

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 5 月 19 日 (19.05.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/044444 A1

- (51) 国際特許分類: **B01J 31/24**, C07C 2/36, 11/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/016622
- (22) 国際出願日: 2004 年 11 月 2 日 (02.11.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-376588 2003 年 11 月 6 日 (06.11.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小田 精二 (ODA, Seiji) [JP/JP]; 〒5670841 大阪府茨木市桑田町 2 - 1 - 2 4 4 Osaka (JP). 日野 高広 (HINO, Takahiro) [JP/JP]; 〒5610802 大阪府豊中市曽根東町 2 - 1 0 - 3 - 3 3 5 Osaka (JP). 岩倉 和憲 (IWAKURA, Kazunori) [JP/JP]; 〒5600026 大阪府豊中市玉井町 4 - 2 - 8 - 1 0 0 6 Osaka (JP). 柳川 正生 (YANAGAWA, Masao) [JP/JP]; 〒6730003 兵庫県明石市鳥羽 1 2 3 6 - 2 - 6 0 2 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OLIGOMERIZATION CATALYST FOR OLEFIN

(54) 発明の名称: オレフィンのオリゴマー化触媒

(57) Abstract: Disclosed is an oligomerization catalyst for olefins which contains a coordination compound, a palladium compound and an aluminoxane.

(57) 要約: 配位性の化合物、パラジウム化合物およびアルミノキサンを含むオレフィンのオリゴマー化触媒を提供する。



WO 2005/044444 A1

明 細 書

オレフィンのオリゴマー化触媒

5 技術分野

本発明は、オレフィンのオリゴマー化触媒及びオレフィンのオリゴマー化方法に関する。

背景技術

オリゴマーとは、低重合体すなわち反復単位の数少なく、分子量が大体1000以下であるような重合体を示す。

エチレンをオリゴマー化して α -オレフィンを得る方法において、例えば国際公開第98/42440号パンフレット(WO98/42440)には、2座配位子となるイミノホスフィン配位子が配位したパラジウム錯体と酸($pK_a < 4$)からなる触媒が開示されている。しかしながら、従来方法においては、エチレンのオリゴマー化による α -オレフィン活性が必ずしも十分でないという問題があった。

発明の開示

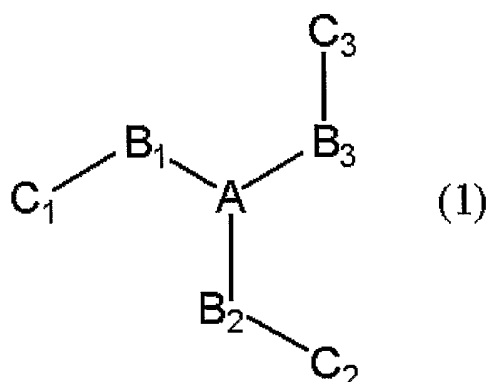
本発明によれば、良好なオリゴマー化活性を有する触媒が得られる。

すなわち、本発明は、配位性の化合物、パラジウム化合物およびアルミノキサンを含むオレフィンのオリゴマー化触媒および当該触媒の存在下に、オレフィンをオリゴマー化させるオレフィンのオリゴマー化方法を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のオレフィンオリゴマー化触媒は、配位性の化合物、パラジウム化合物およびアルミノキサンを含むものである。

本発明の配位性の化合物の好ましい具体例としては、下記式(1)で示される化合物をあげることができる。



(式中、Aは周期表15族元素を表し、B₁、B₂およびB₃は、それぞれ独立して、炭素数6～20のヘテロ原子を含有していてもよいアリール基を表し、C₁、C₂およびC₃はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。)

- 5 式(1)において、Aは窒素、リンまたはヒ素、C₁、C₂およびC₃は、それぞれ独立して、周期表15族を含有する置換基であることが好ましい。

式(1)で示される化合物において、Aで示される周期表15族元素としては、例えば、窒素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子、ビスマス原子などが挙げられ、窒素原子、リン原子、ヒ素原子が好ましく、リン原子がより好ましい。

- 10 B₁、B₂およびB₃で示される炭素数6～20のアリール基および炭素数3～20のヘテロ原子を含むアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基等の炭素数6～20のアリール基、さらに窒素原子、硫黄原子、酸素原子等から選ばれるヘテロ原子を含むチエニル基、フリル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、イソチアゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、
15 ピリミジル基、ピリダジル基、インドリジニル基、インドリル基、イソキノリル基、キノリル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フタラジニル基、1,8-ナフチリジニン-2-イル基、1,8-フェナントロリン-3-イル基などが挙げられる。

- C₁、C₂およびC₃で示される周期表14族元素を含有する置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、ヘプチル基、
20 n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、n-エイコシ

ル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、トリブロモエチル基、テトラブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロオクチル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペンチル基、パーブロモヘキシル基、パーブロモオクチル基、パーブロモドデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーブロモエイコシル基等のC₁–20のアルキル基もしくはC₁–20のハロアルキル基が例示され、さらにトリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基などの前記C₁–20のアルキル基もしくはC₆–20のアリール基で置換されたシリル基を含むシリル基が例示される。

C₁、C₂およびC₃で示される周期表15族元素を含有する置換基としては、例えば、周期表15族元素として窒素原子もしくはリン原子を含む化合物が例示され、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジn-プロピルアミノ基、ジn-ブチルアミノ基、ジsec-ブチルアミノ基、ジtert-ブチルアミノ基、ジn-ペンチルアミノ基、ジネオペンチルアミノ基、ジn-ヘキシルアミノ基などのC₁–6アルキル基で二置換されたアミノ基、ジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基、ジイソプロピルホスフィノ基、ジn-プロピルホスフィノ基、ジn-ブチルホスフィノ基、ジsec-ブチルホスフィノ基、ジtert-ブチルホスフィノ基、ジn-ペンチルホスフィノ基、ジネオペンチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基などのC₁–6アルキル基もしくはフェニル基で二置換されたホスフィノ基が例示される。

C₁、C₂およびC₃で示される周期表16族元素を含有する置換基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ

シ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、フェノキシ基などのC1-6のアルコキシ基およびC6-10のアリールオキシ基が例示され、さらにメチルチオ基、エチルチオ基、イソプロピルチオ基、n-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、n-ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、n-ヘキシルチオ基、フェニルチオ基などのC1-6のアルキルチオ基およびC6-10のアリールチオ基が例示される。

C₁、C₂およびC₃で示される周期表17族元素を含有する置換基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

式(1)で表される配位性の化合物の具体例としては、例えば、トリスー(*o*-ジメチルアルミノフェニル)ホスフィン、トリスー(*o*-ジエチルアルミノフェニル)ホスフィン、トリスー(*o*-ジイソプロピルアルミノフェニル)ホスフィン、トリスー(*o*-ジ*n*-プロピルアルミノフェニル)ホスフィン、トリスー(*o*-ジイソブチルアルミノフェニル)ホスフィン、トリスー(*o*-ジ*n*-ブチルアルミノフェニル)ホスフィン、トリスー(*o*-ジ*tert*-ブチルアルミノフェニル)ホスフィン、トリスー(*o*-ジメチルアルミノフェニル)アミン、トリスー(*o*-ジエチルアルミノフェニル)アミン、トリスー(*o*-ジイソプロピルアルミノフェニル)アミン、トリスー(*o*-ジ*n*-プロピルアルミノフェニル)アミン、トリスー(*o*-ジイソブチルアルミノフェニル)アミン、トリスー(*o*-ジ*n*-ブチルアルミノフェニル)アミン、トリスー(*o*-ジ*tert*-ブチルアルミノフェニル)アミン、トリスー(*o*-ジメチルアルミノフェニル)アルシン、トリスー(*o*-ジエチルアルミノフェニル)アルシン、トリスー(*o*-ジイソプロピルアルミノフェニル)アルシン、トリスー(*o*-ジ*n*-プロピルアルミノフェニル)アルシン、トリスー(*o*-ジイソブチルアルミノフェニル)アルシン、トリスー(*o*-ジ*n*-ブチルアルミノフェニル)アルシン、トリスー(*o*-ジ*tert*-ブチルアルミノフェニル)アルシン、トリスー(*o*-ジメチルホスフィノフェニル)ホスフィン、トリスー(*o*-ジエチルホスフィノフェニル)ホスフィン、トリスー(*o*-ジイソプロピルホスフィノフェニル)ホスフィン、トリスー(*o*-ジ*n*-プロピルホスフィノフェニル)ホスフィン、トリスー(*o*-ジイソブチルホスフィノフェニル)ホスフィン、トリスー(*o*-ジ*n*-ブチルホスフィノフェニル)ホスフィン、トリスー(*o*-ジ*tert*-ブチルホスフィノフェニル)ホスフィン、トリスー(*o*-ジメチルホスフィノフェニル)アミン、トリスー(*o*-ジエチルホスフィノフェニル)アミン、トリスー(*o*-ジイソプロピルホスフィノフェニル)アミン、トリスー(*o*-ジ*n*-プロピルホスフィノフェニル)

アミン、トリスー（*o*-ジイソブチルホスフィノフェニル）アミン、トリスー（*o*-ジ*n*-
ブチルホスフィノフェニル）アミン、トリスー（*o*-ジ*t e r t*-ブチルホスフィノフェニ
ル）アミン、トリスー（*o*-ジメチルホスフィノフェニル）アルシン、トリスー（*o*-ジエチ
ルホスフィノフェニル）アルシン、トリスー（*o*-ジイソプロピルホスフィノフェニル）アル
5 シン、トリスー（*o*-ジ*n*-プロピルホスフィノフェニル）アルシン、トリスー（*o*-ジイソ
ブチルホスフィノフェニル）アルシン、トリスー（*o*-ジ*n*-ブチルホスフィノフェニル）ア
ルシン、トリスー（*o*-ジ*t e r t*-ブチルホスフィノフェニル）アルシン、トリスー（*o*-
ジメチルアルシノフェニル）ホスフィン、トリスー（*o*-ジエチルアルシノフェニル）ホスフ
イン、トリスー（*o*-ジイソプロピルアルシノフェニル）ホスフィン、トリスー（*o*-ジ*n*-
10 プロピルアルシノフェニル）ホスフィン、トリスー（*o*-ジイソブチルアルシノフェニル）ホ
スフィン、トリスー（*o*-ジ*n*-ブチルアルシノフェニル）ホスフィン、トリスー（*o*-ジ*t*
e r t-ブチルアルシノフェニル）ホスフィン、トリスー（*o*-ジメチルアルシノフェニル）
アミン、トリスー（*o*-ジエチルアルシノフェニル）アミン、トリスー（*o*-ジイソプロピル
アルシノフェニル）アミン、トリスー（*o*-ジ*n*-プロピルアルシノフェニル）アミン、トリ
15 スー（*o*-ジイソブチルアルシノフェニル）アミン、トリスー（*o*-ジ*n*-ブチルアルシノフ
ェニル）アミン、トリスー（*o*-ジ*t e r t*-ブチルアルシノフェニル）アミン、トリスー（*o*-
ジメチルアルシノフェニル）アルシン、トリスー（*o*-ジエチルアルシノフェニル）アルシ
ン、トリスー（*o*-ジイソプロピルアルシノフェニル）アルシン、トリスー（*o*-ジ*n*-プロ
ピルアルシノフェニル）アルシン、トリスー（*o*-ジイソブチルアルシノフェニル）アルシン、
20 トリスー（*o*-ジ*n*-ブチルアルシノフェニル）アルシン、トリスー（*o*-ジ*t e r t*-ブチ
ルアルシノフェニル）アルシン、トリスー（*o*-ジフェニルアミノフェニル）ホスフィン、ト
リスー（*o*-ジフェニルアミノフェニル）アミン、トリスー（*o*-ジフェニルアミノフェニル）
アルシン、トリスー（*o*-ジフェニルホスフィノフェニル）ホスフィン、トリスー（*o*-ジフ
ェニルホスフィノフェニル）アミン、トリスー（*o*-ジフェニルホスフィノフェニル）アルシ
25 ン、トリスー（*o*-ジフェニルアルシノフェニル）ホスフィン、トリスー（*o*-ジフェニルア
ルシノフェニル）アミン、トリスー（*o*-ジフェニルアルシノフェニル）アルシン、トリスー
（*p*-ジメチルアミノフェニル）ホスフィン、トリスー（*p*-ジエチルアミノフェニル）ホス
フィン、トリスー（*p*-ジイソプロピルアミノフェニル）ホスフィン、トリスー（*p*-ジ*n*-
プロピルアミノフェニル）ホスフィン、トリスー（*p*-ジイソブチルアミノフェニル）ホスフ

イン、トリスー（p-ジn-ブチルアミノフェニル）ホスフィン、トリスー（p-ジtert-
t-ブチルアミノフェニル）ホスフィン、トリスー（p-ジメチルアミノフェニル）アミン、
トリスー（p-ジエチルアミノフェニル）アミン、トリスー（p-ジイソプロピルアミノフェ
ニル）アミン、トリスー（p-ジn-プロピルアミノフェニル）アミン、トリスー（p-ジイ
5 ソブチルアミノフェニル）アミン、トリスー（p-ジn-ブチルアミノフェニル）アミン、ト
リスー（p-ジtert-ブチルアミノフェニル）アミン、トリスー（p-ジメチルアミノフ
ェニル）アルシン、トリスー（p-ジエチルアミノフェニル）アルシン、トリスー（p-ジイ
ソプロピルアミノフェニル）アルシン、トリスー（p-ジn-プロピルアミノフェニル）アル
シン、トリスー（p-ジイソブチルアミノフェニル）アルシン、トリスー（p-ジn-ブチル
10 アミノフェニル）アルシン、トリスー（p-ジtert-ブチルアミノフェニル）アルシン、
トリスー（p-ジメチルホスフィノフェニル）ホスフィン、トリスー（p-ジエチルホスフィ
ノフェニル）ホスフィン、トリスー（p-ジイソプロピルホスフィノフェニル）ホスフィン、
トリスー（p-ジn-プロピルホスフィノフェニル）ホスフィン、トリスー（p-ジイソブチ
ルホスフィノフェニル）ホスフィン、トリスー（p-ジn-ブチルホスフィノフェニル）ホス
15 フィン、トリスー（p-ジtert-ブチルホスフィノフェニル）ホスフィン、トリスー（p-
ジメチルホスフィノフェニル）アミン、トリスー（p-ジエチルホスフィノフェニル）アミ
ン、トリスー（p-ジイソプロピルホスフィノフェニル）アミン、トリスー（p-ジn-プロ
ピルホスフィノフェニル）アミン、トリスー（p-ジイソブチルホスフィノフェニル）アミン、
トリスー（p-ジn-ブチルホスフィノフェニル）アミン、トリスー（p-ジtert-ブチ
20 ルホスフィノフェニル）アミン、トリスー（p-ジメチルホスフィノフェニル）アルシン、ト
リスー（p-ジエチルホスフィノフェニル）アルシン、トリスー（p-ジイソプロピルホスフ
ィノフェニル）アルシン、トリスー（p-ジn-プロピルホスフィノフェニル）アルシン、ト
リスー（p-ジイソブチルホスフィノフェニル）アルシン、トリスー（p-ジn-ブチルホス
フィノフェニル）アルシン、トリスー（p-ジtert-ブチルホスフィノフェニル）アルシ
25 ン、トリスー（p-ジメチルアルシノフェニル）ホスフィン、トリスー（p-ジエチルアルシ
ノフェニル）ホスフィン、トリスー（p-ジイソプロピルアルシノフェニル）ホスフィン、ト
リスー（p-ジn-プロピルアルシノフェニル）ホスフィン、トリスー（p-ジイソブチルア
ルシノフェニル）ホスフィン、トリスー（p-ジn-ブチルアルシノフェニル）ホスフィン、
トリスー（p-ジtert-ブチルアルシノフェニル）ホスフィン、トリスー（p-ジメチル

アルシノフェニル) アミン、トリスー (p-ジエチルアルシノフェニル) アミン、トリスー (p-ジイソプロピルアルシノフェニル) アミン、トリスー (p-ジn-プロピルアルシノフェニル) アミン、トリスー (p-ジイソブチルアルシノフェニル) アミン、トリスー (p-ジn-ブチルアルシノフェニル) アミン、トリスー (p-ジtert-ブチルアルシノフェニル) アミン、トリスー (p-ジメチルアルシノフェニル) アルシン、トリスー (p-ジエチルアルシノフェニル) アルシン、トリスー (p-ジイソプロピルアルシノフェニル) アルシン、トリスー (p-ジn-プロピルアルシノフェニル) アルシン、トリスー (p-ジイソブチルアルシノフェニル) アルシン、トリスー (p-ジn-ブチルアルシノフェニル) アルシン、トリスー (p-ジtert-ブチルアルシノフェニル) アルシン、トリスー (p-ジフェニルアミノフェニル) ホスフィン、トリスー (p-ジフェニルアミノフェニル) アミン、トリスー (p-ジフェニルアミノフェニル) アルシン、トリスー (p-ジフェニルホスフィノフェニル) ホスフィン、トリスー (p-ジフェニルホスフィノフェニル) アミン、トリスー (p-ジフェニルホスフィノフェニル) アルシン、トリスー (p-ジフェニルアルシノフェニル) ホスフィン、トリスー (p-ジフェニルアルシノフェニル) アミン、トリスー (p-ジフェニルアルシノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジメチルアミノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジエチルアミノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジイソプロピルアミノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジn-プロピルアミノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジイソブチルアミノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジn-ブチルアミノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジtert-ブチルアミノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジメチルアミノフェニル) アミン、トリスー (m-ジエチルアミノフェニル) アミン、トリスー (m-ジイソプロピルアミノフェニル) アミン、トリスー (m-ジn-プロピルアミノフェニル) アミン、トリスー (m-ジイソブチルアミノフェニル) アミン、トリスー (m-ジn-ブチルアミノフェニル) アミン、トリスー (m-ジtert-ブチルアミノフェニル) アミン、トリスー (m-ジメチルアミノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジエチルアミノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジイソプロピルアミノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジn-プロピルアミノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジイソブチルアミノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジn-ブチルアミノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジtert-ブチルアミノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジメチルホスフィノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジエチルホスフィノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジイソプロピルホスフィノ

フェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジn-プロピルホスフィノフェニル) ホスフィン、
トリスー (m-ジイソブチルホスフィノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジn-ブチ
ルホスフィノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジtert-ブチルホスフィノフェニル)
ホスフィン、トリスー (m-ジメチルホスフィノフェニル) アミン、トリスー (m-ジエチル
5 ホスフィノフェニル) アミン、トリスー (m-ジイソプロピルホスフィノフェニル) アミン、
トリスー (m-ジn-プロピルホスフィノフェニル) アミン、トリスー (m-ジイソブチルホ
スフィノフェニル) アミン、トリスー (m-ジn-ブチルホスフィノフェニル) アミン、トリ
スー (m-ジtert-ブチルホスフィノフェニル) アミン、トリスー (m-ジメチルホスフ
ィノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジエチルホスフィノフェニル) アルシン、トリスー
10 (m-ジイソプロピルホスフィノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジn-プロピルホスフ
ィノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジイソブチルホスフィノフェニル) アルシン、トリ
スー (m-ジn-ブチルホスフィノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジtert-ブチル
ホスフィノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジメチルアルシノフェニル) ホスフィン、ト
リスー (m-ジエチルアルシノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジイソプロピルアルシ
15 ノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジn-プロピルアルシノフェニル) ホスフィン、ト
リスー (m-ジイソブチルアルシノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジn-ブチルアル
シノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジtert-ブチルアルシノフェニル) ホスフィ
ン、トリスー (m-ジメチルアルシノフェニル) アミン、トリスー (m-ジエチルアルシノフ
ェニル) アミン、トリスー (m-ジイソプロピルアルシノフェニル) アミン、トリスー (m-
20 ジn-プロピルアルシノフェニル) アミン、トリスー (m-ジイソブチルアルシノフェニル)
アミン、トリスー (m-ジn-ブチルアルシノフェニル) アミン、トリスー (m-ジtert
-ブチルアルシノフェニル) アミン、トリスー (m-ジメチルアルシノフェニル) アルシン、
トリスー (m-ジエチルアルシノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジイソプロピルアルシ
ノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジn-プロピルアルシノフェニル) アルシン、トリス
25 - (m-ジイソブチルアルシノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジn-ブチルアルシノフ
ェニル) アルシン、トリスー (m-ジtert-ブチルアルシノフェニル) アルシン、トリス
ー (m-ジフェニルアミノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジフェニルアミノフェニル)
アミン、トリスー (m-ジフェニルアミノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジフェニルホ
スフィノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジフェニルホスフィノフェニル) アミン、ト

リスー (m-ジフェニルホスフィノフェニル) アルシン、トリスー (m-ジフェニルアルシ
ノフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ジフェニルアルシノフェニル) アミン、トリスー
(m-ジフェニルアルシノフェニル) アルシン、トリスー (o-フルオロフェニル) ホスフィ
ン、トリスー (o-クロロフェニル) ホスフィン、トリスー (o-ブロモフェニル) ホスフィ
ン、トリスー (o-ヨードフェニル) ホスフィン、トリスー (o-フルオロフェニル) アミン、
トリスー (o-クロロフェニル) アミン、トリスー (o-ブロモフェニル) アミン、トリスー
(o-ヨードフェニル) アミン、トリスー (o-フルオロフェニル) アルシン、トリスー (o-
クロロフェニル) アルシン、トリスー (o-ブロモフェニル) アルシン、トリスー (o-ヨ
ードフェニル) アルシン、トリスー (m-フルオロフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ク
ロロフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ブロモフェニル) ホスフィン、トリスー (m-ヨ
ードフェニル) ホスフィン、トリスー (m-フルオロフェニル) アミン、トリスー (m-ク
ロロフェニル) アミン、トリスー (m-ブロモフェニル) アミン、トリスー (m-ヨードフェ
ニル) アミン、トリスー (m-フルオロフェニル) アルシン、トリスー (m-クロロフェニル)
アルシン、トリスー (m-ブロモフェニル) アルシン、トリスー (m-ヨードフェニル) アル
シン、トリスー (p-フルオロフェニル) ホスフィン、トリスー (p-クロロフェニル) ホス
フィン、トリスー (p-ブロモフェニル) ホスフィン、トリスー (p-ヨードフェニル) ホス
フィン、トリスー (p-フルオロフェニル) アミン、トリスー (p-クロロフェニル) アミン、
トリスー (p-ブロモフェニル) アミン、トリスー (p-ヨードフェニル) アミン、トリスー
(p-フルオロフェニル) アルシン、トリスー (p-クロロフェニル) アルシン、トリスー (p-
ブロモフェニル) アルシン、トリスー (p-ヨードフェニル) アルシン、トリスー (o-メ
トキシフェニル) ホスフィン、トリスー (o-エトキシフェニル) ホスフィン、トリスー (o-
イソプロポキシフェニル) ホスフィン、トリスー (o-n-プロポキシフェニル) ホスフィ
ン、トリスー (o-イソブトキシフェニル) ホスフィン、トリスー (o-n-ブトキシフェニ
ル) ホスフィン、トリスー (o-tert-ブトキシフェニル) ホスフィン、トリスー (o-
メトキシフェニル) アミン、トリスー (o-エトキシフェニル) アミン、トリスー (o-イソ
プロポキシフェニル) アミン、トリスー (o-n-プロポキシフェニル) アミン、トリスー (o-
イソブトキシフェニル) アミン、トリスー (o-n-ブトキシフェニル) アミン、トリスー
(o-tert-ブトキシフェニル) アミン、トリスー (o-メトキシフェニル) アルシン、
トリスー (o-エトキシフェニル) アルシン、トリスー (o-イソプロポキシフェニル) アル

シン、トリスー（*o*-*n*-プロポキシフェニル）アルシン、トリスー（*o*-イソブトキシフェニル）アルシン、トリスー（*o*-*n*-ブトキシフェニル）アルシン、トリスー（*o*-*t e r t*-ブトキシフェニル）アルシン、トリスー（*m*-メトキシフェニル）ホスフィン、トリスー（*m*-エトキシフェニル）ホスフィン、トリスー（*m*-イソプロポキシフェニル）ホスフィン、トリスー（*m*-*n*-プロポキシフェニル）ホスフィン、トリスー（*m*-イソブトキシフェニル）ホスフィン、トリスー（*m*-*n*-ブトキシフェニル）ホスフィン、トリスー（*m*-*t e r t*-ブトキシフェニル）ホスフィン、トリスー（*m*-メトキシフェニル）アミン、トリスー（*m*-エトキシフェニル）アミン、トリスー（*m*-イソプロポキシフェニル）アミン、トリスー（*m*-*n*-プロポキシフェニル）アミン、トリスー（*m*-イソブトキシフェニル）アミン、トリスー（*m*-*n*-ブトキシフェニル）アミン、トリスー（*m*-*t e r t*-ブトキシフェニル）アミン、トリスー（*m*-メトキシフェニル）アルシン、トリスー（*m*-エトキシフェニル）アルシン、トリスー（*m*-イソプロポキシフェニル）アルシン、トリスー（*m*-*n*-プロポキシフェニル）アルシン、トリスー（*m*-イソブトキシフェニル）アルシン、トリスー（*m*-*n*-ブトキシフェニル）アルシン、トリスー（*m*-*t e r t*-ブトキシフェニル）アルシン、トリスー（*p*-メトキシフェニル）ホスフィン、トリスー（*p*-エトキシフェニル）ホスフィン、トリスー（*p*-イソプロポキシフェニル）ホスフィン、トリスー（*p*-*n*-プロポキシフェニル）ホスフィン、トリスー（*p*-イソブトキシフェニル）ホスフィン、トリスー（*p*-*n*-ブトキシフェニル）ホスフィン、トリスー（*p*-*t e r t*-ブトキシフェニル）ホスフィン、トリスー（*p*-メトキシフェニル）アミン、トリスー（*p*-エトキシフェニル）アミン、トリスー（*p*-イソプロポキシフェニル）アミン、トリスー（*p*-*n*-プロポキシフェニル）アミン、トリスー（*p*-イソブトキシフェニル）アミン、トリスー（*p*-*n*-ブトキシフェニル）アミン、トリスー（*p*-*t e r t*-ブトキシフェニル）アミン、トリスー（*p*-メトキシフェニル）アルシン、トリスー（*p*-エトキシフェニル）アルシン、トリスー（*p*-イソプロポキシフェニル）アルシン、トリスー（*p*-*n*-プロポキシフェニル）アルシン、トリスー（*p*-イソブトキシフェニル）アルシン、トリスー（*p*-*n*-ブトキシフェニル）アルシン、トリスー（*p*-*t e r t*-ブトキシフェニル）アルシン、トリスー（*o*-メチルチオフェニル）ホスフィン、トリスー（*o*-エチルチオフェニル）ホスフィン、トリスー（*o*-イソプロピルチオフェニル）ホスフィン、トリスー（*o*-*n*-プロピルチオフェニル）ホスフィン、トリスー（*o*-イソプロピルチオフェニル）ホスフィン、トリスー（*o*-*n*-ブチルチオフェニル）ホスフィン、ト

- リスー (o-tert-ブチルチオフェニル) ホスフィン、トリスー (o-メチルチオフェニル) アミン、トリスー (o-エチルチオフェニル) アミン、トリスー (o-イソプロピルチオフェニル) アミン、トリスー (o-n-プロピルチオフェニル) アミン、トリスー (o-イソプロピルチオフェニル) アミン、トリスー (o-n-ブチルチオフェニル) アミン、トリ
5 スー (o-tert-ブチルチオフェニル) アミン、トリスー (o-メチルチオフェニル) アルシン、トリスー (o-エチルチオフェニル) アルシン、トリスー (o-イソプロピルチオフェニル) アルシン、トリスー (o-n-プロピルチオフェニル) アルシン、トリスー (o-イソプロピルチオフェニル) アルシン、トリスー (o-n-ブチルチオフェニル) アルシン、トリ
10 スー (o-tert-ブチルチオフェニル) アルシン、トリスー (m-メチルチオフェニル) ホスフィン、トリスー (m-エチルチオフェニル) ホスフィン、トリスー (m-イソプロピルチオフェニル) ホスフィン、トリスー (m-n-プロピルチオフェニル) ホスフィン、トリスー (m-イソプロピルチオフェニル) ホスフィン、トリスー (m-n-ブチルチオフェニル) ホスフィン、トリスー (m-tert-ブチルチオフェニル) ホスフィン、トリスー (m-メ
15 チルチオフェニル) アミン、トリスー (m-エチルチオフェニル) アミン、トリスー (m-イソプロピルチオフェニル) アミン、トリスー (m-n-プロピルチオフェニル) アミン、トリスー (m-イソプロピルチオフェニル) アミン、トリスー (m-n-ブチルチオフェニル) ア
ミン、トリスー (m-tert-ブチルチオフェニル) アミン、トリスー (m-メチルチオフェニル) アルシン、トリスー (m-エチルチオフェニル) アルシン、トリスー (m-イソプロ
20 ピルチオフェニル) アルシン、トリスー (m-n-プロピルチオフェニル) アルシン、トリスー (m-イソプロピルチオフェニル) アルシン、トリスー (m-n-ブチルチオフェニル) アル
シン、トリスー (m-tert-ブチルチオフェニル) アルシン、トリスー (p-メチルチ
25 オフェニル) ホスフィン、トリスー (p-エチルチオフェニル) ホスフィン、トリスー (p-イソプロピルチオフェニル) ホスフィン、トリスー (p-n-プロピルチオフェニル) ホス
フィン、トリスー (p-イソプロピルチオフェニル) ホスフィン、トリスー (p-n-ブチルチ
30 オフェニル) ホスフィン、トリスー (p-tert-ブチルチオフェニル) ホスフィン、トリ
スー (p-メチルチオフェニル) アミン、トリスー (p-エチルチオフェニル) アミン、トリ
スー (p-イソプロピルチオフェニル) アミン、トリスー (p-n-プロピルチオフェニル)
アミン、トリスー (p-イソプロピルチオフェニル) アミン、トリスー (p-n-ブチルチ
35 オフェニル) アミン、トリスー (p-tert-ブチルチオフェニル) アミン、トリスー (p-

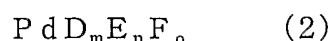
メチルチオフェニル) アルシン、トリスー (p-エチルチオフェニル) アルシン、トリスー (p-イソプロピルチオフェニル) アルシン、トリスー (p-n-プロピルチオフェニル) アルシン、トリスー (p-イソプロピルチオフェニル) アルシン、トリスー (p-n-ブチルチオフェニル) アルシン、トリスー (p-tert-ブチルチオフェニル) アルシン、トリスー (o-フェノキシフェニル) ホスフィン、トリスー (o-フェノキシフェニル) アミン、トリスー (o-フェノキシフェニル) アルシン、トリスー (m-フェノキシフェニル) ホスフィン、トリスー (m-フェノキシフェニル) アミン、トリスー (m-フェノキシフェニル) アルシン、トリスー (p-フェノキシフェニル) ホスフィン、トリスー (p-フェノキシフェニル) アミン、トリスー (p-フェノキシフェニル) アルシン、トリスー (o-フェニルチオフェニル) ホスフィン、トリスー (o-フェニルチオフェニル) アミン、トリスー (o-フェニルチオフェニル) アルシン、トリスー (m-フェニルチオフェニル) ホスフィン、トリスー (m-フェニルチオフェニル) アミン、トリスー (m-フェニルチオフェニル) アルシン、トリスー (p-フェニルチオフェニル) ホスフィン、トリスー (p-フェニルチオフェニル) アミン、トリスー (p-フェニルチオフェニル) アルシン、トリスー (o-メチルフェニル) ホスフィン、トリスー (o-エチルフェニル) ホスフィン、トリスー (o-イソプロピルフェニル) ホスフィン、トリスー (o-n-プロピルフェニル) ホスフィン、トリスー (o-イソブチルフェニル) ホスフィン、トリスー (o-n-ブチルフェニル) ホスフィン、トリスー (o-tert-ブチルフェニル) ホスフィン、トリスー (o-メチルフェニル) アミン、トリスー (o-エチルフェニル) アミン、トリスー (o-イソプロピルフェニル) アミン、トリスー (o-n-プロピルフェニル) アミン、トリスー (o-イソブチルフェニル) アミン、トリスー (o-n-ブチルフェニル) アミン、トリスー (o-tert-ブチルフェニル) アミン、トリスー (o-メチルフェニル) ホスフィン、トリスー (o-エチルフェニル) アルシン、トリスー (o-イソプロピルフェニル) アルシン、トリスー (o-n-プロピルフェニル) アルシン、トリスー (o-イソブチルフェニル) アルシン、トリスー (o-n-ブチルフェニル) アルシン、トリスー (o-tert-ブチルフェニル) アルシン、トリスー (m-メチルフェニル) ホスフィン、トリスー (m-エチルフェニル) ホスフィン、トリスー (m-イソプロピルフェニル) ホスフィン、トリスー (m-n-プロピルフェニル) ホスフィン、トリスー (m-イソブチルフェニル) ホスフィン、トリスー (m-n-ブチルフェニル) ホスフィン、トリスー (m-tert-ブチルフェニル) ホスフィン、トリスー (m-メチルフェニル) アミン、トリス

— (m-エチルフェニル) アミン、トリス— (m-イソプロピルフェニル) アミン、トリス—
 — (m-n-プロピルフェニル) アミン、トリス— (m-イソブチルフェニル) アミン、トリス—
 トリス— (m-n-ブチルフェニル) アミン、トリス— (m-tert-ブチルフェニル) アミ
 ン、トリス— (m-メチルフェニル) ホスフィン、トリス— (m-エチルフェニル) アルシン、
 5 トリス— (m-イソプロピルフェニル) アルシン、トリス— (m-n-プロピルフェニル) アル
 シン、トリス— (m-イソブチルフェニル) アルシン、トリス— (m-n-ブチルフェニル)
 アルシン、トリス— (m-tert-ブチルフェニル) アルシン、トリス— (p-メチルフェ
 ニル) ホスフィン、トリス— (p-エチルフェニル) ホスフィン、トリス— (p-イソプロピ
 ルフェニル) ホスフィン、トリス— (p-n-プロピルフェニル) ホスフィン、トリス— (p
 10 —イソブチルフェニル) ホスフィン、トリス— (p-n-ブチルフェニル) ホスフィン、トリ
 ス— (p-tert-ブチルフェニル) ホスフィン、トリス— (p-メチルフェニル) アミン、
 トリス— (p-エチルフェニル) アミン、トリス— (p-イソプロピルフェニル) アミン、ト
 リス— (p-n-プロピルフェニル) アミン、トリス— (p-イソブチルフェニル) アミン、
 トリス— (p-n-ブチルフェニル) アミン、トリス— (p-tert-ブチルフェニル) ア
 15 ミン、トリス— (p-メチルフェニル) ホスフィン、トリス— (p-エチルフェニル) アルシ
 ン、トリス— (p-イソプロピルフェニル) アルシン、トリス— (p-n-プロピルフェニル)
 アルシン、トリス— (p-イソブチルフェニル) アルシン、トリス— (p-n-ブチルフェニ
 ル) アルシン、トリス— (p-tert-ブチルフェニル) アルシン等が挙げられる。

式 (1) で表される配位性の化合物は、例えば、Journal of the Chem
 20 ical Society (1965) 5210 記載の方法に従い、周期表15族の元
 素のハロゲン化物と周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を有す
 るハロゲン化アリールを、n-ブチルリチウム等の塩基を作用させることで製造することがで
 きる。

好ましい具体的な化合物としては、トリス— (o-ジメチルアミノフェニル) ホスフィンを
 25 あげることができる。

本発明のパラジウム化合物の好ましい具体例としては、下記式 (2) で表されるものをあげ
 ることができる。



(式中、Dはカチオン性配位子、Eはアニオン性配位子、Fは中性配位子であり、mは0以上2以下の整数、nは0以上4以下の整数、oは0以上6以下の整数を表す。)

式(2)において、Dのカチオン性配位子としては、例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等が挙げられ、Eのアニオン性配位子としては、例えばヘキサフルオロアセチルアセト
 5 ナート、アセチルアセトナート、トリフルオロアセテート、アセテート、シアノ基、ニトロ基、
 テトラフルオロボレート、チオ硫酸、硝酸、塩素、臭素等が挙げられ、Fの中性配位子としては、
 例えばトリフェニルホスフィン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ビスクロ[2.2.1]
 1]ヘプター-2,5-ジエン、2,2'-ビピリジル、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)
 エタン、(R)-(+) -2,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1-ビナフチル、ア
 10 ンモニウム、1,5-シクロオクタジエン、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチ
 レンジアミン、1,10-フェナントロリン、2-[1-(ジメチルアミノ)エチル]フェニ
 ル-C,N、2-(ジメチルアミノ)エチル、2-[(ジメチルアミノ)メチル]フェニル-C,
 N、ジメチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホ
 スフィン、トリエチルホスフィン、トリ-p-トルイルホスフィン、ジベンジリデンアセトン
 15 等が挙げられる。とくにことわらないが、上記の式において、m、nおよびoの総和は、パラ
 ジウムまたはそのイオンとバランスするものである。

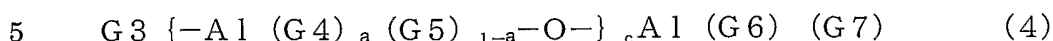
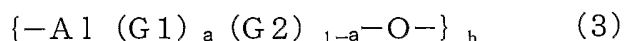
式(2)で表されるパラジウム化合物の具体例としては、例えばアンモニウムテトラクロロ
 パラデート(II)、トランス-ベンジル(クロロ)ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウ
 ム(II)、(ビスクロ[2.2.1]ヘプター-2,5-ジエン)ジクロロパラジウム(II)、(2,
 20 2'-ビピリジル)ジクロロパラジウム(II)、ビス(アセテート)ビス(トリフェニルホスフ
 ィン)パラジウム(II)、ビス(アセトニトリル)クロロニトロパラジウム(II)、ビス(ベン
 ズニトリル)ジクロロパラジウム(II)、ビス(アセトニトリル)ジクロロパラジウム(II)、
 ビス[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウム(0)、[(R)-(+) -2,2-
 25 [1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ジクロロパラジウム(II)、ジアンミンジ
 ブロモパラジウム(II)、トランス-ジアンミンジクロロパラジウム(II)、ジアンミンジヨー
 ドパラジウム(II)、ジアンミンジニトリトパラジウム(II)、トランス-ジブロモビス(トリ
 フェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)パラジウ
 ム(II)、ジクロロ(エチレンジアミン)パラジウム(II)、ジクロロ(N,N,N',N'-テ

トラメチレンジアミン) パラジウム (II)、ジクロロ (1, 10-フェナントロリン) パラジウム (II)、(+)-ジ- μ -クロロビス [2- [1- (ジメチルアミノ) エチル] フェニル-C, N] ジパラジウム、ジ- μ -クロロビス [2- [(ジメチルアミノ) メチル] フェニル-C, N] ジパラジウム、シス-ジクロロビス (ジメチルフェニルホスフィン) パラジウム (II)、ジクロロビス (メチルジフェニルホスフィン) パラジウム (II)、ジクロロビス (トリシクロヘキシルホスフィン) パラジウム (II)、ジクロロビス (トリエチルホスフィン) パラジウム (II)、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II)、ジクロロビス (トリ-*o*-トルイルホスフィン) パラジウム (II)、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィンパラジウム (II)、酢酸パラジウム (II)、パラジウム (II) アセチルアセトナート、臭化パラジウム (II) ブロミド、塩化パラジウム (II)、シアン化パラジウム (II)、パラジウム (II) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、ヨウ化パラジウム (II)、硝酸パラジウム (II)、チオ硫酸カリウムパラジウム (II)、パラジウム (II) プロピオネート、硫酸パラジウム、パラジウム (II) スルフィド、トリフルオロ酢酸パラジウム (II)、塩化カリウムパラジウム (IV)、臭化カリウムパラジウム (II)、塩化カリウムパラジウム (II)、シアン化カリウムパラジウム (II)、ニトロ化カリウムパラジウム (II)、塩化ナトリウムパラジウム (II)、酢酸テトラアンミンパラジウム (II)、臭化テトラアンミンパラジウム (II)、塩化テトラアンミンパラジウム (II)、硝酸テトラアンミンパラジウム (II)、テトラキス (アセトニトリル) パラジウム (II) テトラフルオロボレート、[1, 2, 3, 4-テトラキス (メトキシカルボニル) -1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイル] パラジウム、テトラキス (メチルジフェニルホスフィン) パラジウム (0)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) 等が挙げられる。

これらのうち取扱い易さおよび安定性の面から、ハロゲンを有するパラジウム化合物及び β ジケトナート基を有するパラジウム化合物が好ましく用いられる。より好ましくは、パラジウム (II) アセチルアセトナート、パラジウム (II) ヘキサフルオロアセチルアセトナート、塩化ナトリウムパラジウム (II)、塩化カリウムパラジウム (II) が挙げられる。また、上記パラジウム化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

本発明の触媒は、配位性の化合物およびパラジウム化合物に加えて、アルミノキサンまたは有機アルミニウム化合物およびホウ素化合物を含むものであってもよい。

アルミノキサンの好ましい具体例としては、下記式(3)で示される構造を有する環状のアルミノキサン、または下記式(4)で示される構造を有する線状のアルミノキサンをあげることができる。



(式中、G1～G7は同一または相異なり、炭素原子数1～8の炭化水素基であり、aは0以上1以下の数を、bは2以上の整数を、cは1以上の整数を表す。)

上記式(3)および(4)において、G1～G7の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基等が挙げられる。より好ましくは、G1～G7はメチル基、イソブチル基が挙げられる。

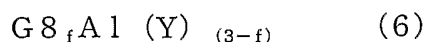
また、下記式(5)で示される構造を有するアルミノキサンも好ましい。



(式中、dは0より大きく1未満の数を、eは1以上の整数を表す。)

15 上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム(例えば、トリメチルアルミニウムなど)を適当な有機溶剤(ベンゼン、脂肪族炭化水素など)に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム(例えば、トリメチルアルミニウムなど)を結晶水を含んでいる金属塩(例えば、硫酸銅水和物など)に接触させて作る方法が挙げられる。

20 有機アルミニウム化合物としては、下記式(6)で示される構造を有する有機アルミニウム化合物が好ましい。



(式中、G8は同一または相異なり、炭素原子数1～8の炭化水素基であり、Yは同一または相異なり、水素原子またはハロゲン原子を表し、fは1、2または3を表す。)

25 上記式(6)で示される有機アルミニウム化合物の具体例としては、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウム

クロライド;メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド;ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を挙げることができる。好ましくは、トリアルキルアルミニウムが挙げられ、より好ましくは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等が挙げられる。

10 ホウ素化合物の好ましい具体例としては、下記化合物 (B 1) ~ (B 3) から選ばれる少なくとも一つの化合物をあげることができる。

(B 1) : 式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物

(B 2) : 式 $Z^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(B 3) : 式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

15 (式中、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は同一または相異なり、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数1~20の炭化水素基置換シリル基、炭化水素数1~20のアルコキシ基または炭化水素数2~20の炭化水素基が二つ置換したアミノ基を示し、L-Hは、ブレンステッド酸を示す。) 。

20 式 $BQ^1Q^2Q^3$ で示されるホウ素化合物 (B 1) において、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、1~20個の炭素原子を有する炭化水素基、1~20個の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基、1~20個の炭素原子を有する炭化水素置換シリル基、1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基または2~20個の炭素原子を有する炭化水素2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっても良い。好ましい $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、1~20個の炭素原子を有する炭化水素基、1~20個の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基である。

25 ホウ素化合物 (B 1) の具体例としては、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボラン、トリス (2,

3, 4-トリフルオロフェニル) ボラン、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボラン等が挙げられるが、より好ましくは、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランが挙げられる。

式 $Z^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で示されるホウ素化合物 (B 2) において、 Z^+ は無機または有機のカチオンであり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の (B 1) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様のものが挙げられる。

式 $Z^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で示される化合物の具体例としては、無機のカチオンである Z^+ には、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンである Z^+ には、トリフェニルメチルカチオンなどが挙げられる。 $(BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ には、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 2, 4-トリフルオロフェニル) ボレート、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレートなどが挙げられる。

これらの具体的な組み合わせとしては、フェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、銀テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルメチルテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレートなどを挙げることができるが、より好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートが挙げられる。

また、一般式 $(L-H)^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で示されるホウ素化合物 (B 3) においては、Lは中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸であり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の (B 1) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様のものが挙げられる。

式 $(L-H)^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で示される化合物の具体例としては、ブレンステッド酸である $(L-H)^+$ には、トリアルキル置換アンモニウム、N, N-ジア

ルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、
(BQ¹ Q² Q³ Q⁴)⁻ には、前述と同様のものが挙げられる。

これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオ
ロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボ
レート、トリ（ノルマルブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレー
5 ト、トリ（ノルマルブチル）アンモニウムテトラキス（3，5－ビストリフルオロメチルフェ
ニル）ボレート、N，N－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレー
ート、N，N－ジエチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N，
N－2，4，6－ペンタメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
10 N，N－ジメチルアニリニウムテトラキス（3，5－ビストリフルオロメチルフェニル）ボレー
ート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジシク
ロヘキシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルホス
ホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（メチルフェニル）ホスホニ
ウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニ
15 ムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることができるが、より好まし
くは、トリ（ノルマルブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
N，N－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられ
る。

本発明のオレフィンのオリゴマー化触媒は、前記配位性の化合物、パラジウム化合物および
20 アルミノキサンを溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に限定されないが、
例えば、オリゴマー化反応原料のオレフィンの存在下、配位性の化合物、パラジウム化合物お
よびアルミノキサンを接触させると同時にオリゴマー化反応を開始する方法、または、配位性
の化合物、パラジウム化合物およびアルミノキサンを前もって接触させて触媒を調整した後に
オレフィンと接触させてオリゴマー化反応を行う方法が挙げられる。なお、これら原料の混合
25 順序は特に制限されないが、配位性の化合物とパラジウム化合物とを反応させたものを用いる
方法がより好ましい。

次に、本発明のオレフィンのオリゴマー化方法について説明する。

本発明のオレフィンのオリゴマー化方法は、上記で説明した本発明に係るオレフィンのオリ
ゴマー化触媒の存在下に、オレフィンをオリゴマー化させるものである。

オリゴマー化の方法は特に制限されないが、触媒である配位性の化合物とパラジウム化合物およびアルミノキサンとオリゴマー化の原料であるオレフィンを任意の順序で接触させオリゴマー化を行うことができるが、また触媒である配位性の化合物とパラジウム化合物およびアルミノキサンの中で任意の組み合わせを予め接触させて得られた反応物を用いてオリゴマー化を行ってもよい。

本発明のオリゴマー化触媒を調製する際およびオリゴマー化反応においては、溶媒が使用される。ここで使用される溶媒の例としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。また、オリゴマー化反応原料のオレフィン類そのもの、あるいは反応生成物例えば、1-ブテン、ヘキセン、オクテン等のオレフィン類を溶媒とすることもできる。これらの溶媒は単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

本発明のオリゴマー化触媒を調製する際の配位性の化合物の濃度は、特に制限されないが、通常、溶媒1リットルあたり、0.001マイクロモル～100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル～10ミリモルの範囲である。

本発明のオリゴマー化触媒を調製する際のパラジウム化合物の濃度は、特に制限されないが、通常、溶媒1リットルあたり、0.001マイクロモル～100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル～10ミリモルの範囲である。

本発明のオリゴマー化触媒を調製する際のアルミノキサンの使用量は、特に制限されないが、通常、パラジウム化合物1モルに対して0.1～10,000当量であり、好ましくは3～3,000当量、より好ましくは10～2,000当量の範囲である。

本発明のオリゴマー化触媒を調製する際の有機アルミニウム化合物の使用量は、特に制限されないが、通常、パラジウム化合物1モルに対して0.1～10,000当量であり、好ましくは3～3,000当量、より好ましくは10～2,000当量の範囲である。有機アルミニウム化合物の濃度が低すぎると生産性が低下し、一方有機アルミニウム化合物の濃度が高すぎると操作性が悪化する場合がある。

本発明のオリゴマー化触媒を調製する際のホウ素化合物の使用量は、特に制限されないが、通常、パラジウム化合物1モルに対して0.1～1,000当量であり、好ましくは0.5～100当量、より好ましくは1～30当量の範囲である。ホウ素化合物の使用量が少なすぎると生産性が低下し、一方ホウ素化合物の使用量が多すぎると操作性が悪化する場合がある。

- 5 本発明のオリゴマー化触媒を調製する際の温度は、通常-100～250℃、好ましくは0～200℃である。調製温度が低すぎても高すぎても触媒活性が低下する場合がある。

本発明のオリゴマー化触媒を調製する際およびオリゴマー化反応時は、操作を不活性ガス雰囲気下で、水との接触を避けて行うことが好ましく、使用する化合物はあらかじめ十分に乾燥しておくことが好ましい。水との接触により触媒が失活し、反応が進行しなくなる場合がある。

- 10 このようにして調製した触媒を用いてオレフィンのオリゴマー化反応を実施する。本発明の触媒の使用量は特に制限されないが、通常、溶媒1リットルあたり、0.001マイクロモル～100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル～10ミリモルの範囲である。

- 本発明において原料として使用されるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-
15 デセン等の α -オレフィン類、2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン等の内部オレフィン、イソブチレン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン等の分岐オレフィン類等、及び1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン等のジ
オレフィン類等が挙げられる。

- 20 特にオレフィンとしてエチレンを用いる場合にはLLDPEの原料モノマーとして有用な α -オレフィンを効率よく、かつ高選択的に製造することができる。

本発明のオリゴマー化反応の温度は、通常-100～250℃、好ましくは0～20℃である。反応圧力は、通常、絶対圧0～300MPaであり、好ましくは0.1～30MPaである。

- 25 原料オレフィンは、前記圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。また、窒素、アルゴン、ヘリウムなどで希釈したオレフィンを使用してもよい。

本反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれでも実施しうる。反応終了後、反応液に例えば、水、アルコール、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加して反応を停止させる。

反応停止後、失活した触媒を、水またはアルカリ水溶液による抽出等の公知の脱灰処理方法により除去後、蒸留や抽出といった公知の操作により目的とするオレフィンを分離することができる。

5 実施例

以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

ガスクロマトグラフィーによる分析：反応液に含まれる炭素数4～18の生成物の定量は、GLサイエンス製DB-1のカラムを装着した島津製作所製ガスクロマトグラフ（GC-17A）を用いて分析した。分析条件は、ヘリウムキャリアを用い、インジェクション温度280°C、検出器温度280°Cに設定し、内部標準としてシクロヘキサンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を注入した後、40°Cから320度まで昇温することにより行った。

15 実施例1

窒素雰囲気下において、内容量30mlのシュレンク管に、Journal of the Chemical Society (1965) 5210記載の方法に従って合成したトリス（*o*-ジメチルアミノフェニル）ホスフィン39mg（100 μ mol）およびトルエン2.5mlを入れ、室温で攪拌した。この溶液にパラジウム（II）アセチルアセトナート100 μ molのトルエン溶液2.5mlを滴下し、室温にて攪拌し、オリゴマー化触媒（触媒溶液A）を得た。

窒素雰囲気下において、内容積15mlのガラス管内挿ステンレス製耐圧反応容器にトルエン3mlを入れ、攪拌速度400rpmにて、反応温度40°Cに達するまで加した。次いで、エチレン圧が0.9MPaで平衡に達するまでエチレンを導入した後、6.8wt%（アルミニウム）のMMAO-3A/トルエン溶液（東ソー・ファインケム製）0.28ml、次いで触媒溶液A 0.25mlを触媒フィード管から加え、エチレンオリゴマー化反応を開始した。MMAO/トルエン溶液及び触媒溶液Aの投入操作ごとに、触媒フィード管をトルエン0.75mlで洗浄した。反応中は、エチレンを0.9MPaを保つように反応時間に渡り供給した。

エチレンの消費量が 4 mmol に達した時点で、反応溶液中にメタノールを加えて触媒を失活させて反応を停止した。

反応容器を室温まで冷却し、次いで常圧に戻した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥してその重量を測定した。この触媒系のオリゴマー活性は $2548.6 \text{ mol/mol (cat.) / h}$ (c
5 a t.) / h であった。結果を表 1 に示す。

比較例 1

トリスー（*o*-ジメチルアミノフェニル）ホスフィンを用いない（触媒溶液 B）こと以外、
10 実施例 1 と同様にして反応を行った。反応開始から 60 分後エチレンの吸収が無くなったので反応停止した。この触媒系のオリゴマー活性は $2.4 \text{ mol/mol (cat.) / h}$ であった。結果を表 1 に示す。

上記の結果から次のことがわかる。本発明による配位性の化合物であるトリスー（*o*-ジメ
15 チルアミノフェニル）ホスフィンを用いた実施例 1 はオリゴマー活性が高い。一方、配位性の化合物であるトリスー（*o*-ジメチルアミノフェニル）ホスフィンを用いない比較例 1 は該活性が低い。

表 1

	実施例1	比較例1
触媒		
Pd触媒	触媒溶液A	触媒溶液B
Pd化合物	Pd(acac) ₂	Pd(acac) ₂
μ mol	5	5
配位性化合物	トリス-(<i>o</i> -ジメチルアミノフェニル)ホスフィン	-
μ mol	5	
アルミノキサン	MMAO-3A	MMAO-3A
μ mol	500	500
溶媒	トルエン	トルエン
反応条件		
反応温度	°C	40
反応圧力	MPa	0.9
反応時間	分	60
組成(%)		
C4	40.0 (86.9)	77.5 (100)
C6	34.1 (91.3)	0.0
C8	15.4 (86.4)	0.0
C10	6.7 (79.0)	0.0
C12	2.6 (79.7)	0.0
C14	1.0 (81.7)	0.0
C16	0.3 (100)	0.0
ポリマー	trace	22.5
活性(mol/mol(cat.)/h)		
1-ブテン	1394.1	2.4
1-ヘキセン	783.1	0.0
1-オクテン	253.6	0.0
1-デセン	80.6	0.0
1-ドデセン	26.1	0.0
1-テトラデセン	8.5	0.0
1-ヘキサデセン	2.6	0.0
total	2548.6	2.4

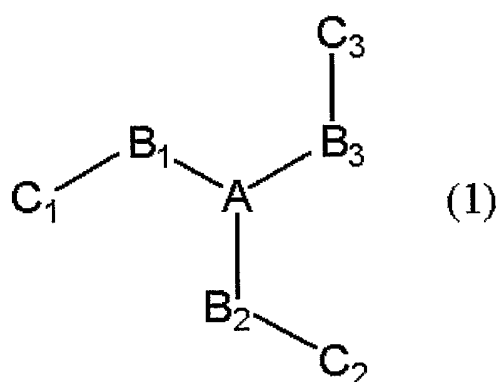
(注) C4: ブテン、C6: ヘキセン、C8: オクテン、C10: デセン、C12: ドデセン、C14: テトラデセン、C16: ヘキサデセン、組成(%)中括弧内の数字: 各成分中直鎖 α -オレフィン純度(直鎖 α -オレフィン/各成分異性体の合計)×100、MMAO-3A(Modified Methylaluminoxane, Type3A): 東ソー・ファインケム製、メチルアルモキシサンのメチル基の30%がイソブチル基で置換されたアルモキサン

産業上の利用可能性

本発明によれば、良好なオリゴマー化活性を有する触媒が得られる。

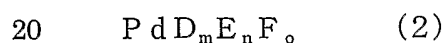
請 求 の 範 囲

1. 配位性の化合物、パラジウム化合物およびアルミノキサンを含むオレフィンのオリゴマー化触媒。
2. 配位性の化合物、パラジウム化合物、有機アルミニウム化合物およびホウ素化合物を含むオレフィンのオリゴマー化触媒。
3. 配位性の化合物が下記式(1)で示される化合物である請求項1または請求項2に記載のオレフィンオリゴマー化触媒。



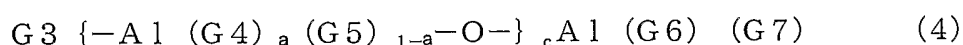
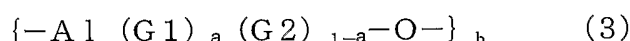
- (式中、Aは周期表15族元素を表し、B₁、B₂およびB₃は、それぞれ独立して、炭素数6～20のアリール基もしくは炭素数3～20のヘテロ原子を含むアリール基を表し、C₁、C₂およびC₃はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。)

4. 上記式(1)で示される化合物において、Aは窒素、リンまたはヒ素を表し、C₁、C₂およびC₃は、それぞれ独立して、周期表15族を含有する置換基である請求項3に記載のオレフィンオリゴマー化触媒。
5. 配位性化合物が、トリスー(o-ジメチルアミノフェニル)ホスフィンである請求項1または請求項2に記載のオレフィンのオリゴマー化触媒。
6. パラジウム化合物が下記式(2)である請求項1～5のうちの一の請求項に記載のオレフィンのオリゴマー化触媒。



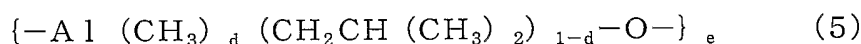
(式中、Dはカチオン性配位子、Eはアニオン性配位子、Fは中性配位子であり、mは0以上2以下の整数、nは0以上4以下の整数、oは0以上6以下の整数を表す。)

7. アルミノキサンが下記式(3)で示される構造を有する環状のアルミノキサン、または
5 下記式(4)で示される構造を有する線状のアルミノキサンである請求項1、3～6のうちの
一の請求項に記載のオレフィンのオリゴマー化触媒。



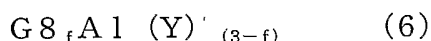
- (式中、G1～G7は同一または相異なり、炭素原子数1～8の炭化水素基であり、aは0以上1以下の数を、bは2以上の整数を、cは1以上の整数を表す。)
10

8. アルミノキサンが下記式(5)で示される構造を有するアルミノキサンである請求項1、
3～6のうちの一の請求項に記載のオレフィンのオリゴマー化触媒。



(式中、dは0より大きく1未満の数を、eは1以上の整数を表す。)

- 15 9. 有機アルミニウム化合物が下記式(6)で示される構造を有する有機アルミニウム化合物
である請求項2～6のうちの一の請求項に記載のオレフィンのオリゴマー触媒。



(式中、G8は同一または相異なり、炭素原子数1～8の炭化水素基であり、Yは同一または
相異なり、水素原子またはハロゲン原子を表し、fは1、2または3を表す。)

- 20 10. ホウ素化合物が下記化合物(B1)～(B3)から選ばれる少なくとも一つの化合物
である請求項2～6および9のうちの一の請求項に記載のオレフィンのオリゴマー化触媒。

(B1) : 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物

(B2) : 一般式 $Z^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(B3) : 一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

- 25 (式中、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は同一または相異なり、
ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素
基、炭素原子数1～20の炭化水素基置換シリル基、炭化水素数1～20のアルコキシ基または
炭化水素数2～20の炭化水素基が二つ置換したアミノ基を示し、L-Hは、ブレンステ
ッド酸を示す。))。

11. 請求項1～10のうちの一の請求項いずれかに記載されたオレフィンのオリゴマー化触媒の存在下に、オレフィンをオリゴマー化させることを特徴とするオレフィンのオリゴマー化方法。

12. オレフィンがエチレンである請求項11に記載のオレフィンのオリゴマー化方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016622

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J31/24, C07C2/36, 11/02

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)

Int.Cl.⁷ B01J21/00-38/74, C07C2/36, 11/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTplus (JOIS), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-301011 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 October, 2003 (21.10.03), (Family: none)	1-12
A	JP 2001-96164 A (Tosoh Corp.), 10 April, 2001 (10.04.01), (Family: none)	1-12
A	WO 2001/019513 A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 22 March, 2001 (22.03.01), & EP 1136122 A1	1-12
A	JP 11-506981 A (BP Chemicals Ltd.), 22 June, 1999 (22.06.99), & US 6018016 A & US 6140460 A & EP 850105 A1 & WO 1997/037765 A1	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ 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
21 February, 2005 (21.02.05)Date of mailing of the international search report
15 March, 2005 (15.03.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016622

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-27037 A (Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd.), 30 January, 1996 (30.01.96), (Family: none)	1-12
A	JP 1-500733 A (Chevron Research Co.), 16 March, 1989 (16.03.89), & US 4677241 A & US 4757042 A & US 4677241 A & EP 277194 A1 & WO 1988/001261 A1	1-12
A	JP 1-71828 A (Shell International Research Maatschappij B.V.), 16 March, 1989 (16.03.89), & EP 307026 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J31/24, C07C2/36, 11/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J21/00-38/74, C07C2/36, 11/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTplus (JOIS)
 CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-301011 A (住友化学工業株式会社) 2003. 10. 21 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-96164 A (東ソー株式会社) 2001. 04. 10 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2001/019513 A1 (出光石油化学株式会社) 2001. 03. 22 & EP 1136122 A1	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 02. 2005

国際調査報告の発送日

15.03.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後 藤 政 博

4 G

8 9 2 6

電話番号 03-3581-1101 内線 6787

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-506981 A (ビー・ビー・ケミカルズ リミテッド) 1999. 06. 22 &US 6018016 A &US 6140460 A &EP 850105 A1 &WO 1997/037765 A1	1-12
A	JP 8-27037 A (協和発酵工業株式会社) 1996. 01. 30 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 1-500733 A (シエロン リサーチ カンパニー) 1989. 03. 16 &US 4677241 A &US 4757042 A &US 4677241 A &EP 277194 A1 &WO 1988/001261 A1	1-12
A	JP 1-71828 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスハツハイ・ヴァー) 1989. 03. 16 &EP 307026 A1	1-12