

ポリプロピレン製造用触媒の合成方法の比較・性能評価

岩尾 徹也**・丸山 和博*

Preparation Methods of Polymerization Catalysts for Polypropylene: Comparison and Estimation

Tetsuya Iwao and Kazuhiro Maruyama

Novel catalysts for propylene polymerization developed in Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. and relating company Nippon Aluminum Alkyls, LTD. were compared from the points of their activities and stereoregulating abilities.

As $TiCl_3$ type, Catalyst (A) was prepared by washing with solvent after modifying with the complex of ether and $AlCl_3$. Catalyst (B) was prepared by extracting $AlCl_3$ with ether. Both were licensed to France and Portugal.

One of the most preferable catalysts was that supported on $MgCl_2$.

1. 緒言

ポリプロピレン製造用触媒の第1世代触媒である Ziegler-Natta 触媒¹⁾は、簡単に言えば、主触媒； $TiCl_3$ と助触媒； Et_2AlCl （ジエチルアルミニウムクロライド）を組み合わせた触媒系である。日本では、1960年前後、旧三井化学（株）ほか合計4社²⁾が技術導入し、ポリプロピレンの企業化を行なった。その後、触媒の改良が競争して行われ、性能は長足の進歩をとげた。

ついで、1971年、ポリプロピレン製造用触媒の第2世代触媒である、 $TiCl_4$ 担持 $MgCl_2$ 担体触媒を、モンテディソン社と旧三井石油化学（株）（現三井化学（株））が共同開発を行って世に出した³⁾。この触媒系の構成は、2. 2. に詳述するが、第1世代に比較して格段に重合活性が高く、現在その全盛期を迎えている⁴⁾。

その後、1980年、W. Kaminsky が、ポリプロピレン製造用触媒の第3世代触媒として、主触媒；メタロセン誘導体と助触媒；メチルアルミノキサラン（MAO）を組み合わせた画期的な単分散型触媒（Kaminsky 触媒）を発表した。この触媒系は、第1世代、第2世代の触媒系とは本質的に異なる特徴を有していて、従来の触媒には、種々の活性点が混在したが（「マルチサイト」触媒）、この触媒では、活性点が皆同じであった（「シングルサイト」触媒）。そのため、単に超高活性であるだけでなく、生成したポリマーの分子量分布が非常に狭い、コポリマーでの組成が均一である等の特徴を有し、この特徴を生かして急速にその応用分野を拡大しつつある。

さらに最近では、第4世代の候補として、MAO を使用しない触媒や、メタロセン誘導体とは異なる有機遷移金属化合物を主触媒として使用する触媒³⁾（ブルックハート触媒）等の非メタロセン

*応用理化学科 **ハイテクリサーチセンター

系触媒も次々に登場している。

このようにポリプロピレン製造用触媒は時と共に非常に激しく変遷している。

これらの各世代の触媒については、いくつかの総説が公表されている^{5), 6), 7)}。この報告では、それらと異なる特徴として、筆者が、旧三井東圧化学(株)(現三井化学(株))とそこからの出向先である日本アルキルアルミ(株)に在籍中に、長期間にわたって、この3世代の触媒を研究してきたので、その知見と成果を基にして、3世代の触媒の製造方法の比較と、性能の比較を行った。

2. 各世代の触媒の考察

2. 1. 第1世代の触媒

1953年、K. Zieglerの発明¹⁾を出発点とするものであって、その後、非常に多数の改良触媒が提案された。改良の焦点は、殆ど主触媒成分のTiCl₃の活性化方法に絞られていた。代表的な改良例を以下に挙げる。

- 1) 純粋なTiCl₃より、より活性が高いTiCl₃・1/3AlCl₃(共晶体)を使用する。
- 2) TiCl₃またはTiCl₃・1/3AlCl₃を、ボールミル等の粉砕機で粉砕する。
- 3) 第3成分を添加する。(第3成分は、無機物、有機物、含酸素化合物、含硫黄化合物、含磷化合物、含窒素化合物、含Si化合物、有機Al化合物、有機Mg化合物、水、酸素等およそ考えられる化合物が全て提案された。)

筆者らは、当時、AlCl₃の活性化向上効果¹⁴⁾とエーテル系化合物(ドナー)の大きな立体規則性向上効果⁸⁾に注目していた。そこで、AlCl₃とエーテル系化合物を同時に添加するために前もって両者の錯体を合成した後、TiCl₃・1/3AlCl₃に混合した。しかし予期に反して効果は殆ど現われなかった。そこで、TiCl₃・1/3AlCl₃が少しは改質された証拠が発見できないかと考え、添加した錯体を溶剤で洗浄除去してみた。すると、意外にも洗浄後のTiCl₃・1/3AlCl₃は、驚くほど、高活性、高立体規則性に改質されていた。そして、1970年、筆者らは、当時としては画期的性能(表1参照)の触媒(A)を開発した^{9), 10), 11), 12), 13), 14), 15), 16), 17), 18)}。

触媒(A)の製造方法は、特許に公開された範囲で一番高活性の例で説明すると、

- i. TiCl₃・1/3AlCl₃に第3成分として、当時新規な化合物であったエーテル系化合物とAlCl₃との錯体を少量添加して、粉砕機で粉砕混合する。
- ii. 被粉砕物を溶剤トルエンで洗浄する。

という二段階で示される。このTiCl₃・1/3AlCl₃改質方法の驚くべき効果について、筆者らは以下のように推定した。TiCl₃は、酸素原子への配位力が強くエーテル系化合物を少量添加してもすぐに団粒化する。しかし一方においてエーテル系化合物はAlCl₃と混合した時、AlCl₃との錯体形成により固体化し、かつTiCl₃への配位力が弱くなるので、TiCl₃・1/3AlCl₃の76%に相当する量までエーテル系化合物とAlCl₃の錯体を添加しても団粒化を起さなくなった¹⁴⁾。そのために、より多くのエーテル系化合物がより均質にTiCl₃表面の低立体規則性活性点に配位すること

ができてそれらを高立体規則性かつ高活性な活性点に変えことができた⁷⁾。

さて、当時、慶伊らは、3塩化チタン触媒に関する動力学的研究¹⁹⁾により、重合時間の経過と共に、重合活性と立体規則性の低下が起こることを報告していたが、この触媒(A)は、非常に高活性、高立体規則性ではあったが、やはり同様の経時的性能低下の傾向を持っていた。

また当時、AlCl₃とEt₂AlClを混合すれば、AlEtCl₂が生成すること²⁰⁾、AlEtCl₂は、重合活性を持たないこと¹⁹⁾は公知であった。そこで、TiCl₃・1/3AlCl₃中のAlCl₃がEt₂AlClと反応することを予想した筆者らは、そのAlCl₃をエーテルで抽出除去することを試みた。そして、1975年頃、触媒(A)の欠点を大幅に改良して経時的性能低下の殆ど無い、しかもより高性能な触媒(B)を開発した^{21), 22), 23), 24), 25), 26), 27), 28), 29), 30)}。

触媒(B)の製造方法は、一番高活性な触媒系の例で説明すると、以下のように示される。

- i. 触媒(A)の1種を、イソアミルエーテルのn-ヘプタン溶液で抽出洗浄する。
- ii. 被粉碎物から溶剤をろ過して除く。ついで真空乾燥する。
- iii. ジエチルアルミニウムクロライドを添加しプロピレンガスを少量吹き込んで粉碎を行う。
- iv. 得られた粉体を再度イソアミルエーテルのn-ヘプタン溶液で抽出洗浄する。
- v. TiCl₄を加えて攪拌し、ついで洗浄する。

触媒(A)は、旧三井東圧化学(株)で実際に工業化されると共に、欧米からの技術導入一辺倒であった当時、フランス、CdF社と、ポルトガルに逆に技術輸出に成功した。さらにイラン(イラン、イラク戦争でイラクに爆撃されて有名になった三井系石油化学コンビナート)等にも技術輸出され、また触媒(B)もポルトガル等に技術輸出され、多くの外貨を獲得することに貢献した。さて、触媒(A)、(B)と従来までの触媒の計3種の性能を、特許の範囲内のデータと比較してみると、次表1のようになる。

表1 触媒(A)、触媒(B)と従来触媒の比較

触媒の種類	重合活性(*-1) (g-PP/g-Cat・hr)	全II(%)(*-2) [η](dl/g)(*-4)	B. D. (*-3) (g/ml)
従来触媒の1例 (14)より引用)	218	95.8 ([η]=2.82)	0.40
触媒(A)の1例 (14)より引用)	415	97.8 ([η]=2.79)	0.42
触媒(B)の1例 (25)より引用)	1320	98.1 ([η]=1.57)	0.43

(*-1) 重合条件;スラリー重合、重合温度;70℃、重合圧力;0.5MPa(ゲージ圧)

(*-2) 全II;全アイソタクチックインデックス、生成したポリマーの重量に対するそれを沸騰状態のn-ヘプタンで抽出した残渣の重量の割合

(*-3) B. D. ; Bulk Density、生成したパウダーの容積密度

(*4) $[\eta]$; Intrinsic Viscosity、極限粘度数、ポリマーの分子量を表す指数

表より明らかに、触媒 (A) は、当時の通常触媒の重合活性と比較して、約 2 倍の性能の向上を示した。そして触媒 (B) は重合活性、約 6.1 倍の性能の向上を示した。また立体規則性の良否を示す全 II も向上し、生成パウダーの粒子形状の良否を示す B. D. も向上している。

この触媒 (B) は、当時出現した優秀な 3 塩化チタン型触媒 (通称ソルベイ触媒) よりも、より高い重合活性と、立体規則性を有していた。

2. 2. 第 2 世代の触媒

1968 年、旧三井石油化学 (株) とモンテディソン社は、あいついで、 $MgCl_2$ を担体とするより高活性なポリエチレン製造用触媒を発表した。そして、1971 年、両社はそれを基礎に各種ドナーを添加する方法で改良して立体規則性を約 80% に向上させたポリプロピレン製造用触媒をあいついで発表した。ごく簡略化して言えば、モンテディソン社の方法は、「 $MgCl_2$ にドナー (エチルベンゾエートが代表的) と $TiCl_4$ の錯体を添加共粉砕して使用する方法」であり、旧三井石油化学 (株) の方法は、「ドナー (エチルベンゾエートが代表的) と共粉砕した $MgCl_2$ を、 $TiCl_4$ を溶解した溶剤で洗浄処理して後使用する方法」である³¹⁾。典型的な触媒性能の比較例を表 2 に引用する。

表 2 代表的 Ziegler 触媒によるプロピレンの重合 (7) より引用)

触媒系	重合活性(*-1) (g-PP/mmol-M·hr)	立体規則性 (NMR による)
$TiCl_3-AlEt_2Cl$	290	$[mm]=0.98$ (*-2)
$MgCl_2/donner/TiCl_4-AlEt_3-donner$	21000	$[mm]=0.98$

(*-1) 重合温度 ; 70℃

(*-2) $[mm]$; メソトリアド、隣接する 3 個のメチル基相互の位置関係が、メソ、メソであること、ポリマー鎖の立体規則性を示す指標

当時主流であった 3 塩化チタン型触媒より約 70 倍高活性であることがわかる。

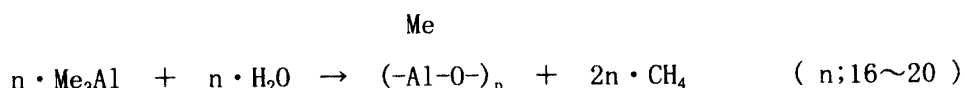
筆者の一人 (岩尾) が所属していた旧三井東圧化学 (株) は、その後を追って、より高活性な触媒をめざして研究した。そして開発された触媒系は、液体プロピレンを溶剤とする懸濁重合と組み合わせられて、高い性能を実現して、旧三井東圧化学 (株) で実用化された。それに関連する文献を、引用文献として示す^{32), 33), 34), 35), 36), 37), 38), 39)}。

2. 3. 第 3 世代触媒

主触媒にメタロセン誘導体を使用し、助触媒に MAO を使用する触媒系は、現在急速に発展中である。シンジオタクチックーポリプロピレン (s-PP) は、旧三井東圧化学 (株) と、米国 Fina 社が共同で企業化した。またポリエチレンの各種コポリマー、例えば直鎖状低密度ポリエチ

レン (LLDPE) は、旧三井石油化学 (株) が Exxon 社と共同で企業化した³⁾。さらに、アイソタクチックポリプロピレン (i-PP) についても、現在三井化学 (株) 等で実用化研究段階に達している。筆者の一人 (岩尾) が、出向していた日本アルキルアルミ (株) では、その後もその技術的基盤の強みを生かして、助触媒の MAO の製造方法が研究されている。

MAO は、下式のようにトリメチルアルミニウム (TMA) と水をほぼモル比が 1 : 1 になるように反応させて得られる。しかし、この反応は、非常に過激な発熱反応である。



反応溶剤; トルエン

さらに、通常、反応時には大量の水酸化アルミニウムが副生し、また水の添加法しだいで、MAO の重合活性が大幅に低下する。そこで、さまざまな反応方法が発表された。

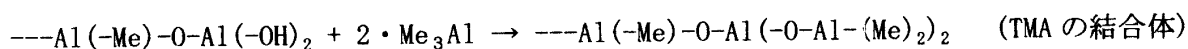
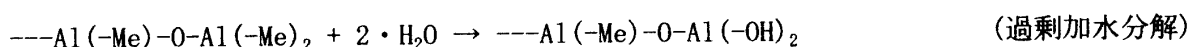
- 1) 硫酸銅 5 水塩等の含水金属塩や含水シリカ、アルミナを、TMA / トルエン溶液に混合する。
- 2) 水の形態を変えて、氷、水蒸気、霧として TMA / トルエン溶液に混合する。

しかし、高価な設備が必要なこと活性の再現性不良なことなどの欠点が、依然残っていた。

ここで、アルキルアルミニウム化合物の必要量を、主触媒の遷移金属 (M) とのモル比 (AL/M) で比較して見ると、第 1 世代の触媒、3 塩化チタン系では、約 3 であり¹⁴⁾、第 2 世代の触媒、Mg 担体触媒系では、約 100 であった³²⁾。ところが、第 3 世代のメタロセン触媒系では、1500 にも達する大過剰量が必要であった⁴⁵⁾。この原因として、MAO / トルエン溶液の中に、MAO と類似構造ではあるが不活性な成分が大量に混在しているからではないかと推測された。

一方 MAO の構造は、線形、環状系、球体等各種報告されているが⁴⁰⁾、それらの基本骨格ユニットは $(-\text{Al}(\text{Me})-\text{O}-)$ とそれに Me_3Al が付加したものである。

現在まで、MAO の不活性な成分の構造についての報告は無いが、筆者らは、以下のように考えた。もし、加水分解反応が過剰に行き過ぎると、下式のように Me_3Al が加水分解されてなくなってしまいう構造になる。



これらのものは、MAO と構造は類似していても、異なる構造ユニット $(-\text{Al}(\text{O}-)\text{O}-)$ を含んでいるので、もはや重合活性は無いか低いはずである。

そこで、日本アルキルアルミ (株) では、最も単純にして公知な「TMA / トルエン溶液に水を滴下する方法」を基礎にして、その上に上述のような過剰な加水分解反応をできるだけ抑えることを目的にして、できるだけ微小な大きさの水滴を均一に TMA / トルエン溶液に混合する改良を加えることにより、当時としては他社の性能を上回る高活性な MAO を合成することができた^{41), 42), 43), 44), 45)}。

プロピレンの重合については、未だ十分な実験が行われず、第 1 世代、第 2 世代触媒の重合活性と直接比較することはできないが、エチレン重合の結果を参考までに次表 3 に記載する。

表3 メタロセン触媒の性能 (エチレン重合) (45) より引用)

触媒の種類	重合活性(*-1) (g-PE/g-ジルコセン・hr)	重合活性 (g-PE/mmol-Zr・hr)	重合活性 (g-PE/g-Al・hr)
メタロセン触媒 (ジルコノセン+MAO)	7 1 1 5	2 1 0 2 0	1 3 8 0

(*-1) 重合条件; スラリー重合、重合温度; 40℃、重合圧力; 0.3MPa (ゲージ圧)

重合活性が、非常に高いので、重合を40℃に下げて行った。もし表1~3に示す重合条件、即ち反応を70℃で行ったならば、その重合活性は、50~100倍にも高くなるであろう。

3. 結論

2. に述べたように、プロピレン重合触媒に関する実用化の研究は多数あるが、筆者の一人(岩尾)が関与して開発した重合触媒が以下の点で、極めて優れた性能を持つものであると言える。

1) 第1世代のプロピレン重合触媒である3塩化チタン型触媒系で、高性能の触媒(A)と(B)の2種を開発した。そして、当時では画期的に西欧(フランス、ポルトガル)に技術輸出した。

2) 第2世代のプロピレン重合触媒であるMgCl₂担体触媒系は、旧三井石油化学(株)(現三井化学(株))がモンテディソン社と共にほぼ世界を制覇したが、旧三井東圧化学(株)(現三井化学(株))においても、独自に開発し実用化した。

3) 第3世代のプロピレン重合触媒であるメタロセン触媒系では、三井化学(株)で主触媒のメタロセンの研究開発が行われたが、日本アルキルアルミ(株)においては、助触媒MAOの製造方法として「改良された水滴下法」を研究開発し、複数のポリマーメーカーから好評を得ている。

今後、各種ポリマー製造の重合触媒であるアルキル金属の製造方法や、精密有機合成の還元剤である金属水素化物の製造方法、その評価等について報告する予定である。

参考文献

- (1) G. Fink, R. Mulhaupt, H. H. Brinzinger (Edits.), Ziegler Catalysts, Springer-Verlag, Berlin, (1995)
- (2) 旧三井化学(株)、旧三菱化学(株)、住友化学(株)は、イタリア、モンテカチニ社から技術導入、チッソ(株)は、米国、アビスサン社から技術導入した。
- (3) 木岡護、古賀真一(三井化学)、高分子、46巻、60(1997)、ポリオレフィン製造用触媒の展開
- (4) 柏典夫、筒井俊之(三井化学)、プラスチックスエージ、36巻(3)、137(1990)、触媒・プロセスの進歩と最近の触媒研究動向
- (5) J. Boor Jr, Macro Molecular Review Vol. 2, 115, The nature of active site in the Ziegler-type catalyst
- (6) 曾我和雄、塩野毅(以上 東京工業大学)、柳原久嘉(昭和電工)、高分子、37巻、4月号、144(1988)、遷移金属触媒による配位重合
- (7) 角五正弘、宮武達也(住友化学)、高分子、38巻、12月号、1054(1989)、チーグラー触媒の最近

の展開

- (8) 吉岡四郎、奥本弘三 (三井化学)、特公昭43-10065 (1968)、触媒成分の製造方法
- (9) 潮村哲之助、伊藤昭、森本義男、岩尾徹也 (三井化学)、米国特許番号; 4028481 (1977)、Production of Olefin Polymers and Nobel Catalysts Therefore
- (10) 潮村哲之助、伊藤昭、森本義雄、岩尾徹也 (三井化学)、特許登録番号; 734346 (S49年)、オレフィン重合体の製造方法
- (11) 潮村哲之助、森本義雄、岩尾徹也 (三井化学)、特許登録番号; 759869 (S50年)、エチレンまたは α -オレフィンの重合法
- (12) 岩尾徹也、松崎和弘、伊藤昭 (三井化学)、特開昭48-60182、オレフィン類の重合方法
- (13) 潮村哲之助、伊藤昭、森本義雄、岩尾徹也 (三井化学)、特許登録番号; 771446 (S50年)、オレフィンの重合法
- (14) 潮村哲之助、伊藤昭、森本義雄、岩尾徹也 (三井化学)、特許登録番号; 739675 (S49年)、オレフィンの重合方法
- (15) 松崎和弘、伊藤昭、網代利夫、森本義雄、岩尾徹也 (三井化学)、特許登録番号; 744290 (S49年)、エチレンまたは α -オレフィンの重合方法
- (16) 松崎和弘、伊藤昭、岩尾徹也 (三井化学)、特許登録番号; 756004 (S50年)、エチレンまたは α -オレフィンの重合法
- (17) 松崎和弘、伊藤昭、森本義雄、岩尾徹也、井上武夫 (三井化学)、特許登録番号; 784332 (S50年)、オレフィン重合体の製造方法
- (18) 岩尾徹也、伊藤昭 (三井化学)、特許登録番号; 979942 (S54年)、エチレンまたは α -オレフィン重合体の製造方法
- (19) 慶伊富永 (東京工業大学)、Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization、講談社 (1972)
- (20) 有機金属ハンドブック (近畿化学工業会 有機金属部会編集、朝倉書店) (1967)、Alの項
- (21) 岩尾徹也、佐々木平三、伊藤昭、神野正弘 (三井化学) 米国特許番号; 4187385 (1980)、Process for the Polymerization of Ethylene or Alpha-Olefins and Catalyst Therefor
- (22) 岩尾徹也、佐々木平三、伊藤昭、神野正弘、稲田哲郎 (三井化学)、特許登録番号; 1235605 (S59年)、 α -オレフィンの重合方法
- (23) 岩尾徹也、佐々木平三、伊藤昭、神野正弘 (三井化学)、特許登録番号; 1400907 (S62年)、エチレン又は α -オレフィン類の重合方法
- (24) 岩尾徹也、佐々木平三、伊藤昭、神野正弘 (三井化学)、特許登録番号; 1257299 (S60年)、重合触媒成分の製造方法
- (25) 岩尾徹也、佐々木平三、伊藤昭、神野正弘 (三井化学)、特許登録番号; 1229175 (S59年)、重合触媒成分の製造方法
- (26) 岩尾徹也、佐々木平三、伊藤昭、神野正弘 (三井化学)、特許登録番号; 1229176 (S59年)、エチレン又は α -オレフィン類の重合方法

- (27)岩尾徹也、佐々木平三、伊藤昭、神野正弘（三井化学）、特許登録番号；1208295（S59年）、重合触媒成分の製造法
- (28)岩尾徹也、神野正弘、佐々木平三、伊藤昭（三井化学）、特許登録番号；1208296（S59年）、エチレン又は α -オレフィン類の重合方法
- (29)岩尾徹也、伊藤昭、潮村哲之助、田中隆夫、大津潤、井上武夫（三井化学）、特許登録番号；1353021（S61年）、重合触媒成分の製造方法
- (30)若口久雄、湯浅文彦、潮村哲之助、岩尾徹也、田中隆夫（三井化学）、特許登録番号；1356213（S61年）、チーグラナッタ型触媒製造用の溶剤及び錯化剤の回収処理方法
- (31)柏典夫、扇澤雅明（三井化学）、化学工業、1993年 7月号 15、担持型高活性オレフィン重合触媒
- (32)伊藤昭、佐々木平三、大澤正紀、岩尾徹也、岩田健二（三井化学）、米国特許番号；4175171（1979）、Catalyst for Polymerizing α -Olefins
- (33)佐々木平三、岩尾徹也、伊藤昭、大沢正紀、（三井化学）、特許番号；1225383（S59年）、 α -オレフィンの重合方法
- (34)伊藤昭、佐々木平三、大沢正紀、岩尾徹也、岩田健二（三井化学）、特許登録番号；1313969（S61年）、 α -オレフィン類の重合方法
- (35)伊藤昭、佐々木平三、大沢正紀、岩尾徹也、岩田健二（三井化学）、特許登録番号；1225426（S59年）、 α -オレフィン類の重合方法
- (36)伊藤昭、佐々木平三、大沢正紀、岩尾徹也、岩田健二（三井化学）、特許登録番号；1317000（S61年）、 α -オレフィン類の重合方法
- (37)伊藤昭、佐々木平三、大沢正紀、岩尾徹也、岩田健二（三井化学）、特開昭53-123488、 α -オレフィン類の重合方法
- (38)伊藤昭、佐々木平三、大沢正紀、岩尾徹也、岩田健二（三井化学）、特許登録番号；1454940（S63年）、 α -オレフィンの重合方法
- (39)伊藤昭、佐々木平三、大沢正紀、岩尾徹也、岩田健二（三井化学）、特許登録番号；1571811（H2年）、 α -オレフィンの重合方法
- (40)John J.Eisch, Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol.1, 431
- (41)岩尾徹也、大坂修一、西田忠雄（三井化学）、特開平6-192274、アルミノキサンの製造方法
- (42)岩尾徹也、内宮理佳、西田忠雄（三井化学）、特開平9-110880、メチルアルミノキサンの製造方法
- (43)岩尾徹也、内宮理佳、西田忠雄（三井化学）、特開平9-110881、メチルアルミノキサンの製造方法
- (44)大坂修一、岩尾徹也、阿部和喜、西田忠雄（三井化学）、特開平9-328488、メチルアルミノキサンの製造方法
- (45)岩尾徹也、山村清、西田忠雄、川西薫、古賀誠二郎（日本アルキルアルミ）、特開2000-256366、アルキルアルミノキサンの製造方法

（平成12年12月4日受理）