

招待講演

1E09

アルミニウム系ポリエステル重合触媒「TOYOBO GS Catalyst®」の開発

(東洋紡) 形舞祥一

1 はじめに

ポリエステルの代表例であるポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略)は、多くの優れた特長を有するために繊維、フィルム、ボトル等、我々の身の回りの多くの製品で使用されている。

PETの重合に欠かせないのが重合触媒である。触媒は重合後もPET中に残存し、ポリマー品質、成形加工工程、そして最終製品の品質にまで影響を及ぼすため、長年に渡り研究が続けられてきた。

本発表では世界初のアルミニウム(Al)系PET重合触媒「TOYOBO GS Catalyst®」について報告する。

2 第一次触媒開発競争 (1950~1970年代)

1950~70年代に第一次の触媒開発競争が行われた。周期表のほぼ全ての金属種がスクリーニングの対象となり、その結果、世界の95%以上のPETでアンチモン(Sb)系化合物が触媒として使われるようになった。理由は触媒活性と価格のバランスに優れているためである。

Sb系以外ではゲルマニウム(Ge)系やチタン(Ti)系の化合物も一部の用途で実用化された。それぞれの触媒系には一長一短がある。図1に金属種の触媒活性とそれぞれの触媒から得られたPETの(熔融時の)熱安定性をまとめた。両方の特性に優れた図中の右上の領域が目標ゾーンである。

Ti系は活性こそ高いものの、その副作用として重合の逆反応である(熱)分解も誘発しやすく、得られたPETの熱安定性に問題がある。つまりPETの着色(黄変)、熔融成形時の劣化(分子量低下や黄変)が課題とされている。

Ge系から得られるPETは無着色で透明度の高いボトルに成型可能なため、耐熱型と呼ばれる国内の高品質なボトルに今でも使われているが、高価なために展開が限られている。

ところで当時は触媒活性発現メカニズム検討も活発に行われ、富田は、PETのモデル化合物を用いて各金属種の触媒活性を比較したり。結果、重合の生長パラメータ($\log p$)とカルボニル基の配位安定性($\log \beta_1$)に山形の相関があり、Tiがその頂点に位置することを見出した(図2)。

3 第二次触媒開発競争 (1990年代~2000年代)

触媒の主流となったSbだが、重金属であるために安全性や衛生性への懸念が以前から指摘されており、さらには環境意識の高まりもあって、1990年代から重金属を含まない新触媒の開発が活発になった。

図1、図2の結果等から、第二次の触媒開発競争ではTi系の改良、つまりTi系の触媒活性を抑制し、得られたPETの熱安定性を向上される研究が盛んに行われた。

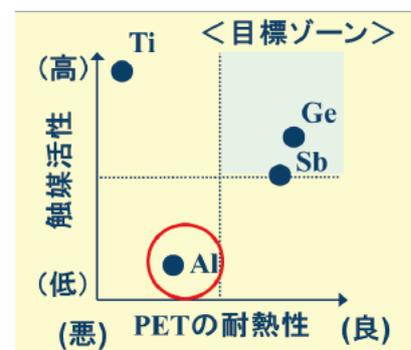


図1 Sb系、Ti系、Ge系触媒から得られたPETの熱安定性と活性の比較

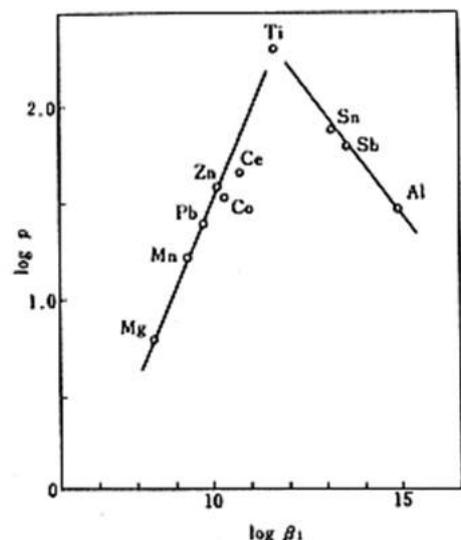


図2 各種金属種の配位安定性と重合の生長パラメータの比較

Development of Aluminum-based Polyester Polymerization Catalyst "TOYOBO GS Catalyst®",
Shoichi GYOBU: Corporate R&D Planning Department, TOYOBO CO., LTD, 2-8, Dojima
Hama 2-chome, Kita-ku, Osaka 530-8230, Japan, Tel: 06-6348-3568, E-mail:
Shoichi_Gyobu@toyobo.jp

4 「TOYOBO GS Catalyst®」の狙い^{2), 3), 4)}

当社は第二次触媒開発競争の中で、「触媒活性と得られた PET の熱安定性を兼ね備えた重金属フリー（非 Sb 系）の新触媒」を狙って開発を行った。多くの金属種を検討した結果、最終的に軽金属である Al に金属種を絞り込んだ。

図2の通り、Al 系は PET 重合においては触媒活性が低いとされていた。しかし当社は「低活性の金属化合物の触媒活性を外部からの干渉によって呼び覚ます(図3)」という、PET 重合触媒では従来見られなかったコンセプトにより、Al 系の活性を実用可能なレベルまで向上させることに成功した。

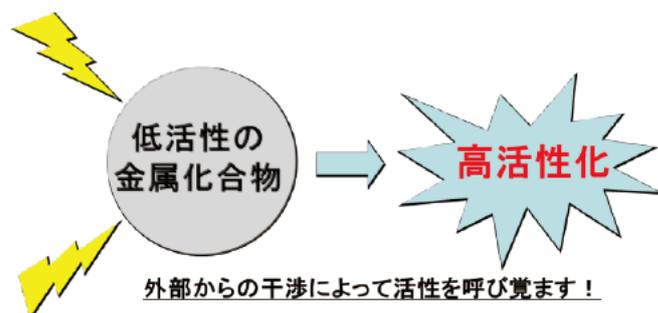


図3 当社の新触媒開発のコンセプト図

外部からの干渉とは、Al 系化合物に助触媒を組み合わせることである。従来の Al 系触媒を図1 同様にプロットすると、触媒活性が低く PET の熱安定性にも劣るため、図中の左下に位置付けられる。しかし助触媒を併用することで活性、熱安定性共に向上し右上の目標ゾーンに入れることが出来た(図4)。

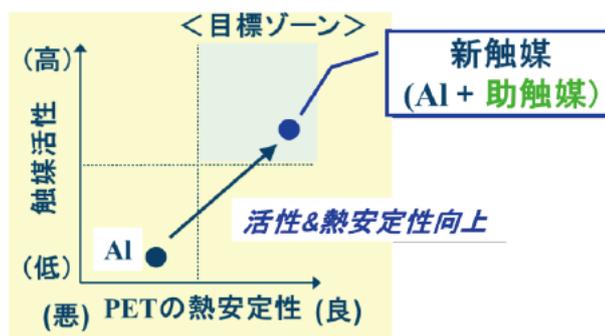


図4 Al系新触媒の位置付け（助触媒による活性&熱安定性向上）

5 「TOYOBO GS Catalyst®」の特徴

(1) 重金属フリー

Al は酸素、ケイ素について地球上で三番目に埋蔵量が多い元素である。また身の回りの様々な製品に使用されている軽金属であり、「TOYOBO GS Catalyst®」は地球環境に優しい触媒と言える。

(2) 触媒活性

PET への Al 添加量は Sb 系の 1/10 であり、PET 中で異物となる懸念が少ない(図5)。

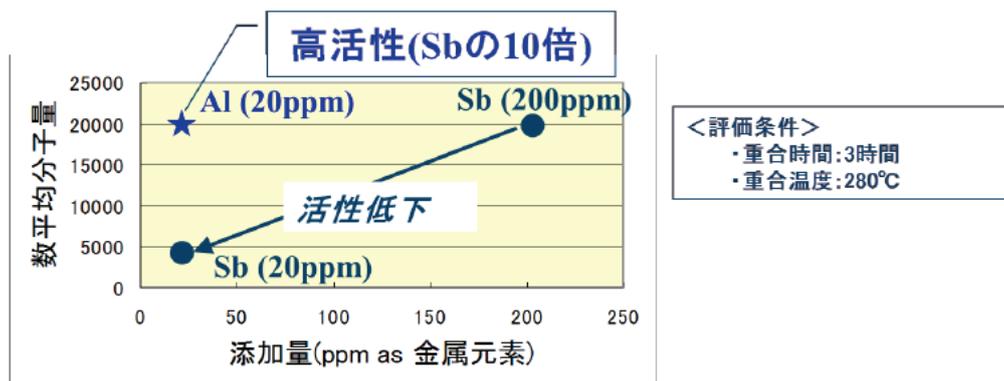


図5 触媒添加量と得られる PET の数平均分子量の比較

(3) PETの熱安定性&リサイクル特性

「TOYOBO GS Catalyst®」を含む各触媒系の溶解時の熱安定性を図6に示す。試験はPETに300°C×2時間(窒素中)の条件で溶解状態での熱履歴を与え、試験前後のIV(固有粘度)から熱安定性指数(%BB)を算出した。%BBはエステル結合の切断率を示し、数字が小さいほど試験前後の分子量低下が少ないことを示す。

結果、PETの熱安定性は

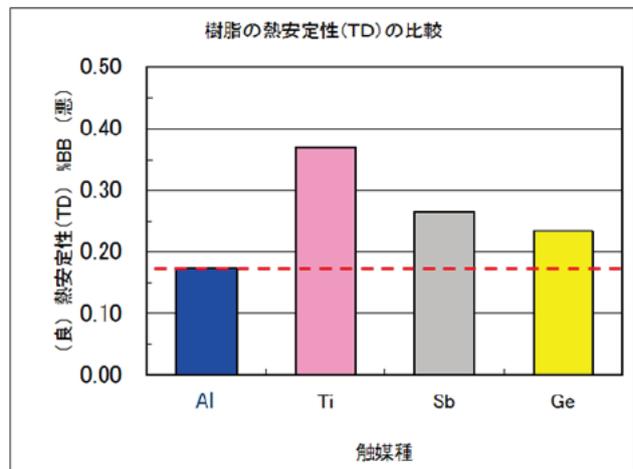
(良)Al系>Ge系>Sb系>Ti系(悪)

となり「TOYOBO GS Catalyst®」から得られるPETが最も熱安定性に優れる。

また試験後のPET色調はAl系はほぼ無着色だが、Ge系は少し黄変、Sb系は黄変、Ti系は褐色に着色していた。溶解時の熱安定性に優れるということは、PETボトル等のマテリアルリサイクルに適していることも意味する。

(4) PETの色調

「TOYOBO GS Catalyst®」から得られるPETはGe系から得られるPETと同様に色調が良好(無色透明)である。



<%BB(エステル結合切断率)算出法>

評価前後のIV(固有粘度)から下記式で算出

計算式: % BB (%) = 0.245(IV_f^{-1.47} - IV_i^{-1.47})

【Journal of Applied Polymer Science, 42, 1041 (1991)】

図6 各触媒から得られたPETの溶解時熱安定性

6 「TOYOBO GS Catalyst®」の用途展開

PET樹脂製造の世界最大手であるタイ王国のインドラマベンチャーズ(以下、インドラマ社)、岩谷産業株式会社と重合技術・特許についてライセンス契約を締結し、インドラマ社で「TOYOBO GS Catalyst®」を使ったPETの生産が行われている⁵⁾。

(1) ボトル用途

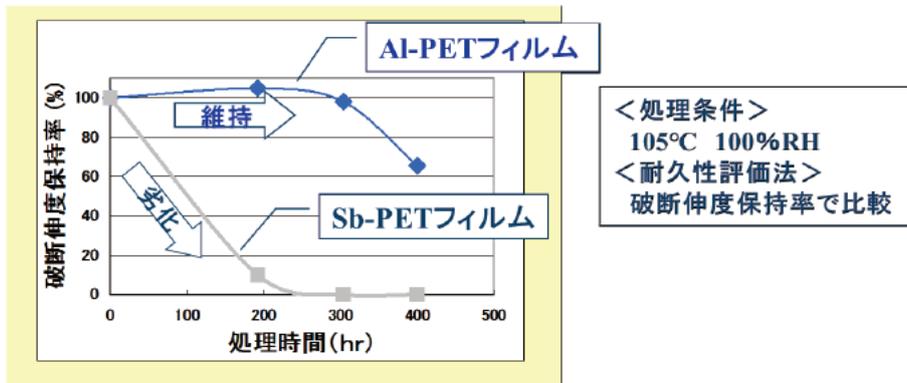
「TOYOBO GS Catalyst®」を使ってインドラマ社が生産したPET樹脂からなるボトルが大手飲料メーカーであるサントリー食品インターナショナル株式会社の製品に採用された⁵⁾(図7)。

(2) フィルム用途

「TOYOBO GS Catalyst®」を使った当社のPETフィルム「シャインビーム®」が太陽電池のバックシート向けに採用された⁶⁾。「シャインビーム®」の特徴は優れた耐久性(耐加水分解性)である(図8)



図7 PETボトル製品例



<処理条件>
105°C 100%RH
<耐久性評価法>
破断伸度保持率で比較

図8 「TOYOBO GS Catalyst®」からなるPETフィルム「シャインビーム®」の耐久性

上記の用途に加えて環境意識のますますの高まりを受け、当社は「TOYOBO GS Catalyst®」を使った新たなPETフィルムとして包装用PETフィルム「東洋紡エステル®GS」の上市を予定している⁷⁾。

(3) 繊維用途

当社は、化学メーカー大手のDuPontが開発した生分解性樹脂「DuPont™ APEXA®(以下、APEXA®)」の製造を受託しているが、重合触媒には「TOYOBO GS Catalyst®」を使っている⁸⁾。

「APEXA®」は、適切な堆肥環境において微生物の力によって水と二酸化炭素に分解し、一般的なPETに近い加工性を有するポリエステルである。各種の用途が検討されているが、現在は繊維での採用が先行している。

7 今後の展開

当社が独自に開発したアルミニウム系ポリエステル重合触媒「TOYOBO GS Catalyst®」は、当初の狙い通り「触媒活性と得られたPETの熱安定性を兼ね備えた重金属フリー(非Sb系)の新触媒」である。特にリサイクル特性に優れ、重金属を含まないことから、もともと環境に優しい素材であるポリエステルをさらに一歩進んだエコマテリアルに進化させることが出来たと考えている。

GSとはGreen Sustainableの略で、環境に優しく持続成長可能な新触媒という期待を込めて命名したが、今後はポリエステル重合触媒のGlobal Standardとなることを目指し、グローバル展開を加速していく。

参考文献

- 1) K. Tomita, Polymer, **17**, 221 (1976)
- 2) 形舞祥一, 高分子, **61**, 937 (2012)
- 3) 荒木良夫, JETI, **63**, 40 (2015)
- 4) 佐々木浩尚, JETI, **66**, 1 (2018)
- 5) 東洋紡プレスリリース, 2017/9/21
- 6) 東洋紡プレスリリース, 2010/6/28
- 7) 東洋紡プレスリリース, 2019/1/22
- 8) 東洋紡プレスリリース, 2017/12/12