

(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
2012 年 12 月 27 日 (27.12.2012) WIPO | PCT



(10) 国际公布号
WO 2012/174691 A1

(51) 国际专利分类号:

C08F 4/646 (2006.01) C08F 4/656 (2006.01)
C08F 4/658 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2011/001375

(22) 国际申请日: 2011 年 8 月 18 日 (18.08.2011)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201110170946.9 2011 年 6 月 23 日 (23.06.2011) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国石油天然气股份有限公司 (PETROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号丛萃峰, Beijing 100007 (CN)。

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 高克京 (GAO, Kejing) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。 义建军 (YI, Jianjun) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。 朱百春 (ZHU, Baichun) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 10007 (CN)。 袁苑 (YUAN, Yuan) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。 张明革 (ZHANG, Mingge) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。 王健 (WANG, Jian) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。 史君 (SHI, Jun) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。 姜明 (JIANG, Ming) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。 姜明才 (JIANG, Mingcai) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街

9 号, Beijing 100007 (CN)。 胡徐腾 (HU, Xuteng) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。

(74) 代理人: 北京市中实友知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONGSHIYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LIMITED LIABILITY COMPANY); 中国北京市西城区安德路 112 号 1 号楼 108 室, Beijing 100120 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: ETHYLENE POLYMERIZATION CATALYST, PREPARATION THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种乙烯聚合催化剂及制备和应用

(57) Abstract: An ethylene polymerization catalyst, preparation therefor and application thereof. A compound of General Formula (I) $Mg(OR^1)_nCl_{2-n}$ and a compound of General Formula (II) $Ti(OR^2)_nCl_{4-n}$ are reacted to form a transparent solution; the transparent solution and a compound of General Formula (III) $M(OR^3)_nCl_{4-n}$ are reacted to form a precipitate, so as to obtain a catalyst suspension, wherein, based on one mole of the compound of General Formula (I), the amount of the compound of General Formula (II) is 0.01 to 10 moles, and the amount of the compound of General Formula (III) is 0.01 to 20 moles. The catalyst has excellent particle morphology and very narrow particle size distribution, and is applicable to an ethylene slurry polymerization process, and especially applicable to a dual-reactor slurry polymerization process.

(57) 摘要: 一种乙烯聚合催化剂及制备和应用, 特征在于将通式 (I) $Mg(OR^1)_nCl_{2-n}$ 的化合物和通式 (II) $Ti(OR^2)_nCl_{4-n}$ 的化合物反应形成透明溶液; 将透明溶液与通式 (III) $M(OR^3)_nCl_{4-n}$ 的化合物反应形成沉淀, 得到催化剂悬浮液; 以每摩尔通式 (I) 化合物计, 通式 (II) 化合物的量为 0.01-10 摩尔, 通式 (III) 化合物的量为 0.01-20 摩尔。所述催化剂具有良好的颗粒形态和很窄的粒度分布, 非常适用于乙烯的淤浆聚合工艺, 尤其适合于双反应器淤浆聚合工艺。



WO 2012/174691 A1

一种乙烯聚合催化剂及制备和应用

技术领域

本发明涉及一种用于乙烯聚合或共聚合的良好颗粒形态的乙烯聚合催化剂，以及该催化剂的制备方法和用途。

背景技术

自 70 年代高效聚乙烯催化剂开发成功后，世界聚乙烯工业发生了巨变。近 20 多年来，伴随乙烯聚合工艺的发展，与聚合工艺相配套的催化剂也取得了长足的进步，其中高效催化剂凭借其优良的聚合性能和成熟的应用技术在聚乙烯催化剂领域中仍旧占有重要的地位，近年来仍有大量的专利技术出现。在这些申请的专利技术中，研究核心不外乎在于催化剂的聚合活性、催化剂的颗粒形态和粒径分布、催化剂的氢调敏感性和共聚性能等等。而在乙烯的淤浆聚合工艺中，除要求催化剂应具有较高的催化活性外，控制所生产的乙烯聚合物的粒径大小和粒径分布是十分重要的。在乙烯聚合，特别是乙烯的淤浆法聚合过程中，很容易产生聚合物细粉，这种细粉易产生静电、易结块，造成设备管道的堵塞。而控制聚合物的粒径大小和粒径分布最有效的方法是控制催化剂的粒径和粒径分布。

在现有技术中，为了得到具有均匀颗粒直径和较好颗粒形态的催化剂，人们通常采用以下的两类方法来制备催化剂。

第一种是将氯化镁等镁化合物溶解在某些溶剂中得到均匀溶液，然后再将该溶液与钛化合物和任选地给电子体混合，通过沉淀的方法得到含镁、钛和任选的给电子体的固体物，并将该固体物用过量的液态钛化合物进行处理后得到催化剂颗粒。例如中国专利 CN1099041A、CN1229092 等中所公开的。这种传统方法的缺点是催化剂颗粒的粒径和粒径分布完全是通过沉淀过程

来控制的，这是镁载体成分的重结晶过程，其稳定性的控制比较困难。

例如，在专利 CN1229092 中，以氯化镁为载体，四氯化钛为活性组分，催化剂的制备方法如下：先将 MgCl_2 溶解在溶剂体系中，形成均匀透明溶液，然后在助析出剂苯酐存在和低温下与 TiCl_4 反应，通过缓慢升温析出固体催化剂。制得的催化剂组分用于乙烯聚合时，虽然聚合物的颗粒形态较好，但催化剂在工业生产中制备的聚合物细粉仍然较多，同时催化剂的氢调敏感性和催化活性还不令人满意。同时，在合成该催化剂时需采用苯酐等有机物作为助析出剂促进沉淀的析出，并需要加入大量的四氯化钛。因此不仅酸酐的存在对催化剂产生不利的影响，同时大量的四氯化钛的使用，也会造成大量的浪费和污染。

第二种是先制备具有良好颗粒形态的载体，然后进行载钛，反应制备得到高活性的聚烯烃催化剂。例如中国专利 CN85105150，CN101300278 等专利。

中国专利 CN85105150 首先采用卤化镁与烷氧基钛反应，然后与烷基铝反应生成具有较好颗粒形态的固体含镁载体，最后该载体与四氯化钛反应得到固体催化剂，该催化剂制备的聚乙烯聚合物具有堆积密度高、活性高等特点。但该催化剂的制备过程中卤化镁与烷氧基钛反应产物在与烷基铝反应时未能形成溶液，得到的含镁载体颗粒形态不够理想，制备的聚合物细粉含量仍然较多。

因此，非常需要提供一种适用于乙烯的淤浆聚合工艺的催化剂，催化活性高、粒径均匀、粒径分布窄，其制备的聚合物具有颗粒均匀、粒径分布窄、细粉含量少等优点。

发明内容

本发明的目的是提供一种用于乙烯均聚合或乙烯与其它 α -一烯烃共聚合的催化剂组分及其制备方法，包括：一种镁化合物、一种液态含氧钛化合物与至少一种含氯化合物。

所述的镁化合物如通式(I) $\text{Mg}(\text{OR}^1)_n\text{Cl}_{2-n}$ 所示，式中 R^1 是 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 的烃基，可以是饱和或不饱和的直链、支链或环状链， $0\leq n\leq 2$ ，具体的化合物如 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OEt})\text{Cl}$ 、 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 及长链的烷氧基镁化合物，反应中使用的有机镁化合物优选为二乙氧基镁、二丙氧基镁、二丁氧基镁、二辛氧基镁等。

所述的液态含氧钛化合物如通式(II) $\text{Ti}(\text{OR}^2)_n\text{Cl}_{4-n}$ 所示，式中 R^2 是 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 的烃基，可以是饱和或不饱和的直链、支链或环状链， $0\leq n\leq 4$ ，优选使用四价钛化合物，因为他们通常在常温下呈液态，而且在通常情况下与一些溶剂的相容性也很好。反应中具体使用的钛化合物优选通式中 $n=4$ 的化合物及他们的混合物，如四乙氧基钛，四丁氧基钛，四甲氧基钛，二甲氧基二乙基钛，四己氧基钛，四癸氧基钛、四苄氧基钛、四苯氧基钛等，其中优选四乙氧基钛，

所述的含氯化合物如通式(III) $\text{M}(\text{OR}^3)_n\text{Cl}_{4-n}$ 所示，式中 M 是金属或非金属元素， R^3 是 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 的烃基，可以是饱和或不饱和的直链、支链或环状链， $0\leq n\leq 4$ 。含氯化合物的例子包括：四氯化硅、四氯化钛、四氯化锆、三氯化硼、三氯化磷三氯化铝等，其中优选四氯化硅。

本发明的催化剂组分优选采用下列步骤进行制备：

- (1) 通式(I)化合物和通式(II)化合物在一定温度下反应形成透明溶液。
- (2) 将步骤(1)得到的透明溶液与通式(III)化合物的化合物混合形成沉淀，得到催化剂悬浮液。

在本发明所述的催化剂组份的制备过程中，各组份之间的比例在于，以每摩尔通式(I)化合物计，通式(II)化合物控制在 0.01~10 摩尔，优选 0.05~5 摩尔，通式(III)化合物控制在 0.01~20 摩尔，优选 0.2~12 摩尔。

在制备催化剂的第一步中，镁化合物和钛化合物相互接触的温度取决于反应物的性质，一般选择在相对较高的温度下进行溶解较为有利，优选在反应物的分解温度以下，温度通常为 120~200℃，一般为 120~150℃。溶解的时间取决于反应物的性质和操作条件，一般的时间选择以能够获得完全透明的溶液为止，所需时间一般在 10 分钟至 20 小时，优选 4 至 10 小时。待镁化合物和钛化合物溶解后，形成的镁钛配合物溶液可以与惰性稀释剂混合使用，惰性稀释剂通常选自脂肪族烃类，例如异丁烷、戊烷、己烷、庚烷或环己烷及其混合物，一般己烷是比较合适的惰性溶剂。

在制备催化剂的第二步中，镁钛配合物溶液与含氯化化合物的混合温度一般要低于物质的分解温度，为方便起见，一般选择-10~150℃之间，优选-10~50℃之间。镁钛配合物溶液与含氯化化合物的混合时间一般选择 0.5 分钟至 5 小时，优选 30 分钟至 1 小时。

催化剂制备的第二步也可称为沉淀步骤，在该步骤中完成镁钛配合物的氯化反应，也就是氯元素取代镁化合物和钛化合物中的烷氧基，从而使液态配合物从溶液中沉淀析出。镁钛配合物溶液与含氯化化合物的接触方法可以采用任何已知的合适的方法进行，可以采用将镁钛配合物溶液逐步滴加到含氯化化合物溶液中的方式，也可以采用将含氯化化合物溶液逐步滴加到镁钛配合物溶液中的方式。滴加速度通常选择以不引起反应的局部过热为准，在滴加过程中通常进行搅拌以利于反应的平稳进行。在该沉淀反应步骤中，温度可以控制在-10~150℃之间，优选在-10~50℃之间。沉淀步骤的反应

时间应该长到足以获得完全的沉淀，反应时间可历时 1 分钟至 10 小时，优选 0.5~5 小时。

实验发现，在沉淀步骤之后，在一定温度下反应一段时间进行熟化处理对催化剂的粒型比较有利，它可以使催化剂的粒度分布变窄，同时也可以提高催化剂粒子的强度，从而减少催化剂在催化乙烯聚合过程中的粒子破碎现象。熟化处理的温度一般等于或高于沉淀反应的温度，熟化反应的时间可以控制在 0.5~15 小时，优选 1~5 小时。

在进行熟化处理之后，一般要进行洗涤，以便除去过量的反应物和制备过程中形成的副产物，任何惰性溶剂均可用于这一洗涤步骤，例如可以选择异丁烷、戊烷、己烷、庚烷或环己烷及其混合物等，实验中通常选择己烷为洗涤的惰性溶剂。在洗涤后，催化剂悬浮液可以通过在加热情况下用氮气吹扫进行干燥，以得到催化剂粉末。

具体实施方式

催化剂的平均粒径及其粒度分布的测试

将催化剂样品分散在己烷中，采用 Malversizer 激光粒度分析仪测试样品的粒度分布曲线，其中

催化剂的平均粒径以 $D(50)$ 给出

催化剂的粒度分布 $\text{Span}=(D(90)-D(10))/D(50)$

式中 $D(50)$ 是在 Malversizer 激光粒度分析仪测试的粒度分布曲线中全部颗粒的 50% 的直径低于该值的直径值； $D(10)$ 是全部颗粒的 10% 的直径低于该值的直径值； $D(90)$ 是全部颗粒的 90% 的直径低于该值的直径值。

催化剂聚合性能评价

将 1L 己烷、1mmol 三乙基铝和一定量的催化剂加入到 2L 不锈钢搅拌釜

中，然后将温度提高到 90℃，一次性加入 0.4MPa 的氢气，然后用乙烯将体系的总压力维持在 1.0MPa 进行聚合反应，反应 2 小时后，停止加入乙烯，降温，泄压，聚乙烯粉料称重，计算催化剂的活性，并对得到的聚乙烯粉料进行筛分。

实施例 1:

- (1) 称取 10.2 克氯化镁，加入 78 毫升钛酸四丁酯，在 140℃ 搅拌溶解直至形成透明溶液，将溶液温度降至室温，加入 200 毫升干燥己烷稀释备用。
- (2) 取 20 毫升第 (1) 步得到的溶液，将该溶液在常温下缓慢滴加到 30 毫升己烷和 20 毫升四氯化硅的混合液中，滴加完成后，浴温 45℃ 搅拌反应 1 小时，浴温 65℃ 搅拌反应 2 小时，得到催化剂悬浮液。
- (3) 将催化剂悬浮液温度降至室温，静置，沉降，用己烷洗涤三次，每次己烷的用量为 50 毫升，洗涤完成后，在浴温 65℃ 的情况下，用高纯氮气吹扫干燥，得固体流动性粉末。

催化剂的平均粒径 (D(50)): 22 微米，粒径分布宽度 Span: 0.6，催化剂的扫描电静照片如图 1 所示，催化剂的活性及聚乙烯粉料的筛分结果如表 1 所示。

实施例 2

将催化剂制备步骤(2)中的 20 毫升四氯化硅调整为 20 毫升四氯化钛，其他条件同实施例 1。

催化剂的平均粒径 (D(50)): 16 微米，粒径分布宽度 Span: 1.5，催化剂的活性及聚乙烯粉料的筛分结果如表 1 所示。

实施例 3

将实施例 1 催化剂制备步骤中使用的己烷调整为同体积的甲苯，但催化

剂洗涤时仍然使用同体积的己烷。

催化剂的平均粒径 (D(50)) :12 微米, 粒径分布宽度 Span: 0.6, 催化剂的活性及聚乙烯粉料的筛分结果如表 1 所示。

实施例 4

将催化剂制备步骤(2)中的 20 毫升四氯化硅调整为 20 毫升三氯化硼, 其他条件同实施例 1。

催化剂的平均粒径 (D(50)) :25 微米, 粒径分布宽度 Span: 1.2, 催化剂的活性及聚乙烯粉料的筛分结果如表 1 所示。

实施例 5

将催化剂制备步骤(2)中的 20 毫升四氯化硅调整为 20 毫升三氯化磷, 其他条件同实施例 1。

催化剂的平均粒径 (D(50)) :20 微米, 粒径分布宽度 Span: 0.8, 催化剂的活性及聚乙烯粉料的筛分结果如表 1 所示

对比例 1

(1) 称取 114 克二乙氧基镁, 加入 340 毫升钛酸四丁酯, 在 140℃ 搅拌溶解直至形成透明溶液, 将溶液温度降至室温, 加入 400 毫升干燥己烷稀释备用。

(2) 取 9 毫升第 (1) 步得到的溶液, 用滴定管缓慢滴加 15 毫升二氯乙基铝的己烷溶液 (3M), 滴加完成后, 60℃ 搅拌反应 4 小时得到催化剂悬浮液。

(3) 将催化剂悬浮液温度降至室温, 静置, 沉降, 用己烷洗涤三次, 每次己烷的用量为 50 毫升, 洗涤完成后, 在浴温 65℃ 的情况下, 用高纯氮气吹扫干燥, 得棕色固体流动性粉末。

催化剂的平均粒径 (D(50)) :30 微米, 粒径分布宽度 Span: 2.0, 催化剂的活性及聚乙烯粉料的筛分结果如表 1 所示

对比例 2

催化剂组分的合成按 CN85105150 实施例 1 所述方法制备。

催化剂的平均粒径 (D(50)) :8.2 微米, 粒径分布宽度 Span: 1.2, 催化剂的活性及聚乙烯粉料的筛分结果如表 1 所示

本发明的催化剂粒形规整, 颗粒尺寸均一, 大粒子和小粒子极少。从表 1 的聚合数据可以看出, 在同样的聚合条件下, 本发明的催化剂所得聚合物的粒径分布更窄, 聚合物中过粗或过细的粒子均较少。

表 1

编号	活性 10 ⁻⁴ gPE/gcat	粒径分布(目, wt%)			
		粗于 20 目	40-140	140--200	细于 200 目
实施例 1	1.82	0.8	93.4	5.1	0.7
实施例 2	2.50	1.3	94.3	3.8	0.6
实施例 3	1.70	0.5	94.2	4.3	1.0
实施例 4	1.25	1.3	95.6	2.8	0.3
实施例 5	1.34	2.6	92.2	4.0	1.2
对比例 1	1.20	1.2	91.1	2.6	5.1
对比例 2	1.66	7.1	79.9	8.8	4.2

工业实用性

本发明用于乙烯聚合或共聚合的催化剂, 它含有上述的本发明催化剂组分与烷基铝化合物的反应产物, 其中所用的烷基铝化合物的通式为 AlR^m_3 , R^m 为相同或不不同的 C_{1-8} 的烷基, 其中一个或两个烷基可以被氯取

代，可以选用一种或两种以上的烷基铝混合使用，优选 AlEt_3 、 Al(iso-Bu)_3 、 $\text{Al(n-C}_6\text{H}_{13})_3$ 、 $\text{Al(n-C}_8\text{H}_{17})_3$ 、 AlEt_2Cl 等。

本发明涉及的催化剂适用于各种乙烯的均聚合或乙烯与其他 α —烯烃的共聚合，其中 α —烯烃采用丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、4—甲基戊烯—1 中的一种。

本发明的催化剂最大的特点就是具有良好的颗粒形态和很窄的粒度分布，非常适用于乙烯的淤浆聚合工艺，尤其适合于双反应器淤浆聚合工艺。

权 利 要 求

1. 一种乙烯聚合催化剂的制备方法，其特征在于：

(1) 通式 (I) 化合物和通式(II)化合物在 120~200℃下反应形成透明溶液；

(2) 将步骤 (1) 得到的透明溶液与通式 (III) 化合物反应形成沉淀，得到催化剂悬浮液；反应温度为-10~150℃之间；

以每摩尔通式(I)化合物计，通式(II)化合物控制在 0.01~10 摩尔，通式 (III) 化合物控制在 0.01~20 摩尔；

通式(I) $\text{Mg}(\text{OR}^1)_n\text{Cl}_{2-n}$ ，式中 R^1 是 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 的烃基，是饱和或不饱和的直链、支链或环状链， $0\leq n\leq 2$ ；

通式(II) $\text{Ti}(\text{OR}^2)_n\text{Cl}_{4-n}$ ，式中 R^2 是 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 的烃基，是饱和或不饱和的直链、支链或环状链， $0\leq n\leq 4$ ；

通式 (III) $\text{M}(\text{OR}^3)_n\text{Cl}_{4-n}$ ，式中 M 是金属或非金属元素， R^3 是 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 的烃基，可以是饱和或不饱和的直链、支链或环状链， $0\leq n\leq 4$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的乙烯聚合催化剂的制备方法，其特征在于：通式(I) $\text{Mg}(\text{OR}^1)_n\text{Cl}_{2-n}$ 为氯化镁。

3. 根据权利要求 1 所述的乙烯聚合催化剂的制备方法，其特征在于：通式(II) $\text{Ti}(\text{OR}^2)_n\text{Cl}_{4-n}$ 选自钛酸四丁酯。

4. 根据权利要求 1 所述的乙烯聚合催化剂的制备方法，其特征在于：通式 (III) $\text{M}(\text{OR}^3)_n\text{Cl}_{4-n}$ 为四氯化硅、四氯化钛、四氯化锆、三氯化硼或三氯化磷三氯化铝。

5. 一种乙烯聚合催化剂，其特征在于：根据权利要求 1 所述的方法制备。

6. 一种根据权利要求 5 所述的乙烯聚合催化剂的应用，其特征在于：与

通式为 AlR_nX_{3-n} 的有机铝化合物一起，用于乙烯淤浆聚合工艺催化剂；式中 R 为氢或碳原子数为 1~20 的烃基，X 为卤素，n 为 $1 < n \leq 3$ 的数。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/001375**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

See the extra sheet

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 4/-; C08F 10/-

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)

CNABS, CNKI: ethylene, propylene, olefin, catalyst, magnesium, titanium, aluminum, halogen, chlorine, halide, chloride, silicon tetrachloride, titanium tetrachloride, zirconium tetrachloride, boron trichloride, phosphorus trichloride, aluminium trichloride

DWPI: ethylene, propylene, olefin, catalyst, magnesium, titanium, aluminum, aluminium, halide, chloride, silicon, zirconium, boron, phosphorus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101942049 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION), 12 January 2011 (12.01.2011), description, paragraphs [0008]-[0018], and embodiments	1-6
X	CN 101724103 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION), 09 June 2010 (09.06.2010), description, paragraphs [0006]-[0033], and embodiments	1-6
X	CN 102099386 A (SAUDI BASIC IND. CORP.), 15 June 2011 (15.06.2011), description, paragraphs [0006]-[0060]	1-6
X	CN 101970508 A (SAUDI BASIC IND. CORP.), 09 February 2011 (09.02.2011), description, paragraphs [0005]-[0078]	1-6
X	CN 102040687 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION), 04 May 2011 (04.05.2011), comparative example 1	1-6

☒ 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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 27 February 2012 (27.02.2012)	Date of mailing of the international search report 22 March 2012 (22.03.2012)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer SHI, Tengfei Telephone No.: (86-10) 62084474

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/001375

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101939105 A (FINA TECHNOLOGY), 05 January 2011 (05.01.2011), description, paragraphs [0046]-[0080], and embodiments	1-6
X	JP 2269104 A (IDEMTSU KOSAN CO., LTD.), 02 November 1990 (02.11.1990), description, pages 2-3, and embodiments	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2011/001375

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101942049 A	12.01.2011	None	
CN 101724103 A	09.06.2010	None	
CN 102099386 A	15.06.2011	EP 2307464 A1	13.04.2011
		IN 201100200 P3	09.12.2011
		US 2011269925 A1	03.11.2011
		JP 2011528384 A	17.11.2011
		WO 2010006756 A1	21.01.2010
CN 101970508 A	09.02.2011	EP 2279215 A1	02.02.2011
		WO 2009112254 A1	17.09.2009
		JP 2011513560 A	28.04.2011
		US 2011034650 A1	10.02.2011
		EP 2279215 B1	16.11.2011
CN 102040687 A	04.05.2011	None	
CN 101939105 A	05.01.2011	WO 2009100287 A1	13.08.2009
		EP 2242580 A1	27.10.2010
		KR 20100114890 A	26.10.2010
		US 2009203856 A1	13.08.2009
		US 8003741 B2	23.08.2011
JP 2269104 A	02.11.1990	JP 3015644 B	01.03.1991

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/001375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (SECOND SHEET)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

C08F 4/646 (2006.01) i

C08F 4/658 (2006.01) i

C08F 4/654 (2006.01) i

C08F 4/656 (2006.01) i

C08F 10/02 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2011/001375

A. 主题的分类

参见附加页

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: C08F4/-; C08F10/-

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))

CNABS, CNKI: 乙烯, 丙烯, 烯烃, 催化剂, 镁, 钛, 铝, 卤素, 氯, 卤化物, 氯化物, 四氯化硅, 四氯化钛, 四氯化锆, 三氯化硼, 三氯化磷, 三氯化铝

DWPI: ethylene, propylene, olefin, catalyst, magnesium, titanium, aluminum, aluminium, halide, chloride, silicon, zirconium, boron, phosphorus

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
X	CN101942049A(中国石油化工股份有限公司) 12.1 月 2011(12.01.2011) 说明书第[0008]-[0018]段, 实施例	1-6
X	CN101724103A(中国石油化工股份有限公司) 09.6 月 2010(09.06.2010) 说明书第[0006]-[0033]段, 实施例	1-6
X	CN102099386A(沙特基础工业公司) 15.6 月 2011(15.06.2011) 说明书第[0006]-[0060]段	1-6
X	CN101970508A(沙特基础工业公司) 09.2 月 2011(09.02.2011) 说明书第[0005]-[0078]段	1-6
X	CN102040687A(中国石油化工股份有限公司) 04.5 月 2011(04.05.2011) 对比例 1	1-6

☒ 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

“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

27.2 月 2012(27.02.2012)

国际检索报告邮寄日期

22.3 月 2012 (22.03.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

石腾飞

电话号码: (86-10) **62084474**

C(续). 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
X	CN101939105A(弗纳技术股份有限公司) 05.1 月 2011(05.01.2011) 说明书第[0046]-[0080]段, 实施例	1-6
X	JP2269104A(IDEMITSU KOSAN CO LTD) 02.11 月 1990(02.11.1990) 说明书第 2-3 页, 实施例	1-6

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/001375

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101942049A	12.01.2011	无	
CN101724103A	09.06.2010	无	
CN102099386A	15.06.2011	EP2307464A1	13.04.2011
		IN201100200P3	09.12.2011
		US2011269925A1	03.11.2011
		JP2011528384A	17.11.2011
		WO2010006756A1	21.01.2010
CN101970508A	09.02.2011	EP2279215A1	02.02.2011
		WO2009112254A1	17.09.2009
		JP2011513560A	28.04.2011
		US2011034650A1	10.02.2011
		EP2279215B1	16.11.2011
CN102040687A	04.05.2011	无	
CN101939105A	05.01.2011	WO2009100287A1	13.08.2009
		EP2242580A1	27.10.2010
		KR20100114890A	26.10.2010
		US2009203856A1	13.08.2009
		US8003741B2	23.08.2011
JP2269104A	02.11.1990	JP3015644B	01.03.1991

A. 主题的分类(第 2 页)

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

C08F4/646(2006.01)i

C08F4/658(2006.01)i

C08F4/654(2006.01)i

C08F4/656(2006.01)i

C08F10/02(2006.01)i