

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年5月22日(22.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/077262 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 67/31 (2006.01) *C07C 69/94* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080621
- (22) 国際出願日: 2013年11月13日(13.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-251308 2012年11月15日(15.11.2012) JP
特願 2012-251309 2012年11月15日(15.11.2012) JP
特願 2012-251310 2012年11月15日(15.11.2012) JP
特願 2013-132816 2013年6月25日(25.06.2013) JP
特願 2013-132817 2013年6月25日(25.06.2013) JP
特願 2013-132818 2013年6月25日(25.06.2013) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP];
〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 青山 恭子 (AOYAMA, Kyoko); 〒7918044 愛媛県松山市西垣生町2345番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 樋田 幸三 (TOIDA, Kozo); 〒7918044 愛媛県松山市西垣生町

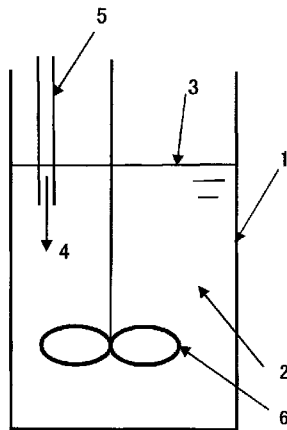
2345番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP).

- (74) 代理人: 為山 太郎 (TAMEYAMA, Taro); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 6,6'-(ETHYLENEDIOXY)DI-2-NAPHTHOIC ACID DIESTER

(54) 発明の名称: 6, 6'- (エチレンジオキシ) ジー2-ナフトエ酸ジエステルの製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for producing 6,6'-(ethylenedioxy)di-2-naphthoic acid diester. That is, to provide a method for efficiently producing 6,6'-(ethylenedioxy)di-2-naphthoic acid diester at a high yield. The present invention is a method for producing 6,6'-(ethylenedioxy)di-2-naphthoic acid diester by reacting 6-hydroxy-2-naphthoic acid ester and 1,2-dihalogenated ethane in the presence of an alkali metal or alkaline earth metal compound. The method is characterized in that the reaction is performed at a temperature of 90 to 200°C while continuously and directly adding 1,2-dihalogenated ethane to a liquid mixture of 6-hydroxy-2-naphthoic acid ester, an alkali metal or alkaline earth metal compound, and a solvent, without allowing contact with a gas above the gas/liquid interface of the liquid mixture.

(57) 要約: 本発明の目的は、6, 6'- (エチレンジオキシ) ジー2-ナフトエ酸ジエステルの製造方法を提供することにある。すなわち、効率的に高収率で6, 6'- (エチレンジオキシ) ジー2-ナフトエ酸ジエステルを製造する方法を提供することにある。本発明は、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステルをアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物の存在下で1, 2-ジハロゲン化エタンと反応させて6, 6'- (エチレンジオキシ) ジー2-ナフトエ酸ジエステルを製造する方法であって、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステル、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物、および溶媒からなる混合液体に、1, 2-ジハロゲン化エタンを前記混合液体の気液界面より上部に存在する気体に接触させることなく直接連続添加しながら、90~200°Cの温度にて反応させることを特徴とする。

WO 2014/077262 A1

WO 2014/077262 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸ジエステルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸ジエステルの製造方法に関する。本発明で得られる 6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸ジエステルは、機能性ポリマーの原料として有用な化合物である。

背景技術

[0002] 6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸ジエステルの従来の製造方法としては、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸エステルのアルカリ金属塩と 1, 2 - ジハロゲン化エタンとを反応させる製造方法が知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。しかしながら、この製造方法では、得られる 6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸ジエステルの収率が 25% 程度と極めて低い。また、1, 2 - ジハロゲン化エタンとして、1, 2 - ジブromoエタンを使用する場合には、反応は常圧でも実施できるが、1, 2 - ジクロロエタンを使用する場合には、過酷な高温、高圧下での反応条件の採用が必要である。

[0003] この低収率の問題を解決するために、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸エステルのアルカリ金属塩と 1, 2 - ジハロゲン化エタンとの反応において、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸エステルを添加して反応させる方法が知られている（例えば、特許文献 2 参照。）。しかしながら、この方法では、収率良く反応させるためには、高温高圧の過酷な反応条件が必要であり、60% 程度の収率で 6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸ジエステルを得るためには、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸エステルのアルカリ金属塩に対して 6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸エステルを 50 モル% 程度

添加する必要があるため、効率的な方法とは言えない。

[0004] また、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステルと1,2-ジハロゲン化エタンとの反応を炭酸カリウムの存在下、アルコール系溶媒や非プロトン性極性溶媒中で行う方法が知られている（例えば、特許文献3、4参照。）。しかしながら、この方法では、高温、高圧下での過酷な反応条件を採用することが必要であるか、または、あるいは高価な18-クラウン-6などを反応促進剤として添加することが必要である。更にその方法であっても、目的化合物の収率は30～50%程度と低い。

[0005] また、1,2-ジハロゲン化エタンの代わりに、1位と2位をメタンスルホニル化またはp-トルエンスルホニル化したエタンを用いる製造例もあるが、工業的な実施には困難が伴うことが予想される（例えば、特許文献5参照。）。特に6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステルとして、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステルを使用する場合、あるいは1,2-ジハロゲン化エタンとして安価に入手可能な1,2-ジクロロエタンを使用する場合には、高温、高圧下の反応条件下、反応促進剤を添加しても収率は30～40%程度と低い。そのため、6,6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルを工業的に満足すべきコストおよび収率で製造方法は見出されておらず、6,6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルを効率的に高収率で製造する方法が望まれている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭61-001646号公報
特許文献2：特公平01-016819号公報
特許文献3：特公平05-053782号公報
特許文献4：特開2009-286771号公報
特許文献5：特開2010-106016号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は従来技術では満足できなかった6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2 - ナフトエ酸ジエステルの製造方法を提供することにある。すなわち、本発明の目的は、効率的に高収率で6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2 - ナフトエ酸ジエステルを製造する方法を提供することにある。また別の目的は、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸エステルと1, 2 - ジハロゲン化エタンを反応させ、ハロゲン化ビニルの発生を抑制することのできる6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2 - ナフトエ酸ジエステルを製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸エステルをアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物の存在下で1, 2 - ジハロゲン化エタンと反応させて6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2 - ナフトエ酸ジエステルを製造する方法であって、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸エステル、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物、および溶媒からなる混合液体に、1, 2 - ジハロゲン化エタンを前記混合液体の気液界面より上部に存在する気体に接触させることなく直接連続添加しながら、90～200℃の温度にて反応させることを特徴とする6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2 - ナフトエ酸ジエステルの製造方法により、効率的に高収率で6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2 - ナフトエ酸ジエステルを製造可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] また好ましくは、本発明は以下の構成を採用する。

2 前記混合液体中に、前記反応に用いる1, 2 - ジハロゲン化エタンの一部を更に含むことを特徴とする前記の6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2 - ナフトエ酸ジエステルの製造方法。

3 前記直接連続添加を終了させた後も連続添加を行った温度を保ち反応させることを特徴とする前記の6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2 - ナフ

トエ酸ジエステルの製造方法。

4 前記アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物の使用量が、前記6ーヒドロキシー2ーナフトエ酸エステル1モルに対して0.95～4.0モル量であることを特徴とする前記の6, 6'ー(エチレンジオキシ)ジー2ーナフトエ酸ジエステルの製造方法。

5 前記1, 2ージハロゲン化エタンの使用量が、前記6ーヒドロキシー2ーナフトエ酸エステル1モルに対して0.4～5.0モル量であることを特徴とする前記の6, 6'ー(エチレンジオキシ)ジー2ーナフトエ酸ジエステルの製造方法。

6 前記アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物がアルカリ金属の炭酸塩であることを特徴とする前記の6, 6'ー(エチレンジオキシ)ジー2ーナフトエ酸ジエステルの製造方法。

7 前記アルカリ金属の炭酸塩が炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムであることを特徴とする前記の6, 6'ー(エチレンジオキシ)ジー2ーナフトエ酸ジエステルの製造方法。

8 反応開始時の前記混合液体が、1, 2ージハロゲン化エタンを含まない混合液体であることを特徴とする前記の6, 6'ー(エチレンジオキシ)ジー2ーナフトエ酸ジエステルの製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の製造方法によれば、上述の6, 6'ー(エチレンジオキシ)ジー2ーナフトエ酸ジエステルを効率的かつ高収率で製造することができる。また、本発明の製造方法によれば、副反応で生成するハロゲン化ビニルの生成を抑制することができる。本発明で得られる6, 6'ー(エチレンジオキシ)ジー2ーナフトエ酸ジエステルは、機能性ポリマーの原料として有用であり、例えば6, 6'ー(エチレンジオキシ)ジー2ーナフトエ酸を酸成分とし、エチレングリコールをグリコール成分とするポリエステルは295℃に近い融点を有し、かつ高ヤング率の成形品を溶融成形で製造できるという特徴を有する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の混合液体の気液界面より上部に存在する気体に接触させることなく、直接連続添加する方法に該当する添加方法の一例である。

[図2]本発明の混合液体の気液界面より上部に存在する気体に接触させることなく、直接連続添加する方法に該当する添加方法の別の一例である。

[図3]本発明の混合液体の気液界面より上部に存在する気体に接触させることなく、直接連続添加する方法に該当しない添加方法の一例である。

図面の符号

[0012] 1 反応槽

2 反応に提供される原料化合物、溶媒、目的化合物および反応中間体等が含まれる混合液体（反応混合液体）

3 気液界面

4 1, 2-ジハロゲン化エタンが反応混合液体中へ添加される方向

5 1, 2-ジハロゲン化エタンが反応混合液体中へ添加される際に用いられる添加管

6 反応槽に設置された攪拌翼

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を詳細に説明する。すなわち、本発明は、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステルをアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物の存在下で1, 2-ジハロゲン化エタンと反応させて6, 6'-（エチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸ジエステルを製造する方法において、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステル、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物、および溶媒からなる混合液体に、1, 2-ジハロゲン化エタンを前記混合液体の気液界面より上部に存在する気体に接触させることなく直接連続添加しながら、90～200℃の温度にて反応させることを特徴とする6, 6'-（エチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸ジエステルの製造方法である。

[0014] 本発明において、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステルのエステル基

を構成する官能基としては、直鎖状アルキルエステル基、分岐状アルキルエステル基、環状アルキルエステル基、炭素数6～10の芳香族エステル基を例示することができる。直鎖状アルキルエステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基、*n*-プロピルエステル基、*n*-ブチルエステル基、*n*-ペンチルエステル基、*n*-ヘキシルエステル基、*n*-オクチルエステル基、*n*-デシルエステル基、または*n*-ドデシルエステル基（ラウリルエステル基）などを例示することができる。分岐状アルキルエステル基としては、*i*so-プロピルエステル基、*sec*-ブチルエステル基、*i*so-ブチルエステル基、*tert*-ブチルエステル基、*i*so-ヘキシルエステル基、*i*so-オクチルエステル基、または*i*so-デシルエステル基などを例示することができる。環状アルキルエステル基としては、シクロペンチルエステル基、シクロヘキシルエステル基、シクロオクチルエステル基、またはシクロデシルエステル基などを例示することができる。環状アルキルエステル基においては、環は2つ以上あっても良い。また炭素数6～10の芳香族エステル基としては、フェニルエステル基、モノメチルフェニル基、ジメチルフェニル基、モノエチルフェニル基、ジエチルフェニル基、またはナフチルエステル基などを例示することができる。これらの官能基の中でもメチルエステル基、またはエチルエステル基が好ましい。

[0015] 本発明において使用することができる6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステルのより具体的な化合物の例としては、特に限定するものではないが、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エチルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸-*n*-プロピルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸-*i*so-プロピルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸-*n*-ブチルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸-*i*so-ブチルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸-*sec*-ブチルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸-*tert*-ブチルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸-*n*-ヘキシルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸-*n*-オクチルエステル、6-ヒドロ

キシ-2-ナフトエ酸-*i*-s-o-オクチルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸-*n*-デシルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸シクロヘキシルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸シクロオクチルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸シクロデシルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モノメチルフェニルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ジメチルフェニルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モノエチルフェニルエステル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ジエチルフェニルエステル、または6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ナフチルエステルなどを例示することができる。これらの中でも6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル、または6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エチルエステルが、その化合物の精製が行いやすく純度の高い化合物を得やすいこと、機能性ポリマーの原料としてポリマー製造工程で使用しやすいこと等の観点から好ましい。

[0016] 本発明において、1, 2-ジハロゲン化エタンとしては、特に限定するものではないが、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタン、1, 2-ジヨードエタン、1-ブromo-2-クロロエタン、1-ヨード-2-クロロエタン、または1-ヨード-2-ブromoエタンなどを例示することができる。これらの中でも1, 2-ジクロロエタンが好ましい。

本発明において、1, 2-ジハロゲン化エタンの使用量は、反応に用いる6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステル1モルに対して、通常、0.4～5.0モル量であるが、好ましくは0.5～3.5モル量を使用することである。より好ましくは1.0～2.8モル量を使用することであり、更により好ましくは1.1～2.5モル量を使用することである。1, 2-ジハロゲン化エタンの使用量が0.4モル量未満の場合には、原料転化率が低下する傾向にあり、一方、1, 2-ジハロゲン化エタンの使用量が5.0モル量を超える場合には、反応中間体である6-(2-ハロゲノエトキシ)-2-ナフトエ酸エステルの生成量が増加し、目的化合物である6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルの収率が低下する傾向にある。

。一方、0.4～5.0モル量の1, 2-ジハロゲン化エタンを使用する場合には、原料転化率が高く且つ副生成物の収率を抑制することができるので好ましいことがある。

[0017] 本発明において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物を用いることを好ましい特徴として挙げることができる。また、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物としては、アルカリ金属の炭酸塩であることが好ましい。さらに、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物としては、特に限定するものではないが、具体的には、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、水酸化物を例示することができる。炭酸塩としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、または炭酸バリウムなどを例示することができる。炭酸水素塩としては、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、または炭酸水素バリウムなどを例示することができる。リン酸塩としては、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸カルシウム、またはリン酸マグネシウムなどを例示することができる。水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、または水酸化バリウムなどを例示することができる。上記したアルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物の一部である水酸化物については、空気中の水分で変質することがある。そのような現象が起こることが無いという観点、および精密な計量が可能となるような形態（例えば粉末状）で容易に入手可能であるという観点から、炭酸塩、炭酸水素塩が好ましく用いることができる。精密な計量が可能となることにより、下記のような6-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸エステルに対するアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物の使用量を実現することが容易になり、目的化合物の収率を上げることができる場合がある。また、後述する溶媒への溶解性の観

点からも炭酸塩、炭酸水素塩を用いることが好ましい態様の1つである。以下、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物をアルカリ金属化合物等と略称することがある。

[0018] 本発明において、上記のアルカリ金属化合物等の使用量は、反応に用いる6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステル1モルに対して、通常、0.95～4.0モル量、好ましくは1.0～3.5モル量、より好ましくは1.7～3.2モル量、更により好ましくは2.0～3.0モル量を使用する。アルカリ金属化合物等の使用量が0.95モル量未満の場合には、原料転化率が低下する傾向にあり、一方、アルカリ金属の弱酸塩の使用量が4.0モル量を超える場合には、1,2-ジハロゲン化エタンが脱ハロゲン化水素などの副反応により消失するため、あるいは反応溶液のスラリー濃度が高くなり攪拌効率が低下するため、目的化合物である6,6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルの収率が低下する傾向にある。一方、0.95～4.0モル量のアルカリ金属化合物等を使用する場合には、原料転化率が高く且つ副生成物、特に1,2-ジハロゲン化エタンの脱離反応に基づき副生する化合物の収率を抑制することができるので好ましいことがある。

[0019] 本発明において、溶媒中で反応を行うが、用いる溶媒は、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、非プロトン性極性溶媒、またはアミド基含有溶媒を挙げることができる。アルコール系溶媒としてはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、またはオクタノールを挙げることができる。エーテル系溶媒としては、ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、またはジオキサンを挙げることができる。ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン(2-ブタノン)、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、またはイソホロンを挙げることができる。非プロトン性極性溶媒としては特に限定するものではないが、アセ

トニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジエチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルホスホロトリアミド、N－メチル－2－ピロリドン、N－エチル－2－ピロリドン、または1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノンなどが例示される。アミド基含有溶媒としては、N－モノメチルホルムアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジエチルホルムアミド、N－モノメチルアセトアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジエチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン、N－エチル－2－ピロリドン、または1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノンなどが例示される。これらの各種の溶媒は、1種単独でもあるいは2種以上を併用することもできる。上記の1，2－ジハロゲン化エタン、6－ヒドロキシ－2－ナフトエ酸エステル、アルカリ金属等を十分に溶解させることができるという観点からエーテル系溶媒、ケトン系溶媒、非プロトン性極性溶媒、またはアミド基含有溶媒が好ましいことがある。

[0020] これらの溶媒の使用量は、通常、反応に用いられる6－ヒドロキシ－2－ナフトエ酸エステルの重量に対して重量比で1～20倍量、好ましくは1～10倍量である。より好ましくは1～8倍量である。1倍量未満では、スラリー濃度が高すぎるため攪拌効率が悪くなり、一方、20倍量を超えると、基質濃度低下に伴い、反応速度が遅くなる。すなわち重量比で1～20倍量とすることで、適正な反応速度を達成することができ、目的化合物の生産性を上げることができる場合がある。

[0021] 本発明において、反応温度としては反応に用いられる6－ヒドロキシ－2－ナフトエ酸エステルや1，2－ジハロゲン化エタンの種類により異なるが、通常、90～200℃の範囲である。好ましくは100～190℃、より好ましくは110～180℃、更により好ましくは115～175℃である。より好ましくはアルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物が炭酸ナトリウムを用いる場合には、140～175℃の範囲であり、アルカリ金属また

はアルカリ土類金属化合物として炭酸カリウムを用いる場合には、90～120℃の範囲である。反応温度が90℃より低い場合には反応が進行しないかまたは反応時間が非常に長くなる傾向にある。一方、反応温度が200℃より高い場合には、生成物の分解反応および副反応が発生しやすくなる。また上記の反応温度域は1, 2-ジハロゲン化エタンの沸点未満の温度ではあるが沸点に近い場合または沸点を超える場合があるので後述するような事項、すなわち混合液体の気液界面より上部に存在する気体に接触させることなく直接連続添加を行うことに注意する必要がある。反応は、常圧または加圧下で実施できる。設備等の制約が少ないこと、簡易に操作が行えることから常圧で実施することが好ましい。本発明において、反応時間としては、反応に用いられる上記の6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステルや1, 2-ジハロゲン化エタンの種類、量および反応温度により異なるが、通常、0.5～48時間、好ましくは1～30時間である。

[0022] 本発明により得られる上記の6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルとしては、特に限定するものではないが、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジメチルエステル、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエチルエステル、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジ-n-プロピルエステル、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジ-isopropylエステル、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジ-n-ブチルエステル、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジ-isobutylエステル、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジ-tert-butylエステル、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジ-n-ヘキシルエステル、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジシクロヘキシルエステル、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジ-n-オクチルエステル、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジ-isooctylエステル、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジシクロオクチルエステル、6, 6'-(

エチレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸ジデシルエステル、6, 6'- (エチレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸ジシクロデシルエステル、6, 6'- (エチレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸ジフェニルエステル、6, 6'- (エチレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸ビス (モノメチルフェニル) エステル、6, 6'- (エチレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸ビス (ジメチルフェニル) エステル、6, 6'- (エチレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸ビス (モノエチルフェニル) ジフェニルエステル、6, 6'- (エチレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸ビス (ジエチルフェニル) ジフェニルエステル、または 6, 6'- (エチレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸ジナフチルエステルなどが例示される。

[0023] 本発明の製造方法においては、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステル、アルカリ金属化合物等および溶媒からなる混合液体に、1, 2-ジハロゲン化エタンを添加する。すなわち、反応開始前から6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステル、アルカリ金属化合物等および溶媒からなる混合液体を調製する必要がある。しかし、その混合液体の中に1, 2-ジハロゲン化エタンは含まれていても、含まれていなくても良い。すなわち、更に必要に応じて前記反応に用いる1, 2-ジハロゲン化エタンの一部を前記混合液体中に含んでいても良い。好ましくは反応終了時までに反応に用いる1, 2-ジハロゲン化エタンの全重量の0~90重量%、より好ましくは0~80重量%、更に好ましくは1~75重量%が反応開始時の前記混合液体中に含まれている場合である。更により好ましくは、反応開始時の混合液体が1, 2-ジハロゲン化エタンを含まない混合液体である場合、または反応開始時の混合液体が反応に供給される1, 2-ジハロゲン化エタンの30~75重量%を含む場合である。

[0024] 本発明の製造方法においては、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステル、アルカリ金属化合物等および溶媒からなる混合液体 (必要に応じて反応に用いられる1, 2-ジハロゲン化エタンの一部を反応開始前から含んでいても良い。以下同じ。) に、1, 2-ジハロゲン化エタンを前記混合液体の気

液界面より上部に存在する気体に接触させることなく直接連続添加しながら反応を行う。6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステル、アルカリ金属化合物等および溶媒からなる混合液体は、上記のそれぞれについて具体的に列挙した化合物中から、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステルに対して、好ましくは上記のモル倍量または重量倍量に従って構成され、常温あるいは、溶媒の沸点以下の温度まで一旦加熱して攪拌することによって得ることができる。上述した様に、その反応開始時における混合液体中に1, 2-ジハロゲン化エタンは含まれていなくても、含まれていても良い。

[0025] 更に本発明の製造方法においては、1, 2-ジハロゲン化エタンを6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステル、アルカリ金属化合物等が含まれている混合液体に、1, 2-ジハロゲン化エタンを前記混合液体の気液界面より上部に存在する気体に接触させることなく直接連続添加を行い、上記した所定温度にて反応させる必要がある。所定温度で反応させる当初から、反応に用いられる1, 2-ジハロゲン化エタンの全量が混合液体中に存在すると、混合液体中にアルカリ金属化合物等が多量に存在するので、1, 2-ジハロゲン化エタンが脱離反応を起こし、ハロゲン化ビニルが多量に生成することがある。さらに、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステルとアルカリ金属化合物等の反応により得られる多量のエステル基含有ナフチルオキシド金属等の塩（エステル基含有ナフレート誘導体のアルカリ金属等の塩）の存在により、1, 2-ジハロゲン化エタンが脱離反応を起こすことがある。さらにまた、反応器中の1, 2-ジハロゲン化エタンの量が低下するために、反応中間体である6-(2-ハロゲノエトキシ)-2-ナフトエ酸エステルの生成量が増加する。これらの要因が単独または組み合わさって、目的化合物である6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルの収率が低下するとの考え方も可能であろう。我々出願人も当初はこのように考えていた。

[0026] しかし、各種の反応条件を変更して種々の製造実験を行った結果、我々は以下の知見を得るに至った。すなわち、混合液体中に存在するアルカリ金属

化合物等は 1, 2-ハロゲン化エタンの脱離反応を起こす前に、まず 6-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸エステルのヒドロキシル基からの脱水素（プロトン）反応に消費され、エステル基含有ナフレート誘導体のアルカリ金属等の塩を生成する。その後、少量のそのエステル基含有ナフレート誘導体のアルカリ金属等の塩が混合液体中に存在しても、脱離反応の著しい進行には大きく寄与しないとの知見を我々は見出した。また反応開始時の混合液体中にある程度の量の 1, 2-ハロゲン化エタンが存在していた方が反応開始当初の目的化合物を生成する反応速度が上がる、と言った知見も我々は見出すに至った。そこで、反応開始時の混合液体中には、必要に応じて前記反応に用いる 1, 2-ジハロゲン化エタンの一部を反応開始前に含まれていても目的化合物の十分な収率を上げることができることを見出すに至った。また、同時にこの知見により、目的化合物を大量に製造するために必要となる条件でもある、全体の反応速度を上げることができる条件を見出すに至った。これらの知見を総合することにより、我々は本発明を完成するに至った。但し、反応開始当初から最終的に反応に供給される 1, 2-ジハロゲン化エタンの全量が、混合液体中に供する場合には、反応中間体である 6-（2-ハロゲノエトキシ）-2-ナフトエ酸エステルの生成量が増加したり、脱離反応により、塩化ビニル化合物の生成量が増加することとなり、好ましくない。

[0027] 本発明の製造方法における連続添加とは上記のような 1, 2-ジハロゲン化エタンの全量が反応開始時から混合液体中に存在する状況を回避するために、反応開始後に混合液体中に供給される 1, 2-ジハロゲン化エタンを、所定の時間をかけて、少量ずつ反応槽に供給されることを表している。また 6-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸エステルおよびアルカリ金属化合物等を含む混合液体中の 1, 2-ジハロゲン化エタンの濃度が必要以上に増加しないように、1, 2-ジハロゲン化エタンの連続添加速度は一定速度で行うことが好ましい。1, 2-ジハロゲン化エタンは反応中間体である 6-（2-ハロゲノエトキシ）-2-ナフトエ酸エステルの製造に消費されるので、反応の進行する間、混合液体中の 1, 2-ジハロゲン化エタンの濃度は減少する

からである。以上の観点から本発明においては、連続添加を必要とするものである。

一方当業者であれば、１，２－ジハロゲン化エタンを連続添加する代わりに、アルカリ金属化合物等を連続添加する方法も考えることができる。しかし、上述の特許文献２にも開示されているように、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸エステルとアルカリ金属化合物等が反応して得られるエステル基含有ナフレート誘導体のアルカリ金属等の塩（６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸エステルのアルカリ金属塩）が予め反応槽の内部に存在すると、反応槽内に多量に存在する１，２－ジハロゲン化エタンとの反応が促進される。その結果としてハロゲン化ビニルの多量の生成を招く。故に、反応器中には予め６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸エステルとアルカリ金属化合物等を存在させ、当該アルカリ金属塩が生成している条件が好ましく採用される。

[0028] さらに本発明においては、混合液体に、１，２－ジハロゲン化エタンは前記混合液体の気液界面より上部に存在する気体に接触させることなく添加する必要がある。具体的には、図１、図２に掲げたような添加の態様を挙げることができる。一方、図３に掲げたような添加の態様は本発明の上記のような添加方法には該当しない。

本発明に該当する添加方法と該当しない添加方法を、以下図１～３を用いて説明する。必要な反応を促進させるという観点から、本発明における反応温度は上述のように９０～２００℃、好ましくは１００～１９０℃である。しかし、この温度域にあっては、１，２－ジハロゲン化エタンは、その具体的な化合物の種類により異なるものの、当該１，２－ジハロゲン化エタンの沸点未満の温度ではあるが沸点に近い場合、またはその化合物の沸点を超える場合がある。

[0029] まず、その１，２－ジハロゲン化エタンの沸点未満の温度ではあるが沸点に近い場合、または沸点を超えるような場合であって、１，２－ジハロゲン化エタンを混合液体の気液界面の上部に存在する気体に接触するように添加した場合を説明する。すなわち本発明の製造方法の要件が満たされていない

場合である。具体的な添加の態様としては図3に挙げられるような場合が挙げられる。反応槽1には反応前であれば、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステル、アルカリ金属化合物等および溶媒からなる混合液体2（必要に応じて反応に用いられる1, 2-ジハロゲン化エタンの一部を反応開始前から含んでいても良い。以下同じ。）で満たされ、その混合液体の上部には気液界面3がある。また混合液体2は反応槽に設置された攪拌翼6によって攪拌されている。本発明における製造が開始されると、混合液体2には製造が進行するに従って、1, 2-ジハロゲン化エタンが添加管5を介して4で示した矢印の方向から反応槽の内部にある混合液体2に添加され、反応が開始する。反応が進行するに従って反応中間体、目的化合物、および副生成物等が混合液体2中に生成される。この添加管5の先端が気液界面3より上部に存在し、気液界面3より上部に存在する気体に接触させる状態で1, 2-ジハロゲン化エタンを添加したとすると、1, 2-ジハロゲン化エタンが混合液体2と混合する前に、1, 2-ジハロゲン化エタンが90～200℃の反応温度または反応温度近くまで熱せられた気液界面3上部に存在する気体と接することになる。この現象により、混合液体中に添加されるべき1, 2-ジハロゲン化エタンの少なくとも一部が気化し、混合液体中に添加されないことになる。そして、混合液体2中の6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステルまたは6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステルのアルカリ金属塩と最終的に反応しない、気化した1, 2-ジハロゲン化エタンが、混合液体の気液界面の上部に存在する可能性がある。その結果、目的化合物である6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルの収率が低下することになり、好ましくない。

[0030] 一方、その1, 2-ジハロゲン化エタンの沸点未満の温度ではあるが沸点に近い場合、または沸点を超えるような場合であって、1, 2-ジハロゲン化エタンを混合液体の気液界面の上部に存在する気体に接触しないように添加した場合を説明する。すなわち本発明の製造方法の要件が満たされている場合である。体的な添加の態様としては図1および図2に挙げられるような

場合が挙げられる。図 1 に示す添加の態様においては、添加管 5 の先端が混合液体 2 中にあり、図 3 と同様に 4 で表した矢印の方向から 1, 2-ジハロゲン化エタンが反応槽の内部にある混合液体 2 に添加され、反応が開始する。故に 1, 2-ジハロゲン化エタンは添加管 5 に囲まれた空間に沿って混合液体 2 の中へ添加されるので、気液界面 3 より上部に存在する気体に接触することなく 1, 2-ジハロゲン化エタンは反応槽 1 の内部にある混合液体 2 へ供給される。仮に、添加管 5 の内部で 1, 2-ジハロゲン化エタンの一部が気化したとしても、いまだ気化されていない液体状の 1, 2-ジハロゲン化エタンにより生じている添加管 5 から反応槽 1 の内部にある混合液体の方向への流れにより、添加管 5 に沿って気化された一部の 1, 2-ジハロゲン化エタンも反応槽 1 の内部にある混合液体 2 に添加される。すなわち、気化した 1, 2-ジハロゲン化エタンが気液界面 3 より上部の空間に拡散されることはない。そこで反応槽 1 の内部への添加に提供された全ての 1, 2-ジハロゲン化エタンが混合液体中の 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステルまたは 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステルのアルカリ金属塩と速やかに反応し、反応中間体や目的化合物の生成に寄与することとなる。また図 2 に示す添加の態様においては、添加管 5 が反応槽 1 の側壁に設置され、且つ添加管 5 が気液界面 3 より反応槽 1 の下方向にある。故に、添加管 5 から 4 の矢印の方向に沿って反応槽 1 の内部にある混合液体 2 中に、1, 2-ジハロゲン化エタンが添加されることになる。すると、1, 2-ジハロゲン化エタンは気液界面 3 の上部に存在する気体に接触することなく反応槽 1 の内部にある混合液体 2 に供給されることは明らかである。このように、1, 2-ジハロゲン化エタンを前記混合液体の気液界面 3 より上部に存在する気体に接触させることなく直接連続添加するとは、1, 2-ジハロゲン化エタンが 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステル（ないしそのアルカリ金属塩）とアルカリ金属化合物等を含む混合液体中に投入される前に混合液体の気液界面 3 より上部に存在する気体に接触させることなく、直接的に前記混合液体中に添加される場合を指すものである。混合液体の気液界面 3 より上部に存

在する気体とは、詳細には混合液体の気液界面 3 より上部に存在し、混合液体を構成している溶媒の蒸気が含まれている気体を示す。

[0031] 添加する装置の態様の面からは、本発明に該当する添加方法としては、例えば 1, 2-ジハロゲン化エタンを滴下ロートから反応槽 1 の内部に供給する場合であって、その滴下ロートの添加管 5 の先端に相当する部分が図 1 に示す様に混合液体中に浸漬されている場合を挙げることができる。一方、本発明の添加方法に該当しない場合としては、反応の開始当初から反応に供給される 1, 2-ジハロゲン化エタンの全量が反応槽 1 の内部の混合液体中にある場合を挙げることができる。また更に、液体状の 1, 2-ジクロロエタンを滴下ロートから反応槽 1 の内部に供給する場合であって、その滴下ロートの添加管 5 の先端に相当する部分が図 3 に示す様に、反応槽中の混合液体の気液界面 3 より上部にある場合を挙げることができる。このような場合には、添加口の先端が気液界面 3 より上部にあるため、その添加口の先端から供給される 1, 2-ジハロゲン化エタンが、気液界面より上部存在する気体に接触しながら添加されることになる。この後者の態様は、通常「滴下」と呼ばれる方法により反応槽の内部のある混合液体に添加される場合が挙げられる。

[0032] 本発明の反応によって得られる 6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルは、様々な手法によって反応生成物を含む溶液から単離することができ、蒸留、カラムクロマトグラフィー、晶析、再結晶、洗浄などの不純物除去操作を行うことにより容易に精製することができる。

精製・単離処理操作の詳細としては、以下に挙げる方法を好ましく採用することができる。反応終了後の混合液体中には、反応に用いる、1, 2-ジハロゲン化エタン、アルカリ金属化合物等または溶媒の種類と、原料化合物に対する溶媒の量等により、反応温度においても反応溶媒に溶解しない無機塩等が存在する場合がある。これらを迅速に取り除くことは目的化合物を精製する上で好ましい操作である。具体的には、反応時の温度を維持した状態、あるいは反応時温度から室温程度の温度より高い温度まで冷却した状態、

具体的には100～180℃の範囲で固液分離操作（以下、固液分離操作Aと称する。）を行い、それらの無機塩を取り除くことが好ましい。固液分離操作Aとしては具体的には、濾過や遠心分離操作を挙げることができる。

[0033] その固液分離操作Aをした後には、溶媒に対する溶解度の差を利用して精製処理を行うことが好ましい。目的化合物である6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2 - ナフトエ酸ジエステルは溶媒への溶解度が小さい場合が想定できるのに対して、原料の1つである6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸エステルと反応中間体である6 - (2 - ハロゲノエトキシ) - 2 - ナフトエ酸エステルは、その溶媒への溶解性が相対的に大きいことが予想されるからである。また他の原料である、1, 2 - ジハロゲン化エタンはそのハロゲン種により決まる1, 2 - ジハロゲン化エタン化合物の沸点、融点等の値にもよるが、反応温度雰囲気下では反応器外へと蒸発したり、副反応により原料そのままの状態では反応終了後の反応器中の混合液体中には残存しにくいと考えられる。具体的には、固液分離操作A後の液体成分を10～50℃にまで冷却することで、上記の原料、反応中間体と目的化合物の分離精製が容易になることがある。好ましくは20～40℃にまで冷却することである。さらにその溶解度の差を効果的に利用するために、上記の固液分離操作Aを行った後に、溶媒の少なくとも一部を減圧留去により除去し、反応終了後の混合液体中の原料、反応中間体、目的化合物等の濃度を上げる操作を行うことも好ましく採用することができる。したがって、上記のように固液分離操作A後の液体成分を10～50℃に冷却することで目的化合物のみが沈殿として生成し、これを再び固液分離操作（以下、固液分離操作Bと称する。）を行うことで目的化合物を効率よく精製・単離することができる場合がある。

[0034] その後は必要に応じて固液分離操作B後の固体成分に対して、再結晶、溶媒による洗浄操作を行うことが好ましい。再結晶または洗浄の溶媒としては、溶解性の高い、ケトン系溶媒、非プロトン性極性溶媒を挙げることができる。これらの溶媒の種類の中で、ケトン系溶媒としては、メチルエチルケトン（2 - ブタノン）、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソ

ブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、またはイソホロンを挙げることができる。非プロトン性極性溶媒としては、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、またはN-メチル-2-ピロリドンを挙げることができる。更に、上記反応溶媒とこの再結晶・洗浄に用いる溶媒は別種の溶媒を用いることが好ましい。

産業上の利用可能性

[0035] 本発明の製造方法によれば、上記の6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルを効率的かつ高収率で製造することができる。本発明で得られる6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルは、機能性ポリマーの原料として有用であり、例えば6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸を酸成分とし、エチレングリコールをグリコール成分とするポリエステルは295℃に近い融点を有し、かつ高ヤング率の成形品を溶融成形で製造できるという特徴を有する。

[0036] [実施例]

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、化合物の分析については、HPLCを使用し別途入手した標準物質とクロマトグラムを対比することで実施した。ハロゲン化ビニル化合物を含む気体としての発生量はマスフローメーター（株式会社堀場製作所製 SEF-51）にて測定し、0℃、1気圧下に換算した。反応より得られた気体成分5μLを、ガスクロマトグラフィー（株式会社島津製作所製 GC-14B）により定量化を行った。

[0037] [実施例1]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル26.0g (0.13mol)に、炭酸ナトリウム21.1g (0.20mol)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)200g (2.0mol)を加え、溶液とした。1, 2-ジクロロエタンを12.4g/時の一定速度で滴下ポートから3時間(合計37.2g (0.38mol))かけて、上記NMP溶液中へと連続

添加しながら 170℃、常圧条件下、3 時間反応させ反応生成物を得た。その連続添加を行っている間、その滴下ロートの滴下口の先端は上記 NMP 溶液中にある状態（図 1 に示したような状態）であった。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を 170℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液（a）（257 g）とをそれぞれ得た。この濾液（a）から N-メチル-2-ピロリドン 60 g（0.61 mol）を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して 35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン 150 g（1.5 mol）で洗浄し、固体成分（c）を得た。この固体成分（c）を 90～100℃のスチーム乾燥機にて 12 時間乾燥させたところ、6, 6'-（エチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸ジメチルエステルを 24.4 g（収率：88.2%）得た。

[0038] [実施例 2]

6-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸エチルエステル 27.8 g（0.13 mol）に、炭酸ナトリウム 21.1 g（0.20 mol）、N-メチル-2-ピロリドン 180 g（1.8 mol）を加え、溶液とした。1, 2-ジクロロエタンを 12.4 g/時の一定速度で滴下ロートから 3 時間（合計 37.2 g（0.38 mol））かけて、上記 NMP 溶液中へと連続添加しながら 170℃、常圧条件下、3 時間反応させ反応生成物を得た。その連続添加を行っている間、その滴下ロートの滴下口の先端は上記 NMP 溶液中にある状態（図 1 に示したような状態）であった。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を 100℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液（a）とをそれぞれ得た。この濾液（a）から N-メチル-2-ピロリドン 20 g（0.20 mol）を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して 35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン 150 g（1.5 mol）で洗浄し、固体成分（c）を得た。この固体成分（c）を 90～100℃のスチーム乾燥機にて 12 時間乾燥させた

ところ、6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸ジエチルエステルを 25.5 g (収率: 86.5%) 得た。

[0039] [実施例 3]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エチルエステル 27.8 g (0.13 mol) に、炭酸ナトリウム 21.1 g (0.20 mol)、N-メチル-2-ピロリドン 180 g (1.8 mol) を加え、溶液とした。1, 2-ジクロロエタンを 6.2 g/時の一定速度で滴下ロートから 6 時間 (合計 37.2 g (0.38 mol)) かけて、上記 NMP 溶液中へと連続添加しながら 150℃、常圧条件下、6 時間反応させ反応生成物を得た。その連続添加を行っている間、その滴下ロートの滴下口の先端は上記 NMP 溶液中にある状態 (図 1 に示したような状態) であった。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を 100℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液 (a) とをそれぞれ得た。この濾液 (a) から N-メチル-2-ピロリドン 20 g (0.20 mol) を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して 35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分 (b) と濾液とをそれぞれ得た。

その後、固体成分 (b) をシクロヘキサノン 150 g (1.5 mol) で洗浄し、固体成分 (c) を得た。この固体成分 (c) を 90~100℃のスチーム乾燥機にて 12 時間乾燥させたところ、6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸ジエチルエステルを 24.7 g (収率: 83.9%) 得た。

[0040] [実施例 4]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル 26.0 g (0.13 mol) に、炭酸ナトリウム 21.1 g (0.20 mol)、1, 2-ジクロロエタンを 22.2 g (0.22 mol)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 200 g (2.0 mol) を加え、溶液とした。1, 2-ジクロロエタンを 5.0 g/時の一定速度で滴下ロートから 3 時間 (合計 15.0 g (0.15 mol)) かけて、上記 NMP 溶液中へと連続添加しながら 17

0℃、常圧条件下、3時間反応させ反応生成物を得た。その連続添加を行っている間、その滴下ロートの滴下口の先端は上記NMP溶液中にある状態（図1に示したような状態）であった。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を170℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液（a）（255.5g）とをそれぞれ得た。この濾液（a）からN-メチル-2-ピロリドン60g（0.61mol）を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン150g（1.5mol）で洗浄し、固体成分（c）を得た。この固体成分（c）を90～100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6,6'-（エチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸ジメチルエステルを23.5g（収率：84.9%）得た。

[0041] [実施例5]

6-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸エチルエステル27.8g（0.13mol）に、炭酸ナトリウム21.1g（0.20mol）、1,2-ジクロロエタンを22.2g（0.22mol）、N-メチル-2-ピロリドン180g（1.8mol）を加え、溶液とした。1,2-ジクロロエタンを5.0g／時の一定速度で滴下ロートから3時間（合計15.0g（0.15mol））かけて、上記NMP溶液中へと連続添加しながら170℃、常圧条件下、3時間反応させ反応生成物を得た。その連続添加を行っている間、その滴下ロートの滴下口の先端は上記NMP溶液中にある状態（図1に示したような状態）であった。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を100℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液（a）とをそれぞれ得た。この濾液（a）からN-メチル-2-ピロリドン20g（0.20mol）を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン150g（1.5mol）で洗浄し、固体成分（c）を得た。この

固体成分 (c) を 90 ~ 100 °C のスチーム乾燥機にて 12 時間乾燥させたところ、6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸ジエチルエステルを 23.6 g (収率 : 80.1 %) 得た。

[0042] [実施例 6]

6 - ヒドロキシー 2 - ナフトエ酸メチルエステル 26.0 g (0.13 mol) に、炭酸ナトリウム 21.1 g (0.20 mol)、1, 2 - ジクロロエタンを 16.4 g (0.17 mol)、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 200 g (2.0 mol) を加え、溶液とした。1, 2 - ジクロロエタンを 3.5 g / 時の一定速度で滴下ロートから 6 時間 (合計 21.0 g (0.21 mol)) かけて、上記 NMP 溶液中へと連続添加しながら 150 °C、常圧条件下、6 時間反応させ反応生成物を得た。その連続添加を行っている間、その滴下ロートの滴下口の先端は上記 NMP 溶液中にある状態 (図 1 に示したような状態) であった。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を 170 °C とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液 (a) (253.0 g) とをそれぞれ得た。この濾液 (a) から N - メチル - 2 - ピロリドン 60 g (0.61 mol) を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して 35 °C とした後、ろ過により固液分離し、固体成分 (b) と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分 (b) とシクロヘキサノン 150 g (1.5 mol) で洗浄し、固体成分 (c) を得た。この固体成分 (c) を 90 ~ 100 °C のスチーム乾燥機にて 12 時間乾燥させたところ、6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー 2 - ナフトエ酸ジメチルエステルを 22.9 g (収率 : 82.8 %) 得た。

[0043] [比較例 1]

6 - ヒドロキシー 2 - ナフトエ酸エチルエステル 27.8 g (0.13 mol) に、炭酸ナトリウム 21.1 g (0.20 mol)、N - メチル - 2 - ピロリドン 180 g (1.8 mol) を加え、溶液とした。1, 2 - ジクロロエタンを 12.4 g / 時の一定速度で滴下ロートから 3 時間 (合計 37.2 g (0.38 mol)) かけて、上記 NMP 溶液中へと連続添加しながら

ら 170℃、常圧条件下、3時間反応させ反応生成物を得た。その連続添加を行っている間、その滴下ロートの滴下口の先端は上記 NMP 溶液の気液界面より 3 cm 上方にある状態（図 3 に示したような状態）であった。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を 100℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液（a）（254.5 g）とをそれぞれ得た。この濾液（a）から N-メチル-2-ピロリドン 20 g（0.20 mol）を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して 35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン 150 g（1.5 mol）で洗浄し、固体成分（c）を得た。この固体成分（c）を 90～100℃のスチーム乾燥機にて 12 時間乾燥させたところ、6, 6' -（エチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸ジエチルエステルを 20.4 g（収率：69.2%）得た。

[0044] [比較例 2]

6-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸エチルエステル 27.8 g（0.13 mol）に、炭酸カリウム 21.1 g（0.20 mol）、1, 2-ジクロロエタン 37.2 g（0.38 mol）、N-メチル-2-ピロリドン 180 g（1.8 mol）を 1 つの反応器中に一時に加え、170℃、常圧条件下、3時間反応させ反応生成物を得た。反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を 100℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液（a）（252.6 g）とをそれぞれ得た。この濾液（a）から N-メチル-2-ピロリドン 20 g（0.20 mol）を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して 35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン 150 g（1.5 mol）で洗浄し、固体成分（c）を得た。この固体成分（c）を 90～100℃のスチーム乾燥機にて 12 時間乾燥させたところ、6, 6' -（エチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸ジエチルエステルを 15.6 g（収率：52.9%）得た。

[0045] [比較例 3]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エチルエステル 27.8 g (0.13 mol) に、炭酸ナトリウム 21.1 g (0.20 mol)、1,2-ジクロロエタンを 22.2 g (0.22 mol)、N-メチル-2-ピロリドン 180 g (1.8 mol) を加え、溶液とした。1,2-ジクロロエタンを 5.0 g/時の一定速度で滴下ロートから 3 時間 (合計 15.0 g (0.15 mol)) かけて、NMP 溶液中へと連続添加しながら 170℃、常圧条件下、3 時間反応させ反応生成物を得た。その連続添加を行っている間、その滴下ロートの滴下口の先端は上記 NMP 溶液の気液界面より 3 cm 上方にある状態 (図 3 に示したような状態) であった。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を 100℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液 (a) (254.5 g) とをそれぞれ得た。この濾液 (a) から N-メチル-2-ピロリドン 20 g (0.20 mol) を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して 35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分 (b) と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分 (b) をシクロヘキサノン 150 g (1.5 mol) で洗浄し、固体成分 (c) を得た。この固体成分 (c) を 90~100℃のスチーム乾燥機にて 12 時間乾燥させたところ、6,6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエチルエステルを 20.3 g (収率: 68.9%) 得た。

以上の実施例 1~6、比較例 1~3 の結果を表 1 および表 2 に示した。

[0046]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ヒドロキシナフトエ酸エステルの種類:※	Me	Et	Et	Me	Et	Me
アルカリ化合物種類	炭酸 ナトリウム	炭酸 ナトリウム	炭酸 ナトリウム	炭酸 ナトリウム	炭酸 ナトリウム	炭酸 ナトリウム
DCE連続添加条件: *	12.4g/Hr × 3Hr	12.4g/Hr × 3Hr	6.2g/Hr × 6Hr	5.0g/Hr × 3Hr	5.0g/Hr × 3Hr	3.5g/Hr × 6Hr
DCE連続添加先: *	直接反応 混合溶液 中へ	直接反応 混合溶液 中へ	直接反応 混合溶液 中へ	直接反応 混合溶液 中へ	直接反応 混合溶液 中へ	直接反応 混合溶液 中へ
反応開始前のDCEの 仕込量g:全DCE仕込 み量に対する重量% :	0 g:0%	0 g:0%	0 g:0%	22.2g :59.7%	22.2g :59.7%	16.4g :43.9%
反応温度	170℃	170℃	150℃	170℃	170℃	150℃
アルカリ化合物/ヒドロ キシナフトエ酸エステ ルのモル比	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
目的化合物の収率:%	88.2	86.5	83.9	84.9	80.1	82.8

※:Me;6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル

Et;6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エチルエステル

*:DCE;1,2-ジクロロエタン

[0047] [表2]

	比較例1	比較例2	比較例3
ヒドロキシナフトエ酸エステルの種類:※	Et	Et	Et
アルカリ化合物種類	炭酸 ナトリウム	炭酸 カリウム	炭酸 ナトリウム
DCE連続添加条件: *	12.4g/Hr × 3Hr	なし	5.0g/Hr × 3Hr
DCE連続添加先: *	気相と接触 後反応混 合溶液中 へ	なし	気相と接触 後反応混 合溶液中 へ
反応開始前のDCEの 仕込量g:全DCE仕込 み量に対する重量% :	0 g:0%	37.2g :100%	22.2g :59.7%
反応温度	170℃	170℃	170℃
アルカリ化合物/ヒドロ キシナフトエ酸エステ ルのモル比	1.5	1.2	1.5
目的化合物の収率:%	69.2	52.9	68.9

※:Me;6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル

Et;6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エチルエステル

*:DCE;1,2-ジクロロエタン

[0048] [実施例7]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチル 26.0g (0.13mol) に、炭酸ナトリウム 21.1g (0.20mol)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 200g (2.0mol) を加え、溶液とした。1,2-ジクロロエタンを 9.9g/時の一定速度で滴下ポートから 3時間 (合計 29

、7 g (0.30 mol)) かけて、上記NMP溶液中へと連続添加しながら150℃、常圧条件下、連続添加の時間を含めて6時間反応させ反応生成物を得た。その連続添加を行っている間、その滴下ロートの滴下口の先端は上記NMP溶液中にある状態（図1に示したような状態）であった。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を170℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液（a）（261 g）とをそれぞれ得た。この濾液（a）からN-メチル-2-ピロリドン60 g (0.61 mol) を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン150 g (1.5 mol) で洗浄し、固体成分（c）を得た。この固体成分（c）を90～100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2-ナフトエ酸ジメチルを24.8 g (収率：89.6%) 得た。

[0049] [実施例8]

6-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸メチル26.0 g (0.13 mol) に、炭酸ナトリウム21.1 g (0.20 mol) 、N-メチル-2-ピロリドン200 g (2.0 mol) を加え、溶液とした。1, 2-ジクロロエタンを13.6 g/時の一定速度で滴下ロートから2時間（合計27.2 g (0.27 mol)) かけて、上記NMP溶液中へと連続添加しながら150℃、常圧条件下、連続添加の時間を含めて6時間反応させ反応生成物を得た。その連続添加を行っている間、その滴下ロートの滴下口の先端は上記NMP溶液中にある状態（図1に示したような状態）であった。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を170℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液（a）（259 g）とをそれぞれ得た。この濾液（a）からN-メチル-2-ピロリドン60 g (0.61 mol) を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン150 g (1.5 mol) で洗浄し、固体成分（c）

を得た。この固体成分（c）を90～100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6, 6' -（エチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸ジメチルを23.9 g（収率：86.4%）得た。

[0050] [実施例9]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチル26.0 g（0.13 mol）に、炭酸ナトリウム21.1 g（0.20 mol）、N-メチル-2-ピロリドン200 g（2.0 mol）を加え、溶液とした。1, 2-ジクロロエタンを16.1 g／時の一定速度で滴下ロートから2時間（合計32.2 g（0.33 mol））かけて、上記NMP溶液中へと連続添加しながら170℃、常圧条件下、連続添加の時間を含めて3時間反応させ反応生成物を得た。その連続添加を行っている間、その滴下ロートの滴下口の先端は上記NMP溶液中にある状態（図1に示したような状態）であった。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を170℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液（a）（249 g）とをそれぞれ得た。この濾液（a）からN-メチル-2-ピロリドン60 g（0.61 mol）を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン150 g（1.5 mol）で洗浄し、固体成分（c）を得た。この固体成分（c）を90～100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6, 6' -（エチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸ジメチルを25.0 g（収率：90.3%）得た。

[0051] [実施例10]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチル26.0 g（0.13 mol）に、炭酸ナトリウム21.1 g（0.20 mol）、1, 2-ジクロロエタン22.2 g（0.22 mol）、N-メチル-2-ピロリドン200 g（2.0 mol）を加え、溶液とした。1, 2-ジクロロエタンを2.5 g／時の一定速度で滴下ロートから3時間（合計7.5 g（0.076 mol））かけて、上記NMP溶液中へと連続添加しながら150℃、常圧条件下、連

続添加の時間を含めて6時間反応させ反応生成物を得た。その連続添加を行っている間、その滴下ロートの滴下口の先端は上記NMP溶液中にある状態（図1に示したような状態）であった。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を170℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液（a）（261g）とをそれぞれ得た。この濾液（a）からN-メチル-2-ピロリドン60g（0.61mol）を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン150g（1.5mol）で洗浄し、固体成分（c）を得た。この固体成分（c）を90～100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6, 6'-（エチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸ジメチルを24.9g（収率：90.0%）得た。

[0052] [実施例11]

6-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸メチル26.0g（0.13mol）に、炭酸ナトリウム21.1g（0.20mol）、1,2-ジクロロエタンを16.4g（0.17mol）、N-メチル-2-ピロリドン200g（2.0mol）を加え、溶液とした。1,2-ジクロロエタンを4.5g／時の一定速度で滴下ロートから3時間（合計13.5g（0.14mol））かけて、上記NMP溶液中へと連続添加しながら150℃、常圧条件下、連続添加の時間を含めて6時間反応させ反応生成物を得た。その連続添加を行っている間、その滴下ロートの滴下口の先端は上記NMP溶液中にある状態（図1に示したような状態）であった。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を170℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液（a）（259g）とをそれぞれ得た。この濾液（a）からN-メチル-2-ピロリドン60g（0.61mol）を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン150g（1.5mol）で洗浄し、固体成分（c）

を得た。この固体成分 (c) を 90～100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2-ナフトエ酸ジメチルを 24.1 g (収率: 87.1%) 得た。

[0053] [実施例12]

6-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸エチル 27.8 g (0.13 mol) に、炭酸ナトリウム 21.1 g (0.20 mol)、1, 2-ジクロロエタンを 22.2 g (0.22 mol)、N-メチル-2-ピロリドン 200 g (2.0 mol) を加え、1, 2-ジクロロエタンを 2.5 g/時の一定速度で滴下ロートから3時間 (合計 7.5 g (0.076 mol)) かけて、上記 NMP 溶液中へと連続添加しながら 170℃、常圧条件下、連続添加の時間を含めて6時間反応させ反応生成物を得た。その連続添加を行っている間、その滴下ロートの滴下口の先端は上記 NMP 溶液中にある状態 (図1に示したような状態) であった。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を 170℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液 (a) (249 g) とをそれぞれ得た。この濾液 (a) から N-メチル-2-ピロリドン 60 g (0.61 mol) を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して 35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分 (b) と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分 (b) をシクロヘキサノン 150 g (1.5 mol) で洗浄し、固体成分 (c) を得た。この固体成分 (c) を 90～100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2-ナフトエ酸ジメチルを 25.1 g (収率: 85.2%) 得た。

以上の実施例 7～12 の結果を表 3 に示した。

[0054]

[表3]

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
ヒドロキシナフトエ酸エステルの種類:※	Me	Me	Me	Me	Me	Et
アルカリ化合物種類	炭酸 ナトリウム	炭酸 ナトリウム	炭酸 ナトリウム	炭酸 ナトリウム	炭酸 ナトリウム	炭酸 ナトリウム
DCE連続添加条件: *	9. 9g/Hr × 3Hr	13. 6g/Hr × 2Hr	16. 1g/Hr × 2Hr	2. 5g/Hr × 3Hr	4. 5g/Hr × 3Hr	2. 5g/Hr × 3Hr
DCE連続添加先: *	直接反応 混合溶液 中へ	直接反応 混合溶液 中へ	直接反応 混合溶液 中へ	直接反応 混合溶液 中へ	直接反応 混合溶液 中へ	直接反応 混合溶液 中へ
反応開始前のDCEの 仕込量g:全DCE仕込 み量に対する重量%: *	0 g:0%	0 g:0%	0 g:0%	22. 2g :74. 7%	16. 4g :54. 8%	22. 2g :74. 7%
反応温度	150℃	150℃	170℃	150℃	150℃	170℃
DCE連続添加終了後 からの反応時間: Hr	3. 0Hr	4. 0Hr	1. 0Hr	3. 0Hr	3. 0Hr	3. 0Hr
目的化合物の収率: %	89. 6	86. 4	90. 3	90. 0	87. 1	85. 2

※: Me: 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル

Et: 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エチルエステル

*: DCE: 1, 2-ジクロロエタン

[0055] [実施例13]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル26. 0g (0. 13mol) に、炭酸ナトリウム21. 1g (0. 20mol)、N-メチル-2-ピロリドン200g (2. 0mol) を加え、溶液とした。1, 2-ジクロロエタンを9. 9g/時の一定速度で3時間(合計29. 7g (0. 30mol)) 液相へと連続添加しながら150℃、常圧条件下、6時間反応させ反応生成物を得た。同時に反応中に発生した気体成分をガス捕集瓶に回収した(得られた気体成分の量は4. 7Lであった。)。液相への連続添加操作は、滴下ロートを用い、その滴下ロートの先端が上記NMP溶液中にあるような状態(図1に示したような状態)で行った。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を170℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液(a)(260. 5g)とをそれぞれ得た。この濾液(a)からN-メチル-2-ピロリドン60g (0. 61mol) を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分(b)と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分(b)をシクロヘキサノン150g (1. 5mol) で洗浄し、固体成分(c)を得た。この固体成分(c)を90~100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフト

エ酸ジメチルエステルを24.5 g (収率: 88.5%) 得た。また回収した気体成分から、塩化ビニルガスを1.2 L (0.054 mol、投入した1, 2-ジクロロエタンの17.9 mol%が変換した。) 得た。

[0056] [実施例14]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル26.0 g (0.13 mol) に、炭酸ナトリウム21.1 g (0.20 mol)、N-メチル-2-ピロリドン200 g (2.0 mol) を加え、溶液とした。1, 2-ジクロロエタンを12.4 g/時の一定速度で3時間 (合計37.2 g (0.38 mol)) 液相へと連続添加しながら170℃、常圧条件下、3時間反応させ反応生成物を得た。同時に反応中に発生した気体成分をガス捕集瓶に回収した (得られた気体成分の量は8.3 Lであった。)。液相への連続添加操作は、滴下ロートを用い、その滴下ロートの先端が上記NMP溶液中にあるような状態 (図1に示したような状態) で行った。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を170℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液 (a) (274 g) とをそれぞれ得た。この濾液 (a) からN-メチル-2-ピロリドン60 g (0.61 mol) を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分 (b) と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分 (b) をシクロヘキサノン150 g (1.5 mol) で洗浄し、固体成分 (c) を得た。この固体成分 (c) を90~100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6, 6'-(エチレンジオキシ) ジ-2-ナフトエ酸ジメチルエステルを24.7 g (収率: 89.3%) 得た。また回収した気体成分から、塩化ビニルガスを2.3 L (0.103 mol、投入した1, 2-ジクロロエタンの27.3 mol%が変換した。) 得た。

[0057] [実施例15]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エチルエステル27.8 g (0.13 mol) に、炭酸ナトリウム21.1 g (0.20 mol)、N-メチル-2-ピロリドン180 g (1.8 mol) を加え、溶液とした。1, 2-ジク

クロロエタンを6.2 g/時の一定速度で6時間（合計37.2 g（0.38 mol））液相へと連続添加しながら150℃、常圧条件下、6時間反応させ反応生成物を得た。同時に反応中に発生した気体成分をガス捕集瓶に回収した（得られた気体成分の量は5.7 Lであった。）。液相への連続添加操作は、滴下ロートを用い、その滴下ロートの先端が上記NMP溶液中にあるような状態（図1に示したような状態）で行った。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を100℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液（a）（257.5 g）とをそれぞれ得た。この濾液（a）からN-メチル-2-ピロリドン20 g（0.20 mol）を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン150 g（1.5 mol）で洗浄し、固体成分（c）を得た。この固体成分（c）を90～100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6,6'-（エチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸ジエチルエステルを25.7 g（収率：87.2%）得た。また回収した気体成分から、塩化ビニルガスを1.7 L（0.076 mol、投入した1,2-ジクロロエタンの20.2 mol%が変換した。）得た。

[0058] [実施例16]

6-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸エチルエステル27.8 g（0.13 mol）に、炭酸ナトリウム21.1 g（0.20 mol）、N-メチル-2-ピロリドン200 g（2.0 mol）を加え、溶液とした。1,2-ジクロロエタンを12.4 g/時の一定速度で3時間（合計37.2 g（0.38 mol））液相へと連続添加しながら170℃、常圧条件下、3時間反応させ反応生成物を得た。同時に反応中に発生した気体成分をガス捕集瓶に回収した（得られた気体成分の量は8.6 Lであった。）。液相への連続添加操作は、滴下ロートを用い、その滴下ロートの先端が上記NMP溶液中にあるような状態（図1に示したような状態）で行った。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を100℃とした後、ろ過によ

り固液分離し、固体成分と濾液（a）（260g）とをそれぞれ得た。この濾液（a）からN-メチル-2-ピロリドン20g（0.20mol）を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン150g（1.5mol）で洗浄し、固体成分（c）を得た。この固体成分（c）を90～100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6, 6' -（エチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸ジエチルエステルを26.6g（収率：90.3%）得た。また回収した気体成分から、塩化ビニルガスを2.6L（0.116mol、投入した1, 2-ジクロロエタンの30.9mol%が変換した。）得た。

[0059] [実施例17]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル26.0g（0.13mol）に、炭酸ナトリウム21.1g（0.20mol）、1, 2-ジクロロエタンを22.2g（0.22mol）、N-メチル-2-ピロリドン200g（2.0mol）を加え、溶液とした。1, 2-ジクロロエタンを2.5g/時の一定速度で3時間（合計7.5g（0.076mol））液相へと連続添加しながら150℃、常圧条件下、6時間反応させ反応生成物を得た。同時に反応中に発生した気体成分をガス捕集瓶に回収した（得られた気体成分の量は4.7Lであった。）。液相への連続添加操作は、滴下ロートを用い、その滴下ロートの先端が上記NMP溶液中にあるような状態（図1に示したような状態）で行った。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を170℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液（a）（260.5g）とをそれぞれ得た。この濾液（a）からN-メチル-2-ピロリドン60g（0.61mol）を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン150g（1.5mol）で洗浄し、固体成分（c）を得た。この固体成分（c）を90～100℃のスチーム乾燥機にて1

2時間乾燥させたところ、6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2-ナフトエ酸ジメチルエステルを25.2 g (収率: 91.1%) 得た。また回収した気体成分から、塩化ビニルガスを1.2 L (0.054 mol、投入した1, 2-ジクロロエタンの17.9 mol%が変換した。) 得た。

[0060] [実施例18]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル26.0 g (0.13 mol) に、炭酸ナトリウム21.1 g (0.20 mol)、1, 2-ジクロロエタンを22.2 g (0.22 mol)、N-メチル-2-ピロリドン200 g (2.0 mol) を加え、溶液とした。1, 2-ジクロロエタンを5.0 g/時の一定速度で3時間 (合計15.0 g (0.15 mol)) 液相へと連続添加しながら170℃、常圧条件下、3時間反応させ反応生成物を得た。同時に反応中に発生した気体成分をガス捕集瓶に回収した (得られた気体成分の量は8.3 Lであった。)。液相への連続添加操作は、滴下ロートを用い、その滴下ロートの先端が上記NMP溶液中にあるような状態 (図1に示したような状態) で行った。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を170℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液 (a) (274 g) とをそれぞれ得た。この濾液 (a) からN-メチル-2-ピロリドン60 g (0.61 mol) を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分 (b) と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分 (b) をシクロヘキサノン150 g (1.5 mol) で洗浄し、固体成分 (c) を得た。この固体成分 (c) を90~100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2-ナフトエ酸ジメチルエステルを25.0 g (収率: 90.3%) 得た。また回収した気体成分から、塩化ビニルガスを2.3 L (0.103 mol、投入した1, 2-ジクロロエタンの27.3 mol%が変換した。) 得た。

[0061] [実施例19]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル26.0 g (0.13 mol

o l) に、炭酸ナトリウム 21.1 g (0.20 mol)、1, 2-ジクロロエタンを 9.9 g (0.10 mol)、N-メチル-2-ピロリドン 200 g (2.0 mol) を加え、溶液とした。1, 2-ジクロロエタンを 6.6 g/時の一定速度で 3 時間 (合計 19.8 g (0.20 mol)) 液相へと連続添加しながら 170℃、常圧条件下、3 時間反応させ反応生成物を得た。同時に反応中に発生した気体成分をガス捕集瓶に回収した (得られた気体成分の量は 8.3 L であった。)。液相への連続添加操作は、滴下ロートを用い、その滴下ロートの先端が上記 NMP 溶液中にあるような状態 (図 1 に示したような状態) で行った。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を 170℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液 (a) (274 g) とをそれぞれ得た。この濾液 (a) から N-メチル-2-ピロリドン 60 g (0.61 mol) を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して 35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分 (b) と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分 (b) をシクロヘキサノン 150 g (1.5 mol) で洗浄し、固体成分 (c) を得た。この固体成分 (c) を 90~100℃のスチーム乾燥機にて 12 時間乾燥させたところ、6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー 2-ナフトエ酸ジメチルエステルを 24.8 g (収率: 89.6%) 得た。また回収した気体成分から、塩化ビニルガスを 1.4 L (0.063 mol、投入した 1, 2-ジクロロエタンの 20.8 mol% が変換した。) 得た。

[0062] [実施例 20]

6-ヒドロキシー 2-ナフトエ酸エチルエステル 27.8 g (0.13 mol) に、炭酸ナトリウム 21.1 g (0.20 mol)、1, 2-ジクロロエタンを 22.2 g (0.22 mol)、N-メチル-2-ピロリドン 180 g (1.8 mol) を加え、溶液とした。1, 2-ジクロロエタンを 2.5 g/時の一定速度で 3 時間 (合計 7.5 g (0.076 mol)) 液相へと連続添加しながら 150℃、常圧条件下、6 時間反応させ反応生成物を得た。同時に反応中に発生した気体成分をガス捕集瓶に回収した (得られた

気体成分の量は5.7 Lであった。)。液相への連続添加操作は、滴下ロートを用い、その滴下ロートの先端が上記NMP溶液中にあるような状態(図1に示したような状態)で行った。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を100℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液(a)(257.5 g)とをそれぞれ得た。この濾液(a)からN-メチル-2-ピロリドン20 g(0.20 mol)を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分(b)と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分(b)をシクロヘキサノン150 g(1.5 mol)で洗浄し、固体成分(c)を得た。この固体成分(c)を90~100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6,6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエチルエステルを26.1 g(収率:88.6%)得た。また回収した気体成分から、塩化ビニルガスを1.7 L(0.076 mol、投入した1,2-ジクロロエタンの25.3 mol%が変換した。)得た。

[0063] [実施例21]

6-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸エチルエステル27.8 g(0.13 mol)に、炭酸ナトリウム21.1 g(0.20 mol)、1,2-ジクロロエタンを22.2 g(0.22 mol)、N-メチル-2-ピロリドン200 g(2.0 mol)を加え、溶液とした。1,2-ジクロロエタンを5.0 g/時の一定速度で3時間(合計15.0 g(0.15 mol))液相へと連続添加しながら170℃、常圧条件下、3時間反応させ反応生成物を得た。同時に反応中に発生した気体成分をガス捕集瓶に回収した(得られた気体成分の量は8.6 Lであった。)。液相への連続添加操作は、滴下ロートを用い、その滴下ロートの先端が上記NMP溶液中にあるような状態(図1に示したような状態)で行った。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を100℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液(a)(260 g)とをそれぞれ得た。この濾液(a)からN-メチル-2-ピロリドン20 g(0.20 mol)を減

圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン150g（1.5mol）で洗浄し、固体成分（c）を得た。この固体成分（c）を90～100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6,6'－（エチレンジオキシ）ジ－2－ナフトエ酸ジエチルエステルを26.4g（収率：89.6%）得た。また回収した気体成分から、塩化ビニルガスを2.6L（0.116mol、投入した1,2－ジクロロエタンの30.9mol%が変換した。）を得た。

以上の実施例13～21の結果を表4及び表5に示した。

[0064] [表4]

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
ヒドロキシナフトエ酸エステルの種類：※	Me	Me	Et	Et	Me
アルカリ化合物種類	炭酸ナトリウム	炭酸ナトリウム	炭酸ナトリウム	炭酸ナトリウム	炭酸ナトリウム
DCE連続添加条件： ＊	9.9g/Hr ×3Hr	12.4g/Hr ×3Hr	6.2g/Hr ×6Hr	12.4g/Hr ×3Hr	2.5g/Hr ×3Hr
DCE連続添加先：＊	直接反応 混合溶液中へ	直接反応 混合溶液中へ	直接反応 混合溶液中へ	直接反応 混合溶液中へ	直接反応 混合溶液中へ
反応温度	150℃	170℃	150℃	170℃	150℃
塩化ビニル発生量：L	1.2	2.3	1.7	2.6	1.2
塩化ビニル発生 モル量：モル	0.054	0.103	0.076	0.116	0.054
添加全DCEモル量に 対する塩化ビニルに転 化したモル量の比率： モル%	17.9	27.3	20.2	30.9	17.9
目的化合物の収率：%	88.5	89.3	87.2	90.3	91.1

※：Me；6－ヒドロキシ－2－ナフトエ酸メチルエステル

Et；6－ヒドロキシ－2－ナフトエ酸エチルエステル

＊：DCE；1,2－ジクロロエタン

[0065]

[表5]

	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
ヒドロキシナフトエ酸エステルの種類:※	Me	Me	Et	Et
アルカリ化合物種類	炭酸ナトリウム	炭酸ナトリウム	炭酸ナトリウム	炭酸ナトリウム
DCE連続添加条件: *	5. 0g/Hr × 3Hr	6. 6g/Hr × 3Hr	2. 5g/Hr × 3Hr	5. 0g/Hr × 3Hr
DCE連続添加先: *	直接反応 混合溶液中へ	直接反応 混合溶液中へ	直接反応 混合溶液中へ	直接反応 混合溶液中へ
反応温度	170℃	170℃	150℃	170℃
塩化ビニル発生量:L	2. 3	1. 4	1. 7	2. 6
塩化ビニル発生 モル量:モル	0. 103	0. 063	0. 076	0. 116
添加全DCEモル量に 対する塩化ビニルに転 化したモル量の比率: モル%	27. 3	20. 8	25. 3	30. 9
目的化合物の収率:%	90. 3	89. 6	88. 6	89. 6

※: Me; 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル

Et: 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エチルエステル

*: DCE; 1, 2-ジクロロエタン

[0066] [実施例22]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル 26. 0 g (0. 13 mol) に、炭酸カリウム 36. 8 g (0. 27 mol)、N-メチル-2-ピロリドン 200 g (2. 0 mol) を加え、溶液とした。1, 2-ジクロロエタンを 6. 2 g/時の一定速度で6時間(合計 37. 2 g (0. 38 mol)) 液相へと連続添加しながら 120℃、常圧条件下、9時間反応させ反応生成物を得た。同時に反応中に発生した気体成分をガス捕集瓶に回収した(得られた気体成分の量は 6. 2 L であった。)。液相への連続添加操作は、滴下ロートを用い、その滴下ロートの先端が上記 NMP 溶液中にあるような状態(図1に示したような状態)で行った。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を 120℃ とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液(a) (258. 2 g) とをそれぞれ得た。この濾液(a) から N-メチル-2-ピロリドン 60 g (0. 61 mol) を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して 35℃ とした後、ろ過により固液分離し、固体成分(b) と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分(b) とシクロヘキサノン 150 g (1. 5 mol) で洗浄し、固体成分(

c)を得た。この固体成分(c)を90~100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジメチルエステルを25.1g(収率:90.7%)得た。また回収した気体成分から、塩化ビニルガスを1.0L(0.045mol、投入した1, 2-ジクロロエタンの11.9mol%が変換した。)得た。

[0067] [実施例23]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル26.0g(0.13mol)に、炭酸カリウム36.8g(0.27mol)、N-メチル-2-ピロリドン200g(2.0mol)を加え、溶液とした。1, 2-ジクロロエタンを9.3g/時の一定速度で3時間(合計27.9g(0.28mol))液相へと連続添加しながら120℃、常圧条件下、8時間反応させ反応生成物を得た。同時に反応中に発生した気体成分をガス捕集瓶に回収した(得られた気体成分の量は7.7Lであった。)。液相への連続添加操作は、滴下ロートを用い、その滴下ロートの先端が上記NMP溶液中にあるような状態(図1に示したような状態)で行った。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を120℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液(a)(249.6g)とをそれぞれ得た。この濾液(a)からN-メチル-2-ピロリドン60g(0.61mol)を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分(b)と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分(b)とシクロヘキサノン150g(1.5mol)と混合し、ろ過により固液分離し、固体成分(c)を濾液とをそれぞれ得た。この固体成分(c)を90~100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジメチルエステルを24.8g(収率:89.6%)得た。また回収した気体成分から、塩化ビニルガスを1.1L(0.049mol、投入した1, 2-ジクロロエタンの17.4mol%が変換した。)得た。

[0068] [実施例24]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エチルエステル 27.8 g (0.13 mol) に、炭酸カリウム 36.8 g (0.27 mol)、N-メチル-2-ピロリドン 130 g (1.8 mol) を加え、溶液とした。1,2-ジクロロエタンを 9.3 g/時の一定速度で 3 時間 (合計 27.9 g (0.28 mol)) 液相へと連続添加しながら 120℃、常圧条件下、11 時間反応させ反応生成物を得た。同時に反応中に発生した気体成分をガス捕集瓶に回収した (得られた気体成分の量は 4.7 L であった。)。液相への連続添加操作は、滴下ロートを用い、その滴下ロートの先端が上記 NMP 溶液中にあるような状態 (図 1 に示したような状態) で行った。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を 120℃ とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液 (a) (247.5 g) とをそれぞれ得た。この濾液 (a) から N-メチル-2-ピロリドン 30 g (0.30 mol) を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して 35℃ とした後、ろ過により固液分離し、固体成分 (b) と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分 (b) をシクロヘキサノン 150 g (1.5 mol) と混合し、ろ過により固液分離し、固体成分 (c) と濾液とをそれぞれ得た。この固体成分 (c) を 90~100℃ のスチーム乾燥機にて 12 時間乾燥させたところ、6,6'- (エチレンジオキシ) ジ-2-ナフトエ酸ジエチルエステルを 26.1 g (収率: 88.6%) 得た。また回収した気体成分から、塩化ビニルガスを 0.6 L (0.027 mol、投入した 1,2-ジクロロエタンの 9.5 mol% が変換した。) 得た。

[0069] [実施例 25]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エチルエステル 27.8 g (0.13 mol) に、炭酸カリウム 36.8 g (0.27 mol)、N-メチル-2-ピロリドン 130 g (2.0 mol) を加え、溶液とした。1,2-ジクロロエタンを 14.0 g/時の一定速度で 2 時間 (合計 28.0 g (0.28 mol)) 液相へと連続添加しながら 120℃、常圧条件下、9 時間反応させ反応生成物を得た。同時に反応中に発生した気体成分をガス捕集瓶に回収し

た（得られた気体成分の量は6.6 Lであった。）。液相への連続添加操作は、滴下ロートを用い、その滴下ロートの先端が上記NMP溶液中にあるような状態（図1に示したような状態）で行った。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を120℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液（a）（247.9 g）とをそれぞれ得た。この濾液（a）からN-メチル-2-ピロリドン30 g（0.30 mol）を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン150 g（1.5 mol）と混合し、ろ過により固液分離し、固体成分（c）と濾液とをそれぞれ得た。この固体成分（c）を90～100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6,6'-（エチレンジオキシ）ジ-2-ナフトエ酸ジエチルエステルを26.2 g（収率：88.9%）得た。また回収した気体成分から、塩化ビニルガスを1.3 L（0.058 mol、投入した1,2-ジクロロエタンの20.5 mol%が変換した。）得た。

[0070] [比較例4]

6-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸メチルエステル26.0 g（0.13 mol）に、炭酸カリウム27.6 g（0.20 mol）、1,2-ジクロロエタン37.2 g（0.38 mol）、N-メチル-2-ピロリドン180 g（1.8 mol）を加え、溶液とした。この状態で120℃、常圧条件下、10時間反応させ反応生成物を得た。同時に反応中に発生した気体成分をガス捕集瓶に回収した（得られた気体成分の量は14.3 Lであった。）。

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を170℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液（a）（275.5 g）とをそれぞれ得た。この濾液（a）からN-メチル-2-ピロリドン60 g（0.61 mol）を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（b）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（b）をシクロヘキサノン150 g（1.5 mol）で洗浄し、固体成分（

c)を得た。この固体成分(c)を90~100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジメチルエステルを21.1g(収率:76.3%)得た。また回収した気体成分から、塩化ビニルガスを4.0L(0.179mol、投入した1, 2-ジクロロエタンの47.5mol%が変換した。)得た。

[0071] [比較例5]

6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エチルエステル27.8g(0.13mol)に、炭酸カリウム27.6g(0.20mol)、1, 2-ジクロロエタン37.2g(0.38mol)、N-メチル-2-ピロリドン180g(1.8mol)を加え、溶液とした。この状態で120℃、常圧条件下、10時間反応させ反応生成物を得た。同時に反応中に発生した気体成分をガス捕集瓶に回収した(得られた気体成分の量は13.1Lであった。)

反応終了後、反応生成物を含む液体の温度を100℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分と濾液(a)(260.5g)とをそれぞれ得た。この濾液(a)からN-メチル-2-ピロリドン20g(0.20mol)を減圧蒸留にて除去した後、蒸留残渣を放冷して35℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分(b)と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分(b)をシクロヘキサノン150g(1.5mol)で洗浄し、固体成分(c)を得た。この固体成分(c)を90~100℃のスチーム乾燥機にて12時間乾燥させたところ、6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエチルエステルを22.7g(収率:77.0%)得た。また回収した気体成分から、塩化ビニルガスを3.7L(0.165mol、投入した1, 2-ジクロロエタンの43.9mol%が変換した。)得た。

以上の実施例22~25、比較例4~5の結果を表6に示した。

[0072]

[表6]

	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	比較例4	比較例5
ヒドロキシナフトエ酸エステルの種類:※	Me	Me	Et	Et	Me	Et
アルカリ化合物種類	炭酸カリウム	炭酸カリウム	炭酸カリウム	炭酸カリウム	炭酸カリウム	炭酸カリウム
DCE連続添加条件: *	6. 2g/Hr × 6Hr	9. 3g/Hr × 3Hr	9. 3g/Hr × 3Hr	14. 0g/Hr × 2Hr	なし	なし
DCE連続添加先: *	直接反応 混合溶液 中へ	直接反応 混合溶液 中へ	直接反応 混合溶液 中へ	直接反応 混合溶液 中へ	なし	なし
反応温度	120°C	120°C	120°C	120°C	120°C	120°C
塩化ビニル発生量: L	1	1. 1	0. 6	1. 3	4. 0	3. 7
塩化ビニル発生 モル量: モル	0. 045	0. 049	0. 027	0. 058	0. 179	0. 165
添加全DCEモル量に 対する塩化ビニルに転 化したモル量の比率: モル%	11. 9	17. 4	9. 5	20. 5	47. 5	43. 9
目的化合物の収率: %	90. 7	89. 6	88. 6	88. 9	76. 3	77. 0

※: Me; 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチルエステル

Et; 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エチルエステル

*: DCE; 1, 2-ジクロロエタン

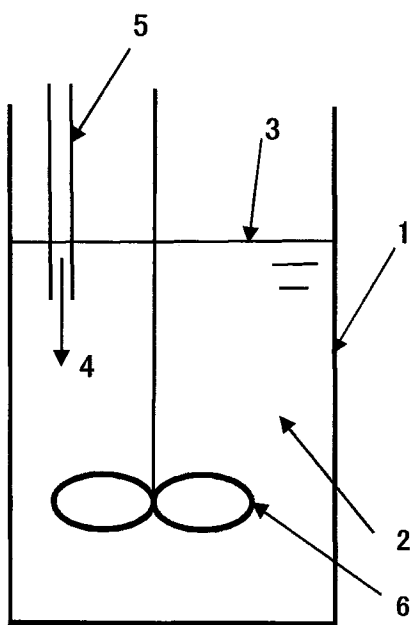
請求の範囲

- [請求項1] 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステルをアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物の存在下で1, 2-ジハロゲン化エタンと反応させて6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルを製造する方法において、
- 6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステル、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属化合物、および溶媒からなる混合液体に、1, 2-ジハロゲン化エタンを前記混合液体の気液界面より上部に存在する気体に接触させることなく直接連続添加しながら、90～200℃の温度にて反応させることを特徴とする6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルの製造方法。
- [請求項2] 前記混合液体中に、前記反応に用いる1, 2-ジハロゲン化エタンの一部を更に含むことを特徴とする請求項1に記載の6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルの製造方法。
- [請求項3] 前記直接連続添加を終了させた後も連続添加を行った温度を保ち反応させることを特徴とする請求項1に記載の6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルの製造方法。
- [請求項4] 前記アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属化合物の使用量が、前記6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステル1モルに対して0.95～4.0モル量であることを特徴とする請求項1に記載の6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルの製造方法。
- [請求項5] 前記1, 2-ジハロゲン化エタンの使用量が、前記6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸エステル1モルに対して0.4～5.0モル量であることを特徴とする請求項1に記載の6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルの製造方法。
- [請求項6] 前記アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属化合物がアルカリ金属の炭酸塩であることを特徴とする請求項1に記載の6, 6'-(エチレンジオキシ)ジ-2-ナフトエ酸ジエステルの製造方法。

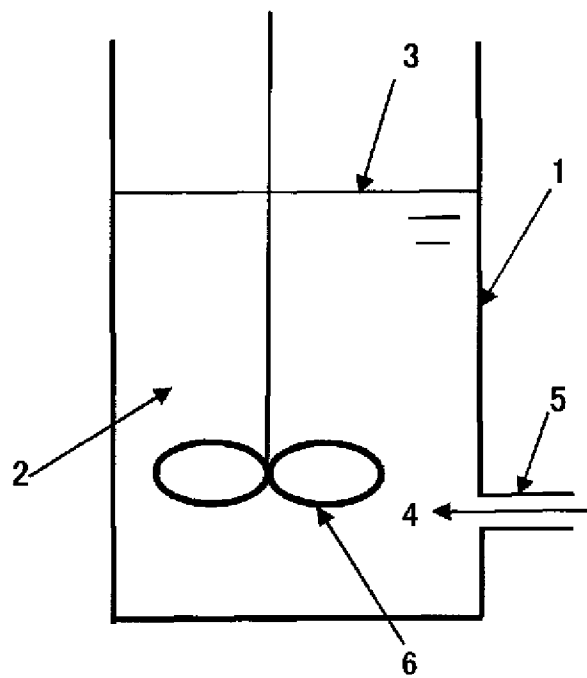
[請求項7] 前記アルカリ金属の炭酸塩が炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムであることを特徴とする請求項6に記載の6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2 - ナフトエ酸ジエステルの製造方法。

[請求項8] 反応開始時の前記混合液体が、1, 2 - ジハロゲン化エタンを含まない混合液体であることを特徴とする請求項1に記載の6, 6' - (エチレンジオキシ) ジー2 - ナフトエ酸ジエステルの製造方法。

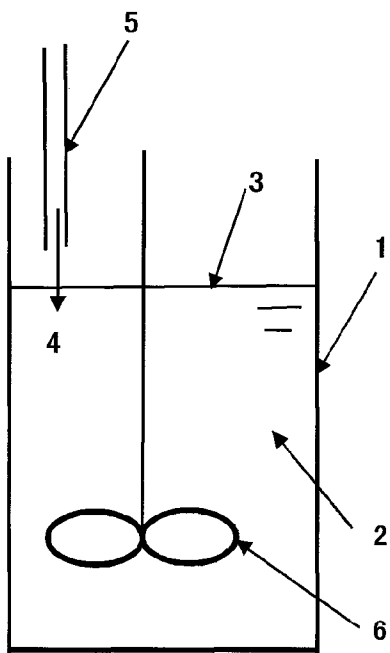
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C67/31(2006.01) i, C07C69/94(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C67/31, C07C69/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-106016 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 13 May 2010 (13.05.2010), paragraph [0008]; examples & WO 2010/038737 A1	1-8
A	JP 2009-286771 A (Tosoh Organic Chemical Co., Ltd.), 10 December 2009 (10.12.2009), paragraphs [0002] to [0004]; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2001-261601 A (Nicca Chemical Co., Ltd.), 26 September 2001 (26.09.2001), claims (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 January, 2014 (24.01.14)

Date of mailing of the international search report
04 February, 2014 (04.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C67/31(2006.01)i, C07C69/94(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C67/31, C07C69/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/CASREACT(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-106016 A（日産化学工業株式会社）2010.05.13, 段落【0008】、実施例 & WO 2010/038737 A1	1-8
A	JP 2009-286771 A（東ソー有機化学株式会社）2009.12.10, 段落【0002】～【0004】、実施例（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2001-261601 A（日華化学株式会社）2001.09.26, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-8

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

品川 陽子

4 H

3 5 5 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3