

脂環式モノマー 「ENB」について

(株)サン・ペトロケミカル
企画管理部 部長

岩崎 良治

[紹介製品のお問い合わせ先]
(株)サン・ペトロケミカル
東京:03-5200-3561(代)

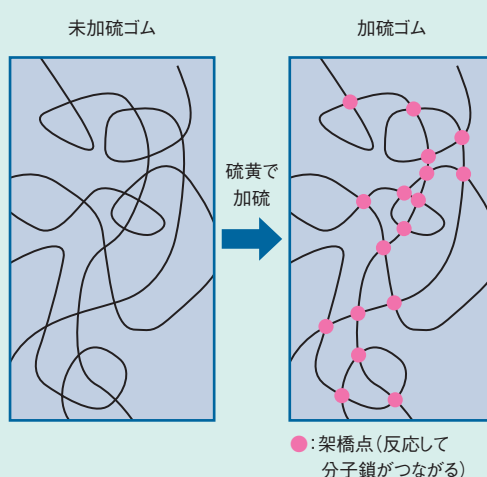
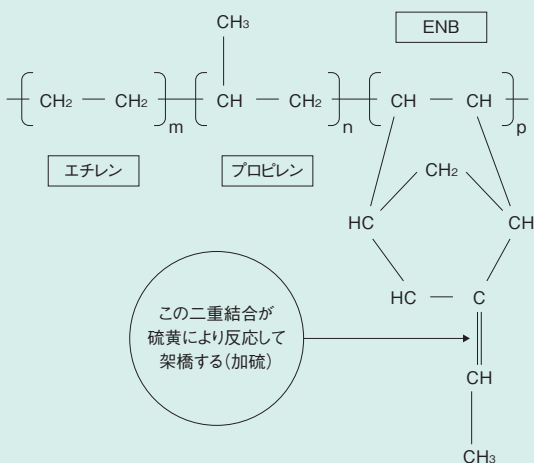
ENB（エチリデンノルボルネン）は、自動車用、建築用などに広く使用される合成ゴムであるEPDM（エチレン・プロピレン・ジエン・メチレンリンケージ）に、欠かせない第3成分として最も広く使用されている脂環式炭化水素である。

EPDMは、エチレンとプロピレンの共重合体に、第3成分としてジエンモノマーを導入した三元共重合体である。図1にEPDMの構造を示す。EPDMの開発は、1955年にチーグラナータ触媒の開発者の一人であるG. Natta教授（イタリア）が、

エラストマー状のエチレンとプロピレンの二元共重合体を合成したことにより始まる。柔軟性や弾性、耐熱性といったゴム性能を高めるためには、架橋反応の一種である加硫により分子鎖を結合させ、網目状の構造を作る必要がある。図2に加硫のイメージを示す。加硫させるためには、第3成分としてさまざまなジエンモノマーを導入することが検討されてきた。EPDMに使用されているジエンモノマーとしては、ENB、DCPD（ジシクロペンタジエン）、HD（ヘキサジエン）などがあるが、

ENBはほかのジエン成分に比べ共重合速度や加硫速度が速く、加硫後の物性バランスにも優れ、現状使用されているジエンモノマーは、その大部分がENBとなっている。ENBを用いたEPDMは、主鎖に二重結合がなく、耐熱性、耐候性、耐オゾン性、電気特性に優れ、比重が小さいといった特長があり、工業的に広く利用される合成ゴムの一つとなっている。

ENBは、1960年代にUnion Carbide（UCC、現Dow）で開発製造されていたが、1970年代に日本石油(株)（現JXエネ



ギー(株)の中央技術研究所では、米UCC社の特許に抵触せずに、さらに改良されたENB製造技術を確立した。日本石油化学(株)(旧日本石油の子会社、現JXエネルギー(株))と三洋化成工業(株)は共同出資してENB製造会社として(株)サン・ペトロケミカルを1977年に設立した。1979年から、3,000ト/年の能力で操業を開始し、現在では22,000ト/年の能力で順調に生産を行っている。その後、米国でも同様にENB製造会社Sunrise Chemical LLCを設立し、米国では2系列40,000ト/年の能力で生産を行っている。日米両拠点から世界No.1の生産量を誇るENBメーカーとして全世界にENBを供給している。

EPDM中のENB含量は、0～十数質量%までであるようだが、平均では4～5質量%といわれている。

一般にENB含量が増加すれば、架橋点が増加し、架橋速度は上昇し、ゴム性能の指標である圧縮永久ひずみは小さくなり、優れたゴム特性を示すようになる。(図3および図4参照)

一方で、未反応の二重結合の量が多くなるため、熱老化しやすくなり耐熱性は下がる。

現在、EPDMの重合には、バナジウム(オキシ)塩化物と有機アルミニウムから調整されるチーグラナーナツ触媒が主に使用されているが、極性のある水分や酸素は触媒毒となるため、ENB製品中の水

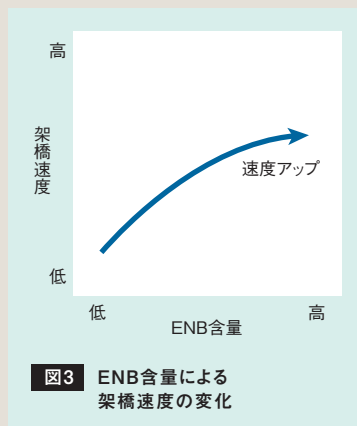


図3 ENB含量による架橋速度の変化

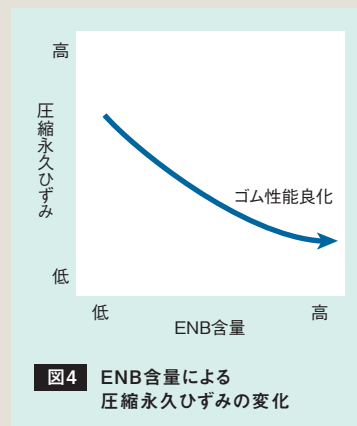


図4 ENB含量による圧縮永久ひずみの変化

分および酸素濃度は極力低下させる必要がある。また、一部では高活性なメタロセン触媒も使用されており、さらに高いレベルでの不純物管理が必要となっている。(株)サン・ペトロケミカルでは、長年蓄積したENB製造技術をもとに、不純物含量の少ない高品質なENBを提供している。

EPDMの利用分野

EPDM中の共重合されたポリマー主鎖は安定した飽和炭化水素となるため、耐熱性、耐候性および耐オゾン性に優れている。また、合成ゴムの中でも比重が低く、補強材であるフィラーの高充填が可能である。EPDMは、自動車部品としてエンジンルーム内の部品や、ド

アや窓のシール材(ウェザーストリップなど)に使用されることが多い。自動車部品以外では、建築資材、電線被覆などに用いられている。図5に用途例を示す。

また、EPDMはTPV(熱可塑性エラストマー)のゴム成分としても使用されている。一般的には、ポリプロピレン、EPDM、プロセスオイル、フィラーなどを配合し、押出機内で溶融混練中に、ゴム成分であるEPDMを架橋することにより製造される。ハードセグメントであるポリプロピレン中に架橋ゴム粒子がソフトセグメントとして分散し、海島構造を形成する。常温では架橋したゴム成分がゴムの機能を付与し、高温では熱可塑性樹脂であるポリプロピ



図5 EPDMの用途例

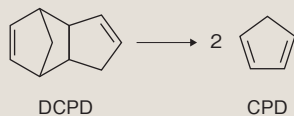
レンが流動し、射出成形が可能となる。通常のゴムに比較して加工が容易であり、生産性に優れる。用途は、自動車部品向けが多く、ウェザーストリップや内装表皮材などに使用されている。

ENBのEPDM以外の用途としては、液晶ディスプレイ向けフィルムや光学レンズに使用されている光学用高耐熱透明樹脂であるCOP（シクロオレフィンポリマー）のモノマーの原料として使用されている。

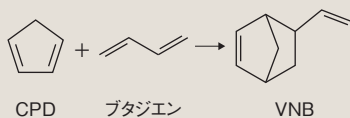
ENBの製造法

ENBは、DCPDとブタジエンを原料とし、以下に示す三つの反応工程を経て製造される。

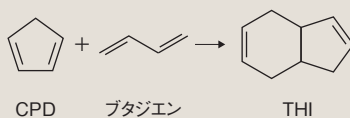
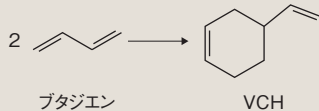
1. CPD 製造工程



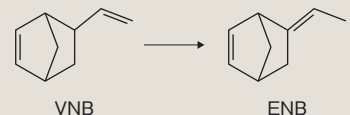
2. VNB 製造工程



(代表的副生物)



3. ENB 製造工程



ENBは、DCPDを熱分解して生成するCPD（シクロペンタジエン）とブタジエンから、Diels-Alder反応*（DA反応）によりVNB（ビニルノルボル

ネン）を製造した後、転移反応により二重結合の位置を変えてENBを製造する。

DA反応の主生成物はVNBであるが、CPDとブタジエンは共役ジエンであり、さまざまな副生物が生成する。反応後、蒸留により未反応モノマーや副生物を除去して精製し高純度のVNBを得る。ここで生成する副生物としては、VCH（ビニルシクロヘキセン）やTHI（テトラヒドロインデン）などがある。いずれもその重合後の生成樹脂は透明性、耐熱性に優れていることから、高機能樹脂としてさまざまな用途展開が見込まれている。

*Diels-Alder反応：1928年にO. DielsとK. Alderにより発見された共役ジエンと単オレフィンが六員環を形成する反応。Diels-Alder反応は無触媒の発熱反応であるが、反応熱の除去ができなくなり温度が上昇すると、暴走反応を起こす危険性があり、製造工程にはさまざまな安全対策が施されている。

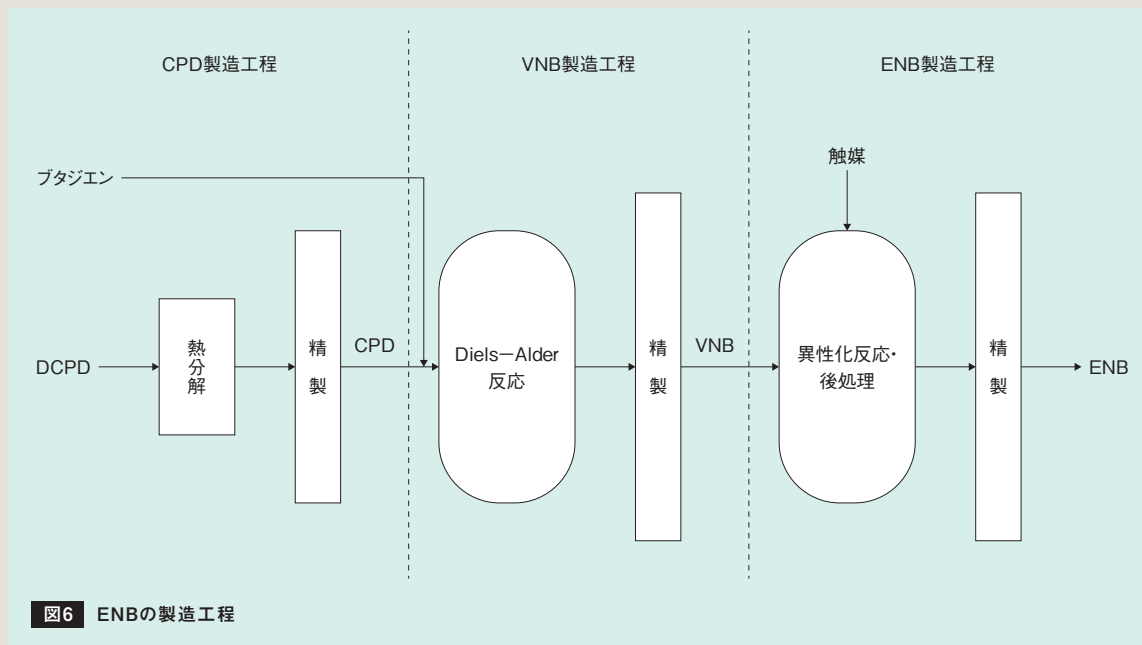


図6 ENBの製造工程

ENBおよび関連製品

表1にENBおよびENB製造時の中間製品や副生する関連製品の代表的性状を示す。

VNBはENB製造時の中間製品であるが、ENBと同様にEPDMのジエン成分として使用されている。ENBに比べて二つの二重結合の反応性が近く、分岐を生じやすい特性がある。長鎖分岐が多いと、溶融時に非ニュートン性の高い流体となり、低せん断速度下では粘度が高く、一方、高せん断速度下では粘度が低下するため、さまざまな溶融加工において加工性能が向上する。

VCHは、ENB製造時に副生する製品で、透明性、耐熱性に優れた特殊脂環式エポキシの原料として使用されている。得ら

れるエポキシは二重結合を含まないため、光学用途などの高機能樹脂への用途開発が期待できる。

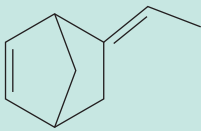
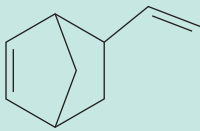
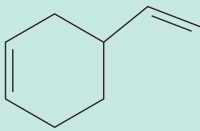
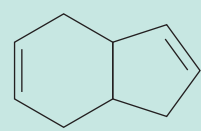
同じく副生するTHIは、分子中に2個の脂環構造を有するため、強直ながら低粘度であり、エポキシ化合物の改質剤(接着剤、ゴム粘着付与剤など)向けに用途開発が検討されている。

その他の副生物についても、脂環式モノマーとして、高透明性、高耐熱性の高機能樹脂への用途開発が検討されている。

ENBは1960年代に開発されてから50年以上を経過しており、一時的な不況はあったもののその市場は右肩上がりに成長を続けている。ENBの需要は主用途であるEPDMの生産量に依存し、EPDMの需要は主

用途である自動車生産台数に依存する。すなわち、ENBの需要は、自動車生産台数と強い相関がある。今後も、世界的に見れば、自動車生産台数の安定成長が見込まれており、ENBの需要も堅調と考えられる。幸いなことに50年以上にわたりENBを凌駕するEPDMのジエンモノマーは開発されておらず、今すぐに新規開発品に代替される可能性は小さい。しかし、近年、中国で新たなENB製造メーカーが立ち上がり、業界内での競争の激化が予想されている。三洋化成工業/JXエネルギーグループは、世界シェアNo.1のENB製造メーカーとして確固たる地位を築いてきたが、今後も競争に打ち勝つべく、安全操業、高品質維持および生産効率向上を推進していく。

表1 ENBおよび関連製品の性状

	ENB	VNB	VCH	THI(開発品)
構造				
CAS No.	16219-75-3	3048-64-4	100-40-3	3048-65-5
化合物名	5-エチリデン-2-ノルボルネン (5-Ethylidene-2-norbornene)	5-ビニル-2-ノルボルネン (5-Vinyl-2-norbornene)	4-ビニル-1-シクロヘキセン (4-Vinyl-1-cyclohexene)	3a,4,7,7a-テトラヒドロインデン (3a,4,7,7a-Tetrahydroindene)
分子式	C ₉ H ₁₂	C ₉ H ₁₂	C ₈ H ₁₂	C ₉ H ₁₂
分子量	120.2	120.2	108.2	120.2
化審法番号	4-602	4-1474	3-2229	4-581
危険物分類	第4類第2石油類	第4類第2石油類	第4類第1石油類	第4類第2石油類
代表性状				
外観	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体
密度(g/ml)	0.900	0.895	0.839	0.920
沸点(°C)	148	141	130	160
引火点(°C)	32	24	16	38

お取り扱いいただく際は、(株)サン・ペトロケミカルまでお問い合わせください。また必ず「安全データシート」(SDS)を事前にお読みください。ご使用される用途における適性および安全性は、使用者の責任においてご判断ください。