合物晶体的滤饼;

BPA精制单元,将所述滤饼精制而得到双酚A;

第一循环单元,使所述母液c3的一部分循环,并供给至所述BPA合成单元和/或所述浓缩单元;

母液精制单元,在将所述母液c3所含的双酚A分解的同时或分解后,进行蒸馏,得到包含异丙烯基苯酚和苯酚的馏出液c4,使所得的馏出液c4与酸性催化剂接触,得到包含双酚A的反应液c5;以及

第二循环单元,将所述反应液c5供给至所述BPA合成单元和/或所述浓缩单元。

13. 根据权利要求10所述的双酚A的制造方法,在BPA制造设备的母液精制单元中供给通过所述蒸馏工序获得的所述馏出液,并且在所述母液精制单元中进行所述再结合反应工序,

所述BPA制造设备具有:

BPA合成单元,使丙酮与苯酚在酸性催化剂的存在下脱水缩合,得到包含双酚A的反应液c1;

浓缩单元,将未反应的丙酮和水从所述反应液c1中馏去,得到浓缩液c2;

分离单元,使所述浓缩液c2析晶而得到浆液,将所述浆液固液分离,分离为母液c3、以及包含双酚A与苯酚的加合物晶体的滤饼;

BPA精制单元,将所述滤饼精制而得到双酚A;

第一循环单元,使所述母液c3的一部分循环,并供给至所述BPA合成单元和/或所述浓缩单元;

母液精制单元,在将所述母液c3所含的双酚A分解的同时或分解后,进行蒸馏,得到包含异丙烯基苯酚和苯酚的馏出液c4,使所得的馏出液c4与酸性催化剂接触,得到包含双酚A的反应液c5;以及

第二循环单元,将所述反应液c5供给至所述BPA合成单元和/或所述浓缩单元。

14. 一种聚碳酸酯树脂的制造方法,具有:

通过权利要求10所述的双酚A的制造方法得到双酚A的第一工序;以及使通过所述第一工序获得的双酚A聚合而得到聚碳酸酯树脂的第二工序。

15. 根据权利要求14所述的聚碳酸酯树脂的制造方法,所述聚碳酸酯树脂的粘均分子量为15000以上、35000以下。

含双酚的组合物及其制造方法、双酚A的制造方法以及聚碳酸酯树脂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含双酚的组合物及其制造方法。另外,本发明涉及双酚A的制造方法和聚碳酸酯树脂的制造方法。

背景技术

[0002] 双酚作为聚碳酸酯树脂、环氧树脂、芳香族聚酯树脂等高分子材料的原料是有用的。作为代表性的双酚,例如已知2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷等(专利文献1、2)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开昭62-138443号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2014-40376号公报

[0007] 专利文献3:日本特公昭49-48319号公报

[0008] 专利文献4:日本特开平1-230538号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 作为双酚的代表性用途的聚碳酸酯树脂要求为无色、透明。聚碳酸酯树脂的色调较大地受到原料色调的影响。因此,作为原料的双酚的色调也要求为无色。但是,双酚容易受到原料中的杂质、制造设备的劣化等的影响,容易着色,因此品质的控制并不容易。

[0011] 作为对双酚进行精制的方法,可列举再结晶、蒸馏、色谱柱精制等。

[0012] 这之中,就双酚A而言,已知将在碱性催化剂下分解得到的苯酚和异丙烯基苯酚进行蒸馏精制,在酸性催化剂下再结合而生成双酚A的碱分解再结合法(例如专利文献3、4)。

[0013] 双酚A的碱分解再结合法中,具有:将双酚A在碱性催化剂下分解为苯酚和异丙烯基苯酚的碱分解工序、将生成的苯酚和异丙烯基苯酚进行蒸馏精制的蒸馏工序、以及使精制后的苯酚和异丙烯基苯酚在酸性催化剂下再结合而合成双酚A的再结合反应工序。该碱分解再结合法具有如下优点:通过将沸点大的双酚A转换为低沸点的化合物,从而能够进行蒸馏精制,与引起着色的物质的分离变得容易。

[0014] 然而,在双酚A的碱分解再结合法的碱分解工序中,由于在碱性催化剂的存在下且高温条件下将双酚A分解为苯酚和异丙烯基苯酚,因此容易发生不希望的反应,尤其是异丙烯基苯酚由于反应性高,容易发生自缩合,因此回收率方面存在问题。

[0015] 本发明是鉴于上述以往的实际情况而作出的,目的在于提供一种能够在供于碱分解再结合法时改善异丙烯基苯酚的回收率的含双酚(I)的组合物及其制造方法。

[0016] 另外,本发明的目的在于提供一种使用前述含双酚(I)的组合物来高效得到双酚A的双酚A的制造方法和以该双酚A为原料的聚碳酸酯树脂的制造方法。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究, 结果发现, 通过以使双酚A中含有特定量的具有特定结构的化合物(II)的含双酚(I)的组合物为原料, 并供于碱分解再结合法中的碱分解工序, 能够高效得到异丙烯基苯酚。由此, 发现能够改善再结合反应工序中的双酚A的产率。进一步发现了使用所得的前述双酚A的聚碳酸酯树脂的制造方法。

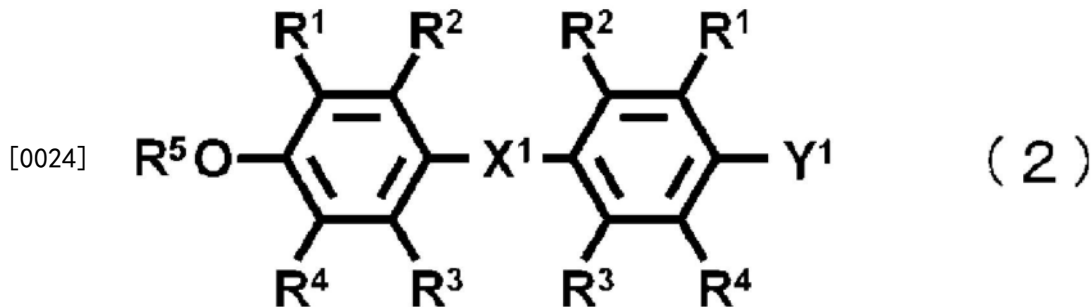
[0019] 即, 本发明涉及以下的发明。

[0020] <1>一种含双酚(I)的组合物, 其包括: 含双酚A的双酚(I)、以及具有双酚的至少1个羟基被碳酸酯基或氨基甲酰氧基取代的结构的化合物(II), 前述含双酚(I)的组合物中的前述双酚(I)的含量为90质量%以上, 前述化合物(II)所具有的羰基键的摩尔数的合计相对于前述含双酚(I)的组合物的质量为0.05 μ 摩尔/g以上。

[0021] <2>如前述<1>记载的含双酚(I)的组合物, 前述化合物(II)所具有的羰基键的摩尔数的合计相对于前述含双酚(I)的组合物的质量为50 μ 摩尔/g以下。

[0022] <3>如前述<1>或<2>记载的含双酚(I)的组合物, 前述化合物(II)为下述式(2)和/或下述式(3)所表示的化合物。

[0023] [化1]



[0025] (式(2)中,

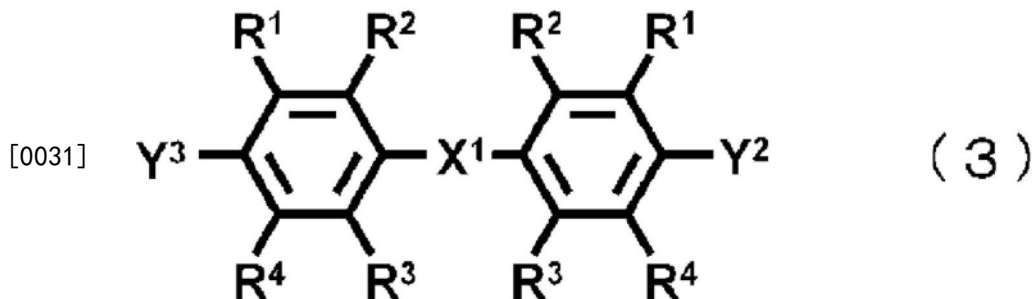
[0026] $R^1 \sim R^4$ 分别独立地为氢原子、卤原子、烷基、芳基或烷氧基,

[0027] X^1 为 $^* - CR^{10}R^{11} - ^*$ (* 表示与苯环的结合位置, R^{10} 、 R^{11} 分别独立地为氢原子、卤原子、烷基、芳基或烷氧基。)、环烷叉基、苄叉基、咕吨叉基或噻吨叉基,

[0028] R^5 为氢原子、烷基或芳基,

[0029] Y^1 为碳酸酯基或氨基甲酰氧基。)

[0030] [化2]



[0032] (式(3)中,

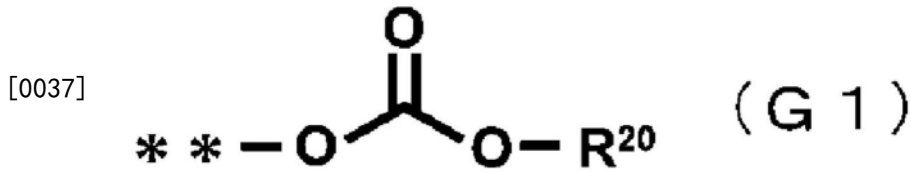
[0033] $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 与前述式(2)的 $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 同义,

[0034] Y^2 、 Y^3 分别独立地为碳酸酯基或氨基甲酰氧基。)

[0035] <4>如前述<1>至<3>中任一项记载的含双酚(I)的组合物, 前述碳酸酯基为下述式

(G1) 或下述式 (G2) 所表示的基团。

[0036] [化3]

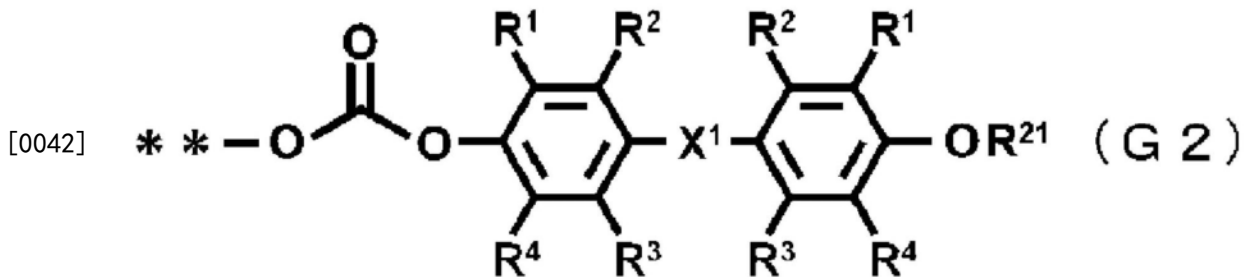


[0038] (式(G1)中,

[0039] **表示与双酚骨架的苯环的结合位置,

[0040] R²⁰为氢原子、烷基或芳基。)

[0041] [化4]



[0043] (式(G2)中,

[0044] **表示与双酚骨架的苯环的结合位置,

[0045] R¹ ~ R⁴分别独立地为氢原子、卤原子、烷基、芳基或烷氧基,

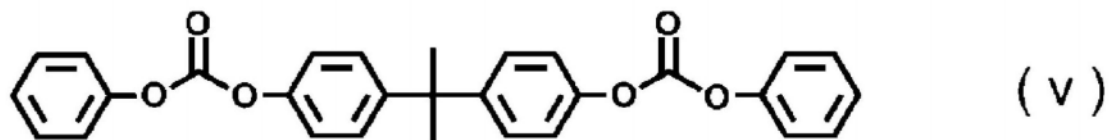
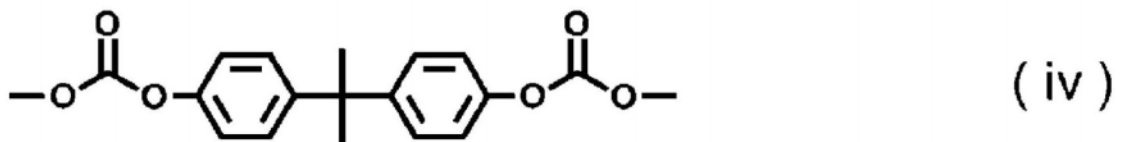
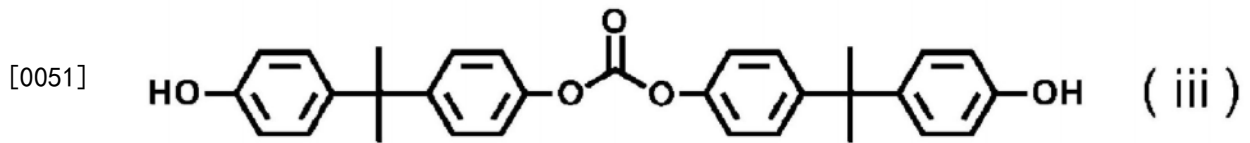
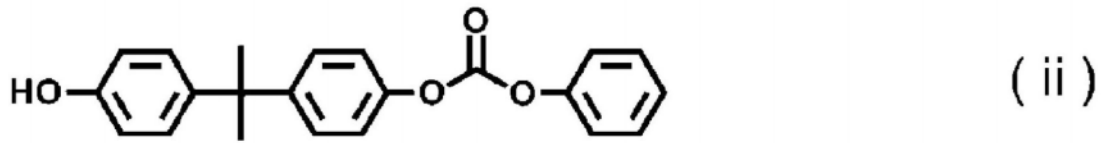
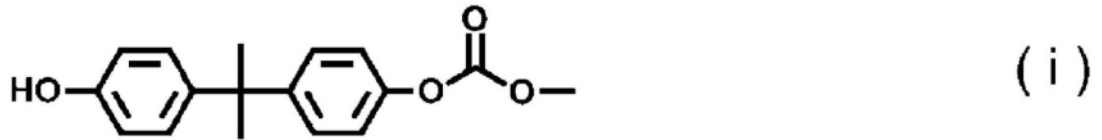
[0046] X¹为*-CR¹⁰R¹¹-*(*表示与苯环的结合位置,R¹⁰、R¹¹分别独立地为氢原子、卤原子、烷基、芳基或烷氧基。)、环烷叉基、茱叉基、咕吨叉基或噻吨叉基,

[0047] R²¹为氢原子、烷基或芳基。)

[0048] <5>如前述<1>至<4>中任一项记载的含双酚(I)的组合物,前述双酚(I)所含的双酚A的含量为90质量%以上。

[0049] <6>如前述<1>至<5>中任一项记载的含双酚(I)的组合物,前述化合物(II)为选自自由下述式(i)~式(v)组成的组中的1个以上。

[0050] [化5]



[0052] <7>一种含双酚(I)的组合物的制造方法,其为前述<1>至<6>中任一项记载的含双酚(I)的组合物的制造方法,具有在制造双酚A时副生成前述化合物(II)的BPA制造工序。

[0053] <8>如前述<7>记载的含双酚(I)的组合物的制造方法,前述BPA制造工序具有如下工序:使聚碳酸酯树脂分解,生成双酚A,并且副生成前述化合物(II),得到包含双酚A和前述化合物(II)的含双酚(I)的组合物。

[0054] <9>一种含双酚(I)的组合物的制造方法,其为前述<1>至<6>中任一项记载的含双酚(I)的组合物的制造方法,具有在含双酚A的双酚(I)中添加前述化合物(II)的工序。

[0055] <10>一种双酚A的制造方法,具有:碱分解工序,将前述<1>至<6>中任一项记载的含双酚(I)的组合物在碱性催化剂下分解,得到包含异丙烯基苯酚和苯酚的分解液;蒸馏工序,将前述分解液蒸馏馏去,得到包含异丙烯基苯酚和苯酚的馏出液;以及再结合反应工序,通过使所得的前述馏出液与酸性催化剂接触,从而使异丙烯基苯酚与苯酚再结合而生成双酚A,得到包含双酚A的溶液。

[0056] <11>如前述<10>记载的双酚A的制造方法,具有在BPA制造设备的BPA合成单元和/或浓缩单元中供给通过前述再结合反应工序获得的前述包含双酚A的溶液的工序,

[0057] 前述BPA制造设备具有:BPA合成单元,使丙酮与苯酚在酸性催化剂的存在下脱水

缩合,得到包含双酚A的反应液c1;浓缩单元,将未反应的丙酮和水从前述反应液c1中馏去,得到浓缩液c2;分离单元,使前述浓缩液c2析晶而得到浆液,将前述浆液固液分离,分离为母液c3、以及包含双酚A与苯酚的加合物晶体的滤饼;BPA精制单元,将前述滤饼精制而得到双酚A;第一循环单元,使前述母液c3的一部分循环,并供给至前述BPA合成单元和/或前述浓缩单元;母液精制单元,在将前述母液c3所含的双酚A分解的同时或分解后,进行蒸馏,得到包含异丙烯基苯酚和苯酚的馏出液c4,使所得的馏出液c4与酸性催化剂接触,得到包含双酚A的反应液c5;以及第二循环单元,将前述反应液c5供给至前述BPA合成单元和/或前述浓缩单元。

[0058] <12>如前述<10>记载的双酚A的制造方法,在BPA制造设备的母液精制单元中供给前述含双酚(I)的组合物,并且在前述母液精制单元中进行前述碱分解工序、前述蒸馏工序和前述再结合反应工序,

[0059] 前述BPA制造设备具有:BPA合成单元,使丙酮与苯酚在酸性催化剂的存在下脱水缩合,得到包含双酚A的反应液c1;浓缩单元,将未反应的丙酮和水从前述反应液c1中馏去,得到浓缩液c2;分离单元,使前述浓缩液c2析晶而得到浆液,将前述浆液固液分离,分离为母液c3、以及包含双酚A与苯酚的加合物晶体的滤饼;BPA精制单元,将前述滤饼精制而得到双酚A;第一循环单元,使前述母液c3的一部分循环,并供给至前述BPA合成单元和/或前述浓缩单元;母液精制单元,在将前述母液c3所含的双酚A分解的同时或分解后,进行蒸馏,得到包含异丙烯基苯酚和苯酚的馏出液c4,使所得的馏出液c4与酸性催化剂接触,得到包含双酚A的反应液c5;以及第二循环单元,将前述反应液c5供给至前述BPA合成单元和/或前述浓缩单元。

[0060] <13>如前述<10>记载的双酚A的制造方法,在BPA制造设备的母液精制单元中供给通过前述蒸馏工序获得的前述馏出液,并且在前述母液精制单元中进行前述再结合反应工序,

[0061] 前述BPA制造设备具有:BPA合成单元,使丙酮与苯酚在酸性催化剂的存在下脱水缩合,得到包含双酚A的反应液c1;浓缩单元,将未反应的丙酮和水从前述反应液c1中馏去,得到浓缩液c2;分离单元,使前述浓缩液c2析晶而得到浆液,将前述浆液固液分离,分离为母液c3、以及包含双酚A与苯酚的加合物晶体的滤饼;BPA精制单元,将前述滤饼精制而得到双酚A;第一循环单元,使前述母液c3的一部分循环,并供给至前述BPA合成单元和/或前述浓缩单元;母液精制单元,在将前述母液c3所含的双酚A分解的同时或分解后,进行蒸馏,得到包含异丙烯基苯酚和苯酚的馏出液c4,使所得的馏出液c4与酸性催化剂接触,得到包含双酚A的反应液c5;以及第二循环单元,将前述反应液c5供给至前述BPA合成单元和/或前述浓缩单元。

[0062] <14>一种聚碳酸酯树脂的制造方法,具有:通过前述<10>至<13>中任一项记载的双酚A的制造方法得到双酚A的第一工序;以及使通过前述第一工序获得的双酚A聚合而得到聚碳酸酯树脂的第二工序;

[0063] <15>如前述<14>记载的聚碳酸酯树脂的制造方法,前述聚碳酸酯树脂的粘均分子量为15000以上、35000以下。

[0064] 发明效果

[0065] 根据本发明,可提供能够在供于碱分解再结合法时改善异丙烯基苯酚的回收率的

含双酚(I)的组合物及其制造方法。

[0066] 另外,可提供使用前述含双酚(I)的组合物来高效得到双酚A的双酚A的制造方法和以该双酚A为原料的聚碳酸酯树脂的制造方法。

附图说明

[0067] [图1]为用于说明本发明的双酚A的制造方法的一例的图。

[0068] [图2]为用于说明本发明的双酚A的制造方法的一例的图。

具体实施方式

[0069] 以下详细说明本发明的实施方式,但以下记载的构成要件的说明为本发明的实施方式的一例(代表例),本发明在不改变其要旨的情况下不限于以下的内容。需说明的是,本说明书中采用“~”这样的表达时,用于表达包括其前后的数值或物性值。

[0070] [含双酚(I)的组合物]

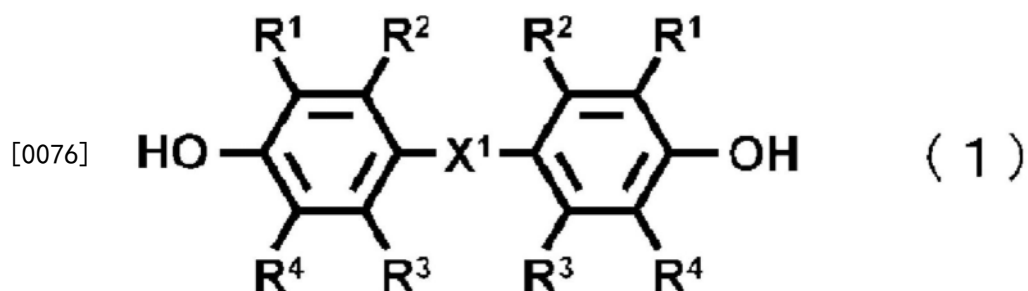
[0071] 本发明的含双酚(I)的组合物涉及一种含双酚(I)的组合物(以下有时记载为“本发明的含双酚(I)的组合物”),其包括:含双酚A的双酚(I)、以及具有双酚的至少1个羟基被碳酸酯基或氨基甲酰氧基取代的结构的化合物(II),前述含双酚(I)的组合物中的前述双酚(I)的含量为90质量%以上,前述化合物(II)所具有的羰基键的摩尔数的合计相对于前述含双酚(I)的组合物的质量为0.05 μ 摩尔/g以上。

[0072] 通过包括90质量%以上的含双酚A的双酚(I),并且以特定量包括具有双酚的至少1个羟基被碳酸酯基或氨基甲酰氧基取代的结构的化合物(II),能够形成在供于碱分解再结合法时异丙烯基苯酚的回收率优异的含双酚(I)的组合物。另外,能够以回收的异丙烯基苯酚为原料而高效得到双酚A,且能够以所得的双酚A为原料而提供聚碳酸酯树脂的制造方法。

[0073] <双酚(I)>

[0074] 本发明的含双酚(I)的组合物中,含有含双酚A的双酚(I)作为成分。双酚(I)通常为以下的式(1)所表示的双酚化合物。

[0075] [化6]



[0077] 式(1)中, $R^1 \sim R^4$ 分别独立地为氢原子、卤原子、烷基、芳基或烷氧基。需说明的是,烷基、芳基、烷氧基可以为取代或无取代中的任一者。取代或无取代的烷基、取代或无取代的烷氧基的碳数为1以上,其上限优选为12以下、更优选为8以下、进一步优选为6以下。取代或无取代的芳基的碳数为6以上,其上限优选为12以下、更优选为8以下。

[0078] 作为 $R^1 \sim R^4$,可列举例如氢原子、氟基、氯基、溴基、碘基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十

一烷基、正十二烷基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环十二烷基、苜基、苯基、甲苯基、2,6-二甲基苯基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊基氧基、异戊基氧基、正己基氧基、正庚基氧基、正辛基氧基、正壬基氧基、正癸基氧基、正十一烷基氧基、正十二烷基氧基等。

[0079] 式(1)中, X^1 为 $*-CR^{10}R^{11}-*$ 、环烷叉基、苈叉基、咕吨叉基或噻吨叉基。

[0080] “ $*-CR^{10}R^{11}-*$ ”的 $*$ 表示与苯环的结合位置。 R^{10} 、 R^{11} 分别独立地为氢原子、卤原子、烷基、芳基或烷氧基。需说明的是, 烷基、芳基、烷氧基可以为取代或无取代中的任一者。取代或无取代的烷基、取代或无取代的烷氧基的碳数为1以上, 其上限优选为12以下、更优选为8以下、进一步优选为6以下。取代或无取代的芳基的碳数为6以上, 其上限优选12为以下、更优选为8以下。

[0081] 作为 R^{10} 、 R^{11} , 可列举例如氢原子、氟基、氯基、溴基、碘基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环十二烷基、苜基、苯基、甲苯基、2,6-二甲基苯基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊基氧基、异戊基氧基、正己基氧基、正庚基氧基、正辛基氧基、正壬基氧基、正癸基氧基、正十一烷基氧基、正十二烷基氧基等。

[0082] 环烷叉基是将与环烷烃的1个碳原子结合的2个氢原子除去而得的2价基团。需说明的是, 环烷叉基可以为取代或无取代中的任一者, 也可以在环结构中包含杂原子。另外, 取代或无取代的环烷叉基的碳数为3以上, 优选为12以下。

[0083] 作为环烷叉基, 可列举例如环丙叉基、环丁叉基、环戊叉基、环己叉基、3,3,5-三甲基环己叉基、环庚叉基、环辛叉基、环壬叉基、环癸叉基、环十一烷基叉基、环十二烷基叉基等。

[0084] 苈叉基(苈9,9-二基)是将与苈的9位的碳原子结合的2个氢原子除去而得的2价基团。咕吨叉基(咕吨9,9-二基)是将与咕吨的9位的碳原子结合的2个氢原子除去而得的2价基团。噻吨叉基(噻吨9,9-二基)是将与噻吨的9位的碳原子结合的2个氢原子除去而得的2价基团。

[0085] <双酚A>

[0086] 本发明的含双酚(I)的组合物所含的双酚(I)含有双酚A作为主成分。双酚A为2,2-双(4-羟基苯基)丙烷, 是上述式(1)中 $R^1 \sim R^4$ 为氢原子、 X^1 为 $*-CR^{10}R^{11}-*$ 、 R^{10} 、 R^{11} 为甲基的化合物。以下有时将双酚A记载为“BPA”。

[0087] <其他双酚>

[0088] 双酚(I)可以仅由双酚A构成, 也可以除了双酚A之外还包含除双酚A以外的其他双酚。

[0089] 作为其他双酚, 可列举上述式(1)表示的除双酚A以外的化合物。即, 可列举以下的双酚(1a)和/或双酚(1b)。

[0090] 双酚(1a): 上述式(1)中, $R^1 \sim R^4$ 分别独立地为氢原子、卤原子、烷基、芳基或烷氧基, X^1 为 $*-CR^{10}R^{11}-*$ ($*$ 表示与苯环的结合位置, R^{10} 为氢原子、卤原子、烷基、芳基或烷氧基, R^{11} 为氢原子、卤原子、碳数2以上的烷基、芳基或烷氧基。)、环烷叉基或苈叉基的化合物。

[0091] 双酚(1b): 上述式(1)中, $R^1 \sim R^4$ 分别独立地为氢原子、卤原子、烷基、芳基或烷氧基, 并且 $R^1 \sim R^4$ 中的至少一个为卤原子、烷基、芳基或烷氧基, X^1 为 $*-CR^{10}R^{11}-*$ ($*$ 表示与苯环

的结合位置, R^{10} 、 R^{11} 分别独立地为氢原子、卤原子、烷基、芳基或烷氧基。) 、环烷叉基或苄叉基的化合物。

[0092] 关于双酚(1a), 上述式(1)中, 优选 R^2 和 R^3 为空间体积不大的氢原子, 更优选 R^1 、 R^4 分别独立地为氢原子或烷基, R^2 、 R^3 为氢原子。

[0093] 关于双酚(1b), 上述式(1)中, 优选 R^2 和 R^3 为空间体积不大的氢原子, 更优选 R^1 为烷基, R^4 为氢原子或烷基, R^2 、 R^3 为氢原子。

[0094] 作为上述式(1)表示的其他双酚, 具体而言, 可列举2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、9,9-双(4-羟基-3-甲基苯基)茱、3,3-双(4-羟基苯基)戊烷、3,3-双(4-羟基-3-甲基苯基)戊烷、2,2-双(4-羟基苯基)戊烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)戊烷、3,3-双(4-羟基苯基)庚烷、3,3-双(4-羟基-3-甲基苯基)庚烷、2,2-双(4-羟基苯基)庚烷、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)庚烷、4,4-双(4-羟基苯基)庚烷、4,4-双(4-羟基-3-甲基苯基)庚烷等, 但完全不限于此。

[0095] 这之中, 作为本发明的含双酚(I)的组合物所含的其他双酚, 优选为选自2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷和1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷组成的组中的任一者, 更优选2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷。

[0096] 本发明的含双酚(I)的组合物含有90质量%以上的双酚(I)。双酚(I)的含量(双酚(I)的质量/含双酚(I)的组合物的质量 $\times 100$ (%)) 优选为95质量%以上、更优选为98质量%以上、进一步优选为99质量%以上。如果双酚(I)的含量少于上述下限, 则在作为双酚的用途中不优选。关于本发明的含双酚(I)的组合物中的双酚(I)的含量上限, 从化合物(II)的含量确保、制造成本等观点、聚碳酸酯树脂制造反应中与碳酸二苯酯的物质量比的调整、表面硬度、脆性等聚碳酸酯树脂的机械物性等观点考虑, 为99.998质量%以下、99.990质量%以下程度。

[0097] 本发明的含双酚(I)的组合物所含的双酚(I)中, 优选双酚A的含量为90质量%以上。双酚(I)中的双酚A的含量(双酚A的质量/双酚(I)的质量 $\times 100$ (%)) 优选为95质量%以上、更优选为98质量%以上、进一步优选为99质量%以上。另外, 双酚(I)可以仅由双酚A构成。如果双酚A的含量为这样的含量, 则在后述的双酚A制造方法中, 能够更高效制造双酚A, 因而优选。

[0098] 双酚(I)的检测和定量可采用标准的高效分析用反相色谱柱来进行。例如作为标准的高效分析用反相色谱柱, 可列举内径3~4.6mm、长度10~30cm、粒径3~5 μm 的ODS系色谱柱。具体而言, 可以使用Imtakt公司制Scherzo SM-C18、Cadenza CD-C18、Unison UK-C18等。关于尺寸, 详细地在实施例中记载。

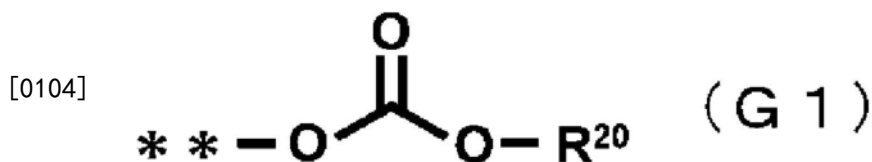
[0099] <化合物(II)>

[0100] 本发明的含双酚(I)的组合物所含的化合物(II)为具有双酚的至少1个羟基被碳酸酯基或氨基甲酰氧基取代的结构化合物。

[0101] 碳酸酯基为具有“-O-C(=O)-O-”的官能团。碳酸酯基可具有多个碳酸酯键。

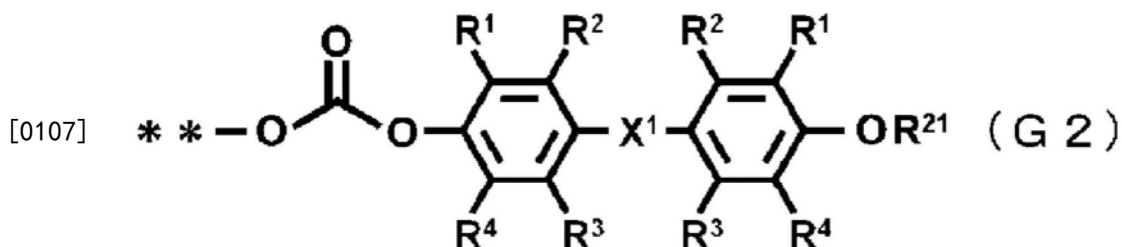
[0102] 碳酸酯基优选由下述式(G1)或下述式(G2)表示。

[0103] [化7]



[0105] 式(G1)中,**表示与双酚骨架的苯环的结合位置。 R^{20} 为氢原子、烷基或芳基,优选烷基或芳基。需说明的是,烷基和芳基可以为取代或无取代中的任一者。取代或无取代的烷基的碳数为1以上,优选12以下,更优选8以下,进一步优选6以下。另外,取代或无取代的芳基的碳数为6以上,优选12以下,更优选8以下。

[0106] [化8]



[0108] 式(G2)中,**表示与双酚骨架的苯环的结合位置。 $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 与式(1)的 $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 同义,优选例和具体例也如式(1)所记载。

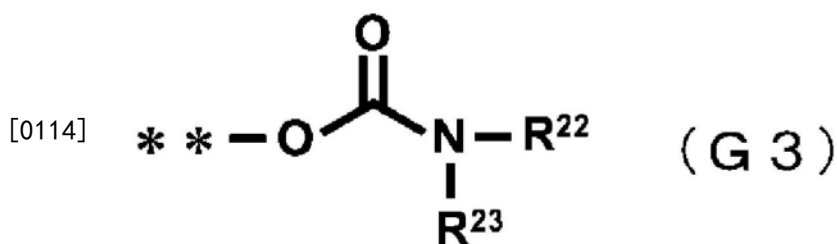
[0109] 式(G2)中, R^{21} 为氢原子、烷基或芳基。需说明的是,烷基和芳基可以为取代或无取代中的任一者。取代或无取代的烷基的碳数为1以上,优选12以下,更优选8以下,进一步优选6以下。另外,取代或无取代的芳基的碳数为6以上,优选12以下,更优选8以下。

[0110] 作为式(G2)表示的具有碳酸酯基的化合物(II),可列举双酚的二聚体等。

[0111] 氨基甲酰氧基为具有“-O-C(=O)-N<”的官能团。

[0112] 氨基甲酰氧基优选由下述(G3)表示。

[0113] [化9]

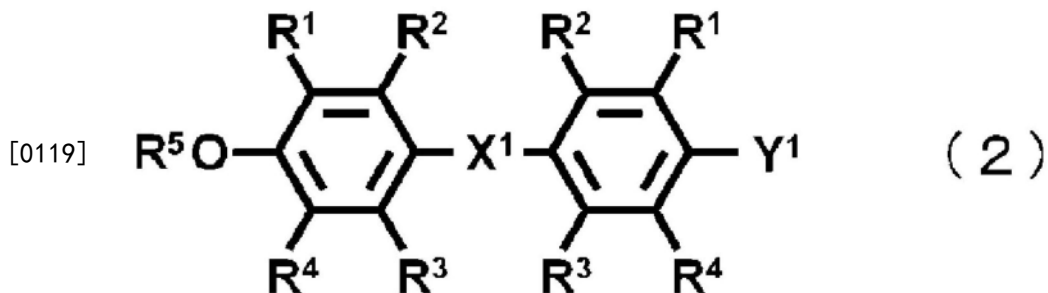


[0115] 式(G3)中,**表示与双酚骨架的苯环的结合位置。 R^{22} 、 R^{23} 分别独立地为氢原子、烷基或芳基。需说明的是,烷基和芳基可以为取代或无取代中的任一者。取代或无取代的烷基的碳数为1以上,优选12以下,更优选8以下,进一步优选6以下。另外,取代或无取代的芳基的碳数为6以上,优选12以下,更优选8以下。

[0116] 作为 $R^{20} \sim R^{23}$,可列举例如氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环十二烷基、苄基、苯基、甲苯基、2,6-二甲基苯基等。

[0117] 化合物(II)优选包括下述式(2)和/或下述式(3)表示的化合物,更优选为下述式(2)和/或下述式(3)表示的化合物。

[0118] [化10]



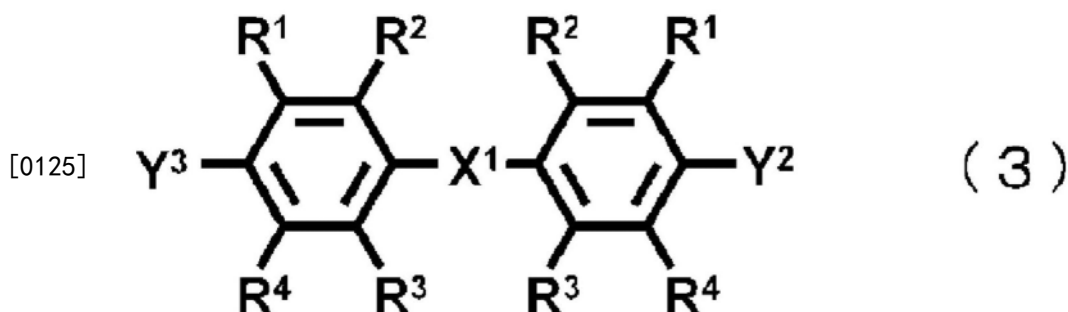
[0120] 式(2)中, $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 与式(1)同义,优选例和具体例如式(1)所记载。式(2)的 $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 与上述式(1)中的 $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 可以相同也可以不同,但优选为相同。

[0121] 式(2)中, R^5 为氢原子、烷基或芳基。 R^5 优选为氢原子或烷基,更优选为氢原子。需说明的是,烷基或芳基可以为取代或无取代中的任一者。取代或无取代的烷基的碳数为1以上,其上限优选为12以下、更优选为8以下、进一步优选为6以下。取代或无取代的芳基的碳数为6以上,其上限优选为12以下、更优选为8以下。

[0122] 作为 R^5 ,可列举例如氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环十二烷基、苄基、苯基、甲苯基、2,6-二甲基苯基等。

[0123] 式(2)中, Y^1 为碳酸酯基或氨基甲酰氧基。 Y^1 可以设为上述式(G1)或上述式(G2)表示的碳酸酯基、上述式(G3)表示的氨基甲酰氧基。 Y^1 优选为碳酸酯基,优选为碳数2~30的碳酸酯基,更优选为碳数2~25的碳酸酯基,进一步优选为碳数2~20。

[0124] [化11]



[0126] 关于式(3)中的 $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 ,与上述式(1)、(2)中的 $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 同义。关于其优选例、具体例,如上述式(1)中所说明。式(3)中的 $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 与上述式(1)、(2)中的 $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 可以相同也可以不同,但优选为相同。

[0127] 式(3)中, Y^2 、 Y^3 分别独立地为碳酸酯基或氨基甲酰氧基。 Y^2 、 Y^3 可以分别独立地设为上述式(G1)或上述式(G2)表示的碳酸酯基、上述式(G3)表示的氨基甲酰氧基。式(3)中, Y^2 、 Y^3 分别独立地优选为碳酸酯基,优选为碳数2~13的碳酸酯基,进一步优选为碳数2~9的碳酸酯基。

[0128] 式(3)中,优选 Y^2 、 Y^3 为相同的基团,更优选 Y^2 和 Y^3 为相同的碳酸酯基。

[0129] 另外,本发明的含双酚(I)的组合物在包括式(2)表示的化合物(II)的情况下,可以包含多种式(2)表示的化合物(II),在包含式(3)表示的化合物(II)的情况下,可以包含多种式(3)表示的化合物(II)。

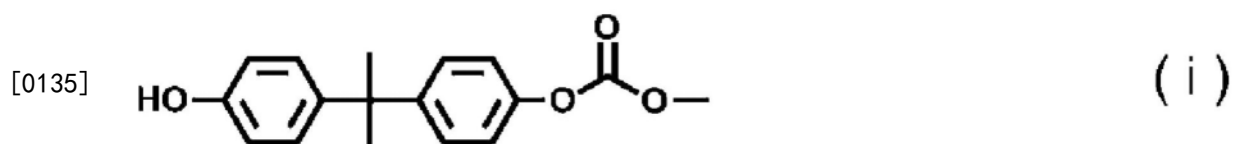
[0130] 化合物(II)在供于碱分解再结合法时,作为异丙烯基苯酚的原料发挥功能,因此优选包括双酚A的至少1个羟基被碳酸酯基或氨基甲酰氧基取代的化合物。

[0131] 本发明的含双酚(I)的组合物包括式(2)表示的化合物(II)的情况下,优选包括式(2)中 $R^1 \sim R^4$ 为氢原子, X^1 为“ $^* - CR^{10}R^{11} - ^*$ ”, R^{10} 、 R^{11} 为甲基, R^5 为氢原子、烷基或芳基, Y^1 为碳酸酯基或氨基甲酰氧基的化合物(II)。

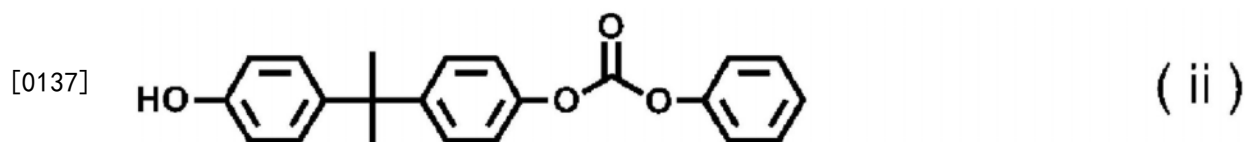
[0132] 本发明的含双酚(I)的组合物包括式(3)表示的化合物(II)的情况下,优选包括式(3)中 $R^1 \sim R^4$ 为氢原子, X^1 为“ $^* - CR^{10}R^{11} - ^*$ ”, R^{10} 、 R^{11} 为甲基, Y^2 、 Y^3 分别独立地为碳酸酯基或氨基甲酰氧基的化合物(II)。

[0133] 这之中,化合物(II)优选包括选自以下的式(i)~式(v)组成的组中的1个以上,更优选为选自以下的式(i)~式(v)组成的组中的1个以上。

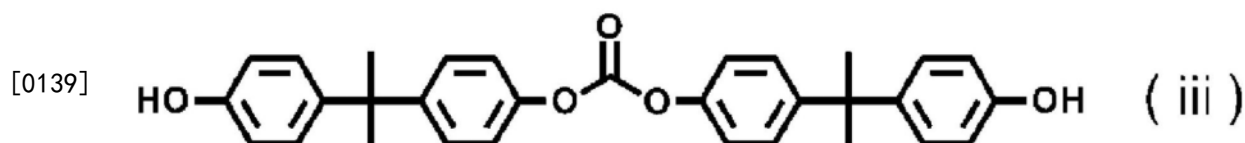
[0134] [化12]



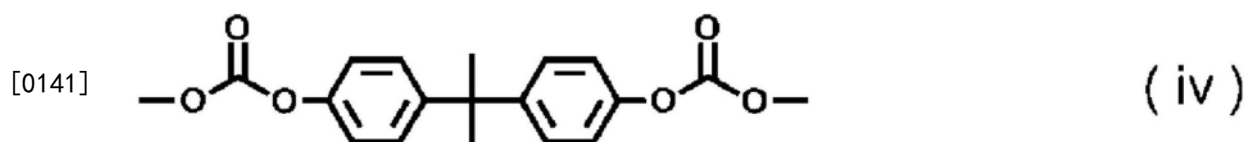
[0136] [化13]



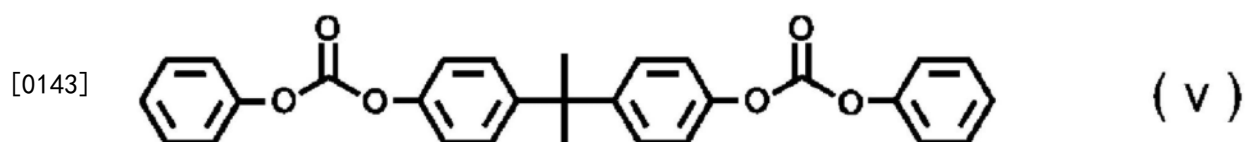
[0138] [化14]



[0140] [化15]



[0142] [化16]



[0144] 如果化合物(II)的分子量过大,则含双酚(I)的组合物的粘度变高,因此优选为300~1000,也可以设为300~800、300~650等。

[0145] 相对于本发明的含双酚(I)的组合物的质量,化合物(II)所具有的羰基键(-C(=O)-)的摩尔数的合计为0.05 μ 摩尔/g以上。优选为0.06 μ 摩尔/g以上,也可以设为0.08 μ 摩尔/g以上、0.10 μ 摩尔/g以上。另外,从操作性的观点考虑,优选其上限按照50 μ 摩尔/g以下、45 μ 摩尔/g以下、40 μ 摩尔/g以下、30 μ 摩尔/g以下、25 μ 摩尔/g以下的顺序越小越好,也可以设为20 μ 摩尔/g以下、15 μ 摩尔/g以下、10 μ 摩尔/g以下、5 μ 摩尔/g以下、2.5 μ 摩尔/g以下等。

[0146] 相对于含双酚(I)的组合物的质量,化合物(II)所具有的羰基键的摩尔数的合计小于上述下限时,化合物(II)的含量少,在供于碱分解再结合法时,难以得到异丙烷基苯酚的回收率优异的含双酚(I)的组合物。另外,相对于含双酚(I)的组合物的质量,化合物(II)所具有的羰基键的摩尔数的合计超过上述上限时,化合物(II)的含量多,将异丙烷基苯酚蒸馏后的窑残液中有晶体析出,提取液体的操作性有可能显著恶化。

[0147] 如果化合物(II)为1种,则相对于含双酚(I)的组合物的质量,化合物(II)所具有的羰基键的摩尔数的合计可以通过将由该化合物(II)计算的羰基键的摩尔数除以含双酚(I)的组合物的质量来计算。另外,当包含多种化合物(II)的情况下,可以计算各化合物(II)的羰基键的摩尔数,将计算的羰基键的摩尔数的合计除以含双酚(I)的组合物的质量,从而计算相对于含双酚(I)的组合物的质量的、化合物(II)所具有的羰基键的摩尔数的合计。

[0148] 关于化合物(II)所具有的羰基键(-C(=O)-)的摩尔数,可以通过将化合物(II)的质量除以化合物(II)的分子量,再乘以化合物(II)中的羰基键的数量(即,(化合物(II)的质量[g]/化合物(II)的分子量[g/ μ 摩尔]) \times (羰基键的数量))来计算。

[0149] 例如当含双酚(I)的组合物中包含1 μ 摩尔上述式(i)表示的化合物(II)的情况下,羰基键的摩尔数的合计为1 μ 摩尔。当含双酚(I)的组合物中包含1 μ 摩尔上述式(iv)表示的化合物(II)的情况下,羰基键的摩尔数的合计为2 μ 摩尔。当含双酚(I)的组合物中包含1 μ 摩尔上述式(i)表示的化合物(II)、且包含1 μ 摩尔上述式(iv)表示的化合物(II)的情况下,羰基键的摩尔数的合计为3 μ 摩尔。当含双酚(I)的组合物中包含1 μ 摩尔上述式(ii)表示的化合物(II)、包含1 μ 摩尔上述式(iii)表示的化合物(II)、且包含1 μ 摩尔上述式(v)表示的化合物(II)的情况下,羰基键的摩尔数的合计为4 μ 摩尔。

[0150] 关于化合物(II)的检测和定量,可以与双酚(I)同样地,采用标准的高效分析用反相色谱柱来进行。例如作为标准的高效分析用反相色谱柱,可列举内径3~4.6mm、长度10~30cm、粒径3~5 μ m的ODS系色谱柱。具体而言,可以使用Imtakt公司制Scherso SM-C18、Cadenza CD-C18、Unison UK-C18等。关于尺寸,在实施例详细记载。

[0151] [含双酚(I)的组合物的制造方法]

[0152] 含双酚(I)的组合物可以通过在含双酚A的双酚(I)中适量添加化合物(II)来制备。另外,如后所述,在双酚A的制造时,可以在反应体系内与双酚A一起生成化合物(II),将包含化合物(II)的双酚A产物作为本发明的含双酚(I)的组合物来制备。

[0153] 作为包含90质量%以上的含双酚A的双酚(I)并且以预定的比例包含化合物(II)的本发明的含双酚(I)的组合物的制造方法,没有特别限制,可列举例如下面那样的方法。

[0154] • 含双酚(I)的组合物的制造方法(1):具有在含双酚A的双酚(I)中添加化合物(II)的工序的含双酚(I)的组合物的制造方法

[0155] • 含双酚(I)的组合物的制造方法(2):具有在制造双酚A时副生成化合物(II)的BPA制造工序的含双酚(I)的组合物的制造方法

[0156] <含双酚(I)的组合物的制造方法(1)>

[0157] 含双酚(I)的组合物的制造方法(1)的在双酚(I)中添加化合物(II)的方法可以设为在固体的双酚(I)中添加化合物(II)的方法,也可以设为在熔融的双酚(I)中添加化合物(II)的方法。含双酚(I)的组合物的制造方法(1)的在双酚(I)中添加化合物(II)的方法中,

由于需要另外准备化合物(II),因此优选如下的方法:在含双酚(I)的组合物的制造方法(2)的制造双酚A的反应体系中副生成化合物(II)从而使得在产物中以预定的比例含有化合物(II)。

[0158] <含双酚(I)的组合物的制造方法(2)>

[0159] 含双酚(I)的组合物的制造方法(2)为具有在制造双酚A时副生成化合物(II)的BPA制造工序的方法。

[0160] BPA制造工序优选具有如下工序:使聚碳酸酯树脂分解,生成双酚A,并且副生成前述化合物(II),得到包含双酚A和前述化合物(II)的含双酚(I)的组合物。关于聚碳酸酯树脂的分解方法,对于所得的聚碳酸酯树脂的碳酸酯单元来源的每种产物,已知各种各样的分解方法。例如就利用水的水解而言,聚碳酸酯树脂的碳酸酯单元来源的产物以二氧化碳的形式得到。除此之外,还可列举利用苯酚的酚解、利用醇的醇解、利用胺的氨解。无论选择任一种分解方法,双酚单元来源的产物都能作为主产物而得到双酚(I)。

[0161] 以下,以BPA制造工序具有PC分解工序和回收工序的方法为例,详细说明含双酚(I)的组合物的制造方法(2),前述PC分解工序中,使聚碳酸酯树脂在溶剂的存在下分解而得到包含双酚A和化合物(II)的分解液,前述回收工序中,从通过PC分解工序获得的分解液中提取含双酚(I)的组合物。

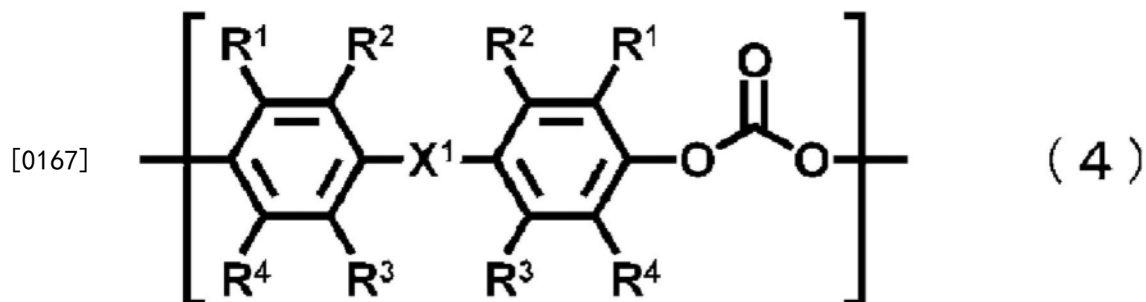
[0162] (PC分解工序)

[0163] 在PC分解工序中,将聚碳酸酯树脂溶解于溶剂中,使其分解,能够生成双酚A。同时,能够副生成化合物(II)。需说明的是,只要聚碳酸酯树脂的至少一部分溶解于溶剂中,则聚碳酸酯树脂的分解反应会进行,因此可以在将聚碳酸酯树脂完全溶解于溶剂而得的溶液中使聚碳酸酯树脂分解,也可以在聚碳酸酯树脂分散于溶剂而得的浆状溶液中使聚碳酸酯树脂一边溶解一边分解。

[0164] (聚碳酸酯树脂(PC))

[0165] 聚碳酸酯树脂包括含有碳酸酯键(-O-C(=O)-O-)的聚合组合物。聚碳酸酯树脂也有时仅称为聚碳酸酯,具体而言,聚碳酸酯树脂包括含有来自式(4)表示的双酚(I)的结构单元的聚合物。

[0166] [化17]



[0168] 关于式(4)中的 $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 ,与上述式(1)中的 $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 同义。关于其优选例、具体例,如上述式(1)中所说明。

[0169] 本发明的含双酚(I)的组合物的制造方法(2)中使用的聚碳酸酯树脂包括具有来自双酚A的结构单元(上述式(4)中 $R^1 \sim R^4$ 为氢原子、 X^1 为“*-CR¹⁰R¹¹-*”、 R^{10} 、 R^{11} 为甲基的结构单元)的双酚A型的聚碳酸酯树脂。双酚A型的聚碳酸酯树脂可以实质上由来自双酚A的结构

单元形成,也可以是具有来自双酚A的结构单元和来自除双酚A以外的双酚(I)的结构单元的共聚物。另外,如果包含双酚A型的聚碳酸酯树脂,则可以混合使用2种以上的聚碳酸酯树脂,也可以混合使用双酚A型的聚碳酸酯树脂和其他聚碳酸酯树脂。

[0170] 另外,聚碳酸酯树脂不仅可以单独使用,也可以使用与其他树脂的共聚物、聚合物合金那样包含除聚碳酸酯树脂以外的树脂的组合物。作为包含除聚碳酸酯树脂以外的树脂的组合物,可列举例如聚碳酸酯/聚酯共聚物、聚碳酸酯/聚酯合金、聚碳酸酯/聚芳酯共聚物、聚碳酸酯/聚芳酯合金等。使用包含除聚碳酸酯树脂以外的树脂的组合物,优选聚碳酸酯树脂为主成分(组合物中包含50质量%以上的聚碳酸酯树脂)。另外,原料(聚碳酸酯树脂或与其他树脂的组合物)优选包含50质量%以上的来自双酚A的结构单元,可以使用原料中的来自双酚A的结构单元的含量为60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上的原料。

[0171] (溶剂)

[0172] 为了使聚碳酸酯树脂溶解,可以在溶剂存在下将聚碳酸酯树脂分解。副生成的化合物(II)的结构依赖于所使用的溶剂,因此可以根据化合物(II)的结构适当选择溶剂。

[0173] 当使双酚的二聚体残留并将其作为化合物(II)的情况下,溶剂只要使聚碳酸酯树脂溶解则没有特别限制,鉴于循环使用而言,优选使用沸点为200°C以下的溶剂。另外,优选使用不引起不期望的反应、反应性低的稳定的溶剂(例如芳香族烃等)。另外,也可以将通过酯交换反应分解聚碳酸酯树脂的苯酚、醇用作溶剂。

[0174] 具体而言,通过在溶剂的存在下使双酚A型的聚碳酸酯树脂分解,能够与双酚A一起副生成上述式(iii)表示的化合物(II)。

[0175] 为了副生成双酚的至少1个羟基被碳酸酯基取代的化合物(II),可以使用醇作为溶剂。

[0176] 具体而言,当副生成具有上述式(G1)所示的 R^{20} 为烷基或芳基的碳酸酯基的化合物(II)的情况下,通过在“ $R^{20}-OH$ (R^{20} 与碳酸酯基的 R^{20} 相同)”表示的醇的存在下使聚碳酸酯树脂分解,能够得到期望的化合物(II)。

[0177] 当副生成具有上述式(G2)所示的 R^{21} 为烷基或芳基的碳酸酯基的化合物(II)的情况下,通过在“ $R^{21}-OH$ (R^{21} 与碳酸酯基的 R^{21} 相同)”所示的醇的存在下使聚碳酸酯树脂分解,能够得到期望的化合物(II)。

[0178] 当例如在甲醇的存在下使双酚A型的聚碳酸酯树脂分解的情况下,能够与双酚A一起副生成选自上述式(i)、上述式(iii)和上述式(iv)组成的组中的1种以上的化合物(II)。

[0179] 当在苯酚的存在下使双酚A型的聚碳酸酯树脂分解的情况下,能够与双酚A一起副生成选自上述式(ii)、上述式(iii)和上述式(v)组成的组中的1种以上的化合物(II)。

[0180] 为了副生成双酚的至少1个羟基被氨基甲酰氧基取代的化合物(II),可以使用伯胺和/或仲胺作为溶剂。当期望的化合物(II)为具有上述式(G3)所示的 R^{22} 为氢原子、烷基或芳基、 R^{23} 为烷基或芳基的氨基甲酰氧基的化合物(II)的情况下,通过在“ $NHR^{22}R^{23}$ (R^{22} 、 R^{23} 与氨基甲酰氧基的 R^{22} 、 R^{23} 相同)”所示的胺的存在下使聚碳酸酯树脂分解,能够副生成期望的化合物(II)。

[0181] 需说明的是,双酚的至少1个羟基被氨基甲酰氧基取代的化合物(II)可以通过使

用芳香族烃等反应性低的溶剂作为溶剂并使用伯胺和/或仲胺作为催化剂使聚碳酸酯树脂分解而副生成。

[0182] 化合物(II)优选具有碳酸酯基,因此作为溶剂,优选包含选自由水、醇、碳酸二烷基酯和芳香族烃组成的组中的1种以上的溶剂,更优选包含选自由水、醇和碳酸二烷基酯组成的组中的1种以上的溶剂。作为醇,可列举苯酚、甲酚、二甲酚等芳香族醇;甲醇、乙醇、丁醇、乙二醇等脂肪族醇等。作为碳酸二烷基酯,可列举碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯等。作为芳香族烃,可列举甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯、异丙苯、均三甲苯等。这些溶剂可以单独使用,也可以并用地使用。

[0183] 如果溶剂相对于聚碳酸酯树脂的质量比(溶剂的质量/聚碳酸酯树脂的质量)小,则聚碳酸酯树脂的溶解速度降低,因此有双酚A的制造所需的时间变长的倾向。因此,该质量比优选为0.01以上,更优选为0.03以上,进一步优选为0.05以上。另外,如果该质量比大,则溶剂相对于分解槽的体积增加,能够一次分解的聚碳酸酯树脂的量变小,有釜效率变差的倾向。因此,该质量比优选为100以下、更优选为70以下、进一步优选为50以下。

[0184] (催化剂)

[0185] 聚碳酸酯的分解优选使用催化剂。催化剂只要能够促进聚碳酸酯树脂的分解即可,优选为选自由碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、烷基胺和酸组成的组中的任一者。

[0186] 作为碱金属氢氧化物,可列举氢氧化钠、氢氧化钾等。作为碱金属碳酸盐,可列举碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾等。作为烷基胺,可列举甲胺、乙胺、丙胺等伯胺,二甲胺、二乙胺等仲胺,三甲胺等叔胺等。作为酸,作为无机酸可列举盐酸、硫酸、磷酸等,作为有机酸可列举羧酸、磺酸等。

[0187] 如果催化剂相对于聚碳酸酯树脂的质量比(催化剂的质量/聚碳酸酯树脂的质量)小,则分解速度降低,因此分解时间变长,有效率变差的倾向。因此,该质量比优选为0.001以上、更优选为0.005以上、进一步优选为0.01以上。另外,如果该质量比大,则有中和所需的酸和碱的量变多的倾向。因此,该质量比优选为50以下、更优选为20以下、进一步优选为10以下。

[0188] 分解温度没有特别限制。可以根据各分解法中使用的原料的熔点和沸点,设定为适当的温度。温度过低的情况下,担心聚碳酸酯树脂的溶解度降低、分解液固化,因此通常优选在10°C以上进行,更优选在20°C以上进行。温度过高的情况下,溶剂、原料、催化剂会蒸发,有可能分解难以进行。因此,优选在200°C以下进行,更优选在180°C以下进行。

[0189] 反应时间可根据聚碳酸酯树脂的溶解度、反应温度等适宜选择,反应时间长的情况下有生成的双酚A分解的倾向,因此优选为30小时以内,更优选为25小时以内,进一步优选为20小时以内。另外,反应时间短的情况下,有时分解反应不会充分进行,因此优选为0.1小时以上,更优选为0.5小时以上,进一步优选为1小时以上。

[0190] (回收工序)

[0191] 回收工序为从通过PC分解工序获得的分解液中提取含双酚(I)的组合物的工序。通过PC分解工序获得的分解液包含双酚A和化合物(II),因此通过除去溶剂、催化剂,能够得到以含双酚A的双酚(I)为主成分且包含化合物(II)的含双酚(I)的组合物。另外,优选按照双酚(I)的含量为90质量%以上、并且化合物(II)所具有的羰基键的摩尔数的合计相对于含双酚(I)的组合物的质量为0.05 μ 摩尔/g以上的方式,对含双酚(I)的组合物进行精制,

除去杂质、过量的化合物(II)等。

[0192] 所得的含双酚(I)的组合物的回收/精制可以通过常规方法进行。例如能够通过析晶、柱色谱等简便手段进行回收/精制。具体而言,在聚碳酸酯树脂的分解反应后,进行催化剂和溶剂的除去、有机溶剂的混合,将所得的有机相用水或食盐水等进行清洗,进一步根据需要氯化铵水等进行中和清洗。接下来,使清洗后的有机相冷却、析晶。

[0193] 作为有机溶剂,可使用甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯、异丙苯、均三甲苯等芳香族烃;己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷等脂肪族烃;甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、正十一醇、正十二醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等脂肪族醇等。

[0194] 需说明的是,也可以在该析晶前通过蒸馏将原料、催化剂、溶剂馏去后使其析晶。另外,双酚A如果在苯酚的存在下析晶,则与苯酚形成共晶。因此,在使用苯酚使聚碳酸酯树脂分解的情况下,为了不形成共晶,需要在析晶前将苯酚馏去。

[0195] [双酚A的制造方法]

[0196] 本发明的双酚A的制造方法具有:碱分解工序,将本发明的含双酚(I)的组合物在碱性催化剂下分解而得到包含异丙烯基苯酚和苯酚的分解液;蒸馏工序,将分解液蒸馏馏去而得到包含异丙烯基苯酚和苯酚的馏出液;以及再结合反应工序,通过使所得的前述馏出液与酸性催化剂接触而使异丙烯基苯酚与苯酚再结合,生成双酚A,得到包含双酚A的溶液。

[0197] 通过设为这样的双酚A的制造方法,能够从含双酚(I)的组合物中高效除去化合物(II)。另外,能够改善异丙烯基苯酚的回收率,能够高效获得不含化合物(II)的双酚A。所得的双酚A适合作为用于获得色调优异的聚碳酸酯树脂的原料。

[0198] (碱分解工序)

[0199] 通过使包含双酚A和化合物(II)的本发明的含双酚(I)的组合物在碱性条件下发生碱分解,能够使双酚A分解为异丙烯基苯酚和苯酚。由此,可得到包含作为双酚A的分解产物的苯酚和异丙烯基苯酚的分解液。

[0200] 为了将含双酚(I)的组合物在碱性条件下碱分解,可使用碱性催化剂。含双酚(I)的组合物的碱分解可以在碱性催化剂的存在下将含双酚(I)的组合物加热熔融、或将含双酚(I)的组合物用苯酚稀释来进行。

[0201] 作为能够用于将含双酚(I)的组合物进行碱分解的碱性催化剂,可列举钠、钾等碱金属的氢氧化物、氧化物、碳酸盐、醇盐、钙、镁等碱土金属的氢氧化物、氧化物、碳酸盐、醇盐等。这之中,优选氢氧化钠或氢氧化钾。

[0202] 含双酚(I)的组合物的碱分解优选在高于150°C的温度下进行,更优选160°C以上,进一步优选170°C以上。另外,优选在250°C以下进行,更优选在240°C以下进行。如果将含双酚(I)的组合物分解的温度过低,则分解变得不充分,因而不优选,如果温度过高,则会发生不期望的副反应,苯酚和异丙烯基苯酚的回收率降低,因而不优选。

[0203] (蒸馏工序)

[0204] 分解液中的苯酚和异丙烯基苯酚可以通过蒸馏馏去而回收,并供于再结合反应工序。蒸馏能够在高于150°C的温度下进行。压力通常为0.6kPa~常压,优选为0.6~20kPa,更优选为0.8~10kPa。

[0205] 碱分解工序和蒸馏工序可以依次进行,也可以同时进行。例如可以使用在底部具有反应槽、在上部具有蒸馏塔的反应蒸馏装置,对双酚A一边分解一边蒸馏。由此,能够同时进行含双酚(I)的组合物的分解、以及苯酚和异丙烯基苯酚的蒸馏。

[0206] 另外,也可以使含双酚(I)的组合物分解,接着将所得的溶液转移至蒸馏塔,进行分解液的蒸馏,回收异丙烯基苯酚和苯酚。

[0207] (再结合反应工序)

[0208] 使用蒸馏而得到的苯酚和异丙烯基苯酚,使异丙烯基苯酚与苯酚再结合,从而能够制造双酚A。

[0209] 用于使苯酚与异丙烯基苯酚再结合而得到双酚A的催化剂优选使用酸,作为酸性催化剂,可列举硫酸、氯化氢、磷酸等无机酸、对甲苯磺酸、苯酚磺酸、甲磺酸等有机酸、酸性离子交换树脂等。这之中,优选硫酸、酸性离子交换树脂。

[0210] 用于进行再结合的反应温度通常为10~130°C,优选为20~100°C。另外,与酸性催化剂的接触时间通常为5~200分钟,优选为15~120分钟。

[0211] (精制工序)

[0212] 本发明的双酚A的制造方法可以在再结合反应工序之后具有将双酚A精制的精制工序。

[0213] 生成的再结合双酚A可以通过常规方法进行精制。例如能够通过析晶、柱色谱等简便手段进行回收/精制。具体而言,将再结合反应工序后的溶液、或再结合反应工序后的溶液与有机溶剂混合而成的溶液用水或食盐水等进行清洗,进一步根据需要用氯化铵水等进行中和清洗。接下来,将清洗后的有机相冷却使其析晶。

[0214] 作为有机溶剂,能够使用甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯、异丙苯、均三甲苯等芳香族烃;己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷等脂肪族烃;甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、正十一醇、正十二醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇等脂肪族醇等。

[0215] 需说明的是,可以在该析晶前通过蒸馏将有机溶剂馏去后再使其析晶。另外,双酚A如果在苯酚的存在下析晶,则与苯酚形成共晶。为了不形成共晶,需要在将再结合反应工序后的溶液与有机溶剂混合、清洗后,在析晶前将苯酚馏去。

[0216] 另外,在本发明的双酚A的制造方法中,可以利用由丙酮和苯酚制造双酚A的BPA制造设备来进行至少一部分工序。由丙酮和苯酚制造双酚A的方法例如记载于日本特开2007-224020号公报等。

[0217] 作为BPA制造设备,具体而言,如图1所示,可列举如下的BPA制造设备(P1),其具有:

[0218] BPA合成单元,使丙酮(AT)与苯酚(PL)在酸性催化剂的存在下脱水缩合,得到包含双酚A的反应液c1;

[0219] 浓缩单元,将未反应的丙酮(AT)和水(W)从反应液c1中馏去,得到浓缩液c2;

[0220] 分离单元,使浓缩液c2析晶而得到浆液,将前述浆液固液分离,分离成母液c3、以及包含双酚A和苯酚的加合物晶体(BPA-PL)的滤饼;

[0221] BPA精制单元,将滤饼精制而得到双酚A;

[0222] 第一循环单元,使母液c3的一部分循环,并供给至BPA合成单元和/或浓缩单元;

[0223] 母液精制单元,在将母液c3所含的双酚A分解的同时或分解后,进行蒸馏,得到包含异丙基苯酚(IPP)和苯酚(PL)的馏出液c4,使所得的馏出液c4与酸性催化剂接触,得到包含双酚A的反应液c5;以及

[0224] 第二循环单元,将反应液c5供给至BPA合成单元和/或浓缩单元。

[0225] 本发明的双酚A的制造方法如图1所示,可以向BPA制造设备(P1)的BPA合成单元和/或浓缩单元中供给通过再结合反应工序获得的包含双酚A的溶液。由此,能够与由丙酮和苯酚制造的双酚A一起,利用分离单元和BPA精制单元来精制双酚A。

[0226] 另外,本发明的双酚A的制造方法也可以向BPA制造设备的母液精制单元中供给本发明的含双酚(I)的组合物,利用母液精制单元进行碱分解工序、蒸馏工序和再结合反应工序。本发明的含双酚(I)的复合物的供给可以通过加热熔融、用苯酚适宜稀释而进行。

[0227] 例如如图2所示,可以利用具有碱分解蒸馏单元和再结合反应单元作为母液精制单元的BPA制造设备(P2),该碱分解蒸馏单元中进行母液c3所含的双酚A的分解和蒸馏,得到包含异丙基苯酚和苯酚的馏出液c4,该再结合反应单元中使馏出液c4与酸性催化剂接触而得到包含双酚A的反应液c5。本发明的双酚A的制造方法中,也可以将本发明的含双酚(I)的组合物加热熔融、或用苯酚适宜稀释,再供给至BPA制造设备(P2)的碱分解蒸馏单元,进行碱分解工序和蒸馏工序,接下来,在再结合反应单元中进行再结合反应工序(图2的(A))。

[0228] 另外,本发明的双酚A的制造方法中,也可以在BPA制造设备的母液精制单元中供给通过蒸馏工序获得的馏出液,利用母液精制单元进行前述再结合反应工序。

[0229] 也可以例如在图2所示的BPA制造设备(P2)的再结合反应单元中供给通过蒸馏工序获得的馏出液,在再结合反应单元中进行再结合反应工序(图2的(B))。

[0230] [聚碳酸酯树脂的制造方法]

[0231] 本发明涉及使用通过本发明的双酚A的制造方法获得的双酚A来制造聚碳酸酯树脂的、聚碳酸酯树脂的制造方法(以下有时记载为“本发明的聚碳酸酯树脂的制造方法”)。

[0232] 具体而言,可以设为如下的聚碳酸酯树脂的制造方法,其具有:通过本发明的双酚A的制造方法得到双酚A的第一工序;以及使所得的双酚化合物聚合而得到聚碳酸酯树脂的第二工序。

[0233] 通过本发明的聚碳酸酯树脂的制造方法得到的聚碳酸酯树脂可以通过使包含由本发明的双酚A的制造方法得到的双酚A的双酚A、与碳酸二苯酯等碳酸二酯在例如碱金属化合物和/或碱土金属化合物的存在下发生酯交换反应的方法等来制造。需说明的是,原料的双酚A可以单独使用由本发明的双酚A的制造方法得到的双酚A,也可以将由本发明的双酚A的制造方法得到的双酚A与由本发明的双酚A的制造方法以外的方法得到的双酚A并用。

[0234] 上述酯交换反应可以适宜选择公知的方法来进行,以下对于以双酚A和碳酸二苯酯为原料的一例进行说明。

[0235] 上述聚碳酸酯树脂的制造方法中,碳酸二苯酯优选以相对于双酚A过量的量使用。关于该所使用的碳酸二苯酯相对于双酚A的量,从制造的聚碳酸酯树脂中末端羟基少、聚合物的热稳定性优异的方面出发,优选较多,另外,从酯交换反应速度快、容易制造期望分子量的聚碳酸酯树脂的方面出发,优选较少。从以上方面出发,相对于1摩尔双酚而使用的碳酸二苯酯的量通常为1.001摩尔以上,优选为1.002摩尔以上,另外,通常为1.3摩尔以下,优

选为1.2摩尔以下。

[0236] 作为原料的供给方法,也能够以固体形式供给双酚A和碳酸二苯酯,但优选使一方或两方溶融而以液体状态供给。

[0237] 在由碳酸二苯酯与双酚A的酯交换反应制造聚碳酸酯树脂时,通常使用酯交换催化剂。上述聚碳酸酯树脂的制造方法中,作为该酯交换催化剂,优选使用碱金属化合物和/或碱土金属化合物。这些可以使用1种,也可以以任意的组合和比率并用2种以上。实用上来说,优选使用碱金属化合物。

[0238] 相对于1摩尔双酚A或碳酸二苯酯而使用的催化剂量通常为0.05 μ 摩尔以上,优选为0.08 μ 摩尔以上,进一步优选为0.10 μ 摩尔以上,另外,通常为100 μ 摩尔以下,优选为50 μ 摩尔以下,进一步优选为20 μ 摩尔以下。通过使催化剂的使用量在上述范围内,容易得到制造期望分子量的聚碳酸酯树脂所需的聚合活性,并且容易得到聚合物色相优异、另外不会进行过度的聚合物的分支化、成型时的流动性优异的聚碳酸酯树脂。

[0239] 为了通过上述方法制造聚碳酸酯树脂,优选将上述两种原料连续供给至原料混合槽,将所得的混合物和酯交换催化剂连续供给至聚合槽。

[0240] 在基于酯交换法的聚碳酸酯树脂的制造中,通常,供给至原料混合槽的两种原料在搅拌均匀后被供给至添加催化剂的聚合槽中,生产聚合物。

[0241] 另外,由本发明的聚碳酸酯树脂的制造方法得到的聚碳酸酯树脂为了成型时的流动性优异,优选粘均分子量为15000以上、35000以下。

[0242] 实施例

[0243] 以下,通过实施例和比较例进一步具体说明本发明,但本发明在不超出其主旨的范围内不受以下实施例的限定。

[0244] [原料和试剂]

[0245] 双酚A(BPA)、碳酸二苯酯使用三菱化学株式会社的制品。

[0246] 苯酚、氢氧化钠、硫酸、甲苯、甲醇、乙二醇、二乙胺、碳酸二甲酯、乙腈和碳酸铯使用富士胶片和光纯药株式会社的试剂。

[0247] 聚碳酸酯树脂使用三菱化学工程塑料株式会社的聚碳酸酯树脂“NOVAREX(注册商标)M7027BF”。

[0248] 双酚A的生成确认、纯度、被认为是聚碳酸酯树脂的未分解物和稳定剂的成分(作为苯酚和双酚A以外的成分)的定量是通过高效液相色谱按照以下的步骤和条件进行的。

[0249] [双酚A和化合物(II)的分析]

[0250] • 装置:岛津制作所公司制“LC10A”

[0251] Unison UK C18 3 μ m 250 \times 4.6mmI.D

[0252] • 分析温度:40 $^{\circ}$ C

[0253] • 洗脱液组成:A液10vol%/B液90vol%等度模式

[0254] A液水

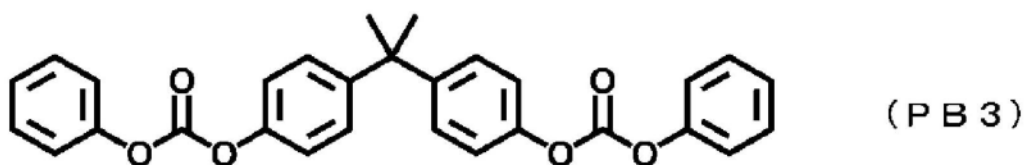
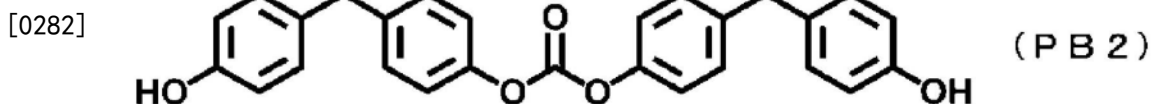
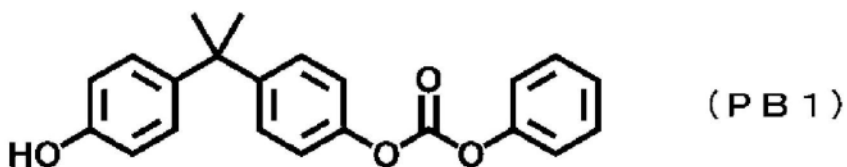
[0255] B液乙腈

[0256] • 分析时间30分钟

[0257] • 质量分析装置:安捷伦科技株式会社制“Agilent LC/MS 6130”

[0258] • 离子源:使用ESI(正/负)AJS探头

- [0259] [化合物(II)的分取]
- [0260] 在与上述[双酚A和化合物(II)的分析]相同的条件下实施。
- [0261] • 以注入量400 μ L/次实施30次。
- [0262] [异丙烯基苯酚的分析和定量]
- [0263] • 定量法:以联苯作为内标的内标方法
- [0264] • 装置:岛津制作所公司制LC-2010A、Waters公司5 μ m 150mm \times 4.6mmID
- [0265] • 方式:低压梯度法
- [0266] • 分析温度:40 $^{\circ}$ C
- [0267] • 洗脱液组成:
- [0268] A液乙腈
- [0269] B液85%磷酸:水=1mL:999mL的溶液
- [0270] 分析时间0分钟时设为A液:B液=35:65(体积比、以下同样。),分析时间0~5分钟时使洗脱液组成为A液:B液=35:65后,分析时间5~40分钟时缓慢地使其成为A液:B液=90:10。
- [0271] • 流速:0.85mL/分钟
- [0272] • 检测波长:280nm
- [0273] [粘均分子量(Mv)]
- [0274] 关于粘均分子量(Mv),将聚碳酸酯树脂溶解于二氯甲烷(浓度6.0g/L),使用乌氏粘度管测定20 $^{\circ}$ C时的比粘度(η_{sp}),通过下式计算粘均分子量(Mv)。
- [0275] $\eta_{sp}/C = [\eta] (1 + 0.28\eta_{sp})$
- [0276] $[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} Mv^{0.83}$
- [0277] [参考例]
- [0278] 在PTFE制的试验管中,量取BPA 10g、碳酸二苯酯1g、0.1wt%氢氧化钠水溶液50 μ L,放置PTFE制的栓后,使用铝块加热器加热至190 $^{\circ}$ C,使其反应2小时。2小时后,将内液取样并进行分析,结果,除了苯酚、BPA和碳酸二苯酯之外,还检测到3个峰。3个峰分别为MW348、MW482、MW468,因此能够确认生成了BPA与碳酸二苯酯缩聚的产物即碳酸(4-(2-(4-羟基苯基)异丙基)苯基)苯基酯(以下称为“PB1”)、双(4-(2-(4-羟基苯基)异丙基)苯基)碳酸酯(以下称为“PB2”)、和二苯基(丙烷-2,2-二基双(4,1-亚苯基))双(碳酸酯)(以下称为“PB3”)。
- [0279] 利用液相色谱分取PB1、PB2和PB3,得到PB1 1.08g、PB2 0.60g、PB3 0.15g。
- [0280] PB1、PB2和PB3各自的结构如下,相当于化合物(II)。
- [0281] [化18]



[0283] [实施例1]

[0284] 将三菱化学株式会社制的BPA与由参考例1得到的PB1混合,制作含有20wtppm PB1的含双酚(I)的组合物a(作为羰基结合单元,在含双酚(I)的组合物a中含有0.06 μ 摩尔/g)。

[0285] 需说明的是,三菱化学株式会社制的BPA在进行组成分析时,纯度(双酚A的含量)为99.9wt%(质量%)以上,相当于化合物(II)的化合物为检测下限以下。

[0286] 在具备搅拌叶片、温度计、Dimroth冷却管、馏出管、馏出液的接收器和压力调整机的夹套式可分离烧瓶中,在氮气氛下量取苯酚40g、含双酚(I)的组合物a 150g(0.658摩尔)、25wt%氢氧化钠水溶液1.2g,缓慢升温直至内温成为200 $^{\circ}$ C。到达200 $^{\circ}$ C后,用30分钟使压力缓慢下降至10kPa,使苯酚和异丙烯基苯酚馏出。在经过80分钟的时间点不再观察到馏出,因此进行压力恢复。馏出液的质量为135g,组成分析的结果是,馏出液中包含异丙烯基苯酚29.6wt%(135g \times 29.6wt% \div 100=40g)。供给至反应的BPA基准的异丙烯基苯酚的回收率为45.4摩尔%(40g \div MW134 \div 0.658摩尔 \times 100=45.4摩尔%)。

[0287] 可分离烧瓶中残留的蒸发剩余部分为均匀的液态。

[0288] [实施例2]

[0289] 将三菱化学株式会社制的BPA与由参考例1得到的PB1混合,制作含有PB1 200wtppm的含双酚(I)的组合物b(作为羰基结合单元,在含双酚(I)的组合物b中含有0.57 μ 摩尔/g)。

[0290] 将含双酚(I)的组合物a变更为含双酚(I)的组合物b,除此之外,实施与实施例1同样的操作,得到馏出液155g。组成分析的结果是,馏出液中包含异丙烯基苯酚31.6wt%(155g \times 31.6wt% \div 100=49g)。供给至反应的BPA基准的异丙烯基苯酚的回收率为55.6摩尔%(49g \div MW134 \div 0.658摩尔 \times 100=55.6摩尔%)。

[0291] 可分离烧瓶中残留的蒸发剩余部分为均匀的液态。

[0292] [实施例3]

[0293] 将三菱化学株式会社制的BPA与由参考例1得到的PB1和PB2混合,制作含有

10wtppm的PB1、500wtppm的PB2的含双酚(I)的组合物c(作为羰基结合单元,在含双酚(I)的组合物c中含有1.07 μ 摩尔/g)。

[0294] 将含双酚(I)的组合物a变更为含双酚(I)的组合物c,除此之外,实施与实施例1同样的操作,得到馏出液156g。组成分析的结果是,馏出液中包含异丙烯基苯酚31.4wt%(156g \times 31.4wt% \div 100=49g)。供给至反应的BPA基准的异丙烯基苯酚的回收率为55.6摩尔%(49g \div MW134 \div 0.658摩尔 \times 100=55.6摩尔%)。

[0295] 可分离烧瓶中残留的蒸发剩余部分为均匀的液态。

[0296] [实施例4]

[0297] 在具备Dimroth冷却管、搅拌叶片、温度计的夹套式可分离烧瓶中,在氮气氛下,在室温下加入聚碳酸酯树脂200g(由于聚碳酸酯树脂的结构单元(重复单元)为254g/摩尔,因此为80g \div 254g/摩尔=0.787摩尔)、水147g、苯酚600g、25wt%氢氧化钠水溶液23.5g。反应液为浆状。

[0298] 然后,将内温升温至90 $^{\circ}$ C,在维持90 $^{\circ}$ C的状态下使其反应4小时,得到均匀溶液。

[0299] 在所得的反应液中供给70wt%硫酸水溶液直至水相成为pH7.5,结果产生了二氧化碳气体。然后,停止搅拌,进行水油分离,将水相从烧瓶中取出,得到980g有机相1。

[0300] 将所得的有机相1的一部分用高效液相色谱实施组成分析,确认到双酚A的生成。

[0301] 将所得的有机相1转移至具备温度计、搅拌叶片、馏出管和压力调整机的蒸馏装置中,一边观察馏出量,一边将内温缓慢升温至130 $^{\circ}$ C,使内压从常压缓慢下降至10kPa,使水和苯酚馏去直至馏出率(馏出液 \div 有机相1 \times 100)为75wt%。

[0302] 然后,用氮对烧瓶内进行压力恢复,使内温降温至80 $^{\circ}$ C,加入甲苯800g和水100g,得到有机相2。将所得的有机相2降温至10 $^{\circ}$ C,得到浆液。过滤所得的浆液,得到粗滤饼250g。

[0303] 将所得的粗滤饼再次在氮气氛下供给至具备Dimroth冷却管、搅拌叶片、温度计的夹套式可分离烧瓶中,加入甲苯1200g,一边搅拌一边升温至80 $^{\circ}$ C使其溶解,得到有机相3。

[0304] 在有机相3中供给水200g,搅拌15分钟,清洗有机相3。15分钟后,停止搅拌,分离为有机相和水相这2相,除去水相,得到有机相4。该操作重复3次,得到有机相4。

[0305] 将所得的有机相4降温至10 $^{\circ}$ C,得到浆液。过滤所得的浆液,得到滤饼220g。

[0306] 用旋转蒸发器使所得的滤饼干燥,得到含双酚(I)的组合物d 175g。实施含双酚(I)的组合物d的组成分析,确认到纯度为99.9wt%以上,且含有40wtppm的PB1、400wtppm的PB2、220wtppm的PB3(作为羰基结合单元,在含双酚(I)的组合物d中含有1.88 μ 摩尔/g)。

[0307] 使用含双酚(I)的组合物d来代替含双酚(I)的组合物a,除此之外,实施与实施例1同样的操作,得到馏出液155g。组成分析的结果是,馏出液中包含异丙烯基苯酚31.0wt%(155g \times 31.0wt% \div 100=48g)。供给至反应的BPA基准的异丙烯基苯酚的回收率为54.4摩尔%(48g \div MW134 \div 0.658摩尔 \times 100=54.4摩尔%)。

[0308] 可分离烧瓶中残留的蒸发剩余部分为均匀的液态。

[0309] [实施例5]

[0310] 将聚碳酸酯树脂的分解温度从90 $^{\circ}$ C变为80 $^{\circ}$ C,除此之外,实施与实施例4同样的操作,得到纯度为99.9wt%以上,且含有5wtppm的PB1、4210wtppm的PB2、340wtppm的PB3的含双酚(I)的组合物e(作为羰基结合单元,在含双酚(I)的组合物e中含有10.20 μ 摩尔/g)。

[0311] 使用含双酚(I)的组合物e来代替含双酚(I)的组合物a,除此之外,实施与实施例1

同样的操作,得到馏出液158g。组成分析的结果是,馏出液中包含异丙烯基苯酚31.6wt% ($158\text{g} \times 31.6\text{wt}\% \div 100 = 50\text{g}$)。供给至反应的BPA基准的异丙烯基苯酚的回收率为56.7摩尔% ($50\text{g} \div \text{MW}134 \div 0.658\text{摩尔} \times 100 = 56.7\text{摩尔}\%$)。

[0312] [实施例6]

[0313] 将聚碳酸酯树脂的分解温度从90°C变更为70°C,将25wt%氢氧化钠水溶液的供给量从23.5g变更为10.0g,除此之外,实施与实施例4同样的操作,得到纯度为98.9wt%,且含有700wtppm的PB1、9500wtppm的PB2、1220wtppm的PB3的含双酚(I)的组合物f(作为羰基结合单元,在含双酚(I)的组合物f中含有26.93 μ 摩尔/g)。

[0314] 将含双酚(I)的组合物a变更为含双酚(I)的组合物f,除此之外,实施与实施例1同样的操作,得到馏出液160g。组成分析的结果是,馏出液中包含异丙烯基苯酚32.5wt% ($160\text{g} \times 32.5\text{wt}\% \div 100 = 52\text{g}$)。供给至反应的BPA基准的异丙烯基苯酚的回收率为59.0摩尔% ($52\text{g} \div \text{MW}134 \div 0.658\text{摩尔} \times 100 = 59.0\text{摩尔}\%$)。

[0315] 可分离烧瓶中残留的蒸发剩余部分以固体析出,难以提取。

[0316] [比较例1]

[0317] 将含双酚(I)的组合物a变更为三菱化学公司制的BPA,除此之外,实施与实施例1同样的操作,得到馏出液120g。组成分析的结果是,馏出液中包含异丙烯基苯酚20.8wt% ($120\text{g} \times 20.8\text{wt}\% \div 100 = 25\text{g}$)。供给至反应的BPA基准的异丙烯基苯酚的回收率为28.4摩尔% ($25\text{g} \div \text{MW}134 \div 0.658\text{摩尔} \times 100 = 28.4\text{摩尔}\%$)。

[0318] 可分离烧瓶中残留的蒸发剩余部分为均匀的液态。

[0319] 表1中,汇总了实施例1~6和比较例1的结果。

[0320] 如由该表1所读取可知,通过将以特定的量含有相当于化合物(II)的化合物的含双酚(I)的组合物作为原料,会改善异丙烯基苯酚的回收率。但是,如果过量含有,则将异丙烯基苯酚馏去后的蒸发剩余部分中会析出固体,难以提取,有操作性降低的倾向。

[0321] [表1]

	含双酚(I)的组合物中的羰基结合单元 μ 摩尔/g	IPP回收率 摩尔%	蒸发剩余部分的性状
实施例1	0.06	45.4	均匀
实施例2	0.57	55.6	均匀
实施例3	1.07	55.6	均匀
实施例4	1.88	54.4	均匀
实施例5	10.20	56.7	均匀
实施例6	26.93	59.0	固体析出
比较例1	0.00	28.4	均匀

[0322] [实施例7]

[0324] 在具备Dimroth冷却管、搅拌叶片、温度计的夹套式可分离烧瓶中,在氮气流下,供给由实施例5得到的馏出液158g(含有异丙烯基苯酚50g)和甲苯50g,一边搅拌一边加热至40°C。向其中加入10wt%的硫酸水溶液,使其反应30分钟。实施反应液的组成分析,确认生成了双酚A。

[0325] 在反应液中加入甲苯200g、水100g,一边搅拌一边升温至75°C。确认到达了75°C后,静置使水油分离,除去水相。然后,缓慢冷却至10°C,得到浆液。将所得的浆液用减压过滤器过滤,得到BPA的粗滤饼50g。

[0326] 在具备Dimroth冷却管、搅拌叶片、温度计的夹套式可分离烧瓶,在氮气流下,供给所得的BPA的滤饼50g、甲苯250g、5wt%碳酸氢钠水溶液100g,一边搅拌一边升温至80°C。确认到达了80°C后,静置使水油分离,除去水相。在除去水相后的有机相中供水100g,搅拌20分钟。然后,静置使水油分离,除去水相。将该操作重复实施2次。然后,缓慢冷却至10°C,得到浆液。将所得的浆液用减压过滤器过滤,得到BPA的精滤饼45g。

[0327] 用旋转蒸发器使所得的精滤饼干燥,得到35g双酚A。

[0328] 对所得的双酚A进行组成分析,结果是,纯度为99.9wt%以上,相当于化合物(II)的化合物在检测下限以下。

[0329] [实施例8]

[0330] 在具备搅拌机和馏出管的内容量45mL的玻璃制反应槽中,加入由实施例7所得的双酚A 10.00g (0.04摩尔)、碳酸二苯酯9.95g (0.05摩尔)和400质量ppm的碳酸铯水溶液18 μ L。将该玻璃制反应槽减压至约100Pa,接下来利用氮将压力恢复至大气压,将该操作重复3次,将反应槽的内部置换为氮。然后,将该反应槽浸渍于220°C的油浴中,将内容物溶解。

[0331] 搅拌机的转速设为每分钟100次,一边将通过反应槽内的双酚A与碳酸二苯酯的寡聚化反应而副生成的苯酚馏去,一边用40分钟将反应槽内的压力以绝对压力计从101.3kPa减压至13.3kPa。

[0332] 接着,将反应槽内的压力保持为13.3kPa,一边进一步馏去苯酚,一边进行80分钟的酯交换反应。

[0333] 然后,将反应槽外部温度升温至290°C,并且用40分钟将反应槽内压力以绝对压力计从13.3kPa减压至399Pa,将馏出的苯酚除去至体系外。

[0334] 然后,将反应槽的绝对压力减压至30Pa,进行缩聚反应。在反应槽的搅拌机成为预先确定的预定搅拌动力时,结束缩聚反应。从升温至290°C到结束聚合为止的时间为120分钟。

[0335] 接下来,利用氮将反应槽的压力以绝对压力计恢复至101.3kPa后,以表压计升压至0.2MPa,从反应槽提取出聚碳酸酯树脂,得到聚碳酸酯树脂。所得的聚碳酸酯树脂的粘均分子量(Mv)为26300。

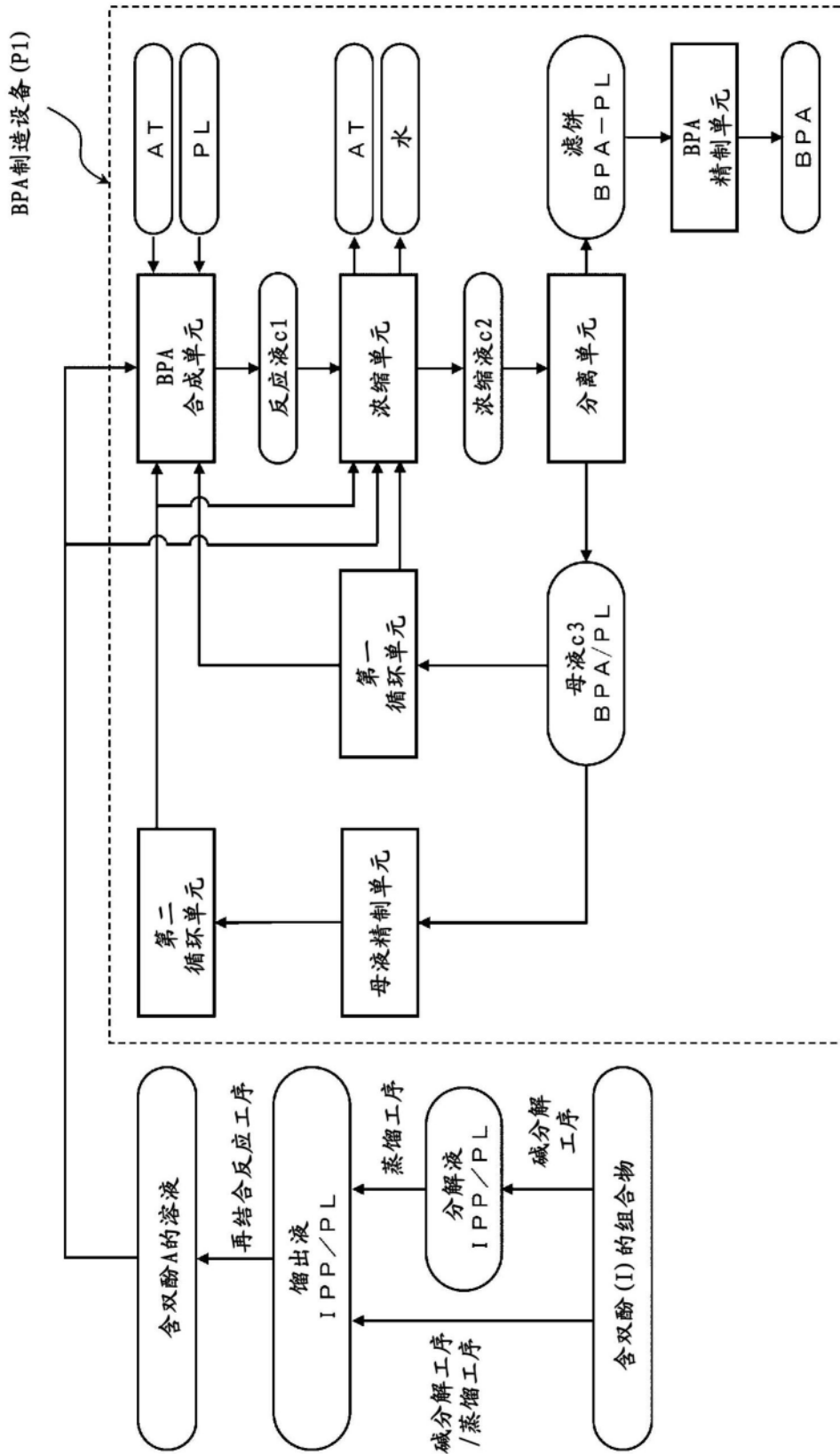


图1

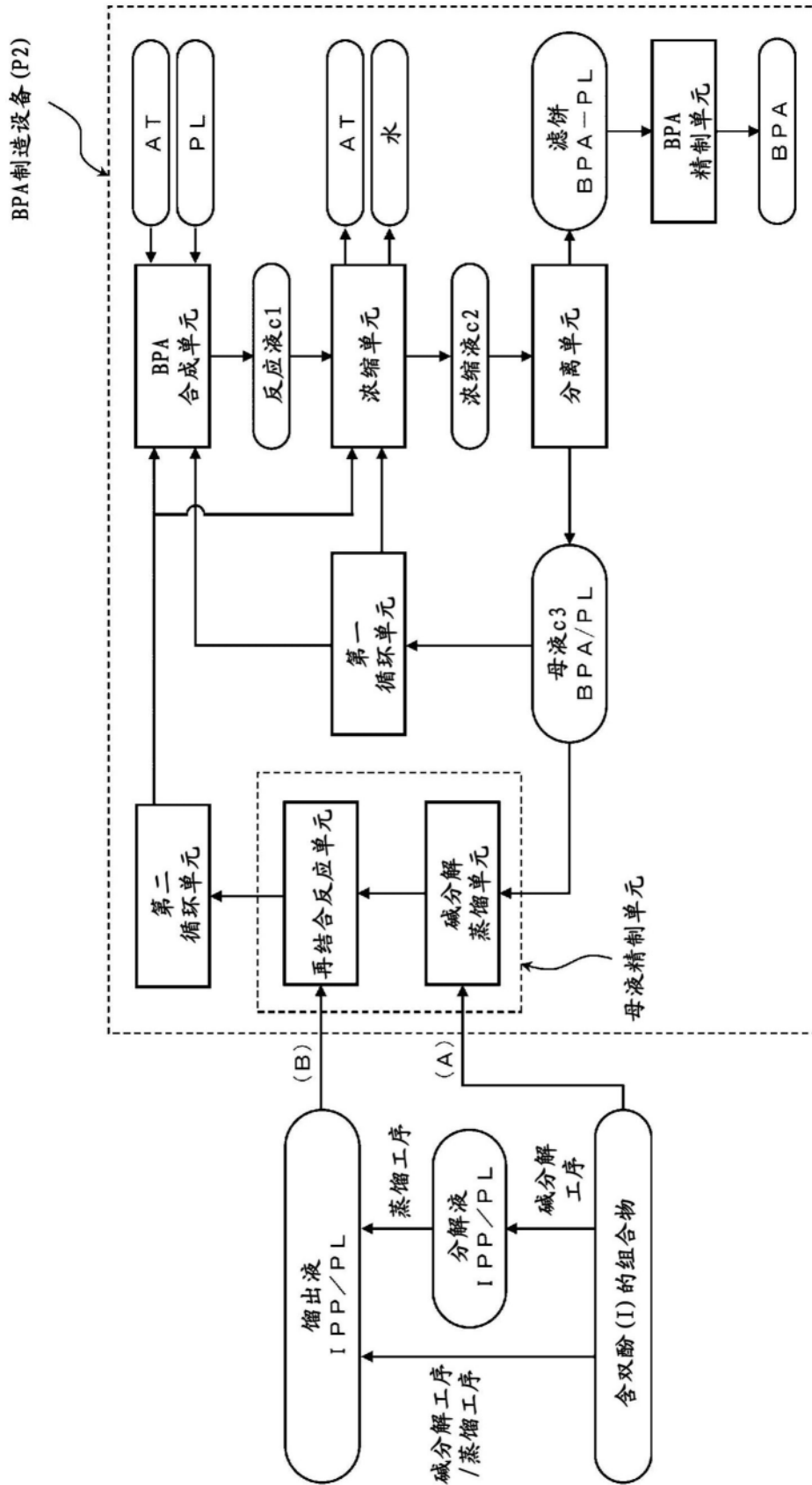


图2