

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3565895号
(P3565895)

(45) 発行日 平成16年9月15日(2004.9.15)

(24) 登録日 平成16年6月18日(2004.6.18)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C07C 2/36
BO1J 31/22
BO1J 31/24
C07C 11/107
// C07B 61/00

C O 7 C 2/36
 B O 1 J 31/22 X
 B O 1 J 31/22 Z
 B O 1 J 31/24 X
 B O 1 J 31/24 Z

請求項の数 2 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-54431
 (22) 出願日 平成6年3月1日(1994.3.1)
 (65) 公開番号 特開平6-298673
 (43) 公開日 平成6年10月25日(1994.10.25)
 審査請求日 平成13年2月2日(2001.2.2)
 (31) 優先権主張番号 025524
 (32) 優先日 平成5年3月3日(1993.3.3)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 597100239
 ビーピー・コーポレーション・ノース・ア
 メリカ・インコーポレーテッド
 BP Corporation North
 America Inc.
 アメリカ合衆国イリノイ州シカゴ・イース
 トランドルフドライブ200
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者 フェングー・ジャング・ウ
 アメリカ合衆国ルイジアナ州70810パ
 トンルー・ジュ・パステュアビュウドライブ
 852

審査官 穴吹 智子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミノキサンおよび、

式 $LCrX_n$ で示されるクロミウム塩の多座配位子、式中 L は $RY(R'ZR''_2)_2$ で表され、ここで R および R'' は水素または C_1 ないし C_{20} のヒドロカルビルであり； R' は C_1 ないし C_{10} のヒドロカルビルであり； Y および Z は個々にリン、ヒ素またはアンチモニーであり； X は同一であっても異なってもよいアニオンを表し、 n は2ないし4の整数である；

を含む触媒を用いてエチレンを反応させる工程を含む、1-ヘキセンを形成させるためのエチレンの三量化方法。 10

【請求項2】

アルミノキサン、および請求項1記載のクロミウム塩の多座配位子を含むエチレン三量化触媒組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、一般的にはエチレンのオリゴマー化に、より特定のにはアルミノキサンおよび、多座配位子であるホスフィン、スチピンまたはアルシン配位子を含有するクロミウム錯体、たとえばクロミウム塩の三座配位ホスフィン錯体を含む触媒を用いるエチレンの三量化による 1-ヘキセンの製造に関するものである。

【0002】

公開されたヨーロッパ特許出願、公開番号 0,537,609 は、多座配位子を含有するクロミウム錯体とアルミノキサンとを含む触媒を用いる、1-ヘキサンに富んだ高品質の α -オレフィンを製造するためのエチレンのオリゴマー化/三量化方法を開示している。適当な配位子には環状ポリアミンおよびポリホウ酸ピラゾリルが含まれる。

【0003】

本件発明者は、クロミウム塩のある種の多座配位子錯体がアルミノキサンとの組合わせにおいてエチレンのオリゴマー化を、特に 1-ヘキセンを形成させるエチレンの三量化を、たとえば約 95% という極めて高度の選択率を伴って触媒し得ることをここに見いだした。

10

【0004】

本発明に従えば、アルミノキサンおよび、クロミウム塩の多座配位子であるホスフィン、アルシンおよび/またはスチピンとの配位錯体を含む触媒を用いてエチレンを反応させる工程を含む、1-ヘキセンを形成させるためのエチレンの三量化方法が提供される。

【0005】

また、アルミノキサンおよび、クロミウム塩の多座配位子であるホスフィン、アルシンおよび/またはスチピンの配位錯体を含むエチレン三量化触媒組成物も提供される。

【0006】

本発明記載の方法に使用するアルミノキサンは、当該技術で公知の方法で、トリアルキルアルミニウムの 1 当量あたり水 0.5 ないし 1.2 当量の、好ましくは水 0.8 ないし 1.0 当量の比率で水または含水物質をトリアルキルアルミニウム化合物と反応させて製造することができる。たとえばマニーク (Manyik) らの U.S. 3,300,458 は、炭化水素溶媒を水に通じて湿った炭化水素溶媒を形成させ、この湿った炭化水素溶媒をアルキルアルミニウム/炭化水素溶媒混合物と導管内で混合してアルキルアルミノキサンを製造している。

20

【0007】

シェンタール (Schenthal) らの U.S. 4,730,071 は、超音波浴を用いて水をトルエン中に分散させ、ついで、この分散液にトリメチルアルミニウムのトルエン溶液を添加することによるメチルアルミノキサンの製造を示している。シェンタールらの U.S. 4,730,072 は、水分散液の形成に高速の、高剪断力誘起性の羽根車を使用することを除いて同様のものである。

30

【0008】

エドワード (Edward) らの U.S. 4,772,736 は、水を炭化水素溶液中に直接に分散させる役割を果たす攪拌機の近傍のヒドロカルビルアルミニウムの溶液の表面下に水を導入するアルミノキサンの製法を記載している。

【0009】

AlR_3 と無水水酸化リチウムとの反応により形成させた R_2AlOLi からのアルキルアルミノキサンの製造、および R_2AlCl は文献、たとえばウエヤマ (Ueyama) ら、無機化学 (Inorganic Chemistry), 12, 10 号, 2218 (1973) およびアオヤギ (Aoyagi) ら、無機化学, 12, 11 号, 2702 (1973) に報告されている。

40

【0010】

シン (Sinn) らの U.S. 4,404,344 は、トリメチルアルミニウムを $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ のトルエン中スラリーに添加してメチルアルミノキサンを製造している。金属水和物としての水の導入が、そのトリメチルアルミニウムの反応性を制御している。カミンスキー (Kaminsky) らの U.S. 4,544,762 は、水を供給するために硫酸アルミニウム塩の水和物を使用することを除いて同様のものである。同様に、ウェルボーン (Welborn) らの U.S. 4,665,208 は他の金属塩水和物、たとえば $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ の、アルミノキサンの製造における水の供給源としての使用を記載している。

50

【 0 0 1 1 】

ヒドロカルビルアルミノキサンは線形重合体または環状重合体の形状で存在することができ、最も簡単な化合物はテトラアルキルアルミノキサン、たとえばテトラエチルアルミノキサン $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ である。好ましいアルミノキサンはトリアルキルアルミニウム化合物、たとえばトリエチルアルミニウム、トリ - n - ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ - n - ヘキシルアルミニウムおよびトリオクチルアルミニウムから製造されるものである。これらの中では、炭化水素溶媒反応媒体中での溶解性がより良好な C_6 またはより高級なアルキル基を有する化合物がより好ましい。本件触媒の形成に使用されるアルミノキサンは、好ましくは溶媒プラスアルミノキサンの全量の 0.3 ないし 30 重量パーセントの濃度で有機溶媒に含有さ

10

【 0 0 1 2 】

トリアルキルアルミニウム化合物も触媒中に含有されていてもよい (アルミノキサン 1 モルあたり 0.1 ないし 1.0 モル)。

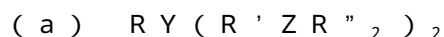
【 0 0 1 3 】

アルミノキサンと混合した際に本発明記載の方法に従ってエチレンのオリゴマー化を、特に三量化を触媒するクロミウム錯体は、式中の L が多座配位子であるホスフィン、アルシンおよび/またはスチピン配位子であり、 X が同一であっても異なってもよいアニオンを表し、 n が 2 ないし 4 の整数である式: $LCrX_n$ により表すことができる。この種の錯体はオリゴマー、すなわち式中の y が 2 ないし 8 である $(LCrX_n)_y$ の形状のものであってもよい。“多座”の語は、その配位子がクロミウムとの配位のための複数の供与体原子を含有することを意味する。

20

【 0 0 1 4 】

好ましい多座配位子には以下の型のものが含まれる:

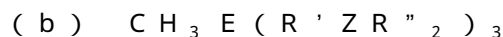


式中、

R および R'' は水素または C_1 ないし C_{20} のヒドロカルビルであり;

R' は C_1 ないし C_{10} のヒドロカルビルであり;

Y および Z は個々にリン、ヒ素またはアンチモニーである;



30

式中、

E は C 、 Si 、 Ge または Sn であり;

R' 、 R'' および Z は上の (a) に定義したものと同様である;



式中、

E' は窒素、リン、ヒ素またはアンチモニーであり;

R' 、 R'' および Z は上の (a) に定義したものと同様である;

および、



式中、

40

A は 9 ないし 18 の整数であり、

B は 3 ないし 6 の整数であり、

R は C_1 ないし C_{10} のアルキル基たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルもしくはより高級なアルキル基、または C_6 ないし C_{20} の芳香族基たとえばベンジルであり;

Z はリン、ヒ素またはアンチモニーである。

【 0 0 1 5 】

リン配位子に使用される略号、たとえば 9 - PR - 3、10 - PR - 3、12 - PR - 4 等は、これらがクラウンエーテルのリン同等体であるので、クラウンエーテルに使用されるものに相当する。たとえば、9 - PR - 3 は 3 個のリン原子を有する 9

50

員環状を意味する。この型の最も好ましい多座配位子は表面配位多座配位子、たとえば $9 - PR - 3$ である。

【0016】

(a)、(b)および(c)の型の配位子において、それぞれの($R'ZR''$)部分は同一の錯体中に供与体の混合物を与えるように異なってもよい。

(a)、(b)、(c)および(d)の型の配位子は、ポリエチレン鎖(分子量 = 1000 またはそれ以上)に結合させて、得られる触媒が高温では均質であるが25では不均質になるように改質することができる。この技術は再使用のための触媒の反応生成物からの回収を容易にし、たとえばベルグブライター(D. E. Bergbreiter)ら、化学会誌化学通信(J. Chem. Soc., Chem. Commun.)、337 - 338 (1985)；有機化学雑誌(J. Org. Chem.) (1986) 51, 4752 - 4760；およびアメリカ化学会誌(J. A. C. S.) (1987), 109, 177 - 179 に記載されているような他の触媒で使用されている。

10

【0017】

特定の三座ホスフィン配位子の非限定的な例には：

(a)の型には、その化学的名称がビス-(2-ジエチルホスフィノエチル)-エチルホスフィンである $EtP(C_2H_4PEt_2)_2$ ；

(b)の型には、その化学的名称が 1,1,1-トリス-(ジエチルホスフィノメチル)-エタンである $CH_3C(CH_2PEt_2)_3$ ；

20

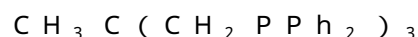
(c)の型には、その化学的名称が トリス-(2-ジエチルホスフィノエチル)-ホスフィンである $P(C_2H_4PEt_2)_3$ ；

(d)の型には、その化学的名称が 1,4,7-トリメチル-1,4,7-トリホスフィノシクロノナンである $9-PM_e-3$

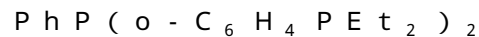
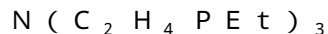
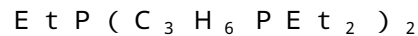
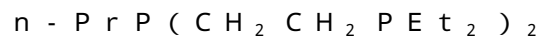
が含まれる。

【0018】

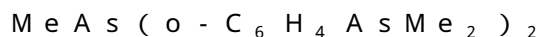
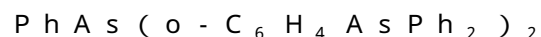
他の特定の例は：



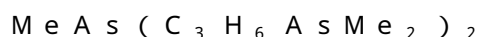
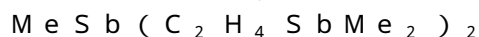
30



である。ここで、 Ph = フェニル、 Cy = シクロヘキシル、 Me = メチル、 Et = エチル、また、 Pr = プロピルである。これらの配位子のアルシンおよびスチビン類似体、たとえば：



40



も製造することができる。

【0019】

多座配位子は、連鎖成長の速度を低下させて重合よりもオリゴマー化、特に三量化起きるような様式でクロミウム原子を立体的に阻害する配位子を意味する。たとえば、正八面体のクロミウム原子の 3 個の周囲の近接した配位部位を占める配位子である。

【0020】

適当なアニオン X^- の例は、ハロゲン化物イオン(Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 F^-)、アルコキシドイオン(OR^-)、カルボキシレートイオン(O_2CR^-)およびオキソイオ

50

ン(O_2^-)が含まれるが、これに限定されるものではない。これらのアニオンは、最初は錯体の製造に使用されるクロミウム化合物のアニオン部分である。この化合物中のクロミウムは最初は II 価ないし VI 価の酸化状態に、好ましくは II 、 III または IV 価の酸化状態にある。

【0021】

クロミウム錯体は文献に示されている方法に従って製造することができる。たとえばグレー(L. R. Gray)ら、化学会誌ドールトン紀要(J. Chem. Soc. Dalton. Trans.) (1984), 47 - 53 およびアリフ(A. M. Arif)ら、無機化学(Inorg. Chem.), 25 巻, 8 号, 1986, 1080 - 1084 を参照されたい。

10

【0022】

本件クロミウム錯体とアルミノキサンとは $1:1$ ないし 1000 対 1 の、好ましくは $5:1$ ないし 500 対 1 の Al/Cr モル比を与えるような比率で混和する。使用する触媒の量は、いかなる特定の反応規模においても所望の反応速度を与えるように選択する。(300 ml の反応器中で 0.001 ミリモルまたはそれ以上の、好ましくは 0.1 ないし 10 ミリモルの量のクロミウム触媒の存在が、反応を触媒するのに効果的である。)触媒の混合は、好ましくは 0 ないし 35 の低温で行う。この温度における触媒の混合中のエチレンの存在は、エチレンの不存在で製造した触媒と比較して触媒特性に有意の差異を与えない。エチレンは 55 を超える温度において保護効果を与えるのである。

20

【0023】

エチレンとの反応は不活性溶媒中で実行する。アルミノキサンと反応しないいかなる不活性溶媒も使用することができる。好ましい溶媒は脂肪族および芳香族の炭化水素およびハロゲン化炭化水素、たとえばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メシチレン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、1-ヘキセン、1-オクテン、クロロベンゼンおよびジクロロベンゼンである。溶媒の量は特に厳密なものではないが、一般には初期の反応混合物の 50 ないし 99 重量パーセントの範囲である。

【0024】

反応温度および反応圧力は反応速度と選択性とを最適化するように選択する。一般には 35 ないし 200、好ましくは 80 ないし 120 の温度を使用する。エチレン圧力には大気圧ないし 300 psig (20,786 kPa) の、好ましくは 100 ないし 1500 psig (791 - 10,444 kPa) の範囲が可能である。温度および圧力は、反応速度および純度に以下のような様式で影響を与える：温度およびエチレン圧の双方とも、高ければ反応速度を増加させ、エチレン圧が高ければ内部オレフィンの生成が減少して純度がより良好になり、温度が上昇すれば内部オレフィンの生成が増加する。

30

【0025】

本発明を以下の実施例によりさらに説明するが、以下の実施例に限定することを意図するものではない。

【0026】

40

【実施例1】

三塩化トリホスフィンクロミウムの製造

$n-PrP(CH=CH_2)_2$ の製造

ビニル $MgBr$ (70 ミリモル) の THF 中の 1.0 M 溶液に、 $n-PrPCl_2$ (3.75 g、25.9 ミリモル) を 35 ml の THF に溶解させた溶液を、0 で 1 時間かけて添加した。この溶液を徐々に加温し、一晚攪拌した。得られた懸濁液に脱気した飽和 NH_4Cl 溶液 (50 ml) を徐々に添加して未反応の ビニル $MgBr$ を不活性化した。套管を用いて有機相を水相から分離した。残留する水相を 40 ml ずつの EtO_2 で 2 回洗浄し、ついで、これを有機相を混和し、炭酸ナトリウムで乾燥し、環境圧力の不活性雰囲気下で蒸留して 2

50

0 g (収率 60 %) の $n\text{-PrP}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ (沸点 = 143) を得た。

【0027】

$n\text{-PrP}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PEt}_2)_2$ の製造

不活性雰囲気下の密閉フラスコ中の $n\text{-PrP}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ (1.29 g、10.0 ミリモル)、 Et_2PH (2.25 g、25.0 ミリモル) および 2, 2'-アゾビス-(イソブチロニトリル) (AIBN、30 mg) の混合物を 1 フィート離れた GE 太陽灯 (275 W) で 24 時間照射した。得られた無色の液体から揮発性物質を真空下でストリッピング除去し、真空蒸留して 132 - 135 / 0.35 mmHg (46.7 Pa) で 3.1 g (収率 97 %) の回収生成物を得た。 10

【0028】

$^3\text{1P-NMR}$ (トルエン) : δ - 18.5 (2P) ; δ - 22.8 (1P)。

【0029】

$[n\text{-PrP}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PEt}_2)_2]\text{CrCl}_3$ の製造

真空下の密閉フラスコ中の $n\text{-PrP}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PEt}_2)_2$ (2.30 g、7.46 ミリモル) と無水 CrCl_3 (0.40 g、2.50 ミリモル) との混合物を 135 で、攪拌しながら 1 時間加熱した。この反応混合物は、この段階では 4 種の化合物：過剰の配位子 (ヘプタン可溶性)、紫色の LCrCl_3 (トルエン可溶性)、青色の $\text{LCrCl}_3(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 可溶性) および未反応の CrCl_3 を含有していた。分離は溶解度の差異により達成した。得られた青色のケーキを 20 ml のトルエンで抽出し、濾過し、無色になるまでトルエンで洗浄した。集めた紫色の濾液からトルエンを除去し、残留物をヘプタンで抽出し、濾過して、紫色の固体とヘプタン中の未反応の配位子とを得た。不溶性物質は青色の固体と未反応の CrCl_3 との混合物であった。分離は CH_2Cl_2 を用いる抽出により行った。未反応の CrCl_3 (0.05 g) を回収した。結果：青色固体；0.65 g；紫色固体 0.35 g。総合した収率は反応した CrCl_3 を基準にして定量的であった。青色および紫色の固体は双方ともエチレンの三量化反応において活性である。 20

【0030】

青色の化合物に関する分析結果。 30

【0031】

計算値：P, 19.91 ; Cl, 22.79 ; Cr, 11.14 ; C, 38.60 ; H, 7.56。

【0032】

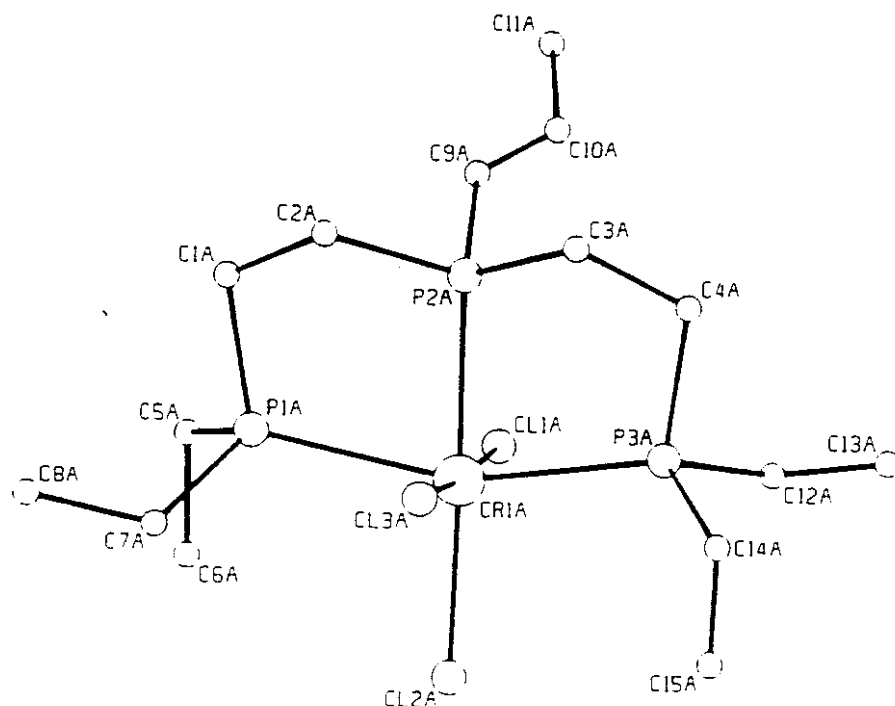
実測値：P, 19.77 ; Cl, 23.14 ; Cr, 11.46 ; C, 38.20 ; H, 7.65。

【0033】

以下の図は生成物の構造を示すものである：

【0034】

【化1】



10

【0035】

他の配位子 - クロミウム錯体である、式中の Cy がである
 $P(C_2H_4PEt_2)_2]CrCl_3$ も同様にして製造した。

[Cy

20

【0036】

【実施例2】

エチレンの三量化反応

この反応は、エチレン圧下でアルミノキサン溶液を添加する目的で液体添加ポンペを連結した、300 ml のステンレススチール製のパー (Parr) 反応器中で実行する。90 ml のトルエン中に $[n-PrP(C_2H_4PEt_2)_2]CrCl_3$ (45 mg、0.096 ミリモル) とペンタデカン (0.267 g、ガスクロマトグラフィー用の内部標準として) との溶液を含有する反応器に、25、250 psig (1825 kPa) のエチレン圧下で 10 ml のトルエン中の n -ヘキシルアルミノキサン (5.0 ミリモル) の溶液を、300 psig (2197 kPa) の圧力にした気体エチレンを用いて添加した。ついで、95 / 610 psig (4302 kPa) で 1 時間エチレンを連続的に供給して連鎖成長反応を行い (攪拌速度 : 800 RPM)、この間に 22 g のエチレンを消費した。反応器にメタノールを圧入して触媒を脱活し、反応を停止させた。反応器を 10 に冷却し、脱気し、GC 分析用の試料を取り出した。GC 分析は以下の結果を示した : C_4 : 4.3 %、 C_6 : 94.3 %、 C_8 : 0.2 %、 C_{10} : 0.9 %。1-ヘキサンの純度は 92.6 % であって、主要な不純物は内部ヘキサンであった。測定した応答因子と軽質オレフィンの作業損失をシミュレートするための模擬実験とを用いて炭素分画の重量を計算した。

30

40

【0037】

この実施例および種々の反応条件の他の実施例 3 - 8 の結果は表 I に概括してある。

【0038】

表 1
接触エチレン三量化反応¹

実施例 番号	触媒 ² (ミリモル)		圧力 (kPa)	温度 (℃)	活性 ³	分布 (重量%)				純度 (重量%) 1-ヘキセン
	Cr	Al				C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	
2	0.096	5.0	4307	95	8,200	4.1	94.3	0.17	0.64	92.6
3	0.100	5.0	4376	80	3,200	3.1	94.4	0.23	0.52	94.4
4	0.096	5.0	4928	115	11,000	9.6	89.3	0.20	0.65	87.4
5	0.088	5.0	6789	94	17,000	3.2	94.9	0.11	0.59	93.7
6	0.069	5.0	4307	106	7,800	8.6	90.3	0.23	0.62	90.0
(紫色の $[n\text{-PrP}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PEt}_2)_2]\text{CrCl}_3$ を使用)										
7	0.084	6.0	4307	94	5,700	15.0	83.0	0.13	0.42	91.9
(プロピルアルミノキサンを使用)										
8	0.097	10.0	4445	95	14,000	10.5	88.7	0.38	0.26	90.2
(青色の $[\text{CyP}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PEt}_2)_2]\text{CrCl}_3$ とブチルアルミノキサンとを使用)										

¹ 反応を 100 ml のトルエン中で 1 時間実施した。

【0039】

² これと異なる注記のない限りヘキシルアルミノキサンと青色の $[n\text{-PrP}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PEt}_2)_2]\text{CrCl}_3$ とを使用した。

【0040】

³ 活性 = エチレンのモル数 / Cr のモル数 / 時。

【0041】

本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

【0042】

1. アルミノキサンおよびクロミウム塩の多座配位子であるホスフィン、アルシンおよび/またはスチピンとの配位錯体を含む触媒を用いてエチレンを反応させる工程を含む、1-ヘキセンを形成させるためのエチレンの三量化方法。

【0043】

2. 上記の錯体が、式中の L が多座配位子であるホスフィン、アルシンおよび/またはスチピン配位子であり、X が同一であっても異なってもよいアニオンを表し、n が 2 ないし 4 の整数である式 LCrX_n を有するものであることを特徴とする 1 記載の方法。

【0044】

3. 上記の多座配位子が式：



式中、

R および R'' は水素または C_1 ないし約 C_{20} のヒドロカルビルであり；

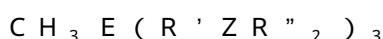
R' は C_1 ないし約 C_{10} のヒドロカルビルであり；

Y および Z は個々にリン、ヒ素またはアンチモニーである

を有するものであることを特徴とする 2 記載の方法。

【0045】

4. 上記の多座配位子が式：



10

20

30

40

50

式中、

E は C、Si、Ge または Sn であり；

R' は C_1 ないし約 C_{20} のヒドロカルビルであり；

各 R'' は個々に水素または C_1 ないし約 C_{10} のヒドロカルビルであり；

各 Z は個々にリン、ヒ素またはアンチモニーである

を有するものであることを特徴とする 2 記載の方法。

【0046】

5. 上記の多座配位子が式：



式中、

E' は窒素、リン、ヒ素またはアンチモニーであり；

R' は C_1 ないし約 C_{20} のヒドロカルビルであり；

各 R'' は個々に水素または C_1 ないし約 C_{10} のヒドロカルビルであり；

各 Z は個々にリン、ヒ素またはアンチモニーである

を有するものであることを特徴とする 2 記載の方法。

【0047】

6. 上記の多座配位子が式：



式中、

A は 9 ないし 18 の整数であり、

B は 3 ないし 6 の整数であり、

R は C_1 ないし C_{10} のアルキル基または C_6 ないし C_{20} のアリー
ル基であり；

Z はリン、ヒ素またはアンチモニーである

を有するものであることを特徴とする 2 記載の方法。

【0048】

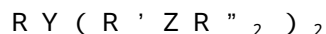
7. アルミノキサンおよびクロミウム塩の多座配位子であるホスフィン、アルシンおよ
び/またはスチピンとの配位錯体を含むエチレン三量化触媒組成物。

【0049】

8. 上記の錯体が、式中の L が多座配位子であるホスフィン、アルシンおよび/ま
たはスチピン配位子であり、X が同一であっても異なってもよいアニオンを表し、
n が 2 ないし 4 の整数である式 $LCrX_n$ を有するものであることを特徴
とする 7 記載の触媒組成物。

【0050】

9. 上記の多座配位子が式：



式中、

R および R'' は水素または C_1 ないし C_{20} のヒドロカルビルであり；

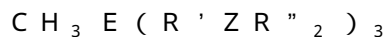
R' は C_1 ないし C_{10} のヒドロカルビルであり；

Y および Z は個々にリン、ヒ素またはアンチモニーである

を有するものであることを特徴とする 8 記載の触媒組成物。

【0051】

10. 上記の多座配位子が式：



式中、

E は C、Si、Ge または Sn であり；

R' は C_1 ないし C_{20} のヒドロカルビルであり；

各 R'' は個々に水素または C_1 ないし C_{10} のヒドロカルビルであり；

各 Z は個々にリン、ヒ素またはアンチモニーである

を有するものであることを特徴とする 8 記載の触媒組成物。

10

20

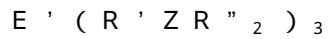
30

40

50

【 0 0 5 2 】

1 1 . 上記の多座配位子が式：



式中、

E' は窒素、リン、ヒ素またはアンチモニーであり；

R' は C_1 ないし C_{20} のヒドロカルビルであり；

各 R'' は個々に水素または C_1 ないし C_{10} のヒドロカルビルであり；

各 Z は個々にリン、ヒ素またはアンチモニーである

を有するものであることを特徴とする 8 記載の触媒組成物。

【 0 0 5 3 】

1 2 . 上記の多座配位子が式：



式中、

A は 9 ないし 18 の整数であり、

B は 3 ないし 6 の整数であり、

R は C_1 ないし C_{10} のアルキル基または C_6 ないし C_{20} のアリー
ル基であり；

Z はリン、ヒ素またはアンチモニーである

を有するものであることを特徴とする 8 記載の触媒組成物。

フロントページの続き(51) Int.Cl.⁷

F I

C 0 7 C 11/107

C 0 7 B 61/00 3 0 0

(56)参考文献 特開平 0 5 - 2 2 1 8 8 2 (J P , A)
特開昭 6 2 - 2 6 5 2 3 7 (J P , A)
国際公開第 9 4 / 0 1 5 9 4 0 (W O , A 1)
特開平 0 1 - 2 2 1 3 3 5 (J P , A)
特開昭 5 7 - 0 8 5 3 2 2 (J P , A)
特開昭 6 0 - 0 1 1 4 3 3 (J P , A)
特公昭 4 6 - 0 4 1 8 8 2 (J P , B 1)
特開昭 5 0 - 0 5 3 2 9 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B名)

C07C 2/36

C07C 11/107

B01J 31/22

B01J 31/24