

Title	オレフィン重合用高活性触媒に関する研究
Author(s)	豊田, 昭徳
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1808">https://hdl.handle.net/11094/1808</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

オレフィン重合用高活性触媒  
に関する研究

1989年

豊田昭徳

# 目 次

## 第一章 序論

- 1.1 はじめに
- 1.2 高活性触媒開発の経緯
- 1.3 高活性触媒開発の意義
- 1.4 本研究の内容
- 1.5 本研究の概要

## 第二章 高活性触媒およびLLDPE製造法

### 要旨

- 2.1 緒 言
- 2.2 結果及び考察
- 2.3 実験

## 第三章 担持型高活性バナジウム触媒を用いるエチレンと $\alpha$ -オレフィンの 170℃重合

### 要旨

- 3.1 緒 言
- 3.2 結果及び考察
- 3.3 実験

## 第四章 高活性触媒を用いるプロピレンの高立体規則性重合

－活性点の性質と電子供与体の作用

### 要旨

- 4.1 緒 言
- 4.2 結果及び考察

4.3 実験

第五章 高活性触媒を用いるプロピレンの高立体規則性重合

— 電子供与体の作用

要旨

5.1 緒言

5.2 結果及び考察

5.3 実験

第六章 高活性触媒を用いるスチレン重合

要旨

6.1 緒言

6.2 結果及び考察

6.3 実験

第七章 可溶性ハフニウム触媒を用いるプロピレンの高活性・高立体規則性重合

要旨

7.1 緒言

7.2 結果及び考察

7.3 実験

総括

謝辞

## 第一章 序論

### 1.1 はじめに

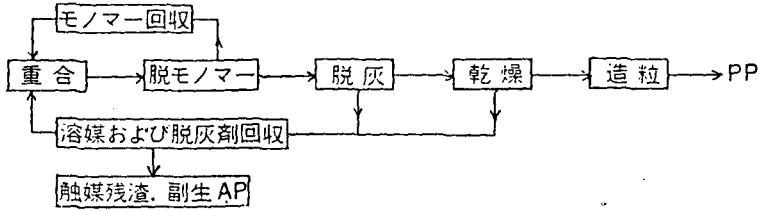
1953年 K. Ziegler、1954年 G. Nattaによる Ziegler-Natta触媒の登場は数多くのオレフィン系重合体群の創出を可能としつつある。高密度ポリエチレン (HDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、高立体規則性アイソタクチックポリプロピレン (PP)、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、エチレン・プロピレンゴム状共重合体 (EPR)、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体 (EPDM) 等、新たな分子構造をもち、特徴ある物性を有すオレフィン重合体群がそれらの例として挙げられる。その生産量はHDPE、PPだけでも国内生産高約200万トンにも達しており、Ziegler-Natta触媒の発見は今日のポリオレフィン工業隆盛への道を切り拓くものであったと言える。しかしながら、開発当時はこの触媒の性能は活性だけをみても極めて低いものであり、大量の触媒使用により重合体中には多量の触媒残さが残存することとなり、工業的製造プラントではポリマーからの脱触媒残さ除去工程や溶媒精製工程などの複雑な製造工程の必要があった。また特にポリプロピレン製造においては立体規則性の高いアイソタクチックPPが重要であり、立体規則性が充分でないことにより副成する立体規則性の低いアタクチックPPを製品から除去するための工程が備えられた。当初用いられた第一世代プロセスと呼ばれるオレフィン重合体製造プロセスの概略を図1.1に記す。当初においては、各ポリオレフィンの持つ特徴を引き出すため、および、商品価値増大のためのポリマー精製工程や不必要ポリマーの除去工程という複雑なプロセスの採用がなされており、品質改良の方法としても精製工程や触媒残さ除去工程の工夫や重合法の工夫などにより、ポリマー差別化の努力がなされていた。その後、ポリオレフィンの用途拡大とともに分子量分布や組成分布をはじめとするポリマー物性制御幅に関してもより高度なものが要求されるようになり、多くの研究者により性能向上研究が競って行われるところとなっ

た。しかしながら、1973年に起こったオイルショックによる原料オレフィン価格とエネルギーコストの高騰はオレフィン製造工業に対し深刻なダメージを与え、製造法における省資源・省エネルギーの達成を事業存立にとって不可欠なものとした。各社においては、ポリマー中残留触媒量低減によるプロセスからの脱触媒工程の省略を目指した触媒活性の高い触媒の開発、若しくは、プロピレン重合において、副成アタクチックPP量低減による収率向上および溶媒精製工程の簡略化を可能とする立体規則性能の向上した触媒の開発による第2世代プロセス、さらには脱触媒工程や脱アタクチック工程をも省略し得る触媒の開発、その上に、ポリマー粒子性状の制御をも可能とすることにより、ポリオレフィン製造の究極プロセスとも言われる気相重合法—第三世代プロセスを目指した触媒開発競争が繰り広げられることとなった。エチレン重合においては、触媒活性の低さに起因するポリマー中残留触媒成分除去工程の省略を可能とする高活性触媒の開発が各社の研究者の主要な目標となり、一方、活性のみならず立体規則性が要求されるプロピレン重合においては、副成アタクチックPPの製品中からの除去を不要とする高活性・高立体規則性触媒の開発が目標となった。表1. 1にオレフィン重合体製造における触媒および重合プロセスを示す。

次に、オレフィン系重合体の用途面からの展開状況をみると、今日においては成形性、コスト・パフォーマンスや強度／剛性バランス、等に優れている特徴を活かすことにより、製品は食品包装材料、容器用材料、土木・建築用材料、農業用資材、電子・電気部品用材料や自動車用材料として日常生活の必需品としての確固たる地位を築き上げている。広範囲な製品展開が可能となった原因としては、炭素及び水素のみからなる単純な組成をもつオレフィン系重合体ではあるが、重合体の分子構造や分子量分布等を制御することにより特徴ある物性を持つ重合体を得ようとする努力の集積の結果であった。触媒因子や重合因子と得られる重合体の分子構造や高次構造と物性との関係を表1. 2に示すが、近年ではさらに重合体の構造を精密制御することにより特徴ある製品の創出が可能となりつつある。高圧法低密度ポリエチレ

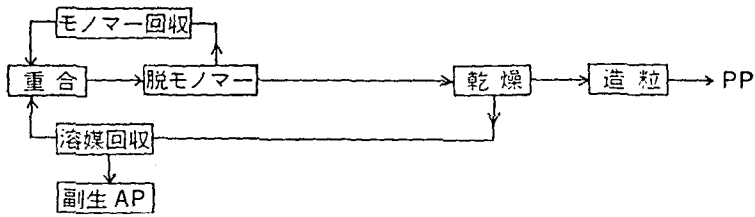
第一世代

溶媒重合プロセス(脱灰, 脱AP)

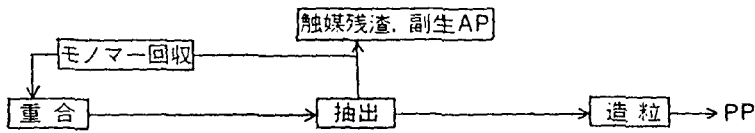


第二世代

(a) 溶媒重合プロセス(無脱灰)



(b) バルク重合プロセス(脱灰, 脱AP)



第三世代

気相重合プロセス(無脱灰, 無脱AP)

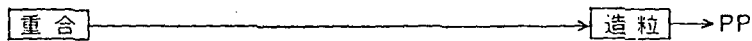


図 1. 1 ポリプロピレン製造プロセスのブロックダイヤグラム

ンを置き換える低圧法低密度ポリエチレン（LLDPE）、超高分子量ポリエチレンを用いた高強度・高弾性率繊維や非晶質ポリオレフィンを用いた光ディスク用基板が新たなポリオレフィンとして登場しており世の注目を集めている。さらに、今後一層、21世紀を目指した高性能ポリマー開発の要求が強まる中、コスト／パフォーマンスに優れた高性能オレフィン系重合体開発への鍵として、高活性・高性能触媒の開発が必要とされるようになった。

表 1. 1 オレフィン重合体の製造

区分	触媒系	重合法
高密度ポリエチレン、LLDPE	Ti 触媒/有機アルミ, Cr 系触媒 同上	気相、溶液、スラリー 同上
PP	Ti 触媒/有機アルミ	気相、スラリー
ポリプロピレン-1	Ti 触媒/有機アルミ	溶液、スラリー
EPR	V 触媒/有機アルミ	溶液
EPDM	V 触媒/有機アルミ	溶液
ポリブタジエン	Ni 触媒/有機アルミ	溶液



表 1. 2 オレフィン重合体の分子設計

重合	重合体物性		
	一次構造	高次構造	物性
モノマー	分子量	結晶構造	力学的性質
触媒	分子量分布	結晶化度	光学的性質
温度	短鎖分岐	非晶構造	電氣的性質
溶媒	長鎖分岐	タイ分子	耐久性
プロセス	立体規則性	球晶構造	ストレスクラック性
後処理	組成	集合状態	
	組成分布	分子配向	
		結晶配向	

## 1.2 高活性触媒開発の経緯

本項においては、省資源・省エネルギーのオレフィン重合プロセスや構造の制御されたオレフィン重合体の製造を可能としつつある高活性触媒の歴史に関し、主に特許面より概観する。

### 1.2.1 エチレン重合用高活性触媒開発の動き

エチレン重合用触媒としてはさきに述べたように、クロム酸化物等をシリカ等の担体に担持したCr（フィリップス）触媒、モリブデン化合物をアルミナ等に担持したスタンダード触媒があるが、ここでは現在工業的には主流となっている、チタン化合物と有機アルミニウムとの組み合わせからなるZiegler-Natta触媒における歴史に関して述べることにする。

Ziegler-Natta触媒の高活性化を検討する試みを特許に基づき調査してみると

活性種である遷移金属種を、1) 担体上に固体集合体として沈着させようと、する考え方、および2) 担体と反応させ分子状に担持させようとするものに分類される。前者としては、Zieglerの発明の2年後の1955年には早くもB. Petrochemicals社<sup>1)</sup>により活性種の高分散化による高活性化をねらいMgCO<sub>3</sub>、MgX<sub>2</sub>等の無機担体存在下に遷移金属化合物と有機Al化合物とを混合し還元により固体遷移金属化合物を生成させて担持触媒を合成するという特許が出願されている。1957年には、Hoechst社<sup>2)</sup>より無機化合物にTiCl<sub>4</sub>を吸着させ有機Alで還元沈着するという手法が報告されている。さらに、1960年には、Shell社<sup>3)</sup>よりコバルト、マグネシウム、セリウム、鉄のハロゲン化物結晶をチタン、バナジウム、ジルコニウムのハロゲン化物の分子的薄層でおおうと言う特許が出願されている。一方、後者としては、1960年に、Cabot社<sup>4)</sup>よりOH基含有微細無機固体をTiCl<sub>4</sub>溶液に浸漬し、

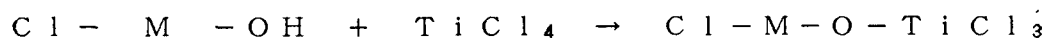


の反応でTi化合物を担持して触媒を合成する方法が出願されている。また、Solvay社<sup>5)</sup>よりも1960年には、OH基含有無機磷酸塩を担体とする触媒の合成が報告されている。

しかしながら、いずれの検討において得られ触媒の性能は実用レベルからほど遠く、アイデアの紹介というべきものであった。

つづいて、Solvay社は反応担持法の考え方に基づき、1963年2価金属(マグネシウム、カルシウム、ストロニウム、鉄、コバルト、ニッケル、およびマンガソ)のヒドロキシクロライドと過剰の遷移金属化合物との反応による担持法を提案した<sup>6)</sup>。Solvay社は、その中で、Mg(OH)Cl等の化合物を用いる系の検討を行っているが、特許記載例(特公昭44-5547, example 1)によると、触媒中Ti担持量12mg/gの触媒とトリイソブチルアルミニウムを助触媒とした系に於て、 $P_{C_2}/P_{H_2} = 10 \text{ kg/cm}^2/10 \text{ kg/cm}^2$ , 90°C x 2 hr重合の条件下、活性1,500 g-PE/g-catと、非担持型の触媒の活性に比べ、10倍程度の活性を持つ触媒が得られている。

S o l v a y 社の触媒開発の考え方<sup>6)</sup>は2価金属のヒドロキシクロライド化合物担体上の水酸基と遷移金属化合物特にチタン化合物が次式のごとく反応、化学的に結合することにより担体表面に担持されると考えていた。



S o l v a y 社の触媒は従来のTiCl<sub>3</sub>をベースとする非担持型触媒に比べ大幅な活性向上があったものとして評価されるものであるが、ポリマー粒子形状が不揃いであることや担持可能なTi原子の重量が少ないため担持触媒当りの活性が低くポリマー中の塩素が多量に残存するなどS o l v a y 社触媒を工業化するにはまだ多くの問題を有するものであった。

#### 1.2.2 高活性塩化マグネシウム担持チタン触媒

塩化マグネシウム化合物を利用した高活性触媒が1968年、まず三井石油化学<sup>7)</sup>が、つづいてMontecatini社<sup>8)</sup>、より発表された。無水塩化マグネシウムは高結晶性であり通常の条件下ではチタン化合物の担持は起らないが、三井石油化学では一旦、塩化マグネシウムと電子供与体との付加物を合成したのち、付加物と遷移金属化合物との反応により担持触媒を得るという方法を見いだした。更にMontecatini社、三井石油化学では塩化マグネシウムとチタンハロゲン化物を機械的に共粉碎することにより高活性触媒を得るという方法を提案した<sup>9), 10)</sup>。これら塩化マグネシウム担持型チタン触媒の活性は通常の工業で採用されている条件下で10,000g-PE/g-Catにも達し、所期の目的であるエチレン重合工程において、触媒残査工程の省略等、プロセスの大幅な簡略化を可能するに足るものであった。この塩化マグネシウムの高活性化に対する特異的な作用については多くの議論がなされることになる。

### 1.2.3 エチレン重合用高活性触媒の展開

三井石油化学やMontecatini社からの相次いで提案や実用化はまずエチレン重合へ適用され、高活性化によりポリマー中残留触媒残さ除去工程の省略が達成された。両者の成功に刺激された各社とも、エチレン重合用高活性触媒を色々なマグネシウム化合物を用いて合成していった。出発物質としては上記で述べた化合物の他、マグネシウムアルコラート<sup>11)</sup>、アルコキシマグネシウムハライド<sup>12)</sup>、酸化マグネシウム<sup>13)</sup>、グリニア試薬や有機マグネシウム化合物<sup>14), 15), 16)</sup>、カルボン酸マグネシウム<sup>17)</sup>、マグネシウム金属<sup>18)</sup>、さらには、マグネシウム化合物とシリカやアルミナとの組合せた系<sup>19)</sup>、マグネシウムの複合酸化物を用いる方法<sup>20)</sup>等多くの提案がなされている。

いずれの系においても、触媒合成時に担体化合物を大量のチタン化合物ときびしい条件下反応させることが高活性触媒とするためには必要であり、本質的には塩化マグネシウムが生成し、高活性化をもたらしていると考えられる。

更に近年では、ポリエチレン重合体の物性幅の拡大、線状低密度ポリエチレンの開発や、溶液重合法、気相重合法、スラリー重合法等の重合法に併せた触媒の開発、分子量、分子量分布、組成分布、等の重合体物性の精密制御を可能とする触媒、さらには重合体粉末の粒子形状の制御を可能とする触媒や、経済的に優れた重合法の提案、等について多数の特許、文献が報告されている。また、オレフィン重合体製造分野で大きな位置をしめるプロピレン重合への展開がなされるなど、塩化マグネシウム担持チタン触媒が以降の触媒開発の主流となっていった。

### 1.2.4 プロピレン重合用高活性・高立体規則性触媒

高立体規則性ポリプロピレンを得る方法としては紫色三塩化チタン ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -型三塩化チタン) とジエチルアルミニウムクロライドを代表例とするアルキルアルミニウムハライドとを組み合わせた触媒系を用いる方法が工

業的手法として独占的に使われてきた。高活性化と高立体規則性化は二律背反で両者を同時に達成することはきわめて困難と考えられていたが、次の二つの方向が高活性、高立体規則性触媒開発の方向として試みられていた。一つは非担持型三塩化チタンの高活性化による方法であり、三塩化チタンの高分散化を狙い無機酸化物上に三塩化チタンを分散担持する方法、四塩化チタンを有機マグネシウムで還元し、熱処理を加えることにより担持型紫色三塩化チタンを得ようとする方法で、これまでの三塩化チタンの改良を図ろうとする試みであった。他の一つは、一足先に実用段階まで進んでいたエチレン重合用高活性 $MgCl_2$ 担持型Ti触媒（助触媒としてはトリアルキルアルミニウムが主に用いられていた）からの展開であった。後者の系は、活性的には十分高いが、立体規則性（沸騰n-ヘプタン抽出残率）で50%以下と三塩化チタン系での90%以上と比べるときわめて低いものであった。

#### ①三塩化チタンからの展開

アイソタクチックPPを製造し得る $TiCl_3$ は紫色 $TiCl_3$ であり、工業的には、 $TiCl_4$ を金属アルミニウムで還元後、得られた $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$ の平均組成を有す固体をボールミル等による機械粉碎により活性化することにより得られる触媒が主に使用されていた。性能は表1. 3に示されるものであった。

$TiCl_3$ の高活性化の方向としては、比表面積の増大をねらった検討が多く図られてきた<sup>21)</sup>。工業的に使用されている $TiCl_3 \cdot AA$ は比表面積が約30 m<sup>2</sup>/g、活性は20 g-PP/g-cat·hr·atmである。高性能化の方向は $TiCl_3 \cdot AA$ 中に存在する塩化アルミニウムを積極的に抽出する事により、高表面積化、高活性化を図ろうとする動きであった<sup>23a, b)</sup>。この考え方に基づきトルエン中アニソールやブチルエーテル等の電子供与体で三塩化チタンを処理することにより、100 m<sup>2</sup>/gへの比表面積増大と約50 g-PP/g-cat·hr·atmへの活性増大が達成された。さらに、Solvay社はこの考え方を進め<sup>24), 25)</sup>、 $TiCl_4$ を有機アルミニウムとくにジエチルアルミニウムクロリドで還元することにより $TiCl_3$ とアルミニウム化合物との複合体をつくり、さらにイソアミルエーテル

表 1.3 プロピレン重合用触媒の変遷

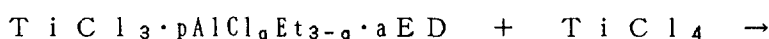
触 媒	活 性 [g-PP/mmol·Ti·hr·atm]	I. I. [%]
TiCl <sub>3</sub> -Et <sub>2</sub> AlCl	約 4	90
ソルベイ触媒 (改良 TiCl <sub>3</sub> 触媒)	約 30	95
三井石化・モンテジソン社初期触媒	約 1,000	92~94
三井石化・モンテジソン社最新触媒	1,000~3,000	>98

やブチルエーテル等の電子供与体でアルミニウム化合物を抽出したのち、さらに大量の  $TiCl_4$  で処理する方法（下式）により、比表面積  $150 \sim 200 m^2/g$  ときわめて大きな比表面積を有し、活性も約  $200 g-PP/g-cat \cdot hr \cdot atm$  に増大した  $\delta$  型三塩化チタンをつくることに成功した。

反応式



(ED; Electron donor)



Solvay 三塩化チタン

還元固体 [A] を ED で抽出し、さらに  $TiCl_4$  で処理することにより、 $50 \sim 1,00 \text{ \AA}$  の直径を持つ microcrystallite の集合体からなる spogospheres の三塩化チタンができるとされている。特殊な構造を持つために、Solvay 社三塩化チタンは大きな比表面積及び見かけ比重を示し、また、アイソタクチック PP 製造に有用な  $\delta$  型三塩化チタンとなっている。重合性能を調べてみても表 1. 3 のごとく、活性、立体規則性は従来の  $TiCl_3 \cdot AA$  に比べ高いものとなっている。

Solvay 社の発表以来、多くの類似の特許が出願されている。例えば、三塩化チタンを有機極性溶媒によりいったん溶解後、析出化剤により析出させる方法<sup>26), 27)</sup>、または  $TiCl_4$  をアルキルアルミニウムで還元して得たのちに固体三塩化チタンを沃素等のハロゲン化物により処理することにより高活性三塩化チタン触媒を得ようとする方法<sup>28), 29)</sup> 等である。Solvay 型の三塩化チタンは従来の  $TiCl_3 \cdot AA$  に比べ約 10 倍高い活性また立体規則性の向上など、工業上は大いに意味のある発明であり、また実際に工業的にも使用されてはいるが、完全に触媒残さ除去工程や脱アタクチックポリマー工程を同時に省略するにはポリマー中の残留塩素による発錆の問題、およびアタクチ

クポリマーの存在による製品のベタツキの存在等、未だ性能が不十分であり、究極プロセスー触媒残さ除去工程及びアタクチックポリマー除去工程の両者同時省略プロセスーの完成は次項でのべる高活性・高立体規則性塩化マグネシウム担持型チタン触媒の登場を待たねばならなかった。

## ②MgCl<sub>2</sub>担持型Ti触媒よりのアプローチ

1971年Montedison社<sup>30), 31)</sup>は塩化マグネシウム担持型チタン触媒にエステル、アミン等の電子供与体を組み合わせると、ある程度高活性で高立体規則性のポリプロピレンが得られたと報告した。1974年三井石油化学<sup>32), 33)</sup>は塩化マグネシウムと電子供与体とを予め反応させたのち、四塩化チタン等と反応させると塩化マグネシウム上に四塩化チタンと電子供与体が同時に担持され、更に高活性で高立体規則性のポリプロピレンが得られることを見いだした。三井石油化学およびMontedison社はその後協同研究を開始し、世界で始めての第二世代PP用高活性触媒<sup>34)</sup>、ついで無脱灰、無脱アタ、さらにはノンペライズプロセスをも可能とする高活性・高立体規則性触媒群の開発と、それらの実プラントへの適用、第三世代PP製造プロセスの開発達成と世界をリードするとともに、両者が開発した第三世代プロセス用触媒はポリプロピレン製造法の大転換を可能ならしめるものとなっている<sup>35), 36)</sup>。

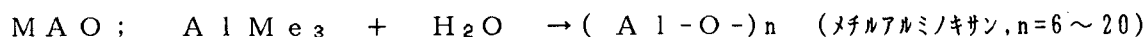
高活性、高立体規則性触媒に関する特許記載例から電子供与体としてはエステル、アミン、アルコキシシランをはじめとして各種のものが利用されており<sup>37)</sup>、性能は極めて高いところまで制御できるようになっている。

更に近年では重合体粒子の粒子性状制御に関するもの出願も多くみられる。通常は炭化水素溶媒不溶である塩化マグネシウムを電子供与体と錯化させることにより可溶とした物や炭化水素溶媒可溶有機マグネシウム類から粒形の制御された触媒粒子を沈澱として得る方法、種種の方法で得た粒子性状の良い担体を用いて触媒を得る方法、ポリマーやシリカを担体として用いることにより粒子性状の良い触媒を得る方法などが提案されている。ポリマーとして数10μmより数mmの直径を持つポリマーの合成が可能となっている。



### 1.2.5 シクロペンタジエニル基を配位子として持つメタロセン化合物とメチルアルミノキサンとの組合せ系

ビスシクロペンタジエニルジルコニウムダイクロライド ( $Cp_2ZrCl_2$ ) / メチルアルミノキサン (MAO) 系が高活性  $MgCl_2/TiCl_4$  触媒系よりエチレン重合において約 100 倍高い活性を示すという、Kaminsky らによる発表<sup>38)</sup>以来、多くの研究がなされている。



Me

$Cp_2ZrXY$  の配位子 Y, Y により性能は大きく変化する。X, Y をメチル基とした塩素をもたない  $Cp_2ZrMe_2$  も高活性を示す。 $Cp_2ZrCl_2/MAO$  系は生成ポリエチレンの  $M_w/M_n$  が 2 と従来の固体 Ti 触媒系の約 4 以上に比べ狭い<sup>39)</sup>、またエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合においては組成分布の狭い共重合体を製造し得る、プロピレン重合では完全アタクチック PP を製造し得る<sup>39)</sup>、等の特徴を有している。また、プロピレン重合においては、 $Cp_2TiPh_2$  を用いるとステレオブロック PP<sup>40)</sup> が得られる。さらに、プロピレンの高立体規則性重合には、固体表面が必要と考えられていたが、エチレンビスインデニルジルコニウムダイクロライドと MAO とを組み合わせた可溶性触媒<sup>41)</sup> により、高活性かつ活性の経時的な低下も小さく、高立体規則性 PP が得られる。但し、生成 PP の分子量は 15 °C でも 5.5 万と市販 PP の 20 ~ 50 万に比べ低い。中心金属を Zr から Hf にかえたエチレンビスインデニルハフニウムダイクロライド / MAO 系、30 °C プロピレン重合で分子量 36 万の高分子量、高立体規則性 PP が得られると報告<sup>42)</sup> されている。生成 PP の分子構造についての報告<sup>43)</sup>、光学活性なジルコノセン化合物を用いた光学活性 PP の合成についての報告<sup>44)</sup>、さらには、イソピリデンシクロペンタジエンフルオレニルジルコニウムダイクロライドを用いると高シンジオタクチック度のシンジオタクチックの PP が得られるという報告<sup>45)</sup> もある。

以上のように、メタロセン / アルミノキサン触媒系はオレフィン重合体構造の精密制御法としてまた高性能重合体開発の大きな可能性を示したものと

して今後の発展が期待される触媒系であるといえる。

#### Reference

1. British Patent 841,822 to British Petrochemicals
2. British Patent 877,457 to Hoechst
3. US Patent 3238146 to Shell
4. Japanese Patent 69-25353 to Cabot
5. US Patent 3214417 to Solvay
6. US Patent 3400110 to Solvay  
US Patent 3454547 to Solvay
7. US Patent 3642746 to Mitsui Petrochemicals
8. British Patent 1288594 to Montecatini
9. British Patent 1286867 to Montecatini
10. Japanese Patent 72-19885 to Mitsui Petrochemicals
11. US Patent 3644318 to Hoechst
12. British Patent 1275641 to Solvay
13. US Patent 3752449 to Mitsui Petrochemicals
14. Japanese Laid-Open Patent 72-42283 to Montecatini
15. Japanese Laid-Open Patent 73-17585 to Nachtdachemie
16. Japanese Laid-Open Patent 73-92489 to Nissan Chemicals
17. Japan Patent 75-25948 to Mitsubishi Chemicals
18. Japanese Laid-Open Patent 75-9683 to Nippon Oil
19. Japanese Laid-Open Patent 74-8571 to Solvay
20. Netherland Patent 7206596 to BASF
21. 慶伊富永、鈴木東義、曾我和雄、旭硝子工業奨励技術会研究報告、12  
155(1966)

- 22a. 山口和夫、高分子、30, 199(1981)
- 22b. Japanese Laid-Open Patent 79-93691 to Mitsubishi Chemicals
- 23a. Japan Patent 74-1947 to Mitsui Petrochemicals
- 23b. Japan Patent 75-19155 to Mitsui Petrochemicals
24. Japanese Laid-Open Patent 72-34478 to Solvay
25. Japanese Laid-Open Patent 74-59094 to Solvay
26. Japanese Laid-Open Patent 77-82987 to Mitsubishi Chemicals
27. Japanese Laid-Open Patent 77-91794 to Mitsubishi Chemicals
28. Japanese Laid-Open Patent 77-89190 to Sumitomo Chemicals
29. Japanese Laid-Open Patent 78-65286 to Tonen
30. Japanese Laid-Open Patent 73-16986 to Montedison
31. Japanese Laid-Open Patent 73-16988 to Montedison
32. Japanese Laid-Open Patent 75-36786 to Mitsui Petrochemicals
33. Japanese Laid-Open Patent 75-126590 to Mitsui Petrochemicals
34. Japanese Laid-Open Patent 77-151691 to Montedison and Mitsui Petrochemicals
35. 柏典夫、神田晴行、化学工学、49, 365(1985)
36. P. Galli, P. C. Barbe and L. Noristi, *Angew. Makromol. Chem.*, 120, 73(1984)
37. 曾我和雄、触媒、28, 23(1986)
38. H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer and R. Woldt, *Angew. Chem.*, 92, 390(1980)
39. W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn and R. Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 4, 417(1983)
40. J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6355(1984)
41. W. Kaminsky, K. Kulper, H. H. Brintzinger and F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.*, 97, 507(1985)
42. J. A. Ewen, *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for*

Olefin Polymerization , W.Kaminsky and H.Sinn (eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988,p281

43. A.Grassi, A.Zambelli, L.Niedoba, L.Resconi, E.Albizzati and R.Mazzocchi, *Macromolecules*, 21, 617(1988)
44. W.Kaminsky, K.Kulper and S.Niedoba, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, 3, 377(1986)
45. J.A.Ewen, R.L.Jones, A.R.Razavi, J.D.Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 6255(1988)

### 1.3 本研究の意義

本研究ではオレフィン重合体製造法の大幅な合理化を可能とし、さらには生成ポリエチレンやポリプロピレン、等オレフィン重合体の分子構造の精密制御を実現させつつある高活性塩化マグネシウム担持型チタン触媒の性能、近年注目を集めている可溶性ハフニウム触媒系さらにはLLDPE製造法や触媒に関する研究をまとめたものである。

表1. 4にオレフィン重合用触媒の活性点性質と反映される触媒性能の関係を示す。Ziegler-Natta触媒系は、遷移金属化合物、有機アルミニウムや電子供与体から構成される複合触媒であること、また、不均一触媒系が多いことより重合活性点の特定に困難が伴い、解析には難しさがある。しかし現在においては、速度論的解析法や生成ポリマーの解析法の発展により、また、機器分析技術の発展により、より確度の高い、活性点の性質についての情報が得られるようになってきている。さらに、従来は三塩化チタンでしか達し得なかったプロピレン重合における高立体規則性も、塩化マグネシウム担持型チタン触媒での電子供与体の選択系や可溶性触媒であるエチレンビスインデニルジルコニウムダイクロライドやエチレンビスインデニルハフニウムダイクロライドとアルミノキサンの組み合わせ系での高活性・高立体規則性達成により、新たな情報が得られるようになっている。いずれの系においても多くの研究がなされ色々な角度からの検討結果の報告がなされているが、両系に対してさらに詳細な検討を加えることによって、両系の特徴や両触媒系活性点性質を調べ、今後のオレフィン重合用触媒活性点性質精密制御法の指針としようとした。

---

活性点の性質

活性種濃度

生長速度定数

連鎖移動速度定数

立体規則性

位置規則性

共重合性 ( $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_1 \times r_2$ )

反映される性能

活性

分子量、分子量分布

立体規則性

位置規則性

組成、シーケンス

活性点の集合としての性質

位置、性質分布、一次粒子径

二次粒子径、一次粒子間の

結合力、等

重合体粒子性状

粒度、粒径、見かけ密度、

等

#### 1.4 本研究の目的

本研究では第2章において、塩化マグネシウム担持型チタン触媒を用いたLLDPE製造法、触媒の性能や活性点の性質についての研究に関する検討結果を述べる。第3章ではバナジウム触媒を用いたエチレンと少量の $\alpha$ -オレフィンの共重合を行い、チタン系触媒での結果と比較した。第4及び5章では塩化マグネシウム担持型チタン触媒を使用したプロピレン重合を行い、立体規則性重合における電子供与体の役割、電子供与体と活性点との相互作用に関し議論する。同様に、第6章では塩化マグネシウム担持型チタン触媒を用い、スチレンの重合を行いプロピレン重合の場合との比較を行う。第7章では近年注目を集めている可溶性ハフニウム触媒系を用いたプロピレン重合を行い、得られるポリプロピレン分子構造の特徴や触媒の特徴に関し、検討を行った。これらの検討結果をもとに、高活性触媒の性能の詳細、活性点の性質を明らかにしようとするとともに、触媒活性点の性質制御法について検討を加えた。

## 1.5 本研究の概要

本研究においては、高活性 $MgCl_2$ 担持型 $Ti$ 触媒、高活性 $V$ 触媒、可溶性 $Hf$ 触媒を用い、各種オレフィン重合における触媒性能の検討を行い、活性点の性質の把握および制御法についての研究を行った。

### 第一章 緒言

本論文の目的及びオレフィン重合用触媒研究、開発の歴史、意義に関しまとめた。

### 第二章 線状低密度ポリエチレン(LLDPE)製造法及びその触媒

高活性 $MgCl_2$ 担持型 $Ti$ 触媒開発の考え方および $MgCl_2$ と $TiCl_4$ 共粉碎触媒系の挙動解析をするとともにLLDPE製造用触媒に要求される性能を論じた。

### 第三章 バナジウム触媒によるLLDPEの合成

高活性 $V$ 触媒によるエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合を行い、 $MgCl_2/TiCl_4$ 系触媒と性質の違いを論じた。

### 第四章 高活性 $MgCl_2$ 担持型 $Ti$ 触媒によるプロピレンの重合

$MgCl_2/TiCl_4$ /安息香酸エチル/ $AlEt_3$ 触媒系によるプロピレン重合を行い、重合体の溶媒分別結果から活性点の性質、安息香酸エチルの作用に関し検討した。

### 第五章 電子供与体の効果

電子供与体として安息香酸エチル及び立体障害の大きいアミンを用い、さらに電子供与体の効果に関し検討を行った。

### 第六章 高活性 $MgCl_2$ 担持型 $Ti$ 触媒によるスチレンの重合

$MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3$ 触媒によるスチレンの重合を行い、生成ポリスチレンの立体規則性を議論するとともに、活性点数の測定等の検討結果からモノマーの違いによる触媒性能の変化を論じた。

### 第七章 可溶性 $Hf$ 触媒によるプロピレンの重合

エチレンビスインデニルハフニウムイクライト $(Et(Ind)_2HfCl_2)$ とメチルアルモキサン(MAO)との組み合わせ系でプロピレンの重合を行い、重合温度変化による性能の変化や生成ポリマーの解析結果から可溶性 $Hf$ 触媒系活性点の特徴を調べた。



本論文に関連のある発表論文は以下の通りである。

1. Solution copolymerization of ethylene with  $\alpha$ -olefin by vanadium catalyst (第3章)  
N.Kashiwa, T.Tsutsui and A.Toyota  
Polym. Bull., 13, 511 - 517 (1985)
2. L L D P E 製造法およびその触媒 (第2章)  
柏 典夫、豊田昭徳  
石油学会誌 28, 355 - 362 (1985)
3. Polymerization of styrene versus propylene with  $MgCl_2$  supported catalysts (第6章)  
N.Kashiwa, A.Toyota and J.Yoshitake  
"Advances in Polyolefins" (Eds. R.B.Seymour and T.Cheng)  
Plenum, New York, p323 - 335 (1987)
4. Studies on propylene polymerization with a highly active  $MgCl_2$  supported  $TiCl_4$  catalyst system (第4章)  
N.Kashiwa, J.Yoshitake and A.Toyota  
Polym. Bull., 19, 333 - 338 (1988)
5. Highly active and highly stereospecific  $MgCl_2$  supported Ti catalyst system - Function of Lewis base (第5章)  
A.Toyota, S.Wada and N.Kashiwa  
Proceedings of "The Spring National Meeting of AIChE" in Houston, Texas, April 2-6, (1989) submitted, in press
6. Polymerization of propylene with an ethylenebis-(1-indenyl)hafnium dichloride and methylaluminumoxane catalyst system (第7章)  
A.Toyota, T.Tsutsui and N.Kashiwa  
Journal of Molecular Catalysis, in press

The related papers

1. MgCl<sub>2</sub> supported titanium catalyst prepared by mechanical pulverization

N. Kashiwa and A. Toyota

Polym. Bull., 11, 471 - 477 (1984)

関連特許出願

登録	30件
公告	30件
公開	56件

## 第2章 LLDP E製造法及びその触媒

### 要旨

線状低密度ポリエチレン (LLDP E) 製造法の大幅な合理化やLLDP E品質の向上に大いに貢献している塩化マグネシウム担持型チタン触媒の活性点の性質およびそれを用いたエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの高温溶液共重合挙動を調べた。

その結果、塩化マグネシウム担持型チタン触媒合成方法の一つとしてMgCl<sub>2</sub>とTiCl<sub>4</sub>との共粉碎法を検討、適当量のTiCl<sub>4</sub>はMgCl<sub>2</sub>結晶の微細化に寄与する効果を有すとともに粉碎の初期に担持されたTiCl<sub>4</sub>は高活性を示すことを見いだした。粉碎の初期においては、MgCl<sub>2</sub>結晶の露出部に担持されると結論した。

MgCl<sub>2</sub>担持Ti触媒を用いるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの高温溶液共重合において炭素数が大きいオレフィンほど反応率が低くなること、LLDP E製造においては高級 $\alpha$ -オレフィンに対する反応性の高い触媒の必要性を示した。また、生成重合体の分子量分布がモノマー含量の増加に連れ広がること、またその原因が触媒活性点の不均一性によることを明かにし、狭分子量分布共重合体を得ようとする場合には触媒活性点性質の生長速度定数、連鎖移動定数の制御が必要であることを示した。

### 2.1 緒言

現在ポリエチレンの全世界における生産高は約1500～2000万トン/年の規模に達する。通常、ポリエチレンは1)ラジカル開始剤を用いて約1000気圧以上の高圧下、製造される低密度ポリエチレン(LDP E)、および、2)フィリップス触媒(Cr系)およびチーグラ触媒(Ti系)を用いLDP Eよりも穏やかな条件下製造される高密度ポリエチレン(HDP E)の二つに大別される。両者はその固有の性質の特徴を生かし、それぞれの用途分野に於て大きな生長を遂げてきたが、近年のオイルショックによるエネルギー及び設備費の高騰はこれらの生産環境を一変させ、エネルギー

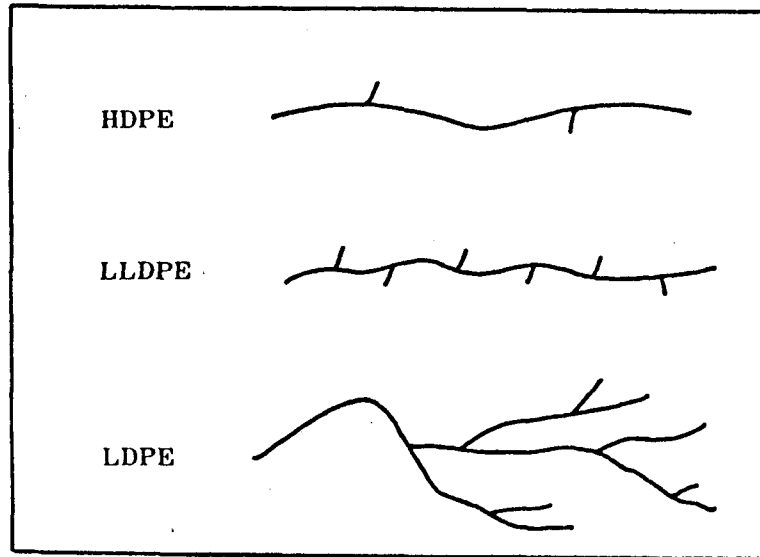


Figure 2.1 Molecular Structure of Various Polyethylenes

Table 2.1 Comparison of LLDPE with LDPE and HDPE<sup>2)</sup>

Property	Comparison with LDPE	Comparison with HDPE
Tensile Strength	Higher	Lower
Elongation	Higher	Higher
Impact Resistance	Better	Similar
ESCR	Better	Same
Heat Resistance	15°C Higher	Lower
Processability	More Difficult	Easier
Haze	Worse	Better
Gloss	Worse	Better

多消費型のLDPEに変わる同じ密度領域の第三のポリエチレン”LLDPE”が注目を集めることになった。

LLDPEはフィリップス触媒やチーグラ触媒を用い、エチレンに少量の $\alpha$ -オレフィンを共重合させることにより製造される。その構造の概念図をFigure 2. 1に示す。LDPEが分子内に多くの長鎖分岐、短鎖分岐を有しこれら分岐が結晶化を阻害するため密度は $0.91 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ と低いのにたいし、HDPEは直鎖状で分子内にわずかの短鎖分岐しか有しないため、その密度 $0.95 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ と高い。一方、LLDPEは直鎖状ではあるが、短鎖分岐が多く導入されていることにより密度的にはLDPEと同じ範囲をカバーしている。LLDPEにおいては、導入された分岐の種類、導入のされ方により物性が異なることより、モノマーの選択、導入法が高品質のLLDPEを製造する上において最も大切なことになる。Table 2. 1にLLDPE物性とLDPEおよびHDPE物性との比較を示す。また、モノマーとしてブテン、ヘキセン、およびオクテンを用いたLLDPEの物性をFigure 2. 2, 2. 3に示す。炭素数6以上の高級 $\alpha$ -オレフィンをモノマーとした場合には、ブテンの場合に比べ、同じ密度で比較して耐衝撃性に優れたLLDPEとなることが分かる。次に、Figure 2. 4にLLDPEの組成分布とフィルムの透明性との関係を示す。組成分布が狭くなると透明性の向上が達成されることが分かる。

LLDPEの工業的製造法としては、気相法、スラリー法、溶液法及び高圧法がある。各製造法の特徴およびコストをTable 2. 2に示す。気相法はコスト的には最も優れているが、品質のレベルや品質の多様化に問題があり、またモノマーとして高沸点の高級 $\alpha$ -オレフィンを使用する際には、全系を気相に保持するために製造可能密度に限界がでてくる。スラリー法は、密度低下時や高級 $\alpha$ -オレフィン使用時に於て、生成ポリマーの膨潤や見かけ密度の低下が起り運転安定性のための良スラリー性状の維持に問題がでて来る。高圧法は、既存のLDPE用プロセスをLLDPE用に転換使用する方法であるが、高級 $\alpha$ -オレフィン使用時に問題があるとされる。溶液法は、設備費

Table 2.2 Comparison of LLDPE Processes

Process	Companies	Pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	Temperature (°C)	Comonomer	Plants Costs (millions \$)	Product Costs* (\$/ton)
Gas-Phase Slurry	Union Carbide Phillips Showa Denko	21	95	butene	31.7	579
		32	95	butene hexene		
Converted High Pressure Solution	CDF Mitsui Petro- Chemical Du Pont C. Dow	1,400	200	butene	33.7	628
		28—42	200—230	butene hexene octene		
High Pressure		1,000—3,000	200—300		72.3	736

\* Europ. Chem. News, June 30 (1978)

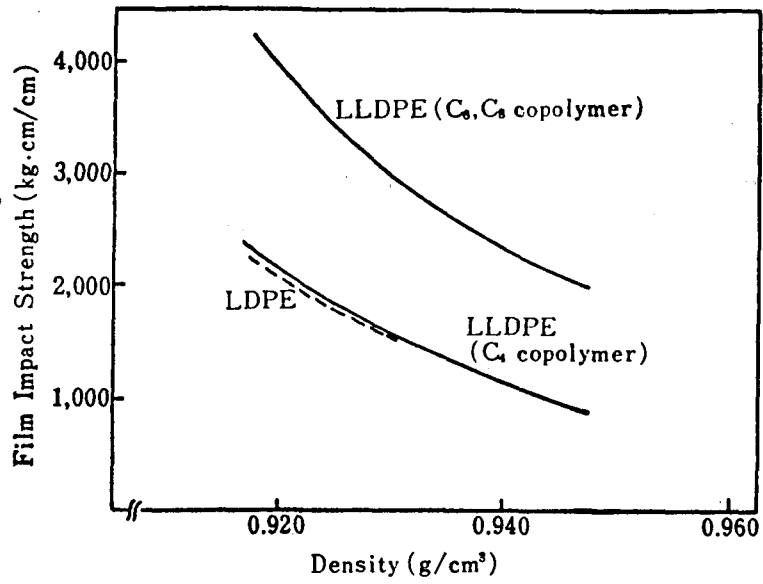


Figure 2.2 Film Impact Strength vs. Density

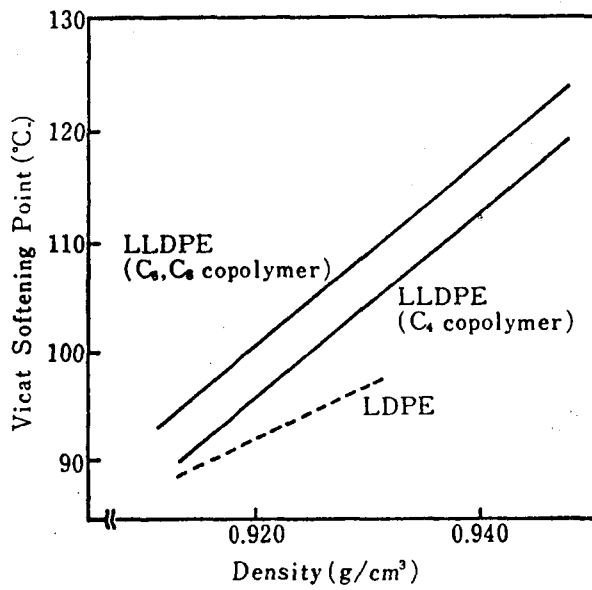


Figure 2.3 Vicat Softening Point vs. Density

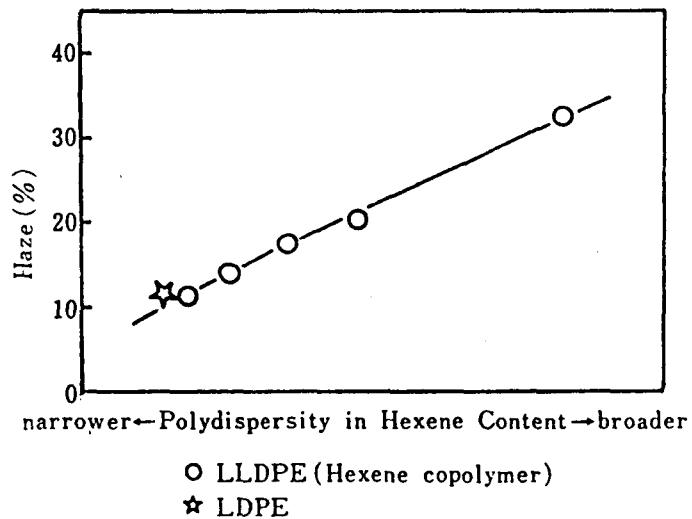


Figure 2.4 Haze vs. Polydispersity in Hexene Content

は高いことや高分子量ポリマー製造時に溶液粘度が高くなり生産性が低くなるという問題点はあるが、溶媒にポリマーを溶解させながら重合を行う方法であるため、高・低密度ポリマーの全範囲にわたって重合が可能なこと、高級 $\alpha$ -オレフィンとの共重合も製造上問題がないこと、また重合も均一溶液状態で進むため、他の気相法やスラリー法での問題点の一つである重合系の不均一性からくる製品品質の悪化問題も少ないという特徴を有している。

溶液法LLDPEは1960年、du Pont of Canadaにおいて工業化されていた。しかしながら、当時使用されていたチーグラ触媒の性能、特に重合活性は十分とは言えず100気圧を越える高い重合圧力下でのポリマー製造条件下においても、生成ポリマー中に多量の触媒成分が残留することになり、高圧重合の他に高粘度溶液からこれら触媒成分を分離、除去する複雑な工程が必要とされた。また、当時の方法で製造されたLLDPEは組成分布が広いため、LDPEにくらべフィルムの透明性が悪い等、品質面に於てLDPEに比べ劣ったものであった。

以上の背景の下、合理化されたプロセスの完成、製品品質の改良を同時に達成する手段として高活性高性能触媒の開発競争が全世界的規模で行われることになった。

1968年、塩化マグネシウムと四塩化チタンを共粉砕することにより得た触媒および塩化マグネシウムをアルコール若しくは酢酸メチルとの付加化合物を四塩化チタンと反応させることにより得た塩化マグネシウム担持型チタン触媒が、非担持型触媒三塩化チタンに比べ70～90倍の高活性を示すことを世界で初めて見いだされて以来、世界各社で検討された結果、マグネシウム化合物としては、塩化マグネシウムだけでなく酸化マグネシウム、マグネシウムアルコラートや有機マグネシウム等各種のものが高活性触媒の合成に有効であることが分かっている。

ここでは、LLDPE製造に使用される高活性塩化マグネシウム担持型四塩化チタン触媒の性質、および高温溶液重合法エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合での重合挙動を概説することにする。



## 2.2 結果及び考察

### 2.2.1 塩化マグネシウム-チタン化合物共粉碎触媒

塩化マグネシウム単独および塩化マグネシウム-四塩化チタン ( $Ti/Mg=0, 0.12, 0.20$  molar ratio) をそれぞれ回転式ボールミルにより粉碎した場合の比表面積もしくは XRD ピーク半価幅とボールミル時間の関係をそれぞれ Figure 2. 5, 2. 6 に示す。粉碎初期の比表面積増加率は、添加四塩化チタン量により変化し、 $Ti/Mg=0.2$  の時が最も早く、 $Ti/Mg=0, 0.12$  の順であった。この事実は、適量の  $Ti$  化合物は塩化マグネシウム結晶格子を破壊する作用を有すことを示す。四塩化チタン量の多い  $Ti/Mg=0.2$  の場合は過剰の四塩化チタンが潤滑油的な作用をするために粉碎効率を下げたものと考えられる。また、四塩化チタンが存在する系では比表面積に極大が存在するのに対し、不存在系では増加したのち一定値を取る。このことは、塩化マグネシウムに担持された四塩化チタンが比表面積を減少させる効果も有していることを示している。次に、半価幅と粉碎時間の関係を調べた。ここで XRD における半価幅の増大は  $MgCl_2$  の平均結晶粒径の微細化を意味する。Figure 2. 5 に示すように  $Ti/Mg$  比は、比表面積に与えた効果と同じ様な効果を  $MgCl_2$  半価幅に与えた。すなわち、半価幅の増加速度は  $Ti/Mg = 0.12 > 0 > 0.20$  となる。しかしながら、比表面積の場合と異なり、粉碎時間に対する極大値は認められず粉碎の最終段階で一定値とを取る。粉碎の後期で比表面積は減少効果を示すのに対し、半価幅は一定値となる事実は、粉碎の後期では  $MgCl_2$  結晶格子の微細化はもはや飽和に達していること、および  $MgCl_2$  結晶の微細化もしくは増大化をとまなわなない結晶の凝集が起こっていることを示している。

結晶の凝集が  $TiCl_4$  の共存時のみで認められる事実は、 $MgCl_2$  に担持された  $TiCl_4$  の  $Cl$  が隣接  $MgCl_2$  結晶の  $Cl$  空隙部に配位することにより起こると推定する。

次に、Figure 2. 7 に粉碎時間による  $Ti$  担持量の変化を示す。 $Ti$  担持量は、粉碎の初期に急速に増加したのち、飽和値に達する。飽和値は添加

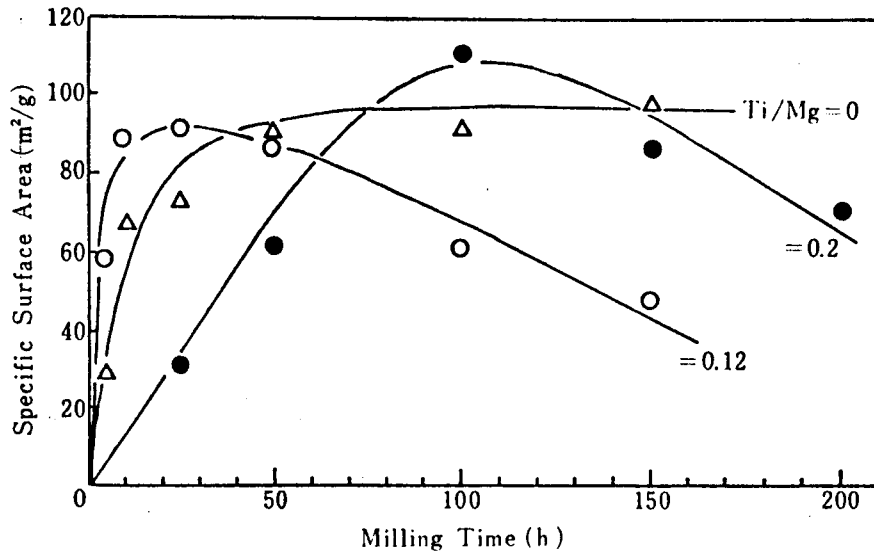


Figure 2.5 Milling Time vs. Specific Surface Area

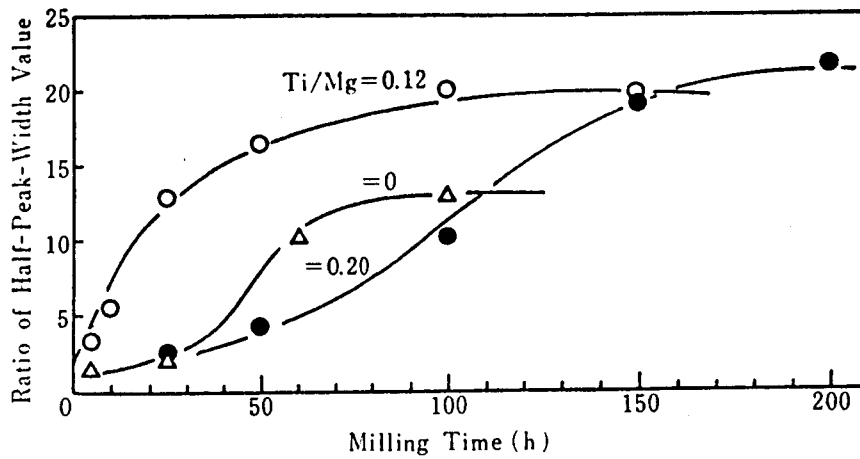


Figure 2.6 Milling Time vs. the Ratio of Half-Peak-Width Value

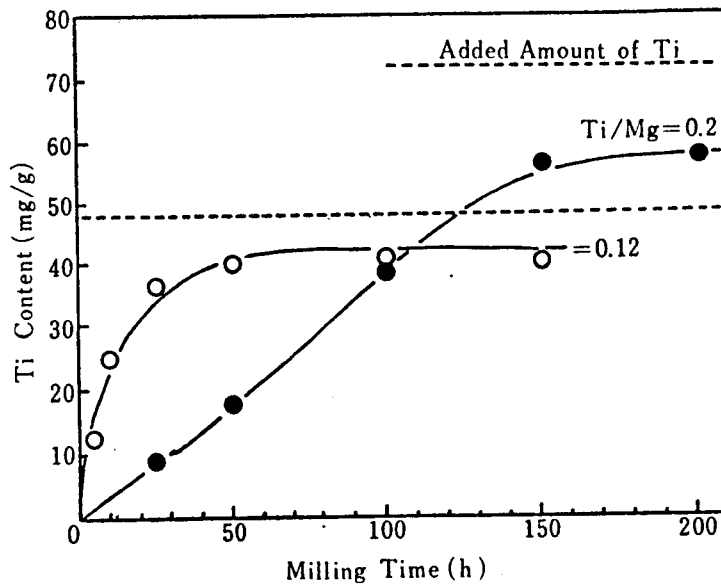


Figure 2.7 Milling Time vs. Ti Content

TiCl<sub>4</sub>量から計算した最大量の約80%であり、また飽和値への到達時間はMgCl<sub>2</sub>結晶半価幅の飽和値への到達時間に対応しており、TiCl<sub>4</sub>担持と半価幅の関係、すなわちMgCl<sub>2</sub>結晶微細化との関連をうかがわせる。

次に、Figure 2. 8に得られた触媒のTi原子担持量と、このTi触媒をAlEt<sub>3</sub>と組み合わせた触媒の常圧エチレン重合活性との結果を示す。エチレン重合活性は、触媒中のTi担持量で整理され、低Ti原子担持量の触媒は、高Ti原子担持量の触媒に比べ、Ti原子当りで高活性であった。Ti原子量で活性が変化する事実は、粉碎Ti触媒中に担持されたTiCl<sub>4</sub>の担持様式がかなり不均質であることを示唆しており、さらにチーグラ触媒ではきわめて限られた一部のTi原子のみが活性点形成にあずかることを考慮すると、粉碎初期に担持された触媒が特に高活性を示すことは粉碎初期においては、TiCl<sub>4</sub>が粉碎により露出はMgCl<sub>2</sub>マトリックスの端子部に主として担持されるため、担持されたTiCl<sub>4</sub>の活性点寄与率が高められた結果と説明できる。一方、粉碎後期においては、担持されたTiCl<sub>4</sub>がMgCl<sub>2</sub>粒子の凝集を起こし、担持されたTiCl<sub>4</sub>粒子内部に取り込まれたために相対的に活性点形成に関与するTiCl<sub>4</sub>が減少し、低い活性を示すものとする。

### 2.2.2 高温溶液法エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合

次に前節でのべた、MgCl<sub>2</sub>-TiCl<sub>4</sub>担持触媒(MgCl<sub>2</sub>とTiCl<sub>4</sub>とを共粉碎することにより合成した触媒、触媒中にはTi原子換算で21mg/g-catのTi原子が含まれている。)とAlEt<sub>3</sub>とを組み合わせた触媒を用い、高温溶液法エチレン/ $\alpha$ -オレフィン(プロピレン、ブテン-1および4-メチルペンテン-1)との共重合を行った。結果をTable 2. 3に示す。いずれの系も、比較的低压(全圧 25 kg/cm<sup>2</sup>)で約10,000 g-polymer/mmol-Tiと高活性を示す。

Figure 2. 9に、消費モノマー量と供給モノマー量の関係を示す。消費モノマー/供給モノマー量比は、プロピレン>ブテン-1>4-メチ

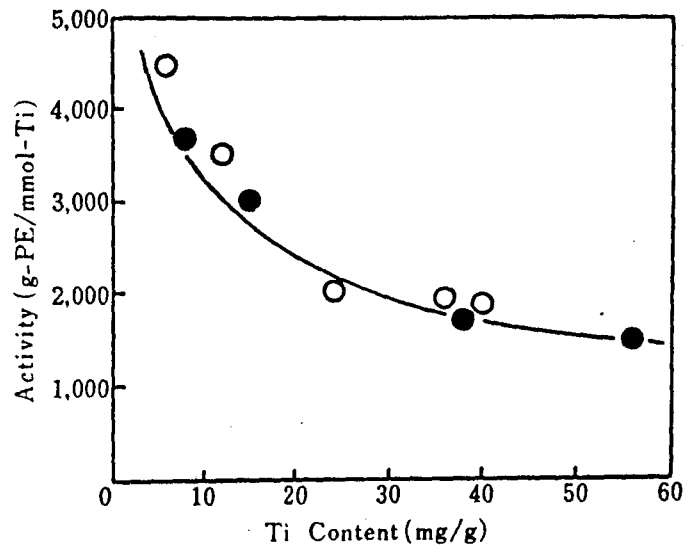


Figure 2.8 Ti Content vs. Activity

Table 2.3. Copolymerization of Ethylene with  $\alpha$ -Olefin  
 Polymerization conditions; 170°C for 40 min under 25 kg/cm<sup>2</sup>G of total pressure, 0.005 mmol of Ti and  
 0.4 mmol of Et<sub>3</sub>Al in 1 l of a mixture of cyclohexane and comonomer

Run No.	Supplied Comonomers (mol)	H <sub>2</sub> (mmol)	Polymer Yields (g)	Activities (g-polymer/ mmol-Ti)	[ $\eta$ ] (dl/g)	Densities (g/cm <sup>3</sup> )	Comonomer Contents (mol%)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_n$ (10 <sup>-3</sup> )
1	—	14	84.4	16,900	1.97	0.960	0	4.30	22.8
2	Propylene 0.50	11	77.0	15,400	1.71	0.940	2.3	5.34	15.1
3	Propylene 0.88	5	74.8	15,000	1.70	0.928	4.3	5.81	13.8
4	Propylene 1.13	3	54.9	11,000	1.65	0.919	6.8	6.53	11.7
5	Butene-1 0.63	14	80.5	16,100	1.63	0.935	2.4	4.25	17.7
6	Butene-1 0.95	8	63.9	12,800	1.90	0.926	3.5	5.10	18.3
7	Butene-1 1.26	8	57.1	11,400	1.80	0.919	5.6	5.42	16.0
8	4-MP-1 1.57	14	78.0	15,600	1.79	0.929	2.5	4.35	19.7
9	4-MP-1 2.36	11	70.0	14,000	1.76	0.921	3.9	4.91	17.1
10	4-MP-1 3.14	8	60.8	12,200	1.92	0.915	4.8	5.63	16.8

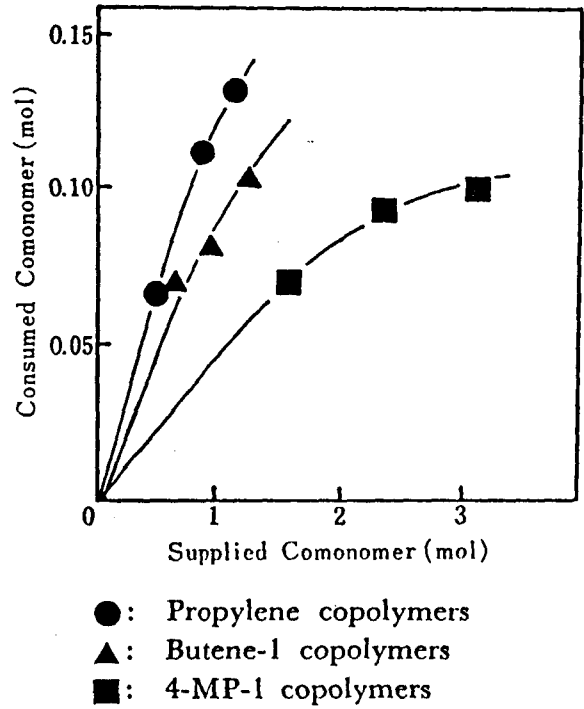


Figure 2.9 Relation between the Amount of the Consumed\* and the Supplied Comonomer  
 \* Calculated from comonomer content and polymer yield.

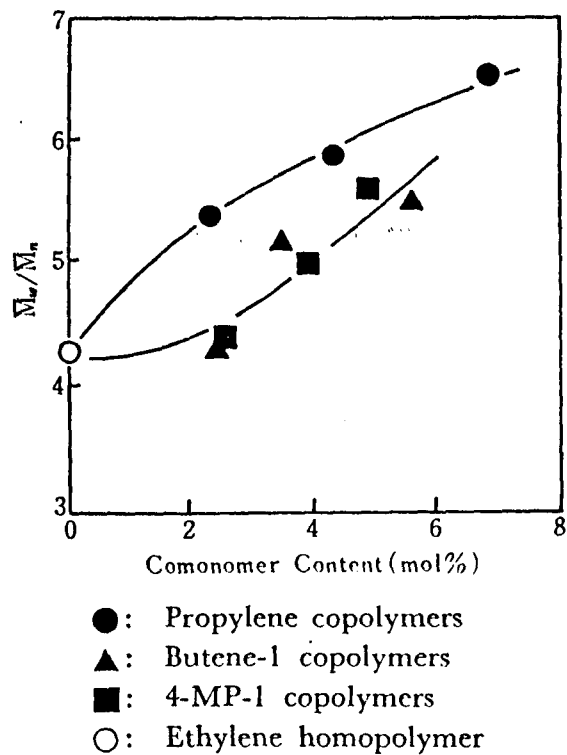


Figure 2.10 Relation between  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  and Comonomer Content

ルペンテン-1 (4-MP-1)となり、炭素数の大きいオレフィンほど反応性が劣ることが分かる。

この結果は、炭素数の大きい $\alpha$ -オレフィンほどエチレンに対する反応性が小さくなるという従来の結果と一致するとともに、LLDPE製造において炭素数の大きい $\alpha$ -オレフィンをモノマーとして使用する際、多量の沸点の高いモノマーを重合系に供給する必要があることを意味しており、モノマーに対する反応性の高い触媒の開発が高品質LLDPEの工業的製造においては非常に重要な課題となる。

Table 2. 4に、得られた共重合体中に存在する末端二重結合の種類、量を示す。チーグラ触媒重合における末端二重結合は式(1)～(5)で生成すること(Table 2. 5参照)が知られているが、塩化マグネシウム担持型チタン触媒を用いたエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合では $\alpha$ -オレフィンの種類により末端二重結合が変化した。プロピレン、ブテン-1コポリマー、特にプロピレンコポリマーにおいては、ビニル型およびビニリデン型二重結合のいずれもが存在した。しかしながら、4-メチルペンテン-1コポリマーにおいてはほとんどビニリデン型二重結合は検出されなかった。これらの事実は、式(4)、(5)による連鎖移動がプロピレンユニットが生長ポリマー鎖末端にある時起こり易いが、4-メチルペンテン-1ユニットの場合にはほとんど起こらないことを示す。

Figure 2. 10に、共重合体中のモノマー含量と分子量分布との関係を示す。分子量分布の尺度としてのGPCによる $M_w/M_n$ 値はモノマー含量の増加とともに増大した。チーグラ触媒による重合においては、生成ポリマーの分子量分布に影響を与える因子としては重合系内のモノマーの拡散速度や触媒活性点性質の不均一性(生長速度定数や連鎖移動定数等の不均一性)が考えられている。Table 2. 3に示したように各重合における生成ポリマーの分子量は、ほぼ同一であり、もしモノマーの拡散速度が分子量分布に影響を与えているならば、重合系におけるポリマー収量の高いほど粘度が増すために $M_w/M_n$ 値は高くなると考えられる。しかしながら、Table 2.

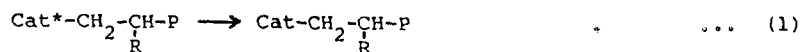
Table 2.4 The Average Number of Terminal Double Bond Per Unit Polymer Chain\*

\* Calculated from the number of the terminal double bond by IR and  $\bar{M}_n$  by GPC, nd ; negligibly detected

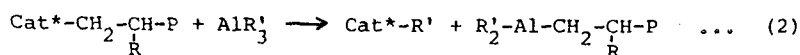
Run No.	Comonomer Contents (mol%)	R-CH=CH <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	Total of Terminal Double Bond
1	—	0.64	nd	0.64
2	Propylene 2.3	0.42	0.18	0.60
3	Propylene 4.3	0.40	0.27	0.67
4	Propylene 6.8	0.31	0.36	0.67
5	Butene-1 2.4	0.51	0.05	0.56
6	Butene-1 3.5	0.54	0.08	0.62
7	Butene-1 5.6	0.49	0.09	0.58
8	4-MP-1 2.5	0.55	nd	0.55
9	4-MP-1 3.9	0.52	nd	0.52
10	4-MP-1 4.8	0.50	nd	0.50

Table 2.5

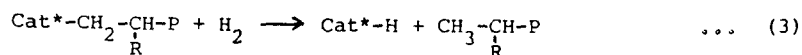
By deactivation



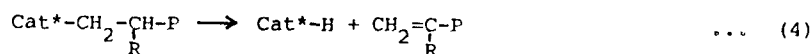
By transfer with aluminum alkyl



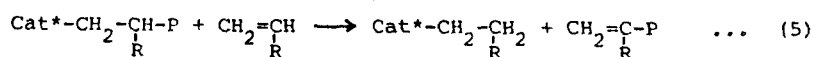
By transfer with hydrogen



By transfer with hydride B-elimination



By transfer with monomer



Cat\* : active center, Cat : deactivated center, P : polymer chain  
R, R' : alkyl groups or hydrogen



3の結果は、ポリマー収量の多いことは必ずしもポリマーの分子量分布が広がる原因とはなっておらず、むしろ逆の結果となっている。以上の考察より、モノマー含量の増大によるコポリマーの $M_w/M_n$ 値の増大は活性点の不均一性によるものと考えられる。

固体触媒系である $MgCl_2/TiCl_4$ 触媒においては、活性点性質を完全には均一にすることは困難ではあるが、触媒活性点性質制御法の進歩により、分子量分布の狭い共重合体を製造することが可能となりつつある。

## 2.3 実験

### 2.3.1 $MgCl_2/TiCl_4$ 触媒の合成

#### (1) $MgCl_2$ と $TiCl_4$ とを回転式ボールミルにより共粉碎する方法

$MgCl_2$  20 g と所定量の $TiCl_4$ とを内容積800 mlのステンレス製ポット（内部には直径15.8mmのステンレス製鋼球が入っている）にいれ、所定時間回転式ボールミルにより粉碎した。得られた共粉碎物はヘキサンで洗浄し乾燥した。

#### (2) $MgCl_2$ と $TiCl_4$ とを振動式ボールミルにより共粉碎する方法

$MgCl_2$  20 g と所定量の $TiCl_4$ とを内容積800 mlのステンレス製ポット（内部には直径15.8mmのステンレス製鋼球2.8kgが入っている）にいれ所定時間振動式ボールミルにより粉碎した。得られた共粉碎物はヘキサンで洗浄後乾燥した。

#### (3) $MgCl_2$ 単独を回転式ボールミルにより粉碎する方法

(1)において $TiCl_4$ を添加せずに150時間ボールミルすることにより得られた粉碎物10 gを $TiCl_4$ 100 ml中に添加し80℃において3時間攪拌した。固体部をガラスフィルターで濾過により採取し、ヘキサンで洗浄することにより触媒とした。

### 2.3.2 重合

#### (1) 常圧エチレン重合

1、リッターガラス製フラスコ中に窒素流通下、n-デカン500 mlを装入

する。AlEt<sub>3</sub> 0.5mmolおよびMgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>触媒をTi原子換算で0.01mmolを添加し、エチレン流通下1時間重合を行った。

## (2) 加圧エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合

2リッターのステンレス製オートクレーブにシクロヘキサンおよびモノマーをあわせて1リッター装入した。窒素雰囲気下、165℃まで昇温したのち、0.4mmolのAlEt<sub>3</sub>およびMgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>触媒をTi原子換算で0.005mmolそれぞれをこの順でオートクレーブ内に添加した。所定量の水素及びエチレンを系内に添加した。全圧25kg/cm<sup>2</sup>を維持するようエチレンを供給しながら40分搅拌を続けた。40分後少量のエタノールを系内に添加し重合を停止した。重合反応液全量を大量のメタノール中にいれ生成ポリマーを回収した。

### 2.3.3 解析

Mw/Mn ; GPC Waters Associates, model ALC/GPC150 ポリスチレンゲルカラム使用、溶媒o-ジクロルベンゼン使用、測定温度135℃

モノマー量 ; IRにより定量した。

末端二重結合量 ; IRにより定量した。

密度 ; メタノールおよび酢酸ナトリウム溶液を用いる密度勾配管法により測定した。

### 第3章 バナジウム触媒によるエチレンと少量の $\alpha$ -オレフィンとの170℃ 溶液重合

#### 要旨

オキシ塩化バナジウム( $\text{VOCl}_3$ )とトリ- $n$ -オクチルアルミニウム( $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$ )をデカン中で反応させて得られた溶媒可溶性のバナジウム触媒とトリエチルアルミニウムとクロロホルムとを組み合わせた触媒系により、170℃の重合温度下、溶液重合でエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合を行い、以下の結果を得た。なお、 $\alpha$ -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1を用いた。

- 1) コモノマーの活性部位への挿入は、primaryおよびsecondaryでも起こる。
- 2) モノマーあるいは $\beta$ 位水素の引き抜きによる連鎖移動反応は、4-メチルペンテン-1が生長ポリマー末端に存在しているときに最も起こり易い。
- 3) 水素による連鎖移動反応はsecondary insertionしたコモノマーユニットの次で起こり易い。

#### 3.1 緒言

$\text{VOCl}_3$ や $\text{VCl}_4$ 等のバナジウム(V)触媒を用いたオレフィンの重合、重合機構、動力学等に関する研究は数多くなされている<sup>1)</sup>。得られる重合体は組成分布が狭いということも知られている。しかしながら、V触媒は一般的には高温では重合活性が著しく低下するという性質を持つため、室温付近での研究が大多数を占めている。我々は、100℃以上の高温でも高いエチレン重合活性を有するV触媒を見だし、その重合機構について検討を行ってきた。

本章では、 $\text{VOCl}_3$ と $\text{Al}(\text{nC}_8\text{H}_{17})_3$ をデカン中で反応させ得られた可溶性のV触媒を用いエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合を行い、その停止及び連鎖移動反応について調べた。さらに、Ti触媒系との比較を行った。

#### 3.2 結果及び考察

Table 3. 1には、 $\text{VOCl}_3$ と $\text{Al}(\text{nC}_8\text{H}_{17})_3$ をデカン中で反応させ得られたV

触媒（以降、Vc触媒と略）と $\text{AlEt}_3$ と $\text{CHCl}_3$ とを組み合わせた触媒系を用い  
170℃での溶液重合におけるエチレン重合活性を、 $\text{VOCl}_3$ を $\text{AlEt}_3$ および  
 $\text{CHCl}_3$ とに組み合わせた触媒系との対比で示した。Vc触媒は11,000g/mmol  
Vと $\text{VOCl}_3$ 単独系の5倍以上の高い活性を示した。

Table 3. 2には、Vc触媒による170℃エチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重  
合の結果を示した。比較として、前章で述べた $\text{MgCl}_2$ 担持型 $\text{TiCl}_4$ 触媒と $\text{AlEt}_3$   
とを組み合わせた触媒系の結果も示した。エチレン単独系では、両系とも  
10,000g-PE/mmol-metalと高活性を示した。しかし、共重合系においては、Vc  
系では2,000g-PE/mmol-metal以下となるのに対しTi系では10,000g-PE/mmol-  
metalの活性を示すという違いがある。また、生成重合体の分子量分布をみて  
みるとVc系では単独重合系およびプロピレン、ブテン-1共重合系では2-3  
とTi系の4-7に比べてきわめて狭い分子量分布を示す。さらにVc系ではプロ  
ピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1と分子量分布は広がるのに対し、  
Ti系では逆にせばまる傾向にある。Vc触媒系とTi系とのこれらの重合挙動の  
違いに関しては更に後で考察を加えることにする。

前章で、 $\text{MgCl}_2$ 担持型 $\text{TiCl}_4$ 触媒によるエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合に  
おいては、モノマーあるいは $\beta$ 位水素の引き抜きによる連鎖移動反応はプロ  
ピレンがポリマー末端に存在しているときに最も起こり易いことを述べた。  
一般に、停止、連鎖移動反応は式(1)~(5)に示した機構が考えられる。エチレン  
(Table 3.4)  
と $\alpha$ -オレフィンの共重合においては、コモノマーの活性末端への挿入がPri  
maryにだけ起こるのあれば、生長ポリマーの末端ユニットがエチレンかコモ  
ノマーかにより、2種類の末端不飽和結合が生成する。つまり、エチレンが  
末端ユニットのとき、ビニル型2重結合が、コモノマーが末端ユニットの場  
合には、ビニリデン型2重結合が生成する。もし、コモノマーのsecondary  
insertionも同時に起これば、ビニル型およびビニリデン型2重結合に加え  
さらに式(4')、(5')に示したようにトランスビニレン型2重結合も生成する。

表 3. 3には赤外線分光分析による末端2重結合数およびGPCによる  
数平均分子量から計算された一本のポリマー鎖に含まれる末端2重結合数を

Table 3.1 Activity of vanadium catalyst in ethylene homopolymerization

Catalyst systems	Activities (g-polymer/mmol-V)
VOCl <sub>3</sub> -Et <sub>3</sub> Al/CHCl <sub>3</sub>	2100
VOCl <sub>3</sub> /(n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> Al-Et <sub>3</sub> Al/CHCl <sub>3</sub>	11100

Polymerization conditions ; 170 °C for 40 min under 25 kg/cm<sup>2</sup>G of total pressure, 2.1 mmol of hydrogen, 0.01 mmol of V, 0.4 mmol Et<sub>3</sub>Al and 0.2 mmol of CHCl<sub>3</sub> in 1 l of cyclohexane

Table 3.2 Copolymerization of ethylene with  $\alpha$ -olefin

Run No.	Supplied comonomers (mol)	H <sub>2</sub> (mmol)	Polymer yields (g)	Activities (g-polymer/mmol-V or Ti)	[ $\eta$ ] (dl/g)	Comonomer contents (mol%)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_n$ (10 <sup>-3</sup> )	Note
1	-	2.1	110.5	11100	1.64	-	2.25	33.0	V-CAT.
2	Propylene 0.38	2.1	139.5	1400	1.30	3.1	2.27	24.0	V-CAT.
3	Propylene 0.63	2.1	146.2	1500	1.16	4.2	2.29	19.9	V-CAT.
4	Butene-1 0.32	2.1	174.2	1700	1.37	2.1	2.33	25.7	V-CAT.
5	Butene-1 0.53	2.1	108.0	1100	1.23	3.1	2.52	18.5	V-CAT.
6	Butene-1 1.05	2.1	33.8	340	0.81	7.4	3.00	9.8	V-CAT.
7	4-MP-1 0.79	2.1	57.5	580	1.21	2.1	3.00	15.8	V-CAT.
8	4-MP-1 1.57	2.1	28.3	280	0.99	4.3	3.25	10.9	V-CAT.
9	4-MP-1 2.36	2.1	21.0	210	0.86	5.3	5.83	5.3	V-CAT.
10	4-MP-1 0.79	0	38.7	390	3.75	1.5	4.81	51.3	V-CAT.
11	4-MP-1 1.57	0	21.1	210	3.87	3.1	7.36	37.0	V-CAT.
12	4-MP-1 2.36	0	16.4	160	3.88	4.8	8.87	35.2	V-CAT.
13	-	14	84.4	16900	1.97	-	4.30	22.8	Ti-CAT.
14	Propylene 0.50	0	74.0	14800	2.33	2.5	6.61	18.8	Ti-CAT.
15	Propylene 0.50	5	75.7	15100	2.14	2.2	6.23	17.7	Ti-CAT.
16	Propylene 0.50	11	77.0	15400	1.71	2.3	5.34	15.1	Ti-CAT.
17	Propylene 0.88	0	72.6	14500	1.93	4.6	6.73	14.2	Ti-CAT.
18	Propylene 0.88	5	74.8	15000	1.70	4.3	5.81	13.8	Ti-CAT.
19	4-MP-1 1.57	14	78.0	15600	1.79	2.5	4.35	19.7	Ti-CAT.

Polymerization conditions ; 170 °C for 40 min under 25 kg/cm<sup>2</sup>G of total pressure, (Run 1) 0.01 mmol of V, 0.4 mmol of Et<sub>3</sub>Al and 0.2 mmol of CHCl<sub>3</sub>, (Run 2 to 12) 0.1 mmol of V, 2.0 mmol of Et<sub>3</sub>Al and 1.0 mmol of CHCl<sub>3</sub>, (Run 13 to 19) 0.005 mmol of Ti and 0.4 mmol of Et<sub>3</sub>Al in 1 l of a mixture of cyclohexane and comonomer

Table 3.3 The average number of terminal double bond per unit polymer chain \*

Run No.	Comonomer contents (mol%)	R-CH=CH <sub>2</sub>	$\frac{R}{R'}C=CH_2$	$\frac{R}{H}C=C\frac{H}{R}$	Addition of H <sub>2</sub>	Note
1	-	0.14	nd	nd	Yes	V-CAT.
2	Propylene 3.1	0.08	0.06	nd	Yes	V-CAT.
3	Propylene 4.2	0.07	0.04	0.03	Yes	V-CAT.
4	Butene-1 2.1	0.07	nd	0.05	Yes	V-CAT.
5	Butene-1 3.1	0.05	0.03	0.07	Yes	V-CAT.
6	Butene-1 7.4	0.06	nd	0.06	Yes	V-CAT.
7	4-MP-1 2.1	0.10	0.07	0.04	Yes	V-CAT.
8	4-MP-1 4.3	0.10	0.09	0.05	Yes	V-CAT.
9	4-MP-1 5.3	0.04	0.05	0.03	Yes	V-CAT.
10	4-MP-1 1.5	0.37	0.18	0.22	No	V-CAT.
11	4-MP-1 3.1	0.34	0.19	0.29	No	V-CAT.
12	4-MP-1 4.8	0.40	0.23	0.38	No	V-CAT.
13	-	0.64	nd	nd	Yes	Ti-CAT
14	Propylene 2.5	0.39	0.20	nd	No	Ti-CAT
15	Propylene 2.2	0.43	0.21	nd	Yes	Ti-CAT
16	Propylene 2.3	0.42	0.18	nd	Yes	Ti-CAT
17	Propylene 4.6	0.34	0.31	nd	No	Ti-CAT
18	Propylene 4.3	0.40	0.27	nd	Yes	Ti-CAT
19	4-MP-1 2.5	0.55	nd	nd	Yes	Ti-CAT

nd ; ≤ 0.02

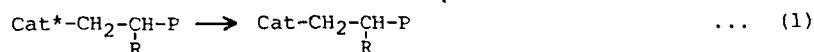
\* Calculated from the number of the terminal double bond by IR and  $\bar{M}_n$  by GPC

Table 3.4.

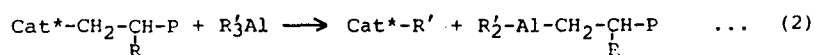
---

The termination and chain transfer reactions

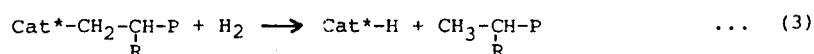
By deactivation



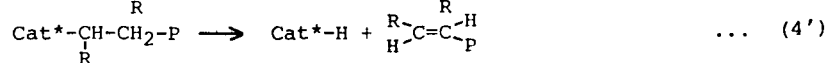
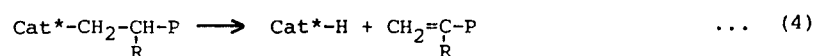
By transfer with alkyl aluminum



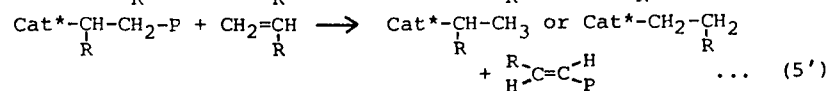
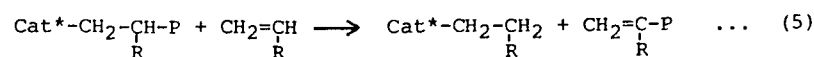
By transfer with hydrogen



By transfer with hydride  $\beta$ -elimination



By transfer with monomer



Cat\* : active center, Cat : deactivated center, P : polymer chain  
 R, R' : alkyl groups or hydrogen

---

示した（算出法は実験の項参照）。ビニル型およびビニリデン型2重結合はVc触媒で得られたポリマーにもMgCl<sub>2</sub>担持型TiCl<sub>4</sub>触媒の場合ほとんど検出されなかったのに比べVc触媒の場合にはこの結果はVc触媒による共重合においては、モノマーの活性末端への挿入がprimaryにもsecondaryにも起こることを示す。Figure 3. 1には一本のポリマー鎖に含まれるビニリデン型とトランスビニレン型2重結合の総数とモノマー数との関係を示した。プロピレン、ブテン-1コポリマーに比べ、4-メチルペンテン-1コポリマーにおけるビニリデン型とトランスビニレン型2重結合の総数は、モノマー含量の増大にともない大きく増大した。この事実は、MgCl<sub>2</sub>担持型TiCl<sub>4</sub>触媒とは逆に4-メチルペンテン-1ユニットが生長ポリマー末端に存在しているとき、式(4)、(4')、(5)および(5')の連鎖移動反応が最も起こり易いことを示している。

次に、式(4)、(4')、(5)および(5')の連鎖移動反応に及ぼす水素の影響を調べた。Figure 3. 2、3. 3にはVc触媒で得られたポリマーのビニリデン型2重結合数と4-メチルペンテン-1含量、トランスビニレン型2重結合数と4-メチルペンテン-1含量の関係を示した。さらに、Figure 3. 4にはMgCl<sub>2</sub>担持型TiCl<sub>4</sub>触媒で得られたポリマーのビニリデン型2重結合数とプロピレン含量の関係を示した。いずれのポリマーもモノマー含量の増大にともなうビニリデン型2重結合数の増大がみられたが、それらは、水素添加量にはほとんど影響されなかった。一方、トランスビニレン型2重結合数は水素添加により減少した。これらの結果は、水素による連鎖移動反応は、4-メチルペンテン-1がsecondary insertionしたポリマー生長末端で起こり易いことを示唆するとともに、Vc触媒系で4-メチルペンテン-1系で分子量分布が他のモノマーに比べて広がったことも説明するものと考えられる。すなわち、4-メチルペンテン-1系では連鎖移動形式が他系よりも多いためと考えられる。

### 3.3 実験

#### 3.3.1 試薬

TiCl<sub>4</sub>

; 大阪チタニウム社製



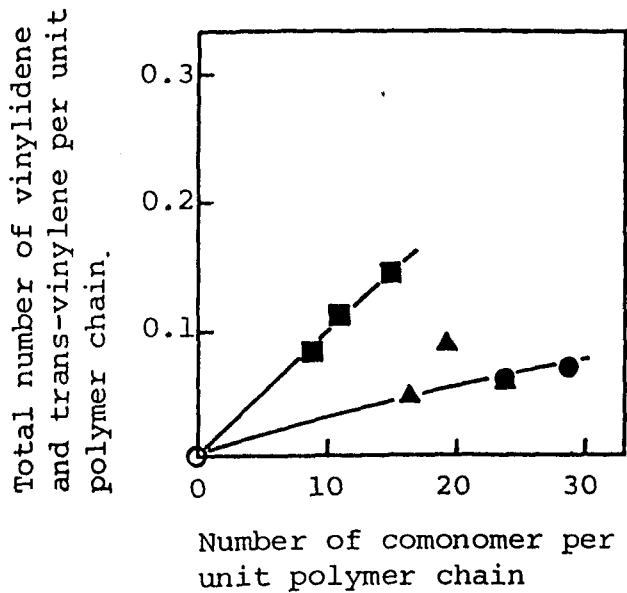


Fig. 3.1 Relation between the total number of vinylidene and trans-vinylene bond and the number of comonomer per unit chain of the polymer by Vc catalyst.

- Propylene copolymers
- ▲ Butene-1 copolymers
- 4-MP-1 copolymers
- Ethylene homopolymer

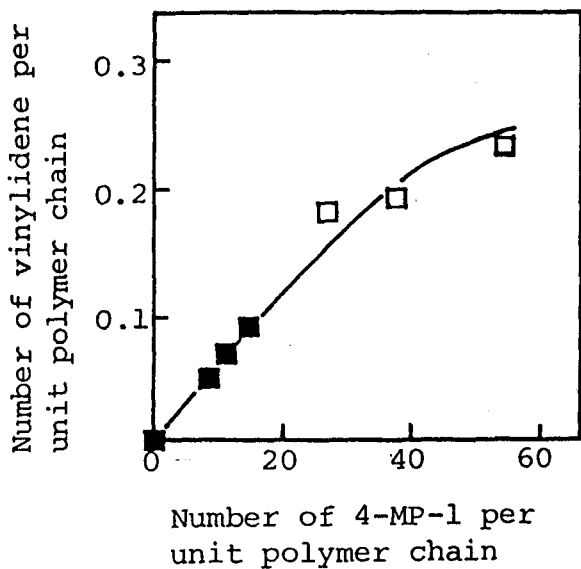


Fig. 3.2 Relation between the number of vinylidene bond and 4-MP-1 per unit chain of the polymer by Vc catalyst.

- System with hydrogen
- System without hydrogen

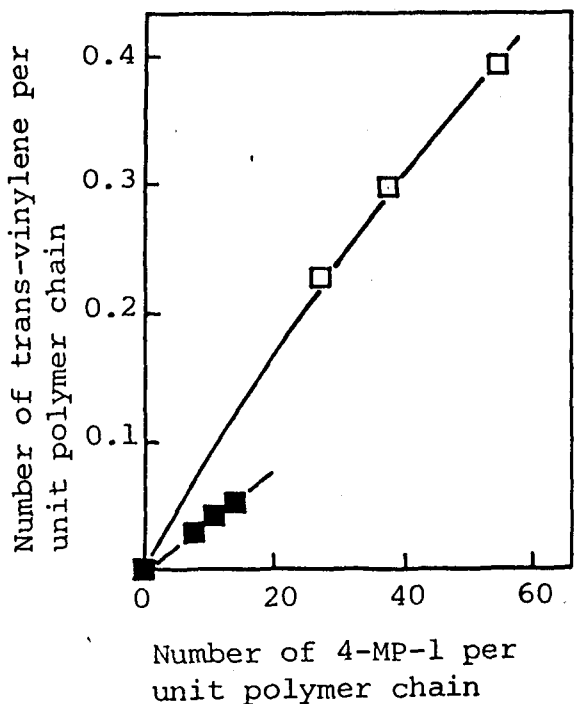


Fig. 3.3 Relation between the number of trans-vinylene bond and 4-MP-1 per unit chain of the polymer by Vc catalyst.

- System with hydrogen
- System without hydrogen

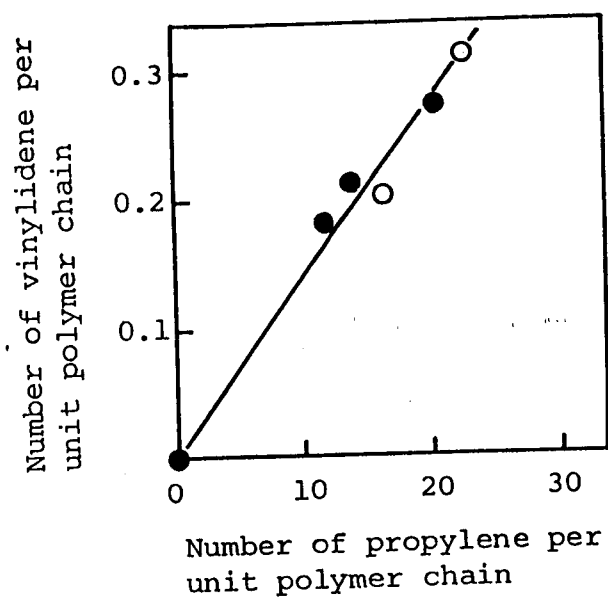


Fig. 3.4 Relation between the number of vinylidene bond and propylene per unit chain of the polymer by  $\text{MgCl}_2$  supported  $\text{TiCl}_4$  catalyst.

- System with hydrogen
- System without hydrogen

$\text{VOCl}_3$	； 和光純薬製
$\text{CHCl}_3$	； 同上
$\text{AlEt}_3$	； 日本アルキルアルミ社製
$\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$	； 東洋ストウファークミカル社製
$\text{MgCl}_2$	； 市販品、無水物
シクロヘキサン	； 関東電化社製
n-デカン	； 三井石油化学工業社製
エチレン	； 同上
プロピレン	； 同上
ブテン-1	； 三菱化成社製
4-メチルペンテン-1	； 三井石油化学工業社製
水素	； 市販高純度品

### 3.3.2 触媒調製

Vc触媒 ; 窒素で充分置換した400 mlフラスコにn-デカン100 mlと  $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$  10 mmolを装入し、0℃に冷却後、 $\text{VOCl}_3$  5mmolを滴下した。その後、80℃まで昇温し、1時間攪拌を続けた。バナジウムは還元され、暗紫色を呈したが、デカンに可溶の状態であった。重合系にはこのままの状態 で用いた。

### 3.3.3 重合

充分に窒素置換した2リッターのオートクレーブにシクロヘキサンとモノマーを総量1リッターとなるよう装入する。所定量の水素とエチレンを添加したのち、所定量のトリethylアルミニウム、クロホルム及び前記のVc触媒をオートクレーブ内に添加した。エチレンを全圧2.5 kg/cm<sup>2</sup>を維持するよう供給しながら、全圧2.5 kg/cm<sup>2</sup>で170℃、40分攪拌を続けた。40分の重合後、少量のエタノールを加え重合を停止した。全生成ポリマーは大量のメタノール中に重合反応液を投入することにより回収した。

### 3.3.4分析

M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> ; Waters Associates (Model ALC/GPC 150C)

o-ジクロルベンゼン溶媒、ポリスチレンゲルカラム、135℃測定

[η] ; デカリン、135℃

融点 ; Perkin Elmer DSC II

昇・降温速度 10℃/min

密度 ; メタノール、酢酸ナトリウム混合溶液、密度勾配管法により測定

ポリマー鎖一本当りの末端2重結合数 =

$$\frac{1000 - \text{炭素当りの2重結合数} \times M_n}{14000}$$

ポリマー鎖一本当りのモノマー数 =

$$\frac{1000 - \text{炭素当りの分岐数} \times M_n}{14000}$$

\* : メチレンユニット1000とする

なお、赤外分光法では以下の帰属にしたがった。

メチル 分岐 : 1378cm<sup>-1</sup>

エチル " : 1378cm<sup>-1</sup>

イソブチル " : 1385cm<sup>-1</sup>

ビニリデン型二重結合 : 910cm<sup>-1</sup>

ビニル型 " : 890cm<sup>-1</sup>

## 第4章 塩化マグネシウム担持型チタン触媒によるプロピレンの 立体規則性重合

### 要旨

塩化マグネシウムに四塩化チタンを担持した触媒( $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ )と、重合時共触媒としてトリエチルアルミニウム( $\text{AlEt}_3$ )とを組み合わせた触媒に安息香酸エチル(EB)を添加してプロピレンの重合を行った。得られたポリプロピレンにたいし、*n*-ペンタン、*n*-ヘプタンおよびトリクレンを用いた連続抽出法による分別と分別物の解析を行い、上記触媒系中の活性点の性質およびEBの作用に関し検討した。

その結果、

- 1) 活性点には幅広い立体規則性分布があること
- 2) ある範囲のEB量の添加においては、EBは高立体規則性活性点に関与し、高立体規則性ポリマーの収量増大と立体規則性の向上を同時に達成する作用を示すこと
- 3) また、ある範囲のEB量の添加においては、より低い立体規則性活性点を失活させる作用を示すが、EB添加の前後の低立体規則性活性点の性質には顕著な差がないこと

が分かった。

### 4.1 緒言

塩化マグネシウムに安息香酸エチル及び四塩化チタンを担持したTi触媒と、重合時共触媒として $\text{AlEt}_3$ およびEBとを組み合わせた触媒系はプロピレン重合において、高立体規則性を維持しながら従来の非担持型触媒である三塩化チタンと有機アルミニウムの系に比べ、100倍以上の活性を示す。この系に関しては多くの研究者により検討がなされ、EBの作用に関し以下のことが報告されている。

- 1) 有機アルミとの反応による有効アルミ濃度の減少

- 2) 有効アルミの還元力低減
- 3) 低立体規則性活性点の選択的被毒
- 4) 高立体規則性活性点への関与による、高立体規則性ポリマー生成における生長速度定数( $k_{pi50}$ )の増大
- 5) 高立体規則性活性点濃度 $[C^*]$ の増大

等、色々な報告がなされている。ここでは、 $MgCl_2/TiCl_4$  触媒と $AlEt_3$ 系を用いたプロピレン重合でのEB作用を、生成ポリマーの分別及び解析により検討した。

#### 4.2 結果及び議論

塩化マグネシウムをボールミル粉碎し、活性化した後、四塩化チタンを担持した触媒(チタン担持量 = 8 mg/g-cat)と共触媒トリethylアルミニウムとの混合系にEBを添加し、50℃でプロピレン 1 atm、15分のデカン溶媒スラリー重合を行ってポリマーを得た。得られたポリマーを、n-ペンタン、n-ヘプタン、トリクレンの三種の溶媒を用いたソックスレー抽出法により連続抽出を行い、生成ポリマーをペンタン可溶部(C5sol)、ペンタン不溶部-ヘプタン可溶部(C5ins-C7sol)、ヘプタン不溶部-トリクレン可溶部(C7ins-Tsol)およびトリクレン不溶部(Tins)の4成分に分別した。各成分に対し、その重量、GPCによる $M_w$ 、 $M_n$ 測定、DSCによる $T_m$ 、 $T_c$ 測定および $^{13}C$ -NMRによるプロピレン連鎖のトリアド分率(mm値)測定を行った。得られた結果を表4.1および4.2に示す。なお、表中の各成分に対する比活性はEB無添加系でのC5solの量を100とし、ノーマライズした形で表わしている。

##### 4.2.1 各フラクション生成量の変化

EB添加量に対する各フラクション生成量の変化を図4.1に示す。トリクレン不溶部とそれ以外の三成分とは、EB添加に対し非常に異なる挙動を示すことが分かる。すなわち、Tins部以外の三つのフラクション量は、EB

表 4.1 重合および分別結果

Run No	$\frac{BB}{TI}$ mol/mol	重合結果		Tins 部		C <sub>7</sub> ins-Tscol 部		C <sub>5</sub> ins-C <sub>7</sub> sol 部		C <sub>3</sub> sol 部	
		収量 g	活性 g-pp/mmol Ti	重量% g-pp/mmol Ti	活性 g-pp/mmol Ti	重量% g-pp/mmol Ti	重量% g-pp/mmol Ti	活性 g-pp/mmol Ti	重量% g-pp/mmol Ti	重量% g-pp/mmol Ti	活性 g-pp/mmol Ti
H-68	0	24.8	214	23	49	9	19	21	45	46	98
58	0.2	25.2	219								
59	1.0	23.7	206	37	76	7	14	21	43	35	72
63	2.5	25.9	225	52	117	5	11	16	36	26	59
64	5.0	22.4	195	73	142	5	10	9	18	13	25
65	10	20.4	177	81	143	4	7	6	11	9	16
66	12.2	18.0	157	85	134	4	6	5	8	6	9
67	15	12.0	104	84	87	6	6	5	5	6	6

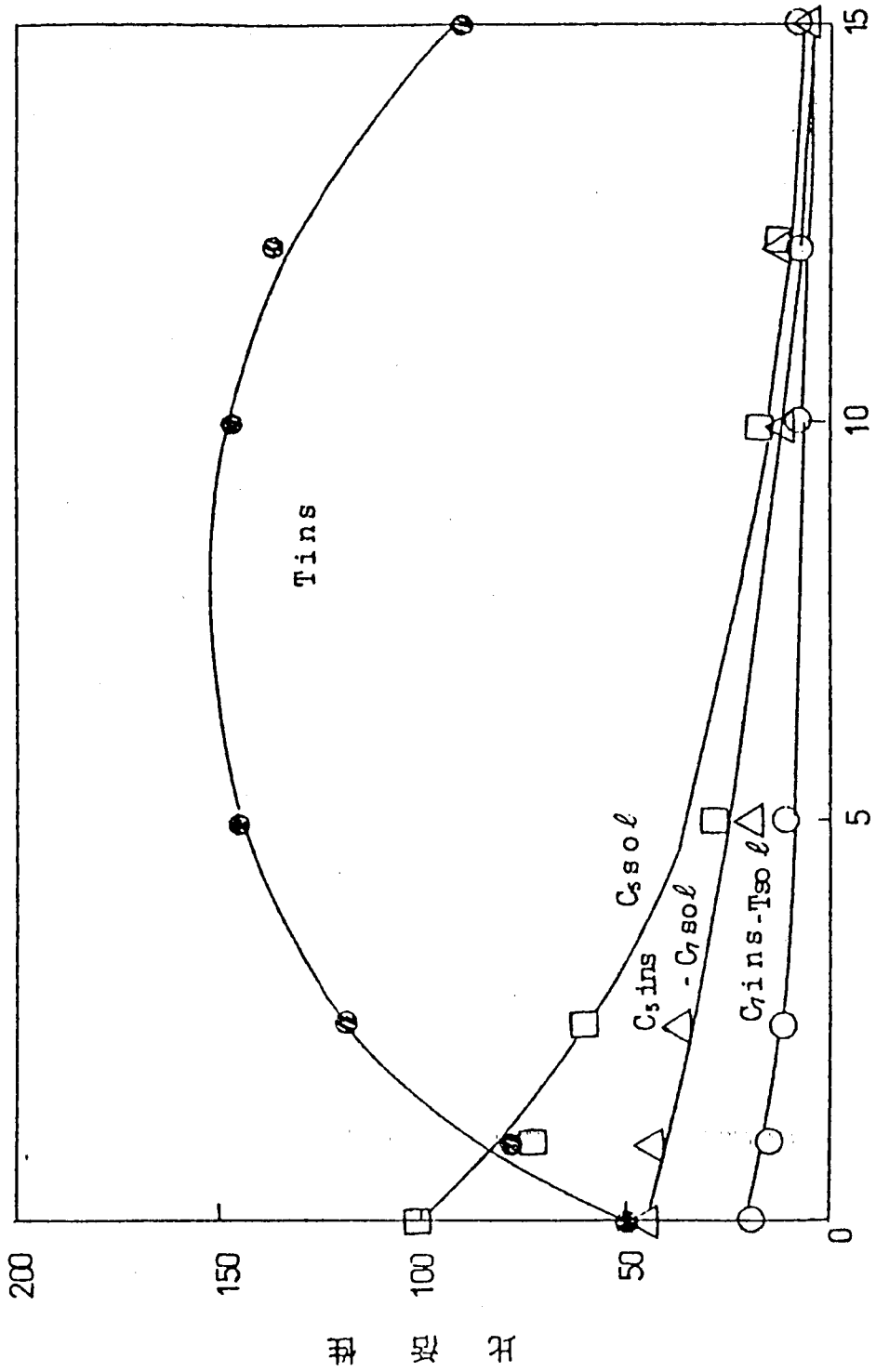
表 4.2 分別結果および各フラクションのキャラクタリゼーション結果

No	EB/TI M/M	Whole Polymer		トリクレン insoluble				トリクレンsol-C <sub>7</sub> insol				C <sub>7</sub> sol-C <sub>8</sub> insoluble				C <sub>8</sub> soluble							
		活性 g/mTI	II	比活性	Mn	Mw/Mn	$\bar{M}_n$	T <sub>m</sub> (T <sub>c</sub> )	比活性	Mn	Mw/Mn	$\bar{M}_n$	T <sub>m</sub> (T <sub>c</sub> )	比活性	Mn	Mw/Mn	$\bar{M}_n$	T <sub>m</sub> (T <sub>c</sub> )					
R-68	0	214	32.7	50	8.11	4.2	92	160 (557) (1157)	20	4.94	3.7	85	160 (558) (1155)	46	1.82	4.1	77	100	1.41	5.6	37	-	
58	0.2	219	41.4			3.7				4.94													
59	1.0	206	41.7	77	11.6	4.0		1603 1554 (1156)	15	4.86	4.5		1596 151 (1099)	44	1.74	3.1		73	0.89	5.4		-	
63	2.5	225	58.3	119	8.88	5.9		160 (553) (1154)	11	3.61	5.7		160 (552) (1009)	37	1.81	3.1	79	60	1.10	4.8	37	-	
64	5.0	195	77.6	145	10.9	3.8	92	160A (582) 1194 (1106)	10			(80)		18	1.52	3.1	79	26	1.04	6.4		-	
65	10	177	85.0	146			93		7					11	1.23	3.4	75	16			36	-	
66	12.2	157	88.5	136	11.0	4.4	93	1607 (1205)	6					8	1.12	5.9		10	0.97	7.3		-	
67	15	104	90.4	89			93		6					5	1.05	3.8	71	6			33	-	

○ 主ピーク



● Tins 部      △ C<sub>5</sub>ins - C<sub>7</sub>sol 部  
 ○ C<sub>7</sub>ins - Tsol 部      □ C<sub>5</sub>sol 部



添加 EB/Ti 比率

添加により単調かつ急激に減少しているが、 $T_{ins}$ 部は実験の全範囲で反対にその量が増加している。

各フラクションの内、 $C_{5sol}$ 部量は $EB/Ti=0$ のとき100であるのに対し、本実験でのEB最大添加量である $EB/Ti=15\text{mol/mol}$ のとき6と、EB添加によって無添加系の6%にまで急激に減少している。 $C_{5ins}-C_{7sol}$ 部量および $C_{7ins}-T_{sol}$ 部量の二つのフラクションもそれぞれ、 $46 \rightarrow 5$ 、 $20 \rightarrow 6$ と $C_{5sol}$ 部量ほどの減少ではないが、同様に大幅に減少している。さらに、細かくEB添加量の効果をみると、 $EB/Ti=0$ から5までは急激に三フラクションとも減少するが、 $EB/Ti=5 \sim 15$ では、三フラクションともゆるやかな減少傾向となり、 $EB/Ti=15$ では、三者ともほぼ同一量まで減少する。一方、 $T_{ins}$ 部量はEB添加量の増加とともに増大し、50より145までの約3倍の増加を示す。さらに、EB添加量が増えると $EB/Ti=5 \sim 10$ では極大を示す。また、 $EB/Ti=10 \sim 15$ では、単調に減少するが、 $EB/Ti=15$ においてもその量は89であり、EB無添加のときの約2倍の量を示している。

各フラクション量の変化にこの様な差異を生ぜせしめたEBの作用機構については、後で議論することとし、ここでまず、EB添加量に対応した各フラクションのキャラクタリゼーションの結果に関し詳述する。

#### 4.2.2 各フラクションのキャラクタリゼーション

##### (1) $C_{5sol}$ 部

EB無添加のとき、このフラクションの $M_n$ は $1.41 \times 10^4$ 、 $m m$ 値は37%であり、他の三フラクションに比べ低分子量、かつ低立体規則性重合体であることが分かる。

次に、EBの添加系では前述のごとくこのフラクションの量が無添加系の6%にまで激減していくが、 $M_n$ は $0.89 \times 10^4 \sim 1.41 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n$ は5~7と変化せず、また $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ による $m m$ 値も33~37%と低い値で変化しない。

$C_{5sol}$ 部はnon-stereospecific、低分子量重合体部であり、この部分の性質は、EB添加によっても影響を受けないとすることができる。

## (2) C5ins-C7sol 部

EB無添加系でのこのフラクションの $M_n$ は $1.82 \times 10^4$ 、 $m_m$ 値は77%であり、同じEB無添加系のそれらと比べ、 $M_n$ 値は同様な値となるが $m_m$ 値は大幅に増大している。

EBを添加、かつその量を増加しても、 $M_n$ は $1.82 \times 10^4 \sim 1.05 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n$ も3~6でほとんど変化しない。また、 $m_m$ 値も79~75%と変化せず

C5sol部と比べ高い値を示す。このフラクションは、DSCによる融点( $T_m$ )を有しており、135~150℃の値を示す。従って、このフラクションの性質としては、分子量はC5sol部に近いが、 $m_m$ 値はC5sol部とはっきり異なり、かなり高立体規則性である。

以上より、C5ins-C7sol部はLowly stereospecific、低分子量重合体部と考えることができる。

## (3) C7ins-Tsol 部

EB無添加系でのこのフラクションの $M_n$ は $4.94 \times 10^4$ 、 $m_m$ 値は85%であり、かなり高分子量、かなり高 $m_m$ 値を示す。このフラクションにおいても、EBの添加量を増大させても、 $M_n$ は $4.9 \times 10^4 \sim 3.6 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n$ は3.7~5.7とほとんど変化せず、また $m_m$ 値も85~87%で変化しない。DSCによる $T_m$ はいずれのEB/Ti比においても160℃付近と151~155℃付近に二本のピークをもつパターンを示す。従って、C7ins-Tsol部はC5ins-C7sol部とくらべ高分子量であり、また $m_m$ 値、 $T_m$ で判断して立体規則性も高くなっており、stereospecific polymer部とすることができる。

## (4) Tins 部

EB無添加においても、このフラクションの $M_n$ は $8.11 \times 10^4$ 、 $m_m$ 値は92%と4フラクションの中で最も高い分子量と最も高い立体規則性を示しており、高度な立体規則性ポリマーがEB無添加系においても生成していることが分かる。

またさらに、EBの添加量増大により、 $M_n$ は $8 \times 10^4$ から $11 \times 10^4$ へと増加し、EBの添加によっても変化がなかった他のフラクションとは異なる挙動を示

す。Mw/Mnは4.2~4.4であり変化しない。mm値は最高で93%に達する。DSCによるTmは、EB/Ti=0~5mol/molでは、155℃付近および160℃付近にピークをもつ二山であり、先述のC7ins-Tsol部のそれに類似しているが、EB/Ti=12.2では160℃付近の一本ピークのみとなる。また、最大ピークの温度は155.7℃より徐々に高い温度へシフトする。DSCによる結晶化温度(Tc)は115℃より120℃へと上昇する。DSCの結果を前記のmm値と考えあわせると、EB添加量の増加とともにこのフラクションでは量的増大のみならず、フラクション中のより高立体規則性、高結晶性のポリマー成分の含有量が増加していることが分かる。さらにこのフラクションにおいては、他三フラクションに比べ、Mn値、mm値、TmおよびTcいずれも高い。すなわち、高分子量で、高立体規則性・高結晶性のポリマーが分別されていると言える。従って、Tins部はHighly stereospecific部と考えることができる。DSC並びにmm値の測定結果からEBは、選択的に高分子量高立体規則性ポリマーを量的に増大させただけでなく、質的にも向上させる効果を有していることになる。

以上の結果より、

立体規則性度に関しては、

$$Tins > C7ins-Tsol > C5ins-C7sol >> C5sol$$

分子量に関しては、

$$Tins > C7ins-Tsol > C5ins-C7sol \approx C5sol$$

であることが分かる。

ここで、各フラクションの特徴が各々の活性点の性質から生まれくるものであるという前提で、上記結果を考えると、MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>-AlEt<sub>3</sub>触媒系には、連続的にかなり広い活性点の立体規則性分布が有ることを示すとともに、EBはこれらの活性点に対し後述のように非常に特徴的な作用をしているものと結論できる。

### 3.3 EBの活性点への作用

前述の分別物の解析結果より、EBは特に、最も高分子量で高立体規則性

のTins部を増加させ、反対に、低分子量、低立体規則性ポリマーフラクションを減少させるという興味深い働きをしていることが分かる。EBは大過剰の添加により究極的には全活性を失活させるものではあるが、系への適当量の添加により、Tins部（高立体規則性）量が増加し、かつ極大現象を示すこと、および他三成分量が単調に減少する事実より、 $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3$ 触媒系活性点へのEBの作用に関し、以下の仮説を考えることができる。

#### 仮説（1）

EBには、各活性点に対し二つの作用があると考えられる。すなわち、一つは各活性点に強く作用し（例えば、活性点の空配位座を占有する）、失活させる作用であり、他の一つは活性点にゆるやかに作用して活性点での生長速度( $k_p$ )を増加させる作用である。

ここで活性点の性質によって、二つの作用の強度が異なり、低い立体規則性を持つ活性点には前者が、高い立体規則性を持つ活性点には後者が優先して発揮されると考えると、前述の実験結果を説明できる。図4. 2に模式的に考え方を示す。

過剰量のEBの添加においては当然ながら、高立体規則性を持つ活性点に対しても失活作用が強くなり、結果的にはTins量の極大現象が現われる。

この仮説では、連続した活性点の立体規則性分布において不連続に高立体規則性活性点のみに対してのみ、EBの作用によって顕著に $k_p$ が増大し、かつその立体規則性度も増大するという設定をする必要がある。

#### 仮説（2）

この仮説においても、各活性点に対するEBの作用には二種類あると考えられる。一つは、失活作用をすることで、仮説（1）と同様であるが、他の一つは、仮説（1）異なり、立体規則性の低い活性点を立体規則性の高い活性点に変換する作用である。この場合でも、過剰量のEB添加によっては、EBは全ての活性点に対し失活作用を示すことに変わりはない。図4. 3に模式的に考え方を示す。

ここでEBの二つの作用に関する反応機構として、以下の考え方を提案する。

「より立体規則性の低い活性点は、より高い酸性度を有する複数の空配位座を有す、若しくは、活性点周辺の立体障害の低い構造をもつものであると考えられており、それゆえEBはこの活性点に対し優先的に作用し易いと考えられる。これらの立体規則性の低い活性点で全ての空配位座にEBが配位すると、活性点は失活してしまい、配位が部分的である場合は残った空配位座の立体障害がEBにより高められ、高立体規則性点に変換される。一方、高立体規則性点は一つの空配位座のみを有する立体障害の高い構造からなるものと考えられ、唯一の空配位座にEBが作用すると活性点は失活してしまう。」

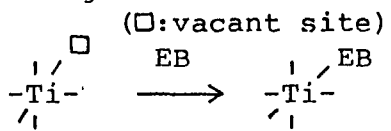
(1)、(2) いずれの仮説においても、EBは直接高立体規則性点の形成に関与しており、その結果、この活性点で、より高分子量、より高立体規則性の重合体が生成することとなる。また、分子量は $k_p/k_{tr}$ 比に影響されるものであり、EBは関与した活性点の $k_p/k_{tr}$ 比に変化を及ぼしたことになる。低立体規則性活性点に関しては、EBの添加により活性点数の大幅な減少があったと考えられるが、EB添加前後におけるC5sol部、C5ins-C7sol部、C7ins-Tsol部ポリマーの性質の変化がほとんどなかったことを考えると、EB添加前後の存在する低立体規則性活性点の分子量や立体規則性を決める性質には大きな差がないものと考えられる。

以上のように、生成ポリマーの解析結果から系に加えられたEBは固体触媒上の活性点に非常に興味深い作用を及ぼしていることが分かった。

## 5. まとめ

MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>-AlEt<sub>3</sub>触媒系にEBを添加した系によるプロピレン重合、生成ポリマーのペンタン、ヘプタン、トリクレンを用いた分別、分別物の解析を行い活性点の性質、EBの作用に関し調べ、以下の結果を得た。

1) Strong association

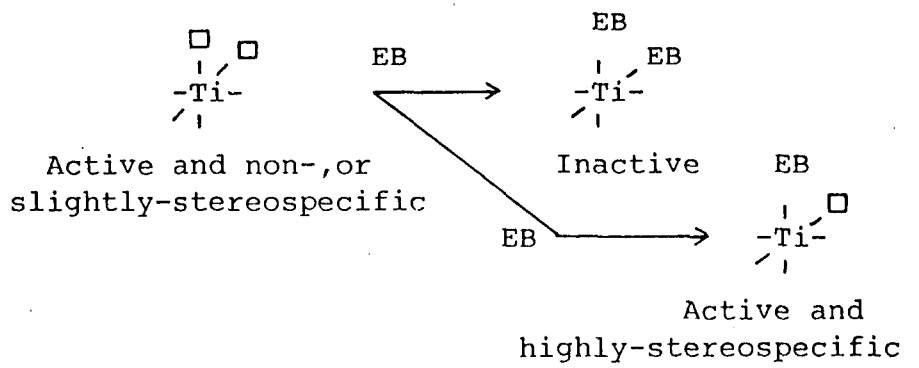


Active                      Inactive

2) Mild association



Active                      Active and  
Increase of  $k_p$



Active and non-, or  
slightly-stereospecific

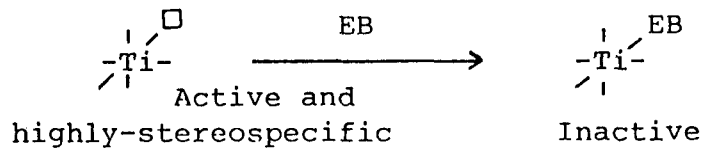


Fig. 4.2 Function of EB  
(Assumption (1))

Fig. 4.3 Function of EB  
(Assumption (2))

- ①  $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3$ 触媒系の活性点には、non-stereospecific活性点より、highly stereospecific活性点までの幅広い立体規則性分布がある。
- ② ある範囲のEB量の添加によって、最も高立体規則性ポリマーであるトリクレン不溶部のみが増加することが分かった。また、EBの添加によりトリクレン不溶部はより高立体規則性、より高分子量となることが分かった。これらの事実は、EBが高立体規則性活性点の形成に関与し、生長速度定数をも高める作用もしくは低立体規則性点に関与し高立体規則性活性点に変換する作用をもっていると解釈される。
- ③ より低い立体規則性ポリマーであるC5sol部、C5ins-C7sol部、C7ins-Tsol部はEBの添加により単調な減少傾向を示す。また、EB添加前後でのこれら三部の性質には大きな変化はない。この事実は、EBが低立体規則性活性点に作用し失活作用を示すが、EB添加前後の低立体規則性活性点の、分子量や立体規則性度を定める性質には大きな変化がないと解釈される。

### 5.3 実験

#### 5.3.1 $MgCl_2/TiCl_4$ 触媒の調製

800 ml のステンレス製ポットに2.8 kg のステンレス製鋼球および20 g の $MgCl_2$ をいれ60時間ボールミルした。300 ml のフラスコに、得られた粉碎物20 g および $TiCl_4$  200 ml をいれ、80℃で2時間攪拌した。反応終了後、ガラスフィルターで固体部を濾過し、デカンで洗浄することにより担持触媒を得た。比色法による分析により、固体部には原子換算で8 mg のTiが含まれていた。

#### 5.3.2 プロピレンの重合

500 ml のガラス製フラスコに250 ml のデカンを装入し系内をプロピレンで十分に置換する。トリエチルアルミニウム 3 mmol、所定量の安息香酸エチル、および $MgCl_2/TiCl_4$ 触媒をTi原子に換算して0.12 mmolをこの順序で系内に50℃で添加して重合を行った。15分後系内に少量



のエタノールを添加することにより重合を停止した。ポリマーは重合生成物を大量のメタノール中に投入することにより回収する。

#### 5.3.3 溶媒による分別

ポリマー 5 g を円筒濾紙に取り、ソックスレー抽出器を用いて溶媒の還流下、8 時間抽出を行った後、得られたポリマーにたいし、重量測定及び各分析を行った。また、抽出液部は、減圧下溶媒を除去した後、抽出部ポリマーを得た。

#### 5.3.4 分析

mm 値 ; 日本電子製 FX-100 を用い、メチル炭素のトリアドピークを用いて計算した。

Mn, Mw/Mn; Waters Associates, Model ALC/GPC 150C を用い、カラムとしては、mixed polystyrene gel column、溶媒  $\text{O-ジクロルベンゼン}$ 、 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  の条件下測定した。

Tm, Tc ; Perkin-Elmer 社製 DSC-II を用い、昇、降温条件  $+10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で測定した。

## 第五章 高活性 $MgCl_2/TiCl_4$ 触媒によるプロピレンの重合

### 要旨

電子供与体を含まない塩化マグネシウム担持型四塩化チタン触媒にトリエチルアルミニウムおよび安息香酸エチル (EB)、もしくは2,2,6,6-テトラメチルピペリジン (TMP) を組み合わせプロピレンの重合を行った。得られたポリプロピレンにたいし、*n*-ペンタン、*n*-ヘプタンを用いた分別をおこない、分別物に対し収量、分子量、融点、マイクロタクティシティの解析を行うことにより、プロピレン重合における電子供与体と触媒活性点との相互作用について調べた。

その結果、両電子供与体とも、触媒活性点に同様な作用を行うが、作用の効率に於て差があることにより、立体規則性向上効果において安息香酸エチルの方が優れることになることが分かった。

また、プロピレン不存在下ではあるが各触媒成分間の相互作用についてのモデル反応およびその解析を行い、各触媒成分間の相互作用についての検討を行った。

### 5.1 緒言

前章で述べたように、プロピレンの立体規則性重合における電子供与体 (ED) の作用の作用としては、

1. 低立体規則性活性点の選択的被毒
2. 高立体規則性活性点の $k_p$ 増大
3. 高立体規則性活性点濃度の増大
4. 有機Alとの反応による有効Alの減少
5. 有機Alの還元力低減、が提案されている。

また、作用の解析の手法としてはポリマーの分別、解析、重合の動力学的手法による解析、および触媒成分の化学分析により検討されてきている。

前章の検討により、 $MgCl_2$ 担持型Ti触媒系におけるEBはプロピレンの立体

規則性重合において、高立体規則性のポリマーの収量を増やすだけでなく質的な向上効果を行っているという非常に興味ある事実が分かった。

そこで更にEDの効果調べるため、 $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3$ 触媒系において2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(TMP)の添加効果をEB系と比較することにより検討した。

## 5.2 結果及び考察

### 5.2.1 $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3/ED$ 触媒によるプロピレン重合

結果を表5.1および5.2に示す。

#### (1) ED添加による各フラクションの変化

$MgCl_2$ 単独を粉砕したのち、 $TiCl_4$ 処理した触媒(Ti含量 8mg/g-cat)と $AlEt_3$ とを組み合わせた触媒を用い、ED/Ti比0~25モル/モル、50℃の重合温度でプロピレン重合を行った。得られた重合体に対してはn-ペンタン、n-ヘプタンで分別をおこなった。各フラクションに対し収量、Mn、mm値、Tmを調べることによりEDの作用を調べようとした。

図5.1にTMPおよびEB系でのwhole polymerの収量変化を示す。両系とも低ED/Ti添加量においては収量は急速に減少する。高ED/Ti比においてはEB系では引続き減少してEB/Ti=25でほとんど0になるのに対し、TMP系ではTMP/Ti>2.5における減少の程度はきわめて僅かとなる。

図5.2、5.3に添加ED/Ti比と $C_{5sol}$ 、 $C_{7sol}$ および $C_{7ins}$ 量との関係を記す。いずれの系においても $C_{7sol}$ は極大を示したのち減少するが、 $C_{7sol}$ および $C_{5sol}$ 部は単調に減少する。ただし、各フラクションの変化の様子はTMP系およびEB系とでは違いが存在する。 $C_{7ins}$ 部でみると、EB系では極大値をとったのち急速に減少するが、TMP系ではゆるやかな減少を示す。また、 $C_{5sol}$ および $C_{7sol}$ 部は低ED/Ti添加量では急速に減少するが、ED/Ti>2.5以上ではゆるやかとなり、特にTMP系ではその傾向が顕著である。これらの結果は、TMPおよびEBとも同様な作用を活性点に行っているが、効率において差があるためと考えられる。

Table 5.1 Propylene polymerization with  $MgCl_2/TiCl_4-Et_3Al/EB$  catalyst system

Polymerization Condition Yield EB/Ti (mol/mol) (g) (g/mM-Ti)	Characterization																		
	C <sub>s</sub> soluble			C <sub>7</sub> soluble			C <sub>7</sub> insoluble												
	(N)	Mn x10 <sup>3</sup>	T <sub>m</sub> mm	mm	mr	rr	(N)	Mn x10 <sup>3</sup>	T <sub>m</sub> °C	mm	mr	rr	(N)	Mn x10 <sup>3</sup>	T <sub>m</sub> °C	mm	mr	rr	%
0	100	12.5	-	33	201	12.9	149.2	52	25.0	23.1	140	82.0	153.9	91.1	5.6	3.3			
2.5	38	10.0	-	33	77	12.0	146.8	-	-	-	183	70.5	156.0*	-	-	-	-	-	-
5.0	24	-	-	-	53	11.3	146.4	49	24.9	26.1	173	86.5	157.1	90.6	6.0	3.4			
10	12	-	-	-	30	10.4	147.7	-	-	-	173	92.2	158.0	-	-	-	-	-	-
15	4.5	8.9	-	30	12	9.5	147.6	49	23.9	27.3	120	101	159.1	91.1	5.5	3.4			
25	-	-	-	-			133.5												

Polymerization conditions ; Ti = 0.1 mM/l, Et<sub>3</sub>Al = 2.5 mM/l, n-decane 250 ml, at 50 °C for 30 min

(N) ; Normalized Yield, \* ; Main Peak

Table 5.2 Propylene polymerization with  $MgCl_2/TiCl_4-Et_3Al/THP$  catalyst system

Polymerization Condition Yield TMP/Ti (mol/mol) (g) (g/mM-Ti)	Cs soluble						C7 soluble						C7 insoluble							
	(N)	Mn $\times 10^3$	Tm mm	mm	mr	rr	(N)	Mn $\times 10^3$	Tm $^{\circ}C$	mm	mm	mr	rr	(N)	Mn $\times 10^3$	Tm $^{\circ}C$	mm	mm	mr	rr
0	13.1	524	100	12.5	-	33	201	12.9	149.2	52	25.0	23.1	140	82.0	153.9	91.1	5.6	3.3		
2.5	10.2	408	53	10.5	-	30	110	13.7	146.7	-	-	-	155	83.2	155.2	-	-	-	-	-
5.0	9.8	392	47	-	-	-	99	12.4	145.0	48	26.1	26.0	155	86.9	154.3	90.1	6.3	3.6		
10	9.2	368	35	-	-	-	85	16.5	151.7	-	-	-	154	104	155.7	-	-	-	-	-
15	8.2	328	38	13.7	-	30	75	14.8	147.5	50	25.0	25.4	138	88.7	155.6	89.8	6.8	3.4		
25	8.3	332	38	-	-	-	77	13.5	146.9	-	-	-	138	93.9	155.6	-	-	-	-	-

Polymerization conditions ; Ti = 0.1 mM/l,  $Et_3Al$  = 2.5 mM/l, n-decane 250 ml, at 50  $^{\circ}C$  for 30 min  
(N) ; Normalized Yield, \* ; Main Peak

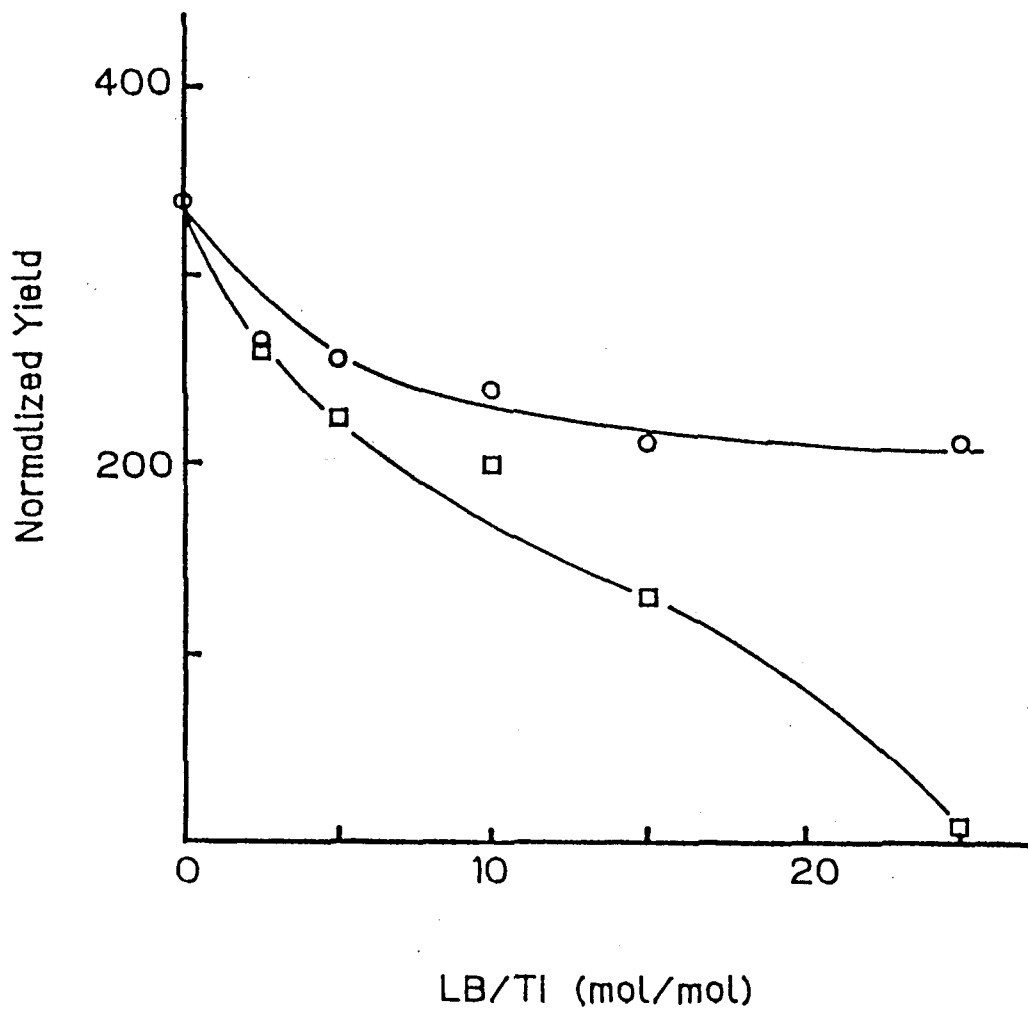


Figure 5.1 Relation between normalized yield of overall polymer and LB/Ti molar ratio

○ TMP system

□ EB system

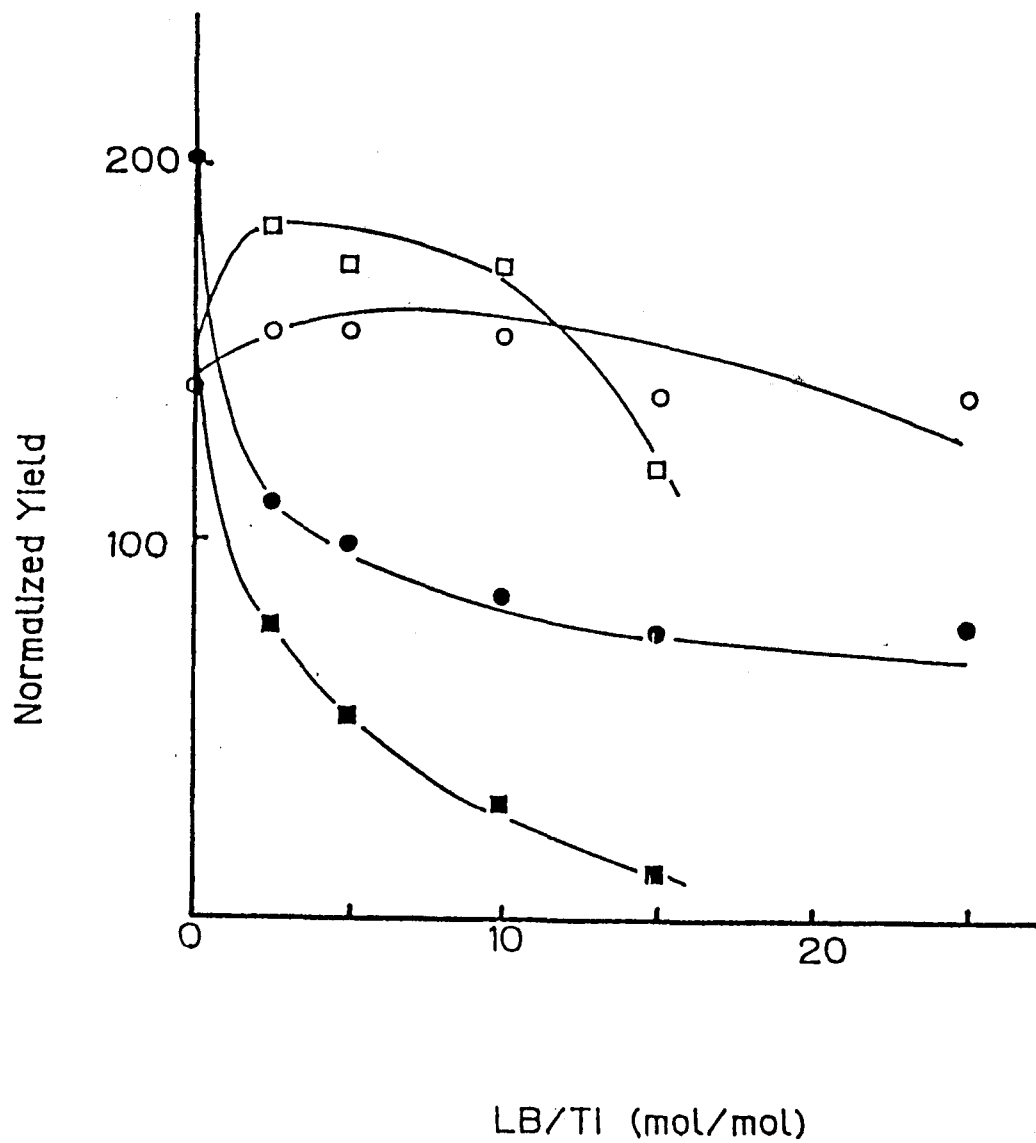


Figure 5.2 Relation between normalized yield of C7ins and C7sol polymer and LB/Ti molar ratio

- C7ins, TMP system
- C7ins, EB system
- C7sol, TMP system
- C7sol, EB system

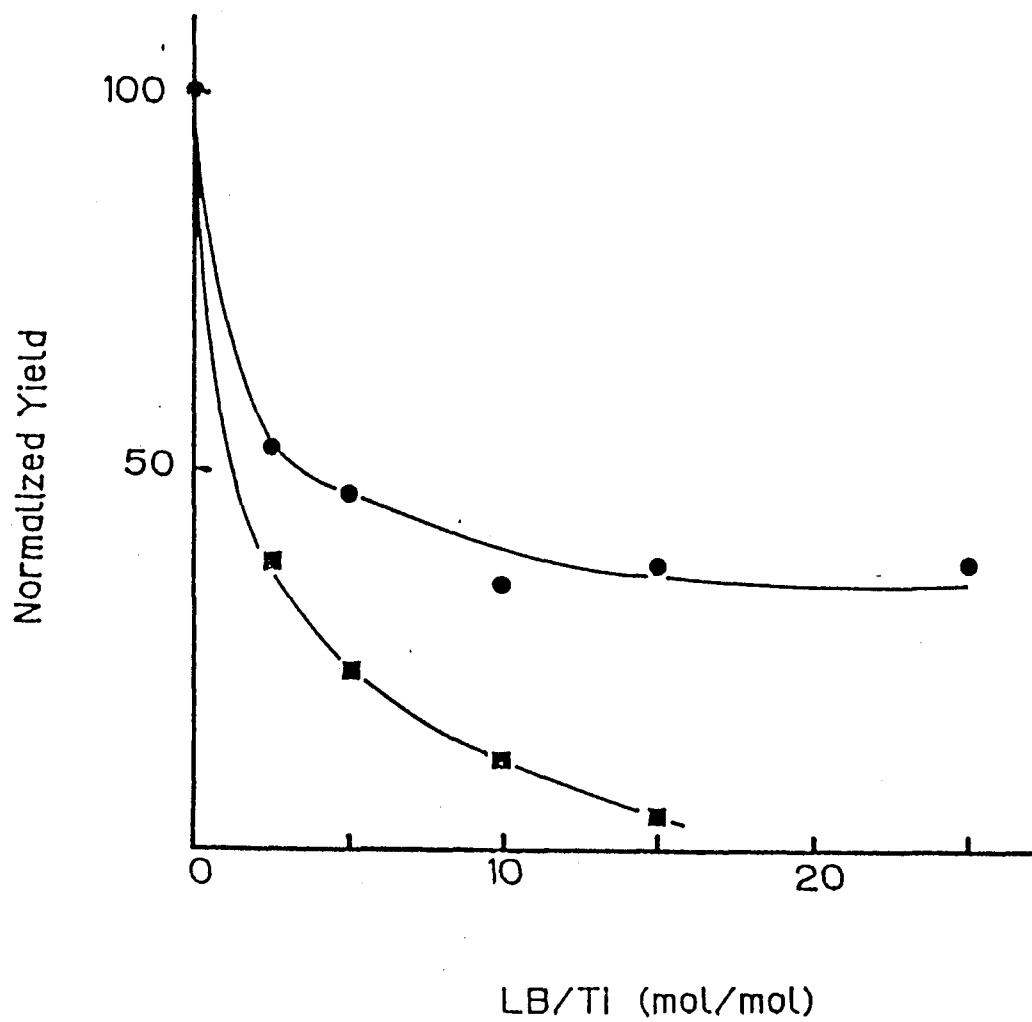


Fig. 5.3 Relation between normarized yield of C<sub>6</sub>sol polymer and LB/Ti molar ratio

- TMP system
- EB system



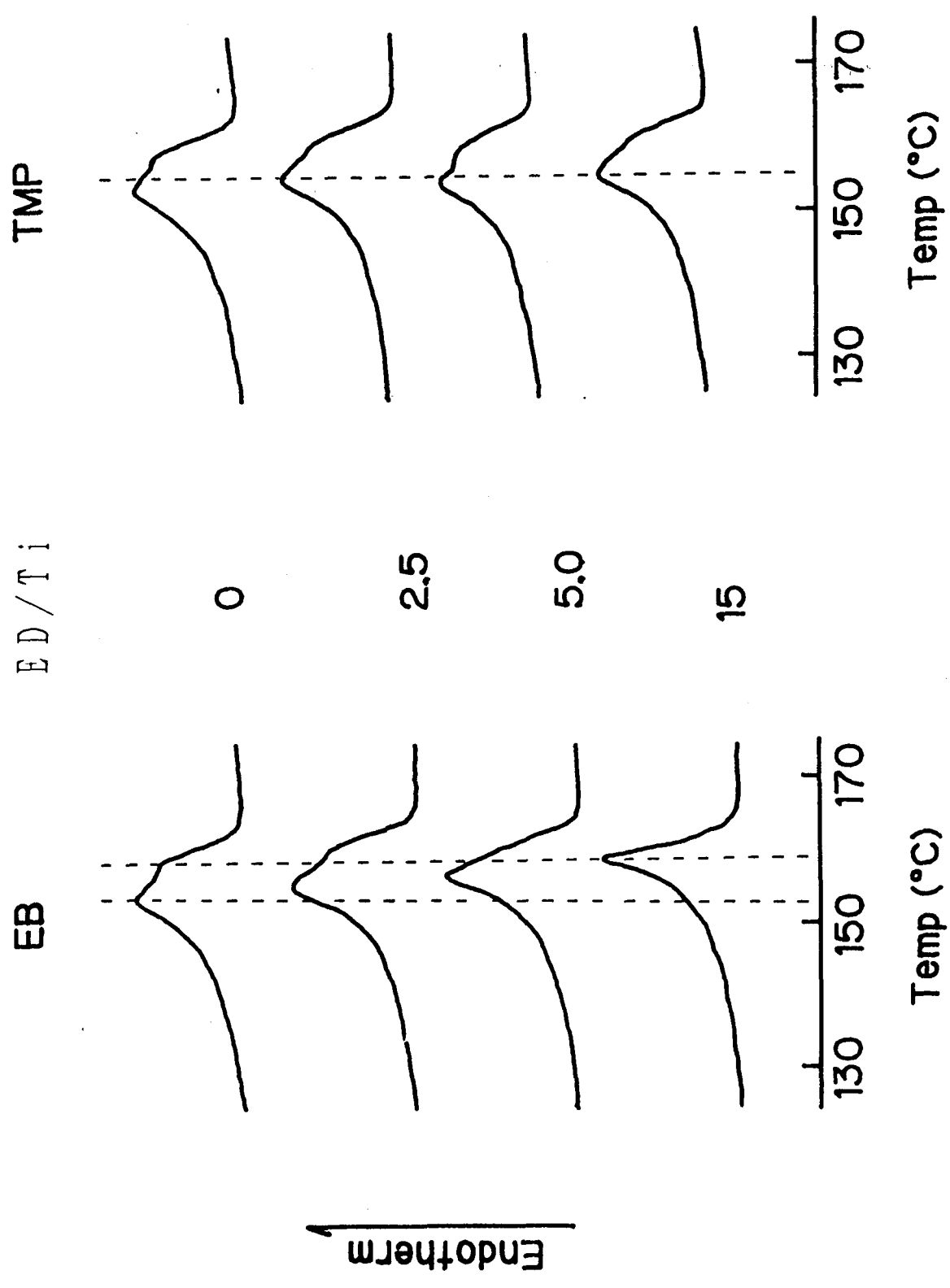


Figure 5.4 — DSC curves —

Table 5.3 Effect of ED addition

	C <sub>5</sub> sol		C <sub>7</sub> ins	
	EB		TMP	
Yield				
$\bar{M}_n$				
T <sub>m</sub>				
mm				

また、E B、T M P 両系におけるE D 添加にともなうC<sub>5</sub>solおよびC<sub>7</sub>sol部  
量の変化の様子からは、両E Dや活性点の塩基性度や立体障害に幅広い分布  
があることに起因する、低立体規則性活性点とE Dの、幅広い相互作用分布  
の存在が示唆される。

#### (2) E D 添加による各フラクションの性質変化

C<sub>5</sub>sol, C<sub>7</sub>solおよびC<sub>7</sub>ins部の分子量、マイクロタクティシティ(mm値)お  
よび融点(T<sub>m</sub>)をG P C、<sup>13</sup>C-N M RおよびD S Cにより調べ、E D 添加に  
よる変化やE Dの種類による違いを検討した。結果を表に示す。

C<sub>5</sub>sol ; いずれの系においても、M<sub>n</sub>0.9~1.4万、mm値30~33  
%、融点を持たない、低分子量、低立体規則性重合体である。また、E Dの  
添加により性質の変化はほとんど認められない。なお、本実験条件下では頭  
-頭、尾-尾結合に起因するプロピレン連鎖の乱れは観測されなかった。

C<sub>7</sub>sol ; M<sub>n</sub>1.2~1.7万、mm値49~52%、融点146~152  
℃の低分子量重合体であり、non and lowly-stereospecific重合体の混合物  
と考えられる。この分別物に関してもC<sub>5</sub>solと同様に、E Dの添加による  
大きな変化は認められなかった。

C<sub>7</sub>ins ; M<sub>n</sub>7~10万、mm値90~91%、融点154~161℃の  
高分子量、高立体規則性重合体である。しかも、このフラクションに関して  
は、E Dの添加にともないM<sub>n</sub>値およびT<sub>m</sub>は向上する。mm値は変化しな  
い。(Figure 5. 4)

まとめると表5. 3のような結果になるが、前章での結果と同様に本系でも  
低立体規則性もしくはnon-stereospecific部であるC<sub>5</sub>solとC<sub>7</sub>sol部の性質  
にはE Dの添加により大きな変化はなく、また高分子量・高立体規則性ポリ  
マーであるC<sub>7</sub>ins部はいずれのE Dの系でもE Dの添加にともない高分子量  
化、高立体規則性化の傾向にあった。

#### 5.4.2 各成分の相互作用に関する検討

プロピレンモノマーの不存在下ではあるが、触媒構成各成分の相互作用を

調べることによりEDの作用に対する知見を得ようとした。

① AlEt<sub>3</sub>とTMPとの反応

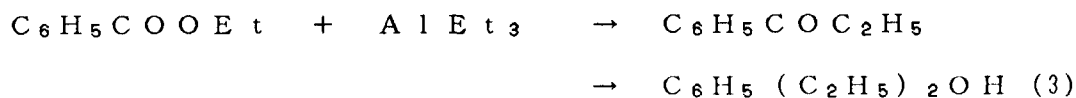
AlEt<sub>3</sub>とTMPとの反応をC<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-メチルシクロヘキサン溶媒中(-50℃~50℃)おこない、500 MHz <sup>1</sup>H-NMRで反応を解析した。式(1)で予想されるエタンの発生は条件下では観測されなかった。



表5. 4に示すようにAlEt<sub>3</sub>のメチレン基のケミカルシフトはTMP/Al比が0から1.0なるにつれ、0.46ppmから0.11ppmに高磁場側にシフトするとともに、TMP/Al=0でNMR測定温度を-50℃から50℃まで変化させてもケミカルシフトが変化しなかった事実は、AlEt<sub>3</sub>はTMPとのコンプレックスの形(式(2))で存在していることを示す。



一方、EB系の場合はAlEt<sub>3</sub>と式(3)のように反応することが知られている。



EB系ではEBとAlEt<sub>3</sub>との反応の進行によりEB濃度の減少が起こるが、本条件下ではTMPはAlEt<sub>3</sub>とのコンプレックスの形で安定に存在していると考えられる。

② MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>、TMPおよびAlEt<sub>3</sub>の反応

MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>、TMPおよびAlEt<sub>3</sub>の反応をTMP/Ti=2.5から25モル/モルまでの範囲、50℃、30minの条件下行った。TMPはいずれの条件下でも1wt%以下しか検出されず、また、IRでも固体触媒中には検出されなかった。EB系で同様な実験を行った場合には、EB/Ti=10の条件下において2.

Table 5.4 Chemical shift of methylene of triethylaluminum

Run No	TMP/Al M/M	Measurement Temperature(°C)	Chemical Shift of CH <sub>2</sub> ppm
1	0	50	0.46
2	0.2	50	0.26
3	0.4	50	0.21
4	1.0	50	0.11
5	"	10	0.11
6	"	-30	0.10
7	"	-50	0.11

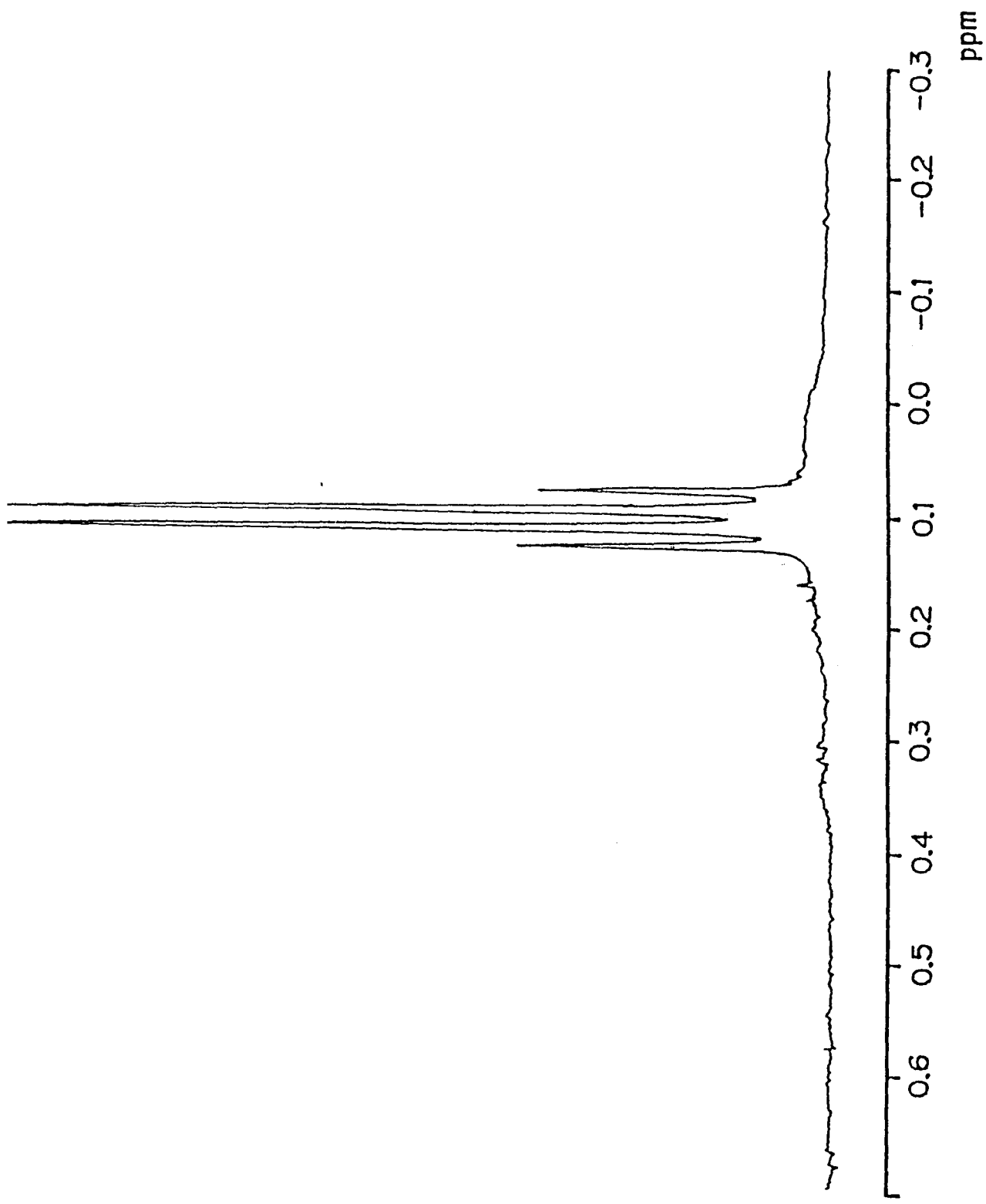


Figure 5.5  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of  $\text{TMP}\cdot\text{Et}_3\text{Al}$  complex at  $-50\text{ }^\circ\text{C}$

2 wt%担持されており、TMPはEBにくらべMgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>触媒に親和性が低いといえる。

以上の、AlEt<sub>3</sub>とTMPとの反応解析結果及び固体Ti触媒系とAlEt<sub>3</sub>/TMPとの反応解析結果は、EB系とTMP系との前記プロピレン重合結果の違いを支持するものと考えられる。

### 5.3 実験

#### 5.3.1 MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>触媒の調製

ステンレス製ポットに、鋼球（ステンレス製、15.8mmφ、2.8kg）および塩化マグネシウム20gをいれ、振動ミルを用いて6時間粉碎した。粉碎物20gを200mlの四塩化チタン中に懸濁し、2時間攪拌した。固体部を濾過により分離し、デカンにより洗浄した。固体部は原子換算で10mg/g-catのTiを含む。

#### 5.3.2 重合

500mlのガラス製フラスコに250mlのデカンをいれ、プロピレンで系内を置換する。50℃で、AlEt<sub>3</sub> 0.625mmol、所定量のEDおよびTi原子換算で0.025mmolの固体触媒成分を系内に添加し、常圧下30min、プロピレン流通下、攪拌した。30分後、少量のエタノールを系内に添加し重合を停止した。重合体スラリーを大量のメタノール中に投入し、ポリマーを回収した。

#### 5.3.3 ポリマーの解析

ソックスレー抽出器を用い、n-ペンタン、n-ヘプタンを溶媒として還流下6時間抽出を行い、C<sub>5</sub>sol、C<sub>7</sub>solおよびC<sub>7</sub>insに分別した。

Mn, Mw/Mn ; Waters Associates, Model ALC/GPC 150, mixed polystyrene gel column, o-シクロルベンゼン, 140℃測定

Tm ; Perkin Elmer DSC 7, scanning speed -10℃/min, +10℃/min

mm値 ; 日本電子社製FX-100, pulse angle 45°, pulse repetition 4 s, spectra width 1500Hz, the number of pulse 15000,

data point 8 k, temperature 120°C,

solvent hexachlorobutadiene

#### 5.3.4 各触媒構成成分間の反応

##### ① AlEt<sub>3</sub>とTMPとの反応

AlEt<sub>3</sub> 50 mmol/l, TMP/Alモル比0~1, メチルシクロペンタン溶媒、  
反応温度50°C、反応時間30分の条件下、AlEt<sub>3</sub>とTMPとの反応を行った。  
反応混合物を<sup>1</sup>H-NMRを用いて解析した。(測定条件 日本電子製GX-  
500(500Hz)、pulse angle 45°, pulse repetition 5 s, spectra width  
10000Hz, the number of pulse 10~100, data point 64 k, internal refer  
ence benzene, temperature 50°C)

##### ② MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>、TMPおよびAlEt<sub>3</sub>の反応

1リッターのガラス製フラスコ中にデカン700 mlを装入する。充分窒素置  
換したのち、AlEt<sub>3</sub> 8.35mmol、所定量のTMPおよびMgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>触媒(原  
子換算で0.33mg-原子)を50°Cで系内に添加し、30分撹拌した。30  
分後、濾過により固体部を回収、ヘキサンで洗浄後減圧下乾燥した。TMP  
量は元素分析法による窒素量より求めた



## 第六章 高活性塩化マグネシウム担持型チタン触媒によるスチレン重合

### 要 旨

塩化マグネシウム担持型チタン触媒と重合時トリエチルアルミニウムとの組み合わせた触媒によるスチレンの重合を行い、重合挙動、重合活性点の性質などについて検討した。本触媒系は三塩化チタン触媒系に比べ30分重合で10～100倍高い活性を示すとともに、立体規則性も生成ポリスチレンのアイソタクチックインデックス (I I) が84～93%に達し、かなり高いレベルにある。MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>-AlEt<sub>3</sub>触媒系を用いた詳しい検討から、この触媒系では重合のごく初期にアタクチックポリスチレンがかなり激しい速度で生成するが、重合時間の経過とともに急速にその速度が減少することが明らかとなった。このため、生成ポリスチレンのI Iは重合初期の40%台から重合時間の経過とともに急速に増加し、30分重合で上記の高いI Iに達するまで大きく変動した。このようなアタクチックポリマー生成速度の急激な減少は、カチオン重合活性の急速な減少によるとも解釈できた。

また、スチレン重合の結果を、同じ触媒系でのプロピレン重合と比較して両モノマーに対する重合挙動の相違を調べ、それをこの触媒系の重合活性点の性質と結びつけて考察した。

### 6.1 緒 言

塩化マグネシウム担持型チタン触媒と重合時トリエチルアルミニウムとの組み合わせた触媒はプロピレンの重合において通常の三塩化チタン系に比べ非常に高い活性を示すが、プロピレン重合において重要な立体規則性は生成ポリプロピレンのアイソタクチックインデックスで20～40%とかなり低いことが知られている。

低立体規則性の原因の一つとして、高濃度で存在するアタクチック活性点で有ると考えられる。

本章では、主としてMgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>-AlEt<sub>3</sub>系でのスチレン重合を行い、その重

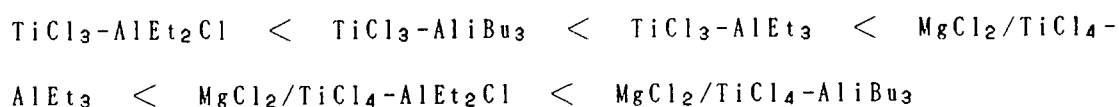
合活性はどうか、またこの系に高濃度で存在するアタクチックポリプロピレン生成活性点がスチレン重合でも同様に非立体規則性ポリマーのアタクチックポリスチレンを多量に生成するのか、または、違うのか、等の興味ある諸点について検討を加えることにした。

また、プロピレン重合では無視することができたカチオン重合反応をスチレン重合でどう考えるかも、本章の課題であり、さらにプロピレン重合で得られていたアイソタクチック活性点での重合速度がアタクチック活性点のそれよりもかなり大きいと言う結果を念頭に置いて、この触媒系の活性点の性質について考察を加えた。

## 6.2 結果及び考察

固体塩化マグネシウム担持四塩化チタン ( $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ 、チタン 8 mg/g-触媒) を用い、これと組み合わせる助触媒の有機アルミ化合物の種類を  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 、 $\text{AlEt}_3$ 、 $\text{Al}i\text{Bu}_3$ 、と変えて行ったスチレン重合の結果を、Ti 触媒として市販の  $\text{TiCl}_3\text{AA}$  (東邦チタン社製, TAC131, TAC141) を用いて同様に行った結果と併せて Table 6. 1 に示した。

各触媒系の重合活性を 30 分重合での Ti 1 mmol 当りのポリスチレン収量で比較すると



の順になったが、 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  触媒系はいずれも  $\text{TiCl}_3$  触媒系に比べ 10 ~ 100 倍高い重合活性を示した。

触媒系の立体規則性はポリスチレンのアイソタクチックインデックス評価法としてよく知られている沸騰メチルエチルケトン抽出法によることにした。

Fig. 6. 1 に抽出分別したポリマーの  $^{13}\text{C}$ -NMR チャートを示した。

用いた試料は  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$  系で得られたポリスチレンの whole polymer、沸騰メチルエチルケトン抽出残部ポリマー、抽出部ポリマーの 3 種および対照として同じ触媒系で得られたポリプロピレンの whole polymer、沸騰 n-ヘブ

Table 6.1 Styrene Polymerization Performance  
with Various Catalyst Systems

Polymerization conditions <sup>a)</sup>			Results		
Catalyst system	Al/Ti	Time	polymer yield	Activity	I.I. b)
	(mol/mol)	(min)	(g)	(g/mmolTi)	(wt.%)
TiCl <sub>3</sub> /1/3AlCl <sub>3</sub> - AlEt <sub>2</sub> Cl	2	30	3.7	0.37	51.9
TiCl <sub>3</sub> /1/3AlCl <sub>3</sub> - AlEt <sub>3</sub>	2	30	7.0	1.5	85.6
TiCl <sub>3</sub> /1/3AlCl <sub>3</sub> - Al <sub>i</sub> Bu <sub>3</sub>	8	120	1.1	0.48	83.6
TiCl <sub>3</sub> /1/3AlCl <sub>3</sub>	-	30	29.7	2.98	0
MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> - AlEt <sub>2</sub> Cl	10	30	8.1	23.8	52.9
MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> - AlEt <sub>3</sub>	10	30	6.9	20.2	84.2
MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> - Al <sub>i</sub> Bu <sub>3</sub>	20	30	11.6	68.2	92.9
MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub>	-	30	3.9	29.3	0

a) The other polymerization conditions; solvent : n-decane 200ml, styrene 50ml, temp.: 50°C.

b) Weight fractions insoluble in boiling methyl ethyl ketone



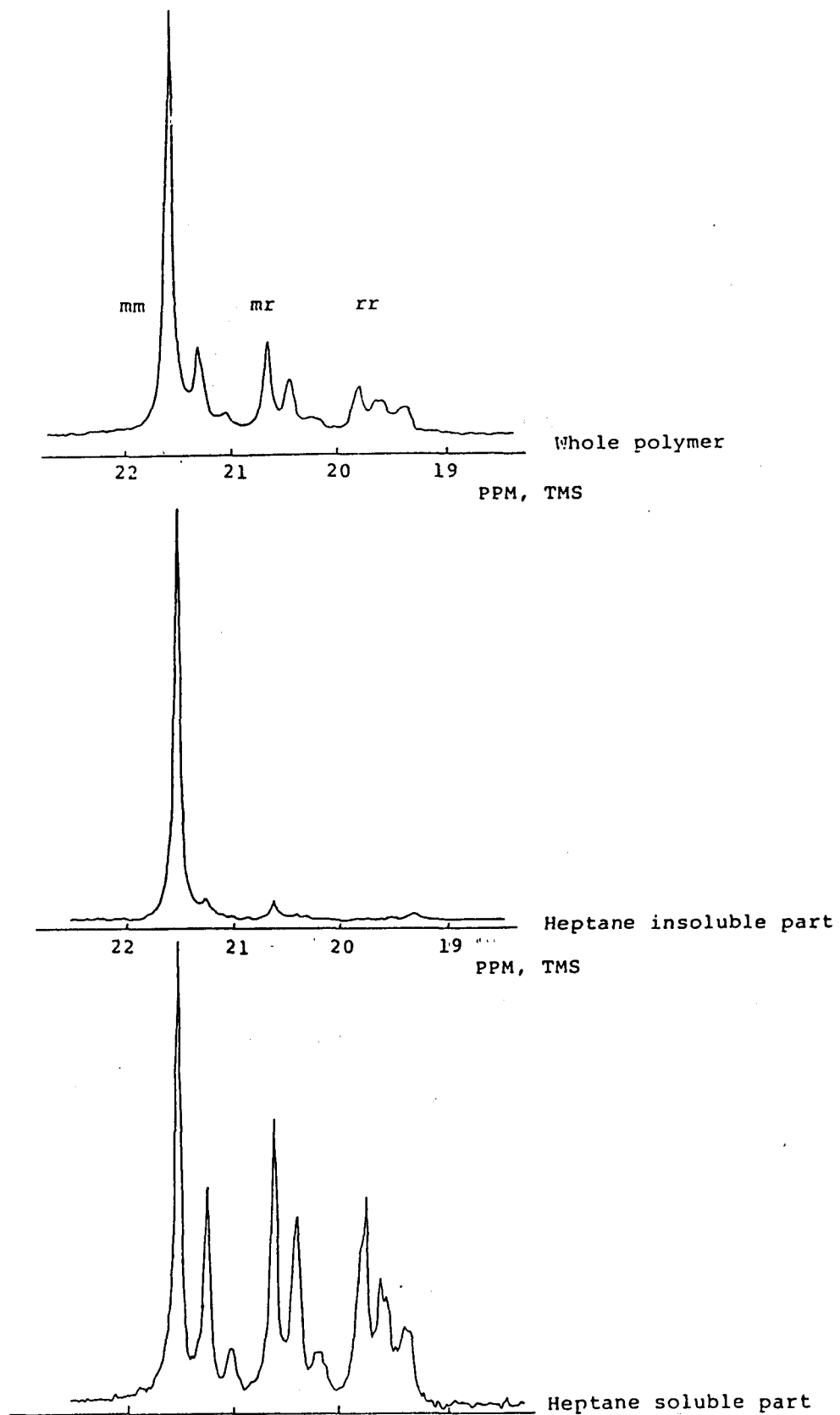


Table 6.2  $^{13}\text{C}$  NMR Spectra of Polypropylene Produced With  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$  (Expanded view of the methyl carbon resonance)

タン抽出残部ポリマー、抽出部ポリマーの3種、計6種である。

ポリスチレンの立体規則性分別に用いた沸騰メチルエチルケトン抽出法は、ポリプロピレンにおける沸騰n-ヘプタン抽出法ほど一般的ではないが、図6. 1, 6. 2に示したNMRスペクトルから、抽出残部のポリスチレンのミクロタクティシティはテトラッド分率(mmm)で90%以上の高アイソタクティシティを、抽出部のそれは同じくテトラッド分率は30%程度と低アイソタクティシティを示し、同法は立体規則性ポリスチレン分別法として充分採用できると判断した。

Table 6. 1に立体規則性の尺度であるI Iの測定値を示した。

TiCl<sub>3</sub>触媒系、MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>系とも助触媒AlEt<sub>2</sub>Clとの系で生成ポリスチレンのI Iが約50%と非常に低い立体規則性を示したのに対し、助触媒AlEt<sub>3</sub>系はI I 84%~93%と高い立体規則性を示している。

TiCl<sub>3</sub>-AlEt<sub>2</sub>Cl系は、プロピレンの重合ではTiCl<sub>3</sub>-AlEt<sub>3</sub>系をしのごく非常に高い立体規則性を示す系として知られる。この系の立体規則性がスチレン重合では低くなる理由については以下のような畑田らの説明がある。

スチレン重合ではプロピレン重合では起こらないチーグラ-触媒成分によるカチオン重合が起こる。AlEt<sub>2</sub>Cl、TiCl<sub>3</sub>はそれぞれ単独でカチオン重合によってかなり激しくアタクチックポリスチレンを生成する能力があり、両者を組み合わせたTiCl<sub>3</sub>-AlEt<sub>2</sub>Clでのスチレン重合ではこのカチオン重合のために立体規則性が低くなる。一方、AlEt<sub>3</sub>はカチオン重合活性を示さず、かつTiCl<sub>3</sub>もAlEt<sub>3</sub>と組み合わせされるとカチオン重合活性点形成の共触媒である痕跡量の水などがAlEt<sub>3</sub>によって除かれてしまうことや、あるいは根本的にはTiCl<sub>3</sub>がAlEt<sub>3</sub>とのcomplex形成によりカチオン重合活性を失うため、カチオン重合を原因とする部分のアタクチックポリマー生成が減り、結果としてTiCl<sub>3</sub>-AlEt<sub>3</sub>系の立体規則性は高くなる。すなわち、配位アニオン重合触媒の代表であるチーグラ-触媒系においても、スチレン重合ではカチオン重合が併行して進行し易く、触媒系の立体規則性考察にはカチオン重合を充分考慮する必要があることを指摘している。

Table 6. 1 に示したように、我々が行った重合実験でも、 $\text{TiCl}_3$ 、 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  の両 Ti 触媒ともそれら単独でスチレン重合活性を示しアタクチックポリマーを生成することが確かめられ、畑田らの  $\text{TiCl}_3$  触媒系における説明をそのまま  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  触媒系に適用すれば、 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4 - \text{AlEt}_3 > \text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$  の立体規則性序列を説明することができる。

なお、カチオン重合で進行すると考えられる、 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 、もしくは  $\text{TiCl}_3$  単独系を用いたスチレン重合においても、 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  が  $\text{TiCl}_3$  に比べ Ti 原子当りで 10 倍も高い活性を示したことは高活性塩化マグネシウム担持型チタン触媒を考える上で非常に興味深い。

つぎに、 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4 - \text{AlEt}_3$  系でのスチレン重合の結果を同じ触媒系を用いたプロピレン重合の結果と比較し、両モノマーに対するこの触媒系の重合性能を論じてみたい。

Table 6. 2 に両モノマーの  $50^\circ\text{C}$ 、30 分間重合における重合活性、ポリマーの  $II$  を比較した。

重合活性では、通常の  $\text{TiCl}_3$  触媒系での常識と同様、プロピレン重合活性がスチレンのそれに比べはるかに高い活性を示している。一方、立体規則性では、同一触媒系でプロピレン重合では 40%、スチレン重合では 84% ととり、この触媒系はプロピレン重合で低立体規則性を、スチレン重合では高立体規則性を示すという興味深い結果が得られた。 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4 - \text{AlEt}_3$  系プロピレン重合での低立体規則性の原因の一つとしては、アタクチック PP 生成活性点濃度がアイソタクチック PP 活性点濃度に比べ高いためと考えられる。プロピレン重合とスチレン重合とが同じ活性点で進むと仮定すると、スチレン重合での高立体規則性が得られる理由としては以下の考え方をすることができる。

(1) アイソタクチック活性点濃度 ( $[C^*]_{\text{iso, st}}$ ) の増加 ; プロピレン重合でアタクチック PP 生成活性点として作用する活性点群のうちの少なくとも一部がスチレン重合ではアイソタクチック P S t 生成活性点として働くとする考え方。スチレンは二重結合炭素に嵩だかいベンゼン環置換基を持つため、

Table 6.2 Styrene and Propylene Homo-Polymerizations With  $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3$

Polymerization conditions <sup>a)</sup>			polymerization results	
Monomer	Temp. (°C)	Time (min)	Activity (g/mmolTi)	I.I. (wt.%)
Styrene	50	30	20.2	84.2 <sup>b)</sup>
Propylene	50	30	360	39.5 <sup>c)</sup>

a) The other polymerization conditions; Styrene polymerization was carried out in 200ml of n-decane and 50ml of styrene.  $AlEt_3$  (1.0mmol) and  $MgCl_2/TiCl_4$  (0.1mmol of Ti) were added in the said order, and then the polymerization was performed. Propylene polymerization was carried out under ambient pressure in n-decane (500ml).

b) boiling methyl ethyl ketone insoluble part

c) boiling heptane insoluble part



活性点への接近、配位の方向がプロピレンの場合よりも一定方向に自ら規制され易いと考えられ、プロピレン重合の場合ほどのきびしい触媒構造上の立体障害がアイソタクチックP S t生成活性点に要求されないことが考えられる。すなわち、プロピレン重合ではアイソタクチック活性点、スチレン重合ではアイソタクチック活性点とモノマーの種類により転換する活性点の存在を考える。

(2) アタクチック活性点における生長速度定数の値が非常に小さい；アタクチック活性点濃度がアイソタクチックのそれの10倍以上の高濃度であっても、アタクチック活性点におけるスチレンの $k_{p,ata,st}$ がアイソタクチックのそれの100分の1以下であれば生成ポリマーのI Iは90%程度になる。

柏らの結果によると、プロピレン重合の場合、 $k_{p,ata,p}$ は200-800 l/mol·sec、 $k_{p,iso,p}$ は500-1,500 l/mol·secとも定められており、アイソタクチック活性点での生長速度の方が約2倍も大きい。モノマーの活性点への接近、配位の方向等で規制をあまり受けないはずのアタクチック活性点での生長速度定数とその反対の規制のきびしいアイソタクチック活性点のそれよりも大幅の小さくなっている理由としては、配位までは容易であっても、配位したモノマーがより安定となり、ポリマー生長末端への挿入反応が非常に遅くoverallの生長速度が遅くなることが考えられる。仮に、スチレン重合の場合、アタクチック活性点に配位したモノマーの安定度がプロピレン重合に比べて非常に大きい場合このケースが考えられる。Burfieldらはスチレンの重合における律速段階は活性点に対するスチレンの配位にあるのではなく生長鎖への挿入過程にあると考察しており、これは(2)の考え方を支持するものである。

(3) アタクチック活性点濃度の減少；アタクチック活性点が、特にスチレンに溶解易い性質を持っていて、スチレン重合の場合スチレンを多量に含有する重合溶媒中に固体触媒上からアタクチック活性点が溶出していき、事実上失活するケース。この場合、アイソタクチック活性点が相対的に溶出しにくい性質を持っていなければならない。

これら三つの考え方の対する妥当性を調べるために前記触媒系によるスチ

レンの重合挙動を更に詳しく調べることにした。

まず、(1)の検討に入り、ポリマーの収量とポリマーの分子量から活性点濃度をもとめるため、重合時間1分以内の経時的なポリマー収量、分子量、I I、Ti化合物1モル当りの生成ポリマーモル数の変化などをもとめ、table 6. 3に示した。表6. 3の結果が示すように、本スチレン重合の特徴の一つは生成ポリマーのI Iが経時的に増大していることであり、特に重合の極めて初期の5秒、10秒間重合などでのI Iは39.9%、55.9%と非常に低くなっている。ポリマー収量をアイソタクチック部、アタクチック部にわけ、重合時間にたいしプロットしたのが、Fig 6. 3である。アイソタクチックP S tの収量は検討した重合時間内で時間に比例しており、活性点濃度が一定と見なせる。収量とポリマー鎖数をプロットしたFig 6. 4の切片から活性点濃度1.0%がもとめられた。一方、アタクチックポリマーの収量は重合開始後10秒位から伸びが鈍り始め、次第に頭打ちになったため活性点濃度は一定とみなし得ず $[C^*]_{ata, st}$ を求めることができなかった。尚、同様に行ったプロピレン重合ではアイソタクチック、アタクチック両ポリマーとも収量は重合時間に比例し、両活性点濃度が求められており、アタクチックポリマー生成挙動がプロピレン、スチレン両モノマーで大幅に異なることが明らかになった。アイソタクチック活性点に関して得られたデータをプロピレン重合での結果と比較すると、 $[C^*]_{iso}$ に両者間で差がなく、(1)の考え方は否定された。

ここで、動力学的研究の過程で分かったI Iの変化についてさらに考察を加える。Fig 6. 5はI Iの重合時間に対する変化を示したものであるが、前述したようにI Iは40%位から順次増大して1分重合で70%、30分重合で84%に達している。従って、これまで議論してきたスチレン重合におけるこの触媒系の30分重合での高立体規則性は重合開始後30分間にわたって増加し続けたI I値の集積の結果であったことになる。

アタクチックP S t生成速度の経時的かつ急速な減少は仮説(3)のアタクチック活性点の重合溶媒への経時的な溶出による失活すなわち $[C^*]$ の減少と

Table 6.3 Results of the Styrene Polymerization With  $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3^a)$

Polymerization time (sec.)	Activity (g/mmolTi)	I.I. <sup>b)</sup> (wt.%)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}^c)$ (g/mol)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^c)$	$[N] \times 10^2^c)$ (mol/molTi)
5	2.9	39.9	6.26	7.30	1.84
10	3.2	55.9	5.95	11.5	3.01
15	5.6	46.4	7.66	8.18	3.39
20	6.5	50.7	5.95	9.03	5.53
25	6.5	60.1	6.05	14.4	6.46
40	7.9	64.8	6.80	14.2	7.53
60	11.8	68.5	8.47	9.73	9.54

a) Polymerization conditions; Temp. 50°C,  $[Ti]=3.4 \text{ mmol/l-styrene}$ , solvent: styrene 100ml,  $Al/Ti=25 \text{ (mol/mol)}$

b) Weight fractions insoluble in boiling methyl ethyl ketone

c) Boiling methyl ethyl ketone insoluble part

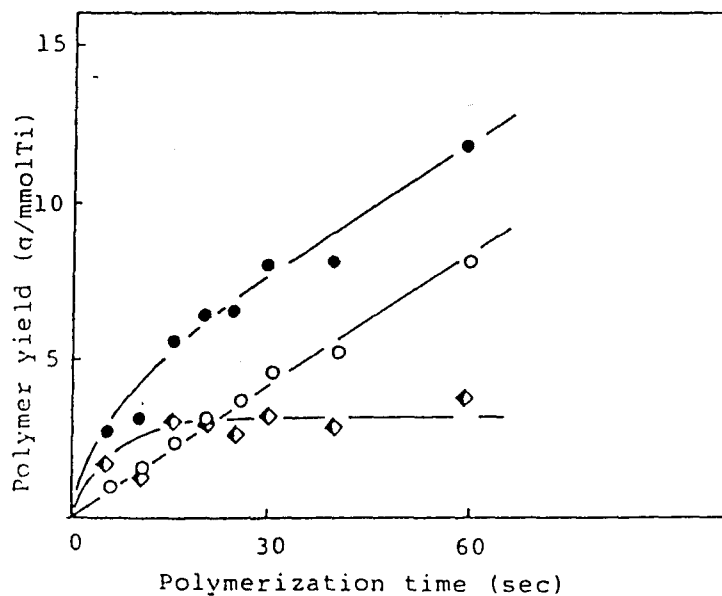


Fig. 6.3 Time Dependence of Polymer Yield in the Polymerization of Styrene With  $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3$

(●): Whole polymer

(○): Methyl ethyl ketone insoluble part

(◇): Methyl ethyl ketone soluble part

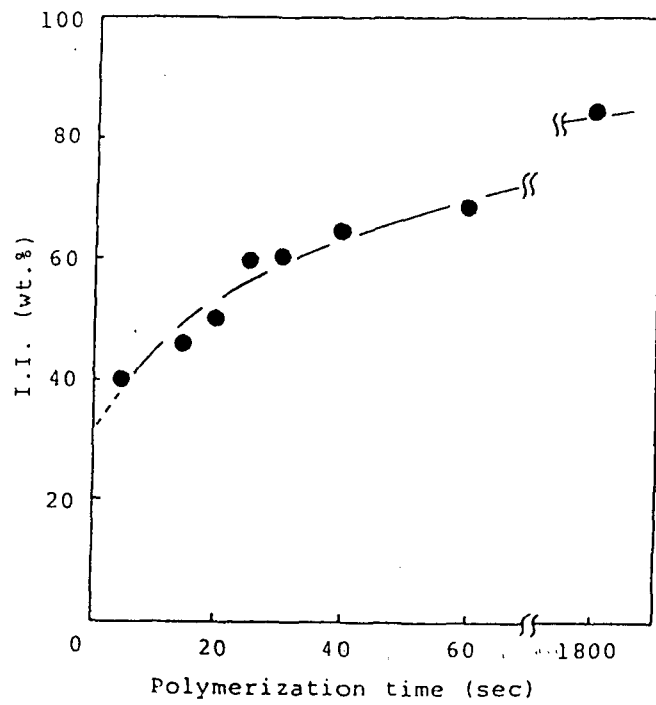


Fig. 6.5 Time Dependence of I.I. of Polystyrene Produced With  $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3$

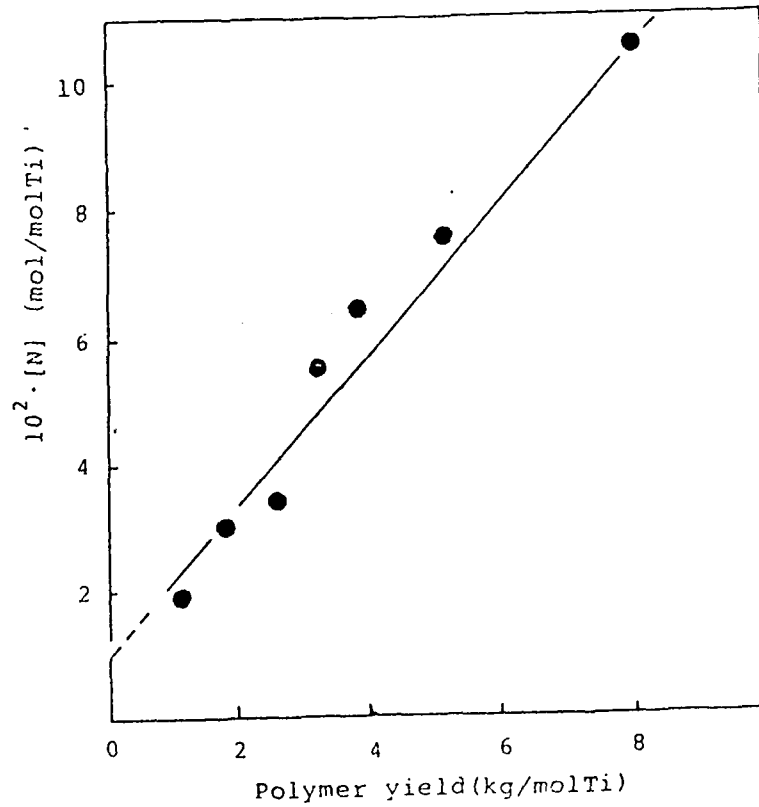


Fig. 6.4 Relation Between Polymer Yield and the Number of Polymer Chains Produced Per mol of Ti,  $[N]$

説明できる。この場合、溶出除去がスチレン重合系のみ、かつ、特にアタクチック活性点に対して選択的に起こるという点に不自然さが残るが、これを否定できる材料もないため(3)である可能性は残されている。

最後の残った(2)の考え方であるが、この場合は全重合時間でポリマー I I 値は高く一定に保たれるはずで、このままでアタクチックポリマー生成速度の急激な減少を説明できない。しかし、これから論じるように(2)にスチレン重合では考慮に入れる必要があるとさきに指摘したカチオン重合を考え合わせると充分減少を説明することができる。

Fig 6. 6 に  $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3$  系 5 秒、1 分、30 分重合で得られた各 whole PSt の GPC 曲線を示した。

各 whole polymer は分子量  $10^3 \sim 10^4$  付近の低分子量側に中心をもつピークと  $10^5 \sim 10^6$  付近の高分子量側にピークを持つ二つの成分からなっていることが分かる。しかも二つの量比でみると重合初期には低分子量部が、重合の経過とともに高分子量側が優勢となる。

この図中に 30 分重合で得られたポリマーの沸騰メチルエチルケトン抽出残部(70%アタクチックPSt)のGPC曲線を太い破線で描いて重ね合わせたところ、whole polymer の高分子量部に一致した。従って、低分子量側ピークはアタクチックポリマー部に相当することになり、重合時間の経過とともに低分子量側ピークの相対的な面積が減少していくことで Fig 6.3 の結果と合致する。さらに、図中に点線で加えられた曲線は、 $MgCl_2/TiCl_4$  単独系( $AlEt_3$  不使用)によるカチオン重合で得られたアタクチックPSt によるものではあるが、 $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3$  系 whole polymer のアタクチックポリマー部のピークよく一致している。

$MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3$  系には、配位アニオン重合機構によるアタクチック活性点と  $MgCl_2/TiCl_4$  と痕跡量の水などからなるカチオン重合活性点の 2 種類からなるカチオン重合活性点の 2 種類からなるアタクチックポリマー生成活性点が存在すると考えられる。ここで、前者の活性点は高濃度ではあるが生長速度定数がきわめて小さく、非常に少量のアタクチックポリマーしか生成しないとい

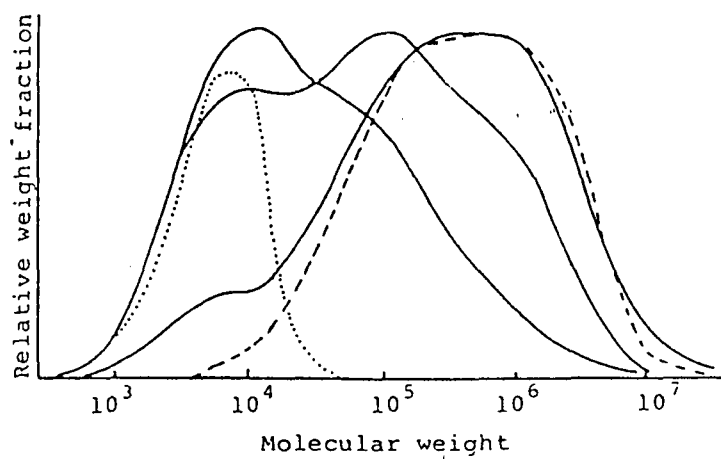


Fig. 6.6 G.P.C. Curves of Polystyrene

- : Whole polymer produced with  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ -  
 $\text{AlEt}_3$  in 5, 60 and 1800 sec.
- - - - -: Boiling methyl ethyl ketone insoluble part  
of polymer produced with  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ -  
 $\text{AlEt}_3$  in 1800s.
- .....: Whole polymer produced with  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$   
(without  $\text{AlEt}_3$ )

うケース、すなわちアタクチックポリマーはほとんどカチオン重合で生成するというケースを考えてみる。

この考え方に立つと、「重合の初期にはカチオン重合が激しく進行してアタクチックポリマー生成速度が大きく、ポリマーの I I は低くなるが、重合時間の経過とともに本章の初頭で紹介した畑田らの考察のようにカチオン重合種が  $AlEt_3$  との反応で急速に消滅していき、アタクチックポリマーの相対的な生成量が急激に減少してポリマーの I I が上昇していく」とこの触媒系の重合挙動、I I の経時変化を説明できる。さらに、 $MgCl_2/TiCl_4$  固体触媒をあらかじめ  $AlEt_3$  で処理した触媒と  $AlEt_3$  との組合せ系を用いると、生成ポリスチレンの I I が 93% と処理無しの系での 84% から大幅に増加すると言う事実はカチオン重合によるアタクチック PSt の生成を支持する。

以上の検討により、提案した三つの考え方の内 (2)、(3) のケースが可能性ありと判断されたが、二者の一つを選び出す根拠はこれまでの結果から見いだせなかった。

いずれにしても、上記考察結果はスチレンモノマーの存在下ではチーグラ一触媒型アタクチック活性点が実質的に不活性化され易いことを示している。

Fig 6. 7 は  $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3$  系によるプロピレン重合において、系に  $\alpha$ -メチルスチレンを添加した場合の影響を示している。 $\alpha$ -メチルスチレン自身はこの触媒系で重合を起こさないことが予め確認されている。Fig 6. 7 から明らかなように  $\alpha$ -メチルスチレンの系への添加により、アイソタクチックポリマーの収量はほとんど影響を受けないがアタクチックポリマーの収量は添加量の増加とともに大幅に減少していくことが分かる。このため、生成ポリプロピレンの I I は無添加系での 40% から順次増大し約 60% にまで増加している。また、アイソタクチックポリマーを IR で調べたところ、ポリマー中には  $\alpha$ -メチルスチレンは認められず共重合反応は起こっていない。 $\alpha$ -メチルスチレン選択的にアタクチックポリマーの生成を抑制する働きをしていることになり、これはスチレンがチーグラ一触媒型アタクチック活性点を不活性化するとした前述の考察を支持するものである。

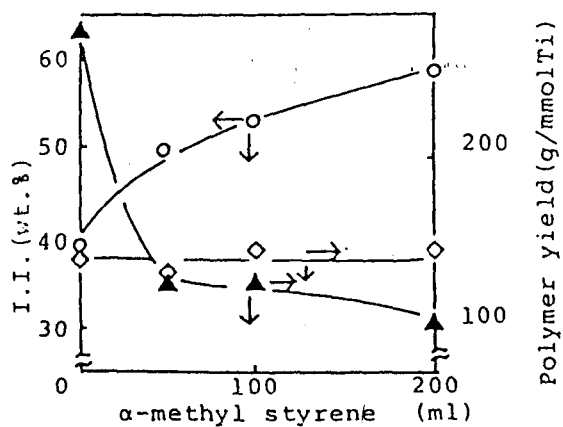


Fig. 7. Propylene Polymerization - Effects of Addition of  $\alpha$ -methyl styrene-

- ◇ : Boiling heptane insoluble part
- ▲ : Boiling heptane soluble part



不活性化の原因はここでも $\alpha$ -メチルスチレンがアタクチック活性点に安定に吸着されプロピレンの重合を妨げた為とも、あるいは $\alpha$ -メチルスチレンがアタクチック活性点を固体触媒上から溶出除去し失活させたためとも考えられる。

我々は、プロピレン重合の系への安息香酸エチル(EB)添加によるI Iの増大効果のついて論じており、EBには選択的にアタクチック活性点を被毒する作用があることを示した。この系では、一度加えられたEBを再び除去する処理をすると、抑制されたアタクチックポリマー生成量がかなり回復することが分かっており、EB添加による被毒は活性点へのEBの吸着と考えられる。

スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンもEBと同じようにベンゼン環をもつ電子供与体とみなすことができ、両者にもEBと同じ作用があっても不自然でないと考えられることから、我々ここでは(2)の考え方を推したい。

### 6.3 実験

#### 6.3.1 MgCl<sub>2</sub>担持Ti触媒の調製

内容積0.8リッターのステンレス製ポットにステンレス製鋼球(15mm $\phi$ )2.8kgをいれた。MgCl<sub>2</sub>0gをこれにいれ、60時間ボールミルした。粉碎物10gを300mlフラスコにとり、100mlのTiCl<sub>4</sub>を添加したのち80℃で2時間攪拌した。反応終了後、濾過、ろ物をデカンで洗浄して触媒を得た。触媒1g中には、8mgのTi原子が含まれていた。

#### 6.3.2 重合

##### 1) 標準的な重合

500mlのフラスコに200mlのデカンおよび50mlのスチレンをいれた。AlEt<sub>3</sub>およびMgCl<sub>2</sub>担持型Ti触媒を所定量、所定重合温度下に添加した。所定重合時間終了後ただちにメタノールを加えて重合を停止し、ついで3lのメタノール中に全スラリーを投入して、ポリマーを析出させた。

### 6.3.3 分析

I I ; ポリスチレンにたいしては、溶媒としてメチルエチルケトンを用いるソックスレー抽出法でもとめた。ポリプロピレンにたいしては、溶媒としてn-ヘプタンを用いるソックスレー抽出法でもとめた。

Mn, Mw/Mn; GPC (Waters Associates, Model ALC/GPC150)、ポリスチレンゲルカラムを用い、o-ジクロルベンゼンを溶媒として、135℃で測定した。

## 第7章 エチレンビスインデニルジルコニウムタクロライド/メチルアルミノキサン触媒によるプロピレン 重合

### 要 旨

少量のZr化合物を含むエチレンビスインデニルジルコニウムタクロライド/メチルアルミノキサン触媒を用い、重合温度  $-30 \sim 50^{\circ}\text{C}$  でプロピレンの重合を行なうことにより、本Hf触媒系の重合挙動及び活性点の性質について調べた。得られるポリプロピレンに対し、 $^{13}\text{C}$ -NMR、DSCおよびGPCによる解析を行い、前章までに検討したMgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>型触媒系や同様な配位子を持つZr触媒系で得られるPPのそれらと比べるとともに、重合温度によるポリマー構造の変化について調べ、以下の点を明らかにした。

- 1) 塩化マグネシウム担持型チタン触媒系で得られるPPと比較して
  - ① 立体規則性に関する分布及び分子量分布は非常に狭い
  - ② 融点はTi系の $170^{\circ}\text{C}$ に比べ $150^{\circ}\text{C}$ と低い
  - ③ Ti系PPにはみられないプロピレンモノマーのinversionにより生成する異種結合（頭-頭または尾-尾）が存在する。という、特徴をHf系PPは有す。
- 2) Zr触媒系で得られるPPと比べ、立体規則性、融点、分子量分布や異種結合の存在については同様なレベルであるが、分子量がZr系に比べ高く、通常のTi系触媒で得られるものと同程度である。
- 3) 重合温度の低下にともない立体規則性は向上する。また上述した異種結合量も減少する
- 4) また、重合温度の変化によりGPCカーブが大きく変化する。

### 7.1 緒 言

ビスシクロペンタジエンジルコニウムタクロライド/メチルアルミノキサン ( $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ) からなる可溶性ジルコニウム触媒系はエチレンにたいして非常に高い活性を示し、また、プロピレン重合においては高活性で完全アタクチックなポリプロピレン

(PP)を生成する。一方、エチレンビスインデニル基  $\{Et(Ind)_2\}$  のようなバルキーな配位子をもつZr触媒は溶媒可溶性であるにもかかわらずアイソタクチックPPを生成するという特長を有している。しかしながらZr触媒で得られるPPはTi系PPとは異なり、分子量が低いこと、沸騰ヘプタンに溶解易いという特徴を持つ。この事実は、Zr系PPのマイクロ構造にはTi系PPのそれと違いがあることを示す。そこで、同じ配位子を持ち高分子量のPPを製造し得ると報告されている $Et(Ind)_2HfCl_2/MAO$ 系を用いることにより、メタロセン/MAO触媒系活性点の性質を検討することにした。なお、手法としては、得られるPPの、 $^{13}C-NMR$ 、DSCおよびGPCによる解析を行い、チタン系高活性触媒やZr触媒で得られるPPでの結果と比較することにより、Hf系PPの分子構造的特徴や熱的性質について論じ、さらには、Hf系触媒活性点の性質について考察を加える方法を選んだ。

## 7.2 結果及び考察

-30~50℃でプロピレンの重合を行なった結果を表7.1に示す。活性は50℃では、23,200 g-PP/mmolHfと極めて高い値を示すが、重合温度低下にともない低くなり、-30℃では8 g-PP/mmolHfとなる。

表7.1及び7.2に生成PPに対する $^{13}C-NMR$ 、GPCおよびDSCでの解析結果を示す。meso-meso分率(mm値)は92~94%であり高立体規則性であることが判る。図7.1に $^{13}C-NMR$ スペクトルを示す。Zr系PPで報告されていると同様に多くのirregularピークが見られる。Zr系での結果から、それらピークは頭-頭、尾-尾結合およびプロピレンモノマーの2,1-insertionもしくは1,3-insertionによるものと結論される。2,1-insertionもしくは1,3-insertionの量を式(1)および(2)より求め、表7.3に示した。Run No1のmm値は92.3%と十分に高く高アイソタクチックであるが、(m)/(r)は1.3であり、2,1-insertionしたあとのプロピレンモノマーのアルキル-Ti活性点への挿入に於て立体規制が起こりにくい事を示している。

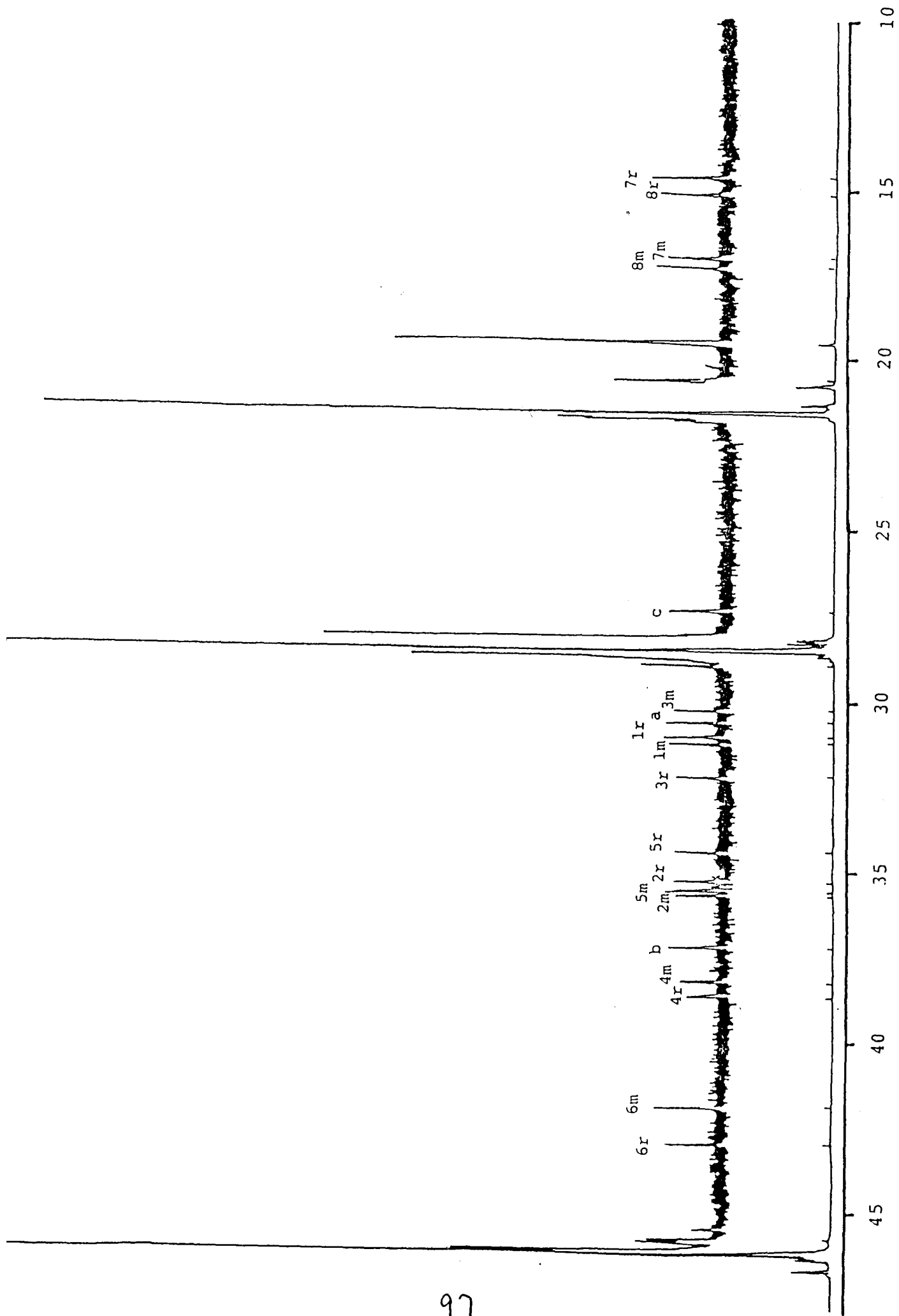


Figure 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectrum of PP (Run No. 1)

ppm

Table 7.1 Effect of temperature on propylene polymerization with  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$  / MAO

Run No.	Temp. (°C)	Hf ( $\mu\text{mol}$ )	MAO (mmol)	Time (h)	Yield (g)	Activity (g-PP/mmol-Hf)	$[\eta]$ (dl/g)	$\overline{M}_n$ ( $\times 10^{-3}$ )	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$T_m$ (°C)
1	50	1.25	5	0.5	29.0	23200	2.96	190	2.37	132.6
2	30	1.25	5	0.5	8.1	6460	4.05	152	4.17	135.4
3	20	5	10	4	36.4	7280	3.65	104	5.86	137.2
4	10	5	10	4	13.8	2760	3.70	105	6.28	139.4
5	0	5	10	4	4.4	880	2.74	99	4.84	141.7
6	-10	10	10	4	0.9	90	1.28	63	2.27	143.1
7	-30	12	10	4	0.1	8	-	37	2.99	-

Polymerization conditions : Propylene 3 mol, Toluene 500 ml

Table 7.2 <sup>13</sup>C-NMR data

Run No.	mm (%)	mf (%)	rr (%)	2,1-(m) (%)	2,1-(r) (%)	1,3- (%)
1	92.3	5.8	1.9	0.4	0.3	0.2
3	93.8	4.5	1.7	0.3	0.3	nd
5	93.9	4.6	1.5	0.2	0.3	nd
6	94.6	4.0	1.4	0.3	0.3	nd
7	94.2	4.6	1.2	0.2	0.2	nd

nd : not detected





重合温度の低下により  $m m$  値は  $50^{\circ}\text{C}$  での  $92.3\%$  より向上し、 $-30^{\circ}\text{C}$  では  $94.6\%$  となる。 $2,1$ -insertion もしくは  $1,3$ -insertion の量は顕著に減少していき、とくに  $1,3$ -insertion は  $20^{\circ}\text{C}$  以下では殆ど起こらなくなる。DSC による融点は  $132.6^{\circ}\text{C}$  より  $143.1^{\circ}\text{C}$  に向上する。

図 7. 2 に  $m m$  値と融点の関係を示す。Hf 系は、Zr 系のそれと同様な関係となるが、 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4-\text{AlEt}_3$  系のそれとは  $10\sim 20^{\circ}\text{C}$  低い関係を示し、Zr 系同様ポリマー構造に於て違いがあることを示している。この違いは、ポリマー鎖中の不規則さによるものと考えられる。

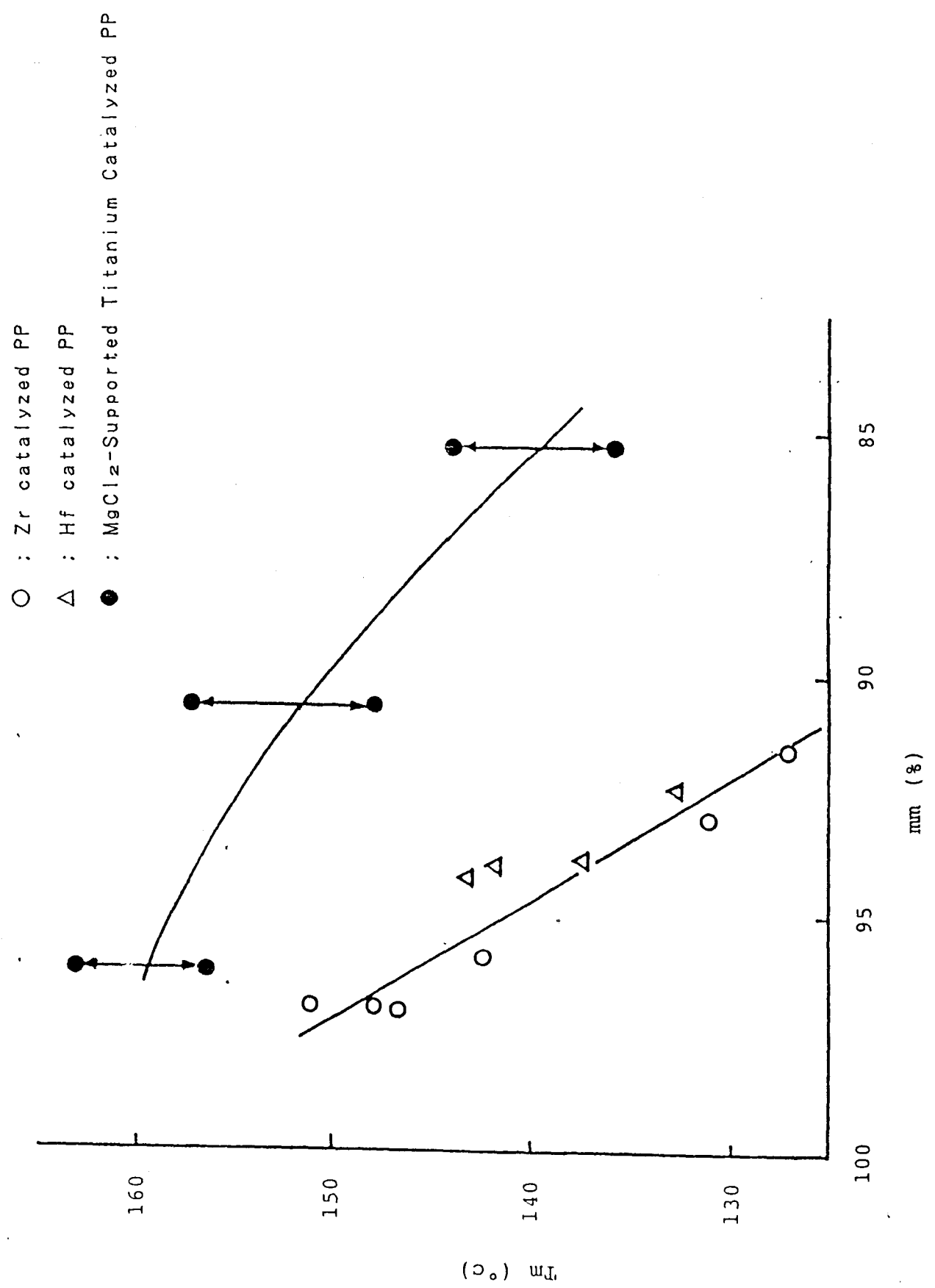
分子量は、Ewen らが報告しているように Zr 系と違い Ti 系に匹敵する高分子量となる。

図 7. 3 に分子量分布の重合温度による変化を示す。非常に興味あることに、分子量分布及びその形は温度により顕著に変化する。 $50^{\circ}\text{C}$  では、 $M_w/M_n = 2.37$  の単一ピークであるが  $20\sim 0^{\circ}\text{C}$  では  $M_w/M_n$  は大きくなるとともに GPC カーブの形も bimodal を示す。 $-10^{\circ}\text{C}$  以下では高分子量部が少なくなり単一ピークを示す。また、 $M_w/M_n$  も 3 以下と狭い値を示すようになる。本研究における結果からは明かなことは結論できないが、可溶性触媒である Hf 系触媒におけるこのような興味ある現象に関しては以下のような事が考えられる。

(1) 本可溶性 Hf 触媒中の Hf 活性種に、高分子量 PP を生成する活性種と低分子量 PP を生成する活性種の二種類が存在しているためと考える場合である。この場合、両活性種において活性の重合温度依存性が異なっているとすると、上記現象が説明できることになる。なお、重合温度変化により、 $m m$  値が両系において大きく変わらないという実験結果は、両活性点の立体規則性はほとんど同じであり、しかも立体規則性の重合温度依存性も変わらないことを示唆することになる。

(2) 本 Hf 触媒中に、Hf 活性種、および、原子換算で  $0.4\%$  存在してい

Figure 7.2... Correlation between Melting Point and mm Value



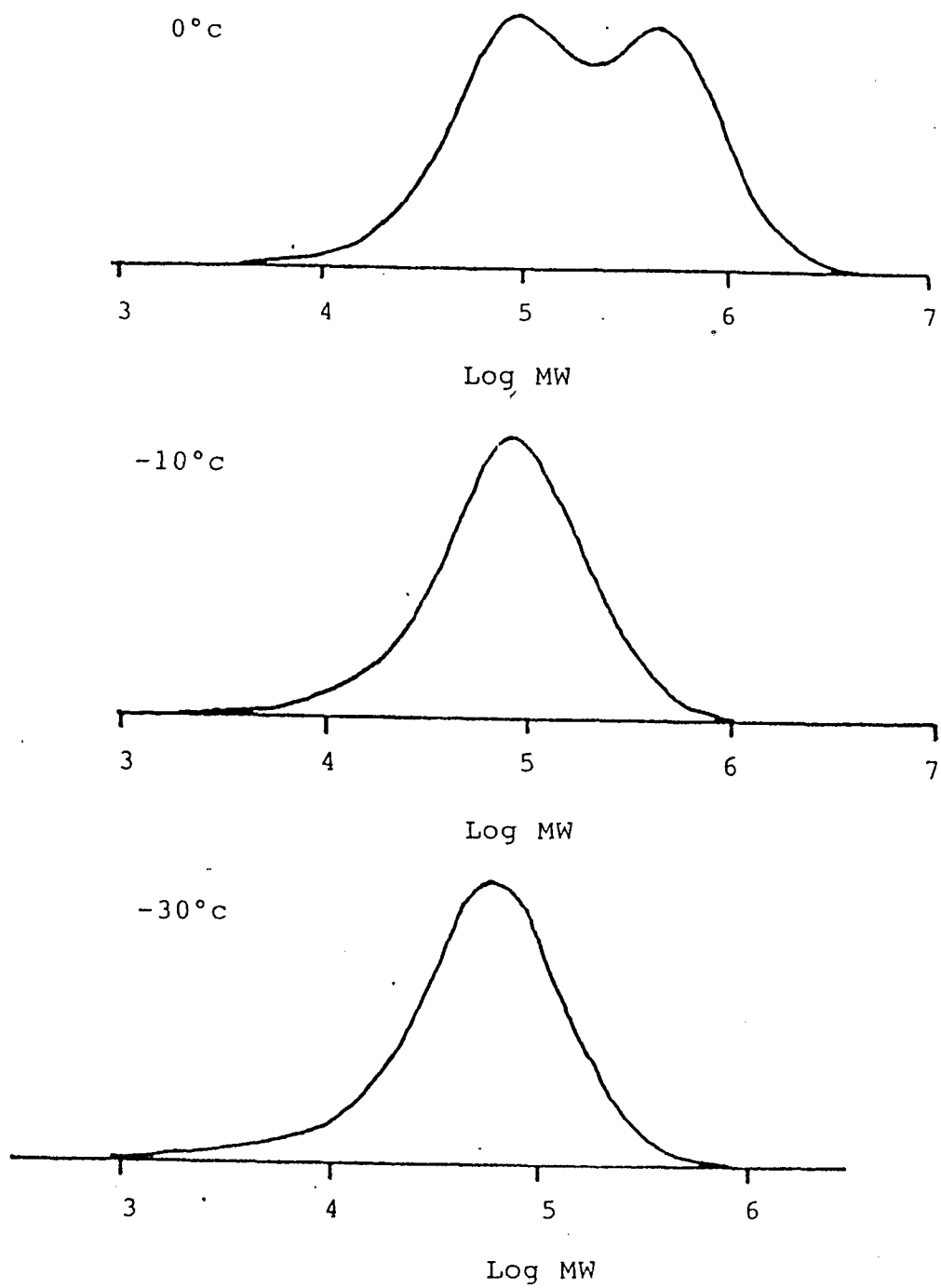


Figure 3. GPC Curves of PP with Hf Catalyst System

る Z r 化合物に起因する Z r 活性種の 2 種が存在しているためと考える場合である。この場合、H f 活性種にくらべ低分子量の P P を生成する Z r 活性種の寄与が高温ではほとんどないが、低温では大きくなると考えると実験結果は説明できる。なお、Z r の存在量 (0.4%) および G P C のカーブ面積から推定すると、5 0 °C では H f、Z r 活性種の活性にはほとんど差がないが、0 °C 以下になると Z r 活性種は H f 活性種に比べ 5 0 倍以上の活性を示すことが必要となる。

いずれにしても、分子量分布の制御はポリオレフィン製造においては、製品物性の制御にとって重要な課題である。プロセスや重合法によらず、本系のような触媒活性点性質の自在制御による任意な制御の可能性がでてきたことは、今後のポリオレフィンの高性能化にとって大きな武器となると考える。

### 7.3 実験

#### 7.3.1 エチレンビスインデンニルハフニウムダイクロライドの合成

窒素置換した 2 0 0 m l のガラス製フラスコにエチレンビスインデン ( $\text{Et}(\text{Ind})_2$ ) 5.43 g とテトラヒドロフラン 5 6 m l を添加し、攪拌しながら  $-20^\circ\text{C}$  まで冷却した。これに n-ブチルリチウム (1.6 M/l) のヘキサン溶液 2 6.3 m l を 3 0 分かけて滴下、引き続き  $-20^\circ\text{C}$  で 1 時間反応後、室温まで昇温する事により  $\text{Et}(\text{Ind})_2$  をアニオン化した。窒素置換した別の 2 0 0 m l のガラス製フラスコにテトラヒドロフラン 6 0 m l を装入し、 $-20^\circ\text{C}$  に冷却後、 $\text{HfCl}_4$  (A l d r i c h 製、Z r を原子換算で 0.4% を含む) を徐々に添加し  $60^\circ\text{C}$  まで昇温後、1 時間攪拌した。これに、アニオン化した配位子を約 3 0 分かけて滴下し、 $60^\circ\text{C}$  で 1 時間攪拌したのち、室温まで自然降温して 2 4 時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を室温で乾固寸前まで濃縮、ガラスフィルターでろ過後、メタノールで洗浄し、真空乾燥することにより  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$  をえた。

### 7.3.2 メチルアルミノキサンの合成

十分に窒素置換した500 ml ガラス製フラスコに $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/14\text{H}_2\text{O}$  37 g とトルエン 125 ml を装入し、 $-5 \sim 0^\circ\text{C}$  に冷却した。トルエン 125 ml に希釈したトリメチルアルミニウム( $\text{AlMe}_3$ ) 50 ml を1時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間かけて室温まで昇温し、室温で1時間反応させた。引続き1時間かけて $40^\circ\text{C}$ まで昇温し、 $40^\circ\text{C}$ で48時間反応を続けた。反応終了後、グラスフィルターで固液分離を行ない、ロ液よりエバポレータをもちいてトルエンを除去することにより、白色固体のメチルアルミノキサン(MAO)をえた。重合には、固体MAOをトルエンに再溶解して用いた。7.3.3 重合

十分に窒素置換した2リターのステンレス製オートクレーブにトルエン500 ml とプロピレン250 ml を装入した。メチルアルミノキサンをAl原子換算で10 mmol、および規定量の $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$ を装入し、所定温度で所定時間重合を行なった。所定時間後、少量のメタノールを重合系内に添加することにより重合を停止した。得られたポリマーは大量のメタノール中に投入することにより回収し、 $80^\circ\text{C}$ 、減圧下乾燥した。

### 7.3.4 分析

$^{13}\text{C}$ -NMR; 試料約250 mgを重水素化クロロホルム約0.6 ml中に溶解させ、日本電子製GX-500 フーリエ変換核磁気共鳴装置により、125.76 MHzの共鳴周波数の条件下、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを測定した。

(測定条件 パルス幅 6 s ( $45^\circ$  パルス)、パルス間隔 4.6 s、データポイント 64 K、測定温度  $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 、測定モード プロトン完全デカップリング、観測範囲 160 ppm)

GPC ; Waters Associates社製, model ALC/GPC 150

(測定条件 溶媒 オルソジクロロベンゼン、カラム 混合ポリスチレン ゲルカラム、温度 140℃)

DSC ; Perkin Elmer社製DSC装置(DSC7)を用いた。

(測定条件 スキャンスピード -10℃/minおよび+10℃/min)

## 総括

本研究はオレフィン用高活性触媒に関する研究結果をまとめたものである。オレフィン重合用高活性触媒の登場はポリエチレンやポリプロピレンの製造プロセスの大幅な簡略化を可能にし、画期的な省資源、省エネルギープロセスを可能にしただけでなく、触媒性能精密制御法の発展により特徴ある物性を有す低圧法線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、各種オレフィン系共重合体群、高剛性ポリプロピレンや軟質ポリプロピレンなどコストパフォーマンスにすぐれたポリオレフィン群を生み出してきている。更に現在では、塩化マグネシウム担持型チタン触媒性能のより高度化が進むとともに、新たにバナジウム、ジルコニウムやハフニウム化合物を用いる新規高活性触媒系の出現もあり、触媒性能制御幅の一層の拡大が図られつつある。以下に本研究の結果をまとめる。

第一章では、高活性触媒開発の社会的意義を述べるとともに、本研究の目的を明らかにした。さらに、今日、工業的には主流に用いられている塩化マグネシウム担持型チタン触媒研究の歴史、及び現状に関し検討を加えた。

第二章では、近年注目を集めているLLDPE開発の目的、製造法の比較、高圧法低密度ポリエチレン(LDPE)との物性比較やLLDPE物性に及ぼす諸因子に関し論ずるとともに、高活性塩化マグネシウム担持型チタン触媒開発の考え方、さらには、 $MgCl_2$ と $TiCl_4$ との相互作用、およびLLDPE製造用触媒に要求される触媒性能について明らかにした。

第三章では、LLDPE製造法の基礎的研究として、 $VOCl_3$ と $Al(C_8H_{17})_3$ とを予め接触させたのち $AlEt_3$ と $CHCl_3$ とを組み合わせた系を用い、 $170^\circ C$ 溶液重合、モノマーとしてプロピレン、ブテン-1、もしくは4-メチルペンテン-1の系での検討を行い、塩化マグネシウム担持型チタン触媒とトリethylアルミニウム( $AlEt_3$ )の系での結果と比較した。いずれも高活性を示すとともに、かなり低密度のLLDPEが得られること、および、モノマーの転化率はプロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1の順に低くなる事が判った。また、V系では、Ti系と異なり、モノマーの活性点への挿入がPrimaryにもSecondaryにも起こること、4-メチルペンテン-1が末端にあるときに連鎖移動が起こり易いという特徴があることを見いだした。

第四章では、ポリプロピレン製造用触媒及び製造プロセスの全世界的な大転換を引き起こした $MgCl_2/TiCl_4$ /電子供与体(ED)/ $AlR_3$ 型プロピレン重合用チタン系高活性触媒活性点の性質およびEDの効果に関し検討した。

Ti触媒側にはEDを持たない触媒( $MgCl_2/TiCl_4$ )と $AlEt_3$ /安息香酸エチル(EB)と

の組み合わせ系によりプロピレン重合を行った。その結果、(1)活性点には幅広い性質分布があること、(2)EBは高立体規則性活性点形成に直接関与していること、(3)EBは低立体規則性活性点を被毒する作用を持つがEB添加前後の低立体規則性活性点の性質には差が無いことを示した。

第五章では、プロピレン重合における電子供与体の作用に関し検討した。

EBおよび2,2,6,6-テトラメチルピペリジンを用い各々の作用に関し、 $MgCl_2/TiCl_4-AlEt_3$ 系において検討した。その結果、両者の作用は類似したものであるが、効率において差があることが判った。また、EDと触媒との相互作用検討のためにプロピレン不存在下で各触媒成分の反応を検討した。

第六章では、高活性 $MgCl_2/TiCl_4$ 触媒及び非担持型触媒である $TiCl_3$ 系において助触媒 $AlEt_3, Al(i-Bu)_3$ もしくは $AlEt_2Cl$ によるスチレン重合を行い、各系の比較及び高活性触媒系活性点の性質を調べた。いずれの助触媒との組み合わせ系でも高活性触媒系は、 $TiCl_3$ 触媒系に対し10-100倍の活性を示すとともに、とくに $AlR_3 (R:Et, i-Bu)$ との組み合わせ系では、EDを添加せずとも生成ポリスチレンの立体規則性は84~93%と、きわめて高いという特徴を有すということを見いだした。さらに、 $MgCl_2/TiCl_4-AlR_3$ 触媒系によるスチレン重合における高立体規則性発現の理由に関し、動力学的検討を行い、活性点濃度の測定および立体規則性の重合時間による変化を調べることにより、考察を加えた。

第七章では、可溶性触媒でありながら、不均一系塩化マグネシウム担持型チタン触媒系に匹敵する高立体規則性能を有すとされるエチレンビスインデニルハフニウムジクロライド $(Et(Ind)_2HfCl_2)$ /メチルアルキサン(MAO)触媒系( $Et(Ind)_2HfCl_2$ は少量のZrを含む)を用いて-30~50℃でプロピレン重合を行った。

Hf系PPはマイクロタクティシティ(mm値)92%以上の高立体規則性および市販のPPと同程度の分子量をもつが、mmと融点の関係では $MgCl_2/TiCl_4-AlR_3$ 系PPにくらべ10~20℃低い融点を示すこと、また、得られるPPの分子量分布は重合温度に強く影響されることを見いだした。これら結果をもとに本Hf触媒系活性点の性質に関し、考察を加えた。



# 謝 辞

本論文をまとめるにあたり御懇篤な御指導を賜りました大阪大学工学部教授竹本喜一先生に深く感謝致します。

本研究の発表を御許可下さいました三井石油工業株式会社に感謝致します。

本研究の遂行にあたり、御指導御鞭撻いただきました三井石油工業株式会社布留宮晃前常務取締役（現日本ジーイープラスチック株式会社副社長）、岩坪朗夫常務取締役、藤田泰宏常務取締役に厚く御礼申し上げます。

また本研究の遂行にあたりご指導頂くとともに議論頂きました三井石油化学工業岩国高分子研究所所長代理柏典夫博士に深く感謝致します。

本研究にご援助、ご指導頂きました三井石油化学工業株式会社和田茂研究企画部長、藤村弘岩国高分子研究所長、実験に議論にご協力頂きました同社岩国高分子研究所木岡護、筒井俊之、広瀬敬治、石丸直志の諸氏に深く感謝致します。