

(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  
2024 年 12 月 19 日 (19.12.2024)



(10) 国际公布号  
**WO 2024/255875 A1**

(51) 国际专利分类号:  
**C08F 10/00** (2006.01) **C08F 4/649** (2006.01)  
**C08F 10/06** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/099347

(22) 国际申请日: 2024 年 6 月 14 日 (14.06.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
202310721613.3 2023年6月16日 (16.06.2023) CN  
202310722783.3 2023年6月16日 (16.06.2023) CN

(71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (**CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION**) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号, Beijing 100728 (CN)。中石化 (北京) 化工研究院有限公司 (**SINOPEC (BEIJING) RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。

(72) 发明人: 赵瑾 (**ZHAO, Jin**); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。周俊领 (**ZHOU, Junling**); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。谭扬 (**TAN, Yang**); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。陈龙 (**CHEN, Long**); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。夏先知 (**XIA, Xianzhi**); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。杨睿 (**YANG, Rui**); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。任春红 (**REN, Chunhong**); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。马长友 (**MA, Changyou**); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。高富堂 (**GAO, Futang**); 中国北京市

朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。李威莅 (**LI, Weili**); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。凌永泰 (**LING, Yongtai**); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。刘月祥 (**LIU, Yuexiang**); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。

(74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司 (**RUNPING & PARTNERS**); 中国北京市海淀区北四环西路 9 号银谷大厦 515 室, Beijing 100190 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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)。

本国际公布:  
— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) **Title:** CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和用途

(57) **Abstract:** The present invention relates to an olefin polymerization catalyst. Disclosed are a catalyst component for olefin polymerization, a preparation method therefor and a use thereof. The catalyst component of the present invention comprises a magnesium element, a titanium element, a halogen and an electron donor, wherein the electron donor comprises furan compounds and diether compounds. The molecular weight distribution of a low melt index polymer prepared when the catalyst component is used for olefin polymerization is broader than that of a high melt index polymer.

(57) 摘要: 本发明涉及烯烃聚合催化剂, 公开了一种用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和应用。本发明的催化剂组分包括镁元素、钛元素、卤素和给电子体; 其中, 给电子体包括呋喃类化合物和二醚类化合物。该催化剂组分在用于烯烃聚合时所制备的低熔融指数聚合物的分子量分布要宽于高熔融指数聚合物的分子量分布。



WO 2024/255875 A1

## 用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和用途

### 相关申请的交叉引用

本申请要求 2023 年 06 月 16 日提交的中国专利申请 202310721613.3 和 202310722783.3 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

### 技术领域

本发明属于烯烃聚合催化剂领域，具体涉及一种用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备方法和用途。

### 背景技术

众所周知，Z-N 催化剂自其问世以来，经不断发展已成为工业化烯烃聚合反应应用催化剂的主体。

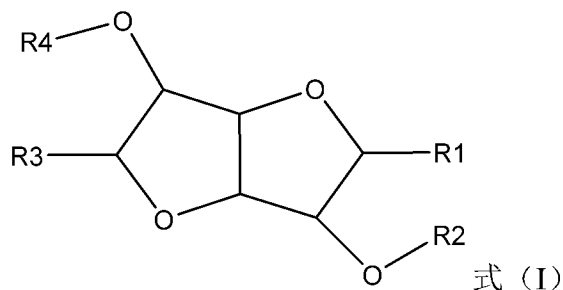
作为推动 Z-N 催化剂发展的内给电子体，由第三代 Z-N 催化剂的一元酸酯类化合物，如苯甲酸乙酯和对乙氧基苯甲酸乙酯等，发展到二元酸酯类化合物，如第四代 Z-N 催化剂的邻苯二甲酸二(异)丁酯。邻苯二甲酸酯类化合物（塑化剂）是目前最常用的聚丙烯催化剂内给电子体，而据研究发现，其对动物的生长发育和生殖系统会造成严重损害，同时，对人类也可能产生类似的影响。美国、欧盟等国家和地区先后将此类化合物列为毒性化学物质，其用途（尤其在婴幼儿玩具等方面）受到严格限制。因此，开发不含邻苯二甲酸酯类化合物的高性能催化剂是势在必行的。

高流动性聚丙烯由于其良好的加工性能，是未来聚丙烯的主要发展方向之一。为了得到高熔体流动速率的烯烃聚合物，一般需要在聚合时添加大量的氢，从而使得聚合物低分子化。但是，可添加氢量的上限会受到聚合反应器耐压的限制。为了添加更多的氢而不得不降低聚合的烯烃气体的分压，在这种情况下生产率会降低。同时现有技术中的烯烃聚合催化剂在用于烯烃聚合时得到的聚合物存在：低流动性聚合物的加工性能不足的问题，以及高流动性聚合物的析出物多的问题。

## 发明内容

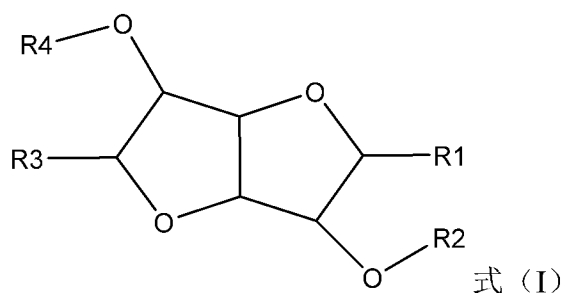
本发明的目的是为了提供一种烯烃聚合催化剂，该烯烃聚合催化剂在用于烯烃聚合时，制备得到的聚合物的分子量分布可随着熔融指数的增加而变窄，使低熔融指数的聚合物具有良好的加工性能，高熔融指数的聚合物具有较低的析出物，从而可以兼顾良好的加工性能和环保性。而且本发明的催化剂组分不含有邻苯二甲酸酯类化合物（塑化剂）。

本发明第一方面提供了一种用于烯烃聚合的催化剂组分，该催化剂组分包括镁元素、钛元素、卤素和给电子体；其中，给电子体包括呋喃类化合物和二醚类化合物；所述呋喃类化合物选自式（I）所示呋喃类化合物中的至少一种，



式（I）中，R1 和 R3 各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的直链或支链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的芳烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的烷芳基；R2 和 R4 各自独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 的直链或支链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 的芳烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 烷芳基。

本发明第二方面提供了一种制备用于烯烃聚合的催化剂组分的方法，该方法包括：将镁源、钛源和给电子体混合，其中，所述给电子体包括呋喃类化合物和二醚类化合物；所述呋喃类化合物选自式（I）所示呋喃类化合物中的至少一种，



式（I）中，R1 和 R3 各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的支链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的芳烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的烷芳基；R2 和 R4 各自独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 的直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 的支链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>

的芳烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 烷芳基。

本发明第三方面提供了一种用于烯烃聚合的催化剂体系，该催化剂体系包括：

(1) 第一方面所述的催化剂组分和/或第二方面所述的方法制备得到的催化剂组分；

(2) 至少一种烷基铝；以及

(3) 任选的其他给电子体。

本发明第四方面提供了第一方面所述的催化剂组分和/或第二方面所述的方法制备得到的催化剂组分和/或第三方面所述的催化剂体系在烯烃聚合中的用途。

本发明第五方面提供了一种烯烃聚合方法，该烯烃聚合方法包括：在第一方面所述的催化剂组分和/或第二方面所述的方法制备得到的催化剂组分和/或第三方面所述的催化剂体系存在下进行烯烃聚合反应。

通过上述技术方案，本发明取得了以下有益效果：

(1) 本发明采用式 (I) 所示呋喃类化合物和二醚类化合物复配作为给电子体的催化剂组分，在低氢聚合条件下制备的聚合物具有较宽的分子量分布，可以有效提高聚合物的加工性能；而随着氢气的增加，在高氢聚合条件下其所制备的聚合物分子量分布变窄，这样可减少高熔融指数聚合物中小分子部分的含量，有利于减少析出物含量，同时高熔融指数的产品本身具有较好的加工性能。且催化剂组分在用于烯烃聚合时具有良好的氢调敏感性和立构定向性的平衡性。

(2) 优选地，本发明采用含有硫元素的含镁固体组分作为载体，并以呋喃类化合物和二醚类化合物复配作为给电子体的催化剂组分的粒径分布较窄，该催化剂组分在用于烯烃聚合时不仅具有良好的氢调敏感性和立构定向性的平衡性，并且所制备聚合物的分子量分布可随着熔融指数的增加而变窄，而且聚合物具有较低的细粉含量。

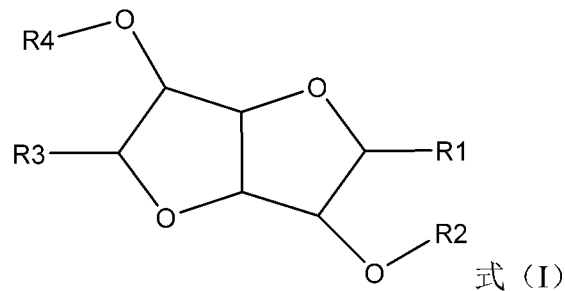
## 具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明中，在没有特别说明的情况下，给电子体通常是指本领域中的内给电子体，

其他给电子体通常是指本领域中的外给电子体。

本发明第一方面提供了一种用于烯烃聚合的催化剂组分，该催化剂组分包括镁元素、钛元素、卤素和给电子体；其中，给电子体包括呋喃类化合物和二醚类化合物；所述呋喃类化合物选自式 (I) 所示呋喃类化合物中的至少一种，



式 (I) 中，R1 和 R3 各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的支链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的芳烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的烷芳基；R2 和 R4 各自独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 的直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 的支链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 的芳烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 烷芳基。

根据本发明，式 (I) 中，R1 和 R3 各自独立地可以为氢、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基；优选地，式 (I) 中，R1 和 R3 各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 的直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 的支链烷基。

根据本发明，式 (I) 中，R2 和 R4 各自独立地可以为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基；优选地，式 (I) 中，R2 和 R4 各自独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 的直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 的支链烷基；更优选选自 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 的直链烷基。

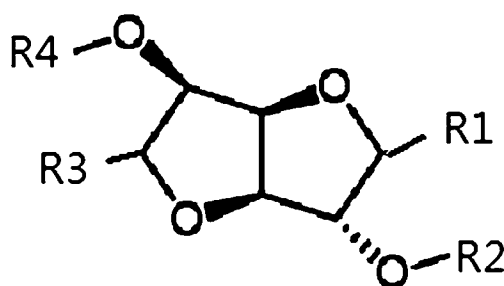
本发明的发明人意外地发现当将二醚类化合物与本申请的式 (I) 所示的呋喃类化合物复配使用作为给电子体时能够发挥协同作用，用于烯烃聚合时所制备聚合物的分子量分布可随着熔融指数的增加而变窄，从而可以兼顾良好的加工性能和环保性。并且催化剂组分具有良好的氢调敏感性和立构定向性的平衡性。

根据本发明，优选地，所述催化剂组分中，相对于每摩尔的二醚类化合物，呋喃类化合物的含量为 0.01-2 摩尔；例如，所述催化剂组分中，相对于每摩尔的二醚类化合物，呋喃类化合物的含量可以为 0.01 摩尔、0.05 摩尔、0.06 摩尔、0.07 摩尔、0.08 摩尔、0.09 摩尔、0.1 摩尔、0.15 摩尔、0.2 摩尔、0.25 摩尔、0.3 摩尔、0.35 摩尔、0.4 摩尔、0.45 摩尔、0.5 摩尔、0.6 摩尔、0.7 摩尔、0.8 摩尔、0.9 摩尔、1 摩尔、1.1 摩尔、1.2 摩尔、1.5 摩尔、2 摩尔，以及上述任意两点组成的范围。更优选地，所述催化剂组

分中，相对于每摩尔的二醚类化合物，呋喃类化合物的含量为 0.03-1.2 摩尔，进一步优选为 0.05-0.4 摩尔。当催化剂组分中二醚类化合物与呋喃类化合物的摩尔比在上述进一步优选的范围内时，这两种给电子体的协同作用更加明显，能够进一步提高氢调敏感性和立构定向性，且高氢条件下聚合物的分子量分布更窄。

根据本发明，优选地，以给电子体的总重量为基准，所述呋喃类化合物和二醚类化合物在给电子体中的总含量为 70 重量%-100 重量%，更优选为 80 重量%-100 重量%，进一步优选为 90-100 重量%。

根据本发明，优选地，所述呋喃类化合物选自式 (I-1) 所示呋喃类化合物中的至少一种，

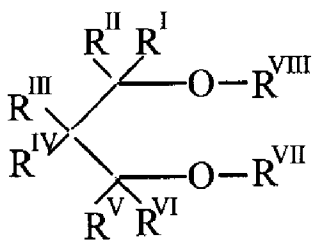


式 (I-1)

式 (I-1) 中，R1、R2、R3、R4 如式 (I) 中所述，在此不再赘述。

根据本发明，优选地，所述呋喃类化合物选自(3R,3aR,6S,6aR)-3-甲氧基-6-丙氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃、(3R,3aR,6S,6aR)-3-甲氧基-6-乙氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃、(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃、(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二乙氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃、(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二丙氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃中的至少一种。更优选地，所述呋喃类化合物为(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃。

根据本发明，所述二醚类化合物可以为各种能够用于烯烃聚合的催化剂中给电子体的二醚类化合物，优选地，所述二醚类化合物选自式 (II) 所示二醚类化合物中的至少一种，

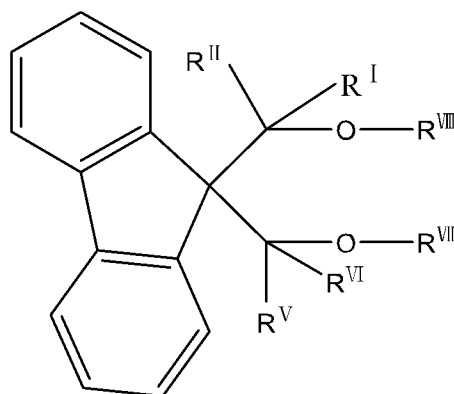


式 (II)

式(II)中,  $R^I$ 、 $R^{II}$ 、 $R^{III}$ 、 $R^{IV}$ 、 $R^V$ 和  $R^{VI}$ 相同或不同, 各自独立地选自氢、卤原子、 $C_1$ - $C_{20}$  的直链烷基、 $C_3$ - $C_{20}$  的支链烷基、 $C_3$ - $C_{20}$  的环烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  的芳基、 $C_7$ - $C_{20}$  的芳烷基或  $C_7$ - $C_{20}$  的烷芳基,  $R^I$ - $R^{VI}$ 的基团间可任选地链接成环;  $R^{VII}$ 和  $R^{VIII}$ 相同或不同, 各自独立地选自  $C_1$ - $C_{20}$  的直链烷基、 $C_3$ - $C_{20}$  的支链烷基、 $C_3$ - $C_{20}$  的环烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  的芳基、 $C_7$ - $C_{20}$  的烷芳基或  $C_7$ - $C_{20}$  的芳烷基。

根据本发明, 优选地, 式(II)中,  $R^I$ 、 $R^{II}$ 、 $R^{III}$ 、 $R^{IV}$ 、 $R^V$ 和  $R^{VI}$ 各自独立地选自氢、 $C_1$ - $C_{20}$  的直链烷基、 $C_3$ - $C_{20}$  的支链烷基; 或者,  $R^{III}$ 、 $R^{IV}$ 链接形成茛环。更优选地, 式(II)中,  $R^I$ 、 $R^{II}$ 、 $R^{III}$ 、 $R^{IV}$ 、 $R^V$ 和  $R^{VI}$ 各自独立地选自氢、 $C_1$ - $C_7$  的直链烷基、 $C_3$ - $C_7$  的支链烷基。

根据本发明, 优选地, 式(II)中,  $R^{III}$ 、 $R^{IV}$ 链接形成茛环时, 所述二醚类化合物具有式(II-1)的结构,



式(II-1)

其中, 式(II-1)中,  $R^I$ 、 $R^{II}$ 、 $R^V$ 、 $R^{VI}$ 、 $R^{VII}$ 和  $R^{VIII}$ 如式(II)中所示。

根据本发明, 优选地, 式(II)中,  $R^{VII}$ 和  $R^{VIII}$ 各自独立地选自  $C_1$ - $C_5$  的直链烷基、 $C_3$ - $C_5$  的支链烷基。

根据本发明, 优选地, 所述二醚类化合物选自 2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、

2,2-双(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-甲基丁基)-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-仲-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苄基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环戊基-2-仲-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-仲-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-仲-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷和 9,9-双(甲氧基甲基)芴中的至少一种。更优选地,所述二醚类化合物为 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷和/或 9,9-双(甲氧基甲基)芴。

本发明催化剂组分中,以每重量份的钛元素计,镁元素的含量可以为 2-18 重量份,优选为 3-16 重量份。

本发明催化剂组分中,以每重量份的钛元素计,给电子体的含量可以为 2-17 重量份,优选为 3-15 重量份。

根据本发明,所述催化剂组分中还可以含有卤素,所述催化剂组分中的卤素可以为氟元素、氯元素、溴元素、碘元素中的至少一种。所述催化剂组分中的卤素的来源可以为镁元素的来源和/或钛元素的来源中含有的卤素。

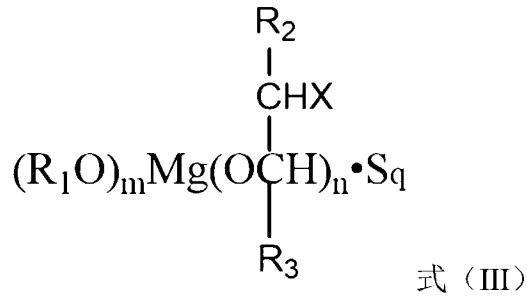
根据本发明,所述镁元素的来源可以为任何能够制备聚烯烃催化剂组分的含镁化合物;优选地,所述镁元素的来源选自卤化镁(例如氯化镁和/或溴化镁)、镁的醇化物(例如二乙氧基镁)、镁的卤代醇化物(例如氯化乙氧基镁)、卤化镁醇加合物、卤化镁加合物(例如专利申请 CN1091748、CN101050245、CN101486722、CN102796132B、CN102796129B 及 CN102796128B 等公开的卤化镁加合物,并将这些专利申请公开的相关内容全部引入本发明中作为参考)和含镁固体组分中的至少一种。

本发明中,卤化镁醇加合物例如可以为式(IV)所示结构中的至少一种;



式(IV)中 X 为卤素,优选为氯或溴;  $m'$  为 1-5;  $\text{R}_7$  为  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  的直链或支链烷基,例如可以为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基。

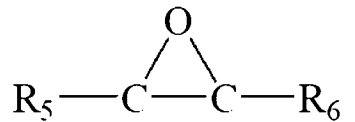
本发明中,含镁固体组分例如可以为式(III)所示结构中的至少一种;



式 (III) 中,  $R_1$  为  $C_1$ - $C_6$  的直链或支链烷基;  $R_2$  和  $R_3$  相同或不相同, 独立地为氢或  $C_1$ - $C_5$  直链或支链烷基, 其中烷基上的氢可任选地被卤原子取代;  $X$  为卤素, 优选为氯或溴;  $m$  为 0.1-1.9,  $n$  为 0.1-1.9,  $m+n=2$ ,  $0 < q \leq 0.5$ 。

根据本发明, 优选地, 所述含镁固体组分的平均颗粒直径为 12-30 微米, 粒径分布小于 1.2, 更优选为 0.2-0.8。在本发明中, 烯烃聚合催化剂载体 (含镁固体组分) 的平均颗粒直径和粒径分布可以采用 Master Sizer 2000 激光粒度仪 (由 Malvern Instruments Ltd 生产制造) 测得。

所述含镁固体组分合成原料含有硫源、通式为  $MgX^2Y$  的卤化镁、通式为  $R_4OH$  的化合物、环氧乙烷类化合物; 在通式  $MgX^2Y$  中,  $X^2$  为卤素,  $Y$  为卤素或  $C_1$ - $C_6$  的烷基、 $C_1$ - $C_5$  的烷氧基、 $C_6$ - $C_{10}$  的芳基或  $C_6$ - $C_{10}$  的芳氧基; 在通式  $R_4OH$  中,  $R_4$  为  $C_1$ - $C_8$  的烷基或  $C_3$ - $C_8$  的环烷基; 所述环氧乙烷类化合物的结构如式 (V) 所示:



式 (V)

式 (V) 中,  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地为氢、 $C_1$ - $C_5$  的烷基或  $C_1$ - $C_5$  的卤代烷基。

根据本发明, 硫源为无水硫或含有结晶水的硫, 为硫或溴化硫、氯化硫或碘化硫, 优选为硫和/或氯化硫; 更优选为  $\alpha$ -硫和/或  $\beta$ -硫。

根据本发明, 在通式  $MgX^2Y$  中,  $X^2$  优选为氯或溴,  $Y$  优选为氯、溴、 $C_1$ - $C_5$  的烷基、 $C_1$ - $C_5$  的烷氧基、 $C_6$ - $C_{10}$  的芳基或  $C_6$ - $C_{10}$  的芳氧基; 所述  $C_1$ - $C_5$  的烷基例如可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基或新戊基, 所述  $C_1$ - $C_5$  的烷氧基例如可以为甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基或异丁氧基, 所述  $C_6$ - $C_{10}$  的芳基例如可以为苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、邻乙苯基、间乙苯基、对乙苯基或萘基, 所述  $C_6$ - $C_{10}$  的芳氧基例如可以为苯氧基或萘氧基。

通式为  $\text{MgX}^2\text{Y}$  的卤化镁可以为一种卤化镁，或者是多种卤化镁的混合物。通式为  $\text{MgX}^2\text{Y}$  的卤化镁的具体实例可以为但不限于：氯化镁、溴化镁、氯化苯氧基镁、氯化异丙氧基镁和氯化正丁氧基镁中的一种或多种。从原料易得性的角度出发，优选为氯化镁。

根据本发明，在通式  $\text{R}_4\text{OH}$  中， $\text{R}_4$  优选为  $\text{C}_1\text{-C}_8$  的烷基；所述  $\text{C}_1\text{-C}_8$  的烷基例如可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、己基、异己基、庚基、异庚基、辛基或异辛基。通式为  $\text{R}_4\text{OH}$  的化合物的具体实例可以为但不限于：乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇、正己醇、正辛醇和 2-乙基己醇中的一种或多种。

根据本发明，在结构如式 (V) 所示的环氧乙烷类化合物中， $\text{R}_5$  和  $\text{R}_6$  优选各自独立地为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_3$  的烷基或  $\text{C}_1\text{-C}_3$  的卤代烷基。所述环氧乙烷类化合物的具体实例可以为但不限于：环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧氯丙烷、环氧氯丁烷、环氧溴丙烷和环氧溴丁烷中的一种或多种。

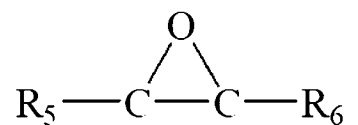
根据本发明，所述含镁固体组分中含有的水来自于合成原料和反应介质所带的微量水。

本发明所述含镁固体组分的制备方法，包括以下步骤：

(a) 将硫源、通式为  $\text{MgX}^2\text{Y}$  的卤化镁、通式为  $\text{R}_4\text{OH}$  的化合物、可选的惰性液体介质，混合并加热，得到液态混合物；

(b) 将步骤 (a) 得到的液态混合物乳化，并将乳化产物与环氧乙烷类化合物接触反应。

在通式  $\text{MgX}^2\text{Y}$  中， $\text{X}^2$  为卤素， $\text{Y}$  为卤素或  $\text{C}_1\text{-C}_6$  的烷基；在通式  $\text{R}_4\text{OH}$  中， $\text{R}_4$  为  $\text{C}_1\text{-C}_8$  的烷基或  $\text{C}_3\text{-C}_8$  的环烷基；所述环氧乙烷类化合物的结构如式 (V) 所示：



式 (V)

其中，通式为  $\text{MgX}^2\text{Y}$  的卤化镁、通式为  $\text{R}_4\text{OH}$  的化合物、硫源、环氧乙烷类化合物的种类已在上文中描述，在此将不再赘述。

根据本发明，其中，以 1mol 通式为  $\text{MgX}^2\text{Y}$  的卤化镁为基准，硫源的用量为 0.0001-0.1mol，通式为  $\text{R}_4\text{OH}$  的化合物的用量为 4-30mol，结构如式 (V) 所示的环氧乙

烷类化合物的用量为 1-10mol；优选地，以 1mol 通式为  $MgX^2Y$  的卤化镁为基准，通式为  $R_4OH$  的化合物的用量为 6-20mol，结构如式 (V) 所示的环氧乙烷类化合物的用量为 2-6mol。

根据本发明，上述各反应物中的微量水也可以参与形成含镁固体组分的反应。

根据本发明，可以在步骤 (a) 所述的液态混合物中添加使用表面活性剂，所述表面活性剂选自聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇(PEG)、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚苯乙烯磺酸盐、萘磺酸甲醛缩合物、缩合烷基苯基醚硫酸酯、缩合烷基苯酚聚氧乙烯醚磷酸酯、氧基烷基丙烯酸酯共聚物改性聚乙撑亚胺、1-十二-4-乙烯吡啶溴化物的聚合物、聚乙烯基苄基三甲胺盐、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物、聚乙烯吡咯烷酮醋酸乙烯酯共聚物、烷基苯基聚氧乙烯醚和聚甲基丙烯酸烷基酯类化合物中的一种或组合使用，优选为聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮醋酸乙烯酯共聚物和聚乙二醇中的一种或组合使用。

根据本发明，步骤 (a) 中，对于将硫源、通式为  $MgX^2Y$  的卤化镁、通式为  $R_4OH$  的化合物、可选地与惰性液体介质的混合物加热的条件没有特别限定，只要所述加热的条件能够使得通式为  $MgX^2Y$  的卤化镁熔融并与硫源充分反应即可。一般地，所述加热的条件包括：温度可以为 80-120℃，时间可以为 0.5-5 小时；优选地，所述温度为 80-100℃，时间为 0.5-3 小时。

根据本发明，所述惰性液体介质的用量可以根据通式为  $MgX^2Y$  的卤化镁的用量来选择。一般地，以 1mol 通式为  $MgX^2Y$  的卤化镁为基准，所述惰性液体介质的用量可以为 0.8-10L，优选为 2-8L。所述惰性液体介质可以为本领域常用的各种不与反应物和反应产物发生化学相互作用的液体介质。例如：所述惰性液体介质可以为硅油和/或惰性液体烃类溶剂。具体地，所述惰性液体介质可以为煤油、石蜡油、凡士林油、白油、甲基硅油、乙基硅油、甲基乙基硅油、苯基硅油和甲基苯基硅油中的一种或多种。本发明所述惰性液体介质特别优选为白油。

根据本发明，可以采用本领域技术人员公知的各种方法将步骤 (a) 得到的液态混合物乳化。例如，可以将所述液态混合物进行低速剪切或高速剪切，从而将其乳化。所述低速剪切的搅拌速率通常为 400-800 转/分钟。所述高速剪切的方法为本领域技术人员所公知，如 CN1151183C 公开的高速搅拌法（即，将含有液态卤化镁加合物的溶液以 2000-5000 转/分钟的速度进行搅拌）。此外，还可以参照以下专利公开的方法将所述液态混合物乳化：CN1267508C 公开的将含有液态卤化镁加合物的溶液在超重力床中进行旋转分散（旋转的速度可以为 100-3000 转/分钟）；CN1463990A 公开的将含有液态卤

化镁加合物的溶液在乳化机中以 1500-8000 转/分钟的速度输出；US6020279 公开的通过喷雾法将含有液态卤化镁加合物的溶液乳化。

根据本发明，步骤（b）中，将乳化产物与环氧乙烷类化合物接触反应的条件可以为现有的各种能够形成烯烃聚合催化剂载体的条件，例如，所述接触反应的条件包括温度可以为 50-120℃，时间可以为 20-60 分钟；优选地，所述温度为 60-100℃，时间为 20-50 分钟。

根据本发明，步骤（b）中，该方法还可以包括将接触反应得到的产物中进行固液分离，将固相产物洗涤并进行干燥。所述固液分离可以是现有的各种能够实现固相与液相分离的方法，例如抽滤、压滤或离心分离，优选情况下，所述固液分离的方法为压滤法。本发明对压滤的条件没有特别地限定，以尽可能充分地实现固相与液相的分离为准。所述洗涤可以采用本领域技术人员公知的方法将得到的固相产物进行洗涤，例如可以采用惰性烃类溶剂（例如：戊烷、己烷、庚烷、石油醚和汽油）对得到的固相产物进行洗涤。本发明对于所述干燥的条件没有特别限定，例如：所述干燥的温度可以为 20-70℃，所述干燥的时间可以为 0.5-10 小时。根据本发明，所述干燥可以在常压或减压条件下进行。

优选地，上述制备含镁固体组分的过程中得到的含镁固体组分颗粒经惰性烃类溶剂（如己烷、庚烷、辛烷、癸烷、甲苯等）洗涤、干燥后，用于后续步骤中以制备所述用于烯烃聚合的催化剂组分。

根据本发明，所述钛元素的来源可以为任何能够制备聚烯烃催化剂组分的含钛化合物；优选地，所述钛元素的来源选自通式为  $Ti(OR')_{3-a}Z_a$  和/或  $Ti(OR')_{4-b}Z_b$  的钛化合物，其中， $R'$  为  $C_1-C_{20}$  的烷基，优选为  $C_1-C_{14}$  的脂肪烃基，优选为  $C_1-C_8$  的烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等； $Z$  为 F、Cl、Br 或 I， $a$  为 1-3 的整数， $b$  为 0-4 的整数，优选为 1-4 的整数。更优选地，所述钛元素的来源选自四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、三丁氧基氯化钛、二丁氧基二氯化钛、丁氧基三氯化钛、三乙氧基氯化钛、二乙氧基二氯化钛、乙氧基三氯化钛和三氯化钛中的一种或多种。

根据本发明的一种具体实施方式，本发明还提供了一种用于烯烃聚合的催化剂组分，所述催化剂组分包含以下组分的反应产物：镁源、钛源和给电子体，所述给电子体包含呋喃类化合物和二醚类化合物。

根据本发明的一种具体实施方式，本发明还提供了一种用于烯烃聚合的催化剂组分，该催化剂组分含有以下组分的反应产物：

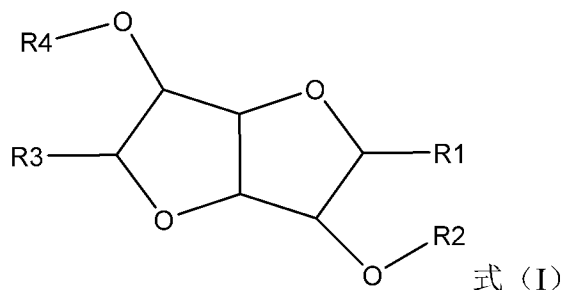
（1）含镁固体组分；

(2) 至少一种含钛化合物（钛源）；以及

(3) 给电子体；

其中，所述给电子体含有呋喃类化合物和二醚类化合物；含镁固体组分为式（III）所示结构中的至少一种。

本发明第二方面提供了一种制备用于烯烃聚合的催化剂组分的方法，该方法包括：将镁源、钛源和给电子体混合，其中，所述给电子体包括呋喃类化合物和二醚类化合物；所述呋喃类化合物选自式（I）所示呋喃类化合物中的至少一种，



式（I）中，R1 和 R3 各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的支链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的芳烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的烷芳基；R2 和 R4 各自独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 的直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 的支链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 的芳烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 烷芳基。

本发明用于烯烃聚合的催化剂组分可以采用常规的方法制得，例如，所述混合的方式包括：将镁源与钛源进行接触反应，并在所述镁源与钛源进行接触反应之前、期间和之后的一个或多个时间段内加入给电子体，给电子体的各组分可分别加入，也可以同时加入，所述给电子体包含呋喃类化合物和二醚类化合物。具体地，所述镁源与钛源的反应可以按照与现有技术相同的方式进行，例如，可以将钛源冷却至 0℃ 以下（优选为 -5 至 -30℃），然后加入镁源，并在该温度下搅拌混合 10-60 分钟，之后升温至反应温度（即约 60-130℃），并在该反应温度下维持 0.5-10 小时优选 0.5-5 小时。所述镁源与钛源的反应之前的时间段是指在所述镁源加入反应器中之后且在升温至反应温度之前的时间段。

根据本发明一种特别优选的实施方式，制备用于烯烃聚合的催化剂组分的方法包括：在反应容器中加入钛源（例如卤化钛），冷却至 -30℃ 至 0℃，再向反应容器中加入镁源，并在该温度下搅拌混合 10-60 分钟；然后将升温至 0-130℃（优选 80℃-130℃），并在升温过程中加入给电子体，然后在 0-130℃（优选 80℃-130℃）在保持 10-900min

(优选 20-240min) 后滤去液体。然后, 加入钛源 (例如卤化钛) 洗涤, 然后用非极性溶剂 (例如己烷) 洗, 干燥后得到催化剂组分。

本发明中, 制备用于烯烃聚合的催化剂组分的方法中采用的呋喃类化合物、二醚类化合物的种类如第一方面所述, 在此不再赘述。

本发明中, 制备用于烯烃聚合的催化剂组分的方法中采用的镁源和钛源的种类如第一方面的镁元素的来源和钛元素的来源所述, 在此不再赘述。

根据本发明, 制备用于烯烃聚合的催化剂组分的方法中, 相对于每摩尔的二醚类化合物, 呋喃类化合物的用量可以为 0.1-3 摩尔, 例如, 相对于每摩尔的二醚类化合物, 呋喃类化合物的用量可以为 0.1 摩尔、0.2 摩尔、0.3 摩尔、0.4 摩尔、0.5 摩尔、0.6 摩尔、0.7 摩尔、0.8 摩尔、0.9 摩尔、1 摩尔、1.1 摩尔、1.2 摩尔、1.3 摩尔、1.4 摩尔、1.5 摩尔、1.6 摩尔、1.7 摩尔、1.8 摩尔、1.9 摩尔、2 摩尔、2.1 摩尔、2.5 摩尔、3 摩尔, 以及上述任意两点组成的范围。优选地, 相对于每摩尔的二醚类化合物, 呋喃类化合物的用量为 0.1-2 摩尔, 更优选为 0.15-1.8 摩尔。当催化剂组分中二醚类化合物与呋喃类化合物的摩尔用量比在上述优选的范围内时, 这两种给电子体的协同作用更加明显, 能够进一步提高氢调敏感性和立构定向性, 进一步获得熔融指数更高且分子量分布更窄的聚合物。相对于每摩尔的二醚类化合物, 呋喃类化合物的用量还可以为 0.1-1.5 摩尔, 或者 0.15-1.5 摩尔, 或者 0.15-1.2 摩尔, 或者 0.15-1 摩尔, 或者 0.2-1 摩尔。

本发明中, 制备用于烯烃聚合的催化剂组分的方法中, 以镁元素计的镁源与以钛元素计的钛源用量摩尔比可以为 1:5、1:15、1:20、1:25、1:30、1:35、1:40、1:45、1:50、1:60、1:70、1:80、1:90、1:100、1:110、1:120、1:130、1:140、1:150、1:160、1:170、1:180、1:200、1:220, 以及上述任意两点组成的范围。优选地, 制备用于烯烃聚合的催化剂组分的方法中, 以镁元素计的镁源与以钛元素计的钛源的用量摩尔比为 1:5-220, 更优选为 1:15-180, 进一步优选为 1:18-150。

本发明中, 制备用于烯烃聚合的催化剂组分的方法中, 以镁元素计的镁源与给电子体的用量摩尔比可以为 1: 0.05、1: 0.1、1: 0.15、1: 0.2、1: 0.25、1: 0.3、1: 0.35、1: 0.4、1: 0.45、1: 0.5、1: 0.55、1: 0.6、1: 0.65、1: 0.7、1: 0.75、1: 0.8、1: 0.85、1: 0.9、1: 0.95、1: 1、1: 1.2, 以及上述任意两点组成的范围。优选地, 制备用于烯烃聚合的催化剂组分的方法中, 以镁元素计的镁源与给电子体的用量摩尔比为 1:0.05-1.2, 更优选为 1:0.1-1, 进一步优选为 1:0.15-0.9。

根据本发明, 优选地, 制备用于烯烃聚合的催化剂组分的方法中, 以镁元素计的

镁源、以钛元素计的钛源和给电子体的用量摩尔比为 1:15-180:0.1-1，更优选为 1:18-150:0.15-0.9。

根据本发明的一种具体实施方式，本发明还提供了一种用于烯烃聚合的催化剂组分的制备方法，该方法包括：将含镁固体组分与钛化合物接触反应，加入含有咪唑类化合物和二醚类化合物的给电子体。在本发明催化剂组分的制备过程中，以每摩尔镁计，所述钛化合物的用量可以为 5-220 摩尔，优选为 10-200 摩尔；以每摩尔镁计，所述给电子体的用量可以为 0.05-1.2 摩尔，优选为 0.07-1.0 摩尔，进一步优选为 0.1-0.8 摩尔。

本发明第三方面提供了一种用于烯烃聚合的催化剂体系，该催化剂体系包括：

(1) 第一方面所述的催化剂组分和/或第二方面所述的方法制备得到的催化剂组分；

(2) 至少一种烷基铝；以及

(3) 任选的其他给电子体。

根据本发明，所述烷基铝的用量可以为本领域的常规用量。优选地，以铝元素计所述烷基铝与以钛元素计所述催化剂组分的摩尔比为 1-2000:1，更优选为 20-500:1，进一步优选为 30-300:1。

根据本发明，所述其他给电子体的用量可以为本领域的常规用量。优选地，所述其他给电子体和以铝元素计所述烷基铝化合物的摩尔比为 1:1-300，更优选为 1:2-100。

根据本发明，所述烷基铝可以为本领域常规使用的各种烷基铝，例如，所述烷基铝的通式可以为  $\text{AlR}''_{n1}\text{X}'_{3-n1}$ ，其中  $\text{R}''$  为  $\text{C}_1\text{-C}_8$  的烷基，烷基上的氢任选地被卤原子取代， $\text{X}'$  为卤素， $n1$  为  $0 < n1 \leq 3$  的整数。所述  $\text{C}_1\text{-C}_8$  的烷基的具体实例可以包括但不限于：甲基、乙基、丙基、正丁基、异丁基、戊基、己基、正庚基、正辛基，所述卤素可以为氟、氯、溴、碘。

根据本发明，优选地，所述烷基铝选自三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、一氯二正丁基铝、一氯二正己基铝、二氯一乙基铝、二氯一异丁基铝、二氯一正丁基铝和二氯一正己基铝中的一种或多种。

根据本发明，所述其他给电子体可以为本领域常用的各种外给电子体，例如，所述其他给电子体可以选自羧酸、羧酸酐、羧酸酯、酮、醚、醇、内酯、有机磷化合物和有机硅化合物中的至少一种。

优选情况下，所述其他给电子体选自含有至少一个  $\text{Si-OR}_{19}$  键、且通式为  $(\text{R}_{17})_x(\text{R}_{18})_y\text{Si}(\text{OR}_{19})_z$  的硅化合物，其中， $\text{R}_{17}$ 、 $\text{R}_{18}$  和  $\text{R}_{19}$  各自独立地为  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  的烷基，

任选地含有杂原子；x 和 y 各自独立为 0-2 的整数，z 为 1-3 的整数，且 x、y、z 的和为 4。R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub> 优选为 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 的烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 的环烷基，任选地含有杂原子；R<sub>19</sub> 优选为 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 的烷基，任选地含有杂原子。更优选地，所述其他给电子体选自环己基甲基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷、(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-乙基哌啶基二甲氧基硅烷和(1,1,1-三氟-2-丙基)-甲基二甲氧基硅烷中的至少一种。

根据本发明，在用于烯烃聚合的催化剂体系的制备过程中，烷基铝和任选的其他给电子体可以分别与用于烯烃聚合的催化剂组分混合后反应，或者也可以将烷基铝化合物和任选的其他给电子体先混合后再与用于烯烃聚合的催化剂组分混合并反应。

本发明第四方面提供了第一方面所述的催化剂组分和/或第二方面所述的方法制备得到的催化剂组分和/或第三方面所述的催化剂体系在烯烃聚合中的用途。

本发明的催化剂体系在用于烯烃聚合反应时，催化剂组分、烷基铝、以及任选的其他给电子体可分别加入聚合反应器中，也可混合后加入聚合反应器中，也可采用本行业公知的预聚合方法将烯烃预聚后加入到聚合反应器中。根据本发明的一种优选方式，在催化剂组分、烷基铝、以及任选的其他给电子体预接触反应后，聚合反应前，优选将催化剂与丙烯和/或其它 α-烯烃单体进行预聚合反应。预聚合反应温度可以为 5-40℃，优选 10-30℃。

本发明中，烯烃的具体种类、烯烃的聚合反应方法和条件均可以根据现有技术进行常规选择。

本发明第五方面提供了一种烯烃聚合方法，该烯烃聚合方法包括：在第一方面所述的催化剂组分和/或第二方面所述的方法制备得到的催化剂组分和/或第三方面所述的催化剂体系存在下进行烯烃聚合反应。

根据本发明，优选地，所述烯烃选自式 CH<sub>2</sub>=CHR<sup>'''</sup>所示化合物中的至少一种，其中 R<sup>'''</sup>为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 的烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 的芳基。

根据本发明，所述烯烃的聚合反应可以按照现有的方法进行，具体地，在惰性气体的保护下，在液相单体或含聚合单体的惰性溶剂中，或在气相中，或通过气液相中的组合聚合工艺进行聚合反应。所述聚合反应的温度一般可以为 0-150℃，优选为 60-90℃。所述聚合反应的压力可以为常压或更高，例如可以为 0.01-10MPa，优选为 0.01-5MPa，更优选为 0.1-4MPa，本发明的压力均指表压。在聚合过程中，氢气可用作

聚合物分子量调节剂加入到反应体系中以调节聚合物的分子量和熔融指数。此外，在烯烃的聚合反应过程中，所述惰性气体、溶剂的种类和用量为本领域技术人员公知，在此将不再赘述。根据本发明，在进行聚合反应前，还可以将催化剂组分与烯烃进行预聚合反应；所述预聚合反应的温度为 5-40℃，优选 10-30℃。

本发明中未加以限定的参数均属于本领域的常规技术手段。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

实施例与对比例中采用的原料，如果没有特别限定，那么均是现有技术公开的，例如可直接购买获得或者根据现有技术公开的制备方法制得。

本发明的催化剂组分中钛含量可以根据比色法测得。具体地，取样品 0.2-0.5g 用 50mL 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶解，将上层漂浮物过滤，取清液，待比色；用 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液做空白，比色皿厚度为 1cm，在 410nm 波长下，测其吸光度 E1，然后滴入 1 滴 30 重量% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，摇匀，测其吸光度 E2，根据以下公式计算钛含量 Ti (%)：

$$Ti\% = [(E2 - E1) \times 100] / (K \cdot L \cdot W \cdot 100) \times 100\%$$

式中：W—样品重 (g)；L—比色皿厚度 (cm)；K—比消光系数 (K=15.52)；E1—空白吸光度；E2—样品吸光度。

本发明的催化剂组分中镁含量可以根据 EDTA 滴定法测得。具体地，取样品 0.2-0.5g 于 250mL 锥形瓶中，加入 20-30mL 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液溶解，加 20mL 三乙醇胺(1+2) 标准溶液，用 20 重量% NaOH 溶液调 pH=10，摇动，加 10mL pH=10 的缓冲溶液，再加 6 滴浓度为 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及 30-50mL 蒸馏水，加入少量铬黑 T 指示剂，摇匀，用 0.02N EDTA 溶液滴定到由紫红色变为蓝色（紫光消失）为终点，根据以下公式计算镁含量 Mg (%)：

$$Mg(\%) = [(VE \cdot NE \times 24.31) / (G \cdot 1000)] \times 100\%$$

式中：G—样品质量 (g)；VE—消耗 EDTA 的量 (mL)；NE—EDTA 溶液当量数；24.31—镁的原子量。

本发明中将催化剂组分称重后，溶解于甲醇，然后经过膜过滤后测试催化剂组分中呋喃化合物的含量。本发明的催化剂组分中呋喃化合物的含量采用 Agilent 公司 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪测试。色谱条件：HP-5 MS UI 气相色谱柱 (30m×0.25mm×0.25μm)，程序升温，35℃保持 3min，10℃/min 速率升至 250℃，保持 3min。载气 He，流速 1.0mL/min，分流进样，分流比 50: 1，进样口温度 250℃，传

输线温度 250°C。质谱条件：四级杆质谱仪，EI 电离源，电子能量 70eV，源温 200°C，全扫描采集模式，质量范围  $m/z$  20-400。

本发明中将催化剂组分称重后用稀盐酸酸解，再用环己烷萃取，然后测试催化剂组分中的二醚类化合物的含量。本发明的催化剂组分中二醚类化合物的含量采用安捷伦公司的 7890 气相色谱仪测试。色谱柱：HP-INNO WAX (60m×0.530mm×1μm)，内标法，内标物：戊酯。

本发明中聚合物的分子量分布(Mw/Mn)：采用英国 PolymerLaboratories 公司生产的 PL-GPC220 型凝胶渗透色谱仪测试，三氯苯为溶剂，测试温度 150°C，聚苯乙烯为标样，流量 1.0mL/min，3×Plgel 10mMIXED-B 300×7.5nm 柱。

本发明中聚合物熔融指数：根据 GB3682-2000，在 230°C、2.16kg 载荷下测定。

本发明中聚合物等规指数：采用庚烷抽提法测定。

本发明中催化剂组分及其载体的平均颗粒直径和粒径分布采用 Masters Sizer 2000 粒度仪（由 Malvern Instruments Ltd 生产制造）进行测定；

本发明中聚合物的细粉含量采用 MICROTRAC MRB camsizer P4 测试，表中数据为采用标准筛筛分后低于 100 目（mesh/inch）的聚合物含量，即可通过 150μm 筛网孔径的聚合物含量。

以下实施例 A 用于说明以卤化镁的醇加合物为载体，以呋喃类化合物和二醚类化合物为给电子体的催化剂组分的制备方法及其制备聚合物的过程。

## 实施例 1A

### (1) 制备催化剂组分

在 300mL 的玻璃反应瓶中，加入 90mL 的四氯化钛并冷却至 -20°C，将以镁元素计的 38mmol 的二氯化镁的醇加合物（结构式为  $MgCl_2 \cdot 2.6C_2H_5OH$ ）载体加入其中，并在该温度下搅拌 40min，然后升温至 112°C，并在升温过程中加入 2.6mmol 的 (3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃和 8mmol 的 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷，在 110°C 下维持 30min 后滤去液体，用四氯化钛洗涤，然后用己烷洗涤，真空干燥后得到用于烯烃聚合的催化剂组分 Cat-1A。催化剂组分中呋喃类化合物与二醚类化合物的摩尔比如表 1 所示。经测试催化剂组分 Cat-1A 中，以每重量份的钛元素计，镁元素的含量为 5.65 重量份，给电子体的含量为 5.55 重量份。

## (2) 丙烯液相本体聚合

丙烯液相本体聚合是在 5L 的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入 2mL 三乙基铝的己烷溶液（浓度为 0.5mmol/mL）、0.4mL 环己基甲基二甲氧基硅烷（CHMMS）的己烷溶液（浓度为 0.1mmol/mL）和 9mg 上述用于烯烃聚合的催化剂组分 Cat-1A。关闭高压釜，加入氢气（氢气的用量如表 1 所示）和 2.3L 的液体丙烯。升温至 70°C，反应 1 小时后，降温，卸压，出料，将所得丙烯均聚物干燥后称重并分析，结果如表 1 所示。

### 实施例 2A

按照实施例 1A 的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合，不同的是，在升温过程中不加入 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷，加入的(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃和 9,9-双(甲氧基甲基)茚的量分别为 5mmol 和 7.5mmol，得到用于烯烃聚合的催化剂组分 Cat-2A。经测试催化剂组分 Cat-2A 中，以每重量份的钛元素计，镁元素的含量为 5.22 重量份，给电子体的含量为 5.63 重量份。

### 实施例 3A

按照实施例 1A 的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合，不同的是，在升温过程中加入的(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃和 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷的量分别为 7mmol 和 6mmol，得到用于烯烃聚合的催化剂组分 Cat-3A。经测试催化剂组分 Cat-3A 中，以每重量份的钛元素计，镁元素的含量为 5.20 重量份，给电子体的含量为 4.71 重量份。

### 实施例 4A

按照实施例 1A 的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合，不同的是，在升温过程中加入的(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃和 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷的量分别为 2mmol 和 8mmol，得到用于烯烃聚合的催化剂组分 Cat-4A。经测试催化剂组分 Cat-4A 中，以每重量份的钛元素计，镁元素的含量为 5.74 重量份，给电子体的含量为 5.48 重量份。

### 实施例 5A

按照实施例 1A 的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合，不同的是，在升温过程中加入的(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃和 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷的量分别为 8.7mmol 和 3.2mmol，得到用于烯烃聚合的催化剂组分 Cat-5A。经测试催化剂组分 Cat-5A 中，以每重量份的钛元素计，镁元素的含量为 4.67 重量份，给电子体的含量为 3.62 重量份。

#### 实施例 6A

##### (1) 制备催化剂组分

在 300mL 的玻璃反应瓶中，加入 80mL 的四氯化钛并冷却至-15°C，将以镁元素计的 38mmol 的二氯化镁的醇加合物（结构式为  $\text{MgCl}_2 \cdot 2.6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）载体加入其中，并在该温度下搅拌 30min，然后升温至 115°C，并在升温过程中加入 3mmol 的(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃和 8.2mmol 的 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷，在 115°C下维持 45min 后滤去液体，用四氯化钛洗涤，然后用己烷洗涤，真空干燥后得到用于烯烃聚合的催化剂组分 Cat-6A。经测试催化剂组分 Cat-6A 中，以每重量份的钛元素计，镁元素的含量为 6.19 重量份，给电子体的含量为 6.63 重量份。

##### (2) 丙烯液相本体聚合与实施例 1A 相同。

#### 对比例 1A

按照实施例 1A 的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合，不同的是，在催化剂组分的制备过程中，不加入(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃，只加入 11mmol 的 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷，得到用于烯烃聚合的催化剂组分 DCat-1A。

#### 对比例 2A

按照实施例 1A 的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合，不同的是，在催化剂组分的制备过程中，不加入 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷，只加入 11mmol 的(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃，得到用于烯烃聚合的催化剂组分 DCat-2A。

对比例 3A

按照实施例 1A 的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合，不同的是，在催化剂组分的制备过程中，将 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷替换为等摩尔的 4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯，得到用于烯烃聚合的催化剂组分 DCat-3A。

表 1

|        | 催化剂<br>组分 | n 呋喃：二醚 | 氢气<br>(NL) | 聚合物分子量<br>分布 Mw/Mn | 熔融指数<br>(g/10min) | 等规指<br>数（重<br>量%） |
|--------|-----------|---------|------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| 实施例 1A | Cat-1A    | 0.07    | 1.5        | 6.5                | 12.6              | 97.9              |
|        |           |         | 6.5        | 5.5                | 81.3              | 96.6              |
| 实施例 2A | Cat-2A    | 0.16    | 1.5        | 5.9                | 19.2              | 97.4              |
|        |           |         | 6.5        | 5.2                | 109.6             | 96.4              |
| 实施例 3A | Cat-3A    | 0.32    | 1.5        | 6.0                | 21.6              | 96.7              |
|        |           |         | 6.5        | 5.4                | 121.5             | 95.2              |
| 实施例 4A | Cat-4A    | 0.05    | 1.5        | 6.1                | 13.3              | 96.9              |
|        |           |         | 6.5        | 5.6                | 79.2              | 95.6              |
| 实施例 5A | Cat-5A    | 1.08    | 1.5        | 6.8                | 11.6              | 96.3              |
|        |           |         | 6.5        | 6.2                | 76.8              | 94.9              |
| 实施例 6A | Cat-6A    | 0.09    | 1.5        | 6.9                | 13.8              | 97.7              |
|        |           |         | 6.5        | 5.7                | 98.6              | 96.4              |
| 对比例 1A | DCat-1A   | /       | 1.5        | 5.9                | 9.4               | 96.2              |
|        |           |         | 6.5        | 6.3                | 74.6              | 94.4              |
| 对比例 2A | DCat-2A   | /       | 1.5        | 7.8                | 10.3              | 89.8              |
|        |           |         | 6.5        | 8.2                | 63.8              | 87.1              |
| 对比例 3A | DCat-3A   | /       | 1.5        | 6.2                | 4.9               | 94.1              |
|        |           |         | 6.5        | 7.1                | 41.0              | 91.3              |

注：n 呋喃：二醚表示呋喃类化合物与二醚类化合物的摩尔比。

由表 1 可以看出，当所述给电子体含有一定比例的呋喃类化合物和二醚类化合物时，催化剂具有高的氢调敏感性和立构定向性，且其平衡性好，并且所制备的低熔融指数聚合物的分子量分布要宽于高熔融指数聚合物的分子量分布，且本发明的催化剂组分

中不含邻苯二甲酸酯类化合物（塑化剂）。

以下制备例和实施例 B 用于说明以含镁固体组分为载体，以呋喃类化合物和二醚类化合物为给电子体的催化剂组分的制备方法及其制备聚合物的过程。

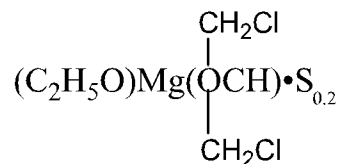
#### 制备例 1 含镁固体组分（催化剂载体）

该制备例用于说明本发明提供的烯烃聚合催化剂载体及其制备方法。

在 0.6L 的反应釜中，加入 0.08mol 氯化镁、0.96mol 乙醇、1g  $\alpha$ -硫，0.5g PVP（聚乙烯吡咯烷酮）作为表面活性剂，在搅拌下升温至 90°C。恒温反应 2 小时后，加入环氧氯丙烷 0.48mol，反应半个小时后压滤，将压滤产物用己烷洗涤 5 次，真空干燥，得到烯烃聚合用催化剂载体 Z1。

所述烯烃聚合催化剂载体 Z1 的平均颗粒直径（D50）为 15 微米，粒径分布（（D90-D10）/D50）为 0.6。采用光学显微镜观察烯烃聚合催化剂载体 Z1 的颗粒形态比较规整，表面光滑，基本上都是球形的，颗粒尺寸分布比较集中，且基本上没有异形粒子存在。

根据气质联用、元素分析及核磁表征，Z1 的结构式为：



#### 制备例 2 含镁固体组分（催化剂载体）

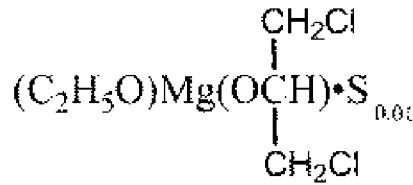
该制备例用于说明本发明提供的烯烃聚合催化剂载体及其制备方法。

在 0.6L 的反应釜中，加入 300mL 白油、0.08mol 氯化镁、0.48mol 乙醇、0.3g  $\beta$ -硫，1g PVP（聚乙烯吡咯烷酮）作为表面活性剂，在搅拌下升温至 100°C。恒温反应 1 小时后加入 0.16mol 环氧氯丙烷，继续 100°C 恒温反应 20 分钟后压滤，将压滤产物用己烷洗涤 5 次，最后将产物真空干燥，得到烯烃聚合催化剂载体 Z2。

所述烯烃聚合催化剂载体 Z2 的平均颗粒直径（D50）为 18 微米，粒径分布（（D90-D10）/D50）为 0.7。采用光学显微镜观察烯烃聚合催化剂载体 Z2 的颗粒形态比较规整，表面光滑，基本上都是球形的，颗粒尺寸分布比较集中，且基本上没有异形

粒子存在。

根据气质联用、元素分析及核磁表征，Z2 的结构式为：



## 实施例 1B

### (1) 制备催化剂组分

在 300mL 的玻璃反应瓶中，加入 80mL 的四氯化钛，冷却至 -20°C，加入 8g 上述固体组分 Z1，并在该温度下搅拌 40min，升温至 115°C。在升温过程中加入 2.3mmol 的(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃和 8.9mmol 的 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷，在 110°C 下维持 1h 后滤去液体，用四氯化钛洗涤，然后用己烷洗涤，真空干燥后得到固体催化剂组分 Cat-1B。催化剂组分中呋喃类化合物与二醚类化合物的摩尔比如表 2 所示。经测试催化剂组分 Cat-1B 中，以每重量份的钛元素计，镁元素的含量为 5.06 重量份，给电子体的含量为 5.87 重量份。

### (2) 丙烯液相本体聚合

丙烯液相本体聚合是在 5L 的不锈钢高压反应釜中进行。在氮气保护下向反应釜中依次加入 5mL 三乙基铝的己烷溶液（浓度为 0.5mmol/mL）、1mL 环己基甲基二甲氧基硅烷（CHMMS）的己烷溶液（浓度为 0.1mmol/mL）和 7.5mg 上述固体催化剂 Cat-1B。关闭高压釜，加入氢气（氢气的用量如表 2 所示）和 2.3L 的液体丙烯。升温至 70°C，反应 1 小时后，降温，卸压，出料，将所得丙烯均聚物干燥后称重并分析，结果如表 3 所示。

## 实施例 2B

按照实施例 1B 的方法制备催化剂组分和进行丙烯液相本体聚合，不同的是加入的固体组分为 Z2，在升温过程中加入 3.2mmol 的(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃和 7.0mmol 的 9,9-双(甲氧基甲基)茚，得到固体催化剂组分 Cat-2B。经测试催化剂组分 Cat-2B 中，以每重量份的钛元素计，镁元素的含量为 4.85 重量份，给电

子体的含量为 5.53 重量份。

### 实施例 3B

按照实施例 1B 的方法制备催化剂组分和进行丙烯液相本体聚合，不同的是加入的固体组分为 Z2，在升温过程中加入 4.7mmol 的(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃和 6.5mmol 的 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷，得到固体催化剂组分 Cat-3B。经测试催化剂组分 Cat-3B 中，以每重量份的钛元素计，镁元素的含量为 4.63 重量份，给电子体的含量为 4.45 重量份。

### 实施例 4B

按照实施例 1B 的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合，不同的是，在升温过程中加入的(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃和 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷分别为 5.8mmol 和 6.3mmol，得到用于烯烃聚合的催化剂组分 Cat-4B。经测试催化剂组分 Cat-4B 中，以每重量份的钛元素计，镁元素的含量为 4.78 重量份，给电子体的含量为 4.64 重量份。

### 实施例 5B

按照实施例 1B 的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合，不同的是，在升温过程中加入的(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃和 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷分别为 7.5mmol 和 4.2mmol，得到用于烯烃聚合的催化剂组分 Cat-5B。经测试催化剂组分中，以每重量份的钛元素计，镁元素的含量为 4.64 重量份，给电子体的含量为 4.22 重量份。

### 对比例 1B

按照实施例 1B 的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合，不同的是，在催化剂组分的制备过程中，加入 8g 的卤化镁载体（按 CN1267508C 实施例 1 公开的方法制备）代替固体组分 Z1 加入其中，所述(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃用相同摩尔量的 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷替代，得到用于烯烃聚合的催化剂组分 DCat-1B。

对比例 2B

按照实施例 1B 的方法制备催化剂组分和实施丙烯液相本体聚合，不同的是，在催化剂组分的制备过程中，加入 8g 的卤化镁载体（按 CN1267508C 实施例 1 公开的方法制备）代替固体组分 Z1 加入其中，所述 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷用相同摩尔量的(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃替代，得到用于烯烃聚合的催化剂组分 DCat-2B。

表 2

|        | 催化剂组分   | Span | n 呋喃：二醚 |
|--------|---------|------|---------|
| 实施例 1B | Cat-1B  | 0.91 | 0.06    |
| 实施例 2B | Cat-2B  | 0.76 | 0.13    |
| 实施例 3B | Cat-3B  | 0.88 | 0.17    |
| 实施例 4B | Cat-4B  | 1.08 | 0.25    |
| 实施例 5B | Cat-5B  | 1.10 | 0.86    |
| 对比例 1B | DCat-1B | 1.70 | /       |
| 对比例 2B | DCat-2B | 1.53 | /       |

注：Span 表示粒度分布的宽度， $\text{Span} = (\text{D90} - \text{D10}) / \text{D50}$ ；n 呋喃：二醚表示呋喃类化合物与二醚类化合物的摩尔比。

表 3

|        | 催化剂组分  | 氢气<br>(NL) | 聚合活性<br>(kgPP/gcat) | 聚合物分子<br>量分布<br>Mw/Mn | 聚合物熔融<br>指数<br>(g/10min) | 等规指<br>数（重<br>量%） | 聚合物细<br>粉含量<br>（重<br>量%） |
|--------|--------|------------|---------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|
| 实施例 1B | Cat-1B | 1.5        | 43.1                | 6.5                   | 11.5                     | 97.3              | 0.02                     |
|        |        | 6.5        | 52.2                | 5.7                   | 113                      | 95.5              | 0.05                     |
| 实施例 2B | Cat-2B | 1.5        | 44.5                | 6.4                   | 12.3                     | 97.6              | 0.01                     |
|        |        | 6.5        | 56.1                | 5.8                   | 117                      | 96.0              | 0.04                     |
| 实施例 3B | Cat-3B | 1.5        | 45.1                | 6.3                   | 15.6                     | 97.2              | 0.03                     |
|        |        | 6.5        | 57.3                | 5.5                   | 134                      | 95.4              | 0.06                     |
| 实施例 4B | Cat-4B | 1.5        | 42.1                | 7.1                   | 14.9                     | 97.1              | 0.03                     |
|        |        | 6.5        | 53.1                | 5.9                   | 142                      | 95.2              | 0.08                     |

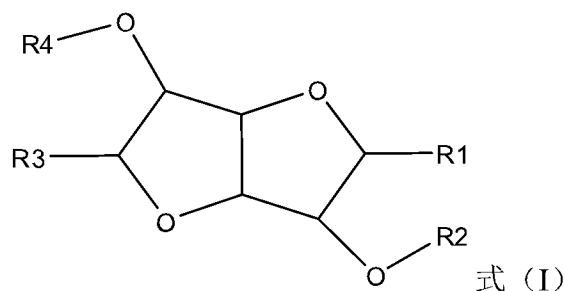
|           |         |     |      |     |      |      |      |
|-----------|---------|-----|------|-----|------|------|------|
| 实施例<br>5B | Cat-5B  | 1.5 | 39.2 | 7.0 | 12.9 | 96.6 | 0.05 |
|           |         | 6.5 | 48.7 | 6.2 | 86.7 | 94.9 | 0.10 |
| 对比例<br>1B | DCat-1B | 1.5 | 37.2 | 6.0 | 11.1 | 96.1 | 0.07 |
|           |         | 6.5 | 46.7 | 6.4 | 80.2 | 94.0 | 0.11 |
| 对比例<br>2B | DCat-2B | 1.5 | 2.0  | 7.9 | 10.8 | 88.7 | 0.10 |
|           |         | 6.5 | 2.6  | 8.5 | 65.1 | 86.9 | 0.17 |

从表 2-3 实施例与对比例的结果可以看出，本发明催化剂组分的粒径分布窄，且当采用本发明中的催化剂组分时，催化剂同时具有高的氢调敏感性和立构定向性以及高的聚合活性，制得的聚丙烯细粉含量低，并且所制备的低熔融指数聚合物的分子量分布要宽于高熔融指数聚合物的分子量分布，并且本发明的催化剂组分中不含邻苯二甲酸酯类化合物（塑化剂）。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

## 权利要求书

1、一种用于烯烃聚合的催化剂组分，其特征在于，该催化剂组分包括镁元素、钛元素、卤素和给电子体；其中，给电子体包括呋喃类化合物和二醚类化合物；所述呋喃类化合物选自式 (I) 所示呋喃类化合物中的至少一种，

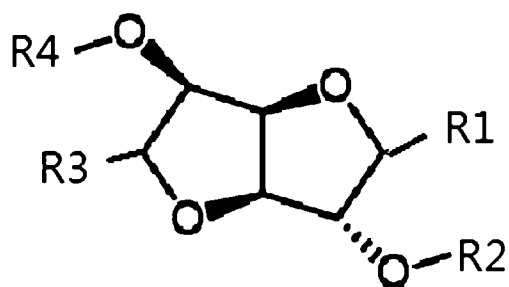


式 (I) 中，R1 和 R3 各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的支链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的芳烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的烷芳基；R2 和 R4 各自独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 的直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 的支链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 的芳烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 烷芳基。

2、根据权利要求 1 所述的催化剂组分，其中，相对于每摩尔的二醚类化合物，呋喃类化合物的含量为 0.01-2 摩尔，优选为 0.03-1.2 摩尔；

和/或，R2 和 R4 各自独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 的直链烷基。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂组分，其中，所述呋喃类化合物选自式 (I-1) 所示呋喃类化合物中的至少一种，



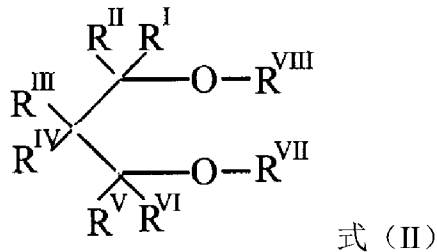
式 (I-1) ；

其中，式 (I-1) 中，R1、R2、R3、R4 如权利要求 1 或 2 中所述；

优选地，所述呋喃类化合物选自(3R,3aR,6S,6aR)-3-甲氧基-6-丙氧基六氢呋喃并 [3,2-b] 呋喃、(3R,3aR,6S,6aR)-3-甲氧基-6-乙氧基六氢呋喃并 [3,2-b] 呋喃、

(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二甲氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃、(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二乙氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃、(3R,3aR,6S,6aR)-3,6-二丙氧基六氢呋喃并[3,2-b]呋喃中的至少一种。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的催化剂组分，其中，所述二醚类化合物选自式 (II) 所示二醚类化合物中的至少一种，



式 (II) 中， $R^I$ 、 $R^{II}$ 、 $R^{III}$ 、 $R^{IV}$ 、 $R^V$  和  $R^{VI}$  相同或不同，各自独立地选自氢、卤原子、 $C_1$ - $C_{20}$  的直链烷基、 $C_3$ - $C_{20}$  的支链烷基、 $C_3$ - $C_{20}$  的环烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  的芳基、 $C_7$ - $C_{20}$  的芳烷基或  $C_7$ - $C_{20}$  的烷芳基， $R^I$ - $R^{VI}$  的基团间可任选地链接成环； $R^{VII}$  和  $R^{VIII}$  相同或不同，各自独立地选自  $C_1$ - $C_{20}$  的直链烷基、 $C_3$ - $C_{20}$  的支链烷基、 $C_3$ - $C_{20}$  的环烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  的芳基、 $C_7$ - $C_{20}$  的烷芳基或  $C_7$ - $C_{20}$  的芳烷基。

5、根据权利要求 4 所述的催化剂组分，其中， $R^I$ 、 $R^{II}$ 、 $R^{III}$ 、 $R^{IV}$ 、 $R^V$  和  $R^{VI}$  各自独立地选自氢、 $C_1$ - $C_{20}$  的直链烷基、 $C_3$ - $C_{20}$  的支链烷基；

和/或， $R^{III}$ 、 $R^{IV}$  链接形成苄环；

和/或， $R^{VII}$  和  $R^{VIII}$  各自独立地选自  $C_1$ - $C_5$  的直链烷基、 $C_3$ - $C_5$  的支链烷基。

6、根据权利要求 1-5 中任意一项所述的催化剂组分，其中，所述二醚类化合物选自 2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-

二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-甲基丁基)-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-仲-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苄基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环戊基-2-仲-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-仲-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-仲-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷和 9,9-双(甲氧基甲基)芴中的至少一种。

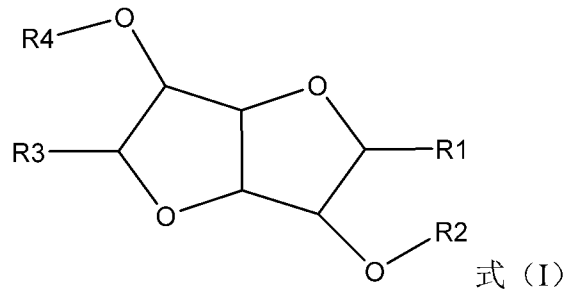
7、根据权利要求 1-6 中任意一项所述的催化剂组分，其中，以每重量份的钛元素计，镁元素的含量为 2-18 重量份，优选为 3-16 重量份；给电子体的含量为 2-17 重量份，优选为 3-15 重量份；

和/或，所述镁元素的来源选自卤化镁、镁的醇化物、镁的卤代醇化物、卤化镁醇加合物、卤化镁加合物和含镁固体组分中的至少一种。

8、根据权利要求 1-7 中任意一项所述的催化剂组分，其中，所述钛元素的来源选自通式为  $Ti(OR')_{3-a}Z_a$  和/或  $Ti(OR')_{4-b}Z_b$  的钛化合物，其中， $R'$  为  $C_1-C_{20}$  的烷基， $Z$  为 F、Cl、Br 或 I， $a$  为 1-3 的整数， $b$  为 1-4 的整数；

优选地，所述钛元素的来源选自四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、三丁氧基氯化钛、二丁氧基二氯化钛、丁氧基三氯化钛、三乙氧基氯化钛、二乙氧基二氯化钛、乙氧基三氯化钛和三氯化钛中的一种或多种。

9、一种制备用于烯烃聚合的催化剂组分的方法，其特征在于，该方法包括：将镁源、钛源和给电子体混合，其中，所述给电子体包括咪喃类化合物和二醚类化合物；所述咪喃类化合物选自式 (I) 所示咪喃类化合物中的至少一种，



式 (I) 中, R1 和 R3 各自独立地选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的支链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的芳烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的烷芳基; R2 和 R4 各自独立地选自 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 的直链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 的支链烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 的芳烷基或 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 烷芳基。

10、根据权利要求 9 所述的方法, 其中, 相对于每摩尔的二醚类化合物, 呋喃类化合物的用量为 0.1-3 摩尔; 更优选为 0.1-2 摩尔, 进一步优选为 0.15-1.8 摩尔。

11、一种用于烯烃聚合的催化剂体系, 其特征在于, 该催化剂体系包括:

- (1) 权利要求 1-8 中任意一项所述的催化剂组分和/或权利要求 9 或 10 所述的方法制备得到的催化剂组分;
- (2) 至少一种烷基铝; 以及
- (3) 任选的其他给电子体。

12、根据权利要求 11 所述的催化剂体系, 其中, 以铝元素计所述烷基铝与以钛元素计所述催化剂组分的摩尔比为 1-2000:1, 优选为 20-500:1, 更优选为 30-300:1;

和/或, 所述其他给电子体和以铝元素计所述烷基铝化合物的摩尔比为 1:1-300, 优选为 1:2-100。

13、根据权利要求 11 或 12 所述的催化剂体系, 其中, 所述烷基铝的通式为  $\text{AlR}''_{n1}\text{X}^{\text{I}}_{3-n1}$ , 其中 R'' 为 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 的烷基, 烷基上的氢任选地被卤原子取代, X<sup>I</sup> 为卤素, n1 为 0 < n1 ≤ 3 的整数;

优选地, 所述烷基铝选自三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、一氯二正丁基铝、一氯二正己基铝、二氯一乙基铝、二氯一异丁基铝、二氯一正丁基铝和二氯一正己基铝中的一种或多种。

14、根据权利要求 11-13 中任意一项所述的催化剂体系，其中，所述其他给电子体选自羧酸、羧酸酐、羧酸酯、酮、醚、醇、内酯、有机磷化合物和有机硅化合物中的至少一种；

优选地，所述其他给电子体选自环己基甲基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、2-乙基哌啶基-2-叔丁基二甲氧基硅烷、(1,1,1-三氟-2-丙基)-2-乙基哌啶基二甲氧基硅烷和(1,1,1-三氟-2-丙基)-甲基二甲氧基硅烷中的至少一种。

15、权利要求 1-8 中任意一项所述的催化剂组分和/或权利要求 9 或 10 所述的方法制备得到的催化剂组分和/或权利要求 11-14 中任意一项所述的催化剂体系在烯烃聚合中的用途。

16、一种烯烃聚合方法，其特征在于，该烯烃聚合方法包括：在权利要求 1-8 中任意一项所述的催化剂组分和/或权利要求 9 或 10 所述的方法制备得到的催化剂组分和/或权利要求 11-14 中任意一项所述的催化剂体系存在下进行烯烃聚合反应；

优选地，所述烯烃选自式  $\text{CH}_2=\text{CHR}'''$  所示化合物中的至少一种，其中  $\text{R}'''$  为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6$  的烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  的芳基；

优选地，所述聚合反应的条件包括：温度为  $0\text{-}150^\circ\text{C}$ ，优选为  $60\text{-}90^\circ\text{C}$ ；压力为  $0.01\text{-}10\text{MPa}$ ，优选为  $0.01\text{-}5\text{MPa}$ 。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/099347

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08F10/00(2006.01)i; C08F10/06(2006.01)i; C08F4/649(2006.01)i

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)

IPC:C08F

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)

CNTXT; ENTXT; DWPI; CNKI; WEB OF SCIENCE: 镁, 钛, 卤, 硫, 给电子体, 咪唑, 六氢咪唑并[3, 2-b]咪唑, 二醚, magnesium, titanium, halide, sulfur, electron donor, furan, hexahydrofuro[3, 2-b]furan, diether

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | CN 115975078 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 18 April 2023<br>(2023-04-18)<br>entire document | 1-16                  |
| A         | CN 115975077 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 18 April 2023<br>(2023-04-18)<br>entire document | 1-16                  |
| A         | CN 111072805 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 28 April 2020<br>(2020-04-28)<br>entire document | 1-16                  |
| A         | CN 111072812 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 28 April 2020<br>(2020-04-28)<br>entire document | 1-16                  |
| A         | CN 116041581 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 02 May 2023<br>(2023-05-02)<br>entire document   | 1-16                  |



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

25 September 2024

Date of mailing of the international search report

27 September 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/  
CN)  
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,  
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/099347

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | FR 3078704 A1 (INSTITUT FRANCAIS DES MATERIAUX AGROSOURCES et al.) 13 September 2019 (2019-09-13)<br>entire document | 1-16                  |
| A         | JP H03243604 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.) 30 October 1991 (1991-10-30)<br>entire document                  | 1-16                  |
| A         | US 5147839 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.) 15 September 1992 (1992-09-15)<br>entire document                  | 1-16                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2024/099347**

| Patent document<br>cited in search report |           |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |              |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------|----|--------------------------------------|-------------------------|--------------|----|--------------------------------------|
| CN                                        | 115975078 | A  | 18 April 2023                        | CN                      | 115975078    | B  | 02 July 2024                         |
| CN                                        | 115975077 | A  | 18 April 2023                        | CN                      | 115975077    | B  | 04 June 2024                         |
| CN                                        | 111072805 | A  | 28 April 2020                        | WO                      | 2020078352   | A1 | 23 April 2020                        |
|                                           |           |    |                                      | CN                      | 111072807    | A  | 28 April 2020                        |
|                                           |           |    |                                      | CN                      | 111072814    | A  | 28 April 2020                        |
|                                           |           |    |                                      | CN                      | 111072815    | A  | 28 April 2020                        |
|                                           |           |    |                                      | TW                      | 202031690    | A  | 01 September 2020                    |
|                                           |           |    |                                      | SG                      | 11202103779  | A1 | 28 May 2021                          |
|                                           |           |    |                                      | KR                      | 20210080466  | A  | 30 June 2021                         |
|                                           |           |    |                                      | BR                      | 112021006289 | A2 | 06 July 2021                         |
|                                           |           |    |                                      | EP                      | 3868796      | A1 | 25 August 2021                       |
|                                           |           |    |                                      | EP                      | 3868796      | A4 | 13 July 2022                         |
|                                           |           |    |                                      | EP                      | 3868796      | B1 | 31 July 2024                         |
|                                           |           |    |                                      | IN                      | 202117021596 | A  | 29 October 2021                      |
|                                           |           |    |                                      | US                      | 2021340165   | A1 | 04 November 2021                     |
|                                           |           |    |                                      | US                      | 11970510     | B2 | 30 April 2024                        |
|                                           |           |    |                                      | JP                      | 2022504961   | W  | 13 January 2022                      |
|                                           |           |    |                                      | JP                      | 7479361      | B2 | 08 May 2024                          |
|                                           |           |    |                                      | RU                      | 2021113479   | A  | 12 January 2023                      |
|                                           |           |    |                                      | RU                      | 2801219      | C2 | 03 August 2023                       |
|                                           |           |    |                                      | RU                      | 2801219      | C9 | 08 August 2023                       |
|                                           |           |    |                                      | IN                      | 536328       | B  | 03 May 2024                          |
| CN                                        | 111072812 | A  | 28 April 2020                        | CN                      | 111072812    | B  | 24 May 2022                          |
| CN                                        | 116041581 | A  | 02 May 2023                          | CN                      | 116041581    | B  | 02 July 2024                         |
| FR                                        | 3078704   | A1 | 13 September 2019                    | FR                      | 3078704      | B1 | 20 March 2020                        |
| JP                                        | H03243604 | A  | 30 October 1991                      | JP                      | 2807027      | B2 | 30 September 1998                    |
| US                                        | 5147839   | A  | 15 September 1992                    | JPH                     | 03234707     | A  | 18 October 1991                      |
|                                           |           |    |                                      | JP                      | 2874934      | B2 | 24 March 1999                        |
|                                           |           |    |                                      | FI                      | 910523       | A0 | 04 February 1991                     |
|                                           |           |    |                                      | FI                      | 910523       | A  | 09 August 1991                       |
|                                           |           |    |                                      | FI                      | 104976       | B  | 15 May 2000                          |
|                                           |           |    |                                      | DE                      | 69116182     | D1 | 22 February 1996                     |
|                                           |           |    |                                      | DE                      | 69116182     | T2 | 15 May 1996                          |
|                                           |           |    |                                      | EP                      | 0441620      | A2 | 14 August 1991                       |
|                                           |           |    |                                      | EP                      | 0441620      | A3 | 04 March 1992                        |
|                                           |           |    |                                      | EP                      | 0441620      | B1 | 10 January 1996                      |
|                                           |           |    |                                      | CA                      | 2035839      | A1 | 09 August 1991                       |
|                                           |           |    |                                      | CA                      | 2035839      | C  | 08 August 2000                       |

A. 主题的分类

C08F10/00(2006.01)i; C08F10/06(2006.01)i; C08F4/649(2006.01)i

按照国际专利分类(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(标明分类系统和分类号)

IPC:C08F

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, 和使用的检索词(如使用))

CNTEXT;ENTEXT;DWPI;CNKI;WEB OF SCIENCE:镁, 钛, 卤, 硫, 给电子体, 呋喃, 六氢呋喃并[3,2-b]呋喃, 二醚, magnesium, titanium, halide, sulfur, electron donor, furan, hexahydrofuro [3, 2-b] furan, diether

C. 相关文件

| 类型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                          | 相关的权利要求 |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| A   | CN 115975078 A (中国石油化工股份有限公司等) 2023年4月18日 (2023 - 04 - 18)<br>全文                           | 1-16    |
| A   | CN 115975077 A (中国石油化工股份有限公司等) 2023年4月18日 (2023 - 04 - 18)<br>全文                           | 1-16    |
| A   | CN 111072805 A (中国石油化工股份有限公司等) 2020年4月28日 (2020 - 04 - 28)<br>全文                           | 1-16    |
| A   | CN 111072812 A (中国石油化工股份有限公司等) 2020年4月28日 (2020 - 04 - 28)<br>全文                           | 1-16    |
| A   | CN 116041581 A (中国石油化工股份有限公司等) 2023年5月2日 (2023 - 05 - 02)<br>全文                            | 1-16    |
| A   | FR 3078704 A1 (INST FRANCAIS DES MATERIAUX AGROSOURCES等) 2019年9月13日 (2019 - 09 - 13)<br>全文 | 1-16    |

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

\* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年9月25日

国际检索报告邮寄日期

2024年9月27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局  
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

吴进高

电话号码 (+86) 010-62084414

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

|         |                                                                                 |         |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------|---------|
| C. 相关文件 |                                                                                 |         |
| 类 型*    | 引用文件，必要时，指明相关段落                                                                 | 相关的权利要求 |
| A       | JP H03243604 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 1991年10月30日 (1991 - 10 - 30)<br>全文 | 1-16    |
| A       | US 5147839 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 1992年9月15日 (1992 - 09 - 15)<br>全文    | 1-16    |
|         |                                                                                 |         |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2024/099347

| 检索报告引用的专利文件 |           |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |              |    | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|-----------|----|----------------|------|--------------|----|----------------|
| CN          | 115975078 | A  | 2023年4月18日     | CN   | 115975078    | B  | 2024年7月2日      |
| CN          | 115975077 | A  | 2023年4月18日     | CN   | 115975077    | B  | 2024年6月4日      |
| CN          | 111072805 | A  | 2020年4月28日     | WO   | 2020078352   | A1 | 2020年4月23日     |
|             |           |    |                | CN   | 111072807    | A  | 2020年4月28日     |
|             |           |    |                | CN   | 111072814    | A  | 2020年4月28日     |
|             |           |    |                | CN   | 111072815    | A  | 2020年4月28日     |
|             |           |    |                | TW   | 202031690    | A  | 2020年9月1日      |
|             |           |    |                | SG   | 11202103779  | A1 | 2021年5月28日     |
|             |           |    |                | KR   | 20210080466  | A  | 2021年6月30日     |
|             |           |    |                | BR   | 112021006289 | A2 | 2021年7月6日      |
|             |           |    |                | EP   | 3868796      | A1 | 2021年8月25日     |
|             |           |    |                | EP   | 3868796      | A4 | 2022年7月13日     |
|             |           |    |                | EP   | 3868796      | B1 | 2024年7月31日     |
|             |           |    |                | IN   | 202117021596 | A  | 2021年10月29日    |
|             |           |    |                | US   | 2021340165   | A1 | 2021年11月4日     |
|             |           |    |                | US   | 11970510     | B2 | 2024年4月30日     |
|             |           |    |                | JP   | 2022504961   | W  | 2022年1月13日     |
|             |           |    |                | JP   | 7479361      | B2 | 2024年5月8日      |
|             |           |    |                | RU   | 2021113479   | A  | 2023年1月12日     |
|             |           |    |                | RU   | 2801219      | C2 | 2023年8月3日      |
|             |           |    |                | RU   | 2801219      | C9 | 2023年8月8日      |
|             |           |    |                | IN   | 536328       | B  | 2024年5月3日      |
| CN          | 111072812 | A  | 2020年4月28日     | CN   | 111072812    | B  | 2022年5月24日     |
| CN          | 116041581 | A  | 2023年5月2日      | CN   | 116041581    | B  | 2024年7月2日      |
| FR          | 3078704   | A1 | 2019年9月13日     | FR   | 3078704      | B1 | 2020年3月20日     |
| JP          | H03243604 | A  | 1991年10月30日    | JP   | 2807027      | B2 | 1998年9月30日     |
| US          | 5147839   | A  | 1992年9月15日     | JPH  | 03234707     | A  | 1991年10月18日    |
|             |           |    |                | JP   | 2874934      | B2 | 1999年3月24日     |
|             |           |    |                | FI   | 910523       | A0 | 1991年2月4日      |
|             |           |    |                | FI   | 910523       | A  | 1991年8月9日      |
|             |           |    |                | FI   | 104976       | B  | 2000年5月15日     |
|             |           |    |                | DE   | 69116182     | D1 | 1996年2月22日     |
|             |           |    |                | DE   | 69116182     | T2 | 1996年5月15日     |
|             |           |    |                | EP   | 0441620      | A2 | 1991年8月14日     |
|             |           |    |                | EP   | 0441620      | A3 | 1992年3月4日      |
|             |           |    |                | EP   | 0441620      | B1 | 1996年1月10日     |
|             |           |    |                | CA   | 2035839      | A1 | 1991年8月9日      |
|             |           |    |                | CA   | 2035839      | C  | 2000年8月8日      |