

ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

大項目	7. オレフィン重合触媒
中項目	7-2. 不均一系触媒
小項目	7-2-1. チーグラ-触媒とフィリップス触媒

概要（200字以内）

近年、我々は、チーグラ-触媒やフィリップス触媒などの不均一系オレフィン重合触媒において、従来では不要な反応と見なされていた活性点の失活や重合初期の誘導期間の存在が活性点の機能変換と深く関係し、これらの触媒の基本的な特性の発現に重要な役割を果たしている事を明らかにした。この知見を基にして、活性点構造や重合機構の理解が一層進展し、オレフィン重合触媒とそれにより得られるポリオレフィンの世界がより大きく発展する事を期待している。

不均一系重合触媒

↓

× 不要な反応

誘導期

活性点の失活

○ 活性点の機能転換

↓

特異的な活性点の形成

現状と最前線

1) チーグラ-触媒

プロピレンの代表的な重合触媒である  $MgCl_2$  担持型チーグラ-触媒は、 $TiCl_4$  および  $MgCl_2$ 、内部ドナーと呼ばれる電子供与性化合物から成る主触媒と、助触媒としての有機アルミニウム化合物、助触媒とともに添加される外部ドナーと呼ばれる電子供与性化合物から構成されているが、通常さらにポリプロピレンの分子量調整のために連鎖移動剤として水素が用いられている。水素が活性や立体規則性を低下させずに分子量のみを低下させるという非常に優れた連鎖移動剤であることは古くから明らかになっていたが、水素が分子 ( $H_2$ ) として作用しているのか、原子状 ( $H$ ) に解離して作用しているのかについては明らかにはされていなかった。我々は短時間重合が可能なストップフロー重合装置を開発し（図参照）、この装置を用いて  $MgCl_2$  担持型  $TiCl_4$  触媒を使い短時間重合による検討を行なうことで、重合中に水素が原子状に解離して連鎖移動剤として作用している事を明らかにした。さらに、水素を原子状に解離させる特異的な活性点は重合活性点 ( $Ti$  種) の失活により生

図 短時間重合用ストップフロー装置

ずる事も、この重合装置を用いて実験的に証明した。

現在、この活性点の機能変換という挙動を踏まえ、発見から半世紀を経ても未だ不明であるチーグラ-触媒の活性点構造の同定に取り組んでいる。

## 2) フィリップス触媒

ポリエチレン用触媒として広く用いられているフィリップス触媒と呼ばれるクロム系担持触媒は、研究例が非常に少なく、重合活性点の構造も含めて検討すべき研究課題が多く残されている。課題の1つとして、この触媒が重合初期段階で示す誘導期現象がある。

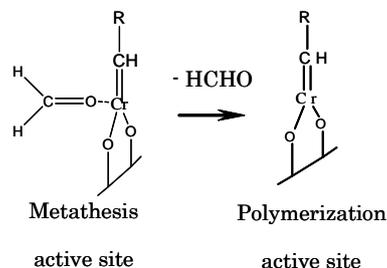


図 メタセシス活性点から重合活性点への変換

我々はこの誘導期現象について詳細に検討を行ない、誘導期間中にホルムアルデヒド及び炭素数 3-7 の短鎖オレフィンの生成を確認し、さらにオレフィンメタセシス反応を引き起こす Cr=C 結合に帰属されるピークを初めて分光測定で捉える事に成功した。これらの結果を基に、図に示すように誘導期がメタセシス活性点が重合活性点へ変換する過程であると結論付けた。

現在、この活性点の機能変換を利用して新規なエチレン共重合体の合成に取り組んでいる。

## 将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) チーグラ-触媒の活性点構造の同定
- 2) フィリップス触媒による新規エチレン共重合体の合成

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 不均一系オレフィン重合触媒における活性点制御技術の開発
- 2) 活性点制御技術を利用した低環境負荷ポリオレフィン生産技術の開発

## キーワード

不均一系オレフィン重合触媒、チーグラ-触媒、フィリップス触媒、活性点の機能変化、活性点構造の同定

(執筆者：中谷久之、寺野稔)