

# (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  
2007年7月12日 (12.07.2007)

PCT

(10) 国际公布号  
WO 2007/076639 A1

- (51) 国际专利分类号:  
C08F 4/64 (2006.01) C08F 210/00 (2006.01)  
C08F 10/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2006/000001
- (22) 国际申请日: 2006年1月4日 (04.01.2006)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 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)。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): 王志武(WANG, Zhiwu) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。谭忠(TAN, Zhong) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。郭正阳(GUO, Zhengyang) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。张凯(ZHANG, Kai) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。李天益(LI, Tianyi) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。肖军(XIAO, Jun) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。寇鹏(KOU, Peng) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。潘良(PAN, Liang) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。严立安(YAN, Li'an) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。李兴波(LI, Xingbo) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。徐慧娟(XU, Huijuan) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。崔海祥(CUI, Haixiang) [CN/CN]; 中国北京

[见续页]

(54) Title: CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION OR COPOLYMERIZATION, PREPARATION METHOD THEREOF, CATALYST CONTAINING SAID CATALYST COMPONENT AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种用于烯烃聚合或共聚合的催化剂组分、其制备方法、包含该催化剂组分的催化剂及其应用

(57) Abstract: A catalyst component for olefin polymerization or copolymerization, preparation method thereof, catalyst containing said catalyst component and the use thereof in the olefin polymerization or copolymerization. The inventive catalyst component contains magnesium, titanium, halogen, internal electron donor and alkoxy derived from surface modifier, wherein the content of said alkoxy derived from surface modifier is 0.01 to 3 by weight, based on the weight of catalyst component.

(57) 摘要:

本发明涉及一种用于烯烃聚合或共聚合的催化剂组分、其制备方法、包含该催化剂组分的催化剂及其在烯烃聚合或共聚合中的应用。本发明的催化剂组分包含镁、钛、卤素、内给电子体化合物和源自表面修饰剂的烷氧基，其中所述源自表面修饰剂的烷氧基的含量为0.01至3重量，基于催化剂组分重量计。



WO 2007/076639 A1



市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。王宇(WANG, Yu) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN)。杨岭(YANG, Ling) [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, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, 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 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 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。

所引用双字母代码及其它缩写符号, 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”。

# 一种用于烯烃聚合或共聚合的催化剂组分、其制备方法、包含该催化剂组分的催化剂及其应用

## 技术领域

本发明涉及一种用于烯烃聚合或共聚合的催化剂组分、其制备方法、包含该催化剂组分的催化剂及其在烯烃聚合或共聚合中的应用。

## 背景技术

负载的高活性 Ziegler-Natta 催化剂广泛用于烯烃聚合中。一种制备这样的高活性载体催化剂的常规方法是共析出法，其中将卤化镁溶解在一种溶剂体系中形成均匀溶液，再用卤化钛处理将活性卤化镁析出，并同时和/或随后将钛活性组分载负上去。专利 USP4,784,983 公开了一种用于烯烃聚合和共聚合的催化剂体系，该催化剂体系包括：(a)含 Ti 的固体催化剂组分，(b)烷基铝化合物，和(c)有机硅，其中(a)组分是由卤化镁溶于有机环氧化合物和有机磷化合物组成的溶剂混合物中形成均匀溶液，该溶液与四卤化钛或其衍生物混合，在选自有机酸酐、有机酸、醚和酮的助析出剂存在下，析出固体物；此固体物用多元羧酸酯处理，使其载附于固体物上，再用四卤化钛或其与惰性稀释剂的混合物处理分离的固体物而得到。该催化剂体系用于丙烯聚合时，催化剂活性较高，所得聚合物的等规度较高，表观密度大。

专利申请 CN1229092 公开了类似于 USP4,784,983 的催化剂制备方法，其中在卤化镁溶解形成均匀溶液这一步骤中，加入了乙醇对卤化镁进行改性，使得制备的催化剂在催化乙烯聚合时活性大幅度提高。但该催化剂不适合聚丙烯及乙丙共聚物的生产。

## 发明概述

本发明的一个目的是提供一种用于烯烃聚合或共聚合的催化剂

组分。

本发明的另一个目的是提供一种用于烯烃聚合或共聚合的催化剂。

本发明的另一个目的是提供本发明的烯烃聚合或共聚合催化剂组分的制备方法。

本发明的又一个目的是提供一种烯烃聚合或共聚合方法。

本发明的又一个目的是提供本发明的烯烃聚合或共聚合催化剂的应用。

本发明的催化剂用于丙烯聚合及乙丙共聚合时具有高催化活性和抗杂质性能；催化剂颗粒形态良好，颗粒分布窄，平均粒径在  $5\ \mu\text{m} \sim 35\ \mu\text{m}$  可调；适用于浆液法、本体法和气相法等多种聚合工艺；聚合物的分子量分布  $M_w/M_n$  较大，且聚合物颗粒形态良好，细粉少。本发明催化剂的优良的抗杂质性能可有效的降低树脂生产成本。本发明的催化剂特别适合于抗冲丙烯共聚物和 BOPP 膜树脂的生产。

#### 优选实施方案的详细描述

在第一方面，本发明涉及用于烯烃聚合或共聚合的催化剂组分，它包含镁、钛、卤素、内给电子体化合物和源自表面修饰剂的烷氧基，其中所述源自表面修饰剂的烷氧基的含量为大于 0 但小于 5% 重量，基于催化剂组分重量计。

在本发明中，术语“催化剂组分”是指主催化剂组分或前催化剂，其与助催化剂组分及任选的外给电子体一起组成本发明的用于烯烃聚合或共聚合的催化剂。

本发明的所述催化剂组分可以通过包括如下步骤的方法得到：

i) 将镁化合物溶解于有机环氧化合物、有机磷化合物以及任选的惰性稀释剂组成的溶剂混合物中，形成均匀溶液，

ii) 在助析出剂存在下，任选在至少一种内给电子体化合物存在

下，用钛化合物处理上述溶液，析出含镁和钛的固体沉淀物，

iii) 用至少一种表面修饰剂处理该固体沉淀物，并同时或随后再进一步负载上至少一种钛化合物和至少一种内电子给体，以得到一种处理过的固体沉淀物，和

iv) 用惰性稀释剂洗涤所述处理过的固体沉淀物，

其中表面修饰剂选自有机醇，助析出剂是选自有机酸酐、有机酸、醚和酮中的至少一种。

按照一个优选的实施方案，本发明的催化剂组分可如下制备：

(1) 在搅拌下将镁化合物溶解在有机环氧化合物、有机磷化合物和惰性稀释剂组成的溶剂混合物中，形成均匀溶液；在助析出剂存在下，在 $-30 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 温度下，最好为 $-30 \sim 5^{\circ}\text{C}$ ，将钛化合物滴入上述镁化合物的均匀溶液或将镁化合物的均匀溶液滴入钛化合物中，再将反应混合物升温至 $60 \sim 110^{\circ}\text{C}$ ，并在此温度下搅拌 $0.5 \sim 8$ 小时；滤去母液，用惰性稀释剂洗涤剩余固体，得到含镁和钛的固体物；(2) 将上述固体物悬浮在惰性稀释剂中，在 $-30 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 温度下，加入表面修饰剂及钛化合物，在搅拌下升温至 $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 范围内，加入内电子给体，内电子给体可以一次加入，也可以在不同的温度下分几次加入；在 $100 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 温度下继续反应 $0.5 \sim 8$ 小时，滤出液体，再用钛化合物及惰性稀释剂的混合物处理 $1 \sim 2$ 次，滤出液体，用惰性稀释剂洗涤固体物，制得含钛的固体催化剂组分。

用于本发明的所述的镁化合物选自二卤化镁，二卤化镁的水和醇的络合物，二卤化镁分子式中其中一个卤原子被烷基或羟氧基所置换的衍生物，及它们的混合物。上述的镁化合物的实例包括但不限于：二氯化镁、二溴化镁、二碘化镁，优选二氯化镁。

用于本发明的所述的有机环氧化合物是选自碳原子数在 $2 \sim 8$ 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。其实例包括但不限于：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。

用于本发明的所述的有机磷化合物选自正磷酸或亚磷酸的烷基酯或卤代烷基酯，例如但不限于：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、亚磷酸苯甲酯。

用于本发明的所述的助析剂选自有机酸、有机酸酐、有机醚、有机酮中的一种，或它们的混合物。例如但不限于：乙酸酐、邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、均苯四甲酸二酐、醋酸、丙酸、丁酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙酮、甲乙酮、二苯酮、甲醚、乙醚、丙醚、丁醚、戊醚。

本发明中使用的表面修饰剂选自有机醇，优选 1~8 个碳原子的直链醇或异构醇，例如：甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、辛醇、异辛醇或它们的混合物。

用于本发明的所述的钛化合物的通式为  $Ti(OR)_{4-n}X_n$ ，式中 R 为相同或不同的  $C_1 \sim C_{14}$  的脂族烷基或芳族烷基，X 为卤素，n 是 0 至 4 的整数。实例包括四氯化钛、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、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛和它们的混合物，优选四氯化钛。在上述制备方法的步骤 ii) 和 iii) 中使用的钛化合物可以相同或不同。

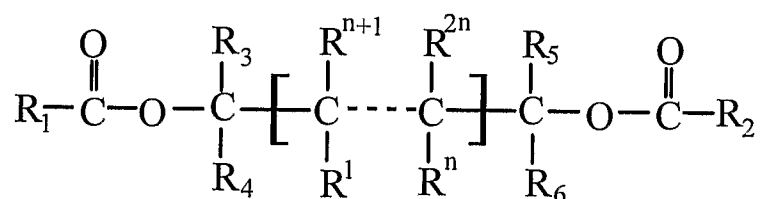
在本发明催化剂组分的制备中还须加入至少一种内给电子体化合物。内给电子体化合物在例如丙烯聚合催化剂中的应用是本领域公知的，并且这些通常使用的内给电子体化合物，例如多元羧酸、一元羧酸酯或多元羧酸酯、酸酐、酮、单醚或多醚和胺都可以应用于本发明。可用于本发明的内给电子体化合物的实例包括但不限于：

(i) 脂族或芳族的多元羧酸酯化合物，例如邻苯二甲酸酯、丙二酸酯、琥珀酸酯、戊二酸酯、己二酸酯、顺丁烯二酸酯、萘二羧

酸酯、偏苯三酸酯、连苯三酸酯、均苯四酸酯、新戊酸酯或碳酸酯。具体如：丙二酸二乙酯、丙二酸二丁酯、己二酸二丁酯、己二酸二乙酯、邻苯二甲酸酯二乙酯、邻苯二甲酸酯二异丁酯、邻苯二甲酸酯二正丁酯、邻苯二甲酸酯二异辛酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二正丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二甲基酯、2,2-二甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、顺丁烯二酸二乙酯、顺丁烯二酸二正丁酯、萘二羧酸二乙酯、萘二羧酸二丁酯、偏苯三酸三乙酯、偏苯三酸三丁酯、连苯三酸三乙酯、连苯三酸三丁酯、均苯四酸四乙酯、均苯四酸四丁酯等。

(ii) 多元醇酯类化合物，例如：

通式 (I) 所示的多元醇酯类化合物：

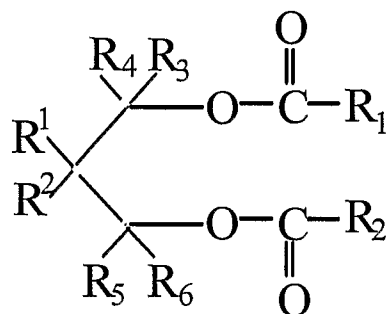


(I)

式中  $\text{R}_1$ - $\text{R}_6$ 、 $\text{R}^1$ - $\text{R}^{2n}$  基团为相同或不不同的氢、卤素或取代或未取代的直链或支链的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$  环烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$  单环或多环芳基、 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$  烷芳基、 $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$  芳烷基、 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$  烯烃基或  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$  酯基；但  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  不是氢， $\text{R}_3$ - $\text{R}_6$  及  $\text{R}^1$ - $\text{R}^{2n}$  基团上任意包含一个或几个杂原子作为碳或氢原子或两者的取代物，所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷或卤原子， $\text{R}_3$ - $\text{R}_6$  及  $\text{R}^1$ - $\text{R}^{2n}$  基团中的一个或多个可以连起来成环； $n$  为 0-10 的整数；

这类多元醇酯类化合物详细公开于 WO 03/068828 和 WO 03/068723，其相关内容引入本发明作为参考。

在上述的多元醇酯类化合物中，优选通式 (II) 所示的化合物：

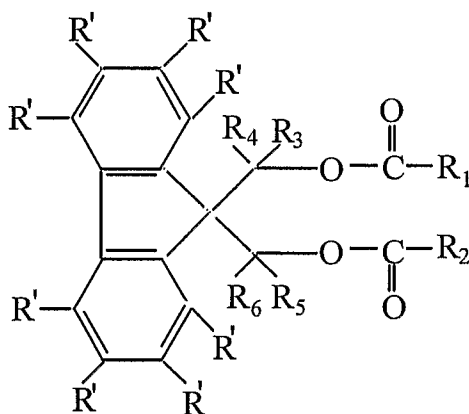


(II)

其中  $R_1-R_6$ 、 $R^1-R^2$  基团如通式 (I) 中的定义。

在通式 (I) 或通式 (II) 所示的多元醇酯类化合物中, 优选  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  不同时为氢, 且  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  中至少有一个基团选自卤素、 $C_1-C_{10}$  直链或支链的烷基、 $C_3-C_{10}$  环烷基、 $C_6-C_{10}$  芳基、 $C_7-C_{10}$  烷芳基或芳烷基。

另外, 通式 (I) 的化合物还包括通式 (III) 所示的化合物:



(III)

其中  $R_1-R_6$  基团如通式 (I) 中的定义;  $R'$  为相同或不不同的氢、卤原子、直链或支链的  $C_1-C_{20}$  烷基,  $C_3-C_{20}$  环烷基,  $C_6-C_{20}$  芳基,  $C_7-C_{20}$  烷芳基或  $C_7-C_{20}$  芳烷基。

上述的通式 (I)、(II) 和 (III) 所示的多元醇酯类化合物中, 优选  $R_1$  和  $R_2$  中至少有一个选自苯基、卤代的苯基、烷基苯基或卤代的烷基苯基。

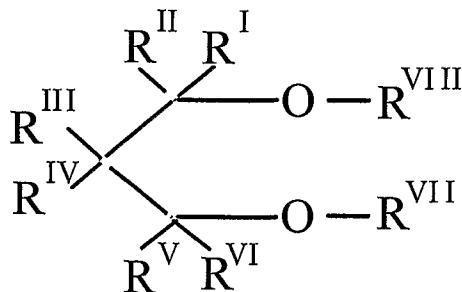
所述的多元醇酯类给电子体化合物的实例包括 1,3-戊二醇二苯



甲酸酯。

(iii) 二醚类化合物，例如

通式 (IV) 所示的 1,3-二醚类化合物：



(IV)

其中  $\text{R}^{\text{I}}$ 、 $\text{R}^{\text{II}}$ 、 $\text{R}^{\text{III}}$ 、 $\text{R}^{\text{IV}}$ 、 $\text{R}^{\text{V}}$  和  $\text{R}^{\text{VI}}$  彼此相同或不相同，选自氢、卤原子、直链或支链的  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$  环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  烷芳基、和  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  芳烷基，而  $\text{R}^{\text{VII}}$  和  $\text{R}^{\text{VIII}}$  可以相同或互不相同，选自直链或支链的  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$  环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  烷芳基和  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  芳烷基； $\text{R}^{\text{I}} - \text{R}^{\text{VI}}$  的基团间可键接成环。优选其中  $\text{R}^{\text{VII}}$  和  $\text{R}^{\text{VIII}}$  选自  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基的 1,3-二醚。这些 1,3-二醚化合物公开在中国专利 ZL89108368.5 和中国专利 CN11411285A 中，其相关内容引入本发明作为参考。

本发明中使用的术语“内给电子体化合物”不包括在本发明中用作表面修饰剂的醇。

用于本发明的所述的惰性稀释剂原则上没有限制，只要其不干涉所述方法的进行。但是优选采用烷烃溶剂如己烷、庚烷、辛烷、癸烷等，或芳烃溶剂如苯、甲苯、二甲苯等。在所述制备方法的各步骤中使用的所述惰性稀释剂可相同或不同。

本发明的催化剂组分的制备中，所述的各原料的用量以每摩尔镁化合物计，有机环氧化合物为 0.2~10 摩尔，以 0.5~4 摩尔为好；有机磷化合物为 0.1~3 摩尔，以 0.3~1 摩尔为好；助析出剂为 0.03~1 摩尔，以 0.05~0.4 摩尔为好；表面修饰剂为 0.005~15 摩尔，优

选 0.06 ~ 10 摩尔, 更优选 0.1 ~ 3 摩尔, 最优选 0.2 ~ 1.5 摩尔; 钛化合物为 0.5 ~ 20 摩尔, 以 1 ~ 15 摩尔为好; 电子给体化合物为 0.005 ~ 10 摩尔, 以 0.01 ~ 2 摩尔为好。

本发明的催化剂组分基本上具有如下组成: 钛 1 ~ 10wt%, 镁 10 ~ 20wt%, 卤素 40 ~ 70wt%, 电子给体化合物 5 ~ 25wt%, 源自表面修饰剂的烷氧基大于 0 但小于 5wt%, 和惰性稀释剂 0 ~ 10wt%, 基于催化剂组分的总重量计。

在本发明的催化剂组分中, 源自表面修饰剂的烷氧基的含量为大于 0 但小于 5%, 优选 0.01 ~ 3%, 更优选 0.02 ~ 2%, 更优选 0.05 至 1.5%, 最优选 0.1 至 1%。该烷氧基含量通过下文中描述的方法测定。本发明中使用的术语“源自表面修饰剂的烷氧基”不包括催化剂组分中包含的作为内给电子体的酯的烷氧基部分。

在第二方面, 本发明涉及用于烯烃聚合或共聚合的催化剂, 其包含以下组分:

- A) 本发明的催化剂组分;
- B) 有机铝化合物; 和
- C) 任选地, 外给电子体化合物。

用作本发明催化剂的组分 B 的所述的有机铝化合物具有通式  $AlR_nX_{3-n}$ , 式中 R 可以为氢或碳原子数为 1 ~ 20 的烷基, 特别是烷基、芳烷基、芳基; X 为卤素, 特别是氯或溴; n 为满足  $0 < n \leq 3$  的数。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, 其中以三乙基铝、三异丁基铝为好。

本发明的催化剂体系中, 组分 B 中铝与组分 A 中钛的摩尔比为 5 ~ 5000, 优选为 20 ~ 500。

本发明的催化剂体系中的任选的组分 C 可以是常规的外给电子

体化合物，例如有机硅化合物。所述有机硅化合物的通式为  $R_n Si(OR^1)_{4-n}$ ，式中  $n$  是 0 至 3 的整数， $R$  和  $R^1$  为同种或不同种的烷基，环烷基，芳基，卤化烷基等， $R$  也可以为卤素或氢原子。实例包括但不限于：三甲基甲氧基硅烷，三甲基乙氧基硅烷，三甲基苯氧基硅烷，二甲基二甲氧基硅烷，二甲基二乙氧基硅烷，甲基环己基二乙氧基硅烷，甲基环己基二甲氧基硅烷，二苯基二甲氧基硅烷，二苯基二乙氧基硅烷，苯基三乙氧基硅烷，苯基三甲氧基硅烷，乙烯基三甲氧基硅烷。根据不同烯烃种类和/或内给电子体种类，聚合时可以加入或不加入 C 组分。

本发明的催化剂可用于乙烯的聚合，以及乙烯与其它  $\alpha$ -烯烃，例如丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-戊烯、1-辛烯等的共聚合。本发明的催化剂还可用于丙烯的聚合，以及丙烯与其它  $\alpha$ -烯烃，例如乙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-戊烯、1-辛烯等的共聚合。本发明的催化剂特别适用于丙烯的均聚合，及丙烯和乙烯的共聚合。

因此，在第三方面，本发明涉及烯烃聚合或共聚合的方法，包括在聚合条件下，使乙烯或丙烯以及任选的  $\alpha$ -烯烃共聚单体与本发明的催化剂接触。

本发明的催化剂适用于淤浆聚合、本体聚合及气相聚合工艺。这些工艺以及聚合条件是本领域公知的。

在第四方面，本发明涉及本发明催化剂在烯烃聚合或共聚合中的应用。

在本发明中，由于所述至少一种表面修饰剂的使用和控制源自表面修饰剂的烷氧基的含量，催化剂性能有了较大改进。该催化剂用于丙烯聚合或乙丙共聚合时具有高催化活性和抗杂质性能，催化剂颗粒形态良好，颗粒分布窄，适用于浆液法、本体法和气相法等多种聚合工艺，聚合物的分子量分布  $M_w/M_n$  较大，且聚合物颗粒形

态良好，细粉少；其优良的抗杂质性能可有效的降低树脂生产成本；而且在用于乙丙共聚时催化剂的共聚性能十分优良，共聚物中乙烯的含量较高。该催化剂特别适合于抗冲丙烯共聚物和 BOPP 膜树脂的生产。

### 具体实施方式

下面给出的实施例是为了举例说明本发明，而不是对本发明进行限制。

源自表面修饰剂的烷氧基的含量的测试方法：

将催化剂组分粉末样品在去离子水溶液中分解，使得样品中的 OR 形成 ROH。然后用气相色谱法测定水相中的 ROH，由此得到 OR 含量。

具体操作方法：

将干燥的称样瓶用氮气置换后，称取样品 0.2g 左右（精确至 0.0001g），加内标物 0.003g（约 6ul，精确至 0.0001g），缓慢注入 4ml 去离子水，使催化剂分解（加水分解催化剂时会放热造压，所以一定要用手压紧瓶盖并把试样瓶置于盛有水的容器中，使迅速冷却），压紧瓶盖震荡 2-3min 后，静置 5min 以上，取水相 0.5ul，进色谱仪测定。

## 实施例 1

### 1、镁/钛固体物的制备

在经过高纯氮气重复置换的反应釜中，依次加入 6.5 公斤无水氯化镁、132.7 升甲苯、5.4 升环氧氯丙烷、16.9 升磷酸三丁酯。将反应混合物在搅拌转速 130rpm、温度为 60℃ 的条件下搅拌 2.5 小时，然后加入 1.89 公斤邻苯二甲酸酐，继续反应一小时。降温至 -28℃，滴加四氯化钛 56 升，逐渐升温至 85℃，恒温一小时。滤去母液，残

余固体物用甲苯和然后用己烷多次洗涤后干燥，得到含镁/钛的固体物 A。

## 2、固体钛催化剂组分的制备

将上述制备的固体物 A 悬浮于 93 升甲苯中，在 -10℃ 加入 1.4 升乙醇和 48 升四氯化钛，在搅拌下逐渐升温至 110℃，在升温过程中，在 20℃ 时加入 0.5 升邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)，在 80℃ 时加入 2.0 升邻苯二甲酸二正丁酯(DNBP)，然后在 110℃ 下恒温 1 小时，滤除液体后，加入四氯化钛 48 升，甲苯溶液 72 升，在 110℃ 恒温 2 小时，过滤后再重复处理一次。然后过滤掉液体，剩余固体产物用己烷洗涤 5 次，并经真空干燥，得到固体钛催化剂组分。其中钛含量为 2.58%(wt)，DNBP 含量为 7.63%(wt)，DIBP 含量为 2.49%(wt)，DEP 含量为 1.5%(wt)，乙氧基含量为 0.17%(wt)，催化剂的比表面积为 348 m<sup>2</sup>/g，孔容为 0.32 cm<sup>3</sup>/g，平均孔径为 3.78nm。

## 3、聚合反应 1

5 升不锈钢反应釜经氮气充分置换后，加入 5 毫升浓度为 0.5 摩尔/升的三乙基铝己烷溶液和 1 毫升浓度为 0.1 摩尔/升的甲基环己基二甲氧基硅烷(CHMMS)己烷溶液及上面制备的催化剂组分 10 毫克，然后加入 10 毫升己烷冲洗加料管线，再加入 1 升(标准状态下)氢气，和 2 升精制丙烯，升温至 70℃，在此温度下聚合反应 2 小时。反应结束后，将反应釜降温并停搅拌排出反应产物，经干燥得到 790 克白色聚合物。催化剂活性为 79000 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.46 克/厘米<sup>3</sup>，小于 80 目细粉含量为 0.5wt%，聚合物的分子量分布 Mw/Mn 为 6.0，MI 为 6.7g/10min。

## 4、聚合反应 2

5 升不锈钢反应釜经氮气充分置换后，加入 10 毫升浓度为 0.5 摩尔/升的三乙基铝己烷溶液和 5 毫升浓度为 0.1 摩尔/升的甲基环己基二甲氧基硅烷(CHMMS)己烷溶液及上面制备的催化剂组分 10 毫

克，然后加入 10 毫升己烷冲洗加料管线，再加入 5 升(标准状态下)氢气和 2 升精制丙烯，升温至 70℃，在此温度下聚合反应 1 小时。然后，将釜内压力(表压)降为 0，升温至 80℃，通混合气恒压 1.0 Mpa，在此条件下聚合反应 45 分钟。混合气中气体摩尔比为氢/乙烯/丙烯=0.005: 1.0: 1.25。然后回收聚合物产物。催化剂活性为 83500 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.38 克/厘米<sup>3</sup>，聚合物中乙烯含量为 14.7wt%，二甲苯可溶物为 21.1wt%。

## 实施例 2

### 1、镁/钛固体物的制备

在经过高纯氮气重复置换的反应釜中，依次加入 4.8 克无水氯化镁、93 毫升甲苯、4.0 毫升环氧氯丙烷、12.5 毫升磷酸三丁酯。在搅拌转速 450rpm、温度为 60℃的条件下，搅拌该混合物 2 小时。加入 1.4 克邻苯二甲酸酐，继续反应一小时。将反应混合物降温至-28℃。滴加四氯化钛 56 毫升，逐渐升温至 85℃，恒温一小时。滤去母液，将残余固体用甲苯及随后用己烷多次洗涤并干燥，得到含镁/钛的固体物 A。

### 2、固体钛催化剂组分的制备

将上述制备的固体物 A 悬浮于 72ml 甲苯中，在-10℃加入 1.7 毫升正丁醇和 48 毫升四氯化钛。在搅拌下将反应混合物逐渐升温至 110℃。在升温过程中，在 80℃加入 1.5 毫升 DNBP，110℃到温后恒温 1 小时。滤除液体后，将剩余固体物用四氯化钛 48 毫升和甲苯 72 毫升在 110℃处理 2 小时，过滤后再重复处理一次。然后，滤除液体后，将剩余固体物用己烷洗涤 5 次，并真空干燥得到固体钛催化剂组分。其中钛含量为 2.13%(wt)，DNBP 含量为 12.8%(wt)，丁氧基含量为 0.1%(wt)，催化剂的比表面积为 282.1m<sup>2</sup>/g，孔容为 0.27cm<sup>3</sup>/g，平均孔径为 3.79nm。

### 3、聚合反应 1

丙烯聚合条件同实施例 1 中聚合反应 1 所述，催化剂活性为 68000g 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.42 克/厘米<sup>3</sup>，小于 80 目细粉含量为 1.0wt%，聚合物的分子量分布 Mw/Mn 为 5.2，MI 为 7.2g/10min.。

### 4、聚合反应 2

聚合条件同实施例 1 中聚合反应 2 所述，催化剂活性为 73600 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.37 克/厘米<sup>3</sup>，聚合物中乙烯含量为 13.3wt%，二甲苯可溶物为 17.0wt%。

## 实施例 3

### 1、镁/钛固体物的制备

同实施例 2。

### 2、固体钛催化剂组分的制备

将上述制备的固体物 A 悬浮于 72ml 甲苯中，在 10℃加入 3.0 毫升异辛醇，降温至-10℃，加入 48 毫升四氯化钛。将反应混合物逐渐升温至 110℃，并在 80℃时加入 1.0 毫升 DIBP，110℃到温后恒温 1 小时。滤除液体后，剩余固体物用四氯化钛 48 毫升和甲苯 72 毫升在 110℃处理 2 小时，过滤后再重复处理一次。然后，在滤除液体后，剩余固体产物用己烷洗涤 5 次，并真空干燥，得到固体钛催化剂组分。其中钛含量为 2.34%(wt)，DIBP 含量为 10.57%(wt)，DIOP 含量为 0.8%(wt)，辛氧基含量为 0.1%(wt)，催化剂的比表面积为 273.6m<sup>2</sup>/g，孔容为 0.26cm<sup>3</sup>/g，平均孔径为 3.78nm。

### 3、聚合反应 1

丙烯聚合条件同实施例 1 中聚合反应 1 所述，催化剂活性为 62300 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.46 克/厘米<sup>3</sup>，小于 80 目细粉含量为 0.5wt%，聚合物的分子量分布 Mw/Mn 为 5.4，

MI 为 5.8g/10min..

#### 4、聚合反应 2

聚合条件同实施例 1 中聚合反应 2 所述，催化剂活性为 55900 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.35 克/厘米<sup>3</sup>，聚合物中乙烯含量为 16.4wt%，二甲苯可溶物为 21.2wt%。

### 实施例 4

#### 1、镁/钛固体物的制备

同实施例 2。

#### 2、固体钛催化剂组分的制备

将上述制备的固体物 A 悬浮于 72ml 甲苯中，在 0℃加入 2.5 毫升异辛醇和 48 升四氯化钛。将反应混合物逐渐升温至 110℃，并在 80℃时加入 1.0 毫升邻苯二甲酸二正丁酯 (DNBP)，110℃到温后恒温 1 小时。滤除液体后，将剩余固体物用四氯化钛 48 毫升和甲苯 72 毫升在 110℃处理 2 小时，过滤后再重复处理一次。然后，在滤除液体后，将剩余固体产物用己烷洗涤 5 次，并真空干燥，得到固体钛催化剂组分。其中钛含量为 2.36%(wt)，DNBP 含量为 9.75%(wt)，DIOP 含量为 0.65%(wt)，辛氧基含量为 0.12%(wt)，催化剂的比表面积为 245.3m<sup>2</sup>/g，孔容为 0.25cm<sup>3</sup>/g，平均孔径为 3.90nm。

#### 3、聚合反应 1

丙烯聚合条件同实施例 1 中聚合反应 1 所述，催化剂活性为 77600 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.46 克/厘米<sup>3</sup>，小于 80 目细粉含量为 0.3wt%，聚合物的分子量分布 Mw/Mn 为 5.1，MI 为 6.3g/10min..

#### 4、聚合反应 2

聚合条件同实施例 1 中聚合反应 2 所述，催化剂活性为 81400 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.38 克/厘米<sup>3</sup>，聚合物



中乙烯含量为 13.0wt%，二甲苯可溶物为 16.4wt%。

## 实施例 5

### 1、镁/钛固体物的制备

同实施例 1。

### 2、固体钛催化剂组分的制备

将上述制备的固体物 A 悬浮于 93 升甲苯中，在 -10℃ 加入 1.4 升乙醇。将反应混合物逐渐升温至 30℃，维持 30 分钟后降温至 -10℃，并加入 48 升四氯化钛。然后将反应混合物逐渐升温至 110℃，并在 80℃ 时加入 2.0 升邻苯二甲酸二正丁酯(DNBP)，110℃ 到温后恒温 1 小时。滤除液体后，将剩余固体物用四氯化钛 48 升和甲苯 72 升在 110℃ 处理 2 小时，过滤后再重复处理一次。然后，滤除液体，并将剩余固体产物用己烷洗涤 5 次，真空干燥，得到固体钛催化剂组分。其中钛含量为 2.56%(wt)，DNBP 含量为 8.64%(wt)，DEP 含量为 0.7%(wt)，乙氧基含量为 0.24%(wt)，催化剂的比表面积为 284.7m<sup>2</sup>/g，孔容为 0.27cm<sup>3</sup>/g，平均孔径为 3.53nm。

### 3、聚合反应 1

丙烯聚合条件同实施例 1 中聚合反应 1 所述，催化剂活性为 78000 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.47 克/厘米<sup>3</sup>，小于 80 目细粉含量为 0.5wt%，聚合物的分子量分布 Mw/Mn 为 5.3，MI 为 5.6g/10min.。

### 4、聚合反应 2

聚合条件同实施例 1 中聚合反应 2 所述，催化剂活性为 81600 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.38 克/厘米<sup>3</sup>，聚合物中乙烯含量为 14.5wt%，二甲苯可溶物为 19.3wt%。

## 实施例 6

### 1、镁/钛固体物的制备

同实施例 1。

### 2、固体钛催化剂组分的制备

将上述制备的固体物 A 悬浮于 93 升甲苯中，在 -10℃ 加入 1.4 升乙醇。。将反应混合物逐渐升温至 30℃，维持 30 分钟后降温至 -10℃，并加入 48 升四氯化钛。然后，将反应混合物逐渐升温至 110℃，并在 80℃ 时加入 1.7 升邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)，110℃ 到温后恒温 1 小时。滤除液体后，将剩余固体物用四氯化钛 48 升和甲苯 72 升在 110℃ 处理 2 小时，过滤后再重复处理一次。然后，在滤除液体后，将剩余固体产物用己烷洗涤 5 次，并真空干燥，得到固体钛催化剂组分。其中钛含量为 2.56%(wt)，DIBP 含量为 7.83%(wt)，DEP 含量为 3.2%(wt)，乙氧基含量为 0.15%(wt)，催化剂的比表面积为 297.6m<sup>2</sup>/g，孔容为 0.29cm<sup>3</sup>/g，平均孔径为 3.49nm。

### 3、聚合反应 1

丙烯聚合条件同实施例 1 中聚合反应 1 所述，催化剂活性为 74000 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.47 克/厘米<sup>3</sup>，小于 80 目细粉含量为 0.4wt%，聚合物的分子量分布 Mw/Mn 为 5.8，MI 为 5.8g/10min。。

### 4、聚合反应 2

聚合条件同实施例 1 中聚合反应 2 所述，催化剂活性为 63200 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.38 克/厘米<sup>3</sup>，聚合物中乙烯含量为 15.8wt%，二甲苯可溶物为 22.32wt%。

## 实施例 7

### 1、镁/钛固体物的制备

同实施例 1。

### 2、固体钛催化剂组分的制备

将上述制备的固体物 A 悬浮于 93 升甲苯中，在 -25℃ 加入 1.4 升乙醇。将反应混合物逐渐升温至 30℃，维持 30 分钟后降温至 -10℃，并加入 48 升四氯化钛。然后将反应混合物逐渐升温至 110℃，并在 40℃ 加入 4.5 升二苯甲酸 1,3-戊二醇酯，110℃ 到温后恒温 1 小时。滤除液体后，用四氯化钛 48 升和甲苯 72 升在 110℃ 恒温 2 小时，过滤后再重复处理一次。然后，在滤除液体后，将剩余固体产物用己烷洗涤 5 次，并真空干燥，得到固体钛催化剂组分。其中钛含量为 3.19%(wt)，二苯甲酸 1,3-戊二醇酯含量为 10.3wt%，乙氧基含量为 0.15%(wt)，催化剂的比表面积为 283.5m<sup>2</sup>/g，孔容为 0.27cm<sup>3</sup>/g，平均孔径为 3.65nm。

### 3、聚合反应 1

丙烯聚合条件同实施例 1 中聚合反应 1 所述，催化剂活性为 61500 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.44 克/厘米<sup>3</sup>，小于 80 目细粉含量为 0.4wt%，聚合物的分子量分布 Mw/Mn 为 8.5，MI 为 3.8g/10min.。

### 4、聚合反应 2

聚合条件同实施例 1 中聚合反应 2 所述，催化剂活性为 64800 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.37 克/厘米<sup>3</sup>，聚合物中乙烯含量为 14.9wt%，二甲苯可溶物为 18.62wt%。

## 实施例 8

### 1、镁/钛固体物的制备

同实施例 1。

### 2、固体钛催化剂组分的制备

将上述制备的固体物 A 悬浮于 93 升甲苯中，在 35℃ 加入 1.4 升乙醇。将反应混合物在该温度维持 30 分钟后加入 48 升四氯化钛，然后逐渐升温至 110℃，并在 40℃ 时加入 2.0 升邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)，110℃ 到温后恒温 1 小时。滤除液体后，剩余固体用四氯化

钛 48 升和甲苯 72 升在 110℃处理 2 小时，过滤后再重复处理一次。然后，滤除液体，剩余固体产物用己烷洗涤 5 次并真空干燥，得到固体钛催化剂组分。其中钛含量为 3.27%(wt)，DIBP 含量为 6.80%(wt)，DEP 含量为 2.1 %(wt)，乙氧基含量为 0.14%(wt)，催化剂的比表面积为 307.4m<sup>2</sup>/g，孔容为 0.29cm<sup>3</sup>/g，平均孔径为 4.09nm。

### 3、聚合反应 1

丙烯聚合条件同实施例 1 中聚合反应 1 所述，催化剂活性为 58000 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.45 克/厘米<sup>3</sup>，小于 80 目细粉含量为 0.4wt%，聚合物的分子量分布 Mw/Mn 为 5.6，MI 为 5.4g/10min.。

### 4、聚合反应 2

聚合条件同实施例 1 中聚合反应 2 所述，催化剂活性为 62100 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.39 克/厘米<sup>3</sup>，聚合物中乙烯含量为 13.7wt%，二甲苯可溶物为 16.86wt%。

## 实施例 9

### 1、镁/钛固体物的制备

同实施例 2。

### 2、固体钛催化剂组分的制备

将上述制备的固体物 A 悬浮于 72ml 甲苯中，在 -10℃加入 3.0 毫升乙醇和 48 毫升四氯化钛。将反应混合物逐渐升温至 110℃，在升温过程中，在 80℃加入 1.0 毫升 DIBP，110℃到温后恒温 1 小时。滤除液体后，剩余固体用四氯化钛 48 毫升和甲苯 72 毫升在 110℃处理 2 小时，过滤后再重复处理一次。然后，在滤除液体后，剩余固体产物用己烷洗涤 5 次并真空干燥，得到固体钛催化剂组分。其中钛含量为 2.85%(wt)，DIBP 含量为 11.5%(wt)，乙氧基含量为 1.3%(wt)，催化剂的比表面积为 321.5m<sup>2</sup>/g，孔容为 0.30cm<sup>3</sup>/g，平

均孔径为 3.62nm。

### 3、聚合反应 1

丙烯聚合条件同实施例 1 中聚合反应 1 所述，催化剂活性为 59400 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.43 克/厘米<sup>3</sup>，小于 80 目(0.18mm)细粉含量为 2.4wt%，聚合物的分子量分布 Mw/Mn 为 5.6，MI 为 5.7g/10min。

## 实施例 10

### 1、镁/钛固体物的制备

在经过高纯氮气重复置换的反应釜中，依次加入 4.8 克无水氯化镁、93 毫升甲苯、4.0 毫升环氧氯丙烷、12.5 毫升磷酸三丁酯。在搅拌转速 450rpm、温度为 60℃的条件下，搅拌该混合物 2 小时。然后加入 1.4 克邻苯二甲酸酐，继续反应一小时。将反应混合物降温至 -28℃，滴加四氯化钛 56 毫升，逐渐升温至 85℃，并在 80℃加入 DNBP0.5 毫升，在 85℃恒温一小时。滤去母液，剩余固体物用甲苯及随后用己烷多次洗涤后干燥，得到含镁/钛的固体物 A。

### 2、固体钛催化剂组分的制备

将上述制备的固体物 A 悬浮于 72ml 甲苯中，在 -10℃加入 1.0 毫升乙醇和 48 毫升四氯化钛。将反应混合物逐渐升温至 110℃，在升温过程中，在 80℃加入 1.0 毫升 DIBP，110℃到温后恒温 1 小时。滤除液体后，剩余固体用四氯化钛 48 毫升和甲苯 72 毫升在 110℃处理 2 小时，过滤后再重复处理一次。然后滤除液体后，剩余固体产物用己烷洗涤 5 次并真空干燥，得到固体钛催化剂组分。其中钛含量为 2.54%(wt)，DNBP 含量为 4.8%(wt)，DIBP 含量为 6.9%(wt)，DEP 含量为 1.3%(wt)，乙氧基含量为 0.20%(wt)，催化剂的比表面积为 305.4m<sup>2</sup>/g，孔容为 0.28cm<sup>3</sup>/g，平均孔径为 3.64nm。

### 3、聚合反应 1

丙烯聚合条件同实施例 1 中聚合反应 1 所述, 催化剂活性为 65000g 克聚丙烯/克催化剂组分, 聚合物堆积密度为 0.47 克/厘米<sup>3</sup>, 小于 80 目细粉含量为 0.6wt%, 聚合物的分子量分布 Mw/Mn 为 5.4, MI 为 6.9g/10min.。

#### 4、聚合反应 2

共聚合条件同实施例 1 中聚合反应 2 所述, 催化剂活性为 71500 克聚丙烯/克催化剂组分, 聚合物堆积密度为 0.39 克/厘米<sup>3</sup>, 聚合物中乙烯含量为 13.9wt%, 二甲苯可溶物为 16.8wt%。

### 实施例 11

#### 1、含镁和钛的固体物的制备

在经过高纯氮气重复置换的反应釜中, 依次加入 4.8 克无水氯化镁、93 毫升甲苯、8.0 毫升环氧氯丙烷、10.0 毫升磷酸三丁酯。在搅拌转速 450rpm、温度为 60℃的条件下, 搅拌该混合物 2 小时。然后加入 1.4 克邻苯二甲酸酐, 继续反应一小时, 降温至 -28℃。滴加四氯化钛 56 毫升, 逐渐升温至 85℃, 恒温一小时, 滤去母液, 经甲苯及然后经己烷多次洗涤后干燥, 得到含镁和钛的固体物 A。

#### 2、固体钛催化剂组分的制备

将上述制备的固体物 A 悬浮于 72ml 甲苯中, 在 -10℃加入 1.0 毫升乙醇和 48 毫升四氯化钛, 并将反应混合物在搅拌下逐渐升温至 110℃。在升温过程中, 在 80℃加入 1.5 毫升 DIBP。110℃到温后恒温 1 小时。滤除液体后, 剩余固体物用四氯化钛 48 毫升和甲苯 72 毫升在 110℃处理 2 小时, 过滤后再重复处理一次。然后滤除液体, 剩余固体产物用己烷洗涤 5 次并真空干燥, 得到固体钛催化剂组分。其中钛含量为 3.12%(wt), DIBP 含量为 15.7%(wt), DEP 含量为 0.4%(wt), 乙氧基含量为 0.18%(wt), 催化剂的比表面积为 295.4m<sup>2</sup>/g, 孔容为 0.28cm<sup>3</sup>/g, 平均孔径为 3.70nm。

#### 3、聚合反应 1

丙烯聚合条件同实施例 1 中聚合反应 1 中所述, 催化剂活性为 64000g 克聚丙烯/克催化剂组分, 聚合物堆积密度为 0.47 克/厘米<sup>3</sup>, 小于 80 目细粉含量为 0.7wt%, 聚合物的分子量分布 Mw/Mn 为 5.8, MI 为 6.4g/10min.。

## 实施例 12

### 1、含镁和钛的固体物的制备

同实施例 1。

### 2、固体钛催化剂组分的制备

将上述制备的固体物 A 悬浮于 93 升甲苯中, 在 -25℃ 加入 1.4 升乙醇。然后将反应混合物逐渐升温至 30℃, 维持 30 分钟后降温至 -10℃, 加入 48 升四氯化钛。将反应混合物逐渐升温至 110℃, 在 40℃ 加入 1.5 升邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP) 和 1.8 升苯甲酸乙酯 (EB), 110℃ 到温后恒温 1 小时。滤除液体后, 剩余固体物用四氯化钛 48 升和甲苯 72 升在 110℃ 处理 2 小时, 过滤后再重复处理一次。然后滤除液体, 剩余固体产物用己烷洗涤 5 次并真空干燥, 得到固体钛催化剂组分。其中钛含量为 2.1% (wt), DIBP 含量为 4.2% (wt), EB 含量为 2.0% (wt), DEP 含量为 0.8% (wt), 乙氧基含量为 0.13% (wt), 催化剂的比表面积为 304.3m<sup>2</sup>/g, 孔容为 0.29cm<sup>3</sup>/g, 平均孔径为 3.42nm。

### 3、聚合反应 1

丙烯聚合条件同实施例 1 中聚合反应 1 所述, 催化剂活性为 64300 克聚丙烯/克催化剂组分, 聚合物堆积密度为 0.44 克/厘米<sup>3</sup>, 小于 80 目细粉含量为 0.4wt%, 聚合物的分子量分布 Mw/Mn 为 6.3, MI 为 9.8g/10min.。

### 4、聚合反应 2

聚合条件同实施例 1 中聚合反应 2 所述, 催化剂活性为 73200

克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.36 克/厘米<sup>3</sup>，聚合物中乙烯含量为 14.5wt%，二甲苯可溶物为 18.5wt%。

### 比较例 1

#### 1、固体钛催化剂组分的制备

将 4.8 克无水氯化镁、93 毫升甲苯、4.0 毫升环氧氯丙烷、12.5 毫升磷酸三丁酯加入到已用高纯氮气彻底置换的反应釜内。将该混合物在搅拌转速 450rpm、温度为 60℃的条件下搅拌 2 小时，加入 1.4 克邻苯二甲酸酐，继续反应一小时。将混合物降温至 -28℃，滴加四氯化钛 56 毫升，逐渐升温至 85℃，并在 80℃加入 2.0 毫升 DNBP，85℃到温后恒温一小时。滤去母液，剩余固体用甲苯 60 毫升和四氯化钛 40 毫升在 110℃处理 2 小时，过滤后再重复处理一次。过滤后固体物用己烷 5 次洗涤后干燥，得到固体钛催化剂组分。其中钛含量为 1.9%(wt)，DNBP 含量为 12.50%(wt)，催化剂的比表面积为 180.5m<sup>2</sup>/g，孔容为 0.22cm<sup>3</sup>/g，平均孔径为 4.12nm，乙氧基含量为 0。

#### 2、聚合反应 1

丙烯聚合条件同实施例 1 中聚合反应 1 所述，催化剂活性为 55000 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.47 克/厘米<sup>3</sup>，小于 80 目细粉含量为 1.5wt%，聚合物的分子量分布 Mw/Mn 为 4.3，MI 为 4.5g/10min.。

#### 3、聚合反应 2

聚合条件同实施例 1 中聚合反应 2 所述，催化剂活性为 46200 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.35 克/厘米<sup>3</sup>，聚合物中乙烯含量为 9.5wt%，二甲苯可溶物为 13.8wt%。

### 比较例 2



### 1、镁/钛固体物的制备

同实施例 2。

### 2、固体钛催化剂组分的制备

将上述制备的固体物 A 悬浮于 72ml 甲苯中，在 -10℃ 加入 8.0 毫升乙醇和 48 毫升四氯化钛。将该混合物逐渐升温至 85℃，在升温过程中，在 80℃ 加入 1.0 毫升 DIBP，85℃ 到温后恒温 1 小时。然后滤掉液体，剩余固体产物用己烷洗涤 5 次，经真空干燥得到固体钛催化剂组分。其中钛含量为 4.32%(wt)，DIBP 含量为 13.5%(wt)，乙氧基含量为 5.5%(wt)，催化剂的比表面积为 170.6m<sup>2</sup>/g，孔容为 0.22cm<sup>3</sup>/g，平均孔径为 4.65nm。

### 3、聚合反应 1

丙烯聚合条件同实施例 1 中聚合反应 1 所述，催化剂活性为 36400 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为 0.43 克/厘米<sup>3</sup>，小于 80 目(0.18mm)细粉含量为 5.6wt%，聚合物的分子量分布 Mw/Mn 为 5.3，MI 为 6.2g/10min.。

### 比较例 3

#### 1、含钛固体催化剂组分的制备

将 4.8 克无水氯化镁、93 毫升甲苯、4.0 毫升环氧氯丙烷、12.5 毫升磷酸三丁酯、1 毫升乙醇加入到已用高纯氮气彻底置换的反应釜内。将该混合物在搅拌转速 450rpm、温度为 60℃ 的条件下搅拌 2 小时。加入 1.4 克邻苯二甲酸酐，继续反应一小时。降温至 -28℃，滴加四氯化钛 56 毫升。将反应混合物逐渐升温至 85℃，并在 80℃ 加入 2.0 毫升 DNBP，85℃ 到温后恒温一小时。滤去母液，加入甲苯 60 毫升和四氯化钛 40 毫升，110℃ 处理 2 小时，过滤后再重复处理一次。过滤掉液体，剩余固体产物用己烷 5 次洗涤后干燥，得到固体钛催化剂组分。其中钛含量为 3.56%(wt)，DNBP 含量为 12.20%(wt)，乙氧基 0.30%(wt)，催化剂的比表面积为 150.4m<sup>2</sup>/g，

孔容为  $0.21\text{cm}^3/\text{g}$ ，平均孔径为  $4.23\text{nm}$ 。

## 2、聚合反应 1

丙烯聚合条件同实施例 1，催化剂活性为 25300 克聚丙烯/克催化剂组分，聚合物堆积密度为  $0.43\text{克/厘米}^3$ ，小于 80 目( $0.18\text{mm}$ ) 细粉含量为 10.2wt%，聚合物的分子量分布  $M_w/M_n$  为 4.8，MI 为  $4.9\text{g}/10\text{min}.$ 。

## 权利要求

1. 一种用于烯烃聚合或共聚合的催化剂组分，它包含镁、钛、卤素、内给电子体化合物和源自选自醇的表面修饰剂的烷氧基，其中所述源自表面修饰剂的烷氧基的含量为 0.01 至 3%重量，基于催化剂组分重量计。
2. 一种用于烯烃聚合或共聚合的催化剂组分，它可通过包括如下步骤的方法得到：
  - i) 将镁化合物溶解于有机环氧化合物、有机磷化合物以及任选的惰性稀释剂组成的溶剂混合物中，形成均匀溶液，
  - ii) 在助析出剂存在下，任选在至少一种内电子给体存在下，用钛化合物处理上述溶液，析出含镁和钛的固体物沉淀物，
  - iii) 用至少一种表面修饰剂处理该固体物沉淀物，并同时或随后再进一步负载上至少一种钛化合物和至少一种内电子给体，以形成一种处理过的固体沉淀物，和
  - iv) 用惰性稀释剂洗涤该处理过的固体沉淀物，其中表面修饰剂选自有机醇，助析出剂是选自有机酸酐、有机酸、醚和酮中的至少一种，其中所述催化剂组分含有基于催化剂组分重量计 0.01 至 3%重量的源自所述表面修饰剂的烷氧基。
3. 权利要求 1 或 2 所述的催化剂组分，其中所述表面修饰剂选自 1~8 个碳原子的直链醇或异构醇。
4. 权利要求 1 或 2 所述的催化剂组分，其中所述表面修饰剂为甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、辛醇、异辛醇或它们的

混合物。

5. 权利要求 2 所述的催化剂组分,其中所述的镁化合物选自二卤化镁,二卤化镁的水和醇的络合物,二卤化镁分子式中其中一个卤原子被烃基或烃氧基所置换的衍生物,及它们的混合物;所述的钛化合物具有通式  $Ti(OR)_{4-n}X_n$ , 式中 R 为  $C_1 \sim C_{14}$  的脂族烃基或芳族烃基, X 为卤素, n 是 0 至 4 的整数。
6. 权利要求 5 所述的催化剂组分,其中所述的镁化合物是二氯化镁,和所述的钛化合物是四氯化钛。
7. 权利要求 2 所述的催化剂组分,其中所述的内电子给体化合物选自多元羧酸、一元羧酸酯或多元羧酸酯、酸酐、酮、单醚或多醚和胺。
8. 权利要求 7 所述的催化剂组分,其中所述的内电子给体化合物选自邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二正辛酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二正丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二甲基酯、2,2-二甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、己二酸二乙酯、己二酸二丁酯、癸二酸二乙酯、癸二酸二丁酯、顺丁烯二酸二乙酯、顺丁烯二酸二正丁酯、萘二羧酸二乙酯、萘二羧酸二丁酯、偏苯三酸三乙酯、偏苯三酸三丁酯、连苯三酸三乙酯、连苯三酸三丁酯、均苯四酸四乙酯、均苯四酸四丁酯、二苯甲酸 1,3-戊二酯、苯甲酸乙酯和它们的混合物。

9. 权利要求 2 所述的催化剂组分，其中所述的惰性稀释剂为己烷，庚烷，辛烷，癸烷，苯，甲苯，或二甲苯。
10. 权利要求 2 所述的催化剂组分，其中所述的表面修饰剂的用量为 0.06 ~ 10 摩尔，基于每摩尔镁化合物计。
11. 权利要求 2 所述的催化剂组分，其中所述的内电子给体化合物的用量为 0.01 ~ 2 摩尔，基于每摩尔镁化合物计。
12. 权利要求 1-11 中任何一项所述的催化剂组分，其中所述源自表面修饰剂的烷氧基的含量为 0.02 至 2% 重量，基于催化剂组分重量计。
13. 一种用于烯烃聚合或共聚合的催化剂组分，它包含镁、钛、氯、内给电子体化合物和源自选自 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 醇的表面修饰剂的 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷氧基，其中所述源自表面修饰剂的 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷氧基的含量为 0.01 至 3% 重量，基于催化剂组分重量计，该催化剂组分可通过包括如下步骤的方法得到：
- i) 将二氯化镁溶解于有机环氧化合物、有机磷化合物以及任选的惰性稀释剂组成的溶剂混合物中，形成均匀溶液，
  - ii) 在选自有机酸酐、有机酸、醚和酮中的至少一种助析出剂存在下，任选在至少一种内电子给体存在下，用四氯化钛处理上述溶液，析出含镁和钛的固体物沉淀物，
  - iii) 用至少一种所述表面修饰剂处理该固体物沉淀物，并同时或随后再进一步负载上四氯化钛和至少一种内电子给体，以形成处理过的固体沉淀物，和

iv) 用惰性稀释剂洗涤所述处理过的固体沉淀物。

14. 一种制备权利要求 1 或 2 所述的用于烯烃聚合或共聚合的催化剂组分的方法,包括如下步骤:

i) 将镁化合物溶解于有机环氧化合物、有机磷化合物以及任选的惰性稀释剂组成的溶剂混合物中, 形成均匀溶液,

ii) 在助析出剂存在下, 任选在至少一种内电子给体存在下, 用钛化合物处理上述溶液, 析出含镁和钛的固体物沉淀物,

iii) 用至少一种表面修饰剂处理该固体物沉淀物, 并同时或随后再进一步负载上至少一种钛化合物和至少一种内电子给体, 以形成一种处理过的固体沉淀物, 和

iv) 用惰性稀释剂洗涤该处理过的固体沉淀物, 其中表面修饰剂选自有机醇, 助析出剂是选自有机酸酐、有机酸、醚和酮中的至少一种。

15. 一种用于烯烃聚合或共聚合的催化剂, 它包含:

A) 权利要求 1-13 中任何一项所述的催化剂组分;

B) 有机铝化合物; 和

C) 任选地, 外给电子体化合物。

16. 一种烯烃聚合或共聚合的方法, 包括在聚合条件下, 使乙烯或丙烯以及任选的 $\alpha$ -烯烃共聚单体与权利要求 15 所述的催化剂接触。

17. 权利要求 16 所述的方法, 其在淤浆、本体或气相中进行。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2006/000001

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
See 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)  
C08F(2006.01) i  
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 magnesium Mg Titanium Ti halogen chlor+ electron donor  
alcohol alkoxy epoxy phosphorus ester


**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                 | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | CN1552743A (SINOPEC)<br>08.Dec 2004 (08.12.2004) See claims and examples                           | 1-17                  |
| X         | US4477587A (Stauffer Chemical Company)<br>16.Oct 1984 (16.10.1984) See claims and examples         | 1,3,4,12,15-17        |
| X         | US4814312A (Toa Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha)<br>21.Mar 1989 (21.03.1989) See claims and examples | 1,3,4,12,15-17        |
| A         | CN1176258A (FINA TECHNOLOGY INC)<br>18.Mar 1998 (18.03.1998) See whole document                    | 1-17                  |
| A         | CN1681853A (BASELL POLYOLEFINE ITAL SPA)<br>12.Oct 2005 (12.10.2005) See whole document            | 1-17                  |

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

|  |   |
|--|---|
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> |
|--|---|

|   |  |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search<br>12 Sep 2006 (12.09.2006) | Date of mailing of the international search report<br>19 OCT 2006 (19.10.2006) |
|---|--|

|  |  |
|--|--|
| Name and mailing address of the ISA/CN<br>The state Intellectual Property Office, the P.R.China<br>6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China<br>100088<br>86-10-62019451 | Authorized officer<br><br>Telephone No. (86-10)62085549 |
|--|--|

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

International application No.  
**PCT/CN2006/000001**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| CN1552743 A                            | 08-12-2004       | None                    |                  |
| US4477587 A                            | 16-10-1984       | EP0113936 A             | 25-07-1984       |
|  |                  | JP59115309 A            | 03-07-1984       |
|  |                  | BR8306962 A             | 24-07-1984       |
| US4814312 A                            | 21-03-1989       | EP0273693 A             | 06-07-1988       |
|  |                  | JP63264607 A            | 01-11-1988       |
|  |                  | US4950630 A             | 21-08-1990       |
|  |                  | JP2502106B2 B2          | 29-05-1996       |
| CN1176258 A                            | 18-03-1998       | EP0752431 A2            | 08-01-1997       |
|  |                  | EP0752431 A3            | 12-02-1997       |
|  |                  | JP9100313 A             | 15-04-1997       |
|  |                  | JP10087719 A            | 07-04-1998       |
|  |                  | KR98020194 A            | 25-06-1998       |
|  |                  | EP0752431 B1            | 20-03-2002       |
|  |                  | DE69619896E E           | 25-04-2002       |
|  |                  | ES2172610T T3           | 01-10-2002       |
| CN1681853A                             | 12-10-2005       | EP1539838 A1            | 15-06-2005       |
|  |                  | WO2004024785 A1         | 25-03-2004       |
|  |                  | AU2003255360 A1         | 30-04-2004       |



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2006/000001**

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 4/64 (2006.01) i

C08F 10/00 (2006.01) i

C08F 210/00 (2006.01) i

| <p><b>A. 主题的分类</b><br/>参见附加页<br/>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</p>   |  |   |      |                   |         |   |   |      |   |   |                |   |  |                |   |  |      |   |  |      |
|---|--|---|------|-------------------|---------|---|---|------|---|---|----------------|---|--|----------------|---|--|------|---|--|------|
| <p><b>B. 检索领域</b><br/>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)<br/><b>C08F (2006.01) i</b><br/>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p>   |  |   |      |                   |         |   |   |      |   |   |                |   |  |                |   |  |      |   |  |      |
| <p>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))<br/><b>WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI 镁 钛 卤素 氯 电子 给体 酯 醇 烷氧基 有机环氧 有机磷 magnesium Mg Titanium Ti halogen chlor+ electron donor alcohol alkoxy epoxy phosphorus ester</b></p>   |  |   |      |                   |         |   |   |      |   |   |                |   |  |                |   |  |      |   |  |      |
| <p><b>C. 相关文件</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN1552743A (中国石油化工股份有限公司北京化工研究院)<br/>08.12 月 2004 (08.12.2004) 见权利要求及实施例</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US4477587A (Stauffer Chemical Company)<br/>16.10 月 1984 (16.10.1984) 见权利要求及实施例</td> <td>1,3,4,12,15-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US4814312A (Toa Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha)<br/>21.3 月 1989 (21.03.1989) 见权利要求及实施例</td> <td>1,3,4,12,15-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN1176258A (弗纳技术股份公司)<br/>18.3 月 1998 (18.03.1998) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN1681853A (巴塞尔聚烯烃意大利有限公司)<br/>12.10 月 2005 (12.10.2005) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table> |  |   | 类 型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求 | X | CN1552743A (中国石油化工股份有限公司北京化工研究院)<br>08.12 月 2004 (08.12.2004) 见权利要求及实施例 | 1-17 | X | US4477587A (Stauffer Chemical Company)<br>16.10 月 1984 (16.10.1984) 见权利要求及实施例 | 1,3,4,12,15-17 | X | US4814312A (Toa Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha)<br>21.3 月 1989 (21.03.1989) 见权利要求及实施例 | 1,3,4,12,15-17 | A | CN1176258A (弗纳技术股份公司)<br>18.3 月 1998 (18.03.1998) 全文 | 1-17 | A | CN1681853A (巴塞尔聚烯烃意大利有限公司)<br>12.10 月 2005 (12.10.2005) 全文 | 1-17 |
| 类 型*  | 引用文件, 必要时, 指明相关段落  | 相关的权利要求   |      |                   |         |   |   |      |   |   |                |   |  |                |   |  |      |   |  |      |
| X   | CN1552743A (中国石油化工股份有限公司北京化工研究院)<br>08.12 月 2004 (08.12.2004) 见权利要求及实施例              | 1-17  |      |                   |         |   |   |      |   |   |                |   |  |                |   |  |      |   |  |      |
| X   | US4477587A (Stauffer Chemical Company)<br>16.10 月 1984 (16.10.1984) 见权利要求及实施例        | 1,3,4,12,15-17  |      |                   |         |   |   |      |   |   |                |   |  |                |   |  |      |   |  |      |
| X   | US4814312A (Toa Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha)<br>21.3 月 1989 (21.03.1989) 见权利要求及实施例 | 1,3,4,12,15-17  |      |                   |         |   |   |      |   |   |                |   |  |                |   |  |      |   |  |      |
| A   | CN1176258A (弗纳技术股份公司)<br>18.3 月 1998 (18.03.1998) 全文                                 | 1-17  |      |                   |         |   |   |      |   |   |                |   |  |                |   |  |      |   |  |      |
| A   | CN1681853A (巴塞尔聚烯烃意大利有限公司)<br>12.10 月 2005 (12.10.2005) 全文                           | 1-17  |      |                   |         |   |   |      |   |   |                |   |  |                |   |  |      |   |  |      |
| <p><input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。      <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>  |  |   |      |                   |         |   |   |      |   |   |                |   |  |                |   |  |      |   |  |      |
| <p>* 引用文件的具体类型:<br/>                 “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br/>                 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br/>                 “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<br/>                 “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br/>                 “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<br/>                 “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<br/>                 “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<br/>                 “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<br/>                 “&amp;” 同族专利的文件</p>  |  |   |      |                   |         |   |   |      |   |   |                |   |  |                |   |  |      |   |  |      |
| <p>国际检索实际完成的日期<br/>12.9 月 2006 (12.09.2006)</p>   |  | <p>国际检索报告邮寄日期<br/>19.10.2006 (19.10.2006)</p>   |      |                   |         |   |   |      |   |   |                |   |  |                |   |  |      |   |  |      |
| <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)<br/>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088<br/>传真号: (86-10)62019451</p>   |  | <p>授权官员<br/><br/>电话号码: (86-10)62085549</p> |      |                   |         |   |   |      |   |   |                |   |  |                |   |  |      |   |  |      |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2006/000001

| 检索报告中引用的<br>专利文件 | 公布日期       | 同族专利            | 公布日期       |
|------------------|------------|-----------------|------------|
| CN1552743 A      | 08-12-2004 | 无               |            |
| US4477587 A      | 16-10-1984 | EP0113936 A     | 25-07-1984 |
|                  |            | JP59115309 A    | 03-07-1984 |
|                  |            | BR8306962 A     | 24-07-1984 |
| US4814312 A      | 21-03-1989 | EP0273693 A     | 06-07-1988 |
|                  |            | JP63264607 A    | 01-11-1988 |
|                  |            | US4950630 A     | 21-08-1990 |
|                  |            | JP2502106B2 B2  | 29-05-1996 |
| CN1176258 A      | 18-03-1998 | EP0752431 A2    | 08-01-1997 |
|                  |            | EP0752431 A3    | 12-02-1997 |
|                  |            | JP9100313 A     | 15-04-1997 |
|                  |            | JP10087719 A    | 07-04-1998 |
|                  |            | KR98020194 A    | 25-06-1998 |
|                  |            | EP0752431 B1    | 20-03-2002 |
|                  |            | DE69619896E E   | 25-04-2002 |
|                  |            | ES2172610T T3   | 01-10-2002 |
| CN1681853A       | 12-10-2005 | EP1539838 A1    | 15-06-2005 |
|                  |            | WO2004024785 A1 | 25-03-2004 |
|                  |            | AU2003255360 A1 | 30-04-2004 |

主题的分类

C08F 4/64 (2006.01) i  
C08F 10/00 (2006.01) i  
C08F 210/00 (2006.01) i