

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2003/09/10；2003-317759
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於由具有聚苯乙烯系聚合物骨架之陽離子交換樹脂所構成的觸媒。

再者，本發明係關於雙酚 A 之製造方法。更詳言之，係關於陽離子交換樹脂觸媒存在下，使丙酮與苯酚進行反應，而製造雙酚 A 的方法。

【先前技術】

雙酚 A [2, 2-雙(4-羥苯基)丙烷]，通常係藉由使苯酚與丙酮在均勻酸或固體酸觸媒之存在下進行反應而製得。反應混合物係除雙酚 A 之外，尚包含有未反應丙酮、未反應苯酚、反應生成水、及其他的反應副產物。副產物的主要成分係 2-(2-羥苯基)-2-(4-羥苯基)丙烷(以下稱

「o, p'-BPA」)，其他尚有三酚、聚苯酚化合物、苯并二氫吡喃化合物(chroman compound)、及著色雜質等。

當作觸媒用的均勻酸之一例有如鹽酸、硫酸等。當使用均勻酸的情況時，因為藉由在低溫中進行反應，便可在一邊使苯酚與雙酚 A 的加成物結晶進行析出的情況下，一邊進行反應，因此便可得丙酮的高轉化率與減少異構物

o, p'-BPA 之副產量，依高選擇率製造雙酚 A。但是，鹽酸等均勻酸觸媒必須從反應混合液中去除，或進行中和的步驟，導致操作變為繁雜。除此之外，因為在反應液中酸將均勻的溶解，因而導致裝置遭受腐蝕情況發生，所以，反應裝置便必須採用高單價的耐腐蝕材料，而無法符合經濟

體觸媒，成為產業上非常有用的觸媒。

<專利文獻 1>美國專利第 3342755 號公報

<非專利文獻 1>Polymer Preprints、1993 年、第 34 期、
第 852 頁

<非專利文獻 2>Macromolecules、1994 年、第 27 期、第
287 頁

<非專利文獻 3>Polymer International、2001 年、第 50
期、第 421 頁

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

本發明係提供一種由聚苯乙烯系陽離子交換樹脂所構成的觸媒，具優越耐熱性與充分酸量的陽離子交換樹脂觸媒。此外，本發明亦提供在使苯酚與丙酮進行反應而製造雙酚 A 的方法中，藉由將高耐熱性的酸性離子交換樹脂使用為觸媒，便可解決上述問題，在維持著較高選擇性的情況下，於較高溫度中進行反應，結果便得來較高生產性的雙酚 A 之製造方法。

(解決問題之手段)

本發明者等為解決上述課題，經深入鑽研結果發現，藉由採用將在具結晶性的聚合物中，導入酸性官能基而所獲得酸性離子交換樹脂當作觸媒，便可在不損及活性、選擇性及耐久性的情況下，依更高溫度進行反應，結果便依較高生產性獲得雙酚 A，遂完成本發明。

換句話說，本發明乃如下述之陽離子交換樹脂觸媒。

(1)一種陽離子交換樹脂觸媒，係由在聚苯乙烯系聚合物中導入陽離子交換基，且酸量在 0.8 毫當量 /g 以上的陽離子交換樹脂所構成。

再者，本發明陽離子交換樹脂觸媒的較佳態樣、與所採用的製造方法，乃如下述。

(2)如申請專利範圍第 1 項之陽離子交換樹脂觸媒，係結晶化度在 5%以上。

(3)如申請專利範圍第 1 項之陽離子交換樹脂觸媒，其中，上述聚苯乙烯系聚合物係間規聚苯乙烯，間規性在 70%以上。

(4)一種觸媒，係申請專利範圍第 1 項之陽離子交換樹脂觸媒，乃在由苯酚與丙酮製造雙酚 A 的反應中所使用的觸媒。

(5)一種雙酚 A 之製造方法，係在使苯酚與丙酮進行反應，而製造雙酚 A 的方法中，將申請專利範圍第 1 項之陽離子交換樹脂觸媒使用為觸媒。

(發明效果)

依照本發明的話，便可提供酸量較高、活性優越，且可在高溫中使用的陽離子交換樹脂觸媒。

依照本發明方法的話，便可產率與選擇率均佳地製造雙酚 A，且安全上、製程上及經濟上明顯優越的生產雙酚 A。

【實施方式】

本發明的陽離子交換樹脂觸媒係對苯乙烯系聚合物施行化學處理而導入酸性官能基俾進行調製。

苯乙烯系聚合物可舉例如：聚苯乙烯、聚(α -甲基苯乙烯)等 α 及 β 取代聚苯乙烯；聚(p-甲基苯乙烯)等苯酚取代聚苯乙烯。其中，最好為無取代的聚苯乙烯。

例如，對苯乙烯性單體單獨、或苯乙烯性單體與聚乙炔基芳香族化合物進行共聚合而所獲得的聚苯乙烯類中，由碳-碳鍵結所形成主鏈而言，屬於側鏈的苯基位於交叉相反方向的間規聚苯乙烯，以及苯基位於同一方向的整規聚苯乙烯，就從結晶性觀點而言，乃屬較佳狀況，且就從結晶化迅速的觀點而言，尤以間規聚苯乙烯為佳。

間規聚苯乙烯亦可為市售，且亦可為僅由苯乙烯性單體進行聚合的聚合物，亦可為苯乙烯性單體與聚乙炔基芳香族單體進行共聚合的聚合物。聚合方法並無特別限制，當使用僅由苯乙烯性單體進行聚合之聚合物的情況時，以及使用由苯乙烯性單體與聚乙炔基芳香族單體進行共聚合之聚合物的情況時，若採用如：日本專利特開平 8-151492、特開平 8-151414、特開平 8-143729、特開平 8-134122、特公平 7-77790、特公平 7-57767、特公平 7-55994 等所揭示方法的話，便可獲得立體規則性較高的聚合物。

表示間規聚苯乙烯立體規則性的間規性，係依 ^{13}C -NMR 法進行測定，連續複數個構成單位的存在比率，例如 2 個的情況時便可依二連子表示，3 個的情況時便可依三連子表示，5 個的情況時便可依五連子表示，最好外消旋二連子在 70% 以上，尤以 75% 以上為佳。

在間規聚苯乙烯中，於不損及本發明範圍的前提下，亦可混合如整規體之類的不同構造。

本發明中所使用的聚合物亦可具有交聯構造。所謂「交聯構造」係指聚合物分子的主鏈與側鏈，與其他聚合物分子的主鏈或側鏈，利用橋接構造而連繫者，可使用任何方法導入交聯構造。例如，使具一個乙烯基的苯乙烯、與屬於聚乙烯基芳香族的二乙烯苯進行共聚合的話，便可在聚合物主鏈生成之同時，便導入交聯構造。此外，亦可利用如日本專利特開 2002-363116 號公報中所揭示方法，將未具有交聯構造的聚合物在後續中進行交聯。

當採用使苯乙烯性單體與聚乙烯基芳香族單體，進行共聚合的聚合物之情況時，例如由（聚乙烯基芳香族單體重量）/（總單體重量）所表示的交聯度係 0.01% 以上、20% 以下，最好 0.1% 以上、15% 以下為佳，尤以 0.1% 以上、10% 以下為佳。依此所獲得離子交換樹脂的溶出將被抑制，且強化物理強度，並保持著離子交換樹脂內的物質擴散性，結果經長期間仍可維持著觸媒活性。

所使用的苯乙烯性單體係苯乙烯與取代苯乙烯，可舉例如： α -甲基苯乙烯、乙烯甲苯、乙烯二甲苯、乙基乙烯苯、乙烯萘、乙烯聯苯、甲基乙烯聯苯等，最好為苯乙烯。

聚乙烯基芳香族單體可舉例如：二乙烯苯、二乙烯甲苯、二乙烯基氯化苯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯萘、二乙烯二甲苯、二乙烯基乙基苯、三乙烯萘、聚乙烯蔥、二乙烯菲、二乙烯聯苯二乙烯聯三苯、二乙烯基二苯基甲

烷、二乙烯基二苯基乙烷等，最好為二乙烯苯。

苯乙烯性單體與聚乙烯基芳香族單體可使用任意組合，但是為充分地進行交聯方面，如苯乙烯與二乙烯苯之類，利用乙烯基間的組合搭配，配合聚合反應之反應性乃屬重要的一環。

本發明的特點在於將聚合物利用熱處理或其他方法先暫時結晶化，然後再從聚合物粒子外表面導入酸性官能基。依照此方法的話，將可在不致損及粒子整體結晶性的情況下，導入任意比率的酸性官能基。

換句話說，若在結晶化步驟中可施行充分操作的話，便可獲得結晶化度較高的聚合物，且亦可依較簡單的操作便獲得低結晶化度的聚合物，當將酸性官能基導入於該等聚合物之情況時，亦可藉由反應條件、親電子試劑種類的選擇，而控制著酸性官能基的導入量，依此結晶化度與酸性官能基的量便可取任意值。

使聚合物結晶化的方法並無特別限制，可採取周知的方法，但是施行結晶性聚合物熱處理的方法較為簡便，乃屬較佳方法。熱處理係有如：將聚合物加熱至融點以上再進行冷卻的方法。加熱保持於融點以下之後再進行冷卻的方法，以及將聚合物溶解或分散於溶劑中，經加熱後再進行冷卻的方法等，可採用任一方法。在為能提昇所獲得離子交換樹脂的耐熱性方面，結晶化度最好依 X 線法所求得數值在 5% 以上、50% 以下，尤以 10% 以上、50% 以下為佳。另外，所謂求取聚合物結晶化度的 X 線法，乃一般所採用的

反滴定便可求得。

在本發明中所獲得離子交換樹脂，可獲得在加熱條件下使用時，將可較習知更少發生溶出物情況的離子交換樹脂。例如，當將水 50g 與離子交換樹脂 2g，在 130℃ 中攪拌 18 小時的情況時，溶出於水中的酸成分最好在 1.5% 以下，尤以 1.1% 以下為佳。

此種離子交換樹脂的形態，係在經聚合所獲得聚苯乙烯的階段進行規範。換句話說，若在依聚合所獲得粉末的狀態下導入酸性官能基的話，便可獲粉末狀離子交換樹脂。此外，亦可在聚苯乙烯階段利用周知方法成形為粒狀或薄片狀，或經紡紗之後形成纖維狀，若以該等成形體為原料並導入酸性官能基的話，便可獲得保持聚苯乙烯形狀的離子交換樹脂。聚苯乙烯形態係比表面積較大的粉末或粒狀，就從較容易導入酸性官能基且觸媒活性較優越而言，乃屬較佳狀況。

雙酚 A 生成反應雖本質上僅由酸觸媒進行，但是通常採取利用以含有硫醇基化合物為輔助觸媒且共存，俾提昇觸媒活性與選擇性的方法。在本發明中亦是最好共存著含有硫醇基化合物。此方法有如：在原料的苯酚與丙酮混合物中，少量混合著烷基硫醇等含硫醇基化合物的方法，或使含硫醇基化合物鍵結於酸性離子交換樹脂之酸性官能基的方法等，可採用任何方法。

混合於苯酚與丙酮之混合物中的含硫醇基化合物，係僅要分子內具有硫醇基的話便可，至於其他構造則無特別限

便能取得的工業用苯酚。工業用苯酚有如依異丙苯法(cumene-method)或甲苯氧化法等所製得者，亦可為依任何方法製得者。一般純度98%以上的苯酚係屬於市售。亦可將此種工業用苯酚直接使用於雙酚A合成反應中，但是最好在實施反應之前，便預先將苯酚與強酸型離子交換樹脂，依連續式或批次式，在處理溫度50~120℃、接觸時間5分鐘~10小時的條件下施行處理者。此外，最好使用將工業用苯酚與如上述的強酸型陽離子交換樹脂進行接觸處理之後，再於常壓~10mmHg減壓下，於溫度70~200℃中施行蒸餾處理者。本發明中所使用的丙酮並無特別的限制，可為通常能取得的市售工業用丙酮。一般均能取得純度99%以上的丙酮。

原料的苯酚與丙酮之使用量(量比)並無特別限制，最好苯酚/丙酮的莫耳比在0.1~100範圍內，尤其建議在0.5~50範圍內實施。若苯酚量過少的話，便頗難達成原料丙酮的高轉化率，反之，若苯酚量過多的話，則雖可達成較高的丙酮轉化率，但是因為使用必要量以上的苯酚，因此將造成反應器變得過大，且苯酚需要大量循環，導致無法有效率的進行製造。

相關反應溫度，在本發明中亦無特別限制，但是最好在0~300℃範圍內，尤以30~200℃範圍內為佳。若反應溫度極端偏低的話，反應速率將降低，反應生成物的生產性將降低。反之，若反應溫度極端偏高的話，將進行不受歡迎的副反應等，導致副產物增加，或對原料的苯酚、丙酮，

及產物的雙酚 A 安定性將造成不良影響，且將造成反應選擇率降低而無經濟效益可言。

反應係可在減壓、加壓及常壓的任何狀態下實施。就從反應效率（平均單位體積的反應效率）之觀點而言，最好不要依過度偏低的壓力實施。通常較佳的實施壓力範圍係 0.1~200 氣壓，尤以 0.5~100 氣壓為佳。當然，本發明並不僅限於該等壓力範圍。

再者，當實施本發明之際，所使用的觸媒量並無特別的限制，但是，例如當依批次方式實施反應的情況時，最好在相對於構成原料的苯酚之下，依重量百分比計為 0.001~200%，尤其建議在 0.1~50% 範圍內實施。

當實施本發明之際，在反應系統內，添加相對於觸媒與反應試劑，屬於非活性溶劑或氣體，便可依稀釋的狀態實施。具體而言，可將如：甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、己烷、環己烷等脂肪族碳化氫類；氮、氫、氬等非活性氣體等當作稀釋劑使用，或依情況將氫當作稀釋劑使用。

在實施本發明之際，其方法可為批次式、半批次式、或連續流通式中之任一方法實施。亦可在液相、氣相、氣-液混合相的任一形態中實施。從反應效率的觀點而言，最好推薦在液相反應中實施。觸媒的填充方式可採用固定床、流動床、懸浮床、多層固定床等各種方式，即便依任何方式實施的話均無妨。

反應時間（在流通反應中則為滯留時間或觸媒接觸時間）雖無特別的限制，但是通常為 0.1 秒~30 小時，最好為 0.5

秒~15小時。待反應後，便從上述觸媒等之中，利用過濾、萃取、餾除等分離方法，便可分離回收反應生成物。標的生成物的雙酚A係從經分離、回收的回收物中，利用溶劑萃取、蒸餾、鹼處理、酸處理等逐次式處理方法，或適合組合該等的操作等普通的分離、精製法，進行分離精製便可取得。此外，未反應原料經回收，再度循環於反應系中便可供使用。

當批次反應的情況時，在反應後經分離反應生成物並回收的觸媒，直接、或部分（或全部）施行再生之後，便可重複再度使用於反應。當以固定床或流動床流通方式實施的情況時，當因供應反應而有部分或所有觸媒將去活或活性降低的情況發生，便可在中斷反應之後，將觸媒再生後再供反應使用，此外，亦可連續式或間歇式的抽取出部分，經再生後再度再回收於反應器中進行再使用。另外，亦可間歇式將新觸媒供應給反應器。當利用移動床流通反應實施之際，仍如同批次反應，將觸媒經分離、回收，必要時進行再生的話，便可供使用。

（實施例）

以下，藉由實施例更具體的說明本發明。但是，本發明並不僅限於該等實施例。

（實施例 1）

（1）苯乙烯性聚合物之合成

裝填甲苯 180ml、苯乙烯 45ml、10%甲基鋁氧烷/甲苯溶液 24ml、及 0.5%環戊二烯鈦三氯化物/甲苯溶液 3.6ml，

定，並未發現明確的尖峰。

(比較例 2)

除取代苯乙烯性聚合物之外，改為採用經充分執行清洗與乾燥過的 Amberlyst31 之外，其餘均如同實施例 1 的 (2) 施行相同熱處理。對其利用 CuK α 線實施 XRD 測定，並未發現明確的尖峰。

(實施例 4)

在 70ml 耐壓反應器中裝填蒸餾水 50g、與實施例 1 中所調製的陽離子交換樹脂 1(2g)，利用氮氣將耐壓反應器內加壓至 5kg/cm² 錶壓之後，再於 130℃ 中加熱攪拌 18 小時。然後，冷卻至室溫，經釋壓後取出所有的內容物，並利用孔徑 0.1 μ m 的膜濾器進行過濾之後，分別測定濾液與殘留的酸量。結果，所裝填酸量的約 1.1% 係從濾液中檢測出，其餘則從殘留中檢測出。

(實施例 5)

除取代陽離子交換樹脂 1，改為實施例 2 所調製得陽離子交換 2 之外，其餘均施行如同實施例 4 相同的操作。結果，所裝填酸量的約 1.0% 係從濾液中檢測出，其餘則從殘留中檢測出。

(實施例 6)

除取代陽離子交換樹脂 1，改為實施例 3 所調製得陽離子交換 3 之外，其餘均施行如同實施例 4 相同的操作。結果，所裝填酸量的約 0.7% 係從濾液中檢測出，其餘則從殘留中檢測出。

[表 3]

	觸媒再使用次數	丙酮填充量(g)	苯酚填充量(g)	反應溫度(℃)	丙酮轉化率(%)	雙酚 A 選擇率(%)
實施例 11	第 1 次	1.59	12.91	100	63.5	86.5
實施例 12	第 2 次	1.59	12.91	100	65.0	87.2
實施例 13	第 3 次	1.59	12.91	100	64.0	87.0

(比較例 8)

將在比較例 7 中當作觸媒使用的改質 Amberlyst31，在反應後利用過濾取出，再度填充入原料並依相同條件進行反應。重複此操作 3 次。結果如表 4 所示。

(比較例 9)

將在比較例 8 中當作觸媒且經一次再使用過的改質 Amberlyst31，再於反應後利用過濾而取出，再度填充入原料並依相同條件進行反應。結果如表 4 所示。

(比較例 10)

將在比較例 8 與 9 中當作觸媒且經二次再使用過的改質 Amberlyst31，再於反應後利用過濾而取出，再度填充入原料並依相同條件進行反應。結果如表 4 所示。

[表 4]

	觸媒再使用次數	丙酮填充量(g)	苯酚填充量(g)	反應溫度(℃)	丙酮轉化率(%)	雙酚 A 選擇率(%)
比較例 8	第 1 次	1.59	12.91	100	59.5	80.0
比較例 9	第 2 次	1.59	12.91	100	57.8	80.5
比較例 10	第 3 次	1.59	12.91	100	55.0	79.5

(實施例 14)

在 70ml 的耐壓反應器中，裝填入 1.59g 丙酮、28.41g 苯酚、實施例 3 中所調製得改質陽離子交換樹脂

3(0.75g)，更添加 3-硫醇基丙酸至濃度成 3000ppm 為止，然後，利用氮氣將耐壓反應器內加壓至 5 kg/cm^2 錶壓之後，依反應溫度 75°C 加熱攪拌 2 小時而進行反應。待反應結束後，冷卻至室溫中，經釋壓後取出反應液，利用液相層析法進行分析定量。結果如表 5 所示。

(實施例 15)

除將苯酚填充量改為 20.66g，並將反應溫度改為 85°C 之外，其餘均進行如同實施例 14 相同的反應。結果如表 5 所示。

[表 5]

	丙酮填充量(g)	苯酚填充量(g)	反應溫度($^\circ\text{C}$)	丙酮轉化率(%)	雙酚 A 選擇率(%)
實施例 14	1.59	28.41	75	81.2	93.9
實施例 15	1.59	20.66	85	79.4	90.5

(比較例 11)

除觸媒乃取代實施例 1 所調製得陽離子交換樹脂，改為市售 Amberlyst31 之外，其餘均依如同實施例 14 相同條件進行反應。結果如表 6 所示。

(比較例 12)

除觸媒乃取代實施例 1 所調製得陽離子交換樹脂，改為市售 Amberlyst31 之外，其餘均依如同實施例 15 相同條件進行反應。結果如表 6 所示。

[表 6]

	丙 酮 填 充 量 (g)	苯 酚 填 充 量 (g)	反 應 溫 度 ($^{\circ}\text{C}$)	丙 酮 轉 化 率 (%)	雙 酚 A 選 擇 率 (%)
比 較 例 11	1.59	28.41	75	81.0	91.5
比 較 例 12	1.59	20.66	85	77.9	87.3

五、中文發明摘要：

本發明之雙酚 A 之製造方法，係在使苯酚與丙酮進行反應而製造雙酚 A 的方法中，於維持著較高選擇性的情況下，依更高溫度進行反應，結果便可獲得較高生產性。

本發明的製造方法係使苯酚與丙酮進行反應而獲得雙酚 A 的製造方法，特徵在於：在含苯基且具結晶性的聚合物中，導入酸性官能基而所獲得高耐熱性陽離子交換樹脂、及將其使用為酸性觸媒。

六、英文發明摘要：

The present invention provides a method for preparing Bisphenol A by reacting phenol and acetone, which leads to excellent productivity, by carrying out reaction at higher temperature retaining high selectivity.

The present invention provides a heat-resistant cation exchange resin obtainable by introducing acidic functional group to crystalline polymer which contain phenyl group, and also provides a method for preparing Bisphenol A by reacting phenol and acetone using the said cation exchange resin as catalyst.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93126939

※ 申請日期：93/09/07

※IPC 分類：B01J 39/20

一、發明名稱：(中文/英文)

陽離子交換樹脂觸媒 / Cation exchange resin catalyst

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三井化學股份有限公司 / MITSUI CHEMICALS INC. (三井化学株式会社)

代表人：(中文/英文)

中西宏幸 / Hiroyuki NAKANISHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區東新橋一丁目 5 番 2 號

5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-7117 Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

(1)寺嶋隆 / Takashi Terajima (寺嶋隆)

(2)丸山裕子 / Yuko Maruyama

(3)高井敏浩 / Toshihiro Takai

(4)藤原謙二 / Kenji Fujiwara

國 籍：(中文/英文)

(1)~(4)日本 / Japan

94年10月3日修(更)正替換頁

性。

固體酸觸媒主要係採用磺酸型陽離子交換樹脂。雙酚 A 生成反應雖本質上僅利用酸觸媒進行，但是若使用此種固體酸觸媒，透過丙酮從觸媒粒子表面擴散於觸媒上之活性點的過程，反應速率將變遲緩。所以，通常便採行藉由在反應系統內共存著含硫醇基的化合物，俾提昇觸媒活性與選擇率的方法。（例如：日本專利特公昭 45-10337 號、特公昭 46-19953 號公報等）

再者，在日本專利特開平 62-178532 號公報中，便有提倡為求獲得充分的反應轉化率，而採用有效直徑 0.3mm 以下微粒子、或微粉狀磺酸型陽離子交換樹脂的方法。

相關構成磺酸型陽離子交換樹脂母材的樹脂體構造，亦有各種改良。磺酸型陽離子交換樹脂係藉由將苯乙烯與二乙烯苯進行自由基式共聚合而成的苯乙烯-二乙烯苯共聚物，經施行磺化而所獲得。聚合時的二乙烯苯不僅防止聚苯乙烯鏈溶解於有機溶劑中，而且亦是藉由其含有量支配著，利用取入極性溶劑所形成磺酸型陽離子交換樹脂中的細孔（凝膠微米孔）大小、磺酸型陽離子交換樹脂機械強度的重要因素。

換句話說，二乙烯苯含有量較少的磺酸型陽離子交換樹脂乃因為凝膠微米孔較大，所以雖觸媒活性較高，但是機械強度則將惡化，反之當其含有量較多的情況時，雖機械強度增加，但是凝膠微米孔將變小而降低活性。在日本專利特開平 5-97741 號公報或特開平 6-320009 號公報中，便

94年10月3日修(受)正(替換)

替換頁

有記載著將二乙烯苯含有量較少的磺酸型陽離子交換樹脂、與二乙烯苯含有量較多的磺酸型陽離子交換樹脂，合併填充於反應器中，俾彌補各項缺失的方法。此外，在 WO 00/00454 中，則有報告著藉由取代二乙烯苯，改為採用如二乙烯聯苯之類的較大分子，而倡導凝膠微米孔較大的磺酸型陽離子交換樹脂，俾改善反應轉化率。

該等上述方法中的磺酸型陽離子交換樹脂係以使苯乙烯與二乙烯苯等聚乙烯基芳香族化合物，進行自由基共聚合的無規聚苯乙烯為母材。因為無規聚苯乙烯屬於未具有明確融點的非晶性樹脂，因此在其中導入磺基的市售離子交換樹脂，尚存在有改善耐熱性的餘地，已知當在 80℃ 以上的加熱條件中使用之情況時，將有發生溶出物的情況，隨此情況便將發生機械強度降低、因凝膠微米孔的阻塞而造成活性降低、及經長期間將劣化的問題，而因此情況便將造成高溫中使用的障礙。

為解決此種問題點，便有採行提高交聯度俾提昇無規聚合物鏈耐熱性的方法。若提高交聯度的話，因為離子交換樹脂粒子內的擴散將極端的降低，因此利用物理性處理，在粒子內設置通稱巨孔的較大空孔，俾改善擴散性。但是，具有此巨孔的離子交換樹脂，當吸附著水等極性較高分子的情況時，欲藉由依膨潤而使粒子膨脹俾抑制交聯構造，但是若無法承受此情況的話便將崩解。因而便期待亦可處置水溶劑之耐熱性離子交換樹脂的開發。

在美國專利第 3342755 號中，雖藉由將苯乙烯部分的苯

94-10-3

替換頁

環所鄰接第三級碳的氫，取代為鹵素而解決問題，但是，已知將從樹脂溶出氯，而引起混入於反應混合物中的新問題。

再者，耐熱性較高的離子交換樹脂已知有如 Nafion 等全氟磺酸系樹脂，酸量最大值約 1.0 毫當量/g。因為此聚合物骨架乃由四氟乙烯、與三氟乙醇衍生物的共聚合所形成，因此導入某種量以上三氟乙醇衍生物之事，在聚合技術上頗為困難，換句話說，表示酸量的增加乃屬不可能的。

再者，在 Polymer Preprints 雜誌、1993 年、第 34 期、第 852 頁，或 Macromolecules 雜誌、1994 年、第 27 期、第 287 頁、Polymer International 雜誌、2001 年、第 50 期、第 421 頁等之中，均有記載著藉由在間規聚苯乙烯中導入磺基，然後施行結晶化，而合成具有磺基之結晶性聚合物的方法。在將磺化的間規聚苯乙烯施行後結晶化方面，可認為必須明顯抑低所導入酸性官能基的量，因此，在此例子中僅不過能獲得酸量最大值 1.0 毫當量/g 的非常少，對實用上的觸媒用途頗不適用。

依此的話，具耐熱性與較高酸量，且可當作觸媒用的離子交換樹脂體，截至目前為止尚無例子出現。若能開發具耐熱性與較高酸量之離子交換樹脂的話，在異丁烯或丙烯的水合，由苯酚與丙酮的雙酚 A 合成、由苯胺與甲醛的亞甲基二苯胺合成等，習知在低溫中採用離子交換樹脂、或將磺酸使用為觸媒的反應，便可形成可在高溫中使用的固

44 10 }

替換頁

方法，如「高分子實驗學 第 17 期 高分子固體構造 II」(共立出版、1984 年)的第 313 頁中有記載。

在本發明中導入於聚合物的酸性官能基有如：羧基、磺酸基等，但是就從具有當作酸觸媒用的充分強度，且可依親電子反應簡單的導入等因素觀之，最好為磺酸基。

在磺酸基的導入方面將可採用周知的方法，例如在膨潤劑或溶劑的存在下，添加既定量的硫酸、乙醯硫酸、發煙硫酸、氯化硫酸等試劑，並在液相中進行磺化的方法，或在氣相中使聚合物接觸於三氧化硫等磺化劑而進行磺化的方法等。就從磺化率的觀點而言，最好在液相中進行磺化。

液相中進行磺化時所使用的溶劑或膨潤劑，係僅要屬於不會與磺化試劑產生反應的話便可，其餘並無特別限制，但是對含苯基聚合物的溶解性過高的話，恐將損及聚合物結晶性。此外，若對含苯基聚合物的親和性過低的話，將有未充分進行磺化的情況。膨潤劑或溶劑雖可在考慮該等因素之後才適當選擇，但是，當對含苯基聚合物使用聚苯乙烯的情況時，若使用硝化苯、冰醋酸、1,4-二氧陸園、石油醚等極性較高之溶劑的話，因為將從聚合物粒子表面開始進行磺化，因此屬較佳狀況。

為能具有當作觸媒用的充分機能，最好經導入酸性官能基後的離子交換樹脂之酸量，在 0.8 毫當量/g 以上，尤以 1.1 毫當量/g 以上為佳。另外，離子交換樹脂之酸量係可將質子型乾燥樹脂 0.2g，在 10%NaCl 水溶液 100ml 中攪拌 1 小時，再將此濾液總量利用 0.05 當量 NaOH 水溶液進行

制，可舉例如：硫醇基甲基、2-硫醇基乙基、3-硫醇基-正丙基等硫醇基烷基類；4-硫醇基環己基、4-硫醇基甲基環己基等脂環式碳化氫基類；p-硫醇基苯基、p-硫醇基甲基苯基等硫醇基芳香族基類等等。此外，該等芳香族、脂肪族及脂環式碳化氫基係除硫醇基之外，亦可為具有如：鹵素原子、烷氧基、硝基、羥基等取代基的碳氫基。添加於苯酚與丙酮混合物中的含硫醇基化合物的添加量，最好在100wtppm至5wt%範圍內。藉此便可依較少的輔助觸媒量就將輔助觸媒效果突顯至最大極限。

相關鍵結於酸性離子交換樹脂之部分酸性官能基上的含硫醇基化合物，亦無特別限制，僅要能與酸性離子交換樹脂的酸性官能基，形成離子鍵之化合物的話便可。此種化合物可舉例如：2-硫醇基乙胺（半胱胺）、3-硫醇基丙胺、N,N-二甲基-3-硫醇基丙胺等硫醇基烷胺類；3-硫醇基甲基吡啶、3-硫醇基乙基吡啶、4-硫醇基乙基吡啶等硫醇基烷基吡啶類；噻唑烷、2,2-二甲基噻唑烷、2-甲基-2-苯基噻唑烷、3-甲基噻唑烷等噻唑烷類等等。使含硫醇基化合物鍵結於酸性官能基上的比率，係磺酸型陽離子交換樹脂之總磺酸基的2~50%，最好為5~30%。藉此，便不致因酸量降低而造成活性降低的情況，可將輔助觸媒效果突顯至最大極限。使含硫醇基化合物鍵結於酸性離子交換樹脂的方法，可採用如日本專利特公昭46-19953號公報中所揭示的習知周知方法。

本發明的雙酚A製作中當作原料用的苯酚，可使用通常

94 10 3

替換頁

在氮環境下，於 50℃ 中施行反應 2 小時。然後，將所回收的聚合物進行清洗、乾燥。所獲得聚合物經 ^{13}C -NMR 測定後，確認此聚合物為間規聚苯乙烯。此外，將此聚合物 5mg 依 10℃ / 分施行 DSC 測定，結果發現在 222℃ 有 Tc(結晶化) 尖峰。

(2) 苯乙烯性聚合物之熱處理

將經充分乾燥過的苯乙烯性聚合物，在氮環境下，於 200℃ 中保持 4 小時，然後再於氮環境下放置冷卻。

(3) 苯乙烯性聚合物之磺化

裝填硝化苯 130g、(2) 中經熱處理過的苯乙烯性聚合物 10g 及硫酸 50g，在 80℃ 中施行反應 3 小時。經反應後，過濾出樹脂成分，再利用離子交換水進行充分清洗之後，更於 80℃ 中施行 24 小時減壓乾燥，便獲得陽離子交換樹脂 1。所獲得陽離子交換樹脂 1 之酸量為 1.1 毫當量 / g。此外，針對此陽離子交換樹脂 1 利用 CuK α 線實施 XRD 測定，結果在 2θ 為 6.7、11.7、13.5、20.4 度之處有出現尖峰。結晶化度為 21%。

(實施例 2)

裝填硝化苯 130g、實施例 1 之 (2) 中經熱處理過的苯乙烯性聚合物 10g 及硫酸 50g，在 80℃ 中施行反應 6 小時。經反應後，過濾出樹脂成分，再利用離子交換水進行充分清洗之後，更於 80℃ 中施行 24 小時減壓乾燥，便獲得陽離子交換樹脂 2。所獲得陽離子交換樹脂 2 之酸量為 1.7 毫當量 / g。此外，針對此陽離子交換樹脂 2 利用 CuK α 線

實施 XRD 測定，結果在 2θ 為 6.7、11.7、13.5、20.4 度之處有出現尖峰。結晶化度為 14.9%。

(實施例 3)

除取代苯乙烯 45ml，改為合併使用苯乙烯 45ml 與 80% 二乙烯苯 0.7ml 之外，其餘均如同實施例 1 相同的條件實施，獲得陽離子交換樹脂 3。另外，施行熱處理前的苯乙烯性聚合物經 ^{13}C -NMR 測定後，確認此聚合物為間規聚苯乙烯。施行熱處理前的苯乙烯性聚合物 5mg 依 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 施行 DSC 測定，結果發現在 217°C 有 T_c (結晶化)尖峰。陽離子交換樹脂 3 之酸量為 3.7 毫當量/g。此外，針對此陽離子交換樹脂 3 利用 $\text{CuK}\alpha$ 線實施 XRD 測定，結果在 2θ 為 6.7、11.7、13.5、20.4 度之處有出現尖峰。結晶化度為 10.5%。

(比較例 1)

(1) 苯乙烯性聚合物之磺化

裝填硝化苯 130g、實施例 1 之(1)中所獲得苯乙烯性聚合物 10g 及硫酸 50g，在 80°C 中施行反應 3 小時。經反應後，過濾出樹脂成分，再利用離子交換水進行充分清洗之後，更於 80°C 中施行 24 小時減壓乾燥，便獲得陽離子交換樹脂 4。經測定酸量，結果為 1.1 毫當量/g。

(2) 陽離子交換樹脂 4 之熱處理

將經充分乾燥過的陽離子交換樹脂 4，在氮環境下，於 200°C 中保持 4 小時，然後再於氮環境下放置冷卻。針對此經熱處理過的陽離子交換樹脂 4 利用 $\text{CuK}\alpha$ 線實施 XRD 測

94 10 3

替換頁

(比較例 3)

除取代陽離子交換樹脂 1，改為比較例 1 所調製得陽離子交換 4 之外，其餘均施行如同實施例 4 相同的操作。結果，所裝填酸量的約 3.0% 係從濾液中檢測出，其餘則從殘留中檢測出。

(比較例 4)

除取代陽離子交換樹脂 1，改為經充分執行清洗與乾燥過的 Amberlyst31 之外，其餘均施行如同實施例 4 相同的操作。結果，所裝填酸量的約 2.0% 係從濾液中檢測出，其餘則從殘留中檢測出。

(實施例 7)

陽離子交換樹脂之改質

將依實施例 3 所獲得陽離子交換樹脂 3 的 5g，分散於離子交換水 100ml 中，於攪拌情況下，在 1 小時內滴入任意量的 0.85% 胺基乙硫醇鹽酸鹽水溶液。然後，在室溫中攪拌 5 小時之後，過濾樹脂成分，並利用離子交換水進行充分地清洗之後，再於 80℃ 中減壓乾燥 24 小時之後，便獲得改質陽離子交換樹脂 A。(此處所獲得改質陽離子交換樹脂 A 係磺酸基的 35% 鍵結於胺基乙硫醇的改質陽離子交換樹脂。)

(實施例 8)

在 70ml 的耐壓反應器中，裝填入 1.59g 丙酮、28.41g 苯酚、實施例 7 中所調製得改質陽離子交換樹脂 A (0.75g)，並利用氮氣將耐壓反應器內加壓至 5kg/cm² 錶

94 10 3

替換頁

壓之後，依反應溫度 75℃ 加熱攪拌 2 小時而進行反應。待反應結束後，冷卻至室溫中，經釋壓後取出反應液，利用液相層析法進行分析定量。結果如表 1 所示。

(實施例 9)

除將苯酚填充量改為 20.66g，並將反應溫度改為 85℃ 之外，其餘均進行如同實施例 8 相同的反應。結果如表 1 所示。

(實施例 10)

除將苯酚填充量改為 12.91g，並將反應溫度改為 100℃ 之外，其餘均進行如同實施例 8 相同的反應。結果如表 1 所示。

[表 1]

	丙酮填充量 (g)	苯酚填充量 (g)	反應溫度 (℃)	丙酮轉化率 (%)	雙酚 A 選擇率 (%)
實施例 8	1.59	28.41	75	65.2	92.8
實施例 9	1.59	20.66	85	61.5	90.9
實施例 10	1.59	12.91	100	64.4	86.8

(比較例 5)

除觸媒採用將市售 Amberlyst31 之磺酸基的 35%，利用胺基乙硫醇進行離子交換過的改質 Amberlyst31 之外，其餘均依如同實施例 8 相同條件進行反應。結果如表 2 所示。

(比較例 6)

除觸媒採用將市售 Amberlyst31 之磺酸基的 35%，利用胺基乙硫醇進行離子交換過的改質 Amberlyst31 之外，其餘均依如同實施例 9 相同條件進行反應。結果如表 2 所示。

94. 10. 3

(比較例 7)

除觸媒採用將市售 Amberlyst31 之磺酸基的 35%，利用胺基乙硫醇進行離子交換過的改質 Amberlyst31 之外，其餘均依如同實施例 10 相同條件進行反應。結果如表 2 所示。

[表 2]

	丙酮填充量 (g)	苯酚填充量 (g)	反應溫度 (°C)	丙酮轉化率 (%)	雙酚 A 選擇率(%)
比較例 5	1.59	28.41	75	62.8	91.4
比較例 6	1.59	20.66	85	48.4	88.4
比較例 7	1.59	12.91	100	61.1	81.1

(實施例 11)

將在實施例 10 中當作觸媒使用的改質陽離子交換樹脂 A，在反應後利用過濾而取出，再度填充入原料並依相同條件進行反應。結果如表 3 所示。

(實施例 12)

將在實施例 11 中當作觸媒且經一次再使用過的改質陽離子交換樹脂 A，再於反應後利用過濾而取出，再度填充入原料並依相同條件進行反應。結果如表 3 所示。

(實施例 13)

將在實施例 11 與 12 中當作觸媒且經二次再使用過的改質陽離子交換樹脂 A，再於反應後利用過濾而取出，再度填充入原料並依相同條件進行反應。結果如表 3 所示。

十、申請專利範圍：

04103

1. 一種陽離子交換樹脂觸媒，係包含在間規聚苯乙烯系聚合物中導入陽離子交換基，且其酸量為 0.8~3.7 毫當量/g 的陽離子交換樹脂。

2. 如申請專利範圍第 1 項之陽離子交換樹脂觸媒，其結晶化度為 10%~21%。

3. 如申請專利範圍第 1 項之陽離子交換樹脂觸媒，其中，上述聚苯乙烯系聚合物的間規性係 70% 以上。

4. 一種觸媒，係申請專利範圍第 1 項之陽離子交換樹脂觸媒，使用在由苯酚與丙酮製造雙酚 A 的反應中。

5. 如申請專利範圍第 1 項之陽離子交換樹脂觸媒，係使用於雙酚 A 之製造。