

粘土鉱物を担体兼助触媒とする、独自の触媒技術を用いて、メタロセン触媒によるランダムコポリマーとしては世界ではじめてとなる“WINTEC”を実用化した。WINTECは従来のチーグラ-ナッタ触媒によるランダムコポリマーに比べて優れた材料物性バランスを発現するだけでなく、ポリエチレン系樹脂との接着性に優れたり、空冷インフレーション成形法を適用しても十分な透明性を発現するなど従来のランダムコポリマーにないユニークな特性を有する。

金井 玄

日本ポリプロ(株)第2
材料技術センター、副主
任 研究員 1994年北海道大
学工学研究科修士課程修
了、専門：ポリプロピレ
ン開発

1. はじめに

メタロセン触媒はポリオレフィンの新しい重合触媒として注目され、ポリエチレン(PE)やエラストマーではすでにメタロセン触媒を用いた製品が広く使われている。

ポリプロピレン(PP)においても、従来のZiegler-Natta触媒(以下ZN触媒)のPPに比べよく制御された分子構造を持つことから、次世代のPPとしての高い材料性能を期待されており、各社が実用化の研究開発を精力的に進めてきた。しかし、商業的には、ホモPPが限定された分野向けに生産されるにとどまっていた。この原因は、ランダムコポリマー(以下RCP)の様な共重合体の製造に際して、触媒活性が低い、触媒コストが高い、分子量が上がりにくい等の課題が解決できなかったことによる。

日本ポリプロ(株)は、粘土鉱物を担体兼助触媒とする、独自のメタロセン触媒技術を開発し、さらには、この触媒系をRCP用に最適化することでこれらの課題を解決し、メタロセン触媒によるアイソタクチックなプロピレン-エチレンランダムコポリマー(以下M-RCP)の工業化に世界で初めて成功したり。このM-RCPは“WINTEC”の商標で販売している。

本稿では独自メタロセン触媒技術と

“WINTEC”のポリマー構造と材料特性について概説する。

2. 独自メタロセン触媒開発

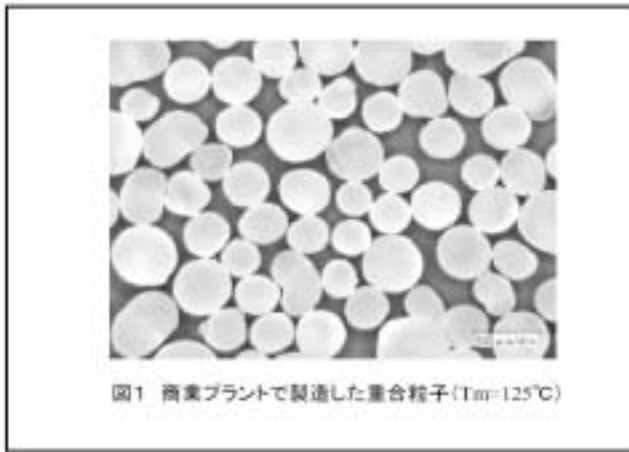
2.1 粘土鉱物担持メタロセン触媒

従来よりメタロセン錯体を活性化させる助触媒としてはメチルアルミノキサン(MAO)が良く知られているが、MAOは高価であったり、発火性があったり、貯蔵安定性に劣るなどの問題がある。また、現存するPP製造プロセスに適用するには錯体や助触媒の担持が必須である。そこで、これらの課題を解決するために、代替物質を鋭意検討した結果、一部の粘土鉱物がメタロセン錯体の助触媒として機能することを見いだした²⁾。さらに、この粘土鉱物に化学処理を施すと非常に高い触媒活性が得られることがわかった。粘土鉱物は安価かつ安全性に優れており、さらには担体としても機能するため別途担体を用意する必要がなく、工業的な利用に適している。

また、粘土鉱物はPPの製造触媒のみならず、ポリエチレンやポリスチレン用のメタロセン触媒の助触媒としても有用である。さらに、post-metalloceneと呼ばれる有機金属錯体を活性化することも可能であり、広い分野での利用が期待できる技術である。

2.2 RCP 用触媒への最適化

メタロセン触媒技術によるアイソタクチック PP の工業化に際し、まず RCP を選択した理由は、メタロセン触媒の特徴である良好な共重合性や狭い組成分布を活かす最も適した分野は RCP であり、とくに、シーラント分野で大きな需要があるが、従来の ZN 触媒では製造が困難な超低融点 RCP の製造に好適であると考えたためである。この超低融点 RCP を工業的に生産するためには、上述のメタロセン触媒を用いても、エチレン共重合時の分子量低下と、重合プロセス各所への重合粒子の付着という課題を克服する必要がある。



従来より知られているメタロセン触媒系ではエチレンとの共重合を行うと分子量低下をひき起こすことが一般的であった。この課題の解決はメタロセン錯体の配位子設計により、エチレン挿入後のプロピレンモノマーへの連鎖移動反応における遷移状態の形成を立体的に阻害することで連鎖移動反応を制御し、エチレンの導入と共に分子量が増大する触媒系をつくりあげた。

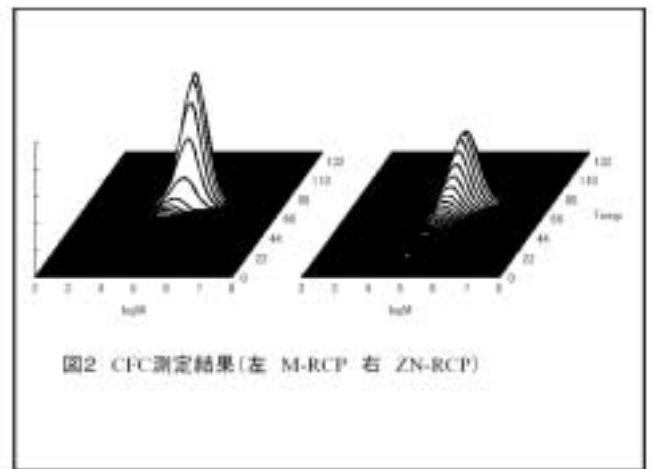
また、重合プロセス各所への重合粒子の付着や粒子どうしの凝集によるライン閉塞等の問題に対しても、粘土鉱物の化学処理工程の見直し、粘土の造粒工程の見直し、粘土鉱物への錯体の担持方法の改良により解決に至った。 図1に商業プラントで生

産した重合粒子を示す。まったく凝集のない高いかさ密度を持つ粒子が得られていることが分かる。本触媒は、ほとんど設備の改造なしに商業プラントへの導入が可能な触媒となり、超低融点 RCP の工業化を可能にした。

3. メタロセンランダムコポリマーの構造的長 3)

3.1 一次構造

メタロセン触媒特有の活性点の均質さから、M-RCP の一次構造は従来の ZN 触媒製 RCP(以下 ZN-RCP) とは異なった特徴を有する。



おもな特徴は①組成分布が狭い、②低規則性成分が少ない、③分子量分布が狭い、の3点に集約できる。

図2に M-RCP と ZN-RCP の CFC(Cross

Fractionation Chromatograph) 測定結果を示す。従来の ZN 触媒では活性点が不均一なため、組成分布が広くなりやすく、その影響は材料品質のみならずポリマーの生産性自体にも大きな影響を与える。すなわちモノマー含量を上げて融点を下げていくと、低規則性成分が増加して安定生産が困難となり、低融点化には限界があった。また、これら成分は成形加工時のトラブルや、製品品質低下の原因となることが多かった。組成分布が狭く低規則性成分が少ないという特徴は、とくに包装材料市場からの

大きな要求にもかかわらず、これまで工業的に困難であった超低融点かつクリーンな RCP の製造を可能にした。また後に述べるように均質な高次構造の形成に寄与し、数々の優れた材料性能を発現させる基となる。

3.2 高次構造

M-RCP は、その均質な一次構造に由来した特徴ある高次構造を形成する。おもな特徴として①低融点かつ高結晶化度、②微細かつ均質な高次構造、の2点があげられる。

図3に融解ピーク温度と密度の関係を示す。

ZN-RCPに比べ、融点見合いの結晶化度が高い理由は、M-RCPの組成の均質性に由来する。第1にアタクチック成分が少ないため、第2に分子量分布が狭いため高分子量成分による結晶化阻害を受けにくいとされる。

図4は等温下での結晶化状態を光学顕微鏡にて観察したものである。ZN-RCPが結晶化初期の段階で少数の核が生成し、長い時間をかけ徐々に核が成長し結果として大きな球晶を生成するのに対し、M-RCPはあるタイミングで多数の核が一斉に発生する。そして結晶核間の距離が小さいため小さな均一なサイズの球晶を形成する。

これらの特性からは剛性が高く、なおかつ高い透明性を有する成形体が得られることが期待できる。

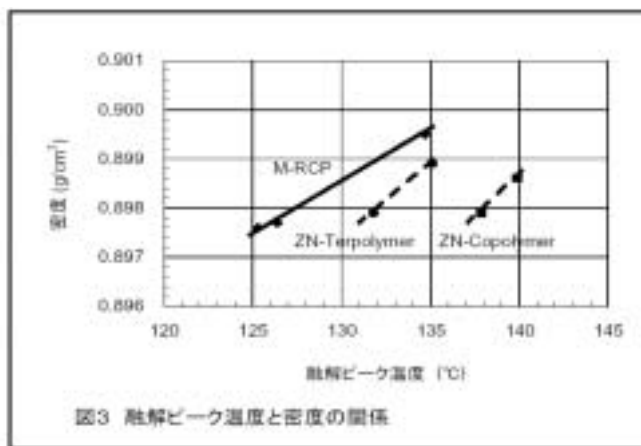


図3 融解ピーク温度と密度の関係

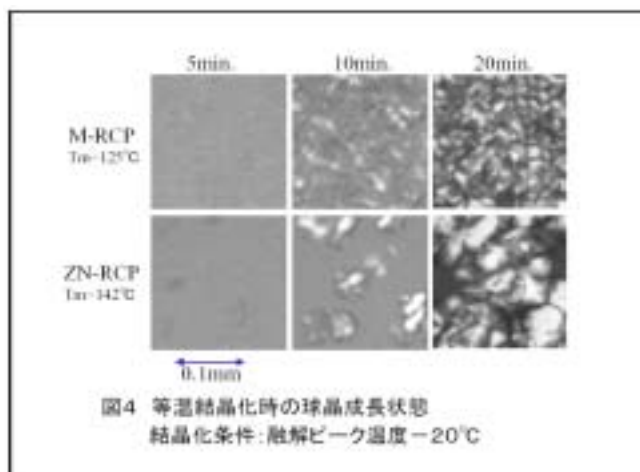


図4 等温結晶化時の球晶成長状態
結晶化条件: 融解ピーク温度-20°C

4. メタロセンランダムコポリマーの材料特性

これまで述べてきたように M-RCP は従来型 ZN-RCPとは異なった構造的長を有しており、それに起因してさまざまな従来にない優れた材料特性を発現する。

4.1 シーラントとして

シーラントフィルム分野は我々が開発当初にまず想定した用途であり、市場の要求に合致したものとなっている。第一に低融点化が可能ゆえにヒートシール加工の生産性が向上し、第二に高剛性ゆえにフィルムの薄肉化が可能となる。また図5に示す通り従来の ZN-RCPに比べ各種溶剤に対する耐抽出性に優れたクリーンな材料であり、さらには図6に示すとおり高透明といった性能も付与でき、シーラントフィルムに求められる性能を高いレベルで balan

スよく発現している。

4.2 好適な分野例

M-RCP の独特の構造的長が活かされる用途はもちろんシーラント分野にとどまらない。組成分布が狭く、分子量分布の狭い M-RCP はフィルム一般に対する適性がきわめて高い。たとえばフィルム表面に存在する低規則性成分が少ないため、ロール状態で保管されているフィルムが固着してしまう

「ブロッキング」と呼ばれる現象に対する耐性が高い。また、分子量分布が狭いため T ダイ成形時に引取り速度を高速にしても製膜安定性が損なわれず、フィルム自体の生産性の向上にも寄与する。さらに、優れた耐抽出性は食品、医療分野への適性を示しており、透明かつ高剛性であるので透明容器分野への適用も好適である。

もともと分子量分布の狭い M-RCP は繊維・不織布の分野では従来の ZN 触媒製 PP では一般に行われている過酸化処理によるレオロジー制御なしでも優れた成形性を示す。過酸化物の残渣や分子切断により生成する低分子量成分に起因する成形時の発煙などが抑えられ操業に優れる。加えて低融点の M-RCP は複合繊維の鞘用材料に適しており、フィルム同様にエンボス加工温度、ヒートシール温度の低下が可能である。筆者らは M-RCP は低融点かつ高分子量化が可能であるため、収縮フィルム用途としても好適である。低融点を活かし低温での延伸が可能のため、優れた加熱収縮特性を発現する。

ところで、M-RCP を含め一般に PP と PE は熱融着しにくい、PE 樹脂としてメタロセン触媒により重合されたものを使用した場合、ZN-RCP に比べて M-RCP の方が PE との熱融着性が優れる傾向が明らかとなった。このメカニズムについては十分検討していないが、メタロセン触媒製樹脂どうしであるため接着界面に存在する低分子量成分や低規則性成分がきわめて少なく、結果として強固な分子鎖のからみ合いを構築し易くなるのが一因ではないかと考えられる⁴⁾。この特性を活かし、従来層間強度が不十分であったため実施例の少なかった共押出による PP と PE の積層や、接着剤を使用しない PP フィルムへの PE の押出ラミネートが可能となった。

さらに、透明性が悪化するためこれまで PP のフィルム成形法としては実施されてこなかった空冷インフレ法によるフィルム成形でも高い透明性を発現することが見いだされている。本法は PE フィルムの安価な成形法として広く普及している方法であり、PP フィルムの生産機会が飛躍的に広がるものと期待される。

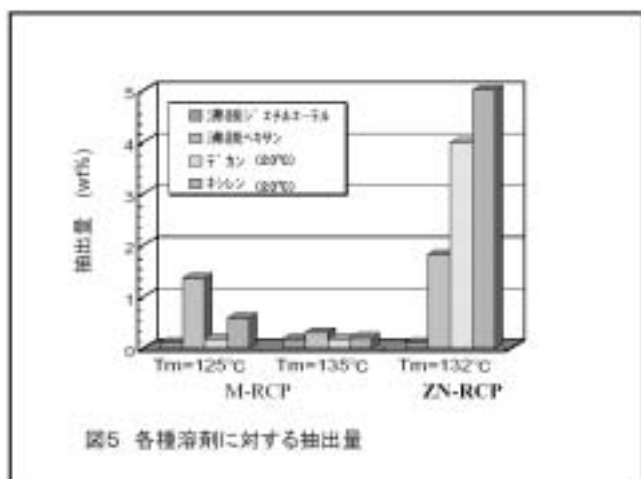


図5 各種溶剤に対する抽出量

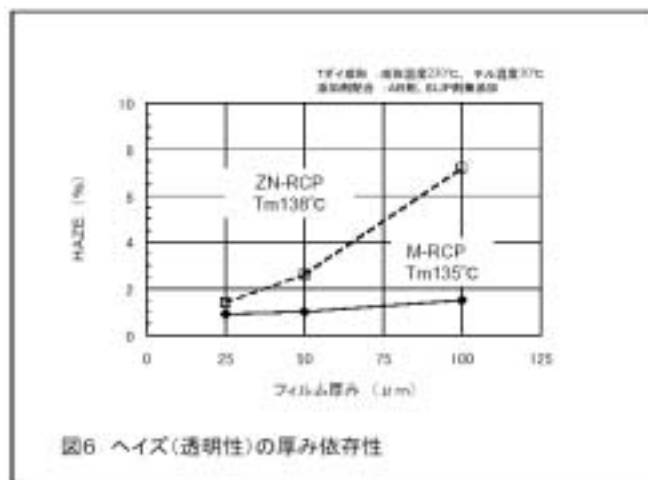


図6 ヘイズ(透明性)の厚み依存性

5. おわりに

独自の触媒技術により、世界ではじめてメタロセン触媒による RCP の工業化に成功した。

M-RCP はその特徴的な構造により従来の ZN-RCP では達成し得なかった優れた材料特性を発現する。開発当初に意図した超低融点 RCP という枠にとどまらず、まったく新しい領域を切り拓くポリプロピレン材料として今後の発展が期待される。

文献

- 1) Y. Suga, et al: *Kobunshi Ronbunshu*, **59(4)**, 178 (2002)
- 2) T. Suzuki, et al: *Polymn. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polymn. Chem.)* **38(1)**, 207 (1997)
- 3) 金井玄：第11回ポリマー材料フォーラム要旨集, 89 (2002)
- 4) Kimberly A. Chaffin, et al: *SCIENCE*, **288**, 2187 (2000)