表 4 三塩化チタンと BCT の反応*

実験 番号	TiCl ₃ (mmol)	BCT (mmol)	温度 (°C)	時間 (hr)	溶液の色	反応溶液の分析		
						Cl (mg 当量)	Ti (mg 当量)	Cl/Ti (元素比)
1	1.4	1.3	25	3.0	黒緑褐色	0.40	1.0	0.40
2	1.5	1.3	70	3.0	〃	〃	1.5	0.22
3	7.5	1.3	25	3.0	赤紫色	0.95	1.1	0.86
4	6.8	1.3	70	3.0	〃	1.20	1.3	0.92

* トルエン 30 ml 使用

る⁵⁾。そこでこの点について若干の検討を加えてみた。四塩化チタン、四塩化スズとは緑色、褐色の沈澱をそれぞれ生成し、四塩化チタンとの反応では少量の BCTDC がえられた。三塩化チタン、三塩化鉄、四塩化ジルコニウム、三塩化バナジウムとは比較

的速やかに、塩化ニッケル、塩化コバルトとはきわめて徐々に赤紫色溶液に変化した。表4は三塩化チタンとの反応で溶液中に塩素が移動してくる現象について示した。三塩化チタンを多く用いた No. 3, No. 4 では BCT に対してほぼ等量の塩素が溶液中に移動していることがわかる。このことから BCT は金属塩化物を還元する性質を有していることが明らかである。

本研究を行なうに際して御指導いただいた京都大学工学部武上善信教授、徳山曹達株式会社常務取締役中沢治男氏、ならびに取締役研究部長三好千八氏に深く感謝します。また分析に御協力いただいた久野研究員、小沢嬢に感謝します。

塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルチタニウム-メチル ヒドロポリシロキサン系触媒によるエチレンの重合†

(昭和40年1月5日受理)

四方 和夫・中尾 末吉・東 敬 一*

塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルチタニウム(BCT)-メチルヒドロポリシロキサン(DC)系触媒によりエチレンは容易に重合し、高分子量、高結晶性のポリエチレンを与えた。重合速度は BCT/TiCl₃ モル比の増加にしたがって増大した。一方、DC/BCT モル比 (DC の単位構造を1モルとして計算した) が約3までは重合速度の増大がみられたが、モル比3以上ではほぼ一定の値を示した。重合速度はエチレン濃度に一次で比例し、アレニウスプロットから求めたエチレン重合の活性化エネルギーは 9.9 kcal/mol であった。本触媒系でえられたポリエチレンはチーグラ-法のものと類似した物理的性質を示した。

1 緒 言

チーグラ-ナッタ触媒によるエチレンの高重合に関してはすでに多くの特許、報告¹⁾があり、その重合機構についても詳細な検討がなされつつある。チタン化合物のみによるエチレンの重合触媒はメチルチタニウムトリクロリド²⁾、塩化チタン(IV)-ビスシクロペンタジエニルジフェニルチタニウム系³⁾など、二、三の特許、報告があるが、これらの触媒系では重合速度は時間の経過とともに小さくなり、その原因はチタン-アルキル結合の分解による活性点の減少のためであると考えられている²⁾。

著者らは前報⁴⁾でビスシクロペンタジエニルチタニウム (以後 BCT と略す) の新合成法ならびにそのオレフィンに対する水素添加触媒作用について報告したが、この BCT と塩化チタン(III)の組合せがエチレンを高重合させ、高分子量、高結晶性のポリエチレンを与えるという事実を見出し、さらにこの系にメチルヒド

ロポリシロキサン (以後 DC と略す) を加えると重合速度が増大するという現象を見出したので、この触媒系によるエチレンの高重合反応に関してその基本的諸条件の検討を行なった。

2 実 験

2.1 試 料

塩化チタン(III) : Stauffer Co. 製。HA グレードを用いた。

BCT : ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリドをトルエン溶媒中ナトリウムアマルガムにより還元して合成し、濃度 1 mmol/10 ml のトルエン溶液として用いた。緑色溶液。合成法の詳細は前報⁴⁾ 参照。

DC : Dow Corning Co. 製。DC 1107 をそのまま用いた。DC をカセイカリのアルコール水溶液で分解して発生する水素量を測定した結果⁵⁾ から $-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ $_n$ なる構造であることがわかったので単位構造を1モルとして計算した。

n-ヘプタン : Phillips Co. 製のものを前報⁴⁾と同じように精製して使用した。

ビスシクロペンタジエニル鉄、ビスシクロペンタジエニルニッケルは Arapahoe Chem. Co. 製のものをそのまま用いた。その他の試薬はすべて市販1級品をそのまま、あるいは常法にしたがって精製して用いた。

2.2 重合装置ならびに操作

重合装置の略図を図1に示した。エチレンはあらかじめエチレ

† 本報を「塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルチタニウム誘導体系触媒によるα-オレフィンの重合(第7報)」とする。

* Kazuo SHIKATA, Suekichi NAKAO, Keiichi AZUMA 徳山曹達株式会社：徳山市宇徳山 8355.

1) たとえば M. Sittig, *Petrol. Refiner* 39, 162 (1960).

2) (a) H. Bestian, K. Class, *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 704 (1963).

(b) H. D. Vries, *Recueil* 80, 866 (1961).

3) U. S. P. 3,000,870(1961); *Chem. Abst.* 56, 3650(1962).

4) 四方, 横川, 中尾, 東, *工化* 68, 1248 (1962).

5) F. P. Price, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2600 (1947).

図1 重合装置略図

A: エチレンボンベ, B: アルゴンボンベ, C: 3.6 l エチレンボンベ,
D: 圧力調節弁, E: 重合槽 F: 加熱円筒

ンボンベAから内容 3.6 l のボンベCに約 30 kg/cm² gauge 貯

めておき、圧力コントロールバルブDで所定圧に調節しながら、重合槽に供給した。重合槽は温度計、圧力計をつけた内容 500 ml のステンレス鋼製電磁かきまぜ式オートクレーブで試料投入口を有し、そのまわりに自由に上下できる加熱筒を有している。重合の激しいときには加熱筒をとりさり、水槽で冷却する。重合槽を真空ポンプで引きながら約1時間加熱乾燥したのち室温に冷却し、重合槽内にアルゴンを満し試料投入口から *n*-ヘプタン、DC、BCT、塩化チタン(III)の順に投入した。塩化チタン(III)はアルゴン置換したアンプルに所定量を精秤し投入口からすみやかに投入した。ついで重合槽をエチレンで十分置換し、約 0.5 kg/cm² gauge のエチレンを圧入して加熱をはじめ約 15 分で所定温度に到達させ、またエチレン圧を調整して所定圧とした。生成ポリエチレンは重合終了後約 500 ml のメタノール中に投入し、別後風乾して秤量した。

2.3 重合速度の求め方

本報告でのエチレン重合においては図2に示したように、重合のごく初期に若干のばらつきはみられるが、重合速度がきわめて小さいAを除いて180分までは時間に対してはほぼ直線的にエチレンの吸収がみられ、したがって重合速度は反応時間に無関係にほとんど一定とみてよい。図2はDCを加えない場合であるがDCを加えた場合にも同じようにエチレンの吸収がみられた。図2から求めた30分間隔での重合速度を表1に示したが60分以後の値はAを除いてほぼ一定となっていることがわかる。180分重合させて実際にえられたポリエチレン量から180分間の平均速度を算出して重合速度とした。重合速度が大きくポリマー生成量が多すぎてかきまぜが困難になった場合(たとえば表1のC)には、180分より短い時間で平均速度を算出した。

重合量はエチレンボンベCの圧力降下量から求めた。実際にえられたポリエチレン量と圧力降下量からの消費エチレンの値とは

図2 塩化チタン(III)-BCT-DC 系触媒によるエチレン重合状況例

塩化チタン(III)-2.0 mmol, DC=0 の場合。 *n*-ヘプタン 250 ml, 重合温度 70±1℃
A: BCT/TiCl₃ モル比=0.55, B: BCT/TiCl₃ モル比=1.06
C: BCT/TiCl₃ モル比=1.98

表1 塩化チタン(III)-BCT-DC 系触媒によるエチレン重合の重合速度*

		各時間経過後の重合速度 (g/TiCl ₃ g/hr)						
		30	60	90	120	150	180	平均値
A	BCT/TiCl ₃ モル比=0.55	3.3	4.8	4.3	4.8	5.8	7.0	5.0
B	" =1.06	16.1	21.0	21.5	21.0	21.2	21.5	20.4
C	" =1.98	87.2	100.5	100.7	101.0	—	—	97.4

* 塩化チタン(III) 2.0 mmol, DC=0 の場合。 *n*-ヘプタン 250 ml, 重合温度 70±1℃, 重合時間 3 hr
重合時間 2 hr

表2 金属ハロゲン化物-ビスシクロペンタジエニル金属誘導体-DC 系触媒によるエチレンの重合^{a)}

実験番号	触媒		DC	重合 ^{b)}			
	金属ハロゲン化物 (mmol)	ビスシクロペンタジエニル金属誘導体 (mmol)		温度 (℃)	時間 (hr)	エチレン圧 (kg/cm ² gauge)	ポリエチレン (g)
1	TiCl ₃ 3.9	BCT 2.0	—	70	2.0	1~6	15.0
2	" 2.1	" 1.0	4.0	"	2.3	2~6	54.0
3	" ^{c)} 2.0	" "	"	"	"	2~6.5	23.0
4	TiCl ₄ 2.7	" 2.0	7.4	"	2.0	6.0	0
5	VCl ₃ 2.1	" 1.0	4.0	"	3.0	3~6	1.0
6	TiCl ₃ 4.4	(π -C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ 2.0	7.4	"	2.0	6.4	0
7	" 3.9	(π -C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ ^{d)} "	7.1	"	2.5	7.0	0
8	" 4.9	(π -C ₅ H ₅) ₂ Fe "	8.0	"	2.0	6.5	0
9	" 4.2	(π -C ₅ H ₅) ₂ Ni "	"	"	"	7.0	0

a) *n*-ヘプタン 150 ml 使用。 b) エチレンは一定圧まで降下したら次々に供給した。 c) TiCl₃ AA グレード使用。 d) (π -C₅H₅)₂TiCl₂ をトルエン溶液中ナリウムアマルガムにより還元して合成した。詳細は前報⁴⁾参照。

反応量の小さい場合を除いて±5%以内の誤差範囲でよい一致を示した。

3 実験結果ならびに考察

3.1 金属ハロゲン化物-ビスシクロペンタジエニル金属誘導体-DC 系触媒によるエチレンの重合

塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニル金属誘導体-DC 系触媒によるエチレンの重合を試みた結果を表2に示した。表から明らかなように金属ハロゲン化物-BCT-DC 系以外には活性な触媒は見出せなかった。金属ハロゲン化物-BCT-DC 系触媒の金属ハロゲン化物を変えると No. 1, No. 2, No. 3, No. 5 から明らかなように、

の順に活性が低下した。また、BCT の代りに (π -C₅H₅)₂TiCl₂, (π -C₅H₅)₂TiCl を用いても全く重合活性を示さなかった (No. 6, No. 7)。

3.2 三塩化チタン-BCT-DC 系触媒によるエチレンの重合

3・2・1 触媒組成の影響 触媒組成の影響について検討した結果を表3にまとめて示した。図3には BCT 量の影響を示したが、図から明らかなように BCT/ TiCl_3 モル比が大きくなるにしたがって重合速度が急激に増大している。BCT/ TiCl_3 モル比が 0.26 では DC を DC/BCT モル比 9.5 用いても速度はきわめて小さかった(表3, No. 2)。図4では DC 量の影響を検討したが、この場合、DC/BCT モル比が約3までは速度が増大するがそれ以上 DC 量を多くしても重合速度にはほとんど影響しないことがわかった。すなわち、DC をモル比約3以上用いた場合重合速度は主として BCT の量に依存することになる。また、BCT のない塩化チタン(Ⅲ)-DC 系は重合活性を示さなかった。

3・2・2 エチレン濃度の影響 ほかの条件を一定にしてエチレン圧を 1, 3, 5, 8 kg/cm^2 gauge と変えて重合速度におよぼすエチレン濃度の影響を検討した。表4, 図5に示したようにエチレン濃度の増大とともに重合速度は一次に比例して増大していることがわかる。

3・2・3 重合温度の影響 ほかの条件を一定にして重合温度を 30, 50, 70, 90 $^{\circ}\text{C}$ と変えて重合速度におよぼす重合

温度の影響を検討した結果を表4に示した。30 $^{\circ}\text{C}$ では重合速度は非常に小さいが温度が上がるにしたがい重合速度は急激に増大した。重合温度 120 $^{\circ}\text{C}$ の場合生成したポリエチレンが溶けるため溶液粘度が大きくなり、かきまぜが困難になったので途中で反応を中止した。

図3 塩化チタン(Ⅲ)-BCT-DC 系触媒によるエチレン重合における BCT 量の影響

塩化チタン(Ⅲ) 2.0 mmol, *n*-ヘプタン 250 ml, 重合温度 70 $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$, 重合時間 3 hr, エチレン圧 5 kg/cm^2 gauge
 —○—: DC/BCT モル比=0 —●—: DC/BCT モル比=1~3
 —◐—: " =3以上

表3 塩化チタン(Ⅲ)-BCT-DC 系触媒によるエチレンの重合における触媒組成の影響^{a)}

実験 番号	BCT/ TiCl_3 (mol 比)	DC/BCT (mol 比)	ポリエ チレン (g)	重合速度 (g/ TiCl_3 ·g/hr)	ポリエチレンの物理的性質 ^{b)}		
					比 重 ^{c)} (g/cm^3)	降伏力 ^{d)} (kg/cm^2)	破断点応力 ^{e)} (kg/cm^2)
1	0.27	5.2	0.2	—	—	—	—
2	0.26	20.0	9.5	9.9	0.9371	—	—
3	0.55	0	4.8	5.0	—	—	—
4	"	1.8	20.0	20.8	0.9392	—	—
5	0.49	5.7	49.0	51.0	0.9402	170	402
6	0.55	9.3	44.5	46.4	0.9369	—	—
7	"	17.8	53.0	55.2	0.9351	160	425
8	1.06	0	20.0	20.3	0.9391	170	410
9	1.10	1.3	63.5	66.2	0.9372	—	—
10	0.99	2.7	99.0	103.2	0.9425	169	370
11	"	9.6	99.0	"	0.9338	162	376
12	1.06	17.7	117.0	122.0	0.9414	155	436
13 ^{d)}	1.98	0	98.0	102.9	0.9391	179	365
14 ^{e)}	2.00	1	106.5	133.0	—	165	—
15 ^{f)}	"	10	84.5	176.0	—	163	—

a) 塩化チタン(Ⅲ) 2.0 mmol, *n*-ヘプタン 250 ml, 重合温度 70 $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$, 重合時間 3 hr, エチレン圧 5 kg/cm^2 gauge
 b) 柴田科学(株)製の密度勾配管を用い水-エタノール系で求めた。
 c) 島津製作所(株)製オートグラフィーを使用して測定した。
 d) 重合時間 120 min. e) 重合時間 150 min. f) 重合時間 90 min.

表4 塩化チタン(Ⅲ)-BCT-DC 系触媒によるエチレンの重合におけるエチレン圧ならびに重合温度の影響^{a)}

実験 番号	BCT/ TiCl_3 (mol 比)	DC/BCT (mol 比)	エチレン圧 (kg/cm^2 gauge)	重合 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	ポリ エチ レン (g)	重合速度 (g/ TiCl_3 ·g/hr)	ポリエチレンの 物理的性質 ^{b)}	
							降 伏 力 (kg/cm^2)	破断点応力 (kg/cm^2)
1	0.5	6.0	1.0	70	12.0	12.5	158	430
2	"	"	3.0	"	26.0	27.0	167	—
3	"	"	5.0	"	38.0	39.6	181	—
4	"	"	8.0	"	60.5	63.0	184	—
5	"	"	5.0	30	1.7	1.8	—	—
6	"	"	"	50	15.0	15.5	180	—
7	"	5.0	"	70	49.0	51.0	170	402
8	"	6.0	"	90	86.0	89.5	161	—
9 ^{c)}	"	"	"	120	10.5	—	—	—

a) 塩化チタン(Ⅲ)- 2.0 mmol, *n*-ヘプタン 250 ml, 重合時間 3 hr.
 b) 表3の測定法にしたがった。
 c) 高温のため溶液粘度が高くなりかきまぜができなくなったので途中で中止した。

重合速度は前項で述べたようにエチレン濃度に比例するから表4の重合速度をエチレン濃度 0.7128 mol/l (5 kg/cm^2 gauge) のときの値に換算して $\log k$ を求め、 $1/T$ との関係からエチレン重合のみかけの活性化エネルギーを計算したところ 9.9 kcal/mol であった。図6にアレニウスプロットを示した。

3・2・4 ポリエチレンの物理的性質 本触媒でえられたポリエチレンは表3に示したように比重は 0.9338~0.9425 の間にあり、

図4 塩化チタン(Ⅲ)-BCT-DC 系触媒によるエチレン重合における DC 量の影響

塩化チタン(Ⅲ) 2.0 mmol, *n*-ヘプタン 250 ml, 重合温度 70 $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$, 重合時間 3 hr, エチレン圧 5 kg/cm^2 gauge

—○—: BCT/ TiCl_3 モル比=0.26~0.27
 —◐—: " =0.49~0.55
 —●—: " =0.99~1.10
 —■—: " =1.98

図5 塩化チタン(III)-BCT-DC 系触媒によるエチレン重合におけるエチレン濃度の影響

塩化チタン(III) 2.0 mmol, BCT/TiCl₃ モル比=0.5
DC/BCT モル比=6.0, 重合温度 70℃, 重合時間 3 hr

高圧法, チーグラー法, フィリップス法のポリエチレンと比較すると, 図7に示したようにほぼチーグラー法のポリエチレンの範囲に入るものである⁶⁾。さらに本報のポリエチレンは測定値にばらつきがみられるけれどもほぼ 400 kg/cm² 前後の破断点応力の値を示し, 一般に分子量が増加すると破断点応力も増大するという関係⁶⁾ からして, またメルトインデックスの値はすべて 0.01 以下であったのできわめて高分子量のポリエチレンであると考えられる。

- 6) R.V. Jones, P.T. Bocke, *Ind. Eng. Chem.* 48, 1155 (1956).

図6 アルレニウスプロット
エチレン濃度 0.7128 mol/l

図7 比重, 結晶化度の比較

本研究を行なうにあたり, 終始後指導いただいた京都大学工学部武上善信教授, ならびに徳山曹達株式会社常務取締役中沢治男氏, 同取締役研究部長三好千八氏に深く感謝します。

塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルチタニウム-メチル ヒドロポリシロキサン系触媒によるプロピレンの重合†

(昭和40年1月5日受理)

四方 和夫・小倉 利男・東 敬 一*

塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルチタニウム(BCT)-メチルヒドロポリシロキサン(DC) 系触媒によりプロピレンは容易に重合し, 高分子量, 高結晶性のポリプロピレンを与えた。

この触媒系にジエチル亜鉛を添加すると重合活性の顕著な増大がみられた。重合速度は BCT 量の増大にしたがって増大したが, DC, ジエチル亜鉛量については DC/TiCl₃ モル比 (DC の単位構造を1モルとする), Zn(C₂H₅)₂/TiCl₃ モル比がそれぞれ 3.0, 1.0 までは重合速度も増大したが, それ以上ではほとんど影響をおよぼさなかった。本触媒系はきわめて安定性がよく, 触媒調製後プロピレン雰囲気下 15 時間放置しても重合活性の低下はみられなかった。この触媒系で重合時のジエチル亜鉛濃度を高くすると生成ポリプロピレンの分子量は比例的に減少した。

1 緒 言

前報¹⁾においては塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルチタニウム(以後 BCT と略す)-メチルヒドロポリシロキサン(以

† 本報を「塩化チタン(III)-ビスシクロペンタジエニルチタニウム誘導体系触媒による α -オレフィンの重合(第8報)」とする。

* Kazuo SHIKATA, Toshio OGURA, Keiichi AZUMA 徳山曹達株式会社: 徳山市宇徳山 8355.

1) 四方, 中尾, 東, 工化 68, 1251 (1965).

後 DC と略す) 系触媒がエチレンを高重合にみちびくことを述べた。プロピレンの高重合に関しては Natta²⁾ らにより開発された塩化チタン(III)-有機アルミニウム系触媒があり, この触媒についての研究報告, 特許は非常に多い。しかしながら, 本触媒系のように周期律表からみて第IV族の金属を主体とした触媒でプロピレンを高結晶性の高重合物にみちびく触媒は少なく, 既報³⁾ で

2) たとえば, G. Natta, I. Pasquon, *Advance in Catalysis* XI, p. 1 (1959).

3) 東, 四方, 大庭, 西野, 松村, 工化 68, 347 (1965).