

【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16年11月25日(2004.11.25)

【公開番号】特開2002-371088(P2002-371088A)

【公開日】平成14年12月26日(2002.12.26)

【出願番号】特願2002-87549(P2002-87549)

【国際特許分類第7版】

C 07 F 9/50

【F I】

C 07 F 9/50

【手続補正書】

【提出日】平成15年12月2日(2003.12.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

ホスフィンのスルホン酸塩として、(スルホフェニル)ジフェニルホスフィン、ジ(スルホフェニル)フェニルホスフィンまたはトリ(スルホフェニル)ホスフィンの第四級アンモニウム塩が知られており、これらのうち実際にはリン(3価)を60%含有するトリ(3-スルホフェニル)ホスフィンのテトラエチルアンモニウム塩がブタジエンのテロメリゼーション反応に用いられている(特公昭54-6270号公報参照)。かかるトリ(3-スルホフェニル)ホスフィンのテトラエチルアンモニウム塩は、不純物としてリン(5価)を含有していることが推定される。このような不純物を含有したホスフィンから調製されたホスホニウム塩をテロメリゼーション触媒の構成成分とする場合、テロメリゼーション反応系中で不純物が蓄積したり、該反応系の反応基質の溶解度が変化するなど、反応に悪影響を及ぼす可能性がある。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明者らは沈殿物発生の原因究明に努めた結果、ブタジエンと水との二量化反応を長期間連続して行う際には、反応液中においてホスホニウム塩の成分として含まれるアルカリ金属イオンの濃度が予想外に上ること、かかるアルカリ金属イオンが反応促進剤である重炭酸イオンまたは炭酸イオンと反応して重炭酸アルカリ金属塩および/または炭酸アルカリ金属塩となること、これらのアルカリ金属塩が沈殿物として析出することを解明した。本来、ブタジエンと水との二量化反応の条件下では、重炭酸アルカリ金属塩および炭酸アルカリ金属塩は溶解状態を保つことから、上記の現象は極めて意外であった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

1. ナトリウム 3-(ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナートの合成

温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび窒素ガスラインを備えた内容量300mlの三つ口フラスコに濃硫酸110g(1.12モル)およびトリフェニルホスフィン60g(0.23モル)を仕込み、系内を窒素ガスで置換した。内容物を攪拌しながら、該内容物に滴下ロートから発煙硫酸(三酸化硫黄の含有量:25重量%、三酸化硫黄のモル数:0.69モル)220gを、内温25℃を保ちながら1時間かけて滴下した。滴下終了後、内温25℃で12時間攪拌を継続した。得られた反応混合物を窒素雰囲気中で氷水1.8kgに滴下して反応混合物を加水分解し、希釈した。得られた水溶液に、室温で4-メチル-2-ペニタノン1.5リットルを加えてよく混合し、静置した後、4-メチル-2-ペニタノン層を分液した。得られた4-メチル-2-ペニタノン層に、窒素雰囲気下で5重量%の水酸化ナトリウム水溶液120mlを、内温25℃を保ちながら滴下して中和した。反応混合液から水層を取り出し、この水層を4-メチル-2-ペニタノン100mlで洗浄し、水層を分液により取得して、80℃で80mlまで濃縮した後、放冷し、結晶を析出させた。析出した結晶を濾過により取得し、60℃、0.67kPa(5mmHg)で2時間減圧乾燥することにより、ナトリウム3-(ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナート・二水和物35gを白色結晶として得た。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

2. トリエチルアンモニウム 3-(ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナートの合成

温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび窒素ガスラインを備えた内容量300mlの三つ口フラスコにナトリウム3-(ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナート・二水和物30g(75ミリモル)および水75mlを仕込み、系内を窒素ガスで置換した。内容物を攪拌しながら、該内容物に滴下ロートから50重量%硫酸38mlを、内温25℃を保ちながら滴下した。滴下終了後、内温25℃で1時間攪拌を継続した。得られた反応混合物を窒素雰囲気中で4-メチル-2-ペニタノン130mlと混合し、静置した後、4-メチル-2-ペニタノン層を分液した。得られた4-メチル-2-ペニタノン層に、窒素雰囲気下でトリエチルアミン8.3g(82ミリモル)を、内温25℃を保ちながら滴下して中和した。反応混合液を4.02kPa(30mmHg)、40℃で70mlまで濃縮し、固体を析出させた。固体を濾過により取得し、減圧乾燥することにより収量31.6g(収率95%)で白色粉末を得た。この白色粉末を高速液体クロマトグラフィー[溶離液:0.01モル/リットルのリン酸水溶液/メタノール=35/65(容量)、カラム:L-column ODS(4.6×150mm、財団法人化学物質評価研究機構)]で分析したところ、ホスフィンオキシド含量は0.8モル%であった。また¹H-NMRスペクトル分析および³¹P-NMRスペクトル分析の結果と原子吸光によるNa含量の分析結果は以下のとおりであり、得られた白色粉末は構造式(V)で示されるトリエチルアンモニウム3-(ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナートであると決定した。また、ヨードメトリー分析の結果によれば、純度は98.5%であった。