

【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

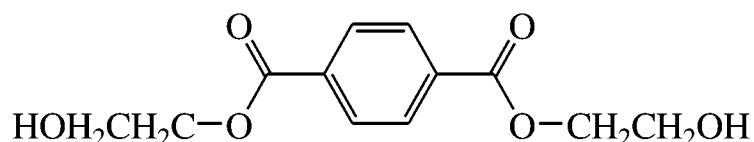
【技術領域】

【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，特別是指一種在一共溶劑中加熱進行反應的製法。

【先前技術】

【0002】 在一般聚對苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate, PET)的製程中，是先製得雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯[bis(2-hydroxyethyl) terephthalate, BHET，如以下化學式1所示]，再進行縮聚反應。工業上，BHET可透過環氧乙烷(ethylene oxide)與對苯二甲酸反應得到，以避免酯交換法產生甲醇副產物及直接酯化法需在加壓環境中反應、需添加大量乙二醇、產物組成中含有寡聚物等問題。

【化學式1】

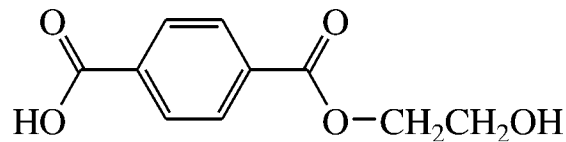


【0003】 US 3052711公開一種以環氧乙烷與對苯二甲酸反應製得BHET的製程，是以水作為溶劑，其透過連續式製程，可減少水與環氧乙烷反應成二醇的可能性，並減免產物BHET水解的問題，但其製程生產出每公斤的BHET，所產生的溶劑廢液量約有1公斤。

【0004】 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，是以甲苯作為溶劑，然而，其對苯二甲酸轉化率普遍在54.4%以下。

【0005】 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共溶劑，但其製得的主要產物為對苯二甲酸單2-羥乙酯 [mono(2-hydroxyethyl) terephthalate, MHET，如以下化學式2所示]。

【化學式2】



【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，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在一共溶劑中加熱進行反應，該共溶劑包括水與C₆~C₈碳氫化合物；其中，以對苯二甲酸為1 mol時，環氧乙烷的比例範圍為2~3 mol；且以C₆~C₈碳氫化合物為1重量份時，水的比例範圍為1~3重量份。

【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，可提高對苯二甲酸轉化率並降低副產物，且可降低溶劑的使用量。

【0009】 以下將就本發明內容進行詳細說明：

【0010】 較佳地，以對苯二甲酸為1 mol時，環氧乙烷的比例範圍為2.7~3 mol。

【0011】 較佳地，以對苯二甲酸為1 mol時，該共溶劑的比例範圍為3~10 mol。在本發明的具體實施例中，以對苯二甲酸為1 mol時，該共溶劑的比例範圍為3.3~4.5 mol。

【0012】 較佳地，該C₆~C₈碳氫化合物是選自於己烷、庚烷、辛烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯或其組合。更佳地，該C₆~C₈碳氫化合物是選自於甲苯或環己烷。

【0013】 較佳地，該反應是在一鹼的催化下進行。更佳地，該鹼是選自於碳酸鈉、碳酸鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉀、胺(amine)、有機銨鹽(organic ammonium salt)、無機銨鹽或其組合。在本發明的具體實施例中，該鹼是碳酸鈉。

【0014】 較佳地，在該環氧乙烷與該對苯二甲酸進行反應前，先將該對苯二甲酸與該共溶劑預混合，再於加熱下緩慢加入該環氧乙烷以進行反應。

【0015】 較佳地，該環氧乙烷與該對苯二甲酸進行反應的溫度範圍為100~150℃。在本發明的具體實施例中，該環氧乙烷與該對苯二甲酸進行反應的溫度約為120℃。

【0016】 較佳地，該環氧乙烷與該對苯二甲酸進行反應的壓力範圍為5~15 kgf/cm²。在本發明的具體實施例中，該環氧乙烷與該對苯二甲酸進行反應的壓力約為5~7 kgf/cm²。

【0017】 較佳地，在該環氧乙烷與該對苯二甲酸進行反應後，還包含一移除該共溶劑的步驟。在本發明的具體實施例中，在該環

氧乙烷與該對苯二甲酸進行反應後，還包含一利用減壓蒸餾移除該共溶劑的步驟。

【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、103.5 g水及103.5 g甲苯(共溶劑總重為207 g，總莫耳數為6.873 mol)，加熱並攪拌至溫度為120°C，再以1 mL/min的流速緩慢注入環氧乙烷，控制溫度為120°C且壓力在7.0 kgf/cm²以下，直到注入274.4 g (6.230 mol)環氧乙烷，持續反應15 min後，降溫至110°C並利用減壓蒸餾移除水及甲苯，冷卻至室溫後得到實施例1之BHET粗產物E1。

【0021】 < 實施例 2~4 >

【0022】 實施例2~4的製法與實施例1相同，不同之處在於注入環氧乙烷直到注入量分別為247.0 g (5.607 mol)、228.7 g (5.192 mol)及183.0 g (4.154 mol)，分別得到實施例2~4之BHET粗產物E2~E4。

【0023】 < 實施例 5 >

【0024】 實施例5的製法與實施例2相同，不同之處在於將水及甲苯的用量分別改變為155.25 g及51.75 g(共溶劑總重為207 g，總莫耳數為9.187 mol)，得到實施例5之BHET粗產物E5。

【0025】 < 實施例 6 >

【0026】 實施例6的製法與實施例2相同，不同之處在於將甲苯改變為環己烷(共溶劑總重為207 g，總莫耳數為6.980 mol)，最後利用減壓蒸餾移除水及環己烷，得到實施例6之BHET粗產物E6。

【0027】 < 比較例 1 >

【0028】 比較例1的製法與實施例2相同，不同之處在於不加入甲苯，並將水的用量改變為207 g(11.5 mol)，最後利用減壓蒸餾移除水，得到比較例1之BHET粗產物CE1。

【0029】 < 比較例 2 >

【0030】 比較例2的製法與實施例2相同，不同之處在於將水及甲苯的用量分別改變為51.75 g及155.25 g(共溶劑總重為207 g，總莫耳數為4.560 mol)，得到比較例2之BHET粗產物CE2。

【0031】 上述實施例1~6及比較例1~2的反應物及溶劑的用量及比例整理如下表1。其中，反應物的莫耳比值是以對苯二甲酸為1 mol時的環氧乙烷莫耳數；溶劑的重量比值是以碳氫化合物為1重量份時的水重。

【表1】

	反應物			溶劑			
	環氧乙烷	對苯二甲酸	莫耳 比值	水	碳氫 化合物	重量 比值	總莫耳數
實施例1	6.230 mol	2.077 mol	3	103.5 g	103.5 g	1	6.873 mol
實施例2	5.607 mol	2.077 mol	2.7	103.5 g	103.5 g	1	6.873 mol
實施例3	5.192 mol	2.077 mol	2.5	103.5 g	103.5 g	1	6.873 mol
實施例4	4.154 mol	2.077 mol	2	103.5 g	103.5 g	1	6.873 mol
實施例5	5.607 mol	2.077 mol	2.7	155.25 g	51.75 g	3	9.187 mol
實施例6	5.607 mol	2.077 mol	2.7	155.25 g	51.75 g	3	6.980 mol

比較例1	5.607 mol	2.077 mol	2.7	207 g	0	–	11.5 mol
比較例2	5.607 mol	2.077 mol	2.7	51.75 g	155.25 g	0.33	4.560 mol

【0032】 < 對苯二甲酸轉化率(**conversion**)分析 >

【0033】 利用¹H NMR (300 MHz, 以DMSO作為溶劑)分析實施例1~6及比較例1~2之BHET粗產物中的對苯二甲酸轉化率, 結果如下表2所示。

【0034】 < MHET副產物分析 >

【0035】 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1~6及比較例1~2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	99%	0 (MHET偵測值為0)
實施例2	88.28%	0.0145
實施例3	73.5%	0.0336
實施例4	63.82%	0.0152
實施例5	88%	0.0243
實施例6	88.1%	0 (MHET偵測值為0)
比較例1	56.5%	0.0534
比較例2	46.4%	0.0497

【0036】 由表2可以明顯看出, 實施例1~6的對苯二甲酸轉化率皆在63%以上, 且MHET副產物與BHET的莫耳比值皆小於

0.035；特別是，實施例1、2、5及6的對苯二甲酸轉化率皆在88%以上，且MHET副產物與BHET的莫耳比值皆小於0.025。而比較例1~2的對苯二甲酸轉化率皆在57%以下，且MHET副產物與BHET的莫耳比值皆大於0.045。

【0037】 此外，透過上述實施例1~6的製法生產BHET時，所產生的廢液總重量(相當於製程所需的共溶劑使用量)相較於US 3052711之製程可大幅減少至少35%，顯示本發明的製法能有效減少所產生的溶劑廢液量。

【0038】 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且MHET副產物低的優點，並可降低溶劑的使用量以減少廢液處理成本，故確實能達成本發明之目的。

【0039】 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。



201906809

申請日: 106/07/03

IPC分類: *C07C 67/26* (2006.01)
C07C 69/82 (2006.01)**【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在一共溶劑中加熱進行反應，該共溶劑包括水與C₆~C₈碳氫化合物；其中，以對苯二甲酸為1 mol時，環氧乙烷的比例範圍為2~3 mol；且以C₆~C₈碳氫化合物為1重量份時，水的比例範圍為1~3重量份。本發明的製法可提高對苯二甲酸轉化率並降低副產物，且可降低溶劑的使用量。

【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在一共溶劑中加熱進行反應，該共溶劑包括水與C₆~C₈碳氫化合物；

其中，以對苯二甲酸為1 mol時，環氧乙烷的比例範圍為2~3 mol；且以C₆~C₈碳氫化合物為1重量份時，水的比例範圍為1~3重量份。

【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，以對苯二甲酸為1 mol時，環氧乙烷的比例範圍為2.7~3 mol。

【第3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，以對苯二甲酸為1 mol時，該共溶劑的比例範圍為3~10 mol。

【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C₆~C₈碳氫化合物是選自於己烷、庚烷、辛烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯或其組合。

【第5項】如請求項4所述的雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，其中，該C₆~C₈碳氫化合物是選自於甲苯或環己烷。

【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，該反應是在一鹼的催化下進行。

【第7項】如請求項6所述的雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，其中，該鹼是選自於碳酸鈉、碳酸鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉀、胺、有機銨鹽、無機銨鹽或其組合。

- 【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，其中，在該環氧乙烷與該對苯二甲酸進行反應前，先將該對苯二甲酸與該共溶劑預混合，再於加熱下緩慢加入該環氧乙烷以進行反應。
- 【第9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，該環氧乙烷與該對苯二甲酸進行反應的溫度範圍為100~150℃。
- 【第10項】 如請求項1所述的雙(2-羥基乙基)對苯二甲酸酯的製法，在該環氧乙烷與該對苯二甲酸進行反應後，還包含一移除該共溶劑的步驟。