

(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2004-535505

(P2004-535505A)

(43) 公表日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08F 4/643

// C08F 10/00

F I

C08F 4/643

C08F 10/00 510

テーマコード (参考)

4J128

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 61 頁)

(21) 出願番号	特願2003-514048 (P2003-514048)	(71) 出願人	502303902
(86) (22) 出願日	平成14年7月11日 (2002.7.11)		バセル ポリオレフィン ジーエムビーエ
(85) 翻訳文提出日	平成16年1月16日 (2004.1.16)		イチ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/007894		BASELL POLYOLEFINE
(87) 国際公開番号	W02003/008496		GMBH
(87) 国際公開日	平成15年1月30日 (2003.1.30)		ドイツ、50389 ヴェッセリング、ブ
(31) 優先権主張番号	01202727.2		リュウラー ストラッセ 60
(32) 優先日	平成13年7月17日 (2001.7.17)		Bruhler Strasse 60,
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		50389 Wesseling, Ger
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), JP, US	(74) 代理人	100065248
			弁理士 野河 信太郎
		(72) 発明者	レスコニ, ルイジ
			イタリア、アイー44100 フェラーラ
			、ヴィア アリアヌオヴァ、56/ビー
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン (共) 重合のための多工程方法

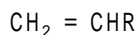
## (57) 【要約】

一つ以上のオレフィンをチーグラナーナッタ型の触媒の存在下に重合させる第1工程、第1工程で得られたポリマーをハーフ・サンドウィッチメタロセン化合物を含む触媒系と接触させる工程それに続く第2重合工程を含む、一つ以上のオレフィンの多工程重合方法。第1重合工程で得られるホモ - またはコポリマーの量は、生成するポリマーの全量の10 ~ 90重量%の間である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式：



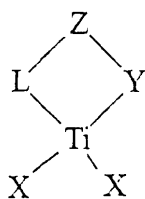
[ 式中、Rは水素、または1 - 20の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルもしくはアリール基である ]

のオレフィンの重合方法であって、次の工程：

- a) 一つ以上の前記のオレフィンを、一つ以上の反応器中で、アルキル - Al化合物と、  
 (i)  $\text{M}^1$ - 結合を含まないTiおよびVからなる群から選ばれる遷移金属 $\text{M}^1$ の化合物、ならび  
 に活性型のMgのハライド含む固形成分、または  
 (ii) オレフィンのホモ またはコポリマー製造用のフィリップス触媒との反応生成物を含む触媒の存在下で、重合させる重合の第一工程；  
 b) 重合の第一工程で得られる生成物を、第一重合工程に存在した触媒を不活性化し得る化合物と接触させ、次いで式(I)：

10

## 【化 1】



20

(I)

[ 式中、

Tiはチタンであり；

Lは 結合を介してTiと結合する基であり；

Yは窒素、リン、硫黄または酸素を含む部分で、これを介してYはZおよびTi両方に共有結合しており；

ZはLおよびYを架橋する部分であり；

30

Xは、Xが芳香族基の場合 結合を介してTiに結合していないという条件で、同一または異なって、30までの非水素原子を有する1価のアニオニックの部分であり、二つのX基は任意に共有結合してTiに結合する両原子価をもつ二価のジアニオニックの部分的形成していてもよい]

化合物を含む触媒系および任意に活性化助触媒と接触させる処理工程；ならびに

- c) 処理工程b)で得られる生成物の存在下で、一つ以上の前記のオレフィンを、一つ以上の反応器内で重合させる重合の第二工程を含み；

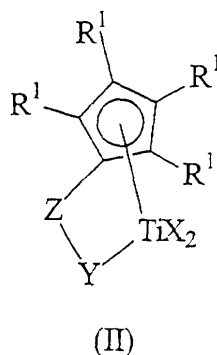
さらにここで、第一重合工程a)で製造されるオレフィンのホモ またはコポリマーの量が製造されるポリマーの全量に対して10 ~ 90 重合%である重合方法。

## 【請求項 2】

40

処理工程b)で用いられる化合物が、式(II)：

## 【化 2】



10

[ 式中、

Tiはチタンであり；

Xは、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、 $-R^2$ 、 $-OR^2$ 、 $-OCOR^2$ 、 $-OSO_2CF_3$ 、 $-SR^2$ 、 $-NR^2_2$ および  $PR^2_2$  基であり、ここで $R^2$ は直鎖状または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、 $C_1-C_{20}$ アルキル、 $C_6-C_{20}$ アリールまたは $C_7-C_{20}$ アリールアルキル基であり、元素周期表のグループ 13 - 17 に属するヘテロ原子を任意に含んでもよく、二つの $R^2$ は $C_4-C_7$ の飽和または不飽和の環を形成することもできる；

Yは $NR^2$ 、 $PR^2$ 、OまたはSであり、ここで $R^2$ は上記の通りであり、；

20

Zは $R^3_2Si-SiR^3_2$ 、 $R^3_2C-CR^3_2$ 、 $R^3_2Si-CR^3_2$ 、 $R^3_2Si$ および $CR^3_2$ 基からなる群から選択され、ここで $R^3$ は水素原子、または直鎖状もしくは分枝鎖状の、飽和もしくは不飽和の、 $C_1-C_{20}$ アルキル、 $C_6-C_{20}$ アリールまたは $C_7-C_{20}$ アリールアルキル基であり、元素周期表の 13 - 17 族に属するヘテロ原子を任意に含んでもよく；二つの $R^3$ は $C_4-C_7$ の、飽和または不飽和の環を形成することもできる；

基 $R^1$ は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、または直鎖線状もしくは分枝鎖状の、飽和もしくは不飽和の、 $C_1-C_{20}$ アルキル、 $C_6-C_{20}$ アリールまたは $C_7-C_{20}$ アリールアルキル基であり、元素周期表のグループ 13 - 17 に属するヘテロ原子を任意に含んでもよく、あるいは二つ以上の $R^1$ 基は、飽和または不飽和の、元素周期表のグループ 13 - 16 に属する一つ以上のヘテロ原子を含んでもよい環を形成することができ、該環はアルキル置換基を有することができる ]

30

請求項 1 に記載の製造方法。

## 【請求項 3】

式 (II) の化合物中において；

Xはハロゲン原子、 $R^2$ または $OR^2$ であり； $R^2$ は請求項 2 に記載の意味を有し；YはN-メチル、N-エチル、N-n-プロピル、N-イソプロピル、N-n-ブチル、N-t-ブチル、N-フェニル、N-p-n-ブチル-フェニル、N-ベンジル、N-シクロヘキシルおよびN-シクロドデシル基からなる群から選択され；

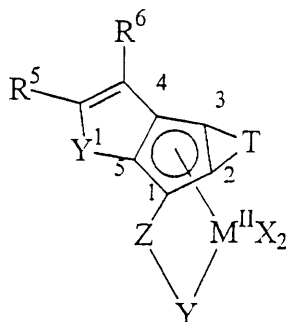
Zはジメチルシリル、ジフェニルシリル、ジエチルシリル、ジ-n-プロピルシリル、ジ-イソプロピルシリル、ジ-n-ブチル-シリル、ジ-t-ブチルシリル、ジ-n-ヘキシルシリル、エチルメチルシリル、n-ヘキシルメチルシリル、シクロペンタメチレンシリル、シクロテトラメチレンシリル、シクロトリメチレンシリル、メチレン、ジメチルメチレン、およびジエチルメチレン基から選択される請求項 2 に記載の製造方法。

40

## 【請求項 4】

処理工程 b) で用いられる化合物が、式 (III)：

## 【化 3】



(III)

10

[ 式中、

Ti、X、YおよびZは請求項 1 ~ 3 のいずれかに示される意味を有し；

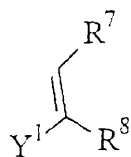
Y<sup>1</sup>はNR<sup>2</sup>、酸素原子（O）、PR<sup>2</sup>または硫黄原子（S）であり、ここでR<sup>2</sup>は請求項 2 に記載の意味を有する；

基R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、または直鎖状もしくは分枝鎖状の、飽和もしくは不飽和の、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリールまたはC<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>アリールアルキル基であり、元素周期表の 13 - 17 族に属するヘテロ原子を任意に含んでもよい；あるいはR<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は一緒になって、C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>の、飽和もしくは不飽和の環を形成することもできる；

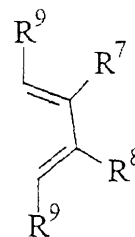
20

Tは式 (IIIa) または (IIIb) の部分である

【化 4】



(IIIa)



(IIIb)

30

[ 式中、

Y<sup>1</sup>は上記の意味を有し；シクロペンタジエニル基に 2 位で結合している；

基R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、または直鎖状もしくは分枝鎖状の、飽和または不飽和の、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリールまたはC<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>アリールアルキル基であり、元素周期表の 13 - 17 族に属するヘテロ原子を任意に含んでもよく、あるいはR<sup>9</sup>およびR<sup>7</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>またはR<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は一緒になって、アルキル置換基を有していてもよい縮合C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>環を共に形成してもよい ]

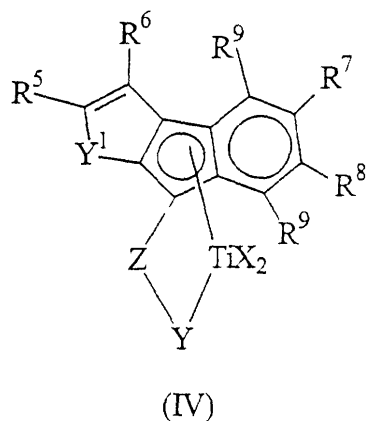
40

を有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

処理工程 b) で用いられる化合物が、式 (IV)：

## 【化 5】



10

[ 式中、

Ti、X、Y、Y<sup>1</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup> は請求項 4 または 5 に示される意味を有する；  
 ただし、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は縮合し、芳香族または脂肪族のC<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>環を形成しない]  
 を有する請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

式 (IV) の化合物において、

20

Y<sup>1</sup> はN-メチル、N-エチルまたはN-フェニル基であり；

R<sup>5</sup> は水素原子またはメチル、エチル、プロピルもしくはフェニル基であり；

R<sup>6</sup> は水素原子またはメチルもしくはフェニルの基であり；

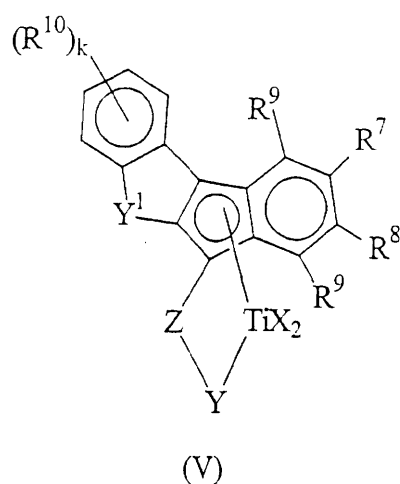
R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は水素原子である、

請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

処理工程 b) で用いられる化合物が、式 (V)：

## 【化 6】



30

40

[ 式中、

Ti、X、Y、Y<sup>1</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup> は請求項 4 または 5 に示される意味を有し；

k は 0 ~ 4 の範囲であり、

R<sup>10</sup> はハロゲン原子、または直鎖状もしくは分枝鎖状の、飽和もしくは不飽和の、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> アリールまたはC<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> アリールアルキル基であり、元素周期表の 13 - 17 族に属するヘテロ原子を任意に有していてもよく、あるいは二つの近接するR<sup>10</sup>基は一緒になってC<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>の芳香族もしくは脂肪族の縮合環を形成してもよい]

50

を有する請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

式 (V) の化合物中において、

$Y^1$  は N-メチル、N-エチルまたは N-フェニル基であり；

k は 0 または 1 であり、

$R^{10}$  は 2-メチル、2-イソプロピルおよび 2-tertブチル基であり；

$R^7$ 、 $R^8$  および  $R^9$  は水素原子である、

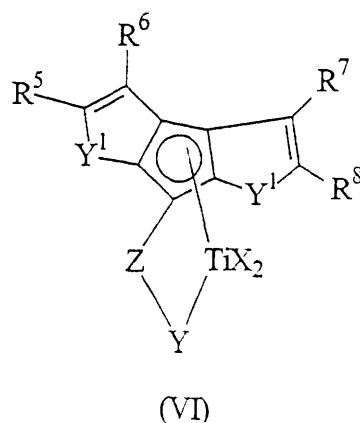
請求項 5 に記載の方法。

【請求項 9】

処理工程 b) で用いられる化合物が、式 (VI)：

10

【化 7】



20

[ 式中、

Ti、X、Y、 $Y^1$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^9$  は請求項 4 または 5 に示される意味を有する ]  
を有する請求項 4 に記載の方法。

【請求項 10】

式 (VI) の化合物において、

二つの  $Y^1$  は同一であり；

30

$R^5$  は水素原子またはメチル、エチル、プロピルもしくはフェニル基であり；

$R^6$  は水素原子であるか、または

$R^5$  および  $R^6$  はアルキル置換基を有し得るベンゼン縮合環を形成し；

$R^7$  は水素原子であり、

$R^8$  は水素原子またはメチル、エチル、プロピルもしくはフェニル基であるか、または

$R^7$  および  $R^8$  はアルキル置換基を有し得るベンゼン縮合環を形成する、

請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

処理工程 b) が、次の二つの工程：

I . 重合工程 a) で生成するポリマーを、該工程 a) で用いられた触媒を不活性化し得る化合物と任意に接触させ；そして

40

II . I で得られる生成物を、式 (I) の化合物および任意に炭化水素溶媒中の活性化助触媒を含む溶液と接触させる

で行われる請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

工程 a) で生成するポリマーを、式 (I) の化合物および任意に一つ以上の活性化助触媒が溶解して含まれている炭化水素溶媒中に懸濁させ、処理の最後に溶媒を除去することにより、工程 II が行われる、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

工程 II がループ反応器中、気相で都合よく行われ、そこで第一重合工程 (a) で生成するポ

50

リマーが不活性ガスの流れによって循環させられ、式(1)の化合物の溶液が投入され、処理の最後に自由に流れる生成物を得る、請求項11に記載の方法。

【請求項14】

工程a)で得られるポリマーが、好ましくは気孔のパーセントとして表される15%より大きい多孔度を有する、請求項1～13のいずれかに記載の方法。

【請求項15】

工程a)で得られるポリマーが、60%より高いペンタッド含量(mmmm)有するプロピレンのホモポリマーであるか、またはエチレンおよび/もしくは $\text{CH}_2=\text{CHR}$ オレフィンから誘導される単位を10%より低い重量%で含むプロピレンの結晶性コポリマーである、請求項14に記載の方法。

10

【請求項16】

工程c)で得られるポリマーが、60～80モル%の範囲のトリアッドを有し、20J/gより低い融解エンタルピー( $H_f$ )を有するポリプロピレンポリマーである、請求項1～15のいずれかに記載の方法。

【請求項17】

重合工程c)が気相で行われる、請求項1～16のいずれかに記載の方法。

【請求項18】

(a) 10～90重量%のアイソタクチックポリプロピレンであって、式 $\text{CH}_2=\text{CHR}^{111}$ (ここで、 $\text{R}^{111}$ は水素または $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ アルキル基である)のアルファ-オレフィンから誘導される単位を0.1～5モル%任意に含んでいてもよく、60%より高いペンタッド含量(mmm)を有している;および、

20

(b) 90～10重量%のシンジオタクチック/アモルファスポリプロピレンであって、式 $\text{CH}_2=\text{CHR}^{111}$ (ここで、 $\text{R}^{111}$ は水素または $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ アルキル基である)のアルファ-オレフィンから誘導される単位を0.1～5モル%任意に含んでいてもよく、トリアッド含量(rr)が60～80%の範囲であり、融解エンタルピー( $H_f$ )が20J/gより低いを含む、請求項1～17のいずれかに記載の方法により得られる反応器ブレンド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2つ以上の反応器の中で、二つの異なった触媒系を用いて行う、多工程式オレフィン重合方法に関する。

30

本発明は、さらに、上記の方法で得られる新規のポリマーブレンドに関する。

【背景技術】

【0002】

二つ以上の反応器の中で行われる多工程式オレフィン重合方法は、特許文献から知られており、工業的な実施において特に興味をもたれている。

いかなる反応器においても、個々に異なる温度、圧力、モノマーのタイプおよび濃度、水素またはその他の分子量調整剤の濃度のようなプロセスパラメーターの可能性が、単一工程の方法に比べて、最終製品の組成および特性を管理する上での柔軟性を高める。

【0003】

40

多工程方法は一般に、種々の工程/反応器において、同一の触媒を用いて実施される。一つの反応器から得られた製品は取り出されて、触媒の性質を変えることなく、次の工程/反応器に直接送られる。

WO 96/02583、WO 96/11218およびWO 00/11057は、二つの異なった触媒系で行われるオレフィン重合の多工程方法を記載している。

【0004】

第一工程で、特定の値の多孔度をもつオレフィンポリマーが、チタニウムあるいはバナジウム触媒の存在下で製造される。第二工程で、多孔性ポリマーはメタロセン化合物と接触し、次いでさらなるオレフィン重合が行われる。これらの適用は、第二工程に有用な過多のメタロセン化合物を挙げていても、ハーフサンドウィッチのメタロセン化合物の使用を

50

示唆していない。

【0005】

EP 763 553は、チーグラナッタ触媒で生成するエラストマーフラクション、およびメタロセン触媒で生成するエラストマーフラクションの両方を含む、異相性の熱可塑性で弾性の組成物を連続的重合により製造する方法を記載している。上記の特許出願に記載された方法は、少なくとも三工程を予見しており、そこでは、メタロセン触媒はチーグラナッタ触媒の存在下で作用する。

【0006】

WO 95/07942は、改善された加工性をもつエチレンポリマーを製造する、気相流動床方法に関する。連続または並行した複数の反応器は、その場でブレンドポリマーを製造するために用いることができる。各反応器は、別々にハーフサンドウィッチのメタロセン触媒または従来のチーグラナッタ触媒を使用することができるが、少なくともハーフサンドウィッチのメタロセン触媒は、少なくとも一つの反応器に存在する必要がある。チーグラナッタ触媒およびハーフサンドウィッチのメタロセン触媒を含む多工程方法の特別な記述は存在しない。さらに、その記載によれば、第二工程では、ハーフサンドウィッチの触媒は先ず担体上に担持され、次いで第一工程で製造されたポリマーと接触する。

10

【0007】

最終段階で用いられるメタロセン触媒が、第一工程で製造されたポリマーに含浸されていない方法は、二つの工程で得られるポリマーの混合をより近似していないものとし、最終ブレンドの性質が満足 of いかないものとなる。したがって、ハーフサンドウィッチのメタロセン触媒と、チーグラナッタ触媒から得られる両ポリマーの特性を高める、ポリマーブレンドを得るための方法を見出すことが望まれる。

20

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0008】

ハーフサンドウィッチのメタロセン化合物を含む触媒系で行われ、広範なオレフィンポリマー組成物を製造し得る多工程方法が、今や見出された。

【0009】

したがって、第一の目的によれば、本発明は、以下の工程を含む、式  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  (ここで、Rは水素または炭素原子 1 ~ 20 のアルキル、シクロアルキルもしくはアリール基である) のオレフィンの重合方法に関する。

30

【0010】

a) 一つ以上の上記オレフィンが、一つ以上の反応器中で、アルキル-Al化合物と、(i) Ti および V からなる群から選択され、 $\text{M}^I$ -結合を含まない遷移金属  $\text{M}^I$  の化合物ならびに活性の形態にある Mg のハライドを含む固形成分、または(ii) オレフィンのホモ またはコポリマーを生成するフィリップス触媒との間の反応で生じる生成物を含む触媒の存在下で重合される、重合の第一工程；

【0011】

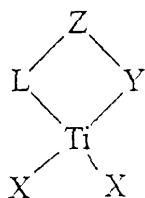
b) 重合の第一工程で得られる生成物を、第一重合工程に存在した触媒を不活性化し得る化合物と接触させ、次いでそれを式 (1) :

40

【0012】

【化1】





(I)

【 0 0 1 3 】

10

[ 式中

Ti はチタンであり；

L は  $\sigma$ -結合を介してチタン原子に結合している基であり；

Y はそれを介してYがZおよびTiの両方に共有結合している窒素、リン、硫黄または酸素を含む部分であり；

Z はLおよびYを架橋する部分、

X は、同一または異なって、30以下の非水素原子を有する一価の陰イオン部分である（ただし、Xが芳香族基である場合、それは  $\sigma$ -結合を介してTiに結合しておらず、任意に二つのX基が共有結合して、Tiに結合する両原子価を有する二価のジアニオン部分を形成していてもよい）]

20

の化合物を含む触媒系、ならびに任意に活性化助触媒と接触させる処理工程；

【 0 0 1 4 】

c)処理工程b)にて得られる生成物の存在下に、一つ以上の反応器の中で、一つ以上の上記オレフィンを重合させる重合の第二工程；

【 0 0 1 5 】

そして、ここで、第一の重合工程a)にて生成するオレフィンのホモ またはコ - ポリマーの量は、生成するポリマーの全量の10～90重量%、好ましくは20～70重量%、さらに好ましくは40～60重量%の間である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 6 】

30

重合の第一工程a)にて用いられる固形の成分は、電子供与化合物(内部ドナー)を含むこともできる。概して、内部ドナーは、固形成分がプロピレン、1 - ブテンおよび同様のアルファ オレフィンの立体特異的な重合用触媒を製造するために用いられるときに使用される。その場合、90より高いアイソタクチック指数を有するポリマーを得るために、高い立体特異性が必要である。第一の重合工程に使用される触媒は、もう一つの電子供与化合物(外部ドナー)を含むこともできる。

【 0 0 1 7 】

立体規則性ポリマー、例えば高いアイソタクシティ指数を有するプロピレンポリマーが、本発明の多工程式重合方法の第一工程で製造されるとき、外部ドナーは必要な立体規則性を触媒に分与するために使用される。

40

【 0 0 1 8 】

しかしながら、特許EP - A - 361493に記載されているタイプのジエーテルが内部ドナーとして使用されるときは、触媒の立体規則性はそれ自体で十分に高く、外部ドナーは不要である。チーグラナッタ触媒の担体として使われる活性形態のマグネシウムハライド、好ましくはMgCl<sub>2</sub>は、特許文献から広く知られている。

【 0 0 1 9 】

米国特許No.4,298,718および米国特許No.4,495,338は、チーグラナッタ触媒におけるこれらの化合物の使用を最初に記載している。これらの特許から、オレフィン重合用の触媒成分における担体または助担体として使用される活性形態のマグネシウムハライドは、不活性ハライドのスペクトラムに現れる最大回折ラインの強度が減少し、最大強度が最大ラ

50

インのそれに比べて低い角度に移行するハロに置き換わる、X線スペクトルにより特徴づけられる。

#### 【0020】

遷移金属 $M^I$ の化合物は、次のものからなる群から選択されるのが好ましい：チタンのハロゲン化物、チタンのハロゲンアルコラート、 $VCl_3$ 、 $VCl_4$ 、 $VOCl_3$ 、バナジウムのハロゲンアルコラート。チタン化合物の中で、好ましいのは $TiCl_4$ 、 $TiCl_3$ 、および式 $Ti(OR^I)_mX_n$ （ここで、 $R^I$ は1-12の炭素原子をもつ炭化水素基、または $COR^{II}$ 基（ここで、 $R^{II}$ は1-12の炭素原子をもつ炭化水素基である）であり、 $X$ はハロゲンであり、 $(m+n)$ はチタンの原子価である）のハロゲンアルコラートである。

#### 【0021】

重合工程a)の触媒成分は、平均直径が約10～150 $\mu m$ の球状粒子の形で効果的に使用される。上記の球状形態の成分を製造するのに適した方法は、例えば、特許EP-A-395083、EP-A553805、EP-A-553806に記載されており、その製造方法および生成物の特徴に関する記載は、参考としてここに組み込まれる。

#### 【0022】

内部ドナー化合物の例は、エーテル、エステル、特にポリカルボン酸のエステル、アミン、ケトン、および特許EP-A-361493、EP-A-361494、EP-A-362705およびEPA-451645に記載されているタイプの1,3-ジエーテルである。

#### 【0023】

アルキル Al化合物は、一般に、例えばトリエチル Al、トリイソブチル Al、トリ-n-ブチル Al、トリ-n-ヘキシル Al、トリ-n-オクチル Alのようなトリアルキルアルミニウム化合物から選択される。またトリアルキルアルミニウムと、アルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムハイドライドまたは $AlEt_2Cl$  および $Al_2Et_3Cl_3$ のようなアルキルアルミニウムセスキクロライドとの混合物を使用することもできる。

#### 【0024】

外部ドナーは、内部ドナーと同一でも異なってもよい。内部ドナーがフタレートのようなポリカルボン酸のエステルである場合、外部ドナーは、式 $R^{III}_2Si(OR^{III})_2$ （ここで、 $R^{III}$ は同一または異なって、1～18の炭素原子をもつアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である）のシリコン化合物から選択されるのが好ましい。そのようなシランの例は、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル-t-ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシランである。特に適したクラスの触媒は、WO 01/46272に記載されているものである。

#### 【0025】

これらの触媒を用いて得られるポリマーは、いわゆるステレオブロックすなわちアイソタクチックが優勢であるが、無視できない量のプロピレン単位の非アイソタクチックシーケンスを含むポリマーフラクションを高い含量で含んでいる。TREF(Temperature Rising Elution Temperature)のような通常の分別技術では、それらのフラクションは、よりアイソタクチックなフラクションに必要な温度より低い温度で溶出される。

#### 【0026】

処理工程b)で使用される式(I)の好ましい化合物は、式(II)のものである。

#### 【0027】

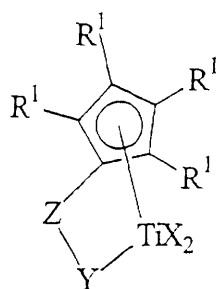
#### 【化2】

10

20

30

40



(II)

10

## 【 0 0 2 8 】

[ 式中、

Tiはチタン原子であり；

Xは、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、 $-R^2$ 、 $-OR^2$ 、 $-OCOR^2$ 、 $-OSO_2CF_3$ 、 $-SR_2$ 、 $-NR^2_2$ および $-PR^2_2$ 基であり、ここで $R^2$ は直鎖状または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、 $C_1-C_{20}$ アルキル、 $C_6-C_{20}$ アリールまたは $C_7-C_{20}$ アリールアルキル基であり、元素周期表の13 - 17族に属するヘテロ原子を含んでいてもよく、二つの $R^2$ は $C_4-C_7$ の飽和または不飽和の環を形成することもできる；

## 【 0 0 2 9 】

20

さらに好ましくは、Xはハロゲン、メチル、フェニル、メトキシまたはフェノキシ基であり；Yは $NR^2$ 、 $PR^2$ 、OまたはSであり、（ここで $R^2$ は上記のとおりである）；好ましくは、YはNメチル、Nエチル、N-n-プロピル、Nイソプロピル、N-n-ブチル、N-tブチル、Nフェニル、N-p-nブチルフェニル、Nベンジル、NシクロヘキシルおよびNシクロドデシル基からなる群から選択される；

## 【 0 0 3 0 】

さらに好ましくは、YはN-tブチルである；Zは $R^3_2Si-SiR^3_2$ 、 $R^3_2C-CR^3_2$ 、 $R^3_2Si-CR^3_2$ 、 $R^3_2Si$ および $CR^3_2$ 基からなる群から選択される（ここで、 $R^3$ は水素原子、あるいは直鎖状または分枝鎖状、飽和または不飽和の、 $C_1-C_{20}$ アルキル、 $C_6-C_{20}$ アリールまたは $C_7-C_{20}$ のアリールアルキル基であり、元素周期表の13 - 17族に属するヘテロ原子を含んでいてもよい）；二つの $R^3$ は、 $C_4-C_7$ の、飽和または不飽和の環を形成していてもよい；Zはジメチルシリル、ジフェニルシリル、ジエチルシリル、ジ-n-プロピルシリル、ジイソプロピルシリル、ジ-n-ブチルシリル、ジ-t-ブチルシリル、ジ-n-ヘキシルシリル、エチルメチルシリル、n-ヘキシルメチルシリル、シクロペンタメチレンシリル、シクロテトラメチレンシリル、シクロトリメチレンシリル、メチレン、ジメチルメチレンおよびジエチルメチレン基からなる群から選ばれるのが好ましい；

30

## 【 0 0 3 1 】

より好ましくは、Zはジメチルシリル、ジフェニルシリルまたはジメチルメチレン基である；基 $R^1$ は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子または直鎖状もしくは分枝鎖状の、飽和もしくは不飽和の、 $C_1-C_{20}$ アルキル、 $C_6-C_{20}$ アリールまたは $C_7-C_{20}$ アリールアルキル基であり、元素周期表の13 - 17族に属するヘテロ原子を任意に含んでいてもよい；あるいは、二つ以上の $R^1$ 基は、飽和または不飽和であり、元素周期表の13 - 16族に属する一つ以上ヘテロ原子を含み得る環を形成して、例えばフルオレニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、オクタヒドロインデニル、アゾペンタレニル、ジチエンシロペンタジエニル部分を形成することもでき、上記の環はアルキル置換基を有することができる。

40

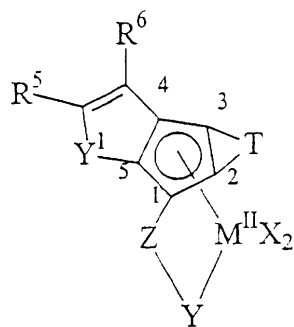
## 【 0 0 3 2 】

式(II)に属する好ましい化合物は、式(III)のものである：

## 【 0 0 3 3 】

【 化 3 】

50



(III)

10

## 【 0 0 3 4 】

[ 式中、

Ti、X、YおよびZは上記の意味を有し；

Y<sup>1</sup>はNR<sup>2</sup>、酸素原子(O)、PR<sup>2</sup>または硫黄原子(S)；好ましくはY<sup>1</sup>はNR<sup>2</sup>またはSである；より好ましくは、それはNCH<sub>3</sub>またはSである；ここでR<sub>2</sub>は前記の意味を有する；基R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、あるいは直鎖状または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリールまたはC<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>アリールアルキル基であり、元素周期表の13 - 17族に属するヘテロ原子を含んでいてもよい；あるいはR<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は結合して、C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>の、飽和もしくは不飽和の環を形成し得る；

20

## 【 0 0 3 5 】

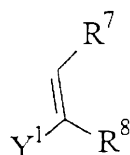
好ましくは、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は水素原子またはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、フェニル、p-n-ブチル-フェニルまたはベンジル基であるか、あるいはR<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>はアルキル置換基を有してもよい縮合した芳香族または脂肪族のC<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>環を形成する；

Tは式(IIIa)または(IIIb)の部分である；

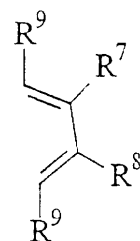
## 【 0 0 3 6 】

【 化 4 】

30



(IIIa)



(IIIb)

## 【 0 0 3 7 】

[ 式中、

Y<sup>1</sup>は上記の意味を有し；2位でシクロペンタジエニル基に結合している；基R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン、あるいは直鎖状または分枝鎖状の、飽和または不飽和の、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>アリールまたはC<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>アリールアルキル基であり、元素周期表の13 - 17族に属するヘテロ原子を含んでいてもよい、あるいはR<sup>9</sup>およびR<sup>7</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>、またはR<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、一緒になってアルキル置換基を有し得る縮合したC<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>の環の形成をする]。

40

## 【 0 0 3 8 】

式(III)の特に好ましい複合物は、それぞれ式(IV)、(V)および(VI)を有する下記のサブクラス(1)、(2)および(3)に属するものである。

50

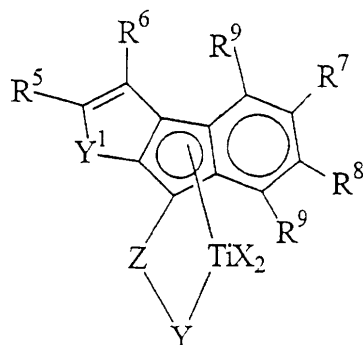
【 0 0 3 9 】

クラス ( 1 )

クラス ( 1 ) に属する複合物は次の式 ( IV ) を有する :

【 0 0 4 0 】

【 化 5 】



10

【 0 0 4 1 】

[ 式中

20

Ti、X、Y、Y<sup>1</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は上記の意味を有する ; 原子 ; ただし、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は縮合した芳香族または脂肪族のC<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>環を形成しない ;

式の ( IV ) の複合物において、好ましくは :

Y<sup>1</sup>はN-メチル、N-エチルまたはN-フェニルであり ;

R<sup>5</sup>は水素原子、またはメチル、エチル、プロピルもしくはフェニル基であり ;

R<sup>6</sup>は水素原子またはメチルもしくはフェニル基であり ; R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は水素原子である ;

さらに好ましくは、R<sup>5</sup>はメチル基であり、R<sup>6</sup>は水素原子である ;

【 0 0 4 2 】

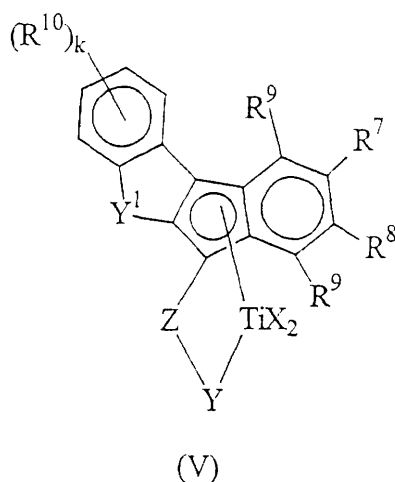
クラス ( 2 )

30

クラス ( 2 ) に属する複合物は次の式 ( V ) を有する :

【 0 0 4 3 】

【 化 6 】



40

【 0 0 4 4 】

[ 式中、

50

Ti、X、Y、Y<sup>1</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は上記の意味を有し；kは0～4の範囲であり、R<sup>10</sup>はハロゲン原子、または直鎖状もしくは分枝鎖状の、飽和または不飽和の、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>アリールまたはC<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>アリールアルキル基であり、元素周期表の13-17族に属するヘテロ原子を含んでいてもよい、あるいは二つの近接するR<sup>10</sup>基は一緒になって、縮合した芳香族または脂肪族のC<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>環を形成する]

【0045】

式(V)の複合物において、好ましくは：

Y<sup>1</sup>はN-メチル、N-エチルまたはN-フェニル基であり；

kは0または1であり、R<sup>10</sup>は2-メチル、2-イソプロピルおよび2-tert-ブチル基であり；

10

R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は水素原子である。

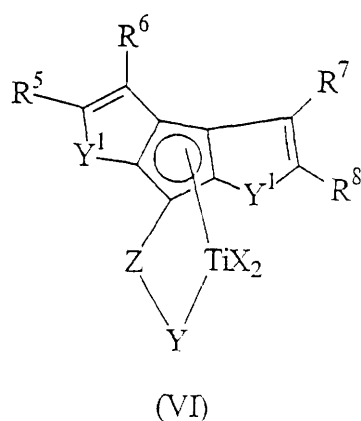
【0046】

クラス(3)

クラス(3)に属する複合物は、次の式(IV)を有する：

【0047】

【化7】



20

【0048】

30

[ 式中、

Ti、X、Y、Y<sup>1</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は上に示す意味を有する]

【0049】

式(VI)の複合物において、好ましくは：

二つのY<sup>1</sup>は同じであり；さらに好ましくはそれらはNR<sup>2</sup>またはSである：

R<sup>5</sup>は水素原子またはメチル、エチル、プロピルまたはフェニル基であり；R<sup>6</sup>は水素原子であるか、またはR<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>はアルキル置換基を有し得る縮合ベンゼン環を形成する；

R<sup>7</sup>は水素原子であり、R<sup>8</sup>は水素原子またはメチル、エチル、プロピルもしくはフェニル基であるか、あるいはR<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>はアルキル置換基を有していてもよい縮合ベンゼン環を形成する；

40

R<sup>7</sup>は水素原子であり、R<sup>8</sup>は水素原子またはメチル、エチル、プロピルもしくはフェニル基であるか、あるいはR<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>はアルキル置換基を有していてもよい縮合ベンゼン環を形成する。

【0050】

式(I)-(VI)の化合物は、当技術分野において公知の方法に従って得られる。例えば、式(III)の化合物はWO 01/53360またはEP 01201821.4に記載された方法に従って得ることができる。

【0051】

本発明の方法の重合工程a)は、液相または気相中、一つ以上の反応器中で行われる。

【0052】

50

液相は、不活性な炭化水素溶媒（懸濁方法）、または一つ以上のオレフィン $\text{CH}_2=\text{CHR}$ （ここでRは上記のとおりである）（液体モノマー方法）からなり得る。

【0053】

気相重合は、公知の流動床技術を用いて、あるいは床が機械的に攪拌される条件下で稼動することにより行われる。流動床での気相技術が好ましい。

【0054】

処理工程b)は次の二つの工程にて有利に行われる。

I．重合工程a)にて生成したポリマーを、該工程a)にて用いられた触媒を不活性化し得る化合物と、まず接触させ；次いで

II．Iにて得られた生成物を、式(1)の化合物および任意の活性化助触媒を含む溶液および例えばベンゼン、トルエン、ヘプタン、ヘキサン、液状プロパンなどのような炭化水素溶媒中の溶液と接触させる。

10

【0055】

工程Iにて用いることのできる化合物の例は、一般式 $\text{A}_{g-1}\text{QH}$ （ここで、Aは水素または1～10の炭素原子を有する炭化水素基であり、QはO、NまたはSであり、gはQの原子価である）を有する化合物である。

【0056】

そのような化合物の非限定的な例は、アルコール、チオアルコール、モノ-およびジ-アルキルアミン、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ および $\text{H}_2\text{S}$ に代表される。好ましい化合物は、QがOであるものであり、それらの中でも特に好ましい化合物は水である。

20

【0057】

処理工程(a)で使用され得る化合物の他の例は、CO、COS、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ およびアセチレニックまたはアレニック(allenic)化合物である。

【0058】

これらの不活性化化合物を工程a)にて生成したポリマーと接触させる処理Iは、種々の方法でなしとげられる。その一つとして、ポリマーは1分から数時間、溶液、懸濁液または分散液中に不活性化化合物を含む炭化水素溶媒と接触させられる。炭化水素溶媒中の不活性化化合物の分散液の例は、加湿ヘキサンに代表される。処理Iの最後に、その液体は取り除かれ、ポリマーは処理IIに進む。

【0059】

工程IIでは、式(1)の化合物の溶液は、さらに一つ以上の活性化助触媒を含むことが好ましい。本発明の方法によれば、適する活性化助触媒は、アルモキサンまたはアルキルメタロセンカチオンを形成し得る化合物である。

30

【0060】

アルモキサンは、水と式 $\text{H}_j\text{AlU}_{3-j}$ または $\text{H}_j\text{Al}_2\text{U}_{6-j}$ の有機アルミニウム化合物を反応させることによって得られる。ここで、U置換基は同一または異なって、水素原子、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ のシクロアルキル、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ アリール、 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ アルキルアリールまたは $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ アリールアルキルであり、少なくとも一つのUがハロゲンとは異なるという条件で、任意にシリコンまたはゲルマニウム原子を含んでいてもよく、jは非整数を含み0から1の範囲である。

40

【0061】

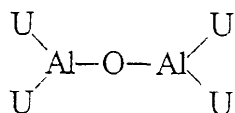
この反応において、Al/水のモル比は1:1～100:1からなるのが好ましい。アルミニウムとメタロセンの金属とのモル比は、約10:1と約20000:1との間、より好ましくは約100:1～約5000:1の間からなる。

【0062】

本発明により触媒に使用されるアルモキサンは、少なくとも一つの次のタイプの基を含む、直鎖状、分枝鎖状または環状化合物であると考えられる。

【0063】

【化8】



【 0 0 6 4 】

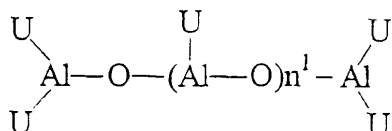
[ 式中、置換基Uは、同一または異なって、上記のとおりである。 ]

特に、式：

【 0 0 6 5 】

【 化 9 】

10



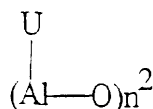
のアルモキサンは、直鎖状化合物の場合に使用することができる。ここで、 $n^1$ は0または1～40の整数であり、置換基Uは上記のとおりである。

あるいは、式：

【 0 0 6 6 】

【 化 1 0 】

20



のアルモキサンは、環状化合物の場合に使用することができる。ここで、 $n^2$ は2～40の整数であり、U置換基は上記のとおりである。

【 0 0 6 7 】

本発明での使用に適するアルモキサンの例は、メチルアルモキサン(MAO)、テトラ(イソブチル)アルモキサン(TIBAO)、テトラ(2,4,4-トリメチルペンチル)アルモキサン(TIOAO)、テトラ(2,3-ジメチルブチル)アルモキサン(TDMBAO)およびテトラ(2,3,3-トリメチルブチル)アルモキサン(TTMBAO)である。特に興味深い助触媒は、WO 99/21899 およびWO01/21674に記載されているものであり、その中でアルキルおよびアリアル基は特有の分枝鎖パターンをもっている。

30

【 0 0 6 8 】

上記の国際出願によるアルミニウム化合物の非制限的な例は：

トリス(2,3,3-トリメチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ヘキシル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ヘプチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチル-ヘキシル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチル-ヘプチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-プロピル-ヘキシル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-メチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-メチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジエチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2-プロピル-3-メチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-イソプロピル-3-メチル-ブチル)アルミニウム、

40

【 0 0 6 9 】

トリス(2-イソブチル-3-メチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2,3,3-トリメチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2,3,3-トリメチル-ヘキシル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3,3-ジメチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル3,3-ジメチル-ペンチル)アルミ

50



ニウム、トリス(2-イソプロピル-3,3-ジメチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-トリメチルシリル-プロピル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-3-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-フェニル-プロピル)アルミニウム、トリス[2-(4-フルオロ-フェニル)-プロピル]アルミニウム、トリス[2-(4-クロロ-フェニル)-プロピル]アルミニウム、

【0070】

トリス[2-(3-イソプロピル-フェニル)-プロピル]アルミニウム、トリス(2-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(3-メチル-2-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-フェニル-ペンチル)アルミニウム、トリス[2-(ペンタフルオロフェニル)-プロピル]アルミニウム、トリ[2,2-ジフェニル-エチル]アルミニウムおよびトリス[2-フェニル-2-メチル-プロピル]アルミニウム、ならびに炭化水素基の一つが水素原子で置き換えられた対応する化合物、および一つあるいは二つの炭化水素基がイソブチル基で置き換えられたものである。

10

【0071】

上記のアルミニウム化合物の中では、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリイソブチルアルミニウム(TIBAL)、トリス(2,4,4-トリメチル-ペンチル)アルミニウム(TIOA)、トリス(2,3-ジメチルブチル)アルミニウム(TDMBA)およびトリス(2,3,3-トリメチルブチル)アルミニウム(TTMBA)が好ましい。

【0072】

アルキルメタロセンカチオンを形成可能な化合物の非限定的な例は、式 $D^+E^-$ である。ここで、 $D^+$ はプロトンを供与でき、式(1)のメタロセンの置換基Xと不可逆的に反応し得るブロンステッド酸であり、 $E^-$ は、二つの化合物の反応から発生する活性触媒種を安定化させ、オレフィンモノマーによって除去され得るのに十分不安定な両立できるアニオンである。好ましくは、アニオン $E^-$ は一つ以上のホウ素原子を含む。

20

【0073】

アニオン $E^-$ は、式 $BAr_4^{(-)}$ のアニオンであるのがさらに好ましい。ここで、同一または異なっていてよい置換基Arは、フェニル、ペタフルオロフェニルまたはビス(トリフルオロメチル)フェニルのようなアリール基である。テトラキス-ペンタフルオロフェニルボレートは、W091/02012に記載されている化合物の特に好ましい例である。

30

【0074】

さらに、式 $BAr_3$ の化合物は都合よく使用することができる。このタイプの化合物は、例えば、公開された国際特許出願W0 92/00333に記載されている。

【0075】

アルキルメタロセンカチオンを形成し得る化合物のその他の例は、式 $BAr_3P$ (ここで、Pは置換されたまたは非置換のピロール基である)の化合物である。

これらの化合物はPCT/EP01/01467に記載されている。

【0076】

ホウ素原子を含むこれらすべての化合物は、ホウ素とメタロセンの金属との間のモル比が、約1:1および約10:1の間;好ましくは1:1および2:1の間からなり;さらに好ましくは約1:1のモル比で使用することができる。

40

【0077】

使用され得るさらなる化合物は、式 $RM'-O-M'R$ (ここで、Rはアルキルまたはアリール基であり、M'は元素周期表(新しいIUPAC版)の13族の元素から選択される)のものである。このタイプの化合物は、例えば、国際特許出願W0 99/40129に記載されている。

【0078】

式 $D^+E^-$ に示される化合物の非限定的な例は:

トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、  
トリブチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、  
トリメチルアンモニウムテトラ(トリル)ボレート、

50

トリブチルアンモニウムテトラ(トリル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、  
 トリプロピルアンモニウムテトラ(ジメチルフェニル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ボレート、

【0079】

N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、  
 N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、  
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、  
 ジ(プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 ジ(シクロヘキシル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 トリフェニルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、  
 トリエチルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、

10

【0080】

ジフェニルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、  
 トリス(メチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、  
 トリス(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、  
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、  
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(フェニル)アルミネート、  
 フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート  
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート。

20

【0081】

工程IIは、工程a)にて生成したポリマーを、式(1)の化合物および任意に一つ以上の活性化助触媒をその中に溶解して含んでいる炭化水素溶媒中に懸濁し、一般に0~100、好ましくは10~60の温度で処理し、処理の終わりに溶媒を除去することにより行

30

【0082】

別の方法は、工程a)にて生成したポリマーを、溶液中に上記化合物を保つための最低量の溶媒を含む、式(1)の化合物の溶液と接触させることである。

【0083】

工程IIは、ループ状の反応器中、気相で都合よく行われる。この中で、重合の第一工程a)にて生成したポリマーは、不活性ガスの流れにより循環している。式(1)の化合物の溶液は、気相状態で例えば噴霧器によりル-プ反応器に供給され、処理の最後に流動性の生成物を得る。このタイプの方法は、WO 01/44319に記載されている。

40

【0084】

工程b)から得られる生成物に含まれている金属として表された、式(1)の化合物の量は、用いられた式(1)の化合物、および各工程で生成するのが望ましい生成物の相対的な量により、幅広く変動する。一般に、この量は生成物の金属Ti/gが $1 \cdot 10^{-7}$  ~  $5 \cdot 10^{-3}$  gの間であり、好ましくは $5 \cdot 10^{-7}$  ~  $5 \cdot 10^{-4}$ の間であり、さらに好ましいのは $1 \cdot 10^{-6}$  ~  $1 \cdot 10^{-4}$ である。

【0085】

重合の第二工程(c)は、一つ以上の反応器中、液相または気相で行われる。液相は不活性炭化水素溶媒(懸濁方法)、または一つ以上のオレフィン $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (液体モノマー方法)から構成され得る。

【0086】

50

気相重合は流動床または機械的攪拌床を備えた反応器中で行われる。好ましくは、工程(c)は気相中で行われる。

【0087】

上記の工程(c)の間、式 $H_jAlU_3-j$ または $H_jAl_2U_6-j$ (ここで、Uおよびjは上記記載のとおりである)の化合物から選択されるアルキルAl化合物または上記のアルミノキサン化合物を重合反応器に供給すると都合がよい。

【0088】

工程(b)の処理(II)が $H_jAlU_3-j$ または $H_jAl_2U_6-j$ の化合物の不存在下で行われるとき、式 $H_jAlU_3-j$ または $H_jAl_2U_6-j$ の化合物は、好ましくは重合工程(c)に供給され得る。工程(c)の触媒は、プロピレン重合において特に有利である。その中で、触媒は高い活性をもった実質的にアモルファスのプロピレンポリマーをもたらす。チタンコンプレックスがこのプロセスにて触媒として用いられるとき、得られるポリプロピレンは、シンジオタクチック構造が支配的である。

10

【0089】

重合工程c)は、流動床を備えた一つ以上の反応器中、気相で行われるのが好ましい。その他の技術(例えば、懸濁重合または機械的攪拌床での気相重合)を用いてもよいが、気相重合が好ましい。この方法は、好ましくは連続的に行われ、気相流動床反応器中で(a)および(c)の両重合工程を行い、気相ループ反応器中で工程(b)を行う。

【0090】

重合工程a)に先立って、プロピレン、またはそのエチレンおよび/もしくは $CH_2=CHR$ オレフィンとの混合物が、5~500g/gの触媒の量で、a)に記載の触媒の存在下で重合される、ブレ重合工程が行われることが望ましい。

20

【0091】

重合の第一工程(a)にて生成するポリマーの多孔度(ボイドのパーセンテージで表される)は、15%より大きいのが好ましく、20%より大きいのがさらに好ましい。気孔の半径の分布は、多孔度の40%より多くが、直径10,000オングストロームより大きい気孔によるようなものである。好ましくは、そして高い値の多孔度のためには、90%より高い多孔度が10,000オングストロームより大きい直径を有する気孔による。

【0092】

ポリマーがポリプロピレンであるとき、エチレンおよび/または $CH_2=CHR$ オレフィンから誘導される単位の量は20モル%より低く、プロピレンから誘導される単位の量は80モル%より大きく、キシレン不溶物は60重量%より高い。好ましくは、工程a)にて得られるポリマーは、高いアイソタクチシティインデックスのプロピレンホモポリマー、またはエチレンおよび/または $CH_2=CHR^{111}$ オレフィン(ここで、 $R^{111}$ は水素または $C_2-C_{20}$ アルキル基である)から誘導される単位の重量が5モル%より低いプロピレンの結晶性コポリマーである。

30

【0093】

さらに好ましくは、工程a)のポリマーは、アイソタクチックなポリプロピレンであり、エチレンおよび/または $CH_2=CHR^{111}$ オレフィン(ここで、 $R^{111}$ は水素または $C_2-C_{20}$ アルキル基である)から誘導される単位を任意に0.1~5モル%含んでいてもよく、60%より高い、より好ましくは80%より高い、さらに好ましくは90%より高いペンタッド(pentads)含量(mmmm)を有する。

40

【0094】

特に好ましいのは、WO 01/46272に記載の方法により得られるポリプロピレンである。これらの触媒を用いることにより得られるポリマーは、いわゆるステレオブロックの含量が高い。すなわち、アイソタクチックが支配的であるが、無視できない量のプロピレン単位の非アイソタクチックシーケンスを含むポリマーフラクションを含む。

【0095】

TREF(Temperature Rising Elution Temperature)のような通常の分画技術により、これらのフラクションはよりアイソタクチックなフラクションのために必要であるよりも低い

50

温度で溶出される。

【0096】

工程c)にて生成するポリマーは、シンジオタクチック構造を支配的に有す実質的にアモルファスなオレフィン(コ)ポリマーである。ポリオレフィンのシンジオタクチシティーは、Larssonら、Chemical Reviews, 2000,100, 1253に記載されているように、rrトリアド(triad)含有パーセントにより、簡便に決定され得る。式 $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{III}}$ (ここで、 $\text{R}^{\text{III}}$ は水素または $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ アルキル基である)のアルファ オレフィンから誘導される単位を任意に0.1~5モル%含んでいてもよい、ステップc)にて得られるプロピレンのポリマーは、60~80モル%の範囲の、より好ましくは65~75モル%の三価元素含有率を典型的に有している。それらのシンジオタクチシティーは、実質的な結晶(DSCにより測定)を生成するには十分には高くないが、ポリプロピレンに弾力性をもたせるには十分に高い。それらの融解エンタルピー( $H_f$ )は、一般に約20J/gより低く、好ましくは約10J/gよりも低い。工程c)にて得られるシンジオタクチックなアモルファスポリプロピレンは、WO 01/53360に記載されている。

10

【0097】

本発明の方法の工程c)において、プロピレンベースのコポリマーを製造することも可能である。ここで適したモノマーは、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル 1-ペンテンのようなアルファ-オレフィン、および/または1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン等のような非共役ジオレフィンである。ポリエチレン、エチレン/プロピレン、エチレン/1-ブテン、エチレン/プロピレン/ジエンエラストマー、エチレン/アルファオレフィンコポリマー、直鎖状の低密度ポリエチレンまたはプラスチックである例えばエチレン/1-ブテン、エチレン/1-ヘキセン、エチレン/1-オクテンのようなエチレンベースのポリマーも、工程c)にて製造可能である。

20

【0098】

工程c)にて製造されるコポリマーの組成の好ましい範囲は、所望のポリマーのタイプ、および採用される重合方法のタイプに依存する。例えば、エチレン/プロピレンエラストマーの場合、プロピレン含量は20~80重量%、好ましくは70~30重量%の範囲である。エチレン/プロピレン/ジエン エラストマーでは、ジエンの含量は0.5~5重量%の範囲であり、ここでジエンはエチリデンノルボルネンまたは1,4-ヘキサジエンであることが好ましい。エチレン/1-ブテン、エチレン/1-ヘキセンまたはエチレン/1-オクテンコポリマーの場合は、モノマーの含量は1~50重量%、好ましくは2~20重量%の範囲である。

30

【0099】

工程c)にて得られる好ましいポリマーは、ポリプロピレンホモポリマー、またはエチレンの含量が0.1~35モル%、好ましくは0.1~10モル%で変動し得るプロピレンとエチレンとのコポリマーである。ポリマーの分子量は、重合温度または触媒成分タイプもしくは濃度を変えるか、あるいは当該技術分野で周知の水素のような分子量調節剤を使用することによって、変動させることができる；プロピレンベースのポリマーの分子量は、少量のエチレンの共重合によっても容易に制御することができる。

40

【0100】

本発明のさらなる目的は、以下を含む本発明の方法により得られる反応器ブレンドである：

(a) 10~90重量%；好ましくは20~70重量%の間、さらに好ましくは40~60重量%の間；

式 $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{III}}$ (ここで、 $\text{R}^{\text{III}}$ は水素または $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ アルキル基である)のアルファ-オレフィンから誘導される単位を任意に0.1~5モル%含んでもよいアイソタクチックポリプロピレンを含んでもよい；60%より高いペンタッド含有(mmmm)；工程(a)にて得られる；および

【0101】

50

(b) 工程(c)にて得られる90～10重量%；好ましくは80～30重量%の間、さらに好ましくは60～40重量%の間のシンジオタクチック/アモルファスポリプロピレンであって、式 $\text{CH}_2=\text{CHR}^{111}$ （ここで、 $\text{R}^{111}$ は水素または $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ アルキル基である）のアルファオレフィンから誘導される単位0.1～5モル%を任意に含んでもよい、60～80%の範囲のトリアッド含量(rr)、および20 J/gより低い融解エンタルピー（Hf）  
【0102】

以下の実施例は説明のために報告されており、限定する目的ではない。

一般的な手順および特徴づけ

すべての作業を従来のSchlenk-line技術を用いて窒素の存在下で行った。

溶媒を $\text{N}_2$ で脱気し、活性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上を通過させて（8時間、 $\text{N}_2$  パージ、300）精製し、窒素下にて保存した。助触媒はWitco AGから市販のMAO（トルエン中10重量%の溶液）であった。

10

【0103】

$^{13}\text{C}$  NMR

120、100.61 MHzでフーリエ変換モードにおいて操作するBruker DPX-400分光計を用いて炭素スペクトルを得た。サンプルを $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ に溶解した。

$^{13}\text{C}$ スペクトル中のmmmmペンタッドのピーク（21.8 ppm）を参考値として用いた。

90°のパルスおよびパルス間12秒の遅れで炭素スペクトルを得た。約3000のトランジェント(transients)を各スペクトラムに保存した。M. Kakugo、Y. Naito、K. Mizunuma、T. Miyatake (Macromolecules 1982, 15, 1150)に従って、エチレン含量を測定した。J.C. Randall, Macromolecules 1978, 11, 592に記載のとおりにして、ダイアッド(dia  
d)分布、S 炭素から1-ブテン含量を決定した。

20

【0104】

粘度測定

テトラヒドロナフタレン（THN）中135で固有粘度(I.V.)を測定した。

ポリマー分子量を粘度値から決定した。

【0105】

DSC分析

Perkin Elmer DSC 7装置にて、サンプルを10/分の割合で、25から200に加熱し、200で2分間維持し、10/分の割合で200から25に冷却し、25  
で2分間維持し、10/分の割合で25から200に加熱することにより、融点および融解熱を測定した。報告された値は第2加熱スキャンから決定された数値である。

30

【0106】

冷却装置を備えたDSC 30 Mettler装置で、サンプルを毎分20/分の割合で25から200に加熱し、200で10分間維持し、200から-140に冷却し、-140で2分間維持し、-140から200に20/分の割合で加熱することにより、Tg値を決定した。報告された値は第2加熱スキャンから決定された数値である。

【0107】

ハーフサンドウィッチ化合物の製造：

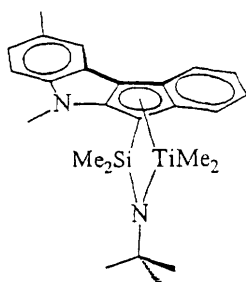
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{NtBu})\text{TiCl}_2$  (C-1)をWitco AGから購入した。

40

ジメチルシリル（tert-ブチルアミド）(N-メチル-2-メチル-5,6-ジヒドロインデノ[2,1-b]インドール-6-イル)ジメチルチタニウム（B-1）

【0108】

【化11】



を WO 01/53360 の実施例 1 に従って製造した。

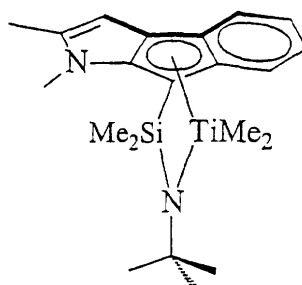
10

【 0 1 0 9 】

ジメチルシリル (tertブチルアミド) (N-メチル-2-メチル-1,8-ジヒドロインデノ[2,1-b]ピロール-6-イル)ジメチルチタニウム (B-3)

【 0 1 1 0 】

【 化 1 2 】



20

を WO 01/55360 の実施例 3 に従って製造した。

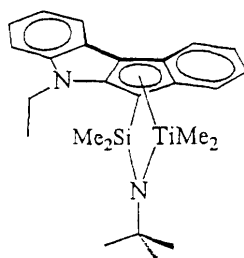
【 0 1 1 1 】

ジメチルシリル (tertブチルアミド) (N-エチル-5,6-ジヒドロインデノ[2,1-b]インドール-6-イル)ジメチルチタニウム (B-4)

【 0 1 1 2 】

30

【 化 1 3 】



を WO 01/53360 の実施例 4 に従って製造した。

40

【 0 1 1 3 】

実施例 1 重合工程 a)

EP 395083 の実施例 3 に従って製造した触媒を用いて工程 a)を行った。同じ文献に記載されたプロピレン重合のための一般的な方法により重合を行った。表 1 に示される特性をもつ二つのアイソタクチックプロピレンポリマー (iPPa および iPPb) が得られた :

【 0 1 1 4 】

【 表 1 】

性質	iPPa	iPPb
XSRT (%wt)	2.3	n.d.
粒径 (篩過)	500 - 2800	1400 - 2800
盛込嵩密度	0.302	0.303
表面積 (m <sup>2</sup> /g)(a)	0.7	0.5
V <sub>p</sub> (気孔量, mL/g)(a)	0.678	0.701
v/v % (% voids) (a)	37.8	37.7
<R> (粒子平均半径, μ)(a)	10.37	15.6
T <sub>m</sub> (°C)	162	162
ΔH (J/g)	114	100
T <sub>c</sub> (°C)	115	111
MFR(L)	34	7.7
I.V. (dL/g)	1.26	1.70
M <sub>w</sub>	183 100	-
M <sub>n</sub>	20 200	-
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	9.1	-
mmmm	96.1	-
mm	97.0	-
rrrr	0.5	-
rr	1.4	-

(a) Hg ポロシメトリー (カルロエルバ法).

10

20

# 【 0 1 1 5 】

実施例2-16 工程b)および工程c)

プロパン雰囲気下、30 で4.25-Lのステンレススチール攪拌反応器中に、工程a)で得られたポリマー、300gのプロパン、次いで窒素加圧により0.5モルのTIBA(表3に報告されているAl/Ti比の報告値において考慮されていない)のヘキサン溶液4ml、次いで5分後に触媒/助触媒の混合物を投入した。

触媒/助触媒混合物は、表3に示される触媒を、MAO(Witco,トルエン溶液、100g/L)と共に溶解し、次いで、ヘキサン中の0.5M TIBA溶液を加え、全量が溶液の取扱いには少なすぎる場合は12mlになるまでトルエンを追加することにより製造した。別の重合実験に使用した量は、次の表2に列挙する。

30

# 【 0 1 1 6 】

## 【表2】

実施例	触媒型 (mg)	MAO (mmol Al)	TIBA (mmol)	総量 (追加トルエン)
2	B-3 (12)	3.1	3.1	12 (5.0)
3	B-4 (12)	4.1	4.1	12 (1.4)
4	C-1 (15)	4.1	4.1	12 (1.4)
5	B-3 (8)	3.1	3.1	12 (5.0)
6	B-3 (10)	3.9	3.9	12 (5)
7	B-4 (10)	3.4	3.4	12 (1.4)
8	B-4 (12)	4.1	4.1	12 (1.4)
9	C-1 (20)	5.5	5.5	12 (なし)
10	C-1 (20)	5.5	5.5	12 (なし)
11	B-3 (10)	5.15	5.15	13 (なし)
12	B-3 (8)	4.1	4.1	12 (1.4)
13	B-3 (10)	5.15	5.15	13 (なし)
14	B-3 (10)	5.15	5.15	13 (なし)
15	C-1 (10)	13.6	0	8 (4)
16	B-4 (15)	10.3	3.4	13 (なし)

10

## 【0117】

20

反応器内容物を40で10分間攪拌し、次いで、残圧を30で4.3 bar-gに残しプロパンを5分間排出する。反応器を4分間で反応温度まで加熱する。この間、表3に特定された量のモノマーを、20 bar-gの圧力になるまで投入する。プロピレンのみを重合させる場合、反応器をプロピレンでパージしてすべてのプロパンを除去し、次いで80で20 bar-gの圧力までプロピレンを反応器に圧入する。エチレン/1-ブテンを共重合させる場合(実施例5-11)は、残圧が0 bar-gになるまでプロパンを排出し、85/15または65/35の割合のエチレン/1-ブテン混合物を、80で14 bar-gの圧力になるまで反応器に圧入する。次いで、この温度および圧力を表3に報告されているモノマー量を消費するのに必要な時間維持し、モノマーを排出し、ポリマーを回収し、70で2時間真空オープン中で乾燥する。重合データを表3に報告する。実施例11、15および16にて得られたポリマーの特性は、表4に報告されている。実施例12、13、および14で得られたポリマーの分別データは表5に報告されている。

30

## 【0118】

実施例17 工程b)および工程c)

4.25-Lステンレススチール攪拌反応器に、プロパン雰囲気下、30で、上記で得られた102 gのプロピレンポリマー iPPa、300 gのプロパン、次いでTIBAの0.5 Mヘキサン溶液4 mlをスカベンジャーとしての窒素加圧方法により投入した。5分間攪拌後、8 mgのB-3、4.11 mmolのMAOおよび4.11 mmolのTIBAを含むトルエン/ヘキサン溶液12 ml。40で10分間反応器を攪拌し、次いで0.5 bar-gまで排気する(反応器の内部温度は30~35に低下する)。反応器をプロピレンガスで3回フラッシュし、次いで反応器を20 bar-gになるまで80に加熱しながら(5分間)、プロピレンガスを充填する。プロピレンを継続して供給し、温度と圧力を一定に維持する。75 gのプロピレンを10分間に加え、プロピレンを排出して0.5 bar-gとする。次いで、80の温度を維持しつつ、エチレン(50 g)とプロピレン(38 g)の混合物を(4分間)14 bar-gの圧力になるまで。エチレンおよびプロピレンの65/35重量%(74/26モル%)混合物(48 gC<sub>2</sub>および25 gC<sub>3</sub>)を、80、14 bar-gで100分間に反応器に供給した。次いで、反応器をガス抜きし、球状のポリマー(合計272 g)を70で2時間、真空下で乾燥する。

40

## 【0119】

## 【表3】

50



実施例	触媒		Al/Zr		T	P	時間	重合工程 a)		当初の気相組成物							供給モノマー					総固形分	スリット
	型	mg	MAO	TIBA	°C	bar-g	分	型	g	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> <sup>-</sup>				
										wt%	wt%	wt%	wt%	g	bar-g (30°C)	wt %	wt%	g	g	wt%	g		
2	B-3	12	100	100	80	20	26	iPPb	101	30	30	40	39	39	4.3	65	35	105	57	261	61		
3	B-4	12	150	150	80	20	24	iPPa	105	30	30	40	39	39	4.3	65	35	97	51	256	59		
4	C-1	15	100	100	80	20	51	iPPb	150	30	30	40	39	39	4.3	65	35	141	76	369	59		
5	B-3	8	150	150	80	14	44	iPPa	100	60	30*	10	49	25*	0	85	15*	128	22*	253	61		
6	B-3	10	150	150	80	14	48	iPPa	102	40	52*	8	44	58*	0	65	35*	98	53*	264	61		
7	B-4	10	150	150	80	14	120	iPPa	99	60	30*	10	49	25*	0	85	15*	82	14*	197	50		
8	B-4	12	150	150	80	14	44	iPPa	90	60	52*	8	44	58*	0	65	35*	98	53*	285	65		
9	C-1	20	200	200	80	14	90	iPPa	150	60	30*	10	49	25*	0	85	15*	155	27*	328	54		
10	C-1	20	200	200	80	14	120	iPPa	152	40	52*	8	44	58*	0	65	35*	92	50*	322	53		
11	B-3	10	200	200	80	20	54	iPPa	151	---	100	---	---	162	---	---	100	---	---	12	278	46	
																		5					
12	B-3	8	200	200	80	20	60	iPPa	200	---	100	---	---	162	---	---	100	---	---	10	279	28	
																		0					
13	B-3	10	200	200	80	20	69	iPPa	150	---	100	---	---	162	---	---	100	---	---	35	480	69	
																		0					
14	B-3	10	200	200	80	20	105	iPPa	120	---	100	---	---	162	---	---	100	---	---	45	525	77	
																		0					
15	C-1	10	500	---	80	20	15	iPPa	150	---	100	---	---	162	---	---	100	---	---	67	215	30	
16	B-4	15	300	100	80	20	50	iPPa	150	---	100	---	---	162	---	---	100	---	---	48	196	27	

\* 1-ブテン

【 0 1 2 0 】

【 表 4 】

10

20

30

40

性質	実施例 11	実施例 15	実施例 16
XSRT (%wt)	43	-	32.1
T <sub>m</sub> (°C)	165	-	164
ΔH (J/g)	75	-	78
T <sub>c</sub> (°C)	122	-	107
I.V. (dL/g)	2.23	1.74	1.51
M <sub>w</sub>	419 600	-	-
M <sub>n</sub>	33 300	-	-
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	12.6	-	-
<i>mmmm</i>	43.5	-	56.9
<i>mm</i>	49.5	-	63.5
<i>rrrr</i>	18.8	-	6.6
<i>rr</i>	32.1	-	17.5

10

【 0 1 2 1 】

【 表 5 】

性質	実施例 12	実施例 13	実施例 14
性質			
T <sub>m</sub> (°C)	165	167	164
ΔH (J/g)	84	37	31
T <sub>c</sub> (°C)	113	110	108
T <sub>g</sub> (°C)	-2	1	-1
I.V. (dL/g)	2.18	2.57	2.42
Et <sub>2</sub> O 可溶 (a)	6.6	11.8	17.7
ヘキサン可溶 (a)	12.2	53.4	55.6
<i>mm</i>			8.9
<i>rrrr</i>			33.5
<i>rr</i>			57.9
ヘキサン不溶	81.2	34.8	26.7

20

(a) Kumagawa, 6 h 還流温度にて

30

## 【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  
30 January 2003 (30.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/008496 A1

- (51) International Patent Classification: C08L 23/10, C08F 10/00 (74) Agents: COLUCCI, Giuseppe et al.; Basell Poliolefine Italia S.p.A.; Intellectual Property, P.le G. Donegani, 12, I-44100 Ferrara (IT).
- (21) International Application Number: PCT/EP02/07894 (81) Designated States (national): JP, US.
- (22) International Filing Date: 11 July 2002 (11.07.2002) (84) Designated States (regional): European patent (AT, BI, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 01202727.2 17 July 2001 (17.07.2001) EP
- (71) Applicant (for all designated States except US): BASELL POLYOLEFINE GMBH (DE/DE); Brühler Strasse 60, 50389 Wesseling (DL).
- (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): RESCONI, Luigi [IT/IT]; Via Arianna, 56/B, I-44100 Ferrara (IT). BARUZZI, Giovanni [IT/IT]; Via Mario Azzè, 37, I-44100 Ferrara (IT).
- Declarations under Rule 4.17:  
— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(ii)) for all designations of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only
- 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 03/008496 A1

(54) Title: MULTISTEP PROCESS FOR THE (CO)POLYMERIZATION OF OLEFINS

(57) Abstract: A multistep process for the polymerization of one or more olefins comprising a first step of polymerizing one or more of said olefins in the presence of a catalyst of the Ziegler-Natta type, a step wherein the polymer obtained in the first step is contacted with a catalyst system comprising an half-sandwich metallocene compound, followed by a second polymerization step. The amount of homo- or copolymer of olefins produced in the first polymerization step is between 10% to 90% by weight of the total amount of polymer produced.

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

**"MULTISTEP PROCESS FOR THE (CO)POLYMERIZATION OF OLEFINS"**

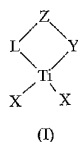
The present invention relates to a multistep process for the polymerization of olefins, carried out in two or more reactors, using two different catalyst systems. The present invention further relates to new polymer blends obtainable by said process. Multistep processes for the polymerization of olefins, carried out in two or more reactors, are known from the patent literature and are of particular interest in industrial practice. The possibility of independently varying, in any reactors, process parameters such as temperature, pressure, type and concentration of monomers, concentration of hydrogen or other molecular weight regulator, provides much greater flexibility in controlling the composition and properties of the end product compared to single-step processes. Multistep processes are generally carried out using the same catalyst in the various steps/reactors. The product obtained in one reactor is discharged and sent directly to the next step/reactor without altering the nature of the catalyst. WO 96/02583, WO 96/11218 and WO 00/11057 describe multistep processes for the polymerization of olefins carried out with two different catalyst systems. In a first step an olefinic polymer with particular values of porosity is prepared in the presence of a titanium or a vanadium catalyst. In a second step, porous polymer is contacted with a metallocene compound and then a further olefin polymerization is carried out. Even if these applications list a plethora of metallocene compounds useful for the second step, they do not suggest the use of half-sandwich metallocene compounds. EP 763 553 describes a process which, by sequential polymerization, produces heterophasic thermoplastic and elastomeric composition containing both an elastomeric fraction produced with Ziegler-Natta catalysts and an elastomeric fraction produced with a metallocenic catalysts. The process described in said patent application foresees at least three stages, where the metallocenic catalyst operates in the presence of the Ziegler-Natta catalyst. WO 95/07942 relates to a gas-phase fluidized bed process for producing ethylene polymers having improved processability. Multiple reactors in series or parallel may be used to produce in-situ blended polymers. Each reactor can separately use a half-sandwich metallocene catalyst or a conventional Ziegler-Natta catalyst but at least a half-sandwich metallocene catalyst has to be present in at least one reactor. No specific description is present of a multistep process comprising a Ziegler-Natta catalyst and a half-sandwich metallocene catalyst. Furthermore, according to the description, in the second step the half sandwich catalyst is first supported on a carrier and then contacted with the polymer prepared in the first step.

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

Processes where the metallocene catalyst used in the last stage is not impregnated onto the polymer prepared in the first steps, achieve a less intimate mixture of the polymers obtained in the two steps, and the properties of the final blend are not satisfactory. Therefore, it would be desirable to find a process for obtaining a blend between polymers obtained from half sandwich metallocene catalysts and Ziegler-Natta catalysts that enhances the properties of both polymers. It has now been found a multistep process which makes possible to produce a wide range of olefin polymer compositions, working with a catalytic system containing half-sandwich metallocene compounds. Therefore, according to a first object, the present invention relates to a process for the polymerization of olefins of formula  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , wherein R is hydrogen or an alkyl, cycloalkyl or aryl radical with 1-20 carbon atoms, comprising the following steps:

- a) a first step of polymerization in which one or more of said olefins is/are polymerized, in one or more reactors, in the presence of a catalyst comprising the product of reaction between an alkyl-Al compound and (i) a solid component comprising a compound of a transition metal  $\text{M}^1$  selected from the group consisting of Ti and V, not containing  $\text{M}^1$ - $\pi$  bonds, and a halide of Mg in active form, or (ii) a Phillips catalyst, to produce an olefin homo- or copolymer;
- b) a treatment step in which the product obtained in the first step of polymerization is contacted with a compound able to deactivate the catalyst present in the first polymerization step and thereafter it is contacted with a catalyst system comprising a compound of formula (I):



wherein:

Ti is titanium;

L is group bonded to the titanium atom through a  $\pi$ -bond;

Y is a moiety comprising nitrogen, phosphorus, sulfur or oxygen through which Y is covalently bonded to both Z and Ti;

Z is a moiety bridging L and Y,

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

X, same or different, are monovalent anionic moieties having up to 30 non-hydrogen atoms provided that, if X is an aromatic group, it is not bonded to Ti through a  $\pi$ -bond, optionally two X groups being covalently bonded together to form a divalent dianionic moiety having both valences bonded to Ti;

and optionally with an activating cocatalyst;

- c) a second step of polymerization in which one or more of said olefins are polymerized, in one or more reactors, in the presence of the product obtained in the treatment step b);

and wherein the amount of homo- or copolymer of olefin(s) produced in the first polymerization step a) is between 10% to 90% by weight preferably between 20% to 70% by weight, more preferably between 40% to 60% by weight of the total amount of polymer produced. The solid component used in the first step of polymerization a) can also comprise an electron-donor compound (internal donor). As a rule the internal donor is used when the solid component is used for preparing catalysts for the stereospecific polymerization of propylene, 1-butene and similar alpha-olefins, where a high stereospecificity is necessary to obtain polymers with an isotactic index higher than 90. The catalyst used in the first step of polymerization can also comprise another electron-donor compound (external donor).

When stereoregular polymers are produced in the first step of the multistep polymerization process of the present invention, for example polymers of propylene with high isotacticity index, the external donor is used for imparting the necessary stereospecificity to the catalyst. However, when diethers of the type described in Patent EP-A-361493 are used as internal donors, the stereospecificity of the catalyst is sufficiently high in itself and the external donor is not necessary. The halides of magnesium, preferably  $\text{MgCl}_2$ , in active form used as support for Ziegler-Natta catalysts, are widely known from the patent literature. U.S. Pat. No. 4,298,718 and U.S. Pat. No. 4,495,338 first described the use of these compounds in Ziegler-Natta catalysis. It is known from these patents that the halides of magnesium in active form used as support or co-support in components of catalysts for the polymerization of olefins are characterized by X-ray spectra in which the most intense diffraction line that appears in the spectrum of the non-active halide is diminished in intensity and is replaced by a halo whose maximum intensity is shifted towards lower angles compared with that of the most intense line.

The compound of the transition metal  $\text{M}^1$  is selected preferably from the group consisting of: halides of titanium, halogen-alcoholates of titanium,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$ , halogen-alcoholates

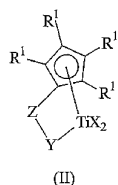
WO 03/008496

PCT/EP02/07894

of vanadium. Among the titanium compounds, the preferred are  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$  and the halogen-alcoholates of formula  $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{I}})_m\text{X}_n$  wherein  $\text{R}^{\text{I}}$  is a hydrocarbon radical with 1-12 carbon atoms or a  $-\text{COR}^{\text{II}}$  group wherein  $\text{R}^{\text{II}}$  is a hydrocarbon radical with 1-12 carbon atoms, X is halogen and  $(m+n)$  is the valence of titanium. The catalytic component of the polymerization step a) is advantageously used in the form of spherical particles with average diameter between about 10 and 150  $\mu\text{m}$ . Suitable methods for the preparation of said components in spherical form are described for example in Patents EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, whose description relating to the method of preparation and to the characteristics of the products is herein incorporated for reference. Examples of internal donor compounds are ethers, esters, in particular esters of polycarboxylic acids, amines, ketones and 1,3-diethers of the type described in Patents EP-A-361493, EP-A-361494, EP-A-362705 and EP-A-451645. The alkyl-Al compound is generally selected from the trialkyl aluminum compounds such as for example triethyl-Al, triisobutyl-Al, tri-n-butyl-Al, tri-n-hexyl-Al, tri-n-octyl-Al. It is also possible to use mixtures of trialkyl aluminum with alkyl aluminum halides, alkyl aluminum hydrides or alkyl aluminum sesquichlorides such as  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  and  $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ . The external donor can be the same as or can be different from the internal donor. When the internal donor is an ester of a polycarboxylic acid, such as a phthalate, the external donor is preferably selected from silicon compounds of formula  $\text{R}^{\text{III}}_2\text{Si}(\text{OR}^{\text{III}})_2$ , wherein  $\text{R}^{\text{III}}$ , same or different, are alkyl, cycloalkyl or aryl radicals with 1-18 carbon atoms. Examples of such silanes are methylcyclohexyldimethoxysilane, diphenyldimethoxysilane, methyl-t-butyldimethoxysilane, dicyclopentyldimethoxysilane. A particularly suitable class of catalyst are those described in WO 01/46272. The polymers obtained by using these catalysts contains a high content of the so called stereoblocks, i.e., of polymer fractions which, although predominantly isotactic, contain a not negligible amount of non-isotactic sequences of propylene units. In the conventional fractionation techniques such as the TREF (Temperature Rising Elution Temperature) those fractions are eluted at temperatures lower than those are necessary for the more isotactic fractions. Preferred compounds of formula (I) used in the treatment step b) are those of formula (II)

WO 03/008496

PCT/EP02/07894



wherein:

Ti is a titanium atom;

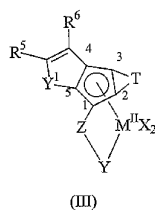
X, same or different, are hydrogen atoms, halogen atoms, a  $-R^2$ ,  $-OR^2$ ,  $-OCOR^2$ ,  $-OSO_2CF_3$ ,  $-SR^2$ ,  $-NR^2_2$  and  $-PR^2_2$  radicals, wherein  $R^2$  is a linear or branched, saturated or unsaturated  $C_1$ - $C_{20}$  alkyl,  $C_6$ - $C_{20}$  aryl or  $C_7$ - $C_{20}$  arylalkyl radicals, optionally containing heteroatoms belonging to groups 13-17 of the Periodic Table of the Elements, two  $R^2$  can also form a  $C_4$ - $C_7$  saturated or unsaturated ring; preferably X is halogen,  $R^2$  or  $OR^2$ ; more preferably X is halogen, methyl, phenyl, methoxy or phenoxy radical; Y is  $NR^2$ ,  $PR^2$ , O or S, wherein  $R^2$  is described above; preferably Y is selected from the group consisting of N-methyl, N-ethyl, N-n-propyl, N-isopropyl, N-n-butyl, N-t-butyl, N-phenyl, N-p-n-butyl-phenyl, N-benzyl, N-cyclohexyl and N-cyclododecyl radicals; more preferably Y is N-t-butyl; Z is selected from the group consisting of,  $R^3Si-SiR^3_2$ ,  $R^3C-CR^3_2$ ,  $R^3Si-CR^3_2$ ,  $R^3_2Si$  and  $CR^3_2$  radicals, wherein  $R^3$  is a hydrogen atom or a linear or branched, saturated or unsaturated  $C_1$ - $C_{20}$  alkyl,  $C_6$ - $C_{20}$  aryl or  $C_7$ - $C_{20}$  arylalkyl radicals, optionally containing heteroatoms belonging to groups 13-17 of the Periodic Table of the Elements; two  $R^3$  can also form a  $C_6$ - $C_7$  saturated or unsaturated ring; Z is preferably selected from the group consisting of dimethylsilyl, diphenylsilyl, diethylsilyl, di-n-propylsilyl, di-isopropylsilyl, di-n-butyl-silyl, di-t-butyl-silyl, di-n-hexylsilyl, ethylmethylsilyl, n-hexylmethylsilyl, cyclopentamethylenesilyl, cyclotetramethylenesilyl, cyclotrimethylenesilyl, methylene, dimethylmethylene and diethylmethylene radicals; more preferably, Z is dimethylsilyl, diphenylsilyl or dimethylmethylene radical; the groups  $R^1$ , same or different, are hydrogen atoms, halogen atoms or a linear or branched, saturated or unsaturated  $C_1$ - $C_{20}$  alkyl,  $C_6$ - $C_{20}$  aryl or  $C_7$ - $C_{20}$  arylalkyl radicals, optionally containing heteroatoms belonging to groups 13-17 of the Periodic Table of the Elements; or two or more  $R^1$  groups can also form a ring that can be saturated or unsaturated and can contain one or more heteroatoms belonging to groups 13-16 of the Periodic Table of the Elements, to form for example, fluorenyl, indenyl,



WO 03/008496

PCT/EP02/07894

tetrahydroindenyl, octahydroindenyl, azopentalenyl, dithienecyclopentadienyl moiety, said rings can bear alkyl substituents. Preferred compounds belonging to formula (II) are those of formula (III):

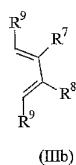
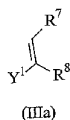


wherein Ti, X, Y and Z have the above indicated meaning;

$Y^1$  is  $NR^2$ , an oxygen atom (O),  $PR^2$  or a sulfur atom (S); preferably  $Y^1$  is  $NR^2$  or S; more preferably it is  $NCH_3$  or S; wherein  $R^2$  has the above indicated meaning;

the groups  $R^5$  and  $R^6$ , same or different, are hydrogen atoms, halogen atoms or a linear or branched, saturated or unsaturated  $C_1$ - $C_{20}$  alkyl,  $C_6$ - $C_{20}$  aryl or  $C_7$ - $C_{20}$  arylalkyl radicals, optionally containing heteroatoms belonging to groups 13-17 of the Periodic Table of the Elements; or  $R^5$  and  $R^6$  can also join to form a  $C_4$ - $C_7$  saturated or unsaturated ring; preferably  $R^5$  and  $R^6$  are hydrogen atoms or methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, t-butyl, phenyl, p-n-butyl-phenyl or benzyl radicals, or  $R^5$  and  $R^6$  form a condensed aromatic or aliphatic  $C_4$ - $C_7$  ring that can bear alkyl substituents;

T is a moiety of formula (IIIa) or (IIIb):



wherein

$Y^1$  has the above indicated meaning; being bonded to the cyclopentadienyl group in position 2;

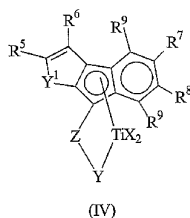
WO 03/008496

PCT/EP02/07894

the groups  $R^7$ ,  $R^8$  and  $R^9$ , same or different, are hydrogen atoms, halogen or a linear or branched, saturated or unsaturated  $C_1$ - $C_{20}$  alkyl,  $C_6$ - $C_{20}$  aryl or  $C_7$ - $C_{20}$  arylalkyl radicals, optionally containing heteroatoms belonging to groups 13-17 of the Periodic Table of the Elements, or  $R^9$  and  $R^7$ ,  $R^7$  and  $R^8$  or  $R^8$  and  $R^9$  form together a condensed  $C_4$ - $C_7$  ring that can bear alkyl substituents; Particularly preferred complexes of formula (III) are those belonging to the below described subclasses (1), (2) and (3), having respectively formula (IV), (V) and (VI).

**Class (1)**

Complexes belonging to class (1) have the following formula (IV):



wherein Ti, X, Y,  $Y^1$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  and  $R^9$  have the above indicated meaning; atom; with the proviso that  $R^5$  and  $R^6$  do not form a condensed aromatic or aliphatic  $C_4$ - $C_7$  ring.

Preferably in the complexes of formula (IV):

$Y^1$  is N-methyl, N-ethyl or N-phenyl;

$R^5$  is a hydrogen atom, or a methyl, ethyl, propyl or phenyl radical; and  $R^6$  is a hydrogen atom or methyl or phenyl radical; and  $R^7$ ,  $R^8$  and  $R^9$  are hydrogen atoms;

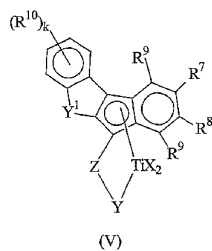
even more preferably  $R^5$  is a methyl radical and  $R^6$  is a hydrogen atom;

**Class (2)**

Complexes belonging to class (2) have the following formula (V):

WO 03/008496

PCT/EP02/07894



wherein Ti, X, Y, Y<sup>1</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> have the above indicated meaning; k ranges from 0 to 4 and R<sup>10</sup> is a halogen atom or a linear or branched, saturated or unsaturated C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl or C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> arylalkyl radicals, optionally containing heteroatoms belonging to groups 13-17 of the Periodic Table of the Elements, or two vicinal R<sup>10</sup> groups form together a condensed aromatic or aliphatic C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> ring.

Preferably in the complex of formula (V):

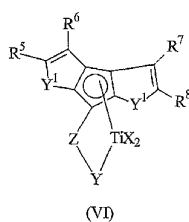
Y<sup>1</sup> is a N-methyl, N-ethyl or N-phenyl radical;

k is 0 or 1 and R<sup>10</sup> is a 2-methyl, 2-isopropyl and 2-tert-butyl radical;

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> are hydrogen atoms;

### Class (3)

Complexes belonging to class (3) have the following formula (VI):



wherein Ti, X, Y, Y<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> have the above indicated meaning;

Preferably in the complexes of formula (VI):

two Y<sup>1</sup> are the same; more preferably they are NR<sup>2</sup> or S;

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

$R^5$  is a hydrogen atom or a methyl, ethyl, propyl or phenyl radical; and  $R^6$  is a hydrogen atom or  $R^5$  and  $R^6$  form a condensed benzene ring that can bear alkyl substituents;

$R^7$  is a hydrogen atom and  $R^8$  is a hydrogen atom or a methyl, ethyl, propyl or phenyl radical or  $R^7$  and  $R^8$  form a condensed benzene ring that can bear alkyl substituents.

Compounds of formulas (I)-(VI) can be obtained according to procedures known in the art, for example compounds of formula (III) can be obtained according to the methods described in WO 01/53360 or EP 01201821.4. The polymerization step a) of the process of the present invention can be carried out in liquid phase or in gas phase, working in one or more reactors. The liquid phase can consist of an inert hydrocarbon solvent (suspension process) or of one or more olefins  $CH_2=CHR$  (liquid monomer process) wherein R is described above. Gas-phase polymerization can be carried out using the known fluidized-bed technique or working in conditions in which the bed is mechanically stirred. The gas-phase technology with a fluidized-bed is preferred. The treatment step b) is carried out advantageously in the following two steps:

- I. first contacting the polymer produced in polymerization step a) with compounds that are able to deactivate the catalyst used in said step a); and then
- II. contacting the product obtained in I. with a solution comprising a compound of formula (I) and optionally an activating cocatalyst in hydrocarbon solvents such as, for example, benzene, toluene, heptane, hexane, liquid propane and the like.

Examples of compounds that can be used in step I. are compounds having the general formula  $A_{g-1}QH$  in which A is hydrogen or a hydrocarbon group having from 1 to 10 carbon atoms, Q is O, N, or S, and g is the valency of Q. Non-limitative examples of such compounds are represented by alcohols, thioalcohols, mono- and di-alkylamines,  $NH_3$ ,  $H_2O$  and  $H_2S$ . Preferred compounds are those in which Q is O and among these, a particularly preferred compound is water. Other examples of compounds that can be used in treatment step (a) are CO, COS,  $CS_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  and acetylenic or allenic compounds.

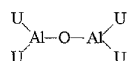
Treatment I., in which these deactivating compounds are put in contact with the polymer produced in step a), can be effected in various ways. In one of these, the polymer is brought into contact, for a time ranging from 1 minute to some hours, with a hydrocarbon solvent that contains the deactivating compound in solution, suspension or dispersion. An example of dispersion of the deactivating compound in a hydrocarbon solvent is represented by humidified hexane. At the end of treatment I. the liquid is removed and the polymer undergoes treatment II.

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

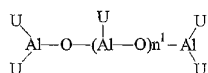
Preferably in step II the solution of the compound of formula (I) further contains one or more activating cocatalysts. Suitable activating cocatalyst according to the process of the invention are alumoxanes or compounds able to form an alkyl metallocene cation. Alumoxanes can be obtained by reacting water with an organo-aluminium compound of formula  $H_jAlU_{3-j}$  or  $H_jAl_2U_{6-j}$ , where U substituents, same or different, are hydrogen atoms,  $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl,  $C_3$ - $C_{20}$ -cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -aryl,  $C_7$ - $C_{20}$ -alkylaryl or  $C_7$ - $C_{20}$ -arylalkyl, optionally containing silicon or germanium atoms with the proviso that at least one U is different from halogen, and j ranges from 0 to 1, being also a non-integer number. In this reaction the molar ratio of Al/water is preferably comprised between 1:1 and 100:1. The molar ratio between aluminium and the metal of the metallocene is comprised between about 10:1 and about 20000:1, and more preferably between about 100:1 and about 5000:1.

The alumoxanes used in the catalyst according to the invention are considered to be linear, branched or cyclic compounds containing at least one group of the type:



wherein the substituents U, same or different, are described above.

In particular, alumoxanes of the formula:



can be used in the case of linear compounds, wherein  $n^1$  is 0 or an integer from 1 to 40 and the substituents U are defined as above, or alumoxanes of the formula:



can be used in the case of cyclic compounds, wherein  $n^2$  is an integer from 2 to 40 and the U substituents are defined as above. Examples of alumoxanes suitable for use according to the present invention are methylalumoxane (MAO), tetra-(isobutyl)alumoxane (TIBAO), tetra-(2,4,4-trimethyl-pentyl)alumoxane (TIOAO), tetra-(2,3-dimethylbutyl)alumoxane (TDMBAO) and tetra-(2,3,3-trimethylbutyl)alumoxane (TMBAO). Particularly interesting cocatalysts are those described in WO 99/21899 and in WO 01/21674 in which the alkyl and aryl groups have specific branched patterns.

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

Non-limiting examples of aluminium compounds according to said international applications are:

tris(2,3,3-trimethyl-butyl)aluminium, tris(2,3-dimethyl-hexyl)aluminium, tris(2,3-dimethyl-butyl)aluminium, tris(2,3-dimethyl-pentyl)aluminium, tris(2,3-dimethyl-heptyl)aluminium, tris(2-methyl-3-ethyl-pentyl)aluminium, tris(2-methyl-3-ethyl-hexyl)aluminium, tris(2-methyl-3-ethyl-heptyl)aluminium, tris(2-methyl-3-propyl-hexyl)aluminium, tris(2-ethyl-3-methyl-butyl)aluminium, tris(2-ethyl-3-methyl-pentyl)aluminium, tris(2,3-diethyl-pentyl)aluminium, tris(2-propyl-3-methyl-butyl)aluminium, tris(2-isopropyl-3-methyl-butyl)aluminium, tris(2-isobutyl-3-methyl-pentyl)aluminium, tris(2,3,3-trimethyl-pentyl)aluminium, tris(2,3,3-trimethyl-hexyl)aluminium, tris(2-ethyl-3,3-dimethyl-butyl)aluminium, tris(2-ethyl-3,3-dimethyl-pentyl)aluminium, tris(2-isopropyl-3,3-dimethyl-butyl)aluminium, tris(2-trimethylsilyl-propyl)aluminium, tris(2-methyl-3-phenyl-butyl)aluminium, tris(2-ethyl-3-phenyl-butyl)aluminium, tris(2,3-dimethyl-3-phenyl-butyl)aluminium, tris(2-phenyl-propyl)aluminium, tris[2-(4-fluoro-phenyl)-propyl]aluminium, tris[2-(4-chloro-phenyl)-propyl]aluminium, tris[2-(3-isopropyl-phenyl)-propyl]aluminium, tris(2-phenyl-butyl)aluminium, tris(3-methyl-2-phenyl-butyl)aluminium, tris(2-phenyl-pentyl)aluminium, tris[2-(pentafluorophenyl)-propyl]aluminium, tris[2,2-diphenyl-ethyl]aluminium and tris[2-phenyl-2-methyl-propyl]aluminium, as well as the corresponding compounds wherein one of the hydrocarbyl groups is replaced with a hydrogen atom, and those wherein one or two of the hydrocarbyl groups are replaced with an isobutyl group.

Amongst the above aluminium compounds, trimethylaluminium (TMA), triisobutylaluminium (TIBAL), tris(2,4,4-trimethyl-pentyl)aluminium (TIOA), tris(2,3-dimethylbutyl)aluminium (TDMBA) and tris(2,3,3-trimethylbutyl)aluminium (TTMBA) are preferred.

Non-limiting examples of compounds able to form an alkylmetallocene cation are compounds of formula  $D^+E^-$ , wherein  $D^+$  is a Brønsted acid, able to donate a proton and to react irreversibly with a substituent X of the metallocene of formula (I) and  $E^-$  is a compatible anion, which is able to stabilize the active catalytic species originating from the reaction of the two compounds, and which is sufficiently labile to be able to be removed by an olefinic monomer. Preferably, the anion  $E^-$  comprises of one or more boron atoms. More preferably, the anion  $E^-$  is an anion of the formula  $BAr_4^{(-)}$ , wherein the substituents Ar which can be identical or different are aryl radicals such as phenyl, pentafluorophenyl or bis(trifluoromethyl)phenyl. Tetrakis-pentafluorophenyl borate is particularly preferred examples of these compounds are described in WO 91/02012. Moreover, compounds of the formula  $BAr_3$  can conveniently be used. Compounds of this type

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

are described, for example, in the published International patent application WO 92/00333. Other examples of compounds able to form an alkylmetallocene cation are compounds of formula  $BAR_3P$  wherein P is a substituted or unsubstituted pyrrol radicals. These compounds are described in PCT/EP01/01467. all these compounds containing boron atoms can be used in a molar ratio between boron and the metal of the metallocene comprised between about 1:1 and about 10:1; preferably 1:1 and 2:1; more preferably about 1:1.

Further compounds that can be used are those of formula  $RM^+-O-M^+R$ , R being an alkyl or aryl group, and  $M^+$  is selected from an element of the Group 13 of the Periodic Table of the Elements (new IUPAC version). Compounds of this type are described, for example, in the International patent application WO 99/40129.

Non limiting examples of compounds of formula  $D^+E^-$  are:

Triethylammoniumtetra(phenyl)borate,  
 Tributylammoniumtetra(phenyl)borate,  
 Trimethylammoniumtetra(tolyl)borate,  
 Tributylammoniumtetra(tolyl)borate,  
 Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borate,  
 Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminate,  
 Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borate,  
 Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borate,  
 Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borate,  
 N,N-Dimethylaniliniumtetra(phenyl)borate,  
 N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borate,  
 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,  
 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminate,  
 Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,  
 Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,  
 Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borate,  
 Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borate,  
 Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borate,  
 Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borate,  
 Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borate,  
 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,  
 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminate,

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminate,  
 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,  
 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminate.  
 Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,  
 N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate.

Step II. can be effected by suspending the polymer produced in step a) in an hydrocarbon solvent contained dissolved therein the compound of formula (I) and optionally one or more activating cocatalyst, generally working at temperature between 0 and 100°C, preferably between 10 and 60°C, and removing the solvent at the end of the treatment. Alternative way is to contact the polymer produced in step a) with a solution of the compound of formula (I) containing the minimum quantity of solvent for keeping said compound in solution.

Step II. can be conveniently carried out in a loop reactor in the gas-phase, in which the polymer produced in the first step of polymerization (a) is circulated by a stream of inert gas. Solutions of the compound of formula (I) are fed, for example with a sprayer, to the loop reactor in the gas phase, obtaining a free-flowing product at the end of the treatment. A process of this type is described in WO01/44319. The quantity of compound of formula (I), expressed as metal, contained in the product obtained from step b), can vary over a wide range depending on the compound of formula (I) used and on the relative quantity of product that it is desired to produce in the various steps. Generally this quantity is between  $1 \cdot 10^{-7}$  and  $5 \cdot 10^{-3}$  g of metal Ti/g of product, preferably between  $5 \cdot 10^{-7}$  and  $5 \cdot 10^{-4}$ , more preferably between  $1 \cdot 10^{-6}$  and  $1 \cdot 10^{-4}$ . The second step of polymerization (c) can be carried out in liquid phase or in gas phase, working in one or more reactors. The liquid phase can consist of an inert hydrocarbon solvent (suspension process) or of one or more olefins  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  (liquid monomer process). Gas-phase polymerization can be carried out in reactors with a fluidized bed or with a mechanically-stirred bed. Preferably step (c) is carried out in a gas-phase. During said step (c), it is convenient to feed, to the polymerization reactor, an alkyl-Al compound selected from compound of formula  $\text{H}_j\text{AlU}_{3-j}$  or  $\text{H}_j\text{Al}_2\text{U}_{6-j}$  wherein U and j are described above, or aluminoxane compounds described above. Compounds of formula  $\text{H}_j\text{AlU}_{3-j}$  or  $\text{H}_j\text{Al}_2\text{U}_{6-j}$  can preferably be fed to polymerization step (c) when treatment (II) in step (b) is carried out in the absence of  $\text{H}_j\text{AlU}_{3-j}$  or  $\text{H}_j\text{Al}_2\text{U}_{6-j}$  compounds. The catalyst of step c) is particularly advantageous in propylene polymerization, wherein they give substantially amorphous propylene polymers with high activities; when the titanium complexes are used as catalysts in the process, the obtained polypropylene has predominantly syndiotactic structure.



WO 03/008496

PCT/EP02/07894

Polymerization step c) is preferably carried out in one or more reactor in the gas-phase, with a fluidized-bed. Other technologies (for example suspension polymerization or gas-phase polymerization with mechanically stirred bed) can be used, gas phase polymerization is preferred. The process is preferably carried out continuously, working in both steps of polymerization (a) and (c) in gas-phase fluidized-bed reactors and effecting step (b) in a gas-phase loop reactor. Polymerization step a) is preferably preceded by a step of prepolymerization in which propylene or its mixtures with ethylene and/or  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  olefins are polymerized in the presence of the catalyst described in a) in a quantity of between 5 and 500 g/g catalyst. The porosity (expressed as percentage of voids) of the polymer produced in the first step of polymerization (a) is preferably greater than 15% and more preferably greater than 20%. The distribution of pore radius is such that more than 40% of the porosity is due to pores with diameter greater than 10000 Å. Preferably, and for high values of porosity, more than 90% of the porosity is due to pores with diameter greater than 10000 Å. When the polymer is polypropylene, the contents of units derived from ethylene and/or from the  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  olefin is less than 20% by mol, content of units derived from propylene greater than 80% by mol and insolubility in xylene greater than 60% by weight. Preferably the polymer obtained in step a) is a homopolymer of propylene with high isotacticity index, or a crystalline copolymer of propylene that has a content by weight of units derived from ethylene and/or from  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{III}}$  olefin wherein  $\text{R}^{\text{III}}$  is hydrogen or a  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  alkyl radical, below 5% by mol. More preferably the polymer of step a) is isotactic polypropylene optionally containing from 0.1 to 5% by mol of units derived from ethylene and/or from  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{III}}$  olefin wherein  $\text{R}^{\text{III}}$  is hydrogen or a  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  alkyl radical, having a pentads content (mmmm) higher than 60% more preferably higher than 80% even more preferably higher than 90%. Particularly preferred is the polypropylene obtained according to the process described in WO 01/46272. The polymers obtained by using these catalysts contains a high content of the so called stereoblocks, i.e., of polymer fractions which, although predominantly isotactic, contain a not negligible amount of non-isotactic sequences of propylene units. In the conventional fractionation techniques such as the TREF (Temperature Rising Elution Temperature) those fractions are eluted at temperatures lower than those are necessary for the more isotactic fractions. The polymer produced in step c) is a substantially amorphous olefin (co)polymer having predominantly syndiotactic structure. The syndiotacticity of a polyolefins can be conveniently defined by the percent content of  $\pi\pi$  triads, as described in L. Resconi et al, Chemical Reviews, 2000, 100, 1253. Polymers of

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

propylene obtained in step c) optionally containing from 0.1 to 5 % by mol of units derived from an alpha-olefin of formula  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{III}}$ , wherein  $\text{R}^{\text{III}}$  is hydrogen or a  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  alkyl radical, typically have triad contents in the range 60–80 % by mol, more preferably 65–75 % by mol. Their syndiotacticity is not high enough to produce substantial crystallinity (as measured by DSC), but high enough to generate resiliency in the polypropylene. Their melting enthalpy ( $\Delta\text{Hf}$ ) is generally lower than about 20 J/g and preferably lower than about 10 J/g. Syndiotactic amorphous polypropylene obtained in step c) is described in WO 01/53360. In step c) of the process of the present invention it is also possible to produce propylene-based copolymers, wherein suitable comonomers are ethylene, alpha-olefins such as 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, and/or non-conjugated diolefins such as 1,4-hexadiene, 1,5-hexadiene, 2-methyl-1,5-hexadiene, 7-methyl-1,6-octadiene, 1,7-octadiene, and the like. Ethylene-based polymers, such as polyethylene, ethylene/propylene, ethylene/1-butene, ethylene/propylene/diene elastomers, ethylene/alpha-olefin copolymers, e.g. ethylene/1-butene, ethylene/1-hexene, ethylene/1-octene, that is linear low density polyethylenes or plastomers can also be prepared in step c). The preferred ranges of composition of the copolymer prepared in step c) depend on the type of polymer desired, and on the type of polymerization process employed. For example, in the case of ethylene/propylene elastomers the content of propylene ranges from 20 to 80 wt %, preferably from 70 to 30 wt %. In ethylene/propylene/diene elastomers the content of the diene, which preferably is ethylenenorbornene or 1,4-hexadiene, ranges from 0.5 to 5 wt %. In the case of ethylene/1-butene, ethylene/1-hexene or ethylene/1-octene copolymers the content of comonomer ranges from 1 to 50 wt %, preferably from 2 to 20 wt %. Preferred polymers obtained in step c) are polypropylene homopolymer or copolymers of propylene with ethylene, wherein the ethylene contents can vary from 0.1% to 35% by mol, preferably from 0.1% to 10% by mol. The molecular weight of the polymers can be varied by changing the polymerization temperature or the type or the concentration of the catalyst components, or by using molecular weight regulators, such as hydrogen, as well-known in the state of the art; the molecular weight of the propylene-based polymers may be also easily controlled by copolymerizing small amounts of ethylene. A further object of the present invention is a reactor blend obtainable by the process of the present invention comprising:

- (a) from 10% to 90% by weight; preferably between 20% and 70% by weight, more preferably between 40% and 60% by weight; of isotactic polypropylene, optionally containing from 0.1 to 5 % by mol of units derived from an alpha-olefin of formula

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

- $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{III}}$ , wherein  $\text{R}^{\text{III}}$  is hydrogen or a  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  alkyl radical; having a pentads content (*mmmm*) higher than 60%; obtained in step (a); and
- (b) from 90% to 10% by weight; preferably between 80% and 30% by weight more preferably between 60% and 40% by weight of a syndiotactic/amorphous polypropylene, optionally containing from 0.1 to 5 % by mol of units derived from an  $\alpha$ -olefin of formula  $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{III}}$ , wherein  $\text{R}^{\text{III}}$  is hydrogen or a  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  alkyl radical, having triad contents (*rr*) in the range 60–80 % and melting enthalpy ( $\Delta H_f$ ) lower than 20 J/g, obtained in step (c).

The following examples are reported for illustrative and not limiting purposes.

#### GENERAL PROCEDURES AND CHARACTERIZATIONS

All operations were performed under nitrogen by using conventional Schlenk-line techniques. Solvents were purified by degassing with  $\text{N}_2$  and passing over activated (8 hours,  $\text{N}_2$  purge, 300 °C)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and stored under nitrogen. The cocatalyst was a commercial MAO from Witco AG (10 % wt solution in toluene).

#### $^{13}\text{C}$ -NMR

Carbon spectra were obtained using a Bruker DPX-400 spectrometer operating in the Fourier transform mode at 120 °C at 100.61 MHz. The samples were dissolved in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ . The peak of the *mmmm* pentad in the  $^{13}\text{C}$  spectra (21.8 ppm) was used as a reference. The carbon spectra were acquired with a 90° pulse and 12 seconds of delay between pulses. About 3000 transients were stored for each spectrum. The ethylene content was determined according to M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma, T. Miyatake, *Macromolecules* 1982, 15, 1150. The 1-butene content was determined from the diad distribution, from the  $\text{S}_{\alpha\alpha}$  carbons, as described in J.C. Randall, *Macromolecules* 1978, 11, 592.

#### VISCOSITY MEASUREMENTS

The intrinsic viscosity (LV.) was measured in tetrahydronaphthalene (THN) at 135°C.

The polymer molecular weights were determined from the viscosity values.

#### DSC ANALYSIS

Melting point and heat of fusion measurements were carried out on a Perkin Elmer DSC 7 instrument by heating the sample from 25 °C to 200 °C at 10 °C/min, holding for 2 min at 200 °C, cooling from 200 °C to 25 °C at 10 °C/min, holding for 2 min at 25 °C, heating from 25 °C to 200 °C at 10 °C/min. The reported values are those determined from the second heating scan.

WO 03/008496

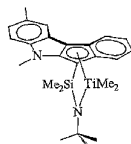
PCT/EP02/07894

$T_g$  values were determined on a DSC30 Mettler instrument equipped with a cooling device, by heating the sample from 25 °C to 200 °C at 20 °C/min, holding for 10 min at 200 °C, cooling from 200 °C to -140 °C, holding for 2 min at -140 °C, heating from -140 °C to 200 °C at 20 °C/min. The reported values are those determined from the second heating scan.

#### PREPARATION OF HALF SANDWICH COMPOUNDS

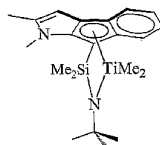
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{NtBu})\text{TiCl}_2$  (C-1) was purchased from Witco AG.

dimethylsilyl(*tert*-butylamido)(N-methyl-2-methyl-5,6-dihydroindeno[2,1-*b*]indol-6-yl)dimethyl titanium (B-1)



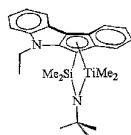
was prepared according to example 1 of WO 01/53360.

dimethylsilyl(*tert*-butylamido)(N-methyl-2-methyl-1,8-dihydroindeno[2,1-*b*]pyrrol-6-yl)dimethyl titanium (B-3)



was prepared according to example 3 of WO 01/53360

dimethylsilyl(*tert*-butylamido)(N-ethyl-5,6-dihydroindeno[2,1-*b*]indol-6-yl)dimethyl titanium (B-4)



was prepared according to example 4 of WO 01/53360

**Example 1 Polymerization step a)**

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

Step a) was carried out by using the catalyst prepared according to example 3 of EP 395083. The polymerization was carried out according the general procedure for propylene polymerization described in the same documents. Two isotactic propylene polymers (iPPa and iPPb) having the characteristics indicated in table 1 were obtained:

Table 1

properties	iPPa	iPPb
XSRT (%wt)	2.3	n.d.
Part. diam. (sieved)	500 - 2800	1400 - 2800
Poured Bulk Density	0.302	0.303
Surface area (m <sup>2</sup> /g)(a)	0.7	0.5
V <sub>p</sub> (pore volume, mL/g)(a)	0.678	0.701
v/v % (% voids) (a)	37.8	37.7
<R> (average part. radius, μ)(a)	10.37	15.6
T <sub>m</sub> (°C)	162	162
ΔH (J/g)	114	100
T <sub>c</sub> (°C)	115	111
MFR(L)	34	7.7
I.V. (dL/g)	1.26	1.70
M <sub>w</sub>	183 100	-
M <sub>n</sub>	20 200	-
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	9.1	-
mmmm	96.1	-
mm	97.0	-
rrrr	0.5	-
rr	1.4	-

(a) Hg porosimetry (method Carlo Erba).

#### Examples 2-16 step b) and step c)

In a 4.25-L stainless-steel stirred reactor at 30 °C in a propane atmosphere were charged the polymer obtained in step a), 300 g of propane, then, by means of nitrogen overpressure, 4 mL of a 0.5 molar hexane solution of TIBA (which is not considered in the reported values of Al/Ti ratios reported in Table 3), and, after 5 minutes, the catalyst/cocatalyst mixture.

The catalyst/cocatalyst mixture is prepared by dissolving the catalyst indicated in table 3 with MAO (Witco, toluene solution, 100 g/L), then adding a 0.5 M TIBA solution in hexane, and, if the total volume was too low to make the solution manageable, additional toluene was added up to a volume of 12 mL. The amounts used in the different polymerization experiments are listed in the following table 2:

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

Table 2

Ex	catalyst type (mg)	MAO (mmol Al)	TIBA (mmol)	total volume (added toluene)
2	B-3 (12)	3.1	3.1	12 (5.0)
3	B-4 (12)	4.1	4.1	12 (1.4)
4	C-1 (15)	4.1	4.1	12 (1.4)
5	B-3 (8)	3.1	3.1	12 (5.0)
6	B-3 (10)	3.9	3.9	12 (5)
7	B-4 (10)	3.4	3.4	12 (1.4)
8	B-4 (12)	4.1	4.1	12 (1.4)
9	C-1 (20)	5.5	5.5	12 (none)
10	C-1 (20)	5.5	5.5	12 (none)
11	B-3 (10)	5.15	5.15	13 (none)
12	B-3 (8)	4.1	4.1	12 (1.4)
13	B-3 (10)	5.15	5.15	13 (none)
14	B-3 (10)	5.15	5.15	13 (none)
15	C-1 (10)	13.6	0	8 (4)
16	B-4 (15)	10.3	3.4	13 (none)

The reactor content is stirred at 40 °C for 10 min, then propane is vented in 5 min leaving a residual pressure of 4.3 bar-g at 30 °C. The reactor is heated up to the reaction temperature in 4 min, while feeding the monomers in the amounts specified in Table 3, up to a pressure of 20 bar-g. When only propylene is polymerized, the reactor is purged with propylene to remove all propane, and propylene is then pressurized into the reactor up to a pressure of 20 bar-g at 80 °C. When ethylene/1-butene are copolymerized (examples 5-11), propane is vented down to a residual pressure of 0 bar-g, and a 85/15 or 65/35 ethylene/1-butene mixtures are then pressurized into the reactor up to a pressure of 14 bar-g at 80 °C, then temperature and pressure are maintained constant for the time required for the uptake of the amount of monomers reported in Table 3, the monomers are vented, and the polymer collected and dried in a vacuum oven at 70 °C for 2 hours. Polymerization data are reported in table 3. Characterization of polymers obtained in examples 11, 15 and 16 is reported in table 4. Fractionation data of polymers obtained in examples 12, 13 and 14 are reported in table 5.

#### Example 17 step b) and step c)

In a 4.25-L stainless-steel stirred reactor at 30 °C in a propane atmosphere were charged 102 g of the propylene polymer iPPa, obtained as described above, followed by 300 g of propane, 4 ml of a 0.5 M hexane solution of TIBA by means of nitrogen overpressure as a scavenger.

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

After 5 min stirring, 12 mL of a toluene/hexane solution containing 8 mg of B-3, 4.11 mmol MAO, and 4.11 mmol of TIBA. The reactor is stirred for 10 minutes at 40 °C, then the reactor is vented to 0.5 bar-g (the inner reactor temperature drops to 30 – 35 °C). The reactor is flushed 3 times with propylene gas, then propylene gas is charged while heating the reactor to 80 °C up to 20 bar-g (in 5 min). Propylene is continuously fed to maintain both temperature and pressure constant. 75 g of propylene are added in 10 min, then propylene is vented to 0.5 bar-g, then a mixture of ethylene (50 g) and propylene (38 g) to a pressure of 14 bar-g (in 4 min) maintaining the temperature at 80 °C. A 65/35 wt% (74/26 mol%) mixture of ethylene and propylene (48 g C<sub>2</sub> and 25 g C<sub>3</sub>) was fed into the reactor in 100 min at 80 °C and 14 bar-g. The reactor is then vented, the spherical polymer (272 g total) is dried under vacuum at 70 °C for 2 hours.

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

Table 3

Ex	CAT	Al/Zr	T °C	P bar-g	Time min	polym. step a)		Initial gas phase composition										Monomer Feed					Tot. solid	split			
						type	g	C <sub>2</sub> wt%	C <sub>3</sub> wt%	C <sub>3</sub> g	C <sub>2</sub> g	C <sub>3</sub> g	C <sub>3</sub> bar-g	C <sub>2</sub> wt%	C <sub>3</sub> wt%	C <sub>2</sub> g	C <sub>3</sub> g	C <sub>2</sub> g	C <sub>3</sub> g	C <sub>2</sub> g	C <sub>3</sub> g						
	Type	mg	MAO/TIBA																							%wt II phase	
2	B-3	12	100	100	80	20	26	IPBb	101	30	30	40	39	39	4.3	65	35	105	57	261	61						
3	B-4	12	150	150	80	20	24	IPPa	105	30	30	40	39	39	4.3	65	35	97	51	266	59						
4	C-1	15	100	100	80	20	51	IPBb	150	30	30	40	39	39	4.3	65	35	141	76	369	59						
5	B-3	8	150	150	80	14	44	IPPa	100	60	30*	10	49	25*	0	85	15*	128	22*	253	61						
6	B-3	10	150	150	80	14	48	IPPa	102	40	52*	8	44	58*	0	65	35*	98	53*	264	61						
7	B-4	10	150	150	80	14	120	IPPa	99	60	30*	10	49	25*	0	85	15*	82	14*	197	50						
8	B-4	12	150	150	80	14	44	IPPa	90	60	52*	8	44	58*	0	65	35*	98	53*	265	65						
9	C-1	20	200	200	80	14	90	IPPa	150	60	30*	10	49	25*	0	85	15*	155	27*	328	54						
10	C-1	20	200	200	80	14	120	IPPa	152	40	52*	8	44	58*	0	65	35*	92	50*	322	53						
11	B-3	10	200	200	80	20	54	IPPa	151	---	100	---	---	162	---	---	---	100	---	12	278	46					
12	B-3	8	200	200	80	20	60	IPPa	200	---	100	---	---	162	---	---	---	100	---	10	279	28					
13	B-3	10	200	200	80	20	69	IPPa	150	---	100	---	---	162	---	---	---	100	---	35	480	69					
14	B-3	10	200	200	80	20	105	IPPa	120	---	100	---	---	162	---	---	---	100	---	45	525	77					
15	C-1	10	500	---	80	20	15	IPPa	150	---	100	---	---	162	---	---	---	100	---	67	215	30					
16	B-4	15	300	100	80	20	50	IPPa	150	---	100	---	---	162	---	---	---	100	---	48	196	27					
butene																											

\* 1-butene



WO 03/008496

PCT/EP02/07894

Table 4

Property	Example 11	Example 15	Example 16
XSRT (%wt)	43	-	32.1
T <sub>m</sub> (°C)	165	-	164
ΔH (J/g)	75	-	78
T <sub>c</sub> (°C)	122	-	107
I.V. (dL/g)	2.23	1.74	1.51
M <sub>w</sub>	419 600	-	-
M <sub>n</sub>	33 300	-	-
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	12.6	-	-
<i>mmmm</i>	43.5	-	56.9
<i>mm</i>	49.5	-	63.5
<i>rrrr</i>	18.8	-	6.6
<i>rr</i>	32.1	-	17.5

Table 5

Property	Ex 12	Ex 13	Ex 14
Property			
T <sub>m</sub> (°C)	165	167	164
ΔH (J/g)	84	37	31
T <sub>c</sub> (°C)	113	110	108
T <sub>g</sub> (°C)	-2	1	-1
I.V. (dL/g)	2.18	2.57	2.42
Et <sub>2</sub> O soluble (a)	6.6	11.8	17.7
hexane soluble (a)	12.2	53.4	55.6
<i>mm</i>			8.9
<i>rrrr</i>			33.5
<i>rr</i>			57.9
hexane insoluble	81.2	34.8	26.7

(a) Kumagawa, 6 h at reflux.

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

**CLAIMS**

1. A process for the polymerization of olefins of formula  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , wherein R is hydrogen or an alkyl, cycloalkyl or aryl radical with 1-20 carbon atoms, comprising the following steps:
- a first step of polymerization in which one or more of said olefins is/are polymerized, in one or more reactors, in the presence of a catalyst comprising the product of reaction between an alkyl-Al compound and (i) a solid component comprising a compound of a transition metal  $\text{M}^1$  selected from the group consisting of Ti and V, not containing  $\text{M}^1-\pi$  bonds, and a halide of Mg in active form, or (ii) a Phillips catalyst to produce an olefin homo- or copolymer;
  - a treatment step in which the product obtained in the first step of polymerization is contacted with a compound able to deactivate the catalyst present in the first polymerization step and thereafter it is contacted with a catalyst system comprising a compound of formula (I):



wherein:

Ti is titanium;

L is group bonded to Ti through a  $\pi$ -bond;

Y is a moiety comprising nitrogen, phosphorus, sulfur or oxygen through which Y is covalently bonded to both Z and Ti;

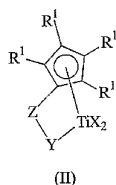
Z is a moiety bridging L and Y,

X, same or different, are monovalent anionic moieties having up to 30 non-hydrogen atoms provided that, if X is an aromatic group, it is not bonded to Ti through a  $\pi$ -bond, optionally two X groups being covalently bonded together to form a divalent dianionic moiety having both valences bonded to Ti; and, optionally, with an activating cocatalyst; and

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

- c) a second step of polymerization in which one or more of said olefins are polymerized, in one or more reactors, in the presence of the product obtained in the treatment step b);
- and wherein the amount of homo- or copolymer of olefins produced in the first polymerization step a) is between 10% to 90% by weight of the total amount of polymer produced.
2. The process according to claim 1 wherein the compound used in the treatment step b) has formula (II)



wherein:

Ti is titanium;

X, same or different, are hydrogen atoms, halogen atoms,  $-R^2$ ,  $-OR^2$ ,  $-OCOR^2$ ,  $-OSO_2CF_3$ ,  $-SR^2$ ,  $-NR^2_2$  and  $-PR^2_2$  radicals, wherein  $R^2$  is a linear or branched, saturated or unsaturated  $C_1$ - $C_{20}$  alkyl,  $C_6$ - $C_{20}$  aryl or  $C_7$ - $C_{20}$  arylalkyl radicals, optionally containing heteroatoms belonging to groups 13-17 of the Periodic Table of the Elements, two  $R^2$  can also form a  $C_4$ - $C_7$  saturated or unsaturated ring;

Y is  $NR^2$ ,  $PR^2$ , O or S, wherein  $R^2$  is described above;

Z is selected from the group consisting of,  $R^3Si-SiR^3_2$ ,  $R^3_2C-CR^3_2$ ,  $R^3Si-CR^3_2$ ,  $R^3Si$  and  $CR^3_2$  radicals, wherein  $R^3$  is a hydrogen atom or a linear or branched, saturated or unsaturated  $C_1$ - $C_{20}$  alkyl,  $C_6$ - $C_{20}$  aryl or  $C_7$ - $C_{20}$  arylalkyl radicals, optionally containing heteroatoms belonging to groups 13-17 of the Periodic Table of the Elements; two  $R^3$  can also form a  $C_4$ - $C_7$  saturated or unsaturated ring;

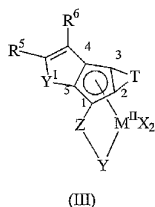
the groups  $R^1$ , same or different, are hydrogen atoms, halogen atoms or a linear or branched, saturated or unsaturated  $C_1$ - $C_{20}$  alkyl,  $C_6$ - $C_{20}$  aryl or  $C_7$ - $C_{20}$  arylalkyl radicals, optionally containing heteroatoms belonging to groups 13-17 of the Periodic Table of the Elements, or two or more  $R^1$  groups can also form a ring that can be saturated or

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

unsaturated and can contain one or more heteroatoms belonging to groups 13-16 of the Periodic Table of the Elements, said rings can bear alkyl substituents.

3. The process according to claim 2 wherein in the compound of formula (II):  
X is halogen atom,  $R^2$  or  $OR^2$ ; wherein  $R^2$  has the meaning described in claim 2; Y is selected from the group consisting of N-methyl, N-ethyl, N-n-propyl, N-isopropyl, N-n-butyl, N-t-butyl, N-phenyl, N-p-n-butyl-phenyl, N-benzyl, N-cyclohexyl and N-cyclododecyl radicals; Z is selected from the group consisting of dimethylsilyl, diphenylsilyl, diethylsilyl, di-n-propylsilyl, di-isopropylsilyl, di-n-butyl-silyl, di-t-butyl-silyl, di-n-hexylsilyl, ethylmethylsilyl, n-hexylmethylsilyl, cyclopentamethylenesilyl, cyclotetramethylenesilyl, cyclotrimethylenesilyl, methylene, dimethylmethylene and diethylmethylene radicals;
4. The process according to anyone of claims 1-3 wherein the compounds used in the treatment step b) have the formula (III):



wherein Ti, X, Y and Z have the meaning indicated in anyone of claims 1-3;

$Y^1$  is  $NR^2$ , an oxygen atom (O),  $PR^2$  or a sulfur atom(S), wherein  $R^2$  has the meaning described in claim 2;

the groups  $R^5$  and  $R^6$ , same or different, are hydrogen atoms, halogen atoms or a linear or branched, saturated or unsaturated  $C_1$ - $C_{20}$  alkyl,  $C_6$ - $C_{20}$  aryl or  $C_7$ - $C_{20}$  arylalkyl radicals, optionally containing heteroatoms belonging to groups 13-17 of the Periodic Table of the Elements; or  $R^5$  and  $R^6$  can also join to form a  $C_4$ - $C_7$  saturated or unsaturated ring;

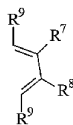
T is a moiety of formula (IIIa) or (IIIb):

WO 03/008496

PCT/EP02/07894



(IIIa)



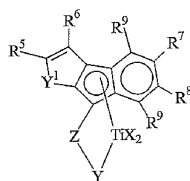
(IIIb)

wherein

Y<sup>1</sup> has the above indicated meaning; being bonded to the cyclopentadienyl group in position 2;

the groups R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup>, same or different, are hydrogen atoms, halogen atoms or a linear or branched, saturated or unsaturated C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl or C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> arylalkyl radicals, optionally containing heteroatoms belonging to groups 13-17 of the Periodic Table of the Elements, or R<sup>9</sup> and R<sup>7</sup>, R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> or R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> form together a condensed C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> ring that can bear alkyl substituents;

5. The process according to claim 4 wherein the compounds used in the treatment step b) have the formula (IV):



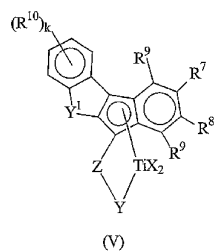
(IV)

wherein Ti, X, Y, Y<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> have the meaning indicated in claims 4 or 5; with the proviso that R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> do not form a condensed aromatic or aliphatic C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> ring.

6. The process according to claim 5 wherein in the compounds of formula (IV):  
Y<sup>1</sup> is N-methyl, N-ethyl or N-phenyl radical; R<sup>5</sup> is a hydrogen atom or a methyl, ethyl, propyl or phenyl radical; and R<sup>6</sup> is a hydrogen atom or methyl or phenyl radical; R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> are hydrogen atoms.
7. The process according to claim 4 wherein the compounds used in the treatment step b) have the formula (V):

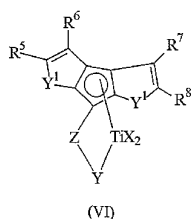
WO 03/008496

PCT/EP02/07894



wherein  $Ti$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $Y^1$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  and  $R^9$  have the meaning indicated in claims 4 or 5;  $k$  ranges from 0 to 4 and  $R^{10}$  is a halogen atom or a linear or branched, saturated or unsaturated  $C_1$ - $C_{20}$  alkyl,  $C_6$ - $C_{20}$  aryl or  $C_7$ - $C_{20}$  arylalkyl radicals, optionally containing heteroatoms belonging to groups 13-17 of the Periodic Table of the Elements, or two vicinal  $R^{10}$  groups form together a condensed aromatic or aliphatic  $C_4$ - $C_7$  ring.

8. The process according to claim 7 wherein in the compounds of formula (V):  
 $Y^1$  is N-methyl, N-ethyl or N-phenyl radical;  $k$  is 0 or 1 and  $R^{10}$  is a 2-methyl, 2-isopropyl and 2-*tert*-butyl radical;  $R^7$ ,  $R^8$  and  $R^9$  are hydrogen atoms;
9. The process according to claim 4 wherein the compounds used in the treatment step b) have the formula (VI):



wherein  $Ti$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $Y^1$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$  have the meaning indicated in claims 4 or 5;

10. The process according to claim 9 wherein in the compounds of formula (VI):  
two  $Y^1$  are the same;  $R^5$  is hydrogen atom or a methyl, ethyl, propyl or phenyl radical; and  
 $R^6$  is a hydrogen atom or  $R^5$  and  $R^6$  form a condensed benzene ring that can bear alkyl

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

substituents;  $R^7$  is a hydrogen atom and  $R^8$  is a hydrogen atom or a methyl, ethyl, propyl or phenyl radical or  $R^7$  and  $R^8$  form a condensed benzene ring that can bear alkyl substituents.

11. The process according to anyone of claims 1 to 9 wherein the treatment step b) is carried out in the following two steps:
  - I. optionally put in contact the polymer produced in polymerization step a) with compounds that are able to deactivate the catalyst used in said step a); and
  - II. put in contact the product obtained in I. with a solution comprising a compound of formula (I) and optionally an activating cocatalyst in hydrocarbon solvents.
12. The process according to claim 11 wherein step II can be effected by suspending the polymer produced in step a) in an hydrocarbon solvent contained dissolved therein the compound of formula (I) and optionally one or more activating cocatalyst, and removing the solvent at the end of the treatment.
13. The process according to claim 11 wherein step II can be conveniently carried out in a loop reactor in the gas-phase, in which the polymer produced in the first step of polymerization (a) is circulated by a stream of inert gas and a solution of the compound of formula (I) is fed obtaining a free-flowing product at the end of the treatment.
14. The process according to anyone of claims 1 to 13 wherein the polymer obtained in step a) has preferably porosity, expressed as percentage of voids, greater than 15%.
15. The process according to claim 14 wherein the polymer obtained in step a) is a homopolymer of propylene having a pentads content (mmmm) higher than 60%, or a crystalline copolymer of propylene that has a content by weight of units derived from ethylene and/or from the  $CH_2=CHR$  olefin below 10%.
16. The process according to anyone of claims 1 to 15 wherein the polymer obtained in step c) is a polypropylene polymer having a triad contents ( $\pi$ ) in the range 60–80 % by mol and melting enthalpy ( $\Delta H_f$ ) lower than 20 J/g.
17. The process according to anyone of claims 1 to 16 wherein the polymerization step c) is carried out in a gas phase.
18. A reactor blend obtainable by the process according to anyone of claims 1 to 17 comprising:
  - (a) from 10% to 90% by weight of isotactic polypropylene, optionally containing from 0.1 to 5 % by mol of units derived from an alpha-olefin of formula  $CH_2=CHR^{III}$ ,

WO 03/008496

PCT/EP02/07894

wherein  $R^{III}$  is hydrogen or a  $C_2$ - $C_{20}$  alkyl radical, having a pentads content (mmmm) higher than 60%; and

- (b) from 90% to 10% by weight of a syndiotactic/amorphous polypropylene, optionally containing from 0.1 to 5 % by mol of units derived from an alpha-olefin of formula  $CH_2=CHR^{III}$ , wherein  $R^{III}$  is hydrogen or a  $C_2$ - $C_{20}$  alkyl radical, having triad contents (rr) in the range 60–80 % and melting enthalpy ( $\Delta H_f$ ) lower than 20 J/g.



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/07894																					
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08L23/10 C08F10/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																							
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L 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) EPO-Internal																							
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>P, X</td> <td>WO 01 70878 A (RESCONI LUIGI ; FERRARO ANGELO (IT); BARUZZI GIOVANNI (IT); BASELL) 27 September 2001 (2001-09-27) the whole document</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 96 11218 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 18 April 1996 (1996-04-18) the whole document</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>---</td> <td>18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 99 28381 A (KOOPMANS RUDOLF ; THOEN JOHAN A (NL); ANSEMS PATRICIA (US); DOW CHE) 10 June 1999 (1999-06-10) the whole document</td> <td>18</td> </tr> <tr> <td></td> <td>---</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>---/---</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	P, X	WO 01 70878 A (RESCONI LUIGI ; FERRARO ANGELO (IT); BARUZZI GIOVANNI (IT); BASELL) 27 September 2001 (2001-09-27) the whole document	1-18	Y	WO 96 11218 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 18 April 1996 (1996-04-18) the whole document	1-17	X	---	18	X	WO 99 28381 A (KOOPMANS RUDOLF ; THOEN JOHAN A (NL); ANSEMS PATRICIA (US); DOW CHE) 10 June 1999 (1999-06-10) the whole document	18		---			---/---	
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
P, X	WO 01 70878 A (RESCONI LUIGI ; FERRARO ANGELO (IT); BARUZZI GIOVANNI (IT); BASELL) 27 September 2001 (2001-09-27) the whole document	1-18																					
Y	WO 96 11218 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 18 April 1996 (1996-04-18) the whole document	1-17																					
X	---	18																					
X	WO 99 28381 A (KOOPMANS RUDOLF ; THOEN JOHAN A (NL); ANSEMS PATRICIA (US); DOW CHE) 10 June 1999 (1999-06-10) the whole document	18																					
	---																						
	---/---																						
<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 "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" 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 (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "Z" document member of the same patent family																							
Date of the actual completion of the international search 15 November 2002		Date of mailing of the international search report 25/11/2002																					
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 840-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 840-2016		Authorized officer Balmer, J-P																					

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internat. Application No. PCT/EP 02/07894
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01 44319 A (FAIT ANNA ; COVEZZI MASSIMO (IT); BASELL TECHNOLOGY COMPANY B V (NL)) 21 June 2001 (2001-06-21) the whole document	1-17
Y	WO 00 53646 A (FAIT ANNA ; COLLINA GIANNI (IT); BARUZZI GIOVANNI (IT); CECCHIN GIU) 14 September 2000 (2000-09-14) the whole document	1-17
A	US 5 672 665 A (MUHLE MICHAEL ELROY ET AL) 30 September 1997 (1997-09-30) the whole document	1-18

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No  
PCT/EP 02/07894

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0170878	A	27-09-2001	AU	5620301 A	03-10-2001
			BR	0105938 A	26-03-2002
			WO	0170878 A1	27-09-2001
			EP	1187877 A1	20-03-2002
			TR	200103338 T1	22-07-2002
WO 9611218	A	18-04-1996	IT	1270125 B	28-04-1997
			AT	200499 T	15-04-2001
			AU	694276 B2	16-07-1998
			AU	3803395 A	02-05-1996
			BG	100674 A	31-03-1997
			BR	9506402 A	09-09-1997
			CA	2178077 A1	18-04-1996
			CN	1139934 A , B	08-01-1997
			CZ	9601994 A3	11-12-1996
			DE	69520662 D1	17-05-2001
			DE	69520662 T2	18-10-2001
			DK	742801 T3	21-05-2001
			WO	9611218 A1	18-04-1996
			EP	0742801 A1	20-11-1996
			ES	2156948 T3	01-08-2001
			FI	962329 A	04-06-1996
			GR	3035745 T3	31-07-2001
			HU	75175 A2	28-04-1997
			IL	115515 A	26-07-2000
			JP	9506391 T	24-06-1997
			NO	962298 A	04-06-1996
			PL	314853 A1	30-09-1996
			PT	742801 T	30-08-2001
			RU	2171265 C2	27-07-2001
			SK	87296 A3	09-04-1997
			TR	960285 A2	21-06-1996
			US	5648422 A	15-07-1997
			US	6028140 A	22-02-2000
			ZA	9508316 A	26-04-1996
WO 9928381	A	10-06-1999	BR	9815134 A	10-10-2000
			EP	1036112 A1	20-09-2000
			JP	2002503729 T	05-02-2002
			WO	9928381 A1	10-06-1999
			US	5986009 A	16-11-1999
WO 0144319	A	21-06-2001	AU	3014401 A	25-06-2001
			CN	1339983 T	13-03-2002
			WO	0144319 A2	21-06-2001
			EP	1144464 A2	17-10-2001
WO 0053646	A	14-09-2000	AU	3960500 A	28-09-2000
			BR	0010376 A	26-12-2001
			CN	1350552 T	22-05-2002
			WO	0053646 A1	14-09-2000
			EP	1161465 A1	12-12-2001
US 5672665	A	30-09-1997	US	5442019 A	15-08-1995
			CA	2186400 A1	05-10-1995
			CN	1157000 A	13-08-1997
			DE	69501888 D1	30-04-1998
			DE	69501888 T2	12-11-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family membersInternat'l Application No  
PCT/EP 02/07894

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5672665 A		EP 0751965 A1	08-01-1997
		ES 2118585 T3	16-09-1998
		JP 2858957 B2	17-02-1999
		JP 9511006 T	04-11-1997
		WO 9526370 A1	05-10-1995
		US 5753786 A	19-05-1998
		US 5747612 A	05-05-1998

Form: PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

---

フロントページの続き

(72)発明者 バルツィ, ジョヴァンニ

イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィア マリオ アツィ、3 7

F ターム(参考) 4J128 AA01 AB01 AC03 AC08 AC32 AC37 AD02 AD11 AD13 AD16  
AD17 AD18 AD19 BA01B BA02B BB01B BC15B BC25B CA16C CB65C  
EA02 EB02 EB04 EB07 EC01 EC02 ED02 ED08 ED09 EF02  
FA04 GA01 GA04 GA06 GA12 GA14 GA15 GA18 GA22 GA26  
GB02