ポリプロピレン

山 田 雅 也*

Polypropylene

Masaya YAMADA (PRIME POLYMER CO., LTD, Polypropylene Laboratory, 580-30 Nagaura, Sodegaura-City, Chiba 299-0265, Japan)

The growth rate of PP demand in Japan gradually becomes duller recently, though the demand has increased for the last 20 years. The PP manufacturers are concentrating on the development for the automotive and the industrial film applications now. The view of Japanese PP market in the future was described in this report according to the market segment.

Key Words : Polypropylene / Bumper / Industrial Film / Metallocene

1. は じ め に

1990年代前半に、国内五大汎用樹脂の中で生産量トップに踊り出たポリプロピレン(PP)は、現在でも需要が伸び続けている。過去20年を振り返ると、平均で4.2%/年で生産量は増加しているが、1984年から5年毎で見ると、6.1%、5.4%、3.5%、2.1%と徐々に成長率は鈍化している。

用途別では、20年前に50%を占めていた射出成形が、主に自動車向けの用途拡大により、60%近くになっている。技術面では、高活性触媒と気相法あるいは溶液+気相法(ハイブリッドプロセス)の組み合わせによる高性能化、高生産性化、更にはジエーテル系ドナーとの組み合わせ等により、高流動性化、高立体規則性化が可能になり、製品領域を広げてきた。

一方、20年前に14社あった国内PPメーカーは4社にまで再編され、前述の成長率の鈍化とも併せ、産業の成熟を

印象づける。

本稿では、PPの将来展望について、技術面を中心に述べる。

2. PP用重合触媒とプロセス

前述のジエーテル系ドナーの導入により水素レスポンスが向上し、低分子量、高流動で高立体規則性のPPの製造が可能になった。

それ以降のチーグラマー・ナッタ触媒系では、ドナーの変更による広分子量分布化が話題に上っている。低分子量化による高流動化では衝撃強度の低下は避けられず、分子量分布を広げることにより衝撃強度の低下を抑制し、流動性を向上させることが可能になる。一方、高活性高立体規則性触媒の開発の過程で、分子量分布は狭くなってきた。分子量分布を狭めると、製品物性面ではプラスに作用することが多いが、押出成形、特にフィルムやシート成形において、溶融弾性が低下し、厚薄精度が出難くなる等の加工性の面ではマイナスになることが多い。

そのため、高活性、高立体規則性を維持しながら、広分子量分布化が可能な触媒の開発が行われている。

図1 ポリプロピレンの国内生産量推移¹⁾ (単位: 万トン)

* (株)プライムポリマー研究開発部 PP研究所 所長(〒299-0265 袖ヶ浦市長浦580番地30)。昭和58年、神戸大学工学部工学研究科修士課程。同年、三井石油化学工業(株)入社。平成17年(株)プライムポリマー。現在に至る。専門は、有機合成化学。

図2 ポリプロピレン業界の再編状況¹⁾

図3 ポリプロピレンの活性と立体規則性の向上

また、プロセス面での広分子量分布化については、Basell社がマルチゾーン反応器の開発を行い、既に自社で工業化、更にライセンス活動を展開している。一つの反応器でありながら、反応器の中で水素濃度が連続的に異なるゾーンを設けることにより、分子量分布を広げる技術である。従来の複数反応器で、異なる分子量の成分を製造する技術に対して、高効率であるだけでなく、従来以上に広い分子量分布を得ることを謳っている。今後の展望としては、低分子量側にも、高分子量側にも自由自在に分子量分布を制御する技術が望まれる。

触媒開発では、メタロセン触媒系のPPの研究開発に、多くのPPメーカーが注力していることが、関連する特許の出願件数からもうかがえる。工業化は、ポリエチレン(PE)や軟質樹脂に比べて少し遅れたが、1996年のExxon社の上市以降徐々にプレイヤーは増えている。世界的には現在も、メタロセン触媒による狭分子量分布の特長を生かした繊維分野でのホモPPの展開が大半を占めるが、国内で唯一工業化を行っている日本ポリプロ社は、狭組成分布の特長を生かしたランダムPPを市場展開している。メタロセン触媒の開発、及び同触媒によるPPの用途開発は今後も積極的に推進されると予想される。メタロセン触媒系PPへの期待については、用途別の次項以降でも述べる。

プロセスについては前述のマルチゾーンプロセス以外には、国内外で最近及び今後新設されるプラントには、1980年代に確立された気相法及び溶液+気相法(ハイブリッドプロセス)が採用されている。

3. 自動車用PP

自動車用のPP系樹脂は、重合により製造されたニートPPと、ニートPPにゴム、フィラー、添加剤等を複合化したコンパウンド材に分類される。日本では、乗用車1台に平均50 kg、商用車で平均20 kgのPPが使用されていると推定されている。1970年代後半からコンパウンド材の開発が進み、1980年代後半に高剛性バンパー、その後高流動化により使用量は拡大している。

3.1 バンパー用PP

最も代表的な部品であるバンパー用PPには、流動性、意匠性、剛性、衝撃強度等が求められ、単純なニートPPではこれらの要求を満たすことはできない。特に、これらの物性はトレード・オフの関係にあり、例えば流動性を向上させるために、分子量を下げると、衝撃強度が低下し、衝撃強度を向上させるためにゴムの添加量を増やすと、剛性が低下する。剛性を上げるためにフィラー量を増やすと、ウェルドが目立つ等意匠性を低下させてしまう。また、車種の違い等によって求められる物性バランスが異なり、特定顧客向けのカスタマーグレードであることが多い。

一方、大型部品であるためにコストの制約も大きく、銘柄数が多いこともコスト上昇の一因となっている。既に、各自動車メーカーは銘柄の統合化を進めているが、PPメーカーもコンパウンド用ニートPPの高性能化に合わせて統合化を進める必要がある。日本の自動車メーカーは海外でも確固たる地位を築いており、海外拠点でも、国内と同一品質のコンパウンド材の供給が求められ、基本となるニートPPを海外で調達する上でも重要である。

3.2 軽量化

バンパーに比較して、自動車の他の部品はその大きさから流動性への要求は概ね高くない。ただし、部品によって、意匠性、耐熱性、耐候性等への要求が異なる。バンパー用の銘柄が一般的には最も物性バランスが良好であるが、その分高コストであり、他部品への共通化の障害となる。全ての自動車部品に求められるのが軽量化であり、自動車そのものの課題である燃費向上、環境対応にも繋がる。

軽量化には、製品の薄肉化を図り樹脂の使用量を削減する方法と、コンパウンド材の比重を下げる方法がある。前者を達成するには、コンパウンド材の高剛性化が必要であり、これまでもPPの高立体規則性化とフィラー種の選択が続けられてきた。既に高性能触媒によって、PPの立体規則性は99%に到達しており、残り1%の向上と、それによって達成される剛性向上の効果を見極めた開発が必要である。フィラーについては、結晶化核材効果と充てん材としての補強効果を併せもち、安価なタルクが広く使用されてきた。性能面でタルクを上回るフィラーは存在するが、コスト面での制約から展開は限定される。また、クレイを用いたナノコンポジットも少量の添加で大きな効果が謳われているが、やはりコストが高く、本分野での実用化には遠い。将来、良質な中国産タルクの枯渇も懸念され、コストを念頭に置いたフィラー種の検討は今後も継続される。

後者のコンパウンド材の低比重化については、PPの比重は元々低く、樹脂組成を変更しても変化は少ないことから、比重の高いフィラー量の削減、もしくは低比重のフィラーへの変更が効果的である。ただし、物性バランスやコストの制約から自由度はあまり無い。部品としての低比重化には、発泡成形が有効であり、一部の車種の内装材で実用化されている。低倍率の発泡成形でも軽量化は可能であるが、コスト削減を合わせて達成するためには、倍率を上げる必要があり、その際の外観、成形性の維持が課題となる。コンパウンド材も発泡セルの均一化、独立気泡の形成、更に発泡成形後の良外観維持のために、非発泡の材料とは異なった特性が求められる。

3.3 成形サイクルの短縮

部品コストの低減に、成形サイクルの短縮も極めて重要である。前項の軽量化で述べた薄肉化により、金型内での冷却効率が向上するため、冷却時間を短縮することが可能である。また、コンパウンド材の結晶化速度を速めることも同様の効果がある。ただし、成形サイクルの大幅な短縮については、材料だけでなく、金型設計、成形機並びに成形条件との役割分担が必須であり、それらの技術と調和するコンパウンド材料の設計が求められていく。

3.4 ガラス繊維強化PP(GF-PP)

従来から短繊維GF-PPが、ファンシュラウドに使用されてきた。最近では、更に高剛性の長繊維GF-PPの市場が

伸長し、大型の樹脂製フロントエンドモジュールも実用化されている。長繊維GF-PPでは、GFの束を解きほぐして、良分散させることが良外観を得るために重要である。また、GF-PPで金属材料を代替するためには、材料の設計だけでなく、反り等の解析技術、加工技術が求められる。

4. その他射出成形用PP

屋外で使用される酒類コンテナは、耐候性の優れるPEが1980年代前半までは主流であったが、耐候安定剤処方の改良によりPPに置き代わっている。特にPPの剛性と光沢が好まれている。

PPパレットは安全性、衛生面の要求から木製パレットを徐々に代替してきたが、安価な海外製の木製パレットも依然使用されている。

PP用途拡大の歴史の中で、金属や木あるいは他のプラスチック等、素材の代替が大きな位置を占めてきた。射出成形においては、成形性の良さ、比重の軽さが代替を加速してきたが、結晶性樹脂ゆえの製品の収縮、反りが常に課題であった。製品の形状、厚み等の設計技術、射出ゲート配置や成形機の改良、成形条件の検討、ガスインジェクション等の加工技術、更には収縮し難い樹脂処方やフィラーの選択等の銘柄設計技術により、課題を克服してきた。

家庭電化製品にもPPは多く使用されてきたが、家電メーカーの海外進出や、海外メーカーの台頭に対して、より汎用性の高いPP銘柄が使用されており、洗濯乾燥機用の長繊維GF-PPや、意匠性の要求が高い調理用家電の一部を除けば銘柄開発のテーマは少ない。

ゼリーカップ等の食品容器については、高速薄肉成形機対応の高流動銘柄が使用されている。低臭化等の樹脂の検討は峠を越えており、品質の安定が最も求められる。その中で、コーヒー飲料用のインモールドカップの需要が、最近急成長しており、PPの他にPE、PET及び紙製の容器が使用されており、素材間の競争が暫く継続されると予想される。

医療過誤防止あるいは感染防止の要求によって、使い捨て(ディスポーザブル)や薬液を充填したプレフィルドのPP製注射器の分野が成長している。医療分野は、第一に安全性が求められ、品質管理も極めて重要である。

5. フィルム用PP

5.1 OPPフィルム

20年前には、タバコ包装、防曇フィルム等包装用のフィルム並びにそれらのフィルム用の銘柄開発が盛んに行われていたが、大型高速成形機の普及により、急速に包装用フィルムの汎用化が進み、最近では大型の開発テーマは殆ど見られない。

それに代わって、最近工業用フィルムの開発が活性化し

ている。液晶テレビの普及により、ディスプレイの保護フィルムの需要が高まっており、PE、PET等の他素材やCPPフィルムが使用され、開発競争が過熱している。本用途には、複数の保護フィルムが使用され、求められる機能も少しずつ異なり、棲み分けられ、OPPフィルムにも出番があると推察する。また、OPPフィルムは優れた電気絶縁性能を有し、コンデンサー用に使用されてきたが、ハイブリッドカーの登場によりその用途を拡大している。

5.2 CPPフィルム

プロピレン-エチレン-ブテンの3元ランダムPPによって、低抽出、低融点化が1980年代は話題になった。ただし、更なる低融点化については、LLDPEフィルムの普及により、その用途は限定されている。メタロセン触媒によるランダムPPの展開が本分野では注目される。

レトルトフィルムの最内層に、不透明のいわゆるハイレトルトタイプには主にブロックPPが、透明なセミレトルトタイプには主にランダムPPが使用されている。ここでも、耐熱性、衝撃強度、透明性を併せ持つ銘柄がメタロセン触媒を用いて開発される事が期待される。

OPPの項で述べた光学用の保護フィルムの開発は、CPPでは更に加熱している。共通して求められるのは、ゲルやフィッシュアイと呼ばれる異物が極めて少ないことであり、日本の樹脂メーカーが得意とする品質管理技術の高度化が求められる。

6. ブロー成形用PP

ブロー成形でPPは溶融張力の低さから、目薬容器等小型の限定された用途にのみ使用されていた。1970年代後半にPP二軸延伸ボトルが登場し、輸液ボトル分野でガラスボトルや塩ビから急速に代替された。その後、1980年代半ばから、ボトルからバッグに代わり、素材はPPからPE(LLDPE)に主役の座は奪われていった。

一方で、小型の住宅洗剤や食品容器の分野で、光沢と剛性への要求からPPが使用され始め、現在は安定した市場となっている。

前述のようにPPの溶融張力の低さは本成形法では致命的ではあるが、逆に溶融張力を上げることができれば、用途を広げることが可能となる。超高分子量PPや広分子量分布化、長鎖分布の導入、架橋等、PPの特長を残したままの溶融張力の向上が期待される。溶融張力が向上すれば、PPの苦手であったパイプや発泡成形のみならず空冷インフレーションフィルム成形まで、その可能性は大きく広がっていく。

7. 繊維用PP

本格的に工業化された1960年代に夢の繊維と謳われたPPも、吸水性、染色性の低さから、その用途は手術着や

土木建築用の用途に限定されていた。その後、1980年代にオムツ用の不織布市場が急成長を遂げた。肌触りを改良するため、繊維の細デニール化が進み、PP樹脂には、高流動性と狭分子量分布化が求められ、過酸化合物によるデグラ銘柄が主に使用されている。メタロセン触媒を使用すると、過酸化合物を使用しなくても従来品同等以上の高流動で狭分子量分布のPPを製造することが可能になり、現在でもメタロセンPPは本分野で大半が使用されている。特に、最も細デニール繊維を製造するメルトブローン成形法では、ペレット化が困難な高流動性(低分子量)が求められるため、メタロセンPPのパウダーが期待されている。ただし、市場ではデグラによる従来PPの比率が圧倒的に大きく、コストと要求品質のバランスがメタロセンPPの今後の伸長の鍵を握る。

8. 最後

用途別にPPに今後求められる技術、品質について主に述べてきた。それらの課題を克服することにより、PP市場は今後も広がり続けることが期待できる。ただし、冒頭で述べたように、国内市場の伸びは徐々に鈍化しており、量から質、PPの持つ機能をより発揮できる分野を志向していく必要がある。

過去20年を振り返り、今後の展望を考える時に、環境への配慮、環境への適合も重要な課題である。PPそのものはリサイクルの容易な樹脂であるが、その多様な用途から、他素材と組み合わせで使用されることが多く、分離技術や相溶化技術が重要である。また、従来コストダウンが主目的であった減量、減容、薄肉化が環境への配慮という別の目的で求められていくと推察する。

アジアを中心に全世界のPP需要はまだまだ伸びると推定される中で、量的には成熟しつつある日本市場においては、環境対応も含めた質的な充実を図っていく必要がある。

20年前は、それまで急成長を遂げたPPがオイルショックの直撃を受け、産構法明け前後で需要の伸びが鈍化していた時期であり、現在までの伸長は予見されていなかった。本稿を終えるにあたり、20年後に再びこのような企画があった時に、執筆される方がどのような感想をもたれるか、興味深い。

References

- 1) Sekiyu Kagaku Kougyou Kyokai Ed.; "Sekiyu Kagaku Kougyou no Genzyou 2005 Nen", Sekiyu Kagaku Kougyou Kyokai, Tokyo (2005)

日本語表記参考文献

- 1) 石油化学工業協会編：石油化学工業の現状2005年，石油化学工業協会，東京（2005）