

(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:
2005年10月27日(27.10.2005)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 2005/100409 A1

(51) 国际分类号⁷: C08F 4/64, 10/02
(21) 国际申请号: PCT/CN2005/000469
(22) 国际申请日: 2005年4月8日(08.04.2005)
(25) 申请语言: 中文
(26) 公布语言: 中文
(30) 优先权:
200410031128.0 2004年4月12日(12.04.2004) 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]; 中国北京市朝阳区蕙新东街甲6号, Beijing 100029 (CN)。中国石油化工股份有限公司北京化工研究院(BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。

(72) 发明人;及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 陈伟(CHEN, Wei) [CN/CN]; 郭子方(GUO, Zifang) [CN/CN]; 周俊领(ZHOU, Junling) [CN/CN]; 杨红旭(YANG, Hongxu) [CN/CN]; 李瑞霞(LI, Ruixia) [CN/CN]; 王瑞平(WANG, Ruiping) [CN/CN]; 刘月祥(LIU, Yuexiang) [CN/CN]; 王洪涛(WANG, Hongtao) [CN/CN]; 张敬梅(ZHANG, Jingmei) [CN/CN]; 程晓静(CHENG, Xiaojing) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (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, KM, 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, SM, 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, IS, IT, LT, 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。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该修改后将重新公布。

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: CATALYST COMPONENT FOR ETHYLENE POLYMERIZATION, PREPARATION PROCESS THEREOF, AND CATALYST CONTAINING THE SAME

(54) 发明名称: 用于乙烯聚合的催化剂组分、其制备方法、包含该组分的催化剂

(57) Abstract: The present invention provides catalyst component for ethylene polymerization, preparation process thereof, catalyst containing the same, and ethylene polymerization method using said catalyst. Said catalyst component contain magnesium complex supported on inorganic oxide support, reaction product of at least one titanium compounds, at least one organic alcohol compounds and at least one organoaluminum, said magnesium complex is obtained by dissolving magnesium halide in system having organic epoxy compounds and organic phosphorus compounds. Inventive catalyst is especially suitable for slurry polymerization process of ethylene, polymer obtained has uniform particle diameter, narrow particle diameter distribution, and catalyst has high catalytic activity and good hydrogen response.

(57) 摘要

本发明提供了一种用于乙烯聚合的催化剂组分, 该催化剂组分的制备方法, 含该催化剂组分的催化剂, 和使用所述催化剂的乙烯聚合方法。所述的催化剂组分包含负载在无机氧化物载体上的镁复合物、至少一种钛化合物, 至少一种有机醇化合物和至少一种有机铝的反应产物, 所述的镁复合物是将卤化镁溶解在含有机环氧化合物和有机磷化合物的体系中形成的。本发明的催化剂非常适用于乙烯的淤浆聚合工艺, 所得聚合物的粒径均匀、粒径分布窄, 并且催化剂具有较高的催化活性和较好的氢调敏感性。

用于乙烯聚合的催化剂组分、其制备方法、包含该组分的催化剂

相关申请的交叉参考

本申请要求 2004 年 4 月 12 日提交的中国专利申请 No. 2004100311280 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催化剂组分,该催化剂组分的制备方法,包含该催化剂组分的催化剂,和使用所述催化剂的乙烯聚合方法。

技术背景

众所周知,含 Ti/Mg 复合物的催化剂体系在聚乙烯的工业化生产中占主导地位,其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,很容易产生较细的聚合物粒子,这种细粉在后处理过程中易产生静电、造成“扬尘”现象,有时易结块,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主催化剂组分。

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主催化剂组分颗粒。所述主催化剂组分与助催化剂组分接触形成催化剂。例如中国专利 CN1099041A

(US5459116)、CN1229092(US6617278B1)、CN85100997(US4784983)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,其稳定性的控制比较困难,而且由于大量液态钛化合物的使用,给回收系统和环保方面带来很大问题,催化剂成本较高。有时催化剂的氢调敏感性和催化活性还不令人满意。同时,所得聚合物的颗粒分布较宽,粒径分布较难控制。

第二种是将催化剂活性组分直接负载于惰性载体,如二氧化硅等之上。由于二氧化硅的颗粒直径容易控制,而且颗粒形态较好,因此可得到颗粒均匀的催化剂粒子。但由于载体上活性组分的负载量受到限制,因此这种方法制得的催化剂中钛含量较低,聚合活性不高。例如:在专利 CN1268520 中,以氯化镁、二氧化硅为载体,四氯化钛为活性组分,催化剂的制备方法如下:将 $MgCl_2$ 在 THF 中与 $TiCl_4$ 反应,再与经烷基铝处理过的 SiO_2 混合,除去 THF 后制得主催化剂组分。在用于乙烯聚合时,由于催化剂中的钛含量较低,因此聚合活性较低。因此,这种催化剂体系虽然可用于乙烯的气相流化床聚合工艺,但由于较低的催化活性,在乙烯的淤浆聚合工艺中应用是不利的。

同时,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和较好的颗粒分布外,还要求催化剂应具有较好的氢调敏感性,即很容易通过聚合过程中氢分压来调节最终聚合物的熔融指数,以得到不同商业牌号的聚乙烯树脂。而上述的催化剂体系的氢调敏感性还不令人满意。

因此,非常需要提供一种适用于乙烯的淤浆聚合工艺,催化活性高、粒径分布窄,并且具有较好的氢调敏感性的催化剂。

发明概述

本发明的一个目的是提供一种用于乙烯聚合的催化剂组分,其包

含负载在无机氧化物载体上的镁复合物、至少一种钛化合物，至少一种有机醇化合物和至少一种有机铝的反应产物；

其中所述的镁复合物是将卤化镁溶解在含有机环氧化合物和有机磷化合物的溶剂体系中形成的，

所述的有机醇化合物是碳原子数为 1-10 的直链、支链或环烷基的醇，

所述的有机铝化合物的通式为 AlR^nX^{3-n} ，式中 R 彼此独立地为氢，碳原子数为 1~20 的烃基， X^1 彼此独立地为卤素，n 为 $0 < n \leq 3$ 的数；

所述的钛化合物通式为 $Ti(OR^2)_aX^2_b$ ，式中 R^2 独立地为 $C_1 \sim C_{14}$ 的脂族烃基或芳族烃基， X^2 独立地为卤素，a 是 0-4 的整数，b 是 1 至 4 的整数， $a+b=3$ 或 4。

本发明的另一个目的是提供本发明催化剂组分的制备方法，包括

(i) 将卤化镁溶解于含有机环氧化合物和有机磷化合物的溶剂体系中，形成均匀溶液；在形成溶液的过程中或溶液形成后加入有机醇化合物；在溶液形成后加入有机铝化合物，有机醇化合物和有机铝化合物可同时加入也可分别加入；和

(ii) 在无机氧化物载体存在下，较低的温度下，将上述溶液与钛化合物进行接触反应，无机氧化物载体可在溶液与钛化合物进行接触之前或之后加入，并将混合物缓慢升温至 $60^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ ，固体物逐渐析出在载体上，得到本发明的催化剂组分。

本发明的又一个目的是提供一种用于乙烯聚合的催化剂，包括以下物质反应的产物：

(a) 本发明的固体催化剂组分；

(b) 至少一种通式为 AlR^nX^{3-n} 的有机铝化合物，式中 R^3 独立地为氢、碳原子数为 1~20 的烃基， X^3 独立地为卤素，n 为 $0 < n \leq 3$ 的数。

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 C_{3-20} α -烯烃或乙烯基芳香单体与本发明的催化剂接触。

发明详述

本发明提供了一种用于乙烯聚合的催化剂组分,包含负载在无机氧化物载体上的镁复合物、至少一种钛化合物,至少一种有机醇化合物和至少一种有机铝的反应产物;

其中所述的镁复合物是将卤化镁溶解在含有机环氧化合物和有机磷化合物的溶剂体系中得到的,

所述的有机醇化合物是碳原子数为 1-10 的直链、支链或环烷基的醇,

所述的有机铝化合物的通式为 $AlR_n^1X_{3-n}^1$, 式中 R^1 独立地为氢, 碳原子数为 1~20 的烃基, X^1 独立地为卤素, n 为 $0 < n \leq 3$ 的数,

所述的钛化合物通式为 $Ti(OR^2)_aX_b^2$, 式中 R^2 独立地为 $C_1 \sim C_{14}$ 的脂族烃基或芳族烃基, X^2 独立地为卤素, a 是 0-4 的整数, b 是 1 至 4 的整数, $a+b=3$ 或 4。

在本申请中,术语“聚合”包括均聚和共聚。在本申请中,术语“聚合物”包括均聚物、共聚物和三元共聚物。

在本申请中,术语“催化剂组分”是指主催化剂组分或前催化剂,其与助催化剂组分一起形成用于乙烯聚合的催化剂。

本领域中通常用作催化剂载体的无机氧化物都适合用作本发明的乙烯聚合催化剂组分中的载体,但优选的是硅、铝、钛、铬和锆氧化物或它们的混合物,最优选二氧化硅材料、三氧化铝材料或它们的混合物。一般地,二氧化硅载体的形态呈球形,其平均粒径为 1-50 μm , 优选 5-30 μm 。其表面积通常 $\geq 200 m^2/g$, 优选 $\geq 250 m^2/g$ 。平均孔隙度优选为 1.4-1.8 ml/g。这种载体物质应是干燥的,即不

含吸附水的，优选在使用前将其在 $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 下进行活化，或者或任选地采用烷基铝进行活化处理。

本发明所述的镁复合物是将二卤化镁溶解在含有机环氧化合物和有机磷化合物的溶剂体系中形成的复合物。通常这种复合物应是一均匀透明的溶液。

其中所述的卤化镁选自二卤化镁、二卤化镁的水或醇的络合物、二卤化镁分子式中其中一个或两个卤原子被烃基或卤烃氧基所置换的衍生物。具体的化合物如：二氯化镁、二溴化镁、氯化苯氧基镁、氯化异丙氧基镁、氯化丁氧基镁等，其中优选二氯化镁。所述卤化镁化合物可以单独或混合使用。

溶剂体系中所述的有机环氧化合物选自碳原子数在2~8的脂肪族烯烃、二烯烃或卤代脂肪族烯烃或二烯烃的氧化物、缩水甘油醚和内醚中的至少一种。例如但不限于：环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、丁二烯氧化物，丁二烯双氧化物、环氧氯丙烷、甲基缩水甘油醚、二缩水甘油醚。

溶剂体系中所述的有机磷化合物为正磷酸或亚磷酸的烃基酯或卤代烃基酯中的至少一种。具体如：正磷酸三甲酯、正磷酸三乙酯、正磷酸三丁酯、正磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯或亚磷酸苯甲酯。其中以每摩尔卤化镁计，有机环氧化合物用量为0.2-10mol，优选0.5~4mol；有机磷化合物用量为0.1~10mol，优选0.2~4mol。

为了使溶解更加充分，在该溶剂体系中可任选地加入惰性稀释剂。通常这种惰性稀释剂可以是芳烃类化合物或烷烃类化合物，只要它们有助于卤化镁的溶解。芳烃类化合物的实例包括苯、甲苯、二甲苯、一氯代苯、二氯代苯、三氯代苯、一氯甲苯及其衍生物；烷烃的实例包括3~20个碳的直链烷烃、支链烷烃或环烷烃，如丁烷，戊烷，己烷，环己烷，庚烷等。上述的惰性稀释剂可单独使用，

也可组合使用。如果使用的话，惰性稀释剂的量不是特别重要，但是该量可以是 0.2-10 升/摩尔卤化镁。

有用的有机醇化合物包括碳原子数为 1-10 的直链、支链或环烷基的醇，例如：甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、丙三醇，己醇，2-甲基戊醇，2-乙基丁醇，正庚醇，2-乙基己醇，正辛醇，癸醇，环己醇，甲基环己醇；优选乙醇、丁醇、2-乙基己醇、丙三醇。

所述的有机铝化合物的通式为 $AlR_n^1X_{3-n}^1$ ，式中 R^1 独立地为氢或碳原子数为 1~20 的烃基，特别是烷基、芳烷基或芳基； X^1 独立地为卤素，特别是氯和溴； n 为 $0 < n \leq 3$ 的数。其中优选 n 不等于 3。具体化合物如：三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝、二氯乙基铝等烷基铝卤化物，其中优选烷基铝的卤化物，优以一氯二乙基铝为最好。

所述的钛化合物通式为 $Ti(OR^2)_aX_b^2$ ，式中 R^2 独立地为 $C_1 \sim C_{14}$ 的脂族烃基或芳族烃基， X^2 独立地为卤素， a 是 0-4 的整数， b 是 1 至 4 的整数， $a+b=3$ 或 4。优选四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三乙氧基钛、三氯化钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛中的一种或其混合物。

在本发明上述的催化剂组分中，钛含量一般为 1.0-8.0%重量，镁含量一般为 5.0-20%重量，和氯含量一般为 20-70%重量，以催化剂组分重量计。

本发明上述的催化剂组分可采用以下的方法制备：

(i) 将卤化镁溶解于含有机环氧化合物和有机磷化合物的溶剂体系中，优选地在溶剂体系中加入惰性稀释剂，形成均匀溶液，溶解温度：50-90℃；在形成溶液的过程中或溶液形成后加入有机醇化合物；在溶液形成后加入有机铝化合物，有机醇化合物和有机铝化

合物可同时加入也可分别加入，优选先加入有机醇化合物，反应一定的时间；

(ii) 在无机氧化物载体存在下，较低的温度下，优选 -40°C - 20°C 内，将上述溶液与钛化合物进行接触反应，无机氧化物载体可在溶液与钛化合物进行接触之前或之后加入，并将混合物缓慢升温至 60°C - 100°C ，固体物逐渐析出在载体上，反应一定的时间后，除去未反应物和溶剂，并采用惰性稀释剂洗涤，得到本发明的催化剂组分。

在制备本发明所述的用于乙烯聚合的催化剂组分的方法中，以每摩尔卤化镁计，有机醇化合物用量为0.1~10摩尔，优选1~4摩尔；有机铝化合物用量为0.05~5摩尔，优选0.1~0.5摩尔。钛化合物用量为1~15摩尔，优选2~10摩尔。无机氧化物载体用量为10~200g，优选为30~80g。

本发明还提供了一种用于乙烯的均聚合反应或乙烯与其它 C_{3-20} α -烯烃或乙烯基芳香单体的共聚合反应的催化剂，其中的 C_{3-20} α -烯烃包括丙烯、丁烯-1、4-甲基戊烯-1、己烯-1、辛烯-1，乙烯基芳香单体包括苯乙烯、甲基苯乙烯等；该催化剂包含：(1) 上述的本发明的催化剂组分与(2) 至少一种通式为 $\text{AlR}^3_n\text{X}^{3-n}$ 的有机铝化合物的反应产物，式中 R^3 独立地为氢、碳原子数为1~20的烃基，特别是烷基、芳烷基、芳基； X^3 独立地为卤素，特别是氯和溴； n 为 $0 < n \leq 3$ 的数。具体的有机铝化合物如：三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三辛基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝、二氯乙基铝等烷基铝卤化物，其中优选三烷基铝化合物，优选三乙基铝、三异丁基铝为好。其中组份(2)中铝与组分(1)中钛的摩尔比为5~500，优选20~200。

本发明的再一个方面涉及一种乙烯聚合方法，包括在聚合条件

下,使乙烯和任选的 C_{3-20} α -烯烃或乙烯基芳香单体与本发明的催化剂接触。

聚合时可采用淤浆聚合,也可以采用气相聚合。

可用于本发明聚合方法的液相聚合介质包括:己烷、庚烷、环己烷、石脑油、抽余油、加氢汽油、煤油、苯、甲苯、二甲苯等饱和脂肪烃或芳香烃等惰性溶剂。聚合前可以先进行预聚合,聚合方式可以采用间歇式、半连续式或连续式。

聚合温度为 $0\sim 150^{\circ}\text{C}$,以 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 为好。

为了调节最终聚合物的分子量,采用氢气作分子量调节剂。

具体实施方式

下面以实施例来说明本发明,但并非限制发明范围。

实施例 1

(1) 催化剂组分的制备:在经过高纯氮气充分置换过的反应器中,依次加入 4.0g 二氯化镁,经分子筛处理过的甲苯 100ml、环氧氯丙烷 3.0ml、磷酸三丁酯 2.8 ml、乙醇 6.4ml,搅拌下升温至 80°C ,当固体完全溶解形成均一的溶液后 80°C 条件下反应 0.5 小时。降温至 30°C ,滴加 4.8ml 浓度为 2.2M 的一氯二乙基铝己烷溶液,并在 30°C 维持反应 1 小时。加入经干燥处理的二氧化硅(2212 级,得自 GRACE 公司,使用前在 600°C 干燥 4 小时) 2.5g,将该体系冷却至 -25°C ,缓慢滴加 40ml 四氯化钛,然后缓慢升温至 80°C ,反应 2 小时。停止搅拌,静置,悬浮液很快分层,抽除上层清液,甲苯洗涤两遍、己烷洗涤四遍,高纯氮气吹干,得到流动性好、粒径分布窄的固体催化剂组分。其中 Ti 含量为 6.21%,Mg 含量为 10.38%,Cl 含量为 43.52%,乙氧基含量为 4.7%,Al 含量为 0.19%,Si 含量为 4.85%,磷含量为 4.75%。(均为重量含量)

(2) 乙烯聚合

容积为 2L 的不锈钢反应釜, 经高纯氮气充分置换后, 加入己烷 1L, 浓度 1M 的三乙基铝己烷溶液 1.0ml, 加入上述制备的固体催化剂组分 (含 0.25 毫克钛), 升温至 75℃, 通入氢气使釜内压力达到 0.28MPa (表压), 再通入乙烯使釜内总压达到 0.73MPa (表压), 在 80℃ 条件下聚合 2 小时, 聚合结果见表 1, 表 2。

实施例 2

(1) 催化剂组分的合成同实施例 1。只是乙醇用量由 6.4ml 改为 5.9ml。

(2) 乙烯聚合同实施例 1。聚合结果见表 1。

实施例 3

(1) 催化剂组分的合成同实施例 2。只是一氯二乙基铝溶液用量由 4.8ml 改为 4.4ml。

(2) 乙烯聚合同实施例 1。聚合结果见表 1。

实施例 4

(1) 催化剂组分的合成同实施例 2。只是一氯二乙基铝溶液用量改为 3.8ml。

(2) 乙烯聚合同实施例 1。聚合结果见表 1。

实施例 5

(1) 催化剂组分的合成同实施例 1。只是一氯二乙基铝溶液改为浓度为 1.0M 的三乙基铝己烷溶液 4.6ml。

(2) 乙烯聚合同实施例 1。聚合结果见表 1。

实施例 6

(1) 催化剂组分的合成同实施例 1。只是乙醇用量改为 9.8ml。

(2) 乙烯聚合同实施例 1。聚合结果见表 1。

实施例 7

(1) 催化剂组分的合成同实施例 1。

(2) 乙烯聚合同实施例 1, 只是氢气 / 乙烯压力比为

0.18MPa/0.55MPa。聚合结果见表 2。

实施例 8

(1) 催化剂组分的合成同实施例 1。

(2) 乙烯聚合同实施例 1，只是氢气/乙烯压力比为 0.38MPa/0.35MPa。聚合结果见表 2。

实施例 9

(1) 催化剂组分的合成同实施例 1。

(2) 乙烯聚合同实施例 1，只是氢气/乙烯压力比为 0.45MPa/0.28MPa。聚合结果见表 2。

实施例 10

(1) 催化剂组分的合成同实施例 1。

(2) 乙烯聚合同实施例 1，只是氢气/乙烯压力比为 0.58MPa/0.15MPa。聚合结果见表 2。

对比例 1

(1) 催化剂组分的合成同实施例 1。只是不加一氯二乙基铝。

(2) 乙烯聚合同实施例 1。聚合结果见表 1。

对比例 2

(1) 催化剂组分的合成按 CN1229092 实施例 1 所述方法制备。

在经高纯氮气充分置换的反应器中，依次加入 0.042mol 无水 $MgCl_2$ (约 4g)、60ml 甲苯、0.032mol 环氧氯丙烷、0.022mol 磷酸三丁酯、0.017mol 乙醇，搅拌下升温至 80℃，并维持 15 分钟固体完全溶解，形成均匀溶液，然后加入邻苯二甲酸酐 0.0074mol，再维持 1 小时，将该溶液冷却至 -25℃，再将 0.5mol 四氯化钛 (约 55ml) 滴入其内，然后缓慢升温至 80℃，反应 3 小时，过滤后分别用甲苯和己烷洗涤 3 次，真空干燥，得到固体催化剂。

(2) 乙烯聚合条件同实施例 1，聚合结果见表 1。

从表 1 和表 2 的聚合数据可以看出,在同样的聚合条件下,本发明的催化剂可得到更高熔融指数的聚乙烯树脂,而且通过调节聚合过程中的氢分压,可以很容易地得到不同熔融指数的树脂,即熔融指数随氢分压的变化非常明显。而且由于在本发明的催化剂中引入了无机氧化物载体,因此所得聚合物的粒径分布要窄于对比例 2(以苯酐作为析出剂),在所得的聚合物中过粗或过细的粒子均较少。

表 1

编号	C ₂ H ₅ OH ml	Et ₂ AlCl ml	Et ₃ Al ml	二氧化硅 g	活性 gPE/gcat	BD g/cm ³	MI _{2.16} g/10min	粒径分布(目)							
								<20	20-40	40-60	60-80	80-100	100-14	140-20	>200
											0	0			
实施例 1	6.4	4.8		2.5	40020	0.31	0.34	3.7	17.4	54.1	13.9	5.0	3.5	1.6	0.7
实施例 2	5.9	4.8		2.5	37113	0.32	0.28	5.9	70.0	11.8	4.9	3.3	2.4	1.3	0.6
实施例 3	5.9	4.4		2.5	42373	0.31	0.24	9.7	16.9	27.8	28.9	9.3	5.9	1.1	0.7
实施例 4	5.9	3.8		2.5	41071	0.33		2.2	25.3	59.3	9.1	1.8	1.2	0.9	0.3
实施例 5	6.4		4.6	2.5	20300	0.32	0.22	0.45	15.0	69.7	6.9	2.4	2.2	2.2	1.22
实施例 6	9.8	6.4		2.5	25800	0.33									
对比例 1	6.4			2.5	34640	0.32	0.18								
对比例 2				0	21100	0.31	0.19	12.3	22.5	25.2	16.9	12.1	8.4	5.7	1.9

表 2

编号	H_2/C_2	活性	$MI_{2.16}$
	MPa/MPa	gPE/gcat	g/10min
实施例 1	0.28/0.45	40020	0.34
实施例 7	0.18/0.55	51680	0.05
实施例 8	0.38/0.35	23330	0.85
实施例 9	0.45/0.28	15810	2.69
实施例 10	0.58/0.15	6860	25.05

权利要求

1. 一种用于乙烯聚合的催化剂组分，包含负载在无机氧化物载体上的镁复合物、至少一种钛化合物，至少一种有机醇化合物和至少一种有机铝的反应产物；

其中所述的镁复合物是将卤化镁溶解在含有机环氧化合物和有机磷化合物的溶剂体系中形成的，

所述的有机醇化合物是碳原子数为 1-10 的直链、支链或环烷基的醇，

所述的有机铝化合物的通式为 $AlR^1_nX^{1}_{3-n}$ ，式中 R^1 独立地为氢，碳原子数为 1~20 的烃基， X^1 独立地为卤素， n 为 $0 < n \leq 3$ 的数；

所述的钛化合物通式为 $Ti(OR^2)_aX^2_b$ ，式中 R^2 独立地为 $C_1 \sim C_{14}$ 的脂族烃基或芳族烃基， X^2 独立地为卤素， a 是 0-4 的整数， b 是 1 至 4 的整数， $a+b=3$ 或 4。

2. 根据权利要求 1 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分，其中在镁复合物的制备中使用的有机环氧化合物选自碳原子数在 2~8 的脂肪族烯烃、二烯烃或卤代脂肪族烯烃或二烯烃的氧化物、缩水甘油醚中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分，其中在镁复合物的制备中使用的有机磷化合物为正磷酸或亚磷酸的烃基酯或卤代烃基酯。

4. 根据权利要求 1 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分，其中在镁复合物的制备中，以每摩尔卤化镁计，有机环氧化合物用量为 0.2~10mol，有机磷化合物用量为 0.1~10mol。

5. 根据权利要求 1 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分，其中无机氧化物载体是二氧化硅。

6. 根据权利要求 1 所述的用于乙烯聚合的催化剂组分, 其中钛含量为 1.0~8.0%重量, 镁含量为 5.0~20%重量, 和氯含量为 20~70%重量, 以催化剂组分重量计。
7. 制备权利要求 1-6 中任意一项所述的催化剂组分的方法, 包括:
 - (i) 将卤化镁溶解于含有机环氧化合物和有机磷化合物的溶剂体系中, 形成均匀溶液; 在形成溶液的过程中或溶液形成后加入有机醇化合物; 在溶液形成后加入有机铝化合物, 有机醇化合物和有机铝化合物可同时加入也可分别加入;
 - (ii) 在无机氧化物载体存在下, 较低的温度下, 将上述溶液与钛化合物进行接触反应, 无机氧化物载体可在溶液与钛化合物进行接触之前或之后加入, 并将混合物缓慢升温至 60℃-100℃, 固体物逐渐析出在载体上, 得到所述的催化剂组分。
8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中以每摩尔卤化镁计, 有机醇化合物用量为 0.1~10 摩尔, 有机铝化合物用量为 0.05~5 摩尔, 钛化合物用量为 1~15 摩尔。
9. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中以每摩尔卤化镁计, 无机氧化物载体用量为 10~200g。
10. 权利要求 7 所述的方法, 其中溶剂体系中还包含惰性稀释剂。
11. 权利要求 7 所述的方法, 其中在步骤 (i) 中, 有机醇化合物在有机铝化合物之前加入。
12. 一种用于乙烯聚合的催化剂, 包括以下物质反应的产物:
 - (a) 权利要求 1-6 中任一项所述的固体催化剂组分;
 - (b) 至少一种通式为 $AlR^3_nX^{3-n}$ 的有机铝化合物, 式中 R^3 独立地为氢、碳原子数为 1~20 的烷基, X^3 独立地为卤素, n 为 $0 < n \leq 3$ 的数。
13. 权利要求 12 所述的催化剂, 其中有机铝化合物 (b) 为一种三

烷基铝化合物。

14. 权利要求 13 所述的催化剂，其中三烷基铝化合物选自三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三辛基铝。

15. 一种乙烯聚合方法，包括在聚合条件下，使乙烯和任选的 C_{3-20} α -烯烃或乙烯基芳香单体与权利要求 12-14 任意一项所述的催化剂接触。

16. 权利要求 15 的乙烯聚合方法，其中所述聚合是淤浆聚合。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2005/000469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C08F4/64 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)

IPC7 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)

WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1104220A (SHANGHAI CHEM INST MIN CHEM IND) 28. June 1995 (28.06.1995) See whole document	1-16
A	CN1229092A (CHINA PETRO-CHEM CORP BEIJING RES INS) 22. September 1999 (22.09.1999) See whole document	1-16
A	EP0752431A2 (FINA TECHNOLOGY INC) 8. January 1997 (08.01.1997) See whole document	1-16
A	EP0860452A1 (FINA TECHNOLOGY INC) 26. August 1998 (26.08.1998) See whole document	1-16
A	US5288933A (UNION CARBIDE CHEM&PLASTICS TECHNOLOGY) 22. February 1994 (22.02.1994) See whole document	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 12 August 2005 (12.08.2005)	Date of mailing of the international search report 25 · AUG 2005 (25 · 08 · 2005)
Name and mailing address of the ISA/CN The state Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 86-10-62010451	Authorized officer Telephone No. (86-10)62085549 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2005/000469

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN1104220A	28-6-1995	CN1041312C	23-12-1998
CN1229082A	22-9-1999	CN1086191C	12-6-2002
		WO9947568A1	23-9-1999
		BR9908977A	14-11-2000
		EP1083187A1	14-3-2001
		KR2001041937A	25-5-2001
		JP2002506893T T	5-3-2002
		US6617278B1	9-9-2003
EP0752431A2	8-1-1997	EP0752431A3	12-2-1997
		JP9100313A	15-4-1997
		JP10087719A	7-4-1998
		KR98020194A	25-6-1998
		CN1176258A	18-3-1998
		EP0752431B1	20-3-2002
		DE69619896E E	25-4-2002
		ES2172610T T3	1-10-2002
EP0860452A1	26-8-1998	US6635734B2	21-10-2003
		JP10251330A	22-9-1998
		US6323293B1	27-11-2001
		US2003060580A1	27-3-2003
US5288933A	22-2-1994	EP0566123A2	20-10-1993
		AU3691893A	21-10-1993
		BR9301546A	16-11-1993
		CA2094057A	17-10-1993
		AU653310B	22-9-1994
		EP0566123A3	13-7-1994
		EP0566123B1	2-1-1997
		CA2094057C	24-12-1996
		DE69307004E E	13-2-1997
		ES2096130T T3	1-3-1997

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2005/000469

A. 主题的分类

IPC7 C08F4/64 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)

IPC7 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))

WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI

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	CN1104220A (化学工业部上海化工研究院) 28.6 月 1995 (28.06.1995) 全文	1-16
A	CN1229092A (中国石油化工集团公司北京化工研究院) 22.9 月 1999 (22.09.1999) 全文	1-16
A	EP0752431A2 (弗纳技术股份有限公司) 8.1 月 1997 (08.01.1997) 全文	1-16
A	EP860452A1 (弗纳技术股份有限公司) 26.8 月 1998 (26.08.1998) 全文	1-16
A	US5288933A (联合碳化化学品及塑料技术公司) 22.2 月 1994 (22.02.1994) 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

“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, 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

12.8 月 2005 (12.08.2005)

国际检索报告邮寄日期

25.8 月 2005 (25.08.2005)

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)62085549

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2005/000469

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1104220A	28-6-1995	CN1041312C	23-12-1998
CN1229082A	22-9-1999	CN1086191C	12-6-2002
		WO9947568A1	23-9-1999
		BR9908977A	14-11-2000
		EP1083187A1	14-3-2001
		KR2001041937A	25-5-2001
		JP2002506893T T	5-3-2002
		US6617278B1	9-9-2003
EP0752431A2	8-1-1997	EP0752431A3	12-2-1997
		JP9100313A	15-4-1997
		JP10087719A	7-4-1998
		KR98020194A	25-6-1998
		CN1176258A	18-3-1998
		EP0752431B1	20-3-2002
		DE69619896E E	25-4-2002
		ES2172610T T3	1-10-2002
EP0860452A1	26-8-1998	US6635734B2	21-10-2003
		JP10251330A	22-9-1998
		US6323293B1	27-11-2001
		US2003060580A1	27-3-2003
US5288933A	22-2-1994	EP0566123A2	20-10-1993
		AU3691893A	21-10-1993
		BR9301546A	16-11-1993
		CA2094057A	17-10-1993
		AU653310B	22-9-1994
		EP0566123A3	13-7-1994
		EP0566123B1	2-1-1997
		CA2094057C	24-12-1996
		DE69307004E E	13-2-1997
		ES2096130T T3	1-3-1997