

## 触媒の話(コラム)

---

### 2-2 高分子重合用触媒

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ABS は5大汎用樹脂と呼ばれており、全世界で大量に使用されている。中でも最も多いのがポリエチレンであり、全世界で年間7千万トンを超える需要がある。それに次ぐのがポリプロピレンであり、年間5千万トンを超える。今回は需要の多い、ポリエチレンとポリプロピレンを中心とするポリオレフィンを製造するための触媒について述べる。

ポリエチレンは、高温高圧下(190°C程度、100~400MPa)にてラジカル重合で生産される低密度ポリエチレン(LDPE)、比較的穏和な条件(60~90°C、1~3MPa)にて重合触媒を用いた配位アニオン重合で生産される高密度ポリエチレン(HDPE)、重合触媒を用いた配位アニオン重合でエチレンと1-ブテンや1-ヘキセンなどの $\alpha$ -オレフィンとを共重合させる直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)に分類される。LDPEの製造には、過酸化化物などのラジカル開始剤が使用される。HDPEには、Ziegler-Natta触媒と呼ばれる塩化チタンと有機アルミニウム化合物からなる触媒、Phillips触媒に代表される酸化クロムなどのクロム化合物からなる触媒、などが用いられる。LLDPEには、Ziegler-Natta触媒に加え、有機金属錯体のメタロセン触媒も使用されるようになってきている。ポリエチレンの製造に用いられる触媒では、Ziegler-Natta触媒が最もシェアが大きいですが、クロム触媒やメタロセン触媒も得られるポリマーにそれぞれ特長があることから使い分けされている。

ポリプロピレンについては、共重合体も含めて、そのほとんどが塩化チタンと有機アルミニウム化合物からなるZiegler-Natta触媒によって製造されている。メタロセン触媒は均一な組成のポリマーを生成することから共重合用に期待されるが、ポリプロピレンの製造への使用はまだ限定的で、使用量はごくわずかである。ポリプロピレンの製造には、クロム触媒はまったく使用されない。

Ziegler-Natta触媒は、K. ZieglerとG. Nattaの大発見から、そう呼ばれている。1953年に、K. Zieglerは、四塩化チタン( $\text{TiCl}_4$ )と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて、それまでよりも非常に低い圧力で(常温常圧でも)、ポリエチレンを合成できることを発見した。さらに、1954年に、G. Nattaは、固体である三塩化チタン( $\text{TiCl}_3$ )と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて、高い立体規則性を有するポリプロピレンを合成した。ポリプロピレンの実用化のためには高い立体規則性が必要であっ

たため、Natta の発見も非常に重要なものであった。K. Ziegler と G. Natta は、1963 年に両名でノーベル賞を受賞している。現在では、塩化マグネシウムに塩化チタンを担持したタイプが主流となっている。

クロム触媒は、1951 年に Phillips 社によって発見されたものであり Phillips 触媒とも呼ばれ、酸化クロムなどの無機クロム化合物や有機クロム錯体をシリカなどの担体に担持した触媒である。クロム触媒では得られるポリマーの分子量分布が広いという特長があり、主にボトルや自動車の燃料タンクなどのブロー成形の用途に使用されている。

Phillips 触媒と Ziegler 触媒は、ほぼ同じ時期に発見され、50 年を超える歴史を持ち、広く工業的に使用されてきた。

メタロセン触媒は、Kaminsky の貢献から Kaminsky 触媒と呼ばれることもある。Kaminsky らは、1980 年に、有機金属錯体であるジルコノセンと、トリメチルアルミニウムと水との反応物であるメチルアルミノキサン(MAO)を触媒として、高活性にてポリエチレンを合成した。これを基本技術とするメタロセン触媒は、比較的新しい触媒であるが、有機金属錯体の分子構造、すなわち錯体の配位子構造により活性点をデザインすることができることもあり、多くの大学や企業で研究され、工業化された。メタロセン触媒では分子量や組成が非常に均一なポリマーを製造することができ、フィルムなどの用途に使用されている。

これらの触媒は、それぞれ開発が進められ、性能が向上し、石油化学工業において重要な役割を果たしてきた。現在でも、さらなる活性点の制御など、難易度の高い課題に取り組まれている。また、メタロセン以外の有機金属錯体の研究もなされており、長鎖分岐を持つ新規なポリマーの合成も可能になってきている。

汎用樹脂の代表であるポリエチレン(PE)とポリプロピレン(PP)を最も多く製造しているのが、Ziegler-Natta 触媒と呼ばれる触媒である。この触媒によって、PE の半分程度、PP については 99%以上が製造されていると推定される。今回は、この Ziegler-Natta 触媒について述べる。Ziegler-Natta 触媒は、基本成分として塩化チタンと有機アルミニウム化合物(有機 Al)からなる触媒であり、1953 年の K. Ziegler による四塩化チタン( $TiCl_4$ )と有機 Al とからなる触媒を用いた PE 合成方法の発見、1954 年の G. Natta による三塩化チタン( $TiCl_3$ )と有機 Al とからなる触媒を用いた PP 合成方法の発見に始まったものである。活性点の構造や重合反応機構については、現在でもまだわかっていないことが多いが、有機 Al によってアルキル化された Ti が活性点と

なり、Ti 原子と C 原子との間にエチレンやプロピレンが挿入するという重合反応機構が、広く受け入れられている。

これらの発見から 1~3 年後には、Ziegler-Natta 触媒による PE および PP の製造が工業化された。この当時の触媒は、現在の触媒と比べれば、低い性能であった。その後、触媒の改良が進み、PE や PP の製造を飛躍的に効率化させることに貢献することとなった。さらに、PE や PP の品質が向上し、用途が拡大することにもつながった。全世界的に見れば、現在でも PE や PP の需要は、年間数%の伸びで拡大している。

工業化当初からの Ziegler-Natta 触媒の改良における触媒性能上のポイントは、主に活性の向上と、PP の立体規則性の向上であった。特に、PP が広く使用されるためには、強度、加工成形性などの品質レベルが高く、安価で生産できることが必要であった。そのためには、活性(固体触媒当たりの PP 生産量)が高く、高い立体規則性の PP を提供できる高性能触媒の開発が求められた。活性が向上することにより、生成した PE や PP から触媒残渣を除去する工程が省略できた。PP の立体規則性が向上することにより、PP の品質低下をもたらす立体規則性の低い PP を除去する工程も必須ではなくなった。工業化当初は、エチレンやプロピレンを有機溶媒中で重合反応させる重合プロセス(スラリー法)であったが、触媒の改良もあり、エチレンやプロピレンの気相中で重合反応させるプロセス(気相法)や、PP の場合では、液体プロピレン中で重合反応させるプロセス(バルク法)が、より効率的な重合プロセスとして登場し、主流となった。

Ziegler-Natta 触媒の改良アプローチのポイントは、Ti 成分の担体への担持と電子供与体の活用であった。担体としては塩化マグネシウム( $MgCl_2$ )が特に優れており、塩化 Ti を  $MgCl_2$  に担持した固体触媒成分と有機 Al とからなる触媒は、それ以前より飛躍的に活性が向上した。このタイプの触媒は 1960 年代後半に開発されており、先ず PE 用に適用された。ほぼ同時期に複数の会社から特許出願がなされたが、塩化 Ti の  $MgCl_2$  への担持方法はそれぞれ異なるアプローチであり、それらはいずれも現在の多くの Ziegler-Natta 触媒の基盤技術となっている。 $MgCl_2$  の効果については、活性点となる Ti 成分の高分散を可能としていることや、Mg と Ti との相互作用が考えられている。

高活性化に比べて、PP の立体規則性の向上には、 $MgCl_2$  担体の適用では、全く不十分であった。これに関しては、特定の電子供与体を用いた技術の登場で、PP 用の高性能触媒が誕生することとなった。すなわち、 $MgCl_2$  に塩化 Ti と特定の電子供与体(内部ドナー)を担持した固体触媒成分と有機 Al と特定の電子供与体(外部ドナー)からなる触媒である。1970 年代に、電子供与体として特定のエステル化合物(例えば、

安息香酸エチル)を用いた触媒が登場し、工業的にPPの製造に使用された。但し、このタイプは、活性の持続性などに問題があり、PPの立体規則性もまだ不十分であった。1980年代に、内部ドナーとして特定のジエステル化合物を、外部ドナーとしてケイ素化合物を用いた触媒が登場したことで決定的となった。この技術を基盤とした触媒が、PP製造用としての現在の主流である。このタイプの触媒に、各社様々な改良を加え、優れた触媒となった。1950年代に工業化された初期の触媒と比較すると、現在の触媒では、活性が50倍以上に向上し、PPの立体規則性は90%から97~99%にまで向上した。

触媒に対する期待、要求は、活性や立体規則性だけではない。これまでも、生成する重合体の品質向上や、重合体製造における製造コスト低減などの観点から、改良されてきた。ここまで広く使用され、石油化学工業の中で重要な役割を担ってきたZiegler-Natta触媒であるが、重合体の組成の均一性を高めることや、重合体の分子量分布の広さなどについても改良が必要である。今後も、生産性や重合体の品質を一段と向上させ、さらには、これまでのPEやPPでは不可能であった用途への適用(例えば、染色性、ガスバリア性、難燃性などを付与したPP)を可能とする触媒に向けた、難易度の高い課題に取り組む努力が継続されるであろう。

(東邦チタニウム株式会社)