

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4933026号
(P4933026)

(45) 発行日 平成24年5月16日 (2012. 5. 16)

(24) 登録日 平成24年2月24日 (2012. 2. 24)

(51) Int. Cl. F I
C 1 O G 45/62 (2006. 01) C 1 O G 45/62
A 6 1 K 8/31 (2006. 01) A 6 1 K 8/31
C O 9 J 191/06 (2006. 01) C O 9 J 191/06
C 1 O M 101/02 (2006. 01) C 1 O M 101/02
C 1 O M 105/04 (2006. 01) C 1 O M 105/04

請求項の数 19 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-506397 (P2003-506397)
(86) (22) 出願日 平成14年6月13日 (2002. 6. 13)
(65) 公表番号 特表2004-534124 (P2004-534124A)
(43) 公表日 平成16年11月11日 (2004. 11. 11)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2002/006584
(87) 国際公開番号 W02002/102941
(87) 国際公開日 平成14年12月27日 (2002. 12. 27)
審査請求日 平成17年5月19日 (2005. 5. 19)
(31) 優先権主張番号 01202313.1
(32) 優先日 平成13年6月15日 (2001. 6. 15)
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 390023685
シエル・インターナショナル・リサーチ
・マーチャツピイ・ベー・ウイ
SHELL INTERNATIONAL
E RESEARCH MAATSCHA
PPIJ BESLOTEN VENNO
OTSHAP
オランダ国 2596 ハーエル, ザ・ハ
ーグ, カレル・ヴァン・ピラントラーン
30
(74) 代理人 100093919
弁理士 奥村 義道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロクリスタリンワックスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分岐パラフィンの含有量が 33 重量%を超え、ASTM D721 で測定した油分が 2 重量%未満であり、凝固点が 95～120℃であり、IP 376 で測定した 43℃での針入度が 0.8 mm を超える フィッシャー・トロプシュ誘導 マイクロクリスタリンワックス。

【請求項 2】

IP 376 で測定した前記 43℃での針入度が 1.0 mm を超える請求項 1 に記載のワックス。

【請求項 3】

芳香族化合物の含有量が 1 重量%未満であり、ナフテン系化合物の含有量が 10 重量%未満である請求項 1 又は 2 に記載のワックス。

【請求項 4】

フィッシャー・トロプシュ合成により得られる原料であって、ノーマルパラフィンを少なくとも 80 重量%含有すると共に凝固点が 60℃を超える該原料を水素化異性化条件下で貴金属及び多孔質シリカアルミナ担体を含有する触媒と接触させることによる、請求項 1 に記載の フィッシャー・トロプシュ誘導 マイクロクリスタリンワックスの製造方法。

【請求項 5】

前記原料中の沸点が 370℃を超える化合物の 10 重量%未満が、沸点 370℃未満の生成物に転化される請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記原料中の沸点が 370℃を超える化合物の 5 重量%未満が、沸点 370℃未満の生成物に転化される請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記水素化異性化条件が、温度 250～350℃、水素の部分圧 30～60 バール及び重量の時間当り空間速度 0.5～5 kg/l/h を含む請求項 4～6 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記貴金属が、白金、パラジウム又はこれら金属の組合せである請求項 4～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 9】

前記非晶質シリカアルミナ担体が、5～50 容量%の範囲の大多孔度（但し、大多孔度は、孔径が 100 nm よりも大きい細孔の容量%として定義する）を有する請求項 4～8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記大多孔度が 10～40 重量%である請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記非晶質シリカアルミナ担体が、アルミナを 2～75 重量%の範囲の量で含有する請求項 4～10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

20

前記アルミナの含有量が、10～60 重量%である請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記担体の合計細孔容積が 0.6～1.2 ml/g の範囲である請求項 4～12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記原料の凝固点が 95～120℃である請求項 4～13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

IP 376 で測定した前記原料の 43℃での針入度が 0.7 mm 未満である請求項 4～14 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 16】

得られたマイクロクリスタリンワックスは、凝固点が 95～120℃であり、IP 376 で測定した 43℃での針入度が 1.0 mm を超える請求項 14 又は 15 に記載の方法。

【請求項 17】

請求項 4～16 のいずれか 1 項に記載の方法で得られたワックス又は請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のワックスの、ホットメルト接着剤用固化剤成分としての使用。

【請求項 18】

請求項 4～16 のいずれか 1 項に記載の方法で得られたワックス又は請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のワックスの、PVC 加工用潤滑剤としての使用。

40

【請求項 19】

請求項 4～16 のいずれか 1 項に記載の方法で得られたワックス又は請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のワックスの、化粧品組成物用光沢助剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はマイクロクリスタリンワックスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

基油範囲の沸点を有する石油フラクションの溶剤脱蠟によりマイクロクリスタリンワッ

50

クスを製造する方法が知られている。このような方法の例は、The Petroleum Handbook第4編、Elsevier, 1983, 第5章265頁に記載されている。

また、例えばNaidoo P., Watson M. D., Manufacturing and quality aspects of producing hard waxes from natural gas and the resulting HMA performance obtained when using such a wax, 1994 Hot Melt Symposium, TAPPI Proceedings, 165～170頁に記載されるように、フィッシャー・トロプシュ法で得られた生成物からワックスを製造することも知られている。

10

【0003】

このようなフィッシャー・トロプシュ生成物をベースとしたワックスの欠点は、硬すぎるため、例えば特定のホットメルト接着剤用としての用途、PVC製造時の潤滑剤としての用途、チューインガム、石油ゲル、医薬品、化粧品、織物含浸及び紙塗工用の用途に使用できないことである。ワックスの硬度は、IP 376法で測定できる。市販のフィッシャー・トロプシュ誘導ワックスについて、この方法を用いて得られる43℃でのPEN（針入度）値は、通常0.2～0.6mmである。

【非特許文献1】The Petroleum Handbook、第4編、Elsevier, 1983, 第5章265頁

【非特許文献2】Naidoo P., Watson M. D., Manufacturing and quality aspects of producing hard waxes from natural gas and the resulting HMA performance obtained when using such a wax, 1994 Hot Melt Symposium, TAPPI Proceedings, 165～170頁

20

【特許文献1】EP-A-666894

【特許文献2】WO-A-200014179

【特許文献3】EP-A-532118

【特許文献4】EP-A-587246

【特許文献5】EP-A-532116

30

【特許文献6】EP-A-537815

【特許文献7】EP-A-776959

【特許文献8】EP-A-668342

【特許文献9】US-A-4943672

【特許文献10】US-A-5059299

【特許文献11】WO-A-9920720

【特許文献12】WO-A-9934917

【特許文献13】EP-B-668342

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

本発明の目的は、所望の性能、特に43℃でのPEN値（IP 376）が0.8mmを超えるマイクロクリスタリンワックスの製造方法を提供することである。

【0005】

この目的は、以下の方法：ノーマルパラフィンを少なくとも80重量%含有すると共に凝固点が60℃を超える原料を水素化異性化条件下で貴金属及び多孔質シリカアルミナ担体を含有する触媒と接触させることによるマイクロクリスタリンワックスの製造方法により達成される。

【0006】

水素化異性化条件は、原料中の沸点370℃を超える化合物の好ましくは10重量%未

50

満、更に好ましくは5重量%未満が沸点370℃未満の生成物に転化されるように選択する。温度は、好適には200～400℃、好ましくは250～350℃である。水素の部分圧は、好適には10～100バール、好ましくは30～60バールである。重量の時間当り空間速度は、好適には0.5～5kg/l/hである。

【0007】

触媒中に存在する貴金属は、好ましくは白金、パラジウム又はこれら金属の組合せである。触媒中の貴金属の含有量は、好適には0.1～2重量%、好ましくは0.2～1重量%である。

触媒担体は、いずれの好適な非晶質シリカーアルミナを含有してよい。この非晶質シリカーアルミナは、アルミナを好ましくは2～75重量%、更に好ましくは10～60重量%の範囲の量で含有する。触媒担体の製造に使用される極めて好適な非晶質シリカーアルミナは、シリカを45重量%、アルミナを55重量%含有し、市販品として入手できる（例えば米国Criterion Catalyst Company）。

【0008】

更に好ましくは、非晶質シリカーアルミナ担体は、特定の大多孔質細孔度を有する。この担体の大多孔度は、好適には5～50容量%の範囲である。ここで大多孔度は、孔径が100nmよりも大きい細孔の容量%として定義する。担体は、更に好ましくは少なくとも10容量%、なお更に好ましくは少なくとも15容量%、最も好ましくは少なくとも20容量%の大多孔度を有する。この方法で使用される特に好ましい触媒は、大多孔度が少なくとも25容量%の担体を含有する。大多孔度の高い担体を含有する触媒は、耐破碎（crushing）損傷性が低いという欠点を有するかも知れない。したがって大多孔度は、好ましくは40容量%以下、更に好ましくは38容量%以下、なお更に好ましくは35容量%以下である。触媒の横破碎強度は、好適には75N/cmを超え、更に好ましくは100N/cmを超える。触媒のバルク（bulk）破碎強度は、好適には0.7MPaを超え、更に好ましくは1MPaを超える。

【0009】

合計細孔容積とは、ASTM D4284-88のStandard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry（水銀侵入多孔度測定法による細孔容積測定用標準試験法）を用い、水銀の表面張力を484ダイン/cm、非晶質シリカーアルミナとの接触角を140度として求めた細孔容積を云う。この方法で測定した担体の合計細孔容積は、通常0.6～1.2ml/g、好ましくは0.7～1.0ml/g、更に好ましくは0.8～0.95ml/gの範囲である。

【0010】

合計細孔容積の大部分が中間（meso）及び微小細孔である孔径100nm未満の細孔で占められることは理解されよう。通常、これら中間及び微小細孔の大部分は、孔径が3.75～10nmの範囲のものである。好ましくは合計細孔容積の45～65容量%は、孔径が3.75～10nmの範囲の細孔で占められる。

【0011】

非晶質シリカーアルミナの他、担体は1つ以上のバインダー材料を含有してよい。好適なバインダー材料としては無機酸化物が挙げられる。バインダーは、非晶質及び結晶性のいずれも適用できる。バインダー材料の例としては、シリカ、アルミナ、粘土、マグネシア、チタニア、ジルコニア及びそれらの混合物がある。シリカ及びアルミナは、好ましいバインダーであるが、アルミナは特に好ましい。バインダーを触媒に導入する場合、バインダーは、担体の全重量に対し、好ましくは5～50重量%、更に好ましくは15～40重量%の量で存在する。本方法では、バインダーを含まない担体含有触媒を用いるのが好ましい。上記好ましい触媒は、例えばEP-A-666894に記載の方法で得られる。好適な触媒の更なる例は、WO-A-200014179、EP-A-532118、EP-A-587246、EP-A-532116、EP-A-537815及びEP-A

10

20

30

40

50

ー 7 7 6 9 5 9 に記載されている。

【0012】

原料は、ノーマルパラフィンを少なくとも80重量%、好ましくは少なくとも85重量%含有する。原料の凝固点は60℃を超え、好ましくは90℃を超え、更に好ましくは95℃を超える。融点及び凝固点の上限は、好適には125℃未満である。IP 376で測定した43℃でのPEN値は、0.7mm未満である。ASTM D721で測定した油分は通常、例えば1重量%未満、更には0.5重量%未満と低い。原料の150℃での動粘度は、好ましくは7cStを超える。原料の硫黄含有量は、触媒を失活させないため、好ましくは0.1ppm未満である。

【0013】

このような好ましい原料は、好適にはフィッシャー・トロプシュ合成で得られる。このような方法は、高含有量のノーマルパラフィンを含むフラクションを製造できる。これら方法の例は、いわゆる商業的Sasol法、商業的Shell Middle Distillate法、又は非商業的Exxon法である。これらの方法及びその他の方法は、例えばEP-A-776959、EP-A-668342、US-A-4943672、US-A-5059299、WO-A-9920720に更に詳細に記載されている。本発明方法の原料の製造に好ましいフィッシャー・トロプシュ法は、WO-A-9934917に記載されている。この方法は、60℃以上の高い凝固点を有するフラクションを十分な量含むフィッシャー・トロプシュ生成物を生成するので好ましい。

【0014】

供給原料として使用できる市販のフィッシャー・トロプシュ誘導ワックス生成物の例は、“The Markets for Shell Middle Distillate Synthesis Products”, Presentation of Peter J. M. Tijm, Shell International Gas Ltd., Alternative Energy '95, Vancouver, Canada, 1955年5月2～4日に記載されるようなSX100及びSchumann Sasol Ltd (SA)により市販されているParaflint H1である。

フィッシャー・トロプシュ法で直接得られる合成物は、酸素化物(oxygenate)を除去すると共に、このような生成物中に存在するオレフィン系化合物を飽和させるため、水素化することが好ましい。このような水素化処理は、例えばEP-B-668342に記載されている。本生成物用の原料は、蒸留又は他の好適な分離技術によりフィッシャー・トロプシュ生成物から低沸点化合物及び任意に高沸点化合物を分離することにより得られる。

【0015】

本方法で得られるマイクロクリスタリンワックスは、任意に脱油工程後、前述の用途に利用できる。このワックスは、PVC(ポリ塩化ビニル)の加工用、例えば硬質PVC押出用の潤滑剤として使用できる。このワックスは、ポリエチレンマスターバッチ用のキャリアワックスとしても使用できる。更にこのワックス生成物は、供給原料に比べて極性化合物に対し良好な相溶性を有することが見い出された。例えば、ワックス生成物は、極性顔料に対し良好な相溶性を有する。

【0016】

本発明は、以下の特性を有する新規なワックスである軟質マイクロクリスタリンワックス自体にも向けたものである。フィッシャー・トロプシュ誘導ワックスは、ASTM D938で測定した凝固点が85～120℃、好ましくは95～120℃であり、IP 376で測定した43℃でのPENが0.8mmを超え、好ましくは1mmを超える。更にこのワックスは、好ましくは芳香族化合物を1重量%未満及びナフテン系化合物を10重量%未満、更に好ましくは5重量%未満含有することを特徴とする。ワックス中の分岐パラフィンのモル%は、C₁₃NMRで測定して、好ましくは33モル%を超え、更に好ましくは45モル%を超え80モル%未満である。この方法は、ワックスの平均分子量を求め、次いでメチル分岐を有する分子のモル%、エチル分岐を有する分子のモル%、C₃分

10

20

30

40

50

岐を有する分子のモル%及び C_4^+ 分岐を有する分子のモル%（但し、各分子は、1つより多い分岐を持たないものと仮定する）を求める。分岐パラフィンのモル%は、これら個々の%の合計である。この方法は、1つだけの分岐を有する平均分子についてのワックス中のモル%を計算する。実際には、1つより多い分岐を有するパラフィン分子が存在する可能性がある。したがって、他の異なる方法で求めた分岐パラフィンの含有量は、異なる値となるかも知れない。

【0017】

A S T M D 7 2 1で測定した油分は、通常2重量%未満である。下限は臨界的ではない。0.5重量%を超える値が予期し得るが、該ワックスが得られる方法によると、低い値が得られる。油分の最も可能性のある値は、1～2重量%である。ワックスの150℃での動粘度は、好ましくは8 c S tを超え、更に好ましくは12 c S tを超え18 c S t未満である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明を以下の非限定的実施例により説明する。

【実施例1】

【0019】

実施例1

W O - A - 9 9 3 4 9 1 7の例 I I Iの触媒を用いて例 V I Iで得たフィッシャー・トロプシュ生成物から得られたワックスフラクションを水素化異性化工程に連続的に供給した。原料の特性を第1表に記載する。

水素化異性化工程においてフラクションは、E P - A - 5 3 2 1 1 8の例1の水素化異性化触媒と接触させた。水素化異性化工程は30 バール（絶対圧）、325℃の温度で行なった。他の条件については、原料の、沸点370℃未満の生成物への転化率は10重量%未満とした。

この水素化異性化工程で得た生成物を分析した。その結果を第1表に示す。

【0020】

第1表

	SX100*	Paraflint H1**	原料	生成物
凝固点 (ASTM D 938; °C)	97.3	100	104.5	101.0
降下融点 (ASTM D 127; °C)	110.0	113.5	116.7	113.4
25℃でのPEN (IP 376) (mm)	0.1	0.1	0.1	0.8
43℃でのPEN	0.4	0.4	0.2	1.6
65℃でのPEN	1.1	1.7	0.7	4.0
油分 (ASTM D 721; 重量%)	< 0.1	測定せず	< 0.1	1.6
150℃での動粘度 (ASTM D 445)	7.97	測定せず	14	13.8

トロブシュワックス	イェス	イェス	イェス	イェス
分岐% (モル%)	9	11.5	11.1	60 ^{***}

* SX100は、Shell Malaysia bhpによる市販のフィッシャー・トロブシュワックス

** Paraflint H1は、Schumann Sasolによる市販のフィッシャー・トロブシュワックス

*** 36モル%モノメチル分岐パラフィン分子、8モル%モノエチル分岐パラフィン分子、4モル%モノプロピル分岐パラフィン分子及び12C₄⁺モノ分岐パラフィン分子

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 1 0 M 177/00	(2006.01)	C 1 0 M 177/00	
C 1 0 N 40/00	(2006.01)	C 1 0 N 40:00	Z
C 1 0 N 70/00	(2006.01)	C 1 0 N 70:00	

(72)発明者 アレント・ヒューク
オランダ国 エヌエルー 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 ヘンドリック・シャデンベルク
オランダ国 エヌエルー 1 0 3 1 シーエム アムステルダム バトホイスウエヒ 3

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開平 0 2 - 0 0 1 7 8 6 (J P, A)
特開平 0 9 - 0 2 2 1 4 7 (J P, A)
特開 2 0 0 0 - 2 2 6 5 6 1 (J P, A)
特開平 1 0 - 0 5 3 7 7 6 (J P, A)
特表平 0 8 - 5 1 1 3 0 2 (J P, A)
特開 2 0 0 0 - 3 3 4 3 0 0 (J P, A)
特開 2 0 0 0 - 3 4 5 1 7 0 (J P, A)
特表 2 0 0 0 - 5 0 2 1 3 5 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C10G	45/62
A61K	8/31
C09J	191/06
C10M	101/02