[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C 37/20
C07C 39/16

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95102209.1

[45]授权公告日 2001 年 5 月 23 日

[11]授权公告号 CN 1066131C

[22]申请日 1995.3.10 [24]颁证日 2001.2.3
[21]申请号 95102209.1
[30]优先权
[32]1994.3.10 [33]US [31]209574
[73]专利权人 罗姆和哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72]发明人 E·G·伦德奎斯特
M·P·比格吾德
[56]参考文献
EP0329075 1989. 8.23 _
US4766254 1988. 8. 3 _
审查员 侯 曜

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备高纯度双酚的方法

[57]摘要

低色度双酚可通过在作为缩合反应酸催化剂的强酸阳离子树脂和相对该酸催化 剂少量的弱碱性阴离子交换树脂存在下将苯酚与酮缩合反应来制备。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制备低色度双酚的方法，它包括苯酚与一种脂肪醛或酮在升温下，在催化量的氢型强酸阳离子交换树脂和以该阳离子交换树脂的重量为基 0.5% 到 15% 的弱碱性阴离子交换树脂的存在下反应。

2. 权利要求 1 的方法，其中脂肪醛或酮是 C_1 - C_4 的酮。

3. 权利要求 1 的方法，其中脂肪醛或酮选自丙酮和甲基乙基酮。

4. 权利要求 2 的方法，其中弱碱性阴离子交换树脂是直径 10μm 到 2mm 的阴离子交换树脂珠。

5. 权利要求 4 的方法，其中阴离子交换树脂珠的直径为 20μm 到 1mm。

6. 权利要求 4 的方法，其中阴离子交换树脂珠是凝胶珠。

7. 权利要求 4 的方法，其中阴离子交换树脂珠是大孔珠。

8. 权利要求 4 的方法，其中阴离子交换树脂珠是苯酚类阴离子交换树脂珠。

9. 权利要求 4 的方法，其中阴离子交换树脂珠是由一种以单体总量为基含 1 - 20%（wt）的交联单体的单体混合物制得的阴离子交换官能化交联共聚物珠。

10. 权利要求 9 的方法，其中共聚物珠是苯乙烯共聚物珠。

11. 权利要求 9 的方法，其中共聚物珠是丙烯酸类共聚物珠。

12. 权利要求 1 的方法，其中弱碱性阴离子交换树脂弱碱性官能度为 0.1 到 6 毫克当量/每克干树脂。

13. 权利要求 2 的方法，其中弱碱性阴离子交换树脂弱碱性官能度为 2 到 6 毫克当量/每克干树脂。

14. 权利要求 2 的方法，其中阳离子树脂占整个液体总量的 10% 到 200%（wt）。

15. 权利要求 14 的方法，其中弱碱性阴离子交换树脂占阳离子树脂的 1% 到 10%（wt）。

16. 权利要求 14 的方法，其中弱碱性阴离子交换树脂占阳离子交换树脂的 3% 到 8%（wt）。

17. 权利要求 15 的方法，其中苯酚和酮在 30℃到 90℃下反应。

18. 权利要求 15 的方法，其中苯酚和酮在 60℃到 80℃下反应。

19. 权利要求 15 的方法，其中阳离子交换树脂和阴离子交换树脂在一个容器中形成混合床。

20. 权利要求 15 的方法，其中阳离子交换树脂是用占整个单体重量 0.5% 到 10% 的交联单体制备的阳离子交换官能化的交联共聚物。

21. 权利要求 1 的方法，其中所述双酚为双酚－A，温度为 30℃到 90℃；脂肪酮是丙酮；强酸阳离子交换树脂是混合床形式；以阳离子交换树脂重量为基计，弱碱性阴离子交换树脂的量为 1% 到 10 重量%；含苯酚和丙酮的液体物流接触足够长时间以进行缩合反应；随后从树脂的混合床中分离液体料流和从分离后的液体料流中回收双酚－A。

说　明　书

制备高纯度双酚的方法

本发明涉及制备双酚的方法，更具体地说涉及在阳离子交换树脂存在下苯酚和脂肪醛或酮之间进行缩合反应以制备双酚。

双酚如2,2—双(4′—氧基苯基丙烷)或双酚—A，和2,2—双(4—羟基苯基)丁烷或双酚B是通过苯酚与酮缩合反应制备的，例如与丙酮反应制备双酚—A，与甲基乙基酮反应制备双酚B。类似的缩合反应发生在苯酚和醛之间。这类反应是酸催化的，且对于这些反应特别好的酸催化剂是强酸阳离子交换树脂，它在固体基质上带有酸的阴离子部分，使其很容易在反应完成后除去。

使用阳离子交换树脂作为酸催化剂制备双酚—A的主要问题是粗双酚—A可能带有浓色，这种颜色，除非除去，否则会带到由双酚—A制成的且有特别严格的低色度要求的产品如纤维，用作薄膜的透明板等中。

杂质特别是在蒸馏时会分解的磺酸残留物已通过在将其蒸馏前用阴离子交换树脂处理粗双酚—A从双酚—A中除去(参见*Faler*等人美国专利4，766,254)，但这种处理是在制备粗双酚—A的反应

步骤上附加一个步骤。人们希望直接从缩合反应制备低色度的双酚如双酚—A。

我们发现了一种制备低色度双酚的方法，该方法包括在升温下，在催化量的氢型强酸阳离子树脂和以该阳离子树脂为基约0.5%到约15%的弱碱性阴离子交换树脂存在下将苯酚与一种脂肪醛或酮反应。

虽然本发明的方法通常可用于使用阳离子交换树脂作催化剂的酸催化缩合反应，但本发明用在产品必须有低色度的缩合反应如苯酚与丙酮反应制备双酚—A中特别好。

用于本发明方法中的酸催化剂是强酸阳离子交换树脂，且优选有磺酸根官能度的强酸阳离子交换树脂。优选的制备酸催化剂的聚合物是交联的芳族共聚物如乙基乙烯基苯、苯乙烯、α—甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，乙烯基萘等与聚乙烯基不饱和交联单体的共聚物，聚乙烯不饱和交联单体的共聚物可以是脂肪族单体如二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯，二和三丙烯酸三羟甲基丙烷酯，二和三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯，二乙烯基酮，丙烯酸烯丙酯，马来酸二烯丙酯，富马酸二烯丙酯，琥珀酸二烯丙酯，碳酸二烯丙酯，丙二酸二烯丙酯，草酸二烯丙酯，己二酸二烯丙酯，癸二酸二烯丙酯，癸二酸二乙烯酯，N,N'—亚甲基二甲基丙烯酰胺，N,N'—亚甲基二丙烯酰胺和乙二醇的，丙三醇的，季戊四醇的，乙二醇单或二硫代衍生物的或间苯二酚的聚乙烯基或聚烯丙基醚等，或芳族单体如二乙烯基苯，

三乙烯基苯，二乙烯基甲苯，二乙烯萘，磷酸二烯丙基酯，二乙烯二甲苯，二乙烯基乙基苯等，或杂环交联剂如二乙烯基吡啶或上述化合物的混合物。优选具有比较低交联度的共聚物是如用基于单体总重量约 0.5%到约10%(重量)的交联单体制备的共聚物。特别优选的是苯乙烯与二乙烯基苯作为交联单体和用磺酸官能基官能化的共聚物。聚合物可用本领域普通技术人员公知的本体聚合，乳液聚合或悬浮液聚合或其它聚合技术来制备。优选的是悬浮聚合，它可制备球形聚合物颗粒或共聚物珠。更优选的聚合物是共聚物的凝胶珠，即仅含微孔或直径约为50埃或更小的珠，但大孔共聚物珠如在作为单体的溶剂而不是聚合物溶剂的多孔物(*porogen*)存在下悬浮聚合制得的，在不交联可溶聚苯乙烯(它随后可溶解离开大孔共聚物)存在下共聚制得的和本领域普通技术人员用产生大孔的其它方法制得的共聚物珠也可使用。这些聚合物可按照本领域普通技术人员公知的方法用强酸官能基官能化例如用浓硫酸、发烟硫酸或氯化硫酸磺酸化。制备用于本发明酸催化剂的一种方法由*Lundquist*公开在美国专利5,233,096中。

用于本发明方法中的弱碱性阴离子交换树脂是用伯或仲胺官能基团官能化的单烯不饱和单体交联合成的聚合物。对于酸催化剂，作为弱碱性阴离子交换树脂的聚合物可用本体、乳液或悬浮聚合法或本领域普通技术人员公知的其它聚合法制备。该聚合物优选是直径约10*μm*到约2*mm*；优选约20*μm*到约1*mm*的珠型聚合物。这

些珠可用悬浮聚合法制备，共聚物可被制成凝珠或大孔珠，如用上述描述的制备用于制备催化剂树脂的大孔共聚物的方法制得的。

交 联度至少足以使聚合物在水和有机溶剂中不可溶。优选通过 单烯不饱和单体与多烯不饱和单体共聚来完成，多烯不饱和单体可以是脂肪单体如二丙烯酸乙二醇酯，二甲基丙烯酸乙二醇酯，二和三丙烯酸三羟甲基丙烷酯，二和三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯，二乙烯基酮，丙烯酸烯丙酯，马来酸二烯丙酯，富马酸二烯丙酯，琥珀酸二烯丙酯，碳酸二烯丙酯，丙二酸二烯丙酯，草酸二烯丙酯，己二酸二烯丙酯，癸二酸二烯丙酯，癸二酸二乙烯酯，N,N'—亚甲基二丙烯酰胺，N,N'—亚甲基二丙烯酰胺和乙二醇的，丙三醇的，季戊四醇的，乙二醇单或二硫代衍生物的或间苯二酚的聚乙烯基或聚烯丙基醚等，或芳族单体如二乙烯基苯，三乙烯基苯，二乙烯基甲苯，二乙烯萘，磷酸二烯丙基酯，二乙烯二甲 .苯，二乙烯基乙苯等，或杂环交联剂二乙烯基吡啶或上述化合物的混合物。优选的是二乙烯基苯。这种聚烯不饱和单体起着交联单体的作用。交联单体的量占整个单体重量的约 0.5%到约 60%，优选约 1%到约 20%(wt)。

单烯不饱和单体可以是丙烯酸类单体如丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的酯包括 C_1—C_{18}烷基、环烷基、芳基、芳烷基和烷芳醇的酯，丙烯腈，甲基丙烯腈，氯乙烯，甲酸乙烯酯，乙烯烷基醚如甲基乙烯醚，丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，或它可以是芳族单体如乙基乙烯基苯，苯乙烯，α—甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，乙烯基萘等，或上述化合物的混

合物。优选苯乙烯。

交联共聚物是用作为弱碱性阴离子交换基团的伯或仲胺基官能化。胺基可以作为一个基团引到将要聚合形成共聚物的一个或多个单体上，或它可以引到共聚物中随后经本领域普通技术人员公知的方法聚合，如首先引卤代甲基，优选氯代甲基引到共聚物上和随后用伯或仲胺胺化引入的卤代甲基基团。另一方面，含卤代甲基的单体可以是制备共聚物的单体之一且在共聚物中的卤代甲基然后直接被胺化。弱碱性官能度可以是约0.1%到约6毫当量/克·干树脂(*meq/q*)，优选约2到约6*meq/g*。

虽然苯乙烯是单烯不饱和单体的树脂是优选的，用于本发明中的弱碱性树脂也可以是丙烯酸类树脂，如上列可用单体所示的。这些树脂可以通过丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与交联单体如二乙烯基苯共聚以形成不溶性共聚物来制备，然后该共聚物用含至少一个伯胺基和一个仲或叔胺基，优选叔胺基官能化。伯胺基与聚酯反应形成酰胺，与仲或叔胺基形成活性弱碱性阴离子交换点。

弱碱性酚类树脂也可用在本发明方法中。这些树脂也可通过苯酚与甲醛在胺存在下缩合来制备。可用于本方法中的其它树脂是弱碱性聚(乙烯吡啶)树脂；这些树脂可通过乙烯基吡啶与交联单体如二乙烯基苯共聚来制备。

不希望受理论的束缚，我们认为弱碱性阴离子交换树脂的碱度直接影响树脂在从缩合反应产品中除去颜色的效果；这就是说，树脂

的碱度越高，其除去颜色的效果越好。这得到了在下面实施例所示结果的支持，其中用最高碱度树脂(实施例1和2制备的)，所得双酚—A的色度最低，利用实施例3的碱度稍低的树脂得中等色度。在实施例14中用碱度最低的树脂制备的双酚—A的色度较不使用弱碱性树脂制得的有改进，但改进远低于用更高碱度的弱碱性树脂制得的。因此，优选的树脂是强碱性树脂。不太优选的树脂(即碱度较低，因而在去色方面效果较差的树脂)，因为其它性能如物理参数如在具体应用中的热稳定性或更长的使用寿命也可选用于特定的用途中。

本发明苯酚和醛或酮之间的缩合反应是在酸催化剂和碱性阴离子交换树脂存在下于升温下进行的。酸催化剂优选占总液体量(包括反应物，溶剂和稀释剂)的约10%到约200%(wt)，和弱碱性阴离子交换树脂优选占酸催化剂的约0.5%到约15%，更优选约1%到约10%，再优选约3%到8%。该反应的温度范围从约30℃到约90℃，优选约60℃到约80℃。高于约90℃时，用于本发明的弱碱性树脂因热不稳定而寿命受限制，低于约30℃时，反应将不能快致实用的地步。优选在反应中使用酮与苯酚缩合，更优选C_1—C_4酮即有两个烷基的酮，每个烷基有1到4个碳原子。更优选的酮选自丙酮和甲乙酮，作为酮特别优选丙酮。

在本发明的一个优选的实施方案，酸催化剂以珠型盛于容器中，形成催化剂床层的珠和也是珠型弱碱性阴离子交换树脂在床层中充分混合。含苯酚和酮，优选丙酮或甲乙酮的加热的液体料流与催化

剂床接触足够的时间以使苯酚和酮之间发生缩合反应，将含反应产物和可能存在的任何未反应苯酚和酮的液体料流与催化床分离，从液体料流中回收双酚。本领域普通技术人员将能够选择适当的条件诸如间歇操作即其中将液体料流装入床中，在所希望的反应发生后从床中回收液体料流，或更优选连续操作即其中液体料流连续加到床层一端并以一定的速率流过床层，该速率要使在床层中有足够的时间发生反应，同时液体料流连续的从床层另一端排出。类似的反应设备，液体料流经过床层的向上或向下流向的选择，反应时间和温度，具体反应物和回收双酚的方法如结晶或蒸馏，根据本文给出的指导和本领域普通技术人员的知识很容易选择。

下列实施例旨在说明本发明而不限制本发明。除非另有说明，所用的反应物都有良好的工业质量，所有百分数和比率都是用重量表示。

实施例1

该实施例用来说明在强酸聚合催化剂和弱碱性阴离子交换树脂的存在下由苯酚和丙酮制备低色度双酚—A。

向一盛有90g苯酚(纯度大于99%)的烧瓶中加入10g(10%(重量))干燥的用4%二乙烯基苯交联和用4.95%meq/g磺酸基团(干基)官能化的苯乙烯阳离子交换树脂和0.2g用8%二乙烯基苯交联和用4.8meq/g二甲基氨基苄基(干基)官能化的干燥苯乙烯阴离

子交换树脂。将烧瓶中的物料加热到75℃并在该温度下搅拌1小时。加入10*ml*丙酮并在75℃继续搅拌，反应的进程通过取出1*ml*试样，用甲醇—水混合物骤冷该试样并用液相色谱测定反应混合物的组成来检测。丙酮转化率从液相色谱图相对峰面积计算即双酚—*A*的总峰面积(包括邻和对位异构体)占丙酮峰和双酚—*A*产物峰总面积的百分数。该反应的转化率是72%。选择性由液相谱图计算即双酚—*A*峰的面积占苯酚和丙酮反应产物形成的所有峰的总面积百分数。该反应的选择性为86%。

最后的反应混合物含丙酮、双酚—*A*，苯酚和双酚—*A*产物用等体积甲醇溶解并转移到石英分光光度计池中。在455*nm*处对照铂—钴色标准测量混合物的吸光度，计算混合物的*APHA*色度为8。

实施例2

本实施例说明使用用二甲基丙基氨基官能化的另一种弱碱性树脂的本发明。

重复实施例1，使用用6%二乙烯苯交联和用4.8*meq/g*二甲基丙基氨基官能化的丙烯酸类共聚物作为弱碱阴离子交换树脂以制备*APHA*色度为6的最终反应混合物。

实施例3

本实施例旨在说明本发明的方法，其中使用第三种碱性树脂即

用混合胺官能化的苯酚—甲酚缩合树脂。

重复实施例1，使用用3.8*meq/g*伯、仲和叔胺混合物官能化的苯酚—甲醛缩合树脂。最终反应混合物的*APHA*色度为16。

实施例4

本实施例旨在说明本发明的方法，其中使用第四种弱碱性树脂，即乙烯基吡啶树脂，其中单体本身是弱碱性官能基的来源。

重复实施例1，使用用20%二乙烯基苯交联和有5.1*meq/g*来自乙烯基吡啶的弱碱性基团的乙烯基吡啶作为弱碱性树脂。最终反应混合物*APHA*色度为37。

实施例5

本实施例旨在说明当苯酚和丙酮在强酸催化剂存在下而无弱碱性树脂存在下的反应结果。

重复实施例1，使用用4.95*meq/g*(干基)磺酸官能基官能化的苯乙烯—4%二乙烯基苯共聚物，但没有弱碱性阴离子交换树脂。最终反应混合物*APHA*色度为47。该反应的转化率按实施例1定义的方法计算为73%，反应的选择性也按实施例1的定义计算为85%。