



(10) 授权公告号 CN 113574041 B

(45) 授权公告日 2023.10.13

(21) 申请号 202080020682.6

(22) 申请日 2020.02.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113574041 A

(43) 申请公布日 2021.10.29

(30) 优先权数据
2019-049991 2019.03.18 JP
2019-238265 2019.12.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.09.13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/007747 2020.02.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/189201 JA 2020.09.24

(73) 专利权人 三菱化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 内山馨 中岛幸惠 岸田真
高见芳惠

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 孟伟青 褚瑶杨

(51) Int.Cl.
C07C 37/72 (2006.01)
C07C 39/15 (2006.01)
C07C 39/16 (2006.01)
C08G 64/06 (2006.01)
C08G 64/20 (2006.01)

(56) 对比文件
JP H0967287 A, 1997.03.11
US 4400554 A, 1983.08.23
JP 2018145176 A, 2018.09.20

审查员 张亚红

权利要求书1页 说明书28页

(54) 发明名称

双酚的制造方法以及聚碳酸酯树脂的制造方法

(57) 摘要

一种双酚的制造方法,其包括下述工序:将水相1和含有双酚的有机相1的混合液1的有机相1与螯合剂混合,得到pH6以下的水相和有机相的混合液2的工序;将所得到的混合液2与碱混合,得到pH8以上的水相和有机相的混合液3的工序;以及从所得到的混合液3中除去pH8以上的水相,得到有机相3A的工序,该螯合剂相对于该混合液3的水相的溶解度比相对于该混合液3的有机相的溶解度高。

1. 一种双酚的制造方法,其包括下述工序:

将混合液1的有机相1与螯合剂混合,得到pH6以下的水相和有机相的混合液2的工序,所述混合液1为水相1和含有双酚的有机相1的混合液;

将所得到的混合液2与碱混合,得到pH8以上的水相和有机相的混合液3的工序;以及从所得到的混合液3中除去pH8以上的水相,得到有机相3A的工序,

该螯合剂相对于该混合液3的水相的溶解度比相对于该混合液3的有机相的溶解度高,

该螯合剂为由乙酰丙酮、3,5-庚二酮、乙二胺四乙酸、次氨基三乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、羟乙基乙二胺三乙酸、乙二胺四乙酸盐、次氨基三乙酸盐、二亚乙基三胺五乙酸盐、羟乙基乙二胺三乙酸盐、丙酮酸、乙酰乙酸、乙酰丙酸、 α -酮戊二酸、丙酮二羧酸、乙醇酸、甘油酸、木质酸、葡萄糖酸、乳酸、丙醇二酸、酒石酸、木糖二酸、半乳糖二酸、苹果酸、柠檬酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、天冬氨酸、谷氨酸、植酸、羟基亚乙基二磷酸、次氨基三亚甲基磷酸、乙二胺四亚甲基磷酸、二甲基乙二肼、苄基二乙二肼和1,2-环己基二乙二肼组成的组中的一种以上。

2. 如权利要求1所述的双酚的制造方法,其中,所述有机相1为从所述混合液1中除去水相而得到的有机相1A。

3. 如权利要求2所述的双酚的制造方法,其中,按照所述水相除去后的水相和所述有机相1A的混合比例以重量比计为1:700以下的方式从所述混合液1中除去水相。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的双酚的制造方法,其中,所述混合液2中的水相和有机相的混合比例以重量比计为0.001:100~1000:700。

5. 如权利要求1~3中任一项所述的双酚的制造方法,其包括从混合所述有机相3A和去离子水而得到的混合液4中除去水相,得到有机相4的工序。

6. 如权利要求1~3中任一项所述的双酚的制造方法,其中,所述双酚为使酮或醛与芳香族醇在氯化氢的存在下进行缩合而得到的双酚。

7. 如权利要求1~3中任一项所述的双酚的制造方法,其中,所述双酚为选自2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)十二烷以及2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲烷组成的组中的任一者。

8. 一种聚碳酸酯树脂的制造方法,其使用通过权利要求1~7中任一项所述的双酚的制造方法制造出的双酚,该聚碳酸酯树脂的制造方法中包括权利要求1~7中任一项所述的双酚的制造方法。

双酚的制造方法以及聚碳酸酯树脂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及双酚的制造方法以及使用所得到的双酚的聚碳酸酯树脂的制造方法。

[0002] 利用本发明的方法制造出的双酚作为聚碳酸酯树脂、环氧树脂、芳香族聚酯树脂等树脂原料、固化剂、显色剂、抗褪色剂、其他杀菌剂或防菌防霉剂等添加剂有用。

背景技术

[0003] 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有用。作为代表性的双酚,已知有例如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)。另外,还已知有含有茛骨架的双酚的制造方法(专利文献2)。

[0004] 专利文献1:日本特开2014-40376号公报

[0005] 专利文献2:日本特开2000-26349号公报

[0006] 作为双酚的代表性用途的聚碳酸酯树脂要求无色、透明。聚碳酸酯树脂的色调会明显受到原料的色调的影响。因此,要求作为原料的双酚的色调也是无色的。

[0007] 由于难以对双酚的颜色进行直接定量,因此本发明中,将双酚溶解在甲醇中并将色差数值化,将该色调称为“甲醇溶解色”。

[0008] 在聚碳酸酯树脂的制造中、特别是在熔融法中,使双酚熔融来制造聚碳酸酯树脂,因此其被暴露于高温中。因此还要求双酚具有针对热的色调稳定性。

[0009] 本发明中,将该色调称为“熔融色差”。

[0010] 在聚碳酸酯树脂的制造中,在将双酚熔融后实施聚合反应,因此还要求截至聚合开始前具有针对热的色调稳定性。

[0011] 本发明中,将该色调称为“热色调稳定性”。

[0012] 在聚碳酸酯树脂的制造中,若在聚合开始前双酚发生热分解,则双酚的物质质量减少,与作为原料的碳酸二苯酯的物质质量比偏离规定的物质质量比,无法得到所期望分子量的聚碳酸酯树脂,因此还要求双酚具有针对热的稳定性。

[0013] 本发明中,将该稳定性称为“热分解稳定性”。

[0014] 关于聚碳酸酯树脂,正在寻求具有符合设计的分子量并且色调良好的聚碳酸酯树脂。为了制造这样的聚碳酸酯树脂,对于作为原料的双酚,要求其具有甲醇溶解色、熔融色差以及热色调稳定性优异、并且热分解稳定性优异的双酚。

[0015] 作为双酚生成反应的催化剂使用氯化氢气体或盐酸的情况下,氯化氢挥发而腐蚀设备,经腐蚀的成分混入到双酚中,由此双酚的品质容易恶化,该情况不容易避免。

[0016] 因此,为了得到品质良好的双酚,对双酚有效地清洗并有效地回收是很重要的。

[0017] 作为双酚的回收方法,例如已知有如专利文献1所记载的方法那样通过向反应液中供给水来降低酸催化剂的浓度,由此使反应结束(停止),之后回收双酚的方法。但是,在双酚生成反应后的水相的酸性高的状态下在双酚的回收时进行加热等时,具有双酚容易分解、副产物增多等其他问题。

[0018] 为了抑制双酚的分解,已知有通过使用碱性水溶液将酸催化剂中和来降低反应液

的酸性、结束反应的方法(例如专利文献2)。但是,利用该方法时,双酚生成反应后的水相的浓度为pH4~6,难以改善由于设备腐蚀而恶化的双酚的品质。

[0019] 在这种状况下,在将氯化氢气体或盐酸用于催化剂中的双酚的制造中,正在寻求由于设备腐蚀而恶化的双酚的品质改善方法。

发明内容

[0020] 本发明的目的在于,特别是通过对于使用氯化氢气体或盐酸作为酸催化剂而制造的双酚的回收工序进行研究而提供品质良好的双酚的制造方法、以及使用该双酚的聚碳酸酯树脂的制造方法。

[0021] 本发明人发现,通过在双酚的生成反应后向包含双酚的特定条件的有机相中添加螯合剂并进行混合,之后添加碱性水溶液并进行混合,由此能够制造出品质良好的双酚。本发明人还发现,使用所制造出的双酚能够制造出色调良好的聚碳酸酯树脂。

[0022] 本发明的要点在于下述[1]~[9]。

[0023] [1]一种双酚的制造方法,其包括下述工序:将水相1和含有双酚的有机相1的混合液1的有机相1与螯合剂混合,得到pH6以下的水相和有机相的混合液2的工序;将所得到的混合液2与碱混合,得到pH8以上的水相和有机相的混合液3的工序;以及从所得到的混合液3中除去pH8以上的水相,得到有机相3A的工序,该螯合剂相对于该混合液3的水相的溶解度比相对于该混合液3的有机相的溶解度高。

[0024] [2]如[1]中所述的双酚的制造方法,其中,上述有机相1为从上述混合液1中除去水相而得到的有机相1A。

[0025] [3]如[2]中所述的双酚的制造方法,其中,按照上述水相除去后的水相和上述有机相1A的混合比例以重量比计为1:700以下的方式从上述混合液1中除去水相。

[0026] [4]如[1]~[3]中任一项所述的双酚的制造方法,其中,上述混合液2中的水相和有机相的混合比例以重量比计为0.001:100~1000:700。

[0027] [5]如[1]~[4]中任一项所述的双酚的制造方法,其包括从将上述有机相3A和去离子水混合而得到的混合液4中除去水相,得到有机相4的工序。

[0028] [6]如[1]~[5]中任一项所述的双酚的制造方法,其中,上述双酚为使酮或醛与芳香族醇在氯化氢的存在下进行缩合而得到的双酚。

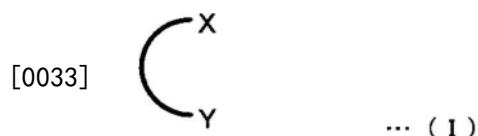
[0029] [7]如[1]~[6]中任一项所述的双酚的制造方法,其中,上述双酚为选自2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)十二烷以及2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲烷组成的组中的任一者。

[0030] [8]一种聚碳酸酯树脂的制造方法,其使用通过[1]~[7]中任一项所述的双酚的制造方法制造出的双酚。

[0031] [9]一种有机化合物的制造方法,其是制造在分子内包含下式(I)所表示的部分结构的金属配位性有机化合物的方法,其包括下述工序:将水相1'和含有该有机化合物的有机相1'的混合液1'的有机相1'与螯合剂混合,得到pH6以下的水相和有机相的混合液2'的工序;将所得到的混合液2'与碱混合,得到pH8以上的水相和有机相的混合液3'的工序;以及从所得到的混合液3'中除去pH8以上的水相,得到有机相3A'的工序,该有机化合物相对于该混合液3'的有机相的溶解度比相对于该混合液3'的水相的溶解度高,该螯合剂相对于

该混合液3'的水相的溶解度比相对于该混合液3'的有机相的溶解度高。

[0032] [化1]



[0034] 式(I)中,X和Y为相同或不同的元素,为选自3价氮、2价氧、3价磷以及2价硫组成的组中的元素。连结X和Y的线为碳链。

[0035] 发明的效果

[0036] 根据本发明,能够制造出甲醇溶解色、熔融色差、热色调稳定性、热分解稳定性良好的双酚。根据本发明,能够使用所得到的双酚制造出色调良好的聚碳酸酯树脂。

具体实施方式

[0037] 以下对本发明的实施方式进行详细说明。以下记载的构成要素的说明为本发明的实施方式的一例,只要不超出其要点,本发明并不限于以下记载的内容。

[0038] 在本说明书中使用“~”这一表达时,是以包含其前后的数值或物性值的表达的形式使用的。

[0039] [双酚的制造方法]

[0040] 本发明的双酚的制造方法的特征在于,其包括下述工序:将水相1和含有双酚的有机相1的混合液1的有机相1与螯合剂混合,得到pH6以下的水相和有机相的混合液2的工序(以下有时将该工序称为“螯合处理工序”);将所得到的混合液2与碱混合,得到pH8以上的水相和有机相的混合液3的工序;以及从所得到的混合液3中除去pH8以上的水相,得到有机相3A的工序(以下有时将与碱混合直至得到有机相3A为止的工序称为“碱处理工序”),该螯合剂相对于该混合液3的水相的溶解度比相对于该混合液3的有机相的溶解度高。

[0041] 本发明的双酚的制造方法的特征在于:在水相1和含有双酚的有机相1的混合液1的有机相1中混合螯合剂,得到pH6以下的水相和有机相的混合液2,在将该混合液2与碱混合而得到pH8以上的水相和有机相的混合液3时,使用相对于混合液3的水相的溶解度比相对于混合液3的有机相的溶解度高的螯合剂,从混合液3中除去pH8以上的水相,有效地回收含有双酚的有机相3A。

[0042] 如上所述,以往在使用氯化氢气体或盐酸作为双酚生成反应的催化剂的情况下,氯化氢挥发而腐蚀设备,腐蚀成分混入到双酚中,由此具有双酚的品质恶化的问题。该混入在双酚中的腐蚀成分以该设备的构成材料的铁等金属成分作为主成分。本发明中,在上述特定的pH酸性条件下添加、混合螯合剂,其后在碱性水溶液的添加中使其为pH碱性条件,将混入到双酚产物中的铁等金属成分螯合化而有效地除去。并且,通过腐蚀成分的除去能够提高双酚的品质。

[0043] 本发明中,添加螯合剂的有机相1优选为从混合液1中除去水相而得到的有机相1A。因此,水相1和含有双酚的有机相1的混合液1中包含的水相1优选为pH6以下的水相。

[0044] 这种情况下,作为从pH6以下的水相1和含有双酚的有机相1的混合液1中除去水相而得到有机相1A的方法,例如可以举出下述(1)、(2)的方法。

[0045] (1)在双酚生成反应后向反应液中添加酸性溶液而进行相分离的方法。

[0046] (2) 在双酚生成反应后对反应液进行中和、清洗、析晶,之后取出双酚,将所取出的双酚溶解在溶剂中,将所得到的双酚溶液利用酸性溶液进行清洗,之后进行相分离的方法。

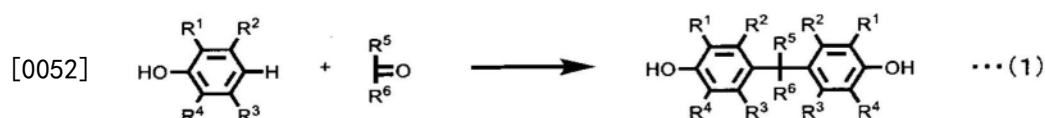
[0047] [双酚生成反应]

[0048] 对适合于本发明的双酚生成反应进行说明。

[0049] 双酚生成反应中,使酮或醛与芳香族醇在催化剂的存在下进行缩合,得到包含双酚的反应液。

[0050] 双酚的反应通常按照以下所示的反应式(1)来进行。

[0051] [化2]

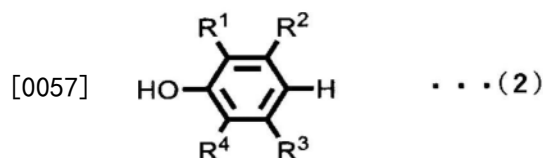


[0053] 关于上述反应式(1)中的 $R^1 \sim R^6$,如后述通式(2)~(3)中的 $R^1 \sim R^6$ 的说明所述。

[0054] <芳香族醇>

[0055] 作为双酚的原料使用的芳香族醇通常为下述通式(2)所表示的化合物。

[0056] [化3]



[0058] 通式(2)中,作为 $R^1 \sim R^4$,各自独立地可以举出氢原子、卤原子、烷基、烷氧基、芳基等。该烷基、烷氧基、芳基等取代基可以为取代或无取代中的任一者。作为 $R^1 \sim R^4$,例如可以举出氢原子、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、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、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基、正十一烷氧基、正十二烷氧基、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。

[0059] 这些之中,出于若 R^2 和 R^3 的空间体积大则难以进行缩合反应的原因,作为芳香族醇,优选 R^2 和 R^3 为氢原子的芳香族醇。

[0060] 另外,作为芳香族醇,优选 $R^1 \sim R^4$ 各自独立地为氢原子或烷基的芳香族醇,更优选 R^1 和 R^4 各自独立地为氢原子或烷基、 R^2 和 R^3 为氢原子的芳香族醇。

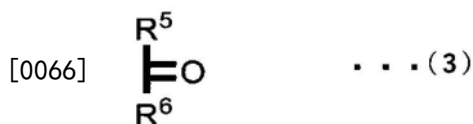
[0061] 作为通式(2)所表示的芳香族醇,具体地说,可以举出苯酚、甲基苯酚(甲酚)、二甲苯基苯酚(二甲苯酚)、乙基苯酚、丙基苯酚、丁基苯酚、甲氧基苯酚、乙氧基苯酚、丙氧基苯酚、丁氧基苯酚、氨基苯酚、苄基苯酚、苯基苯酚等。

[0062] 其中,优选为选自苯酚、甲酚和二甲苯基苯酚组成的组中的任一种,更优选甲酚或二甲苯基苯酚,进一步优选甲酚。

[0063] <酮或醛>

[0064] 作为双酚的原料使用的酮或醛通常为下述通式(3)所表示的化合物。

[0065] [化4]



[0067] 通式(3)中,作为 R^5 和 R^6 ,各自独立地可以举出氢原子、烷基、烷氧基、芳基等。该烷基、烷氧基、芳基等取代基可以为取代或无取代中的任一者。作为 R^5 、 R^6 ,例如可以举出氢原子、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、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、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基、正十一烷氧基、正十二烷氧基、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、甲基苯基、2,6-二甲基苯基等。

[0068] R^5 和 R^6 中的两个基团之间可以相互键接或交联。 R^5 和 R^6 也可以与相邻的碳原子一起键接而形成可以包含杂原子的环烷叉基。环烷叉基是从环烷烃的一个碳原子除去2个氢原子而得到的2价基团。在为 R^5 和 R^6 与相邻的碳键接而形成的环烷叉基的情况下,所得到的双酚为芳香族醇经由环烷叉基键接而成的结构。

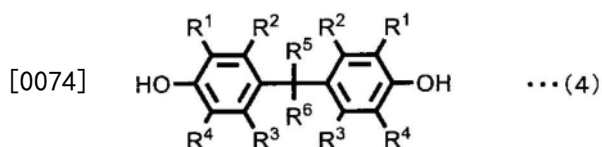
[0069] 作为 R^5 和 R^6 与相邻的碳原子一起键接而形成的环烷叉基,例如可以举出环丙叉基、环丁叉基、环戊叉基、环己叉基、3,3,5-三甲基环己叉基、环庚叉基、环辛叉基、环壬叉基、环癸叉基、环十一烷叉基、环十二烷叉基、茚叉基、咕吨酮叉基、嚟吨酮叉基等。

[0070] 作为通式(3)所表示的化合物,具体地说,可以举出甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、十二醛等醛类;丙酮、丁酮、戊酮、己酮、庚酮、辛酮、壬酮、癸酮、十一酮、十二酮等酮类;苯甲醛、苯基甲基酮、苯基乙基酮、苯基丙基酮、甲基苯基甲基酮、甲基苯基乙基酮、甲基苯基丙基酮、二甲苯基甲基酮、二甲苯基乙基酮、二甲苯基丙基酮等芳烷基酮、环丙酮、环丁酮、环戊酮、环己酮、环庚酮、环辛酮、环壬酮、环癸酮、环十一酮、环十二酮等环状烷烃酮类;等等。其中优选丙酮。

[0071] <双酚>

[0072] 本发明的双酚的制造方法中,按照上述反应式(1)通过酮或醛与芳香族醇的缩合来制造下述通式(4)所表示的双酚。

[0073] [化5]



[0075] 通式(4)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 与通式(2)和(3)中的含义相同。

[0076] 作为通式(4)所表示的双酚,具体地说,可以举出2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、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)茚、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,但并不受这些物质的任何限定。

[0077] 其中,本发明的双酚的制造方法适合于2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、1,1-双

(4-羟基苯基)十二烷或2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷的制造,特别适合于2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷(双酚C)的制造。

[0078] <氯化氢>

[0079] 本发明中,作为催化剂,出于能够更显著地得到基于本发明的效果的原因,优选使用氯化氢。作为氯化氢,可以举出氯化氢气体、盐酸。其中优选氯化氢气体。

[0080] 在氯化氢相对于反应中使用的酮或醛的摩尔比((氯化氢的摩尔数/酮的摩尔数)或(氯化氢的摩尔数/醛的摩尔数))少的情况下,氯化氢会被缩合反应时副产的水稀释,导致需要延长反应时间。该摩尔比多的情况下,可能会进行酮或醛的多聚化。出于这些原因,氯化氢相对于酮或醛的摩尔比的下限优选为0.01以上、更优选为0.05以上、进一步优选为0.1以上,优选为10以下、更优选为8以下、进一步优选为5以下。

[0081] <缩合反应>

[0082] 为了得到包含双酚的反应液而使芳香族醇与酮或醛进行缩合的方法没有特别限制,例如可以举出下述方法。

[0083] (i)向包含芳香族醇和氯化氢的混合溶液中供给酮或醛,之后进行规定时间的反应的方法

[0084] (ii)向包含芳香族醇以及酮或醛的混合溶液中供给氯化氢,之后进行规定时间的反应的方法

[0085] 上述(i)的酮或醛的供给、上述(ii)的氯化氢的供给可以举出一次性供给的方法以及分批供给的方法。由于生成双酚的反应为放热反应,因此优选一点点地滴加而进行供给等分批供给的方法。出于能够进一步抑制酮或醛的自缩合的原因,优选上述(i)的方法。

[0086] 在使芳香族醇与酮或醛进行缩合的反应中,在芳香族醇相对于酮或醛的摩尔比((芳香族醇的摩尔数/酮的摩尔数)或(芳香族醇的摩尔数/醛的摩尔数))少的情况下,酮或醛容易进行多聚化。该摩尔比多的情况下,芳香族醇未反应而发生损失。由于这些原因,芳香族醇相对于酮或醛的摩尔比优选为1.5以上、更优选为1.6以上、进一步优选为1.7以上,优选为15以下、更优选为10以下、进一步优选为8以下。

[0087] <硫醇>

[0088] 本发明中,在使酮或醛与芳香族醇进行缩合的反应中,可以使用硫醇作为催化助剂。

[0089] 通过使用硫醇作为催化助剂,例如在2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷的制造中具有可抑制24体的生成、提高44体的选择率的效果,并且可得到提高聚碳酸酯树脂制造时的聚合活性、使所得到的聚碳酸酯树脂的色调良好的效果。

[0090] 发挥出提高聚碳酸酯树脂制造时的聚合活性、改善所得到的聚碳酸酯树脂的色调的效果的详细理由尚不明确,据推测是由于,通过使用硫醇,可抑制针对制造聚碳酸酯树脂的聚合反应的阻断物的生成,并且可抑制色调恶化物的生成。

[0091] 关于作为催化助剂使用的硫醇,例如可以举出巯基乙酸、硫代乙醇酸、2-巯基丙酸、3-巯基丙酸、4-巯基丁酸等巯基羧酸;甲基硫醇、乙基硫醇、丙基硫醇、丁基硫醇、戊基硫醇、己基硫醇、庚基硫醇、辛基硫醇、壬基硫醇、癸基硫醇(癸硫醇)、十一烷基硫醇(十一硫醇)、十二烷基硫醇(十二硫醇)、十三烷基硫醇、十四烷基硫醇、十五烷基硫醇等烷基硫醇;巯基苯酚等芳基硫醇;等等。

[0092] 硫醇催化助剂相对于缩合中使用的酮或醛的摩尔比((硫醇催化助剂的摩尔数/酮的摩尔数)或(硫醇催化助剂的摩尔数/醛的摩尔数))少的情况下,得不到由使用硫醇催化助剂所带来的改善双酚的反应选择性的效果。该摩尔比多的情况下,可能会混入到双酚中而使品质恶化。出于这些原因,硫醇催化助剂相对于酮和醛的摩尔比优选为0.001以上、更优选为0.005以上、进一步优选为0.01以上,优选为1以下、更优选为0.5以下、进一步优选为0.1以下。

[0093] 硫醇优选与酮或醛预先混合,之后供于反应。关于硫醇与酮或醛的混合方法,可以将酮或醛混合在硫醇中,也可以将硫醇混合在酮或醛中。

[0094] 关于硫醇与酮或醛的混合液与芳香族醇的混合方法,可以将芳香族醇混合在硫醇与酮或醛的混合液中,也可以将硫醇与酮或醛的混合液混合在芳香族醇中,优选将硫醇与酮或醛的混合液混合在芳香族醇中。

[0095] <有机溶剂>

[0096] 本发明的双酚的制造方法中,为了使所生成的双酚溶解或分散,通常使用有机溶剂。

[0097] 作为有机溶剂,在不妨碍双酚的生成反应的范围内没有特别限定,通常使用芳香族烃。此处,作为原料(基質)的芳香族醇和作为产物的双酚不包括在有机溶剂中。

[0098] 作为芳香族烃,例如可以举出苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙苯、异丙基苯、三甲苯等。这些溶剂可以单独使用,也可以将2种以上合用来使用。芳香族烃可以在双酚的制造中使用后通过蒸馏等经回收和精制而进行再使用。再利用芳香族烃的情况下,优选沸点低。优选的芳香族烃中的一者为甲苯。

[0099] 有机溶剂相对于缩合中使用的酮或醛的质量比((酮的质量/有机溶剂的质量)或(醛的质量/有机溶剂的质量))若过多,则酮或醛与芳香族醇不容易发生反应,反应需要长时间。该质量比若过少,则会促进酮或醛的多聚化、或者所生成的双酚可能会发生固化。出于这些原因,投料时的有机溶剂相对于酮或醛的质量比优选为0.5以上、更优选为1以上,另一方面,该质量比优选为100以下、更优选为50以下。

[0100] 也可以不使用有机溶剂而大量使用原料芳香族醇来代替有机溶剂。这种情况下,未反应的芳香族醇成为损失,但可通过蒸馏等进行回收和精制而将其再使用,由此降低损失。

[0101] <反应条件>

[0102] 双酚的生成反应的反应时间若过长,则生成的双酚可能会发生分解,因此该反应时间优选为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。反应时间的下限通常2小时以上。

[0103] 反应时间也包含反应液制备时的混合时间。例如,在用时1小时向芳香族醇和酸催化剂混合而成的混合溶液中供给酮或醛后使其反应1小时的情况下,反应时间为2小时。

[0104] 关于双酚的生成反应的反应温度,在高温的情况下容易进行酮或醛的多聚化,在低温的情况下反应所需要的时间变长。出于这些原因,反应温度优选为-30℃以上、更优选为-20℃以上、进一步优选为-15℃以上,优选为80℃以下、更优选为70℃以下、进一步优选为60℃以下。反应温度是指第1工序从开始到结束为止的期间的平均温度。

[0105] 包含双酚的反应液优选以所生成的双酚在反应液中未完全溶解而分散的浆料状

的溶液的形式得到。可以通过适宜地调整酸催化剂的种类、有机溶剂的种类或量、反应时间等而得到分散有双酚的浆料。

[0106] [整合处理工序]

[0107] 本发明中的整合处理工序可以在后述的析晶工序之前、上述双酚的生成反应工序之后进行,也可以在双酚生成反应后、进行了后述的水洗工序后进行,还可以在后述的析晶工序后进行。

[0108] 在双酚的生成反应后进行整合处理工序的情况下,在双酚生成反应的反应液中添加混合水,若进行相分离而得到的水相的pH为6以下,则可将该除去水相后的有机相1A作为有机相1,添加、混合整合剂来得到混合液2。

[0109] 水相的除去优选按照水相除去后的水相与有机相1A的混合比例以重量比计为水相:有机相1A=1:700以下、特别为1:800以下、尤其为1:900以下的方式来进行。若水相多于该范围,则在后述的碱处理工序中,为了达到pH8以上所需要的碱性水溶液的量增多。

[0110] 在双酚的生成反应工序后、进行了后述的水洗工序后进行整合处理工序的情况下,若在基于水的添加、混合的清洗后进行相分离而得到的水相的pH为6以下,则可将该除去水相后的有机相作为有机相1,添加、混合整合剂来得到混合液2。

[0111] 在清洗后的水相的pH超过6的情况下,向除去水相后的有机相中添加、混合酸性水溶液,将pH6以下的水相进行相分离即可。

[0112] 在后述的析晶工序后进行整合处理工序的情况下,只要向通过析晶回收的固体的双酚中添加有机溶剂而得到双酚溶液,向该双酚溶液中添加、混合酸性水溶液,将pH6以下的水相进行相分离即可。

[0113] 进行上述的酸性水溶液的添加、混合并进行相分离,向所得到的有机相中添加、混合水并进行相分离,若此处进行了相分离的水相为pH6以下,则可以将该水相经相分离而得到的有机相作为第1有机相。

[0114] 在任一情况下,若在得到有机相1A时进行相分离的水相的pH大于6,则不能充分进行基于整合剂的腐蚀成分的除去,不能得到甲醇溶解色、熔融色差、热色调稳定性、热分解稳定性良好的双酚。该水相的pH特别优选为5以下。若该水相的pH过低,则下面的碱处理工序中的碱性水溶液用量过大,因此水相的pH优选为-1以上。

[0115] 本发明中,pH均为室温(20~30℃)下的测定值。

[0116] 作为用于像这样得到pH6以下的水相的酸性水溶液的酸性物质,可以使用盐酸、硫酸、磷酸、硝酸等无机酸。

[0117] 酸性水溶液的酸性物质浓度根据残留在双酚中的酸性物质或碱性物质适宜地调整。若酸性水溶液的酸性物质浓度过高,则双酚发生分解,因此该浓度优选为35质量%以下、更优选为30质量%以下、进一步优选为20质量%以下。酸性水溶液的酸性物质浓度若过低,则为了得到pH6以下的水相,需要增加酸性水溶液的量,因此酸性水溶液的酸性物质浓度的下限优选为0.01质量ppm以上、更优选为0.1质量ppm以上。

[0118] 若所使用的酸性水溶液的量过多,则在添加酸性水溶液后进行相分离的水相的量相对于有机相的量过多,不容易进行相分离。因此,相对于添加酸性水溶液的有机相的量,酸性水溶液的质量比(酸性水溶液的质量/有机相的质量)优选为2以下、更优选为1以下、进一步优选为0.5以下。若所添加的酸性水溶液的量过少,则有机相的量相对于水相的量也会

过多,不容易进行相分离。因此,酸性水溶液相对于有机相的量的质量比优选为0.05以上、更优选为0.1以上。

[0119] 作为添加到进行了pH6以下的水相的分离后的有机相1中的螯合剂,只要是通常作为螯合剂使用的物质即可,对其种类没有限定,本发明中使用相对于后述的碱处理工序中得到的混合液3中的水相的溶解度(下文中称为“对水相溶解度”)比相对于混合液3中的有机相的溶解度(下文中称为“对有机相溶解度”)高的螯合剂。

[0120] 若所使用的螯合剂的对水相溶解度为对有机相溶解度以下,则所使用的螯合剂残留在有机相中并残留在双酚中,双酚的纯度降低。螯合剂只要对水相溶解度比对有机相溶解度高即可,作为其程度,对水相溶解度/对有机相溶解度的比例为1.5倍以上、优选为2倍以上、进一步优选为10倍以上。

[0121] 作为螯合剂,例如可以举出乙酰丙酮、3,5-庚二酮之类的 β -二酮类;乙二胺四乙酸、次氨基三乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、羟乙基乙二胺三乙酸之类的氨基羧酸类或其盐;丙酮酸或乙酰乙酸、乙酰丙酸、 α -酮戊二酸、丙酮二羧酸之类的酮酸;乙醇酸、甘油酸、木质酸、葡萄糖酸、乳酸、丙醇二酸、酒石酸、木糖二酸(キシラル酸)、半乳糖二酸、苹果酸、柠檬酸之类的羟基酸;草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸之类的多元羧酸;天冬氨酸、谷氨酸之类的氨基酸;植酸、羟基亚乙基二磷酸、次氨基三亚甲基磷酸、乙二胺四亚甲基磷酸之类的多磷酸;二甲基乙二肟、苄基二乙二肟、1,2-环己基二乙二肟之类的二肟等。

[0122] 这些之中,作为满足上述对水相溶解度和对有机相溶解度的物质,可以举出乙二胺四乙酸、柠檬酸、草酸、丙二酸、琥珀酸。

[0123] 这些之中,特别为4元羧酸,从容易与各种金属螯合化的方面出发,优选乙二胺四乙酸等氨基羧酸类或其盐。另外,从在有机溶剂中的溶解性、进而容易与腐蚀成分结合的方面出发,优选仅由碳、氢、氧原子构成的螯合剂,作为其示例,可以举出乙酰丙酮、3,5-庚二酮之类的 β -二酮类;丙酮酸、乙酰乙酸、乙酰丙酸、 α -酮戊二酸、丙酮二羧酸之类的酮酸;乙醇酸、甘油酸、木质酸、葡萄糖酸、乳酸、丙醇二酸、酒石酸、木糖二酸、半乳糖二酸、苹果酸、柠檬酸之类的羟基酸;草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸之类的多元羧酸;等的物质。

[0124] 这些螯合剂可以仅使用1种,也可以合用两种以上。

[0125] 优选螯合剂以0.1质量%以上、特别是0.5质量%以上、15质量%以下、特别是10质量%以下的程度的水溶液的形式添加到有机相1中。若该螯合剂浓度过高,则会析出而可能降低螯合剂的效果。该螯合剂浓度若过低,则具有供给螯合剂后产生的废水量增加的问题。

[0126] 螯合剂水溶液向有机相1中的添加量为能够将有机相1中的腐蚀成分充分螯合化而除去的程度的量即可,根据该螯合剂浓度、作为处理对象的有机相1中的腐蚀成分量而不同。螯合剂水溶液向有机相1中的添加量若过多,则制造成本增加。螯合剂水溶液向有机相1中的添加量若过少,则不能充分除去有机相1中的腐蚀成分,无法充分得到本发明的效果。因此,优选为螯合剂水溶液相对于有机相1的质量比(螯合剂水溶液的质量/有机相1的质量)为0.0001以上、特别0.001以上、为10以下、特别为1以下的量。

[0127] 优选螯合剂水溶液的添加、混合后的混合液2的水相的pH也为6以下、特别为5以下,且为-1以上。

[0128] [碱处理工序]

[0129] 本发明中的碱处理工序为下述工序:将碱优选以碱性水溶液的形式添加混合在由

上述螯合处理工序得到的混合液2中,得到pH8以上的水相和有机相的混合液3,从所得到的混合液3中除去pH8以上的水相,得到有机相3A。

[0130] 将混合液2进行水相除去而成为水相和有机相后,即使向进行了水相除去的有机相中添加碱性水溶液,也不能得到基于螯合剂的螯合化效果。因此,向完全进行水相除去前的混合液2中添加碱性水溶液是很重要的。即,关于混合液2中的水相和有机相的混合比例,以重量比计优选水相多于0.001:700,进一步优选水相多于0.01:700,特别优选水相多于0.05:700。另一方面,关于混合液2中的水相和有机相的混合比例,以重量比计优选水相少于1000:700质量比,进一步优选水相少于500:700,特别优选水相少于300:700。若超出该范围,则溶解在水相中的螯合剂也会被除去,因此发挥不出本发明的效果。

[0131] 此处,只要进行相分离的水相的pH为8以上即可,也可以为10以上或11以上,但通常采用8~9左右。

[0132] 作为碱性水溶液的碱性物质,可以使用碳酸氢钠、碳酸钠等。

[0133] 若该碱处理工序中使用的碱性水溶液的碱性物质浓度过低,则用于得到pH8以上的水相的碱性水溶液量增多,整体液量增大,处理效率变差。因此,碱性水溶液的碱性物质浓度优选尽可能高,优选为碱性物质的饱和水溶液。

[0134] 所添加、混合的碱性水溶液的量若过多,则在碱性水溶液的添加、混合后进行相分离的水相的量相对于有机相的量过多,不容易进行相分离。即使减少碱性水溶液的量,有机相的量相对于水相的量也过多,不容易进行相分离。出于这些原因,优选碱处理工序中的碱性水溶液相对于混合液2的量的质量比(碱性水溶液的质量/混合液2的质量)为0.01以上、特别为0.1以上、为100以下、特别为10以下。

[0135] 由碱处理工序得到的有机相3A优选在根据需要进行以下的水洗工序后利用后述的析晶工序进行精制,将精制双酚回收。

[0136] [水洗工序]

[0137] 本发明的双酚的制造方法中可以具有将由双酚生成反应工序得到的包含双酚的反应液或碱处理工序后的有机相3A用水进行清洗的水洗工序。通过进行这样的水洗工序,能够进一步降低杂质量。

[0138] 在水洗工序中,例如向反应液或有机相3A中供给去离子水,将反应液或有机相3A利用去离子水进行清洗。

[0139] 此处供给的水的量多的情况下,由于液量增多而使搅拌效率降低,具有水洗效率降低的倾向。所供给的水的量少的情况下,具有水相的容积减小、搅拌效率降低、水洗效率降低的倾向。因此,水相对于反应液或有机相3A的量的质量比(水的质量/反应液或有机相3A的质量)优选为0.01以上、更优选为0.05以上,优选为2以下、更优选为1以下、进一步优选为0.5以下。

[0140] 该水洗工序如下进行:向反应液或有机相3A中供给水进行清洗,其后相分离成有机相和水相,除去该水相,由此进行清洗。

[0141] 水洗工序可以进行多次。这种情况下,反复实施上述水的供给、清洗、相分离和水相的除去。

[0142] [碱清洗工序]

[0143] 本发明的双酚的制造方法中可以在碱处理工序或水洗工序后具有对所得到的有

机相利用碱性水溶液进行清洗的碱清洗工序。

[0144] 该碱清洗工序优选为下述工序：在碱处理工序或水洗工序后，将所分离的有机相与碱性水溶液混合后进行相分离成为有机相和pH9以上的水相，除去相分离出的水相，得到有机相。

[0145] 通过像这样利用碱性水溶液进行清洗，能够除去在碱性条件下容易溶解的杂质。

[0146] 碱清洗工序可以进行多次。

[0147] 利用碱清洗工序而相分离出的水相的pH为9以上即可，可以为10以上或11以上。该pH的上限可以为14以下或13以下。

[0148] 作为碱清洗工序中使用的碱性水溶液的碱性物质，可以使用碳酸氢钠、碳酸钠等。

[0149] 碱清洗工序中使用的碱性水溶液的碱性物质浓度根据碱性物质或酸催化剂的种类适宜地调整。碱性水溶液的碱性物质浓度若过高，则会残留在最终得到的双酚中，使品质恶化，因此优选为20质量%以下、更优选为15质量%以下、进一步优选为10质量%以下。碱性水溶液的碱性物质浓度若过低，则为了得到pH9以上的水相需要增加碱性水溶液的量，因此碱性水溶液的碱性物质浓度优选为0.1质量%以上、更优选为0.5质量%以上。

[0150] 若所供给的碱性水溶液的量过多，则在碱清洗后进行相分离的水相的量相对于有机相的量过多，不容易进行相分离。所供给的碱性水溶液的量过少时，有机相的量相对于水相的量也会过多，不容易进行相分离。出于这些原因，碱清洗工序中的碱性水溶液相对于有机相的量的质量比（碱性水溶液的质量/有机相的质量）优选为2以下、更优选为1以下、进一步优选为0.5以下，优选为0.05以上、更优选为0.1以上。

[0151] [螯合处理工序、碱处理工序、水洗工序、碱清洗工序的温度]

[0152] 上述螯合处理工序、碱处理工序、水洗工序和碱清洗工序中，为了抑制双酚的析出，作为从开始到结束的 averages 温度，均优选为50℃以上、更优选为55℃以上。为了抑制因有机溶剂的蒸发所致的双酚的析出，上述 averages 温度优选为120℃以下、更优选为110℃以下。这些工序例如可以在相同温度下进行。

[0153] [析晶工序]

[0154] 本发明的双酚的制造方法优选具有析晶工序。析晶工序通常在碱处理工序后进行，或者在碱处理工序、碱清洗工序及其后的水洗工序后进行。

[0155] 析晶可以按照常规方法进行。例如可以应用利用基于温度差的双酚的溶解度差的方法、通过供给不良溶剂而使固体析出的方法中的任一种。在利用供给不良溶剂的方法时，所得到的双酚的纯度容易降低，因此优选利用基于温度差的双酚的溶解度差的方法。

[0156] 在有机相中的芳香族醇含量多的情况下，可以在析晶前通过蒸馏除去剩余的芳香族醇，之后进行析晶。

[0157] 例如，可以通过将60～90℃的有机相冷却至-10～30℃而使双酚析出。所析出的双酚可以通过固液分离、干燥等而进行回收。

[0158] 关于供于该析晶工序中的有机相，在紧接其之前的工序中相分离出的水相（下文有时称为“近前水相”）的电导率优选为10μS/cm以下。该近前水相的电导率为10μS/cm以下、特别为9μS/cm以下、尤其为8μS/cm以下时，可高度除去产物中的副产物或残留催化剂等杂质，能够得到下述双酚：其色调良好，在作为聚碳酸酯树脂的原料双酚使用时的聚合反应效率高且能够制造出色调优异的聚碳酸酯树脂。

[0159] 此处,近前水相的电导率例如可以对于经相分离的室温(20~30℃)的近前水相利用电导率计进行测定。

[0160] 这样得到的双酚可以进一步根据其用途按照常规方法进行精制。例如可以通过喷洒清洗、水洗、悬浮清洗、析晶或柱色谱等简便的手段进行精制。具体地说,将所得到的双酚溶解在芳香族烃等有机溶剂中后,进行冷却使其析晶,由此可以进一步进行精制。

[0161] [双酚的制造方法的工序构成]

[0162] 可以使本发明的双酚的制造方法为例如依序具有螯合处理工序、碱处理工序、水洗工序和析晶工序的制造方法。另外,可以使本发明的双酚的制造方法为依序具有水洗工序、螯合处理工序、碱处理工序、水洗工序和析晶工序的制造方法。

[0163] [双酚的合适物性]

[0164] 下面对于由本发明的双酚的制造方法制造的双酚(下文中有时称为“本发明的双酚”)的合适物性进行说明。

[0165] <双酚的甲醇溶解色>

[0166] 双酚的甲醇溶解色被用于评价常温下的双酚的色调。双酚的甲醇溶解色的Hazen色值越低,表示双酚的色调越好(越接近白色)。作为双酚的甲醇溶解色变差的原因,可以举出有机着色成分或金属的混入。

[0167] 双酚的甲醇溶解色如下进行测定:将双酚溶解在甲醇中,制成均匀溶液后,在室温(约20℃)进行测定。测定方法可以举出:通过目视与Hazen色值的标准液进行比较的方法;或者使用日本电色工业公司制造的“SE6000”等色差计,对其Hazen色值进行测定的方法。此处使用的溶剂甲醇、双酚与溶剂的质量比优选根据双酚的种类适宜地选择。

[0168] 双酚的甲醇溶解色的Hazen色值优选为20以下、更优选为10以下、特别优选为5以下。

[0169] <双酚的熔融色差>

[0170] 双酚的熔融色差被用于评价与聚碳酸酯的聚合温度相近的温度下的双酚的色调。熔融色差的测定温度为双酚的熔点+50℃。双酚的熔融色差的Hazen色值越低,表示双酚的色调越好(越接近白色)。作为双酚的熔融色差变差的原因,除了有机着色成分或金属的混入以外,还可以举出因加热而着色的成分。

[0171] 关于双酚的熔融色差,在与聚合温度相近的温度下使双酚熔融,预先以该温度稳定的时间进行测定。测定方法可以举出:通过目视与Hazen色值的标准液进行比较的方法;或者使用日本电色工业公司制造的“SE6000”等色差计,对其Hazen色值进行测定的方法。

[0172] 该Hazen色值优选为40以下、进一步优选为30以下、特别优选为20以下。

[0173] <双酚的热色调稳定性>

[0174] 双酚的热色调稳定性与双酚的熔融色差同样地被用于在与聚碳酸酯的聚合温度相近的温度下保持规定时间来评价双酚的色调的热稳定性。双酚的热色调稳定性的测定温度为双酚的熔点+50℃。

[0175] 双酚的热色调稳定性的Hazen色值越低,表示双酚的热色调稳定性越好。作为双酚的热色调稳定性变差的原因,除了有机着色成分或金属的混入以外,还可以举出因加热而着色的成分或者浓度为数ppm左右的酸性物质或碱性物质。

[0176] 关于双酚的热色调稳定性,在与聚合温度相近的温度下将双酚熔融,预先以该温

度稳定的时间进行测定。双酚的热色调稳定性的保持时间为4小时。测定方法可以举出：通过目视与Hazen色值的标准液进行比较的方法；或者使用日本电色工业公司制造的“SE6000”等色差计，对其Hazen色值进行测定的方法。

[0177] 该Hazen色值优选为50以下、更优选为45以下、特别优选为35以下。

[0178] <双酚的热分解稳定性>

[0179] 双酚的热分解稳定性与双酚的热色调稳定性同样地被用于在与聚碳酸酯的聚合温度相近的温度下保持规定时间来评价双酚的热稳定性。双酚的热分解稳定性的优选测定温度为双酚的熔点+50℃。关于双酚的热分解稳定性，分解物的生成量越少，表示双酚越稳定。

[0180] 双酚的热分解稳定性中的分解物取决于双酚的种类，可以举出作为该双酚的原料的芳香族醇、或者该芳香族醇与作为原料的酮或醛的加成物。作为双酚的热色调稳定性变差的原因，除了有机着色成分或金属的混入以外，还可以举出因加热而着色的成分或者浓度为数ppm左右的酸性物质或碱性物质。

[0181] 双酚的分解物的检测和定量可以使用标准高速分析用反相柱来进行。

[0182] 作为双酚的分解物，后述的实施例中测定的异丙烯基甲酚的生成量优选为200质量ppm以下。

[0183] 双酚的甲醇溶解色是对双酚本身的色调进行评价的方法。双酚为最终产品的情况下，甲醇溶解色良好的双酚是重要的。由于聚碳酸酯树脂继承原料的色调，因此在要求无色透明性的聚碳酸酯树脂中，色调良好的双酚是重要的。

[0184] 在作为聚碳酸酯树脂的制造方法之一的熔融聚合法中，由于在高温下进行聚合反应，因此熔融时的双酚的色调（双酚的熔融色差）、熔融状态下的双酚的色调稳定性（双酚的热色调稳定性）是重要的。

[0185] 进而，在该熔融聚合法中，在高温下以双酚熔融的状态保持至聚合反应开始为止。在该熔融聚合方法中，在双酚在高温下发生分解的情况下，其与碳酸二苯酯的物质质量比偏离规定的物质质量比，难以得到聚合反应活性或具有特定分子量的聚碳酸酯树脂。因此，针对热分解的耐性（双酚的热分解稳定性）是重要的。

[0186] 特别是为了制造具有特定分子量、色调良好的聚碳酸酯树脂，双酚的甲醇溶解色、双酚的熔融色差、双酚的热色调稳定性、双酚的热分解稳定性是重要的。

[0187] [双酚的用途]

[0188] 本发明的双酚可以作为光学材料、记录材料、绝缘材料、透明材料、电子材料、粘接材料、耐热材料等各种用途中使用的聚醚树脂、聚酯树脂、聚芳酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸类树脂等各种热塑性树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、酚树脂、聚苯并噁嗪树脂、氰酸酯树脂等各种热固化性树脂等的构成成分、固化剂、添加剂或者它们的前体等使用。本发明的双酚作为热敏记录材料等的显色剂或抗褪色剂、杀菌剂、防菌防霉剂等添加剂也是有用的。

[0189] 本发明的双酚能够赋予良好的机械物性，因此优选作为热塑性树脂、热固化性树脂的原料（单体）使用，其中更优选作为聚碳酸酯树脂、环氧树脂的原料使用。本发明的双酚还优选作为显色剂使用，特别是更优选与隐色染料、变色温度调整剂组合使用。

[0190] [聚碳酸酯树脂的制造方法]

[0191] 作为本发明的双酚的用途,有聚碳酸酯树脂的制造原料。

[0192] 使用了本发明的双酚的聚碳酸酯树脂的制造方法是将通过上述方法制造的双酚与碳酸二苯酯等在碱金属化合物和/或碱土金属化合物的存在下进行酯交换反应的制造方法。

[0193] 本发明的双酚可以仅使用一种,也可以使用2种以上来制造共聚聚碳酸酯树脂。也可以与本发明的双酚以外的二羟基化合物合用来进行反应。

[0194] 上述酯交换反应可以适宜地选择公知的方法来进行。下面对于以本发明的双酚和碳酸二苯酯作为原料的一例进行说明。

[0195] 上述聚碳酸酯树脂的制造方法中,碳酸二苯酯优选相对于本发明的双酚过量地使用。从所制造的聚碳酸酯树脂中的末端羟基少、聚合物的热稳定性优异的方面出发,优选相对于双酚使用的碳酸二苯酯的量多。从酯交换反应速度快、容易制造所期望分子量的聚碳酸酯树脂的方面出发,优选相对于双酚使用的碳酸二苯酯的量少。由于这些原因,相对于双酚1摩尔,所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,通常为1.3摩尔以下、优选为1.2摩尔以下。

[0196] 作为原料的供给方法,本发明的双酚和碳酸二苯酯也能够以固体形式供给,但优选将一者或两者熔融并以液体状态供给。

[0197] 在通过碳酸二苯酯与双酚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。在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。它们可以使用一种,也可以以任意的组合和比例合用两种以上。在实用性方面优选使用碱金属化合物。

[0198] 相对于双酚或碳酸二苯酯1摩尔,催化剂的用量通常为0.05 μmol 以上、优选为0.08 μmol 以上、进一步优选为0.10 μmol 以上,通常为100 μmol 以下、优选为50 μmol 以下、进一步优选为20 μmol 以下。

[0199] 通过使催化剂的用量为上述范围内,容易得到制造所期望分子量的聚碳酸酯树脂所需要的聚合活性,并且容易得到聚合物色调优异且不会进行聚合物的过度支链化、成型时的流动性优异的聚碳酸酯树脂。

[0200] 在利用上述方法制造聚碳酸酯树脂时,优选将上述两种原料连续地供给到原料混合槽中,将所得到的混合物和酯交换催化剂连续地供给到反应釜中。

[0201] 在基于酯交换法的聚碳酸酯树脂的制造中,通常将供给至原料混合槽中的两原料均匀地搅拌后,供给至添加酯交换催化剂的反应釜中,进行聚合物的生产。

[0202] 在使用本发明的双酚的聚碳酸酯树脂的制造中,优选聚合反应温度为80~400℃、特别为150~350℃。聚合时间根据原料的比例、所期望的聚碳酸酯树脂的分子量等适宜地调整。若聚合时间长,则色调恶化等品质恶化变得明显,因此该聚合时间优选为10小时以下、更优选为8小时以下。聚合时间的下限通常为0.1小时以上、或0.3小时以上。

[0203] 利用本发明的双酚,能够制造色调、透明性优异的聚碳酸酯树脂。例如,能够在短时间内制造粘均分子量(Mv)为10000以上、优选为15000以上且为100000以下、优选为35000以下、粒料YI10以下的色调、透明性优异的聚碳酸酯树脂。

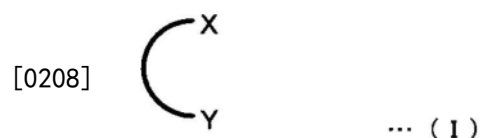
[0204] [有机化合物的制造方法]

[0205] 与本发明的双酚的制造方法同样地,通过经历上述的螯合处理工序和碱处理工

序,不仅能够制造双酚,而且对于在分子内包含下式(I)所表示的部分结构(下文中有时称为“部分结构(I)”)的金属配位性的有机化合物(下文中有时称为“有机化合物(I)”),也能够除去混入在该有机化合物(I)中的金属等杂质而以高纯度制造出高品质的有机化合物(I)。

[0206] 此处,“金属配位性”是指能够以配位键与金属离子链接而形成络合物的化合物,有机化合物(I)通过具有部分结构(I)而起到作为金属离子的配位体的功能。

[0207] [化6]



[0209] 式(I)中,X和Y为相同或不同的元素,为选自由3价氮、2价氧、3价磷以及2价硫组成的组中的元素。连结X和Y的线为碳链。

[0210] 式(I)中的X、Y分别可以进一步具有包含选自由3价氮、2价氧、3价磷以及2价硫组成的组中的元素的取代基。

[0211] “碳链”是指碳原子彼此由单键、双键或三键连结的连结体,并不限于直链状或支链状之类的链状,也可以包含环状结构,还可以为它们的组合。

[0212] 有机化合物(I)是部分结构(I)起到作为金属离子的配位体的功能的金属配位性化合物。因此,有机化合物(I)多数情况下在其制造工序中由于作为催化剂使用的金属化合物或者在制造过程中混入的杂质的原因而作为与金属配位的络合化合物存在于反应产物中。

[0213] 引入了金属的产物在有机化合物(I)的用途中会由于所含有的金属的原因而产生着色、分解、变质等不良状况。

[0214] 通过将上述本发明的双酚的制造方法的制造过程应用于有机化合物(I)的制造,能够由有机化合物(I)有效地除去金属,以高纯度制造出高品质的有机化合物(I)。

[0215] 本发明的有机化合物的制造方法的特征在于,其包括下述工序:将水相1'和含有有机化合物的有机相1'的混合液1'的有机相1'与螯合剂混合,得到pH6以下的水相和有机相的混合液2'的工序;将所得到的混合液2'与碱混合,得到pH8以上的水相和有机相的混合液3'的工序;以及从所得到的混合液3'中除去pH8以上的水相,得到有机相3A'的工序,有机化合物(I)相对于混合液3'的有机相的溶解度比相对于混合液3'的水相的溶解度高,螯合剂相对于混合液3'的水相的溶解度比相对于混合液3'的有机相的溶解度高。

[0216] 可以将上述双酚的制造方法中的“双酚”改记为“有机化合物(I)”、将“有机相1”改记为“有机相1'”、将“混合液2”改记为“混合液2'”、将“有机相3A”改记为“有机相3A'”,与上述双酚的制造方法同样地实施。

[0217] 作为本发明的有机化合物的制造方法中所应用的有机化合物(I),关于部分结构(I)可以举出具有X和/或Y为氮元素的酰胺基、酰肼基、酰亚胺基、脒基、脞基;为氧元素的醇基、酚基、醚基;为硫元素的巯基、硫醚基的结构。

[0218] 有机化合物(I)为上述螯合剂的情况下,选择与有机化合物(I)不同的上述螯合剂。例如可以举出以下的组合。

[0219] 有机化合物(I)为上述羧酸的情况下,作为螯合剂,选择上述β-二酮类或上述二

肟。

[0220] 有机化合物(I)为上述 β -二酮类的情况下,作为螯合剂,选择上述羧酸类或上述二肟类。

[0221] 有机化合物(I)为上述二肟的情况下,作为螯合剂,选择上述羧酸或 β -二酮类。

[0222] 作为有机化合物(I),例如可以举出以下的物质,但本发明的有机化合物的制造方法所应用的有机化合物(I)并不受以下物质的任何限定。

[0223] <X和Y相同的有机化合物(I)>

[0224] 草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等二羧酸类;

[0225] 草酰胺、丙二酸二酰胺、琥珀酸二酰胺、戊二酸二酰胺、己二酸二酰胺、庚二酸二酰胺、辛二酸二酰胺、壬二酸二酰胺、癸二酸二酰胺、邻苯二甲酸二酰胺、间苯二甲酸二酰胺、对苯二甲酸二酰胺等二酰胺类;

[0226] 草酸二酰肼、丙二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、戊二酸二酰肼、己二酸二酰肼、庚二酸二酰肼、辛二酸二酰肼、壬二酸二酰肼、癸二酸二酰肼、邻苯二甲酸二酰肼、间苯二甲酸二酰肼、对苯二甲酸二酰肼等二酰肼酸类;

[0227] 丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈、壬二腈、癸二腈等二腈类;

[0228] 二亚甲基二异氰酸酯、三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、七亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、九亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯等二异氰化物类;

[0229] 乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、环丙二醇、环丙烷二甲醇、环丁二醇、环丁烷二甲醇、环戊二醇、环戊烷二甲醇、环己二醇、环己烷二甲醇、环庚二醇、环庚烷二甲醇、环辛二醇、环辛烷二甲醇、环壬二醇、环壬烷二甲醇、环癸二醇、环癸烷二甲醇等二醇类;

[0230] 联苯酚、二甲基联苯酚、四甲基联苯酚等联苯酚类;

[0231] 乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、苯二胺等二胺类;

[0232] 乙二亚胺、丙二亚胺、丁二亚胺、戊二亚胺、己二亚胺、庚二亚胺、辛二亚胺、壬二亚胺、癸二亚胺等二亚胺类;

[0233] 乙二肼、丙二肼、丁二肼、戊二肼、己二肼、庚二肼、辛二肼、壬二肼、癸二肼、苯二肼等二肼类;

[0234] 二甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、二甲氧基丙烷、二甲氧基丁烷、二甲氧基戊烷、二甲氧基己烷、二甲氧基庚烷、二甲氧基辛烷、二甲氧基壬烷、二甲氧基癸烷、二甲氧基苯、二乙氧基甲烷、二乙氧基乙烷、二乙氧基丙烷、二乙氧基丁烷、二乙氧基戊烷、二乙氧基己烷、二乙氧基庚烷、二乙氧基辛烷、二乙氧基壬烷、二乙氧基癸烷、二乙氧基苯、二丙氧基甲烷、二丙氧基乙烷、二丙氧基丙烷、二丙氧基丁烷、二丙氧基戊烷、二丙氧基己烷、二丙氧基庚烷、二丙氧基辛烷、二丙氧基壬烷、二丙氧基癸烷、二丙氧基苯等二醚类;

[0235] 二甲硫基甲烷、二甲硫基乙烷、二甲硫基丙烷、二甲硫基丁烷、二甲硫基戊烷、二甲硫基己烷、二甲硫基庚烷、二甲硫基辛烷、二甲硫基壬烷、二甲硫基癸烷、二甲硫基苯、二乙硫基甲烷、二乙硫基乙烷、二乙硫基丙烷、二乙硫基丁烷、二乙硫基戊烷、二乙硫基己烷、二

乙硫基庚烷、二乙硫基辛烷、二乙硫基壬烷、二乙硫基癸烷、二乙硫基苯、二丙硫基甲烷、二丙硫基乙烷、二丙硫基丙烷、二丙硫基丁烷、二丙硫基戊烷、二丙硫基己烷、二丙硫基庚烷、二丙硫基辛烷、二丙硫基壬烷、二丙硫基癸烷、二丙硫基苯等二硫化物类。

[0236] <X和Y不同的有机化合物(I)>

[0237] 次甲基腈异氰酸酯、亚乙基腈异氰酸酯、亚丙基腈异氰酸酯、亚丁基腈异氰酸酯、亚戊基腈异氰酸酯、亚己基腈异氰酸酯、亚庚基腈异氰酸酯、亚辛基腈异氰酸酯、亚壬基腈异氰酸酯、亚癸基腈异氰酸酯、亚苯基异氰酸酯等腈异氰酸酯类；

[0238] 羟基甲基腈、羟基乙基腈、羟基丙基腈、羟基丁基腈、羟基戊基腈、羟基己基腈、羟基庚基腈、羟基辛基腈、羟基壬基腈、羟基癸基腈、羟基苯基腈等羟基腈类；

[0239] 羟基苯基甲基腈、羟基苯基乙基腈、羟基苯基丙基腈、羟基苯基丁基腈、羟基苯基戊基腈、羟基苯基己基腈、羟基苯基庚基腈、羟基苯基辛基腈、羟基苯基壬基腈、羟基苯基癸基腈、羟基苯基苯基腈等羟基苯基腈类；

[0240] 氨基甲基腈、氨基乙基腈、氨基丙基腈、氨基丁基腈、氨基戊基腈、氨基己基腈、氨基庚基腈、氨基辛基腈、氨基壬基腈、氨基癸基腈、氨基苯基腈等氨基腈类；

[0241] 亚氨基甲基腈、亚氨基乙基腈、亚氨基丙基腈、亚氨基丁基腈、亚氨基戊基腈、亚氨基己基腈、亚氨基庚基腈、亚氨基辛基腈、亚氨基壬基腈、亚氨基癸基腈、亚氨基苯基腈等亚氨基腈类；

[0242] 次甲基腈肼、亚乙基腈肼、亚丙基腈肼、亚丁基腈肼、亚戊基腈肼、亚己基腈肼、亚庚基腈肼、亚辛基腈肼、亚壬基腈肼、亚癸基腈肼、苯腈肼等腈肼类；

[0243] 甲氧基甲基腈、甲氧基乙基腈、甲氧基丙基腈、甲氧基丁基腈、甲氧基戊基腈、甲氧基己基腈、甲氧基庚基腈、甲氧基辛基腈、甲氧基壬基腈、甲氧基癸基腈、甲氧基苯基腈、乙氧基甲基腈、乙氧基乙基腈、乙氧基丙基腈、乙氧基丁基腈、乙氧基戊基腈、乙氧基己基腈、乙氧基庚基腈、乙氧基辛基腈、乙氧基壬基腈、乙氧基癸基腈、乙氧基苯基腈、丙氧基甲基腈、丙氧基乙基腈、丙氧基丙基腈、丙氧基丁基腈、丙氧基戊基腈、丙氧基己基腈、丙氧基庚基腈、丙氧基辛基腈、丙氧基壬基腈、丙氧基癸基腈、丙氧基苯基腈等烷氧基腈类；

[0244] 次甲基腈硫醚、亚乙基腈硫醚、亚丙基腈硫醚、亚丁基腈硫醚、亚戊基腈硫醚、亚己基腈硫醚、亚庚基腈硫醚、亚辛基腈硫醚、亚壬基腈硫醚、亚癸基腈硫醚、苯腈硫醚等腈硫醚类；

[0245] 羟基甲基异氰酸酯、羟基乙基异氰酸酯、羟基丙基异氰酸酯、羟基丁基异氰酸酯、羟基戊基异氰酸酯、羟基己基异氰酸酯、羟基庚基异氰酸酯、羟基辛基异氰酸酯、羟基壬基异氰酸酯、羟基癸基异氰酸酯、羟基苯基异氰酸酯等羟基异氰酸酯类；

[0246] 羟基苯基甲基异氰酸酯、羟基苯基乙基异氰酸酯、羟基苯基丙基异氰酸酯、羟基苯基丁基异氰酸酯、羟基苯基戊基异氰酸酯、羟基苯基己基异氰酸酯、羟基苯基庚基异氰酸酯、羟基苯基辛基异氰酸酯、羟基苯基壬基异氰酸酯、羟基苯基癸基异氰酸酯、羟基苯基苯基异氰酸酯等羟基苯基异氰酸酯类；

[0247] 氨基甲基异氰酸酯、氨基乙基异氰酸酯、氨基丙基异氰酸酯、氨基丁基异氰酸酯、氨基戊基异氰酸酯、氨基己基异氰酸酯、氨基庚基异氰酸酯、氨基辛基异氰酸酯、氨基壬基异氰酸酯、氨基癸基异氰酸酯、氨基苯基异氰酸酯等氨基异氰酸酯类；

[0248] 亚氨基甲基异氰酸酯、亚氨基乙基异氰酸酯、亚氨基丙基异氰酸酯、亚氨基丁基异

氰酸酯、亚氨基戊基异氰酸酯、亚氨基己基异氰酸酯、亚氨基庚基异氰酸酯、亚氨基辛基异氰酸酯、亚氨基壬基异氰酸酯、亚氨基癸基异氰酸酯、亚氨基苯基异氰酸酯等亚氨基异氰酸酯类；

[0249] 次甲基异氰酸酯肼、亚乙基异氰酸酯肼、亚丙基异氰酸酯肼、亚丁基异氰酸酯肼、亚戊基异氰酸酯肼、亚己基异氰酸酯肼、亚庚基异氰酸酯肼、亚辛基异氰酸酯肼、亚壬基异氰酸酯肼、亚癸基异氰酸酯肼、苯异氰酸酯肼等异氰酸酯肼类；

[0250] 甲氧基甲基异氰酸酯、甲氧基乙基异氰酸酯、甲氧基丙基异氰酸酯、甲氧基丁基异氰酸酯、甲氧基戊基异氰酸酯、甲氧基己基异氰酸酯、甲氧基庚基异氰酸酯、甲氧基辛基异氰酸酯、甲氧基壬基异氰酸酯、甲氧基癸基异氰酸酯、甲氧基苯基异氰酸酯、乙氧基甲基异氰酸酯、乙氧基乙基异氰酸酯、乙氧基丙基异氰酸酯、乙氧基丁基异氰酸酯、乙氧基戊基异氰酸酯、乙氧基己基异氰酸酯、乙氧基庚基异氰酸酯、乙氧基辛基异氰酸酯、乙氧基壬基异氰酸酯、乙氧基癸基异氰酸酯、乙氧基苯基异氰酸酯、丙氧基甲基异氰酸酯、丙氧基乙基异氰酸酯、丙氧基丙基异氰酸酯、丙氧基丁基异氰酸酯、丙氧基戊基异氰酸酯、丙氧基己基异氰酸酯、丙氧基庚基异氰酸酯、丙氧基辛基异氰酸酯、丙氧基壬基异氰酸酯、丙氧基癸基异氰酸酯、丙氧基苯基异氰酸酯等烷氧基异氰酸酯类；

[0251] 次甲基异氰酸酯硫醚、亚乙基异氰酸酯硫醚、亚丙基异氰酸酯硫醚、亚丁基异氰酸酯硫醚、亚戊基异氰酸酯硫醚、亚己基异氰酸酯硫醚、亚庚基异氰酸酯硫醚、亚辛基异氰酸酯硫醚、亚壬基异氰酸酯硫醚、亚癸基异氰酸酯硫醚、苯异氰酸酯硫醚等异氰酸酯硫醚类；

[0252] 羟基甲基苯酚、羟基乙基苯酚、羟基丙基苯酚、羟基丁基苯酚、羟基戊基苯酚、羟基己基苯酚、羟基庚基苯酚、羟基辛基苯酚、羟基壬基苯酚、羟基癸基苯酚等羟基烷基苯酚类；

[0253] 羟基甲胺、羟基乙胺、羟基丙胺、羟基丁胺、羟基戊胺、羟基己胺、羟基庚胺、羟基辛胺、羟基壬胺、羟基癸胺等羟基烷基胺类；

[0254] 羟基甲基亚胺、羟基乙基亚胺、羟基丙基亚胺、羟基丁基亚胺、羟基戊基亚胺、羟基己基亚胺、羟基庚基亚胺、羟基辛基亚胺、羟基壬基亚胺、羟基癸基亚胺等羟基烷基亚胺类；

[0255] 羟基甲基肼、羟基乙基肼、羟基丙基肼、羟基丁基肼、羟基戊基肼、羟基己基肼、羟基庚基肼、羟基辛基肼、羟基壬基肼、羟基癸基肼等羟基烷基肼类；

[0256] 甲氧基甲醇、甲氧基乙醇、甲氧基丙醇、甲氧基丁醇、甲氧基戊醇、甲氧基己醇、甲氧基庚醇、甲氧基辛醇、甲氧基壬醇、甲氧基癸醇、甲氧基苯醇、乙氧基甲醇、乙氧基乙醇、乙氧基丙醇、乙氧基丁醇、乙氧基戊醇、乙氧基己醇、乙氧基庚醇、乙氧基辛醇、乙氧基壬醇、乙氧基癸醇、乙氧基苯醇、丙氧基甲醇、丙氧基乙醇、丙氧基丙醇、丙氧基丁醇、丙氧基戊醇、丙氧基己醇、丙氧基庚醇、丙氧基辛醇、丙氧基壬醇、丙氧基癸醇、丙氧基苯醇等烷氧基醇类；

[0257] 羟基甲基硫醚、羟基乙基硫醚、羟基丙基硫醚、羟基丁基硫醚、羟基戊基硫醚、羟基己基硫醚、羟基庚基硫醚、羟基辛基硫醚、羟基壬基硫醚、羟基癸基硫醚等羟基烷基硫醚类；

[0258] 羟基苯基甲胺、羟基苯基乙胺、羟基苯基丙胺、羟基苯基丁胺、羟基苯基戊胺、羟基苯基己胺、羟基苯基庚胺、羟基苯基辛胺、羟基苯基壬胺、羟基苯基癸胺、羟基苯基苯胺等羟基苯基胺类；

[0259] 羟基苯基甲基亚胺、羟基苯基乙基亚胺、羟基苯基丙基亚胺、羟基苯基丁基亚胺、羟基苯基戊基亚胺、羟基苯基己基亚胺、羟基苯基庚基亚胺、羟基苯基辛基亚胺、羟基苯基壬基亚胺、羟基苯基癸基亚胺、羟基苯基苯基亚胺等羟基苯基亚胺类；

[0260] 羟基苯基甲基肼、羟基苯基乙基肼、羟基苯基丙基肼、羟基苯基丁基肼、羟基苯基戊基肼、羟基苯基己基肼、羟基苯基庚基肼、羟基苯基辛基肼、羟基苯基壬基肼、羟基苯基癸基肼、羟基苯基苯基肼等羟基苯基肼类；

[0261] 甲氧基甲基苯酚、甲氧基乙基苯酚、甲氧基丙基苯酚、甲氧基丁基苯酚、甲氧基戊基苯酚、甲氧基己基苯酚、甲氧基庚基苯酚、甲氧基辛基苯酚、甲氧基壬基苯酚、甲氧基癸基苯酚、甲氧基苯基苯酚、乙氧基甲基苯酚、乙氧基乙基苯酚、乙氧基丙基苯酚、乙氧基丁基苯酚、乙氧基戊基苯酚、乙氧基己基苯酚、乙氧基庚基苯酚、乙氧基辛基苯酚、乙氧基壬基苯酚、乙氧基癸基苯酚、乙氧基苯基苯酚、丙氧基甲基苯酚、丙氧基乙基苯酚、丙氧基丙基苯酚、丙氧基丁基苯酚、丙氧基戊基苯酚、丙氧基己基苯酚、丙氧基庚基苯酚、丙氧基辛基苯酚、丙氧基壬基苯酚、丙氧基癸基苯酚、丙氧基苯基苯酚等烷氧基苯酚类；

[0262] 羟基苯基甲基硫醚、羟基苯基乙基硫醚、羟基苯基丙基硫醚、羟基苯基丁基硫醚、羟基苯基戊基硫醚、羟基苯基己基硫醚、羟基苯基庚基硫醚、羟基苯基辛基硫醚、羟基苯基壬基硫醚、羟基苯基癸基硫醚、羟基苯基苯基硫醚等羟基苯基硫醚类；

[0263] 甲氧基甲胺、甲氧基乙胺、甲氧基丙胺、甲氧基丁胺、甲氧基戊胺、甲氧基己胺、甲氧基庚胺、甲氧基辛胺、甲氧基壬胺、甲氧基癸胺、甲氧基苯胺、乙氧基甲胺、乙氧基乙胺、乙氧基丙胺、乙氧基丁胺、乙氧基戊胺、乙氧基己胺、乙氧基庚胺、乙氧基辛胺、乙氧基壬胺、乙氧基癸胺、乙氧基苯胺、丙氧基甲胺、丙氧基乙胺、丙氧基丙胺、丙氧基丁胺、丙氧基戊胺、丙氧基己胺、丙氧基庚胺、丙氧基辛胺、丙氧基壬胺、丙氧基癸胺、丙氧基苯胺等烷氧基胺类。

[0264] 实施例

[0265] 下面通过实施例和比较例更具体地说明本发明。只要不超出其要点，本发明不受以下实施例的限定。

[0266] [原料和试剂]

[0267] 在以下的实施例和比较例中，邻甲酚、甲苯、氢氧化钠、十二硫醇、丙酮、碳酸氢钠、碳酸铯、柠檬酸、丙二酸、草酸、琥珀酸、酒石酸、乙二胺四乙酸二钠、十二醛、庚烷使用富士胶片和光纯药株式会社制造的试剂。

[0268] 氯化氢气体使用住友精化株式会社公司的产品。

[0269] 碳酸二苯酯使用三菱化学株式会社制造的产品。

[0270] [分析]

[0271] <双酚C生成反应液的组成>

[0272] 双酚C生成反应液的组成分析利用高效液相色谱按以下顺序和条件进行。

[0273] • 装置：岛津制作所公司制造的“LC-2010A”

[0274] Imtakt ScherzoSM-C18 3 μ m 250mm \times 3.0mmID

[0275] • 低压梯度法

[0276] • 分析温度：40℃

[0277] • 洗脱液组成：

[0278] A液乙酸铵：乙酸：去离子水=3.000g：1mL：1L的溶液

[0279] B液乙酸铵：乙酸：乙腈：去离子水=1.500g：1mL：900mL：150mL的溶液

[0280] • 在分析时间0分钟时，洗脱液组成为A液：B液=60：40（体积比、以下同样。）

[0281] 在分析时间0~41.67分钟时，缓慢地变化为A液：B液=10：90，

- [0282] 在分析时间41.67~50分钟时,维持在A液:B液=10:90,
- [0283] 以流速0.34mL/分钟进行分析。
- [0284] <异丙烯基甲酚的鉴定>
- [0285] 异丙烯基甲酚的鉴定使用气相色谱质谱仪按以下顺序和条件进行。
- [0286] • 装置:Agilent Technologies公司制造的“Agilent6890”
- [0287] • 柱:Agilent Technologies公司制造的“DB-1MS”(内径0.25mm×30m×0.25μm)
- [0288] • 载气:氮
- [0289] 流量:每分钟1cm³
- [0290] • 注入口温度:280℃
- [0291] • 接口温度:250℃
- [0292] • 离子源温度:250℃
- [0293] • 柱的升温模式:首先在50℃保持3分钟,之后以每分钟10℃升温至320℃,在280℃保持5分钟
- [0294] <双酚C或1,1-双(4-羟基苯基)十二烷中包含的铁浓度的测定>
- [0295] 将双酚C或1,1-双(4-羟基苯基)十二烷1g灰化,使其溶解于酸中,制备样品。使用下述装置进行分析。
- [0296] 装置:
- [0297] ICP-MS:Thermo Fisher Scientific公司制造的“ELEMENT2”
- [0298] ICP-OES:Agilent(VARIAN)制“ICP VISTA-PRO”
- [0299] <pH的测定>
- [0300] pH的测定中,使用株式会社堀场制作所制造的pH计“pH METER ES-73”,对于从烧瓶中取出的25℃的水相实施测定。
- [0301] <电导率>
- [0302] 电导率的测定使用株式会社堀场制作所制造的电导率计“COND METER D-71”,对于从烧瓶中取出的25℃的水相实施测定。
- [0303] <双酚C的甲醇溶解色>
- [0304] 关于双酚C的甲醇溶解色,在日电理化硝子公司制造的试验管“P-24”(24mmφ×200mm)中加入双酚C10g和甲醇10g,制成均匀溶液后,在室温(约20℃)使用日本电色工业公司制造的“SE6000”对其Hazen色值进行测定来进行评价。
- [0305] <双酚C的熔融色差>
- [0306] 关于双酚C的熔融色差,在日电理化硝子公司制造的试验管“P-24”(24mmφ×200mm)中加入双酚C 20g,在190℃熔融30分钟,使用日本电色工业公司制造的“SE6000”对其Hazen色值进行测定来进行评价。
- [0307] <双酚C的热色调稳定性>
- [0308] 关于双酚C的热色调稳定性,在日电理化硝子公司制造的试验管“P-24”(24mmφ×200mm)中加入双酚C 20g,在190℃熔融4小时,使用日本电色工业公司制造的“SE6000”对其Hazen色值进行测定来进行评价。
- [0309] <双酚C的热分解稳定性>

[0310] 关于双酚C的热分解稳定性,在日电理化硝子公司制造的试验管“P-24”(24mmφ×200mm)中加入双酚C 20g,在190℃熔融2小时,与上述双酚C生成反应液的组成分析同样地实施,对异丙烯基甲酚的生成量进行测定来进行评价。

[0311] <粘均分子量>

[0312] 将聚碳酸酯树脂溶解在二氯甲烷中(浓度6.0g/L),使用乌氏粘度管测定20℃的比粘度(η_{sp}),通过下述式计算出粘均分子量(M_v)。

[0313] $\eta_{sp}/C = [\eta] (1 + 0.28\eta_{sp})$

[0314] $[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$

[0315] <粒料YI>

[0316] 关于粒料YI(聚碳酸酯树脂的透明性),依据ASTM D1925,测定聚碳酸酯树脂粒料在反射光下的YI值(黄度指数值),对该YI进行评价。装置使用柯尼卡美能达公司制造的分光测色计“CM-5”,测定条件选择测定径30mm、SCE。

[0317] 将培养皿测定用校正玻璃“CM-A212”嵌入至测定部中,从其上方覆盖零校正盒“CM-A124”进行零校正,接着使用内置的白色校正板进行白色校正。接着使用白色校正板“CM-A210”进行测定,确认 L^* 为 99.40 ± 0.05 、 a^* 为 0.03 ± 0.01 、 b^* 为 -0.43 ± 0.01 、YI为 -0.58 ± 0.01 。

[0318] 关于YI,在内径30mm、高度50mm的圆柱玻璃容器中装填粒料至深度40mm左右为止,进行测定。从玻璃容器取出粒料后再次进行测定,重复2次该操作,使用共计3次的测定值的平均值。

[0319] [参考例1]

[0320] 在具备搅拌子、温度计、蒸馏装置的500mL的茄形烧瓶中加入双酚C 85g和氢氧化钠4.5g,浸渍在加热至195℃的油浴中。确认茄形烧瓶内的双酚C发生了熔融后,使用真空泵将烧瓶内缓慢地减压,使其成为完全真空。短时间后开始蒸发,实施减压蒸馏直至馏出结束为止。根据具备质谱仪检测器的气相色谱可知,所得到的馏分为双酚C热分解而生成的甲酚和异丙烯基甲酚的混合物。使用所得到的馏分,确认在双酚C生成反应液的组成分析条件下的异丙烯基甲酚的保持时间。

[0321] [参考例2]

[0322] (1)混合液的制备

[0323] 在氮气气氛下在具备氯化氢吹入管、温度计、套管和锚式搅拌桨的可拆式烧瓶中加入邻甲酚510g(4.7摩尔)、丙酮104g(1.8摩尔)、甲苯100g和十二硫醇10g,使内温为30℃,制备混合液。

[0324] (2)反应

[0325] 使氯化氢气体在上述混合液中缓慢地鼓泡后,反应10小时,得到反应液。

[0326] (3)粗精制

[0327] 向所得到的反应液中加入甲苯720g和去离子水900g,之后在搅拌下将内温升温至80℃。在内温到达了80℃后静置,分离成第1有机相和第1水相,得到第1有机相。

[0328] 向所得到的第1有机相中加入去离子水250g,在内温达到80℃后静置,分离成第2有机相和第2水相,抽出第2水相,由此得到第2有机相。

[0329] 向所得到的第2有机相1400g中加入5质量%碳酸氢钠水溶液300g,一边进行混合

一边使内温达到80℃,之后静置,确认下层的pH达到了9以上。其后使第3有机相和碳酸氢钠水溶液进行相分离,抽出下层,得到第3有机相。

[0330] (4)精制

[0331] 将所得到的第3有机相从80℃冷却至10℃,达到10℃后,使用离心分离(转速每分钟2500次、10分钟)进行固液分离,得到第1湿滤饼。将所得到的第1湿滤饼转移到烧杯中,向其中加入甲苯500g,进行悬浮清洗。将所得到的浆料液再次使用离心分离(转速每分钟2500次、10分钟)进行固液分离,得到第2湿滤饼415g。

[0332] 将所得到的第2湿滤饼中包含的双酚C的铁浓度为4.7质量ppm。

[0333] [实施例1]

[0334] 向具备温度计和搅拌机的全套管式可拆式烧瓶中加入参考例2的第2湿滤饼的一部分300g和甲苯420g,升温至80℃。确认成为了均匀溶液,得到了第4有机相。向所得到的第4有机相700g中加入5质量%的盐酸200g,混合30分钟,除去下层的第3水相,得到第5有机相。向所得到的第5有机相中加入去离子水200g,混合30分钟,除去下层的第4水相,得到第6有机相。

[0335] 确认第4水相的pH(供给乙二胺四乙酸二钠之前的水相的pH),结果为pH2。

[0336] 向所得到的第6有机相700g中加入5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液1g,混合30分钟,用pH试纸确认液性,确认到水相为pH2。向其中加入饱和碳酸钠(18质量%)水溶液直至水相显示出碱性为止,混合30分钟,抽出第5水相,得到第7有机相。

[0337] 确认第5水相的pH(抽出乙二胺四乙酸二钠后的水相的pH),结果为pH9。

[0338] 使用去离子水将所得到的第7有机相反复进行清洗直至下层的水相的电导率达到3.0μS/cm以下为止,由此得到第8有机相。

[0339] 将所得到的第8有机相从80℃冷却至10℃。其后使用离心分离机(转速每分钟3000次、10分钟)进行过滤,得到湿润的精制双酚C。使用具备油浴的蒸发器,在减压下在油浴温度80℃下蒸馏除去轻沸成分,由此得到白色的双酚C 210g。

[0340] 所得到的双酚C的铁浓度为16质量ppb。

[0341] 对所得到的双酚C的甲醇溶解色进行测定,结果Hazen色值为0。对所得到的双酚C的熔融色差进行测定,结果Hazen色值为10。对所得到的双酚C的热色调稳定性进行测定,结果Hazen色值为36。对所得到的双酚C的热分解稳定性进行测定,结果异丙烯基甲酚的生成量为100质量ppm。

[0342] [实施例2]

[0343] 在实施例1中,添加5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液10g来代替5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液1g,除此以外与实施例1同样地实施。

[0344] 供给乙二胺四乙酸二钠之前的水相为pH2,抽出了乙二胺四乙酸二钠的水相为pH9。

[0345] 所得到的双酚C的铁浓度为20质量ppb。

[0346] 对所得到的双酚C的甲醇溶解色进行测定,结果Hazen色值为0。对所得到的双酚C的熔融色差进行测定,结果Hazen色值为10。对所得到的双酚C的热色调稳定性进行测定,结果Hazen色值为34。对所得到的双酚C的热分解稳定性进行测定,结果异丙烯基甲酚的生成量为95质量ppm。

[0347] [实施例3]

[0348] 在实施例1中,添加5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液100g来代替5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液1g,除此以外与实施例1同样地实施。

[0349] 供给乙二胺四乙酸二钠之前的水相为pH2,抽出了乙二胺四乙酸二钠的水相为pH9。

[0350] 所得到的双酚C的铁浓度为18质量ppb。

[0351] 对所得到的双酚C的甲醇溶解色进行测定,结果Hazen色值为0。对所得到的双酚C的熔融色差进行测定,结果Hazen色值为10。对所得到的双酚C的热色调稳定性进行测定,结果Hazen色值为33。对所得到的双酚C的热分解稳定性进行测定,结果异丙烯基甲酚的生成量为91质量ppm。

[0352] [实施例4]

[0353] 向具备温度计和搅拌机的全套管式可拆式烧瓶中加入参考例2的第2湿滤饼的一部分300g和甲苯420g,升温至80℃。确认成为了均匀溶液,得到第4有机相。向所得到的第4有机相700g中加入5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液300g,混合30分钟,用pH试纸确认液性,确认到水相为pH5。

[0354] 向其中加入饱和碳酸钠(18质量%)水溶液直至水相显示出碱性为止,混合30分钟,抽出第4水相,得到第5有机相。

[0355] 确认第4水相的pH(抽出了乙二胺四乙酸二钠的水相的pH),结果为pH9。

[0356] 将所得到的第5有机相使用去离子水反复进行清洗,直至下层水相的电导率达到3.0μS/cm以下为止,由此得到第6有机相。

[0357] 将所得到的第6有机相从80℃冷却至10℃。其后使用离心分离机(每分钟3000转、10分钟)进行过滤,得到湿润的精制双酚C。使用具备油浴的蒸发器,在减压下在油浴温度80℃下蒸馏除去轻沸成分,由此得到白色的双酚C 209g。

[0358] 所得到的双酚C的铁浓度为54质量ppb。

[0359] 对所得到的双酚C的甲醇溶解色进行测定,结果Hazen色值为0。对所得到的双酚C的熔融色差进行测定,结果Hazen色值为19。对所得到的双酚C的热色调稳定性进行测定,结果Hazen色值为38。对所得到的双酚C的热分解稳定性进行测定,结果异丙烯基甲酚的生成量为127质量ppm。

[0360] [比较例1]

[0361] 向具备温度计和搅拌机的全套管式可拆式烧瓶中加入参考例2的第2湿滤饼的一部分300g和甲苯420g,升温至80℃。确认成为了均匀溶液,得到第4有机相。向所得到的第4有机相中加入去离子水200g,混合30分钟,除去下层的第3水相,得到第5有机相。

[0362] 利用pH试纸对液性进行确认,结果第3水相(供给乙二胺四乙酸二钠之前的水相的pH)为pH9。

[0363] 向所得到的第5有机相中加入5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液10g,混合30分钟,抽出第4水相,得到第6有机相。

[0364] 第4水相(抽出了乙二胺四乙酸二钠的水相的pH)为pH9。

[0365] 将所得到的第6有机相使用去离子水反复进行清洗,直至下层水相的电导率达到3.0μS/cm以下为止,由此得到第7有机相。

[0366] 将所得到的第7有机相从80℃冷却至10℃。其后使用离心分离机(每分钟3000转、10分钟)进行过滤,得到湿润的精制双酚C。使用具备油浴的蒸发器,在减压下在油浴温度80℃下蒸馏除去轻沸成分,由此得到白色的双酚C 212g。

[0367] 所得到的双酚C的铁浓度为102质量ppb。

[0368] 对所得到的双酚C的甲醇溶解色进行测定,结果Hazen色值为12。对所得到的双酚C的熔融色差进行测定,结果Hazen色值为42。对所得到的双酚C的热色调稳定性进行测定,结果Hazen色值为65。对所得到的双酚C的热分解稳定性进行测定,结果异丙烯基甲酚的生成量为250质量ppm。

[0369] [比较例2]

[0370] 向具备温度计和搅拌机的全套管式可拆式烧瓶中加入参考例2的第2湿滤饼的一部分300g和甲苯420g,升温至80℃。确认成为了均匀溶液,得到第4有机相。向所得到的第4有机相中加入5质量%的盐酸200g,混合30分钟,除去下层的第3水相,得到第5有机相。向所得到的第5有机相中加入去离子水200g,混合30分钟,除去下层的第4水相,得到第6有机相。

[0371] 第4水相(供给乙二胺四乙酸二钠之前的水相的pH)为pH2。

[0372] 向所得到的第6有机相中加入5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液10g,混合30分钟,除去第5水相,得到第7有机相。

[0373] 第5水相为pH2。

[0374] 向所得到的第7有机相中加入饱和碳酸钠水溶液直至水相显示出碱性为止,混合30分钟,抽出第6水相,得到第8有机相。将所得到的第8有机相使用去离子水反复进行清洗,直至下层的水相的电导率达到3.0μS/cm以下为止,由此得到第9有机相。

[0375] 将所得到的第9有机相从80℃冷却至10℃。其后使用离心分离机(每分钟3000转、10分钟)进行过滤,得到湿润的精制双酚C。使用具备油浴的蒸发器,在减压下在油浴温度80℃下蒸馏除去轻沸成分,由此得到白色的双酚C 209g。

[0376] 所得到的双酚C的铁浓度为89质量ppb。

[0377] 对所得到的双酚C的甲醇溶解色进行测定,结果Hazen色值为5。对所得到的双酚C的熔融色差进行测定,结果Hazen色值为41。对所得到的双酚C的热色调稳定性进行测定,结果Hazen色值为80。对所得到的双酚C的热分解稳定性进行测定,结果异丙烯基甲酚的生成量为210质量ppm。

[0378] 将实施例1~4、比较例1和2中的供给乙二胺四乙酸二钠之前的水相的pH、抽出了乙二胺四乙酸二钠的水相的pH、所得到的双酚C的铁浓度、甲醇溶解色、熔融色差、热色调稳定性、热分解稳定性汇总于表1。

[0379] 由表1可知,供给乙二胺四乙酸二钠之前的水相的液性为酸性、抽出了乙二胺四乙酸二钠的水相的液性为碱性时,改善了所得到的双酚C的铁浓度、甲醇溶解色、熔融色差、热色调稳定性、热分解稳定性。

[0380] 比较例2中,在添加乙二胺四乙酸二钠后,向水相除去后的有机相中添加了饱和碳酸钠水溶液,因此得不到基于螯合剂的铁的除去效果。

[0381] [表1]

[0382]

	添加 EDTA·2Na 前的水相的 pH	添加 EDTA·2Na 后, 抽出水相时的水相的 pH	铁浓度 (质量 ppb)	甲醇溶解色 (APHA)	熔融色差 (APHA)	热色调稳定性 (APHA)	热分解稳定性 (质量 ppm)
实施例 1	pH2	pH9	16	0	10	36	100
实施例 2	pH2	pH9	20	0	10	34	95
实施例 3	pH2	pH9	18	0	10	33	91
实施例 4	pH5	pH9	54	0	19	38	127
比较例 1	pH9	pH9	102	12	42	65	250
比较例 2	pH2	pH2	89	5	41	80	210

[0383] [实施例5]

[0384] 在实施例2中,添加5质量%的柠檬酸水溶液10g来代替5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液10g,除此以外与实施例2同样地实施。

[0385] 所得到的双酚C的铁浓度为22质量ppb。

[0386] 对所得到的双酚C的甲醇溶解色进行测定,结果Hazen色值为0。对所得到的双酚C的熔融色差进行测定,结果Hazen色值为10。对所得到的双酚C的热色调稳定性进行测定,结果Hazen色值为32。对所得到的双酚C的热分解稳定性进行测定,结果异丙烯基甲酚的生成量为99质量ppm。

[0387] [实施例6]

[0388] 在实施例2中,添加5质量%的草酸水溶液10g来代替5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液10g,除此以外与实施例2同样地实施。

[0389] 所得到的双酚C的铁浓度为32质量ppb。

[0390] 对所得到的双酚C的甲醇溶解色进行测定,结果Hazen色值为0。对所得到的双酚C的熔融色差进行测定,结果Hazen色值为10。对所得到的双酚C的热色调稳定性进行测定,结果Hazen色值为35。对所得到的双酚C的热分解稳定性进行测定,结果异丙烯基甲酚的生成量为98质量ppm。

[0391] [实施例7]

[0392] 在实施例2中,添加5质量%的丙二酸水溶液10g来代替5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液10g,除此以外与实施例2同样地实施。

[0393] 所得到的双酚C的铁浓度为35质量ppb。

[0394] 对所得到的双酚C的甲醇溶解色进行测定,结果Hazen色值为0。对所得到的双酚C的熔融色差进行测定,结果Hazen色值为10。对所得到的双酚C的热色调稳定性进行测定,结果Hazen色值为33。对所得到的双酚C的热分解稳定性进行测定,结果异丙烯基甲酚的生成量为95质量ppm。

[0395] [实施例8]

[0396] 在实施例2中,添加5质量%的琥珀酸水溶液10g来代替5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液10g,除此以外与实施例2同样地实施。

[0397] 所得到的双酚C的铁浓度为23质量ppb。

[0398] 对所得到的双酚C的甲醇溶解色进行测定,结果Hazen色值为0。对所得到的双酚C

的熔融色差进行测定,结果Hazen色值为10。对所得到的双酚C的热色调稳定性进行测定,结果Hazen色值为32。对所得到的双酚C的热分解稳定性进行测定,结果异丙烯基甲酚的生成量为90质量ppm。

[0399] [实施例9]

[0400] 在实施例2中,添加5质量%的酒石酸水溶液10g来代替5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液10g,除此以外与实施例2同样地实施。

[0401] 所得到的双酚C的铁浓度为21质量ppb。

[0402] 对所得到的双酚C的甲醇溶解色进行测定,结果Hazen色值为0。对所得到的双酚C的熔融色差进行测定,结果Hazen色值为10。对所得到的双酚C的热色调稳定性进行测定,结果Hazen色值为31。对所得到的双酚C的热分解稳定性进行测定,结果异丙烯基甲酚的生成量为85质量ppm。

[0403] [比较例3]

[0404] 在比较例2中,添加5质量%的柠檬酸水溶液10g来代替5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液10g,除此以外与比较例2同样地实施。

[0405] 所得到的双酚C的铁浓度为102质量ppb。

[0406] 对所得到的双酚C的甲醇溶解色进行测定,结果Hazen色值为10。对所得到的双酚C的熔融色差进行测定,结果Hazen色值为39。对所得到的双酚C的热色调稳定性进行测定,结果Hazen色值为77。对所得到的双酚C的热分解稳定性进行测定,结果异丙烯基甲酚的生成量为310质量ppm。

[0407] 将实施例5~9、比较例3中所使用的螯合剂、所得到的双酚C的铁浓度、甲醇溶解色、熔融色差、热色调稳定性、热分解稳定性汇总于表2。

[0408] 由表2可知,在与乙二胺四乙酸二钠同样地使用其他螯合剂的情况下,也可改善所得到的双酚C的铁浓度、甲醇溶解色、熔融色差、热色调稳定性、热分解稳定性。

[0409] [表2]

	螯合剂的 种类	碱处理工序	铁浓度 (质量 ppb)	甲醇溶解色 (APHA)	熔融色差 (APHA)	热色调稳定性 (APHA)	热分解稳定性 (质量 ppm)	
[0410]	实施例 5	柠檬酸	实施例 2	22	0	10	32	99
	实施例 6	草酸	实施例 2	32	0	10	35	98
	实施例 7	丙二酸	实施例 2	35	0	10	33	95
	实施例 8	琥珀酸	实施例 2	23	0	10	32	90
	实施例 9	酒石酸	实施例 2	21	0	10	31	85
	比较例 3	柠檬酸	比较例 2	102	10	39	77	310

[0411] [实施例10]

[0412] 在具备搅拌机和冷凝管的内容量150mL的玻璃制反应槽中加入实施例2中得到的双酚C100.00g (0.39摩尔)、碳酸二苯酯86.49g (0.4摩尔) 和400质量ppm的碳酸铯水溶液479 μ L。将该玻璃制反应槽减压至约100Pa,接着用氮气复压至大气压,将该操作重复3次,将反应槽的内部置换成氮。其后将该反应槽浸渍在200℃的油浴中,将内容物溶解。

[0413] 使搅拌机的转速为每分钟100次,一边蒸馏除去通过反应槽内的双酚C与碳酸二苯酯的低聚化反应副产的苯酚,一边用时40分钟将反应槽内的压力从绝对压力101.3kPa减压至13.3kPa。接着将反应槽内的压力保持在13.3kPa,一边进一步蒸馏除去苯酚一边进行80分钟酯交换反应。其后将反应槽外部温度升温至250℃,并用时40分钟将反应槽内压力从绝对压力13.3kPa减压至399Pa,将馏出的苯酚排出到体系外。

[0414] 其后将反应槽外部温度升温至280℃,将反应槽的绝对压力减压至30Pa,进行缩聚反应。在反应槽的搅拌机达到了预先设定的规定搅拌动力时,结束缩聚反应。升温至280℃后至聚合结束为止的时间(后段聚合时间)为210分钟。

[0415] 接着将反应槽用氮复压至绝对压力101.3kPa后,升压至表压0.2MPa,从反应槽底部以线料状抽出聚碳酸酯树脂,得到线料状的聚碳酸酯树脂。

[0416] 其后使用旋转式切割器将该线料制成颗粒,得到粒料状的聚碳酸酯树脂。

[0417] 所得到的聚碳酸酯树脂的粘均分子量(Mv)为24700,粒料YI为7.7,得到了色调良好的聚碳酸酯树脂。

[0418] [参考例3]

[0419] 在具备温度计和搅拌机的全套管式的可拆式烧瓶内将苯酚237g(2.5摩尔)加热至40℃,加入盐酸3.2g。用时4小时向其中滴加十二醛92.0g(0.5摩尔)和甲苯55.2g的混合液。滴加后在40℃搅拌1小时,之后加入5质量%碳酸氢钠水溶液。其后在减压下蒸馏除去甲苯和苯酚,得到残渣。向该残渣中加入甲苯450g进行溶解,得到有机相。将该有机相使用去离子水230g进行4次清洗。其后蒸馏除去甲苯,得到残渣。向所得到的残渣中加入甲苯330g和庚烷330g,加热至70℃使其溶解。其后降温至5℃,使固体析出,得到浆料液。将所得到的浆料液过滤,得到固体。将所得到的固体加入到茄形瓶中,使用旋转蒸发器在70℃和20Torr下干燥1小时,得到1,1-双(4-羟基苯基)十二烷45g。所得到的1,1-双(4-羟基苯基)十二烷的铁浓度为570质量ppb。

[0420] [实施例11]

[0421] 向具备磁转子的茄形烧瓶中加入参考例3中得到的1,1-双(4-羟基苯基)十二烷10g和甲苯14g,在80℃进行溶解,得到甲苯溶液。向其中加入5质量%的盐酸7g,进行搅拌。将所得到的混合液静置30分钟后,除去水相,得到第1有机相。所除去的水相的pH小于1。

[0422] 向所得到的第1有机相中加入去离子水7g后,用分液漏斗振荡10分钟,其后静置30分钟,之后除去水相,得到第2有机相。向所得到的有机相中加入5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液0.3g,振荡10分钟,进一步加入5质量%碳酸氢钠水溶液2g,振荡10分钟。静置30分钟后,除去水相,得到第3有机相。所除去的水相的pH为9。

[0423] 将所得到的第3有机相用去离子水7g反复清洗3次,由此得到第4有机相。将所得到的第4有机相冷却至10℃,得到浆料液。将所得到的浆料液过滤,将所得到的滤饼在减压下在70℃进行干燥,由此得到1,1-双(4-羟基苯基)十二烷7.5g。所得到的1,1-双(4-羟基苯基)十二烷的铁浓度为100质量ppb。

[0424] [比较例4]

[0425] 在具备核磁转子的茄形烧瓶中加入参考例3中得到的1,1-双(4-羟基苯基)十二烷10g和甲苯14g,在80℃使其溶解,得到甲苯溶液。向所得到的甲苯溶液中加入5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液0.3g,振荡10分钟。将所得到的混合液静置30分钟后,除去水相,得

到第1有机相。将所得到的第1有机相用去离子水7g反复清洗3次,由此得到第2有机相。将所得到的第2有机相冷却至10℃,得到浆料液。将所得到的浆料液过滤,将所得到的滤饼在减压下在70℃进行干燥,由此得到1,1-双(4-羟基苯基)十二烷7.5g。所得到的1,1-双(4-羟基苯基)十二烷的铁浓度为400质量ppb。

[0426] 将实施例11和比较例4中的添加5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液前后有无pH变更、所得到的1,1-双(4-羟基苯基)十二烷的铁浓度汇总于表3。

[0427] 由表3可知,通过实施5质量%的乙二胺四乙酸二钠水溶液的添加前后的pH变更,能够降低1,1-双(4-羟基苯基)十二烷的铁浓度。

[0428] [表3]

[0429]	添加 EDTA·2Na 前后 有无 pH 变更		铁浓度(质量 ppb)
	实施例 11	有	100
	比较例 4	无	400

[0430] 尽管使用特定的方式详细地说明了本发明,但对本领域技术人员来说,显然可在不脱离本发明的意图和范围的前提下进行各种变形。

[0431] 本申请基于2019年3月18日提交的日本专利申请2019-049991和2019年12月27日提交的日本专利申请2019-238265,以引用的方式援用其全部内容。