

【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】

本発明者らは沈澱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がることで、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 300 ml の三口フラスコに濃硫酸 110 g (1.12 モル) およびトリフェニルホスフィン 60 g (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、该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) 220 g 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 1.8 kg 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 - ペンタノン 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 - ペンタノン層を分液した。得られた 4 - メチル - 2 - ペンタノン層に、窒素雰囲気下で 5 重量 % の水酸化ナトリウム水溶液 120 ml 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 - ペンタノン 100 ml で洗浄し、水層を分液により取得して、80 で 80 ml 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、0.67 kPa (5 mmHg) 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 35 g 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 300 ml の三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 30 g (75 ミリモル) および水 75 ml 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、该内容物に滴下ロートから 50 重量 % 硫酸 38 ml 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 - ペンタノン 130 ml と混合し、静置した後、4 - メチル - 2 - ペンタノン層を分液した。得られた 4 - メチル - 2 - ペンタノン層に、窒素雰囲気下でトリエチルアミン 8.3 g (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 4.02 kPa (30 mmHg)、40 で 70 ml 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 31.6 g (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 x 150 mm、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。