



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C08F 210/06 (2006.01)*C08F 297/08* (2006.01)*C08F 2/34* (2006.01)*C08F 4/646* (2006.01)*C08F 4/649* (2006.01)*C08L 23/14* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2011110521/04, 23.02.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.02.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

21.08.2008 US PCT/US2008/007388

23.02.2009 US 12/390,897

(43) Дата публикации заявки: 27.09.2012 Бюл. № 27

(45) Опубликовано: 20.07.2013 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 7238758 B2, 03.07.2007. US 5461115 A,
24.10.1995. RU 2304150 C2, 10.08.2007. WO
2005/030815 A, 07.04.2005. JP 06145269 A,
24.05.1994.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 21.03.2011(86) Заявка РСТ:
US 2009/034881 (23.02.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/082943 (22.07.2010)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. А.В.Мицу, рег.№ 364

(72) Автор(ы):

**ЧЭНЬ Линьфэн (US),
ГОУД Джеффри Д. (US),
ШЭРД Уилльям Дж. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
ЭлЭлСи (US)****(54) УДАРОПРОЧНЫЙ ПРОПИЛЕНОВЫЙ СОПОЛИМЕР С ВЫСОКОЙ СКОРОСТЬЮ
ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВА И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу полимеризации для получения пропиленового ударопрочного сополимера с высоким показателем текучести расплава. Способ полимеризации включает осуществление контакта пропилена и необязательно, по меньшей мере, одного другого олефина с композицией катализатора в первом полимеризационном реакторе в условиях полимеризации в газовой фазе, где композиция

катализатора включает прокатализатор, сокатализатор и смешанный внешний донор электронов (M-EED), включающий первый агент селективного регулирования (SCA1), второй агент селективного регулирования (SCA2) и агент, ограничивающий активность (ALA); образование в первом полимеризационном реакторе активного полимера на основе пропилена, имеющего показатель текучести расплава больше приблизительно 100 г/10 мин,

измеренной согласно стандарту ASTM D1238-01 (230°C, 2,16 кг); осуществление контакта активного полимера на основе пропилена, по меньшей мере, с одним олефином во втором полимеризационном реакторе в условиях полимеризации и получение пропиленового ударопрочного сополимера, имеющего

показатель текучести расплава больше приблизительно 60 г/10 мин. Заявлен вариант способа и полимер. Технический результат - получение ударопрочного полимера с высоким показателем текучести расплава и низким содержанием летучих веществ. 3 н. и 7 з.п. ф-лы, 4 табл., 8 пр.

RU 2 4 8 7 8 9 7 C 2

RU 2 4 8 7 8 9 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08F 210/06 (2006.01)*C08F 297/08* (2006.01)*C08F 2/34* (2006.01)*C08F 4/646* (2006.01)*C08F 4/649* (2006.01)*C08L 23/14* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011110521/04, 23.02.2009**(24) Effective date for property rights:
23.02.2009

Priority:

(30) Convention priority:

21.08.2008 US PCT/US2008/007388**23.02.2009 US 12/390,897**(43) Application published: **27.09.2012 Bull. 27**(45) Date of publication: **20.07.2013 Bull. 20**(85) Commencement of national phase: **21.03.2011**

(86) PCT application:

US 2009/034881 (23.02.2009)

(87) PCT publication:

WO 2010/082943 (22.07.2010)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364**

(72) Inventor(s):

ChEhN' Lin'fehn (US),**GOUD Dzheffri D. (US),****ShEhRD Uill'jam Dzh. (US)**

(73) Proprietor(s):

DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ EhIEhISi (US)**(54) HIGH MELT FLOW RATE, IMPACT-RESISTANT PROPYLENE COPOLYMER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: polymerisation method involves contacting propylene and optionally at least one other olefin with a catalyst composition in a first polymerisation reactor under gas-phase polymerisation conditions, the catalyst composition containing a procatalyst, a cocatalyst and a mixed external electron donor (M-EED) containing a first selectivity control agent (SCA1), a second selectivity control agent (SCA2), and an activity limiting agent (ALA); forming, in a first polymerisation reactor, an active propylene-based

polymer having a melt flow rate greater than about 100 g/10 min as measured in accordance with ASTM D1238-01 (230°C, 2.16 kg); contacting the active propylene-based polymer with at least one olefin in a second reactor under polymerisation conditions; and obtaining an impact-resistant propylene copolymer having a melt flow rate greater than about 60 g/10 min. A version of the method and the polymer is disclosed.

EFFECT: obtaining an impact-resistant polymer with a high melt flow rate and low content of volatile substances.

10 cl, 4 tbl, 8 ex

Приоритетное требование

Настоящая заявка является заявкой - частичным продолжением Международной патентной заявки № PCT/US2008/073882, поданной 21 августа 2008 г., которая притязает на приоритет предварительной патентной заявки США №60/957888, поданной 24 августа 2004 г., полные содержания которых введены в настоящий документ посредством ссылки.

Предпосылки создания изобретения

Спрос на ударопрочные сополимеры на основе пропилена с высокой скоростью течения расплава продолжает расти, так как продолжается рост потребления более современных полимеров. Внутрореакторные пропиленовые ударопрочные сополимеры являются сополимерами, полученными путем полимеризации, и не включают, например, легкий крекинг. Очень трудно получать пропиленовые ударопрочные сополимеры с высокой текучестью расплава прямой полимеризацией. Традиционные катализаторы полимеризации обычно требуют использования очень высоких концентраций водорода для формирования полимерной фазы матрицы с текучестью расплава, превышающей текучесть расплава конечного пропиленового ударопрочного сополимера. Во многих случаях обеспечение высокой концентрации водорода невозможно из-за ограничений эксплуатационных качеств реактора, требований безопасности и/или экономических соображений.

Желательным является способ полимеризации для получения пропиленового ударопрочного сополимера с высокой текучестью расплава. Еще желательным является способ получения пропиленового ударопрочного сополимера с высокой текучестью расплава и высокой ударной вязкостью. Кроме того, желательным является способ получения пропиленового ударопрочного сополимера с высокой текучестью расплава и высокой ударной вязкостью с пониженным риском, или при отсутствии риска, нарушения процесса.

Краткое изложение сущности изобретения

Настоящее изобретение относится к полимеризационным способам получения пропиленового ударопрочного сополимера с высоким показателем текучести расплава. Пропиленовый ударопрочный сополимер с высоким показателем текучести расплава может также обладать высокой ударной вязкостью. Способы настоящего изобретения являются внутрореакторными способами и не включают легкий крекинг.

В варианте осуществления изобретение относится к способу полимеризации. Способ полимеризации включает газофазную полимеризацию или получение путем газофазной полимеризации активного полимера на основе пропилена в первом полимеризационном реакторе. Активный полимер на основе пропилена имеет показатель текучести расплава больше приблизительно 100 г/10 мин, измеренный согласно стандарту ASTM D1238-01 (230°C, 2,16 кг). Способ включает введение активного полимера на основе пропилена во второй полимеризационный реактор. Во втором реакторе полимер на основе пропилена контактирует, по меньшей мере, с одним олефином в условиях полимеризации. Способ дополнительно включает получение пропиленового ударопрочного сополимера, имеющего показатель текучести расплава больше приблизительно 60 г/мин.

В варианте осуществления изобретения способ включает поддержание молярного соотношения H_2/C_3 меньше 0,3 в одном или обоих реакторах.

В варианте осуществления изобретения способ включает получение пропиленового ударопрочного сополимера, имеющего содержание летучих соединений меньше приблизительно 65 мкг/г. Содержание летучих соединений измеряют в соответствии со

стандартом VW PV3341.

Настоящее изобретение относится к другому способу. В варианте осуществления изобретение относится к способу полимеризации, который включает осуществление контакта, по меньшей мере, одного олефина с активным полимером на основе пропилена в полимеризационном реакторе в условиях полимеризации. Активный полимер на основе пропилена имеет показатель текучести расплава больше приблизительно 100 г/10 мин. Способ дополнительно включает получение пропиленового ударопрочного сополимера, имеющего показатель текучести расплава больше приблизительно 85 г/10 мин.

В варианте осуществления изобретения полимеризационный реактор представляет реактор полимеризации в газовой фазе.

В варианте осуществления изобретения способ включает поддержание соотношения H_2/C_3 в реакторе меньше 0,20.

В варианте осуществления изобретения способ включает получение пропиленового ударопрочного сополимера, имеющего содержание летучих соединений меньше приблизительно 65 мкг/г.

Настоящее изобретение относится к композиции. В варианте осуществления изобретение относится к пропиленовому ударопрочному сополимеру, который включает полимер на основе пропилена, имеющий показатель текучести расплава больше приблизительно 100 г/10 мин, и сополимер пропилен/этилен, диспергированный в полимере на основе пропилена. Пропиленовый ударопрочный сополимер имеет величину F_c от приблизительно 5 масс.% до приблизительно 50 масс.% и величину E_c от приблизительно 20 масс.% до приблизительно 90 масс.%. Пропиленовый ударопрочный сополимер имеет показатель текучести расплава больше приблизительно 60 г/10 мин.

Преимущество настоящего изобретения заключается в усовершенствовании способа получения пропиленового ударопрочного сополимера и, в частности, получения пропиленового ударопрочного сополимера с высоким показателем текучести расплава.

Преимущество настоящего изобретения заключается в обеспечении улучшенного пропиленового ударопрочного сополимера.

Преимущество настоящего сополимера заключается в обеспечении некрекированного пропиленового ударопрочного сополимера, имеющего высокий показатель текучести расплава.

Подробное описание изобретения

В варианте осуществления изобретение относится к способу полимеризации. Способ полимеризации включает газофазную полимеризацию (или получение путем полимеризации в газовой фазе) активного полимера на основе пропилена, имеющего показатель текучести расплава (MFR) больше приблизительно 100 г/10 мин. MFR измеряют в соответствии со стандартом ASTM D1238-01 (230°C, 2,16 кг). Активный полимер на основе пропилена образуется в первом полимеризационном реакторе в условиях полимеризации (т.е. полимеризации в газовой фазе). Способ дополнительно включает введение активного полимера на основе пропилена во второй полимеризационный реактор, где активный полимер на основе пропилена контактирует, по меньшей мере, с одним олефином, отличным от пропилена, в условиях полимеризации. Способ дополнительно включает получение пропиленового ударопрочного сополимера, имеющего показатель текучести расплава больше приблизительно 60 г/10 мин.

Как использовано в настоящем документе, «активным полимером» является полимер, содержащий такое количество активного катализатора (обычно погруженного в него), которое способно обеспечить дополнительную полимеризацию при воздействии на олефин условий полимеризации. В варианте осуществления изобретения активным катализатором, погруженным в активный полимер на основе пропилена, является самоограничивающаяся каталитическая композиция, которая включает прокаталитическую композицию, сокатализатор и смешанный наружный донор электронов (M-EED). M-EED включает первый агент селективного регулирования (SCA1), второй агент селективного регулирования (SCA2) и агент, ограничивающий активность (ALA). Следует понимать, что M-EED может включать три или более SCA и/или два или более ALA.

Прокаталитической композицией в составе композиции настоящего катализатора может быть прокаталитическая композиция Циглера-Натта. В настоящей каталитической композиции может быть использован любой традиционный прокатализатор Циглера-Натта. В варианте осуществления изобретения композиция прокатализатора Циглера-Натта содержит соединение переходного металла и соединение металла 2 группы. Соединением переходного металла может быть твердый комплекс, образованный соединением переходного металла, например, гидрокарбилоксида, гидрокарбила, галогениды титана, циркония, хрома или ванадия, или их смеси.

Соединение переходного металла имеет общую формулу TrX_x , где Tr представляет переходный металл, X представляет галоген или C_{1-10} гидрокарбоксылную или гидрокарбильную группу и x представляет число данных X групп в соединении в комбинации с соединением металла группы 2. Tr может быть металл группы 4, 5 или 6. В варианте осуществления изобретения Tr представляет металл группы 4, такой как титан. X может представлять хлорид, бромид, C_{1-4} алкоксид или феноксид или их смеси. В варианте осуществления изобретения X представляет хлорид.

Неограничивающими объема изобретения примерами подходящих соединений переходных металлов, которые могут быть использованы для получения прокаталитической композиции Циглера-Натта, являются TiCl_4 , ZrCl_4 , HfCl_4 , TiBr_4 , TiCl_3 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ и $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$. Также могут быть использованы смеси соединений данных переходных металлов. Никаких ограничений на число соединений переходных металлов не накладывается, поскольку, по меньшей мере, присутствует одно соединение переходного металла. В варианте осуществления изобретения соединением переходного металла является соединение титана.

Неограничивающие объема притязаний примеры подходящих соединений металла группы 2 включают галогениды магния, диалкоксимагний, галогениды алкоксимагния, оксигалогениды магния, диалкилмагний, оксид магния, гидроксид магния и карбоксилаты магния. В варианте осуществления изобретения соединением металла группы 2 является дихлорид магния.

В варианте осуществления изобретения композиция прокатализатора Циглера-Натта представляет смесь соединений титана, нанесенная на соединение магния или полученная иначе из соединений магния. Подходящие соединения магния включают безводный хлорид магния, аддукты хлорида магния, диалкоксиды или арилоксиды магния или карбоксилированные диалкоксиды или арилоксиды магния. В варианте осуществления изобретения соединением магния является $\text{ди}(\text{C}_{1-4})$ алкоксид магния, такой как диэтоксимагний.

Неограничивающие объема притязаний примеры подходящих соединений титана включают алкоксиды титана, арилоксиды титана и/или галогениды титана.

Соединения, использованные для получения композиции прокатализатора Циглера-Натта, включают один или несколько ди(C₁₋₄)алкоксидов магния, дигалогениды магния, алкоксигалогениды магния или их смеси и один или несколько тетра(C₁₋₄)алкоксидов титана, тетрагалогенидов титана, (C₁₋₄)алкоксигалогенидов титана или их смеси.

Композиция предшественника может быть использована для получения композиции прокатализатора Циглера-Натта, что хорошо известно в данной области. Композиция предшественника может быть получена хлорированием предварительно смешанных соединений магния, соединений титана или их смесей и может включать использование одного или нескольких соединений, называемых «ограничивающими агентами», которые способствуют образованию или солюбилизации определенных композиций по механизму реакции обмена твердое вещество/твердое вещество. Неограничивающие объема притязаний примеры подходящих ограничивающих агентов включают триалкилбораты, особенно триэтилборат, фенольные соединения, особенно крезол, и силаны.

В варианте осуществления изобретения композицией предшественника является смешанное соединение магния/титана формулы $Mg_dTi(OR_e)_fX_g$, где R_e представляет алифатический или ароматический углеводородный радикал, содержащий от 1 до 14 атомов углерода, или COR', где R' представляет алифатический или ароматический углеводородный радикал, содержащий от 1 до 14 атомов углерода; каждая OR₃ группа является одинаковой или отличной; X независимо представляет хлор, бром или йод; d равно величине от 0,5 до 56 или от 2 до 4 или 3; f равно 2-116 или 5-15; или g равно 0,5-116 или 1-3 или 2. Предшественник может быть получен регулируемым осаждением с удалением спирта из реакционной смеси, используемой при получении. В варианте осуществления изобретения реакционная среда включает смесь ароматической жидкости, особенно хлорированного ароматического соединения, такого как хлорбензол, с алканолом, особенно этанолом, и неорганическим хлорирующим агентом. Подходящие неорганические хлорирующие агенты включают хлорпроизводные кремния, алюминия и титана, такие как тетрахлорид титана или трихлорид титана и, в частности, тетрахлорид титана. Хлорирующие агенты приводят к частичному хлорированию, которое приводит к образованию предшественника, содержащего относительно высокий уровень алкоксикомпонента(ов). Удаление спирта из раствора, используемого при хлорировании, приводит к осаждению твердого предшественника, имеющего желательную морфологию и удельную поверхность. Предшественник отделяют от реакционной среды. Кроме того, полученный предшественник является особенно равномерным по размеру частиц и обладает сопротивлением раздавливанию, а также разрушению образовавшегося прокатализатора. В варианте осуществления изобретения композицией предшественника является $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$.

Предшественник затем превращают в твердый прокатализатор путем дополнительного взаимодействия (галогенирования) с неорганическим соединением галогена, предпочтительно галогеносодержащим соединением титана, и введения внутреннего донора электронов. Если не ввести внутренний донор электронов в предшественник в достаточном количестве, то он может быть добавлен отдельно перед, в ходе или после галогенирования. Данная процедура может быть повторена один или несколько раз, необязательно в присутствии дополнительных добавок или

вспомогательных средств, и конечный твердый продукт промывают алифатическим растворителем. Для использования в данном изобретении пригоден любой метод получения, извлечения и хранения твердого прокатализатора.

Одним из подходящих способов галогенирования предшественника является осуществление взаимодействия предшественника при повышенной температуре с галогенидом четырехвалентного титана, необязательно в присутствии углеводородного или галогенированного углеводородного разбавителя.

Предпочтительным галогенидом четырехвалентного титана является тетрахлорид титана. Необязательный углеводородный или галогенированный углеводородный растворитель, используемый при получении прокатализатора олефиновой полимеризации, предпочтительно содержит до 12 атомов углерода включительно или до 9 атомов углерода включительно. Примеры углеводородов включают пентан, октан, бензол, толуол, ксилол, алкилбензолы и декагидронафталин. Примеры алифатических галогенированных углеводородов включают метиленхлорид, метиленбромид, хлороформ, тетрахлорид углерода, 1,2-дибромэтан, 1,1,2-трихлорэтан, трихлорциклогексан, дихлорфторметан и тетрахлороктан. Примеры ароматических галогенированных углеводородов включают хлорбензол, бромбензол, дихлорбензолы и хлортолуолы. Алифатическим галогенированным углеводородом может быть соединение, содержащее, по меньшей мере, два хлорсодержащих заместителя, таких как тетрахлорид углерода или 1,1,2-трихлорэтан. Ароматическим галогенированным углеводородом может быть хлорбензол или о-хлортолуол.

Галогенирование можно повторить один или более раз, необязательно сопровождающееся промыванием инертной жидкостью, такой как алифатический или ароматический углеводород или галогенированный углеводород, между процессами галогенирования и последующего галогенирования. Для удаления лабильных соединений, особенно $TiCl_4$, может быть использован дополнительно, необязательно, один или более процессов экстракции, включающих осуществление контакта с инертным жидким растворителем, особенно алифатическим или ароматическим углеводородом или алифатическим или ароматическим галогенированным углеводородом, особенно при повышенной температуре, превышающей $100^{\circ}C$ или превышающей $110^{\circ}C$.

В варианте осуществления изобретения композиция прокатализатора Циглера-Натта включает твердый каталитический компонент, полученный (i) суспендированием диалкоксимагния в ароматическом углеводороде или галогенированном углеводороде, который является жидким при нормальных температурах, (ii) осуществлением контакта диалкоксимагния с галогенидом титана и затем (iii) осуществлением контакта полученной композиции второй раз с галогенидом титана, и осуществлением контакта диалкоксимагния со сложным диэфиром ароматической дикарбоновой кислоты в некоторой точке в ходе обработки галогенидом титана в (ii).

В варианте осуществления изобретения композиция прокатализатора Циглера-Натта включает твердый каталитический компонент, полученный (i) суспендированием материала предшественника формулы $Mg_4Ti(OR_e)_fX_g$ (как рассмотрено выше) в ароматическом углеводороде или галогенированном углеводороде, который является жидким при нормальных температурах, (ii) осуществлением контакта предшественника с галогенидом титана и затем (iii) осуществлением контакта образующейся композиции во второй раз с галогенидом титана, и осуществлением контакта предшественника со сложным диэфиром

ароматической дикарбоновой кислоты в некоторой точке в ходе обработки галогенидом титана на стадии (ii).

Композиция прокатализатора включает внутренний донор электронов. Как использовано в настоящем документе, «внутренний донор электронов» представляет соединение, добавленное или иначе полученное в ходе образования композиции прокатализатора, которое отдает пару электронов одному или более металлам, содержащимся в образующейся композиции прокатализатора. Не связывая себя никакой конкретной теорией, авторы изобретения полагают, что внутренний донор электронов способствует регулированию образования активных центров, что усиливает стереоселективность катализатора.

В варианте осуществления изобретения внутренний донор электронов является двоянным соединением. «Сдвоенное соединение», как использовано в настоящем документе, представляет соединение, содержащее, по меньшей мере, две кислородсодержащие функциональные группы, кислородсодержащие функциональные группы, разделенные, по меньшей мере, одной насыщенн $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ углеводородной цепочкой, которая может необязательно содержать гетероатом(ы). Сдвоенным соединением может быть фталат, простой диэфир, сукцинат, фенилендибензоат, малеат, малонат, глутарат, диалкоксибензол, бис(алкоксифенил), сложный диоловый эфир, сложный кетоэфир, сложный алкоксиалкиловый эфир, бис(алкоксиалкил)флуорен и любая их комбинация.

В варианте осуществления изобретения внутренним донором электронов является диизобутилфталат и/или ди-н-бутилфталат.

В варианте осуществления изобретения внутренний донор электронов представляет 9,9-бис(метоксиметил)-9Н-флуорен.

В варианте осуществления изобретения внутренний донор электронов представляет фенилендибензоат.

Композиция прокатализатора Циглера-Натта также может включать инертный материал носителя. Носителем может быть инертное твердое вещество, которое не влияет отрицательно на каталитическую активность соединения переходного металла. Примеры включают оксиды металлов, такие как оксид алюминия, и оксиды неметаллов, такие как диоксид кремния.

Каталитическая композиция по настоящему изобретению включает сокатализатор. Сокатализатором для использования с вышеназванной композицией прокатализатора Циглера-Натта может быть композиция, содержащая алюминий. Неограничивающие объема притязаний примеры подходящих алюминийсодержащих композиций включают алюминийорганические соединения, такие как триалкилалюминиевые, диалкилалюминийгидридные, алкилалюминийдигидридные, диалкилалюминийгалогенидные, алкилалюминийдигалогенидные, диалкилалюминийалкоксидные и алкилалюминийдиалкоксидные соединения, содержащие 1-10 или 1-6 атомов углерода в каждой алкильной или алкоксидной группе. В варианте осуществления изобретения сокатализатором является C_{1-4} триалкилалюминиевое соединение, такое как триэтилалюминий (TEA или TEAl). Молярное отношение алюминия к титану составляет 10-200:1 или 35-50:1. В варианте осуществления изобретения молярное отношение алюминия к титану составляет 45:1.

Каталитическая композиция по настоящему изобретению включает смешанный наружный донор электронов (M-EED), который включает первый агент селективного регулирования (SCA1), второй агент селективного регулирования (SCA2) и агент, ограничивающий активность (ALA). Как использовано в тексте настоящего

изобретения, «наружный донор электронов» (или EED) представляет соединение, добавленное независимо от образования прокатализатора, который содержит, по меньшей мере, одну функциональную группу, которая способна отдавать пару электронов атому металла. Не связывая себя никакой конкретной теорией, авторы изобретения полагают, что использование одного или нескольких наружных доноров электронов в каталитической композиции влияет на следующие свойства образующегося полимера: уровень тактичности (т.е. растворимого в ксилоле материала), молекулярную массу (т.е. показатель текучести расплава), молекулярно-массовое распределение (MWD), точку плавления и/или уровень содержания олигомера.

Неограничивающие объема притязаний примеры подходящих соединений для SCA включают соединения кремния, такие как алкоксисиланы; простые эфиры и простые полиэфиры, такие как алкиловые, циклоалкиловые, ариловые, смешанные алкиловые/ариловые, смешанные алкиловые/циклоалкиловые и/или смешанные циклоалкиловые/ариловые простые эфиры и/или простые полиэфиры; сложные эфиры и сложные полиэфиры, особенно алкиловые, циклоалкиловые и/или ариловые сложные эфиры монокарбоновых или дикарбоновых кислот, таких как ароматические монокарбоновые или дикарбоновые кислоты, алкиловые или циклоалкиловые простые эфиры или производные простых тиоэфиров данных сложных эфиров или сложных полиэфиров, такие как алкиловые простые эфирные производные сложных алкиловых эфиров или сложных диэфиров ароматических монокарбоновых или дикарбоновых кислот, и замещенные гетероатомами 15-й или 16-й группы производные всех вышеперечисленных соединений; и аминные соединения, такие как циклические, алифатические или ароматические амины, особенно пирроловые или пиридиновые соединения, все вышеперечисленные SCA, содержащие всего от 2 до 60 атомов углерода и от 1 до 20 атомов углерода в любой алкильной или алкиленовой группе, от 3 до 20 атомов углерода в любой циклоалкильной или циклоалкиленовой группе и от 6 до 20 атомов углерода в любой арильной или ариленовой группе.

В варианте осуществления изобретения SCA1 и/или SCA2 представляет силановую композицию, имеющую общую формулу (1):



где R независимо в каждом случае представляет атом водорода или гидрокарбильную или аминогруппу, необязательно замещенную одним или несколькими заместителями, содержащими один или несколько гетероатомов группы 14, 15, 16 или 17. R содержит до 20 атомов, не считая атомов водорода и галогена, R' представляет C₁₋₂₀алкильную группу, и m равно 0, 1 или 2. В варианте осуществления изобретения R представляет C₆₋₁₂ арил, алкил или аралкил, C₃₋₁₂циклоаллил, C₃₋₁₂разветвленный алкил или C₃₋₁₂циклическую аминогруппу, R' представляет C₁₋₄алкил, и m равно 1 или 2.

В варианте осуществления изобретения SCA1 представляет диметоксисилан. Диметоксисилан может содержать, по меньшей мере, одну вторичную алкильную и/или одну вторичную аминогруппу, непосредственно соединенную с атомом кремния. Неограничивающие объема притязаний примеры подходящих диметоксисиланов включают дициклопентилдиметоксисилан, метилциклогексилдиметоксисилан, диизопропилдиметоксисилан, изопропилизобутилдиметоксисилан, диизобутилдиметоксисилан, трет-бутилизопропилдиметоксисилан, циклопентилпирролидинодиметоксисилан, бис(пирролидино)диметоксисилан, бис(пергидроизохинолино)диметоксисилан и

любую комбинацию вышеперечисленных соединений.

В варианте осуществления изобретения SCA1 представляет композицию, увеличивающую жесткость. «Композиция, увеличивающая жесткость», как
 5 использовано в настоящем документе, представляет композицию, которая, при работе согласно условиям процесса настоящего изобретения, увеличивает или иным образом усиливает жесткость образующегося полимера в рассматриваемых условиях полимеризации. Неограничивающие примеры подходящих усилителей жесткости включают любой из диметоксисиланов, упомянутых выше.

10 В варианте осуществления изобретения SCA1 представляет дициклопентилдиметоксисилан.

В варианте осуществления изобретения SCA2 представляет соединение кремния, выбранное из диэтоксисилана, триэтоксисилана, тетраэтоксисилана, триметоксисилана, диметоксисилана, содержащего две линейные алкильные группы,
 15 диметоксисилана, содержащего две алкенильные группы, простого диэфира, диалкоксibenзола и любой из комбинации.

Неограничивающие примеры подходящих соединений кремния для SCA2 включают диметилдиметоксисилан, винилметилдиметоксисилан, н-октилметилдиметоксисилан, н-октадецилметилдиметоксисилан, метилдиметоксисилан, 3-хлорпропилметилдиметоксисилан, 2-хлорэтилметилдиметоксисилан, аллилдиметоксисилан, (3,3,3-трифторпропил)метилдиметоксисилан, н-пропилметилдиметоксисилан, хлорметилметилдиметоксисилан, ди-н-октилдиметоксисилан, винил(хлорметил)диметоксисилан,
 25 метилциклогексилдиэтоксисилан, винилметилдиэтоксисилан, 1-(триэтоксисилил)-2-(диэтоксиметилсилил)этан, н-октилметилдиэтоксисилан, октаэтокси-1,3,5-трисилапентан, н-октадецилметилдиэтоксисилан, метакрилоксипропилметилдиэтоксисилан, 2-гидрокси-4-(3-метилдиэтоксисилилпропокси)дифенилкетон, (3-глицидоксипропил)метилдиэтоксисилан, додецилметилдиэтоксисилан, диметилдиэтоксисилан, диэтилдиэтоксисилан, 1,1-диэтокси-1-силациклопент-3-ен, хлорметилметилдиэтоксисилан, бис(метилдиэтоксисилилпропил)амин, 3-аминопропилметилдиэтоксисилан, (метакрилоксиметил)метилдиэтоксисилан, 1,2-бис(метилдиэтоксисилил)этан и диизобутилдиэтоксисилан, винилтриметоксисилан, винилтриэтоксисилан, бензилтриэтоксисилан, бутенилтриэтоксисилан, (триэтоксисилил)циклогексан, О-(винилоксибутил)-N-триэтоксисилилпропилкарбамат, 10-ундеценилтриметоксисилан, н-(3-триметоксисилилпропил)пиррол, N-[5-(триметоксисилил)-2-аза-1-оксопентил] капролактан, (3,3,3-трифторпропил)триметоксисилан, триэтоксисилилундеканал этиленгликоляацеталь, (S)-N-триэтоксисилилпропил-О-ментокарбамат, триэтоксисилилпропилэтилкарбамат, N-(3-триэтоксисилилпропил)-4,5-дигидроимидазол, (3-триэтоксисилилпропил)-трет-бутилкарбамат,
 45 стирилэтилтриметоксисилан, 2-(4-пиридилэтил)триэтоксисилан, н-пропилтриметоксисилан, н-пропилтриэтоксисилан, (S)-N-1-фенилэтил-N'-триэтоксисилилпропилмочевина, (R)-N-1-фенилэтил-N-триэтоксисилилпропилмочевина, N-фениламинопропилтриметоксисилан, N-фениламинометилтриэтоксисилан, фенетилтриметоксисилан, пентилтриэтоксисилан, н-октилтриметоксисилан, н-октилтриэтоксисилан, 7-октенилтриметоксисилан, S-(октаноил)меркаптопропилтриэтоксисилан, н-октадецилтриметоксисилан, н-октадецилтриэтоксисилан, метилтриметоксисилан, метилтриэтоксисилан, N-

метиламинопропилтриметоксисилан, 3-метоксипропилтриметоксисилан, метакрилоксипропилтриметоксисилан, метакрилоксипропилтриэтоксисилан, метакрилоксиметилтриметоксисилан, метакрилоксиметилтриэтоксисилан и О-(метакрилоксиэтил)-N-(триэтоксисилилпропил)карбамат, тетраметоксисилан и/или

тетраэтоксисилан.

В варианте осуществления изобретения SCA2 может быть метилциклогексилдиэтоксисилан, ди-изобутилдиетоксисилан, н-пропилтриэтоксисилан, тетраэтоксисилан, ди-н-бутилдиметоксисилан, бензилтриэтоксисилан, бут-3-енилтриэтоксисилан, 1-(триэтоксисилил)-2-пентен, (триэтоксисилил)циклогексан и любая комбинация вышеназванных соединений.

В варианте осуществления изобретения SCA2 выбран из диметоксисилана, содержащего две линейные алкильные группы, диметоксисилана, содержащего две алкенильные группы или атом водорода, где один или несколько атомов водорода могут быть замещены галогеном, и их любой комбинации.

В варианте осуществления изобретения SCA2 может быть простым диэфиром, димером простого диэфира, диалкоксибензолом, димером диалкоксибензола, диалкоксибензолом, соединенным линейной углеводородной группой, и их любой комбинацией. Следует отметить, что простые диэфиры для ALA, указанные выше, равно применимы как неограничивающие объема притязаний примеры для простого диэфира SCA2.

В варианте осуществления изобретения SCA2 представляет композицию улучшающую показатель текучести расплава. «Композиция, улучшающая показатель текучести расплава», как использовано в настоящем документе, представляет композицию, которая, для работы согласно условиям процесса настоящего изобретения, увеличивает показатель текучести расплава образующегося полимера в условиях рассматриваемого процесса полимеризации. Композицией, увеличивающей показатель текучести расплава, может быть любая силановая композиция, подходящая для SCA2, как раскрыто в настоящем документе, простой диэфир, алкоксибензол, сложный эфир, кетон, амид и/или амин.

М-ЕЕД включает агент, ограничивающий активность (ALA). «Агентом, ограничивающим активность», как использовано в настоящем документе, является материал, который снижает каталитическую активность при повышенной температуре, а именно, в полимеризационном реакторе в условиях полимеризации при температуре, превышающей приблизительно 100°C. Использование ALA приводит к получению самоограничивающейся каталитической композиции. Как использовано в настоящем документе, «самоограничивающейся» каталитической композицией является каталитическая композиция, которая показывает пониженную активность при температуре больше приблизительно 100°C. Иными словами, «самоограничивающаяся» означает падение каталитической активности, когда температура реакции возрастает выше 100°C, по сравнению с каталитической активностью в нормальных условиях полимеризации при температуре реакции обычно ниже 80°C. Кроме того, как практический стандарт, если полимеризационный процесс, такой как в псевдооживленном слое, газофазная полимеризация, протекающая в нормальных условиях процесса, способен останавливаться, и разрушение слоя в результате этого происходит с пониженным риском агломерации полимерных частиц, то говорят, что каталитическая композиция является «самоограничивающейся».

В качестве стандартной меры полимеризационной активности при повышенных температурах, использованной в настоящем документе, активности катализаторов

регулировали так, чтобы компенсировать различные концентрации мономера, обусловленные температурой. Например, если используются условия жидкофазной (суспензионной или растворной) полимеризации, то вводится поправочный коэффициент на пониженную растворимость пропилена в реакционной смеси при
 5 повышенных температурах. То есть, каталитическую активность «нормализуют», чтобы компенсировать сниженную растворимость, по сравнению с более низкой температурой, особенно стандартной 67°C. «Нормализованная» активность при температуре Т, или A_T , определяется как измеренная активность (или масса
 10 полимера/масса катализатора/час) при температуре Т, умноженная на поправочный коэффициент на концентрацию, $[P(67)]/[P(T)]$, где $[P(67)]$ представляет концентрацию пропилена при 67°C и $[P(T)]$ представляет концентрацию пропилена при температуре Т. Уравнение для расчета нормализованной активности представлено ниже.

Нормализованная активность (A)= $[P(67)]/[P(T)] \times \text{Активность (Т)}$

15 В уравнении активность при температуре Т умножается на соотношение концентрации пропилена при 67°C к концентрации пропилена при температуре Т. Полученная нормализованная активность (A), отрегулированная с учетом снижения концентрации пропилена с повышением температуры, может быть использована для
 20 сравнения каталитических активностей в различных температурных условиях. Поправочные коэффициенты перечислены ниже для условий, используемых при жидкофазной полимеризации.

67°C	85°C	100°C	115°C	130°C	145°C
1,00	1,42	1,93	2,39	2,98	3,70

Поправочный коэффициент предполагает, что полимеризационная активность увеличивается линейно с концентрацией пропилена в используемых условиях. Поправочный коэффициент является функцией использованного растворителя или
 30 разбавителя. Например, перечисленные ниже поправочные коэффициенты даны для общепринятой смеси C_{6-10} алифатических углеводородов (IsoparTMЕ, доступной от Exxon Chemical Company). В условиях газофазной полимеризации растворимость мономера обычно не является показателем, и активность обычно не корректируют на
 35 разницу температур. То есть, здесь активность и нормализованная активность является одной и той же.

«Соотношение нормализованной активности» определяется как A_T/A_{67} , где A_T представляет активность при температуре Т и A_{67} представляет активность при 67°C. Данная величина может быть использована как показатель изменения активности в
 40 зависимости от температуры. Например, A_{100}/A_{67} , равное 0,30, показывает, что активность катализатора при 100°C составляет лишь 30 процентов от активности катализатора при 67°C. Установлено, что при 100°C соотношение A_{100}/A_{67} 35% или меньше дает каталитическую систему, которая является самоограничивающейся
 45 системой.

ALA может представлять сложный ароматический эфир или его производное, сложный алифатический эфир или его производное, простой диэфир, сложный поли(алкиленгликолевый) эфир и их комбинации. Неограничивающие объема притязаний примеры подходящих ароматических сложных эфиров включают сложные
 50 C_{1-10} алкиловые или циклоалкиловые эфиры ароматических монокарбоновых кислот. Подходящие замещенные производные их включают соединения, замещенные по обоим ароматическим кольцам или сложноэфирной группе одним или несколькими заместителями, содержащими один или несколько гетероатомов из групп 14, 15 или 16,

особенно кислород. Примеры данных заместителей включают группы простого (поли)алкилового эфира, простого циклоалкилового эфира, простого арилового эфира, простого аралкилового эфира, простого алкилтиоэфира, простого арилтиоэфира, диалкиламина, диариламина, диаралкиламина и триалкилсилана.

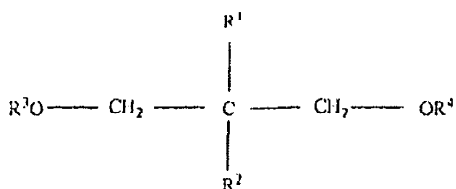
Сложным ароматическим эфиром карбоновой кислоты может быть сложный C_{1-20} гидрокарбиловый эфир бензойной кислоты, где гидрокарбильная группа является незамещенной или замещенной одним или несколькими заместителями, содержащими гетероатомы из групп 14, 15 или 16, и его производные простого C_{1-20}

(поли)гидрокарбилового эфира или C_{1-4} алкилбензоаты и их C_{1-4} алкилированные в кольце производные, или метилбензоат, этилбензоат, пропилбензоат, метил-п-метоксибензоат, метил-п-этоксibenзоат, этил-п-метоксибензоат и этил-п-этоксibenзоат. В варианте осуществления изобретения сложным ароматическим эфиром карбоновой кислоты является этил-п-этоксibenзоат.

В варианте осуществления изобретения ALA представляет сложный алифатический эфир. Сложным алифатическим эфиром может быть сложный эфир C_4 - C_{30} алифатической кислоты, может быть сложный моно- или поли- (два или более) эфир, может быть линейный или разветвленный, может быть насыщенный или ненасыщенный и любой их комбинации. Сложный эфир C_4 - C_{30} алифатической кислоты также может быть замещен одним или несколькими заместителями, содержащими гетероатом из групп 14, 15 или 16. Неограничивающие объема притязаний примеры подходящих сложных эфиров C_4 - C_{30} алифатической кислоты включают сложные C_{1-20} алкиловые эфиры алифатических C_{4-30} монокарбоновых кислот, сложные C_{1-20} алкиловые эфиры алифатических C_{8-20} монокарбоновых кислот, C_{1-4} аллиловых моно- и диэфиров алифатических C_{4-20} монокарбоновых кислот и дикарбоновых кислот, сложные C_{1-4} алкиловые эфиры алифатических C_{8-20} монокарбоновых кислот и дикарбоновых кислот и C_{4-20} моно- или поликарбоксилированные производные C_{2-100} (поли)гликолей или C_{2-100} (поли)гликолевых простых эфиров. В другом варианте осуществления изобретения сложным эфиром C_4 - C_{30} алифатической кислоты может быть изопропилмиристат и/или ди-н-бутилсебацат.

В варианте осуществления изобретения ALA представляет изопропилмиристат.

В варианте осуществления изобретения ALA представляет простой диэфир. Простым диэфиром может быть диалкиловый простой диэфир, представленный следующей формулой:



где R^1 - R^4 представляют независимо друг от друга алкильную, арильную или аралкильную группу, содержащую до 20 атомов углерода, которая необязательно может содержать гетероатом из группы 14, 15, 16 или 17, при условии, что R^1 и R^2 могут представлять атом водорода. Неограничивающие объема притязаний примеры подходящих простых диалкиловых эфиров включают простой диметилловый эфир, простой диэтиловый эфир, простой дибутиловый эфир, простой метилэтиловый эфир, простой метилбутиловый эфир, простой метилциклогексильный эфир, 2,2-диметил-1,3-

диметоксипропан, 2,2-диэтил-1,3-диметоксипропан, 2,2-ди-н-бутил-1,3-диметоксипропан, 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропан, 2-этил-2-н-бутил-1,3-диметоксипропан, 2-н-пропил-2-циклопентил-1,3-диметоксипропан, 2,2-диметил-1,3-диэтоксипропан, 2-изопропил-2-изобутил-1,3-диметоксипропан, 2,2-дициклопентил-1,3-диметоксипропан, 2-н-пропил-2-циклогексил-1,3-диэтоксипропан и 9,9-бис(метоксиметил)флуорен. В другом варианте осуществления изобретения простым диалкиловым эфиром является 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропан.

В варианте осуществления изобретения ALA представляет сложный поли(алкиленгликолевый) эфир. Неограничивающие объема притязаний примеры подходящих сложных поли(алкиленгликолевых) эфиров включают поли(алкиленгликоль)моно- или диацетаты, поли(алкиленгликоль)моно- или димиристы, поли(алкиленгликоль)моно- или дилаураты, поли(алкиленгликоль)моно- или диолеаты, глицерилтри(ацетат), сложный триглицеридовый эфир C_{2-40} алифатических карбоновых кислот и любую их комбинацию. В варианте осуществления изобретения поли(алкиленгликолевый) фрагментом сложного поли(алкиленгликолевого) эфира является поли(этиленгликоль).

В варианте осуществления изобретения молярное отношение алюминия к ALA может составлять 1,4-85:1 или 2,0-50:1 или 4-30:1. Для ALA, который содержит более одной карбоксилатной группы, все карбоксилатные группы считаются эффективными компонентами. Например, считается, что молекула себацината (sebacate), которая содержит две карбоксилатные функциональные группы, имеет две эффективные функциональные молекулы.

В варианте осуществления изобретения каталитическая композиция включает молярное отношение Al к M-EED 0,5-25:1 или 1,0-20:1, или 1,5-15:1, или меньше приблизительно 6,0, или меньше приблизительно 5, или меньше 4,5.

В варианте осуществления изобретения молярное отношение Al:M-EED составляет 0,5-4,0:1. Не желая связываться конкретной теорией, авторы изобретения полагают, что соотношение Al/M-EED от 0,5:1 до 4,0:1 обеспечивает достаточное количество алюминия для поддержания реакции полимеризации при нормальных температурах полимеризации. Однако при повышенной температуре (вследствие отклонения температуры или нарушения процесса, например) больше алюминиевых фрагментов взаимодействуют с другими компонентами катализатора. Это приводит к недостатку алюминия, что замедляет реакцию полимеризации. Недостаток алюминия вызывает соответствующее снижение числа доноров электронов, образующих комплексные связи с алюминием. Свободные пары электронов не связанных комплексными связями доноров отравляют каталитическую систему, что делает реакцию самогасящейся.

Как использовано в настоящем документе, «всего SCA» представляет объединенное количество (в молях) SCA1 и SCA2. Иными словами, всего SCA=SCA1(моль)+SCA2(моль). Количество ALA в M-EED усиливает способность к самоограничению катализатора при повышенной температуре, тогда как количество SCA1 обеспечивает жесткость, а SCA2 обеспечивает показатель текучести расплава образующегося полимера. Молярное отношение общего SCA к ALA составляет 0,43-2,33:1 или 0,54-1,85:1 или 0,67-1,5:1. Молярное отношение SCA1 к общему SCA составляет 0,2-0,5:1, 0,25-0,45:1 или 0,30-0,40:1. Заявители неожиданно установили, что регулирование молярного отношения (1) SCA1 к SCA2 и/или (2) общего SCA к ALA и/или (3) SCA1 к общему SCA дает полимер с уникальными свойствами высокого показателя текучести

расплава и высокой жесткости в сочетании с технологической гибкостью самоограничивающегося катализатора.

В варианте осуществления изобретения молярное отношение общего SCA к ALA составляет 0,43-2,33:1, и молярное отношение SCA1 к общему SCA составляет 0,2-0,5:1.

В варианте осуществления изобретения каталитическая композиция включает молярное отношение Al к общему SCA 1,4-85:1 или 2,0-50:1 или 4,0-30:1.

В варианте осуществления изобретения каталитическая композиция включает молярное отношение общего SCA к ALA менее чем 1,0. Неожиданно авторы изобретения установили, что поддержание молярного отношения общего SCA к ALA на уровне менее чем 1,0 существенно улучшает технологическую гибкость процесса.

В варианте осуществления изобретения M-EED включает дициклопентилдиметоксисилан (SCA1), композицию, увеличивающую показатель текучести расплава (SCA2), и изопропилмиристат (ALA). В другом варианте осуществления изобретения SCA2 выбирают из метилциклогексилдиэтоксисилана, диизобутилдиэтоксисилана, ди-н-бутилдиметоксисилана, н-пропилтриэтоксисилана, бензилтриэтоксисилана, бутенилтриэтоксисилана, (триэтоксисилил)циклогексана, тетраэтоксисилана, 1-этокси-2-(6-(2-этоксифенокси)гексилокси)бензола, 1-этокси-2-н-пентоксисбензола и любой их комбинации.

Молярные соотношения между различными компонентами настоящей каталитической композиции представлены ниже в таблице 1.

Таблица 1

Молярное отношение	Интервал
Al к Ti	10-200:1
Al к M-EED	0.5-25:1
Ti к M-EED	1-100 :1
Al к общему -SCA	1.4-85:1
Al к ALA	1.4-85:1
общий -SCA к ALA	0.43-2.33:1
SCA1 к SCA2	0.1-1.0:1
SCA1 к общему -SCA	0.2-0.5:1

Настоящая каталитическая композиция может включать два или несколько вариантов осуществления изобретения, раскрытых в настоящем документе.

В варианте осуществления изобретения образование активного полимера на основе пропилена происходит в ходе процесса газофазной полимеризации, при котором каталитическая композиция контактирует с пропиленом и необязательно с одним или несколькими олефинами в первом полимеризационном реакторе. Один или несколько олефиновых мономеров могут быть необязательно введены в первый полимеризационный реактор наряду с пропиленом для взаимодействия с катализатором и образования полимера, сополимера (или псевдооживленного слоя из полимерных частиц). Неограничивающие объема притязаний примеры подходящих олефиновых мономеров включают этилен, C₄₋₂₀ α-олефины, такие как 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-гептен, 1-октен, 1-децен, 1-додцен и т.п.; C₄₋₂₀ диолефины, такие как 1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, норборнадиен, 5-этилиден-2-

норборнен (ENB) и дициклопентадиен; C_{8-40} виниловые ароматические соединения, включающие стирол, о-, м- и п-метилстирол, дивинилбензол, винилбифенил, винилнафталин; и галогензамещенные C_{8-40} виниловые ароматические соединения, такие как хлорстирол и фторстирол.

Как использовано в настоящем документе, «условиями полимеризации» являются параметры температуры и давления внутри полимеризационного реактора, подходящие для ускорения полимеризации между каталитической композицией и олефином с образованием желательного полимера. Процесс полимеризации может быть газофазным, суспензионным или процессом полимеризации в массе, протекающим в одном или нескольких полимеризационных реакторах. Соответственно, полимеризационный реактор может быть газофазным полимеризационным реактором, жидкофазным полимеризационным реактором или их комбинацией.

Понятно, что присутствие водорода в полимеризационном реакторе является одним из условий полимеризации. В ходе полимеризации водород является агентом переноса цепи и влияет на молекулярную массу (и, соответственно, показатель текучести расплава) образующегося полимера.

В варианте осуществления изобретения полимеризация протекает как полимеризация в газовой фазе. Как использовано в настоящем документе, «полимеризация в газовой фазе» или «газофазная полимеризация» представляет прохождение восходящей среды псевдооживления, среды псевдооживления, содержащей один или несколько мономеров, в присутствии катализатора через псевдооживленный слой полимерных частиц, поддерживаемых в псевдооживленном состоянии средой псевдооживления. «Псевдооживление», «псевдооживленный» или «псевдооживляющий» представляет процесс осуществления контакта газ-жидкость, в котором слой тонкоизмельченных полимерных частиц поднимается и перемешивается восходящим потоком газа. Псевдооживление происходит в слое частиц, когда восходящий поток текучей среды через пустоты слоя частиц достигает дифференциального давления, и инкремент сопротивления трению превышает массу частиц. Таким образом, «псевдооживленный слой» представляет множество полимерных частиц, суспендированных в псевдооживленном состоянии потоком псевдооживляющей среды. «Псевдооживляющей средой» является один или несколько газообразных олефинов, необязательно газ-носитель (такой как H_2 или N_2) и необязательно жидкость (такая как углеводород), которая поднимается через газофазный реактор.

Типичный газофазный полимеризационный реактор (или реактор полимеризации в газовой фазе) включает емкость (т.е. реактор), псевдооживленный слой, распределительную тарелку, входной и выводной патрубки, компрессор, кулер циркуляционного газа или теплообменник и систему выгрузки продукта. Емкость включает реакционную зону и зону снижения скорости, каждая из которых расположена над распределительной тарелкой. Слой расположен в реакционной зоне. В варианте осуществления изобретения псевдооживляющая среда включает газообразный пропилен и, по меньшей мере, один другой газ, такой как олефин, и/или газ-носитель, такой как водород или азот. В варианте осуществления изобретения газофазную полимеризацию проводят в режиме конденсации.

В варианте осуществления изобретения контакт протекает при подаче каталитической композиции в полимеризационный реактор и введении олефина в полимеризационный реактор. В варианте осуществления изобретения процесс включает осуществление контакта олефина с сокатализатором. Сокатализатор может

быть смешан с композицией прокатализатора (форсмесь) перед введением композиции прокатализатора в полимеризационный реактор. В другом варианте осуществления изобретения сокатализатор добавляют в полимеризационный реактор независимо от композиции прокатализатора. Независимое введение сокатализатора в

полимеризационный реактор может происходить одновременно или по существу одновременно с подачей композиции прокатализатора.

В варианте осуществления изобретения процесс включает смешение или иное объединение М-ЕЕД с композицией прокатализатора. М-ЕЕД может быть соединен комплексными связями с сокатализатором и/или смешан с композицией прокатализатора (форсмесью) перед осуществлением контакта между каталитической композицией и пропиленом. В другом варианте осуществления изобретения М-ЕЕД (или его отдельные компоненты) могут быть введены независимо в полимеризационный реактор.

В варианте осуществления изобретения процесс полимеризации включает поддержание молярного отношения водорода к пропилену (« H_2/C_3 ») меньше 0,30 (т.е. 0,30:1) или меньше 0,20, или меньше 0,18, или меньше 0,16, или меньше 0,08 в первом реакторе. Хотя высокий показатель текучести расплава может быть достигнут при использовании высокой концентрации водорода, было установлено, что полимеры на основе пропилена, полученные при молярном соотношении H_2/C_3 больше 0,30, значительно ускоряют нежелательную реакцию гидрирования пропилена в присутствии окисленной углеродистой стали реактора и снижают каталитическую активность. С другой стороны, образующийся полимер на основе пропилена, полученный способом по настоящему изобретению, не имеет избыточных количеств остатков катализатора, так как молярное соотношение H_2/C_3 составляет меньше 0,3.

Кроме того, низкая величина молярного соотношения H_2/C_3 , тогда как настоящая величина меньше 0,30, улучшает производительность катализатора. По мере увеличения величины молярного соотношения H_2/C_3 большее количество водорода вытесняет большие количества пропилена. Замещение водородом пропилена снижает количество пропилена, доступного для реакции с композицией катализатора. Таким образом, большая величина молярного соотношения H_2/C_3 указывает, что для полимеризации доступно меньше пропилена. Меньше пропилена, доступного для реакции, переходит в меньшее количество образующегося полимера - указание на снижение активности катализатора и снижение производительности катализатора.

Наоборот, настоящая композиция катализатора обеспечивает образование полимера на основе пропилена с высоким показателем текучести расплава при низком молярном соотношении H_2/C_3 , а именно молярном соотношении H_2/C_3 меньше 0,3. Таким образом, улучшенный отклик водорода настоящей композиции катализатора улучшает каталитическую активность и улучшает производительность.

В варианте осуществления настоящего изобретения процесс полимеризации включает поддержание парциального давления водорода ниже приблизительно 80 фунт/кв.дюйм или ниже приблизительно 71 фунт/кв.дюйм, или ниже приблизительно 63 фунт/кв.дюйм.

В варианте осуществления изобретения процесс включает самоограничивающийся процесс полимеризации, когда температура в реакторе составляет больше приблизительно 100°C.

В варианте осуществления изобретения процесс включает образование полимера на основе пропилена в одном полимеризационном реакторе.

Авторы изобретения неожиданно установили, что присутствие смешанного

внешнего донора электронов обеспечивает каталитическую композицию, которая является самоограничивающейся и обеспечивает получение полимеров на основе пропилена с высокой жесткостью и высоким показателем текучести расплава в одном полимеризационном реакторе в стандартных условиях полимеризации. Не желая быть
 5 связанными никакой конкретной теорией, авторы изобретения полагают, что ALA улучшает технологическую гибкость в полимеризационном реакторе за счет предотвращения разгона реакции, листования полимера и/или агломерации полимера, вызванной действием избыточного тепла. Обеспечение SCA1 и SCA2 способствует
 10 развитию высокой жесткости (т.е. T_{MF} больше 170°C)/высокая текучесть расплава (т.е. больше 50 или 60, или 70, или 100 г/10 мин) полимера на основе пропилена с использованием стандартных уровней содержания водорода.

В частности, настоящий процесс преимущественно обеспечивает образование полимера на основе пропилена с высокой жесткостью и высокой текучестью расплава
 15 без легкого крекинга - традиционного метода для увеличения MFR за пределами ограничений использования водорода при получении полимера реакторного типа на основе пропилена с высокой жесткостью, как рассмотрено выше. Термин «легкий крекинг» (или «крекинг»), использованный в настоящем документе, обозначает
 20 термическое и/или химическое разрушение полимера на полимерные цепочечные сегменты меньшей длины. Легкий крекинг обычно включает перевод полимера (такого как полипропилен) в расплавленное состояние в присутствии инициатора свободных радикалов (такого как пероксид) с деструкцией полипропилена на более
 25 короткие полипропиленовые цепочечные сегменты. Легкий крекинг является постреакторной операцией. Понятно, что настоящий способ получения пропиленового ударопрочного сополимера является внутриреакторным способом полимеризации. Таким образом, настоящий способ получения пропиленового ударопрочного сополимера не включает легкий крекинг.

Легкий крекинг имеет много побочных эффектов, таких как образование
 30 продуктов разложения (которые часто вызывают появление запаха и проблемы несовместимости с пищевыми продуктами), дополнительные затраты и снижение жесткости полимера. Легкий крекинг увеличивает текучесть расплава, но снижает среднемассовую молекулярную массу полимера. Легкий крекинг изменяет физическую
 35 и химическую структуру исходного полимера. Например, крекированный полипропиленовый гомополимер будет проявлять снижение физических и/или механических свойств (т.е. давать более низкий модуль эластичности при растяжении, более низкий модуль эластичности при изгибе) по сравнению с некрекированным
 40 пропиленовым гомополимером с той же величиной MFR.

В варианте осуществления изобретения способ по настоящему изобретению обеспечивает образование некрекированного полимера на основе пропилена. Полимер, который является «некрекированным», не подвергался операции легкого
 45 крекинга. Иными словами, некрекированный полимер не является термически и/или химически деструктированным полимером. Некрекированный полимер не проявляет снижения физических и/или механических свойств, связанных с молекулярной массой (таких как модуль упругости при изгибе и/или прочностные свойства), какое характерно для крекированного полимера при той же величине MFR. Кроме того,
 50 некрекированный полимер не подвергается действию продуктов разложения (которые часто вызывают появление запаха и проблемы несовместимости с пищевыми продуктами).

В варианте осуществления изобретения способ включает образование полимера на

основе пропилена, обладающего одним или несколькими из следующих свойств: (i) некрекированный пропиленовый гомополимер; (ii) MFR больше 50 г/10 мин или больше 60 г/10 мин, или больше 70 г/10 мин, или больше 100 г/10 мин; (iii) содержание растворимых в ксилоле веществ меньше 4 масс.% или меньше 3 масс.%, или от
 5 приблизительно 0,1 масс.% до менее 2,0 масс.%; (iv) T_{MF} больше приблизительно 165°C или больше 170°C, (v) содержание ALA, по меньшей мере, от приблизительно 5 млн.ч. до приблизительно 150 млн.ч., (vi) содержание постреакторного олигомера («олигомерами» являются C_{12} - C_{21} соединения) менее 3000 млн.ч. или менее 2500
 10 млн.ч., или от приблизительно 500 млн.ч. до приблизительно 3000 млн.ч.; и/или (vii) содержание постреакторного олигомера приблизительно на 10% или приблизительно на 20%, или приблизительно на 40% меньше, чем соответствующее содержание олигомера полимера на основе пропилена, образованного каталитической
 15 композицией, которая содержит одну композицию, увеличивающую жесткость, SCA (и необязательно ALA) в аналогичных условиях полимеризации. Термин «содержание постреакторного олигомера», использованный в настоящем документе, означает содержание олигомера из образовавшегося полимера на основе пропилена сразу же после выхода из полимеризационного реактора. Иными словами, «содержание
 20 постреакторного олигомера» представляет содержание олигомера до любой операции послеполимеризационной промывки, операции нагревания и/или операции очистки.

В варианте осуществления изобретения некрекированным полимером на основе пропилена является пропиленовый гомополимер. В другом варианте осуществления изобретения полимер на основе пропилена имеет низкую токсичность или никакой
 25 токсичности, низкое содержание продуктов разложения или их отсутствие и низкий запах или никакого запаха.

В варианте осуществления изобретения активный полимер на основе пропилена может быть получен, как раскрыто в находящейся в процессе одновременного
 30 рассмотрения заявке (адвокатское досье №68316), поданной 21 февраля 2009 г., все содержание которой введено в настоящий документ в порядке ссылки.

Способ по настоящему изобретению включает введение активного полимера на основе пропилена во второй полимеризационный реактор. В варианте осуществления изобретения первый полимеризационный реактор и второй полимеризационный
 35 реактор работают последовательно, в результате чего поток, выходящий из первого полимеризационного реактора, загружают во второй полимеризационный реактор и добавляют один или несколько дополнительных (или различных) олефиновых мономеров во второй полимеризационный реактор для продолжения процесса
 40 полимеризации. В другом варианте осуществления изобретения каждый из первого полимеризационного реактора и второго полимеризационного реактора представляет газофазный полимеризационный реактор.

Способ включает осуществление контакта активного полимера на основе пропилена, по меньшей мере, с одним олефином во втором полимеризационном
 45 реакторе в условиях полимеризации и образование пропиленового ударопрочного сополимера, имеющего показатель текучести расплава больше приблизительно 60 г/10 мин, измеренной согласно стандарту ASTM D1238-01. По меньшей мере, один олефин включает олефин, отличающийся от пропилена.

В варианте осуществления изобретения способ включает получение активного полимера на основе пропилена с величиной MFR больше 160 г/10 мин и получение пропиленового ударопрочного сополимера с величиной MFR больше
 50 приблизительно 85 г/10 мин. В другом варианте осуществления изобретения способ

включает получение активного полимера на основе пропилена с величиной MFR больше 200 г/10 мин и получение пропиленового ударопрочного сополимера с величиной MFR больше приблизительно 100 г /10 мин. В другом варианте осуществления изобретения способ включает получение активного полимера на
 5 основе пропилена с величиной MFR больше приблизительно 300 г/10 мин и получение пропиленового ударопрочного сополимера с величиной MFR больше приблизительно 150 г/10 мин.

Пропиленовый ударопрочный сополимер является гетерофазным сополимером.
 10 Как использовано в настоящем документе, «гетерофазный сополимер» представляет многофазный полимер, имеющий непрерывную полимерную фазу (также называемую фазой матрицы) и дисперсную полимерную фазу (также называемую эластомерной фазой или каучуковой фазой или каучуком), диспергированную внутри непрерывной полимерной фазы. Полимер на основе пропилена, полученный в первом реакторе,
 15 представляет непрерывную фазу. Олефин полимеризуется в присутствии полимера на основе пропилена во втором реакторе и образует дисперсную фазу. Гетерофазный сополимер может содержать более двух полимерных фаз.

Олефином, введенным во второй реактор, может быть пропилен, этилен, C_{4-20} α -олефин (такой как 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-гептен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен и т.п.) или любая их комбинация. В варианте осуществления изобретения пропилен и этилен контактируют с активным полимером на основе
 20 пропилена во втором реакторе с образованием пропиленового ударопрочного сополимера с сополимером пропилен/этилен в качестве дисперсной фазы.

В варианте осуществления изобретения пропиленовый ударопрочный сополимер имеет величину F_C от приблизительно 5 масс.% до приблизительно 50 масс.% или от приблизительно 10 масс.% до приблизительно 40 масс.%, или от приблизительно 20 масс.% до приблизительно 30 масс.%. Как использовано в настоящем документе,
 25 «доля сополимера» (« F_C ») представляет массовый процент дисперсной фазы, присутствующей в гетерофазном сополимере. Величина F_C основана на общей массе пропиленового ударопрочного сополимера.

Пропиленовый ударопрочный сополимер может иметь величину E_C от приблизительно 20 масс.% до приблизительно 90 масс.% или от приблизительно 30
 35 масс.% до приблизительно 80 масс.%, или от приблизительно 40 масс.% до приблизительно 60 масс.%. Как использовано в настоящем документе, «содержание этилена» (« E_C ») представляет массовый процент этилена, содержащегося в дисперсной фазе пропиленового ударопрочного сополимера. Величина E_C основывается на общей
 40 массе дисперсной (или каучуковой) фазы.

В одном из вариантов осуществления изобретения процесс полимеризации включает поддержание молярного соотношения водорода к пропилену (« H_2/C_3 ») менее 0,3 в первом полимеризационном реакторе и/или во втором полимеризационном реакторе. Было установлено, что полимеры на основе пропилена, полученные при молярном
 45 соотношении H_2/C_3 больше 0,3, содержат избыточные количества остатка катализатора, такого как титан или хлор. Образующийся полимер на основе пропилена, полученный согласно настоящему способу, лишен избыточного количества остатка катализатора, так как молярное соотношение H_2/C_3 составляет
 50 менее 0,3.

В другом варианте осуществления изобретения способ включает поддержание молярного соотношения H_2/C_3 меньше 0,10 или меньше 0,08, или меньше 0,04, или меньше 0,03 во втором полимеризационном реакторе. Заявители неожиданно

установили, что поддержание молярного соотношения H_2/C_3 меньше 0,3 (и/или молярного соотношения H_2/C_3 меньше 0,1 во втором реакторе) снижает потребление водорода и улучшает каталитическую активность, так как присутствие меньшего количества водорода снижает парциальное давление пропилена и/или другого олефина.

Не ограничиваясь какой-либо конкретной теорией, авторы изобретения считают, что композиция катализатора по настоящему способу способствует низкому уровню летучих компонентов в образующемся пропиленовом ударопрочном сополимере. В одном из вариантов осуществления изобретения способ включает образование пропиленового ударопрочного сополимера, имеющего содержание летучих компонентов меньше приблизительно 65 мкг/г. Как использовано в настоящем документе, «летучие компоненты» являются углеродсодержащими веществами, которые выделяются из полимера в виде паров при комнатной температуре или слегка повышенных температурах. Содержание летучих веществ составляет меньше приблизительно 65 мкг/г или меньше приблизительно 60 мкг/г, или меньше приблизительно 50 мкг/г, или от приблизительно 10 мкг/г до менее приблизительно 65 мкг/г. Содержание летучих веществ устанавливают согласно стандарту Volkswagen (VW) PV-3341.

Низкое количество летучих веществ, содержащихся в настоящем пропиленовом ударопрочном сополимере, значительно уменьшает или устраняет последующую процедуру очистительной продувки. Обыкновенный пропиленовый ударопрочный сополимер обычно требует продувки азотом и/или продувки паром (в течение нескольких дней) для снижения содержания летучих веществ до приемлемых уровней - особенно для областей использования, требующих низкого содержания летучих соединений, таких как использование в виде пищевых контейнеров. Низкое содержание летучих соединений в настоящем пропиленовом ударопрочном сополимере уменьшает время очистительной продувки или вообще исключает процедуру продувки.

В одном из вариантов осуществления изобретения способ включает самоограничивающуюся реакцию полимеризации, когда температура составляет выше 100°C в первом полимеризационном реакторе и/или во втором полимеризационном реакторе. Не желая связываться какой-либо конкретной теорией, авторы изобретения считают, что ALA улучшает технологическую гибкость полимеризационного реактора за счет предотвращения протекания обратной реакции, расслаивания полимера и/или агломерации полимера из-за чрезмерного тепла, выделяющегося в ходе полимеризации в любом из реакторов.

В одном из вариантов осуществления изобретения способ включает введения M-EED или одного или более его компонентов во второй реактор. Таким образом, первый агент селективного регулирования (SCA1), второй агент селективного регулирования (SCA2) и/или агент, ограничивающий активность (ALA), могут быть добавлены во второй реактор по отдельности или в комбинации.

Способ может включать два или более вариантов осуществления изобретения, описанных в настоящем документе.

Настоящее описание относится к другому способу. В одном из вариантов осуществления изобретение относится к способу полимеризации, который включает осуществление контакта в полимеризационном реакторе в условиях полимеризации, по меньшей мере, одного олефина с активным полимером на основе пропилена. Активный полимер на основе пропилена имеет показатель текучести расплава

меньше 100 г/10 мин.

Способ дополнительно включает образование пропиленового ударопрочного сополимера, имеющего показатель текучести расплава, по меньшей мере, 85 г/10 мин, измеренной в соответствии с ASTM D-1238-01 (230°C, масса 2,16 кг). В одном из вариантов осуществления изобретения полимер на основе пропилена имеет MFR больше приблизительно 150 г/10 мин, и пропиленовый ударопрочный сополимер имеет MFR больше приблизительно 100 г/10 мин. В другом варианте осуществления изобретения полимер на основе пропилена имеет MFR больше приблизительно 200 г/10 мин, и пропиленовый ударопрочный сополимер имеет MFR больше приблизительно 150 г/10 мин.

В одном из вариантов осуществления изобретения полимеризация происходит путем полимеризации в газовой фазе. Иными словами, контакт между активным полимером на основе пропилена и олефином(ами) происходит в газофазном полимеризационном реакторе в условиях полимеризации. Полимеризационный реактор может быть вторым полимеризационным реактором, как описано выше.

В одном из вариантов осуществления изобретения способ включает поддержание молярного соотношения H_2/C_3 меньше 0,20 или меньше 0,10, или меньше 0,08, или меньше 0,04, или меньше 0,03 в ходе образования пропиленового ударопрочного сополимера.

В одном из вариантов осуществления изобретения способ включает самоограничивающуюся полимеризацию с композицией катализатора, введенной в активный полимер на основе пропилена, когда температура в полимеризационном реакторе превышает приблизительно 100°C. Катализатор, введенный в активный полимер на основе пропилена, может быть композицией катализатора, описанной в настоящем документе, включающей прокатализатор, сокатализатор и смешанный внешний донор электронов (M-EED), включающий первый агент селективного регулирования (SCA1), второй агент селективного регулирования (SCA2) и агент, ограничивающий активность (ALA).

В одном из вариантов осуществления изобретения способ включает введение в реактор M-EED или один или несколько его компонентов. Таким образом, первый агент селективного регулирования (SCA1), второй агент селективного регулирования (SCA2) и/или агент, ограничивающий активность (ALA), могут быть введены в полимеризационный реактор по отдельности или в любой комбинации.

В одном из вариантов осуществления изобретения активный полимер на основе пропилена контактирует с пропиленом и этиленом. Способ включает образование пропиленового ударопрочного сополимера с величиной F_c от приблизительно 5 масс.% до приблизительно 50 масс.% и с величиной E_c от приблизительно 20 масс.% до приблизительно 90 масс.%.

В одном из вариантов осуществления изобретения способ включает смешение в расплаве зародышеобразующего агента с пропиленовым ударопрочным сополимером и образование содержащего зародышеобразователь кристаллизации пропиленового ударопрочного сополимера. Как использовано в настоящем документе, «смешение в расплаве» является процессом, в котором полимер размягчен и/или расплавлен и смешан с одним или несколькими другими соединениями. Неограничивающие объема притязаний примеры процессов смешения из расплава включают экструзию, смешение расплавов (периодическое или непрерывное), реакционное смешение из расплава и/или компаундирование.

Зародышеобразователи кристаллизации уменьшают размер кристаллитов, улучшая

тем самым прозрачность и чистоту изделий, полученных из пропиленового ударопрочного сополимера. Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, авторы изобретения считают, что зародышеобразователи кристаллизации обеспечивают центры для более упорядоченной и быстрой кристаллизации полиолефинов во время охлаждения. Во время процесса кристаллизации кристаллы полимера организуются в две большие надструктуры, которые называют сферолитами. Сферолиты являются более однородными и меньше по размеру, чем сферолиты, полученные в отсутствие зародышеобразователя кристаллизации.

Могут использоваться без ограничений различные известные в данной области техники зародышеобразователи кристаллизации. Неограничивающие объема притязаний примеры подходящих зародышеобразователей кристаллизации включают бензоат натрия, адипат алюминия; алюминий п-трет-бутилбензоат; производные сорбитолацетата, такие как 1,3,2,4-добензилиденсорбитол, 1,3,2,4-бис(п-метилбензилиден)сорбитол, 1,3,2,4-бис(п-этилбензилиден)сорбитол, 1,3-п-хлорбензилиден-2,4-п-метилбензилиденсорбитол, 1,3-О-2,4-бис(3,4-диметилбензилиден)сорбитол (доступный от Milliken Chemical Spartanburg, SC под торговой маркой Millad® 3988), 1,3-О-2,4-бис(п-метилбензилиден)сорбитол (также доступный от Milliken Chemical под торговой маркой Millad® 3940); бис(4-трет-бутилфенил)фосфат натрия; бис(4-трет-метилфенил)фосфат натрия, бис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат натрия, 2,2'-метилен-бис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат натрия (NA-11); 2,2'-этилиден-бис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфат натрия; тальк; карбонат кальция и любая комбинация вышеупомянутых соединений.

В одном из вариантов осуществления изобретения способ включает образование пропиленового ударопрочного сополимера, имеющего содержание летучих веществ менее приблизительно 65 мкг/г. Содержание летучих веществ составляет меньше приблизительно 65 мкг/г или меньше приблизительно 60 мкг/г, или меньше 50 мкг/г, или от приблизительно 10 мкг/г до менее приблизительно 65 мкг/г.

Способ может включать два или несколько вариантов осуществления, описанных в настоящем документе.

Настоящее описание относится к пропиленовому ударопрочному сополимеру. Пропиленовый ударопрочный сополимер включает полимер на основе пропилена (фаза матрицы) и сополимер пропилен/этилен (дисперсная фаза), диспергированный в нем. Полимер на основе пропилена имеет MFR больше приблизительно 100 г/10 мин. Пропиленовый ударопрочный сополимер имеет показатель текучести расплава больше приблизительно 60 г/10 мин, величину Fc от приблизительно 5 масс.% до приблизительно 50 масс.%, величину Ec от приблизительно 20 масс.% до приблизительно 90 масс.%.

В одном из вариантов осуществления изобретения полимер на основе пропилена имеет MFR больше приблизительно 160 г/10 мин, и пропиленовый ударопрочный сополимер имеет MFR больше приблизительно 85 г/10 мин. В другом варианте осуществления изобретения полимер на основе пропилена имеет MFR больше приблизительно 200 г/10 мин, и пропиленовый ударопрочный сополимер имеет MFR больше приблизительно 100 г/10 мин. В одном из вариантов осуществления изобретения полимер на основе пропилена имеет MFR больше приблизительно 300 г/10 мин, и пропиленовый ударопрочный сополимер имеет MFR больше приблизительно 150 г/10 мин. В другом варианте осуществления изобретения полимер на основе пропилена является пропиленовым гомополимером.

В одном из вариантов осуществления изобретения полимер на основе пропилена

имеет одно или нескольких из следующих свойств: содержание растворимых в ксилоле веществ меньше 4 масс.% или меньше 2 масс.%, а T_{MF} больше приблизительно 170°C.

В одном из вариантов осуществления изобретения полимерный компонент пропиленового ударопрочного сополимера не является крекированным. Иными словами, пропиленовый ударопрочный сополимер является некрекированным, полимер на основе пропилена является некрекированным, и сополимер пропилен/этилен является некрекированным.

В одном из вариантов осуществления изобретения пропиленовый ударопрочный сополимер имеет содержание летучих веществ меньше 65 мкг/г или меньше приблизительно 60 мкг/г, или меньше приблизительно 50 мкг/г, или от приблизительно 10 мкг/г до менее приблизительно 65 мкг/г (VW PV3341).

В одном из вариантов осуществления изобретения пропиленовый ударопрочный сополимер имеет содержание ALA по меньшей мере 5 млн.ч., или по меньшей мере 10 млн.ч., или по меньшей мере 20 млн.ч., или по меньшей мере 30 млн.ч., или от приблизительно 5 млн.ч. до приблизительно 150 млн.ч.

В одном из вариантов осуществления изобретения пропиленовый ударопрочный сополимер представляет собой содержащий зародышеобразователь кристаллизации пропиленовый ударопрочный сополимер.

Пропиленовые ударопрочные сополимеры по настоящему изобретению могут быть использованы в различных областях применения, таких как детали внутренней отделки салона автомобиля, где требуется низкое выделение летучих соединений, и могут быть использованы в различных областях для изготовления изделий, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, таких как крышки и контейнеры. Кроме того, во многих обычных формовых изделиях, таких как игрушки, ведра, поддоны и изделия общего назначения, могут быть реализованы преимущества материала на основе пропиленового ударопрочного сополимера по настоящему изобретению с высоким показателем текучести расплава, ударопрочностью и/или низким содержанием летучих соединений. Пропиленовый ударопрочный сополимер по изобретению также может быть использован для производства волокон для ковров, обивочных материалов и пленок.

Пропиленовый ударопрочный сополимер может включать два или более вариантов осуществления изобретения, раскрытых в настоящем документе.

Определения

Все ссылки на Периодическую таблицу элементов в настоящем документе будут относиться к Периодической таблице элементов, опубликованной и охраняемой авторским правом CRC Press, Inc., 2003. Кроме того, любые ссылки на группу или группы будут относиться к группе или группам, отраженным в данной Периодической таблице элементов, использующей систему IUPAC для цифрового обозначения групп. Если не указано иначе, не выраженные явно в контексте или принятые в данной области, все части и проценты рассчитаны по массе. Для целей патентной практики Соединенных Штатов Америки содержание любого патента, патентной заявки или публикации, цитированной в ней, вводится ссылкой во всей полноте (или эквивалент его американской версии вводится ссылкой), особенно, что касается существа методов синтеза, определений (в степени, не являющейся несообразной любым определениям, представленным в настоящем документе) и универсальных знаний в данной области.

Термин «включающий» и его производные не предназначены исключать наличие любого дополнительного компонента, стадии или операции, независимо от того,

раскрыта она в настоящем документе или нет. Чтобы избежать любых сомнений, все композиции, заявленные в настоящем документе посредством использования термина «включающий», могут включать любую дополнительную добавку, вспомогательное вещество или соединение, полимерное или иное, если не указано иначе. В отличие от этого, термин «состоящий по существу из» исключает из объема притязаний любое успешное упоминание любого другого компонента, стадии или операции, исключая те, которые не важны для технологической гибкости. Термин «состоящий из» исключает любой компонент, стадию или операцию, конкретно не очерченный или перечисленный. Термин «или», если не указано иначе, относится к перечисленным элементам по отдельности или в любой комбинации.

Любой цифровой интервал, указанный в настоящем документе, включает все величины от самой низкой величины до самой высокой величины с инкрементами в одну единицу, при условии, что существует разделение в, по меньшей мере, 2 единицы между любой более низкой величиной и более высокой величиной. Как пример, если указывается, что количество компонента или величина композиционного или физического свойства, такого как, например, количество компонента в смеси, температура размягчения, индекс расплава и т.п., составляет величину между 1 и 100, то предполагается, что все отдельные величины, такие как 1, 2, 3 и т.д., и все поддиапазоны, такие как от 1 до 20, от 55 до 70, от 197 до 100 и т.д., четко перечислены в данной заявке. Для величин, которые являются меньше единицы, одной единицей при необходимости считается 0,0001, 0,001, 0,01 или 0,1. Это лишь примеры того, что конкретно подразумевалось, и все возможные комбинации цифровых величин между самой низкой величиной и самой высокой из перечисленных величин необходимо считать четко указанными в данной заявке. Иными словами, любой цифровой интервал, цитированный в настоящем документе, включает любую величину или поддиапазон внутри указанного интервала. Цифровые интервалы указаны, как рассмотрено в настоящем документе, для стандартного индекса расплава, показателя текучести расплава и других свойств.

Термин «смесь» или «полимерная смесь», как использовано в настоящем документе, обозначает смесь двух или более полимеров. Данная смесь может быть или не быть совместимой (без фазового разделения на молекулярном уровне). Данная смесь может быть или не быть разделенной по фазам. Данная смесь может содержать или не содержать одну или более конфигураций доменов, как определено электронной микроскопией, светорассеянием, рассеянием рентгеновских лучей и другими методами, известными в данной области.

Термин «композиция», как использовано в настоящем документе, включает смесь материалов, которая включает композицию, а также продукты реакции и продукты разложения, образованные из материалов композиции.

Термин «полимер» обозначает макромолекулярное соединение, полученное полимеризацией мономеров одного или различных типов. «Полимер» включает гомополимеры, сополимеры, тройные полимеры, интерполимеры и т.п. Термин «интерполимер» обозначает полимер, полученный полимеризацией, по меньшей мере, двух типов мономеров или сополимеров. Он включает, но не ограничивается, сополимеры (которые обычно относятся к полимерам, полученным из двух различных типов мономеров или сомономеров), тройные полимеры (которые обычно относятся к полимерам, полученным из трех различных типов мономеров или сомономеров), тетраполимеры (которые обычно относятся к полимерам, полученным из четырех различных типов мономеров или сомономеров) и т.п.

Термин «интерполимер», как использовано в настоящем документе, относится к полимерам, полученным полимеризацией, по меньшей мере, двух мономеров различных типов. Таким образом, общий термин интерполимер включает сополимеры, обычно используемые для обозначения полимеров, полученных из двух различных мономеров, и полимеров, полученных из более чем двух мономеров различных типов.

Термин «полимер на основе олефина» обозначает полимер, содержащий в полимеризованном виде основной массовый процент олефина, например, этилена или пропилена, в расчете на общую массу полимера. Неограничивающие существа изобретения примеры полимеров на основе олефинов включают полимеры на основе этилена и полимеры на основе пропилена.

Термин «полимер на основе этилена», как использовано в настоящем документе, относится к полимеру, который включает основной массовый процент полимеризованного мономерного этилена (в расчете на общую массу полимеризованных мономеров) и необязательно может включать, по меньшей мере, один полимеризованный сомономер.

Термин «интерполимер этилен/ α -олефин», как использовано в настоящем документе, относится к интерполимеру, который включает основной массовый процент полимеризованного этиленового мономера (в расчете на общее количество полимеризуемых мономеров) и, по меньшей мере, один полимеризованный α -олефин.

Термин «полимер на основе пропилена», как использовано в настоящем изобретении, относится к полимеру, который включает основной массовый процент полимеризованного пропиленового мономера (в расчете на общее количество полимеризуемых мономеров) и необязательно может включать, по меньшей мере, один полимеризованный сомономер.

Термин «алкил», как использовано в настоящем документе, относится к разветвленному или неразветвленному, насыщенному или ненасыщенному ациклическому углеводородному радикалу. Неограничивающие объема притязаний примеры подходящих алкиловых радикалов включают, например, метил, этил, н-пропил, изопропил, 2-пропенил (или аллил), винил, н-бутил, трет-бутил, изобутил (или 2-метилпропил) и т.п. Алкилы имеют от 1 до 20 атомов углерода.

Термин «замещенный алкил», использованный в настоящем документе, относится к алкилу, только что описанному выше, в котором один или несколько атомов водорода, связанных с атомом углерода алкила, замещен другой группой, такой как атом галогена, арил, замещенный арил, циклоалкил, замещенный циклоалкил, гетероциклоалкил, замещенный гетероциклоалкил, галоген, галогеноалкил, гидроксид, амино, фосфино, алкокси, амино, тио, нитро и их комбинации. Подходящие замещенные алкилы включают, например, бензил, трифторметил и т.п.

Термин «арил», использованный в настоящем документе, относится к ароматическому заместителю, который может представлять одно ароматическое кольцо или несколько ароматических колец, которые конденсированы друг с другом, соединены ковалентными связями или соединены с общей группой, такой как метиленовая или этиленовая группа. Ароматическое кольцо(а) может включать фенил, нафтил, антраценил и бифенил, в числе прочих. Арилы имеют от 1 до 20 атомов углерода.

Методы испытаний

Модуль эластичности при изгибе определяют согласно стандарту ASTM D790-00 Метод 1, с использованием образца для испытаний согласно стандарту ASTM D 638

тип 1 при скорости 1,3 мм/мин.

Ударную вязкость по Изоду измеряют согласно стандарту ASTM D256.

Показатель текучести расплава (MFR) измеряют согласно методу испытания по стандарту ASTM D 1238-01 при 230°C, с массой 2,16 кг для полимеров на основе пропилена.

Содержание растворимых в ксилоле веществ (XS) измеряют по следующей методике: 0,4 г полимера растворяют в 20 мл ксилола при перемешивании при 130°C в течение 30 минут. Затем раствор охлаждают до 25°C и через 30 минут фракцию нерастворившегося полимера отфильтровывают. Полученный фильтрат анализируют методом проточной инъекции полимера с использованием колонки Viscotek Viscogel H-100-3078 с подвижной фазой ТГФ, протекающей со скоростью 1,0 мл/мин. Колонка соединена с детекторной матрицей с двойным преобразованием частоты Viscotek Model 302 с детектором светорассеивания, вискозиметром и рефрактометром, работающими при 45°C. Калибровку приборов поддерживают с помощью полистирольных стандартов Viscotek PolyCAL™.

Конечная температура плавления T_{MF} представляет температуру, необходимую для плавления наиболее предпочтительного кристалла в образце, и считается мерой изотактичности и характеристической кристалличности полимера. Тест проводят при использовании дифференциального сканирующего калориметра TA-Q100. Образец нагревают от 0°C до 240°C со скоростью 80°C/мин, охлаждают с той же скоростью до 0°C, затем вновь нагревают с той же скоростью до 150°C, поддерживают при 150°C в течение 5 минут и нагревают от 150°C до 180°C со скоростью 1,25°C/мин. T_{MF} определяют по последнему циклу путем расчета начала базовой линии в конце кривой нагрева.

Методика испытания

(1) Калибруют прибор по индию высокой чистоты в качестве стандарта.

(2) Продувают головку/камеру прибора азотом с постоянной скоростью 50 мл/мин.

(3) Приготовление образца:

Прессуют 1,5 г порошкообразного образца на прессе 30-G302H-18-CX, Wabash Compression Molder (30 тонн): (a) нагревают смесь при 230°C в течение 2 минут в пресс-форме; (b) прессуют образец при той же температуре под давлением 20 тонн в течение 1 минуты; (c) охлаждают образец до 45°F и держат в течение 2 минут под давлением 20 тонн; (d) разрезают пластину на 4 части примерно одного размера, соединяют их вместе и повторяют стадии (a)-(c), чтобы гомогенизировать образец.

(4) Берут навеску образца (предпочтительно между 5 и 8 мг) и закрывают ее в стандартной алюминиевой кювете для образца. Помещают закрытую кювету, содержащую образец, на сторону образца головки/кюветы прибора и помещают пустую закрытую кювету на сторону эталона сравнения. Если используют автоматический пробоотборник, взвешивают несколько различных образцов для испытаний из пробы и устанавливают машину на последовательность операций.

(5) Измерения:

(i) Хранение данных: выключено

(ii) Быстрое линейное возрастание со скоростью 80,00°C/мин до 240,00°C

(iii) Изотермический режим в течение 1,00 мин

(iv) Быстрое изменение со скоростью 80°C/мин до 0,00°C

(v) Изотермический режим в течение 1,00 мин

(vi) Быстрое изменение со скоростью 80,00°C/мин до 150,00°C

(vii) Изотермический режим в течение 5,00 мин

(viii) Хранение данных: включение

(ix) Быстрое изменение со скоростью 1,25°C/мин до 180,00°C

(x) Конец измерений

(6) Расчет: T_{MF} определяют по точке пересечения двух линий. Одну линию проводят от базовой линии высокой температуры. Другую линию проводят через точку изгиба кривой ближе к концу кривой со стороны высоких температур.

Содержание летучих соединений - измеряют методом статического анализа свободного пространства, описанного в книге «Pyrolysis and GC in Polymer Analysis», изданной S.A. Leibman and E.J. Levy, Marcel Dekker Inc., 1985. Метод газовой хроматографии/газовой хроматографии свободного пространства (GC-HS) широко используется в автомобильной промышленности. Компания Volkswagen AG разработала стандарт, который является общепринятым и используется в промышленности пластмасс. Известный как «Стандарт VW PV 3341» (или «PV3341») PV 3341 представляет тест, в котором образец массой 2 грамма помещают в свободное пространство ампулы, кондиционируют в течение 5 часов при 120°C, а затем впрыскивают в газовый хроматограф. Количественную оценку проводят с использованием метода внешнего стандарта, основанного на изменении площади пика ацетоновых эталонов.

Далее будут представлены примеры по существу настоящего изобретения, которые являются просто примерами и не ограничивают изобретения.

Примеры

(1) Прокатализаторы

SHAC 320 является композицией прокатализатора Циглера-Натта, состоящей из титана, магния и внутреннего донора электронов диизобутилфталата, полученной согласно примеру 1 в патенте США №6825146, все содержание которого введено в настоящий документ ссылкой.

Прокатализатор FV является композицией прокатализатора Циглера-Натта, состоящей из титана, магния и внутреннего донора электронов простого 1,3-диэфира, как описано в Европейской патентной заявке №728769. FV прокатализатор получен, как указано ниже.

При температуре окружающей среды объединяли 350 г смешанного алкоголята галогенида магния/титана, 72 г 9,9-бис(метоксиметил)-9Н-флуорена и 5,6 л смеси 50/50 (об./об.) хлорида титана(IV) и хлорбензола. Смесь встряхивали при температуре 105-115°C в течение 60 мин, позволяли осесть и фильтровали при 100°C. Твердые вещества встряхивали в 2,8 л хлорбензола при 85°C, позволяли осесть и фильтровали при 85°C. Твердые вещества дважды встряхивали с 5,6 л свежей смеси 50/50 хлорида титана(IV) и хлорбензола при 105-115°C в течение 30 мин, позволяли осесть и фильтровали при 100°C. После охлаждения твердые вещества дважды промывали 5,2 л гексана при 50-60°C с последующей конечной промывкой 5,6 л 2-метилбутана при температуре окружающей среды. Твердые вещества объединяли с 1,19 кг минерального масла, и полученную суспензию подвергали вакуумной обработке с удалением остаточных летучих веществ.

(2) Внешние доноры электронов

Образцы А-Е включали смешанный внешний донор электронов (M-EED) с компонентами M-EED, выбранными из числа следующих:

DCPDMS: дициклопентилдиметоксисилан (SCA)

IPM: изопропилмиристат (ALA)

PTES: н-пропилтриэтоксисилан (SCA2)

TEOS: тетраэтоксисилан (SCA2)

Образец F включал внешний донор электронов с компонентами, выбранными из числа следующих:

DCPDMS: дициклопентилдиметоксисилан (SCA)

IPM: изопропилмиристат (ALA)

Образцы G и H представляли обычные ударопрочные сополимеры. Образец H получали с использованием композиции катализатора, которая включала дициклопентилдиметоксисилан в качестве внешнего донора электронов. Образцы G и H приведены как сравнительные, и они не являются вариантами осуществления настоящего изобретения.

(3) Полимеризация

Получение образцов A-F и образца H проводили в газовой фазе с использованием связанных реакторов с псевдооживленным слоем, как описано в патенте США №4882380, полное содержание которого введено в настоящий документ ссылкой. Условия полимеризации были теми, что указаны ниже в таблице 2.

Образец G представлял обычный ударопрочный сополимер, полученный способом Spheripol, известным многостадийным процессом с использованием реактора полимеризации в жидкой фазе на первой стадии, с последующими одним или двумя дополнительными реакторами полимеризации в газовой фазе для получения каучуковой фазы. Конечный продукт является реакторным типом (т.е. не крекированным).

На последней стадии получения образцов A-F каждый из образцов выгружали в емкость и обрабатывали (или дезактивировали) влажным азотом при 22°C с использованием приблизительно 3 кг воды на 1000 кг смолы в течение 3 часов.

После извлечения смолы образца H из реактора ее дезактивировали продувкой в течение 1-3 часов влажным азотом при 22°C с использованием 1 кг воды на 1000 кг полимера.

Образцы A-F и H смешивали с добавками, указанными в таблице 4, с использованием двухчервячных экструдеров с взаимозацеплением. После смешения данные образцы не подвергали никакой продувке.

Таблица 2

Rx I условия	A	B	C	D	E	F	G*	II*
Катализатор	SHAC 320	SHAC 320	SHAC 320	SHAC 320	SHAC 320	FV		SHAC 320
Rx I H ₂ /C ₁	0.144	0.15	0.177	0.188	0.192	0.075		0.178
Rx I темп.(C)	70	70	70	70	70	70		65
Молярное соотношение Al/DCPDMS	21.0	13.3	21.0	13.3	13.3	4.3		1
Молярное соотношение Al/TEOS		8.0	na	8.0	8.0	na		na
Молярное соотношение Al/PTES	7.0	na	7.0	na	na	na		na
Молярное соотношение Al/IPM	3.5	3.3	3.5	3.3	3.3	2.8		na
Rx I Al/SCA	2.1	2	2.1	2	2	1.7		1
Rx I Al/Ti	49	49	49	49	49	49		40
Парциальное давление пропилена (кПа)		2208	2208	2208	2208	2202		2622
Rx I время пребывания (час)	2.7	2.9	3.1	3	2.9	3.3		1.3
MFR (гомополимер) дг/мин	139.0	153.0	210.0	195.0	205.0	187.0		61
XS (гомополимер), масс. %	1.7	1.6	2.3	1.7	1.8	1.8		1.6
RX 2 время пребывания (час)								
Rx 2 темп.(C)	70	70	70	70	70	70		70
Rx 2, парциальное давление пропилена (фунт/кв. дюйм)	95	78	93	88	81	82		41
Rx 2 время пребывания (час)	2	2.1	2.1	2	2	2		1
Rx 2 H ₂ /C ₁	0.023	0.022	0.023	0.022	0.021	0.017		0.096
Содержание летучих соединений (мкг/г)	47.7	55.6			58.45	46.9	70.4	125
Свойства гранулированного продукта								
MFR (г/10 мин.)	78	74	80	90	108	82	82	33
Ес (масс. %)	44.5	45.2	43.4	44.3	44.5	43.4	49.3	52
Ес (масс. %)	17.3	16.9	18.5	18.2	17.3	18.4	18.9	17
Без зародышеобразователя								
Сопротивление изгибу по ИСО методом хорды, фунт/кв. дюйм	173,455	176,146	162,116	169,689	170,574	157,451		
Сопротивление изгибу по ИСО методом хорды, ...МПа	1,197	1,215	1,119	1,171	1,177	1,086		
Ударная вязкость по Изоду на образцах с надрезом методом ИСО при 23С, кДж/м ²	7.63	8.39	9.73	9.47	8.4	9.85		
Ударная вязкость по Шарпи методом ИСО при 23°С (кДж/м ²)	7.21	7.85	8.42	8.31	7.83	9.2		

*=Сравнительный

Таблица 3

5	С зародышеобразователем 1000 млн. ч. по массе NA-11	A	B	C	D	E	F	G*	H*
	Сопротивление изгибу методом ИСО по хорде (фунт/кв. дюйм)	221,093	221,552	210,400		218,637	197,370		
	Ударная вязкость по Изоду на образцах с надрезом методом ИСО при 23°C (кДж/м ²)	1,526 7,49	1,529 7,81	1,452 8,08		1,509 7,02	1,362 10		
10	Ударная вязкость по Шарпи методом ИСО при 23°C (кДж/м ²)	7,21	7,63	8,27		6,59	10		
	Зародышеобразователь 500 млн. ч. по массе NaBz								
	Сопротивление изгибу методом ИСО по хорде (МПа)	1,380	1,396					1,413	1493**
15	Ударная вязкость по Изоду на образцах с надрезом методом ИСО при 23°C (кДж/м ²)	7,14	8,03					7,4	8,3**
	Ударная вязкость по Шарпи методом ИСО при 23°C (кДж/м ²)	7,4	7,4					6,8	
20	Секущий модуль эластичности при изгибе 1% методом ASTM (МПа)								1539
	Ударная вязкость по Изоду при комнатной температуре методом ASTM (Дж/м)								76

* = Сравнительный

** = Величины рассчитаны на основе корреляции с величинами по ASTM, указанными в таблице

Таблица 4

30	Добавки (млн. ч. по массе)	Примеры A-G
	Irganox 1010 (затрудненный фенольный антиоксидант)	1000
	Irgafos 168 (Фосфитный антиоксидант)	1000
	GMS (моносеарат глицерина)	6000
	Стеарат кальция (акцептор кислоты)	600
35	С зародышеобразователем NA-11	
	NA-11 – зародышеобразователь	1000
	С зародышеобразователем NaBz	
	Стеарат кальция	0
	Оксид цинка (акцептор кислоты)	200
	NaBz (бензоат натрия)	500
	Irganox 1010	750
	P-EPQ (Фосфитный антиоксидант)	750
	Acrawax C (мягчитель)	500
	DHT-4A цеолитный акцептор кислоты	250
40	NaBz	500

Образцы A-F имеют более низкое содержание летучих веществ, чем сравнительный образец H, несмотря на то, что каждый из образцов A-F имеет более высокую величину MFR, чем образец H.

Образец F показывает, что при использовании другого катализатора (FV катализатор) в комбинации с IPM и DCPDMS может быть достигнут тот же результат, а именно получение пропиленового ударопрочного полимера с высоким показателем текучести расплава и низким содержанием летучих веществ. Кроме того, при использовании IPM в комбинации с DCPDMS (и, возможно, с другими силанами) требуется меньшее количество DCPDMS, обеспечивающее дальнейшее снижение затрат, так как DCPDMS является более дорогим.

Каждый из образцов A и B имеет такие же или по существу такие же свойства ударопрочности и жесткости как образец G (с использованием по существу таких же

или таких же добавок). Удивительно и неожиданно оказалось, что настоящий пропиленовый ударопрочный сополимер, полученный в газовой фазе, является превосходящим по содержанию летучих веществ. В частности, каждый из образцов А и В имеет меньшее содержание летучих веществ, чем образец G.

В частности, подразумевается, что настоящее изобретение не ограничено содержащимися в настоящем документе вариантами осуществления изобретения и иллюстрациями, но включает модифицированные формы этих вариантов осуществления изобретения, включая части вариантов осуществления изобретения и комбинации элементов различных вариантов осуществления изобретения, как следует из сути нижеуказанной формулы изобретения.

Формула изобретения

1. Способ полимеризации, включающий

осуществление контакта пропилена и необязательно, по меньшей мере, одного другого олефина с композицией катализатора в первом полимеризационном реакторе в условиях полимеризации в газовой фазе, где композиция катализатора включает прокатализатор, сокатализатор и смешанный внешний донор электронов (M-EED), включающий первый агент селективного регулирования (SCA1), второй агент селективного регулирования (SCA2) и агент, ограничивающий активность (ALA);

образование в первом полимеризационном реакторе активного полимера на основе пропилена, имеющего показатель текучести расплава больше приблизительно 100 г/10 мин, измеренной согласно стандарту ASTM D1238-01 (230°C, 2,16 кг);

осуществление контакта активного полимера на основе пропилена, по меньшей мере, с одним олефином во втором полимеризационном реакторе в условиях полимеризации, и

получение пропиленового ударопрочного сополимера, имеющего показатель текучести расплава больше приблизительно 60 г/10 мин.

2. Способ по п.1, включающий поддержание молярного соотношения H_2/C_3 меньше 0,3 в одном или обоих реакторах.

3. Способ по п.1, включающий поддержание молярного соотношения H_2/C_3 меньше 0,1 во втором полимеризационном реакторе.

4. Способ по п.1, включающий введение во второй реактор компонента, выбранного из группы, состоящей из смешанного внешнего донора электронов (M-EED), первого агента селективного регулирования (SCA1), второго агента селективного регулирования (SCA2), агента, ограничивающего активность (ALA) и их комбинации.

5. Способ по п.1, включающий осуществление контакта активного полимера на основе пропилена с пропиленом и этиленом и получение пропиленового ударопрочного сополимера, имеющего величину F_c от приблизительно 5 мас.% до приблизительно 50 мас.% и величину F_e от приблизительно 20 мас.% до приблизительно 90 мас.%.

6. Способ по п.1, включающий получение пропиленового ударопрочного сополимера, имеющего содержание летучих соединений меньше приблизительно 65 мкг/г, измеренное согласно стандарту VW PV3341.

7. Способ по п.1, включающий самоограничение полимеризации композицией катализатора, когда температура составляет больше 100°C, в реакторе, выбранном из группы, состоящей из первого полимеризационного реактора, второго полимеризационного реактора и их комбинации.

8. Способ полимеризации, включающий

осуществление контакта в полимеризационном реакторе в условиях полимеризации, по меньшей мере, одного олефина с активным полимером на основе пропилена, имеющим показатель текучести расплава больше приблизительно 100 г/10 мин, измеренной согласно стандарту ASTM D1238-01 (230°C, 2,16 кг), где активный полимер на основе пропилена включает композицию катализатора, включающего прокатализатор, сокатализатор и смешанный внешний донор электронов (M-EED), включающий первый агент селективного регулирования (SCA1), второй агент селективного регулирования (SCA2) и агент, ограничивающий активность (ALA), получение пропиленового ударопрочного сополимера, имеющего показатель текучести расплава больше приблизительно 85 г/10 мин.

9. Способ по п.8, в котором активный полимер на основе пропилена включает композицию самоограничивающегося катализатора, где способ включает самоограничение полимеризации, когда температура в полимеризационном реакторе составляет больше приблизительно 100°C.

10. Пропиленовый ударопрочный сополимер, полученный способом по п.1, включающий полимер на основе пропилена, имеющий показатель текучести расплава (MFR) больше приблизительно 100 г/10 мин, измеренной согласно стандарту ASTM D-1238-01 (230°C, 2,16 кг), сополимер пропилен/этилен, диспергированный в полимере на основе пропилена; и пропиленовый ударопрочный сополимер имеет показатель текучести расплава больше приблизительно 60 г/10 мин, долю сополимера (Fc) от приблизительно 5 мас.% до приблизительно 50 мас.% и содержание этилена (Ec) от приблизительно 20 мас.% до приблизительно 90 мас.%.