



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102007901518619
Data Deposito	02/05/2007
Data Pubblicazione	02/11/2008

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J		

Titolo

PROCESSO PER LA POLIMERIZZAZIONE DI POLIMERI TATTICI CON L'USO DI  
CATALIZZATORI CHIRALI



Descrizione di un'invenzione avente titolo:

"PROCESSO PER LA POLIMERIZZAZIONE DI POLIMERI TATTICI CON L'USO DI CATALIZZATORI CHIRALI".

02 MAG. 2007

Z3663  
AM/AC

a nome: DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. - di nazionalità statunitense - con sede a Midland, Michigan (USA)

=====

DESCRIZIONE

MI2007 A00 0878

Conoscenze di base dell'invenzione

La presente invenzione è relativa ad un processo per la preparazione di polimeri tattici con l'utilizzo di un catalizzatore chirale. Il processo è adatto in particolare per la preparazione di copolimeri a blocchi multipli con l'impiego di catalizzatori multipli e di un composto noto come "agente navetta di trasferimento di catena" - "chain shuttling agent" (CSA). I polimeri tattici, in particolare i polimeri olefinici isotattici inclusi i copolimeri a blocchi multipli che contengono segmenti di polimero tattico, e miscele intime (blend) polimeriche comprendenti gli stessi vengono impiegati utilmente nella preparazione di articoli solidi come oggetti stampati, pellicole, fogli, e oggetti espansi mediante stampaggio,



estrusione o con altri processi, e sono utili come componenti o ingredienti in laminati, miscele intime polimeriche e altri utilizzi finali. I polimeri a blocchi multipli comprendono due o più regioni o segmenti (blocchi) differenti che differiscono per quanto riguarda le proprietà fisiche o chimiche, come la cristallinità, la tatticità, la ramificazione delle catene e/o errori di inserimento dei monomeri, provocando in questa maniera il fatto che il polimero possiede delle proprietà fisiche uniche. I prodotti risultanti vengono utilizzati nella produzione di componenti per automobili, come profilati, paraurti e parti di rifinitura; materiali di confezionamento; isolamenti per cavi elettrici, adesivi, e altre applicazioni.

E' noto nel mestiere come preparare copolimeri a blocchi multipli a partire da uno o più monomeri mediante l'utilizzo di agenti navetta di trasferimento di catena con tecniche di polimerizzazione adatte, in particolare condizioni di polimerizzazione in soluzione in continuo, a conversioni dei monomeri relativamente elevate. Nei processi preferiti vengono impiegati due catalizzatori che hanno differenti proprietà di incorporazione dei comonomeri e un agente navetta di trasferimento di catena come per esempio composti di



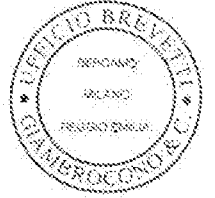
organo-alluminio o composti di organo-zinco. Esempi includono le pubblicazioni brevettuali internazionali WO2005/904025, WO2005/904026 e WO2005/904027, nonché Science, 312, 714-719 (2006).

In generale, per la preparazione di polimeri tattici, inclusi segmenti di copolimeri a blocchi multipli, a partire da  $\alpha$ -olefine C<sub>3</sub> e superiori, preferibilmente propilene, vengono impiegati uno o più composti metallici che comprendono un atomo tetravalente sostituito in maniera asimmetrica, in particolare carbonio o silicio. A motivo della presenza del centro atomico sostituito in maniera asimmetrica, esistono due forme molecolari enantiomeriche, che sono immagini speculari una dell'altra e che sono identificate come enantiomeri R e S. I polimeri tattici preparati con l'uso di una quantità molare uguale di ciascun enantiomero, ai quali si fa riferimento come miscela racemica, sono differenti come orientazione spaziale ma possiedono proprietà di massa identiche. Tuttavia, i copolimeri a blocchi multipli preparati con l'utilizzo di miscele enantiomeriche comprendono segmenti polimerici formati a partire da tutti e due gli enantiomeri. Questa orientazione alternata di inserimento dei monomeri nello stesso polimero produce come conseguenza l'inversione nella catena polimerica,



cosa che alla fine riduce la tatticità complessiva del polimero. Quanto più elevato è il numero di tali inversioni, tanto maggiore è la perdita di proprietà tattiche dei polimeri. La massima quantità di inversioni si verificherà attraverso l'utilizzo di una miscela racemica di enantiomeri. La presenza di tali inversioni può interferire con la formazione di cristalli e ridurre le proprietà del polimero come la resistenza al calore (misurata per esempio per mezzo del punto di fusione  $T_m$ ), la cristallinità e il modulo. Per di più, la lunghezza dei blocchi o il peso molecolare risultano anch'essi spesso inferiori. Per finire, la funzionalizzazione di polimeri tattici che implica terminazione di catena con l'utilizzo di un agente di terminazione della catena funzionalizzato o altro processo può avere come conseguenza l'ottenimento di due forme enantiomeriche del polimero funzionalizzato, una delle quali può essere preferita per certe applicazioni di utilizzo finale che richiedono una chiralità.

Sarebbe desiderabile se venisse messo a disposizione un processo migliorato per la preparazione di polimeri tattici, inclusi copolimeri a blocchi multipli comprendenti segmenti di polimero tattico, in particolare copolimeri a blocchi multipli lineari di



una o più  $\alpha$ -olefine  $C_{3-16}$  e/o miscele di una o più  $\alpha$ -olefine da 3 a 10 con etilene e/o un diene  $C_{4-20}$  coniugato o non coniugato, mediante l'utilizzo di un agente navetta di trasferimento in condizioni di polimerizzazione con trasferimento a navetta di catene, caratterizzato da un miglioramento in una o più delle proprietà viste in quanto precede. Sarebbe inoltre desiderabile mettere a disposizione un tale processo migliorato che fosse in grado di preparare copolimeri a blocchi multipli, in particolare copolimeri a blocchi multipli lineari di  $\alpha$ -olefine da 3 a 20 atomi di carbonio, aventi un peso molecolare aumentato e lunghezze maggiori dei segmenti. Per di più, la preparazione di polimeri tattici con l'uso di un singolo enantiomero di un complesso metallico in un processo di elevata resa è anch'esso desiderabile. Per finire, sarebbe desiderabile mettere a disposizione un processo migliorato per la preparazione di qualsiasi dei prodotti polimerici desiderabili indicati precedentemente in un processo di polimerizzazione in soluzione in continuo di elevata produttività.

#### Sommario dell'invenzione

In una forma di realizzazione della presente invenzione, viene ora messo a disposizione un processo per la formazione di un copolimero a blocchi multipli



di peso molecolare elevato, dove il suddetto copolimero contiene al suo interno due o più segmenti o blocchi chimicamente distinguibili, almeno uno dei quali comprende un polimero tattico, dove il processo comprende la polimerizzazione di uno o più monomeri olefinici, almeno uno dei quali è in grado di formare un polimero tattico, in presenza di un agente navetta di trasferimento di catena e di una composizione di catalizzatori che comprende:

due o più catalizzatori per la polimerizzazione di olefine in grado di preparare polimeri aventi differenti proprietà fisiche o chimiche in condizioni di polimerizzazione equivalenti, o

almeno un catalizzatore per la polimerizzazione di olefine contenente siti di catalizzatore attivi multipli in grado di preparare polimeri aventi differenti proprietà fisiche o chimiche;

caratterizzato dal fatto che almeno uno dei catalizzatori per la polimerizzazione di olefine comprende un complesso metallico contenente almeno un atomo di carbonio sostituito in maniera asimmetrica (chirale), dove il suddetto complesso metallico è presente nella forma di una miscela non racemica dei suoi enantiomeri R e S, preferibilmente nella forma del



suo enantiomero R o S sostanzialmente puro. E' desiderabile che il processo di cui sopra venga condotto in presenza di un composto liquido organico aprotico polare avente una costante dielettrica maggiore di 2,4, preferibilmente maggiore di o uguale a 2,8, in maniera massimamente preferibile maggiore o uguale a 3,0.

In un'altra forma di realizzazione della presente invenzione, viene messo a disposizione un processo per la formazione di un polimero tattico di peso molecolare elevato, dove il processo comprende la polimerizzazione di uno o più monomeri olefinici, almeno uno dei quali è in grado di formare un polimero tattico in presenza di un agente navetta di trasferimento di catena e una composizione di catalizzatori comprendente un complesso metallico che contiene siti di catalizzatori attivi multipli in grado di preparare polimeri aventi differenti proprietà fisiche o chimiche,

caratterizzato dal fatto che il complesso metallico contiene almeno un atomo di carbonio sostituito in maniera asimmetrica, dove il suddetto complesso metallico è presente nella forma di una miscela non racemica dei suoi enantiomeri R e S. E' desiderabile che il processo di cui sopra venga





condotto in presenza di un composto liquido organico aprotico polare avente una costante dielettrica maggiore di 2,4, preferibilmente maggiore di o uguale a 2,8, in maniera massimamente preferibile maggiore o uguale a 3,0.

In ancora un'altra forma di realizzazione della presente invenzione, viene messo a disposizione un processo per la formazione di un polimero tattico di peso molecolare elevato, dove il processo comprende la polimerizzazione di uno o più monomeri olefinici, almeno uno dei quali è in grado di formare un polimero tattico, dove il suddetto processo viene condotto in presenza di una composizione di catalizzatori che comprende un complesso metallico contenente almeno un atomo di carbonio sostituito in maniera asimmetrica, dove il suddetto complesso metallico è presente nella forma di una miscela non racemica dei suoi enantiomeri R o S e in presenza ulteriore di un composto liquido organico aprotico polare avente una costante dielettrica maggiore di 2,4, preferibilmente maggiore di o uguale a 2,8, in maniera massimamente preferibile maggiore o uguale a 3,0. In una modalità massimamente preferita di questa forma di realizzazione, la miscela non racemica è costituita essenzialmente, sostanzialmente in maniera completa o completamente o



dall'enantiomero R o dall'enantiomero S.

Complessi metallici che contengono un centro chirale esistono in due forme enantiomeriche identificate come enantiomero R o S. Nelle condizioni di polimerizzazione, ogni enantiomero polimerizza una  $\alpha$ -olefina  $C_3-20$ , in particolare il propene, da una differente enantiofaccia, e tutti e due gli enantiomeri del catalizzatore producono un polimero che ha una stereostruttura isotattica. Tuttavia, in presenza di un agente navetta di trasferimento, miscele degli enantiomeri R e S forniscono dei copolimeri a blocchi multipli nei quali le inversioni o le separazioni tra i segmenti di polimero riducono le proprietà cristalline del polimero tattico. Mediante l'utilizzo o dell'enantiomero R o dell'enantiomero S, oppure aumentando per lo meno la concentrazione di uno degli enantiomeri nella miscela di catalizzatori (una miscela non racemica), le inversioni nel polimero risultante possono venire eliminate o per lo meno ridotte, ottenendo come risultato blocchi o segmenti di polimero privi di difetti più lunghi.

Preferibilmente, il processo indicato in quanto precede assume la forma di un processo in continuo in soluzione per la formazione del polimero tattico, includente copolimeri a blocchi multipli che



comprendono segmenti di polimero tattico, preferibilmente copolimeri a blocchi multipli lineari, in cui almeno uno dei monomeri impiegati è un'olefina da 3 a 20 atomi di carbonio, preferibilmente propilene, 1-butene, o 4-metil-1-pentene, con l'utilizzo di catalizzatori multipli oppure ad un singolo catalizzatore che contiene siti attivi multipli nelle condizioni di polimerizzazione di cui sopra. In condizioni di polimerizzazione in soluzione in continuo, specialmente ad una elevata conversione dei monomeri, il trasferimento a navetta dall'agente navetta di trasferimento di catena a solo una delle forme enantiomeriche del catalizzatore riduce i difetti di polimero e aumenta la cristallinità del polimero, il suo modulo e le proprietà di resistenza termica. Quando viene condotta in presenza di un solvente aprotico polare, la formazione dei polimeri tattici secondo una qualsiasi delle forme di realizzazione indicate precedentemente della presente invenzione, e in particolare quelle nelle quali si impiega un agente navetta di trasferimento di catena, viene migliorata come efficienza in confronto con l'utilizzo di solventi non polari.

Breve descrizione dei disegni

Figura 1 è lo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR di un polimero

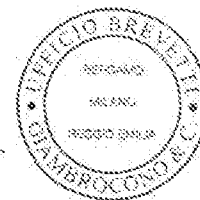


preparato secondo l'esempio di confronto A.

Figura 2 è lo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR di un polimero preparato secondo l'esempio 1.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

Tutti i riferimenti alla tavola periodica degli elementi qui forniti sono da considerare come riferiti alla Tavola periodica degli elementi pubblicata con riserva dei diritti d'autore dalla CRC Press, Inc., 2003. Inoltre, qualsiasi riferimento a un gruppo o a più gruppi sarà da intendere come al gruppo o ai gruppi come si riflettono in questa Tavola periodica degli elementi con l'utilizzo del sistema IUPAC per la numerazione dei gruppi. Salvo che venga affermato il contrario, o che sia implicito dal contesto o che sia abituale nel mestiere, tutte le parti e le percentuali sono basate sul peso e tutti i metodi di controllo sono correnti alla data di deposito della presente domanda. Ai fini della pratica brevettuale negli Stati Uniti, il contenuto di qualsiasi brevetto, domanda di brevetto o pubblicazione a cui si fa qui riferimento, viene con ciò incorporato mediante la sua citazione nella sua totalità (oppure la sua versione statunitense equivalente viene incorporata così per riferimento), in particolare per ciò che si riferisce alla rivelazione di tecniche di sintesi,



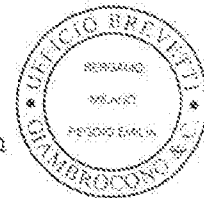
definizioni (nella misura in cui non siano incoerenti con una qualsiasi delle definizioni qui fornite) e le conoscenze generali del mestiere.

Il termine "comprendente" e suoi derivati non è da intendere come escludente la presenza di un qualsiasi componente addizionale, o qualsiasi addizionale stadio o procedura, indipendentemente dal fatto che gli stessi siano o non siano qui rivelati. Allo scopo di evitare qualsiasi dubbio, tutte le composizioni qui rivendicate attraverso l'utilizzo del termine "comprendente" possono includere qualsiasi additivo, coadiuvante o composto addizionale, indipendentemente dal fatto che sia polimerico o non polimerico, a meno che venga affermato il contrario. Al contrario, il termine "costituito sostanzialmente da" esclude dall'ambito di qualsiasi descrizione dettagliata successiva qualsiasi altro componente, stadio o procedura, salvo quelli che non sono essenziali per la operabilità. Il termine "costituito da" esclude qualsiasi componente, stadio o procedura non specificamente delineato o elencato. Il termine "o", salvo che sia diversamente affermato, fa riferimento agli elementi elencati sia singolarmente come pure in qualsiasi combinazione.

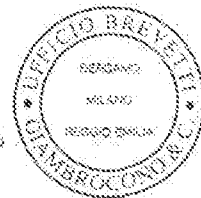
Il termine "polimero" include sia omopolimeri



convenzionali, il che vuol dire polimeri omogenei preparati a partire da un singolo monomero, che copolimeri (ai quali si fa qui riferimento in maniera interscambiabile anche come interpolimeri), il che significa polimeri preparati mediante la reazione di almeno due monomeri o altrimenti contenenti segmenti chimicamente differenziati o blocchi chimicamente differenziati al loro interno, anche se vengono formati a partire da un singolo monomero. Più specificamente, il termine "polietilene" include omopolimeri dell'etilene e copolimeri dell'etilene e di una o più  $\alpha$ -olefine  $C_{3-8}$  in cui l'etilene costituisce almeno il 50% in moli. Il termine "copolimero di propilene" o "interpolimero di propilene" significa un copolimero comprendente propilene e eventualmente uno o più comonomeri polimerizzabili, in cui il propilene comprende una pluralità di unità monomeriche polimerizzate di almeno un blocco o segmento nel polimero (il blocco cristallino), preferibilmente almeno il 90% in moli, in modo maggiormente preferibile almeno il 95% in moli e in maniera massimamente preferibile almeno il 98% in moli. Un polimero prodotto principalmente a partire da una differente  $\alpha$ -olefina, come per esempio il 4-metil-1-pentene, sarebbe denominato in una maniera simile. Il termine



"cristallino", se viene impiegato, fa riferimento ad un polimero o ad un blocco di polimero che possiede una transizione di primo ordine o punto di fusione cristallino ( $T_m$ ) come viene determinato mediante la calorimetria differenziale a scansione - differential scanning calorimetry (DSC) - o una tecnica equivalente. Il termine può venire utilizzato in maniera intercambiabile con il termine "semi-cristallino". Il termine "amorfo" è riferito ad un polimero che manca di un punto di fusione cristallina o ad un polimero che ha un calore di fusione ( $\Delta H_f$ ) minore di 1 J/g ad una determinazione mediante la DSC come è qui descritto più avanti. Il termine "isotattico" o "sindiotattico" è definito come unità ripetitive di polimero che hanno pentadi isotattiche o sindiotattiche almeno in misura del 70% come vengono determinate mediante un'analisi  $^{13}\text{C-NMR}$ . "Altamente isotattico" o "altamente sindiotattico" è definito come blocchi di polimero che hanno almeno il 90% di pentadi isotattiche o sindiotattiche. Il termine "tattico" è definito come unità ripetitive di polimero che sono o isotattiche o sindiotattiche e il termine "altamente tattico" è riferito ad unità ripetitive di polimero che o sono fortemente isotattiche o sono fortemente sindiotattiche.



Il termine "copolimero a blocchi multipli" o "copolimero segmentato" è riferito ad un polimero che comprende due o più regioni o segmenti chimicamente distinti (a cui si fa riferimento come "blocchi") preferibilmente congiunti in una maniera lineare (copolimero a blocchi multipli lineare), il che vuol dire un polimero che comprende unità chimicamente differenziate che sono congiunte a estremità contro estremità rispetto a funzionalità etilenica polimerizzata, piuttosto che in una posizione pendente (laterale) o innestata.

Monomeri olefinici adatti per l'utilizzo nella presente invenzione includono composti lineari e ciclici che contengono una o più insaturazioni etileniche che sono in grado di dar luogo a polimerizzazione o copolimerizzazione con l'utilizzo di catalizzatori di polimerizzazione a coordinazione. Il presente processo è adatto in maniera ideale per la polimerizzazione di una singola olefina  $C_{3-20}$ , in particolare del propilene, nonché per la polimerizzazione di una o più  $\alpha$ -olefine  $C_{1-20}$  con etilene, in particolare propilene e etilene, o per la polimerizzazione di una o più  $\alpha$ -olefine  $C_{3-20}$  in combinazione con una o più cicloolefine  $C_{4-20}$  o diolefine, e eventualmente etilene. Monomeri adatti per





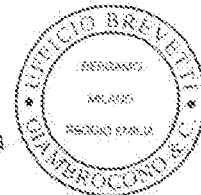
l'utilizzo secondo la presente invenzione includono preferibilmente propilene, 1-butene e 4-metil-1-pentene e eventualmente etilene e/o uno o più composti etilenicamente insaturi copolimerizzabili, in particolare un diene coniugato o non coniugato, con la condizione che venga ottenuto l'obiettivo della presente invenzione, cioè la preparazione di polimeri tattici, in particolare di copolimeri a blocchi multipli che contengono blocchi con differenti proprietà chimiche, includenti almeno un blocco di polimero avente una tatticità aumentata.

Esempi di monomeri adatti per l'utilizzo nella presente invenzione includono etilene e  $\alpha$ -olefine a catena lineare o ramificate aventi da 3 a 20 atomi di carbonio, preferibilmente da 3 a 8 atomi di carbonio, come propilene, 1-butene, 1-pentene, 3-metil-1-butene, 1-esene, 4-metil-1-pentene, 3-metil-1-pentene, 1-ottene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-esadecene, 1-ottadecene e 1-eicosene; cicloolefine aventi da 3 a 30, preferibilmente da 3 a 20 atomi di carbonio, come per esempio ciclopentene, cicloeptene, norbornene, 5-metil-2-norbornene, tetraciclododecene, e 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-ottaidro-naftalene; diolefine e multi-olefine, come per esempio butadiene, isoprene, 4-metil-1,3-pentadiene, 1,3-



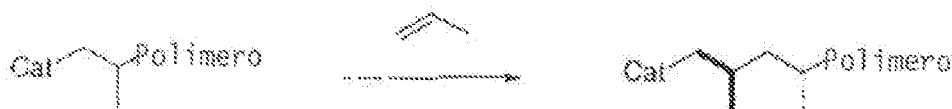
pentadiene, 1,4-pentadiene, 1,5-esadiene, 1,4-esadiene, 1,3-esadiene, 1,3-ottadiene, 1,4-ottadiene, 1,5-ottadiene, 1,6-ottadiene, 1,7-ottadiene, etiliden norbornene, vinil norbornene, dicitclopentadiene, 7-metil-1,6-ottadiene, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadiene e 5,9-dimetil-1,4,8-decatriene; composti vinilici aromatici come monoalchilstireni o polialchilstireni (che includono stirene, o-metilstirene, m-metilstirene, p-metilstirene, o,p-dimetilstirene, o-etilstirene, m-etilstirene e p-etilstirene), e derivati contenenti gruppi funzionali, come per esempio metossistirene, etossistirene, acido vinilbenzoico, vinilbenzoato di metile, acetato di vinilbenzile, idrossistirene, o-clorostirene, p-clorostirene, divinilbenzene, 3-fenilpropene, 4-fenilpropene,  $\alpha$ -metilstirene, cloruro di vinile, 1,2-difluoro-etilene, 1,2-dicloroetilene, tetrafluoroetilene e 3,3,3-trifluoro-1-propene.

In maniera fortemente preferibile, il copolimero a blocchi multipli preparato in conformità con il presente processo possiede una distribuzione del peso molecolare,  $M_w/M_n$ , minore di 3,0, preferibilmente minore di 2,5, in maniera massimamente preferibile minore di 2,0. In alcune forme di realizzazione della presente invenzione, alcuni dei blocchi sono cristallini mentre altri sono amorfi, per esempio

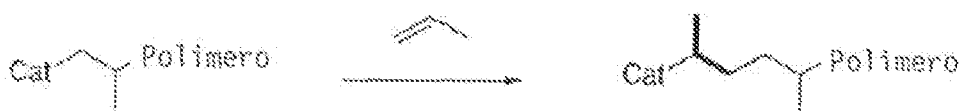


blocchi di polipropilene isotattico e blocchi di un copolimero di propilene/etilene. In altre forme di realizzazione della presente invenzione, alcuni dei blocchi sono tattici, in particolare isotattici, più preferibilmente fortemente isotattici, ed altri sono atattici. In ancora altre forme di realizzazione della presente invenzione, alcuni blocchi sono di polipropilene isotattico altamente regolare e altri blocchi contengono irregolarità, in particolare blocchi che comprendono polipropilene contenente inserzioni di monomeri regioirregolari che sono delle inserzioni 3,1, il che porta ad un raddrizzamento della catena del polimero risultante. I blocchi risultanti sono relativamente amorfi in confronto con i blocchi di polipropilene tattici. Mediante l'utilizzo della presente invenzione, la lunghezza dei blocchi dei vari segmenti di polimero, in particolare dei segmenti di polimero tattico, può venire aumentata.

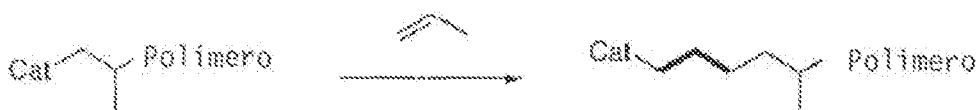
La differenza nelle varie geometrie di addizione dei monomeri nel presente contesto è illustrata per mezzo del seguente diagramma con l'utilizzo di propilene come monomero rappresentativo, in cui il sito attivo del catalizzatore è indicato come Cat e la catena del polimero precedente formata è indicata mediante Polymer.



inserimento 1,2

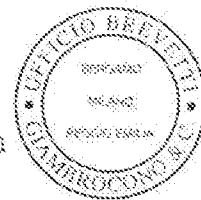


inserimento 2,1



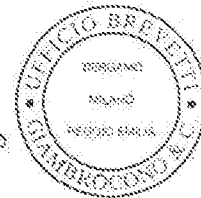
inserimento 3,1

Dato che i rispettivi segmenti o blocchi distinguibili sono congiunti in catene polimeriche singole, il polimero non può venire frazionato completamente con l'utilizzo delle tecniche standard di estrazione selettiva. Per esempio, polimeri che contengono regioni che sono di polipropilene isotattico e regioni o blocchi che sono copolimeri di propilene/etilene o polimeri con blocchi altamente tattici e blocchi che contengono inserzioni di monomeri 2,1 o 3,1 regio-irregolari, non possono venire estratti



selettivamente o frazionati completamente con l'utilizzo di differenti solventi. In una forma preferenziale di esecuzione, i picchi di  $^{13}\text{C}$  NMR che corrispondono ad un regio-errore in corrispondenza di circa 14,6 e circa 15,7 ppm sono il risultato di inserzioni 2,1 di unità di propilene nella catena di polimero in fase di crescita. Questi picchi sono di intensità circa uguale, ed essi rappresentano lo 0,01-7, preferibilmente dallo 0,01 al 2% in moli, degli inserimenti di propilene nella catena di omopolimero o di copolimero. I regio-errori vengono calcolati come metà della somma dei due metili che si presentano a 14,6 e 15,7 ppm, divisa per il totale dei metili a 14-22 ppm. In una forma preferenziale di esecuzione, la quantità di polimero estraibile con l'utilizzo o di un estere dialchilico o di un alcano come solvente è minore del 10%, preferibilmente è minore del 7%, più preferibilmente è minore del 5% e in maniera massimamente preferibile è minore del 2% del peso totale del polimero.

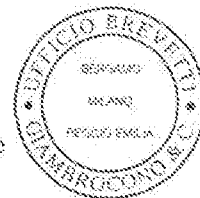
Come viene qui utilizzato in relazione ad un composto chimico, salvo che sia specificamente indicato in maniera diversa, il singolare include tutte le forme isomeriche e viceversa (per esempio, "esano" include



tutti gli esomeri dell'esano singolarmente o collettivamente). I termini "composto" e "complesso" vengono utilizzati qui in maniera interscambiabile per fare riferimento a composti organici, inorganici, e organometallici. Il termine "atomo" è riferito al più piccolo costituente di un elemento indipendentemente dallo stato ionico, il che vuol dire indipendentemente dal fatto che lo stesso porti o non porti una carica o una carica parziale o sia legato ad un altro atomo. Il termine "eteroatomo" fa riferimento ad un atomo diverso da carbonio o idrogeno. Gli eteroatomi preferiti includono i seguenti: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se e Ge.

Il termine "idrocarbile" fa riferimento a sostituenti univalenti che contengono solo atomi di idrogeno e atomi di carbonio, tra i quali sono incluse specie ramificate o non ramificate, sature o insature, cicliche, policicliche o non cicliche. Esempi includono gruppi alchilici, cicloalchilici, alchenilici, alcadienilici, cicloalchenilici, cicloalcadienilici, arilici e alchinilici. "Idrocarbile sostituito" è riferito ad un gruppo idrocarbilico che è sostituito con uno o più gruppi sostituenti non idrocarbilici. Il termine "idrocarbile contenente eteroatomi" o "eteroidrocarbile" fa riferimento a gruppi univalenti





utilizzato e con riferimento ad un sistema anulare che contiene due o più anelli ciclici poliatomici significa che, in relazione ad almeno due anelli dello stesso, almeno una coppia di atomi adiacenti sono inclusi in tutti e due gli anelli. Il termine "arile" fa riferimento ad un sostituente aromatico monovalente che può essere un anello aromatico singolo o anelli aromatici multipli che sono condensati insieme, legati covalentemente, o legati ad un gruppo comune come per esempio un residuo metilenico o etilenico. Esempi di anelli aromatici includono tra gli altri fenile, naftile, antracenile e bifenile.

"Arile sostituito" fa riferimento ad un gruppo arilico nel quale uno o più atomi di idrogeno legati ad un qualsiasi carbonio sono sostituiti da uno o più gruppi funzionali, come per esempio alchile, alchile sostituito, cicloalchile, cicloalchile sostituito, eterocicloalchile, eterocicloalchile sostituito, alogeno, composti alchilalogenati (per esempio  $CF_3$ ), idrossile, ammino, fosfuro, alcossile, ammino, tio, nitro, e idrocarburi ciclici sia saturi che insaturi che sono condensati all'anello o agli anelli aromatici, legati covalentemente oppure legati ad un gruppo comune come un residuo metilenico o etilenico. Il gruppo di collegamento comune può anche essere un carbonile come





nel benzofenone o ossigeno come nell'etere difenilico, o azoto come nella difenilammina.

Il termine "agente navetta di trasferimento" fa riferimento ad un composto che è in grado di provocare uno scambio di polimerile tra almeno due siti di catalizzatore attivi differenti del catalizzatore o dei catalizzatori inclusi nella composizione nelle condizioni della polimerizzazione. Questo vuol dire che il trasferimento di un frammento di polimero si verifica sia verso che da uno o più dei siti attivi del catalizzatore. Al contrario di un agente navetta di trasferimento, un "agente di trasferimento di catena" provoca la terminazione della crescita della catena di polimero e corrisponde ad un trasferimento per una sola volta di un polimero in fase di crescita dal catalizzatore all'agente di trasferimento. Preferibilmente, l'agente navetta di trasferimento presenta un rapporto di attività  $R_{A \rightarrow B}/R_{B \rightarrow A}$  da 0,01 e 100, più preferibilmente da 0,1 a 10, in maniera massimamente preferibile da 0,5 a 2,0, e in maniera ancora più altamente preferibile da 0,8 a 1,2, in cui  $R_{A \rightarrow B}$  è la velocità di trasferimento di polimerile dal sito attivo A del catalizzatore al sito attivo B del catalizzatore attraverso l'agente navetta di trasferimento, e  $R_{B \rightarrow A}$  è la velocità di trasferimento

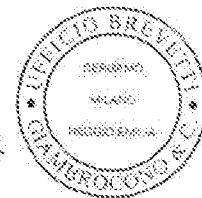


inverso di polimerile, il che vuol dire la velocità di scambio a partire dal sito attivo B del catalizzatore verso il sito attivo A del catalizzatore attraverso l'agente navetta di trasferimento. Desiderabilmente, l'intermedio formato tra l'agente navetta di trasferimento e la catena polimerilica è sufficientemente stabile per fare in modo che la terminazione della catena sia relativamente rara. Desiderabilmente, meno del 90%, preferibilmente meno del 75%, e più preferibilmente meno del 50% e in maniera massimamente desiderabile meno del 10% dei prodotti polimerile - navetta vengono terminati prima di arrivare a tre segmenti o blocchi di polimero distinguibili. Nel caso ideale, la velocità di trasferimento a navetta di catene (definita dal tempo richiesto per trasferire una catena di polimero da un sito del catalizzatore all'agente navetta di trasferimento di catena e poi indietro ad un sito del catalizzatore) è equivalente o più alta rispetto alla velocità di terminazione del polimero, fino a 10 volte o anche più di o uguale a 100 volte più veloce rispetto alla velocità di terminazione del polimero. Questo permette la formazione di blocchi di polimero sulla stessa scala temporale della propagazione del polimero.

Mediante la scelta di differenti combinazioni

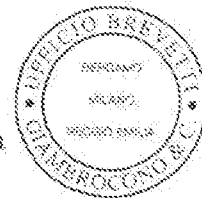


di catalizzatori che hanno differenti capacità di polimerizzazione, e mediante l'accoppiamento di vari agenti di trasferimento a navetta o miscele di agenti con queste combinazioni di catalizzatori, è possibile preparare prodotti polimerici aventi segmenti che hanno differenti proprietà, differenti lunghezze dei blocchi e differente numero di tali segmenti o blocchi in ogni copolimero. Per esempio, se l'attività dell'agente navetta di trasferimento è bassa rispetto alla velocità di propagazione della catena del polimero del catalizzatore in relazione a uno o più dei catalizzatori, possono venire ottenuti copolimeri a blocchi multipli con lunghezza maggiore dei blocchi e miscele di polimeri. Al contrario, se il trasferimento a navetta è molto veloce rispetto alla propagazione delle catene di polimero, viene ottenuto un copolimero che ha una struttura più casuale delle catene e lunghezze più brevi dei blocchi. Un agente navetta di trasferimento estremamente veloce può produrre un copolimero a blocchi multipli avente sostanzialmente le proprietà di un copolimero casuale. Mediante la scelta appropriata sia della miscela di catalizzatori che dell'agente navetta di trasferimento, è possibile ottenere dei copolimeri a blocchi relativamente puri, dei copolimeri che contengono segmenti o blocchi di



polimero relativamente grandi, e/o miscele dei precedenti con vari omopolimeri e/o copolimeri.

La polimerizzazione viene condotta preferibilmente in presenza di un solvente (condizione di polimerizzazione in soluzione). Solventi adatti per la polimerizzazione includono idrocarburi alifatici e aromatici e loro derivati sostituiti con eteroatomi. Esempi includono idrocarburi  $C_{4-20}$  alifatici, cicloalifatici o aromatici e loro miscele, in particolare esano, eptano o loro miscele. Come è stato rivelato in quanto precede, è stato scoperto che l'utilizzo di un solvente aprotico polare, in particolare un solvente non coordinante, produce come risultato un miglioramento dell'efficienza di formazione dei polimeri tattici e la preparazione di copolimeri a blocchi multipli di peso molecolare più elevato, in particolare con l'utilizzo di monomeri che comprendono composti aventi tre o più atomi di carbonio, come il propilene. Questo si ritiene che sia dovuto all'aumentata stabilità dell'intermedio costituito da complesso metallico e legante polimerilico che riduce una terminazione prematura dei polimeri. Per di più, quando viene utilizzato un complesso metallico chirale non racemico, in particolare l'enantiomero R o S sostanzialmente puro,



l'utilizzo di un solvente aprotico polare fa vantaggiosamente aumentare la stabilità del catalizzatore, permettendo di ottenere durate migliorate della vita del catalizzatore.

Come viene qui utilizzato, il termine "sostanzialmente puro" significa una purezza del 75% o maggiore, preferibilmente una purezza del 90% o maggiore, in maniera massimamente preferibile una purezza del 95% o maggiore. Come viene qui utilizzato, il termine "non coordinante" significa una sostanza (solvente, anione, cocatalizzatore o residuo di cocatalizzatore) che o non si coordina con il precursore del catalizzatore e la specie catalitica attiva che ne deriva, o che si coordina solo in maniera debole con tali complessi o tali specie, rimanendo conseguentemente sufficientemente labile per venire spostato da una base di Lewis neutra, come un'olefina. Desiderabilmente, il materiale è anche non interferente con un qualsiasi scambio di polimerile tra l'agente navetta di trasferimento di catena e la catena del polimero e stabilizza la specie risultante costituita da polimerile e agente di trasferimento di catena. Solventi polari aprotici non coordinanti adatti sono composti che hanno una polarità sufficiente per contribuire nella stabilizzazione dell'intermedio



costituito dalla coppia agente navetta di trasferimento/legante polimerilico, ma non sufficientemente polari per influire in maniera svantaggiosa sul processo di polimerizzazione o sulla formazione di un catalizzatore di polimerizzazione di coordinazione attivo o altrimenti essi contengono sostituenti voluminosi che impediscono la coordinazione con le specie attive del catalizzatore.

Ai fini della presente invenzione, i valori per le costanti dielettriche sono quelli misurati a 20°C. La costante dielettrica di una sostanza è una misura relativa della sua polarità. Essa è rappresentata mediante il termine  $\epsilon_r$  definito come:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_0}$$

in cui  $\epsilon_s$  è la permittività statica del materiale e  $\epsilon_0$  è la permittività del vuoto. La permittività (costante dielettrica) del vuoto viene derivata dalle equazioni di Maxwell mediante la messa in relazione dell'intensità del campo elettrico E con la densità del flusso elettrico D. Nel vuoto (spazio libero) la permittività  $\epsilon$  è  $\epsilon_0$ , e  $\epsilon_r$  è uguale a 1.

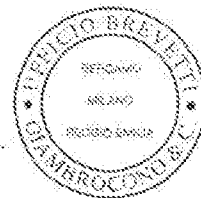
La costante dielettrica relativa  $\epsilon_r$  può venire misurata per campi elettrici statici nella maniera seguente: per prima cosa viene misurata la capacità di



un condensatore di prova  $C_0$  con il vuoto tra le sue piastre. Poi la sostanza da misurare viene posta tra le piastre del condensatore e viene misurata la capacità  $C_x$ . La costante dielettrica relativa può poi venire calcolata mediante la relazione:

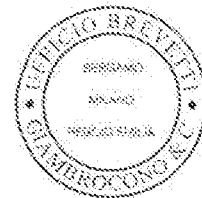
$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_0}$$

Anche se non si intende essere legati ad alcuna particolare teoria di funzionamento, si ritiene che i liquidi polari aprotici contribuiscano nella stabilizzazione dell'intermedio presunto a quattro centri che si forma tra l'agente navetta di trasferimento e il catalizzatore attivo, senza influire svantaggiosamente sul processo di polimerizzazione e senza impedire che si verifichi la polimerizzazione. Aggiuntivamente, si ritiene che l'utilizzo di solventi che hanno una polarità relativamente elevata dia luogo ad un indebolimento dell'interazione del sito o dei siti attivi del catalizzatore con controioni che risultano dal processo di attivazione, e questo porta ad una velocità relativa aumentata di trasferimento navetta di catene. Solventi preferiti per l'utilizzo nella presente invenzione possiedono una costante dielettrica da 2,5 a 50, più preferibilmente da 2,8 a 25 e in maniera massimamente preferibile da 3,0 a 20.



Esempi di solventi aprotici polari adatti includono idrocarburi, in particolare o-xilene, etilbenzene, 1,2,3-trimetilbenzene, 1,2,4-trimetilbenzene, 1,3,5-trimetilbenzene, isopropilbenzene, 1-metil-2-etilbenzene e 1,2-dietilbenzene, nonché composti che contengono eteroatomi, tra i quali clorobenzene, o-diclorobenzene, clorotoluene, 1-cloroetano, diclorometano, 1,2-dicloroetano, 1-cloroetene, 1-cloroetene, 1-cloropropano, 1,1-dicloroetano, 1-clorobutano, 1-cloropentano, 1-cloroesano, 1,1,1-trifluoroetano, difluorometano, trifluorometano, 1,1-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,1-trifluoropropano, 1,1,1-trifluorobutano, 1,1,1-trifluoropentano, 1,1,1-trifluoroesano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, fluorociclobutano, difluorociclobutano, trifluorociclobutano, pentafluorociclobutano, fluorocicloesano, 1,2-difluorocicloesano, 1,3-difluorocicloesano, fluorobenzene, o-difluorobenzene, m-difluorobenzene, p-difluorobenzene, fluorotoluene, difluorotoluene, 1-cloro-1-fluoroetano, 1,2-diclorofluoroetano, diclorofluorometano, difluoroclorometano, 2-trifluorometilpropano, tetraidrofurano, metil t-butil etere, 2-butanone, dietilere, 1,2-dimetossietano, etilen



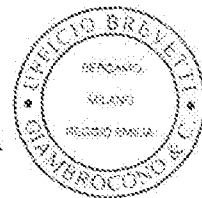


glicol dibutil etere; dietilen glicol dimetil etere, dietilen glicol dibutil etere, diclorometano, 1,4-diossano, cloroformio, solfolano, dimetilformammide, e dimetiletere.

Miscela dei composti aprotici polari di cui sopra possono venire impiegati, come pure miscele di uno o più composti aprotici polari con uno o più composti organici aprotici apolari o meno polari, come per esempio uno o più composti aventi una costante dielettrica minore di 2,4.

In maniera altamente desiderabile, copolimeri a blocchi multipli preparati conformemente alla presente invenzione hanno un numero medio di blocchi o di segmenti per catena (definito come numero medio di blocchi di composizione differente diviso per lo  $M_n$  del polimero) maggiore di 3,0, più preferibilmente maggiore di 3,5, in modo ancora più preferibilmente maggiore di 4,0, e minore di 25, preferibilmente minore di 15, più preferibilmente minore di 10,0 e in maniera massimamente preferibile minore di 8,0. I valori di  $M_w$  e  $M_n$  ai fini della presente invenzione vengono determinati con l'utilizzo della cromatografia a permeazione di gel (GPC) come è qui elaborato nel seguito.

Agenti di trasferimento a navetta adatti per



L'utilizzo nella presente invenzione includono composti dei metalli dei gruppi 1, 2, 12 o 13 o complessi che contengono almeno un gruppo idrocarbilico  $C_{1-20}$ , preferibilmente composti dell'alluminio, del gallio o dello zinco sostituiti mediante idrocarbile contenenti da 1 a 12 atomi di carbonio in ogni gruppo idrocarbilico, e loro prodotti di reazione con una fonte di protoni. Gruppi idrocarbilici preferiti sono gruppi alchilici, preferibilmente gruppi alchilici  $C_{2-8}$  lineari o ramificati. Agenti di trasferimento a navetta massimamente preferiti per l'utilizzo nella presente invenzione sono composti di trialchilalluminio aventi da 1 a 8 atomi di carbonio in ciascun gruppo alchilico. Esempi includono: trietilalluminio, tri(i-propil)alluminio, tri(i-butil)alluminio, tri(n-esil)-alluminio, tri(n-ottil)alluminio, trietil gallio, dietil zinco, diisobutil zinco e diottil zinco. Agenti di trasferimento a navetta adatti addizionali includono il prodotto di reazione o miscela che si ottiene mediante la combinazione del composto organometallico di cui sopra, preferibilmente un composto di tri( $C_{1-8}$ )alchil alluminio o di di( $C_{1-8}$ )alchil zinco, con una quantità minore di quella stechiometrica (rispetto al numero dei gruppi idrocarbilici) di un composto amminico secondario o un composto idrossilico, in



particolare bis(trimetilsilil)ammina, t-  
butil(dimetil)silossano, 2-idrossimetilpiridina, di(n-  
pentil)ammina, 2,6-di(t-butil)fenolo, etil(1-  
naftil)ammina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloeptano-  
ammina) o 2,6-difenilfenolo. Desiderabilmente, viene  
utilizzata una quantità sufficiente di reagente  
amminico o idrossilico per fare in modo che rimanga un  
gruppo idrocarbिलico per atomo metallico. I prodotti di  
reazione primari delle combinazioni di cui sopra  
massimamente desiderati per l'utilizzo nella presente  
invenzione come agenti di trasferimento a navetta sono  
n-ottilalluminio di(bis(trimetilsilil)ammide, i-  
propilalluminio bis(dimetil(t-butil)silossido), e n-  
ottilalluminio di(piridinil-2-metossido), i-  
butilalluminio bis-(dimetil(t-butil)silossano), i-  
butilalluminio bis-(di(trimetilsilil)ammide), n-  
ottilalluminio di(piridin-2-metossido), i-  
butilalluminio bis(di(n-pentil)ammide), n-  
ottilalluminio bis(2,6-di-t-butilfenossido), n-  
ottilalluminio di(etil(1-naftil)ammide), etilalluminio  
bis(t-butildimetilsilossido), etilalluminio di-  
(bis(trimetilsilil)ammide), etilalluminio bis(2,3,6,7-  
dibenzo-1-azocicloeptanammide), n-ottilalluminio bis-  
(2,3,6,7-dibenzo-1-azocicloeptanammide), n-ottil-  
alluminio bis(dimetil(t-butil)silossido, etilzinco(2,6-



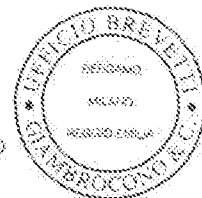
difenilfenossido) e etilzinco (t-butossido). Agenti di trasferimento a navetta particolarmente preferiti sono trimetil alluminio, trietil alluminio, e tri-i-propil alluminio.

Verrà notato da parte del tecnico del ramo che un agente navetta di trasferimento adatto per un catalizzatore o una combinazione di catalizzatori non è necessariamente detto che sia altrettanto buono o addirittura soddisfacente per l'utilizzo con un differente catalizzatore o una differente combinazione di catalizzatori. Alcuni agenti di trasferimento a navetta potenziali possono avere un effetto nocivo sulle prestazioni di uno o più catalizzatori e possono essere indesiderabili per l'utilizzo anche per tale ragione. Conseguentemente, l'attività dell'agente navetta di trasferimento di catena viene desiderabilmente bilanciata con l'attività catalitica dei catalizzatori in modo tale da ottenere le desiderate proprietà dei polimeri. In alcune forme di realizzazione della presente invenzione, è possibile ottenere i migliori risultati mediante l'utilizzo di agenti di trasferimento a navetta che hanno una attività di trasferimento a navetta di catene (misurata mediante il numero medio di blocchi per catena di polimero corrispondente al peso molecolare medio in



numero ( $M_n$ ) che è minore di quanto sia possibile con l'utilizzo di agenti di trasferimento a navetta di catene più attivi.

Generalmente, tuttavia, gli agenti di trasferimento a navetta preferiti possiedono le massime velocità di trasferimento reversibile di polimero nonché le massime efficienze di trasferimento (ridotta incidenza di terminazioni della catena). Tali agenti di trasferimento a navetta possono venire utilizzati a concentrazioni ridotte nel reattore e consentire ancora di ottenere il desiderato grado di trasferimento navetta. Aggiuntivamente tali agenti di trasferimento a navetta danno come risultato la produzione di lunghezze relativamente più corte dei blocchi di polimero e/o di un maggior numero di blocchi per catena media di polimero. In maniera altamente desiderabile, vengono impiegati agenti di trasferimento a navetta di catene con un singolo sito di scambio a motivo del fatto che il peso molecolare efficace del polimero nel reattore risulta abbassato, riducendo in questa maniera la viscosità della miscela di reazione e conseguentemente riducendo i costi operativi. Ai fini della presente invenzione, il termine "sito di scambio singolo" è riferito ad un agente navetta di trasferimento di catena che, durante la reazione di polimerizzazione a



trasferimento navetta di catena, possiede un singolo gruppo alchilico o polimerilico che può subire in maniera reversibile uno scambio con gruppi polimerilici in fase di crescita sulla specie attiva del catalizzatore di polimerizzazione. Per esempio, il dietilzinco possiede due siti di scambio, che probabilmente forniscono dipolimetilzinco durante il processo di scambio. Un esempio di un agente navetta di trasferimento di catena a sito di scambio singolo sarebbe  $\text{EtZn-L}$ , in cui L è un legante che non viene scambiato, e ciò nonostante non blocca lo scambio reversibile del gruppo polimerilico rimanente.

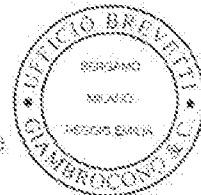
Catalizzatori adatti per l'utilizzo nella presente invenzione includono qualsiasi composto o combinazione di composti che sia adatto o adatta per la preparazione di polimeri del tipo o della composizione desiderati. Possono venire impiegati sia catalizzatori eterogenei che catalizzatori omogenei. Esempi di catalizzatori eterogenei includono le composizioni di Ziegler-natta ben note, in particolare alogenuri di metalli del gruppo 4 supportati su alogenuri di metalli del gruppo 2 o alogenuri misti e alcossidi, nonché i catalizzatori ben noti a base di cromo o di vanadio. Preferibilmente, tuttavia, per una facilità di utilizzo e per la produzione di segmenti di polimero di peso



molecolare stretto in soluzione, i catalizzatori da utilizzarsi nella presente invenzione sono catalizzatori omogenei che comprendono un composto organo-metallico o un complesso metallico relativamente puro, in particolare composti o complessi basati su metalli scelti tra i gruppi da 3 a 10 o nella serie dei lantanidi della tavola periodica degli elementi. Si preferisce che un qualsiasi catalizzatore qui impiegato non abbia una significativa influenza detrimetale sulle prestazioni dell'altro catalizzatore nelle condizioni della presente polimerizzazione. Desiderabilmente, nessun catalizzatore presenta una riduzione di attività maggiore del 25%, più preferibilmente maggiore del 10%, nelle condizioni della presente polimerizzazione.

Il tecnico del ramo noterà che un qualsiasi complesso metallico che manchi di un centro atomico chirale verrà impiegato nella presente invenzione solo in quelle forme di realizzazione nelle quali vengono impiegati catalizzatori multipli.

Mediante riduzione di attività del catalizzatore, si intende che è desiderabile che la presenza di una seconda (o più) specie di catalizzatore nel reattore non riduca l'efficienza catalitica dell'altra specie di catalizzatore. Questo può venire



determinato per esempio mediante una valutazione indipendente di ciascuna specie di catalizzatore in assenza dell'altro o degli altri, nelle stesse condizioni di agitazione, temperatura, solvente, tipo e concentrazione dei monomeri, e in assenza di agenti di trasferimento a navetta di catene. L'attività di ogni catalizzatore che viene fatto funzionare indipendentemente da altri catalizzatori può poi venire confrontata con il caso nei quali i catalizzatori vengono combinati nel reattore nelle stesse condizioni di agitazione, temperatura, solvente, tipo e concentrazione di monomeri, e in assenza di agenti di trasferimento a navetta di catene. In questo caso, i prodotti di ogni tipo di specie catalitica possono generalmente venire separati mediante una qualche procedura, e quantificati. Per esempio in assenza di un agente navetta di trasferimento di catena, il prodotto che risulta dall'utilizzo di due catalizzatori distinti produce spesso come risultato una distribuzione bimodale del peso molecolare che può venire valutata utilizzando tecniche standard di GPC e la quantità di ogni componente può venire quantificata con l'utilizzo di tecniche standard di deconvoluzione, che sono ben note nel mestiere. Se è stato determinato che due catalizzatori ipotetici contenenti i metalli di





transizione, il catalizzatore A e il catalizzatore B, hanno un'attività catalitica di 100.000 grammi di polimero per grammo di metallo di transizione introdotto nel reattore e 200.000 grammi di polimero per grammo di metallo di transizione aggiunto nel reattore rispettivamente quando vengono fatti funzionare indipendentemente, e di 100.000 g/g e 180.000 g/g rispettivamente quando vengono messi in funzione insieme, il catalizzatore A avrà ridotto del 10% l'attività del catalizzatore B.

Adatti complessi metallici per l'utilizzo nella presente invenzione includono complessi di metalli di transizione scelti tra i gruppi da 3 a 15 della tavola periodica degli elementi che contengono uno o più leganti con legame  $\pi$  delocalizzato o leganti costituiti da basi di Lewis. Esempi includono complessi metallocenici, emimetallocenici, complessi a geometria vincolata (costretta), e piridilammina o altri complessi costituiti da basi multidentate. I complessi sono illustrati in maniera generica per mezzo della formula  $MK_xX_zZ_r$ , o di un suo dimerico, in cui

M è un metallo scelto all'interno dei gruppi da 3 a 15, preferibilmente da 3 a 10, in maniera maggiormente preferibile da 4 a 8, e in maniera massimamente preferibile dal gruppo 4 della tavola



periodica degli elementi;

K indipendentemente ogni volta che si presenta è un gruppo che contiene elettroni  $\pi$  delocalizzati oppure uno o più doppietti di elettroni attraverso i quali K è legato a M, dove il suddetto gruppo K contiene fino a 50 atomi senza contare gli atomi di idrogeno, eventualmente due o più gruppi K possono essere congiunti fra di loro a formare una struttura a ponte, e in maniera ulteriormente facoltativa uno o più gruppi K possono essere legati a Z, X o sia a Z che a X;

X indipendentemente ogni volta che si presenta è un residuo anionico monovalente avente fino a 40 atomi non di idrogeno, eventualmente uno o più gruppi X possono essere legati fra di loro formando in questa maniera un gruppo anionico divalente o polivalente e in maniera ulteriormente facoltativa uno o più gruppi X e uno o più gruppi Z possono essere legati fra di loro formando in questa maniera un residuo che è legato a M in una modalità polidentata con atomi donatori formalmente anionici e formalmente neutri;

Z indipendentemente ogni volta che si presenta è un legante donatore costituito da una base neutra di Lewis avente fino a 50 atomi che non sono atomi di idrogeno, contenenti almeno un doppietto elettronico



attraverso il quale Z è coordinato a M;

k è un numero intero da 0 a 3;

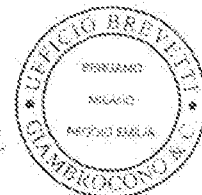
x è un numero intero da 1 a 4;

z è un numero da 0 a 3; e

la somma di  $k+x$  è uguale allo stato formale di ossidazione di M.

Adatti complessi metallici includono quelli che contengono da 1 a 3 gruppi leganti anionici o neutri legati mediante legame  $\pi$ , che possono essere gruppi leganti anionici legati mediante legame  $\pi$  delocalizzato ciclici o non ciclici. Esempi di tali gruppi legati mediante legame  $\pi$  sono gruppi diene e dienilici ciclici o non ciclici coniugati o non coniugati, gruppi allilici, gruppi boratabenzene, gruppi fosfolo e gruppi arene. Mediante il termine "legato mediante legame  $\pi$ " si intende che il gruppo legante è legato al metallo di transizione mediante il fatto di condividere elettroni che provengono da un legame  $\pi$  parzialmente delocalizzato.

Ogni atomo nel gruppo legato mediante legame  $\pi$  delocalizzato può essere sostituito indipendentemente con un radicale scelto all'interno del gruppo costituito da idrogeno, alogeno, idrocarbide, alogenoidrocarbide, eteroatomi idrocarbilsostituiti in cui l'eteroatomo è scelto all'interno dei gruppi da 14



a 16 della tavola periodica degli elementi, e tali radicali costituiti da eteroatomi idrocarbilsostituiti ulteriormente sostituiti con un residuo che contiene un eteroatomo del gruppo 15 o 16. In aggiunta, due o più di tali radicali possono formare insieme un sistema ad anelli condensati che include sistemi ad anelli condensati parzialmente o completamente idrogenati, oppure essi possono formare un metallociclo con il metallo. All'interno del termine "idrocarbile", sono inclusi radicali alchilici  $C_{1-20}$  lineari, ramificati e ciclici, radicali aromatici  $C_{6-20}$ , radicali aromatici alchilsostituiti  $C_{7-20}$  e radicali alchilici arilsostituiti  $C_{7-20}$ . Radicali costituiti da eteroatomi idrocarbilsostituiti adatti includono radicali monosostituiti, disostituiti e trisostituiti del boro, del silicio, del germanio, dell'azoto, del fosforo o dell'ossigeno, in cui ciascuno dei gruppi idrocarbilici contiene da 1 a 20 atomi di carbonio. Esempi includono gruppi  $N,N$ -dimetilammino, pirrolidinilici, trimetilsililici, trietilsililici,  $t$ -butil-dimetilsililici, metildi( $t$ -butil)sililici, trifenilgermilici, e trimetilgermilici. Esempi di residui che contengono eteroatomi del gruppo 15 o 16 includono ammino, fosfino, alcossile, o alchiltio o loro derivati divalenti, per esempio gruppi ammido, gruppi fosfuro,



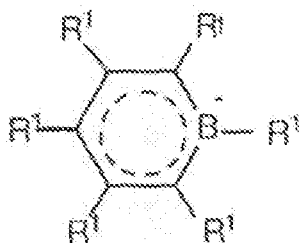
gruppi alchilenossile o gruppi alchilentio legati al metallo di transizione o al metallo lantanide, oppure legati al gruppo idrocarbilico, al gruppo legato mediante legame  $\pi$  o all'eteroatomo idrocarbilsostituito.

Esempi di gruppi legati mediante legame  $\pi$  delocalizzato anionici adatti includono gruppi ciclopentadienilici, indenilici, fluorenilici, tetraidroindenilici, tetraidrofluorenilici, ottaidrofluorenilici, pentadienilici, cicloesadienilici, diidroantracenilici, esaidroantracenilici, decaidroantracenilici, gruppi fosfolo e gruppi boratabenzile, nonché loro derivati sostituiti con sostituenti inerti, in particolare loro derivati sostituiti mediante idrocarbile  $C_{1-10}$  o sostituiti mediante tris( $C_{1-10}$  idrocarbilsilile. Mediante "derivato sostituito con sostituenti inerti" si intende che il sostituito non contiene alcuna funzionalità reattiva che reagisca in maniera irreversibile con qualsiasi componente del catalizzatore o del cocatalizzatore o con l'agente navetta di trasferimento di catena nel sistema di catalizzatori così da distruggere l'attività del catalizzatore. Gruppi legati mediante  $\pi$  delocalizzato anionici preferiti sono ciclopentadienile, pentametilciclopentadienile,

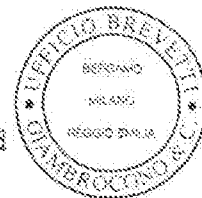


tetrametilciclopentadienile,  
tetrametilsililciclopentadienile, indenile, 2,3-  
dimetilindenile, fluorenile, 2-metilindenile, 2-metil-  
4-fenilindenile, tetraidrofluorenile, ottaedro-  
fluorenile, 1-indacenile, 3-pirrolidinoinden-1-ile,  
3,4-(ciclopenta(1)fenantren-1-ile, e tetraidroindenile.

I leganti boratabenzenilici sono leganti anionici che sono analoghi del benzene contenenti boro. Essi sono già noti nel mestiere per il fatto che sono stati descritti da G. Herberich et al., in Organometallics, 14,1, 471-480 (1995). Leganti boratabenzenilici preferiti corrispondono alla formula:

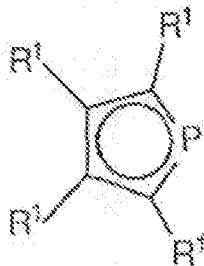


nella quale R¹ è un sostituente inerte, scelto preferibilmente all'interno del gruppo costituito da idrogeno, idrocarbile, silile, alogeno o germile, dove il suddetto R¹ contiene fino a 20 atomi senza contare gli atomi di idrogeno, e eventualmente due gruppi R¹ adiacenti possono essere uniti fra di loro. In complessi che implicano derivati divalenti di tali gruppi legati mediante legame  $\pi$  delocalizzato, un loro atomo è legato mediante un legame covalente o



attraverso un gruppo divalente legato covalentemente ad un altro atomo del complesso, formando in questa maniera un sistema a ponte.

I fosfoli sono leganti anionici che sono analoghi contenenti fosforo di un gruppo ciclopentadienilico. Essi sono già noti nell'arte essendo stati descritti nella pubblicazione brevettuale internazionale WO 98/50392 e in altre pubblicazioni. Leganti fosfolici preferiti corrispondono alla formula



nella quale  $R^1$  è come precedentemente definito.

Complessi di metalli di transizione preferiti per l'utilizzo nella presente invenzione corrispondono alla formula  $MK_nX_mZ_n$  o ad un suo dimero in cui:

M è un metallo del gruppo 4;

K è un gruppo che contiene elettroni  $\pi$  delocalizzati attraverso i quali k è legato a M, dove il suddetto gruppo K contiene fino a 50 atomi senza contare gli atomi di idrogeno, eventualmente due gruppi K possono essere congiunti fra di loro a formare una struttura a ponte e in maniera ulteriormente



facoltativa un K può essere legato a X o Z;

X indipendentemente ogni volta che si presenta è un residuo anionico monovalente avente fino a 40 atomi diversi da atomi di idrogeno, eventualmente 1 o più gruppi X e uno o più gruppi K sono legati fra di loro a formare un metallociclo, e in maniera ulteriormente facoltativa uno o più gruppi X e uno o più gruppi Z sono legati fra di loro formando in questa maniera un residuo che è legato a M in una modalità polidentata con atomi donatori formalmente anionici e formalmente neutri;

Z indipendentemente ogni volta che si presenta è un legante donatore di base di Lewis neutro che contiene fino a 50 atomi non di idrogeno, contenente almeno un doppietto elettronico non condiviso attraverso il quale Z è coordinato a M;

k è un numero intero da 0 a 3;

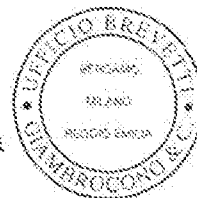
x è un numero intero da 1 a 4;

z è un numero da 0 a 3; e

la somma di  $k+x$  è uguale allo stato formale di ossidazione di M.

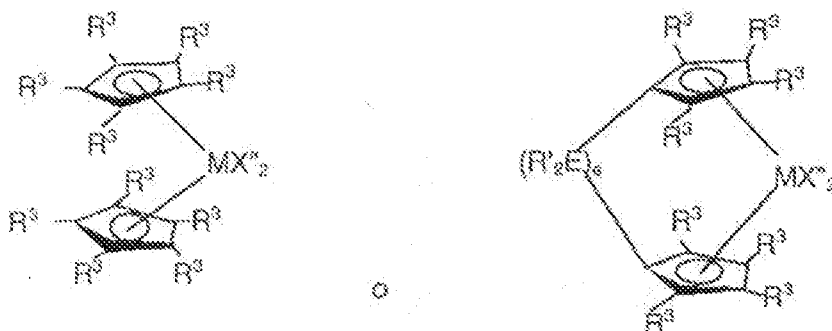
Complessi preferiti includono quelli che contengono uno o due gruppi K. Questi ultimi complessi includono quelli che contengono un gruppo che fa da ponte che collega i due gruppi K. Gruppi di ponte





preferiti sono quelli che corrispondono alla formula  $(ER'_2)_2$ , nella quale E è silicio, germanio, stagno o carbonio,  $R'$  indipendentemente ogni volta che si presenta è idrogeno o un gruppo scelto tra silile, idrocarbile, idrocarbiloossile e loro combinazioni, dove il suddetto  $R'$  contiene fino a 30 atomi di carbonio o di silicio ed  $e$  è da 1 a 8. Preferibilmente,  $R'$  indipendentemente ogni volta che si presenta è metile, etile, propile, benzile, terz.-butile, fenile, metossile, etossile o fenossile.

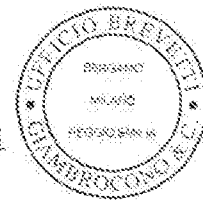
Esempi di complessi che contengono due gruppi K sono composti che corrispondono alla formula:



in cui:

M è titanio, zirconio o afnio, preferibilmente zirconio o afnio, nello stato formale di ossidazione +2 o +4;

$R^3$  ogni volta che si presenta è scelto, indipendentemente, all'interno del gruppo costituito da idrogeno, idrocarbile, silile, germile, ciano, alogeno e loro combinazioni, dove il suddetto  $R^3$  contiene fino a



20 atomi non di idrogeno, oppure gruppi  $R^3$  adiacenti formano insieme un derivato divalente (il che vuol dire un gruppo idrocarbadiilico, siladiilico o germadiilico), formando in questa maniera un sistema ad anelli condensati, e

$X''$  indipendentemente ogni volta che si presenta è un gruppo legante anionico avente fino a 40 atomi non di idrogeno, oppure due gruppi  $X''$  insieme formano un gruppo legante anionico divalente avente fino a 40 atomi non di idrogeno oppure insieme sono un diene coniugato avente da 4 a 30 atomi non di idrogeno legato mediante elettroni  $\pi$  delocalizzati ad M, in conseguenza di cui M si trova nello stato di ossidazione formale +2; e

$R^1$ , E e e sono come precedentemente definiti.

Leganti collegati a ponte esemplificativi che contengono due gruppi legati mediante legame  $\pi$  sono:

dimetilbis(ciclopentadienil)silano, dimetilbis(tetrametilciclopentadienil)silano, dimetilbis-(2-etilciclopentadien-1-il)silano, dimetilbis-(2-t-butilciclopentadien-1-il)silano, 2,2-bis-(tetrametilciclopentadienil)propano, dimetilbis(inden-1-il)silano, dimetilbis(tetraidroinden-1-il)silano, dimetilbis(fluoren-1-il)silano, dimetilbis-(tetraidrofluoren-1-il)silano, dimetilbis(2-metil-4-



## RIVENDICAZIONI

1. Un processo per la formazione di un copolimero a blocchi multipli di peso molecolare elevato, dove il suddetto copolimero contiene al suo interno due o più segmenti o blocchi chimicamente distinguibili, almeno uno dei quali comprende un polimero tattico, dove il processo comprende la polimerizzazione di uno o più monomeri olefinici, almeno uno dei quali è in grado di formare un polimero tattico, in presenza di un agente navetta di trasferimento di catena e di una composizione di catalizzatori che comprende:

due o più catalizzatori per la polimerizzazione di olefine in grado di preparare polimeri aventi differenti proprietà fisiche o chimiche in condizioni di polimerizzazione equivalenti, o

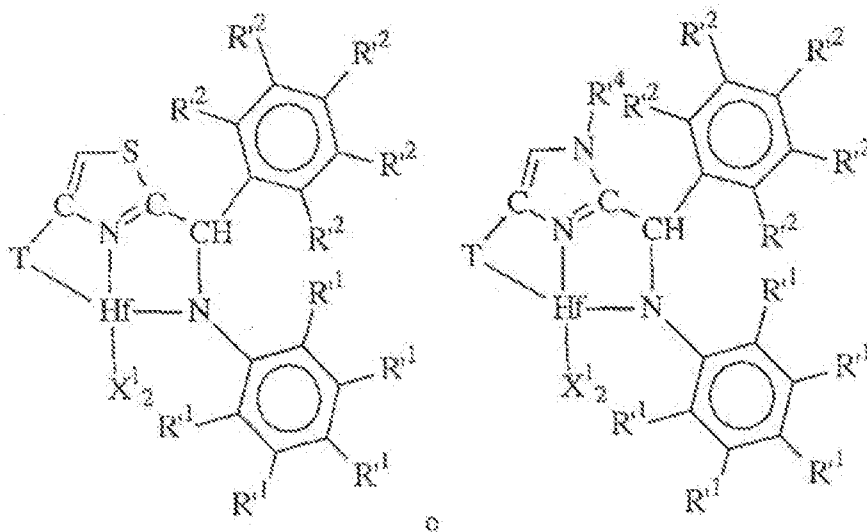
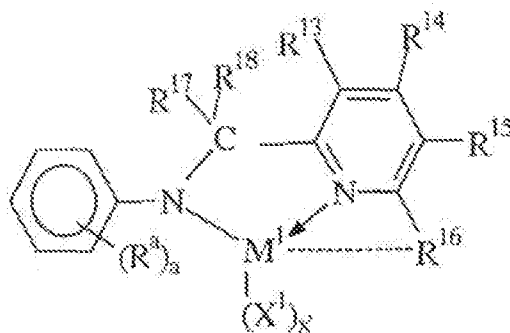
almeno un catalizzatore per la polimerizzazione di olefine contenente siti di catalizzatore attivi multipli in grado di preparare polimeri aventi differenti proprietà fisiche o chimiche;

caratterizzato dal fatto che almeno uno dei catalizzatori per la polimerizzazione di olefine comprende un complesso metallico contenente almeno un atomo di carbonio sostituito in maniera asimmetrica



(chirale) dove il suddetto complesso metallico è presente nella forma di una miscela non racemica dei suoi enantiomeri R e S.

2. Un processo secondo la rivendicazione 1 in cui il composto che contiene un atomo di carbonio chirale corrisponde alla formula:



in cui

$M^1$  è un metallo del gruppo 4;

$X^1$  è un gruppo legante anionico, neutro o dianionico;

$x^1$  è un numero da 0 a 5 che indica il numero di tali gruppi  $X^1$

$R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  e  $R^{16}$  sono idrogeno, alogeno



oppure un gruppo alchilico, cicloalchilico, eteroalchilico, eterocicloalchilico, arilico o sililico avente fino a 20 atomi senza contare gli atomi di idrogeno, oppure gruppi  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  o  $R^{16}$  adiacenti possono essere congiunti fra di loro formando in questa maniera derivati ad anelli condensati;

$R^a$  indipendentemente ogni volta che si presenta è  $C_{1-4}$  alchile, e  $a$  è da 1 a 5;

$R^{17}$  e  $R^{18}$  sono leganti differenti scelti all'interno del gruppo costituito da idrogeno, alogeno oppure un gruppo  $C_{1-20}$  alchilico o arilico, dando come risultato in questo modo un un centro carbonico sostituito in modo asimmetrico.

$T$  è un gruppo cicloalifatico o aromatico che contiene uno o più anelli;

$R^{11}$  indipendentemente ogni volta che si presenta è idrogeno, alogeno oppure un legante anionico poliatomico univalente, oppure due o più gruppi  $R^{11}$  sono congiunti fra di loro formando in questa maniera un sistema ad anelli condensati polivalente;

$R^{12}$  indipendentemente ogni volta che si presenta è idrogeno, alogeno oppure un legante anionico poliatomico univalente, oppure due o più gruppi  $R^{12}$  sono congiunti fra di loro formando in questa maniera un sistema ad anelli condensati polivalente; e



R<sup>14</sup> è idrogeno, alchile, arile, arilalchile, triidrocarbilsilile o triidrocarbilsililmetile da 1 a 20 atomi di carbonio.

3. Un processo secondo la rivendicazione 1 in cui il composto che contiene un centro chirale è scelto tra:

[N-(2,6-di(1-metilettil)fenil)ammido)(o-tolil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]afnio dimetile;

[N-(2,6-di(1-metilettil)fenil)ammido)(o-tolil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]afnio di(N,N-dimetilammido);

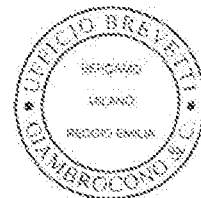
[N-(2,6-di(1-metilettil)fenil)ammido)(o-tolil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]afnio dicloruro;

[N-(2,6-di(1-metilettil)fenil)ammido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]afnio dimetile;

[N-(2,6-di(1-metilettil)fenil)ammido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]afnio di(N,N-dimetilammido);

[N-(2,6-di(1-metilettil)fenil)ammido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]afnio dicloruro;

[N-(2,6-di(1-metilettil)fenil)ammido)-



(fenantren-5-il) ( $\alpha$ -naftalen-2-diil (6-piridin-2-diil)metano)]afnio dimetile;

[N-(2,6-di(1-metilettil)fenil)ammido)-(fenantren-5-il) ( $\alpha$ -naftalen-2-diil (6-piridin-2-diil)metano)]afnio di(N,N-dimetilammido);

[N-(2,6-di(1-metilettil)fenil)ammido)-(fenantren-5-il) ( $\alpha$ -naftalen-2-diil (6-piridin-2-diil)metano)]afnio dicloruro;

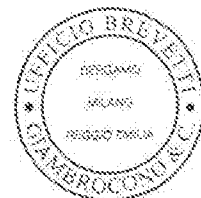
afnio [N-(2,6-bis(1-metilettil)fenil)- $\alpha$ -[2,4,6-tri(1-metilettil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il- $\kappa$ -C<sup>4</sup>)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanamminato (2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>, $\kappa$ N<sup>2</sup>]di(metile),

afnio [N-(2,6-bis(1-metilettil)fenil)- $\alpha$ -[2,6-di(1-metilettil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il- $\kappa$ -C<sup>4</sup>)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanamminato (2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>, $\kappa$ N<sup>2</sup>]di(metile),

afnio [N-(2,6-bis(1-metilettil)fenil)- $\alpha$ -[2,4,6-tri(1-metilettil)fenil]-5-(carbazol-1-il- $\kappa$ -C<sup>3</sup>)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanamminato (2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>, $\kappa$ N<sup>2</sup>]di(metile),

afnio [N-(2,6-bis(1-metilettil)fenil)- $\alpha$ -[2,4,6-tri(1-metilettil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il- $\kappa$ -C<sup>4</sup>)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanamminato (2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>, $\kappa$ N<sup>2</sup>]di(benzile),

afnio [N-(2,6-bis(1-metilettil)fenil)- $\alpha$ -[2,6-



di (1-metiletil) fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il- $\kappa$ -C<sup>4</sup>)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanamminato (2)- $\kappa$ N<sup>1</sup>, $\kappa$ N<sup>2</sup>]di(benzile),

afnio [N-(2,6-bis(1-metiletil)fenil)- $\alpha$ -(2,4,6-tri(1-metiletil)fenil)-5-(carbazol-1-il- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanamminato (2)- $\kappa$ N<sup>1</sup>, $\kappa$ N<sup>2</sup>]di(benzile), e

afnio [N-(2,6-bis(1-metiletil)fenil)- $\alpha$ -(2,6-di(1-metiletil)fenil)-5-(carbazol-1-il- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanamminato (2)- $\kappa$ N<sup>1</sup>, $\kappa$ N<sup>2</sup>]di(metile).

4. Un processo secondo la rivendicazione 1 in cui propilene viene polimerizzato o copolimerizzato con etilene, una o più  $\alpha$ -olefine C<sub>4-8</sub> e/o un diene coniugato o non coniugato.

5. Un processo secondo la rivendicazione 1 in cui la polimerizzazione viene condotta in presenza di un composto aprotico polare.

6. Un processo secondo la rivendicazione 5 in cui il composto aprotico polare è scelto all'interno del gruppo costituito da o-xilene, etilbenzene, 1,2,3-trimetilbenzene, 1,2,4-trimetilbenzene, 1,3,5-trimetilbenzene, isopropilbenzene, 1-metil-2-etilbenzene, 1,2-diethylbenzene, clorobenzene, o-diclorobenzene, clorotoluene, 1-cloroetano,





diclorometano, 1,2-dicloroetano, 1-cloroetene, 1-cloropropano, 1,1-dicloroetano, 1-clorobutano, 1-cloropentano, 1-cloroesano, 1,1,1-trifluoroetano, difluorometano, trifluorometano, 1,1-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,1-trifluoropropano, 1,1,1-trifluorobutano, 1,1,1-trifluoropentano, 1,1,1-trifluoroesano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, fluorociclobutano, difluorociclobutano, trifluorociclobutano, pentafluorociclobutano, fluorocicloesano, 1,2-difluorocicloesano, 1,3-difluorocicloesano, fluorobenzene, o-difluorobenzene, m-difluorobenzene, p-difluorobenzene, fluorotoluene, difluorotoluene, 1-cloro-1-fluoroetano, 1,2-diclorofluoroetano, diclorofluorometano, difluoroclorometano, 2-trifluorometilpropano, tetraidrofurano, metil t-butil etere, 2-butanone, dietilere, 1,2-dimetossietano, etilen glicol dibutil etere; dietilen glicol dimetil etere, dietilen glicol dibutil etere, diclorometano, 1,4-diossano, cloroformio, solfolano, dimetilformammide e dimetilere.

7. Un processo secondo la rivendicazione 1 che è una polimerizzazione in soluzione in continuo.

8. Un processo secondo la rivendicazione 1 condotto ad una temperatura da 70 a 200°C.



9. Un processo secondo la rivendicazione 1 in cui l'agente navetta di trasferimento è un composto di triidrocarbilo alluminio o di diidrocarbilo zinco che contiene da 1 a 12 atomi di carbonio in ogni gruppo idrocarbilo.

10. Un processo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 9 in cui il complesso metallico è presente nella forma di un suo enantiomero R o S sostanzialmente puro.

11. Un processo per la formazione di un copolimero a blocchi multipli di peso molecolare elevato, dove il suddetto copolimero contiene al suo interno due o più segmenti o blocchi chimicamente distinguibili, almeno uno dei quali comprende un polimero tattico, dove il processo comprende la polimerizzazione di uno o più monomeri olefinici, almeno uno dei quali è in grado di formare un polimero tattico, in presenza di un agente navetta di trasferimento di catena e di una composizione di catalizzatori che comprende:

due o più catalizzatori per la polimerizzazione di olefine in grado di preparare polimeri aventi differenti proprietà fisiche o chimiche in condizioni di polimerizzazione equivalenti, o

almeno un catalizzatore per la



polimerizzazione di olefine contenente siti di catalizzatore attivi multipli in grado di preparare polimeri aventi differenti proprietà fisiche o chimiche;

caratterizzato dal fatto che almeno uno dei catalizzatori per la polimerizzazione di olefine comprende un complesso metallico contenente almeno un atomo di carbonio sostituito in maniera asimmetrica dove il suddetto complesso metallico è presente nella forma di una miscela non racemica dei suoi enantiomeri R e S.

12. Un processo secondo la rivendicazione 11 in cui il complesso metallico è presente nella forma di un suo enantiomero R o S sostanzialmente puro.

13. Un processo per la formazione di un polimero tattico di peso molecolare elevato, dove il processo comprende la polimerizzazione di uno o più monomeri olefinici, almeno uno dei quali è in grado di formare un polimero tattico in presenza di un agente navetta di trasferimento di catena e una composizione di catalizzatori comprendente un complesso metallico che contiene siti di catalizzatori attivi multipli in grado di preparare polimeri aventi differenti proprietà fisiche o chimiche, caratterizzato dal fatto che il complesso metallico contiene almeno un atomo di



carbonico sostituito in maniera asimmetrica, dove il suddetto complesso metallico è presente nella forma di una miscela non racemica dei suoi enantiomeri R e S.

14. Un processo secondo la rivendicazione 13 in cui il complesso metallico è presente nella forma di un suo enantiomero R o S sostanzialmente puro.

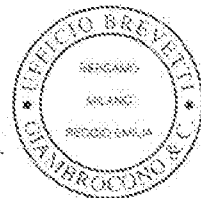
15. Un processo secondo la rivendicazione 13 o 14 in cui la polimerizzazione viene condotta in un liquido organico aprotico polare avente una costante dielettrica maggiore di 2,4.

16. Un processo secondo la rivendicazione 15 in cui liquido organico aprotico polare è scelto all'interno del gruppo costituito da o-xilene, etilbenzene, 1,2,3-trimetilbenzene, 1,2,4-trimetilbenzene, 1,3,5-trimetilbenzene, isopropilbenzene, 1-metil-2-etilbenzene, 1,2-dietilbenzene, clorobenzene, o-diclorobenzene, clorotoluene, 1-cloroetano, diclorometano, 1,2-dicloroetano, 1-cloroetene, 1-cloropropano, 1,1-dicloroetano, 1-clorobutano, 1-cloropentano, 1-cloroesano, 1,1,1-trifluoroetano, difluorometano, trifluorometano, 1,1-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,1-trifluoropropano, 1,1,1-trifluorobutano, 1,1,1-trifluoropentano, 1,1,1-trifluoroetano, 1,1,1,3,3-



pentafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano,  
fluorociclobutano, difluorociclobutano, trifluoro-  
ciclobutano, pentafluorociclobutano, fluorocicloesano,  
1,2-difluorocicloesano, 1,3-difluorocicloesano,  
fluorobenzene, o-difluorobenzene, m-difluorobenzene, p-  
difluorobenzene, fluorotoluene, difluorotoluene, 1-  
cloro-1-fluoroetano, 1,2-diclorofluoroetano,  
diclorofluorometano, difluoroclorometano, 2-trifluoro-  
metilpropano, tetraidrofurano, metil t-butil etere, 2-  
butanone, dietilere, 1,2-dimetossietano, etilen  
glicol dibutil etere; dietilen glicol dimetil etere,  
dietilen glicol dibutil etere, diclorometano, 1,4-  
diossano, cloroformio, solfolano, dimetilformammide e  
dimetiletere.

17. Un processo per la formazione di un polimero tattico di peso molecolare elevato, dove il processo comprende la polimerizzazione di uno o più monomeri olefinici, almeno uno dei quali è in grado di formare un polimero tattico, dove il suddetto processo viene condotto in presenza di un composto liquido polare, aprotico, organico avente una costante dielettrica di 2,4 e una composizione di catalizzatori che comprende un complesso metallico contenente almeno un atomo di carbonio sostituito in maniera asimmetrica, dove il suddetto complesso metallico è presente nella



forma di una miscela non racemica dei suoi enantiomeri R o S.

18. Un processo secondo la rivendicazione 17 in cui il complesso metallico è presente nella forma di un suo enantiomero R o S sostanzialmente puro.

19. Un processo secondo una qualunque delle rivendicazioni 17 o 18 in cui liquido organico aprotico polare è scelto all'interno del gruppo costituito da o-xilene, etilbenzene, 1,2,3-trimetilbenzene, 1,2,4-trimetilbenzene, 1,3,5-trimetilbenzene, isopropilbenzene, 1-metil-2-etilbenzene, 1,2-dietilbenzene, clorobenzene, o-diclorobenzene, clorotoluene, 1-cloroetano, diclorometano, 1,2-dicloroetano, 1-cloroetene, 1-cloropropano, 1,1-dicloroetano, 1-clorobutano, 1-cloropentano, 1-cloroesano, 1,1,1-trifluoroetano, difluorometano, trifluorometano, 1,1-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, 1,1,1-trifluoropropano, 1,1,1-trifluorobutano, 1,1,1-trifluoropentano, 1,1,1-trifluoroesano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, fluorociclobutano, difluorociclobutano, trifluorociclobutano, pentafluorociclobutano, fluorocicloesano, 1,2-difluorocicloesano, 1,3-difluorocicloesano, fluorobenzene, o-difluorobenzene, m-difluorobenzene, p-



difluorobenzene, fluorotoluene, difluorotoluene, 1-cloro-1-fluoroetano, 1,2-diclorofluoroetano, diclorofluorometano, difluoroclorometano, 2-trifluorometilpropano, tetraidrofurano, metil t-butil etere, 2-butanone, dietilere, 1,2-dimetossietano, etilen glicol dibutil etere; dietilen glicol dimetil etere, dietilen glicol dibutil etere, diclorometano, 1,4-diossano, cloroformio, solfolano, dimetilformammide e dimetilere.

### Per conformità della traduzione

Dr. Vincenzo Marchini (n. 666)

*Vincenzo Marchini*

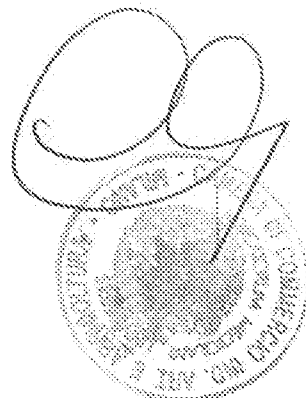
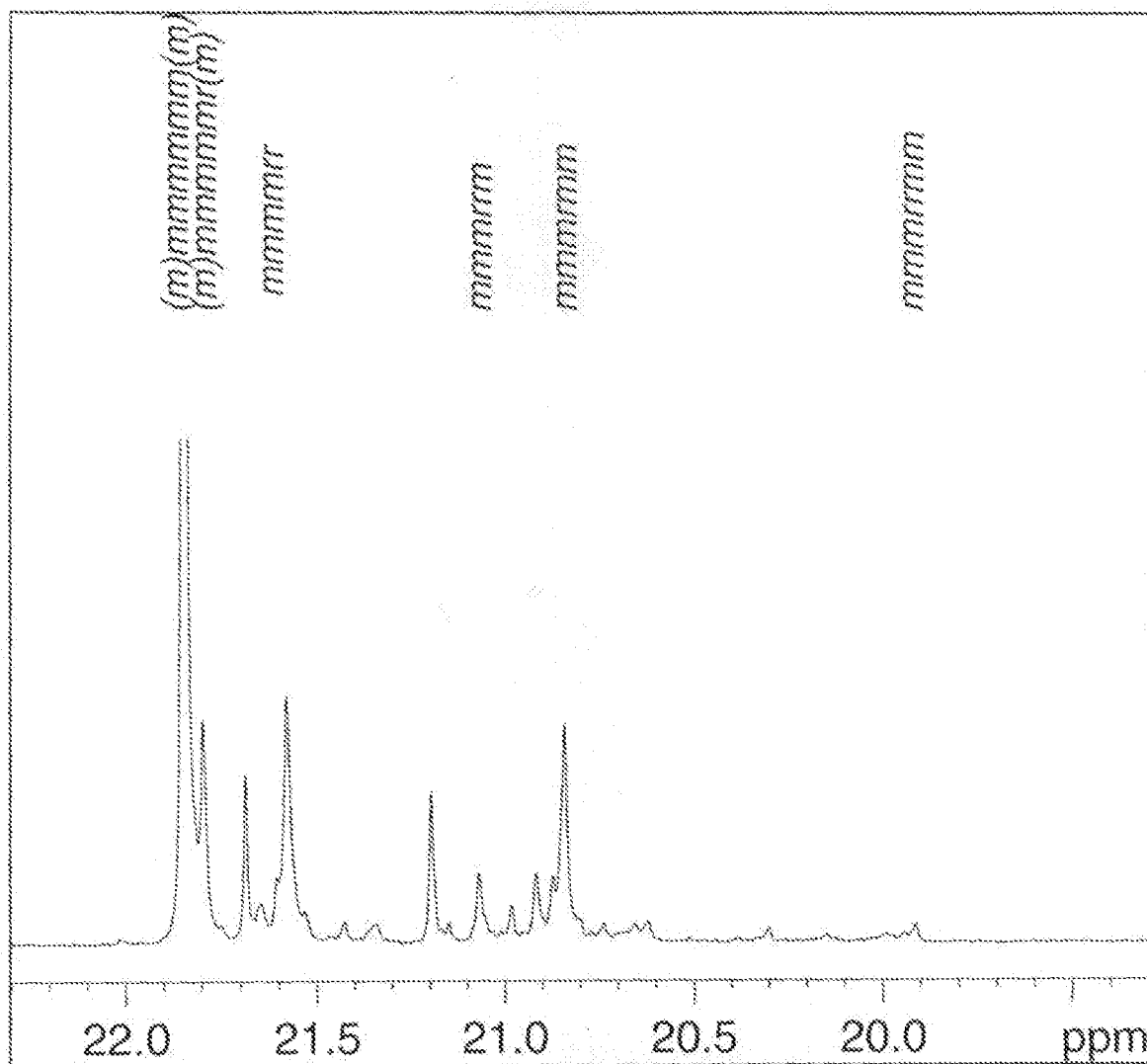


Fig. 1



Dr. Vincenzo Mancini (n. 555)

Vincenzo Mancini

MI2007 A00 0878

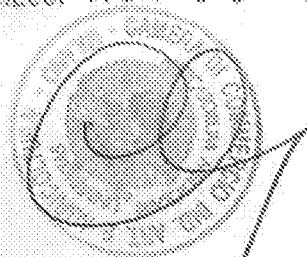
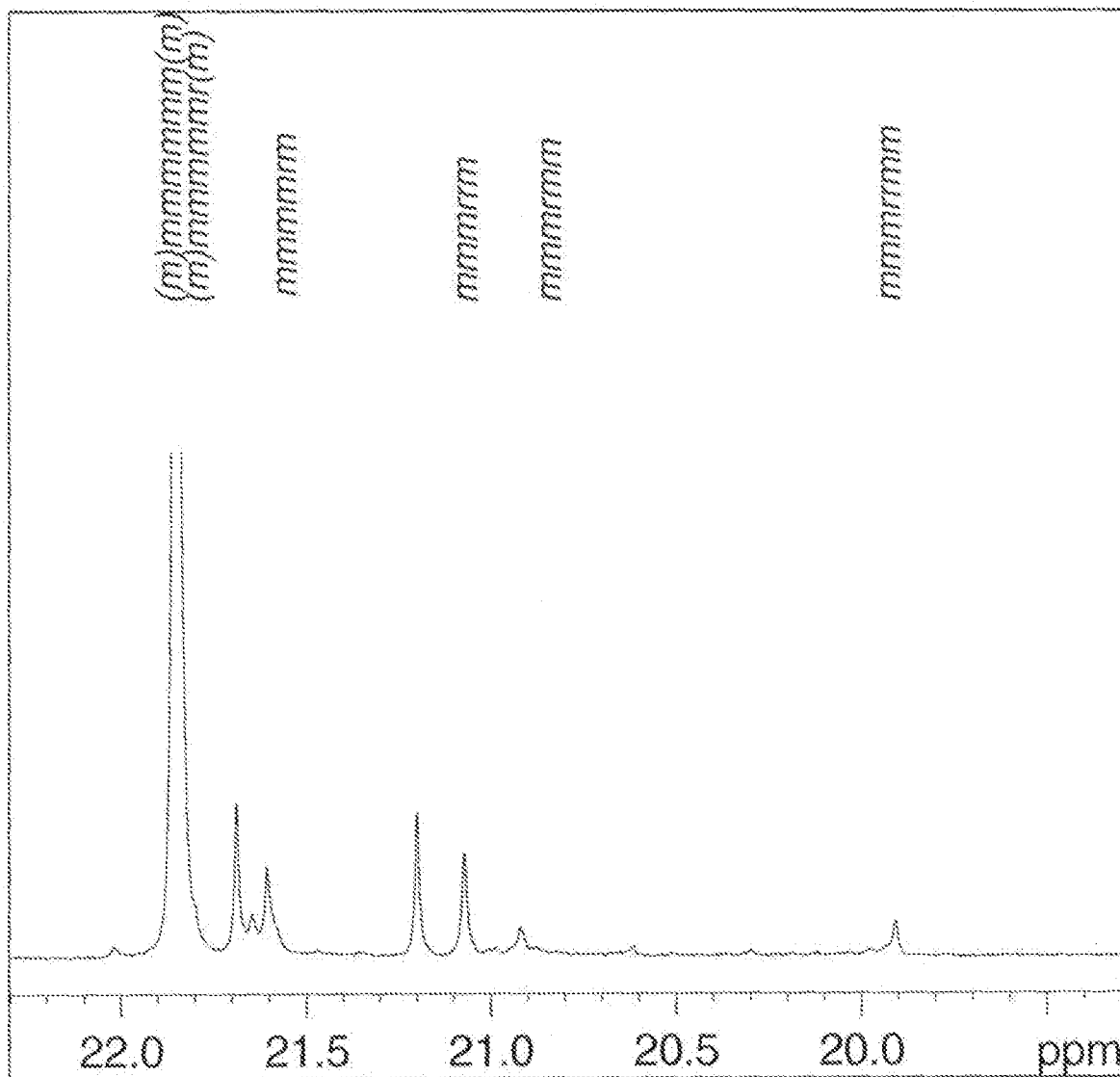
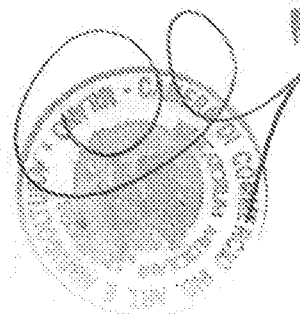




Fig. 2



NY2007 A00 0878



Dr. Vincenzo Mancini (n. 558)

Vincenzo Mancini