(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5679805号
(P5679805)
(45)発行日　平成27年3月4日(2015.3.4)　(24)登録日　平成27年1月16日(2015.1.16)

(51)Int.Cl.　F I
C07C 51/41 (2006.01)　C07C 51/41
C07C 65/24 (2006.01)　C07C 65/24
C07C 51/47 (2006.01)　C07C 51/47
C07C 51/43 (2006.01)　C07C 51/43

請求項の数 9　(全 10 頁)

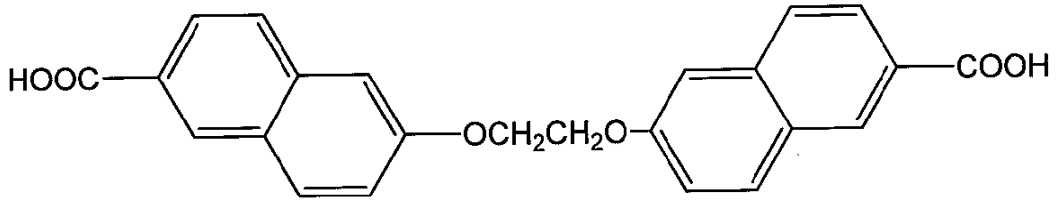
(21)出願番号　特願2010-292554 (P2010-292554)
(22)出願日　平成22年12月28日 (2010.12.28)
(65)公開番号　特開2012-140344 (P2012-140344A)
(43)公開日　平成24年7月26日 (2012.7.26)
審査請求日　平成25年9月4日 (2013.9.4)

(73)特許権者　000003001
帝人株式会社
大阪府大阪市中央区南本町１丁目６番７号
(74)代理人　100169085
弁理士　為山　太郎
(72)発明者　青山　恭子
愛媛県松山市北吉田町７７番地　帝人株式会社　松山事業所内
(72)発明者　森　泰三
愛媛県松山市北吉田町７７番地　帝人株式会社　松山事業所内
(72)発明者　石原　健一
愛媛県松山市北吉田町７７番地　帝人株式会社　松山事業所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（１）で表される６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸成分１００～１ｍｏｌ％及び６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸以外のジカルボン酸成分０～９９ｍｏｌ％とアルキレングリコール成分とからなるポリエステルから下記（ａ）及び（ｂ）の各工程を逐次的に通過させることによる、６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の製造方法。
【化１】



（１）

工程（ａ）：前記ポリエステルをアルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の有機酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の炭酸塩およびアルカリ土類金属の有機酸塩からなる群より選ばれた少なくとも１種の金属化合物と水またはグリコールの共存下で反応させる反応工程。
工程（ｂ）：前記工程（ａ）での反応生成物から６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２

－ナフトエ酸の金属塩を回収する工程。
【請求項２】
前記工程（ｂ）において反応生成物を固体成分と液体成分とに固液分離し、固体成分として６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸の金属塩を回収する請求項１に記載の６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の製造方法。
【請求項３】
前記工程（ａ）において用いられる金属化合物の量が、ポリエステルの繰り返し単位構造に対し、２～１０ｍｏｌ倍であり、かつ使用する水またはグリコールの重量がポリエステルの重量に対し、１～１００重量倍であることを特徴とする請求項１または２記載の６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の製造方法。
【請求項４】
前記工程（ａ）において用いられる金属化合物が、ナトリウム、カリウム、カルシウム及びマグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも１種の金属を含むことを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の製造方法。
【請求項５】
前記工程（ｂ）において固液分離を実施する反応生成物の液体成分の量が前記ポリエステルに対して１～３０重量倍であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の製造方法。
【請求項６】
前記工程（ｂ）において固液分離を実施する時の反応生成物の液体温度が０～５０℃であることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の製造方法。
【請求項７】
前記６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸以外のジカルボン酸成分が、イソフタル酸、テレフタル酸及び２，６－ナフタレンジカルボン酸からなる群より選ばれた少なくとも１種のジカルボン酸であることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の製造方法。
【請求項８】
さらに前記工程（ｂ）で得られた固体成分に対して水またはグリコールによる洗浄操作を行うことを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載の６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の製造方法。
【請求項９】
前記工程（ｂ）で得られた固体成分の洗浄に用いられる水またはグリコールの重量が得られた６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の重量に対し、１～１０００重量倍であることを特徴とする請求項８に記載の６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は，６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸成分１００～１モル％及び６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸以外のジカルボン酸成分０～９９モル％とアルキレングリコール成分とからなるポリエステルから６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩を製造する方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートといったポリエステルは優れた耐熱性や物理的特性を有することから幅広く使用されてきているが、市場はさらなる高性能化が求められている。ここで、前述のポリエステルよりも更に高性能のポリエステルとして、６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸のエステル化合物であるジ

エチル６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエートから得られる芳香族ポリエステル樹脂が提案されている（例えば、特許文献１～４参照。）。これらのポリエステル樹脂は非常に優れた機能性を有するが、その原料はテレフタル酸やナフタレンジカルボン酸（ジメチルエステル体も含む）に比べて、非常に高価である。加えて、このポリエステル樹脂は、その重合工程、あるいは糸状、フィルム状に成形する加工工程において不良品、屑等が発生しやすいことなどから、これらの不良品や屑、さらには使用後の製品（これらを総称して、単にポリエステル廃棄物と略称することもある。）を回収し、再利用することが経済的に好ましい。６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸成分１００～１ｍｏｌ％及び他のジカルボン酸成分０～９９ｍｏｌ％とアルキレングリコール成分とからなる共重合ポリエステルから６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸の誘導体を回収する方法については、エチレングリコールを用いて解重合し、次いで得られた解重合物をメタノールを用いてエステル交換反応をして得られる反応生成物を順に再結晶および／または蒸留精製する方法が提案されている（例えば、特許文献５参照。）。一方、ポリエステルを回収し再利用する方法としては、ポリエステルを水またはグリコール溶媒共存下で、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と反応した後に酸と反応してジカルボン酸を回収する方法が知られている（例えば、特許文献６～７参照。）や、ポリエステルをグリコール溶媒共存下で、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と反応した後に重縮合をすることで再度ポリエステルを生成する方法が知られている（例えば、特許文献８参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】特開昭６０－１３５４２８号公報

【特許文献２】特開昭６０－２２１４２０号公報

【特許文献３】特開昭６１－１４５７２４号公報

【特許文献４】特開平０６－１４５３２３号公報

【特許文献５】特開２００９－１４３８２９号公報

【特許文献６】特表平０８－５０９０２３号公報

【特許文献７】特開平１１－０２１３７４号公報

【特許文献８】特開２００７－１５３９４２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

本発明は上記の背景技術を鑑みなされたもので、その目的は６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸成分１００～１ｍｏｌ％及び６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸以外のジカルボン酸成分０～９９ｍｏｌ％とアルキレングリコール成分とからなるポリエステルからポリエステルを構成するモノマーである６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸の金属塩を固液分離により高収率、高純度にて回収する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

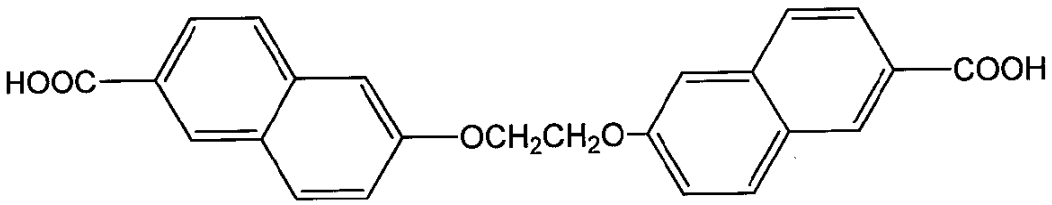
本発明者らの研究によれば、下記式（１）で表される６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸成分１００～１ｍｏｌ％及び６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸以外のジカルボン酸成分０～９９ｍｏｌ％とアルキレングリコール成分とからなるポリエステルからポリエステルを構成するモノマーである６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸の金属塩を製造するに際し、下記工程（ａ）、（ｂ）：

工程（ａ）：前記ポリエステルをアルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の有機酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の炭酸塩およびアルカリ土類金属の有機酸塩からなる群より選ばれた少なくとも１種の金属化合物とを水またはグリコールの共存下で反応させる反応工程

工程（ｂ）：前記工程（ａ）での反応生成物から６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸の金属塩を回収する工程、好ましくは前記工程（ｂ）において反応生成物を固体成分と液体成分とに固液分離し、固体成分として６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸の金属塩を回収する工程
に順次供することを特徴とする６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の製造方法により、上記目的が達成できることが見出された。

【０００６】

【化１】



（１）

【発明の効果】

【０００７】

本発明の６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸の金属塩の製造方法によれば、溶解度差を利用した固液分離により固体側で６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸の金属塩を、液体側で６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸以外のジカルボン酸の金属塩を回収することが可能であることから、容易に固体側で６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸の金属塩を回収することが可能となる。さらに６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸の金属塩は溶媒に対する溶解度が低いことから、高収率での回収も可能である。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

以下、本発明の実施の形態について１例を用いて説明するが、本発明は、この例に限定されるものではない。本発明に従う製造方法を実行するためには、まず、上記式（１）で表される６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸成分１００～１ｍｏｌ％及び６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸以外のジカルボン酸成分０～９９ｍｏｌ％とアルキレングリコール成分とからなるポリエステルをアルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の有機酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の炭酸塩およびアルカリ土類金属の有機酸塩からなる群より選ばれた少なくとも１種の金属化合物とを水またはグリコールの共存下で反応させる、すなわちアルカリ分解反応を行う。アルキレングリコールとしては、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコールが好ましく、エチレングリコールがより好ましい。なお、有機酸塩の例としては酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、コハク酸塩、安息香酸塩などが挙げられる。当該ポリエステルには６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸以外のジカルボン酸またはグリコールその他のジヒドロキシ化合物が共重合されていても良い。６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸以外のジカルボン酸成分の例としては、イソフタル酸、テレフタル酸及び２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、４，４’－ジフェニルジカルボン酸が、他のジヒドロキシ成分としては、ジヒドロキシシクロヘキサン、シクロヘキサンジメタノール、ジヒドロキシデカリン、ｐ－（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、４，４’－（２－ヒドロキシエトキシ）ビフェニル、２，２－（β－ヒドロキシエトキシフェニル）プロパン、２，２－（β－ヒドロキシエトキシエトキシフェニル）プロパン、（β－ヒドロキシエトキシエトキシフェニル）スルホンなどが挙げられる。より好ましくは６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸

以外のジカルボン酸成分としてイソフタル酸、テレフタル酸及び２，６－ナフタレンジカルボン酸からなる群より選ばれた少なくとも１種のジカルボン酸である事である。

【０００９】

ポリエステルと反応させる金属化合物としては、経済性の観点からナトリウム、カリウム、カルシウム及びマグネシウムからなる群より選ばれた少なくとも１種の金属を含むことが好ましい。好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸カリウム、プロピオン酸カルシウム、プロピオン酸マグネシウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウムが挙げられ、特に好ましくは水酸化ナトリウムおよび／または水酸化カリウムである。これは他の金属化合物と比較して単価が安いことおよび短時間で反応が進行するためである。なお、これらの金属化合物の使用量としては、ポリエステルの繰り返し単位構造に対し、２～１０ｍｏｌ倍とすることが好ましく、特に好ましくは３～６ｍｏｌ倍である。これは、２ｍｏｌ倍未満の場合であると、ポリエステルの繰り返し単位構造中の全てのカルボキシル基と反応できないことため、６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の生成量が減少するため好ましくない。また１０ｍｏｌ倍を超える金属化合物を使用しても反応時間が変わらず、経済性の観点から金属化合物の使用量減少させたいため、金属化合物の使用量は１０ｍｏｌ倍以下が好ましい。他の金属化合物としてリチウム、ルビジウム、セシウム、ストロンチウム、バリウムを含む化合物、具体的には水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸リチウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酢酸リチウム、酢酸ルビジウム、酢酸セシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム等を併用しても良い。

【００１０】

アルカリ分解反応時に使用する溶媒としては、経済性および反応性の観点から水またはグリコールが好ましく、特に好ましくは水またはエチレングリコールである。これは６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の水及びエチレングリコールに対する溶解度が０．１重量％～１重量％の範囲であることから、固体成分として６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩が多く回収できるためである。なお、溶媒の重量はポリエステルの重量に対し、操作性及び経済性の観点から１～１００重量倍であることが好ましく、特に好ましくは２～５０重量倍である。これは、１重量倍未満の場合であると、反応の操作性が悪化し反応時間が長くなってしまうため好ましくない。また１００重量倍を超える溶媒を使用すると固体として６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩が回収できなくなるため好ましくない。反応温度は１００～３００℃、特に１５０～２００℃の範囲で行うことが好ましく、その際の反応容器内のゲージ圧力は０．０～２．０ＭＰａ、特に０．０～１．５ＭＰａの範囲であることが好ましい。これは６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸成分１００～１ｍｏｌ％及び６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸以外のジカルボン酸成分０～９９ｍｏｌ％とアルキレングリコール成分とからなるポリエステルの融点が高いため、１００℃以下の場合であるとポリエステルの融点以下であり、反応が進行しないためである。また、温度を３００℃以上に上げると溶媒の蒸気圧より反応容器内のゲージ圧力が上昇するため、設備面、安全面の観点から好ましくない。

【００１１】

次に、上述の操作により得られたポリエステルと金属化合物とを水またはグリコール溶媒の共存下で反応させた反応生成物から目的とする６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸の金属塩を得る。好ましい操作を以下に示す。上述の操作により得られたポリエステルと金属化合物とを水またはグリコール溶媒の共存下で反応させた反応生成物を室温近くの温度まで冷却すると溶解していた成分が固体成分として、析出する。その後固体成分と液体成分とに固液分離する。なお、反応生成物の液体成分の量は、ポリエステルに対して１～３０重量倍、特に２～２０重量倍が好ましい。これは１重量倍以下の場合

であると固液分離の操作性が悪化すること、３０重量倍以上であると６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩が溶媒に対して溶解することで収率が低下するためである。液体成分の量を１～３０重量倍の範囲にするために、必要であれば溶媒を蒸発させることがこのましい。また、反応生成物のｐＨは、１１．０以上、特に１３．０以上であることが好ましい。これは、６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸ナトリウム塩の場合を例にすると、その溶解度はｐＨ７．０ではエチレングリコールの場合０．９３重量％、水の場合０．１６重量％であったのが、ｐＨ１３．５ではエチレングリコールの場合０．０３重量％、水の場合０．０１重量％未満であることから、ｐＨが上がることで固体として回収できる６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の量が増加し、収率が上がるためである。

【００１２】

さらに固液分離を実施する時の反応生成物の液体温度は０～５０℃、特に０～３０℃が好ましい。これは６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸ナトリウム塩の場合を例にすると、その溶解度は３０℃ではエチレングリコールの場合０．９３重量％、水の場合０．１６重量％であったのが、５０℃ではエチレングリコールの場合３．０２重量％、水の場合０．７４重量％であることからであることから、温度が上昇するにつれて溶解度が上昇するため固体として回収できる６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩が減少し、収率が低下するためである。

【００１３】

固液分離の方法としては、固体成分と液体成分に分離できれば公知の条件のいずれを採用してもかまわない。固液分離の例としては、ろ過や遠心分離などが挙げられる。固液分離により得られた固体成分には液体成分や不純物が含まれていることがあるので、洗浄することが好ましい。洗浄に使用する溶媒としては、水、グリコールまたはアルカリ性の溶媒が好ましく、特に好ましくは水またはアルカリ性の溶媒である。これは水に対する６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の溶解度がグリコールよりも低いこと、ｐＨが高くなるにつれて６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の溶解度が低いことが起因している。なお、洗浄に使用する水またはグリコール溶媒の重量としては得られた６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩の重量に対し１～１０００重量倍、特に１０～１００重量倍とすることが好ましい。これは１重量倍以下であると、得られた固体成分から不純物を十分に除去できないこと、１０００重量倍以上になると固体成分として回収した６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩が洗浄に使用する溶媒に溶けてしまい収率が低下する可能性があることに起因している。これらの操作を実施することにより、６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸成分１００～１ｍｏｌ％及び６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸以外のジカルボン酸成分０～９９ｍｏｌ％とアルキレングリコール成分とからなるポリエステルから６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩を固体として回収することが可能となる。

【実施例】

【００１４】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【００１５】

［実施例１］

共重合ポリエステルとして、６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸成分が７０ｍｏｌ％、２，６－ナフタレンジカルボン酸成分が３０ｍｏｌ％であり、アルキレングリコールとしてエチレングリコールを用いて重合したポリマー（以下、ポリマーＡと略記することもある）チップ２０．０ｇ（共重合ポリエステルの繰り返し単位構造０．０５３７ｍｏｌ分を有する）に、水酸化ナトリウム１２．４ｇならびにエチレングリコール２００ｇを加え、攪拌付きセパラブルフラスコにて１９０～２００℃、常圧の条件下、３時間反応させ反応生成物を得た（得られた反応生成物のうち液体成分は２２８．６ｇであ

った）。得られた反応生成物のｐＨを測定したところ１３であった。反応終了後、放冷してプロダクトの温度を３０℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（ａ）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（ａ）と純水５０ｇと混合し、再度ろ過により固液分離し、同様の操作を３回実施することで固体成分（ｂ）と濾液とをそれぞれ得た。このケーク（ｂ）を９０～１００℃のスチーム乾燥機にて１日乾燥させたところ、６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸ナトリウム塩を主成分とする物質を１５．９０ｇ（回収率：９５．０％）回収できた。

【００１６】

［実施例２］

実施例１において、使用した金属化合物を水酸化カリウムとし、かつポリマーＡのチップ量を５０ｇ（共重合ポリエステルの繰り返し単位構造０．１３４ｍｏｌ分を有する）、水酸化カリウム量を３０ｇとしたことを除き、その他は実施例１と同様の反応操作を行った。得られた反応生成物（得られた反応生成物のうち液体成分は２４７．２ｇであった）を固液分離し、その他は実施例１と同様の回収操作を行ったところ、ケーク（ｂ）として６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸カリウム塩を主成分とする物質を３１．６３ｇ（回収率：７０．５％）回収できた。

【００１７】

［実施例３］

共重合ポリエステルとして、６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸成分が１５ｍｏｌ％、２，６－ナフタレンジカルボン酸成分が８５ｍｏｌ％であり、アルキレングリコールとしてエチレングリコールを用いて重合したポリマー（以下、ポリマーＢと略記することもある）フィルム２０．０ｇ（共重合ポリエステルの繰り返し単位構造０．０７４１ｍｏｌ分を有する）に、水酸化ナトリウム１１．９ｇならびにエチレングリコール２００ｇを加え、攪拌付きセパラブルフラスコにて１９０～２００℃、常圧の条件下、３時間反応させ反応生成物を得た（得られた反応生成物のうち液体成分は２３２．５ｇであった）。得られた反応生成物のｐＨを測定したところ１３．５であった。反応終了後、放冷してプロダクトの温度を３０℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（ａ）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（ａ）と純水５０ｇと混合し、再度ろ過により固液分離し、同様の操作を３回実施することで固体成分（ｂ）と濾液とをそれぞれ得た。このケーク（ｂ）を９０～１００℃のスチーム乾燥機にて１日乾燥させたところ、６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸ナトリウム塩を主成分とする物質を４．７４ｇ（回収率：９４．９％）回収できた。

【００１８】

［実施例４］

実施例３において、使用した水酸化ナトリウム量を８．９ｇとしたことを除き、その他は実施例３と同様の反応操作を行った。得られた反応生成物（得られた反応生成物のうち液体成分は２４６．５ｇであった）を固液分離し、その他は実施例３と同様の回収操作を行ったところ、ケーク（ｂ）として６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸ナトリウム塩を主成分とする物質を４．９２ｇ（回収率：９８．４％）回収できた。

【００１９】

［実施例５］

ポリマーＢフィルム２０．０ｇ（共重合ポリエステルの繰り返し単位構造０．０７４１ｍｏｌ分を有する）に、水酸化ナトリウム１１．９ｇならびに水２００ｇを加え、攪拌付きオートクレーブにて１９０～２００℃、１．２～１．６ＭＰａの条件下、３時間反応させ反応生成物を得た（得られた反応生成物のうち液体成分は２４７．１ｇであった）。得られた反応生成物のｐＨを測定したところ１３であった。反応終了後、放冷してプロダクトの温度を３０℃とした後、ろ過により固液分離し、固体成分（ａ）と濾液とをそれぞれ得た。その後、固体成分（ａ）と純水５０ｇと混合し、再度ろ過により固液分離し、同様の操作を３回実施することで固体成分（ｂ）と濾液とをそれぞれ得た。このケーク（ｂ）を９０～１００℃のスチーム乾燥機にて１日乾燥させたところ、６，６’－（エチレンジ

オキシ）ジ－２－ナフトエ酸ナトリウム塩を主成分とする物質を４．９６ｇ（回収率：９９．１％）回収できた。

【００２０】

［実施例６］

実施例５において、使用した水酸化ナトリウム量を６．０ｇとしたことを除き、その他は実施例５と同様の反応操作を行った。得られた反応生成物（得られた反応生成物のうち液体成分は２４５．４ｇであった）を固液分離し、その他は実施例５と同様の回収操作を行ったところ、ケーク（ｂ）として６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸ナトリウム塩を主成分とする物質を４．９５ｇ（回収率：９９．０％）回収できた。

【００２１】

［実施例７］

実施例５において、使用した金属化合物を水酸化カリウムとし、かつ水酸化カリウム量を８．３ｇとしたことを除き、その他は実施例５と同様の反応操作を行った。得られた反応生成物（得られた反応生成物のうち液体成分は２４３．８ｇであった）を固液分離し、その他は実施例５と同様の回収操作を行ったところ、ケーク（ｂ）として６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸カリウム塩を主成分とする物質を４．０３ｇ（回収率：７５．３％）回収できた。

【００２２】

［参考例］

以下、実験条件の決定の基礎となった６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸ナトリウム塩の溶解度について表１に示した。なおこの溶解度は所定の溶媒、ｐＨ、温度における溶質の最大溶解可能な質量を重量％で表記したものである。

【００２３】

【表１】

溶媒	ｐＨ	温度	溶解度
エチレングリコール	７．０	３０℃	０．９３重量％
エチレングリコール	７．０	５０℃	３．０２重量％
エチレングリコール	７．０	１００℃	３．５３重量％
エチレングリコール	７．０	１５０℃	３．６７重量％
エチレングリコール	１１．０	３０℃	０．６５重量％
エチレングリコール	１３．０	３０℃	０．３２重量％
エチレングリコール	１３．５	３０℃	０．０３重量％
水	７．０	３０℃	０．１６重量％
水	７．０	５０℃	０．７４重量％
水	７．０	７０℃	０．９重量％
水	７．０	９０℃	１．１６重量％
水	１１．０	３０℃	０．０１重量％未満

【産業上の利用可能性】

【００２４】

本発明のポリエステル廃棄物から有効成分を回収する方法によれば、非常に高価で、工業上価値のある６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩を高い収率で回収するだけでなく、含まれている他のカルボン酸類と効率的に分離できるので、低エネルギー負荷にて実施するが可能となる。これらの効果により、６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸成分１００～１モル％及び６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸以外のジカルボン酸成分０～９９％とアルキレングリコール成分とから

なるポリエステルから６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸金属塩を固体成分として安定して回収することができる。その６，６’－（エチレンジオキシ）ジ－２－ナフトエ酸をジカルボン酸成分とするポリエステルの原料として有効に使用することができる。この点において工業面で非常に有意義である。

フロントページの続き

審査官　岩井　好子

(56)参考文献　特開２００９－１４３８２９（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－００１６０３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２０３６４５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　５１／４１
Ｃ０７Ｃ　５１／４３
Ｃ０７Ｃ　５１／４７
Ｃ０７Ｃ　６５／２４
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）