

新規シングルサイト触媒を用いた超高分子量ポリエチレン微粒パウダーの製造技術開発

(三井化学) ○齋藤 奨・村田 進・三川 展久・松川 直人・中山 康

Development of Production Technology for Well-Defined Powder of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Using New Single-Site Olefin Polymerization Catalyst (*Mitsui Chemicals, Inc.*) ○Susumu Saito, Susumu Murata, Nobuhisa Mikawa, Naoto Matsukawa, Yasushi Nakayama

Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMW-PE) is characterized by its exceptionally high molecular weight and linear molecular structure, which confer outstanding mechanical strength and chemical stability. The researchers have developed a novel MgCl_2 -based activator-supported single-site catalyst, enabling the industrial production of UHMW-PE fine powder with unprecedented high molecular weight, uniform molecular structure, and well-defined spherical particles. In this presentation, a detailed overview of the technological development will be presented, covering the catalyst design concept and aggregation control in the industrial production process, along with examples of the unique applications of the newly developed UHMW-PE powder.

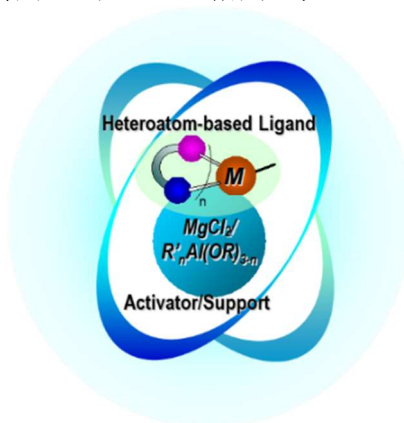
Keywords : Ultra-high molecular weight polyethylene; UHMW-PE

分子量が数百万を超える超高分子量ポリエチレン (UHMW-PE) は、極めて高い分子量和分岐のない分子構造を持ち、優れた機械強度や耐摩耗・低摩擦特性、化学的安定性などユニークな特長を持つ。これらの特長を活かし、産業部材や電池部材、改質添加剤から医療用途まで幅広い分野で利用されている。これら用途での高性能化や新規用途での機能向上に向け、ポリマー分子構造やパウダー形状の根本的な均一化が切望されてきた。今回、新たなシングルサイト担持触媒を開発し、独自の量産プロセスを構築することで、世界に先駆けて UHMW-PE 球状微粒パウダーを創出し、その工業化を達成した。

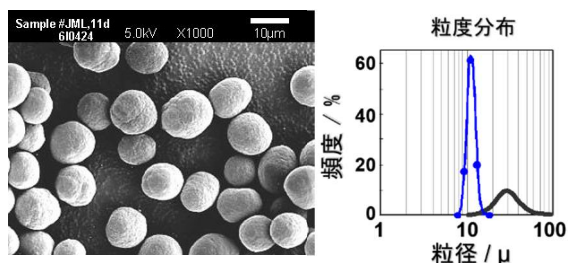
1. 触媒技術開発

塗料添加剤など現行用途の高性能化だけでなく、近年市場ニーズの大きい PFAS フリーの環境対応材や電池部材などの用途に対しても、機能付与のために UHMW-PE のさらなる強度向上などが求められている。一方で、成形加工や添加剤用途では重合パウダーを直接使用することが多いため、非凝集で粒度の揃った球状の微粒パウダーが必要とされている。

そのため、UHMW-PE は「超高分子量」だけでなく、強度向上のための「均一な分子構造」、成形加工性向上や機能性材料用途に必要な「球状微粒化」と「狭粒度分布」を実現することが求められる。「均一な分子構造」には、メタロセン等のシングルサ



イト系錯体触媒の適用が前提となるが、高価な活性化剤（MAO やホウ素化合物）との組合せが必須であり、触媒コストが課題となり得る。また「球状微粒化」、「狭粒度分布」のためには、錯体触媒と活性化剤をシリカ等のサブミクロンサイズの担体に担持し、生成パウダーの形状を制御する技術が必要であるが、既存製法での実現は困難であった。そのため、Ziegler 触媒の性能を飛躍的に向上させた MgCl_2 の電子的相互作用に着目し、新たな着想によるシングルサイト担持触媒の開発を目指した。今回開発を行った MgCl_2 系活性化剤はヘテロ原子含有 FI（フェノキシイミン）触媒^{1,2)} を効果的に活性化でき、期待通りシングルサイト性を示すことを見出した。さらに、FI 触媒の配位子を種々検討した結果、効果的に連鎖移動反応を抑制でき、機能性材料用途に必要な超高分子量域に到達する触媒を得ることに成功した。今回見出した MgCl_2 系活性化剤は結晶性が極度に乱れた高表面積の MgCl_2 を成分とした固体状活性化剤であり、安価原料から容易に合成可能である。加えて、合成処方により活性化剤の粒径制御が可能であることを見出した。緻密に粒径制御された MgCl_2 系活性化剤とエチレン重合量を組み合わせることで、UHMW-PE パウダーの粒径を $5\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ の範囲で精密に制御可能である。



2. 工業生産プロセス開発

今回開発した触媒は、遷移金属カチオンが活性種となるため、非極性溶媒中では帯電制御が重要となる。当初、全製造工程を非凝集パウダーの状態で一貫して維持するプロセスが理想と考えていたものの、この方法では安定運転ができず、変更が必要となった。そのため、新たな方針として重合工程で緩やかな帯電凝集状態を形成させ、後工程での剪断を受けても帯電凝集を維持できる処方へ変更し、最終工程に帯電解除を含めた後工程を設けることで、製品として完全非凝集化することを目指した。触媒組成の変更や温和な重合条件の選定、帯電防止剤処方および各工程の低剪断化を実施することで、帯電凝集制御による工業的な製造条件を最終的に確立することができた。

今回開発した UHMW-PE パウダーは、現行用途の性能・品質向上に加えて、新たな機能性付与が必要な新規用途への拡大が期待される。特に市場ニーズの大きいパッケージング用フィルム製品に適用することで、PTFE 同等の摺動特性と優れた耐摩耗性を付与すると同時に、PFAS フリー化にも貢献できる。さらには、フィルム製品で用いられるポリエチレンと同種の素材として適用し機能付与できるため、モノマテリアル材としてリサイクル性を向上させることができる。また、化学的安定性を利用して、電池部材に適用することで充放電効率の向上が実証されるなど今後も幅広い分野での活用が期待される。

1) Y. Nakayama, H. Bando, Y. Sonobe, H. Kaneko, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Catal.* **2003**, 215, 171-175.

2) Y. Nakayama, J. Saito, H. Bando, T. Fujita, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7546 – 7556.