〔19〕中华人民共和国专利局

[11] 审定号 CN 1005777B

〔12〕发明专利申请审定说明书

[21]申请号 85106111

[51] Int.Cl⁴
C08F 8／32

[44]审定公告日 1989 年 11 月 15 日

[22]申请日 85.8.13

[71]申请人 陶氏化学公司

地 址 美国密执安州 48640·艾博特路陶氏中心 2030

[72]发明人 迈克尔·J·法茨奥

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 吴大建 全 菁

B01J 39／20

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 制备酸式部分中和的强酸阳离子交换树脂的工艺方法

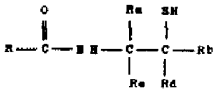
[57]摘要

本发明是用氨基烷硫醇部分地中和酸式不溶性强酸阳离子交换树脂的离子交换容量以使树脂改性的工艺方法．其特征是在水存在且足以使树脂改性的反应条件下，使树脂和 N-(2-巯基烷基)酰胺相接触．部分中和后的树脂可进一步处理，其方法是在足以使树脂中的氨基烷硫醇变成四氢噻唑的条件下使树脂和醛或酮相接触．在从苯酚或羰基化合物制双酚类化合物这类部分中和的树脂是有用的催化剂．

权 利 要 求 书

1、用氨基烷硫醇部分地中和掉酸式不溶性强酸阳离子交换树脂的离子交换容量以制备改性的酸式树脂的工艺方法，其特征在于，在有水存在且满足产生改性的阳离子交换树脂的条件下，使阳离子交换树脂与 N-（2-巯基烷基）酰胺相接触。

2、根据权项 1 所述的工艺方法，其特征在于，其中的 N-（2-巯基烷基）酰胺具有下面的化学式：



其中，R，Ra，Rb，Rd 和 Re 各自独立地为 H，烷基或芳基。

3、根据权项 2 所述的工艺方法，其特征在于，R 是含有 1～4 个碳原子的烷基。

4、根据权项 3 所述的工艺方法，其特征在于，R 是甲基或乙基，Ra，Rb，Rd 和 Re 是氢。

5、根据权项 1 所述的工艺方法，其特征在于，部分中和反应是在温度为 80℃～110℃时进行。

6、根据权项 1 所述的工艺方法，其特征在于，在满足使部分中和后的树脂中的氨基烷硫醇部分转化成四氢噻唑的反应条件下，另加一反应步骤使树脂和醛或酮相接触。

7、根据权项 6 所述的工艺方法，其特征在于，酮是丙酮。

8、根据权项 6 所述的工艺方法，其特征在于，氨基烷硫醇部份转化成四氢噻唑的反应是在 25℃～50℃的温度下进行的。

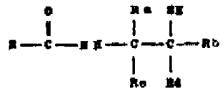
本发明涉及部分中和的阳离子交换树脂的制备方法。

离子交换树脂经常作为用苯酚和羰基化合物制备双酚类化合物的催化剂使用。例如，美国专利 3394089 叙述了部分用含有 1～4 个碳原子的烷基巯基胺中和的强酸阳离子交换树脂的应用，例如，2-巯基乙胺（2-氨基乙硫醇），与之类似。美国专利 3760006 也叙述了，用四氢噻唑部分中和的酸式不溶性强酸阳离子交换树脂以改变其性质，结果得到具有改进性能的用于生产双酚类化合物的催化剂。后一专利还告诉我们，用酮或醛，硫化氢，和氮丙啶化合物的反应很容易制备四氢噻唑。另外，由硫化氢和氮丙啶制备前一专利中提到的巯基胺类化合物也是已知的。例如，用吖丙啶。可查阅美国专利 3944561 的第二栏。

在双酚类，特别是双酚 A 的工业生产过程中，部分中和的离子交换树脂催化剂是很有用处的。不幸的是，前面所述的流行的这种催化剂的制备方法中使用氮丙啶类化合物。这些化合物有一定的危害性。例如，据稠合化学品手册第九版[The Condensed Chemical Dictionary (9th Edition)]第 361 页记载，吖丙啶是有很强的毒性和腐蚀性的；并且有易烧易爆的危险性。它还是已知的致癌化合物。考虑到这些危险性，就非常希望采用不需要使用高成本的，危险的氮丙啶类化合物的工艺方法去制备前述催化剂。

本发明是一种制备改性的酸型不溶性强酸阳离子交换树脂的方法，它的改性过程是用一种氨基烷硫醇部分地中和掉它的阳离子交换容量，该方法的特征在于，在水存在的情况下，在满足生产改性的阳离子交换树脂的反应条件下，使阳离子交换树脂与 N-(2-巯基烷基)酰胺相接触。部分中和的树脂能够在满足使它的氨与醛或酮接触而得望进一步的处理。本发明的方法使用了酰胺，这与已知的使用氮丙啶类化合物的方法相比较，经济上是有利的而且危险性小。

N-(2-巯基烷基)酰胺可以用已知的方法制备，如美国专利 4086274 所述，该专利的方法使用噻唑啉作为初始原料。这样，本发明就以使用相对便宜的，危险性小的噻唑啉作初始原料母体，这就有利地淘汰了高成本的有危险的氮丙啶类化合物的使用。优选的 N-(2-巯基烷基)酰胺一般由下述化学式表示：



其中，R，Ra，Rb，Rd 和 Re 各自为氢，烷基或芳基。优选的是 R 为含 1～4 个碳原子的烷基，最优选的是 R 为乙基或甲基。而 Ra、Rb、Rd，及 Re 为氢。N-(2-巯基烷基)酰胺使用的量是以满足能中和阳离子交换树脂的强酸部份的需要的百分比为准。经典地看，中和每个当量的氢离子要使用约

1摩尔当量的 N-(2-巯基烷基)酰胺.

本发明的工艺方法能够用于任何不溶性强酸阳离子交换高聚物树脂的改性. 适合的高聚物树脂的例子有全氟化磺酸树脂. 用苯乙烯-二乙烯基苯树脂的磷酸化制备的强酸树脂和其它高聚物. 例如在美国专利 4303551 和 4330654 中公开的高聚物. 比较好的高聚物有芳基磺酸树脂, 它的阳离子交换容量至少是每克（干重）树脂 0.5 毫克当量(meg／克(干重)). 以每克(干重)树脂 2.0 毫克当量或更多些更为有利. 例如, 在美国专利 2597438 中 Bodamer 所述, 在美国专利 2642417 中 Wheaton 和 Harrington 所述, 或者 3037052 中 Bortick 所述, 用磺化苯乙烯-二乙烯基苯树脂的方法制备的常用的强酸性树脂是最为满意的. 市售的横酸树脂一般具有每克(干重)树脂 4.2～5.2 毫克当量的离子交换容量, 在部分中和后能制成上等的树脂催化剂.

在本发明的工艺方法中, 使用的水是作为溶剂. 并且也用于使 N-(2-巯基烷基)酰胺转化成相应的氨基烷硫醇. 水的用量要满足使酰胺转化成相应的氨基烷硫醇, 典型的水用量是, 对于每一个包括空隙体积在内的树脂颗粒体积要用 0.5～3 个体积的水. 比较可取的是水的体积和树脂颗粒的体积相等. 水解作用实质上是定量的.

只要在温度和压力结合在一起的条件下树脂是稳定的, 而且在这个条件下中和反应能够进行, 使用 N-(2-巯基烷基)酰胺的树脂中和反应能够在任何温度及压力条件下进行. 比较好的中和反应温度为 30℃～110℃更适合的条件是, 中和反应在能回流的温度条件下进行.

催化剂中和的程度可在很宽的范围内改变. 只要改进了对 P.P′-双酚 A 异构体相对其它异构体的选择性, 树脂可以被中和到任何程度. 比转适用的是中和阳离子交换树脂的强酸性基团的 5%～80%(摩尔百分数), 更可取的是中和强酸性基团的 15%～40%(摩尔百分数), 得到的特别有效的催化剂如下, 具有初始离子交换容量为 4.5～5.2 毫克当量／克(干重)的酸式磺化芳族树脂经过中和以后成为改性酸式树脂, 其离子交换容量为 3.6～4.4 毫克当量／克(干重)酸式树脂. 中和的程度很容易检验, 可以通过常规的方法, 例如用氢氧化钠滴定的方法计量部分中和反应前后树脂的离子交换容量

的方法检验中和的程度. 可以用上述的本发明的中和方法生产的典型的催化剂的更详细的介绍可查阅美国专利 3394089.

用上述方法制备的催化剂可以再和醛或酮接触, 使氨基烷硫醇中和部分转化成四氢噻唑. 这样, 用这个附加步骤就能够生产另外的催化剂, 例如美国专利 3634341 和 3760006 中所述的催化剂. 只要在温度和压力结合在一起的条件下聚合树脂是稳定的, 并且在该条件下能发生成环作用, 氨基烷硫醇式的催化剂向四氢噻唑形式的催化剂的转化能够在任何温度和压力条件下进行. 比较合适的进行成环反应的温度为 25℃～50℃. 成环反应能够使用任何能使氨基烷硫醇部分成环的醛或酮. 典型的醛和酮的具体例子有环乙酮, 甲乙酮, 苯甲醛, 甲基异丁基酮. 丙酮也是较适用的酮. 醛或酮的典型用量要满足至少使中和后的催化剂中的一定数量的氨基烷硫醇部分成环. 可采用的量为, 对每摩尔的氨基烷硫醇至少要使用一摩尔的醛或酮. 可以使用过量的醛或酮作为成环反应的溶剂.

对于使用已知的技术制备双酚, 部分中和的阳离子交换树脂是有效的催化剂.

下述实施例是对本发明的进一步说明, 但决不应当构成对本发明的范围的限制. 除非另有说明所有份数和百分比都是按重量计算的.

实施例 1

道化学公司 (The Dow Chemical Company) 提供的 200 毫升强酸阳离子交换树脂, 它的商品标志为 DOWEXR 50WX4.具有的阳离子交换容量约为 1.24 毫克当量／H^+毫升[5.17 毫克当量／克(干重)]. 和 200 毫升去离子水加入一圆底玻璃烧瓶中, 烧瓶的容量约为一升, 烧瓶中通入氮气. 然后在搅拌的条件下将 6.7 克 N-(2-巯基乙基)丙酰胺加入烧瓶中, 并且将此混合物加热到能回流的温度, 大约为 100℃, 六小时以后将反应混合物冷却到室温并且过滤. 树脂用 200 毫升水混合成浆. 然后过滤, 混合成浆再过滤的循环操作另外再反复四次, 用氢氧化钠滴定法对树脂进行检验, 证实有 20%的酸已经被巯基乙胺中和.

实施例 2

除了采用的树脂的离子交换容量约为 1.27 毫克当量／H^+／毫升[5.12 毫克当量／克(干重)]以及用 11.1 克所用酰胺投入混合物中之

外，其余的程序都与实施例 1 相同．最后分离出的树脂的检验证明有 34%的酸已经被巯基乙胺中和．

实施例 3

10 毫升水，10 毫升 DOWEXR50WX4 和 1 毫升 N-(2-巯基乙基)丙酰胺在圆底玻璃烧瓶中混合成浆．并且在氮封条件下加热到能回流的温度．五小时以后，混合物冷却到室温并过滤．树脂用 50 毫升水洗涤，然后再用 50 毫升丙酮洗涤．然后再用 25 毫升丙酮在室温下使树脂成浆．树脂在丙酮中放置 18 小时，然后过滤．

用氢氧化钠水溶液处理树脂，然后用二氯甲烷淬取水溶液相，目的是为了证实形成了二甲基四氢噻唑．在减压条件下使用旋转式蒸发器从有机相中除去溶剂．残留物用 H^1-核磁共振法分析，核磁共振谱的数据与二甲基四氢噻唑的数据一致．