

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C07C 39/16
C07C 37/20

(45) 공고일자 1991년06월22일
(11) 공고번호 91-004133

(21) 출원번호	특 1989-0002928	(65) 공개번호	특 1989-0014418
(22) 출원일자	1989년03월10일	(43) 공개일자	1989년10월23일
(30) 우선권주장	63-056335 1988년03월11일 일본(JP) 63-060277 1988년03월16일 일본(JP)		
(71) 출원인	미쓰이 도오아쯔 가가쿠 가부시기가이샤 사와무라 하루오 일본국 도쿄도 치요다쿠 가스미가세키 3초메 2반 5고		
(72) 발명자	이무로 시게루 일본국 아이치켄 나고야시 미나미쿠 타키하루초 5반지 키타우라 타카시 일본국 아이치켄 나고야시 미도리쿠나루미초산타카내 55 모리모토 요시오 일본국 아이치켄 토카이시 나와초 무카이 1		
(74) 대리인	나영환, 윤동열		

심사관 : 김효정 (책자공보 제2337호)

(54) 고순도 비스페놀 A의 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

고순도 비스페놀 A의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 본 발명의 제 1의 견지인 주공정과 부공정의 관계를 도시하는 도면.

제 2 도는 본 발명의 제 1의 견지인 제 1의 실시양태를 도시하는 도면.

제 3 도는 본 발명의 제 1의 견지인 제 2의 실시양태를 도시하는 도면.

제 4 도는 본 발명의 제 1의 견지인 제 3의 실시양태를 도시하는 도면.

제 5 도는 본 발명의 제 1의 견지인 제 4의 실시양태를 도시하는 도면.

제 6 도는 본 발명의 제 1의 견지인 제 5의 실시양태를 도시하는 도면.

제 7 도는 본 발명의 제 1의 견지인 제 6의 실시양태를 도시하는 도면.

제 8 도는 본 발명의 제 2의 견지인 주공정과 부공정의 관계를 도시하는 도면.

제 9 도는 본 발명의 제 2의 견지인 제 1의 실시양태를 도시하는 도면.

제 10 도는 본 발명의 제 2의 견지인 제 2의 실시양태를 도시하는 도면.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 2, 2'-비스(4-히드록시페닐)프로판(이하 비스페놀 A로 칭한다)을 제조하는 방법에 관한 것이다.

비스페놀 A는 폴리카보네이트 수지나 에폭시수지의 원료로서 사용되며, 특히, 폴리카보네이트 수지 용으로는 근년에 광학용도의 수요가 증대하고 있고, 종래 이상의 무색이고 고순도의 비스페놀 A가 요구된다.

비스페놀 A는 산성 촉매의 존재하에, 어떤 경우에는, 유황 화합물과 같은 보조 촉매를 첨가하여 아

세톤과 과잉의 페놀이 제조된다. 반응 혼합물은 비스페놀 A 이외에도 촉매, 미반응아세톤, 미반응 페놀, 물 및 다른 반응 부산물을 포함한다.

반응 부산물의 주성분은 2-(2-히드록시페놀)-2-(4-히드록시페닐)프로판(이하 o, p'-체로 호칭한다)이며, 그밖에 디아닌 화합물, 트리스페놀, 폴리페놀, 및 비바람직한 착색물질등의 비스페놀 A를 원료 사용함으로써 얻어지는 수지의 성능을 저하시키는 물질을 함유하고 있다.

그와같은 비스페놀 A로부터 이들의 불순물을 제거하고 고순도의 비스페놀 A를 얻기위한 많은 프로세스가 제안되어왔다. 반응혼합물로부터 고순도의 비스페놀 A를 회수하는 방법중의 하나는 그 반응 혼합물로부터 감압증류에 의해 촉매, 미반응아세톤, 물 및 소량의 페놀을 제거한 후, 남은 액상 혼합물을 냉각하므로써 비스페놀 A를 페놀과의 부가물로서 정출하고, 이 결정을 반응부산물을 함유하는 모액으로부터 분리하고, 그 부가물에서 페놀을 제거하여 비스페놀 A를 회수함으로써 이루어진다.

결정으로 분리된 모액은 페놀, 반응 부산물 이외에도 비스페놀 A를 함유하고 있으므로 순환사용된다.

그 하나의 방법으로는 반응계에 순환되는 반응부산물의 주성분인 o, p'-체와 트리스페놀의 일부를 반응계 중에서 비스페놀 A와 일정한 평형비로 존재시켜 비스페놀 A를 회수하는 것이다. 그러나, 디아닌화합물, 폴리페놀, 착색물질은 그대로, 또는 다시 원료 페놀이나 아세톤과의 반응에 의해 고분자량화하여 반응혼합물중에 잔존하기 때문에, 모액의 순환에 의해 공정중에 축적되어 정출부가물의 속도 및 색상을 악화시킨다.

이로인해 반응계에 순환되는 모액의 일부는 퍼지(purge) 되어야한다. 이 경우에는 유용한 비스페놀 A도 폐기되어 버린다. 모액 재순환유에서 비스페놀 A를 회수하여 착색물질을 제거하는 방법은 일본 특공소 55-34779호 공보에 개시되어 있다.

이 방법에 따르면, 모액 재순환류는 반응계에 재순환되기에 앞서 적어도 일부가 양이온 교환수지로 구성되는 흡착제로 접촉처리되어 착색물질이 제거된다.

그 공보에 기재된 발명에서 양이온 교환수지와 동일한 효과는 다른 흡착제를 사용할 경우에도 동일하게 어느정도 얻어진다. 그러나, 이와같은 흡착제는 재생되지 않으면, 계속 사용할 수 없고, 재생에는 세척, 건조 및 세척액으로부터 착색물질의 제거공정이 필요하며, 또한 흡착제로 효과적으로 탈색처리될 수 있는 모액량은 그다지 많지 않기 때문에 빈번한 흡착제의 교환이 필요하게 된다. 또, 순환되는 모액중의 불순물의 전부가 비스페놀 A로 전화, 회수되는 일이 없으므로 얻어지는 비스페놀 A는 순환이 없는 경우보다 필연적으로 많은 불순물을 함유하게 된다. 또, 반응공정에서 모액의 순환은 어떤 형태로든지 이미 생성되어 있는 비스페놀 A도 순환되므로, 반응공정의 생산능력을 저하시키고 만다.

모액중의 페놀의 일부를 제거하여 농축하고, 페놀과 비스페놀 A의 부가물의 결정을 다시 취출하고, 그 회수된 부가물 또는 그 부가물로부터 페놀을 제거해서 얻은 비스페놀 A를 주요결정화 공정에 공급하는 액상혼합물의 조정에 사용하는 방법이 일본특공소 52-46946호 공보에 개시되고 있으나, 이 제 2 단계에서의 모액은 폐기되어야 한다. 이 제 2 단계에서의 모액은 또한 비스페놀 A와 비스페놀 A로 전화될 수 있는 o, p'-체, 트리스페놀 등을 함유하고 있으나, 동시에 높은 비율의 폴리페놀, 착색물질을 함유하고 있으므로 공정의 어느 부분에도 순환될 수 없다.

결국 생산되는 전 비스페놀 A에 대하여 5% 정도의 원료는 폐기되어 버린다. 페놀과의 부가물 형으로 비스페놀 A를 회수한 나머지 모액의 일부를 알칼리촉매에 존재하에 개열처리하여 페놀과 파라이소프로페닐을 생성시킨후, 주요 반응공정으로 순환하는 방법이 일본 특공소 55-34770호 공보에 개시되어 있다.

동일하게, 페놀과의 부가물 형으로 비스페놀 A를 회수한 나머지 모액의 일부를 이성화 및/또는 산성촉매의 존재하에 개열 처리하여 페놀과 파라이소프로페닐페놀을 생성시킨 후 이성화하고 주요반응공정에 순환하는 미합중국 특허 제 440055호 명세서에 개시되고 있다.

종래 실행되어온 이와같은 o, p'-체 또는 부산물을 함유하는 모액의 개열반응은 그 자체는 비스페놀 A를 우수한 수율로 얻는데 효과적인 수단이기도 하나, 동시에 페놀 및 파라이소프로페닐페놀이 외의 저비점화합물의 혼입을 피할 수 없고 그것과 재결합한 비스페놀 A는 페놀과 아세톤에서 얻어지는 것 보다도 순도가 낮다. 따라서, 주요반응공정에 순환시킴으로서 수율의 향상은 도모되나 정제공정에서의 부하는 반대로 커져서 수율향상에 의한 이익은 상대적으로 작아지게된다.

본 발명의 목적은 비스페놀 A와 페놀의 부가물을 분리한 모액류에서 고수율로 비스페놀 A를 회수함과 동시에 착색물질 및 그밖의 불순물의 순환을 최소한으로 작게하면서 상기 불순물을 제거하고, 이로인해 주공정의 부가물결정의 수율 및 순도를 향상시켜, 고순도 품질의 비스페놀 A를 제조하는 방법을 제시하는데 있다.

본 발명자들은 상기의 목적을 달성하기 위하여 예의 검토한 결과, 모액과 결정과의 순환공급선을 특정함으로써 본 발명의 목적을 달성할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하게된 것이다.

즉, 본 발명의 제 1의 견지에 따라서 설명하면, 본 발명은

① 페놀과 아세톤을 반응시켜 제 1 반응액을 얻는 공정, ② 그 제 1 반응액에서 일부의 페놀 및/또는 촉매, 물을 제거하여 제 1 농도조정액을 얻는 공정, ③ 그 제 1 농도조정액을 냉각하여 비스페놀 A와 페놀의 부가물의 제 1 슬러리를 얻는 공정, ④ 그 제 1 슬러리를 고액 분리하여 제 1 결정과 제 1 모액을 얻는 공정, 및 ⑤ 그 제 1 결정에서 페놀을 제거하여 비스페놀 A를 얻는 공정인 상기 5공정으로 구성되는 주공정과, ⑥ 파라이소프로페닐페놀과 페놀을 반응시켜 제 2 반응액을 얻는 공정, ⑦ 그 제 2 반응액에서 일부의 페놀 및/또는 촉매, 물을 제거하여 제 2 농도 조정액을 얻는 공정, ⑧ 그 제 2 농도 조정액을 냉각해서 제 2 슬러리를 얻는 공정, ⑨ 그 제 2 슬러리를 고액분리하여 제 2 결정과 제 2 모액을 얻는 공정 및 ⑩ 그 제 2 모액을 처리하여 파라이소프로페닐페놀과 페

놀을 얻는 공정인 5공정에서 구성되는 부공정으로 이루어지며, 여기의 주공정에서 부공정으로 제 1 모액이 운반되고, 부공정에서 주공정으로 제 2 결정이 운반되는 것을 특징으로하는 비스페놀 A의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 제 1 견지에 따르면 반응 부생물의 비스페놀 A로서 회수되지 않는 부분은 각 공정을 순환하지 않고 계외로 빠져나가 축적됨으로서 오염을 방지한다. 또, 비스페놀 A로서 회수가능한 부분은 모두 주공정에 회수되어 각 공정의 처리 생산능력을 최대한 높일 수 있다.

본 발명의 제 2의 견지에 따라 설명하면, 본 발명은

(a) 페놀과 아세톤을 산촉매의 존재하에 반응시켜 얻은 생성물의 혼합물에서 산촉매의 제거에 의해 제 1 페놀 용액을 얻는 공정, (b) 그 제 1 페놀 용액을 냉각하여 비스페놀 A와 페놀의 부가물 슬러리를 얻는 공정, (c) 그 슬러리를 고액분리하여 부가물 결정과 모액을 얻는 공정, 및 (d) 그 부가물 결정에서 페놀을 제거하여 비스페놀 A를 얻는 공정인 4개의 공정으로 구성되는 주공정과, (e) 파라이소프로페닐페놀과 페놀을 산촉매의 존재하에 반응시켜 얻은 생성물의 혼합물에서 산촉매의 제거에 의해 제 2 페놀용액을 얻는 공정, (f) 그 제 2 페놀 용액에서 페놀을 제거하여 조 비스페놀 A를 얻는 공정, (g) 그 조 비스페놀 A에서 저비점 물질 및 고비점 물질을 증류에 의해 분리하여 증류 비스페놀 A를 얻는 공정, 및 (h) 그 분리한 저비점물질 및 고비점물질을 처리하여 파라이소프로페닐페놀과 페놀을 얻는 공정인 4개 공정으로 구성되는 부공정으로 구성되며, 여기서 주공정인 상기 (c) 공정에서 부공정으로 모액이 운반되고, 부공정으로부터는 증류 비스페놀 A가 주공정의 상기 (b) 공정으로 운반되는 것을 특징으로하는 비스페놀 A의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 제 2의 견지에 따르면, 반응 부생물의 비스페놀 A로서 회수되지 않는 부분은 최소량만이 각 공정을 순환하며 계외로 빠져나가 축적에 의해 오염을 억제할 수 있다. 또, 비스페놀 A로서 회수가 가능한 부분은 모두 주공정으로 회수되기 때문에 각 공정의 처리능력을 최대한 높일 수 있다.

이하 도면에 따라 본 발명을 구체적으로 설명한다.

제 2 도-제 7 도에 도시되는 실시양태의 경우에는 화학량론적으로 과잉의 페놀과 아세톤을 제 1 반응공정(1)에 장입된다. 반응은 양이온 교환수지와 같은 고체산촉매의 고정상에서나 염화수소등의 무기산 촉매를 공급해서 실시해도 좋다.

반응은 40-90℃에서 실시하며, 비스페놀 A와 다른 반응부생물이 생성된다. 그반응 혼합물은 제 1 농도 조정공정(2)에 운반되어 미반응아세톤, 물 및 일부는 페놀이 제거된다. 촉매는 고체 또는 고체 이외의 것에 따라서 제 1 반응 공정(1) 또는 제 1 농도 조정공정(2)에서 제거된다. 제 1 농도 조정공정(2)에서는 필요에 따라 그대로 또는 그 용액중에 일부의 페놀을 제거하거나 추가하여 비스페놀 A의 농도를 조정한다. 이와같이 얻은 제 1 농도 조정액은 제 1 정석 공정(3)으로 이동된 다음, 냉각에 의해 비스페놀 A와 페놀의 부가물이 정석된다.

정석기로 이동된 페놀용액중에 비스페놀 A의 농도는 20-50중량% 바람직하게는 30-45중량%이다. 비스페놀 A의 농도가 상기 범위보다 낮은 경우에는 제품의 수율이 낮아지고, 반대로 높은 경우에는 부가물 슬러리의 외관점도가 높아져서 수송이 불가능해지는 문제가 발생한다.

정석기에 보내진 페놀용액은 35-70℃의 범위까지 냉각되어 비스페놀 A와 페놀의 부가물이 정출된다. 냉각은 외부열 교환기나 정석기에 가해지는 물의 진공증발로 재열하여 실시된다.

부가물결정과 모액으로 구성되는 슬러리는 제 1 분리공정(4)로 운반되어, 그 결정과 모액으로 분리된다. 그 결정은 필요에 따라서는 분리와 동시에, 또는 분리된 후에 세척되고, 탈페놀공정(5)에 의해 페놀이 제거되어 제품인 비스페놀 A(20)이 얻어진다.

제 1 분리공정(4)으로 부터의 제 1 모액(6)은 필요에 따라서는 페놀의 일부가 제거된후에 제 2 반응공정(7) 또는 제 2 농도조정공정(도시생략)으로 운반된다.

제 2 반응공정(7)에는 주로 파라이소프로페닐페놀 또는 그 올리고머와 페놀으로 구성되는 혼합물류, 또는 이들에서 얻어지는 비스페놀 A의 페놀용액도 경로(12)를 통해 운반되어 비스페놀 A의 생성반응 및/또는 o, p'-체 및 일부의 트리스페놀로 부터의 비스페놀로의 전화가 실시된다. 그 회수반응은 염화수소와 같은 무기한 촉매의 존재하에 실시해도 좋고, 양이온 교환수지와 같은 고체산 촉매의 고정상에서 실시해도 좋다.

따라서, 그 회수반응을 무기한 촉매의 존재하에서 실시할 경우에는 반응온도로 비스페놀 A와 페놀의 부가물 결정이 석출하는 정도까지 모액을 농축하는 것이 좋다. 이것은 비스페놀 A와 o, p'-체를 합한 양으로 20-50중량%의 범위이다.

부가물 결정의 석출에 의해 o, p'-체로부터 비스페놀 A로의 전화가 효과적으로 촉진된다. 그 회수반응은 통상 30-70℃에서 실시된다.

그 회수반응을 양이온 교환수지촉매와 같은 고체촉매의 고정상에서 실시할 경우에는 부가물결정이 석출하지 않는 조건으로 실시할 필요가 있고, 이 경우 모액의 농축은 불필요하다.

주공정인 석출공정 및/또는 분리공정에서 물을 사용할 경우에는 모액중의 수분을 그 일부 또는 전부를 제거하는 것이 좋다.

염산등의 무기산을 사용할 경우, 과도한 물의 존재는 반응속도의 저하를 초래하고, 반응속도를 일정하게 유지하기 위해서는 물의 양에따라 다량의 촉매가 필요하게 된다. 고체산촉매를 사용하면 반응의 진행이 완전 중지되기 때문이다.

따라서, 제 2 반응공정(7)에 소요되는 물의 양은 전체의 5중량% 이하로 하는 것이 좋다. 제 2 반응공정(7)에서의 반응 혼합물은 필요하면 촉매를 제거하고, 또한 농축하여 제 2 정석공정(8)로 운반되고 냉각되어 제 2 부가물 결정이 석출된다. 제 2 결정(10)은 제 2 분리공정(9)에서 제 2 모액으로

부터 분리된다. 이 제 2 모액은 제 1 정석 공정(3)에서 얻은 모액과 동일한 비율로 비스페놀 A와 o, p'-체를 함유하고 있으나, 보다 농축된 다른 반응부생물, 즉, 디아닌 화합물, 트리스페닐, 폴리페놀 및 착색물질을 함유하고 있다.

제 2 모액에서 비스페놀 A를 회수하는 방법으로는 다시 농축해서 결정을 얻는 방법, o, p'-체를 비스페놀 A로 이성화한 후 증류 또는 정석등에 의해 비스페놀 A 또는 부가물을 얻는 방법도 취할 수 있으나, 어느 방법에 있어서도 회수되는 비스페놀 A는 다량의 반응 부생물, 즉, 디아닌 화합물, 트리스페놀, 폴리페놀 및 그밖의 다른 착색물질을 함유하고, 상기한 어느 공정에 순환시켜도 이들의 불순물의 축적은 피할 수 없다.

이 제 2 모액은 필요에 따라서는 농축된 다음, 개열공정(11)으로 운반되어 염기성 촉매의 존재하에 고온처리되고, 파라이소프로페닐페놀과 페놀의 혼합물류로서 회수된다. 착색 물질의 대부분의 극소량의 사용 불가능한 부분은 경로(13)에 의해 계외로 제거된다.

파라이소프로페닐페놀과 페놀로부터는 공지의 방법에 의해 비스페놀 A가 재생된다. 생성된 비스페놀 A는 제 1 모액(6)에서의 비스페놀 A와 같이 제 2의 부가물결정의 원료로서 사용된다. 양자의 혼합은 제 2 반응 공정의 전이라도 좋고, 후라도 좋다. 1개의 형태로서 개열유출물류는 경로(12)에 의해 주공정에서 얻은 제 1 모액(6)과 함께 제 2 반응 공정(7) (이하 회수반응대로 호칭한다)으로 운반된다(청구항 2, 4, 6).

회수 반응대가 2이상의 반응기로 구성되는 경우에는 개열유출물류는 마지막 반응기에 공급하는 것이 좋다. 이것은 파라이소프로페닐페놀 또는 그 올리고머와 페놀에서 선택적으로 생성되는 비스페놀 A가 반대로 o, p'-체로 전환하는 것을 방지하기 위한 것이다. 개열 유출물류는 제 1 모액(6)과 혼합하면 파라이소프로페닐페놀 또는 그 올리고머를 회색할 수 있다는 잇점이 있다.

파라이소프로페닐페놀 또는 그 올리고머와 페놀로부터의 비스페놀 A의 재결합은 산성촉매의 존재하에 신속히 진행되기 때문에 개열 유출물류를 단독으로 반응시키면 반응온도의 급격한 상승을 수반하여 파라이소프로페닐 페놀의 환상 2중량체와 같은 바람직하지 못한 화합물을 부생한다. 제 1 모액(6)과의 혼합에 의해 반응은 보다 온화해지나, 모액중의 o, p'-체가 비스페놀 A로 전화하는 반응보다는 빠르게 진행된다. 또, 반응속도의 제어도 보다 용이해지고, 회색을 위한 신규여분의 페놀을 사용하지 않아도 된다.

또 하나의 실시양태로서, 제 1 모액(6)은 부공정의 제 2 농도 조정공정으로 공급된다(청구항 3, 5, 7). 이 경우에는 개열유출물류에 페놀을 추가하여 제 2 반응을 실시하는 것이 바람직하다.

어느 경우도 파라이소프로페닐페놀에 대해 3-10배몰의 페놀을 함유하도록하여 제 2 반응을 실시하는 것이 좋다. 이것보다 페놀이 적을 경우에는 파라이소프로페닐페놀의 환상 2중량체와 같은 바람직하지 못한 부생물이 다량으로 생성되며, 반대로 지나치게 많을 경우에는 농도 조정 공정의 부하를 크게 하거나, 정석공정에서 수율저하의 원인이 되기도 한다.

본 발명의 제 1의 견지에서 유리한 특징의 하나는 제 2 정석공정(8)에서 얻은 제 2 부가물 결정을 주공정의 정석원료로서 회수하는 것에 있다(청구항 2, 3).

제 2 정석 공정(8)의 원료는 주공정의 정석원료 중의 반응부생물을 보다 농축한 형태로 함유하고 있으므로, 당연히 제 2 결정은 주공정에서 얻어지는 결정보다 많은 불순물을 함유하고 있다. 그러나, 제 2 결정중의 불순물에 있어서도 그 비스페놀 A에 대한 비율은 제 1 반응공정(1)에서 얻어지는 반응부생물의 비스페놀 A에 대한 비율보다 낮기때문에, 제 2 결정을 제 1 농도 조정공정(2)에 회수할 경우에는 반응 부생물의 비스페놀 A에 대한 비율이 보다 회색된 것이되고, 회수를 실시하지 않을 경우 보다도 고순도의 결정이 얻어진다. 따라서, 본 발명의 제 1의 견지에서 얻어지는 비스페놀 A는 종래의 어떠한 공업적으로 실용화된 제조공정보다도 고순도의 것이 된다.

또하나의 제 2 결정의 회수방법은 제 1 분리공정(4)에 결정을 공급함으로써 실시된다(청구항 4, 5).

부가물 생성시의 우수한 정제능력을 위해 제 2 결정중으로의 불순물의 취입은 결정에 대한 부착 모액에 비해 무시할 수 있는 정도의 것으로, 예를들면, 제 1 결정의 제 1의 분리후에 제 2 결정을 동일조내로 공급하고, 그 후 페놀로 리슬러리함으로서 부착모액을 완전히 제거할 수 있으므로, 고순도의 비스페놀 A를 얻을 수 있다.

또 하나의 제 2 결정의 회수방법으로서, 제 2 결정은 주공정의 탈페놀공정(5)에 회수할 수 있다(청구항 6, 7).

제 2 결정을 주공정의 제 1 농도 조정공정(2), 제 1 분리공정(4)에 회수할 경우에는 각 공정의 부하가 커져서 보다 큰 설비를 필요로하나, 최종 공정에 회수할 경우에는 제 1 반응공정(1)에서 생성하는 비스페놀 A의 처리능력으로도 충분하다.

최종 공정은 주공정과 부공정의 부가물결정을 동시에 처리하는 것으로 해도 좋고, 따로따로 처리하는 것으로해도 좋다. 동시에 처리하면 보다 작은 설비로 가능하고, 따로따로 처리하면 비스페놀 A의 2개의 큰 용도, 즉, 폴리카보네이트와 에폭시수지등의 상이한 품질요구에 대응할 수 있게 된다.

제 9 도-제 10 도에 도시하는 실시양태의 경우에는 화학량론적으로 과잉의 페놀과 아세톤을 제 1 반응/탈 촉매 공정(21)에 장입한다. 반응은 양이온 교환수지와 같은 고체산 촉매의 고정상에서 실시해도 되고, 염산등의 무기산촉매를 사용해서 실시해도 좋다. 반응은 40-90°C에서 실시되어, 비스페놀 A와 반응부생물을 생성한다.

탈촉매는 양이온 교환수지의 고정상 반응의 경우에는 필요없으나, 이 경우에는 미반응 아세톤 및 생성수가 감압증류 등의 방법으로 제거된다.

탈촉매후의 제 1 페놀용액(22)은 정석공정(23)으로 운반되어 필요에 따라 그대로 또는 그 용액중에 일부의 페놀의 제거 또는 페놀의 추가에 의해 비스페놀 A의 농도를 조정후 정석된다. 정석기에

운반된 페놀용액중의 비스페놀 A의 농도는 20-50중량%, 바람직하게는 30-45 중량%이다.

비스페놀 A의 농도가 상기 범위보다 낮을 경우에는 제품의 수율이 낮아지고, 반대로 높을 경우에는 부가물인 슬러리의 외관정도가 높아져서 수송이 불가능해지는 문제가 발생한다. 정석기로 운반된 페놀용액은 35-70°C의 범위까지 냉각되어 비스페놀 A와 페놀의 부가물이 정출된다. 냉각은 외부열교환기나 정석기에 첨가되는 물의 진공증발에 의해 제열하여 실시된다. 부가물 결정과 모액으로 구성되는 슬러리(24)는 고액분리공정(25)으로 운반되고, 결정(26)과 모액(29)으로 분리된다. 결정은 필요에 따라서는 분리와 동시에 또는 분리된 후에 세척되어 페놀제거공정(27)으로 운반된다.

페놀은 감압증류 등의 방법으로 제거되어 제품인 비스페놀 A(28)가 회수된다. 다음에 분리된 모액(29)은 필요에 따라서는 탈수하여 제 2 반응/탈촉매공정(30) 또는 탈페놀공정(32)에 운반된다. 또, 모액(29)은 일부를 주공정인 정석공정(23)에 그대로 또는 비스페놀 A의 농도 조정후, 되돌려 보낼 수도 있다. 이것으로 부공정의 설비를 소형화할 수 있기 때문이다.

제 2 반응/탈촉매공정(30)에는 주로 파라이소프로페닐페놀 또는 그 올리고머와 페놀로 구성되는 혼합물(38)이 운반되어 비스페놀 A가 생성된다.

부공정으로 운반된 모액(29)을 혼합물(38)과 혼합하고, 반응원료로서 제 2 반응/탈촉매공정(30)에 장입할 경우에는 상기 반응이외에 o, p'-체와 일부의 트리스페놀로부터 비스페놀 A로의 전화가 실시된다.

반응은 염산과 같은 무기산 촉매의 존재하에 실시해도 좋고, 양이온 교환수지와 같은 고체산 촉매의 고정상에서 실시해도 좋다.

반응을 무기산촉매의 존재하에 실시할 경우에는 그 반응온도로 비스페놀 A와 페놀의 부가물 결정이 정출하는 정도까지 모액을 농축하는 것이 좋다. 왜냐하면 부가물결정이 정출에 의해 o, p'-체에서 비스페놀 A로의 전화가 효과적으로 촉진되기 때문이다. 이것은 비스페놀 A와 o, p'-체를 합한 양으로 20-50중량%의 범위이고, 온도는 통상 30-70°C로 실시된다.

반응을 양이온 교환수지와 같은 고체촉매의 고정상에서 실시할 경우에는 부가물 결정이 정출하지 않는 조건으로 실시할 필요가 있고, 이 경우에는 모액의 농축이 불필요하다.

주 공정의 정석공정 및/또는 고액분리공정에서 물을 사용할 경우에는 모액중의 수분은 그 일부 또는 전부를 제거하는 것이 바람직하다. 염산 등의 무기산을 사용할 경우에는 과도한 물의 존재로 인해 반응속도의 저하를 초래하고, 또 양이온 교환수지와 같은 고체산촉매를 사용할 경우에는 반응의 진행이 완전 중단된다. 따라서, 제 2 반응/탈촉매공정(30)에 소요되는 물의 양은 반응원료 전체의 5중량% 이하인 것이 바람직하다.

파라이소프로페닐페놀 또는 그 올리고머와 페놀로 구성되는 혼합물(38)을 모액(29)과 혼합하면 파라이소프로페닐페놀 또는 그 올리고머를 회색할 수 있는 잇점이 있다.

파라이소프로페닐페놀 또는 그 올리고머와 페놀로부터 비스페놀 A의 생성은 산촉매의 존재하에 신속히 일어나기 때문에 혼합물(30)을 단독으로 반응시키면 반응온도의 급격한 상승을 수반하여 파라이소프로페닐페놀의 환상 1량체와 같은 바람직스럽지 못한 물질이 부생한다. 모액과의 혼합에 의해 반응은 보다 온화해지고, 반응 온도의 제어는 보다 용이해진다.

페놀과 파라이소프로페닐페놀의 몰비는 3 : 1 이상이 바람직하고, 특히, 무기산 촉매를 사용할 경우에는 10 : 1 이하가 좋다. 이 몰비가 3 : 1 보다 작은, 즉, 페놀이 적을 경우에는 파라이소프로페닐페놀의 환상 2량체와 같은 부생물이 다량으로 생성한다. 반대로 지나치게 많으면 상기와 같이 o, p'-체로부터 비스페놀 A로의 전화가 진행되지 않는다.

따라서, 페놀과 파라이소프로페닐 페놀의 몰비를 조정하기 위하여 부공정으로 보내지는 모액의 일부를 반응에 사용하고 나머지를 탈페놀공정(32)에 보내도 좋다. 탈 촉매는 주공정과 동일하게 실시된다. 얻어진 제 2 페놀 용액(31)은 탈페놀공정(32)에 보내져서 감압증류 등의 방법에 의해 페놀이 제거된다.

다음에, 조비스페놀 A(33)는 증류공정(34)에서 저비점물질 및 고비점물질이 증류에 의해 분리되어 증류 비스페놀 A(35)와 저비점물질 및 고비점물질의 혼합물(36)이 된다.

증류 방법으로는 저비점물질을 유거한 후 비스페놀 A를 유출시켜 고비점 물질을 분리하는 방법, 저비점물질 및 비스페놀 A를 유출시켜 고비점 물질을 분리한 후, 저비점 물질을 유거시켜 비스페놀 A를 얻는 방법등을 들 수 있으나, 전자의 방법은 고비점물질을 분리할때에 이것이 열분해를 일으켜 그 분해 생성물 때문에 비스페놀 A 유분이 오염되는 일이 있으므로 후자의 방법이 좋다.

증류 장치로서는 탑형식 또는 박막증발기와 같은 것을 들 수 있다. 고비점 물질을 분리할 경우에는 비점차가 크므로, 비말동반을 방지할 수 있는 장치로 충분하나, 저비점물질을 분리할 경우에는 비점등이 그다지 크지않기 때문에 정류탑을 사용하는 편이 좋다. 증류 비스페놀 A(35)는 주공정으로 보내져 제 1 페놀 용액과 함께 정석공정(23)으로 운반된다.

또, 저비점 물질과 고비점 물질의 혼합물(36)은 개열공정(37)으로 보내어져 염기성 또는 산성촉매의 존재하여 고온으로 처리되어 그것으로 생기는 파라이소프로페닐페놀과 페놀의 혼합물(38)은 회수된다. 착색물질의 대부분과 극소량의 사용 불가능한 부분(39)도 제거된다.

또 하나의 실시양태로서 부공정으로 보내지는 모액(29)은 탈페놀공정(32)에 공급된다.

이 경우에는 파라이소프로페닐페놀 또는 그 올리고머와 페놀의 혼합물에 페놀과 파라이소프로페닐페놀의 몰비가 3 : 1-10 : 10이 되도록 페놀을 추가하여 제 2 반응/탈촉매공정(30)에 공급하는 것이 바람직하다.

본 발명의 제 2 건지의 유리한 특징은 증류 비스페놀 A를 주공정의 정석원료로서 회수하는데 있다.

부공정에서 페놀을 제거하여 얻은 조 비스페놀 A는 주공정의 정석원료중의 반응 부생물을 보다 농축한 형태로 함유하고 있다. 그러나, 증류 비스페놀 A중에 반응 부생물인 비스페놀 A에 대한 비율은 주공정의 반응으로 얻어지는 반응 부생물인 비스페놀 A에 대한 비율보다 낮기때문에, 그 증류 비스페놀 A를 공정의 정석공정에 회수했을 경우에는 반응부생물인 비스페놀 A에 대한 비율은 보다 희석된 것이되어 회수가 이루어지지않는 경우보다 고순도의 결정을 얻을수 있다. 따라서, 본 발명의 제 1의 건지 및 제 2의 건지에서 얻어진 비스페놀 A는 종래의 어떠한 공업적으로 실용화되고있는 제조방법 보다도 고순도의 것이 된다.

[실시예]

이하 실시예에 의해 본 발명의 방법을 구체적으로 설명한다, 또, %는 특별한 언급이 없는한 중량%로 한다.

[실시예 1]

페놀 750g과 아세톤 75g을 혼합하고, 이것에 염화수소를 불어넣으면서 55°C에서 8시간 반응을 실시했다. 그다음, 반응 혼합물을 감압하에 가열하여 염산과 물을 제거했다. 그 탈염산품은 비스페놀 A 36.8%, o, p'-체 0.8%, 그밖의 불순물 1.1%를 함유하고 있었다. 이 탈염산품을 90°C에서 45°C로 냉각하고, 부가물 결정을 정출하여 원심여과기에 의해 분리하고, 결정을 같은 양의 페놀으로 세척하여 300g의 부가물 결정을 얻었다.

상기의 결정을 용융하여 증류탑으로 보내고, 15Torr, 170°C에서 대부분의 페놀을 유거 회수한 다음, 탑저부로부터 뽑아낸 비스페놀 A주의 잔류페놀을 스팀스트리핑으로 완전히 제거하여 비스페놀 A의 제품을 210g얻었다. 얻은 비스페놀 A의 50% 알콜용액의 색조는 APHA 10이고, 응고점은 156.7°C이며, 광학용 폴리카보네이트의 원료로서 충분히 사용이 가능한 순도를 가지고 있었다.

이와같이 얻은 비스페놀 A는 o, p'-체를 0.1%, 그밖의 부생물을 0.2% 함유하고 있었다. 여과기로 분리된 모액과 세척페놀을 함께 감압하에서 탈페놀하여 비스페놀 A를 30% 함유한 도가니에 남은 잔액을 280g 얻었다. 이 액은 2.1%의 o, p'-체와, 3.4%의 그밖의 부생물을 함유하고 있었다.

이액을 냉각하고, 제 2 결정을 석출해서 원심분리기로 분리했다. 제 2 결정은 o, p'-체를 0.8%, 그밖의 불순물을 1% 함유하고 있으며, 수량은 85g이었다. 제 2 모액은 25g의 비스페놀 A와 5g의 o, p'-체, 9g의 그밖의 부생물을 함유하고 있었다.

제 2 모액을 가열 감압하에 탈페놀하고, 잔사에 0.1g의 가성소다를 첨가하여, 240°C, 33mmHg으로 처리했다. 주로 페놀과 파라이소프로페닐페놀로 구성되는 35g의 유출물을 얻었다.

[실시예 2]

실시예 1과 동일한 방법으로 탈염산품 800g을 얻었다. 이것에 실시예 1에서 얻은 제 2 결정 85g을 첨가하여 정석원료로 했다.

이것은 비스페놀 A 40%, o, p'-체 0.8%, 그밖의 불순물 1.2%를 함유하고 있었다. 이 혼합물을 45°C로 냉각해서 부가물 결정을 정출시키고, 원심분리기로 분리하여 결정을 같은 양의 페놀로 세척했다. 360g의 결정이 얻어지고, 이것으로 부터 단리한 비스페놀 A는 o, p'-체를 0.09%, 그밖의 부생물을 0.2% 함유하고 있었다. 50% 알콜 용액의 색조는 APHA 10이고, 응고점은 156.7°C이었던었다.

분리기로 분리된 모액 및 세척페놀에 실시예 1에서 얻은 개별 유출물류를 첨가했다.

혼합물에 양이온 교환수지 앰버리스트 15을 50g 첨가하여 50°C에서 2시간 처리했다. 이 회수반응 생성물로부터 촉매를 여과로 제거한 후, 감압하에 페놀을 제거하여 비스페놀 A 35%를 함유하는 액 380g을 얻었다.

이 액은 o, p'-체를 1.8%, 다른 불순물을 2.6% 함유하고 있었다. 이 액을 냉각하여 제 2 결정을 적출시켜 원심분리기로 분리했다.

제 2 결정은 o, p'-체를 0.7%, 다른 불순물을 0.8% 함유하고 있고, 수량은 135g이었다. 제 2 모액을 실시예 1과 동일한 조작으로 처리하여 개별 유출물 52g을 얻었다.

[실시예 3]

실시예 2의 방법을 10회 반복했다. 페놀 750g과 아세톤 75g을 혼합하고, 염화수소를 불어넣어서 반응시킨 반응 혼합물중에 생성한 비스페놀 A는 280g이었다.

o, p'-체는 비스페놀 A에 대하여 2%, 그밖의 부생물 3%가 생성되었다. 탈염산품에 전환시험의 모액에서 얻은 제 2 부가물 결정 170g을 첨가하고, 액상 혼합물로서 냉각하여 부가물결정을 적출했다.

결정을 페놀에서 세정한 후, 감압하에 탈페놀하여 비스페놀 A 280g을 얻었다. 50% 알코올 용액의 색조는 APHA 4이고, 응고점은 156.8°C이었다.

그 비스페놀 A는 o, p'-체를 0.04%, 그밖의 불순물을 0.1%만 함유하고 있었다.

[실시예 4]

실시예 1과 동일한 방법으로 얻은 제 2 결정에서 페놀을 제거하여 비스페놀 A를 얻었다. 그 비스페놀 A는 o, p'-체를 1.1%, 그밖의 부생물을 1.4% 함유하고 있었다. 50% 알콜 용액의 색조는 APHA 25이고, 응고점은 156.6°C이었다.

[실시예 5]

페놀 750g과 아세톤 75g을 혼합하고, 이것에 염화수소를 붙어넣으면서 55℃로 8시간 반응을 실시했다.

다음에 반응 혼합물을 감압하에서 가열하여 염산 및 생성된 물을 제거했다. 얻은 탈염산품의 조성은 비스페놀 A 36.8%, o, p'-체 0.8%, 그밖의 불순물 1.0% 이었다.

다음에, 이 탈염산품을 45℃로 냉각하고, 부가물결정을 정출하고, 원심분리기로 분리한 후 결정을 같은 양의 페놀로 세척하여 319g의 부가물 결정을 얻었다.

그 부가물결정을 170℃, 45mmHg의 조건으로 대부분의 페놀을 유출시키고, 잔류페놀을 수증기 스트리핑에 의해 완전 제거하여 비스페놀 A 225g을 얻었다. 얻은 비스페놀 A는 o, p'-체를 0.1%, 그밖의 불순물을 0.2% 함유하고 있고, 50% 에탄올 용액의 하젠컬러는 10APHA이었다.

또, 응고점은 156.7℃이었다. 한편 원심분리기로 분리한 모액과 세척페놀을 모아서 170℃, 15mmHg의 조건하에 페놀을 제거했다. 얻은 조 비스페놀 A는 83g이고, 비스페놀 A 82.7%, o, p'-체 7.5%, 그밖의 불순물을 9.0% 함유하고 있었다.

다음에 직경 15mm, 높이 250mm의 맥아혼패킹(McMahon Packing) 충전탑을 설치한 장치로 감압하에 저비점물질 및 비스페놀 A를 유거했다.

이때 탑정 온도는 195℃, 증류가마 온도는 225℃이고, 압력은 3mmHg였다. 계속해서, 유출물을 동일한 장치에 장치하여 탑정온도 180℃, 증류가마 온도 200℃, 압력 4mmHg로 저비점 물질을 유거했다.

가마에서 얻은 증류 비스페놀 A는 63g이고, o, p'-체를 1% 그밖의 불순물을 1.3% 함유하고 있었다.

저비점 물질과 고비점물질의 혼합물은 7g의 비스페놀 A, 5g의 o, p'-체 및 7g의 기타 불순물을 함유하고 있었다.

다음에 이 혼합물에 0.05g의 가성소다를 첨가하여 240℃ 100mmHg으로 개열했다. 주로, 페놀과 파라이소프로페닐페놀로 구성되는 16g의 유출물을 얻었다.

[실시에 6]

실시에 5와 동일한 방법으로 탈염산품 800g을 얻었다. 이것에 실시에 5에서 얻은 증류 비스페놀 A 63g을 첨가하고, 정석원료로 했다. 이 조성은 비스페놀 A 41.3%, o, p'-체 0.8%, 기타의 불순물 1.0%이었다. 이 페놀 용액을 실시에 5의 방법으로 처리하고, 부가물 결정 398g을 얻었다. 페놀 제거로 얻은 비스페놀 A는 o, p'-체를 0.09%, 기타의 불순물을 0.2% 함유하고 있으며, 50% 에탄올 용액의 하젠컬러는 10APHA이었다.

원심분리로 분리된 모액과 세척 페놀의 혼합물에 실시에 5에서 얻은 개열 유출물을 첨가하고, 양이온 교환수지(Rohm & Hass 사제, 앰버리스트 15) 50g을 사용하고, 50℃에서 2시간 처리했다. 이 회수반응 생성물의 혼합물로부터 여과에 의해 수지를 제거하고, 실시에 5와 동일한 방법으로 페놀을 제거했다. 106g의 조 비스페놀 A를 얻었다.

조 비스페놀 A는 비스페놀 A를 84.5%, o, p'-체를 6.7% 기타 불순물을 8.2% 함유하고 있었다.

다음에 실시에 5와 동일한 방법으로 저비점 물질 및 고비점 물질을 분리했다. 증류 비스페놀 A는 83g 얻어지고, o, p'-체 0.8%, 기타 불순물 1.1%의 조식이었다. 또, 저비점 물질과 고비점물질과의 혼합물은 23g 얻어지고, 실시에 5와 동일한 조작을 실시하여 개열 유출물 19g을 얻었다.

[실시에 7]

실시에 6의 방법, 즉, 탈염산품 800g에 대하여 전회 시험에서 얻은 증류 비스페놀 A를 첨가하고, 정석원료로서 부가물 결정에서 비스페놀 A를 얻었다.

모액에서는 전회 시험에서 얻은 개열 유출물이 첨가되고, 회수반응의 원료로했다. 이 방법을 10회 반복했다.

얻은 비스페놀 A중의 o, p'-체는 0.04%이고, 기타 불순물은 0.1%이고, 50% 에탄올 용액의 하젠컬러는 5APHA이었다. 또, 응고점은 156.8℃이고, 극히 고순도의 비스페놀 A를 얻을 수 있었다.

[실시에 8]

주공정의 모액을 부공정의 탈페놀 공정, 즉, 조 비스페놀 A를 얻은 공정에서 처리하고, 개열 유출물에 대하여 2배량의 페놀을 사용하여 촉매로서 앰버리스트 15를 5g 사용한 것을 제외하곤, 실시에 7과 동일한 방법으로, 비스페놀 A를 얻었다.

이것은 o, p'-체를 0.04%, 기타 불순물을 0.1% 함유하고, 50% 에탄올용액의 하젠컬러는 5APHA 이었다. 또 응고점은 156.8℃이었다.

본 발명은 상기 구성을 취함으로서 반응 부생물의 대부분은 주공정과 부공정의 일부를 1회 통과하는 것만으로 개열반응이 실시되고, 따라서 주공정에서의 순환 촉매는 일어나지 않거나, 또는 최소한으로 억제되고, 각 공정의 오염은 최소한으로 된다. 또, 불순물의 순환이 없으므로 각 공정의 처리능력은 최대한까지 높일 수 있다.

또, 트리스페놀, 폴리페놀의 일부로부터도 페놀과 파라이소페닐페놀이 회수되고, 부공정에서 비스페놀 A로 전화되어 주공정으로 회수되므로 부공정으로부터는 주공정에서 배출된다. 제 1 모액중의 비스페놀 A와 o, p'-일체를 합한 양보다 다량의 비스페놀 A를 부가물의 형태로 주공정으로 회수할 수 있다. 따라서, 본 발명에 의하면 최종제품으로서 얻어지는 비스페놀 A는 주공정에서 생성되는 비스페놀 A보다 실질적으로 많아질 수 있다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

고순도 비스페놀 A를 제조하는 방법으로서, (1) 페놀과 아세톤을 반응시켜 제 1 반응액을 얻은 공정, (2) 그 제 1 반응액에서 일부의 페놀 및/또는 촉매, 물을 제거하여 제 1 농도 조정액을 얻는 공정, (3) 그 제 1 농도 조정액을 냉각하여 비스페놀 A와 페놀 부가물의 제 1 슬러리를 얻는 공정, (4) 그 제 1 슬러리 고액 분리하여 제 1 결정과 제 1 모액을 얻는 공정, 및 (5) 그 제 1 결정에서 페놀을 제거하여 비스페놀 A를 얻는 공저인 상기 5공정으로 구성되는 주공정과, (6) 파라이소프로페닐페놀과 페놀을 반응시켜 제 2 반응액을 얻는 공정, (7) 그 제 2 반응액에서 일부의 페놀 및/또는 촉매, 물을 제거하여 제 2 농도조정액을 얻는 공정, (8) 그 제 2 농도 조정액을 냉각하여 제 2 슬러리를 얻는 공정, (9) 그 제 2 슬러리를 고액 분리하여 제 2 결정과 제 2 모액을 얻는 공정, 및 (10) 그 제 2 모액을 처리하여 파라이소프로페닐페놀과 페놀을 얻는 공정인 상기 5공정으로 구성되는 부공정으로 이루어지며, 주공정에서 부공정으로는 그 제 1 모액이 이동되고, 부공정에서 주공정으로는 그 제 2 결정이 이동되는 것을 특징으로하는 비스페놀 A의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 주공정의 제 1 모액을 부공정의 반응공정에 공급하고, 부공정의 제 2 결정을 주공정의 농도조정 공정에 공급하는 것을 특징으로하는 비스페놀 A의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 주공정의 제 1 모액을 부공정의 농도조정 공정에 공급하고, 부공정의 제 2 결정을 주공정의 농도조정 공정에 공급하는 것을 특징으로하는 비스페놀 A의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 주공정의 제 1 모액을 부공정의 반응공정에 공급하고, 부공정의 제 2 결정을 주공정의 분리공정에 공급하는 것을 특징으로하는 비스페놀 A의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 주공정의 제 1 모액을 부공정의 농도조정 공정에 공급하고, 부공정의 제 2 결정을 주공정의 분리공정에 공급하는 것을 특징으로 하는 비스페놀 A의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 주공정의 제 1 모액을 부공정의 반응공정에 공급하고, 부공정의 제 2 결정을 주공정의 탈페놀공정에 공급하는 것을 특징으로 하는 비스페놀 A의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 주공정의 제 1 모액을 부공정의 농도조정 공정에 공급하고, 부공정의 제 2 결정을 주공정의 탈페놀공정에 공급하는 것을 특징으로 하는 비스페놀 A의 제조방법.

청구항 8

고순도의 비스페놀 A를 제조하는 방법으로서, (1) 페놀과 아세톤을 산촉매의 존재하에 반응시켜 얻은 생성물의 혼합물에서 산촉매를 제거하여 제 1 페놀 용액을 얻는 공정, (2) 그 제 1 페놀 용액을 냉각해서 비스페놀 A와 페놀 부가물의 슬러리를 얻는 공정, (3) 그 슬러리를 고액분리하여 부가물 결정과 모액을 얻는 공정, 및 (4) 그 부가물결정으로 부터 페놀을 제거하여 비스페놀 A를 얻는 공저인 상기 4개의 공정으로 구성되는 주공정과, (5) 파라이소프로페닐페놀과 페놀을 산촉매의 존재하에 반응시켜 얻은 생성물의 혼합물에서 산촉매를 제거하여 제 2 페놀 용액을 얻는 공정, (6) 그 제 2 페놀 용액에서 페놀을 제거하여 조비스페놀 A를 얻는 공정, (7) 그 조비스페놀 A에서 저비점 물질 및 고비점 물질을 증류에 의해 분리하여 증류 비스페놀 A를 얻는 공정, 및 (8) 그 분리된 저비점 물질 및 고비점 물질을 처리하여 파라이소프로페닐페놀과 페놀을 얻는 공정인 상기 4개 공정으로 구성되는 부공정으로 이루어지며, 주공정의 상기 (3) 공정으로 부터는 모액이 부공정으로 이동되고, 부공정으로부터 증류비스페놀 A가 주공정의 상기(2) 공정으로 이동되는 것을 특징으로하는 비스페놀 A의 제조방법.

청구항 9

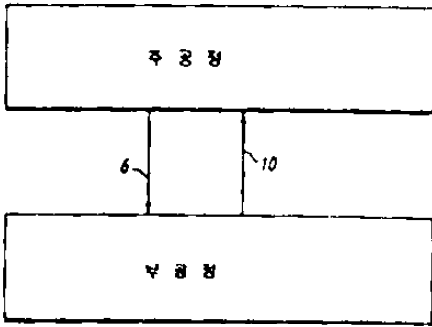
제 8 항에 있어서, 모액을 부공정의 반응원료로서 상기 (5) 공정으로 이동하는 것을 특징으로하는 페놀 A의 제조방법.

청구항 10

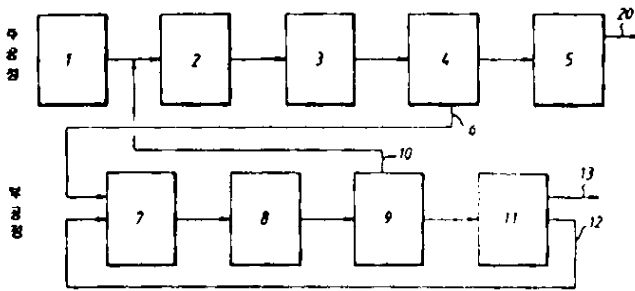
제 8 항에 있어서, 모액을 부공정의 상기(6) 공정으로 이동하는 것을 특징으로하는 비스페놀 A의 제조방법.

도면

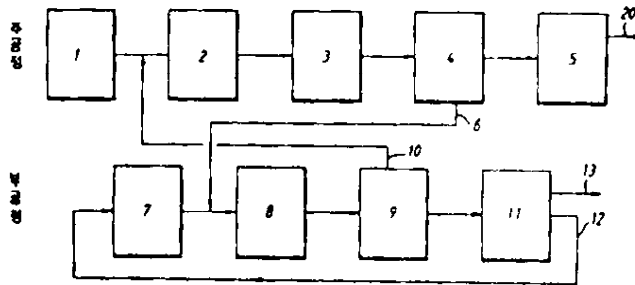
도면1



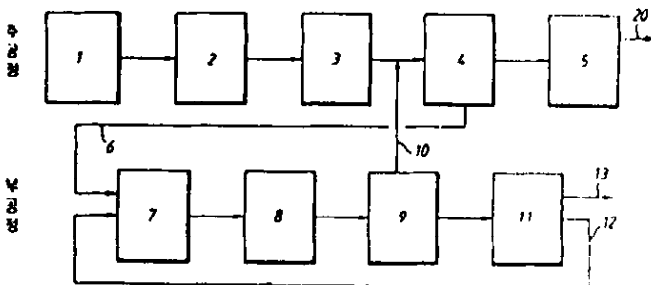
도면2



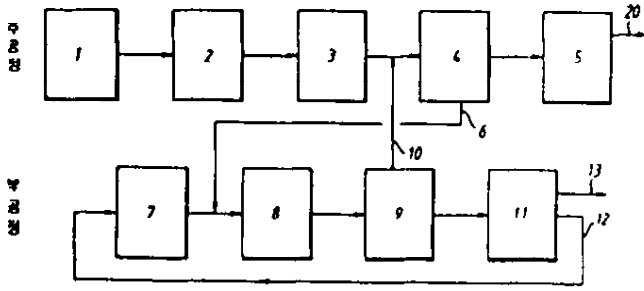
도면3



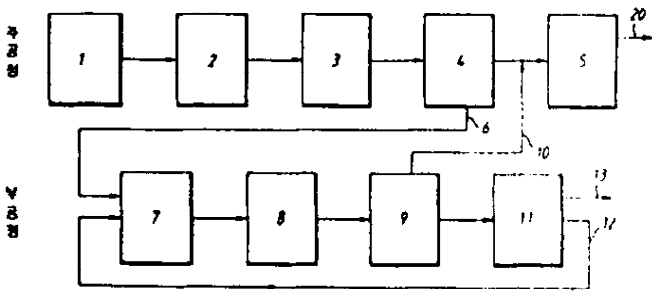
도면4



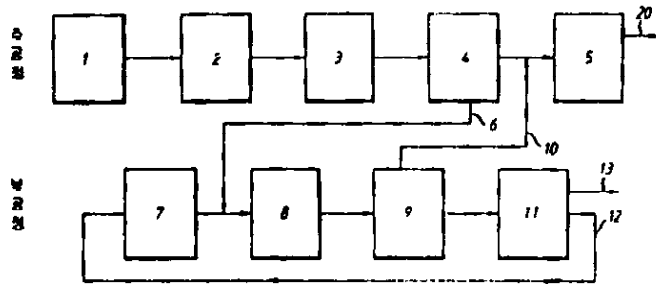
도면5



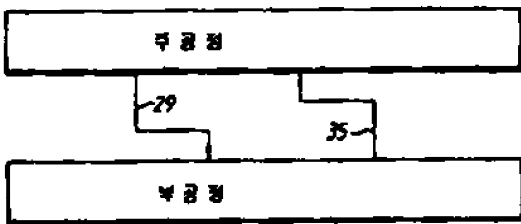
도면6



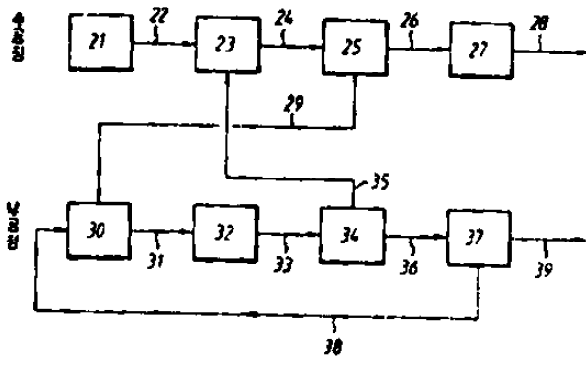
도면7



도면8



도면9



도면10

