

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-504282  
(P2004-504282A)

(43) 公表日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
**C07C 2/32**  
**C07C 11/08**  
// **C07B 61/00**

F 1  
C07C 2/32  
C07C 11/08  
C07B 61/00 300

テーマコード(参考)

4H006  
4H039

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2002-512099 (P2002-512099)  
(86) (22) 出願日 平成13年7月18日 (2001.7.18)  
(85) 翻訳文提出日 平成15年1月20日 (2003.1.20)  
(86) 国際出願番号 PCT/US2001/022628  
(87) 国際公開番号 WO2002/006192  
(87) 国際公開日 平成14年1月24日 (2002.1.24)  
(31) 優先権主張番号 60/218,888  
(32) 優先日 平成12年7月18日 (2000.7.18)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674  
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
アンド・カンパニー  
E. I. DU PONT DE NEMO  
URS AND COMPANY  
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ  
ントン、マーケット・ストリート 100  
7  
(74) 代理人 100077481  
弁理士 谷 義一  
(74) 代理人 100088915  
弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン類の製造方法

## (57) 【要約】

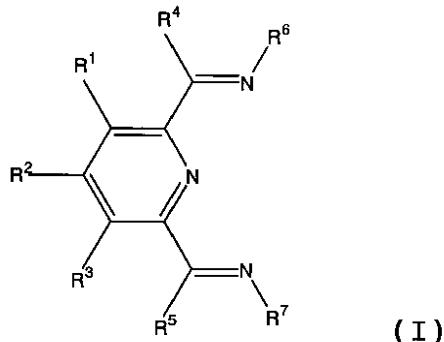
特定の鉄含有エチレンオリゴマー化触媒を用いる - オレフィン類の効率的な製造方法は、反応用エチレンのほぼバブルポイントにある1台以上の液体充満反応器と、任意に、第1の反応器よりも低い圧力である最終反応器とを含み、両方とも別の指定条件下で運転される。この方法は、プラントの資本および操業コストの両方を最小限に抑える。生成される - オレフィン類は、ポリマー用のモノマーとしておよび洗浄剤などを作製するための化学中間体として有用である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

活性エチレンオリゴマー化触媒組成物と、エチレンと、溶媒とを含むプロセス成分を接触させる工程を含み、該活性エチレンオリゴマー化触媒が、式

## 【化1】



10

〔式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは不活性官能基であり、ただし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>のうち互いにビシナル位にある任意の2つは、一緒になって、環を形成してもよいことを条件とし；

R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、それぞれに独立して、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは不活性官能基であり；

R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、それぞれに独立して、イミノ窒素に結合した第1の環原子を有する置換アリールであり、ただし：

R<sup>6</sup>中、前記第1の環原子に隣接する第2の環原子は、ハロゲン、第一級炭素基、第二級炭素基または第三級炭素基に結合されることを条件とし；

R<sup>6</sup>中、前記第2の環原子がハロゲンまたは第一級炭素基に結合される場合、前記第1の環原子に隣接するR<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>中の他の環原子のうちの0、1または2個は、ハロゲンまたは第一級炭素基に結合され、前記第1の環原子に隣接する環原子のうちの残りは、水素原子に結合され；あるいは

R<sup>6</sup>中、前記第2の環原子が第二級炭素基に結合される場合、前記第1の環原子に隣接するR<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>中の他の環原子のうちの0、1または2個は、ハロゲン、第一級炭素基または第二級炭素基に結合され、前記第1の環原子に隣接する環原子のうちの残りは、水素原子に結合され；あるいは

R<sup>6</sup>中、前記第2の環原子が第三級炭素基に結合される場合、前記第1の環原子に隣接するR<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>中の他の環原子のうちの0または1個は、第三級炭素基に結合され、前記第1の環原子に隣接する環原子のうちの残りは、水素原子に結合されることをさらなる条件とする】

で表される化合物の鉄錯体を含み、

該プロセス成分を、連続攪拌タンク反応器中またはその等価物中で、約35から約80までの温度、および該連続攪拌タンク反応器またはその等価物が本質的に単一相液体充満であるような圧力で、接触させることを特徴とする線状-オレフィン生成物の製造方法。

## 【請求項2】

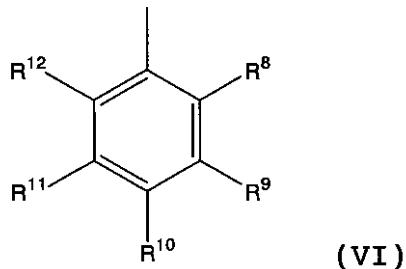
R<sup>6</sup>が、

20

30

40

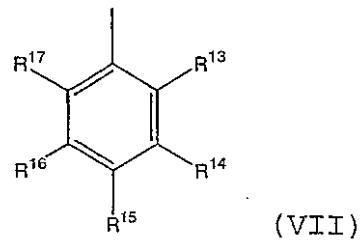
## 【化2】



10

かつ  $R^7$  が、

## 【化3】



20

〔式中、

$R^8$  は、ハロゲン、第一級炭素基、第二級炭素基または第三級炭素基であり；かつ  
 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  および  $R^{17}$  は、それぞれに独立して、  
水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基であり；

ただし：

$R^8$  がハロゲンまたは第一級炭素基である場合、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  および  $R^{17}$  のうちの 0  
、1 または 2 個は、ハロゲンまたは第一級炭素基であり、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  および  $R^{17}$  の  
うちの残りは、水素であり；あるいは

$R^8$  が第二級炭素基である場合、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  および  $R^{17}$  のうちの 0 または 1 個は、  
ハロゲン、第一級炭素基または第二級炭素基であり、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  および  $R^{17}$  のうち  
の残りは、水素であり；あるいは

$R^8$  が第三級炭素基である場合、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  および  $R^{17}$  のうちの 0 または 1 個は、  
第三級炭素基であり、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  および  $R^{17}$  のうちの残りは、水素であることを条件とし；

$R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  および  $R^{17}$  の  
うち互いにビシナル位にある任意の 2 つは、一緒になって、環を形成してもよいことをさらなる条件とする]

であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

$R^8$  が第一級炭素基である場合、 $R^{13}$  は第一級炭素基であり、かつ  $R^{12}$  および  $R^{17}$  は水素であり；あるいは

$R^8$  が第二級炭素基である場合、 $R^{13}$  は第一級炭素基または第二級炭素基、より好ましくは第二級炭素基であり、かつ  $R^{12}$  および  $R^{17}$  は水素であり；あるいは

$R^8$  が第三級炭素基（より好ましくはトリハロメチルのようなトリハロ第三級炭素基）である場合、 $R^{13}$  は第三級炭素基（より好ましくはトリハロメチルのようなトリハロ第三級基）であり、かつ  $R^{12}$  および  $R^{17}$  は水素であり；あるいは

$R^8$  がハロゲンである場合、 $R^{13}$  はハロゲンであり、かつ  $R^{12}$  および  $R^{17}$  は水素である

ことを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

40

50

**【請求項 4】**

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> が水素であり、かつ R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> がメチルであり；しかも：R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup> および R<sup>17</sup> がすべて水素であり；R<sup>13</sup> がメチルであり；かつ R<sup>8</sup> が第一級炭素基であり；あるいは R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup> および R<sup>17</sup> がすべて水素であり；R<sup>13</sup> がエチルであり；かつ R<sup>8</sup> が第一級炭素基であり；あるいは R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup> および R<sup>17</sup> がすべて水素であり；R<sup>13</sup> がイソプロピルであり；かつ R<sup>8</sup> が第一級炭素基であり；あるいは R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup> および R<sup>17</sup> がすべて水素であり；R<sup>13</sup> がn-プロピルであり；かつ R<sup>8</sup> が第一級炭素基であり；あるいは R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup> および R<sup>17</sup> がすべて水素であり；R<sup>13</sup> がクロロであり；かつ R<sup>8</sup> がハロゲンであり；あるいは R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup> および R<sup>17</sup> がすべて水素であり；R<sup>13</sup> がトリハロメチル、より好ましくはトリフルオロメチルであり；かつ R<sup>8</sup> がトリフルオロメチルである

10

ことを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 5】**

アルミニウム対鉄が約 10 対約 1000 の割合で、アルキルアルミニウム化合物がさらに存在することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

**【請求項 6】**

前記プロセス成分のバブルポイント圧またはそれを超える圧力であるがエチレンの臨界圧を超えない圧力で前記反応を行うことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記圧力が前記バブルポイント圧の 2 倍未満であることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記温度が約 35 から約 75 であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記温度が約 45 から約 65 であることを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

30

**【請求項 10】**

直列接続された 2 台以上の前記連続攪拌タンク反応器またはその等価物が存在することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 11】**

直列接続された最終反応器をさらに含み、該最終反応器が、前記最終反応器に入る液体に溶解されているエチレン以外の追加のエチレンが添加されない最終連続攪拌タンク反応器またはプラグフロー液体充満反応器であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

**【請求項 12】**

直列接続された最終反応器をさらに含み、該最終反応器が、前記最終反応器に入る液体に溶解されているエチレン以外の追加のエチレンが添加されない最終連続攪拌タンク反応器またはプラグフロー液体充満反応器であることを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

40

**【発明の詳細な説明】****【0001】****(発明の分野)**

特定の鉄含有エチレンオリゴマー化触媒を用いる - オレフィン類の効率的な製造方法は、反応用エチレンのほぼバブルポイントにある 1 台以上の液体充満反応器と、任意に、エチレンが供給されない最終反応器とを含み、両方とも別の指定条件下で運転される。

**【0002】****(技術的な背景)**

- オレフィンは、重要な商取引品目であり、数十億キログラムが毎年製造されている。

50

それらは、(共)重合用のモノマーとしておよび洗浄剤や界面活性剤などの多くの他の物質を製造するための化学中間体として有用である。現在、ほとんどの - オレフィンは、種々の触媒、特に、特定のニッケル錯体またはアルミニウムアルキルによるエチレンの触媒的オリゴマー化によって製造される。たとえば、米国特許第4020121号およびI. Kroschwitz, et al., Ed., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> Ed., Vol. 17, John Wiley & Sons, New York, pp. 839-858を参照されたい。使用する触媒および所望の生成物分布に応じて、種々の方法が使用されるが、それらの方法は、高圧および/または高温運転ならびに/あるいは大量の再循環ストリームの使用ならびに/あるいは複雑さ(たとえば、触媒ストリームの再循環)を伴う傾向がある。これらはいずれも、製造プラントの資本コストの増大および/またはプラント操業コストの増大をまねく。もちろん、どちらのコストも望ましいものではない。したがって、 - オレフィンのより良好な製造方法に対して、商業的に関心がもたれる。

10

20

30

40

## 【0003】

米国特許第5955555号および米国特許第6103946号に報告されているように、最近、特定の三座配位子の鉄錯体が、エチレンから - オレフィンを製造するための優れた触媒であることが見いだされた。これらの特許はいずれも、あらゆる目的に対してあたかも完全に記載されたかのごとく参考により本明細書に組み込まれるものとする。本明細書に記載されているのは、そのような触媒を用いる限り有効な - オレフィンの製造方法である。この方法を用いると、他の方法を用いたときよりも、製造プラントの資本コストが低減され、かつ/またはプラントの操業コストが低減される。

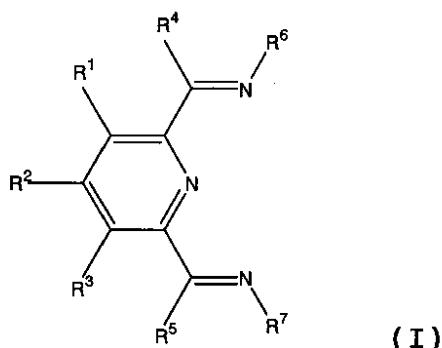
## 【0004】

## (発明の概要)

本発明は、線状 - オレフィン生成物の製造方法に関する。この方法は、連続攪拌タンク反応器中またはその等価物中で、約35から約80までの温度、および該連続攪拌タンク反応器またはその等価物が本質的に単一相液体充満であるような圧力で、活性エチレンオリゴマー化触媒組成物と、エチレンと、溶媒とを含むプロセス成分を接触させる工程を含む。ここで、該活性エチレンオリゴマー化触媒は、式

## 【0005】

## 【化4】



## 【0006】

## 〔式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは不活性官能基であり、ただし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>のうち互いにビシナル位にある任意の2つは、一緒になって、環を形成してもよいことを条件とし；

R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、それぞれに独立して、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは不活性官能基であり；

R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、それぞれに独立して、イミノ窒素に結合した第1の環原子を有する置

50

換アリールであり、ただし：

$R^6$  中、前記第1の環原子に隣接する第2の環原子は、ハロゲン、第一級炭素基、第二級炭素基または第三級炭素基に結合されることを条件とし；

$R^6$  中、前記第2の環原子がハロゲンまたは第一級炭素基に結合される場合、前記第1の環原子に隣接する  $R^6$  および  $R^7$  中の他の環原子のうちの0、1または2個は、ハロゲンまたは第一級炭素基に結合され、前記第1の環原子に隣接する環原子のうちの残りは、水素原子に結合され；あるいは

$R^6$  中、前記第2の環原子が第二級炭素基に結合される場合、前記第1の環原子に隣接する  $R^6$  および  $R^7$  中の他の環原子のうちの0、1または2個は、ハロゲン、第一級炭素基または第二級炭素基に結合され、前記第1の環原子に隣接する環原子のうちの残りは、水素原子に結合され；あるいは

$R^6$  中、前記第2の環原子が第三級炭素基に結合される場合、前記第1の環原子に隣接する  $R^6$  および  $R^7$  中の他の環原子のうちの0または1個は、第三級炭素基に結合され、前記第1の環原子に隣接する環原子のうちの残りは、水素原子に結合されることをさらなる条件とする】

で表される化合物の鉄錯体を含む。

#### 【0007】

本発明のこれらのおよび他の特徴および利点は、当業者であれば、以下の詳細な説明を読むことからより容易に理解されよう。明確にするために個別の実施形態に関連して以下に記載した本発明の特定の特徴は、単一の実施形態で組み合わせて提供することも可能であることを理解すべきである。それとは逆に、簡潔にするために単一の実施形態に関連して記載した本発明の種々の特徴は、別々にまたは任意の部分的組み合わせで提供することも可能である。

#### 【0008】

##### (好みしい実施形態の詳細な説明)

本明細書中では、特定の用語を使用する。そのうちのいくつかを以下に示す。

「ヒドロカルビル基」とは、炭素と水素だけを含有する1価の基である。ヒドロカルビルの例としては、無置換アルキル、シクロアルキルおよびアリールが挙げられる。別段の記載がなければ、ヒドロカルビル基（およびアルキル基）は、本明細書中では1から約30個の炭素原子を含有することが好みしい。

#### 【0009】

「置換ヒドロカルビル」とは、本明細書中では、これらの基を含有する化合物が晒されるプロセス条件下で不活性である1個以上の置換基を含有するヒドロカルビル基を意味する。置換基はまた、オリゴマー化プロセスにもオリゴマー化触媒系の作用にも実質的に有害な影響を及ぼさないものである。別段の記載がなければ、置換ヒドロカルビル基は、本明細書中では1から約30個の炭素原子を含有することが好みしい。「置換」の意味には、窒素、酸素および／または硫黄のような1個以上のヘテロ原子を含有する環が含まれ、置換ヒドロカルビルの自由原子価は、該ヘテロ原子に対するものであってもよい。置換ヒドロカルビルでは、トリフルオロメチルの場合のように、すべての水素が置換されてもよい。

#### 【0010】

「（不活性）官能基」とは、本明細書中では、この基を含有する化合物が晒されるプロセス条件下で不活性である、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル以外の基を意味する。官能基はまた、それらの存在する化合物が関与しうる本明細書に記載の任意のプロセスに実質的に有害な影響を及ぼさないものである。官能基としては、たとえば、ハロ（フルオロ、クロロ、ブロモおよびヨード）ならびに $-OR^{5\ 0}$ 〔式中、 $R^{5\ 0}$ は、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである。〕のようなエーテルが挙げられる。官能基が遷移金属原子の近傍にある可能性がある場合、官能基は、単独で、金属原子に配位すると記されているこれらの化合物中の基よりも強く金属原子に配位してはならない。すなわち、官能基は、所望の配位性基を置換してはならない。

10

20

30

40

50

## 【0011】

「共触媒」または「触媒活性化剤」とは、遷移金属化合物と反応として活性化された触媒種を形成する1種以上の化合物を意味する。そのような触媒活性化剤の1つは、「アルキルアルミニウム化合物」である。この化合物は、本明細書中では、少なくとも1個のアルキル基がアルミニウム原子に結合した化合物を意味する。アルコキシド、ヒドリドおよびハロゲンのような他の基もまた、化合物中のアルミニウム原子に結合する可能性がある。

## 【0012】

「線状 - オレフィン生成物」とは、式  $H(C H_2 C H_2)_q C H = C H_2$  [式中、 $q$  は、1から約18までの整数である。] で表される化合物（または化合物の混合物）を主に含む組成物を意味する。ほとんどの場合、本発明の方法の線状 - オレフィン生成物は、1から18までのさまざまな  $q$  値を有する化合物の混合物であり、18超の  $q$  値を有する副次量の化合物も含まれる。好ましくは生成物の50重量パーセント未満、より好ましくは20重量パーセント未満は、18超の  $q$  値を有するであろう。生成物にはさらに、少量（好ましくは30重量パーセント未満、より好ましくは10重量パーセント未満、特に好ましくは2重量パーセント未満）の他のタイプの化合物、たとえば、アルカン、分枝状アルケン、ジエンおよび／または内部オレフィンが含まれる可能性がある。

10

## 【0013】

「第一級炭素基」とは、本明細書中では、式  $- C H_2 - - -$  [式中、自由原子価 - - - は、任意の原子に対するものであり、実線で表される結合は、第一級炭素基が結合した置換アリールの環原子に対するものである。] で表される基を意味する。したがって、自由原子価 - - - は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子、酸素原子、硫黄原子などに結合することが可能である。言いかえれば、自由原子価 - - - は、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基に対するものであってよい。第一級炭素基としては、たとえば、 $- C H_3$ 、 $- C H_2 C H(C H_3)_2$ 、 $- C H_2 C l$ 、 $- C H_2 C_6 H_5$ 、 $- O C H_3$  および  $- C H_2 O C H_3$  が挙げられる。

20

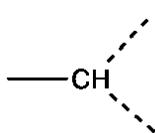
## 【0014】

「第二級炭素基」とは、基

## 【0015】

## 【化5】

30



## 【0016】

[式中、実線で表される結合は、第二級炭素基が結合した置換アリールの環原子に対するものであり、破線で表される両方の自由結合は、水素以外の1個または複数個の原子に対するものである。]

を意味する。これらの原子または基は、同一であっても異なっていてもよい。言いかえれば、破線で表される自由原子価は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは不活性官能基に対するものであってよい。第二級炭素基としては、たとえば、 $- C H(C H_3)_2$ 、 $- C H C l_2$ 、 $- C H(C_6 H_5)_2$ 、シクロヘキシル、 $- C H(C H_3)_2 O C H_3$ 、および  $- C H = C C H_3$  が挙げられる。

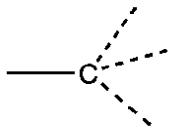
40

## 【0017】

「第三級炭素基」とは、式

## 【0018】

## 【化6】



## 【0019】

[式中、実線で表される結合は、第三級炭素基が結合した置換アリールの環原子に対するものであり、破線で表される3つの自由結合は、水素以外の1個または複数個の原子に対するものである。]

で表される基を意味する。言いかえれば、破線で表される結合は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは不活性官能基に対するものである。第三級炭素基としては、たとえば、 $-C(C_2H_5)_3$ 、 $-C(C_6H_5)_3$ 、 $-CCl_3$ 、 $-CF_3$ 、 $-C(CH_3)_2OCH_3$ 、 $-CCH$ 、 $-C(CH_3)_2CH=CH_2$ 、アリールおよび置換アリール、たとえば、フェニルおよび1-アダマンチルが挙げられる。

## 【0020】

「アリール」とは、自由原子価が芳香環の炭素原子に対するものである1価の芳香族基を意味する。アリールは、縮合されていてもよいし単結合もしくは他の基によって連結されてもよい1個以上の芳香環を有していてもよい。

## 【0021】

「置換アリール」とは、「置換ヒドロカルビル」の先の定義に記載されているように置換された1価の芳香族基を意味する。アリールと同じように、置換アリールは、縮合されていてもよいし単結合もしくは他の基によって連結されてもよい1個以上の芳香環を有していてもよいが、置換アリールが複素芳香環を有する場合、置換アリール基中の自由原子価は、炭素の代わりに複素芳香環のヘテロ原子（たとえば、窒素）に対するものであってもよい。

## 【0022】

「本質的に单一相液体充満」とは、本明細書中では、反応器の容量の少なくとも95体積パーセントが、单一相である液体によって占有されていることを意味する。反応器の容量のうちの少量は、ガスで占められていてもよい。たとえば、プロセス条件下で迅速に溶解するガスとしてエチレンを反応器に添加してもよい。しかしながら、ある少量の溶解性エチレンガスが存在していてもよい。反応器のファウリングから生じたいかなる固体も、反応器の容量には含めない。

## 【0023】

「バブルポイント」とは、本明細書中では、プロセス時にエチレンなどの成分のすべてを液体相（すなわち、溶解された状態）に保持するためにプロセス成分に加えなければならない最小圧力を意味する。バブルポイント圧は、プロセスの温度および液体相の組成により変化するであろう。たとえば、温度を上昇させるにつれて、エチレンガス相を含まない液体相（エチレンを含む）を保持するために必要とされる最小圧力は増大するであろう。その逆も成立する。バブルポイント圧はまた、液体媒質の組成によっても変化する。バブルポイントは、所与の設定条件下でエチレンガス相が「消失」する最小圧力を決定するためのビューポートを備えた圧力セルを用いて種々の条件下で測定することが可能である。バブルポイントを測定するのに有用な特定の技術は、A.Y.Dandekar, et al., Ind. Eng. Chem. Res., vol. 39, p. 2586-2591 (2000); WO 98/45691; およびS.Raham, et al., J. Pet. Sci. Eng., vol. 14, p. 25-34 (1995)に見いだされるであろう。これらの文献はいずれも、あらゆる目的に対してあたかも完全に記載されたかのごとく参照により本明細書に組み込まれるものとする。

## 【0024】

「イミノ窒素原子に結合したR<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>中の第1の環原子」とは、(I)に示されるイミノ窒素に結合したこれらの基中の環原子を意味し、たとえば、以下の例が挙げられる

10

20

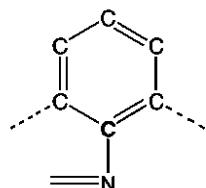
30

40

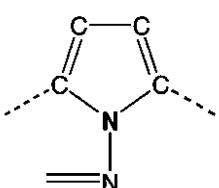
50

【0025】

【化7】



または



(IV)

(V)

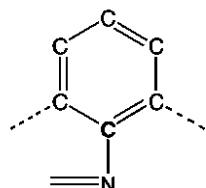
10

【0026】

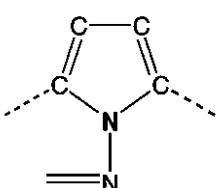
(I I) および (I I I) 中の環の 1 位に示される原子は、イミノ炭素原子に結合した第 1 の環原子である(アリール基に置換されうる他の基は図示されていない)。第 1 の環原子に隣接する環原子は、たとえば、(I V) および (V) に示される。ここで、これらの隣接原子への開放原子価は、破線で示される((I V) 中の 2, 6 - 位および (V) 中の 2, 5 - 位)。

【0027】

【化8】



または



(IV)

(V)

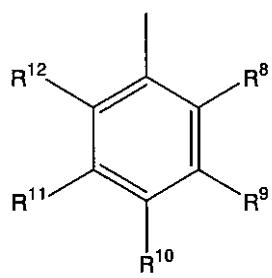
20

【0028】

(I) の好ましい 1 実施形態では、R<sup>6</sup> は、

【0029】

【化9】



(VI)

30

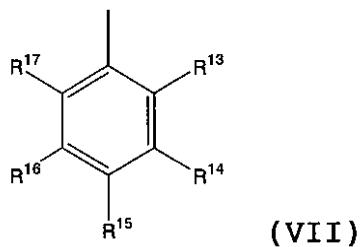
【0030】

かつ R<sup>7</sup> は、

【0031】

【化10】

40



## 【0032】

〔式中、

10

$R^8$  は、ハロゲン、第一級炭素基、第二級炭素基または第三級炭素基であり；かつ  
 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  および  $R^{17}$  は、それぞれに独立して、  
水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基であり；  
ただし：

$R^8$  がハロゲンまたは第一級炭素基である場合、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  および  $R^{17}$  のうちの 0  
、1 または 2 個は、ハロゲンまたは第一級炭素基であり、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  および  $R^{17}$  のうち  
の残りは、水素であり；あるいは

$R^8$  が第二級炭素基である場合、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  および  $R^{17}$  のうちの 0 または 1 個は、  
ハロゲン、第一級炭素基または第二級炭素基であり、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  および  $R^{17}$  のうち  
の残りは、水素であり；あるいは

20

$R^8$  が第三級炭素基である場合、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  および  $R^{17}$  のうちの 0 または 1 個は、  
第三級炭素基であり、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  および  $R^{17}$  のうちの残りは、水素であることを条件とし；

$R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  および  $R^{17}$  のうち互いにビシナル位にある任意の 2 つは、一緒にになって、環を形成してもよいことをさらなる条件とする】

である。

30

## 【0033】

上記の式 (V I) および (V I I) 中、 $R^8$  は、イミノ窒素に結合した第 1 の環原子に隣接する第 2 の環原子に対応し、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  および  $R^{17}$  は、第 1 の環原子に隣接する他の環原子に対応する。

30

## 【0034】

(V I) および (V I I) を含有する化合物 (I) では、

$R^8$  が第一級炭素基である場合、 $R^{13}$  は第一級炭素基であり、かつ  $R^{12}$  および  $R^{17}$  は水素であり；あるいは

$R^8$  が第二級炭素基である場合、 $R^{13}$  は第一級炭素基または第二級炭素基、より好ましくは第二級炭素基であり、かつ  $R^{12}$  および  $R^{17}$  は水素であり；あるいは

$R^8$  が第三級炭素基（より好ましくはトリハロメチルのようなトリハロ第三級炭素基）である場合、 $R^{13}$  は第三級炭素基（より好ましくはトリハロメチルのようなトリハロ第三級基）であり、かつ  $R^{12}$  および  $R^{17}$  は水素であり；あるいは

40

$R^8$  がハロゲンである場合、 $R^{13}$  はハロゲンであり、かつ  $R^{12}$  および  $R^{17}$  は水素であることが特に好ましい。

## 【0035】

(V I) および (V I I) が現われるすべての特定の好ましい化合物 (I) では、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  が水素であり；かつ / または  $R^4$  および  $R^5$  がメチルであることが好ましい。さらに好ましくは、

$R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  および  $R^{17}$  がすべて水素であり； $R^{13}$  がメチルであり；かつ  $R^8$  が第一級炭素基、より好ましくはメチルであり；あるいは

$R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  および  $R^{17}$  がすべて水素であ

50

り； $R^{1\sim 3}$  がエチルであり；かつ $R^8$  が第一級炭素基、より好ましくはエチルであり；あるいは

$R^9$ 、 $R^{1\sim 0}$ 、 $R^{1\sim 1}$ 、 $R^{1\sim 2}$ 、 $R^{1\sim 4}$ 、 $R^{1\sim 5}$ 、 $R^{1\sim 6}$  および $R^{1\sim 7}$  がすべて水素であり； $R^{1\sim 3}$  がイソプロピルであり；かつ $R^8$  が第一級炭素基、より好ましくはイソプロピルであり；あるいは

$R^9$ 、 $R^{1\sim 0}$ 、 $R^{1\sim 1}$ 、 $R^{1\sim 2}$ 、 $R^{1\sim 4}$ 、 $R^{1\sim 5}$ 、 $R^{1\sim 6}$  および $R^{1\sim 7}$  がすべて水素であり； $R^{1\sim 3}$  が $n$ -プロピルであり；かつ $R^8$  が第一級炭素基、より好ましくは $n$ -プロピルであり；あるいは

$R^9$ 、 $R^{1\sim 0}$ 、 $R^{1\sim 1}$ 、 $R^{1\sim 2}$ 、 $R^{1\sim 4}$ 、 $R^{1\sim 5}$ 、 $R^{1\sim 6}$  および $R^{1\sim 7}$  がすべて水素であり； $R^{1\sim 3}$  がクロロであり；かつ $R^8$  がハロゲン、より好ましくはクロロであり；あるいは

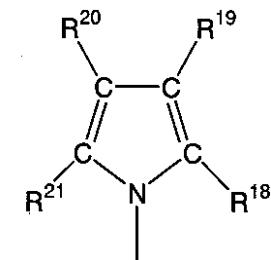
$R^9$ 、 $R^{1\sim 0}$ 、 $R^{1\sim 1}$ 、 $R^{1\sim 2}$ 、 $R^{1\sim 4}$ 、 $R^{1\sim 5}$ 、 $R^{1\sim 6}$  および $R^{1\sim 7}$  がすべて水素であり； $R^{1\sim 3}$  がトリハロメチル、より好ましくはトリフルオロメチルであり；かつ $R^8$  がトリハロメチル、より好ましくはトリフルオロメチルである。

【0036】

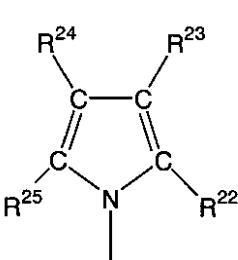
(I) の他の好ましい実施形態では、 $R^6$  および $R^7$  は、それぞれ、

【0037】

【化11】



(VIII)



および

(IX)

【0038】

[式中、

$R^{1\sim 8}$  は、ハロゲン、第一級炭素基、第二級炭素基または第三級炭素基であり；かつ $R^{1\sim 9}$ 、 $R^{2\sim 0}$ 、 $R^{2\sim 3}$  および $R^{2\sim 4}$  は、それぞれに独立して、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基であり；

ただし：

$R^{1\sim 8}$  がハロゲンまたは第一級炭素基である場合、 $R^{2\sim 1}$ 、 $R^{2\sim 2}$  および $R^{2\sim 5}$  のうちの 0、1 または 2 個は、ハロゲンまたは第一級炭素基であり、 $R^{2\sim 1}$ 、 $R^{2\sim 2}$  および $R^{2\sim 5}$  のうちの残りは、水素であり；あるいは

$R^{1\sim 8}$  が第二級炭素基である場合、 $R^{2\sim 1}$ 、 $R^{2\sim 2}$  および $R^{2\sim 5}$  のうちの 0 または 1 個は、ハロゲン、第一級炭素基または第二級炭素基であり、 $R^{2\sim 1}$ 、 $R^{2\sim 2}$  および $R^{2\sim 5}$  のうちの残りは、水素であり；

$R^{1\sim 8}$  が第三級炭素基である場合、 $R^{2\sim 1}$ 、 $R^{2\sim 2}$  および $R^{2\sim 5}$  のうちの 0 または 1 個は、第三級炭素基であり、 $R^{2\sim 1}$ 、 $R^{2\sim 2}$  および $R^{2\sim 5}$  のうちの残りは、水素であることを条件とし；

$R^{1\sim 8}$ 、 $R^{1\sim 9}$ 、 $R^{2\sim 0}$ 、 $R^{2\sim 1}$ 、 $R^{2\sim 2}$ 、 $R^{2\sim 3}$ 、 $R^{2\sim 4}$  および $R^{2\sim 5}$  のうち互いにビシナル位にある任意の 2 つは、一緒にになって、環を形成してもよいことをさらなる条件とする]

である。

【0039】

上記の式 (VIII) および (IX) 中、 $R^{1\sim 8}$  は、イミノ窒素に結合した第 1 の環原子

に隣接する第2の環原子に対応し、 $R^{2\ 1}$ 、 $R^{2\ 2}$ および $R^{2\ 5}$ は、第1の環原子に隣接する他の環原子に対応する。

#### 【0040】

(VII)および(X)を含有する化合物(I)では、  
 $R^{1\ 8}$ が第一級炭素基である場合、 $R^{2\ 2}$ は第一級炭素基であり、かつ $R^{2\ 1}$ および $R^{2\ 5}$ は水素であり；あるいは  
 $R^{1\ 8}$ が第二級炭素基である場合、 $R^{2\ 2}$ は第一級炭素基または第二級炭素基、より好ましくは第二級炭素基であり、かつ $R^{2\ 1}$ および $R^{2\ 5}$ は水素であり；あるいは  
 $R^{1\ 8}$ が第三級炭素基(より好ましくはトリハロメチルのようなトリハロ第三級炭素基)である場合、 $R^{2\ 2}$ は第三級炭素基(より好ましくはトリハロメチルのようなトリハロ第三級基)であり、かつ $R^{2\ 1}$ および $R^{2\ 5}$ は水素であり；あるいは  
 $R^{1\ 8}$ がハロゲンである場合、 $R^{2\ 2}$ はハロゲンであり、かつ $R^{2\ 1}$ および $R^{2\ 5}$ は水素である、  
 ことが特に好ましい。

#### 【0041】

(VII)および(X)が現われるすべての特定の好ましい化合物(I)では、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ が水素であり；かつ/または $R^4$ および $R^5$ がメチルであることが好ましい。さらに好ましくは、  
 $R^{1\ 9}$ 、 $R^{2\ 0}$ 、 $R^{2\ 1}$ 、 $R^{2\ 3}$ および $R^{2\ 4}$ がすべて水素であり； $R^{2\ 2}$ がメチルであり；かつ $R^{1\ 8}$ が第一級炭素基、より好ましくはメチルであり；あるいは  
 $R^{1\ 9}$ 、 $R^{2\ 0}$ 、 $R^{2\ 1}$ 、 $R^{2\ 3}$ および $R^{2\ 4}$ がすべて水素であり； $R^{2\ 2}$ がエチルであり；かつ $R^{1\ 8}$ が第一級炭素基、より好ましくはエチルであり；あるいは  
 $R^{1\ 9}$ 、 $R^{2\ 0}$ 、 $R^{2\ 1}$ 、 $R^{2\ 3}$ および $R^{2\ 4}$ がすべて水素であり； $R^{2\ 2}$ がイソプロピルであり；かつ $R^{1\ 8}$ が第一級炭素基、より好ましくはイソプロピルであり；あるいは  
 $R^{1\ 9}$ 、 $R^{2\ 0}$ 、 $R^{2\ 1}$ 、 $R^{2\ 3}$ および $R^{2\ 4}$ がすべて水素であり； $R^{2\ 2}$ がn-プロピルであり；かつ $R^{1\ 8}$ が第一級炭素基、より好ましくはn-プロピルであり；あるいは  
 $R^{1\ 9}$ 、 $R^{2\ 0}$ 、 $R^{2\ 1}$ 、 $R^{2\ 3}$ および $R^{2\ 4}$ がすべて水素であり； $R^{2\ 2}$ がクロロまたはプロモであり；かつ $R^{1\ 8}$ がハロゲン、より好ましくはクロロまたはプロモである。

#### 【0042】

活性オリゴマー化触媒は、さまざまな方法により調製することが可能である。たとえば、米国特許第595555号および米国特許第6103946号、ならびに米国特許第6232259号および国際特許公開第00/08034号を参照されたい。これらの文献はいずれも、あらゆる目的に対してあたかも完全に記載されたかのごとく参照により本明細書に組み込まれるものとする。

#### 【0043】

活性触媒種に対してアルキルアルミニウム化合物のような共触媒が必要である場合、(I)の鉄錯体、たとえば、(I)とFeCl<sub>2</sub>との錯体を、アルキルアルミニウム化合物、好ましくはメチルアルミニノキサンのようなアルミニノキサンと反応させて活性なエチレンオリゴマー化種を形成することも可能である。オリゴマー化におけるアルミニウム(アルキルアルミニウム化合物として)と鉄(錯体として)との比は、約10から約1000にすることが可能である。

#### 【0044】

本発明の方法で使用される触媒は、担持されていないものであってもよいし、先に組み入れた参考文献に開示されているようないくつかの周知の担体のいずれかに担持させてもよい。しかしながら、好ましくは、担持されていない形態で触媒を使用する。

#### 【0045】

本明細書に記載の方法では、ほとんどの化学製造法の場合と同様に、多くの場合、製造プラントの初期資本コストと所望の生成物を製造する操業コストとの間で調整がなされる。ための例外的に低いに帰着する、本明細書に記載の方法は、これらの2つの因子間の調整を行って、-オレフィンの製造コストを大幅に低下させる。本明細書に記載のパラメー

ターの範囲内で、エチレンのコスト、エネルギーのローカルコストなどのような種々の因子に基づいて、コストをさらに最適化するように小変更を加えることができる。

【0046】

「連続攪拌タンク反応器またはその等価物」とは、本明細書中では、当業者により理解されているような連続攪拌タンク反応器（「CSTR」）およびそれと機能的に等価であるとみなされる反応器構成を意味する。

【0047】

標準的なCSTRは、触媒成分（1種または複数種）、任意の再循環 - オレフィン（溶媒）または他の溶媒およびエチレンに対する入口と、生成物ストリームに対する出口とを備えた攪拌タンクを含む。CSTRは当技術分野で周知である。たとえば、J. I. Kroschwitz, et al., Ed., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., Vol. 20, John Wiley & Sons, New York, 1996, pp. 1007-1059を参照されたい。この文献は、あらゆる目的に対してあたかも完全に記載されたかのごとく参考により本明細書に組み込まれるものとする。

【0048】

上述したように、CSTRに対する機能的等価物、たとえば、成分がループ全体にわたって本質的に均一である循環ループ反応器を使用してもよい。そのような機能的等価物は周知であるか、または当業者により容易に決定することができる。

【0049】

たとえば、直列接続された2台の小型の反応器（好ましい構成）よりも経費がかさむ可能性のある非常に大型の反応器を設置しないでもすむように、または反応系に十分な冷却能力を提供するために、直列接続された2台以上のCSTR（または等価物）を使用することも可能である（以下を参照されたい）。

【0050】

反応は、プロセス成分（触媒、溶媒、エチレンおよび生成物）を本質的に单一相液体であるようにして反応器が本質的に单一相液体充満となるような圧力で行われる。好ましくは、この圧力は、バブルポイント圧を超える圧力からバブルポイント圧の2倍未満までの範囲であるが、エチレンの臨界圧を超えないものとする。そうすることにより、本発明に使用される反応器（1台または複数台）は、本質的に单一相液体充満状態で運転される。これにより、反応器の容量が最も効率的に使用され、この場合、反応器の全容量を用いて - オレフィンが生成される。エチレンは、当技術分野で公知であるスパージもしくはディップ管、スパージリングなどに通してバブルポイントまたはそれよりも高い圧力でガスとして反応器に導入してもよい。ガスが溶解する間、少量のエチレン気泡（<反応器の5体積%）が存在してもよく、この場合も依然として本発明では液体充満とみなされる。

【0051】

この方法は、「溶媒」中、液体相で行われる。溶媒は、プロセス成分のいずれとも有意な程度に反応することのない不活性有機液体のような液体であってもよい。好ましくは、溶媒は、オリゴマー化自体の反応生成物、すなわち、1種以上の - オレフィン、好ましくはこの方法により生成された - オレフィンの混合物または部分混合物（たとえば、1-ブテンのように沸点がそれほど低くない - オレフィン）である。この方法を開始するにあたり、最初に別の溶媒を使用して最終的に液体媒質がほとんど - オレフィンになるようにもよいし、最初から1種以上の - オレフィンを使用してもよい。生成物ストリームの - オレフィンの一部分を反応器に再循環させてプロセス用の追加「溶媒」（特に、エチレンオリゴマー化成分）としてもよいし、 - オレフィンをまったく再循環させないでもよい。

【0052】

通常、約35と約80の間、より好ましくは約35と約75の間であるプロセス温度は、いくつかの形で - オレフィンの製造コストに影響を及ぼす。温度が高いほど、反応器に対して行わなければならぬ冷却処理が軽減され、かつ／または所望の温度に保

10

20

30

40

50

持するために使用される冷却剤の温度が高くなる。冷却処理の軽減および／または冷却剤温度の増大により、一般的にはコストが減少する。温度を上昇させるとともに、活性オリゴマー化触媒の劣化が増大する。触媒の良好な絶対的生産性と組み合わせられた - オレフィンの最大量生産が、通常、約 45 から約 65 の範囲で行われることを見いだした。したがって、この温度範囲が好ましい。最後に、温度はまた、液体相のバブルポイント圧およびエチレン量に影響を及ぼす。温度が高いほど、単一相を保持するのに必要な圧力は高くなり、製造プラントの資本コストが増大する。なぜなら、たとえば、より肉厚の容器が必要とされ、より高いエチレン圧力を得るためにコンプレッサーが大型化するからである。圧力が高いほど、エネルギーコストがかさむようになる。この場合にもまた、記載の温度範囲にすれば、中程度のバブルポイント圧になる。

10

## 【0053】

図1は、この方法で生成された - オレフィンの典型的な混合物を溶媒として使用して 25 から 80 の範囲の温度に対するバブルポイント圧を示したものである。約 0.74 のシュルツ・フローリー定数（以下を参照されたい）および 10 重量パーセントのエチレン含量を有する。図1において、グラフ中の直線の上側の圧力では単一相が存在し、一方、グラフ中の直線の下側の圧力では液体および気体相が存在するであろう。このグラフは、成分のこの特定混合物に特有なものであるが、成分の他の組み合わせに対しても、類似のプロットを行うことができる。好ましくは、反応器（1台もしくは複数台）の全圧は、それらの特定プロセス条件下でバブルポイント圧の 1.0 から約 1.5 倍、より好ましくはバブルポイント圧の 1.0 から約 1.2 倍である。

20

## 【0054】

反応に使用されるエチレンオリゴマー化触媒の量は、好ましくは、反応器（1台もしくは複数台）の冷却容量により許容される最大量であろう。触媒は、第1の反応器だけに添加してもよいし、直列接続された1台以上の後続の反応器に添加してもよい。さまざまな量の触媒をそれぞれの反応器に添加することも可能である。オリゴマー化は、きわめて発熱的であり、オリゴマー化されるエチレン 1 モルあたり 100 kJ の発熱を伴う。したがって、反応器（1台もしくは複数台）の高い容積生産性を保持しつつ所望のプロセス温度を保持するために、通常、反応器（1台もしくは複数台）に対して冷却処理が施されるであろう。

30

## 【0055】

それぞれの反応器の温度および／または圧力が、異なっていてもよい。エチレンは、第1の反応器だけに添加してもよいし、任意の組み合わせの反応器に添加してもよい。

## 【0056】

冷却は、当技術分野で公知の任意の方法により行うことが可能である。たとえば、内容物を冷却するために、1台以上の反応器の内部に冷却管を通してよい。他の冷却方法には、反応器の外部に1台以上の熱交換器を配置して液体ループにより反応器に接続することによって反応器の内容物を冷却する方法がある。これらの外部熱交換器は、典型的なシェルおよびチューブ熱交換器であってもよい。それらには、反応器内部の熱交換器よりも容易に洗浄を行いうこと、および2台以上の外部熱交換器が存在する場合、製造プロセスを継続しながら、それらのうちの1台を洗浄のために停止させることが可能であるという利点がある。これらの外部熱交換ループによる循環はまた、反応器の内容物の攪拌を支援する可能性もある。冷却用ジャケットで反応器（1台もしくは複数台）を覆ってもよい。反応器のうちのいくつかまたはすべてに送られるフィードの一部分または全部を冷却することにより、成分の顯熱で反応器（1台もしくは複数台）を冷却（支援）することも可能である。2台以上の反応器を使用する場合、反応器を連結する液体ライン（1本もしくは複数本）を冷却し、かつ／または熱交換器に通すことが可能である。これらの方法のいずれかまたはすべてを任意に組み合わせて使用し、必要に応じてプロセス成分を冷却することにより、所望のプロセス温度を保持することも可能である。

40

## 【0057】

この製造プラントの資本コストおよびその操業コストに関与する重要な項目は、プロセス

50

時に再循環されなければならないエチレンの量である。エチレンの再循環には、多くの場合、生成物ストリームからの未反応エチレンのフラッシング、他の揮発性成分（たとえば、1-ブテン）からの分離、および1台以上の反応器への再圧縮供給が含まれる。コンプレッサーおよび関連装置は、資本コストを非常に増大させ、多くのエネルギーを使用する。

### 【0058】

再循環エチレンの量を低減するために、この方法にはまた、エチレンフィード（最終反応器に供給される液体に溶解されているエチレン以外）が供給されない直列接続された「最終」反応器が含まれていてもよい。したがって、最終反応器から送出される液体中のエチレン濃度は、減少するであろう。なぜなら、送入されたエチレンの一部分が - オレフィン生成反応により消費されるからである。

### 【0059】

この最終反応器は、1相（液体充満）最終CSTR（または等価物）であってもよいし、単に液体充満最終プラグフロー反応器であってもよい。プラグフロー反応器については、当技術分野で周知である。たとえば、J. I. Kroschwitz, et al., Ed., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> Ed., Vol. 20, John Wiley & Sons, New York, 1996, p. 1007-1059を参照されたい。この文献は、あらゆる目的に対してあたかも完全に記載されたかのごとく参照により本明細書に組み入れられるものとする。最終反応器に対するフィードは、反応器列中の最後の液体充満反応器から送られる。前の反応器からの圧力を保持することにより、および／または温度を低下させることにより、最終反応器中で単一相を保持することができる。温度を低下させるとバブルポイント圧が低下するので、その温度における液体のバブルポイントまで圧力を低下させてもよい。たとえば、最後の反応器と「最終」反応器との間のラインは、プロセス液体の温度を低下させる熱交換器を含んでいてもよく、その後、液体に加える圧力を低下させてもよい。しかしながら、前の反応器で観測されるのと同一の圧力に最終反応器の圧力を保持することが好ましい。

### 【0060】

最終反応器はプラグフロー反応器であることが好ましい。最終反応器から送出される液体相中のエチレン含量の低減は、CSTRよりもプラグフロー反応器のほうがより容易に行える。本質的には、最終反応器は、プロセスに供給されたエチレンの全転化率を増大させ、それにより、再循環されるエチレンの量を減少させる。

### 【0061】

図2は、1台のCSTR液体充満反応器と最終單一相プラグフロー反応器とを備えた - オレフィン製造プラントの1つの可能な構成の概略図を示している。CSTR反応器1は、攪拌機2と、外部冷却ループ5にエチレンガスを供給するエチレンフィード管3と、オリゴマー化触媒フィードライン4と、熱交換器6により冷却される外部冷却ループ5とを備えている。ここで、熱交換（冷却）流体は、ライン7を介して熱交換器6に供給され、ライン8を介して排出される。1から送出された液体は、ポンプ9により5を通って循環される。液体24は、ライン10を介して1から送出され、ライン12および13により冷却剤が循環されるシェルおよびチューブ熱交換器11を通って、最終プラグフロー反応器15に送られる。15中の液体16は、ライン17から減圧弁18を通って気液分離器19に入る。次に、20からの - オレフィンを含有した液体ストリームを、たとえば、分別蒸留により種々の - オレフィンを分離することによって、精製してもよい。19からのほとんどがエチレンであるオーバーヘッドは、ライン21およびコンプレッサー22を通って（図示されていないが、エチレンを精製してもよい）1に戻される。ライン21はまた、再循環エチレンストリームから不純物を除去するためにエチレンバージライン23を有する。また、図示されていないが、20中の生成物ストリームの比較的少量部分を1に再循環せざることが可能である。この際、1に直接送入されるか、または4から供給されるオリゴマー化触媒との混合が行われる保持容器に送入される。1の内容物を合理的

10

20

30

40

50

に均一に保持するのに十分な攪拌が冷却ループ5からの循環により提供できる場合、攪拌機2は必要でないかもしれない。その際、3から5へ、さらに1へのエチレンの添加により、さらなる攪拌が提供される可能性がある。このプラントのすべての詳細項目が示されているわけではなく、主要な容器およびいくつかの他の装置が示されているにすぎない。種々のライン上の矢印は、搬送されるガスまたは液体の流れの方向を示している。

### 【0062】

本明細書に記載されているオリゴマー化触媒を用いると、 $\alpha$ -オレフィンの混合物が得られる。得されるオレフィンの分子量の尺度は、シュルツ・フローリー理論から誘導される係数Kである(たとえば、B. Elvers, et al., Ed. Ullmann's Encyclopedie of Industrial Chemistry, Vol. A13, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1989, p. 243-247 and 275-276を参照されたい)。これは次のように定義される。

$$K = n(C_{n+2}\text{ オレフィン}) / n(C_n\text{ オレフィン})$$

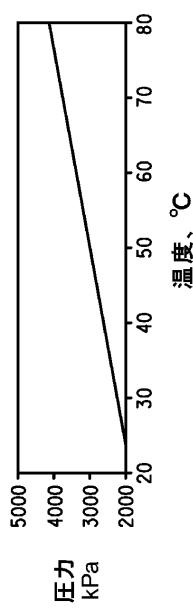
式中、 $n(C_n\text{ オレフィン})$ は、 $n$ 個の炭素原子を含有するオレフィンのモル数であり、そして $n(C_{n+2}\text{ オレフィン})$ は、 $n+2$ 個の炭素原子を含有するオレフィン、言い換えれば、 $C_n\text{ オレフィン}$ の次に高級なオリゴマー、のモル数である。これから、得られたオリゴマー反応生成物混合物中の種々のオレフィンの重量(質量)分率を決定することができる。商業上最も関心の高いオレフィンを製造するためには、係数Kが約0.65から約0.8までの範囲にあることが好ましい。この係数は、ある程度、変化させることができる。たとえば、先に組み入れるものとした米国特許第6103946号を参照されたい。

### 【図面の簡単な説明】

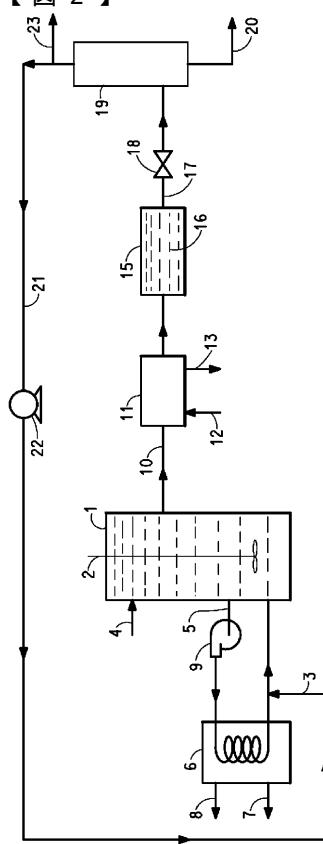
【図1】エチレンおよび本発明の方法で典型的に得られる $\alpha$ -オレフィンの混合物の温度( ) vs バブルポイント圧(MPa単位)のグラフである。

【図2】本発明の方法による $\alpha$ -オレフィン製造用のプラント例の概略図を示している。

【図1】



【図2】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
24 January 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/06192 A1

- (51) International Patent Classification: C07C 2/32 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/US01/22628
- (22) International Filing Date: 18 July 2001 (18.07.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/218,888 18 July 2000 (18.07.2000) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): E.I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY (US/US); 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): CULVER, David, A. [US/US]; 84 Pointers-Auburn Road, Salem, NJ 08079 (US); SCHIFFINO, Rinaldo, S. [US/US]; 4809 Threadneedle Road, Wilmington, DE 19807 (US). CITRON, Joel, David [US/US]; 2003 Ferndale Drive, Wilmington, DE 19810 (US).
- (74) Agent: LERMAN, Bart, E.; E.I. Dupont De Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:  
 — with international search report  
 — before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/06192 A1

(54) Title: MANUFACTURING PROCESS FOR  $\alpha$ -OLEFINS

(57) Abstract: An efficient manufacturing process for  $\alpha$ -olefins using certain iron containing ethylene oligomerization catalysts, comprises one or more liquid full reactors which are approximately at the bubble point of reacting ethylene, and optionally a final reactor which is at a lower pressure than the first reactor, both operating under other specified conditions. This process minimizes both the capital and operating costs for the plant. The  $\alpha$ -olefins produced are useful as monomers for polymers and as chemical intermediates, for example for making detergents.

WO 02/06192

PCT/US01/22628

TITLEMANUFACTURING PROCESS FOR  $\alpha$ -OLEFINSFIELD OF THE INVENTION

An efficient manufacturing process for  $\alpha$ -olefins using  
5 certain iron containing ethylene oligomerization catalysts,  
comprises one or more liquid full reactors which are ap-  
proximately at the bubble point of reacting ethylene, and  
optionally a final reactor to which no ethylene is fed, both  
operating under other specified conditions.

TECHNICAL BACKGROUND

$\alpha$ -Olefins are important items of commerce, billions of  
kilograms being manufactured yearly. They are useful as  
monomers for (co)polymerizations and as chemical intermediates  
for the manufacture of many other materials, for example detergents and surfactants. Presently most  $\alpha$ -olefins  
15 are made by the catalyzed oligomerization of ethylene by various catalysts, especially certain nickel complexes or aluminum alkyls, see for instance US4020121 and I. Kroschwitz, et al., Ed., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical  
20 Technology, 4<sup>th</sup> Ed., Vol. 17, John Wiley & Sons, New York, pp. 839-858. Depending on the catalyst used and the product distribution desired various processes are used, but they tend to operate at high pressures, and/or high temperatures, and/or have large recycle streams, and/or be complex (for example recycle of catalyst streams), all of which increases  
25 the capital cost of the manufacturing plant and/or increases plant operating costs, both of course undesirable. Therefore better processes for making  $\alpha$ -olefins are of commercial interest.

Recently, as reported in US5955555 and US6103946, both  
30 of which are hereby incorporated by reference herein for all purposes as if fully set forth, it has been found that iron complexes of certain tridentate ligands are excellent cata-

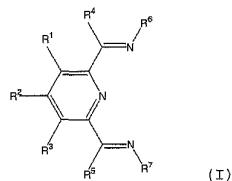
WO 02/06192

PCT/US01/22628

lysts for the production of  $\alpha$ -olefins from ethylene. Described herein is a manufacturing process for  $\alpha$ -olefins which is especially useful with such catalysts. This process results in lower capital costs for the manufacturing plant and/or lower operating costs for the plant than is found in other processes.

SUMMARY OF THE INVENTION

This invention concerns a process for the production of a linear  $\alpha$ -olefin product, comprising the step of contacting, in a continuous stirred tank reactor or its equivalent, process ingredients comprising an active ethylene oligomerization catalyst composition, ethylene and a solvent, at a temperature of from about 35°C to about 80°C, and at a pressure such that the continuous stirred tank reactor or its equivalent is essentially single phase liquid full, wherein the active ethylene oligomerization catalyst comprises an iron complex of a compound of the formula



wherein:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are each independently hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl or an inert functional group, provided that any two of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> vicinal to one another taken together may form a ring;

R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are each independently hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl or an inert functional group;

WO 02/06192

PCT/US01/22628

R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> are each independently a substituted aryl having a first ring atom bound to the imino nitrogen, provided that:

5 in R<sup>6</sup>, a second ring atom adjacent to said first ring atom is bound to a halogen, a primary carbon group, a secondary carbon group or a tertiary carbon group; and further provided that

10 in R<sup>6</sup>, when said second ring atom is bound to a halogen or a primary carbon group, none, one or two of the other ring atoms in R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> adjacent to said first ring atom are bound to a halogen or a primary carbon group, with the remainder of the ring atoms adjacent to said first ring atom being bound to a hydrogen atom; or

15 in R<sup>6</sup>, when said second ring atom is bound to a secondary carbon group, none, one or two of the other ring atoms in R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> adjacent to said first ring atom are bound to a halogen, a primary carbon group or a secondary carbon group, with the remainder of the ring atoms adjacent to said first ring atom being bound to a hydrogen atom; or

20 in R<sup>6</sup>, when said second ring atom is bound to a tertiary carbon group, none or one of the other ring atoms in R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> adjacent to said first ring atom are bound to a tertiary carbon group, with the remainder of the ring atoms adjacent to said first ring atom being bound to a hydrogen atom.

25 These and other features and advantages of the present invention will be more readily understood by those of ordinary skill in the art from a reading of the following detailed description. It is to be appreciated that certain features of the invention which are, for clarity, described below in the context of separate embodiments, may also be provided in combination in a single embodiment. Conversely, various features of the invention which are, for brevity,

WO 02/06192

PCT/US01/22628

described in the context of a single embodiment, may also be provided separately or in any subcombination.

BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

Figure 1 is a graph of temperature (°C) vs. bubble point pressure (in MPa) of ethylene and a mixture of  $\alpha$ -olefins typically obtained in the process of the present invention.

Figure 2 shows a sample schematic diagram of a plant for manufacturing  $\alpha$ -olefins by the present process.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

Herein, certain terms are used. Some of them are:

A "hydrocarbyl group" is a univalent group containing only carbon and hydrogen. As examples of hydrocarbyls may be mentioned unsubstituted alkyls, cycloalkyls and aryls.

If not otherwise stated, it is preferred that hydrocarbyl groups (and alkyl groups) herein contain 1 to about 30 carbon atoms.

By "substituted hydrocarbyl" herein is meant a hydrocarbyl group that contains one or more substituent groups which are inert under the process conditions to which the compound containing these groups is subjected (e.g., an inert functional group, see below). The substituent groups also do not substantially detrimentally interfere with the oligomerization process or operation of the oligomerization catalyst system. If not otherwise stated, it is preferred that substituted hydrocarbyl groups herein contain 1 to about 30 carbon atoms. Included in the meaning of "substituted" are rings containing one or more heteroatoms, such as nitrogen, oxygen and/or sulfur, and the free valence of the substituted hydrocarbyl may be to the heteroatom. In a substituted hydrocarbyl, all of the hydrogens may be substituted, as in trifluoromethyl.

WO 02/06192

PCT/US01/22628

By "(inert) functional group" herein is meant a group, other than hydrocarbyl or substituted hydrocarbyl, which is inert under the process conditions to which the compound containing the group is subjected. The functional groups also do not substantially deleteriously interfere with any process described herein that the compound in which they are present may take part in. Examples of functional groups include halo (fluoro, chloro, bromo and iodo), and ether such as -OR<sup>50</sup> wherein R<sup>50</sup> is hydrocarbyl or substituted hydrocarbyl. In cases in which the functional group may be near a transition metal atom, the functional group alone should not coordinate to the metal atom more strongly than the groups in those compounds that are shown as coordinating to the metal atom, that is they should not displace the desired coordinating group.

By a "cocatalyst" or a "catalyst activator" is meant one or more compounds that react with a transition metal compound to form an activated catalyst species. One such catalyst activator is an "alkyl aluminum compound" which, herein, is meant a compound in which at least one alkyl group is bound to an aluminum atom. Other groups such as, for example, alkoxide, hydride and halogen may also be bound to aluminum atoms in the compound.

By a "linear  $\alpha$ -olefin product" is meant a composition predominantly comprising a compound (or mixture of compounds) of the formula H(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>CH=CH<sub>2</sub> wherein q is an integer of 1 to about 18. In most cases, the linear  $\alpha$ -olefin product of the present process will be a mixture of compounds having differing values of q of from 1 to 18, with a minor amount of compounds having q values of more than 18. Preferably less than 50 weight percent, and more preferably less than 20 weight percent, of the product will have q values over 18. The product may further contain small amounts

WO 02/06192

PCT/US01/22628

(preferably less than 30 weight percent, more preferably less than 10 weight percent, and especially preferably less than 2 weight percent) of other types of compounds such as alkanes, branched alkenes, dienes and/or internal olefins.

5 By a "primary carbon group" herein is meant a group of the formula  $-\text{CH}_2---$ , wherein the free valence --- is to any other atom, and the bond represented by the solid line is to a ring atom of a substituted aryl to which the primary carbon group is attached. Thus the free valence --- may be bonded to a hydrogen atom, a halogen atom, a carbon atom, an oxygen atom, a sulfur atom, etc. In other words, the free valence --- may be to hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl or a functional group. Examples of primary carbon groups include  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{OCH}_3$  and

15  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ .

By a "secondary carbon group" is meant the group



wherein the bond represented by the solid line is to a ring atom of a substituted aryl to which the secondary carbon group is attached, and both free bonds represented by the dashed lines are to an atom or atoms other than hydrogen. These atoms or groups may be the same or different. In other words the free valences represented by the dashed lines may be hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl or inert 25 functional groups. Examples of secondary carbon groups include  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{CHCl}_2$ ,  $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , cyclohexyl,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ , and  $-\text{CH}=\text{CCH}_3$ .

By a "tertiary carbon group" is meant a group of the formula



30

WO 02/06192

PCT/US01/22628

wherein the bond represented by the solid line is to a ring atom of a substituted aryl to which the tertiary carbon group is attached, and the three free bonds represented by the dashed lines are to an atom or atoms other than hydrogen. In other words, the bonds represented by the dashed lines are to hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl or inert functional groups. Examples of tertiary carbon groups include  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $-\text{CCl}_3$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , aryl and substituted aryl such as phenyl and 1-adamantyl.

By "aryl" is meant a monovalent aromatic group in which the free valence is to the carbon atom of an aromatic ring. An aryl may have one or more aromatic rings which may be fused, connected by single bonds or other groups.

By "substituted aryl" is meant a monovalent aromatic group substituted as set forth in the above definition of "substituted hydrocarbyl". Similar to an aryl, a substituted aryl may have one or more aromatic rings which may be fused, connected by single bonds or other groups; however, when the substituted aryl has a heteroaromatic ring, the free valence in the substituted aryl group can be to a heteroatom (such as nitrogen) of the heteroaromatic ring instead of a carbon.

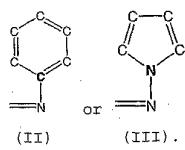
By "essentially single phase liquid full" herein is meant that at least 95 volume percent of the reactor volume is occupied by a liquid that is a single phase. Small amounts of the reactor volume may be taken up by gas, for example ethylene may be added to the reactor as a gas, which dissolves rapidly under the process conditions. Nevertheless, some small amount of dissolving ethylene gas may be present. Not counted in the reactor volume is any solid resulting from fouling of the reactor.

WO 02/06192

PCT/US01/22628

By a "bubble point" herein is meant the minimum pressure that must be exerted on the process ingredients to keep all of the ingredients, including ethylene, in the process in the liquid phase (i.e., dissolved). The bubble point pressure will vary with the temperature of the process and the composition of the liquid phase. For example, as the temperature is raised, the minimum pressure needed to maintain a liquid phase (including ethylene) without an ethylene gas phase will increase, and vice versa. The bubble point pressure also changes with the composition of the liquid medium. The bubble point may be measured under various conditions using a pressure cell with a viewport to determine the minimum pressure which, under a given set of conditions, the ethylene gas phase "disappears". Specific techniques that are useful for measuring bubble points will be found in A.Y. Dandekar, et al., Ind. Eng. Chem. Res., vol. 39, p. 2586-2591 (2000); WO98/45691; and S. Raham, et al., J. Pet. Sci. Eng., vol. 14, p. 25-34 (1995), all of which are hereby incorporated by reference herein for all purposes as if fully set forth.

By a "first ring atom in R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> bound to an imino nitrogen atom" is meant the ring atom in these groups bound to an imino nitrogen shown in (I), for example

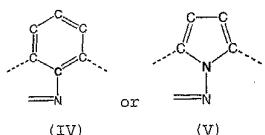


The atoms shown in the 1-position in the rings in (II) and (III) are the first ring atoms bound to an imino carbon atom (other groups which may be substituted on the aryl groups are not shown). Ring atoms adjacent to the first ring atoms are shown, for example, in (IV) and (V), where the open va-

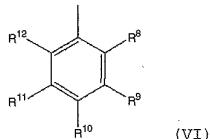
WO 02/06192

PCT/US01/22628

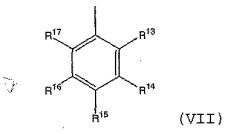
lencies to these adjacent atoms are shown by dashed lines (the 2,6-positions in (IV) and the 2,5-positions in (V)).



In one preferred embodiment of (I), R<sup>6</sup> is



and R<sup>7</sup> is



wherein:

R<sup>8</sup> is a halogen, a primary carbon group, a secondary carbon group or a tertiary carbon group; and

R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> and R<sup>17</sup> are each independently hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl or a functional group;

provided that:

when R<sup>8</sup> is a halogen or primary carbon group none, one or two of R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> and R<sup>17</sup> are a halogen or a primary carbon group, with the remainder of R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> and R<sup>17</sup> being hydrogen; or

when R<sup>8</sup> is a secondary carbon group, none or one of R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> and R<sup>17</sup> is a halogen, a primary carbon group or a secon-

WO 02/06192

PCT/US01/22628

dary carbon group, with the remainder of R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> and R<sup>17</sup> being hydrogen; or

when R<sup>8</sup> is a tertiary carbon group, none or one of R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> and R<sup>17</sup> is tertiary carbon group, with the remainder of R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> and R<sup>17</sup> being hydrogen;

and further provided that any two of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> and R<sup>17</sup> vicinal to one another, taken together may form a ring.

In the above formulas (VI) and (VII), R<sup>8</sup> corresponds to the second ring atom adjacent to the first ring atom bound to the imino nitrogen, and R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> and R<sup>17</sup> correspond to the other ring atoms adjacent to the first ring atom.

In compounds (I) containing (VI) and (VII), it is particularly preferred that:

if R<sup>8</sup> is a primary carbon group, R<sup>13</sup> is a primary carbon group, and R<sup>12</sup> and R<sup>17</sup> are hydrogen; or

if R<sup>8</sup> is a secondary carbon group, R<sup>13</sup> is a primary carbon group or a secondary carbon group, more preferably a secondary carbon group, and R<sup>12</sup> and R<sup>17</sup> are hydrogen; or

if R<sup>8</sup> is a tertiary carbon group (more preferably a trihalo tertiary carbon group such as a trihalomethyl), R<sup>13</sup> is a tertiary carbon group (more preferably a trihalotertiary group such as a trihalomethyl), and R<sup>12</sup> and R<sup>17</sup> are hydrogen; or

if R<sup>8</sup> is a halogen, R<sup>13</sup> is a halogen, and R<sup>12</sup> and R<sup>17</sup> are hydrogen.

In all specific preferred compounds (I) in which (VI) and (VII) appear, it is preferred that R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are hydrogen; and/or R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are methyl. It is further preferred that:

R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> and R<sup>17</sup> are all hydrogen; R<sup>13</sup> is methyl; and R<sup>8</sup> is a primary carbon group, more preferably methyl; or

WO 02/06192

PCT/US01/22628

$R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  and  $R^{17}$  are all hydrogen;  $R^{13}$  is ethyl; and  $R^8$  is a primary carbon group, more preferably ethyl; or

$R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  and  $R^{17}$  are all hydrogen; 5  
 $R^{13}$  is isopropyl; and  $R^8$  is a primary carbon group, more  
preferably isopropyl; or

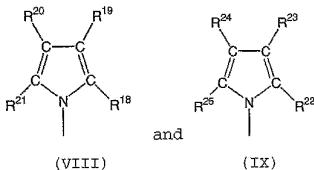
$R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  and  $R^{17}$  are all hydrogen;  $R^{13}$  is n-propyl; and  $R^8$  is a primary carbon group, more preferably n-propyl; or

10            $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  and  $R^{17}$  are all hydrogen;  
R<sup>13</sup> is chloro; and R<sup>8</sup> is a halogen, more preferably chloro;  
or

$R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$  and  $R^{17}$  are all hydrogen;  $R^{13}$  is trihalomethyl, more preferably trifluoromethyl; and  $R^8$

15 is a trihalomethyl, more preferably trifluoromethyl.

In another preferred embodiment of (I),  $R^6$  and  $R^7$  are, respectively



20 wherein:

$R^{18}$  is a halogen, a primary carbon group, a secondary carbon group or a tertiary carbon group; and

$R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{23}$  and  $R^{24}$  are each independently hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl or a functional group;

provided that:

when  $R^{18}$  is a halogen or primary carbon group none, one or two of  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  and  $R^{25}$  are a halogen or a primary carbon group, with the remainder of  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  and  $R^{25}$  being hydrogen; or

WO 02/06192

PCT/US01/22628

when R<sup>18</sup> is a secondary carbon group, none or one of R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> and R<sup>25</sup> is a halogen, a primary carbon group or a secondary carbon group, with the remainder of R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> and R<sup>25</sup> being hydrogen;

5 when R<sup>18</sup> is a tertiary carbon group, none or one of R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> and R<sup>25</sup> is a tertiary carbon group, with the remainder of R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> and R<sup>25</sup> being hydrogen;

and further provided that any two of R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup> and R<sup>25</sup> vicinal to one another, taken together 10 may form a ring.

In the above formulas (VIII) and (IX), R<sup>18</sup> corresponds to the second ring atom adjacent to the first ring atom bound to the imino nitrogen, and R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> and R<sup>25</sup> correspond to the other ring atoms adjacent to the first ring atom.

15 In compounds (I) containing (VIII) and (IX), it is particularly preferred that:

if R<sup>18</sup> is a primary carbon group, R<sup>22</sup> is a primary carbon group, and R<sup>21</sup> and R<sup>25</sup> are hydrogen; or

if R<sup>18</sup> is a secondary carbon group, R<sup>22</sup> is a primary carbon group or a secondary carbon group, more preferably a secondary carbon group, and R<sup>21</sup> and R<sup>25</sup> are hydrogen; or

if R<sup>18</sup> is a tertiary carbon group (more preferably a trihalo tertiary carbon group such as a trihalomethyl), R<sup>22</sup> is a tertiary carbon group (more preferably a trihalotertiary group such as a trihalomethyl), and R<sup>21</sup> and R<sup>25</sup> are hydrogen; or

if R<sup>18</sup> is a halogen, R<sup>22</sup> is a halogen, and R<sup>21</sup> and R<sup>25</sup> are hydrogen.

In all specific preferred compounds (I) in which (VIII) and (IX) appear, it is preferred that R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are hydrogen; and/or R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are methyl. It is further preferred that:

WO 02/06192

PCT/US01/22628

R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>23</sup> and R<sup>24</sup> are all hydrogen; R<sup>22</sup> is methyl; and R<sup>18</sup> is a primary carbon group, more preferably methyl; or  
R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>23</sup> and R<sup>24</sup> are all hydrogen; R<sup>22</sup> is ethyl; and R<sup>18</sup> is a primary carbon group, more preferably ethyl; or  
5 R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>23</sup> and R<sup>24</sup> are all hydrogen; R<sup>22</sup> is isopropyl; and R<sup>18</sup> is a primary carbon group, more preferably isopropyl; or  
R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>23</sup> and R<sup>24</sup> are all hydrogen; R<sup>22</sup> is n-propyl; and R<sup>18</sup> is a primary carbon group, more preferably n-propyl; or  
10 R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>23</sup> and R<sup>24</sup> are all hydrogen; R<sup>22</sup> is chloro or bromo; and R<sup>18</sup> is a halogen, more preferably chloro or bromo.

The active oligomerization catalyst may be prepared by  
15 a variety of methods, see for instance previously incorporated US5955555 and US6103946, as well as US6232259 and WO00/08034, both of which are also incorporated by reference herein for all purposes as if fully set forth.

Where a cocatalyst such as an alkylaluminum compound is  
20 required for the active catalyst species, an iron complex of (I), such as a complex of (I) with FeCl<sub>2</sub>, may be reacted with an alkylaluminum compound, preferably an aluminoxane such as methylaluminoxane, to form an active ethylene oligomerization species. The ratio of aluminum (as alkylaluminum compound) to iron (as a complex) in the oligomerization may be about 10 to about 1000.

The catalyst used in the process of the present invention may be unsupported, or may be supported on any one of a number of well-known substrates such as disclosed in the previously incorporated references. Preferably, however,  
30 the catalyst is used in unsupported form.

In the process described herein, as in most chemical manufacturing processes, there is often a balance that is

WO 02/06192

PCT/US01/22628

struck between initial capital cost of the manufacturing plant and the operating cost of making the desired product. The process described herein strikes a balance between these two factors which results in exceptionally low manufacturing costs for  $\alpha$ -olefins. Within the parameters described herein, small changes can be made to further optimize costs based on various factors, such as the cost of ethylene, local cost of energy, etc.

By a "continuous stirred tank reactor or its equivalent" herein is meant a continuous stirred tank reactor ("CSTR") as is understood by the person skilled in the art plus those reactor configuration considered functionally equivalent thereto.

The standard CSTR comprises a stirred tank with inlets for the catalyst component(s), any recycle  $\alpha$ -olefins (solvent) or other solvent and ethylene, and an outlet for the product stream. CSTRs are well known in the art, see for instance J. I. Kroschwitz, et al., Ed., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> Ed., Vol. 20, John Wiley & Sons, New York, 1996, pp. 1007-1059, which is incorporated herein by reference for all purposes as if fully set forth.

As indicated above, functional equivalents for a CSTR may also be used, for example a circulating loop reactor in which the ingredients are essentially uniform throughout the loop. Such functional equivalents are well-known to, or can be readily determined by, those of ordinary skilled in the relevant art.

More than one CSTR (or equivalent) may be used in series, for example to avoid the installation of very large reactors which may be more expensive than two smaller reactors in series (a preferred configuration), or to help provide enough cooling capacity for the reaction system (see below).

WO 02/06192

PCT/US01/22628

The reaction is run at a pressure such that the process ingredients (catalyst, solvent, ethylene and products) are essentially a single phase liquid so that the reactor is essentially single phase liquid full. Preferably, this ranges from a pressure above the bubble point pressure, to below 2 times the bubble point pressure, but not to exceed the critical pressure of ethylene. By doing so, the reactor(s) used herein are operated essentially single-phase liquid full. This makes the most efficient use of the volume of the reactor, in this instance all of the reactor volume is used to produce  $\alpha$ -olefins. The ethylene may be introduced into the reactor as a gas at the bubble point or a higher pressure through sparge or dip tubes, sparge rings, or the like, which are known in the art. While small amounts (<5 volume present of the reactor) of ethylene bubbles may be present while the gas is dissolving, this is still considered liquid full herein.

The process is run in the liquid phase in a "solvent". The solvent may be a liquid, such as an inert organic liquid, which does not react to any significant degree with any of the process components. Preferably the solvent is the reaction product of the oligomerization itself, one or more  $\alpha$ -olefins, preferably the mixture or partial mixture (for instance less lower boiling  $\alpha$ -olefins such as 1-butene) of  $\alpha$ -olefins produced by the process. To start the process a separate solvent may be used initially with the liquid medium eventually being mostly the  $\alpha$ -olefins, or one or more  $\alpha$ -olefins may be used initially. Some of the product stream  $\alpha$ -olefins may be recycled back to the reactor to provide extra "solvent" for the process (particularly the ethylene oligomerization components) or none of the  $\alpha$ -olefins may be recycled.

WO 02/06192

PCT/US01/22628

The process temperature, usually between about 35°C and about 80°C, more preferably between about 35°C and about 75°C, affects the cost of manufacture of the  $\alpha$ -olefins in several ways. The higher the temperature the less cooling 5 that has to be applied to the reactor(s) and/or the higher the temperature of the coolant used to maintain the desired temperature. Less cooling and/or higher coolant temperature generally lowers cost. The decay of the active oligomerization catalyst increases with increasing temperature. It is 10 found that maximum volumetric production of  $\alpha$ -olefins coupled with good absolute productivity of the catalyst usually occurs in the range of about 45°C to about 65°C, so this 15 temperature range is preferred. Finally the temperature also affects the bubble point pressure and amount of ethylene in the liquid phase. The higher the temperature the higher the pressure needed to maintain a single phase, which increases capital cost of the manufacturing plant because of, for example, thicker vessels needed, and larger compressors to attain the higher ethylene pressure. Higher pressure 20 also increases energy costs. Again the temperature range cited leads to moderate bubble point pressures.

Figure 1 shows bubble point pressure vs. temperature in the range of 25°C to 80°C, using as a solvent a typical mixture of  $\alpha$ -olefins produced in this process with a Schulz-Flory constant of about 0.74 (see below), and at an ethylene 25 content of 10 weight percent. In Figure 1, at pressure above the line in the graph a single phase will be present, while at pressure below the line in the graph a liquid and a gas phase will be present. This graph is specific to this 30 particular mixture of ingredients, but similar plots can be generated for other combinations of ingredients. Preferably the total pressure in the reactor(s) is 1.0 to about 1.5 times the bubble point pressure under those particular proc-

WO 02/06192

PCT/US01/22628

ess conditions, more preferably 1.0 to about 1.2 times the bubble point pressure.

The amount of ethylene oligomerization catalyst used in the reaction will preferably be the maximum permitted by the cooling capacity of the reactor(s). Catalyst may be added to the first reactor only or to one or more subsequent reactors in series. Differing amounts of catalyst may be added to each reactor. The oligomerization is quite exothermic, about 100 kJ/mole of ethylene oligomerized, and as such cooling will usually be applied to the reactor(s) to maintain the desired process temperature while maintaining high volumetric productivity of the reactor(s).

In each of the reactors the temperature and/or pressure may be different. Ethylene may be added to just the first reactor, or any combination of reactors.

Cooling may be accomplished by any method known in the art. For example cooling tubes may be run through the interior of one or more of the reactors to cool the contents. Another method of cooling is to have one or more heat exchangers external to the reactors and connected to the reactors by a liquid loop to cool the reactor contents. These external heat exchangers may be typical shell and tube exchangers. They have the advantage that they may be more readily cleaned than a heat exchangers internal to the reactors, and if more than one external heat exchanger is present, one of them may be shut down for cleaning while the manufacturing process continues. The circulation through these external heat exchange loops may also help stir the reactor contents. The reactor(s) may also be jacketed with a cooling jacket. Some or all of the feeds to some or all of the reactors may be cooled to allow the sensible heat of the ingredients to (help) cool the reactor(s). If more than one reactor is used, the liquid line(s) connecting the reac-

WO 02/06192

PCT/US01/22628

tors may be cooled and/or pass through heat exchangers. Any or all of these methods may be used in any combination to cool the process ingredients as needed to maintain the desired process temperature.

An important item in the capital cost of this manufacturing plant and in its cost of operation is the amount of ethylene that must be recycled in the process. Recycling of ethylene often involves flashing of the unreacted ethylene from the product stream, separation from other volatile ingredients (for example 1-butene), and recompression to feed to one or more of the reactors. Compressors and associated equipment add greatly to the capital costs and use a lot of energy.

In order to reduce the amount of recycle ethylene, the process may also comprise a "final" reactor in series without any ethylene feed (other than the ethylene dissolved in the liquid fed to the final reactor). The concentration of ethylene in the liquid exiting the final reactor will thus be lower than in the liquid entering, since some fraction of the entering ethylene has been consumed by the  $\alpha$ -olefin forming reaction.

This final reactor may be a one phase (liquid full) final CSTR (or equivalent), or may simply be a liquid full final plug flow reactor. Plug flow reactors are well known in the art, see for instance J. I. Kroschwitz, et al., Ed., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> Ed., Vol. 20, John Wiley & Sons, New York, 1996, p. 1007-1059, which is incorporated by reference herein for all purposes as if fully set forth. The feed for the final reactor comes from the last liquid full reactor in the reactor train. One can maintain a single phase in the final reactor by maintaining the pressure from the previous reactor and/or lowering the temperature. Since a lower temperature results in a

WO 02/06192

PCT/US01/22628

lower bubble point pressure, the pressure may be lowered to the bubble point of the liquid at that temperature. For example the line between the last reactor and the "final" reactor may contain a heat exchanger which lowers the temperature of the process liquid, after which the pressure on the liquid may be lowered. However it is preferred to maintain the pressure in the final reactor at the same pressure found in the previous reactor.

It is preferred that the final reactor be a plug flow reactor. Lower ethylene contents in the liquid phase exiting the final reactor are more readily obtained in a plug flow reactor than a CSTR. In essence, the final reactor increases the overall conversion of ethylene fed to the process, thereby lowering the amount of ethylene which is recycled.

Figure 2 shows a schematic diagram of one possible configuration of an  $\alpha$ -olefin plant manufacturing having one CSTR liquid full reactor and a final single phase plug flow reactor. A CSTR reactor 1 has an agitator 2, an ethylene feed tube 3 which feeds ethylene gas into external cooling loop 5, an oligomerization catalyst feed line 4, an external cooling loop 5 which is cooled by heat exchanger 6 which is fed heat exchange (cooling) fluid through line 7 and which exits through line 8. The liquid from 1 is circulated through 5 by pump 9. The liquid 24 exits from 1 through line 10, through shell and tube heat exchanger 11, through which coolant is circulated by lines 12 and 13, to final plug flow reactor 15. The liquid 16 in 15 exits through line 17 through pressure reduction valve 18 to gas-liquid separator 19. The liquid stream from 20, which contains the  $\alpha$ -olefins, may then be purified, for example by fractional distillation to separate the various  $\alpha$ -olefins. The overheads from 19, mostly ethylene, are passed through line 21

WO 02/06192

PCT/US01/22628

and compressor 22 (and the ethylene may also be purified, not shown) back to 1. Line 21 also has an ethylene purge line 23, to remove impurities from the recycle ethylene stream. Also not shown is possible recycle of a relatively small part of the product stream in 20 back to 1, either directly into 1, or into a holding vessel in which it is mixed with oligomerization catalyst which is fed through 4. Agitator 2 may not be necessary if the circulation from cooling loop 5 can provide enough agitation to keep the contents of 1 reasonably uniform. Addition of ethylene from 3 into 5 and then into 1 may provide additional agitation. Not all details of this plant are shown, just the major vessels and some other equipment. Arrows on the various lines indicate the direction of flow of the gas or liquid being transported.

Using the oligomerization catalysts described herein a mixture of  $\alpha$ -olefins is obtained. A measure of the molecular weights of the olefins obtained is factor K from the Schulz-Flory theory (see for instance B. Elvers, et al., Ed. 20 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A13, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1989, p. 243-247 and 275-276. This is defined as:

$$K = n(C_{n+2} \text{ olefin}) / n(C_n \text{ olefin})$$

wherein  $n(C_n \text{ olefin})$  is the number of moles of olefin containing n carbon atoms, and  $n(C_{n+2} \text{ olefin})$  is the number of 25 moles of olefin containing  $n+2$  carbon atoms, or in other words the next higher oligomer of  $C_n$  olefin. From this can be determined the weight (mass) fractions of the various 30 olefins in the resulting oligomeric reaction product mixture. The K factor is preferred to be in the range of from about 0.65 to about 0.8 to make the  $\alpha$ -olefins of the most commercial interest. This factor can be varied to some extent, see for instance previously incorporated US6103946.

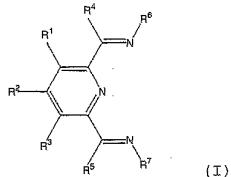
WO 02/06192

PCT/US01/22628

CLAIMS

What is claimed is:

1. A process for the production of a linear  $\alpha$ -olefin product, comprising the step of contacting process ingredients comprising an active ethylene oligomerization catalyst composition, ethylene and a solvent, wherein the active ethylene oligomerization catalyst comprises an iron complex of a compound of the formula



10 wherein:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are each independently hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl or an inert functional group, provided that any two of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> vicinal to one another taken together may form a ring;

15 R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are each independently hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl or an inert functional group;

R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> are each independently a substituted aryl having a first ring atom bound to the imino nitrogen, provided that:

20 in R<sup>6</sup>, a second ring atom adjacent to said first ring atom is bound to a halogen, a primary carbon group, a secondary carbon group or a tertiary carbon group; and further provided that

25 in R<sup>6</sup>, when said second ring atom is bound to a halogen or a primary carbon group, none, one or two of the other ring atoms in R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> adjacent to said first ring atom are bound to a halogen or a primary carbon group, with the re-

WO 02/06192

PCT/US01/22628

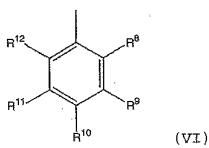
mainder of the ring atoms adjacent to said first ring atom being bound to a hydrogen atom; or

5 in R<sup>6</sup>, when said second ring atom is bound to a secondary carbon group, none, one or two of the other ring atoms in R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> adjacent to said first ring atom are bound to a halogen, a primary carbon group or a secondary carbon group, with the remainder of the ring atoms adjacent to said first ring atom being bound to a hydrogen atom; or

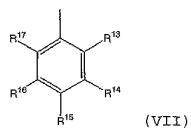
10 in R<sup>6</sup>, when said second ring atom is bound to a tertiary carbon group, none or one of the other ring atoms in R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> adjacent to said first ring atom are bound to a tertiary carbon group, with the remainder of the ring atoms adjacent to said first ring atom being bound to a hydrogen atom, characterized in that the process ingredients are contacted 15 in a continuous stirred tank reactor or its equivalent, at a temperature of from about 35°C to about 80°C, and at a pressure such that the continuous stirred tank reactor or its equivalent is essentially single phase liquid full.

20 2. The process of claim 1, characterized in that:

R<sup>6</sup> is



and R<sup>7</sup> is



25 wherein:

WO 02/06192

PCT/US01/22628

R<sup>8</sup> is a halogen, a primary carbon group, a secondary carbon group or a tertiary carbon group; and

R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> and R<sup>17</sup> are each independently hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl or a functional group; and

provided that:

when R<sup>8</sup> is a halogen or primary carbon group none, one or two of R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> and R<sup>17</sup> are a halogen or a primary carbon group, with the remainder of R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> and R<sup>17</sup> being hydrogen;

or

when R<sup>8</sup> is a secondary carbon group, none or one of R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> and R<sup>17</sup> is a halogen, a primary carbon group or a secondary carbon group, with the remainder of R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> and R<sup>17</sup> being hydrogen; or

15 or

when R<sup>8</sup> is a tertiary carbon group, none or one of R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> and R<sup>17</sup> is tertiary carbon group, with the remainder of R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> and R<sup>17</sup> being hydrogen;

and further provided that any two of R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> and R<sup>17</sup> vicinal to one another, taken

20 together may form a ring.

3. The process of claim 2, characterized in that:

if R<sup>8</sup> is a primary carbon group, R<sup>13</sup> is a primary carbon group, and R<sup>12</sup> and R<sup>17</sup> are hydrogen; or

25 or

if R<sup>8</sup> is a secondary carbon group, R<sup>13</sup> is a primary carbon group or a secondary carbon group, more preferably a secondary carbon group, and R<sup>12</sup> and R<sup>17</sup> are hydrogen; or

if R<sup>8</sup> is a tertiary carbon group (more preferably a trihalo tertiary carbon group such as a trihalomethyl), R<sup>13</sup> is a

30 or

tertiary carbon group (more preferably a trihalotertiary group such as a trihalomethyl), and R<sup>12</sup> and R<sup>17</sup> are hydrogen;

or

WO 02/06192

PCT/US01/22628

if R<sup>8</sup> is a halogen, R<sup>13</sup> is a halogen, and R<sup>12</sup> and R<sup>17</sup> are hydrogen.

4. The process of claim 2, characterized in that:  
5 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are hydrogen and R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are methyl; and:  
R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> and R<sup>17</sup> are all hydrogen;  
R<sup>13</sup> is methyl; and R<sup>8</sup> is a primary carbon group; or  
R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> and R<sup>17</sup> are all hydrogen;  
10 R<sup>13</sup> is ethyl; and R<sup>8</sup> is a primary carbon group; or  
R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> and R<sup>17</sup> are all hydrogen;  
R<sup>13</sup> is isopropyl; and R<sup>8</sup> is a primary carbon group; or  
R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> and R<sup>17</sup> are all hydrogen;  
15 R<sup>13</sup> is n-propyl; and R<sup>8</sup> is a primary carbon group; or  
R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> and R<sup>17</sup> are all hydrogen;  
R<sup>13</sup> is trihalomethyl, more preferably trifluoromethyl; and R<sup>8</sup> is a trifluoromethyl.

20 5. The process of claim 1, characterized in that an alkylaluminum compound is also present at a ratio of aluminum to iron of about 10 to about 1000.

25 6. The process of claim 1, characterized in that the reaction is run at a pressure at or above a bubble point pressure of the process ingredients, but not to exceed the critical pressure of ethylene.

30 7. The process of claim 6, characterized in that said pressure is below 2 times the bubble point pressure.

8. The process of claim 1, characterized in that said temperature is about 35°C to about 75°C.

WO 02/06192

PCT/US01/22628

9. The process of claim 8, characterized in that said temperature is about 45°C to about 65°C.

10. The process of any one of claims 1-9, characterized in that there are two or more of said continuous stirred tank reactors or their equivalents in series.

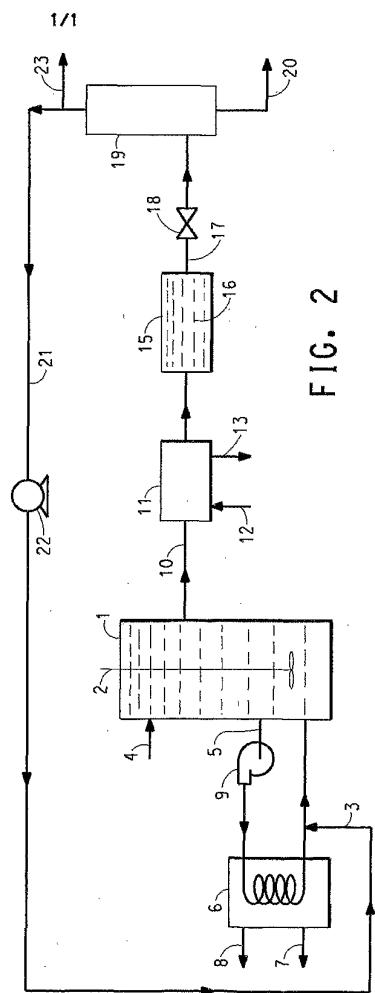
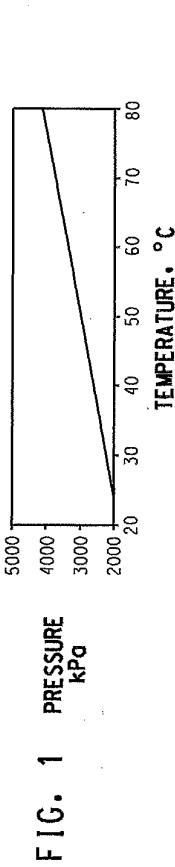
11. The process of any one of claims 1-9, which additionally comprises a final reactor in series which is a final continuous stirred tank reactor or a plug flow liquid full reactor to which no additional ethylene, other than that dissolved in the liquid entering said final reactor, is added.

15 12. The process of claim 8, which additionally comprises a final reactor in series which is a final continuous stirred tank reactor or a plug flow liquid full reactor to which no additional ethylene, other than that dissolved in the liquid entering said final reactor, is added.

20

WO 02/06192

PCT/US01/22628



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT														
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px;">In</td> <td style="padding: 2px;">tional Application No</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="padding: 2px;">Hu/US 01/22628</td> </tr> </table>			In	tional Application No	Hu/US 01/22628									
In	tional Application No													
Hu/US 01/22628														
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C07C2/32														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C														
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 practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category</th> <th style="width: 60%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 30%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 98 27124 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 25 June 1998 (1998-06-25) claims ----</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5 955 555 A (BENNETT ALISON MARGARET ANNE) 21 September 1999 (1999-09-21) cited in the application claims ----</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 00 15646 A (BP CHEMICALS) 23 March 2000 (2000-03-23) claims ----</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>			Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	WO 98 27124 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 25 June 1998 (1998-06-25) claims ----	1	A	US 5 955 555 A (BENNETT ALISON MARGARET ANNE) 21 September 1999 (1999-09-21) cited in the application claims ----	1	A	WO 00 15646 A (BP CHEMICALS) 23 March 2000 (2000-03-23) claims ----	1
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	WO 98 27124 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 25 June 1998 (1998-06-25) claims ----	1												
A	US 5 955 555 A (BENNETT ALISON MARGARET ANNE) 21 September 1999 (1999-09-21) cited in the application claims ----	1												
A	WO 00 15646 A (BP CHEMICALS) 23 March 2000 (2000-03-23) claims ----	1												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.														
<small>* Special categories of cited documents :</small> <ul style="list-style-type: none"> <li>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>*E* earlier document but published on or after the International filing date</li> <li>*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)</li> <li>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>*P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</li> <li>*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</li> <li>*X* document of particular relevance; date of publication must be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</li> <li>*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.</li> <li>*S* document member of the same patent family</li> </ul>														
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report													
12 November 2001	21/11/2001													
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer													
European Patent Office, P.O. Box 8818 Patentkantoor 2 NL - 2233 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Geyt, J													

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/US 01/22628

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9827124	A 25-06-1998	AU 735653 B2 AU 5711098 A BR 9714219 A EP 1127897 A2 EP 0946609 A1 HU 0000031 A2 JP 2000516295 T NO 992930 A PL 334300 A1 TR 9901352 T2 WO 9827124 A1 US 6214761 B1 US 2001000519 A1 US 5955555 A	12-07-2001 15-07-1998 18-04-2000 29-08-2001 06-10-1999 28-05-2000 05-12-2000 10-08-1999 14-02-2000 21-10-1999 25-06-1998 10-04-2001 26-04-2001 21-09-1999
US 5955555	A 21-09-1999	US 6214761 B1 US 2001000519 A1 AU 735653 B2 AU 5711098 A BR 9714219 A EP 1127897 A2 EP 0946609 A1 HU 0000031 A2 JP 2000516295 T NO 992930 A PL 334300 A1 TR 9901352 T2 WO 9827124 A1	10-04-2001 26-04-2001 12-07-2001 15-07-1998 18-04-2000 29-08-2001 06-10-1999 28-05-2000 05-12-2000 10-08-1999 14-02-2000 21-10-1999 25-06-1998
WO 0015646	A 23-03-2000	AU 5637899 A EP 1123303 A1 WO 0015646 A1	03-04-2000 16-08-2001 23-03-2000

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1999)

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 デービッド エー. カルバー

アメリカ合衆国 08079 ニュージャージー州 サーレム ポインターズ - オーバーン ロード 84

(72)発明者 リナルド エス. シフィーノ

アメリカ合衆国 19807 デラウェア州 ウィルミントン スレッドニードル ロード 4809

(72)発明者 ジョエル デービッド シトロン

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン ファンデール ドライブ 2003

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC21 BA19 BA46 BC10 BC11 BD84

4H039 CA29 CF10 CL11