202000636

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202000636 A

(43)公開日： 中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：107120286 (22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 06 月 13 日

(51)Int. Cl.： *C07C67/26 (2006.01)* *C07C69/82 (2006.01)*

(71)申請人：遠東新世紀股份有限公司 (中華民國) FAR EASTERN NEW CENTURY CORPORATION (TW)
臺北市大安區敦化南路 2 段 207 號 36 樓

(72)發明人：黃德仁 HWANG, DER-REN (TW) ；王正廷 WANG, CHENG-TING (TW) ；王筱嬋 WANG, HSIAO-CHAN (TW)

(74)代理人：高玉駿；楊祺雄

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 11 頁

(54)名稱

雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法

(57)摘要

一種雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，包含使環氧乙烷與對苯二甲酸以 2.5：1 至 3.5：1 的莫耳比例範圍在一溶劑混合物中加熱進行反應，該溶劑混合物包括重量比例範圍為 0.2：1 至 5：1 的水與二醇共溶劑，且該加熱溫度不高於 150℃。本發明的製法具有轉化率高及副產物低的優點，且無需額外處理有機溶劑或大量的溶劑。

【發明說明書】

【中文發明名稱】雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法

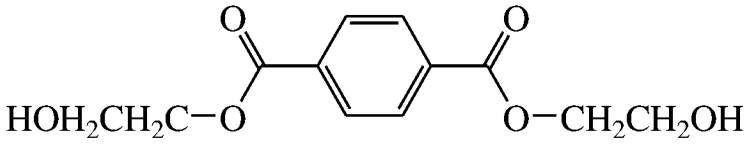
【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，特別是指一種在一包括水與二醇共溶劑的溶劑混合物中加熱進行反應的製法。

【先前技術】

【0002】 工業上，製造雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯[bis(2-hydroxyethyl) terephthalate, BHET，如以下化學式B所示]可透過環氧乙烷(ethylene oxide)與對苯二甲酸反應得到。BHET具有雙醇(diol)的結構，後續可應用於聚酯製程中。

[化學式B]

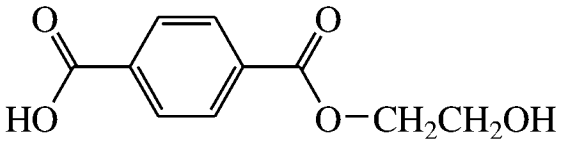


【0003】 US 7332548公開一種以環氧乙烷與對苯二甲酸反應製得部分酯化的對苯二甲酸的製程，此技術是以甲苯作為溶劑。然而，此法之對苯二甲酸轉化率最多約只能達55%，且其反應溫度需高達180~280℃。其轉化率過低代表環氧乙烷未完全反應殆盡，後續還需將未反應的環氧乙烷回收，此會使生產成本增加而不利於商業化量產。一般來說，對苯二甲酸轉化率高於90%才有利於商業化量產。

【0004】 US 6310233公開一種以環氧乙烷與對苯二甲酸反應製得BHET的製程，是以水及二甲醚作為溶劑混合物，但其對苯二

甲酸轉化率普遍在71%以下，且其製得的產物中仍有相當高比例的對苯二甲酸單2-羥乙酯[mono(2-hydroxyethyl) terephthalate, MHET，如以下化學式M所示]。MHET具有羧酸的結構及醇的結構，若將MHET應用於聚酯合成中，其反應性不佳，會使得聚酯聚合度無法提高，所以一般來說，MHET副產物所佔比例越低越有利於後續的聚酯製程。

[化學式M]



【0005】 此外，上述US 7332548及US 6310233的製程是使用甲苯或二甲醚等有機溶劑，當反應完成後，需要再額外耗費時間與成本移除有機溶劑廢液，且轉化率及副產物比例都有待改善。

【發明內容】

【0006】 因此，本發明之目的，即在提供一種雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，具有轉化率高及副產物低的優點，且無需額外處理有機溶劑或大量的溶劑，可以克服上述先前技術的缺點。

【0007】 於是，本發明雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法包含使環氧乙烷與對苯二甲酸以2.5：1至3.5：1的莫耳比例範圍在一溶劑混合物中加熱進行反應，該溶劑混合物包括重量比例範圍為0.2：1至5：1的水與二醇共溶劑，且該加熱溫度不高於150℃。

【0008】 本發明之功效在於：藉由本發明雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，不僅具有轉化率高及副產物低的優點，且無需額外處理有機溶劑或大量的溶劑。

【0009】 以下將就本發明內容進行詳細說明：

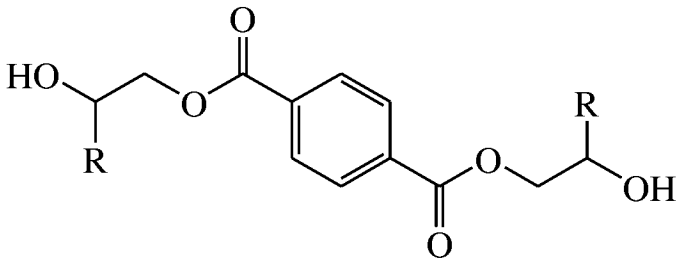
【0010】 本發明雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法包含使環氧乙烷與對苯二甲酸以2.5：1至3.5：1的莫耳比例範圍在一溶劑混合物中加熱進行反應，該加熱溫度不高於150℃，且該溶劑混合物包括重量比例範圍為0.2：1至5：1的水與二醇共溶劑。

【0011】 較佳地，該環氧乙烷與對苯二甲酸的莫耳比例範圍為2.5：1至3：1。

【0012】 較佳地，該加熱溫度的範圍為100至150℃，在本發明的具體實施例中，該加熱溫度為120℃。

【0013】 較佳地，該二醇共溶劑是選自於乙二醇、二乙二醇、如下化學式1所示的二醇化合物或上述的組合：

[化學式1]



【0014】 於化學式1中，R表示H、碳數範圍為1~6的直鏈或支鏈烷基。更佳地，於化學式1中，R表示H或甲基。在本發明的部分具體實施例中，R表示H，即該二醇共溶劑是BHET。

【0015】 較佳地，該混合溶劑包括重量比例範圍為0.2：1至1：1的水與二醇共溶劑。更佳地，該混合溶劑包括重量比例範圍為0.2：1至0.5：1的水與二醇共溶劑。

【0016】 較佳地，在該加熱進行反應之後，還包含降溫到70至120℃的溫度範圍中。

【0017】 較佳地，在該加熱進行反應之後，還包含降溫並移除水，該移除水的溫度範圍為75至120℃。

【實施方式】

【0018】 本發明將就以下實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，該等實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

【0019】 **＜實施例1＞**

【0020】 在1 L不鏽鋼反應器中置入345 g (2.077 mol)對苯二甲酸、3.89 g碳酸鈉、138 g水及69 g乙二醇(溶劑混合物總重為207 g)，加熱並攪拌至溫度為120℃，再以1 mL/min的流速緩慢注入環氧乙烷，控制溫度為120℃且壓力在7.0 kgf/cm^{2}以下，直到注入228.9 g (5.193 mol)環氧乙烷，持續反應15 min後，降溫到80℃，並在此溫度中利用減壓蒸餾移除水，冷卻至室溫後得到實施例1之BHET粗產物E1。

【0021】 **＜實施例2＞**

【0022】 實施例2的製法與實施例1相似，不同之處在於注入環氧乙烷直到注入量為274.4 g (6.230 mol)，得到實施例2之BHET粗產物E2。

【0023】 **＜實施例3~5＞**

【0024】 實施例3~5的製法與實施例2相似，不同之處在於將水及乙二醇的用量分別改變為172.5 g及34.5 g、69 g及138 g、34.5 g及172.5 g(溶劑混合物總重為207 g)，分別得到實施例3~5之BHET粗產物E3~E5。

【0025】 **＜實施例6＞**

【0026】 實施例6的製法與實施例5相似，不同之處在於將乙二醇改變為二乙二醇，得到實施例6之BHET粗產物E6。

【0027】 **＜實施例7＞**

【0028】 實施例7的製法與實施例3相似，不同之處在於將乙二醇改變為BHET，得到實施例7之BHET粗產物E7。

【0029】 **＜比較例1＞**

【0030】 比較例1的製法與實施例1相似，不同之處在於不加入乙二醇，並將水的用量改變為207 g，得到比較例1之BHET粗產物CE1。

【0031】 **＜比較例2及比較例3＞**

【0032】 比較例2及比較例3的製法與比較例1相似，不同之處在於注入環氧乙烷直到注入量分別為182.9 g (4.153 mol)及274.4 g (6.230 mol)，分別得到比較例2及比較例3之BHET粗產物CE2及CE3。

【0033】 **＜比較例4＞**

【0034】 比較例4的製法與實施例1相似，不同之處在於注入環氧乙烷直到注入量為182.9 g (4.153 mol)，得到比較例4之BHET粗產物CE4。

【0035】 上述實施例1~7及比較例1~4的反應物及溶劑的用量及比例整理如下表1。

【表1】

	反應物			溶劑		
	環氧乙烷	對苯二甲酸	莫耳比例	水	二醇共溶劑	重量比例
實施例1	5.193 mol	2.077 mol	2.5：1	138 g	69 g	2：1
實施例2	6.230 mol	2.077 mol	3：1	138 g	69 g	2：1
實施例3	6.230 mol	2.077 mol	3：1	172.5 g	34.5 g	5：1
實施例4	6.230 mol	2.077 mol	3：1	69 g	138 g	0.5：1
實施例5	6.230 mol	2.077 mol	3：1	34.5 g	172.5 g	0.2：1
實施例6	6.230 mol	2.077 mol	3：1	34.5 g	172.5 g	0.2：1
實施例7	6.230 mol	2.077 mol	3：1	172.5 g	34.5 g	5：1
比較例1	5.193 mol	2.077 mol	2.5：1	207 g	0	–
比較例2	4.153 mol	2.077 mol	2：1	207 g	0	–
比較例3	6.230 mol	2.077 mol	3：1	207 g	0	–
比較例4	4.153 mol	2.077 mol	2：1	138 g	69 g	2：1

【0036】 **＜對苯二甲酸轉化率(conversion)分析＞**

【0037】 利用^{1}H NMR (300 MHz，以DMSO作為溶劑)分析實施例1~7及比較例1~4之BHET粗產物中的對苯二甲酸轉化率，結果如下表2所示。

【0038】 **＜MHET副產物分析＞**

【0039】 利用HPLC (以重量比為7：3的甲醇與水作為溶劑；進樣量為10 μL；偵測波長為254 nm；流速為200 μL/min；0至5 min：以體積比為9：1的水及甲醇作為移動相，5至40 min：線性改變至以體積比為2：8的水及甲醇作為移動相，40至45 min：以體積比為2：8的水及甲醇作為移動相)分析實施例1~7及比較例1~4之BHET粗產物中的對苯二甲酸單2-羥乙酯(MHET)副產物與BHET的莫耳比值，結果如下表2所示。

【表2】

	對苯二甲酸轉化率	MHET/BHET(莫耳比值)
實施例1	90.06%	6.6×10^{-2}
實施例2	95.98%	5.8×10^{-2}
實施例3	94.42%	6.8×10^{-2}
實施例4	95.56%	4.6×10^{-2}
實施例5	91.56%	2.3×10^{-2}
實施例6	92.23%	3.0×10^{-2}
實施例7	95.97%	5.8×10^{-2}
比較例1	82.34%	6.7×10^{-2}
比較例2	83.65%	8.9×10^{-2}
比較例3	88.89%	7.0×10^{-2}
比較例5	83.61%	7.4×10^{-2}

【0040】 由表2可以明顯看出，實施例1~7的對苯二甲酸轉化率皆在90%以上，且MHET副產物與BHET的莫耳比值皆小於7.0×10^{-2}；特別是，實施例4~6的MHET副產物與BHET的莫耳比值皆小於5.0×10^{-2}。而比較例1~4的對苯二甲酸轉化率皆在89%以下，且MHET副產物與BHET的莫耳比值皆大於6.5×10^{-2}。

【0041】 更重要的是，透過上述實施例1~7的製法生產BHET時，最後只需在80℃中即可利用減壓蒸餾輕易移除水；而溶劑混合物中的乙二醇、二乙二醇或BHET則不需移除，在後續生產PET的製程中可作為反應原料。

【0042】 綜上所述，本發明雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法具有對苯二甲酸轉化率高(90%以上)及MHET副產物低(與BHET的莫耳比值低於7.0×10^{-2})的優點，且只需80℃即可輕易移除溶劑混合物中的水，無需額外耗費時間等成本處理有機溶劑或大量的溶劑，故確實能達成本發明之目的。

【0043】 惟以上所述者，僅為本發明之實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，凡是依本發明申請專利範圍及專利說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

202000636

【發明摘要】

【中文發明名稱】雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法

【中文】

一種雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，包含使環氧乙烷與對苯二甲酸以2.5：1至3.5：1的莫耳比例範圍在一溶劑混合物中加熱進行反應，該溶劑混合物包括重量比例範圍為0.2：1至5：1的水與二醇共溶劑，且該加熱溫度不高於150℃。本發明的製法具有轉化率高及副產物低的優點，且無需額外處理有機溶劑或大量的溶劑。

【指定代表圖】無

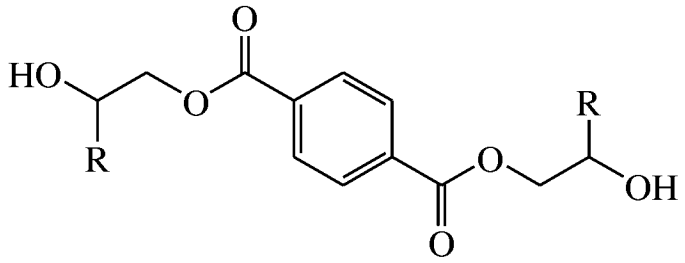
【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，包含：

使環氧乙烷與對苯二甲酸以2.5：1至3.5：1的莫耳比例範圍在一溶劑混合物中加熱進行反應，該溶劑混合物包括重量比例範圍為0.2：1至5：1的水與二醇共溶劑，且該加熱溫度不高於150℃。

【第2項】 如請求項1所述的雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，其中，該二醇共溶劑是選自於乙二醇、二乙二醇、如下化學式1所示的二醇化合物或上述的組合：

[化學式1]



於化學式1中，R表示H、碳數範圍為1~6的直鏈或支鏈烷基。

【第3項】 如請求項2所述的雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，其中，於化學式1中，R表示H或甲基。

【第4項】 如請求項1所述的雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，其中，該加熱溫度的範圍為100至150℃。

【第5項】 如請求項1所述的雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，其中，該混合溶劑包括重量比例範圍為0.2：1至1：1的水與二醇共溶劑。

【第6項】 如請求項1所述的雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，其中，該環氧乙烷與對苯二甲酸的莫耳比例範圍為2.5：1至3：1。

【第7項】 如請求項1所述的雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，在該加熱進行反應之後，還包含降溫到70至120℃的溫度範圍中。

【第8項】 如請求項1所述的雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，在該加熱進行反應之後，還包含降溫並移除水，該移除水的溫度範圍為75至120℃。