

プロピレン重合触媒の変遷と現状

住友化学株式会社

エッセンシャルケミカルズ研究所

長谷川 正行



Development of Catalyst Technologies for Polypropylene

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Essential Chemicals Research Laboratory

Masayuki HASEGAWA

Ever since the successful synthesis of polypropylene by G. Natta *et al.* in 1954, the catalyst has gradually been refined along with significant improvement and simplification of the production process. The role of the donors used as a catalytic component or external donors in improving the polymerization activity and controlling the structure of polypropylene is very significant. In this article, we focus on the development trend of donors to explain changes in catalysts for propylene polymerization and their current status.

はじめに

ポリプロピレン (PP) は汎用樹脂の一つであり、食品包装や容器などの日用品、自動車部品、繊維、医療機器など、さまざまな用途に用いられる。2019年の世界の総生産量は約9000万トンとされており¹⁾、今後もCO₂排出量削減を目的とした自動車の軽量化や、フードロス削減に資する容器包装の高機能化に応えつつ、年率4%程度の成長が見込まれている²⁾。

1954年にイタリアのG. NattaらがPPの合成に成功³⁾して以来、PP市場がこれほどの成長を遂げたのは、触媒の高性能化が継続的に図られ、重合活性が飛躍的に向上し、PPの1次構造（立体規則性、分子量分布など）や重合パウダーのモルフォロジーが改良され、他の樹脂に比べ低コスト・加工の容易さ・良好な物性のバランスを実現できたためである。プロピレン重合触媒はチグラー・ナッタ触媒と、メタロセンに代表される錯体触媒に大別される。本稿では、文献・特許情報に基づき、プロピレン重合用チグラー・ナッタ触媒のこれまでの変遷と、2000年以降、検討が活発となったドナー化合物の探索、開発状況について概括する。

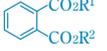
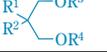
プロピレン用チグラー・ナッタ触媒の変遷⁴⁾⁻⁶⁾

PP製造の初期に工業的プロセスで使われたTiCl₃/AlEt₂Cl触媒は、生産性、立体規則性ともに低かつ

た⁷⁾。その後、Nattaらによって、TiCl₃をアルミニウム還元して活性化すると重合活性が向上することが見いだされた⁸⁾⁻¹⁰⁾。しかし、活性と立体規則性が依然低かったため、触媒残渣除去のための脱灰およびアタクチックポリマー成分の分離が必要であった。その後の改良により¹¹⁾⁻¹⁴⁾、助触媒としてAlEt₂Clを用いた触媒系が工業化された。バルク重合において5~15 kg-PP/g-catの活性を達成し、アタクチックポリマー成分の分離が不要なポリマーが製造されるようになった。この触媒は、現在もいくつかのプラントで使用されている^{15), 16)}。

高活性・高立体規則性は、MgCl₂、TiCl₄、第1のルイス塩基であり固体触媒に含まれる内部ドナー、トリアルキルアルミニウム、および第2のルイス塩基であり重合時に添加して使用される外部ドナーの組み合わせ¹⁷⁾⁻²¹⁾により達成された。開発初期段階のルイス塩基には安息香酸エステルが用いられた²²⁾⁻²⁴⁾。その後、内部ドナーにフタル酸エステル、外部ドナーにアルコキシシランを用いた触媒が活性・立体規則性のバランスに優れていることが見いだされた²⁵⁾。この間、両ドナーの作用機構の解明も進んだ。有機アルミニウムとの錯化反応などで触媒から大半の内部ドナーが除去されてしまった活性サイトを外部ドナーが補完し、形成された活性サイトが高い立体規則性を発現するメカニズムが提唱された²⁶⁾。さらなる高活性・高立体規則性を追求する触媒開発が継続され、新たな

Table 1 Results of bulk or hexane slurry polymerization³³⁾

Generation	Year	Catalyst System Example					Productivity kg-pp/ g-cat	II ^{a)} %	mmmm %	Process
		Mg	Ti	Internal donor	AlR ₃	External donor				
1st	1954	-	δ-TiCl ₃	-	AlEt ₂ Cl		2-4	90-94	-	Slurry
2nd	1970	-	δ-TiCl ₃	-	AlEt ₂ Cl	-	10-15	94-97	-	Slurry, Bulk
	1968	MgCl ₂	TiCl ₄	-	AlR ₃	Silane	15	40	50-60	Bulk or Gas
3rd	1971	MgCl ₂	TiCl ₄		AlR ₃		15-30	95-97	90-94	
4th	1980	MgCl ₂	TiCl ₄		AlR ₃	Silane	40-70	95-99	94-99	Bulk or Gas
5th	1988	MgCl ₂	TiCl ₄		AlR ₃	Silane	70-130	95-99	95-99	Bulk or Gas
	1999	MgCl ₂	TiCl ₄		AlR ₃	Silane	40-70	95-99	95-99	

a) II: Isotactic Index, originally based on heptane hot extractables

内部ドナーとして1,3-ジエーテルが見いだされた^{27), 28)}。このドナーは外部ドナーを用いずとも、一定レベルの立体規則性を発現した。その理由は、有機アルミニウムと1,3-ジエーテルが錯化しにくく触媒から除去されにくいためとされている²⁹⁾。活性、立体規則性（ペンタッド分率（*mmmm*）：ポリプロピレン系樹脂のメチル基のペンタッド単位でのアイソタクチック分率）以外にも水素反応性（水素による連鎖移動に対する感度）の向上や分子量分布（*M_w/M_n*）の制御などを目的とした触媒の開発が進められた。前述の1,3-ジエーテルは水素反応性に優れ、2,1-挿入がisospecificな活性種で進行するため、分子量分布が狭いPPを与えることが報告されている²⁹⁾。また、コハク酸エステルを内部ドナーとして用いると高度にregiospecificな活性種の割合が増加するため、分子量分布が広いPPの製造が可能になる³⁰⁾⁻³²⁾。Table 1にヘキサンスラリー重合またはバルク重合で得られたデータを示す。

このように、プロピレン用チグラール・ナッタ触媒の重合挙動やPP構造の制御には、ルイス塩基であるドナー化合物の選択が鍵となる。そこで、以下、ドナー化合物の探索、開発動向を、内部ドナーと外部ドナーに分けて紹介する。

内部ドナーの探索、開発

1. フタル酸エステル代替化合物の探索、開発の契機

内部ドナーとして、1,3ジエーテルやコハク酸エステル、アルコキシエステル³⁴⁾⁻³⁹⁾、マロン酸エステル⁴⁰⁾⁻⁴⁵⁾ (Fig. 1) のようにさまざまな化合物が報告された。しかし、プロピレン重合触媒としては、フタル酸エステルを内部ドナーとして使用した触媒が現在も大半の工業的な重合プロセスで使用されている。一方で、フタル酸エステルをげっ歯類に大量に投与した際に毒性が

認められたことから、いずれの国・地域でも乳幼児を主たる保護対象として使用の制限が行われ、フタル酸エステルを忌避する動きが始まった^{46), 47)}。

EUでは1999年に、フタル酸エステル類（DEHP：フタル酸ビス（2-エチルヘキシル）、DBP：フタル酸ジブチル、BBP：フタル酸ブチルベンジル、DINP：フタル酸ジイソノニル、DIDP：フタル酸ジイソデシル、DNOP：フタル酸ジオクチル）の含有量が0.1%を超えるポリ塩化ビニル製のおもちゃおよび育児用品であり、かつ、3歳未満の子どもが口に入れることを意図した製品が禁止された。その後、日本でも2002年に、DEHPおよびDINPの含有量が0.1%を超えるポリ塩化ビニル製の乳幼児用のおもちゃの使用が禁止された⁴⁸⁾。ただし、霊長類では同様の毒性は認められておらず、これらの制限は予防的措置の一環としてとられた^{47), 48)}。しかし、DEHP、DBP、BBPが2008年にREACH認可対象物質候補の高懸念物質リスト（Candidate list of substances of very high concern for authorisation）に挙げられたことで、フタル酸エステル化合物を忌避する動きが加速した。日本ではDEHPが、2011年4月1日優先評価化学物質として指定され、国による2段階のリスク評価を経て第2種特定化学物質に該当するかどうか検討される予定とされている⁴⁷⁾⁻⁵⁰⁾。DEHPをはじめとするフタル酸エステル類は、現時点でのリスク評価においてはコンタミネーションや汚染経路の解明などの技術的な課題がある。適当な溶出試



Fig. 1 Chemical structure of malonic ester and alkoxy ester

験・溶出基準の設定がいまだ困難であり、日本では範囲を定めた使用規制が適当との判断となっている⁵¹⁾。

このような動きを受け、フタル酸エステルの代替と

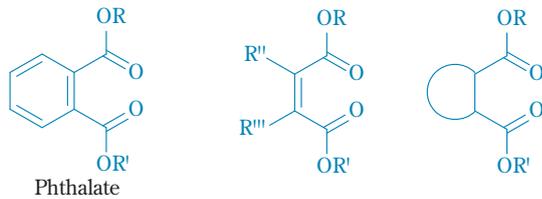


Fig. 2 Chemical structure of phthalate and phthalate analogs

なる内部ドナーを使用した触媒開発が加速した。フタル酸エステルの代替となる内部ドナーの構造は二つに大別される。一つはフタル酸エステルのように金属原子へ強固な配位構造が取れるマレイン酸エステル⁵²⁾や環状ジエステル⁵³⁾⁻⁵⁵⁾である (Fig. 2)。もう一方は金属原子への配位の自由度が高いジオールまたはカテコールから誘導されるジエステル化合物である (Fig. 3)。

2. マレイン酸エステル、環状ジエステル

マレイン酸エステル類縁体⁵²⁾や環状ジエステル^{53), 54)}を内部ドナーとしても、高活性・高立体規則性を発現することが見いだされた (Table 2)。

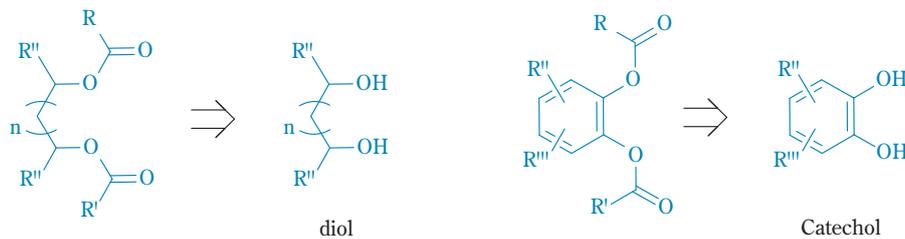


Fig. 3 Chemical structure of diol and catechol derivatives

Table 2 Comparison of activity and stereo regularity between maleate analog and cyclic diester

Internal donor	External donor	Activity PP-kg/Cat-g	Stereoregularity X.I. ^{a)} wt%	Literature
 R = iBu, n-Pentyl, cycloHexyl		41-54	97.1-97.4	52)
		35	99.1	53)

a) X.I. is/represents the amount of insolubles crystallized and precipitated from mixed xylene solution

Table 3 Comparison of VOC and FOG between bis-(2-ethylhexyl)citraconate and phthalate

Internal donor	roop(H-PP1) H ₂ /C ₃ mol/kol	1GPR(H-PP1) H ₂ /C ₃ mol/kmol	MFR g/10 min	T _m °C	mmmm %	Pellets	
						VOC ppm	FOG ppm
	1.1	12.9	8.0	165.0	95.6	45	114
 R = n-octyl or 2-ethylhexyl	1.2	14.2	8.0	162.5	96.0	55	200



近年ではビス(2-エチルヘキシル)シトラコネートを内部ドナーとして用いた場合、フタル酸エステルに比べて水素反応性が向上するため、残留揮発成分(VOC: Volatile Organic Compounds、FOG: Fogging compounds)が低減することが報告されている (Table 3)⁵⁵⁾。

また、シクロヘキサジカルボン酸誘導体のシス-トランス異性体の混合物を用いると、シス体またはトランス体を単独で用いるより分子量分布の広いPPが得られることは興味深い (Table 4)^{56), 57)}。また、1種類のシクロヘキサジカルボン酸誘導体のシス-トランス異性体混合物を用いるよりも、2種類のシクロ

ヘキサジカルボン酸誘導体のシス-トランス異性体混合物を用いた方が、さらに広分子量分布なPPが得られることも報告された (Table 4)⁵⁸⁾。

3. ジオールまたはカテコールから誘導されるジエステル化合物

ジオールから誘導されたジエステル化合物を内部ドナーとして用いた触媒が報告されている⁵⁹⁾⁻⁶¹⁾。2,4-ペンタンジオールジベンゾエートはジ-*n*-ブチルフタル酸エステルより活性が高く、高い立体規則性を与えることが見いだされている (Table 5)⁵⁹⁾。特徴的

Table 4 Results of molecular weight distribution using cyclohexane dicarboxylates

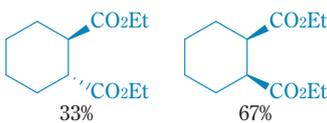
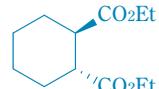
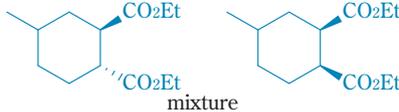
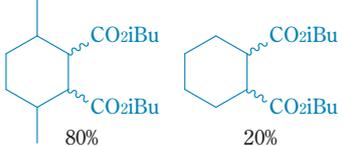
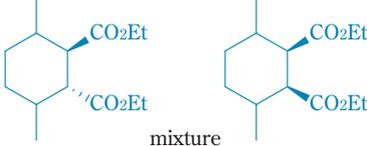
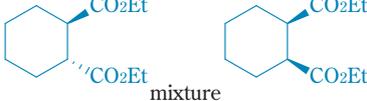
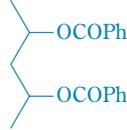
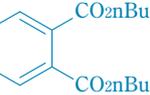
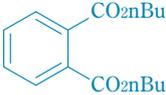
Internal donor	Activity PP-kg/Cat-g	Amount of C10 insoluble component wt%	M_w/M_n	M_z/M_w
	20.6	94.9	13.7	4.7
	20.8	96.5	6.6	4.6
	18.5	93.3	9.6	4.3
	20.2	92.4	6.0	5.1
	34.2	98.1	14.6	10.8
	32.7	98.0	13.4	12.6
	25.0	96.7	9.4	4.5
 <p>External donor</p>				

Table 5 Comparison of 2,4-pentanediol dibenzoate with di-*n*-butyl phthalate

Internal donor	External donor	Activity PP-kg/Cat-g	<i>mmm</i> %
	yes	51.0	99.5
	no	53.4	98.1
	yes	32.5	98.7

なのは、外部ドナー非存在下でも高活性・高立体規則性を維持できることである。この理由は、1,3-ジエーテルと同様に、有機アルミニウムと2,4-ペンタンジオールジベンゾエートが錯化しにくく触媒から除去されにくいと考えられる。

カテコールから誘導された5-*tert*-ブチル-3-メチル-1,2-フェニレンジベンゾエートを使用した触媒は^{62)–64)}、ジイソブチルフルタル酸エステルや1,3-ジエーテルを内部ドナーとして使用した触媒に比べて、残留揮発成分含量が低いPPを与えることが見いだされた (Table 6)⁶⁴⁾。

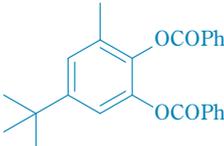
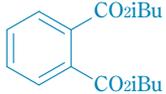
他にも、ジヒドロキシナフタレンから誘導された1,8-ナフタレンジイルジベンゾエート⁶⁵⁾や水酸基を有する脂肪族エステルから誘導された3-ベンゾイルオキシ酪酸メチル⁶⁶⁾を内部ドナーとして用いた触媒も、高活性・高立体規則性を発現することが見いだされている (Table 7)。

外部ドナーの探索、開発

1. 高立体特異性と高水素反応性を同時に発現する触媒系の検討

インパクトコポリマー (ICP: プロピレン単独重合体とエチレン-プロピレン共重合体からなる組成物) の射出成形材料への適用を念頭に、高立体規則性と高水

Table 6 Comparison of 5-*t*-butyl-3-methyl-1,2-phenylene dibenzoate with di-*n*-butyl phthalate

Internal donor	Volatiles content μg/g
	21–26
	47.7–55.6
1,3-diether	46.9

素反応性を同時に発現する触媒系の検討が活発である。高水素反応性を持つ触媒はVOC、FOGの低減にも寄与できる可能性があるためと考えられる。高立体規則性なPPを製造するには、適度な嵩密度と電子密度を有するアルキルアルコキシシラン (R_nSi(OR')_{4-n}) が適していることが報告されており^{67)–70)}、工業的にも使用されている。その中でアミノ基を有する*N*-(トリエトキシシリル) ジエチルアミン (Uドナー) が、高水素反応性を有し、かつ高立体規則性を発現することが報告された (Table 8)⁷¹⁾。

Table 7 Comparison of activity and stereo regularity between 1,8-Naphthalenediyl dibenzoate and methyl 3-benzoyloxybutyrate

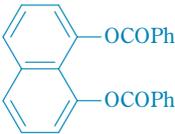
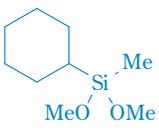
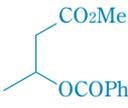
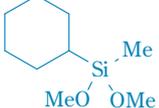
Internal donor	External donor	Activity PP-kg/Cat-g	Stereo regularity %
		51.2	Cold xylene soluble 1.82
		19.3	Isotacticity 98.9

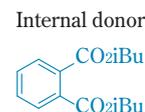
Table 8 Effect of *N*-(triethoxysilyl)diethylamine

External donor	Activity PP-kg/Cat-g	MFR g/10 min	T_m °C	<i>mmmm</i> %
	43.9	444	162.7	98.9
	37.8	120	162.3	98.1
	32.3	600	161.8	97.1
	42.6	76.5	162.2	98.0

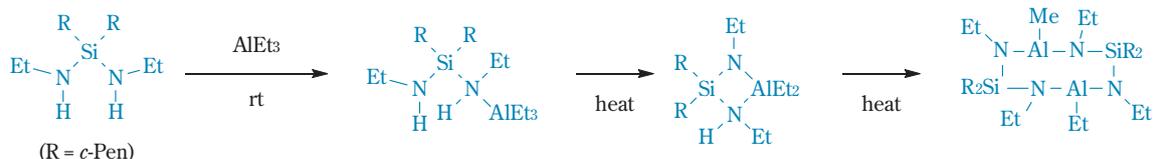
Polymerization conditions: 70 °C, H₂: 0.4MPa, in heptane

Table 9 Effect of cyclopentyl(diethyl)aminodimethoxysilane

External donor	Activity PP-kg/Cat-g	MFR g/10 min	Amount of C10 soluble component %	<i>mmmm</i> %	M_w/M_n
	35.1	32	0.58	99.8	7.9
	40.0	27	0.39	98.0	6.4
	23.0	33	0.72	98.0	5.5
	25.3	30	0.39	99.3	4.6



Polymerization conditions: 70 °C, in propylene



Scheme 1 Reaction of dialkylbis(ethylamino)silane with AlEt₃

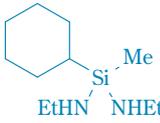
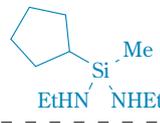
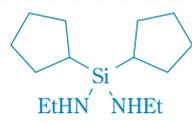
Uドナー開発後、Uドナーと類似構造を持つシクロペンチル（ジエチルアミノ）ジメトキシシラン⁷²⁾を用いると、高い立体規則性を発現することが報告された（Table 9）⁷³⁾。

ジアルキルビス（エチルアミノ）シランが、Uドナーと類似構造である*N*-(トリエトキシシリル)ジイソプロピルアミンより高い水素反応性を発現することも見いだされている⁷⁴⁾。ジアルキルビス（エチルアミノ）シランは活性水素を有するため、重合で使用するアルキルアルミニウムと反応し、反応熱によりオリゴマー化

すると考えられている（Scheme 1）⁷⁵⁾。しかし、ジアルキルビス（エチルアミノ）シランが外部ドナーとして触媒にどのように作用しているかは分かっていない。

ケイ素上に存在する二つのアルキル基のうち、一つの嵩が高い非対称のシクロペンチルメチルビス（エチルアミノ）シランまたはシクロヘキシルメチルビス（エチルアミノ）シランを用いた場合、両方の置換基が嵩高いジアルキルビス（エチルアミノ）シランより重合活性および立体規則性が同等以上に高く、80 °Cの重合において水素反応性が向上することが報

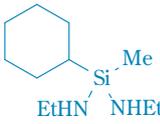
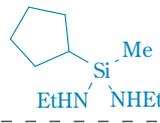
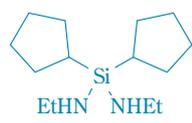
Table 10 Hydrogen response in propylene polymerization

External donor	Temperature °C	Activity PP-kg/Cat-g	MFR g/10 min	XS ^{a)} wt%
	75	55.2	260	1.8
	80	64.3	330	1.7
	75	49.2	320	1.6
	80	57.0	350	1.5
	75	57.3	190	1.4
	80	63.6	240	1.7

Polymerization conditions: H₂ gas/propylene = 4 L/1.4 L

a) Cold xylene soluble

Table 11 Hydrogen controllability in ICP polymerization

External donor	Temperature °C	Polymerization activity at homo stage PP-kg/Cat-g	Ethylene-propylene copolymerization activity ICP-kg/Cat-g	ICP-MFR g/10 min
	75	50.2	66.6	37
	80	60.3	70.2	120
	75	47.4	63.7	35
	80	53.9	63.6	140
	75	54.6	71.7	28
	80	46.5	59.4	64

告されている (Table 10)⁷⁶⁾。ICPの重合においても、ジシクロペンチルビス (エチルアミノ) シランに比べて、ホモ部およびホールポリマーの重合活性が低下することなく水素反応性が向上した (Table 11)⁷⁶⁾。

プロピレンと接触する前の触媒にジビニルジメチルシランを事前接触し、さらに有機アルミニウム存在下で *tert*-ブチルメチルビス (エチルアミノ) シランが接触した触媒成分を用いると、外部ドナーに *tert*-ブチルメチルビス (エチルアミノ) シランを用いたときと比べて水素反応性が向上することが見いだされている (Table 12)⁷⁷⁾。本手法は、アルキルアルコキシシランにも有効であるとされている (Table 13)。重合前の触媒と外部ドナーの事前接触による水素反応性の向上は興味深い、立体規則性の低下や触媒の調整から製造使用までの保管安定性等に課題があると思われる。

n-プロピルトリメトキシシランがジイソプロピルジ

メトキシシランより水素反応性が高いことが見いだされた (Table 14)⁷⁸⁾。その結果、*n*-プロピルトリメトキシシランの方が、ジイソプロピルジメトキシシランより FOG が低い PP を与えた。

内部ドナーとして 5-*tert*-ブチル-3-メチル-1,2-フェニレンジベンゾエートを使用した触媒と Table 15 記載の脂肪族ジエステルとの組み合わせで、立体規則性を維持したまま、高い水素反応性を発現することが見いだされた⁷⁹⁾。フタル酸エステルを内部ドナーとして使用した場合、アルキルアルコキシシランが外部ドナーとして有用であり、アルキルアルコキシシランは、フタル酸エステル以外の内部ドナーにも有用であることが報告されている。しかし、この結果は、それぞれの内部ドナーにはアルコキシシラン以外の最適な外部ドナーがあり、また、新たな効果が見いだされる可能性があることを示唆している。

Table 12 Effect of pre-mixing solid component with divinyl dimethylsilane and *tert*-butylmethylbis(ethylamino)silane

Method	Reaction Conditions	Activity PP-kg/Cat-g	MFR g/10 min	XS ^{a)} wt%
Method A		55.8	260	2.6
	Method B	47.8	80	1.9

a) Cold xylene soluble

Table 13 Effect of pre-mixing solid component with external donor

External donor	Method	Activity PP-kg/Cat-g	MFR g/10 min	Literature
	A	59.3	200	77)
	B	50.2	170	74)
	A	42.5	35	77)
	B	57.7	17	74)

Polymerization conditions: 70 °C, H₂ gas/propylene = 4 L/1.4 L

Table 14 Comparison of FOG between *n*-propyltrimethoxysilane and isopropyl dimethoxysilane

External donor	Catalyst	H ₂ /C ₃ mol/mol	MFR dg/min	FOG μ/g
	A	0.0175	20	287
	B	0.0085	20	166
	A	0.061	20	378
	B	0.0376	20	301

A: US patent 4866022

B: US patent 5093415

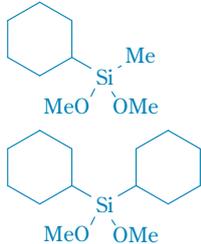
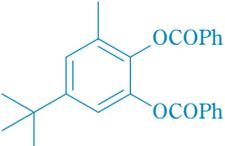
2. 複数のドナー使用、重合法と組み合わせた重合挙動、PP構造の制御

外部ドナーは、重合活性、水素反応性やPPの立体規則性、分子量分布などを制御する。しかしながら、一つ外部ドナーで複数のパラメーター制御を行うことは困難な場合も多い。そのため複数の外部ドナーの使用が考えられるが、一方の外部ドナーが支配的に作用し他方の効果を抑制、または両方の効果を相殺するこ

とがあり、複数の外部ドナーの使用は容易ではない。そのような課題を克服し、それぞれの外部ドナーの効果を有効に引き出した例が報告されている^{80)–86)}。例えば、一方の外部ドナーの効果が優先的に発現することを利用し、第1ステップでは、1種類の外部ドナーを使用し、第2ステップで異なる外部ドナーを添加し外部ドナーを混合使用することで、高い立体規則性、溶解性が比較的高いPPを得ることに成功している⁸²⁾。

Table 15 Comparison of diester and alkylalkoxysilane

External donor	n	Activity PP-kg/Cat-g	MFR g/10 min	XI ^{a)} wt%
	4	66	40	98.1
	5	75	52	98.3
	6	61	49	98.5

		104	11	98.6
		90	7	98.9
Internal donor				
				

Polymerization conditions: 70 °C, in hexane

a) The amount of insoluble xylene

おわりに

1954年にG. NattaらがPPの合成に成功した後、PPの高性能化や生産性、重合プロセス安定性の向上を実現する触媒技術開発が行われ、内部ドナーのフタル酸エステルフリー化や、自動車室内のVOC低減^{87)–89)}を実現する触媒技術開発が継続されてきた^{55), 64), 78)}。今後もVOC低減や薄肉化のためのPPの強度向上のために、水素反応性の制御や立体特異性の向上等の触媒技術のブラッシュアップが求められている。これまでの蓄積データを基にしたAIの活用で、ドナー成分の探索、触媒技術開発が加速するのみならず、今までにない特長を持った触媒の出現が期待される。PPの生産性や1次構造を決定するのは重合触媒であることは今後も変わらない事実であり、重合プロセスを含めたPP触媒の技術開発は継続されていくと考えられる。

引用文献

- 1) 経済産業省, “世界の石油化学製品の今後の需給動向(2019年10月)”, https://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/mono/chemistry/sekaijyukyudoukou201910.html (参照2022/2/3).
- 2) 石油化学新報, 2021/11/26, p.2-3.
- 3) G. Natta *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1708 (1955).
- 4) ネロ・パスクイーニ(横山 裕, 坂本 浩基 翻訳監修), “新版 ポリプロピレンハンドブック”, 初版, 日刊工業新聞社 (2012), p.17-22.
- 5) J. R. Severn, “Multimodal Polymers with Supported Catalysts. Design and Production (Eds.: A. R. Albulnia *et al.*)”, Springer Nature (2019), p.1-53.
- 6) C. Paulik *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, 222 (23), 2100302 (2021).
- 7) P. Galli, “International Union of Pure and Applied Chemistry, Structural Order in Polymers, (Eds.: F. Ciardelli and P. Giusti)”, Pergamon Press (1981), p.63.
- 8) Esso Res. & Eng. Co., US 3032510 A (1962).
- 9) Esso Res. & Eng. Co., US 3128252 A (1964).
- 10) Esso Res. & Eng. Co., US 3130003 A (1964).
- 11) Anderson, Chem. Co., Division of Stauffer Chem. Co., “Technical Bulletin Titanium Trichloride Anhydrous”, August 1959.
- 12) SoIvay & Cie, DE 2213086 C2 (1972).
- 13) Ivay&CIE, US 113769233 (1973).
- 14) A. Bernard and B. Fiasse (Eds.: Keii, T., Soga, K.), “Catalytic Olefin Polymerization”, Kodansha, Elsevier (1990), p.405.
- 15) Borealis AG, WO 2013/004781 A1 (2013).
- 16) 出光興産(株), WO2005/097842 A1 (2005).
- 17) Montedison S.p.A, GB 1286867 A (1968).
- 18) I. Pasquon and U. Giannini, (Eds.: J. R. Anderson and M. Boudart), “Catalysis Science and Technology”, Springer Verlag, Berlin (1984), Vol. 6, Chapter 2.
- 19) Montedison S.p.A, BE 785332 A (1972).
- 20) Montedison S.p.A, BE 785334 A (1972).
- 21) Montedison S.p.A and Mitsui Petrochemical Industries Tokyo, C, DE 2643143 C2 (1977).
- 22) Shell Oil, US 4414132 (1979).
- 23) Shell Oil, US 4393182 (1979).
- 24) B. L. Goodall, (Eds.: R. P. Quirk), “Transition Metal Catalyzed Polymerizations, Alkenes and Dienes”, Harwood Academic Publishers, NewYork (1983), PartA, p.355.

- 25) Montedison S.p.A, EP 45977 B2 (1982).
- 26) M. C. Sacchi *et al.*, *Macromolecules*, 24, 6823 (1991).
- 27) HIMONT Incorporated, US 4971937 A (1990).
- 28) E. Albizzati *et al.*, (Eds.: G. Fink *et al.*), “Ziegler Catalysts. Recent Scientific Innovations and Technological Improvements”, Springer-Verlag (1995), p.413.
- 29) J. R. Severn, (Eds.: A. R. Albuja *et al.*), “Multimodal Polymers with Supported Catalysts. Design and Production”, Springer Nature (2019), p.5.
- 30) Basell Polyolefine, WO 200063261 A1 (2000).
- 31) G. Cecchin *et al.*, *Macromolecular Symposia*, 173, 1951 (2001).
- 32) J. C. Chadwick *et al.*, *Macromolecules*, 37, 9722 (2004).
- 33) ネロ・パスクイーニ (横山 裕, 坂本 浩基 翻訳監修), “新版 ポリプロピレンハンドブック”, 初版, 日刊工業新聞社 (2012), p.21.
- 34) 昭和電工(株), JP 2931388 B2 (1990).
- 35) 昭和電工(株), JP 4173809 A (1990).
- 36) 昭和電工(株), JP 2908866 B2 (1990).
- 37) 昭和電工(株), JP 8143619 A (1994).
- 38) 昭和電工(株), JP 8143622 A (1994).
- 39) 日本ポリオレフィン(株), JP 10298224 A (1997).
- 40) 昭和電工(株), JP 3489889 B2 (1994).
- 41) 出光興産(株), WO 9910390 A (1997).
- 42) 出光興産(株), JP 11199628 A (1998).
- 43) Montell Technology Company, WO 9856830 A (1998).
- 44) Montell Technology Company, WO 9856833 A (1998).
- 45) Montell Technology Company, WO 9856834 A (1998).
- 46) 内閣府 食品安全委員会, “第14回 器具・容器包装専門調査会 会議資料”, <https://www.fsc.go.jp/fsciis/meetingMaterial/show/kai20101001ky1> (参照2022/3/9).
- 47) 塩ビ工業・環境協会, 「可塑剤をめぐる最近の動向」 https://www.vec.gr.jp/anzen/anzen2_4.html (参照2022/2/10).
- 48) 厚生労働省, “日本、EU、米国におけるフタル酸エステル含有おもちゃ等禁止措置の相違比較表”, <https://www.mhlw.go.jp/shingi/2009/06/dl/s0608-8d.pdf> (参照2022/2/10).
- 49) 厚生労働省, “「食品、添加物等の規格基準(昭和34年厚生省告示第370号)の一部改正(器具及び容器包装並びにおもちゃ)」に対して寄せられた御意見等について”, <https://www.mhlw.go.jp/public/kekka/2002/p0318-1a.html> (参照2022/2/10).
- 50) (独)製品評価技術評価機構, “第2種特定化学物質” https://www.nite.go.jp/chem/jcheck/list6.action?category=212&request_locale=ja (参照2022/2/10).
- 51) 厚生労働省, “「食品、添加物等の規格基準(昭和34年厚生省告示第370号)の一部改正(器具及び容器包装並びにおもちゃ)」に対して寄せられた御意見等について”, <https://www.mhlw.go.jp/public/kekka/2002/p0318-1c.html> (参照2022/2/10).
- 52) BASSELL POLIOLEFINE ITALIA SPA, JP 4295101 B (2005).
- 53) HANWHA TOTAL PETROCHEMICAL, WO 2011087231 A (2011).
- 54) 中国石油天然气股份有限公司, CN 101824106 A (2009).
- 55) Borealis AG, JP 2016537463 A (2016).
- 56) 三井化学(株), WO 2006077946 A (2006).
- 57) 三井化学(株), WO 2006077946 A (2006).
- 58) 三井化学(株), WO 2009069483 A (2009).
- 59) BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION, WO 2003068828 A (2003).
- 60) CHINA PETROLEUM & CHEMICAL, CN 101824112 A (2009).
- 61) CHINA PETROLEUM & CHEMICAL, CN 101864009 A (2009).
- 62) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC, WO 2010078480 A (2009).
- 63) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC, WO 2010078485 A (2009).
- 64) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC, WO 2010078503 A (2009).
- 65) BASF CATALYSTS LLC, WO2010014320 A (2010).
- 66) CHINA PETROLEUM & CHEMICAL, WO 2005105858 A (2005).
- 67) Härkönen, M., & Seppala, J. V., *Macromolecular Chemistry*, 160, 2535 (1989).
- 68) Härkönen, M., & Seppala, J. V., *Studies in Surface Science*, 56, 87 (1990).
- 69) Härkönen, M., & Seppala, J. V., *Macromolecular Chemistry*, 192, 721 (1991).
- 70) Härkönen, M., & Seppala, J. V., *Macromolecular Chemistry*, 193, 1413 (1992).
- 71) 宇部興産(株), WO 2004016662 A1 (2004).
- 72) 宇部興産(株), JP 08003215 A (1996).
- 73) 三井化学(株), WO 2019004418 A1 (2019).
- 74) 東邦チタニウム(株), JP5158856 B (2006).
- 75) Passarelli *et al.*, *Dalton Trans.*, 2004, 1424.
- 76) 東邦チタニウム(株), WO 2018207642 A1 (2018).

- 77) 東邦チタニウム(株), WO 2010106888 A1 (2010).
- 78) Sabic Global Technologies B. V., WO 2016198344 A1 (2016).
- 79) BASELL POLIOLEFINE ITALIA S. R. L., WO 2013092205A1 (2013).
- 80) 三井化学(株), JP03007703 A (1991).
- 81) Fina Technology, Inc., US6133385 A (1994).
- 82) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS Inc., WO 1995021203 A1 (1995).
- 83) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS Inc., WO 1999058585 A1 (1999).
- 84) 住友化学(株), US 6337377 B1 (2000).
- 85) UNION CARBIDE CHEMICALS&PLASTICS TECHNOLOGY, WO2003106512 A2 (2003).
- 86) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS Inc., WO 2005111089 A2 (2005).
- 87) 厚生労働省, “車室内VOCの低減に対する 自工会自主取り組みについて”, <https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000015434.pdf> (参照2022/2/17).
- 88) (一社)日本自動車工業会, “JAMA-車室内VOC(揮発性有機化合物)低減に対する自主取り組み”, https://www.jama.or.jp/eco/voc/voc_03.html (参照2022/2/17).
- 89) 上海艾路謨商贸有限公司 林田 輝昭, “中国におけるVOC規制～最新動向とGB規格への対応について～(chematels.com)”, <https://chematels.com/article/ckhjs43z419ny0b24rhtqbp0> (参照2022/2/17).

PROFILE



長谷川 正行

Masayuki HASEGAWA

住友化学株式会社
 エッセンシャルケミカルズ研究所
 主席研究員
 博士(工学)