



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

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016125552, 27.06.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 27.06.2016

Дата регистрации:
 08.08.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.06.2016

(45) Опубликовано: 08.08.2017 Бюл. № 22

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Микенас Татьяна Борисовна (RU),
 Захаров Владимир Александрович (RU),
 Никитин Валентин Евгеньевич (RU),
 Мацько Михаил Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт катализа им.
 Г.К. Борескова Сибирского отделения
 Российской академии наук (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: EP 608137 B1, 11.06.1997. US
 4923935 A1, 08.05.1990. RU 2346006 C2,
 27.03.2012. RU 2471552 C1, 10.01.2013. US
 4962167 A1, 09.10.1990.

(54) Катализатор и способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с использованием этого катализатора

(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 - СВМПЭ содержит 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 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 , $VOCl_3$). Способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена СВМПЭ в режиме суспензии в среде углеводородного разбавителя осуществляют при температуре полимеризации выше $70^\circ C$ в присутствии алюминийорганического сокатализатора с использованием указанного катализатора. При этом получают сверхвысокомолекулярный полиэтилен с молекулярной массой в области от $2,5 \cdot 10^6$ до $8 \cdot 10^6$ г/моль. Технический результат - использование высоких температур полимеризации, что позволяет увеличить производительность реактора и возможность получения СВМПЭ с требуемой молекулярной массой в области от $2,5 \cdot 10^6$ до $8 \cdot 10^6$ г/моль. 2 н. и 1 з.п. ф-лы, 1 табл., 7 пр.

RU 2 627 501 C1

RU 2 627 501 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 4/685 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2016125552, 27.06.2016**(24) Effective date for property rights:
27.06.2016Registration date:
08.08.2017

Priority:

(22) Date of filing: **27.06.2016**(45) Date of publication: **08.08.2017** Bull. № 22

Mail address:

**630090, g. Novosibirsk, pr. Akademika Lavrenteva,
5, Institut kataliza im. G.K. Boreskova, patentnyj
otdel, Yudinoj T.D.**

(72) Inventor(s):

**Mikenas Tatyana Borisovna (RU),
Zakharov Vladimir Aleksandrovich (RU),
Nikitin Valentin Evgenevich (RU),
Matsko Mikhail Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut kataliza im. G.K.
Boreskova Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj
akademii nauk (RU)**

(54) **CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE USING THIS CATALYST**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for producing ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) using the supported ziegler type catalyst comprising a transition metal compound on a magnesium-containing support. The catalyst for producing ultra-high molecular weight polyethylene-UHMWPE contains a transition metal compound on a magnesium-containing support, which is produced by reacting a solution of an organomagnesium compound of the composition: $Mg(C_6H_5)_2n MgCl_2 mR_2O$, where: $n = 0.37-0.7$, $m = 2$, R_2O is a simple ether with $R = i-Am, n-Bu$, with the reaction product of alkylchlorosilane of the composition: R'_kSiCl_{4-k} , where: R' - alkyl or phenyl, $k = 0, 1, 2$, and silicon tetraalkoxide $Si(OEt)_4$ taken at the molar ratio $R'_kSiCl_{4-k} / Si(OEt)_4 = 50-2$.

As the transition metal compound, a mixture of titanium compounds ($TiCl_4$ or $Ti(OEt)_2Cl_2$) and vanadium ($VCl_4, VOCl_3$). The method for producing ultra-high molecular weight polyethylene UHMWPE in the suspension mode in a hydrocarbon diluent medium is carried out at a polymerization temperature above $70^\circ C$ in the presence of an organoaluminum cocatalyst using the said catalyst. Herewith an ultra-high molecular weight polyethylene with a molecular weight in the range of $2.5 \cdot 10^6$ up to $8 \cdot 10^6$ g/mol.

EFFECT: using high polymerisation temperatures, which allows to increase reactor productivity and the possibility of producing ultra-high molecular weight polyethylene with the required molecular weight.

3 cl, 1 tbl, 7 ex

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, В01J 31/38, 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, В01J 37/00, 31/38, C08F 10/00, 27.07.2005], в котором магнийсодержащий носитель получают взаимодействием раствора МОС состава $MgPh_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$, где:

Ph = фенил, R_2O = простой эфир с R = бутил или i-амил, $n=0.37-0.7$, $m=1-2$, с

алкилхлорсиланом R_xSiCl_{4-x} , где: R = алкил, фенил, $x=1, 2$. Активность этого катализатора при температурах полимеризации $\leq 60^\circ C$ 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, C08F 10/00, 27.07.2007]. СВМПЭ получают в режиме суспензии в среде

углеводородного растворителя при температурах $40-70^\circ C$ с использованием нанесенного катализатора, содержащего соединение титана на магнийсодержащем носителе в сочетании с алюминийорганическим сокатализатором. Носитель для этого катализатора

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-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 = алкил или фенил; $k=0, 1$, при мольном соотношении $R^1_xSiCl_{4-x}/Si(OR)_4=2-4$ при

температуре $15-45^\circ C$ и при соотношении Si/Mg = 1-2.5.

Предлагаемый способ обеспечивает получение полиэтилена с высокой активностью (100-1000 кг ПЭ/г Ti час) и с высоким насыпным весом ($0.40-0.45 \text{ г/см}^3$) и улучшенной морфологией.

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

Изобретение решает задачу получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена методом суспензионной полимеризации этилена при повышенных температурах полимеризации ($>70^\circ C$).

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

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: $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$, где: $n=0.37-0.7$, $m=2$, R_2O - простой эфир

с R = изоамил (i-Am), n-бутил (n-Bu), с продуктом взаимодействия алкилхлорсилана состава: $R^1_kSiCl_{4-k}$, где: R^1 - алкил или фенил, $k=0, 1, 2$ и тетраалкоксида кремния $Si(OEt)_4$,

в котором мольное соотношение $R^1_kSiCl_{4-k} / Si(OEt)_4 = 50-2$, а Si/Mg = 1-2.5, а в качестве

соединения переходного металла используют соединения титана ($TiCl_4$, $Ti(OEt)_2Cl_2$) и ванадия (VCl_4 , $VOCl_3$) в количествах, которые обеспечивают мольное соотношение V/Ti

в конечном катализаторе от 0.5 до 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 5 повышенных температурах полимеризации $>70^{\circ}\text{C}$, предпочтительно $70-90^{\circ}\text{C}$, 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 10 распределение частиц по размеру и насыпная плотность >0.35 г/см³) и с высокой молекулярной массой ($2.5-8 \cdot 10^6$) при температурах полимеризации выше 70°C .

Основное преимущество нового катализатора (ТВМК) заключается в возможности использования высоких температур полимеризации при получении СВМПЭ, что 15 позволяет увеличить производительность реактора (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.

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 25 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 $\text{MgPh}_2 \cdot 0.49\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{Bu})_2\text{O}$ 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 30 температуре 15°C в течение 2,3 ч дозируют в реактор раствор смеси PhSiCl_3 (51 мл) с $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (4.5 мл) при мольном соотношении 18:1, ($\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Mg}=0.1$, $\text{PhSiCl}_3/\text{Mg}=2.0$).

Затем нагревают реакционную смесь до 60°C в течение 30 мин и выдерживают при этой 35 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 продукта в 150 мл гептана добавляют 40 354 мл 0.73 М раствора диэтилалюминийхлорида в гептане ($\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Mg}=1.5$), 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.

В) Синтез катализатора.

К суспензии носителя в 150 мл гептана при комнатной температуре добавляют 3.3 45 мл тетрахлорида титана ($\text{Ti}/\text{Mg}=0.13$ (мол.)) и 5.6 мл раствора тетрахлорида ванадия в четыреххлористом углероде с содержанием ванадия 0.034 г/мл ($\text{V}/\text{Mg} = 0.016$ (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. 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 ($SPAN=(D^{90}-D^{10})/D^{50}=0.65$).

5 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.

10 Получают порошок полимера со средним размером частиц 125 мкм, величиной $SPAN=0.7$, 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.

15 Пример 2.

Катализатор получают в условиях примера 1, за исключением того, что вместо $TiCl_4$ используют раствор $Ti(OEt)_2Cl_2$ в хлорбензоле (1:1 по объему) и соотношение $Ti/Mg=0.09$ (мол), реакционная смесь выдерживается при 60°C, промывается 3 раза гептаном при 50°C, а затем вводится раствор тетраоксида ванадия в четыреххлористом углероде ($V/Mg=0.05$ (мол)). Получают нанесенный катализатор с содержанием титана 0.5 мас. % и ванадия 1.0 мас. % ($V/Ti=1.9$ (мол)).

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

25 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.

30 Катализатор получают в условиях примера 2, за исключением того, что при синтезе катализатора используется соотношение $Ti/Mg=0.08$ (мол), а $V/Mg=0.06$ (мол).

Катализатор содержит 0.44 мас. % титана и 1.2 мас. % ванадия ($V/Ti=2.6$ (мол)).

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

Пример 5.

35 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 ($V/Ti=2.8$ (мол)).

Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 4.

Пример 6.

40 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°C.

45 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.

5 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.

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

Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 3.

Пример 10.

15 Катализатор получают в условиях примера 9.

Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 6.

Результаты полимеризации по всем примерам приведены в таблице.

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

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

30

35

40

45

Таблица

№ пр.	V, % масс.	Ti, % масс.	V/Ti (мольн.)	T, °C	[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 °C

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

³⁾ сравнительный пример для полимеризации этилена на титанмагнийеом катализаторе

⁴⁾ сравнительные примеры для полимеризация этилена на ванадиймагнийеом катализаторе

(57) Формула изобретения

1. Катализатор для получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена - 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 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 $V/Ti = 0.5-10$.

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 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°C в присутствии алюминийорганического сокатализатора с использованием катализатора по пп. 1 и 2.

5

10

15

20

25

30

35

40

45