

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97149464

C08F 4/04 (2006.01)

※申請日期：97年12月18日

※IPC分類：C08F 4/58 (2006.01)

一、發明名稱：

C08F 4/62 (2006.01)

(中) 經改質之鉻基觸媒及使用彼之聚合方法

C08F 4/69 (2006.01)

(英) Modified chromium-based catalysts and polymerization processes for using the same

C08F 4/74 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 優尼維宣工業技術公司

(英) UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC

代表人：(中) 1. 蒙特斯 羅歐

(英) 1. MONTES, RAUL R.

地 址：(中) 美國德州休士頓聖菲利普路5555號1950室

(英) 5555 San Felipe Road, Suite 1950, Houston, TX 77056, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 摩爾浩斯 約翰

(英) MOORHOUSE, JOHN H.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

2. 姓 名：(中) 肯恩 凱文

(英) CANN, KEVIN J.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

3. 姓 名：(中) 古德 馬克

(英) GOODE, MARK G.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

4. 姓 名：(中) 艾辛格 羅奈爾德

(英) EISINGER, RONALD STEVEN
國 籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2008/02/27 ; 61/067,254 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：經改質之鉻基觸媒及使用彼之聚合方法

此處所揭示具體例一般關於烯烴聚合觸媒，更明確地係關於鉻基觸媒及使用鉻基觸媒製備聚烯烴之方法，還更明確地係關於藉由在控制之混合條件下將還原劑經控制地加至觸媒，以控制或調整鉻基觸媒之流動指數回應（flow index response）。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

MODIFIED CHROMIUM-BASED CATALYSTS AND POLYMERIZATION PROCESSES FOR USING THE SAME

Embodiments disclosed herein generally relate to olefin polymerization catalysts, and more specifically to chromium-based catalysts and methods of use of chromium-based catalysts for the production of polyolefins, and even more specifically to methods for controlling or tailoring the flow index response of chromium-based catalysts through the controlled addition of a reducing agent to the catalysts under controlled mixing conditions.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

相關申請案之交互參考

此申請案之優先權文件為 2008 年 2 月 27 日申請之序號 61/067,254，其之揭示全部併入本文為參考資料。

【發明所屬之技術領域】

此處所揭示具體例一般關於烯烴聚合觸媒，更明確地係關於鉻基觸媒及使用鉻基觸媒製備聚烯烴之方法，還更明確地係關於藉由將還原劑經控制地加至觸媒及/或在控制之混合條件下加入還原劑，以控制或調整鉻基觸媒之流動指數回應（flow index response）。

【先前技術】

聚烯烴已廣泛地用於包括食品包裝、紡織品及各種模製物品用之樹脂材料在內的廣領域種種應用中。視聚合物所欲用途而需要不同的聚合物性質。例如，具有相對低分子量及窄分子量分佈之聚烯烴係適用於藉由射出成型方法所模製之物品。另一方面，具有相對高分子量及寬分子量分佈之聚烯烴係適用於藉由吹模或膨脹模塑（inflation molding）所模製之物品。例如，在很多應用中，中一至一高分子量聚乙烯係適合的。此類聚乙烯具有該應用所需強度（如管應用）之足夠強度，並同時具有良好加工特性。同樣地，具有特定流動指數或在特定流動指數範圍內之聚烯烴係適用於各種應用。

具有寬分子量分佈之乙烯聚合物可藉由使用鉻基觸媒而製得，該鉻基觸媒係經由如下方式製得：將承載於無機氧化物載體上之鉻化合物於非還原氛圍中煅燒而加以活化，如此，例如，至少部分經承載之鉻原子轉變成六價鉻原子 (Cr^{+6})。此類型觸媒在技藝中通常稱為 Phillips 觸媒。該鉻化合物被浸至二氧化矽，將之乾燥成自由流動之固體，並在氧存在下加熱至約 400°C - 860°C ，因而將大部分或全部的鉻從 +3 轉變成 +6 氧化態。

用於高密度聚乙烯應用之另一鉻基觸媒係由化學吸附於脫水二氧化矽上之鉻酸矽烷酯(如鉻酸雙 - 三苯基矽烷酯)並隨後以乙氧化二乙基鋁 (DEALE) 還原所組成。由這些觸媒之任一者所製得聚乙烯在一些重要性質上係不同的。氧化鉻 - 於 - 二氧化矽上之觸媒具有良好生產率 (g PE/g 觸媒)，亦可以活性 (g PE/g 觸媒-hr) 測量，但是經常製備具有比應用（諸如大部分吹模、膜及壓力管之應用）中所需還窄之分子量分佈之聚乙烯。鉻酸矽烷酯為基礎之觸媒可生產具有所欲分子量特性(在分子量分佈曲線具有高分子量肩形之較寬分子量分佈)之聚乙烯，但是經常並不具有像氧化鉻 - 於 - 二氧化矽上之觸媒之高生產率或活性。

Monoi 等人於日本專利申請案 2002-020412 中揭示使用經無機氧化物承載之含 Cr^{+6} 之固體組份 (A) (係藉由在非還原條件下活化，然後加入包含 Al-O-C-X 官能基(其中 X 係氧或氮原子)之含二烷基鋁官能基之烷氧化物 (B) 及三烷基鋁 (C) 而製得) 聚合乙烯。所得乙烯聚合物具有良好

抗環境應力裂化及良好的抗吹模潛變。

Monoï 等人在美國專利第 6,326,443 號中揭示聚乙炔聚合觸媒之製備，如下：使用鉻化合物，比一數學式所算出者更快速地加入有機鋁化合物，並在不高於 60℃ 且比另一數學式所算出者更快地乾燥所得產物。二數學式均以批次尺寸之函數表示。Monoï 教導藉由使加入有機鋁化合物的時間及乾燥時間降到最小，以製得具有高活性及良好氫回應（hydrogen response）之觸媒。

Monoï 等人在美國專利第 6,646,069 號中揭示一種在氫之共存下使用三烷基鋁化合物承載之鉻基觸媒使乙炔聚合的方法，其中該鉻基觸媒以如下方式製得：藉由在非還原氣氛中煅燒將鉻原子轉變成 +6 價，而將承載在無機氧化物載體上之鉻化合物活化，在惰性烴溶劑中用三烷基鋁化合物處理所得物質，然後移除溶劑。

Hasebe 等人在日本專利公開號 2001-294612 中揭示包含在 300℃ - 1100℃ 於非還原氣氛中煅燒之經無機氧化物承載之鉻化合物、 $R_{3-n}AlL_n$ ($R = C_1 - C_{12}$ 烷基； $L = C_1 - C_8$ 烷氧基或苯氧基；及 $0 < n < 1$)、及路易氏鹼有機化合物的觸媒。該觸媒據稱可製備具有高分子量及窄分子量分佈之聚烯烴。

Da 等人在中國專利 1214344 中教導用於乙炔之氣相聚合的經承載鉻基觸媒，其的製備方式如下：將在表面上具有羥基之無機氧化物載體以無機鉻化合物水溶液浸漬；在空氣中乾燥；在含氧氛圍中將顆粒活化；並用有機鋁化

合物將活化之觸媒中間物還原。

Durand 等人在美國專利第 5,075,395 號中教導一種藉由在流體化床聚合條件及 / 或機械攪拌下使乙烯與進料粉末在包括氧化鉻化合物併合粒狀載體且經由熱處理活化之觸媒 (此觸媒係以預聚合物的形式使用) 的存在下接觸，以消除乙烯聚合反應中誘導 (induction) 期間之方法。Durand 方法的特徵在於藉由進料粉末與有機鋁化合物接觸先處理所使用的進料粉末，以使得乙烯與進料粉末在預聚合物之存在下接觸之後立即開始聚合反應。

如上所述鉻基觸媒可用於生產所選等級之聚合物。聚合反應器經常被用於生產具有流動指數從 0.1 dg/min 至約 100 dg/min 之寬範圍產物。

所以，現今需要可以使流動指數回應增加及減少至超過給定鉻基觸媒之固有方法之範圍的方法。需要可以產生具有可調整但可預測之流動指數回應之鉻基觸媒的方法。鉻基觸媒之流動指數回應係指在給定之一組聚合條件下經由觸媒製得之聚合物的流動指數範圍。

【發明內容】

在一方面，此處所揭示之具體例係關於製備用於聚合烯烴之觸媒組成物的方法，該方法包括同時地 a) 使經承載之鉻基觸媒與在選定進料速率下所供給之還原劑在選定時間期間接觸，及 b) 在選定攪拌速率下攪拌鉻基觸媒，以生產具有選定範圍內之流動指數回應的觸媒組成物。

在一方面，此處所揭示之具體例係關於製備用於聚合烯烴之觸媒組成物的方法，該方法包括同時地 a) 使經承載之氧化鉻觸媒與在選定進料速率下所供給之還原劑在選定時間期間接觸，及 b) 在選定攪拌速率下攪拌鉻基觸媒，以生產具有選定範圍內之流動指數回應的觸媒組成物。

在一方面，此處所揭示之具體例係關於製備用於聚合烯烴之觸媒組成物的方法，該方法包括同時地 a) 使二氧化矽承載之鉻酸矽烷酯觸媒與在選定進料速率下所供給之還原劑在選定時間期間接觸，及 b) 在選定攪拌速率下攪拌鉻基觸媒，以生產具有選定範圍內之流動指數回應的觸媒組成物。

在另一方面，此處所揭示之具體例係關於觸媒組成物，其包括經承載之鉻基觸媒及還原劑，且其係藉由如下方法所形成：包括同時地使經承載之鉻基觸媒與在選定進料速率下所供給之還原劑在選定時間期間接觸，及在選定攪拌速率下攪拌鉻基觸媒，其中所得觸媒組成物具有選定範圍內之流動指數回應。

在又一方面，此處所揭示之具體例係關於一種生產聚烯烴的方法，該方法包括：同時地使經承載之鉻基觸媒與在選定進料速率下所供給之還原劑在選定時間期間接觸，及在選定攪拌速率下攪拌鉻基觸媒，以生產具有選定範圍內之流動指數回應的觸媒組成物；以及使觸媒組成物與烯烴在聚合條件下接觸。

本發明之其他方面及優點從下列說明及所附申請專利範圍可清楚了解。

【實施方式】

在揭示及說明本化合物、組份、組成物及/或方法前，需了解除非另外說明外，本發明並未被限制至特定化合物、組份、組成物、反應物、反應條件、配位子、觸媒結構等，且係可加以變化的。且須了解此處所用之專門用語係僅爲了說明特定具體例，而非用於限制。

通常，此處所揭示之具體例係關於控制或調整經承載之鉻基觸媒的流動指數回應。在一方面，此處所揭示之具體例係關於用於聚合烯烴之鉻基觸媒組成物，其中鉻基觸媒組成物具有在選定範圍內之流動指數回應。在另一方面，此處所揭示之具體例係關於一種生產此鉻基觸媒組成物之方法，其係藉由使經鉻基觸媒與在選定進料速率下所供給之還原劑在選定時間期間接觸，並選擇性地在選定攪拌速率下進行之，以生產具有選定範圍內之流動指數回應的鉻基觸媒組成物。在又一方面，此處所揭示之具體例係關於一種聚合烯烴的方法，其包括使用具有選定範圍內之流動指數回應的鉻基觸媒組成物，藉由使鉻基觸媒組成物與烯烴在聚合條件下接觸。此處之選定進料速率係指還原劑加入的速率，包括在觸媒製造時，還原劑加入期間以固定進料速率、間歇進料、斜坡式或變化的進料速率等加入。

本發明人驚訝地發現到還原劑（例如 DEAIE）加至鉻基觸媒（例如經承載之鉻酸矽烷酯或氧化鉻觸媒）之加入速率，以及在還原劑的加入及反應期間之攪拌速率，會影響觸媒之流動指數回應。此處之“流動指數回應”係指在某一組聚合反應條件（例如，在下列實例中所使用之用於觸媒之一般實驗室試驗流程），觸媒所產生在某分子量範圍內之聚合物。

在觸媒中 DEAIE/Cr 之莫耳比、反應溫度、停留時間、微量氧加回濃度（add-back concentration）、共單體及氫對乙烯之比各自可影響經由觸媒所製得聚合物之分子量。當持續地製備觸媒且將所有聚合方法之變數維持固定時，某配方之觸媒可製得相同聚合物；在製備上及製程變數上之微小變化，如在給定之控制上允許誤差，係會製得類似聚合物。所以，根據此處所揭示具體例係可達到控制觸媒之流動指數回應對應至某分子量範疇。

聚合物流動指數與聚合物分子量成反比關係，且可作為分子量之指標。此處可使用“高”、“中等”或“低”之術語來修飾流動指數回應，以表示相較於使用不同還原劑進料速率、加入還原劑之期間、及/或攪拌速率所製得之類似鉻基觸媒組成物，在一組給定聚合條件下所製得聚合物之相對應範圍的流動指數。例如，對於在一選定時間期間使用二種不同選定之 DEAIE 進料速率所製得之給定鉻基觸媒組成物而言，一觸媒可具有低流動指數回應，即製得高分子量聚合物；而另一觸媒可具有高流動指數回應，即製

得低分子量聚合物。這些相對應術語並非用來比較不同的鉻基觸媒，而係用來區別使用此處所揭示方法製得之給定鉻基觸媒的流動指數回應。

聚合物融熔指數為聚合物分子量之另一指標。融熔指數是聚物流動性的測量，且係與分子量成反比。較高的融熔指數，則在鏈上有較多的終點，因此分子量較低。

本申請案之發明人發現到，在還原劑的加入及反應期間，還原劑進料速率（在一些具體例中）或者還原劑進料速率及攪拌速率（在其他具體例中）對於觸媒之流動指數回應有令人驚訝的強烈影響。則必須對於這些參數嚴密地控制以製得具有固定流動指數回應之分批的觸媒。另外，流動指數回應可有利地加以變化以藉由小心地選定還原劑加入速率及攪拌速率而製備適合用於製備不同應用之聚乙烯的觸媒。

已發現到對於選定之還原劑/Cr 比，鉻基觸媒之流動指數回應會受到還原劑之加入（包括進料速率及還原劑加入的時間期間）的影響。例如，還原劑加入的速率較慢時，發現到流動指數回應增加。並且，在還原劑的加入及反應期間，攪拌速率較快時或者合併還原劑加入的速率較慢且攪拌速率較快之條件時，流動指數回應亦增加。所以，其中想要低流動指數回應之應用中，還原劑可在短時間期間以高進料速率加入及/或將攪拌速率降低。相反地，其中想要高流動指數回應之應用中，還原劑可以較低進料速率於較長時間期間加入及/或將攪拌速率增加。

雖然此處所揭示具體例之實例包括氧化鉻及鉻酸矽烷酯觸媒，所揭示之範圍並不因此而受限制。熟悉此項技藝人士瞭解到可將還原劑之加入加以調整，以製備任何鉻基觸媒之所欲流動指數回應。

此處所揭示具體例中所用觸媒包括鉻基觸媒，如氧化鉻及鉻酸矽烷酯－基觸媒。聚合反應所選用之觸媒系統經常會支配聚合物性質，如分子量、分子量分佈、及流動指數。

氧化鉻－基（chromium oxide-based）觸媒，例如，Phillips-型觸媒，可藉由如下方式形成：將 Cr^{+3} 浸漬至二氧化矽，接著在約 300 至 900°C（在其他具體例中約 400 至 860°C）之氧化條件下將二氧化矽載體煅燒。在這些條件下，至少一些 Cr^{+3} 轉變成 Cr^{+6} 。Phillips 觸媒在先前技藝中通常稱為“無機氧化物承載之 $\text{Cr}(+6)$ ”。

鉻酸矽烷酯觸媒為另一種類型之無機氧化物承載之 Cr^{+6} 觸媒，其傾向於製備一些應用中具有改良性質之聚乙烯。鉻酸矽烷酯觸媒可以如下方式形成：在約 400 至 850°C 於空氣或氮中將二氧化矽脫水，接著將鉻酸矽烷酯化合物，如鉻酸雙(三苯基矽烷)酯，與在惰性烴溶劑中之泥漿化的二氧化矽接觸一指定時間，然後將所得產物與烷氧化烷基鋁，如乙氧化二乙基鋁(DEALE)，反應，然後乾燥所得觸媒產物，以移除其中之溶劑。

在美國專利公開號 2005/0272886 中，Cann 等人教導使用烷基鋁活化劑及共－觸媒以改善鉻基觸媒的效能。加

入烷基鋁可變化性地控制支鏈化及所欲之生產率，及這些化合物可直接應用至觸媒或者分開地加至反應器。直接將烷基鋁化合物加至聚合反應器(原處)可消除誘導時間。

本案發明人有利地發現到藉由調整還原劑（如 DEAlE）至鉻基觸媒之加入（包括進料速率及加入還原劑的時間期間）及選擇性之攪拌速率，可調整流動指數回應。流動指數對於聚烯烴應用而言係一重要參數。流動指數係測量熱塑性聚合物之融熔流之容易性。流動指數，或 I_{21} ，在此處定義為特定直徑及長度之毛細管在 190°C 施壓力 21.6 kg 荷重下於 10 分鐘內所流經之聚合物重量（以克計），且經常係根據 ASTM D-1238 而加以測量的。 I_2 及 I_5 係類似地加以定義，其中所施壓力分別為荷重 2.16 kg 或 5 kg 。 I_2 亦稱為融熔指數。

流動指數因此係測量在一壓力及溫度下物質流動的能力。流動指數係分子量之間接測量，高流動指數對應至低分子量。在相同時間，流動指數係與在測試條件下融熔黏度成反比，二流動指數數值間之比，如對一物質 I_{21} 對 I_2 之比，經常為分子量分佈之寬度的測量。

因此，流動指數對於聚烯烴而言係一非常重要之參數。不同應用可能需要不同流動指數。在諸如潤滑劑、射出成形及薄膜之應用中，需要較高流動指數之聚烯烴，而諸如管件、大鼓輪、筒或汽車汽油槽之應用，則需要較低流動指數之聚烯烴。所以，在一給定應用之聚烯烴可具有足夠高之流動指數以使融熔態之聚合物輕易地形成所欲物

件，但亦可足夠低以使最終物件之機械強度在其應用中係足夠的。

可調整反應器製程變數以獲得所欲聚物流動指數及融熔指數，當使用先前技藝之鉻基觸媒（其流動指數回應未被調整，根據此處所揭示之具體例）。例如，增加聚合反應之溫度已知可增進終端（*termination*）作用的速率，但對於增鏈作用的影響相當小，參見 M. P. McDaniel, *Advances in Catalysis*, Vol. 33 (1985), pp 47-98。此造成更多短鏈聚合物及造成融熔指數及流動指示的增加。因此，具有低流動指數回應之觸媒通常需要更高反應器溫度、較高氧加回（*oxygen add-back*）、及更高氫濃度，以製備給定流動指數之聚合物。

然而，反應器製程變數的調整範圍（例如，反應器溫度、氫及氧含量）係有限制，以避免不利地影響到聚合方法或觸媒生產率。例如，過高的反應器溫度會逼近所形成聚合物之軟化點或熔點。此然後會造成聚合物的黏聚及反應器的積垢。或者，低反應器溫度會造成相對於冷卻水之較低溫度差、較差效能之熱移除，及最後造成產能降低。另外，氧加回濃度（*add-back concentration*）高會造成降低的觸媒生產率、較小的平均聚合物粒子大小、及較多之細粒（其促成反應器積垢）。再者，氫濃度的變化會影響到聚合物性質，例如，模頭膨脹會依次影響到聚合物在所欲應用中之適合性。所以，將反應器變數調整至接近操作限制值會造成操作上之問題，該操作上之問題係會導致反

應器比預期早停機及大規模的清潔流程所造成之停機時間，以及會有不想要之凝膠及所形成聚合物產物會有不想要之性質。

一些鉻基觸媒可藉由增加 DEAlE/Cr 莫耳比來增加流動指數回應，但如此做在經濟上係昂貴的，因為通常原料的使用增加而需要額外的成本。另外，高含量之 DEAlE ，會使觸媒因為危險性增高而變的較難處理及輸送，因為其與氧之反應性增高。

藉由僅調整進料速率及還原劑之加入時間期間或者合併在還原劑之加入及反應期間之攪拌速率（如本揭示具體例所示）以調整觸媒流動指數回應之能力可因此避免增加安全上之危險物、操作上之困難度、反應器的停機、及較經濟之觸媒製備方法及聚合條件。此調整觸媒流動指數回應之能力可使用於製備具有所欲性質之聚合物的觸媒更容易地加以製造。

此處所揭示之鉻基觸媒組成物可包括鉻基觸媒及還原劑。本揭示具體例中所用鉻基觸媒具體例包括氧化鉻觸媒、鉻酸矽烷酯觸媒、或者氧化鉻及鉻酸矽烷酯觸媒二者之組合。

用於製備氧化鉻觸媒之鉻化合物可包括 CrO_3 或在活化條件下可轉變成 CrO_3 之任何化合物。很多可轉變成 CrO_3 之化合物係揭示於美國專利編號 2,825,721、3,023,203、3,622,251 及 4,011,382，且包括乙醯丙酮鉻、鹵化鉻、硝酸鉻、乙酸鉻、硫酸鉻、鉻酸銨、二鉻酸銨、

或其他可溶的含鉻之鹽類。在一些具體例中，可使用乙酸鉻。

用於製備揭示於此處之鉻酸矽烷酯觸媒的鉻酸矽烷酯化合物可包括鉻酸雙－三乙基矽烷酯、鉻酸雙－三丁基矽烷酯、鉻酸雙－三異戊基矽烷酯、鉻酸雙－三-2-乙基己基矽烷酯、鉻酸雙－三癸基矽烷酯、鉻酸雙－三(四癸基)矽烷酯、鉻酸雙－三苳基矽烷酯、鉻酸雙－三苯基乙基矽烷酯、鉻酸雙－三苯基矽烷酯、鉻酸雙－三甲苯基矽烷酯、鉻酸雙－三(二甲苯基)矽烷酯、鉻酸雙－三萘基矽烷酯、鉻酸雙－三乙基苯基矽烷酯、鉻酸雙－三甲基萘基矽烷酯、聚鉻酸二苯基矽烷酯、及聚鉻酸二乙基矽烷酯。此類觸媒之實例揭示於，例如，美國專利編號 3,324,101、3,704,287、及 4,100,105。在一些具體例中，可使用鉻酸雙－三苯基矽烷酯、鉻酸雙－三甲苯基矽烷酯、鉻酸雙－三(二甲苯基)矽烷酯、及鉻酸雙－三萘基矽烷酯。在其他具體例中，可使用鉻酸雙－三苯基矽烷酯。

在本揭示之一些具體例中，鉻酸矽烷酯化合物會沉積至習用知觸媒載體或基底(例如，無機氧化物)上。在本揭示之一些具體例中，用於製備氧化鉻觸媒之鉻化合物會沉積至習用觸媒載體。此處所用術語“載體”係指任何載體材料，在一示範性具體例中為多孔性載體材料，包括無機或有機載體材料物質。在一些具體例中，所欲載體可為無機氧化物，其包括第 2、3、4、5、13 及 14 族之氧化物，及更特定地為第 13 及 14 族之無機氧化物。本說明書中元素

符號係根據 IUPAC 1988 標記法(無機化學 1960 之 IUPAC 命名, Blackwell Publ., London)中元素週期表中之定義。其中, 第 4、5、8、9 及 15 族分別對應於 Deming 標記法 (Chemical Rubber Company's Handbook of Chemistry & Physics, 48th edition)之第 IVB、VB、IIIA、IVA 及 VA 族, 即分別對應於 IUPAC 1970 標記法 (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd edition, Vol. 8, p. 94)之第 IVA、VA、IIIB、IVB 及 VB 族。載體材料之非限制用實例包括無機氧化物, 如二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、氧化釷、以及這類氧化物之混合物, 例如, 二氧化矽-鎢、二氧化矽-氧化鋁、二氧化矽-二氧化鈦等。

可作為本揭示觸媒組成物之無機氧化物材料為多孔性材料, 其具有可變的表面積及粒子大小。在一些具體例中, 載體可具有表面積為 50 至 1000 m^2/g 及平均粒子大小為 20 至 300 μm 。在一些具體例中, 載體可具有孔隙體積為約 0.5 至約 6.0 cm^3/g 及表面積約 200 至約 600 m^2/g 。在其他具體例中, 載體可具有孔隙體積為約 1.1 至約 1.8 cm^3/g 及表面積約 245 至約 375 m^2/g 。在一些其他具體例中, 載體可具有孔隙體積為約 2.4 至約 3.7 cm^3/g 及表面積約 410 至約 620 m^2/g 。在其他具體例中, 載體可具有孔隙體積為約 0.9 至約 1.4 cm^3/g 及表面積約 390 至約 590 m^2/g 。上述性質可使用技藝中已知的習知技術加以測量。

在一些具體例中，載體材料包括二氧化矽，特別是非晶性二氧化矽，最特別的是高表面積非晶性二氧化矽。此類載體材料可從各種來源購得。此類來源包括 W.R. Grace and Company 之 Davison Chemical 部門，其銷售商品名 Davison 952 或 Davison 955 之二氧化矽載體材料，以及 PQ Corporation，其銷售包括 ES70 之各種商品名的二氧化矽載體材料。二氧化矽為球形顆粒之形式，其可由噴霧乾燥方法製得。或者，PQ Corporation 銷售如 MS3050 之商品名的二氧化矽載體材料，其並非噴霧乾燥的。如所製得的，所有這些二氧化矽均非煅燒的（即非脫水的）。然而，購買前為經煅燒之二氧化矽可用於本揭示之觸媒。

在其他具體例中，可使用市售之經承載之鉻化合物，例如，乙酸鉻。市售來源包括 W.R. Grace and Company 之 Davison Chemical 部門，其銷售商品名 Davison 957、Davison 957HS、或 Davison 957BG 之鉻/二氧化矽載體材料，以及 PQ Corporation，其銷售商品名如 ES370 之鉻/二氧化矽載體材料。鉻/二氧化矽載體為球形顆粒之形式，其可由噴霧乾燥方法製得。或者，PQ Corporation 銷售如 C35100MS 及 C35300MS 之商品名的二氧化矽載體材料，其並非噴霧乾燥的。如所獲得的，所有這些二氧化矽並非活化的。然而，在購買前鉻承載於二氧化矽係活化的，若可取得，係可用於本揭示之觸媒。

經承載之氧化鉻觸媒的活化可在接近約 300°C 至高至載體燒結發生的實質溫度下完成。例如，活化之觸媒可在

流化床中製備，如下文所述。在活化期間乾空氣或氧之氣流通過經承載之鉻基觸媒有助於將水自載體中置換掉並至少部分地將鉻轉變成 Cr^{+6} 。

用於將活化鉻基觸媒之溫度通常高至可使在載體材料之鉻化合物重新排列。峰活化溫度係從約 300 至約 900°C，時間為大於 1 小時至高至 48 小時為可接受的。在一些具體例中，經承載之氧化鉻觸媒在如下溫度活化，自約 400 至約 850°C，自約 500 至約 700°C，及自約 550 至約 650°C。示範性活化溫度為約 600°C、約 700°C 及約 800°C。活化溫度可考量活化設備之溫度限制。在一些具體例中，經承載之氧化鉻觸媒在所選取峰活化溫度下活化約 1 至約 36 小時，約 3 至約 24 小時，及約 4 至約 6 小時。示範性峰活時間為約 4 小時及約 6 小時。活化通常在氧化環境中進行；例如，使用適當乾空氣或氧，而溫度維持在載體發生實質燒結之溫度以下。鉻化合物活化後，製得粉末、自由流動之粒狀氧化鉻觸媒。

然後將冷卻、活化之氧化鉻觸媒泥漿化並與還原劑接觸，在選取之時間期間以所選取進料速率進料，以產生具有在選取範圍內流動指數回應之觸媒組成物。然後可實質地自泥漿宜除溶劑以產生乾燥、自由流動之觸媒粉末，其可直接供至聚合系統或者先在適當液體泥漿化再供至聚合系統。

在一類具體例中，因為用於製備本揭示之觸媒及觸媒組成物之有機金屬組份可與水反應，載體材料較佳為實質

乾燥的。在本揭示之具體例中，例如，其中鉻基觸媒為鉻酸矽烷酯時，與鉻基觸媒之未經處理的載體可為脫水的或經煅燒的。

載體可在高溫下加以煅燒以移除水，或者使載體表面進行化學變化。載體材料之煅燒可使用熟悉此技藝人士所知之任何方法加以進行，及本發明並不受限於煅燒方法。此一煅燒方法揭示於：T. E. Nowlin 等人，“Ziegler-Natta Catalysts on Silica for Ethylene Polymerization”，J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry, vol. 29, 1167-1173 (1991)。

例如，經煅燒之二氧化矽可在流化床中製備，如下文所述。二氧化矽載體材料(如 Davison 955)在周溫中分步驟或平穩地加熱至所欲煅燒溫度(如 600°C)，同時將乾氮或乾空氣通過載體材料。二氧化矽係維持在約此溫度下約 1 至約 4 小時，之後冷卻至周溫。煅燒溫度主要影響載體表面 OH 基團之數目；即載體表面 OH 基團之數目(在二氧化矽的情況下係指矽烷醇基團)約與乾燥或脫水溫度成反比：溫度愈高，羥基含量愈低。

在本揭示之一些具體例中，載體材料在峰溫度約 350°C 至約 850°C 加以煅燒，在其他具體例中係在約 400°C 至約 700°C 加以煅燒，及在另外之其他具體例中係在約 500°C 至約 650°C 加以煅燒。示範性煅燒溫度為約 400°C、約 600°C、及約 800°C。在一些具體例中，總煅燒時間為約 2 小時至約 24 小時，約 4 小時至約 16 小時，約 8 小時

至約 12 小時。在峰煅燒溫度之示範性時間為約 1 小時、約 2 小時、及約 4 小時。

然後鉻酸矽烷酯化合物可與經煅燒之載體材料以熟悉此項技藝人是所知之任何方式接觸。在一些具體例中，鉻酸矽烷酯化合物可與經煅燒載體接觸以形成“黏合觸媒 (bound catalyst)”。鉻酸矽烷酯化合物可與適當形式之載體（如溶液、泥漿或固體形式或其之組合）接觸，且可加熱至任何所欲溫度一段足夠完成所欲化學/物理轉變之特定時間。

此接觸及轉變經常在適當非極性溶劑中進行。適當之非極性溶劑係指在接觸及轉變時為液體，且觸媒製備期間所使用的一些組份，即鉻酸矽烷酯化合物及還原劑係至少部分可溶的。在一些具體例中，非極性溶劑為烷類，特別是包含約 5 至約 10 碳原子者，諸如戊烷、異戊烷、己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、辛烷、壬烷、及癸烷。在其他具體例中，亦可使用環烷類，特別是包含約 5 至約 10 碳原子者，諸如環己烷及甲基環己烷。又在其他具體例中，非極性溶劑可為溶劑混合物。示範性非極性溶劑為異戊烷、異己烷、及己烷。在一些具體例中，可使用異戊烷，原因在於其沸點低可方便且快速地被移除。使用前非極性溶劑可加以純化，諸如藉由在真空及/或加熱下脫氣或經由二氧化矽凝膠及/或分子篩滲透以移除少量水、分子氧、極性化合物、及會不利地影響觸媒活性之其他物質。

混合物可加以混合一段使鉻酸矽烷酯化合物承載於二氧化矽載體上或於二氧化矽載體上反應之足夠時間。然後還原劑可與此泥漿接觸，其中還原劑以選取進料速率進料一段選取時間以產生具有在選取範圍內之流動指數回應的觸媒。或者，在將鉻酸矽烷酯化合物承載於載體上之後，且在加入還原劑之前，可藉由蒸發實質地移除溶劑，以產生自由流動之承載的鉻酸矽烷酯/載體。所得之承載的鉻酸矽烷酯可在相同或不同非極性溶劑中再泥漿化，且與還原劑接觸，以產生選取之流動指數回應。

一但觸媒被承載，且在氧化鉻觸媒的情況下，則活化的鉻基觸媒組成物在加入還原劑前可在非極性溶劑中泥漿化。經承載之觸媒可為經氧化鉻承載之觸媒、鉻酸矽烷酯觸媒、或二者之混合物。此泥漿係藉由經承載之觸媒與非極性溶劑混合而加以製備。在一些具體例中，在加入還原劑前，經承載之鉻酸矽烷酯化合物並未加以乾燥，而係維持在非極性溶劑中之泥漿狀，理由諸如降低成本。

本揭示之鉻基觸媒然後與還原劑接觸。所使用之還原劑可為有機鋁化合物，諸如烷基鋁（aluminum alkyls）及烷氧化烷基鋁。通式 R_2AlOR 之烷氧化烷基鋁適合用於本揭示之具體例。如上通式之 R 或烷基可相同或不同，在一些具體例中可具有約 1 至約 12 碳原子，在其他具體例中可具有約 1 至約 10 碳原子，在另外之其他具體例中可具有約 2 至約 8 碳原子，及在另外之具體例中可具有約 2 至約 4 碳原子。烷氧化烷基鋁之實例包括，但不限於，甲氧

化二乙基鋁、乙氧化二乙基鋁、丙氧化二乙基鋁、乙氧化二甲基鋁、乙氧化二-異丙基鋁、乙氧化二-異丁基鋁、乙氧化甲基乙基鋁及其混合物。雖然實例幾乎都使用乙氧化二乙基鋁(DEA1E)，但須了解此揭示並非用於限制。在下文使用 DEA1E 之實例中，亦可使用其他烷基鋁或其他烷氧化烷基鋁或彼等之混合物。

在一些具體例中，還原劑可加至在觸媒摻合器或其他適當觸媒製備容器中之承載的鉻酸矽烷酯觸媒與非極性溶劑之混合物中。在其他具體例中，還原劑可加至在觸媒摻合器中之活化氧化鉻觸媒與非極性溶劑之混合物中。在另外之其他具體例中，還原劑可加至在觸媒摻合器中鉻酸矽烷酯觸媒與活化之氧化鉻-基觸媒在非極性溶劑中之混合物中。當在此揭示中氧化鉻-基觸媒與鉻酸矽烷酯-基觸媒二者一起使用時，各觸媒通常沉積在不同的載體且在混合前接收不同煅燒或活化處理。

將還原劑加至觸媒泥漿可在高溫度及惰性環境(諸如高至 7 巴(100 psig)氮頭壓力)中進行。例如，在與還原劑混合期間，泥漿可維持在約 30 及 80°C 間之溫度。在其他具體例中，泥漿可維持在約 40 及約 60°C 間之溫度。在其他具體例中，泥漿可維持在約 40 及約 50°C 間之溫度，諸如約 45°C。

爲了達到具有所欲流動指數回應或具有在選取範圍內之流動指數回應之觸媒組成物，且其使得聚合物具有所欲特性，還原劑可能需要充分分散於觸媒混合物上且遍及每

個顆粒。或者，爲了製得具有不同流動指數回應之觸媒組成物或具有其他特性之聚合物，還原劑可能需要非均勻地分散於觸媒顆粒及/或於各顆粒內。非均勻性的程度可在一組給定反應器條件中，藉由所欲聚合物特性(諸如分子量及分子量分佈的寬度)及藉由所欲觸媒流動指數回應加以測定。在此方面，還原劑係以選取進料速率再選取時間期間內加至鉻基觸媒之泥漿，其中泥漿可以選取之攪拌速率加以攪拌。例如，爲了達到具有低流動指數回應之觸媒組成物，與觸媒泥漿混合的還原劑總量可在短時間期間及/或在低攪拌速率下加入。相反地，爲了達到具有較高流動指數回應之觸媒組成物，還原劑總量可在較長時間期間內加入。在此情況下攪拌速率可爲低、中、或高以進一步調整流動指數回應。在一些具體例中，還原劑可在 5 秒至 120 分鐘之時間期間內加入。在其他具體例中，還原劑可在 1 至 5 分鐘之時間期間內加入。在其他具體例中，還原劑可在 5 至 15 分鐘之時間期間內加入。在其他具體例中，還原劑可在 10 至 110 分鐘之時間期間內加入。在另外之其他具體例中，還原劑可在 30 至 100 分鐘之時間期間內加入。例如，當觸媒組成物包括鉻酸矽烷酯時，還原劑可在約 30 秒至約 10 分鐘之時間期間內加入。加入還原劑後，還原劑可與觸媒泥漿反應一段特定反應時間。在一些具體例中，還原劑可與觸媒泥漿反應約 5 分鐘至約 240 分鐘。在其他具體例中，反應時間可在約 30 分鐘至約 180 分鐘之範圍。

已發現到流動指數回應會受到攪拌之影響。發明人驚訝地發現到具有還原劑對鉻之類似比且以相同之加入速率及時間會製得具有不同流動指數回應之觸媒，此係由還原劑之加入及反應期間在觸媒容器中之不同程度之攪拌所造成。此處所揭示觸媒製備方法期間用於進行攪拌之攪拌器可包括螺帶攪拌器及圓錐攪拌器。在一些具體例中，攪拌器可包括組合型攪拌器，諸如螺帶型攪拌器或具有葉輪、槳或其他類型之摻合裝置之圓錐攪拌器的組合，其中不同類型之攪拌器可在相同或不同轉速。已發現到增加的攪拌速率提供具有較高流動指數回應之觸媒，而降低之攪拌速率提供具有較低流動指數回應之觸媒。對於一些具體例之一特別好處在於較高攪拌速率則可使用增加之選取加入速率(及選取加入時間降低)，同樣產生具有相同流動指數回應之觸媒。如此處所使用的，“攪拌速率”通常係指帶式摻合器或其他攪拌裝置(其中攪拌器直徑在所得程度之攪拌上並沒有扮演重要角色)中葉輪之特定轉速，且當攪拌器直徑影響混合程度，則“攪拌速率”係指攪拌器中葉輪尖端速度。此處所使用之攪拌速率係視反應器大小及葉輪類型而定。在一些具體例中，諸如當使用螺帶葉輪時，攪拌速率可在約 5 至約 200rpm 之範圍。在其他具體例中，攪拌速率可在約 10 至約 180rpm 之範圍；在另外之其他具體例可在約 20 至約 50rpm 之範圍。

還原劑通常加至泥漿之表面。可使用其他位置以加入還原劑，則可進一步調整觸媒之流動指數回應。選取的進

料速率及選取的加入時間可短暫地加以中斷以將還原劑加入容器再裝滿或將空的還原劑供應容器替換及連接至還原劑加入容器。相信此在還原劑流動之短暫中斷並不會顯著地影響所產生觸媒之流動指數回應。

所以，在一些具體例中，還原劑與鉻基觸媒之接觸可在選取時間內之選取的還原劑進料速率及選取的攪拌速率下發生，產生具有在選取範圍內之流動指數回應的觸媒組成物。例如，在商業規模之觸媒製造設備中，增加的攪拌可提供具有較高流動指數回應之觸媒且可使還原劑以較快速率加入，則可降低批次循環時間及人力需求。在另一實例中，對於攪拌速率受限之現存商業規模觸媒製造設備而言，可將還原劑緩慢地加入以獲得所欲調整而得到高流動指數回應。

在一些示範性具體例中，鉻基觸媒可為二氧化矽－承載之氧化鉻觸媒。此二氧化矽－承載之氧化鉻可從乙酸鉻/二氧化矽前驅物而加以製備，可購得者之商品名諸如 957HS（來自 W.R. Grace and Company 之 Davison Chemical 部門）及 C35100MS 或 C3500MS（來自 PQ Corporation）。乙酸鉻/二氧化矽前驅物可在氧化條件下加熱至溫度約 600°C 歷時約 6 小時，以製得氧化鉻觸媒。然後將選取量之 DEAlE 於約 30 秒至約 500 分鐘範圍內之加入時間加至氧化鉻觸媒，同時以約 20rpm 至約 200rpm 範圍內之攪拌速率攪拌所得混合物。在其他具體例中，選取的時間期間可在約 30 分鐘至約 240 分鐘之範圍內；在

其他具體例係約 60 分鐘至約 180 分鐘；及在另外之其他具體例係約 90 至約 120 分鐘。在一些具體例中，選取量之 DEAIE 可在約 40 至約 80 分鐘之時間期間加至氧化鉻觸媒，同時以 37rpm 攪拌速率攪拌所得混合物。然後使混合物反應約 30 分鐘至約 180 分鐘。

在其他示範性具體例中，鉻基觸媒可為二氧化矽－承載之鉻酸矽烷酯觸媒。此二氧化矽－承載之鉻酸矽烷酯觸媒可以如下方式製得：二氧化矽載體在溫度約 600℃ 煅燒約 1 小時至約 4 小時，然後與鉻酸雙(三苯基矽烷基)酯。然後將選取量之 DEAIE 於約 0.5 至約 10 分鐘之加入時間期間加至鉻酸矽烷酯觸媒，同時以約 20rpm 至約 50rpm 之攪拌速率攪拌所得混合物。在一些具體例中，選取量之 DEAIE 可在約 1 至約 3 分鐘之時間期間加至氧化鉻觸媒，同時以 37rpm 攪拌速率攪拌所得混合物。然後使混合物反應約 30 分鐘至約 180 分鐘。

在不同具體例中，選取的攪拌速可低於 70rpm，且選取的還原劑加入時間可低於 20 分鐘。在其他具體例中，選取的攪拌速率可高於 70rpm，且選取的還原劑加入時間可低於 20 分鐘。在其他具體例中，選取的攪拌速率可高於 70rpm，且選取的還原劑加入時間可高於 20 分鐘。

加入還原劑後，接著反應適當時間，諸如 0 至 2 小時，進一步將觸媒泥漿加熱以移除非極性溶劑。加以乾燥，將黏稠泥漿轉變成部分乾燥泥漿或泥，在轉變成自由流動粉末。所以，螺帶攪拌器可於垂直圓筒狀摻合器中使

用，以容納不同黏度之混合物及攪拌需求。攪拌器可為單或雙螺帶，且可選擇性包括中心軸螺旋鑽或其他更複雜之副攪拌器。乾燥可在常壓之上、之下或在常壓進行，只要沒有污染物，諸如氧。乾燥溫度可在 0℃ 至 100℃ 之範圍。在一些具體例，乾燥溫度自約 40 至約 85℃。在一些具體例，乾燥溫度自約 55 至約 75℃。乾燥時間可為約 1 至約 48 小時。在一些具體例，乾燥時間約 3 至約 26 小時。在一些具體例，乾燥時間自 5 至約 20 小時。乾燥後，可在惰性氛圍中存放觸媒直到使用。

如上所述，鉻基觸媒之流動指數回應可在控制的攪拌下藉由控制還原劑加至經承載之鉻固體於非極性溶劑中之泥漿之加入步驟而調整，以滿足各種商業上的需求。關於給定之鉻基觸媒，經承載之鉻固體被泥漿化，與在選取之時間期間於選取的攪拌速率下以選取的進料速率供入之選取量之還原劑接觸，產生鉻對還原劑之所欲比率，並產生具有選取流動指數回應之鉻基觸媒及製備具有所欲聚合物特性之聚合物。然後將泥漿化觸媒所用之溶劑移除，諸如藉由乾燥，以產生乾燥、自由流動之觸媒組成物。然後將此觸媒組成物供至聚合反應器，係以原狀或在適當液體泥漿化之形式供至聚合反應器。

雖然上文概述之一般流程可應用至鉻觸媒，但該流程亦可根據所用特定類型之鉻基觸媒而加以調整。例如，上述流程可用於鉻酸矽烷酯－基觸媒及氧化鉻－基觸媒，後者通常需要活化步驟或氧化步驟，以在還原反應前產生所

欲 Cr^{+6} 。另外，所用製程亦會因如下原因而調整：是否進行全部觸媒之製備或者是否經承載之鉻化合物係購買的並以此處所述具體例加以處理。

在一些具體例中，上述方法所形成鉻基觸媒可具有載體上之鉻負載約 0.15 至約 3 重量%；在其他具體例約 0.2 至約 0.3 重量%；在其他具體例約 0.4 至約 0.6 重量%；在其他具體例係 0.7 至約 1.2 重量%。在一些具體例，上述方法所形成鉻基觸媒可具有還原劑對鉻之莫耳比約 0.5 至約 8，在其他具體例約 2 至約 7；及在另外之其他具體例約 3.0 至約 5.5。

聚合方法

上述方法所形成觸媒係適合用於任何懸浮液、溶液、泥漿、或氣相方法中之烯烴的聚合反應，使用已知的設備級反應條件，且沒有現製程任何特定類型之聚合系統。通常，烯烴聚合溫度可為約 0 至約 300°C，而壓力為大氣壓、次大氣壓（sub-atmospheric）、或超大氣壓（super-atmospheric）之壓力。明確言之，泥漿或溶液聚合系統可使用之壓力為次大氣壓、或超大氣壓之壓力，且溫度約 40 至約 300°C。

液相聚合系統，諸如美國專利第 3,324,095 號中所述，可用於此揭示之具體例。液相聚合系統通常包括用於加入烯烴單體及觸媒組成物之反應器。反應器包含液體反應介質，其可溶解或懸浮聚烯烴產物。此液體反應介質可

包括惰性液體烴（其在所用聚合條件是非反應性的）、主體液體單體、或其混合物。雖然此惰性液體烴不是作為觸媒組成物或製程所製得聚合物之溶劑，但是其經常作為聚合反應中所用單體之溶劑。此目的下所用惰性液體烴可包括異丁烷、異戊烷、己烷、環己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、及其混合物及異構物。烯烴單體和觸媒組成物間之反應性接觸可藉由持續攪動或攪拌而維持。包含烯烴聚合物產物及未反應之烯烴單體之液體反應介質持續地自反應器中移除。將烯烴聚合物產物分離，且通常使未反應之烯烴單體及液體反應介質再循環並回到反應器。

此揭示的一些具體例特別可用於氣相聚合系統，超大氣壓之壓力係 0.07 至 68.9 巴 (1 至 1000 psig)，在一些具體例中係 3.45 至 27.6 巴 (50 至 400 psig)，在其他具體例中係 6.89 至 24.1 巴 (100 至 350 psig)，及溫度從 30 至 130℃，或在其他具體例中從 65 至 110℃，在其他具體例中從 75 至 120℃，或在其他具體例中從 80 至 120℃。在一些具體例中，操作溫度可低於 112℃。攪拌的或流化床氣相聚合系統可用於此揭示之具體例。

通常，習知氣相、流化床方法係以如下方式進行：將包含一或多種烯烴單體之物流在反應條件及觸媒組成物之存在下持續地通過流化床反應器，且係以足夠將固體顆粒之床維持在懸浮狀態下之速度通過。包含未反應單體之物流持續地自反應器移出，壓縮，冷卻，選擇性地部分或全部冷凝，並再循環回至反應器。產物自反應器移出，並將

替換之單體加入至再循環物流。對於觸媒組成物及反應物為惰性之氣體可存在於氣體物流中。聚合系統可包括單一反應器或者二或多個串聯的反應器。

進料物流可包括烯烴單體、非烯烴氣體（諸如氮及氬），且可進一步包括一或多種非反應性烷類（其可在聚合方法中冷凝以移除反應熱）。非反應性烷類包括，但不限於，丙烷、丁烷、異丁烷、戊烷、異戊烷、己烷、其之異構物及衍生物。進料可在單一或多個且不同之位置進入反應器。

另外，聚合方法通常在實質地沒有觸媒毒物，諸如濕氣、氧、一氧化碳及乙炔。然而，氧可以非常低的濃度加至反應器以改變聚合物結構及其產物特性。氧可以相對於乙烯進料速率之濃度約 10 至 600 ppbv 加至反應器，更佳約 10 至 500 ppbv。有機金屬化合物可作為清除劑以移除觸媒毒物，因此增加觸媒活性或為了其他目的。可加入之有機金屬化合物的實例包括烷基金屬（metal alkyls），諸如烷基鋁。在所揭示之方法中係可使用習知輔劑，只要該輔劑不會干擾在形成所欲聚烯烴中觸媒組成物之機制。用於本發明中與鉻基觸媒聚合之目的上，在反應器中氫對乙烯之氣體莫耳比係約 0 至 0.5 之範圍，0.01 至 0.4 之範圍及 0.03 至 0.3 之範圍。在一些具體例中，可使用氫氣體。使用氫會影響聚合物分子量及分佈，及最終影響聚合物性質。

適合用於持續地將觸媒粉末供至反應器之用於說明的

觸媒貯器係示於，例如，美國專利第 3,779,712 號。對於觸媒係惰性的氣體，諸如氮或氬，較佳係用於攜帶觸媒至床。在另一具體例，所提供之觸媒係以於礦物油或液體烴或混合物（例如，丙烷、丁烷、異戊烷、己烷、庚烷或辛烷）中之泥漿的形式提供。用於說明之觸媒貯器係示於及述於 WO 2004094489。可使用載體流體（例如，氮或氬或例如異戊烷或其他 C₃ 至 C₈ 烷之液體）將觸媒泥漿輸送至反應器。

爲了達到共聚物所欲密度範圍，需要將足夠共單體與乙烯共聚合，以達到共聚物中約 0 至 5-10 重量 % 共單體。需要達到此結果之共單體的量係視如下因素而定：所用特定共單體、觸媒組成物及鋁對鉻之特定莫耳比、觸媒製備條件、及反應器溫度。控制共單體對乙烯之比以得到所欲共聚物產物之樹脂密度。

可使用避免反應器積垢及聚合物黏聚之各種技術。避免微細顆粒黏聚之技術的說明述於美國專利第 4,994,534 號及第 5,200,477 號；加入負電荷產生化學物以平衡正電位或者加入正電荷產生化學物以平衡負電位係述於美國專利第 4,803,251 號。亦可加入（持續地或間斷地加入）抗靜電物質，以避免或中和靜電荷的產生。亦可使用冷凝模式操作，諸如美國專利第 4,543,399 號及第 4,588,790 號所述，以輔助從流化床聚合反應器之熱移除。流化床中之液體單體可以美國專利第 6,627,713 號中所述實施。

聚合條件係視單體、觸媒及可用設備而定。明確條件

係已知的或可經由熟悉此項技藝人士推衍而得。

在此揭示之一些具體例中，製得之聚烯烴可包括由烯烴單體所製得者，該烯烴單體諸如乙烯及包含 3 至約 20 碳原子之直鏈或支鏈較高級 α -烯烴單體。在其他具體例中，乙烯及這些較高級 α -烯烴單體之均聚物或互聚物的密度約 0.905g/cc 至約 0.97g/cc 可被製得；在其他具體例密度範圍約 0.915 至約 0.965。示範性較高級 α -烯烴單體可包括，例如，丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、及 3,5,5-三甲基-1-己烯。示範性聚烯烴可包括以乙烯為基礎之聚合物(至少 50 莫耳% 乙烯)，包括乙烯-1-丁烯、乙烯-1-己烯、及乙烯-1-辛烯共聚物，諸如高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)(包括乙烯-1-丁烯共聚物及乙烯-1-己烯共聚物)、低密度聚乙烯(LDPE)、線性低密度聚乙烯(LLDPE)、或聚乙烯均聚物。

在某些具體例中，本揭示之聚合物可具有流動指數(I_{21})自約 0.1g/10min 至約 1000g/10min。在其他具體例中，本揭示之聚合物可具有流動指數(I_{21})自約 1g/10min 至約 300g/10min。在另外之具體例中，本揭示之聚合物可具有流動指數(I_{21})自約 0.5g/10min 至約 60g/10 min。

在一些示範性具體例中，此處所揭示方法及觸媒可於明確反應器條件下用於製備聚烯烴，諸如乙烯/1-己烯共聚物或聚乙烯均聚物。例如， H_2/C_2 氣體莫耳比可在約 0.01 至約 0.5 之範圍。氧加回 (Oxygen add back) 可在相對於至反應器之乙烯進料速率於約 10 至約 600ppbv 之範圍。

反應器操作溫度可在約 75 至約 120℃ 之範圍。反應器可選擇性地在冷凝模式下操作。

聚合反應條件因如下因素而不同：單體、觸媒及可用之設備。明確的條件係已知的或者熟悉此項技藝人士可輕易地推衍而得。

試驗方法

可使用下列試驗方法以得到申請專利範圍中所述性質及特徵的數值，例如，密度、生產率、鉻含量、或流動指數或融熔指數，另外須瞭解這些數值亦指經由不一定揭示於此處之其他試驗或測量方法所得的結果，惟該其他試驗或測量方法需公開於，例如，至少一專利、專利申請案、或科學文獻。並且，需瞭解申請專利範圍中所述數值因其測量而有一些程度之誤差，不論是實驗、設備或操作上的誤差；及在申請專利範圍中任何數值僅係近似的，且包括所測量數值之(+/-)10%或甚至 20%的範疇。

密度係根據 ASTM D1505 加以測量。

流動指數 (I_{21}) 係根據 ASTM D1238 加以測量，於 190℃、21.6kg 重量下進行；此測量之標準表示為 190/21.60。

融熔指數 (I_2) 係根據 ASTM D1238 加以測量，於 190℃、2.16kg 重量下進行；此測量之標準表示為 190/2.16。

實例

需瞭解本發明已被說明且提供明確具體例，上述說明係用於說明而非限制本發明範疇。對於熟悉此技藝人士而言，附屬於本發明之其他方面、優點及調整係明顯的。

所以，下列實例提供熟悉此技藝人士有關本發明化合物之製造及用途的完整揭示及說明，但並非用於限制本發明。

使用以不同還原劑之加入速率所製得之觸媒、不同攪拌速率及不同聚合條件，如下表 1、2 及 3 所示，製備高密度聚乙烯樹脂樣品。表 1 實例中之氧化鉻觸媒係在試驗規模或工業規模上製得，而聚合反應係在實驗室規模泥漿反應器中進行。表 2 實例中之氧化鉻觸媒係在試驗規模或工業規模上製得，而聚合反應係在氣相、流化床聚合反應試驗反應器中進行。表 3 實例中之鉻酸矽烷酯觸媒係在試驗規模中製得，而聚合反應係在實驗室規模泥漿反應器中進行。這些實例係說明藉由使用選取之還原劑加入速率(包括進料速率及還原劑加入的時間期間)、及選取的攪拌速率，控制或調整觸媒之流動指數回應。

一般觸媒製備

氧化鉻觸媒

用於實例中的一些觸媒，特別是使用 957HS 鉻/二氧化矽載體，係在商業規模以如下方式製備。約 408.2kg(900 磅)之具有粒子大小約 40 微米及表面積約 300m²/g 的多孔性二氧化矽載體(包含 2.5 重量%乙酸鉻，

約 0.5%Cr 含量，Grade Sylopol 957HS 鉻/二氧化矽，由 W. R. Grace and Co.之 Davison Catalyst 部門製造)置入硫化床加熱容器。在乾氮中以約 50°C/小時的速率緩慢地加熱至 325°C，且維持在該溫度約 2 小時。然後用乾空氣流替代氮流，觸媒組成物以約 50°C/小時的速率緩慢地加熱至 600°C，並加以活化約 6 小時。然後將活化之觸媒用乾空氣(在周溫)冷卻至約 300°C，之後進一步用乾氮(在周溫)從 300°C 冷卻至室溫。所得冷卻之粉末在氮氛圍中存放直到用還原劑處理，如下文所述。

用於實例中的一些觸媒，特別是使用 C35300MS 鉻/二氧化矽載體，係在商業規模以如下方式製備。約 317.5kg(700 磅)之具有粒子大小約 90 微米及表面積約 500m²/g 的多孔性二氧化矽載體(包含 5 重量%乙酸鉻，Grade C35300MS 鉻/二氧化矽，由 PQ Corporation 製造，約 1%Cr 含量)置入硫化床加熱容器。在乾氮中以約 50°C/小時的速率緩慢地加熱至 200°C，且維持在該溫度約 4 小時。之後，在乾氮中以約 50°C/小時的速率緩慢地加熱至 450°C，且維持在該溫度約 2 小時。然後用乾空氣流替代氮流，觸媒組成物以約 50°C/小時的速率緩慢地加熱至 600°C，並加以活化約 6 小時。然後將活化之觸媒用乾空氣(在周溫)冷卻至約 300°C，之後進一步用乾氮(在周溫)從 300°C 冷卻至室溫。所得冷卻之粉末在氮氛圍中存放直到用還原劑處理，如下文所述。

通常在氧化鉻觸媒還原反應中，觸媒係置於在惰性氮

圍中配備螺帶攪拌器之垂直觸媒摻合器。將脫氣及乾燥之己烷或異戊烷溶劑加至足夠懸浮之承載觸媒。關於實例中使用 957HS 起始物料之觸媒，每公斤(0.70 加侖/磅)載體加入約 5.8 升溶劑。關於實例中使用 C35300MS 起始物料之觸媒，每公斤(0.89 加侖/磅)載體加入約 7.1 升溶劑。將得自 Akzo Nobel 之 DEA1E 製成 25 重量%於異戊烷或己烷中之溶液，然後以選取速率在選取時間期間內加至觸媒泥漿之表面，製得選取莫耳比之 DEA1E/Cr。僅在實例 19，DEA1E 係經由滴管加入，該滴管自表面延伸約 2/3 桿進入泥漿。混合物在約 45°C 於選取的加入時間內以選取的攪拌速率攪拌。混合物進一步在試驗規模中於控制速率下攪拌約 1 小時或在工業規模中於控制速率下攪拌約 2 小時。溶劑然後在套管溫度約 70°C 及些微高於大氣壓下約 14 至 18 小時而經由乾燥移除。試驗－規模之 957HS-基及 C35300MS-基觸媒進行乾燥 16 小時。工廠－規模之 957HS-基觸媒進行乾燥 14 小時。工廠－規模之 C35300MS-基批量進行乾燥 18 小時。然後在氮中存放所得乾燥、自由流動之粉末直到使用。

鉻酸矽烷酯觸媒

用於實例中的一些觸媒，特別是使用鉻酸矽烷酯化合物/二氧化矽載體，係在商業規模以如下方式製備。約 408.2kg(900 磅)之具有粒子大小約 40 微米及表面積約 300m²/g 的多孔性二氧化矽載體(Grade Sylopol 955 鉻/二

氧化矽，由 W. R. Grace and Co.之 Davison Catalyst 部門製造)置入硫化床加熱容器。在乾氮中以約 100°C /小時的速率緩慢地加熱至 325°C ，且維持在該溫度約 2 小時。然後用乾空氣流替代氮流，觸媒組成物以約 100°C /小時的速率緩慢地加熱至 600°C ，並加以活化約 4 小時。然後將經煅燒之載體用乾空氣(在周溫)冷卻至約 300°C ，之後進一步用乾氮(在周溫)從 300°C 冷卻至室溫。所得冷卻之粉末在氮氛圍中存放直到用鉻化合物及之後用還原劑處理，如下文所述。

在將鉻酸矽烷酯化合物承載於二氧化矽上時，載體係置於在惰性氛圍中配備螺帶攪拌器之垂直觸媒摻合器。關於實例中之觸媒，將約 5.8 升脫氣及乾燥之己烷溶劑加至每公斤(0.70 加侖/磅)二氧化矽上。將所得混合物攪拌及加熱至約 45°C 。然後每 100 公斤二氧化矽加入 3.15 公斤之鉻酸雙(三苯基矽烷基)酯。將其在約 45°C 下攪拌 10 小時。25 重量% DEAIE 於異戊烷或己烷中之溶液以選取速率在選取時間期間內加至觸媒泥漿之表面，製得選取莫耳比之 DEAIE/Cr。混合物在約 45°C 於選取的加入時間內以選取的攪拌速率攪拌。混合物進一步在試驗規模中於選取速率下攪拌約 1 小時或在工業規模中於選取速率下攪拌約 2 小時。然後在套管溫度約 75°C 及些微高於大氣壓下約 24 小時而經由乾燥實質地移除溶劑。然後在氮中存放所得乾燥、自由流動之粉末直到使用。

在試驗工廠規模中還原之觸媒的量係比工業規模鉻基

觸媒活化的量小約 600 比 1 之因子。

觸媒之一般實驗室試驗流程

在實驗室 1-升泥漿反應器中試驗所製備之如上所述且示於表 1 及 3 的一些觸媒樣品的流動指數回應。在典型的泥漿聚合反應 (EP 0931 797 A1)，將觸媒加至配備機械攪拌器之反應器，且該反應器係以套管作為內部溫度的控制。在實例中，先加入 0.149 至 0.164 g 之觸媒，再加入 600 mL 乾燥且純化之異丁烷。將 500 cc 氫批次地加入，反應器升至反應溫度 (在這些實例為 95°C)，期間開始加入乙烯進料，且經由筒型高壓氣體容器將 10 mL 之 1-己烯批次地加入。持續加入乙烯以維持乙烯分壓 13.8 巴 (200 psi)。用電子流動計測量乙烯進料。進行聚合反應直到製得約 180 g 聚乙烯。在減壓及冷卻後，打開反應器以收集聚合物。乾燥後，測量聚物流動指數。

觸媒之一般試驗工廠試驗流程

所製備之如上所述且示於表 2A、2B 及 2C 的一些觸媒樣品用於在 14-吋直徑之試驗－規模流化床反應器中製備乙烯/1-己烯共聚物產物，並試驗其流動指數回應。將循環氣體於反應器循環，且反應熱以熱交換器移除。持續地將觸媒粉末加至硫化床。單體、氫及氧供至循環氣體管件。產物間歇地輸送至產物室，短暫地減壓、脫氣，然後加至圓筒。流化床反應器中的一些條件維持為固定值或者

在窄範圍內以使各組試驗內之相關實驗在這些設定值中進行。乙烯分壓約 13.8 巴 (200 psi)。循環氣體中之 H_2/C_2 氣體莫耳比維持在約 0.05。總反應器絕對壓力約 24.8 巴 (360 psia)。硫化床內氣體表面速度為 1.3-1.8 ft/s。反應器內樹脂平均停留時間為 1.9 至 2.4 小時。實例中改變之參數，諸如反應器溫度、己烯比、氧氣比、及觸媒製備條件，以及所得聚合物性質摘述於表 2A、2B 及 2C。

實例 1 至 10

在實例 1 至 10 中，經 DEA1E 還原之氧化鉻－基觸媒係使用如上所述之活化之 957HS 載體在試驗規模中製備，然後在實驗室泥漿聚合反應器中試驗流動指數回應。所使用觸媒製備條件述於表 1 (DEA1E 加入及反應期間之攪拌速率、DEA1E/Cr 比、及 DEA1E 進料時間)。聚合反應結果示於表 1 及圖 1。

結果顯示在給定攪拌速率及在窄範圍 DEA1E/Cr 莫耳比內，所測量流動指數回應隨著增加之 DEA1E 加入時間而增加。實例 1 至 3 顯示在 30rpm 下，當 DEA1E 加入時間從 10 分鐘增加至 40 分鐘及增加至 80 分鐘，所測量流動指數回應顯著地從 48 增加至 89 及增加至 131 g/10 分鐘。實例 4 至 7 顯示在 37rpm 下，當 DEA1E 加入時間從 10 分鐘增加至 40 分鐘，所測量流動指數回應顯著地自約 50 增加至約 108 g/10 分鐘。當加入時間進一步增加至 80 分鐘，所測量流動指數回應自約 108 增加至約 140-

147g/10 分鐘。實例 8 及 9 顯示在些微高之攪拌速率 60rpm，DEAlE 加入時間從 10 至 40 分鐘得到類似結果。實例 10 顯示在 10 分鐘 DEAlE 加入時間時，在 130rpm 所測量之流動指數回應顯著地比在 30、37 或 60rpm 高。由如上實例所示，可藉由改變 DEAlE 加入時間及攪拌速率，調整試驗－規模之經 DEAlE 還原的活化 957HS-基氧化鉻觸媒的流動指數回應。

實例 11 至 15

在實例 11 至 15，經 DEAlE 還原之氧化鉻－基觸媒係使用如上所述活化之 957HS 載體在工廠規模中製備，然後在實驗室泥漿聚合反應器中試驗流動指數回應。所使用觸媒製備條件述於表 1(DEAlE 加入及反應期間之攪拌速率、DEAlE/Cr 比、及 DEAlE 進料時間)。聚合反應結果示於表 1 及圖 2。

圖 2 顯示 DEAlE 加入時間 40 分鐘之實例 12 及 14 之觸媒(工廠規模之經還原觸媒)所測得流動指數回應約為 DEAlE 加入時間 10 分鐘之實例 11、13 及 15 之觸媒所測得流動指數回應的兩倍。這些觸媒在 37rpm 下製得且具有相同範圍之 DEAlE/Cr 比值。由如上實例所示，可藉由改變 DEAlE 加入時間，調整工廠－規模之經 DEAlE 還原的活化 957HS-基氧化鉻觸媒的流動指數回應。

實例 16 至 19

在實例 16 至 19，經 DEA1E 還原之氧化鉻－基觸媒係使用如上所述之活化之 C35300MS 載體在試驗規模中製備，然後在實驗室泥漿聚合反應器中試驗流動指數回應。所使用觸媒製備條件述於表 1(DEA1E 加入及反應期間之攪拌速率、DEA1E/Cr 比、及 DEA1E 進料時間)。聚合反應結果示於表 1 及圖 3。

結果顯示在給定攪拌速率及在窄範圍 DEA1E/Cr 莫耳比內，所測量流動指數回應隨著增加之 DEA1E 加入時間而增加。實例 16 至 18 顯示在 37rpm 下，當 DEA1E 加入時間從 10 分鐘增加至 40 分鐘及增加至 80 分鐘，所測量流動指數回應顯著地從 39 增加至 67g/10 分鐘及增加至 96g/10 分鐘。實例 19 顯示，在 130rpm 下既使在 5 分鐘 DEA1E 加入時間，所測得流動指數回應顯著地高於在 37rpm 於 10 分鐘 DEA1E 加入時間所測得流動指數回應。由如上實例所示，可藉由改變 DEA1E 加入時間及攪拌速率，調整試驗－規模之經 DEA1E 還原的活化 C35300MS-基氧化鉻觸媒的流動指數回應。

表 1. 實例 1-19 觸媒製備條件及聚合反應結果

實例	載體材料	觸媒製備規模	攪拌速率 (rpm)	DEAlE/Cr 莫耳比	DEAlE 加入時間 (分鐘)	測得之流動指數回應 (g/10 分鐘)	聚合物密度 (g/cc)	觸媒活性 (g PE/ g 觸媒/ 1 小時)
1	957HS	試驗規模	30	5.15	80	131	0.9595	1665
2	957HS	試驗規模	30	4.97	40	89	0.9559	1606
3	957HS	試驗規模	30	4.94	10	48	0.9552	1823
4	957HS	試驗規模	37	5.26	80	147	0.9607	1734
5	957HS	試驗規模	37	5.27	80	140	0.9602	1909
6	957HS	試驗規模	37	4.84	40	108	0.9585	1682
7	957HS	試驗規模	37	5.16	10	50	0.9537	1650
8	957HS	試驗規模	60	5.24	40	104	0.9577	1619
9	957HS	試驗規模	60	5.34	10	32	0.9515	1653
10	957HS	試驗規模	130	5.18	10	157	0.9588	1846
11	957HS	工廠規模	37	3.41	10	57	0.9530	1994
12	957HS	工廠規模	37	3.80	40	121	0.9574	1798
13	957HS	工廠規模	37	3.86	10	60	0.9547	2244
14	957HS	工廠規模	37	4.86	40	134	0.9585	1660
15	957HS	工廠規模	37	4.62	10	65	0.9570	1857
16	C35300MS	試驗規模	37	4.37	80	96	0.9587	1525
17	C35300MS	試驗規模	37	4.58	40	67	0.9570	1513
18	C35300MS	試驗規模	37	4.63	10	39	0.9540	1565
19	C35300MS	試驗規模	130	4.56	5	98	0.9600	1405

實例 20 至 30

在實例 20 至 30，經 DEAlE 還原之氧化鉻－基觸媒係使用如上所述之活化之 957HS 載體及活化之 C35300MS 載體在試驗規模及工廠規模中製備，然後在實驗性流化床反應器中試驗流動指數回應。所使用觸媒製備條件述於表 2A、2B 及 2C(DEAlE 加入及反應期間之攪拌速率為 37rpm、DEAlE/Cr 比、及 DEAlE 加入時間)。聚合反應結

果示於表 2A、2B 及 2C。反應器操作良好，在聚合製程中並沒有發生樹脂黏聚或分裂。

表 2A 結果顯示在給定攪拌速率下，對於具有類似 DEAlE/Cr 莫耳比之觸媒而言，所測量流動指數回應隨著增加之 DEAlE 加入時間而增加。在實例 20 及 21，二者之試驗在相同 101.7°C 反應器溫度下進行，且其他聚合條件亦維持固定。實例 20 及 21 顯示關於試驗規模之經還原活化之 957HS 觸媒在 37rpm 下，當 DEAlE 加入時間從 10 分鐘增加至 40 分鐘，所測量流動指數回應從 7.2 增加至 12.2g/10 分鐘，即增加 69%。在實例 22 及 23，二者之試驗在相同 104.0°C 反應器溫度下進行，且其他聚合條件亦維持固定。實例 22 及 23 顯示關於試驗規模之經還原活化之 C35300MS 觸媒在 37rpm 下，當 DEAlE 加入時間從 10 分鐘增加至 40 分鐘，所測量流動指數回應從 7.6 增加至 12.3g/10 分鐘，即增加 62%。

在實例 24 至 30，所提供三組實例其本質與實例 20 至 23 不同。聚合反應結果示於表 2B 及 2C。在每一組中，對於具有不同流動指數回應的這些觸媒，變化聚合反應器溫度及己烯對乙烯之氣相莫耳比，以製得相同聚合物密度及約相同的流動指數。在每一組中其他聚合條件維持固定。對於給定之經 DEAlE 還原之鉻觸媒而言，較低反應器溫度一貫地得到較低流動指數及較低融熔指數。藉由比較每一觸媒中反應器溫度需改變多少以製得相同聚合物，可知觸媒流動指數回應的差距。

實例 24、25 及 26 顯示對於工廠規模之經還原活化之 957HS 觸媒在 37rpm 下，當 DEA1E 加入時間從 10 增加至 40 分鐘及增加至 80 分鐘，反應器溫度必須從 106.3 降低至 101℃及降低至 95.6℃，以製得相同聚物流動指數及密度。所以，測得之流動指數回應顯著地隨著 DEA1E 加入時間而增加。

對於不同產物，實例 27 及 28 顯示對於工廠規模之經還原活化之 957HS 觸媒在 37rpm 下，當 DEA1E 加入時間從 40 增加至 80 分鐘，反應器溫度必須從 111 降低至 105℃，以製得相同聚物流動指數及密度。如上所述般，可藉由改變 DEA1E 加入時間，調整工廠－規模之經 DEA1E 還原的活化 957HS-基氧化鉻觸媒的流動指數回應。

實例 29 至 30 顯示對於工廠規模之經還原活化之 C35300MS 觸媒在 37rpm 下，當 DEA1E 加入時間從 10 增加至 40 分鐘，所測量流動指數回應顯著地增加。令人驚訝地，在 40 分鐘 DEA1E 加入時間所製得觸媒所得流動指數 8.69g/10 分鐘係高於在 10 分鐘 DEA1E 加入時間所製得觸媒所得流動指數 6.71g/10 分鐘，既使並和反應器溫度降低 10℃時預期流動指數會降低。如這些實例所示，可藉由改變 DEA1E 加入時間，調整工廠－規模之經 DEA1E 還原的活化 C35300MS-基氧化鉻觸媒的流動指數回應。

表 2 A. 實例 20-23 之觸媒資料、反應條件及平均圓筒樹脂性質

實例	20	21	22	23
觸媒資料:				
得自實例編號	7	6	18	17
經還原之規模	試驗規模	試驗規模	試驗規模	試驗規模
載體類型	957HS	957HS	C35300MS	C35300MS
Cr, 重量%	0.523	0.505	0.809	0.810
DEAlE/Cr 莫耳比	5.16	4.84	4.63	4.58
DEAlE 加入時間 (分鐘)	10	40	10	40
攪拌速率(rpm)	37	37	37	37
反應條件:				
床溫度 (°C)	101.7	101.7	104.0	104.0
反應器壓力(psia)	360	359	360	360
C ₂ H ₄ 分壓(psia)	200	200	200	200
H ₂ /C ₂ H ₄ 比 (莫耳)	0.050	0.050	0.050	0.050
C ₆ H ₁₂ /C ₂ H ₄ 比 (莫耳)	0.0063	0.0063	0.00362	0.00380
O ₂ /C ₂ H ₄ 比 (ppbv)	20	20	100	100
生產率(lb/hr)	72.5	72.7	64.5	55.8
床重量(lb)	152	149	125	120
流體整體密度 (lb/ft ³)	20.2	19	14.3	15
平均床高度(ft)	8.2	8.5	9.5	8.8
停留時間 (hr)	2.1	2	1.9	2.2
STY (lb/h/ft ³)	9.4	9.1	7.2	6.8
平均圓筒樹脂性質 :				
MI(I ₂) (dg/min)	0.041	0.085	0.078	0.127
FI(I ₂) (dg/min)	7.2	12.2	7.6	12.3
MFR (I ₂ /I ₂)	180	144	98.9	97.5
密度 (g/cm ³)	0.9485	0.9511	0.9499	0.9532
沉積整體密度 (lb/ft ³)	28.8	27.8	20.4	22.2
Cr, ppmw	0.79	0.79	1.87	1.66
觸媒生產率(lb/lb)	6642	6414	4497	5060
平均粒子大小 (in)	0.0373	0.0302	0.0387	0.0362

表 2 B. 實例 24-28 觸媒資料、反應條件及平均圓筒樹脂性質

實例	24	25	26	27	28
觸媒資料：					
得自實例編號	13	11	-----	-----	-----
經還原之規模	工廠規模	工廠規模	工廠規模	工廠規模	工廠規模
載體類型	957HS	957HS	957HS	957HS	957HS
Cr, 重量%	0.515	0.518	0.492	0.499	0.506
DEAlE/Cr 莫耳比	3.86	3.80	3.97	5.31	5.01
DEAlE 加入時間 (分鐘)	10	40	80	40	80
攪拌速率 (rpm)	37	37	37	37	37
反應條件：					
床溫度 (°C)	106.3	101.0	95.6	111.0	105.0
反應器壓力(psia)	360	360.0	361.0	360.0	360.0
C ₂ H ₄ 分壓(psia)	200	200	200	200	200
H ₂ /C ₂ H ₄ 比 (莫耳)	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
C ₆ H ₁₂ /C ₂ H ₄ 比 (莫耳)	0.00571	0.00902	0.01201	0.00282	0.00432
O ₂ /C ₂ H ₄ 比 (ppbv)	20	20	20	20	20
生產率 (lb/hr)	79.3	62.7	60.2	42.4	46.0
床重量 (lb)	153	147	147	125	131
流體主體密度 (lb/ft ³)	18.7	18.5	19.1	16.7	17.5
平均床高度 (ft)	9.0	8.7	8.4	8.2	8.2
停留時間 (hr)	1.93	2.35	2.45	2.97	2.86
STY (lb/h/ft ³)	9.4	7.6	7.6	5.5	5.9
平均圓筒樹脂性質：					
MI(I ₂) (dg/min)	0.093	0.072	0.052	0.36	0.28
FI(I ₂ 1) (dg/min)	11.0	10.2	10.3	28.7	28.0
MFR (I ₂ 1/I ₂)	120	142	191	80.9	100
密度 (g/cm ³)	0.9485	0.9476	0.9487	0.9553	0.9562
沉積之主體密度 (lb/ft ³)	28.0	28.4	29.0	27.3	28.3
Cr, ppmw	0.78	0.71	0.69	0.89	0.90
觸媒生產率 (lb/lb)	6619	7316	7133	5658	5631
平均粒子大小 (in)	0.0325	0.0255	0.0257	0.0216	0.0223

表 2 C. 實例 29-30 觸媒資料、反應條件及平均圓筒樹脂性質

實例	29	30
觸媒資料：		
得自實例編號	-----	-----
經還原之規模	工廠規模	工廠規模
載體類型	C35300MS	C35300MS
Cr, 重量%	0.862	0.889
DEAlE/Cr 莫耳比	3.99	4.21
DEAlE 加入時間 (分鐘)	10	40
攪拌速率 (rpm)	37	37
反應條件：		
床溫度 (°C)	102	92
反應器壓力(psia)	360	361
C ₂ H ₄ 分壓(psia)	200	200
H ₂ /C ₂ H ₄ 比 (莫耳)	0.058	0.065
C ₆ H ₁₂ /C ₂ H ₄ 比 (莫耳)	0.00899	0.01719
O ₂ /C ₂ H ₄ 比 (ppbv)	20	20
生產率 (lb/hr)	65.3	67.6
床重量 (lb)	157	147
流體主體密度 (lb/ft ³)	18.6	19
平均床高度 (ft)	8.9	8.2
停留時間 (hr)	2.41	2.19
STY (lb/h/ft ³)	7.8	8.8
平均圓筒樹脂性質：		
MI(I ₂) (dg/min)	0.06	
FI(I ₂) (dg/min)	6.71	8.69
MFR (I ₂ /I ₂)	113	
密度 (g/cm ³)	0.9450	0.9457
沉積之主體密度 (lb/ft ³)	26.0	27.6
Cr, ppmw	1.48	1.9
觸媒生產率(lb/lb)	5836	4683
平均粒子大小 (in)	0.0419	0.032

實例 31 至 34

在實例 31 至 34 中，經 DEAlE 還原之鉻酸雙(三苯基矽烷基)酯－基 (bis(triphenylsilyl)chromate-based) 觸媒

係使用如上所述之脫水 955 二氧化矽載體在試驗規模中製備，然後在實驗室泥漿聚合反應器中試驗流動指數回應。所使用觸媒製備條件述於表 3 (DEAlE 加入及反應期間之攪拌速率、DEAlE/Cr 比、及 DEAlE 進料時間)。聚合反應結果示於表 3 及圖 4。

表 3. 實例 30-34 觸媒製備條件及聚合反應結果

實例	31	32	33	34
載體材料	SiCr / 955	SiCr / 955	SiCr / 955	SiCr / 955
觸媒製備之規模	試驗規模	試驗規模	試驗規模	試驗規模
攪拌速率 (rpm)	37	37	130	130
DEAlE / Cr 之莫耳比	5.73	5.73	4.53	5.91
DEAlE 加入時間 (分鐘)	3	3	3	5
測得之流動指數回應 (g/10 分鐘)	62	70	213	234
聚合物 密度 (g/cc)	0.9554	0.9566	0.9610	0.9622
觸媒活性 (g PE / g 觸媒 / 1 hr)	385	398	780	789

圖 4 顯示在 130rpm 具有 DEAlE 加入時間 3-5 分鐘之實例 33 及 34 的試驗規模還原之觸媒所測得之流動指數回應係約為在 37rpm 具有 DEAlE 加入時間 3 分鐘之實例 31 及 32 所測得之流動指數回應的三倍，雖然這些觸媒的 DEAlE/Cr 比相當。如這些實例所示，可藉由改變 DEAlE 加入及反應期間之攪拌速率，調整試驗－規模之經 DEAlE 還原的 955-承載之鉻酸矽烷酯觸媒的流動指數回應。

這些實例說明，在其他事項中，對於經還原之氧化鉻觸媒及經還原之鉻酸矽烷酯觸媒對於在用於聚乙烯共聚物之流化床氣相聚合方法及泥漿聚合方法(其包括乙烯單元及其他單體單元)中使用不同還原劑加入時間及攪拌速率之流動指數回應的令人驚訝的功效。這些令人驚訝的強烈功效可用於調整觸媒之流動指數回應，以在不同聚合條件下製得具有高、中或低流動指數之標的聚合物。

如上所述及實例中所述，鉻基觸媒之流動指數回應可藉由使鉻基觸媒與在選取的進料速率供入之還原劑於選取的時間期間及選擇性地在選取的攪拌速率下接觸而加以調整。使用此處所述鉻基觸媒組成物(其中觸媒具有經調整或選取的流動指數回應)對於在聚烯烴聚合反應中具有顯著工業應用性的聚合方法提供一處理彈性。

另外，本揭示之具體例提供一種用於製備具有選取之流動指數回應之鉻基觸媒組成物的方法。另外之其他具體例提供一種用於製備聚烯烴的方法，其包括形成具有選取之流動指數回應之鉻基觸媒組成物，及使鉻基觸媒組成物與烯烴在聚合條件下接觸。

有利地，此處所揭示具體例提供一種調整鉻基觸媒之流動指數回應之方法。選取鉻基觸媒之流動指數回應的能力可進一步有利地使用鉻基觸媒製得比之前可能的更多之聚合反應產物。另外，具有低或中等流動指數回應之鉻基觸媒可有利地在顯著較高反應器溫度下使用鉻基觸媒製造較低流動指數產物，其中冷卻更有效率且達到更高之生產

率。另一優點為，具有選取之流動指數回應的鉻基觸媒可使至反應器之氫進料速率較低。又一優點為，用鉻基觸媒製備具有不同流動指數之聚合物的更大彈性可改善等級變化之過渡上的問題(grade transition)。

除非另外說明，用語“實質上由 組成 (consists essentially of)”及“實質上由 組成 (consisting essentially of)”並沒有排除其他步驟、元件或材料(特別是述於本說明書中)，只要此步驟、元件或材料不影響本發明基礎及新穎的特性。另外，並不排除與該元件及材料有關之雜質及變動。

為了簡潔，只要某些範圍明確在此揭示。然而，任何下限值可與任何上限值組合成未明確說明的範圍，以及任何下限值可與任何其他下限值組合成未明確說明的範圍，同樣地，任何上限值可與任何其他上限值組合成未明確說明的範圍。另外，未明確說明之包括端點間之任何點或個別數值之範圍。所以，任何點或或個別數值可作為其之下限或上限值並與任何其他點或個別數值或任何其他下限或上限值組合而成未明確說明之範圍。

所有優先權文件全部併入為參考資料，此併入係允許的且此揭示在程度上係與本發明之說明一致。另外，此處所引述之所有文獻及參考資料，包括試驗流程、刊物、專利、期刊文章等，係全部併入為參考資料，此併入係允許的且此揭示在程度上係與本發明之說明一致。

本發明已用一些具體例及實例加以說明，具有本揭示

利益之熟悉此項技藝人士了解可在不偏離此處所揭示之本發明範疇及精神下設計其他具體例。

【圖示簡單說明】

圖 1 所示實驗室聚合反應結果係關於，根據此處所述具體例，DEA1E 加入時間及攪拌速率對於在試驗規模使用 957HS 鉻/二氧化矽載體所製得鉻基觸媒之流動指數回應的影響。

圖 2 所示實驗室聚合反應結果係關於，根據此處所述具體例，DEA1E 加入時間對於在工業規模使用數種 DEA1E/Cr 莫耳比之 957HS 鉻/二氧化矽載體所製得鉻基觸媒之流動指數回應的影響。

圖 3 所示實驗室聚合反應結果係關於，根據此處所述具體例，DEA1E 加入時間及攪拌速率對於在試驗規模使用 C35300MS 鉻/二氧化矽載體所製得鉻基觸媒之流動指數回應的影響。

圖 4 所示實驗室聚合反應結果係關於，根據此處所述具體例，攪拌速率對於在試驗規模使用數種 DEA1E/Cr 莫耳比所製得鉻酸矽烷酯－基（silyl-chromate-based）觸媒之流動指數回應的影響。

十、申請專利範圍

1. 一種用於製備用於烯烴聚合反應之觸媒組成物的方法，該方法包括：

使經承載之鉻基觸媒與以選取的進料速率在選取的加入時間期間供入之還原劑接觸，其中該選取的加入時間期間係在約 30 秒至約 500 分鐘之範圍內；以及

並同時以在約 5 至約 200 rpm 的範圍內選取的攪拌速率攪拌鉻基觸媒，其中選取的反應時間在自約 5 分鐘制約 240 分鐘之範圍內；

以製得具有在選取範圍內之流動指數回應（flow index response）的觸媒組成物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該選取的反應時間在自約 30 分鐘至約 180 分鐘之範圍內。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該經承載之鉻基觸媒包括經承載之氧化鉻觸媒。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，進一步包括藉由在氧化條件下將經承載之乙醯丙酮鉻、鹵化鉻、硝酸鉻、乙酸鉻、硫酸鉻、鉻酸鉍、及二鉻酸鉍中至少一者加熱至約 300℃至約 900℃之溫度而加以活化，以形成經承載之氧化鉻觸媒。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該經承載之鉻基觸媒包括經承載之鉻酸矽烷酯觸媒。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，進一步包括：

在約 400℃至約 850℃之溫度下煅燒二氧化矽載體；

及

將鉻酸矽烷酯化合物與該經煅燒之二氧化矽載體接觸，以形成該經承載之鉻酸矽烷酯觸媒。

7. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該鉻酸矽烷酯化合物包括下列中至少一者：鉻酸雙－三乙基矽烷酯、鉻酸雙－三丁基矽烷酯、鉻酸雙－三異戊基矽烷酯、鉻酸雙－三-2-乙基己基矽烷酯、鉻酸雙－三癸基矽烷酯、鉻酸雙－三(四癸基)矽烷酯、鉻酸雙－三苳基矽烷酯、鉻酸雙－三苯基乙基矽烷酯、鉻酸雙－三苯基矽烷酯、鉻酸雙－三甲苯基矽烷酯、鉻酸雙－三(二甲苯基)矽烷酯、鉻酸雙－三萘基矽烷酯、鉻酸雙－三乙基苯基矽烷酯、鉻酸雙－三甲基萘基矽烷酯、聚鉻酸二苯基矽烷酯、及聚鉻酸二乙基矽烷酯。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該還原劑包括烷基鋁及烷氧化烷基鋁中至少一者。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該烷氧化烷基鋁包括甲氧化二乙基鋁、乙氧化二乙基鋁、丙氧化二乙基鋁、乙氧化二甲基鋁、乙氧化二－異丙基鋁、乙氧化二－異丁基鋁、乙氧化甲基乙基鋁及其混合物中至少一者。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該攪拌係以螺帶攪拌器、圓錐攪拌器、或者螺帶攪拌器或具有葉輪之圓錐攪拌器的組合中之至少一者進行。

11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，當該選取的攪拌速率低於約 70 rpm 時，在用於加入還原劑之

該選取的時間期間降低下，則得到較高流動指數回應。

12. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該選取的攪拌速率低於 70 rpm，及該選取的加入時間低於 20 分鐘。

13. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該選取的攪拌速率低於 70 rpm，及該選取的加入時間高於 20 分鐘。

14. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該選取的攪拌速率高於 70 rpm，及該選取的加入時間高於 20 分鐘。

15. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所得觸媒組成物具有還原劑對鉻之莫耳比為約 0.5 至約 8。

16. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該經承載之鉻基觸媒包括含二氧化矽載體，該含二氧化矽載體係選自具有 (a) 孔隙體積約 1.1 至約 1.8 cm³/g 及表面積約 245 至約 375 m²/g，(b) 孔隙體積約 2.4 至約 3.7 cm³/g 及表面積約 410 至約 620 m²/g，以及 (c) 孔隙體積約 0.9 至約 1.4 cm³/g 及表面積約 390 至約 590 m²/g 之二氧化矽。

17. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該方法進一步包括：

藉由在氧化條件下加熱至約 500℃ 至約 850℃ 之溫度而活化經承載之乙酸鉻化合物，以製得氧化鉻觸媒。

18. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該方法進一

步 包 括：

在溫度約 600℃ 下煅燒二氧化矽載體；及

將鉻酸雙(三苯基矽烷基)酯化合物與經煅燒之二氧化矽接觸，以形成該經承載之鉻酸矽烷酯觸媒。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該選取的時間期間在 0.5 至 10 分鐘的範圍內。

20. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該還原劑為乙氧化二乙基鋁。

21. 一種製備聚烯烴之方法，該方法包括：

使經承載之鉻基觸媒與以選取的進料速率在選取的加入時間期間供入之還原劑接觸，其中該選取的加入時間期間係在約 30 秒至約 500 分鐘之範圍內；以及

並同時以在約 5 至約 200 rpm 的範圍內選取的攪拌速率攪拌鉻基觸媒，其中選取的反應時間在自約 5 分鐘制約 240 分鐘之範圍內；

以製得具有在選取範圍內之流動指數回應 (flow index response) 的觸媒組成物；以及

使該觸媒組成物與烯烴在聚合條件下接觸。

22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該觸媒組成物與烯烴之接觸係發生在氣相聚合反應器。

23. 如申請專利範圍第 21 或 22 項之方法，其中該反應器包括流化床氣相反應器。

24. 如申請專利範圍第 21 或 22 項之方法，其中該烯烴包括乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯及 1-

辛烯中至少一者。

25. 如申請專利範圍第 21 或 22 項之方法，其中該聚烯烴為具有密度在約 0.915 至約 0.965 g/cc 之範圍內以乙烯為基礎的聚合物。

26. 如申請專利範圍第 21 或 22 項之方法，其中該反應器係在冷凝模式下操作。

圖1

用試驗規模之經還原957HS 鉻/二氧化矽之實驗室聚合反應

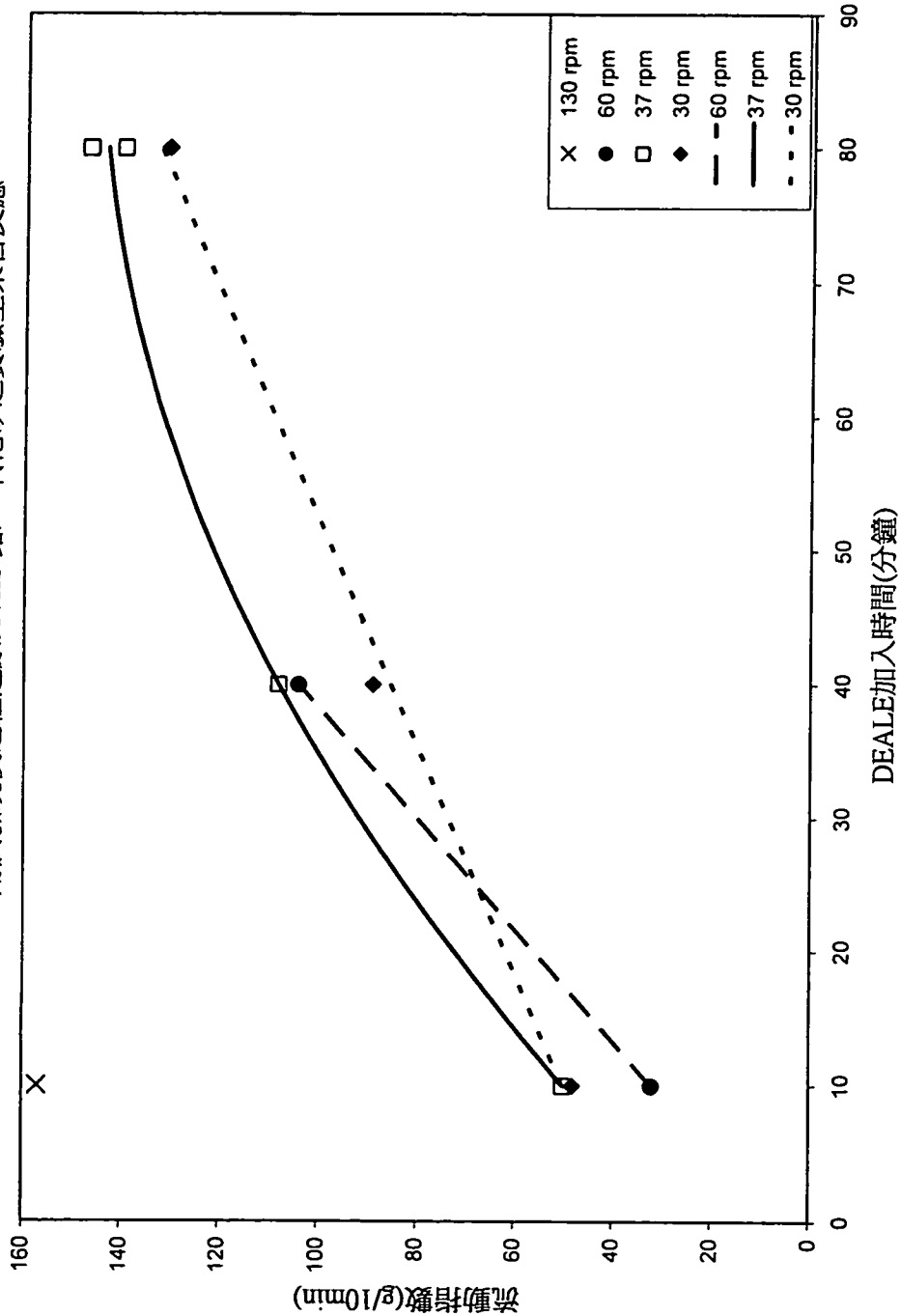


圖2

用工廠規模之經還原957HS鉻/二氧化矽之實驗室聚合反應

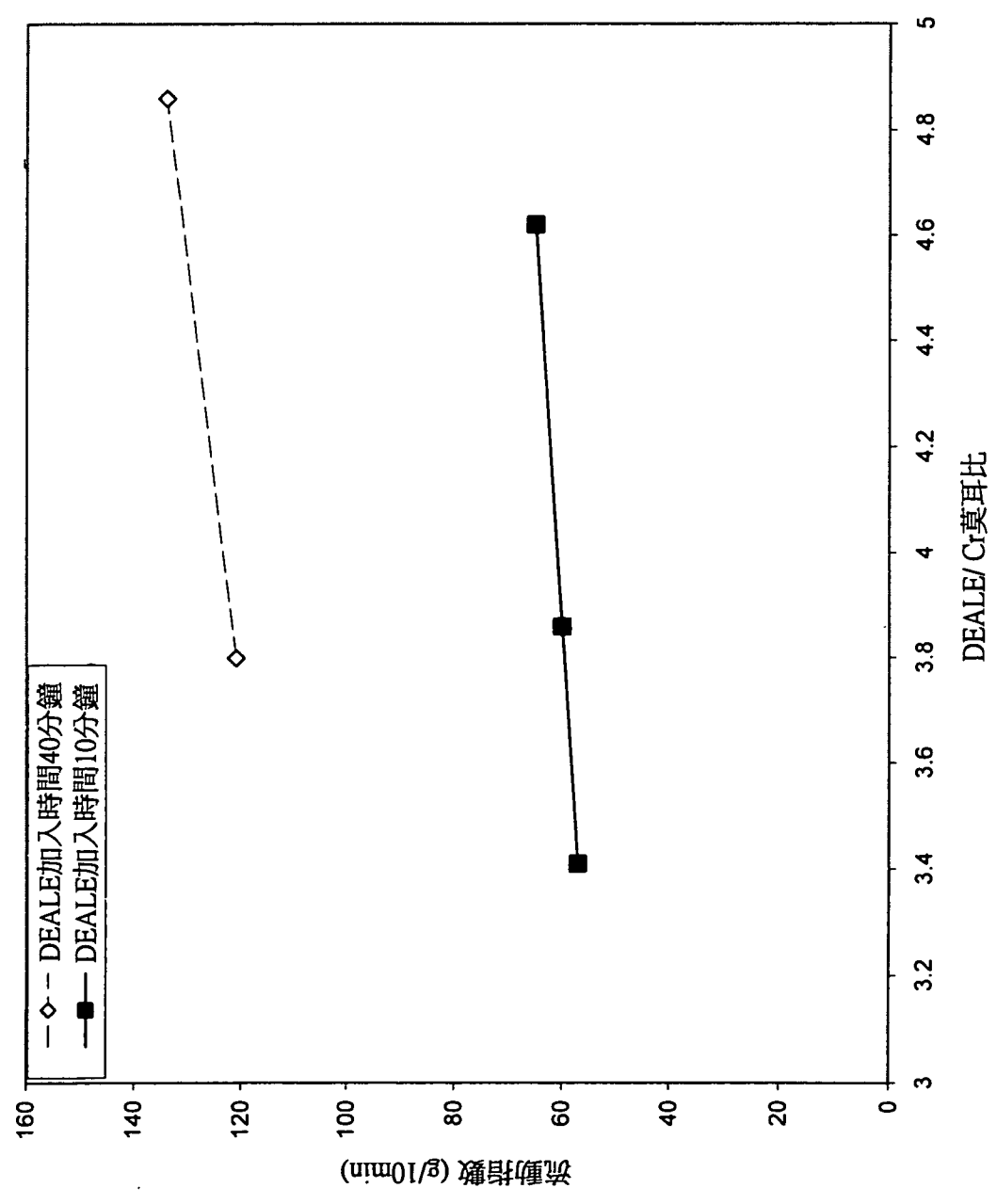


圖3

用試驗規模之經還原C35300MS鉻/二氧化矽之實驗室聚合反應

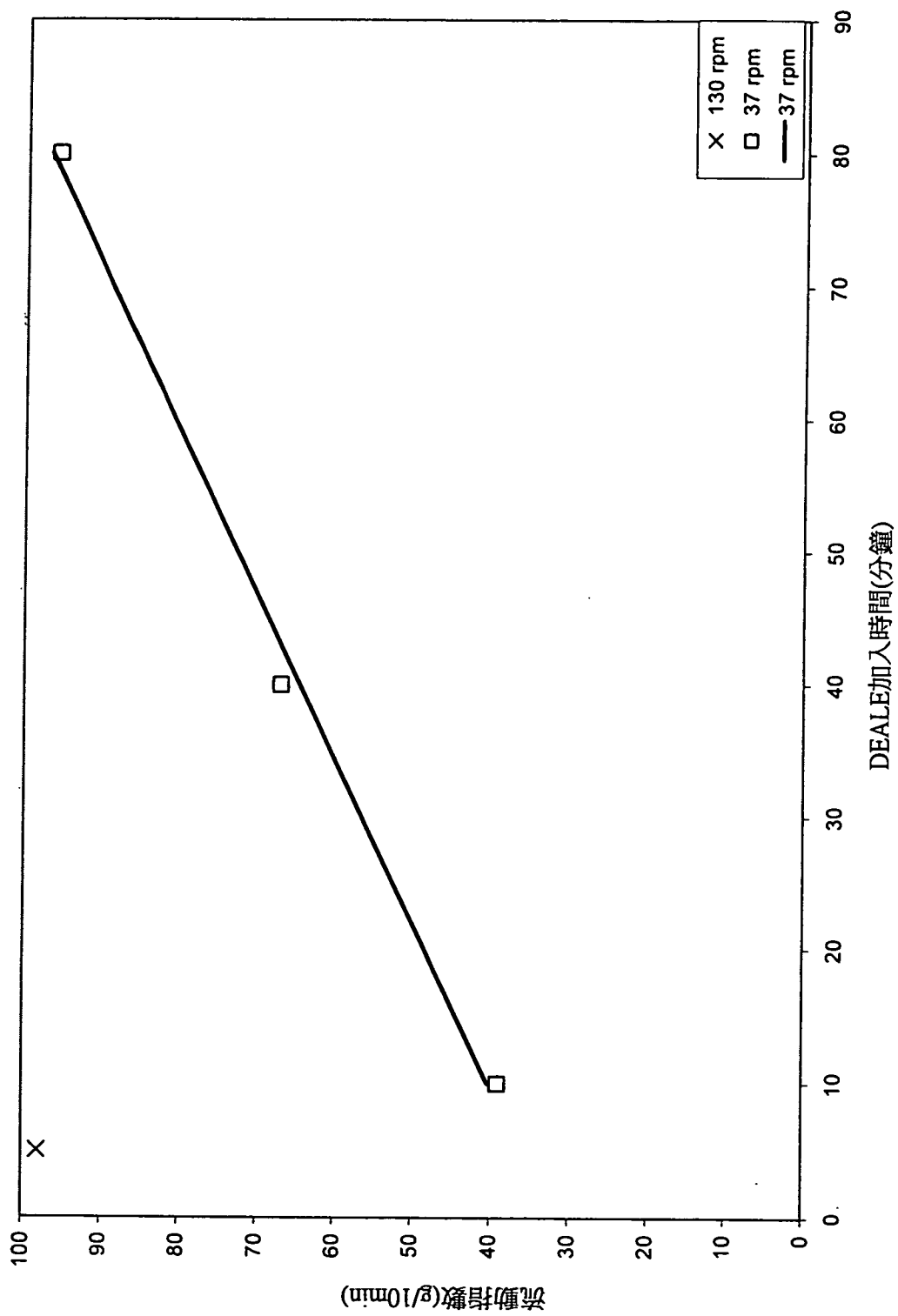


圖4

用試驗規模之經還原鉻酸矽烷酯/二氧化矽之實驗室聚合反應

