

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:
2004年6月17日(17.06.2004)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 2004/050723 A1

(51) 国际分类号⁷: C08F 10/02, 4/645, 4/02

(21) 国际申请号: PCT/CN2003/000924

(22) 国际申请日: 2003年10月30日(30.10.2003)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
02145028.5 2002年11月4日(04.11.2002) CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国石油化工股份有限公司(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲6号, Beijing 100029 (CN)。上海化工研究院(SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) [CN/CN]; 中国上海市普陀区云岭东路345号, Shanghai 200062 (CN)。

(72) 发明人;及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 肖明威(XIAO, Mingwei) [CN/CN]; 余世炯(YU, Shijiong) [CN/CN]; 叶晓峰(YE, Xiaofeng) [CN/CN]; 柴子晓(CHAI, Zixiao) [CN/CN]; 中国上海市普陀区云岭东路345号, Shanghai 200062 (CN)。

(74) 代理人: 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所(CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市阜成门外大街2号万通新世界广场8层, Beijing 100037 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, 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, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: A CATALYST FOR POLYMERIZATION OF ETHYLENE, PREPARATION THEREOF AND USE OF THE SAME

(54) 发明名称: 用于乙烯聚合的催化剂、其制备方法及其应用

(57) Abstract: The present invention provides an ethylene polymerization catalyst. The present invention also provides a process for preparing the ethylene polymerization catalyst, comprising reacting powdered magnesium with an alkyl halide of formula RX in the presence of an ether solvent to form a magnesium compound having a structure represented by the formula $(RMgX)_p(MgX_2)_q$, in which R is an alkyl group having from 3 to 12 carbon atoms, X is halogen, and molar ratio of q to p is in the range of from larger than 0 to 1, impregnating the magnesium compound onto silica carrier, reacting the silica loading the magnesium compound with an alkyl halide of formula R^1X , a titanium compound and an alkyl aluminum compound to form a main catalyst component, contacting the main catalyst component with a cocatalyst component to form catalyst for ethylene polymerization. The present invention also relates to the use of the catalyst in the polymerization of ethylene.

(57) 摘要

本发明提供了一种乙烯聚合催化剂。本发明还提供了一种乙烯聚合催化剂制备方法, 包括将镁粉在醚类溶剂中与式 RX 的卤代烷烃反应制得结构式为 $(RMgX)_p(MgX_2)_q$ 的镁化合物, 式中 R 为含 3~12 个碳原子的烷基, X 为卤素, q 与 p 的摩尔比是大于 0 至 1, 并将所述镁化合物浸渍到二氧化硅载体上, 再与式 R^1X 的卤代烷烃、钛化合物及烷基铝化合物反应, 得到主催化剂组分, 主催化剂组分和助催化剂接触形成乙烯聚合催化剂。本发明还涉及所述催化剂在乙烯聚合中的应用。

WO 2004/050723 A1

用于乙烯聚合的催化剂、其制备方法及其应用

相关申请的交叉参考

本申请要求 2002 年 11 月 4 日提交的 CN02145028.5 的优先权, 通过引用将其整体结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及一种用于乙烯聚合的固体催化剂、其制备方法及其在乙烯聚合中的应用。

背景技术

冷凝态技术和超冷凝态技术的出现, 使得气相法乙烯聚合工艺的生产效率分别提高了 50~100% 和 60~300%, 而传统的乙烯聚合气相法催化剂的活性一般在 3000~5000gPE/gCat, 已不能适应新工艺技术的要求, 所以国内外各大公司纷纷研究更高活性的催化剂用于乙烯气相聚合。

提高镁元素与过渡金属元素的原子比, 提高催化剂中过渡金属元素的含量是提高催化剂活性的有效方法。EP0771820 中介绍了一种载体型催化剂, 它对传统的浸渍方法进行了改进。首先形成一含镁、钛及给电子体的浸渍液, 将该浸渍液与载体混合, 然后蒸干溶剂, 再用同样组成的浸渍液再次浸渍载体, 然后蒸干溶剂。浸渍按实际需要可重复多次。反复浸渍可以确保氯化镁尽可能地均匀分布在载体孔内。因此获得高镁/钛比的同时, 催化剂结块少, 且活性高。但在催化剂制备过程中需浸渍多次(至少为 2 次), 而且浸渍液的浓度和体积要根据载体孔容大小的变化严格控制, 使催化剂制备十分复杂, 且给电子体用量大大增加, 不仅使生产成本提高, 而且增大溶剂回收精制的负荷。

另外一种获得高镁/钛比从而获得高活性催化剂的方法是喷雾干

燥法。在 USP 4293673 和 WO 01/05845 中均提到采用喷雾干燥制备催化剂的方法。喷雾干燥法是采用气相二氧化硅(fumed silica)为载体与催化剂组分一起形成一均匀淤浆后, 进行喷雾干燥。由于雾滴群表面积大, 催化剂干燥时间短, 催化剂粒子分散均匀, 容易控制催化剂颗粒的形态, 所以采用喷雾干燥对提高催化剂的活性有利。而且使用同样的浸渍液, 采用喷雾干燥的方法可获得比传统浸渍法高一倍的镁/钛比, 和高的钛含量, 且不出现结片。但喷雾干燥生产的催化剂颗粒必须收集在矿物油中, 增加了催化剂生产的设备投资和操作难度。

USP6,303,716 提出了一种气相法生产全密度聚乙烯的高效固体催化剂的制备方法, 该方法包括: 以镁粉为起始原料生成新生态卤化镁, 然后使所述新生态卤化镁在四氢呋喃存在下与四氯化钛、一氯二乙基铝反应形成一络合物, 再将该络合物负载到二氧化硅载体上, 加热干燥负载了所述络合物的二氧化硅载体以形成固态主催化剂组分。该催化剂制备过程简单, 催化剂活性高。在实际生产中, 通过提高催化剂中的钛含量也能较大地提高催化剂的活性, 但随着催化剂钛含量的明显提高, 氯化镁的用量也相应增大, 使浸渍液粘度变大, 过多的氯化镁沉积在载体表面, 使催化剂结块明显, 这样在工业生产中必然会降低催化剂产品得率, 使生产成本上升。

发明概述

本发明的一个目的是提供一种用于乙烯聚合的高活性固体催化剂, 其使用式 $(RMgX)_p(MgX_2)_q$, 式中 R 为含 3~12 个碳原子的烷基, X 为卤素, q 与 p 的摩尔比是大于 0 至 1, 优选 0.05~0.95 的镁化合物作为卤化镁源。

本发明的另一个目的是提供一种用于乙烯聚合的高活性固体催化剂的制备方法。

本发明的又一个目的是提供该催化剂在乙烯聚合中的应用。

发明详述

在本发明的第一方面, 提供了一种用于乙烯聚合的高活性固体催

化剂, 其使用式 $(\text{RMgX})_p(\text{MgX}_2)_q$, 式中 R 为含 3~12 个碳原子的烷基, X 为卤素, 优选氯, q 与 p 的摩尔比是大于 0 至 1, 优选 0.05~0.95 的镁化合物作为卤化镁源。

本发明中的上述镁化合物, 可以通过镁粉在醚类溶剂中与式 RX 的卤代烷烃反应而制得, 其中卤代烷烃的用量使得镁粉与卤代烷烃的摩尔比是 1:(1~3), 优选摩尔比是 1:(1~2)。将反应温度升到 60~70℃, 向镁粉中加入卤代烷烃, 可以一次性加入也可以采用滴加方式, 如果采用滴加的方式, 滴加时间控制在 10 分钟~2 小时。加完后保持反应 2~8 小时, 优选 3~6 小时。整个制备过程均保持在 20~80℃ 下进行, 优选 40~70℃。醚类溶剂可以是脂肪烃醚、芳香烃醚或环醚, 如二乙醚、二正丙醚、二正丁醚、二异丁醚、二苯醚、苯甲醚、四氢呋喃或其混合物, 优选四氢呋喃。

本发明制备和使用的镁化合物的特征是 q:p 摩尔比是大于 0 至 1, 优选摩尔比为 0.05~0.95。这显示它不同于传统的格利雅试剂, 它含有一定量的卤化镁。这不仅使其制备更方便, 而且与同体积同浓度的 MgX_2 的醚类溶液相比, 其粘度更小, 有利于在载体上进行负载。

该催化剂可以采用下面的本发明第二方面所述方法制备。

在本发明的第二方面, 提供了一种用于乙烯聚合的催化剂的制备方法, 其特征在于该方法包括以下步骤:

(1) 镁粉在醚类溶剂中与式 RX 的卤代烷烃反应制得结构式为 $(\text{RMgX})_p(\text{MgX}_2)_q$ 的镁化合物, 式中 R 为含 3~12 个碳原子的烷基, X 为卤素, q 与 p 的摩尔比是大于 0 至 1, 优选 0.05 至 0.95, 所述镁粉与卤代烷烃的摩尔比为 1:(1~3), 优选为 1:(1~2),

(2) 将所述镁化合物浸渍到二氧化硅载体上, 干燥, 得到负载了镁化合物的二氧化硅, 二氧化硅的用量是每克二氧化硅负载 0.5~5.0mmol 镁元素,

(3) 将步骤 (2) 得到的负载了镁化合物的二氧化硅与卤代烷烃在烷烃类溶剂中反应以得到一产物, 所述卤代烷烃结构式为 R^1X , R^1 为含 3~12 个碳原子的烷基, X 为卤素, 用量为镁化合物中 Mg 与卤代

烷烃的摩尔比是 1:(1~10), 优选 1:(1~8),

(4) 将步骤 (3) 得到的产物与钛化合物和烷基铝化合物反应, 得到主催化剂组分, 所述的钛化合物结构式为 $\text{Ti}(\text{OR}^2)_m\text{Cl}_{4-m}$, 其中 R^2 是含 1~4 个碳原子的烷基, m 是 0~4, 用量为镁化合物中 Mg 与钛化合物中 Ti 的摩尔比是 1:(0.15~2.5), 优选 1:(0.3~2); 所述的烷基铝化合物结构式为 $\text{R}^3_n\text{AlCl}_{3-n}$, 其中 R^3 是含 1~14 个碳原子的烷基, n 是 1~3, 用量为镁化合物中 Mg 与烷基铝化合物中 Al 的摩尔比是 1:(0.08~3), 优选 1:(0.1~2), 和

(5) 使主催化剂组分和助催化剂组分接触以形成乙烯聚合催化剂, 所述助催化剂是有机铝化合物, 所述组成比例为主催化剂组分中 Ti 与助催化剂中 Al 的摩尔比是 1:(30~300)。

本发明中使用的二氧化硅在使用前优选经过热处理和/或化学处理, 以除去载体的水分和表面上的一部分羟基。在 100~200℃ 下进行热处理, 可以除去二氧化硅所含的水分, 在 200℃ 以上焙烧可除去二氧化硅表面的羟基。温度越高表面的羟基含量越少, 但温度过高 (如 800℃) 会造成二氧化硅载体孔容缩小, 甚至载体颗粒的破裂和聚结。而采用化学方法除二氧化硅表面的羟基不仅可以提高催化剂的活性而且会改善载体粒子的形态。

如可以将二氧化硅放置在流化床中, 通入氮气或氩气, 升温到 500~800℃, 优选 600~700℃, 并保持 2~12 小时, 优选 3~10 小时, 然后倒出备用。将经过热处理的二氧化硅与烷烃类溶剂混合, 形成的淤浆再与二氧化硅重量的 0.2~8% 的烷基铝化合物接触反应, 最后加热蒸出烷烃类溶剂, 即得到流动性极佳的二氧化硅载体。

本发明中所用的二氧化硅载体, 其平均粒径范围为 5~250 μm , 优选 10~100 μm ; 表面积至少为 3 m^2/g , 优选 3~300 m^2/g 。

如前所述, 本发明制备方法中使用的作为卤化镁源的镁化合物, 是式 $(\text{RMgX})_p(\text{MgX}_2)_q$, 其中 R 为含 3~12 个碳原子的烷基, X 为卤素, 优选氯, $q:p$ 摩尔比是大于 0 至 1, 优选摩尔比为 0.05~0.95 的新生态卤化镁。该镁化合物通过镁粉在醚类溶剂中与式 RX 的卤代烷烃反应

而制得，卤代烷烃的用量使得镁粉与卤代烷烃的摩尔比是 1:(1~3)，优选摩尔比是 1:(1~2)。反应温度升到 60~70℃，加入卤代烷烃，可以一次性加入也可以采用滴加方式，如果采用滴加的方式，滴加时间控制在 10 分钟~2 小时。加完后保持反应 2~8 小时，优选 3~6 小时。整个制备过程均保持在 20~80℃ 下进行，优选 40~70℃。醚类溶剂可以是脂肪烃醚、芳香烃醚或环醚，如二乙醚、二正丙醚、二正丁醚、二异丁醚、二苯醚、苯甲醚、四氢呋喃或其混合物，优选四氢呋喃。

将经过热处理和/或化学处理的二氧化硅载体用上述镁化合物浸渍，用量为每克二氧化硅负载 0.5~5.0mmolMg 元素，然后进行干燥，得到负载了镁化合物的二氧化硅。得到的产物中醚类溶剂的重量百分含量为 0~25%。

制备负载了镁化合物的二氧化硅的关键在于尽可能多地将镁化合物均匀负载到二氧化硅载体的孔内表面。众所周知，浸渍液在浓度相同的条件下，粘度越低就越容易负载。虽然多加溶剂能达到降低浸渍液粘度的目的，但为了负载同样量的镁化合物，需要处理更大体积的浸渍液，或者甚至需要进行多次浸渍，使得操作更复杂。本发明力争在浸渍液体积尽量小的情况下使其粘度符合均匀负载的要求，尽可能多地将其均匀负载到二氧化硅载体的孔内表面，得到较好的负载效果。如前所述，由于采用了本发明的镁化合物，有效地降低了浸渍液的粘度，在浸渍液的体积不大于二氧化硅载体总孔容 3 倍的情况下，浸渍液的粘度可低至 10mPa·s。确保在一次浸渍的情况下达到良好的负载效果。

二氧化硅载体用镁化合物的醚溶液进行浸渍的温度为 0~80℃，优选为 10~65℃。可以将镁化合物的醚溶液加入到载体中，也可以将载体加入到搅拌下的镁化合物醚溶液中。加入后混合搅拌 0.5~12 小时，优选 1~10 小时；然后将醚类溶剂蒸出，蒸出温度为 60~85℃，得到负载了镁化合物的二氧化硅，其中醚类溶剂在负载了镁化合物的二氧化硅中的比例要控制在 0~25wt%，优选 5~20wt%。

式 R^1X 的卤代烷烃的作用是将负载在二氧化硅上的镁化合物转换

成活性卤化镁。本发明的优选制备方法是先将负载了镁化合物的二氧化硅与式 R^1X 的卤代烷烃反应，所得产物再与钛化合物和烷基铝化合物反应。

负载了镁化合物的二氧化硅与式 R^1X 的卤代烷烃的反应在烷烃类溶剂中进行，所述卤代烷烃用量为镁化合物中 Mg 与卤代烷烃的摩尔比是 1:(1~10)，优选 1:(1~8)，加入方式可以一次性加入，也可以采用滴加的方式进行，如采用滴加的方式，滴加时间可控制在 10 分钟~2 小时之间。优选为一次加入。加入后保持反应 0.5~10 小时，优选为 1~5 小时。整个反应保持在 10~80℃ 下进行，优选为 20~60℃。反应结束后可以进行干燥以得到固体产物，也可不干燥而继续进行下一步反应。干燥时温度控制在 60~85℃。

可用于本发明的卤代烷烃中，烷基是含 3~12 个碳原子的烷基，并且所述卤代烷烃优选是氯代烷烃，如氯代丙烷、氯代正丁烷、氯代异丁烷、氯代异戊烷或其混合物。在本发明催化剂制备方法的步骤 (1) 和步骤 (2) 中可以采用相同或不同的卤代烷烃。

钛化合物和烷基铝化合物参与的反应同样在烷烃溶剂中进行。将上述产物先加入溶剂形成淤浆。钛化合物和烷基铝化合物可以同时加入淤浆中，也可以依先后次序加入淤浆中。无论是以滴加方式还是以一次性加入的方式都在本发明保护范围之内。加入后边搅拌边反应，反应温度控制在 10~80℃，优选 20~60℃；反应时间控制在 0.5~10 小时，优选 1~5 小时。最后蒸出溶剂，得到主催化剂组分。蒸出温度控制在 60~85℃。

上述烷烃类溶剂一般是链烷烃，如异戊烷、己烷、正庚烷、辛烷、壬烷和癸烷或其混合物。

本发明中的钛化合物的结构式为 $Ti(OR^2)_mCl_{4-m}$ ，其中 R^2 是含有 1~4 个碳原子的烷基， m 是 0~4。其实例包括但不限于四氯化钛、钛酸丁酯、甲氧基三氯化钛、丁氧基三氯化钛或其混合物，优选四氯化钛。

本发明中的烷基铝化合物是结构式为 $R^3_nAlCl_{3-n}$ 的物质，其中 R^3 是含有 1~14 个碳原子的烷基， n 是 1~3。其实例包括但不限于三乙基

铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三(2-乙基己基)铝、一氯二乙基铝、二氯一乙基铝、氯化二异丙基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化丁基铝或其混合物，优选一氯二乙基铝。

本发明上述制备方法中的步骤(3)和(4)的顺序可以改变，例如步骤(2)中负载了镁化合物的二氧化硅也可以先与钛化合物和烷基铝化合物作用，然后再与卤代烷烃反应，各组分种类用量不变。按上述制备方法得到的主催化剂组分任选和活化剂按一定的比例分别加入聚合介质中进行主催化剂组分的就地完全活化，也可以任选地将主催化剂组分在引入聚合介质之前用活化剂进行预活化。采用的活化剂为烷基铝化合物，如一氯二乙基铝、三乙基铝、三正己基铝、二氯一乙基铝或其混合物。活化剂用量根据主催化剂组分中残余的醚类溶剂量来控制，一般加入量为醚类溶剂残余量的60~70%（摩尔）。

主催化剂组分和助催化剂接触形成本发明的乙烯聚合催化剂，所述助催化剂是有机铝化合物，催化剂组成比例为主催化剂组分中Ti与助催化剂中Al的摩尔比是1:(30~300)，优选1:(50~250)。

本发明中的助催化剂的实例包括但不限于三乙基铝、一氯二乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝或其混合物，优选三乙基铝。

催化剂遇到水、空气等容易失活，所以干粉状的主催化剂组分一般都要密封保存，即使如此，也不适于长时间保存。但是将固体主催化剂组分与矿物油混合，封存在油中，有利于保存固体主催化剂组分。本发明中的主催化剂组分可悬浮于烷烃类溶剂或矿物油中。由于烷烃类溶剂的存在对用于包装、食品类的树脂不利，不是优选的溶剂，所以优选将主催化剂组分悬浮于矿物油中形成淤浆液，主催化剂组分在淤浆液中所占重量百分数可以是20~30wt%。主催化剂组分在矿物油中形成的淤浆可直接用于乙烯聚合。

在本发明的第三方面，提供了本发明的聚乙烯催化剂在乙烯聚合中的应用。

本发明的聚乙烯高效催化剂可用于任何适合的聚合方法，包括悬浮液、溶液或气相中进行的聚合，优选气相法聚合，特别是在流化床

反应器中进行的聚合。

在乙烯聚合中，可加入共聚单体来调节聚乙烯产物的密度。通常的共聚单体是含有 3~8 个碳原子的脂肪族 α -烯烃。适用的 α -烯烃有丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、庚烯-1 及辛烯-1。最好的 α -烯烃是丁烯-1 和己烯-1。加入共聚单体后，可制得密度由 0.920~0.958 克/毫升的聚乙烯产品。

为调节聚合物的熔融指数，可加入链转移剂进行调节。适用的链转移剂为氢气，或者是在催化剂中加入二乙基锌。通入的氢气分压在 10%~50% 间调节可制得熔融指数 $MI_{2.16}$ 在 0~60 克/10 分钟的聚乙烯产品。

本发明用于乙烯聚合的高活性固体催化剂具有以下优点：

1、本发明的聚乙烯催化剂制备方法简便，操作容易，完全适用于工业生产和应用。

2、本发明的方法先制备一种具有特殊结构的镁化合物，其含有一定量的卤化镁，易于在载体上负载，不易产生结块。再结合较高的载钛量，从而大幅度提高催化剂的聚合活性。

3、本发明的聚乙烯催化剂活性高，在 85~90℃，2.0MPa 聚合压力下，聚合 3 小时，活性可达 15000~20000 克聚乙烯/克催化剂；催化剂初活性适中，放热平稳，容易操作，不易结块，共聚性能优良，氢调敏感。

具体实施方式

下面通过对本发明的具体实施例的详细描述进一步说明本发明，但实施例并不意味着对本发明的限制。本说明书实施例中催化剂主要组分的分析和聚乙烯产品主要性能测试采用下列方法进行：

Mg^{2+} 离子含量采用 EDTA（乙二胺四乙酸二钠）滴定法测定；

Cl 离子含量采用电位滴定法测定；

Ti 含量采用比色法进行分析；

THF 残余量采用气相色谱分析固体产品在丙酮中萃取得到的萃取

液;

堆密度测定:聚合物从一 3/8" 直径的漏斗注入一个 100 毫升的量筒中, 使聚合物与量筒口齐平, 不要摇动量筒。记录聚合物注入前后的重量差。堆密度值用 g/cm^3 来表示。

熔融指数按照 ASTM D-1238---条件 E--190℃ 下测定;

聚合物密度的测定按照 ASTM 1050。

制备例 1

新生态卤化镁的制备:

在一个配有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗和加热装置的 500ml 玻璃反应器中, 加入 70 毫升四氢呋喃和 3.5299 克镁粉, 升温至 60℃, 将 19 毫升氯代正丁烷缓慢滴加到反应器中, 当氯代正丁烷滴加了大约一半量时, 反应器中加入 140ml 四氢呋喃, 继续加完剩余的氯代正丁烷, 总的滴加时间控制在 1 小时, 滴加完毕后在 60℃ 下保持反应 3 小时, 得到结构式为 $(\text{BuMgCl})_p(\text{MgCl}_2)_q$ 的黑色溶液, 溶液中含有 Mg: 0.6238mmol/ml, Cl: 0.7743mmol/ml, Cl/Mg=1.24, q/p=0.32。

制备例 2

新生态卤化镁的制备:

在一个配有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗和加热装置的 500ml 玻璃反应器中, 加入 70 毫升四氢呋喃和 3.5097 克镁粉, 升温至 60℃, 将 18 毫升氯代正丁烷缓慢滴加到反应器中, 当氯代正丁烷滴加了大约一半量时, 反应器中加入 220ml 四氢呋喃, 继续加完剩余的氯代正丁烷, 总的滴加时间控制在 1 小时, 滴加完毕后在 60℃ 下保持反应 3 小时, 得到结构式为 $(\text{BuMgCl})_p(\text{MgCl}_2)_q$ 的黑色溶液, 溶液中含有 Mg: 0.4436mmol/ml, Cl: 0.4924mmol/ml, Cl/Mg=1.11, q/p=0.12。

制备例 3

新生态卤化镁的制备:

在一个配有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗和加热装置的 500ml 玻璃反应器中，加入 70 毫升四氢呋喃和 3.544 克镁粉，在 20℃ 下，将 1.02 毫升氯代正丁烷加入到反应器中，升温至 60℃，将 22 毫升氯代正丁烷缓慢滴加到反应器中，当氯代正丁烷滴加了大约一半量时，反应器中加入 200ml 四氢呋喃，继续加完剩余的氯代正丁烷，总的滴加时间控制在 1 小时，滴加完毕后在 60℃ 下保持反应 3 小时，得到黑色的溶液。溶液中含有 Mg: 0.4555mmol/ml, Cl: 0.6605mmol/ml, Cl/Mg=1.45, q/p=0.82。

制备例 4

新生态卤化镁的制备：

在一个配有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗和加热装置的 500ml 玻璃反应器中，加入 70 毫升四氢呋喃和 3.607 克镁粉，在 20℃ 下，将 1 毫升氯代正丁烷加入到反应器中，升温至 60℃，将 24 毫升氯代正丁烷缓慢滴加到反应器中，当氯代正丁烷滴加了大约一半量时，反应器中加入 230ml 四氢呋喃，继续加完剩余的氯代正丁烷，总的滴加时间控制在 1.5 小时，滴加完毕后在 60℃ 下保持反应 3 小时，得到黑色的溶液。溶液中含有 Mg: 0.4142mmol/ml, Cl: 0.5607mmol/ml, Cl/Mg=1.35, q/p=0.54。

制备例 5

新生态卤化镁的制备：

在一个配有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗和加热装置的 500ml 玻璃反应器中，加入 70 毫升四氢呋喃和 3.008 克镁粉，在 20℃ 下，将 1 毫升氯代正丁烷加入到反应器中，升温至 60℃，将 20 毫升氯代正丁烷缓慢滴加到反应器中，当氯代正丁烷滴加了大约一半量时，反应器中加入 200ml 四氢呋喃，继续加完剩余的氯代正丁烷，总的滴加时间控制在 1.5 小时，滴加完毕后在 60℃ 下保持反应 3 小时，得到结构式为 $(\text{BuMgCl})_p(\text{MgCl}_2)_q$ 的黑色溶液，溶液中含有 Mg: 0.4857mmol/ml,

Cl: 0.7286mmol/ml, Cl/Mg=1.50, q/p=1.

实施例 1

1. 催化剂中二氧化硅载体的处理:

① 将 14 克二氧化硅置于流化床中, 氮气流化下持续升温到 600℃, 并维持 10 小时, 逐渐冷却至室温后备用。

② 将经过热处理的二氧化硅加到 100 毫升含 0.9 毫升的三乙基铝的己烷溶液中, 然后蒸出己烷, 得到流动性极好的二氧化硅载体。

2. 主催化剂组分的制备:

在反应瓶中加入 18 毫升在制备例 1 中制备的新生态氯化镁溶液, 再加入 12.5 克经过处理得到的二氧化硅载体, 混合搅拌 1.5 小时, 然后升温到 70℃, 边搅拌边蒸出四氢呋喃, 蒸出过程中取样分析固体组分, 当四氢呋喃残余量为 5% 时停止蒸馏, 得到一固体组分。

在上述固体组分中分别加入 50 毫升己烷, 6.8 毫升氯代正丁烷, 搅拌升温到 65℃ 并保持反应 0.5 小时, 然后加入 1.16 毫升四氯化钛和 1.32 毫升一氯二乙基铝, 加完后保持反应 3 小时, 在 70℃ 下蒸出己烷, 得到固体主催化剂组分。

3. 聚合反应:

在直径为 100 毫米、高 1500 毫米的流化床中进行聚合反应。先在流化床反应器中加入经烘干的 100 克聚乙烯基料, 助催化剂三乙基铝 0.8 毫升, 以及上述经步骤 2 制备的催化剂主体组份 0.2 克, 反应时总压 2.0MPa, 聚合气体组成为: 乙烯 40%、H₂ 30%、丁烯 15%, 氮气 15%, 升温到 90℃, 反应 3 小时, 得到白色聚乙烯。聚合反应结果见表 1。

实施例 2

1. 二氧化硅载体的处理方法同实施例 1。

2. 主催化剂组分的制备:

在反应瓶中加入 11.6 克经过处理得到的二氧化硅载体, 边搅拌边

加入 22 毫升在制备例 2 中得到的新生态卤化镁黑色溶液，混合搅拌 1.5 小时，然后搅拌下升温到 70℃ 以蒸出四氢呋喃，蒸出过程中取样分析固体组分，当四氢呋喃残余量为 6.5% 时停止蒸馏，得到一固体组分。

在上述固体组分中分别加入 50 毫升己烷，6 毫升氯代正丁烷，搅拌升温到 60℃ 并保持反应 0.5 小时，然后加入 1.1 毫升一氯二乙基铝和 0.88 毫升四氯化钛，加完后反应 3 小时。在 70℃ 下蒸出己烷，得到固体主催化剂组分。

3. 聚合反应同实施例 1，聚合结果见表 1。

实施例 3

1. 二氧化硅载体的处理方法同实施例 1。

2. 主催化剂组分的制备：

在反应瓶中加入 41 毫升在制备例 3 中得到的新生态卤化镁黑色溶液，再加入 13.3 克经过处理的二氧化硅载体，混合搅拌 2 小时，然后搅拌下升温到 70℃ 以蒸出四氢呋喃，蒸出过程中取样分析固体组分，当四氢呋喃残余量为 5.8% 时停止蒸馏，得到一固体组分。

在上述固体组分中分别加入 70 毫升己烷，接着在 30 分钟内加完 11.7 毫升氯代正丁烷，搅拌升温到 60℃ 并保持反应 0.5 小时，然后加入 1.02 毫升四氯化钛和 1.1 毫升一氯二乙基铝，加完后保持反应 3 小时，在 70℃ 下蒸出己烷，得到固体主催化剂组分。

3. 聚合反应同实施例 1，聚合结果见表 1。

实施例 4

1. 二氧化硅载体的处理方法同实施例 1。

2. 主催化剂组分的制备：

在反应瓶中加入 30 毫升制备例 4 中得到的新生态卤化镁黑色溶液，再加入 8.8 克经过处理得到的二氧化硅载体，混合搅拌 1.5 小时，然后搅拌下升温到 70℃ 以蒸出四氢呋喃，蒸出过程中取样分析固体组

分, 当四氢呋喃残余量为 6.6% 时停止蒸馏, 得到一固体组分。

在上述固体组分中分别加入 70 毫升己烷, 5.15 毫升氯代正丁烷, 搅拌升温到 60℃ 并保持反应 0.5 小时, 然后加入 0.71 毫升四氯化钛和 0.79 毫升一氯二乙基铝, 加完后保持反应 3 小时, 在 70℃ 下蒸出己烷, 得到固体主催化剂组分。

3. 聚合反应同实施例 1, 聚合结果见表 1。

实施例 5

1. 二氧化硅载体的处理方法同实施例 1。

2. 主催化剂组分的制备:

在反应瓶中加入 35 毫升制备例 4 中得到的新生态卤化镁黑色溶液, 再加入 10.8 克经过处理得到的二氧化硅载体, 混合搅拌 1.5 小时, 然后搅拌下升温到 70℃ 以蒸出四氢呋喃, 蒸出过程中取样分析固体组分, 当四氢呋喃残余量为 9.63% 时停止蒸馏, 得到一固体组分。

在上述固体组分中分别加入 60 毫升己烷, 搅拌升温到 50℃ 时加入 0.68 毫升四氯化钛和 0.73 毫升一氯二乙基铝, 在此温度下保持反应 1 小时, 然后加入 5.5 毫升氯代正丁烷, 并保持反应 3.5 小时, 然后在 70℃ 下蒸出己烷, 得到固体主催化剂组分。

3. 聚合反应同实施例 1, 聚合结果见表 1。

实施例 6

1. 二氧化硅载体的处理方法同实施例 1。

2. 主催化剂组分的制备:

在反应瓶中加入 10 克经过处理得到的二氧化硅载体, 边搅拌边加入 29 毫升制备例 5 中得到的新生态卤化镁黑色溶液, 混合搅拌 2 小时, 然后搅拌下升温到 70℃ 以蒸出四氢呋喃, 蒸出过程中取样分析固体组分, 当四氢呋喃残余量为 7.8% 时停止蒸馏, 得到一固体组分。

在上述固体组分中分别加入 50 毫升己烷, 11 毫升氯代正丁烷, 搅拌升温到 60℃ 并保持反应 1 小时, 然后加入 0.85 毫升一氯二乙基铝

和 0.61 毫升四氯化钛，加完后反应 3 小时。在 70℃ 下蒸出己烷，得到固体主催化剂组分。

3. 聚合反应同实施例 1，聚合结果见表 1。

实施例 7

本实施例采用 USP 6,303,716 中实施例 1 描述的方法制备催化剂，并且用作实施例 1-6 的对比。

1. 在一个配有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗和加热装置的 500ml 玻璃反应器中，加入 150 毫升己烷和 3.0024 克镁粉，在 20℃ 下，将 35 毫升氯代正丁烷加入到反应器中，升温至 40℃，维持反应 12 小时，得到黑色的固体悬浮液，再将己烷蒸干后与 250 毫升四氢呋喃混合。溶液中含有 Mg: 0.2656mmol/ml, Cl: 0.4726mmol/ml, Cl/Mg=1.78, q/p=3.5。

2. 在五口玻璃反应器中加入 80 毫升上步反应制备的黑色固体悬浮液，四氯化钛 1.6 毫升，一氯二乙基铝 2.1 毫升，边搅拌边将反应温度升到 70℃。

经过热处理和化学处理的硅胶 12.8 克加入到上述反应混合物中，蒸出四氢呋喃，四氢呋喃残余量控制在 12% 左右，得到主催化剂组分。

3. 聚合反应同实施例 1，聚合结果见表 1。

实施例 8

实施例 2 中的主催化剂组分 23.7 克与 60 毫升的矿物油（HydroBrite® 550 无色矿物油）进行混合，形成一淤浆状的物质，再加入 1.3 毫升的一氯二乙基铝，在常温下混合搅拌 2 小时，形成的淤浆物可直接进行聚合。

在 2 升的反应釜中进行淤浆聚合，压力 0.8MPa，温度 80℃，时间 4 小时，三乙基铝 1.4 毫升，催化剂加入量 0.3202 克（固体含量 0.0624g），得到白色聚乙烯 700 克，产品的堆密度 0.38 克/厘米³。

实施例 9

实施例 2 中的主催化剂组分 0.0731 克用于在 2 升的反应釜中进行的淤浆聚合。反应条件同实施例 8 所述，得到白色聚乙烯 750 克，产品的堆密度 0.37 克/厘米³。

实施例 10

采用按实施例 1 制得的催化剂主体组份，其他聚合反应条件和方法同实施例 1，改变聚合气体的组成进行实验，试验编号分别为 1、2、3、4、5，结果见表 2。

表 1

实施例	$(\text{BuMgCl})_p(\text{MgCl}_2)_q$ q/p	催化剂中钛含量 (Ti%)	催化剂的效率 (gPE/gcat)	堆密度 (g/cm ³)
1	0.32	2.54	19056	0.39
2	0.12	2.16	15888	0.40
3	0.82	1.61	14352	0.39
4	0.54	2.30	15072	0.34
5	0.54	2.26	15539	0.36
6	1.00	2.08	15081	0.33
7	3.50	1.92	6300	0.25

表 2

试 验 号	聚 合 条 件				聚 合 结 果			
	压力 (MPa)	温度 (°C)	原料气组成			聚合效率 (克聚乙烯/克催化剂)	产 品 性 能	
			H ₂ /C ₂ H ₄ (mol/mol)	C ₄ H ₈ /C ₂ H ₄ (mol/mol)	C ₂ H ₄ 分压 (MPa)		密度 (g/cm ³)	堆密度 (g/cm ³)
1	2.0	90	0.13	0.35	0.80	18000	0.920	0.35
2	2.0	95	0.20	0.35	0.85	16000	0.921	0.33
3	2.0	105	0.12	0.02	1.30	15000	0.958	0.38
4	2.0	100	0.10	0.38	0.85	19000	0.918	0.36
5	2.0	90	0.40	0.35	0.85	10000	0.925	0.34

尽管上面结合实施方案和实施例描述了本发明，但是本领域技术人员在阅读了本说明书后，可以明显地预见本发明的各个方面的其他改变和替换的实施方案。因此，本说明书仅是为了举例说明和教导实施本发明的一般方式。另外，所有引用的文件通过引用而整体结合进本发明。

权利要求

1. 一种用于乙烯聚合的固体催化剂，其使用式 $(\text{RMgX})_p(\text{MgX}_2)_q$ ，式中 R 为含 3~12 个碳原子的烷基，X 为卤素，q 与 p 的摩尔比是大于 0 至 1 的镁化合物作为卤化镁源。

2. 权利要求 1 的用于乙烯聚合的固体催化剂，其中所述 q 与 p 的摩尔比是 0.05 至 0.95。

3. 权利要求 1 的用于乙烯聚合的固体催化剂，其中式 $(\text{RMgX})_p(\text{MgX}_2)_q$ 的镁化合物中，X 是氯。

4. 如权利要求 1 所述的用于乙烯聚合的催化剂的制备方法，其特征在于该方法包括以下步骤：

(1) 镁粉在醚类溶剂中与式 RX 的卤代烷烃反应制得结构式为 $(\text{RMgX})_p(\text{MgX}_2)_q$ 的镁化合物，式中 R 为含 3~12 个碳原子的烷基，X 为卤素，q 与 p 的摩尔比是大于 0 至 1，所述镁粉与卤代烷烃的摩尔比为 1:(1~3)，

(2) 将所述镁化合物浸渍到二氧化硅载体上，干燥，得到负载了镁化合物的二氧化硅，二氧化硅的用量是每克二氧化硅负载 0.5~5.0mmol 镁元素，

(3) 将步骤 (2) 得到的负载了镁化合物的二氧化硅与卤代烷烃在烷烃类溶剂中反应以得到一产物，所述卤代烷烃结构式为 R^1X ， R^1 为含 3~12 个碳原子的烷基，X 为卤素，用量为镁化合物中 Mg 与卤代烷烃的摩尔比是 1:(1~10)，

(4) 将步骤 (3) 得到的产物与钛化合物和烷基铝化合物反应，得到主催化剂组分，所述的钛化合物结构式为 $\text{Ti}(\text{OR}^2)_m\text{Cl}_{4-m}$ ，其中 R^2 是含 1~4 个碳原子的烷基，m 是 0~4，用量为镁化合物中 Mg 与钛化合物中 Ti 的摩尔比是 1:(0.15~2.5)，所述的烷基铝化合物结构式为 $\text{R}^3_n\text{AlCl}_{3-n}$ ，其中 R^3 是含 1~14 个碳原子的烷基，n 是 1~3，用量为镁化合物中 Mg 与烷基铝化合物中 Al 的摩尔比是 1:(0.08~3)，和

(5) 使主催化剂组分和助催化剂组分接触以形成乙烯聚合催化

剂, 所述助催化剂是有机铝化合物, 所述组成比例为主催化剂组分中 Ti 与助催化剂中 Al 的摩尔比是 1:(30~300)。

5. 如权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于所述 q 与 p 的摩尔比是 0.05 至 0.95。

6. 如权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于所述镁化合物中 X 是氯。

7. 如权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于所述醚类溶剂是脂肪烃醚、芳香烃醚或环醚。

8. 如权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于所述醚类溶剂是二乙醚、二正丙醚、二正丁醚、二异丁醚、二苯醚、苯甲醚、四氢呋喃或其混合物。

9. 如权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于所述有机铝化合物是三乙基铝、一氯二乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝或其混合物。

10. 如权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于所述式 RX 和 R^1X 的卤代烷烃是氯代烷烃。

11. 如权利要求 10 所述的制备方法, 其特征在于所述式 RX 和 R^1X 的卤代烷烃独立地是氯代丙烷、氯代正丁烷、氯代异丁烷、氯代异戊烷或其混合物。

12. 如权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于所述钛化合物是四氯化钛、钛酸丁酯、甲氧基三氯化钛、丁氧基三氯化钛中的一种或几种的混合物。

13. 如权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于所述烷基铝化合物是三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三(2-乙基己基)铝、一氯二乙基铝、二氯一乙基铝、氯化二异丙基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化丁基铝或其混合物。

14. 如权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于所述烷烃类溶剂是链烷烃。

15. 如权利要求 14 所述的制备方法, 其特征在于所述烷烃类溶剂是异戊烷、己烷、正庚烷、辛烷、壬烷、癸烷或其混合物。

16. 如权利要求 1 所述的用于乙烯聚合的催化剂的制备方法, 其特征在于该方法包括以下步骤:

(1) 镁粉在醚类溶剂中与式 RX 的卤代烷烃反应制得结构式为 $(RMgX)_p(MgX_2)_q$ 的镁化合物, 式中 R 为含 3~12 个碳原子的烷基, X 为卤素, q 与 p 的摩尔比是大于 0 至 1, 所述镁粉与卤代烷烃的摩尔比为 1:(1~3),

(2) 将所述镁化合物浸渍到二氧化硅载体上, 干燥, 得到负载了镁化合物的二氧化硅, 二氧化硅的用量是每克二氧化硅负载 0.5~5.0mmol 镁元素,

(3) 将步骤 (2) 得到的负载了镁化合物的二氧化硅与钛化合物和烷基铝化合物反应以得到一产物, 所述的钛化合物结构式为 $Ti(OR^2)_mCl_{4-m}$, 其中 R^2 是含 1~4 个碳原子的烷基, m 是 0~4, 用量为镁化合物中 Mg 与钛化合物中 Ti 的摩尔比是 1:(0.15~2.5), 所述的烷基铝化合物结构式为 $R^3_nAlCl_{3-n}$, 其中 R^3 是含 1~14 个碳原子的烷基, n 是 1~3, 用量为镁化合物中 Mg 与烷基铝化合物中 Al 的摩尔比是 1:(0.08~3),

(4) 将步骤 (3) 得到的产物与卤代烷烃在烷烃类溶剂中反应, 得到主催化剂组分, 所述卤代烷烃结构式为 R^1X , R^1 为含 3~12 个碳原子的烷基, X 为卤素, 用量为镁化合物中 Mg 与卤代烷烃的摩尔比是 1:(1~10), 和

(5) 使主催化剂组分和助催化剂组分接触以形成乙烯聚合催化剂, 所述助催化剂是有机铝化合物, 其中主催化剂组分中 Ti 与助催化剂中 Al 的摩尔比是 1:(30~300)。

17. 如权利要求 1 所述的催化剂在乙烯聚合中的应用。

18. 如权利要求 17 所述的应用, 其特征在于所述主催化剂组分悬浮于矿物油中形成淤浆, 用于乙烯的聚合, 所述主催化剂组分在淤浆液中所占重量百分数是 20~30wt%。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/CN03/00924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁷ C08F10/02,4/645,4/02

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)

Int. Cl⁷ C08F4/02,4/60,4/62,4/64,10/00,110/00,210/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the field searched

Electronic data base consulted during the international search(name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI,EPODOC,PAJ,CNPAT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant claim No.
X	CN,A,1223267 (CHINA PETROCHEMICAL CORPORATION) 21.July 1999 (21.07.99), example 1, claim1.	1—3, 17—18,
X	CN,A,1223268 (CHINA PETROCHEMICAL CORPORATION) 21.July 1999 (21.07.99),example 1, claim1.	1—3, 17—18,
X	CN,A,1104220 (SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) 28.June 1995 (28.06.95), claims, example 1.	1—3, 17—18,

☐ 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 document 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

01.April 2004(01.04.04)

Date of mailing of the international search report

15 · APR 2004 (15 · 04 · 2004)

Name and mailing address of the ISA/

 The Chinese Patent Office
 6, Xitucheng Road, Haidian District,
 Beijing, 100088, China

Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Cao Xianpeng

Telephone No. (86—10) 62085551

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN03/00924

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication Date
CN-A-1223267	21-07-99	US-B1-6303716	16-10-01
CN-A-1223268	04-10-00	none	
CN-A-1104220	28-06-95	none	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN03/00924

A. 主题的分类

Int. Cl⁷ C08F10/02,4/645,4/02

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

Int. Cl⁷ C08F4/02,4/60,4/62,4/64,10/00,110/00,210/00

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

WPI,EPODOC,PAJ,CNPAT

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 包括相关段落的说明	相关的权利要求编号
X	CN,A,1223267 (中国石油化工集团公司) 21.7 月 1999 (21.07.99), 实施例 1, 权利要求 1。	1-3, 17-18,
X	CN,A,1223268 (中国石油化工集团公司) 21.7 月 1999 (21.07.99), 实施例 1, 权利要求 1。	1-3, 17-18
X	CN,A,1104220 (化学工业部上海化工研究院) 28.6 月 1995 (28.06.1995), 权利要求书, 实施例 1。	1-3, 17-18

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确表示了一般现有技术、不认为是特别相关的文件

“E” 在先文件, 但是在国际申请日的同一日或之后公布的

“L” 对优先权要求可能产生怀疑或者用来确定另一篇引用文件的公布日期或其它特殊理由而引用的文件(如详细说明)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他手段的文件

“P” 在国际申请日之前但迟于所要求的优先权日公布的文件

“T” 在国际申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件; 当该文件被单独使用时, 要求保护的发明不能认为是新颖的或不能认为具有创造性

“Y” 特别相关的文件; 当该文件与其他一篇或多篇这类文件结合在一起, 这种结合对本领域技术人员是显而易见的, 要求保护的发明不能认为具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

01.4 月.2004(01.04.04)

国际检索报告邮寄日期

15 · 4月 2004 (15 · 04 · 2004)

国际检索单位名称和邮寄地址

国家知识产权局专利局

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号:

86-10-62019451

受权官员

曹宪鹏



电话号码: (86-10) 62085551

国际检索报告
同族专利成员的情报

国际申请号

PCT/CN03/00924

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN-A-1223267	21-07-99	US-B1-6303716	16-10-01
CN-A-1223268	04-10-00	无	
CN-A-1104220	28-06-95	无	