

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

ポリエチレン工業触媒 製造プロセス・材料開発とともに進化した道のり

KM テクノリサーチ事務所
(元日本ポリオレフィン (株))
松浦一雄

はじめに

昭和 30 年代初頭に勃興した我国の石油化学工業は以後驚異的な成長を遂げて高度経済成長実現に向けて大きな原動力となった。この石油化学工業の中で基幹的な位置を占めていたのがポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などのポリオレフィンであった。近年では機能性材料開発により一層の注目が集まる時代となっているが、2012 年のポリエチレン生産量は約 260 万トンであり全プラスチック中約 25%と最も大きく依然基幹樹脂としての重要性は変わらない。PE は $-(CH_2 - CH_2)-$ を基本単位とする最もシンプルな分子構造を持つ高分子であるが、分子量やその分布、長短の分岐およびその分布など分子構造が異なる様々な種類がある。これらの分子構造制御による新材料開発には重合触媒の果たしている役割が極めて大きい。ただ、触媒の誕生以降の進化の流れをよく見ると、触媒の進歩は製造プロセスの進歩や材料設計技術の拡がりと共に刺激・影響しあいながら加速され、あるいは飛躍して行った経緯が読み取れるのである¹⁾。

新触媒による中低圧法 PE 誕生

1939年に英国 ICI 社により高圧ラジカル重合により低密度 PE (Low Density Polyethylene ; LDPE)がつくられた。この発見はエチレンの不純物として混入していた微量酸素がラジカル反応の開始剤となったといわれておりその経緯については随所で紹介されている²⁾。当時としては画期的な技術であった LDPE であるがその製造には 100-400MPa という大変な高圧が必要であり、LDPE は高圧法 PE とも称されている。

1950 年代初頭になって 10MPa 以下の低い圧力で活性を示すエチレン重合触媒が相次いで発見されこの分野に一大技術革新が起こった。Ziegler 触媒、Phillips 触媒、Standard 触媒の 3 種類のエチレン重合触媒が偶然にもほぼ同時期に誕生したのである。さらに、高圧法 LDPE が主鎖に長短の分岐を多く含む分子構造であるのに対して、新しく誕生したこれらの PE は主鎖が基本的に直鎖状の高密度 PE であり、HDPE (High Density Polyethylene)あるいは中低

圧法 PE と称された。これらの触媒はいずれも遷移金属を活性中心とする点で共通しているものの、発見に至るいきさつやその後の発展の様子はそれぞれに異なっており、基礎科学と工業技術のつながりという視点から示唆に富む点が多い。

Ziegler 触媒の発見

Ziegler 触媒は 1953 年にドイツの Max Planck 石炭研究所の K. Ziegler により発見された。原型は $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_4$ である。Ziegler らはトリエチルアルミニウムへのエチレンの挿入反応について基礎的に研究している過程で当初予想していなかったエチレン重合触媒を偶然発見した。この経緯に関わるエピソードはあまりに有名で随所に紹介があるが、1-ブテンの生成原因であった Ni からスタートして他の遷移金属へと広く反応探索を続けた結果、常温、常圧でエチレン重合に高活性を示す Zr、Ti 系触媒へたどり着いたとのことである³⁾。Ziegler 触媒は発見直後、G. Natta により TiCl_4 を TiCl_3 に変えることによりプロピレンの重合にアプライされ立体規則性 PP も誕生した。Ziegler 触媒は昭和 30 年初頭いち早く三井化学により技術導入されたが、その直後に住友化学らとともに技術導入された TiCl_3 系 Ziegler・ナッタ触媒とあわせて、触媒のその後の進展や HDPE、PP の工業材料としての発展については本書別項に詳しい解説があるので参照されたい。

固体酸化物系触媒の発見

CrO_3 (Phillips 触媒) あるいは MoO_3 (Standard 触媒) を用いる固体酸化物系

触媒が直鎖 PE を与えることは米国の石油精製企業により 1950 年代初頭に発見されたが、その経緯や革新性については Ziegler 触媒のケースほど広くは知られていないようである。アカデミックな研究の流れと産業界での研究の中からこれら形態の異なる三つの新重合触媒がほぼ同時期に発見されたことは興味深い。

1900 年代の前半、米国ではガソリン製造技術の一つである流動式接触分解法により副生したオレフィン性ガスを用いた重合ガソリンの開発研究が各社でなされていた。Phillips Petroleum Research Laboratory では 1953 年以前からガソリンに適した炭化水素低重合体の合成研究をしていたが、その過程で加熱活性化されたシリカ・アルミナ担持酸化クロム触媒が穏やかな (低い) 圧力下で高分子量のポリオレフィンを与えることが偶然に発見された^{4),5)}。

MoO_3 を用いた Standard 触媒の発見も同業の石油精製企業によりなされたが、その当時の技術開発競争は上記の Phillips 触媒の発見とも交錯して複雑な様相を呈していたようであり、多くの文献で両触媒あわせて紹介されている^{6),7),8)}。この分野での研究開発としては、早い時期に Sun Oil Co. によりシリカゲル・アルミナ・ニッケル触媒により 30-150psi、350-450°C でエチレンが重合することが報じられている (U.S. 2,470,166)⁶⁾。その後、Universal Oil Co. などによる研究も経た後、Standard Oil Co. (Indiana) から夥しい数のエチレン重合に関する特許が出されており (U.S. 2,658,095 他)、例えばアルカリ金属と担体上に担持(extended) された Cr,

Mo, W, U の酸化物をエチレンに接触させると高分子量のポリエチレンが生成することが報じられている。エチレンの重合は 130 - 260°C、1,000psi で行われた⁶⁾。より活性の高い触媒として高表面積の γ - アルミナ上に担持された酸化 Mo や Co などの酸化物系触媒が Standard Oil Co.(Indiana)により報じられており、これらは 500°C - 600°C で焼成後 430°C - 480°C で水素還元されて調製された⁷⁾。活性金属は Cr, Mo と異なるもののこれらの酸化物系触媒はいずれも比較的低压で直鎖状高分子量ポリエチレンを与える点で当時としては画期的な発見であった。遷移金属種の違い(Cr あるいは Mo)とともに担体 (シリカ・アルミナあるいはアルミナ) との組み合わせなど、触媒の基本組成が活性発現機構などの観点から興味深い問題といえよう。

Phillips 触媒は我国では昭和電工により技術導入され昭和油化にて HDPE が工業生産され、以後現在に至るまで広く用いられている。この触媒の発見と我国への技術導入に関わる経緯および産業界でのその後の発展についても本書の別項で詳しい解説があるので参照されたい。一方、Standard 触媒によるポリエチレン製造技術は、我国では昭和 31 年に古河化学により技術導入され世界ではじめて生産がはじめられた経緯にある^{5),9),10)}。Ziegler 触媒重合が低压法と称されたのに対して、Phillips 触媒、Standard 触媒重合では 1000psi 以下とやや高い圧力が用いられたことから中圧法と称され、高压法に対してこれら 2 つの触媒による PE は中低压法 PE とも称された。

当初の触媒特性と製造プロセス、材料設計技術

直鎖 PE を与える三つの重合触媒はそれぞれ当初の触媒性能に適合した製造プロセス、すなわち 100°C 以下の低温で重合可能な Ziegler 触媒ではスラリー (懸濁) 重合プロセス、また高温で活性が発現する Phillips 触媒や Standard 触媒では溶液重合プロセスにより製造された。我国での HDPE の工業生産はこれらの触媒技術を技術導入した三井石油化学 (Ziegler 触媒)、昭和油化 (Phillips 触媒) および古河化学 (Standard 触媒) により時期は多少前後するが、いずれも概ね昭和 30 年代前半に生産が開始された^{11),12)}。また、プロピレン、1-ブテンなどの α - オレフィンとの共重合により短鎖分岐の導入も行われ密度制御が可能となり、例えば剛性の異なる様々な材料の設計も可能となった。ただ、HDPE は新しい樹脂であったためその後の用途展開には様々な困難があり、各社ともそれらを乗り越えてはじめて大きく市場を拡大していった。初期の技術についてもいろいろ紹介がある^{9),12)}。

なお、初期の HDPE 製造プロセスでは触媒活性の低さゆえに脱灰工程が必要であったが、無脱灰 (ノンディアッシング) プロセスへ向けての触媒の高活性化は 1960 年前後から Ziegler 触媒、Phillips 触媒、Standard 触媒のそれぞれについて様々試みられたようである。高活性 Ziegler 触媒では Solvay 社の $Mg(OH)Cl \cdot TiCl_4$ 系触媒が最初に工業化に持ち込まれたが、以後三井石油化学、日産化学、Montedison、Hechst をはじめとして国内外で特徴のあ

る Mg 系触媒が開発され、概ね昭和 50 年前後には次々と無脱灰プロセスが実現していった^{11), 13)}。高活性 Ziegler 触媒開発の経緯については別項に詳しい紹介があるので参照されたい。なお、Phillips 触媒の進歩と製造プロセスの関係などについても本書別項に紹介があるので参照されたい。

触媒性能の補完—多段重合プロセスの開発と材料設計技術の拡がり

直鎖 PE の市場展開において様々な材料ニーズに対応するためには分子量分布や短鎖分岐の分布（組成分布）を幅広く変えられる材料設計技術が望まれていたが、触媒だけでこれを実現することは困難であった。そこで、触媒の改良とあわせて製造プロセス技術との組み合わせにより分子量分布や組成分布を変えるグレード設計が試みられた。多段重合プロセスとは、重合器を直列または並列につないで異なった反応条件で重合を行うことにより高分子量 PE と低分子量 PE をつくり分子量分布を広くする方法である。モノマー量を制御することにより同様に組成分布についても幅広く制御できる材料設計技術が完成した。この技術は、高強度フィルムやガスパイプなどの製造に好適なプロセスでありこれら新材料の市場の拡がりに大きく貢献した¹⁴⁾。

気相重合プロセスによる LLDPE

1970 年代後半頃には Union Carbide (UCC) により気相法による Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) 開発のニュースが発表された。LLDPE は、エチレンと α -オレフィンの共重合により通常の HDPE よりも多数の短鎖分岐を含むように

分子設計された直鎖状低密度 PE である。LLDPE と同じ分子造を持った PE はそれ以前にも主として中密度領域をねらった特殊品として製造されていたが、UCC は汎用の高圧法 LDPE を代替するねらいでエネルギーコストが約 1/4、建設コストが約 1/2 になる省エネルギー気相プロセスによる LLDPE を開発したのであった¹⁾。1973 年の第一次オイルショック後の時代の要請にマッチした技術であり、以後世界中で気相重合プロセスの開発へ向けて技術競争が激化した。気相法はガス状のモノマーの存在下に重合を行い、未反応モノマーを除去した後ポリマーを得るシンプルなプロセスであるが、それゆえ触媒に課せられた要求も非常に厳しい。高活性な無脱灰触媒であることはもちろん、反応器内でポリマー粒子同士の固着が起こらない粒子形態（モルフォロジー）に優れたポリマー粒子を与える触媒を用いる必要があった。重合時のポリマー粒子の成長が触媒の二次粒子と相似形で進行するので、気相重合用触媒に最適な担体のモルフォロジー設計とあわせて活性成分の均一担持が必須である。球形でかつ粒子内が密であり、平均粒径が大きく、粘着性のないポリマー粒子を与える触媒の開発がキーになる¹¹⁾。気相重合法はプロセスが極限までにシンプルだけに触媒の性能に依存する面が非常に大きいことは確かであるが、プロセス面でも粒子の流動性コントロールの点で卓越した技術力が要求された。気相法による LLDPE はまさしく触媒とプロセスの両面の進歩により達成された材料設計技術の拡がりと解することができよう。日本石油化学をはじめ¹⁰⁾国内でも気相法 LLDPE の工業技術開発が進み、高圧法

LDPE と比較して製造プロセス上の優位性のみならず直鎖構造に由来する高強度、高透明性などの優れた物性ともあいまって高圧法 LDPE を急速に代替していった。

高活性シングルサイト触媒

これまで述べてきた Ziegler 触媒、フィリップス触媒、Standard 触媒はいずれも不均一触媒であり、活性点が多種類で広い分子量分布と分岐分布のポリマーを与えるマルチサイト触媒であった。昭和 30 年代初頭における触媒の発見以来、PP 用 Ziegler・Natta 触媒も含めて重合触媒の研究は主として不均一系触媒をメインに進められてきた経緯がある。均一系触媒としては V 系触媒が合成ゴムの合成に用いられていたものの活性も低く注目度が低かった。

1980 年頃に Zr や Ti のジシクロペンタジエン錯体 (ジルコノセン、チタノセン) にメチルアルミノキサラン (MAO) を組み合わせた均一触媒が Kaminsky により発見されたが、この触媒は触媒効率が最高で 10⁵kg ポリエチレン/g 遷移金属にも達する画期的なものであった。Kaminsky 触媒あるいはメタロセン触媒とも称されるこの触媒は著しい高活性を示す上、さらに活性点が単一 (シングルサイト) であるため分子量分布と分岐分布が狭く均質な分子構造を持つポリマーを与える点で特徴的であった。メタロセン触媒の発見を機にそれまでの不均一触媒 (マルチサイト触媒) では実現できなかった材料設計が可能になり、産業界でも様々なシングルサイト触媒の開発競争に拍車がかかったといえる。

メタロセン触媒の特性が最も顕著に活かされるのは、分岐の多い LLDPE や超低密

度 PE (Very Low Density Polyethylene ; VLDPE) 領域の材料である。メタロセン LLDPE は組成分布が均一になるため高強度で透明性、ヒートシール性に優れ、従来からの Ziegler 触媒品を代替して急速に市場を拡大しつつある¹⁾。長鎖分岐を導入して高圧法 LDPE の代替をねらったグレードも現れており、皮肉にも PE 内での樹脂競合が激しくなっているのが現状である。この時期になって再び触媒が新材料開発をリードしたと見る事が出来る。シングルサイト触媒工業化の動きとしては、1991 年に Exxon Chemical が三菱化学のプロセス技術を用いて高圧法 LDPE プラントへメタロセン触媒を適用して VLDPE 領域で生産を開始したのが最初と考えられるが、その後日本ポリオレフィン (当時)、宇部興産、日本エポリユー、住友化学が LLDPE, VLDPE 領域で気相法によるシングルサイト PE の生産を開始し、現在でも戦略技術としてさらなる展開が続けられている。当時の経緯については別書を参照されたい¹⁾。

シングルサイト触媒のその後の進歩

1995 年以降主としてアカデミックな立場から進められてきたシングルサイト触媒の展開は活性金属種が周期表 4 族の遷移金属から後周期の金属と拡がり、あわせて錯体がメタロセンから非メタロセンへと拡がり様々な新触媒が発見された。新材料創出への芽という視点でトピックスを拾うと、ジイミン Pd 錯体触媒による多分岐ポリマーや官能基含有モノマー共重合体 (導入位置は限定されている) ほか、フェノキシイミン配位子 Ni 錯体によるエチレンとヒドロキシノルボルネン共重合体も報告されてい

る。野崎らによりホスフィンスルホナート Pd 錯体を用いたエチレンとアクリロニトリル、酢酸ビニルなどの極性ビニルモノマーの共重合で主鎖中に極性モノマーを含む直鎖状共重合体が得られていることも新材料創出の視点から注目される¹⁵⁾。

ポストメタロセン触媒による新材料創出の観点から三井化学の Ti, Zr, Hf, V などのフェノキシイミン錯体触媒 (FI 触媒) が興味深い。FI 触媒は超高活性である上りビング重合性も有しており、分子量とその分布、末端構造制御、シーケンス制御、テレケリックポリマーなど多様なポリマー構造の制御が可能であることが報じられている¹⁶⁾。

以上、表題の趣旨に沿って我国におけるポリエチレン工業触媒の歴史をふり返したが、石油化学工業勃興期での海外技術導入経緯をはじめ国内外での技術開発事情も様々複雑に交錯しており、これらを含めたポリエチレン工業触媒の歴史となっていることを付記させていただきたい。

文献

- 1) 松浦一雄・三上尚孝編著、ポリエチレン技術読本、工業調査会 (2001)
- 2) 例えば、平川芳彦、化学の実学こぼれ話、p.37、オーム社 (平成 3 年)
- 3) 山本明夫、有機金属化学—基礎と応用—、p.275、裳華房 (1992)
- 4) Edited by Calvin E. Schildknecht with Irving Skeist, Polymerization Processes, p.96, HIGH POLYMERS, VOL. X, (Editorial Board, H.MARK, H. W. MELVILLE, C. S. MARVEL), A WILY - INTERSCIENCE PUBLICATION, John Wiley & Sons,1956
- 5) 平川芳彦、化学の実学こぼれ話、p.39、オーム社 (平成 3 年) ; 平川芳彦、石油化学工業外史—わが半生の回想—、p.19、石油経済ジャーナル社 (1986)
- 6) V.A.V.RAFF and J.B.ALLISON, POLYETHYLENE, p.66, HIGH POLYMERS, VOL. XI (Editorial Board, H.MARK, H. W. MELVILLE, C. S. MARVEL), INTERSCIENCE PUBLISHERS, INC., NEW YORK, 1956
- 7) H. N. Friedlander, Crystalline Olefin Polymers, Part1, Editors : R. A.V. RAFF,K. W. DOAK, High Polymers VOL. XX (Editorial Board, H. MARK, P. J. FLORY, C. S. MARVEL, H. W. MELVILLE), INTERSCIENCE PUBLISHERS, NEW YORK, 1965
- 8) W. Cooper, Non-Radical Polymerisation, p.140, Comprehensive Chemical Kinetics, Vol.15, Edited by C. H. Bamford & C. F. H. Tipper, Elsevier Scientific Publishing, 1976
- 9) 太田忠尚、高橋修、中山国男、ポリエチレン、プラスチック材料講座 11,p.99、日刊工業新聞社 (昭和 36 年)
- 10) 日本石油化学三十年史、日本石油化学社史編纂委員会 (昭和 62 年)
- 11) 松浦一雄・三上尚孝、ポリエチレン技術読本、p.14 他、工業調査会 (2001)

- 12) 編集代表者 箕浦有二、高分子の化学
工業、化学同人 (1962) (2001)
- 13) 日産化学、平成 3 年科学技術庁長官発
明賞 15) K. Nozaki et al, JACS, 2007, 129(29),
8948; ibid, JACS, 2009,
131(41),14606 他
- 14) 松浦一雄・三上尚孝編著、ポリエチレ
ン技術読本、p.17、工業調査会 16) 三谷誠、藤田照典、高分子、62 卷 5
月号、p.230(2013)他