

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(10) Номер международной публикации
WO 2018/004385 A1

(43) Дата международной публикации
04 января 2018 (04.01.2018)

WIPO | PCT

(51) Международная патентная классификация:

C08F 4/685 (2006.01) *C08F 110/02* (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01) *C08F 2/18* (2006.01)

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2017/000379

(22) Дата международной подачи:
31 мая 2017 (31.05.2017)

(25) Язык подачи: Русский

(26) Язык публикации: Русский

(30) Данные о приоритете:
2016125552 27 июня 2016 (27.06.2016) RU

(71) Заявитель: ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ.Г.К.БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (FEDERALNOE GOSUDARSTVENNOE BUDZHETNOE UCHREZHDENIE NAUKI INSTITUT KATALIZA IM.G.K.BORESKOVA SIBIRSKOGO OTDELENIYA ROSSIJSKOI AKADEMII NAUK) [RU/RU]; пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Novosibirsk (RU).

(72) Изобретатели: МИКЕНАС, Татьяна Борисовна (MIKENAS, Tatyana Borisovna); ул. Арбузова, 8-34, Новосибирск, 630117, Novosibirsk (RU). НИКИТИН, Валентин Евгеньевич (NIKITIN, Valentin Evgenievich); ул. Арбузова, 8-34, Новосибирск, 630117, Novosibirsk (RU). ЗАХАРОВ, Владимир Александрович (ZAKHAROV, Vladimir Alexandrovich); ул. Золотодолинская, 31/1-11, Новосибирск, 630090, Novosibirsk (RU). МАЦЬКО, Михаил Александрович

(MATSKO, Mikhail Alexandrovich); ул. Вахтангова, 39-199, Новосибирск, 630058, Novosibirsk (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

— с отчётом о международной поиске (статья 21.3)

(54) Title: CATALYST AND METHOD FOR OBTAINING ULTRA-HIGH-MOLECULAR-WEIGHT POLYETHYLENE USING SAID CATALYST

(54) Название изобретения: КАТАЛИЗАТОР И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТОГО КАТАЛИЗАТОРА

(57) Abstract: The invention relates to a method for obtaining ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) using a supported Ziegler-type catalyst, the composition of which contains a transition metal compound on a magnesium-bearing support. The present catalyst for obtaining ultra-high-molecular-weight polyethylene contains a mixture of titanium compounds ($TiCl_4$, $Ti(OEt)_2Cl_{2-x}$) and vanadium compounds (VCl_4 , $VOCl_3$) on a magnesium-bearing support, which is obtained by reacting a solution of an organomagnesium compound composed of: $Mg(C_6H_5)_2n MgCl_2 mR_2O$, where: $n=0.37-0.7$, $m=2$, R_2O is an ether with $R=i-Am$, $n-Bu$, with the product of a reaction between an alkylchlorosilane, composed of: R'_kSiCl_{4-k} , where: R' is an alkyl or a phenyl and $k=0, 1, 2$, and the silicon tetraalkoxide $Si(OEt)_4$. The ultra-high-molecular-weight polyethylene is obtained by suspension, in the medium of an aliphatic hydrocarbon diluting agent, using the catalyst described above in conjunction with an organoaluminium cocatalyst at elevated polymerisation temperatures (70-90°C).

(57) Реферат: Изобретение относится к способу получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с использованием нанесенного катализатора циглеровского типа, содержащего в своем составе соединение переходного металла на магнийсодержащем носителе. Катализатор для получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена содержит смесь соединений титана ($TiCl_4$, $Ti(OEt)_2Cl_{2-x}$) и ванадия (VCl_4 , $VOCl_3$) на магнийсодержащем носителе, который получают взаимодействием раствора магнийорганического соединения состава: $Mg(C_6H_5)_2n MgCl_2 mR_2O$, где: $n=0.37-0.7$, $m=2$, R_2O - простой эфир с $R=i-Am$, $n-Bu$, с продуктом взаимодействия алкилхлорсилана состава: R'_kSiCl_{4-k} , где: R' - алкил или фенил, $k=0, 1, 2$ и тетраалкоксида кремния $Si(OEt)_4$. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен получают в режиме суспензии в среде алифатического углеводородного разбавителя с использованием описанного выше катализатора в сочетании с алюминийорганическим сокатализатором при повышенных температурах полимеризации (70-90°C).



WO 2018/004385 A1

Катализатор и способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с использованием этого катализатора

5

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 переходного металла на магнийсодержащем носителе, при повышенных температурах полимеризации.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен СВМПЭ (с молекулярной массой более 1.5 млн. г/моль) является уникальным конструкционным полимером, резко отличающимся по своим физико-механическим свойствам от обычных марок полиэтилена. Он обладает высокой ударной стойкостью и прочностью, повышенной стойкостью к абразивному износу, морозостойкостью, химической инертностью и коррозионной стойкостью, низким коэффициентом трения, способностью к волокнообразованию с получением сверхпрочных нитей и т.д. Поэтому данный полимерный материал наиболее востребован для применения в экстремальных условиях эксплуатации, например, при низких температурах, высоких ударных нагрузках (горнорудная промышленность, средства бронезащиты) и во многих других областях техники.

СВМПЭ производится методом суспензионной полимеризации этилена в среде углеводородного растворителя с использованием современных нанесенных катализаторов циглеровского типа, в частности титанмагниевого катализаторов (ТМК), в присутствии сокатализатора – триалкила алюминия. Конечным продуктом процесса полимеризации является *порошок* СВМПЭ. В зависимости от области применения этого полимера и способов его переработки в конечные изделия необходимо производить различные марки порошков СВМПЭ, отличающихся молекулярной массой (от 1 до 10 млн. г/моль), морфологией частиц порошка (размером частиц и насыпной плотностью порошка) и надмолекулярной структурой. Для большинства областей применения сверхвысокомолекулярного полиэтилена требуются

порошки со средним размером частиц в области 100 - 200 мкм, с узким распределением частиц по размерам и высокой насыпной плотностью (350-450 г/л). Для этого необходимо использовать нанесенные катализаторы, имеющие средний размер частиц менее 8 мкм, узкое распределение частиц по размеру и оптимальную пористость.

Следует отметить, что ограничением титанмагниевого катализатора в регулировании молекулярной массы СВМПЭ является то, что полимеры с молекулярной массой более $2 \cdot 10^6$ г/моль (характеристическая вязкость, определенная в декалине при 135°C более 10 дл/г) можно получать только при полимеризации этилена при пониженных температурах $\leq 60^\circ\text{C}$, что снижает производительность процесса полимеризации.

Известен способ приготовления нанесенного титанмагниевого катализатора, содержащего тетрахлорид титана на магнийсодержащем носителе, который получают взаимодействием раствора магнийорганического соединения (МОС) состава $\text{MgPh}_2 \cdot n\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}_2\text{O}$, где: Ph = фенил, R_2O = простой эфир с R = бутил или i-амил, $n = 0.37-0.7$, $m = 1-2$, - с четыреххлористым углеродом с последующей обработкой полученного магнийсодержащего носителя тетрахлоридом титана [Пат. РФ 2064836, В01J31/38, 37/00, 10.08.1996]. Этот метод позволяет получать катализатор с регулируемым размером частиц в области от 30 до 3 мкм. Однако для получения катализатора с размером частиц в области 7-3 мкм, требуемым для производства СВМПЭ, взаимодействие МОС с CCl_4 необходимо проводить при низких температурах (от -5°C до -15°C); при этом процесс взаимодействия МОС с CCl_4 становится труднорегулируемым, особенно при увеличении объемов аппаратуры и количества получаемого катализатора.

Известен способ приготовления нанесенного титанмагниевого катализатора [Пат. РФ 2257263, В01J37/00, 31/38, С08F10/00, 27.07.2005], в котором магнийсодержащий носитель получают взаимодействием раствора МОС состава $\text{MgPh}_2 \cdot n\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}_2\text{O}$, где: Ph = фенил, R_2O = простой эфир с R = бутил или i-амил, $n = 0.37-0.7$, $m = 1-2$, с алкилхлорсиланом $\text{R}_x\text{SiCl}_{4-x}$, где: R = алкил, фенил, $x = 1, 2$. Активность этого катализатора при температурах полимеризации $\leq 60^\circ\text{C}$ при получении СВМПЭ с молекулярной массой более 2 млн. г/моль недостаточно высока.

Ближайшим решением поставленной в настоящей заявке задачи (прототип) является способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена, описанный в [Пат. РФ 2303608, C08F10/00, 27.07.2007]. СВМПЭ получают в режиме суспензии в среде углеводородного растворителя при 5 температурах 40-70°C с использованием нанесенного катализатора, содержащего соединение титана на магнийсодержащем носителе в сочетании с алюминийорганическим сокатализатором. Носитель для этого катализатора получают взаимодействием раствора магнийсодержащего соединения состава $Mg(C_6H_5)_2 \cdot n MgCl_2 \cdot m R_2O$, где: $n = 0.37-0.7$, $m = 2$, R_2O - простой эфир с $R = i-$ 10 Am , $n-Bu$ с соединением кремния, в качестве соединения кремния используют продукт, полученный взаимодействием соединения состава $R^1_k SiCl_{4-k}$ с тетраэтоксидом кремния $Si(OR)_4$, где: $R^1 =$ алкил или фенил; $k = 0, 1$, при мольном соотношении $R^1_k SiCl_{4-k} / Si(OR)_4 = 2-4$ при температуре 15-45°C и при соотношении $Si/Mg = 1-2.5$.

15 Предлагаемый способ обеспечивает получение полиэтилена с высокой активностью (100-1000 кг ПЭ/г Ti час) и с высоким насыпным весом (0.40-0.45 г/см³) и улучшенной морфологией.

Основным недостатком перечисленных выше катализаторов на основе соединений титана является то, что в случае их использования для получения 20 полиэтилена с молекулярной массой более 2 млн. необходимы низкие температуры полимеризации 50-65°C, что снижает производительность процесса получения СВМПЭ.

Изобретение решает задачу получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена методом суспензионной полимеризации этилена при повышенных 25 температурах полимеризации (>70°C).

Технический результат - высокий выход, улучшенная морфология и оптимальный диапазон молекулярных масс, которые необходимы для получения изделий из СВМПЭ.

30 Задача решается тем, что СВМПЭ получают с использованием нового нанесенного катализатора, содержащего в качестве активного компонента смесь соединений ванадия и титана на магнийсодержащем носителе.

Для достижения высоких выходов и улучшенной морфологии полимера (высокая насыпная плотность, узкое распределение частиц по размеру (узкий SPAN) и оптимальный средний размер частиц полимера от 50 до 150 мкм)

используют катализатор, содержащий соединение переходного металла на магнийсодержащем носителе, который получают взаимодействием раствора магнийорганического соединения состава: $Mg(C_6H_5)_2n MgCl_2 mR_2O$, где: $n = 0.37-0.7$, $m = 2$, R_2O - простой эфир с $R =$ изоамил (i-Am), н-бутил (n-Bu), с
5 продуктом взаимодействия алкилхлорсилана состава: R'_kSiCl_{4-k} , где: R' - алкил или фенил, $k = 0, 1, 2$ и тетраалкоксида кремния $Si(OEt)_4$, взятым при мольном соотношении $R'_kSiCl_{4-k} / Si(OEt)_4 = 50-2$, в качестве соединения переходного металла используют смесь соединений титана ($TiCl_4$ или $Ti(OEt)_2Cl_2$) и ванадия ($VCl_4, VOCl_3$). Мольное соотношение $V/Ti = 0.5-10$.

10 Задача решается также процессом полимеризации этилена с использованием этих титанванадиймангневых катализаторов (ТВМК) с получением сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), который проводят в режиме суспензии в сочетании с алюминийорганическим сокатализатором (ТЭА, ТИБА) при повышенных температурах полимеризации
15 $>70^\circ C$, предпочтительно, $70-90^\circ C$, в среде алифатического углеводородного разбавителя, например, гептан, гексан, изопентан, при давлении этилена ≥ 1 атм

Предлагаемый способ обеспечивает получение полиэтилена с высоким выходом (>500 кг ПЭ/г Ме·ч), требуемой морфологией (размер частиц 4-7 мкм, узкое распределение частиц по размеру и насыпная плотность > 0.35 г/см³) и с
20 высокой молекулярной массой (от $2,5 \cdot 10^6$ до $8 \cdot 10^6$ г/моль) при температурах полимеризации выше $70^\circ C$.

Основное преимущество нового катализатора (ТВМК) заключается в возможности использования высоких температур полимеризации при получении СВМПЭ, что позволяет увеличить производительность реактора
25 (возможность стабильно вести процесс полимеризации при большом поглощении этилена за счет более легкого отвода тепла из-за высокой разницы температуры между реактором и охлаждающей системой).

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

30 А). Приготовление раствора магнийорганического соединения.

В стеклянный реактор объемом 1л, 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 0.05г 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

5

$MgPh_2 \cdot 0.49MgCl_2 \cdot 2(Bu)_2O$ 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 2,3 ч дозируют в реактор раствор смеси $PhSiCl_3$ (51 мл) с $Si(OEt)_4$ (4.5 мл) при мольном соотношении 18:1, ($Si(OEt)_4/Mg = 0.1$, $PhSiCl_3/Mg = 2.0$). 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

15

мл при температуре 20°C. Получают 33г порошкообразного магнийсодержащего носителя в виде суспензии в гептане.

К полученной суспензии магнийсодержащего продукта в 150 мл гептана добавляют 354 мл 0.73 М раствора диэтилалюминийхлорида в гептане ($AlEt_2Cl/Mg = 1.5$), нагревают реакционную смесь до 40°C и выдерживают при перемешивании в течение 2 ч, затем твердый осадок отстаивают и промывают гептаном при температуре 50°C 5 раз по 200 мл. Получают $MgCl_2$ –содержащий носитель со средним размером частиц 5.5 мкм.

20

(В) Синтез катализатора.

К суспензии носителя в 150 мл гептана при комнатной температуре добавляют 3.3 мл тетрахлорида титана ($Ti/Mg = 0.13$ (мол.)) и 5.6 мл раствора тетрахлорида ванадия в четыреххлористом углероде с содержанием ванадия 0.034 г/мл ($V/Mg = 0.016$ (мол.)). Полученную суспензию нагревают до 60°C и выдерживают при перемешивании в течение 1 ч, затем твердый осадок отстаивают и промывают гептаном при температуре 50°C 3 раза по 200 мл.

30

Получают нанесенный катализатор с содержанием титана 0.95 мас.% и ванадия 0.7 мас.% ($V / Ti = 0.7$ (мол.)), со средним размером частиц 5.6 мкм и с узким распределением частиц по размеру ($SPAN = (D^{90} - D^{10}) / D^{50} = 0.65$)

Полимеризацию этилена проводят в стальном реакторе объемом 0.85 л, оборудованном мешалкой и термостатирующей рубашкой. В качестве

растворителя для полимеризации используют гептан (250 мл) и сокатализатор - триэтилалюминий (AlEt_3) с концентрацией 1.8 ммоль/л. Полимеризацию проводят при температуре 70°C , давлении этилена 5 атм. в течение 2 ч.

Получают порошок полимера со средним размером частиц 125 мкм, величиной $\text{SPAN} = 0.7$, насыпной плотностью 390 г/л и молекулярной массой 3.2 млн. г/моль (характеристическая вязкость 3.2 млн. г/моль).

Результаты полимеризации приведены в таблице.

Пример 2.

Катализатор получают в условиях примера 1, за исключением того, что вместо PhSiCl_3 используют MeSiCl_3 , а вместо TiCl_4 используют раствор $\text{Ti}(\text{OEt})_2\text{Cl}_2$ в хлорбензоле (1:1 по объему) и соотношение $\text{Ti} / \text{Mg} = 0.09$ (мол.), реакционная смесь выдерживается при 60°C , промывается 3 раза гептаном при 50°C , а затем вводится раствор тетрахлорида ванадия в четыреххлористом углероде ($\text{V} / \text{Mg} = 0.05$ (мол)). Получают нанесенный катализатор с содержанием титана 0.5 мас.% и ванадия 1.0 мас.% ($\text{V} / \text{Ti} = 1.9$ (мол)).

Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1, за исключением того, что концентрация ТЭА равна 1.1 ммоль/л.

Пример 3.

Используют катализатор, полученный в условиях примера 2.

Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 2 за исключением того, что температура полимеризации 80°C .

Пример 4.

Катализатор получают в условиях примера 2, за исключением того, что при синтезе катализатора используется соотношение $\text{Ti} / \text{Mg} = 0.08$ (мол), а $\text{V} / \text{Mg} = 0.06$ (мол.). Катализатор содержит 0.44 мас.% титана и 1.2 мас.% ванадия ($\text{V} / \text{Ti} = 2.6$ (мол.)).

Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 2, за исключением того, что концентрация ТЭА равна 2.6 ммоль/л.

Пример 5.

Катализатор получают в условиях примера 4, за исключением того, что вместо четыреххлористого ванадия используют окситрихлорид ванадия (VOCl_3). Катализатор содержит 0.4 мас.% титана и 1.2 мас.% ванадия ($\text{V} / \text{Ti} = 2.8$ (мол.)).

Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 4.

Пример 6.

Катализатор получают в условиях примера 2, за исключением того, что при синтезе катализатора используется соотношение $Ti/Mg = 0.072$ (мол.), а $V/Mg = 0.082$ (мол.). Катализатор содержит 0.24 мас.% титана и 1.8 мас.% ванадия.

Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 3, за исключением того, что температура полимеризации $90^{\circ}C$.

Пример 7.

Катализатор получают в условиях примера 2, за исключением того, что при синтезе катализатора используется соотношение $Ti/Mg = 0.053$ (мол.), а $V/Mg = 0.06$ (мол.). Катализатор содержит 0.18 мас.% титана и 1.8 мас.% ванадия.

Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 4.

Примеры 8-10 приведены для сравнения.

Пример 8.

Катализатор получают в условиях примера 1, за исключением того, что вместо смеси соединений ванадия и титана используют только тетрахлорид титана. Катализатор содержит 0.73 мас. % Ti .

Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 6, за исключением того, что давление этилена 4 атм.

Пример 9.

Катализатор получают в условиях примера 1, за исключением того, что вместо смеси соединений ванадия и титана используют только VCl_4 в количестве эквивалентному 2 % масс. ванадия от веса носителя. Катализатор содержит 2.0 мас.% ванадия.

Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 3.

Пример 10.

Катализатор получают в условиях примера 9.

Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 6.

Результаты полимеризации по всем примерам приведены в таблице.

Таблица

№ пр.	V, % мас.	Ti, % мас.	V/Ti (мольн.)	T, °С	[ТЭА], ммоль/л	Выход, Кг/г кат	η^1 , Дл/г	$M_v^{2)}$ · 10 ⁻⁶
1	0.7	0.95	0.7	70	1.8	11.1	15.4	3.2
2	1.0	0.5	1.9	70	1.1	10.6	26.4	7.0
3	1.0	0.5	1.9	80	1.1	10.6	16.0	3.3
4	1.2	0.44	2.6	80	2.6	19.3	13.7	2.7
5	1.2	0.4	2.8	80	2.6	11.2	15.0	3.0
6	1.8	0.24	7.1	90	1.1	14.2	20.1	4.7
7	1.8	0.18	9.4	80	2.6	11.3	27.0	7.3
8 ³⁾	0	0.73	0	80	2.8	18.7	7.4	1.1
9 ⁴⁾	2.0	0	-	80	1.1	7.0	41.0	13.6
10 ⁴⁾	2.0	0	-	90	1.1	9.2	34.6	10.5

¹⁾ характеристическая вязкость определена в растворе декалина при 135 °С

²⁾ молекулярная масса рассчитана по уравнению: $M_v = \eta^{1.49} \cdot 5.37 \cdot 10^4$

5 ³⁾ сравнительный пример для полимеризации этилена на титанмагниево катализаторе

⁴⁾ сравнительные примеры для полимеризация этилена на ванадиймагниево катализаторе

Из представленных выше примеров 1-7 видно, что в случае
10 использования титанванадиймагниево катализаторов удается получить СВМПЭ в широком диапазоне высоких молекулярных масс (от $2.7 \cdot 10^6$ до $7.3 \cdot 10^6$ г/моль) при повышенных температурах полимеризации ($\geq 70^\circ\text{C}$).

При использовании титанмагниево катализатора (пример 8), получаемого
на аналогичном носителе, при температуре полимеризации 80°C получается
15 СВМПЭ с более низкой молекулярной массой ($1.1 \cdot 10^6$ г/моль), а при использовании ванадиймагниево катализатора при температурах полимеризации 80 и 90°C (примеры 9 и 10) получается СВМПЭ с супервысокой молекулярной массой (более $10 \cdot 10^6$ г/ моль), переработка которого в изделия вызывает затруднения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор для получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена -
5 СВМПЭ, содержащий соединение переходного металла на магнийсодержащем
носителе, который получают взаимодействием раствора магнийорганического
соединения состава: $Mg(C_6H_5)_2n MgCl_2 mR_2O$, где: $n = 0.37-0.7$, $m = 2$, R_2O -
простой эфир с $R = i-Am, n-Bu$, - с продуктом взаимодействия алкилхлорсилана
состава: R'_kSiCl_{4-k} , где: R' - алкил или фенил, $k = 0, 1, 2$ и тетраалкоксида
10 кремния $Si(OEt)_4$, взятым при мольном соотношении $R'_kSiCl_{4-k} / Si(OEt)_4 = 50-2$,
отличающийся тем, что в качестве соединения переходного металла
используют смесь соединений титана, ($TiCl_4$ или $Ti(OEt)_2Cl_2$) и ванадия (VCl_4 ,
 $VOCl_3$).

2. Катализатор по п. 1, **отличающийся** тем, что мольное соотношение
15 $V/Ti = 0.5-10$.

3. Способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена СВМПЭ в
режиме суспензии в среде углеводородного разбавителя с использованием
нанесенного катализатора, содержащего соединение переходного металла на
магнийсодержащем носителе, **отличающийся** тем, что
20 сверхвысокомолекулярный полиэтилен с молекулярной массой в области от
 $2,5 \cdot 10^6$ до $8 \cdot 10^6$ г/моль получают при температуре полимеризации выше $70^\circ C$ в
присутствии алюминийорганического сокатализатора, с использованием
катализатора по п. п. 1-2.

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2017/000379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F 4/685 (2006.01); C08F 4/654 (2006.01); C08F 110/02 (2006.01); C08F 2/18 (2006.01) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F 4/685, 4/654, 110/02, 2/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatSearch, esp@cenet, USPTO, Google		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2346006 C1 (INSTITUT KATALIZA IM. G.K. BORESKOVA SIBIRSKOGO OTDELENIIA ROSSIISKOI AKADEMII NAUK) 10.02.2009	1-3
A	EP 0608137 A2 (NIPPON OIL CO., LTD.) 27.07.1994	1-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 October 2017 (05.10.2017)		Date of mailing of the international search report 12 October 2017 (12.10.2017)
Name and mailing address of the ISA/ RU		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2017/000379

<p>A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ</p> <p style="text-align: center;"><i>C08F 4/685 (2006.01)</i> <i>C08F 4/654 (2006.01)</i> <i>C08F 110/02 (2006.01)</i> <i>C08F 2/18 (2006.01)</i></p> <p>Согласно Международной патентной классификации МПК</p>											
<p>B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА</p> <p>Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)</p> <p style="text-align: center;">C08F 4/685, 4/654, 110/02, 2/18</p> <p>Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки</p> <p>Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)</p> <p style="text-align: center;">PatSearch, esp@cenet, USPTO, Google</p>											
<p>C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Категория*</th> <th style="width: 70%;">Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей</th> <th style="width: 20%;">Относится к пункту №</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>RU 2346006 C1 (ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК) 10.02.2009</td> <td style="text-align: center;">1-3</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>EP 0608137 A2 (NIPPON OIL CO., LTD.) 27.07.1994</td> <td style="text-align: center;">1-3</td> </tr> </tbody> </table>			Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №	A	RU 2346006 C1 (ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК) 10.02.2009	1-3	A	EP 0608137 A2 (NIPPON OIL CO., LTD.) 27.07.1994	1-3
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №									
A	RU 2346006 C1 (ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК) 10.02.2009	1-3									
A	EP 0608137 A2 (NIPPON OIL CO., LTD.) 27.07.1994	1-3									
<p><input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы C. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении</p>											
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>“Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>“L” документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)</p> <p>“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>“Т” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>“X” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>“У” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста</p> <p>“&” документ, являющийся патентом-аналогом</p> </td> </tr> </table>			<p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>“Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>“L” документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)</p> <p>“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p>	<p>“Т” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>“X” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>“У” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста</p> <p>“&” документ, являющийся патентом-аналогом</p>							
<p>* Особые категории ссылочных документов:</p> <p>“А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным</p> <p>“Е” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее</p> <p>“L” документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)</p> <p>“O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.</p> <p>“P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p>	<p>“Т” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение</p> <p>“X” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности</p> <p>“У” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста</p> <p>“&” документ, являющийся патентом-аналогом</p>										
<p>Дата действительного завершения международного поиска</p> <p style="text-align: center;">05 октября 2017 (05.10.2017)</p>		<p>Дата отправки настоящего отчета о международном поиске</p> <p style="text-align: center;">12 октября 2017 (12.10.2017)</p>									
<p>Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., 30-1, Москва, Г-59, ГСП-3, Россия, 125993 Факс: (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37</p>		<p>Уполномоченное лицо: <p style="text-align: center;">Зеленина Е.</p> Телефон № 8 (495)-531-64-81</p>									