

# 東アジアにおける石油化学工業技術発展の比較研究（5） —ポリオレフィンの進化と製造技術の変遷—

## Comparative Studies on the Technical Development of the Petrochemical Industry in East Asia. V —The Development of Production Technology of Polyolefines—

洪邦夫

Hong PANGBU

大阪経済法科大学 21世紀社会研究所 客員教授

### 目 次

1. はじめに
2. ポリオレフィンの性質と利用
3. ポリオレフィン製造技術と触媒
4. 東アジアにおけるポリオレフィン製造技術の変遷

キーワード：東アジア、石油化学工業、製造技術、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリプロピレン、Ziegler-Natta触媒、メタロセン触媒、ポストメタロセン触媒

### 1. はじめに

ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）はポリ袋や各種プラスチック容器として身近に存在する汎用プラスチック材料である。いずれもナフサを熱分解して得られるエチレンやプロピレンを重合して製造される。この原料となるエチレン（ $C_2H_4$ ）やプロピレン（ $C_3H_6$ ）は一般にオレフィンと呼ばれるため、そのポリマーであるPEやPPはポリオレフィンと総称される。

PEは1933年にICI（Imperial Chemical Industries）社で偶然発見された。エチレンとベンズアルデヒドを1400気圧という高圧下で反応させる実験を行った際に白いワックス状のPEが反応容器に付着していたのが発見された<sup>1)</sup>。その後、高圧下でのPE生成は微量の酸素を必要とするラジカル重合であることがわかり、1939年に高圧法ポリエチレン（HPPE）の工業化が始まった。この際のエチレンは糖蜜からつくられたエタノールの脱水反応によって造られた。

こうして得られたPEは非常に優れた高周波絶縁性を示し、レーダーのリード線被覆に使用され、第二次世界大戦での連合軍の勝利に大きな役割を果たしたといわれている。大戦後、石油化学工業の台頭とともにHPPEは工業的に大量生産されていくが、その製造方式にも大きな発展があった。1953年に常温、常圧という温和な条件下でエチレンが重合してPEを

生成するZiegler触媒が発見された<sup>2)</sup>。ここで得られたPEは主鎖が直鎖状の高密度ポリエチレン (HDPE) であり、HPPEが主鎖に分岐状構造が多い低密度ポリエチレン (LDPE) とは構造的にも異なるものであった。さらに1954年にZiegler触媒を改良したNatta触媒が登場し、プロピレンの重合による立体特異性構造をもったポリプロピレン (PP) が発見され<sup>2)</sup>、PPがPEとともに新しいポリオレフィン材料となり、産業構造から社会生活のあり方までを一変させる画期的なものになった。

Ziegler触媒やNatta触媒の登場から60年が経過した現在まで、ポリオレフィンの製造方式は高圧法や中低圧法、スラリー法、溶液法、気相法という著しい進化を遂げてきた。また、触媒活性を極度に高めて触媒除去プロセスを省く技術の開発、Kaminsky触媒などのメタロセン触媒の登場、さらにはポストメタロセン触媒の登場など目覚ましい発展がある。さらに、エチレンと  $\alpha$ -オレフィンを共重合させた直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) の開発、分子量100万~600万の超高分子量ポリエチレンの開発など、汎用ポリマー材料としてよりも機能性に富むエンジニアリングプラスチックとして注目されるようになってきた。

近年、アジアの石油化学工業が急速に拡大発展し、中国やサウジアラビアなどをはじめとしたアジア新興国において巨大エチレンプラントが新增設されている<sup>3)</sup>。その背景には、中国が急速な経済成長に伴う石油化学製品の需要拡大により、エチレンプラントの新增設を行っていることと、中東産油国がコストの安い随伴天然ガスを原料とした巨大エチレンプラントを建設し、石油化学産業に参入しているためである。このような石油化学工業の拡大発展の中核に、エチレンやプロピレンの誘導品であるPEやPPなどのポリオレフィンがあり、アジアのポリオレフィン市場は世界的にも重要な位置にある。2012年現在、全世界のPEとPPの生産量はそれぞれ7713万t、5274万tに達し<sup>4)</sup>、アジアの需要はPEが40.5%、PPが50.5%であり、特に中国の需要が23.6%、28.8%と高く、世界のPE/PP市場を牽引している。

著者はすでに東アジアにおける石油化学工業について、2005年までの状況と特徴<sup>5)</sup>、東アジア諸国におけるエチレン生産能力の拡大と製造技術の変遷<sup>3)</sup>、ポリエステル繊維・プラスチック<sup>6)</sup>、ポリエステルの原料であるエチレングリコールやテレフタル酸、パラキシレンなどの現状と製造技術の変遷<sup>7)</sup> について報告した。ここでは、東アジア諸国において石油化学工業の台頭とともに本格的に工業化されたPEおよびPPをはじめとしたポリオレフィンの現状と製造技術の変遷について報告する。

## 2. ポリオレフィンの性質と利用

プラスチックは一般に金属やガラスなどと比較して軽くて柔らかく、強度はそれほど高くなく、耐熱性も低い。しかし種々の成型加工法により自在に成形することができ、成型加工性と賦型性が非常に優れている。PEとPPはポリスチレン (PS) やポリ塩化ビニル (PVC) と共に4大汎用プラスチックと呼ばれる。これらの比較のために基本物性を表1<sup>8)</sup> に、生産量を表2<sup>4)</sup> に示した。

表 1. 汎用プラスチックの基本物性<sup>8)</sup>

		ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリスチレン	ポリ塩化ビニル
密度	非晶部	0.855	0.85	1.04～1.07	1.39
(g/cm <sup>3</sup> )	結晶部	1	0.946		
ガラス転移温度 (℃)		-125	-13	100	90
結晶平衡融点 (℃)		141	188	-	

表 2. 世界の 4 大汎用プラスチックの生産量 (単位：1000t) \*1

	実績						予測		年平均成長率(%/年)	
	2005		2010		2012		2018		05～12	12～18
LDPE	34,670	23.3%	42,115	24.0%	42,696	23.5%	57,855	24.7%	3.0	5.2
HDPE	27,992	18.8%	33,224	18.9%	34,011	18.7%	44,221	18.9%	2.8	4.5
PE	62,663	42.1%	75,509	43.0%	77,135	42.5%	102,001	43.5%	3.0	4.8
PP	39,978	26.8%	50,137	28.5%	52,743	29.1%	68,802	29.3%	4.0	4.5
PS	15,255	10.2%	15,289	8.7%	14,897	8.2%	17,287	7.4%	-0.3	2.5
PVC	31,056	20.8%	34,838	19.8%	36,744	20.2%	46,344	19.8%	2.4	3.9
合計	148,952	100.0%	175,773	100.0%	181,518	100.0%	234,434	100.0%		

\*1 「世界の石油化学製品の需給動向 (対象期間2005～2018年)」<sup>4)</sup> から作成

PEとPP は結晶部と非晶部からなる半結晶ポリマーであり、PSやPVCよりも軽い。PEとPPはガラス転移温度が非常に低く、はるかに高い温度で成形するため、分子量を上げてても粘度が低く、成型加工性がPSやPVCよりも優れる。PEは結晶融点が低いため、剛性と耐熱性は劣るが、脆化温度が低く、耐低温衝撃性に優れる。一方、PPのガラス転移温度は常温付近であるため、低温で脆くなる欠点がある。PSとPVCは非晶性ポリマーであり、ガラス転移温度が高く、常温ではガラス状態であり、耐衝撃性は低い。

このような特性の下で汎用ポリマーは利用されているが、2012年現在、全世界のPEとPPの生産量はそれぞれ7,713万t (42.5%)、5,274万t (29.1%)、合計で13,000万t (71.6%) に達している。2012年までのPEとPPの年平均成長率はPSやPVCよりも高く、今後も高い成長率が維持されるものと考えられる。これは、PEやPPが化学的、熱的に安定であり、優れた耐薬品性、耐候性、衛生性を示すとともに、リユースやマテリアルリサイクルにも適した環境にやさしい材料であるためである。

### 1) ポリエチレン (PE) の性質と用途

PEは密度 (g/cm<sup>3</sup>、JIS K 6922) により、高密度PE (HDPE、0.942～)、中密度PE (MDPE、0.930～0.941)、低密度PE (LDPE、0.910～0.929) に分類される。また製造法に関しては、反応時の圧力により、高圧法 (1000～4000気圧、200～300℃)、中圧法 (30～70気圧、150～250℃)、低圧法 (数気圧～数10気圧) に分けられる。高圧法によりLDPE、中圧法によりMDPE、低圧法によりHDPEがそれぞれ得られる。MDPEは統計上HDPEとして取り扱われている。また中・低圧法でエチレンと  $\alpha$ -オレフィンの共重合体が作られるが、このものの密度や分岐構造はLDPEとHDPEの中間にあり、直鎖状低密度PE (LLDPE) と称され

ている。これらのPEの分岐構造、密度、結晶化度、融点の比較<sup>9)</sup>を表3に示した。なお、密度は成形されたPEの結晶性に関係する物性であり、密度が高いものほど結晶性は高く硬い。

表3. ポリエチレンの種類と物性<sup>9)</sup>


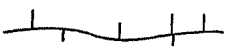

	低密度ポリエチレン	直鎖状低密度ポリエチレン	高密度ポリエチレン
	LDPE	LLDPE	HDPE
構造			
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.910~0.925	0.918~0.940	0.941~0.970
結晶化度 (%)	45~55	50~60	70~85
融点 (℃)	98~115	122~124	130~137

表3の構造にみられるように、LDPEはエチレンが直鎖状に繋がったものではなく、多くの分岐がある。そのために結晶化度が低く密度も小さくなり、融点も低い。一方、HDPEは分岐が非常に少なく結晶化度が上がり、密度も大きく融点も高くなる。LLDPEは、HDPE製造条件下で1-ブテンや1-ヘキセン、1-オクテンなどを共存させて意図的に共重合させたもので、分岐を増やし、構造や性質をLDPEとHDPEの中間にあるようにしたものである。

PEは、価格が安く、軽く、吸水性がなく、耐薬品性や電気特性も優れている。また成型性に優れ、各種成形法が適用され、日常生活の範囲内の温度であれば問題なく使用することができる。このような特長を活かして、フィルムやシート、パイプ、各種射出成型品、ボトルなどのブロー成型品などに使用され、大衆消費財を中心に用途を展開している。表4に日本でのLDPE (LLDPEを含む) とHDPEの用途別需要実績 (2013年)<sup>10)</sup>をプロピレン (PP) のそれ<sup>11)</sup>と共に示した。

表4. ポリオレフィンの用途別需要実績 (2013年)<sup>10,11)</sup>

	LDPE		HDPE		PP	
フィルム	640,700	49.00%	195,500	25.60%	464,200	21.00%
加工紙	242,400	18.50%		0.00%		0.00%
射出成形	75,700	5.80%	94,400	12.30%	1,193,000	54.10%
中空成形	41,100	3.10%	170,300	22.30%	13,900	0.60%
押出成形		0.00%		0.00%	214,900	9.70%
パイプ	18,800	1.40%	73,100	9.60%		0.00%
電線被覆	64,800	5.00%		0.00%		0.00%
フラットヤーン		0.00%	21,200	2.80%	20,800	0.90%
繊維		0.00%	36,600	4.80%	102,000	4.60%
その他	225,100	17.20%	173,600	22.70%	195,300	8.90%
国内出荷計	1,308,700	100.00%	764,700	100.00%	2,206,000	100.00%
輸出	182,700		121,600		167,300	
合計	1,491,400		886,300		2,373,300	

LDPEの主要な用途はフィルム（49.0％）と加工紙（ラミネート、18.5％）である。フィルムは透明で、柔軟性に富み、引裂き強度、引張強度に優れ、食品の包装からドラム缶の内袋まで幅広く使用されている。表4のLDPEにはLLDPEが含まれ、現在では半数を超している。LLDPEはヒートシール性の良さを生かし、米袋や食品用袋などの貼り合せフィルムとして利用されている。LDPEは工業部品などを作る射出成型（5.8％）や軟質容器などを作る中空成形（3.1％）にも使用されている。また、電気特性の良さを生かして電線被覆（5.0％）にも使用されている。

一方、HDPEでは中空成形（22.3％）や射出成型（12.3％）での利用がLDPEよりもかなり多い。これは融点がLDPEよりも高く、容器や工業部品などに使われるためである。LDPEよりも需要の少ないフィルム（25.6％）の代表的なものがスーパーなどでの買物袋である。この袋は15 $\mu$ m～25 $\mu$ mと非常に薄く、「極薄フィルム」「強化フィルム」と呼ばれる。このフィルムはLDPEのフィルムに比べ腰が強く、分子鎖が直線状で分岐の少ない構造のため縦方向（y軸）の引張強度が非常に強いが、引裂き強度に劣り一度切れ目が入るとすつと破れてしまう欠点がある。

ガス管や水道管に以前は鋼管や鉄管が使用されてきたが、最近では地震や錆に強いPE管が使われるようになった。耐用年数が50年という長期にわたるため、これらのPE管に関する技術開発研究が行われている<sup>12)</sup>。乗用車の燃料タンクのPE化も欧米をはじめとして急速に進んでいる<sup>12)</sup>。PE製燃料タンクが防食などの耐久性に優れ、長期にわたってガソリンによる大気汚染を防止できるからである。燃料タンクは中空成形により作られるが、使用されるPEは剛性が高いHDPEであり、重合時に長鎖分岐の数や分子量を制御するのに優れているクロム触媒が一般に使用されている<sup>12)</sup>。

## 2) ポリプロピレン（PP）の性質と用途

PPは融点が165～170℃の結晶性プラスチックである。図1に示すようにメチル基の配列によって立体規則的なアイソタクチック構造（上）やシンジオタクチック構造（下）をもつものと、立体規則性のないアタクチックポリマーがある。PPの性質は分子量（成型加工性、衝撃強さ、剛性）、分子量分布（成型加工性）、立体規則性（結晶化、比重）、添加剤によって変化する。PPはPEに比較して耐熱性、強さ、剛性などは大きいですが、衝撃強さは小さい。低温特性はPEの方がPPよりも優れている。

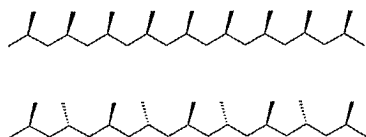


図1. ポリプロピレンの立体規則性構造

PPの比重は0.90～0.91と水よりも軽く、類似のPEよりも軽いので、軽量化やコスト面で

有利である。このような特徴により、表4に示したようにPPはフィルム（21.0%）よりも自動車部品などの製造に使われる射出成型（54.1%）が多くなっている。PPは当初から射出成型品に使われてきたが、最初は櫛、鍵ケース、コップなどの精巧性を求められないものであった。しかし、現在では家電製品、自動車、電子製品、家庭用品などの複雑な成型部品に選ばれるプラスチックに成長しており<sup>13)</sup>、多用途多機能プラスチックと呼ぶに相応しい材料になっている。

### 3. ポリオレフィン製造技術と触媒

#### 1) ポリエチレンの製造技術と触媒

高压法PEの工業化は1939年にICI社で開始され、すでに70年を経過している。重合器の形状によりオートクレーブ（Auto）型とチューブラー（Tube）型に分類され、重合開始剤として酸素または有機過酸化物を用いたラジカル重合で、長鎖分岐の多いLDPEが生成する<sup>1,14,15)</sup>。Tube型プロセスでは、100～300MPa、150～330℃で重合が行われる。重合開始剤は、長さが約1kmの管状反応器に数か所からポンプで注入される。Auto型では、100～200MPa、200℃前後で重合が行われ、Tube型に比べ圧力降下の少ない均一な反応となる<sup>15)</sup>。高压法プロセスの特徴は、溶媒を用いないこと、PEが熔融状態で得られるのでそのまま押出機に供給できること、重合時間が短いのでグレード移行時間が短く少量多品種に対応することができることである。一方、反応条件が高温・高压の過酷な条件であるのでエネルギーコストや設備コストが高い欠点がある。そのため、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合によるLLDPEにより代替化されるようになり、プラントはエチレンと酢酸ビニルとの共重合体であるEVAの製造に用いられるようになっている。

Ziegler-Natta（ZN）触媒の発見以後、60年が経過した現在まで、重合触媒は絶え間なく進歩している。それと共に製造プロセスや材料設計技術も進歩し、それぞれの技術革新を経て工業化が大きく進展している<sup>16)</sup>。1953年にZieglerは4塩化チタン（ $\text{TiCl}_4$ ）とトリエチルアルミニウム（ $\text{AlEt}_3$ ）を混合した触媒により、常温、常圧という温和な条件下でエチレンが重合してPEを生成することを偶然発見した<sup>17-20)</sup>。Zieglerらは $\text{AlEt}_3$ とエチレンの反応から高級オレフィンを合成する研究を行っていたところ、エチレンの2量化により1-ブテンが選択的に生成することを偶然に見出した。この原因がオートクレーブに残留したNiの作用であることを突き止めた彼らは、Niに替えて種々の重金属化合物を $\text{AlEt}_3$ と組み合わせてエチレンの反応を検討した。その中で、Zrのアセチルアセトン塩を用いた際にオートクレーブ内が白色固体の塊で一杯になるという思いがけない現象に出会った。この白色固体がPEであった。さらにZr以外の4、5、6族の遷移金属化合物も、特に $\text{TiCl}_4$ が高分子量のPEを与えることを明らかにした。

当時、PEは高压法で得られたLDPEしかなく、Zieglerが得たPEはLDPEよりも密度が高く、構造的にも異なるため、Ziegler触媒は世紀の大発見として注目された。Ziegler触媒によるPEの企業化は、触媒発見の翌年という驚異的な早さで実施された。最初の企業化は

1954年にイタリアのMontedison社で行われ、その翌年にドイツのHoechst社で、またフランスでは1956年にRhône-Poulenc社で相次いで企業化された。日本では1958年に三井石油化学が商業プラントを稼働させた。

さらにZiegler触媒の発見直後の1954年にイタリアのNattaにより三塩化チタン ( $\text{TiCl}_3$ ) と  $\text{AlEt}_3$  の組み合わせによるプロピレンの立体特異性重合が発見された<sup>21-23)</sup>。Ziegler触媒の発見と同時期にエチレンの重合に関して、米国Phillips Petroleum社によるPhillips触媒<sup>24)</sup> と米国Standard Oil Co.Indiana社によるStandard触媒<sup>25)</sup> が発見された。Phillips触媒はクロム (Cr) を、Standard触媒はモリブデン (Mo) を用い、それぞれ2~3MPa、3.5~10MPaの中圧下で反応は行われる。これらの触媒で得られたPEはいずれも主鎖が直鎖状のHDPEである。これらの反応はいずれも125℃以上の高温で行われ、PEは高温の溶媒に溶解した溶液重合プロセスで製造される。これに対してZiegler触媒は100℃以下の低温で活性が発現し、PEが溶液に懸濁したスラリー重合である。

これら初期の3つの触媒の遷移金属 1g当たりの生成ポリマー量 (g、触媒効率) はいずれも数kgと低く、PEを実用に供するためには触媒除去 (脱灰) プロセスが必要であった。このプロセスが複雑で、製造コストも高くなった。そこで、Ziegler触媒を高活性化させる試みがなされた。1960年代初期にShell社<sup>26)</sup> が  $\text{MgCl}_2$  を、Solvay社<sup>27)</sup> が  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  を担体として用い、 $\text{TiCl}_4$  との組み合わせにより著しく高活性化することを見出した。これ以降、Montedison社と三井石油化学<sup>28)</sup> をはじめとした多くの会社がそれぞれ特徴のある  $\text{MgCl}_2$  担持型Ti触媒を開発し、オレフィン重合用高活性触媒の開発に向けた世界的な技術競争がはじまった。このような高活性触媒を用いると触媒効率は約1000kgPE/g遷移金属と著しく高くなり、触媒を除去しなくても生成ポリマー中の触媒残渣は数ppmレベルとなり、脱灰プロセスが省略でき、製造プロセスは著しく簡略化された。

さまざまな材料ニーズに対応するためには、分子量分布や短鎖分岐の分布を幅広く変えられる材料設計技術が望まれていたが、触媒だけでこれを実現することは困難であった。そこで、重合反応器を直列または並列につないで異なった反応条件で重合を行うことにより、高分子量PEと低分子量PEをつくり、分子量分布を広くする多段重合プロセスが登場した<sup>29)</sup>。この技術は高強度フィルムやガス・水道管用などの高性能PEをつくるのに適した技術であったため大きく育ち、急速に工業界に広がっていった。

触媒が高活性化し、無脱灰プロセスが可能になると、次に登場したのが溶媒を用いない気相重合である。UCC社は1977年に高圧法低密度PE (HPLDPE) を代替するとうたい文句でエチレンと少量の  $\alpha$ -オレフィンを気相法で共重合させてLLDPEを製造するプロセスを発表した<sup>30)</sup>。流動床反応器で気相重合を行うが、反応器の中でエチレンが重合して顆粒状のポリマーが生成し、これがエチレンガスにより流動化しながら反応が進む。触媒は活性が高いだけでなく、流動化しやすいPE粒子を与える性能が要求される。そのため、既存のスラリー重合用の触媒をそのまま用いることができず、気相重合用に適した新触媒の開発が必要であった。

気相重合プロセスでは無脱灰はもちろんのこと、溶媒の除去も不要のため、HPLDPEに比較して製造コストは約1/4に、建設コストは約1/2になるといわれている<sup>31)</sup>。LLDPEの構造は表3に示したが、主鎖が直鎖であるため物性的にも高強度であり、フィルムの薄肉化が可能であり、省資源化につながるものである。LLDPEはZiegler触媒を用いた溶液重合法で1959年からDuPont Canada社で、1970年から三井石油化学で製造されており、Phillips触媒でも1960年代はじめから製造されている。

1980年代に入って、従来のZiegler触媒よりも一歩進んだ特徴を示し、特異な物性をもつPEが製造できるメタロセン触媒が登場した<sup>32,33)</sup>。メタロセン触媒は、ジシクロペンタジエニルジルコニウム（ジルコノセン）錯体に助触媒としてメチルアルミノキサン（MAO）を反応させて得られる可溶性の均一触媒（図2）であって、触媒効率は最高で105MgPE/g遷移金属にも達した<sup>34)</sup>。高活性MgCl<sub>2</sub>担持Ti触媒よりも1桁ないし2桁も上回る高活性触媒であった。この触媒を発見したKaminskyらはジルコノセンとAlR<sub>3</sub>を触媒としてエチレンの重合反応について研究している中で、多量の水を加えたところ著しい活性向上がみられることを発見した<sup>35)</sup>。KaminskyらはAlMe<sub>3</sub>と水の反応物（MAO）を単離し、これを助触媒としてジルコノセンと組み合わせてKaminsky触媒（メタロセン触媒）を完成した。

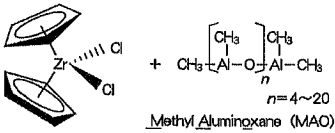


図2. メタロセン触媒の代表例

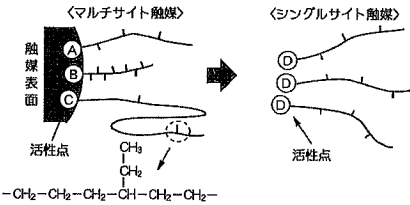


図3. 触媒と生成ポリマーの分子構造モデル

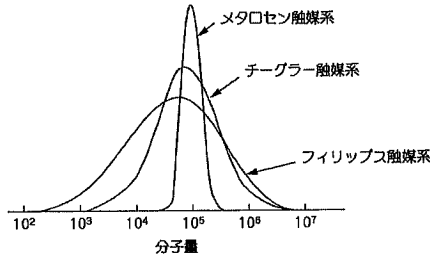


図4. 主な触媒系と分子量分布

図3に示すようにZiegler触媒が不均一な固体触媒であり、活性点はマルチサイトであるが、メタロセン触媒は均一な分子触媒であり、活性点がシングルサイトである。マルチサイトに活性点ではさまざまな分子量や分岐を持つPEが生成するが、シングルサイトの活性点では分子量分布や組成分布が狭く、均質な分子構造をもつポリマーが生成する。図4に主な触媒系と生成するPEの分子量分布を示したが、明らかにメタロセン触媒の分子量分布は狭い。メタロセン触媒により製造されたLLDPEは高強度で透明性、ヒートシール特性に優れ、新材料としての価値が認められ、高機能性PEとして1990年代半ばから工業生産されている。

分子触媒であるメタロセン触媒の出現により重合メカニズムの理解が飛躍的に進んだ。その結果、シクロペンタジエニル基誘導体 ( $\text{Cp}'$ ) 以外の配位子にも注目が集まってきた。まずは、2つの $\text{Cp}'$ の1つを他の配位子に置き換えた架橋 $\text{Cp}'$ -アミド触媒 (CGC : Constrained Geometry Catalysts) などが工業化触媒として実を結んだ。さらに $\text{Cp}'$ 配位子を全く持たないポストメタロセン触媒の開発も精力的に行われた。その結果、図5に示したようなBrookhart触媒 (Ni、Pd、1995年)<sup>36)</sup>、McConville触媒 (Ti、1996年)、FI触媒 (Ti、Zr、Hf、1997年)<sup>38)</sup>、Grubbs触媒 (Ni、1997年)、Gibson-Brookhart触媒 (Fe、Co、1998年)<sup>37)</sup> など様々な遷移金属を含む高性能な触媒が見出された<sup>39)</sup>。

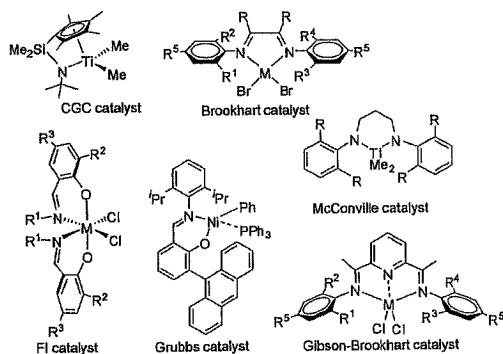


図5. 代表的なポストメタロセン触媒<sup>39)</sup>

## 2) ポリプロピレンの製造技術と触媒

1954年にNattaが触媒として $\text{TiCl}_3/\text{AlR}_3$ による高アイソタクチックなPP重合を発見<sup>22)</sup>して以来、より高性能でより洗練された触媒の開発が行われ、現在もまだ発展し続けている。初期のPP製造には $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 触媒が使われたが、NattaらはAl還元した $\text{TiCl}_3$ を用いると活性がさらに高まることを見出し<sup>40)</sup>、1959年にStauffer Chem社はこのタイプの触媒をAA- $\text{TiCl}_3$ と名づけて商業生産を開始した。この触媒が第1世代といわれており、1970年代半ばまで主流であったが、アイソタクティシティーは十分に高くなく、製造プロセスでは脱灰とアタクチック成分の除去装置が必要であった。

触媒の微細化や多孔化などにより表面積を増大させて重合活性を高める努力がなされ、

Solvay社は多孔質で表面積が大きい第2世代の $\delta$ 型 $\text{TiCl}_3$ 触媒を開発した<sup>41)</sup>。この触媒は $\text{AA-TiCl}_3$ をイソアミルエーテルで抽出処理した後、 $\text{TiCl}_4$ と反応させて合成された。表面積が4～5倍増大し、重合活性も4～5倍、アイソタクチックインデックス (II) も95%程度に達した。

第3世代の触媒は $\text{MgCl}_2$ 担持型Ti触媒に電子供与性化合物 (ED) を添加したものである。1971～1974年にかけてMontedison社<sup>42)</sup> と三井石油化学<sup>43)</sup> はそれぞれ安息香酸エチルを代表とするEDを第3成分として組み込んだ $\text{MgCl}_2$ 担持型Ti触媒を開発した。その後、1980～1981年にかけて、固体触媒調整時に加えるED (内部ドナー) ならびに重合時に加えるED (外部ドナー) の特定の組み合わせがより効果的であることが見出された。

表5.  $\text{Mg-Ti}$ 複合型ZN触媒の立体規則性能

触媒系	アイソタクチック %
$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$	30-40
$\text{MgCl}_2/\text{ED}_1/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3\text{-ED}_1$	92-94
$\text{MgCl}_2/\text{ED}_2/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3\text{-ED}_3$	97-99
$\text{MgCl}_2/\text{ED}_4/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$	96-98

ED<sub>1</sub>:安息香酸エステル、ED<sub>2</sub>:フタル酸エステル、ED<sub>3</sub>:ジアルキルジアルコキシシラン、ED<sub>4</sub>:1,3-ジエーテル

表5に示すように、内部ドナーにフタル酸エステル (ED<sub>2</sub>) を、外部ドナーにジアルキルジアルコキシシラン (ED<sub>3</sub>) を用いた触媒 (第4世代触媒と呼ばれる) が高い重合活性と高い立体規則性を示す。さらに内部ドナーに1,3-ジエーテル (ED<sub>4</sub>) を用いた触媒 (第5世代触媒) では第4世代触媒に比べ2～3倍の高活性を示す。

ZN触媒の高活性化、高立体規則性に伴い、PPの製造プロセスも触媒残渣除去、副生するアタクチックポリマーの除去工程を有するスラリー重合法から、触媒残渣、副生ポリマー除去の不要な液化プロピレンを溶媒とするバルク重合法、プロピレンをはじめとするモノマーガスを重合媒体とする気相重合法へと変遷し、プロセスの合理化、省エネルギー化がなされた。現在の主たる技術のライセンサー (プロセス) は、Basell社 (Spheripol)、Dow社 (Unipol)、NTH社 (Novolen)、三井化学 (Hypol)、Borealis社 (Borstar)、BP社 (Innovene) である<sup>44)</sup>。

自動車材料などに用いられている高機能性PPは、前段でプロピレン単独重合体を、後段でゴムの性質を有するエチレンとプロピレンの共重合体を製造する多段重合法が一般的である。また、バルク法と気相法、気相法と気相法などの組み合わせからなるプロセス技術が確立されている。さらにはBasell社のSpherizoneプロセスに代表されるユニークなプロセスが開発されている。

#### 4. 東アジアにおけるポリオレフィン製造技術の変遷

PEおよびPPの世界の地域別・国別の生産能力、生産量、需要の実績と予測<sup>4)</sup> を表6と表

7に示した。2012年現在、PEとPPの全世界の生産量はそれぞれ7713万t、5274万tに達し、今後も増大することが予測されている。全世界に対するアジアの需要比はPEが40.5%、PPが50.5%と高く、世界のPE/PP市場を牽引している。2012年のPE生産能力を見ると、アジア全体で36.7%を占め、2005～2012年の年平均成長率は中国（11.6%）、タイ（11.5%）、シンガポール（10.1%）、インド（5.9%）、韓国（3.4%）の順になっており、日本と台湾はほ

表6. ポリエチレンの世界の地域別・国別の生産能力、生産量、需要の実績と予測\*1  
(単位：1000t)

項 目	地 域	実績			予測			平均成長率(%/年)	
		2005	2010	2012	2014	2016	2018	05～12	12～18
能 力	韓国	3,722	4,300	4,695	4,935	4,935	4,935	3.4	0.8
	台湾	1,384	1,450	1,450	1,450	1,450	1,450	0.7	0
	シンガポール	1,260	1,170	2,470	2,470	2,770	2,770	10.1	1.9
	中国	6,483	10,508	14,003	16,723	17,073	18,728	11.6	5
	タイ	1,885	3,640	4,030	4,030	4,030	4,030	11.5	0
	インド	2,135	2,615	3,190	4,250	4,970	6,770	5.9	13.4
	日本	3,612	3,657	3,632	3,510	3,510	3,510	0.1	-0.6
	アジア計	22,586	29,550	35,780	39,678	41,048	44,503	6.8	3.7
	オセアニア計	410	410	420	420	420	420	0.3	0
	欧州	17,669	17,329	16,576	16,126	16,001	16,001	-0.9	-0.6
	中東	6,997	14,237	17,122	18,702	19,702	21,665	13.6	4
	アフリカ	1,230	1,365	1,365	1,365	1,365	1,365	1.5	0
	C I S	1,495	2,188	2,368	2,368	2,923	3,673	6.8	7.6
	北米計	18,982	18,948	18,869	19,249	20,164	23,684	-0.1	3.9
	中南米計	4,571	5,213	5,073	5,073	6,263	7,263	1.5	6.2
生 産	能力総合計	73,940	89,240	97,573	102,981	107,886	118,574	4	3.3
	韓国	3,724	4,074	4,191	4,300	4,375	4,375	1.7	0.7
	台湾	1,178	1,234	969	1,240	1,240	1,240	-2.8	4.2
	シンガポール	1,248	1,121	1,321	2,368	2,652	2,648	0.8	12.3
	中国	4,755	10,428	10,171	14,027	15,748	18,503	11.5	10.5
	タイ	1,660	2,263	3,114	3,029	3,125	3,113	9.4	0
	インド	2,000	2,693	2,320	3,271	4,309	5,875	2.1	16.7
	日本	3,205	2,900	2,579	2,561	2,503	2,462	-3.1	-0.8
	アジア計	19,241	26,306	26,123	32,375	35,641	39,980	4.5	7.3
	オセアニア計	340	367	355	355	360	360	0.6	0.2
	欧州	14,176	13,638	12,095	11,848	11,686	11,023	-2.2	-1.5
	中東	6,298	10,961	14,572	15,816	17,096	19,628	12.7	5.1
	アフリカ	1,039	1,225	969	1,095	1,275	1,329	-1	5.4
	C I S	1,442	1,774	1,657	1,728	1,834	1,945	2	2.7
	北米計	16,551	17,208	17,069	17,398	18,511	21,310	0.4	3.8
需 要	中南米計	3,576	4,030	4,295	4,481	5,652	6,426	2.7	6.9
	生産総合計	62,663	75,509	77,135	85,096	92,055	102,001	3	4.8
	韓国	1,751	1,984	2,035	2,060	2,060	2,060	2.2	0.2
	台湾	692	713	718	790	790	790	0.5	1.6
	シンガポール	124	113	94	100	107	116	-3.9	3.6
	中国	10,082	17,685	17,815	20,413	22,160	24,057	8.5	5.1
	タイ	1,086	1,241	1,367	1,483	1,626	1,782	3.3	4.5
	インド	1,770	3,336	3,355	4,223	5,265	6,579	9.6	11.9
	日本	2,973	2,636	2,607	2,642	2,661	2,660	-1.9	0.3
	アジア計	20,499	30,105	30,573	34,574	37,837	41,604	5.9	5.3
	オセアニア計	580	740	555	565	575	580	-0.6	0.7
	欧州	16,322	16,480	12,952	13,090	13,551	14,028	-3.2	1.3
	中東	1,572	3,187	5,267	6,054	6,816	7,595	18.9	6.3
	アフリカ	1,927	2,393	3,078	3,551	3,983	4,608	6.9	7
	C I S	1,568	2,039	2,156	2,249	2,386	2,532	4.7	2.7
需 要	北米計	14,022	13,316	14,450	15,091	16,175	16,830	0.4	2.6
	中南米計	4,543	4,780	6,428	7,047	7,626	8,258	5.1	4.3
	需要総合計	61,033	73,040	75,459	82,221	88,950	96,034	3.1	4.1

\*1 「世界の石油化学製品の需給動向（対象期間2005～2018年）」<sup>4)</sup> から作成

ばゼロに近い。2018年までにはインド（13.4%）が大幅に、中国（5.0%）は減速して成長することが見込まれているが、他の国の成長はほとんど認められていない。これはアジア諸国のPE生産は中国向けの輸出を目的としたもので、中国の生産体制が整うにつれ、輸出ニーズが減退することと関連している。実際に韓国の生産量は需要の2倍以上になっていることから明白である。

表7. ポリプロピレンの世界の地域別・国別の生産能力、生産量、需要の実績と予測<sup>\*1)</sup>  
(単位：1000t)

項 目	地域	実績			予測			平均成長率(%/年)	
		2005	2010	2012	2014	2016	2018	05~12	12~18
能 力	韓国	2,893	3,840	4,290	4,290	4,290	4,290	5.8	0
	台湾	1,270	1,330	1,330	1,330	1,330	1,330	0.7	0
	シンガポール	745	965	1,415	1,415	1,415	1,415	9.6	0
	中国	5,221	11,092	13,312	16,732	19,582	19,582	14.3	6.6
	タイ	1,250	1,950	1,950	1,950	2,050	2,050	6.6	0.8
	インド	1,895	3,700	4,300	4,740	5,440	5,840	12.4	5.2
	日本	3,090	3,298	3,070	2,913	2,891	2,891	-0.1	-1
	アジア計	17,784	27,845	31,492	35,565	39,563	39,963	8.5	4.1
	オセアニア計	280	345	310	130	130	130	1.5	-13.5
	欧州	11,009	10,899	10,930	10,930	10,930	10,930	-0.1	0
	中東	2,050	7,460	7,794	9,154	9,154	9,154	21	2.7
	アフリカ	647	1,407	1,377	1,377	1,377	1,377	11.4	0
	C I S	530	860	860	1,540	1,680	2,490	7.2	19.4
	北米計	8,284	8,083	7,857	7,857	10,457	10,457	-0.8	4.9
	中南米計	2,585	3,624	3,738	3,795	3,833	4,283	5.4	2.3
生 産	能力総合計	43,169	60,523	64,358	70,348	77,124	78,784	5.9	3.4
	韓国	2,893	3,806	3,850	4,100	4,100	4,100	4.2	1.1
	台湾	1,097	1,215	1,020	1,300	1,300	1,300	-1	4.1
	シンガポール	745	933	1,123	1,387	1,387	1,360	6	3.2
	中国	5,020	9,085	10,643	13,720	16,449	19,190	11.3	10.3
	タイ	1,167	1,370	1,590	1,801	1,890	1,871	4.5	2.7
	インド	1,670	2,900	3,692	4,396	4,624	5,490	12	6.8
	日本	3,063	2,709	2,390	2,220	2,200	2,190	-3.5	-1.4
	アジア計	16,689	23,078	25,477	30,428	33,519	37,410	6.2	6.6
	オセアニア計	260	257	240	120	120	120	-1.1	-10.9
	欧州	10,123	9,848	9,448	8,990	8,684	8,674	-1	-1.4
	中東	1,640	5,368	6,264	6,938	7,518	7,855	21.1	3.8
	アフリカ	563	806	868	947	983	1,009	6.4	2.5
	C I S	461	799	718	749	794	843	6.5	2.7
	北米計	7,957	7,460	6,802	7,315	9,411	9,411	-2.2	5.6
需 要	中南米計	2,285	2,521	2,926	2,968	2,961	3,481	3.6	2.9
	生産総合計	39,978	50,137	52,743	58,454	63,991	68,802	4	4.5
	韓国	1,291	1,410	1,574	1,580	1,580	1,580	2.9	0.1
	台湾	528	548	580	625	625	625	1.4	1.3
	シンガポール	81	20	26	27	29	32	-15	3.5
	中国	8,164	12,984	14,533	16,850	19,280	22,063	8.6	7.2
	タイ	842	1,141	1,266	1,373	1,506	1,650	6	4.5
	インド	1,412	2,610	3,072	3,717	4,613	5,755	11.7	11
	日本	2,720	2,401	2,396	2,202	2,236	2,281	-1.8	-0.8
	アジア計	16,356	22,765	25,460	28,618	32,371	36,756	6.5	6.3
	オセアニア計	288	367	300	300	290	280	0.6	-1.1
	欧州	10,315	11,304	8,875	9,003	9,363	9,735	-2.1	1.6
	中東	1,321	1,789	3,627	4,076	4,579	5,145	15.5	6
	アフリカ	952	1,346	1,467	1,648	1,852	2,081	6.4	6
	C I S	524	990	957	998	1,059	1,123	9	2.7
	北米計	7,181	5,769	6,070	6,567	6,951	7,440	-2.4	3.5
	中南米計	2,619	3,309	3,678	3,985	4,317	4,519	5	3.5
	需要総合計	39,556	47,639	50,434	55,195	60,782	67,080	3.5	4.9

\*1 「世界の石油化学製品の需給動向（対象期間2005～2018年）」<sup>4)</sup> から作成

同様にPPについて見ると、アジアで48.9%となっており、2005～2012年の年平均成長率は中国（14.3%）、インド（12.4%）、シンガポール（9.6%）、タイ（6.6%）、韓国（5.8%）の順になっており、日本と台湾はほぼゼロになっている。2018年までには中国（6.6%）とインド（5.2%）は減速して成長することが見込まれているが、他の国の成長はほとんど認められていない。生産と需要のギャップは韓国、台湾、シンガポールで顕著に認められている。

1) 日本

日本が初めてPEを入手したのは、1942年米軍B29に搭載されていたレーダーのリード線被覆であった。海軍は電気試験所、京都大学、大阪大学にPEの製造を緊急委嘱し、実験室規模ではPEの合成に成功していた。1944年にパイロットプラントが日本窒素水俣工場に建設され、1,800気圧、220℃、1バッチで100gのPEを得ていたが、本格的生産を見込んだプラントは1945年5月に空襲で完全に破壊された。戦後の1951年に京都大学が住友化学と共同で小規模プラントの運転に成功し、1954年には住友化学新居浜製造所に3t/m能力のパイロットプラントを建設したが、エンジニアリング技術に弱かった当時の日本では大型プラントの建設は困難であった。PE需要が急速に増大する中で、住友化学は独自技術をもつにもかかわらずICI社から技術導入し、1958年3月に大江工場（11,000t/y）で生産を始めた。その後、国内需要の急激な伸びに対応するため、1965年に117,000t/y能力に増強し、1967年には新鋭の千葉工場を稼働させた。

このような状況の中で日本国内各社も外国技術を導入し、高圧法PE生産に参入した。1959年に三菱油化四日市（BASF法）、1962年に三井ポリケミカル（DuPont法）、日本ユニカー（UCC法）、旭ダウ（ダウ法）、1964年に宇部興産（ダート法）、1966年に東洋曹達（ナショナル・ディスティラーズ法）、1968年に日本石油化学（ダウ法）、1969年に昭和油化（エチレン・プラスチック法）、1970年には三菱化成（ガルフ・オイル法）が相次いで技術導入を行い、日本は世界各国のPE技術の展示場になった。しかしこのような技術導入により、日本の高圧法PE製造技術は大発展を遂げることになり、技術導入の初期にあつては高圧反応器や攪拌器用モーター、超高圧圧縮機などはすべて輸入品であったが、数年ならずしてこれらの機器はすべて国産化された。それと共に導入技術の改良、精緻化が進められ、住友化学では自社独自の技術を海外に供与するようになった。現在のLDPEの生産能力と製造技術を表8に、LLDPEとHDPE、PPのそれとともに示した。

表8. 日本のポリオレフィン設備の生産能力（t/y）と製造技術\*1

会社名	工場	生産能力		製造技術		
LDPE						
日本ポリエチレン	鹿島	62,100	1	BASF		
日本ポリエチレン	水島	65,400	2	Gulf		
日本ポリエチレン	大分	124,700	3	Auto/CdF		
日本ポリエチレン	川崎	35,000	1	Tube/El Passo (Rexaal)		
日本ポリエチレン	川崎	59,000	2	Tube/El Passo (Rexaal)		

日本ユニカー	川崎	180,000	5	Tube/UCC		
住友化学	千葉	78,000	2	Auto/Tube Sumitomo, EVA		
住友化学	千葉	104,000	3	Auto/Tube Sumitomo		
三井・デュポン ポリケミカル	大竹	60,000	1	Auto/DuPont		
	千葉	110,000	1	Auto/DuPont		
東ソー	南陽	103,000	3	Auto/USI, EVAも		
東ソー	四日市	80,000	2	Auto/USI, 機能性コポリマー		
宇部丸善ポリエチレン	千葉	68,000	4	ダート法		
宇部丸善ポリエチレン	千葉	35,000	1	ダート法／自社、EVAに		
宇部丸善ポリエチレン	千葉	20,000	1	ダート法／自社、EVAに		
旭化成ケミカルズ	水島	120,000	2	Auto & Tube /Dow		
合計		1,304,200				
LLDPE						
日本ポリエチレン	鹿島	168,000	1	Unipol		
日本ポリエチレン	鹿島	92,300	1	Unipol		
日本ポリエチレン	川崎	50,000	1	Nisseki Gas phase	m-触媒	
日本ポリエチレン	水島	53,300	1	ExxonMobil	m-触媒	1999
日本エポリュー	千葉	300,000	1	Mitsui Gas	m-触媒	2001
プライムポリマー	市原	85,000	1	Mitsui solution	m-触媒	
プライムポリマー	市原	11,000	2	mitsui slurry		
プライムポリマー	姉崎	60,000	1	DSM solution		1986
住友化学	千葉	100,000	1	Sumitomo Gas	m-触媒	1998
住友化学	千葉	33,000	1	Auto/CdF process	自社+m-触媒	2002
東ソー	四日市	31,000	1	CdF法	m-触媒	
宇部丸善ポリエチレン	千葉	50,000	1	BP Gas	m-触媒	1989
日本ユニカー	川崎	72,000	1	Unipol		
合計		1,105,600				
HDPE						
日本ポリエチレン	川崎	125,400	1	Nisseki slurry		
日本ポリエチレン	川崎	52,000	1	ShowaDenko Loop		
日本ポリエチレン	水島	64,000	1	Mitsubisi slurry		
日本ポリエチレン	水島	30,000	1	Mitsubisi slurry		
日本ポリエチレン	大分	117,000	1	ShowaDenko Loop	Z-N/Cr cat	
日本ポリエチレン	大分	83,000	1	ShowaDenko Loop	Cr cat	
プライムポリマー	市原	87,000	1	Mitsui slurry		
プライムポリマー	市原	116,000	1	Mitsui slurry	m-Cat	
プライムポリマー	姉崎	130,000	1	Mitsui /Idemitsu slurry		
三井化学	岩国	3,000	1	Mitsui slurry		
旭化成ケミカルズ	水島	47,000	1	Asahi slurry/Dow Insite	m-Cat	
旭化成ケミカルズ	水島	116,000	1	Asahi slurry		
東ソー	四日市	125,000	1	ShowaDenko Loop		
丸善ポリマー	千葉	111,000	1	Nissann Maruzen slurry		
JNC石油化学	千葉	63,100	1	Chisso slurry		
日本ユニカー	川崎	60,000	1	UCC法、Unipol		
合計		1,329,500				
PP						
プライムポリマー	市原	90,000	1	Mitsui slurry		1969
プライムポリマー	市原	133,000	1	Hypol (バルク気相法)		
プライムポリマー	姉崎	250,000	3	Sumitomo slurry		
プライムポリマー	姉崎	150,000	1	BASF Gas/Own		
プライムポリマー	大阪	148,000	2	Toatu Bulk	m-Cat	
プライムポリマー	大阪	300,000	1	Hypol-2		

徳山ポリプロ	徳山	200,000	1	Hypol-2		2003
日本ポリプロ	鹿島	106,000	1	MPC slurry		
日本ポリプロ	鹿島	150,000	1	Unipol		
日本ポリプロ	鹿島	300,000	1	Chisso Gas (Horizon process)		2009
日本ポリプロ	五井	92,000	1	Chisso Gas		
日本ポリプロ	五井	158,000	2	Chisso slurry		
日本ポリプロ	川崎	89,000	1	Hypol (バルク気相法)		
日本ポリプロ	四日市	80,000	1	Chisso Gas	m-Cat	
日本ポリプロ	水島	100,000	1	Diapol (Mitsubishi)	m-Cat	
サンアロマー	大分	77,000	1	昭電/Basell法		
サンアロマー	大分	141,000	1	昭電/Basell法		
サンアロマー	川崎	127,000	1	三井化学気相法		2007
住友化学	千葉	146,000	1	Sumitomo Gas		2004年拡張
住友化学	千葉	170,000	1	Sumitomo Gas		2005年拡張
合計		3,007,000				

\*1 文献<sup>45)</sup> から作成

1990年代後半に始まった世界的なM&Aを通して、欧米の石油化学工業では1社でLDPE生産500万t（ダウ・ケミカル）、PP生産600万t（バセル）といった巨大企業が出現し、日本では全体でもその1社に遠く及ばないという状況となり、ポリオレフィン事業の統合が行われた。その結果表8に示したように、PEの製造では日本ポリエチレン、日本ユニカー、住友化学、三井デュボンポリケミカル、東ソー、宇部丸善ポリエチレン、旭化成ケミカルズ、プライムポリマー、三井化学、丸善ポリマー、JNC石油化学の11社に、PPではプライムポリマー、徳山ポリプロ、日本ポリプロ、サンアロマー、住友化学の5社に統合され、統合前の各社の技術を継承し、製造を行っている。

現在、LDPEの製造では、日本ポリエチレンがBASF、Gulf、Auto/Cdf、Tube/El Passo法、日本ユニカーがUCC法Tube、住友化学は自社技術でAuto/Tube、三井デュボンポリケミカルがDuPont法Auto、東ソーがUSI法Auto、宇部丸善ポリエチレンがダート法改良（現在はEVA製造に転換）、旭化成ケミカルズがDow法を実施している。

HDPEに関しては、三井化学工業がZiegler触媒（1959年）、昭和油化がPhilips触媒（1959年）、古川化学工業がStandard触媒（1960年）で生産を始めた。また、PPに関してはNatta触媒を工業化したMontecatini社から三井化学、三菱油化、住友化学が製造技術を導入し、1962～1963年に生産を開始した。これらの初期の触媒は、活性が低かったため、触媒残渣を除去する脱灰や市場性のない副生品アタクチックPPの除去が必要であった。これらの課題を解決するため、重合触媒の活性向上のための研究開発が行われ、三井石油化学のMgCl<sub>2</sub>担持型Ti触媒などの高活性触媒が開発された。現在、表8に示したように日本ポリエチレンが日石スラリー、昭和電工ループ、三菱化成スラリー、プライムポリマーが三井化学スラリー、三井化学・出光スラリー、旭化成ケミカルが自社スラリー、東ソーが昭和電工ループ、丸善ポリマーが日産・丸善スラリー、JNC石油化学がチッソスラリー、日本ユニカーがUnipolでHDPEを製造している。昭和電工ループのCr系触媒を除いてはすべてTi系触媒である。

LLDPEの生産はTi系触媒を用いてエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合で行われたが、現在

ではメタロセン触媒が多く用いられている。メタロセン触媒による気相法PEは、三井石油化学がExxon Chemical社の触媒特許をもとに技術を確認し、その触媒を宇部興産にライセンスして生産を開始した。その後、住友化学との合弁会社日本エポリューが1998年に20万t/yの気相法プラントを稼働させ高機能性PEエポリューを生産した。同じ年に日本ポリケムもカーネルを、日本ポリオレフィンもハーモレックスを独自技術で生産を開始した。プライムポリマーは、シンガポールで合弁会社を設立し、エポリューの製造（30万t/y）・販売事業を行い、成長著しいアジア市場の需要取り込みを行っている<sup>46)</sup>。

プロピレンの重合方式からみると、1970年代まではスラリー法やバルク法が主流であったが、1970年頃にBASFが早くも気相法の第3世代製法を開発、1980年前後に米カンタム、英ICI、米アモコも開発した。また、1970年代後半にはソルバーなどがバルク法で第2世代法を開発、米エルパソもブロックコポリマー製法としてバルク気相法を開発している。日本における気相法は、1987年にチッソがアモコ技術を母体にチッソ石油化学・五井で、1990年には四日市ポリプロの新設備に採用、出光石油化学はBASF技術で1988年に生産を開始した。日本は欧米に比べ工業用途の多いコポリマーの生産比率が高く、技術的にも世界をリードしている。現在、プライムポリマーが三井スラリー、住友スラリー、東圧バルク（メタロセン触媒）、BASF気相、Hypol、Hypol-2で、徳山ポリプロがHypol-2で、日本ポリプロがMPCスラリー、チッソスラリー、Unipol、チッソ気相、Hypol、メタロセン触媒によるチッソ気相と三菱Diapolなどほぼ国産技術でPPを製造している。

2) 韓国

韓国では、韓洋化学が1972年に韓国最初の蔚山コンプレックスでDow ChemicalからAuto法を導入してLDPE（5万t/y）を初めて生産し、1979年には麗川コンプレックスでもDow社Tubeを導入した設備（10万t/y）を完成させた。現在、LDPEは表9に示したように韓火化学が韓洋化学の設備を継承し、さらにはICI社のAuto法で、LG ChemがCdF（Auto）、Basell（Tube）、Philips技術で、湖南石油化学がExxonMobil（Auto）で、三星-Totalが三菱（Tube）で製造している。それぞれ外国技術であるが、1980年以降は国内企業がエンジニアリングを担当している。

表9. 韓国のポリオレフィン設備の生産能力（t/y）と製造技術\*1

会社名	工場	生産能力		製造技術	エンジニアリング	開始
LDPE						
韓火化学	蔚山	86,000	2	Auto /Dow		1972
韓火化学	麗川	197,000		Tube /Dow	Fluor/大林産業	1980
韓火化学	麗川	130,000		Auto /ICI	Simon-Carrves	1993
LG Chem	麗川	100,000	2	Auto /CdF	LG Engg	1990
LG Chem	大山	60,000	1	Tube /Basell	現代	1991
LG Chem	大山	60,000	1	Phillips	現代	1997
湖南石油化学	大山	110,000	1	Auto /ExxonMobil	現代/Salzgitter	1997
三星-Total	大山	155,000	2	Tube /Mitsubisi	日立/KECL/信和	1991
合計		898,000				
HDPE						

大韓油化	溫山	165,000	1	Amoco/Chisso slurry	チッソエンジニアリング	1976
大韓油化	溫山	165,000	1	Amoco/Chisso slurry	チッソエンジニアリング	1980
大韓油化	溫山	200,000	1	Amoco/Chisso slurry	チッソエンジニアリング	1989
SK Global Chemical	蔚山	210,000		Mitsui Slurry	大林産業	1996
三星-Total	大山	170,000	1	Mitsui Slurry	大林産業	1991
LG Chem	大山	190,000	1	Phillips Loop	千代田	1991
LG Chem	麗川	180,000		Hoechst Slurry		1992
LG Chem	麗川	220,000		Hoechst Slurry		1996
湖南石油化学	麗川	110,000	1	Mitsui Slurry	三井造船	1979
湖南石油化学	麗川	110,000	1	Mitsui Slurry	三井造船	1991
湖南石油化学	麗川	180,000	2	Mitsui Slurry	大林産業	1999
大林産業	麗川	130,000	1	Phillips	千代田/現代	1989
大林産業	麗川	120,000	1	UNIPOL	千代田/現代	1992
大林産業	麗川	160,000	1	Spherilene		1994
合計		2,310,000				
LLDPE						
湖南石油化学	大山	290,000	2	Unipol	TEC/現代	1989
湖南石油化学	大山	130,000	1	Unipol		1997
SK Global Chemical	大山	180,000		Sclair	Lummus/大林産業	1990
LG Chem	大山	70,000		DSM/Stamicarbon solution	John Brown/現代	1992
韓火化学	麗川	130,000	1	Spherilene/Daelim, LL/HDPE	大林産業	1996
韓火化学	麗川	115,000	1	Unipol, LL/HDPE		1996
韓火化学	麗川	110,000	1	Unipol		1994
三星-Total	大山	125,000	1	BP Gas ZN/m-Cat		1994
合計		1,150,000				
PP						
大韓油化	溫山	150,000	1	Amoco/Chisso slurry	チッソエンジニアリング	1972
大韓油化	溫山	160,000	1	Amoco/Chisso slurry	チッソエンジニアリング	1978
大韓油化	溫山	160,000	1	Amoco/Chisso slurry	チッソエンジニアリング	1988
暁星	蔚山	120,000	1	Hypol		1991
暁星	蔚山	148,000	1	Unipol	TEC	1996
SK Global Chemical	蔚山	195,000	1	Spheripol		1990
SK Global Chemical	蔚山	195,000	1	Spheripol		1996
LG Chem	大山	380,000	1	Spheripol	三井造船/現代	1991
三星-Total	大山	150,000	1	Hypol	大林産業	1991
三星-Total	大山	150,000	1	Hypol	大林産業	
三星-Total	大山	370,000	1	Spherizone		2008
GS Caltex	麗川	180,000	1	Unipol	大林産業/LG Chem	1988
湖南石油化学	麗川	60,000	1	Mitsui Toatsu Slurry	KECL/TEC	1979
湖南石油化学	麗川	100,000	2	Spheripol	KECL/TEC	1989
湖南石油化学	麗川	200,000	3	Hypol	三星Engg	2001
湖南石油化学	大山	250,000	2	Spheripol	現代	1997
湖南石油化学	大山	250,000	1	Spheripol	現代	2008
PolyMirae	麗川	170,000	1	Spheripol	大林産業	1992
PolyMirae	麗川	170,000	1	Spheripol	大林産業	1993
PolyMirae	麗川	200,000	1	Spheripol	三星Engg	1997
PolyMirae	麗川	160,000	1	Spheripol	大林産業	1997
合計		3,918,000				

\*1 文献<sup>45)</sup> から作成

HDPEは、1976年に大韓油化が蔚山にAmoco/Chissoスラリー技術で7万t/y設備を稼働

させ、1979年には湖南石油化学が三井スラリーで7万t/y設備を稼働させた。いずれも日本の技術で、エンジニアリングもチッソと三井造船が担当した。その後、需要の拡大と共に、現在ではそれぞれ16.5万t/y、11万t/yに拡張されている。現在までにこれらの企業が新工場を建設し、さらにはSK Global Chemicalや三星-Total、LG Chem、大林産業が参入し、三井スラリー（6系列）、Amoco/Chissoスラリー（3系列）、Hoechstスラリー（2系列）、Phillips（2系列）、Unipol、Spherilene技術で稼働している。1989年以降の設備建設では国内企業がエンジニアリングを担当し始めている。

LLDPEの生産は1990年頃から始まり、湖南石油化学がUnipolで、SK Global ChemicalがSclairで、LG ChemがDSM/Stamcarbon溶液で、韓火化学がSpherilene/大林、Unipolで、三星-TotalがBP Chemical技術でLLDPEを生産している。世界的に始まったメタロセン触媒を用いたLLDPE製造の影響を受け、2003年には韓火石油化学がLLDPE製造技術で米国イーストマンコダックと提携し<sup>47)</sup>、2010年にはSK Global Chemicalが触媒からプロセス、製品設計まで全体を自社技術で開発した高機能ポリエチレンNexleneを発表している<sup>48)</sup>。Nexleneは衝撃に強く、透明性に優れ、加工性もよいため、高機能フィルム、自動車内装、靴、ケーブルの絶縁などに使われるという。このシステムは溶液法のため、1-octeneをモノマーとしてポリオレフィンエラストマーの生産も可能である。SKはこの最新ポリエチレン技術を使って高機能ポリエチレン製品を製造するため、SABICと50/50JVを設立する合弁契約を2014年5月26日に調印している<sup>48)</sup>。第一工場はSKが最近蔚山に完成し、5月に生産を開始した年産23万トンのプラントで、メタロセンLLDPEとポリオレフィンプラスチック、ポリオレフィンエラストマーを製造する。

PP生産は1972年に大韓油化が蔚山でAmoco/Chissoスラリー技術の3万t/y設備で最初に始め、1979年には湖南石油化学が麗川で三井東庄スラリー技術の8万t/y設備で行った。設備のエンジニアリングは前者が日本のチッソエンジニアリング、後者が日本の東洋エンジニアリングと韓国のKECLが行っている。その後、1980年代後半から参入ラッシュが起り、現在では8社21設備で製造されている。BasellのSpheripol（11系列）とSpherizone、三井化学のHypol（6系列）、Amoco/Chissoスラリー（3系列）、Unipol（2系列）が稼働している。表9から明らかなようにエンジニアリングは大林産業や現代、三星Enggなどが担当するようになっている。また、三星トタルは2005年にPP製造用触媒を国内で初めて開発し、商業生産を開始している<sup>49)</sup>。イタリア、米国、日本、中国に次いで世界では5番目になるという。ポリ未来は2008年に麗川のSpheripol生産ラインにBasellのMetecenePP技術を導入している<sup>50)</sup>。メタロセン触媒を用いたPP生産は韓国で初めてである。

### 3) 中国

中国は1978年末に改革開放政策を掲げて市場経済化に踏み出した。石油化学産業についても1981年からの第6次5カ年計画以前は見るべきものがなかったが、第6・7次の1980年代に大慶や上海など5カ所にエチレン30万t設備を建設した。しかし、それらの大型設備から川下に至る態勢が不備であったため、大型化のメリットを生かせなかった。こうして第10

次5カ年計画に至るが、同計画はエチレン能力を900万t以上に拡大して国内の充足率を46%から60%以上に高める政策を掲げた。この自給率アップは、予想を上回る需要の拡大で結果的に実現できなかったが、巨大外資が合併で石油および石油化学事業に参入することになる<sup>51)</sup>。

外資系石油化学プロジェクトは1997年にシェルと中国海洋石油（CNOOC）の広東、2000年にBASFと中国石油化工（SINOPEC）の南京、2001年にBPとSINOPECの上海、2004年にエクソンモービルおよびサウジアラムコとSINOPECの福建での合弁会社がそれぞれ設立された。これらの外資プロジェクトは、エチレン60万～90万t規模であり、2005年に南京と上海、2006年に広東が完成し、福建は2008年の完成となった。これらの建設を通してプラントの一部機器は現地のエンジニアリング会社が調達するなど、中国企業のプラント建設技術が著しく進歩し、第11次計画の新增設は中国国内企業が中心となって実施することにつながった<sup>51)</sup>。

表10. 中国のポリオレフィン設備の生産能力と製造技術\*1

	会社名	位置	製造技術		能力	開始
	LDPE					
1	茂名石油化工公司	広東省茂名市			250	2007
2	蘭州化学工業公司	甘肅省	Lupotech-T(Basell)	1	200	2007
3	中海シェル石油化学	広東省惠州市	Tube/Basell	1	250	2006
4	中国天化工	黒龍江省大慶	Tube/Lupotech T	1	200	2005
5	BASF-YPC Co.	南京市	Tube/Basell	2	400	2005
6	上海石油化工総廠	上海市	Tube		100	2005
7	北京燕華石化公司	北京市燕山	Tube/Exxon	1	200	2002
	HDPE					
1	中国天化工	黒龍江省大慶	n.a.	1	250	2013
2	中国天化工	黒龍江省大慶	n.a.	1	300	2013
3	Sinopec SABIC Tianjin Petrochemical Co.	天津市	Innovene-S		300	2010
4	シノベック鎮海煉油化工	浙江省寧波市	Unipol	1	450	2010
5	撫順石油化工公司	遼寧省撫順	Hostalen(bi-modal)	1	350	2009
6	華錦化工	遼寧省盤錦	Innovene-S		300	2009
7	福建煉油化工	福建省泉州		1	400	2009
8	新疆独山子石化	新疆省	Innovene-S	1	300	2009
9	吉林化学工業公司	吉林省	Hostalen(bi-modal)	1	300	2008
10	茂名石油化工公司	広東省茂名市	CPC Loop	2	350	2007
11	上海寶科石油化工	上海市	Phillips PF	1	350	2005
12	揚子石化公司	南京市	Unipol		200	2002
13	蘭州化学工業公司	甘肅省	Mitsui Slurry	1	70	2002
	LLDPE					
1	撫順石油化工公司	遼寧省撫順	n.a.	1	450	2011
2	Sinopec SABIC Tianjin Petrochemical Co.	天津市	n.a.		300	2009
3	福建煉油化工	福建省泉州	Unipol	1	400	2009
4	新疆独山子石化	新疆省	n.a.	1	550	2009
5	蘭州化学工業公司	甘肅省	Unipol	1	300	2007
6	中海シェル石油化学	広東省惠州市	Basell/Lupotech-G	1	200	2006
7	北京燕華石化公司	北京市燕山		1	200	2005

8	上海賓科石油化工	上海市	BP Gas-Innovene	1	263	2005
	PP					
1	大慶煉化	黒龍江省大慶	Spherizone	1	300	2012
2	浙江鴻基石化	浙江省	ZHG (国産技術)		120	2011
3	中原石油化工聯合	河南省	n.a.	1	100	2011
4	撫順石油化工有限公司	遼寧省撫順	Unipol-P	1	300	2010
5	Sinopec SABIC Tianjin Petrochemical Co.	天津市	Spherizone	1	450	2010
6	シノベック鎮海煉油化工	浙江省寧波市	Sinopec	1	300	2010
7	華錦化工	遼寧省盤錦	Spheripol Licensed		250	2009
8	福建煉油化工	福建省泉州	Exxon	1	450	2009
9	大唐国際発電	内蒙古自治区			460	2009
10	陝西延長石油	陝西省	Basell	1	100	2009
11	新疆独山子石化	新疆省	Innovene-P(横型気相法)	2	550	2009
12	青島煉油化工	山東省	n.a.	1	200	2008
13	浙江聚龍石化	浙江省	Spheripol serial loop	1	300	2008
14	台湾塑膠	浙江省寧波市	Novelone Gas	2	450	2008
15	茂名石油化工有限公司	広東省茂名市	spheripol	1	300	2007
16	蘭州化学工業公司	甘肅省	Spheripol	1	300	2007
17	大連石油化工有限公司	遼寧省大連	Spheripol(B-B)	1	200	2006
18	浙江聚龍石化	浙江省	Spheripol	1	300	2006
19	中海シェル石油化学	広東省惠州市	Spheripol	1	250	2006
20	大慶煉化	黒龍江省大慶	Basell Tech	1	300	2005
21	上海賓科石油化工	上海市	n.a.	1	250	2005
22	シノベック鎮海煉油化工	浙江省寧波市	n.a.	1	200	2005
23	上海石油化工有限公司総廠	上海市	Spheripol	1	200	2004
24	揚子石化公司	南京市	Innovene Gas	1	220	2002

#### \*1 文献<sup>45)</sup> から作成

中国において2000年以降に建設稼働したポリオレフィン設備の生産能力と製造技術を表10に示した。2000年以降に新設されたポリオレフィン設備のほとんどが20万～45万t/yと大型化している。一般に中国では、中・小型設備は国産技術で、大型生産設備は主として導入技術で対応しようとしている。国産技術による比較的早い例としては、上海石油化工のHDPE（10万t/y、スラリー、1965年）やBaling PetrochemicalのPP（2万t/y、バルク、1971年）などがある。

初めてのポリオレフィンの外国技術導入例は日本の三井石油化学から北京燕華石化のPP設備（8万t/y、2系列、三井スラリー、1976年）である。この設備には第1世代の触媒が使われ、1986年には第2世代HY-HS-II型の高性能触媒が導入されている<sup>52)</sup>。三井石油化学はその後液相バルクと気相バルクを組み合わせたHypolプロセスを開発したが、中国にもHypolプロセスは7例導入され、触媒はHY-HS-II型である。

中国でのPP導入技術の中でHimont社のSpheripol技術が最も多く、最近の国産化設計の設備にもこの技術が多く採用されている<sup>52)</sup>。Himont社（現Basell社）は1950年代からPP生産プロセスとその触媒を開発し、1981年に液相リング・カンナルと気相流動床反応器を組み合わせたSpheripolプロセスを開発した。最初の導入例は1991年の齊魯石油化工の設備（7万t/y）であり、2000年以降（表10）にも8例がある。また、その改良型であるSpherizone<sup>53)</sup>

も2例がある。また、華錦化工（25万t/y、2009年）はSpheripolのライセンスを受けて国産化設計したものである。また、浙江鴻基石化（12万t/y、2011年）やシノペック鎮海煉油化工（30万t/y、2010年）は国産化技術である。

PP製造触媒に関する研究も盛んに行われている。北京化工研究院を中心として、第2世代に対応する錯化IIタイプ触媒やN型高性能触媒の開発が行われ、実用に供されている。さらにはメタロセン触媒についても研究され、シンジオタクチック選択性複合性メタロセン触媒の合成に成功し、原料の国産化が実現された<sup>52)</sup>。

4) 台湾

台湾のLDPE生産は、米USIとの合弁会社USI Far Eastが1968年に3万t/y設備（National Distillers Chemical技術）で生産を始めたのが最初である。同社は1976年に増設して合計11万t/y体制とし、1999年には三菱化学四日市の4万t/y設備を購入している。また米Gulfが出資したアジアポリマーが1979年にGulfのAuto技術で7.5万t/y設備を建設し、LDPE生産に参入し、現在3系列で10万t/y能力になっている。台湾塑膠（FPC）が2000年以降にEni ChemのTube/Auto（3系列）でLDPE生産に参入している。HDPEでは1976年にUnited Polymersが高尾にSolvay技術で5万t/y設備を建設したのが最初である。現在は、台湾塑膠（FPC）が1984年に日産丸善スラリー技術で建設された12万t/y設備を含めて5系列合計53万t/y設備が稼働中である。LLDPEはUSI Far EastがUnipol（16万t/y）、台湾塑膠（FPC）がBP Chemical（26.4万t/y）で生産されている。

PPは台湾ポリプロピレンが1976年にHercules Slurryで6万t/y設備を建設して生産を始め、1981年には第2系列を建設したが、現在はいずれも廃棄されている。現在稼働中にあるのは、李長栄化学（旧台湾ポリプロピレン）のSpheripol（2系列）、台湾塑膠（FPC）の三井東圧スラリーとBASF（2系列）、台湾化学繊維（FCFC）のチッソ/Amoco技術によるものである。

表11. 台湾のポリオレフィン設備の生産能力と製造技術\*1

会社名	工場	生産能力		製造技術	エンジニアリング	完成
LDPE						
USI Far East	高雄	40,000	1	National Distillers Chemical	CTCI	1968
USI Far East	高雄	40,000	1	National Distillers Chemical	CTCI	1976
USI Far East	高雄	40,000	1	三菱化学四日市からの移設		1999
アジアポリマー	林園	100,000	3	Auto /Gulf Oil		1979
台湾塑膠(FPC)	麦寮	180,000	2	Tube /Eni Chem	Simon-Carves	2000
台湾塑膠(FPC)	麦寮	60,000	1	Auto /Eni Chem		2004
合計		460,000				
HDPE						
台湾塑膠(FPC)	林園	120,000	1	Nissan Maruzen Slurry	Staff	1984
台湾塑膠(FPC)	林園	24,000	1	Nissan Maruzen Slurry	Staff	1990
台湾塑膠(FPC)	林園	36,000	1	Nissan Maruzen Slurry	Staff	1996

台湾塑膠(FPC)	麦寮	240,000	1	Nissan Maruzen Slurry	CTCI	1998
台湾塑膠(FPC)	麦寮	110,000	1	Nissan Maruzen Slurry	CTCI	2005
合計		530,000				
LLDPE						
USI Far East	高雄	160,000	1	Unipol	CTCI/三菱重工	1989
台湾塑膠(FPC)	麦寮	264,000	1	BP Chemical	CTCI	2004
合計		424,000				
PP						
台湾PP(TPP)	高雄		1	Hercules Slurry	日揮	1976
台湾PP(TPP)	高雄		1	Hercules Slurry	日揮	1981
李長栄化学(LCY)	高雄	160,000	1	Spheripol	CTCI	1998
李長栄化学(LCY)	高雄	240,000	1	Spheripol	CTCI	2003
台湾塑膠(FPC)	林園	120,000	1	Mitsui Toatsu Slurry	Staff	1984
台湾塑膠(FPC)	林園	140,000	1	BASF	CTCI	1993
台湾塑膠(FPC)	林園	140,000	1	BASF	CTCI	1996
台湾化学纖維(FCFC)	麦寮	160,000	1	チッソ/BP Amoco		1999
台湾化学纖維(FCFC)	麦寮	150,000	1			2004
台湾化学纖維(FCFC)	麦寮	200,000	1			2006
合計		1,310,000				

\*1 文献<sup>45)</sup> から作成

## 5. おわりに

アジアのポリオレフィン需要は、PEが40.5%、PPが50.5%を占めるなど、急速に拡大してきた。このような需要を満たすため、特に、中国での需給ギャップを埋めるためにアジア諸国ではポリオレフィンの生産をめぐっていろいろな動きがあった。アジア諸国にとって、ポリオレフィン製造技術は自前のものではなく、欧米の先進技術を導入して発展させてきたものであるが、先進技術を受け入れる土台に差異があり、受け入れる過程での技術移転の方法にも相違があった。

日本が戦前の基礎研究実績を持ちながらも1950年代後半に外国技術を導入してLDPEとHDPEの生産を開始し、短時間で国産技術化を成し遂げ、さらに世界をリードする技術水準に到達した。中国は初期には国産技術で小規模設備を建設してHDPEやPPを生産していたが、大型設備は導入技術での方針のもとで2000年以降、欧米巨大企業との合併会社の設立を通じて25万～40万t/y設備を導入した。中国はこれらの建設を通してプラントの一部機器を調達するなど、プラント建設技術を著しく進歩させ、新たな大型設備の設計・建設を国内企業が中心となって実施するようになった。

韓国は、「技術を選択する技術」がなかったため、ライセンス選択にも自力でできず、基本設計や詳細設計もすべてライセンス・オーナーに委ねたが、生産規模の決定やその後の導入には世界的動向を把握して行い、今日の基礎を築いた。1972年にDowの技術でLDPEの生産を始め、その後日本などの外国技術を導入しながらHDPEやPPを生産した。1990年代には設備の大型化・合理化を図り、積極的に中国市場に参入し、ポリオレフィン産業を発展させた。台湾も同様に日本や米国の外国技術を導入してポリオレフィンを生産し、輸出志向で中国市場に参入し、さらには中国国内での製造にも参入している。

中国で生産されるPEやPPは汎用品が多く、家電や自動車に使用される高付加価値品の大半が輸入品であり、中国メーカーは中東勢に対抗するためにも高付加価値化志向が強まりそうである。日本は明らかに高付加価値化による差別化を図っているし、今後は高付加価値化が大きな課題になるものと思われる。

#### 参考文献と注釈

- 1) 寺田裕、化学史研究、第18巻、p.221、1991年.
- 2) 木岡護、広瀬敬治、柏典夫、化学史研究、第19巻、p.40、1992年.
- 3) 洪邦夫、大阪経済法科大学論集、第103号、p.1、2012年.
- 4) 「世界の石油化学製品の需給動向（対象期間2005～2018年）」、経済産業省 世界石油化学製品需給動向研究会、<http://www.meti.go.jp/press/2014/06/20140613002/20140613002.html>.
- 5) 洪邦夫、大阪経済法科大学論集、第94号、p.43、2008年.
- 6) 洪邦夫、大阪経済法科大学論集、第104号、p.1、2013年.
- 7) 洪邦夫、大阪経済法科大学21世紀社会研究所紀要、第4号、p.55、2013年.
- 8) 松浦一雄ほか、『ポリエチレン技術読本』、工業調査会、p.46、2001年.
- 9) プラスチックス、第51巻、第4号、p.24、2000年.
- 10) 飛田利雄、プラスチックス、第65巻、第6号、p.34、2014年.
- 11) 飛田利雄、プラスチックス、第65巻、第6号、p.37、2014年.
- 12) 松浦一雄編著、『高分子材料最前線』、工業調査会、p.20、2002年.
- 13) ネロ・バスクイーニ編、横山裕・坂本浩基翻訳監修『ポリプロピレンハンドブック』、日刊工業新聞社、p.644、2012年.
- 14) 『高圧法ポリエチレン技術史』、石油化学工業協会、1998年.
- 15) 松浦一雄ほか、『ポリエチレン技術読本』、工業調査会、p.178、2001年.
- 16) 松浦一雄ほか、『ポリエチレン技術読本』、工業調査会、p.9、2001年.
- 17) K. Ziegler, Angew. Chem., 67, 424 (1955).
- 18) K. Ziegler, et.al. Angew. Chem., 67, 541 (1955).
- 19) K. Ziegler, et.al. Angew. Chem., 67, 548 (1955).
- 20) 特公昭32-1545、特公昭32-1546、特公昭32-2045.
- 21) G. Natta, U.S.Pat., 3,715,344 (1973).
- 22) G. Natta, J. Polym. Sci., 16, 143 (1955).
- 23) G. Natta, Chim. Ind. (Milan), 37, 928 (1955).
- 24) 特公昭32-987、特公昭33-4065、U. S. Patent 2,825,721.
- 25) 特公昭32-5746、U. S. Patent 2,692,257、U. S. Patent 2,780,615.
- 26) Brit. Pat. 904510、特公昭39-12105.
- 27) Belg. Pat. 650679.

- 28) 特公昭46-34092、特公昭47-41676、特公昭47-46269.
- 29) 松浦一雄ほか、『ポリエチレン技術読本』、工業調査会、p.17、2001年.
- 30) 特開昭54-148093、特開昭54-154466.
- 31) 松浦一雄ほか、『ポリエチレン技術読本』、工業調査会、p.165、2001年.
- 32) 曾我和雄編集、『メタロセン触媒と次世代ポリマーの展望』、シーエムシー出版、2001年.
- 33) 小松公栄ら、『メタロセン触媒でつくる新ポリマー』、工業調査会、1999年.
- 34) H. Sinn, W. Kaminsky, Adv. Organometallic Chem., 1980, 18, p.99.
- 35) Chem. & Engineering News, 1983, July 4, p.29.
- 36) M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc., 117, 6414 (1995).
- 37) M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc., 120, 4049 (1998).
- 38) 藤田照典ら、有機合成化学協会誌、第59巻、p.232、2001年.
- 39) 槇尾晴之ら、触媒、第59巻、p.347、2012年.
- 40) U.S.Patent 3,128,252 (1964).
- 41) German Patent 2213086 (1972).
- 42) Belgian Patent 785332 (1972).
- 43) German Patent 2643143 (1977).
- 44) ネロ・バスクイーニ編、横山裕・坂本浩基翻訳監修『ポリプロピレンハンドブック』、日刊工業新聞社、p.441、2012年.
- 45) 郷茂夫、『次世代ポリオレフィン総合研究 Vol.7 別冊 世界のオレフィン・ポリオレフィン プラント要覧 2013 年版』2013年.
- 46) [https://www.mitsui.com/jp/ja/release/2012/1199296\\_3610.html](https://www.mitsui.com/jp/ja/release/2012/1199296_3610.html).
- 47) 韓国石油化学協会HP会員社動向 (<http://www.kpia.or.kr/news/news>)、2003年6月11日.
- 48) 化学業界の話題 (<http://www.knak.jp/blog/zenpan-1.htm>) 2014年5月31日.
- 49) 韓国石油化学協会HP会員社動向 (<http://www.kpia.or.kr/news/news>)、2005年7月19日.
- 50) 韓国石油化学協会HP会員社動向 (<http://www.kpia.or.kr/news/news>)、2008年10月9日.
- 51) 『石油化学の50年 一年表でつづる半世紀』、石油化学工業協会、[https://www.jpca.or.jp/pdf\\_50year/6\\_global.pdf](https://www.jpca.or.jp/pdf_50year/6_global.pdf).
- 52) 播磨幹夫、プラスチック、第51巻、第4号、p.7、2000年.
- 53) このプロセスはMZCR (multi-zone circulation reactor) を採用しており、2つの重合ゾーンを有するループ型反応器で、ポリマー粒子はこの2つのゾーンを循環しながら成長していく.