



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009147450/04**, **07.05.2008**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.05.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

22.05.2007 EP 07108668.0

23.05.2007 US 60/931,342

(43) Дата публикации заявки: **27.06.2011** Бюл. № 18

(45) Опубликовано: **27.08.2012** Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 03/046021 A1**, **05.06.2003**. **EP 0782587 B1**, **17.07.1996**. **WO 03/046021 A1**, **20.01.2000**. **WO 2004/033505 A1**, **22.04.2004**. **RU 2004102044 A**, **10.04.2005**. **RU 2004120791 A**, **10.01.2006**.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **22.12.2009**

(86) Заявка РСТ:
EP 2008/055587 (07.05.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/141934 (27.11.2008)

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

КАНЬЯНИ Камилло (ИТ),

БЕККАРИНИ Энрико (ИТ),

КАВАЛЬЕРИ Клаудио (ИТ)

(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЛЬ ПОЛИОЛЕФИН ИТАЛИЯ

С.Р.Л. (ИТ)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЯГКИХ КОМПОЗИЦИЙ ПРОПИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу полимеризации для получения мягких композиций пропиленовых полимеров. Описан способ получения композиции пропиленового сополимера. Композиция пропиленового сополимера имеет модуль упругости при изгибе ниже, чем 500 МПа, общее содержание этилена выше чем 9% и содержание растворимой в ксилоле фракции при комнатной температуре выше чем 30 мас.%. Способ осуществляют, по меньшей мере, в

одну стадию полимеризации в газофазном реакторе, содержащем, по меньшей мере, две взаимосвязанные зоны полимеризации. По меньшей мере, 30 мас.% указанной растворимой в ксилоле фракции получают на стадии полимеризации, осуществляемой в реакторе для газофазной полимеризации, содержащем, по меньшей мере, две взаимосвязанные зоны полимеризации. Технический результат - получение мягкой композиции пропиленового полимера, имеющей улучшенный баланс между

содержанием остатков, растворимых в гексане,
и низким модулем упругости при изгибе. 5 з.п.

ф-лы, 3 табл., 6 пр.

RU 2 4 5 9 8 3 6 C 2

RU 2 4 5 9 8 3 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08F 210/06 (2006.01)*C08F 2/34* (2006.01)*C08L 23/14* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009147450/04, 07.05.2008**(24) Effective date for property rights:
07.05.2008

Priority:

(30) Convention priority:

22.05.2007 EP 07108668.0**23.05.2007 US 60/931,342**(43) Application published: **27.06.2011 Bull. 18**(45) Date of publication: **27.08.2012 Bull. 24**(85) Commencement of national phase: **22.12.2009**

(86) PCT application:

EP 2008/055587 (07.05.2008)

(87) PCT publication:

WO 2008/141934 (27.11.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

KAN'JaNI Kamillo (IT),**BEKKARINI Ehnriko (IT),****KAVAL'ERI Klaudio (IT)**

(73) Proprietor(s):

BAZELL' POLIOLEFIN ITALIJa S.R.L. (IT)**(54) METHOD OF PRODUCING SOFT COMPOSITIONS OF PROPYLENE POLYMERS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: composition of a propylene copolymer has modulus of elasticity in flexure less than 500 MPa, total content of ethylene higher than 9% and content of a fraction dissolved in xylene at room temperature higher than 30 wt %. The method is realised in at least one polymerisation step in a gas-phase reactor, having at least two interconnected polymerisation zones. At least 30 wt % of said

fraction dissolved in xylene is obtained at the polymerisation step realised in the gas-phase polymerisation reactor, having at least two interconnected polymerisation zones.

EFFECT: obtaining a soft composition of propylene polymer, having an improved balance between content of residues dissolved in hexane and low modulus of elasticity in flexure.

6 cl, 3 tbl, 6 ex

Настоящее изобретение относится к способу полимеризации для получения мягких композиций пропиленовых полимеров. Композиции, полученные с помощью этого способа, являются особенно пригодными для получения пленок и изделий, полученных литьем под давлением. В частности, указанные изделия имеют хорошую гибкость, превосходные противоударные свойства даже при низкой температуре и очень низкое выделение химических веществ. Следовательно, указанные изделия являются особенно пригодными для использования в контакте с пищевыми продуктами и для биомедицинских применений. Является хорошо известным из литературы, что присутствие хорошо растворимых в ксилоле остатков является желательным для получения мягких композиций пропиленовых полимеров. Однако высокое содержание растворимых в ксилоле остатков приводит к большому количеству остатков, экстрагируемых в гексане, так что мягкие композиции часто становятся в результате непригодными в области упаковок для пищевых продуктов.

Заявка на Европейский патент WO03/046021 описывает композиции термопластичных полиолефинов, имеющих хорошие противоударные свойства при низкой температуре и демонстрирующих также низкое содержание остатков, экстрагируемых в гексане. Указанные композиции содержат пропиленовый сополимер, имеющий нерастворимые в ксилоле фракции, не меньше чем 85 мас.%, и пропиленовый сополимер с 8-40 мас.% альфа-олефина, и имеет скорость течения расплава (MFR), определяемую в соответствии с ISO 1133 (230°C, 2,16 кг, 3-30 г/10 мин). Упоминаемые выше значения MFR получают посредством воздействия деградации пероксидом на композицию предшественника, имеющую более низкую MFR.

Представленные выше композиции показывают низкое содержание фракций, экстрагируемых гексаном, но не являются полностью удовлетворительными с точки зрения мягкости (относительно высокое отношение модуль упругости при изгибе/MFR) и противоударных свойств при низких и очень низких температурах. С другой стороны, можно увидеть, что фракция, растворимая в гексане, определяемая на плашке, увеличивается от 5,5 до 7,4 мас.% (объемной массы), когда композиция становится мягче (модуль упругости при изгибе 370 МПа в примере 3) и общее содержание этилена увеличивается (от 8% примера 1 до 9,3% примера 3). Указанные композиции получают посредством последовательного способа полимеризации, включающего в себя получение компонента (А) в первом устройстве для газофазной полимеризации, содержащем две взаимосвязанных зоны полимеризации, и вторую стадию (В), в которой пропиленовый сополимер, обогащенный этиленом, получают посредством полимеризации мономеров в отдельном реакторе с псевдооживленным слоем.

Автор разработал теперь способ получения мягкой композиции пропиленового полимера, имеющей по-прежнему улучшенный баланс между содержанием остатков, растворимых в гексане, и низким модулем упругости при изгибе. По этой причине целью настоящего изобретения является способ получения композиции пропиленового полимера, имеющего модуль упругости при изгибе ниже чем 500 МПа, общее содержание этилена выше чем 9% и растворимую в ксилоле фракцию при комнатной температуре выше чем 20%, включающий в себя, по меньшей мере, одну стадию полимеризации, осуществляемую в реакторе для газофазной полимеризации, содержащем, по меньшей мере, две взаимосвязанных зоны полимеризации, указанный способ отличается тем фактом, что, по меньшей мере, 30 мас.% указанной растворимой в ксилоле фракции получают на стадии полимеризации, осуществляемой

в указанном реакторе для газофазной полимеризации, содержащем, по меньшей мере, две взаимосвязанных зоны полимеризации.

Действительно, неожиданно обнаружено, что полученные таким образом композиции отличаются очень низким значением содержания фракции, экстрагируемой в гексане, даже если они являются чрезвычайно мягкими.

Предпочтительно, композиции, полученные в соответствии со способом согласно настоящему изобретению, имеют модуль упругости при изгибе ниже чем 500 МПа, предпочтительно, ниже чем 450 МПа, наиболее предпочтительно, ниже чем 400 МПа. Фракции, растворимые в ксилоле при комнатной температуре, составляют более чем 20 мас.%, предпочтительно, более чем 25%, а более предпочтительно, более чем 30 мас.%, находясь в конкретных пределах от 30 до 40 мас.%. Общее содержание этилена выше чем 9%, предпочтительно, выше чем 10%, а более предпочтительно, находится в пределах от 10 до 30 мас.%.

Значение собственной вязкости растворимой в ксилоле фракции, определяемое для полимерной композиции, полученной в реакторе, находится в пределах от 0,5 дл/г до 5,0 дл/г, предпочтительно, между от 1,0 до 4,0 дл/г, а более предпочтительно, от 2,0 до 4,0 дл/г.

Композиции, полученные в соответствии со способом по настоящему изобретению, могут быть получены как композиции реакторного качества со значением скорости течения расплава в соответствии с ISO 1133 (230°C, 2,16 кг), находящимся в пределах от 0,1 до 50 г/10 мин. Предпочтительно, их получают с MFR меньше чем 5, а более предпочтительно, с MFR в пределах 0,5–4 г/10 мин. Затем, если желательно, они могут быть подвергнуты висбрекингу в соответствии с известной технологией для достижения конечного значения MFR, удовлетворяющего требованиям для выбранного применения. Химическую деградацию полимера (висбрекинг) осуществляют в присутствии свободно-радикальных инициаторов, таких как пероксиды. Примеры радикальных инициаторов, которые могут использоваться для этой цели, представляют собой 2,5-диметил-2,5-ди(трет-бутилпероксид)гексан и дикумилпероксид. Обработку для деградации осуществляют посредством использования соответствующих количеств свободно-радикальных инициаторов, и предпочтительно, она имеет место в инертной атмосфере, такой как атмосфера азота. Способы, устройства и рабочие условия, известные в данной области, могут использоваться для осуществления этого способа.

MFR после висбрекинга может находиться в пределах от 2 до 40 г/10 мин, а предпочтительно, от 4 до 30 г/10 мин.

Полученные таким образом пропиленовые сополимеры отличаются превосходной ударной прочностью согласно IZOD. Образцы, когда их исследуют в соответствии с ISO 180/1A, в результате не разрушаются при 23°C. Когда их исследуют при 0°C, ударная прочность находится в пределах от 10 до 40 кДж/м², в то время как при -20°C она составляет от 5 до 10 кДж/м², при этом показывая высокую ударную вязкость даже при низкой температуре. Отметим, что мягкость и сопротивление удару демонстрируются в присутствии очень низкой экстрагируемости в гексане, которая, если определяется на плашке, ниже чем 8%, а предпочтительно, ниже чем 7 мас.%. Когда экстрагируемость в гексане определяют на пленке (100 мкм), ее значение даже ниже чем 6 мас.%.

Как правило, массовое отношение между остатками, растворимыми в ксилоле, и остатками, экстрагируемыми в гексане, (определяют на пленке) больше чем 4, предпочтительно, больше чем 5, а более предпочтительно, больше чем 6, даже в

сочетании с количеством растворимой в ксилоле фракции выше чем 30 мас.% и общим содержанием этилена выше чем 10%. Эта особенность обеспечивает использование мягких композиций даже в применениях при контактах с пищевыми продуктами.

Как объясняется выше, композиции пропиленового сополимера получают по способу, включающему в себя, по меньшей мере, одну стадию полимеризации, осуществляемую в реакторе для газофазной полимеризации, содержащем, по меньшей мере, две взаимосвязанных зоны полимеризации, указанный способ отличается тем, что, по меньшей мере, 30 мас.% указанной растворимой в ксилоле фракции получают на стадии полимеризации, осуществляемой в реакторе для газофазной полимеризации, содержащем, по меньшей мере, две взаимосвязанных зоны полимеризации. Предпочтительно, по меньшей мере, 50%, а более предпочтительно, по меньшей мере, 70 мас.% указанной растворимой в ксилоле фракции получают на указанной стадии полимеризации, осуществляемой в реакторе для газофазной полимеризации, содержащем, по меньшей мере, две взаимосвязанных зоны полимеризации.

Хотя является возможным получение композиции пропиленового сополимера, описанной выше, последовательным способом, в котором, по меньшей мере, одну стадию полимеризации осуществляют в газофазном реакторе, содержащем, по меньшей мере, две взаимосвязанных зоны полимеризации, а другую стадию полимеризации осуществляют в обычном жидкостном реакторе полимеризации или в обычном газофазном реакторе с псевдоожиженным или перемешиваемым слоем, является предпочтительным, чтобы композицию в целом получали посредством одной или нескольких стадий полимеризации, которые все осуществляются в газофазном реакторе, содержащем, по меньшей мере, две взаимосвязанных зоны полимеризации. В частности, является предпочтительным, чтобы всю растворимую в ксилоле фракцию композиции полимера получали в таком типе реактора. Способ полимеризации, осуществляемый в реакторе для газофазной полимеризации, содержащем, по меньшей мере, две взаимосвязанных зоны полимеризации, описан в Европейском патенте EP 782587.

Способ осуществляют в первой и во второй взаимосвязанных зонах полимеризации, в которые пропилен и этилен или пропилен и альфа-олефины подают в присутствии системы катализаторов, и из которых полученный полимер выгружают. Растущие полимерные частицы протекают через первую из указанных зон полимеризации (разделительную колонну) при условиях быстрого псевдоожижения, покидают указанную первую зону полимеризации и поступают во вторую из указанных зон полимеризации (переливной стакан), через которую они протекают в более плотной форме под действием силы тяжести, покидают указанную вторую зону полимеризации и повторно вводятся в указанную первую зону полимеризации, устанавливая, таким образом, циркуляцию полимера между двумя зонами полимеризации.

Как правило, условия быстрого псевдоожижения в первой зоне полимеризации устанавливают посредством введения мономерной газовой смеси ниже точки повторного введения растущего полимера в указанную первую зону полимеризации. Скорость переноса газа в первую зону полимеризации выше, чем скорость переноса при рабочих условиях, и находится, как правило, в пределах между 2 и 15 м/сек. Во второй зоне полимеризации, где полимер протекает в более плотной форме под действием силы тяжести, достигаются высокие значения плотности твердого продукта, которые достигают объемной плотности полимера; таким образом, может быть получен положительный выигрыш в давлении вдоль направления потока, так что становится возможным повторное введение полимера в первую реакционную зону без

помощи механических средств. Таким путем устанавливается "петля" циркуляции, которая определяется балансом давления между двумя зонами полимеризации и потерей перепада давления, вводимого в систему. Необязательно, один или несколько инертных газов, таких как азот или алифатический углеводород, поддерживаются в зонах полимеризации в таких количествах, что сумма парциальных давлений инертных газов предпочтительно находится в пределах между 5 и 80% от общего давления газов. Рабочие параметры, такие, например, как температура, являются такими, которые являются обычными для газофазных способов полимеризации олефинов, например, в пределах между 50°C и 120°C. Способ может осуществляться при рабочем давлении в пределах между 0,5 и 10 МПа, предпочтительно, в пределах между 1,5 и 6 МПа. Предпочтительно, различные компоненты катализатора подают в первую зону полимеризации, в любой точке указанной первой зоны полимеризации. Однако они могут также вводиться в любой точке второй зоны полимеризации. Регуляторы молекулярной массы, известные в данной области, в частности, водород, могут использоваться для регулировки молекулярной массы растущего полимера.

Путем использования средств, описанных в WO00/02929, является возможным полное или частичное предотвращение того, что газовая смесь, присутствующая в разделительной колонне, поступает в переливной стакан; в частности, это предпочтительно получают посредством введения в переливной стакан газообразной и/или жидкой смеси, имеющей композицию, отличную от газовой смеси, присутствующей в разделительной колонне. В соответствии с особенно предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения, введение в переливной стакан указанной газообразной и/или жидкой смеси, имеющей композицию, отличную от газовой смеси, присутствующей в разделительной колонне, является эффективным при предотвращении поступления последней смеси в переливной стакан. По этой причине является возможным получение двух взаимосвязанных зон полимеризации, имеющих различные мономерные композиции и таким образом способных производить полимеры с различными свойствами.

Указанная выше особенность является особенно важной для получения пропиленового сополимера по настоящему изобретению, поскольку она позволяет поддерживать различные количества этилена в двух зонах, что, в свою очередь, дает возможность для получения в зоне, менее обогащенной этиленом, значительного количества фракции пропиленового сополимера, нерастворимой в ксилоле, а в зоне, обогащенной этиленом, значительное количество фракции пропиленового сополимера, растворимого в ксилоле.

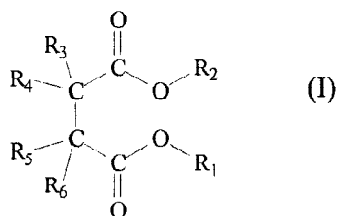
Как правило, обогащенная этиленом зона полимеризации представляет собой разделительную колонну, где молярная концентрация этилена (выраженная как молярное отношение между этиленом и общим молярным количеством мономеров), когда всю композицию пропиленового сополимера получают в реакторе для газофазной полимеризации, содержащем две взаимосвязанные зоны полимеризации, находится в пределах от 0,1 до 0,3, а предпочтительно, от 0,12 до 0,20; в переливном стакане, под действием барьерного эффекта, создаваемого введением газа и/или жидкости, описанного выше, композиция газовой фазы менее обогащена этиленом и, как правило, находится в пределах от 0,01 до 0,05, предпочтительно, от 0,02 до 0,04. Отношение между содержанием этилена в разделительной колонне и в переливном стакане, как правило, выше чем 5, а чаще, выше чем 6. Если в различных типах реактора создается дополнительная ступень, является особенно предпочтительным создавать ее в обычном газофазном реакторе с псевдоожиженным слоем.

Предпочтительно, эту ступень осуществляют как вторую ступень. Смесь для полимеризации выгружают из переливного стакана в сепаратор газ-твердый продукт, а впоследствии вводят в газофазный реактор с псевдоожиженным слоем, работающий при обычных условиях температуры и давления.

Каждую ступень полимеризации осуществляют в присутствии в высшей степени стереоспецифичного катализатора на основе соединения переходного металла. Предпочтительно, он представляет собой гетерогенный катализатор Циглера-Натта. Катализаторы Циглера-Натта, пригодные для получения композиции пропиленового полимера по настоящему изобретению, содержат твердый компонент катализатора, содержащий, по меньшей мере, одно соединение титана, имеющее, по меньшей мере, одну связь титан-галоген и, по меньшей мере, одно соединение - донор электрона (внутренний донор), оба - на носителе из хлорида магния. Системы катализаторов Циглера-Натта дополнительно содержат органическое соединение алюминия как основной сокатализатор и, необязательно, соединение - внешний донор электрона.

Соответствующие системы катализаторов описываются в Европейских патентах EP 45977, EP 361494, EP 728769, EP 1272533 и в WO00/63261.

Предпочтительно, твердый компонент катализатора содержит Mg, Ti, галоген и донор электрона, выбранный из сукцинатов формулы (I):



где радикалы R_1 и R_2 , одинаковые или отличные друг от друга, представляют собой $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ линейную или разветвленную алкильную, алкенильную, циклоалкильную, арильную, арилалкильную или алкиларильную группу, необязательно содержащую гетероатомы; радикалы $\text{R}_3\text{-R}_6$, одинаковые или отличные друг от друга, представляют собой водород или $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ линейную или разветвленную алкильную, алкенильную, циклоалкильную, арильную, арилалкильную или алкиларильную группу, необязательно содержащую гетероатомы, и радикалы $\text{R}_3\text{-R}_6$, которые соединяются с одним и тем же атомом углерода, могут связываться вместе с образованием цикла.

R_1 и R_2 предпочтительно представляют собой $\text{C}_1\text{-C}_8$ алкильную, циклоалкильную, арильную, арилалкильную и алкиларильную группы. Особенно предпочтительными являются соединения, в которых R_1 и R_2 выбираются из первичных алкилов, и в частности, из разветвленных первичных алкилов. Примеры соответствующих групп R_1 и R_2 представляют собой метил, этил, н-пропил, н-бутил, изобутил, неопентил, 2-этилгексил. Особенно предпочтительными являются этил, изобутил и неопентил.

Одна из предпочтительных групп соединений, описываемых формулой (I), представляет собой такую группу, в которой $\text{R}_3\text{-R}_5$ представляют собой водород и R_6 представляет собой разветвленный алкильный, циклоалкильный, арильный, арилалкильный и алкиларильный радикал, имеющий от 3 до 10 атомов углерода.

Другая предпочтительная группа соединений среди соединений формулы (I) представляет собой такую группу, в которой, по меньшей мере, два радикала $\text{R}_3\text{-R}_6$ являются отличными от водорода и выбираются из $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ линейной или разветвленной алкильной, алкенильной, циклоалкильной, арильной, арилалкильной

или алкиларильной группы, необязательно содержащей гетероатомы. Особенно предпочтительными являются соединения, в которых два радикала, отличные от водорода, соединяются с одним и тем же атомом углерода. Кроме того, также и соединения, в которых, по меньшей мере, два радикала, отличных от водорода, соединяются с различными атомами углерода, которые представляет собой R_3 и R_5 или R_4 и R_6 , являются особенно предпочтительными. Особенно предпочтительный катализатор содержит в дополнение к Mg, Ti и галогену, донор электрона, выбранный из сложных эфиров фталевых кислот, описанных в Европейском патенте EP45977, и в частности, либо из диизобутилфталата, либо из дигексилфталата, либо из диэтилфталата и их смесей.

В соответствии с предпочтительным способом, твердый компонент катализатора может быть получен посредством взаимодействия соединения титана формулы $Ti(OR)_n \cdot X_y$, где n представляет собой валентность титана и y представляет собой число в пределах между 1 и n, предпочтительно, $TiCl_4$, с хлоридом магния, полученным из аддукта формулы $MgCl_2 \cdot pROH$, где p представляет собой число в пределах между 0,1 и 6, предпочтительно, от 2 до 3,5, и R представляет собой углеводородный радикал, имеющий 1-18 атомов углерода. Аддукт может быть соответствующим образом получен в сферической форме посредством смешивания спирта и хлорида магния в присутствии инертного углеводорода, несмешиваемого с аддуктом, если работать при условиях перемешивания при температуре плавления аддукта (100-130°C). Затем эмульсию быстро гасят, при этом вызывают отверждение аддукта в форме сферических частиц. Примеры сферических аддуктов, полученных в соответствии с этой процедурой, описываются в патенте США № 4,399,054 и патенте США № 4,469,648. Полученный таким образом аддукт может непосредственно взаимодействовать с соединением Ti, или он может сначала подвергаться термически контролируемой дезалкоголизации (80-130°C) для получения аддукта, в котором число молей спирта, как правило, ниже чем 3, а предпочтительно, находится в пределах между 0,1 и 2,5. Реакция с соединением Ti может осуществляться посредством суспендирования аддукта (дезалкоголизованного или как есть) в холодном $TiCl_4$, (как правило, при 0°C); смесь нагревают до 80-130°C и выдерживают при этой температуре в течение 0,5-2 часов. Обработка $TiCl_4$ может осуществляться один или несколько раз. Внутренний донор может добавляться во время обработки $TiCl_4$, и обработка соединением - донором электрона - может повторяться один или несколько раз. Как правило, соединение - внутренний донор электрона, а также конкретный сукцинат формулы (I) используют при молярном отношении по отношению к $MgCl_2$, от 0,01 до 1, предпочтительно, от 0,05 до 0,5. Получение компонентов катализатора в сферической форме описано, например, в заявке на Европейский патент EP-A-395083 и в WO98/44001. Твердые компоненты катализатора, полученные в соответствии с указанным выше способом, демонстрируют площадь поверхности (согласно способу В.Е.Т.), как правило, в пределах между 20 и 500 м²/г, а предпочтительно, между 50 и 400 м²/г, и общую пористость (согласно способу В.Е.Т.) выше чем 0,2 см³/г, предпочтительно, в пределах между 0,2 и 0,6 см³/г. Пористость (способ Hg), обусловленная порами с радиусом до 10000 Å, как правило, находится в пределах от 0,3 до 1,5 см³/г, а предпочтительно, от 0,45 до 1 см³/г.

Органическое соединение алюминия предпочтительно представляет собой алкил-Al, выбранный из соединений триалкилалюминия, таких, например, как триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-бутилалюминий, три-н-

гексилалюминий, три-н-октилалюминий. Также является возможным использование смеси триалкилалюминия с алкилалюминий галогенидами, алкилалюминий гидридами или алкилалюминий сесквихлоридами, такими как AlEt_2Cl и $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$.

Предпочтительные соединения - внешние доноры электрона включают в себя соединения кремния, простые эфиры, сложные эфиры, такие как этил 4-этоксibenзоат, амины, гетероциклические соединения и особенно 2,2,6,6-тетраметилпиперидин, кетоны и простые 1,3-диэфиры. Другой класс предпочтительных соединений - внешних доноров - представляет собой соединения кремния формулы $\text{R}_a^5\text{R}_b^6\text{Si}(\text{OR}^7)_c$, где a и b представляют собой целое число от 0 до 2, c представляет собой целое число от 1 до 3, и сумма $(a+b+c)$ представляет собой 4; R^5 , R^6 и R^7 представляют собой алкильные, циклоалкильные или арильные радикалы с 1-18 атомами углерода, необязательно содержащими гетероатомы. Особенно предпочтительными являются метилциклогексилдиметоксисилан, дифенилдиметоксисилан, метил-трет-бутилдиметоксисилан, дициклопентилдиметоксисилан, 2-этилпиперидинил-2-трет-бутилдиметоксисилан и 1,1,1,трифторпропил-2-этилпиперидинил-диметоксисилан и 1,1,1,трифторпропил-метил-диметоксисилан. Соединение - внешний донор электрона - используют в таком количестве, чтобы получить молярное отношение между органическим соединением алюминия и указанным соединением - донором электрона от 0,1 до 500.

Каталитическая система может формироваться непосредственно в реакторе посредством введения отдельных компонентов (твердого катализатора, алкилалюминия в качестве сокатализатора и внешнего донора в качестве активатора), или он может быть сформирован заранее посредством смешивания компонентов в отдельной емкости (предварительный контакт), а затем введения полученной таким образом системы катализаторов в реактор. В соответствии с другой предпочтительной возможностью приготовленная заранее система катализаторов приводится в контакт с малыми количествами олефинов для получения предварительно полимеризованного катализатора, который затем направляется в главный реактор полимеризации. Молекулярная масса композиции пропиленового полимера может регулироваться посредством использования известных регуляторов, таких как водород.

Композиции пропиленового сополимера, полученные с помощью способа по настоящему изобретению, могут затем дополняться добавками, обычно используемыми в области полиолефинов, такими как антиоксиданты, светостабилизаторы, нуклеирующие агенты, антациды, красители и наполнители.

Главное применение композиций пропиленового полимера согласно настоящему изобретению представляет собой получение пленок, в частности мягких пленок, полученных раздувом, и формованных изделий, в частности изделий, полученных литьем под давлением. Изделия, полученные литьем под давлением, содержащие композиции пропиленового полимера по настоящему изобретению, имеют хорошую гибкость и превосходные противоударные свойства при низкой температуре. Благодаря низкому содержанию фракций, экстрагируемых гексаном, в полиолефиновых композициях по настоящему изобретению, пленки и изделия, полученные литьем под давлением, полученные из них, являются особенно пригодными для применений с пищевыми продуктами. Следующие далее примеры приводятся для иллюстрации, а не для ограничения настоящего изобретения.

ПРИМЕРЫ

Данные о материалах пропиленовых полимеров получают в соответствии со следующими способами:

Растворимая в ксилоле фракция

2,5 г полимера и 250 мл о-ксилола вводят в стеклянную колбу, снабженную холодильником и магнитной мешалкой. Температуру повышают в течение 30 минут до температуры кипения растворителя. Затем полученный таким образом раствор нагревают с обратным холодильником и перемешивают в течение дополнительных 30 минут. Затем закрытую колбу выдерживают в течение 30 минут на водяной бане со льдом, а также на термостатируемой водяной бане при 25°C в течение 30 минут. Полученный таким образом твердый продукт фильтруют на фильтровальной бумаге для быстрого фильтрования, и отфильтрованную жидкость разделяют на две 100-мл аликвоты. Одну 100-мл аликвоту отфильтрованной жидкости выливают в заранее взвешенный алюминиевый контейнер, который нагревают на нагреваемом столике в потоке азота, для удаления растворителя посредством выпаривания. Затем контейнер выдерживают в печи при 80°C в вакууме до тех пор, пока не получают постоянную массу. Остаток взвешивают для определения процента полимера, растворимого в ксилоле.

Содержание сомономера (C2)

С помощью ИК спектроскопии.

Содержание сомономерного компонента В определяют на преципитированной "аморфной" фракции полимера. Преципитированную "аморфную" фракцию получают следующим образом: к одной 100-мл аликвоте отфильтрованной жидкости, полученной, как описано выше, добавляют 200 мл ацетона при энергичном перемешивании. Преципитация должна быть завершена, когда появится четкое разделение твердый продукт-раствор. Полученный таким образом твердый продукт фильтруют на металлическом сите и сушат в вакуумной печи при 70°C до тех пор, пока не будет достигнута постоянная масса.

Молярное отношение вводимых газов

Определяют с помощью газовой хроматографии

Скорость течения расплава (MFR)

Определяют в соответствии с ISO 1133 (230°C, 2,16 кг)

Характеристическая вязкость (IV)

Определяют в тетрагидронафталине при 135°C

Модуль упругости при изгибе

Определяют в соответствии с ISO 178

Напряжение при текучести и при разрыве

Определяют в соответствии с ISO 527

Удлинение при текучести и при разрыве

Определяют в соответствии с ISO 527

IZOD Прочность при ударе

Определяют в соответствии с ISO 180/1A

Переходная температура вязкое/хрупкое состояние (D/B)

В соответствии с этим способом, биаксиальное сопротивление удару определяют посредством соударения с автоматическим компьютеризированным ударным молоточком.

Круговые образцы для исследований получают посредством резки с помощью кругового ручного пуансона (диаметр 38 мм). Они кондиционируются в течение, по меньшей мере, 12 часов при 23°C и 50 Rh (относительной влажности), а затем их помещают на термостатируемую баню при температуре исследования в течение 1 часа. Кривую усилие-время детектируют во время соударения с ударным

молоточком (5,3 кг, полусферический пуансон диаметром 1/2 дюйма (1,3 см) на круговом образце, покоящемся на кольцевой опоре. Используемое устройство представляет собой CEAST 6758/000 type, модель №2.

5 Температура перехода D/B представляет собой температуру, при которой 50% образцов подвергается хрупкому разрыву, когда над ними производят упоминаемое выше ударное исследование.

Плашки для измерения D/B, имеющие размеры 127x127x1,5 мм, получают в соответствии со следующим способом.

10 Пресс для литья под давлением представляет собой тип Negri Bossi™ (NB 90) с усилием сжатия 90 тонн. Форма представляет собой прямоугольную плашку (127x127x1,5 мм).

Главные параметры способа представлены ниже:

15	Обратное давление (бар):	20
	Время инъекции (сек):	3
	Максимальное давление инъекции (МПа):	14
	Гидравлическое давление инъекции (МПа)	6-3
	Первое выдерживаемое гидравлическое давление (МПа)	4±2
20	Первое время выдерживания (сек):	3
	Второе гидравлическое давление выдерживания (МПа):	3±2
	Второе время выдерживания (сек):	7
	Время охлаждения (сек):	20
	Температура формы (°C):	60

25 Температура плавления находится в пределах между 220 и 280°C.

Экстрагируемые в гексане остатки

30 Экстрагируемые в гексане фракции определяют в соответствии с модифицированным способом FDA (federal registration, title 21, Chapter 1, part 177, section 1520, s. Annex B) на полимере, сформированном в виде плашки или пленки толщиной 100 мкм. Плашку получают посредством формования прессованием, в то время как пленку получают посредством экструзии.

Температура плавления, теплота плавления и температура кристаллизации

35 Определяют с помощью DSC (дифференциальной сканирующей калориметрии) при изменении температуры 20°C в минуту.

Примеры 1-5

40 Катализатор Циглера-Натта приготавливают в соответствии с примером 5, строки 48-55 Европейского патента EP728769. Триэтилалюминий (TEAL) используют в качестве сокатализатора и дициклопентилдиметоксисилан в качестве внешнего донора, при массовом отношении, показанном в таблице 1.

45 Композиции пропиленового сополимера для примеров получают в отдельном реакторе для газофазной полимеризации, содержащем две взаимосвязанные зоны полимеризации, разделительную колонну и переливной стакан, как описано в Европейском патенте EP782587 и в WO00/02929. Триэтилалюминий (TEAL) используют в качестве сокатализатора и дициклопентилдиметоксисилан в качестве внешнего донора, при массовом отношении, показанном в таблице 1. Рабочие условия показаны в таблице 1.

50 Полимерные частицы, выходящие со стадии полимеризации, подвергают паровой обработке для удаления непрореагировавших мономеров и сушат.

Композиции пропиленового полимера дополняют добавками, представленными в таблице 3, и экструдуют в двухшнековом экструдере Verstorff (L/D=33) при

следующих рабочих условиях:

Температура входной секции:	190-210°C
Температура плавления:	240°C
Температура секции головки экструдера:	230°C
Скорость потока:	16 кг/час
Скорость вращения:	250 об/мин

Свойства, измеренные на образцах, собраны в таблице 3.

Пример 6

Способ в соответствии с примерами 4 повторяют с тем отличием, что полимерная композиция, выходящая из реактора полимеризации, содержащего две взаимосвязанных зоны полимеризации, направляется в обычный реактор с псевдооживленным слоем, где получают дополнительный сополимер этилена-пропилена. Полимерные частицы, выходящие со стадии полимеризации, подвергают паровой обработке для удаления непрореагировавших мономеров и сушат.

Условия, используемые в указанном обычном реакторе с псевдооживленным слоем, и параметры конечной композиции реакторного качества представлены в таблице 2.

Параметры композиции после висбрекинга представлены в таблице 3.

Таблица 1						
Пример		1	2	3	4	5
TEA/донор	г/г	4	5	4	5	4,1
TEA/катализатор	г/г	5,7	5	5	7,2	6,2
Температура	°C	65	65	65	65	65
Давление	Бар в датчике	22	22	22	22	22
H2/C3 Разделительная колонна	моль/моль	0,01	0,016	0,016	0,018	0,017
Переливной стакан		0,002	0,004	0,004	0,003	0,003
C2 ⁺ /C2 ⁻ +C3 ⁻	моль/моль	0,14	0,14	0,11	0,141	0,145
Разделительная колонна		0,028	0,027	0,018	0,026	0,029
Отношение разделения Разделительная колонна/Переливной стакан	мас./мас.	30/70	35/65		30/70	30/70
MFR	г/10 мин	0,2	0,43	0,41	0,66	0,68
C2(A)	мас. %	11	11,4	11,4	9,70	10,3
X.S.(растворимые в ксилоле)	мас. %	34,7	36,9	35,7	33,7	36,6
IV растворимой в ксилоле фракции XS	дл/г	3,28	2,76	2,65	2,49	2,53

Таблица 2		
Пример		6
Температура	°C	85
C2 ⁺ /C2 ⁻ +C3 ⁻	моль/моль	0,15
MFR	г/10 мин	0,15
C2 (в целом)	мас. %	10,8
X.S.	мас. %	39,7
IV растворимой в ксилоле фракции XS	Дл/г	3,7

Таблица 3							
Пример		1	2	3	4	5	6
Получение гранул							
A.O. B215 0	мас. %	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Стеарат кальция	мас. %	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

	Luperox 101	мас. %	а.п (указанный выше)	а.п	а.п	а.п	а.п	а.п
	Параметры							
5	Скорость течения расплава	г/10 мин	8,1	5,3	11,6	6,5	5,5	6,2
	Модуль упругости при изгибе	МПа	260	260	304	293	300	210
	Напряжение при текучести	МПа	11,1	11	11,2	12,4	12,1-	10,5
	Удлинение при текучести	%	22,5	23	22	21,3	21,1	25,4
	Напряжение при разрыве	МПа	>9,9	>20,3	>22,9	>21,7	19,6-	23
	Удлинение при текучести	%	>600	>595	>600	>600	520	>650
10	IZOD 23°C	кДж/м ²	NB	NB	NB	NB	NB	NB
	IZOD 0°C	кДж/м ²	34,7	32	14,5	13,5	14,2	38
	IZOD -20°C	кДж/м ²	6,7	8,4	7,7	4,4	5,1	9,5
	Температура перехода D/B	°C	1,1		-41,4	5		-7
15	Остатки, экстрагируемые в гексане				6	6	-5	7
	На плашке	%	-	-				
	На пленке				5	5	4	6
	Температура плавления	°C	141	139	141	141	138	140
	Теплота плавления	Дж/г	50	45	53	50	46	-
20	Температура кристаллизации	°C	90	88	91	88	90	-
	А.О. В215-2:1 смесь Irgafos 168 и Irganox 1010 CaSt стеарат кальция							

Формула изобретения

1. Способ получения композиции пропиленового сополимера, имеющего модуль упругости при изгибе ниже чем 500 МПа, общее содержание этилена выше, чем 9 мас.% и содержание растворимой в ксилоле фракции при комнатной температуре выше, чем 30 мас.%, включающий в себя, по меньшей мере, одну стадию полимеризации, осуществляемую в реакторе для газофазной полимеризации, содержащем, по меньшей мере, две взаимосвязанных зоны полимеризации, отличающийся тем, что, по меньшей мере, 30 мас.% указанной растворимой в ксилоле фракции получают на стадии полимеризации, осуществляемой в реакторе для газофазной полимеризации, содержащем, по меньшей мере, две взаимосвязанных зоны полимеризации.
2. Способ по п.1, в котором, по меньшей мере, 50 мас.% указанной растворимой в ксилоле фракции получают на стадии полимеризации, осуществляемой в реакторе для газофазной полимеризации, содержащем, по меньшей мере, две взаимосвязанных зоны полимеризации.
3. Способ по п.1, в котором всю композицию получают с помощью одной или нескольких стадий полимеризации, осуществляемых в газофазном реакторе, содержащем, по меньшей мере, две взаимосвязанных зоны полимеризации.
4. Способ по п.1, в котором композиции пропиленового сополимера имеют модуль упругости при изгибе ниже, чем 400 МПа.
5. Способ по п.1, в котором композиция пропиленового сополимера имеет содержание этилена выше, чем 10 мас.%.
6. Способ по п.1, в котором композиция пропиленового сополимера имеет экстрагируемость в гексане, определенную на пленке (100 мкм), ниже, чем 6 мас.%.