

Industria y Comercio
S U P E R I N T E N D E N C I A

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

21. EXPEDIENTE No. 10-62404

54. TÍTULO 1/2

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE _____

DOMICILIO _____

74. APODERADO _____

22. BOGOTÁ, D.C., _____



CSA126008



RCT

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

10-62404

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO COMPUESTOS DE METALOCENO, CATALIZADORES

QUE LOS COMPRENDEN, PROCESOS PARA PRODUCIR UN

POLÍMERO DE OLEFINA MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES, Y

HOMO- Y COPOLÍMEROS DE OLEFINA.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C08F 4/6592

71. SOLICITANTE LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH

DOMICILIO Mannheim, Alemania.

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C. _____

Rodríguez
23-05-2010



No. 10-062404- -00000-0000

Fecha: 2010-05-25 14:57:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 271

**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

1

SOLICITUD DE:

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☒

Capítulo I.

☐

Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: **LUMMUS NOVOLEN
TECHNOLOGY GMBH.**
Dirección: Gottlieb Daimler Str. 8, 68165
Mannheim, Alemania.
Nacionalidad o Domicilio: Mannheim,
Alemania.
Lugar de Constitución: Alemania.
Teléfono: Fax:
E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)**

Nombre: **DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN**
Dirección: Cra. 11 No. 86-53 piso 6
Teléfono: 6 181088 Fax: 6350824
E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número 41.654.882 T.P. 20824

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

Nombre: **VER ANEXOS**
Dirección:
Nacionalidad o domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/US2007/022614** Fecha **25 de octubre de 2007**

Publicación Internacional No. **WO 2009/054832 A1** Fecha **30 de abril de 2009**

**6 TÍTULO (54) COMPUESTOS DE METALOCENO, CATALIZADORES QUE LOS COMPRENDEN,
PROCESOS PARA PRODUCIR UN POLÍMERO DE OLEFINA MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES,
Y HOMO- Y COPOLÍMEROS DE OLEFINA.**

7 Clasificación Internacional (51) C08F 4/6592

8 Prioridad

SI

☐

NO

☒

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

9 Comprobante de pago No. 10-36,547 // 10-36,548 // 10-36,549 // 10-36,597 // 10-11,117

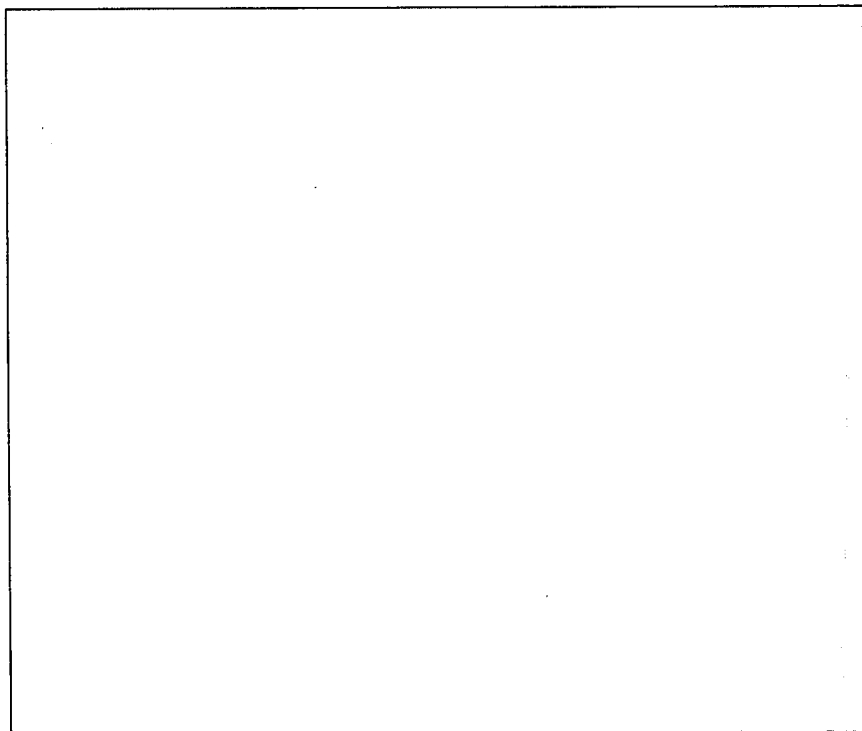
Fecha 06/05/10 // 06/05/10 // 06/05/10 // 06/05/10 // 10/02/10

10

ANEXOS

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de deposito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros " Opinión escrita". Notificación de un cambio de titular

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE: DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

FIRMA: _____

C.C. 41.654.882

T.P. 20824

ANEXOS

INVENTORES

- 1.) **DIMESKA, Anita** ✓
(9759 Creekscape Lane, Apt. 922, Cincinnati, Ohio 45249, Estados Unidos de América);
- 2.) **MAIER, Ralph-Dieter** ✓
(3534 Michigan Avenue, Cincinnati, Ohio 45208, Estados Unidos de América);
- 3.) **PACZKOWSKI, Nicola, Stephanie** ✓
(Frankenweg 14, 67246 Dirmstein, Alemania);
- 4.) **THORN, Matthew, Grant**
(4858 Bridge Lane #5, Mason, Ohio 45040, Estados Unidos de América);
- 5.) **WINTER, Andreas** ✓
(An den Brunnengaerten 3, 67271 Neuleiningen, Alemania);
- 6.) **SCHULTE, Joerg**
(Konrad-Brosswitz-Strasse 32, 60487 Frankfurt, Alemania);
- 7.) **SELL, Thorsten** ✓
(Falkstrasse 84, 60487 Frankfurt, Alemania).

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 36,547
FECHA : MAYO 6 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-062404- -00000-0000

Fecha: 2010-05-25 14:57:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 271

Ri

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353151680	05/05/2010	91,310,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	PRORROGAS Y RENOVACIONES	554,000.00
		TOTAL :	\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL ASUNTO No.

3
P-2543

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 36,548
FECHA : MAYO 6 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-062404- -00000-0000

Fecha: 2010-05-25 14:57:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 271

Ri

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353151680	05/05/2010	91,310,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	PRORROGAS Y RENOVACIONES	554,000.00
TOTAL :			\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL ASUNTO No.

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 36,549
FECHA : MAYO 6 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-062404- -00000-0000

Fecha: 2010-05-25 14:57:06

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 271

Ri

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353151680	05/05/2010	91,310,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	PRORROGAS Y RENOVACIONES	554,000.00
TOTAL :			\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL ASUNTO No.

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 36,597
FECHA : MAYO 6 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-062464-00000-0000

Fecha: 2010-05-25 14:57:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 271

Ri

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353151680	05/05/2010	91,310,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-04	PRORROGAS Y RENOVACIONES	295,000.00
12		PRORROGAS Y RENOVACIONES	295,000.00
TOTAL :			\$ 295,000.00

SON: DOSCIENTOS NOVENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL ASUNTO No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 11,117
FECHA : FEBRERO 10 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-062404- -00000-0000

Fecha: 2010-05-25 14:57:06 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 271

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175684132	10/02/2010	68,215,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVCIOS ADMINISTRATIVOS	1,000.00
		TOTAL :	\$ 1,000.00

SON: MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

RESUMEN

Se proporcionan ciertos compuestos de metalloceno que, cuando se utilizan como un componente en un catalizador de polimerización soportado bajo condiciones de polimerización importantes industrialmente, proporcionan homopolímeros o copolímeros de alta masa molecular como copolímeros de polipropileno o de propileno/etileno sin la necesidad de ningún sustituyente α -ramificado en cualquiera de las dos posiciones 2 disponibles de los ligandos indenilo. El sustituyente en la posición 2 de un ligando indenilo puede ser cualquier radical que comprende hidrógeno, metilo, o cualquier otro hidrocarburo C_2-C_{40} que no está ramificado en la posición α , y el sustituyente en la posición 2 del otro ligando indenilo puede ser cualquier radical de hidrocarburo C_4-C_{40} con la condición que este radical de hidrocarburo se ramifica en la posición β . Esta topología de metalloceno proporciona alto punto de fusión, muy alta masa molar de homopolipropileno y muy alta masa molar de copolímeros basados en propileno. Los niveles de actividad/productividad de los catalizadores que incluyen los metallocenos de la presente invención son excepcionalmente altos.

COMPUESTOS DE METALOCENO, CATALIZADORES QUE LOS COMPRENDEN,
PROCESOS PARA PRODUCIR UN POLÍMERO DE OLEFINA MEDIANTE EL USO
DE CATALIZADORES, Y HOMO- Y COPOLÍMEROS DE OLEFINA

5

ANTECEDENTES

1. Campo de la Invención

La presente invención se relaciona con compuestos de
10 metaloceno novedosos útiles como componentes de catalizadores
de polimerización, con catalizadores que comprenden tales
compuestos de metaloceno, con un proceso para la
polimerización de olefinas y particularmente con
homopolímeros de olefina y propileno, copolímeros aleatorios
15 y de impacto preparados al utilizar los catalizadores de
metalloceno.

2. Antecedentes de la técnica

20 Uno de los factores más importantes que determina el
éxito de un catalizador es su versatilidad, que es la
posibilidad de utilizarlo para el rango más amplio posible de
productos. Durante un largo tiempo las limitaciones para el
desarrollo de catalizadores de metaloceno para propileno ha
25 sido su incapacidad de producir copolímeros de propileno-
etileno de alta masa molar, debido al hecho de que el etileno
se comporta como un agente de transferencia de cadena con la
mayoría de metalocenos. Este efecto se ha observado para

todas las estructuras de metalloceno básicas, tal como el $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ C_s simétrico sindioespecífico, el $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$ C_{2v} simétrico no específico, y los catalizadores $\text{rac-Me}_2\text{C}(3\text{-iPr-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ simétricos C_2 y $(2\text{-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ fluxional para polipropileno elastomérico. También se ha encontrado este efecto para el $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4,5-Benz-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ C_2 y $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ [L. Resconi, C. Fritze, "Metallocene Catalysts for Propylene Polymerization" en Polypropylene Handbook (N. Pasquini, Ed.), ch. 2.2, Hanser Publishers, Munich 2005]. Aunque la sustitución 2-Me de esta familia de catalizadores suprime la transferencia de β -hidrógeno al monómero de propileno y evita así la formación de polímero de baja masa molecular, falla en evitar la transferencia de β -hidrógeno al comonómero de etileno en el caso de la presencia de este último. Esta transferencia de β -hidrógeno al comonómero de etileno llega a ser el mecanismo de terminación de cadena favorecido y lleva a la formación de polímeros de propileno-etilenos de baja masa molecular [A. Tynys et al., macromol. Chem. Phys. 2005, vol. 206, pp. 1043-1056: "Ethylene-Propylene Copolymerizations: Effect of Metallocene Structure on Termination Reactions and Polymer Microstructure"]. Se han encontrado excepciones en algunos circonocenos con ligandos altamente voluminosos, tal como $\text{rac-Me}_2\text{C}(3\text{-tBu-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, que muestran un incremento marcado en las masas molares mediante la incorporación de etileno. Este catalizador, sin embargo, tiene inconvenientes en términos de actividad y de masa molar de homopolímero.

alto T_m bajo condiciones típicas para producción a escala comercial, es decir sobre un soporte y a unas temperaturas de 60°C y mayores. Es decir, tampoco las productividades de esta familia de catalizadores son satisfactorias.

5

La WO 01/058970 se relaciona con copolímeros de impacto que tienen un alto impacto de fusión y una alta masa molar de caucho, producido por catalizadores que comprenden metallocenos de la familia $\text{rac-Me}_2\text{Si} (2\text{-Alk-4-Ar-Ind})_2\text{ZrCl}_2$.

10 Las grandes masas molares en el caucho de propileno/etileno se alcanzan con ambos sustituyentes Alk que están en los grupos i-propilo. La WO 02/002576 describe metallocenos de puente de la familia $(2\text{-R-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ que tienen combinaciones particulares de sustituyentes en las dos
15 posiciones de los ligandos indenilo y los sustituyentes Ph.

Un alto punto de fusión de polipropileno (PP) se favorece si el grupo PH exhibe un patrón de sustitución en las posiciones 3 y 5, particularmente en el caso de los sustituyentes butilo. Una combinación de homopolímero de alto punto de

20 fusión y alta masa molar de copolímero se alcanza si ambos sustituyentes R en la posición 2 son grupos isopropilo. El mayor inconveniente es la muy baja actividad/productividad de los catalizadores $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Alk-4-Ar-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ y ambos ligandos R se ramifican en la posición α . La WO 03/002583
25 describe metallocenos puenteados de la familia $(2\text{-R-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ que tiene altas combinaciones particulares de sustituyentes en las posiciones 2 de los ligandos indenilo y los sustituyentes 4-Ph. Un alto punto de fusión de PP se

favorece si el grupo PH presenta un patrón de sustitución en la posición 2, particularmente en el caso de sustituyentes de fenilo. Una combinación de alto punto de fusión de homopolímero y alta masa molecular de copolímero se alcanza si ambos sustituyentes R en la posición 2 del ligando indenilo son grupos isopropilo. Un mayor inconveniente es la muy baja actividad/productividad de los catalizadores rac-Me₂Si(2-Alk-4-Ar-Ind)₂ZrCl₂ si ambos ligandos R se ramifican en la posición α . Más aún, las mayores masas moleculares posibles de los homopolímeros producidos al utilizar tales catalizadores son relativamente bajas las cuales corresponden a índices de fusión relativamente altos. Esto, a su vez excluye tales metallocenos de aplicaciones para abastecimiento tal como tuberías, películas de soplado, películas moldeadas y moldeo por soplado estirado e inyección.

La EP-A2 1 250 365, WO 97/40075 Y WO 03/045551 se relaciona con metallocenos que tienen sustituyentes en las posiciones 2 de los ligandos indenilo con el imperativo de que por lo menos uno de los ligandos en la posición 2 se ramifica o cicliza en la posición α . La WO 04/106351 se relaciona con metallocenos que tienen sustituyentes en las posiciones 2 de los ligandos indenilo con la condición de que un ligando no se ramifica o se une a través de un átomo de carbono sp² hibridado y el otro ligando se ramifica en la posición α . Tales catalizadores producen homopolímeros de alto T_m y copolímeros de propileno/etileno de alta masa molar. Sin embargo, aun existen limitaciones con respecto a

la actividad/productividad de los catalizadores y como polímeros de bajo índice de función que son menos alcanzables.

5 En resumen, la principal deficiencia de los sistemas de catalizador soportados que comprenden metallocenos de la técnica anterior ya mencionados, es que hasta ahora no se ha encontrado un catalizador que, cuando se utilice para la homopolimerización de propileno, produzca polipropileno
10 isotáctico con un alto punto de fusión y muy alta masa molar (o índice de flujo de fusión muy bajo) y que, cuando se utiliza para la copolimerización de propileno con etileno, produce copolímeros de propileno/etileno de alta masa molar, todos en catalizadores de muy alta productividad. Como una
15 consecuencia, cuando se comparan con catalizadores Ziegler/Natta, la utilidad industrial de estos catalizadores se limita debido a unas aplicaciones que requieren una combinación de un alto punto de fusión, un índice de fusión muy bajo, y/o un componente de copolímero o copolímero de
20 alta masa molar, tal como en copolímeros de impacto, que no están disponibles en productividades de costos competitivos.

Un objeto de la presente invención está dirigido a este inconveniente del estado de la técnica de los compuestos de
25 metalloceno y proporciona los metallocenos que incrementan las características deseables tal como alto punto de fusión, homopolímeros de alta masa molar y copolímeros de alta masa molar, y hacer esto en productividades mayores como se

utiliza como componentes de catalizadores soportados bajo condiciones de polimerización relevantes industrialmente a temperaturas de entre 50° C a 100° C. Adicionalmente, las invenciones del ejemplo actual proporcionan estas ventajas al
5 utilizar un metaloceno con dos posiciones simétricamente sustituidas en el grupo indenilo. Esto es significativamente más costoso, y por lo tanto más deseable, que los ejemplos comparativos que tienen sustitución asimétrica.

10 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la polimerización de olefina, para particularmente propileno, etileno, y opcionalmente una o más 1-olefinas mayores.

15 Adicionalmente es un objeto de la presente invención proporcionar polímeros de olefina, particularmente homopolímeros de propileno, copolímeros aleatorios de propileno con etileno y/o 1-olefinas mayores, copolímeros de impacto que comprenden propileno, etileno y/o opcionalmente
20 1-olefinas mayores, y copolímeros de impacto aleatorio comprendidos de propileno, etileno, y/o opcionalmente 1-olefinas mayores.

RESUMEN

25

Se proporcionan ciertos compuestos de metaloceno que, cuando se utilizan como un componente en un catalizador de polimerización soportado bajo condiciones de polimerización

industrialmente importantes, producen homopolímeros o copolímeros de alta masa molar similares a polipropileno o polímeros de polietileno/etileno sin la necesidad de ningún sustituyente α ramificado en cualquiera de las dos posiciones disponibles de los ligandos indenilo. El sustituyente en la posición 2 del ligando indenilo puede ser cualquiera que comprende Hidrógeno, metilo o cualquier otro hidrocarburo C_2-C_{40} que no se ha ramificado en la posición α , y el sustituyente en la posición 2 del otro ligando indenilo puede ser cualquier radical de hidrocarburo C_4-C_{40} con la condición que este radical de hidrocarburo se ramifique en la posición β . Esta tecnología del metalloceno produce alto punto de fusión, muy alta masa molar de homopolipropileno y muy alta masa molar de copolímeros basados en polipropileno, adicionalmente, los niveles de actividad/productividad de los catalizadores que comprenden los metallocenos de la presente invención son excepcionalmente altos.

Aunque se describen varios metallocenos, por ejemplo, en la Publicación Estadounidense No. 2006/0116490, la mejora en la polimerización de olefina es alcanzada por la tipología del metalloceno de la presente invención es nueva e inesperada.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

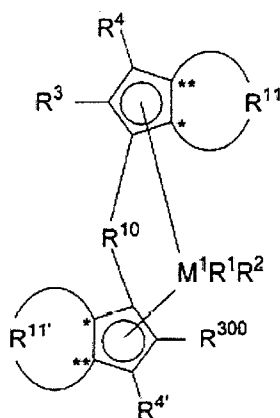
La Figura 1 ilustra etapas individuales de los procesos para producir compuestos vegetales de transición del compuesto de metalloceno de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

Hemos encontrado que este objeto se logra mediante un sistema de catalizador soportado por lo menos un metalloceno puenteado y sustituido específicamente, por lo menos un cocatalizador, por lo menos un soporte, y si se desea por lo menos un compuesto de metal y adicionalmente un componente aditivo. De acuerdo con la presente invención, el sistema de catalizador se prepara al mezclar por lo menos un metalloceno puenteado y sustituido específicamente, por lo menos un cocatalizador, por lo menos un soporte, y si se desea por lo menos un compuesto de metal y un componente aditivo adicional.

20

La primer modalidad de la invención se relaciona con un componente del metalloceno puenteado, sustituido de la formula general 1 adelante,



(Fórmula 1)

donde M^1 es un metal del Grupo IVb de la Tabla Periódica de
 5 los Elementos, preferiblemente Zirconio o Hafnio, y
 particular y preferiblemente Zirconio.

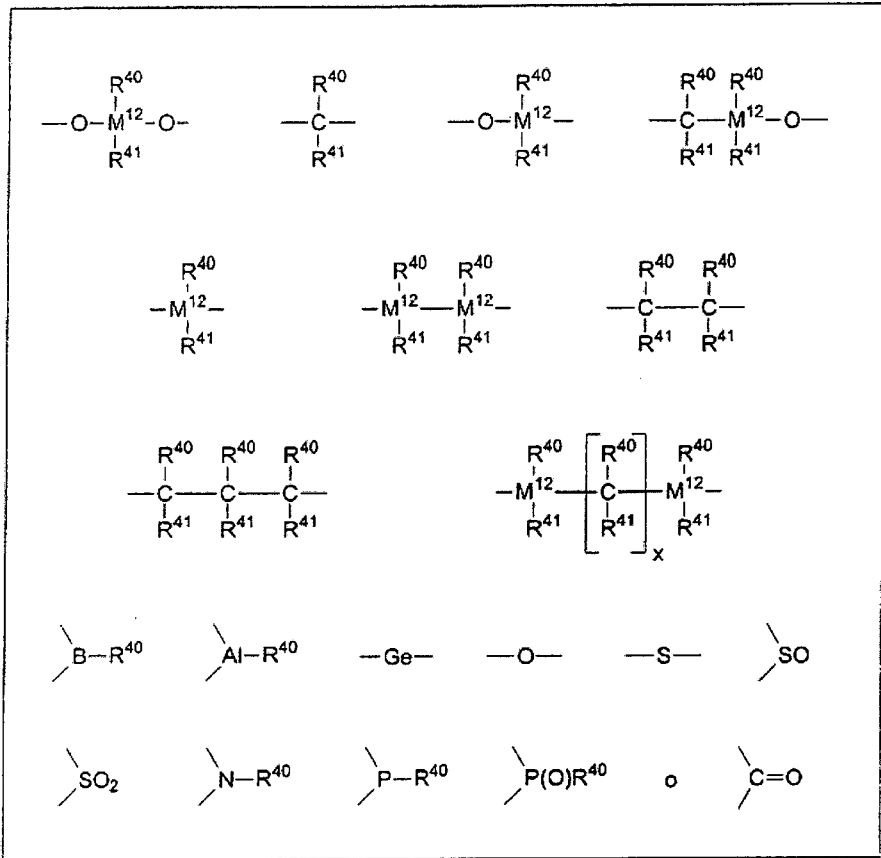
R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y son cada uno un
 átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente
 10 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente
 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente
 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente
 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a
 aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo
 15 de halógeno, o un grupo N_2^{32} , donde R^{32} es un grupo alquilo de
 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo arilo de
 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono y R^1 y R^2 pueden
 formar uno o más sistemas de anillo. Preferiblemente, R^1 y R^2
 son idénticos o diferentes y son un grupo alquilo de 1 a
 20 aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a
 aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a
 aproximadamente 10 átomos de carbono o un átomo de halógeno,

o R^1 y R^2 juntos pueden formar uno o más sistemas de anillo. Particular y preferiblemente, R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y son metilo, cloro o fenolato.

5 R^4 y $R^{4'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo
 10 de 7 a 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo. El grupo puede
 15 contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br. Preferiblemente, R^4 y $R^{4'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a
 20 aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un
 25 grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo. Los grupos

pueden ser halogenados. Particular y preferiblemente, R^4 y $R^{4'}$ son ambos hidrógeno.

R^{10} es un grupo puenteado en donde R^{10} se selecciona de:



5

donde

R^{40} y R^{41} , aun cuando llevan el mismo índice, pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo C_1-C_{40} tal como un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un

grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilsililo, alquil(aril)sililo o arilsililo sustituido o no sustituido, o un grupo
 5 arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono. R^4 y R^{41} junto con los átomos que los conectan pueden formar uno o más sistemas cíclicos o R^{40} y/o R^{41} pueden contener heteroátomos adicionales (es decir, sin átomos de carbono) como Si, B, Al, O, S, N o P o átomos de halógeno como Cl o
 10 Br,

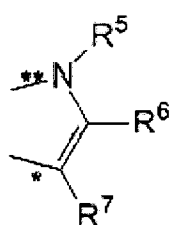
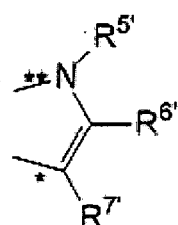
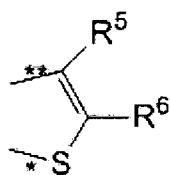
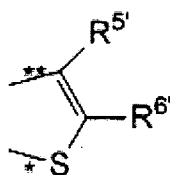
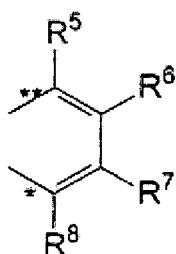
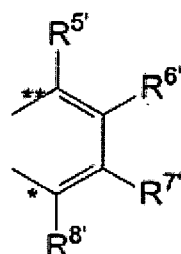
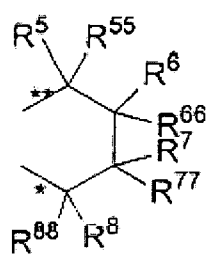
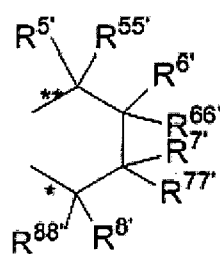
x es un entero de 1 a 18,

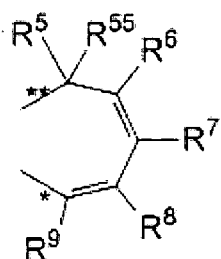
M^{12} es silicio, germanio o estaño, y

15 R^{10} puede también ligar dos unidades de la fórmula 1 a otra,

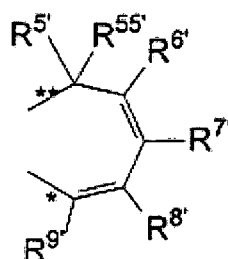
Preferiblemente, R^{10} es $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R^{40}R^{41}C=$ o -
 ($R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41}$)-, donde R^{40} y R^{41} son idénticos o diferentes y
 20 son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, en particular un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 14 átomos de
 25 carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 14 átomos de carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o arilsililo.

Fórmula 1 α y 1 α' o Fórmula 1 β y 1 β' o Fórmula 1 γ y 1 γ' o
Fórmula 1 δ y 1 δ' o Fórmula 1 φ y 1 φ' o Fórmula 1 ν y 1 ν' ,
respectivamente.

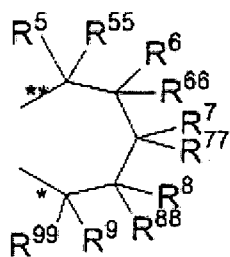
Fórmula 1 α Fórmula 1 α' Fórmula 1 β Fórmula 1 β' Fórmula 1 γ Fórmula 1 γ' Fórmula 1 δ Fórmula 1 δ'



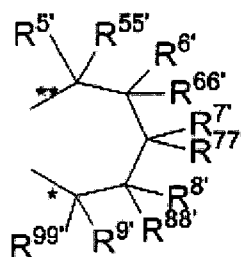
Fórmula 1φ



Fórmula 1φ'



Fórmula 1v



Fórmula 1v'

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , y R^9 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ y $R^{9'}$ así
 como también R^{55} , R^{66} , R^{77} , R^{88} y R^{99} y también $R^{55'}$, $R^{66'}$, $R^{77'}$,
 5 $R^{88'}$ y $R^{99'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo
 de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o
 ramificado, por ejemplo un grupo alquilo de 2 a
 aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2
 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a
 10 aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de
 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo
 alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un
 grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de
 carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido,
 15 un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo. Dos
 radicales adyacentes R^5 , R^6 o $R^{5'}$, $R^{6'}$ o R^6 , R^7 o $R^{6'}$, $R^{7'}$ o R^7 ,
 R^8 o $R^{7'}$, $R^{8'}$ o R^8 , R^9 o $R^{8'}$, $R^{9'}$ así como también R^{55} , R^{66} o $R^{55'}$,
 $R^{66'}$ o R^{66} , R^{77} o $R^{66'}$, $R^{77'}$ o R^{77} , R^{88} o $R^{77'}$, $R^{88'}$ o R^{88} , R^{99} o $R^{88'}$,

$R^{99'}$ en cada caso pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo saturado o insaturado. Los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Cl o Br.

5

Preferiblemente, R^{55} , R^{66} , R^{77} , R^{88} y R^{99} y también $R^{55'}$, $R^{66'}$, $R^{77'}$, $R^{88'}$ y $R^{99'}$ son cada uno un átomo de hidrógeno y R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ y $R^{9'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono y los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Cl o Br. Los dos radicales adyacentes R^5/R^6 y también $R^{5'}/R^{6'}$ pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo o R^5 y R^5 son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono.

20

Particular y preferiblemente, R^{55} , R^{66} , R^{77} , R^{88} y R^{99} y también $R^{55'}$, $R^{66'}$, $R^{77'}$, $R^{88'}$ y $R^{99'}$ son cada uno un átomo de hidrógeno y R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ y $R^{9'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono. Los dos radicales adyacentes R^5 , R^6 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$ juntos pueden formar un

sistema de anillo o R^5 y $R^{5'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono.

5 R^{300} es un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$ o un grupo $-\text{CH}=\text{CR}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{301} , R^{302} y R^{303} son idénticos o diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo y/o R^{301} , R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y R^{301} , R^{302} , R^{303} son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo
10 lineal, cíclico o ramificado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un
15 grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo alquilsililo sustituido o no
20 sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo, y los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, con la condición que R^{302} y R^{303} no son un átomo de hidrógeno.

25

Preferiblemente, R^{300} es un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{301} , R^{302} y R^{303} son idénticos o diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo y/o R^{301} , R^{302} y R^{303}

juntos pueden formar un sistema de anillo, y R^{301} , R^{302} , R^{303} son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición que R^{302} y R^{303} no son un átomo de hidrógeno.

Particular y preferiblemente, R^{300} es un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{301} es un átomo de hidrógeno y donde R^{302} y R^{303} son idénticos o diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y R^{302} y R^3 son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos

de carbono, con la condición que R^{300} contiene más de 6 átomos de carbono.

Más preferiblemente, R^{300} es un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$,
 5 donde R^{301} y R^{302} y R^{303} son idénticos o diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y/o R^{301} , R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y R^{301} , R^{302} , R^{303} son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado, por ejemplo un grupo
 10 alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20
 15 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición que R^{300} contiene más de 6 átomos de carbono.

20

R^3 tiene el significado de R^{300} (pero no es necesariamente idéntico a R^{300}) o R^3 es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado y/o puede contener uno o más heteroátomos como
 25 Si, B, Al, O, S, N o P, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de

carbono, o un grupo alquilarilalquenilo de 9 a aproximadamente 40 átomos de carbono, con la condición que R^3 no es cíclico o ramificado en la posición α .

5 Preferiblemente, R^3 tiene el significado de R^{300} (pero no es necesariamente idéntico a R^{300}) o R^3 es un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de
10 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono o un grupo alquilarilalquenilo de 9 a aproximadamente 20 átomos de carbono con la condición que R^3 no es cíclico o ramificado en la posición α .

15

Más preferiblemente, R^3 y R^{300} son idénticos o R^3 es un grupo metilo o un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 7 a aproximadamente 10 átomos de carbono que puede ser halogenado, un grupo alquilarilo de 7 a
20 aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo alquilalquenilo de 7 a aproximadamente 10 átomos de carbono con la condición que R^3 no es cíclico o ramificado en la posición α .

25 Particular y preferiblemente, R^3 y R^{300} son idénticos y son un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{301} , R^{302} y R^{303} son idénticos o diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y/o R^{301} , R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un

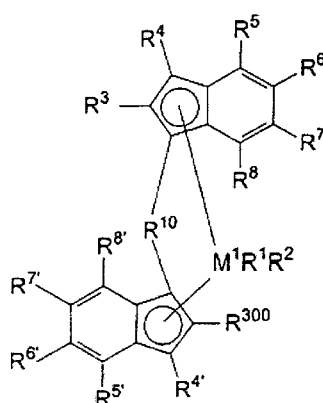
sistema de anillo, y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición que no más de uno de R^{301} , R^{302} y R^{303} son un átomo de hidrógeno.

Más particular y preferiblemente, R^3 y R^{300} son idénticos y son un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{303} es un átomo de hidrógeno y donde R^{301} y R^{302} son idénticos o diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos

de carbono, con la condición que R^3 y R^{300} contienen más de 6 átomos de carbono.

Más preferiblemente, R^6 y R^{300} son idénticos y son un
 5 grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}$, donde R^{303} , y R^{301} y R^{302} son idénticos o
 diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de
 anillo, y/o R^{301} , R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de
 anillo, y son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico
 o ramificado que puede ser halogenado, por ejemplo un grupo
 10 alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo
 alqueno de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un
 grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de
 carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20
 átomos de carbono, un grupo arilalqueno de 8 a
 15 aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a
 aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo ariloxi de 6
 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición que
 R^3 y R^{300} contienen más de 6 átomos de carbono.

20 Preferiblemente, el componente de metalloceno puenteado,
 específicamente sustituido de la primera modalidad de la
 invención es como se da en la Fórmula 1a adelante.



Fórmula 1a

M^1 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , $R^{4'}$, R^{10} y R^{300} tienen el significado establecido anteriormente con respecto a la Fórmula 1.

5

Para los sustituyentes R^5 , R^6 , R^7 y R^8 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ de la Fórmula 1a, tres son dos patrones de sustitución equivalentes.

10 En el primer patrón de sustitución, R^5 , R^6 , R^7 y R^8 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2
15 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de
20 carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo. Los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S,

N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, y/o dos radicales adyacentes R^5 , R^6 o R^6 , R^7 o R^7 , R^8 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$ o $R^{6'}$, $R^{7'}$ o $R^{7'}$, $R^{8'}$ en cada caso pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo.

5

Preferiblemente, R^5 , R^6 , R^7 y R^8 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, que puede contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br, y/o los dos radicales adyacentes R^5 , R^6 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$ pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo saturado o insaturado.

Particular y preferiblemente, R^5 , R^6 , R^7 y R^8 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono y/o los dos radicales adyacentes R^5 , R^6 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$ juntos pueden formar un sistema de anillo saturado o insaturado.

En el segundo patrón de sustitución, R^6 , R^7 , R^8 y también $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a

aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo. Dos radicales adyacentes R^6 , R^7 o R^7 , R^8 así como también $R^{6'}$, $R^{7'}$ o $R^{7'}$, $R^{8'}$ en cada caso pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo. Los grupos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Cl o Br. R^5 y $R^{5'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono. Ellos pueden contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o pueden contener átomos de halógeno como F, Cl o Br.

Preferiblemente, R^6 , R^7 y R^8 y también $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, que puede contener uno o más heteroátomos como Si, B, Al, O, S, N o P, y/o puede contener átomos de halógeno como F, Cl o Br. R^5 y $R^{5'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo

sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono.

Particular y preferiblemente, R^6 , R^7 y R^8 y también $R^{6'}$,
 5 $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^5 y R^5 son idénticos o diferentes y son cada uno naftilo, 4-(alquilo C_1 -
 10 C_{10})fenilo o 4-(arilo C_6 - C_{20})fenilo tal como 4-metil-fenilo, 4-bifenilo, 4-etil-fenilo, 4-n-propil-fenilo, 4-isopropil-fenilo, 4-terc-butil-fenilo, 4-sec-butil-fenilo, 4-ciclohexil-fenilo, 4-trimetilsilil-fenilo, 4-adamantil-fenilo, 4-(fluoroalquilo C_1 - C_{10})-fenilo, 3-(alquilo C_1 - C_{10})-
 15 fenilo, 3-(fluoroalquilo C_1 - C_{10})-fenilo, 3-(arilo C_6 - C_{20})fenilo como 3-bifenilo, 3,5-di-(alquilo C_1 - C_{10})-fenilo tal como 3,5-dimetil-fenilo, 3,5-di-(fluoroalquilo C_1 - C_{10})-fenilo, tal como 3,5-di(trifluorometil)-fenilo o 3,5-(arilo C_6 - C_{20})fenilo como 3,5-terfenilo.

20

Ejemplos no limitantes para los compuestos de metalloceno muy particularmente preferidos de acuerdo con Formula 1 y 1a se dan adelante:

25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;

5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;

10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil]zirconio;

15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;

20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;

25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-di(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;

5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;

10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil] zirconio;

15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil] zirconio;

20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil] zirconio;

25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil] zirconio;

5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;

10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;

15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil] zirconio;

20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil] zirconio;

25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;

- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil] zirconio;
- 5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- 20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- 25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;

5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;

10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3,5-teifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;

15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;

20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;

25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;

- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-di(trifluorometil)-fenil)-indenil] zirconio;
- 15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-trimetilsililmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-(2-metoxi-2-metil-propil)-4-(4-t-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- 20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-(2,6-dimetil-bencil)-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-(2,4,6-trimetil-bencil)-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(1-naftil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-
biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]
zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-
5 biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-
biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-
biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]
10 zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-
biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]
zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-
15 biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-
indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-
biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-
indenil]zirconio;

20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-
biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-
indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-
biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-
25 indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-
biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]
zirconio;

- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil)(n-propil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil)(n-propil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil)(n-propil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil)(n-propil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil)(n-propil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil)(n-propil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil)(n-propil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil)(n-propil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil)(n-propil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil] zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil] zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3-bifenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil] zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil] zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(1-naftil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(2-naftil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-bifenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil] zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil] zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil] zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3-bifenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil] zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil] zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(1-naftil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(2-naftil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-bifenil)-indenil] zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil] zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3-bifenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil] zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-teifenil)-indenil] zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(1-naftil)-indenil] zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-t-butyl-fenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-sec-butyl-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil] zirconio;

5 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(1-naftil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(2-naftil)-indenil] zirconio;

10 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-bifenil)-indenil] zirconio;

15 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil] zirconio;

20 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil] zirconio;

25 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3-bifenil)-indenil] zirconio;

5 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil] zirconio;

10 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(1-naftil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(2-naftil)-indenil] zirconio;

15 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-bifenil)-indenil] zirconio;

20 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-

25 indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil]zirconio;

5 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;

10 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;

15 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;

20 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(1-naftil)-indenil] zirconio;

25 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-bifenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil] zirconio;

5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil] zirconio;

10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil] zirconio;

15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil] zirconio;

20 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3-bifenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-
25 indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(2-naftil)-indenil] zirconio;

5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;

10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;

15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-t-butyl-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-sec-butyl-fenil)-indenil]zirconio;

20 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;

25 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;

- Dicloruro de (Metil)(3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil)(3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil)(3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil)(3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil)(3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil)(3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-bifenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil)(3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil)(3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil)(3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil)(3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil)(3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil)(3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil)(3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconiuradicloruro;

(Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;

5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-di- (trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;

10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;

15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;

20 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;

25 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-
10 adamantilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-
20 adamantilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-
25 biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-bifenil)-indenil] zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-

5 indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;

10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(1-naftil)-6-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(2-naftil)-6-metil-indenil]zirconio;

15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-metil-fenil)-6-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-bifenil)-6-metil-indenil]zirconio;

20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-etil-fenil)-6-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-6-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-6-metil-indenil]zirconio;

25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-6-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-6-metil-indenil]zirconio;

- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-6-metil- indenil] zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-6-metil- indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-6-metil- indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3-bifenil)-6-metil- indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-
10 dimetil-fenil)-6-metil- indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-6-metil- indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-terfenil)-6-metil- indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(1-naftil)-7-metil- indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(2-naftil)-7-metil- indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-
20 metil-fenil)-7-metil- indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-bifenil)-7-metil- indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-etil-fenil)-7-metil- indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-7-metil- indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-7-metil- indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-7-metil- indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-7-metil- indenil] zirconio;

5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-7-metil- indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-7-metil- indenil]zirconio;

10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-7-metil- indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3-bifenil)-7-metil- indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-7-metil- indenil]zirconio;

15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-7-metil- indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-terfenil)-7-metil- indenil] zirconio,

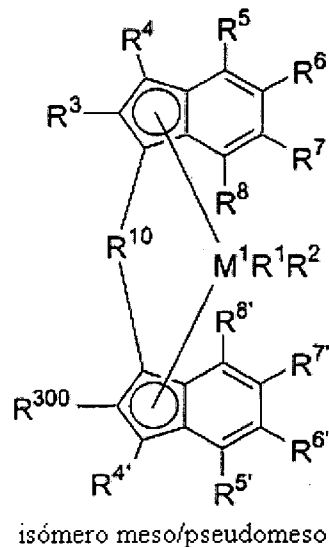
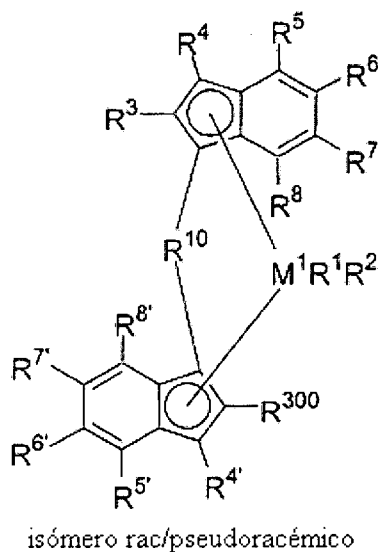
20 así como también los compuestos zirconiometil- análogos y zirconio-bifenolatos y zirconio-bisfenolatos.

En lugar de los compuestos de metalloceno racémicos o pseudoracémicos puenteados quirales puros de las fórmulas 1 y 25 1a, mezclas de los metallocenos de las fórmulas 1 y 1a y se pueden utilizar los meso o pseudomeso metallocenos correspondientes en la preparación del catalizador. Sin embargo, la preparación de la forma racémica isoméricamente

pura se prefiere especialmente para el uso de metallocenos en la polimerización de olefinas una poliolefinas isotácticas, debido a que la forma meso correspondiente puede producir polipropileno atáctico indeseado ("PP"). Se entiende que una

5 forma racémica "isoméricamente pura" significa una relación rac:meso de más de 5:1 preferiblemente de por lo menos 10:1, más preferida de por lo menos 15:1 y más preferida de por lo menos 20:1.

10 Como se utiliza aquí el término "racémico" (o "rac") incluye "pseudorac racémico" (o "pseudorac"), y el término "meso" incluye "pseudomeso."

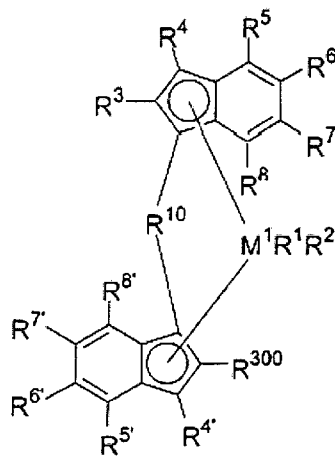


15

La presente invención también incluye un proceso para producir los compuestos de metales de transición de las fórmulas 1 y 1a de la invención.

20

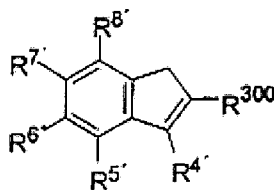
Un objeto de la invención es así un proceso para producir compuestos de la Fórmula 1a,



(Fórmula 1a)

en la que las variables R y M¹ tienen el significado especificado anteriormente, que incluye las modalidades
5 preferidas, que comprenden las etapas de:

a) Desprotonación del compuesto de la Fórmula 2:

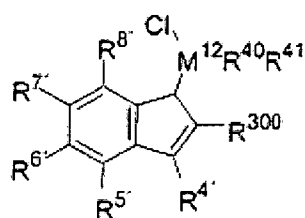


(Fórmula 2)

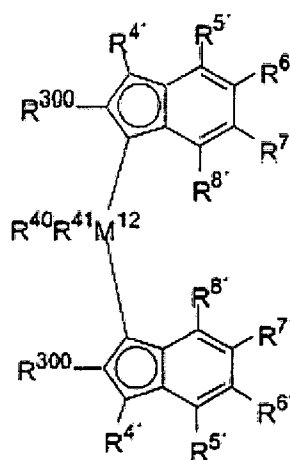
10 con una base, en la que R³⁰⁰, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}, y R^{8'} tienen el significado especificado anteriormente.

b) Si R¹⁰ tiene el significado M¹²R⁴⁰R⁴¹, donde M¹², R⁴⁰, y R⁴¹ tienen los significados especificados anteriormente,
15 entonces procede la producción adicional mediante la reacción de los compuestos desprotonados de la etapa (a) con R⁴⁰R⁴¹M¹²X₂ para formar el compuesto de la fórmula 3 o fórmula 4, dependiendo de las proporciones cuantitativas

utilizadas, donde R^{40} , R^{41} , y M^{12} tienen los significados especificados anteriormente, y X puede ser igual o diferente y significa un átomo de halógeno, preferiblemente cloro, bromo, o yodo, u otro grupo saliente, preferiblemente triflato, tosilato, o mesilato.

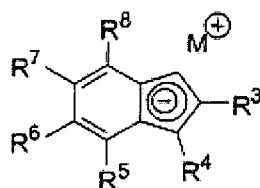


(Fórmula 3)



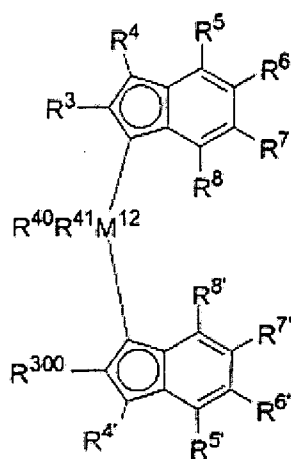
(Fórmula 4)

c) Después de la producción de clorosilano indenos o clorogermano indenos de la Fórmula 3, estos se hacen reaccionar con un compuesto indeno de metal de la Fórmula 5



(Fórmula 5)

en la que M se establece para Li, Na, o K, y R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , y R^8 tienen los significados especificados anteriormente, para obtener el compuesto de la Fórmula 6.



(Fórmula 6)

- d) Reacción del compuesto de la Fórmula 4 o 6 con una base y adición de M^1Cl_4 , en la que M^1 se establece para zirconio, titanio, o hafnio, para formar el compuesto de la Fórmula 1a.

En la etapa (a), se desprotona el compuesto de la Fórmula 2, por ejemplo, 2-(ciclohexilmetil)-7-(4'-terc-butilfenil)indeno en un disolvente inerte, que consiste de uno o más hidrocarburos alifáticos o aromáticos y/o uno o más disolventes polares, apróticos, con una base fuerte, por ejemplo, *n*-butilitio. La desprotonación se lleva a cabo a temperaturas de -70°C a 80°C , y preferiblemente 0°C a 80°C . La sal de metal resultante luego se hace reaccionar directamente, sin aislamiento adicional, en la etapa (b) con un compuesto de silicio o compuesto de germanio que contiene dos grupos salientes. La producción preferencial del compuesto de la Fórmula 3 o el compuesto de la Fórmula 4 se puede lograr mediante el ajuste de las proporciones

cuantitativas. Los compuestos de la Fórmula 3 se hacen reaccionar en la etapa (c) con un compuesto indenilo de metal de la Fórmula 5. En la siguiente etapa (d), los bis(indenil)silanos de la Fórmula 4 o 6 se desprotonan
5 doblemente con una base fuerte, tal como *n*-butilitio, en un disolvente inerte, que consiste de uno o más hidrocarburos alifáticos o aromáticos y/o uno o más disolventes polares, apróticos, y se hace reaccionar la sal de bislitio formada de esta manera, sin aislamiento, directamente con una fuente de
10 Ti, Zr, o Hf para obtener el compuesto de la Fórmula 1a.

La desprotonación se lleva a cabo a temperaturas de -70° C a 80° C, y preferiblemente 0° C a 80° C. Dependiendo de la naturaleza del sistema de ligando de la Fórmula 4 o 6, los
15 metalocenos se aíslan directamente a partir de la mezcla de reacción con relaciones rac:meso o relaciones pseudo-rac:meso de más de 5:1 preferiblemente de por lo menos 10:1, más preferidas de por lo menos 15:1 y más preferidas de por lo menos 20:1 o etapas de separación rac:meso adicionales se han
20 aplicado para lograr relaciones rac:meso o relaciones pseudo-rac:meso de por lo menos 5:1 preferiblemente de por lo menos 10:1, más preferidas de por lo menos 15:1 y más preferidas de por lo menos 20:1 para obtener un catalizador adecuado.

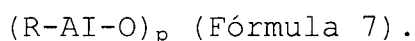
25 En la Figura 1, las etapas individuales del proceso de la invención para producir compuestos de metal de transición de las fórmulas 1a se muestran de nuevo para los ejemplos de una modalidad preferida.

En adición, la presente invención se relaciona con un sistema catalizador que comprende por lo menos un compuesto de las fórmulas 1 o 1a y por lo menos un cocatalizador.

5

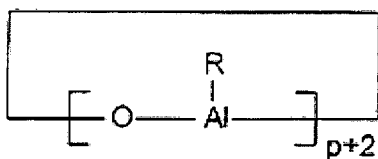
Un componente cocatalizador adecuado que puede estar presente de acuerdo con la presente invención en el sistema catalizador comprende por lo menos un compuesto del tipo de un aluminoxano, un ácido Lewis o un compuesto iónico que reacciona con un metaloceno para convertir el último en un compuesto catiónico.

Los aluminoxanos son compuestos de oxi aluminio oligoméricos o poliméricos, que pueden existir en la forma de estructuras lineales, cíclicas, en jaula o poliméricas. Aunque la(s) estructura(s) exactas de los aluminoxanos todavía no se conocen, es bien aceptado los alquilaluminoxanos que tienen la fórmula general 7.

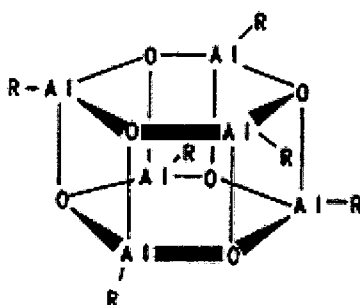
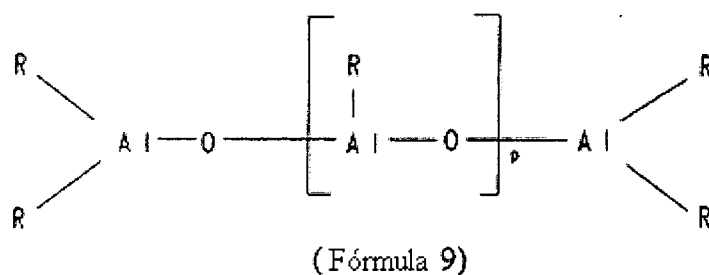


20

Ejemplos para estructuras cíclicas, lineales o en jaula de los aluminoxanos se representan en las fórmulas 8, 9 y 10:



(Fórmula 8)



(Fórmula 10)

Los radicales R en las fórmulas (7), (8), (9) y (10) pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno un grupo C₁-C₂₀ tal como un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono, bencilo o hidrógeno y p es un entero de 2 a 50, preferiblemente de 10 a 35.

10

Preferiblemente, los radicales R son idénticos y son metilo, isobutilo, n-butilo, fenilo o bencilo, particular y preferiblemente metilo.

15

Si los radicales R son diferentes, ellos son preferiblemente metilo y hidrógeno, metilo e isobutilo o metilo y n-butilo, con hidrógeno, isobutilo o n-butilo preferiblemente que está presente en una proporción de 0.01 a 40% (número de radicales R).

El aluminóxano se puede preparar en varias formas mediante métodos conocidos. Uno de los métodos comprende la reacción de un compuesto de hidrocarburo-aluminio y/o un
5 compuesto de hidrocarburo-hidridoaluminio con agua, que puede ser gaseoso, sólido, líquido, unido como agua de cristalización, en un disolvente inerte tal como tolueno. Para preparar un aluminóxano que tiene diferentes grupos alquilo R, dos diferentes trialquilaluminios ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$) que
10 corresponden a la composición deseada y reactividad se hacen reaccionar con agua, cf. S. Pasynkiewicz, Polihedron 9 (1990) 429 y EP-A-O 302 424.

Independiente del método de preparación, todas las
15 soluciones de aluminóxano tienen en común un contenido variable de compuesto de partida de aluminio sin reaccionar que está presente en forma libre o como un aducto.

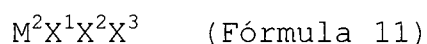
Adicionalmente, en lugar de los compuestos de
20 aluminóxano de las fórmulas 7, 8, 9 o 10, es también posible utilizar aluminóxanos modificados en los que los radicales de hidrocarburo o átomos de hidrógeno tienen se han reemplazado parcialmente por radicales alcoxi, ariloxi, siloxi o amida.

25 Las cantidades de aluminóxano y metalloceno utilizadas en la preparación del sistema de catalizador soportado se pueden variar dentro de un amplio rango. Sin embargo, se ha encontrado que es ventajoso utilizar el compuesto de

metaloceno de las fórmulas 1 o 1 a y los compuestos de aluminoxano en tales cantidades que la relación atómica de aluminio de los compuestos de aluminoxano al metal de transición del compuesto de metaloceno está en el rango de 10:1 a 1000: 1, preferiblemente de 20:1 a 500:1 y en particular en el rango de 30:1 a 400: 1. En el caso de metilaluminoxano, se da preferencia a utilizar $\geq 30\%$ de soluciones de tolueno resistentes, pero es también posible el uso de 10% de soluciones resistentes.

10

Como ácido de Lewis, se da preferencia a utilizar los compuestos de la fórmula 11



15

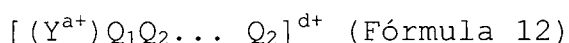
donde M^2 es un elemento del Grupo 13 de la Tabla Periódica de Elementos, en particular B, Al o Ga, preferiblemente B o Al, X^1 , X^2 y X^3 son iguales o diferentes y cada uno son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo o haloarilo cada uno tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el radical alquilo y de 6-20 átomos de carbono en el radical arilo o flúor, cloro, bromo o yodo. Ejemplos preferidos para X^1 , X^2 y X^3 son metilo, propilo, isopropilo, isobutilo o trifluorometilo, grupos no saturados tales como arilo o haloarilo como grupos fenilo, tolilo, bencilo, p-fluorofenilo, 3,5-difluorofenilo, pentaclorofenilo,

pentafluorofenilo, 3,4,5-trifluorofenilo y 3,5-di(trifluorometil)fenilo. Los ácidos de Lewis preferidos son trimetil aluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tributilaluminio, trifluoroborano, trifenilborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, tris(2,4,6-trifluorofenil)borano, tris(penta-fluorofenil)borano, tris(tolil)borano, tris(3,5-dimetil-fenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano y/o tris(3,4,5-trifluorofenil)borano.

10

Se da preferencia particular a tris(pentafluorofenil)borano. Como cocatalizadores iónicos, se da preferencia a utilizar compuestos que contienen un anión sin coordinación tal como tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrafenilborato, SbF_6^- , CF_3SO_3^- o ClO_4^- . Los contraiones adecuados son cualquier catión de ácido de Lewis o ácido Broenstedt. Como ácidos Broensted, se da preferencia particular a derivados de amina protonada o anilina tales como metilamonio, anilinio, dimetilamonio, dietilamonio, N-metilanilinio, difenilamonio, N,N-dimetilanilinio, trimetilamonio, trietilamonio, tri-n-butilamonio, metildifenilamonio, piridinio, p-bromo-N,N-dimetilanilinio o p-nitro-N,N-dimetilanilinio, N,N-dimetilbencilamonio, N,N-dimetilciclohexilamonio, Los cationes de ácido Lewis adecuados con cationes de la fórmula

12



donde Y es un elemento de los Grupos 1 a 16 de la Tabla Periódica de los Elementos,

Q₁ a Q₂ son grupos cargados negativa e individualmente tales
 5 como alquilo C₁-C₂₈, arilo C₆-C₁₅, alquilarilo, arilalquilo, haloalquilo, haloarilo cada uno tiene de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo y de 1 a 28 átomos de carbono en el radical alquilo, grupos cicloalquilo de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono, que en cambio pueden
 10 llevar grupos alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono como sustituyentes, halógeno, grupos alcoxi de 1 a 28 átomos de carbono, grupos ariloxi de 6 a 15 átomos de carbono, grupos sililo o mercaptilo,

15 a es un entero de 1-6,

z es un entero de 0 a 5 y

d corresponde a la diferencia a-z, pero d es más grande que o igual a 1

20 Cationes particularmente adecuados son cationes de carbonio tales como trifenilcarbenio, cationes de oxonio, cationes de sulfonio tales como tetrahidrotiofenio, cationes de fosfonio tales como trietilfosfonio, trifenilfosfonio y difenilfosfonio, y también complejos de metal de transición
 25 catiónicos tales como el catión de plata y el catión de 1,1'-dimetilferrocenio. Los compuestos iónicos preferidos que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención incluyen:

- trietilamoniotetra(fenil)borato,
 tributilamoniotetra(fenil)borato,
 trimetilamoniotetra(tolil)borato,
 tributilamoniotetra(tolil)borato,
 5 tributilamoniotetra(pentafluorofenil)borato,
 tributilamoniotetra(pentafluorofenil) aluminato,
 tripropilamoniotetra(dimetilfenil)borato,
 tributilamoniotetra(trifluorometilfenil)borato,
 tributilamoniotetra(4-fluorofenil)borato,
 10 N,N-dimetilciclohexilamoniotetrakis (pentafluorofenil)borato,
 N,N-dimetilbencilamoniotetrakis pentafluorofenil)borato
 N,N-dimetilaniliniotetra(fenil)borato,
 N,N-dietilaniliniotetra(fenil)borato,
 N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)borato,
 15 N,N-dimetilaniliniotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,
 di(propil)amoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,
 di(ciclohexil)amoniotetrakis(pentafluorofenil)borato,
 trifenilfosfoniotetrakis(fenil)borato,
 trietilfosfoniotetrakis(fenil)borato,
 20 difenilfosfoniotetrakis(fenil)borato,
 tri(metilfenil)fosfoniotetrakis(fenil)borato,
 tri(dimetilfenil)fosfoniotetrakis(fenil)borato,
 trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenil)borato,
 trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,
 25 trifenilcarbeniotetrakis(fenil)aluminato,
 ferroceniotetrakis(pentafluorofenil)borato y/o
 ferroceniotetrakis(pentafluorofenil)aluminato,

Se da preferencia a
 trifenilcarbeniotetrakis(pentafluorofenil) borato, N,N-
 dimetilciclohexilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato o
 N,N-dimetilbencilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borato.

5

Es también posible utilizar mezclas de todos los
 compuestos que forman catión mencionados anteriormente y
 adelante. Las mezclas preferidas comprenden aluminoxanos y un
 compuesto iónico, y/o un ácido Lewis.

10

Otros componentes cocatalizadores útiles son también
 compuestos de borano o carborano tales como

7,8-dicarbaundecaborano(13),

15 undecahidrido-7,8-dimetil-7,8-dicarbaundecaborano,

dodecahidrido-1-fenil-1,3-dicarbanonaborano,

tri(butil)amonionundecahidrido-8-etil-7,9-dicarbaundecaborato,

4-carbanonaborano(14),

bis(tri(butil)amonio)nonaborato,

20 bis(tri(butil)amonio)undecaborato,

bis(tri(butil)amonio)dodecaborato,

bis(tri(butil)amonio)decaclorodecaborato,

tri(butil)amonio-1-carbadecaborato,

tri(butil)amonio-1-carbadodecaborato,

25 tri(butil)amonio-1-trimetilsilil-1-carbadecaborato,

tri(butil)amonibis(nonahidrido-1,3-

dicarbanonaborato)cobaltate(III),

tri(butil)amonio bis(undecahidrido-7,8-
dicarbaundecaborato)ferrato(III).

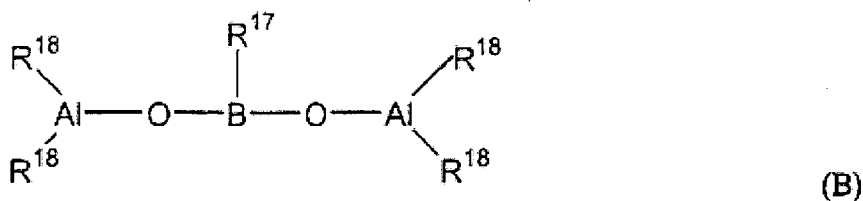
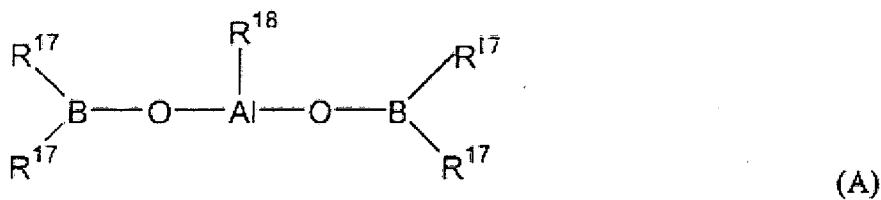
La cantidad de ácidos de Lewis o compuestos iónicos que
5 tienen cationes de ácido de Lewis o ácido Broensted es
preferiblemente de 0.1 a 20 equivalentes, preferiblemente de
1 a 10 equivalentes, con base en el compuesto de metalloceno
de las fórmulas 1 o 1a.

10 Las combinaciones de por lo menos una base de Lewis con
compuestos bimetalicos del tipo $R_i^{17}M^3(-O-M^3R_j^{18})_v$ o $R_i^{18}M^3(-O-M^3R_j^{17})_v$ (fórmula 13), como se describe en la Solicitud de
Patente WO 99/40129, son también importantes como sistemas
cocatalizadores.

15

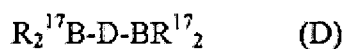
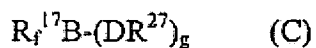
A este respecto, R^{17} y R^{18} son iguales o diferentes y
representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un
grupo que contiene carbono C_1-C_{40} , especialmente un grupo
alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono,
20 haloalquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono,
alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, arilo de
6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, haloarilo de 6 a
aproximadamente 20 átomos de carbono, ariloxi de 6 a
aproximadamente 20 átomos de carbono, arilalquilo de 7 a
25 aproximadamente 40 átomos de carbono, haloarilalquilo de 7 a
aproximadamente 40 átomos de carbono, alquilarilo de 7 a
aproximadamente 40 átomos de carbono, o haloalquilarilo de 7
a aproximadamente 40 átomos de carbono. R^{17} puede también ser

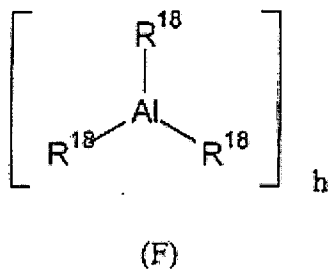
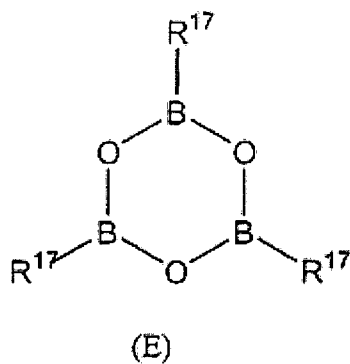
un grupo $-\text{OSiR}^{51}_3$, en el que los grupos R^{51} son iguales o diferentes y tienen el mismo significado como R^{17} , M^3 es igual o diferente y representa un elemento del grupo principal III de la Tabla Periódica de Elementos, i , j , y v cada uno se establecen para un número completo 0, 1, o 2, y $i + j + v$ no es igual a 0. Los sistemas cocatalizadores preferidos son los compuestos de las fórmulas (A) y (B)



donde R^{17} y R^{18} tienen el mismo significado como se especificó anteriormente.

Adicionalmente, los compuestos que son generalmente preferidos con respecto a aquellos formados la reacción de por lo menos un compuesto de las fórmulas (C) y/o (D) y/o (E) con por lo menos un compuesto de la Fórmula (F).





en la que

- 5 R^{27} puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo que contiene carbono C_1-C_{40} libre de boro, tal como un alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, y alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, y en el que R^{17} , R^{18} tienen el mismo significado como se especificó anteriormente,
- 10

D es un elemento del grupo principal VI de la Tabla Periódica de Elementos o un grupo NR^{61} , donde R^{61} es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo C_1-C_{20} , tal como alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono o arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono,

15

20 f es un número completo de 0 a 3,

g es un número completo de 0 a 3 donde $f + g$ corresponde a la valencia del Boro, y

5 h es un número completo de 1 a 10.

Los compuestos bimetálicos de la Fórmula 13 se combinan posiblemente con un compuesto organometálico de la Fórmula 14, es decir, $[M^4R^{19}_q]_k$, en el que M^4 es un elemento del grupo principal I, II, o III de la Tabla Periódica de los Elementos, R^{19} es igual o diferente y representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo que contiene carbono C_1-C_{40} , un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de aproximadamente 6 a 15 aproximadamente 40 átomos de carbono, arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, y alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, q es un número completo de 1 a 3, y k es un número completo de 1 a 4.

20 Los compuestos organometálicos de la Fórmula 14 son preferiblemente ácidos de Lewis neutros, en los que M^4 se establece para litio, magnesio, y/o aluminio, especialmente aluminio. Ejemplos de compuestos organometálicos preferidos de la Fórmula 14 son trimetilaluminio, trietilaluminio, 25 triisopropilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-propilaluminio, triisopreno aluminio, monocloruro de dimetil aluminio, monocloruro de aluminio, monocloruro de diisobutil aluminio, sesquicloruro

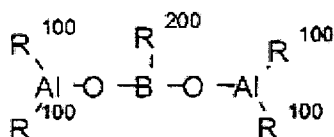
de metil aluminio, sesquicloruro de etil aluminio, hidruro de dimetil aluminio, hidruro de aluminio, hidruro de diisopropil aluminio, dimetil aluminio(trimetilsilóxido), dimetil aluminio(trietilsilóxido), fenilalan, pentafluorofenilalan, y
 5 o-tolilalan.

El sistema catalizador de la invención contiene un compuesto de organoboroaluminio, que contiene unidades de la Fórmula 13, como el compuesto químico cocatalíticamente
 10 activo.

Se prefieren los compuestos de la Fórmula 13 en los que M^3 se establece para boro o aluminio. Los compuestos que contienen unidades de la Fórmula 13 pueden estar presentes
 15 como monómeros o como oligómeros lineales, cíclicos, o como jaula. Dos o más compuestos químicos que contienen unidades de la Fórmula 13 también pueden formar dímeros, trímeros, o mayores combinaciones entre ellos mismos mediante interacciones de base-ácido de Lewis.

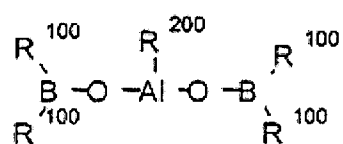
20

Los compuestos bimetalícos cocatalíticamente activos preferidos corresponden a las fórmulas 15 y 16,



(fórmula 15)

25

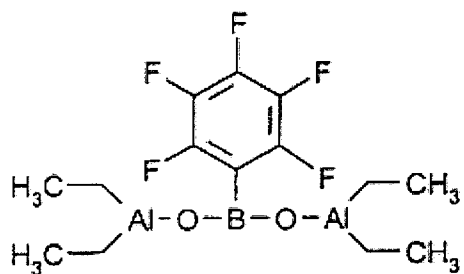
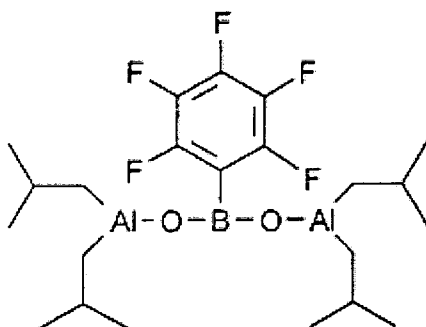
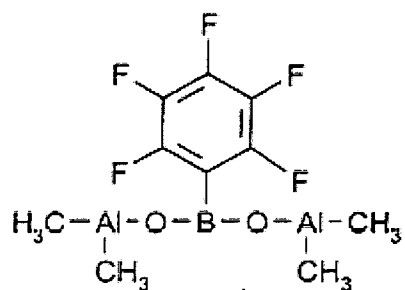


(fórmula 16)

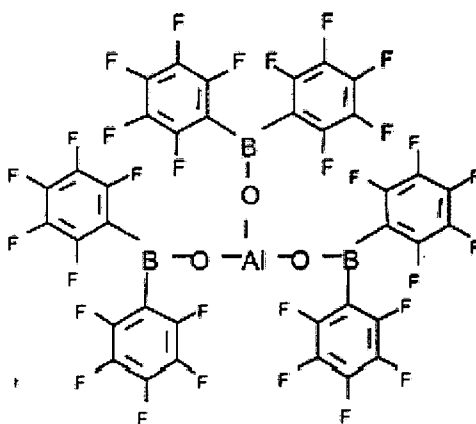
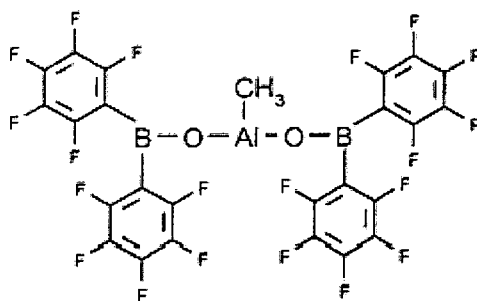
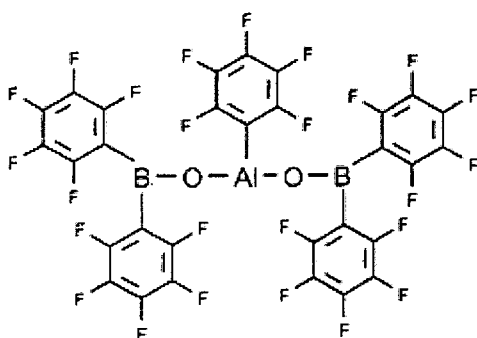
en las que R^{100} y R^{200} tienen el mismo significado como los sustituyentes R^{17} y R^{18} in fórmula 13.

5

Ejemplos de los compuestos cocatalíticamente activos de las fórmulas 15 y 16 son



10



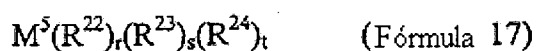
- 5 Los compuestos nombrados en la EP-A-924,223, DE 196 22 207.9, EP-A-601,830, EP-A-824,112, EP-A-824,113, WO 99/06,414, EP-A-811,627, WO 97/11,775, DE 196 06 167.9 y DE 198 04 970 se pueden utilizar como cocatalizadores adicionales, que pueden estar presente en forma soportada o no soportada.

10

La cantidad de cocatalizadores de la Fórmula 13 y/o 15 y/o 16 utilizados en el catalizador de la presente invención can variar de 0.1 a 500 equivalentes, preferiblemente de 1 a 300 equivalentes, más preferiblemente de 5 a 150

equivalentes, con base en la cantidad utilizada del compuesto de metaloceno de las fórmulas 1 o 1a.

El sistema catalizador de la presente invención puede comprender adicionalmente, como componente adicional, un compuesto de metal de la fórmula 17,



10 en donde

M^5 es un metal alcalino, alcalinotérreo o un metal del Grupo 13 de la Tabla Periódica de los Elementos,

R^{22} es un átomo de hidrógeno, alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, arilo de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, o alquilarilo o arilalquil cada uno tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en la parte arilo,

20 R^{23} y R^{24} son cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, arilo C_6-C_{15} de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, o alquilarilo, arilalquilo o alcoxi cada uno tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y de 6 a 20 átomos de carbono en el radical arilo,

r es un entero de 1 a 3 y s y t son enteros de 0 a 2, donde la suma $r+s+t$ corresponde a la valencia del M^5 ,

donde este componente no es idéntico con los compuestos cocatalizadores mencionados anteriormente. Es también posible utilizar mezclas de varios compuestos de metal de la fórmula 17. Entre los compuestos de metal de la fórmula 17 se da preferencia a aquellos en los que M^5 es litio, magnesio o aluminio y R^{23} y R^{24} son cada uno alquilo de 1 a 10 aproximadamente 10 átomos de carbono. Particularmente los compuestos de metal preferidos de la fórmula 17 son n-butilitio, n-butil-n-octil-magnesio, n-butil-n-heptilmagnesio, tri-n-hexilaluminio, triisobutilaluminio, trietilaluminio, trimetil aluminio o mezclas de los mismos.

15

Si se utiliza un compuesto de metal de la fórmula 17, está preferiblemente presente en el sistema catalizador en tal una cantidad que la relación molar de M^5 al metal de transición del compuesto de metalloceno de las fórmulas 1 o la 20 es de 800:1 a 1: 1, en particular de 200:1 a 2:1.

El componente de soporte del sistema catalizador de la presente invención puede ser cualquier sólido inerte orgánico o inorgánico o una mezcla de tales sólidos, en sólidos 25 porosos particulados tales como hidrotalcitas, talco, óxidos inorgánicos y polvos de polímero finamente divididos.

Los óxidos inorgánicos adecuados, que se emplean preferiblemente incluyen los Grupos 1, 2, 3, 4, 5, 12, 13 y 14 de la Tabla Periódica de Elementos, óxidos de metal tales como dióxido de silicio, óxido de aluminio, aluminosilicatos, zeolitas, MgO , ZrO_2 , TiO_2 o B_2O_3 , CaO , ZnO , ThO_2 , Na_2O , K_2O , LiO_2 u óxidos mezclados como óxidos de Al/Si, óxidos de Mg/Al u óxidos de Al/Mg/Si. Otros materiales de soporte inorgánicos adecuados son Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCl_2 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

10

Los polvos de polímero adecuados son homopolímeros, copolímeros, polímeros reticulados o mezclas de polímero. Ejemplos de tales polímeros son polietileno, polipropileno, polibuteno, poliestireno, poliestireno crosreticulado de divinilbenceno, cloruro de polivinilo, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliamida, polimetacrilato, policarbonato, poliéster, poliacetal o polivinil alcohol.

15

20

Los materiales de soporte preferidos tienen una área de superficie específica en el rango de 10 a 1000 m^2/g , un volumen de poro en el rango de 0.1 a 5 cm^3/g y un tamaño de partícula medio de 1 a 500 μm . Se da preferencia a soportes que tienen una área de superficie específica en el rango de 50 a 500 m^2/g , un volumen de poro en el rango de 0.5 a 3.5 cm^3/g y un tamaño de partícula medio en el rango de 5 a 250 μm . Se da preferencia particular a soportes que tienen una área de superficie específica en el rango de 200 a 400 m^2/g ,

25

un volumen de poro en el rango de 0.8 a 3.0 cm /g y un tamaño de partícula medio de 10 a 100 μm .

Los materiales de soporte pueden ser pretratados
5 térmicamente y/o químicamente con el fin de ajustar ciertas propiedades del portador tal como el contenido de agua y/o el grupo hidroxilo. Si el material de soporte tiene un contenido de humedad bajo o contenido de disolvente residual, se puede omitir la deshidratación o secado antes de uso. Si este no es
10 el caso, como cuando se utiliza gel de sílice como material de soporte, es aconsejable la deshidratación o secado. La deshidratación o secado térmico del material de soporte se puede llevar a cabo bajo presión reducida con o sin blanqueo con gas inerte simultáneo (nitrógeno). La temperatura de
15 secado está en el rango de 80° C a 1000° C, preferiblemente de 150° C a 800° C y más preferida de 150° C a 400° C. La duración del proceso de sacado puede ser de 1 a 24 horas. Pero también son posibles periodos más cortos o más largos.

20 En una modalidad preferida de la presente invención, se utilizan los materiales de soporte con una pérdida de peso en secado (LOD) de 0.5% en peso o menos, y aún más preferidos con un LOD de 0.3% en peso o menos. Son posibles mayores cantidades de agua adsorbida físicamente hasta 1% en peso,
25 pero resulta en actividades de catalizador reducidas. La pérdida en ignición (LOI) del material de soporte es preferiblemente 1% en peso o más o aún más preferido entre 1.5 y 3.5% en peso. La pérdida de peso en secado (LOD) se

define por lo tanto como la pérdida de peso entre la temperatura ambiente y 300° C y la pérdida de peso en ignición (LOI) como la pérdida de peso entre 300° C y 1000° C.

5

En adición o alternativamente, la deshidratación o secado del material de soporte también se puede llevar a cabo mediante medios químicos, al hacer reaccionar el agua adsorbida y/o los grupos hidroxilo de superficie con agentes de pasivación adecuados. La reacción con el reactivo de pasivación puede convertir los grupos hidroxilo completa o parcialmente en una forma, que no muestra ninguna interacción adversa con los centros catalíticamente activos. Los agentes de pasivación adecuados son haluros de silicio, silanos o aminas, por ejemplo tetracloruro de silicio, clorotrimetilsilano, diclorodialquilsilanos, dimetilaminotriclorosilano, N,N-dimetilanilina o N,N-dimetilbencilamina o compuestos organometálicos de aluminio, boro y magnesio, por ejemplo aluminoxanos, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, trietilborano o dibutilmagnesio.

Como se bosquejó anteriormente, los materiales de soporte orgánicos tales como polvos de polímero finamente divididos, también se pueden utilizar y deben, antes de uso, en forma similar ser liberados de cualquier humedad adherida, residuos de disolvente u otras impurezas por medio de operaciones de purificación y secado apropiadas.

Se da preferencia a utilizar geles de sílice que tienen los parámetros definidos como materiales de soporte. Se prefieren los grados de sílice seca en aerosol, que exhiben
5 inherentemente poros, cavidades y canales meso y macro sobre los grados de sílice granular.

El sistema de catalizador soportado de acuerdo con esta invención se puede hacer en varias formas.

10

En una modalidad de la presente invención, por lo menos uno de los componentes de metalloceno anteriormente descritos de las fórmulas 1 o 1a se pone en contacto en un disolvente adecuado con por lo menos un componente de cocatalizador,
15 preferiblemente que da un producto de reacción soluble, un aducto o una mezcla. La composición obtenida se mezcla con el material de soporte deshidratado o pasivo, el disolvente se remueve y el sistema de catalizador de metalloceno soportado resultante se seca para asegurar que el disolvente se remueve
20 completamente o en mayor parte de los poros del material de soporte. El catalizador soportado se obtiene como un polvo que fluye libremente.

Como un ejemplo, el proceso para preparar un polvo que
25 fluye libremente y, si se desea, el sistema de catalizador soportado prepolimerizado comprende las siguientes etapas:

a) preparar una mezcla metaloceno/cocatalizador en un disolvente adecuado o medio de suspensión, donde el componente de metaloceno tiene una de las estructuras anteriormente descritas,

5

b) aplicar la mezcla de metaloceno/cocatalizador a un poro, preferiblemente inorgánica, si es necesario un soporte pretratado térmica o químicamente,

10

c) remover la parte principal del disolvente de la mezcla resultante,

d) aislar el sistema de catalizador soportado y

15

e) si se desea, prepolimerizar el sistema de catalizador soportado resultante con uno o más monómeros olefínicos, para obtener un sistema de catalizador soportado prepolimerizado.

20

En otra modalidad de esta invención la composición de metaloceno/cocatalizador se mezcla con el material de soporte deshidratado o pasivo, el catalizador soportado se recupera y se lava opcionalmente con un disolvente de hidrocarburo aromático y/o hidrocarburo parafínico. El catalizador aislado luego se dispersa en un medio de suspensión no reactivo tal como un disolvente de hidrocarburo parafínico, un aceite mineral o una cera o mezclas de los mismos.

25

En una modalidad adicional de esta invención el catalizador se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en la WO 06/60544, WO 00/05277 y WO 98/01481.

5 Como un ejemplo, en la WO 06/60544, se prepara un polvo que fluye libremente y, si se desea, un sistema de catalizador soportado prepolimerizado que comprende las siguientes etapas:

10 a) poner en contacto por lo menos un material de soporte con una primera porción de por lo menos un cocatalizador en un disolvente adecuado

15 b) impregnar el cocatalizador cargado con soporte con una suspensión o solución, que comprende por lo menos un metalloceno y una segunda porción de por lo menos un cocatalizador en un disolvente adecuado

20 c) aislar el sistema de catalizador soportado y

f) si se desea, prepolimerizar el sistema de catalizador soportado resultante con uno o más monómeros olefínicos, para obtener un sistema de catalizador soportado prepolimerizado.

25 Así, como un ejemplo, el proceso de acuerdo con la WO 06/60544 para preparar un polvo que fluye libremente y, si se desea, un sistema de catalizador soportado prepolimerizado comprende las siguientes etapas:

a) Poner en contacto un material de soporte con una primera composición que incluye por lo menos un aluminóxano en un primer disolvente a una temperatura de aproximadamente 10 a 30° C seguido por mantener la mezcla a aproximadamente 20° C durante 0 a 12 horas, posteriormente calentar la mezcla resultante a una temperatura de 30 a 200° C y mantener la mezcla de 30 a 200° C durante 30 minutos a 20 horas, opcionalmente seguido por remoción de todo o parte del primer disolvente y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de lavado utilizando un disolvente adecuado,

b) Suspender y/o disolver, respectivamente, por lo menos un metaloceno de la Fórmula 1 y/o la y una segunda porción de un aluminóxano o de una mezcla de aluminóxanos o de un compuesto iónico y/o un ácido Lewis en un segundo disolvente o medio de suspensión a una temperatura de 0 a 100° C, opcionalmente seguido por un tiempo de preactivación de 1 minuto a 200 horas a una temperatura de 10 a 100°,

20

c) Aplicar la mezcla preparada en b) al material de soporte cargado de aluminóxano producido en a), a una temperatura de 10 a 100° C y un tiempo de contacto de 1 minuto a 24 horas,

25

d) Remover la parte principal del disolvente de la mezcla resultante y opcionalmente lavar el catalizador de soporte resultante con un disolvente adecuado,

e) Aislar el sistema de catalizador soportado y

f) Opcionalmente prepolimerizar el sistema de
5 catalizador soportado resultante con uno o más monómeros
olefínicos, para obtener un sistema de catalizador soportado
prepolimerizado.

Más específicamente, como un ejemplo, el proceso de
10 acuerdo con la WO 06/60544 para preparar un polvo que fluye
libremente y, si se desea un sistema de catalizador soportado
prepolimerizado comprende las siguientes etapas:

el proceso para preparar un sistema de catalizador
15 soportado de polvo que fluye libremente de acuerdo con la
presente invención comprende las siguientes etapas:

a) Poner en contacto un material de soporte con una
primera composición que incluye por lo menos 5 mmol de un
20 aluminóxano o de una mezcla de aluminóxanos por g de material
de soporte en un primer disolvente a una temperatura de
aproximadamente 20° C seguido por mantener la mezcla a
aproximadamente 20° C durante 0.15 a 2 horas, posteriormente
calentar la mezcla resultante a una temperatura de 50 a 160°
25 C y mantener la mezcla de 50 a 160° C durante 1 a 6 horas,
opcionalmente seguido por remoción de todo o parte del primer
disolvente y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de
lavado utilizando un disolvente adecuado,

b) Suspender y/o disolver, respectivamente, por lo menos 0.5 mmoles de una segunda porción de un aluminóxano o de una mezcla de aluminóxanos por g de material de soporte y por lo
5 menos 0.1 mol% de la segunda porción empleada de un aluminóxano o de una mezcla de aluminóxanos por g de material de soporte de por lo menos un metaloceno de la Fórmula 1 y/o la en un segundo disolvente o medio de suspensión a una temperatura de 20 a 50° C, opcionalmente seguido por un
10 tiempo de preactivación de 1 minuto a 200 horas a una temperatura de 20 a 30°,

c) Aplicar la mezcla preparada en b) al material de soporte cargado de aluminóxano producido en a), a una
15 temperatura de 10 a 100° C y un tiempo de contacto de 1 minuto a 24 horas,

d) Remover la parte principal del disolvente de la mezcla resultante y

20

e) Opcionalmente lavar el catalizador de soporte resultante con un disolvente adecuado, y/o secar el catalizador de soporte resultante a temperaturas de 30 a 60° C, y

25

f) Opcionalmente prepolimerizar el sistema de catalizador soportado resultante con uno o más monómeros

olefínicos, para obtener un sistema de catalizador soportado prepolimerizado.

En una modalidad preferida, como un ejemplo, el proceso
5 de acuerdo con la WO 06/60544 para preparar un polvo que fluye libremente y, si se desea, un sistema de catalizador soportado prepolimerizado comprende las siguientes etapas:

a) Poner en contacto un material de soporte de sílice
10 opcionalmente pretratado térmicamente con por lo menos 10 mmol de un aluminóxano por g de material de soporte en tolueno a una temperatura de aproximadamente 20° C seguido al calentar posteriormente la mezcla resultante a una temperatura de 50 a 110° C y mantener la mezcla de 50 a 110°
15 C durante 1 a 6 horas, opcionalmente seguido por remoción de todo o parte del tolueno, y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de lavado utilizando un disolvente adecuado,

b) Suspender y/o disolver, respectivamente, por lo menos
20 0.5 mmoles de una segunda porción de un aluminóxano por g de material de soporte y por lo menos 0.1 mol% de la segunda porción empleada de un aluminóxano o de una mezcla de aluminóxanos por g de material de soporte de por lo menos un metalloceno de la Fórmula 1 y/o la en tolueno a una
25 temperatura de 20 a 50° C, opcionalmente seguido por un tiempo de preactivación de 1 minuto a 200 horas a una temperatura de 20 a 30°,

c) Aplicar la mezcla preparada en b) al material de soporte cargado de aluminóxano producido en a), a una temperatura de 10 a 100° C y un tiempo de contacto de 1 minuto a 24 horas,

5

d) Remover la parte principal del tolueno de la mezcla resultante y

e) Opcionalmente lavar el catalizador de soporte
10 resultante con un disolvente adecuado, y/o secar el catalizador de soporte resultante a temperaturas de 30 a 60° C, y

f) Opcionalmente prepolimerizar el sistema de
15 catalizador soportado resultante con uno o más monómeros olefínicos, para obtener un sistema de catalizador soportado prepolimerizado.

En una modalidad más preferida, como un ejemplo, el
20 proceso de acuerdo con la WO 06/60544 para preparar un polvo que fluye libremente y, si se desea un sistema de catalizador soportado prepolimerizado comprende las siguientes etapas:

a) Poner en contacto un material de soporte de sílice
25 opcionalmente pretratado térmicamente con una pérdida de peso en secado (LOD) de 0.5% en peso o menos y una pérdida de peso en ignición (LOI) de 1.0% en peso o mayor con una primera composición que incluye por lo menos 10 mmol de

metilaluminoxano por g de material de soporte en tolueno a una temperatura de aproximadamente 20° C seguido al calentar posteriormente la mezcla resultante a una temperatura de 110° C y mantener la mezcla a 110° C durante 1 a 6 horas, 5 opcionalmente seguido por remoción de todo o parte del tolueno, y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de lavado utilizando un disolvente adecuado,

b) Suspender y/o disolver, respectivamente, por lo menos 10 1 mmoles de una segunda porción de metilaluminoxano por g de material de soporte y por lo menos 0.1 mol% de la segunda porción empleada de metilaluminoxano por g de material de soporte de por lo menos un metalloceno de la Fórmula 1 y/o la en tolueno a una temperatura de 20 a 50° C, opcionalmente 15 seguido por un tiempo de preactivación de 1 minuto a 200 horas a una temperatura de 20 a 30°,

c) Aplicar la mezcla preparada en b) al material de soporte cargado con metilaluminoxano producido en a), al 20 pasar la suspensión o solución de impregnación b) a través del material de soporte cargado con metilaluminoxano en un flujo directo o al utilizar una técnica de impregnación de humedad incipiente, donde el volumen de la suspensión o solución de impregnación o el volumen del líquido total 25 utilizado en la etapa de impregnación, respectivamente, no excede 250% del volumen de poro total del material de soporte, a una temperatura de 10 a 100° C y un tiempo de contacto de 1 minuto a 24 horas,

d) Remover la parte principal del tolueno de la mezcla resultante y

5 e) Opcionalmente lavar el catalizador de soporte resultante con un disolvente adecuado, y/o secar el catalizador de soporte resultante a temperaturas de 30 a 60° C, y

10 f) Opcionalmente prepolimerizar el sistema de catalizador soportado resultante con uno o más monómeros olefínicos, para obtener un sistema de catalizador soportado prepolimerizado.

15 En una modalidad particular preferida, como un ejemplo, el proceso de acuerdo con la WO 06/60544 para preparar un polvo que fluye libremente y, si se desea un sistema de catalizador soportado prepolimerizado comprende las siguientes etapas:

20

a) Poner en contacto un material de soporte de sílice opcionalmente pretratado térmicamente con una pérdida de peso en secado (LOD) de 0.3% en peso o menos y una pérdida de peso en ignición (LOI) entre 1.5 y 3.5% en peso, con por lo menos 25 10 mmol de metilaluminoxano por g de material de soporte en tolueno a una temperatura de aproximadamente 20° C seguido al calentar posteriormente la mezcla resultante a una temperatura de 110° C y mantener la mezcla a 110° C durante 1

a 6 horas, opcionalmente seguido por remoción de todo o parte del tolueno, y/o opcionalmente seguido por una o más etapas de lavado utilizando un disolvente adecuado,

5 b) Suspender y/o disolver, respectivamente, por lo menos 1 mmoles de una segunda porción de metilaluminoxano por g de material de soporte y por lo menos 0.1 mol% de la segunda porción empleada de metilaluminoxano por g de material de soporte de por lo menos un metaloceno de la Fórmula 1a en
10 tolueno a una temperatura de 20 a 50° C, opcionalmente seguido por un tiempo de preactivación de 1 minuto a 200 horas a una temperatura de 20 a 30°,

 c) Aplicar la mezcla preparada en b) al material de
15 soporte cargado con metilaluminoxano producido en a), al pasar la suspensión o solución de impregnación b) a través del material de soporte cargado con aluminoxano a) en un flujo directo o al utilizar una técnica de impregnación de humedad incipiente, donde el volumen de la suspensión o
20 solución de impregnación o el volumen del líquido total utilizado en la etapa de impregnación, respectivamente, no excede 250% del volumen de poro total del material de soporte, a una temperatura de 10 a 100° C y un tiempo de contacto de 1 minuto a 24 horas,

25

 d) Remover la parte principal del tolueno de la mezcla resultante y

e) Opcionalmente lavar el catalizador de soporte resultante con un disolvente adecuado, y/o secar el catalizador de soporte resultante a temperaturas de 30 a 60° C, y

5

f) Opcionalmente prepolimerizar el sistema de catalizador soportado resultante con uno o más monómeros olefínicos, para obtener un sistema de catalizador soportado prepolimerizado.

10

De acuerdo con la presente invención, para preparar un polvo que fluye libremente y, si se desea un sistema de catalizador soportado prepolimerizado, en la etapa b) de las preparaciones de catalizador como se mencionó anteriormente, se pueden utilizar en lugar de un aluminoxano o una mezcla de aluminoxanos, por lo menos un compuesto alquilo de los elementos de los Grupos principales I a III de la Tabla Periódica, por ejemplo un magnesio alquilo, un litio alquilo o un aluminio alquilo como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutillaluminio, triisopropilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, tri-*n*-propilaluminio, triisopreno aluminio, monocloruro de dimetil aluminio, monocloruro de aluminio, monocloruro de diisobutil aluminio, sesquicloruro de metil aluminio, sesquicloruro de etil aluminio, hidruro de dimetil aluminio, hidruro de aluminio, hidruro de diisopropil aluminio, dimetil aluminio(trimetilsilóxido), dimetil aluminio(trietilsilóxido), fenilalan, pentafluorofenilalan, y

o-tolilalan. Los aluminio alquilos preferidos son trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio.

En aún una modalidad adicional de la presente invención
 5 se prepara un polvo que fluye libremente y, si se desea, un sistema de catalizador soportado prepolimerizado que comprende las siguientes etapas:

a) preparar una mezcla de trialquilaluminio/ácido
 10 borínico en un disolvente adecuado o medio de suspensión

b) aplicar la mezcla de trialquilaluminio/ácido borínico a un poro, preferiblemente inorgánico, si es necesario soporte pretratado térmica o químicamente, que se trata antes
 15 con una base similar a N,N-dietilbencilamina, N,N-dimetilbencilamina, N-bencildimetilamina, N-bencildietilamina, N-bencilbutilamina, N-benciltertbutilamina, N-bencilisopropilamina, N-bencilmetilamina, N-benciletilamina, N-bencil-1-feniletilamina, N-bencil-2-
 20 feniletilamina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dietilbencilamina, N-metil-N-etilbencilamina, N-metildibencilamina y N-etildi(bencil)amina,

c) remover la parte principal del disolvente de la
 25 mezcla resultante para obtener un cocatalizador soportado,

d) preparar una mezcla de metalloceno/cocatalizador soportado en un disolvente adecuado o medio de suspensión,

donde el componente de metaloceno tiene una de las estructuras anteriormente descritas,

e) aislar el sistema de catalizador soportado y

5

f) si se desea, prepolimerizar el sistema de catalizador soportado resultante con uno o más monómeros olefínicos, para obtener un sistema de catalizador soportado prepolimerizado.

10

Los disolventes preferidos para la preparación de la mezcla de metaloceno/cocatalizador son hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos, que son líquidas a la temperatura de reacción seleccionada y en la que los componentes individuales se disuelven preferiblemente. La solubilidad de los componentes individuales no es, sin embargo, un prerrequisito mientras que se asegure que el producto de reacción de los componentes de metaloceno y cocatalizador sea soluble en el disolvente seleccionado. Los disolventes adecuados son alcanos tales como pentano, isopentano, hexano, isohexano, heptano, octano y nonano, cicloalcanos tales como ciclopentano y ciclohexano y aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno y dietilbenceno. Se da preferencia muy particular a tolueno, heptano y etilbenceno.

25

Para una preactivación, el metaloceno en la forma de un sólido se disuelve en una solución del cocatalizador en un disolvente adecuado. Es también posible disolver el metaloceno separadamente en un disolvente adecuado y

posteriormente combinar esta solución con la solución cocatalizadora. Se da preferencia a utilizar tolueno. El tiempo de preactivación es de 1 minuto a 200 horas. La preactivación tiene lugar a temperatura ambiente de 25° C. En
5 casos individuales, el uso de temperaturas mayores puede reducir el tiempo de preactivación requerido y dan un incremento adicional en la actividad. Las temperaturas elevadas en este caso se refieren a un rango de 25° C a 100° C.

10

La solución preactivada o la mezcla de metaloceno/cocatalizador se combina posteriormente con un material de soporte inerte, usualmente gel de sílice, que está en la forma de un polvo seco o como una suspensión en
15 uno de los disolventes mencionados anteriormente. El material de soporte se utiliza preferiblemente como polvo. La solución de metaloceno/cocatalizador preactivada o la mezcla de metaloceno/cocatalizador se puede agregar ya sea al material de soporte inicialmente cargado, o también el material de
20 soporte se puede introducir en la solución inicialmente cargada.

El volumen de la solución preactivada o la mezcla de metaloceno/cocatalizador pueden exceder 100% del volumen de
25 poro total del material de soporte utilizado o también ser hasta el 100% del volumen de poro total.

La temperatura en la que la solución preactivada o la mezcla de metaloceno/cocatalizador se pone en contacto con el material de soporte puede variar dentro del rango de 0° C a 100° C. Sin embargo, son también posibles temperaturas más
5 bajas o más altas.

Aunque el disolvente se remueve completamente o en la mayor parte del sistema de catalizador soportado, la mezcla se puede agitar y, si se desea, también calentar.
10 Preferiblemente, se remueven la porción visible del disolvente y la porción en los poros del material de soporte. La remoción del disolvente se puede llevar a cabo en una forma convencional utilizando presión reducida y/o purgando con gas inerte. Durante el proceso de secado, la mezcla se
15 puede calentar hasta que se ha removido el disolvente libre, que usualmente toma de 1 a 3 horas a una temperatura preferida de 30° C a 60° C. El disolvente libre es la porción visible del disolvente en la mezcla. Para los propósitos de la presente invención, el disolvente residual es la porción
20 presente en los poros. Como una alternativa a la remoción completa del disolvente, el sistema de catalizador soportado también se puede secar hasta que solo se deja un cierto contenido de disolvente residual, con el disolvente libre que se tienen que remover completamente. Posteriormente, el
25 sistema de catalizador soportado se puede lavar con un hidrocarburo de baja ebullición tal como pentano o hexano y se seca de nuevo.

El sistema de catalizador soportado preparado de acuerdo con la presente invención se puede utilizar ya sea directamente para la polimerización de olefinas o ser prepolimerizado con uno o más monómeros olefínicos, con o sin
5 el uso de hidrógeno como agente de regulación de masa molar, antes de uso en un proceso de polimerización. El procedimiento para la prepolimerización de los sistemas de catalizador soportado se describe en la WO 94/28034.

10 Como aditivo, es posible agregar, durante o después de la preparación del sistema de catalizador soportado, una pequeña cantidad de una olefina, preferiblemente una alfa-olefina tal como estireno o fenildimetilvinilsilano como componente que incrementa la actividad o un antiestático,
15 como se describe en la Patente Estadounidense No. De Serie 08/365,280. La relación molar del componente aditivo a metaloceno de las fórmulas 1 o 1a es preferiblemente de 1:1000 a 1000:1, muy particular y preferiblemente de 1:20 a 20:1.

20

La presente invención también proporciona un proceso para preparar una poliolefina mediante polimerización de una o más olefinas en la presencia del sistema catalizador de la presente invención que comprende por lo menos un componente
25 de metal de transición de las fórmulas 1 o 1a. Para los propósitos de la presente invención, el término polimerización se refiere a la homopolimerización y copolimerización y el término copolimerización incluye

terpolimerización o copolimerización de más de tres monómeros diferentes.

Se da preferencia a polimerizar olefinas de la fórmula
 5 $R^m-CH=CH-R^n$, donde R^m y R^n son idénticos o diferentes y son
 cada uno un átomo de hidrógeno o un radical que tiene de 1 a
 20 átomos de carbono, en particular de 1 a 10 átomos de
 carbono, y R^m y R^n junto con los átomos que los conectan
 pueden formar uno o más anillos. Las olefinas adecuadas son
 10 1-olefinas, por ejemplo eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno,
 1-hexeno, 4-metil-1-penteno o 1-octeno, estireno, dienos
 tales como 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno, vinilnorborneno,
 norbornadieno, etilnorbornadieno y olefinas cíclicas tales
 como norborneno, tetraciclododeceno o metilnorborneno. En el
 15 proceso de la presente invención, se da preferencia a
 homopolimerizar propeno o eteno o copolimerizar propeno con
 eteno y/o una o más 1-olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de
 carbono, por ejemplo 1-buteno o hexeno, y/o uno o más dienos
 que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, por ejemplo 1,4-
 20 butadieno, norbornadieno, etilidenenorborneno o
 etilnorbornadieno. Copolímeros muy adecuados son copolímeros
 de eteno-propeno, copolímeros de propeno- 1-penteno y eteno-
 propeno-1-buteno, eteno-propeno-1-penteno o terpolímeros de
 eteno-propeno- 1,4-hexadieno.

25

La polimerización se lleva a cabo de -60°C a 300°C ,
 preferiblemente de 50°C a 200°C , muy particular y

preferiblemente de 50° C a 95° C. La presión es de 0.5 a 2000 bar, preferiblemente de 5 a 100 bar.

La polimerización se puede llevar a cabo en solución, en
5 volumen, en suspensión o en la fase de gas, continuamente o
en forma de tanda, en una o más etapas. Como un ejemplo, los
copolímeros de impacto se producen preferiblemente en más de
una etapa. El contenido de homopolímero o copolímero
aleatorio de tal un polímero se puede producir en una primera
10 etapa y el contenido de caucho de copolímero se puede
producir en una etapa o etapas consecutivas.

El sistema de catalizador soportado preparado de acuerdo
con la presente invención se puede utilizar como componente
15 de catalizador únicamente para la polimerización de olefinas
o preferiblemente en combinación con por lo menos un
compuesto alquilo de los elementos de Grupos principales I a
III de la Tabla Periódica, por ejemplo un aluminio alquilo,
magnesio alquilo o litio alquilo o un aluminoxano. El
20 compuesto alquilo se agrega al monómero o medio de suspensión
y sirve para liberar el monómero de sustancias, que pueden
impartir la actividad catalítica. La cantidad de compuesto de
alquilo agregada depende de la calidad de los monómeros
utilizados.

25

Para preparar polímeros de olefina que tienen una
distribución de peso molecular amplio o bimodal o un rango de
fusión amplio o bimodal, se recomienda utilizar un sistema

catalizador que comprende dos o más metallocenos diferentes y/o dos o más cocatalizadores diferentes. Alternativamente dos o más sistemas de catalizador diferentes de la presente invención se pueden utilizar como una mezcla.

5

Como regulador de masa molar y/o para incrementar la actividad, si se requiere se agrega hidrógeno.

El sistema catalizador se puede suministrar al sistema
10 de polimerización como un sólido o en la forma de una pasta o suspensión en un hidrocarburo o se puede tratar con componentes inertes, tales como parafinas, aceites, o ceras, para lograr mejor medición. Si el sistema catalizador se mide en el reactor junto con el monómero a ser polimerizado o la
15 mezcla de monómero a ser polimerizada, se enfría preferiblemente la unidad de mezcla y el conducto de medición.

Adicionalmente, se puede utilizar un aditivo tal como un
20 antiestático o un alcohol en el proceso de la presente invención, por ejemplo para mejorar la morfología de la partícula del polímero de olefina. En general es posible utilizar todos los antiestáticos que son adecuados en los procesos de polimerización de olefina. Se prefiere dosificar
25 el antiestático directamente en el sistema de polimerización, ya sea junto con separadamente del sistema catalizador utilizado.

Los polímeros preparados utilizando los sistemas de catalizador de la presente invención exhiben una morfología de partícula uniforme y no contienen materiales finos. No se obtienen aglomerados o depósitos en la polimerización
5 utilizando el sistema catalizador de la presente invención.

Los sistemas catalizadores de la presente invención dan polímeros tales como polipropileno que tienen alto peso molecular y cubren un amplio rango de estereoespecificidad y
10 regioespecificidad. Los copolímeros que se pueden preparar utilizando el sistema catalizador con base en metallocenos de la Fórmula 1 o la de la presente invención tienen una masa molar significativamente más alta comparada con la técnica
15 antecedente. Al mismo tiempo, tales copolímeros se pueden preparar utilizando el sistema catalizador de la presente invención en una alta productividad y en parámetros de proceso importantes industrialmente sin formación de
depósitos. Los polímeros preparados mediante el proceso de la presente invención son adecuados, en particular, para
20 producir productos tales como fibras, filamentos, partes de moldeo por inyección, películas, láminas, cápsulas, envolturas, botellas o cuerpos huecos grandes tales como tuberías con excelentes propiedades.

25

EJEMPLOS

Procedimientos Generales

La preparación y manejo de los compuestos organometálicos se llevan a cabo bajo argón utilizando las técnicas Schlenk o en una caja de guantes. Todos los disolventes se purgan con argón y se secan sobre tamices
5 moleculares antes de uso.

Los metallocenos producidos se caracterizan por espectroscopia ^1H -RMN utilizando un espectrómetro Bruker DMX 500, que opera a 500 MHz utilizando CDCl_3 como el disolvente.

10

Los polímeros producidos se caracterizan por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, DSC, GPC, TREF/ATREF, Índice de Flujo de Fusión y espectroscopia IR.

15 1. Cromatografía de Permeación de Gel (GPC), determinación de M_w y M_w/M_n

Un Waters Alliance/GPCV2000 equipado con un refractómetro, un viscómetro en línea capilar triple (Waters
20 Corporation, 34 Maple Street, Milford, Massachusetts, 01757 USA) y un detector de dispersión de luz PD 2040 (Precition Detectors Inc., 34 Williams Way, Bellingham, MA, USA) se utiliza para la determinación de los datos de masa molar de las muestras. Se analizan soluciones de 0.05% en peso de las
25 muestras en 1,2,4-triclorobenceno a una temperatura de 145°C utilizando una columna de calidad de dispersión de luz B (Polymer Labs 1110-61 OOLS) y una columna de protección Mixed B (Polymer Labs 1110-1120). Se calculan la masa molar

promedio en peso (M_w) y la relación de la masa molar promedio en peso al número de masa molar promedio (M_w/M_n) utilizando el procedimiento Estándar Amplio de % de Igualamiento Acumulado que está disponible en el módulo de software Waters
5 Millenium 3.2 GPC.

2. Espectroscopía RMN

Se preparan las muestras al pesar 0.32 g de polímero en
10 2.5 ml de una mezcla de 1,2,4-triclorobenceno/deuterobenceno-
d6 (4:1 volumen). Las muestras se calientan a 125° C y se
mezclan hasta que se forma una solución homogénea
(típicamente 1-4 horas). Se obtienen los espectros a 120° C
en un instrumento Varian Inova 500 (Varian Inc., 3120 Hansen
15 Way, Palo Alto, CA, 94304, USA) que opera a una frecuencia de
espectrómetro ^{13}C de 125.7 MHz y utilizando una sonda 10 mm.
Los espectros se obtienen utilizando 5000 exploraciones
empleando un pulso $\pi/2$ de 10.0 μs , un retraso de reciclo de
10.0 s y un tiempo de adquisición de 2.5 s. El
20 desacoplamiento Waltz-16 permanece a lo largo de la secuencia
de pulso para obtener el mejoramiento de señal a ruido debido
a los efectos de nOe. Los espectros se procesan con 1 Hz de
ensanchamiento de línea. El pico mmmm en la región metilo del
espectro se utiliza como una referencia de cambio químico
25 interno y se fija a 21.85 ppm.

3. Calorimetría de Exploración Diferencial (DSC), determinación del punto de fusión del polímero T_m

Las mediciones DSC se llevan a cabo utilizando un Mettler Toledo DSC 822e (Mettler- Toledo Inc., 1900 Polaris Parkway, Columbus, OH, 43240, USA). 4 mg de muestra se pesan
5 en una bandeja de aluminio estándar y se someten al siguiente programa de temperatura:

Las muestras se calientan de temperatura ambiente a 220° C en un índice de calentamiento de 20° C/min, se mantienen a
10 esta temperatura durante 5 min, luego se enfría por debajo de -55° C en un índice de enfriamiento de 20° C/min, se mantienen a la misma temperatura durante 5 min, luego se calientan a 220° C en un índice de calentamiento de 20° C/min. El punto de fusión se determina a partir de la segunda
15 serie de calentamiento como la temperatura donde se observa el pico principal en la curva.

4. TREF Analítico (ATREF)

20 Se lleva a cabo el experimento TREF en un sistema construido a partir de un instrumento Waters 2000CV adecuado (Waters Corporation, 34 Maple Street, Milford, MA, 01757 USA). El instrumento 2000C V se mantiene a 140° C en disolvente o-diclorobenceno (ODCB) a 1 ml/min de índice de
25 flujo. Para detectar las fracciones de poliolefina eluidas de la columna TREF, el sistema utiliza un detector IR4 infrarojo calentado (PolymerChar Company, Valencia Technology Park, P.O. Box 176, Valencia, VA, E-46980, PATERNA, España). Para

enfriamiento y calentamiento de la columna TREF, el sistema utiliza un baño de aceite HAAKE Phoenix II de temperatura programable (Thermo Electron Corporation, 401 Millcreek Road, Marietta, OH 45750, USA). La columna de separación TREF es
5 una columna de acero inoxidable de 100 mm de larga y 0.75 mm de diámetro empacada con 20 micrómetros de gránulos de poliestireno reticulado. Esta columna TREF se mantiene a 140° C de temperatura en el baño de aceite antes de los análisis de la muestra. Las muestras de polímero se disuelven en
10 disolvente ODCB a 140° C a una concentración de 2 mg/ml. Un ml de la muestra de prueba de la solución ODCB resultante se inyecta en la columna TREF mediante el sistema de autoinyección del instrumento Waters 2000CV con un índice de flujo de ODCB establecido a 1 ml/min. Siguiendo la inyección
15 de muestra, el flujo ODCB se desvía de la columna TREF. Como la muestra se mantiene dentro de la columna, la columna se deja enfriar en baño de aceite por debajo de 140° C por debajo de 0° C en el índice de enfriamiento de 1.5° C/min. En esta etapa de enfriamiento, las moléculas del polímero en la
20 muestra de prueba se precipitan en los gránulos empacados en la columna TREF. Aunque la columna está todavía a 0° C de temperatura, se reintroduce un flujo de ODCB caliente a 1 ml/min a la columna TREF durante 2 minutos para eluir la fracción soluble de la muestra de polímero y se detecta por
25 el detector IR establecido en 3.4 micrómetros de longitud de onda. Luego, se eleva la temperatura a un índice de calentamiento de 2° C/min mientras que el flujo de ODCB se mantiene a 1 ml/min a través de la columna TREF para eluir

las fracciones de polímero de mayor fusión que se detectan en línea por el detector IR4.

5. Índice de Flujo de Fusión (MFR)

5

El MFR de las muestras se determina de acuerdo con la ISO 1133 a 230° C. Se utilizan dos diferentes cargas: 2.16 kg y 5 kg. Se registran los valores como MFR(230/2.16) y MFR(230/5), respectivamente.

10

6. Productividad

La productividad de un catalizador se determina al dividir la masa producida de polipropileno por la masa del catalizador utilizado y el tiempo de reacción.

15

7. Rendimiento

El rendimiento de una muestra se determina al dividir la cantidad aislada del producto deseado dividido por la cantidad logable teórica del producto.

20

Se emplean las siguientes abreviaturas:

25 PP = polipropileno

MC = metalloceno

Cat = sistema de catalizador soportado

h = hora

///

T_g = temperatura de transición del vidrio en ° C, determinada por la calorimetría de barrido diferencial (DSC, condiciones ver anteriormente)

5 Síntesis de metallocenos:

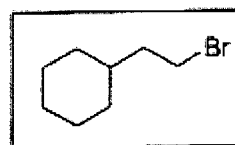
Ejemplo 1:

Dicloruro de Dimetilsilandiil-bis-(2-(ciclohexilmetil)-4-(4'-
terc-butilfenil)-1-indenil)-zirconio

10

(2-Bromo-etil)-ciclohexano

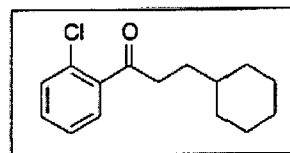
En un matraz de fondo redondo de 1 l
equipado con un condensador de reflujo, se



15 agregan 164 g de ácido sulfúrico concentrado y 200 g de ácido
bromhídrico (48% en agua) posteriormente bajo enfriamiento
con un baño de hielo a 88.7 g (0.693 mol) de 2-ciclohexil-
etanol. La mezcla se somete a reflujo durante 6 h y después
de enfriar a temperatura ambiente dando 400 g de hielo. La
20 fase acuosa se extrae con 400 ml de pentano. La capa orgánica
se lava con una solución de NaOH 2M y con agua, se seca sobre
sulfato de magnesio, y el disolvente se remueve en vacío. El
producto se destila en vacío para producir 112.7 g (85%) de
(2-bromo-etil)-ciclohexano como un aceite incoloro. ^1H -RMN
25 (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.40 (2H, t, CH_2Br), 1.73 - 1.61 (m,
7H), 1.44 (m, 1H), 1.26 - 1.11 (m, 3H), 0.92 - 0.84 (m, 2H)
ppm.

1-(2-Cloro-fenil)-3-ciclohexil-propan-1-ona

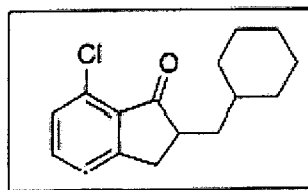
Se colocan 15.57 g (640 μ moles) de
5 limaduras de Magnesio en un matraz de fondo
redondo de 1 l equipado con un embudo de
goteo y un condensador de reflujo, y se agregan 50 ml de THF.
El magnesio se graba lentamente con unos pocos cristales de
yodo y luego se agregan 2 g de (2-bromo-etil)-ciclohexano y
10 la mezcla se calienta localmente. Después de inicio de la
formación de Grignard el resto del (2-bromo-etil)-ciclohexano
en 350 ml de THF (112.65 g en total, 589 μ moles) se agregan
en un periodo de 20 min. La mezcla se somete a reflujo
durante 1.5 h y luego se enfría a temperatura ambiente. En un
15 matraz de fondo redondo de 2 l separado 70.5 g (513 μ moles)
de 2-cloro-benzonitrilo y 156 mg (0.16 mol %) de yoduro de
cobre (II) se disuelven en 130 ml de THF. La solución de
Grignard se agrega en forma de gota durante un periodo de 30
min y la mezcla de reacción se somete a reflujo durante 3 h.
20 Después de reposar durante la noche a temperatura ambiente,
se agregan una mezcla de 190 ml de agua y 127 ml de ácido
clorhídrico concentrado muy cuidadosamente, originando una
reacción fuertemente exotérmica. La mezcla se agita a 50° C
durante 1 h y las capas se separan. La capa acuosa se extrae
25 dos veces con 150 ml de tolueno cada vez. Las capas orgánicas
combinadas se lavan dos veces con ácido sulfúrico 2 M, una
vez con una solución de bicarbonato de sodio saturada y una
vez con una solución de cloruro de sodio saturada. Después de



secar sobre sulfato de magnesio el disolvente se evapora en vacío para producir 133.5 g (cuant.) de la fenona deseada como aceite ligeramente marrón. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.41 - 7.14 (m, 4H, aromático), 2.91 (t, 2H, COCH_2), 1.71 - 1.55, 1.28 - 1.10, 0.93 - 0.85 (3 x m, 13H) ppm.

7-Cloro-2-ciclohexilmetil-indan-1-ona

Se colocan 66 g (263 mmoles) 1-(2-Cloro-fenil)-3-ciclohexil- propan-1-ona, 77.5 g (2.1 eq.) urotropina y

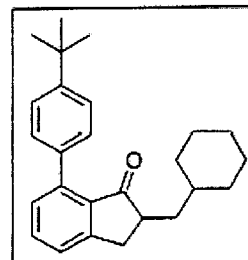


72.6 g (2.7 eq.) de anhídrido acético en un matraz de fondo redondo de 500 ml y la mezcla se agita a 80° C durante 4 h. Luego se agregan 100 ml de agua y 100 ml de NaOH 2M y la mezcla se extrae dos veces con 200 ml de diclorometano cada vez. La capa orgánica se lava dos veces con 100 ml cloruro de amonio acuoso saturado y se seca sobre sulfato de magnesio. La cantidad del disolvente se reduce en vacío a un total de 150 ml de volumen y la solución se agrega en forma de gota durante un periodo de 2.5 h a 660 g de ácido sulfúrico concentrado caliente (70 - 75° C). Después de agitar durante unos 30 min adicionales a 75° C la mezcla se deja reposar durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla se da a aproximadamente 500 g de hielo y se extrae tres veces con 150 ml de diclorometano cada vez. La capa orgánica se lava dos veces con 150 ml de una solución de bicarbonato de sodio saturada y una vez con 100 ml de una solución de cloruro de sodio saturada. Después de secar sobre sulfato de magnesio el

disolvente se remueve en vacío. El producto se purifica mediante cromatografía de columna en sílice (heptano/diclorometano 5:1) para producir 40.0 g (61 %) del producto deseado como un aceite ligeramente blancuzco, que se
 5 cristaliza lentamente. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.42 (t, 1H, aromático), 7.29 (d, 1H, aromático), 7.24 (d, 1H, aromático), 3.25 (dd, 1H, COCH), 2.71 (m, 2H, bencílico), 1.78 - 0.87 (m, alifático), ppm.

10 7-(4'-terc-Butil-fenil)-2-ciclohexilmetil-indan-1-ona

Se colocan 60 g (228 mmoles) de 7-Cloro-2-ciclohexilmetil-indan-1-ona, 49 g (1.2 eq.) de ácido 4-terc-butyl-benceno borónico, 53 g
 15 de carbonato de sodio, 750 ml de etilenglicol y 150 ml de agua en un matraz de fondo redondo de 2 l equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo. La mezcla se desgasifica tres veces mediante evacuación ligera y recarga con argón. Una solución de
 20 catalizador premezclado que consiste de 103 mg de (0.2 mol %) acetato de paladio, 3 ml de NaTPPTS (2.6 M en agua, 0.8 mol %) y se agrega 2 ml de agua y la mezcla se somete a reflujo a 125° C hasta completar la conversión (aproximadamente 4 h). Se agregan 300 ml de agua y la mezcla se extrae tres veces
 25 con 150 ml de tolueno cada vez. Las capas orgánicas combinadas se lavan dos veces con 100 ml de agua y una vez con 100 ml de una solución de cloruro de sodio saturada. El secado sobre sulfato de magnesio y la evaporación del

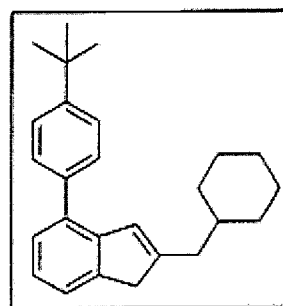


disolvente en vacío produce 87.2 g (cuant.) del producto deseado como un aceite pegajoso amarillo. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.54 (t, 1H, aromático), 7.43, 7.38 (2 x d, 4H, aromático), 7.24 (m, 2H, aromático), 3.30 (m, 1H, COCH), 2.80 - 2.67 (3 x m, 2H, bencílico), 1.85 - 1.47 (m, 7H, alifático), 1.35 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 - 0.87 (m, 6H, alifático) ppm.

7-(4'-terc-Butil-fenil)-2-ciclohexilmetil-1H-indeno

10

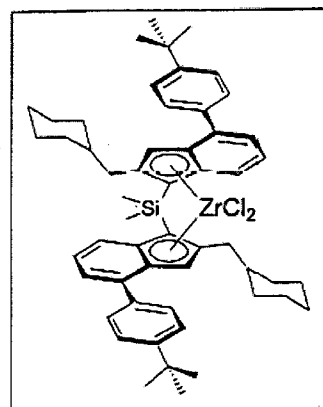
Se disuelven 82.3 g (229 mmoles) de 7-(4'-terc-Butil-fenil)-2-ciclohexilmetil-indan-1-ona en 292 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 1 l equipado con un condensador de reflujo. Se agregan 9.5 g (1.1 eq.) de borohidruro de sodio. Luego se agregan 40 ml (4.3 eq.) de metanol a 50° C y la mezcla se agita durante 3 h a 50° C. Se agregan 1 g adicional de borohidruro de sodio y 5 ml de metanol y la mezcla se agita otras 2 h a 50° C. Se agrega ácido sulfúrico 2M hasta que cesa la evolución del gas. Después de la adición de 100 ml de agua las capas se separan y la capa orgánica se lava dos veces con ácido sulfúrico 2M y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. El disolvente se evapora y el indanol crudo se disuelve en aproximadamente 350 ml de tolueno. Después de la adición de 0.7 g de ácido p-tolueno sulfónico la mezcla se calienta a reflujo utilizando una trampa Dean-Stark hasta que el TLC muestra conversión completa (90 min). La solución se



lava dos veces con una solución de NaHCO_3 saturada, una vez con agua y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. El secado sobre sulfato de magnesio, evaporación del disolvente y cristalización a partir de 800 ml de etanol proporcionan 67.3 g (86 %) del indeno deseado como cristales blancos. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.45, 7.33, 7.25, 7.14 (4 x m, 7H, aromático), 6.69 (s, 1H, =CH), 3.35 (s, 2H, bencílico), 2.34 (d, 2H, alifático), 1.71 - 1.50 (m, 6H, alifático), 1.39 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.24 - 0.87 (m, 5H, alifático) ppm.

Dicloruro de Dimetilsilandiil-bis-(2-(ciclohexilmetil)-4-(4'-terc-butilfenil)-1-indenil)-zirconio

Se disuelven 20 g (58 mmoles) de 7-(4'-terc-Butil-fenil)-2-ciclohexil-metil-1H-indeno en 340 ml de tolueno y 20 ml de THF en un matraz de fondo redondo de 1000 ml. Se agregan 24.4 ml de n-butil litio (2.6 M en tolueno, 63.4 mmoles, 1.1 eq.) a



temperatura ambiente y la solución se agita durante 1 h a 80° C. Después de enfriar a 40° C se agregan 3.5 ml (3.74 g, 29 mmoles, 0.5 eq.) de dimetildiclorosilano en una porción y la mezcla se agita a 60° C durante 8.5 h. La mezcla de disolvente se remueve en vacío (pureza del ligando > 99% de acuerdo con análisis GC) y el ligando se disuelve en 200 ml de éter de dietilo (suspensión amarillenta debido a LiCl). Se agregan 23.8 ml de n-butil litio (61.9 mmoles, 1.07 eq. con

respecto a "indeno", 2.6 M en tolueno) a temperatura ambiente y la mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente. Luego se agregan 7.1 g (30.5 mmoles, 0.525 eq. con respecto a "indeno") de tetracloruro de zirconio en porciones. La
 5 suspensión amarillo-naranja se agita durante 5 h a temperatura ambiente y el sólido se aísla mediante filtración. El lavado con 2 porciones de 30 ml de éter de dietilo cada vez y el secado en vacío produce 22.7 g del complejo crudo (rac/meso = 1.5: 1, que contiene cloruro de
 10 litio). El complejo racémico se aísla mediante cristalización fraccional a partir de tolueno. Rendimiento: 8.1 g (9 mmol, 31 %) como un polvo amarillo brillante. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.61 (d, 2H, aromático), 7.57, 7.44 (2 x d, 8H, aromático), 7.36 (d, 2H, aromático), 7.22, 7.15, 7.07 (3 x m, 15 10H, aromático + tolueno), 6.94 (s, 2H, indenil-H), 2.64 ("dd", 2H, indenil- CH_2), 2.34 (s, tolueno) 2.13 ("dd", 2H, indenil- CH_2), 1.75 - 1.45 (m, 10H, alifático), 1.33 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.31 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.12 - 0.76 (m, 12H, alifático) ppm.

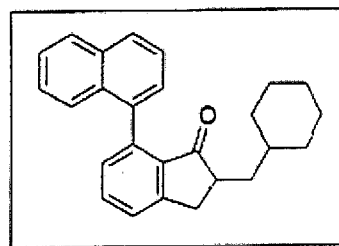
20

Ejemplo 2

Dicloruro de Dimetilsilandiil-bis-(2-(ciclohexilmetil)-4-(1-naftil)-1-indenil)-zirconio

25 7-(1-Nafil-2-ciclohexilmetil-indan-1-ona

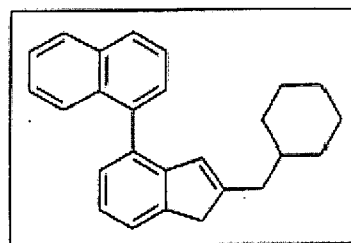
Se colocan 18.5 g (70.4 mmoles) de
7-Cloro-2-ciclohexilmetil-indan-1-ona,
14.5 g (1.2 eq.) de ácido naftil
borónico, 16.4 g de carbonato de sodio,



5 230 ml de etilenglicol y 45 ml de agua en un matraz de fondo
redondo de 1 l equipado con un agitador mecánico y un
condensador de reflujo. La mezcla se desgasifica tres veces
mediante evacuación ligera y se recarga con argón. Una
solución de catalizador premezclado que consiste de 32 mg
10 (0.2 mol %) de acetato de paladio, 0.94 ml de NaTPPTS (2.6 M
en agua, 0.8 mol %) y se agrega 3 ml de agua y la mezcla se
somete a reflujo a 125° C hasta completar conversión
(aproximadamente 5 h). se agregan 100 ml de agua y la mezcla
se extrae tres veces con 100 ml de tolueno cada vez. Las
15 capas orgánicas combinadas se lavan dos veces con 100 ml de
agua y una vez con 100 ml de una solución de cloruro de sodio
saturada. El secado sobre sulfato de magnesio y la
evaporación del disolvente en vacío produce 24 g (96 %) del
producto deseado como un aceite pegajoso amarillo. ¹H-RMN
20 (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.86 (d, 2h, aromático), 7.63 (m, 1H,
aromático), 7.52 (m, 2H, aromático), 7.43 (m, 2H, aromático),
7.33 (m, 3H, aromático), 2.39 (m, 1H, (C=O)CH), 2.85, 2.67 (2
x m, 2H, bencílico), 1.90 - 0.80 (m, alifático), ppm.

25 7-(1 -Naftil)-2-ciclohexilmetil-1H-indeno

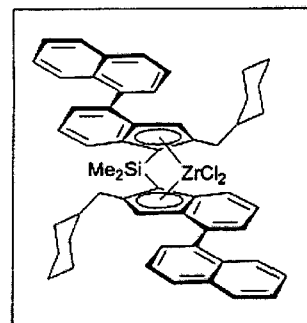
Se disuelven 24 g (68 mmoles) de 7-(1-Naftil)-2-ciclohexilmetil-indan-1-ona en 85 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un



5 condensador de reflujo. Se agregan 2.82 g (1.1 eq.) de borohidruro de sodio. Luego se agregan 11.8 ml (4.3 eq.) de metanol a 50° C y la mezcla se agita durante 5 h a 50° C. Se agrega ácido sulfúrico 2M hasta que cesa la evolución del gas. Después de la adición de 100 ml de agua las capas se
10 separan y la capa orgánica se lava dos veces con ácido sulfúrico 2M y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. El disolvente se evapora y el indanol crudo se disuelve en aproximadamente 250 ml de tolueno. Después de la
15 adición de 0.5 g de ácido p-tolueno sulfónico la mezcla se calienta a reflujo utilizando una trampa Dean-Stark hasta que el TLC muestra conversión completa (90 min). La solución se lava dos veces con una solución de NaHCO₃ saturada, una vez con agua y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. El secado sobre sulfato de magnesio y la
20 evaporación del disolvente proporcionan 21.65 g (95%) del indeno deseado como un aceite levemente blancuzco. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.88 (m, 2H, aromático), 7.73 (d, 1H, aromático), 7.55 - 7.19 (m, 7H, aromático), 6.10 (s, 1H, C=CH), 3.40 (s, 2H, bencílico) 2.25 (d, 2H CH₂Cy), 1.67 -
25 0.80 (m, 11H, alifático) ppm.

Dicloruro de Dimetilsilandiil-bis-(2-(ciclohexilmetil)-4-(1-naftil)-1-indenil)-zirconio

Se disuelven 10 g (30 mmoles) de 7-(1-naftil)-2-ciclohexil- metil-1H-indeno en 170 ml de tolueno y 10 ml de THF en un matraz de fondo redondo de 500 ml. Se agregan 12.4 ml de n-butil litio (2.6 M en tolueno, 31 mmoles, 1.05 eq.) a temperatura ambiente y la solución se agita durante 1 h a 80° C. después de enfriar a 40° C se agregan 1.91 g (15 mmoles, 0.5 eq.) de dimetildiclorosilano en una porción y la mezcla se agita a 60° C durante 22 h. La mezcla de disolvente se remueve en vacío y el ligando se disuelve en 100 ml de éter de dietilo. Se agregan 12.4 ml de n-butil litio (2.6 M en tolueno, 31 mmoles, 1.05 eq.) a temperatura ambiente y la mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente. Luego se agregan 3.65 g (15.6 mmoles, 0.52 eq. con respecto a "indeno") de tetracloruro de zirconio en porciones. La suspensión amarillo-naranja se agita durante 6 h a temperatura ambiente y el sólido se aísla mediante filtración. El lavado con 2 porciones de 30 ml de éter de dietilo cada vez y el secado en vacío produce 11.3 g del complejo crudo (rac/meso = 1.7: 1, que contiene cloruro de litio). El complejo racémico se aísla mediante cristalización fraccional a partir de tolueno. Rendimiento: 2.77 g (3 mmoles, 21 %) como un polvo naranja brillante. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.85 (m, 4H, aromático), 7.71 (m, 4H, aromático), 7.51 (m, 4H, aromático), 7.43 - 7.10 (4 x m, 8H, aromático), 6.40 (s, 2H, indenil-CH), 2.67, 2.03 (2 x m, 4H, CH₂Cy), 1.65 - 0.68 (m, 28H, alifático + Si(CH₃)₂) ppm.



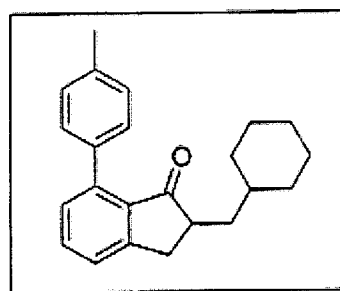
Ejemplo 3:

Dicloruro de Dimetilsilandiil-bis-(2-(ciclohexilmetil)-4-(4'-metilfenil)-1-indenil)-zirconio

5

7-(4'-Metilfenil)-2-ciclohexilmetil-indan-1-ona

Se colocan 24.16 g (91.9 mmoles) de 7-Cloro-2-ciclohexilmetil-indan-1-ona, 15.0 g (1.2 eq.) de ácido 4-metilfenil borónico, 19.49 g de carbonato de sodio, 303 ml de etilenglicol y 57 ml de agua en un matraz de fondo redondo de 1 l equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo. La mezcla se desgasifica tres veces mediante evacuación ligera y se recarga con argón. Se agrega una solución de catalizador premezclado que consiste de 41 mg (0.2 mol %) de acetato de paladio, 1.2 ml de NaTPPTS (2.6 M en agua, 0.8 mol %) y 2 ml de agua y la mezcla se somete a reflujo a 125° C hasta completar conversión (aproximadamente 8 h). Se agregan 100 ml de agua y la mezcla se extrae tres veces con 100 ml de tolueno cada vez. Las capas orgánicas combinadas se lavan dos veces con 100 ml de agua y una vez con 100 ml de una solución de cloruro de sodio saturada. El secado sobre sulfato de magnesio y la evaporación del disolvente en vacío produce 30.57 g (cuant.) del producto deseado como un aceite pegajoso amarillo. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.60 - 7.19 (m, 7H, aromático), 3.31 (m, 1H, (C=O)CH), 2.91 - 2.61 (m, 2H,

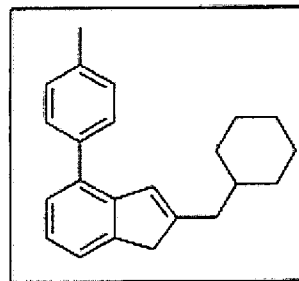


bencílico), 2.38 (s, 3H, Ph-CH₃), 1.80 - 0.85 (m, 10H, alifático) ppm.

7-(4'-Metilfenil)-2-ciclohexilmetil-1H-indeno

5

Se disuelven 30.5 g (95.7 mmoles) de 7-(4'-Metilfenil)-2- ciclohexilmetil-indan-1-ona en 89 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un

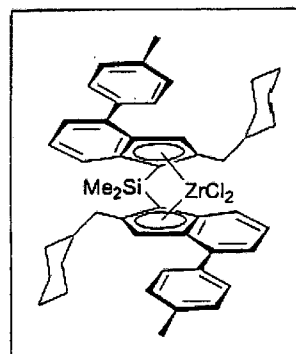


10 condensador de reflujo. Se agregan 3.62 g (1.0 eq.) de borohidruro de sodio. Luego se agregan 17.9 ml (4.35 eq.) de metanol a 50° C y la mezcla se agita durante 8 h a 50° C. Se agrega ácido sulfúrico 2M hasta que cesa la evolución del gas. Después de la adición de 100 ml de agua
15 las capas se separan y la capa orgánica se lava dos veces con ácido sulfúrico 2M y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. El disolvente se evapora y el indanol crudo se disuelve en aproximadamente 200 ml de tolueno. Después de la adición de 0.4 g de ácido p-tolueno sulfónico la mezcla se
20 calienta a reflujo utilizando una trampa Dean-Stark hasta que el TLC muestra conversión completa (90 min). La solución se lava dos veces con una solución de NaHCO₃ saturada, una vez con agua y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. El secado sobre sulfato de magnesio y la
25 evaporación del disolvente proporcionan 29 g (cuant.) del indeno deseado como un aceite levemente blancuzco. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.42 - 7.14 (m, 7H, aromático), 6.66

(s, 1H, C=CH), 3.36 (s, 2H, bencílico), 2.41 (s, 3H, $PhCH_3$), 2.35 (d, 2H, CH_2Cy), 1.70 - 0.83 (m, 11H, alifático) ppm.

Dicloruro de Dimetilsilandiil-bis-(2-(ciclohexilmetil)-4-(4'-
 5 metilfenil)-1-indenil)-zirconio

Se disuelven 5 g (16.5 mmoles) 7-(4'-
 Metilfenil)-2- ciclohexil-metil-1H-indeno en
 97 ml de tolueno y 5.7 ml de THF en un
 10 matraz de fondo redondo de 250 ml. Se
 agregan 6.9 ml de n-butil litio (2.5 M en
 tolueno, 17.4 mmoles, 1.05 eq.) a
 temperatura ambiente y la solución se agita durante 1 h a 80°
 C. Después de enfriar a 40° C se agregan 1.0 ml (8.3 mmoles,
 15 0.5 eq.) de dimetildiclorosilano en una porción y la mezcla
 se agita a 60° C durante 6 h. La mezcla de disolvente se
 remueve en vacío y el ligando se disuelve en 55 ml de éter de
 dietilo. Se agregan 6.6 ml de n-butil litio (2.5 M en
 tolueno, 16.5 mmoles, 1.0 eq.) a temperatura ambiente y la
 20 mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente.
 Luego se agregan en porciones 1.93 g (8.3 mmoles, 0.5 eq. con
 respecto a "indeno") de tetracloruro de zirconio. La
 suspensión amarillo-naranja se agita durante 3 h a
 temperatura ambiente y el sólido se aísla mediante
 25 filtración. El lavado con 2 porciones de 30 ml de éter de
 dietilo cada vez y el secado en vacío produce 4.24 g del
 complejo crudo (rac/meso = 1.8: 1, que contiene cloruro de
 litio). El complejo racémico se aísla mediante cristalización



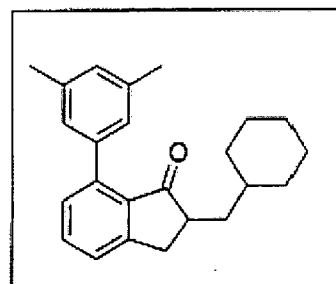
fraccional a partir de tolueno. Rendimiento: 0.76 g (0.9 mmoles, 11 %) como un polvo amarillo brillante. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.61 (d, 2H, aromático), 7.52 (d, 4H, aromático), 7.35 (d, 2H, aromático), 7.27 - 7.06 (m, 6H, aromático), 6.89 (s, 2H, indenil-CH), 2.64, 2.11 (2 x m, 4H, CH_2Cy), 2.36 (s, 6H, PhCH_3), 1.66 - 0.73 (m, 28H, alifático + $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Ejemplo 4:

10 Dicloruro de Dimetilsilandiil-bis-(2-(ciclohexilmetil)-4-(3',5'-dimetilfenil)-1-indenil)- zirconio

7-(3',5'-Dimetilfenil)-2-ciclohexilmetil-indan-1-ona

15 Se colocan 20 g (76 mmoles) de 7-Cloro-2-ciclohexilmetil-indan-1-ona, 13.7 g (1.2 eq.) de ácido 2,3-dimetilfenil borónico, 17.75 g de carbonato de sodio, 250 ml de etilenglicol y 50 ml de agua en

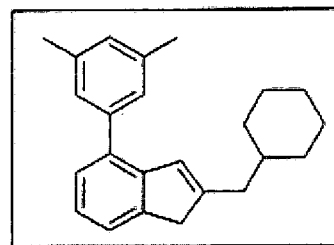


20 un matraz de fondo redondo de 1 l equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo. La mezcla se desgasifica tres veces mediante evacuación ligera y se recarga con argón. Se agrega una solución de catalizador premezclado que consiste de 34 mg (0.2 mol %) de acetato de
25 paladio, 1 ml de NaTPPTS (2.6 M en agua, 0.8 mol %) y 2 ml de agua y la mezcla se somete a reflujo a 125° C hasta completar conversión (aproximadamente 4 h). se agregan 100 ml de agua y la mezcla se extrae tres veces con 100 ml de tolueno cada

vez. Las capas orgánicas combinadas se lavan dos veces con 100 ml de agua y una vez con 100 ml de una solución de cloruro de sodio saturada. El secado sobre sulfato de magnesio y la evaporación del disolvente en vacío produce
 5 27.7 g (cuant.) del producto deseado como un aceite pegajoso amarillo. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.55 (t, 1H, aromático), 7.39 (d, 1H, aromático), 7.28 - 7.02 (m, 3H, aromático), 3.34 (m, 1H, (C=O)CH), 2.81 - 2.69 (m, 2H, bencílico), 2.37 (s, 6H, Ph- CH_3), 1.89 - 0.89 (m, 10H,
 10 alifático) ppm.

7-(3',5'-Dimetilfenil)-2-ciclohexilmetil-1H-indeno

Se disuelven 25.3 g (76.1 mmoles) de
 15 7-(3',5'-Dimetilfenil)-2- ciclohexil-
 metil-indan-1-ona en 90 ml de tolueno en
 un matraz de fondo redondo de 500 ml



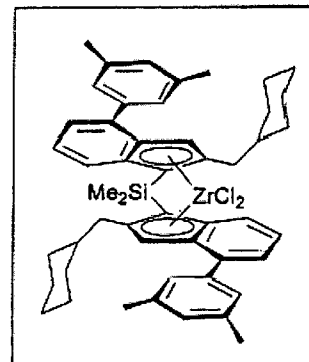
equipado con un condensador de reflujo. Se agregan 3.17 g (1.1 eq.) borohidruro de sodio. Luego se agregan 13.3 ml
 20 (4.35 eq.) de metanol a 50° C y la mezcla se agita durante 3 h a 50° C. Se agrega ácido sulfúrico 2M hasta que cesa la evolución del gas. Después de la adición de 100 ml de agua las capas se separan y la capa orgánica se lava dos veces con ácido sulfúrico 2M y una vez con una solución de cloruro de
 25 sodio saturada. El disolvente se evapora y el indanol crudo se disuelve en aproximadamente 90 ml de tolueno. Después de la adición de 0.3 g de ácido p-tolueno sulfónico la mezcla se calienta a reflujo utilizando una trampa Dean-Stark hasta que

el TLC muestra conversión completa (90 min). La solución se lava dos veces con una solución de NaHCO_3 saturada, una vez con agua y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. El secado sobre sulfato de magnesio y la evaporación del disolvente proporcionan 22.1 g (92 %) del indeno deseado como un aceite levemente blancuzco. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.35 (d, 1H, aromático), 7.24 (m, 1H, aromático), 7.15 (m, 3H, aromático), 7.01 (s, 1H, aromático), 6.68 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 3.37 (s, 2H, bencílico), 2.39 (s, 6H, PhCH_3), 2.36 (d, 2H, CH_2Cy), 1.74 - 0.91 (m, 11H, alifático) ppm.

Dicloruro de Dimetilsilandiil-bis-(2-(ciclohexilmetil)-4-(3',5'-dimetilfenil)-1-indenil)-zirconio

15

Se disuelven 2 g (6.32 mmoles) de 7-(3',5'-Dimetilfenil)-2-ciclo-hexilmetil-1H-indeno en 34 ml de tolueno y 2 ml de THF en un matraz de fondo redondo de 100 ml. Se agregan 2.65 ml de n-butil litio (2.5 M en tolueno, 6.63 mmoles, 1.05 eq.) a



temperatura ambiente y la solución se agita durante 1 h a 80°C . Después de enfriar a 40°C se agregan 408 mg (3.2 mmoles, 0.5 eq.) de dimetildiclorosilano en una porción y la mezcla se agita a 60°C durante 18 h. después de enfriar a temperatura ambiente se agregan 2.65 ml de n-butil litio (2.5 M en tolueno, 6.63 mmoles, 1.05 eq.) a temperatura ambiente y la mezcla se agita durante 1 h a 80°C . Después de enfriar a

temperatura ambiente se agregan en porciones 781 mg (3.35 mmoles, 0.53 eq. con respecto a "indeno") de tetracloruro de zirconio. La suspensión amarillo-naranja se agita durante 20 h a temperatura ambiente y el LiCl se remueve mediante filtración sobre celita. La almohadilla de celita se lava una vez con 20 ml de tolueno y el disolvente se remueve en vacío. El complejo racémico se aísla mediante cristalización fraccional a partir de tolueno, seguido por lavado con éter de dietilo. Rendimiento: 0.20 g (0.24 mmoles, 7.5%) como un polvo amarillo brillante. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.59 (d, 2H, aromático), 7.35 (d, 2H, aromático), 7.28 - 6.92 (m, 8H, aromático), 6.78 (s, 2H, indenil-CH), 2.65, 2.15 (2 x m, 4H, CH_2Cy), 2.38 (s, 12H, PhCH_3), 1.64 - 0.86 (m, 28H, alifático + $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

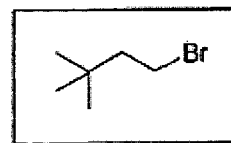
15

Ejemplo 5:

Dicloruro de Dimetilsilandiil-bis-(2-(terc-butilmetil)-4-(4'-terc-butilfenil)-1-indenil)-zirconio

20 1-Bromo-3,3-dimetil-butano

En un matraz de fondo redondo de 1 l equipado con un condensador de reflujo se agregan 232 g de ácido sulfúrico concentrado y



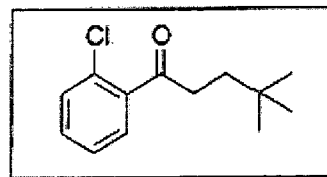
25 283 g de ácido bromhídrico (48% en agua) sucesivamente bajo enfriamiento con un baño de hielo a 100 g (0.98 mol) de 3,3-dimetil-1-butanol. La mezcla se somete a reflujo durante 6 h y después de enfriar a temperatura ambiente se da a 400 g de

hielo. La fase acuosa se extrae con 400 ml de pentano. La
 capa orgánica se lava con una solución NaOH 2 M y con agua,
 se seca sobre sulfato de magnesio, y el disolvente se remueve
 en vacío. El producto se destila en vacío para producir 88.1
 5 g (55%) de 1-bromo-3,3-dimetil-butano como un aceite
 incoloro. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.35 (m, 2H, CH_2Br),
 1.80 (m, 2H, CH_2), 0.90 (s, 9H, t-Bu) ppm.

1-(2-Cloro-fenil)-4,4-dimetil-pentan-1-ona

10

Se colocan 14.1 g (580 mmoles) de
 limaduras de Magnesio en un matraz de
 fondo redondo de 1 l equipado con un

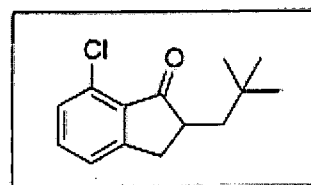


embudo de goteo y un condensador de reflujo, y se agregan 60
 15 ml de THF. El magnesio se graba lentamente con unos pocos
 cristales de yodo y luego se agregan 2 g de 1-bromo-3,3-
 dimetil-butano y la mezcla se calienta localmente. Después
 del inicio de la formación de Grignard se agregan el resto
 del 1-bromo-3,3-dimetil-butano en 350 ml de THF (88.1 g en
 20 total, 533 mmoles) en un periodo de 20 min. La mezcla se
 somete a reflujo durante 1.5 h y luego se enfría a
 temperatura ambiente. En un matraz de fondo redondo de 2 l
 separado se disuelven 63.9 g (464 mmoles) de 2-cloro-
 benzonitrilo y 141 mg (0.16 mol %) yoduro de cobre (II) en
 25 265 ml de THF. La solución de Grignard se agrega en forma de
 gota durante un periodo de 30 min y la mezcla de reacción se
 somete a reflujo durante 3 h. Después de reposar durante la
 noche a temperatura ambiente, se agregan una mezcla de 190 ml

de agua y 127 ml de ácido clorhídrico concentrado muy cuidadosamente, causando una reacción fuertemente exotérmica. La mezcla se agita a 50° C durante 1 h y las capas se separan. La capa acuosa se extrae dos veces con 150 ml de tolueno cada vez. Las capas orgánicas combinadas se lavan dos veces con ácido sulfúrico 2 M, una vez con una solución de bicarbonato de sodio saturada y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. Después de secar sobre sulfato de magnesio el disolvente se evapora en vacío para producir 103.8 g (cuant.) de la fenona deseada como aceite ligeramente marrón. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.41 - 7.26 (m, 4H, aromático), 2.87 (m, 2H, COCH₂), 1.59 (m, 2H, CH₂-t-Bu), 0.90 (s, 9H, t-Bu) ppm.

15 7-Cloro-2-(2,2-dimetil-propil)-indan-1-ona

Se colocan 101.8 g (453 mmoles) de 1-(2-Cloro-fenil)-4,4-dimetil-pentan-1-ona, 133.4 g (2.1 eq.) de urotropina y 124.7 g



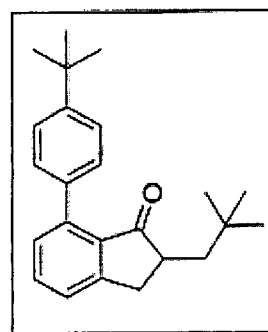
(2.7 eq.) de anhídrido acético en un matraz de fondo redondo de 1000 ml y la mezcla se agita a 80° C durante 4 h. Luego se agregan 200 ml de agua y 200 ml de NaOH 2M y la mezcla se extrae dos veces con 250 ml de diclorometano cada vez. La capa orgánica se lava dos veces con 150 ml cloruro de amonio saturado acuoso y se seca sobre sulfato de magnesio. La cantidad del disolvente se reduce en vacío a un total de 250 ml de volumen y la solución se agrega en forma de gota durante un periodo de 2.5 h a 1000 g de ácido sulfúrico

concentrado caliente (70 - 75°). Después de agitar durante unos 30 min adicionales a 75° C la mezcla se deja reposar durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla se da a aproximadamente 800 g de hielo y se extrae tres veces con 250 ml de diclorometano cada vez. La capa orgánica se lava dos veces con 250 ml de una solución de bicarbonato de sodio saturada y una vez con 200 ml de una solución de cloruro de sodio saturada. Después de secar sobre sulfato de magnesio el disolvente se remueve en vacío. El producto se purifica mediante cromatografía de columna en sílice (heptano/diclorometano 1:1) para producir 79.4 g (74 %) del producto deseado como un aceite ligeramente blancuzco, que se cristaliza lentamente. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.44 (t, 1H, aromático), 7.30 (d, 1H, aromático), 7.27 (d, 1H, aromático), 3.38 (dd, 1H, COCH), 2.79, 2.60 (2 x m, 2H, bencílico), 2.10, 1.21 (2 x m, 1H, CH₂-Bu), 0.90 (s, 9H, t-Bu) ppm.

7-(4'-terc-Butil-fenil)-2-(2,2-dimetil-propil)-indan-1-ona

20

Se colocan 35 g (148 mmoles) de 7-Cloro-2-(2,2-dimetil-propil)-indan-1-ona, 31.6 g (1.2 eq.) de ácido terc-butilfenil borónico, 34.5 g de carbonato de sodio, 438 ml de etilenglicol y 88 ml de agua en un matraz de

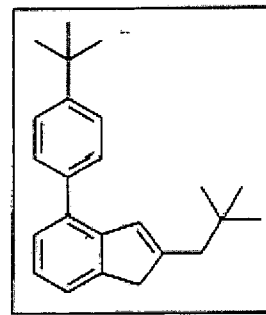


25 fondo redondo de 1 l equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo. La mezcla se desgasifica tres veces mediante evacuación ligera y se recarga con argón. Se agrega

una solución de catalizador premezclado que consiste de 67 mg (0.2 mol %) acetato de paladio, 1.94 ml de NaTPPTS (2.6 M en agua, 0.8 mol %) y 2 ml de agua y la mezcla se somete a reflujo a 125° C hasta completar conversión (aproximadamente 4 h). Se agregan 100 ml de agua y la mezcla se extrae tres veces con 100 ml de tolueno cada vez. Las capas orgánicas combinadas se lavan dos veces con 100 ml de agua y una vez con 100 ml de una solución de cloruro de sodio saturada. El secado sobre sulfato de magnesio y la evaporación del disolvente en vacío produce 58.82 g (cuant.) del producto deseado como un aceite pegajoso amarillo. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.58 (t, 1H, aromático), 7.48 - 7.17 (m, 6H, aromático), 3.48 (m, 1H, (C=O)CH), 2.88, 2.63 (2 x m, 2H, bencílico), 2.38 (s, 1H), 2.13 (m, 1H, CH₂-Bu), 1.40 (s, 9H, Ph-*t*-Bu), 1.03 (s, 9H, CH₂-*t*-Bu) ppm.

4-(4'-*terc*-Butil-fenil)-2-(2,2-dimetil-propil)-1H-indeno

Se disuelven 50 g (150 mmoles) 7-(4'-*terc*-Butil-fenil)-2-(2,2-dimetil-propil)-indan-1-ona en 180 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un condensador de reflujo. Se agregan 6.22 g



(1.1 eq.) de borohidruro de sodio. Luego se agregan 26.1 ml (4.3 eq.) de metanol a 50° C y la mezcla se agita durante 4 h a 50° C. Se agregan otros 3.11 g de borohidruro de sodio y 10.3 g de metanol y la mezcla se agita a 50° C durante la noche. Se agrega ácido sulfúrico 2M hasta que cesa la

evolución del gas. Después de la adición de 100 ml de agua las capas se separan y la capa orgánica se lava dos veces con ácido sulfúrico 2M y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. El disolvente se evapora y el indanol crudo

5 se disuelve en aproximadamente 300 ml de tolueno. Después de la adición de 1 g de ácido p-tolueno sulfónico la mezcla se calienta a reflujo utilizando una trampa Dean-Stark hasta que el TLC muestra conversión completa (90 min). La solución se lava dos veces con una solución de NaHCO₃ saturada, una vez

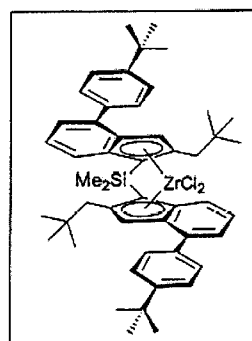
10 con agua y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. El secado sobre sulfato de magnesio, la evaporación del disolvente y la recristalización a partir de 500 ml de etanol proporcionan 35.3 g (74 %) del indeno deseado como cristales blancos. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.47 (s, 4H,

15 aromático), 7.34 (d, 1H, aromático), 7.25 (d, 1H, aromático), 7.16 (t, 1H, aromático), 6.72 (s, 1H, C=CH), 3.44 (s, 2H, bencílico), 2.36 (s, 2H, CH₂-t-Bu), 1.37 (s, 9H, Ph-t-Bu), 0.96 (s, 9H, CH₂-t-Bu) ppm.

20 Dicloruro de Dimetilsilandiil-bis-(2-(terc-butilmetil)-4-(4'-terc-butilfenil)-1-indenil)-zirconio

Se disuelven 2 g (6.28 mmoles) de 4-(4-terc-Butil-fenil)-2-(2,2-dimetil-propil)-1H-indeno en 34 ml de tolueno y 2 ml de THF en un

25 matraz de fondo redondo de 100 ml. Se agregan 2.64 ml de n-butil litio (2.5 M en tolueno, 6.6 mmoles, 1.05 eq.) a temperatura ambiente y la solución se agita durante 1



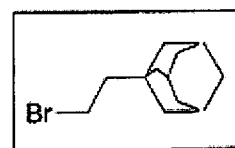
h a 80° C. después de enfriar a 40° C se agregan 405 mg (3.2 mmoles, 0.5 eq.) de dimetildiclorosilano en una porción y la mezcla se agita a 60° C durante 17 h. El disolvente se remueve en vacío y se agregan 20 ml de éter de dietilo. Se
 5 agregan 2.64 ml de n-butil litio (2.5 M en tolueno, 6.6 mmoles, 1.05 eq.) a temperatura ambiente y la mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente. Después de enfriar a temperatura ambiente se agregan 776 mg (3.3 mmoles, 0.53 eq. con respecto a "indeno") de tetracloruro de zirconio en
 10 porciones. La suspensión amarillo-naranja se agita durante 5 h a temperatura ambiente y el complejo se aísla mediante filtración y lavado con éter de dietilo para producir 1.59 g del complejo crudo. La forma racémica se aísla mediante recristalización fraccional a partir de tolueno. Rendimiento:
 15 0.65 g (24 %) como un polvo amarillo brillante. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.62 (d, 2H, aromático), 7.58, 7.45 (2 x d, 8H, aromático), 7.37 (d, 2H, aromático), 7.23, 7.16, 7.08 (3 x m, 10H, aromático + tolueno), 6.93 (s, 2H, indenil-H), 2.64 (d, 2H, indenil-CH₂), 2.34 (s, tolueno), 2.15 (d, 2H, indenil-CH₂), 1-35 (s, 6H, Si(CH₃)₂), 1.32 (s, 18H, Ph-t-Bu),
 20 0.83 (s, 18H, CH₂-t-Bu) ppm.

Ejemplo 6:

Dicloruro de Dimetilsilandiil-bis-(2-(1-adamantilmetil)-4-
 25 (4'-terc-butilfenil)-1-indenil)- zirconio

1-(2-Bromo-etil)- adamantano

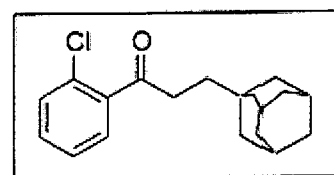
En un matraz de fondo redondo de 1 l
equipado con un condensador de reflujo se
agregan 164 g de ácido sulfúrico concentrado y



200 g de ácido bromhídrico (48% en agua) posteriormente bajo
enfriamiento con un baño de hielo a 126.20 g (0.70 mol) de 2-
(1-adamantil) etanol. La mezcla se somete a reflujo durante 6
h y después de enfriar a temperatura ambiente se da a 400 g
de hielo. La fase acuosa se extrae con 400 ml de pentano. La
capa orgánica se lava con una solución de NaOH 2M y con agua,
se seca sobre sulfato de magnesio, y el disolvente se remueve
en vacío. El producto se destila en vacío para producir 153.2
g (90 %) de (1-(2-Bromo-etil)-adamantano como un aceite
incoloro. ^1H - RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.29 (t, 2H, CH_2Br),
1.71 (t, 2H, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.56 - 1.17 (m, 15H, alifático) ppm.

1-(2-Cloro-fenil)-3-fl-adamantil)-propan-1-ona

Se colocan 15.57 g (640 mmoles) de
limaduras de Magnesio en un matraz de
fondo redondo de 1 l equipado con un



embudo de goteo y un condensador de reflujo, y se agregan 50
ml de THF. El magnesio se graba lentamente con unos pocos
cristales de yodo y luego se agregan 2 g de (1-(2-bromo-
etil)-adamantano y la mezcla se calienta localmente. Después
del inicio de la formación de Grignard se agregan el resto
del (1-(2-bromo-etil)-adamantano en 350 ml de THF (143.5 g en
total, 590 mmoles) en un periodo de 20 min. La mezcla se
somete a reflujo durante 1.5 h y luego se enfría a

temperatura ambiente. En un matraz de fondo redondo de 2 l separado se disuelven 70.5 g (513 μ moles) de 2-cloro-benzonitrilo y 156 mg (0.16 mol %) yoduro de cobre (II) en 130 ml de THF. La solución de Grignard se agrega en forma de gota durante un periodo de 30 min y la mezcla de reacción se somete a reflujo durante 3 h. Después de reposar durante la noche a temperatura ambiente, una mezcla de 190 ml de agua y 127 ml de ácido clorhídrico concentrado se agregan muy cuidadosamente, causando una reacción fuertemente exotérmica.

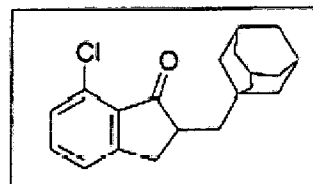
10 La mezcla se agita a 50° C durante 1 h y las capas se separan. La capa acuosa se extrae dos veces con 150 ml de tolueno cada vez. Las capas orgánicas combinadas se lavan dos veces con ácido sulfúrico 2 M, una vez con una solución de bicarbonato de sodio saturada y una vez con una solución de

15 cloruro de sodio saturada. Después de secar sobre sulfato de magnesio el disolvente se evapora en vacío para producir 178.7 g (cuant.) de la fenona deseada como aceite ligeramente marrón. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.39 - 7.12 (m, 4H, aromático), 2.55 (t, 2H, COCH_2), 1.40 - 1.13 (m, 17H,

20 alifático) ppm.

7-Cloro-2-(1 -adamantilmetil)-indan-1-ona

Se colocan 78.7 g (260 μ moles) de 1-(2-Cloro-fenil)-3-(1- adamantil)-propan-1-ona, 77.5 g (2.1 eq.) urotropina y 72.6 g

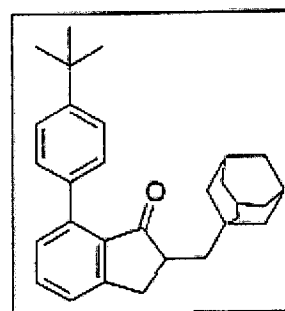


(2.7 eq.) de anhídrido acético en un matraz de fondo redondo de 500 ml y la mezcla se agita a 80° C durante 4 h. Luego se

agregan 100 ml de agua y 100 ml de NaOH 2M y la mezcla se extrae dos veces con 200 ml de diclorometano cada vez. La capa orgánica se lava dos veces con 100 ml cloruro de amonio acuoso saturado y se seca sobre sulfato de magnesio. La cantidad del disolvente se reduce en vacío a un total de 150 ml de volumen y la solución se agrega en forma de gota durante un periodo de 2.5 h a 660 g de ácido sulfúrico concentrado caliente (70 - 75°). Después de agitar durante unos 30 min adicionales a 75° C la mezcla se deja reposar durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla se da a aproximadamente 500 g de hielo y se extrae tres veces con 150 ml de diclorometano cada vez. La capa orgánica se lava dos veces con 150 ml de una solución de bicarbonato de sodio saturada y una vez con 100 ml de una solución de cloruro de sodio saturada. Después de secar sobre sulfato de magnesio el disolvente se remueve en vacío. El producto se purifica mediante cromatografía de columna en sílice (heptano/diclorometano 5:1) para producir 58 g (71 %) del producto deseado como un sólido cristalino ligeramente blancuzco. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.39 (t, 1H, aromático), 7.27 (d, 1H, aromático), 7.21 (d, 1H, aromático), 3.37 (dd, 1H, COCH), 2.70 (m, 2H, bencílico), 1.36 - 1.18 (m, 17H, alifático) ppm.

25 7-(4'-terc-Butil-fenil)-2-(1-adamantilmetil)-indan-1-ona

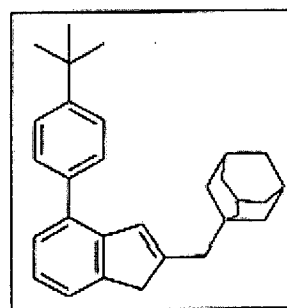
Se colocan 71.8 g (228 μ moles) de 7-Cloro-2-(1-adamantilmetil)-indan-1-ona, 49 g (1.2 eq.) de ácido 4-*terc*-butil-benceno borónico, 53 g de carbonato de sodio, 750 ml de etilenglicol y 150 ml de agua en un



matraz de fondo redondo de 2 l equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo. La mezcla se desgasifica tres veces mediante evacuación ligera y se recarga con argón. Se agrega una solución de catalizador premezclado que consiste de 103 mg (0.2 mol %) de acetato de paladio, 3 ml de NaTPPTS (2.6 M en agua, 0.8 mol %) y 2 ml de agua y la mezcla se somete a reflujo a 125° C hasta completar conversión (aproximadamente 6 h). Se agregan 300 ml de agua y la mezcla se extrae tres veces con 150 ml de tolueno cada vez. Las capas orgánicas combinadas se lavan dos veces con 100 ml de agua y una vez con 100 ml de una solución de cloruro de sodio saturada. El secado sobre sulfato de magnesio y la evaporación del disolvente en vacío produce 94.1 g (cuant.) del producto deseado como un aceite pegajoso amarillo. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.52 (t, 1H, aromático), 7.41, 7.36 (2 x d, 4H, aromático), 7.21 (m, 2H, aromático), 3.37 (m, 1H, COCH), 2.77 - 2.68 (m, 2H, bencílico), 1.42 - 1.18 (m, 26H, alifático & $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

25 7-(4'-*terc*-Butil-fenil)-2-(1-adamantilmetil)-1H-indeno

Se disuelven 94.0 g (228 mmoles) de 7-(4'-*terc*-Butil-fenil)-2-(1-adamantilmetil)-indan-1-ona en 291 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 1 l equipado con



5 un condensador de reflujo. Se agregan 9.5 g (1.1 eq.) de borohidruro de sodio. Luego se agregan 40 ml (4.3 eq.) de metanol a 50° C y la mezcla se agita durante 6 h a 50° C. Se agrega ácido sulfúrico 2M hasta que cesa la evolución del gas. Después de la adición de 100 ml de agua

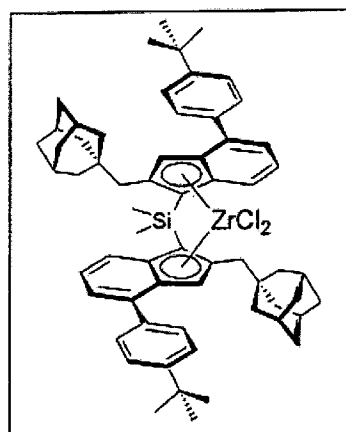
10 las capas se separan y la capa orgánica se lava dos veces con ácido sulfúrico 2M y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. El disolvente se evapora y el indanol crudo se disuelve en aproximadamente 350 ml de tolueno. Después de la adición de 0.7 g de ácido p-tolueno sulfónico la mezcla se

15 calienta a reflujo utilizando una trampa Dean-Stark hasta que el TLC muestra conversión completa (90 min). La solución se lava dos veces con una solución de NaHCO₃ saturada, una vez con agua y una vez con una solución de cloruro de sodio saturada. El secado sobre sulfato de magnesio, la evaporación

20 del disolvente y la cristalización a partir de 900 ml de etanol proporcionan 76.9 g (85%) del indeno deseado como cristales blancos. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.44, 7.32, 7.23, 7.12 (4 x m, 7H, aromático), 6.63 (s, 1H, =CH), 3.32 (s, 2H, bencílico), 2.29 (d, 2H, alifático), 1.69 - 1.15 (m, 25 15H, alifático), 1.38 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

Dicloruro de Dimetilsilandiil-bis-(2-(1-adamantilmetil)-4-(4'-*terc*-butilfenil)-1-indenil)-zirconio

Se disuelven 23 g (58 mmoles) de 7-(4'-*terc*-Butil-fenil)-2-(1-adamantilmetil)-1H-indeno en 340 ml de tolueno y 20 ml de THF en un matraz de fondo redondo de 1000 ml. Se agregan 24.4 ml de *n*-butil litio (2.6 M en tolueno, 63.4 mmoles, 1.1 eq.) a



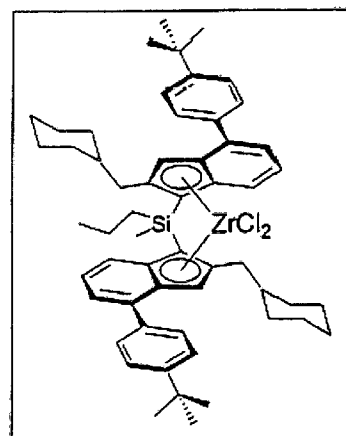
temperatura ambiente y la solución se agita durante 1 h a 80° C. después de enfriar a 40° C se agregan 3.5 ml (3.74 g, 29 mmoles, 0.5 eq.) de dimetildiclorosilano en una porción y la mezcla se agita a 60° C durante 8.5 h. La mezcla de disolvente se remueve en vacío (pureza del ligando > 94 % de acuerdo con análisis GC) y el ligando se disuelve en 200 ml de éter de dietilo (suspensión amarillenta debido a LiCl). Se agregan 23.8 ml de *n*-butil litio (61.9 mmoles, 1.07 eq. con respecto a "indeno", 2.6 M en tolueno) a temperatura ambiente y la mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente. Luego se agregan en porciones 7.1 g (30.5 mmoles, 0.525 eq. con respecto a "indeno") tetracloruro de zirconio. La suspensión amarillo-naranja se agita durante la noche a temperatura ambiente y el sólido se aísla mediante filtración. El lavado con 2 porciones de 35 ml de éter de dietilo cada vez y el secado en vacío produce 25.1 g del complejo crudo (rac/meso = 1.6: 1, que contiene cloruro de litio). El complejo racémico se aísla mediante cristalización fraccional a partir de tolueno. Rendimiento: 9.8 g (9.7 mmol, 33 %) como un polvo amarillo brillante. ¹H-RMN (400 MHz,

CDCl₃): δ = 7.62 (d, 2H, aromático), 7.55, 7.42 (2 x d, 8H, aromático), 7.32 (d, 2H, aromático), 7.21, 7.15, 7.08 (3 x m, 10H, aromático + tolueno), 6.83 (s, 2H, indenil-H), 2.53 ("dd", 2H, indenil-CH;), 2.34 (s, tolueno) 2.09 ("dd", 2H, indenil-CH₂), 1.75 - 1.15 (m, 30H, alifático), 1.34 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.32 (s, 6H, Si(CH₃)₂) ppm.

Ejemplo 7:

Dicloruro de (Metil)(n-propil)silandiil-bis-(2-(ciclohexilmetil)-4-(4'-terc-butilfenil)-1-indenil)-zirconio

Se disuelven 2.0 g (5.8 mmoles) de 7-(4'-terc-Butil-fenil)-2-ciclohexilmetil-1H-indeno en 10 ml de dimetoxi etano en un matraz de fondo redondo de 100 ml. Se agregan 2.44 ml de n-butil litio (2.6 M en tolueno, 6.34 mmoles, 1.1 eq.) a temperatura ambiente y la solución



se agita durante 1 h a 80° C. después de enfriar a 40° C se agregan 456 mg (2.9 mmoles, 0.5 eq.) de (metil)(n-propil)diclorosilano en una porción y la mezcla se agita a 60° C durante 17 h. La mezcla de disolvente se remueve en vacío (pureza del ligando > 99% de acuerdo con análisis GC) y el ligando se disuelve en 20 ml de éter de dietilo (suspensión amarillenta debido a LiCl). Se agregan 2.44 ml de n-butil litio (6.34 mmoles, 1.05 eq. con respecto a "indeno", 2.6 M en tolueno) a temperatura ambiente y la mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente.

Luego se agregan en porciones 718 mg (3.08 mmoles, 0.53 eq. con respecto a "indeno") de tetracloruro de zirconio. La suspensión amarillo-naranja se agita durante 5 h a temperatura ambiente y el cloruro de litio se remueve mediante filtración y lavado dos veces con 5 ml de éter de dietilo cada vez. El disolvente se remueve en vacío y el residuo se recrystsliza a partir de heptano para producir 660 mg (0.707 mmoles, 24 %) del complejo racémico como un polvo amarillo brillante. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.62 (d, 2H, aromático), 7.57, 7.44 (2 x d, 8H, aromático), 7.35 (d, 2H, aromático), 7.11 - 7.06 (m, 2H, aromático), 6.94 (s, 2H, indenil-H), 2.63 ("dd", 2H, indenil- CH_2), 2.13 ("dd", 2H, indenil- CH_2), 1.88 (m, 4H, alifático), 1.67 - 1.45 (m, 12H alifático), 1.35 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.32 (s, 3H, SiCH_3), 1.31 - 0.76 (m, 14H, alifático) ppm.

Ejemplo Comparativo 8:

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis(2-metilindenil)zirconio

20 Preparación de Dimetilbis(2-metilindenil)silano

Se introducen 8.0 g (61.4 mmoles) de 2-metilindeno en 175 mL de tolueno y 13 mL de THF, y se agregan 24.6 mL de M-butilitio (2.5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Después de que esta adición se completa, la mezcla se calienta a 80° C y se agita a esta temperatura durante una hora. Se deja enfriar a 40° C, luego se agregan lentamente 3.96 g (30.7 mmoles) de dimetildiclorosilano en forma de

gota. Después de esta adición, la solución de reacción se agita durante tres horas a 60° C y luego durante la noche a temperatura ambiente. Se agregan 70 mL de agua y las fases que forman se separan. La fase orgánica se lava con 100 mL de agua, y la fase acuosa se extrae tres veces con un total de 100 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio. Después de la separación del sulfato de magnesio, el disolvente se remueve y el residuo se purifica mediante cromatografía de columna. El producto deseado se aísla en un rendimiento de 8.16 g (84%) (pureza 99%).

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3):

7.55-7.12 (m, 8H, arom-H), 6.40 (s, br, 2H, olefin-H indeno), 3.51, 3.48 (cada s, cada 1H, SiC-H), 2.09, 2.04 (cada s, cada 3H, CH_3), 1.71 (s, 6H, CH_3), 0.08 (s, 6H, SiMe_2).

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis(2-metilindenil)zirconio

Una solución de 5.0 g (15.8 mmoles) de dimetilbis(2-metilindenil)silano en 45 mL de tetrahidrofurano se trata con 12.6 mL de una solución de n-butilitio (2.5 M en hexano) y se agita durante 16 horas a temperatura ambiente. La solución de reacción se enfría a 0° C y se agregan en porciones 1.84 g (7.9 mmoles) de tetracloruro de zirconio. Después de esta adición, la solución se calienta a temperatura ambiente y se agita durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se filtra a través de un filtro de vidrio poroso

G3, y el residuo se lava una vez con 10 mL de éter de dietilo. El residuo luego se seca en un vacío, y el producto deseado se obtiene en un rendimiento de 1.89 g (50%) con una relación rac:meso cercana a 1:1. Los isómeros se deben
 5 separar en una etapa posterior para obtener catalizadores selectivos para polimerización de propileno.

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3):

7.75-6.85 (m, 10H, arom-H), 2.24 (s, 6H, CH_3), 1.25 (s, 6H, alif-H).

10

Ejemplo Comparativo 9:

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio

15 Dimetilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)silano

Una solución de 7.0 g (38.8 mmoles) de la mezcla isomérica de 2-metil-4,5-benzoindeno y 2-metil-6,7-benzoindeno en 65 mL de tetrahidrofurano se trata con 15.6 mL
 20 de una solución de n-butilitio (2.5 M en hexano) y se calienta bajo reflujo durante una hora. La solución roja resultante luego se agrega en forma de gota a temperatura ambiente a una solución de 2.51 g (19.4 mmoles) de dimetildiclorosilano en 10 mL de THF, y la solución
 25 resultante se calienta bajo reflujo durante 5-6 horas. La solución de reacción luego se enfría a temperatura ambiente y se vierte en agua helada. La fase acuosa se extrae repetidamente con 60 mL de éter de dietilo. Después que se ha

secado la fase orgánica con sulfato de magnesio, el disolvente se remueve y el residuo se purifica mediante cromatografía de columna. El producto deseado se aísla en un rendimiento de 4.85 g (60%).

5 ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3):

8.01-7.36 (m, 12H, arom-H), 7.21 (s, br, 2H, olefin-H indeno), 3.96 (s, 2H, SiC-H), 2.43 (s, 6H, CH_3), -0.22 (s, 6H, SiMe_2).

10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio

Una solución de 3.0 g (7.2 mmoles) de dimetilbis(2-metil-4,5-benzo-indenil)silano en 30 mL de tetrahidrofurano se trata con 5.8 mL de una solución de n-butilitio (2.5 M en hexano) y se agita durante 16 horas a temperatura ambiente. La solución de reacción se enfría a 0°C y se agregan 1.68 g (7.2 mmoles) de tetracloruro de zirconio en porciones. Después de esta adición, la solución se calienta a temperatura ambiente y se agita durante dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se filtra a través de un filtro de vidrio poroso G3 y el residuo se lava una vez con 5 mL de éter de dietilo. El residuo luego se seca en un vacío, y el producto deseado se obtiene en un rendimiento de 2.32 g (56%) con una relación rac:meso de aproximadamente 1:1. Los isómeros se deben separar en una etapa posterior para obtener catalizadores selectivos para polimerización de propileno.

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3):

7.73-7.12 (m, 16H, arom-H), 6.75 (s, br, 2H, olefin-H indeno), 3.76 (s, 2H, SiC-H), 2.17 (s, 6H, CH_3), -0.20 (m, 6H, SiMe_2).

5

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)indenil)zirconio

Se introducen 143 g (0.54 moles) de 2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)-1-indeno en 2.4 L de tolueno y 143 mL de tetrahidrofurano, y se agregan 234 mL de una solución de n-butilitio (2.5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Después de que esta adición se completa, la mezcla se calienta a 80°C y se agita durante una hora a esta temperatura. Se deja enfriar a 40°C , luego se agregan en forma de gota 33.6 g (0.26 moles) de dimetildiclorosilano a esta solución de reacción. La solución de reacción se agita durante tres horas a 60°C . Se enfría a temperatura ambiente, y luego se agregan 218 mL de una solución de n-butilitio (2.5 M en tolueno) en forma de gota. Después de que esta adición se completa, la solución se calienta a 80°C y se agita durante una hora a esta temperatura. Se deja enfriar a temperatura ambiente, luego se agregan en porciones 71.1 g (0.305 moles) de tetracloruro de zirconio. La solución se agita durante dos horas a 45°C y el precipitado que se forma se separa mediante filtración a través de un filtro de vidrio poroso G3 y luego se lava cuidadosamente con 700 mL porciones de tetrahidrofurano. El residuo se seca en una bomba de vacío

de aceite, y el producto se obtiene en un rendimiento de 155 g (80%) y con una relación rac:meso de 1:1. Los isómeros se deben separar en una etapa adicional para obtener catalizadores selectivos para polimerización de propileno.

5 ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3):

7.63-6.85 (m, 16H, arom-H), 2.44 (s, 3H, meso- CH_3), 2.24 (s, 3H, rac- CH_3), 1.46 (s, 1.5H, meso- SiMe_2), 1.33-1.29 (m, 21H, *terc*-butilo, rac- SiMe_2), 1.23 (s, 1.5H, meso- CH_3).

10

Ejemplo Comparativo 11:

Dicloruro de Dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil)zirconio

15

Dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)-1-indeno)(2-isopropil-4-(4'-*terc*-butilfenil)-1-indeno)

20

Se introducen 16.8 g (57.7 mmoles) de 2-isopropil-4-(4'-*terc*-butilfenil)-1-indeno en 131 mL de tolueno y 5.0 mL de THF, y se agregan 21.5 mL de una solución de *n*-butilitio (2.68 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Después de que esta adición se completa, la mezcla se calienta a 80° C y se agita durante una hora a esta temperatura. Luego se deja enfriar temperatura ambiente. La solución de reacción resultante se agrega en forma de gota a una solución de 20.5 g (57.7 mmoles) de (2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)-1-indenil)dimetilclorosilano en 246 mL de tolueno durante un periodo de una hora. La mezcla se agita durante la

noche a temperatura ambiente. Luego se agregan 60 mL de agua y las fases que se forman se separan. La fase orgánica se lava con 100 mL de agua y las fases acuosas combinadas se extraen dos veces con un total de 100 mL de tolueno. Las
 5 fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio. Después de filtración del sulfato de magnesio, el disolvente se remueve y el residuo se seca en una bomba de vacío de aceite. El producto deseado se aísla en un rendimiento de 31.6 g (90%) (pureza: 90%).

10 ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3):

7.51-7.1 (m, 14H, arom-H), 6.71, 6.62 (cada s, cada 1H, olefin-H-indeno), 3.35, 3.31 (cada s, cada 2H, CH_2 -H), 2.65 (m, 1H, CH-isopropilo), 2.41 (s, 3H CH_3 -H), 1.35, 1.33 (cada s, cada 9H, *terc*-butilo), 1.15 (d, 6H, isopropil- CH_3), 0.2,
 15 0.0 (cada d, cada 3H, SiCH_3).

Dicloruro de Dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil')f2-isopropil-4-(4'-*tg*^-butilfenil)indenil)zirconio

20

Se introducen 36.6 g (60 mmoles) de dimetilsilanodiil(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)-1-indeno)(2-isopropil-4-(4'-*terc*-butilfenil)-1-indeno) en 366 ml de éter de dietilo, y se agregan 44.9 mL de una solución de n-butilitio (2.68 M en
 25 tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Después de que esta adición se completa, la mezcla se agita durante la noche a esta temperatura. Luego se enfría a 0° C y se agregan en porciones 14.0 g (60 mmoles) de tetracloruro de zirconio.

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3):

7.85-7.10 (m, 14H, arom-H), 2.25 (s, 6H, CH_3), 1.30 (s, 6 H, CH_3).

5

Ejemplo Comparativo 10:

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil)zirconio

Dimetilbis(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil)silano

10

Se introducen 8.0 g (30.5 mmoles) de 2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)-1-indeno en 180 mL de tolueno y 10 mL de THF, luego se agregan 12.4 mL de solución de n-butilitio (2.5 M en tolueno) sin interrupción a temperatura ambiente. Después de
15 que esta adición se completa, la mezcla se calienta a 80° C y se agita a esta temperatura durante una hora. Se deja enfriar a 40° C, luego se agregan lentamente en forma de gota 2.0 g (15.3 mmoles) de dimetildiclorosilano. Después de esta adición, la solución de reacción se agita durante tres horas
20 a 60° C y luego durante la noche a temperatura ambiente. Se agregan 80 mL de agua y las fases que forman se separan. La fase orgánica se lava con 80 mL de agua, y la fase acuosa se extrae tres veces con un total de 80 mL de tolueno. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio.
25 Después de la separación del sulfato de magnesio, el disolvente se remueve y el residuo se purifica mediante cromatografía de columna. El producto deseado se aísla en un rendimiento de 7.27 g (80%) (pureza 97%).

La mezcla se deja calentar a temperatura ambiente y se agita durante otras dos horas a esta temperatura. El precipitado que se forma se separa mediante filtración a través de un filtro de vidrio poroso G3 y se lava con dos 50 mL porciones de tetrahidrofurano y con 70 mL de una porción de pentano. El residuo se seca en una bomba de vacío de aceite, y el producto se obtiene en un rendimiento de 23.5 g (50%) y con una relación rac:meso de aproximadamente 1:1. Los isómeros se deben separar en una etapa posterior para obtener catalizadores selectivos para polimerización de propileno.

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3):

7.7-6.9 (m, 14H, arom-H), 3.26 (m, 1H, CH-isopropilo), 2.23 (s, 3H, CH_3), 1.31 (s, 18H, terc-butilo), 1.33, 1.32 (cada s, cada 3H, Si- CH_3), 1.08, 1.03 (cada d, cada 3H, isopropil- CH_3).

Preparación de metilaluminoxano tratado con sílice:

Ejemplo 12:

20

A una suspensión agitada de 293 g de sílice (Grace XPO2107, secada a 180°C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 0.5% en peso y LOI = 2.6% en peso) en 1500 mL de tolueno se agrega lentamente 300 mL de 30% en peso de una solución de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder 30°C . Después que se completa la adición, la mezcla se agita durante dos horas a temperatura ambiente y se

separa mediante filtración. El residuo se lava con dos porciones de 1500 mL de tolueno y tres porciones de 1500 mL de isohexano y se seca en vacío a peso constante. El metilaluminoxano tratado con sílice se obtiene como un polvo
5 que fluye libremente en un rendimiento de 408 g.

Preparación de catalizadores de metalloceno soportados:

Ejemplo 13:

10

Se colocan 10.0 g del metilaluminoxano tratado con sílice preparado en el Ejemplo 12 en un filtro de vidrio poroso como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita
15 cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier bolsas de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración que sale a una superficie lisa. En un matraz separado 326 mg de dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiil-
bis-(2-(ciclohexilmetil)-4-(4'-*terc*-butil-fenil)-1-indenil)-
20 zirconio (preparado en el Ejemplo 1) se mezclan con 27 mL de tolueno y 13.6 mL de 30% en peso de una solución de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La lechada se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega
25 cuidadosamente en la parte superior del metilaluminoxano tratado con sílice y lentamente se filtra en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior de la sílice, el proceso de

filtración se detiene y la torta de filtro se agita cuidadosa y completamente por medio de una espátula. El catalizador luego se deja reposar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con
5 isohexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como polvo rojizo de flujo libre en un rendimiento de 12.0 g.

Ejemplo 14:

10

Se colocan 10.0 g del metilaluminoxano tratado con sílice preparado en el Ejemplo 12 en un filtro de vidrio poroso como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita
15 cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier bolsas de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración que sale a una superficie lisa. En un matraz separado 321 mg de dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiil-
bis-(2-(ciclohexilmetil)-4-(1-naftil)-1-indenil)-zirconio
20 (preparado en el Ejemplo 2) se mezclan con 27 mL de tolueno y 13.6 mL de 30% en peso de una solución de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La lechada se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la
25 parte superior del metilaluminoxano tratado con sílice y lentamente se filtra en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta

de filtro se agita cuidadosa y completamente por medio de una espátula. El catalizador luego se deja reposar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga
5 de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como polvo rojizo de flujo libre en un rendimiento de 11.8 g.

Ejemplo 15:

10 Se colocan 10.0 g del metilaluminoxano tratado con sílice preparado en el Ejemplo 12 en un filtro de vidrio poroso como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier
15 bolsas de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración que sale a una superficie lisa. En un matraz separado 295 mg de dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiil-bis-(2-(ciclohexilmetil)-4-(4'- metilfenil)-1-indenil)-zirconio (preparado en el Ejemplo 3) se mezclan con 27 mL de
20 tolueno y 13.6 mL de 30% en peso de una solución de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La lechada se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la parte superior del metilaluminoxano
25 tratado con sílice y lentamente se filtra en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita cuidadosa

y completamente por medio de una espátula. El catalizador luego se deja reposar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohehexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno a peso
5 constante. El catalizador se obtiene como polvo rojizo de flujo libre en un rendimiento de 11.0 g.

Ejemplo 16:

10 Se colocan 10.0 g del metilaluminoxano tratado con sílice preparado en el Ejemplo 12 en un filtro de vidrio poroso como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier
15 bolsas de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración que sale a una superficie lisa. En un matraz separado 305 mg de dicloruro de rac-dimetilsilanodiil-
bis-(2-(ciclohexilmetil)-4-(3',5'- dimetilfenil)-1-indenil)-
zirconio (preparado en el Ejemplo 4) se mezclan con 27 mL de
20 tolueno y 13.6 mL de 30% en peso de una solución de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La lechada se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la parte superior del metilaluminoxano
25 tratado con sílice y lentamente se filtra en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita cuidadosa

y completamente por medio de una espátula. El catalizador luego se deja reposar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohehexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno a peso
5 constante. El catalizador se obtiene como polvo rojizo de flujo libre en un rendimiento de 12.1 g.

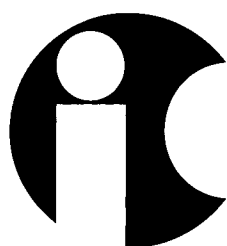
Ejemplo 17:

10 Se colocan 10.0 g del metilaluminoxano tratado con sílice preparado en el Ejemplo 12 en un filtro de vidrio poroso como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier
15 bolsas de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración que sale a una superficie lisa. En un matraz separado 307 mg de dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiil-
bis-(2-(*terc*-butilmetil)-4-(4'-*terc*- butilfenil)-1-indenil)-
zirconio (preparado en el Ejemplo 5) se mezclan con 27 mL de
20 tolueno y 13.6 mL de 30% en peso de una solución de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La lechada se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la parte superior del metilaluminoxano
25 tratado con sílice y lentamente se filtra en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita cuidadosa

y completamente por medio de una espátula. El catalizador luego se deja reposar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohehexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno a peso
5 constante. El catalizador se obtiene como polvo rojizo de flujo libre en un rendimiento de 11.4 g.

Ejemplo 18:

10 Se colocan 10.0 g del metilaluminoxano tratado con sílice preparado en el Ejemplo 12 en un filtro de vidrio poroso como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier
15 bolsas de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración que sale a una superficie lisa. En un matraz separado 363 mg de dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiil-bis-(2-(1-adamantilmetil)-4-(4'-terc- butilfenil)-1-indenil)-zirconio (preparado en el Ejemplo 6) se mezclan con 27 mL de
20 tolueno y 13.6 mL de 30% en peso de una solución de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La lechada se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la parte superior del metilaluminoxano
25 tratado con sílice y lentamente se filtra en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita cuidadosa



Industria y Comercio
S U P E R I N T E N D E N C I A

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

21. EXPEDIENTE No. 10-62404

54. TÍTULO 2/2

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE _____

DOMICILIO _____

74. APODERADO _____

22. BOGOTÁ, D.C., _____

• PATENTE
• DE
INVENCIÓN

10-62404

2/2

149 ¹⁰ 2/2 62 40 y

y completamente por medio de una espátula. El catalizador luego se deja reposar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohehexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como polvo rojizo de flujo libre en un rendimiento de 11.8 g.

Ejemplo 19:

10 Se colocan 10.0 g del metilaluminoxano tratado con sílice preparado en el Ejemplo 12 en un filtro de vidrio poroso como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier
15 bolsas de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración que sale a una superficie lisa. En un matraz separado 333 mg de dicloruro de *rac*-(*n*-propil)(metil)silanodiil-bis-(2-(ciclohexilmetil)-4-(4'-terc-butyl-fenil)-1-indenil)-zirconio (preparado en el Ejemplo 7)
20 se mezclan con 27 mL de tolueno y 13.6 mL de 30% en peso de una solución de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La lechada se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la parte superior del
25 metilaluminoxano tratado con sílice y lentamente se filtra en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se

agita cuidadosa y completamente por medio de una espátula. El catalizador luego se deja reposar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga de 5 nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como polvo rojizo de flujo libre en un rendimiento de 10.7 g.

Ejemplo Comparativo 20:

10 Se colocan 10.0 g del metilaluminoxano tratado con sílice preparado en el Ejemplo 12 en un filtro de vidrio poroso como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier 15 bolsas de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración que sale a una superficie lisa. En un matraz separado 171 mg de dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiil-bis-(2-metilindenil)-zirconio (preparado en el Ejemplo Comparativo 8) se mezclan con 27 mL de tolueno y 13.6 mL de 20 30% en peso de una solución de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La lechada se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la parte superior del metilaluminoxano tratado con sílice y lentamente se 25 filtra en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita cuidadosa y completamente por medio de una espátula. El

catalizador luego se deja reposar durante una hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como
5 polvo rojizo de flujo libre en un rendimiento de 12.2 g.

Ejemplo Comparativo 21:

Se colocan 10.0 g del metilaluminoxano tratado con
10 sílice preparado en el Ejemplo 12 en un filtro de vidrio poroso como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier bolsas de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve
15 mediante filtración que sale a una superficie lisa. En un matraz separado 207 mg de dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiil-bis-(2-metil-4,5-benzoindenil)- zirconio (preparado en el Ejemplo Comparativo 9) se mezclan con 27 mL de tolueno y 13.6 mL de 30% en peso de una solución de metilaluminoxano en
20 tolueno (Albemarle Corporation). La lechada se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la parte superior del metilaluminoxano tratado con sílice y lentamente se filtra en aproximadamente 30 minutos. Cuando la
25 superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita cuidadosa y completamente por medio de una espátula. El catalizador luego se deja reposar durante una

hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como polvo naranja de flujo libre en un rendimiento de 11.5 g.

5

Ejemplo Comparativo 22:

Se colocan 10.0 g del metilaluminoxano tratado con sílice preparado en el Ejemplo 12 en un filtro de vidrio poroso como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier bolsas de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración que sale a una superficie lisa. En un matraz separado 267 mg de dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiilbis-(2-metil-4-(4'-terc-butilfenil)-1-indenil)-zirconio (preparado en el Ejemplo Comparativo 10) se mezclan con 27 mL de tolueno y 13.6 mL de 30% en peso de una solución de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La lechada se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la parte superior del metilaluminoxano tratado con sílice y lentamente se filtra en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita cuidadosa y completamente por medio de una espátula. El catalizador luego se deja reposar durante una hora. El disolvente

residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como polvo naranja de flujo libre en un rendimiento de 11.9 g.

5

Ejemplo Comparativo 23:

Se colocan 10.0 g del metilaluminoxano tratado con sílice preparado en el Ejemplo 12 en un filtro de vidrio poroso como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier bolsas de aire en la columna. El exceso de tolueno se remueve mediante filtración que sale a una superficie lisa. En un matraz separado 277 mg de dicloruro de *rac*-dimetilsilanol-diil(2-metil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil)(2-isopropil-4-(4'-*terc*-butilfenil)indenil)zirconio (preparado en el Ejemplo Comparativo 11) se mezclan con 27 mL de tolueno y 13.6 mL de 30% en peso de una solución de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation). La lechada se agita a temperatura ambiente durante una hora para dar una solución naranja. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la parte superior del metilaluminoxano tratado con sílice y lentamente se filtra en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita cuidadosa y completamente por medio de una espátula. El catalizador luego se deja reposar durante una

hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como polvo naranja de flujo libre en un rendimiento de 11.9 g.

5

Ejemplo 24:

A una suspensión agitada de 100 g de sílice (Grace XPO8001, secada a 180° C y 1 mbar durante 16 horas, LOD < 10 0.5% en peso y LOI = 2.5% en peso) en 480 mL de tolueno se agrega lentamente 250 mL de 30% en peso de una solución de metilaluminoxano en tolueno (Albemarle Corporation) a temperatura ambiente. Durante la adición la temperatura no debe exceder 30° C. Después que se completa la adición, la 15 mezcla se agita durante una media hora a temperatura ambiente y luego se calienta y se deja a reflujo durante cuatro horas. Después de enfriar por debajo de la temperatura ambiente el disolvente se separa mediante filtración. El residuo se lava con dos porciones de 500 mL de tolueno y tres porciones de 20 500 mL de isohexano y se seca en vacío a peso constante. El metilaluminoxano tratado con sílice se obtiene como un polvo que fluye libremente en un rendimiento de 180 g.

Se colocan 10.0 g del metilaluminoxano tratado con 25 sílice en un filtro de vidrio poroso como una columna con una superficie lisa. Se agrega una cantidad mínima de tolueno y la sílice tratada se agita cuidadosamente con una espátula para remover cualesquier bolsas de aire en la columna. El

exceso de tolueno se remueve mediante filtración que sale a una superficie lisa. En un matraz separado 363 mg de dicloruro de *rac*-dimetilsilanodiil-bis-(2-(1-adamantilmetil)-4-(4'-*terc*-butilfenil)-1-indenil)- zirconio (preparado en el

5 Ejemplo 6) se mezclan con 10 mL de tolueno y 33.4 mL de a 10% en peso de solución de triisobutilaluminio en heptano (Akzo Nobel). La lechada se agita a temperatura ambiente durante una hora. Esta solución luego se agrega cuidadosamente en la parte superior del metilaluminoxano tratado con sílice y

10 lentamente se filtra en aproximadamente 30 minutos. Cuando la superficie de la solución coloreada alcanza la parte superior de la sílice, el proceso de filtración se detiene y la torta de filtro se agita cuidadosa y completamente por medio de una espátula. El catalizador luego se deja reposar durante una

15 hora. El disolvente residual se filtra y el catalizador se lava dos veces con isohexano (20 mL) y se seca en una purga de nitrógeno a peso constante. El catalizador se obtiene como polvo de flujo libre en un rendimiento de 12 g.

20 Polimerizaciones:

Procedimiento de polimerización (homo- y co-polimerización de tanda propileno):

25 Un autoclave seca y purgada con nitrógeno 5 dm³ autoclave equipada con un agitador si se desea se carga con 100 g de lecho de semilla de polímero de metalloceno. Opcionalmente, una cierta cantidad de hidrógeno se mide en

triisobutilaluminio (1 cm^3 de 10% en peso de una solución en heptano), propileno líquido (la mitad de la cantidad total utilizada para la serie), y opcionalmente, una cierta cantidad de etileno se mide en y la mezcla se agita durante
5 por lo menos 5 minutos (velocidad de agitador 200 rpm) a 20° C. Luego el catalizador de metalloceno soportado, se suspende en 5 cm^3 de aceite blanco, se inyecta con propileno líquido (la mitad de la cantidad utilizada para la serie). El reactor se calienta a la temperatura de serie medida internamente
10 ($65, 60$ o 30° C) en 11 minutos. La reacción de polimerización se le permite continuar en la temperatura de serie durante ya sea 15 o 60 minutos. Durante las series de copolimerización de 60 min la presión de reactor se mantiene mediante alimentación continua de etileno y propileno. La
15 polimerización se detiene al liberar el monómero y al enfriar el reactor. El polímero se descarga y se seca bajo presión reducida.

Cincuenta y ocho pruebas separadas de los ejemplos de la
20 invención y los ejemplos comparativos y los resultados en los agregados se muestran en las Tablas 1 y 2. En adición, las Tablas 3 a 12 se han creado para aislar varias condiciones del reactor.

25 Análisis de Resultados

Aunque la invención de la presente solicitud es tan excepcional que muestra mejoras inesperadas sobre la clase

completa de Metalocenos, los solicitantes señalan que las comparaciones reales del efecto de esta invención se deben evaluar sobre los metalocenos de estructura similar del grupo indenilo en una posición diferente a la 2. Por lo tanto, mientras que parte de este análisis hará comparaciones agregadas entre los varios ejemplos de la invención y los ejemplos comparativos, las comparaciones de catalizador individual solo se deben hacer cuando las sustituciones en todas las posiciones de los grupos indenilo diferentes a la posición 2 son iguales para asegurar la comparación de manzanas con manzanas. Por lo tanto, las comparaciones de catalizador individual solo se deben hacer entre los ejemplos de invención 13, 17 y 18 (varias β -ramificaciones en la posición dos del grupo indenilo) con los ejemplos comparativos 22 (cadena recta en la posición dos del grupo indenilo) y 23 (α -ramificada en la posición dos del indenilo) ya que las sustituciones en todas las posiciones de los grupos indenilo diferentes de la posición 2 son las mismas.

La Tabla 1 y Tabla 2 representan los datos brutos presentados por las series de prueba; las tablas restantes 3 - 12 rompen tales datos por la relación de propileno a etileno (o si esto es un homopolímero de propileno) y si se utiliza hidrógeno en el proceso de polimerización.

Homopolímeros de propileno

Análisis 1: Producción de polímeros de propileno sin el comonomero etileno y sin la presencia de hidrógeno.

Tabla 3 muestra los resultados de ocho catalizadores de metaloceno experimentales que cumplen los requisitos de la invención comparados con cuatro ejemplos comparativos. En total, los catalizadores de la presente invención muestran más de un incremento del 50% en la productividad mientras que al mismo tiempo muestran más de un incremento del 200% en el Peso Molecular y casi un incremento de dos grados Celcius en el punto de fusión (significativo cuando el rango de puntos de fusión de homopolímero polipropileno es 144 a 153). Los catalizadores adicionales de la invención actual producen productos con un MFR agregado 2.16 de menos de 1.5% de aquel de los productos comparativos y un MFR agregado 5 de apenas mayor del 2% de los ejemplos comparativos. Esta caída dramática en el MFR indica un incremento dramático del Peso Molecular (más de 200%) y abre acceso completo a los campos de aplicación como película, tubos o láminas, donde es obligatorio un alto peso molecular.

Las comparaciones de catalizador individual entre las muestras de la invención 13, 17 y 18 y los ejemplos comparativos 22 y 23 también son dramáticas. Cuando los ejemplos 13, 17 y 18 se comparan con el ejemplo comparativo 22, todos los tres ejemplos de la invención exhiben índices MFR 5, MFR 2.16 significativamente más bajos e incrementos en el Peso Molecular. Específicamente para MFR 2.16, los

ejemplos de la invención 13, 17 y 18 muestran una reducción respectiva de 60%, y más del 99%, y más de 99% del valor original del ejemplo 22. Para el MFR 5, los ejemplos de la invención 13, 17 y 18 muestran una reducción respectiva de 78%, 89% y más de 99% del valor original del ejemplo 22. Para el peso molecular, los ejemplos de la invención 13, 17 y 18 muestran un incremento respectivo de 16%, 5% y 26% sobre el valor original. Aún de forma más sorprendente es que los ejemplos de la invención muestran estas mejoras dramáticas en las propiedades del producto en aproximadamente los mismos niveles de productividad, y en el caso del ejemplo de la invención 13, un incremento de 59% en la productividad.

Cuando los ejemplos 13, 17 y 18 se comparan con el ejemplo comparativo 23, todos los tres ejemplos de la invención exhiben índices MFR 5 y MFR 2.16 significativamente inferiores, e incrementos en el Peso Molecular. Específicamente para MFR 2.16, los ejemplos de la invención 13, 17 y 18 muestran una reducción respectiva de 88%, más de 99%, y más de 99% del valor original del ejemplo 23. Para el MFR 5, los ejemplos de la invención 13, 17 y 18 muestran una reducción respectiva de 90%, 95% y más de 99% del valor original del ejemplo 23. Para el peso molecular, los ejemplos de la invención 13, 17 y 18 muestran un incremento respectivo de 118%, 97% y 137% sobre el valor original. La productividad también se mejora masivamente, respectivamente por un incremento de 277%, 93% y 103% sobre el valor original.

Análisis 2: Producción de polímeros de propileno sin el comonomero etileno y con la presencia de hidrógeno.

La Tabla 4 muestra los resultados de ocho catalizadores de metalloceno experimentales que cumplen los requisitos de la invención comparados con cuatro ejemplos comparativos. Sin embargo, en este caso, el hidrógeno se agrega durante el proceso de polimerización para mejorar la productividad del catalizador y para regular el Peso Molecular. En total, los catalizadores de la presente invención muestran más de un incremento del 94% en la productividad mientras que al mismo tiempo muestran más de un incremento del 32% en el Peso Molecular y un incremento de casi uno punto tres grados Celcius en el punto de fusión (significativo cuando el rango de puntos de fusión de homopolímero polipropileno es 146 a 155). Los catalizadores adicionales de la invención actual producen productos con un MFR agregado 2.16 de menos de 34% de aquel de los productos comparativos y un MFR agregado 5 de apenas mayor de 31% de los ejemplos comparativos.

20

Las comparaciones de catalizador individual entre las muestras de la invención 13, 17 y 18 y los ejemplos comparativos 22 y 23 son de nuevo dramáticas.

25 Cuando los ejemplos 13, 17 y 18 se comparan con el ejemplo comparativo 23, todos los tres ejemplos de la invención exhiben índices MFR 5, MFR 2.16 significativamente más bajos e incrementos en el Peso Molecular. Específicamente

para el MFR 2.16, los ejemplos de la invención 13, 17 y 18 muestran una reducción respectiva de 76%, 60%, y 76% del valor original del ejemplo 23. Para el MFR 5, los ejemplos de la invención 13, 17 y 18 muestran una reducción respectiva de 78%, 64% y 80% del valor original del ejemplo 23. Para el peso molecular, los ejemplos de la invención 13, 17 y 18 muestran un incremento respectivo de 61%, 18% y 65% sobre el valor original. La productividad también se mejora significativamente, respectivamente por un incremento del 109%, 84% y 84% sobre el valor original.

Cuando los ejemplos 13, 17 y 18 se comparan con el ejemplo comparativo 22, la productividad se mejora significativamente, respectivamente por un incremento del 67%, 47% y 47% sobre el valor original, mientras que hace una calidad comercial comparable del producto. Una comparación directa de los valores de MFR y Peso Molecular no es aplicable en este caso. El metaloceno del ejemplo comparativo es bien conocido por tener una pobre respuesta al hidrógeno, que mantendría el peso molecular alto y bajo el MFR. Todos los ejemplos de la invención proporcionan una medida de respuesta a hidrógeno bastante superior, que deben conducir a pesos moleculares dramáticamente menores y mayores MFR. Esos ejemplos de la invención proporcionan respuestas de MFR y pesos moleculares similares (productos de calidad similar) en productividades mayores, un resultado muy inesperado.

Copolímeros de Propileno/Etileno

Las propiedades de los productos hechos a partir de los catalizadores de la invención se prueban a varios niveles de una mezcla de etileno/propileno para formar copolímeros. Con la introducción de una nueva variable, la relación de propileno a etileno, se toman muy pocos puntos de datos para los copolímeros en cada relación debido a que los recursos llegan a ser limitados. En cada caso el catalizador de la invención del ejemplo 13 se prueba, usualmente contra el catalizador comparativo del ejemplo 23. Ocasionalmente se prueban otros de la invención catalizadores, pero sin un número significativo de los catalizadores de la invención que se prueban, un número agregado no sería estadísticamente significativo para cada relación de propileno a etileno, con la excepción de la relación de 0.38, para la que se enumeran tres puntos datos. Sin embargo, un análisis se conduce en el agregado de todos los copolímeros que muestran resultados significativos e inesperados.

20 Análisis 3: Valores agregados de todos los copolímeros de propileno/etileno.

La Tabla 5 representa los valores promedio para la productividad, MFR y peso molecular para todas las series de prueba de los catalizadores de la invención cuando se utiliza para elaborar copolímero de propileno/etileno según se compara con los catalizadores comparativos cuando se utilizan para elaborar los mismos. Siempre que un valor se reporta

como un valor "menor de" o "mayor de", tal valor se ajusta al número más cercano que haría que los ejemplos de la invención se vean más pobres y los ejemplos comparativos se vean mejor. En resumen, la Tabla 5 se crea de tal manera que muestre el

5 peor escenario para los ejemplos de la invención y el mejor escenario para los ejemplos comparativos.

Aún con estos ajustes, los catalizadores de la invención, en total, muestran mejora dramática sobre los

10 catalizadores comparativos. La productividad agregada de los ejemplos de la invención cuando se utiliza para elaborar copolímeros que demuestran una pequeña mejora (1.5%) cuando se comparan con los ejemplos comparativos. Sin embargo, esta mejora prueba ser bastante significativa cuando se toma a la

15 luz de las mejoras dramáticas para MFR 2.16, MFR 5 y Peso Molecular, todas calidades altamente deseables. En el total cuando se elaboran copolímeros, los catalizadores de la invención tienen un valor MFR 2.16 que es menor de 0.2% de aquellos de los catalizadores comparativos, lo que demuestra

20 una mejora extremadamente significativa. En forma similar, en el total cuando se elaboran copolímeros, los catalizadores de la invención tienen un valor MFR 5 que es 0.5% de aquel de los catalizadores comparativos, lo que demuestra de nuevo una mejora extremadamente significativa. En el total cuando se

25 elaboran copolímeros, los catalizadores de la invención tienen un incremento en el peso molecular de 74% sobre aquel de los catalizadores comparativos. En total, los catalizadores de la invención son clara e inesperadamente

mucho más superiores a aquellos de los catalizadores comparativos.

Análisis 4: Producción de copolímeros de propileno/etileno
5 con una relación de propileno/etileno de aproximadamente 48 y
sin la presencia de hidrógeno.

En este caso, solo un catalizador de la invención (ejemplo 13) se prueba contra un catalizador comparativo, 10 (ejemplo 23), los resultados se presentan en la Tabla 6. Como anteriormente, el catalizador de la invención muestra mejoras significativas sobre el catalizador comparativo en todos los niveles medidos. Específicamente para el MFR 2.16, el ejemplo de la invención 13 muestra una reducción del 50% del valor 15 original del ejemplo 23. Para el MFR 5, el ejemplo de la invención 13 muestra una reducción del 45% del valor original del ejemplo 23. El peso molecular del ejemplo de la invención 13 muestra un incremento de 26% sobre el valor original. La productividad también se mejora significativamente, con la 20 muestra de la invención que tiene un incremento del 118%, sobre el valor del ejemplo comparativo.

Análisis 5: Producción de copolímeros de propileno/etileno
con una relación de propileno/etileno de aproximadamente 31.5
25 y sin la presencia de hidrógeno.

En este caso, dos catalizadores de la invención (ejemplos 13 y 14) y un catalizador comparativo (ejemplo 23),

se prueban, los resultados se presentan en la Tabla 7. Sin embargo, como se anotó anteriormente, solo se puede hacer comparación válida entre el catalizador de la invención (ejemplo 13) y el catalizador comparativo (ejemplo 23) debido a que las sustituciones son las mismas en todas las posiciones diferentes a la posición 2 del grupo indenilo. El ejemplo de la invención 14 no se considera en este análisis, ni tampoco sería válido hacerlo.

10 Como anteriormente, el catalizador de la invención muestra mejoras sobre el catalizador comparativo en todos los niveles medidos. Mientras que el valor MFR 2.16 es el mismo para ambos ejemplos, para el MFR 5, el ejemplo de la invención 13 muestra una reducción del 14% del valor original del ejemplo 23. El peso molecular del ejemplo de la invención 13 muestra un incremento de 11.5% sobre el valor original. La productividad se mejora significativamente, con la muestra de la invención que tiene un incremento del 73% sobre el valor del ejemplo comparativo.

20

Análisis 6: Producción de copolímeros de propileno/etileno con una relación de propileno/etileno de aproximadamente 15.8 y sin la presencia de hidrógeno.

25 En este caso, se prueban dos catalizadores de la invención (ejemplos 13 y 14) y un catalizador comparativo (ejemplo 23), los resultados se presentan en la Tabla 8. Sin embargo, como se anotó anteriormente, solo se puede hacer

válida la comparación entre el catalizador de la invención (ejemplo 13) y el catalizador comparativo (ejemplo 23) debido a que las sustituciones son las mismas en todas las posiciones diferentes a la posición 2 del grupo indenilo. El ejemplo de la invención 14 no se considera en este análisis, ni tampoco sería válido hacerlo.

En este caso, una vez de nuevo el catalizador de la invención logra notablemente mejor productividad (12.5%) aunque todavía crea un producto comparable de similar valor comercial. La productividad significativamente incrementada combinada con el hecho mencionado anteriormente de que los catalizadores de Metaloceno que se sustituyen simétricamente en la posición 2 son mucho más fáciles de elaborar y más efectivos en costos que los metaloceneos sustituidos asimétricamente demostrando que este es un catalizador de Metaloceno inesperadamente superior.

Análisis 7: Producción de copolímeros de propileno/etileno con una relación de propileno/etileno de aproximadamente 10.1 y sin la presencia de hidrógeno.

En este caso, se prueban dos catalizadores de la invención (ejemplos 13 y 14) y un catalizador comparativo (ejemplo 23), los resultados se presentan en la Tabla 9. Sin embargo, como se anotó anteriormente, solo se puede hacer comparación válida entre el catalizador de la invención (ejemplo 13) y el catalizador comparativo (ejemplo 23) debido

a que las sustituciones son las mismas en todas las posiciones diferentes a la posición 2 del grupo indenilo. El ejemplo de la invención 14 no se considera en este análisis, ni tampoco sería válido hacerlo.

5

Como con el Análisis 6, el catalizador de la invención en este ejemplo alcanza mejor productividad (1.8%) mientras que todavía crea un producto comparable de similar valor comercial. La productividad incrementada combinada con el
10 hecho mencionado anteriormente de que los catalizadores de Metalloceno que se sustituyen simétricamente en la posición 2 son significativamente más fáciles de elaborar y efectivos en costos que los metallocenos sustituidos asimétricamente demostrando que este es un catalizador de Metalloceno
15 inesperadamente superior.

Análisis 8: Producción de copolímeros de propileno/etileno con una relación de propileno/etileno de aproximadamente .5 y sin la presencia de hidrógeno.

20

En este caso, se prueban dos catalizadores de la invención (ejemplos 13 y 19) y un catalizador comparativo (ejemplo 21), los resultados se presentan en la Tabla 10. Sin embargo, como se anotó anteriormente, solo se puede hacer
25 comparación válida entre el catalizador de la invención con sustituciones que son las mismas en todas las posiciones diferentes a la posición 2 del grupo indenilo. Estos casos no

proporcionan ninguna oportunidad para análisis comparativo, sino que se proporcionan solo para propósitos de información.

Análisis 9: Producción de copolímeros de propileno/etileno con una relación de propileno/etileno de aproximadamente .5 y sin la presencia de hidrógeno.

En este caso, dos catalizadores de la invención (ejemplos 13 y 19) y dos catalizadores comparativos (ejemplos 20 y 21), se prueban, los resultados se presentan en la Tabla 11. Sin embargo, como se anotó anteriormente, solo se puede hacer comparación válida entre el catalizador de la invención con sustituciones que son las mismas en todas las posiciones diferentes a la posición 2 del grupo indenilo. Estos casos no proporcionan ninguna oportunidad para análisis comparativo, sino que se proporcionan solo para propósitos de información.

Análisis 10: Producción de copolímeros de propileno/etileno con una relación de propileno/etileno de aproximadamente .5 y sin la presencia de hidrógeno.

La Tabla 12 muestra los resultados de ocho catalizadores de metalloceno experimentales que cumplen los requisitos de la invención comparados con cuatro ejemplos comparativos. En total, los catalizadores de la presente invención muestran más de 525% de incremento en el Peso Molecular. Los catalizadores adicionales de la invención actual producen productos con un MFR agregado 2.16 de menos de 0.15% de aquel

de los productos comparativos y un MFR agregado 5 de apenas mayor de 0.43% de los ejemplos comparativos. La productividad de estas muestras no se puede determinar en estos casos debido a que en todos estos ejemplos y los ejemplos comparativos se han producido cauchos de propileno/etileno amorfos. Tales polímeros generalmente se adhieren a las paredes del autoclave y al agitador y no es posible una descarga cuantitativa del autoclave que haga poco fiable la determinación de las productividades. Comercialmente, se producen los polímeros que contienen tales componentes de caucho en una polimerización de dos etapas en donde en una primera etapa se produce un homopolímero y en una segunda etapa se produce el caucho. Esta medida reduce la pegajosidad del material y permite la producción y uso comercial de tales materiales importantes para aplicaciones donde se requiere tenacidad a baja temperatura (aplicaciones como parachoques de automóviles, empaque de alimentos para refrigerador y congelación profunda, cajas y cubos).

Las comparaciones de catalizador individual entre las muestras de la invención 13, 17 y 18 y los ejemplos comparativos 22 también son dramáticas. (Recordemos, que otras comparaciones no serían válidas debido a las sustituciones alternativas en todas las posiciones diferentes a la posición 2 del grupo indenilo). Cuando los ejemplos 13, 17 y 18 se comparan con el ejemplo comparativo 22, todos los tres ejemplos de la invención exhiben índices MFR 5 y MFR 2.16 significativamente más bajos. Los Pesos Moleculares

permanecen iguales o se incrementan. Específicamente para el MFR 2.16, los ejemplos de la invención 13, 17 y 18 muestran una reducción respectiva de 34%, 98%, y más de 99% del valor original del ejemplo 22. Para el MFR 5, los ejemplos de la invención 13, 17 y 18 muestran una reducción respectiva de 36%, 98%, y más de 99% del valor original del ejemplo 22. Para el peso molecular, los ejemplos de la invención 13 producen el mismo peso molecular del ejemplo comparativo 22 y los ejemplos 17 y 18 muestran un incremento respectivo de 159% y 347% sobre el valor original.

Los ejemplos del catalizador de la invención consistentemente muestran mejora dramática sobre los ejemplos comparativos de ganancias de productividad y peso molecular, y reducciones en los valores MFR.

Tabla 1: Polimerizaciones

Ejemplo Poli.	Catalizador de	H2 [mg]	C3 [g]	C2 [g]	Catalizador [mg]	Temp. Polim. [°C]	Tiempo Polim. [min]	Resumen [g]	Productividad g polimero / g catalizador* hora
1	Ej 13	-	1838	-	61	65	60	478	7,800
2	Ej 13	50	1837	-	55	65	60	1117	19,900
3	Ej 13	50	1837	-	43	65	60	820	19,100
4	Ej 13	-	1192	25	30	60	60	183	6,100
5	Ej 13	-	1182	38	30	60	60	135	4,500
6	Ej 13	-	1836	60	75	65	15	190	10,100
7	Ej 13	-	1185	75	30	60	60	108	3,600
8	Ej 13	-	1115	110	30	60	60	98	3,300
9	Ej 13	-	1767	120	75	65	15	195	10,400
10	Ej 13	-	1700	180	75	65	15	210	11,200
11	Ej 13	-	55	100	50	60	60		
12	Ej 13	-	55	125	50	60	60		
13	Ej 13	-	55	142	50	60	60		
14	Ej 14	-	1838	-	107	65	60	152	1,420
15	Ej 14	50	1836	-	76	65	60	318	4,180
16	Ej 14	-	1185	38	60	60	60	73	1,220
17	Ej 14	-	1174	75	60	60	60	75	1,250
18	Ej 14	-	1099	110	60	60	60	65	1,080
19	Ej 14	-	55	142	50	60	60		
20	Ej 15	-	1838	-	100	65	60	350	3500
21	Ej 15	50	1837	-	50	65	60	510	10200
22	Ej 15	-	55	142	50	60	60		
23	Ej 16	-	1837	-	106	65	60	318	3000
24	Ej 16	50	1837	-	47	65	60	478	10200
25	Ej 16	-	55	142	50	60	60		
26	Ej 17	-	1837	-	105	65	60	422	4000
27	Ej 17	50	1836	-	26	65	60	457	17500
28	Ej 17	-	55	142	50	60	60		
29	Ej 18	-	1837	-	97	65	60	410	4200
30	Ej 18	50	1836	-	30	65	60	490	17500
31	Ej 18	-	55	142	50	60	60		
32	Ej 19	-	1836	-	103	65	60	303	6000
33	Ej 19	50	1837	-	62	65	60	604	18300
34	Ej 19	-	55	100	50	60	60		
35	Ej 19	-	55	125	50	60	60		
36	Ej 19	-	55	142	50	60	60		
37	Comp 20	-	1837	-	100	65	60	210	2,100
38	Comp 20	50	1834	-	65	65	60	194	5,970
39	Comp 20	-	55	100	50	60	60		material ceroso
40	Comp 20	-	55	125	50	60	60		material ceroso
41	Comp 20	-	55	142	50	60	60		material ceroso
42	Comp 21	-	1838	-	101	65	60	369	3,650
43	Comp 21	50	1837	-	82	65	60	525	6,400
44	Comp 21	-	55	100	50	60	60		material ceroso
45	Comp 21	-	55	125	50	60	60		material ceroso
46	Comp 21	-	55	142	50	60	60		material ceroso
47	Comp 22	-	1830	-	105	65	60	517	4,920
48	Comp 22	50	1830	-	56	65	60	667	11,910
49	Comp 22	-	55	142	50	60	60		
50	Comp 23	-	1836	-	104	65	60	215	2,070
51	Comp 23	50	1834	-	61	65	60	581	9,520
52	Comp 23	-	1200	25	50	60	60	140	2,800
53	Comp 23	-	1200	38	50	60	60	130	2,600
54	Comp 23	-	1184	75	50	60	60	160	3,200
55	Comp 23	-	1115	110	50	60	60	162	3,240
56	Ej 24	-	1835	-	45	65	60	383	8510
57	Ej 24	50	1835	-	20	65	60	730	36500
58	Ej 24	-	55	142	25	60	60		

Tabla 2: Propiedades del Polímero:

Ejemplo Poli.	Catalizador del Ejemplo	C2 [wt%]	Tm [deg C]	MFR 2.16 [g/10']	MFR 5 [g/10']	Mw [kg/mol]	Mw/Mn
1	Ej 13	-	151	0.14	0.4	846	3.4
2	Ej 13	-	151	11	34	235	2.6
4	Ej 13	1.3	140	0.2	0.9	582	2.7
5	Ej 13	1.7	137	0.3	1.2	544	2.5
6	Ej 13	2.1	135	0.5	1.7	523	2.9
7	Ej 13	3.8	123	0.8	3.0	413	2.6
8	Ej 13	5.7	111	0.6	2.5	454	2.9
9	Ej 13	4.3	118	0.8	3.1	422	2.9
10	Ej 13	6.5	103	0.4	1.5	491	2.8
11	Ej 13	39.7	amorfo	6.9	21	280	2.7
12	Ej 13	49.1	amorfo	11.5	35	188	2.8
13	Ej 13	56.0	amorfo	16.7	51.5	166	2.6
14	Ej 14	-	150	<0.1	<0.1	1311	3.6
15	Ej 14	-	150	7.5	20	271	2.8
16	Ej 14	1.5	141	<0.1	<0.1	1240	3.6
17	Ej 14	3.4	126	<0.1	<0.1	1176	3.6
18	Ej 14	5.0	114	<0.1	<0.1	1226	4.2
19	Ej 14	53.5	amorfo	6.9	22	281	3.5
20	Ej 15	-	150	0.18	0.5	652	3.0
21	Ej 15	-	150	12	35	191	2.4
22	Ej 15	53.8	amorfo	18	56	164	2.8
23	Ej 16	-	152	0.12	0.35	709	2.6
24	Ej 16	-	151	17.4	53	208	2.5
25	Ej 16	55.8	amorfo	16	52	172	2.6
26	Ej 17	-	151	<0.1	0.2	763	2.7
27	Ej 17	-	150	18	55	172	2.3
28	Ej 17	57.1	amorfo	0.5	1.7	440	2.7
29	Ej 18	-	152	<0.1	<0.1	920	2.6
30	Ej 18	-	153	11	30	241	2.6
31	Ej 18	56.0	amorfo	<0.1	0.2	760	2.7
32	Ej 19	-	150	<0.1	0.25	812	3.3
33	Ej 19	-	151	10	32	225	2.7
36	Ej 19	54.7	amorfo	16.5	51	172	2.9
37	Comp 20	-	147	14	44	185	2.7
38	Comp 20	-	148	29	98	166	2.6
39	Comp 20	39.5	amorfo	n.m.	n.m.	<20	
41	Comp 20	53.7	amorfo	n.m.	n.m.	<20	
42	Comp 21	-	144	4.3	14	317	2.6
43	Comp 21	-	146	64	200	146	2.2
44	Comp 21	32.5	amorfo	n.m.	n.m.	<20	
46	Comp 21	45.7	amorfo	n.m.	n.m.	<20	
47	Comp 22		151	0.35	1.8	730	4.0
48	Comp 22		151	4.3	12	216	3.9
49	Comp 22	49.5	amorfo	25.4	81.0	170	3.3
50	Comp 23	-	153	1.2	4.0	387	2.8
51	Comp 23	-	155	45.3	152	146	2.4
52	Comp 23	1.5	142	0.4	1.62	461	2.8
53	Comp 23	2.2	140	0.3	1.4	488	2.7
54	Comp 23	3.8	125	0.25	0.8	532	2.8
55	Comp 23	5.9	108	<0.1	<0.1	725	2.8
56	Ej 24	-	152	<0.1	<0.1	917	2.5
57	Ej 24	-	153	10	31	238	2.5
58	Ej 24	54.0	amorfo	<0.1	0.2	790	2.4

Tabla 3

Propileno, NO Hidrógeno, NO Etileno

Serie de Prueba	Ejemplo de Catalizador	H2 [mg]	C3 [g]	C2 [g]	Catalizador [mg]	Temp. Polim. [°C]	Tiempo Polim. [min]	Rendimiento [g]	Productividad [g polímero / g catalizador*hora]	C2 [wt%]	Tm [deg C]	MFR 2.16 [g/10']	MFR 5 [g/10']	Mw (kg/mol)	Mw/Mn
I	Ej 13	-	1838	-	61	65	60	478	7,800	-	151	0.14	0.4	846	3.4
14	Ej 14	-	1838	-	107	65	60	152	1,420	-	150	<0.1	<0.1	1311	3.6
20	Ej 15	-	1838	-	100	65	60	350	3500	-	150	0.18	0.5	652	3
23	Ej 16	-	1837	-	106	65	60	318	3000	-	152	0.12	0.35	709	2.6
26	Ej 17	-	1837	-	105	65	60	422	4000	-	151	<0.1	0.2	763	2.7
29	Ej 18	-	1837	-	97	65	60	410	4200	-	152	<0.1	<0.1	920	2.6
32	Ej 19	-	1836	-	103	65	60	303	6000	-	150	<0.1	0.25	812	3.3
56	Ej 24	-	1835	-	45	65	60	383	8510	-	152	<0.1	<0.1	917	2.5
37	Comp 20	-	1837	-	100	65	60	210	2,100	-	147	14	44	185	2.7
42	Comp 21	-	1838	-	101	65	60	369	3,650	-	144	4.3	14	317	2.6
47	Comp 22	-	1830	-	105	65	60	517	4,920	-	151	0.35	1.8	730	4
50	Comp 23	-	1836	-	104	65	60	215	2,070	-	153	1.2	4	387	2.8
Experimento Promedio										Comparativo Promedio					
4804										0.06					
3185										4.96					
										0.34					
										15.95					
										2.96					
										3.03					

Tabla 4
Propileno, hidrógeno, NO Etileno

Serie de Prueba	Catalizador de	H2 (mg)	C3 (g)	C2 (g)	Catalizador (mg)	Temp. Polim. (°C)	Tiempo Polim. (min)	Rendimiento (g)	Productividad [g polímero / catalizador · hora]	C2 (wt%)	Tm (deg C)	MFR 2.16 (g/10'')	MFR 5 (g/10'')	Mw (kg/mol)	Mw/Mn
2	Ej 13	50	1837	-	55	65	60	1117	19,900	-	151	11	34	235	2.6
3	Ej 13	50	1837	-	43	65	60	820	19,100	-	-	NR	NR	NR	NR
15	Ej 14	50	1836	-	76	65	60	318	4,180	-	150	7.5	20	271	2.8
21	Ej 15	50	1836	-	50	65	60	510	10200	-	150	12	35	191	2.4
24	Ej 16	50	1837	-	47	65	60	478	10200	-	151	17.4	53	208	2.5
27	Ej 17	50	1836	-	26	65	60	457	17500	-	150	18	55	172	2.3
30	Ej 18	50	1836	-	30	65	60	490	17500	-	153	11	30	241	2.6
33	Ej 19	50	1837	-	62	65	60	604	18300	-	151	10	32	225	2.7
57	Ej 24	50	1835	-	20	65	60	730	36500	-	153	10	31	238	2.5
38	Comp 20	50	1834	-	65	65	60	194	5,970	-	148	29	98	166	2.6
43	Comp 21	50	1837	-	82	65	60	525	6,400	-	146	64	200	146	2.2
48	Comp 22	50	1830	-	56	65	60	667	11,910	-	151	4.3	12	216	3.9
51	Comp 23	50	1834	-	61	65	60	581	9,520	-	155	45.3	152	146	2.4
					Experimento Promedio				16,373		151	12.11	36.25	222.63	2.55
		-			Comparativo Promedio				8,450		150	35.65	115.50	168.50	2.78

Tabla 5

Resumen Agregado de Todos los Valores del Copolímero

5

	Productividad g polímero/ g catalizador*hora	C2 (wt%)	Tm [deg C]	MFR 2.16 [g/10']	MFR 5 [g/10']	Mw [kg/mol]	Mw/Mn
Experimento Promedio	3,007				21	532	3
Comparativo Promedio	2,960			4,289	3,761	305	3

Tabla 6

Relación de Propileno/Etileno, Sin hidrógeno

10

Serie de Prueba	Catalizador de	H2 (mg)	C3 (s)	C2 (g)	Catalizador (mg)	Temp. Polim. (°C)	Tiempo Polim. (min)	Rendimiento (g)	Productividad g polímero / catalizador* hora	C2 (wt%)	Tm (deg C)	MFR 2.16 [g/10']	MFR 5 [g/10']	Mw (kg/mol)	Mw/Mn
4	Ej 13	-	1192	25	30	60	60	183	6,100	1.3	140	0.2	0.9	582	2.7
52	Comp 23	-	1200	25	50	60	60	140	2,800	1.5	142	0.4	1.62	461	2.8

Tabla 7
Relación de Propileno/Etileno - 31.5, Sin hidrógeno

Serie de Prueba	Catalizador de	H2 [mg]	C3 [g]	C2 [g]	Catalizador [mg]	Temp. Polim. [°C]	Tiempo Polim. [min]	Rendimiento [g]	Productividad [g polímero / catalizador*hora]	C2 [wt%]	Tm [deg C]	MFR 2.16 [g/10']	MFR 5 [g/10']	Mw [kg/mol]	Mw/Mn
5	Ej 13	-	1182	38	30	60	60	135	4,500	1.7	137	0.3	1.2	544	2.5
16	Ej 14	-	1185	38	60	60	60	73	1,220	1.5	141	<0.1	<0.1	1240	3.6
53	Comp 23	-	1200	38	50	60	60	130	2,600	2.2	140	0.3	1.4	488	2.7

Tabla 8
Relación de Propileno/Etileno ~ 15.8, Sin hidrógeno

Serie de Prueba	Catalizador de	H2 [mg]	C3 [g]	C2 [g]	Catalizador [mg]	Temp. Polim. [°C]	Tiempo Polim. [min]	Rendimiento [g]	Productividad [g polímero / catalizador*hora]	C2 [wt%]	Tm [deg C]	MFR 2.16 [g/10']	MFR 5 [g/10']	Mw [kg/mol]	Mw/Mn
7	Ej 13	-	1185	75	30	60	60	108	3,600	3.8	123	0.8	3	413	2.6
17	Ej 14	-	1174	75	60	60	60	75	1,250	3.4	126	<0.1	<0.1	1176	3.6
54	Comp 23	-	1184	75	50	60	60	160	3,200	3.8	125	0.25	0.8	532	2.8

Tabla 9
Relación de Propileno/Etileno ~ 10.1 , Sin hidrógeno

Serie de Prueba	Catalizador de	H2 [mg]	C3 [g]	C2 [g]	Catalizador [mg]	Temp. Polim. [°C]	Tiempo Polim. [min]	Rendimiento [g]	Productividad [g polímero / g catalizador*hora]	C2 [wt%]	Tm [deg C]	MFR 2.16 [g/10']	MFR 5 [g/10']	Mw [kg/mol]	Mw/Mn
8	Ej 13	-	1115	110	30	60	60	98	3,300	5.7	111	0.6	2.5	454	2.9
18	Ej 14	-	1099	110	60	60	60	65	1,080	5	114	<0.1	<0.1	1226	4.2
55	Comp 23	-	1815	110	50	60	60	162	3,240	5.9	108	<0.1	<0.1	725	2.8

Tabla 10
Relación de Propileno/Etileno ~5, Sin hidrógeno

Serie de Prueba	Catalizador de	H2 [mg]	C3 [g]	C2 [g]	Catalizador [mg]	Temp. Polim. [°C]	Tiempo Polim. [min]	Rendimiento [g]	Productividad [g polímero / g catalizador*hora]	C2 [wt%]	Tm [deg C]	MFR 2.16 [g/10']	MFR 5 [g/10']	Mw [kg/mol]	Mw/Mn
11	Ej 13	-	55	100	50	60	60			39.7	amorfo	6.9	21	280	2.7
34	Ej 19	-	55	100	50	60	60				amorfo				
44	Comp 21	-	55	100	50	60	60		material ceroso	32.5	amorfo	>10000	>10000	<20	

Tabla 11
Relación de Propileno/Etileno ~ 44, Sin hidrógeno

Serie de Prueba	Catalizador de	H2 [mg]	C3 [g]	C2 [g]	Catalizador [mg]	Temp. Polim. [°C]	Tiempo Polim. [min]	Rendimiento [g]	Productividad [g polímero / g catalizador*hora]	C2 [wt%]	Tm [deg C]	MFR 2.16 [g/10']	MFR 5 [g/10']	Mw [kg/mol]	Mw/Mn
12	Ej 13	-	55	125	50	60	60			49.1	amorfo	11.5	35	188	2.8
35	Ej 19	-	55	125	50	60	60								
40	Comp 20	-	55	125	50	60	60		material ceroso						
45	Comp 21	-	55	125	50	60	60		material ceroso						

Tabla 12
Relación de Propileno/Etileno ~38, Sin hidrógeno

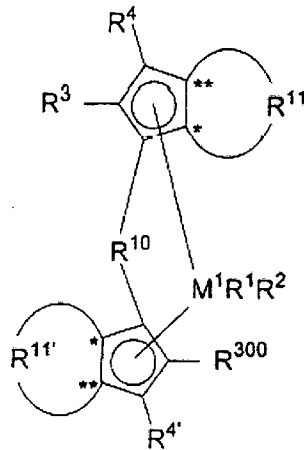
Serie de Prueba	Catalizador de	H2 [mg]	C3 [g]	C2 [g]	Catalizador [mg]	Temp. Polim. [°C]	Tiempo Polim. [min]	Rendimiento [g]	Productividad [g polímero / g catalizador*hora]	C2 [wt%]	Tm [deg C]	MFR 2.16 [g/10']	MFR 5 [g/10']	Mw [kg/mol]	Mw/Mn
13	Ej 13	-	55	142	50	60	60			56	amorfo	16.7	51.5	166	2.6
19	Ej 14	-	55	142	50	60	60			53.5	amorfo	6.9	22	281	3.5
22	Ej 15	-	55	142	50	60	60			53.8	amorfo	18	56	164	2.8
25	Ej 16	-	55	142	50	60	60			55.8	amorfo	16	52	172	2.6
28	Ej 17	-	55	142	50	60	60			57.1	amorfo	0.5	1.7	440	2.7
31	Ej 18	-	55	142	50	60	60			56		<0.1	0.2	760	2.7
36	Ej 19	-	55	142	50	60	60			54.7	amorfo	16.5	51	172	2.9
58	Ej 24	-	55	142	25	60	60			54	amorfo	<0.1	0.2	790	2.4
41	Comp 20	-	55	142	50	60	60		material ceroso	53.7	amorfo	>10000	>10000	<20	
46	Comp 21	-	55	142	50	60	60		material ceroso	45.7	amorfo	>10000	>10000	<20	
49	Comp 22	-	55	142	50	60	60			49.5	amorfo	25.4	81	170	3.3
Experimento Promedio Comparativo Promedio												9.35	29.33	368.13	2.78
												6673.13	6693.67	70	3.3

Aunque la anterior descripción contiene muchos detalles estos detalles no se deben interpretar como limitaciones de la invención, sino simplemente como ejemplificaciones de las modalidades de la misma. Aquellos expertos en la técnica
5 preverán muchas otras modalidades dentro del alcance y el espíritu de la invención como se define en las reivindicaciones que se adjuntan

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

- 5 1. Un metalloceno puenteado que tiene la Fórmula general 1 adelante,



(Fórmula 1)

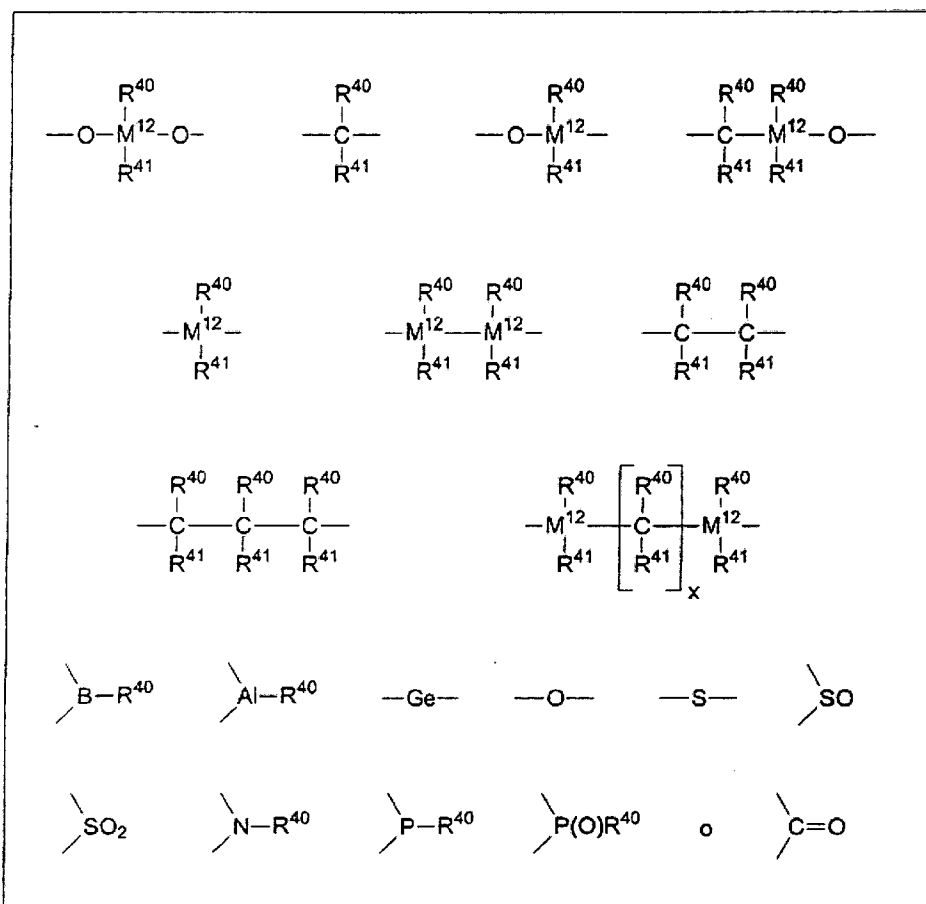
- 10 donde M^1 es un metal del Grupo IVb de la Tabla Periódica de los Elementos,

- 15 R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de halógeno, o un grupo NR_2 , donde R es un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a

aproximadamente 14 átomos de carbono y R^1 y R^2 pueden formar uno o más sistemas de anillo,

R^4 y $R^{4'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado opcionalmente que contiene uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br,

R^{10} es un grupo puenteado en donde R^{10} se selecciona de:



donde

R^{40} y R^{41} , aun cuando llevan el mismo índice, pueden ser idénticos o diferentes y pueden contener opcionalmente heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, Cl y Br, y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, un grupo arilsililo, o un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono o en donde R^{40} y R^{41} junto con los átomos que los conectan pueden formar uno o más sistemas cíclicos,

20

x es un entero de 1 a 18,

M^{12} es silicio, germanio o estaño, y

25

R^{10} puede ligar opcionalmente dos unidades de la fórmula 1 a otra,

R^{11} y $R^{11'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo C_2-C_{40} divalente que junto con el anillo ciclopentadienilo forma un sistema de anillo saturado o insaturado que tiene un tamaño de anillo de 5 a 7 átomos, donde R^{11} y $R^{11'}$ opcionalmente contienen los heteroátomos Si, Ge, N, P, O o S dentro del sistema de anillo fusionado en el anillo ciclopentadienilo,

R^{300} es un grupo $-CH_2-CR^{301}R^{302}R^{303}$ o un grupo $-CH=CR^{302}R^{303}$, donde R^{301} , R^{302} y R^{303} son idénticos o diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo y/o R^{301} , R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y R^{301} , R^{302} , R^{303} son cada uno un átomo de hidrógeno, o un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado seleccionado de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo, en donde los grupos opcionalmente contienen uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si,

B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, con la condición que R^{302} y R^{303} no son ambos un átomo de hidrógeno.

R^3 tiene el significado de R^{300} o R^3 es un átomo de
 5 hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o
 ramificado que opcionalmente puede contener uno o más
 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si,
 B, Al, O, S, N, P, F, Cl o Br y/o en donde R^3 es un
 grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de
 10 carbono, un grupo alquilalqueno de 3 a aproximadamente
 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a
 aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo
 alquilarilalqueno de 9 a aproximadamente 40 átomos de
 carbono, con la condición que R^3 no es cíclico o
 15 ramificado en la posición α .

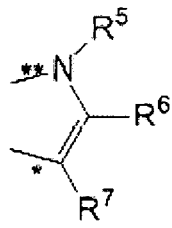
2. El metaloceno de la reivindicación 1 en donde R^1 y R^2 son
 idénticos o diferentes y son un grupo alquilo de 1 a
 aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de
 20 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo
 ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un
 átomo de halógeno, o R^1 y R^2 juntos pueden formar uno o
 más sistemas de anillo, y M^1 es zirconio o hafnio.
- 25 3. El metaloceno de la reivindicación 1 en donde R^1 y R^2 son
 idénticos o diferentes y son metilo, cloro o fenolato.

4. El metalloceno de la reivindicación 1 en donde R^4 y/o $R^{4'}$ son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, o un grupo arilsililo.
5. El metalloceno de la reivindicación 1 en donde R^4 y/o $R^{4'}$ son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, o un grupo arilsililo.
6. El metalloceno de la reivindicación 1 en donde R^4 y $R^{4'}$ son ambos hidrógeno.
7. El metalloceno de la reivindicación 1 en donde R^{10} es $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R^{40}R^{41}C=$ o $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, donde R^{40}

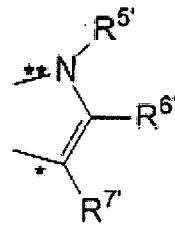
y R^{41} son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 14 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 14 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, o un grupo arilsililo.

- 10 8. El metaloceno de la reivindicación 1 en donde la unidad puenteada R^{10} es $R^{40}R^{41}Si=$ o $R^{40}R^{41}Ge=$, donde R^{40} y R^{41} son idénticos o diferentes y son metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo, ciclohexilo, fenilo, naftilo, bencilo, trimetilsililo o 3,3,3-trifluoropropilo.

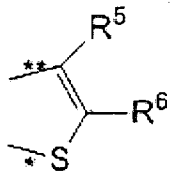
- 20 9. El metaloceno de la reivindicación 1 en donde los grupos R^{11} y $R^{11'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo divalente seleccionado de aquellos dados en las Fórmulas 1α , β , γ , δ , ϕ , y ν y las Fórmulas $1\alpha'$, β' , γ' , δ' , ϕ' , y ν' , respectivamente, en donde los asteriscos "*" y "***" en la Fórmula 1 y las Fórmulas $1\alpha-\nu$ y $1\alpha'-\nu'$, respectivamente, denotan los enlaces químicos que unen R^{11} y $R^{11'}$ a los anillos ciclopentadienilo
- 25



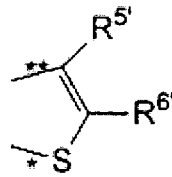
Fórmula 1a



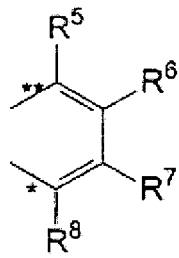
Fórmula 1a'



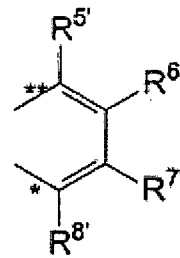
Fórmula 1b



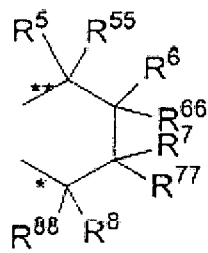
Fórmula 1b'



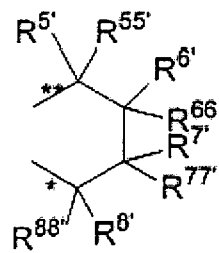
Fórmula 1c



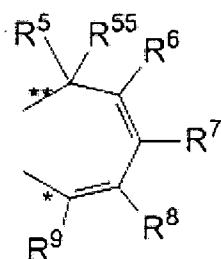
Fórmula 1c'



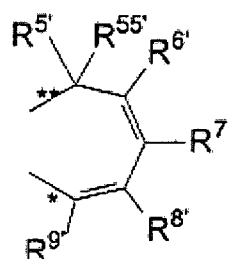
Fórmula 1d



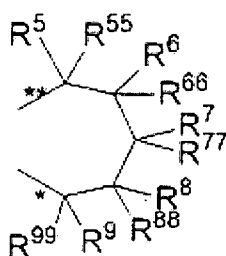
Fórmula 1d'



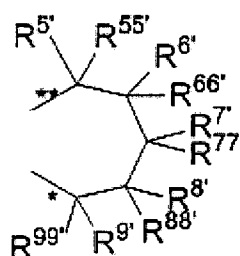
Fórmula 1φ



Fórmula 1φ'



Fórmula 1v



Fórmula 1v'

en donde R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , y R^9 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$,
 $R^{8'}$ y $R^{9'}$ así como también R^{55} , R^{66} , R^{77} , R^{88} y R^{99} y también
 5 $R^{55'}$, $R^{66'}$, $R^{77'}$, $R^{88'}$ y $R^{99'}$ son idénticos o diferentes y
 son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo
 hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con o sin
 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si,
 B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, y en donde dichos R^5 , R^6 ,
 10 R^7 , R^8 , R^9 , $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$, $R^{9'}$, R^{55} , R^{66} , R^{77} , R^{88} , R^{99} ,
 $R^{55'}$, $R^{66'}$, $R^{77'}$, $R^{88'}$ y $R^{99'}$ se seleccionan individualmente
 de un grupo alquilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de
 carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20
 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente
 15 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a
 aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo
 alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono,
 o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40

átomos de carbono o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo, o en donde dos radicales adyacentes R^5 , R^6 o $R^{5'}$, $R^{6'}$ o R^6 , R^7 o $R^{6'}$, $R^{7'}$ o R^7 , R^8 o $R^{7'}$, $R^{8'}$ o R^8 , R^9 o $R^{8'}$, $R^{9'}$ así como también R^{55} , R^{66} o $R^{55'}$, $R^{66'}$ o R^{66} , R^{77} o $R^{66'}$, $R^{77'}$ o R^{77} , R^{88} o $R^{77'}$, $R^{88'}$ o R^{88} , R^{99} o $R^{88'}$, $R^{99'}$ en cada caso pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo saturado o insaturado.

10 10. El metalloceno de la reivindicación 9 en donde R^{11} y $R^{11'}$ son idénticos o diferentes y R^{11} es un grupo divalente de acuerdo con Fórmula 1 γ y $R^{11'}$ se selecciona de los grupos divalentes en las Fórmulas 1 α' , β' , y γ' , o R^{11} y $R^{11'}$ son idénticos o diferentes y son grupos divalentes de acuerdo con Fórmula 1 α y 1 α' o Fórmula 1 β y 1 β' o Fórmula 1 γ y 1 γ' o Fórmula 1 δ y 1 δ' o Fórmula 1 ϕ y 1 ϕ' o Fórmula 1 ν y 1 ν' , respectivamente.

20 11. El metalloceno de la reivindicación 9 en donde R^{55} , R^{66} , R^{77} , R^{88} y R^{99} y también $R^{55'}$, $R^{66'}$, $R^{77'}$, $R^{88'}$ y $R^{99'}$ son cada uno un átomo de hidrógeno y R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ y $R^{9'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono y los grupos pueden contener uno o más heteroátomos seleccionados del grupo

que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, o en donde los dos radicales adyacentes R^5/R^6 y $R^{5'}/R^{6'}$ forman un sistema de anillo de hidrocarburo, o R^5 y $R^{5'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono.

12. El metalloceno de la reivindicación 9 en donde R^{55} , R^{66} , R^{77} , R^{88} y R^{99} y $R^{55'}$, $R^{66'}$, $R^{77'}$, $R^{88'}$ y $R^{99'}$ son cada uno un átomo de hidrógeno y R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 y $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ y R^9 son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o en donde los dos radicales adyacentes R^5 , R^6 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$ juntos forman un sistema de anillo, o R^5 y $R^{5'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono.

13. El metalloceno de la reivindicación 1 en donde R^{300} es un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{301} , R^{302} y R^{303} son idénticos o diferentes, en donde R^{301} , R^{302} , R^{303} son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede opcionalmente ser halogenado, o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, o R^{301} , R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un

sistema de anillo, con la condición que R^{302} y R^{303} no son un átomo de hidrógeno.

14. El metalloceno de la reivindicación 13 en donde R^{301} , R^{302} ,
 5 R^{303} cada uno se selecciona individualmente de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente
 10 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos
 15 de carbono.

15. El metalloceno de la reivindicación 1 en donde R^{300} es un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{301} es un átomo de hidrógeno y donde R^{302} y R^{303} son idénticos o diferentes y
 20 R^{302} y R^{303} son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede opcionalmente ser halogenado, o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, con la condición que R^{300} contiene más de 6 átomos de carbono.

25

16. El metalloceno de la reivindicación 15, en donde R^{302} y/o R^{303} cada uno se selecciona individualmente de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un

grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

10

17. El metalloceno de la reivindicación 1, en donde R^{300} es un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{301} y R^{302} y R^{303} son idénticos o diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y/o R^{301} , R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y R^{301} , R^{302} , R^{303} son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición que R^{300} contiene más de 6 átomos de carbono.

15

20

25

18. El metaloceno de la reivindicación 1 en donde R^3 tiene el significado de R^{300} o R^3 es un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición que R^3 no es cíclico o ramificado en la posición α .
19. El metaloceno de la reivindicación 18 en donde R^3 es un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono o un grupo alquilarilalquenilo de 9 a aproximadamente 20 átomos de carbono.
20. El metaloceno de la reivindicación 1 en donde R^3 y R^{300} son idénticos o R^3 es un grupo metilo o un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 7 a aproximadamente 10 átomos de carbono que puede opcionalmente ser halogenado, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo alquilalquenilo de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono, con la condición que R^3 no es cíclico o ramificado en la posición α .
21. El metaloceno de la reivindicación 1 en donde R^3 y R^{300} son idénticos y son un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{301} , R^{302} y R^{303} son idénticos o diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y/o R^{301} , R^{302}

y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado, dicho grupo hidrocarburo se selecciona de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición que R^{302} y R^{303} no son un átomo de hidrógeno.

22. El metaloceno de la reivindicación 1 en donde R^3 y R^{300} son idénticos y son un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{303} es un átomo de hidrógeno y donde R^{301} y R^{302} son idénticos o diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede opcionalmente ser halogenado, dicho grupo hidrocarburo se selecciona de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono,

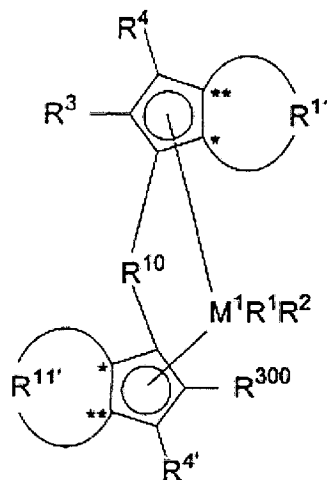
un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición
 5 que R^3 y R^{300} contienen más de 6 átomos de carbono.

23. El metaloceno de la reivindicación 1 en donde R^3 y R^{300} son idénticos y son un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{303} y R^{301} y R^{302} son idénticos o diferentes y/o R^{302} y R^{303}
 10 juntos pueden formar un sistema de anillo, y son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado y se selecciona de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20
 15 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición
 20 que R^3 y R^{300} contienen más de 6 átomos de carbono.

24. El metaloceno de la reivindicación 1 en donde R^3 y R^{300}
 25 son idénticos y son un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{303} y R^{301} y R^{302} son idénticos o diferentes y/o R^{301} , R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o

ramificado que puede ser halogenado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición que R^3 y R^{300} contienen más de 6 átomos de carbono.

25. Un proceso para la polimerización de olefinas que comprende poner en contacto una o más olefinas cada una tiene de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono bajo condiciones de reacción de polimerización de olefinas con un sistema catalizador que incluye un componente de metalloceno puenteado que tiene la fórmula 1



(Fórmula 1)

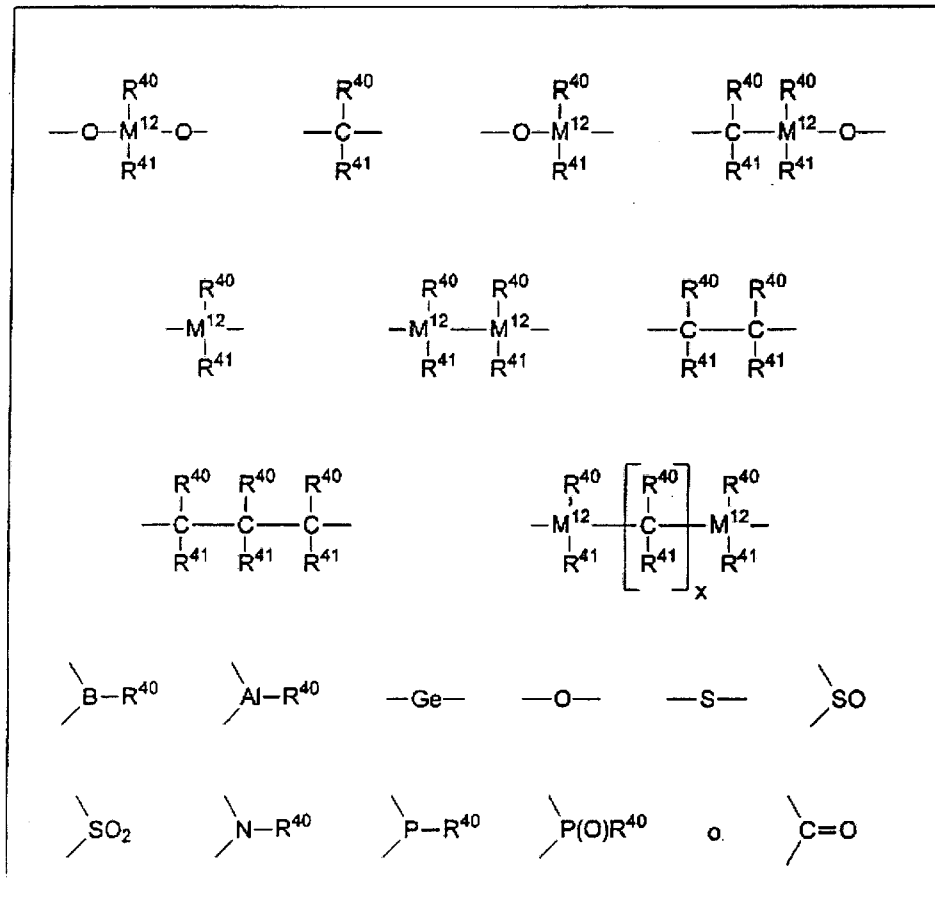
donde M^1 es un metal del Grupo IVb de la Tabla Periódica de los Elementos,

5 R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo OH, un átomo de halógeno, o un grupo N_2^{32} , donde R^{32} es un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono y R^1 y R^2 pueden formar uno o más sistemas de anillo,

20 R^4 y $R^{4'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado opcionalmente que contiene uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br,

R^{10} es un grupo puenteado en donde R^{10} se selecciona de:

25



donde

5 R^{40} y R^{41} , aun cuando llevan el mismo índice, pueden
 ser idénticos o diferentes y pueden contener
 opcionalmente heteroátomos seleccionados del grupo que
 consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, Cl y Br, y son cada
 uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de
 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, un grupo arilo
 10 de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo
 fluoroalquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de
 carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10
 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a
 aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo
 15 de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo

arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono,
 un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de
 carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no
 sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, un grupo
 5 arilsililo, o un grupo arilalquenilo de 8 a
 aproximadamente 40 átomos de carbono o en donde R^{40} y R^{41}
 junto con los átomos que los conectan pueden formar uno
 o más sistemas cíclicos,

10 x es un entero de 1 a 18,

M^{12} es silicio, germanio o estaño, y

15 R^{10} puede ligar opcionalmente dos unidades de la
 fórmula 1 a otra,

20 R^{11} y $R^{11'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno
 un grupo C_2-C_{40} divalente que junto con el anillo
 ciclopentadienilo forma un sistema de anillo saturado o
 insaturado que tiene un tamaño de anillo de 5 a 7
 átomos, donde R^{11} y $R^{11'}$ opcionalmente contienen los
 heteroátomos Si, Ge, N, P, O o S dentro del sistema de
 anillo fusionado en el anillo ciclopentadienilo,

25 R^{300} es un grupo $-CH_2-CR^{301}R^{302}R^{303}$ o un grupo $-$
 $CH=CR^{302}R^{303}$, donde R^{301} , R^{302} y R^{303} son idénticos o
 diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema
 de anillo y/o R^{301} , R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un

sistema de anillo, y R^{301} , R^{302} , R^{303} son cada uno un átomo de hidrógeno, o un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado seleccionado de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo o un grupo arilsililo, en donde los grupos opcionalmente contienen uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, con la condición que R^{302} y R^{303} no son ambos un átomo de hidrógeno.

R^3 tiene el significado de R^{300} o R^3 es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que opcionalmente puede contener uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, y/o en donde R^3 es un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenilo de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o un grupo

alquilarilalquenilo de 9 a aproximadamente 40 átomos de carbono, con la condición que R^3 no es cíclico o ramificado en la posición α .

5 26. El proceso de la reivindicación 25 en donde R^1 y R^2 son
idénticos o diferentes y son un grupo alquilo de 1 a
aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de
1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo
10 ariloxi de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un
átomo de halógeno, o R^1 y R^2 juntos pueden formar uno o
más sistemas de anillo, y M^1 es zirconio o hafnio.

27. El proceso de la reivindicación 25 en donde R^1 y R^2 son
idénticos o diferentes y son metilo, cloro o fenolato.

15

28. El proceso de la reivindicación 25 en donde R^4 y/o $R^{4'}$
son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 20
átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a 20 átomos
de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono,
20 un grupo arilalquilo de 7 a 40 átomos de carbono, un
grupo alquilarilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de
carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente
40 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o
no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, o un grupo
25 arilsililo.

29. El proceso de la reivindicación 25 en donde R^4 y/o $R^{4'}$
son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a

aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenoilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquenoilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, o un grupo arilsililo.

10

30. El proceso de la reivindicación 25 en donde R^4 y $R^{4'}$ son ambos hidrógeno.

15

31. El proceso de la reivindicación 25 en donde R^{10} es $R^{40}R^{41}Si=$, $R^{40}R^{41}Ge=$, $R^{40}R^{41}C=$ o $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$, donde R^{40} y R^{41} son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 14 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 14 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo, o un grupo arilsililo.

20

25

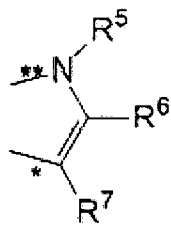
32. El proceso de la reivindicación 25 en donde la unidad puenteada R^{10} es $R^{40}R^{41}Si=$ o $R^{40}R^{41}Ge=$, donde R^{40} y R^{41} son idénticos o diferentes y son metilo, etilo, propilo,

butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclopentadienilo, ciclohexilo, fenilo, naftilo, bencilo, trimetilsililo o 3,3,3-trifluoropropilo.

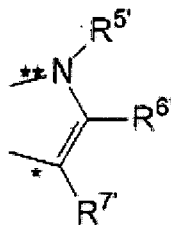
5

33. El proceso de la reivindicación 25 en donde los grupos R^{11} y $R^{11'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo divalente seleccionado de aquellos dados en las Fórmulas 1a, β , γ , δ , ϕ , y ν y las Fórmulas 1a', β' , γ' , δ' , ϕ' , y ν' , respectivamente, en donde los asteriscos "*" y "***" en la Fórmula 1 y las Fórmulas 1a- ν y 1a'- ν' , respectivamente, denotan los enlaces químicos que unen R^{11} y $R^{11'}$ a los anillos ciclopentadienilo

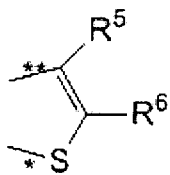
10



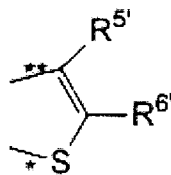
Fórmula 1a



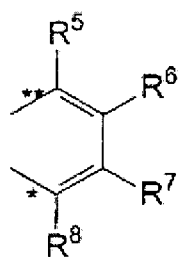
Fórmula 1a'



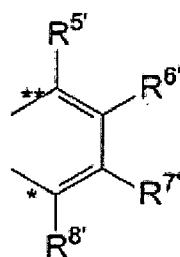
Fórmula 1β



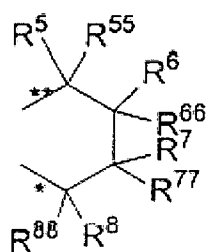
Fórmula 1β'



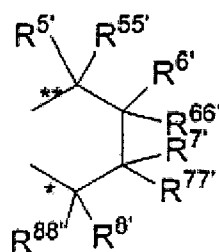
Fórmula 1γ



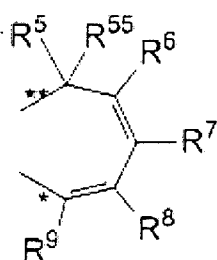
Fórmula 1γ'



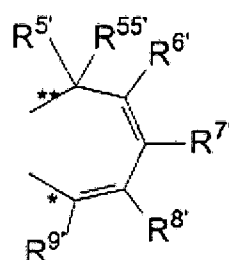
Fórmula 1δ



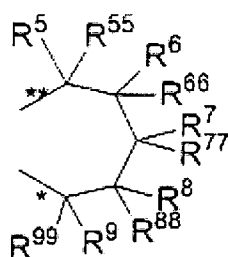
Fórmula 1δ'



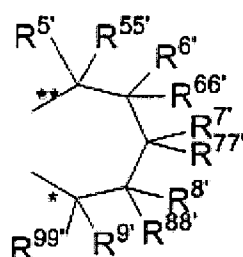
Fórmula 1φ



Fórmula 1φ'



Fórmula 1v



Fórmula 1v'

5 en donde R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , y R^9 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ y $R^{9'}$ así como también R^{55} , R^{66} , R^{77} , R^{88} y R^{99} y también $R^{55'}$, $R^{66'}$, $R^{77'}$, $R^{88'}$ y $R^{99'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado con o sin heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si,

- B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, y en donde dicho R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$, $R^{9'}$, R^{55} , R^{66} , R^{77} , R^{88} , R^{99} , $R^{55'}$, $R^{66'}$, $R^{77'}$, $R^{88'}$ y $R^{99'}$ se seleccionan individualmente de un grupo alquilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo y un grupo arilsililo, o en donde dos radicales adyacentes R^5 , R^6 o $R^{5'}$, $R^{6'}$ o R^6 , R^7 o $R^{6'}$, $R^{7'}$ o R^7 , R^8 o $R^{7'}$, $R^{8'}$ o R^8 , R^9 o $R^{8'}$, $R^{9'}$ así como también R^{55} , R^{66} o $R^{55'}$, $R^{66'}$ o R^{66} , R^{77} o $R^{66'}$, $R^{77'}$ o R^{77} , R^{88} o $R^{77'}$, $R^{88'}$ o R^{88} , R^{99} o $R^{88'}$, $R^{99'}$ en cada caso pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo saturado o insaturado.
34. El proceso de la reivindicación 33 en donde R^{11} y $R^{11'}$ son idénticos o diferentes y R^{11} es un grupo divalente de acuerdo con Fórmula 1 γ y $R^{11'}$ se selecciona de los grupos divalentes en las Fórmulas 1 α' , β' , y γ' , o R^{11} y $R^{11'}$ son idénticos o diferentes y son grupos divalentes de acuerdo con Fórmula 1 α y 1 α' o Fórmula 1 β y 1 β' o Fórmula 1 γ y 1 γ' o Fórmula 1 δ y 1 δ' o Fórmula 1 ϕ y 1 ϕ' o Fórmula 1 ν y 1 ν' , respectivamente.

35. El proceso de la reivindicación 33 en donde R^{55} , R^{66} , R^{77} , R^{88} y R^{99} y también $R^{55'}$, $R^{66'}$, $R^{77'}$, $R^{88'}$ y $R^{99'}$ son cada uno un átomo de hidrógeno y R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ y $R^{9'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono y los grupos pueden contener uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, o en donde los dos radicales adyacentes R^5/R^6 y $R^{5'}/R^{6'}$ forman un sistema de anillo de hidrocarburo, o R^5 y $R^{5'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono.
36. El proceso de la reivindicación 33 en donde R^{55} , R^{66} , R^{77} , R^{88} y R^{99} y $R^{55'}$, $R^{66'}$, $R^{77'}$, $R^{88'}$ y $R^{99'}$ son cada uno un átomo de hidrógeno y R^5 , R^6 , R^7 , R^8 y R^9 y $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ y $R^{9'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, o en donde los dos radicales adyacentes R^5 , R^6 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$ juntos forman un sistema de anillo, o R^5 y $R^{5'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo

arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono.

37. El proceso de la reivindicación 25 en donde R^{300} es un grupo $-CH_2-CR^{301}R^{302}R^{303}$, donde R^{301} , R^{302} y R^{303} son idénticos o diferentes, en donde R^{301} , R^{302} , R^{303} son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede opcionalmente ser halogenado, o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, o R^{301} , R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, con la condición que R^{302} y R^{303} no son un átomo de hidrógeno

38. El proceso de la reivindicación 37 en donde R^{301} , R^{302} , R^{303} cada uno se selecciona individualmente de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono.

39. El proceso de la reivindicación 25 en donde R^{300} es un grupo $-CH_2-CR^{301}R^{302}R^{303}$, donde R^{301} es un átomo de

hidrógeno y donde R^{302} y R^{303} son idénticos o diferentes y R^{302} y R^{303} son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede opcionalmente ser halogenado, o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, con la condición que R^{300} contiene más de 6 átomos de carbono.

40. El proceso de la reivindicación 39, en donde R^{302} y/o R^{303} cada uno se selecciona individualmente de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

41. El proceso de la reivindicación 25, en donde R^{300} es un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{301} y R^{302} y R^{303} son idénticos o diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y/o R^{301} , R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y R^{301} , R^{302} , R^{303} son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, que puede opcionalmente ser halogenado, y que se selecciona de un grupo alquilo de 1 a

aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenoilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquenoilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición que R^{300} contiene más de 6 átomos de carbono.

42. El proceso de la reivindicación 25 en donde R^3 tiene el significado de R^{300} o R^3 es un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición que R^3 no es cíclico o ramificado en la posición α .

43. El proceso de la reivindicación 42 en donde R^3 es un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilalquenoilo de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono o un grupo alquilarilalquenoilo de 9 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

25

44. El proceso de la reivindicación 25 en donde R^3 y R^{300} son idénticos o R^3 es un grupo metilo o un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado de 7 a

aproximadamente 10 átomos de carbono que puede
 opcionalmente ser halogenado, un grupo alquilarilo de 7
 a aproximadamente 10 átomos de carbono o un grupo
 alquilalqueno de 3 a aproximadamente 10 átomos de
 5 carbono, con la condición que R^3 no es cíclico o
 ramificado en la posición α .

45. El proceso de la reivindicación 25 en donde R^3 y R^{300} son
 idénticos y son un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{301} , R^{302}
 10 y R^{303} son idénticos o diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos
 pueden formar un sistema de anillo, y/o R^{301} , R^{302} y R^{303}
 juntos pueden formar un sistema de anillo, y son cada
 uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal,
 cíclico o ramificado que puede ser halogenado, dicho
 15 grupo hidrocarburo se selecciona de un grupo alquilo de
 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo
 alqueno de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono,
 un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de
 carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40
 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a
 aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo
 arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de
 carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10
 átomos de carbono y un grupo ariloxi de 6 a
 25 aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición
 que R^{302} y R^{303} no son un átomo de hidrógeno.

46. El proceso de la reivindicación 25 en donde R^3 y R^{300} son idénticos y son un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{303} es un átomo de hidrógeno y donde R^{301} y R^{302} son idénticos o diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede opcionalmente ser halogenado, dicho grupo hidrocarburo se selecciona de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición que R^3 y R^{300} contienen más de 6 átomos de carbono.
47. El proceso de la reivindicación 25, en donde R^3 y R^{300} son idénticos y son un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{303} y R^{301} y R^{302} son idénticos o diferentes y/o R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado, por ejemplo un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20

átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición que R^3 y R^{300} contienen más de 6 átomos de carbono.

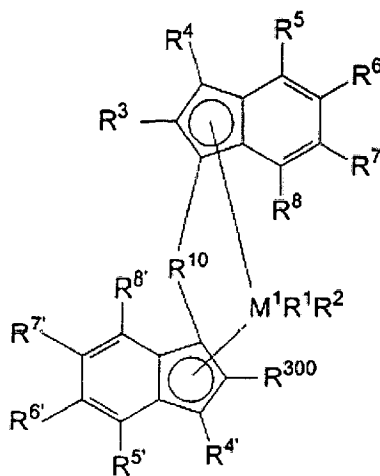
48. El proceso de la reivindicación 25 en donde R^3 y R^{300} son idénticos y son un grupo $-\text{CH}_2-\text{CR}^{301}\text{R}^{302}\text{R}^{303}$, donde R^{303} y R^{301} y R^{302} son idénticos o diferentes y/o R^{301} , R^{302} y R^{303} juntos pueden formar un sistema de anillo, y son cada uno un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado que puede ser halogenado, y que se selecciona de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y un grupo ariloxi de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, con la condición que R^3 y R^{300} contienen más de 6 átomos de carbono.

49. El proceso de la reivindicación 25 en donde las olefinas incluyen propileno y/o etileno.

50. El proceso de la reivindicación 25 en donde las olefinas incluyen por lo menos una olefina que tiene la fórmula $R^m-CH=CH-R^n$ en donde R^m y R^n pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno individualmente un átomo de hidrógeno o un radical que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o R^m y R^n juntos pueden formar uno o más anillos.

51. El proceso de la reivindicación 25 en donde las olefinas incluyen uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4- metil-1-penteno o 1-octeno, estireno, 1,3 - butadieno, 1,4-hexadieno, vinilnorbomeno, norbornadieno, etilnorbornadieno, norbomeno, tetraciclododeceno y metilnorborneno.

52. Un metalloceno puenteado que tiene la fórmula general 1a adelante,



Fórmula 1a

Donde M^1 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , $R^{4'}$, R^{10} y R^{300} tienen el significado establecido en la reivindicación 1.

53. El metalloceno de la reivindicación 52, en donde R^5 , R^6 , R^7 y R^8 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado seleccionado de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalquenilo de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo y un grupo arilsililo.

54. El metalloceno de la reivindicación 53, en donde los grupos hidrocarburo lineales, cíclicos o ramificados contienen uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, y/o dos radicales adyacentes R^5 , R^6 o R^6 , R^7 o R^7 , R^8 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$ o $R^{6'}$, $R^{7'}$ o $R^{7'}$, $R^{8'}$ en cada caso pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo.

55. El metalloceno de la reivindicación 52, en donde R^5 , R^6 , R^7 y R^8 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o

diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono y donde los dos radicales adyacentes R^5 , R^6 y también $R^{5'}$, $R^{6'}$ pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo saturado o insaturado.

- 10 56. El metaloceno de la reivindicación 52, en donde R^6 , R^7 , R^8 y también $R^{6'}$, $R^{7'}$ y $R^{8'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado seleccionado de un grupo alquilo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo alqueno de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a aproximadamente 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilarilo de 7 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo arilalqueno de 8 a aproximadamente 40 átomos de carbono, un grupo alquilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquil(aril)sililo y un grupo arilsililo, y/o dos radicales adyacentes R^6 , R^7 o R^7 , R^8 así como también $R^{6'}$, $R^{7'}$ o $R^{7'}$, $R^{8'}$ en cada caso pueden formar un sistema de anillo de hidrocarburo y donde R^5 y $R^{5'}$ son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono que puede contener uno o más

heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br.

57. El metaloceno de la reivindicación 56, en donde los
5 grupos hidrocarburo lineales, cíclicos o ramificados pueden contener uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br.
58. El metaloceno de la reivindicación 52, en donde R⁶, R⁷ y
10 R⁸ y también R^{6'}, R^{7'} y R^{8'} son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilsililo o arilsililo sustituido o no sustituido, un grupo alquilo lineal, cíclico o ramificado de 1 a
15 aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono, que puede contener uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de Si, B, Al, O, S, N, P, F, Cl y Br, y
donde R⁵ y R^{5'} son idénticos o diferentes y son cada uno un grupo arilo sustituido o no sustituido de 6 a
20 aproximadamente 40 átomos de carbono.
59. El metaloceno de la reivindicación 52, en donde R⁶, R⁷ y
R⁸ y también R^{6'}, R^{7'} y R^{8'} son idénticos o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo
25 lineal, cíclico o ramificado de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, o un grupo arilo de 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono y donde R⁵ y R^{5'} son idénticos o diferentes y son cada uno naftilo, 4-

(alquilo C₁-C₁₀)fenilo o 4- (arilo C₆-C₂₀)fenilo tal como 4-metil-fenilo, 4-bifenilo, 4-etil-fenilo, 4-n-propil-fenilo, 4-isopropil-fenilo, 4-terc-butil-fenilo, 4-sec-butil-fenilo, 4-ciclohexil-fenilo, 4- trimetilsilil-fenilo, 4-adamantil-fenilo, 4-(fluoroalquilo C₁-C₁₀)-fenilo, 3-(alquilo C₁-C₁₀)- fenilo, 3-(fluoroalquilo C₁-C₁₀)-fenilo, 3-(arilo C₆-C₂₀)fenilo como 3-bifenilo, 3,5-di-(alquilo C₁-C₁₀)-fenilo tal como 3,5-dimetil-fenilo, 3,5-di-(fluoroalquilo C₁-C₁₀)-fenilo, tal como 3,5-di(trifluorometil)-fenilo o 3,5-(arilo C₆-C₂₀)fenilo como 3,5-terfenilo.

60. El metaloceno de la reivindicación 52 en donde el metaloceno es un compuesto seleccionado del grupo que consiste:

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;

5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;

10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;

15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;

20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;

25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;

5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;

10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;

15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;

20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil] zirconio;

25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;

5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;

10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil]zirconio;

15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;

20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil] zirconio;

25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;

- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- 20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3,5-teifenil)-indenil]zirconio;

5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;

10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;

15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;

20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;

25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;

5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;

10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-trimetilsililmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-(2-metoxi-2-metil-propil)-4-(4-t-butil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-(2,6-dimetil-bencil)-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;

15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-(2,4,6-trimetil-bencil)-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(1-naftil)-indenil] zirconio;

20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;

25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;

- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil] zirconio;
- 5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- 10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-t-butyl-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-sec-butyl-fenil)-indenil] zirconio;
- 15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil] zirconio;
- 20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil] zirconio;
- 25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3-bifenil)-indenil] zirconio;

- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil] zirconio;

5 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3-bifenil)-indenil] zirconio;

10 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil] zirconio;

15 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(1-naftil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(2-naftil)-indenil] zirconio;

20 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-bifenil)-indenil] zirconio;

25 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-bifenil)-indenil] zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil] zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3-bifenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil] zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil] zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-teifenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(1-naftil)-indenil] zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(2-naftil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-bifenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil] zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil] zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3-bifenil)-indenil] zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil] zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(1-naftil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(2-naftil)-indenil] zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-bifenil)-indenil] zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil] zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil] zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil] zirconio;

5 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil] zirconio;

10 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-t-butyl-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-sec-butyl-fenil)-indenil] zirconio;

15 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil] zirconio;

20 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil] zirconio;

25 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3-bifenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil] zirconio;

5 Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (n-propil) silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil] zirconio;

10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(1-naftil)-indenil] zirconio;

15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(2-naftil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;

20 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-bifenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil] zirconio;

25 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil] zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)- fenil)-indenil]zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-t-butilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil] zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(1-naftil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(2-naftil)-indenil] zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-bifenil)-indenil] zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil] zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil] zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil) silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil] zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-di-
- 20 (trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclopentilmetil-4-(3,5-
- 25 terfenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;

5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-bifenil)-indenil] zirconio;

10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;

15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil] zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;

20 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil] zirconio;

25 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconiuradicloruro;
- (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-di- (trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;
- 25

- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-cicloheptilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-t-butyl-fenil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-sec-butyl-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-adamantilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(1-naftil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(2-naftil)-indenil]zirconio;
- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-metil-fenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-bifenil)-indenil]zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-etil-fenil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-indenil]zirconio;

- Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-indenil]zirconio;
- 5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-t-butyl-fenil)-indenil]zirconio;
- 10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-sec-butyl-fenil)-indenil]zirconio;
- 15 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-indenil]zirconio;
- 20 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-indenil]zirconio;
- 25 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3-bifenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-indenil]zirconio;

5 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-indenil]zirconio;

10 Dicloruro de (Metil) (3,3,3-trifluoropropil)silanodiilbis[2-biciclo[2.2.1]heptilmetil-4-(3,5-terfenil)-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(1-naftil)-6-metil- indenil]zirconio;

15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(2-naftil)-6-metil- indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-metil-fenil)-6-metil- indenil]zirconio;

20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-bifenil)-6-metil- indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-etil-fenil)-6-metil- indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-6-metil- indenil]zirconio;

25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-6-metil- indenil] zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-6-metil- indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-6-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-6-metil-indenil] zirconio;

5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-6-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-6-metil-indenil]zirconio;

10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3-bifenil)-6-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-6-metil-indenil]zirconio;

15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-6-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-terfenil)-6-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(1-naftil)-7-metil-indenil]zirconio;

20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(2-naftil)-7-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-metil-fenil)-7-metil-indenil]zirconio;

25 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-bifenil)-7-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-etil-fenil)-7-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-n-propil-fenil)-7-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-i-propil-fenil)-7-metil-indenil]zirconio;

5 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-t-butil-fenil)-7-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-sec-butil-fenil)-7-metil-indenil] zirconio;

10 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-ciclohexil-fenil)-7-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-trimetilsilil-fenil)-7-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(4-adamantil-fenil)-7-metil-indenil]zirconio;

15 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3-bifenil)-7-metil-indenil]zirconio;

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-dimetil-fenil)-7-metil-indenil]zirconio;

20 Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-di-(trifluorometil)-fenil)-7-metil-

indenil]zirconio; y

Dicloruro de Dimetilsilanodiilbis[2-ciclohexilmetil-4-(3,5-terfenil)-7-metil-indenil] zirconio.

25 61. Un proceso para la polimerización de olefinas que comprende poner en contacto una o más olefinas cada una tiene de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono bajo condiciones de reacción de polimerización de olefinas

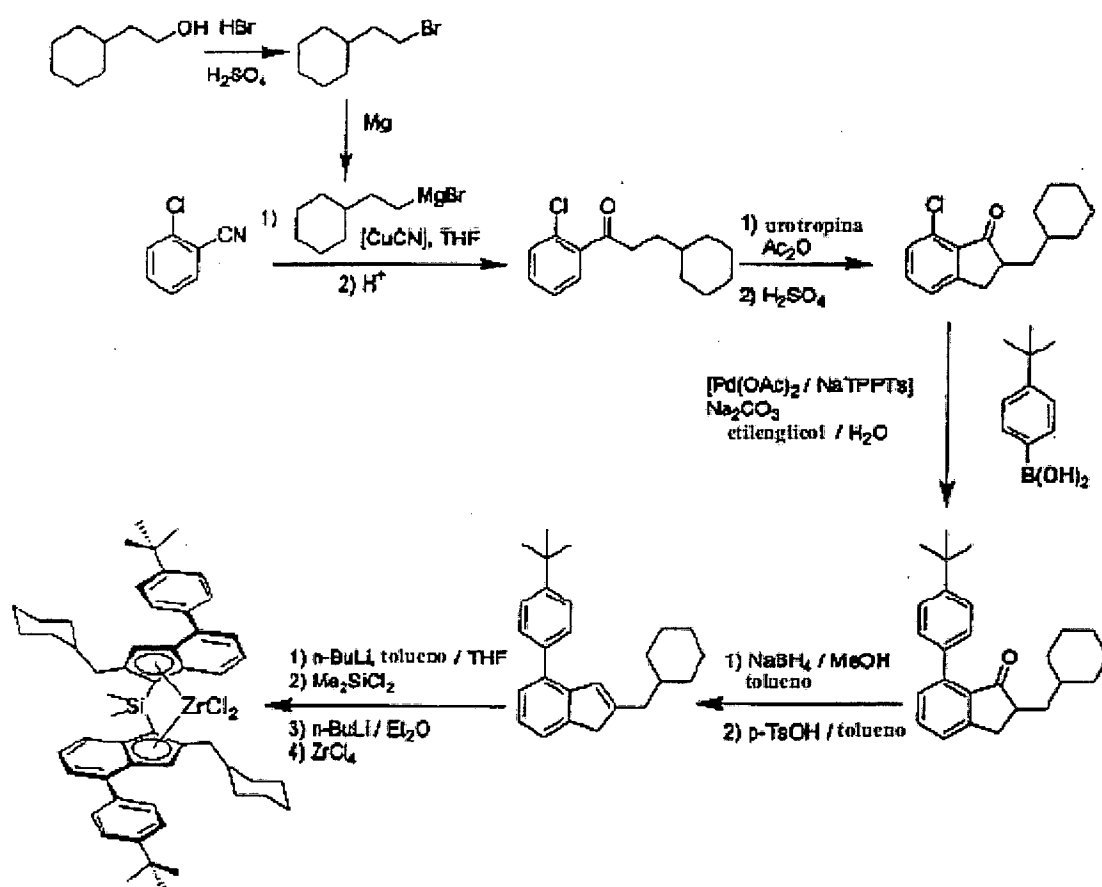
con un sistema catalizador que incluye un componente de metalloceno puenteado de acuerdo con la reivindicación 52.

5 62. El proceso de la reivindicación 61 en donde las olefinas incluyen propileno y/o etileno.

63. El proceso de la reivindicación 61 en donde las olefinas incluyen por lo menos una olefina que tiene la fórmula
10 $R^m-CH=CH-R^n$ en donde R^m y R^n pueden ser idénticos o diferentes y son cada uno individualmente un átomo de hidrógeno o un radical que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o R^m y R^n juntos pueden formar uno o más anillos.

15

64. El proceso de la reivindicación 61 en donde las olefinas incluyen uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil- 1-penteno o 1-octeno, estireno, 1,3 -
20 butadieno, 1,4-hexadieno, vinilnorborneno, norbonadieno, etilnorbornadieno, norborneno, tetraciclododecene y metilnorborneno.

**Fig. 1**

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
30 April 2009 (30.04.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/054832 A1

(51) International Patent Classification:
C08F 4/6592 (2006.01) C08F 210/16 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01)

(DE). SELL, Thorsten [DE/DE]; Falkstrasse 84, 60487 Frankfurt (DE).

(21) International Application Number:
PCT/US2007/022614

(74) Agent: COVELLO, Diane F.; Alix, Yale & Ristas, LLP, 750 Main Street, Suite 1400, Hartford, Connecticut 06103-2721 (US).

(22) International Filing Date: 25 October 2007 (25.10.2007)

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(71) Applicant (for all designated States except US): NOV-OLEN TECHNOLOGY HOLDINGS, C.V. [NL/NL]; Oostduinlaan 25, NL-2596 JJ The Hague (NL).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): DIMESKA, Anita [US/US]; 9759 Creekscape Lane, Apt. 922, Cincinnati, OH 45249 (US). MAIER, Ralph-Dieter [DE/US]; 3534 Michigan Avenue, Cincinnati, OH 45208 (US). PACZKOWSKI, Nicola, Stephanie [DE/—]; Frankenweg 14, 67246 Dirmstein (DE). THORN, Matthew, Grant [US/US]; 4858 Bridge Lane #5, Mason, OH 45040 (US). WINTER, Andreas [DE/DE]; An den Brunnen-gaerten 3, 67271 Neuleiningen (DE). SCHULTE, Joerg [DE/DE]; Konrad-Brosswitz-Strasse 32, 60487 Frankfurt

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

(54) Title: METALLOCENE COMPOUNDS, CATALYSTS COMPRISING THEM, PROCESS FOR PRODUCING AN OLEFIN POLYMER BY USE OF THE CATALYSTS, AND OLEFIN HOMO-AND COPOLYMERS

(57) Abstract: Certain metallocene compounds are provided that, when used as a component in a supported polymerization catalyst under industrially relevant polymerization conditions, afford high molar mass homo polymers or copolymers like polypropylene or propylene/ethylene copolymers without the need for any α - branched substituent in either of the two available 2-positions of the indenyl ligands. The substituent in the 2-position of one indenyl ligand can be any radical comprising hydrogen, methyl, or any other C₂-C₄₀ hydrocarbon which is not branched in the α - position, and the substituent in the 2-position of the other indenyl ligand can be any C₄-C₄₀ hydrocarbon radical with the proviso that this hydrocarbon radical is branched in the β -position. This metallocene topology affords high melting point, very high molar mass homo polypropylene and very high molar mass propylene-based copolymers. The activity/productivity levels of catalysts including the metallocenes of the present invention are exceptionally high.

WO 2009/054832 A1

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

Applicant's or agent's file reference 17488/062WO1	FOR FURTHER ACTION		See item 4 below
International application No. PCT/US2007/022614	International filing date (<i>day/month/year</i>) 25 October 2007 (25.10.2007)	Priority date (<i>day/month/year</i>)	
International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237			
Applicant LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH			

1. This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 bis.1(a).

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.

3. This report contains indications relating to the following items:

- | | |
|---|---|
| ☒ Box No. I | Basis of the report |
| ☐ Box No. II | Priority |
| ☐ Box No. III | Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability |
| ☐ Box No. IV | Lack of unity of invention |
| ☒ Box No. V | Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement |
| ☐ Box No. VI | Certain documents cited |
| ☐ Box No. VII | Certain defects in the international application |
| ☐ Box No. VIII | Certain observations on the international application |

4. The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44bis.3(c) and 93bis.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44bis .2).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 82 70	Date of issuance of this report 27 April 2010 (27.04.2010)
	Authorized officer Ellen Moyse e-mail: pt02.pct@wipo.int

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1)

To:

see form PCT/ISA/220

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/US2007/022614

International filing date (day/month/year)
25.10.2007

Priority date (day/month/year)

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C08F4/6592 C08F10/06 C08F210/16

Applicant
NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS, C.V.

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty; inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Date of completion of
this opinion

see form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Thomas, Dominik

Telephone No. +49 89 2399-7837



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2007/022614

Box No. 1 Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
- ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).

2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:

a. type of material:

- ☐ a sequence listing
- ☐ table(s) related to the sequence listing

b. format of material:

- ☐ on paper
- ☐ in electronic form

c. time of filing/furnishing:

- ☐ contained in the international application as filed.
- ☐ filed together with the international application in electronic form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.

4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

5. Additional comments:

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2007/022614

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-60</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-60</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-60</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)

International application No.

PCT/US2007/022614

Re Item V.

1 Reference is made to the following documents:

D1 : WO 2006/124231 A (NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS C [NL]; SELL
THORSTEN [DE]; SCHOTTEK JOERG) 23 November 2006 (2006-11-23)

D2 : WO 03/050131 A (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]; BURKHARDT
TERRY J [US]; HART JAMES R) 19 June 2003 (2003-06-19)

D3 : EP 1 298 148 A (ATOFINA RES S A [BE]) 2 April 2003 (2003-04-02)

2 Novelty

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claim 1 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

D3 discloses in claim 1 a bridged metallocene compound. According to claim 4 the metallocene is preferably substituted at the 2 and 4 position. Claim 7 specifies the nature of the substituents in 2 position (eg. Benzyl, Ethyl, n-Butyl), while claim 9 specifies the metal (Ti, Zr, Hf).

As a consequence the subject matter of present claim 1 is not new over D3.

D1, D2 mention explicitly transition metal complexes falling within the scope of present claim 1 (see passages mentioned in the search report.

As a consequence the subject matter of present claim 1 is not new over D1, D2.

3 Claim 60

The wording used in claim 60 seems to be not conform with IUPAC Nomenclature. The substituent in 2-position should be rather named "methylene" than "methyl". (eg: Dimethylsilanediylbis[2-t-butylmethylene-)

PCT/US2007/022614

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No. PCT/US 07/22614
25 OCT 2007 (25.10.07) International Filing Date
PCT INTERNATIONAL APPLICATION RO/US
Name of receiving Office and "PCT International Application"
Applicant's or agent's file reference (if desired) (12 characters maximum) 1094-84N PCT

Box No. I TITLE OF INVENTION	
METALLOCENE COMPOUNDS, CATALYSTS COMPRISING THEM, PROCESS FOR PRODUCING AN OLEFIN POLYMER BY USE OF THE CATALYSTS, AND OLEFIN HOMO- AND COPOLYMERS	
Box No. II APPLICANT ☐ This person is also inventor	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS, C.V. OOSTDUINLAAN 25 2596 JJ THE HAGUE THE NETHERLANDS	Telephone No. Facsimile No. Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: NETHERLANDS	State (that is, country) of residence: NETHERLANDS
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☒ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: ☒ agent ☐ common representative	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) CALDERONE, ADRIAN T. DILWORTH & BARRESE, LLP 333 EARLE OVINGTON BOULEVARD UNIONDALE, NEW YORK 11553 US	Telephone No. 516-228-8484 Facsimile No. 516-228-8516 Agent's registration No. with the Office 31,746
☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
<i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.</i>	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> DIMESKA, Anita 9759 Creekscape Lane Apt. 922 Cincinnati, OH 45249	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State <i>(that is, country)</i> of nationality: United States	State <i>(that is, country)</i> of residence: United States
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> MAIER, Ralph-Dieter 3534 Michigan Avenue Cincinnati, OH 45208	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State <i>(that is, country)</i> of nationality: Germany	State <i>(that is, country)</i> of residence: United States
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> PACZKOWSKI, Nicola Stephanie Frankenweg 14 67246 Dirmstein Germany	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State <i>(that is, country)</i> of nationality: Germany	State <i>(that is, country)</i> of residence: United States
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> THORN, Matthew Grant 4858 Bridge Lane #5 Mason, OH 45040	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State <i>(that is, country)</i> of nationality: United States	State <i>(that is, country)</i> of residence: United States
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.	

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
<i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.</i>	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> WINTER, Andreas An den Brunnengaerten 3 67271 Neuleiningen Germany	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State <i>(that is, country)</i> of nationality: Germany	State <i>(that is, country)</i> of residence: Germany
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> SCHULTE, Joerg Konrad-Brosswitz-Strasse 32 60487 Frankfurt Germany	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State <i>(that is, country)</i> of nationality: Germany	State <i>(that is, country)</i> of residence: Germany
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> SELL, Thorsten Falkstrasse 84 60487 Frankfurt Germany	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State <i>(that is, country)</i> of nationality: Germany	State <i>(that is, country)</i> of residence: Germany
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i>	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State <i>(that is, country)</i> of nationality:	State <i>(that is, country)</i> of residence:
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.	

Box No. V DESIGNATIONS

The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents. However,

☐ DE Germany is not designated for any kind of national protection

☐ JP Japan is not designated for any kind of national protection

☐ KR Republic of Korea is not designated for any kind of national protection

☐ RU Russian Federation is not designated for any kind of national protection

(The check-boxes above may only be used to exclude (irrevocably) the designations concerned if, at the time of filing or subsequently under Rule 26bis.1, the international application contains in Box No. VI a priority claim to an earlier national application filed in the particular State concerned, in order to avoid the ceasing of the effect, under the national law, of this earlier national application.)

Box No. VI PRIORITY CLAIM

The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:

Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country or Member of WTO	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1)				
item (2)				
item (3)				

☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

Transmit certified copy: the receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of this international application is the receiving Office) identified above as:

☐ all items

☐ item (1)

☐ item (2)

☐ item (3)

☐ other, see Supplemental Box

Restore the right of priority: the receiving Office is requested to restore the right of priority for the earlier application(s) identified above or in the Supplemental Box as item(s) (). (See also the Notes to Box No. VI; further information must be provided to support a request to restore the right of priority.)

Incorporation by reference: where an element of the international application referred to in Article 11(1)(iii)(d) or (e) or a part of the description, claims or drawings referred to in Rule 20.5(a) is not otherwise contained in this international application but is completely contained in an earlier application whose priority is claimed on the date on which one or more elements referred to in Article 11(1)(iii) were first received by the receiving Office, that element or part is, subject to confirmation under Rule 20.6, incorporated by reference in this international application for the purposes of Rule 20.6.

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):

ISA / EP

Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

Date (day/month/year)

Number

Country (or regional Office)

Box No. VIII DECLARATIONS

The following declarations are contained in Boxes Nos. VIII (i) to (v) (mark the applicable check-boxes below and indicate in the right column the number of each type of declaration):

☐ Box No. VIII (i)

Declaration as to the identity of the inventor

:

☐ Box No. VIII (ii)

Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent

:

☐ Box No. VIII (iii)

Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application

:

☐ Box No. VIII (iv)

Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)

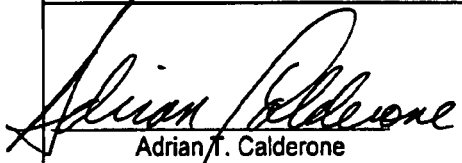
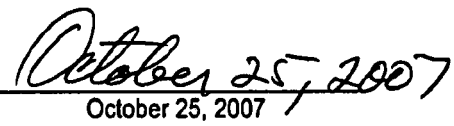
:

☐ Box No. VIII (v)

Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty

:

Number of
declarations

Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING			
This international application contains:		This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item):	Number of items
(a) on paper, the following number of sheets:			
request (including declaration and supplemental sheets) :		6	
description (excluding sequence listing and/or tables related thereto) :		125	
claims :		45	
abstract :		1	
drawings :		1	
Sub-total number of sheets :		178	
sequence listing :			
tables related thereto :			
(for both, actual number of sheets if filed on paper, whether or not also filed in electronic form; see (c) below)			
Total number of sheets :		178	
(b) ☐ only in electronic form (Section 801(a)(i))			
(i) ☐ sequence listing			
(ii) ☐ tables related thereto			
(c) ☐ also in electronic form (Section 801(a)(ii))			
(i) ☐ sequence listing			
(ii) ☐ tables related thereto			
Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which are contained the			
☐ sequence listing:			
☐ tables related thereto:			
(additional copies to be indicated under items 9(ii) and/or 10(ii), in right column)			
Figure of the drawings which should accompany the abstract: Fig. 1		Language of filing of the international application: ENGLISH	
Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE			
Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).			
			
Adrian F. Calderone		October 25, 2007	
Reg. No.: 31,746			

For receiving Office use only (25 10 07)	
1. Date of actual receipt of the purported international application: IAP16 Rec'd PCT/PTO 25 OCT 2007	2. Drawings: ☐ received: ☐ not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / EP	6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid

For International Bureau use only	
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:	

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BERGMAN, Jerrery S.
Osha ·Liang LLP
909 Fannin Street, Suite 3500
Houston, Texas 77010
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year)
17 March 2010 (17.03.2010)

Applicant's or agent's file reference
17488/062WO1

International application No.
PCT/US2007/022614

IMPORTANT NOTIFICATION

International filing date (day/month/year)
25 October 2007 (25.10.2007)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address NOVOLEN TECHNOLOGY HOLDINGS, C.V. Oostduinlaan 25 NL-2596 JJ The Hague Netherlands	State of Nationality NL	State of Residence NL
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH Gottlieb Daimler Str. 8 68165 Mannheim Germany	State of Nationality	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned
	☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Li Qiangqiang e-mail pt02.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 02
Facsimile No. +41 22 338 89 65	

269

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/US2007/022614

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BERGMAN, Jerrery S.
Osha Liang LLP
909 Fannin Street, Suite 3500
Houston, Texas 77010
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year)

12 November 2009 (12.11.2009)

Applicant's or agent's file reference

17488/062WO1

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/US2007/022614

International filing date (day/month/year)

25 October 2007 (25.10.2007)

1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant ☐ the inventor ☒ the agent ☐ the common representative

Name and Address

COVELLO, Diane F.
Alix, Yale & Ristas, LLP
750 Main Street, Suite 1400
Hartford, Connecticut 06103-2721
United States of America

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

860-527-9211

Facsimile No.

860-527-5029

E-mail address

email@pctlaw.com

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

BERGMAN, Jerrery S.
Osha Liang LLP
909 Fannin Street, Suite 3500
Houston, Texas 77010
United States of America

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

(713) 228-8600

Facsimile No.

(713) 228-8778

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
☐ the International Searching Authority
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search☐ the International Preliminary Examining Authority
☒ the designated Offices concerned
☐ the elected Offices concerned
☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Qiu Anman

e-mail pt02.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 02

Facsimile No. +41 22 338 89 65

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/US2007/022614

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

COVELLO, Diane F.
Alix, Yale & Ristas, LLP
750 Main Street, Suite 1400
Hartford, Connecticut 06103-2721
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year)

28 January 2009 (28.01.2009)

Applicant's or agent's file reference

LUMNT/289/PC

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/US2007/022614

International filing date (day/month/year)

25 October 2007 (25.10.2007)

1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant ☐ the inventor ☒ the agent ☐ the common representative

Name and Address

CALDERONE, Adrian, T.
Dilworth & Barrese, LLP
333 Earle Ovington Boulevard
Uniondale, NY 11553
United States of America

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

516-228-8484

Facsimile No.

516-228-8516

E-mail address

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

COVELLO, Diane F.
Alix, Yale & Ristas, LLP
750 Main Street, Suite 1400
Hartford, Connecticut 06103-2721
United States of America

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

860-527-9211

Facsimile No.

860-527-5029

E-mail address

email@pctlaw.com

☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:

The new agent's file reference is: LUMNT/289/PC

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☒ other: CALDERONE, Adrian, T.The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Zandrini Anita

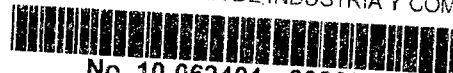
e-mail pt02.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 02

Facsimile No. +41 22 338 89 65

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-062404- -00000-0000

Fecha: 2010-05-25 14:57:06

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 271

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐
☐
☐
☐
☐

Indicación que se solicita una patente.

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

Descripción de la invención

Dibujos de ser estos pertinentes

Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única



Indicación que se solicita una PCT



Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)



Dibujos de ser estos pertinentes



Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☒

Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)



Indicación que se solicita Diseño industrial



Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud



Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño



Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)



Indicación que se solicita un esquema de trazado



Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud



Representación gráfica de un esquema de trazado



Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐



Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ D' ALEMAN DILIA MARIA
Apoderado(a) y/o Representante de
LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH

REFERENCIA	Radicación No.	10 062404
	Solicitud internacional	PCT/US2007/022614
	Fecha inicio fase nacional	25/05/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	07149

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

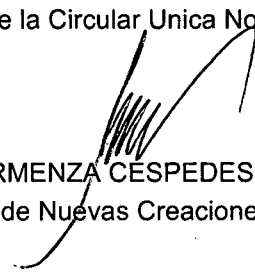
Continúa en la página siguiente...



Continuación radicado No: 10 062404



Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 04 JUN. 2010
adpa11