



(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 I787515 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 21 日

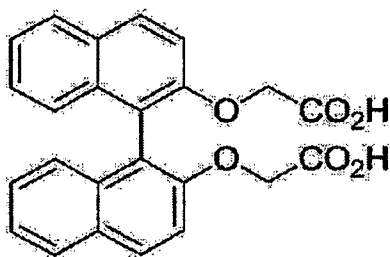
- (21)申請案號：108118757 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 30 日
- (51)Int. Cl. : **C07C59/125 (2006.01)** **C30B7/06 (2006.01)**
C30B29/54 (2006.01)
- (30)優先權：2018/05/31 日本 2018-104335
 2019/04/26 日本 2019-085666
- (71)申請人：日商本州化學工業股份有限公司(日本) HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)
 日本
- (72)發明人：佐久間大地 SAKUMA, DAICHI (JP)；山根健太郎 YAMANE, KENTARO (JP)；溝口隼 MIZOGUCHI, SHUN (JP)；須藤健 SUTO, TAKERU (JP)；小寺雅斗 KODERA, MASATO (JP)
- (74)代理人：洪武雄；陳昭誠
- (56)參考文獻：
- | | |
|----------------|---------------|
| CN 105541605A | CN 106170469A |
| JP 2001-72872A | |
- 審查人員：黃凱煜
- 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：5 共 27 頁

(54)名稱

2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘的結晶體

(57)摘要

本發明的課題係提供一種 2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘的新穎結晶體，其適合作為光學特性優異的樹脂原料。本發明的解決該課題的手段係發現藉由使用特定溶劑進行晶析，能夠得到具有由差示掃描熱量分析而得到的特定範圍的吸熱峰頂溫度且具有特定範圍的鬆散堆積密度的下述化學式所表示的 2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘的結晶體。

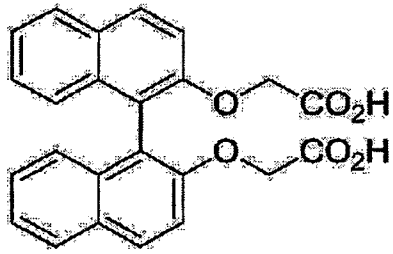


An objective of the present invention is to provide a new crystal substance of 2,2'-bis (carboxymethoxy)-1,1'-binaphthyl which is suitable as a resin raw material excellent in optical properties.

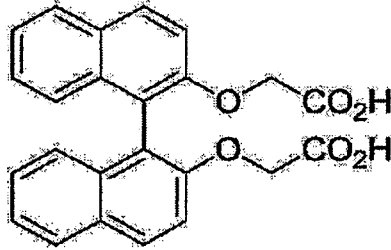
As a solution to the objective of the present invention, it has been found that by crystallization using a specific solvent, a crystal substance of 2,2'-bis (carboxymethoxy)-1,1'-binaphthyl represented by the following chemical formula can be obtained, the crystal substance has an endothermic peak top temperature in a specific range by differential scanning calorimetry, and has a loose bulk density in a specific range.

I787515

TW I787515 B



特徵化學式：



公告本

I787515

【發明摘要】

【中文發明名稱】 2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘的結晶體

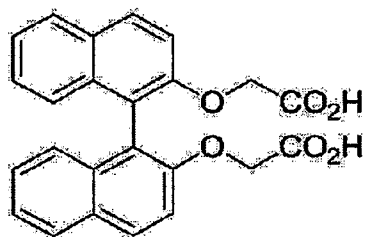
【英文發明名稱】 CRYSTAL SUBSTANCE OF 2,2'-BIS

(CARBOXYMETHOXY)-1,1'-BINAPHTHYL

【中文】

本發明的課題係提供一種 2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘的新穎結晶體，其適合作為光學特性優異的樹脂原料。

本發明的解決該課題的手段係發現藉由使用特定溶劑進行晶析，能夠得到具有由差示掃描熱量分析而得到的特定範圍的吸熱峰頂溫度且具有特定範圍的鬆散堆積密度的下述化學式所表示的 2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘的結晶體。

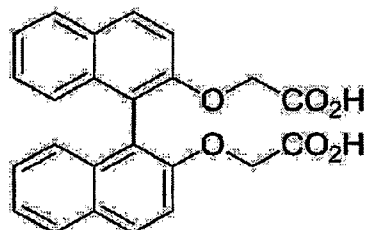


【英文】

An objective of the present invention is to provide a new crystal substance of 2,2'-bis (carboxymethoxy)-1,1'-binaphthyl which is suitable as a resin raw material excellent in optical properties.

As a solution to the objective of the present invention, it has been found that by crystallization using a specific solvent, a crystal substance

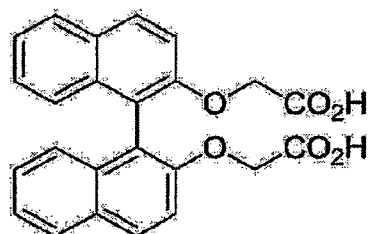
of 2,2'-bis (carboxymethoxy)-1,1'-binaphthyl represented by the following chemical formula can be obtained, the crystal substance has an endothermic peak top temperature in a specific range by differential scanning calorimetry, and has a loose bulk density in a specific range.



【指定代表圖】 無。

【代表圖的符號簡單說明】 無。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘的結晶體

【英文發明名稱】 CRYSTAL SUBSTANCE OF 2,2'-BIS

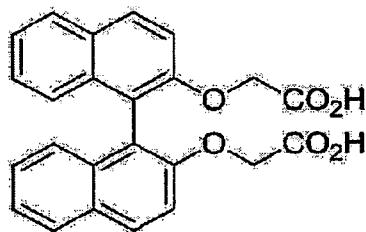
(CARBOXYMETHOXY)-1,1'-BINAPHTHYL

【技術領域】

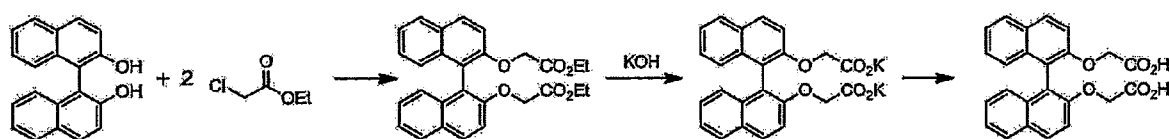
【0001】 本發明係有關於一種二羧酸化合物的新穎結晶體及其製造方法。詳細而言，有關於一種 2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘的結晶體，係具有由差示掃描熱量分析而得到的特定範圍的吸熱峰頂溫度且具有特定範圍的鬆散堆積密度。

【先前技術】

【0002】 近年來，將具有聯萘骨架的二羧酸成分作為聚合成分的聚酯樹脂和聚酯碳酸酯樹脂，因為高折射率及低雙折射等光學特性優異且具備高度的耐熱性，所以被期待作為光碟、透明導電性基盤、濾光器等光學構件的原料。尤其是將具有下述化學式所表示的化學結構的 2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘(以下稱為「化合物 A」)作為聚合成分而製造的樹脂具有特別優異的光學特性而受到注目(例如專利文獻 1 至 4 等)。



就上述式所表示的化合物 A 的製造方法而言，已知如下述反應式所示，使 1,1'-聯萘-2,2'-二酚(1,1'-binaphthalene-2,2'-diol)與氯乙酸乙酯等鹵化乙酸酯進行反應且將所得到的二酯體予以水解的方法(例如專利文獻 5 等)。但是藉由該反應而得到的化合物 A，多半是未經精製而直接在粗生成物的狀態下藉由亞硫醯氯(thionyl chloride)、草醯氯等而轉換成為醯氯體並使用，故尚未有精製方法的研討和報告。



此外，本發明者在重複製造化合物 A 時，知曉該二羧酸化合物存在有不同特性的結晶。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻 1] 日本特開 2001-072872 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2018-002893 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2018-002894 號公報

[專利文獻 4] 日本特開 2018-002895 號公報

[專利文獻 5] 日本特開 2008-024650 號公報

【發明內容】

[發明欲解決的課題]

【0004】 本發明係將上述情形作為背景而進行研究，其課題係提供一種化合物 A 的新穎結晶體，其適合作為光學特性優異的樹脂原料。

[用以解決課題的手段]

【0005】 為了解決上述課題，本發明者專心研討的結果，發現藉由使用特定溶劑進行晶析，能夠得到具有由差示掃描熱量分析而得到的特定範圍的吸熱峰頂溫度且具有特定範圍的鬆散堆積密度的化合物 A 的結晶體，而完成了本發明。

【0006】 本發明係如下。

1. 一種 2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘的結晶體，其由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 215 至 220°C 的範圍，且鬆散堆積密度為 0.3 至 0.6g/cm³ 的範圍。

2. 如 1.所述的 2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘的結晶體，其中，使結晶體溶解在四氫呋喃中而得到的 30 重量%溶液的黑曾(Hazen)色標(APHA) 為 100 以下。

3. 一種 1.或 2.所述的 2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘的結晶體的製造方法，係藉由下述溶劑(1)至(5)的任一者進行晶析，

(1) 從總碳數為 5 至 8 個的範圍的鏈狀酮溶劑中選擇的 1 種以上、

(2) 從總碳數為 5 至 8 個的範圍的環狀酮溶劑中選擇的 1 種以上、

(3) 從總碳數為 4 至 8 個的範圍的環狀醚溶劑中選擇的 1 種以上、

(4) 從總碳數為 4 至 8 個的範圍的環狀酯溶劑中選擇的 1 種以上、

(5) 從總碳數為 3 至 8 個的範圍的鏈狀酮溶劑中選擇的 1 種以上與水的混合溶劑。

4. 如 3. 所述的製造方法，係藉由下述溶劑(1')至(5')的任一者進行晶析，
- (1') 甲基異丁基酮或 2-辛酮、
 - (2') 環己酮、
 - (3') 四氫呋喃或 1,4-二噁烷(1,4-dioxane)、
 - (4') γ -丁內酯或 γ -戊內酯、
 - (5') 丙酮與水的混合溶劑或甲基乙基酮與水的混合溶劑。

[發明的效果]

【0007】 依照本發明，能夠提供一種具有由差示掃描熱量分析而得到的特定範圍的吸熱峰頂溫度且具有特定範圍的鬆散堆積密度的化合物 A 的結晶體。

本發明的結晶體係因具有由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度高且鬆散堆積密度高的特徵，所以能夠效率良好地實施該化合物的製造、使用、輸送等。而且，在將該化合物的結晶體作為原料而製造光學樹脂時，除了能夠抑制粉塵飛揚且能夠防止附著或堵塞在製造設備以外，還能夠使在作為反應原料使用時的反應容器的容量變小，所以能夠期待提升生產性。此外，亦能夠使在輸送時的容器的容量變小，而能夠發揮可減輕輸送成本等在操作性方面的優異的效果。

而且，因為本發明的結晶體係藉由晶析操作而得到者，所以具有高純度、低著色的優異的特徵。

亦即，本發明的結晶體及其製造方法的提供，在樹脂原料等工業上的使用為非常有用。

【圖式簡單說明】

【0008】

第 1 圖係顯示實施例 1 所得到的結晶體的差示掃描熱量分析數據的圖表。

第 2 圖係顯示實施例 2 所得到的結晶體的差示掃描熱量分析數據的圖表。

第 3 圖係顯示實施例 3 所得到的結晶體的差示掃描熱量分析數據的圖表。

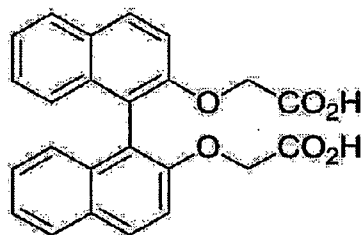
第 4 圖係顯示比較例 1 所得到的固體的差示掃描熱量分析數據的圖表。

第 5 圖係顯示比較例 2 所得到的固體的差示掃描熱量分析數據的圖表。

【實施方式】

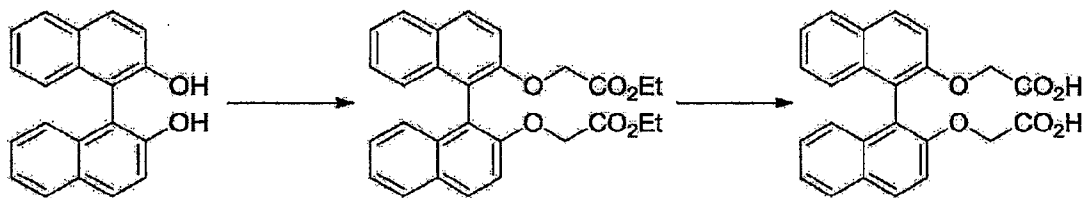
【0009】 以下，詳細地說明本發明。

本發明的化合物 A 係下述化學式所表示的化合物。



【0010】 <關於合成方法>

關於本發明的化合物 A 的合成方法，雖沒有特別限制，但例如可舉出使公知的 1,1'-聯萘-2,2'-二酚與氯乙酸乙酯等鹵化乙酸酯進行反應而得到二酯體，其次，將此二酯體予以水解的製造方法。



【0011】 <關於晶析的步驟>

本發明的製造方法的特徵在於藉由下述溶劑(1)至(5)的任一者進行晶析，

- (1) 從總碳數為 5 至 8 個的範圍的鏈狀酮溶劑中選擇的 1 種以上、
- (2) 從總碳數為 5 至 8 個的範圍的環狀酮溶劑中選擇的 1 種以上、
- (3) 從總碳數為 4 至 8 個的範圍的環狀醚溶劑中選擇的 1 種以上、
- (4) 從總碳數為 4 至 8 個的範圍的環狀酯溶劑中選擇的 1 種以上、或
- (5) 從總碳數為 3 至 8 個的範圍的鏈狀酮溶劑中選擇的 1 種以上與水的混合溶劑。

在此，就能夠使用的總碳數為 5 至 8 個的範圍的鏈狀酮溶劑(1)而言，可舉出二乙基酮、甲基異丁基酮、甲基戊基酮、2-辛酮等，其中以水的溶解度低的甲基異丁基酮、甲基戊基酮、2-辛酮為佳。就能夠使用的總碳數為 5 至 8 個的範圍的環狀酮溶劑(2)而言，可舉出環戊酮、環己酮、環庚酮、環辛酮等，其中以環戊酮、環己酮為佳。就能夠使用的總碳數為 4 至 8 個的範圍的環狀醚溶劑(3)而言，可舉出氧雜環丁烷(oxetane)、四氫呋喃、四氫吡喃、1,4-二噁烷等，其中以四氫呋喃、1,4-二噁烷為佳。就能夠使用的總碳數為 4 至 8 個的範圍的環狀酯溶劑(4)而言，可舉出 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 σ -戊內酯、 ϵ -己內酯等，其中以 γ -丁內酯、 γ -戊內酯為佳。就以與水的混合溶劑的形式使用的鏈狀酮(5)而言，可舉出丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、

甲基異丁基酮、甲基戊基酮、2-辛酮等，以水的溶解度高的丙酮、甲基乙基酮為佳。就能夠使用的水而言，沒有特別限定，例如能夠適當地使用自來水、蒸餾水、離子交換水、天然水等。

本發明的晶析步驟所使用的化合物 A，可舉出將含有化合物 A 的反應液進行處理而得到的粗結晶、將該粗結晶再結晶而成的結晶、將溶劑從含有化合物 A 的溶液中餾出且除去而得的殘液等。亦可為非晶質者。化合物 A 本身存在 2 種鏡像異構物，但就本發明的晶析步驟所使用的化合物 A 而言，以外消旋體為佳，所得到的結晶亦以外消旋體為佳。

【0012】 在使用以不製成與水的混合溶劑的方式來使用的甲基異丁基酮、甲基戊基酮等鏈狀酮溶劑(1)時，就使化合物 A 溶解的溶劑量而言，相對於所使用的結晶或溶液中所含有的化合物 A 100 重量份，以 250 至 1000 重量份為佳，以 300 至 800 重量份為較佳，以 400 至 600 重量份為更佳。提升溫度而使結晶全部溶解時係可在常壓下亦可在加壓下，若為 450 重量份以下時則以加壓下為佳。使化合物 A 溶解在該酮溶劑中而得到的溶液係可直接冷卻而晶析，亦可藉由蒸餾而在使該酮溶劑從該溶液餾出的同時或餾出後進行冷卻以使結晶析出。相對於化合物 A 100 重量份而以 500 重量份以上的鏈狀酮溶劑進行溶解時，為了提升產率，以使該酮溶劑餾出為佳。關於上述溶劑餾出後的殘液中的鏈狀酮溶劑量，相對於使用的結晶 100 重量份，以調整成為 150 至 450 重量份為佳，以 200 至 400 重量份為較佳，以 250 至 300 重量份為更佳。就使結晶析出的溫度而言，以 90 至 130℃ 為佳，以 95 至 105℃ 為較佳。就溶劑餾出所花費的時間而言，以 2 至 15 小時為佳，以 4 至 10 小時為較佳，以 6 至 8 小時為更佳。此外，在

溶解有化合物 A 的鹼金屬鹽的水溶液中添加上述鏈狀酮溶劑後，亦可添加酸而得到化合物 A 的酮溶液。隨後，進行將水層分離且在所得到的溶劑層中添加水並攪拌而將水層分離除去的水洗操作，而且進行與上述同樣的操作，使化合物 A 的結晶析出即可。

在使用環狀酮溶劑(2)、環狀醚溶劑(3)、環狀酯溶劑(4)的任一者時，就使化合物 A 溶解的溶劑量而言，相對於所使用的結晶或溶液中所含有的化合物 A 100 重量份，以 50 至 600 重量份為佳，以 50 至 400 重量份為較佳，以 100 至 200 重量份為更佳。提升溫度而使結晶全部溶解時係可在常壓下亦可在加壓下。使化合物 A 溶解在環狀酮溶劑(2)、環狀醚溶劑(3)、環狀酯溶劑(4)的任一者中而得到的溶液係可直接冷卻而晶析，亦可藉由蒸餾而在使該溶劑從該溶液餾出的同時或餾出後進行冷卻以使結晶析出。就使結晶析出的溫度而言，使用環狀酮溶劑時，以 90 至 110°C 為佳，以 100°C 左右為較佳。使用環狀醚溶劑時，以 55 至 75°C 為佳，以 60 至 70°C 為較佳。使用環狀酯溶劑時，以 90 至 130°C 為佳，以 115 至 125°C 為較佳。

在使用鏈狀酮溶劑與水的混合溶劑(5)時，在使化合物 A 溶解的混合溶劑中的鏈狀酮溶劑濃度係以 95 至 65 重量%為佳，以 90 至 70 重量%為較佳，以 85 至 75 重量%為更佳。此外，就混合溶劑的使用量而言，相對於化合物 A 100 重量份，以 100 至 350 重量份為佳，以 150 至 250 重量份為較佳。若將化合物 A 添加在上述鏈狀酮溶劑與水的混合溶劑(5)中且加溫，則能夠得到使化合物 A 溶解於鏈狀酮溶劑與水的混合溶劑(5)中而成的溶液，但由於直接冷卻時有因溶劑量和水量而使結晶不析出或產率低的情形，故較佳係在使化合物 A 溶解於總碳數為 3 至 8 個的範圍的鏈狀酮溶劑而得

到的溶液中一邊添加水一邊使結晶析出、或者是在添加水後進行冷卻而使結晶析出。關於添加水後的晶析液中的鏈狀酮溶劑與水的重量比，相對於鏈狀酮溶劑 100 重量份，水係以 150 至 400 重量份為佳，以 230 至 300 重量份為較佳。將水添加在混合溶劑時的結晶析出溫度係以 55 至 65°C 為佳，以 60°C 左右為較佳。水的添加時間係以 1 至 5 小時為佳，以 1.5 至 2.5 小時為較佳，以 2 小時左右為更佳。

就在使用上述(1)至(5)的任一溶劑的晶析操作中的晶析時及使結晶析出後的冷卻速度而言，以每小時 5 至 15°C 為佳，以 7 至 12°C 為較佳。此外，使結晶析出時，雖亦可不使用種晶，但是以使用種晶為佳，將以無種晶方式析出的結晶作為種晶使用即可。就最終的冷卻溫度而言，以 20 至 60°C 為佳，以 25 至 35°C 為較佳。冷卻至上述溫度為止後，將所析出的結晶藉由過濾操作而分離。

【0013】 <關於乾燥步驟>

藉由將利用晶析而得到的結晶進行乾燥，能夠將在晶析中所使用的溶劑除去。將利用晶析而得到的結晶進行乾燥時，可在常壓亦可在減壓下實施，但在工業上實施時，因能夠更有效率地將在晶析中所使用的溶劑除去，故以在減壓下實施為宜。較佳是能夠在減壓下且在 60 至 120°C 實施，更佳為能夠在減壓下且在 70 至 110°C 實施。

【0014】 <本發明的結晶體>

本發明的結晶體的特徵在於由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 215 至 220°C 的範圍，且鬆散堆積密度為 0.3 至 0.6g/cm³ 的範圍。

本發明的鬆散堆積密度，意指通常藉由將被測定顆粒以不產生空洞且

不對容器施加振動等外力的方式均勻地投入一定容積的容器中，並測定此時的重量且求取將重量除以容器容積的值而測定的值，例如，能夠從使用多功能型粉體物性測定器 Multi Tester(SEISHIN 企業股份有限公司製：MT-1001 型)等且藉由後述的方法等所測定的結果來算出。本發明的結晶體的鬆散堆積密度係以在 0.3 至 0.6g/cm^3 的範圍內且較大的數值為佳。此數值範圍中的下限值係以 0.33g/cm^3 以上為佳，以 0.4g/cm^3 以上為較佳。此數值範圍中的上限值係以較接近 0.6g/cm^3 的數值為佳，亦可為 0.55g/cm^3 以下或是 0.5g/cm^3 以下左右。

關於後述的比較例所示的結晶體，即使其係由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 210°C 、 214°C 、 215°C 的結晶體，但因其鬆散堆積密度為 0.12g/cm^3 至 0.23g/cm^3 ，故可認為本發明的結晶體相較於此等比較例的結晶體而在鬆散堆積密度有大幅度的改善。亦即，本發明的結晶係由於除了能夠抑制粉塵且防止附著或堵塞在製造設備以外，還能夠使在作為反應原料使用時的反應容器及在輸送時的容器的容量變小，所以為會發揮可提升生產性及減輕輸送成本等在操作性方面的優異的效果者。

【0015】本發明的結晶體具有低著色的優異特徵，具體而言，使結晶體溶解在四氫呋喃(純度 97%以上)中而得到的 30 重量%溶液的黑曾色標 (APHA)係以 100 以下為佳。其中，該黑曾色標(APHA)係以 80 以下為較佳，以 60 以下為更佳，以 30 以下為最佳。為了得到本發明的低著色的結晶體，上述晶析步驟係以在氮氣等非活性氣體環境下實施為佳，乾燥步驟係以在氮氣等非活性氣體環境下或減壓下實施為佳。

實施例

【0016】 以下，依據實施例而更具體地說明本發明，但是本發明係不受此等實施例限定。

分析方法如下。

<分析方法>

1. 差示掃描熱量測定(DSC)

將結晶體予以精密秤量至鋁盤，使用差示掃描熱量測定裝置(島津製作所股份有限公司製：DSC-60)，以氧化鋁作為對照且依照下述操作條件進行測定。

(操作條件)

升溫速度：10°C/分鐘

測定溫度範圍：30 至 260°C

測定環境：開放、氮氣 50mL/分鐘

試樣量：3mg±1mg

2. 鬆散堆積密度

使用多功能型粉體物性測定器 Multi Tester(SEISHIN 企業股份有限公司製：MT-1001 型)，將結晶以無空氣間隙的方式通過篩子而沈穩地投入容量 20cm³ 的測定用槽中，測定前述測定用槽經結晶填充時的槽內的結晶重量 a(g)，依照下述計算式來算出鬆散堆積密度。

[計算式]

鬆散堆積密度(g/cm³)=結晶體重量 a(g)÷20cm³

3. 粉末 X 射線繞射(XRD)

將結晶體 0.1g 填充至玻璃試驗板的試料填充部，使用粉末 X 射線繞射

裝置(Rigaku 股份有限公司製：SmartLab)，依照下述條件進行測定。

X 射線源	: CuK α
掃描軸	: 2 θ / θ
模式	: 連續
測定範圍	: 2 θ =5° 至 70°
步幅	: 0.01°
速度計量時間	: 2 θ =2° /分鐘
IS	: 1/2
RS	: 20.00mm
輸出功率	: 40kV-30mA

4. 色相(APHA)

使結晶溶解在四氫呋喃(富士 FILM 和光純藥製、純度 97%以上)中而得到 30 重量%溶液，使用四氫呋喃實施下述測定機器的「標準校正」後，測定 30 重量%溶液的溶解色。

測定機器：日本電色工業股份有限公司製 TZ 6000

【0017】 <實施例 1>

2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘(化合物 A)的結晶體

(其 1)

將 1,1'-聯萘-2,2'-二酚(以下稱為「化合物 b」)52g、N-甲基吡咯啉酮 156g、碳酸鉀 58g、碘化鉀 5.2g 加入四口燒瓶中，升溫至 70°C 為止，在同溫度攪拌 1 小時。一邊將反應液的溫度保持在 65 至 70°C，一邊將氯乙酸乙酯 62g 滴下。攪拌 4 小時後，添加水 156g 及氫氧化鉀 30g，於 85 至 90

℃ 攪拌 13 小時。其次，添加水 130g、甲基異丁基酮(以下稱為「MIBK」)156g，一邊保持在 80 至 85℃ 一邊攪拌 15 分鐘後，抽取水層而移至另外的四口反應燒瓶。在水層中添加 MIBK 416g 及水 416g，將濃鹽酸 100g 一邊保持在 80 至 85℃ 一邊滴下，在同溫度攪拌 30 分鐘。隨後，靜置並將水層除去，在所得到的油層中添加水且攪拌後，靜置並將水層除去。從所得到的油層中，在攪拌下藉由常壓蒸餾而使水及 MIBK 252g 花費 4 小時餾出。從蒸餾開始起算 1 小時後，不添加種晶而析出結晶。隨後，以每小時 10℃ 的冷卻速度冷卻至 25℃ 為止，將析出的結晶過濾且進行乾燥，而取得化合物 A 的粉末結晶 60.7g(產率：82%)。

由高效液相層析測定而得到的純度為 98.7%，由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 217℃，鬆散堆積密度為 0.34g/cm³，色相(APHA) 為 50。

將顯示差示掃描熱量分析數據的圖表顯示在第 1 圖(試料量：2.311mg)。

【0018】 <實施例 2>

化合物 A 的結晶體(其 2)

將化合物 b 1213g、乙腈 3638g、碳酸鉀 1346g、碘化鉀 121g 加入四口燒瓶中，升溫至 70℃ 為止，在同溫度攪拌 1 小時。調製氯乙酸乙酯 1460g、N-甲基吡咯啉酮 13g 的混合溶液後，一邊將反應液溫度保持在 70 至 80℃ 一邊將該混合溶液滴下。攪拌 6 小時後，添加水 3032g 且升溫至 70℃ 為止後，將水層除去。其次，將 35% 氫氧化鉀水溶液 3392g 一邊保持反應液溫度為 70 至 80℃ 一邊滴下。2 小時後將反應液慢慢地冷卻，於 25℃ 進行過

濾，而取得化合物 A 的鉀鹽結晶 2180g。

接著，在氮氣環境下進行晶析步驟。使用所得到的鉀鹽結晶中的 2051g(溶劑附著份：約 16 重量%)，將水 3430g、MIBK 9702g 加入四口燒瓶中，升溫至 80°C 為止使其溶解。將濃鹽酸 1207g 一邊保持在 80 至 85°C 一邊滴下，在同溫度攪拌 30 分鐘。隨後，抽取水層，添加水而進行水洗。其次，在常壓下，從所得到的油層中，藉由蒸餾 8 小時而使水及 MIBK 4713g 餾出。在從蒸餾開始起算經過 2 小時後的時間點，添加實施例 1 所得到的結晶 1g 作為種晶而進行晶析。將晶析液以每小時 10°C 的冷卻速度冷卻至 25°C 為止，過濾，然後在減壓下進行乾燥，而取得化合物 A 的結晶體 1392g(產率：86.8%)。

由高效液相層析測定而得到的純度為 99.9%，由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 217°C，鬆散堆積密度為 0.45g/cm³，色相(APHA) 為 30。此外，XRD 的特徵性的 2θ(deg) 為 8.1、9.2、14.8、16.2、17.5、18.2、18.5、22.7、23.4、24.4、26.9、27.5、31.5、36.3、39.2。

將顯示差示掃描熱量分析數據的圖表顯示在第 2 圖(試料量：2.952mg)。

【0019】 <實施例 3>

使用實施例 2 所得到的化合物 A，在氮氣環境下進行晶析步驟。將化合物 A 607g、80%丙酮水溶液 1220g 加入四口燒瓶中，升溫至 50°C 為止，使其溶解。一邊將內溫保持在 55 至 60°C 一邊添加水 1100g。隨後，添加實施例 1 所得到的結晶 1g 作為種晶，一邊保持在 55 至 60°C 一邊花費 2 小時添加水 1100g 而進行晶析。將晶析液以每小時 10°C 的冷卻速度冷卻至 25

°C 為止，過濾，然後在減壓下進行乾燥，而取得本發明的結晶體 552g(精製產率：90.9%)。

由高效液相層析測定而得到的純度為 99.9%，由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 218°C，鬆散堆積密度為 0.46g/cm³，色相(APHA) 為 20。此外，XRD 的特徵性的 2θ(deg) 為 8.1、9.2、14.8、16.2、18.5、23.4、24.4、26.9、27.5、31.5、36.3、39.2。

將顯示差示掃描熱量分析數據的圖表顯示在第 3 圖(試料量：1.988mg)。

【0020】 <實施例 4>

使用實施例 2 所得到的化合物 A，在氮氣環境下進行晶析步驟。將化合物 A 20g、2-辛酮 120g 加入四口燒瓶中，升溫至 145°C 為止使其溶解後，以每小時 10°C 的冷卻速度冷卻，確認結晶在 127°C 析出。隨後，將晶析液冷卻至 25°C 為止，過濾，然後在減壓下進行乾燥，而取得本發明的結晶體 18.5g(精製產率：92.5%)。

由高效液相層析測定而得到的純度為 99.9%，由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 215°C，鬆散堆積密度為 0.35g/cm³，色相(APHA) 為 20。此外，XRD 的特徵性的 2θ(deg) 為 8.1、9.2、14.8、16.1、18.2、22.5、23.4、24.3、26.8、36.3。

【0021】 <實施例 5>

使用實施例 2 所得到的化合物 A，在氮氣環境下進行晶析步驟。將化合物 A 20g、90% 甲基乙基酮水溶液 38.7g 加入四口燒瓶中，升溫至 72°C 為止使其溶解後，以每小時 10°C 的冷卻速度冷卻，確認結晶在 55°C 析出。

隨後，將晶析液冷卻至 25°C 為止，過濾，然後在減壓下進行乾燥，而取得本發明的結晶體 6.5g。

由高效液相層析測定而得到的純度為 99.9%，由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 216°C，鬆散堆積密度為 0.32g/cm³，色相(APHA) 為 10。此外，XRD 的特徵性的 2θ(deg) 為 9.2、14.6、16.2、18.2、22.5、23.3、24.3、26.8、36.3。

【0022】 <實施例 6>

使用實施例 2 所得到的化合物 A，在氮氣環境下進行晶析步驟。將化合物 A 20.1g、環己酮 20.2g 加入四口燒瓶中，升溫至 146°C 為止使其溶解後，以每小時 10°C 的冷卻速度冷卻，確認結晶在 103°C 析出。隨後，將晶析液冷卻至 25°C 為止，過濾，然後在減壓下進行乾燥，而取得本發明的結晶體 13.7g。

由高效液相層析測定而得到的純度為 99.9%，由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 215°C，鬆散堆積密度為 0.34g/cm³，色相(APHA) 為 40。此外，XRD 的特徵性的 2θ(deg) 為 9.2、14.8、16.2、18.2、23.4、24.3、26.8、36.3。

【0023】 <實施例 7>

使用實施例 2 所得到的化合物 A，在氮氣環境下進行晶析步驟。將化合物 A 15g、四氫呋喃 15.9g 加入四口燒瓶中，升溫至 65°C 為止使其溶解後，以每小時 10°C 的冷卻速度冷卻，確認結晶在 59°C 析出。隨後，將晶析液冷卻至 25°C 為止，過濾，然後在減壓下進行乾燥，而取得本發明的結晶體 7.5g。

由高效液相層析測定而得到的純度為 99.8%，由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 215°C，鬆散堆積密度為 0.43g/cm³，色相(APHA)為 60。此外，XRD 的特徵性的 2θ(deg)為 9.2、14.8、16.2、18.2、18.4、22.5、23.4、24.3、26.8、36.3。

【0024】 <實施例 8>

使用實施例 2 所得到的化合物 A，在氮氣環境下進行晶析步驟。將化合物 A 15.1g、1,4-二噁烷 17.5g 加入四口燒瓶中，升溫至 101°C 為止使其溶解後，以每小時 10°C 的冷卻速度冷卻，確認結晶在 70°C 析出。隨後，將晶析液冷卻至 25°C 為止，過濾，然後在減壓下進行乾燥，而取得本發明的結晶體 8.0g。

由高效液相層析測定而得到的純度為 99.4%，由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 215°C，鬆散堆積密度為 0.41g/cm³，色相(APHA)為 80。此外，XRD 的特徵性的 2θ(deg)為 8.1、14.6、16.1、18.2、22.5、23.4、24.4、26.8、36.3。

【0025】 <實施例 9>

使用實施例 2 所得到的化合物 A，在氮氣環境下進行晶析步驟。將化合物 A 15g、γ-丁內酯 10g 加入四口燒瓶中，升溫至 140°C 為止使其溶解後，以每小時 10°C 的冷卻速度冷卻，確認結晶在 103°C 析出。隨後，將晶析液冷卻至 25°C 為止，過濾，然後在減壓下進行乾燥，而取得本發明的結晶體 13.1g。

由高效液相層析測定而得到的純度為 99.8%，由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 215°C，鬆散堆積密度為 0.33g/cm³，色相(APHA)

為 130。此外，XRD 的特徵性的 $2\theta(\text{deg})$ 為 9.2、14.7、16.1、18.2、22.5、23.3、24.3、26.8、36.3。

【0026】 <實施例 10>

使用實施例 2 所得到的化合物 A，在氮氣環境下進行晶析步驟。將化合物 A 20g、 γ -戊內酯 20g 加入四口燒瓶中，升溫至 135°C 為止使其溶解後，以每小時 10°C 的冷卻速度冷卻，確認結晶在 123°C 析出。隨後，將晶析液冷卻至 25°C 為止，過濾，然後在減壓下進行乾燥，而取得本發明的結晶體 16.7g。

由高效液相層析測定而得到的純度為 99.7%，由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 215°C，鬆散堆積密度為 0.44g/cm³。此外，XRD 的特徵性的 $2\theta(\text{deg})$ 為 8.0、14.6、16.1、18.1、23.3、24.3、26.9、36.2。

【0027】 <比較例 1>

將化合物 b 4.0g、碳酸鉀 34.8g、溴乙酸 20.1g、甲醇 118mL 加入四口燒瓶中，在加熱回流下使其反應 6 小時。從反應液中除去甲醇，添加水，並且添加 3N 鹽酸水溶液至 pH 成為 1 為止。將反應液移至分液漏斗，使用苯/二乙醚=1：1 的溶液 30mL 進行萃取 5 次。收集所萃取的有機層，使用無水硫酸鈉脫水後，藉由蒸發器而餾去溶劑，取得固體。藉由重複進行上述反應，而得到分析所需的量的固體。

由高效液相層析測定而得到的純度為 96.0%，由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 214°C，鬆散堆積密度 0.12g/cm³。

將顯示差示掃描熱量分析數據的圖表顯示在第 4 圖(試料量：2.131mg)。

【0028】 <比較例 2>

將化合物 b 4.0g、碳酸鉀 34.8g、溴乙酸 20.1g、甲醇 118mL 加入四口燒瓶中，在加熱回流下使其反應 6 小時。從反應液中除去甲醇，添加水，並且添加 3N 鹽酸水溶液至 pH 成為 1 為止。在析出的固體添加苯/石油醚 =1 : 1 的溶液 150mL，但因未溶解，所以直接進行過濾而取得固體。藉由重複進行上述反應，而得到分析所需的量的固體。

由高效液相層析測定而得到的純度為 98.3%，由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 210°C，鬆散堆積密度 0.14g/cm³。

將顯示差示掃描熱量分析數據的圖表顯示在第 5 圖(試料量：2.536mg)。

【0029】 <比較例 3>

使用實施例 2 所得到的化合物 A，在氮氣環境下進行晶析步驟。將化合物 A 20g、甲基乙基酮 158.3g 加入四口燒瓶中，升溫至 79°C 為止使其溶解後，以每小時 10°C 的冷卻速度冷卻，確認結晶在 44°C 析出。隨後，將晶析液冷卻至 25°C 為止，過濾，然後在減壓下進行乾燥，而取得本發明的結晶體 11.2g。

由高效液相層析測定而得到的純度為 99.9%，由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 215°C，鬆散堆積密度為 0.23g/cm³，色相(APHA) 為 30。此外，XRD 的特徵性的 2θ(deg) 為 9.2、14.8、16.3、18.2、22.5、23.4、24.4、26.8、36.3。

【0030】 <比較例 4>

使用實施例 2 所得到的化合物 A，在氮氣環境下進行晶析步驟。將化

合物 A 15g、乙酸丁酯 237.1g 加入四口燒瓶中，升溫至 125°C 為止使其溶解後，以每小時 10°C 的冷卻速度冷卻，確認結晶在 110°C 析出。隨後，將晶析液冷卻至 25°C 為止，過濾，然後在減壓下進行乾燥，而取得本發明的結晶體 13.0g。

由高效液相層析測定而得到的純度為 99.9%，由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 215°C，鬆散堆積密度為 0.18g/cm³，色相(APHA) 為 30。此外，XRD 的特徵性的 2θ(deg) 為 9.2、14.8、16.1、18.2、22.5、23.3、24.3、26.8、36.3。

【0031】 <比較例 5>

使用實施例 2 所得到的化合物 A，在氮氣環境下進行晶析步驟。將化合物 A 10g、環戊基甲基醚 210.1g 加入四口燒瓶中，升溫至 103°C 為止使其溶解後，以每小時 10°C 的冷卻速度冷卻，確認結晶在 60°C 析出。隨後，將晶析液冷卻至 25°C 為止，過濾，然後在減壓下進行乾燥，而取得本發明的結晶體 6.5g。

由高效液相層析測定而得到的純度為 99.2%，由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 215°C，鬆散堆積密度為 0.23g/cm³，色相(APHA) 為 90。此外，XRD 的特徵性的 2θ(deg) 為 9.2、14.7、16.2、18.2、22.5、23.4、24.3、26.8、36.3。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種 2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘的結晶體，其由差示掃描熱量分析而得到的吸熱峰頂溫度為 215 至 220°C 的範圍，且鬆散堆積密度為 0.3 至 0.6g/cm³ 的範圍。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的 2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘的結晶體，其中，使結晶體溶解在四氫呋喃中而得到的 30 重量%溶液的黑曾色標(APHA)為 100 以下。

【第3項】 一種申請專利範圍第 1 或 2 項所述的 2,2'-雙(羧甲氧基)-1,1'-聯萘的結晶體的製造方法，係藉由下述溶劑(1)至(5)的任一者進行晶析，

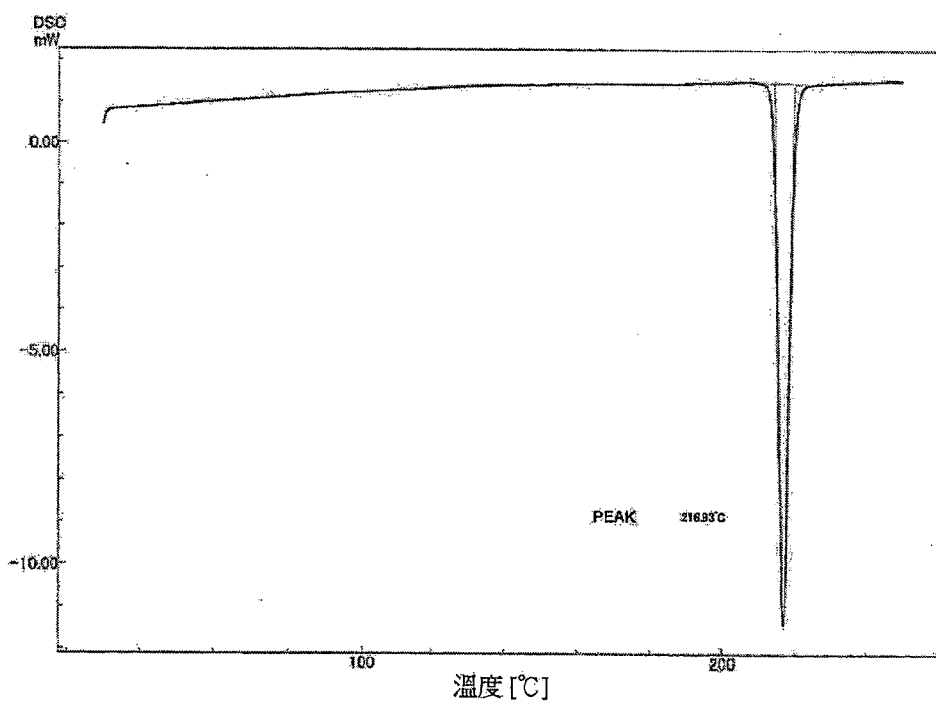
- (1) 從總碳數為 5 至 8 個的範圍的鏈狀酮溶劑中選擇的 1 種以上、
- (2) 從總碳數為 5 至 8 個的範圍的環狀酮溶劑中選擇的 1 種以上、
- (3) 從總碳數為 4 至 8 個的範圍的環狀醚溶劑中選擇的 1 種以上、
- (4) 從總碳數為 4 至 8 個的範圍的環狀酯溶劑中選擇的 1 種以上、
- (5) 從總碳數為 3 至 8 個的範圍的鏈狀酮溶劑中選擇的 1 種以上與水的混合溶劑。

【第4項】 如申請專利範圍第 3 項所述的製造方法，係藉由下述溶劑(1')至(5')的任一者進行晶析，

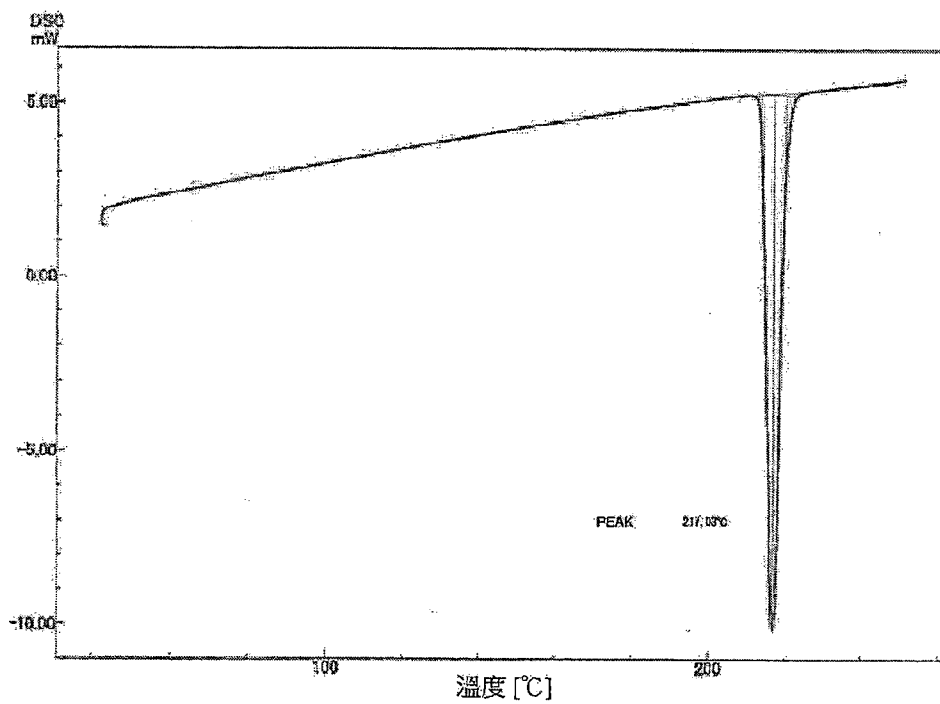
- (1') 甲基異丁基酮或 2-辛酮、
- (2') 環己酮、
- (3') 四氫呋喃或 1,4-二噁烷、
- (4') γ -丁內酯或 γ -戊內酯、

(5') 丙酮與水的混合溶劑或甲基乙基酮與水的混合溶劑。

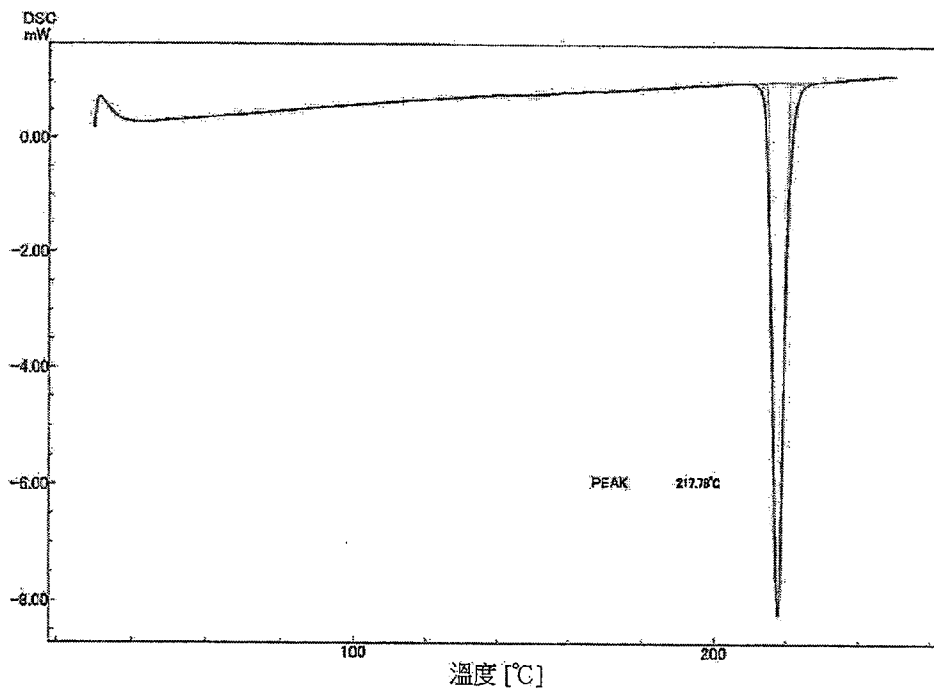
【發明圖式】



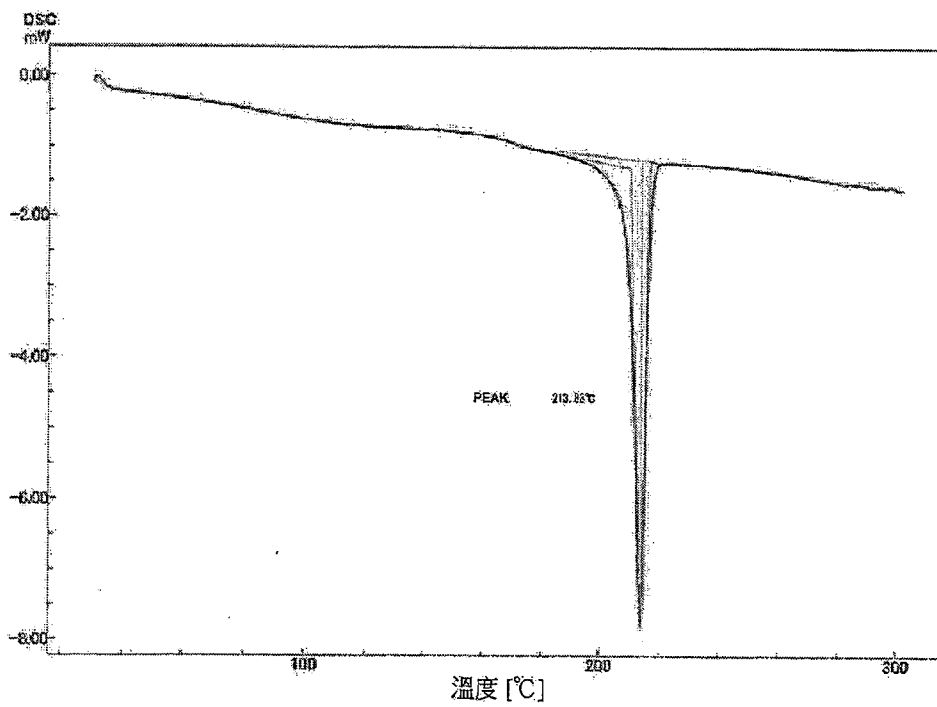
【第1圖】



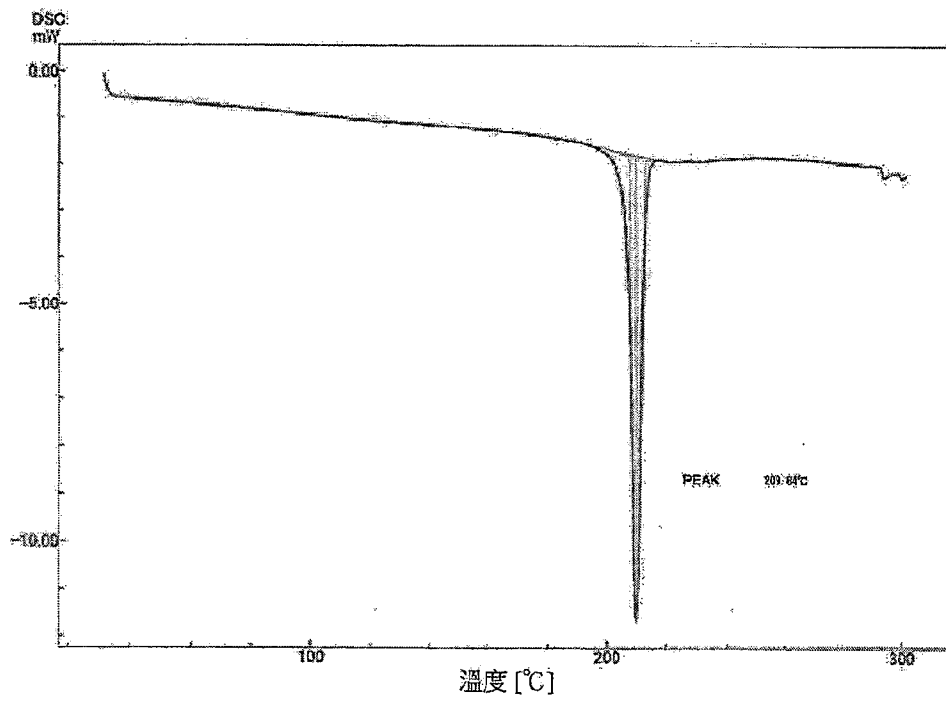
【第2圖】



【第3圖】



【第4圖】



【第5圖】