(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6141286号
(P6141286)
(45)発行日　平成29年6月7日(2017.6.7)　(24)登録日　平成29年5月12日(2017.5.12)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 4/655 (2006.01)　C08F 4/655
C08F 110/02 (2006.01)　C08F 110/02

請求項の数 12　(全 15 頁)

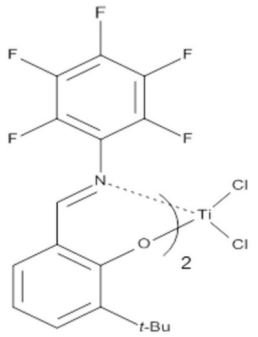
(21)出願番号　特願2014-535231(P2014-535231)
(86)(22)出願日　平成24年9月27日(2012.9.27)
(65)公表番号　特表2014-528509(P2014-528509A)
(43)公表日　平成26年10月27日(2014.10.27)
(86)国際出願番号　PCT/IN2012/000646
(87)国際公開番号　WO2013/076733
(87)国際公開日　平成25年5月30日(2013.5.30)
審査請求日　平成27年9月7日(2015.9.7)
(31)優先権主張番号　2862/MUM/2011
(32)優先日　平成23年10月10日(2011.10.10)
(33)優先権主張国　インド(IN)

(73)特許権者　513202971
リライアンス　インダストリーズ　リミテッド
ＲＥＬＩＡＮＣＥ　ＩＮＤＵＳＴＲＩＥＳ　ＬＴＤ.
インド，４００　０２１　マハラシュトラ，ムンバイ，ナリマン　ポイント，２２２，メイカー　シャンバー－フォー　サード　フロア
３ｒｄ　Ｆｌｏｏｒ，Ｍａｋｅｒ　Ｃｈａｍｂｅｒ－４，２２２，Ｎａｒｉｍａｎ　Ｐｏｉｎｔ，Ｍｕｍｂａｉ　４００　０２１，Ｍａｈａｒａｓｈｔｒａ，Ｉｎｄｉａ
(74)代理人　100077012
弁理士　岩谷　龍

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エチレン重合体を合成するプロセス

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下のステップを含む、分子量が 8万グラム/モルと1千500万グラム/モルの間に収まる解き放された極めて大きな分子量のポリエチレン（ＤＵＨＭＷＰＥ）を合成する非低温プロセス：
a.　化学式 Ｉ のFI触媒を、
【化１】



化学式 Ｉ

poly-methyl aluminoxane (P-MAO)共同触媒を含む炭化水素溶剤と、重合前に攪拌状態の容器中で、あるいは、25℃から29℃の間の温度範囲で、乾燥窒素雰囲気下、重合容器中で直接共同触媒/FI触媒のモル比率が１００から２００までの範囲に収まるように、混合するステップ；および
b. 重合容器中でエチレンをその圧力が1.0barと2.5barの間の範囲に収まるように加圧し、溶液或いは、懸濁液中で、連続もしくはバッチ式に、30℃から50℃までの温度範囲における１つまたはそれ以上のステージでエチレンを重合するステップ。
【請求項２】
重合反応に使用される触媒の前記炭化水素溶剤中におけるモル濃度が、Tiについて0.013mmol/L（リットル）と0.021mmol/L（リットル）の間に収まることを特徴とする、請求項１で請求したプロセス。
【請求項３】
攪拌スピードが400rpmと800rpmの間の範囲に収まることを特徴とする、請求項１で請求したプロセス。
【請求項４】
分子量が、8万グラム/モルと1千500万グラム/モルの範囲内にあるＤＵＨＭＷＰＥを得るのに要する時間が １０分から６５分までの範囲に収まることを特徴とする、請求項１に請求したプロセス。
【請求項５】
炭化水素溶剤がヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、varsol（登録商標） およびこれらの混合物からなるグループの中から選んだ少なくとも１つであることを特徴とする、請求項１で請求したプロセス。
【請求項６】
使用された炭化水素溶剤がvarsol（登録商標）であることを特徴とする、請求項１で請求したプロセス。
【請求項７】
反応中に使った炭化水素溶剤の量が0.45リットルと0.55リットルの間の範囲に収まることを特徴とする、請求項１で請求したプロセス。
【請求項８】
重合が金属リアクターの中で行われることを特徴とする、請求項１で請求したプロセス。
【請求項９】
ＤＵＨＭＷＰＥの産出が、前記触媒１ｇの使用につき、0.5 kg/g と 5.0 kg/g の間に収まることを特徴とする、請求項１で請求したプロセス。
【請求項１０】
ＤＵＨＭＷＰＥの嵩密度が、0.055 g/cm^{3}と0.08 g/cm^{3}の間に収まることを特徴とする、請求項１で請求したプロセス。
【請求項１１】
ＤＵＨＭＷＰＥの結晶化度がXRDで計測して、90～95%の範囲内であることを特徴とする、請求項１で請求したプロセス。
【請求項１２】
ＤＵＨＭＷＰＥの粒子密度が最高0.97 g/cm^{3}であることを特徴とする、請求項１で請求したプロセス。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はポリエチレンの合成に関する。
本発明は特に、解き放された超高分子量ポリエチレン(DUHMWPE)の合成に関する。
【背景技術】
【０００２】

超高分子量ポリエチレン(DUHMWPE)はポリオレフィンのタイプである。それはポリエチレンの非常に長い鎖で構成されている。それは主としてそれぞれの個別分子（チェーン）の長さからその強さを得る。分子間のVan der Waalsボンドは、分子間で重複する各原子に対して比較的弱いが、分子が非常に長いので、非常に長い重複が存在することができ、より大きな剪断力を分子から分子に運ぶ能力と釣り合う。各チェーンは、分子間強度の全体が高い多くのVan der Waalsボンドを使って他のものに接着される。

【０００３】

殆どの重合体中に存在しているポーラーグループは、容易に水と結びつく。他の重合体との接着を困難にするソーラーグループがその中に欠けているので、UHMWPEは水を容易に吸収しない。そのため、皮膚がそれと強く相互に作用しないので、 UHMWPE 繊維の表面は滑りやすいと感じる。UHMWPEは、エステル、アミドあるいはヒドロキシリックグループのような攻撃的なエージェントから攻撃を受けやすい化学グループ含んでいないので、水、湿気、殆どの化学物質、ＵＶ放射能および微生物に対して非常に激しく抵抗する。UHMWPEには、芳香族ポリマーがしばしば影響されやすい芳香族溶剤と接触して引き起こされる芳香性積み重ね相互作用に対して免疫がある。

【０００４】

UHMWPEは、高い耐摩耗性、高い耐衝撃性および高い溶融粘度のような優れた性質をもたらす。それはそれ故に、より低い分子量のグレードが失われる場所に使われる。

【０００５】

現存知識:

従来の Zeigler Natta 触媒を使ったUHMWPE の合成は、当該反応中に使われる激烈な反応条件のため、チェーンに縺れがもたらされる。それ故に、ポリマーチェーンの解きほぐしを達成するため、非常にアクティブで、穏やかなプロセス状態の下で生きている性質を示すシングルサイト触媒が必要とされることが不可欠である。

【０００６】

触媒システムの生きている性質は、フジタおよびその他並びに三井化学の次の特許中で実証されている：合衆国特許第6875718号; 欧州特許第0874005号; 特許協力条約に基づく国際出願特許 WO2001005231。

【０００７】

Geoffrey W Coatesおよびその他も、当該関連触媒システムの生きている性質をプロピレンのホモと共重合に対する合衆国特許第6562930号、第6787624号、第7119154 号の中に開示している。

【０００８】

Sanjay Rastogiも、その生きている性質を利用した当該触媒システムを、生産されたUHMWPEが解きほくした性質のものであったことを証明するため使用した。 (2003年付け欧州特許第1308255号参照)彼の最近の合衆国出願特許第2010/0087929号は医療への応用に使用する利点を持つ成形用ポリエステルの当該解き放されたUHMWPEの使用を証明している。

【０００９】

Teijin Aramid, NL,は以下の特許中で実証されるように、解き放された当該UHMWPEを使い、テープと繊維に引き込むことによって、後に続くソリッドステート処理技法を使って処理する適当な機械を開発した。WO 2009/153318、WO 2010/003971、WO 2009/133060、WO 2009/109632、WO 2010/007062、WO 2006/136323、WO2009/133060

【００１０】

特許WO 2009/127410 A1の中には、3:1より低い「マグネシウム化合物：チタン化合物」を持つチタンベースの触媒と共同触媒トリエチルアルミニュームまたはトリイソブチルアルミニュームを使って、分子量が1000000g/mol と10000000g/molの間に収まる非常に高い分子量のポリエチレン(以後"UHMWPE"と呼ぶ)を調製する方法が述べられている。

【００１１】

欧州特許EP 874005 B1はポリエチレンを合成するための共同触媒とプロセスのような遷移金属錯体及び有機アルミニュームオキシ化合物のようなオレフィン重合触媒を扱ってい

る。

【００１２】

合衆国特許US 5986029は$C_5Me(CH_2)_2NMe_2TiCl_2$ およびそれと同等なものを含む新しい触媒遷移錯体およびメチルアルモキサン共同触媒システムを使って、HDPE、LDPE、LLDPE およびエチレンの共重合体を合成するプロセスと取り組んでいる。

【００１３】

合衆国特許US 2003 096927 は、ポリエチレンとその共重合体の合成を、シクロペンタ・ジ・エニル金属塩化物を含む触媒ビス・schiffをベースとするリガンドを使って扱っている。但し、金属はチタンあるいはジルコニュームもしくはハフニューム並びに共同触媒メチルアルモキサンである。

【００１４】

日本国特許JP 2000 063416は、分子量が広く分布している重合体の合成を、チタン触媒および有機アルミニュームオキシ化合物を共同触媒として使用して処理している。

特許CN 1651472は、エチレン重合化のための触媒活動を持っているオキシルを含むSchiffベースのIVB族にマッチする触媒を扱っている。

【００１５】

特許CN 1850869は、ベータ・ケチミン・アルケン重合化触媒およびその製造方法並びにエチレン重合化の適用、エチレンおよびnorboreneの重合化およびアルファ－アルケンまたはnorboreneの共重合化を開示している。

【００１６】

特許WO 09091334は、 (アニリンおよびジ-アルデヒド/ジ-ケトン、トリ-アルデヒド/トリ-ケトンあるいはテトラキス-アルデヒド/テトラキス-ケトン)から作られたSchiff 基のリチュウムまたはナトリリューム塩である自己組み立てされた触媒の合成およびオルガノ-アルミニューム化合物のような遷移金属および共同触媒を使った、(3000から3000000までの範囲に収まる)非常に大きな分子量に対して低い分子量のポリオレフィンを合成するための使用を扱っている。

【００１７】

合衆国特許US 6562930は、bis(salicylaldiminato)チタン錯体触媒およびsyndiotactic鎖端末制御機構によってそれと区別できる高度にsyndiotacticなポリプロピレンおよびsyndiotactic ポリプロピレンおよびポリ(エチレン-コ-プロピレン)及び/又はポリ(アルファ-オレフィン-コ-プロピレン) を含むブロックコポリマー並びに生きているオレフィンポリマーおよびオリゴマーとポリマーに連なるオレフィンおよびsyndiotactic ポリプロピレン、ブロックコポリマーおよびプロピレンから、オリゴマーとポリマーで終わるブロックコポリマーを作る方法に向けられている。

【００１８】

特許EP 1669376は、逆または一部逆なコモノマーの併合を持つ２モードポリオレフィン(例えばポリエチレン)の重合化に適した共同触媒のようなphosphinimineリガンドにサポートされた触媒および妨げられたフェノールを共同触媒として含むアルミニューム重合体である同じサポート上の２重触媒システムに関する。

【００１９】

合衆国特許US 2003060584は、syndiotacticポリプロピレンとbis(salicylaldiminato)titaniumの重合体およびメチル alumoxaneを使ったそのブロックコポリマーを合成するためのプロセスに向けられている。

【００２０】

最先技術はUHMWPE を含むポリオレフィンの製造のためのプロセスを開示している。しかしながら、 UHMWPE はそれが高い温度においてだけ処理されることができるという欠点に悩まされる。UHMWPEが高い分子量と高い溶解液粘性を持っているので、それは圧縮モールディングおよびラム押し出しのような専門的処理プロセスを必要とする。さらに、銃弾ベストの中で使う繊維を作るために行うUHMWPEの処理には、エネルギー集約的なポリマー溶液の高温ゲルスピンニングが含まれる。より低い温度で処理が可能で、様々な目的に使

用できるUHMWPEから縺れがほどかれたものを合成する必要がある。DUHMWPEを合成するための既存の方法には、反応を行うため、サブゼロ温度にゼロを維持するための低温ユニットが利用されている。そのために、単純で効率的な方法で行う DUHMWPE の合成は挑戦である。効率的で、経済的に実行可能で且つ産業的にも実行できるDUHMWPEの合成方法を開発すべきニーズは残っている。

【００２１】

発明の目的

本発明の目的は非低温状態でDUHMWPEの合成を行うプロセスを提供することである。

【００２２】

本発明のもう１つの目的は、より大きなバッチサイズで、既存のUHMWPE施設の中にDUHMWPEを合成し、これによって、プロセスを経済的なものにすることである。

本発明の更なるもう１つの目的は、適切な触媒、共同触媒率によって反応動力学上望まれた制御が存在するプロセスを提供することである。

本発明の更なる目的は、触媒の適切な比率と共同触媒を使用することによって、重合化容器から定量転送を可能にするプロセスを提供することである。

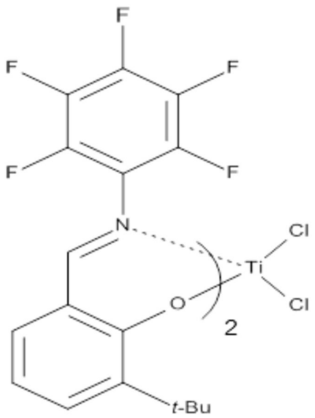
本発明の他の更なる目的は、重合中に発熱を弱め、優れた形態を維持し、且つポリマーのモル質量を制御する触媒と共同触媒のシステムを提供することである。

【００２３】

発明の概要

本公開特許は、解き放された超最高分子量のポリエチレン(DUHMWPE)を合成するための非低温プロセスを、比較的穏やかなプロセス条件で、Ｆ１触媒と共同触媒システムの適切な比率を使った従来の UHMWPE施設の中に提供する。本発明のプロセス中に使用された FI 触媒の構造は次の通りである：

【化１】



化学式 Ⅰ

【００２４】

本発明のプロセスには特に以下のステップが含まれる：

【００２５】

a. 化学式ＩのFI触媒を、poly-methyl aluminoxane (P-MAO)共同触媒を含む炭化水素溶剤と、重合前に攪拌状態の容器中で、あるいは、25℃から29℃の間の温度範囲で、乾燥窒素雰囲気下、重合容器中で直接混合するステップ；および

【００２６】

b. 重合容器中でエチレンを加圧し、溶液或いは、懸濁液中で、連続もしくはバッチ式に30℃から50℃ までの温度範囲における１つまたはそれ以上のステージでエチレンを重合するステップ。

【００２７】

本発明のプロセスに基づく DUHMWPEの合成は大抵、従来のUHMWPE施設の中で行われる。
【００２８】
重合反応は大抵、連続的もしくはバッチモードで行われるが、なるべくバッチモードで行う。
【００２９】
反応のために使われたエチレンの圧力は大抵、０．３バールから５０バールまでの範囲維持される。
【００３０】
重合反応のために使われたエチレンの圧力はなるべく１バールから１０バールまでの範囲に収める。より詳しくは、特に1.5バールと2.5バールの間の値とする。
【００３１】
DUHMWPEを合成するための重合反応に使われる共同触媒と触媒の最適比率は大抵、10から2000での範囲に収まるが、より詳しくは特に100から200までの範囲に収める。
重合反応に使用される触媒の濃度は大抵、チタンで0.013mmol と0.021mmolの間に達する。
【００３２】
プロセス中に使われる炭化水素溶剤は大抵、hexane、cyclohexane、toluene、heptane、octane、iso-octane decane、varsol およびこれらの混合物からなるグループの中から選んだ少なくとも１つである。
使った炭化水素をなるべく脂肪族炭化水素の混合物あるvarsolとする。
【００３３】
反応に使われた炭化水素の量は大抵、0.45リットルと0.55リットルの間の範囲に収まる。
【００３４】
重合反応のために維持された温度は大抵、43度Ｃから47度Ｃまでの範囲に収まる。
本発明に基づき行う重合容器の攪拌速度は大抵、400 rpmと800rpmの間に収まる。
本発明に基づき、ポリマーに 5百万g/モルの分子量を達成するに要する時間は、１５分から２０分までの範囲に収まる。
【００３５】
ポリマーに１２００万ｇ/モルより大きな分子量を達成するに要する時間は大抵、５５分と６５分の間に収まる。
【００３６】
本発明のプロセスに基づく重合反応は金属製のリアクターの中で行われる。
【００３７】
本発明に基づくポリマーの産出は大抵、８万g/モルと１５００万g/モルの間に収まる値の分子量を持つ、0.5 と5.0kg/gの間に収まる触媒である。
【００３８】
本発明に基づき取得されるポリマーの嵩密度の大きさは大抵、0.055g/cm3と 0.08 g/cm^{3}の間に収まる。
【００３９】
本発明に基づき取得したポリマーの結晶化度は大抵、XRDによって計測して、約９０～９５％である。
【００４０】
本発明に基づき取得されるポリマーの粒子密度の大きさは大抵、最高0.97g/ cm^{3}である。
【００４１】
本発明に基づき、XRDで計測して90～95%の結晶化度を持ち且つ最高0.97g/cm^{3}までの粒子密度を持つことを特徴とするDUHMWPEが提供される。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】

【００４２】
本発明に基づき、従来の UHMWPE施設の中に、F1触媒と共同触媒システムの適当な比率を比較的穏やかな状態で 、DUHMWPを合成するための非低温プロセスが提供される。
【００４３】
本発明のプロセスには、以下のステップが含まれる:
【００４４】
a. 化学式ＩのFI触媒を、重合前にpoly-methyl aluminoxane (P-MAO)共同触媒を含む炭化水素溶液と、攪拌状態の容器中で混ぜるかもしくは窒素雰囲気で25度Cと 29度Cの間に収まる温度の重合化容器中に直接混ぜるステップ；および
【００４５】
b. 重合化容器中でエチレンを加圧し、更に溶液または懸濁状態で、連続もしくはバッチ的に30度Cから50度C までの範囲に収まる温度の１つまたはそれ以上のステージで重合化するステップ。
温度範囲をなるべく 43度Cから47度Cまでの範囲に収め、更に、なるべく、温度範囲を44度C と 45度C の間の範囲に収める。
【００４６】
本発明の具体化の１つに基づき、重合反応のため使用するエチレンの圧力は、0.3バール と 50バールの間に収まる。
【００４７】
重合反応のために使われたエチレンの圧力はなるべく１バールから１０バールまでの範囲に収める。より詳しくは、特に1.5バールと2.5バールの間の値とする。
【００４８】
触媒の生きている特徴を利用して重合の動力学をコントロールすることによって、重合体のモーラー質量は統制される。
【００４９】
本発明に基づき行う重合容器の攪拌の速度は大抵、400rpmと800rpmの間に維持される。
【００５０】
なるべく、重合容器の攪拌速度は５００ rpm と７００ rpm の間に、並びに更になるべく５００rpmと６００rpm の間に維持される。
【００５１】
本発明のもう１つの局面に基づき、化学式IのFI触媒およびpoly-methyl aluminoxane (P-MAO) co-catalyst システムを含む、生きた重合システムが提供される。
本特許に使用されている、生きた重合システムは、望みの分子量を持つDUHMWPEの合成をもたらす。The molecular weight本発明に基づき合成されたDUHMWPEの分子量は、反応が実行される時間に従って変化する。
【００５２】
５百万g/モルの分子量を達成ために要する望ましい時間は大抵、１５分と２０分の間にある。
【００５３】
時間はなるべく１６分と１８分の間にするが、よりなるべく約１７分にする。
本発明の具体化の１つに基づき、ポリマーに1200万g/モルを超える値の分子量を達成するに要する時間は５５分と６５分の間の時間とする。
【００５４】
本発明に基づき、重合反応に使用する溶剤は炭化水素溶剤である。
【００５５】
炭化水素溶剤は反応施設のため、拡張された運転上の安全と組み合わせて、効率的に熱を除去するため使用されている。更に、それは形成されたポリマーを懸濁状態に保ち、容器からの除去を容易にするステップを速やかに落ちつかせることを許す。他の溶剤中で実行された重合反応は、ポリマーの浮遊をもたらす。
【００５６】

プロセス中に使われる炭化水素溶剤は大抵、hexane、cyclohexane、toluene、heptane、octane、iso-octane、decane、varsol およびこれらの混合物からなるグループの中から選んだ少なくとも１つである。

【００５７】

使った炭化水素をなるべく脂肪族炭化水素の混合物ある varsolとする。

【００５８】

反応に使われた炭化水素の量は大抵、0.45リットルと0.55リットルの間の範囲に収まる。

【００５９】

共同触媒と触媒の比率は、本発明に基づき、DUHMWPEの合成に使用される。

【００６０】

共同触媒/触媒のモル比率は大抵、１０から２０００までの範囲に収めて重合反応に使用されるが、より特別な場合、１００から２００までに収めて使用する。

【００６１】

重合反応の場合、重合反応に使用される触媒の濃度を大抵、0.013mmol と0.021 mmolの間に収める。

【００６２】

チタンの場合、本発明のプロセス中で使用する触媒の濃度は大抵、0.016 mmol と0.017 mmol の間に収める。

【００６３】

本発明に基づく重合反応は、連続モードかバッチモードで実施される。

【００６４】

本発明のプロセスに基づく重合反応は大抵、バッチモードで行われる。

【００６５】

本特許に基づく具体化に従って、DUHMWPEの合成に使われる重合容器は、重合化の熱を急冷するためのBuchi，SS316のような金属製の容器である。

【００６６】

触媒の場合、本発明に基づくポリマーの産出は大抵0.5kg/gと5.0 kg/gの間に収まり、ポリマーの場合、８万g/モルと１５００万g/モルの間に収まる。

【００６７】

本発明に基づき取得されるポリマーの嵩密度の大きさは大抵、0.055g/cm^3と0.08g/cm^3の間に収まる。

【００６８】

本発明に基づき取得したポリマーの結晶化度は大抵、XRDによって計測して、約９０～９５％で、粒子密度の場合、最高0.97g/cm^3ある。

【００６９】

本発明は、以下の限定しない例の助けを借りて説明される。

【図面の簡単な説明】

【００７０】

【図１】図１は、例えば、表１に言及した例1-11のための重合反応の適正な触媒濃度を達成するため、時間と共にモニターされる重合動力学的挙動を例証する。

【図２】図２は、表２に言及した例12-14のため、時間と共にモニターされる45度C未満の重合発熱の制御を扱う1L SS316金属Buchiリアクターを制御する重合反応動力学プロフィールを例証する。

【図３】図３は、例えば、例15-26に言及したガラスリアクターと比べて、 50度-55度から40度-45度までの温度範囲から金属リアクターBuchi，SS316中に起こる重合発熱の急冷を扱う重合発熱を例証する。

【発明を実施するための形態】

【００７１】

[実施例]

1) 運転条件下における触媒の適切な濃度

1.0 dm^3のリアクターに、望みの量のP-MAOおよび100から200までの範囲に収まるモル率をもたらす触媒を含む500cm^3のvarsolがチャ-ジされた。リアクターはその後、2barのエチレンで加圧され、消費したエチレンを補充するため、同じ圧力に維持された。重合動力学が長い時間にわたってモニターされた。それぞれの個別温度プロフィールは図１で見ることができる。これらの例は、運転条件で適切な触媒濃度に到達することを目指し、重合発熱温度を、個別重合体分子の溶解を防ぐように、45度Cと交差させない。実験は望みの分子量を達成するため、重合の持続時間を凍結する役目も果たした。比較の約を果たす従来の実験は通常、エチレンを常圧で、０度からマイナス１０度Cまでの範囲に収まる温度にして行い、このようにすると、レートが途轍もなく低くなり；本発明の方法を製品経済に関して、分子量、形態および嵩密度のようなポリマーの特性を犠牲にすることなく、ずっと優れたものにする。

【００７２】

例５を、レートの低下を可視化するため、エチレンの圧力を故意に１バールにして実行した。

【００７３】

重合の結果を表１に示す。

表１ 1.0 dm^3のリアクター(Buchi glasuster polyclave)、 0.5dm^3 のvarsol，2バールのエチレン（C_2)、500rpmの攪拌、150のP-MAO/触媒比率を使った重合実験。

【００７４】

【表１】

実験番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
触媒濃度(mg)	14	14	14	14	14	14	10.5	7	10.5	10.5	10.6
時間（分）	20	15	10	15	15	15	15	15	15	15	15
産出量(g)	35	30	27	30	23	29	24.5	5	24	24	21
産出量(触媒g/g)	2500	2143	1929	2143	1643	2071	2333	714	2286	2286	2000
産出量(Ti g/mmol)	2008	1722	1549	1722	1320	1664	1875	574	1836	1836	1607
RSV（dl/g）ASTM-D4020	30.4	28.4	20.3	27.7	31.1	25	27.4	26	28.8	28.4	27.7
MW（百万）ASTM-D4020	5.7	5.3	3.3	5.1	5.9	4.4	5.0	4.7	5.4	5.3	5.1

【００７５】

2) 45度C未満に制御した重合発熱

1.0 dm^3のリアクター(Buchi,SS316)に、500 cm^3 のP-MAOおよび約100から200までの範囲に収まるモル率をもたらす触媒を挿入した。初期リアクター温度を約２５度C にして、500rpmの攪拌を維持した。リアクターはその後、2barのエチレンで加圧し、消費したエチレンを補充するため、同じ圧力を維持さした。重合動力学が長い時間にわたってモニターされた。個別温度プロフィールはそれぞれ図２で見ることができる。これらの例は、どのようにして、金属リアクター中から熱を多かれ少なかれ除去して、ポリマーの個別分子の溶融を防止する同等な方法で重合発熱を45度C未満の温度に制御するかを例証することを目指した。実験は望みの分子量を達成するため、重合の持続時間を凍結する役目も果たした。比較の役をする従来の実験は通常、エチレンを大気圧にして、0度Cから-10度Cまでの範囲に収まる温度で実行して、レートを著しく低くし；本発明のプロセスを、分子量、形態および嵩密度のようなポリマーの特性を犠牲にすることなく、製品の経済に関して極めて優れたものにする。

【００７６】

重合の結果を表2に示す。

【００７７】
表２ 1.0 dm^3 のSS316金属Buchiリアクター、0.5 dm^3 のvarsol、2バールのエチレン(C_2)、500rpmの攪拌、150のP-MAO/触媒モル率を使った重合実験。
【００７８】
【表２】

SS316 1L 金属リアクター(Buchi)

実験番号	12	13	14
触媒濃度(mg)	13	13	13
時間 (分)	18	15	17
産出量(g)	32	28	30
産出量(触媒g/g)	2406	2154	2273
産出量(Ti g/mmol)	1933	1730	1826
RSV (dl/g) ASTM-D4020	28.8	27.7	28.4
MW (百万) ASTM-D4020	5.4	5.1	5.3

【００７９】
3) SS316 金属 Buchiリアクターでの重合反応
15から19まで例は、Buchiガラスリアクター中で実施された。例18と例19の触媒濃度は、重合中に、図3に見られるように、より低い発熱が起こるように低められた。20から26までの例は、容量が1.0 dm^3、2.0 dm^3および5.0 dm^3 のSS316金属Buchiリアクターの中で、触媒、共同触媒および重合メディアの量を比例させて増やして実施された。表３と図３中の結果は、重合発熱が50度C～55度Cの範囲と40度C ～45度Cの範囲の間に収まる温度から急冷された方法をガラスリアクターの場合と比べて、明確に例証している。これは改善されたポリマー形態ももたらした。望みの量のP-MAOおよび約100から200までの範囲に収まるモル比をもたらす P-MAOと触媒の比率を含む望みの量のvarsolがチャージされた。リアクターの初期温度は25度で、500rpmの攪拌が維持された。リアクターはその後、2barのエチレンで加圧し、消費したエチレンを補充するため、同じ圧力を維持した。重合動力学的挙動が長い時間にわたってモニターされた。それぞれの個別温度プロフィールは図３で見ることができる。これらの例は、重合スケールアッププロセス中のリアクターのMOCの間の違いおよび、どのようにして、金属リアクター中から熱を多かれ少なかれ除去して、ポリマーの個別分子の溶融を防止すると同じ方法で重合発熱を45度C未満の温度に制御するかを例証することを目指した。実験は望みの分子量を達成するため、重合のR&Rをチェックする役目も果たした。比較の役をする従来の実験は通常、エチレンを大気圧にして、0度Cから-10度Cまでの範囲に収まる温度で実行して、レートを著しく低くし；本発明のプロセスを、分子量、形態および嵩密度のようなポリマーの特性を犠牲にすることなく、製品の経済性に関して極めて優れたものにする。
【００８０】
重合の結果は表３で下に示した。 RSV と分子量はASTM - D4020に基づくものである。
【００８１】

【表３】

実験番号	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
触媒濃度(mg)	14	14	14	10.5	10.5	13	13	13	26	26	65	65
時間（分）	15	15	15	15	15	18	15	15	15	15	15	15
産出量(g)	30	30	29	24.5	24	32	28	30	56	57	107	102
産出量(触媒g/g)	2143	2143	2071	2333	2286	2406	2154	2273	2154	2192	1574	1500
産出量(Ti g/mmol)	1722	1722	1664	1875	1836	1933	1730	1826	1730	1761	1264	1205
RSV（dl/g)	28.4	27.7	27.4	27.4	28.8	28.8	27.7	28.4	25	25.7	27	27.4
MW（百万）	5.3	5.1	5.0	5.0	5.4	5.4	5.1	5.3	4.4	4.6	4.9	5.0

【００８２】

4) 時間と共に増加するポリマーの分子量

表４は、例証のため異なった条件で実施された重合実験である。得られたポリマーの嵩密度は、0.055g/ccと0.08g/ccの間に収まる値のものであった。得られた分子量は要件を満たすため、非常に広範囲のものであった。現象は生きている性質のものであったので、もっと長い時間を提供するステップは、12M g/moleを越える大きさの分子量をもたらした。RSVおよび分子量はASTM D-4020に規定する要件を満たすものであった。

【００８３】

【表４】

実験番号	27	28	29	30	31	32	33
触媒 濃度(mg)	220	14	11	11	11	12	14
時間 (分)	90	20	60	10	60	15	60
リアクター	19L,SS316	1L, ガラス	1L, ガラス	1L, ガラス	1L, ガラス	1L, ガラス	1L, ガラス
P-MAO/触媒 (モル率)	1844	175	220	204	204	218	204
媒体	Varsol	ヘキサン	トルエン	Varsol	Varsol	Varsol	Varsol
重合温度 度C	40±1°C	38±1°C	37±1°C	42±1°C	32±1°C	49±1°C	34±1°C
エチレン圧、バール	2	2	1	1	0.3	2(0.2バールのH_2を含む)	2
産出量(g)	1050	33	17	14.5	7	19.8	58
産出量(触媒g/g)	4773	2357	1545	1318	636	1650	4143
産出量(Ti g/mmol)	3834	1894	1242	1059	511	1326	3328
RSV,dl/g	48	35.8	41.8	19.6	15.5	1.35	52
MW,M	10.8	7.2	8.9	3.1	2.3	0.08	12.1

【００８４】

5) 重合反応のスケールアップ

重合実験も、プロセスをスケールアップさせる部分として、比例的量の varsol、２バールのエチレン(C_2)、500rpm の攪拌、150～200のP-MAO/触媒モル率を含む19.0 dm^3 SS316金属Buchi リアクターの中で行った。生産性は、5.0 dm^3 のリアクターの場合より若干よく、ポリマーの形態、分子量、結晶化度、嵩密度等のような特徴に対応する値であった。90 dm^3リアクター中の試運転も同程度で、製品の嵩密度は約0.055g/cm^3から0.08g/cm^3までの範囲に収まる値であったので、物理的にかなりの量である 2 Kg もの材料がもたらされた。

【００８５】

本発明のポリマー製品の分析

XRDによって計測したポリマーの結晶化度はおよそ90%-95%で、嵩密度は最高0.97 g/cm^3であった。

【００８６】

DSCやRDAのような分析を通して行ったポリマーの解かれた性質に対する定期試験は、材料に極端に高い分子量の解かれたポリエチレンを決定的に確立し、当該材料は、高度に改善されたプロセス経済学に基づく大規模なスケールで初めて合成された。

【００８７】

重合プロセスの検証

プロセスは$MgCl_2$ Ziegler-Natta触媒を使って標準的な UHMWPE を生産している2KTA プラントの中で検証された。

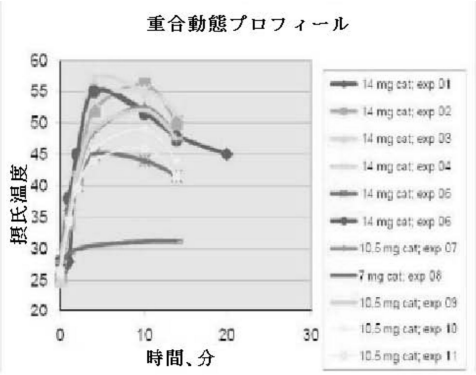
【００８８】

技術的利点

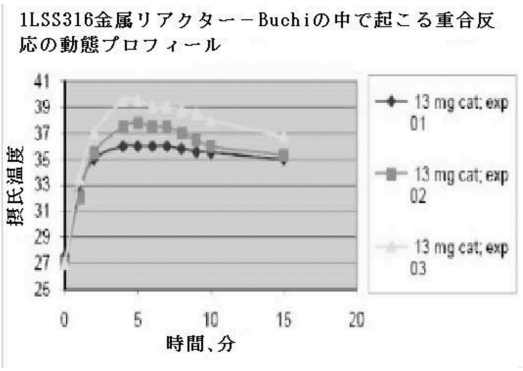
本特許の中で説明したDUHMWPEを合成するプロセスには、以下を含む幾つかの利点が含

まれている；
【００８９】
・零度からサブゼロ温度までの範囲の中で実行された定期実行プロセスとは異なり、本発明に基づくDUHMWPEは30度Cと50度Cの間の範囲に収まる温度で実行される。
【００９０】
・本発明のプロセスに基づく DUHMWPE の合成は、従来のUHMWPE施設の中で実施され、それによって、反応を行うための特殊重合容器に対するニーズが取り除かれる。
【００９１】
・先行技術の中で説明された他のリアクションとは異なり、本発明のプロセスは、重合容器から容易にポリマーの定量転送をもたらす重合反応を実施するため、それが100から200までの範囲に収まる適切な共同触媒/触媒比率を提供するので、取り散らかしたリアクターの中で終わらない。
【００９２】
・本発明のプロセスに基づくDUHMWPEの合成はより早く、且つ優れた形態を持つポリマーをもたらす。
【００９３】
・本発明に基づくDUHMWPEの合成は、熱の効果的な除去をもたらす金属リアクターの中で行われる。更に、現在の発明のプロセスの間に、個別ポリマー分子は、互いに融合させられない。
【００９４】
・本発明に基づくDUHMWPEの合成は、簡単且つ安全で費用効果が高い。
【００９５】
ある特定の具体化が記述されているが、これらの具体化は例を述べるだけを目的としたもので、発明の範囲を制限するように意図されたものではない。ここでの開示内容を再検討すると直ぐ、発明の範囲内での本発明のデザインと構造の変形と修正が、この分野の技能に熟練した人々の心に浮かぶかもしれない。このような変形や修正は十分、この発明の精神の範囲内である。付随する請求とこれらと同等なものは、発明の範囲と精神の中に収まるような、当該フォームと修正をカバーするよう意図されている。
【００９６】
物理的パラメータ、寸法または数量のために述べた数値は近似だけを目的とするので、パラメータ、寸法または数量に割り当てた数値より低いか高い値は、仕様中に反対の陳述がない限り、発明の範囲内に収まるものと思われる。

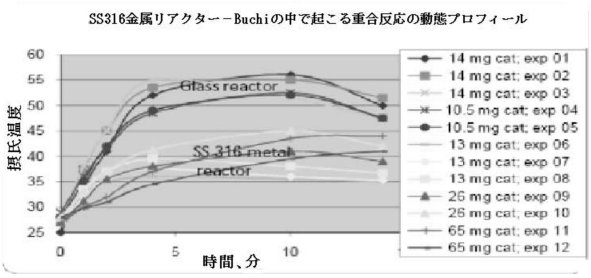
【図１】


重合動態プロフィール
摂氏温度
時間、分
14 mg cat; exp 01
14 mg cat; exp 02
14 mg cat; exp 03
14 mg cat; exp 04
14 mg cat; exp 05
14 mg cat; exp 06
10.5 mg cat; exp 07
7 mg cat; exp 08
10.5 mg cat; exp 09
10.5 mg cat; exp 10
10.5 mg cat; exp 11

【図２】


1LSS316金属リアクター－Buchiの中で起こる重合反応の動態プロフィール
摂氏温度
時間、分
13 mg cat; exp 01
13 mg cat; exp 02
13 mg cat; exp 03

【図３】


SS316金属リアクター－Buchiの中で起こる重合反応の動態プロフィール
摂氏温度
時間、分
Glass reactor
SS 316 metal reactor
14 mg cat; exp 01
14 mg cat; exp 02
14 mg cat; exp 03
10.5 mg cat; exp 04
10.5 mg cat; exp 05
13 mg cat; exp 06
13 mg cat; exp 07
13 mg cat; exp 08
26 mg cat; exp 09
26 mg cat; exp 10
65 mg cat; exp 11
65 mg cat; exp 12

フロントページの続き

(72)発明者 サルマ, クリシュナ ランガナート
インド共和国, グジャラート ワドダラ－３９１３４５ ペトロケミカルズ タウンシップ, セクター－１ ディエフ－４３
(72)発明者 マトゥール, アジト ベハリ
インド共和国, グジャラート ワドダラ－３９１３４５ ペトロケミカルズ タウンシップ, セクター－１ ディ－３８
(72)発明者 ジャスラ, ラクシャビル
インド共和国, グジャラート ワドダラ－３９０００８ ニュー サマ ロード, サンダーバン ソサエティー ビィ－２４５
(72)発明者 スダカー, パドマナバン
インド共和国, タミル ナードゥ, チェンナイ ６００ ０７３ サライユール, チトラパッカム メイン ロード, サンティ アベニュー, プロット ナンバー. １２
(72)発明者 シャシカント
インド共和国, グジャラート ワドダラ－３９０００７ ヴァサナ ロード, ニア ヴァサナ ジャカット ナカ, コーペラティブ ハウジング ソサエティー, スンダラム ナガール ５８
(72)発明者 パテル, バイラルクマール
インド共和国, グジャラート, ケダ ディストリクト ナジアド－３８７００１ ニア マディ, モタ ポア

審査官 藤代 亮

(56)参考文献 米国特許出願公開第２０１０／０１４４２２４（ＵＳ, Ａ１）
特表２０１０－５３２８００（ＪＰ, Ａ）
特開２００３－３０１０１０（ＪＰ, Ａ）
特開２０１１－１４４２９７（ＪＰ, Ａ）
国際公開第２０１０／１３９７２０（WO, Ａ１）
特公昭４６－０４０５２８（ＪＰ, Ｂ１）
Anurag Pandey et.al., Hetergeneity in the Distribution of Entaglement Density during Polymerization in Disentangled Ultrahigh molecular Weight Polyethylene, Macromolecules, 米国, ２０１１年 5月２０日, vol.44 no.28, 4952-4960

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
・ＩＰＣ
Ｃ０８Ｆ 4／６５５
Ｃ０８Ｆ １１０／０２