

【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21年7月16日(2009.7.16)

【公表番号】特表2008-542441(P2008-542441A)

【公表日】平成20年11月27日(2008.11.27)

【年通号数】公開・登録公報2008-047

【出願番号】特願2008-515764(P2008-515764)

【国際特許分類】

C 0 7 C 67/333 (2006.01)

C 0 7 C 69/533 (2006.01)

C 0 7 C 1/36 (2006.01)

C 0 7 C 11/02 (2006.01)

B 0 1 J 31/24 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 67/333

C 0 7 C 69/533

C 0 7 C 1/36

C 0 7 C 11/02

B 0 1 J 31/24 Z

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成21年6月1日(2009.6.1)

【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】

α, ω-官能基を有するオレフィンおよび副生成物 α-オレフィンを調製する方法であって、

(a) 第一の反応域において、第一の複分解触媒の存在下で、α, ω-官能基を有するオレフィン、官能基を有しない内部オレフィン、未転化の α-官能基を有する内部オレフィン、および未転化の 3 個以上の炭素原子を有する α-オレフィン単量体、ならびに所望により α, ω-二官能内部オレフィン二量体を含む第一の流出物流れを調製するのに十分な反応条件の下で、α-官能基を有する内部オレフィンと 3 個以上の炭素原子を有する α-オレフィン単量体とを接触させること、

(b) 工程 (a) からの第一の流出物流れを第一の分離域へ導入し、そしてそれから α, ω-官能基を有するオレフィン流れ、官能基を有しない内部オレフィン流れ、未転化の α-官能基を有する内部オレフィン流れ、第一の製品 α-オレフィン単量体流れ、3 個以上の炭素原子を有する単量体、および所望により α, ω-二官能内部オレフィン二量体を回収すること、

(c) 第二の反応域において、第二の複分解触媒の存在下で、3 個以上の炭素原子を有する α-オレフィン単量体、未転化の官能基を有しない内部オレフィンおよび未転化のエチレンを含む第二の流出物流れを調製するのに十分な反応条件の下で、官能基を有しない内部オレフィン流れの一部をエチレンと接触させること、

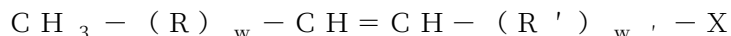
(d) 工程 (c) からの第二の流出物流れを、第二の製品 α-オレフィン単量体流れ、

3 個以上の炭素原子を有する単量体、未転化のエチレン流れおよび未転化の官能基を有しない内部オレフィン流れを得るのに十分な条件の下で、第二の分離域へ導入すること、および

(e) 製品として第一および／または第二の製品 α -オレフィン単量体流れの一部を取り出し、そして第一および第二の製品 α -オレフィン単量体流れの残りを工程 (a) の第一の反応域へ循環することを含む方法。

【請求項 2】

α -官能基を有する内部オレフィンが次式



(ここで、R および R' は各々独立して置換されたまたは未置換のヒドロカルビル二端遊離基であり、w および w' は各々独立して 0 ～ 約 20 の整数であり、そして X はカルボン酸、エステル、アルデヒドおよびジアルキルアミド基から選ばれる極性官能基である。) によって表わされることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

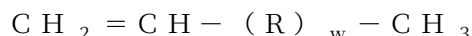
α -官能基を有する内部オレフィンが不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸エステルであることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

α -官能基を有する内部オレフィンがオレイン酸もしくはパルミトレイン酸またはオレイン酸エステルもしくはパルミトレイン酸エステルから選ばれることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

3 個以上の炭素原子を有する α -オレフィン単量体が式



(ここで、R は置換されたまたは未置換のヒドロカルビル二端遊離基であり、そして w は 0 ～ 約 20 の整数である。ただし上記式中の R および w はそれぞれ請求項 2 の式において選ばれた R および w と同一である。)

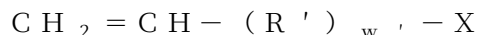
によって表わされることを特徴とする請求項 2 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

3 個以上の炭素原子を有する α -オレフィン単量体が 1-デセンまたは 1-オクテンであることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

α , ω -官能基を有するオレフィンが次式



(ここで、R' は置換されたまたは未置換のヒドロカルビル二端遊離基であり、w' は 0 ～ 約 20 の整数であり、そして、X は、カルボン酸、エステル、アルデヒドおよびジアルキルアミド基から選ばれる極性官能基である。ただし、上記式中の R'、w' および X はそれぞれ請求項 2 の式において選ばれた R'、w' および X と同一である。)

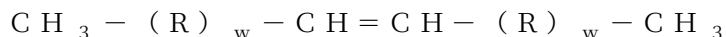
によって表わされることを特徴とする請求項 2 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

α , ω -官能基を有するオレフィンが 9-デセン酸メチルであることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

官能基を有しない内部オレフィンが式



(ここで、各 R は、同一であって、置換されたまたは未置換のヒドロカルビル二端遊離基であり、そして、各 w は、同一であって、0 ～ 約 20 の整数である。ただし、上記式中の各 R および w は、請求項 2 の式において選ばれた R および w とそれぞれ同一である。)

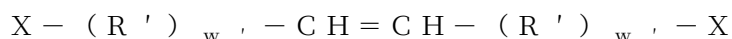
によって表わされる官能基を有しない内部オレフィン二量体であることを特徴とする請求項 2 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

官能基を有しない内部オレフィン二量体が 9-オクタデセンであることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

二官能内部オレフィン二量体が式



(ここで、各 R' は、同一であって、置換されたまたは未置換のヒドロカルビル二端遊離基であり、各 w' は、同一であって、0～約 20 の整数であり、そして、各 X は、同一であって、カルボン酸、エステル、アルデヒドおよびジアルキルアミド基から選ばれる極性官能基である。ただし、上記式中の各 R' 、 w' および X は、請求項 2 の式において選ばれた R' 、 w' および X と同一である。)

によって表わされることを特徴とする請求項 2 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

二官能内部オレフィン二量体が 9-オクタデセン-1, 18-二酸ジメチルであることを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

工程 (a) の第一の反応域における複分解工程が、 -10°C より高く 150°C より低い温度および 5 psig (34.5 kPa) より高く 1,000 psig (6,895 kPa) より低い全圧において行われることを特徴とする請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

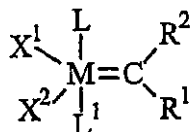
【請求項 14】

工程 (a) の第一の反応域における複分解工程が、本質的に液相において行われることを特徴とする請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

第一の複分解触媒が式

【化 1】



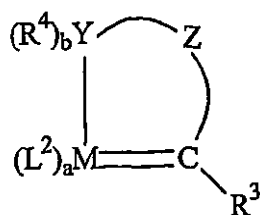
(ここで、 M はルテニウムまたはオスミウムであり、 R^1 および R^2 は、各々独立して、水素または C_{2-20} アルケニル、 C_{2-20} アルキニル、 C_{1-20} アルキル、アリール、 C_{1-20} カルボキシレート、 C_{2-20} アルコキシ、 C_{2-20} アルケニルオキシ、 C_{2-20} アルキニルオキシ、アリールオキシ、 C_{2-20} アルコキシカルボニル、 C_{1-20} アルキルチオ、 C_{1-20} アルキルスルホニル、および C_{1-20} アルキルスルフィニルからなる群から選ばれる炭化水素から選ばれ、 X^1 および X^2 は、独立して、任意の陰イオン配位子から選ばれ、そして、 L および L^1 は、独立して、ホスフィン、スルホン化されたホスフィン、ホスフィット、ホスフィニット、ホスホニット、アルシン、スチビン、エーテル、アミン、アミド、スルホキシド、カルボキシル、ニトロシル、ピリジンおよびチオエーテルから選ばれる。)

によって表わされることを特徴とする請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

第一の複分解触媒が式

【化 2】



(7)

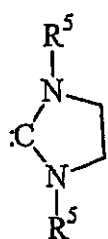
(ここで、MはRuであり、各 L^2 は独立してMの結合および荷電条件の平衡を保つ任意の組合わせにおける中性および陰イオン配位子から選ばれ、 a は、整数、好ましくは1～約4の整数であって、配位子 L^2 の総数を表わし、 R^3 は、水素、直鎖または分岐のアルキル、シクロアルキル、アリールおよび置換されたアリール基から選ばれ、Yは、O、S、NまたはPから選ばれる電子供与体基であり、各 R^4 は、独立して、Yが形式的に中性になるように、Yの価数を満足させるのに十分な、水素、アルキル、シクロアルキル、アリールおよび置換されたアリール基から選ばれ、 b は、0～約2であって、 R^4 基の総数を表わし、そして、Zは、M原子と連結して約4～約8個の原子の環を生成する二座配位子を生成するために、Yおよびカルベン炭素(C)の両方に結合した有機二端遊離基である。)

によって表わされることを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の方法。

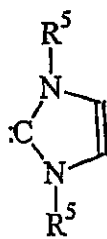
【請求項17】

各 L^2 が、独立して、ハロゲン化物、シアン化物、チオシアン酸エステル、式 PR^5_3 のホスフィン、式 NR^5_3 のアミン、式 R^5OR^5 の水およびエーテル、式 SR^5_2 のチオエーテル、ならびに下記式を有する配位子からなる群から選ばれることを特徴とする請求項16に記載の方法。

【化 3】



および



(8)

(9)

(ここで、前記式中の各 R^5 は、独立して、水素、 C_{1-15} アルキル、 C_{3-8} シクロアルキル、 C_{6-15} アリールおよび C_{6-15} 置換アリール基からなる群から選ばれ； R^3 は、水素、 C_{1-15} アルキル、 C_{3-8} シクロアルキルおよび C_{6-15} アリール基からなる群から選ばれ； R^4 は、独立して、 C_{1-15} アルキル、 C_{3-8} シクロアルキルおよび C_{6-15} アリール基からなる群から選ばれ；そしてZは、エチレン、ビニレン、フェニレン、置換されたビニレン、置換されたフェニレン、ナフチレン、置換されたナフチレン、ピペラジンジイル、ピペリジイルから選ばれる二端遊離基である。)

【請求項18】

第一の反応域における複分解工程が、トリシクロヘキシルホスフィン[1, 3-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-4, 5-ジヒドロイミダゾール-2-イリデン][ベンジリデン]ルテニウム二塩化物、トリシクロヘキシルホスフィン[1, 3-ビス(2

， 4， 6－トリメチルフェニル）－4， 5－ジヒドロイミダゾール－2－イリデン〕〔ベンジリデン〕ルテニウム二臭化物、およびトリシクロヘキシルホスフィン〔1， 3－ビス（2， 4， 6－トリメチルフェニル）－4， 5－ジヒドロイミダゾール－2－イリデン〕〔ベンジリデン〕ルテニウム二沃化物からなる群から選ばれる触媒を用いることを特徴とする請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

工程（c）の第二の反応域における複分解工程が、120℃より高く210℃より低い温度および300psia（2，068kPa）より高く523psig（3，606kPa）より低い全圧で行われることを特徴とする請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

工程（c）の第二の反応域における複分解工程が、アルミナに担持された酸化レニウム（所望により1つ以上のアルカリまたはアルカリ土類金属塩で促進されたもの）、アルミナに担持された酸化モリブデン；アルミナに担持された酸化コバルト；およびシリカに担持された酸化タングステンから選ばれる不均一触媒を用いることを特徴とする請求項 1～19 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 21】

第一の分離域から得られた未転化のα－官能基を有する内部オレフィン、および所望により、α，ω－二官能内部オレフィン二量体の一部を、工程（a）の第一の反応域に再循環させることを特徴とする請求項 1～20 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 22】

第一の分離域から得られた未転化の3個以上の炭素原子を有するα－オレフィン単量体を、工程（a）の第一の反応域に再循環させることを特徴とする請求項 1～21 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 23】

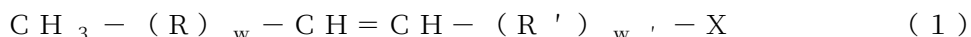
第二の分離域から得られた未転化のエチレンを、工程（c）の第二の反応域に再循環させることを特徴とする請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 24】

第二の分離域から得られた未転化の官能基を有しない内部オレフィンの一部を、工程（c）の第二の反応域に再循環させることを特徴とする請求項 1～23 のいずれか 1 項に記載の方法。

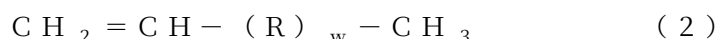
【請求項 25】

α－官能基を有する内部オレフィンが式



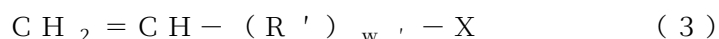
によって表わされ、

3個以上の炭素原子を有するα－オレフィン単量体が式



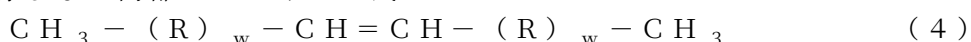
によって表わされ、

α，ω－官能基を有するオレフィンが式



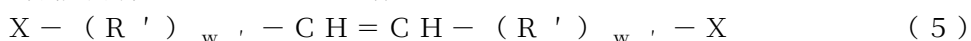
によって表わされ、

官能基を有しない内部オレフィンが式



によって表わされ、そして

α，ω－二官能内部オレフィン二量体が式



によって表わされる

（ここで、RおよびR'は、各々独立して、ヒドロカルビル二端遊離基から選ばれ、wおよびw'は、各々独立して、0～約20の整数であり、そして、Xは、カルボン酸、エステル、ホルミルおよびジアルキルアミド基から選ばれる極性官能基である。ただし、式（

2)、(3)、(4)および(5)において、各R、R'、w、w'およびXは、式(1)において選ばれた対応する基または数と同一である。)

ことを特徴とする請求項1および13～24のいずれか1項に記載の方法。

【請求項26】

9-デセン酸メチルおよび1-デセンを調製する方法であって、

(a) 第一の反応域において、ルテニウム複分解触媒の存在下で、9-デセン酸メチル、9-オクタデセン、未転化の9-オクタデセン酸メチル、未転化の1-デセン、および所望により9-オクタデセン-1, 18-二酸ジメチルを含む第一の流出物流れを調製するのに十分な反応条件の下で、9-オクタデセン酸メチル(オレイン酸メチル)と1-デセンを接触させること、

(b) 工程(a)からの第一の流出物流れを第一の分離域へ導入し、そして、それから、9-デセン酸メチル流れ、9-オクタデセン流れ、未転化の9-オクタデセン酸メチル流れ、第一の製品1-デセン流れ、および所望により9-オクタデセン-1, 18-二酸ジメチルを回収すること、

(c) 第二の反応域において、アルミナに担持された酸化レニウム(所望によりアルカリまたはアルカリ土類金属の化合物を含む。)、アルミナに担持された酸化モリブデン、アルミナに担持された酸化コバルト、およびシリカに担持された酸化タングステンから選ばれる第二の複分解触媒の存在下に、1-デセン、未転化の9-オクタデセンおよび未転化のエチレンを含む第二の流出物流れを調製するのに十分な反応条件の下で、9-オクタデセン流れの一部をエチレンと接触させること、

(d) 第二の製品1-デセン流れ、未転化のエチレン流れおよび未転化の官能基を有しない内部オレフィン流れを得るのに十分な条件の下で、工程(c)からの第二の流出物流れを第二の分離域へ導入すること、および

(e) 製品として第一および/または第二の製品1-デセン流れの一部を取り出し、そして第一および第二の1-デセン流れの残りを工程(a)の第一の反応域へ循環することを含む、請求項1および13～24のいずれか1項に記載の方法。

【請求項27】

α -官能基を有する内部オレフィンが9-ヘキサデセン酸メチル(パルミトレイン酸メチル)であり、3個以上の炭素原子を有する α -オレフィンが1-オクテンであり、 α , ω -官能基を有するオレフィンが9-デセン酸メチルであり、官能基を有しない内部オレフィンは7-テトラデセンであり、そして α , ω -二官能内部オレフィン二量体が9-オクタデセン-1, 18-二酸ジメチルであることを特徴とする請求項1および13～24のいずれか1項に記載の方法。