



(51) МПК

C08G 10/02 (2006.01)*C08F 2/18* (2006.01)*C08F 4/654* (2006.01)*C08F 4/656* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006109996/04, 28.03.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.03.2006

(45) Опубликовано: 27.07.2007 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2064836 C1, 10.08.1996. RU 2257263
C1, 27.07.2005. RU 2002133256 A, 10.06.2004.
US 5773535 A, 30.06.1998.

Адрес для переписки:

630090, г.Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева,
5, Институт катализа им. Г.К. Борескова,
патентный отдел, Т.Д. Юдиной

(72) Автор(ы):

Никитин Валентин Евгеньевич (RU),
Захаров Владимир Александрович (RU),
Микенас Татьяна Борисовна (RU),
Мозгунова Надежда Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской Академии
наук (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения
сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Описан
способ получения сверхвысокомолекулярного
полиэтилена в режиме суспензии при температуре
40 - меньше 70°C в среде углеводородного
растворителя с использованием нанесенного
катализатора, содержащего соединение титана на
магнийсодержащем носителе, который получают
взаимодействием раствора магнийорганического
соединения состава: $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$, где
 $n=0.37-0.7$, $m=2$, R_2O - простой эфир с $R=i-Am$, $n-$

Вн, с соединением кремния. В качестве соединения
кремния используют продукт, полученный
взаимодействием соединения состава $R^1_kSiCl_{4-k}$ с
тетраэтоксидом кремния $Si(OR)_4$, где: R^1 =метил
или фенил; $k=0,1$, при мольном
соотношении $R^1_xSiCl_{4-x}/Si(OR)_4=2-4$ при
температуре 15-45°C и при соотношении $Si/Mg=1-$
2.5. Технический результат - высокий выход
сверхвысокомолекулярного полиэтилена с
улучшенной морфологией (насыпной вес ПЭ>0.35
г/см³). 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 303 608** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

C08G 10/02 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/656 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2006109996/04, 28.03.2006**

(24) Effective date for property rights: **28.03.2006**

(45) Date of publication: **27.07.2007 Bull. 21**

Mail address:

**630090, g.Novosibirsk, pr. Akad. Lavrent'eva,
5, Institut kataliza im. G.K. Boreskova,
patentnyj otdel, T.D. Judinoj**

(72) Inventor(s):

**Nikitin Valentin Evgen'evich (RU),
Zakharov Vladimir Aleksandrovich (RU),
Mikenas Tat'jana Borisovna (RU),
Mozgunova Nadezhda Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut kataliza im. G.K. Boreskova
Sibirskogo otdelenija Rossijskoj Akademii
nauk (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING SUPERHIGH-MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE**

(57) Abstract:

FIELD: polymer production.

SUBSTANCE: superhigh-molecular weight polyethylene is obtained in suspension conditions at temperature between 40 and less than 70°C in hydrocarbon solvent medium using supported catalyst. The latter is prepared through interaction of compound $Mg(C_6H_5)_2 \cdot n \cdot MgCl_2 \cdot m R_2O$ (R_2O is ether, $R = i-Am, n-Bu$) with silicon

compound, which is a product prepared by reaction of compound R^1kSiCl_{4-k} with silicon tetraethoxide $Si(OR)_4$ (R^1 represents methyl or phenyl and $k = 0.1$) at molar ratio $R^1kSiCl_{4-k}/Si(OR)_4 = 2-4$ at 15-45°C and $Si/Mg = 1-2.5$. Loose weight of obtained polymer is higher than 0.35 g/cc.

EFFECT: increased yield of superhigh-molecular weight polyethylene with improved morphology.

1 tbl, 13 ex

RU 2 303 608 C1

RU 2 303 608 C1

Настоящее изобретение относится к способу получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) методом суспензионной полимеризации этилена в углеводородном растворителе с использованием нанесенного катализатора циглеровского типа, содержащего в своем составе соединение титана на магнийсодержащем носителе.

5 Для получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена суспензионным методом могут быть использованы нанесенные катализаторы циглеровского типа, содержащие в своем составе хлориды титана и хлориды магния, получаемые различными способами. В этом случае полимеризацию этилена проводят в отсутствие водорода при температурах полимеризации $\leq 70^\circ\text{C}$ для получения ПЭ с молекулярной массой более $1 \cdot 10^6$ г/моль (характеристическая вязкость, определенная в декалине при 135°C более 10 дл/г).
10 Полимеризацию проводят в присутствии сокатализатора - триалкила алюминия. Важным требованием, предъявляемым к катализатору для синтеза СВМПЭ, является возможность получения порошка СВМПЭ со средним размером частиц менее 200 мкм, узким распределением частиц по размеру и повышенной насыпной плотностью. Для этого
15 необходимо использовать нанесенные катализаторы, имеющие средний размер частиц менее 10 мкм, узкое распределение частиц по размеру и низкую пористость.

СВМПЭ может быть получен в присутствии катализатора, получаемого по методу [JP 59-53511, B01J 31/32, 1986]. Этот катализатор содержит в качестве носителя хлорид магния, полученный взаимодействием раствора соединения $\text{MgCl}_2 \cdot \text{Zi} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ в углеводородном разбавителе с TiCl_4 в присутствии электронно-донорного соединения (этилбензоат, этиланилат и другие). Катализатор, полученный таким способом, характеризуется размером частиц 5-10 мкм, обладает достаточно высокой активностью (до 35 кг/г ПЭ г Ti ч атм C_2H_4) и позволяет получать порошок полиэтилена с узкой гранулометрией и высокой насыпной плотностью. Недостатком этого катализатора
20 является применение низких температур (до -20°C) при его приготовлении, использование в качестве реакционной среды больших количеств жидкого TiCl_4 , выделение при синтезе катализатора значительного количества хлористого водорода.

Известен нанесенный катализатор полимеризации этилена, получаемый взаимодействием магний-алюминий-алкильного соединения состава $\text{RMgR}' \cdot n\text{AlR}_3 \cdot m\text{D}$ с хлоруглеводородом и последующим взаимодействием полученного твердого продукта (носителя) с галогенидом титана [DE 3626060, B01J 31/32, 1987]. При этом в качестве магнийорганического соединения RMgR' используют $(n\text{-Bu})\text{Mg}(i\text{-Bu})$ или $(n\text{-Bu})\text{Mg}(\text{Oct})$, растворимые в углеводородах, а в качестве хлоруглеводорода предпочтительно
30 использовать tret-BuCl . Основным недостатком катализаторов, приготовленных этим способом, является их недостаточно высокая активность при суспензионной полимеризации этилена и большой размер частиц (более 10 мкм).

Наиболее близким является процесс суспензионной полимеризации этилена, в том числе СВМПЭ, в присутствии нанесенного катализатора, содержащего соединение переходного металла (TiCl_4 , VOCl_3 , VCl_4) на носителе состава $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}_2\text{O}$, получаемого взаимодействием магнийорганического соединения (МОС) состава $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot n\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}_2\text{O}$ ($n=0.37-0.7$, $m=2$, R_2O - простой эфир с $\text{R}=i\text{-Am}$, $n\text{-Bu}$) с четыреххлористым углеродом [РФ 2064836, B01J 31/38, 10.08.96]. Катализаторы, синтезированные по этому методу, имеют контролируемый размер частиц в области 5-30 мкм и узкое распределение частиц по
40 размеру. Эти катализаторы позволяют получать полимеры с регулируемым размером частиц и с узким распределением частиц по размеру и повышенной насыпной плотностью при сохранении высокой активности в процессе суспензионной полимеризации этилена, в том числе СВМПЭ, со средним размером частиц менее 200 мкм.

Однако эти катализаторы обладают рядом существенных недостатков при получении СВМПЭ. Основными недостатками этих катализаторов являются:

- 50 1. Относительно низкий уровень активности катализатора при температурах полимеризации $50-65^\circ\text{C}$, которые необходимы для получения ПЭ с молекулярной массой более 1 млн.
2. Относительно низкий насыпной вес СВМПЭ, полученного при температурах

полимеризации 50-65°C.

В заявляемом изобретении ставится задача разработки способа получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена СВМПЭ с высоким выходом и высоким насыпным весом методом суспензионной полимеризации за счет использования специальной модификации титанмагниевого катализатора.

Эта задача решается тем, что сверхвысокомолекулярный полиэтилен СВМПЭ получают в режиме суспензии при температуре 40-70°C в среде углеводородного растворителя с использованием нанесенного катализатора, содержащего соединение титана на магнийсодержащем носителе в сочетании с сокатализатором. Носитель получают взаимодействием раствора магнийорганического соединения состава $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$ ($n=0.37-0.7$, $m=2$, R_2O - простой эфир с $R=i-Am$, $n-Bu$) с соединением кремния, в качестве соединения кремния используют продукт, полученный взаимодействием соединения состава $R^1_kSiCl_{4-k}$ с тетраэтоксидом кремния $Si(OR)_4$, где: R^1 = метил или фенил; $k=0,1$, при мольном соотношении $R^1_xSiCl_{4-x}/Si(OR)_4=2-4$ при температуре 15-45°C и при соотношении $Si/Mg=1-2.5$.

Предлагаемый способ обеспечивает получение полиэтилена с высокой активностью (100-1000 кг ПЭ/г Тi час) и с высоким насыпным весом 0.35-0.45 г/см³.

Полимеризацию проводят в режиме суспензии при температуре 40 - меньше 70°C в среде углеводородного растворителя (например, гексана, гептана), давлении этилена ≥ 1 бар в присутствии сокатализатора - триалкила алюминия (триизобутилалюминий или триэтилалюминий).

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1

(А) Приготовление раствора магнийорганического соединения.

В стеклянный реактор объемом 1 л, оборудованный мешалкой и термостатирующим устройством, загружают 29.2 г порошкообразного магния (1.2 моль) в 450 мл хлорбензола (4.4 моль), 203 мл дибутилового эфира (1.2 моль) и активирующий агент, представляющий собой раствор 0.05 г йода в 3 мл хлористого бутила. Реакцию проводят в атмосфере инертного газа (азот, аргон) при температуре от 80 до 100°C в течение 10 ч. По окончании реакции полученную реакционную смесь отстаивают и отделяют жидкую фазу от осадка. Жидкая фаза представляет собой раствор в хлорбензоле магнийорганического соединения состава $MgPh_2 \cdot 0.49 \cdot MgCl_2 \cdot 2(C_4H_9)_2O$ с концентрацией 1.0 моль Mg/л.

(Б) Синтез носителя

200 мл полученного раствора (0.2 моль Mg) загружают в реактор с мешалкой и при температуре 15°C в течение 2 ч дозируют в реактор раствор 123 мл смеси $SiCl_4$ с $Si(OEt)_4$ при мольном соотношении 3:1 в 200 мл декана ($Si/Mg=1.8$). Затем нагревают реакционную смесь до 60°C в течение 30 мин и выдерживают при этой температуре 1 ч. Удаляют маточный раствор и промывают образовавшийся осадок гептаном 4 раза по 250 мл при температуре 20°C. Получают 33 г порошкообразного магнийсодержащего носителя в виде суспензии в гептане.

К полученной суспензии магнийсодержащего носителя в 150 мл гептана добавляют 22 мл $TiCl_4$ ($TiCl_4/Mg=1$), нагревают реакционную смесь до 70°C и выдерживают при перемешивании в течение 2 ч, затем твердый осадок отстаивают и промывают гептаном при температуре 60-70°C 5 раз по 200 мл. Получают нанесенный катализатор с содержанием титана 3 мас. %.

Полимеризацию этилена проводят в стальном реакторе объемом 0.8 л, оборудованном мешалкой и термостатирующей рубашкой. В качестве растворителя для полимеризации используют гептан (250 мл) и сокатализатор-триэтилалюминий ($AlEt_3$) с концентрацией 5 ммоль/л. Полимеризацию проводят при температуре 65°C, давлении этилена 4 атм в течение 2 ч. Результаты полимеризации приведены в таблице.

Пример 2

Катализатор получают в условиях примера 1 за исключением того, что вместо SiCl_4 используют метилтрихлорсилан MeSiCl_3 . Катализатор содержит 2.9 мас.% титана. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1. Результаты полимеризации приведены в таблице.

5 Пример 3

Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 2. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1 за исключением того, что температура полимеризации 50°C . Результаты полимеризации приведены в таблице.

Пример 4

10 Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 1 за исключением того, что вместо SiCl_4 используют фенилтрихлорсилан PhSiCl_3 . Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1 за исключением того, что температура полимеризации 60°C , а в качестве сокатализатора используют триизобутилалюминий (ТИБА). Результаты полимеризации приведены в таблице.

15 Пример 5

Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 2 за исключением того, что взаимодействие магнийорганического соединения со смесью $\text{MeSiCl}_3/\text{Si}(\text{OEt})_4$ (3:1) осуществляют при температуре 45°C . Катализатор содержит 2.7 мас.% титана.

20 Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1. Результаты полимеризации приведены в таблице.

Пример 6

Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 2 за исключением того, что взаимодействие магнийорганического соединения со смесью $\text{MeSiCl}_3/\text{Si}(\text{OEt})_4$ (3:1) осуществляют при соотношении $\text{Si}/\text{Mg}=1$. Катализатор содержит 2.4 мас.% титана.

25 Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1 за исключением того, что температура полимеризации 60°C . Результаты полимеризации приведены в таблице.

Пример 7

Катализатор, полученный в примере 6, используют в полимеризации этилена в условиях примера 1, за исключением того, что температура полимеризации составляет 40°C .

30 Результаты приведены в таблице.

Пример 8

Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 2 за исключением того, что взаимодействие магнийорганического соединения со смесью $\text{MeSiCl}_3/\text{Si}(\text{OEt})_4$ (3:1) осуществляют при соотношении $\text{Si}/\text{Mg}=2.5$. Катализатор содержит 2.4 мас.% титана.

35 Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1. Результаты полимеризации приведены в таблице.

Пример 9

Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 2 за исключением того, что взаимодействие магнийорганического соединения со смесью $\text{MeSiCl}_3/\text{Si}(\text{OEt})_4$ осуществляют при соотношении $\text{MeSiCl}_3/\text{Si}(\text{OEt})_4$, равном 2:1. Катализатор содержит 2.9 мас.% титана. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1. Результаты полимеризации приведены в таблице.

40 Пример 10

Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 2 за исключением того, что взаимодействие магнийорганического соединения со смесью $\text{MeSiCl}_3/\text{Si}(\text{OEt})_4$ осуществляют при соотношении $\text{MeSiCl}_3/\text{Si}(\text{OEt})_4$, равном 4:1. Катализатор содержит 2.4 мас.% титана. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1. Результаты полимеризации приведены в таблице.

45 Пример 11

Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 2 за исключением того, что носитель дополнительно обрабатывают диэтилалюминийхлоридом при мольном соотношении $\text{Al}/\text{Mg}=1.5$ при температуре 40°C в течение 1 ч, затем носитель многократно промывают гептаном и наносят тетрахлорид титана из расчета 0.1 мас.% титана.

Катализатор содержит 0.16 мас.% титана. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 5 за исключением того, что давление этилена 3 атм. Результаты полимеризации приведены в таблице.

Пример 12. Сравнительный

5 Катализатор получают в условиях примера 1 за исключением того, что для взаимодействия с магниорганическим соединением при получении носителя используют PhSiCl_3 при соотношении $\text{Si/Mg}=1.8$. Носитель обрабатывают тетрахлоридом титана при 110°C . Катализатор содержит 4.0 мас.% титана. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 3. Результаты полимеризации приведены в таблице.

10 Пример 13. Сравнительный

Катализатор получают в условиях примера 1 за исключением того, что в соответствии с прототипом [РФ 2064836, В01J 31/38, 10.08.96] для взаимодействия с магниорганическим соединением при получении носителя используют четыреххлористый углерод при соотношении $\text{CCl}_4/\text{Mg}=1.6$. Носитель обрабатывают четыреххлористым титаном при 15 110°C . Катализатор содержит 2.7 мас.% титана. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1. Результаты полимеризации приведены в таблице.

Из представленных примеров видно, что получение полиэтилена с использованием предлагаемого в настоящем изобретении титанмагниевого катализатора позволяет достигать высоких выходов полиэтилена при температурах полимеризации $40-65^\circ\text{C}$. 20 СВМПЭ, полученный на этих катализаторах, имеет улучшенную морфологию (насыпной вес ПЭ $>0.35 \text{ г/см}^3$). В то же время при использовании катализаторов, получаемых по прототипу (четырёххлористый углерод в качестве хлорирующего агента; сравнительный пример 13) или с PhSiCl_3 в качестве хлорирующего агента без добавок тетраэтоксисилана (сравнительный пример 12), получают полимеры с более низкими выходами и с более 25 низкими насыпными весами при температурах полимеризации $50-60^\circ\text{C}$ (сравни опыты 4 и 12 и опыты 6 и 13, проведенные при одинаковых условиях полимеризации).

Таблица												
№ примера	Реагент для взаимодействия с МОС	$\frac{R_x\text{SiCl}_{4-x}}{\text{Si}(\text{OEt})_4}$	Si/Mg	T ₁ 1), °C	Содержание Ti, мас. %	АОС	PC ₂ H ₄ атм	T ₂ 2), °C	Выход, кг ПЭ/г кат	кг ПЭ / г П	Насыпной вес ПЭ, г/см ³	M _v ³⁾ 10 ⁻⁶ , г/моль
1	SiCl ₄ /Si(OEt) ₄	3	1.8	15	3.1	ТЭА	4	65	8.6	278	0.4	1.7
2	MeSiCl ₃ /Si(OEt) ₄	3	1.8	15	3.1	ТЭА	4	65	10.6	342	0.36	1.7
3	MeSiCl ₃ /Si(OEt) ₄	3	1.8	15	3.1	ТЭА	4	50	6.0	194	0.38	4.8
4	PhSiCl ₃ /Si(OEt) ₄	3	1.8	15	3.1	ТИБА	4	60	8.4	271	0.35	3.4
5	MeSiCl ₃ /Si(OEt) ₄	4	1.8	45	2.7	ТЭА	4	65	10.2	378	0.35	1.7
6	MeSiCl ₃ /Si(OEt) ₄	3	1.0	15	2.4	ТЭА	4	60	11.3	471	0.38	2.5
7	MeSiCl ₃ /Si(OEt) ₄	3	1.0	15	2.4	ТЭА	4	40	4.1	172	0.35	6.5
8	MeSiCl ₃ /Si(OEt) ₄	3	2.5	15	2.4	ТЭА	4	60	6.0	250	0.36	2.8
9	MeSiCl ₃ /Si(OEt) ₄	2	1.8	15	2.9	ТЭА	4	60	6.5	224	0.34	2.2
10	MeSiCl ₃ /Si(OEt) ₄	4	1.8	15	2.4	ТЭА	4	60	7.4	308	0.36	2.2
11	MeSiCl ₃ /Si(OEt) ₄	3	1.8	15	0.16	ТЭА	3	60	1.8	1125	-	2.5
12	PhSiCl ₃	-	1.8	15	4.0	ТИБА	4	60	2.8	70	0.30	4.8
13	CCl ₄	-	-	15	2.7	ТЭА	4	60	4.5	168	0.3	2.9

1) температура взаимодействия МОС с соединением кремния или с CCl₄
 2) температура полимеризации
 3) средневязкостная молекулярная масса, рассчитанная из характеристической вязкости (η), определенной в декалине при 135°C, по формуле: $M_v=5,37 \cdot 10^4 \eta^{1,49}$

Формула изобретения

Способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена в режиме суспензии в среде углеводородного растворителя с использованием нанесенного катализатора, содержащего соединение титана на магнисодержащем носителе, который получают взаимодействием раствора магниорганического соединения состава $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot n\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}_2\text{O}$, где $n=0,37-0,7$, $m=2$, R_2O - простой эфир с $\text{R}=\text{i-Am}$, n-Bu , с соединением кремния, отличающийся тем,

что в качестве соединения кремния используют продукт, полученный взаимодействием соединения состава $R^1_k SiCl_{4-k}$ с тетраэтоксидом кремния $Si(OR)_4$, где R^1 =метил или фенил; $k=0,1$, при мольном соотношении $R^1_x SiCl_{4-x}/Si(OR)_4=2-4$ при температуре 15-45°C и при соотношении $Si/Mg=1-2,5$, и способ осуществляют в диапазоне температур 40 - меньше 70°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50