オレフィン重合触媒と ポリオレフィン製造法

重合触媒の画期的な高性能化により、高品質なポリオレフィンが著しく簡略化された経済的なプロセスで製造されるようになった。一方、Kaminsky 触媒の出現により、シンジオタクチック PP や PS など新しいポリオレフィンの合成も可能となりつつある。本稿ではまず高性能 Ziegler-Natta 触媒の開発の経緯とそれに伴う製造プロセスの変遷について、ついで Kaminsky 型 Single site catalyst の最近の進歩について紹介する。

曾我 和雄 Kazuo Soga
東京工業大学資源化学研究所
寺野 稔 Minoru Terano
東邦チタニウム(株)

1. はじめに

ポリエチレン (PE) とポリプロピレン (PP) に代表されるポリオレフィン、比較的安価な上に優れた物性と加工性を有し、さらに種々のオレフィンとの共重合により品質の多様化が容易なために、その需要はますます増大しポリスチレンを凌いで全プラスチック中第一位の生産量を誇っている。

一方、製造技術においても、過去幾多の技術革新を経て高性能触媒が開発され、それに伴い重合プロセスも著しく簡略化された。

ここでは、まず製造技術の変遷と現状について述べ、この分野のいっそうの発展を期して重合触媒の本質を理解するために有用と思われるいくつかの新しい研究結果を紹介したい。

2. 製造技術の変遷と現状

2-1. 触媒とプロセスの連係

ヘキスト社 (1955) とモンテカチーニ社 (1957) は、HDPE と PP を初めて企業化した。いずれもオリジナルな Ziegler-Natta 触媒の使用を前提としたスラリー法であった。当時の触媒は、活性・選択性

(立体規則性) とともに著しく低く、そのため製造工程は極めて複雑であった。そこで、これらの問題点を解決すべく触媒の改良研究が活発に行われた。活性の向上を主目的とする PE 触媒はフィリップス触媒を頼りに担持型触媒の開発に、また立体規則性の向上をも必要とする PP 触媒は適当な電子供与性化合物の探索に、それぞれ主力が注入された。その結果、PE 触媒は比較的早い時期に一応工業触媒として完成し、近年 Kaminsky 触媒が誕生するまで特に注目すべきブレークスルーは見られなかった。一方、PP 触媒は $TiCl_3$ を基本とする Solvay 型と $MgCl_2$ 担持型触媒を中心に継続的に研究が進められ、ようやく完成の域に達した観もあるが、今なおいっそうの高性能化を目指して精力的な研究が展開されている。

このような触媒開発の経緯と密接に連係して、ポリオレフィンの製造プロセスも大きく変遷し、触媒の高性能化に伴い経済性に優れた簡略化プロセスが登場するようになった。

2-2. 触媒の変遷

2-2-1. PE 触媒

オリジナルの Ziegler 触媒は、高々 2~3 kg-PE/g-Ti 程度の活性しか示さなかった。まず、フィリップス触媒を手がかりにして SiO_2 や Al_2O_3 に担持した $TiCl_4$ 触媒が開発されたが、実用触媒としての性能は

Catalysts and Processes for Olefin Polymerization

曾我和雄 東京工業大学資源化学研究所 (227 横浜市緑区長津田町 4259) 教授、工博 (写真左)
1968 年東工大大学院理工学研究科博士課程修了。東洋紡績を経て 1971 年京大工学部助教授、1973 年東工大資源研助教授、1982 年より教授。専門は高分子合成、触媒化学。＜趣味＞囲碁、スポーツ観戦
寺野 稔 東邦チタニウム (株) 触媒開発室 (253 茅ヶ崎市茅ヶ崎 3-3-5) 技師長、工博 (写真右)
1981 年東工大大学院博士課程修了。同年東邦チタニウム入社。専門は高分子化学、触媒化学。＜趣味＞音楽、スポーツ

得られなかった。1963年ソルバー社は $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ の表面水酸基を利用して、 TiCl_4 を化学的に固定化担持することにより、飛躍的な活性の向上に成功した。ついで、1968～1969年にかけて、モンテカチーニ社と三井石油化学社はそれぞれ独立に MgCl_2 担持 TiCl_4 を開発した。この触媒は PE 製造用の主力触媒として現在に至るまで広く用いられている。

一方、これらとは異質な発想のもとに、触媒とプロセスをセットにしたもの (UCC 社のユニポールプロセス) も登場した。比較的低圧の気相重合プロセスに、 TiCl_4 と MgCl_2 の THF 溶液を SiO_2 に含浸した触媒を組み合わせたもので、主として LLDPE の製造に用いられている。このプロセスは経済的でしかもモノマーの種類や量を変えることによって、ポリマーの諸物性を自由に制御するという利点をもっている。

なお、Kaminsky 触媒については、プロセスをも含めてその工業化への最終結論が近々得られるものと予想している。

2-2-2. PP 触媒

PP 触媒は PE 触媒と異なり、まず立体規則性の改良が必須であった。その目的を達成するために、1950年代末からほとんどすべてのタイプの電子供与性化合物の添加効果が検討された。その結果、特殊なエステルやアミンが選出された。これらの化合物を加えて振動ミルにより乾式処理を施した TiCl_3 触媒は、現在でもスラリープロセスを中心に広く用いられている。しかし活性面で劣るため脱灰工程の省略には至らなかった。

1972年ソルバー社は、AA 型の $\beta\text{-TiCl}_3$ をエーテル処理した後 TiCl_4 と反応させることによって比表面積の大きな ($100\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$) δ 型 TiCl_3 を得ることに成功した。通常の AA 型 TiCl_3 の5倍程度高い活性を示し、立体規則性も大幅に向上 (I.I.: $96\sim 97\%$) したため、バルクプロセスに用いると脱灰工程の省略が可能となった。BASF 社も、AA 型 TiCl_3 に有機系の添加剤を加え振動ミル処理した触媒を用いて、無脱灰プロセスを開発している。

しかし、画期的な触媒の進展は MgCl_2 担持 TiCl_4 触媒への電子供与性化合物の添加により達せられた。歴史的に見れば、同触媒の開発はシェル社の特許 (1960) に端を発するが、その後モンテカチーニ社と三井石油化学社により決定的な改良がなされた。現在では、 MgCl_2 をアルコールに溶解した後 TiCl_4 と反応させる溶解析出型の調製法によって、粒径をも制御した高性能触媒が主力となり、ハイモント社のスフェリポール、三井石油化学社のハイポールなどのプロセ

スに使用され、担持型触媒中最大のシェアを誇っている。このタイプの触媒の登場により、初めて完全無脱灰プロセスが完成したと言えよう。

2-3. プロセスの分類と変遷

2-3-1. スラリープロセス

PE 用としては、ヘキスト社、三井石油化学社、フィリップス社などのプロセスが代表的である。いずれも担持型触媒を用いて操業されているが、溶媒や重合条件はかなり異なっている。一方、PP 用としては、ヘキスト社、アビスン社 (現アモコ・チッソ)、三菱油化社などのプロセスが高い評価を受けている。これらのプロセスでは比較的高品質なポリマーが得られるため、現在も稼働しているが、コスト的にやや競争力を欠く面があり、新設のプラントではほとんど使われていないようである。

2-3-2. バルクプロセス

エンジェイ社 (現エクソン) が1959年に運転を開始して以来、ダート社 (現レキセン) とフィリップス社がこのプロセスを採用した。最近では、ハイモント社のスフェリポールプロセスがシェアを拡大している。触媒はソルバー型と担持型が使われている。

2-3-3. ガスプロセス

PE 用は、UCC 社のユニポールプロセスが最も著名で実績もある。触媒は前述の SiO_2 担持型が用いられている。一方、PP 用の真にガスプロセスとよびうるものは、BASF 法 (図1)、UCC 法 (図2)、アモコ・チッソ法 (図3) の3つであろう。それぞれ、縦型攪拌槽、縦型流動層、横型攪拌槽とタイプが違う上に使用触媒も異なっている。BASF 法は自社でモディファイ (前述) した AA 型 TiCl_3 を、UCC 法は担持型を、そしてアモコ・チッソ法はソルバー型触媒を用いている。

3. 触媒の進歩

3-1. Isospecific 触媒と Aspecific 触媒

通常の固体触媒には、担持型、非担持型を問わず isospecific site と aspecific site が混在している。最近の高性能触媒と言えども、iso-PP の成長速度が ata-PP に較べて圧倒的に速いことを考慮すると1～2割程度の aspecific site が残存していることになる。

筆者らは、一方の site のみを選択的にもつ固体触媒の開発に挑戦し、 $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{Py}$ (Py: ピリジン)/ $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3/\text{MgCl}_2\text{-AlEt}_3$ およびソルバー型 $\text{TiCl}_3\text{-Cp}_2\text{TiMe}_2$ 系がそれぞれ ata-PP および iso-PP を選択的 ($\sim 100\%$) に与えることを見出した^{11,12)}。また、この aspecific 触媒は適当な電子供与性化合物の添加により容易に isospecific 触媒に変換されることもわか

図 1 BASF 法

図 2 UCC 法

図 3 アモコ・チッソ法

図 4 second T_m と $1/N+2$ の相関性

った³⁾。

これらの触媒を用いてオレフィンの共重合を行い、生成ポリマーの構造を詳細に検討したところ、isosppecific site は *iso* 構造を保持したブロック性に富む共重合体を、また aspecific site は立体規則性のないランダム性の高い共重合体をそれぞれ与えることが明らかになった⁴⁾。

ついで、両触媒を高級オレフィン ($C_{10} \sim C_{20}$) の重合に応用してみた。isosppecific 触媒が *iso*-ポリマーを、aspecific 触媒が *ata*-ポリマーを与えたことは言うまでもないが、興味深いことに、isosppecific 触媒で得られたポリマーの DSC には 2 つの発熱ピークが観測さ

れた。詳細な解析の結果、低温側のピーク (first T_m) は主鎖の結晶化に、また高温側のピーク (second T_m) は側鎖の結晶化にそれぞれ起因していることがわかった。念のため、側鎖の炭素数の逆数 ($1/N+2$, N : モノマーの全炭素数) と second T_m をプロット (図 4) してみたところ、極めて良好な直線関係が得られた⁵⁾。同直線を外挿して $N=\infty$ における second T_m を見積ると、約 146°C となりこの値は理想的な直鎖状ポリエチレン (HDPE) の融点を示している。

一方、通常の Ziegler-Natta 触媒を用いてフェニルアセチレンの重合を行うと *cis-transoid* 体と *cis-cisoid* 体の混合物が得られるが、この現象も重合活性

種の立体特異性が単一でないことに由来すると考えられる。そこで、上記の二種類の触媒をこの系に応用した結果、isospecific 触媒は *cis*-transoid 体を、また aspecific 触媒は *cis*-cisoid 体をそれぞれ選択的に与えることが明らかになった⁶⁾。

これらの結果は、触媒設計いかにによって新しい物性をもつ種々のポリオレフィンの開発が可能なことを強く示唆している。

3-2. Regiospecificity の制御

EPDM の製造触媒として知られる V 系の可溶性触媒でプロピレンの重合を行うと、2.1 付加以外に相当の頻度で 1.2 付加も併発するために、10~15% 程度の chemical inversion (head-head, tail-tail) が生ずる。しかし、Ti 系では固体触媒、可溶性触媒を問わず 1.2 付加が圧倒的に優先し、そのような chemical inversion はほとんど起こらないとされている。

ところが、 CpTiCl_3 を SiO_2 に固定化担持し、メチルアルモキシラン (MAO) を助触媒に用いると、15% 程度の異種結合を含む PP が得られることがわかった。この系に ^{13}C で標識化したエチレンをごく微量共存させると、エチレンはプロピレンの head-head 結合部分に優先的に挿入することも明らかになった。また、この触媒で合成した EP の微細構造は V 系触媒で得られる EP とほぼ同一であった⁷⁾。さらに、この触媒はエチレンと高級オレフィンの共重合にも特異的な挙動を示し、いわゆる synergistic effect に頼ることなく高級オレフィン含率の高いランダム共重合体を与えた。ごく最近になって、MAO を通常の有機 Al 化合物に代替しうる方法も見い出された。

これらの結果は、立体規則性のみならず位置選択性をも規制したポリマー設計が可能なことを示している。

3-3. Kaminsky 触媒の modification

MAO を助触媒に用いる可溶性の Kaminsky 触媒は、単にオレフィン重合に著しく高い活性を示すばかりでなく、均一系触媒にもかかわらず *iso*-PP を与えることから発見当時より大変注目された。その後、オレフィンの共重合性に優れること、環状オレフィンなどにも優れた活性と選択性を発揮しうることなど数多くの新しい事実が見い出され⁸⁾、ますます魅力的なものとなった。しかし、高価な MAO を多量必要とする点に問題があった。

そのような観点から、同触媒の modification が活発に展開されており、すでに Eisch⁹⁾、Jordan¹⁰⁾、Ewen¹¹⁾、Zambelli¹²⁾ らによって、MAO を必要としないカチオン系の可溶性触媒がいくつか開発されている。なかでも、Ewen の触媒は配位子を変えるだけで

立体特異性を自由に制御しうることから特に注目されている。

筆者らは、固体触媒の立場から Kaminsky 触媒の modification を試みた。その結果、 Cp_2ZrCl_2 、 $\text{Et}[\text{IndH}_4]_2\text{ZrCl}_2$ および *i*-Pr(Flu)(Cp)ZrCl₂ を SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgCl_2 などに担持することにより、通常の有機 Al 化合物を助触媒に用いても *ata*-PP、*iso*-PP および *syn*-PP が比較的高収率で得られることを見出した¹³⁾。最近、筆者が Hamburg 大学を訪れた際に、Kaminsky 教授自身が固体触媒の開発に傾注されていることを知り、大変興味深く感じた。

4. おわりに

以上述べてきたとおり、ポリオレフィンの製造技術は触媒性能の大幅な向上に伴い画期的に進展し、多種多様の高品質なポリオレフィンが著しく簡略化された経済的なプロセスにより製造されるようになった。

しかし、技術革新は止まるところを知らず、新しい触媒が続々と誕生しようとしており、従来想像すらしえなかった全く新しい性質をもつポリマーの開発もまんざら夢ではなさそうに思える。わが国が、その先駆的役割を果たしうるように心から念願している。

文 献

- 1) T. Shiono, H. Uchino, K. Soga: *Polym. Bull.*, **21**, 19 (1989)
- 2) K. Soga, H. Yanagihara: *Makromol. Chem.*, **189**, 2839 (1988)
- 3) K. Soga, J.R. Park, H. Uchino, T. Uozumi, T. Shiono: *Makromolecules*, **22**, 3824 (1989)
- 4) K. Soga, T. Uozumi, J.R. Park: *Makromol. Chem.*, **191**, 2853 (1989)
- 5) K. Soga, D.H. Lee, T. Shiono, N. Kashiwa: *Makromol. Chem.*, **190**, 2683 (1989)
- 6) D.H. Lee, D.H. Lee, K. Soga: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 559 (1990)
- 7) K. Soga, J.R. Kark, T. Shiono: *Polym. Commun.*, **32**, 310 (1991)
- 8) W. Kaminsky, A. Bark, I. Däke: *Catalyst Olefin Polymerization*, edited by T. Keii and K. Soga, Kodansha, Tokyo 1989, p425
- 9) J.J. Eisch, A.M. Piotrowski, S.K. Brownstein, E.J. Gabe, F.L. Lee: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7219 (1985)
- 10) R.F. Jordan, C.S. Bajgur, R. Willett, B. Scott: *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7410 (1986)
- 11) J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, L. Haspelslagh, J. L. Atwood, S.G. Bott, K. Robinson: *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **48/49**, 253 (1991)
- 12) A. Zambelli, P. Longo, A. Grassi: *Macromolecules*, **22**, 2186 (1989)
- 13) M. Kaminaka, K. Soga: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 367 (1991)