

(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11月25日(25.11.2004)

PCT

(10) 国际公布号:

WO 2004/101630 A1

(51) 国际分类号⁷: C08F 4/645, 10/02

(21) 国际申请号: PCT/CN2004/000418

(22) 国际申请日: 2004年4月28日(28.04.2004)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
03116698.9 2003年4月29日(29.04.2003) 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]; 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(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护):
AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, 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, 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(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护):
ARIPO(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI(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: PRO-CATALYST COMPONENT FOR POLYMERIZATION OF ETHYLENE, METHOD FOR PREPARATION THEREOF AND CATALYST CONTAINING THE SAME

(54) 发明名称: 一种用于乙烯聚合的固体主催化剂组分、其制备方法以及包含该组分的催化剂

(57) Abstract: The present invention provides a high active solid pro-catalyst component for polymerization of ethylene, method for preparation thereof and catalyst containing this pro-catalyst. This pro-catalyst is substantially composed of magnesium compound, titanium compound, electron donor, alkyl aluminium compound and gas-phase silica. It can be prepared by the method comprising, such as the steps as following: reacting magnesium powder with alkyl halide to obtain nascent state magnesium component, which is added to electron donor with titanium compound and alkyl aluminium compound to obtain the complex, and then adding the gas-phase silica to make it disperse in the liquid system thoroughly to form uniform slabby mixture, forming and drying it to obtain good morphology of pro-catalyst component particles, optionally dispersing it in the hydrocarbon solvent or inert mineral oil to form slurry. This pro-catalyst has higher ratio of magnesium to titanium and titanium content, high activity, medium initial activity such that polymerization is carried out stably and there is almost no or no sheet during preparation of the pro-catalyst component.

(57) 摘要

本发明提供一种用于乙烯聚合的高活性固体主催化剂组分、其制备方法和包含该主催化剂组分的催化剂。该主催化剂组分基本上是由镁化合物、钛化合物、给电子体、烷基铝化合物及气相二氧化硅组成, 其通过包括如下步骤的方法制备: 将镁粉与卤代烷烃反应制得新生态镁化合物, 与钛化合物和烷基铝化合物一起加入到给电子体中制得络合物, 再加入气相二氧化硅使气相二氧化硅完全分散在液态体系中形成均匀粘稠态混合物, 成型干燥得到良好形态的主催化剂组分颗粒, 任选再将其分散在烃类溶剂或惰性矿物油中形成淤浆液。该主催化剂组分具有较高的镁钛比和钛含量, 活性高, 初活性适中, 使聚合反应能平稳进行, 并且主催化剂组分制备过程中几乎没有或没有结片现象。



WO 2004/101630 A1

一种用于乙烯聚合的固体主催化剂组分、 其制备方法及包含该组分的催化剂

相关申请的交叉参考

本申请要求 2003 年 4 月 29 日提交的 CN03116698.9 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主催化剂组分、其制备方法及包含该主催化剂组分的催化剂。

背景技术

在现有聚乙烯催化剂中，目前使用最多的仍然是 Ziegler-Natta 型催化剂。自 50 年代问世以来，经过各国科学家不断地开发研究，经历了从第一代至第五代的发展，催化剂性能不断提高，推动了聚乙烯工业的迅猛发展。但随着冷凝态技术和超冷凝态技术等新型聚乙烯生产工艺的出现，对催化剂活性的要求越来越高。因此，现阶段对该类型催化剂研究开发工作的一个重要方面是提高催化剂的活性。

提高催化剂中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，但在催化剂制备的实际操作中有困难，尤其是传统的浸渍干燥方式很难达到要求。US6303716 公开了采用传统的浸渍干燥方法生产高效固体催化剂的方法，在实际制备过程中，当 Mg/Ti 比达到 3.0 以上时，催化剂在干燥过程中就会出现结片现象，虽然催化剂结片可以除去，但会降低催化剂得率。如果带有片的催化剂用于气相聚合时，很容易在气相流化床中形成局部热点使反应温度难控制，同时受到流化床内壁

面上强大的静电作用导致粘附后形成聚合物结片，这些结片生长到一定重量或长度后断裂，落到流化床气体分布板上会影响气相流化床的操作稳定性。

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。在获得高镁/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。

EP0584626 介绍了采用金属镁还原 TiCl_4 ，再加入一定量的 MgCl_2 以增加 Mg/Ti 比，形成的溶液浸渍到二氧化硅上后干燥或与一种填料混合进行喷雾干燥制备的催化剂。采用喷雾干燥 Mg/Ti 比可控制在(4~6):1 范围内，采用浸渍干燥 Mg/Ti 比可控制在(2~5):1 范围内。通过此方法形成的主催化剂组分的结构式为 $\text{Mg}_m\text{TiCl}_p[\text{ED}]_q$ 。

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主催化剂组分，该主催化剂组分具有较高的镁钛比和钛含量，因此具有较高的活性。同时，所述主催化剂组分的初活性适中，使聚合反应能平稳进行。催化剂制备过程中几乎没有或没有结片现象。

本发明的另一个目的是提供该主催化剂组分的制备方法。

本发明的又一个目的是提供一种用于乙烯聚合的高活性催化剂，其由本发明的主催化剂组分和助催化剂组成。

本发明的再一个目的是提供一种乙烯聚合方法，包括在聚合条

件下，使乙烯和任选的共聚单体与本发明的催化剂接触。

发明详述

在第一方面，本发明提供了一种用于乙烯聚合的高活性主催化剂组分，其具有如下通式：



式中：

R 是含有 3~12 个碳原子的烷基， R^2 是含有 1~4 个碳原子的烷基， R^3 是含有 1~14 个碳原子的烷基，X 是卤素，m 为 0~4，n 为 1~3， SiO_2 是气相二氧化硅，

$y=0.02\sim 1$ ， $a=1.96\sim 6.0$ ， $b=1$ ， $e=0.5\sim 5.0$ ， $j=2\sim 60$ ，优选 $y=0.05\sim 0.43$ ， $a=2.94\sim 5.0$ ， $b=1$ ， $e=1.0\sim 2.0$ ， $j=4\sim 45$ ，所述 y、a、b、e、j 是各组分的摩尔数，

ED 是给电子体，c 是给电子体在主催化剂组分中的残留重量百分数，为 15~35%重量，优选 17~30%重量，以主催化剂组分总重量计。

该主催化剂组分基本上由镁化合物、钛化合物、给电子体、烷基铝化合物及气相二氧化硅（fumed silica）组成的均匀粘稠态物质经成型和干燥制备的。所述镁化合物是由镁粉与式 RX 的卤代烷烃反应制备的新生态镁化合物，其示构式为 $(\text{RMgX})_y(\text{MgX}_2)$ ，其中 $y=0.02\sim 1$ ，优选 0.05~0.43，R 是含有 3~12 个碳的烷基基团，X 是卤素，优选是氯。

所述钛化合物的结构式为 $\text{Ti}(\text{OR}^2)_m\text{Cl}_{4-m}$ ，其中 R^2 是含有 1~4 个碳原子的烷基，m 为 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、丁氧基三氯化钛及其混合物，优选四氯化钛。

所述烷基铝化合物是结构式为 $\text{R}^3_n\text{AlCl}_{3-n}$ 的物质，其中 R^3 是含

有 1~14 个碳原子的烷基, n 为 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、一氯二异丙基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化丁基铝及其混合物, 优选一氯二乙基铝。

所述给电子体是除碳和氢以外至少含有一个氧、硫、氮、硅或磷原子的有机化合物, 其在常温常压下必须是液态, 可以是含有 3~8 个碳原子的脂肪族或芳香族的醚、酯、胺、醇等, 如二乙醚、四氢呋喃、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、磷酸三丁酯、异丁醇、N,N-二甲基甲酰胺等, 优选四氢呋喃。给电子体可以单独使用或两种以上混合使用。

二氧化硅是一种气相二氧化硅, 其平均粒径范围(聚集态)为 0.1~0.9 μm ; 比表面积为 100~500 m^2/g , 优选 150~400 m^2/g 。如市售 Cabot 公司的 Cab-O-Sil® TS-610、EH5、M5 等。

在第二方面, 本发明提供了所述主催化剂组分的制备方法。本发明所述的主催化剂组分可按以下步骤制备:

(1) 在氮气保护下, 镁粉在烃类溶剂中与式 RX 卤代烷烃进行反应, 制得式 $(\text{RMgX})_y(\text{MgX}_2)$ 的新生态镁化合物, 其中 $y=0.02\sim 1$, R 是含有 3~12 个碳的烷基基团, X 是卤素,

(2) 将步骤 (1) 制得的新生态镁化合物, 与上述的钛化合物和烷基铝化合物在给电子体中形成络合物, 然后将气相二氧化硅边搅拌边加入到上述络合物中, 使气相二氧化硅完全分散在所述络合物中形成均匀的粘稠态混合物,

(3) 将步骤 (2) 得到的均匀的粘稠态混合物进行成型和干燥, 制得平均粒径是 10~50 μm 的主催化剂组分, 和

(4) 任选地, 将步骤 (3) 得到的固体主催化剂组分分散在烃类溶剂或惰性矿物油中形成淤浆液。

更具体地, 本发明所述的主催化剂组分可按以下步骤制备:

①在氮气保护下，镁粉在烃类溶剂中与卤代烷烃进行反应，反应温度控制在 $10\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，反应时间 $0.5\sim 10$ 小时，制得新生态镁化合物，其结构式为 $(\text{RMgX})_y(\text{MgX}_2)$ ，其中 $y=0.02\sim 1$ ，所述卤代烷烃的结构式为 RX ， R 是含有 $3\sim 12$ 个碳的烷基基团， X 是卤素，所述镁粉与卤代烷烃的摩尔比是 $1:(1\sim 3)$ ，

②将步骤①制得的新生态镁化合物，与钛化合物和烷基铝化合物一起加入到给电子体中，搅拌反应制得络合物，反应温度是 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，反应时间 $0.5\sim 10$ 小时，然后将气相二氧化硅边搅拌边加入到上述络合物中，使气相二氧化硅完全分散在所述络合物中形成均匀的粘稠态混合物，上述化合物的用量使得其摩尔比为烷基铝化合物:钛化合物:新生态镁化合物 $= (0.5\sim 5.0):1:(2.0\sim 10.0)$ ，气相二氧化硅:新生态镁化合物的摩尔比为 $(1\sim 10):1$ ，给电子体加入量是每克气相二氧化硅加入 $10\sim 20\text{mL}$ 给电子体，

③将步骤②得到的均匀的粘稠态混合物进行成型和干燥，制得平均粒径是 $10\sim 50\mu\text{m}$ 的主催化剂组分，和

④任选地，将步骤③得到的固体主催化剂组分分散在烃类溶剂或惰性矿物油中形成淤浆液。

下面详细描述本发明催化剂制备方法的各步骤。

(1) 新生态镁化合物的制备:

在氮气保护下，镁粉在烃类溶剂中与卤代烷烃进行反应，反应温度控制在 $10\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，最好是 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，反应时间 $0.5\sim 10$ 小时，最好是 $1\sim 8$ 小时，反应完成后制得新生态镁化合物，用烃类溶剂洗涤所得的新生态镁化合物几次，任选地干燥成固态备用。在反应中，所述镁粉与卤代烷烃的摩尔比是 $1:(1\sim 3)$ 。

在所述新生态镁化合物中含有一定量的烷基卤化镁 RMgX ，其示构式为 $(\text{RMgX})_y(\text{MgX}_2)$ ，其中 $y=0.02\sim 1$ ，优选 $0.05\sim 0.43$ ， R 是含有 $3\sim 12$ 个碳的烷基基团， X 是卤素，优选是氯。

烃类溶剂是脂肪烃、脂环烃及芳香烃，如正戊烷、异戊烷、正己烷、正辛烷、环戊烷、环己烷、苯、1,2-二氯乙烷等或其混合物，最好是含有 5~10 个碳的脂肪族烃类化合物。

所述卤代烷烃的结构式为 RX ，其中 R 是含有 3~12 个碳的烷基基团， X 是卤素，优选是氯。其实例包括但不限于氯代正丙烷、氯代正丁烷、氯代异丁烷、氯代异戊烷等。

(2) 含钛主催化剂组分的制备：

将按上述步骤(1)制得的新生态镁化合物，溶解在给电子体中，加入钛化合物和烷基铝化合物，搅拌反应制得络合物，反应温度是 20~80℃，反应时间 0.5~10 小时，优选 1~8 小时，加入的上述钛化合物和烷基铝化合物与新生态镁化合物的摩尔比为烷基铝化合物：钛化合物：新生态镁化合物 = (0.5~5.0):1:(2.0~10.0)，优选 (1~2):1:(3~6)，其中新生态镁化合物的摩尔数以镁元素计。给电子体的加入量根据气相二氧化硅的量确定，为每克气相二氧化硅加入 10~20mL 给电子体。将所述络合物降至常温，并将气相二氧化硅边搅拌边加入到上述络合物中混合，使气相二氧化硅完全分散在液态体系中形成一均匀的粘稠态混合物，然后升温到 30~65℃，保持反应 0.5~3.0 小时。气相二氧化硅：新生态镁化合物的摩尔比为 (1~10):1，优选 (1.5~9):1。

气相二氧化硅是一种具有极小的粒径、大比表面积、高纯度的二氧化硅，平均粒径范围（聚集态）为 0.1~0.9 μm ，表面积为 100~500 m^2/g ，优选 150~400 m^2/g ，纯度为 >99.8（% SiO_2 ）。如市售 Cabot 公司的 Cab-O-Sil® TS-610、EH5、M5 等。

气相二氧化硅使用前可以除去表面的水分，例如通过在室温下抽真空或加热的方法即可达到此目的。气相二氧化硅还可以直接使用。

由于在一定配比时，气相二氧化硅能与包含给电子体、钛化合

物等的活性组分表观上互溶，这样气相二氧化硅可与更高含量的催化剂活性组分结合为一体，而不同于一般意义上的常规的浸渍方法。

气相二氧化硅在液态体系中有控制和提高粘度及触变性的作用。粘度和触变性的发展，是气相二氧化硅形成网络的直接结果。气相二氧化硅形成网络的程度与液体的性质、液体加入量、体系的温度、气相二氧化硅的浓度、型号等因素有关。气相二氧化硅形成网络时，如果网络紧密就容易产生凝胶，破坏体系的均匀性。该混合物的流体特性对后续的成型和干燥而形成具有良好形态的主催化剂组分颗粒有一定影响。

本发明方法中优选采用四氢呋喃作为给电子体，也作为溶剂。四氢呋喃属于中等氢键键合体系，一般当气相二氧化硅在该体系中浓度达到 15~20%（重量）时会形成凝胶，而低于此浓度值，便能得到均匀态。但是气相二氧化硅在体系中的浓度也不能太低，太少无法使催化剂中的活性组分与气相二氧化硅结合在一起，而且给电子体用量过多则将在例如喷雾干燥过程中消耗更多能量和时间。所以依据上述原则，本发明在气相二氧化硅:新生态镁化合物的摩尔比为(1~10): 1，优选(1.5~9):1 时，选择四氢呋喃加入量是每克气相二氧化硅加入 10~20mL 四氢呋喃。

(3) 主催化剂组分的成型和干燥

主催化剂组分的成型和干燥可采用公知的方法，例如本发明可采用以下三种方法：

方法 1：沉降析出法

按照此方法，将步骤（2）得到的均匀粘稠态混合物略降温，向其中加入烃类溶剂，采用缓慢加入的方式，加入量为给电子体加入量的 0.2~2.5 倍（体积比），优选为 0.35 ~2.0 倍（体积比）。烃溶剂可采用 C₅~C₈ 的链烷烃，最优选溶剂是异戊烷和正己烷。合适的沉降温度为 10~40℃。随着溶剂的加入，固体颗粒开始沉降析出，气

相二氧化硅在这里不仅是载体，还作为晶种组分帮助主催化剂组分的成型析出。溶剂加完后，保持反应 0.5~3.0 小时。升温蒸发干燥，使给电子体在主催化剂组分中的残留重量百分数为 15~35%，优选 17~30%。制得的主催化剂组分颗粒的平均粒径一般在 5~60 μm 。

方法 2：喷雾干燥方法

使用这种方法可以使主催化剂组分的成型和干燥一步完成。其装置按照雾化器的类型通常分为气流式、压力式和旋转式三种。本发明优选旋转式雾化器。由于作为溶剂和给电子体的四氢呋喃需要回收利用，所以本发明采用闭路循环系统喷雾干燥装置，以氮气作为干燥介质。

将上述步骤（2）得到的均匀粘稠态混合物注入喷雾干燥器内，通入氮气作为干燥介质，制得平均粒径是 10~50 μm 的主催化剂组分。氮气的体积流量要高于注入的混合物的流量，控制温度要高于给电子体的沸点，通过控制氮气流量和温度来控制给电子体在主催化剂组分中的含量范围。使给电子体在主催化剂组分中的残留重量百分数为 15~35%，优选 17~30%。

本发明中喷雾干燥装置的干燥气体入口温度为 130~180 $^{\circ}\text{C}$ ，出口温度为 60~85 $^{\circ}\text{C}$ 。采用旋转雾化器时，主要通过调整旋转雾化器的旋转速度来控制最终形成的主催化剂组分粒子的大小和形态。旋转雾化器的圆周速度为 60~180m/s，优选 90~150m/s。采用气流式雾化器时，则通过调整气液流速比来控制主催化剂组分粒子的大小和形态，流速比为 100~300。形成的主催化剂组分颗粒平均粒径可以在 10~50 μm ，优选 15~30 μm 。

方法 3：高速搅拌法

在步骤（2）得到的均匀粘稠态混合物中加入惰性矿物油和少量表面活性剂，表面活性剂为多元醇脂肪酸酯类非离子表面活性剂，升温到 60~80 $^{\circ}\text{C}$ ，在高速搅拌下进行乳化，搅拌转速在

600~1200r/min, 同时蒸出大部分的给电子体, 时间为 0.5~3.0 小时。然后将乳化液转移到预先冷却的烃中, 主催化剂组分在其中迅速冷凝固化成为颗粒。用烃溶剂清洗主催化剂组分颗粒数次, 然后升温干燥, 使给电子体在主催化剂组分中的残留重量百分数为 15~35%, 优选 17~30%。制得的主催化剂组分颗粒的平均粒径一般在 10~60 μm 。

以上三种方法都能用于生产本发明的主催化剂组分, 具体的实施例将随后给出。

按以上方法形成的固体主催化剂组分可以直接应用于聚合, 也可分散在烃类溶剂或惰性矿物油中形成淤浆液再应用于聚合。本发明优选将固体主催化剂组分分散在烃类溶剂或惰性矿物油中形成淤浆液再应用于聚合的方法。

所述的烃类溶剂可以是链烷烃, 如异戊烷、己烷、正庚烷、辛烷、壬烷或癸烷或其混合物。由于烃类溶剂的存在对用于包装、食品类的树脂不利, 本发明优选将主催化剂组分悬浮于惰性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 10~50wt%。

按上述制备方法得到的主催化剂组分可以和活化剂按一定比例分别加入到聚合介质中进行主催化剂组分的就地活化。也可以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, 例如但不限于一氯二乙基铝、三乙基铝、三正己基铝、二氯一乙基铝中的一种或几种的混合物。活化剂用量通过主催化剂组分中残余的给电子体量来控制, 一般加入量是给电子体残余量的 60~70% (摩尔)。

在第三方面, 本发明提供一种用于乙烯聚合的高活性催化剂, 其通过本发明的主催化剂组分和助催化剂组分接触而形成, 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), 优选

1:(50~250)。

本发明催化剂中的助催化剂是本领域公知的，是有机铝化合物，如三乙基铝、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。

在第四方面，本发明提供了一种乙烯聚合方法，包括在聚合条件下，使乙烯和任选的共聚单体与本发明的催化剂接触。

本发明的聚乙烯高效催化剂可用于悬浮液和气相中进行的乙烯聚合，优选气相法聚合。

本发明所提及的高效催化剂可直接应用在气相法聚乙烯的生产中，聚合温度可以是 80~115℃，最好是 90~100℃；聚合压力可以是 1.0~2.0MPa。

如需生产线性低密度聚乙烯，则可加入共聚单体来调节产物的密度。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、辛烯-1 及其混合物。优选的 α -烯烃是丁烯-1 和己烯-1。加入共聚单体后，可制得密度为 0.915~0.958 克/厘米³的聚乙烯产品。

为调节聚合物的熔融指数，可向聚合反应器中加入链转移剂。适用的链转移剂为氢气，或者是在催化剂中加入二乙基锌。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 分钟之间的聚乙烯产品。

本发明的高活性聚乙烯催化剂具有以下优点：

1、催化剂制备工艺简便，操作容易，完全适用于工业生产和应用。

2、聚乙烯催化剂聚合活性高，活性可达 10000~15000 克聚乙烯/克催化剂（乙烯分压为 0.5~0.6MPa，聚合时间 2 小时）。

3、通过调整 Mg/Ti 比可以控制催化剂的活性，当 Mg/Ti 为 3~6 时，催化剂有较高活性，催化剂干燥过程中几乎没有或没有结片现

象，催化剂聚合时不会产生局部热点。

4、催化剂的初活性适中，聚合反应平稳，容易操作。

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 含量采用色谱法进行分析；

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；

熔融指数 MI 的测定：按照 ASTM - D1238，在条件 E、190℃ 下测定；

聚合物密度的测定：按照 ASTM - 1050 测定；

聚合物堆密度的测定：按照 ASTM - D1895 测定

实施例 1:

(1) 新生态氯化镁的制备

在一个配有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗和加热装置的 500ml 五口反应瓶中，加入 250mL 己烷和 6.0426g 镁粉，在 60℃ 下用 3.0 小时将 53mL 氯代正丁烷滴加入到反应瓶中，滴加完毕后，在 60℃ 下继续反应 4 小时，得到黑色的新生态氯化镁固体悬浮液。在 70℃ 下蒸出己烷溶剂，冷却后向反应瓶中加入 200mL 四氢呋喃，搅拌均匀，得到黑色溶液。分析后可知 Mg: 1.7668mol/L, Cl: 3.3322mol/L, Cl/Mg=1.89，因此新生态氯化镁的示构式为 $(\text{BuMgCl})_{0.12}(\text{MgCl}_2)$ ；

(2)主催化剂组分的制备

在五口反应瓶中，加入步骤(1)制得的 18mL 溶液，再加入 61mL 四氢呋喃，1mLTiCl₄，1.4mLAlEt₂Cl，升温到 60℃并在此温度下保持反应 3 小时，冷却至室温后，边搅拌边加入 5g 经过热处理的气相二氧化硅(CABOT 公司 EH-5 型)，在搅拌的作用下形成一均匀的粘稠态混合物。升温至 55℃，保持反应 0.5 小时。

(3)对主催化剂组分喷雾干燥

将上述粘稠态混合物进行喷雾干燥。使用气流式闭路循环喷雾干燥装置，氮气在喷雾干燥器中的入口温度为 160℃，干燥出口温度为 70℃，气液流速比为 150，形成平均直径为 25μm 的主催化剂组分固体粒子，并收集在 40mL 的矿物油 (HydroBrite® 550 无色矿物油) 中形成淤浆液，其中固体组分占 25wt%。

主催化剂组分中各主要元素的含量为：

Ti: 2.23wt%，Mg: 3.88wt%，Cl: 20.1wt%，四氢呋喃: 20.0wt%。

因此经验式为：



(4)聚合评价：

在进行聚合前，向主催化剂组分淤浆液中加入 1.7mL 一氯二乙基铝，在常温下混合搅拌 2 小时。

在 2 升的反应釜中进行淤浆聚合。聚合条件如下：1 升己烷作为稀释剂，三乙基铝 0.7 毫升，主催化剂组分淤浆加入量 0.1021 克 (固体含量 0.0252g)，聚合总压力 0.8MPa，氮气分压 0.2MPa，聚合温度 80℃，聚合时间 2 小时。得到白色聚乙烯粉末 325 克。聚乙烯产品的堆密度为 0.38 克/厘米³，密度为 0.952 克/厘米³。

实施例 2：

(1)新生态氯化镁的制备同实施例 1；

(2)主催化剂组分的制备

制备方法同实施例 1, 加入量为 $(\text{MgBuCl})_{0.12}(\text{MgCl}_2)$: 27mL, 四氢呋喃: 53mL, TiCl_4 : 1.2mL, AlEt_2Cl : 1.6mL, SiO_2 : 7.8g;

(3)对主催化剂组分喷雾干燥: 方法同实施例 1。

主催化剂组分中各主要元素的含量为:

Ti: 2.03wt%, Mg: 4.38wt%, Cl: 20.3wt%, 四氢呋喃: 23.2wt%

因此经验式为:



(4)聚合评价:

在进行聚合前, 在主催化剂组分淤浆液中分别加入一氯二乙基铝 1.6mL 和三正己基铝 1.9mL, 在常温下混合搅拌 2 小时。

在 2 升的反应釜中进行淤浆聚合, 压力 0.8MPa, 其中氢气分压 0.1MPa, 氮气分压 0.1Mpa, 其余聚合条件同实施例 1, 聚合结果见表 1。

实施例 3:

(1)新生态氯化镁的制备同实施例 1;

(2)主催化剂组分的制备: 在五口反应瓶中, 加入步骤 (1) 制得的 20mL 溶液, 再加入 50mL 四氢呋喃, 0.73mL TiCl_4 , 1.1mL AlEt_2Cl , 升温到 60℃ 并在此温度下保持反应 3 小时, 冷却至室温后边搅拌边加入 4.7g 经过热处理的气相二氧化硅(CABOT 公司 EH-5 型), 在搅拌的作用下形成一均匀的粘稠态混合物。升温至 60℃, 保持反应 1.5 小时, 反应结束后, 降至 25℃。

(3)对主催化剂组分进行沉降析出和干燥: 向上面步骤 (2) 得到的混合物中缓慢加入 100mL 正己烷, 约 0.5 小时加完。加完后保持反应 1.0 小时。然后在搅拌下蒸干溶剂, 并控制四氢呋喃在主催化剂组分中的残余量为 23.0wt%。将主催化剂组分悬浮在 35mL 矿物

油中形成淤浆液，其中固体组分占 25wt%。

主催化剂组分中各主要元素的含量为：

Ti: 2.41wt%, Mg: 6.27wt%, Cl: 27.9wt%, 四氢呋喃: 23.0wt%。

因此经验式为：



(4)聚合评价：

在进行聚合前，在主催化剂组分淤浆液中加入一氯二乙基铝 1.9mL，在常温下混合搅拌 2 小时。

在 2 升的反应釜中进行淤浆聚合，压力 0.8MPa，其中氢气分压 0.15MPa，氮气分压 0.15MPa，1-己烯 150mL，其余聚合条件同实施例 1，聚合结果见表 1。

实施例 4：

(1)新生态氯化镁的制备同实施例 1；

(2)主催化剂组分的制备：制备方法同实施例 1，加入量为 $(\text{MgBuCl})_{0.12}(\text{MgCl}_2)$: 12mL，四氢呋喃: 90mL， TiCl_4 : 0.5mL， AlEt_2Cl : 0.5mL， SiO_2 : 4.5g；

(3)对主催化剂组分喷雾干燥：方法同实施例 1。

主催化剂组分中各主要元素的含量为：

Ti: 2.04wt%, Mg: 4.64wt%, Cl: 20.6wt%, 四氢呋喃: 20.0wt%。

因此经验式为：



(4)聚合评价：

在进行聚合前，在主催化剂组分淤浆液中加入一氯二乙基铝 1.5mL，在常温下混合搅拌 2 小时。

在 2 升的反应釜中进行淤浆聚合，压力 0.8MPa，其中氢气分压 0.25Mpa，氮气分压 0.1Mpa，1-己烯 200mL，其余聚合条件同实施

例 1, 聚合结果见表 1。

实施例 5:

(1) 新生态氯化镁的制备

在一个 500ml 五口反应瓶中, 加入 250mL 己烷和 5.3358g 镁粉, 在 65℃ 下用 3.0 小时将 46mL 氯代丁烷滴加入反应瓶中, 滴加完毕后, 在 65℃ 下维持反应 4 小时, 得到黑色的新生态氯化镁固体悬浮液。在 70℃ 下蒸出己烷溶剂, 冷却后向反应瓶中加入 300mL 四氢呋喃, 搅拌均匀, 得到黑色溶液。分析得 Mg: 0.8579mol/L, Cl: 1.5820mol/L, Cl/Mg=1.84, 因此新生态氯化镁的示构式为 $(\text{BuMgCl})_{0.19}(\text{MgCl}_2)$;

(2) 主催化剂组分的制备

在五口反应瓶中, 加入步骤 (1) 制得的 35mL 溶液, 再加入 41mL 四氢呋喃, 0.8ml TiCl_4 , 0.9ml AlEt_2Cl , 升温到 63℃ 并在此温度下保持反应 3 小时, 冷却至室温后, 边搅拌边加入 5.0g 经过热处理的气相二氧化硅(CABOT 公司 TS-610 型), 在搅拌的作用下形成一均匀的粘稠态混合物。升温至 50℃, 保持反应 1.0 小时。

(3) 对主催化剂组分喷雾干燥: 方法同实施例 1。

主催化剂组分中各主要元素的含量为:

Ti: 2.02wt%, Mg: 4.09wt%, Cl: 19.28wt%, 四氢呋喃: 32.1wt%。

因此经验式为:



(4) 聚合评价:

在进行聚合前, 在主催化剂组分淤浆液中加入 1.8mL 一氯二乙基铝, 在常温下混合搅拌 2 小时。

在 2 升的反应釜中进行淤浆聚合, 压力 0.8MPa, 其中氢气分压 0.15Mpa, 氮气分压 0.10Mpa, 1-己烯 100ml, 其余聚合条件同实施

例 1, 聚合结果见表 1。

实施例 6:

(1) 新生态氯化镁的制备同实施例 5;

(2) 主催化剂组分的制备: 制备方法同实施例 5, 加入量为 $(\text{MgBuCl})_{0.19}(\text{MgCl}_2)$: 29mL, 四氢呋喃: 50mL, TiCl_4 : 0.9mL, AlEt_2Cl : 1.2mL, SiO_2 : 5.5g;

(3) 主催化剂组分的成型: 在步骤 (2) 得到的均匀粘稠态混合物中加入 50mL 惰性矿物油 (HydroBrite® 550 无色矿物油) 和 0.6g 失水山梨糖醇油酸酯, 升温到 75℃, 在 800 r/min 的搅拌转速下反应 2.5 小时, 蒸出四氢呋喃 45ml。边搅拌将乳化液转移到冷却至 -10℃ 的己烷中, 主催化剂组分在其中迅速冷凝固化成为颗粒形成了悬浮液。用己烷清洗主催化剂组分数次, 然后在搅拌下蒸干溶剂, 得到的主催化剂组分悬浮在 32mL 矿物油中形成淤浆液, 其中固体组分占 25wt%。

主催化剂组分中各主要元素的含量为:

Ti: 2.14wt%, Mg: 3.20wt%, Cl: 16.82wt%, 四氢呋喃: 20.5wt%。

因此经验式为:



(4) 聚合评价:

在进行聚合前, 在主催化剂组分淤浆液中加入一氯二乙基铝 1.2mL, 在常温下混合搅拌 2 小时。

在 2 升的反应釜中进行淤浆聚合, 压力 0.8MPa, 其中氢气分压 0.25Mpa, 氮气分压 0.15Mpa, 1-己烯 150mL, 其余聚合条件同实施例 1, 聚合结果见表 1。

实施例 7

(1) 新生态氯化镁的制备

在一个配有压力和温度控制器及搅拌器的 5 升反应器中, 加入 2.5L 己烷和 61.2g 镁粉, 在 60℃ 下用 3.0 小时将 536ml 氯代正丁烷加入到反应器中, 滴加完毕后, 在 60℃ 下继续反应 4 小时。反应结束后在 80℃ 下蒸出己烷。冷却至 30℃ 时加入 2.5L 四氢呋喃, 搅拌均匀, 得到黑色溶液。分析后可知 Mg: 1.38mol/L, Cl: 2.57mol/L, Cl/Mg=1.86, 因此新生态氯化镁的示构式为 $(\text{BuMgCl})_{0.16}(\text{MgCl}_2)$;

(2) 主催化剂组分的制备

将步骤 (1) 制得溶液经过过滤后进入另一个 5 升反应器中, 加入 84.5ml TiCl_4 , 114ml AlEt_2Cl , 升温到 60℃ 并在此温度下保持反应 3 小时。冷却到 40℃, 边搅拌边加入 518g 经过热处理的气相二氧化硅(CABOT 公司 TS-610 型), 加速搅拌并升温至 55℃, 保持反应 0.5 小时。

(3) 对主催化剂组分喷雾干燥

将步骤 (2) 产物进行喷雾干燥。使用旋转式闭路循环喷雾干燥装置, 氮气在喷雾干燥器中的入口温度为 160℃, 干燥出口温度为 85℃, 氮气流速 30Kg/h, 旋转雾化器圆周速度 150m/s, 形成平均直径为 25 μm 的主催化剂组分固体粒子, 并收集在 4.0L 的矿物油 (HydroBrite® 550 无色矿物油) 中形成淤浆液, 其中固体组分占 25wt%。

主催化剂组分中各主要元素的含量为:

Ti: 2.29wt%, Mg: 4.88wt%, Cl: 19.67wt%, 四氢呋喃: 23.6wt%。

因此经验式为:



(4) 聚合评价:

在进行聚合前, 在 40ml 主催化剂组分淤浆液中加入一氯二乙基铝 1.2mL, 在常温下混合搅拌 2 小时。

在 2 升的反应釜中进行淤浆聚合，聚合条件同实施例 1，聚合结果见表 1。

实施例 8:

按照实施例 1 的方法制备固体主催化剂组分。向该固体主催化剂组分中加入 40mL 己烷和 1.7 mL 一氯二乙基铝，形成的淤浆在常温下搅拌混合 2 小时，然后蒸出己烷，得到经过预活化的固体主催化剂组分，然后用其进行气相聚合。

聚合评价:

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过干燥的 100 克聚乙烯基料，助催化剂三乙基铝 0.8 毫升，加入一定量的经过预活化的固体主催化剂组分，其它聚合条件见表二，试验编号分别为 1、2、3、4、5、6，聚合结果见表 2。

实施例 9 (对比实施例)

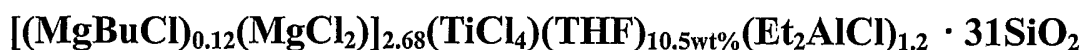
(1) 新生态氯化镁的制备同实施例 1;

(2) 主催化剂组分的制备: 用 Grace 955 型二氧化硅代替气相二氧化硅, 加入量为 17g, 其它各组分用量分别为 $(\text{MgBuCl})_{0.12}(\text{MgCl}_2)$: 16mL, 四氢呋喃: 90mL, TiCl_4 : 1.0mL, AlEt_2Cl : 1.4mL, 反应方法同实施例 1, 形成一灰色固体悬浮液。在 80℃ 下进行干燥, 控制四氢呋喃在主催化剂组分中的残余量为 10.5wt%。得到流动性较好的固体粉末, 但可以看到有片状物存在。

主催化剂组分中各主要元素的含量为:

Ti: 1.70wt%, Mg: 2.52wt%, Cl: 13.5wt%, 四氢呋喃: 10.5wt%。

因此经验式为:



在主催化剂组分中加入 100mL 己烷和 3.5mL 一氯二乙基铝，在常温下充分搅拌混合 2 小时，然后干燥得到经过预活化的主催化剂组分。

(3)聚合评价:

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)制备的主催化剂组分 0.0672 克，反应时总压 1.0MPa，聚合气体组成为：乙烯 40%、H₂ 30%、1-丁烯 15%，氮气 15%，升温到 90℃，反应 3 小时，得到 230 克白色聚乙烯。产品经测试熔融指数 MI_{2.16} 为 6.2g/10min，密度为 0.932g/cm³。

表 1

实 施 例	聚 合 结 果			
	聚 合 效 率 克聚乙烯/克催化剂	产 品 性 能		
		熔融指数 g/10min	密度 g/cm ³	堆密度 g/cm ³
2	10800	2.7	0.951	0.321
3	11852	3.5	0.936	0.343
4	10010	10.9	0.928	0.367
5	11320	6.2	0.935	0.338
6	9784	13.7	0.932	0.354
7	11500	2.4	0.955	0.381

表 2

试 验 号	聚 合 条 件						聚 合 结 果		
	压力 MPa	时间 小时	温度 ℃	*原料气组成/%			聚合效率 克聚乙稀克催化剂	产 品 性 能	
				氢气	乙烯	丁烯-1		密度 g/cm ³	MI ₂₁₆ g/10min
1	1.0	2	105	20	70	—	11009	0.958	8.8
2	1.0	2	95	25	60	15	11472	0.935	19.1
3	1.0	2	100	9	50	25	12143	0.922	5.1
4	1.0	2	100	40	40	20	10021	0.921	53.5
5	1.0	2	100	35	30	35	8116	0.910	61.4
6	1.0	2	100	10	80	10	15023	0.938	4.2
实施例9 (对比实施例)	1.0	3	90	30	40	15	3423	0.932	6.2

权 利 要 求

1. 一种用于乙烯聚合的主催化剂组分，其具有如下通式：



式中：

R 是含有 3~12 个碳原子的烷基， R^2 是含有 1~4 个碳原子的烷基， R^3 是含有 1~14 个碳原子的烷基，X 是卤素，m 为 0~4，n 为 1~3， SiO_2 是气相二氧化硅，

$y=0.02\sim 1$ ， $a=1.96\sim 6.0$ ， $b=1$ ， $e=0.5\sim 5.0$ ， $j=2\sim 60$ ，所述 y、a、b、e、j 是各组分的摩尔数，

ED 是给电子体，c 是在主催化剂组分中残留的给电子体的重量百分数，为 15~35%重量，以主催化剂组分总重量计。

2. 如权利要求 1 所述的主催化剂组分，其特征在于所述通式中的 X 是氯。

3. 如权利要求 1 所述的主催化剂组分，其特征在于所述通式中的 $y=0.05\sim 0.43$ ， $a=2.94\sim 5.0$ ， $b=1$ ， $e=1.0\sim 2.0$ ， $j=4\sim 45$ 。

4. 如权利要求 1 所述的主催化剂组分，其特征在于所述在主催化剂组分中残留的给电子体量为 17~30%重量，以主催化剂组分总重量计。

5. 如权利要求 1 所述的主催化剂组分，其特征在于所述的气相二氧化硅的平均粒径范围（聚集态）为 $0.1\sim 0.9\mu\text{m}$ ；比表面积为 $100\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 如权利要求 1 所述的主催化剂组分，其特征在于所述的给电子体是四氢呋喃。

7. 一种用于乙烯聚合的主催化剂组分的制备方法，其特征在于该方法包括以下步骤：

①在氮气保护下，镁粉在烃类溶剂中与式 RX 卤代烷烃进行反

应，制得式 $(\text{RMgX})_y(\text{MgX}_2)$ 的新生态镁化合物，其中 $y=0.02\sim 1$ ，R 是含有 3~12 个碳的烷基基团，X 是卤素，

②将步骤①制得的新生态镁化合物，与钛化合物和烷基铝化合物在给电子体中形成络合物，然后将气相二氧化硅边搅拌边加入到上述络合物中，使气相二氧化硅完全分散在所述络合物中形成均匀的粘稠态混合物，

③将步骤②得到的均匀的粘稠态混合物进行成型和干燥，制得平均粒径是 $10\sim 50\mu\text{m}$ 的主催化剂组分，和

④任选地，将步骤③得到的固体主催化剂组分分散在烃类溶剂或惰性矿物油中形成淤浆液。

8. 如权利要求 1 所述的主催化剂组分的制备方法，其特征在于该方法包括以下步骤：

①在氮气保护下，镁粉在烃类溶剂中与卤代烷烃进行反应，反应温度控制在 $10\sim 100^\circ\text{C}$ ，反应时间 $0.5\sim 10$ 小时，制得新生态镁化合物，其结构式为 $(\text{RMgX})_y(\text{MgX}_2)$ ，其中 $y=0.02\sim 1$ ，所述卤代烷烃的结构式为 RX ，R 是含有 3~12 个碳的烷基基团，X 是卤素，所述镁粉与卤代烷烃的摩尔比是 $1:(1\sim 3)$ ，

②将步骤①制得的新生态镁化合物，与钛化合物和烷基铝化合物一起加入到给电子体中，搅拌反应制得络合物，反应温度是 $20\sim 80^\circ\text{C}$ ，反应时间 $0.5\sim 10$ 小时，然后将气相二氧化硅边搅拌边加入到上述络合物中，使气相二氧化硅完全分散在所述络合物中形成均匀的粘稠态混合物，上述化合物的用量使得其摩尔比为烷基铝化合物:钛化合物:新生态镁化合物= $(0.5\sim 5.0):1:(2.0\sim 10.0)$ ，气相二氧化硅:新生态镁化合物的摩尔比为 $(1\sim 10):1$ ，给电子体加入量是每克气相二氧化硅加入 $10\sim 20\text{mL}$ 给电子体，

③将步骤②得到的均匀的粘稠态混合物进行成型和干燥，制得平均粒径是 $10\sim 50\mu\text{m}$ 的主催化剂组分，和

④任选地，将步骤③得到的固体主催化剂组分分散在烃类溶剂或惰性矿物油中形成淤浆液。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于在步骤 (2) 中，各化合物的用量使得所述烷基铝化合物：钛化合物：新生态镁化合物的摩尔比=(1~2):1:(3~6)。

10. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，在步骤③中，向步骤②得到的均匀的粘稠态混合物中加入烃类溶剂，使主催化剂组分沉降析出，蒸出部分溶剂，使给电子体在主催化剂组分中的残留重量百分数为 15~35%，制得主催化剂组分。

11. 如权利要求 7-10 所述的方法，其特征在于所述的烃类溶剂选自异戊烷、己烷、正庚烷、辛烷、壬烷、癸烷及其混合物。

12. 如权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于步骤③是通过喷雾干燥方法完成的。

13. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于在步骤③中，将步骤②得到的均匀的粘稠态混合物在惰性矿物油中形成乳液，然后加入到预先冷却的烃中，使主催化剂组分迅速冷凝固化成为颗粒。

14. 如权利要求 7-13 中任意一项所述的方法，其特征在于：

所述钛化合物的结构式为 $\text{Ti}(\text{OR}^2)_m\text{Cl}_{4-m}$ ，其中 R^2 是含有 1~4 个碳原子的烷基， m 为 0~4，

所述烷基铝化合物是结构式为 $\text{R}_n^3\text{AlCl}_{3-n}$ 的物质，其中 R^3 是含有 1~14 个碳原子的烷基， n 为 1~3，

所述给电子体是除碳和氢以外至少含有一个氧、硫、氮、硅或磷原子的有机化合物，可以是含有 3~8 个碳原子的脂肪族或芳香族的醚、酯、胺、醇等，

所述气相二氧化硅的平均粒径范围（聚集态）为 0.1~0.9 μm ，比表面积为 100~500 m^2/g 。

15. 一种用于乙烯聚合的高效催化剂，包含：

- a. 权利要求 1-6 任意一项的主催化剂组分, 和
- b. 有机铝助催化剂组分,

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)。

16. 一种乙烯聚合方法, 包括在聚合条件下, 使乙烯和任选的 α -烯烃共聚单体与权利要求 15 的催化剂接触。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2004/000418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C08F4/645 C08F10/02

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)

IPC C08F4/,C08F10/00-10/14,C08F110/00-110/14,C08F210/00-210/18

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1223267A (CHINA PETROCHEMICAL GROUP CORP,et al.) 21.July 1999 (21.07.1999) examples and claims	1-16
A	CN1223268A (CHINA PETROCHEMICAL GROUP CORP,et al.) 21.July 1999 (21.07.1999) examples and claims	1-16
A	CN1104220A (SHANGHAI CHEM TECH ACAD MIN CHEM IND) 28.June 1995 (28.06.1995) examples and claims	1-16
A	EP120503A (UNION CARBIDE CORP) 03.October 1984 (03.10.1984) examples and claims	1-16
A	JP58132012A (UNION CARBIDE CORP) 06.August 1983 (06.08.1983) examples and claims	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 21.July 2004	Date of mailing of the international search report 12 · AUG 2004 (12 · 08 · 2004)
Name and mailing address of the ISA/ 6 Xitucheng Rd.,Jimen Bridge,Haidian District, 100088 Beijing, China Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer Telephone No. 8610-62085554



INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			International application No. PCT/CN2004/000418
CN1223267A	21.07.1999	US6303716B	16.10.2001
CN1223267A	21.07.1999	US6306985B1	23.10.2001
CN1104220A	28.06.1995		
EP0120503A	03.10.1984	WO8403888A	11.10.1984
		AU2618884A	04.10.1984
		NO8401236A	33.10.1984
		BR8401469A	13.11.1984
		PT78329A	30.11.1984
		FI8401249A	30.09.1984
		JP59230011A	24.12.1984
		ZA8402306A	21.09.1984
		DD219203A	27.02.1985
		ES8505701A	01.10.1985
		HU37446A	27.12.1985
		CS8402301A	18.09.1986
		CA1219400A	17.03.1987
		DE3462900GG	07.05.1987
		IL71357A	31.03.1987
		RO91263A	30.04.1987
		KR8902933B	12.08.1989
		IE840756L	29.09.1984
		GR81915A	12.12.1984
		TR21955A	05.12.1985
		YU57784A	30.06.1986
		NZ207668A	08.08.1986
		PH20787A	14.04.1987
		AT26285T	15.04.1987
JP58132012A	06.08.1983	US4370456A	25.01.1983
		EP0080052A	01.06.1983
		AU8893782A	02.06.1983
		ZA8207277A	24.06.1983
		CA1187069A	14.05.1985
		DE3266704GG	07.11.1985
		GR76707A	29.08.1984
		JP63033404A	13.02.1988

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2004/000418

A. 主题的分类

IPC7 C08F4/645 C08F10/02

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(标明分类系统和分类号)

IPC C08F4/,C08F10/00-10/14,C08F110/00-110/14,C08F210/00-210/18

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))

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	CN1223267A (中国石油化工集团公司 等) 21.7 月 1999 (21.07.1999) 实施例及权利要求	1-16
A	CN1223268A (中国石油化工集团公司 等) 21.7 月 1999 (21.07.1999) 实施例及权利要求	1-16
A	CN1104220A (化学工业部上海化工研究院 等) 28.6 月 1995 (28.06.1995) 实施例及权利要求	1-16
A	EP120503A (UNION CARBIDE CORP) 03.10 月 1984 (03.10.1984) 实施例及权利要求	1-16
A	JP58132012A (UNION CARBIDE CORP) 06.8 月 1983 (06.08.1983) 实施例及权利要求	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

“B” 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, 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

“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

21.7 月 2004 (21.07.2004)

国际检索报告邮寄日期

12 · 8月 2004 (12 · 08 · 2004)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员



电话号码: (86-10) 62085554

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2004/000418

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1223267A	21.07.1999	US6303716B	16.10.2001
CN1223267A	21.07.1999	US6306985B1	23.10.2001
CN1104220A	28.06.1995		
EP0120503A	03.10.1984	WO8403888A	11.10.1984
		AU2618884A	04.10.1984
		NO8401236A	33.10.1984
		BR8401469A	13.11.1984
		PT78329A	30.11.1984
		FI8401249A	30.09.1984
		JP59230011A	24.12.1984
		ZA8402306A	21.09.1984
		DD219203A	27.02.1985
		ES8505701A	01.10.1985
		HU37446A	27.12.1985
		CS8402301A	18.09.1986
		CA1219400A	17.03.1987
		DE3462900GG	07.05.1987
		IL71357A	31.03.1987
		RO91263A	30.04.1987
		KR8902933B	12.08.1989
		IE840756L	29.09.1984
		GR81915A	12.12.1984
		TR21955A	05.12.1985
		YU57784A	30.06.1986
		NZ207668A	08.08.1986
		PH20787A	14.04.1987
		AT26285TT	15.04.1987
JP58132012A	06.08.1983	US4370456A	25.01.1983
		EP0080052A	01.06.1983
		AU8893782A	02.06.1983
		ZA8207277A	24.06.1983
		CA1187069A	14.05.1985
		DE3266704GG	07.11.1985
		GR76707A	29.08.1984
		JP63033404A	13.02.1988