



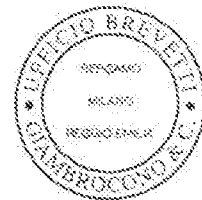
MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102007901518618
Data Deposito	02/05/2007
Data Pubblicazione	02/11/2008

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J		

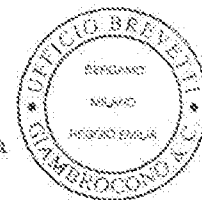
Titolo

PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI COPOLIMERI A BLOCCHI MULTIPLI CON L'UTILIZZO DI SOLVENTI POLARI.



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 in 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). Solventi per i processi di cui sopra comprendono generalmente idrocarburi aventi da 4 a 10 atomi di carbonio, in particolare alcani come esano o miscele di



alcuni, nonché uno o più dei monomeri impiegati nella polimerizzazione. In aggiunta, il toluene nella pubblicazione brevettuale WO2005/904025 è stato impiegato in esperimenti progettati per identificare catalizzatori adatti per polimerizzazioni con trasferimento a navetta di catene. In generale, le proprietà di trasferimento a navetta di catene di composti dell'alluminio, in particolare composti di trialchilalluminio, si è scoperto che erano inferiori rispetto a quelle dei composti di dialchilzinco nelle condizioni testate in questi studi.

Sarebbe desiderabile se venisse messo a disposizione un processo migliorato per la preparazione di copolimeri a blocchi multipli, in particolare copolimeri a blocchi multipli lineari di etilene e una o più  $\alpha$ -olefine  $C_{3-10}$ , o propilene, 4-metil-1-pentene, o un'altra o altre  $\alpha$ -olefine aventi 4 atomi di carbonio o più, miscele di due o più  $\alpha$ -olefine da 3 a 10, e miscele di etilene e/o propilene con 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 dell'efficienza e della produttività. In aggiunta, sarebbe desiderabile mettere a disposizione un tale processo migliorato che

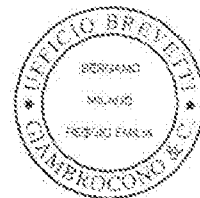


fosse in grado di preparare copolimeri a blocchi multipli, in particolare copolimeri a blocchi multipli lineari, aventi una distribuzione del peso molecolare migliorata (più stretta) con l'utilizzo di agenti navetta di trasferimento di catena di organoalluminio, in particolare composti di trialchilalluminio. 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 conformità con la presente invenzione, viene ora messo a disposizione un processo per la formazione di un copolimero a blocchi multipli di peso molecolare elevato che contiene due o più segmenti o blocchi chimicamente distinguibili, dove il processo comprende la polimerizzazione di uno o più monomeri olefinici, 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

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

caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un solvente comprendente 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. Preferibilmente, il processo indicato in quanto precede assume la forma di un processo in continuo in soluzione per la formazione di copolimeri a blocchi multipli, preferibilmente copolimeri a blocchi multipli lineari, di etilene e una o più olefine da 4 a 20 atomi di carbonio, e in maniera massimamente preferita etilene e propilene, etilene e una  $\alpha$ -olefina  $C_{4-20}$ , o propilene e una  $\alpha$ -olefina opzionale, con l'utilizzo di catalizzatori multipli nelle condizioni di polimerizzazione di cui sopra. In condizioni di polimerizzazione in soluzione in continuo ad una elevata conversione dei monomeri, in particolare etilene, in presenza dei solventi di cui sopra, il



trasferimento a navetta dall'agente navetta di trasferimento di catena al catalizzatore è più vantaggioso rispetto alla crescita della catena, e si ritiene che questo sia dovuto alla stabilizzazione della combinazione della coppia agente navetta di trasferimento e polimerile, che porta ad una formazione con elevata efficienza di copolimeri a blocchi multipli, a pesi molecolari dei polimeri aumentati e a distribuzioni del peso molecolare strette ( $M_w/M_n$ ). Sorprendentemente, le proprietà di trasferimento a navetta di catena dei composti di organoalluminio, in particolare trialchilalluminio, nelle presenti condizioni di reazione sono in generale superiori a quelle ottenibili con l'utilizzo di agenti navetta di trasferimento di catena di dialchilzinco. Un vantaggio aggiuntivo derivante dall'utilizzo dei presenti solventi aprotici polari è una riduzione della viscosità della soluzione durante la polimerizzazione, che consente il raggiungimento di conversioni maggiori e maggiori contenuti di solidi nei reattori.

#### Breve descrizione dei disegni

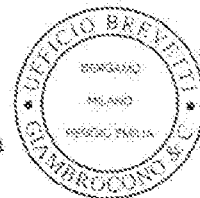
Figura 1 è lo spettro  $^1H$  NMR di un polimero preparato secondo l'esempio di confronto A.

Figura 2 è lo spettro  $^1H$  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  $C_{3-6}$  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.

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 un'olefina, di modo che la capacità del catalizzatore di polimerizzare l'olefina non viene ostacolata. Inoltre, il materiale non deve interferire con il desiderato scambio di polimerile tra l'agente navetta di trasferimento di catena e il catalizzatore attivo o i catalizzatori attivi, per esempio, reagendo in maniera irreversibile con l'agente navetta di trasferimento di catena per produrre un prodotto inerte che non è in grado di effettuare il trasferimento di



catena.

E' stato scoperto che i solventi polari sono sorprendentemente vantaggiosi per l'utilizzo nei processi descritti nella presente invenzione, in particolare solventi aprotici polari non coordinanti. Come è ben noto nel settore, un solvente che trasporta idrogeno attaccato all'ossigeno come in un gruppo idrossilico, all'azoto come in un gruppo amminico o, più in generale, un qualsiasi solvente molecolare che contiene cationi  $H^+$  dissociabili è un solvente protico. Le molecole di tali solventi possono donare un protone. In modo opposto, i solventi aprotici non possono donare un protone. Esempi comuni di solventi protici comprendono acqua, metanolo, etanolo, acido formico e fluoruro di idrogeno. Solventi aprotici polari possiedono generalmente un potere di dissoluzione degli ioni come quello dei solventi protici ma mancano di un catione dissociabile  $H^+$ . Questi solventi presentano in genere costanti dielettriche elevate e elevata polarità.

La costante dielettrica,  $\epsilon_r$ , di un materiale in condizioni date è una misura del grado al quale esso concentra linee di flusso elettrostatiche. È il rapporto della quantità di energia elettrica immagazzinata quando viene applicato un potenziale,



rispetto alla permittività di un vuoto, chiamata anche permittività relativa. Per gli scopi della presente invenzione, i valori per le costanti dielettriche sono quelli misurati a 20 °C, in conformità con la formula:

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

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  $\epsilon_r$  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 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 solventi adatti per l'utilizzo nella presente invenzione siano composti aprotici polari non coordinanti che possiedono una polarità sufficiente per contribuire alla 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 o una costante dielettrica elevate 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 possiedono una costante dielettrica da 2,5 a 50, più preferibilmente da 2,8 a 25,0 e in maniera massimamente preferibile da 3,0 a 20.

Esempi di solventi adatti da utilizzarsi nella presente invenzione 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, dietil etere, 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



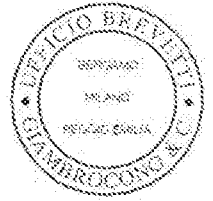
sopra possono venire impiegati, come pure miscele di uno o più composti aprotici polari con uno o più composti organici aprotici apolari o meno polari, come per esempio uno o più composti aventi una costante dielettrica minore di 2,4.

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  $C_{2-20}$ , in particolare dell'etilene, nonché per la polimerizzazione di due o più  $\alpha$ -olefine  $C_{2-20}$ , in particolare etilene o una  $\alpha$ -olefina  $C_{3-8}$ , o per la polimerizzazione di una o più  $\alpha$ -olefine  $C_{2-20}$  in combinazione con una o più cicloolefine  $C_{4-20}$  o diolefine. Monomeri adatti per l'utilizzo secondo la presente invenzione includono preferibilmente etilene, propilene, 1-butene, 4-metil-1-pentene, 1-esene, 1-ottene o altre  $\alpha$ -olefine  $C_{4-20}$  alifatiche, e eventualmente 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 un copolimero a blocchi multipli che contiene blocchi con differenti proprietà chimiche. Esempi di combinazioni di comonomeri adatte 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, diciclopentadiene, 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-

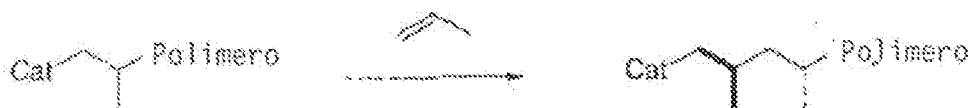
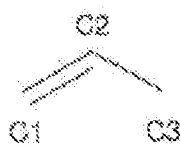


dimetilstirene, o-etilstirene, m-etilstirene e p-etilstirene), e derivati contenenti gruppi funzionali, come per esempio metossistirene, etossistirene, acido vinilbenzoico, vinilbenzoato di metile, acetato di vinilbenzile, idrossistirene, o-clorostirene, p-clorostirene, divinilbenzene, 3-fenilpropene, 4-fenilpropene,  $\alpha$ -metilstirene, cloruro di vinile, 1,2-difluoro-etilene, 1,2-dicloroetilene, tetrafluoroetilene e 3,3,3-trifluoro-1-propene.

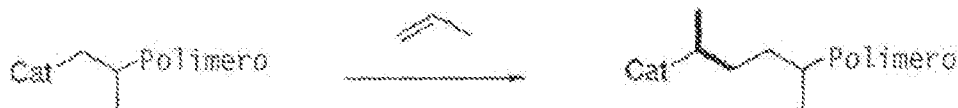
In maniera fortemente preferibile, il copolimero a blocchi multipli preparato in conformità con il presente processo possiede una distribuzione del peso molecolare,  $M_w/M_n$ , minore di 3,0, preferibilmente minore di 2,5, in maniera massimamente preferibile minore di 2,0. In alcune forme di realizzazione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



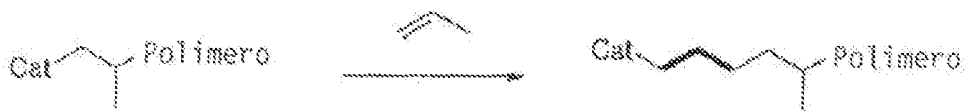
blocchi contengono irregolarità, in particolare blocchi che comprendono polipropilene contenente inserzioni di monomeri regioirregolari che sono delle inserzioni 3,1, il che porta ad un raddrizzamento della catena del polimero risultante. I blocchi risultanti sono relativamente amorfi in confronto con i blocchi di polipropilene tattici. 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 polietilene di elevata densità (per esempio omopolimero di etilene) e regioni o blocchi che sono di polietilene a bassa densità (per esempio copolimeri etilene/ $\alpha$ -olefina  $C_{3-8}$ ) o polimeri con blocchi altamente tattici e blocchi che contengono inserzioni di monomeri 2,1 o 3,1 regio-irregolari, non possono venire estratti o frazionati selettivamente e completamente con l'utilizzo di differenti solventi. In una forma preferenziale di esecuzione, la quantità di polimero estraibile con l'utilizzo o di un etere 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 idrocarbilo che è sostituito



con uno o più gruppi sostituenti non idrocarbilici. Il termine "idrocarbile contenente eteroatomi" o "eteroidrocarbile" fa riferimento a gruppi univalenti in cui almeno un atomo diverso da idrogeno o carbonio è presente insieme con uno o più atomi di carbonio e uno e più atomi di idrogeno. Il termine "eterocarbile" fa riferimento a gruppi che contengono uno o più atomi di carbonio e uno o più eteroatomi e niente atomi di idrogeno. Il legame tra l'atomo di carbonio e un qualsiasi eteroatomo nonché i legami tra due eteroatomi qualsiasi, può essere un legame semplice, oppure un legame covalente multiplo o un legame coordinante o altro legame donativo. Così, un gruppo alchilico sostituito con un gruppo eterocicloalchilico, eterocicloalchilico arilsostituito, eteroarilico, eteroarilico alchilsostituito, alcossilico, arilossilico, diidrocarbiliborilico, diidrocarbiliofosfinico, diidrocarbिलamminico, triidrocarbilsililico, idrocarbiltio, o idrocarbilselene rientra nell'ambito del termine eteroalchile. Esempi di gruppi eteroalchilici adatti includono i gruppi cianometilici, benzoilmetilici, (2-piridil)metilici e trifluorometilici.

Come viene qui utilizzato, il termine "aromatico" fa riferimento ad un sistema anulare



poliatomico ciclico coniugato che contiene  $(4\delta+2)$  elettroni  $\pi$ , in cui  $\delta$  è un numero intero maggiore di o uguale a 1. Il termine "condensato" come viene qui 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  $R_{A-B}/R_{B-A}$  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  $R_{A-B}$  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, maggiore di o uguale 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. Con l'utilizzo dei solventi polari aprotici conformi alla presente invenzione, si possono ottenere facilmente copolimeri a blocchi multipli di peso molecolare più elevato aventi lunghezze dei blocchi relativamente maggiori.

In maniera altamente desiderabile, copolimeri a blocchi multipli preparati conformemente alla presente invenzione hanno un numero medio di blocchi o di segmenti per catena media (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 vengono formati in conformità con la presente invenzione. 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  $C_{1-12}$ , 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 3 atomi di carbonio in ciascun gruppo alchilico. Esempi includono: tristilalluminio, 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

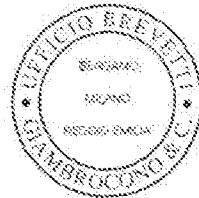


numero dei gruppi idrocarbilici) di un composto amminico secondario o un composto idrossilico, in particolare bis(trimetilsilil)ammina, t-butil(dimetil)silossano, 2-idrossimetilpiridina, di(n-pentil)ammina, 2,6-di(t-butil)fenolo, etil(1-naftil)ammina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azocicloeptanoammina) o 2,6-difenilfenolo. Desiderabilmente, viene utilizzata una quantità sufficiente di reagente amminico o idrossilico per fare in modo che rimanga un gruppo idrocarbilico 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-



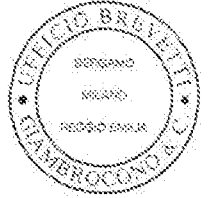
(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanammide), n-ottil-  
alluminio bis(dimetil(t-butil)silossido, etilzinco(2,6-  
difenilfenossido) e etilzinco (t-butoossido). Agenti di  
trasferimento a navetta particolarmente preferiti sono  
trimetil alluminio, trietil alluminio, e tri-i-propil  
alluminio.

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 il peso molecolare medio in numero ( $M_n$ ) della catena di polimero) 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 detrimentalmente 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.

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



introdotta 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 complessi di piridilammina o altri complessi formati con basi monodentate o multidentate. I complessi sono illustrati in maniera generica per mezzo della formula  $MK_nX_mZ_p$ , 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 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;



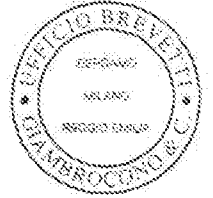
$x$  è un numero intero da 1 a 4;

$z$  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, idrocarbile, alogenoidrocarbile, 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-butildimetilsililici, 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 amide, 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 che reagisca con qualsiasi componente del catalizzatore o del cocatalizzatore o con l'agente navetta di trasferimento di catena nella miscela di reazione, riducendo in questo modo l'attività del catalizzatore o l'attività di trasferimento navetta di catena. Gruppi legati mediante  $\pi$  delocalizzato anionici preferiti sono ciclopentadienile, pentametil-ciclopentadienile, tetrametilciclopentadienile, tetrametilsililciclopentadienile, indenile, 2,3-



## RIVENDICAZIONI

1. Un processo per la formazione di un copolimero a blocchi multipli di peso molecolare elevato che contiene due o più segmenti o blocchi chimicamente distinguibili, dove il processo comprende la polimerizzazione di uno o più monomeri olefinici, 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,

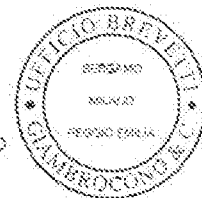
o

una composizione di catalizzatori comprendente 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;

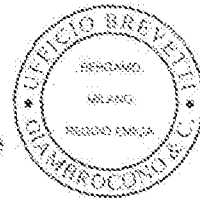
caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un solvente comprendente un composto liquido organico aprotico polare avente una costante dielettrica maggiore di 2,4.

2. Un processo secondo la rivendicazione 1 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-distilbenzene, 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, 1,4-diossano,



cloroformio, solfolano, dimetilformammide e dimetiletere.

3. Un processo secondo la rivendicazione 2 in cui il solvente comprende una miscela di uno o più composti polari aprotici con uno o più composti aprotici aventi una costante dielettrica minore di 2,4.

4. Un processo secondo la rivendicazione 2 in cui il composto polare aprotico è o-xilene, clorobenzene, diclorobenzene, fluorobenzene, difluorobenzene, o-clorotoluene, cloruro di metilene, dietil etere, dibutil etere, tetraidrofurano, 1,4-diossano o o-fluorotoluene.

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

6. Un processo secondo la rivendicazione 5 condotto ad una temperatura da 70 a 200°C.

7. Un processo secondo la rivendicazione 1 in cui l'agente navetta di trasferimento è un composto di organoalluminio che contiene da 1 a 12 atomi di carbonio in ogni gruppo organico.

8. Un processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6 in cui l'agente navetta di trasferimento è trimetilalluminio.

9. Un processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6 in cui l'agente navetta di



trasferimento è dietilzinco.

10. Il processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7 in cui il liquido organico aprotico polare ha una costante dielettrica da 2,4 a 50.

11. Il processo della rivendicazione 1 in cui il liquido organico aprotico polare è non coordinante.

12. Un processo per la formazione di un copolimero a blocchi multipli di peso molecolare elevato che contiene due o più segmenti o blocchi chimicamente distinguibili, dove il processo comprende la polimerizzazione di uno o più monomeri olefinici, 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

una composizione di catalizzatori comprendente 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 la polimerizzazione viene condotta in presenza di un composto polare aprotico scelto all'interno del gruppo costituito da: o-xilene, etilbenzene, 1,2,3-trimetilbenzene, 1,3,5-trimetilbenzene, isopropilbenzene, 1-metil-2-etilbenzene, 1,2-diethylbenzene, 1,2,4-trimetilbenzene, clorobenzene, o-diclorobenzene, clorotoluene, 1-cloroetano, 1,2-dicloroetano, 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,  
cloroformio, solfolano, dimetilformamide e  
dimetiletere.

Per conformità della redazione

Dr. Vincenzo Mancini (n. 555)

*Vincenzo Mancini*

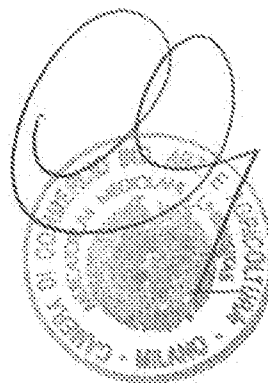
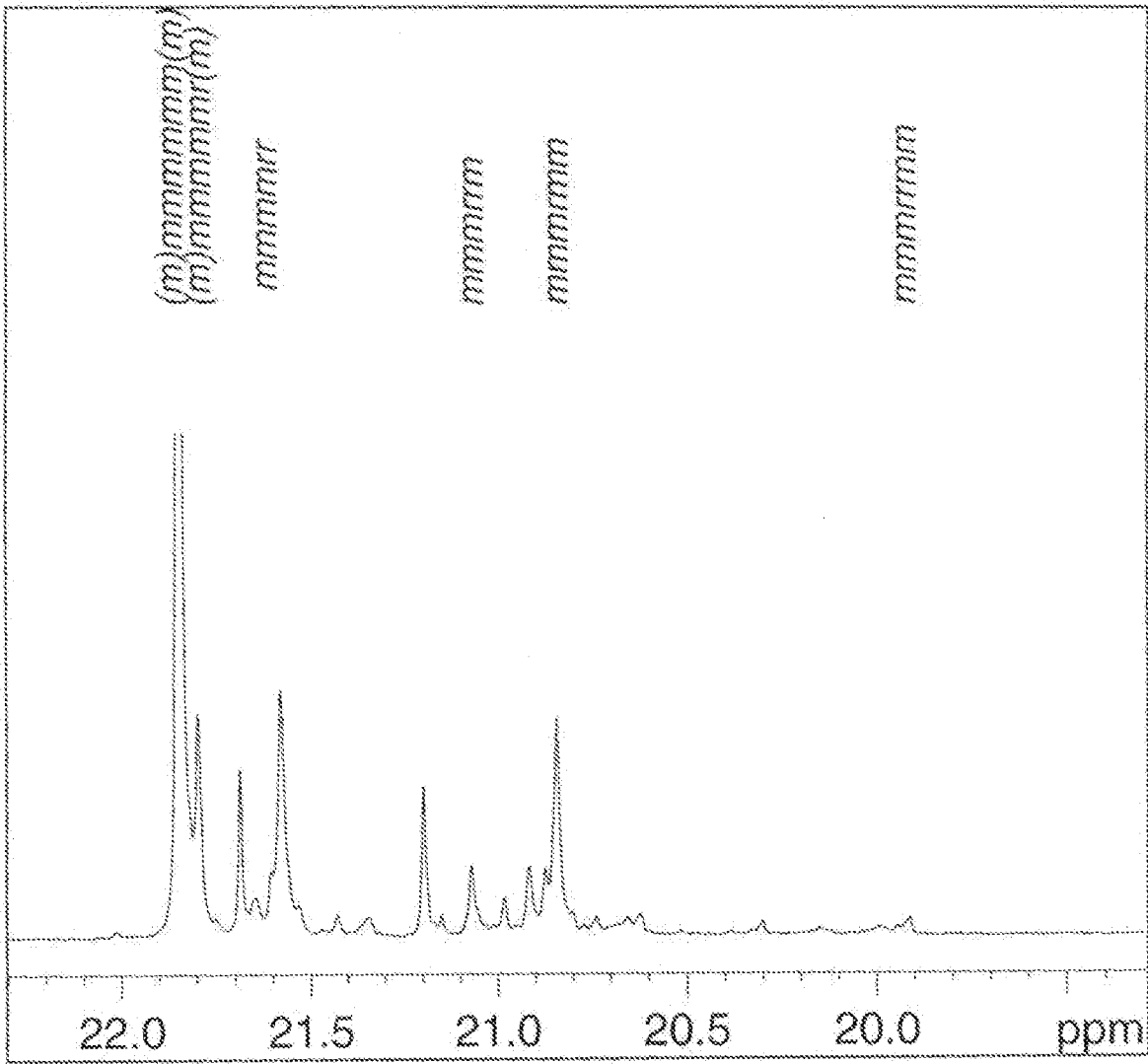


Fig. 1



M12007 A00 0877

Dr. Vincenzo Marchini (n. 535)

Vincenzo Marchini

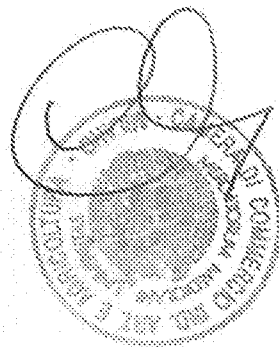
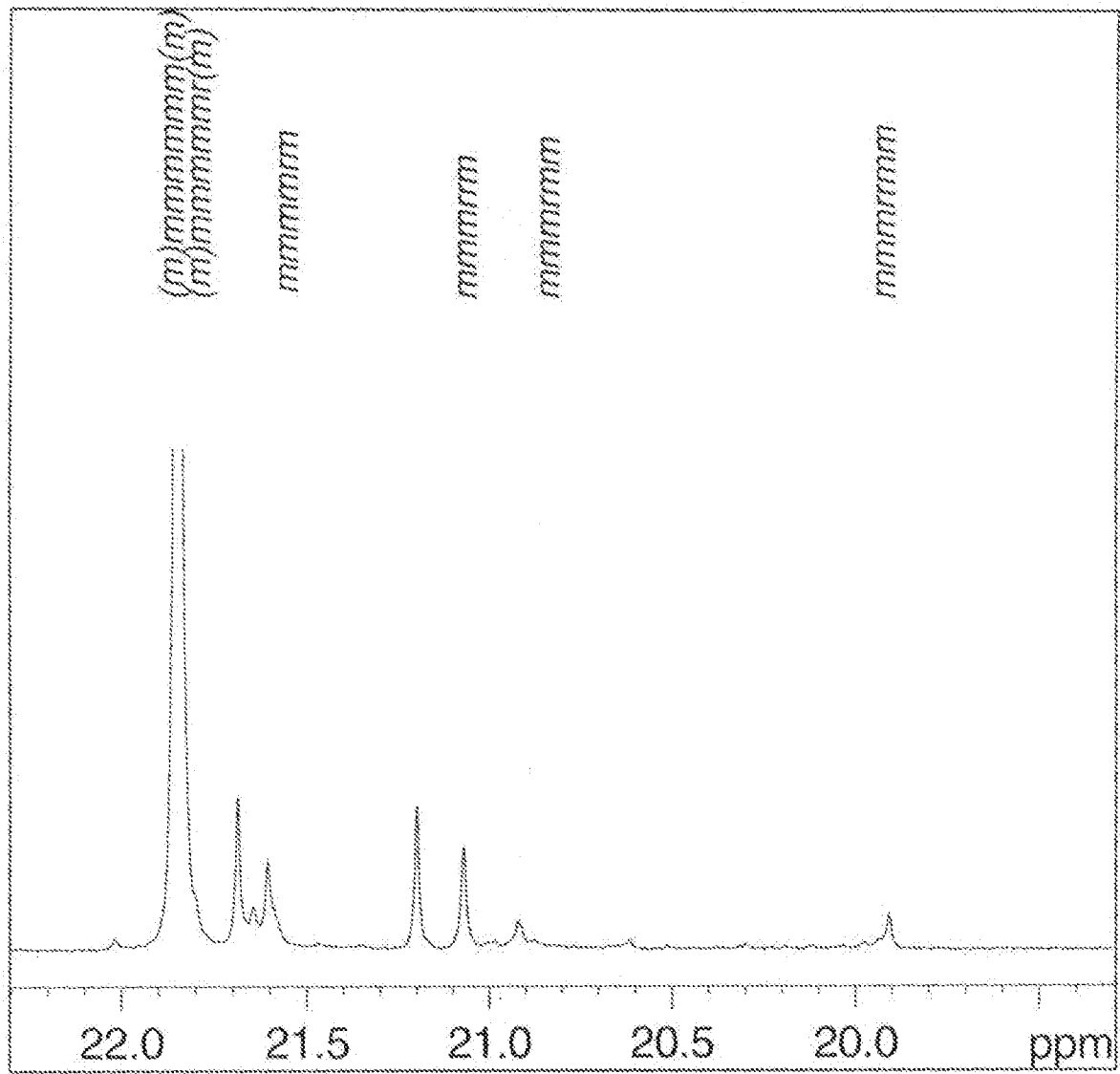


Fig. 2



MI2007 A00 087 71

Dr. Vincenzo Mansini (n. 653)  
Vincenzo Mansini

