



Title	遷移金属化合物を触媒とするオレフィン重合体の新しい合成法に関する研究
Author(s)	荒川, 高晶
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30842
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	荒 ^{あら} 川 ^{かわ} 高 ^{たか} 晶 ^{あき}
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 2684 号
学位授与の日付	昭和47年12月27日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	遷移金属化合物を触媒とするオレフィン重合体の新しい合成法 に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 太平 愛信 (副査) 教 授 阿河 利男 教 授 松田 住雄 教 授 大河原六郎 教 授 竹本 喜一 教 授 笠井 暢民 教 授 桜井 洸

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は遷移金属化合物を触媒として用いた種々のオレフィン重合体すなわち、エチレンの高重合による高密度ポリエチレン、エチレンの低重合による直鎖高級 α -オレフィンおよびプロピレンの二量化による2-メチル-2-ペンテンなどの新しい工業的合成法に関する研究成果を述べたもので、その内容は緒論と4章および結語からなっている。

緒論は本研究の目的とその内容についての概要を記述している。

第1章では三塩化チタン錯体-有機アルミニウム化合物系触媒によるエチレンの高重合反応について述べている。本章では、とくに三塩化チタン錯体からみちびかれる触媒の可溶性部分が着目され、その重合活性の大きさおよび生成物の分子量分布におよぼす影響が詳細に検討されている。そして、それらの結果は工業的に重大な関心事であるエチレン重合の高活性触媒開発について多くの示唆を与えるとともに、ここでえられた可溶性触媒が、従来の不均一系触媒で生成する重合体とは異なり、平均分子量が非常に低く、かつ分子量分布の非常に広い高密度ポリエチレンを生成することを明らかにしている。

第2章では第1章でえられた高活性触媒に関する知見にもとづき開発された三塩化クロム錯体-有機アルミニウム化合物系触媒によるエチレンの高重合反応について述べている。この新規な触媒系が、従来からの三塩化チタン系に比べてはるかに高活性の触媒系であることおよび実用化できる高活性高生産性触媒の開発に関する数多くの知見を述べるとともに、さらに重合触媒の高活性化の予測についての一手法もあわせ例示している。

第3章では四塩化チタン錯体-有機アルミニウム化合物系触媒によるエチレンの低重合反応が試みられ、直鎖高級 α -オレフィンの新しい合成法の開発結果について述べている。本章では、とくに触媒系への添加物効果が詳細に検討されている。すなわち、配位子試薬であるエステル、ケトン、エー

テル、ニトリルおよびホスフィン化合物の添加は生成するオレフィンの直鎖 α 率を高め、かつ触媒の第4成分としての有機硫黄化合物はエチレンの高重合生成物の副生を抑制するとともに、生成 α -オレフィンの平均分子量を調節する作用を示すことが明らかにされている。さらに、本法は穏和な反応条件下で操作できるため、現在直鎖高級 α -オレフィンの合成法として国際的に評価されているALFENE法やGULF法よりも、経済的に優れたプロセスであることが示されている。

第4章では第3章の研究成果を応用して、ニッケル無機塩錯体-エチルアリミニウムジクロリド系触媒によるプロピレンの二量化反応ならびに生成二量体の異性化反応について検討され、イソブレンの重要な合成原料である2-メチル-2-ペンテンの新しい工業的合成法の開発結果について述べている。そして本研究により開発された触媒系は非常に大きな活性と選択性を示すことが明らかにされている。

結語は本論文の総括で、以上の結果をまとめて述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、オレフィン重合体の新しい工業的合成法を開発するために行なったものである。

著者は、特にオレフィンの重合にさいし工業的に応用できる新しい触媒系として可溶性触媒に着目し、その反応性によらず遷移金属と結合している陰性基や配位子および溶媒などの影響を詳細に検討するとともに、これらの諸因子が触媒系の確立に重要な要素であることを明らかにし、えられたる知見にもとづいて工業的に利用できる新規触媒の開発に成功した。そしてそれによるポリエチレン、直鎖 α -オレフィン、2-メチル-2-ペンテンなどの効率の高い選択的合成法を確立した。

その成果は高分子合成化学および化学工業に貢献するところ極めて大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。