



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I772542 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：107137000

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 19 日

(51)Int. Cl. : C07C63/38 (2006.01)

(30)優先權：2017/10/31 日本

2017-211066

(71)申請人：日商上野製藥股份有限公司(日本) UENO FINE CHEMICALS INDUSTRY, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：久野貴矢 HISANO, TAKAYA (JP)；濱口正基 HAMAGUCHI, MASAKI (JP)；喜田裕介 KITA, YUSUKE (JP)；本岡良太 MOTOOKA, RYOTA (JP)；寺尾千晶 TERAOKA, CHIYAKI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200505848A

JP 3-240750A

WO 01/16083A2

審查人員：羅尹秀

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

2,6-萘二羧酸的製造方法

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種鹼金屬的含量較少之高純度 2,6-NDA 的製造方法。本發明之解決手段為一種高純度 2,6-萘二羧酸之製造方法，其係包含精製步驟，該精製步驟係在 90°C 以上且未達 200°C 的溫度條件下，將比表面積為 2m²/g 以上之粗 2,6-萘二羧酸於水性媒介的存在下進行洗淨；其中，高純度 2,6-萘二羧酸所含有的鹼金屬的含量係未達 40ppm。

An object of the present invention is to provide a method for producing high-purity 2,6-NDA having a small alkali metal content. The present invention relates to a method for producing a high-purity 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, comprising a purification step of washing a crude 2,6-naphthalene dicarboxylic acid having a specific surface area of 2 m²/g or more in the presence of an aqueous medium under a temperature condition of 90°C or more and less than 200°C.

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

2,6-萘二羧酸的製造方法

METHOD FOR PRODUCING 2,6-NAPHTHALENE
DICARBOXYLIC ACID

【中文】

本發明之課題在於提供一種鹼金屬的含量較少之高純度 2,6-NDA 的製造方法。

本發明之解決手段為一種高純度 2,6-萘二羧酸之製造方法，其係包含精製步驟，該精製步驟係在 90℃ 以上且未達 200℃ 的溫度條件下，將比表面積為 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上之粗 2,6-萘二羧酸於水性媒介的存在下進行洗淨；其中，高純度 2,6-萘二羧酸所含有的鹼金屬的含量係未達 40ppm。

【英文】

An object of the present invention is to provide a method for producing high-purity 2,6-NDA having a small alkali metal content. The present invention relates to a method for producing a high-purity 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, comprising a purification step of washing a crude 2,6-naphthalene dicarboxylic acid having a specific surface area of $2\text{ m}^2/\text{g}$ or more in the presence of an aqueous medium under a temperature condition of 90℃ or more and less than 200℃.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

本案無圖式。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

2,6-萘二羧酸的製造方法

METHOD FOR PRODUCING 2,6-NAPHTHALENE
DICARBOXYLIC ACID

【技術領域】

【0001】 本發明係關於 2,6-萘二羧酸之製造方法。

【先前技術】

【0002】 2,6-萘二羧酸(以下，亦稱為 2,6-NDA)係作為製造聚萘二甲酸乙二酯或液晶性聚酯、聚醯胺等各種高分子用之單體的重要化合物。再者，由於熔點等物性方面及作為單體的使用容易度之故，2,6-萘二羧酸之二甲基酯等二低級烷基酯(以下，亦將 2,6-萘二羧酸之二低級烷基酯稱為 2,6-NDC)與 2,6-NDA 相同地係作為製造各種高分子用之單體而被廣泛地利用。

【0003】 以往，就 2,6-NDA 之製法而言，已知有針對 2、6 號位經烷基及/或醯基置換之萘使用鈷、錳等重金屬作為觸媒，而將烷基及/或醯基藉由分子狀氧進行氧化之方法。然而，由於藉由此種方法所獲得之粗 2,6-NDA 係含有醛型之中間物或氧化聚合物等雜質，故不能直接使用作為製造高分子用的單體。

【0004】 因此，針對藉由上述方法所得之粗 2,6-NDA 檢討各種精製方法。

【0005】 例如，一般而言已知有：將粗 2,6-NDA 藉由甲醇等低級醇而酯化成為 2,6-NDC，接著，藉由蒸餾、再結晶等將 2,6-NDC 精製後，藉由分解酯基而獲得高純度的 2,6-NDA 之方法。

【0006】 關於上述利用 2,6-NDC 的酯基分解而獲得高純度的 2,6-NDA 之製法，已提案有藉由酸觸媒將酯基分解之方法、在特定條件下藉由水將酯基分解之方法、及藉由鹼性觸媒將酯基分解之方法等。

【0007】 就藉由酸觸媒將酯基分解之方法而言，已知有在酸觸媒及脂肪族羧酸的存在下將 2,6-NDC 之酯基分解，獲得高純度的 2,6-NDA 之方法(專利文獻 1)。然而，此方法需要長時間地反應，並且在酯基的分解步驟中會有產生副產物之脂肪族羧酸酯類的問題。

【0008】 就在特定條件下藉由水將酯基分解之方法而言，已知有在液相條件下，在將反應溫度中生成之 2,6-NDA 的至少約 10%可溶化之充分量之水的存在下，以至少華氏 450 度(攝氏 232 度)之反應溫度將 2,6-NDC 之酯基進行水解的方法(專利文獻 2)。然而，此方法必須設為如華氏 450 度以上之非常高的溫度，隨之，必須設為非常高的壓力等，而在工業上難以實施。

【0009】 就藉由鹼性觸媒將酯基分解之方法而言，已知有使用水及/或有機溶劑，藉由鹼性化合物將酯基分解而獲得 2,6-NDA 之鹽溶液，接著藉由酸析(acid precipitation)回收 2,6-NDA 之方法(專利文獻 3 至 6)。

【0010】 然而，由於該等方法所得之 2,6-NDA 係含有非常多的鈉或鉀等鹼金屬，因此在使用作為聚酯等高分子材料的原料時，會有因為鹼金屬的觸媒作用，變得不易調控聚合反應的行為及所得高分子材料之物性等問題、及在酸析時析出非常微細的結晶而致使從酸析後的漿料回收 2,6-NDA 的作業變困難等問題。

【0011】 因此，就鹼金屬的含量少的 2,6-NDA 之製造方法而言，提案有包含「將 2,6-NDC 藉由鹼性觸媒而分解酯基後，餾除溶液中之醇之步驟」的方法等(專利文獻 7)。然而，即使是以此種方法所得之 2,6-NDA，其鹼金屬的含量仍為 40ppm 以上，而可能成為引起上述問題之原因者。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0012】

專利文獻 1：日本特開平 6-256256 號公報

專利文獻 2：日本特表平 6-505512 號公報

專利文獻 3：日本特開平 3-240750 號公報

專利文獻 4：日本特開 2005-272423 號公報

專利文獻 5：日本特開 2005-272424 號公報

專利文獻 6：日本特開 2005-272425 號公報

專利文獻 7：日本特開 2010-168325 號公報

【發明內容】

[發明欲解決的課題]

【0013】 本發明之目的係提供一種鹼金屬含量少之高純度的 2,6-NDA 的製造方法。

[用以解決課題的手段]

【0014】 本發明者等針對 2,6-NDA 之製造方法進行精心檢討，結果發現藉由將具有特定比表面積之 2,6-NDA 結晶在高溫條件下利用水性媒介進行洗淨，能夠容易地調製鹼金屬含量少之高純度的 2,6-NDA，進而完成本發明。

【0015】 亦即，本發明係提供一種高純度的 2,6-萘二羧酸(亦稱為精製 2,6-萘二羧酸)之製造方法，該製造方法包含：在 90℃ 以上且未達 200℃ 的溫度條件下，將比表面積為 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上之粗 2,6-萘二羧酸(亦稱為未精製 2,6-萘二羧酸)於水性媒介的存在下進行洗淨之步驟；其中，鹼金屬的含量係未達 40ppm。

[發明之效果]

【0016】 根據本發明之方法，可製造鹼金屬含量少之高純度的 2,6-NDA。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0017】 就獲得在本發明的上述步驟(以下，亦稱為精製步驟)所使用之比表面積為 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上之粗 2,6-NDA 的結晶之方法而言，並沒有特別的限定，例如可以藉由 2,6-NDC 的水解及所得之 2,6-NDA 鹼金屬鹽的酸析而得到。

【0018】 在本發明中，所謂的「粗 2,6-NDA」意指鹼金屬的含量為 40ppm 以上之 2,6-NDA，所謂的「高純度 2,6-NDA」係指鹼金屬的含量未達 40ppm 之 2,6-NDA。

【0019】 就 2,6-NDC 之具體例而言，可列舉選自由 2,6-萘二羧酸二甲基酯、2,6-萘二羧酸二乙基酯、2,6-萘二羧酸二正丙基酯、2,6-萘二羧酸二異丙基酯、2,6-萘二羧酸二正丁基酯、2,6-萘二羧酸二異丁基酯、2,6-萘二羧酸二正戊基酯及 2,6-萘二羧酸二正己基酯所成群組中之 1 種以上的化合物。此等 2,6-NDC 之具體例中，從入手容易之點而言，特佳為 2,6-萘二羧酸二甲基酯。

【0020】 2,6-NDC 的水解通常係藉由在溶劑的存在下，使 2,6-NDC 與鹼性鹼金屬化合物反應而進行。

【0021】 就使 2,6-NDC 與鹼性鹼金屬化合物反應時所使用之溶劑而言，可例示選自水或水與碳原子數 1 至 6 的醇之混合溶劑的水性溶劑。較佳係使用水或以 10 質量% 以下之量含有碳原子數 1 至 6 之醇的醇水溶液來作為水性溶劑。

【0022】 就碳原子數 1 至 6 之醇的具體例而言，可列舉選自由甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、正戊醇及正己醇所成群組中之一種以上者。

【0023】 此等碳原子數 1 至 6 的醇中，從容易溶解於水、容易入手且便宜之點而言，較佳為單獨使用甲醇。

【0024】 本發明中之溶劑的使用量，只要能良好地進行 2,6-NDC 與鹼性鹼金屬化合物之反應，便沒有特別的

限制，而較佳係相對於 2,6-NDC 之質量為 3 至 10 倍質量，更佳為 4 至 8 倍質量，特佳為 5 至 7 倍質量。當溶劑少於 3 倍質量時，有反應液的攪拌變困難之傾向，當超過 10 倍質量時，有反應時間變長之傾向。

【0025】 就本發明中 2,6-NDC 之酯基分解所使用的鹼性鹼金屬化合物而言，可列舉例如選自由氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉及碳酸氫鉀所成群組中之 1 種以上者。

【0026】 此等鹼性鹼金屬化合物中，從反應性、入手容易且便宜之點而言，較佳為使用氫氧化鈉或氫氧化鉀。

【0027】 鹼性鹼金屬化合物在饋入反應系統時，其形態可為固體，亦可為已溶解於水或碳原子數 1 至 6 之醇的水溶液中之溶液。

【0028】 相對於 2,6-NDC 之酯基，鹼性鹼金屬化合物之使用量較佳為 1.0 至 5.0 當量，更佳為 1.0 至 2.0 當量。

【0029】 就使 2,6-NDC 與鹼性鹼金屬化合物反應之溫度而言，只要能良好地進行反應，便沒有特別的限定，較佳為 40 至 200℃，更佳為 60 至 150℃，特佳為 80 至 120℃。反應溫度超過溶劑沸點時，可使用耐壓裝置進行反應。

【0030】 就 2,6-NDC 與鹼性鹼金屬化合物的反應而言，可以是在空氣中進行，亦可在非活性(inert)氣體環境下進行，較佳為在氮或氬等非活性氣體環境下進行。

【0031】 2,6-NDC 與鹼性鹼金屬化合物的反應時間會因溶劑種類及使用量、反應溫度而異，典型為 1 至 50

小時，較佳為 2 至 20 小時，更佳為 3 至 10 小時。

【0032】 確認 2,6-NDC 與鹼性鹼金屬化合物的反應完成之方式並沒有特別限定，例如可以藉由將反應液利用高效液相層析法進行分析而加以確認。

【0033】 就 2,6-NDC 與鹼性鹼金屬化合物的反應而言，宜為所饋入之 2,6-NDC 的 95 莫耳%以上、較佳為 98 莫耳%以上、更佳為 99 莫耳%以上進行轉化而成為 2,6-NDA 之二鹼金屬鹽。

【0034】 藉由 2,6-NDC 與鹼性鹼金屬化合物的反應所得之含有 2,6-NDA 的二鹼金屬鹽之溶液，係被供應至後續的酸析步驟。

【0035】 針對酸析前之含有 2,6-NDA 之二鹼金屬鹽的溶液，可因應所需而進行用以去除不溶性異物之過濾處理、用以去除著色性物質和金屬等的利用活性碳等之吸附劑處理。

【0036】 就將含有 2,6-NDA 之二鹼金屬鹽的溶液進行酸析之步驟而言，可以是接續使 2,6-NDC 與鹼性鹼金屬化合物反應之步驟而在相同的反應槽中進行，亦可是將含有 2,6-NDA 之二鹼金屬鹽的溶液移往另外準備的反應槽中進行。

【0037】 在酸析步驟使用之酸並沒有特別的限定，惟適合使用礦酸(mineral acid)。就礦酸而言，可列舉例如：如鹽酸、氫氟酸之二元酸；如硫酸、硝酸、磷酸、過氯酸之含氧酸(oxo acid)。再者，亦可使用乙酸、丙酸等有機酸。

相對於 2,6-NDA 之二鹼金屬鹽，此等酸之使用量較佳為 1.0 至 2.0 當量，更佳為 1.1 至 1.5 當量，特佳為 1.1 至 1.2 當量。

【0038】 就酸析步驟中之酸而言，通常較佳為以一定速度滴下至作為水溶液之含有 2,6-NDA 之二鹼金屬鹽的水溶液中。

【0039】 就酸析時的溫度而言，較佳為 30 至 95℃，更佳為 50 至 90℃。酸析時的溫度未達 30℃ 時，所得之 2,6-NDA 的結晶之粒子變細，有於過濾時阻塞過濾器之虞。再者，酸析時的溫度超過 95℃ 時，所得之 2,6-NDA 之結晶的比表面積較小，有變得即使以溶劑等洗淨仍難以從結晶中去除鹼金屬之情形。

【0040】 酸析時間較佳為 30 至 55 分鐘，更佳為 35 至 50 分鐘。酸析時間未達 30 分鐘時，有因反應熱而引起急遽地溫度變化之虞。再者，酸析時間超過 55 分鐘時，所得之 2,6-NDA 之結晶的比表面積較小，有變得即使以溶劑等洗淨仍難以從結晶中去除鹼金屬之情形。

【0041】 酸析可在空氣中進行、亦可在非活性氣體環境下進行，惟較佳係在氮或氬等非活性氣體環境下進行。

【0042】 藉由酸析所得之 2,6-NDA 的漿料係能藉由離心、利用壓濾器過濾等慣常方法，從漿料分離並回收 2,6-NDA。分離後之 2,6-NDA 之結晶係因應所需而藉由冷水、溫水等洗淨後進行乾燥。

【0043】 如此所得之 2,6-NDA 之結晶係提供至精製

步驟。

【0044】 本發明之製造方法中，精製步驟係藉由在 90℃ 以上且未達 200℃ 的溫度條件下，將比表面積為 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上之粗 2,6-萘二羧酸的結晶於水性媒介的存在下洗淨而進行。

【0045】 比表面積係依據氣體吸附法而求得者，提供至精製步驟的粗 2,6-萘二羧酸結晶的比表面積係 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上，較佳為 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上，特佳為 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。2,6-萘二羧酸結晶的比表面積低於 $2\text{m}^2/\text{g}$ 時，鹼金屬的去除效果降低。再者，就過濾性及操作性優異之點而言，粗 2,6-萘二羧酸的比表面積較佳為 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【0046】 提供至精製步驟的粗 2,6-萘二羧酸結晶的比表面積只要為 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上者即可，例如，可為藉由將比表面積未達 $2\text{m}^2/\text{g}$ 之 2,6-萘二羧酸結晶使用球磨機等粉碎裝置進行粉碎而得者，亦可為藉由晶析而得者。

【0047】 精製步驟中之溫度未達 90℃ 時，鹼金屬的去除效果降低。精製步驟中之溫度為 200℃ 以上時，裝置內的壓力變得非常高，有造成裝置破損或破裂等之虞。

【0048】 精製步驟較佳為在密閉系統實施。就能用於精製步驟之密閉系統的裝置而言，宜為高壓釜等耐熱耐壓裝置，較佳為在內部具有攪拌裝置者。

【0049】 精製步驟中之精製裝置內的壓力較佳為 1.5MPa 以下，更佳為 1.0MPa 以下。當精製裝置內的壓力超過 1.5MPa 時，有造成裝置裝置破損或破裂等之虞。

【0050】 精製步驟中之洗淨所使用的水性溶劑宜為水、或濃度至 20 質量%為止的水溶性有機溶劑之水溶液，較佳為水。

【0051】 就本發明可使用之水溶性有機溶劑而言，較佳為在 25℃ 溶解於水至 20 質量%為止的溶劑，如此之溶劑可列舉例如：甲醇、乙醇、異丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、乙二醇、甘油及聚乙二醇(例如 PEG200)等醇系溶劑、丙酮等酮系溶劑、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、六甲基磷醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等非質子性極性溶劑等。此等水溶性有機溶劑亦可組合 2 種以上使用。

【0052】 相對於 2,6-NDA 100 質量份，水性媒介的使用量較佳為 200 至 2000 質量份。相對於 2,6-NDA 100 質量份，水性媒介的使用量為未達 200 質量份時，有鹼金屬的去除效果降低之情形。再者，相對於 2,6-NDA 100 質量份，水性媒介的使用量為超過 2000 質量份時，有水性媒介過剩而浪費等、造成生產效率降低之情形。

【0053】 精製步驟中的洗淨時間較佳為 10 至 110 分鐘，更佳為 40 至 80 分鐘。洗淨時間未達 10 分鐘時，有從 2,6-NDA 的結晶中去除鹼金屬的效果降低之情形。再者，洗淨時間超過 110 分鐘時，有造成生產效率降低之情形。

【0054】 藉由精製步驟所得之 2,6-NDA 漿料可藉由離心、利用壓濾器過濾等慣常方法，從漿料分離並回收 2,6-NDA。分離後之 2,6-NDA 結晶係因應所需而藉由冷

水、溫水等洗淨後進行乾燥。

【0055】 如此所得之高純度 2,6-NDA 適合使用作為用以調製各種化學產品的原料，而且因為鹼金屬的含量少且純度高，故特別適合利用於作為製造液晶性聚酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚醯胺等各種高分子用之單體。

【0056】 藉由本發明的方法所得之高純度 2,6-NDA 所含有的鹼金屬的含量係未達 40ppm，較佳為未達 30ppm，更佳為未達 20ppm，又更佳為未達 10ppm。如此之鹼金屬能夠以鹽酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽等型態存在。

【0057】 鹼金屬可列舉鈉及/或鉀。

【0058】 高純度 2,6-NDA 的比表面積上限較佳為未達 $2\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ 以下，又更佳為 $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下特佳為 $1.4\text{m}^2/\text{g}$ 以下。再者，比表面積的下限較佳為 $0.01\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

【0059】 據此，本發明係提供鹼金屬的含量未達 40ppm 的 2,6-萘二羧酸，較佳為未達 30ppm、更佳為未達 20ppm、又更佳為未達 10ppm 的 2,6-萘二羧酸。鹼金屬可列舉鈉及/或鉀。就如此之 2,6-萘二羧酸而言，比表面積的上限較佳為未達 $2\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ 以下，又更佳為 $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下，特佳為 $1.4\text{m}^2/\text{g}$ 以下。再者，比表面積的下限較佳為 $0.01\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[實施例]

【0060】 以下，藉由實施例以更詳細地說明本發

明，惟並不以該等實施例限定本發明的範圍。物性之測定係以如下述方式進行。

【0061】 [比表面積]

比表面積係藉由氣體吸附法(氮吸附 BET 式單點法)求得。使用表面分析計(商品名：MONOSORB，QUANTA CHLROME 公司製)作為分析裝置，使用氮 30%、氮 70%的混合氣體作為載體氣體，並使用液態氮作為冷媒。

【0062】 參考例 1

將 2,6-萘二羧酸二甲基酯 122.1g、1 質量%甲醇水溶液 696.1g 及 48%NaOH 水溶液 85.4g 饋入附有攪拌機、回流冷卻管及溫度計之 1L 燒瓶中，一邊攪拌一邊加熱而升溫至 90℃。藉由在相同溫度維持 8 小時而獲得 2,6-萘二羧酸鈉水溶液。

【0063】 將此水溶液冷卻至 50℃，過濾掉殘存的少許原料(不溶成分)後，將母液移至 2L 燒瓶，並添加水 317.5g。將此水溶液一邊以 250rpm 攪拌一邊升溫至 90℃，並於維持相同溫度的同時將 62.5%硫酸 78.9g 花費 45 分鐘滴下至水溶液中。將所得之 2,6-萘二羧酸漿料液冷卻至 50℃後，進行固液分離，接著，以水 1221g 進行洗淨。

【0064】 將所得之固體利用 80℃的送風乾燥機進行乾燥，獲得 2,6-NDA 的結晶 53.4g(產率 98.8%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬(Na, K)藉由感應耦合電漿(ICP)放射光譜分析測定，並將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0065】 實施例 1

將參考例 1 所得之 2,6-NDA 的結晶 25g 及水 500g(相對於 NDA 為 20 質量倍)置入 1L 高壓釜並予以密閉。將漿料液升溫至 140℃ 後，一邊攪拌一邊在 0.3MPa 下洗淨 1 小時。洗淨後，將漿料液冷卻至 70℃ 之後，進行固液分離。將所得之固體利用 80℃ 的送風乾燥機進行乾燥，獲得 2,6-NDA 的結晶 24.7g(產率 98.8%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬(Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0066】 參考例 2

除了將 62.5%硫酸滴下至水溶液時的溫度變更為 70℃ 以外，其餘與參考例 1 同樣地施作而獲得 2,6-NDA 的結晶 53.6g(產率 99.2%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬(Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0067】 實施例 2

除了將在精製步驟中洗淨所使用之 2,6-NDA 變更為在參考例 2 所得者以外，其餘與實施例 1 同樣地施作而獲得 2,6-NDA 的結晶 24g(產率 98.4%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬(Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0068】 參考例 3

除了將 62.5%硫酸滴下至水溶液時的溫度變更為 50℃ 以外，其餘與參考例 1 同樣地施作而獲得 2,6-NDA 的結晶

104.2g(產率 96.4%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬 (Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0069】 實施例 3

除了將洗淨所使用之 2,6-NDA 變更為在參考例 3 所得者以外，其餘與實施例 1 同樣地施作而獲得 2,6-NDA 的結晶 24.6g(產率 98.4%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬 (Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0070】 參考例 4

除了將 62.5%硫酸滴下至水溶液時的時間變更為 60 分鐘以外，其餘與參考例 1 同樣地施作而獲得 2,6-NDA 的結晶 102.1g(產率 94.5%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬 (Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0071】 比較例 1

除了將洗淨所使用之 2,6-NDA 變更為在參考例 4 所得者以外，其餘與實施例 1 同樣地施作而獲得 2,6-NDA 的結晶 24.3g(產率 97.2%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬 (Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0072】 參考例 5

將與參考例 4 同樣地施作而得之 2,6-NDA 的結晶 30g 置入桌上型球磨機，粉碎 12 小時。將粉碎後之 2,6-NDA

的結晶的比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0073】 實施例 4

除了將洗淨所使用之 2,6-NDA 變更為在參考例 5 所得者以外，其餘與實施例 1 同樣地施作而獲得 2,6-NDA 的結晶 24.6g(產率 98.4%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬(Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0074】 參考例 6

除了將 62.5%硫酸滴下至水溶液時的時間變更為 48 分鐘以外，其餘與參考例 1 同樣地施作而獲得 2,6-NDA 的結晶 106.5g(產率 98.5%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬(Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0075】 實施例 5

除了將洗淨所使用之 2,6-NDA 變更為在參考例 6 所得者，並將洗淨所使用之水的量變更為 500g(相對於 NDA 為 10 質量倍)以外，其餘與實施例 1 同樣地施作而獲得 2,6-NDA 的結晶 49.6g(產率 99.1%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬(Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0076】 實施例 6

除了將洗淨所使用之 2,6-NDA 的結晶量變更為 100g 以外，其餘與實施例 5 同樣地施作而獲得 2,6-NDA 的結晶 99.1g(產率 99.1%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬

(Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0077】 參考例 7

除了將 48%NaOH 水溶液 85.4g 變更為 48%KOH 水溶液 119.8g 以外，其餘與參考例 1 同樣地施作而獲得 2,6-NDA 的結晶 104.1g(產率 96.3%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬(Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0078】 實施例 7

除了將洗淨所使用之 2,6-NDA 變更為在參考例 7 所得者以外，其餘與實施例 1 同樣地施作而獲得 2,6-NDA 的結晶 24.1g(產率 98.2%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬(Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0079】 實施例 8

除了將洗淨時的溫度變更為 95℃ 以外，其餘與實施例 7 同樣地施作而獲得 2,6-NDA 的結晶 24.7g(產率 98.7%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬(Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0080】 實施例 9

除了將洗淨時的溫度變更為 180℃ 以外，其餘與實施例 7 同樣地施作而獲得 2,6-NDA 的結晶 24.2g(產率 96.9%)。

將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬(Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0081】 參考例 8

將 2,6-NDA 108.1g 及水 646.2g 饋入附有攪拌機、回流冷卻管及溫度計之 1L 燒瓶中，一邊攪拌一邊加熱升溫至 40℃。於其中添加 48%氫氧化鉀 119.4g，以相同溫度攪拌 30 分鐘。過濾掉不溶物質後，將母液移至 2L 燒瓶，進一步添加甲醇 59.0g 及水 439.6g，一邊攪拌一邊加熱而升溫至 86℃。維持相同溫度，同時將 62.5%硫酸 88.0g 花費 135 分鐘滴下至水溶液中。以相同溫度攪拌 30 分鐘後，將所得之 2,6-萘二羧酸的漿料液冷卻至 50℃ 後，進行固液分離，接著，利用水 46.7g 洗淨。

【0082】 將所得之固體 125.5g 移至 2L 燒瓶，進一步添加水 1239g，在 25℃ 攪拌 1 小時。將所得之 2,6-萘二羧酸的漿料液固液分離，接著，利用水 23.4g 洗淨。

【0083】 將所得之固體利用 80℃ 的送風乾燥機進行乾燥，獲得 2,6-NDA 的結晶 105.5g(產率 97.6%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬(Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0084】 比較例 2

除了將洗淨所使用之 2,6-NDA 變更為在參考例 8 所得者，並將洗淨時的溫度變更為 180℃ 以外，其餘與實施例 1

同樣地施作而獲得 2,6-NDA 的結晶 24.5g(產率 98.1%)。將 2,6-NDA 的結晶所含有的鹼金屬(Na, K)藉由感應偶合電漿(ICP)放射光譜分析測定，將比表面積藉由氣體吸附法測定。結果示於表 1。

【0085】 [表 1]

	粗2,6-NDA製造中之硫酸滴下時的溫度(°C)	洗淨條件		2,6-NDA結晶			
		水性媒介量(質量倍/2,6-NDA)	溫度(°C)	Na(ppm)	K(ppm)	鹼金屬去除率(%)	比表面積(m ² /g)
參考例 1	90	-	-	23.6	1.1	-	5.87
實施例 1	-	20	140	2.6	1.1	85.0	0.75
參考例 2	70	-	-	14.3	0.6	-	6.44
實施例 2	-	20	140	0.8	0.4	91.9	0.46
參考例 3	50	-	-	93.0	1.6	-	5.77
實施例 3	-	20	140	0.8	0.3	98.8	0.58
參考例 4	90	-	-	74.6	0.7	-	0.47
比較例 1	-	20	140	28.7	0.3	61.5	0.93
參考例 5	-	-	-	62.0	1.1	-	2.49
實施例 4	-	20	140	5.9	2.3	87.0	0.78
參考例 6	90	-	-	48.0	0.7	-	5.79
實施例 5	-	10	140	0.6	0.2	98.4	0.30
實施例 6	-	5	140	0.7	0.4	97.7	0.33
參考例 7	90	-	-	7.0	909.2	-	4.44
實施例 7	-	20	140	0.6	6.7	99.2	0.93
實施例 8	-	20	95	1.1	19.9	97.7	1.53
實施例 9	-	20	180	0.8	5.2	99.3	0.32
參考例 8	90	-	-	1.3	122.1	-	0.33
比較例 2	-	20	180	0.9	48.1	60.3	0.33

※鹼金屬去除率(%)=[(洗淨前的鹼金屬量-洗淨後的鹼金屬量)/洗淨前的鹼金屬量 x 100]

【0086】 如表 1 所示，可知相較於將比表面積未滿足預定範圍之參考例 4、8 之 2,6-NDA 洗淨之情形，藉由將具有預定比表面積之參考例 1 至 3、5 至 7 之 2,6-NDA 於水性媒介的存在下利用預定溫度條件進行洗淨，可顯著地去除含有的鹼金屬（實施例 1 至 9、比較例 1 至 2）。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種高純度 2,6-萘二羧酸之製造方法，係包含在 90℃ 以上且未達 200℃ 的溫度條件下，將比表面積為 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上之粗 2,6-萘二羧酸於水性媒介的存在下進行洗淨之步驟，其中，高純度 2,6-萘二羧酸所含有的鹼金屬的含量係未達 20ppm。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之製造方法，其中，高純度 2,6-萘二羧酸的比表面積係未達 $2\text{m}^2/\text{g}$ 。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之製造方法，其中，洗淨係在相對於粗 2,6-萘二羧酸 100 質量份有 200 至 2000 質量份之水性媒介的存在下進行。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之製造方法，其中，粗 2,6-萘二羧酸係藉由將 2,6-萘二羧酸鹼金屬鹽進行酸析而得者。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之製造方法，其中，2,6-萘二羧酸鹼金屬鹽係藉由將 2,6-萘二羧酸二烷基酯水解而得者。
6. 如申請專利範圍第 4 項所述之製造方法，其中，酸析係藉由在 30 至 95℃ 的溫度條件下，將酸水溶液以 30 至 55 分鐘滴下至含有 2,6-萘二羧酸鹼金屬鹽的水溶液中而進行。