

新規修飾メチルアルミノキサンの開発

加 地 栄 一
金 澤 秀 樹
豊 田 浩 司

Development of New Modified Methylaluminoxanes

Eiichi KAJI
Hideki KANAZAWA
Kouji TOYOTA

A new method for the characterization of modified methylaluminoxanes MMAO using $^1\text{H-NMR}$ has been reported. The method is based on the assumption that MMAO is composed of four components, *i.e.*, polymethylaluminoxane PMAO, polyalkylaluminoxane, trimethylaluminium, and trialkylaluminium, and the respective amounts of their alkyl groupings correspond to the amount of each component in MMAO. The amount of methyl groups in PMAO component Me(PMAO) exhibited a good correlation with the activity of ethylene polymerization using MMAO. A MMAO of Me(PMAO) content above 75 mol% showed the activity comparable to PMAO in the Cp_2ZrCl_2 -based homogeneous polymerization and the SiO_2 -supported catalyst-based heterogeneous polymerization of ethylene. The relative kinetic constant of hydrolysis of trialkylaluminium against trimethylaluminium may also be determined using the present method.

1. 緒 言

アルキルアルミニウムの部分加水分解物であるアルミノキサンは、そのユニット構造を用いて、 $[-\text{Al}(\text{R})\text{O}]_n$ (R=アルキル基) と簡便に表記され、オレフィン重合やオリゴメリゼーションの助触媒として、利用されてきた。特に、トリメチルアルミニウム (TMAL) を原料とするポリメチルアルミノキサン ($[-\text{Al}(\text{Me})\text{O}]_n$, PMAO) は、高い活性を発現し、工業的にも広く用いられている。

修飾メチルアルミノキサン ($[-\text{Al}(\text{Me})\text{O}]_n$ - $[-\text{Al}(\text{R})\text{O}]_m$, MMAO) は、TMALとTMAL以外のアルキルアルミニウムを用いて調製される。MMAOは、PMAOの問題点である加水分解時の反応性制御、各種溶媒への溶解性および保存安定性を改良したアルミノキサンであり、食品包装フィルム製造用途を中心に、

需要が広がっている。東ソー・ファインケムでは、TMALとトリイソブチルアルミニウム (TIBAL) を用いたMMAO-3Aグレード (ヘキサン溶媒、トルエン溶媒) を開発し、商業生産を行っている。近年、MMAOはPMAOよりも高い活性と特徴あるポリマーを与えるという興味深い報告が、非メタロセン触媒に関する研究を中心になされ^{1)~3)}、新しい用途への展開が期待されている。しかし、MMAOの構造に関する研究は、これまでほとんどなされておらず、MMAO自身の解析法確立が重要な課題となっている。

MMAOはPMAOと同様に、トルエンやヘキサンなどの炭化水素系溶媒中で、アルキルアルミニウムを注意深く加水分解することにより得ることができ^{4), 5)}、その中には原料として用いたTMALおよびその他のアルキルアルミニウムが残留している。アルミノキサン溶液中の残留アルキルアルミニウムが、その構造およ

び助触媒性能に大きな影響を与えることが知られており⁶⁾⁻⁸⁾、PMAOに関しては、さまざまなTMAL含量測定法が、提案されている⁹⁾⁻¹¹⁾。しかし、PMAOで提案されている方法は、アルミニウムベースの評価法であるため、2種類のアルキルアルミニウムを用い、PMAOに比べ構造が複雑と推定されるMMAOに適用することは、困難であった。これまでMMAOの分析には、分解時に発生するガス分析によるMe/R比が、一般に用いられていた。しかし、このようなガス分析では、残留アルキルアルミニウム量に関する情報を得ることはできず、新しいMMAO解析法が求められていた。

本稿では、¹H-NMRを用い、MMAO中に残留するアルキルアルミニウムの定量を可能とした新しいMMAOの解析法について述べる。この解析法によって、エチレン重合活性に影響を与えるMMAOの一要因を明らかとすることができた。さらに、MMAO調製に用いるアルキルアルミニウム種の影響およびMMAOを用いて調製したSiO₂担持触媒のエチレン重合活性評価についても報告する。

2. 実験

下記操作は、アルミニウム分析を除き、全て乾燥窒素雰囲気下で行った。

〔1〕試 薬

溶媒は、水素化カルシウムを用いて脱水後に蒸留、あるいはゼオラム脱水後に窒素パブリックによる脱気を行い、検討に使用した。トリメチルアルミニウム(TMAL)、トリイソブチルアルミニウム(TIBAL)、トリノルマルヘキシルアルミニウム(TNHAL)、トリノルマルオクチルアルミニウム(TNOAL)、MMAO-3A/Hex、MMAO-3A/TolおよびPMAOは、東ソー・ファインケム社製のものをそのまま使用した。乾固PMAOは、溶媒を30 で減圧下に留去することにより調製した。

〔2〕分 析

MMAOの¹H-NMRスペクトルは、Varian社製Gemini 2000スペクトロメーターを用い、300MHzにて測定した。重溶媒にはTHF-d₈を用いた。MMAOがトルエン溶媒の場合は、トルエンのメチル基ピーク2.09ppmを基準ピークとし、その他の溶媒の場合は、THF-d₈の低磁場側のメチレン基ピーク3.58ppmを基準ピークとした。アルミニウムの分析は、MMAOを0.5N-硫酸水溶液で加水分解後に、ジチゾンを示示薬として用い、水層をEDTA/ZnSO₄で逆滴定することに

より求めた。

〔3〕MMAOの調製

MMAOの調製は、文献^{4),5)}を基に以下のように実施した。フラスコにTIBALとヘキサンを加え、溶液を-5 に冷却した。水を0.1g/minの速度で添加し、ポリブチルアルミノキサン([$-Al(iBu)O-$]_n, PBAO)のヘキサン溶液を得た。これにTMALを添加後、50 で1時間の加熱を行った。さらに、-5 で同様に加水分解を行うことにより、MMAOのヘキサン溶液を得た。

〔4〕TMALと他のアルキルアルミニウムの加水分解特性比較

TMALとTIBALを用いた場合について述べる。フラスコにヘキサン、TMAL、TIBALを加えた。TMALとTIBALのモル比(TMAL/TIBAL)は2に調整した。溶液を-5 に冷却後、水を0.1g/minの速度で添加し、加水分解反応を行った。反応はH₂O/[TMAL+TIBAL]比0.6(mol/mol)まで実施し、途中で数度サンプリングを行った。サンプリング溶液に、トルエンを内部標準物質として添加し、THF-d₈を用いて¹H-NMR測定を行った。後述する解析法により、TMALのメチル基ピークおよびTIBALのイソブチル基ピークを、ブロードなアルミノキサンピークより分離し、TMALとTIBALの残留量を求めた。サンプリング時点におけるTMAL量とTIBAL量から、TMALに対するTIBALの加水分解速度定数比を求めた。

〔5〕SiO₂担持触媒の調製

SiO₂担体(表面水酸基量3.2mmol/g)とアルミノキサンをトルエン中で混合し、80 で1時間加熱して、アルミノキサンをSiO₂上に担持した。これにCp₂ZrCl₂を添加し、室温で2時間攪拌後、トルエンで十分洗浄して、SiO₂担持触媒を得た。担持触媒中のジルコニウム量およびアルミニウム量は、ICPにより測定した。

〔6〕エチレンの重合

(常圧重合) ガラスフラスコを反応器とし、溶媒トルエン、助触媒アルミノキサン、エチレン、主触媒Cp₂ZrCl₂を順次加えて重合を開始し、10分間の常圧重合を行った。反応終了後は、酸性メタノールを投入し、反応を停止させた。ポリマーは、濾別・乾燥後に、重量を測定した。

(加圧重合) 加圧容器に溶媒ヘキサン、TIBAL、エチレン、SiO₂担持触媒を順次加えて重合を開始した。重合は、エチレン重合圧8kg/cm²-Gで30分間行った。得られたポリマーは、濾別・乾燥後に、重量を測定した。

3. 実験結果および考察

[1] 新しいMMAO解析方法の考え方

MMAOは、TMAL以外のアルキルアルミニウムを適度に加水分解した後、これにTMALを添加・加水分解することで調製される^{4), 5)}。このように調製されたMMAOは、ポリアルキルアルミノキサン $[-A(R)O-]_n$ (PRAO)、PMAOおよびPRAOユニット $-A(R)O-$ とPMAOユニット $-A(Me)O-$ の結合した構造を有するアルミノキサンの3種が混在しているものと考えられる。さらに、原料であるTMALとTMAL以外のアルキルアルミニウムも残存しているため、PMAOに比べてMMAOの組成は複雑である。これまでに、PRAOユニット $-A(R)O-$ とPMAOユニット $-A(Me)O-$ の結合様式についての報告はなされていない。

PMAO中のTMAL含有量評価は、これまで、TMALのmol%あるいはwt%単位の評価がほとんどであった。このような評価方法は、TMAL以外のアルミニウム化合物がPMAOであるとの前提の上に成り立っており、MMAOのように複雑なアルミノキサンに対しては、そのまま適用することはできない。

我々は、MMAO-3A/Hexの¹H-NMRスペクトルが、TMAL、TIBAL、PBAO、PMAOの4つのピークに帰属できることに着目した (Fig.1-a)。このことから、MMAOがTMAL、TIBAL、PBAO、PMAOの4成分からなると仮定し、それぞれに由来するアルキル基のモル分率を求めることにより、MMAO組成解析が可能ではないかと考えた。

[2] MMAOの解析方法

以下に、TMALとTIBALにより調製されるMMAO-3A/Hexの解析方法について、具体的に説明する。

MMAO-3A/Hexの¹H-NMRスペクトルを測定した (Fig. 1-a)。-0.2 ~ -1.1ppmのブロードなピークは、PMAOのメチル基 (Me(PMAO)) に帰属される。-0.9ppm付近に認められる3本のシャープなピークは、TMALのメチル基 (Me(TMAL)) に帰属され、PMAOのブロードなピークに重なった状態で観測される。PMAOでは、Me(TMAL) ピークは1本のみ観測されるため、MMAO構造の複雑性を示すものと考え

られる。また、0.4 ~ -0.2ppmのブロードなピークはポリブチルアルミノキサン ($[-A(iBu)O-]_n$, PBAO) のイソブチル基のメチレン鎖 (iBu(PBAO)) に、-0.1ppm付近のピークはTIBALのイソブチル基のメチレン鎖 (iBu(TIBAL)) にそれぞれ帰属され、ブロードなiBu(PBAO) ピークに重なった状態で観測される。¹H-NMRスペクトルの解析は、まず、iBu(TIBAL) ピークをブロードなiBu(PBAO) ピークより、ベースラインコレクション法を用いて分離する (Fig. 1-b)。さらに、Me(TMAL) ピークをMe(PMAO) ピークより分離するため、再度ベースラインコレクションを実施する (Fig. 1-c)。このような操作により、iBu(TIBAL)、Me(TMAL)、Me(PMAO) およびiBu(PBAO) に由来するピーク面積を得ることができる。さらに、それぞれのピーク面積を、対応するプロトン

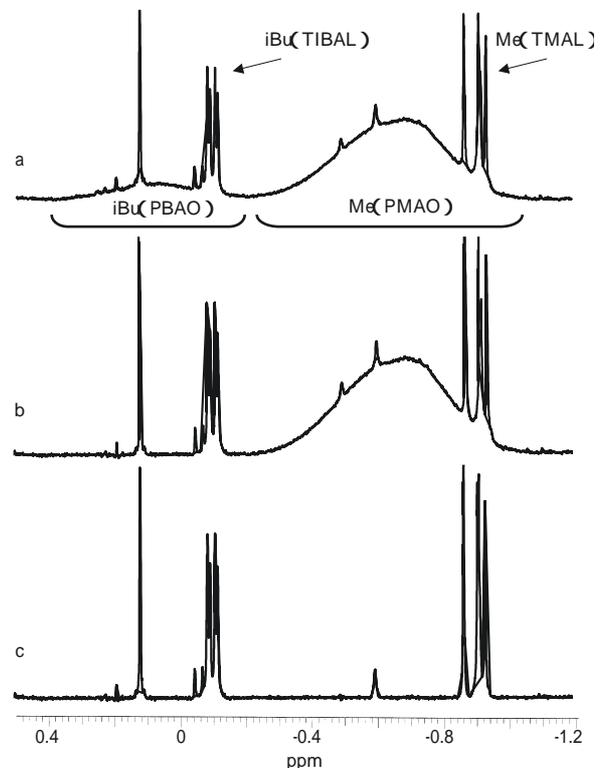


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of MMAO-3A/Hex in THF-*d*₈. (a) Original. (b) PBAO peak is removed from spectrum a by baseline correction. (c) PMAO peak is removed from spectrum b by baseline correction.

Table 1 Analytical data of conventional TFC-MMAOs

MMAO	Me(PMAO) (mol%)	Me(TMAL) (mol%)	iBu(PBAO) (mol%)	iBu(TIBAL) (mol%)
MMAO-3A/Hex	56.9	15.0	15.4	12.6
MMAO-3A/Tol	62.7	10.6	17.9	8.8

Table 2 Analytical data of newly synthesized MMAOs

MMAO No.	Me(PMAO) (mol%)	Me(TMAL) (mol%)	iBu(PBAO) (mol%)	iBu(TIBAL) (mol%)
1 ^{a)}	56.9	15.0	15.4	12.6
2	62.7	10.6	17.9	8.8
3	70.4	14.3	10.3	5.0
4	72.2	6.9	16.1	4.8
5	74.2	8.0	14.0	3.8
6	75.9	7.0	13.5	3.7

a) MMAO-3A/Hex

数を考慮することによりモル換算し、Me(PMAO)、Me(TMAL)、iBu(PBAO)、iBu(TIBAL)のモル分率を求めた。

この方法を用い、MMAO-3A/Hexおよびそれと同様に調整されるMMAO-3A/Tolの解析結果をTable 1に示す。この解析法では、MMAO分解ガスの分析で得られないTMAL、TIBAL量を比較することができる。この結果より、MMAO-3A/Hexは、MMAO-3A/Tolに比べ、原料のTMALとTIBALの残量が多く、MMAO-3A/Tolでは、逆にPBAO含有量が多いことが明らかとなった。

[3] MMAOのエチレン重合活性評価

MMAO評価法は、助触媒性能、特に重合活性と対応の取れることが重要である。そこで、ヘキサンを溶媒とし、さまざまな合成条件のもとに、Me(PMAO)値が56.9mol%から75.9mol%までのMMAOを調製した。Table 2に、新しく調製したMMAOの¹H-NMRスペクトル解析結果を示す。Me(PMAO)値が増加するに伴い、Me(TMAL)およびiBu(TIBAL)の量は減少傾向を示し、iBu(PBAO)値はほぼ一定の値であった。

Cp₂ZrCl₂を主触媒とし、Table 2に示したMMAOを用いて、エチレンの常圧重合を行った。一般に、TMAL、TIBALおよびPBAOは、メタロセン触媒に対してほとんど助触媒性能を示さないため、MMAOの助触媒性能はその組成中のPMAOユニット-A(Me)O-の含有量と関係すると推定した。そこで、PMAOに由来するMe基量を示すMe(PMAO)値とエチレン重合活性の関係をプロットした(Fig. 2)。このグラフより、活性はMe(PMAO)値の増加に対し、直線的に増大することが判る。したがって、本MMAO解析法は、活性と高い相関性を持つものと判断される。

これまで、MMAOは、TMAL以外のアルキルアルミニウムを原料とするため、PMAOに比べ助触媒性能の低下が当然のことと認識されてきた。そのため、MMAOの高性能化に関する検討は、ほとんどなされ

ていない。今回調製したMMAOの内、Me(PMAO)値が約75mol%のMMAO(MMAO-5、MMAO-6)では、PMAOに匹敵する高い活性を発現した。Me(PMAO)値を高く設定することで、高活性MMAOを得ることができることも明らかとなった。

一般的なPMAOのMe(PMAO)値は50mol%程度である。今回調製のMMAOでは、Me(PMAO)値が約75mol%の場合にPMAOと同等の活性を示すことから、活性は単にMe(PMAO)量のみで規制されるものではないと考えられる。我々は、Me(PMAO)値以外に、PMAOユニット-A(Me)O-の連鎖長の影響があると推定しており、MMAOではPMAOに比べPMAOユニット連鎖長が短く、Me(PMAO)量の効果が発揮され難いと考えている。

[4] ¹H-NMR解析法の応用：MMAO調製におけるアルキルアルミニウムの影響

上述した解析法では、MMAO-3Aの4成分(TMAL、TIBAL、PBAO、PMAO)それぞれに由来するアルキル基の存在割合を求めることができる。したがって、適当な内部標準物質を用いることにより、分子量が明らかなアルキルアルミニウム(TMAL、TIBAL)に関しては、それらの存在量を求めることが可能である。そこで、TMALとTIBALおよび、TMALとTNHALのそれぞれを部分加水分解し、アルキルアルミニウムの残

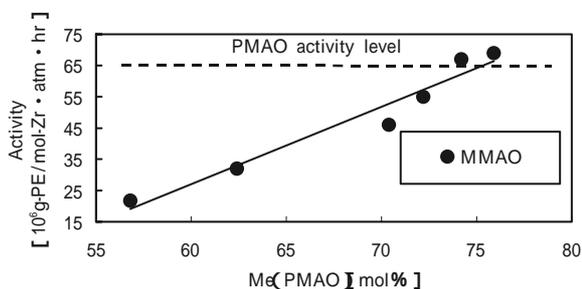


Fig. 2 Influence of Me(PMAO) on ethylene polymerization.^{a)}
a) Conditions : Cp₂ZrCl₂ = 4 × 10⁻⁷ mol; toluene = 250ml; [Al][Zr] = 5000; C₂H₄ pressure = 1atm; time = 10min; temp. = 40 °C.

存量から、TMALに対するTIBAL、TNHALの加水分解速度の比較を試みた。TNHALは、TIBALと同様に工業レベルで安価に入手可能なアルキルアルミニウムである。

アルキルアルミニウムと水との反応は、アルミノキサン合成時と同様に行った。サンプリングした溶液に、トルエンを内部標準物質として添加し、¹H-NMRスペクトルを測定した。TMAL-TIBAL系とTMAL-TNHAL系の実験結果を、それぞれFig. 3、Fig. 4に示す。いずれの場合にも、水の添加に伴い、アルキルアルミニウム量はほぼ直線的に減少した。これらのデータを用いて、TMALに対するTIBAL、TNHALの加水分解速度定数比 (k_{AIR3}/k_{TMAL}) を求めた (Table 3)。アルキルアルミニウムの加水分解速度定数 (k_{AIR3}) とTMALの加水分解速度定数 (k_{TMAL}) の比は、 $k_{TNHAL}/k_{TMAL} >$

k_{TIBAL}/k_{TMAL} であった。また、TIBAL およびTNHALの加水分解速度定数比は、検討の範囲において、ほぼ一定であった。

これらの結果より、TIBALは、TMALに対する加水分解速度定数比がTNHALに比べて小さく、MMAO調製時にTMAL消費が速やかに起こるものと理解される。実際に、TNHALを用いてMMAO調製を行ったところ、TIBALを用いた場合に比べてMMAO中のTMAL残量が大きく、エチレン重合活性の低いMMAOが得られた。したがって、TIBALは、TNHALよりもMMAO調製に適したアルキルアルミニウムと判断され、 k_{AIR3}/k_{TMAL} の小さなアルキルアルミニウムがMMAO調製に適していると考えられる。

TNOALについても同様な検討を実施したところ (Table 3) 加水分解速度定数比が反応の進行に伴い、増大するという特異な結果を得た。我々は、TMALとTNOALあるいはTNOALのアルミノキサン ($[-Al(nOct)_2O-]_n$ 、PNHAO) の相互作用が、TIBAL、TNHALを用いた場合と異なるためと推定している。

〔5〕 MMAOを用いたSiO₂担持触媒の調製とエチレン重合活性評価

MMAOはPMAOに比べて助触媒性能が低いとの認識から、担持触媒系へ適用された例はほとんどない。今回調製したMMAOは、均一系のエチレン重合において高い活性を示すため、これを用いたSiO₂担持触媒を調製し、不均一系のエチレン重合を試みた。担持触媒調製には、Table 2に示したMMAOの内、MMAO-1とMMAO-5を用いた。MMAO-1とMMAO-5のMe (PMAO) 値は、それぞれ56.9mol%と74.2mol%である。また、乾固PMAOをリファレンスとして担持触媒調製に用いた。

調製したSiO₂担持触媒の分析結果をTable 4に、エチレン重合の結果をTable 5に示す。調製した担持触媒のジルコニウム量およびアルミニウム量は、いずれもほぼ同程度の値を示した。MMAO-1は、均一系重合ではPMAOの30%程度の活性であったが、担持触媒では乾固PMAOとほぼ同等の活性を示した。また、均一系重合においてPMAOと同等の活性を示したMMAO-5は、乾固PMAOを用いた担持触媒のおよそ1.5倍という高い活性を示した。これらの結果より、Me (PMAO) 値が高いMMAOは、担持触媒においても、高い活性を示すことが明らかとなった。

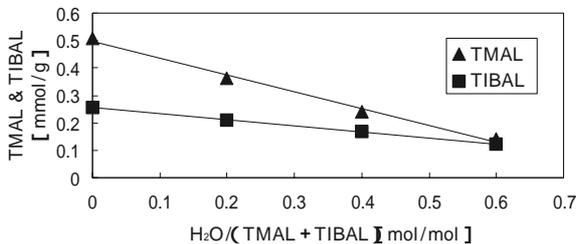


Fig. 3 Plots of TMAL & TIBAL amount against the extent of hydrolysis.

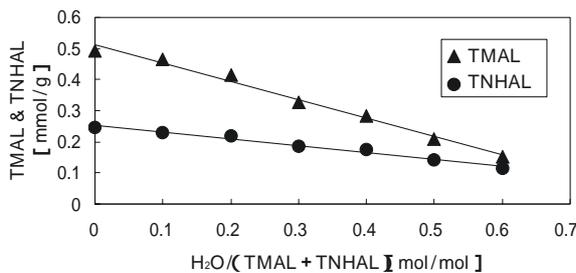


Fig. 4 Plots of TMAL & TNHAL amount against the extent of hydrolysis.

Table 3 Relative kinetic constants of hydrolysis of AIR₃ against TMAL

H ₂ O/(AIR ₃ + TMAL) (mol/mol)	k_{TIBAL}/k_{TMAL}	k_{TNHAL}/k_{TMAL}	k_{TNOAL}/k_{TMAL}
0.2	0.56	0.70	-
0.3	-	0.67	-
0.4	0.55	0.62	0.63
0.5	-	0.66	0.75
0.6	0.57	0.65	0.84

Table 4 Zr and Al contents in SiO₂-supported catalysts

Catalyst No.	MAO	Zr cont. (mmol/g-cat.)	Al cont. (mmol/g-cat.)	Al/Zr ratio (mol/mol)
1	MMAO-1	0.087	5.80	66.7
2	MMAO-5	0.095	4.97	52.3
3	Dried PMAO	0.084	5.43	64.6

Table 5 Ethylene polymerization with SiO₂-supported catalysts^{a)}

Catalyst No.	MAO	[Al]/[Zr] ^{b)} (mol ratio)	Activity ^{c)}
1	MMAO-1	238	357
2	MMAO-5	130	284
2	MMAO-5	261	684
2	MMAO-5	520	737
3	Dried PMAO	249	492

a) Conditions : 40mg of Cp₂ZrCl₂/MAO/SiO₂;
n-hexane = 800ml; C₂H₄ pressure = 8kg/cm²-G; time = 30
min; temp = 70 .

b) Al = TIBAL used as a scavenger.

c) kg-PE/mol-Zr·atm·hr.

4. 結 論

我々は、¹H-NMRを用いたMMAOの新しい解析法を提案した。この方法は、¹H-NMR上で区別可能な4成分のアルキル基存在割合を用いて、MMAOを評価するものである。得られる解析値は、MMAOの組成を正確に表現したものではないが、MMAO中に残留するアルキルアルミニウム量に関する情報を得ることができ、活性と高い相関関係を有する。また、Me (PMAO) 値の高いMMAOは、高い活性を示す。さらに、この解析法を応用し、MMAO調製に適するアルキルアルミニウムがTIBALであることを明らかとした。MMAOをSiO₂担持触媒へ適用したところ、Me

(PMAO) 値の高いMMAOは、担持触媒系においても高活性であることを確認することができた。

ここで述べたMMAOの解析法が、重合触媒の開発の手助けとなり、MMAOの潜在的な助触媒性能および用途の開発に繋がることを期待したい。

文 献

- 1) C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 11664 (1996)
- 2) S. Kaita, Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Macromolecules*, 32, 9078 (1999)
- 3) H. Hagimoto, T. Shiono, T. Ikeda, *Polym. Prepr. Jpn.*, 50, 1404 (2001)
- 4) C. C. Charles, M. D. Benedict, *US 4960878* (1990)
- 5) C. C. Charles, M. D. Benedict, *US 5041584* (1991)
- 6) E. Gianetti, G. M. Nicoletti, R. Mazzocchi, *J. Poly. Sci. Part A*, 23, 2117 (1985)
- 7) I. Tritto, M. C. Sacchi, P. Locatelli, S. X. Li, *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 1537 (1996)
- 8) A. R. Barron, *Organometallics*, 14, 3581 (1995)
- 9) D. E. Jorden, *Anal. Chem.*, 40, 2150 (1968)
- 10) L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules*, 23, 4489 (1990)
- 11) D. W. Imhoff, L. S. Simeral, S. A. Sangokoya, J. H. Peel, *Organometallics*, 17, 1941 (1998)

著 者
氏名 加 地 栄 一
Eiichi KAJI
入社 昭和63年4月1日
所属 東ソー・ファインケム株式会社
研究開発部
主任研究員

著 者
氏名 金 澤 秀 樹
Hideki KANAZAWA
入社 昭和62年4月1日
所属 東ソー・ファインケム株式会社
研究開発部
主任研究員

著 者
氏名 豊 田 浩 司
Kouji TOYOTA
入社 平成元年3月16日
所属 東ソー・ファインケム株式会社
研究開発部
研究員