

公告本

389752

修正  
88年11月29日  
充

申請日期	86.10.1
案號	86114495
類別	CONC 51/15

A4  
C4

389752

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	羥基苯甲酸之製法
	英文	Process for Preparing Hydroxybenzoic Acids
二、發明 創作人	姓名	(1)古屋政幸 (2)長友昭憲 (3)和田勝
	國籍	日本
	住、居所	(1)日本國福岡縣大牟田市黃金町2-13 (2)日本國福岡縣大牟田市平原町原300-513 (3)日本國福岡縣大牟田市大字歷木1807-158
三、申請人	姓名 (名稱)	三井化學股份有限公司 (三井化學株式會社)
	國籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞が關3丁目2番5號
	代表人 姓名	佐藤彰夫

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

公告本

389752

修正  
88年11月29日  
充

申請日期	86.10.1
案號	86114495
類別	CONC 51/15

A4  
C4

389752

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	羥基苯甲酸之製法
	英文	Process for Preparing Hydroxybenzoic Acids
二、發明 創作人	姓名	(1)古屋政幸 (2)長友昭憲 (3)和田勝
	國籍	日本
	住、居所	(1)日本國福岡縣大牟田市黃金町2-13 (2)日本國福岡縣大牟田市平原町原300-513 (3)日本國福岡縣大牟田市大字歷木1807-158
三、申請人	姓名 (名稱)	三井化學股份有限公司 (三井化學株式會社)
	國籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞が關3丁目2番5號
	代表人 姓名	佐藤彰夫

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期：1996-10-2 案號：8-261715，有 無主張優先權  
1996-12-16 8-335516

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

### 發明之背景

#### (i) 發明之範疇

本發明係關於一種製備羥基苯甲酸之方法。更特定而言，其係關於在做為感壓記錄紙顯影劑、農業化學品、抗氧化劑等化學品合成原料上之有用之烷基水楊酸諸如3,5-二烷基水楊酸之有工業效益之製法。

#### (ii) 先前技術

製備羥基苯甲酸之方法中，長久以來Kolbe-Schmidt反應即為人所知，其包含酚之鹼金屬鹽與二氧化碳反應。

最近幾年，基於某些工業效益的觀點，有關Kolbe-Schmidt反應之改良技術，即在溶液或漿體狀態進行反應以代替固相反應之方法，已被廣泛地研究。例如，日本專利申請案公開公報第165341/1988揭示一種3,5-二烷基水楊酸之製法，包括添加一種鹼金屬氫氧化物水溶液及2,4-二烷基酚於烴類溶劑中(2,4-二烷基酚含量超過鹼化物)，藉共沸脫水除去水分以合成2,4-二烷基酚之無水鹼金屬鹽，再將該鹽與二氧化碳反應。然而此方法中反應物質傾向成為糊劑狀態，造成攪拌困難。因而如後述之比較例所示，無法得到足夠的反應產率。

日本專利申請案公開公報第34944/1989揭示於烴溶劑(如甲苯、礪五圓)的混合液中反應，然而該礪五圓係黏稠且高沸點的溶劑，因此由於礪五圓與結晶物間的附著性，很難回收所有礪五圓。

在日本專利申請案公開公報第178947/1991所揭示之方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

法中，2,4-二烷基酚與鹼金屬氫氧化物係於低碳醇中反應，隨後再將該低碳醇與反應產生的水蒸餾除去。其次，所得的2,4-二烷基酚濕鹼金屬鹽再與二氧化碳反應。然而該與二氧化碳的反應係在無溶劑之固相狀態進行，因此不被認為係具有工業效益之方法。

日本專利申請案公開公報第90047/1991揭示一種方法，包含將2,4-二甲基酚與鹼金屬氫氧化物在烴溶劑與1,3-二甲基-2-咪唑啉酮的混合溶劑中加熱，進行共沸脫水除去水分，以生成2,4-二烷基酚之濕鹼金屬鹽，再將其與二氧化碳在混合溶劑中反應，以得到3,5-二烷基水楊酸。在此方法中，反應溶液被直接排入一種酸性液體中，以取得反應物。然而，此種方法很難從水層中回收昂貴的1,3-二甲基-2-咪唑啉酮，因此不被認為係具有工業效益的方法。此外，該被揭示之說明書提及從經濟觀點而言，1,3-二甲基-2-咪唑啉酮的使用量最好為原料酚之1至5重量%，但若該化合物以此用量使用，脫水時反應系統必定成為糊劑狀態，因此該反應系統實質上接近固態反應，以致使用一般攪拌器攪拌變為不可能。即使勉強持續進行反應，也不會得到足夠的反應產率。

當反應在質子惰性極性有機溶劑諸如砵五園或1,3-二甲基-2-咪唑啉酮中進行的場合，可得到高反應產率，但如上文所述，在由反應溶液中取出產品及回收溶劑上存在許多困難。

亦即，如果質子惰性極性有機溶劑被用為反應溶劑，反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(3)

應雖可在高反應產率之下進行，但反應之後，即使3,5-二烷基水楊酸的鹼金屬鹽可自反應溶液中結晶及收集，由於此金屬鹽在質子惰性極性有機溶劑中之溶解度高，其取出產率遠比反應產率為低。另一方面，雖可能加入大量的不良溶劑以取出產物，但其體積效率非常差。再者，所得到的3,5-二烷基水楊酸之濕鹼金屬鹽將包含大量的質子惰性極性有機溶劑。由於3,5-二烷基水楊酸的鹼金屬鹽與質子惰性極性有機溶劑之間存在特殊的交互作用，藉該不良溶劑清洗以移去質子惰性極性有機溶劑將非常困難。如果將所得到之包含質子惰性極性有機溶劑之3,5-二烷基水楊酸鹼金屬鹽溶於水中並進行酸化析出，則所包含之全部質子惰性極性有機溶劑將移入酸化濾液所生成之結晶中，而更將造成損失。

除如上述，藉結晶法將3,5-二烷基水楊酸的鹼金屬鹽取出外，另有一種技術是採用濃縮反應溶液之方法。然而在此方法中，高沸點溶劑如1,3-二甲基-2-咪唑啉酮或五圓的蒸餾效率並不好，且如上所述，由於特殊的交互作用存在於3,5-二烷基水楊酸的鹼金屬鹽與質子惰性極性有機溶劑之間，因此藉蒸餾將其全量回收是不可能的。

另一方面，即使將反應溶液直接溶於水中（不將3,5-二烷基水楊酸的鹼金屬鹽取出）而進行分離，並將該分離的水層進行酸化析出，則幾乎所有的質子惰性極性有機溶劑將移入酸化析出之濾液中，而終將造成損失。又為了由大量水中回收質子惰性極性有機溶劑，必須蒸去大量的水，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明(4)

因此之故，考慮到能源效率，本技術並無工業實用性。基於體認到質子惰性極性有機溶劑之損失無法避免，因此從經濟之觀點，考慮降低質子惰性極性有機溶劑之使用量，但是如果質子惰性極性有機溶劑之量降低，反應溶液隨即變為糊劑狀態而實質在固相下反應，因此反應產率也會變差。

### 發明之簡要說明

因此，本發明目的之一為提供一種依據 Kolbe-Schmidt 反應，用質子惰性極性有機溶劑作為反應溶劑，以自酚製備羥基苯甲酸之工業實用方法。又本方法具有優異之反應產率及產品取出產率，且能在實質上完全回收使用過的質子惰性極性有機溶劑。

本發明人等曾致力於研究，試圖解決習知技術之問題，結果發現一種方法，包含使用質子惰性極性有機溶劑做為反應溶劑，將酚與鹼金屬化合物反應，生成該酚之鹼金屬鹽，繼而將該鹼金屬鹽與二氧化碳反應以得到羥基苯甲酸，並且該羥基苯甲酸之鹼金屬鹽，可於反應後藉充分提高酚對羥基苯甲酸及質子惰性極性有機溶劑之總量之莫耳比而定量取出，且所得到的濕產物並不包含任何質子惰性極性有機溶劑。如此完成本發明。

亦即，本發明係關於一種羥基苯甲酸之製法，包含使用質子惰性極性有機溶劑為反應溶劑，將酚與鹼金屬化合物反應以生成該酚之鹼金屬鹽，繼而將該鹼金屬鹽與二氧化碳反應以得到羥基苯甲酸；該方法包含在酚對鹼金屬與質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(5)

子惰性極性有機溶劑總量之莫耳比大於1之條件下，進行該反應。該方法尚包括將結晶物自反應溶液中沉澱、將固體自溶液中分離以得到羥基苯甲酸之濕鹼金屬鹽、將該濕鹼金屬鹽溶於水中、及藉酸化將結晶物自反應溶液中沉澱以得到羥基苯甲酸之步驟。

### 發明之詳細說明

在本發明中，鹼金屬化合物及相對於該鹼金屬化合物為過量之酚，共同在質子惰性極性有機溶劑中加熱，以生成該酚之鹼金屬鹽。此時，生成之水由此系統中除去，且在脫水完全之後，將所得酚之鹼金屬鹽與二氧化碳反應，以得到所期望之羥基苯甲酸。

本發明所使用之酚種類並無受到特殊限制，酚及選擇性取代之酚均可被採用。其取代基之實例包括具有1至20個碳原子之直鏈及分枝鏈烷基、烯基、烷氧基、醯基；苯基、胺基、羧基、磺酸基、硫醇基及硝基，這些基可被選擇性地取代。此外，取代基的數目可以選擇性，且對取代的位置也無特殊限制。如果酚的取代基為複數，則這些取代基可為相同或互異。

在這些取代基中，被烷基取代之酚及被烷氧基取代之酚因具有高反應選擇性及高反應產率故較佳，而其中又以二烷基酚為最佳。該烷基之實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、辛基及2-乙基己基。

本發明所使用之鹼金屬化合物並無特殊限制，鹼金屬氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(6)

氧化物及鹼金屬醇化物均可被採用。然而就操作的簡易性及經濟性的觀點而言，可使用的鹼金屬氫氧化物，以氫氧化鈉及氫氧化鉀為代表。其可以固態或具有選擇性濃度的水溶液態使用。

本發明所使用的酚量應被調節成，除了比質子惰性極性有機溶劑多1莫耳外，且反應完成之後相對於每莫耳生成之羥基苯甲酸之鹼金屬鹽，有1至9莫耳，而以2至6莫耳為較佳。如果酚對羥基苯甲酸之鹼金屬鹽之比例大於上述範圍，將使體積效率降低。相反地，如果酚對羥基苯甲酸之鹼金屬鹽及質子惰性極性有機溶劑的比例低於上述程度，則得自該反應的羥基苯甲酸之鹼金屬鹽之結晶產率將會變差，且羥基苯甲酸之濕鹼金屬鹽將包含大量的質子惰性極性有機溶劑。因此，當該濕產物溶解於水再加以分離時，所包含的全量質子惰性極性有機溶劑，將移入被分離水層之酸化濾液所生成之結晶中，因而造成損失。酚量之上述調整可在供反應之酚及鹼金屬化合物添加之時，或在酚之鹼金屬鹽與二氧化碳反應之前，亦或在反應過程之中或反應完成之後進行。然而如果該調整係在酚之鹼金屬鹽與二氧化碳反應之前，反應過程中或反應完成之後，該多餘的酚必須自羥基苯甲酸之鹼金屬鹽之結晶及分離後的回收溶液中移出，才能再回到第二次反應的原料系統中，而造成效率降低。因此，最佳的情況是在供反應之酚及鹼金屬化合物添加之時進行該調整。

本發明中，該酚之添加量較佳為能使相對於每莫耳鹼金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

屬化合物有2至10莫耳，此外，相對於每莫耳質子惰性極性有機溶劑有2至30莫耳者。如上文所述，如果酚大於上述範圍，將使體積效率降低。相反地，如果酚的比例低於上述程度，則得自該反應的羥基苯甲酸之鹼金屬鹽的結晶產率將會變差，且羥基苯甲酸之濕鹼金屬鹽將包含大量的質子惰性極性有機溶劑。因此，當該濕產物溶解於水再加以分離時，所包含的全量質子惰性極性有機溶劑，將移入分離出之水層之酸化析出濾液中，因而造成損失。

可使用於本發明之質子惰性極性有機溶劑的實例包括醯胺溶劑，例如N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二丙基-2-咪唑啉酮、1,3-二丁基-2-咪唑啉酮，及含硫溶劑例如二甲基亞碲及碲五圓。此等溶劑可單獨使用或合併兩種或更多種一起使用。有機溶劑以能在鹼金屬化合物存在下有優異穩定性者為佳，特別地，以採用1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及碲五圓為更佳。質子惰性極性有機溶劑的用量視酚的用量而定，但在每莫耳鹼金屬化合物0.3至3莫耳的範圍，而以0.3至1.5莫耳為較佳。如果該質子惰性極性有機溶劑的用量低於上述範圍，則反應系統變成糊劑狀而無法用一般攪拌器攪拌，並且無法得到足夠的反應產率。相反地，如果該量高於上述範圍，則得自該反應的羥基苯甲酸之鹼金屬鹽的結晶產率將會變差。

在本發明中，於酚與鹼金屬化合物反應形成鹼金屬鹽之期間所產生之水，將隨同反應原料中的水，在大氣壓力或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(8)

減壓下，從系統中除去。為有效進行脫水，可使用共沸脫水劑。共沸脫水劑的種類並無特別限制，但通常使用烴溶劑。烴溶劑的實例包括脂族烴，如己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、石油醚及煤油，芳香烴如苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、異丙苯、二苯醚及萘，及鹵化烴如1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、氯苯、鄰-二氯苯及對-二氯苯。此等溶劑可單獨使用或合併兩種或更多種一起使用。共沸脫水劑的使用量取決於進入此系統的水量，但通常為該系統水量的2至10重量倍。脫水完成之後，所用的共沸脫水劑可自系統中蒸去，否則其會留在系統中而再進行下一個反應。

本發明中該由酚及鹼金屬化合物製造酚之鹼金屬鹽之反應，係在大氣壓力或減壓下進行。此時反應溫度取決於所選擇共沸脫水劑之種類及真空度，而反應混合物加熱至共沸脫水劑與水之共沸溫度所蒸餾出之水則由系統中除去。與水同時蒸餾出之共沸脫水劑可循環回到此系統，或依蒸餾損失之量重新添加。

對於所生成之酚之鹼金屬鹽與二氧化碳之反應並無特別限制，但其通常在反應溫度為80至200℃，二氧化碳壓力為1至20 kg/cm<sup>2</sup>之熱壓反應器中進行。

反應時間取決於反應溫度及二氧化碳壓力，但通常1至6小時即已足夠。依照原料酚或所生成羥基苯甲酸之種類，有時在產生羥基苯甲酸之後，反應系統會變成糊劑狀態而使得攪拌困難。在此情況下，可預先加入一種對該反應為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(9)

惰性之潤滑劑，以使與二氧化碳之反應得以進行，而不對反應產率有所影響。潤滑劑之種類並無特別限制，但考慮到反應型態及操作簡易性，通常使用烴溶劑。該烴溶劑的實例包括脂族烴，如己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、石油醚及煤油，芳香烴如苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、異丙苯、二苯醚及萘，及鹵化烴如1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、氯苯、鄰-二氯苯及對-二氯苯。

該所得到的羥基苯甲酸之鹼金屬鹽，可藉冷卻結晶法或使用不良溶劑再沉澱法而結晶，繼而以常用的固相-液相分離操作，如過濾法或離心分離法而加以分離。可使用的不良溶劑包含烴溶劑，而典型的烴溶劑實例包括脂族烴，如己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、石油醚及煤油，芳香烴如苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、異丙苯、二苯醚及萘，及鹵化烴如1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、氯苯、鄰-二氯苯及對-二氯苯；此等溶劑可單獨使用或合併兩種或更多種一起使用。該做為不良溶劑的烴溶劑，可與上述做為共沸脫水劑及潤滑劑的烴溶劑相同或不同，但基於溶劑回收的考量，最好使用相同的溶劑。

將所得到的羥基苯甲酸之濕鹼金屬鹽係溶於水中，而該主要包含用過之烴溶劑之有機層被分離及除去。最後水層再以礦酸如鹽酸、硫酸及硝酸加以中和，而沉澱結晶物再藉常用的固相-液相分離操作，如過濾法或離心分離法而加以分離，以得到實質上無不純物之羥基苯甲酸。如果羥

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(10)

基苯甲酸之濕鹼金屬鹽之沖洗不完全，則分離所得到之該水層包含酚。在此情況下，則加入相同的烴溶劑以進行萃取/分離，使得酚轉入有機層，最後水層再以礦酸如鹽酸、硫酸及硝酸加以中和，而沉澱結晶物再藉常用的固相-液相分離操作，如過濾法或離心分離法而加以分離，以得到實質上無不純物之羥基苯甲酸。

本發明中，已將羥基苯甲酸之鹼金屬鹽分離之回收液實質上包含酚、質子惰性極性有機溶劑及做為共沸脫水劑及潤滑劑的烴溶劑。因此，在烴溶劑被如蒸餾之操作回收之後，回收之溶液回到原料系統，而該鹼金屬化合物及酚依其所消耗的量重新補充，以重建反應循環體系。在某種特定狀況下，回收溶劑包含少量的羥基苯甲酸之鹼金屬鹽及無機鹽類，但這種情況時，回收溶液可用少量水清洗及萃取，使羥基苯甲酸之鹼金屬鹽及無機鹽類轉移到水層。隨後，烴溶劑例如被蒸餾之操作回收，回收之溶液回到原料系統，而該鹼金屬化合物及酚依其所消耗的量重新補充，以重建反應循環體系。更且，回收之烴溶劑可再度使用做為共沸脫水劑及潤滑劑。

如上文所述，本發明係提供一種依據 Kolbe-Schmidt 反應，使用質子惰性極性有機溶劑作為反應溶劑，以自酚製備羥基苯甲酸之工業實用方法。本方法具有優異之反應產率及產品取出產率，且能在實質上完全回收使用過的質子惰性極性有機溶劑。

### 【實施例】

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(11)

以下，本發明將參照實施例做更詳細之說明，但本發明之範圍並不僅僅局限於這些實施例。

在下文中，3,5-二(第三丁基)水楊酸(以下簡稱「DBSA」)及各種羥基苯甲酸係以高效液相層析法(HPLC)進行分析，1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(以下簡稱「DMi」)及礬五圓係以氣體層析法(GC)進行分析，而鈉含量則以鹽酸滴定法進行分析。

### 實施例 1

在一 200 ml 四頸燒瓶中放入 74.29 g (0.36 莫耳) 2,4-二(第三丁基)酚(以下簡稱「DBP」)，6.16 g (0.054 莫耳) 的 DMi，20 g 的甲苯及 4.9 g (0.06 莫耳) 之 49 重量 % NaOH 水溶液，接著在加熱下進行共沸脫水。當化學計量之水被蒸餾除去之後，將反應溶液放入 300 ml 熱壓反應器中，並加入 75g 甲苯。隨後，將該溶液加熱至 120℃，讓其在 6 kg/cm<sup>2</sup> G 下吸收二氧化碳氣體，並在此壓力下進行反應 5 小時。轉化率為 88.0 % / NaOH。將所得到的反應溶液冷卻至 70℃，並放置 2 小時以使反應趨於成熟。繼而，進行過濾及清洗以收集 3,5-二(第三丁基)水楊酸鈉(以下簡稱「DBSA-Na」)。根據分析，濕產物中無法偵測到 DMi，由此可以確定 DMi 之所有量均存在於濾液及清洗液體中。該濕產物於 60℃ 溶於 36 g 水中，並分離及除去該甲苯層。隨後，將溶於水層中的甲苯在加熱下蒸餾除去。在剩餘的水層中，經 2 小時逐滴加入 44.2 g 之 6 重量 % 硫酸以進行酸化析出，而將最後的沉澱物過濾、清洗及乾燥以得到 DBSA。其純度為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(12)

99.8 %，產率為 85.0 % / NaOH。

### 實施例 2

在一 200 ml 四頸燒瓶中放入 74.29 g (0.36 莫耳) DBP，11.99 g (0.105 莫耳) DMi，27 g 甲苯及 4.9 g (0.06 莫耳) 49 重量 % NaOH 水溶液，接著在加熱下進行共沸脫水。當化學計量之水被蒸餾除去之後，將反應溶液放入 300 ml 熱壓反應器中，並加入 75 g 甲苯。隨後，將該溶液加熱至 120℃，讓其在 6 kg/cm<sup>2</sup> G 下吸收二氧化碳氣體，並在此壓力下進行反應 5 小時。在此狀況下，轉化率為 92.2 % / NaOH。將所得到的反應溶液冷卻至 80℃，並在此壓力下加入 100 g 己烷。繼而，進行過濾及清洗以收集所得到的 DBSA-Na。此濕 DBSA-Na 不包含任何 DMi。該濕產物於 60℃ 溶於 40 g 水中，並分離及除去甲苯層。隨後，將溶於水層中的甲苯在加熱下蒸餾除去。在剩餘的水層中，經 2 小時逐滴加入 44.2 g 之 6 重量 % 硫酸以進行酸化析出，將最後的沉澱物過濾、清洗及乾燥以得 DBSA。其純度為 99.8 %，產率為 84.8 % / NaOH。

### 實施例 3

將在實施例 1 之濾取 DBSA-Na 之步驟中之濾液與清洗液互相混合，在加熱下將甲苯蒸餾除去，以得到一種實質上包含 DBP、DMi 及相當於溶解度之含量之 DBSA-Na 的溶液。繼而，將 4.41 g 之 49 重量 % NaOH、10.52 g 之 DBP 及 20 g 之甲苯加入該溶液中，並進行與實施例 1 相同的步驟。於是，可得到純度為 99.8 % 之 DBSA，產率為 98 % / 加入之 DBP。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(13)

## 實施例 4

在一四頸燒瓶中加入 49.53g (0.240 莫耳) DBP, 2.05g (0.018 莫耳) DMi, 及 40g 二甲苯, 並將此溶液加熱直到開始回流。繼而將 4.41g (0.054 莫耳) 之 49 重量 % NaOH 水溶液經 2 小時逐滴加入, 同時進行共沸脫水。隨後, 逐滴加入 20 g 二甲苯並回流 2 小時使反應趨於成熟。確定化學計量之水已被蒸餾除去。將反應溶液放入 300 ml 熱壓反應器中, 並加熱至 120°C, 讓其在 6 kg/cm<sup>2</sup> G 下吸收二氧化碳氣體, 接著在此溫度下進行反應 5 小時以使反應趨於成熟。在此狀況下, 轉化率為 92.1 % / NaOH。將該反應溶液緩慢冷卻至 70°C, 繼而在 70°C 結晶兩小時。在同樣溫度下將該反應溶液 (一種 DBSA-Na 之漿液) 過濾, 繼而以 20g 之二甲苯清洗三次, 以得到 35.57g 之 0 濕 DBSA-Na。根據分析, 濕 DBSA-Na 之量及鈉含量分別為 34.0 重量 % 及 3.12 重量 %, 而不含任何 DMi。更且, DBSA-Na 之取出產率為 90% / NaOH。由此可以確定在加熱、過濾及清洗的步驟中, DMi 已完全回收在濾液及清洗液中。該濕產物於 60°C 溶於 54g 水中, 並以 18g 二甲苯進行兩次萃取操作, 以得到水層。溶於此水層之二甲苯藉減壓蒸餾除去, 在該水層中, 經 2 小時逐滴加入 49g 之 6 重量 % 硫酸溶液以進行酸化析出, 因而得到水溶液之 DBSA-Na 漿液。接著, 將該水溶液之 DBSA-Na 漿液過濾、以 12g 之水清洗三次, 以取出濕 DBSA, 並將該濕 DBSA 乾燥。因而得到 12.0g 之 DBSA, 其純度為 99.9% 以上。以純 DBSA 計算, 由原料而來的總取出產率為 89.7% / NaOH。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(14)

### 實施例 5

將來自實施例 4 之濾取 DBSA-Na 步驟 (取出產率為 90% / NaOH) 中之濾液與清洗液之混合物加熱蒸餾，以除去二甲苯，而得到一種實質上包含 DBP、DMi 及相當於溶解度之含量之 DBSA-Na (2 莫耳 % / NaOH) 之溶液。其次，將 10.03g 之 DBP 及 40g 之二甲苯加入該溶液中，並將此溶液加熱直到開始回流。當 4.06g 之 49 重量 % NaOH 水溶液逐滴加入後，即開始共沸脫水，隨後進行與實施例 4 相同的步驟。結果，得到純度為 99.8% 的 DBSA，產率為 98% / 加入之 DBP。

在 DBSA-Na 過濾步驟中所得之濾液與清洗液之混合物中，溶入 5 莫耳 % DBSA-Na。該混合物在 60℃ 以 5g 水清洗以萃取在水層中之所有 DBSA-Na。在水溶液萃取層中，損失 1 莫耳 % / (進料量) DMi。萃取之後，二甲苯同樣地從有機層中蒸餾除去，並將 9.83g 之 DBP，40g 之二甲苯及 1 莫耳 % 之 DMi 加入。其次，將此溶液加熱直到開始回流，當 3.98g 之 49 重量 % NaOH 水溶液逐滴加入後，即進行共沸脫水。隨後依據與實施例 4 相同的步驟，進行反應。將所得之濕 DBSA-Na 溶於 60℃，54g 之水中，並將該溶液與上述回收濾液及清洗液之混合物之水溶液萃取層混合。該溶液以二甲苯清洗，繼而分離以得到。溶於此水層的二甲苯在減壓下蒸餾除去，在該水層中經 2 小時逐滴加入 49g 之 6% 硫酸溶液以進行酸化析出，因而得到 DBSA。結果，純度為 99.8% 而產率為 98.1% / (加入之 DBP)。

之後，重覆六次相同的操作，但關於反應產率、取出產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(15)

率、產品純度及DMI損失百分比均無任何問題。

### 實施例 6

在一四頸燒瓶中加入 74.29g (0.36 莫耳) DBP, 11.99g (0.105 莫耳) 礬五圓, 20g 二甲苯及 4.9g (0.06 莫耳) 的 49 重量 % NaOH 水溶液, 並加熱進行共沸脫水。化學計量之水被蒸餾除去之後。將反應溶液放入 300ml 熱壓反應器中, 並加入 75 g 二甲苯。隨後將此溶液加熱至 120°C, 讓其在 6 kg/cm<sup>2</sup> G 下吸收二氧化碳氣體, 並在此壓力下反應 5 小時。在此狀況下, 轉化率為 88.0% / NaOH。將所得的反應溶液冷卻至 45°C, 並以兩小時讓其成熟。其次將所得的 DBSA-Na 沉澱物過濾及清洗以得到 DBSA-Na。確定濕產物中不存在礬五圓, 所有的礬五圓均在濾液及清洗液中。該濕產物於 60°C 溶於 36g 水中, 並將有機層分離除去。隨後, 溶於水層的甲苯在加熱下蒸餾除去。在該剩餘的中經 2 小時逐滴加入 44.2g 之 6 重量 % 硫酸溶液以進行結晶, 並將所得沉澱物過濾、清洗及乾燥, 以得到 DBSA。其純度為 99.8% 而產率為 70.0% / NaOH。另一方面, 在 DBSA-Na 過濾的步驟中, 將濾出液與清洗液互相混合, 在加熱下蒸餾以回收甲苯, 因而得到一種實質上包含 DBP、礬五圓及溶解度含量之 DBSA-Na 的溶液。將 3.43g 之 49 重量 % NaOH、8.67g DBP 及 20g 回收甲苯加入該溶液中而形成 DBP-Na, 且再度進行 Kolbe-Schmidt 反應。接著, 將該溶液進行與上述相同的步驟, 可得到純度為 99.8% 之 DBSA, 產率 98% / 加入之 DBP。

### 實施例 7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明(16)

在一 200ml 四頸燒瓶中，放入 43.97g (0.36 莫耳) 2,4-二甲苯酚，6.8g (0.06 莫耳) DMi，20g 甲苯，2.50g (0.06 莫耳) 之 96 重量% NaOH 片粒及 1.08g 水，接著進行共沸脫水。當化學劑量之水被蒸餾除去之後，將反應溶液放入 300ml 熱壓反應器中讓其吸收二氧化碳氣體，並在 120℃，6kg/cm<sup>2</sup> G 下進行反應 6 小時。在此狀況下，轉化率為 90.3% / 原料 2,4-二甲苯酚。將所得到的反應溶液加入 100g 甲苯，並在 5℃ 下使趨於成熟。其次，所得到的沉澱物經過濾及清洗以得到 3,5-二甲基水楊酸-鈉。該濕產物溶於 75g 水中，分離並除去該甲苯層。隨後，在該水層中，經 2 小時逐滴加入 210 g 之 5 重量% 硫酸以進行結晶。將沉澱的結晶物過濾、清洗及乾燥以得到 3,5-二甲基水楊酸。其純度為 99.0% 而其產率為 72.0 % / 原料 2,4-二甲苯酚。

### 實施例 8

在一 200ml 四頸燒瓶中，放入 41.26g (0.20 莫耳) DBP、15g 甲苯，68.4g (0.60 莫耳) DMi 及 16.33g (0.20 莫耳) 之 49 重量% NaOH 的水溶液，接著進行共沸脫水。當大體為化學計量之水被蒸餾除去之後，將甲苯減壓蒸餾除去，再將反應溶液放入 300ml 熱壓反應器中。隨後將此溶液熱至 120℃，讓其在 6kg/cm<sup>2</sup> G 下吸收二氧化碳氣體，並在此壓力下反應 5 小時。在此狀況下，轉化率為 89% / 原料 DBP。釋壓之後，將 247.6 g (1.20 莫耳) DBP 加到所得到的反應溶液中，並在 120℃ 反應 2 小時使趨於成熟。其次，將 100g 甲苯加入此溶液中，並在冰上將此混合物冷卻及攪拌 1 小時。所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(17)

得到的 DBSA-Na 沉澱物經過濾及以甲苯清洗三次，得到濕 DBSA-Na。取出產率為 76 % / NaOH。根據分析結果，濕產物不含 DMI，DMI 之所有量均存在於濾液及清洗液中。對所得的濕產物進行與實施例 1 同樣的步驟，以得到純度為 99.7 % 之 DBSA，產率為 75.7 % / NaOH。

實施例 9

在一 200ml 四頸燒瓶中，放入 49.53g (0.240 莫耳) 2,6-二第三丁基酚 (以下簡稱「2,6-DBP」)，2.05g (0.018 莫耳) DMI 及 40g 二甲苯，將此溶液加熱直到開始回流。隨後，將 4.41g (0.054 莫耳) 之 49 重量 % NaOH 水溶液經 5 小時逐滴加入，同時進行共沸脫水。隨後，逐滴加入 20g 二甲苯，並讓此溶液回流 2 小時直到成熟。確定化學劑量之水已被蒸餾除去。將反應溶液放入 300 ml 熱壓反應器中，並加熱至 160℃，讓其在 6 kg/cm<sup>2</sup> G 下吸收二氧化碳氣體，接著在此溫度下進行反應 5 小時使趨於成熟。在此狀況下，轉化率為 90.0 % / NaOH。將該反應溶液緩慢冷卻至 70℃，繼而在 70℃ 結晶兩小時。在同樣溫度下將該反應溶液過濾，繼而以 20 g 之二甲苯清洗三次，以得到濕 3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲酸鈉。根據分析，濕 3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲酸鈉的取出產率為 88.4 % / NaOH，而未測到任何 DMI。由此可以確定在加熱、過濾及清洗的步驟中，DMI 已完全回收在濾液及清洗液中。該濕產物於 60℃ 溶於 54 g 水中，並以 18g 二甲苯進行兩次萃取操作，以得到水層。將溶於此水層之二甲苯減壓蒸餾除去，在該水層中經 2 小時逐

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(18)

滴加入 49g 之 6 重量 % 硫酸溶液以進行結晶。接著，將所得到的沉澱物過濾，並以 12g 之水清洗三次。其次，將濕 3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲酸取出並予以乾燥，得到 12.0g 之 3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲酸，其純度為 99.9% 以上；依原料計算純產物之總取出產率為 88.0 % / NaOH。

實施例 10

在一 200 ml 四頸燒瓶中加入 49.53 g (0.240 莫耳) 4-第三辛基酚，2.05g (0.018 莫耳) DMi 及 40g 二甲苯，將此溶液加熱直到開始回流。隨後，將 4.41g (0.054 莫耳) 之 49 重量 % NaOH 水溶液經 5 小時逐滴加入，同時進行共沸脫水。隨後，逐滴加入 20g 之二甲苯，並讓此溶液回流 2 小時直到成熟。確定化學計量之水已被蒸餾除去。將反應溶液放入 300ml 熱壓反應器中，並熱至 130℃，讓其在 6 kg/cm<sup>2</sup> G 下吸收二氧化碳氣體，接著在此溫度下進行反應 5 小時使趨於成熟。在此狀況下，轉化率為 86.7% / NaOH。將該反應溶液緩慢冷卻至 70℃，繼而在 70℃ 結晶兩小時。在同樣溫度下將該反應溶液過濾，繼而以 20g 之二甲苯清洗三次，以得到濕 5-第三辛基水楊酸鈉。根據分析，5-第三辛基水楊酸鈉的取出產率為 85.3 % / NaOH，而未測到任何 DMi。由此可以確定在加熱、過濾及清洗的步驟中，DMi 已完全回收在濾液及清洗液中。該濕產物於 60℃ 溶於 54g 水中，並以 18g 二甲苯進行兩次萃取操作，以得到水層。將溶於此水層之二甲苯減壓蒸餾除去，在該水層中經 2 小時逐滴加入 49g 之 6 重量 % 硫酸溶液以進行結晶。接著，將所得到的沉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(19)

澱物過濾、並以 12 g 之水清洗三次。其次，將濕 5-第三辛基水楊酸取出並予以乾燥，因而得到 11.52g 之 5-第三辛基水楊酸。在此情況下，其純度為 99.9 % 以上，並依原料計算純產物之總取出產率為 85.2 % / NaOH。

### 實施例 11

在一 200ml 四頸燒瓶中加入 29.79g (0.240 莫耳) 4-甲氧基酚，2.05g (0.018 莫耳) DMi 及 40g 二甲苯，將此溶液加熱直到開始回流。隨後，將 4.41g (0.054 莫耳) 的 49 重量 % NaOH 水溶液經 5 小時逐滴加入，同時進行共沸脫水。隨後，逐滴加入 20g 之二甲苯，並讓此溶液回流 2 小時直到成熟。確定化學計量之水已被蒸餾除去。將反應溶液放入 300ml 熱壓反應器中，並加熱至 160℃，讓其在 6kg/cm<sup>2</sup> G 下吸收二氧化碳氣體，接著在此溫度下進行反應 7 小時使趨於成熟。在此狀況下，轉化率為 74.9 % / NaOH。將該反應溶液緩慢冷卻至 70℃，繼而在 70℃ 結晶兩小時。在同樣溫度下將該反應溶液過濾，繼而以 20g 之二甲苯清洗三次，以得到濕 5-甲氧基水楊酸鈉。根據分析，5-甲氧基水楊酸的取出產率為 72.8 % / NaOH，而未測到任何 DMi。由此可以確定在加熱、過濾及清洗的步驟中，DMi 已完全回收在濾液及清洗液中。該濕產物於 60℃ 溶於 54 g 水中，並以 18 g 二甲苯進行兩次萃取操作，以得到水層。將溶於此水層的二甲苯減壓蒸餾除去，在該水層中經 2 小時逐滴加入 49g 之 6 重量 % 硫酸溶液以進行結晶。接著，將所得到的沉澱物過濾，並以 12 g 之水清洗三次。其次，將濕之 5-甲氧基水楊酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明(20)

取出並予以乾燥，因而得到6.60 g之5-甲氧基水楊酸。在此情況下，其純度為99.9 %以上，且依原料計算純產物之總取出產率為72.7 % / NaOH。

### 比較例 1

在一200ml四頸燒瓶中加入20.63g(0.1莫耳)DBP，100g甲苯，4.18g(0.1莫耳)片狀NaOH(純度96 %)及1.8g水，接著進行共沸脫水。在脫水期間，反應物質變成糊劑狀態，以致無法攪拌。因此，將50g甲苯加入以繼續其反應，但脫水則不完全。因此，僅有70%之化學劑量之水被蒸餾除去。將反應物質放入熱壓反應器中，並在120℃，6 kg/cm<sup>2</sup> G之二氧化碳壓力下進行反應5小時。轉化率低至11.5 % / NaOH。

### 比較例 2

在一200ml四頸燒瓶中加入20.63g(0.1莫耳)DBP，100g甲苯，3g(0.026莫耳)DMi及8.16g(0.1莫耳)之49% NaOH水溶液，接著進行共沸脫水。在脫水期間，反應物質變成糊劑狀態，以致不可能攪拌，因此，共沸脫水受到干擾。將該糊狀物放入熱壓反應器中，並在120℃，6kg/cm<sup>2</sup> G之二氧化碳壓力下進行反應5小時。轉化率低至17.8% / NaOH。在將水加入此反應溶液之後，將溶液分離，在所得到的水層中逐滴加入200g之3 %硫酸溶液以進行結晶。最後所得的DBSA轉化率為17.7 % / NaOH。再者，酸化結晶之後，DMi之所有量均存在於濾液及清洗液中。

### 比較例 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(21)

在一個 200ml 四頸燒瓶中放入 41.26g (0.2 莫耳) DBP, 15g 甲苯, 68.5g (0.60 莫耳) DMi 及 16.33g (0.2 莫耳) 49 重量 % NaOH 的水溶液, 接著進行共沸脫水。當化學計量之水蒸餾除去之後, 將甲苯在減壓下蒸去, 再將反應溶液放入 300ml 熱壓反應器中。隨後將此溶液熱至 120°C, 讓其在 6 kg/cm<sup>2</sup> G 下吸收二氧化碳氣體, 並在此壓力下反應 5 小時。轉化率為 89 % / NaOH。繼而, 將 150g 甲苯加入此溶液中, 並在冰上將此混合物冷卻及連續攪拌 1 小時, 過濾後以甲苯清洗三次, 得到 126.2g 濕產物。根據分析結果, 濕產物中, DBSA 為 25.9 重量%, DMi 為 11.8 重量%, 鈉含量為 2.4 重量%, 取出產率為 65.3 % / DBP, 損失在濕產物中之 DMi 為 21.7 % / 加入之 DMi。繼而, 在該濕產物中加入 150g 甲苯, 並在冰冷卻下連續攪拌 0.5 小時, 形成淤漿。隨後將該淤漿過濾, 繼而以甲苯清洗五次, 以得到 96.6g 之濕產物。根據上述同樣的分析, DBSA 為 29.3 重量%, DMi 為 13.4 重量%, 鈉含量為 2.7 重量%, 以及損失在濕產物中之 DMi 為 18.9 % / 加入之 DMi。將濕產物溶於 200 g 水之後, 將所得的有機層分離, 接著將 30 g 甲苯加入水層中, 該混合物被萃取及分離以得到水層。將溶解的甲苯減壓蒸餾除去之後, 在該水層中, 於室溫緩慢逐滴加入 400 g 之 3 % 硫酸水溶液以形成結晶, 接著攪拌 0.5 小時。然後, 將藉酸化而結晶的溶液過濾之後, 以純水清洗, 將所得的濕 DBSA 乾燥以得到 28.1g 之 DBSA, 取出產率為 56.1 % / NaOH。另一方面, 分析濾液中之 DMi, 顯示損失在濾液及清洗液中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(22)

之 DMi 為 18.9 % / 加入之 DMi。所得到之 DBSA 之純度為 99.9 %，可以確定 DBSA 沒有含 DMi。

比較例 4

在比較例 3 中，結晶及分離出 DBSA-Na 之後，將甲苯自回收之濾液及清洗液中蒸餾除去，以得到一種實質上包含 DBP、DMi 及含量相當於溶解度之 DBSA-Na 之水層。在此水層中加入 14.53 g 之 49 % NaOH，36.72 g 之 DBP 及 12.9 g 之 DMi，隨後再一次進行與比較例 3 同樣的步驟。結果，反應產率低至 70% / 加入之 NaOH，甚至當加入甲苯且將溶液在冰上冷卻時，DBSA-Na 仍無法結晶而保持均勻溶液狀態。

比較例 5

在一四頸燒瓶中加入 74.28g (0.36 莫耳) DBP，20g 甲苯及 4.9g (0.06 莫耳) 49 重量 % NaOH 水溶液，並加熱進行共沸脫水。化學計量之水被蒸餾除去之後。將反應溶液放入 300 ml 熱壓反應器中，並加入 75 g 甲苯。隨後將此溶液加熱至 120℃，讓其在 6kg/cm<sup>2</sup> G 下吸收二氧化碳氣體，並在此壓力下反應 5 小時。轉化率低至 12.5 % / NaOH。

比較例 6

在一 500ml 燒瓶中，加入 41.2g (0.2 莫耳) DBP，8.4g (0.21 莫耳) 氫氧化鈉片粒，70cc 水，100cc 甲苯及 120cc (144g) 礬五圓。將此系統靜置在 70 至 80℃ 1 小時之後，將該溶液加熱至開始回流之溫度，藉甲苯-水共沸蒸餾將水除去。約 1.5 小時之後，水的蒸餾在反應系統溫度達到 125℃ 時停止，而將大體為化學計量之水回收。隨後，本系統

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(23)

進一步加熱到165℃以回收85cc甲苯，因而可得到DBP-Na之脫水礬五圓溶液。將該溶液置於一耐壓之熱壓反應器中，讓反應在120至130℃，二氧化碳壓力在8至9kg/cm<sup>2</sup> G下進行6小時直到二氧化碳氣體不再被偵測到。最後所得到的反應產物由熱壓反應器中取出，而藉簡單的減壓蒸餾回收128.3 g礬五圓（回收率 = 約89%）。繼而，將150 cc水加入回收之殘留物中，再加熱至約90℃，以溶解其內含物。隨後，加入1000 cc稀鹽酸以調節pH至2或以下，並藉過濾將沉澱的純白色DBSA收集起來。該沉澱物以水清洗並乾燥，以得到42 g（分離產率 = 84% / NaOH）純度為99%（HPLC）之DBSA。分析該酸化結晶所得到的濾液與清洗液之混合物之後，可以確定礬五圓之含量為約11% /（使用的礬五圓）。

比較例 7

以與比較例6相同之步驟，將41.2gDBP羧酸化，以得到包含DBSA-Na之礬五圓溶液。在此溶液中，加入280cc甲苯，因而使DBSA-Na沉澱。將所得的漿狀溶液過濾，繼而以150cc甲苯清洗三次，得到濕DBSA-Na。根據分析，可以確定15.0g礬五圓存在於該濕產物中（損失率 = 10.4% / 使用之礬五圓）。將該濕產物溶於150cc水中，並加入1000cc稀鹽酸，藉以調節pH值至2或更低，因而得到DBSA之漿溶液。將該漿溶液過濾以得到DBSA。另一方面，將過濾DBSA所得到的濾液加以分析，可以確定礬五圓存在於水溶液中。此例未進行回收操作。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

## 五、發明說明(24)

比較例 8

在一 200ml 四頸燒瓶中放入 20.63g (0.1 莫耳) DBP, 100 g 甲苯, 3g 礬五圓及 11.68 g (0.1 莫耳) 48% KOH 水溶液, 接著進行共沸脫水。在脫水期間, 反應物質變成糊劑狀態, 以致不可能攪拌, 因此, 共沸脫水受到干擾。將該糊狀物放入熱壓反應器中, 並在 120°C, 6 kg/cm<sup>2</sup> G 二氧化碳壓力下進行反應 5 小時。轉化率低至 15.2% / NaOH。

根據本發明之方法, 可提供一種依據 Kolbe-Schmidt 反應, 使用質子惰性極性有機溶劑做為反應溶劑, 自酚製備羥基苯甲酸之工業實用方法。本方法具有優異之反應產率及產品取出產率, 且大體能完全回收使用過的質子惰性極性有機溶劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 四、中文發明摘要(發明之名稱: 羥基苯甲酸之製法)

一種製備羥基苯甲酸之方法，包含藉著使用質子惰性極性有機溶劑為反應溶劑而將酚與鹼金屬化合物反應，生成該酚之鹼金屬鹽，繼而將該鹼金屬鹽與二氧化碳反應，以得到羥基苯甲酸；該方法包含在酚對鹼金屬與質子惰性極性有機溶劑之總量之莫耳比大於1之條件下進行該反應。該方法尚包括將結晶物自反應溶液中沉澱、將固體自溶液中分離以得到羥基苯甲酸之濕鹼金屬鹽、將該濕鹼金屬鹽溶於水中、及藉酸化將結晶物自反應溶液中沉澱以得到羥基苯甲酸之步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

## 英文發明摘要(發明之名稱: Process for Preparing Hydroxybenzoic Acids)

A process for preparing a hydroxybenzoic acid is herein disclosed which comprises reacting a phenol with an alkali metal compound by the use of an aprotic polar organic solvent as a reaction solvent to form an alkali metal salt of the phenol, and then reacting this alkali metal salt with carbon dioxide to obtain a hydroxybenzoic acid, said process comprising the step of carrying out the reaction under conditions that a molar ratio of the phenol to the total of the alkali metal compound and the aprotic polar organic solvent is larger than 1. Furthermore, the process may contain the steps of precipitating crystals from the reaction solution, separating the solid from the solution to obtain a wet alkali metal salt of the hydroxybenzoic acid, dissolving the wet alkali metal salt in water, and precipitating crystals from the solution by acidification to obtain the hydroxybenzoic acid.

訂

線

## 六、申請專利範圍

1. 一種羥基苯甲酸之製法，包含使用質子惰性極性有機溶劑做為反應溶劑，將酚與鹼金屬化合物反應，生成該酚之鹼金屬鹽，繼而將該鹼金屬鹽與二氧化碳反應，以得到羥基苯甲酸；該方法包含在酚對鹼金屬與質子惰性極性有機溶劑之總量之莫耳比大於1之條件下進行該反應。

2. 一種羥基苯甲酸之製法，包含使用質子惰性極性有機溶劑做為反應溶劑，將酚與鹼金屬化合物反應，生成該酚之鹼金屬鹽，繼而將該鹼金屬鹽與二氧化碳反應，以得到羥基苯甲酸；該方法包含在酚對鹼金屬與質子惰性極性有機溶劑之總量之莫耳比大於1之條件下進行該反應，將結晶物自反應溶液中沉澱，將固體自溶液中分離以得到羥基苯甲酸之濕鹼金屬鹽，該濕鹼金屬鹽被溶於水中並藉酸化析出溶液，而得到羥基苯甲酸。

3. 如申請專利範圍第1或2項之羥基苯甲酸之製法，其中該酚之添加量為能使酚與鹼金屬化合物之莫耳比為2~10:1，以及能使酚與質子惰性極性有機溶劑之莫耳比為2~30:1者；且質子惰性極性有機溶劑之用量為，相對於每莫耳鹼金屬化合物，使用0.3至3莫耳。

4. 如申請專利範圍第1或2項之羥基苯甲酸之製法，其中藉著酚與鹼金屬化合物反應生成酚之鹼金屬鹽以及該酚之鹼金屬鹽繼而與二氧化碳反應所生成之羥基苯甲酸之鹼金屬鹽於結晶及分離後，在其回收溶液中添加酚及鹼金屬化合物，其量相當於彼等被轉變成羥基苯甲酸之鹼金屬鹽之量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

## 六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第1或2項之羥基苯甲酸之製法，其中該質子惰性極性有機溶劑係1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。

6. 如申請專利範圍第1或2項之羥基苯甲酸之製法，其中該質子惰性極性有機溶劑係礪五園。

7. 如申請專利範圍第1或2項之羥基苯甲酸之製法，其中該酚係2,4-二甲基酚，而該羥基苯甲酸係3,5-二甲基水楊酸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線