

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

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро



(43) Дата международной публикации:
20 октября 2005 (20.10.2005)

(10) Номер международной публикации:
WO 2005/097322 A1

(51) Международная патентная классификация ⁷:
B01J 37/00, 31/38, 31/36, C08F 10/02, 4/654, 4/68

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2005/000138

(22) Дата международной подачи:
28 марта 2005 (28.03.2005)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:
2004110871 8 апреля 2004 (08.04.2004) RU
2004110872 8 апреля 2004 (08.04.2004) RU

(71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме
(US): ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМЕНИ Г.К.БО-
РЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОС-
СИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК [RU/RU]; пр-т
Академика Лаврентьева, д. 5, Новосибирск, 630090
(RU) [INSTITUT KATALIZA IMENI G.K.Bores-
kova Sibirskogo Otdeleniya Rossijs-
koj Akademii Nauk, Novosibirsk (RU)].

(72) Изобретатели; и

(75) Изобретатели/Заявители (только для (US): МИКЕ-
НАС Татьяна Борисовна [RU/RU]; ул. Арбузова,
д. 8, кв. 34, Новосибирск, 630128 (RU) [MIKENAS,
Tatiana Borisovna, Novosibirsk (RU)]; НИКИТИН
Валентин Евгеньевич [RU/RU]; ул. Арбузова, д. 8,
кв. 34, Новосибирск, 630128 (RU) [NIKITIN,
Valentin Evgenyevich, Novosibirsk (RU)]; ЗАХА-
РОВ Владимир Александрович [RU/RU]; ул.
Академическая, д. 6, кв. 48, Новосибирск, 630090
(RU) [ZAHAROV, Vladimir Aleksandrovich, Novo-
sibirsk (RU)].

(74) Общий представитель: ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА

ИМЕНИ Г.К.БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК; пр-т Академика Лаврентьева, д. 5,
Новосибирск, 630090 (RU) [INSTITUT
KATALIZA IMENI G.K.Boreskova
Sibirskogo Otdeleniya Rossijskoj
Akademii Nauk, Novosibirsk (RU)].

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида национальной охраны): AE, AG,
AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BW,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида национальной охраны): ARIPO
патент (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский патент
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
европейский патент (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,
MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), патент ОАПИ
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована

С отчётом о международном поиске.

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и дру-
гих сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям»,
публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюл-
летеня РСТ.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A CATALYST AND PROCESS FOR POLYMERISING ETHYLENE AND COPOLYMERISING ETHYLENE WITH ALPHA-OLEFINS

(54) Название изобретения: СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА И ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С АЛЬФА-ОЛЕФИНАМИ

(57) Abstract: The inventive method consists in preparing an applied catalyst containing titanium or vanadium compositions on a magnesium-containing carrier which is obtainable by the interaction of a solution of a organomagnesium compound consisting of $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$, wherein $n=0.37-0.7$, $m=2$, R_2O is a simple ether with R I-Am, n-Bu with a chlorinating agent embodied in the form of a chlorine-containing compound of a composition of X_kSiCl_{4-k} , wherein $X=OR'$ or is an R' group at R' representing alkyl or phenyl, $k=1-2$ or phenyl-trichloromethane $C_6H_5CCl_3$ is used as the chlorinating agent. A process for polymerising ethylene and copolymerising ethylene with α -olefins using a catalyst is also disclosed. Said invention makes it possible to produce polymers with a narrow particle size distribution and controllable mean particle size.

[Продолжение на след. странице]



WO 2005/097322 A1



(57) Реферат: Описан способ приготовления нанесенного катализатора, содержащего соединение титана или ванадия на магнийсодержащем носителе, который получают взаимодействием раствора магнийорганического 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 R i-Am, n-Bu с хлорирующим агентом, в качестве которого используют хлорсодержащее соединение состава $\text{X}_k\text{SiCl}_{4-k}$, где: $\text{X}=\text{OR}'$ или R' группа при R' – алкил или фенил; $k=1-2$, или в качестве хлорирующего агента используют фенилтрихлорметан $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$. Описан процесс полимеризации этилена и сополимеризации этилена с α -олефинами с использованием катализатора, приготовленного описанным выше способом. Технический результат – получение полимеров с узким распределением частиц по размеру и регулируемым средним размером частиц.

Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами

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

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 частиц 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 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.

Катализатор с узким распределением частиц по размеру, содержащий в качестве носителя хлорид магния, может быть получен взаимодействием раствора соединения $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{i-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ в углеводном разбавителе с TiCl_4 в присутствии электроно-донорного соединения (этилбензоат, этиланизат и другие) [JP 59-53511, B01J1/32, 1986]. Катализатор, полученный таким способом, характеризуется размером частиц 5-15 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°C), использование в качестве реакционной среды больших количеств жидкого TiCl_4 , выделение при синтезе катализатора

значительного количества хлористого 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 $\text{RMgR}' \cdot n\text{AlR}_3 \cdot m\text{D}$ с хлоруглеводородом и последующим взаимодействием полученного твердого продукта (носителя) с галогенидом титана или ванадия [DE 3626060, B01J31/32, 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 *tert*-BuCl. Основным недостатком катализаторов, приготовленных этим способом, является их невысокая активность.

Известен способ получения нанесенного катализатора для полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами, содержащий соединение переходного металла (TiCl_4 , VOCl_3 , VCl_4) на носителе состава $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}_2\text{O}$, путем нанесения соединения переходного металла на носитель [RU 2064836, B01J31/38, 10.08.96]. При этом носитель получают взаимодействием магнийорганического соединения (МОС) состава $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot n\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}_2\text{O}$, где: $n=0.37-0.7$, $m=2$, R_2O -простой эфир с $\text{R}=\text{i-Am}$, *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 суспензионной и газофазной полимеризации этилена и сополимеризации этилена с α -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 α -олефинами, позволяющего 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 α -олефинами, но без использования на стадии синтеза носителя четыреххлористого углерода.

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; $k=1-2$, или в качестве хлорирующего агента используют фенилтрихлорметан $C_6H_5CCl_3$.

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 $5-80^\circ C$. Взаимодействие магнийорганического соединения с фенилтрихлорметаном $C_6H_5CCl_3$ проводят при мольном отношении $C_6H_5CCl_3/Mg \geq 1.0$ и температуре $5-80^\circ C$.

Существенным отличительным признаком предлагаемого способа является использование в качестве хлорирующего агента для хлорирования магнийорганического соединения МОС состава: $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$ хлорсодержащее соединение кремния состава: X_kSiCl_{4-k} или фенилтрихлорметана $C_6H_5CCl_3$.

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 взаимодействия магнийорганического соединения (МОС) с хлорсодержащим соединением кремния или фенилтрихлорметаном. 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.

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 полимеризации этилена.

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

При полимеризации этилена на этом катализаторе образуется полиэтилен с высокой насыпной плотностью более 0.3 г/см^3 и узким распределением частиц по размеру. При использовании в качестве активного компонента в этих
10 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 составляет 130-290 кг полиэтилена (ПЭ)/г Ti ч или 180-250 кг ПЭ/г V ч.

15 Катализаторы применяют для полимеризации этилена или сополимеризации этилена с α -олефинами в сочетании с сокатализатором – триалкилом алюминия, преимущественно триизобутилалюминием или триэтилалюминием. Полимеризацию проводят в режиме суспензии при температуре $50-100^\circ\text{C}$ в среде углеводородного растворителя, например, гексана,
20 гептана или в газофазном режиме без углеводородного разбавителя при температуре $60-100^\circ\text{C}$ и давлении 2-40 атм. В качестве регулятора молекулярной массы полимера используют водород в количестве 5-50 об.%. При сополимеризации этилена с α -олефинами используют пропилен, бутен-1, гексен-1, 4-метил-пентен-1 и другие высшие α -олефины.

25 Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

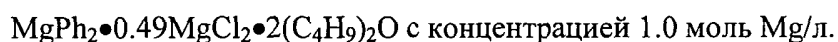
Примеры 1-13 иллюстрируют способ, в котором в качестве хлорирующего агента используют хлорсодержащее соединение состава: $\text{X}_k\text{SiCl}_{4-k}$. Каталитические свойства приведены в таблице 1.

Пример 1.

30 (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 реакцию смесь отстаивают и отделяют жидкую фазу от осадка. Жидкая фаза представляет собой раствор в хлорбензоле магнийорганического соединения состава:



(Б). Синтез носителя.

200 мл полученного раствора (0.2 моль Mg) загружают в реактор с мешалкой и при температуре 8°C в течение 1 ч дозируют в реактор раствор 52 мл фенилтрихлорсилана (**PhSiCl₃**) (0.32 моль PhSiCl₃) в 35 мл хлорбензола (PhSiCl₃/Mg=1.6 (мол.)). Затем нагревают реакцию 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.

(В). Приготовление катализатора.

К полученной суспензии магнийсодержащего носителя в 150 мл хлорбензола приливают 22 мл TiCl₄ (TiCl₄/Mg =1), нагревают реакцию смесь до 115°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 3.8 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)₃ с концентрацией 5 ммоль/л. Полимеризацию проводят при температуре 7°C, давлении этилена 4 атм. в течение 2 ч. 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/см³, а средний размер частиц ПЭ по данным ситового анализа составляет 107 мкм. Порошок ПЭ имеет узкое распределение частиц по размерам, которое характеризуется величиной SPAN = (d₉₀-d₁₀)/d₅₀, где d₉₀, d₁₀ и d₅₀ – размеры частиц ПЭ, соответствующие интегральному содержанию частиц в количестве 90, 50 и 10 мас.%, соответственно. Величина SPAN для данного примера составляет 0.8.

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_3 ,
5 нагревают реакционную смесь до 50°C и выдерживают при перемешивании в течение 2 ч, затем твердый осадок отстаивают и промывают при температуре 20°C 1 раз гептаном (200 мл). Получают нанесенный катализатор с содержанием ванадия 3.0 мас.%.
Полимеризацию этилена проводят в условиях примера 1.

10 **Пример 3.** Катализатор получают в условиях примера 1, за исключением того, что дозировку PhSiCl_3 ведут при 15°C . Катализатор содержит 3.1 мас.% титана и имеет средний размер частиц 7.4 мкм.
Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1.

Пример 4. Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 1, за
15 исключением того, что при синтезе носителя вместо PhSiCl_3 используют метилтрихлорсилан (MeSiCl_3) ($\text{MeSiCl}_3/\text{Mg}=1.6$) и синтез носителя ведут при температуре 10°C . Катализатор содержит 2.9 мас.% титана и имеет средний размер частиц 4.5 мкм.
Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1.

20 **Пример 5.** Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 4, за исключением того, что синтез носителя ведут при температуре 15°C и после окончания дозировки метилтрихлорсилана (MeSiCl_3) получают и при этой же температуре в течение 1 ч и, в отличие от примера 4, не прогревают при 60°C . Катализатор содержит 4 мас.% титана и имеет средний размер частиц 7 мкм.
25 Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1.

Пример 6. Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 5, за исключением того, что вместо соединения титана используют окситрихлорид ванадия (VOCl_3). Катализатор содержит 3.6 мас.% ванадия и имеет средний размер частиц 8.4 мкм.

30 Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1.

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°C, время полимеризации 1 ч.

Пример 8. Катализатор получают в условиях примера 1, за исключением того, что синтез носителя ведут при температуре 15°C и в течение 35 мин, дозируют в реактор раствор диметилдихлорсилана (Me_2SiCl_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 60°C в течение 30 мин и выдерживают 1 ч. К полученной суспензии магнийсодержащего носителя в 150 мл гептана приливают 22 мл TiCl_4 ($\text{TiCl}_4/\text{Mg}=1$), нагревают реакционную смесь до 60°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 2.4 мас.%. Средний размер частиц составляет 15.4 мкм.

Полимеризацию проводят при температуре 80°C, давлении этилена 4 атм., в качестве переносчика полимерной цепи используется водород при давлении 4 атм, время полимеризации 1 ч.

Пример 9. Катализатор получают в условиях примера 1, за исключением того, что дозировку фенилтрихлорсилана PhSiCl_3 ведут при 20°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.

Пример 10. Катализатор получают в условиях примера 1, за исключением того, что молярное соотношение $\text{PhSiCl}_3/\text{Mg} = 1.9$ и дозировку раствора PhSiCl_3 (61 мл) в растворе гептана (61 мл) ведут при 35°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.

Пример 11. Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 4, за исключением того, что синтез носителя ведут при температуре 50°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.

Пример 12. Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 1, за исключением того, что при синтезе носителя вместо 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 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.

Пример 13. Катализатор, полученный в примере 9, используют в сополимеризации этилена с гексеном-1. Полимеризацию ведут при давлении этилена 3 атм, концентрации гексена –1 - 0.32 моль/л, при 70°C в течение 30 мин. Получают сополимер, содержащий 2 мол.% гексена-1, с выходом 7.1 кг/г кат (активность катализатора 280 кг/г Ti ч).

Из представленных примеров и таблицы 1 видно, что использование для синтеза носителя хлорсодержащего соединения состава $\text{X}_k\text{SiCl}_{4-k}$ 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 $\text{X}_k\text{SiCl}_{4-k}$ 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.

Примеры 14-17 иллюстрируют способ, в котором в качестве хлорирующего агента используют фенилтрихлорметан $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$. Каталитические свойства приведены в таблице 2.

Пример 14.

(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:

$\text{MgPh}_2 \bullet 0.49\text{MgCl}_2 \bullet 2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ 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 температуре 8°C в течение 35 минут дозируют в реактор раствор
5 26 мл фенилтрихлорметана ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$) (0.32 моль) в 30 мл гептана ($\text{PhCCl}_3/\text{Mg}=1.0$ (мол.)). 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
10 суспензии в гептане.

(В). Приготовление катализатора.

К полученной суспензии магнийсодержащего носителя в 150 мл гептана приливают 22 мл TiCl_4 ($\text{TiCl}_4/\text{Mg} = 1$), нагревают реакционную смесь до 60°C и выдерживают при перемешивании в течение 2 ч, затем твердый осадок
15 отстаивают и промывают гептаном при температуре 60-70°C 3 раза по 200 мл. Получают нанесенный катализатор с содержанием титана 1.4 мас.%. Средний размер частиц катализатора составляет 7.4 мкм.

Полимеризацию этилена проводят в стальном реакторе объемом 0.7 л, оборудованном мешалкой и термостатирующей рубашкой. В качестве
20 растворителя для полимеризации используют гептан (250 мл) и сокатализатор $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ с концентрацией 5 ммоль/л. Полимеризацию проводят при температуре 70 °C, давлении этилена 4 атм. в течение 2 ч. Для опыта используют 0.0083 г катализатора, получают 68 г полимера, активность катализатора 4.1 кг/г катализатора• час или 293 кг/г Ti ч. Насыпная плотность порошка ПЭ составляет
25 0.35 г/см³, а средний размер частиц ПЭ по данным ситового анализа составляет 150 мкм. Порошок ПЭ имеет узкое распределение частиц по размерам, которое характеризуется величиной $\text{SPAN} = (d_{90}-d_{10})/d_{50}$, 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 0.9.

30 **Пример 15.** Катализатор, полученный в условиях примера 14, используют в полимеризации этилена в условиях примера 14, но в присутствии водорода.

Полимеризацию проводят при температуре 80°C, давлении этилена 4 атм., в качестве переносчика полимерной цепи используется водород при давлении 2 атм, время полимеризации 1 ч.

Пример 16. Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 14, за исключением того, что дозировку хлорирующего агента ведут при 60°C. После дозировки раствора $C_6H_5CCl_3$ носитель выдерживают при температуре 60°C 1 ч и промывают 3 раза по 200 мл гептаном. После этого в реактор к суспензии
5 носителя добавляют 204 мл раствора диэтилалюминий хлорида с концентрацией 1.6 моль/л при мольном отношении $AlEt_2Cl/Mg = 1.2$ в течение 20 мин. при комнатной температуре и затем выдерживают реакционную смесь 1 ч при 45°C. После этого носитель промывают 5 раз по 200 мл гептаном.

Катализатор получают обработкой суспензии носителя в гептане вместо
10 тетрахлорида титана раствором тетрахлорида ванадия в четыреххлористом углероде (52 мл с концентрацией ванадия 0.035 г/мл) при температуре 50°C в течение 1 ч и затем промывают 1 раз 200 мл гептана. Катализатор содержит 3.2 мас.% ванадия и имеет средний размер частиц 38 мкм.

Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 1, за исключением
15 того, что температура полимеризации 90°C, давление этилена 9.5 атм, давление водорода 0.5 атм, время полимеризации 1 ч.

Пример 17. Катализатор, полученный в примере 14, используют в сополимеризации этилена с гексеном-1. Полимеризацию ведут при давлении этилена 3 атм, концентрации гексена 1 - 0.19 моль/л, при 70°C в течение 30 мин.
20 Получают сополимер, содержащий 1.2 мол.% гексена-1, с выходом 16 кг/г кат (активность катализатора 580 кг/г Ti ч).

Из представленных примеров и таблицы 2 видно, что использование для синтеза носителя фенилтрихлорметана для хлорирования магнийорганического соединения $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$ позволяет получать высокоактивные
25 катализаторы полимеризации этилена с узким распределением частиц по размеру, которое характеризуется величиной $SPAN < 0.9$ и регулируемым средним размером частиц от 7 до 40 мкм.

Важным отличием синтеза носителя с использованием $C_6H_5CCl_3$ от хлорирования магнийорганического соединения (МОС) четыреххлористым
30 углеродом является менее интенсивный характер взаимодействия МОС с хлорирующими агентами с более низким тепловыделением и более медленным формированием частиц носителя, что позволяет легко контролировать и регулировать процесс синтеза катализатора.

Таблица 1.

№ при ме ра	(X.A.) ¹⁾	(X.A.) Mg	T ₁ ²⁾ °C	Содер жание Ti (V) мас. %	d ср. ³⁾ Мк м	τ ⁵⁾ ч	P Н ₂ , атм	T ₂ ⁴⁾ , °C	Выход, Кг ПЭ/ Г кат	Актив ность, Кг ПЭ/ г Ti(V) ч	ИР(5) г/10 мин	ИР(5) ИР (2.16)	D ₅₀ ПЭ, мкм	Нас. вес, г/мл	SPAN
1	PhSiCl ₃	1.6	8	3.8	5.0	2	0	70	9.8	129	-	-	107	0.34	0.8
2	PhSiCl ₃	1.6	8	(3.0)	5.0	2	0	70	7.2	(120)	-	-	100	0.34	0.8
3	PhSiCl ₃	1.6	15	3.1	7.4	2	0	70	5.4	85.5	-	-	130	0.35	0.7
4	MeSiCl ₃	1.6	10	2.9	4.5	2	0	70	5.8	100	-	-	80	0.32	0.7
5	MeSiCl ₃	1.6	15	4.0	7.0	2	0	70	9.2	115	-	-	147	0.36	0.5
6	MeSiCl ₃	1.6	15	(3.6)	8.4	2	0	70	13.1	(182)	-	-	200	0.4	0.5
7	MeSiCl ₃	1.6	15	(3.6)	8.4	1	0.5	80	3.0	(83) ⁶⁾	0.5	(21.5) ⁷⁾	120	0.31	0.7
8	Me ₂ SiCl ₂	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 ₃	1.6	20	5.0	10.6	1	4	80	5.0	100	4.3	3.1	181	0.36	0.6
10	PhSiCl ₃	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 ₃	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 ₃	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)

Таблица 2

№ при ме ра	T ₁ ¹⁾ °C	Активный компонент	Содер жание Ti(V), мас. %	d ср. ²⁾ Мкм	τ ³⁾ , час	РС ₂ H ₄ атм	P Н ₂ , атм	T ₂ ⁴⁾ °C	Выход, Кг ПЭ/ Г кат	Активность КгПЭ/ гTi(V) ⁵⁾ ч	ИР(5), г/10 мин	ИР(5) ИР (2.16)	D ₅₀ ПЭ, мкм	Нас. вес, г/мл	SPAN
1	8	TiCl ₄	1.4	7.4	2	4	0	70	8.2	293	-	-	150	0.35	0.9
2	8	TiCl ₄	1.4	7.4	1	4	2	80	3.0	214	1.9	3.1	107	0.31	0.9
3	60	VCl ₄	(3.2)	38.0	1	9	0.5	90	8.1	253	0.24	(21.2) ⁵⁾	760	0.34	0.6

1) температура хлорирования магнийорганического соединения C₆H₅CCl₃

2) средний размер частиц катализатора

3) время полимеризации

4) температура полимеризации

5) ИР(21.6)/ИР(5)

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ приготовления нанесенного катализатора для полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами, содержащего
5 соединение титана или ванадия на магнийсодержащем носителе, который получают взаимодействием раствора магнийорганического соединения состава: $Mg(C_6H_5)_2n \bullet MgCl_2 \bullet mR_2O$, где: $n=0.37-0.7$, $m=2$, 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: $X=OR'$
10 или R' группа при R' - алкил, содержащий 1-4 атомов углерода, или фенил; $k=1-2$, или в качестве хлорирующего агента используют фенилтрихлорметан $C_6H_5CCl_3$.
2. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что взаимодействие магнийорганического соединения с хлорсодержащим соединением состава:
15 X_kSiCl_{4-k} проводят при мольном отношении $X_kSiCl_{4-k}/Mg \geq 1.0$ и температуре 5-80°C.
3. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что взаимодействие магнийорганического соединения с фенилтрихлорметаном $C_6H_5CCl_3$ проводят при мольном отношении $C_6H_5CCl_3/Mg \geq 1.0$ и температуре 5-80°C.
- 20 4. 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, полученный по любому из п.п.1-3 в сочетании с сокатализатором.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU2005/000138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER BO1J 37/00, 31/38, 31/36, C08F 10/02, 4/654, 4/656, 4/68 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) BO1J 37/00, 31/38, 31/36, C08F 10/02, 4/654, 4/656, 4/68 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2064836 C1 (INSTITUT KATALIZA IM. G. K. BORESKOVA CO RAN) 0.08.1996	1-3
X	page 4, lines 6-11, the chart	4
A	RU 2091393 C1 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 27.09.1997	1-4
A	SU1233790 A3 (MONTEDISON S.P.A.) 23.05.1986	1-4
A	WO 1992/00332 A1 (HOECHST AG) 09.01.1992	1-4
A	EP 0652236 A (HOECHST AG) 10.05.1995	1-4
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 18 July 2005 (18.07.2005)		Date of mailing of the international search report 28 July 2005 (28.07.2005)
Name and mailing address of the ISA/ Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2005/000138

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Group I incorporates the subject matter defined in claims 1 (in part), 2 and 4 (in part) and relates to the use of organochlorosilanes as chlorinating agent;

Group II incorporates the subject matter defined in claims 1 (in part), 3 and 4 (in part) and relates to the use of phenylchloromethane as chlorinating agent.

Unity of invention is lacking, since these chlorinating agents belong to different classes of chemical compounds.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №

PCT/RU 2005/000138

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: B01J 37/00, 31/38, 31/36, C08F 10/02, 4/654, 4/656, 4/68

Согласно Международной патентной классификации (МПК-7)

В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7:

B01J 37/00, 31/38, 31/36, C08F 10/02, 4/654, 4/656, 4/68

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):

С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2064836 C1 (ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА СО РАН) 10.08.1996	1-3
X	с. 4, строки 6-11, Таблица	4
A	RU 2091393 C1 (МИЦУИ ПЕТРОКЕМИКАЛ ИНДАСТРИЗ ЛТД.) 27.09.1997	1-4
A	SU 1233790 A3 (МОНТЭДИСОН С.П.А.) 23.05.1986	1-4
A	WO 1992/000332 A1 (HOECHST AG) 09.01.1992	1-4
A	EP 0652236 A (HOECHST AG) 10.05.1995	1-4

☒ последующие документы указаны в продолжении графы С.

☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

A документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным

E более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее

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)

O документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.

P документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета

T более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение

X документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности

Y 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

& документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска: 18 июля 2005 (18.07.2005)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 28 июля 2005 (28.07.2005)

Наименование и адрес Международного поискового органа
Федеральный институт промышленной собственности

РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30,1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:

В. Теплякова

Телефон № 240-25-91

Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(апрель 2005)

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 2005/000138

Графа II. Замечания для случая, когда некоторые пункты формулы не подлежат поиску (Продолжение пункта 2 первого листа)

Настоящий отчет о международном поиске не был подготовлен в отношении некоторых пунктов формулы в соответствии со статьей 17 (2) (а) по следующим причинам:

1. ☐ пункты №:
т.к. они относятся к объектам, по которым данный Международный поисковый орган не обязан проводить поиск, а именно:
2. ☐ пункты №:
т.к. они относятся к частям международной заявки, настолько не соответствующим установленным требованиям, что по ним нельзя провести полноценный международный поиск, а именно:
3. ☐ пункты №:
т.к. они являются зависимыми пунктами и не составлены в соответствии со вторым и третьим предложениями Правила 6.4 (а).

Графа III. Замечания для случая несоблюдения единства изобретения (продолжение пункта 3 первого листа)

Настоящий международный поисковый орган обнаружил несколько групп изобретений в данной международной заявке, а именно: I группа включает объекты по п.п. 1 (частично), 2 и 4 (частично) и относится к использованию в качестве хлорирующего агента органохлорсиланов; II группа включает объекты по п.п. 1 (частично), 3 и 4 (частично) и относится к использованию в качестве хлорирующего агента фенилхлорметана. Единство не соблюдено, поскольку указанные хлорирующие агенты относятся к разным классам химических соединений.

1. ☐ Т.к. все необходимые дополнительные пошлины были уплачены своевременно, настоящий отчет о международном поиске охватывает все пункты формулы изобретения, по которым можно провести поиск.
2. ☒ Т.к. все пункты формулы, по которым можно провести поиск, могут быть рассмотрены без затрат, оправдывающих дополнительную пошлину, Международный поисковый орган не требовал оплаты дополнительной пошлины.
3. ☐ Т.к. только некоторые из требуемых дополнительных пошлин были уплачены заявителем своевременно, настоящий отчет о международном поиске охватывает лишь те пункты формулы, за которые была произведена оплата, а именно пункты №:
4. ☐ Необходимые дополнительные пошлины своевременно не были уплачены заявителем. Следовательно, настоящий отчет о международном поиске ограничивается группой изобретений, упомянутой первой в формуле изобретения; а именно пункты №:

Замечания по возражению

- ☐ Уплата дополнительных пошлин за поиск сопровождалась возражением заявителя и, если применимо, уплатой пошлины за возражение.
- ☐ Уплата дополнительных пошлин за поиск сопровождалась возражением заявителя, но соответствующие пошлины за возражение не были уплачены в течение срока, указанного в предложении.
- ☐ Уплата дополнительных пошлин за поиск не сопровождалась возражением заявителя.