(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年1 月22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/007565 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08F 6/00, 8/04, 10/08

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008923

(22) 国際出願日: 2003 年7 月14 日 (14.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-205598 2002 年7 月15 日 (15.07.2002) JP

(71) 出願人: 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横網一丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 猿渡 鉄也 (SARUWATARI,Tetsuya); 〒745-0843 山口県 周南市 新宮町1番1号 Yamaguchi (JP). 山根 秀樹 (YAMANE,Hideki); 〒745-0843 山口県 周南市 新宮町1番1号 Yamaguchi (JP). 藤田 敏泰 (FUJITA,Toshiyasu); 〒745-0843 山口県 周南市 新宮町1番1号 Yamaguchi (JP). 中村 実 (NAKAMURA,Minoru); 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI,Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門３丁目２５番２号 ブリヂストン虎ノ門ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BUTENE OLIGOMER

(54) 発明の名称: ブテンオリゴマーの製造方法

(57) Abstract: A process for producing a butene oligomer which comprises: polymerizing a butane/butene mixture fraction in the presence of an acid catalyst to yield oligomers; and then either (1) fractionating the oligomers by distillation to obtain a desired fraction and subjecting the fraction to hydrogenation and then deodorizing treatment or (2) hydrogenating the oligomers, subsequently fractionating the oligomers by distillation to obtain a desired fraction, and deodorizing the fraction. By this process, a butene oligomer which is odorless and has excellent oxidative stability can be produced.

(57) 要約: 酸触媒の存在下、ブタン–ブテン混合留分を重合させてオリゴマーを生成させたのち、（１）蒸留により所要留分を分取し、次いで水素添加処理後、脱臭処理する、あるいは（２）水素添加処理後、蒸留により所要留分を分取し、次いで脱臭処理することにより、ブテンオリゴマーを製造する。この方法により、臭気がなく、かつ酸化安定性に優れるブテンオリゴマーを製造することができる。

WO 2004/007565 A1

明細書

ブテンオリゴマーの製造方法

技術分野

本発明は、ブテンオリゴマーの製造方法の改良に関する。さらに詳しくは本発明は、臭気がなく、かつ酸化安定性に優れるブテンオリゴマーを、効率よく製造する方法に関するものである。

背景技術

ブテンオリゴマーは、一般にナフサ分解で生成するC_4留分からブタジエンを抽出した残りの留分（ブタン－ブテン混合留分）を原料として用い、重合させて得られた平均分子量が１５０～２５００程度の液状ポリマーである。

このブテンオリゴマーは、電気的性質、安定性、混溶性、耐水性、さらにはガスや水蒸気の耐透過性などに優れることから、例えば電気絶縁材料、接着剤、潤滑油基剤、防水剤、グリース、粘度指数向上剤、シーリングコンパウンド、ワックス、溶剤、あるいはゴムや樹脂の変性剤などの用途に、幅広く用いられている。

前記ブテンオリゴマーの製造方法としては、様々な方法が知られており、例えばはブタン－ブテン留分からなる原料を、無水塩化アルミニウムなどのフリーデル・クラフト触媒を懸濁させたスラリーに通す方法、あるいは乾燥塩素化アルミナからなる固体触媒に接触させる方法（特開昭５７－８２３２５号）や、フッ素化アルミナ、アルミナホウ素、シリカアルミナなどの固体触媒に接触させる方法（特開昭５６－４０６１８号）、さらにはシリカ－アルミナ－酸化亜鉛焼成物や水素型結晶性アルミノシリケートを用いてイソブチレンを低重合させる方法（特開昭５６－７９６２９号および特開昭５７－１０８０２３号

）などが知られている。また、工業的には、スタンダード法プロセスやコスデン法プロセスなどが実用化されている。

しかしながら、これらの方法で得られたブテンオリゴマーは、一般に臭気が強い上、分子内にオレフィン性二重結合を有することから、酸化安定性が悪いなどの欠点を有している。したがって、用途によっては、例えば溶剤や潤滑油基剤などとして用いる場合には、臭気及び酸化安定性の改良が強く望まれていた。臭気については、例えばシリカーアルミナ系吸着剤を用いて脱臭することが開示されているが（特開昭６０－１２４６０２号）、この場合、酸化安定性については不十分である。酸化安定性が悪い場合、貯蔵時などにおいて、酸化反応によって生成するエステル類に起因して臭気が悪化する。

発明の開示

本発明は、このような状況下で、臭気がなく、かつ酸化安定性に優れるブテンオリゴマーを、効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ブタンーブテン混合留分を重合させて得られたオリゴマーを蒸留して、所要留分を分取し、次いでこれを水素添加後、脱臭処理することにより、あるいはブタンーブテン混合留分を重合させて得られたオリゴマーを水素添加処理後、蒸留して所要留分を分取し、次いで脱臭処理することにより、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

（１）酸触媒の存在下、ブタンーブテン混合留分を重合させてオリゴマーを生成させたのち、蒸留により所要留分を分取し、次いで水素添加処理後、脱臭処理することを特徴とするブテンオリゴマーの製造方法、

（２）酸触媒の存在下、ブタン－ブテン混合留分を重合させてオリゴマーを生成させたのち、水素添加処理後、蒸留により所要留分を分取し、次いで脱臭処理することを特徴とするブテンオリゴマーの製造方法、及び

（３）水素添加後のオリゴマーが、臭素価５ｇ／１００ｇ以下及び芳香族分濃度１００ｐｐｍ以下である上記（１）または（２）のブテンオリゴマーの製造方法、

を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のブテンオリゴマーの製造方法においては、原料としてブタン－ブテン混合留分を用い、重合工程、分留工程、水素添加工程及び脱臭処理工程が順次施されるか、あるいは重合工程、水素添加工程、分留工程及び脱臭処理工程が順次施される。以下、各工程について説明する。

（１）重合工程

この重合工程は、原料のブタン－ブテン混合留分を酸触媒を用いて重合させ、オリゴマーを生成させる工程である。

原料のブタン－ブテン混合留分としては、従来工業的に一般に用いられている、ナフサ分解で生成したC_4留分からブタジエンを抽出した残りの留分、いわゆるスペントＢ－Ｂ留分（ブタン－ブテン混合留分）を用いることができる。

また、酸触媒としては特に制限はなく、ブテンの重合用触媒として用いることができる従来公知の触媒の中から、適宜選択して使用することができる。このような酸触媒としては、フリーデル・クラフト触媒や固体酸触媒がある。

フリーデル・クラフト触媒の例としては、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化第二鉄、三フッ化ホウ素、塩化第二スズ、塩化亜

鉛などのルイス酸、硫酸やフッ化水素酸などの強プロトン酸等を挙げることができる。このフリーデル・クラフト触媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。特に塩化アルミニウムが好適である。

一方、固体酸触媒の例としては、シリカアルミナ、シリカマグネシア、シリカボリア、アルミナボリア、塩素化アルミナ、フッ素化アルミナ、シリカゲルやアルミナゲルに塩酸、硫酸、リン酸、BF_3などを付着させたもの、陽イオン交換樹脂、合成ゼオライト、さらには酸性白土、ベントナイト、カオリン、モンモリロナイトなどの粘土鉱物等を挙げることができる。これらの固体酸触媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの固体酸触媒の中で、特にシリカアルミナが好適である。

また、重合条件としては、例えば触媒として、前記フリーデル・クラフト触媒を用いる場合には、一般に液状重合法が採用され、反応温度は、通常０～１５０℃、好ましくは１００～１３０℃の範囲で選定され、反応圧力は、通常０～３ＭＰａ・Ｇ、好ましくは１．５～３ＭＰａ・Ｇの範囲で選定される。重合形式としては、回分式及び連続式のいずれであってもよい。

一方、触媒として、前記固体酸触媒を用いる場合には、反応温度は、通常２０～１８０℃、好ましくは５０～１５０℃の範囲で選定され、反応圧力は、通常常圧～１０ＭＰａ・Ｇ、好ましくは液相を維持できる圧力（１～６ＭＰａ・Ｇ程度）の範囲で選定される。また、液相反応の場合、原料のＬＨＳＶ（液時空間速度）は、通常０．０１～５０h^{-1}、好ましくは０．１～１０h^{-1}の範囲で選定される。重合形式としては、触媒充填塔に原料を供給する連続流通方式を採用することができる。

この重合反応により、平均分子量１５０～２５００程度の液状オリゴマーが生成する。

（２）分留工程

この分留工程は、前記の重合工程で得られた重合反応液を蒸留処理し、所要留分を分取する工程である。

まず、該重合反応液から、未反応のC_4留分を蒸留除去する。次いで、C_4留分除去後の反応液を蒸留して、沸点範囲で分ける。分け方は任意であるが、一例として、沸点が１６０℃未満の留分、１６０℃以上２００℃未満の留分、２００℃以上２８０℃未満の留分及び２８０℃以上の留分に分ける方法を挙げることができる。

（３）水素添加工程

この水素添加工程は、前記分留工程で得られた所要留分を水素添加処理し、分子内のオレフィン性二重結合及び芳香環を除去する工程である。

前記所要留分については、最終的に得られる製品のブテンオリゴマーの用途に応じて、分留工程における各留分の中から、任意の留分を適宜選択すればよい。

水素添加反応に用いられる触媒としては、オレフィン及び芳香族化合物の水添活性を有するものであればよく、特に制限されず、従来公知の水添触媒の中から適宜選択して用いることができる。このような水添触媒としては、例えば０．０５～０．５質量％Ｐｄ担持アルミナ触媒、あるいは０．１～１質量％のＰｄおよび０．１～１質量％のＰｔが担持されたアルミナ触媒やゼオライト触媒、さらにはＮｉ／ケイソウ土触媒などを、好ましく挙げることができる。

水素添加反応の条件としては、反応温度が１５０～３００℃程度、反応圧力が１～５ＭＰａ・Ｇ程度、ＬＨＳＶが０．１～１０h^{-1}程度である。この水素添加反応は、水素添加後のオリゴマーが、臭素価５ｇ／１００ｇ以下、芳香族分濃度１００ｐｐｍ以下になるように実施することが好ましい。

なお、上記臭素価及び芳香族分濃度は、以下に示す方法により測定

した値である。

臭素価：溶剤に溶かした１～１０ｇの試料を室温下、臭化カリウム－臭素酸カリウム標準溶液で滴定する。滴定終点は、遊離臭素によって滴定系中の分極電圧が急激に変化したときとし、この点を電気滴定装置で検出する。

芳香族分濃度：測定試料またはその希釈液を光路長１０ｍｍの石英セルに入れ、２７０ｍｍにおけるブランクとの吸光度差を測定値として分光光度計で測定する。

また、本発明においては、前記水素添加工程は、前述の分留工程の前に施してもよい。

（４）脱臭処理工程

この脱臭処理工程は、前記の水素添加工程で得られた水添処理オリゴマー、又は水素添加処理後、分留工程で得られた所要留分（水添処理オリゴマー）を脱臭処理する工程である。

この脱臭処理方法としては、特に制限はないが、例えばシリカアルミナ系などの吸着剤に、水添処理オリゴマーを接触させる方法を用いることができる。具体的には、前記吸着剤が充填された脱臭塔に、該水添処理オリゴマーを、温度２０～５０℃程度、ＬＨＳＶ０．１～１０h^{-1}程度の条件にて供給することにより、脱臭処理する。

このようにして、臭気がなく、かつ酸化安定性に優れるブテンオリゴマーを効率よく得ることができる。

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例において、「臭素価」および「芳香族分濃度」の測定は前述の方法で行なった。また、「臭気の評価」は３０人のパネラーによる官能試験により行なった。

〔実施例１〕

ブタンとブテンとの質量比１０：９０の混合原料を、該原料に対して０．３質量％の塩化アルミニウム触媒を用い、温度１２０℃、圧力２ＭＰａ・Ｇの条件で、０．５時間重合を行い、ブテンオリゴマーを得た。

次いで前記ブテンオリゴマーを、下記の条件で水素添加処理した。０．５質量％Ｐｄを担持したアルミナ触媒を、該ブテンオリゴマーに対して、１０質量％の割合で用い、水素圧力２．５ＭＰａ・Ｇ、温度２００℃にて３時間水素添加を行った。水素添加処理後のオリゴマーは、臭素価が０．５ｇ／１００ｇ、芳香族分濃度が６０ｐｐｍであった。

次に、前記の水素添加反応液を、沸点１６０℃未満、１６０℃以上２００℃未満、２００℃以上２８０℃未満、２８０℃以上の各留分に、蒸留により分けた。この内２００℃以上２８０℃未満の留分のオリゴマーについて、市販の脱臭剤（水沢化学製ＧＢ０８）をガラスカラムに１００ｃｃ充填し、これに常温・常圧でオリゴマーを１００ｃｃ／ｈｒで流通することにより、脱臭処理を行った。

この脱臭処理オリゴマーについて、臭気の評価を行った結果、全員が臭気がほとんどないと評価された。

〔比較例１〕

実施例１において、水素添加処理及び脱臭処理を実施しなかったこと以外は、実施例１と同様に実施し、２００℃以上２８０℃未満の留分のオリゴマーについて臭気の評価を行った。その結果、全員が臭気があることを認めた。

〔実施例２〕

実施例１で得た２００℃以上２８０℃未満の留分の脱臭処理オリゴマーを空気中で１ヶ月間保管した後、臭気の評価を行った。その結果、全員が臭気がほとんどないと評価された。

産業上の利用可能性

本発明の方法によれば、ブタン－ブテン混合留分を原料とし、臭気がなく、かつ酸化安定性に優れるブテンオリゴマーを、効率よく得ることができる。

従って、本発明により製造されるブテンオリゴマーは、電気絶縁材料、接着剤、潤滑油基剤、防水剤、グリース、粘度指数向上剤、シーリングコンパウンド、ワックス、溶剤、あるいはゴムや樹脂の変性剤などの用途に好適に用いることができる。

請求の範囲

１．　酸触媒の存在下、ブタン－ブテン混合留分を重合させてオリゴマーを生成させたのち、蒸留により所要留分を分取し、次いで水素添加処理後、脱臭処理することを特徴とするブテンオリゴマーの製造方法。

２．　酸触媒の存在下、ブタン－ブテン混合留分を重合させてオリゴマーを生成させたのち、水素添加処理後、蒸留により所要留分を分取し、次いで脱臭処理することを特徴とするブテンオリゴマーの製造方法。

３．　水素添加後のオリゴマーが、臭素価５ｇ／１００ｇ以下及び芳香族分濃度１００ｐｐｍ以下である請求項１又は２に記載のブテンオリゴマーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/08923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08F6/00, 8/04, 10/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C08F6/00-6/28, 8/04, 10/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI(L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4762635 A (Mobil Oil Corp.), 09 August, 1988 (09.08.88), Claims & JP 1-319510 A Claims	1-3
Y	JP 60-124602 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 03 July, 1985 (03.07.85), Claims; examples 1 to 2 (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 October, 2003 (09.10.03)	28 October, 2003 (28.10.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０８９２３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０８Ｆ６／００、８／０４、１０／０８

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０８Ｆ６／００－６／２８、８／０４、１０／０８

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

ＷＰＩ（Ｌ）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＵＳ　４７６２６３５　Ａ（Mobil Oil Corporation） １９８８．０８．０９、特許請求の範囲 ＆　ＪＰ　１－３１９５１０　Ａ、特許請求の範囲	１－３
Ｙ	ＪＰ　６０－１２４６０２　Ａ（出光石油化学株式会社） １９８５．０７．０３、特許請求の範囲、実施例１－２ （ファミリーなし）	１－３

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０９．１０．０３	28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｊ	８２１５
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	佐藤　邦彦　印 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　６８２５		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）