



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C07C 37/70 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년05월14일 10-0717662 2007년05월07일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2002-7006038	(65) 공개번호	10-2002-0050272
(22) 출원일자	2002년05월10일	(43) 공개일자	2002년06월26일
심사청구일자	2005년09월29일		
번역문 제출일자	2002년05월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/010655	(87) 국제공개번호	WO 2001/34544
국제출원일자	2000년10월30일	국제공개일자	2001년05월17일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 탄자니아, 이스라엘,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장                      19954311.9                      1999년11월11일                      독일(DE)

(73) 특허권자                      바이엘 악티엔게젤샤프트  
독일 데-51368 레버쿠센

(72) 발명자                      하이덴라이히, 프리더  
독일 40593뒤셀도르프하이든스트라췌20

프라인, 미하엘  
독일 47802크레펠트안데르엘프라터뮐레229

뵈디거, 미하엘  
독일 41539도르마겐마안호프스트라췌41

노이만, 라이너  
독일47803크레펠트클리트브루호스트트라쎄92

웬호프, 게르하르트  
벨기에비-2940스타브로엑에스도오른라안55

바에스, 조한  
벨기에비-2920캄타우트투르프바아르트라안12

(74) 대리인                    장수길  
                                      김영

(56) 선행기술조사문헌  
EPO758637A 1 \*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이준혁

전체 청구항 수 : 총 7 항

## (54) 비스페놀의 제조 방법

### (57) 요약

본 발명은 다단계 진공 증류 및 단일 단계 또는 다단계 층 결정화 공정에 의해 BPA를 반응 유닛후의 반응 용액으로부터 분리하는 것을 특징으로 하는, 가교결합된 술폰화 폴리스티렌 수지(이온 교환 수지)의 존재하에 아세톤 및 페놀을 반응시킴으로써 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(BPA)을 제조하는 방법에 관한 것이다. 부산물이 풍부한 부산물 스트림은 반응 유닛후에 재도입된다.

### 특허청구의 범위

#### 청구항 1.

2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (BPA)를 반응 유닛의 하류에서 a) 다단계 진공 증류 및 b) 후속적인 단일 단계 또는 다단계 층 결정화에 의해 반응 용액으로부터 분리하고, c) 축적된 부산물을 함유하는 부산물 스트림을 반응 유닛의 하류에 복귀시키는 것을 특징으로 하는, 가교결합된 술폰화 폴리스티렌 수지(이온 교환 수지)의 존재하에 아세톤 및 페놀의 반응에 의한 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (BPA)의 제조 방법.

#### 청구항 2.

제1항에 있어서, 재순환된 부산물 스트림을 가교결합된 술폰화 폴리스티렌 수지(산 이온 교환 수지)로 충전된 전위(rearrangement) 반응기에 통과시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 제조에 사용되는 가교결합된 술폰화 폴리스티렌 수지를 공유 또는 이온 결합된 메르캅토 화합물로 개질하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 4.**

제3항에 있어서, 이온 결합된 메르캅토 화합물이 2-메르캅토에틸아민(시스테인)인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 5.**

삭제

**청구항 6.**

삭제

**청구항 7.**

반응 유닛(1), 증류 유닛(2), 증류 유닛(3), 및 1개 이상의 층 결정화 유닛(4) 또는 (5) 또는 이들 둘다가 이 순서대로 배치되어 조합된 것을 특징으로 하는 장치.

**청구항 8.**

삭제

**청구항 9.**

제7항에 있어서, 전위 반응기(6)이 층 결정화 유닛 후에 배치되어 조합된 것을 특징으로 하는 장치.

**청구항 10.**

제7항 또는 제9항에 있어서, BPA의 제조에 사용하기 위한 장치.

**명세서**

본 발명은 고순도 비스페놀의 효율적인 제조 방법에 관한 것이다.

비스페놀은 에폭시 수지 및 특히 폴리카르보네이트와 같은 중합체의 제조에 중요한 원료이다. 이러한 용도에 사용하기 위한 비스페놀의 순도에 높은 표준 조건이 제시되어 있으며, 특히 중요한 것은 경제적인 산업적 규모의 제조 방법에서의 높은 수율 및 선택도의 달성 뿐만 아니라 재처리 단계이다.

본질적으로 공지된 방법에 따라, 비스페놀은 산 촉매의 존재하에 카르보닐 화합물과 방향족 알코올의 축합에 의해 제조된다. 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(BPA)의 기술적으로 중요한 제조 방법은 가교결합된 술폰화 폴리스티렌 수지(이온 교환 수지)의 존재하의 아세톤 및 페놀의 반응을 포함한다. 여기서 5:1 이상의 페놀/아세톤 비율이 사용된다. 조촉매가 높은 선택도를 얻기 위해 사용되고, 이 조촉매는 반응물중에 균질하게 용해되거나 이온 교환 수지에 공유 또는 이온 결합에 의해 고착된다.

본 발명의 목적은 BPA로부터 적절한 수단에 의해 상기 BPA의 제조 방법에서 생성된 부산물을 분리하고 생성물로부터 과량의 페놀의 모든 잔류물을 제거하는 것이다. 또한, 이러한 수단에 의해 생성된 측면 스트림은 전체 공정에서 경제적인 수단에 의해 재순환되어야 한다.

상기 목적을 달성하는 수단으로서, 이전에 증류를 사용하거나 사용하지 않고서 현탁 결정화에 의해 반응 용액으로부터 BPA-페놀 부가물 결정을 단리하는 것이 문헌(EP-A-829464호)에 기재되어 있고, 그에 의해 부가물 결정의 여과시, 임의

로는 전위(rearrangement) 반응후 생성된 고급 페놀계 모액이 반응 유닛의 상류에 복귀되고 새로운 페놀 및 아세톤이 보충된다. 이 과정의 단점은 공정에서의 큰 재순환 스트림의 생성 및 매우 오염된 모액 스트림의 복귀에 의한 촉매층의 오염에 있다.

이 문제를 해결하기 위해, 부가 결정화와 그에 관련된 모액 순환류의 발생에 대한 필요성을 피하는 방법이 제안되었다. EP-A-758637호는 증류에 의해 정제 단계들의 캐스케이드에서 반응 스트림을 재처리하고, 그에 의해 반응 스트림을 아세톤, 물, 페놀 및 부산물의 역류를 발생시키지 않으면서 정제하는, BPA의 제조 방법을 기재하고 있다. 이 방법의 단점은 증류시 생성물의 고온으로의 노출, 증류 캐스케이드와 관련된 고에너지 비용, 및 미량의 구성성분의 전위 및 재순환이 불필요함으로써 발생하는 실질적인 원료 손실이다.

EP-A-785181호에서, 반응 용액은 마찬가지로 부가 결정화없이 진공 증류에 의해 재처리되어 아세톤, 물, 페놀 및 임의로는 미량의 구성성분을 제거한 후 용융 결정화가 수행된다. 또한, 이 방법에서 정제시 발생된 BPA 함유 부산물 스트림의 재순환이 불필요한 결과로서 원료 손실이 허용되어야 한다.

BPA의 제조 및 재처리를 위한 본 발명에 따른 방법은 반응 혼합물을 진공 증류에 의해 정제하고, 그 후 층 결정화를 수행하고 부산물 스트림을 재순환한다는 점에서 상기 언급한 단점을 해결한다. 고순도 BPA가 본 발명에 따른 방법으로 제조될 수 있다. 제조 유닛의 하류에 부산물 스트림을 복귀시키는 것은 반응 유닛에서의 촉매가 재순환된 부산물에 의해 오염되지 않는 것을 보장한다.

따라서, 본 발명은 a) 다단계 진공 증류 및 b) 후속적인 단일 단계 또는 다단계 층 결정화에 의해 BPA를 반응 유닛의 하류에서 반응 용액으로부터 분리하고, c) 축적된 부산물을 함유하는 부산물 스트림을 반응 유닛의 하류에 복귀시키는 것을 특징으로 하는, 가교결합된 술폰화 폴리스티렌 수지(이온 교환 수지)의 존재하에 아세톤 및 페놀의 반응에 의한 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(BPA)의 제조 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 방법은 도 1의 공정 다이어그램으로 더욱 상세히 나타나 있다.

(1)은 페놀/아세톤의 비율이 5:1 이상, 바람직하게는 10:1 이상인 페놀과 아세톤이 40 내지 110°C, 바람직하게는 45 내지 70°C의 온도에서 술폰화 가교결합된 폴리스티렌으로 이루어진 이온 교환제 촉매 시스템에 가해지는 반응 유닛을 나타낸다.

이온 교환제 촉매 시스템은 바람직하게는 공유 또는 이온 결합된 메르캅토 화합물로 개질된다.

반응 유닛은 상류 또는 하류 작동이 있는 층상 구조의 층 또는 유동층, 또는 반응성 증류 칼럼형의 칼럼일 수 있고 바람직하게는 그러한 것이다.

반응 유닛(1)을 떠나는 반응 스트림(반응 용액)은 물, BPA 및 반응시 통상적으로 생성되는 미량의 구성성분, 예를 들어 o,p-BPA, 인단, 크로만, 및 3중 이상의 방향족 핵과 보다 고도로 축합된 반응 생성물과 함께 미반응된 페놀 및 아세톤을 함유한다.

반응은 반응 유닛(1)을 떠나는 반응 혼합물이 70 내지 95 중량%, 바람직하게는 75 내지 90 중량%의 페놀, 0 내지 4 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량%의 아세톤, 0.1 내지 4 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 2.0 중량%의 물, 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 25 중량%의 p,p-BPA 및 0 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 중량%의 부산물을 나타내도록 수행된다.

이 반응 스트림은 2개의 증류 칼럼(2 및 3)의 캐스케이드에 공급된다. 증류 칼럼(2)에서, 물 및 아세톤이 반응 스트림으로부터 제거되어 잔류 함량은 각각 0.1 중량% 이하가 된다.

그 후, 제2 증류 칼럼(3)에서, 페놀이 분리되어 25 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하, 특히 바람직하게는 5 중량% 이하의 잔류 함량이 된다. 분리된 페놀은 바람직하게는 반응 유닛(1)로 복귀된다.

BPA 이외에 미량의 구성성분 및 잔류 페놀을 함유하는 잔류 반응 스트림은 결정화 유닛(4)에 공급된다. 결정화 유닛(4)에서, 결정화가 연속식 또는 회분식 작동으로 125 내지 160°C, 바람직하게는 140 내지 160°C의 온도에서 용융 결정화 장치에서 냉각된 표면상에서 층 결정화로서 수행된다. 결정화는 정적 공정으로서 또는 강하 필름 결정화 형태로 수행될 수 있다.

이 과정은 BPA를 농축시키고 부산물 및 페놀을 고갈시킨다. 페놀 및 부산물의 함량은 결정화 유닛(4)에서 각각의 경우 결정화 유닛(4)에 들어가기 전에 존재하는 양과 비교할 때 약 80% 감소되었다.

결정 성장의 완료시, 형성된 BPA 결정은 액체 모액을 배출 제거시킴으로써 단리된다. 그 후, 임의로는 결정의 추가 정제, 가능하게는 그리고 바람직하게는 이 결정을 스웨팅에 의한 온도 구배에 통과시킨다. 그 후, 결정은 온도를 융점 위로 상승시킴으로써 액화되고 추가 가공을 위해 수집 탱크중으로 배출된다.

결정화 유닛(4)후 얻어진 BPA는 임의로는 제2 유닛(5)에서 모든 잔류 페놀 및(또는) 미량의 구성성분이 제거될 수 있다. 유닛(5)는 바람직하게는 결정화 유닛(4)와 동일한 방식으로 작동된다. 그러나, 정제는 또한 증류 및(또는) 탈착에 의해 수행될 수 있다.

BPA, 페놀 및 농축된 미량의 구성성분을 함유하는, 결정화 유닛(4) 및 임의로는 (5)에서 얻어진 부산물 스트림은 제2 증류 칼럼(3)의 상류에 복귀되고 그에 의해 (부)산물(BPA 수지)의 일부가 시스템으로부터 제거되어 순환로에서의 미량의 구성성분의 축적을 방지할 수 있다.

부산물 스트림은, 바람직하게는 증류 칼럼(3)에 공급되기 전에 산 이온 교환제, 바람직하게는 가교 결합된 술폰화 폴리스티렌 수지, 특히 공유 또는 이온 결합된 메르캅토 화합물, 특히 2-메르캅토에틸아민(시스테인)으로 개질된 가교결합된 술폰화 폴리에스테르 수지가 충전되어 있으며 50 내지 110°C, 바람직하게는 60 내지 80°C의 온도에서 작동되는 전위 반응기(6)를 통과한다. 부산물 스트림에 함유된 부산물의 일부(o,p-BPA, 고급 축합물)는 전위 반응기(6)에서 p,p-BPA로 전위된다. 이는 BPA의 전체 수율을 증가시키고 BPA 수지의 함량을 감소시킨다.

공정 다이어그램 도 1은 하기 구성요소들을 추가로 나타낸다:

(7): 페놀 및 아세톤용 공급 유닛

(8) 및 (8'): 생성물 추출 유닛

(9): 페놀 복귀 라인

(10) 내지 (13): 반응 스트림 라인

(14) 및 (14'): 부산물 스트림 라인

(15): 부산물 스트림 또는 전위 생성물 스트림 라인

(16): 물 및 아세톤 배출 라인

본 발명에 따른 방법에서, 고급 BPA는 반응 유닛(1)에서의 촉매를 재순환된 부산물로 오염시켜 실패시키지 않으면서 최소화된 역류, 에너지 입력 및 물질 손실을 갖는 경제적 수단에 의해 얻어진다. 또한, 증 결정화의 사용에 의해, 그렇지 않을 경우 BPA의 현탁 결정화시 형성될 부가물 결정을 분리하는 회전 여과기 및 원심분리기를 사용하지 않아도 된다. 이러한 방식으로, 공정 설비의 기술적으로 복잡하고 높은 유지 작업이 방지되며 시스템의 이용성이 증대된다. 이러한 방식으로 제조된 BPA는 그의 높은 순도 및 양호한 색지수로 인해 특히 폴리카르보네이트 및 에폭시 수지와 같은 중합체용 원료로서 사용하기에 적합하다.

하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이다. 본 발명은 이들 실시예로 제한되지 않는다. 하기 나타낸 백분율 값은 중량 단위에 의해 나타내어진다.

## 실시예

### <실시예 1>

반응 용액의 제조

4 L 페놀 흡유된 술폰화 폴리스티렌 수지(레와티트(Lewatit) SC 104, Bayer AG, 5% 시스테아민으로 피복됨)를 소결된 유리 여과기를 통해 이중 벽의 유리 반응기(5 L)에 넣었다. 장치를 70°C로 온도 조절하고 5회 배기하고 질소 공급함으로써 불활성화시켰다. 질소 포그하에, 96% 페놀 및 4.0% 아세톤의 용액을 상기로부터 반응기중으로 70°C에서 1.5 L/h의 유속으로 공급하였다. 반응기 유출구에서, 페놀 84.5%, 아세톤 0.3%, 물 1.4%, p,p-BPA 12.7%, 부산물 1.1%의 조성을 갖는 용액을 연속적 작동으로 얻었다.

<실시예 2>

반응 용액으로부터의 아세톤/물의 제거

실시예 1에서 얻어진 반응 용액(10 L)을 질소 포그하에 10개의 분리단을 갖는 2개의 플레이트 칼럼을 통해 증류시켰다. 증류는 150 mbar 및 130°C의 플레이트 온도에서 일어났다. 아세톤 17.0%, 물 79.3%, 페놀 3.6%, 기타 0.1% 미만의 조성을 갖는 증류물을 얻었다.

탑저 생성물은 페놀 85.9%, p,p-BPA 12.9%, 부산물 1.2%의 조성을 나타내었다.

<실시예 3>

탈수된 용액으로부터의 페놀의 제거

실시예 2에서 얻어진 용액의 페놀 증류는 100 mbar의 충전 칼럼에서 행하였고, 탑저 온도는 120°C이었다. 증류물은 99.9% 초과 페놀을 함유했고, 탑저 생성물은 페놀 4.0%, p,p-BPA 88.3%, 미량의 구성성분 7.7%의 조성을 나타내었다.

<실시예 4>

층 결정화

실시예 3에서 얻어진 용액에 148 내지 153°C의 용융 결정화 플랜트에서 정적 층 결정화를 수행하였다. 결정 성장후, 모액을 배출시키고, 결정을 반응 용액으로 세척하고, 결정을 스웨딩하고, 생성물 결정을 165°C에서 용융시키고 배출하였다. 페놀 0.7%, p,p-BPA 98.2%, 부산물 1.1%의 조성을 갖는 생성물이 얻어졌다.

얻어진 생성물 스트림에 153 내지 156°C의 온도에서 수행되는 제2 층 결정화를 수행하였다. 결정 성장후, 모액을 배출시키고, 결정을 반응 용액으로 세척하고, 결정을 스웨딩하고, 생성물 결정을 165°C에서 용융시키고 배출하였다. 페놀 0.1%, p,p-BPA 99.7%, 부산물 0.2%의 조성을 갖는 생성물이 얻어졌다.

2개의 단계에서 페놀 및 부산물의 축적이 하기와 같이 계산되었다:

층 결정화 1:

페놀 83% 감소, 부산물 86% 감소

층 결정화 2:

페놀 86% 감소, 부산물 82% 감소.

2개의 결정화 단계후 재순환된 모액의 총량은 사용된 반응 용액의 18%이었다.

도면

도면1

