

【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 0 1 J 31/14 (2006.01)

C 0 7 F 5/06 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 31/14 Z

C 0 7 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

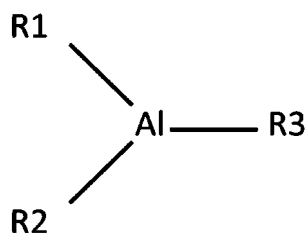
【補正の内容】

【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 R 1、R 2、及び R 3 のうちの 1 つ以上は、構造 - O ((C H ₂)_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、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】

R 4 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 $Ti(OR)_4$ 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、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 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、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 : 0.01 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、
 R_4 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 : 0.01 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 $Ti(OR)_4$ 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、
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・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、

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、

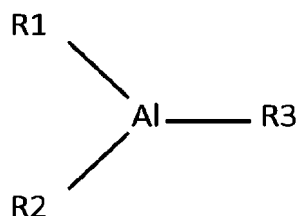
エチレンを触媒系と接触させて前記エチレンをオリゴマー化して 1 ブテンを形成させることを含み、前記触媒系は、

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】



式中、化学基 $R1$ 、 $R2$ 、及び $R3$ のうちの 1 つ以上は、構造 $-O((CH_2)_nO)_mR4$ 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前記化学基 $R1$ 、 $R2$ 、または $R3$ は、存在する場合、ヒドロカルビル基である、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なように、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

	Ti : TH F : TEA L : AFAの モル比	n	m	R 4	活性 (チタンの 1 ミリモル当た りの 1 時間当り のエチレンのグ ラム数)	生成した ポリマー (mg)
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

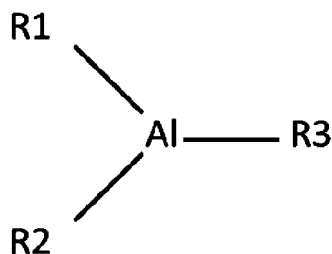
ポリマー汚損を低減する触媒系であって、

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 R 1、R 2、及び R 3 のうちの 1 つ以上は、構造 - O ((C H ₂)_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、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 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、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。

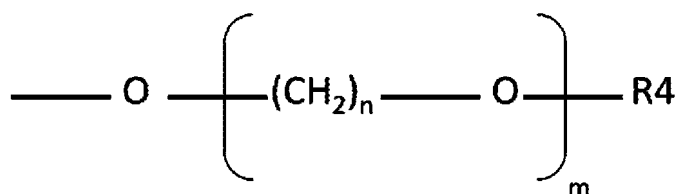
実施形態 14

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 H ₂)_n O)_m R 4 を含む防汚基であり、

n は、1 ～ 2 0 の整数であり、

m は、1 ～ 1 0 0 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 : 1 0 ～ 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 ～ 2 0 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 ～ 1 0 0 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 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、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 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、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 : 1 0 ～ 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、 $1 : 5 \sim 1 : 0.01$ である、実施形態 15 に記載の方法。