



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 257 263** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>7</sup> **B 01 J 37/00, 31/38, C 08 F**  
**10/00, 4/654, 4/656**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004110871/04, 08.04.2004

(24) Дата начала действия патента: 08.04.2004

(45) Опубликовано: 27.07.2005 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2064836 C1, 10.08.1996. RU 2091393 C1, 27.09.1997. SU 1233790 A3, 23.05.1986. DE 4019925 A, 02.01.1992. EP 0652236 A, 10.05.1995.

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 В.Е. (RU),  
Микенас Т.Б. (RU),  
Захаров В.А. (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

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

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА И ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С АЛЬФА-ОЛЕФИНАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТОГО КАТАЛИЗАТОРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения катализаторов полимеризации этилена и сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами, более конкретно к нанесенным катализаторам циглеровского типа, содержащим в своем составе соединение переходного металла на магнийсодержащем носителе. Описан способ приготовления нанесенного катализатора, содержащего соединение титана или ванадия на магнийсодержащем носителе, который получают взаимодействием раствора магнийорганического соединения состава:  $Mg(C_6H_5)_2 \cdot n \cdot MgCl_2 \cdot mR_2O$ ,

где:  $n=0.37-0.7$ ,  $m=2$ ,  $R_2O$  - простой эфир с  $R=i-Am$ ,  $n-Bu$  с хлорирующим агентом, в качестве которого используют хлорсодержащее соединение состава  $X_kSiCl_{4-k}$  где:  $X=OR'$  или  $R'$  группа при  $R'$  - алкил, содержащий 1-4 атомов углерода, или фенил;  $k=1-2$ . Описан процесс полимеризации этилена и сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами с использованием катализатора, приготовленного описанным выше способом, в сочетании с сокатализатором. Технический результат - получение полимеров с узким распределением частиц по размеру и регулируемым средним размером частиц. 2 с. и 1 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 2 5 7 2 6 3 C 1

RU 2 2 5 7 2 6 3 C 1

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 257 263** (13) **C1**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **B 01 J 37/00, 31/38, C 08 F  
10/00, 4/654, 4/656**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004110871/04, 08.04.2004**

(24) Effective date for property rights: **08.04.2004**

(45) Date of publication: **27.07.2005 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 V.E. (RU),  
Mikenas T.B. (RU),  
Zakharov V.A. (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **CATALYST PREPARATION PROCESS AND ETHYLENE POLYMERIZATION AND ETHYLENE-ALPHA-OLEFIN COPOLYMERIZATION PROCESSES UTILIZING THIS CATALYST**

(57) Abstract:

FIELD: polymerization catalysts.

SUBSTANCE: invention, in particular, relates to preparation of Ziegler-type catalyst comprising transition metal (titanium or vanadium) compound on magnesium-containing carrier. Carrier is prepared via interaction of organomagnesium compound-containing solution depicted by formula  $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$ ,

wherein  $n=0.37-0.7$ ,  $m=2$ , and  $R_2O$  is ether with  $R = i-Am$  or  $n-Bu$ , with chlorination agent, namely  $X_kSiCl_{4-k}$ , wherein  $X$  is  $OR'$  or  $R'$ , in which  $R$  can be  $C_1-C_4$ -alkyl or phenyl, and  $k=1-2$ . Above named polymerization and copolymerization process are carried out with catalyst of invention in combination with cocatalyst.

EFFECT: reduced size distribution range of polymers and enabled average particle size control.

3 cl, 1 tbl, 13 ex

RU 2 2 5 7 2 6 3 C 1

RU 2 2 5 7 2 6 3 C 1

Изобретение относится к способу приготовления катализаторов полимеризации этилена и сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами, более конкретно к нанесенным катализаторам циглеровского типа, содержащим в своем составе соединение переходного металла на магнийсодержащем носителе.

5 Известны различные способы приготовления нанесенных катализаторов циглеровского типа. При этом только некоторые из этих способов позволяют регулировать морфологию частиц носителя и соответственно катализатора (размер, форму и плотность частиц, распределение частиц по размерам). В случае суспензионной и газофазной полимеризации морфология частиц катализатора определяет морфологию образующегося на них  
10 полимера. Получение порошка полимера с определенным средним размером частиц, узким распределением частиц по размерам и повышенной насыпной плотностью является важным условием для технологии процесса полимеризации. Для этого необходимо получать катализаторы, обладающие узким распределением частиц по размеру, необходимым средним размером частиц и улучшенной морфологией. При этом для  
15 различных технологий полимеризации и различных областей применения полимеров требуются катализаторы с различным средним размером частиц.

Катализаторы с размером частиц 5-25 мкм используют в случае суспензионной полимеризации этилена. Катализаторы с размером частиц 20-50 мкм используют для газофазной полимеризации.

20 Катализатор с узким распределением частиц по размеру, содержащий в качестве носителя хлорид магния, может быть получен взаимодействием раствора соединения  $MgCl_2 \cdot 3i-C_8H_{17}OH$  в углеводном разбавителе с  $TiCl_4$  в присутствии электронно-донорного соединения (этилбензоат, этиланилат и другие) [Заявка Японии № 59-53511, В 01 J 1/32, 1986]. Катализатор, полученный таким способом, характеризуется размером частиц 5-15  
25 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 такого способа получения катализатора является применение низких температур (до  $-20^\circ C$ ), использование в качестве реакционной среды больших количеств жидкого  $TiCl_4$ , выделение при синтезе катализатора значительного количества хлористого  
30 водорода. Кроме того, этим способом не удается получить катализаторы с размером частиц более 15 мкм.

Известен способ приготовления катализатора взаимодействием магний-алюминий-алкильного соединения состава  $RMgR' \cdot nAlR_3 \cdot mD$  с хлоруглеводородом и последующим  
35 взаимодействием полученного твердого продукта (носителя) с галогенидом титана или ванадия [Заявка ФРГ №3626060, В 01 J 31/32, 1987]. При этом в качестве магнийорганического соединения  $RMgR'$  используют  $(n-Bu)Mg(i-Bu)$  или  $(n-Bu)Mg(Oct)$ , растворимые в углеводородах, а в качестве хлоруглеводорода предпочтительно использовать  $tret-BuCl$ . Основным недостатком катализаторов, приготовленных этим  
40 способом, является их недостаточно высокая активность.

Известен способ получения нанесенного катализатора для полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами, содержащий соединение переходного  
45 металла ( $TiCl_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $VCl_4$ ) на носителе состава  $MgCl_2 \cdot mR_2O$ , путем нанесения соединения переходного металла на носитель [Пат. РФ № 2064836, В 01 J 31/38, 10.08.96]. При этом носитель получают взаимодействием магнийорганического соединения (МОС) состава  $Mg(C_6H_5)_2 \cdot n \cdot MgCl_2 \cdot mR_2O$ , где:  $n=0.37-0.7$ ,  $m=2$ ,  $R_2O$  - простой эфир с  $R=i-Am$ ,  $n-Bu$ , с четыреххлористым углеродом. Катализатор, приготовленный этим методом, позволяет получать полимеры с узким регулируемым распределением частиц по размеру и повышенной насыпной плотностью при сохранении высокой активности в процессах  
50 суспензионной и газофазной полимеризации этилена и сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами.

Основным недостатком этого способа является использование в качестве хлорирующего агента четыреххлористого углерода. Реакция четыреххлористого углерода с магнийорганическим соединением протекает очень интенсивно, с большим выделением

тепла и трудно контролируется, особенно при приготовлении катализатора в больших количествах.

Изобретение решает задачу разработки способа приготовления катализатора для полимеризации этилена и сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами, позволяющего  
5 получать полимеры с узким регулируемым распределением частиц по размеру и повышенной насыпной плотностью при сохранении высокой активности в процессах суспензионной и газофазной полимеризации этилена и сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами, но без использования на стадии синтеза носителя четыреххлористого углерода.

10 Эта задача решается тем, что для получения магнийсодержащего носителя для катализатора в качестве хлорирующих агентов для магнийорганического соединения (МОС) 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  $R=i-Am$ ,  $n-Bu$ , используют хлорсодержащие соединения кремния состава:  $X_kSiCl_{4-k}$ , где:  $X=OR'$  или  $R'$  группа при  $R'$  - алкил, содержащий 1-4 атомов углерода, или фенил;  $k=1-2$ .

15 Взаимодействие магнийорганического соединения с хлорсодержащим соединением состава:  $X_kSiCl_{4-k}$  можно проводить при мольном отношении  $X_kSiCl_{4-k}/Mg \geq 1.0$  и температуре  $5-80^\circ C$ .

20 Таким образом, основным отличительным признаком предлагаемого способа является использование вместо четыреххлористого углерода для хлорирования магнийорганического соединения МОС состава  $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$  хлорсодержащего соединения кремния.

Носитель, получаемый этим методом, имеет узкое распределение частиц по размеру в области от 5 до 50 мкм. Требуемый размер частиц носителя и соответственно катализатора в этой области определяются условиями проведения процесса  
25 взаимодействия магнийорганического соединения (МОС) с хлорсодержащим соединением кремния. Получаемый магнийсодержащий носитель включает в свой состав преимущественно мас. %: дихлорид магния 80-9, простой эфир 7-15, а также углеводородные продукты сложного состава в количестве 1-5. Катализатор получают последующей обработкой носителя раствором тетрахлорида титана ( $TiCl_4$ ) или хлорида ванадия ( $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ ) в углеводородном растворителе.

30 Предлагаемый способ обеспечивает получение высокоактивных катализаторов с различным средним размером частиц и с узким распределением частиц по размеру для различных областей применения. Например, согласно изобретению можно получить катализаторы с размером частиц в области от 5 до 40 мкм для суспензионной  
35 полимеризации этилена.

Задача решается также процессом полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами в присутствии катализатора, содержащего в своем составе  
40 соединение переходного металла на магнийсодержащем носителе, характеризующийся тем, что используют катализатор, приготовленный описанным выше способом в сочетании с сокатализатором.

При полимеризации этилена на этом катализаторе образуется полиэтилен с высокой насыпной плотностью более  $0.3 \text{ г/см}^3$  и узким распределением частиц по размеру. При  
45 использовании в качестве активного компонента в этих катализаторах хлорида титана образуется полиэтилен с узким молекулярно-массовым распределением, а при использовании хлоридов ванадия образуется полиэтилен с широким молекулярно-массовым распределением. Активность полученных катализаторов достигает 130 кг полиэтилена (ПЭ)/г  $Ti$  ч или 180 кг (ПЭ)/г  $V$  ч.

50 Катализаторы применяют для полимеризации этилена или сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами в сочетании с сокатализатором - триалкилом алюминия, преимущественно триизобутилалюминием или триэтилалюминием. Полимеризацию проводят в режиме суспензии при температуре  $50-100^\circ C$  в среде углеводородного растворителя, например, гексана, гептана или в газофазном режиме без углеводородного разбавителя при

температуре 60-100° С и давлении 2-40 атм. В качестве регулятора молекулярной массы полимера используют водород в количестве 5-50 об.%. При сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами используют пропилен, бутен-1, гексен-1, 4-метил-пентен-1 и другие высшие  $\alpha$ -олефины.

5 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, представляющего 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° С в течение 10 ч. По окончании реакции полученную реакционную смесь отстаивают и отделяют жидкую фазу от осадка. Жидкая фаза представляет собой раствор в хлорбензоле

15 магнийорганического соединения состава:

$MgPh_2 \cdot 0.49MgCl_2 \cdot 2(C_4H_9)_2O$  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 8° С в течение 1 ч дозируют в реактор раствор 52 мл фенилтрихлорсилана (PhSiCl<sub>3</sub>) (0,32 моль PhSiCl<sub>3</sub> в 35 мл хлорбензола (PhSiCl<sub>3</sub>/Mg=1.6 (мол.)). Затем нагревают реакционную смесь до 60° С 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° С. Получают 33 г порошкообразного магнийсодержащего носителя в виде суспензии в гептане.

25 (В). Приготовление катализатора.

К полученной суспензии магнийсодержащего носителя в 150 мл хлорбензола приливают 22 мл TiCl<sub>4</sub> (TiCl<sub>4</sub>/Mg=1), нагревают реакционную смесь до 115° С и выдерживают при перемешивании в течение 2 ч, затем твердый осадок отстаивают и промывают гептаном при температуре 60-70° С 5 раз по 200 мл. Получают нанесенный катализатор с содержанием титана 3.8 мас.%. Средний размер частиц катализатора составляет 5 мкм.

Полимеризацию этилена проводят в стальном реакторе объемом 0.7 л, оборудованном мешалкой и термостатирующей рубашкой. В качестве растворителя для полимеризации используют гептан (250 мл) и сокатализатор Al(i-Bu)<sub>3</sub> с концентрацией 5 ммоль/л.

35 Полимеризацию проводят при температуре 7° С, давлении этилена 4 атм. в течение 2 ч. Результаты полимеризации приведены в таблице.

Для опыта используют 0.0084 г катализатора, получают 82.3 г полимера, активность катализатора 4.9 кг/г катализатора · час или 129 кг/г Ti ч. Насыпная плотность порошка ПЭ составляет 0.34 г/см<sup>3</sup>, а средний размер частиц ПЭ по данным ситового анализа составляет 107 мкм. Порошок ПЭ имеет узкое распределение частиц по размерам, которое характеризуется величиной  $SPAN=(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ , где  $d_{90}, d_{10}$  и  $d_{50}$  - размеры частиц ПЭ, соответствующие интегральному содержанию частиц в количестве 90, 50 и 10 мас.% соответственно. Величина SPAN для данного примера составляет 0.8.

45 Пример 2. Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 1, но вместо соединения титана в качестве активного компонента катализатора используют окситрихлорид ванадия. К полученной суспензии магнийсодержащего носителя в 150 мл гептана приливают 1.9 мл VOCl<sub>3</sub>, нагревают реакционную смесь до 50° С и выдерживают при перемешивании в течение 2 ч, затем твердый осадок отстаивают и промывают при температуре 20° С 1 раз гептаном (200 мл). Получают нанесенный катализатор с

50 содержанием ванадия 3.0 мас.%.  
Полимеризацию этилена проводят в условиях примера 1. Каталитические свойства приведены в таблице.

Пример 3. Катализатор получают в условиях примера 1, за исключением того, что

дозировку  $\text{PhSiCl}_3$  ведут при  $15^\circ \text{C}$ . Катализатор содержит 3.1 мас.% титана и имеет средний размер частиц 7.4 мкм. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1. Каталитические свойства приведены в таблице.

5 Пример 4. Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 1, за исключением того, что при синтезе носителя вместо  $\text{PhSiCl}_3$  используют метилтрихлорсилан ( $\text{MeSiCl}_3$ ) ( $\text{MeSiCl}_3/\text{Mg}=1.6$ ) и синтез носителя ведут при температуре  $10^\circ \text{C}$ . Катализатор содержит 2.9 мас.% титана и имеет средний размер частиц 4.5 мкм. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1. Каталитические свойства приведены в таблице.

10 Пример 5. Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 4 за исключением того, что синтез носителя ведут при температуре  $15^\circ \text{C}$  и после окончания дозировки метилтрихлорсилана ( $\text{MeSiCl}_3$ ) получают и при этой же температуре в течение 1 ч и в отличие от примера 4, не прогревают при  $60^\circ \text{C}$ . Катализатор содержит 4 мас.% титана и имеет средний размер частиц 7 мкм. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1. Каталитические свойства приведены в таблице.

15 Пример 6. Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 5 за исключением того, что вместо соединения титана используют окситрихлорид ванадия ( $\text{VOCl}_3$ ). Катализатор содержит 3.6 мас.% ванадия и имеет средний размер частиц 8.4 мкм. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1. Каталитические свойства приведены в таблице.

20 Пример 7. Катализатор, полученный в условиях примера 6, используют в полимеризации этилена в присутствии переносчика полимерной цепи водорода. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1 за исключением того что, давление этилена 7.5 атм, давление водорода 0.5 атм, температура полимеризации  $80^\circ \text{C}$ , время полимеризации 1 ч. Каталитические свойства приведены в таблице.

25 Пример 8. Катализатор получают в условиях примера 1 за исключением того, что синтез носителя ведут при температуре  $15^\circ \text{C}$  и в течение 35 мин, дозируют в реактор раствор диметилдихлорсилана ( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ) в хлорбензоле (1:1 по объему) ( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2/\text{Mg}=2.9$  (мол.)). Выдерживают реакционную смесь при этой температуре в течение 1 ч, затем нагревают до 30  $60^\circ \text{C}$  в течение 30 мин и выдерживают 1 ч. К полученной суспензии магнийсодержащего носителя в 150 мл гептана приливают 22 мл  $\text{TiCl}_4$  ( $\text{TiCl}_4/\text{Mg}=1$ ), нагревают реакционную смесь до  $60^\circ \text{C}$  и выдерживают при перемешивании в течение 2 ч, затем твердый осадок отстаивают и промывают гептаном при температуре  $60-70^\circ \text{C}$  5 раз по 200 мл. Получают нанесенный катализатор с содержанием титана 2.4 мас.%. Средний размер частиц 35 составляет 15.4 мкм.

Полимеризацию проводят при температуре  $80^\circ \text{C}$ , давлении этилена 4 атм, в качестве переносчика полимерной цепи используется водород при давлении 4 атм, время полимеризации 1 ч. Каталитические свойства приведены в таблице.

40 Пример 9. Катализатор получают в условиях примера 1 за исключением того, что дозировку фенилтрихлорсилана  $\text{PhSiCl}_3$  ведут при  $20^\circ \text{C}$  в течение 30 мин. Катализатор содержит 5 мас.% титана и имеет средний размер частиц 10.6 мкм. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 8. Каталитические свойства катализатора приведены в таблице.

45 Пример 10. Катализатор получают в условиях примера 1 за исключением того, что молярное соотношение  $\text{PhSiCl}_3/\text{Mg}=1.9$  и дозировку раствора  $\text{PhSiCl}_3$  (61 мл) в растворе гептана (61 мл) ведут при  $35^\circ \text{C}$  в течение 95 мин. Катализатор содержит 3.9 мас.% титана и имеет средний размер частиц 24.4 мкм. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 8. Каталитические свойства приведены в таблице.

50 Пример 11. Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 4 за исключением того, что синтез носителя ведут при температуре  $50^\circ \text{C}$ . Катализатор содержит 3.5 мас.% титана и имеет средний размер частиц 40.1 мкм. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 8 за исключением того, что давление водорода 2 атм. Каталитические свойства приведены в таблице.

Пример 12. Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 1, за исключением того, что при синтезе носителя вместо  $\text{PhSiCl}_3$  используют 123 мл этокситрихлорсилана  $[(\text{EtO})\text{SiCl}_3]$  в 200 мл декана ( $\text{EtOSiCl}_3/\text{Mg}=1.8$ ).  $(\text{EtO})\text{SiCl}_3$  получают взаимодействием  $\text{SiCl}_4$  с  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  в соотношении 3:1. Катализатор содержит 3 мас.% титана и имеет средний размер частиц 9.1 мкм. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 11. Каталитические свойства приведены в таблице.

Пример 13. Катализатор, полученный в примере 9, используют в сополимеризации этилена с гексен-1. Полимеризацию ведут при давлении этилена 3 атм, концентрации гексена-1 - 0.32 моль/л, при 70° С в течение 30 мин.

Получают сополимер, содержащий 2 мол.% гексена-1, с выходом 7.1 кг/г кат (активность катализатора 280 кг/г Тi ч).

Из представленных примеров видно, что использование для синтеза носителя хлорсодержащего соединения состава  $X_k\text{SiCl}_{4-k}$  для хлорирования магнийорганического соединения  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot n\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}_2\text{O}$  позволяет получать высокоактивные катализаторы полимеризации этилена с узким распределением частиц по размеру, которое характеризуется величиной  $\text{SPAN}<0.9$  и регулируемым средним размером частиц в области от 5 до 40 мкм.

Важным отличием синтеза носителя с использованием  $X_k\text{SiCl}_{4-k}$  от хлорирования магнийорганического соединения (МОС) четыреххлористым углеродом является менее интенсивный характер взаимодействия МОС с хлорирующими агентами с низким тепловыделением и более медленное формирование частиц носителя, что позволяет легко контролировать и регулировать процесс синтеза катализатора.

25

30

35

40

45

50

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Таблица

№ примера	(Х.А.) <sup>1)</sup>	(Х.А.) Mg	T <sub>1</sub> <sup>2)</sup> °C	Содержание Ti(V), мас. %	d ср. <sup>3)</sup> мкм	τ <sup>4)</sup> ч	P H <sub>2</sub> , атм	T <sub>2</sub> <sup>4)</sup> °C	Выход, Кг ПЭ/ Г кат	Активность, КгПЭ гTi(V) ч	ИР(S), г/10 мин	ИР(S) ИР(2.16)	D <sub>50</sub> ПЭ, мкм	Нас. вес, г/мл	SPAN
1	PhSiCl <sub>3</sub>	1.6	8	3.8	5.0	2	0	70	9.8	129	-	-	107	0.34	0.8
2	PhSiCl <sub>3</sub>	1.6	8	(3.0)	5.0	2	0	70	7.2	(120)	-	-	100	0.34	0.8
3	PhSiCl <sub>3</sub>	1.6	15	3.1	7.4	2	0	70	5.4	85.5	-	-	130	0.35	0.7
4	MeSiCl <sub>3</sub>	1.6	10	2.9	4.5	2	0	70	5.8	100	-	-	80	0.32	0.7
5	MeSiCl <sub>3</sub>	1.6	15	4.0	7.0	2	0	70	9.2	115	-	-	147	0.36	0.5
6	MeSiCl <sub>3</sub>	1.6	15	(3.6)	8.4	2	0	70	13.1	(182)	-	-	200	0.4	0.5
7	MeSiCl <sub>3</sub>	1.6	15	(3.6)	8.4	1	0.5	80	3.0	(83) <sup>6)</sup>	0.5	(21.5) <sup>7)</sup>	120	0.31	0.7
8	Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	2.9	15	2.4	15.4	1	4	80	1.9	79.0	3.0	3.2	191	0.34	0.6
9	PhSiCl <sub>3</sub>	1.6	20	5.0	10.6	1	4	80	5.0	100	4.3	3.1	181	0.36	0.6
10	PhSiCl <sub>3</sub>	1.9	35	3.9	24.4	1	4	80	2.7	69.2	6.0	3.1	339	0.34	0.6
11	MeSiCl <sub>3</sub>	1.6	50	3.5	40.1	1	2	80	2.3	65.7	3.7	3.2	534	0.31	0.4
12	(OEt)SiCl <sub>3</sub>	1.8	15	3.0	9.1	1	2	80	2.9	97.0	20.9	3.1	130	0.4	0.5

1) хлорирующий агент

2) температура хлорирования

3) средний размер частиц катализатора

4) температура полимеризации

5) время полимеризации

6) давление этилена 7.5 атм

7) ИР(21.6)/ИР(5)

Формула изобретения



1. Способ приготовления нанесенного катализатора для полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами, содержащего соединение титана или ванадия на магнийсодержащем носителе, который получают взаимодействием раствора магнийорганического соединения состава:  $Mg(C_6H_5)_2 \cdot n \cdot MgCl_2 \cdot mR_2O$ , где:  $n=0.37-0.7$ ,  $m=$   
5  $2$ ,  $R_2O$  - простой эфир с  $R=i-Am$ ,  $n-Bu$  с хлорирующим агентом, отличающийся тем, что в качестве хлорирующего агента используют хлорсодержащее соединение состава:  $X_kSiCl_{4-k}$ , где  $X=OR'$  или  $R'$  группа при  $R'$  - алкил, содержащий 1-4 атомов углерода или фенил;  $k=1-2$ .

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что взаимодействие магнийорганического  
10 соединения с хлорсодержащим соединением состава:  $X_kSiCl_{4-k}$ , проводят при мольном отношении  $X_kSiCl_{4-k}/Mg \geq 1.0$  и температуре  $5-80^\circ C$ .

3. Процесс полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами в присутствии катализатора, содержащего в своем составе соединение переходного металла на магнийсодержащем носителе, отличающийся тем, что используют катализатор по  
15 любому из пп.1 и 2 в сочетании с сокатализатором.

20

25

30

35

40

45

50