

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-506788

(P2004-506788A)

(43) 公表日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 110/06</b>	CO8F 110/06	4J011
<b>CO8F 2/38</b>	CO8F 2/38	4J015
<b>CO8F 4/02</b>	CO8F 4/02	4J100
<b>CO8F 4/603</b>	CO8F 4/603	4J128
<b>HO1G 4/18</b>	HO1G 4/18 321	5E082

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 85 頁)

(21) 出願番号	特願2002-521549 (P2002-521549)	(71) 出願人	599134676 エクソンモービル・ケミカル・パテント・ インク アメリカ合衆国、テキサス州 77520 -5200、ベイタウン、ベイウエイ・ド ライブ 5200
(86) (22) 出願日	平成13年8月22日 (2001.8.22)	(74) 代理人	100071010 弁理士 山崎 行造
(85) 翻訳文提出日	平成15年2月24日 (2003.2.24)	(74) 代理人	100104086 弁理士 岩橋 越夫
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/026191	(74) 代理人	100121762 弁理士 杉山 直人
(87) 国際公開番号	W02002/016455		
(87) 国際公開日	平成14年2月28日 (2002.2.28)		
(31) 優先権主張番号	60/227, 101		
(32) 優先日	平成12年8月22日 (2000.8.22)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/263, 368		
(32) 優先日	平成13年1月23日 (2001.1.23)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CA, JP, MX, SG, US		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレンポリマー

## (57) 【要約】

本発明の態様には、メタロセン触媒系から合成されるポリプロピレンホモポリマー及び前記ホモポリマーを生成する方法が含まれ、前記ホモポリマーは、25 ppm未満のアルミニウムと塩素の可溶分値、及び前記ホモポリマーの総重量に対して1重量%未満のキシレン可溶分を有する。得られるホモポリマーは、0.45 MPaにおける90乃至110の加熱撓み温度及び1.7乃至5.0のMWDのような他の望ましい性質を有する。これらの性質は、そのホモポリマーの態様をフィルム用、特にコンデンサーフィルム用に望ましくさせる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーの総重量に対して 25 ppm 未満のアルミニウム及び塩素の回収可能分値並びに 1 重量% 未満のキシレン可溶分を有するアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項 2】

アルミニウム及び塩素の回収可能分値が 15 ppm 未満である、請求項 1 に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項 3】

アルミニウム及び塩素の回収可能分値が 10 ppm 未満である、請求項 1 に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。 10

## 【請求項 4】

0.45 MPa における 90 乃至 110 の加熱撓み温度を有する、請求項 1 に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項 5】

0.45 MPa における 95 乃至 105 の加熱撓み温度を有する、請求項 1 に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項 6】

分子量分布が 1.7 乃至 5.0 である、請求項 1 に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。 20

## 【請求項 7】

分子量分布が 1.7 乃至 7.0 である、請求項 1 に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項 8】

少なくとも 93 モル%の  $^{13}\text{C}$  NMR で検知可能なペンタド含量を有し、かつ 25 ppm 未満のアルミニウム及び塩素の回収可能分値を有するアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項 9】

アルミニウム及び塩素の回収可能分値が 15 ppm 未満である、請求項 8 に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。 30

## 【請求項 10】

アルミニウム及び塩素の回収可能分値が 10 ppm 未満である、請求項 8 に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項 11】

0.45 MPa における 90 乃至 110 の加熱撓み温度を有する、請求項 8 に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項 12】

0.45 MPa における 95 乃至 105 の加熱撓み温度を有する、請求項 8 に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項 13】

分子量分布が 1.7 乃至 5.0 である、請求項 8 に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。 40

## 【請求項 14】

分子量分布が 1.7 乃至 7.0 である、請求項 8 に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項 15】

アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーの総重量に対して 25 ppm 未満のアルミニウム及び塩素の回収可能分値並びに 1 重量% 未満のキシレン可溶分を有するアイソタクチックポリプロピレンホモポリマーを含有するポリプロピレンフィルム。

## 【請求項 16】

アルミニウム及び塩素の回収可能分値が15 ppm未満である、請求項15に記載のポリプロピレンフィルム。

【請求項17】

アルミニウム及び塩素の回収可能分値が10 ppm未満である、請求項15に記載のポリプロピレンフィルム。

【請求項18】

前記アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーが0.45 MPaにおける90乃至110の加熱撓み温度を有する、請求項15に記載のポリプロピレンフィルム。

【請求項19】

前記アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーが0.45 MPaにおける95乃至105の加熱撓み温度を有する、請求項15に記載のポリプロピレンフィルム。 10

【請求項20】

アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーの分子量分布が1.7乃至5.0である、請求項15に記載のポリプロピレンフィルム。

【請求項21】

アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーの分子量分布が1.7乃至7.0である、請求項15に記載のポリプロピレンフィルム。

【請求項22】

アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーの総重量に対して1重量%未満のキシレン可溶分をさらに有する、請求項15に記載のポリプロピレンフィルム。 20

【請求項23】

コンデンサーにおける誘電体である、請求項15に記載のポリプロピレンフィルム。

【請求項24】

(a)最初に、メタロセン、活性剤化合物、及び第一のプロピレンホモポリマーを生成するのに十分な第一の濃度の連鎖移動剤の存在下でプロピレンを重合する工程、  
(b)二番目に、第一のプロピレンホモポリマーの存在下、及び25 ppm未満のアルミニウム及び塩素の回収可能分値を有するアイソタクチックポリプロピレンを生成するのに十分な第二の濃度の連鎖移動剤の存在下でプロピレンを重合する工程、並びに  
(c)アイソタクチックポリプロピレンを回収する工程  
を含む、アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーを製造する二工程方法。 30

【請求項25】

アルミニウム及び塩素の回収可能分値が15 ppm未満である、請求項24に記載の二工程方法。

【請求項26】

アルミニウム及び塩素の回収可能分値が10 ppm未満である、請求項24に記載の二工程方法。

【請求項27】

前記アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーが0.45 MPaにおける90乃至110の加熱撓み温度を有する、請求項24に記載の二工程方法。

【請求項28】

前記アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーが0.45 MPaにおける95乃至105の加熱撓み温度を有する、請求項24に記載の二工程方法。 40

【請求項29】

アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーが0.3乃至3.5の分子量分布を有する、請求項24に記載の二工程方法。

【請求項30】

アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーの総重量に対して1重量%未満のキシレン可溶分をさらに有する、請求項24に記載の二工程方法。

【請求項31】

メタロセンが単一のメタロセンである、請求項24に記載の二工程方法。 50

## 【請求項 3 2】

単一のメタロセンが工程 ( b ) に存在する、請求項 2 4 に記載の二工程方法。

## 【請求項 3 3】

活性剤化合物が高度に弗素化されたトリスアリアル硼素化合物である、請求項 2 3 に記載の二工程方法。

## 【請求項 3 4】

活性剤化合物が、トリスパーフルオロフェニル硼素、トリス ( 3 , 5 - ジ ( トリフルオロメチル ) フェニル ) 硼素、トリス ( ジ - t - ブチルメチルシリル ) パーフルオロフェニル硼素及びそれらの混合物から成る群から選ばれる、請求項 3 3 に記載の二工程方法。

## 【請求項 3 5】

( a ) 最初に、メタロセン、高度に弗素化されたトリスアリアル硼素活性剤化合物、及び第一のプロピレンホモポリマーを生成するのに十分な第一の濃度の連鎖移動剤の存在下でプロピレンを重合する工程、

( b ) 二番目に、第一のプロピレンホモポリマーの存在下、及び 2 5 p p m 未満のアルミニウム及び塩素の回収可能分値を有するアイソタクチックポリプロピレンを生成するのに十分な第二の濃度の連鎖移動剤の存在下でプロピレンを重合する工程、並びに

( c ) アイソタクチックポリプロピレンを回収する工程

を含む、アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーを製造する二工程方法。

## 【請求項 3 6】

アルミニウム及び塩素の回収可能分値が 1 5 p p m 未満である、請求項 3 5 に記載の二工程方法。

## 【請求項 3 7】

アルミニウム及び塩素の回収可能分値が 1 0 p p m 未満である、請求項 3 5 に記載の二工程方法。

## 【請求項 3 8】

前記アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーが 0 . 4 5 M P a における 9 0 乃至 1 1 0 の加熱撈み温度を有する、請求項 3 5 に記載の二工程方法。

## 【請求項 3 9】

前記アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーが 0 . 4 5 M P a における 9 5 乃至 1 0 5 の加熱撈み温度を有する、請求項 3 5 に記載の二工程方法。

## 【請求項 4 0】

第一のポリプロピレンホモポリマーが 0 . 3 乃至 3 . 5 の分子量分布を有する、請求項 3 5 に記載の二工程方法。

## 【請求項 4 1】

アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーの総重量に対して 1 重量 % 未満のキシレン可溶分をさらに有する、請求項 3 5 に記載の二工程方法。

## 【請求項 4 2】

メタロセンが単一のメタロセンである、請求項 3 5 に記載の二工程方法。

## 【請求項 4 3】

単一のメタロセンが工程 ( b ) に存在する、請求項 3 5 に記載の二工程方法。

## 【請求項 4 4】

活性剤化合物が、トリスパーフルオロフェニル硼素、トリス ( 3 , 5 - ジ ( トリフルオロメチル ) フェニル ) 硼素、トリス ( ジ - t - ブチルメチルシリル ) パーフルオロフェニル硼素及びそれらの混合物から成る群から選択される、請求項 3 5 に記載の二工程方法。

## 【請求項 4 5】

アイソタクチックポリプロピレンが洗滌されている、請求項 3 5 に記載の二工程方法。

## 【請求項 4 6】

弗化物化された支持体組成物に担持されている、少なくとも 1 つの架橋された 2 , 4 - 二置換されたメタロセン及び少なくとも 1 つの非配位アニオン活性剤を含有するメタロセン触媒系の存在下で - オレフィンモノマーを接触させることにより製造されるポリプロピ

10

20

30

40

50

レンポリマー。

【請求項 47】

アイソタクチックである、請求項 46 に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項 48】

プロピレンから誘導された単位のホモポリマーである、請求項 46 に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項 49】

アルミニウム及び塩素回収可能分値が 15 ppm 未満である、請求項 46 に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項 50】

アルミニウム及び塩素回収可能分値が 10 ppm 未満である、請求項 46 に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項 51】

前記ホモポリマーが、0.45 MPa における 90 乃至 110 の加熱撪み温度を有する、請求項 46 に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項 52】

前記ホモポリマーが、0.45 MPa における 95 乃至 105 の加熱撪み温度を有する、請求項 46 に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項 53】

前記ホモポリマーの分子量分布が 1.7 乃至 5.0 である、請求項 46 に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項 54】

少なくとも 1 つのメタロセンが、架橋された 4 - フェニルインデニルメタロセンである、請求項 46 に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項 55】

前記ホモポリマーの分子量分布が 1.7 乃至 7.0 である、請求項 46 に記載のポリプロピレンポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、一般的にポリオレフィンポリマー並びにその製造方法及びその使用方法に関し、さらに特定すると、低灰分しか有せず、フィルム及びコンデンサーフィルムに適する他の性質を有するアイソタクチックプロピレンポリマーに関する。

【0002】

背景

メタロセン触媒系を使用する複数工程重合法が本技術分野において知られている。二工程重合法のような複数工程重合法は、ゴム状物質を含有するブロックコポリマーを製造するのに一般的に用いられている。二工程重合法による生成物にはプロピレンブロックコポリマーが含まれる。ある場合、それらのブロックコポリマーのプロピレン/エチレンコポリマー部分はゴム状であり得る。それらの場合、それらの生成物は、フィルムよりも成形用途に、より適している。他の場合において、2 つ以上のメタロセンは、アイソタクチックプロピレンポリマーの製造に用いられ得る。

【0003】

いくつかの用途において、高度の結晶度又はアイソタクチシティーを維持しながら、非常に広い分子量範囲を有するポリプロピレンのようなポリマーが望ましい。さらに、低度の電気伝導が望ましいコンデンサーフィルムのような多くの用途のためには、伝統的なチーグラ・ナッタ触媒を用いて製造されたポリプロピレン中に存在するチタン、アルミニウムのような残存する金属、及び塩素のようなイオンを低含量しか有しないことが理想である。低含量のそれらの金属及びイオンは、通常、それらのポリマーを生成後に洗滌又は「脱灰」することによりそれらのポリマーにおいて得られる。しかし、この洗滌工程の後に

10

20

30

40

50

さえ、導電可能な金属及びイオンの含量が望ましくない量でなお残存している。必要なことは、広い分子量分布を有し、かつ、洗滌前に低含量しか金属残渣を有しない高度にアイソタクチックであるポリプロピレンのようなホモポリマーである。現在までに本技術分野で開示されたポリプロピレンはもこれらの目的にかなっていない。

#### 【0004】

関連する特許及び特許出願には、米国特許第6,127,042号、第6,090,325号、第6,094,337号、第5,280,074号、第5,322,902号、第5,346,925号、第5,350,817号、第5,483,002号及び第5,724,222号並びに米国特許出願第09/293,565号(本発明の譲受人に譲受された)、及びカナダ特許出願第2,133,181号が含まれる。必要なのは、メタロセン触媒により製造されたポリマーの望ましい特徴を含み、改良された分子量分布及び低含量金属残渣を有するフィルム物質である。

10

#### 【0005】

##### 概要

本発明の態様には、メタロセン触媒系から合成されたポリプロピレンホモポリマーを含み、そのホモポリマーは、そのホモポリマーの総重量に対して25ppm未満のアルミニウム及び塩素の回収可能分値、及び1重量%未満のキシレン可溶分を有するアイソタクチックポリプロピレンホモポリマーを含む。得られた最終的なホモポリマーは、0.45MPaにおける90乃至110の加熱撓み温度及び1.7乃至5.0の分子量分布値のような他の望ましい性質を有する。それらの性質は、そのホモポリマーの態様をフィルムに、特にコンデンサーフィルムに望ましくする。

20

#### 【0006】

本発明の態様には、又、フィルムに、特にコンデンサーフィルムに望ましい特徴を有するアイソタクチックポリプロピレンを製造するための二工程方法が含まれる。その方法には、(a)最初に、メタロセン、活性剤化合物、及び第一のプロピレンホモポリマーを生成するのに十分な第一の濃度の連鎖移動剤の存在下でプロピレンを重合する工程、(b)二番目に、第一のプロピレンホモポリマーの存在下及び25ppm未満のアルミニウム及び塩素の回収可能分値を有するアイソタクチックポリプロピレンを生成するのに十分な第二の濃度の連鎖移動剤の存在下でプロピレンを重合する工程、並びに(c)アイソタクチックポリプロピレンを回収する工程が含まれる。その活性剤化合物は典型的には高度に弗素化されたトリスアール硼素化合物である。望ましい活性剤の例には、トリスパーフルオロフェニル硼素、トリス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)硼素、トリス(ジ-t-ブチルメチルシリル)パーフルオロフェニル硼素及びそれらの混合物が含まれる。

30

#### 【0007】

##### 詳細な記載

本発明の態様は、(1)ポリオレフィンポリマー、(2)ポリオレフィンポリマーを製造するための方法及び(3)ポリオレフィンポリマーから製造される生成物に関する。本発明の方法は、少なくとも1つのメタロセン成分及び少なくとも1つの活性剤を含有するメタロセン触媒系の使用に関わる。好ましくはそれらの触媒系成分は、支持体物質に担持されている。

40

#### 【0008】

好ましくは、メタロセン触媒系は、少なくとも3つの成分、(1)1つ以上のメタロセン、(2)1つ以上の活性剤及び(3)1つ以上の弗化物化した支持体組成物を接触させた生成物である。

#### 【0009】

本明細書で用いられている場合、「弗化物化された支持体」又は「弗化物化された支持体組成物」は、望ましくは、少なくとも1つの無機弗素含有化合物と接触された粒状及び多孔質の支持体を意味する。例えば、弗化物化された支持体組成物は、シリカヒドロキシル基の一部が弗素又は弗素含有化合物により置換されている二酸化珪素支持体であることが

50

できる。

【0010】

本明細書で用いられる場合、「アイソタクチック」は、 $^{13}\text{C}$ -NMRによる分析により少なくとも40%のアイソタクチックペンタド(isotactic pentads)を有すると定義される。

【0011】

本明細書で用いられる場合、「分子量」は重量平均分子量(Mw)を意味し、「分子量分布」(MWD)は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により決定される数平均分子量(Mn)で割ったMwを意味する。

【0012】

本明細書で用いられる場合、「金属及びイオン回収可能分」は、最終ホモポリマーから回収され得るイオン化された又は中性の状態の金属及び非金属イオンをいう。そのような金属には、Ti、Al、Mg、Zr及びSiのイオン又は中性種を含むが、それらに限定されない。又、イオン回収可能分として含まれるのは、ハロゲンイオン及びハロゲン含有酸化物種のような種類である。アルミニウム及び塩素の回収可能分のような、特定の金属及び/又はイオン回収可能分に言及がなされ得る。

【0013】

本明細書で用いられる場合、「ポリプロピレン」という用語は、プロピレンから誘導された単位、並びにコポリマーの場合、プロピレンから誘導された単位及び $\text{C}_3$ 乃至 $\text{C}_{12}$ の-オレフィンから誘導された単位、から製造されたホモポリマー又はコポリマーをいう。

【0014】

本明細書で用いられる場合、「触媒系」及び「メタロセン触媒系」という用語は、少なくとも1つ以上のメタロセン、及び活性剤及び助触媒のような少なくとも1つの第二の成分であり、そのアルモキサン及びボランは広範な種類のそのような化合物である第二の成分、及び存在し得て弗化物化され得るシリカ支持体のような少なくとも1つの支持体を含む。

【0015】

メタロセン成分

本発明の触媒系は、1つの成分として少なくとも1つのメタロセンを有する。本明細書で用いられる場合、「メタロセン」は、一般的に、式、 $\text{Cp}_m\text{MR}_n\text{X}_q$  (式中、Cpは、置換され得るシクロペンタジエニル環又は置換され得るそれらの誘導体であり、Mは、4族、5族又は6族の遷移金属、例えば、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン及びタングステンであり、Rは、1乃至20の炭素原子を有するヒドロカルビル基又はヒドロカルボキシ基であり、Xはハロゲン又は水素であり、mは1乃至3であり、nは0乃至3であり、qは0乃至3であり、 $m+n+q$ の合計は遷移金属の酸化状態に等しい)により表わされる化合物をいう。

【0016】

メタロセンを製造する方法及びメタロセンを用いる方法は、例えば、米国特許第4,530,914号、第4,542,199号、第4,769,910号、第4,808,561号、第4,871,705号、第4,933,403号、第4,937,299号、第5,017,714号、第5,026,798号、第5,057,475号、第5,120,867号、第5,278,119号、第5,304,614号、第5,324,800号、第5,350,723号、第6,143,686号及び第5,391,790号に開示されている。

【0017】

本発明の触媒系において用いられるメタロセンの1つの態様は、構造(1)：

【化1】

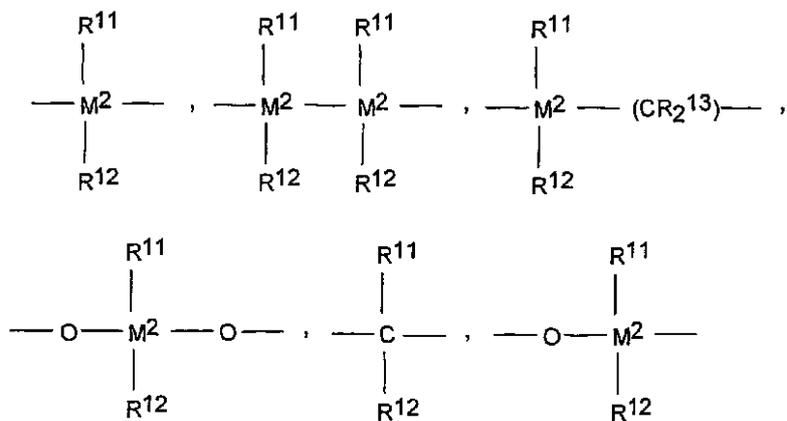
10

20

30

40





10

## 【0022】

- B ( R <sup>1 1</sup> ) - 、 - A l ( R <sup>1 1</sup> ) - 、 - G e - 、 - S n - 、 - O - 、 - S - 、 - S O - 、 - S O <sub>2</sub> - 、 - N ( R <sup>1 1</sup> ) - 、 - C O - 、 - P ( R <sup>1 1</sup> ) - 又は - P ( O ) ( R <sup>1 1</sup> ) -

(式中、R<sup>1 1</sup>、R<sup>1 2</sup>、及びR<sup>1 3</sup>は同一か又は異なり、水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル基、他の態様ではC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>フルオロアルキル基、他の態様ではC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>フルオロアルキル基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>アリール基、他の態様ではC<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリール基、C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>フルオロアリール基、他の態様ではC<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>フルオロアリール基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシ基、他の態様ではC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシ基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>アルケニル基、他の態様ではC<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルケニル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>アリールアルキル基、他の態様ではC<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>アリールアルキル基、C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>アリールアルケニル基、他の態様ではC<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>アリールアルケニル基、C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>アルキルアリール基、他の態様ではC<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>アルキルアリール基、又はR<sup>1 1</sup>とR<sup>1 2</sup>、又はR<sup>1 1</sup>とR<sup>1 3</sup>は、それらを結合する原子とともに環系を形成することができる)

20

である。

## 【0023】

構造(1)において、M<sup>2</sup>は、珪素(Si)、ゲルマニウム(Ge)又は錫(Sn)であり、1つの態様では珪素(Si)又はゲルマニウム(Ge)であり、最も望ましくは、珪素(Si)である。又、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は同じか又は異なり、R<sup>1 1</sup>について記載された意味を有する。さらにm及びnは、同一であるか又は異なり、0、1又は2であり、又は1つの態様では0又は1であり、m+nは、0、1又は2であり、望ましくは0又は1である。

30

## 【0024】

構造(1)において、基R<sup>1 0</sup>は同一か又は異なり、R<sup>1 1</sup>、R<sup>1 2</sup>、及びR<sup>1 3</sup>について記載された意味を有する。1つの態様において、R<sup>1 0</sup>はフェニル基である。1つの又は複数のR<sup>1 0</sup>基は、先に記載したように前に置換されていないインデニル環系上のいずれかの1つ又は複数の位置で置換され得る。2つの隣接するR<sup>1 0</sup>基は互いに結合して環系、好ましくは4乃至6の炭素原子を含有する環系を生成する。

40

## 【0025】

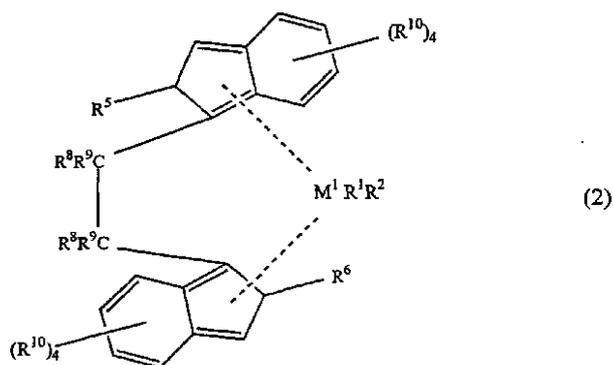
アルキルは、直鎖又は分岐鎖の飽和された、非芳香族のヒドロカルビル置換基をいう。アルケニルは、直鎖又は分岐鎖の不飽和の置換基をいう。ハロゲン(ハロゲン化された)は、弗素、塩素、臭素又はヨウ素原子をいい、好ましくは弗素又は塩素である。アリールは、フェニル又はナフチルのような環式芳香族部分をいう。アルキルアリールは、アルキル置換されたアリール部分をいい、アリールアルキルは、アリールで置換されたアルキル部分をいう。

## 【0026】

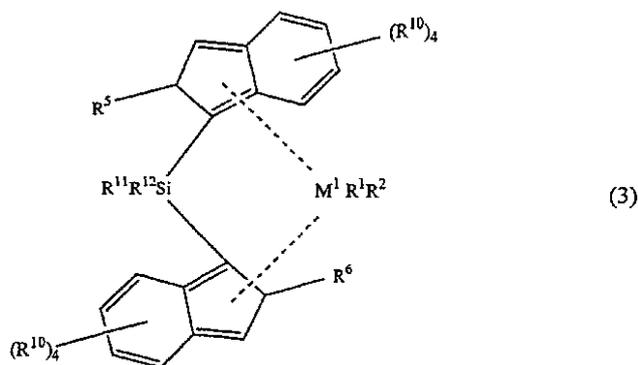
50

他の態様において、メタロセン成分は、構造(2)又は(3)の化合物：

【化3】



10



20

【0027】

[式中、M¹はジルコニウム(Zr)又はハフニウム(Hf)であり、R¹及びR²はメチル又は塩素であり、R⁵、R⁶、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は先に記載した意味を有する]

である。

【0028】

構造(1)乃至(3)により表わされる分子は、キラル及びアキラル構造の両方として存在し得る。それらのキラルのメタロセンは、アイソタクチックポリプロピレンホモポリマー又はコポリマーのような高度にアイソタクチックのポリオレフィンポリマーの製造のためにラセミ(rac)混合物として用いられ得る。純粋なR又はS形態を用いることも可能である。光学的に活性なポリマーは、それらの純粋な立体異性形態を用いて製造され得る。好ましくは、メタロセンが重合触媒として用いられる場合に立体規則的な重合が起こることを確保するためにメタロセンのメソ形態は除去される。特定の生成物のためには、ラセミ/メソ混合物を用いることも可能である。立体異性体の分離は、文献に記載された公知の文献に記載された技術によって行なわれる。

30

【0029】

触媒系の少なくとも1つのメタロセン成分の例示的であり非限定的な例には、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド

40

、ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-( -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

50

- ジメチルシランジイルビス ( 2 - エチル - 4 - ( - ナフチル ) - 1 - インデニル ) ジル  
コニウムジクロリド、
- ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - ( - ナフチル ) - 1 - インデニル ) ジル  
コニウムジクロリド、
- ジメチルシランジイルビス ( 2 - エチル - 4 - ( - ナフチル ) - 1 - インデニル ) ジル  
コニウムジクロリド、
- フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - フェニル - 1 - インデニル ) ジル  
コニウムジクロリド、
- ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) - 1 - インデニル ) ジル  
コニウムジクロリド、
- ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - ナフチル ) - 1 - インデニル ) ジル  
コニウムジクロリド、
- ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - インデニル ) ジルコニウムジクロリド、
- ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ジイソプロピル - 1 - インデニル ) ジル  
コニウムジクロリド、
- ジメチルシランジイルビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジ  
クロリド、
- フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピル - 1 - イン  
デニル ) ジルコニウムジクロリド、
- 1 , 2 - エタンジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピル - 1 - インデニル ) ジル  
コニウムジクロリド、
- 1 , 2 - ブタンジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピル - 1 - インデニル ) ジル  
コニウムジクロリド、
- ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - エチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジ  
クロリド、
- ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - イソプロピル - 1 - インデニル ) ジルコニ  
ウムジクロリド、
- ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - t - ブチル - 1 - インデニル ) ジルコニウ  
ムジクロリド、
- フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - イソプロピル - 1 - インデニル )  
) ジルコニウムジクロリド、
- ジメチルシランジイルビス ( 2 - エチル - 4 - メチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジ  
クロリド、
- ジメチルシランジイルビス ( 2 , 4 - ジメチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジクロリ  
ド、
- ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - エチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジ  
クロリド、
- ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - ( 5 - アセナフチル ) - 1 - インデニル )  
ジルコニウムジクロリド、
- フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾ - 1 - インデニル )  
) ジルコニウムジクロリド、
- フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ( メチルベンゾ ) - 1 - イン  
デニル ) ジルコニウムジクロリド、
- フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ( テトラメチルベンゾ ) -  
1 - インデニル ) ジルコニウムジクロリド、
- フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - ( 5 - アセナフチル ) - 1 - イン  
デニル ) ジルコニウムジクロリド、
- 1 , 2 - エタンジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾ - 1 - インデニル ) ジルコニウ  
ムジクロリド、
- 1 , 2 - ブタンジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾ - 1 - インデニル ) ジルコニウ

- ムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾ - 1 - インデニル ) ジルコニウムジクロリド、  
1 , 2 - エタンジイルビス ( 2 , 4 , 7 - トリメチル 1 - インデニル ) ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジクロリド、  
1 , 2 - エタンジイルビス ( 2 メチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジクロリド、  
フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジクロリド、  
ジフェニルシランジイルビス ( 2 - メチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジクロリド、 10  
1 , 2 - ブタンジイルビス ( 2 メチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - エチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 5 イソブチル 1 - インデニル ) ジルコニウムジクロリド、  
フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 5 イソブチル 1 - インデニル )  
ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 5 t - ブチル 1 - インデニル ) ジルコニウムジクロリド、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 , 5 , 6 - トリメチル 1 - インデニル ) ジルコニウムジクロリド、 20  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - フェニル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ジルコニウムジメチル、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジルコニウムジメチル、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - エチル - 4 - フェニル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - ( - ナフチル ) - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、 30  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - エチル - 4 - ( - ナフチル ) - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - ( - ナフチル ) - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - エチル - 4 - ( - ナフチル ) - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - フェニル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - ( 1 - ナフチル ) - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、 40  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - ( 2 - ナフチル ) - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ジイソプロピル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
ジメチルシランジイルビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
1 , 2 - エタンジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピル - 1 - インデニル ) 50

ジルコニウムジメチル、  
 1, 2 - ブタンジジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピル - 1 - インデニル )  
 ジルコニウムジメチル、  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - エチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジ  
 メチル、  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - イソプロピル - 1 - インデニル ) ジルコニ  
 ウムジメチル、  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - t - ブチル - 1 - インデニル ) ジルコニウ  
 ムジメチル、  
 フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - イソプロピル - 1 - インデニル ) 10  
 ) ジルコニウムジメチル、  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - エチル - 4 - メチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジ  
 メチル、  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 , 4 - ジメチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル  
 、  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - エチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジ  
 メチル、  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - ( 5 - アセナフチル ) - 1 - インデニル )  
 ジルコニウムジメチル、  
 フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾ - 1 - インデニル ) 20  
 ジルコニウムジメチル、  
 フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ( メチルベンゾ ) - 1 - イン  
 デニル ) ジルコニウムジメチル、  
 フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ( テトラメチルベンゾ ) -  
 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
 フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - ( 5 - アセナフチル ) - 1 - イン  
 デニル ) ジルコニウムジメチル、  
 1, 2 - エタンジジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾ - 1 - インデニル ) ジルコニ  
 ウムジメチル、  
 1, 2 - ブタンジジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾ - 1 - インデニル ) ジルコニ 30  
 ウムジメチル、  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾ - 1 - インデニル ) ジルコニウ  
 ムジメチル、  
 1, 2 - エタンジジイルビス ( 2 , 4 , 7 - トリメチル - 1 - インデニル ) ジルコニウム  
 ジメチル、  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
 1, 2 - エタンジジイルビス ( 2 - メチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
 フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメ  
 チル、  
 ジフェニルシランジイルビス ( 2 - メチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、 40  
 1, 2 - ブタンジジイルビス ( 2 - メチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - エチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジメチル、  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 5 - イソブチル - 1 - インデニル ) ジルコニウ  
 ムジメチル、  
 フェニル ( メチル ) シランジイルビス ( 2 - メチル - 5 - イソブチル - 1 - インデニル )  
 ジルコニウムジメチル、  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 5 - t - ブチル - 1 - インデニル ) ジルコニウ  
 ムジメチル、  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 , 5 , 6 - トリメチル - 1 - インデニル ) ジルコニウムジ  
 メチル等

が含まれる。

【0030】

それらのメタロセン触媒成分は、米国特許第6,143,686号、第5,145,819号、第5,243,001号、第5,239,022号、5,329,033号、第5,296,434号、第5,276,208号及び第5,374,752号並びに欧州特許第549,900号及び第576,970号に詳細に記載されている。典型的には、それらのメタロセンは、ピス(置換インデニル)メタロセンと記載されることができる。本発明の1つの態様において、ピス(置換インデニル)メタロセンが触媒系の成分であり、ピス(置換インデニル)メタロセンは、ジクロリド-4族金属及びジメチル-4族金属の両方を含む。

10

【0031】

本発明の他の態様において、メタロセン成分は、構造(1)に記載されているように、インデニル環の少なくとも2位及び4位が置換されている、架橋された2,4-二置換インデニルメタロセンである。そのようなメタロセンの例は、ラセミ体の、ジメチルシランジイルピス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルピス(2,4-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルピス(2,5,6-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルピス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルピス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルピス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシランジイルピス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシランジイルピス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシランジイルピス(2-エチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシランジイルピス(2-メチル-4-( $\text{---}$ -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシランジイルピス(2-メチル-4-( $\text{---}$ -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、フェニル(メチル)シランジイルピス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシランジイルピス(2-メチル-4-(1-ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシランジイルピス(2-メチル-4-(2-ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、及びジメチルシランジイルピス(2-メチル-インデニル)ジルコニウムジメチルである。

20

30

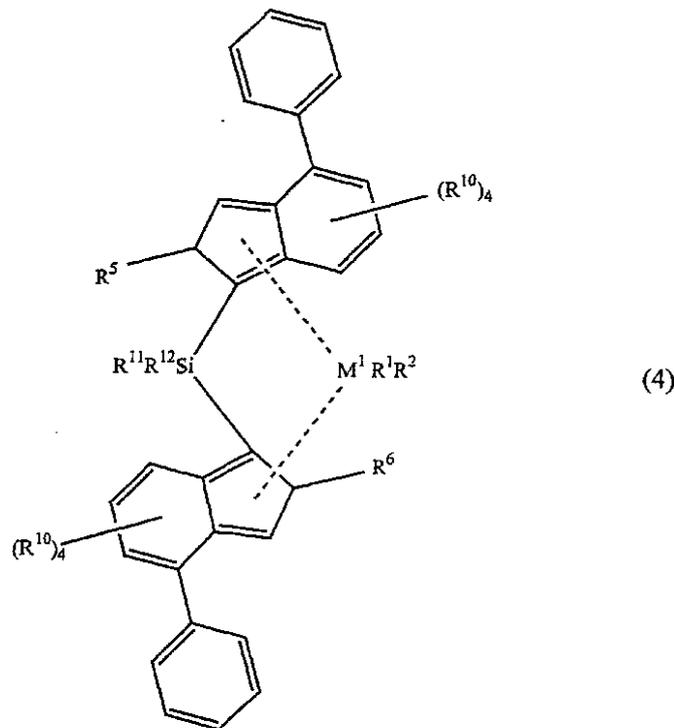
40

【0032】

本発明のさらに他の態様において、メタロセン成分は、構造(1)に記載されているように、2位が置換されており、4位がフェニル置換された、ジメチルシランジイルピス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド及びフェニル(メチル)シランジイルピス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル等のような架橋された4-フェニル-1-インデニル置換メタロセンである。架橋された4-フェニル-1-インデニル置換されたメタロセンは、構造(4)：

50

## 【化 4】



10

20

30

40

50

## 【0033】

(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は先に記載した通りであり、 $M^1$ はジルコニウム(Zr)又はハフニウム(Hf)であり、 $R^1$ 及び $R^2$ はハロゲン、水素又はメチルであり、フェニル基がインデニル環のいわゆる4位に存在している)

におけるように記載され得る。望ましい態様において $R^5$ 及び $R^6$ は $C_1$ 乃至 $C_5$ アルキル基である。構造(3)の態様は、ジメチルシランジイルピス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、フェニル(メチル)シランジイルピス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルピス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル及びフェニル(メチル)シランジイルピス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジメチルである。、 $R^1$ 及び/又は $R^2$ が塩化物のようなハロゲンである場合、その触媒系は、望ましくは、アルキルアルミニウム化合物のようなルイス酸を含有し、アルキルアルミニウム化合物の例には、トリエチルアルミニウム(TEAL)及びメチルアルミニウムオキサン(MAO)が含まれる。

## 【0034】

本発明の触媒系における使用のために選ばれるメタロセン成分は、単独で用いられる場合、アイソタクチックの結晶質のプロピレンポリマーを製造するメタロセンであり、他のメタロセンと組み合わせて用いられる場合、興味を有する特定の用途にとって望ましい属性を有するポリマーを製造するメタロセンである。望ましいメタロセンは、単独で用いられてプロピレンホモポリマーを製造する場合、50乃至120の工業的に魅力を有する温度において、25,000乃至200,000の重量平均分子量を有するアイソタクチックポリマーを製造することができる、式2及び/又は3から選ばれるものである。

## 【0035】

本発明の他の態様において、モノマーがプロピレンとともに用いられ得て、繊維及び織物に適するコポリマーを生成する。用いられるメタロセンは、モノマーの存在下である場合、異なる分子量応答を示し得る。それにより、又、生成物の分子量分布に影響を与える。例えば、本明細書において記載される重合工程中に、1つの態様において、10重量%以下の $C_2$ 乃至 $C_{12}$ の-オレフィンモノマーのようなモノマーの組み込み、他

の態様において5重量%以下のエチレンモノマーの組み込みにより、高分子量末端における分子量分布の実質的な広範化がもたらされることを本願発明者らは見出した。

【0036】

分子量分布の他の広範化は、反応器プロセス技術により実施され得る。例えば、分子量分布の広範化を生じるために、異なる量の水素、分子量調節剤を用いて、複数工程重合法の異なる工程を操作することが本技術分野において知られている。又、ブレンド後に、その樹脂に、チーグラール・ナッタ触媒により製造されたポリマー、又は非常に低い又は高いMFRを有する他のポリマーが添加され得る。

【0037】

活性剤

活性剤成分の態様を記載する。活性触媒系を生成するために、メタロセンは、一般的に、ある形態の活性剤と組み合わせて用いられる。「活性剤」という用語は、本明細書では、オレフィンをポリオレフィンに重合する1つ以上のメタロセンの能力を増大させることができるいずれかの化合物もしくは成分又は複数の化合物もしくは成分の組み合わせであると定義される。

【0038】

1つの態様において、メタロセンを活性化するためにイオン化活性剤が用いられる。それらの活性剤は、「非イオン性」又は「イオン性」（非配位アニオン活性剤又はNCA活性剤とも呼ばれる）であることができる。イオン性活性剤は、中性のメタロセン化合物をイオン化する、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼素のような化合物である。そのようなイオン化化合物は、活性なプロトン、又はそのイオン化化合物の残りのイオンと会合しているが、配位していない又はゆるく会合している他のカチオンを含有し得る。活性剤の組み合わせ、例えば、アルモキサンとイオン化活性剤の組み合わせが用いられ得る。例えば、PCT出願公開WO94/07928号を参照。NCA活性剤として作用し得る非イオン性活性剤前駆体は、その少なくとも1つが電子を引き抜く、ジメチルジルコニウム、(ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル)からアニオン性断片を引き抜くことが知られているルイス酸のような、加水分解できない配位子を有する強ルイス酸、例えば、トリスパーフルオロフェニル硼素、トリスパーフルオロナフチル硼素、またはトリスパーフルオロピフェニル硼素及び他の高度に弗素化されたトリスアリアル硼素化合物である。

【0039】

「非配位アニオン」という用語は、カチオン性メタロセンに配位しないかまたは前記カチオンに弱くしか配位せず、それによって中性のルイス塩基により置換されるのに十分に不安定なままであるアニオンを記載する。「相溶性」非配位アニオンは、最初に形成された錯体が分解したときに中性までに分解しないものである。さらに、そのアニオンは、アニオン性置換基又はフラグメントを、中性の4配位メタロセン化合物、及びアニオンから中性の副生物を生成させるようにカチオンに移動させない。本発明により有用な非配位アニオンは、相溶性の、そのイオン価を+1状態で均衡をとるという意味でメタロセンカチオンを安定化させるが、重合中にエチレン性又はアセチレン性不飽和のモノマーにより置換をさせるのに十分な不安定さを維持するものである。

【0040】

本発明の望ましい態様において、活性剤成分とメタロセン成分は、珪素又は弗化物化された珪素支持体のような支持体に接触される(後にさらに記載する)。このように、それらのNCA(非配位アニオン)活性剤前駆体は典型的には、支持体が存在する場合、支持体の金属酸化物のヒドロキシル基(シラノール基プロトン)によりプロトン化され得るいずれかの反応性配位子を有しない。例えば、水性媒体中で容易に加水分解される、アルキル、ハロ、アルコキシ、及び/又はアミド配位子のみを有する13族元素系ルイス酸は適さない。NCA活性剤の少なくとも1つの配位子は、典型的な反応条件下で、必要な酸度を達成するために十分に電子を引き抜き、例えば、トリスパーフルオロフェニル硼素である。

10

20

30

40

50

## 【0041】

NCA 活性剤での典型的な金属/メタロイド中心は、硼素、アルミニウム、アンチモン、砒素、燐及びガリウムを含む。1つの態様において、NCA 活性剤は、ルイス酸度が  $AlCl_3$  の酸度以上であるように十分に電子引き抜きをするとともに、捕捉配位子とともに 13 族メタロイド中心を有する中性の化合物である。例には、トリスパーフルオロフェニル硼素、トリス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)硼素、トリス(ジ-*t*-ブチルメチルシリル)パーフルオロフェニル硼素及び他の高度に弗素化されたトリスアリール硼素化合物が含まれる。他の適する活性剤は、Chen 及び Marks による 100 Chemical Reviews 1392-1434 (2000); Yangらによる 116 J. Am. Chem. Soc. 10015-10031 (1994); Yangらによる 113 J. Am. Chem. Soc. 3623-3625 (1991); Chienらによる 113 J. Am. Chem. Soc. 8570-8571 (1991); Bochmannらによる 12 Organometallics 633-640 (1999); Herfertらによる 14 Makromol. Chem., Rapid Column. 91-96 (1993); 及び欧州特許第 0 704 463 号及び欧州特許第 0 513 380 号に開示されている。

10

## 【0042】

活性プロトンを含むしないが、活性のメタロセンカチオン及び非配位アニオンの両方を生成することができるイオン化イオン性化合物の使用も知られている。欧州特許出願公開 EP-A-0 426 637 及び EP-A-0 573 403 を参照。イオン性触媒を製造する他の方法では、最初は中性のルイス酸であるが、メタロセン化合物とのイオン化反応時にカチオンとアニオンを生成するイオン化アニオン前駆体、例えば、トリス(ペンタフルオロフェニル)硼素を使用する。欧州特許出願公開 EP-A-0 520 732 を参照。付加重合のためのイオン性触媒は、アニオン基とともに金属性酸化基を有するアニオン前駆体による遷移金属化合物の金属中心の酸化によっても製造され得る。欧州特許出願公開 EP-A-0 495 375 を参照。適するイオン性 NCA 活性剤の例には、

テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、  
 テトラフェニル硼酸トリプロピルアンモニウム、  
 テトラフェニル硼酸トリ(*n*-ブチル)アンモニウム、  
 テトラキス(*p*-トリル)硼酸トリメチルアンモニウム、  
 テトラキス(*o*-トリル)硼酸トリメチルアンモニウム、  
 テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリブチルアンモニウム、  
 テトラキス(*o*, *p*-ジメチルフェニル)硼酸トリプロピルアンモニウム、  
 テトラキス(*m*, *m*-ジメチルフェニル)硼酸トリブチルアンモニウム、  
 テトラキス(*p*-トリフルオロメチルフェニル)硼酸トリブチルアンモニウム、  
 テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリブチルアンモニウム及び  
 テトラキス(*o*-トリル)硼酸トリ(*n*-ブチル)アンモニウム  
 のようなトリアルキル置換アンモニウム塩、  
 テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸-N, N-ジメチルアニリニウム、  
 テトラキス(ヘプタフルオロナフチル)硼酸-N, N-ジメチルアニリニウム、  
 テトラキス(パーフルオロ-4-ピフェニル)硼酸-N, N-ジメチルアニリニウム、  
 テトラフェニル硼酸-N, N-ジメチルアニリニウム、  
 テトラフェニル硼酸-N, N-ジエチルアニリニウム及び  
 テトラフェニル硼酸-N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウム  
 のような-N, N-ジアルキルアニリニウム塩、  
 テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸-ジ(イソプロピル)アンモニウム及びテ  
 ラフェニル硼酸ジシクロヘキシルアンモニウム  
 のようなジアルキルアンモニウム塩並びに  
 テトラフェニル硼酸トリフェニルホスホニウム、  
 テトラフェニル硼酸トリ(メチルフェニル)ホスホニウム及び

20

30

40

50

テトラフェニル硼酸トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウム  
のようなトリアリールホスホニウム塩  
が含まれる。

【0043】

適するイオン性NCA活性剤のさらなる例には、

テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トロピリウム、  
テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルメチリウム、  
テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンゼン(ジアゾニウム)、  
フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トロピリウム、  
フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルメチリウム、  
フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンゼン(ジアゾニウム)、  
テトラキス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)硼酸トロピリウム、  
テトラキス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)硼酸トリフェニルメチリウム、  
テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)硼酸ベンゼン(ジアゾニウム)、  
テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)硼酸トロピリウム、  
テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)硼酸ベンゼン(ジアゾニウム)、  
テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミン酸トロピリウム、  
テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミン酸トリフェニルメチリウム、  
テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミン酸ベンゼン(ジアゾニウム)

10

20

、  
テトラキス(1,2,2-トリフルオロエテニル)硼酸トロピリウム、  
テトラキス(1,2,2-トリフルオロエテニル)硼酸トリフェニルメチリウム、  
テトラキス(1,2,2-トリフルオロエテニル)硼酸ベンゼン(ジアゾニウム)、  
テトラキス(2,3,4,5-テトラフルオロフェニル)硼酸トロピリウム、  
テトラキス(2,3,4,5-テトラフルオロフェニル)硼酸トリフェニルメチリウム及  
び  
テトラキス(2,3,4,5-テトラフルオロフェニル)硼酸ベンゼン(ジアゾニウム)  
が含まれる。

【0044】

メタロセン成分金属配位子は、標準条件下でイオン化引き抜きができないハロゲン部分を含  
む[例えば、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド(構造1乃至3においてR<sup>1</sup>基及びR<sup>2</sup>基はハロゲンである)]態様において、それらは、リチウムヒドリド又はアルミニウムヒドリド又はアルキル、アルキルアルモキサン、グリニャード試薬等のような有機金属化合物との公知のアルキル化反応により変換され得る。活性化アニオン性化合物の添加の前に又は添加とともにジハロ置換メタロセン化合物とのアルキルアルミニウム化合物の反応を記載する現場プロセスについて、欧州特許出願公開EP-A-0500944及びEP-A1-0570982を参照。例えば、現場での反応性メタロセン成分を生成するためにトリエチルアルミニウム(TEAL)又はMAOが用いられ得る。

30

【0045】

本発明の触媒系の1つの態様において、活性剤は、弗化物化された支持体物質と会合されて弗化物化された支持体組成物を生成する。他の態様において、弗化物化された支持体物質は、メタロセンと会合されて弗化物化された支持体組成物を生成する。本発明のさらに他の態様において、弗化物化された支持体は、最初に活性剤と会合され、続いてメタロセンと会合される。1つの態様において、活性剤は非配位アニオンである。他の態様において、活性剤は、弗化物化された支持体に結合され、次にメタロセンが支持体組成物と会合する。

40

【0046】

支持体組成物

本発明の方法において用いられる触媒系は、好ましくは、例えば、タルク、無機酸化物、

50

無機塩化物、及びポリオレフィン又は他のポリマー化合物のような樹脂状物質のような多孔質粒状物質を用いて担持される。特に、触媒系は典型的には、少なくともメタロセン成分、活性剤成分及び支持体成分を接触させることにより生成される組成物である。

## 【0047】

望ましい支持体物質は、多孔質無機酸化物物質であり、それらには、周期表2族、3族、4族、5族、13族又は14族の金属酸化物からの物質が含まれる。単独で又はシリカ、アルミナ又はシリカ-アルミナと組み合わせて用いられ得る他の無機酸化物は、マグネシア、チタニア、ジルコニア等である。

## 【0048】

1つの態様において、支持体物質は、10乃至700 m<sup>2</sup> / gの範囲の表面積、0.1乃至4.0 cc / gの範囲の総細孔容積及び10乃至500 μmの範囲の平均粒度を有する多孔質シリカである。望ましくは、表面積は50乃至500 m<sup>2</sup> / gの範囲であり、総細孔容積は0.5乃至3.5 cc / gの範囲であり、平均粒度は20乃至200 μmの範囲である。さらに他の態様では、表面積は100乃至400 m<sup>2</sup> / gの範囲であり、総細孔容積は0.8乃至3.0 cc / gの範囲であり、平均粒度は30乃至100 μmの範囲である。典型的な多孔質支持体物質の平均粒度は、10乃至1000 オングストロームの範囲である。望ましくは、50乃至500 オングストロームの平均細孔直径、他の態様では75乃至350 オングストロームの平均細孔直径を有する、支持体物質が用いられる。シリカを約100乃至約800 の温度で約3乃至約24時間、脱水することは望ましい。

## 【0049】

支持体の他の態様において、多孔質シリカは、支持体をメタロセン又は活性剤成分と反応させる前に、弗素化合物との処理により弗化物化される。支持体に弗素を与えるために適する弗素化合物は、望ましくは、弗素含有無機化合物である。そのような弗素含有無機化合物は、炭素原子を有しない限り、弗素原子を含有するいずれの化合物でもよい。特に望ましいのは、NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>、NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>、NH<sub>4</sub>F、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>、NH<sub>4</sub>NbF<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>GeF<sub>6</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SmF<sub>6</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>、MoF<sub>6</sub>、ReF<sub>6</sub>、GaF<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>ClF、F<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>、ClF<sub>3</sub>、ClF<sub>5</sub>、BrF<sub>5</sub>、IF<sub>7</sub>、NF<sub>3</sub>、HF、BF<sub>3</sub>、NHF<sub>2</sub>及びNH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>から選択される弗素含有無機化合物である。それらの中で、NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>及び(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>が望ましい態様である。

## 【0050】

ヘキサフルオロ珪酸アンモニウム及びテトラフルオロ硼酸アンモニウムの弗素化合物は、二酸化珪素支持体と同様に典型的には固体粒状である。支持体を弗素化合物で処理する望ましい方法は、その2つの成分を、0.01乃至10.0ミリモルF / g支持体の濃度で、望ましくは、0.05乃至6.0ミリモルF / g支持体の範囲における濃度で、最も望ましくは、0.1乃至3.0ミリモルF / g支持体の範囲における濃度で、単純にブレンドすることにより、ドライブレンドすることである。弗素化合物は、脱水のために容器に入れる又は入れた後に又は支持体を焼成する前又は焼成した後に、支持体とドライブレンドされ得る。従って、支持体上に存在する弗素濃度は、支持体の0.6乃至3.5重量%の範囲である。

## 【0051】

支持体を弗素化合物で処理する他の方法は、弗素化合物を、水のような溶媒中に溶解させ、その後、支持体をその弗素化合物含有溶液と接触させることである。水が用いられ、シリカが支持体である場合、支持体の総細孔容積より少ない量の水を使用することが望ましい。

## 【0052】

シリカを脱水又は焼成することは、弗素化合物との反応の前に必要ではない。望ましくは、シリカと弗素化合物との間の反応は、約100乃至約1,000、より望ましくは約200乃至約600の温度で、約2乃至8時間行われる。

## 【0053】

10

20

30

40

50

メタロセン類、活性剤及び支持体物質は、いずれかの方法で化合され得る。適する担持技術は、米国特許第5,972,823号及び第5,643,847号並びにPCT出願公開WO00/12565に記載されている。

【0054】

メタロセン類とそれらの活性剤が別々に予備接触されるか否か又はメタロセン類と活性剤が一度に化合されるかにかかわらず、多孔質支持体に適用される反応溶液の総容量は、1つの態様において、多孔質支持体の総細孔容積の約4倍未満であり、他の態様において、多孔質支持体の総細孔容積の約3倍未満であり、さらに他の態様において、多孔質支持体の総細孔容積の約1倍よりも多く約2.5倍よりも少ない範囲である。多孔質支持体の総細孔容積を測定するための操作は、本技術分野で良く知られている。その好ましい方法は、Experimental Methods in Catalyst Research 67-96 (Academic Press 1968)に記載されている。

10

【0055】

メタロセンカチオン類及び非配位アニオン類を含有するイオン性触媒を担持する方法は、PCT出願公開WO91/09882、WO94/03506及びWO96/04319並びに1999年、6月24日に出版された同時係属出願米国特許出願第09/339,128号に記載されている。それらの方法は、一般的に、非常に脱水された又は脱ヒドロキシル化された伝統的なポリマー支持体上又は無機支持体上への物理的吸着か、又はルイス酸が支持体に結合され、ヒドロキシ基の水素がメタロセン化合物をプロトン化させるのに利用できるように、シリカ含有無機酸化物又は弗化物改質支持体において保持されたヒドロキシ基を活性化させるのに十分に強力なルイス酸である中性のアニオン前駆体を用いることを含む。

20

【0056】

担持された触媒系は、重合において直接用いられ得るか又は触媒系は、本技術分野でよく知られた方法を用いて予備重合され得る。予備重合に関する詳細については、米国特許第4,923,833号、第4,921,825号、欧州特許第0279863号及び欧州特許第0354893号を参照。

【0057】

重合方法

メタロセンが担持された触媒組成物は、配位重合条件下で重合され得ることが従来から知られている不飽和モノマーの配位重合において有用である。本発明のポリマーに適するモノマーには、エチレン及びC<sub>3</sub>乃至C<sub>12</sub>の $\alpha$ -オレフィン類が含まれる。そのような条件は又、良く知られており、溶液重合、スラリー重合及び低圧気相重合を含む。本発明の、メタロセンが担持された触媒組成物は、固定床、移動床、流動床を用いる公知の操作方法又は単一の、直列の又は並列の反応器において行われるスラリー法においてこのように特に有用である。

30

【0058】

本発明のポリマーは、単独重合が、各工程において、1つの態様において並列で又は他の態様において直列で別々に行われる、複数工程法で製造される。各工程は、同じ反応室もしくは反応容器において、又は各工程について異なる反応室もしくは反応容器において行われ得る。各工程において、プロピレンは、望ましくは、同じ触媒系でしかし、工程の少なくとも2つにおいて異なる濃度の連鎖停止剤を用いて単独重合される。本発明の触媒系は、典型的には、1つの態様において10乃至35kgポリマー/g触媒の効率、他の態様では10乃至30kgポリマー/g触媒の効率を有する。

40

【0059】

連鎖停止(又は連鎖移動)剤の例は、チーグラ-ナッタ重合において連鎖成長を停止させるために通常用いられる化合物であり、その記載は、Ziegler-Natta Catalyst and Polymerization Hydrogen; J. Bor (Academic Press, 1979)に見出され得る。水素及びジエチル亜鉛は、オレフィン重合におけるポリマー分子量の抑制において非常に有効である作用剤の

50

例である。

【0060】

一段階における連鎖停止剤の濃度は、好ましくは、0.15 dg / 分乃至4.0 dg / 分、好ましくは0.2 dg / 分乃至2.0 dg / 分、さらにより好ましくは0.2 dg / 分乃至1.0 dg / 分の範囲の溶融流量及び1.8乃至2.5、好ましくは1.8乃至2.3の範囲の分子量分布(Mw / Mn)を有するプロピレンホモポリマーを製造するのに十分な濃度である。別の、先又は後の工程における連鎖停止剤の濃度は、好ましくは、5 dg / 分乃至1,000 dg / 分、好ましくは20 dg / 分乃至200 dg / 分、最も好ましくは30 dg / 分乃至100 dg / 分の範囲の溶融流量及び1.8乃至2.5、好ましくは1.8乃至2.3の範囲の分子量分布(Mw / Mn)を有するホモポリマーを製造するのに十分な濃度である。各工程から製造されたホモポリマーを化合させ、1つの態様において1.5乃至20.0の範囲であり、他の態様では1.7乃至20.0の範囲であり、さらに他の態様では1.7乃至7.0の範囲であり、さらに他の態様では1.7乃至5.0の範囲であるMWDを有する最終的なアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー生成物を生成する。

10

【0061】

最終的なホモポリマー生成物は、先に記載した工程において製造された生成物の反応器ブレンドを構成する。好ましくは、その最終生成物は、低い溶融流量工程からの約40%乃至約80%の生成物及び高い溶融流量工程からの約20%乃至約60%の生成物、より好ましくは低い溶融流量工程からの約55%乃至約65%の生成物及び高い溶融流量工程からの約35%乃至約45%の生成物から構成される。最も望ましい最終溶融流量は、約0.2乃至約30 dg / 分の範囲である。

20

【0062】

本発明の態様は、非常に広範の分子量分布、なお良好な物理的性質及び低抽出可能分値の独特な組み合わせを有する新規なホモポリマーを含むが、当業者には、制御された量の1つ又は複数のコモノマーが付加的に用いられているコポリマーでも性質の同様に独特の組み合わせが可能であることが明らかであろう。

【0063】

個々に、各工程は、気相、スラリー相又は溶液相を含むいずれかのプロセス又は高圧オートクレーブプロセスに関し得る。好ましくは、スラリー(凝集液体プロピレン)重合プロセスが各工程において用いられる。

30

【0064】

スラリー重合プロセスは一般的に約1乃至約100気圧(約0.1 MPa乃至約10 MPa)の範囲の又はそれより高い圧力及び-60乃至150の範囲の温度を用いる。スラリー重合において、固体、粒状ポリマーの懸濁液が、プロピレン及びコモノマー及びしばしば水素が触媒とともに添加される液体又は超臨界重合媒体中で形成される。重合媒体において用いられる液体は、例えば、アルカン又はシクロアルカンであり得る。用いられる媒体は、重合条件下で液体であり、ヘキサン及びイソブタンのように比較的不活性でなくてはならない。好ましい態様において、プロピレンは、重合稀釈剤として役立ち、重合は、約200 kPa乃至約7,000 kPaの圧力及び約50乃至約120の範囲の温度を用いて行われる。

40

【0065】

ポリマー及びフィルム

本発明のポリマーは、最終的なアイソタクチックポリプロピレンポリマーが、1つの態様において1.5乃至20.0、他の態様において1.7乃至20.0、さらに他の態様において1.7乃至7.0、さらに他の態様において1.7乃至5.0の範囲である分子量分布を有するような異なる重量平均分子量を有するアイソタクチックホモポリマーの反応器ブレンドである。

【0066】

本発明のプロピレンホモポリマーは、延伸フィルム用途に特に適しており、好ましくは、

50

1つの態様において約140,000乃至約750,000、他の態様において約150,000乃至約500,000、さらに他の態様において約200,000乃至約400,000の範囲である重量平均分子量(MW)を有する。それらのポリマーは、1つの態様において約0.2dg/分乃至約30dg/分、他の態様において約0.5dg/分乃至約20.0dg/分、さらに他の態様において約1.0dg/分乃至約10.0dg/分の範囲である溶融流量(MFR)を有する。そのポリマーの融点は、1つの態様において約145より高く、他の態様において約150より高く、さらに他の態様において約155より高い。融点の上限は、特定の用途及び用いられるメタロセンによるが、典型的には、180より高くない。最終的なポリマー生成物のヘキサン抽出分量[21 CFR 177.1520(d)(3)(i)により測定されるとき]は、広範なMWDにもかかわらず、1つの態様において2.0重量%未満であり、さらに他の態様において1.0重量%未満である。

#### 【0067】

本明細書において記載される触媒系の高い反応性により、本発明のポリマー及びフィルムは又、脱灰の前及び脱灰の後の両方において、ポリマー及びフィルムを製造する従来技術方法と比較して比較的少量の金属及びイオン回収分を有することを特徴とする。本発明のホモポリマーのアルミニウム及び塩素の回収可能分(合計の)は、1つの態様において25ppm未満であり、他の態様において15ppm未満であり、さらに他の態様において10ppm未満の範囲である。さらに他の態様において、アルミニウム及び塩素回収可能分は、10ppm乃至25ppmの範囲である。

#### 【0068】

本発明のプロピレンホモポリマーは、別格のフィルム延伸性を示し、そのフィルムは、性質の良好なバランスを示す。本発明の延伸されたフィルムを製造するためにいずれのフィルム成形加工法も用いられ得る。典型的には、商業的に望ましい延伸されたポリプロピレンフィルムは、逐次的に又は同時に二軸延伸される。1つの態様において、フィルムは、最初に縦に延伸され、次に横方向に延伸され、他の態様において同時延伸法が行われる。2つのよく知られた延伸フィルム成形加工には、テンター法及びダブルバブルプロセスが含まれる。

#### 【0069】

本願発明者らは、今日のチーグラ・ナッタ触媒で製造されたプロピレンポリマーで製造された標準のフィルムと比較して、又、狭い分子量分布を生ずることが意図された単一工程重合法で生成されたフィルムと比較して、本発明のアイソタクチックプロピレンホモポリマーの新規な構造は、明確な違いを生じさせることを見出した。以下に、より詳細に説明すると、二軸延伸研究では、本発明のフィルムは、実質的に、より広範の加工性範囲を有し、より低い温度で均等に延伸されることが示される。縦方向(MD)及び横方向(TD)へのキャストシートにおける高温における延伸研究では、本発明のフィルムは、チーグラ・ナッタ触媒で製造されたプロピレンポリマーと比較したときに、より低い延伸温度において破断せずに容易に延伸することが示される。このことは、なお良好な透明度、剛性及び遮断性を有する延伸されたフィルムを製造しながら、工業的なテンターラインにおける非常に高いライン速度において操作する能力を示している。

#### 【0070】

本発明の最終的なフィルムは、一般的にいずれの厚さでもよいが、好ましくは、その厚さは、約1乃至150 $\mu$ m、好ましくは1乃至100 $\mu$ m、より好ましくは1乃至75 $\mu$ mの範囲である。フィルム延伸における延伸比に関して特別な制限はないが、1つの態様において、延伸比は、一軸延伸されたフィルムについては約4乃至約10倍であり、二軸延伸されたフィルムの場合における横方向において約4乃至約15倍である。縦方向(MD)及び横方向(TD)延伸は、好ましくは、1つの態様において約70乃至約200、他の態様において約80乃至約190の範囲の温度で行われる。フィルムは、同時押出され得て又は積層され得て、及び/又は単一層又は複数層の少なくとも1つの成分、典型的にはコア層を含む本発明のフィルムを有する単一層又は複数層であり得る。

## 【0071】

添加剤が本発明のフィルムポリマー中に含まれ得る。そのような添加剤及びそれらの使用は、一般的に本技術分野においてよく知られている。それらには、従来量における、熱安定剤又は酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、粘着防止剤、顔料、防曇剤、帯電防止剤、透明剤、核剤、紫外線吸収剤又は光安定剤、充填剤及び他の添加剤のような、プラスチックとともに通常用いられるものが含まれる。有効な量は、本技術分野において公知であり、基本ポリマー、成形加工方法及び末端用途の詳細に依存する。又、水素化及び/又は石油炭化水素樹脂が添加剤として用いられ得る。

## 【0072】

フィルム表面を、コロナ処理又は火炎処理のような公知の方法のいずれかにより処理し得る。又、ラインにおいてフィルムを有用な生成物に変換するために標準的なフィルム処理操作（例えば、アニール）及び加工操作が採用され得る。

10

## 【0073】

試験方法

フィルム製造：TM Long 延伸装置でフィルムを製造した。MD × TD 延伸比 = 6 × 6；予熱時間 27 秒。すべての試料について延伸温度は 154 であった。プロフィルメーターを用いてフィルム厚さを決定し、曇り度は、ASTM D 1003 により測定した。光沢度は ASTM D 2457 により測定し、WVTR（水蒸気透過度）は ASTM F 372 により測定し、引張り特性及び 1% 割線モジュラスは ASTM D 882 により測定した。

20

## 【0074】

分子量及び分子量分布：分子量及び分子量分布（Mw / Mn）はゲル透過クロマトグラフィーを用いて測定した。

## 【0075】

融解温度：融解温度及び結晶化温度は、10 / 分の加熱速度及び冷却速度において走査する示差走査熱量計（DSC）からのピーク温度から測定した。

## 【0076】

溶融流量：溶融流量（MFR）は、ASTM D 1238 - 95 条件 L の方法により決定した。

## 【0077】

加熱撓み温度：加熱撓み温度（HDT）は、ISO 75 - 2 / Be により決定した。

30

## 【0078】

回復可能なコンプライアンス：これは、Rheometric Stress Rheometer を用いて測定する。ポリマーを、230、 $1 \times 10^4$  ダイン/cm<sup>2</sup> 応力において 180 秒融解される。次に、その応力は、0 に解除され、そのポリマーの変形を回復させる。回復可能なコンプライアンスは、応力回復により正規化された歪である。

## 【0079】

<sup>13</sup>C 核磁気共鳴：核磁気共鳴（NMR）による特徴付けは、J. C. Randall による Polymer Sequence Determination by <sup>13</sup>C NMR Method（1977）に記載されているように行なわれる。用いられる器具は、1, 2, 4 - トリクロロベンゼンとジウテロベンゼンの混合物を用いて校正された Varian Unity Plus 300 である。ダイアド、トリアド、及びペンタドを計算するためにスペクトルの CH<sub>3</sub> 領域のみを用いた。

40

## 【0080】

脱灰：ポリマーを脱灰する又は洗滌するプロセスは、重合プロセスの後に、周囲温度でのホモポリマーの粒体又はビーズについて行なう。粒体をアルコール、例えば、イソブタノール（2 - メチル - 1 - プロパノール）のような溶媒及び 25 乃至 80 の温度における液体プロピレンを混合物で又は単独で用いる向流で洗滌する。

## 【0081】

金属及びイオン回収可能分決定：金属は、Inductively Coupled P

50

lasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) (Jobin-Yvon Emission Division of Instrument S.A., Model JY138 Ultrace) を用いて測定し、塩素及び珪素イオンは、X-Ray Fluorescence (XRF) (Phillips X-Ray Analytical Co., Model PW1404) を用いて決定した。それらの器具は、一連の公知の濃度標準物の強さを決定し、それらの値を校正曲線に設定することにより校正する。ICP-AESでは、測定される試料を最初に灰化させ、次に適する酸溶液中に溶解させ、続いて標準校正曲線内に含まれるために適する希釈をした。XRFについては、圧縮成形したブラックをCl及びSi決定のために製造した。

10

## 【0082】

キシレン可溶分：キシレン可溶分は、21 CFR 177.1520(d)(4)(i) によって決定した。

## 【0083】

## 実施例

本発明によるポリプロピレンの態様を以下の実施例において例示する。本発明の各実施例は、番号付けられ、実施例1、実施例2と表わされる。先行技術により製造されたポリプロピレンを示す比較例は、比較例1、比較例2等と表わされる。以下の実施例は、例示的なものであり、本発明を限定することを決して意図していない。

## 【0084】

弗化物化シリカの製造：48.5gの、1.63cc/gのN<sub>2</sub>細孔容積及び312m<sup>2</sup>/gの表面積を有するSylopol(登録商標)952(「952シリカゲル」としてのSiO<sub>2</sub>(Grace Davison、コネチカッツ州、W.R.Grace Co.の子会社)を1.5gのヘキサフルオロ珪酸アンモニウム[Aldrich Chemical Company(ウイスコンシン州ミルウォーキー)]とドライブレンドした。添加されたヘキサフルオロ珪酸アンモニウムは、シリカゲルg当りFが1.05ミリモルに相当する。その混合物を、一端からの中間フリットプラグ3.8cmを有する5cm ID x 50cmのバイコールガラス管に移した。その管を管状炉に挿入し、N<sub>2</sub>の流れ(220cc/分)をフリット中を通過させ、シリカ床を流動化させた。その炉を、以下の計画に従って加熱した。

20

## 【0085】

温度を5時間に亘り25 から150 に上げる。

150 において温度を4時間維持する。

2時間に亘り150 から500 に温度を上げる。

500 において温度を4時間維持する。

加熱を止めN<sub>2</sub>下で冷却させる。

冷却させたら、弗化物化したシリカをN<sub>2</sub>下で貯蔵した。

30

## 【0086】

実施例に用いる触媒の製造：窒素でパージされたグローブボックスに、394.32gの弗化物化シリカを一塊りにし、頭上攪拌機を備えた三つ口の4L容反応器中に置いた。2Lの乾燥トルエンを添加し、その混合物を激しく攪拌した。27.6mlのN,N-ジメチルアニリンをシリンジにより添加した。86.0gのトリス(パーフルオロフェニル)硼素を固体として添加した。その混合物を1時間攪拌した。5.99gのジメチルシリルピス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジメチルを添加し、その混合物を2時間攪拌した。溶媒をデカントして除き、固体を一晩真空乾燥させた。収量：423g。触媒装填は、最終触媒g当り0.02ミリモルの遷移金属であることが見出された。

40

## 【0087】

## 実施例1

最終触媒組成物は、反応器への添加を容易にするためにDrakeol(商標名)ホワイ

50

トミネラルオイル (Witco Chemical) で油スラリー化した。実施例 1 を重合するための操作は以下の通りである。重合をパイロットスケールで、2 反応器の連続式の攪拌タンクの、凝集液体相法で行なった。反応器は、重合の熱を除去するためにジャケットを備えていた。反応器温度を、最初の反応器において 74 に設定し、二番目の反応器において 68 に設定した。触媒を 1.4 g / 時間の速度で供給した。TEAL (ヘキサン中 1 重量%) を掃去剤として 4.1 cc / 分の速度で用いた。先に製造した触媒系を鉱油中 10% のスラリーとして供給し、反応器内へプロピレンとともに流した。プロピレンモノマーを 79 kg / 時間の速度で最初の反応器に供給し、32 kg / 時間の速度で二番目の反応器に供給した。分子量制御のために水素を最初の反応器中に 1,250 ppm で、二番目の反応器中に 1,500 ppm で添加した。反応器滞留時間は、最初の反応器において約 2.5 時間であり、二番目の反応器において約 1.9 時間であった。ポリマー生成速度は最初の反応器において約 29 kg / 時間であり、二番目の反応器において 14 kg / 時間であった。次に重合された粒体生成物を、抽出器に供給された液体プロピレンで 45 kg / 時間の流量において洗滌した。ポリマーを、2.3 dg / 分の MFR を有する粒体生成物として反応器から取り出した。最終的なポリマー生成物の 68% を最初の段階から得て、最終的なポリマー生成物の 32% を二番目の段階から得た。

10

20

30

40

50

## 【0088】

## 実施例 2

実施例 1 について先に記載したのと同様に実施例 2 を製造した。実施例 2 を重合するための操作は、プロピレンモノマーを 79 kg / 時間の速度で最初の反応器に供給し、32 kg / 時間の速度で二番目の反応器に供給し、水素を最初の反応器中に 700 ppm で、二番目の反応器中に 3,050 ppm で添加し、反応器滞留時間は、最初の反応器において約 2.5 時間であり、二番目の反応器において約 1.9 時間であり、ポリマー生成速度は最初の反応器において約 16 kg / 時間であり、二番目の反応器において 14 kg / 時間であったことを除いて、実施例 1 についてと同じであった。ポリマーを、4.1 dg / 分の MFR を有する粒体生成物として反応器から取り出した。最終的なポリマー生成物の 52% を最初の段階から得て、最終的なポリマー生成物の 48% を二番目の段階から得た。

## 【0089】

## 実施例 3

実施例 2 について先に記載したのと同様に実施例 3 を製造した。実施例 3 を重合するための操作は、プロピレンモノマーを 68 kg / 時間の速度で最初の反応器に供給し、75 kg / 時間の速度で二番目の反応器に供給し、水素を最初の反応器中に 500 ppm で、二番目の反応器中に 5,000 ppm で添加し、反応器滞留時間は、最初の反応器において約 3.0 時間であり、二番目の反応器において約 1.4 時間であり、ポリマー生成速度は最初の反応器において約 20 kg / 時間であり、二番目の反応器において 14 kg / 時間であったことを除いて、実施例 2 についてと同じであった。ポリマーを、4.5 dg / 分の MFR を有する粒体生成物として反応器から取り出した。最終的なポリマー生成物の 60% を最初の段階から得て、最終的なポリマー生成物の 40% を二番目の段階から得た。

## 【0090】

## 実施例 4

実施例 3 について先に記載したのと同様に実施例 4 を製造した。実施例 4 生成物を重合するための操作は、プロピレンモノマーを 68 kg / 時間の速度で最初の反応器に供給し、75 kg / 時間の速度で二番目の反応器に供給し、水素を最初の反応器中に 450 ppm で、二番目の反応器中に 5,600 ppm で添加し、反応器滞留時間は、最初の反応器において約 3.0 時間であり、二番目の反応器において約 1.4 時間であり、ポリマー生成速度は最初の反応器において約 18 kg / 時間であり、二番目の反応器において約 12 kg / 時間であったことを除いて、実施例 3 についてと同じであった。ポリマーを、4.1 dg / 分の MFR を有する粒体生成物として反応器から取り出した。最終的なポリマ

ー生成物の60%を最初の段階から得て、最終的なポリマー生成物の40%を二番目の段階から得た。

【0091】

#### 実施例5

実施例4について先に記載したのと同様に実施例5を製造した。実施例5生成物を重合するための操作は、プロピレンモノマーを68kg/時間の速度で最初の反応器に供給し、75kg/時間の速度で二番目の反応器に供給し、水素を最初の反応器中に550ppmで、二番目の反応器中に5,500ppmで添加し、反応器滞留時間は、最初の反応器において約3.0時間であり、二番目の反応器において約1.6時間であり、ポリマー生成速度は最初の反応器において約21kg/時間であり、二番目の反応器において15kg/時間であったことを除いて、実施例5についてと同じであった。ポリマーを、5.5dg/分のMFRを有する粒体生成物として反応器から取り出した。最終的なポリマー生成物の58%を最初の段階から得て、最終的なポリマー生成物の42%を二番目の段階から得た。

10

【0092】

#### 実施例6

実施例5について先に記載したのと同様に実施例6を製造した。実施例6生成物を重合するための操作は、プロピレンモノマーを68kg/時間の速度で最初の反応器に供給し、75kg/時間の速度で二番目の反応器に供給し、水素を最初の反応器中に600ppmで、二番目の反応器中に5,500ppmで添加し、反応器滞留時間は、最初の反応器において約3.0時間であり、二番目の反応器において約1.4時間であり、ポリマー生成速度は最初の反応器において約21kg/時間であり、二番目の反応器において15kg/時間であったことを除いて、実施例5についてと同じであった。ポリマーを、続いたの液体プロピレン洗滌工程なしで5.1dg/分のMFRを有する粒体生成物として反応器から取り出した。最終的なポリマー生成物の58%を最初の段階から得て、最終的なポリマー生成物の42%を二番目の段階から得た。

20

【0093】

#### 比較例1

このポリプロピレンは、ExxonMobil Chemical Co. (テキサス州ヒューストン)により販売されている市販の樹脂であり、チーグラー・ナッタ触媒及びDEAC (ジエチルアルミニウムクロリド) 助触媒を用いて触媒作用をさせている。

30

【0094】

#### 比較例2

比較例2の製造は、PCT出願公開WO9958587 Sample Bにおいて記載されたのと同じであった。

【0095】

#### 比較例3

このポリプロピレンは、ExxonMobil Chemical Co. (テキサス州ヒューストン)により販売されている市販の樹脂であり、マグネシウムが担持されたチーグラー・ナッタ触媒及びアルコキシシラン電子供与体を用いて触媒作用をさせている。

40

【0096】

#### 比較例4

このポリプロピレンは、ExxonMobil Chemical Co. (テキサス州ヒューストン)により販売されている市販の樹脂であり、チーグラー・ナッタ触媒及びDEAC (ジエチルアルミニウムクロリド) 助触媒を用いて触媒作用をさせている。

【0097】

#### 実施例の説明

好ましい態様において、本発明のホモポリマーは、1つの段階で高分子量で、第二の段階で低分子量で単独重合され、表1及び表2に示されているように、広範な分子量分布を有するポリマーを得る。1つの態様において、そのホモポリマーのMWDは、1.7乃至7

50

． 0 であり、他の態様では 1 . 7 乃至 5 . 0 である。この比較的広範な M W D 範囲は、表 2 に示されているように、有利に高い回復可能なコンプライアンス及び加熱撓み温度 ( H D T ) をもたらす。特に、最終ポリマーの弾性の尺度である回復可能なコンプライアンスは、実施例 3、実施例 4 及び実施例 5 では比較例 1 についての値に匹敵するか又はそれよりも高い。さらに H D T 値は、本発明のすべての実施例 ( 実施例 1、実施例 3 乃至 5 ) について比較例 1 の H D T 値よりも有意に高い。それは、延伸されたフィルムでは有利な性質をもたらす。

#### 【 0 0 9 8 】

本発明のホモポリマーは又、比較例と比較して、金属及び導電性イオンの有意な低い値を有する。特に、 $Al^{3+}$  及び  $Cl^{-}$  のようなイオン又はアルミニウム及び他の塩素種のような金属をそのホモポリマーから排除するのに有利である。表 3 において、実施例 6 は、 $Al$  イオン及び  $Cl$  イオンについて、比較例についてのそれらよりも低い回収可能分値を有する。脱灰されているか又は洗滌されている表 3 における比較例 4 と比較したときでさえも、実施例 6 における本発明のポリマーの態様は、金属及び導電性イオンの低い値を有する。このことは、コンデンサーフィルム用途、及び低い値の導電率又は高い電気抵抗を要する他の用途に有利である。

#### 【 0 0 9 9 】

本発明のプロピレンホモポリマーの特性は、コンデンサーフィルム用途のような厳格な清浄要件を有する用途における使用のために本発明のホモポリマーを有利にさせる金属低残渣である。それらの性質は、部分的には、他の公知の触媒に比べ、重合を行なうのに必要な触媒及び活性剤の低含量によるものである。例えば、本発明のメタロセン触媒系家の 1 つの態様の活性度が  $24 \text{ kg/g}$  であり、その活性度は、7 乃至  $14 \text{ kg/g}$  の範囲である他のメタロセンよりも高いことを表 3 は示している。チーグラール・ナッタ触媒は、より高い活性度を有し得るが、そのメタロセン触媒系のシリカ支持体からの珪素を除いた最終的なポリプロピレン中に存在する金属及びイオンをずっと高い量で有する。この特性は、本発明のポリプロピレンを低い導電率用途について理想的にさせる。特に、ポリプロピレンは、コンデンサーにおける誘電体物質として用いられ得る。

#### 【 0 1 0 0 】

本発明のホモポリマーの  $0.45 \text{ MPa}$  値における H D T は 1 つの態様において 90 乃至 110 であり、他の態様において 95 乃至 105 の範囲である。本発明のホモポリマーのアルミニウム及び塩素回収分は、1 つの態様において 25 ppm 未満であり、他の態様において 20 ppm 未満であり、さらに他の態様において 15 ppm 未満である。さらに他の態様において、アルミニウム及び塩素回収分は 15 ppm 乃至 25 ppm の範囲である。本発明のポリプロピレンについての N M R で検知可能なペンタドは、1 つの態様では 93 モル % よりも多い。最終的に、回復可能なコンプライアンスは、1 つの態様において、 $1.0 \text{ Pa}^{-1} \times 10^{-4}$  の範囲である。

#### 【 0 1 0 1 】

本発明を特定の態様に関して記載し、示してきたが、当業者は、本発明が、本明細書に示されていない多くの異なる改変をもたらすことを理解するであろう。この理由のために、言及は、本発明の範囲を決定する目的のための特許請求の範囲のみになされるべきである。

#### 【 0 1 0 2 】

すべての優先権の明細書は、そのような組み入れが許されるすべての国では、引用により本明細書に完全に組み入れられる。さらに、試験操作を含む本明細書に引用されたすべての文献は、そのような組み入れが許されるすべての国では、引用により本明細書に完全に組み入れられる。

#### 【 0 1 0 3 】

#### 【 表 1 】

表 1. ポリプロピレンホモポリマー生成データー

試料	Process						生成物 溶融流量 R1/R2/最終 (dg/分)
	温度 R1/R2 (°C) <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> 、R1/R2 (mppm)	滞留時間 (時間)	生成速度 (Kg/時間)	生成分割 R1/R2 (%)		
実施例 1	74/68	1250/1500	2.5/1.9	43	68/32	3.4/3.3/2.3	
実施例 2	74/68	700/3050	2.5/1.9	30	52/48	0.7/4.2/4.1	
実施例 3	74/68	500/5000	3/1.4	34	60/40	0.3/3.9/4.5	
実施例 4	74/68	450/5600	3/1.4	30	60/40	0.3/3.1/4.1	
実施例 5	74/68	550/5500	3/1.6	36	58/42	0.7/8.7/5.5	
実施例 6	74/68	600/5500	3/1.4	36	58/42	0.5/4.9/6.1	

1. R1 は反応器 1、すなわち最初の反応器であり、R2 は反応器 2、すなわち 2 番目の反応器である。  
「最終」とは最終のポリプロピレンホモポリマーである。

【 0 1 0 4 】

【 表 2 】

表2. 表1のポリプロピレンホモポリマーと比較例の物質的性質

性質	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
溶融流量 (dg/分)	2.8	2	2.5	1.6	1.2	2.3
キシレン可溶分 (重量%)	3.8	<1	<1	<1	<1	<1
ヘプタン不溶分 (重量%)	95	96.7	—	94.1	93.5	92.6
HDT 0.45Mpa において (°C)	82	98	—	97	99	98
回復可能コンプライアンス (Pa <sup>-1</sup> × 10 <sup>-4</sup> )	4.5	1.5	2.8	4.9	4.7	4.2
GPCデータ						
Mn (× 10 <sup>3</sup> )	58	136	90	87	70	80
Mw (× 10 <sup>3</sup> )	310	283	280	307	329	279
Mz (× 10 <sup>3</sup> )	933	473	563	643	703	561
Mw/Mn	5.3	2.1	3.1	3.5	4.7	3.5
Mz/Mw	3.0	1.7	2.0	2.1	2.1	2.0
<sup>13</sup> C NMRデータ						
ペンタド (モル%)	90.6	93.3	—	93.3	93.4	93.2
トリアド (モル%)	94.6	97.4	—	97.1	97.7	97.1
ジアド (モル%)	96.1	98.4	—	98.2	98.4	98.2

【 0 1 0 5 】

【 表 3 】

表3. ポリプロピレンホモポリマー中の金属残渣及び導電イオン残渣

元素 (ppm)	実施例 5'	実施例 6 <sup>2</sup>	比較例 1'	比較例 2'	比較例 3 <sup>2</sup>	比較例 4'
Ti	0	0	5	0	0	3
Al	4	10	15	9	25	9
Cl	2	2	15	2	19	7
Mg	0	0	0	0	3	0
Zr	0	0	0	0	0	0
Si	47	43	0	0	0	0
触媒効率 (ポリマーkg/触媒g)						
	24	24	10	14	45	10

1. すべて洗滌後の値
2. すべて洗滌前の値

【 0 1 0 6 】  
【 表 4 】

表4. 二軸延伸したポリプロピレンフィルムの性質の比較

フィルムの性質	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
溶融流量 (dg/分)	2.0	2.5	1.6	1.2	2.3	2.8
厚さ (μm)	15	15	15	15	18	18
曇り度 (%)	0.3	0.4	0.5	0.4	0.3	0.3
45° における光沢	94	93	93	94	94	95
WVTR (25.4μm 当り g/m <sup>2</sup> /日)	5.5	5.5	5.3	5.6	5.8	8.4
1%割線モジュラス (MPa)	2459/2440	2477/2773	2742/2473	2587/2634	2759/2641	2798/2845
縦方向/横方向						
引張強さ (MPa) 縦方向/横方向						
降伏点引張強さ	62/76	71/67	62/67	69/69	79/73	61/68
破断点引張強さ	190/231	184/152	166/158	228/208	195/215	209/175
伸び (%) 縦方向/横方向						
降伏点伸び	6.1/6.6	5.7/6.3	5.1/6.3	6.3/6.4	6.7/6.5	4.8/4.7
破断点伸び	65/61	57/32	33/34	82/66	53/64	78/37
135°C、180 秒における収縮 (%) 縦方向/横方向	22/23	20/21	20/19	19/22	18/19	19/19

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
28 February 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/16455 A1**

- (51) International Patent Classification: C08F 297/08, 110/06  
 (21) International Application Number: PCT/US01/26191  
 (22) International Filing Date: 22 August 2001 (22.08.2001)  
 (25) Filing Language: English  
 (26) Publication Language: English  
 (30) Priority Data:  
 60/227,101 22 August 2000 (22.08.2000) US  
 60/265,368 23 January 2001 (23.01.2001) US  
 (71) Applicant (for all designated States except US): EXXON-MOBIL CHEMICAL PATENTS INC. [US/US]; 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520-2101 (US).  
 (72) Inventors; and  
 (75) Inventors/Applicants (for US only): LIN, Chon-Yie [—US]; 3811 Park Center Court, Houston, TX 77059 (US); CHEN, Michael, C.-C. [US/US]; 1504 Chimney
- Rock, Houston, TX 77056 (US). BOSSAERT, Bernard, L. [BE/BE]; Brusselstraat 373, B-1702 Dilbeek (BE). CHEN, Susan, C. [US/US]; 2121 Hepburn #106, Houston, TX 77054 (US).  
 (74) Agents: FAULKNER, Kevin, M. et al.; ExxonMobil Chemical Company, P.O. Box 2149, Baytown, TX 77522-2149 (US).  
 (81) Designated States (national): CA, JP, MX, SG, US.  
 (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).  
 Published:  
 — with international search report  
 — before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments  
 For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/16455 A1

(54) Title: POLYPROPYLENE POLYMERS

(57) Abstract: Embodiments of the present invention include a polypropylene homopolymer synthesized from a metallocene catalyst system and methods of forming the homopolymer, the homopolymer having an aluminium and chlorine recoverables value of less than 25 ppm and a xylene solubles of less than 1 wt% relative to the total weight of the homopolymer. The resulting homopolymer has other desirable properties such as a heat deflection temperature at 0.45 MPa of from 90 °C to 110°C, and a MWD value of from 1.7 to 5.0. These properties make embodiments of the homopolymer desirable for films, and in particular for capacitor films.

WO 02/16455

PCT/US01/26191

**POLYPROPYLENE POLYMERS****FIELD OF THE INVENTION**

5 The present invention relates generally to polyolefin polymers and to methods for their production and use, and more particularly to isotactic propylene polymers having a low ash content and other properties suitable for films and capacitor films.

**BACKGROUND**

10 Multiple stage polymerization processes are known in the art as is the use of metallocene catalyst systems. Multiple stage polymerization processes, such as two-stage polymerization processes, are generally used to prepare block copolymers which contain rubbery materials. Two-stage polymerization process products may include propylene block copolymers. In some instances, the  
15 propylene/ethylene copolymer portion of these block copolymers may be rubbery. In these instances, these products may be more suitable for molding applications rather than films. In other instances, two or more metallocenes may be used for the preparation of isotactic propylene polymers.

20 For some applications, a polymer such as polypropylene is desired having a very broad molecular weight range, while maintaining a high level of crystallinity or isotacticity. Furthermore, for many application such as capacitor films where a low level of electrical conduction is desirable, it is ideal to have a low level of residual metals such as titanium, aluminum and ions such as chlorine, which are  
25 present in polypropylenes produced using traditional Ziegler-Natta catalysts. Low levels of these metals and ions are usually achieved in these polymers by washing or "deashing" the polymer after production. However, even after this washing process, the level of conductible metals and ions still remains at an undesirable level. What is needed is a homopolymer such as polypropylene that is highly  
30 isotactic with a broad molecular weight distribution that also has a low metal residuals prior to washing. No polypropylene disclosed in the prior art to date serves these purposes.

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-2-

Related patents and patent applications include: U.S. Patent Nos. 6,127,042, 6,090,325, 6,094,337, 5,280,074, 5,322,902, 5,346,925, 5,350,817, 5,483,002, and 5,724,222; U.S. Patent Application Serial No. 09/293,565 (assigned to the assignee of the present invention), and Canadian Patent Application No. 2,133,181. What is needed is a film material including the desirable characteristics of metallocene-catalyzed polymers, and having the improved molecular weight distribution and low metal residues.

#### SUMMARY

Embodiments of the present invention include a polypropylene homopolymer synthesized from a metallocene catalyst system, the homopolymer comprising isotactic propylene homopolymer having an aluminum and chlorine recoverables value of less than 25 ppm and a xylene solubles of less than 1 wt% relative to the total weight of the homopolymer. The resulting final homopolymer has other desirable properties such as a heat deflection temperature at 0.45 MPa of from 90°C to 110°C, and a MWD value of from 1.7 to 5.0. These properties make embodiments of the homopolymer desirable for films, and in particular for capacitor films.

Embodiments of the invention also include a two-step process for producing isotactic polypropylene having characteristics desirable for films and capacitor films. The process includes the steps of: (a) first, polymerizing propylene in the presence of a metallocene, an activator compound, and a first concentration of chain transfer agent sufficient to produce a first propylene homopolymer, producing a first propylene homopolymer; (b) second, polymerizing propylene in the presence of the first propylene homopolymer, and also in the presence of a second concentration of chain transfer agent sufficient to produce the isotactic polypropylene having an aluminum and chlorine recoverables value of less than 25 ppm; and (c) recovering isotactic polypropylene. The activator compound is typically a highly fluorinated trisarylboron compound. Examples of desirable activators include

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-3-

tris(perfluorophenyl)boron, tris(3,5-di(trifluoromethyl)phenyl)boron, tris(di-*t*-butylmethylsilyl)perfluorophenylboron, and mixtures thereof.

#### DETAILED DESCRIPTION

5           Embodiments of the present invention relate to (1) polyolefin polymers, (2) methods for making polyolefin polymers; and (3) products made from polyolefin polymers. The methods of this invention involve the use of metallocene catalyst systems that comprise at least one metallocene component and at least one activator. Preferably, these catalyst system components are  
10 supported on a support material.

          Preferably, the metallocene catalyst system is the product of contacting at least three components: (1) one or more metallocenes; (2) one or more activators; and (3) one or more fluorided support compositions.  
15

          As used herein, the phrase "fluorided support" or "fluorided support composition" means a support, desirably particulate and porous, which has been contacted with at least one inorganic fluorine containing compound. For example, the fluorided support composition can be a silicon dioxide support wherein a  
20 portion of the silica hydroxyl groups has been replaced with fluorine or fluorine containing compounds.

          As used herein, "isotactic" is defined as having at least 40% isotactic pentads according to analysis by <sup>13</sup>C-NMR. As used herein, "highly isotactic" is  
25 defined as having at least 60% isotactic pentads according to analysis by <sup>13</sup>C-NMR.

          As used herein, "molecular weight" means weight average molecular weight (*M<sub>w</sub>*) and "molecular weight distribution," (*MWD*), means *M<sub>w</sub>* divided by  
30 number average molecular weight (*M<sub>n</sub>*) as determined by gel permeation chromatography (GPC).

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-4-

As used herein, "metal and ionic recoverables" refers to the metal, either ionized or in a neutral state, and non-metal ions that can be recovered from finished homopolymer. Such metals include, but are not limited to ions or neutral species of Ti, Al, Mg, Zr, and Si. Also included as an ionic recoverable are such species as halogen ions, and halogen containing oxide species. Reference may be made to specific metal and/or ion recoverables, such as aluminum and chlorine recoverables.

As used herein, the term "polypropylene" refers to homopolymers or copolymers made from propylene derived units, and C<sub>3</sub> to C<sub>12</sub> α-olefin derived units when a copolymer.

As used herein, the terms "catalyst system" and "metallocene catalyst system" include at least one or more metallocenes, and at least one secondary component such as activators and cocatalysts, of which alumoxanes and boranes are broad classes of such compounds, and at least one support such as a silica support which may be fluorided which may also be present.

#### **Metallocene Component**

The catalyst system of the present invention has as a component at least one metallocene. As used herein "metallocene" refers generally to compounds represented by the formula C<sub>p</sub><sub>m</sub>MR<sub>n</sub>X<sub>q</sub> wherein C<sub>p</sub> is a cyclopentadienyl ring which may be substituted, or derivative thereof which may be substituted, M is a Group 4, 5, or 6 transition metal, for example titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum and tungsten, R is a hydrocarbyl group or hydrocarboxy group having from one to 20 carbon atoms, X is a halogen or hydrogen, and m=1-3, n=0-3, q=0-3, and the sum of m+n+q is equal to the oxidation state of the transition metal.

Methods for making and using metallocenes are disclosed in, for example US 4,530,914; 4,542,199; 4,769,910; 4,808,561; 4,871,705; 4,933,403; 4,937,299;

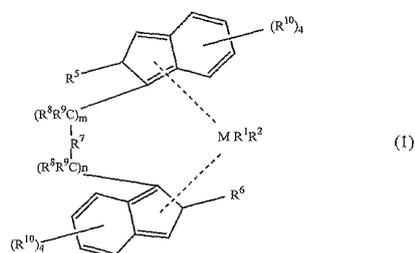
WO 02/16455

PCT/US01/26191

-5-

5,017,714; 5,026,798; 5,057,475; 5,120,867; 5,278,119; 5,304,614; 5,324,800; 5,350,723, 6,143,686; and 5,391,790.

One embodiment of the metallocenes used in the catalyst system of the invention are represented by the structure (1):



wherein M is a metal of Group 4, 5, or 6 of the Periodic Table, zirconium (Zr), hafnium (Hf) or titanium (Ti) in one embodiment.

In structure (1), R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are identical or different, and are one of a hydrogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alkyl group in another embodiment, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkoxy group, a C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alkoxy group in another embodiment, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> aryl group in another embodiment, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryloxy group, a C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> aryloxy group in another embodiment, a C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkenyl group, a C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alkenyl group in another embodiment, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> arylalkyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> arylalkyl group in another embodiment, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> alkylaryl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> alkylaryl group in another embodiment, a C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> arylalkenyl group, a C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> arylalkenyl group in another embodiment, or a halogen atom, preferably chlorine. In another embodiment, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> can be an alkyl diene or

WO 02/16455

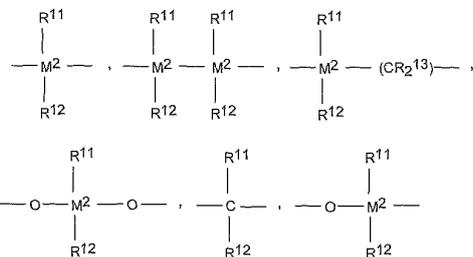
PCT/US01/26191

-6-

other diene compound that is able to provide two points of unsaturation for association with the metal center M of (1).

In structure (1), R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup>, being in the so called "2" position on the indenyl ring, are identical or different and are one of a halogen atom, a fluorine, chlorine or bromine atom in one embodiment, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl group in another embodiment, which may be halogenated, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl group, which may be halogenated, a C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> aryl group in another embodiment, a C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkenyl group, a C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alkenyl group in another embodiment, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> arylalkyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> arylalkyl group in another embodiment, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> alkylaryl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> alkylaryl group in another embodiment, a C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> arylalkenyl group, a C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> arylalkenyl group in another embodiment, a -NR<sub>2</sub><sup>15</sup>, -SR<sup>15</sup>, -OR<sup>15</sup>, -OSiR<sub>3</sub><sup>15</sup> or -PR<sub>2</sub><sup>15</sup> radical, wherein R<sup>15</sup> is one of a halogen atom, a chlorine atom in another embodiment, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alkyl group in another embodiment, or a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> aryl group in another embodiment.

Also, in structure (1), R<sup>7</sup> is



20

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-7-

-B(R<sup>11</sup>)-, -Al(R<sup>11</sup>)-, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -N(R<sup>11</sup>)-, -CO-, -P(R<sup>11</sup>)-, or -P(O)(R<sup>11</sup>)-, wherein R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> are identical or different and are a hydrogen atom, a halogen atom, a C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl group in another embodiment, a C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> fluoroalkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> fluoroalkyl group in another embodiment, a C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> aryl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl group in another embodiment, a C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> fluoroaryl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> fluoroaryl group in another embodiment, a C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkoxy group, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkoxy group in another embodiment, a C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alkenyl group, a C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkenyl group in another embodiment, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> arylalkyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> arylalkyl group in another embodiment, a C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> arylalkenyl group, a C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> arylalkenyl group in another embodiment, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> alkylaryl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> alkylaryl group in another embodiment, or R<sup>11</sup> and R<sup>12</sup>, or R<sup>11</sup> and R<sup>13</sup>, together with the atoms binding them, can form ring systems.

In structure (1), M<sup>2</sup> is silicon (Si), germanium (Ge) or tin (Sn), silicon (Si) or germanium (Ge) in one embodiment, and most desirably silicon (Si). Also, R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> are identical or different and have the meanings stated for R<sup>11</sup>. Further, m and n are identical or different and are zero, 1 or 2, zero or 1 in one embodiment, and m plus n being zero, 1 or 2, desirably zero or 1.

Finally, in structure (1), the radicals R<sup>10</sup> are identical or different and have the meanings stated for R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup>. In one embodiment, R<sup>10</sup> is a phenyl group. The R<sup>10</sup> group or groups can be substituted on any position or positions on the indenyl ring system that is not already substituted as described above. Two adjacent R<sup>10</sup> radicals can be joined together to form a ring system, preferably a ring system containing from 4-6 carbon atoms.

Alkyl refers to straight or branched chain saturated, non-aromatic hydrocarbyl substituents. Alkenyl refers to straight or branched chain unsaturated

WO 02/16455

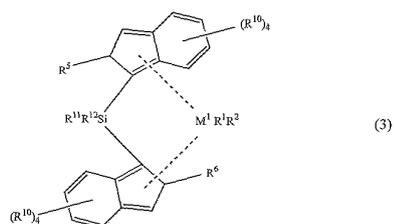
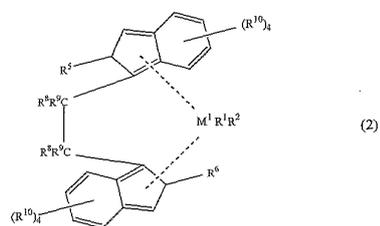
PCT/US01/26191

-8-

substituents. Halogen (halogenated) refers to fluorine, chlorine, bromine or iodine atoms, preferably fluorine or chlorine. Aryl refers to cyclic aromatic moieties such as phenyl or naphthyl. Alkylaryl refers to an alkyl-substituted aryl moiety, and arylalkyl refers to an aryl-substituted alkyl moiety.

5

In another embodiment, the metallocene component is a compound of the structures (2) or (3):



10

wherein  $M^I$  is zirconium (Zr) or hafnium (Hf),  $R^1$  and  $R^2$  are methyl or chlorine, and  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  and  $R^{12}$  have the above-mentioned meanings.

15

The molecules represented by structures (1) through (3) can exist as both chiral and achiral structures. These chiral metallocenes may be used as a racemic

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-9-

(rac) mixture for the preparation of highly isotactic polyolefinic polymers such as isotactic polypropylene homopolymer or copolymer. It is also possible to use the pure R or S form. An optically active polymer can be prepared with these pure stereoisomeric forms. Preferably, the meso form of the metallocene is removed to ensure stereoregular polymerization takes place when the metallocene is used as a polymerization catalyst. For special products it is also possible to use rac/meso mixtures. Separation of the stereoisomers can be accomplished by known literature techniques.

Illustrative but non-limiting examples of the at least one metallocene component of the catalyst system includes the following:

Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride  
Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl) zirconium dichloride;  
Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl) zirconium dichloride;  
Dimethylsilylandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride;  
Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride  
Dimethylsilylandiylbis(2-ethyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride  
Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-( $\beta$ -naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilylandiylbis(2-ethyl-4-( $\beta$ -naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride  
Phenyl(methyl)silylandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilylandiylbis(2,4,6-trimethyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Phenyl(methyl)silylandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
1,2-Butandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-ethyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Phenyl(methyl)silylandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilylandiylbis(2-ethyl-4-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilylandiylbis(2,4-dimethyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-ethyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-(5-acenaphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Phenyl(methyl)silylandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Phenyl(methyl)silylandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-1-indenyl) zirconium dichloride,

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-10-

- Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methyl-4-(5-acenaphthyl)-1-indenyl) zirconium dichloride,  
5 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl) zirconium dichloride,  
1,2-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl) zirconium dichloride,  
1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
10 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
1,2-Butandiylbis(2-methyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl) zirconium dimethyl,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl) zirconium dimethyl,  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)-1-indenyl) zirconium dimethyl  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)-1-indenyl) zirconium dimethyl  
25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-( $\beta$ -naphthyl)-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-( $\beta$ -naphthyl)-1-indenyl) zirconium dimethyl  
Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl) zirconium dimethyl,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
35 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
1,2-Butandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
40 Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-methyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(5-acenaphthyl)-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
45 Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-1-indenyl) zirconium dimethyl,

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-11-

Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methyl-4-(5-acenaphthyl)-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 5 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 1,2-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 10 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 1,2-Butandiylbis(2-methyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-1-indenyl) zirconium dimethyl, and the like.

20 These metallocene catalyst components are described in detail in US 6,143,686, 5,145,819; 5,243,001; 5,239,022; 5,329,033; 5,296,434; and 5,276,208; and 5,374,752; and EP 549 900 and 576 970. Typically, these metallocenes can be described as bis(substituted-indenyl) metallocenes. In one embodiment of the  
 25 invention, a bis(substituted-indenyl) metallocene is a component of the catalyst system, the bis(substituted-indenyl) metallocene including both the dichloride and dimethyl-Group 4 metal.

In yet another embodiment of the invention, the metallocene component is  
 30 a bridged 2,4 di-substituted indenyl metallocene, wherein at least the 2 and 4 positions on the indenyl ring are substituted as described in structure (1). Examples of such metallocenes are rac-:

35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride,  
 Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethylindenyl) zirconium dichloride,  
 Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethylindenyl) zirconium dichloride,  
 Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirconium dichloride,  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoidenyl) zirconium dichloride,  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoidenyl) zirconium dimethyl,  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl) zirconium dimethyl,

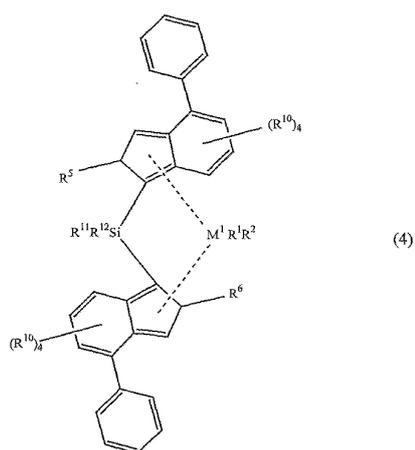
WO 02/16455

PCT/US01/26191

-12-

Dimethylsilylandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-( $\alpha$ -naphthyl)-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-( $\beta$ -naphthyl)-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 Phenyl(methyl)silylandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 5 Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dimethyl,  
 Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-1-indenyl) zirconium dimethyl, and  
 Dimethylsilylandiylbis(2-methyl-indenyl) zirconium dimethyl.

In yet another embodiment of the invention, the metallocene component is  
 10 a bridged 4-phenyl-1-indenyl substituted metallocene such as  
 dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dichloride and  
 phenyl(methyl)silylandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium dimethyl, and  
 the like, wherein the 2-position is substituted as described in structure (1), and the  
 4-position is phenyl substituted. The bridged 4-phenyl-1-indenyl substituted  
 15 metallocene may be described as in structure (4):



WO 02/16455

PCT/US01/26191

-13-

wherein  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  and  $R^{12}$  are as defined above,  $M^1$  is zirconium (Zr) or hafnium (Hf), and  $R^1$  and  $R^2$  are either a halogen, hydrogen, or methyl, the phenyl group is in the so called "4" position on the indenyl ring.  $R^5$  and  $R^6$  are  $C_1$  to  $C_5$  alkyl groups in a desirable embodiment. Embodiments of the structure (3) are dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, phenyl(methyl)silylandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dichloride, dimethylsilylandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dimethyl, and phenyl(methyl)silylandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirconium dimethyl. When  $R^1$  and/or  $R^2$  are halogens such as chloride, the catalyst system desirably includes a Lewis Acid such as an alkyl aluminum compound, an example of which include triethylaluminum (TEAL) and methylaluminumoxane (MAO).

The metallocene component selected for use in the catalyst system of this invention is a metallocene which, when used alone, produces isotactic, crystalline propylene polymer and when used in combination with another metallocene, produces polymer having the attributes desired for the particular application of interest. Desirable metallocenes are those selected from formulas 2 and/or 3 which when used alone to produce propylene homopolymer, are capable of producing an isotactic polymer having a weight average molecular weight of from 25,000 to 200,000 at commercially attractive temperatures of from 50°C to 120°C.

In another embodiment of the invention, a comonomer may be used with propylene to form a copolymer suitable for the fiber and fabric. The metallocenes used may show different molecular weight responses when in the presence of comonomer. This will also affect the molecular weight distribution of the product. For example, we have found that the incorporation of up to 10 wt% comonomer such as a  $C_2$  to  $C_{12}$   $\alpha$ -olefin comonomer in one embodiment, and up to 5 wt% ethylene comonomer in another embodiment, during the polymerization process as described herein results in a substantial broadening of the molecular weight distribution at the high molecular weight end.

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-14-

Additional broadening of molecular weight distribution may be practiced through reactor process techniques. For example, operating the different stages of a multiple stage polymerization process with varying levels of hydrogen, a molecular weight regulator, is known in the art to produce broadening of molecular weight distribution. Also, the resin may be spiked post blend with a Ziegler-Natta produced polymer, or other polymer having a very low or high MFR.

#### Activators

Embodiments of the activator component are herein described. Metallocenes are generally used in combination with some form of activator in order to create an active catalyst system. The term "activator" is defined herein to be any compound or component, or combination of compounds or components, capable of enhancing the ability of one or more metallocenes to polymerize olefins to polyolefins.

In one embodiment, ionizing activators are used to activate the metallocenes. These activators can be "non-ionic" or "ionic" (also called non-coordinating anion activators or NCA activators). The ionic activators are compounds such as tri(n-butyl)ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)boron, which ionize the neutral metallocene compound. Such ionizing compounds may contain an active proton, or some other cation associated with but not coordinated or only loosely associated with the remaining ion of the ionizing compound. Combinations of activators may also be used, for example, alumoxane and ionizing activators in combinations, see for example, WO 94/07928. The non-ionic activator precursors that can serve as the NCA activators are strong Lewis acids with non-hydrolyzable ligands, at least one of which is electron-withdrawing, such as those Lewis acids known to abstract an anionic fragment from dimethyl zirconocene (biscyclopentadienyl zirconium dimethyl) e.g., trisperfluorophenyl boron, trisperfluoronaphthylboron, or trisperfluorobiphenyl boron, and other highly fluorinated trisaryl boron compounds.

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-15-

The term "non-coordinating anion" describes an anion which either does not coordinate to the cationic metallocene or which is only weakly coordinated to said cation thereby remaining sufficiently labile to be displaced by a neutral Lewis base. "Compatible" noncoordinating anions are those which are not degraded to neutrality when the initially formed complex decomposes. Further, the anion will not transfer an anionic substituents or fragment to the cation so as to cause it to form a neutral four coordinate metallocene compound and a neutral by-product from the anion. Noncoordinating anions useful in accordance with this invention are those which are compatible, stabilize the metallocene cation in the sense of balancing its ionic charge in a +1 state, yet retain sufficient lability to permit displacement by an ethylenically or acetylenically unsaturated monomer during polymerization.

In a desirable embodiment of the invention, the activator and metallocene components are contacted with a support such as a silicon or fluorided silicon support (discussed further below). Thus, these NCA activator precursors typically do not possess any reactive ligands which can be protonated by the hydroxyl groups of the metal oxide (the silanol group proton) of the support, when present. For example, any Group 13 element based Lewis acids having only alkyl, halo, alkoxy, and/or amido ligands, which are readily hydrolyzed in aqueous media, are not suitable. At least one ligand of the NCA activator must be sufficiently electron-withdrawing to achieve the needed acidity, for example, tris(perfluorophenyl) boron, under typical reaction conditions.

Typical metal/metalloid centers for the NCA activator will include boron, aluminum, antimony, arsenic, phosphorous and gallium. In one embodiment, the NCA activator is a neutral compound comprising a Group 13 metalloid center with a complement of ligands together sufficiently electron-withdrawing such that the Lewis acidity is greater than or equal to that of  $AlCl_3$ . Examples include tris(perfluorophenyl)boron, tris(3,5-di(trifluoromethyl)phenyl)boron, tris(di-*t*-butylmethylsilyl)perfluorophenylboron, and other highly fluorinated tris(aryl)boron compounds. Other suitable activators are disclosed by Chen and Marks, 100

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-16-

*Chemical Reviews* 1392-1434 (2000); Yang et al., 116 *J. Am. Chem. Soc.* 10015-10031 (1994); Yang et al., 113 *J. Am. Chem. Soc.* 3623-3625 (1991); Chien et al. 113 *J. Am. Chem. Soc.* 8570-8571 (1991); Bochmann et al. 12 *Organometallics* 633-640 (1999); Herfert et al. 14 *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 91-96 (1993); and in EP 0 704 463 and EP 0 513 380.

The use of ionizing ionic compounds not containing an active proton but capable of producing both the active metallocene cation and a noncoordinating anion is also known. See, EP-A-0 426 637 and EP-A-0 573 403. An additional method of making the ionic catalysts uses ionizing anion pre-cursors which are initially neutral Lewis acids but form the cation and anion upon ionizing reaction with the metallocene compounds, for example the use of tris(pentafluorophenyl) boron. See EP-A-0 520 732. Ionic catalysts for addition polymerization can also be prepared by oxidation of the metal centers of transition metal compounds by anion pre-cursors containing metallic oxidizing groups along with the anion groups, see EP-A-0 495 375. Examples of suitable ionic NCA activators, include:

trialkyl-substituted ammonium salts such as:

triethylammonium tetraphenylborate;  
tripropylammonium tetraphenylborate;  
tri(*n*-butyl)ammonium tetraphenylborate;  
trimethylammonium tetrakis(*p*-tolyl)borate;  
trimethylammonium tetrakis(*o*-tolyl)borate;  
tributylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate;  
tripropylammonium tetrakis(*o*,*p*-dimethylphenyl)borate;  
tributylammonium tetrakis(*m*,*m*-dimethylphenyl)borate;  
tributylammonium tetrakis(*p*-trifluoromethylphenyl)borate;  
tributylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate; and  
tri(*n*-butyl)ammonium tetrakis(*o*-tolyl)borate;

*N,N*-dialkyl anilinium salts such as:

*N,N*-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate;  
*N,N*-dimethylanilinium tetrakis(heptafluoronaphthyl)borate;  
*N,N*-dimethylanilinium tetrakis(perfluoro-4-biphenyl)borate;  
*N,N*-dimethylanilinium tetraphenylborate;  
*N,N*-diethylanilinium tetraphenylborate; and  
*N,N*-2,4,6-pentamethylanilinium tetraphenylborate;

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-17-

dialkyl ammonium salts such as:

di-(isopropyl)ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate; and  
dicyclohexylammonium tetraphenylborate; and

5 triaryl phosphonium salts such as:

triphenylphosphonium tetraphenylborate;  
tri(methylphenyl)phosphonium tetraphenylborate; and  
tri(dimethylphenyl)phosphonium tetraphenylborate.

10 Further examples of suitable ionic NCA activators include:

tropillium tetrakis(pentafluorophenyl)borate;  
triphenylmethylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate;  
benzene (diazonium) tetrakis(pentafluorophenyl)borate;  
tropillium phenyltris(pentafluorophenyl)borate;  
15 triphenylmethylium phenyl-(trispentafluorophenyl)borate;  
benzene (diazonium) phenyl-tris(pentafluorophenyl)borate;  
tropillium tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorophenyl)borate;  
triphenylmethylium tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorophenyl)borate;  
benzene (diazonium) tetrakis(3,4,5-trifluorophenyl)borate;  
20 tropillium tetrakis(3,4,5-trifluorophenyl)borate;  
benzene (diazonium) tetrakis(3,4,5-trifluorophenyl)borate;  
tropillium tetrakis(3,4,5-trifluorophenyl)aluminate;  
triphenylmethylium tetrakis(3,4,5-trifluorophenyl)aluminate;  
benzene (diazonium) tetrakis(3,4,5-trifluorophenyl)aluminate;  
25 tropillium tetrakis(1,2,2-trifluoroethenyl)borate;  
triphenylmethylium tetrakis(1,2,2-trifluoroethenyl)borate;  
benzene (diazonium) tetrakis(1,2,2-trifluoroethenyl)borate;  
tropillium tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorophenyl)borate;  
triphenylmethylium tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorophenyl)borate; and  
30 benzene (diazonium) tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorophenyl)borate.

In the embodiment where the metallocene component metal ligands  
include halogen moieties (for example, bis-cyclopentadienyl zirconium dichloride,  
wherein the R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> groups in structures 1-3 are a halogen) which are not  
35 capable of ionizing abstraction under standard conditions, they can be converted  
via known alkylation reactions with organometallic compounds such as lithium or  
aluminum hydrides or alkyls, alkylalumoxanes, Grignard reagents, etc. See EP-A-  
0 500 944 and EP-A1-0 570 982 for *in situ* processes describing the reaction of  
alkyl aluminum compounds with dihalo-substituted metallocene compounds prior  
40 to or with the addition of activating anionic compounds. For example,

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-18-

triethylaluminum (TEAL) or MAO can be used to form the *in situ* reactive metallocene component.

5 In one embodiment of the catalyst system of the invention, the activator is associated with the fluorided support material to form a fluorided support composition. In another embodiment, the fluorided support material is associated with a metallocene to form a fluorided support composition. In yet another embodiment of the invention, the fluorided support is first associated with an activator, followed by association with a metallocene. In one embodiment, the 10 activator is a non-coordinating anion. In another embodiment, the activator is bound to the fluorided support, wherein the metallocene then associates with the support composition.

#### Support Composition

15 The catalyst systems used in the process of this invention are preferably supported using a porous particulate material, such as for example, talc, inorganic oxides, inorganic chlorides and resinous materials such as polyolefins or other polymeric compounds. In particular, the catalyst system is typically the resultant composition from contacting at least the metallocene component, the activator 20 component, and the support component.

Desirable support materials are porous inorganic oxide materials, which include those from the Periodic Table of Elements of Groups 2, 3, 4, 5, 13 or 14 25 metal oxides. Silica, alumina, silica-alumina, and mixtures thereof are particularly preferred. Other inorganic oxides that may be employed either alone or in combination with the silica, alumina or silica-alumina are magnesia, titania, zirconia, and the like.

30 In one embodiment, the support material is porous silica which has a surface area in the range of from 10 to 700 m<sup>2</sup>/g, a total pore volume in the range of from 0.1 to 4.0 cc/g and an average particle size in the range of from 10 to 500 μm. Desirably, the surface area is in the range of from 50 to 500 m<sup>2</sup>/g, the pore

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-19-

volume is in the range of from 0.5 to 3.5 cc/g and the average particle size is in the range of from 20 to 200  $\mu\text{m}$ . In yet another embodiment, the surface area is in the range of from 100 to 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , the pore volume is in the range of from 0.8 to 3.0 cc/g and the average particle size is in the range of from 30 to 100  $\mu\text{m}$ . The average pore size of typical porous support materials is in the range of from 10 to 1000 $\text{\AA}$ . Desirably, a support material is used that has an average pore diameter of from 50 to 500 $\text{\AA}$ , and from 75 to 350 $\text{\AA}$  in another embodiment. It may be desirable to dehydrate the silica at a temperature of from about 100°C to about 800°C anywhere from about 3 to about 24 hours.

In another embodiment of the support, the porous silica is fluorided by treatment with a fluorine compound prior to reacting the support with the metallocene or activator components. The fluorine compounds suitable for providing fluorine for the support are desirably inorganic fluorine containing compounds. Such inorganic fluorine containing compounds may be any compound containing a fluorine atom as long as it does not contain a carbon atom. Particularly desirable are inorganic fluorine containing compounds selected from the group consisting of  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{NbF}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SmF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{ReF}_6$ ,  $\text{GaF}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{ClF}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NHF}_2$  and  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Of these,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  are desirable embodiments.

Ammonium hexafluorosilicate and ammonium tetrafluoroborate fluorine compounds are typically solid particulates as are the silicon dioxide supports. A desirable method of treating the support with the fluorine compound is to dry mix the two components by simply blending at a concentration of from 0.01 to 10.0 millimole F/g of support, desirably in the range of from 0.05 to 6.0 millimole F/g of support, and most desirably in the range of from 0.1 to 3.0 millimole F/g of support. The fluorine compound can be dry mixed with the support either before or after charging to the vessel for dehydration or calcining the support. Accordingly, the fluorine concentration present on the support is in the range of from 0.6 to 3.5 wt% of support.

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-20-

Another method of treating the support with the fluorine compound is to dissolve the fluorine compound in a solvent, such as water, and then contact the support with the fluorine compound containing solution. When water is used and silica is the support, it is desirable to use a quantity of water which is less than the total pore volume of the support.

Dehydration or calcining of the silica is not necessary prior to reaction with the fluorine compound. Desirably, the reaction between the silica and fluorine compound is carried out at a temperature of from about 100°C to about 1000°C, and more desirably from about 200°C to about 600°C for about two to eight hours.

The metallocenes, activator and support material may be combined in any number of ways. Suitable support techniques are described in U.S. 5,972,823 and 5,643,847, and WO 00/12565.

Regardless of whether the metallocenes and their activator are separately precontacted or whether the metallocenes and activator are combined at once, the total volume of reaction solution applied to porous support is less than about 4 times the total pore volume of the porous support in one embodiment, less than about 3 times the total pore volume of the porous support in another embodiment, and in the range of from more than about 1 to less than about 2.5 times the total pore volume of the porous support in yet another embodiment. Procedures for measuring the total pore volume of porous support are well known in the art. The preferred method is described in 1 EXPERIMENTAL METHODS IN CATALYST RESEARCH 67-96 (Academic Press 1968).

Methods of supporting ionic catalysts comprising metallocene cations and noncoordinating anions are described in WO 91/09882, WO 94/03506, WO 96/04319 and in co-pending U.S.S.N. 09/339,128, filed June 24, 1999. The methods generally comprise either physical adsorption on traditional polymeric or

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-21-

inorganic supports that have been largely dehydrated and dehydroxylated, or using neutral anion precursors that are sufficiently strong Lewis acids to activate retained hydroxy groups in silica containing inorganic oxide or fluorided-modified supports such that the Lewis acid becomes bound to the support and a hydrogen of the hydroxy group is available to protonate the metallocene compounds.

The supported catalyst system may be used directly in polymerization or the catalyst system may be prepolymerized using methods well known in the art. For details regarding prepolymerization, see U.S. 4,923,833 and 4,921,825, EP 0 279 863 and EP 0 354 893.

#### **Polymerization Processes**

The metallocene supported catalyst composition is useful in coordination polymerization of unsaturated monomers conventionally known to be polymerizable under coordination polymerization conditions. Monomers suitable for the polymer of the invention include ethylene and C<sub>3</sub> to C<sub>12</sub>  $\alpha$ -olefins. Such conditions also are well known and include solution polymerization, slurry polymerization, and low pressure gas phase polymerization. The metallocene supported catalysts compositions of the present invention are thus particularly useful in the known operating modes employing fixed-bed, moving-bed, fluid-bed, or slurry processes conducted in single, series or parallel reactors.

The polymers of this invention are prepared in a multiple stage process wherein homopolymerization is conducted in each stage separately--in parallel in one embodiment or, in series in another embodiment. Each stage may take place either in the same reaction chamber or vessel, or in separate reaction chambers or vessels for each stage. In each stage, propylene is desirably homopolymerized with the same catalyst system but with a different concentration of chain termination agent in at least two of the stages. The catalyst system of the invention typically has an efficiency of from 10 to 35 kg polymer/g catalyst in one embodiment, and from 15 to 30 kg polymer/g catalyst in another embodiment.

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-22-

Examples of chain termination (or transfer) agents are those commonly used to terminate chain growth in Ziegler-Natta polymerization, a description of which can be found in *Ziegler-Natta Catalyst and Polymerization Hydrogen*; J. Boor (Academic Press, 1979). Hydrogen and diethyl zinc are examples of agents that are very effective in the control of polymer molecular weight in olefin polymerizations. Hydrogen is the preferred agent.

The concentration of chain termination agent in one stage is preferably sufficient to produce propylene homopolymer having a melt flow rate in the range of from 0.15 dg/min. to 4.0 dg/min, preferably from 0.2 dg/min to 2.0 dg/min, even more preferably from 0.2 dg/min to 1.0 dg/min and a molecular weight distribution (Mw/Mn) in the range from 1.8 to 2.5 and preferably from 1.8 to 2.3. The concentration of chain termination agent in a separate, either earlier or later stage, is preferably sufficient to produce homopolymer having a melt flow rate in the range of from 5 dg/min to 1000 dg/min, preferably from 20 dg/min to 200 dg/min and most preferably from 30 dg/min to 100 dg/min and a molecular weight distribution (Mw/Mn) in the range from 1.8 to 2.5 and preferably from 1.8 to 2.3. The homopolymer produced from each stage combines to form a final isotactic polypropylene homopolymer product having a MWD that is in the range of from 1.5 to 20.0 in one embodiment, from 1.7 to 20.0 in another embodiment, and from 1.7 to 7.0 in yet another embodiment, and from 1.7 to 5.0 in yet another embodiment.

The final homopolymer product comprises a reactor blend of the products prepared in the stages described above. Preferably the final product is comprised of from about 40% to about 80% product from the low melt flow rate stage and from about 20% to about 60% product from the high melt flow rate stage, more preferably from about 55% to about 65% product from the low melt flow rate stage and from about 35% to about 45% product from the high melt flow rate stage. The most desirable final melt flow rate is in the range of from about 0.2 to about 30 dg/min.

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-23-

Although an embodiment of this invention includes novel homopolymers with a unique combination of quite broad molecular weight distribution yet good physical properties and low extractables levels, it will be clear to persons skilled in the art that similarly unique combinations of properties will also be possible with copolymers, where controlled levels of comonomer(s) are additionally employed.

Individually, each stage may involve any process including gas, slurry or solution phase or high pressure autoclave processes. Preferably a slurry (bulk liquid propylene) polymerization process is used in each stage.

A slurry polymerization process generally uses pressures in the range of from about 1 to about 100 atmospheres (about 0.1 to about 10 MPa) or even greater and temperatures in the range of from -60°C to about 150°C. In a slurry polymerization, a suspension of solid, particulate polymer is formed in a liquid or supercritical polymerization medium to which propylene and comonomers and often hydrogen along with catalyst are added. The liquid employed in the polymerization medium can be, for example, an alkane or a cycloalkane. The medium employed should be liquid under the conditions of polymerization and relatively inert such as hexane and isobutane. In the preferred embodiment, propylene serves as the polymerization diluent and the polymerization is carried out using a pressure of from about 200 kPa to about 7,000 kPa at a temperature in the range of from about 50°C to about 120°C.

#### 25 **Polymer and Films**

The polymers of this invention are a reactor blend of isotactic homopolymers having differing weight average molecular weights such that the final isotactic polypropylene polymer has a molecular weight distribution that is in the range of from 1.5 to 20.0 in one embodiment, from 1.7 to 20.0 in another embodiment, from 1.7 to 7.0 in yet another embodiment, and in yet another embodiment from 1.7 to 5.0.

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-24-

The propylene homopolymers of this invention are particularly suitable for oriented film applications and preferably have a weight average molecular weight (MW) that is in the range of from about 140,000 to about 750,000 in one embodiment, and from about 150,000 to about 500,000 in another embodiment, and from about 200,000 to about 400,000 in yet another embodiment. These polymers have a melt flow rate (MFR) that is in the range of from about 0.2 dg/min to about 30 dg/min in one embodiment, from about 0.5 dg/min to about 20.0 dg/min in another embodiment, and from about 1.0 dg/min to about 10.0 dg/min in yet another embodiment. The melting point of the polymer is greater than about 145°C in one embodiment, and greater than about 150°C in another embodiment, and greater than about 155°C in yet another embodiment. Upper limits for melting point depend on the specific application and metallocene used but would typically not be higher than 180°C. The hexane extractables level (as measured by 21 CFR 177.1520(d)(3)(i)) of the final polymer product is less than 2.0 wt% in one embodiment, and less than 1.0 wt% in yet another embodiment, despite the broad MWD.

Due to the high reactivity of the catalyst system described herein the polymer and film of the present invention is also characterized in having a relatively low level of metal and ionic recoverables both prior to deashing and after deashing relative to prior art methods of making polymers and films. The aluminum and chlorine recoverables (combined) of the homopolymer of the invention range from less than 25 ppm in one embodiment, less than 15 ppm in another embodiment, and less than 10 ppm in yet another embodiment. In yet another embodiment, the aluminum and chlorine recoverables ranges from 10 ppm to 25 ppm.

The propylene homopolymers of this invention exhibit exceptional film orientability and the films exhibit a good balance of properties. Any film fabrication method may be used to prepare the oriented films of this invention. Typically, commercially desirable oriented polypropylene films are biaxially oriented sequentially or simultaneously. In one embodiment, the film is first

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-25-

longitudinally oriented and then oriented in the transverse direction, while simultaneous orientation processes are carried out in another embodiment. Two well known oriented film fabrication processes include the tenter frame process and the double bubble process.

5

We have found that the novel structure of the isotactic propylene homopolymers of this invention translates to distinct differences versus standard films made with today's Ziegler-Natta produced propylene polymers and compared with films produced in a single stage polymerization process designed to produce narrow molecular weight distribution. As discussed in more detail below, biaxial stretching studies show that the films of this invention have a substantially broader processability range and can be evenly stretched at lower temperature. Stretching studies at elevated temperatures on cast sheets along machine direction (MD) and transverse direction (TD) indicate that the films of this invention stretch easily without breaking at lower stretching temperatures when compared to Ziegler-Natta produced propylene polymers. This indicates a capability to operate at significantly higher line speeds on commercial tenter frame lines, while still making oriented films having good clarity, stiffness and barrier properties.

10

15

20

The final films of this invention may generally be of any thickness, however, preferably the thickness is in the range of from about 1-150 $\mu$ m, preferably 1-100  $\mu$ m, and more preferably, 1 to 75  $\mu$ m. There is no particular restriction with respect to draw ratio on film stretching, however, in one embodiment the draw ratio is from about 4 to about 10 fold for monoaxially oriented films and from about 4 to about 15 fold in the transverse direction in the case of biaxially oriented films. Machine direction (MD) and transverse direction (TD) stretching is preferably carried out at a temperature in the range of from about 70°C to about 200°C in one embodiment, from about 80°C to about 190°C in yet another embodiment. The films may be coextruded or laminated and/or may be single or multi-layered with the film of the invention comprising at least one component of the layers, typically the core layer.

25

30

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-26-

Additives may be included in the film polymers of this invention. Such additives and their use are generally well known in the art. These include those commonly employed with plastics such as heat stabilizers or antioxidants, neutralizers, slip agents, antiblock agents, pigments, antifogging agents, antistatic agents, clarifiers, nucleating agents, ultraviolet absorbers or light stabilizers, fillers and other additives in conventional amounts. Effective levels are known in the art and depend on the details of the base polymers, the fabrication mode and the end application. In addition, hydrogenated and/or petroleum hydrocarbon resins may be used as additives.

The film surfaces may be treated by any of the known methods such as corona or flame treatment. In addition standard film processing (e.g. annealing) and converting operations may be adopted to transform the film at the line into usable products.

#### **Test Methods**

*Film Preparation.* Films were prepared on TM Long stretching apparatus. MD x TD stretching ratio=6x6; preheat time 27 sec. Stretching temperature was 154°C for all samples. Film thickness determined using a profilometer; Haze measured per ASTM D 1003; Gloss per ASTM D 2457; WVTR (water vapor transmission rate) per ASTM F 372; Tensile properties and 1% secant modulus by ASTM D 882.

*Molecular Weight and Distribution.* Molecular weights and molecular weight distribution (Mw/Mn) was determined using Gel Permeation Chromatography.

*Melting Temperature.* The melting temperature and crystallization temperature were determined from peak temperatures from differential scanning calorimeter (DSC) runs at 10°C/min. heating and cooling rates.

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-27-

*Melt Flow Rate.* MFR was determined via the method of ASTM D 1238-95 Condition L.

5 *Heat Deflection Temperature.* The HDT was determined by the method of ISO 75-2/Be.

10 *Recoverable Compliance.* This is measured using a Rheometric Stress Rheometer. Polymer is melted at 230°C,  $1 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup> stress for 180 seconds. Then the stress is released to zero to allow the polymer to recover the deformation. The recoverable compliance is the strain normalized by the stress recovery.

15 *<sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance.* Characterization by NMR is accomplished as described in *Polymer Sequence Determination by <sup>13</sup>C NMR Method*, by J.C. Randall (1977). The instrument used is a Varian Unity Plus 300, calibrated using a mixture of 1,2,4-Trichlorobenzene and deuterobenzene. Only the CH<sub>2</sub> region of the spectrum was used for calculating the diads, triads, and pentads.

20 *Deashing.* The process of deashing or washing the polymer is performed after the polymerization process on ambient temperature granules or beads of the homopolymer. The granules are washed in a counter current with a solvent such as an alcohol, for example isobutanol (2-methyl-1-propanol), and liquid propylene at a temperature of from 25°C to 80°C, either in a mixture or alone.

25 *Metal and Ionic Recoverables Determination.* The metals were measured using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) (Jobin-Yvon Emission Division of Instrument S.A., Model JY138 Ultrace), while chloride and silicon ions were determined using X-Ray Fluorescence (XRF) (Philips X-Ray Analytical Co, Model PW1404). The instruments are calibrated by determining the intensities of a series of known concentration standards and fitting those values to a calibration curve. For ICP-AES, the samples to be  
30 measured were first ashed, then dissolved in an appropriate acidic solution,

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-28-

followed by appropriate dilution to fall within the standard calibration curve. For XRF, compression molded plaques were prepared for Cl and Si determination.

*Xylene Solubles.* Xylene solubles were determined by 21 CFR 177.1520 (d)(4)(i).

#### EXAMPLES

Embodiments of the polypropylene consistent with this invention are exemplified in the example descriptions below. Each example of the invention is numbered and labeled as EX1, EX2, and so forth. Comparative examples showing polypropylene made by prior art techniques are labeled as C1, C2, and so forth. The examples below are exemplary and are by no means intended to be limiting of the present invention.

*Preparation of Fluorided Silica.* 48.5 grams of SiO<sub>2</sub> (Grace Davison, a subsidiary of W. R. Grace Co., Conn.) as Sylopol<sup>®</sup>952 ("952 silica gel") having a N<sub>2</sub> pore volume 1.63cc/g and a surface area of 312m<sup>2</sup>/g, was dry mixed with 1.5 grams ammonium hexafluorosilicate (Aldrich Chemical Company, Milwaukee WI). The ammonium hexafluorosilicate added corresponds to 1.05 millimole F per gram silica gel. The mixture was transferred to a 5 cm ID by 50 cm vycor glass tube having a medium frit plug 3.8 cm from one end. The tube was inserted into a tube furnace and flow of N<sub>2</sub> (220 cc/min) was passed up through the frit to fluidize the silica bed. The furnace was heated according to the following schedule:

Raise the temperature from 25 to 150°C over 5 hours  
Hold the temperature at 150°C for 4 hours  
Raise the temperature from 150 to 500°C over 2 hours  
Hold the temperature at 500°C for 4 hours  
Heat off and allow to cool under N<sub>2</sub>

When cool, the fluorided silica was stored under N<sub>2</sub>.

*Preparation of Catalyst used for Examples.* In a nitrogen purged glove box, 394.32 grams of fluorided silica was massed and placed in a 3-neck 4L reactor equipped with an overhead stirrer. 2L of dry toluene was added and the mixture was vigorously stirred. 27.6 ml of N,N-diethyl aniline was added via syringe.  
5 86.0 grams of tris(perfluorophenyl)boron was added as a solid. The mixture was stirred for 1 hour. 5.99 grams of Dimethylsilylbis(2-methyl-4-phenyl indenyl)zirconium dimethyl was added and the mixture was stirred for 2 hours. The solvent was decanted and the solid was vacuum dried overnight. Yield: 423 grams. Catalyst loading was found to be 0.02 mmol of transition metal per gram  
10 of finished catalyst.

*Example 1.* The finished catalyst composition was oil slurried with Drakeol™ white mineral oil (Witco Chemical) for ease of addition to the reactor. The procedure for polymerizing Example 1 was as follows. The polymerization was  
15 conducted in a pilot scale, two reactor, continuous, stirred tank, bulk liquid-phase process. The reactors were equipped with jackets for removing the heat of polymerization. The reactors were equipped with jackets for removing the heat of polymerization. The reactor temperature was set at 74°C in the first reactor and 68°C in the second reactor. Catalyst was fed at a rate of 1.4 g/hr. TEAL (1 wt%  
20 in hexane) was used as a scavenger at a rate of 4.1 cc/min. The catalyst system prepared above was fed as a 10% slurry in mineral oil and was flushed into the reactor with propylene. Propylene monomer was fed to the first reactor at a rate of 79 kg/hr and to the second reactor at a rate of 32 kg/hr. Hydrogen was added for molecular weight control at 1250 mppm in the first reactor and 1500 mppm in  
25 the second reactor. Reactor residence time was about 2.5 hours in the first reactor and about 1.9 hours in the second reactor. Polymer production rates were about 29 kg/hr in the first reactor and 14 kg/hr in the second reactor. The polymerized granular product was subsequently washed with liquid propylene fed to the extractor at 45 kg/hr flow rate. Polymer was discharged from the reactors as  
30 granular product having a MFR of 2.3 dg/min. 68% of the final polymer product was derived from the first stage and 32% of the final polymer product was derived from the second stage.

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-30-

5 *Example 2.* Example 2 was prepared in similar fashion as described above for Example 1. The procedure for polymerizing Example 2 was the same as for Example 1 except that propylene monomer was fed to the first reactor at a rate of 79 kg/hr and to the second reactor at a rate of 32 kg/hr, hydrogen was added at 700 mppm in the first reactor and 3050 mppm in the second reactor, reactor residence time was about 2.5 hours in the first reactor and about 1.9 hours in the second reactor, and polymer production rates were about 16 kg/hr in the first reactor and 14 kg/hr in the second reactor. Polymer was discharged from the reactors as granular product having a MFR of 4.1 dg/min. 52% of the final polymer product was derived from the first stage and 48% of the final polymer product was derived from the second stage.

15 *Example 3.* Example 3 was prepared in similar fashion as described above for Example 2. The procedure for polymerizing Example 3 was the same as for Example 2 except that propylene monomer was fed to the first reactor at a rate of 68 kg/hr and to the second reactor at a rate of 75 kg/hr, hydrogen was added at 500 mppm in the first reactor and 5000 mppm in the second reactor, reactor residence time was about 3.0 hours in the first reactor and about 1.4 hours in the second reactor, and polymer production rates were about 20 kg/hr in the first reactor and 14 kg/hr in the second reactor. Polymer was discharged from the reactors as granular product having a MFR of 4.5 dg/min. 60% of the final polymer product was derived from the first stage and 40% of the final polymer product was derived from the second stage.

25 *Example 4.* Example 4 was prepared in similar fashion as described above for Example 3. The procedure for polymerizing Example 4 was the same as for Example 3 except that propylene monomer was fed to the first reactor at a rate of 68 kg/hr and to the second reactor at a rate of 75 kg/hr, hydrogen was added at 450 mppm in the first reactor and 5600 mppm in the second reactor, reactor residence time was about 3.0 hours in the first reactor and about 1.4 hours in the second reactor, and polymer production rates were about 18 kg/hr in the first

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-31-

reactor and 12 kg/hr in the second reactor. Polymer was discharged from the reactors as granular product having a MFR of 4.1 dg/min. 60% of the final polymer product was derived from the first stage and 40% of the final polymer product was derived from the second stage.

5

*Example 5.* Example 5 was prepared in similar fashion as described above for Example 4. The procedure for polymerizing Example 5 was the same as for Example 4 except that propylene monomer was fed to the first reactor at a rate of 68 kg/hr and to the second reactor at a rate of 75 kg/hr, hydrogen was added at 550 mppm in the first reactor and 5500 mppm in the second reactor, reactor residence time was about 3.0 hours in the first reactor and about 1.6 hours in the second reactor, and polymer production rates were about 21 kg/hr in the first reactor and 15 kg/hr in the second reactor. Polymer was discharged from the reactors as granular product having a MFR of 5.5 dg/min. 58% of the final polymer product was derived from the first stage and 42% of the final polymer product was derived from the second stage.

10

15

*Example 6.* Example 6 was prepared in similar fashion as described above for Example 5. The procedure for polymerizing Example 6 was the same as for Example 5 except that propylene monomer was fed to the first reactor at a rate of 68 kg/hr and to the second reactor at a rate of 75 kg/hr, hydrogen was added at 600 mppm in the first reactor and 5500 mppm in the second reactor, reactor residence time was about 3.0 hours in the first reactor and about 1.4 hours in the second reactor, and polymer production rates were about 21 kg/hr in the first reactor and 15 kg/hr in the second reactor. Polymer was discharged from the reactors as granular product without the subsequent liquid propylene washing step having a MFR of 5.1 dg/min. 58% of the final polymer product was derived from the first stage and 42% of the final polymer product was derived from the second stage.

20

25

30

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-32-

*Comparative Example 1.* This polypropylene is a commercially available resin sold by ExxonMobil Chemical Co. (Houston, TX), and is catalyzed using Ziegler-Natta catalyst and a DEAC (diethylaluminumchloride) cocatalyst.

5 *Comparative Example 2.* The preparation of Comparative Example 2 was the same as described in WO 9958587 Sample B.

10 *Comparative Example 3.* This polypropylene is a commercially available resin sold by ExxonMobil Chemical Co. (Houston, TX), and is catalyzed using magnesium supported Ziegler-Natta catalyst and an alkoxysilane electron donor.

15 *Comparative Example 4.* The polypropylene is a commercially available resin sold by ExxonMobil Chemical Company (Houston TX), and is catalyzed using Ziegler-Natta catalyst and a DEAC (diethylaluminum chloride) cocatalyst.

#### Discussion of Examples

20 In a preferred embodiment, the homopolymer of the invention is homopolymerized with high molecular weight in one stage and lower molecular weight in a second stage to yield a polymer having a broad molecular weight distribution, as shown in Tables 1 and 2. In one embodiment, the MWD of the homopolymer is from 1.7 to 7.0, and from 1.7 to 5.0 in another embodiment. This relatively, broad MWD range results in an advantageously high recoverable compliance and heat deflection temperature (HDT) as shown in Table 2. Specifically, the recoverable compliance, which is a measure of the elasticity of the finished polymer, is comparable or higher for EX3, EX4, and EX5 than the value for C1. Further, the HDT values for all of the invention examples (EX1, and EX3-5) are significantly higher than the HDT value of C1. This leads to advantageously properties for oriented films.

30 The homopolymer of the present invention also has an advantageously low level of metals and conductive ions relative to comparative examples. In particular, it is advantageous to eliminate such ions as  $Al^{3+}$  and  $Cl^{-}$ , or metals of

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-33-

aluminum and other chlorine species from the homopolymer. In Table 3, EX6 has lower recoverables value for the Al and Cl ions than that for the comparative examples. Even when compared to C4 in Table 3, which has been deashed or washed, an embodiment of the polymer of the invention in EX6 has a low level of metals and conductive ions. This is advantageous for capacitor film applications and other applications requiring a low level of electrical conductivity, or high electrical resistance.

An attribute of the propylene homopolymers of the present invention is the low metal residues, which makes the homopolymer of the invention advantageous for use in applications that have stringent cleanliness requirements such as capacitor film applications. These properties exist in part due to the lower level of catalyst and activator that is required to perform the polymerization relative to other known catalysts. For example, Table 3 shown that the activity of one embodiment of the metallocene catalyst system of the invention is 24 kg/g, which is higher than other metallocenes, which range from 7 to 14 kg/g. Although the Ziegler-Natta catalysts may have a higher activity, they also have a much higher level of metals and ions present in the final polypropylene except silicon coming from the silica support of the metallocene catalyst system. This attribute makes the polypropylene of the present invention ideal for low conductivity applications. Specifically, the polypropylene can be used a dielectric material in capacitors.

The HDT at 0.45 MPa values of the homopolymer of the invention range from 90 to 110°C in one embodiment, and from 95 to 105°C in another embodiment. The aluminum and chlorine recoverables of the homopolymer of the invention range from less than 25 ppm in one embodiment, less than 20 ppm in another embodiment, and less than 15 ppm in yet another embodiment. In yet another embodiment, the aluminum and chlorine recoverables ranges from 15 ppm to 25 ppm. The NMR detectable pentads for the polypropylene of the invention was greater than 93 mol% in one embodiment. Finally, the recoverables compliance ranges from 1.0 to 5.0 Pa<sup>-1</sup> × 10<sup>-4</sup> in one embodiment.

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-34-

While the present invention has been described and illustrated by reference to particular embodiments, those of ordinary skill in the art will appreciate that the invention lends itself to many different variations not illustrated herein. For these reasons, then, reference should be made solely to  
5 the appended claims for purposes of determining the true scope of the present invention.

All priority documents are herein fully incorporated by reference for all jurisdictions in which such incorporation is permitted. Further, all documents  
10 cited herein, including testing procedures, are herein fully incorporated by reference for all jurisdictions in which such incorporation is permitted.

TABLE 1. Polypropylene homopolymer production data.

Sample	Process					Product	
	Temperature R1/R2 (°C) <sup>1</sup>	H <sub>2</sub> , R1/R2 (mppm)	Residence Time (hrs)	Production Rate (kg/hr)	Production Split, R1/R2 (%)	MFR R1/R2/final (dg/min)	
EX1	74/68	1250/1500	2.5/1.9	43	68/32	3.4/3.3/2.3	
EX2	74/68	700/3050	2.5/1.9	30	52/48	0.7/4.2/4.1	
EX3	74/68	500/5000	3/1.4	34	60/40	0.3/3.9/4.5	
EX4	74/68	450/5600	3/1.4	30	60/40	0.3/3.1/4.1	
EX5	74/68	550/5500	3/1.6	36	58/42	0.7/8.7/5.5	
EX6	74/68	600/5500	3/1.4	36	58/42	0.5/4.9/6.1	

1. R1 is reactor 1 or the first reactor, and R2 is reactor 2 or the second reactor. "Final" is the final polypropylene homopolymer.

TABLE 2. Physical properties of the polypropylene homopolymers from Table 1, and a comparative example.

Property	C1	EX1	EX2	EX3	EX4	EX5
MFR (dg/min)	2.8	2	2.5	1.6	1.2	2.3
Xylene Solubles (wt%)	3.8	<1	<1	<1	<1	<1
Heptane Insolubles (wt%)	95	96.7	-	94.1	93.5	92.6
HDT @ 0.45 MPa (°C)	82	98	-	97	99	98
Recoverable Compliance (Pa <sup>-1</sup> x 10 <sup>4</sup> )	4.5	1.5	2.8	4.9	4.7	4.2
<b>GPC data</b>						
Mn (x10 <sup>3</sup> )	58	136	90	87	70	80
Mw (x10 <sup>3</sup> )	310	283	280	307	329	279
Mz (x10 <sup>3</sup> )	933	473	563	643	703	561
Mw/Mn	5.3	2.1	3.1	3.5	4.7	3.5
Mz/Mw	3.0	1.7	2.0	2.1	2.1	2.0
<b><sup>13</sup>C NMR Data</b>						
Pentads (mol%)	90.6	93.3	-	93.3	93.4	93.2
Triads (mole%)	94.6	97.4	-	97.1	97.7	97.1
Diads (mole %)	96.1	98.4	-	98.2	98.4	98.2

TABLE 3. Comparative metallic and conductive ion residues in polypropylene homopolymers.

Element (ppm)	EX5 <sup>1</sup>	EX6 <sup>2</sup>	C1 <sup>1</sup>	C2 <sup>1</sup>	C3 <sup>2</sup>	C4 <sup>1</sup>
Ti	0	0	5	0	0	3
Al	4	10	15	9	25	9
Cl	2	2	15	2	19	7
Mg	0	0	0	0	3	0
Zr	0	0	0	0	0	0
Si	47	43	0	0	0	0
<b>Catalyst Efficiency (kg polymer/ g catalyst)</b>						
	24	24	10	14	45	10

1. All values after washing.
2. All values prior to washing.

TABLE 4. Comparison of biaxially oriented polypropylene film properties.

Film Property	EX1	EX2	EX3	EX4	EX5	C1
MFR (dg/min)	2.0	2.5	1.6	1.2	2.3	2.8
Thickness (µm)	15	15	15	15	18	18
Haze (%)	0.3	0.4	0.5	0.4	0.3	0.3
Gloss @45°	94	93	93	94	94	95
WVTR (@m2/day per 25.4 µm)	5.5	5.5	5.3	5.6	5.8	8.4
1% Sec. Modulus (MPa) MD/TD	2459/2440	2477/2773	2742/2473	2587/2634	2759/2641	2798/2845
Tensile Strength (MPa) MD/TD						
@ Yield	62/76	71/67	62/67	60/69	79/73	61/68
@ Break	190/231	184/152	166/158	228/208	195/215	209/175
Elongation (%) MD/TD						
@ Yield	6.1/6.6	5.7/6.3	5.1/6.3	6.3/6.4	6.7/6.5	4.8/4.7
@ Break	65/61	57/32	33/24	82/66	53/64	78/37
Shrinkage @ 135°C, 180 Sec (%) MD/TD	22/23	20/21	20/19	19/22	18/19	19/19

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-39-

**Claims**

We claim:

- 5 1. An isotactic polypropylene homopolymer having an aluminum and chlorine recoverables value of less than 25 ppm and a xylene solubles of less than 1 wt% relative to the total weight of the polymer.
- 10 2. The homopolymer of Claim 1, wherein the aluminum and chlorine recoverables value is less than 15 ppm.
3. The homopolymer of Claim 1, wherein the aluminum and chlorine recoverables value is less than 10 ppm.
- 15 4. The homopolymer of Claim 1, wherein the homopolymer has a heat deflection temperature at 0.45 MPa of from 90°C to 110°C.
5. The homopolymer of Claim 1, wherein the homopolymer has a heat deflection temperature at 0.45 MPa of from 95°C to 105°C.
- 20 6. The homopolymer of Claim 1, wherein the MWD of the homopolymer is from 1.7 to 5.0.
7. The homopolymer of Claim 1, wherein the MWD of the homopolymer is from 1.7 to 7.0.
- 25 8. An isotactic polypropylene homopolymer having at least a 93 mol% <sup>13</sup>C NMR detectable pentad content, and having an aluminum and chlorine recoverables value of less than 25 ppm.
- 30 9. The homopolymer of Claim 8, wherein the aluminum and chlorine recoverables value is less than 15 ppm.

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-40-

10. The homopolymer of Claim 8, wherein the aluminum and chlorine recoverables value is less than 10 ppm.
- 5 11. The homopolymer of Claim 8, wherein the homopolymer has a heat deflection temperature at 0.45 MPa of from 90°C to 110°C.
12. The homopolymer of Claim 8, wherein the homopolymer has a heat deflection temperature at 0.45 MPa of from 95°C to 105°C.
- 10 13. The homopolymer of Claim 8, wherein the MWD of the homopolymer is from 1.7 to 5.0.
14. The homopolymer of Claim 8, wherein the MWD of the homopolymer is from 1.7 to 7.0.
- 15 15. A polypropylene film comprising isotactic polypropylene homopolymer having an aluminum and chlorine recoverables value of less than 25 ppm and xylene solubles of less than 1 wt% relative to the total weight of the homopolymer.
- 20 16. The film of Claim 15, wherein the aluminum and chlorine recoverables value is less than 15 ppm.
17. The film of Claim 15, wherein the aluminum and chlorine recoverables value is less than 10 ppm.
- 25 18. The film of Claim 15, wherein the homopolymer has a heat deflection temperature at 0.45 MPa of from 90°C to 110°C.
- 30 19. The film of Claim 15, wherein the homopolymer has a heat deflection temperature at 0.45 MPa of from 95°C to 105°C.

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-41-

20. The film of Claim 15, further having a MWD of from 1.7 to 5.0.
- 21 The film of Claim 15, further having a MWD of from 1.7 to 7.0.
- 5 22. The film of Claim 15, further having a xylene solubles of less than 1 wt% relative to the total weight of the homopolymer.
23. The film of Claim 15, wherein the film is a dielectric material in a capacitor.
- 10 24. A two-step process for producing isotactic polypropylene homopolymer, said process comprising the steps of:
- 15 (a) first, polymerizing propylene in the presence of a metallocene, an activator compound, and a first concentration of chain transfer agent sufficient to produce a first propylene homopolymer;
- 20 (b) second, polymerizing propylene in the presence of the first propylene homopolymer, and also in the presence of a second concentration of chain transfer agent sufficient to produce the isotactic polypropylene having an aluminum and chlorine recoverables value of less than 25 ppm; and
- 25 (c) recovering isotactic polypropylene.
- 25 25. The process of Claim 24, wherein the aluminum and chlorine recoverables value is less than 15 ppm.
- 30 26. The process of Claim 24, wherein the aluminum and chlorine recoverables value is less than 10 ppm.

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-42-

27. The process of Claim 24, wherein the homopolymer has a heat deflection temperature at 0.45 MPa of from 90°C to 110°C.
28. The process of Claim 24, wherein the homopolymer has a heat deflection temperature at 0.45 MPa of from 95°C to 105°C.
29. The process of Claim 24, wherein the first polypropylene homopolymer has an MWD in the range from 0.3 to 3.5.
30. The process of Claim 24, further having a xylene solubles of less than 1 wt% relative to the total weight of the homopolymer.
31. The process of Claim 24, wherein the metallocene is a single metallocene.
32. The process of Claim 24, wherein the single metallocene is present in step (b).
33. The process of Claim 23, wherein the activator compound is a highly fluorinated trisarylboron compound.
34. The process of Claim 33, wherein the activator compound is selected from the group consisting of trisperfluorophenylboron, tris(3,5-di(trifluoromethyl)phenyl)boron, tris(di-*t*-butylmethylsilyl)perfluorophenylboron, and mixtures thereof.
35. A two-step process for producing isotactic polypropylene homopolymer, said process comprising the steps of:
- (a) first, polymerizing propylene in the presence of a metallocene, a highly fluorinated trisarylboron activator compound, and a first concentration of chain transfer agent sufficient to produce a first propylene homopolymer;

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-43-

- 5 (b) second, polymerizing propylene in the presence of the first propylene homopolymer, and also in the presence of a second concentration of chain transfer agent sufficient to produce the isotactic polypropylene having an aluminum and chlorine recoverables value of less than 25 ppm; and
- (c) recovering isotactic polypropylene.
- 10 36. The process of Claim 35, wherein the aluminum and chlorine recoverables value is less than 15 ppm.
37. The process of Claim 35, wherein the aluminum and chlorine recoverables value is less than 10 ppm.
- 15 38. The process of Claim 35, wherein the homopolymer has a heat deflection temperature at 0.45 MPa of from 90°C to 110°C.
- 20 39. The process of Claim 35, wherein the homopolymer has a heat deflection temperature at 0.45 MPa of from 95°C to 105°C.
40. The process of Claim 35, wherein the first polypropylene homopolymer has an MWD in the range from 0.3 to 3.5.
- 25 41. The process of Claim 35, further having a xylene solubles of less than 1 wt% relative to the total weight of the homopolymer.
42. The process of Claim 35, wherein the metallocene is a single metallocene.
- 30 43. The process of Claim 35, wherein the single metallocene is present in step (b).

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-44-

44. The process of Claim 35, wherein the activator compound is selected from the group consisting of tris(perfluorophenyl)boron, tris(3,5-di(trifluoromethyl)phenyl)boron, tris(di-*t*-butylmethylsilyl)perfluorophenylboron, and mixtures thereof.
- 5
45. The process of Claim 35, wherein the isotactic polypropylene is washed.
46. A polypropylene polymer made by contacting  $\alpha$ -olefin monomers in the presence of a metallocene catalyst system comprising at least one bridged 2,4 di-substituted metallocene and at least one non-coordinating anion activator supported on a fluorided support composition.
- 10
47. The polymer of Claim 46, wherein the polymer is isotactic.
48. The polymer of Claim 46, wherein the polymer is a homopolymer of propylene derived units.
- 15
49. The polymer of Claim 46, wherein the aluminum and chlorine recoverables value is less than 15 ppm.
- 20
50. The polymer of Claim 46, wherein the aluminum and chlorine recoverables value is less than 10 ppm.
51. The polymer of Claim 46, wherein the homopolymer has a heat deflection temperature at 0.45 MPa of from 90°C to 110°C.
- 25
52. The polymer of Claim 46, wherein the homopolymer has a heat deflection temperature at 0.45 MPa of from 95°C to 105°C.
53. The polymer of Claim 46, wherein the MWD of the homopolymer is from 1.7 to 5.0.
- 30

WO 02/16455

PCT/US01/26191

-45-

54. The polymer of Claim 46, wherein the at least one metallocene is a bridged 4-phenyl indenyl metallocene.
54. The polymer of Claim 46, wherein the MWD of the homopolymer is from 1.7 to 7.0.
- 5

## 【手続補正書】

【提出日】平成14年9月11日(2002.9.11)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーの総重量に対して10ppm未満のアルミニウム及び塩素の回収可能分値並びに1重量%未満のキシレン可溶分を有するアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項2】

0.45MPaにおける90乃至110の加熱撓み温度を有する、請求項1に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項3】

0.45MPaにおける95乃至105の加熱撓み温度を有する、請求項1に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項4】

分子量分布が1.7乃至5.0である、請求項1に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項5】

分子量分布が1.7乃至7.0である、請求項1に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項6】

少なくとも93モル%の $^{13}\text{C}$  NMRで検知可能なペンタド含量を有し、かつ10ppm未満のアルミニウム及び塩素の回収可能分値を有するアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項7】

0.45MPaにおける90乃至110の加熱撓み温度を有する、請求項8に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項8】

0.45MPaにおける95乃至105の加熱撓み温度を有する、請求項8に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項9】

分子量分布が1.7乃至5.0である、請求項8に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項10】

分子量分布が1.7乃至7.0である、請求項8に記載のアイソタクチックポリプロピレンホモポリマー。

## 【請求項11】

アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーの総重量に対して10ppm未満のアルミニウム及び塩素の回収可能分値並びに1重量%未満のキシレン可溶分を有するアイソタクチックポリプロピレンホモポリマーを含有するポリプロピレンフィルム。

## 【請求項12】

前記アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーが0.45MPaにおける90乃至110の加熱撓み温度を有する、請求項15に記載のポリプロピレンフィルム。

## 【請求項13】

前記アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーが0.45MPaにおける95乃至105の加熱撓み温度を有する、請求項15に記載のポリプロピレンフィルム。

## 【請求項 14】

1.7乃至5.0の分子量分布を有する、請求項15に記載のポリプロピレンフィルム。

## 【請求項 15】

1.7乃至7.0の分子量分布を有する、請求項15に記載のポリプロピレンフィルム。

## 【請求項 16】

アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーの総重量に対して1重量%未満のキシレン可溶分をさらに有する、請求項15に記載のポリプロピレンフィルム。

## 【請求項 17】

コンデンサーにおける誘電体である、請求項15に記載のポリプロピレンフィルム。

## 【請求項 18】

(a)最初に、メタロセン、活性剤化合物、及び第一のプロピレンホモポリマーを生成するのに十分な第一の濃度の連鎖移動剤の存在下でプロピレンを重合する工程、

(b)二番目に、第一のプロピレンホモポリマーの存在下、及び10ppm未満のアルミニウム及び塩素の回収可能分値を有するアイソタクチックポリプロピレンを生成するのに十分な第二の濃度の連鎖移動剤の存在下でプロピレンを重合する工程、並びに

(c)アイソタクチックポリプロピレンを回収する工程

を含む、アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーを製造する二工程方法。

## 【請求項 19】

前記アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーが0.45MPaにおける90乃至110の加熱撓み温度を有する、請求項24に記載の二工程方法。

## 【請求項 20】

前記アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーが0.45MPaにおける95乃至105の加熱撓み温度を有する、請求項24に記載の二工程方法。

## 【請求項 21】

アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーが0.3乃至3.5の分子量分布を有する、請求項24に記載の二工程方法。

## 【請求項 22】

アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーの総重量に対して1重量%未満のキシレン可溶分をさらに有する、請求項24に記載の二工程方法。

## 【請求項 23】

メタロセンが単一のメタロセンである、請求項24に記載の二工程方法。

## 【請求項 24】

単一のメタロセンが工程(b)に存在する、請求項24に記載の二工程方法。

## 【請求項 25】

活性剤化合物が高度に弗素化されたトリスアリアル硼素化合物である、請求項23に記載の二工程方法。

## 【請求項 26】

活性剤化合物が、トリスパーフルオロフェニル硼素、トリス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)硼素、トリス(ジ-t-ブチルメチルシリル)パーフルオロフェニル硼素及びそれらの混合物から成る群から選ばれる、請求項33に記載の二工程方法。

## 【請求項 27】

(a)最初に、メタロセン、高度に弗素化されたトリスアリアル硼素活性剤化合物、及び第一のプロピレンホモポリマーを生成するのに十分な第一の濃度の連鎖移動剤の存在下でプロピレンを重合する工程、

(b)二番目に、第一のプロピレンホモポリマーの存在下、及び10ppm未満のアルミニウム及び塩素の回収可能分値を有するアイソタクチックポリプロピレンを生成するのに十分な第二の濃度の連鎖移動剤の存在下でプロピレンを重合する工程、並びに

(c)アイソタクチックポリプロピレンを回収する工程

を含む、アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーを製造する二工程方法。

## 【請求項 28】

前記アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーが0.45 MPaにおける90乃至110の加熱撈み温度を有する、請求項35に記載の二工程方法。

【請求項29】

前記アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーが0.45 MPaにおける95乃至105の加熱撈み温度を有する、請求項35に記載の二工程方法。

【請求項30】

第一のポリプロピレンホモポリマーが0.3乃至3.5の分子量分布を有する、請求項35に記載の二工程方法。

【請求項31】

アイソタクチックポリプロピレンホモポリマーの総重量に対して1重量%未満のキシレン可溶分をさらに有する、請求項35に記載の二工程方法。

【請求項32】

メタロセンが単一のメタロセンである、請求項35に記載の二工程方法。

【請求項33】

単一のメタロセンが工程(b)に存在する、請求項35に記載の二工程方法。

【請求項34】

活性剤化合物が、トリスパーフルオロフェニル硼素、トリス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)硼素、トリス(ジ-t-ブチルメチルシリル)パーフルオロフェニル硼素及びそれらの混合物から成る群から選択される、請求項35に記載の二工程方法。

【請求項35】

アイソタクチックポリプロピレンが洗滌されている、請求項35に記載の二工程方法。

【請求項36】

弗化物化された支持体組成物に担持されている、少なくとも1つの架橋された2,4-二置換されたメタロセン及び少なくとも1つの非配位アニオン活性剤を含有するメタロセン触媒系の存在下で、 $\alpha$ -オレフィンモノマーを接触させることにより製造されるポリプロピレンポリマー。

【請求項37】

アイソタクチックである、請求項46に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項38】

プロピレンから誘導された単位のホモポリマーである、請求項46に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項39】

アルミニウム及び塩素回収可能分値が15 ppm未満である、請求項46に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項40】

アルミニウム及び塩素回収可能分値が10 ppm未満である、請求項46に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項41】

前記ホモポリマーが、0.45 MPaにおける90乃至110の加熱撈み温度を有する、請求項46に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項42】

前記ホモポリマーが、0.45 MPaにおける95乃至105の加熱撈み温度を有する、請求項46に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項43】

前記ホモポリマーの分子量分布が1.7乃至5.0である、請求項46に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項44】

少なくとも1つのメタロセンが、架橋された4-フェニルインデニルメタロセンである、請求項46に記載のポリプロピレンポリマー。

【請求項45】

前記ホモポリマーの分子量分布が1.7乃至7.0である、請求項46に記載のポリプロピレンポリマー。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/26191
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F297/08 C08F110/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 58587 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 18 November 1999 (1999-11-18) cited in the application the whole document	1-54
X A	WO 00 26266 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 11 May 2000 (2000-05-11) page 15, line 2 - line 31; claim 4; examples	1-14, 46-54 33,34
X	EP 0 692 505 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 17 January 1996 (1996-01-17) page 8, line 58 -page 9, line 3 page 10, line 46 - line 52; claims; examples	24-54
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
*E* earlier document but published on or after the international filing date		*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification)		*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 19 December 2001		Date of mailing of the international search report 03/01/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 341-2340, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kaumann, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inte Application No PCT/US 01/26191
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 770 587 A (HOECHST AG) 2 May 1997 (1997-05-02) examples -----	1-14, 46-54
X	US 5 532 325 A (OKA TAKAHIRO ET AL) 2 July 1996 (1996-07-02) claims; tables -----	1-14
P,X	WO 01 32757 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 10 May 2001 (2001-05-10) the whole document -----	1,46

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 01/26191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9958587	A	18-11-1999	CN 1303400 T	11-07-2001
			EP 1078009 A1	28-02-2001
			WO 9958587 A1	18-11-1999
			US 6207750 B1	27-03-2001
			US 6306960 B1	23-10-2001
WO 0026266	A	11-05-2000	US 6143686 A	07-11-2000
			EP 1127082 A1	29-08-2001
			WO 0026266 A1	11-05-2000
EP 0692505	A	17-01-1996	JP 8027237 A	30-01-1996
			DE 69501524 D1	05-03-1998
			DE 69501524 T2	14-05-1998
			EP 0692505 A2	17-01-1996
			US 5623022 A	22-04-1997
EP 0770587	A	02-05-1997	AT 158800 T	15-10-1997
			AU 651914 B2	04-08-1994
			AU 2972692 A	03-06-1993
			CA 2084015 A1	31-05-1993
			DE 59208944 D1	06-11-1997
			EP 0545303 A1	09-06-1993
			EP 0770587 A2	02-05-1997
			ES 2108072 T3	16-12-1997
			JP 7258321 A	09-10-1995
			KR 261362 B1	01-07-2000
			RU 2111211 C1	20-05-1998
			US 5374752 A	20-12-1994
			US 5932669 A	03-08-1999
			US 5830821 A	03-11-1998
			US 5328969 A	12-07-1994
ZA 9209214 A	26-05-1993			
US 5532325	A	02-07-1996	JP 1254706 A	11-10-1989
			JP 2019762 C	19-02-1996
			JP 7039446 B	01-05-1995
			CA 1316629 A1	20-04-1993
WO 0132757	A	10-05-2001	US 6174930 B1	16-01-2001
			US 6306960 B1	23-10-2001
			WO 0132757 A1	10-05-2001

## フロントページの続き

- (72)発明者 リン、チョン - イー  
アメリカ合衆国、テキサス州 77059、ヒューストン、パーク・センター・コート 3811
- (72)発明者 チェン、マイケル・シー - シー  
アメリカ合衆国、テキサス州 77056、ヒューストン、チムニー・ロック 1504
- (72)発明者 ポサート、ベルナルド・エル  
ベルギー国、ディルビーク ビー - 1702、ブリュセルストラート 373
- (72)発明者 シーン、スーザン・シー  
アメリカ合衆国、テキサス州 77054、ヒューストン、ナンバー106・ヘップバーン 21  
21

F ターム(参考) 4J011 AA05 AB01 BA01 BB05  
4J015 EA00  
4J100 AA03P CA01 CA11 DA04 DA40 DA41 FA04 FA10 FA39 JA43  
4J128 AA01 AB00 AB01 AC01 AC10 AC28 AD06 AD11 AD13 BA00A  
BA00B BA01B BB00A BB00B BB01B BC12B BC25B CA24A CA25A CA27A  
CA28A EA01 EA02 EB04 EC01 FA02 FA04 GA05 GA06 GA14  
GA21 GB01  
5E082 AB04 EE07 FF05 FG35 FG36 PP03