LLDPE 製造法およびその触媒[†]

柏 典夫*, 豊田 昭徳

三井石油化学工業(株)総合研究所, 740 山口県玖珂郡和木町

(昭和 60 年 1 月 28 日受理)

塩化マグネシウム上にチタン化合物を担持することにより, オレフィン重合において高活性を示す触媒が得られることを明らかにした。さらに, 担持触媒調製過程の解析により, 塩化マグネシウムとチタン化合物の相互作用に対する考え方を示した。また, 本触媒の重合温度 170°C におけるエチレン/ α -オレフィン共重合 (LLDPE 領域) の重合挙動の解析を行い, ④ α -オレフィンの転化率はプロピレン, ブテン-1, 4-メチルペンテン-1 の順に低くなること, ⑤共重合体中の α -オレフィン含量が多くなるにつれ分子量分布が広がること, ⑥分子量分布の広がりをもたらず主な因子は活性種の不均一性と考えられることを明らかにした。

1. 序

現在ポリエチレンは全世界において約 1,500~2,000 万 t/yr の規模で生産が行われている。通常, ポリエチレンは, 1) ラジカル開始剤を用い 1,000 atm 以上の高圧下で製造される低密度ポリエチレン (LDPE), 2) フィリップス触媒 (Cr 系) またはチーグラー触媒 (Ti 系) を用い 1) よりも穏やかな温度, 圧力条件下で製造される高密度ポリエチレン (HDPE) の二つに大別される。両者はその固有の特徴を生かし, それぞれの用途分野において大きな成長をとげてきたが, 近年のオイルショックによるエネルギーおよび設備費の高騰はこれらの生産環境を一変させ, エネルギー多消費型の LDPE にかわる同じ密度領域の第三のポリエチレン “LLDPE” が注目を集めはじめた。¹⁾ しかしながら, LLDPE の研究や企業化そのものは HDPE 製造技術の発展の帰すうとして, オイルショック以前から du Pont of Canada 社や三井石油化学によってなされており, オイルショックは LDPE から LLDPE への流れを大きく加速させたといえる。本論文では, いち早く LLDPE 製造用触媒を開発, その企業化に成功し, しかも高級 α -オレフィンをモノマーとした高品質の製品をつくりあげた三井石油化学法 LLDPE に対する研究に関し報告する。

2. LLDPE の構造

LLDPE はフィリップス触媒 (Cr 系) やチーグラー触媒 (Ti 系) を用い, エチレンに少量の α -オレフィンを共重合させることにより製造される。その構造の概念図を Fig. 1 に示す。LDPE が分子内に多くの長鎖分岐, 短鎖分岐を有し, これら分岐が結晶化を阻害するため密度は 0.91~0.93(g/cm³) と低いのに対し, HDPE は直鎖状で分子内にわずかの短鎖分岐しか有しないため, その密度は 0.95~0.97 と高い。一方, LLDPE は直鎖状ではあるが, 短鎖分岐が多く導入されていることにより密度的には LDPE の範囲をカバーしている。LLDPE においては, 導入された分岐の種類, 導入のされ方によ

Fig. 1 Molecular Structure of Various Polyethylenes

Table 1 Comparison of LLDPE with LDPE and HDPE²⁾

Property	Comparison with LDPE	Comparison with HDPE
Tensile Strength	Higher	Lower
Elongation	Higher	Higher
Impact Resistance	Better	Similar
ESCR	Better	Same
Heat Resistance	15°C Higher	Lower
Processability	More Difficult	Easier
Haze	Worse	Better
Gloss	Worse	Better

り物性が異なることとなり, コモノマーの選択, 導入法が高品質の LLDPE を製造する上で最も大切なこととなる。Table 1 に LLDPE 物性と LDPE および HDPE 物性との比較を示す。

3. LLDPE 製造技術の比較

LLDPE 製造技術には, 以下の方法がある。

①気相法, ②スラリー法, ③高圧法, ④溶液法

おのおののプロセスの特徴およびコストを Table 2³⁾ に示す。気相法はコスト的には, 最もすぐれているが, 品質の多様化に問題があり, またモノマーとしての高沸点の高級 α -オ

[†] 昭和 58 年度石油学会賞受賞

* 連絡先

Table 2 Comparison of LLDPE Processes

Process	Companies	Pressure (kg/cm ²)	Temperature (°C)	Comonomer	Plants Costs (millions \$)	Product Costs* (\$/ton)
Gas-Phase Slurry	Union Carbide Phillips Showa Denko	21 32	95 95	butene butene hexene	31.7	579
Converted High Pressure Solution	CDF Mitsui Petro- Chemical Du Pont C. Dow	1,400 28—42	200 200—230	butene butene hexene octene	33.7	628
High Pressure		1,000—3,000	200—300		72.3	736

* Europ. Chem. News, June 30 (1978)

レフィンの使用において全系を気相に保持することが困難になるという問題点があると考えられている。スラリー法では、運転安定性のため良スラリー性状の維持が必要であるが、低密度重合体製造の際や、高級 α -オレフィンをコモノマーとした場合にはポリマー粒子の膨潤が起こりやすく、良スラリー性状の維持が難しいとされている。高圧法は、既存の LDPE 用プロセスを LLDPE 製造に転換使用する方法であるが、高級 α -オレフィンの使用に難点がある。溶液法は、設備費は高いが、溶媒にポリマーを溶解させながら重合を行う方法であるため、高・低密度ポリマーの全範囲にわたって重合が可能で、高級 α -オレフィンとの共重合も製造上問題が少ないこと。また重合も均一溶液状態で進むため、他の気相法やスラリー法での問題点である重合系の不均一性からくる製品品質の悪化問題も少ないという特徴を有している。

4. 溶液法 LLDPE に関して

LLDPE の製造は、du Pont of Canada 社で、200°C 前後の高温下、生成ポリマーを炭化水素溶媒に溶解させながら重合を行う溶液法によって 1960 年には企業化されていた。しかし、当時使用されていた配位型触媒の性能、とりわけ重合活性は十分なものとは言えず 100 atm を越える高い重合圧力下での製造においても生成ポリマー中には多量の触媒成分が残存することとなりその結果、高圧重合工程の他にポリマーの高粘度溶液から、これら触媒成分を分離、除去する工程を備えた複雑なプロセスが必要とされた。また、当時の方法で製造された LLDPE は組成分布（ポリマー中に含有されるコモノマー含有率のポリマー分子間における分布）が広いためフィルムの透明性が悪く、LDPE にくらべ品質面で優れたものとは言えなかった。そこで、三井石油化学では、合理化されたプロセスの完成、製品品質の改良を同時に達成する手段を触媒にもとめ、高活性塩化マグネシウム担持型チタン触媒の開発、および高温溶液重合への適用を図った。

5. 塩化マグネシウム担持型チタン触媒

5.1 高活性触媒の調製

塩化マグネシウムと四塩化チタンとを共粉碎して得た触媒、および塩化マグネシウムをアルコール、もしくは酢酸メチルとの付加化合物とした後、四塩化チタンと反応させることにより得た触媒のエチレン重合性能（重合温度 80°C）を Table 3 に示す。⁴⁾ チタン化合物を塩化マグネシウムに担持することによ

Table 3 Ethylene Polymerization Activity of MgCl₂ Supported Catalysts (solvent ; decane, C₂H₄ 1 atm, temp. ; 80°C, time ; 1 h)

Catalyst	Co-catalyst	Al/Ti (M/M)	Activity (g-PE/mmol-Ti·h)
Cat-1	Et ₃ Al	50	1,800
Cat-2	〃	〃	1,400
Cat-3	〃	25	1,650
TiCl ₃ AA	〃	50	20

Cat-1 (MgCl₂+2BuOH)+12TiCl₄Cat-2 (MgCl₂+2CH₃COOCH₃)+12TiCl₄Cat-3 MgCl₂+0.12TiCl₄, 25 h milling

Table 4 Changes in Composition and Specific Surface Area at Each Step of Preparation of the Catalyst in Using BuOH

	Composition (wt %)		Specific Surface Area (m ² /g)
	MgCl ₂	Ti	
Material MgCl ₂			0.75
1st. step ¹⁾	32	—	1.49
2nd. step ²⁾	71	8.2	292

¹⁾ MgCl₂+2BuOH, dried after washing by hexane.²⁾ (MgCl₂+2BuOH)+12TiCl₄, dried after washing by hexane

り、エチレン重合活性は従来の配位型触媒である三塩化チタンにくらべ、いずれも 70~90 倍高い値を示した。Table 4 に塩化マグネシウムとブタノールとを反応させ、さらに大量の四塩化チタンと反応させたときの組成、比表面積の変化を示す。四塩化チタンとの反応後、遊離のチタン化合物を除去した後、得られた担持触媒中には、Ti 原子が 8.2 wt% 検出されたが、ブタノールは検出されなかった。また担持触媒の比表面積は、292 m²/g と出発原料の塩化マグネシウムの 0.75 m²/g にくらべ大幅な増加を示した。

MgCl₂·*n*-BuOH 付加物と TiCl₄ との反応における Ti 化合物の MgCl₂ への担持機構は次のように考える。MgCl₂·*n*-BuOH と TiCl₄ との反応によって MgCl₂ に付加していた *n*-BuOH は次式に従って TiCl₄ と反応しつつ MgCl₂ から脱離する。

一方、*n*-BuOH を引き抜かれ、ばらばらになった MgCl₂ は互いに連なり合って MgCl₂ マトリックスを再構築しようとする

Fig. 2 Model for TiCl_4 Supporting on a MgCl_2 Matrix Edge Portion

る。この再構築の時点で周囲に多量存在している TiCl_4 がマトリックス中に取り込まれ、Ti 化合物の MgCl_2 への担持が起こる。Ti 化合物をとりこんだマトリックスはその部分で成長がとまる。Ti 化合物を担持した MgCl_2 の大きい比表面積は、微細 MgCl_2 マトリックスの生成によりもたらされている。

MgCl_2 マトリックスへの TiCl_4 の取り込みが容易に起こる理由としては、 Mg^{2+} と Ti^{4+} のイオン半径がそれぞれ 0.65 Å, 0.68 Å と互いに近似していることを要因の一つとしてあげておきたい。

モデル図を Fig. 2 に示す。

5.2 塩化マグネシウム-チタン化合物共粉碎触媒⁵⁾

塩化マグネシウム単独および塩化マグネシウム-四塩化チタン (Ti/Mg モル比 0, 0.12, 0.20) をそれぞれボールミルした場合の比表面積-ボールミル時間の関係を Fig. 3 に示す。粉碎初期の比表面積増加率は四塩化チタン量により変化し、Ti/Mg=0.12 のときがもっとも早く、Ti/Mg=0, Ti/Mg=0.20 の順であった。この結果は、適量の四塩化チタンの存在が塩化マグネシウム結晶格子を破壊する作用をもつことを示している。四塩化チタン使用量の多い Ti/Mg=0.20 の場合は過剰の四塩化チタンが潤滑油的役割をするために、ボールの滑りを起こし粉碎効率を低下させたためと考える。比表面積の極大値は 90~110 m^2/g と三者でほぼ一定となるが極大値への到達時間は Ti/Mg=0.12 < 0 < 0.20 となる。また、チタン化合物-塩化マグネシウム共粉碎系では比表面積は極大値をとったあと減少するが、塩化マグネシウム単独粉碎系では、最大値で一定値を保持する。このことは、塩化マグネシウムに担持された四塩化チタンは比表面積を増加させた後、逆にこれを減少させる効果をもつことを示す。次に、Fig. 4 に、 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2=0.12$ mol/mol, 粉碎時間 25 h での XRD チャートを示す。原料 MgCl_2 のチャートにくらべピークが非常にブロードになっているのがわかる。さらに Fig. 5 に粉碎時間と XRD による MgCl_2 結晶 (003) 面の半値幅の広がり (粉碎物の半値幅/原料 MgCl_2 の半値幅の比で示す) の関係を示す。ここで XRD における半値幅の増大は、 MgCl_2 の平均結晶粒径の微細化を意味する。Fig. 5 に示すように、Ti/Mg 比は比表面積に与えた効果と一部同様な効果を半値幅にも与える。即ち、半値幅の

Fig. 3 Milling Time vs. Specific Surface Area

Fig. 4 XRD Pattern of Milled MgCl_2

増加速度は $\text{Ti/Mg}=0.12 > 0 > 0.20$ となる。しかしながら、比表面積の場合とは異なり、粉碎時間に対する極大値は認められず粉碎の最終段階で一定値をとる。粉碎の後期で比表面積は、減少傾向を示すのに対し半値幅は一定値をとり変化しない。事実は、粉碎の後期では、 MgCl_2 結晶の微細化はもはや飽和に達していること、および MgCl_2 結晶粒径の増大を伴わない粒子の凝集が起こっていることを示している。

粒子の凝集は、これが TiCl_4 の共存系のみで認められることを考え合わせると、 MgCl_2 上に担持された TiCl_4 の Cl が隣接 MgCl_2 粒子の Cl 空げき部に配位することによって起こると推定される。

Fig. 5 Milling Time vs. the Ratio of Half-Peak-Width Value

Fig. 6 Milling Time vs. Ti Content

次に、Fig. 6 に Ti 担持量の粉碎時間による変化を示す。Ti 担持原子量は、粉碎の初期に急速に増加した後、飽和値に到達する。飽和値は添加 TiCl_4 量から計算した最大量の約 80 % であり、また飽和値への到達時間は半値幅における飽和値への到達時間と対応しており、 TiCl_4 担持と半値幅の関係、すなわち MgCl_2 結晶粒子の微細化との関連をうかがわせる。 TiCl_4 がどのようにして MgCl_2 に担持されるのかについて推測の域は出ないが、Cl 層-Mg 層-Cl 層が積み重ねられた層状構造をもつ MgCl_2 結晶が機械粉碎により Cl 層のズレ、回転、はく離さらに多層積層での切断などを起こし、これによって生じた格子端子部において、Cl 層に生じた欠陥空げき部 (coordinatively unsaturated portion) に TiCl_4 の Cl 原子を、Mg 層に生じた空位部に Ti 原子を、それぞれとり込んだ形で TiCl_4 の担持が起こると考える。

Fig. 7 に得られた触媒の Ti 原子担持量と、この Ti 触媒を AlEt_3 と組合わせた触媒系での常圧エチレン重合活性との関係を示す。エチレン重合活性は、粉碎時の TiCl_4 の添加量によらず、触媒中の Ti 原子担持量で整理され、低 Ti 原子担持量の触媒は、高 Ti 原子担持量の触媒にくらべ高活性 (Ti 原子あたり) となることがわかった。Ti 原子担持量により重合活性が変化する事実は、粉碎 Ti 触媒中に担持された TiCl_4 の担持様式がかなり不均質であることを示唆しており、さらにチーグラ触媒では極めて限られた一部の Ti 原子のみが実際に活性点形成にあずかることを考慮すると、粉碎初期に調製される触媒が特に高い活性を示すことは、粉碎初期においては

Fig. 7 Ti Content vs. Activity

Table 5 Ethylene Polymerization Activities of $\text{Ti}(\text{OR})_4$ - MgCl_2 Milled Catalysts

No.	Milling Conditions $\text{Ti}(\text{OR})_4$ Ti/Mg (M/M)	Time (h)	Ti Contents (mg/g)	Activities ³⁾ (g-PE/nmol-Ti)
1 ¹⁾	$\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 0.05	25	20	9,640
2 ²⁾	$\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 0.05	64	23	7,140

1) MFR=2.6 g/10min, 2) MFR=6.5 g/10min,

3) Pressurized polymn.; co-catalyst AlEt_3 , temp. 80°C, time 2 h, solvent decane, C_2H_4 4 kg/cm², H_2 4 kg/cm²

TiCl_4 が粉碎により露出した MgCl_2 マトリックスの端子部に主として担持されるため、担持された TiCl_4 の活性点形成寄与率が高められた結果であると説明できる。一方、粉碎後期においては、担持された TiCl_4 が MgCl_2 粒子の凝集を起こし、粒子内部に取り込まれたりするため相対的に活性点形成にあずかる TiCl_4 が減少し、低い活性を示すものと考えられる。

次に Table 5 に塩素を配位子としてもたないテトラアルキルチタネート ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$) と塩化マグネシウムとをボールミルしたときの、Ti 担持量およびエチレン重合性能 (トリエチルアルミニウムとの組合わせ系) を示す。この結果からチタネートも四塩化チタンと同様に塩化マグネシウムに担持され、しかも高分子量のポリエチレンを高活性で与える能力を有していることがわかる。塩素を配位子として持たないチタネート類は、トリエチルアルミニウムとの組合わせ系で、エチレン重合においてブテン-1 のようなオリゴマーしか与えないことが知られており、塩化マグネシウムに担持した系での、この大きな相違は推定ではあるが担持触媒中では塩化マグネシウムの塩素が担持チタネートの配位子として働いており、チタネートは実質的に塩化チタネートとなっているためであると考えられる。

5.3 高温溶液法エチレン- α -オレフィン共重合⁶⁾

Table 6 に塩化マグネシウム-四塩化チタンボールミル触媒とトリエチルアルミニウムとを組合わせた触媒系を用い高温溶液法 (重合温度 170°C) によるエチレンと α -オレフィン (プロピレン, ブテン-1, 4-メチルペンテン-1) との共重合を行った結果を示す。いずれの系でも、比較的低圧 (25 kg/cm²) で非常に高活性 (10,000 g-ポリマー/nmol-Ti) であることがわ

Table 6 Copolymerization of Ethylene with α -Olefin
Polymerization conditions ; 170°C for 40 min under 25 kg/cm²G of total pressure, 0.005 mmol of Ti and 0.4 mmol of Et₃Al in 1 l of a mixture of cyclohexane and comonomer

Run No.	Supplied Comonomers (mol)	H ₂ (mmol)	Polymer Yields (g)	Activities (g-polymer/mmol-Ti)	[η] (dl/g)	Densities (g/cm ³)	Comonomer Contents (mol%)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\overline{M}_n$ (10 ⁻³)
1	—	14	84.4	16,900	1.97	0.960	0	4.30	22.8
2	Propylene 0.50	11	77.0	15,400	1.71	0.940	2.3	5.34	15.1
3	Propylene 0.88	5	74.8	15,000	1.70	0.928	4.3	5.81	13.8
4	Propylene 1.13	3	54.9	11,000	1.65	0.919	6.8	6.53	11.7
5	Butene-1 0.63	14	80.5	16,100	1.63	0.935	2.4	4.25	17.7
6	Butene-1 0.95	8	63.9	12,800	1.90	0.926	3.5	5.10	18.3
7	Butene-1 1.26	8	57.1	11,400	1.80	0.919	5.6	5.42	16.0
8	4-MP-1 1.57	14	78.0	15,600	1.79	0.929	2.5	4.35	19.7
9	4-MP-1 2.36	11	70.0	14,000	1.76	0.921	3.9	4.91	17.1
10	4-MP-1 3.14	8	60.8	12,200	1.92	0.915	4.8	5.63	16.8

Fig. 8 Relation between the Amount of the Consumed* and the Supplied Comonomer
* Calculated from comonomer content and polymer yield.

かる。

Fig. 8 に供給したコモノマー (α -オレフィン) 量に対する消費されたコモノマーの量を示す。

消費コモノマー量/供給コモノマー量比は、プロピレン>ブテン-1>4-メチルペンテン-1 (4-MP-1) となり炭素数の大きいオレフィンほど反応性が劣ることがわかる。このことは、炭素数の大きいオレフィンほどエチレンに対する反応性比が小さくなるという従来の結果と一致するとともに、LLDPE 製造において炭素数の大きい α -オレフィンをコモノマーとして使用しようとする際、多量の沸点の高いコモノマーを重合系に供給する必要があることを意味しており (気相重合法では系を気相に保つ上で重要な問題となる)、コモノマーに対する反応性の高い触媒の開発が LLDPE 製造にとって非常に重要なポイントとなる。次に、**Table 7** に得られた共重合体中に存在する末端二重結合の種類、量を示す。末端二重結合は Eqs. (1)~(5) で生成することが知られているが、塩化マグネシウム担持型チタン触媒を用いたエチレン/ α -オレフィン共重合においては、 α -オレフィンの種類により、末端二重結合の種類が変化した。プロピレン、ブテン-1 コポリマー、特にプロピレンコポリマーにおいては、ビニル型およびビニリデン型二重結合のい

Fig. 9 Relation between $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ and Comonomer Content

Table 7 The Average Number of Terminal Double Bond Per Unit Polymer Chain*

* Calculated from the number of the terminal double bond by IR and $\overline{M}_n$ by GPC, nd ; negligibly detected

Run No.	Comonomer Contents (mol%)	R-CH=CH ₂	R ₂ C=CH ₂	Total of Terminal Double Bond
1	—	0.64	nd	0.64
2	Propylene 2.3	0.42	0.18	0.60
3	Propylene 4.3	0.40	0.27	0.67
4	Propylene 6.8	0.31	0.36	0.67
5	Butene-1 2.4	0.51	0.05	0.56
6	Butene-1 3.5	0.54	0.08	0.62
7	Butene-1 5.6	0.49	0.09	0.58
8	4-MP-1 2.5	0.55	nd	0.55
9	4-MP-1 3.9	0.52	nd	0.52
10	4-MP-1 4.8	0.50	nd	0.50

れもが存在し、プロピレン含量の増大とともにビニリデン型二重結合の著しい増大があった。しかしながら、4-メチルペンテン-1 コポリマーにおいては、ほとんど、ビニリデン型二重結合は検出されなかった。これらの事実は、Eqs. (4)および(5)による連鎖移動反応が、プロピレンユニットが生長ポリマー鎖末端に存在するとき起こりやすいが、4-メチルペンテン-1 ユニットの 경우에는、ほとんど起こらないことを示す。**Fig. 9**

Table 8 Copolymerization of Ethylene with α -Olefin

Polymerization conditions ; 170°C for 40 min under 25 kg/cm²G of total pressure, (Run 1) 0.01 mmol of V, 0.4 mmol of Et₃Al and 0.2 mmol of CHCl₃ (Run 2 to 12) 0.1 mmol of V, 2.0 mmol of Et₃Al and 1.0 mmol of CHCl₃, in 1 l of a mixture of cyclohexane and comonomer

Run No.	Supplied Comonomers (mol)	H ₂ (mmol)	Polymer Yields (g)	Activities (g-polymer/mmole-V)	[η] (dl/g)	Comonomer Contents (mol%)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\overline{M}_n$ (10 ⁻³)
1	—	2.1	110.5	11,100	1.64	—	2.25	33.0
2	Propylene 0.38	2.1	139.5	1,400	1.30	3.1	2.27	24.0
3	Propylene 0.63	2.1	146.2	1,500	1.16	4.2	2.29	19.9
4	Butene-1 0.32	2.1	174.2	1,700	1.37	2.1	2.33	25.7
5	Butene-1 0.53	2.1	108.0	1,100	1.23	3.1	2.52	18.5
6	Butene-1 1.05	2.1	33.8	340	0.81	7.4	3.00	9.8
7	4-MP-1 0.79	2.1	57.5	580	1.21	2.1	3.00	15.8
8	4-MP-1 1.57	2.1	28.3	280	0.99	4.3	3.25	10.9
9	4-MP-1 2.36	2.1	21.0	210	0.86	5.3	5.83	5.3
10	4-MP-1 0.79	0	38.7	390	3.75	1.5	4.81	51.3
11	4-MP-1 1.57	0	21.1	210	3.87	3.1	7.36	37.0
12	4-MP-1 2.36	0	16.4	160	3.88	4.8	8.87	35.2

Table 9 The Average Number of Terminal Double Bond Per Unit Polymer Chain*

* Calculated from the number of the terminal double bond by IR and $\overline{M}_n$ by GPC
nd ; <0.02

Run No.	Comonomer Contents (mol%)	R-CH=CH ₂	$\frac{R}{R'}>C=CH_2$	$\frac{R}{H}>C=C<\frac{H}{R}$	Addition of H ₂
1	—	0.14	nd	nd	yes
2	Propylene 3.1	0.08	0.06	nd	yes
3	Propylene 4.2	0.07	0.04	0.03	yes
4	Butene-1 2.1	0.07	nd	0.05	yes
5	Butene-1 3.1	0.05	0.03	0.07	yes
6	Butene-1 7.4	0.06	nd	0.06	yes
7	4-MP-1 2.1	0.10	0.07	0.04	yes
8	4-MP-1 4.3	0.10	0.09	0.05	yes
9	4-MP-1 5.3	0.04	0.05	0.03	yes
10	4-MP-1 1.5	0.37	0.18	0.22	no
11	4-MP-1 3.1	0.34	0.19	0.29	no
12	4-MP-1 4.8	0.40	0.23	0.38	no

にモノマー含量と共重合体の分子量分布との関係を示す。分子量分布の尺度としての GPC による $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 値はモノマー含量の増加と共に増大した。

チーグラ触媒による重合においては、生成ポリマーの分子量分布に影響を与える因子として、重合系内のモノマー拡散速度や、活性点性質の不均一性（生長速度定数、連鎖移動定数等の不均一性）が考えられている。⁷⁾ Table 6 に示したように、各重合における生成ポリマーの分子量は、ほぼ同一であり、もし、モノマー拡散速度が分子量分布に影響を与えているならば、重合におけるポリマー収量が多い程、重合系の粘度が増すため、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 値が高くなると考えられる。しかしながら、Table 6 の結果は、ポリマー収量の多いことは、必ずしもポリマーの分子量分布が広がる原因にはなっておらず、むしろ逆の結果を示している。それゆえ、モノマー含量の増大に伴うポリマーの $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 値の増大は、活性点の性質の不均一性により引き起こされたものであると考える。

三井石油化学では活性点の均一性が増した触媒を開発しており、高モノマー含量重合体においても狭い分子量分布をもつ共重合体を製造することが可能となっている。

By deactivation

By transfer with aluminum alkyl

By transfer with hydrogen

By transfer with hydride β -elimination

By transfer with monomer

* : active center, Cat : deactivated center, P : polymer chain
R, R' : alkyl groups or hydrogen

塩化マグネシウム担持チタン触媒の特徴をバナジウム触媒系と比較するため、オキシ三塩化バナジウムをトリ-*n*-オクチルアルミニウムで処理した触媒を用い、170°C でエチレン/ α -オレフィン共重合を行った。結果を Table 8 に示す。⁸⁾ 本バナジウム触媒はエチレン単独重合においては活性 11,000 g-ポリマー/mmole-V と塩化マグネシウム担持チタン触媒に匹敵する高活性を示したが、 α -オレフィンとの共重合においては、2,000

Fig. 10 Relation between the Number of Vinylidene Bond and 4-MP-1 Per Unit Chain of the Polymer

Fig. 11 Relation between the Number of *trans*-Vinylene Bond and 4-MP-1 Per Unit Chain of the Polymer

g-ポリマー/mmol-V 以下とチタン系に比べ 1/7 以下の活性しか示さなかった。ポリマーの構造に関して Table 9 にバナジウム触媒系で得られた共重合体の末端二重結合の解析を行った結果を示す。チタン系ではみられなかったトランスビニル型二重結合がバナジウム系ではみられたことが、特徴的である。トランスビニル型二重結合は Eq. (4'), (5') で生成するものであり、このバナジウム触媒系では、primary insertion の他に secondary insertion も起こっていることを示すものである。

さらにコモノマーとして、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1 間で比較すると、塩化マグネシウム担持チタン触媒とは異なり、バナジウム触媒では、コモノマーとして 4-メチ

Fig. 12 Film Impact Strength vs. Density

Fig. 13 Vicat Softening Point vs. Density

Fig. 14 Haze vs. Polydispersity in Hexene Content

ルペンテン-1 を用いた系において、コモノマー含量の増加に伴ってビニリデン、およびトランス型二重結合が増加した。この事実は、Eqs. (4), (4'), (5), (5') による停止反応が、ポリマー末端が 4-メチルペンテン-1 ユニットである場合に多く起こることを意味している。次に重合系に水素を添加して重合

した場合と添加せずに重合した場合の、末端ビニリデン型二重結合、トランスビニル型二重結合量と4-メチルペンテン-1含量との関係を **Figs. 10, 11** に示す。ビニリデン型二重結合は水素添加の有無により影響を受けないが、トランスビニル型二重結合は水素添加により減少しており、水素による連鎖移動が、secondary insertion した4-メチルペンテン-1ユニットにおいて優先的に起こることを示している。

6. LLDPE の物性

コモノマーとしてブテン、ヘキセン、オクテンを用いた LLDPE の物性および LDPE の物性を **Figs. 12, 13** に示す。^{9), 10)} 炭素数6以上の高級 α -オレフィンをコモノマーとすることにより衝撃強度のすぐれたフィルムが製造可能となることがわかる。また、LLDPE の組成分布とフィルムの透明性(Haze)の関係を **Fig. 14** に示す。狭組成分布共重合体とすることにより透明性のすぐれたフィルムが得られることがわかる。三井石油化学では、塩化マグネシウム担持チタン触媒の改良を行い、高級 α -オレフィンコモノマーを共重合性良く、高活性で組成分布も狭く、共重合させる技術をつくりあげ、この触媒技術とコモノマーの種類によらず均一な重合状態が得られ

る簡素化された溶液重合プロセス技術とを組合せることにより、現在市場で高い評価を得ている LLDPE の製造を可能とした。

References

- 1) For example: Kashiwa, N., *PETROTECH*, **7**, (10), 905 (1984); Pickover, B. H., *Advances in Polymer Technology*, **3**, (3), 271 (1984); Bork, S., *Kunststoffe*, **74**, 2 (1984).
- 2) Kakuzen, T., *Plastics age*, **27**, (5), 63 (1981).
- 3) Europ. Chem. News, June 30 (1978).
- 4) Kashiwa, N., *Polymer J.*, **12**, 603 (1980).
- 5) Kashiwa, N., Toyota, A., *Polymer Bulletin*, **11**, 471 (1984).
- 6) Kashiwa, N., Tsutsui, T., Toyota, A., *Polymer Bulletin*, **12**, 111 (1984).
- 7) Zucchini, U., Cecchin, G., *Adv. Polym. Sci.*, **51**, 100 (1983).
- 8) Kashiwa, N., Tsutsui, T., Toyota, A., submitted to *Polymer Bulletin*.
- 9) Shimizu, A., *J. Synthetic Organic Chem., Japan*, **39**, (6), 554 (1981).
- 10) Kato, T., *Engineering Materials*, **30**, (1), 117 (1982).

Summary

Catalysts and Processes for Production of Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)

Norio KASHIWA and Akinori TOYOTA

Research Center, Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Waki-cho, Kuga-gun, Yamaguchi 740

This review paper describes catalysts and processes for LLDPE. Highly active catalysts for olefin polymerization were prepared by supporting titanium compounds on $MgCl_2$. Changes of specific surface area and XRD spectra in catalyst preparation steps are shown, and the idea on the interaction between $MgCl_2$ and titanium compounds was also proposed.

Investigation on ethylene and α -olefin copolymerization behavior at 170°C with $MgCl_2$ -supported Ti catalysts was performed. It is concluded that the comonomer conversion rate decreases in the following order, propylene, butene-1, and 4-methylpentene-1 (4-MP-1),

and that molecular weight distribution of the copolymer are broadened with the increase of comonomer content in the polymer, and that the cause of the broadening was attributed to the heterogeneity of the nature of active centers.

Mitsui Petrochemical Ind., Ltd. has developed catalysts having an improved catalyst performance, which enables the copolymerization of ethylene with α -olefins at high reactivity and the regulation of molecular weight distribution.

The quality of Mitsui LLDPE has been highly appreciated in the market.

Keywords

Ethylene copolymerization, LLDPE, Magnesium chloride support, Support effect, Titanium tetrachloride