(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101511478 B
(45)授权公告日 2012.11.28

(21)申请号 200780033408.7

(22)申请日 2007.07.18

(30)优先权数据
60/842,833 2006.09.07 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.03.09

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2007/016291 2007.07.18

(87)PCT申请的公布数据
WO2008/030299 EN 2008.03.13

(73)专利权人 陶氏环球技术公司
地址 美国密歇根州

(72)发明人 约翰-威尔赫尔姆·弗雷

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 封新琴

(51)Int.Cl.
*C07C 37/20*(2006.01)
*B01J 31/10*(2006.01)
*B01J 47/00*(2006.01)

(56)对比文件
US 5212206 A,1993.05.18, 说明书第1栏第64行-第2栏第63行.
US 20030212151 A1,2003.11.13, 说明书第1-4页.
US 4045379 A,1977.08.30, 说明书第1-4栏.
EP 0268318 A1,1988.05.25, 说明书第1-5页.

审查员 张宪国

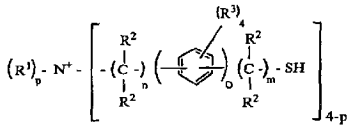
权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54)发明名称

强酸性阳离子交换树脂

(57)摘要

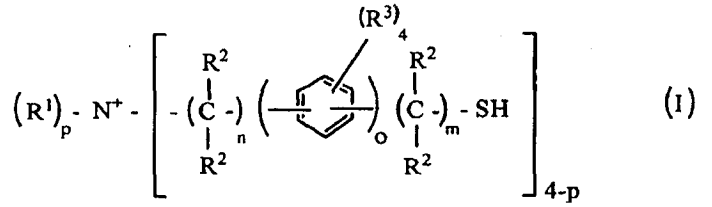
本发明披露含有多个酸性基团的强酸性阳离子交换树脂,所述酸性基团部分地被式(I)的阳离子中和,在式(I)中,$R^1$每次出现时独立地为:氢或$C_{1-4}$-烷基,$R^2$每次出现时独立地为氢、烷基或芳基,$R^3$每次出现时独立地为氢或烷基,或两个相邻的$R^3$一起形成芳香族环基团,m为1、2、3、4、5或6,n为1、2、3或4,o为1或2,以及p为1、2或3,所述强酸性阳离子交换树脂用于制备双酚类。



(I)

CN 101511478 B

1. 强酸性阳离子交换树脂，包括多个被式 I 阳离子部分地中和的酸性基团，



(I)

其中，

$R^1$ 每次出现时独立地为 $C_{1-4}$- 烷基，

$R^2$ 每次出现时独立地为氢、烷基或芳基，

$R^3$ 每次出现时独立地为氢或烷基，或两个相邻的 $R^3$ 基团一起形成芳香族环基团，

m 为 1、2、3、4、5 或 6，

n 为 1、2、3 或 4，

o 为 1 或 2，以及

p 为 1、2 或 3。

2. 权利要求 1 所述的强酸性阳离子交换树脂，其中 o 为 1。

3. 权利要求 1 或权利要求 2 所述的强酸性阳离子交换树脂，其中每个 $R^1$ 为甲基。

4. 权利要求 1 所述的强酸性阳离子交换树脂，其中 n 为 1。

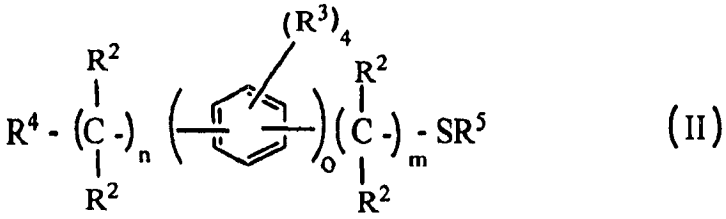
5. 权利要求 1 所述的强酸性阳离子交换树脂，其中 m 为 2。

6. 权利要求 1 所述的强酸性阳离子交换树脂，其中 $R^2$ 每次出现时为氢。

7. 权利要求 1 所述的强酸性阳离子交换树脂，其中 $R^3$ 每次出现时为氢。

8. 权利要求 1 所述的强酸性阳离子交换树脂，其中 p 为 2 或 3。

9. 用于部分地中和强酸性阳离子交换树脂的方法，所述方法包括将酸形式的强酸性离子交换树脂与式 II 化合物接触，



(II)

其中，

$R^2$ 每次出现时独立地为氢、烷基或芳基，

$R^3$ 每次出现时独立地为氢或烷基，或两个相邻的 $R^3$ 基团一起形成芳香族环基团，

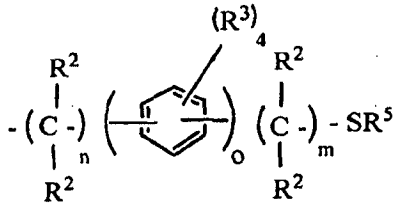
$R^4$ 为 $R^6$-C(O)-NH- 或为 $(X^{z-})_{1/z}(R^1)_p(R^8)_{3-p}N^+$-，

$R^5$ 为氢或 -C(O)-$R^7$，

$R^1$ 每次出现时独立地为氢或 $C_{1-4}$- 烷基，

$R^6$ 和 $R^7$ 各自独立地为 $C_{1-4}$- 烷基，

$R^8$ 为式 III 基团，



(III)

$X^{z-}$ 为阴离子，

m 为 1、2、3、4、5 或 6，

n 为 1、2、3 或 4，

o 为 1 或 2，

p 为 1、2 或 3，以及

z 为 1、2、3 或 4。

10. 权利要求 9 所述的方法，其中 $R^4$ 为 $(X^{z-})_{1/z}(R^1)_3N^+-$。

11. 权利要求 9 或权利要求 10 所述的方法，其中 $R^4$ 为 $-C(O)-R^7$。

12. 权利要求 9 所述的方法，用于制备权利要求 1 所述的强酸性阳离子交换树脂。

13. 一种用于制备双酚的方法，其中在权利要求 1 所述的强酸性阳离子交换树脂存在下或在根据权利要求 9 所述的方法制备的强酸性阳离子交换树脂存在下，使酚化合物与羰基化合物反应。

14. 使由酚化合物与羰基化合物反应制备双酚而得到的副产物异构化的方法，其中，将所述副产物与权利要求 1 所述的强酸性阳离子交换树脂接触或与据权利要求 9 所述的方法制备的强酸性阳离子交换树脂接触。

# 强酸性阳离子交换树脂

## 技术领域

[0001] 本发明涉及强酸性阳离子交换树脂(strong-acid cation exchange resin)和制备所述树脂的方法。

## 背景技术

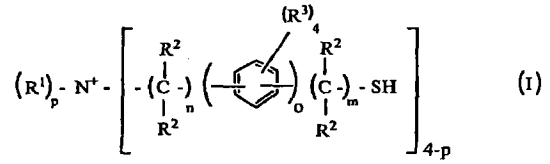
[0002] 强酸性阳离子交换树脂及其在制备双酚类中的用途是本领域公知的。美国专利No.5,212,206公开了一种强酸性阳离子交换树脂,其在无水介质中用巯基胺(mercaptoamine)中和。美国专利No.3,760,006教导了用噻唑烷对酸形式的强酸性阳离子交换树脂进行部分中和,由此对强酸性阳离子交换树脂进行改性,从而得到用于制备双酚类的改进催化剂。美国专利No.4,584,416公开了用N-烷基氨基烷基硫醇盐酸盐或N-烷基氨基烷基硫醇甲苯磺酸盐(hydrotosylate)对磺化离子交换树脂进行部分中和。美国专利No.4,595,704公开如下内容:已知用于制备被部分中和的离子交换树脂的方法中采用的1-氮杂环丙烯(azirine)化合物在某种程度上是危险的。美国专利No.4,595,704建议使用成本较低且危险性也较小的N-(2-巯基烷基)酰胺来制备由氨基烷烃硫醇部分地中和的强酸性阳离子交换树脂。美国专利No.6,740,684公开了一种方法,其中将酸形式的强酸性阳离子交换树脂与烷基氨甲酸烷基硫醇酯(alkyl carbamoyl alkyl thioester)接触生成用巯基烷基胺部分地中和的阳离子交换树脂。

[0003] 双酚类能够以非常大的规模制备,特别是每年生产的双酚A的量超过1百万公吨(metric ton)。因此,存在的持续需要是,寻找用于制备高选择性的双酚类的新型阳离子交换树脂。因此,本发明的一个目的是提供用于生产双酚类的新型阳离子交换树脂。本发明优选的目的是提供用于生产双酚类,特别是用于生产双酚A的新型阳离子交换树脂,所述双酚类具有的选择性至少与借助已知阳离子交换树脂所实现的选择性一样好,或优选具有更好的选择性。

## 发明内容

[0004] 本发明一方面是含有多个被式I的阳离子部分地中和的酸性基团的强酸性阳离子交换树脂,所述酸性基团:

[0005]



(I)

[0006] 其中,

[0007] $R^1$每次出现时独立地为氢或$C_{1-4}$-烷基,

[0008] $R^2$每次出现时独立地为氢、烷基或芳基,

[0009] $R^3$每次出现时独立地为氢或烷基,或两个相邻的$R^3$基团一起形成芳香族环基团,

[0010] m为1、2、3、4、5或6,

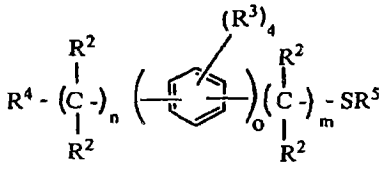
[0011] n 为 1、2、3 或 4，

[0012] o 为 1 或 2，以及

[0013] p 为 1、2 或 3。

[0014] 本发明另一方面是部分地中和强酸性阳离子交换树脂的方法。所述方法包括将酸形式的强酸性离子交换树脂与式 II 化合物接触，

[0015]



(II)

[0016] 其中，

[0017] $R^2$ 每次出现时独立地为氢、烷基或芳基，

[0018] $R^3$ 每次出现时独立地为氢或烷基，或两个相邻的 $R^3$ 基团一起形成芳香族环基团，

[0019] $R^4$ 为 $R^6$-C(O)-NH- 或 $(X^{z-})_{1/z}(R^1)_p(R^8)_{3-p}N^+$-，

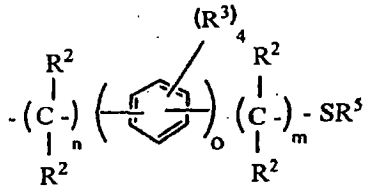
[0020] $R^5$ 为氢或 -C(O)-$R^7$，

[0021] 其中，

[0022] $R^1$ 每次出现时独立地为氢或 $C_{1-4}$- 烷基，$R^6$ 和 $R^7$ 各自独立地为 $C_{1-4}$- 烷基，

[0023] $R^8$ 为式 III 基团，

[0024]



(III)

[0025] $X^{Z-}$ 为阴离子，

[0026] n 为 1、2、3 或 4，

[0027] m 为 1、2、3、4、5 或 6，

[0028] o 为 1 或 2，

[0029] p 为 1、2 或 3，以及

[0030] z 为 1、2、3 或 4。

[0031] 本发明另一方面为制备双酚的方法，其中在上述强酸性阳离子交换树脂存在下或在根据上述方法制备的强酸性阳离子交换树脂存在下，使酚化合物 (phenolic compound) 与羰基化合物反应。

[0032] 另外，本发明另一方面涉及使由生产双酚（通过酚化合物与羰基化合物反应）得到的副产物异构化的方法，其中将所述副产物与上述强酸性阳离子交换树脂接触或与根据上述方法制备的强酸性阳离子交换树脂接触。

## 具体实施方式

[0033] 在上述式 I 中，$R^1$ 每次出现时独立地为氢或 $C_{1-4}$- 烷基，优选为甲基、乙基或丙基。

最优选的，每个 $R^1$ 为甲基。

[0034] $R^2$ 每次出现时独立地为氢、烷基或芳基。烷基优选具有 1-6 个碳原子，更优选具有 1-4 个碳原子，最优选地为甲基、乙基或丙基。优选的芳基为苯基。最优选地，$R^2$ 每次出现时为氢。

[0035] $R^3$ 每次出现时独立地为氢或烷基，或两个相邻的 $R^3$ 基团一起形成芳香族环基团。烷基优选具有 1-6 个碳原子，更优选具有 1-4 个碳原子，最优选为甲基、乙基或丙基。如果两个相邻的 $R^3$ 基团一起形成芳香族环基团，则这两个相邻的 $R^3$ 一起优选具有 3 或 4 个碳原子，从而使它们与它们所键接的碳原子一起形成芳香族 5- 或 6- 元环基团。

[0036] m 的含义为 1、2、3、4、5 或 6，优选为 2、3 或 4，更优选为 2；n 为 1、2、3 或 4，优选为 1 或 2，更优选为 1；o 为 1 或 2，优选为 1；和 p 为 1、2 或 3，优选为 2 或 3，更优选为 3。

[0037] 用上述式 I 阳离子对强酸性阳离子交换树脂进行部分地中和。强酸性阳离子交换树脂是本领域已知的，参见例如 " Ullmann′ s Encyclopedia ofIndustrial Chemistry"，第 7 版，" Ion Exchangers" 章。通常，它们具有聚合物基体和官能离子交换基团 (functional ion exchange group)。

[0038] 一种已知类型的基体为如下的基体：基于酚 / 醛的基体或基于与醛、氯代烃或环氧化合物交联的苯的缩聚物。优选的基体为交联的聚苯乙烯或交联的聚（α - 甲基苯乙烯）或苯环被下述基团取代的苯乙烯的交联聚合物或苯环被下述基团取代的 α - 甲基苯乙烯的交联聚合物：$C_{1-6}$ 烷基（例如甲基、乙基、异丙基或叔丁基）或卤代 $C_{1-6}$ 烷基（例如氯甲基）或氨基甲基。交联剂优选为二乙烯基苯或三乙烯基苯。

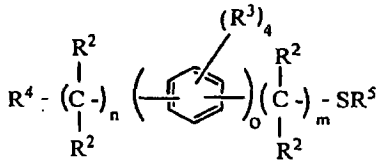
[0039] 强酸性阳离子交换基团可直接或间接地与聚合物基体结合。例如，强酸性阳离子交换基团可通过亚烷基与聚合物基体结合，所述亚烷基为例如 $C_{1-3}$ 亚烷基，优选为亚乙基或亚甲基，亚甲基是最优选的基团。强酸性阳离子交换基团典型地为 $-SO_3H$ 或 $-PO_3HR$ 基团，其中 R 为氢、$C_{1-6}$ 烷基（例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基或己基）、$C_{3-6}$ 环烷基（例如环己基）或芳基（例如苯基）或苄基。最优选的强酸性阳离子交换基团为 $-SO_3H$。一部分基团可以以盐的形式存在，例如碱金属盐或碱土金属盐形式。然而，在根据本发明方法用式 II 化合物进行部分中和之前，优选多于 95％的基团，更优选多于 99％的基团，最优选基本全部基团为酸的形式。

[0040] 合适的强酸性阳离子交换树脂的例子包括全氟磺酸树脂、通过对苯乙烯 - 二乙烯基苯树脂的磷酸化制备的强酸树脂、磺化酚 - 醛树脂、磺化聚苯乙烯树脂、磺化苯乙烯 - 二乙烯基苯树脂和例如在美国专利 4,303,551 和 4,330,654 中公开的那些聚合物。磺化树脂可商购得到，为凝胶 (gelular) 型和大网络型 (macro-reticular)。特别合适的为芳香族磺酸树脂，其具有至少 0.5meq/g 干重的阳离子交换能力，有利地为 2.0meq/g 干重的阳离子交换能力。

[0041] 如在美国专利 2,597,438；2,642,417 或 3,037,052 中所公开的那样，最优选使用通过对苯乙烯 - 二乙烯基苯树脂磺化而制备的商用强酸性阳离子交换树脂。这种商用磺酸树脂为 Dowex 50 树脂、Amberlite IR-120 树脂、Amberlite 200 树脂和 Duolite C20 树脂，这些树脂的交换能力通常为 4 至 5.5meq/g 干重 (Dowex、Amberlite 和 Duolite 为商标)。

[0042] 通过将酸形式的强酸性阳离子交换树脂与式 II 化合物接触而使强酸性阳离子交换树脂被部分地中和。

[0043]



(II)

[0044] 其中

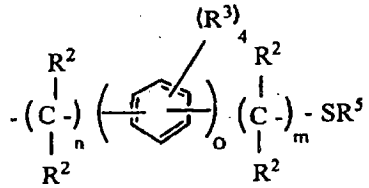
[0045] $R^4$ 为 $R^6$-C(O)-NH- 或 $(X^{z-})_{1/z}(R^1)_p(R^8)_{3-p}N^+$-，优选为 $(X^{z-})_{1/z}(R^1)_p(R^8)_{3-p}N^+$- ；

[0046] $R^5$ 为氢或 -C(O)-$R^7$，优选为 -C(O)-$R^7$ ；

[0047] $R^6$ 和 $R^7$ 各自独立地为 $C_{1-4}$- 烷基，更优选为甲基或乙基，最优选为甲基，

[0048] $R^8$ 为式 III 基团，

[0049]



(III)

[0050] $R^1$、$R^2$、$R^3$、m、n 和 o 具有对上述式 I 中所示的含义，

[0051] $X^{z-}$ 为阴离子，优选为卤素离子（例如氟离子、溴离子，或最优选为氟离子）或硫酸根离子或甲苯磺酸根离子。

[0052] p 为 1、2 或 3；优选为 2 或 3，更优选为 3，和

[0053] z 为 1、2、3 或 4；优选为 1。

[0054] 典型地，每当量要被中和的酸性离子交换基团采用约 1 摩尔当量的式 II 化合物。如果在式 II 化合物中，$R^4$ 为 $R^6$-C(O)-NH- 和 / 或如果基团 -$SR^5$ 为 -S-C(O)-$R^7$，则典型地采用足量的水以将 $R^6$-C(O)-NH- 水解成 $H_2N$- 基团，以及将 -S-C(O)-$R^7$ 基团水解成 -SH 基团。所述水解反应基本为定量的。典型地，每体积树脂珠采用 0.2 至 5 体积的水，优选 0.5 至 3 体积的水。水可单独使用或与有机溶剂结合使用。优选的有机溶剂为酮类（例如丙酮）、醇类（例如甲醇或乙醇）、酚类（例如苯酚）或芳香族烃类（例如甲苯）。离子交换树脂与式 II 化合物（其中 $R^4$ 为 $R^6$-C(O)-NH-）反应，得到部分被式 I 阳离子（其中 $R^1$ 各自为氢）中和的离子交换树脂。

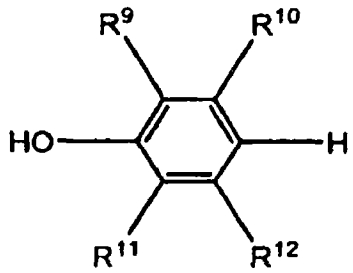
[0055] 强酸性离子交换树脂与式 II 化合物的反应优选在 50 至 120℃之间的温度进行，更优选在 80 至 110℃之间的温度进行，最优选在回流温度进行。离子交换树脂被中和的程度可能会变化很大。典型地，阳离子交换树脂的酸性基团中的 5-60 摩尔%，优选 10-40 摩尔%，更优选 15-35 摩尔%被中和。中和度可容易地通过常用方法（例如用 NaOH 滴定）测量中和前后树脂的离子交换能力进行证实。

[0056] 所制备的被部分中和的强酸性阳离子交换树脂是用于制备许多双酚类的有效催化剂，所述双酚类的制备是通过酚化合物与羰基化合物的反应而进行的。酚化合物与化学计量过量的羰基化合物的反应是本领域已知的。该方法大体上描述在美国专利 3,049,569 和 4,107,218 中，以及描述在它们引用的参考文献中。酚化合物与羰基化合物的摩尔比优选为 2 ： 1 至 45 ： 1，更优选为 4 ： 1 至 14 ： 1。

[0057] 有用的酚化合物应当是在对位未被取代的酚化合物，但是这些化合物可在邻位或

间位被一个或多个无反应性基团取代，所述无反应性基团为例如烷基或卤素。优选的酚化合物为式（IV）所示的化合物：

[0058]



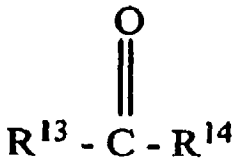

(IV)

[0059] 其中，$R^9$、$R^{10}$、$R^{11}$ 和 $R^{12}$ 彼此独立地代表氢、卤素（优选为氯或溴），或 $C_{1-8}$ 烷基（优选为甲基、乙基或叔丁基）。

[0060] 式（IV）化合物的优选例子为苯酚；单烷基苯酚，二烷基苯酚，三烷基苯酚或四烷基苯酚，例如邻甲酚或间甲酚、邻－仲丁基苯酚、邻－叔丁基苯酚、2,6-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、2-甲基-6-叔丁基苯酚、2-异丙基-5-甲基－苯酚、5-异丙基-2-甲基－苯酚、2-甲基-6-乙基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚、2,3,5,6-四甲基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚、3,5-二乙基苯酚或2-甲基-3,5-二乙基苯酚；氯代苯酚类，例如邻－氯苯酚或间－氯苯酚；二氯苯酚或溴代苯酚类，例如邻－溴苯酚。

[0061] 用于制备双酚的羰基化合物可以是酮或醛。优选的羰基化合物为下面式V所示的羰基化合物：

[0062]




(V)

[0063] 其中，

[0064] $R^{13}$ 为脂肪族基团、脂环族基团、芳香族基团或杂环基团，和

[0065] $R^{14}$ 为氢或脂肪族基团、脂环族基团、芳香族基团或杂环基团，或者 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 一起表示二价脂肪族基团或芳香族基团。优选的 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 基团为 $C_{1-8}$ 烷基、$C_{5-6}$-环烷基、$C_{5-10}$-芳基（优选为苯基）或 $C_{7-12}$ 芳烷基，优选为苯基 $C_{1-4}$ 烷基，更优选为苄基。这些基团任选被卤化。当 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 一起表示二价脂肪族基团时，该基团优选为 $-(R^{13}CR^{14})_q-$，其中 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 每次出现时各自可选择地为氢或 $C_{1-6}$ 烷基，例如甲基或乙基，q为4-7的整数，优选为4或5的整数。

[0066] 合适的酮的例子包括例如丙酮、1,3-二氯丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二丁基酮、甲基异丁基酮、环己酮、苏酮（优选为9-苏酮）、苯丙酮、甲基戊基酮、异亚丙基丙酮、环戊酮或苯乙酮。合适的醛的例子包括甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和苯甲醛。最优选的羰基化合物为丙酮。

[0067] 酚化合物和羰基化合物优选在35至100℃的温度反应，更优选在40至90℃的温度反应，最优选在45至85℃的温度反应。

[0068] 根据本发明的改性强酸性阳离子交换树脂在由苯酚和丙酮制备双酚A中是特别有用的。已经出人意料地发现，当采用根据本发明改性的强酸性阳离子交换树脂作为催化

剂代替已经用二甲基噻唑烷或2-巯基乙胺盐酸盐（也称为半胱胺盐酸盐）（二甲基噻唑烷或2-巯基乙胺盐酸盐都是商业用改性剂）改性的强酸性阳离子交换树脂时，能得到更高纯度的4,4′-二羟基-2,2-二苯基丙烷（商业上称为双酚A的4,4′-异构体或简称为双酚A）。当使用根据本发明改性的强酸性阳离子交换树脂时，以双酚A的4,4′-异构体的重量计，不希望的副产物即2,4′-二羟基-2,2-二苯基丙烷（通常称作双酚A的2,4′-异构体）的量通常仅最高为约2％。该量通常比在已经用二甲基噻唑烷或2-巯基乙胺盐酸盐改性的相应强酸性阳离子交换树脂存在下得到的双酚A的2,4′-异构体的量低至少约15％，在许多情况下甚至低至少约20％。出人意料地，已经发现，根据本发明改性的强酸性阳离子交换树脂在双酚生产过程中作为催化剂被交换前，其经过令人惊讶长的时间后仍然是有活性的。

[0069] 而且，根据本发明生产的强酸性阳离子交换树脂用作催化剂用于使上述双酚生产中得到的副产物异构化，优选用于使双酚A生产过程中得到的副产物异构化，所述副产物包括2,4′-二羟基-2,2-二苯基丙烷。生产的强酸性阳离子交换树脂特别用于将2,4′-二羟基-2,2-二苯基丙烷异构化为4,4′-二羟基-2,2-二苯基丙烷。异构化方法是本领域公知的。

[0070] 下述实施例用于说明本发明。这些实施例不限制本发明的范围，因此不应将它们理解为限定性的。除非另外指出，量为重量份或重量百分比。

## 具体实施方式

[0071] 实施例1

[0072] 4-[2-(乙酰基硫基)]苄基-三甲基氯化铵的制备

[0073] (式II化合物，其中每个$R^2$和每个$R^3$为氢，$R^4$为$(X^{z-})_{1/z}(R^1)_p(R^8)_{3-p}N^+$-，$R^5$为-C(O)-$R^7$，每个$R^1$为甲基，$R^7$为甲基，m为2，n为t，o为1，p为3，$X^{z-}$为氯离子，z为1)

[0074] 将52.94g 4-乙烯基苄基-三甲基-氯化铵溶解在250ml乙醇中。接着加入12.5g偶氮二异丁基腈。然后历时1小时通过滴液漏斗加入19.03g硫羟乙酸(thioacetic acid)。将反应混合物加热到高达70℃。冷却到35℃后真空(约20mbar)蒸发乙醇.

[0075] 部分被中和的阳离子交换树脂的制备

[0076] 将50g根据上述方法制备的4-[2-(乙酰基硫基)]苄基-三甲基氯化铵、500ml湿的强酸性阳离子交换树脂(包含磺酸基团和苯乙烯与4％二乙烯基苯交联的聚合物基体)和1000ml水置于烧瓶中。所述强酸性阳离子交换树脂是从Dow Chemical Company以商标DOWEX 50WX4获得，其阳离子交换能力为1.2meg/ml(5.3meq/g)。在惰性条件下，将混合物回流搅拌6小时，然后冷却到室温。过滤树脂，用丙酮和水洗涤。通过NaOH滴定对树脂进行的分析表明其酸容量的23％被4-[2-(乙酰基硫基)]苄基-三甲基氯化铵中和。

[0077] 对比实施例A

[0078] 将4g 2,2-二甲基噻唑烷、100ml上述强酸性阳离子交换树脂(从DowChemical Company以商标DOWEX 50WX4获得)和250ml水在室温搅拌1小时，然后过滤，并用另一份250ml水洗涤。这样就制备了阳离子交换树脂，其酸容量的25％被2,2-二甲基噻唑烷中和。

[0079] 对比实施例B

[0080] 将4g 2-巯基乙胺盐酸盐(也称作半胱胺盐酸盐)、100ml上述强酸性阳离子交换

树脂（从 Dow Chemical Company 以商标 DOWEX 50WX4 获得）和 250ml 水在室温搅拌 1 小时，然后过滤并用另一份 250ml 水洗涤。这样就制备了阳离子交换树脂，其酸容量的 25％被 2- 巯基乙胺中和。

[0081] 经改性的催化剂的用途

[0082] 不锈钢反应柱中装入 500ml 被部分中和的阳离子交换树脂（根据实施例 1 或对比实施例 A 或 B 制备）。在 60℃，用树脂两倍体积的苯酚冲洗树脂床，由此干燥所述树脂。催化剂即可投入使用。通过如下方式测试催化剂活性：在 70℃，将液体（由苯酚和丙酮组成，苯酚和丙酮的摩尔比为 10 ： 1）以 4ml/min 的速度泵入通过含有催化剂的柱。通过气相色谱分析所得产物中双酚 A(4,4′ - 异构体）和双酚 A 2,4′ - 异构体的量。2,4′ - 异构体的百分数（以双酚 A 4,4′ - 异构体的重量计）和 4,4′ - 异构体的收率（以反应中使用的苯酚的重量计）列在下表 1 中。

[0083] 表 1

[0084]

| （对比）<br>实施例 | 被如下物质部分地中和的<br>阳离子交换树脂 | 中和百分数 | 4,4′－异构体<br>的收率（%） | 2,4′－异构体<br>的百分数 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 4-[2-（乙酰基硫基）]苄基－<br>三甲基氯化铵 | 23 | 96.3 | 1.9 |
| A | 二甲基噻唑烷 | 25 | 95.8 | 2.5 |
| B | 2-巯基乙胺盐酸盐 | 25 | 95.8 | 2.5 |

[0085] 2,4′－异构体的百分数较低和4,4′－异构体的收率较高，这意味着与对比实施例A和B相比，实施例1以较高收率获得较纯产物。对酸性基团进行中和这一小差别（实施例1中为23%，但对比实施例A和B中为25%）确实影响了2,4′－异构体的百分数。