

【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2部門第1区分

【発行日】令和2年2月13日(2020.2.13)

【公表番号】特表2019-508227(P2019-508227A)

【公表日】平成31年3月28日(2019.3.28)

【年通号数】公開・登録公報2019-012

【出願番号】特願2018-535418(P2018-535418)

【国際特許分類】

B 01 J 31/14 (2006.01)

C 07 F 5/06 (2006.01)

【F I】

B 01 J 31/14 Z

C 07 F 5/06 D

【手続補正書】

【提出日】令和2年1月6日(2020.1.6)

【手続補正1】

【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

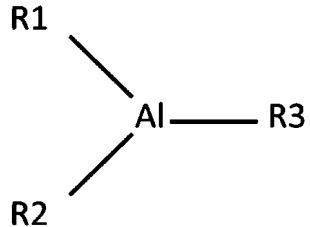
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマー汚損を低減する触媒系であって、
少なくとも1つのチタネート化合物と、
少なくとも1つのアルミニウム化合物と、
少なくとも1つの防汚剤またはその誘導体と、を含み、前記防汚剤が、以下の構造を含み、

【化1】



式中、化学基R1、R2、及びR3のうちの1つ以上は、構造-O(-(CH₂)_nO)_mR4を含む防汚基であり、

nは、1～20の整数であり、

mは、1～100の整数であり、

R4は、ヒドロカルビル基であり、

前記防汚基を含まない化学基R1、R2、またはR3は、存在する場合、ヒドロカルビル基である、触媒系。

【請求項2】

nが、1～5である、請求項1に記載の触媒系。

【請求項3】

mが、1～20である、請求項1に記載の触媒系。

【請求項4】

R4が、1～100個の炭素原子を有する、請求項1に記載の触媒系。

【請求項 5】

エーテル化合物をさらに含む、請求項 1 に記載の触媒系。

【請求項 6】

前記エーテル化合物が、テトラヒドロフラン、ジオキサン、またはテトラヒドロピランである、請求項 5 に記載の触媒系。

【請求項 7】

前記チタネート化合物のうちの少なくとも 1 つが、アルキルチタネートである、請求項 1 に記載の触媒系。

【請求項 8】

前記アルキルチタネートが、構造 $T_i(O R)_4$ を有し、式中、R は、2 ~ 8 個の炭素原子を含む分岐または直鎖アルキルラジカルである、請求項 7 に記載の触媒系。

【請求項 9】

前記アルキルチタネートが、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、または 2 - テトラエチルヘキシルチタネートから選択される、請求項 7 に記載の触媒系。

【請求項 10】

前記アルミニウム化合物のうちの少なくとも 1 つが、構造 $A_1 R'_3$ または $A_1 R'_2 H$ を有し、式中、R' は、2 ~ 8 個の炭素原子を含む分岐または直鎖アルキルラジカルである、請求項 1 に記載の触媒系。

【請求項 11】

前記アルミニウム化合物のうちの少なくとも 1 つが、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリ - イソ - ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、またはアルミノキサンから選択される、請求項 1 に記載の触媒系。

【請求項 12】

全チタネート化合物対全アルミニウム化合物のモル比が、1 : 10 ~ 1 : 1 . 5 である、請求項 1 に記載の触媒系。

【請求項 13】

全チタネート化合物対全防汚剤のモル比が、1 : 5 ~ 1 : 0 . 0 1 である、請求項 1 に記載の触媒系。

【請求項 14】

全チタネート化合物対全エーテル化合物のモル比が、1 : 10 ~ 1 : 0 である、請求項 1 に記載の触媒系。

【請求項 15】

n が、1 ~ 5 である、

m が、1 ~ 20 である、

R₄ が、1 ~ 100 個の炭素原子を有する、

のうちの少なくとも 2 つを有する、請求項 1 に記載の触媒系。

【請求項 16】

全チタネート化合物対全アルミニウム化合物のモル比が、1 : 10 ~ 1 : 1 . 5 である

全チタネート化合物対全防汚剤のモル比が、1 : 5 ~ 1 : 0 . 0 1 である、

全チタネート化合物対全エーテル化合物のモル比が、1 : 10 ~ 1 : 0 である、

のうちの少なくとも 2 つを有する、請求項 1 から 11 いずれか 1 項に記載の触媒系。

【請求項 17】

前記チタネート化合物のうちの少なくとも 1 つが、アルキルチタネートであり、

以下のうちの少なくとも 1 つ：

前記アルキルチタネートが、構造 $T_i(O R)_4$ を有し、式中、R は、2 ~ 8 個の炭素原子を含む分岐または直鎖アルキルラジカルである、

前記アルキルチタネートが、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、または 2 - テトラエチルヘキシルチタネートから選択

される、

を有する、請求項 1 から 6 または請求項 10 から 14 いずれか 1 項に記載の触媒系。

【請求項 18】

前記アルミニウム化合物のうちの少なくとも 1 つが、構造 AlR' ₃ または AlR' ₂H を有し、式中、R' は、2 ~ 8 個の炭素原子を含む分岐または直鎖アルキルラジカルである、

前記アルミニウム化合物のうちの少なくとも 1 つが、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリ - イソ - プチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、またはアルミノキサンから選択される、

のうちの少なくとも 1 つを有する、請求項 1 から 9 または請求項 12 から 14 いずれか 1 項に記載の触媒系。

【請求項 19】

1 - ブテンを製造する方法であって、

エチレンを触媒系と接触させて前記エチレンをオリゴマー化して 1 ブテンを形成させることを含み、前記触媒系は、

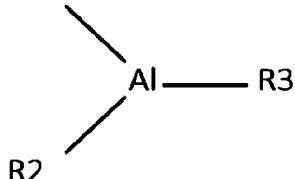
少なくとも 1 つのチタネート化合物と、

少なくとも 1 つのアルミニウム化合物と、

少なくとも 1 つの防汚剤またはその誘導体と、を含み、前記防汚剤が、以下の構造を含み、

【化 2】

R1



式中、化学基 R 1、R 2、及び R 3 のうちの 1 つ以上は、構造 - O ((C H₂)_n O)_m R 4 を含む防汚基であり、

n は、1 ~ 20 の整数であり、

m は、1 ~ 100 の整数であり、

R 4 は、ヒドロカルビル基であり、

前記防汚基を含まない前記化学基 R 1、R 2、または R 3 は、存在する場合、ヒドロカルビル基である、方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

表 1 に、各サンプル触媒系を利用した反応のためのポリマー堆積物の二量化活性及び重量を示す。表 1 の反応データから明らかのように、防汚添加剤の添加はポリマー形成を非常に減少させた。

【表1】

表1

	T i : T H F : T E A L : A F A の モル比	n	m	R 4	活性 (チタンの 1ミリモル当たりの 1時間当たり のエチレンのグラム数)	生成した ポリマー (m g)
比較例1 :	1:4:7.5:0	該当無し	該当無し	該当無し	221	200
実施例1	1:4:7:0.4	2	4	C ₁₂ H ₂₅ -n	291	35
実施例2	1:4:7.5:3	2	10	C ₁₈ H ₃₇ -n	224	21
実施例3	1:4:7.5:3	2	20	C ₁₈ H ₃₇ -n	228	78
比較例2 :	1:6:7.5:0	該当無し	該当無し	該当無し	190	187
実施例4	1:6:7.5:0.6	2	4	C ₁₂ H ₂₅ -n	254	該当無し
比較例3	1:6:7.5:0	該当無し	該当無し	該当無し	278	91
実施例5	1:6:7.5:0.6	2	2	C ₁₈ H ₃₇ -n	276	4
実施例6	1:6:7.5:0.6	2	4	C ₁₂ H ₂₅ -n	289	6
実施例7	1:6:7.5:1	2	4	C ₁₂ H ₂₅ -n	263	4

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

実施形態1

ポリマー汚損を低減する触媒系であって、

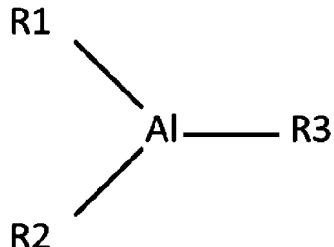
少なくとも1つのチタネート化合物と、

少なくとも1つのアルミニウム化合物と、

少なくとも1つの防汚剤またはその誘導体と、を含み、前記防汚剤が、以下の構造を含

み、

【化1】



化学構造#1—一般化された防汚剤

式中、化学基R1、R2、及びR3のうちの1つ以上は、構造-O(-(CH₂)_nO)_mR4を含む防汚基であり、

nは、1~20の整数であり、

mは、1~100の整数であり、

R4は、ヒドロカルビル基であり、

前記防汚基を含まない化学基R1、R2、またはR3は、存在する場合、ヒドロカルビル基である、触媒系。

実施形態 2

n が、 1 ~ 5 である、 実施形態 1 に記載の触媒系。

実施形態 3

m が、 1 ~ 20 である、 実施形態 1 に記載の触媒系。

実施形態 4

R 4 が、 1 ~ 100 個の炭素原子を有する、 実施形態 1 に記載の触媒系。

実施形態 5

エーテル化合物をさらに含む、 実施形態 1 に記載の触媒系。

実施形態 6

前記エーテル化合物が、 テトラヒドロフラン、 ジオキサン、 またはテトラヒドロピランである、 実施形態 5 に記載の触媒系。

実施形態 7

前記チタネート化合物のうちの少なくとも 1 つが、 アルキルチタネートである、 実施形態 1 に記載の触媒系。

実施形態 8

前記アルキルチタネートが、 構造 Ti(OR)₄ を有し、 式中、 R は、 2 ~ 8 個の炭素原子を含む分岐または直鎖アルキルラジカルである、 実施形態 7 に記載の触媒系。

実施形態 9

前記アルキルチタネートが、 テトラエチルチタネート、 テトライソプロピルチタネート、 テトラ-n-ブチルチタネート、 または 2 - テトラエチルヘキシルチタネートから選択される、 実施形態 7 に記載の触媒系。

実施形態 10

前記アルミニウム化合物のうちの少なくとも 1 つが、 構造 AlR₃ または AlR₂H を有し、 式中、 R は、 2 ~ 8 個の炭素原子を含む分岐または直鎖アルキルラジカルである、 実施形態 1 に記載の触媒系。

実施形態 11

前記アルミニウム化合物のうちの少なくとも 1 つが、 トリエチルアルミニウム、 トリプロピルアルミニウム、 トリ-イソ-ブチルアルミニウム、 トリヘキシルアルミニウム、 またはアルミノキサンから選択される、 実施形態 1 に記載の触媒系。

実施形態 12

全チタネート化合物対全アルミニウム化合物のモル比が、 1 : 10 ~ 1 : 1 . 5 である、 実施形態 1 に記載の触媒系。

実施形態 13

全チタネート化合物対全防汚剤のモル比が、 1 : 5 ~ 1 : 0 . 01 である、 実施形態 1 に記載の触媒系。

実施形態 14

全チタネート化合物対全エーテル化合物のモル比が、 1 : 10 ~ 1 : 0 である、 実施形態 1 に記載の触媒系。

実施形態 15

1 - ブテンを製造する方法であって、

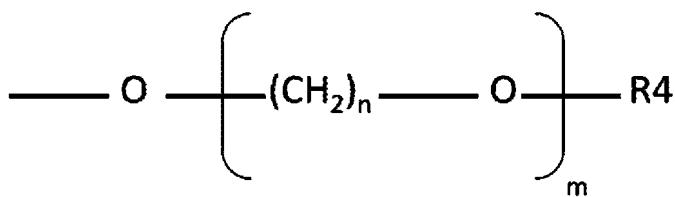
エチレンを触媒系と接触させて前記エチレンをオリゴマー化して 1 ブテンを形成させることを含み、 前記触媒系は、

少なくとも 1 つのチタネート化合物と、

少なくとも 1 つのアルミニウム化合物と、

少なくとも 1 つの防汚剤またはその誘導体と、 を含み、 前記防汚剤が、 以下の構造を含み、

【化2】



化学構造#2—防汚基

式中、化学基 R 1、R 2、及び R 3 のうちの 1 つ以上は、構造 - O ((C H₂)_n O)_m R 4 を含む防汚基であり、

n は、1 ~ 20 の整数であり、

m は、1 ~ 100 の整数であり、

R 4 は、ヒドロカルビル基であり、

前記防汚基を含まない前記化学基 R 1、R 2、または R 3 は、存在する場合、ヒドロカルビル基である、方法。

実施形態 1 6

全チタネート化合物対全エーテル化合物のモル比が、1 : 10 ~ 1 : 0 である、実施形態 1 5 に記載の方法。

実施形態 1 7

n が、1 ~ 5 である、実施形態 1 5 に記載の方法。

実施形態 1 8

m が、1 ~ 20 である、実施形態 1 5 に記載の方法。

実施形態 1 9

R 4 が、1 ~ 100 個の炭素原子を有する、実施形態 1 5 に記載の方法。

実施形態 2 0

エーテル化合物をさらに含む、実施形態 1 5 に記載の方法。

実施形態 2 1

前記エーテル化合物が、テトラヒドロフラン、ジオキサン、またはテトラヒドロピランである、実施形態 2 0 に記載の方法。

実施形態 2 2

前記チタネート化合物のうちの少なくとも 1 つが、アルキルチタネートである、実施形態 1 5 に記載の方法。

実施形態 2 3

前記アルキルチタネートが、構造 Ti (OR)₄ を有し、式中、R は 2 ~ 8 個の炭素原子を含む分岐または直鎖アルキルラジカルである、実施形態 2 2 に記載の方法。

実施形態 2 4

前記アルキルチタネートが、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、または 2 - テトラエチルヘキシルチタネートから選択される、実施形態 2 2 に記載の方法。

実施形態 2 5

前記アルミニウム化合物のうちの少なくとも 1 つが、構造 AlR₁¹ 或は AlR₂² H を有し、式中、R¹ は、2 ~ 8 個の炭素原子を含む分岐または直鎖アルキルラジカルである、実施形態 1 5 に記載の方法。

実施形態 2 6

前記アルミニウム化合物のうちの少なくとも 1 つが、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリ - イソ - ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、またはアルミノキサンから選択される、実施形態 1 5 に記載の方法。

実施形態 2 7

全チタネート化合物対全アルミニウム化合物のモル比が、1 : 10 ~ 1 : 1.5 である

、実施形態15に記載の方法。

実施形態28

全チタネート化合物対全防汚剤のモル比が、1：5～1：0.01である、実施形態15に記載の方法。