

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6083901号
(P6083901)

(45) 発行日 平成29年2月22日(2017.2.22)

(24) 登録日 平成29年2月3日(2017.2.3)

(51) Int.Cl.		F I	
C07C 41/16	(2006.01)	C07C 41/16	
C07C 43/23	(2006.01)	C07C 43/23	A

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2013-109436 (P2013-109436)	(73) 特許権者	000216243
(22) 出願日	平成25年5月24日(2013.5.24)		田岡化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2014-227388 (P2014-227388A)		大阪府大阪市淀川区西三国4丁目2番11号
(43) 公開日	平成26年12月8日(2014.12.8)		
審査請求日	平成28年4月1日(2016.4.1)	(72) 発明者	松浦 隆
			大阪市淀川区西三国4丁目2番11号田岡化学工業株式会社内
		(72) 発明者	河村 実央
			大阪市淀川区西三国4丁目2番11号田岡化学工業株式会社内
		(72) 発明者	平林 俊一
			大阪市淀川区西三国4丁目2番11号田岡化学工業株式会社内

最終頁に続く

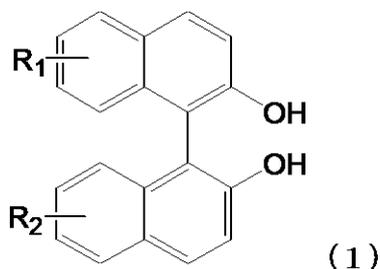
(54) 【発明の名称】 ビナフトレン化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下式(1)

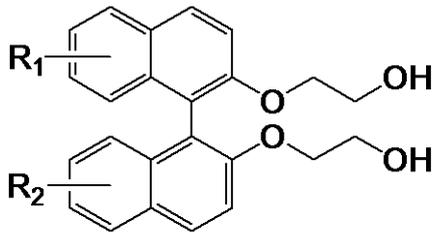
【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、これらは同一、もしくは異なっていても良い)

で表される 1,1'-ビ-2-ナフトール類とエチレンカーボネートまたはエチレンオキサイドを反応させ、以下式(2)

【化 2】



(2)

(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、これらは同一、もしくは異なっていても良い)

で表される 2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類を製造する方法において、反応終了後、得られた反応混合物にアルカリ濃度 3 ~ 50 重量%のアルカリ水溶液を該水溶液中のアルカリ量が 1, 1'-ビ-2-ナフトール類 1 モルに対して 0.4 ~ 2.0 モルとなる量添加し、60 以上、130 以下の温度で加熱攪拌する工程を含むことを特徴とする 2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類の製造方法。

【請求項 2】

有機溶媒中から 2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類を結晶として取り出す晶析精製工程を含むことを特徴とする請求項 1 記載の 2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類の製造方法。

【請求項 3】

上記式(1)及び(2)において R^1 及び R^2 が水素原子であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の 2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学レンズや光学フィルムに代表される光学部材を構成する樹脂(光学樹脂)を形成するモノマーとして好適なビナフタレン化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

光学部材として、小型化、軽量化が可能で、加工性、生産性に優れる点から樹脂材料が広く用いられており、また、近年の技術の高度化にともない、光学特性に優れた樹脂材料が求められている。2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類を原料モノマーとする、ビナフタレン骨格を有するポリカーボネート、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリウレタンやエポキシ等の樹脂材料は、高屈折率性と低複屈折率性とを両立させる上でとりわけ有利であることから、光学レンズやシートなどの新規な光学材料として注目されており、活発な研究開発が行われている。また、光学樹脂の特性は樹脂を形成するモノマーの品質に大きく起因することから、光学樹脂用モノマーとして好適な 2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類を得るための製造法の開発が求められている。

【0003】

2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類の合成方法としては、例えば、特開 2005-200301 号公報(特許文献 1)には、1, 1'-ビ-2-ナフトールとエチレングリコールモノトシレートとを反応させる方法が開示されている。特開 2011-157437 号公報(特許文献 2)には、ビナフトール類とアルキレンオキサイド、ハロゲンアルカノール、またはアルキレンカーボネートとを反応させる方法が開示されている。また、1, 1'-ビ-2-ナフトール類とエチレンカーボネートの反応混合物から 2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類を

10

20

30

40

50

精製、回収する方法としては、特開2011-157437号公報(特許文献2)には、反応混合物をメチルイソブチルケトンに溶解し、水で洗浄した後、150 で脱溶剤を行い2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレンを樹脂として得る方法が開示されている。特開2010-18753号公報(特許文献3)には反応混合物のトルエン溶液を1%水酸化ナトリウム水溶液および水で洗浄した後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下に溶媒を留去し2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレンを得る方法が開示されている。これらの方法はいずれも溶媒を留去することにより目的物を得ており、高純度の目的物を工業的に得るために適した方法とは言えない。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2005-200301号公報

【特許文献2】特開2011-153248号公報

【特許文献3】特開2010-18753号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、光学樹脂を形成するモノマーとして好適な2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン類を工業的に有利に製造する方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、1,1'-ビ-2-ナフトール類とエチレンカーボネートまたはエチレンオキサイドの反応により得られた反応混合物を、所定条件下でアルカリ水溶液を加えて加熱攪拌することにより、副反応物が分解、除去されると共に、着色成分が除去されることを見出した。更には、このように処理された反応混合物を用いれば、従来行なわれていた、溶媒を留去し濃縮乾固することにより目的物を得る方法ではなく、晶析操作により、結晶として2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン類を取り出すことが可能となり、その結果色相が良好で高純度な2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン類を容易に製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0007】

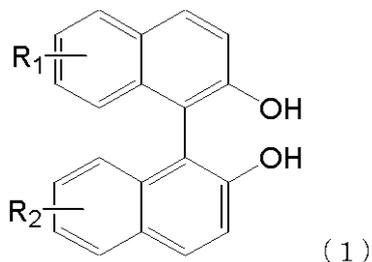
即ち、本発明は、以下を含む。

【0008】

[1] 以下式(1)

【0009】

【化1】



40

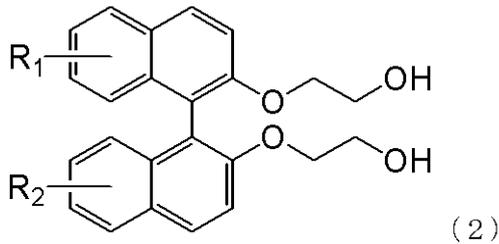
(式中、R¹、R²は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、これらは同一、もしくは異なっても良い)

で表される1,1'-ビ-2-ナフトール類とエチレンカーボネートまたはエチレンオキサイドを反応させ、以下式(2)

50

【 0 0 1 0 】

【化 2】



10

(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、これらは同一、もしくは異なっても良い)

で表される 2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類を製造する方法において、反応終了後、得られた反応混合物に 3 重量% 以上のアルカリ水溶液を添加し、50 以上の温度で加熱攪拌する工程を含むことを特徴とする 2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類の製造方法。

【 2 】

有機溶媒中から 2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類を結晶として取り出す晶析精製工程を含むことを特徴とする【 1 】記載の 2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類の製造方法。

20

【 3 】

上記式(1)及び(2)において R^1 及び R^2 が水素原子であることを特徴とする【 1 】または【 2 】記載の 2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、1, 1'-ビ-2-ナフトール類とエチレンカーボネートまたはエチレンオキサイドとの反応混合物から、光学樹脂用モノマーとして好適な、高純度で着色の少ない 2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類の結晶を、工業的規模での製造において容易に収率良く得ることができる。

30

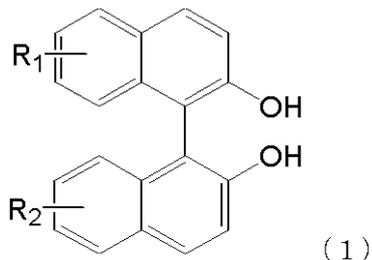
【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

本発明においては、以下式(1)

【 0 0 1 3 】

【化 3】



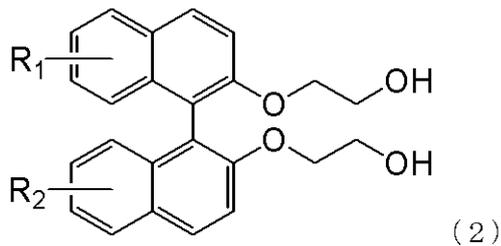
40

(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、これらは同一、もしくは異なっても良い)

で表される 1, 1'-ビ-2-ナフトール類とエチレンカーボネートまたはエチレンオキサイドとを反応させ、以下式(2)

【 0 0 1 4 】

【化4】



(式中、R¹、R²は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、これらは同一、もしくは異なっても良い)
 で表される2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類を主生成物とする反応混合物を、後述するアルカリ精製工程で使用する。

10

【0015】

上記式(1)及び(2)におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数1~12の直鎖状又は分岐状アルキル基を挙げることができる。アルキル基は、好ましくは炭素数1~8の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、より好ましくは炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1~3の直鎖状又は分岐状アルキル基である。

20

【0016】

シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アルキル(例えば、炭素数1~4のアルキル)置換シクロペンチル基、アルキル(例えば、炭素数1~4のアルキル)置換シクロヘキシル基等の炭素数4~12(好ましくは炭素数5~8)のシクロアルキル基又はアルキル置換シクロアルキル基を挙げることができる。シクロアルキル基は、好ましくはシクロペンチル基又はシクロヘキシル基である。

【0017】

上記式(1)及び2におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクトキシ基を挙げることができる。アルコキシ基は、好ましくはメトキシ基又はブトキシ基である。

30

【0018】

上記式(1)及び2におけるアリール基としては、例えば、フェニル基、アルキル(例えば、炭素数1~4のアルキル)置換フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。アリール基は、好ましくはフェニル基又はアルキル置換フェニル基(例えば、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基等)であり、より好ましくはフェニル基である。

【0019】

上記アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基は、アルキル基以外の置換基(例えば、アルコキシル基、アシル基、ハロゲン原子等)を有していてもよい。

【0020】

このような上記式(2)で表される2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類の中でも、耐熱性に優れ、光学樹脂用のモノマーとして好適な点から、R¹及びR²が水素原子である2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレンが特に好ましい。

40

【0021】

本発明において、上記式(1)で表される1, 1'-ビ-2-ナフトール類は光学異性体が存在しこれら異性体は特に限定されるものではないが、ラセミ体である(RS)-1, 1'-ビ-2-ナフトール類が好ましく用いられる。

【0022】

本発明において、エタノール化剤としてエチレンカーボネートまたはエチレンオキサイド

50

が使用可能であるが、安全性や重合体低減の為、エチレンカーボネートが好適に用いられる。以下、エチレンカーボネートを使用した例について詳述する。

【0023】

1, 1'-ビ-2-ナフトール類とエチレンカーボネートとの反応方法は特に限定されるものではないが、通常、1, 1'-ビ-2-ナフトール類、エチレンカーボネートおよび触媒を反応容器に仕込み、空気又は窒素、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下、トルエン、キシレンなどの非反応性溶媒存在下又は非存在下で加熱攪拌することにより行うことができる。反応は液体クロマトグラフィーなどの分析手段で追跡することができる。

【0024】

目的とする2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類は1, 1'-ビ-2-ナフトール類1モルとエチレンカーボネート2モルが反応した化合物であるが、本反応においては、この他に副反応物として1, 1'-ビ-2-ナフトール類1モルとエチレンカーボネート1モルが反応した化合物(以下1モル付加体と記載する場合がある)、1, 1'-ビ-2-ナフトール類1モルとエチレンカーボネート3モルが反応した化合物(以下3モル付加体と記載する場合がある)、1, 1'-ビ-2-ナフトール類1モルとエチレンカーボネート4モル以上が反応した化合物(以下4モル以上付加体と記載する場合がある)、や目的物が炭酸エステル結合により2モル以上重合した化合物(以下重合体と記載する場合がある)などが生成する。

【0025】

触媒は、特に限定されるものではないが、反応の進行が速く、不純物が少なくなる点から、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ触媒が好ましい。中でも水酸化カリウム、炭酸カリウムが好ましい。触媒の使用量は特に限定されるものではないが、通常、1, 1'-ビ-2-ナフトール1モルに対して0.01~0.3モル、好ましくは0.05~0.2モルである。触媒量が0.01モルより少ないと反応が延滞する場合があります、触媒量が0.3モルより多いと重合体などの副反応物が増加する場合があります好ましくない。

【0026】

反応温度は、特に限定されるものではないが、通常、150以下、好ましくは140~40、更に好ましくは130~70、特に120~90である。反応温度が150より高いと副反応物の増加による収率低下や色相悪化の原因となる場合がある。反応温度が40より低いと反応が有効に進行しない場合がある。

【0027】

1, 1'-ビ-2-ナフトール類とエチレンカーボネートの使用量は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネートの使用量が少ないと未反応1, 1'-ビ-2-ナフトール類や1モル付加体などの副反応物が多く、エチレンカーボネートの使用量が多いと3モル付加体、4モル以上付加体や重合体などの副反応物が多くなる。目的物を効率よく得るためには1, 1'-ビ-2-ナフトール類/エチレンカーボネート(モル比)=1/1.9~1/3.0好ましくは1/2.0~1/2.4とする。

【0028】

次いで、本発明の特徴である、1, 1'-ビ-2-ナフトール類とエチレンカーボネートとを反応させ得られた反応混合物に、濃度3重量%以上のアルカリ水溶液を添加し、50以上の温度で加熱攪拌する工程(以下、アルカリ精製工程と称する)について詳述する。

【0029】

本発明において、反応混合物に添加するアルカリ水溶液の濃度は3重量%以上、好ましくは5重量%である。3重量%以上の濃度のアルカリ水溶液を添加し50以上の温度で加熱攪拌することにより反応混合物中の重合体が分解され、その一部または全部を目的とする2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類に戻すことができる。また、着色成分をアルカリ水溶液中に除去することができることから高純度で着色の少ない2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類を容

10

20

30

40

50

易に得ることができる。アルカリ水溶液の濃度が3重量%より低いと重合体が分解しないか、効率よく分解することができないため好ましくない。また着色成分を効率よく除去することができない場合が有り好ましくない。アルカリ濃度は3重量%以上であれば特に限定されるものではないが、アルカリの溶解度や取り扱い易さから、通常、50重量%以下の濃度が好ましい。

【0030】

アルカリ水溶液を加熱攪拌する温度は、50以上であれば特に限定されるものではないが、好ましくは60以上、更に好ましくは80以上であり、通常、使用する溶媒の沸点以下の温度、好ましくは130以下で行われる。温度が50より低いと重合体が分解しないか、効率よく分解することができないため好ましくない。また、温度が130より高いと、不純物が増え純度が低下したり色相が悪化する場合があり好ましくない。また、攪拌時間は特に限定されないが、通常0.5~10時間実施する。

10

【0031】

本発明のアルカリ水溶液に用いられるアルカリは、特に限定されるものではないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどが挙げられる。好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。アルカリの使用量は、特に制限されるものではないが、重合体の分解や着色成分の除去を効率よく行うためには、通常、1,1'-ビ-2-ナフトール類1モルに対して0.4モル以上、好ましくは0.4~20モル、更に好ましくは0.5~10モルである。アルカリ量が0.4モルより少ないと重合体が分解しないか、効率よく分解しない場合がある。また着色成分を効率よく除去することができない場合が有り好ましくない。アルカリ量が20モルより多いと純度が低下したり色相が悪化する場合があり好ましくない。

20

【0032】

本発明において、アルカリ精製工程は反応混合物にアルカリ水溶液を添加し加熱攪拌してもよいし、反応混合物を有機溶媒で希釈した後にアルカリ水溶液を添加し加熱攪拌してもよい。通常、有機溶媒希釈後に実施される。希釈する有機溶媒は、特に限定されるものではないが、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素などが挙げられる。アルカリ精製操作後は、アルカリ水溶液を分液除去することができる。また、アルカリ精製操作後に水洗、吸着処理、濾過などの他の精製操作を付加してもよい。

30

【0033】

一般的に、2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン類は、反応混合物中に副反応物である4モル以上付加体や重合体が多いほど結晶化し難いが、本発明においてはアルカリ精製工程によりこれらの副反応物が除去されているため容易に結晶化ができ、その結果、晶析精製により高純度の結晶として2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン類を取り出すことが可能となる。以下、晶析精製工程について詳述する。

【0034】

晶析精製工程に用いられる有機溶媒は、特に限定されるものではないが、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類などが挙げられる。好ましくは芳香族炭化水素、アルコール類、ケトン類であり、更に好ましくは芳香族炭化水素、特にトルエンまたはキシレンである。これら有機溶媒は単独または二種類以上の組み合わせで使用できる。これらの溶媒は新たに添加することも可能であるし、あるいは新たに添加することなく、前記アルカリ精製工程で用いた溶媒をそのまま用いても良い。

40

50

【0035】

有機溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、経済性の点から、通常、1, 1'-ビ-2-ナフトール類に対して、1重量倍以上、好ましくは1~50重量倍、更に好ましくは3~20重量倍程度である。

【0036】

晶析精製工程は一般的な方法で実施可能であり特に限定されないが、通常、晶析を行う混合物中の結晶が溶解する温度、例えば60以上、好ましくは80以上に加熱した後、この溶液を適当な温度、例えば-10~30に冷却することにより目的物の結晶を得る。析出した結晶は濾過などにより回収され、必要により洗浄し、乾燥することにより単離できる。また必要に応じて、単離された結晶を精製してもよい。精製方法としては、再晶析（再結晶）や活性炭等の吸着剤を用いた不純物除去処理を挙げることができる。

10

【0037】

こうして晶析により単離された2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類の結晶は、従来公知の溶媒を留去し濃縮乾固することにより得られた2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン類と比べ、色相、純度とも良好であるので光学樹脂用モノマーとして好適である。

【実施例】

【0038】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

【0039】

以下実施例において測定した各測定値は、次の方法、測定条件に従った。例中、特に断らないかぎり%はHPLCにおける溶媒を除いて補正した面積百分率値であり、分析条件は以下の通りである。

<HPLC測定条件>

装置：島津 LC-2010A

カラム：SUMIPAX ODS A-211 (5 μ m、4.6mm x 250mm)

移動相：純水/アセトニトリル(アセトニトリル30% 100%)

流量：1.0ml/min、カラム温度：40、検出波長：UV 254nm

色相(YI(D1925)値)測定条件

30

装置：色差計(日本電色工業社製, SE6000)

試料：5質量% - ブチロラクトン溶液

使用セル：光路長10mm 石英セル

【0040】

(実施例1)

攪拌器、冷却器、および温度計を備えたガラス製反応器に、(RS)-1, 1'-ビ-2-ナフトール180g(0.629mol)、エチレンカーボネート127g(1.439mol)、炭酸カリウム9.0gおよびトルエン180gを仕込み、110で10時間反応した。HPLCで測定した結果、1, 1'-ビ-2-ナフトールは0.1%、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン89.4%、重合体6.9%であり他は1モル付加体および3モル付加体であった。この反応混合物にトルエン620gを加え希釈した後、反応混合物を含む有機溶媒相に9.7重量%水酸化ナトリウム水溶液270gを加え85で1時間攪拌した後水相を分液除去した。有機溶媒層をHPLCで測定した結果、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン96.2%であり、重合体は検出されなかった。次いでこの有機溶媒層を洗浄水が中性となるまで水洗を行った。得られた有機溶媒相を還流脱水した後、室温まで冷却し、濾過、乾燥して(RS)-2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレンを白色結晶で得た(収率83.6%、HPLC純度99.6%、YI値：2.9)。

40

【0041】

50

(実施例2)

攪拌器、冷却器、および温度計を備えたガラス製反応器に、(RS)-1,1'-ビ-2-ナフトール80g(0.280mol)、エチレンカーボネート56.4g(0.640mol)、炭酸カリウム4.0gおよびトルエン80gを仕込み、110で10時間反応した。HPLCで測定した結果、1,1'-ビ-2-ナフトールは0.1%、2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン93.2%、重合体4.4%であり他は1モル付加体および3モル付加体であった。この反応混合物にトルエン960gを加え希釈した後、反応混合物を含む有機溶媒相に20重量%水酸化ナトリウム水溶液130gを加え65で3時間攪拌した後水相を分液除去した。有機溶媒層をHPLCで測定した結果、2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン97.3%であり、重合体は検出されなかった。次いでこの有機溶媒層を洗浄水が中性となるまで水洗を行った。得られた有機溶媒相を還流脱水した後、室温まで冷却し、濾過、乾燥して(RS)-2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン化合物を白色結晶で得た(収率85.2%、HPLC純度99.4%、YI値:3.3)。

10

【0042】

(実施例3)

攪拌器、冷却器、および温度計を備えたガラス製反応器に、(RS)-1,1'-ビ-2-ナフトール180g(0.629mol)、エチレンカーボネート127g(1.439mol)、炭酸カリウム9.0gおよびキシレン180gを仕込み、110で10時間反応した。HPLCで測定した結果、1,1'-ビ-2-ナフトールは0.1%、2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン88.4%、重合体7.4%であり他は1モル付加体および3モル付加体であった。この反応混合物にキシレン900gを加え希釈した後、反応混合物を含む有機溶媒相に5.5重量%水酸化カリウム水溶液400gを加え85で2時間攪拌した後水相を分液除去した。有機溶媒層をHPLCで測定した結果、2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン95.3%であり、重合体は検出されなかった。次いでこの有機溶媒層を洗浄水が中性となるまで水洗を行った。得られた有機溶媒相を還流脱水した後、室温まで冷却し、濾過、乾燥して(RS)-2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン化合物を白色結晶で得た(収率82.3%、HPLC純度99.4%、YI値:3.0)。

20

30

【0043】

(比較例1)

攪拌器、冷却器、および温度計を備えたガラス製反応器に、(RS)-1,1'-ビ-2-ナフトール180g(0.629mol)、エチレンカーボネート127g(1.439mol)、炭酸カリウム9.0gおよびトルエン180gを仕込み、110で12時間反応した。HPLCで測定した結果、1,1'-ビ-2-ナフトールは0.0%、2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン88.6%、重合体8.0%であり他は1モル付加体および3モル付加体であった。この反応混合物にトルエン620gを加え希釈した後、反応混合物を含む有機溶媒相に水270gを加え85で3時間攪拌した後水相を分液除去した。有機溶媒層をHPLCで測定した結果、2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン88.6%、重合体は8.0%のままであった。この有機溶媒層を還流脱水した後、室温まで冷却したが樹脂状の塊となり、目的物の結晶を得ることはできなかった。

40

【0044】

(比較例2)

実施例1と同じ比率、同じ操作で反応を実施し、得られた反応混合物をHPLCで測定した結果、1,1'-ビ-2-ナフトールは0.1%、2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン88.9%、重合体7.9%であり他は1モル付加体および3モル付加体であった。この反応混合物に1.0重量%水酸化ナトリウム水溶液2

50

70 g を加え 85 で 3 時間攪拌した後水相を分液除去した。有機溶媒層を HPLC で測定した結果、2, 2' - ビス(2 - ヒドロキシエトキシ) - 1, 1' - ビナフタレン 90.3% であり、重合体は 5.9% であった。次いでこの有機溶媒層を洗浄水が中性となるまで水洗を行った。得られた有機溶媒相を 90 で減圧下溶媒を留去し(RS) - 2, 2' - ビス(2 - ヒドロキシエトキシ) - 1, 1' - ビナフタレン化合物の淡黄色の樹脂物を得た(収率 94.0%、HPLC 純度 88.6%、YI 値: 49.9)。

【0045】

(比較例 3)

攪拌器、冷却器、および温度計を備えたガラス製反応器に、(RS) - 1, 1' - ビ - 2 - ナフトール 80 g (0.280 mol)、エチレンカーボネート 56.4 g (0.640 mol)、炭酸カリウム 4.0 g およびトルエン 80 g を仕込み、110 で 10 時間反応した。HPLC で測定した結果、1, 1' - ビ - 2 - ナフトールは 0.1%、2, 2' - ビス(2 - ヒドロキシエトキシ) - 1, 1' - ビナフタレン 87.5%、重合体 9.1% であり他は 1 モル付加体および 3 モル付加体であった。この反応混合液にトルエン 960 g を加え希釈した後、反応混合液を含む有機溶媒相に 9.7 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 120 g を加え 30 で 3 時間攪拌した後水相を分液除去した。HPLC で測定した結果、2, 2' - ビス(2 - ヒドロキシエトキシ) - 1, 1' - ビナフタレン 87.9% であり、重合体は 8.6% であった。

フロントページの続き

(72)発明者 藤井 克宏
大阪市淀川区西三国4丁目2番11号田岡化学工業株式会社内

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開2011-184623(JP,A)
特開2011-153248(JP,A)
特開2011-099001(JP,A)
特開2010-189534(JP,A)
特開2010-018753(JP,A)
特開2002-308812(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 41/00
C07C 43/00
CAplus/REGISTRY(STN)