

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6934805号
(P6934805)

(45) 発行日 令和3年9月15日(2021.9.15)

(24) 登録日 令和3年8月26日(2021.8.26)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 51/47 (2006.01)
C07C 63/38 (2006.01)C07C 51/47
C07C 63/38

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2017-211066 (P2017-211066)
 (22) 出願日 平成29年10月31日 (2017.10.31)
 (65) 公開番号 特開2019-81742 (P2019-81742A)
 (43) 公開日 令和1年5月30日 (2019.5.30)
 審査請求日 令和2年9月1日 (2020.9.1)

(73) 特許権者 000189659
 上野製薬株式会社
 東京都千代田区平河町二丁目5番6号
 (74) 代理人 100106518
 弁理士 松谷 道子
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (72) 発明者 久野 貴矢
 大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号
 上野製薬株式会社内
 (72) 発明者 ▲はま▼口 正基
 大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号
 上野製薬株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2, 6-ナフタレンジカルボン酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

比表面積が $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の粗 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸を、 90 以上 200 未満の温度条件下で、水性媒体の存在下で洗浄する工程を含む、高純度 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸の製造方法であって、高純度 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸に含まれるアルカリ金属の含有量は 40 ppm 未満である、方法。

【請求項 2】

高純度 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸の比表面積は $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

洗浄は、粗 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 100 質量部に対して 200 ~ 2000 質量部の水性媒体の存在下で行う、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

粗 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸は、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸アルカリ金属塩を酸析することによって得られたものである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

2, 6 - ナフタレンジカルボン酸アルカリ金属塩は、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸ジアルキルエステルを加水分解することによって得られたものである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

10

20

酸析は、30～95の温度条件下で、酸水溶液を2,6-ナフタレンジカルボン酸アルカリ金属塩を含む水溶液に30～55分滴下することにより行われる、請求項4または5に記載の方法。

【請求項7】

高純度2,6-ナフタレンジカルボン酸に含まれるアルカリ金属の含有量は20ppm未満である、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2,6-ナフタレンジカルボン酸の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

2,6-ナフタレンジカルボン酸（以下、2,6-NDAと称することもある）はポリエチレンナフタレートや液晶性ポリエステル、ポリアミドなどの種々の高分子を製造するためのモノマーとして重要な化合物である。また、2,6-ナフタレンジカルボン酸のジメチルエステルなどのジ低級アルキルエステル（以下、2,6-ナフタレンジカルボン酸のジ低級アルキルエステルを2,6-NDCと称することもある）は、融点などの物性面や、モノマーとしての使いやすさから、2,6-NDAと同様に、種々の高分子を製造するためのモノマーとして広く利用されている。

【0003】

20

従来、2,6-NDAの製法としては、2,6位がアルキル基および/またはアシル基で置換されたナフタレンを、コバルト、マンガン等の重金属を触媒に用いて、アルキル基および/またはアシル基を分子状酸素により酸化する方法が知られている。しかし、この方法により得られた粗2,6-NDAは、アルデヒド型の中間体や酸化重合体などの不純物を含んでいるために、直接、高分子を製造するためのモノマーとして使用できないものであった。

【0004】

このため、上記の方法により得られた粗2,6-NDAに関して、種々の精製方法が検討されている。

【0005】

30

例えば、粗2,6-NDAをメタノールなどの低級アルコールによりエster化して2,6-NDCとし、次いで、蒸留、再結晶などにより2,6-NDCを精製した後にエster基を分解することによって、高純度の2,6-NDAを得る方法が一般的に知られている。

【0006】

上記の2,6-NDCのエster基の分解による高純度の2,6-NDAの製法に関しては、酸触媒によりエster基を分解する方法、特定の条件下で水によりエster基を分解する方法、および塩基性触媒によりエster基を分解する方法などが提案されている。

【0007】

酸触媒によりエster基を分解する方法としては、酸触媒および脂肪族カルボン酸の存在下に2,6-NDCのエster基を分解し、高純度の2,6-NDAを得る方法が知られている（特許文献1）。しかし、この方法は反応に長時間を要すると共に、エster基の分解工程において副生物として脂肪族カルボン酸エster類が生じるという問題があった。

40

【0008】

特定の条件下で水によりエster基を分解する方法としては、液相条件下で、反応温度において生成する2,6-NDAの少なくとも約10%を可溶化するのに十分な量の水の存在下に、少なくとも華氏450度（摂氏232度）の反応温度で2,6-NDCのエster基を加水分解する方法が知られている（特許文献2）。しかし、この方法は、華氏450度以上という非常に高い温度を必要とし、それに伴い、非常に高い圧力にする必要が

50

あるなど工業的実施には困難を伴うものであった。

【0009】

塩基性触媒によりエステル基を分解する方法としては、水および／または有機溶媒を用いて塩基性化合物によりエステル基を分解して2,6-NDAの塩の溶液を得、次いで、酸析によって2,6-NDAを回収する方法が知られている（特許文献3～6）。

【0010】

しかし、これらの方法では、得られる2,6-NDAがナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属を非常に多く含むため、ポリエステルなどの高分子材料の原料として使用した場合、アルカリ金属の触媒作用により、重合反応の挙動や得られる高分子材料の物性を制御しにくくなるという問題や、酸析時に非常に微細な結晶が析出するため酸析後のスラリーから2,6-NDAを回収する作業が困難になるなどの問題があった。10

【0011】

このため、アルカリ金属の含有量の少ない2,6-NDAを製造する方法として、2,6-NDCを塩基性触媒によりエステル基を分解した後、溶液中のアルコールを留去する工程を含む方法等が提案されている（特許文献7）。しかしながら、この方法で得られた2,6-NDAであってもアルカリ金属の含有量は40 ppm以上であり、上述の問題を引き起こす原因となり得るものであった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

20

【特許文献1】特開平6-256256号公報

【特許文献2】特表平6-505512号公報

【特許文献3】特開平3-240750号公報

【特許文献4】特開2005-272423号公報

【特許文献5】特開2005-272424号公報

【特許文献6】特開2005-272425号公報

【特許文献7】特開2010-168325号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

30

本発明の目的は、アルカリ金属の含有量が少ない高純度の2,6-NDA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】

【0014】

本発明者らは、2,6-NDAの製造方法について鋭意検討した結果、特定の比表面積を有する2,6-NDAの結晶を高温条件下で水性媒体にて洗浄することによって、アルカリ金属含有量の少ない高純度の2,6-NDAを容易に調製し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

すなわち本発明は、比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の粗2,6-ナフタレンジカルボン酸（未精製2,6-ナフタレンジカルボン酸と称することもある）を90以上200未満の温度条件下で、水性媒体の存在下で洗浄する工程を含む、アルカリ金属の含有量は40 ppm未満である高純度2,6-ナフタレンジカルボン酸（精製2,6-ナフタレンジカルボン酸と称することもある）の製造方法を提供する。40

【発明の効果】

【0016】

本発明の方法によれば、アルカリ金属の含有量が少ない高純度の2,6-NDAを製造することが出来る。

【発明を実施するための形態】

【0017】

50

本発明の上記工程（以下、精製工程とも称する）において使用される比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の粗2,6-NDAの結晶を得る方法は特に限定されないが、例えば、2,6-NDCの加水分解および得られた2,6-NDAアルカリ金属塩の酸析によって得ることができる。

【0018】

本発明において、粗2,6-NDAとは、アルカリ金属の含有量が40ppm以上の2,6-NDAを意味し、高純度2,6-NDAとは、アルカリ金属の含有量が40ppm未満の2,6-NDAを意味する。

【0019】

2,6-NDCの具体例としては、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジエチルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジ-n-プロピルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジ-isoo-プロピルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジ-n-ブチルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジ-isoo-ブチルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジ-n-ペンチルエステル、および2,6-ナフタレンジカルボン酸ジ-n-ヘキシリルエステルからなる群より選ばれる1種以上の化合物が挙げられる。これらの2,6-NDCの具体例の中では、入手が容易である点などから2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステルが特に好ましい。

【0020】

2,6-NDCの加水分解は、通常、溶媒の存在下、2,6-NDCと塩基性アルカリ金属化合物とを反応させることによって行われる。

【0021】

2,6-NDCと塩基性アルカリ金属化合物を反応させる際に用いる溶媒としては、水または水と炭素原子数1~6のアルコールとの混合溶媒から選択される水性溶媒が例示される。好ましくは、水性溶媒として、水または炭素原子数1~6のアルコールを10質量%以下の量にて含むアルコール水溶液を用いる。

【0022】

炭素原子数1~6のアルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、isoo-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、isoo-ブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、およびn-ヘキシリルアルコールからなる群より選択される1種以上のものが挙げられる。

【0023】

これらの炭素原子数1~6のアルコールの中では、水に容易に溶解することや、入手が容易で安価であることなどから、メタノールを単独で用いるのが好ましい。

【0024】

本発明における溶媒の使用量は、2,6-NDCと塩基性アルカリ金属化合物の反応が良好に進行する限り特に制限されないが、2,6-NDCの質量に対して3~10倍質量が好ましく、4~8倍質量がより好ましく、5~7倍質量が特に好ましい。溶媒が3倍質量より少ないと反応液の攪拌が困難となる傾向があり、10倍質量を超えると反応時間が長くなる傾向がある。

【0025】

本発明において2,6-NDCのエステル基の分解に使用する塩基性アルカリ金属化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、および炭酸水素カリウムからなる群より選択される1種以上のものが挙げられる。

【0026】

これらの塩基性アルカリ金属化合物の中では、反応性や、入手が容易で安価であることなどから、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを用いるのが好ましい。

【0027】

塩基性アルカリ金属化合物は、反応系に仕込む際、固体であってもよく、水または炭素

10

20

30

40

50

原子数 1 ~ 6 のアルコールの水溶液に溶解させた溶液の形態であってもよい。

【 0 0 2 8 】

塩基性アルカリ金属化合物の使用量は、 2 , 6 - N D C のエステル基に対して 1 . 0 ~ 5 . 0 当量であるのが好ましく、 1 . 0 ~ 2 . 0 当量であるのがより好ましい。

【 0 0 2 9 】

2 , 6 - N D C と塩基性アルカリ金属化合物を反応させる温度は、 反応が良好に進行する限り特に制限されないが、 4 0 ~ 2 0 0 が好ましく、 6 0 ~ 1 5 0 がより好ましく、 8 0 ~ 1 2 0 が特に好ましい。 反応温度が溶媒の沸点を超える場合は、 耐圧装置を用いて反応を行ってよい。

【 0 0 3 0 】

2 , 6 - N D C と塩基性アルカリ金属化合物との反応は、 空気中で行っても不活性ガス雰囲気下で行ってもよいが、 窒素やヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下に行うのが好ましい。

【 0 0 3 1 】

2 , 6 - N D C と塩基性アルカリ金属化合物との反応時間は、 溶媒の種類および使用量や反応温度にもよるが、 典型的には 1 ~ 5 0 時間、 好ましくは 2 ~ 2 0 時間、 より好ましくは 3 ~ 1 0 時間である。

【 0 0 3 2 】

2 , 6 - N D C と塩基性アルカリ金属化合物との反応完了を確認する手段は特に限定されないが、 例えば、 反応液を高速液体クロマトグラフィーにより分析することによって確認することができる。

【 0 0 3 3 】

2 , 6 - N D C と塩基性アルカリ金属化合物との反応は、 好適には、 仕込んだ 2 , 6 - N D C の 9 5 モル% 以上、 好ましくは 9 8 モル% 以上、 より好ましくは 9 9 モル% 以上が 2 , 6 - N D A のジアルカリ金属塩に転化するまで行われる。

【 0 0 3 4 】

2 , 6 - N D C と塩基性アルカリ金属化合物との反応により得られた 2 , 6 - N D A のジアルカリ金属塩を含む溶液は、 次いで酸析工程に供される。

【 0 0 3 5 】

酸析前の 2 , 6 - N D A のジアルカリ金属塩を含む溶液に対して、 必要に応じて、 不溶性の異物を除去するためのろ過処理や、 着色性物質、 金属などを除去するための活性炭などによる吸着剤処理を行ってもよい。

【 0 0 3 6 】

2 , 6 - N D A のジアルカリ金属塩を含む溶液を酸析する工程は、 2 , 6 - N D C と塩基性アルカリ金属化合物を反応させる工程に引き続いだ同一の反応槽で行ってもよく、 2 , 6 - N D A のジアルカリ金属塩を含む溶液を別途用意された反応槽に移送した後に行つてもよい。

【 0 0 3 7 】

酸析工程で使用される酸は特に限定されないが、 鉛酸が好適に用いられる。 鉛酸としては、 例えは、 塩酸、 フッ化水素酸のような二元酸、 硫酸、 硝酸、 リン酸、 過塩素酸のようなオキソ酸が挙げられる。 また、 酢酸、 プロピオン酸などの有機酸を用いることも出来る。 これらの酸の使用量は、 2 , 6 - N D A のジアルカリ金属塩に対して、 1 . 0 ~ 2 . 0 当量が好ましく、 1 . 1 ~ 1 . 5 当量がより好ましく、 1 . 1 ~ 1 . 2 当量が特に好ましい。

【 0 0 3 8 】

酸析工程における酸は、 通常、 水溶液として 2 , 6 - N D A のジアルカリ金属塩を含む水溶液に一定速度で滴下するのが好ましい。

【 0 0 3 9 】

酸析時の温度は、 3 0 ~ 9 5 が好ましく、 5 0 ~ 9 0 がより好ましい。 酸析時の温度が 3 0 未満である場合、 得られる 2 , 6 - N D A の結晶の粒子が細かくなり、 濾過時

10

20

30

40

50

にフィルターに詰まるおそれがある。また、酸析時の温度が95℃を超える場合、得られる2,6-NDAの結晶の比表面積が小さく、溶媒等で洗浄しても結晶中からのアルカリ金属の除去がし難くなる場合がある。

【0040】

酸析時間は、30～55分が好ましく、35～50分がより好ましい。酸析時間が30分未満である場合、反応熱による急激な温度変化が起こるおそれがある。また、酸析時間が55分を超える場合、得られる2,6-NDAの結晶の比表面積が小さく、溶媒等で洗浄しても結晶中からのアルカリ金属の除去がし難くなることがある。

【0041】

酸析は、空気中で行っても不活性ガス雰囲気下で行ってもよいが、窒素やヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下に行うのが好ましい。10

【0042】

酸析により得られた2,6-NDAのスラリーは、遠心分離、フィルタープレスによるろ過などの常法により、スラリーから2,6-NDAが分離され回収される。分離された2,6-NDAの結晶は、必要により、冷水、温水などにより洗浄した後に乾燥する。

【0043】

このようにして得られた2,6-NDAの結晶は精製工程に供される。

【0044】

本発明の製造方法において、精製工程は、比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の粗2,6-ナフタレンジカルボン酸の結晶を90以上200未満の温度条件下で、水性媒体の存在下で洗浄することによって行われる。20

【0045】

比表面積はガス吸着法によって求めたものであり、精製工程に供される粗2,6-ナフタレンジカルボン酸の結晶の比表面積は $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、特に好ましくは $5.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。2,6-ナフタレンジカルボン酸の結晶の比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ を下回る場合、アルカリ金属の除去効果が低下する。また、粗2,6-ナフタレンジカルボン酸の比表面積は、濾過性や取扱い性に優れる点で $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。

【0046】

精製工程に供される粗2,6-ナフタレンジカルボン酸の結晶の比表面積は $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものであればよく、例えば、比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の2,6-ナフタレンジカルボン酸の結晶をボールミル等の粉碎装置を用いて粉碎することにより得たものや、晶析により得たものであってもよい。30

【0047】

精製工程における温度が90℃未満である場合、アルカリ金属の除去効果が低下する。精製工程における温度が200℃以上である場合、装置内の圧力が非常に高くなり、装置の破損や破裂などを引き起こすおそれがある。

【0048】

精製工程は、密閉系で実施することが好ましい。精製工程に用いられる密閉系の装置としては、オートクレーブ等の耐熱耐圧装置であることが好適であり、内部に攪拌装置を有しているものが好ましい。40

【0049】

精製工程における精製装置内の圧力は、好ましくは1.5MPa以下、より好ましくは1.0MPa以下である。精製装置内の圧力が1.5MPaを超えると、装置の破損や破裂などを引き起こすおそれがある。

【0050】

精製工程における洗浄に用いる水性溶媒は、水、または濃度20質量%までの水溶性有機溶媒の水溶液であることが好適であり、水であることが好ましい。

【0051】

本発明で用いることができる水溶性有機溶媒は、25～20質量%まで水に溶解する50

溶媒であることが好ましく、このような溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、エチレングリコール、グリセリンおよびポリエチレングリコール（例えばPEG 200）などのアルコール系溶媒、アセトンなどのケトン系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。これらの水溶性有機溶媒は2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0052】

水性媒体の使用量は、2,6-NDA 100質量部に対して200～2000質量部であることが好ましい。水性媒体の使用量が2,6-NDA 100質量部に対して200質量部未満である場合、アルカリ金属の除去効果が低下することがある。また、水性媒体の使用量が2,6-NDA 100質量部に対して2000質量部を超える場合、過剰な水性媒体が無駄となる等、生産効率の低下を引き起こすことがある。10

【0053】

精製工程における洗浄時間は、10～110分が好ましく、40～80分がより好ましい。洗浄時間が10分未満である場合、2,6-NDAの結晶中からのアルカリ金属の除去効果が低下することがある。また、洗浄時間が110分超である場合、生産効率の低下を引き起こすことがある。

【0054】

精製工程により得られた2,6-NDAのスラリーは、遠心分離、フィルタープレスによるろ過などの常法により、スラリーから2,6-NDAが分離され回収される。分離された2,6-NDAの結晶は、必要により、冷水、温水などにより洗浄した後に乾燥する。20

【0055】

このようにして得られた高純度2,6-NDAは、種々の化成品を調製するための原料として好適に用いられるが、アルカリ金属の含有量が少なく高純度であることから、液晶性ポリエステル、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドなどの種々の高分子を製造するためのモノマーとして特に好適に利用される。

【0056】

本発明の方法により得られた高純度2,6-NDAに含まれるアルカリ金属の含有量は40ppm未満であり、好ましくは30ppm未満であり、より好ましくは20ppm未満であり、さらに好ましくは10ppm未満である。このようなアルカリ金属は、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩などとして存在し得る。30

【0057】

アルカリ金属としては、ナトリウムおよび/またはカリウムが挙げられる。

【0058】

高純度2,6-NDAの比表面積の上限は、好ましくは $2\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、より好ましくは $1.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.6\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、特に好ましくは $1.4\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。また、比表面積の下限は、好ましくは $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。40

【0059】

このように、本発明は、アルカリ金属の含有量が40ppm未満であり、好ましくは30ppm未満であり、より好ましくは20ppm未満であり、さらに好ましくは10ppm未満である2,6-ナフタレンジカルボン酸を提供する。アルカリ金属としては、ナトリウムおよび/またはカリウムが挙げられる。このような2,6-ナフタレンジカルボン酸は、比表面積の上限が好ましくは $2\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、より好ましくは $1.8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.6\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、特に好ましくは $1.4\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。また、比表面積の下限が好ましくは $0.01\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

【実施例】

【0060】

50

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。物性の測定は、以下の通り行った。

【0061】

[比表面積]

比表面積は、ガス吸着法（窒素吸着BET式一点法）によって求めた。分析装置として表面分析計（商品名：MONOSORB、QUANTA CHLOROME社製）を用い、キャリアガスとして窒素30%、ヘリウム70%の混合ガス、冷媒として液体窒素を用いた。

【0062】

参考例1

10

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル122.1g、1質量%メタノール水溶液696.1g、および48%NaOH水溶液85.4gを、攪拌機、還流冷却管および温度計を備えた1Lのフラスコに仕込み、攪拌しながら加熱し、90に昇温した。同温度で8時間維持することで2,6-ナフタレンジカルボン酸ナトリウム水溶液を得た。

【0063】

この水溶液を50まで冷却し、僅かに残存する原料（不溶分）をろ別した後、母液を2Lのフラスコへ移し、水317.5gを加えた。この水溶液を250rpmで攪拌しながら90に昇温し、同温度を維持しながら62.5%硫酸78.9gを45分かけて水溶液に滴下した。得られた2,6-ナフタレンジカルボン酸のスラリー液を50まで冷却した後、固液分離し、次いで、水1221gで洗浄した。

20

【0064】

得られた固体を80の送風乾燥機で乾燥し、2,6-NDAの結晶53.4gを得た（収率98.8%）。2,6-NDAの結晶に含まれるアルカリ金属（Na, K）を誘導結合プラズマ（ICP）発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表1に示す。

【0065】

実施例1

30

参考例1で得られた2,6-NDAの結晶25gおよび水500g（NDAに対して20質量倍）を1Lのオートクレーブ入れて密閉した。スラリー液を140まで昇温した後、攪拌しながら0.3MPaで1時間洗浄した。洗浄後、スラリー液を70まで冷却した後、固液分離した。得られた固体を80の送風乾燥機で乾燥し、2,6-NDAの結晶24.7gを得た（収率98.8%）。2,6-NDAの結晶に含まれるアルカリ金属（Na, K）を誘導結合プラズマ（ICP）発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表1に示す。

【0066】

参考例2

40

62.5%硫酸の水溶液への滴下時の温度を70に変更した以外は、参考例1と同様にして2,6-NDAの結晶53.6gを得た（収率99.2%）。2,6-NDAの結晶に含まれるアルカリ金属（Na, K）を誘導結合プラズマ（ICP）発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表1に示す。

【0067】

実施例2

精製工程における洗浄に使用される2,6-NDAを参考例2で得られたものに変更した以外は実施例1と同様にして2,6-NDAの結晶24gを得た（収率98.4%）。2,6-NDAの結晶に含まれるアルカリ金属（Na, K）を誘導結合プラズマ（ICP）発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表1に示す。

【0068】

参考例3

62.5%硫酸の水溶液への滴下時の温度を50に変更した以外は、参考例1と同様

50

にして 2,6-NDA の結晶 104.2 g を得た（収率 96.4%）。2,6-NDA の結晶に含まれるアルカリ金属（Na, K）を誘導結合プラズマ（ICP）発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表 1 に示す。

【0069】

実施例 3

洗浄に使用される 2,6-NDA を参考例 3 で得られたものに変更した以外は実施例 1 と同様にして 2,6-NDA の結晶 24.6 g を得た（収率 98.4%）。2,6-NDA の結晶に含まれるアルカリ金属（Na, K）を誘導結合プラズマ（ICP）発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表 1 に示す。

【0070】

参考例 4

62.5% 硫酸の水溶液への滴下時間を 60 分に変更した以外は、参考例 1 と同様にして 2,6-NDA の結晶 102.1 g を得た（収率 94.5%）。2,6-NDA の結晶に含まれるアルカリ金属（Na, K）を誘導結合プラズマ（ICP）発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表 1 に示す。

【0071】

比較例 1

洗浄に使用される 2,6-NDA を参考例 4 で得られたものに変更した以外は実施例 1 と同様にして 2,6-NDA の結晶 24.3 g を得た（収率 97.2%）。2,6-NDA の結晶に含まれるアルカリ金属（Na, K）を誘導結合プラズマ（ICP）発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表 1 に示す。

【0072】

参考例 5

参考例 4 と同様にして得られた 2,6-NDA の結晶 30 g を卓上ボールミルに入れ、12 時間粉碎した。粉碎した 2,6-NDA の結晶の比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表 1 に示す。

【0073】

実施例 4（参考実施例）

洗浄に使用される 2,6-NDA を参考例 5 で得られたものに変更した以外は実施例 1 と同様にして 2,6-NDA の結晶 24.6 g を得た（収率 98.4%）。2,6-NDA の結晶に含まれるアルカリ金属（Na, K）を誘導結合プラズマ（ICP）発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表 1 に示す。

【0074】

参考例 6

62.5% 硫酸の水溶液への滴下時間を 48 分に変更した以外は、参考例 1 と同様にして 2,6-NDA の結晶 106.5 g を得た（収率 98.5%）。2,6-NDA の結晶に含まれるアルカリ金属（Na, K）を誘導結合プラズマ（ICP）発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表 1 に示す。

【0075】

実施例 5

洗浄に使用される 2,6-NDA を参考例 6 で得られたものに変更し、洗浄に使用した水の量を 500 g（NDA に対して 10 質量倍）に変更した以外は実施例 1 と同様にして 2,6-NDA の結晶 49.6 g を得た（収率 99.1%）。2,6-NDA の結晶に含まれるアルカリ金属（Na, K）を誘導結合プラズマ（ICP）発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表 1 に示す。

【0076】

実施例 6

洗浄に使用した 2,6-NDA の結晶の量を 100 g に変更した以外は実施例 5 と同様にして 2,6-NDA の結晶 99.1 g を得た（収率 99.1%）。2,6-NDA の結晶に含まれるアルカリ金属（Na, K）を誘導結合プラズマ（ICP）発光光分析、比表

10

20

30

40

50

面積をガス吸着法により測定した。結果を表1に示す。

【0077】

参考例7

48%NaOH水溶液85.4gを48%KOH水溶液119.8gに変更した以外は参考例1と同様にして2,6-NDAの結晶104.1gを得た(収率96.3%)。2,6-NDAの結晶に含まれるアルカリ金属(Na,K)を誘導結合プラズマ(ICP)発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表1に示す。

【0078】

実施例7

洗浄に使用される2,6-NDAを参考例7で得られたものに変更した以外は実施例1と同様にして2,6-NDAの結晶24.1gを得た(収率98.2%)。2,6-NDAの結晶に含まれるアルカリ金属(Na,K)を誘導結合プラズマ(ICP)発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表1に示す。

【0079】

実施例8

洗浄の際の温度を95に変更した以外は実施例7と同様にして2,6-NDAの結晶24.7gを得た(収率98.7%)。2,6-NDAの結晶に含まれるアルカリ金属(Na,K)を誘導結合プラズマ(ICP)発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表1に示す。

【0080】

実施例9

洗浄の際の温度を180に変更した以外は実施例7と同様にして2,6-NDAの結晶24.2gを得た(収率96.9%)。2,6-NDAの結晶に含まれるアルカリ金属(Na,K)を誘導結合プラズマ(ICP)発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表1に示す。

【0081】

参考例8

2,6-NDA108.1gおよび水646.2gを攪拌機、還流冷却管および温度計を備えた1Lのフラスコに仕込み、攪拌しながら加熱し、40に昇温した。そこへ48%水酸化カリウム119.4gを加え、同温度で30分攪拌した。不溶物をろ別した後、母液を2Lのフラスコへ移し、さらにメタノール59.0gおよび水439.6gを加え、攪拌しながら加熱し、86に昇温した。同温度を維持しながら62.5%硫酸88.0gを135分かけて水溶液に滴下した。同温度で30分攪拌した後、得られた2,6-ナフタレンジカルボン酸のスラリー液を50まで冷却した後、固液分離し、次いで、水46.7gで洗浄した。

【0082】

得られた固体125.5gを2Lフラスコへ移し、さらに水1239gを加え、25で1時間攪拌した。得られた2,6-ナフタレンジカルボン酸のスラリー液を固液分離し、次いで、水23.4gで洗浄した。

【0083】

得られた固体を80の送風乾燥機で乾燥し、2,6-NDAの結晶105.5gを得た(収率97.6%)。2,6-NDAの結晶に含まれるアルカリ金属(Na,K)を誘導結合プラズマ(ICP)発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表1に示す。

【0084】

比較例2

洗浄に使用される2,6-NDAを参考例8で得られたものに、洗浄の際の温度を180に変更した以外は実施例1と同様にして2,6-NDAの結晶24.5gを得た(収率98.1%)。2,6-NDAの結晶に含まれるアルカリ金属(Na,K)を誘導結合プラズマ(ICP)発光光分析、比表面積をガス吸着法により測定した。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

す。

【0085】

【表1】

| | 粗2,6-ND A製造にお ける硫酸 滴下時の 温度 (°C) | 洗浄条件 | | 2,6-NDA結晶 | | |
|------|--|---------------------------------|------------|-----------|--------|------------------|
| | | 水性媒体 の量(質 量倍/2,6 -NDA) | 温度 (°C) | Na(ppm) | K(ppm) | アルカリ金属 除去率(%) |
| 参考例1 | 90 | - | - | 23.6 | 1.1 | - |
| 実施例1 | - | 20 | 140 | 2.6 | 1.1 | 85.0 |
| 参考例2 | 70 | - | - | 14.3 | 0.6 | - |
| 実施例2 | - | 20 | 140 | 0.8 | 0.4 | 91.9 |
| 参考例3 | 50 | - | - | 93.0 | 1.6 | - |
| 実施例3 | - | 20 | 140 | 0.8 | 0.3 | 98.8 |
| 参考例4 | 90 | - | - | 74.6 | 0.7 | - |
| 比較例1 | - | 20 | 140 | 28.7 | 0.3 | 61.5 |
| 参考例5 | - | - | - | 62.0 | 1.1 | - |
| 実施例4 | - | 20 | 140 | 5.9 | 2.3 | 87.0 |
| 参考例6 | 90 | - | - | 48.0 | 0.7 | - |
| 実施例5 | - | 10 | 140 | 0.6 | 0.2 | 98.4 |
| 実施例6 | - | 5 | 140 | 0.7 | 0.4 | 97.7 |
| 参考例7 | 90 | - | - | 7.0 | 909.2 | - |
| 実施例7 | - | 20 | 140 | 0.6 | 6.7 | 99.2 |
| 実施例8 | - | 20 | 95 | 1.1 | 19.9 | 97.7 |
| 実施例9 | - | 20 | 180 | 0.8 | 5.2 | 99.3 |
| 参考例8 | 90 | - | - | 1.3 | 122.1 | - |
| 比較例2 | - | 20 | 180 | 0.9 | 48.1 | 60.3 |

※アルカリ金属除去率 (%) = [(洗浄前のアルカリ金属量 - 洗浄後のアルカリ金属量) / 洗浄前のアルカリ金属量] × 100

【0086】

表1に示す通り、所定の比表面積を有する参考例1～3、5～7の2,6-NDAを水性媒体の存在下に所定温度条件で洗浄することで、比表面積が所定範囲に満たない参考例4、8の2,6-NDAを洗浄した場合と比較して、含有するアルカリ金属を有意に除去可能であることが分かる(実施例1～9、比較例1～2)。

本発明の好ましい態様は以下を包含する。

[1] 比表面積が2 m² / g以上 の粗2,6-ナフタレンジカルボン酸を、90以上200未満の温度条件下で、水性媒体の存在下で洗浄する工程を含む、高純度2,6-ナフタレンジカルボン酸の製造方法であって、高純度2,6-ナフタレンジカルボン酸に含まれるアルカリ金属の含有量は40 ppm未満である、方法。

[2] 高純度2,6-ナフタレンジカルボン酸の比表面積は2 m² / g未満である、[1]に記載の方法。

[3] 洗浄は、粗2,6-ナフタレンジカルボン酸100質量部に対して200～2000質量部の水性媒体の存在下で行う、[1]または[2]に記載の方法。

[4] 粗2,6-ナフタレンジカルボン酸は、2,6-ナフタレンジカルボン酸アルカリ金属塩を酸析することによって得られたものである、[1]～[3]のいずれかに記載の方法。

[5] 2,6-ナフタレンジカルボン酸アルカリ金属塩は、2,6-ナフタレンジカルボ

10

20

30

40

50

ン酸ジアルキルエステルを加水分解することによって得られたものである、〔4〕に記載の方法。

〔6〕酸析は、30～95の温度条件下で、酸水溶液を2,6-ナフタレンジカルボン酸アルカリ金属塩を含む水溶液に30～55分滴下することにより行われる、〔4〕または〔5〕に記載の方法。

〔7〕アルカリ金属の含有量が40ppm未満であり、比表面積が2m²/g未満である、2,6-ナフタレンジカルボン酸。

〔8〕アルカリ金属はナトリウムおよび/またはカリウムである、〔7〕に記載の2,6-ナフタレンジカルボン酸。

フロントページの続き

(72)発明者 喜田 裕介
大阪府大阪市中央区高麗橋 2 丁目 4 番 8 号 上野製薬株式会社内
(72)発明者 本岡 良太
大阪府大阪市中央区高麗橋 2 丁目 4 番 8 号 上野製薬株式会社内
(72)発明者 寺尾 千晶
大阪府大阪市中央区高麗橋 2 丁目 4 番 8 号 上野製薬株式会社内

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 英国特許出願公開第 0 1 4 7 2 7 7 7 (G B , A)
特開 2 0 0 5 - 2 7 2 4 2 5 (J P , A)
特開昭 5 0 - 1 1 0 4 8 8 (J P , A)
特公昭 4 9 - 0 3 3 1 1 7 (J P , B 1)
特表 2 0 0 3 - 5 0 8 3 7 3 (J P , A)
特公昭 4 7 - 0 1 0 3 7 5 (J P , B 1)

(58)調査した分野(Int.CI. , DB 名)

C 0 7 C 5 1 / 4 7
C 0 7 C 6 3 / 3 8
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)