工業的重合法の 将来の技術展望-1 ポリオレフィン系ポリマー

木岡 護* / 柏 典夫**
Mamoru Kioka / Norio Kashiwa
三井石油化学工業 (株)

1. はじめに

チーグラー・ナツタ触媒を用いて製造されるポリオレフィンが、わずか35年ほどの間に五大汎用樹脂の中核にまで急成長を遂げた技術的要因として、チーグラー・ナツタ以来の TiCl_3 触媒から、高活性な MgCl_2 担持型Ti触媒への触媒高性能化があげられる(表1)。触媒性能の飛躍的向上によって、ポリオレフィン製造プロセスは大幅に簡素化され(図1)、消費エネルギーの低減、副反応抑制による省資源化など(表2)、画期的なコストダウンが可能になった。今日新設されるポリオレフィン製造プラントのほとんどが、 MgCl_2 担持型Ti触媒を使用する簡素化されたプロセスになっている。オイルショック乗り切りに省資源・省エネルギーを優先する形で行われた触媒開発研究は、今日、すでに大筋での決着をみたと言える。

2. 将来展望

ポリオレフィン系ポリマーの将来展望を論ずる上で、前記Ti触媒には無い特異な性能を示すという観点から、メタロセンとメチルアルミノキサン(MAO)からなる新しいタイプの触媒、いわゆるカミンスキー触媒³⁾をまずあげることができる。

カミンスキー触媒の大きな特徴は、Ti系触媒では得られない極めて狭い分子量分布や組成分布の重合体を高活性下に合成できることにある^{3),4)}。このため、エチレン系重合では、高密度PE(HDPE)、直鎖状低密度PE(LLDPE)やエチレン/プロピレン共重合体(EPR)などの特徴ある銘柄の製造にカミンスキー触媒が利用できる可能性がある。

プロピレンの重合において、カミンスキーの見い出した初期の触媒(二塩化ジルコニウム(Cp_2ZrCl_2)/MAO触媒)ではアタクチックポリプロピレン(PP)しか生成しなかったが、シクロペンタジエニル(Cp)基をエチレンビスインデニル($\text{Et}(\text{In})_2$)基のような嵩高い基に代えることで、現在Ti触媒によって工業的に製造されているPPに近い高アイソタクチシティーをもつ

PPが得られている^{5),6)}。しかし、分子量(M_w)は市販PP(20から50万)の1/4以下と低く、PPの特徴とされる融点(耐熱性)もTi触媒のそれに比べ 10°C 以上低いという問題点をもつ(図2)。融点が低い理由として、PP分子鎖中に認められる $\{(\text{CH}_2)_2\}$ や $\{(\text{CH}_2)_4\}$ の存在が考えられる。これはプロピレンの挿入がTi触媒のように1,2付加だけで起るのではなく、2,1付加や1,3付加もわずかに混在して起るために生じた現象とみられる⁷⁾⁻⁹⁾。このため、ホモポリマーでありながらプロピレンに少量のエチレンを共重合させて得られる市販品(ランダムPP)に類似した物性を示す¹⁰⁾。経済的に高分子量化が達成できた上でこのような特徴が製品優位に反映できれば、新規ランダムPPとしての展開が可能になろう。

$\text{Et}(\text{In})_2$ に代え、ジメチルシリレンビス置換シクロペンタジエニル基を配位子とする $\text{Me}_2\text{Si}(2,3,5\text{-Me}_3\text{C}_5\text{H})(2',4',5'\text{-})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 触媒からは、市販品なみの融点(162°C)をもつアイソタクチックPPが得られている¹¹⁾。分子量(M_w)は重合温度 30°C といった低温においてすら10万台と充分な領域に達していないが、上記触媒の中心金属をハフニウムに代えるこ

表1 プロピレン重合触媒の性能¹⁾

触媒系	活性 (g-PP/mmol-Ti Hr atm)	I.I. (%)
$\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$	ca 4	90
Solvay type TiCl_3	ca 30	95
$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{PhCO}_2\text{Et}/\text{AlEt}_3$	ca 1,000	92~94
New Catalyst	1,000~3,000	≥98

表2 モノマーおよびエネルギー原単位²⁾

PPプロセス区分	第1世代	第2世代	第3世代
モノマー (トン)	1.050~1.150	1.015	1.010
エネルギー (キロカロリー)	$2.5\sim4.5\times 10^6$	1.6×10^6	1.3×10^6

(注) ポリプロピレン1トン当たり

図 1 ポリプロピレン製造プロセスのブロックダイアグラム

とで 25 万程度にまで高められている。

イソプロピリデン (シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) MCl_2 ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$) 触媒を用いてプロピレンの重合を行うと、シンジオタクチック PP が得られる¹²⁾。シンジオタクチシターは、バナジウム系触媒で得られている値に比べかなり高い $mm=86\%$ を示す。シンジオタクチシターがさらに高められた PP の物性に今後注目したい。

以上述べたように、カミンスキー触媒は、Ti 触媒からは得られない特異な物性をもつポリオレフィンを製造できるという点で工業化が大いに期待されている。しかし、高価なメタロセン化合物や MAO (チタン化合物やトリアルキルアルミニウムの 10 倍を超える価格といわれる) による触媒費の大幅なアップが、ポリマーの特徴をもってしても依然工業化への大きな障壁となっているのが現状である。

一方、Ti 系触媒に関する今日の研究の中心は、高活性化から、得られるポリオレフィンの高品質化に移行している。特に PP 品質の極限化に向けた研究が活発化しており、PP に備わる剛性や耐熱性と言った特徴をさらに引き上げようとする試みが、触媒のアイソ特異性をさらに引き上げ、PP のアイソタクティシティーを高めることにより行われている。

その他、PP 中に極微量の高融点ポリマーを混在させることにより核剤作用を起させ、PP の球晶サイズを微細化し、結晶化度を高めるなどの検討も行われている。Ti 触媒についても、触媒性能の更なるブラッシュアップや重合法の工夫、モノマーの選択など、ポリマーの品質を対象にその改良や新規な性能付与に向けた検討が今後とも活発に行われるものと予想する。

図 2 T_m と mm (C^{13} -NMR によってもとめられる立体規則性) の関係

3. まとめ

これまでのポリオレフィン工業は、LDPE (高压法低密度 PE), HDPE, LLDPE, PP, ポリブテン-1, EPR, EPDM などの各ポリマーが個々に成長を遂げ、各々独立してその領域を形成してきた。しかし、触媒を始めとするポリオレフィン製造技術の最近の進歩は、これまで各ポリマーを区分してきた物性空隙領域を埋めつつあり、アロイ化技術の進展と相俟って個別ポリオレフィンから一体化されたポリオレフィンへとポリオレフィン工業が変貌を遂げる気配を窺わせる。

文 献

- 1) 柏 典夫ら: 日化協月報 1985 年 7 月号
- 2) 特公昭 43-13050
- 3) W. Kaminsky: Transition Metal Catalyzed Polymerizations, Alkenes and Dienes, p.225 (Harwood, New York, 1983)
- 4) W. Kaminsky et al.: J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **23**, 2151 (1985)
- 5) W. Kaminsky et al.: Angew. Chem., Int. Edn. Engl., **24**, 507 (1985)
- 6) H.H. Brintzinger et al.: J. Organomet. Chem., **288**, 63 (1985)
- 7) N. Kashiwa et al.: Polymer, **30**, 1350 (1989)
- 8) N. Kashiwa et al.: Makromol. Chem., **190**, 1177 (1989)
- 9) N. Kashiwa et al.: J. Mol. Catalysis (in Press)
- 10) N. Kashiwa et al.: 198th ACS meeting preprints, **34**, p.609 (1989)
- 11) H. Yamazaki et al.: Chemistry Letter, 1853 (1989)
- 12) J.A. Ewen et al.: J. Am. Chem. Soc., **110**, 6255 (1988)

* (740 山口県玖珂郡和木町和木 6-1-2)
高分子研究所チーグラ触媒グループ・グループリーダー

** (100 東京都千代田区霞が関 3-2-5)
研究企画部, 工博