メタロセン触媒による ポリオレフィンの合成

メタロセン触媒は、ポリオレフィンの世界を変革する技術として注目を集めている。ここでは、メタロセン触媒によるポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン等のポリオレフィンの高性能化、シクロオレフィン、ジエン、極性モノマーを使った新規ポリオレフィン開発の可能性について紹介する。

佐々木 俊夫

Toshio Sasaki

常法寺 博文

Hirofumi Johoji

住友化学工業(株)千葉研究所

1. はじめに

ポリエチレン、ポリプロピレンをはじめとするポリオレフィン工業は、1953年のZiegler・Natta触媒の発見以来数々の改良が積み重ねられ、高活性担持型触媒の開発と相まって、最も簡略化された省エネプロセスと言われる気相法プロセスが完成した。

一方、1980年にKaminsky¹⁾教授によりメタロセン化合物とメチルアルミノキサンからなる触媒系が発見されて以来、従来の固体触媒では得られなかった種々の興味深い重合特性が明らかになり、現在様々な新規ポリマーの開発が進行している。メタロセン触媒は、配位子構造の修飾が容易であることから様々な立体構造をもつ錯体²⁾が開発され、それらを使いシンジオタクチックPP(ポリプロピレン)、アイソタクチックPP、ステレオブロックPP、シンジオタクチックPS(ポリスチレン)³⁾等のユニークで均一なマイクロ構造をもつ多種ポリマーが合成されている(図1)。さらに、メタロセン触媒は従来の固体触媒では重合が不可能あるいは極めて触媒効率の低かったシクロオレフィン、共役ジエン、極性モノマー等の特殊なオレフィンの重合、あるいは共重合をも可能にした。さらに

活性点が均一である(シングルサイト)ことから、共重合反応においても均一な分子量分布、シークエンス分布の共重合体を与え⁴⁾(図2)、LLDPE、EPR等の共重合体の品質向上が期待されており、さらに極性モノマーとの共重合による機能性高分子への展開も期待されている。以下に、メタロセン触媒を用いた新規ポリオレフィンの合成について各ポリマーごとに紹介する。

2. メタロセン触媒の展開

2-1. ポリエチレン

ポリエチレンは、現在世界中で年間3000万トン生産されている。ポリエチレンの中でも低密度ポリエチレンは、高圧ラジカル重合で製造される低密度ポリエチレン(LDPE)とチーグラー触媒を使いエチレンと α -オレフィンの共重合により製造される直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)の2つに大別される。LDPEが複雑な分岐構造を有するのに対して、LLDPEは短鎖分岐のみを有する直鎖状の構造を有している。なお、最近では強度の優れたLLDPEの比率が年々高まりつつある。次に現LLDPEの持つ問題点およびメタロセン触媒を使った場合の品質向上の可能性について、現在使われている固体触媒とメタロセン触媒を対比させまとめてみる。

Polyolefin Synthesis by Metallocene Catalysts

佐々木俊夫 住友化学工業(株)千葉研究所(299-02 袖ヶ浦市北袖2-1)主任研究員(写真左)

1974年東大工学部工業化学科修士課程修了。同年住友化学工業入社、1988年カリフォルニア工科大留学。専門は高分子化学、重合触媒。

<趣味>スポーツ、釣り

常法寺博文 同上・研究員(写真右)

1986年東工大総合理工学研究科修士課程修了。同年住友化学工業入社。専門は触媒化学。現在の研究は重合触媒。

<趣味>歴史、スキー、釣り

図1 メタロセン触媒の開発経過

固体触媒では活性点が結晶表面の格子欠陥であることから性質の異なる複数種の活性点が混在しており、そのため得られるポリマーの分子量分布および各ポリマー鎖中に含まれるモノマーの量、シークエンス（組成分布）が広い分布をもつ（図2）。オレフィンの共重合性の高い活性点はβ-水素脱離による連鎖移動反応が起こりやすいため、高モノマー含量の低分子量ポリマーを生成し製品のべたつきの原因となる。さらに、組成分布が広がると透明性、引張強度、フィルムのシートシール性といった品質面の低下をもたらす。これに対してメタロセン触媒で合成されるLLDPEは、活性点が1種類のため、得られるLLDPEは分子量分布、組成分布が狭く（図2）、またモノマー含量の分子鎖長依存性も小さいことから上記固体触媒の欠点が改良され大幅な品質向上が期待されている。1991年にExxon社は世界で初めて（*n*-BuCp)₂ZrCl₂/MAO⁵⁾を使い1万5千トン/Yの規模で高圧イオン重合プロセスにより起業化し“Exact”の商標で医療用途を中心に市場開発を行っている。

図2 LLDPEの構造分布図

Exactのポリマーの特徴は、分子量分布、組成分布が狭く、そのフィルムは従来の固体触媒によるものと比べ透明性、強度、ヒートシール性、ヘキサン抽出率等が大幅に改良されている²⁵⁾（図3）。ただし、分子量分布が極端に狭いことが災いし溶融粘度が高く加工性は悪い。一方、1992年後半になりDow社もメタロセン触媒を使ったLLDPEの起業化を発表した^{6),7)}。Dow社の技術は「幾何拘束触媒」技術（CGCT）と呼ばれる特殊な構造を有する配位子を持ったカチオン錯体触媒CpSiNRTiMe・B(C₆F₅)₄⁻を用いた高温溶液重合で、得られるLLDPEは分子量分布、組成分布が狭いだけでなく長鎖分岐を有し、優れた加工性を備えたポリマーと言われている（図4）。

2-2. ポリプロピレン

これまでプロピレンの立体規則性重合には三塩化チタン等の固体触媒が必須と考えられていたが、α-オレフィンの立体規則性重合の分野でもメタロセン触媒の研究が精力的に進められ、1984年にKaminsky, Brintzingerにより高アイソタクチックPP用錯体としてEt(THInd)₂ZrCl₂が開発された⁸⁾。一方、高シンジオタクチックPP用の錯体としてはR₂C(Cp)(Fluorenyl)ZrCl₂⁹⁾が1988年にEwenにより合成さ

図3 メタロセン触媒のLLDPEの品質²⁵⁾

図4 Dow社LLDPEの溶融流動特性⁶⁾

温度の差が約 20°C しかないため、成形性に問題があり様々な改良検討が行われている¹³⁾。

また、角五らはメチルアルミノキサンと Ti 化合物からなる触媒系を用いエチレンとスチレンの共重合を行ったところ、交互共重合が起こり、スチレンはアイソタクチック構造を有することを見出した¹⁴⁾。新規ポリオレフィンとして今後の開発が期待される。

2-4. シクロオレフィンポリマー

最近、新たなポリオレフィンとしてシクロオレフィンポリマーの開発が活発化している。これまでもシクロオレフィンポリマーとしては、Cdf が開環メタセシス重合によりポリノルボルネンを商業生産しており、チーグラー重合によるものでは EPDM (合成ゴム) の第三モノマーとして DCPD, ENB 等が少量利用されているが、シクロオレフィンが重合活性を著しく低下させるため、シクロオレフィンを主成分とする共重合体の展開は進んでいなかった。ところが、メタロセン触媒が効率的にシクロオレフィンを重合できること、またシクロオレフィンが非常に高い T_g を有すること、さらにエチレンとの共重合により透明性に優れた共重合体が合成できることが明らかとなり^{15),16)}、実用化研究が一気に加速し、透明性を活かした光ディスク基板等の光学材料として、あるいは高 T_g 特性を活かしたオレフィン系エンブレ材料としての用途開発が活発に行われている^{17)~20)}。

2-5. ジエン系重合体

現在工業的に製造されているジエン系ポリマーとしては、アニオンリビング重合によるスチレン-ブタジエンあるいはイソプレンが代表的である。重合後のポリマー構造中に不飽和結合を有することは架橋および極性基を導入する上で興味深い。従来のチーグラー触媒ではモノマー構造の細工をしない限り重合が不可能か、触媒活性を著しく損なっていた。一方、メタロセン触媒の発見後ジエンモノマーの重合特性が調べられ、従来の触媒では不可能であった共役ジエン (1, 3-ブタジエン) の重合が可能であることが明らかになっている²²⁾。ただし重合形式が 1-3 であるためにポリマー骨格に残存する不飽和結合の化学反応性は劣るが、今後の触媒の改良により 1-2 重合が可能になれば、安価なジオレフィンを使った機能性ポリマーの合成ルートとして脚光を浴びるものと思われる。

2-6. 極性オレフィンポリマー

これまで、チーグラー触媒による極性モノマーの重合は不可能であったが、メタロセン触媒の発見後、安田らは Sm, Yb のメタロセンヒドリド、アルキル錯体がエチレンのホモ重合のみならず MMA とのブロック共重合をも促進することを見出した^{23),24)}。新

規触媒の発見により、従来は不可能と考えられていた配位重合による極性ポリマーの合成までが可能になりつつある。将来的に立体制御が可能になれば高分子材料としてのポリオレフィンの展開は新たな局面を迎えるものと期待される。

3. おわりに

メタロセン触媒の出現により、従来の固体触媒では合成できなかった新しいポリオレフィン合成の道が開かれ、全世界のポリオレフィンメーカーがこの技術に注目し、研究も基礎から応用、実用化段階へと着実に移行している。近い将来、メタロセン触媒を用いた Tailor Made ポリマーの工業化が実現するものと期待される。

文 献

- 1) W. Kaminsky: DE-31271332 (1981)
- 2) W. Kaminsky: 触媒, **33**(8), 536 (1991)
- 3) 石原伸英: 触媒, **33**(8), 575 (1991)
- 4) W. Kaminsky, H. Heiland: *Makromol. Chem.*, **193**, 601 (1992)
- 5) 特開平 1-503788, 特開昭 60-35006, 特開昭 60-35007, 特開昭 60-35008
- 6) K.W. Knight: *Met. Con.* '93 *prepr.*, 111 (1993)
- 7) K.W. Swogger: *SPO* '92 *prepr.*, 155 (1992)
- 8) W. Kaminsky, H.H. Brintzinger: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 507 (1985)
- 9) J.A. Ewen: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **56**, 439 (1990)
- 10) E. Shoumshovm: *Met. Con.* '93, 173 (1993)
- 11) D. Rauscher: *ibid.*, 89 (1993)
- 12) N. Ishihara: *Macromolecules*, **21** [12], 3356 (1988)
- 13) 特開平 3-205412, 特開平 3-2208, 特開平 3-2209, 特開平 2-258805
- 14) M. Kakugo: *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **66**, 203 (1993)
- 15) W. Kaminsky, M. Arndt: *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **47**, 83 (1991)
- 16) W. Kaminsky: *Catalytic Olefin Polymerization*, Kodansha, 425 (1990)
- 17) 桜井敬三: *Nikkei New Materials*, 319 (1992)
- 18) 桜井敬三: *ibid.*, 5/11 (1992)
- 19) 桜井敬三: *ibid.*, 6/22 (1992)
- 20) 唐岩正人, 栗栖正吉: プラスチックス, **42** [9], 74 (1992)
- 21) *Modern Plastics Int.*, July (1992)
- 22) G. Ricci, S. Italia, C. Comitani, L. Pori: *Polym. Commun.*, **32** [17], 514 (1991)
- 23) 安田 源, 山本 仁, 横田清彦, 中村 晃, 三宅重信: 第 66 回触媒学会予稿集, 1L407 (1990)
- 24) 安田 源, 風呂昌民, 山本 仁: 第 40 回高分子討論会予稿集, 3D08 (1991)
- 25) Exxon 社カタログより引用
- 26) 浅沼 正, 潮村哲之助: 高分子加工, **41** (1), 28 (1992)
- 27) 柏 典夫, 筒井俊之: 合成樹脂, **38**(11), 18 (1992)