



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107880174 B

(45)授权公告日 2020.06.09

(21)申请号 201610874107.8

(22)申请日 2016.09.30

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107880174 A

(43)申请公布日 2018.04.06

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京  
化工研究院

(72)发明人 王世波 周俊领 刘东兵 张磊  
吕新平 黄廷杰 周歆 张长礼  
邢宝泉

(74)专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司 11372

代理人 吴大建

(51)Int.Cl.  
C08F 10/00(2006.01)  
C08F 110/02(2006.01)  
C08F 4/649(2006.01)  
C08F 4/651(2006.01)  
C08F 4/658(2006.01)

(56)对比文件  
CN 102453170 A,2012.05.16,说明书第  
0006、0008、0013-0017、0019-0023、0029和0031  
段、实施例3和表1.

审查员 胡言丽

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备与应用

(57)摘要

本发明涉及一种用于烯烃聚合的催化剂组分、其制备方法及其包含该催化剂组分的催化剂以及所述催化剂的应用。所述催化剂组分为包括至少一种有机镁化合物、至少一种含钛化合物、至少一种含羟基类化合物、至少一种含氯有机铝化合物和至少一种添加剂的反应产物；其中，所述添加剂为聚苯乙烯嵌段聚异丁烯类聚合物。本发明提供的催化剂不仅其催化活性高、催化剂的氢调敏感性好、所得聚合物的堆积密度高，而且相应催化剂还具有良好的颗粒形态及分布，从而更有利于催化剂在气相、淤浆等聚合工艺装置上的使用。

1. 一种用于烯烃聚合的催化剂组分,其为包括至少一种有机镁化合物、至少一种含钛化合物、至少一种含羟基类化合物、至少一种含氯有机铝化合物和至少一种添加剂的反应产物;

其中,所述添加剂为聚苯乙烯嵌段聚异丁烯类聚合物,所述聚苯乙烯嵌段聚异丁烯类聚合物中聚异丁烯的含量为10wt%-95wt%;

所述有机镁化合物为通式(I)  $MgR^1_nCl_{2-n}$ 所示的化合物,在通式(I)中, $R^1$ 为饱和或不饱和的直链或支链的 $C_2-C_{20}$ 的烃基或环状链的 $C_3-C_{20}$ 的烃基, $0 < n \leq 2$ ;

所述含钛化合物为通式(II)  $Ti(OR^2)_mCl_{4-m}$ 所示的化合物,在通式(II)中, $R^2$ 为饱和或不饱和的直链或支链的 $C_2-C_{20}$ 的烃基或环状链的 $C_3-C_{20}$ 的烃基, $0 \leq m \leq 4$ ;

所述含羟基类化合物为通式(III)  $HOR^3$ 所示的化合物,在通式(III)中, $R^3$ 为饱和或不饱和的直链或支链的 $C_2-C_{20}$ 的烃基或环状链的 $C_3-C_{20}$ 的烃基;

所述含氯有机铝化合物为通式(IV)  $AlR^4_pCl_{3-p}$ 所示的化合物,在通式(IV)中, $R^4$ 为 $C_2-C_{20}$ 的烃基, $0.5 \leq p \leq 2.5$ 。

2. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于,所述有机镁化合物包括二正丁基镁、二异丁基镁、二辛基镁、丁辛基镁、氯化乙基镁和氯化丁基镁中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的催化剂组分,其特征在于,所述含钛化合物包括四氯化钛、钛酸四乙酯和钛酸四丁酯中的一种或多种。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的催化剂组分,其特征在于,所述含羟基类化合物包括脂肪醇和/或芳香醇。

5. 根据权利要求1-3中任意一项所述的催化剂组分,其特征在于,所述含羟基类化合物包括正丁醇、正己醇、异辛醇、苯甲醇和苯乙醇中的一种或多种。

6. 根据权利要求1-3中任意一项所述的催化剂组分,其特征在于,在通式(IV)中, $R^4$ 为饱和或不饱和的直链或支链的 $C_2-C_6$ 的烃基或环状链的 $C_3-C_6$ 的烃基。

7. 根据权利要求1-3中任意一项所述的催化剂组分,其特征在于,所述含氯有机铝化合物包括二氯乙基铝、倍半氯化乙基铝、氯化二乙基铝和二氯异丁基铝中的一种或多种。

8. 根据权利要求1-3中任意一项所述的催化剂组分,其特征在于,所述聚苯乙烯嵌段聚异丁烯类聚合物包括二嵌段和三嵌段。

9. 根据权利要求1-3中任意一项所述的催化剂组分,其特征在于,所述聚苯乙烯嵌段聚异丁烯类聚合物的嵌段类型为线形或带支链形的形式。

10. 根据权利要求1-3中任意一项所述的催化剂组分,其特征在于,所述聚苯乙烯嵌段聚异丁烯类聚合物的嵌段类型为带星形形式。

11. 根据权利要求1-3中任意一项所述的催化剂组分,其特征在于,所述聚苯乙烯嵌段聚异丁烯类聚合物中聚异丁烯的含量为20wt%-90wt%。

12. 一种如权利要求1-11中任意一项所述催化剂组分的制备方法,其包括:

步骤A,将有机镁化合物与含羟基类化合物反应,得到透明溶液;

步骤B,将添加剂分散在 $C_4-C_{20}$ 的烷烃或 $C_6-C_{20}$ 的芳烃溶剂中,形成溶液,再与步骤A得到的透明溶液反应,得到混合液;

步骤C,将含氯有机铝化合物和含钛化合物依次加入到步骤B得到的混合液中,得到催化剂组分悬浮液,回收其中的固体颗粒得到所述催化剂组分。

13. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,以每摩尔有机镁化合物计,所述含钛化合物为0.01-10摩尔,所述含羟基类化合物为0.1-20摩尔,所述含氯有机铝化合物为0.1-50摩尔,所述添加剂在反应体系中的浓度为0.001-100克/L。

14. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,以每摩尔有机镁化合物计,所述含钛化合物为0.05-5摩尔,所述含羟基类化合物为0.2-10摩尔,所述含氯有机铝化合物为0.5-20摩尔,所述添加剂在反应体系中的浓度为0.01-50克/L。

15. 一种用于烯烃均聚合或共聚合的催化剂,其包含权利要求1-11中任意一项所述的催化剂组分或权利要求12-14中任一项所述方法制备的催化剂组分,和至少一种通式(V)  $AlR^5_hX_{3-h}$ 所示的有机铝化合物,在通式(V)中, $R^5$ 为相同或不不同的 $C_1-C_8$ 的烷基,X为卤素, $1 \leq h \leq 3$ 。

16. 一种如权利要求1-11中任意一项所述的催化剂组分、如权利要求12-14中任一项所述方法制备的催化剂组分或如权利要求15所述的催化剂在烯烃均聚合或共聚合反应中的应用。

## 用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于催化剂组分及其制备技术领域,具体涉及一种用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备与应用。

### 背景技术

[0002] 自20世纪70年代高效聚烯烃催化剂开发成功后,世界聚烯烃工业发生了巨变。近20多年来,伴随烯烃聚合工艺的发展,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烯烃催化剂领域中仍旧占有重要的地位。经过多年的探索研究,Mg-Ti系高效催化剂的制备方法也由共研磨法、悬浮浸渍法发展到化学反应法。

[0003] 在化学反应法中,许多发明专利涉及采用有机金属镁化合物、氯化剂和过渡金属钛化合物等化学原料,用这类反应物已制备出多种不同类型的催化剂,它们公开在中国专利CN1158136、CN1299375、CN1795213和美国专利US3787384、US4148754、US4173547、US4301029、US4508843、US4921920和US5124296中。在这种类型的Mg-Ti催化剂中,都有一个致命的缺点是难以控制成形步骤,从而难以控制所制备催化剂颗粒的形态。近期的发展是在催化剂前体包含镁/钛化合物的分散体系中,加入一些类似乳化剂的物质,使之形成乳液,然后再反应沉淀出催化剂颗粒,这样可以改进所得催化剂的颗粒形态,如在Montedison的EP0258089A中采用的全氟聚醚,在中国专利CN 1537118A中采用的全氟辛烷。但是这些方法成形步骤复杂,很难控制,所得催化剂颗粒形态也不易控制,而且所采用的物质价格高昂,很难取得。

[0004] 尽管在齐格勒-纳塔催化剂领域已经做了大量的研究工作,对于制备更高性能要求的齐格勒-纳塔催化剂,仍然需要一些新的或改进的方法。因此,目前存在的问题是急需研究开发一种制备方法简单,颗粒形态较好,且具有较高催化活性和氢调敏感性的催化剂。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术的不足,提供一种用于烯烃聚合的催化剂组分及其制备与应用。本发明的发明人在烯烃聚合催化剂组分及其制备与应用技术领域进行了广泛深入的试验研究,发现在用于烯烃聚合的催化剂组分的制备过程中使用添加剂聚苯乙烯嵌段聚异丁烯类聚合物,不仅相应催化剂组分的颗粒更加均匀,其对烯烃聚合产品的粒子大小和形态的控制能更好,而且相应催化剂的催化活性和氢调敏感性高。

[0006] 为此,本发明第一方面提供了一种用于烯烃聚合的催化剂组分,其为包括至少一种有机镁化合物、至少一种含钛化合物、至少一种含羟基类化合物、至少一种含氯有机铝化合物和至少一种添加剂的反应产物;

[0007] 其中,所述添加剂为聚苯乙烯嵌段聚异丁烯类聚合物。

[0008] 根据本发明,所述有机镁化合物为通式(I)  $MgR^1_nCl_{2-n}$ 所示的化合物,在通式(I)中, $R^1$ 为饱和或不饱和的直链或支链的 $C_2-C_{20}$ 的烷基或环状链的 $C_3-C_{20}$ 的烷基, $0 < n \leq 2$ 。优选所

述有机镁化合物包括二正丁基镁、二异丁基镁、二辛基镁、丁辛基镁、氯化乙基镁和氯化丁基镁中的一种或多种。

[0009] 根据本发明,所述含钛化合物为通式(II)  $Ti(OR^2)_mCl_{4-m}$ 所示的化合物,在通式(II)中, $R^2$ 为饱和或不饱和的直链或支链的 $C_2-C_{20}$ 的烃基或环状链的 $C_3-C_{20}$ 的烃基, $0 \leq m \leq 4$ ;优选 $m=4$ 或 $m=0$ ,因为四价钛化合物通常在常温下呈液态,而且与一些溶剂的相容性也很好。优选所述含钛化合物包括四氯化钛、钛酸四乙酯和钛酸四丁酯中的一种或多种;更优选所述含钛化合物为四氯化钛。

[0010] 根据本发明,所述含羟基类化合物为通式(III)  $HOR^3$ 所示的化合物,在通式(III)中, $R^3$ 为饱和或不饱和的直链或支链的 $C_2-C_{20}$ 的烃基或环状链的 $C_3-C_{20}$ 的烃基。优选所述含羟基类化合物包括脂肪醇和/或芳香醇;更优选所述含羟基类化合物包括正丁醇、正己醇、异辛醇、苯甲醇和苯乙醇中的一种或多种。

[0011] 根据本发明,所述含氯有机铝化合物为通式(IV)  $AlR^4_pCl_{3-p}$ 所示的化合物,在通式(IV)中, $R^4$ 为 $C_2-C_{20}$ 的烃基,优选为饱和或不饱和的直链或支链的 $C_2-C_6$ 的烃基或环状链的 $C_3-C_6$ 的烃基; $0.5 \leq p \leq 2.5$ 。优选所述含氯有机铝化合物包括二氯乙基铝、倍半氯化乙基铝、氯化二乙基铝和二氯异丁基铝中的一种或多种;更优选所述含氯有机铝化合物包括二氯乙基铝和/或二氯异丁基铝。

[0012] 根据本发明,所述添加剂聚苯乙烯嵌段聚异丁烯(PS-b-PIB)类聚合物包括二嵌段和三嵌段及其衍生物;优选所述聚苯乙烯嵌段聚异丁烯类聚合物的嵌段类型任选为线形、带支链形或星形形式。所述带支链形包括梳形和树枝状形式。所述聚苯乙烯嵌段聚异丁烯类聚合物中聚异丁烯的含量为10wt%-95wt%,优选为20wt%-90wt%,更优选为23wt%-72wt%。

[0013] 本发明第二方面提供了一种如本发明第一方面所述催化剂组分的制备方法,其包括:

[0014] 步骤A,将有机镁化合物与含羟基类化合物反应,得到透明溶液;

[0015] 步骤B,将添加剂分散在 $C_4-C_{20}$ 的烷烃或 $C_6-C_{20}$ 的芳烃溶剂中,形成溶液,再与步骤A得到的透明溶液反应,得到混合液;

[0016] 步骤C,将含氯有机铝化合物和含钛化合物依次加入到步骤B得到的混合液中,得到催化剂组分悬浮液,回收其中的固体颗粒得到所述催化剂组分。

[0017] 根据本发明方法,以每摩尔有机镁化合物计,所述含钛化合物为0.01-10摩尔,所述含羟基类化合物为0.1-20摩尔,所述含氯有机铝化合物为0.1-50摩尔,所述添加剂在反应体系中的浓度为0.001-100克/L。优选所述含钛化合物为0.05-5摩尔,所述含羟基类化合物为0.2-10摩尔,所述含氯有机铝化合物为0.5-20摩尔,所述添加剂在反应体系中的浓度为0.01-50克/L。

[0018] 根据本发明方法,在步骤A中,有机镁化合物和含羟基类化合物的反应温度一般选择在较高的温度下进行较为有利,优选在反应物的沸点温度以下,温度通常不高于 $90^\circ C$ ,一般不高于 $70^\circ C$ 。反应时间取决于反应物的性质和操作条件,所需时间一般在5分钟至2小时,优选10分钟至1小时。待有机镁化合物和含羟基类化合物反应后,形成的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,一般己烷或庚烷是比较合适的惰性溶剂。

[0019] 根据本发明方法,在步骤B中,将添加剂分散在C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>的烷烃或C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>的芳烃溶剂中,优选分散在己烷、庚烷或甲苯及其混合物溶剂中,形成溶液,再与步骤A得到的透明溶液充分混合,得到混合液。根据添加剂的种类和性质不同,其C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>的烷烃或C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>的芳烃溶液的配制浓度控制为0.1-100克/升,优选为1-50克/升,加入的量以使添加剂在反应体系中的浓度为0.001-100克/升,优选为0.01-50克/升。混合温度一般要低于体系的沸点温度,为方便起见,一般选择在0-90℃之间,优选10-50℃之间。两者的混合时间一般选择0.5分钟至5小时,优选为10分钟至1小时。

[0020] 根据本发明方法,在步骤C中,在一定温度下迅速完成所有物质的均匀混合,首先将前两步得到的溶液体系降低到一定温度,在该温度下溶液依然保持澄清透明,不至于出现混浊或沉淀,温度可以控制在-90至30℃之间,优选在-70至0℃之间,然后将含氯有机铝化合物和含钛化合物依次逐步缓慢加入,在加料过程中通常进行充分搅拌以利于各种物质的充分混合,加料速度通常选择以不引起明显反应或体系明显升温为准。充分混合后,可以采用任何已知的合适的方法进行升温,如缓慢、逐步、迅速或程序升温,不同的升温方法,可以得到性能特点迥异的催化剂。在升温过程中,体系会由澄清转变为混浊,析出沉淀,在该沉淀反应步骤中,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,优选为3分钟至5小时。

[0021] 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形比较有利,它可以提高催化剂粒子的强度,从而减少催化剂在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最终温度,熟化反应的时间可以控制在0.5-10小时,优选为1-5小时。

[0022] 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、环己烷、甲苯或各种芳烃及其混合物等,实验中通常选择用甲苯洗涤两遍后,再用己烷充分洗涤。在洗涤后,催化剂悬浮液氮气保护下进行干燥,以得到催化剂粉末。

[0023] 本发明第三方面提供了一种用于烯烃均聚合或共聚合的催化剂,其包含本发明第一方面所述的催化剂组分或本发明第二方面所述方法制备的催化剂组分,和至少一种通式(V)  $AlR^5_hX_{3-h}$  所示的有机铝化合物,在通式(V)中,R<sup>5</sup>为相同或不不同的C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>的烷基,X为卤素,1≤h≤3。优选所述有机铝化合物包括三乙基铝(AlEt<sub>3</sub>)、三异丁基铝(Al(iso-Bu)<sub>3</sub>)、三正己基铝(Al(n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>3</sub>)、三正辛基铝(Al(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>)和氯化二乙基铝(AlEt<sub>2</sub>Cl)中的一种或多种。

[0024] 本发明所述的催化剂可以按照本领域烯烃聚合齐格勒-纳塔催化剂的熟知方式使用,如与另一种助催化剂或给电子体一起使用,还可以将本发明的催化剂与一种或多种齐格勒-纳塔催化剂或非齐格勒-纳塔催化剂混合使用。

[0025] 本发明第四方面提供了一种如本发明第一方面所述的催化剂组分、如本发明第二方面所述方法制备的催化剂组分或如本发明第三方面所述的催化剂在烯烃均聚合或共聚合反应中的应用。

[0026] 本发明所述的催化剂组分和催化剂适用于各种可以进行配位聚合反应的任何烯烃,包括一种烯烃的均聚合或多种烯烃的共聚合。优选所述烯烃包括乙烯、丙烯、丁烯等α-烯烃,或乙烯、丙烯、丁烯与一种或多种α-烯烃的混合物。较好的共聚单体是C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>烯烃,

优选C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>烯烃,如1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和4-甲基-1-戊烯,二烯如丁二烯,1,4-己二烯和1,7-辛二烯,环烯如降冰片烯,以及它们的任何混合物。

[0027] 本发明所述的催化剂可以在一个或多个聚合反应器中采用常规聚合技术进行聚合反应,可以是气相、淤浆或本体聚合反应,聚合反应可以是间歇或连续聚合过程。

[0028] 对淤浆或本体反应器,反应温度一般在40-130℃,优选为60-110℃;反应器压力一般在0.2-8MPa,优选为1-6MPa;停留时间一般在0.2-6小时,优选为0.5-3小时。一般选择沸点在-70至100℃范围的脂肪烃作为稀释剂使用;如果需要,聚合反应可以在超临界条件下进行。

[0029] 对于气相反应器,反应温度一般在60-130℃,优选为70-110℃;反应器压力一般在0.5-4MPa,优选为1-3MPa;停留时间一般在0.5-10小时,优选为1-8小时。如果需要,选择合适的脂肪烃作为稀释剂使用,聚合反应可以在冷凝态条件下进行。

[0030] 催化剂用量一般取决于催化剂的性质、反应器类型和操作条件以及对聚合产物性能的要求,可以使用常规催化剂用量。

[0031] 本发明所述的催化剂具有较高的催化活性和较好的氢调敏感性,聚合产物形态能够较好的复制催化剂的颗粒形态,即所谓的“复制效应”,因此该催化剂具有优良的综合性能。

### 具体实施方式

[0032] 为使本发明更加容易理解,下面将结合实施例来详细说明本发明,这些实施例仅起说明性作用,并不局限于本发明的应用范围。

[0033] 本发明中使用的测试方法如下:

[0034] (1)载体和催化剂的粒度分布采用MASTERSIZE粒度分布仪,正己烷作为分散剂,测量范围为0.02-2000μm。

[0035] (2)催化剂体系中金属(主要是钛、镁)的相对重量百分比采用等离子发射光谱(ICP)测量。

[0036] (3)催化剂以及聚合物的形貌使用扫描电镜(SEM)测量。

[0037] (4)熔融指数(MI<sub>2.16</sub>)使用ASTM-D 1238测定。

[0038] (5)堆积密度(BD)使用DIN-53194测定。

[0039] 实施例

[0040] 实施例1

[0041] 催化剂组分的制备:依次取30mL己烷、3.15mL的二正丁基镁的己烷溶液(1M)和1.0mL异辛醇,升温至50℃维持搅拌反应半小时,得到透明溶液,然后加入聚苯乙烯聚异丁烯二嵌段共聚物A(聚异丁烯含量为72wt%)的己烷溶液(10g/L)2mL,降温至-50℃,依次加入1.6mL二氯乙基铝的己烷溶液(2M)和0.35mL四氯化钛,维持低温反应半小时后,自然缓慢升温,升至室温后,加热维持50℃反应2小时。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50mL,洗涤完成后,干燥得棕色固体流动性粉末即催化剂组分,测得其平均粒径为8.7μm。元素分析(ICP):Ti:10.12wt%,Mg:14.57wt%。

[0042] 乙烯聚合评价:将1L己烷、1mmol三乙基铝和一定量的催化剂组分加入到2L不锈钢

搅拌釜中,然后将温度提高到80℃,一次性加入0.18MPa的氢气,然后用乙烯将体系的总压力维持在0.73MPa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,测试聚乙烯粉料的堆积密度和在2.16Kg负荷下的熔融指数,结果见表1。

[0043] 实施例2

[0044] 催化剂组分的制备方法同实施例1,不同之处在于,将催化剂组分制备过程中加入“聚苯乙烯聚异丁烯二嵌段共聚物A(聚异丁烯含量为72wt%)的己烷溶液(10g/L) 2mL”改为“聚苯乙烯聚异丁烯二嵌段共聚物A(聚异丁烯含量为72wt%)的己烷溶液(10g/L) 4mL”。测得其平均粒径为5.47 $\mu$ m。元素分析(ICP):Ti:9.25wt%,Mg:14.27wt%。

[0045] 催化剂的乙烯淤浆聚合评价方法同实施例1,聚合结果见表1。

[0046] 实施例3

[0047] 催化剂组分的制备方法同实施例1,不同之处在于,将催化剂组分制备过程中加入“聚苯乙烯聚异丁烯二嵌段共聚物A(聚异丁烯含量为72wt%)”改为“聚苯乙烯聚异丁烯二嵌段共聚物B(聚异丁烯含量为23wt%)”。测得其平均粒径为4.9 $\mu$ m。元素分析(ICP):Ti:9.74wt%,Mg:13.69wt%。

[0048] 催化剂的乙烯淤浆聚合评价方法同实施例1,聚合结果见表1。

[0049] 对比例1

[0050] 催化剂组分的制备方法同实施例1,不同之处在于,催化剂组分制备过程中不加入“聚苯乙烯聚异丁烯二嵌段共聚物A(聚异丁烯含量为72wt%)的己烷溶液(10g/L) 2mL”。测得其平均粒径为124.8 $\mu$ m,粒度分布很宽,有多个峰存在。元素分析(ICP):Ti:11.36wt%,Mg:12.89wt%。

[0051] 催化剂的乙烯淤浆聚合评价方法同实施例1,聚合结果见表1。

[0052] 对比例2

[0053] 催化剂组分的制备方法同实施例1,不同之处在于,将催化剂组分制备过程中加入“聚苯乙烯聚异丁烯二嵌段共聚物A(聚异丁烯含量为72wt%)的己烷溶液(10g/L) 2mL”改为“Kraton的FG1901(聚苯乙烯聚丁二烯三嵌段共聚物,其中聚丁二烯含量为70wt%)己烷溶液(10g/L) 2mL”。测得其平均粒径为15.6 $\mu$ m。元素分析(ICP):Ti:11.04wt%,Mg:12.64wt%。

[0054] 催化剂的乙烯淤浆聚合评价方法同实施例1,聚合结果见表1。

[0055] 表1

	活性 (kg 聚合物/g cat)	MI <sub>2.16</sub> (g/10min)	BD (g/mL)
实施例 1	34.7	0.63	0.33
实施例 2	35.8	0.75	0.34
实施例 3	41.6	0.68	0.35
对比例 1	15.3	0.51	0.28
对比例 2	15.8	0.57	0.30

[0057] 从表1中实施例与对比例的实验数据可以看出,在催化剂组分的制备过程中使用

聚苯乙烯嵌段聚异丁烯类聚合物添加剂,得到的催化剂及聚合物的颗粒形态好,乙烯聚合活性高,聚合树脂的堆积密度较高,催化剂综合性能优良。

[0058] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。