



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109721490 B

(45) 授权公告日 2023.04.14

(21) 申请号 201811275624.9

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2018.10.30

C07C 63/38 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07C 51/02 (2006.01)

申请公布号 CN 109721490 A

C07C 51/09 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.05.07

(56) 对比文件

2017-211066 2017.10.31 JP

GB 1472777 A, 1977.05.04

(73) 专利权人 上野制药株式会社

WO 0116083 A2, 2001.03.08

地址 日本大阪府大阪市

US 2004260052 A1, 2004.12.23

(72) 发明人 久野贵矢 滨口正基 喜田裕介

JP 2005272425 A, 2005.10.06

本冈良太 寺尾千晶

JP H03240750 A, 1991.10.28

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

审查员 魏真

72001

专利代理人 张桂霞 杨戬

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

2,6-萘二甲酸的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备碱金属的含量少的高纯度2,6-NDA的方法。高纯度2,6-萘二甲酸的制备方法,该制备方法包括下述的纯化步骤:在90℃以上且不足200℃的温度条件下、在水性介质的存在下,清洗比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上的粗2,6-萘二甲酸,其中,高纯度2,6-萘二甲酸中所含的碱金属的含量为不足40ppm。

1. 高纯度2,6-萘二甲酸的制备方法,该制备方法包括下述的步骤:在90℃以上且不足200℃的温度条件下、在水性介质的存在下,清洗比表面积为4m²/g以上的粗2,6-萘二甲酸,其中,高纯度2,6-萘二甲酸的比表面积为不足2m²/g、且碱金属的含量为不足20ppm。

2. 权利要求1所述的方法,其中,清洗是对于100质量份的粗2,6-萘二甲酸在200~2000质量份的水性介质的存在下而进行的。

3. 权利要求1所述的方法,其中,粗2,6-萘二甲酸是通过将2,6-萘二甲酸碱金属盐进行酸析而得的。

4. 权利要求3所述的方法,其中,2,6-萘二甲酸碱金属盐是通过将2,6-萘二甲酸二烷基酯进行水解而得的。

5. 权利要求3或4所述的方法,其中,酸析是通过在30~95℃的温度条件下向含有2,6-萘二甲酸碱金属盐的水溶液中滴加30~55分钟的酸水溶液而进行的。

2,6-萘二甲酸的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及2,6-萘二甲酸的制备方法。

背景技术

[0002] 2,6-萘二甲酸(以下,有时还称作2,6-NDA)作为用于制备聚萘二甲酸乙二酯或液晶性聚酯、聚酰胺等各种高分子的单体是重要的化合物。另外,从熔点等物理性质方面、或者作为单体的使用容易度方面考虑,2,6-萘二甲酸的二甲酯等的二低级烷基酯(以下,有时还将2,6-萘二甲酸的二低级烷基酯称作2,6-NDC)也与2,6-NDA同样地被广泛用作用于制备各种高分子的单体。

[0003] 以往,作为2,6-NDA的制备方法,已知有下述的方法:对2,6位被烷基和/或酰基取代了的萘,使用钴、锰等的重金属作为催化剂,利用分子态氧(分子氧)将烷基和/或酰基进行氧化。然而,通过该方法所得的粗2,6-NDA含有醛型的中间体或氧化聚合物等的杂质,因此无法直接用作用于制备高分子的单体。

[0004] 因此,关于通过上述方法所得的粗2,6-NDA,研究了各种的纯化方法。

[0005] 例如,通常已知有下述的方法:利用甲醇等的低级醇,将粗2,6-NDA酯化而形成2,6-NDC,接着通过蒸馏、重结晶等来纯化2,6-NDC,之后将酯基进行分解,由此获得高纯度的2,6-NDA。

[0006] 关于上述的通过分解2,6-NDC的酯基而进行的高纯度2,6-NDA的制备方法,有人提出了利用酸催化剂来分解酯基的方法、在特定条件下利用水来分解酯基的方法、和利用碱性催化剂来分解酯基的方法等。

[0007] 作为利用酸催化剂来分解酯基的方法,已知有在酸催化剂和脂肪族羧酸的存在下分解2,6-NDC的酯基而获得高纯度2,6-NDA的方法(专利文献1)。然而,该方法存在以下的问题:反应需要长时间,同时在酯基的分解步骤中会产生作为副产物的脂肪族羧酸酯类。

[0008] 作为在特定条件下利用水来分解酯基的方法,已知有在液相条件下、在足以使反应温度下生成的2,6-NDA的至少约10%可溶化(增溶)的量的水的存在下、在至少华氏450度(摄氏232度)的反应温度下将2,6-NDC的酯基进行水解的方法(专利文献2)。然而,该方法需要华氏450度以上的非常高的温度,随之需要达到非常高的压力等,因此工业上的实施是伴随困难的。

[0009] 作为利用碱性催化剂来分解酯基的方法,已知有下述的方法:使用水和/或有机溶剂,利用碱性化合物来分解酯基,获得2,6-NDA的盐的溶液,接着通过酸析来回收2,6-NDA(专利文献3~6)。

[0010] 然而,在这些方法中,所得的2,6-NDA含有非常多的钠或钾等的碱金属,因此在用作聚酯等的高分子材料的原料的情况下,存在着由于碱金属的催化作用而难以控制聚合反应的行为或所得的高分子材料的物理性质的问题、或者由于在酸析时会析出非常微细的晶体而导致从酸析后的浆液中回收2,6-NDA的操作变得困难等的问题。

[0011] 因此,作为制备碱金属的含量少的2,6-NDA的方法,有人提出了包括下述步骤的方

法等,所述步骤为:在利用碱性催化剂来分解2,6-NDC的酯基之后,馏去溶液中的醇(专利文献7)。然而,即使是通过该方法所得的2,6-NDA,碱金属的含量也在40ppm以上,也会成为引起上述问题的原因。

- [0012] 现有技术文献
- [0013] 专利文献
- [0014] 专利文献1:日本特开平6-256256号公报;
- [0015] 专利文献2:日本特表平6-505512号公报;
- [0016] 专利文献3:日本特开平3-240750号公报;
- [0017] 专利文献4:日本特开2005-272423号公报;
- [0018] 专利文献5:日本特开2005-272424号公报;
- [0019] 专利文献6:日本特开2005-272425号公报;
- [0020] 专利文献7:日本特开2010-168325号公报。

发明内容

- [0021] 发明所要解决的课题
- [0022] 本发明的目的在于:提供一种制备碱金属的含量少的高纯度2,6-NDA的方法。
- [0023] 用于解决课题的手段
- [0024] 本发明人对2,6-NDA的制备方法进行了深入研究,结果发现:通过在高温条件下,用水性介质清洗具有特定比表面积的2,6-NDA的晶体,能够容易地调制碱金属含量少的高纯度2,6-NDA,从而完成了本发明。
- [0025] 即,本发明提供碱金属的含量为不足40ppm的高纯度2,6-萘二甲酸(有时还称作纯化2,6-萘二甲酸)的制备方法,该制备方法包括以下的步骤:在90℃以上且不足200℃的温度条件下、在水性介质的存在下,清洗比表面积为 $2m^2/g$ 以上的粗2,6-萘二甲酸(有时还称作未纯化2,6-萘二甲酸)。
- [0026] 发明效果
- [0027] 根据本发明的方法,可以制备碱金属的含量少的高纯度2,6-NDA。

具体实施方式

- [0028] 对获得本发明的上述步骤(以下还称作纯化步骤)中使用的比表面积为 $2m^2/g$ 以上的粗2,6-NDA晶体的方法没有特别限定,例如可以通过2,6-NDC的水解和所得的2,6-NDA碱金属盐的酸析而获得。
- [0029] 在本发明中,粗2,6-NDA是指碱金属的含量为40ppm以上的2,6-NDA,高纯度2,6-NDA是指碱金属的含量为不足40ppm的2,6-NDA。
- [0030] 作为2,6-NDC的具体例子,可以列举:选自2,6-萘二甲酸二甲酯、2,6-萘二甲酸二乙酯、2,6-萘二甲酸二正丙酯、2,6-萘二甲酸二异丙酯、2,6-萘二甲酸二正丁酯、2,6-萘二甲酸二异丁酯、2,6-萘二甲酸二正戊酯和2,6-萘二甲酸二正己酯的1种以上的化合物。在这些2,6-NDC的具体例子中,从容易获取等方面考虑,特别优选2,6-萘二甲酸二甲酯。
- [0031] 2,6-NDC的水解通常是通过在溶剂的存在下使2,6-NDC与碱性碱金属化合物反应而进行的。

[0032] 作为使2,6-NDC与碱性碱金属化合物反应时所用的溶剂,可例示:选自水、或者水与碳原子数1~6的醇的混合溶剂的水性溶剂。作为水性溶剂,优选使用水、或者以10质量%以下的量含有碳原子数1~6的醇的醇水溶液。

[0033] 作为碳原子数1~6的醇的具体例子,可以列举:选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇和正己醇的1种以上的醇。

[0034] 在这些的碳原子数1~6的醇之中,从易溶于水、或者容易获取且廉价等方面考虑,优选单独使用甲醇。

[0035] 关于本发明中的溶剂的使用量,只要2,6-NDC与碱性碱金属化合物的反应良好地进行则没有特别限定,相对于2,6-NDC的质量,优选3~10倍质量、更优选4~8倍质量、特别优选5~7倍质量。若溶剂少于3倍质量,则存在着反应液的搅拌变得困难的趋势,若超过10倍质量,则存在着反应时间变长的趋势。

[0036] 在本发明中,作为用于分解2,6-NDC的酯基的碱性碱金属化合物,例如可以列举:选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠和碳酸氢钾的1种以上的化合物。

[0037] 在这些的碱性碱金属化合物之中,从反应性、或者容易获取且廉价等方面考虑,优选使用氢氧化钠或者氢氧化钾。

[0038] 关于碱性碱金属化合物,在投入反应体系时可以是固体,也可以是溶解于水、或者碳原子数1~6的醇的水溶液而得的溶液形态。

[0039] 相对于2,6-NDC的酯基,碱性碱金属化合物的使用量优选为1.0~5.0当量、更优选为1.0~2.0当量。

[0040] 关于使2,6-NDC与碱性碱金属化合物反应的温度,只要反应良好地进行则没有特别限定,但优选40~200℃、更优选60~150℃、特别优选80~120℃。在反应温度超过溶剂沸点的情况下,可以使用耐压装置进行反应。

[0041] 2,6-NDC与碱性碱金属化合物的反应可以在空气中进行,也可以在惰性气体环境下进行,但优选在氮或氦等惰性气体环境下进行。

[0042] 虽然2,6-NDC与碱性碱金属化合物的反应时间还取决于溶剂的种类和使用量或者反应温度,但代表性的是1~50小时、优选为2~20小时、更优选为3~10小时。

[0043] 对确认2,6-NDC与碱性碱金属化合物的反应结束的手段没有特别限定,例如可以通过利用高效液相色谱法分析反应液来确认。

[0044] 关于2,6-NDC与碱性碱金属化合物的反应,适合进行至所投入的2,6-NDC的95摩尔%以上、优选98摩尔%以上、更优选99摩尔%以上转化成2,6-NDA的二碱金属盐为止。

[0045] 通过2,6-NDC与碱性碱金属化合物的反应所得的包含2,6-NDA的二碱金属盐的溶液,接下来供于酸析步骤。

[0046] 对于酸析前的包含2,6-NDA的二碱金属盐的溶液,根据需要,可以进行过滤处理以去除不溶性异物、或者进行活性炭等的吸附剂处理以去除着色性物质、金属等。

[0047] 将包含2,6-NDA的二碱金属盐的溶液进行酸析的步骤可以接续2,6-NDC与碱性碱金属化合物反应的步骤在同一反应槽内进行,也可以将包含2,6-NDA的二碱金属盐的溶液转移到另外准备的反应槽之后进行。

[0048] 对酸析步骤中使用的酸没有特别限定,适合使用无机酸。作为无机酸,例如可以列举:盐酸、氢氟酸这样的二元酸;硫酸、硝酸、磷酸、高氯酸这样的含氧酸。另外,还可以使用

乙酸、丙酸等有机酸。相对于2,6-NDA的二碱金属盐,这些酸的使用量优选1.0~2.0当量、更优选1.1~1.5当量、特别优选1.1~1.2当量。

[0049] 酸析步骤中的酸通常优选以水溶液的形式以一定速度滴加在包含2,6-NDA的二碱金属盐的水溶液中。

[0050] 酸析时的温度优选30~95℃、更优选50~90℃。在酸析时的温度为不足30℃的情况下,所得的2,6-NDA晶体的颗粒会变细,过滤时有可能堵塞滤器。另外,在酸析时的温度超过95℃的情况下,所得的2,6-NDA晶体的比表面积小,存在着即便用溶剂等清洗也难以从晶体中去除碱金属的情形。

[0051] 酸析时间优选30~55分钟、更优选35~50分钟。酸析时间为不足30分钟的情况下,有可能发生因反应热而引起的急剧的温度变化。另外,在酸析时间超过55分钟的情况下,所得的2,6-NDA晶体的比表面积小,存在着即便用溶剂等清洗也难以从晶体中去除碱金属的情形。

[0052] 酸析可以在空气中进行,也可以在惰性气体环境下进行,但优选在氮或氦等惰性气体环境下进行。

[0053] 对于通过酸析所得的2,6-NDA的浆液,通过离心分离、基于压滤机的过滤等的常规方法,从浆液中分离、回收2,6-NDA。所分离的2,6-NDA晶体,根据需要,利用冷水、热水等清洗之后,进行干燥。

[0054] 如此操作而得的2,6-NDA的晶体,供于纯化步骤。

[0055] 在本发明的制备方法中,纯化步骤是通过在90℃以上且不足200℃的温度条件下、在水性介质的存在下清洗比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上的粗2,6-萘二甲酸的晶体来进行的。

[0056] 比表面积是通过气体吸附法而求得的,供于纯化步骤的粗2,6-萘二甲酸晶体的比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更优选为 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特别优选为 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。在2,6-萘二甲酸晶体的比表面积低于 $2\text{m}^2/\text{g}$ 的情况下,碱金属的去除效果会降低。另外,在过滤性或操作性优异方面,粗2,6-萘二甲酸的比表面积优选 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0057] 供于纯化步骤的粗2,6-萘二甲酸晶体的比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上即可,例如可以是将比表面积不足 $2\text{m}^2/\text{g}$ 的2,6-萘二甲酸晶体使用球磨机等的粉碎装置进行粉碎而得的晶体、或者通过晶析而得的晶体。

[0058] 在纯化步骤中的温度为不足90℃的情况下,碱金属的去除效果会降低。在纯化步骤中的温度为200℃以上的情况下,装置内的压力变得非常高,有可能引起装置的破损或破裂等。

[0059] 纯化步骤优选在密闭体系内进行实施。作为用于纯化步骤的密闭体系的装置,适合的是高压釜等的耐热耐压装置,优选在内部具有搅拌装置的装置。

[0060] 纯化步骤中的纯化装置内的压力优选为1.5MPa以下、更优选为1.0MPa以下。若纯化装置内的压力超过1.5MPa,则有可能引起装置的破损或破裂等。

[0061] 关于纯化步骤中的清洗所用的水性溶剂,适合的是水、或者浓度直到20质量%为止的水溶性有机溶剂的水溶液,优选为水。

[0062] 本发明中可以使用的水溶性有机溶剂优选为在25℃下、直到20质量%为止溶解于水的溶剂,作为这样的溶剂,例如可以列举:甲醇、乙醇、异丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、乙二醇、甘油和聚乙二醇(例如PEG200)等醇系溶剂;丙酮等酮系溶剂;N,N-二甲基乙酰

胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、六甲基磷酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等非质子性极性溶剂等。这些的水溶性有机溶剂可以组合两种以上来使用。

[0063] 相对于100质量份的2,6-NDA,水性介质的使用量优选为200~2000质量份。在水性介质的使用量相对于100质量份的2,6-NDA为不足200质量份的情况下,存在着碱金属的去除效果降低的情形。另外,在水性介质的使用量相对于100质量份的2,6-NDA超过2000质量份的情况下,存在着过剩的水性介质白白浪费等而引起生产效率下降的情形。

[0064] 纯化步骤中的清洗时间优选10~110分钟、更优选40~80分钟。在清洗时间为不足10分钟的情况下,存在着从2,6-NDA晶体中去除碱金属的效果降低的情形。另外,在清洗时间超过110分钟的情况下,存在着引起生产效率下降的情形。

[0065] 对于通过纯化步骤所得的2,6-NDA的浆液,通过离心分离、基于压滤机的过滤等的常规方法,从浆液中分离、回收2,6-NDA。所分离的2,6-NDA的晶体,根据需要,利用冷水、热水等清洗之后,进行干燥。

[0066] 如此操作而得的高纯度2,6-NDA适合用作用于调制各种化工产品的原料,由于碱金属的含量少、且为纯度高,因此特别适合用作用于制备液晶性聚酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚酰胺等的各种高分子的单体。

[0067] 通过本发明的方法而得的高纯度2,6-NDA中所含的碱金属的含量为不足40ppm、优选为不足30ppm、更优选为不足20ppm、进一步优选为不足10ppm。这样的碱金属能够以盐酸盐、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐等形式存在。

[0068] 作为碱金属,可以列举:钠和/或钾。

[0069] 高纯度2,6-NDA的比表面积的上限优选为不足 $2\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选为 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下、特别优选为 $1.4\text{m}^2/\text{g}$ 以下。另外,比表面积的下限优选为 $0.01\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0070] 如上所述,本发明提供碱金属的含量为不足40ppm、优选为不足30ppm、更优选为不足20ppm、进一步优选为不足10ppm的2,6-萘二甲酸。作为碱金属,可以列举:钠和/或钾。这样的2,6-萘二甲酸的比表面积的上限优选为不足 $2\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选为 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下、特别优选为 $1.4\text{m}^2/\text{g}$ 以下。另外,比表面积的下限优选为 $0.01\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

实施例

[0071] 以下,通过实施例来详细地说明本发明,但这些实施例并不限定本发明的范围。物理性质的测定如下进行。

[0072] [比表面积]

[0073] 比表面积通过气体吸附法(氮吸附BET式一点法)而求得。使用表面分析仪(商品名:MONOSORB、QUANTA CHLROME公司制造)作为分析装置,使用30%氮、70%氦的混合气体作为载气,使用液态氮作为制冷剂。

[0074] 参考例1

[0075] 将122.1g 2,6-萘二甲酸二甲酯、696.1g 1质量%的甲醇水溶液和85.4g 48%的NaOH水溶液装入具备搅拌机、回流冷凝管和温度计的1L的烧瓶中,边搅拌边加热,升温至90℃。在同一温度下维持8小时,由此获得了2,6-萘二甲酸钠水溶液。

[0076] 将该水溶液冷却至50℃为止,过滤去除微量残留的原料(不溶物),之后将母液转

移到2L的烧瓶中,加入了317.5g水。将该水溶液边以250rpm进行搅拌边升温至90℃,在维持同一温度的同时用45分钟向水溶液中滴加了78.9g 62.5%的硫酸。将所得的2,6-萘二甲酸的浆液冷却至50℃为止,之后进行固液分离,接着用1221g水进行了清洗。

[0077] 利用80℃的送风干燥机将所得的固体进行干燥,获得了53.4g 2,6-NDA的晶体(收率98.8%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0078] 实施例1

[0079] 将参考例1中所得的25g 2,6-NDA的晶体和500g水(相对于NDA为20质量倍)装入1L的高压釜中进行密闭。将浆液升温至140℃为止之后,边搅拌边以0.3MPa清洗1小时。清洗后,将浆液冷却至70℃为止,之后进行了固液分离。利用80℃的送风干燥机将所得的固体进行干燥,获得了24.7g 2,6-NDA的晶体(收率98.8%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0080] 参考例2

[0081] 除了将向水溶液中滴加62.5%的硫酸时的温度变更为70℃以外,进行与参考例1同样的操作,获得了53.6g 2,6-NDA的晶体(收率99.2%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0082] 实施例2

[0083] 除了将纯化步骤中的清洗所使用的2,6-NDA变更为参考例2中所得的2,6-NDA以外,进行与实施例1同样的操作,获得了24g 2,6-NDA的晶体(收率98.4%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0084] 参考例3

[0085] 除了将向水溶液中滴加62.5%的硫酸时的温度变更为50℃以外,进行与参考例1同样的操作,获得了104.2g 2,6-NDA的晶体(收率96.4%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0086] 实施例3

[0087] 除了将清洗中所使用的2,6-NDA变更为参考例3中所得的2,6-NDA以外,进行与实施例1同样的操作,获得了24.6g 2,6-NDA的晶体(收率98.4%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0088] 参考例4

[0089] 除了将向水溶液中滴加62.5%硫酸的时间变更为60分钟以外,进行与参考例1同样的操作,获得了102.1g 2,6-NDA的晶体(收率94.5%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0090] 比较例1

[0091] 除了将清洗中所使用的2,6-NDA变更为参考例4中所得的2,6-NDA以外,进行与实施例1同样的操作,获得了24.3g 2,6-NDA的晶体(收率97.2%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0092] 参考例5

[0093] 进行与参考例4同样的操作,将所得的30g 2,6-NDA的晶体装入台式球磨机中,粉碎了12小时。通过气体吸附法测定了已粉碎的2,6-NDA晶体的比表面积。结果见表1。

[0094] 实施例4

[0095] 除了将清洗中所使用的2,6-NDA变更为参考例5中所得的2,6-NDA以外,进行与实施例1同样的操作,获得了24.6g 2,6-NDA的晶体(收率98.4%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0096] 参考例6

[0097] 除了将向水溶液中滴加62.5%硫酸的时间变更为48分钟以外,进行与参考例1同样的操作,获得了106.5g 2,6-NDA的晶体(收率98.5%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0098] 实施例5

[0099] 除了将清洗中所使用的2,6-NDA变更为参考例6中所得的2,6-NDA、并将清洗中所使用的水的量变更为500g(相对于NDA为10质量倍)以外,进行与实施例1同样的操作,获得了49.6g 2,6-NDA的晶体(收率99.1%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0100] 实施例6

[0101] 除了将清洗中所使用的2,6-NDA晶体的量变更为100g以外,进行与实施例5同样的操作,获得了99.1g 2,6-NDA的晶体(收率99.1%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0102] 参考例7

[0103] 除了将85.4g 48%的NaOH水溶液变更为119.8g 48%的KOH水溶液以外,进行与参考例1同样的操作,获得了104.1g 2,6-NDA的晶体(收率96.3%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0104] 实施例7

[0105] 除了将清洗中所使用的2,6-NDA变更为参考例7中所得的2,6-NDA以外,进行与实施例1同样的操作,获得了24.1g 2,6-NDA的晶体(收率98.2%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0106] 实施例8

[0107] 除了将清洗时的温度变更为95℃以外,进行与实施例7同样的操作,获得了24.7g

2,6-NDA的晶体(收率98.7%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0108] 实施例9

[0109] 除了将清洗时的温度变更为180℃以外,进行与实施例7同样的操作,获得了24.2g 2,6-NDA的晶体(收率96.9%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0110] 参考例8

[0111] 将108.1g 2,6-NDA和646.2g水装入具备搅拌机、回流冷凝管和温度计的1L的烧瓶中,边搅拌边加热,升温至40℃。向其中加入119.4g 48%的氢氧化钾,在同样温度下搅拌了30分钟。过滤去除不溶物之后,将母液转移到2L的烧瓶中,再加入59.0g甲醇和439.6g水,边搅拌边加热,升温至86℃。在维持同一温度的同时用135分钟向水溶液中滴加了88.0g 62.5%的硫酸。在同一温度下搅拌30分钟,之后将所得的2,6-萘二甲酸的浆液冷却至50℃为止,之后进行固液分离,接着用46.7g水进行了清洗。

[0112] 将所得的125.5g固体转移到2L的烧瓶中,再加入1239g水,在25℃下搅拌了1小时。将所得的2,6-萘二甲酸的浆液进行固液分离,接着用23.4g水进行了清洗。

[0113] 利用80℃的送风干燥机将所得的固体进行干燥,获得了105.5g 2,6-NDA的晶体(收率97.6%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0114] 比较例2

[0115] 除了将清洗中所使用的2,6-NDA变更为参考例8中所得的2,6-NDA、并将清洗时的温度变更为180℃以外,进行与实施例1同样的操作,获得了24.5g 2,6-NDA的晶体(收率98.1%)。通过感应耦合等离子体(ICP)发射分光分析测定了2,6-NDA晶体中所含的碱金属(Na、K),通过气体吸附法测定了比表面积。结果见表1。

[0116] [表1]

	在粗2,6-NDA的制备中滴加硫酸时的温度(℃)	清洗条件		2,6-NDA晶体			
		水性介质的量(质量倍/2,6-NDA)	温度(℃)	Na(ppm)	K(ppm)	碱金属去除率(%)	比表面积(m ² /g)
参考例1	90	-	-	23.6	1.1	-	5.87
实施例1	-	20	140	2.6	1.1	85.0	0.75
参考例2	70	-	-	14.3	0.6	-	6.44
实施例2	-	20	140	0.8	0.4	91.9	0.46
参考例3	50	-	-	93.0	1.6	-	5.77
实施例3	-	20	140	0.8	0.3	98.8	0.58
参考例4	90	-	-	74.6	0.7	-	0.47
比较例1	-	20	140	28.7	0.3	61.5	0.93
参考例5	-	-	-	62.0	1.1	-	2.49
实施例4	-	20	140	5.9	2.3	87.0	0.78
参考例6	90	-	-	48.0	0.7	-	5.79
实施例5	-	10	140	0.6	0.2	98.4	0.30
实施例6	-	5	140	0.7	0.4	97.7	0.33
参考例7	90	-	-	7.0	909.2	-	4.44
实施例7	-	20	140	0.6	6.7	99.2	0.93
实施例8	-	20	95	1.1	19.9	97.7	1.53
实施例9	-	20	180	0.8	5.2	99.3	0.32
参考例8	90	-	-	1.3	122.1	-	0.33
比较例2	-	20	180	0.9	48.1	60.3	0.33

※：碱金属去除率(%)=[(清洗前的碱金属量-清洗后的碱金属量)/清洗前的碱金属量]×100

[0118] 如表1所示可知：通过在水性介质的存在下、在规定温度条件下清洗具有规定的比表面积的参考例1～3、5～7的2,6-NDA,与清洗比表面积不满足规定范围的参考例4、8的2,6-NDA的情况相比,能够显著地去除所含有的碱金属(实施例1～9、比较例1～2)。