

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5016809号
(P5016809)

(45) 発行日 平成24年9月5日 (2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月15日 (2012.6.15)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 2/06 (2006.01)

C O 7 C 2/06

C O 7 C 11/02 (2006.01)

C O 7 C 11/02

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2005-325285 (P2005-325285)
 (22) 出願日 平成17年11月9日 (2005.11.9)
 (65) 公開番号 特開2007-131565 (P2007-131565A)
 (43) 公開日 平成19年5月31日 (2007.5.31)
 審査請求日 平成20年7月24日 (2008.7.24)

(73) 特許権者 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100081765
 弁理士 東平 正道
 (72) 発明者 横田 清彦
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 (72) 発明者 藤川 真治郎
 千葉県市原市姉崎海岸1番地1

審査官 今井 周一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニリデン化合物オリゴマーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

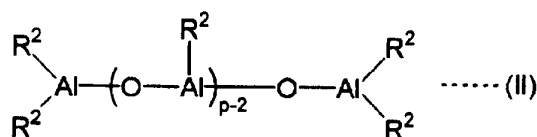
【請求項1】

(a) 下記一般式 (I) で表される化合物、下記一般式 (II) で表される鎖状アルキルアルミノキサン化合物、及び下記一般式 (III) で表される環状アルキルアルミノキサン化合物から選ばれる少なくとも1種のアルミニウム化合物と (b) 塩化水素を20質量%以上含む塩化水素水との組み合わせからなる触媒の存在下、ビニリデン化合物をオリゴマー化することを特徴とするビニリデン化合物オリゴマーの製造方法。

$$R^1_{3-n} Al X_n \cdots \cdots (I)$$

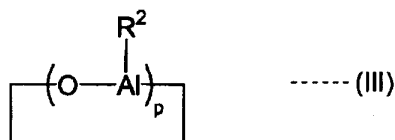
〔一般式 (I) 中、 R^1 は炭化水素基、 X はハロゲン原子、 n は1を示し、複数の R^1 は互いに同一でも異なってもよい。〕

【化1】



〔一般式 (II) 中、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数1~20の炭化水素基又はハロゲン原子、 p は3~50の整数を示す。〕

【化 2】

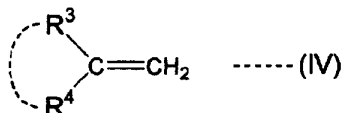


[一般式 (III) 中、 R^2 及び p は前記と同じである。]

【請求項 2】

前記、ビニリデン化合物が一般式 (IV)

【化 3】



[式中、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立にヘテロ基を有してもよい炭化水素基を示し、それらはたがいに結合して環を形成してもよい。] で表される請求項 1 に記載のビニリデン化合物オリゴマーの製造方法。

【請求項 3】

塩化水素水中の塩化水素の濃度が 30 質量 % 以上である請求項 1 又は 2 に記載のビニリデン化合物オリゴマーの製造方法。

【請求項 4】

炭素数が 12 ~ 200 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のビニリデン化合物オリゴマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビニリデン化合物オリゴマーの製造方法に関し、さらに詳しくは、高压ガス設備などを用いることなく簡便な設備によるビニリデン化合物オリゴマーを効率よく製造する方法、及び該方法を用いて得られたビニリデン化合物オリゴマーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

オリゴマーは高濃度溶液や熔融状態でも比較的低粘性であり、また、溶剤に対する溶解性も大きく、浸透性に優れている性質を利用して、潤滑剤、可塑剤、粘着剤、分散剤、改質剤、助剤などに用いられている。

従来、ビニリデン化合物をオリゴマー化（多量化）する触媒としては、 BF_3 とアルコールの組み合わせや、 AlCl_3 とハロゲン化アルキルの組み合わせなどのフリーデルクラフツ触媒がよく知られている。

例えば、アルミニウム化合物（ AlCl_3 ）と塩化水素の組み合わせでフリーデルクラフツ触媒を生成させる場合、無水の塩化水素ガスが用いられる（特許文献 1 参照）。これは、水分が存在するとアルミニウム化合物と反応し、触媒作用を持たない水酸化アルミニウムなどの化合物となるためである。 BF_3 と促進剤の組み合わせなどの場合で水が用いられる場合でも触媒量以上に使用されることはない。

【0003】

通常、無水の塩化水素を取り扱う場合、5 MPa 程度の高压ガスシリンダーから塩化水素ガスを受入タンクに受け入れる。その際、断熱膨張により冷却され、塩化水素ガスが液化塩化水素となるが、受入タンクでは液化塩化水素の状態では保管するため、-30℃ に冷却した状態を保つための設備が必要となる。

液化塩化水素をそのまま反応槽に投入すると、反応槽内でガス化して圧力変動を生じるため、熱交換器を通して再びガス化させ、流量制御して反応槽に投入するプロセスを経な

10

20

30

40

50

ければならない。以上のように無水の塩化水素ガスは取り扱いには非常に困難である。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】米国特許第 3 , 5 6 7 , 8 9 8 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明は、このような状況下で、塩化水素を使用するにあたり、高圧ガス設備などを用いることなく安全で、かつ簡便な設備を用い、ビニリデン化合物オリゴマーを効率よく製造する方法、及び該方法を用いて得られたビニリデン化合物オリゴマーを提供することを目的とするものである。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のアルミニウム化合物と特定濃度の塩化水素水の組み合わせをビニリデン化合物のオリゴマー化の触媒として用いることによってその目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) (a) アルミニウム化合物及び (b) 塩化水素を 2 0 質量 % 以上含む塩化水素水の組み合わせからなる触媒の存在下、ビニリデン化合物をオリゴマー化することを特徴とするビニリデン化合物オリゴマーの製造方法、

20

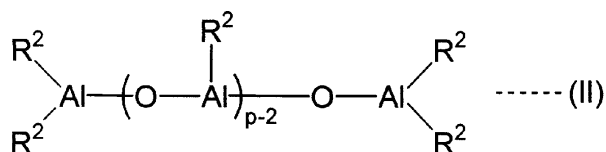
(2) (a) アルミニウム化合物が一般式 (I)



〔式中 R^1 は炭化水素基、 X はハロゲン原子、 n は 0 から 3 の整数を示し、 R^1 が複数である場合、複数の R^1 はたがいに同一でも異なってもよく、 X が複数である場合、複数の X はたがいに同一でも異なってもよい。〕で表される化合物である上記 (1) のビニリデン化合物オリゴマーの製造方法、

(3) (a) アルミニウム化合物が一般式 (II)

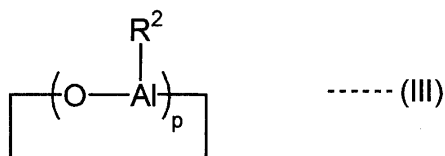
【化 1】



30

〔式中、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基又はハロゲン原子、 p は 3 ~ 5 0 の整数を示す。〕で表される鎖状アルキルアルミノキサン化合物、及び / 又は一般式 (III)

【化 2】

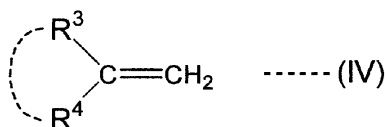


40

〔式中、 R^2 及び p は前記と同じである。〕表される環状アルキルアルミノキサン化合物である上記 (1) のビニリデン化合物オリゴマーの製造方法、

(4) 前記、ビニリデン化合物が一般式 (IV)

【化 3】



50

[式中、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立にヘテロ基を有してもよい炭化水素基を示し、それらはたがいに結合して環を形成してもよい。] で表される上記 (1) ~ (3) のピニリデン化合物オリゴマーの製造方法、

(5) 塩化水素水中の塩化水素の濃度が 30 質量 % 以上である上記 (1) ~ (4) のピニリデン化合物オリゴマーの製造方法、

(6) 上記 (1) ~ (5) の製造方法により得られたピニリデン化合物オリゴマー、及び

(7) 炭素数が 12 ~ 200 である上記 (6) のピニリデン化合物オリゴマー、を提供するものである。

【発明の効果】

10

【 0 0 0 7 】

本発明によれば、塩化水素を塩化水素水として取り扱うため、常温常圧の状態です入タンクに受け入れ、そのままポンプで反応槽に投入することが出来るため、安全性に優れ、かつ大幅な装置の簡略化が可能である。

本発明によって得られたピニリデン化合物オリゴマーを水添して飽和炭化水素化合物とすることにより、潤滑油の基油などとして有用な炭化水素化合物を効率的に製造することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 8 】

先ず、本発明のピニリデン化合物オリゴマーの製造方法は、(a) アルミニウム化合物、及び (b) 塩化水素を 20 質量 % 以上含む塩化水素水の組み合わせを触媒として用いることを要する。

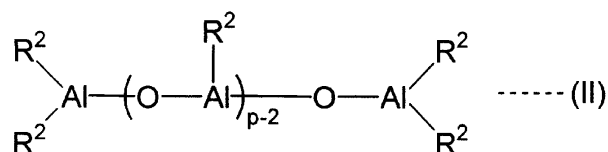
20

(a) 触媒成分のアルミニウム化合物の種類としては特に制限はなく、例えば、一般式 (I)



[式中 R^1 は炭化水素基、 X はハロゲン原子、 n は 0 から 3 の整数を示し、 R^1 が複数である場合、 R^1 は互いに同一でも異なってもよく、 X が複数である場合、複数の X は互いに同一でも異なってもよい。] で表されるアルミニウム化合物や一般式 (II)

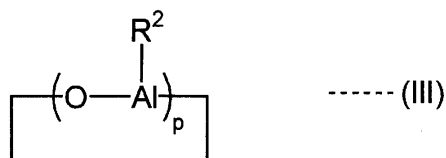
【化 4】



30

[式中、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又はハロゲン原子、 p は 3 ~ 50 の整数を示す。] で表される鎖状アルキルアルミノキサン化合物、及び / 又は一般式 (III)

【化 5】



40

[式中、 R^2 及び p は前記と同じである。] 表される環状アルキルアルミノキサン化合物およびそれらの混合物を好ましく用いることができる。

【 0 0 0 9 】

前記一般式 (I) において R^1 で示される炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が好ましく、 X で示されるハロゲン原子としては塩素や臭素を挙げることができる。この一般式 (I) で表される化合物として、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、

50

トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、；ジエチルアルミニウムモノクロリド，ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド，ジイソブチルアルミニウムモノクロリド，ジオクチルアルミニウムモノクロリド等のジアルキルアルミニウムモノクロリド，エチルアルミニウムジクロリド，イソプロピルアルミニウムジクロリド，イソブチルアルミニウムジクロリド，オクチルアルミニウムジクロリド等のアルキルアルミニウムジクロリド；アルミニウムトリクロリド、アルミニウムトリブロミド等が挙げられる。

また、これらのアルミニウム化合物は、それぞれ一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0010】

前記一般式(II)及び一般式(III)において、 R^2 のうちの炭素数1～20の炭化水素基としては、炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリーラルアルキル基などを挙げることができる。また、 R^2 のうちのハロゲン原子としては、塩素や臭素が好ましく挙げられる。 p は重合度を示し、3～50、好ましくは7～40の整数である。

10

一般式(II)で表される鎖状アルキルアルミノキサン化合物、及び/又は一般式(III)で表される環状アルキルアルミノキサン化合物の例としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、メチルイソブチルアルモキサン(メチル基：イソブチル基モル比=0.01:0.99～0.99:0.01)およびそれらのフェノール類による変性体が挙げられる。

【0011】

20

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。これらのアルミノキサンは、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、前記一般式(I)で表されるアルミニウム化合物一種以上と、このアルミノキサン一種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0012】

本発明において、もうひとつの触媒成分である(b)触媒成分の塩化水素水は塩化水素を20質量%以上含む高濃度の塩化水素水を用いる必要がある。好ましくは30質量%以上である。

塩化水素濃度の上限については特に制限はないが、使用温度及び圧力によってその上限は決定される。例えば、20、 1.013×10^5 Paにおける水に対する塩化水素の飽和値は40.4質量%である。

オリゴマー化反応に使用される(a)及び(b)触媒成分の使用量としては、後述するビニリデン化合物1モル当たり(a)触媒成分を0.001～10ミリモル、好ましくは0.01～5ミリモル、(b)触媒成分を塩化水素として0.005～50ミリモル、好ましくは0.05～25ミリモル加えることが望ましい。

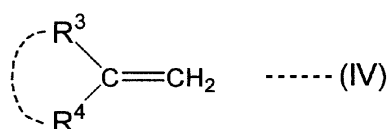
40

また、(a)触媒成分と(b)触媒成分(塩化水素として)の使用割合はモル比で1:1～1:1000、好ましくは1:5～1:100の範囲が望ましい。

【0013】

本発明に用いられるビニリデン化合物としては、特に制限はないが、一般式(IV)

【化6】



50

[式中、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立にヘテロ基を有してもよい炭化水素基を示し、それらはたがいに結合して環を形成してもよい。] で表されるピニリデン構造を有する化合物が好適に用いられる。

前記一般式 (IV) において、 R^3 、 R^4 で示されるヘテロ原子を有してもよい炭化水素基における炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基又はアルケニル基を好ましく挙げることができる。また、これらの炭化水素基が有していてもよいヘテロ原子としては、O、S、N、Si、Geなどを挙げることができる。この R^3 、 R^4 は、互いに結合して飽和又は不飽和の環構造を形成していてもよい。

一般式 (IV) で表される R^3 、 R^4 が鎖状の化合物との例としては、2 - メチルプロペン；2 - メチル - 1 - ブテン；2 - メチル - 1 - ペンテン；2 - メチル - 1 - ヘキセン；2 - メチル - 1 - ヘプテン；2 - メチル - 1 - オクテン；2 - エチル - 1 - ヘキセン；2 - エチル - 1 - ヘプテン；2 - プロピル - 1 - ヘキセン；2, 3 - ジメチル - 1 - ブテン；2, 3 - ジメチル - 1 - ペンテン；2, 4 - ジメチル - 1 - ペンテン；2, 4, 4 - トリメチル - 1 - ペンテン；2, 3, 3 - トリメチル - 1 - ペンテン；2 - イソプロピル - 3 - メチル - 1 - ペンテン；2 - t - ブチル - 3 - メチル - 1 - ペンテン；2 - (トリメチルシリル) プロペン；2 - (トリメチルシリル) - 1 - ブテン等があげられる。

特に好ましいピニリデン化合物としては、例えば、2 - オクチル - 1 - ドデセン、2 - ヘキシル - 1 - デセン、2 - ブチル - 1 - オクテン、2 - デシル - 1 - テトラドデセン、2 - ドデシル - 1 - ヘキサデセン、2 - メチル - 1 - デセン、2 - プロピル - 1 - オクテン、2 - メチル - 1 - ドデセン、2 - プロピル - 1 - デセン、2 - メチル - 1 - テトラドデセン、2 - プロピル - 1 - ヘキサデセン、2 - エチル - 1 - デセン、2 - エチル - 1 - テトラドデセン、2 - ブチル - 1 - デセン、2 - ブチル - 1 - ドデセン、2 - エチル - 1 - ヘキサデセン、2 - ブチル - 1 - テトラドデセン、2 - ブチル - 1 - ヘキサデセン、2 - プロピル - 1 - ヘプテン、2 - プロピル - 1 - テトラドデセン、2 - ペンチル - 1 - ドデセン、2 - ペンチル - 1 - テトラドデセン、2 - (2 - エチルヘキシル) - 6 - エチル - 1 - デセン、2 - (2 - エチルオクチル) - 6 - エチル - 1 - デセン等の比較的分子量の大きなピニリデン化合物が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

また、上記一般式 (IV) で表される化合物において、 R^3 と R^4 とが結合してなるメチレン環状化合物の例としては、メチレンシクロプロパン、メチレンシクロブタン、メチレンシクロペンタン、メチレンシクロヘキサン、メチレンシクロヘプタン、メチレンシクロオクタン、メチレンシクロノナン、メチレンシクロデカン、メチレンビスシクロ [3 . 1 . 0] ヘキサン、メチレンビスシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン、メチレンビスシクロ [3 . 1 . 1] ヘプタン、メチレンビスシクロ [2 . 2 . 2] オクタン等が挙げられる。これらのメチレン環状化合物は置換基を持ってもよい。

置換基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の鎖状アルキル基 (C 1 ~ C 6 程度)、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基 (C 1 ~ C 6 程度)、これらの置換基を持ってもよいフェニル基、これらの置換基を持ってもよいヘテロ環等が挙げられる。ヘテロ環の例としては、オキシラン環、オキセタン環、ピラン環、フラン環、チイラン環、チオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、オキサゾリン環等が挙げられる。

メチレン環状化合物として好ましいものは、メチレンビスシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンである。

【 0 0 1 5 】

本発明では、必要に応じて、ピニリデン化合物や触媒を溶解するための溶媒を用いることができる。本発明で用いられる溶媒は、反応時のピニリデン化合物や触媒の取り扱い上、あるいは反応の進行を調節する上で用いることができるものであれば特に制限されない。具体的には、各種ペンタン、各種ヘキサン、各種オクタン、各種ノナン、各種デカン等の飽和炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素などが挙げられる。

【0016】

本発明において、ビニリデン化合物をオリゴマー化するための反応温度としては特に制限はないが、 $-10 \sim 200$ が好ましく、 $20 \sim 150$ の範囲がより好ましい。また、反応時間については、通常、5秒～1時間程度である。

【0017】

本発明の方法によって得られたビニリデン化合物のオリゴマーは、炭素数が、 $12 \sim 200$ の範囲が好ましく、 $16 \sim 160$ の範囲がより好ましい。

オリゴマーの炭素数及び沸点を上記範囲にすることによって広い温度範囲においても流動性及び浸透性に優れ、高温状態で使用されても揮発分の発生が抑えられ、安定した状態で長期使用が可能な潤滑油を得ることができる。

10

【0018】

尚、フリーデル・クラフツ触媒を用いてビニリデン化合物をオリゴマー化した場合にはオリゴマー中に二重結合が残るため安定した性能を有するオリゴマーにするためには、さらにオリゴマーを水添することが好ましい。

オリゴマーの水添方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて水添反応をおこなえばよい。

水添触媒としては、担持されたニッケル触媒やパラジウム触媒が有効である。例えば、珪藻土担体上のニッケルが好ましい。触媒はオリゴマーに加えて水素圧下で攪拌することができ又はオリゴマーを水素圧下で担持された触媒の固定床を通して流してもよい。

$60 \sim 300$ の温度において約 $0.7 \sim 7 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ の水素圧が有効である。

20

【実施例】

【0019】

次に、実施例について詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

窒素置換した容量 500 mL の三ツ口フラスコに 2 - オクチル - 1 - ドデセンを 200 mL 採取し、ジエチルアルミニウムクロリドの 13 質量%トルエン溶液を 0.43 mL 加えた。この混合液を 50 の油浴に浸し、 1.0 mL の 35 質量%塩化水素水を添加した。

1 時間後、塩化水素濃度 5 質量%の希塩酸で反応を停止し、触媒成分を分解，除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、二量体の収率は 78.3% 、三量体の収率は 5.7% 、四量体の収率は 0.6% 、二量体の選択率は 92.6% であった。結果を第1表に示す。

30

【0020】

実施例 2

窒素置換した容量 300 mL の三ツ口フラスコに 2 - オクチル - 1 - ドデセンを 100 mL 採取し、メチルアルミノキサンの 3.18 mol/L トルエン溶液を 0.63 mL 加えた。この混合液を 50 の油浴に浸し、 0.50 mL の 35 質量%塩化水素水を添加した。

1 時間後、塩化水素濃度 5 質量%の希塩酸で反応を停止し、触媒成分を分解，除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、二量体の収率は 69.9% 、三量体の収率は 3.7% 、四量体の収率は 0.5% 、二量体の選択率は 94.3% であった。結果を第1表に示す。

40

【0021】

比較例 1

窒素置換した容量 500 mL の三ツ口フラスコに 2 - オクチル - 1 - ドデセンを 200 mL 採取し、ジエチルアルミニウムクロリドの 13 質量%トルエン溶液を 0.43 mL 加えた。この混合液を 50 の油浴に浸し、 0.4 mL の 35 質量%塩化水素水を 5.0 mL の濃硫酸に滴下して発生させた塩化水素ガスを、窒素気流下で濃硫酸を通して乾燥させ、ボールフィルターを用いて反応液中に導入した。

50

1 時間後、塩化水素濃度 5 質量% の希塩酸で反応を停止し、触媒成分を分解，除去して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果，二量体の収率は 8 1 . 6 %、三量体の収率は 9 . 0 %、四量体の収率は 1 . 2 %、二量体の選択率は 8 8 . 9 %であった。結果を第1表に示す。

【 0 0 2 2 】

【表 1】

第 1 表

	二量体	三量体	四量体	二量体選択率	高圧ガス設備の要否	安全性
実施例 1	7 8 . 3 %	5 . 7 %	0 . 6 %	9 2 . 6 %	不要	○
実施例 2	6 9 . 9 %	3 . 7 %	0 . 5 %	9 4 . 3 %	不要	○
比較例 1	8 1 . 6 %	9 . 0 %	1 . 2 %	8 8 . 9 %	要	×

【表 1】

【 0 0 2 3 】

第1表からは次のようなことがわかる。実施例1及び2 は、比較例に比べて高圧ガスの設備が不要であり、安全性に優れていることがわかる。

また、塩化水素ガスを使用する比較例1に比べ二量体の選択性と収率に遜色はない。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 2 4 】

本発明のビニリデン化合物オリゴマーの製造方法は、塩化水素を使用するにあたり、高圧ガス設備などを用いることなく安全で、かつ簡便な設備によりオリゴマーを効率よく製造することが可能である。

さらに、本発明によって得られたビニリデン化合物オリゴマーを水添することにより、潤滑油の基油などとして有用な飽和炭化水素化合物を提供することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭52-110795(JP,A)
特開昭51-057795(JP,A)
特開平09-031117(JP,A)
米国特許第03576898(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 2/06

C07C 11/02

C07F 10/00 110/00 210/00