

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】令和5年3月6日(2023.3.6)

【国際公開番号】WO2020/241052

【出願番号】特願2021-522671(P2021-522671)

【国際特許分類】

C 0 1 B 37/00(2006.01)

B 0 1 J 31/02(2006.01)

C 0 7 D 301/19(2006.01)

C 0 7 D 303/04(2006.01)

10

【F I】

C 0 1 B 37/00

B 0 1 J 31/02

C 0 7 D 301/19

C 0 7 D 303/04

【手続補正書】

【提出日】令和5年2月24日(2023.2.24)

【手続補正1】

20

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記工程を含むチタン含有珪素酸化物の製造方法であって、

珪素源と型剤と溶媒とを混合して、珪素酸化物と型剤とを含む固体を得る工程（原料混合工程）；

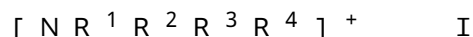
原料混合工程で得られた固体から型剤を除去して、珪素酸化物を含む固体を得る工程（型剤除去工程）；

30

型剤除去工程で得られた固体とシリル化剤とを接触させることにより、シリル化された珪素酸化物を含む固体を得る工程（シリル化工程）；

系内にチタンを導入する工程（チタン導入工程）；

型剤が、下記式 I で表される第4級アンモニウムイオンを有する第4級アンモニウム化合物と、下記式 I I で表されるアミン化合物との混合物であり、



（式 I 中、

R¹ は、C₂～C₆の炭化水素基を表し、

R²、R³ および R⁴ は、それぞれ独立に、C₁～C₆の炭化水素基を表す）

40



（式 I I 中、

R⁵ は、C₂～C₆の炭化水素基を表し、

R⁶ および R⁷ は、それぞれ独立に、水素原子または C₁～C₆の炭化水素基を表す）

前記第4級アンモニウム化合物に対する前記アミン化合物のモル比が0.005～0.16である、

チタン含有珪素酸化物の製造方法。

【請求項2】

R¹ が C₁₀～C₂₂の炭化水素基である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

50

R⁵がC₁₀₋₂₂の炭化水素基である、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

R¹とR⁵が同じである、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記第4級アンモニウムイオンがヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオンであり、前記アミン化合物がヘキサデシルジメチルアミンである、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記第4級アンモニウム化合物に対する前記アミン化合物のモル比が、0.01～0.13である、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

前記第4級アンモニウム化合物に対する前記アミン化合物のモル比が、0.04～0.13である、請求項6に記載の方法。

10

【請求項8】

前記原料混合工程が下記工程であり、前記チタン導入工程が原料混合工程内で実施される、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法：

珪素源とチタン源と型剤と溶媒とを混合して、チタンが導入された珪素酸化物と、型剤とを含む固体を得る工程。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか一項に記載の方法で製造されうるチタン含有珪素酸化物。

【請求項10】

請求項1～8のいずれか一項に記載の方法で製造されうるチタン含有珪素酸化物または請求項9に記載のチタン含有珪素酸化物の存在下で、オレフィンとヒドロパーオキシドとを反応させる工程を含む、エポキシドの製造方法。

20

【請求項11】

前記オレフィンがα-オレフィンである、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

前記オレフィンがプロピレンである、請求項10に記載の方法。

【請求項13】

前記ヒドロパーオキシドがクメンヒドロパーオキシドである、請求項10～12のいずれか一項に記載の方法。

30

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

本発明は以下に関するが、それに限定されない。

[発明1]

下記工程を含むチタン含有珪素酸化物の製造方法であって、

珪素源と型剤と溶媒とを混合して、珪素酸化物と型剤とを含む固体を得る工程（原料混合工程）；

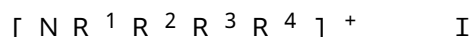
40

原料混合工程で得られた固体から型剤を除去して、珪素酸化物を含む固体を得る工程（型剤除去工程）；

型剤除去工程で得られた固体とシリル化剤とを接触させることにより、シリル化された珪素酸化物を含む固体を得る工程（シリル化工程）；

系内にチタンを導入する工程（チタン導入工程）；

型剤が、下記式Iで表される第4級アンモニウムイオンを有する第4級アンモニウム化合物と下記式IIで表されるアミン化合物との混合物であり、



（式I中、

50

R¹ は、C₂ ~ C₆ の炭化水素基を表し、

R²、R³ および R⁴ は、それぞれ独立に、C₁ ~ C₆ の炭化水素基を表す)

NR⁵R⁶R⁷ I I

(式 I I 中、

R⁵ は、C₂ ~ C₆ の炭化水素基を表し、

R⁶ および R⁷ は、それぞれ独立に、水素原子または C₁ ~ C₆ の炭化水素基を表す)

前記第 4 級アンモニウム化合物に対する前記 アミン 化合物のモル比が 0.005 ~ 0.16 である、

チタン含有珪素酸化物の製造方法。

[発明 2]

R¹ が C₁₀ ~ C₂₂ の炭化水素基である、発明 1 に記載の方法。

[発明 3]

R⁵ が C₁₀ ~ C₂₂ の炭化水素基である、発明 1 又は 2 に記載の方法。

[発明 4]

R¹ と R⁵ が同じである、発明 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

[発明 5]

前記第 4 級アンモニウムイオンがヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオンであり、前記 アミン 化合物がヘキサデシルジメチルアミンである、発明 1 に記載の方法。

[発明 6]

前記第 4 級アンモニウム化合物に対する前記 アミン 化合物のモル比が、0.01 ~ 0.13 である、発明 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

[発明 7]

前記第 4 級アンモニウム化合物に対する前記 アミン 化合物のモル比が、0.04 ~ 0.13 である、発明 6 に記載の方法。

[発明 8]

前記原料混合工程が下記工程であり、前記チタン導入工程が原料混合工程内で実施される、発明 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法：

珪素源とチタン源と型剤と溶媒とを混合して、チタンが導入された珪素酸化物と、型剤とを含む固体を得る工程。

[発明 9]

発明 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法で製造されうるチタン含有珪素酸化物。

[発明 10]

発明 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法で製造されうるチタン含有珪素酸化物または発明 9 に記載のチタン含有珪素酸化物の存在下で、オレフィンとヒドロパーオキシドとを反応させる工程を含む、エポキシドの製造方法。

[発明 11]

前記オレフィンが α-オレフィンである、発明 10 に記載の方法。

[発明 12]

前記オレフィンがプロピレンである、発明 10 に記載の方法。

[発明 13]

前記ヒドロパーオキシドがクメンヒドロパーオキシドである、発明 10 ~ 12 のいずれかに記載の方法。

【 手続補正 3 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0014

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0014 】

型剤とは、チタン含有珪素酸化物中に細孔構造を形成し得る物質を指す。型剤は下記式 I で表される第 4 級アンモニウムイオンを有する第 4 級アンモニウム化合物と、下記式 I

10

20

30

40

50

I で表される アミン 化合物との混合物である。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

前記混合物において、前記第 4 級アンモニウム化合物に対する前記 アミン 化合物のモル比は 0.005 ~ 0.16 であり、一態様において、0.005 ~ 0.15、0.005 ~ 0.14、0.005 ~ 0.13、0.01 ~ 0.16、0.01 ~ 0.15、0.01 ~ 0.14、0.01 ~ 0.13、0.02 ~ 0.15、0.02 ~ 0.14、0.02 ~ 0.13、0.03 ~ 0.16、0.03 ~ 0.15、0.03 ~ 0.14、0.03 ~ 0.13、0.04 ~ 0.16、0.04 ~ 0.15、0.04 ~ 0.14、又は 0.04 ~ 0.13 であってもよい。

10

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

前記混合物において、前記第 4 級アンモニウム化合物に対する前記 アミン 化合物のモル比を調整する方法としては、例えば、

第 4 級アンモニウム化合物と アミン 化合物との混合比を調整する方法、

第 4 級アンモニウム化合物と アミン 化合物との混合物において、アミン 化合物とアルキル化剤とを反応させて、アミン 化合物の一部を第 4 級アンモニウム化合物に変換した後、必要に応じてイオン交換することで、第 4 級アンモニウム化合物に対する アミン 化合物のモル比を調整する方法、

第 4 級アンモニウム化合物と アミン 化合物との混合物に対して、蒸留、抽出、再結晶、クロマトグラフィーまたはこれらの方法の 2 つ以上の組み合わせにより、第 4 級アンモニウム化合物に対する アミン 化合物のモル比を調整する方法

20

30

が挙げられる。

前記アルキル化剤としては、例えば、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチルが挙げられる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

シリル化剤とは、固体に対して反応性を有する珪素化合物であって、珪素に加水分解性基が結合している。珪素に結合した加水分解性基としては、水素、ハロゲン、アルコキシ基、アセトキシ基、アミノ基が挙げられる。シリル化剤中、珪素に結合した加水分解性基は 1 つであることが好ましい。また、アルキル基、ビニル基等の アルケニル 基、フェニル基等のアリール基、ハロゲン化アルキル基、及びシロキシ基等からなる群から選択される少なくとも 1 つ以上の基が珪素に結合している。

40

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

50

【 0 0 3 7 】

有機シリルアミド及びその誘導体としては、例えば、N，O - ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、N，O - ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、N - （トリメチルシリル）アセトアミド、N - メチル - N - （トリメチルシリル）アセトアミド、N - メチル - N - （トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、N - メチル - N - （トリメチルシリル）ヘプタフルオロブチルアミド、N - （tert - ブチルジメチルシリル） - N - トリフルオロアセトアミド、及びN，O - ビス（ジエチルヒドロシリル）トリフルオロアセトアミドが挙げられる。

【 手 続 補 正 8 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

10

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 6 9

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 6 9 】

実 施 例 2

原料混合工程及びチタン導入工程において、CDMA添加量を1.5gとし、CDMA / CTAHモル比が0.13の型剤溶液としたこと以外は実施例1と同じ操作を行ってチタン含有珪素酸化物触媒を得た。

20

30

40

50