

【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 27 年 10 月 29 日 (2015.10.29)

【公開番号】特開 2014-70020 (P2014-70020A)

【公開日】平成 26 年 4 月 21 日 (2014.4.21)

【年通号数】公開・登録公報 2014-020

【出願番号】特願 2012-214458 (P2012-214458)

【国際特許分類】

C 0 7 C 381/12 (2006.01)

C 0 7 C 311/48 (2006.01)

C 0 7 C 303/40 (2006.01)

C 0 7 F 5/02 (2006.01)

C 0 7 D 333/34 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 C 381/12

C 0 7 C 311/48

C 0 7 C 303/40

C 0 7 F 5/02 A

C 0 7 D 333/34

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成 27 年 9 月 7 日 (2015.9.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 2 】

トリアリールスルホニウム塩の製造方法としては、五酸化リンとメタンスルホン酸の溶液の存在下でジアリールスルホキシドと芳香族化合物とを反応させることにより製造する方法（特許文献 1）、ポリアリールスルホキシドとポリアリールスルフィドを脱水剤の存在下に強酸と接触させることにより製造する方法（特許文献 2）、塩化アルミニウムの存在下にジアリールスルホキシドと芳香族化合物を反応させることにより製造する方法（非特許文献 1）等が知られている。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、ジアリールスルホキシド（a）、芳香族化合物（b）並びにスルホン酸および／またはカルボン酸（d）の溶液に硫酸を滴下することによりトリアリールスルホニウム塩を製造することを検討したが、この方法では基質により反応性に大きな差があり、場合によっては非常に低収率となることが明らかとなった。そこで更に鋭意検討を重ねた結果、前記ジアリールスルホキシド（a）、芳香族化合物（b）並びにスルホン酸および／またはカルボン酸（d）の溶液に硫酸を加えた系に、従来技術では多量に使用する必要があった塩化アルミニウム等のルイス酸を触媒量添加することにより、劇的に反応性が

向上し、且つ副生成物の生成を抑制できることを見出し、さらに改良を重ねて本発明に至った。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

項 2 .

芳香族化合物 (b) がアリールアルキルエーテル、ポリアリールエーテル、アリールアルキルスルフィド、ポリアリールスルフィド、および置換基を有してもよいチオフェンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種である、項 1 に記載のトリアリールスルホニウム塩を製造する方法。

項 3 .

ルイス酸 (c) が塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化鉄、臭化鉄、塩化亜鉛、および臭化亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である、項 1 または 2 に記載のトリアリールスルホニウム塩を製造する方法。

項 4 .

スルホン酸および / またはカルボン酸 (d) が、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である、項 1 ~ 3 のいずれかに記載のトリアリールスルホニウム塩を製造する方法。

項 5 .

前記ルイス酸 (c) の使用割合が、ジアリールスルホキシド (a) 1 モルに対して 0 . 0001 ~ 0 . 1 モルである、項 1 ~ 4 のいずれかに記載のトリアリールスルホニウム塩を製造する方法。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

硫酸の使用割合は、特に制限されるものではないが、ジアリールスルホキシド (a) 1 モルに対して 1 ~ 20 モルであることが好ましく、2 ~ 10 モルであることがより好ましい。硫酸の使用割合が (a) 1 モルに対して 1 モル 未満 である場合は、収率が低下するおそれがある。また、硫酸の使用割合が (a) 1 モルに対して 20 モル以下であれば、より経済的である。特に制限されないが、前記の硫酸の使用割合を効率よく達成するため、濃硫酸を用いることが好ましい。市販の濃硫酸を好ましく用いることができる。なお、市販の濃硫酸は通常 96 ~ 98 質量 % 程度の濃度である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0090】

前記式 (2) 中において X^- で示される有機酸イオンは、反応に供した有機酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩の有機酸のイオンである。具体的には、メタンスルホン酸イオン、エタンスルホン酸イオン、プロパンスルホン酸イオン、ブタンスルホン酸イオン、オクタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、パーフルオロブタンスルホン酸イオン、パーフルオロヘキサンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ベンゼン - 1 , 3 - ジスルホン酸イオン、p - トルエンスルホン酸イオン、アントラ

キノン - 1 - スルホン酸イオン、アントラキノ - 2 - スルホン酸イオン、アントラキノ - 1 , 5 - ジスルホン酸イオン、カンファースルホン酸イオン、ビス（フルオロスルホニル）イミドイオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン、ビス（ノナフルオロブタンスルホニル）イミドイオン、シクロ - ヘキサフルオロプロパン - 1 , 3 - ビス（スルホニル）イミドイオン、トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドイオン等が例示できる。