

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成23年10月27日 (2011.10.27)

【公表番号】特表2010-538085(P2010-538085A)

【公表日】平成22年12月9日 (2010.12.9)

【年通号数】公開・登録公報2010-049

【出願番号】特願2010-524159(P2010-524159)

【国際特許分類】

C 0 7 C 41/09 (2006.01)

C 0 7 C 43/04 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 41/09

C 0 7 C 43/04 A

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成23年9月5日 (2011.9.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 8】

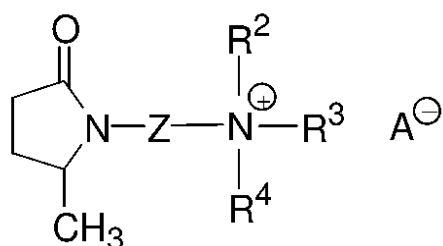
実施例 2：n - ブタノールのジブチルエーテルへの転化

1 - ブタノール (60 g)、1 - (2 - N, N, N - ジメチルプロピルアミノエチル) - 5 - メチル - ピロリジン - 2 - オン 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート (10 g)、および 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸 (1.0 g) が 200 mL シェーカーチューブに入れられる。チューブは、加圧下に振盪されながら 6 時間、180 で加熱される。加熱する前には、構成成分は単一の液体相として存在している。構成成分を反応および冷却させた後、液体は 2 相系となった。上相は、25%未満の 1 - ブタノールと共に 75%超のジブチルエーテルを含有するが、計測可能な量ではイオン性液体または触媒を含有しないと予期される。下相は、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸、1 - (2 - N, N, N - ジメチルプロピルアミノエチル) - 5 - メチル - ピロリジン - 2 - オン 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、水、ならびに、イオン性液体、酸触媒、水および 1 - ブタノールの合計重量と相対的な重量基準で約 10% 1 - ブタノールを含有すると示される。1 - ブタノールの転化は約 90% であると推定される。2 つの液体相はきわめて明瞭であると共に数分間 (< 5 分間) 以内に分離することが予期される。

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1 (a) 少なくとも 1 種の $C_4 \sim C_8$ 直鎖アルコールを少なくとも 1 種の均質酸触媒と、少なくとも 1 種のイオン性液体の存在下に接触させて、(i) ジアルキルエーテルを含む反応混合物のジアルキルエーテル相および (ii) 反応混合物のイオン性液体相を形成する工程；ならびに、(b) 反応混合物のジアルキルエーテル相を反応混合物のイオン性液体相から分離して、ジアルキルエーテル生成物を回収する工程を含む、反応混合物中でのジアルキルエーテルの調製方法であって；イオン性液体は、以下の式：

【化 1】



(式中：

カチオンにおいて、Zは $-(\text{CH}_2)_n-$ であって、ここで、nは2～12の整数であり；ならびに、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々、H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、および $\text{C}_3\sim\text{C}_6$ 直鎖または分岐一価アルキル基からなる群から独立して選択され；ならびに

A^- は、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{HOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、および $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ からなる群から選択されるアニオンである)

の構造によって表されている方法。

2 均質酸触媒が、約4未満のpKaを有する均質酸触媒である、上記1に記載の方法。

3 反応混合物が、存在する $\text{C}_4\sim\text{C}_8$ アルコールの重量に対する重量基準で、約0.1%以上の量、さらには約25%以下の量でイオン性液体を含む、上記1に記載の方法。

4 均質酸触媒が、無機酸、有機スルホン酸、ヘテロポリ酸、フルオロアルキルスルホン酸、金属スルホン酸塩、金属トリフルオロ酢酸塩、これらの化合物およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、上記1に記載の方法。

5 均質酸触媒が、硫酸、フルオロスルホン酸、亜リン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、リンタンゲステン酸、リンモリブデン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、ビスマストリフレート、イットリウムトリフレート、イッテルビウムトリフレート、ネオジウムトリフレート、ランタントリフレート、スカンジウムトリフレート、およびジルコニウムトリフレートからなる群から選択される、上記1に記載の方法。

6 反応混合物が、存在する $\text{C}_4\sim\text{C}_8$ アルコールの重量に対する重量基準で、約0.1%以上の量、さらには約20%以下の量で触媒を含む、上記1に記載の方法。

7 前記 $\text{C}_4\sim\text{C}_8$ 直鎖アルコールが、n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノールおよびn-オクタノールからなる群から選択される、上記1に記載の方法。

8 前記 $\text{C}_4\sim\text{C}_8$ 直鎖アルコールがn-ブタノールであると共に、前記ジアルキルエーテルがジブチルエーテルである、上記1に記載の方法。

9 不活性雰囲気下で実施される、上記1に記載の方法。

10 ジアルキルエーテル生成物が気相中にある、上記1に記載の方法。

11 イオン性液体相が触媒残渣を含む、上記1に記載の方法。

12 分離されたイオン性液体相が反応混合物に再利用される、上記1に記載の方法。

13 水が分離されたイオン性液体相から除去される、上記1に記載の方法。

14 $\text{C}_4\sim\text{C}_8$ 直鎖アルコールがn-ブタノールであり、反応混合物を形成する工程が、約50～約300の温度および約0.1MPa～約20.7MPaの圧力で生じる、

上記 1 に記載の方法。

15 $C_4 \sim C_8$ 直鎖アルコールが n - ブタノールであり、反応混合物を形成する工程が、約 50 ～ 約 300 の温度および約 0.1 MPa ～ 約 20.7 MPa の圧力で生じ、ならびに、イオン性液体が 1 - (2 - N, N, N - ジメチルプロピルアミノエチル) - 5 - メチル - ピロリジン - 2 - オン 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネートである、上記 1 に記載の方法。

16 $C_4 \sim C_8$ 直鎖アルコールが n - ブタノールであり、反応混合物を形成する工程が、約 50 ～ 約 300 の温度および約 0.1 MPa ～ 約 20.7 MPa の圧力で生じ、イオン性液体が 1 - (2 - N, N, N - ジメチルプロピルアミノエチル) - 5 - メチル - ピロリジン - 2 - オン 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネートであり、ならびに、均質酸触媒が 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸である、上記 1 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

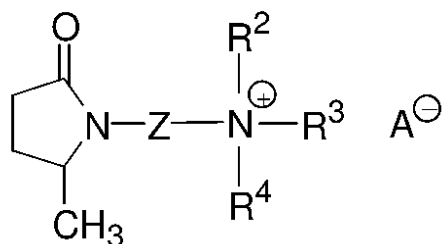
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 少なくとも 1 種の $C_4 \sim C_8$ 直鎖アルコールを少なくとも 1 種の均質酸触媒と、少なくとも 1 種のイオン性液体の存在下に接触させて、(i) ジアルキルエーテルを含む反応混合物のジアルキルエーテル相および (ii) 反応混合物のイオン性液体相を形成する工程；ならびに、(b) 反応混合物のジアルキルエーテル相を反応混合物のイオン性液体相から分離して、ジアルキルエーテル生成物を回収する工程を含む、反応混合物中でのジアルキルエーテルの調製方法であって；イオン性液体は、以下の式：

【化 1】



(式中：

カチオンにおいて、Z は $-(CH_2)_n-$ であって、ここで、 n は 2 ～ 12 の整数であり；ならびに、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々、H、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、および $C_3 \sim C_6$ 直鎖または分岐一価アルキル基からなる群から独立して選択され；ならびに

A^- は、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[CF_3OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFHCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CFHOCFCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICFCF_2OCFCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCFCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、および $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$ からなる群から選択されるアニオンである)

の構造によって表されている方法。

【請求項 2】

均質酸触媒が、約 4 未満の pK_a を有する均質酸触媒である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

反応混合物が、存在する $C_4 \sim C_8$ アルコールの重量に対する重量基準で、約 0.1 % 以上の量、さらには約 25 % 以下の量でイオン性液体を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

均質酸触媒が、無機酸、有機スルホン酸、ヘテロポリ酸、フルオロアルキルスルホン酸、金属スルホン酸塩、金属トリフルオロ酢酸塩、これらの化合物およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

均質酸触媒が、硫酸、フルオロスルホン酸、亜リン酸、p - トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホン酸、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホン酸、ビスマストリフレート、イットリウムトリフレート、イッテルビウムトリフレート、ネオジウムトリフレート、ランタニウムトリフレート、スカンジウムトリフレート、およびジルコニウムトリフレートからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

反応混合物が、存在する $C_4 \sim C_8$ アルコールの重量に対する重量基準で、約 0.1 % 以上の量、さらには約 20 % 以下の量で触媒を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記 $C_4 \sim C_8$ 直鎖アルコールが、n - ブタノール、n - ペンタノール、n - ヘキサノール、n - ヘプタノールおよび n - オクタノールからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記 $C_4 \sim C_8$ 直鎖アルコールが n - ブタノールであると共に、前記ジアルキルエーテルがジブチルエーテルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

不活性雰囲気下で実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

ジアルキルエーテル生成物が気相中にある、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

イオン性液体相が触媒残渣を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

分離されたイオン性液体相が反応混合物に再利用される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

水が分離されたイオン性液体相から除去される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

$C_4 \sim C_8$ 直鎖アルコールが n - ブタノールであり、反応混合物を形成する工程が、約 50 ~ 約 300 の温度および約 0.1 MPa ~ 約 20.7 MPa の圧力で生じる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

$C_4 \sim C_8$ 直鎖アルコールが n - ブタノールであり、反応混合物を形成する工程が、約 50 ~ 約 300 の温度および約 0.1 MPa ~ 約 20.7 MPa の圧力で生じ、ならびに、イオン性液体が 1 - (2 - N, N, N - ジメチルプロピルアミノエチル) - 5 - メチル - ピロリジン - 2 - オン 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネートである、請求項 1 に記載の方法。