

(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2017-500386

(P2017-500386A)

(43) 公表日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 73/02 (2006.01)	C08G 73/02	4H006
C07C 211/14 (2006.01)	C07C 211/14	4H039
C07C 209/22 (2006.01)	C07C 209/22	4J043
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00	300

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

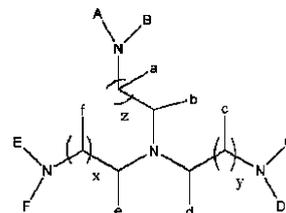
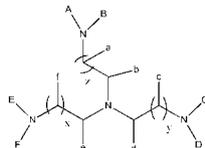
(21) 出願番号	特願2016-532079 (P2016-532079)	(71) 出願人	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エル エルシー アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 、ミッドランド、ダウ センター 204 0
(86) (22) 出願日	平成26年11月24日 (2014.11.24)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成28年5月18日 (2016.5.18)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/067081	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 国際公開番号	W02015/084619	(74) 代理人	100128495 弁理士 出野 知
(87) 国際公開日	平成27年6月11日 (2015.6.11)		
(31) 優先権主張番号	61/910,535		
(32) 優先日	平成25年12月2日 (2013.12.2)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミン及びその混合物の調製

(57) 【要約】

高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミンを調製するための方法であって、三元以上の炭素原子によって互いに分離される少なくとも2つの非三級アミン基を含む第1のポリアルキレンアミン構成成分と、式



を有する第2のポリアルキレンアミン構成成分とを少なくとも含む反応混合物を、アミノ基転移することを含み、式中、x、y、及びzが、同じかまたは異なり、1~10の整数であり、a、b、c、d、e、及びfが、同じかまたは異なり、Hまたは1~10個の炭素原子のヒドロカルビルであり、A、B、C、D、E、及びFが、同じかまたは異なり、Hまたは1~10個の炭素原子のヒドロカルビルであるが、但し、アミン基のうち少なくとも2つは、一級または二級であることを条件とす

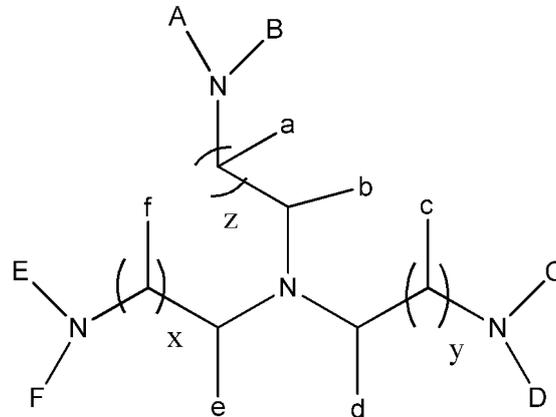
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミンを含有する生成物を作製する方法であって、

(a) 少なくとも 1 つの三元炭素原子間隔によって分離される少なくとも 2 つの非三級アミン基を有する第 1 の直鎖ポリアルキレンアミンと、以下の式を有する少なくとも 1 つの第 2 のポリアルキレンアミンと、を含む反応組成物を提供するステップであって、

【化 1】



10

20

式中、 x 、 y 、及び z は、同じかまたは異なり、1 ~ 10 の整数であり、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、及び f は、同じかまたは異なり、H または 1 ~ 10 個の炭素原子のヒドロカルビルであり、A、B、C、D、E、及び F は、同じかまたは異なり、H または 1 ~ 10 個の炭素原子のヒドロカルビルであるが、但し、前記アミン基のうちの少なくとも 2 つは、一級または二級であることを条件とする、提供するステップと、

(b) 水素化触媒 / 脱水素化触媒の存在下で、前記反応組成物をアミノ基転位反応に供して、前記高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミンを含有する混合物を得るステップと、を含む、前記方法。

30

【請求項 2】

前記第 1 のポリアルキレンアミンは、三元以上の炭素基によって互いに分離される少なくとも 2 つの非三級アミン基を有する、請求項 1 に記載の前記方法。

【請求項 3】

前記第 1 のポリアルキレンアミンは、1, 3 - ジアミノプロパン (1, 3 - DAP)、1, 3 - ペンタンジアミン、1, 3 - ブタンジアミン、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジアミン、1, 3 - ジアミノ - 2 - フェニルプロパン、2 - (アミノメチル) - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジアミン、及びこれらの組み合わせから選択される、請求項 1 に記載の前記方法。

【請求項 4】

前記第 2 のポリアルキレンアミンは、トリス (2 - アミノエチル) アミン (TAEA)、トリス (2 - アミノプロピル) アミン、トリス (3 - アミノプロピル) アミン、及びこれらの組み合わせである、請求項 1 に記載の前記方法。

40

【請求項 5】

前記反応組成物は、1, 3 - ジアミノプロパン (DAP) と TAEA との混合物を含む、請求項 1 に記載の前記方法。

【請求項 6】

前記触媒は、水素化触媒 / 脱水素化触媒である、請求項 1 に記載の前記方法。

【請求項 7】

前記触媒は、基材上に担持される、請求項 1 に記載の前記方法。

【請求項 8】

50

前記基材は、遷移アルミナを含む酸性混合金属酸化物と第2の金属酸化物とを含む、請求項1に記載の前記方法。

【請求項9】

前記遷移アルミナは、デルタアルミナを含み、ガンマアルミナ、シータアルミナ、またはアルファアルミナのうちの1つ以上を任意選択的にさらに含み得る、請求項8に記載の前記方法。

【請求項10】

前記第2の金属酸化物は、ケイ素、ランタン、マグネシウム、ジルコニウム、ホウ素、チタン、ニオブ、タングステン、及びセリウムから選択される、請求項1に記載の前記方法。

10

【請求項11】

前記触媒は、

(a) 遷移アルミナを含む酸性混合金属酸化物及び第2の金属酸化物を含む、担体部分と、

(b) ニッケル及びレニウムを含む、触媒部分と、を含み、

前記第2の金属酸化物は、アルミナの重量パーセント未満である重量パーセントを有し、

(c) 前記触媒部分は、前記触媒組成物の25重量パーセント以下であり、

(d) 前記触媒部分は、触媒組成物の総重量に基づいて、2～20重量パーセントの範囲の量のニッケルを含む、請求項1に記載の前記方法。

20

【請求項12】

前記金属酸化物は、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ホウ素、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、鉄、スズ、アンチモン、バリウム、ランタン、ハフニウム、タリウム、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、及び白金のうちの1つ以上から選択される、請求項8に記載の前記方法。

【請求項13】

前記触媒は、Ni/Re触媒を含む、請求項12に記載の前記方法。

【請求項14】

前記第1のポリアルキレンアミンのモル含有率は、前記反応混合物の少なくとも約80%を含む、請求項1に記載の前記方法。

30

【請求項15】

請求項1～14のいずれかによって得られる、主に高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミン同族体生成物の混合物。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

優先権の主張

本特許出願は、2013年12月2日出願で「PREPARATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT, BRANCHED, ACYCLIC POLYALKYLENEAMINES AND MIXTURES THEREOF」という表題の米国仮特許出願第61/910,535号の利益を主張し、前記仮特許出願の全体が全ての目的のために本明細書に組み込まれる。

40

【0002】

本発明は、高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミン（例えば、4個以上のN原子を含有する化合物）の調製に関する。好ましくは、本発明は、少なくとも5個のN原子を含有する高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミンの調製に関する。開始化合物のモ

50

ル比は、生成物組成物を所望の最終用途に合わせて個別化するように、調整することができる。

【技術分野】

【0003】

高分子量ポリアルキレンアミンは、多くの用途において使用を見出している。例えば、これらは、潤滑油添加剤用の無灰油分散剤を作製するため、及びアスファルト添加剤として使用されている。高分子量ポリアルキレンアミンはまた、ポリアミドを作製するために誘導体化され、これは、次いで、エポキシ硬化剤として有用である。

【0004】

高分子量ポリアルキレンアミンの生成のために最も広く実施されている商業的方法は、アンモニア (NH_3) との二塩化エチレン (EDC) の反応、次いでポリエチレンアミン及び塩を生成するための水酸化ナトリウム (NaOH) での中和に基づく。この方法は、時折、「EDCプロセス」と称される。

10

【0005】

高分子量ポリアルキレンアミンの別の群には、ポリエチレンイミン (PEI) が含まれ、これは、エチレンイミン (またはアジリジン) の、酸触媒開環単独重合によって生成される。これらの物質は、800 ~ 750,000 の分子量の範囲にわたり得、典型的に約 1:2:1 のモル比で、任意の所定の鎖セグメントに沿って 3 ~ 3.5 個の窒素原子毎に 1 つの分岐部位を有する一級、二級、及び三級アミノ基の組み合わせを含み得る。反応条件によって、異なる分岐度を達成することができる。

20

【0006】

高分子量ポリアルキレンアミンの調製を開示する他の公表文献には、より低い分子量のエチレンアミンを、エピハロヒドリン、マレイン酸、 α -ハロゲン化酸、及びマロン酸等の二官能性連結基の使用を通して結合させる方法を開示する、米国特許公開第 2009/0018040 号が挙げられる。

【0007】

ポリアルキレンアミンを作製するための別の方法は、より低い分子量のポリアルキレンアミンのアミノ基転位を伴う。例えば、それぞれエチレンジアミン (EDA) のアミノ基転位を開示する、英国特許第 1508460 号ならびに米国特許第 4,568,746 号及び同第 7,053,247 号を参照のこと。また、1,3-ジアミノプロパン (1,3-DAP) のアミノ基転位を開示する英国特許第 1551127 号、別のアミンを用いて置換フェノール化合物 (マンニツヒ塩基) のアミノ基転位による混合アミンの調製を開示する米国特許第 6,465,601 号、反応塔内で不均一系触媒の存在下、1,3-プロピレンジアミンの連続反応によるビス (3-アミノプロピル) アミン [ジプロピレントリアミン (DPTA)] の調製を開示する米国特許第 2008/0132725 A1 号、2-(ピペラジン-1-イル)エタンアミン (AEP) を生成するためのトリス (2-アミノエチル) アミン (TEEA) のアミノ基転位による環式トリアミンの製造を開示する国際公開第 2010/042159 号、及び高分子量で主に直鎖非環式の非分岐鎖アミンの製造を開示する米国公開特許出願第 2013-0225864 A1 号も参照のこと。

30

【0008】

これらの方法は、内容物が、環式ポリアルキレンアミンまたは直鎖非分岐鎖ポリアルキレンアミンのいずれかの形成を助長し、より高い分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミンの形成を妨げる生成物混合物を生成する傾向がある。結果として、高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミンを作製するための生成物混合をより適切に制御する方法に対する必要性が依然として存在する。

40

【0009】

環式及び直鎖非分岐鎖種が、いくつかの用途のために所望される一方で、より高い分子量の分岐鎖非環式種もまた、多くの他の用途のために所望される。例えば、これらは、製紙、浄整水において、メッキ浴剤として、分散剤として、アスファルト添加剤として、腐食防止剤として、エポキシ硬化剤として、燃料及び潤滑剤添加剤として、鉱物加工助剤と

50

して、木材処理においてなどで有用である。本発明の生成物混合物の他の例となる使用には、他のポリマー硬化、炭化水素の精製、表面活性化、柔軟剤中に、織物添加剤として、及び界面活性剤としての使用が挙げられる。

【0010】

出願者は、実質的に環式アミン種を含まない高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミンを生成するための効率的かつ効果的な方法を見出した。

【発明の概要】

【0011】

本発明は、アミノ基転位を使用して、高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミン、及びそのようなポリアルキレンアミンを含有する生成物混合物を調製するための方策を提供する。本発明のポリアルキレンアミン及び生成物混合物は、実質的に環式アミンを含まない。反応物質の供給モル比を調整することにより、分岐度を容易に変更することができる。さらに、本発明のポリアルキレンアミン及び生成物混合物は、好ましくは対応する直鎖アミンよりも広い分子量範囲にわたる液体であり、場合によっては、同じ数のN原子を含有する直鎖アミンと比較して、アミンの反応速度を抑えることができる。

10

【0012】

本発明は、少なくとも1つの第1の直鎖非環式ポリアルキレンアミンと第2の非環式分岐鎖ポリアルキレンアミンとを含む第1の構成成分を含む、アミノ基転位のための反応混合物を使用することに部分的に基づき、この反応混合物は、アミノ基転移され、所望の生成物または生成物混合物を形成する一方で、環式ポリアルキレンアミンの形成を最小化し得る。

20

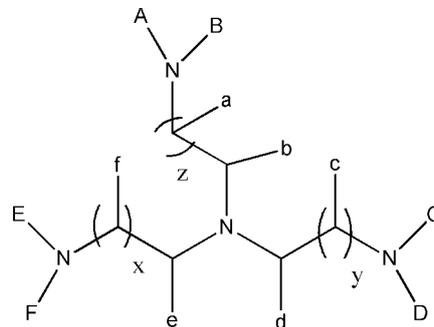
【0013】

本発明の一実施形態は、高分子量の分岐鎖で実質的に非環式のポリアルキレンアミンを含有する生成物を作製する方法であって、

(a) 少なくとも1つの三元炭素原子間隔によって分離される少なくとも2つの非三級アミン基を有する第1の直鎖ポリアルキレンアミンと、以下の式(I)を有する少なくとも1つの第2のポリアルキレンアミンと、を含む反応組成物を提供するステップであって、

【0014】

【化1】



(I)

30

40

【0015】

式中、x、y、及びzは、同じかまたは異なり、1~10の値を有し、a、b、c、d、e、及びfは、同じかまたは異なり、Hまたは1~10個の炭素原子のヒドロカルビルであり、A、B、C、D、E、及びFは、同じかまたは異なり、Hまたは1~10個の炭素原子のヒドロカルビルであるが、但し、前記アミン基のうちの少なくとも2つは、一級または二級であることを条件とする、提供するステップと、

(b) 水素化触媒/脱水素化触媒の存在下で、前記反応組成物をアミノ基転位反応に供して、直鎖高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミンを含有する混合物を得るステップと、を含む、方法を提供する。

50

【0016】

さらに別の実施形態において、第2のポリアルキレンアミンは、トリス(2-アミノエチル)アミン(TAEA)、トリス(2-アミノプロピル)アミン、及びトリス(3-アミノプロピル)アミンから選択される。好ましくは、第2のポリアルキレンアミンは、TAEAである。

【0017】

本発明のさらなる実施形態において、反応混合物は、アミノ基転位を起こし、様々な分岐鎖生成物を生成することができる。第1のポリアルキレンアミン及び第2のポリアルキレンアミンのモル比を変更することにより、分岐鎖物質の広範な混合物を生成することができる一方で、環式物質の形成を最小化することができる。このプロセスは、周囲温度で液体である高濃度の高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミン(N4)を有する生成物混合物を生成し得る。

10

【0018】

別の態様において、本発明は、上述のとおり、第1の窒素含有構成成分及び第2の窒素含有構成成分を混ぜ合わせるステップと、水素化触媒/脱水素化触媒の存在下で、第1の窒素含有構成成分及び第2の窒素含有構成成分をアミノ基転位反応に供して、ポリアルキレンアミン同族体の混合物を含む生成物または生成物混合物を得るステップと、を含む、ポリアルキレンアミン同族体の高分子量混合物を作製する方法に関する。4個以上の窒素を含有する高分子量ポリアルキレンアミンは、同じ数の窒素を含有する複合混合物を有し得ることが、当業者によって理解されるであろう。これらの混合物は、多くの場合、同族体と呼ばれる。本明細書において使用する場合、ポリアルキレンアミン生成物の同族体は、変異型、または同じ数のN原子を含有するポリアルキレンアミン生成物(複数可)の異なる形態である。

20

【0019】

別の態様において、本発明は、上述のとおり、第1のポリアルキレンアミン及び第2のポリアルキレンアミンを含む反応混合物を提供するステップであって、第1のポリアルキレンアミンのモル含有率は、反応混合物の少なくとも約60~99%、好ましくは75~97%、最も好ましくは80~95%を含む提供するステップと、水素化触媒/脱水素化触媒の存在下で反応混合物をアミノ基転位反応に供するステップと、を含むアミン混合物を作製する方法に関する。

30

【0020】

別の態様において、本発明は、本発明の方法(複数可)によって得られるポリアルキレンアミンの混合物に関する。

【0021】

本明細書において使用する場合、ポリアルキレンアミンという用語は、少なくとも2つのアミン基を含む化合物を指す。

【0022】

本明細書において使用する場合、高分子量という用語は、本発明の実施から得られるポリアルキレンアミン生成物(複数可)の分子量を指す。これらのポリアルキレンアミンは、典型的に4個以上のN原子、好ましくは少なくとも5個のN原子を含む。したがって、高分子量は、少なくとも約203の数平均分子量を含む。数平均分子量の上限は、本発明にとって重要ではない。本発明のある態様において、数平均分子量の上限は、約1000、好ましくは約800である。

40

【0023】

本明細書において使用する場合、実質的に環式アミン種を含まないという用語は、ポリアルキレンアミンまたはポリアルキレンアミン生成物混合物が、約25重量パーセント以下の環式ポリアルキレンアミンを含有することを意味する。

【0024】

ポリアルキレンアミン反応物質とは対照的に、本発明の方法を使用して作製したポリアルキレンアミン生成物は、2つ以上の一級アミン基、二級アミン基、及び/もしくは三級

50

アミン基、またはこれらの組み合わせを含み得る。好適なポリアルキレンアミン反応物質は、一級ジアミンである。好ましくは、反応物質は、一級アミン及び二級アミンよりも少ない三級アミンを含有する。生成物組成物の性質は、単純に反応混合物中のアミン反応物質のモル比を調整することによって、所望の最終用途に合わせて直ちに個別化され得る。

【0025】

本発明の実施は、ペンタミンの新規分岐鎖同族体生成物、またはより高いポリアルキレンアミンを含有する組成物を調製するのに使用され得る。本発明の方法は、様々な最終使用用途に有用な主に高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミン及びその混合物の生成における、はるかにより適切な制御を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0026】

これより本発明の代表的実施形態に対して詳細に言及する。本発明が、列挙される実施形態と併せて記載される一方で、これらが、本発明をこれらの実施形態に制限することを意図するものではないことが理解されるであろう。逆に、本発明は、特許請求の範囲によって定義されるとおり、本発明の範囲内に含まれ得る全ての代替手段、変更、及び同等物を網羅することが意図される。

【0027】

当業者は、本発明の実施の範囲で使用され得、その範囲内にある、本明細書に記載されるものと同様またはそれらに相当する多くの方法及び物質を認識するであろう。本発明は、記載される方法、材料、及び組成物に決して制限されない。

【0028】

本明細書で言及される全ての公開及び特許は、記載及び開示、例えば、現在記載されている発明に関連して使用され得る本公開で記載される構築物及び方法の目的のために、参照によりこれらそれぞれの全体が本明細書に組み込まれる。

【0029】

本明細書に特に定義されない限り、使用される技術的かつ科学的用語は、この発明が属する技術分野の当業者によって一般的に理解されるものと同じ意味を有する。本発明の実施または試験において、本明細書に記載されるものと同様のまたはそれに相当する任意の方法、デバイス、及び材料が使用され得るが、好適な方法、デバイス、及び材料がこれより記載される。

【0030】

本発明は、第1のアミン構成成分及び第2のアミン構成成分をアミノ基転位反応に供して、所望の高分子量アミン生成物または生成物混合物を生成することを含む方法によって、高分子量の分岐鎖主に非環式ポリアルキレンアミン混合物を作製するための方策を提供する。

【0031】

本発明において有用な第1の構成成分の例には、1,3-ジアミノプロパン(1,3-DAP)、1,3-ブタンジアミン、1,3-ペンタンジアミン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、1,3-ジアミノ-2-フェニルプロパン、2-(アミノメチル)-2-メチル-1,3-プロパンジアミン、及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。本発明の範囲を制限することなく、概してあらゆる分岐鎖を含まない第1の構成成分を有することは、第2のアミンとのより高い反応性をもたらし、したがって作製される環式物質の量を最小化する。したがって、1,3-DAP、1,3-ブタンジアミン、及び1,3-ペンタンジアミンが、好適である。1,3-DAPが、最も好適である。第1の窒素含有反応物質は、好ましくは、三元以上の炭素基によって互いに分離される少なくとも2つの非三級アミン基を有する。

【0032】

本発明のある態様において、第2のポリアルキレンアミン構成成分は、上述されるとおり、式(I)の化合物を含む。式(I)において、アミン基のうちの少なくとも2つが、非三級アミン基である。つまり、アミン基のうちの少なくとも2つが、一級アミン基及び

10

20

30

40

50

ノまたは二級アミン基である。式(I)の化合物のアミン基は、二元またはより大きい原子間隔のいずれかによって互いに分離される。式(I)の化合物は、好ましくはTAEAである。

【0033】

好適な反応混合物の実施形態において、上述のとおり、第1のポリアルキレンアミン構成成分は、少なくとも1,3ジアミノプロパン(DAP)及び任意の他の第2のポリアルキレンアミン構成成分を含む。

【0034】

反応物質混合物のアミノ基転位は、テトラまたはアミンに対してより高い官能基性であり、概してアミン基間に二元及び二元超の間隔を含む高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミン生成物を含む生成物混合物をもたらす。

10

【0035】

有利に、アミン構成成分の混合物のアミノ基転位は、生成物混合物中に本発明のかなりの量のアミン生成物をもたらす。これらはまた、いくらかの少量(すなわち、約25重量パーセント未満(好ましくは1重量%未満)の環式構成成分も含み得る。

【0036】

上述のとおり、反応物質混合物のモル含有率を変更することにより、所望の最終用途に好適な個別化された組成物を含む生成物混合物が得られ得る。したがって、望ましくは、好適なモル含有率に関して、反応物質(複数可)のモル含有率の関数としての所定の一组のアミノ基転位条件の結果をもたらす、生成物組成物を示す情報を得ることができる。この情報を使用して、アミノ基転位が、所望の生成物組成物を提供するのに効果的なモル含有率を使用して、実施され得る。種々の主に非環式のポリアルキレンアミン同族体生成物の形成に有利に働くモル含有率が、選択され得る。

20

【0037】

他の反応条件の調整もまた、生成物混合物を個別化するのに役立つ。生成物組成物を個別化するのに使用され得る他の反応条件の例には、触媒の性質、不均一系触媒の場合、その担体上の触媒の濃度、触媒の物理的形狀、反応の圧力、反応中のH₂の濃度、アミンの流量、転化率、温度、及びノまたはこれらの組み合わせ等が挙げられる。

【0038】

アミノ基転位から得られる生成物混合物は、所望の最終用途によって、そのままで使用され得るか、包装して保管され得るか、または所望のとおり改質され得る。実施の様式において、生成物混合物は、揮発度の範囲を有するアミン生成物を含んでもよい。限定されたVOC規格が適用可能な場合、残りが使用されるか、保管されるか、さもなければ取り扱われる前に、さらに多くの揮発性構成成分が除去され得る。限定された粘度規格が適用可能な場合、残りが使用されるか、保管されるか、さもなければ取り扱われる前に、より高い揮発性(より低い粘性)の構成成分を精製することにより、より粘性の高い構成成分を得ることができる。除去された構成成分及びいくつかの副生成物ですら、商業的価値を有し、多くの用途を有し得る。これらには、アミノ基転位反応のための供給として再生利用すること、精製して生成物(複数可)のうちのいくらかをさらに純粋な形態で回収すること、他の反応において反応物質として使用すること、そのままか、またはエポキシ硬化剤等の生成物として任意の所望の改質で使用する、及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。生成物混合物の異なる構成成分が、異なる用途を有し得るため、生成物混合物は、所望の最終用途によって、これらの構成成分へと分離され得る。

30

40

【0039】

アミノ基転位は、様々な方法で実施され得る。実施の好適な様式に従って、反応物質は、混ぜ合わされ、好適な触媒の存在下で、アミノ基転位反応を生じさせるのに効果的な温度及び圧力条件の下、好適な反応器容積中で反応するようにもたらされる。

【0040】

本発明の方法は、任意の好適な反応器内で実施することができる。これらには、バッチ式反応器、連続式固定床反応器、スラリー床反応器、流動床反応器、触媒蒸留反応器、及

50

びこれらの組み合わせ等が挙げられる。

【0041】

種々の触媒が、本発明の実践において使用され得る。触媒は、酸性、アルカリ性、中性、または使用され得る異なる触媒の組み合わせであり得る。触媒の代表的な部類には、金属、合金、金属間組成物、または分子（例えば、酸化物、窒素化合物、リン酸塩、ケイ酸塩等）、あるいはランタノイド及び/もしくはアクチノイド系列を含む1つ以上の遷移金属の混合物が挙げられる。アミン化学に適用可能な多種の触媒は、米国特許第6,534,441号、同第5,256,786号、同第5,073,635号、同第4,983,735号、同第5,030,740号、同第4,927,931号、同第5,222,599号、同第4,906,782号、同第4,922,024号、同第4,806,517号、同第4,584,405号、同第4,552,961号、同第5,455,352号、同第5,248,827号、同第4,602,091号に記載される。また、露国特許第2226188号及び同第2186761号も参照のこと。

10

【0042】

好適な実施形態において、触媒は、1つ以上の水素化触媒及び/または脱水素化触媒を組み込む。水素化は、一般に水素の添加を伴う化学反応を指し、そのプロセスは、多くの場合、有機物質を還元するか、または飽和させるのに使用される。水素が有機分子から除去される逆反応は、脱水素と称される。水素化触媒及び/または脱水素化触媒の使用は、アミノ基転位に有用であることが見出されている。

【0043】

多種の水素化触媒/脱水素化触媒が、知られている。白金族の金属、特に白金、パラジウム、ロジウム、及びルテニウムは、高活性水素化触媒/脱水素化触媒を形成する。これらは、より低温及び H_2 のより低い圧力で動作することが知られている。非貴金属触媒、特にニッケル系のもの（例えば、ラネーニッケル及び漆原ニッケル）もまた、経済的な代替品として、開発されている。他の水素化/脱水素化触媒は、鉄、銅、クロム、モリブデン、コバルト、オスミウム、イリジウム、及び/またはレニウム等を組み込み得る。

20

【0044】

特に好適な実施形態において、触媒材料は、ニッケル及びレニウムを含む水素化/脱水素化触媒成分を組み込む。ニッケル対レニウムの重量比は、広い範囲にわたって異なり得る。例えば、ニッケル対レニウムの重量比は、約1:1000~1000:1、好ましくは1:100~100:1、さらに好ましくは1:50~50:1の範囲であり得る。さらに好適には、ニッケル対レニウムの重量比は、これらの範囲内であるが、但し重量比は、1:1超でもあることを条件とする。例示的实施形態において、約3:1~10:1の重量比を使用することが、好適であろう。不均一系触媒がニッケル及びレニウムを組み込む好適な実施形態において、担体の有用な群には、アルミナ-ケイ酸塩粒子が挙げられる。そのような担体上にそのような不均一系触媒を作製するそのような触媒及び方法は、米国特許第6,534,441号にさらに記載される。そのような触媒はまた、米国特許第8,293,676号、同第8,187,197号、及び同第8,492,592号にもさらに記載される。

30

【0045】

触媒は、不均一系、均一系、またはこれらの組み合わせであり得る。均一系触媒は、反応媒体に可溶である。例示的均一系触媒には、ウィルキンソン触媒として知られるロジウム系化合物及びイリジウム系クラブトリー触媒が挙げられる。不均一系触媒は、液体、気体、または他の流体の形態であり得る反応媒体と接触する、不溶性の個体である。

40

【0046】

不均一系触媒が、好適である。多くの場合、不均一系触媒は、好適な基材上に担持される1つ以上の触媒材料を含む。基材は、例えば、粉末、粒子、ペレット、顆粒、押出物、繊維、シェル、ハニカム、または板等の、種々の形状または組み合わせで使用され得る。粒子は、規則、不規則、樹状突起、または樹状突起なし等の形状であり得る。好適な担体は、本質的に微粒子または粉末である。

50

【0047】

微粒子担体は、いわゆるゲスト/ホスト構造を有し得、これは、微細な(100ミクロン未満、好ましくは50ミクロン未満、最も好ましくは10ミクロン未満のサイズ)ナノ細孔性粒子を、より粗い(30メッシュ超)粒子上に吸着または付着させることによって調製され得る。小さい方の粒子は、ゲストと称され、これらを担持しているとき、大きい粒子は、ホストと称される。この「より大きい粒子上に担持される小さい粒子」複合構造は、非常に大きな総外表面積を提供すると同時に、より粗い粒子の望ましいガス通過特性、すなわち、低圧力損失を保持する。さらに、これらの複合粒子の構築により小さい粒子を使用することによって、安価でより粗い粒子が使用され得る。したがって、触媒床の体積の大部分が、安価で土台となる、より粗い粒子によって占められ得るため、非常に安価な高活性触媒粒子が、調製され得る。

10

【0048】

触媒材料は、好適な担体内、または担体上に組み込まれ得る。多種の材料が、本発明の実施において、好適な担体として機能し得る。代表的な例には、炭素質材料、シリカ系材料(例えば、シリカ)、金属酸化物等の金属化合物、及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。代表的な金属酸化物には、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、鉄、スズ、アンチモン、バリウム、ランタン、ハフニウム、タリウム、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、及び白金のうちの1つ以上の酸化物が挙げられる。

20

【0049】

炭素質物質の例には、活性炭素及び石墨が挙げられる。好適な活性炭素粒子は、石炭、ココナツ、泥炭、任意のソース(複数可)からの任意の活性炭素(複数可)、及び/またはこれらのうちの少なくとも2つの組み合わせ等を含む、多種のソース(複数可)から得られ得る。

【0050】

好ましくは、担体は、ゲスト及び/またはホスト粒子を含む。多くの場合、触媒材料は、ゲスト/ホスト複合が形成される前、またはその後、主にゲスト物質上に組み込まれる。ゲスト/ホスト構造及びこれらを作製する方法は、米国特許第7,727,931号、同第7,989,384号、及び同第8,314,048号にさらに記載される。

30

【0051】

担体粒子は、遷移アルミナ及び第2の金属酸化物を含む酸性混合金属酸化物を含み得る。遷移アルミナは、デルタもしくはシータアルミナの単体または別の遷移相との組み合わせ、アルファアルミナ、及び/あるいはガンマアルミナを含み得る。第2の金属酸化物は、アルミナの重量パーセント未満である重量パーセントを有する。いくつかの態様において、担体部分は、少なくとも50重量パーセントの遷移相アルミナを有する。

【0052】

触媒部分は、典型的に触媒組成物の25重量パーセント以下であり、好ましくは、触媒組成物の総重量に基づいて、2~20重量パーセントの範囲、さらに好ましくは5~10重量パーセントの範囲の量のニッケルを含む。

40

【0053】

第2の金属酸化物は、周期表のIIA、IIIA、IVA、VA、VIA、IIB、IIB、IVB、VB、VIB、VIIB族または希土類元素から選択される少なくとも1つの元素を含み得る。いくつかの実施形態において、第2の金属酸化物は、ケイ素、ランタン、マグネシウム、ジルコニウム、ホウ素、チタン、ニオブ、タングステン、及びセリウムから選択される。いくつかの例示的实施形態において、第2の金属酸化物は、ケイ素を含む。

【0054】

いくつかの態様において、担体部分は、少なくとも50重量パーセントの遷移アルミナ

50

、または少なくとも90重量パーセントの遷移アルミナを含み得る。存在する場合、アルファアルミナ及び/またはガンマアルミナは、アルミナ担体部分の重量に基づいて、50重量未満の量で含まれ得る。種々の相のアルミナの量は、約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $200\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲等の、所望の表面積を有する担体部分を提供するように選択され得る。いくつかの態様において、第2の金属酸化物は、担体部分の重量に基づいて、5重量パーセント～50重量パーセントの範囲の量の担体部分に存在し得る。例示的实施形態において、担体部分は、担体部分の重量に基づいて、5重量パーセント～35重量パーセントの範囲の量の、第2の金属酸化物を有する。

【0055】

触媒組成物の担体部分は、所望の表面積で提供され得る。いくつかの実施形態において、担体部分は、約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $200\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、または約 $40\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $180\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、または約 $80\text{ m}^2/\text{g}$ ～約 $180\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積を有する。さらに、担体部分は、物質移動抵抗を可能な限り最小化する形態で提供され得る。いくつかの実施形態において、触媒組成物は、物質移動抵抗を低減させるか、または最小化する形態で提供され得る。

10

【0056】

任意選択的に、触媒組成物は、触媒組成物の選択性を向上させるための1つ以上の選択性増進剤を、さらに含み得る。増進剤は、触媒組成物内へ組み込まれると、アミノ化反応における生産性及び/または選択性をさらに向上させる金属（または酸化物）であり得る。例として、増進剤として用いられる金属または金属酸化物は、周期表（IUPAC式）のIA族、IIA族、IIIA族、IVA族、VA族、VIA族、VIIA族、VIIIA族、IIIA族、IB族、IIB族、及びIVB族から選択される元素を含有する化合物である。例となる金属には、例えば、銅、コバルト、クロム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、レニウム、亜鉛、パラジウム、白金、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、リチウム、カリウム、バリウム、セシウム、ランタン、タンゲステン、鉄、銀、チタン、マンガン、ニオブ、アルミニウム、スズ、及びこれらの金属の混合物が挙げられる。いくつかの特に有用な金属には、マグネシウム、亜鉛、ニオブ、クロム、ルテニウム、コバルト、銅、スズ、及びその混合物が挙げられる。

20

【0057】

例となる触媒組成物は、(i)鉄、コバルト、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、及び白金のうち1つ以上から選択される第1の金属酸化物、及び(ii)任意選択的に、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、ホウ素、クロム、マンガン、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、鉄、スズ、アンチモン、バリウム、ランタン、ハフニウム、タリウム、タンゲステン、レニウム、オスミウム、及びイリジウムから選択される少なくとも1つの他の金属酸化物を含み得る。

30

【0058】

好適な触媒組成物は、触媒金属として、ニッケル及びレニウムを含む。いくつかの態様において、ニッケル及びレニウムは、3:1～15:1の範囲の重量比で触媒部分に存在する。選択性増進剤は、そのような触媒組成物中に、0.1～0.5の増進剤/ニッケル重量比で存在し得る。

40

【0059】

好適な触媒組成物には、酸性混合金属酸化物担体上に、少なくとも2つの触媒的に効果的なアミノ基転位金属（ニッケル及びレニウム）を組み込むことによって調製されるものが挙げられる。酸性混合金属酸化物担体は、遷移アルミナ（酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ））を含む。そのようなアミノ基転位触媒組成物は、遷移アルミナ系酸性混合金属酸化物担体を含み得ない同様の触媒と比較して、直鎖（非環式）対環式生成物のより高い比率をもたらすことができる。

【0060】

50

触媒組成物のいくつかの調製において、触媒部分は、所定の重量比で組成物中にニッケルとレニウムとの混合物を含む。場合によっては、組成物中のニッケルとレニウムとの重量比は、約3：1～約15：1の範囲である。いくつかの態様において、ニッケルは、約2重量パーセント～約20重量パーセントの範囲の量で存在し、レニウムは、組成物中に、約0.5重量パーセント～約7重量パーセントの範囲で存在する。いくつかの態様において、ニッケルは、約5重量パーセント～約8.5重量パーセントの範囲の量で存在し、レニウムは、組成物中に約1重量パーセント～約2.5重量パーセントの範囲で存在する。例となる触媒部分は、ニッケルを約6.8重量パーセントで、及びレニウムを約1.8重量パーセントで含む。

【0061】

増進剤は、ニッケル及びレニウムとの共含浸によって触媒組成物に添加され得るか、または、これらはニッケル及びレニウム塩の組み込み前もしくは組み込み後のいずれかに、担体に添加され得る。金属触媒、例えば、ニッケル及びレニウムは、互いに一緒に、または増進剤と共に同時に添加される必要はないことを理解されたい。これらは、任意の順序で添加することができる。増進剤は、一般的には、重量パーセントに基づいて、触媒組成物中に存在する金属、例えば、ニッケル以下である望ましいレベルで、触媒組成物に添加することができる。いくつかの実施形態において、0対約0.5の増進剤/ニッケル比が、有用であり得る。遷移アルミナ系酸性混合金属酸化物の担体上の低金属添加触媒組成物のさらなる考察は、米国特許第8,187,997号に見出され得、参照により本明細書に組み込まれる。

【0062】

好ましくは、触媒及び/または担持触媒組成物は、還元前にか焼される。一般に、か焼は、空気中または窒素系、アルゴン系、二酸化炭素系、及びこれらの組み合わせのもの等の不活性雰囲気中で起こり得る。か焼は、最大約1000、好ましくは約200～約800の温度等の様々な高温で起こり得る。

【0063】

触媒材料は、様々な方法で触媒系内に組み込まれ得る。いくつかの事例において、触媒前駆体がまず担体上に提供され、次いで、前駆体が後に触媒自体に転化され得る。例となる手技は、この産業で周知であり、例えば、PVDまたはCVD技術等による、溶液含浸、沈殿、蒸着を含む。

【0064】

本発明で使用される触媒の量は、所望の生成物の生成に効果的である任意の量である。バッチ条件に関して、触媒の量は、100重量部の使用される反応物質（複数可）あたり、約0.1～約20重量パーセント、好ましくは1～15重量パーセントの範囲の触媒であり得る。連続プロセスにおいて、典型的な方策は、反応物質の流れが生じ、不均一系触媒粒子の床に接触することを伴い得る。そのような場合において、空間速度（通常、 g m o l / 時 / k g の触媒の単位で表される）が、調整され、生成及び選択性等の要素の平衡が保たれ得る。

【0065】

他のアミンは、混合物中に存在していても、していなくてもよい。反応物質の総量は、100重量部である。不均一系触媒粒子は、合計6重量部の触媒の金属として、5重量部のNi及び1重量部のReを含み得る。この場合、バッチ式反応器は、100重量部の反応物質あたり、6重量部の触媒を含むであろう。本発明の目的のため、触媒が酸化物等の分子として存在する場合、活性金属触媒成分の重量のみが、重量パーセントを決定するのに使用される。

【0066】

アミノ基転位のための反応混合物は、所望の高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミンを生成するためのアミノ基転位反応を助長する好適な任意の温度（複数可）で、触媒と接触され得る。典型的に、温度は、約350未満、好ましくは300未満に維持される。アミノ基転位に好適な温度は、約130～約200の範囲である。好適な温度

10

20

30

40

50

の範囲未満では、ポリアルキレンアミンへの転化は、商業的スケールの生成で実際に使用するには、緩徐すぎる場合がある。好適な温度範囲を超えると、選択性が過度に低減され得、副生成物の発生量を増加させる。いくつかの事例において、そのような副生成物は、商業的価値を有し得、結果として望ましくなり得る。他の事例において、副生成物は、実際に不純物に相当する。

【0067】

同様に、アミノ基転位のための反応混合物は、所望の高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミンを生成するための反応を助長する好適な任意の圧力（複数可）で、触媒と接触され得る。好ましくは、圧力は、反応が進行しても、反応器の内容物を液体の状態で維持するのに十分である。多くの事例において、圧力は、反応が進行するにつれて変化する。例えば、アンモニアは、典型的なアミノ基転位プロセスの副生成物である。アンモニアの生成は概して、圧力密閉反応器内で反応が進行するにつれ、圧力を上昇させる。アンモニア及び/または他の圧力を上昇させる生成物は、圧力を所望の閾値未満に保つために、反応器から除去され得る。典型的に、圧力は、少なくとも約500 psi、好ましくは少なくとも約1000 psi、好ましくは約1500 psi未満である。これらの指標内では、圧力は典型的に約100 psi ~ 約1500 psi、好ましくは約200 psi ~ 約1500 psi、さらに好ましくは約300 psi ~ 約1000 psiの範囲である。アミノ基転位に関して、約400 psi ~ 約1000 psiの範囲の圧力が好適である。

10

【0068】

多くの実施形態において、アミノ基転位の開始反応物質として使用されるアミン混合物は、追加の溶媒が必要ではないように、液体の形態になるであろう。確かに、多くの事例において、溶媒なしで所望の反応を実施するのが好適であり得る。しかしながら、所望により、1つ以上の溶媒を使用してもよい。種々の溶媒または溶媒の組み合わせを使用してもよい。望ましくは、溶媒は、アミン反応物質（複数可）または得られたポリアルキレンアミン生成物（複数可）と過度に反応せず、反応条件下で過度に分解しない。使用できなかった溶媒のいくつかの例には、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン、またはデカン等の飽和炭化水素、トルエン、ベンゼン、またはキシレン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン等のエーテル、これらの組み合わせ等が挙げられる。アルコールは、これらの多くがアミン反応物質及び/または生成物と反応し得るため、望ましくは避ける。存在する場合、使用される溶媒の量は、広い範囲にわたって異なり得る。典型的な事例では、溶媒は、混合物の約5 ~ 約98重量パーセント、望ましくは10 ~ 80重量パーセントを構成し得る。アミノ基転位のための反応物質混合物は、任意選択的に水素を含み得、好ましくは含む。水素が使用される場合、水素のレベルは、環式副生成物の量を最小化すると同時に、所望の高分子量の分岐鎖非環式アミン生成物の形成に有利に働くように調整され得る。最大100モルパーセント、望ましくは約0.1 ~ 約10モルパーセントの反応混合物の一部としての水素が好適である。

20

30

【0069】

本発明の方法によって生成されたアミンの分子量は、停止剤の添加によって制御され得る。停止剤は、ポリアルキレンアミン混合物と反応して三級アミンを形成する、非ポリアルキレンアミンである。そのため、例えば、停止剤化合物が、アミノ基転位中に添加され、反応を停止させ得る。有用な停止剤には、二級アミン（例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン等）が挙げられる。

40

【0070】

本発明は、これより以下の例示的实施例を参照してさらに記載される。

【0071】

実施例1

触媒

ニッケル及びレニウムの前駆体塩を70 ~ 80 の水に溶解して、含浸溶液を形成させた。含浸溶液の最終体積を、担体を含浸させる回数のために必要な吸着体積と等しくなるように調整し、前駆体塩の量を算出し、6.8の組成式及び1.8重量パーセントのニッ

50

ケル及びレニウムそれぞれを得た。適切な量の含浸溶液を添加することにより、担体を初期湿潤に含浸し、全ての液体が吸着するまで、ゆっくりと攪拌した。次いで、試料を空气中340℃で焼した。担体が冷めたら、溶液の全てが添加されるまで、さらなる含浸を実施した。340℃での焼ステップを、各含浸後に行った。使用前に、触媒組成物を、温度を3℃/分で230℃まで上昇させ、この温度で1時間保ち、次いで3℃/分で340℃まで上昇させ、3時間保つことによつてか、さもなくば実施例で指定されるとおり水素中で還元した。触媒組成物を、水素下で周囲温度まで冷まし、この後、発熱が終わるまで、窒素内で1%の酸素の流れを添加することによつて安定化させた。発熱が約70℃を超えたことはなかった。

【0072】

反応器

反応を、1インチ×8フィートの充填床反応器によつて行った。反応器床は、1インチの継ぎ目のないステンレススチール管（外径1インチ、壁厚0.095）でできていた。反応器管の長さは、約8フィートだった。反応器管は、1.5インチの直径ステンレススチール管内に入っており、これを通して熱伝導流体が標準実験室熱浴を介してポンプで送り込まれる。これは、反応器管の等温操作を可能にした。多点熱電対を温度監視のために、反応器床の内部に設置した。温度及び圧力を、反応器システム内の様々な位置で監視した。アミン供給材料を、500mlのシリンジポンプを介して、流量計、予熱器を通して、反応器の底部内へポンプで送り込んだ。反応器管注入（底部）の直前に、水素ガスをアミン供給流に導入した。反応器の圧力を、背圧調整器を用いて、800psigで維持した。反応器出口で、圧力を約200~400psiに下げ、生成物混合物を中間槽に送り込んだ。時限の試料を生成物流から取り出すことを可能にする採取システムがあった。採取時間は、供給流量に左右されるが、定期的試料は、15~30分の範囲で取った。採取システムは、アミン反応混合物を回収するためのステンレススチール貯蔵部、次いで2つの小さなスクラバ、及び湿潤試験機から構成された。これは、採取中の供給流、アンモニア生成、及び水素流の定量化を可能にした。生成物混合物を、ガスクロマトグラフィーによつて分析した。

【0073】

分析

反応混合物を、アセトニトリルに溶解し、陽イオン（PI）モードで稼働するフローインジェクション分析エレクトロスプレーイオン化質量分析法（FIA-ESI/MS）を使用することによつて、生成物の化学構造を確認した。

【0074】

供給

TAEAを、Pressure Chemicalから淡黄色の粘性液体として入手し、89.5重量パーセントの純粋さ（確認されている他の構成成分には、アルコール異性体5.0%、ジエチレントリアミン（DETA）0.5%、AEP1.0%、N-メチルTAEA2.0%、及び不明2.0%が含まれる）であった。DAPは、BAS Fから入手した。

【0075】

DAP/TAEAの20:1、10:1、及び5:1のモル比を、供給として使用した。以下のグラフは、3つの異なるDAP対TAEAのモル比での、温度（ ）の関数としての合計アミン転化率（DAP及びTAEAの重量に基づく転化率）を示す。

【0076】

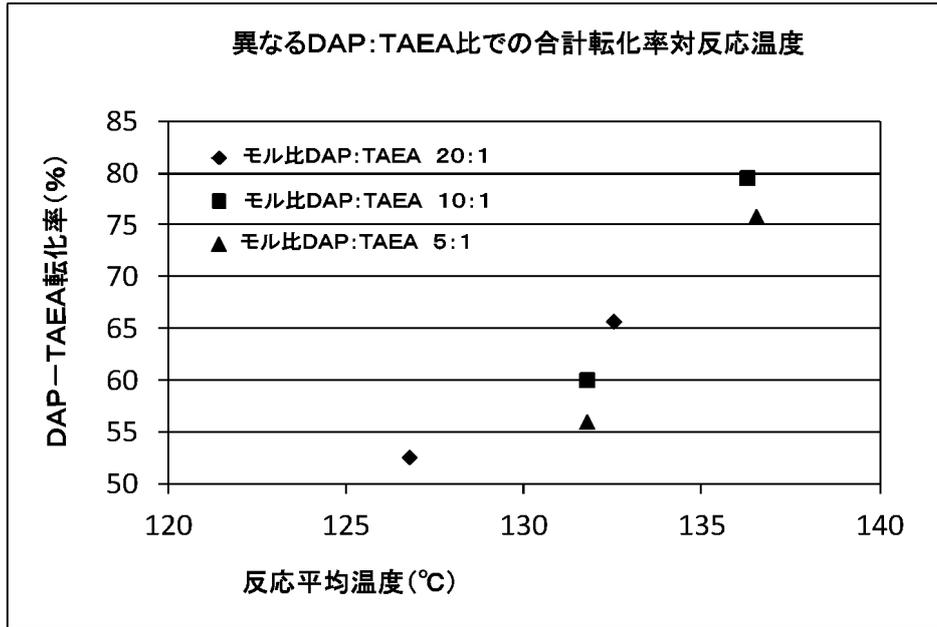
10

20

30

40

【表 1】



10

【0077】

20

予想どおり、反応器温度が高ければ高いほど、転化率が高くなった。DAP/TAEAの供給モル比は、全体的に見てアミン転化率に僅かな影響のみを与え、より高いDAP/TAEAモル比が、類似のプロセス条件で最も高い転化率を生じさせた。

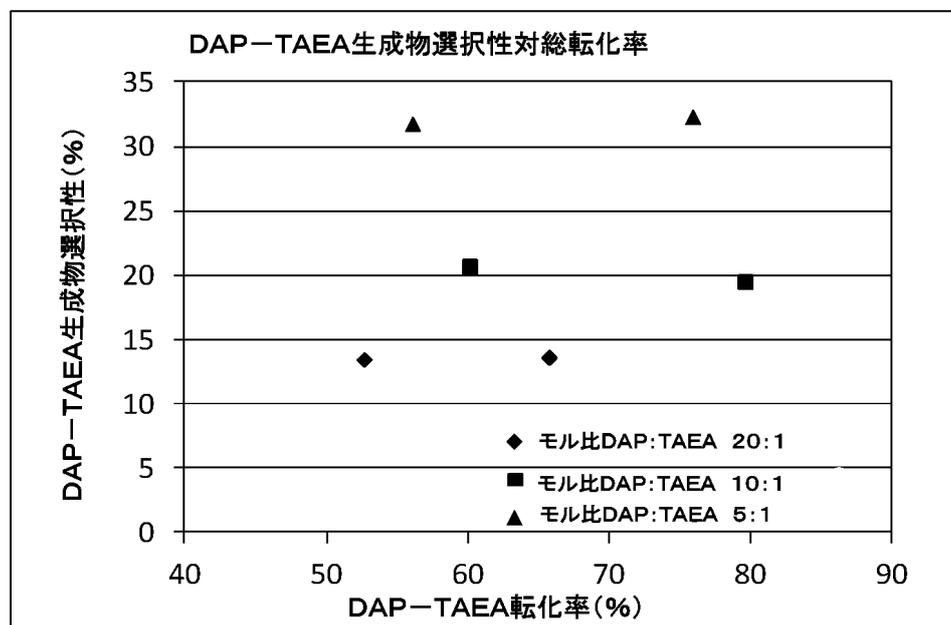
【0078】

以下のグラフは、3つの異なるDAP/TAEAモル比での、DAP及びTAEAの転化率の関数としてのDAP/TAEA生成物を示す。DAP/TAEA混合供給中のTAEAが高くなればなる程、DAP/TAEA生成物（非環式分岐鎖ポリアルキレンアミン）に対する選択性がより高くなり、DAP（直鎖非分岐鎖）アミノ基転位生成物のみの量を少なくした。

【0079】

30

【表 2】



40

【0080】

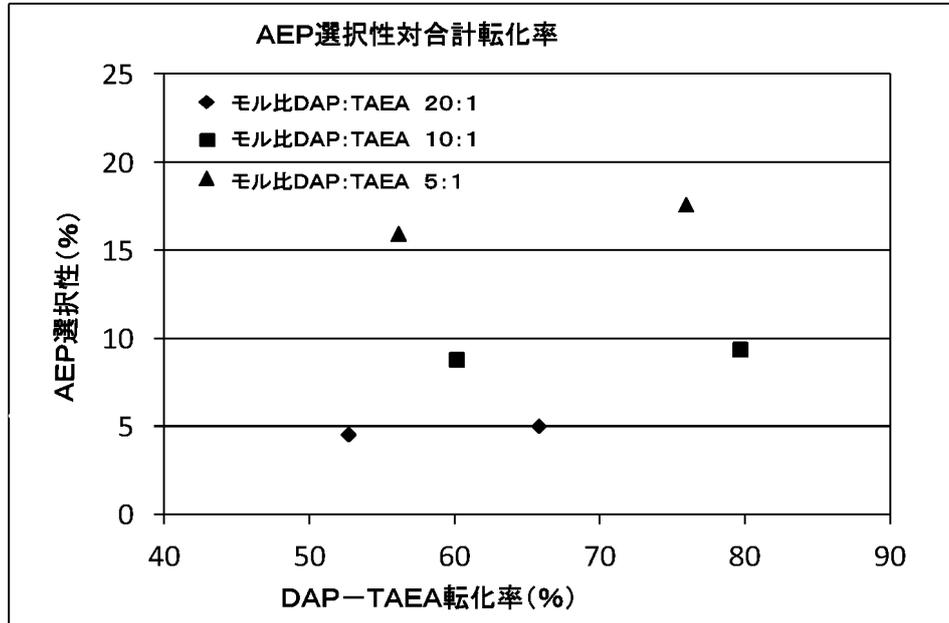
50

以下のグラフは、3つの異なるDAP/TAEAモル比で、DAP/TAEAの合計転化率の関数として形成された重量パーセントのAEPを示す。DAP/TAEA比が小さくなればなる程、所定のDAP/TAEA転化率で形成されたAEP及び他の環式物質の量が多くなった。これは、TAEAを第2の構成成分として使用するとき、高反応性のために、あらゆる分岐鎖（例えば、DAP）を含まない第1の構成成分と、AEPへのTAEAの閉環を最小化するために、TAEAと比較して、第1の構成成分の高モル比とを有し、環式ポリアルキレンアミンの量を、25重量パーセント未満の主に高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミン同族体生成物に維持することが重要であることを示す。

【0081】

【表3】

10



20

【手続補正書】

【提出日】平成28年6月3日(2016.6.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

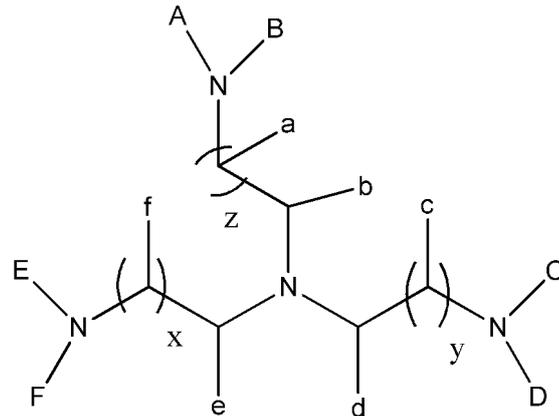
【特許請求の範囲】

【請求項1】

高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミンを含有する生成物を作製する方法であって、

(a) 少なくとも1つの三元炭素原子間隔によって分離される少なくとも2つの非三級アミン基を有する第1の直鎖ポリアルキレンアミンと、以下の式を有する少なくとも1つの第2のポリアルキレンアミンと、を含む反応組成物を提供するステップであって、

【化 1】



式中、 x 、 y 、及び z は、同じかまたは異なり、1～10の整数であり、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、及び f は、同じかまたは異なり、Hまたは1～10個の炭素原子のヒドロカルビルであり、 A 、 B 、 C 、 D 、 E 、及び F は、同じかまたは異なり、Hまたは1～10個の炭素原子のヒドロカルビルであるが、但し、前記アミン基のうち少なくとも2つは、一級または二級であることを条件とする、提供するステップと、

(b) 水素化触媒/脱水素触媒の存在下で、前記反応組成物をアミノ基転位反応に供して、前記高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミンを含有する混合物を得るステップと、を含む、前記方法。

【請求項 2】

前記第1のポリアルキレンアミンは、三元以上の炭素基によって互いに分離される少なくとも2つの非三級アミン基を有する、請求項1に記載の前記方法。

【請求項 3】

前記第1のポリアルキレンアミンは、1,3-ジアミノプロパン(1,3-DAP)、1,3-ペンタンジアミン、1,3-ブタンジアミン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、1,3-ジアミノ-2-フェニルプロパン、2-(アミノメチル)-2-メチル-1,3-プロパンジアミン、及びこれらの組み合わせから選択され、前記第2のポリアルキレンアミンは、トリス(2-アミノエチル)アミン(TAEA)、トリス(2-アミノプロピル)アミン、トリス(3-アミノプロピル)アミン、及びこれらの組み合わせである、請求項1に記載の前記方法。

【請求項 4】

前記触媒は、基材上に担持される、水素化触媒/脱水素触媒である、請求項1に記載の前記方法。

【請求項 5】

前記基材は、遷移アルミナを含む酸性混合金属酸化物と第2の金属酸化物とを含み、前記遷移アルミナは、デルタアルミナを含み、ガンマアルミナ、シータアルミナ、またはアルファアルミナのうちの1つ以上を任意選択的にさらに含み得、前記第2の金属酸化物は、ケイ素、ランタン、マグネシウム、ジルコニウム、ホウ素、チタン、ニオブ、タンゲステン、及びセリウムから選択される、請求項4に記載の前記方法。

【請求項 6】

前記触媒は、

(a) 遷移アルミナを含む酸性混合金属酸化物及び第2の金属酸化物を含む、担体部分と、

(b) ニッケル及びレニウムを含む、触媒部分と、を含み、

前記第2の金属酸化物は、アルミナの重量パーセント未満である重量パーセントを有し、

(c) 前記触媒部分は、前記触媒組成物の25重量パーセント以下であり、

(d) 前記触媒部分は、触媒組成物の総重量に基づいて、2～20重量パーセントの範囲の量のニッケルを含む、請求項1に記載の前記方法。

【請求項7】

前記金属酸化物は、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ホウ素、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、鉄、スズ、アンチモン、バリウム、ランタン、ハフニウム、タリウム、タンゲステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、及び白金のうちの一つ以上から選択される、請求項6に記載の前記方法。

【請求項8】

前記触媒は、Ni/Re触媒を含む、請求項7に記載の前記方法。

【請求項9】

前記第1のポリアルキレンアミンのモル含有率は、前記反応混合物の少なくとも約80%を含む、請求項1に記載の前記方法。

【請求項10】

請求項1～9のいずれかによって得られる、主に高分子量の分岐鎖非環式ポリアルキレンアミン同族体生成物の混合物。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2014/067081
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G73/02 C07C211/14 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013/225864 A1 (KING STEPHEN W [US]) 29 August 2013 (2013-08-29) cited in the application paragraph [0001] paragraph [0004] paragraph [0007] - paragraph [0013] paragraph [0032] paragraph [0034] paragraph [0039] - paragraph [0048] paragraph [0057] paragraph [0059] - paragraph [0060] paragraph [0068] - paragraph [0069] paragraph [0082] examples claims 1-3,5-9,12-17 ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier application or patent but published on or after the international filing date *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) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*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 *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *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 *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
5 February 2015		24/02/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Binder, Rudolf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2014/067081

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 2012/064483 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]; KING STEPHEN W [US]) 18 May 2012 (2012-05-18) page 1, line 4 - line 10 page 2, line 2 - page 5, line 4 page 7, line 10 - line 18 page 7, line 26 - page 8, line 24 page 8, line 7 - line 11 page 10, line 25 - line 31 page 13, line 12 - line 34 examples claims 1,2,4,6-8,12-15</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15
A	<p>WO 2010/042159 A1 (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC [US]; KING STEPHEN W [US]; SRNAK THOMAS Z []) 15 April 2010 (2010-04-15) cited in the application page 1, line 9 - line 15 page 3, line 31 - page 4, line 34 page 9, line 22 - line 34 page 11, line 12 - line 32 page 15, line 21 - page 16, line 19 page 18, line 12 - line 28 page 19, line 6 - line 20 example 9 claims 1,9 figures 8-10</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/067081

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013225864 A1	29-08-2013	CN 103261147 A	21-08-2013
		EP 2638003 A1	18-09-2013
		JP 2014503490 A	13-02-2014
		US 2013225864 A1	29-08-2013
		WO 2012064484 A1	18-05-2012

WO 2012064483 A1	18-05-2012	CN 103261174 A	21-08-2013
		EP 2638020 A1	18-09-2013
		JP 2014501715 A	23-01-2014
		US 2013231476 A1	05-09-2013
		WO 2012064483 A1	18-05-2012

WO 2010042159 A1	15-04-2010	CN 102227413 A	26-10-2011
		CN 102227414 A	26-10-2011
		EP 2356095 A1	17-08-2011
		EP 2356096 A2	17-08-2011
		ES 2433422 T3	11-12-2013
		ES 2444924 T3	27-02-2014
		JP 2012504611 A	23-02-2012
		JP 2012504614 A	23-02-2012
		US 2010094007 A1	15-04-2010
		US 2010094008 A1	15-04-2010
		US 2012277435 A1	01-11-2012
		WO 2010042159 A1	15-04-2010
		WO 2010042165 A2	15-04-2010

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100142387
弁理士 齋藤 都子

(72)発明者 スティーブン・ダブリュ・キング
アメリカ合衆国 テキサス州 77573 リーグ・シティ レイク・スター・ドライブ 3958

(72)発明者 サデカ・オナム
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド バーニング・ブッシュ・レーン 2225

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC52 BA16 BA21 BA30 BA55 BA60 BA61 BC32 BE20
4H039 CA71 CG90 CL25
4J043 PA04 PB08 PC166 QB15 QB16 RA02 SA06 SB03 XA01 XA03
XB12 XB27 YA03 ZB41

【要約の続き】

る、方法。

【選択図】なし