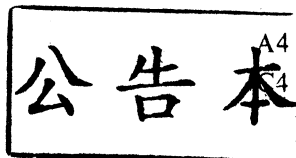


申請日期	P.O. P. 21
案 號	P.O. 123346
類 別	COC 37/20



(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 名稱	中 文	製備多酚之觸媒促進劑
	英 文	"CATALYST PROMOTER FOR THE MANUFACTURE OF POLYPHENOLS"
二、發明 人 創作人	姓 名	1.大衛 保蒙 DAVID PALMER 2.王寶官 PUI KWAN WONG
	國 籍	1.2.美國
	住、居所	1.美國德州凱帝市法布蘭屈街23319號 2.美國德州好斯敦市麻省街6431號
三、申請人	姓 名 (名稱)	1.大衛 保蒙 DAVID PALMER 2.王寶官 PUI KWAN WONG
	國 籍	1.2.美國
	住、居所 (事務所)	1.美國德州凱帝市法布蘭屈街23319號 2.美國德州好斯敦市麻省街6431號
	代 表 人 姓 名	

(由本局填寫)

承辦人代碼：

大類：

IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

美國

2001年04月13日

09/834,460

☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

1. 發明範疇

本發明係關於製造多酚之方法，更明確言之，係關於添加觸媒促進劑至用於製造多酚之反應混合物中。

2. 發明背景

化合物 2,2-雙(4-羥苯基)丙烷，亦稱為對-對-二苯醇丙烷或雙酚-A 通常係經由於一種酸性縮合觸媒存在下連同一種觸媒促進劑或助觸媒來增加縮合觸媒之反應速率和選擇性，使酚與丙酮起反應予以製備。美國專利案第 2,468,982 號揭示使用巰基取代之脂族羧酸作為觸媒促進劑來增加酚與酮間之縮合反應速率達到如此程度：可將反應時間縮短至先前所需時間的 $1/10^{\text{th}}$ 。隨後，頃發現：酚與酮間之酸觸媒反應之接觸時間經由使用甲基硫醇予以改良如美國專利案第 2,730,552 中所示。不僅縮短了接時間而且使用氣態甲基硫醇在反應區中容許僅使用極少數量的觸媒促進劑使反應進行而不會形成任何實質數量之副產物成形或雙酚 A 產物散解。另外，可使用甲基硫醇在連續程序中作為觸媒促進劑，又其傑出之點即：它的高揮發性容許將它與含有雙酚-A 產物之反應器反應混合物流出物容易分離而避免硫污染物存在於最後產物中。自那時起，使用氣態自由甲基硫醇在酸觸媒之酚-丙酮反應中作為上選之觸媒促進劑。

然而，甲基硫醇難以處理因為在室溫和 1 大氣壓下它是氣態。這現象使得甲基硫醇之裝運效率低因為必須首先將它加壓成為液態以便經濟地輸送製造雙酚-A 所需要之充分數量至工廠其位於距產生甲基硫醇之場所有一段距離。而

五、發明說明 (2)

且，因為甲基硫醇亦具有危險性，所以在某些情況中，禁止裝運此物質至某些場所，導致此等區域中受限制之可供利用性。其結果是，某些雙酚-A工廠現在必須就地製造甲基硫醇，或轉變至不具甲基硫醇的揮發性之替代觸媒促進劑。

本發明之目的係尋求以大體上相同速率促進酚與羰基化合物間之酸觸媒縮合反應之物質並具有與甲基硫醇大體上相同之向著雙酚-A之選擇性，另外不會形成任何副產物硫物種其含量大於使用甲基硫醇所產生者，而且它不具有如甲基硫醇那樣的揮發性，在室溫和1大氣壓下它是液體，藉以致使它容易且經濟地可輸送，且在輸送期間係穩定。本質上，余等尋求甲基硫醇之drop-in替代品其不具有氣態甲基硫醇的裝運和處理缺點。

余等原來係研究使用乙基硫醇因為它是液體且是酸觸媒之酚/酮反應中之一種熟知觸媒促進劑。然而，乙基硫醇之活性大體上低於甲基硫醇、導致較長之反應時間。為了減少反應時間至甲基硫醇觸媒促進劑反應的反應時間，需要三至四倍乙基硫醇之數量，導致必須使用回至反應區之含有觸媒促進劑之較大循環液流。

可將甲基硫醇轉變成為在水溶液中其鈉鹽藉以減少其揮發性而使它甚易處理和輸送。亦可將甲基硫醇的含水鹽類送至禁止裝運液體形式經加壓之甲基硫醇各個場所。余等亦發展：在工廠場地，自甲基硫醇之含水鹽類再生甲基硫醇之方法。然而，甲基硫醇的再生增加成本至製造雙酚-A

五、發明說明 (3)

之方法並引入鈉酸鹽(例如硫酸鈉或氯化鈉)的新流出物液流，其必須處理。因此，當使用甲基硫醇的含水鹽解決關於處理和裝運之許多問題時，它亦引入新的許多爭論，經由添加氣態甲基硫醇至反應區或至一或多種反應物中而增加製造雙酚-A之成本。

3. 發明概要

余等現在發現：由於其相當於低揮發性及在輸送期間呈液態之穩定性，可容易裝運和處理之觸媒促進劑。此觸媒促進劑具有高活性及高選擇性。使用此種觸媒促進劑所產生之硫副產物種的數量低。

現在提供一種縮合程序，包括將包括酚系化合物反應物、羰基化合物反應物和二硫代縮酮觸媒促進劑組合物之各成份引入反應區中，並於一種酸觸媒之存在下使酚系化合物與羰基化合物縮合。

亦提供用於製造多酚化合物之方法，包括將包括酚系化合物反應物、羰基化合物反應物包括二硫代縮酮之觸媒促進劑等成份引入反應區中，及於一種酸觸媒之存在下，使各成份在反應區中起反應。

亦提供一種合成方法，包括將酚系化合物、羰基化合物和二硫代縮酮觸媒促進劑添加在一起，水解二硫代縮酮觸媒促進劑成為其解離產物，及於酸觸媒和該等解離產物之存在下，使酚系化合物與羰基化合物縮合。

4. 圖式之簡述

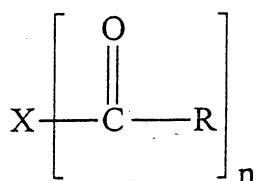
圖1是用於轉化甲基硫醇促進之反應與2,2-雙(硫代甲基)

五、發明說明(4)

丙烷促進之反應中丙酮的一階速率之圖解圖。

5. 本發明之詳述

經由本發明的方法所製備之多酚包括經由羰基化合物反應物的反應所製備者。羰基化合物之實例是經由下式所代表之那些化合物：



其中R代表氫或脂族、環脂族、芳族或雜環基團，包括烴類基團例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷芳基不論係飽和或不飽和；n是大於0、較佳自1至3、更佳自1-2而最佳是1；而當n是大於1時，X代表一個鍵或具有自1至14個碳原子之多價連接基團，較佳自1至6個碳原子，更佳自1至4個碳原子；而當n是1時，X代表氫或脂族、環脂族、芳族或雜環基團，包括烴類基團例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷芳基，不論係飽和或不飽和，其條件為：X和R並非兩者都是氫。

適當羰基化合物包括醛類和酮類。此等化合物通常含有自3至14個碳原子，較佳是脂族酮類。適當羰基化合物的實例包括各種酮例如丙酮、乙基甲基酮、二乙基酮、二丁基酮、異丁基甲基酮、苯乙酮、甲基和戊基酮、環己酮、環戊酮、1,3-二氯丙酮及其類似物。最佳是丙酮。

使羰基化合物與酚系化合物起反應。酚系化合物是含有

五、發明說明 (5)

至少一個羥基直接至其上之一芳族環之芳族化合物。適當酚系化合物包括酚，各種同系物及含有經直接連接至芳族酚環上之至少一個可替代之氫原子之酚的取代產物。取代氫原子並直接連接至芳族環上之此等基團包括鹵素基團例如氯和溴，及烴類基團例烷基、環烷基、芳基、烷芳基和芳烷基基團。適當之酚系化合物包括酚、各種甲酚、二甲苯酚、香芹酚、枯烯酚、2-甲基-6-乙基酚、2,4-二甲基-3-乙基酚、鄰-氯酚、間-氯酚、鄰-第三-丁基酚、2,5-二甲苯酚、2,5-二-第三-丁基酚、鄰-苯基酚、4-乙基酚、2-乙基-4-甲基酚、2,3,6-三甲基酚、2-甲基-4-第三-丁基酚、2-第三丁基-4-甲基酚、2,3,5,6-四甲基酚、2,6-二甲基酚、2,6-二第三丁基酚、3,5-二甲基酚、2-甲基-3,5-二乙基酚、鄰-苯基酚、對-苯基酚、萘酚、菲酚及其類似物。最佳者是含有酚之組合物。可使用任何上述之混合物。

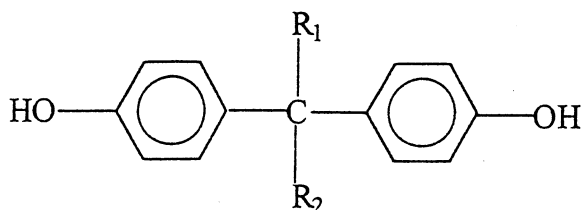
上述並非意指限制本發明而是舉例說明羰基化合物和酚系化合物之代表性實例，此等化合物在該項技藝中係熟知用來製造所需之多酚，熟諳此技藝者可用其他相似反應物來取代。

於製備多酚時，通常，需要較羰基化合物過量的酚系化合物。爲了羰基化合物的高轉化率，通常，每莫耳之羰基化合物需要自大約5至大約20莫耳之酚系化合物。除去在低溫度下，於製備多酚時，不需要溶劑或稀釋劑。

經由酚系化合物與羰基化合物的縮合反應所獲得之多酚化合物是各種化合物其中，至少兩個酚系基團的環係由碳

五、發明說明 (6)

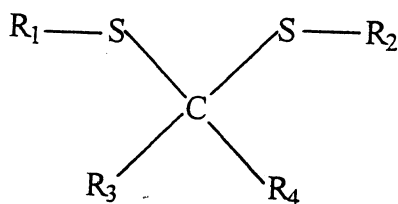
至碳鍵直接連接至烷基基團中相同單一碳原子。多酚化合物的一個舉例說明之非限制性實例經由下式代表：



其中， R_1 與 R_2 每一者獨立代表一個單價有機基團。此等基團的實例包括烴類基團例如脂族、環脂族、芳族或雜環基團，更明確言之，烴類基團例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基、烷芳基，不論係飽和或不飽和。較佳， R_1 與 R_2 每一者獨立代表具有自1至2個碳原子之烷基基團。最佳，該多酚化合物包括雙(4-羥苯基)丙烷。

多酚化合物係由酚系化合物與羰基化合物間之酸觸媒反應而造成。反應的速率和選擇性係將一種如所指明之二硫代縮酮觸媒促進劑引入反應區中予以促進。

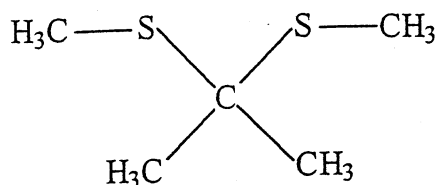
在一具體實施例中、經使用於本發明之方法中之二硫代縮酮觸媒促進劑組合物是一種羰基化合物與兩種硫醇化合物間之縮合反應產物。在另外具體實施例中，二硫代縮酮觸媒促進劑組合物包括具有經共價連合至一共用碳原子上之至少兩個硫原子之化合物。在尚有另外具體實施例中，二硫代縮酮觸媒促進劑組合物包括經由下列結構式所代表之二硫代縮酮觸媒促進劑化合物：



五、發明說明 (7)

其中 R_1, R_2, R_3, R_4 每一者獨立是一個支鏈或非支鏈，飽和或不飽和單價有機基團例如脂族、環脂族、芳基、雜環、烷氧基、芳氧基、或羧基基團，包括烴類基團例如烷基、環烷基、芳基、芳烷基和烷芳基；可將 R_1 和 R_2 在一起共價連合而形成一個二價基團，並將 R_3 和 R_4 在一起可共價連合而形成一個二價基團，而 R_3 和 R_4 之一亦可能代表氫。
 R_1, R_2, R_3, R_4 每一者較佳獨立是一個支鏈或非支鏈，飽和或不飽和烷基基團。更佳， R_1, R_2, R_3, R_4 每一者獨立是每一者含有自 1 至 4 個碳原子之飽和烷基基團。

最佳，二硫代縮酮觸媒促進劑組合物包括由下列結構式所代表之 2,2-雙(硫代甲基)丙烷化合物：



較佳，所選擇之特別二硫代縮酮觸媒促進劑化合物是一種型式，於在反應區中解離時，它形成與經選擇以製造多酚之自由羰基化合物相同種類之羰基化合物。在一具體實施例中，進行羰基化合物是丙酮，而二硫代縮酮觸媒促進劑組合物包括 2,2-雙(硫代甲基)丙烷，於酸性觸媒存在下，其解離成為丙酮，一種甲基硫醇觸媒促進劑。

最好亦選擇一種特別二硫代縮酮觸媒促進劑化合物其性能大體上與甲基硫醇觸媒促進劑相同。換言之，需要選擇一種二硫代縮酮觸媒促進劑其具有與包括烷基、芳基、烷

五、發明說明 (8)

芳基或芳烷基硫醇化合物(而更佳是甲基硫醇)之其解離產物的用於轉化羰基化合物之相同或較高之一階速率。亦需要選擇一種二硫代縮酮觸媒促進劑其具有與包括烷基、芳基、烷芳基、或芳烷基硫醇化合物(而更佳是甲基硫醇)之其解離產物，對於多酚產物之成形相同或較高之選擇性。

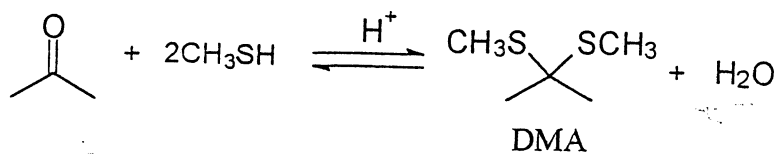
將酚系化合物、羰基化合物，二硫代縮酮觸媒促進劑及視需要，一種溶劑和水加至反應容器中。以所使用之型式為基準，可將酸觸媒加進反應容器中或可在加進液體進料前，將它裝載入反應容器中。反應物、觸媒促進劑、觸媒和視需要之溶劑和水加至反應容器的加成順序並無限制。另外，將二硫代縮酮觸媒促進劑引入反應混合物中之方式並無限制而可經由添加二硫代縮酮觸媒促進劑組合物至含有所有反應物和觸媒及視需要溶劑之反應混合物中，或至僅含有某些此等成份之反應混合物中，或至含有此等個別成份之任一者或此等成份的混合物之任何進料流中而進行。因此，成語"反應混合物"當連同引入二硫代縮酮而使用時，並不限為添加二硫代縮酮觸媒促進劑至製造多酚所使用之所有成份的混合物。毋寧是，將二硫代縮酮觸媒促進劑引至反應混合物包括其添加至經使用以製造多酚之成份任一者或任一者或所有成份之混合物中。

本發明的方法需要將已經離析之二硫代縮酮化合物本身引至反應混合物中，與添加一種硫醇例如甲基硫醇至反應混合物成對比，及與使酚系化合物和羰基化合物與經由例如丙酮與甲基硫醇起反應就地形成之二硫代縮酮化合物接

五、發明說明(9)

觸成對比。

於一種酸觸媒存在下，自甲基硫醇與丙酮而可逆形成 2,2-雙(硫代甲基)丙烷("DMA")報導於 Org. Chem. of Bilvanet Sulfur: 第III卷, E. Emmet Reid, 1960中，該反應係根據下列平衡而進行：



余等添加一種二硫代縮酮觸媒促進劑組合物例如 2,2-雙(硫代甲基)丙烷至反應混合物中代替添加甲基硫醇至反應混合物中。余等發現：2,2-雙(硫代甲基)丙烷的反應快速水解和平衡而就地形成甲基硫醇，沒有任何誘導時間。本發明的方法就地形成甲基硫醇而因此避免需要將甲基硫醇離析、裝運和處理。由於二硫代縮酮在室溫及大氣條件之下較低揮發性和穩定性，將它離析、裝運和處理較為有利，並將它引至反應混合物中。

爲了製備二硫代縮酮觸媒促進劑組合物，於酸觸媒之存在下，使羰基化合物和硫醇化合物在一起反應。所選擇之羰基化合物可能且較佳是與經使用作為製備多酚化合物之原料，相同之羰基化合物。可使用如下述之任何酸觸媒。適當之酸觸媒包括路以士(Lewis)酸例如三氟化硼醚化物、質子酸例如 HCl，及不均相觸媒例如磺酸化之苯乙烯-二乙烯基苯聚合物。爲了容易分離，最好使用不均相觸媒。化學計量學是至少兩莫耳之硫醇化合物：一莫耳之羰基化

五、發明說明 (10)

合物。反應條件並不重要而可在室溫下或在昇高溫度下或在任何壓力下，包括在自生條件下進行。可將液體產物組合物與不勻相觸媒分離，或如果使用勻相觸媒，首先可將觸媒中和。

可將二硫代縮酮觸媒促進劑組合物加至反應混合物或加至呈液相或呈氣相之反應物的任一者中。因此二硫代縮酮觸媒促進劑組合物在裝運和處理期間係呈液態，最好將它添加至反應混合物中或加至呈液相之任何反應物中。

爲了容易裝運和處理，二硫代縮酮觸媒促進劑組合物在室溫和1大氣壓下應是液體。舉例而言，2,2-雙(硫代甲基)丙烷係充分穩定適合輸運，於無酸觸媒和水之存在下，它在中度溫度下不會快速分離，其在120°C下之熱分解半生期經測定係大於40小時。

將二硫代縮酮觸媒促進劑組合物淨或在溶液中引入反應混合物中。成爲溶液，可將二硫代縮酮與一部份或與所有的經使用以製造多酚之羰基化合物混合。可將二硫代縮酮觸媒促進劑組合物直接加至反應區，或直接加至餵供至反應區之任何液液中。可將它在反應過程期間增量或連續添加，或將所有的所需要之觸媒促進劑在起始反應前加至反應區。

添加二硫代縮酮觸媒促進劑組合物至反應器的速率並無限制。用於引入二硫代縮酮觸媒促進劑組合物之方式亦無限制。可將它計量和注射入進料流或反應容器中，或可將它噴射入反應容器中。

五、發明說明 (11)

較佳將二硫代縮酮觸媒促進劑組合物以純組合物引入反應混合物中，意指：除去經使用以製造多酚之那些成份（將彼等與二硫代縮酮觸媒促進劑混合）以外，該二硫代縮酮觸媒促進劑組合物包括至少90重量%二硫代縮酮、更佳包括至少95重量%二硫代縮酮，最佳包括至少98重量%二硫代縮酮。不論使用二硫代縮酮觸媒促進劑的純組合物或否，存在於二硫代縮酮觸媒促進劑組合物中的那些雜質之數量（此等雜質是與酚系化合物、羰基化合物或觸媒起反應之物種）較佳係少於2重量%、更佳少於1重量%，最佳少於0.2重量%。

作為送至反應區之新鮮始加料之二硫代縮酮觸媒促進劑組合物的精確莫耳數量將以所採用之特別反應條件、所選擇之二硫代縮酮觸媒促進劑的物種、所選擇之酚系和羰基化合物之物種及所使用之觸媒種類為基準。然而，通常，二硫代縮酮觸媒促進劑化合物：經使用在本發明方法中作為送至反應鹽之新鮮初始加料之羰基化合物的莫耳比範圍是自0.005：1多達0.5：1，較佳自0.05：1至0.25：1。在一具體實施例中，關於使用酚和丙酮作為反應物而製造雙酚-A，二硫代縮酮觸媒促進劑化合物：羰基化合物之莫耳比範圍是自0.025：0.25：1。經添加至反應混合物中之二硫代縮酮觸媒促進劑化合物的數量通常是大約一半的為了添加甲基硫醇所配備之製造多酚-A方法的莫耳比，因為1莫耳的二硫代縮酮觸媒促進劑例如2,2-雙(硫代甲基)丙烷觸媒促進劑產生兩莫耳的相對應單硫醇觸媒促進劑。

五、發明說明 (12)

一旦將反應鹽充滿二硫代縮酮組合物的新鮮始加料，爲了下列原因，該方法有利地只需要少量的二硫代縮酮作爲新鮮補足進料而繼續產生所需要之產率，使由酚系化合物、羰基化合物和二硫代縮酮觸媒促進劑所構成之進料流與酸觸媒接觸歷一段時間足以導致形成多酚產物。在含有酚系化合物、羰基化合物、酸觸媒、和二硫代縮酮觸媒促進劑之反應區中，該二硫代縮酮觸媒促進劑幾乎立即水解成爲其解離產物，其中之一是硫醇觸媒促進劑。硫醇觸媒促進劑是具有經共價連接至一個碳原子上之硫醇基因之任何化合物。一旦多酚的所需要產率經由酚系化合物與羰基化合物間之縮合反應而達到，即將含有多酚產物之所得粗製反應混合物流出物液流餵供至一分離區來分離粗製多酚化合物成爲粗製多酚液流及至少一部份的其他化合物例如未起反應之羰基化合物、未起反應之酚系化合物，二硫代縮酮觸媒促進劑的解離產物其中包括硫醇觸媒促進劑和過量水。此等化合物可經由，舉例而言，蒸餾或分餾成爲塔頂餾份或分步成爲蒸餾物而移出。分離的方法並無限制且可能是用於分離此等物質之任何習用方法。蒸餾通常是最簡單且最佳之方法。然而，可單獨使用其他眾所周知方法或併用蒸餾而構成此分離程序。

可將含解離產物之任何餾份(其中之一是硫醇觸媒促進劑)循環回至反應區或至任何管線或至餵供入反應區之反應物中。可將此餾份直接循環回到反應區或在循環硫醇觸媒促進劑回至反應區前，前可能視需要，但較佳予以更進

五、發明說明 (13)

一步處理來增濃硫醇觸媒促進劑之濃度及回收它。以所使用之分離方法為基準，可將所有塔頂餾份餵供至硫醇回收區、或可將富含硫醇之餾份餵供至回收區、或可將含有硫醇觸媒促進劑之許多餾份餵供至回收區。用於回收硫醇觸媒促進劑之方法並無限制。舉例而言，可將含有解離產物（包括硫觸媒促進劑化合物）之液流餵供至觸媒促進劑吸收塔其中包括填充以酚之塔。在觸媒促進劑吸收塔中，將觸媒促進劑解離產物自分離器的其餘之頂部產物中吸收。回收解離產物觸媒促進劑的方法並無限制而可能是任何習用技術，只要回收區之功能是加濃硫醇觸媒促進劑的濃度（相對於來自分離區之硫醇觸媒促進劑之濃度）。含有硫醇觸媒促進劑化合物之經分離和回收之觸媒促進劑解離產物通常經由一回送管線予以循環至反應區。

可將大體上所有的硫醇觸媒促進劑循環回至反應區只具有極少損耗。一旦被循環至反應區，該硫醇觸媒促進劑恰如同當它自解離經加進至反應區作為新鮮初始加料之二硫代縮酮觸媒促進劑化合物所形成時同樣有效來增加酸觸媒的活性及轉化羰基化合物成為多酚產物之選擇性。因此，在將二硫代縮酮的新鮮初始加料加至反應區後，為了補足在回收和循環硫醇觸媒促進劑過程中之損耗數量，僅必須二硫代縮酮觸媒促進劑組合物的新鮮補足進料繼續加進反應區。

因此，在將二硫代縮酮觸媒促進劑組合物的新鮮初始加料加至反應區後，可將二硫代縮酮觸媒促進劑化合物之補

五、發明說明 (14)

足進料加至反應區與經由分離和循環二硫代縮酮觸媒促進的相當解離產物回至反應區的方法所經驗之損耗速率相當。通常，將超過99%的解離產物觸媒促進劑循環，意指：以反應系統中硫醇化合物的總重量為基準，每小時僅必須加進1重量%的二硫代縮酮作為補足量。視需要，可引入較高或較低數量之二硫代縮酮觸媒促進劑。

因此，使用二硫代縮酮觸媒促進劑之另外優點即：一旦加進作為新鮮初始加料，觸媒促進劑不必須流經該程序及被拋棄或轉化或中和。二硫代縮酮觸媒促進劑的解離產物容易揮發。完全分離且可循環回至反應區而使用作為觸媒促進劑。

多酚反應條件是用於製造多酚之為熟諳此藝者所熟知之任何反應條件。特定反應條件將以酚系化合物之型式、溶劑、羰基化合物和所選擇之縮合觸媒為基準而變更。通常，使酚系化合物和羰基化合物在範圍自20°C至130°C之溫度下，較佳自50°C至130°C在一反應容器中起反應，不論是批式或連續模式。

壓力條件未予特別限制。該反應可在大氣壓、真空壓力或超大氣壓下進行。然而，最好，在無任何外界誘導之壓力下進行該反應，或在充分壓力下強制反應混合物越過觸媒床或強制反應混合物在垂直反應器中之上游，或如果反應是在高於任何成份的沸點之溫度下進行，則維持反應容器的內含物呈液態。應將壓力和溫度設定在保持反應區中之反應物呈液相之條件下。溫度可超過130°C但是不應非

五、發明說明 (15)

常高以致使反應容器中之任何成降解，也不應非常高以致使反應產物降解或促進合成實質數量的非所欲副產物。接觸時間範圍是自15分鐘至僅4小時，或直至達到多酚的所需要產率。

將反應物在各種條件下引入反應區域而保證：關於羰基化合物，莫耳過量的酚系化合物。較佳，使酚系化合物在關於羰基化合物大體上莫耳過量時起反應。舉例而言，酚系化合物：羰基化合物的莫耳比較佳是至少2：1，更佳是至少5：1且多達25：1。通常，將酚系化合物：羰基化合物之莫耳比維持在5：1至25：1之比率。

爲了協助二硫代縮酮觸媒促進劑的解離成爲其解離產物，例如自由硫醇，需要少量的水解劑在反應區中連同經加進反應區中之二硫代縮酮觸媒促進劑。習用之水解劑是水，可將它引入任何進料加料中，直接引入反應區中或可經由甲基硫醇與酚系化合物間之縮合反應而就地產生。範圍自1：1至5：1之水：二硫代縮酮觸媒促進劑的莫耳比足夠充分水解二硫代縮酮觸媒促進劑。此數量的水係在一般反應條件下就地產生。因此，不須將附加之水引入反應區中，唯若需要，可視情況添加水。

反應通常係在pH值範圍自1至5時在酸性介質中實施。本發明方法中所使用之縮合觸媒是用於採酚系化合物與羰基化合物縮合而造成多酚所熟知之任何酸性觸媒。此等酸觸媒可能是勻相觸媒或不勻相觸媒。酸勻相觸媒包括鹵化氫例如氯化氫(較佳呈無水狀態)、硫酸、氫氟酸、磷酸、

五、發明說明 (16)

氫溴酸、氫氟酸、硝酸、乙醯氯二甲基硫酸鹽、二氧化硫、對-甲苯磺酸、三氟化硼、三氟化硼錯合物、及具有大於 10^{-3} 之解離常數之任何其他酸。

羰基化合物和酚系化合物之縮合可使用不勻相酸觸媒予以實施。此等觸媒包括含有磺酸基團之有機聚矽氧烷、具有可被部份中和之側磺酸基團之固體全氟聚合物觸媒，酸性黏土、或具有許多側磺酸基因之酸性離子交換樹脂。

酸性離子交換樹脂時常是該項技藝中習見所熟知之該型的經硫醇改質之樹脂，它包括任何化合物其可與陽離子交換樹脂的酸性基因起反應而將巰基取代基引入樹脂中。欲被結合至交換樹脂的酸部位上之適當硫醇改質劑包括烷基巰基胺例如，丙胺基丙基硫醇、雙-2-(巰乙基)胺，噻唑啉及其類似物。

本發明方的縮合步驟中酸性離子交換樹脂之有效性是經由其交換能力所影響而達某一程度以致使交換能力愈大，樹脂愈令人滿意。較佳，陽離子交換能力是至少大約0.5 meq/克，乾重，較佳大於4.0 meq/克，乾重。又，關於使用於本發明方法的縮合步驟中，以具有較強之交換潛力酸的結合陽離子交換基團之那些陽離子交換樹脂較佳。適合供使用於本發明方法的縮合步驟中之酸性陽離子交換樹脂(適合使用一種巰基改質劑視需要變更)包括磺酸化之苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、磺酸化之交聯苯乙烯聚合物、酚-甲醛-磺酸樹脂、苯-甲醛-磺酸樹脂、全氟之磺酸樹脂及其類似物。此等包括下列各種商業名稱之樹脂：

五、發明說明 (17)

Amberlites (羅姆哈斯公司)、DOWEX.RTM (道化學公司)、Permutit QH (Permutit公司)、Chempro (化學處理公司)、來自Purolite, Lewatit (拜爾公司), NAFIAN (杜邦公司)之觸媒及其類似物。以強酸磺酸化苯乙烯/二乙烯基苯共聚物樹脂較佳。

市面上有售之芳族磺酸樹脂通常係以鈉鹽而獲得並在使用前，轉化成為酸形式。巨網狀樹脂和微網狀樹脂兩者均使用於本發明之縮合方法中。當然，樹脂之選擇係以原料、反應條件及在所選擇之條件下個別樹脂之效應等為基準，其決定和選擇是該技藝之技巧以內。

欲使用之酸性陽離子交換樹脂的精確數量以特定樹脂、進料和經使用於本方法之條件為基準而可變更至某一程度。經由舉例說明，將充分觸媒裝載入反應區中而提供相當於每小時0.1至10的重量小時空間速度之接觸時間。由酚系化合物、羰基化合物和二硫代縮酮觸媒促進劑所構成之進料流通經樹脂觸媒歷以進料速率、樹脂觸媒床之大小、特別樹脂及所使用之二硫代縮酮觸媒促進劑及類似物如可由熟諳此藝者可容易測定者為基準之一段時間足以導致形成多酚。

可使用任何適當反應器作為反應區。反應可在單一反應器中、或在串聯或並聯之許多反應器中發生。反應器可能是逆混式或塞流反應器而反應可以連續或批式模式予以實施，且可將反應器定向而產生上向流或下向流液流。

本發明並非受限為用於回收多酚化合物之特別方法，熟

五、發明說明 (18)

諸此項技藝者所熟知之任何方法係適當。然而，通常，將來自反應區之粗製反應混合物流出物餵供至一分離器中如上述。將多酚產物、多酚異構物、未起反應之酚系化合物和少量的各種雜質自分離器中移出成為塔底產物。可將此塔底產物餵供至另外之分離器中。雖然結晶是多酚分離的共同方法，但是可將可使用自母液中分離多酚之任何方法以多酚產物的所需要之純化程度為基準而使用。一旦分離，可將包括酚和多酚異構物之母液作為反應物回送至反應區。

然而可將在分離器中與母液分離之多酚送至更進一步分離和純化器中例如多酚回收程序。在需要極純產物之情況這方式可能是特別重要，例如於製造BPA供使用以隨後製造聚碳酸酯之情況。通常，此等更進一步分離可使用各種技術例如再結晶予以有利實施。

本發明經由下列實例予以舉例說明，此並非意指限制本發明的要旨和範圍以內之其他實例如本文中所述。

實例

此實例顯示：經由引入自由2,2-雙(硫代甲基)丙烷作為觸媒促進劑用於酸性樹脂觸媒製造多酚-A，硫物種的速率、選擇性和分佈其顯示特色與使用經添加作為觸媒促進劑之甲基硫醇(MeSH)時大體上相同。

製備2,2-雙(硫代甲基)丙烷

將100克之丙酮、5克之CT-122、可購自Purolite之強酸性2%交聯之磺酸化苯乙烯·二乙烯基苯陽離子凝膠交換

五、發明說明 (19)

樹脂及96克之甲基硫醇加至配置有一支機械攪拌器和乾冰冷指冷凝器之一具三頸圓底燒瓶中。在周圍溫度下攪拌歷3小時及40°C下歷1小時後，將液相傾析入200毫升之二氯甲烷中及將聯合之洗滌混合物用100毫升之水洗滌三次，在乾硫酸鎂上乾燥及經由旋轉蒸發器而濃縮。將殘渣分餾而產生具有在27托下，64°C至66°C沸點之26克，2,2-雙(硫代甲基)丙烷。經由C13 NMR分析樣品，尖峯在 δ 12.35相當於CH₃S基團之存在及在 δ 29.63相當於CH₃基團及在 δ 54.47相當於第四碳原子之存在。

用以製備雙酚-A之反應速率

將經由強酸性陽離子交換樹脂CT122所觸媒及各自使用MeSH和2,2-雙(硫代甲基)丙烷("DMA")所促進之丙酮/酚縮合之速率經由就地IR予以量計。將酚、水和CT122之混合物在自生壓力下在熱壓器中預熱至75°C，接著注射以丙酮和一種促進劑的溶液。MeSH所促進之反應中進料的相對莫耳組成是100莫耳之酚、8.1莫耳之丙酮、2.8莫耳之水和1.04莫耳之MeSH。除去將MeSH用一半莫耳數量的DMA替代以外，DMA所促進之反應中進料的相對莫耳組成是相同。兩個反應中，酚：CT122的重量比是100至3.17。使混合物起反應歷大約3小時的一段時間，在此段時間期間，量計反應速率。結果以圖解描述於圖1中。圖中所顯示之動力圖顯示：DMA所促進之反應中沒有誘導期且其轉化丙酮之一階速率與MeSH所促進之反應者大致相同。

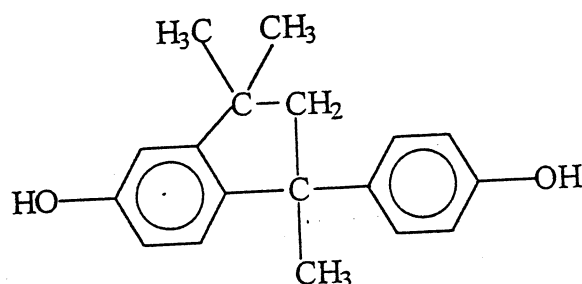
選擇性分析

五、發明說明 (20)

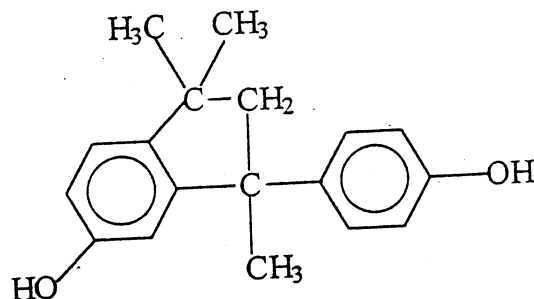
觸媒促進劑溶液對於形成 p,p-BPA 之選擇性經由 HPLC 予以量計。下列產物分佈數據顯示：使用 2,2-雙(硫代甲基)丙烷(DMA)替代 MeSH 對於 BPA 形成之選擇性沒有影響。所有數字係以相對單位計。

促進劑	丙酮轉化率%	p,p-BPA	o,p-BPA	o,o-BPA	CDA*	CDB**	BPX***	Unk.H****
MeSH	90	100	3.58	0.094	0.39	0.092	1.13	0.094
DMA	90	100	3.52	0.091	0.4	0.1	1.2	0.11

*環狀二聚物 A：

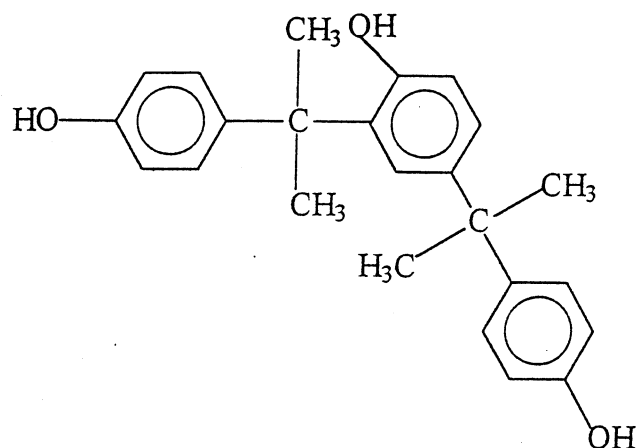


**環狀二聚物 B：

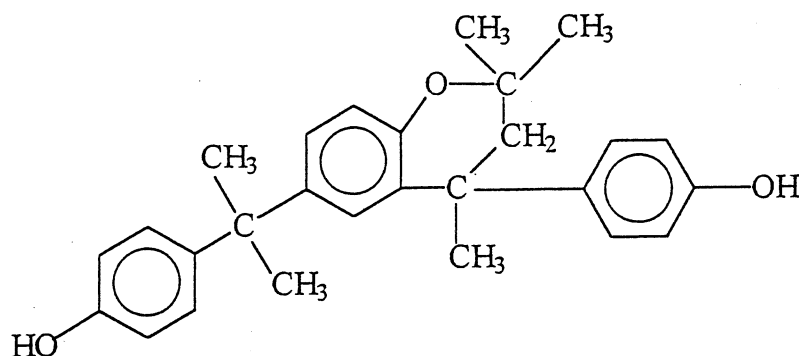


五、發明說明 (21)

*** 參 酚 :



**** 羥基異丙苯基共二聚物 :

硫物種分析

MeSH和DMA所促進之反應中硫副產物的存在經由反應混合物的GC-MS予以量計。分析顯示：在每一情況中，有三種硫物種存在：甲基硫醇(MeSH)、DMA和4-硫代甲基-4-甲基-2-戊酮(TMP)。在MeSH和DMA所促進之反應中，三種硫物種的相對濃度實際上相同。這與在反應條件下，導致硫物種的相同分佈之DMA和MeSH的快速平衡一致。MeSH所促進之反應中所發現之少量的二甲基二硫化物經顯示為

五、發明說明 (22)

MeSH中之雜質。所有數字係以相對面積計。

促進劑	丙酮之 轉化率%	MeSH	DMA	TMP	二甲基二 硫化物
MeSH	90	32.2	54.6	11.7	1.5
DMA	90	37.8	51.8	10.4	0

四、中文發明摘要（發明之名稱： 製備多酚之觸媒促進劑）

一種用於製備多酚化合物例如雙酚-A之方法，係由將酚系化合物反應物、羰基化合物反應物及包括二硫代縮酮化合物之觸媒促進劑引入一反應區中，及於一種酸觸媒存在下使各成份在該反應區中起反應。

英文發明摘要（發明之名稱： "CATALYST PROMOTER FOR THE MANUFACTURE OF POLYPHENOLS"）

A process for the manufacture of a polyphenol compound such as bisphenol-A by introducing into a reaction zone a phenolic compound reactant, a carbonyl compound reactant, and a catalyst promoter comprising a dithioketal compound, and reacting the ingredients within the reaction zone in the presence of an acid catalyst.

公告本

丙酮轉化率的一階圖

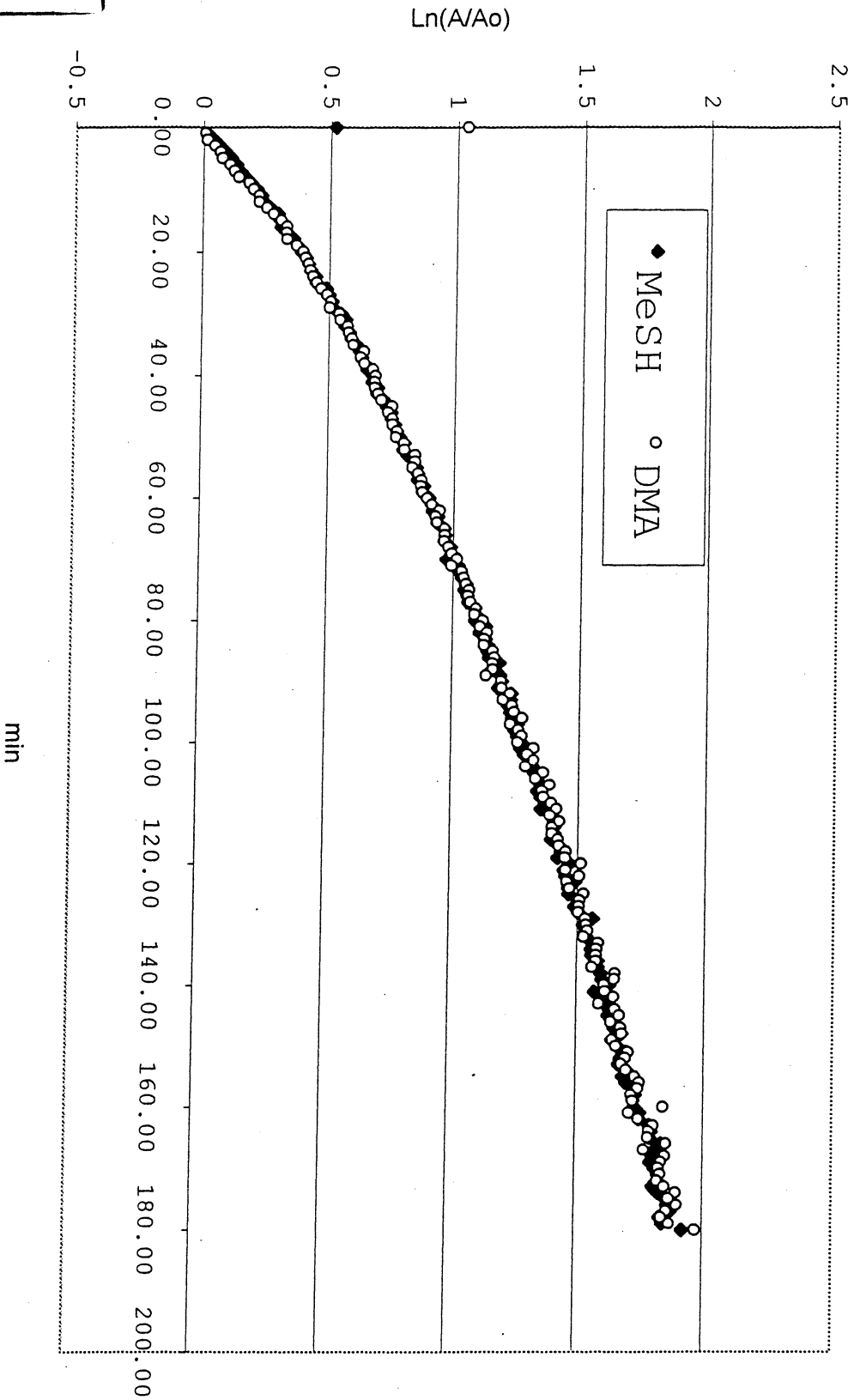
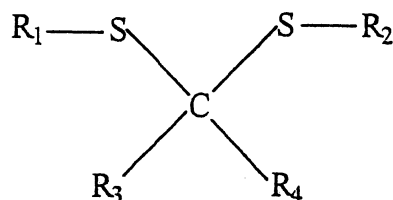


圖 1

六、申請專利範圍

公告本

1. 一種縮合方法，包括將包括酚系化合物反應物、羰基化合物反應物及二硫代縮酮觸媒促進劑組合物之各成份引入一反應區中，及於一種酸觸媒之存在下，使酚系化合物與羰基化合物縮合，其中二硫代縮酮觸媒促進劑組合物包括經由下列結構式所代表之二硫代縮酮觸媒促進劑：



- 其中 R_1 ， R_2 ， R_3 ， R_4 每一者獨立是支鏈或非支鏈、飽和或不飽和烷基基團；可將 R_1 和 R_2 在一起共價連合而形成一個二價基團，可將 R_3 和 R_4 在一起共價連合而形成一個二價基團，及 R_3 和 R_4 之一亦可能代表氫。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中酚系化合物包括酚，而羰基化合物包括丙酮。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中二硫代縮酮觸媒促進劑組合物包括一種羰基化合物與兩種硫醇化合物間之縮合反應產物。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中二硫代縮酮觸媒促進劑組合物包括具有經共價連接至一共同碳原子上之至少兩個硫原子之化合物。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中 R_1 ， R_2 ， R_3 ， R_4 每一者獨立是含有自1至4個碳原子之飽和烷基基團。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中二硫代縮酮觸媒促

六、申請專利範圍

進劑組合物包括2,2-雙(硫代甲基)丙烷。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中二硫代縮酮觸媒促進劑組合物是一種在反應區中解離成為與經引入反應區中之相同羰基化合物型式。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中羰基化合物包括丙酮，酚系化合物包括酚、而二硫代縮酮觸媒促進劑組合物包括2,2-雙(硫代甲基)丙烷。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中二硫代縮酮觸媒促進劑組合物係以液相添加至反應混合物中或至任何反應物中。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中二硫代縮酮觸媒促進劑組合物在室溫及在1大氣壓下是液體並具有在120°C時，大於40小時之熱分解半生期。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中將二硫代縮酮觸媒促進劑組合物引入反應混合物中，在具有一部份或具有所有之羰基化合物反應物之溶液中。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中二硫代縮酮觸媒促進劑組合物以純組合物而引入反應混合物中。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中經引入反應區中之二硫代縮酮觸媒促進劑組合物包括至少95重量%二硫代縮酮化合物。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中經引入反應區中之二硫代縮酮觸媒促進劑組合物包括至少98重量%二硫代縮酮化合物。
15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中存在於二硫代縮酮觸媒促進劑組合物中之雜質(其是與酚系化合物反應

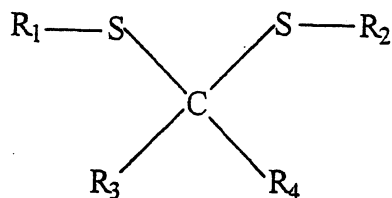
六、申請專利範圍

- 物、羰基化合物反應物或酸觸媒起反應之物種)的數量係少於2重量%。
16. 如申請專利範圍第1項之方法，其中存在於二硫代縮酮觸媒促進劑組合物中之雜質(其是與酚系化合物反應物、羰基化合物反應物或酸觸媒起反應之物種)的數量係少於1重量%。
17. 如申請專利範圍第1項之方法，其中存在於二硫代縮酮觸媒促進劑組合物中之雜質(其是與酚系化合物反應物、羰基化合物反應物或酸觸媒起反應之物種)的數量係少於0.2重量%。
18. 如申請專利範圍第1項之方法，其中二硫代縮酮觸媒促進劑對經使用作為加至反應區之新鮮初始加料之羰基化合物之莫耳比範圍係自0.025:1至0.25:1。
19. 如申請專利範圍第1項之方法，其中二硫代縮酮觸媒促進劑水解成為其解離產物，其中之一是硫醇觸媒促進劑化合物，形成一種粗製反應混合物包括：經由羰基化合物反應物與酚系化合物反應物之縮合所產生之多酚產物之產率，餵供該粗製反應混合物(係來自反應區域之流出物液流)至一分離區，自包含二硫代縮酮觸媒促進劑(含該硫醇觸媒促進劑化合物)之解離產物之至少一部分分離多酚產物為一粗製多酚產物流，及回收硫醇觸媒促進劑至反應區或任何餵流至反應區之反應物。
20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中在循環步驟前，將餾份在回收區中更進一步處理以便加濃硫醇觸媒促進劑的濃度(相對於該餾份中之其濃度)。
21. 如申請專利範圍第19項之方法，其中二硫代縮酮觸媒促

六、申請專利範圍

進劑對經使用作為送至反應區之新鮮初始加料之羰基化合物的莫耳比範圍係自0.025:1至0.25:1。

22. 如申請專利範圍第20項之方法，其中在將二硫代縮酮觸媒促進劑組合物的新鮮初始加料加至反應區後，餵供二硫代縮酮觸媒促進劑組合物之新鮮補足進料至反應區其數量足以補足循環過程期間硫醇觸媒促進劑損耗及在循環前，回收區中硫醇的任何視需要回收。
23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中經餵供至反應區之補足二硫代縮酮觸媒促進劑化合物的數量是以硫醇化合物的總重量為基準，每小時1重量%或更少。
24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中新鮮補足進料包括經由下列結構式所代表之二硫代縮酮觸媒促進劑：

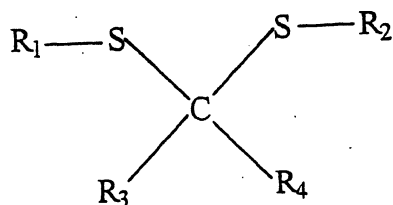


其中 R_1 ， R_2 ， R_3 ， R_4 每一者獨立是支鏈或非支鏈、飽和或不飽和烷基基團；可將 R_1 和 R_2 在一起共價連合而形成一個二價基團，及可將 R_3 和 R_4 在一起共價連合而形成一個二價基團，及 R_3 和 R_4 之一亦可能代表氫。

25. 如申請專利範圍第24項之方法，其中 R_1 ， R_2 ， R_3 ， R_4 每一者獨立是含有自1至4個碳原子之飽和烷基基團。
26. 如申請專利範圍第25項之方法，其中新鮮補足進料包括2,2-雙(硫代甲基)丙烷。

六、申請專利範圍

27. 如申請專利範圍第1項之方法，其中酸觸媒包括一種酸性陽離子交換樹脂其具有大於4.0 meq/克，乾重量之陽離子交換能力。
28. 如申請專利範圍第1項之方法，其中反應物在酸性觸媒上之接觸時間相當於每小時0.1至10的重量小時空間速度。
29. 如申請專利範圍第1項之方法，其中縮合程序產生包括雙酚-A之多酚產物。
30. 一種用於製造多酚化合物之方法，包括將包括下列各成份引入一反應區中：酚系化合物反應物、羰基化合物反應物、和包括二硫代縮酮化合物之觸媒促進劑組合物，及於一種酸觸媒之存在下，使各成份在反應區內起反應。
31. 如申請專利範圍第30項之方法，其中多酚化合物包括雙酚-A。
32. 如申請專利範圍第30項之方法，其中二硫代縮酮化合物具有經共價連接至一共同碳原子上之至少兩個硫原子。
33. 如申請專利範圍第30項之方法，其中二硫代縮酮化合物係由下列結構式代表：



其中， R_1 ， R_2 ， R_3 ， R_4 每一者獨立是支鏈或非支鏈、飽和或不飽和脂族、環脂族、芳基、雜環、烷氧基、芳

六、申請專利範圍

氧基或羧基基團；可將 R_1 和 R_2 在一起共價連合而形成一個二價基團，及可將 R_3 和 R_4 在一起共價連接而形成一個二價基團，又 R_3 和 R_4 之一亦可能代表氫。

34. 如申請專利範圍第33項之方法，其中 R_1 ， R_2 ， R_3 ， R_4 每一者獨立是支鏈或非支鏈，飽和或不飽和烷基基團。
35. 如申請專利範圍第34項之方法，其中 R_1 ， R_2 ， R_3 ， R_4 每一者獨立是含有自1至4個碳原子之飽和烷基基團。
36. 如申請專利範圍第30項之方法，其中二硫代縮酮化合物包括2,2-雙(硫代甲基)丙烷。
37. 如申請專利範圍第30項之方法，其中二硫代縮酮觸媒促進劑組合物是一種在反應區中解離成為與經引入反應區中者相同之羰基化合物之型式。
38. 如申請專利範圍第30項之方法，其中該二硫代縮酮觸媒促進劑化合物具有如包括烷基、芳基、烷芳基或芳烷基硫醇化合物之其解離產物，相同或較高之用於轉化羰基化合物之一階速率。
39. 如申請專利範圍第38項之方法，其中解離產物包括甲基硫醇。
40. 如申請專利範圍第30項之方法，其中該二硫代縮酮觸媒促進劑化合物具有如包括烷基、芳基、烷芳基或芳烷基硫醇化合物之其解離產物，相同或較高之向著形成雙酚-A之選擇性。
41. 如申請專利範圍第40項之方法，其中解離產物包括甲基硫醇。
42. 如申請專利範圍第30項之方法，其中酸觸媒包括酸性陽離子交換樹脂其具有大於4.0 meq/克乾重量之陽離子交

六、申請專利範圍

換能力。

43. 如申請專利範圍第30項之方法，其中反應物在酸性觸媒上之接觸時間係等於每小時0.1至10的重量小時空間速度。
44. 如申請專利範圍第30項之方法，其中多酚產物實質上由雙酚-A所組成，羰基反應物實質上由丙酮所組成，而酚系反應物實質上由酚所組成。
45. 如申請專利範圍第44項之方法，其中二硫代縮酮觸媒促進劑化合物實質上由2,2-雙(硫代甲基)丙烷所組成。
46. 如申請專利範圍第45項之方法，其中酸觸媒包括一種酸性陽離子交換樹脂。
47. 一種合成方法，包括將酚系化合物、羰基化合物及二硫代縮酮觸媒促進劑添加在一起；水解二硫代縮酮觸媒促進劑成為其解離產物，及於一種酸觸媒和解離產物之存在下，使酚系化合物與羰基化合物縮合。
48. 如申請專利範圍第47項之方法，其中縮合之產物實質上由雙酚-A所組成，羰基反應物實質上由丙酮所組成、而酚系反應物實質上由酚所組成。
49. 如申請專利範圍第48項之方法，其中二硫代縮酮觸媒促進劑化合物實質上由2,2-雙(硫代甲基)丙烷所組成。
50. 如申請專利範圍第47項之方法，其中酸觸媒包括一種酸性陽離子交換樹脂。
51. 如申請專利範圍第47項之方法，包括另外添加水。
52. 如申請專利範圍第47項之方法，包括就地製造水作為用於水解二硫代縮酮觸媒促進劑成為其解離產物之水解劑。